ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ, ΓΕΩΓΡΑΦΙΑΣ
ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΓΡΑΦΙΑΣ

Αναερόβια συν-χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων για τη βέλτιστη παραγωγή βιοαερίου

Διδακτορική Διατριβή

Αγγελική Ε. Μαραγκάκη

Αθήνα, 2018

Αυτή η σελίδα αφέθηκε σκόπιμα κενή

ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ, ΓΕΩΓΡΑΦΙΑΣ
ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΓΡΑΦΙΑΣ

Η Διδακτορική Διατριβή εξετάστηκε από την κάτωθι Επταμελή Επιτροπή:

Λαζαρίδη Κωνσταντία - Αικατερίνη (Επιβλέπουσα)
Καθηγήτρια, Τμήμα Γεωγραφίας,
Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο

Μανιός Θρασύβουλος (μέλος 3-μελούς επιτροπής)
Καθηγητής, Τμήμα Τεχνολόγων Γεωπόνων,
Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης

Κυριακού Αδαμαντίνη (μέλος 3-μελούς επιτροπής)
Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Επιστήμης Διαιτολογίας - Διατροφής,
Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο

Αμπελιώτης Κωνσταντίνος
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Οικιακής Οικονομίας και Οικολογίας,
Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο

Κατσαράκης Νικόλαος
Καθηγητής, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών,
Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης

Κορνάρος Μιχάλης
Καθηγητής, Τμήμα Χημικών Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Πάτρας

Μιχάλης Φουντουλάκης,
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Περιβάλλοντος,
Πανεπιστήμιο Αιγαίου

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το τμήμα Γεωγραφίας του Χαροκοπείου Πανεπιστημίου δεν υποδηλώνει και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα.

Η διδακτορική διατριβή «Αναερόβια συν-χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων για την βέλτιστη παραγωγή βιοαερίου» υποστηρίχθηκε οικονομικά από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους (Εθνικό Στρατηγικό Πλαίσιο Αναφοράς 2007-2013)" στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος "Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση", Πράξη Αρχιμήδης ΙΙΙ.

Η υπογράφουσα Αγγελική Μαραγκάκη δηλώνω υπεύθυνα ότι:

1) Είμαι ο κάτοχος των πνευματικών δικαιωμάτων της πρωτότυπης αυτής εργασίας και από όσο γνωρίζω η εργασία μου δε συκοφαντεί πρόσωπα, ούτε προσβάλει τα πνευματικά δικαιώματα τρίτων.
2) Αποδέχομαι ότι η ΒΚΠ μπορεί, χωρίς να αλλάξει το περιεχόμενο της εργασίας μου, να τη διαθέσει σε ηλεκτρονική μορφή μέσα από τη ψηφιακή Βιβλιοθήκη της, να την αντιγράψει σε οποιοδήποτε μέσο ή/και σε οποιοδήποτε μορφότυπο καθώς και να κρατά περισσότερα από ένα 087 αντίγραφα για λόγους συντήρησης και ασφάλειας.

στην Οικογένεια μου, τα ανίψια μου, Βασίλη, Ελευθερία – Αγάπη, Ερωφίλη και στο νέο ανιψάκι μου, θεμέλιο αγάπης για μένα**…**

και στον Κωστή, η κορύφωση της αγάπης…

Αυτή η σελίδα αφέθηκε σκόπιμα κενή

«Την άνοιξη αν δεν την βρεις την φτιάχνεις»

Οδυσσέας Ελύτης

Αυτή η σελίδα αφέθηκε σκόπιμα κενή

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα Καθηγήτρια κα Λαζαρίδη Κωνσταντίνα-Αικατερίνη, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την εκπλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής, για την συνεχή υποστήριξη της, την εποικοδομητική κριτική της κατά την εξέλιξη της διατριβής, καθώς επίσης την πολύτιμη και συνεχή καθοδήγησή της κατά την διάρκεια της συνεργασίας μας. Η συμβολή της στο σχεδιασμό της διατριβής καθώς και το αμείωτο ενδιαφέρον της κατά την εκτέλεση των πειραμάτων υπήρξαν ανεκτίμητοι οδηγοί.

Στην συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Μανιό Θρασύβουλο, Καθηγητή του Τμήματος Τεχνολόγων Γεωπόνων του ΤΕΙ Κρήτης, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την εκπλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής, ο οποίος με βοήθησε στην υλοποίηση της παρούσας εργασίας μέσω του εξοπλισμού του εργαστηρίου του και των γνώσεων του πάνω στην αναερόβια χώνευση.

Συνεπώς ευχαριστώ θερμά τον κ. Θρασύβουλο Μανιό, για την συνεχή καθοδήγηση, την συμβολή του στην διαμόρφωση του θέματος, την εποικοδομητική κριτική του κατά την εξέλιξη της διατριβής, την εξέλιξη της βιβλιογραφικής και εμπειρικής έρευνας και την επιτυχή ολοκλήρωσής της εντός του χρονικού προγραμματισμού, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς επίσης την πολύτιμη και συνεχή καθοδήγησή του κατά την διάρκεια της συνεργασίας μας. Η παρουσία του και ο οξυδερκής λόγος του έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην πορεία των πειραμάτων, αλλά και σε ένα τμήμα της προσωπικής μου πορείας.

Επίσης θέλω να ευχαριστήσω θερμά την κα Κυριακού Αδαμαντίνη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Επιστήμης Διαιτολογίας – Διατροφής Χαροκοπείου Πανεπιστημίου για την καθοδήγηση, την ενθάρρυνση και τη συμπαράστασή της καθώς στην άμεση συμβολή της στην ολοκλήρωση της διατριβής σε θέματα τα οποία αφορούσαν την μικροβιολογία των αναερόβιων μικροοργανισμών.

Στην συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του θεσμοθετημένου Εργαστηρίου Αξιοποίησης Φυσικών πόρων και Γεωργικής Μηχανικής, του Τμήματος Τεχνολογίας Γεωπονίας για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και για την καθοδήγηση τους κατά την διεξαγωγή των πειραματικών διεργασιών. Συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Φουντουλάκη Μιχάλη, για την καθοδήγηση του στην διεξαγωγή των

πειραμάτων και των χημικών αναλύσεων καθώς και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, τον κ. Σαμπαθιανάκη Γιάννη για την συμβολή του στην συλλογή των αποβλήτων, τον Δασκαλάκη Γιώργο και Μαρκάκη Νίκο, εργαστηριακούς συνεργάτες, όπου κάθε στιγμή ήταν δίπλα μου για την ορθή χρήση του εργαστηριακού εξοπλισμού και την επιτυχή διεκπεραίωση του πειραματικού μέρους της έρευνας.

Δεν μπορώ να μην ευχαριστήσω όλες τις αγροτοβιομηχανικές μονάδες, ελαιοτριβεία, οινοποιεία, τυροκομεία, το εστιατόριο του ΤΕΙ Κρήτης καθώς και τον Βιολογικό Καθαρισμό Ηρακλείου για την παροχή των αποβλήτων για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά το προσωπικό του Βιολογικού Καθαρισμού Ηρακλείου και κυρίως τον κ. Δεσδενάκη Κωνσταντίνο και τον κ. Προβίδη Στέφανο, οι οποίοι όλα αυτά τα χρόνια, παρόλες τις δυσκολίες που αντιμετώπιζαν στις εγκαταστάσεις τους, με εξυπηρετούσαν άμεσα με υπομονή με αποτέλεσμα μια άψογη συνεργασία.

Ευχαριστώ τους δικούς μου ανθρώπους, για τη βοήθεια και εμψύχωση τους όλη αυτή την περίοδο, αλλά κυρίως τους γονείς μου, Μανώλη και Ελευθερία που με στηρίζουν σε όλα μου τα βήματα και μου παρέχουν ακόμα και σήμερα ηθικά, πνευματικά και υλικά εφόδια.

Ξεχωριστά, ευχαριστώ τον Κωστή, που είναι δίπλα μου στις καλές αλλά και στις άσχημες στιγμές και, κυρίως, για την υπομονή του, το κουράγιο που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια, την εμπιστοσύνη του στις δυνάμεις μου, και την πολύτιμη στήριξη και ενθάρρυνσή του κατά την προσπάθεια πραγματοποίησης των στόχων μου.

Μαραγκάκη Ε. Αγγελική

Αθήνα, Ιούλιος 2018

Δημοσιεύσεις, ανακοινώσεις συνεδρίων και συμμετοχή σε συλλογικούς τόμους που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της Διδακτορικής Διατριβής «Αναερόβια συν-χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων για την βέλτιστη παραγωγή βιοαερίου».

Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά με σύστημα κριτών

Maragkaki, A., Vasileiadis, I., Fountoulakis, M., Kyriakou, A., Lasaridi, K., Manios, T. (2018). Improving biogas production from anaerobic co-digestion of sewage sludge with a thermal dried mixture of food waste, cheese whey and olive mill wastewater. Waste Management 71, pp. 644-651.

Maragkaki, A., Fountoulakis, M., Kyriakou, A., Lasaridi, K., Manios, T. (2018). Boosting biogas production from sewage sludge by adding small amount of agro-industrial by-products and food waste residues. Waste Management 71, pp.605-611.

Maragkaki, A., Fountoulakis, M., Gypakis, A., Kyriakou, A., Lasaridi, K., Manios, T. (2017). Pilot-Scale anaerobic co-digestion of sewage sludge with agro-industrial by-products for increased biogas production of existing digesters at wastewater treatment plants. Waste Management 59, 362-370.

Maragkaki, **A.,** Galliou, F., Markakis, N., Sabathianakis, G., Tsompanidis, C., Mavrogiannis, G., Koukakis, G., Lasaridi, K. and Manios, T. (2016). Initial investigation of the solar drying method for the drying of olive oil by-products. Waste and Biomass Valorization 7, pp. 819-830.

Maragkaki, **A.,** Kotrotsios, T., Samaras, P., Manou, A., Lasaridi, K. and Manios, T. (2016). Quantitative and Qualitative Analysis of Biomass from Agro-industrial Processes in the Central Macedonia Region, Greece. Waste and Biomass Valorization 7, pp. 383-395.

Ανακοινώσεις σε διεθνή συνέδρια με σύστημα κριτών

Maragkaki, A., Fountoulakis, M., Kyriakou, A., Lasaridi, K., Manios, T. (2017). Boosters for anaerobic co-digestion of sewage sludge". ATHENS 2017 5th International Conference on Sustainable Solid Waste Management 21-24 June 2017, Athens, Greece.

Maragkaki, A., Fountoulakis, M., Gypakis, A., Lasaridi, K., Manios, T. (2016). Improved biogas production from sewage sludge by co-digestion with agro-industrial by-products. Orbit2016 - 10th International Conference on "Circular Economy and Organic Waste" 25-28 Μαΐου 2016 Ηράκλειο, Κρήτη, Ελλάδα.

Μαραγκάκη, **Α.,** Φουντουλάκης, Μ., Παπαδάκη, Α., Τζαφέρου, Π., Μαρκάκης, Γ., Μανιός, Θ., Σακκάς, Ν., Κορνάρος, Μ., Ζαφείρη, Κ. (2015). Μελέτη αύξησης παραγωγής βιοαερίου πιλοτικών αναερόβιων αντιδραστήρων με προσθήκη αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Καινοτόμα Προϊόντα και υπηρεσίες. Εφαρμοσμένη έρευνα του Τ.Ε.Ι Κρήτης στα πλαίσια της Πράξης «Αρχιμήδης ΙΙΙ». Διημερίδα 28-29 Σεπτεμβρίου 2015.

Μαραγκάκη, **Α.,** Φουντουλάκης, Μ., Παπαδάκη, Α., Τζαφέρου, Π., Μαρκάκης, Γ., Μανιός, Θ., Σακκάς, Ν., Κορνάρος, Μ., Ζαφείρη, Κ. (2015). Μεγιστοποίηση της Δυνατότητας Παραγωγής Βιοαερίου Υφιστάμενων και Εν Λειτουργία Αναερόβιων Αντιδραστήρων. Καινοτόμα Προϊόντα και υπηρεσίες. Εφαρμοσμένη έρευνα του Τ.Ε.Ι Κρήτης στα πλαίσια της Πράξης «Αρχιμήδης ΙΙΙ». Διημερίδα 28-29 Σεπτεμβρίου 2015.

Maragkaki, A., Fountoulakis, M., Lasaridi, K., Kornaros, M., Manios, T. (2014). Anaerobic co-digestion of sewage sludge with grape residues from wine producing process. Phytotechnologies2014 - 11th International Phytotechnologies Conference Heraklion, Crete, Greece, Sept. 30 - Oct. 3, 2014.

Maragkaki, A., Fountoulakis, M., Lasaridi, K., Manios, T. (2014). Pilot-Scale anaerobic co-digestion of sewage sludge and olive mill wastewater for increased biogas production. 9th International Conference ORBIT New Challenges, New Responses in the 21st Century Gödöllő, 26-28 June, 2014.

Maragkaki, **A.,** Fountoulakis, M., Lasaridi, K., Manios, T. (2014). Improved biogas production from sewage sludge by co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste.

Athens2014 - 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE on Sustainable Solid Waste Management 12 – 14 June 2014.

Δημοσιεύσεις σε τεχνικά περιοδικά

Μαραγκάκη, Α., Φουντουλάκης, Μ., Παπαδάκη, Α., Κυριακού, Α., Λαζαρίδη, Κ., Μανιός, Θ. (2016). Μεγιστοποίηση της Δυνατότητας Παραγωγής Βιοαερίου Υφιστάμενων και Εν Λειτουργία Αναερόβιων Αντιδραστήρων. Σύγχρονη Τεχνική Επιθεώρηση. Τεύχος 272, Σεπτέμβριος – Οκτώβριος 2016, σελ. 24-29.

Αυτή η σελίδα αφέθηκε σκόπιμα κενή

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη 25
Abstract 27
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ 29
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ 32
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ 37
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ 40
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ 41
Μέρος Ι 43
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ 43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 45
ΕΙΣΑΓΩΓΗ 45
1.1 Εισαγωγή 45
1.2 Μονάδες βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και παραγωγή βιοαερίου 47
1.3 Βιομάζα στην Ελλάδα / Αγροτοβιομηχανικά απόβλητα 48
1.4 Συν-χώνευση αποβλήτων 50
1.5 Αντικείμενο και σκοπός της διατριβής 51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 55
ΙΛΥΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΩΝ 55
2.1 Εισαγωγή 55
2.2 Μονάδες επεξεργασίας λυμάτων 56
2.3 Ορισμός ιλύς 59
2.3.1 Πρωτοβάθμια καθίζηση – πρωτοβάθμια ιλύς 60
2.3.2 Δευτεροβάθμια ιλύς 62
2.3.3 Χαρακτηριστικά ιλύος 62
2.4 Επεξεργασία της ιλύος στην Ελλάδα 65
2.4.1 Σταθεροποίηση της Ιλύος 67
2.4.2 Αφυδάτωση – Ξήρανση ιλύος 68
2.4.3 Διάθεση ιλύος 69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 71
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΣΤΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ 71
3.1 Εισαγωγή 71
3.2 Ποιοτικά χαρακτηριστικά 71
3.3 Ποσοτικά χαρακτηριστικά 73
3.4 Διαχείριση οργανικών αστικών στερεών αποβλήτων 74
3.4.1 Επεξεργασία και διάθεση 76
3.5 Άλλα οργανικά απόβλητα 77

3.5.1 Υπολείμματα βιομηχανίας χυμών (Πορτοκαλόφλουδες) ... 77
3.5.2 Υπολείμματα καφέ ... 78
3.5.3 Φύκη ... 78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ... 81
ΑΓΡΟΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ... 81
4.1 Εισαγωγή ... 81
4.2 Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου – κατσίγαρος ... 84
4.2.1 Εισαγωγή ... 84
4.2.2 Παραγωγή ελαιολάδου και τύποι ελαιουργείων ... 84
4.2.3 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου ... 85
4.2.4 Τεχνολογίες για τη διαχείριση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου ... 87
4.3 Απόβλητα τυροκομείων – τυρόγαλο ... 88
4.3.1 Εισαγωγή ... 88
4.3.2 Χαρακτηριστικά τυρόγαλου ... 89
4.3.3 Μέθοδοι επεξεργασίας τυρόγαλου ... 92
4.4 Απόβλητα οινοποιείων – στέμφυλα ... 92
4.4.1 Εισαγωγή ... 92
4.4.2 Χαρακτηριστικά στέμφυλων ... 94
4.4.3 Δυνατότητες διαχείρισης και διάθεσης στεμφύλων ... 96
4.5 Κτηνοτροφικά απόβλητα ... 96
4.5.1 Εισαγωγή ... 96
4.5.2 Χαρακτηριστικά κοπριών ... 97
4.5.3 Διάθεση και χρήση κοπριών ... 100
4.6 Απόβλητα βιομηχανιών βιοντίζελ – γλυκερίνη ... 100
4.6.1 Εισαγωγή ... 100
4.6.2 Χαρακτηριστικά γλυκερίνης ... 101
4.6.3 Διάθεση και χρήση γλυκερίνης ... 102
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ... 103
ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ ... 103
5.1 Εισαγωγή ... 103
5.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης ... 105
5.3 Μικροβιολογία και στάδια αναερόβιας χώνευσης ... 106
5.3.1 Περιγραφή της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης ... 106
5.3.2 Πρώτο στάδιο: Υδρόλυση ... 109
5.3.3 Δεύτερο στάδιο: Ζύμωση / οξεογένεση ... 111
5.3.4 Τρίτο στάδιο: Οξικογένεση ... 112
5.3.5 Τέταρτο στάδιο: Μεθανογένεση ... 113

5.3.6 Μη μεθανογόνοι μικροοργανισμοί στην αναερόβια χώνευση 114
5.3.7 Μικροβιολογία μεθανογόνων μικροοργανισμών..... 118
5.4 Υποστρώματα για αναερόβια χώνευση..... 120
5.5 Συστήματα αναερόβιας χώνευσης..... 121
5.5.1 Συμβατική αναερόβια χώνευση ενός σταδίου 123
5.5.2 Συμβατική αναερόβια χώνευση δύο σταδίων..... 126
5.5.3 Ταχύρρυθμες διατάξεις αναερόβιας χώνευσης 128
5.5.4 Υβριδικοί αναερόβιοι χωνευτήρες..... 132
5.5.5 Συνδυασμός συστημάτων αναερόβιας χώνευσης..... 137
5.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση..... 139
5.6.1 Η θερμοκρασία..... 139
5.6.2 Το pH και η αλκαλικότητα..... 140
5.6.3 Τα θρεπτικά..... 142
5.6.4 Οι τοξικές ουσίες..... 143
5.6.5 Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής 153
5.6.6 Οργανική φόρτιση αναερόβιων συστημάτων επεξεργασίας 154
5.6.7 Ανάδευση 154
5.7 Βιοαέριο και Σύνθεση του..... 155
5.8 Αναερόβια χώνευση στην Ελλάδα 158
5.8.1 Εντοπισμός και καταγραφή υφιστάμενων μονάδων αναερόβιας χώνευσης στην Ελλάδα.. 159
5.8.2 Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων 162
5.8.3 Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Κτηνοτροφικών κ.α. Αποβλήτων 171
Μέρος ΙΙ..... 181
ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ 181
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6..... 183
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΣΥΝ-ΧΩΝΕΥΣΗΣ..... 183
6.1 Εισαγωγή..... 183
6.2 Πρώτες ύλες – Προέλευση, προ-επεξεργασία αποβλήτων 185
6.2.1 Εισαγωγή 185
6.2.2 Προέλευση αποβλήτων..... 187
6.2.3 Προ-επεξεργασία 188
6.3 Πειραματικές διαδικασίες..... 193
6.3.1 Εισαγωγή 193
6.3.2 Προσδιορισμός Βιοχημικά Μεθανογόνου Δυναμικού (BMP) 193
6.3.3 Εργαστηριακοί αναερόβιοι αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας (CSTR)..... 197
6.3.4 Πιλοτικός αναερόβιος αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας (CSTR) 200

6.4 Χειρισμοί Αναερόβιας Χώνευσης Εργαστηριακών Αντιδραστήρων 203
6.4.1 Πρώτη πειραματική περίοδος εργαστηριακών αντιδραστήρων (1L) 203
6.4.2 Δεύτερη πειραματική περίοδος εργαστηριακών αντιδραστήρων (2L) 207
6.4.3 Τρίτη πειραματική περίοδος εργαστηριακών αντιδραστήρων (3L) 210
6.4.4 Τέταρτη πειραματική περίοδος εργαστηριακών αντιδραστήρων (4L) 213
6.5 Χειρισμοί Αναερόβιας Χώνευσης Πιλοτικών Αντιδραστήρων 217
6.5.1 Πρώτη πειραματική περίοδος πιλοτικών αντιδραστήρων (1P) 217
6.5.2 Δεύτερη πειραματική περίοδος πιλοτικών αντιδραστήρων (2P) 220
6.5.3 Τρίτη πειραματική περίοδος πιλοτικών αντιδραστήρων (3P) 223
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 227
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ 227
7.1 Εισαγωγή 227
7.2 Μέτρηση pH 228
7.2.1 Εισαγωγή 228
7.2.2 Μέτρηση σε στερεά δείγματα 229
7.3 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών 231
7.3.1 Εισαγωγή 231
7.3.2 Υλικά και Όργανα 231
7.3.3 Υπολογισμός του αποτελέσματος 232
7.4 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (ΧΑΟ) 233
7.4.1 Εισαγωγή 233
7.4.2 Υλικά και Όργανα 233
7.4.3 Περιγραφή της μεθόδου μέτρησης COD 233
7.5 Προσδιορισμός ολικού αζώτου κατά kjeldahl 234
7.5.1 Εισαγωγή 234
7.5.2 Υλικά και Όργανα 235
7.5.3 Αντιδραστήρια 235
7.5.4 Υπολογισμός του αποτελέσματος 236
7.6 Προσδιορισμός ολικού Φωσφόρου 238
7.6.1 Εισαγωγή 238
7.6.2 Υλικά και Όργανα 238
7.6.3 Περιγραφή της μεθόδου μέτρησης ολικού φωσφόρου 238
7.7 Μέτρηση πτητικών λιπαρά Οξέων 239
7.7.1 Εισαγωγή 239
7.7.2 Όργανα και αντιδραστήρια 240
7.7.3 Περιγραφή της μεθόδου μέτρησης πτητικών λιπαρών οξέων 240
7.8 Μέτρηση σύστασης σε μεθάνιο του παραγόμενου βιοαερίου 241

7.8.1 Εισαγωγή ... 241
7.8.2 Όργανα και αντιδραστήρια ... 241
7.8.3 Περιγραφή της μεθόδου μέτρησης σύστασης βιοαερίου ... 241
7.9 Μέτρηση παροχής βιοαερίου ... 242
7.9.1 Εργαστηριακοί αντιδραστήρες ... 242
7.9.2 Πιλοτικοί αντιδραστήρες ... 242
7.10 Υπολογισμός αύξησης παραγωγής βιοαερίου (%) ... 243
7.11 Υπολογισμός απομάκρυνσης COD (%) ... 243
7.12 Υπολογισμός απομάκρυνσης VS (%) ... 244
7.13 Στατιστική ανάλυση ... 244
Μέρος ΙΙΙ ... 245
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ... 245
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ... 247
ΧΕΙΡΙΣΜΟΙ ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΜΕΘΑΝΟΓΟΥΝΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ... 247
8.1 Εισαγωγή ... 247
8.2 Φυσικοχημικές αναλύσεις ... 247
8.3 Παραγωγή βιοαερίου από πορτοκαλόφλουδες, καφέ και φύκη ... 248
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ... 251
ΧΕΙΡΙΣΜΟΙ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ... 251
9.1 Εισαγωγή ... 251
9.2 Πρώτη πειραματική περίοδος (1L) ... 253
9.2.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών (1L) ... 253
9.2.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου (1L) ... 253
9.2.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις (1L) ... 256
9.2.4 Πτητικά Λιπαρά οξέα (ΠΛΟ ή VFAs) (1L) ... 261
9.2.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πρώτης πειραματικής περιόδου 1L ... 261
9.3 Δεύτερη πειραματική περίοδος (2L) ... 263
9.3.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών (2L) ... 263
9.3.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου (2L) ... 263
9.3.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις (2L) ... 265
9.3.4 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα δεύτερης πειραματικής περιόδου 2L ... 270
9.4 Τρίτη πειραματική περίοδος (3L) ... 271
9.4.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών (3L) ... 271
9.4.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου (3L) ... 271
9.4.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις (3L) ... 273
9.4.4 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα τρίτης πειραματικής περιόδου 3L ... 278
9.5 Τέταρτη πειραματική περίοδος (4L) ... 280

9.5.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών (4L) 280
9.5.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου (4L) 280
9.5.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις (4L) 283
9.5.4 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα τέταρτης πειραματικής περιόδου 4L 289
9.6 Σύγκριση εργαστηριακών χειρισμών 291
9.6.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών και υλικών τροφοδοσίας εργαστηριακών αντιδραστήρων 291
9.6.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου εργαστηριακών αντιδραστήρων 294
9.6.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις εργαστηριακών αντιδραστήρων 298
9.6.4 Πτητικά Λιπαρά οξέα εργαστηριακών αντιδραστήρων 303
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 305
ΧΕΙΡΙΣΜΟΙ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΠΙΛΟΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ 305
10.1 Εισαγωγή 305
10.2 Πρώτη πειραματική περίοδος (1P) 306
10.2.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών (1P) 306
10.2.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου (1P) 306
10.2.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις (1P) 309
10.2.4 Πτητικά Λιπαρά οξέα (ΠΛΟ ή VFAs) (1P) 314
10.2.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πρώτης πειραματικής περιόδου 1P 314
10.3 Δεύτερη πειραματική περίοδος 2P 315
10.3.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών (2P) 315
10.3.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου (2P) 315
10.3.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις (2P) 318
10.3.4 Πτητικά Λιπαρά οξέα (ΠΛΟ ή VFAs) (2P) 323
10.3.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα δεύτερης πειραματικής περιόδου 2P 323
10.4 Τρίτη πειραματική περίοδος 3P 324
10.4.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών (3P) 324
10.4.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου (3P) 324
10.4.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις (3P) 326
10.4.4 Πτητικά Λιπαρά οξέα (ΠΛΟ ή VFAs) (3P) 330
10.4.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα τρίτης πειραματικής περιόδου 3P 330
10.5 Σύγκριση πιλοτικών χειρισμών 331
10.5.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών και υλικών τροφοδοσίας πιλοτικών αντιδραστήρων 331
10.5.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου πιλοτικών αντιδραστήρων 333
10.5.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις πιλοτικών αντιδραστήρων 336
10.5.4 Πτητικά Λιπαρά οξέα πιλοτικών αντιδραστήρων 339
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 341

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ 341
11.1 Εισαγωγή 341
11.2 Τα βασικότερα συμπεράσματα 341
11.3 Προτάσεις για μελλοντική εργασία 345
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 349

Αυτή η σελίδα αφέθηκε σκόπιμα κενή

Περίληψη

Στα πλαίσια της αειφόρου κυκλικής πόλης τα αστικά λύματα πρέπει να διαχειρίζονται έτσι, ώστε να προκαλούν τη μικρότερη δυνατή περιβαλλοντική επιβάρυνση. Επίσης, η τάση προς αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με στόχο τη μελλοντική ενεργειακά απαγκίστρωση από το πετρέλαιο και τον λιγνίτη αποτελούν προτεραιότητα για τις περισσότερες χώρες, όπου τα νέα θεσμικά πλαίσια και η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών συμβάλλουν στην επίτευξη της αειφόρου ανάπτυξης.

Επιπλέον, ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που απασχολούν την ανθρωπότητα στις μέρες μας είναι η αλόγιστη παραγωγή αποβλήτων και η έλλειψη μεθόδων και πρακτικών για την ορθολογική και φιλική προς το περιβάλλον διαχείριση τους. Οι περισσότερες αστικές και ημιαστικές περιοχές της χώρας μας παράγουν περίπου τα ίδια προϊόντα και κατά συνέπεια έχουν να αντιμετωπίσουν περίπου τα ίδια απόβλητα. Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει για τις σημαντικότερες αγροτοβιομηχανικές μονάδες που συναντά κανείς στην ελληνική περιφέρεια.

Την ίδια στιγμή όμως, στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (Ε.Ε.Λ.) όλων των μεγάλων πόλεων λειτουργούν συστήματα παραγωγής βιοαερίου, τα οποία στοχεύουν κυρίως στην επεξεργασία της ιλύος και όχι στη βέλτιστη παραγωγή βιοαερίου. Συνεπώς, οι ήδη εγκαταστημένες και εν λειτουργία μονάδες θα μπορούσαν με την προσθήκη και άλλων αποβλήτων να αυξήσουν δραματικά την παραγωγή τους σε βιοαέριο, αποδίδοντας έτσι σημαντικές ποσότητες ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. Με τον τρόπο αυτό ταυτόχρονα επιτυγχάνεται η παραγωγή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας και η επεξεργασία των αποβλήτων, χωρίς να απαιτούνται επιπρόσθετες εγκαταστάσεις με ότι συνεπάγεται αυτό. Δυστυχώς μέχρι σήμερα, πολύ λίγη έρευνα έχει γίνει για να αξιοποιηθούν αγροτοβιομηχανικά απόβλητα σε Ε.Ε.Λ.

Στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η διερεύνηση διαφορετικών μειγμάτων τροφοδοσίας αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων με κύριο στόχο την βελτίωση των λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα, και την αύξηση παραγωγής βιοαερίου στις μονάδες, αποδίδοντας έτσι σημαντικά οφέλη από την πώληση ηλεκτρικής ενέργειας (πιθανότατα και θερμικής) καθώς και την ταυτόχρονη επεξεργασία προβληματικών ως επί το πλείστον αποβλήτων. Για την υποστήριξη των αποτελεσμάτων, μελετήθηκε η μεσοφιλική

αναερόβια συν-χώνευση της αστικής ιλύος και μικρής ποσότητας 5-10% (v/v) αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων σε εργαστηριακούς και πιλοτικούς αντιδραστήρες συνεχούς ανάδευσης (Continous Stirred Tank Reactors- CSTR). Συνολικά μελετήθηκαν δέκα (10) διαφορετικά υποστρώματα.

Τα πειράματα έδειξαν ότι η προσθήκη οργανικών υπολειμμάτων σε αναερόβιους αντιδραστήρες που επεξεργάζονται αστική ιλύ αυξάνει σημαντικά την ποσότητα του βιοαερίου που παράγεται και το ποσοστό ανάμιξης θα πρέπει να είναι 5-10% της ποσότητας της ιλύος που επεξεργάζεται. Η απόδοση των αναερόβιων αντιδραστήρων σε σχέση με το υλικό ανάμιξης αυξάνει κατά σειρά για γλυκερίνη > κατσίγαρο > μείγμα οργανικού κλάσματος Αστικών Στερεών Αποβλήτων (ΑΣΑ) και γλυκερίνης > μείγμα οργανικού κλάσματος ΑΣΑ, κατσίγαρου και τυρόγαλου > οργανικό κλάσμα ΑΣΑ > τυρόγαλο > υπολείμματα οινοποιείου > μείγμα γλυκερίνης και κοπριές αιγοπροβάτων > κοπριές αιγοπροβάτων. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν το φαινόμενο της συν-χώνευσης, που καταγράφεται σε όλες τις διαδικασίες βιολογικής αποσύνθεσης, με αποτέλεσμα η παραγωγή βιοαερίου να αυξάνεται όταν χρησιμοποιείται ένα μείγμα υποστρωμάτων και αυτή η αύξηση είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη που θα περιμέναμε να αποδώσει στοιχειομετρικά το οργανικό φορτίο της προσθήκης.

Η παρούσα μελέτη θα μπορούσε να συνεισφέρει αποτελεσματικά στην ανάπτυξη μιας αξιόπιστης μεθόδου για την αύξηση παραγωγής βιοαερίου στις Ε.Ε.Λ. καθώς και την ταυτόχρονη επεξεργασία αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Συνολικά, η αναερόβια συν-χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων μπορεί να αποδειχθεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την επιθυμητή βιώσιμη ανάπτυξη της κοινωνίας μας, αφού αφ' ενός μπορεί να συμβάλλει στη λύση του ενεργειακού προβλήματος με στόχο την επίτευξη της αειφόρου ανάπτυξης, και αφ' ετέρου να βοηθήσει στην επεξεργασία προβληματικών αποβλήτων.

Λέξεις κλειδιά: Εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων; Αγροτοβιομηχανικά προϊόντα; Αναερόβια συν-χώνευση; Κατσίγαρος; Τυρόγαλο; Γλυκερίνη; Οργανικό κλάσμα αστικών στερεών αποβλήτων.

Abstract

In the context of a sustainable cyclical city, urban wastewater must be managed in such a way as to cause the least possible environmental burden. Also, the trend towards the use of renewable energy sources for future oil and lignite dismantling is a priority for most countries, where new institutional frameworks and the development of new technologies contribute to sustainable development.

In addition, one of the most important environmental problems for mankind nowadays is the irresponsible waste production and the lack of methods and practices for their rational and environmentally friendly management. Most urban and suburban areas of Greece produce the same products and therefore have to deal with the same waste. Particular mention should be made of the major agro units encountered in Greek rural areas.

At the same time, in all major cities of Greece wastewater treatment plants (WWTPs) operate their own anaerobic digestion (AD) facility in order to treat sewage sludge rather than achieve optimum biogas production. Therefore, the plants already installed and in operation could, with the addition of other waste, dramatically increase biogas production, thus yielding significant amounts of electricity and heat. This would simultaneously achieve renewable energy production and waste processing, without requiring additional facilities. Until now, very little research has been done to exploit agro-industrial waste in wastewater treatment plants.

The aim of this thesis was to investigate different mixtures of sewage sludge and agro-industrial waste with the main objective of improving the operational parameters of the reactor and increasing the production of biogas in the plants, thus yielding significant benefits from the sale of electricity (possibly thermal) and the simultaneous treatment of mostly problematic waste. To support the results, mesophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge and small ratio of 5-10% (v/v) agro-industrial waste was studied in laboratory and pilot Continous Stirred Tank Reactors (CSTR). Altogether ten (10) different substrates were studied.

Experiments have shown that adding organic residues to anaerobic reactors treating sewage sludge significantly increases the amount of biogas produced and the mixing rate should be 5-10% of the amount of sludge being treated. The yield of the anaerobic reactors

relative to the mixing material increases in turn for glycerol > olive mill wastewater> food waste and glycerol > food waste, olive mill wastewater and cheese whey > food waste > cheese whey> winery residues> glycerol and sheep and goat manure > sheep and goat manure. These results confirm the phenomenon of co-digestion recorded in all biological decomposition processes, resulting in biogas production being increased when a substrate mixture is used and this increase is much greater than that which would be expected to yield the stoichiometric decomposition.

The present study could effectively contribute to the development of a reliable method for increasing biogas production in WWTPs as well as the simultaneous treatment of agro-industrial waste. In total, anaerobic co-digestion of sewage sludge and agro-industrial waste can prove to be a useful tool for the desired sustainable development of our society, since it can contribute to the solution of the energy problem in order to achieve sustainable development, and on the other hand to help treat problematic waste.

Keywords: Wastewater treatment plants; Agro-industrial by-products; Anaerobic co-digestion, Olive mill wastewater; Cheese whey; Crude glycerol; Food waste.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Τυπικά χαρακτηριστικά ιλύος ανάλογα με το βαθμό επεξεργασίας (Κάρτσωνας, 2005)..... 63

Πίνακας 2.2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά πρωτοβάθμιας αστικής ιλύος..... 64

Πίνακας 3.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ΑΣΑ. 72

Πίνακας 4.1: Αγροτοβιομηχανικά και αγροτοκτηνοτροφικά απόβλητα κατάλληλα για αναερόβια χώνευση..... 83

Πίνακας 4.2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υγρών απόβλητων ελαιοτριβείου – κατσίγαρος. 86

Πίνακας 4.3: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τυρόγαλου..... 91

Πίνακας 4.4: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά στέμφυλων. 95

Πίνακας 4.5: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά κοπριών αιγοπροβάτων. 98

Πίνακας 4.6: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά κοπριές χοίρων..... 99

Πίνακας 4.7: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά γλυκερίνης..... 101

Πίνακας 5.1: Κατάταξη των μικροοργανισμών με κριτήριο τη σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο (Gerardi, 2003). 108

Πίνακας 5.2: Κατάταξη των μικροοργανισμών ανάλογα με την φυσική θερμοκρασιακή ανάπτυξή τους..... 109

Πίνακας 5.3: Μη μεθανογόνα βακτήρια που έχει διαπιστωθεί η παρουσία τους στην αναερόβια χώνευση (Toerien and Hattingh, 1969). 116

Πίνακας 5.4: Κυριότερες αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου στο στάδιο της μεθανογένεσης.120

Πίνακας 5.5: Σημαντικά στοιχεία που χρειάζονται στην αναερόβια χώνευση (Gerardi, 2003). 143

Πίνακας 5.6: Επίδραση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου (NH_3-N) στην αναερόβια διεργασία. 145

Πίνακας 5.7: Επίδραση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου (NH_3-N) στην αναερόβια διεργασία. 146

Πίνακας 5.8: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (σε διαλυτή ή στερεή μορφή), που δρουν παρεμποδιστικά στην αναερόβια διεργασία. 146

Πίνακας 5.9: Συγκεντρώσεις ανόργανων συστατκών που δρουν παρεμποδιστικά στην αναερόβια διεργασία..... 147

Πίνακας 5.10: Συγκεντρώσεις οργανικών ενώσεων, που δρουν παρεμποδιστικά στην αναερόβια διεργασία (Chou et al., 1978; USEPA, 1973). 150

Πίνακας 5.11: Σύσταση του βιοαερίου. 156

Πίνακας 5.12: Θεωρητική παραγωγή βιοαερίου. 157

Πίνακας 5.13: Παραγωγή μεθανίου από διαφορετικές πρώτες ύλες. 158

Πίνακας 5.14: Μονάδες ΣΗΘΥΑ Βιοαερίου, Μάρτιος 2017. 160

Πίνακας 5.15: Παράμετροι λειτουργίας μονάδας Βιολογικός Καθαρισμός Ηρακλείου. 164

Πίνακας 5.16: Παράμετροι λειτουργίας μονάδας ΔΕΥΑΧ. 166

Πίνακας 5.17: Παράμετροι λειτουργίας μονάδας ΕΕΛΘ. 167

Πίνακας 5.18: Παράμετροι λειτουργίας μονάδας ΔΕΥΑ Αλεξανδρούπολης. 169

Πίνακας 5.19: Παράμετροι λειτουργίας μονάδας Φάρμα Χήτας. 172

Πίνακας 5.20: Παράμετροι λειτουργίας μονάδας Γκασνάκης Αντ. 173

Πίνακας 6.1: Χειρισμοί αναερόβιας χώνευσης. 184

Πίνακας 6.2: Προέλευση πρώτων υλών. 187

Πίνακας 6.3: Πειράματα προ-επεξεργασίας στέμφυλων. 189

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα προεπεξεργασίας στέμφυλα. 190

Πίνακας 6.5: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά πρώτων υλών. 193

Πίνακας 6.6: Συστατικά του υδατικού διαλύματος. 194

Πίνακας 6.7: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά υλικών τροφοδοσίας 1^{ης} πειραματικής περιόδου. 204

Πίνακας 6.8: Παράμετροι λειτουργίας 1^{ης} πειραματικής περιόδου εργαστηριακών αντιδραστήρων. 205

Πίνακας 6.9: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά υλικών τροφοδοσίας 2^{ης} πειραματικής περιόδου. 207

Πίνακας 6.10: Παράμετροι λειτουργίας 2^{ης} πειραματικής περιόδου εργαστηριακών αντιδραστήρων. 209

Πίνακας 6.11: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά υλικών τροφοδοσίας 3^{ης} πειραματικής περιόδου. 210

Πίνακας 6.12: Παράμετροι λειτουργίας 3^{ης} πειραματικής περιόδου εργαστηριακών αντιδραστήρων. 211

Πίνακας 6.13: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων 4^{ης} πειραματικής περιόδου... 214

Πίνακας 6.14: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά υλικών τροφοδοσίας 4^{ης} πειραματικής περιόδου. 214

Πίνακας 6.15: Παράμετροι λειτουργίας 4^{ης} πειραματικής περιόδου εργαστηριακών αντιδραστήρων. 215

Πίνακας 6.16: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων 1^{ης} πειραματικής περιόδου πιλοτικών αντιδραστήρων. 217

Πίνακας 6.17: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά υλικών τροφοδοσίας 1^{ης} πειραματικής περιόδου πιλοτικών αντιδραστήρων. 218

Πίνακας 6.18: Παράμετροι λειτουργίας 1^{ης} πειραματικής περιόδου πιλοτικών αντιδραστήρων. 219

Πίνακας 6.19: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων 2^{ης} πειραματικής περιόδου πιλοτικών αντιδραστήρων. 220

Πίνακας 6.20: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά υλικών τροφοδοσίας 2^{ης} πειραματικής περιόδου. 221

Πίνακας 6.21: Παράμετροι λειτουργίας 2^{ης} πειραματικής περιόδου πιλοτικών αντιδραστήρων. 222

Πίνακας 6.22: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων 3^{ης} πειραματικής περιόδου πιλοτικών αντιδραστήρων. 223

Πίνακας 6.23: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά υλικών τροφοδοσίας 3^{ης} πειραματικής περιόδου. 224

Πίνακας 6.24: Παράμετροι λειτουργίας 2^{ης} πειραματικής περιόδου πιλοτικών αντιδραστήρων. 225

Πίνακας 7.1: Πρόγραμμα φυσικοχημικών αναλύσεων εργαστηριακών και πιλοτικών χωνεύσεων. 228

Πίνακας 8.1: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων. 248

Πίνακας 9.1: Σύνοψη εργαστηριακών πειραματικών συνθηκών. 252

Πίνακας 9.2: Αποτελέσματα 1^{ης} εργαστηριακής πειραματικής περιόδου 1L. 261

Πίνακας 9.3: Αποτελέσματα 2^{ης} εργαστηριακής πειραματικής περιόδου 2L. 270

Πίνακας 9.4: Αποτελέσματα 3^{ης} εργαστηριακής πειραματικής περιόδου 3L. 278

Πίνακας 9.5: Αποτελέσματα 4^{ης} εργαστηριακής πειραματικής περιόδου 4L. 289

Πίνακας 9.6: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων εργαστηριακών αντιδραστήρων. 292

Πίνακας 9.7: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά υλικών τροφοδοσίας εργαστηριακών αντιδραστήρων. 293

Πίνακας 9.8: Αποτελέσματα βιοαερίου εργαστηριακών αντιδραστήρων. 297

Πίνακας 9.9: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων εργαστηριακών αντιδραστήρων. 302

Πίνακας 10.1: Σύνοψη πιλοτικών πειραματικών συνθηκών. 305

Πίνακας 10.2: Αποτελέσματα 1^{ης} πιλοτικής πειραματικής περιόδου 1P. 314

Πίνακας 10.3: Αποτελέσματα 2^{ης} πιλοτικής πειραματικής περιόδου 2P. 323

Πίνακας 10.4: Αποτελέσματα 3^{ης} πιλοτικής πειραματικής περιόδου 3P. 331

Πίνακας 10.5: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων πιλοτικών αντιδραστήρων. 332

Πίνακας 10.6: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων πιλοτικών αντιδραστήρων. 332

Πίνακας 10.7: Αποτελέσματα βιοαερίου πιλοτικών αντιδραστήρων. 335

Πίνακας 10.8: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων πιλοτικών αντιδραστήρων. 338

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 2.1: Μέθοδοι επεξεργασίας ιλύος μέχρι τη διάθεση και την επαναχρησιμοποίηση (Water Environment Federation, 1996). 67

Διάγραμμα 5.1: Ρυθμός αναερόβιας χώνευσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (Ostream, 2004) 140

Διάγραμμα 5.2: Σύνθεση Βιοαερίου. 155

Διάγραμμα 6.1: Διάγραμμα ροής πειραματική διαδικασίας. 203

Διάγραμμα 6.2: Διάγραμμα Gantt Εργαστηριακών Πειραματικών Περιόδων. **216**

Διάγραμμα 6.3: Διάγραμμα Gantt Πιλοτικών Πειραματικών Περιόδων 226

Διάγραμμα 6.4: Διάγραμμα Gantt Πιλοτικών Πειραματικών Περιόδων 226

Διάγραμμα 8.1: Βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό πορτοκαλόφλουδων (OR), καφέ (CO) και φύκη (AL): Συνολική παραγωγή βιοαερίου σε συνάρτηση με το χρόνο, στα πειράματα διαλείποντος έργου. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 249

Διάγραμμα 8.2: Βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό πορτοκαλόφλουδων (OR), καφέ (CO) και φύκη (AL): Συνολική παραγωγή βιοαερίου, στα πειράματα διαλείποντος έργου. Διαφορετικά γράμματα πάνω από τις μπάρες δηλώνουν στατιστική σημαντική διαφορά μεταξύ των χειρισμών ($p<0,05$). Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση 249

Διάγραμμα 9.1: Παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 5% FW και SS & 5% GR, σε συνάρτηση με το χρόνο. D1.SS: (100%SS); D2.FW: SS (95%) + FW (5%); D3.GR: SS (95%) + GR (5%). 255

Διάγραμμα 9.2: Μέση παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου ανά λίτρο αντιδραστήρα, μέση τιμή T-COD και VS συγκεντρώσεων εισροής κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 5% FW και SS & 5% GR. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 255

Διάγραμμα 9.3: Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 5% FW και SS & 5% GR, σε συνάρτηση με το χρόνο. D1.SS: (100%SS); D2.FW: SS (95%) + FW (5%); D3.GR: SS (95%) + GR (5%). 257

Διάγραμμα 9.4: Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 5% FW και SS & 5% GR, σε συνάρτηση με το χρόνο. D1.SS: (100%SS); D2.FW: SS (95%) + FW (5%); D3.GR: SS (95%) + GR (5%). 258

Διάγραμμα 9.5: Μέση τιμή T-COD συγκεντρώσεων εισροής, εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 5% FW και SS & 5% GR. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 259

Διάγραμμα 9.6: Το προφίλ των VS εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 5% FW και SS & 5% GR, σε συνάρτηση με το χρόνο. D1.SS: (100%SS); D2.FW: SS (95%) + FW (5%); D3.GR: SS (95%) + GR (5%). 260

Διάγραμμα 9.7: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 5% FW και SS & 5% GR. D1.SS: (100%SS); D2.FW: SS (95%) + FW (5%); D3.GR: SS (95%) + GR (5%). Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 260

Διάγραμμα 9.8: Παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 5% SM και SS & 5% CG, σε συνάρτηση με το χρόνο. D4.SS: (100%SS); D5.SM: SS (95%) + SM (5%); D6.CG: SS (95%) + CG (5%). 264

Διάγραμμα 9.9: Μέση παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου ανά λίτρο αντιδραστήρα, μέση τιμή T-COD και VS συγκεντρώσεων εισροής κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 5% SM και SS & 5% CG. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 265

Διάγραμμα 9.10: Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 5% SM και SS & 5% CG, σε συνάρτηση με το χρόνο. D4.SS: (100%SS); D5.SM: SS (95%) + SM (5%); D6.CG: SS (95%) + CG (5%). 266

Διάγραμμα 9.11: Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 5% SM και SS & 5% CG σε συνάρτηση με το χρόνο. D4.SS: (100%SS); D5.SM: SS (95%) + SM (5%); D6.CG: SS (95%) + CG (5%). 267

Διάγραμμα 9.12: Μέση τιμή T-COD συγκεντρώσεων εισροής, εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 5% SM και SS & 5% CG. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 268

Διάγραμμα 9.13: Το προφίλ των VS εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 5% SM και SS & 5% CG, σε συνάρτηση με το χρόνο. D4.SS: (100%SS); D5.SM: SS (95%) + SM (5%); D6.CG: SS (95%) + CG (5%). 269

Διάγραμμα 9.14: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 5% SM και SS & 5% CG. D4.SS: (100%SS); D5.SM: SS (95%) + SM (5%); D6.CG: SS (95%) + CG (5%). Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 269

Διάγραμμα 9.15: Παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 10% CW, SS & (5% SM & 5% CG) και SS & (5% FW & 5% CG) σε συνάρτηση με το χρόνο. D7.SS: (100%SS); D8.CW: SS (90%) + CW (10%); D9.SM-CG: SS (90%) + SM & CG (5% & 5%); D10.FW-CG: SS (90%) + FW & CG (5% & 5%). 272

Διάγραμμα 9.16: Μέση παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου ανά λίτρο αντιδραστήρα, μέση τιμή T-COD και VS συγκεντρώσεων εισροής κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 10% CW, SS & (5% SM & 5% CG) και SS & (5% FW & 5% CG). Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 273

Διάγραμμα 9.17: Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 10% CW, SS & (5% SM & 5% CG) και SS & (5% FW & 5% CG), σε συνάρτηση με το χρόνο. D7.SS: (100%SS); D8.CW: SS (90%) + CW (10%); D9.SM-CG: SS (90%) + SM & CG (5% & 5%); D10.FW-CG: SS (90%) + FW & CG (5% & 5%). 274

Διάγραμμα 9.18: Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 10% CW, SS & (5% SM & 5% CG) και SS & (5% FW & 5% CG), σε συνάρτηση με το χρόνο. D7.SS: (100%SS); D8.CW: SS (90%) + CW (10%); D9.SM-CG: SS (90%) + SM & CG (5% & 5%); D10.FW-CG: SS (90%) + FW & CG (5% & 5%). 275

Διάγραμμα 9.19: Μέση τιμή T-COD συγκεντρώσεων εισροής, εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 10% CW, SS & (5% SM & 5% CG) και SS & (5% FW & 5% CG). Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 276

Διάγραμμα 9.20: Το προφίλ των VS εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 10% CW, SS & (5% SM & 5% CG) και SS & (5% FW & 5% CG), σε συνάρτηση με το χρόνο. D7.SS: (100%SS); D8.CW: SS (90%) + CW (10%); D9.SM-CG: SS (90%) + SM & CG (5% & 5%); D10.FW-CG: SS (90%) + FW & CG (5% & 5%). 277

Διάγραμμα 9.21: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 10% CW, SS & (5% SM & 5% CG) και SS & (5% FW & 5% CG). Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 278

Διάγραμμα 9.22: Παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 3% FCO, SS & 5% FCO και SS & 7% FCO, σε συνάρτηση με το χρόνο. D11.SS: (100%SS); D12.3FCO: SS (97%) + FCO (3%); D13.5FCO: SS (95%) + FCO (5%); D14.7FCO: SS (93%) + FCO (7%). 282

Διάγραμμα 9.23: Μέση παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου ανά λίτρο αντιδραστήρα, μέση τιμή T-COD και VS συγκεντρώσεων εισροής κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 3% FCO, SS & 5% FCO και SS & 7% FCO. Διαφορετικά γράμματα πάνω από τις μπάρες δηλώνουν στατιστική σημαντική διαφορά ($p<0,05$) μεταξύ των υποστρωμάτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 282

Διάγραμμα 9.24: Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 3% FCO, SS & 5% FCO και SS & 7% FCO, σε συνάρτηση με το χρόνο. D11.SS: (100%SS); D12.3FCO: SS (97%) + FCO (3%); D13.5FCO: SS (95%) + FCO (5%); D14.7FCO: SS (93%) + FCO (7%). 283

Διάγραμμα 9.25: Το προφίλ του d-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 3% FCO, SS & 5% FCO και SS & 7% FCO, σε συνάρτηση με το χρόνο. D11.SS: (100%SS); D12.3FCO: SS (97%) + FCO (3%); D13.5FCO: SS (95%) + FCO (5%); D14.7FCO: SS (93%) + FCO (7%). 285

Διάγραμμα 9.26: Μέση τιμή α) T-COD και β) d-COD συγκεντρώσεων εισροής, εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 3% FCO, SS & 5% FCO και SS & 7% FCO. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 286

Διάγραμμα 9.27: Το προφίλ των VS εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 3% FCO, SS & 5% FCO και SS & 7% FCO, σε συνάρτηση με το χρόνο. D11.SS: (100%SS); D12.3FCO: SS (97%) + FCO (3%); D13.5FCO: SS (95%) + FCO (5%); D14.7FCO: SS (93%) + FCO (7%). 288

Διάγραμμα 9.28: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 3% FCO, SS & 5% FCO και SS & 7% FCO. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 289

Διάγραμμα 9.29: Μέση τιμή παραγωγής βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα και μέση τιμή ποσοστιαίας σύστασης του παραγόμενου αερίου σε μεθάνιο για τις τέσσερις εργαστηριακές περιόδους ΑΧ. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 295

Διάγραμμα 9.30: Μέση τιμή παραγωγής βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα και μέση τιμή ποσοστιαίας σύστασης του παραγόμενου αερίου σε μεθάνιο για τις τέσσερις εργαστηριακές περιόδους ΑΧ. Διαφορετικά γράμματα πάνω από τις μπάρες δηλώνουν στατιστική σημαντική διαφορά ($p<0,05$) μεταξύ των υποστρωμάτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 296

Διάγραμμα 9.31: Μέση τιμή pH τροφοδοσίας και αντιδραστήρα κατά την αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 299

Διάγραμμα 9.32: Μέση τιμή T-COD συγκεντρώσεων τροφοδοσίας και αντιδραστήρα και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 299

Διάγραμμα 9.33: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων τροφοδοσίας και αντιδραστήρα και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 301

Διάγραμμα 10.1: Παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση SS & 5% OMW, σε συνάρτηση με το χρόνο. 308

Διάγραμμα 10.2: Παραγωγή βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα, ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου αερίου σε μεθάνιο και T-COD εισροής, σε συνάρτηση με το χρόνο. 308

Διάγραμμα 10.3: Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και OMW, σε συνάρτηση με το χρόνο. 309

Διάγραμμα 10.4: Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και OMW, σε συνάρτηση με το χρόνο. 311

Διάγραμμα 10.5: Μέση τιμή T-COD συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση SS και OMW. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 311

Διάγραμμα 10.6: Το προφίλ των VS εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και OMW, σε συνάρτηση με το χρόνο. 313

Διάγραμμα 10.7: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση SS και OMW. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 313

Διάγραμμα 10.8: Παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση SS & 5% CG, σε συνάρτηση με το χρόνο. 317

Διάγραμμα 10.9: Παραγωγή βιοαερίου, ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου αερίου σε μεθάνιο και T-COD εισροής, σε συνάρτηση με το χρόνο. 317

Διάγραμμα 10.10: Παραγωγή βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα, ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου αερίου σε μεθάνιο και VS εισροής, σε συνάρτηση με το χρόνο. 318

Διάγραμμα 10.11: Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και CG, σε συνάρτηση με το χρόνο. 319

Διάγραμμα 10.12: Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και CG, σε συνάρτηση με το χρόνο. 320

Διάγραμμα 10.13: Μέση τιμή T-COD συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση SS και CG. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 320

Διάγραμμα 10.14: Το προφίλ των VS εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και CG, σε συνάρτηση με το χρόνο. 322

Διάγραμμα 10.15: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση SS και CG. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 322

Διάγραμμα 10.16: Παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση SS & 5% CW, σε συνάρτηση με το χρόνο. 325

Διάγραμμα 10.17: Παραγωγή βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα, ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου αερίου σε μεθάνιο και VS εισροής, σε συνάρτηση με το χρόνο. 326

Διάγραμμα 10.18: Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και CW, σε συνάρτηση με το χρόνο. 327

Διάγραμμα 10.19: Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και CW, σε συνάρτηση με το χρόνο. 328

Διάγραμμα 10.20: Μέση τιμή T-COD συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση SS και CW. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 328

Διάγραμμα 10.21: Το προφίλ των VS εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και CW, σε συνάρτηση με το χρόνο. 329

Διάγραμμα 10.22: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση SS και CW. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 330

Διάγραμμα 10.23: Μέση τιμή παραγωγής βιοαερίου κατά τις τρεις πιλοτικές περιόδους ΑΧ. Διαφορετικά γράμματα πάνω από τις μπάρες δηλώνουν στατιστική σημαντική διαφορά ($p<0,05$) μεταξύ των υποστρωμάτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 334

Διάγραμμα 10.24: Μέση τιμή παραγωγής βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα και μέση τιμή ποσοστιαίας σύστασης του παραγόμενου αερίου σε μεθάνιο για τις τρεις πιλοτικές περιόδους ΑΧ. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 335

Διάγραμμα 10.25: Μέση τιμή pH τροφοδοσίας και αντιδραστήρα κατά την αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 336

Διάγραμμα 10.26: Μέση τιμή T-COD συγκεντρώσεων τροφοδοσίας και αντιδραστήρα και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 337

Διάγραμμα 10.27: Μέση τιμή d-COD συγκεντρώσεων τροφοδοσίας και αντιδραστήρα και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 337

Διάγραμμα 10.28: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων τροφοδοσίας και αντιδραστήρα και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. 338

Διάγραμμα 11.1: Διάγραμμα ολοκληρωμένης διαχείρισης αστικής ιλύς (ΕΕΛ) και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. 346

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Διάγραμμα πορείας λυμάτων σε μια εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού. 59

Εικόνα 2.2: Βιολογικός καθαρισμός Ηρακλείου Κρήτης- Αστική ιλύς. 64

Εικόνα 3.1: Οργανικά αστικά στερεά απόβλητα.....72

Εικόνα 3.2: Δείγμα πορτοκαλόφλουδων.....78

Εικόνα 3.3: Δείγμα υπολειμμάτων καφέ.....78

Εικόνα 3.4: Δείγμα από Φύκη. 79

Εικόνα 4.1: Εξατμισοδεξαμενή στην Κρήτη.....88

Εικόνα 4.2: Απόβλητα τυροκομείου – τυρόγαλο. 90

Εικόνα 4.3: Απόβλητα οινοποιείου – στέμφυλα.....95

Εικόνα 4.4: Απόβλητα βιομηχανιών βιοντίζελ – γλυκερίνη.....101

Εικόνα 4.5: Χρήσεις γλυκερίνης. 102

Εικόνα 5.1: Διάγραμμα Αναερόβιας χώνευσης.....105

Εικόνα 5.2: Κυριότερα είδη πρωτόζωων σε μεγέθυνση α) είδος *colpidium*, β) είδος *colpoda*, γ) *eimera* και δ) είδος *entamoeba*. 114

Εικόνα 5.3: Κυριότερα είδη μυκήτων σε μεγέθυνση α) γένος *Neocallimastix*, β) τάξη *Chytridiomycetes*, γ) γένος - είδος *piromyces* και δ) γένος – είδος *orpinomyces*. 115

Εικόνα 5.4: Κυριότερα γένη – είδη βακτηρίων σε μεγέθυνση α) γένος - είδος *Bacillus cereus*, β) γένος - είδος *Escherichia coli*, γ) γένος - είδος *Leptospira biflexa* και δ) γένος – είδος *Pseudomonas denitrificants.* 117

Εικόνα 5.5: Κύτταρα μεθανογόνων βακτηρίων που δείχνουν την μορφολογική ποικιλία των μικροοργανισμών αυτών, α) *Methanobrevibacter ruminantum,* β) *Methanobacterium AZ,* γ) *Methanospirillium hungatii,* δ) *Methanosarcina barkeri* (Madigan et al, 1997). 119

Εικόνα 5.6: Μονάδες Βιοαερίου στην Ελλάδα (σε λειτουργία το Έτος 2017) 161

Εικόνα 5.7: ΚΕΛ Ψυτάλλειας 11.4MW Αττική. 163

Εικόνα 5.8: Βιολογικός Καθαρισμός Ηρακλείου. 164

Εικόνα 5.9: Κάτοψη μονάδας ΔΕΥΑΧ.....165

Εικόνα 5.10: Χωνευτές ΔΕΥΑΧ. 166

Εικόνα 5.11: ΔΕΥΑΧ Χανίων. 167

Εικόνα 5.12: Ε.Ε.Λ. Θεσσαλονίκης 2.5MW Σίνδο Θεσσαλονίκη. 168

Εικόνα 5.13: ΔΕΥΑ Αλεξανδρούπολης 750kW.....170

Εικόνα 5.14: Δημοτική επιχείρηση Ύδρευσης Αποχέτευσης Λάρισας 0,6MW Λάρισα. 170

Εικόνα 5.15: Πανοραμική Άποψη Μονάδας Φάρμα Χήτας.....171

Εικόνα 5.16: Πανοραμική άποψη μονάδας Γκασνάκης. 173

Εικόνα 5.17: Χωνευτήρας 3.000m^3 Γκασνάκης. 173

Εικόνα 5.18:: Χωνευτήρας μονάδας Καρανίκας. 174

Εικόνα 5.19: Χωνευτήρας Βιοαέριο Κομοτηνής. 175

Εικόνα 5.20: Χωνευτήρας Βιοαέριο Σείτη. 176

Εικόνα 5.21: Χωνευτήρας Βιοενεργειακή Μαντινείας. 176

Εικόνα 5.22: Εγκατάσταση αναερόβιας επεξεργασίας λυμάτων – αντιδραστήρας υψηλής φόρτισης ECSB, ΤΥΡΑΣ. 177

Εικόνα 5.23: Πανοραμική άποψη δεξαμενής αποθήκευσης βιοαερίου – χωρητικότητας 2500m^3 ΤΥΡΑΣ. 177

Εικόνα 5.24: Εγκαταστάσεις Τεχνικής Βιοενεργειακής Κρήτης. 179

Εικόνα 5.25: Χάρτης Σταθμών ΑΠΕ (Energy Register A.E). 180

Εικόνα 6.1: Δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης. 186

Εικόνα 6.2: Συλλογή πρωτοβάθμιας ιλύος. 186

Εικόνα 6.3: Κατσίγαρος - κατά τη συλλογή του. 186

Εικόνα 6.4: Τυρόγαλο. 186

Εικόνα 6.5: Στέμφυλα. 186

Εικόνα 6.6: Οργανικό κλάσμα ΑΣΑ. 186

Εικόνα 6.7: Κοπριές αιγοπροβάτων. 187

Εικόνα 6.8: Ακατέργαστη γλυκερίνη. 187

Εικόνα 6.9: Μηχανική προ-επεξεργασία ΑΣΑ, α) αρχικό δείγμα, β) τεμαχιστής, γ) μηχανική προ-επεξεργασία, δ) αραίωση προ-επεξεργασμένου δείγματος με νερό. 189

Εικόνα 6.10: Θερμική προ-επεξεργασία Στέμφυλα, α) στέμφυλα, β) εκχύλισμα στεμφύλων. 191

Εικόνα 6.11: Μηχανική προ-επεξεργασία κοπριών αιγοπροβάτων. 191

Εικόνα 6.12: Προετοιμασία δείγματος FCO, α) οργανικό κλάσμα ΑΣΑ, β) μηχανική επεξεργασία, ... 192

Εικόνα 6.13: Ειδικά serum με υδατικό διάλυμα. 195

Εικόνα 6.14: Τοποθέτηση σε υδατόλουτρο στους 35°C. 196

Εικόνα 6.15: Μέτρηση βιοαερίου. 196

Εικόνα 6.16: Χειρισμοί βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού. 196

Εικόνα 6.17: Χειρισμοί αναερόβιας χώνευσης σε εργαστηριακό αντιδραστήρα λειτουργικού όγκου **1L**. 198

Εικόνα 6.18: Χειρισμοί αναερόβιας χώνευσης σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες λειτουργικού όγκου **3L**. 199

Εικόνα 6.19: Εργαστήριο Αξιοποίησης Φυσικών πόρων και Γεωργικής Μηχανικής, ΤΕΙ Κρήτης - Διάταξη εργαστηριακών αναερόβιων αντιδραστήρων. 199

Εικόνα 6.20: Εργαστήριο Αξιοποίησης Φυσικών πόρων και Γεωργικής Μηχανικής, ΤΕΙ Κρήτης - Διάταξη πιλοτικών αναερόβιων αντιδραστήρων. 202

Εικόνα 6.21: Χειρισμοί αναερόβιας χώνευσης σε πιλοτικό αντιδραστήρα λειτουργικού όγκου **180L**. 202

Εικόνα 6.22: Διάταξη αναερόβιων εργαστηριακών αντιδραστήρων 1^{ης} πειραματικής περιόδου. 206

Εικόνα 6.23: Διάταξη αναερόβιων εργαστηριακών αντιδραστήρων 2^{ης} πειραματικής περιόδου. 209

Εικόνα 6.24: Διάταξη αναερόβιων εργαστηριακών αντιδραστήρων 3^{ης} πειραματικής περιόδου. 212

Εικόνα 6.25: Διάταξη αναερόβιων εργαστηριακών αντιδραστήρων 4^{ης} πειραματικής περιόδου. 215

Εικόνα 6.26: Διάταξη αναερόβιου πιλοτικού αντιδραστήρα 1^{ης} πειραματικής περιόδου. 219

Εικόνα 6.27: Διάταξη αναερόβιου πιλοτικού αντιδραστήρα 2^{ης} πειραματικής περιόδου. 222

Εικόνα 7.1: Δείγμα κοπριάς. 229

Εικόνα 7.2: Τοποθέτηση Δείγματος. 230

Εικόνα 7.3: Προσθήκη νερού 230

Εικόνα 7.4: Ανάδευση. 230

Εικόνα 7.5: Διήθηση. 230

Εικόνα 7.6: Μέτρηση pH διηθήματος, Πεχάμετρο CRISON (pH Meter GLP21). 230

Εικόνα 7.7: Τοποθέτηση δειγμάτων στους 105°C για 24h. 232

Εικόνα 7.8: Τοποθέτηση δειγμάτων στους 550°C. 232

Εικόνα 7.9: KIT test LCK 514. 234

Εικόνα 7.10: Συσκευή θέρμανσης. 234

Εικόνα 7.11: Φασματοφωτόμετρο HACH LANGE DR2800. 234

Εικόνα 7.12: Μηχάνημα της πέψης (Kjeldahl Digestion Instrument). 237

Εικόνα 7.13: Σύστημα απόσταξης Vapodest. 237

Εικόνα 7.14: Τιτλοδότηση με διάλυμα H_2SO_4. 237

Εικόνα 7.15: KIT test LCK 350 (HACH LANGE GMBH). 239

Εικόνα 7.16: Βασικά χαρακτηριστικά αέριας χρωματογραφίας (Pecsok et al., 1980). 239

Εικόνα 7.17: Αέριος χρωματογράφος της εταιρίας Agilent (6890N). 240

Εικόνα 7.18: Αναλυτής αερίων GA 2000 Geotechnical Instruments. 241

Εικόνα 7.19: Μέτρηση παραγόμενου βιοαερίου. 242

Εικόνα 7.20: Drum type gas meter (Ritter TG 05 Mod. 5-8). 243

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 3.1: Ιεράρχηση επιλογών για τη διαχείριση στερεών αποβλήτων. 75

Σχήμα 3.2: Ορθολογική διαχείριση των αστικών απορριμμάτων. 75

Σχήμα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση της αναερόβιας χώνευσης της σύνθετης οργανικής ύλης (οι αριθμοί αναπαριστούν τις βακτηριακές ομάδες που εμπλέκονται). 108

Σχήμα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση της υδρόλυσης. 110

Σχήμα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση της ζύμωσης. 111

Σχήμα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση της οξικογένεσης. 112

Σχήμα 5.5: Συμβατική αναερόβια χώνευση ενός σταδίου, α) Μερική ανάμιξη, β) Πλήρης ανάμιξη. 123

Σχήμα 5.6: Διάταξη συμβατικής αναερόβιας χώνευσης δυο σταδίων. 127

Σχήμα 5.7: Αναερόβιο φίλτρο: α) ανοδικής ροής και β) καθοδικής ροής. 129

Σχήμα 5.8: Χωνευτήρας ανοδικής ροής μέσω στρώματος ιλύος (UASBR). 133

Σχήμα 5.9: Αναερόβιος χωνευτήρας εναλλασσόμενης καθοδικής και ανοδικής ροής (ABR) με έξι διαμερίσματα. 136

Σχήμα 5.10: Διάταξη αντιδραστήρων α) παράλληλη (δύο σταδίων) β) σε σειρά γ) δύο φάσεων. 138

Σχήμα 6.1: Πειραματική διάταξη αναερόβιας επεξεργασίας αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας (CSTR). 198

Σχήμα 6.2: Σχηματική περιγραφή του πιλοτικού αναερόβιου αντιδραστήρα. 201

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

ΜΠΑ	Μοναδιαία Παραγωγή Απορριμμάτων
ΡΠΑ	Ρυθμός Παραγωγής Απορριμμάτων
HRT	Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής
OLR	Ρυθμός Οργανικής Φόρτησης
Ε.Ε.Λ.	Εγκαταστάση επεξεργασίας λυμάτων
Χ.Υ.Τ.Α.	Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων
ΔΕΥΑ	Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης Αποχέτευσης
ΔΕΥΑΧ	Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης Αποχέτευσης Χανίων
ΚΕΛΨ	Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυτάλλειας
ΛΑΓΗΕ	Λειτουργός Αγοράς Ηλεκτρικής Ενέργειας
ΔΕΗ	Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού
ΒΚ	Βιολογικός Καθαρισμός
ΣΗΘΕ	Συμπαραγωγή Ηλεκτρικής και Θερμικής Ενέργειας
ΕΥΔΑΠ	Εταιρεία Υδρεύσεως και Αποχετεύσεως Πρωτευούσης
Α.Ε.	Ανώνυμη Εταιρεία
Ε.Π.Ε.	Εταιρεία Περιορισμένης Ευθύνης
ΑΠΕ	Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας
ΧΑΟ	Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο
COD	Chemical Oxygen Demand
T-COD	Total Chemical Oxygen` Demand
d-COD	dissolved Chemical Oxygen Demand
TKN	Ολικό άζωτο κατά Kjeldahl
TP	Ολικός φωσφόρος
VFAs	Πτητικά λιπαρά οξέα
ΠΛΟ	Πτητικά Λιπαρά οξέα
TS	Ολικά στερεά
VS	Πτητικά στερεά
SS	Sewage Sludge
FW	Food Waste
GR	Grape Residues
SM	Sheep Manure
CG	Crude Glycerin
CW	Cheese Whey
FCO	Food Waste & Cheese Whey & Olive Mill Wastewater
OMW	Olive Mill Wastewater
OR	Πορτοκαλόφλουδες
CO	Υπολείμματα καφέ
AL	Φύκη

Αυτή η σελίδα αφέθηκε σκόπιμα κενή

Μέρος Ι

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

Αυτή η σελίδα αφέθηκε σκόπιμα κενή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, η ενέργεια αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά και φλέγοντα θέματα που απασχολούν τον πλανήτη. Ο παγκόσμιος πληθυσμός αυξάνεται ραγδαία και ταυτόχρονα αυξάνονται οι απαιτήσεις του για φθηνή και αποδοτική ενέργεια. Τα περιβαλλοντικά προβλήματα είναι κάτι παραπάνω από ορατά λόγω κακής διαχείρισης των φυσικών πόρων, ενώ είναι πλέον κοινός στόχος η εξοικονόμηση ενέργειας και η προστασία περιβάλλοντος.

Ο κόσμος πλέον βρίσκεται αντιμέτωπος με το ενεργειακό πρόβλημα. Οι συμβατικές πηγές ενέργειας με τη χρήση ορυκτών καυσίμων όπως το κάρβουνο, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο δεν επαρκούν για να καλύψουν τις όλο και αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες του πλανήτη, καθώς χρειάζονται εκατομμύρια χρόνια για να σχηματιστούν και ο ρυθμός με τον οποίο εξαντλούνται είναι πολύ μεγαλύτερος από εκείνον με τον οποίο σχηματίζονται. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας παραδέχτηκε το 2010 πως η παραγωγή συμβατικού πετρελαίου κορυφώθηκε το 2006, ενώ άλλες πιο συντηρητικές προβλέψεις τοποθετούν την παγκόσμια κορύφωση της παραγωγής πετρελαίου λίγα χρόνια αργότερα αν δεν αξιοποιηθούν νέα κοιτάσματα και δεν προωθηθούν νέες τεχνολογίες (Inman, 2010).

Δεδομένης της οικονομικής συγκυρίας που επικρατεί, καθότι πλέον γίνονται ορατές οι συνέπειες παλαιότερων τακτικών εκμετάλλευσης ενέργειας στο περιβάλλον και στην οικονομία, η κοινωνία στρέφεται σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας όπως οι ανανεώσιμες που δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον επιφέροντας κέρδη στους εμπλεκόμενους και ευρύτερα στη κοινωνία. Ως ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) θεωρούνται η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμική, η υδροηλεκτρική, η κυματική, η παλιρροϊκή και η βιομάζα (Οδηγία 2001/77/ΕΚ).

Η χρήση της βιομάζας είτε από φυτά είτε από απόβλητα αστικής ή ζωικής προέλευσης οδηγεί στη παραγωγή βιοκαυσίμων με πολλαπλά οικονομικά, κοινωνικά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα. Με τον όρο βιομάζα αποκαλείται οποιοδήποτε υλικό παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς (όπως είναι το ξύλο, και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων κ.λπ.) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας. Αποτελεί μια τεράστια αποθήκη ενέργειας καθώς η ηλιακή ενέργεια που φτάνει στη γη μετατρέπεται σε χημική, δεσμεύεται στην οργανική ύλη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί, ενώ θεωρείται ανανεώσιμη αφού ακολουθεί τον θεμελιώδη κύκλο των θρεπτικών συστατικών. Το 2009 η μέση κατανάλωση βιοκαυσίμων παγκοσμίως ήταν περίπου 1,6 εκατομμύρια βαρέλια ανά ημέρα, φτάνοντας συνολικά τα 578 εκατομμύρια βαρέλια.

Το βιοαέριο ανήκει στην κατηγορία των βιοκαυσίμων και παράγεται μέσω της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης διαφόρων ειδών αποβλήτων όπως είναι τα γεωργικά, τα βιομηχανικά και τα αστικά. Μέσω της αναερόβιας χώνευσης παράγεται βιοαέριο το οποίο αποτελεί σημαντική πηγή ενέργειας, προσφέρει οικονομικό όφελος και είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Τα επεξεργασμένα απόβλητα της αναερόβιας χώνευσης έχουν πολύ χαμηλότερο οργανικό φορτίο από τα ανεπεξέργαστα και έτσι είναι πιο ασφαλή για διάθεση στο περιβάλλον. Οι παραγωγικές μονάδες μπορούν να χρησιμοποιούν το παραγόμενο βιοαέριο για να καλύψουν μέρος των ενεργειακών τους αναγκών.

Μια εγκατάσταση παραγωγής βιοαερίου δεν παρέχει μόνο τη δυνατότητα αξιοποίησης του ενεργειακού δυναμικού του βιοαερίου, αλλά συμμετέχει παράλληλα και στη συνολική επεξεργασία των αποβλήτων της μονάδας που τα παράγει, μειώνοντας το ρυπαντικό τους φορτίο, και μάλιστα του πιο βεβαρημένου κλάσματος, σε ποσοστό πάνω από το 50%.

Η οικονομικότητα μιας τέτοιας μονάδος βασίζεται κατ’ αρχάς στο γεγονός ότι η πρώτη ύλη (αστική ιλύς, γεωργο-κτηνοτροφικά απόβλητα, κλπ) έχει συχνά μηδενική ή αρνητική αξία και κατά δεύτερο λόγο ότι τα προϊόντα της μονάδας έχουν αναμφισβήτητα εμπορική αξία. Ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας εμπίπτει σε διατάξεις Νόμου για πώληση ηλεκτρικής ενέργειας, η δε πώληση του πλεονάσματος της θερμότητας μπορεί να αποδώσει επιπρόσθετα έσοδα. Επιπλέον, η παραγωγή στερεού οργανικού υπολείμματος μπορεί να θεωρηθεί πηγή εσόδων αν το υπόλειμμα αυτό με διαχωρισμό και εξάτμιση τροποποιηθεί κατάλληλα και πωληθεί σαν στερεό και υγρό λίπασμα.

Η αναερόβια χώνευση είναι μια μικροβιολογική διεργασία αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας, απουσία οξυγόνου, η οποία είναι συνήθης σε πολλά φυσικά περιβάλλοντα και εφαρμόζεται σήμερα για να παραχθεί το βιοαέριο σε αεροστεγείς δεξαμενές που λειτουργούν ως αντιδραστήρες, οι οποίες συνήθως ονομάζονται χωνευτές. Ένα ευρύ φάσμα μικροοργανισμών εμπλέκεται στην αναερόβια διεργασία που έχει δύο κύρια τελικά προϊόντα: το βιοαέριο και το χωνεμένο υπόλειμμα. Το βιοαέριο είναι ένα αέριο καύσιμο που αποτελείται από μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και από μικρές ποσότητες άλλων αερίων και ιχνοστοιχείων. Το χωνεμένο υπόλειμμα είναι το αποδομημένο υπόστρωμα, πλούσιο σε θρεπτικές ουσίες και έτσι χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό για τα φυτά.

1.2 Μονάδες βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και παραγωγή βιοαερίου

Τα τελευταία χρόνια, σε εφαρμογή της Οδηγίας 91/271/ΕC, «Για τη διαχείριση των αστικών λυμάτων», κατασκευάστηκαν και συνεχίζονται να κατασκευάζονται σε όλη τη χώρα Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (Ε.Ε.Λ.), με στόχο την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος και ειδικότερα των υδατικών αποδεκτών. Κατά τη λειτουργία των Ε.Ε.Λ. παράγονται σημαντικές ποσότητες ιλύος, αλλά και άλλα παραπροϊόντα, όπως είναι τα εσχαρίσματα και η άμμος. Τα προϊόντα αυτά απαιτούν ασφαλή και περιβαλλοντικά αποδεκτή διαχείριση και διάθεση. Έτσι, οι Ε.Ε.Λ., που κατασκευάστηκαν για την αντιμετώπιση του προβλήματος διαχείρισης των λυμάτων και φυσικά της προστασίας της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος, δημιούργησαν ένα νέο πρόβλημα; αυτό της διαχείρισης και διάθεσης των προϊόντων της επεξεργασίας τους.

Σε μια τυπική Ε.Ε.Λ. μια σημαντική ποσότητα στερεού υλικού συλλέγεται από τις διεργασίες καθίζησης (πρωτοβάθμια επεξεργασία) και ενεργού ιλύος (δευτεροβάθμια επεξεργασία). Αυτά τα προϊόντα ονομάζονται αστική ιλύς και πρέπει να υποβάλλονται σε επεξεργασία πριν από τη διάθεσή τους για την προστασία του περιβάλλοντος. Η διαχείριση της ιλύος μπορεί να ανέλθει στο 60% του συνολικού κόστους που συνδέεται με την επεξεργασία των αστικών λυμάτων (Ramakrishna και Viraraghavan, 2005). Ως αποτέλεσμα, έχουν καταβληθεί σημαντικές προσπάθειες για την ελαχιστοποίηση της δημιουργίας ιλύος (Semblante et al., 2014) και τη βελτιστοποίηση της επεξεργασίας της (Brisolara και Qi, 2011). Μεταξύ των διαφόρων επιλογών που είναι διαθέσιμες σήμερα για την επεξεργασία της

αστικής ιλύς, η αναερόβια χώνευση είναι πιθανώς η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία.

Στην Ελλάδα αυτή τη στιγμή υπάρχουν 7 μονάδες αναερόβιας χώνευσης για την παραγωγή ρεύματος με κτηνοτροφικά υπολείμματα και περίπου 11 με αστική ιλύ. Στις περισσότερες των περιπτώσεων η εκμετάλλευση του βιοαερίου καλύπτει θερμικές ανάγκες των μονάδων. Παρ΄ όλα αυτά η εγκατεστημένη ισχύς των μονάδων ηλεκτροπαραγωγής από βιοαέριο ανέρχεται σε 45,4MW και η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια ανέρχεται σε 155,9 GWh (ΔΕΣΜΗΕ, 2017). Το μεγαλύτερο τμήμα της ενέργειας παράγεται στην Αθήνα λόγω της λειτουργίας μονάδων βιοαερίου στην Ε.Ε.Λ. της Ψυτάλλειας όπου επεξεργάζεται υγρά απόβλητα (11,4MW).

1.3 Βιομάζα στην Ελλάδα / Αγροτοβιομηχανικά απόβλητα

Η βιομάζα που παράγεται κάθε χρόνο στον πλανήτη μας υπολογίζεται ότι ανέρχεται σε 172 δισ. τόνους ξηρού υλικού, με ενεργειακό περιεχόμενο δεκαπλάσιο της ενέργειας που καταναλίσκεται παγκοσμίως στο ίδιο διάστημα. Το τεράστιο αυτό ενεργειακό δυναμικό παραμένει κατά το μεγαλύτερο μέρος του ανεκμετάλλευτο, καθώς, σύμφωνα με πρόσφατες εκτιμήσεις, μόνο το 1/7 της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας, καλύπτεται από τη βιομάζα και αφορά κυρίως τις παραδοσιακές χρήσεις της (καυσόξυλα κλπ.).

Στην Ελλάδα, τα κατ' έτος διαθέσιμα γεωργικά και δασικά υπολείμματα ισοδυναμούν ενεργειακά με 3-4 εκατ. τόνους πετρελαίου, ενώ το δυναμικό των ενεργειακών καλλιεργειών μπορεί, με τα σημερινά δεδομένα, να ξεπεράσει άνετα εκείνο των γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων. Το ποσό αυτό αντιστοιχεί ενεργειακά στο 30-40% της ποσότητας του πετρελαίου που καταναλώνεται ετησίως στη χώρα μας. Σημειώνεται ότι 1 τόνος βιομάζας ισοδυναμεί με περίπου 0,4 τόνους πετρελαίου. Εντούτοις, με τα σημερινά δεδομένα, καλύπτεται μόλις το 3% περίπου των ενεργειακών αναγκών της με τη χρήση της διαθέσιμης βιομάζας.

Η βιομάζα στη χώρα μας χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή, κατά τον παραδοσιακό τρόπο, θερμότητας στον οικιακό τομέα (μαγειρική, θέρμανση), για τη θέρμανση θερμοκηπίων, σε ελαιουργεία, καθώς και, με τη χρήση πιο εξελιγμένων τεχνολογιών, στη βιομηχανία (εκκοκκιστήρια βαμβακιού, παραγωγή προϊόντων ξυλείας, ασβεστοκάμινοι κ.ά.),

σε περιορισμένη, όμως, κλίμακα. Ως πρώτη ύλη σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούνται υποπροϊόντα της βιομηχανίας ξύλου, ελαιοπυρηνόξυλα, κουκούτσια ροδάκινων και άλλων φρούτων, τσόφλια αμυγδάλων, βιομάζα δασικής προέλευσης, άχυρο σιτηρών, υπολείμματα εκκοκκισμού κ.ά. Παρ' όλα αυτά, οι προοπτικές αξιοποίησης της βιομάζας στη χώρα μας είναι εξαιρετικά ευοίωνες, καθώς υπάρχει σημαντικό δυναμικό, μεγάλο μέρος του οποίου είναι άμεσα διαθέσιμο. Παράλληλα, η ενέργεια που μπορεί να παραχθεί είναι, σε πολλές περιπτώσεις, οικονομικά ανταγωνιστική αυτής που παράγεται από τις συμβατικές πηγές ενέργειας.

Οι περισσότερες αστικές και ημιαστικές περιοχές της χώρας μας παράγουν περίπου τα ίδια προϊόντα και κατά συνέπεια έχουν να αντιμετωπίσουν περίπου τα ίδια απόβλητα. Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει για τις σημαντικότερες αγροτοβιομηχανικές μονάδες που συναντά κανείς στην ελληνική περιφέρεια, όπως τα ελαιοτριβεία, τα τυροκομεία, τα οινοποιεία, οι κτηνοτροφικές μονάδες κ.α. Τα απόβλητα αυτά τα οποία έχουν πολύ υψηλό οργανικό φορτίο, θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν στους ήδη εγκατεστημένους και εν λειτουργία αναερόβιους αντιδραστήρες που υπάρχουν στις Ε.Ε.Λ. και οι οποίοι παράγουν σημαντικές ποσότητες βιοαερίου. Τέτοια απόβλητα είναι τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων (κατσίγαρος), τα στέμφυλα των οινοποιείων, τα απόβλητα των τυροκομείων (τυρόγαλο), τα αστικά οργανικά υπολείμματα, οι κοπριές και η γλυκερίνη που παράγεται στις μονάδες παραγωγής βιοντίζελ.

Στα πλαίσια της γενικότερης περιβαλλοντικής ευαισθητοποίησης των τελευταίων δεκαετιών, το πρόβλημα της υψηλής παραγωγής αποβλήτων αναδεικνύεται ως ένας από τους βασικούς παράγοντες περιβαλλοντικής υποβάθμισης και απασχολεί ολοένα και μεγαλύτερο αριθμό επιστημόνων. Η μείωση του όγκου των αποβλήτων καθώς και η αποτελεσματικότερη διαχείρισή τους είναι στόχοι που θέτονται στα πλαίσια της «πράσινης» διαχείρισης της ανάπτυξης για τη βιωσιμότητα του πλανήτη (Γεωργόπουλος, 2000). Σήμερα, γίνεται ολοένα και πιο προφανής η ανάγκη εύρεσης λύσεων για την αρνητική περιβαλλοντική επίδραση των αποβαλλόμενων οργανικών αποβλήτων.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα όρια διάθεσής τους να γίνονται ολοένα και πιο αυστηρά, οδηγώντας σε αυξημένες απαιτήσεις στα συστήματα επεξεργασίας στερεών αποβλήτων. Μέσα σε αυτό το πλαίσιο η επιστημονική κοινότητα, τα τελευταία χρόνια, παρουσίασε αυξημένο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών, οι οποίες μαζί με τις πολύ

υψηλές αποδόσεις αφαίρεσης ρύπων από τα στερεά απόβλητα μπορεί να οδηγήσουν σε πολύ μικρές απαιτήσεις χώρου και όγκου. Η διαχείριση των οργανικών αποβλήτων είναι ένα από τα σοβαρότερα προβλήματα που απασχολούν τις οργανωμένες κοινωνίες αφού ρυπαίνουν το περιβάλλον με επικίνδυνες ουσίες, που εκτός των άλλων είναι επιβλαβείς για την δημόσια υγεία.

1.4 Συν-χώνευση αποβλήτων

Τεράστιες ποσότητες από κοπριά ζώων και φυτικούς πολτούς παράγονται ετησίως σε ολόκληρη την υφήλιο. Μόνο στην Ιαπωνία, το 2007 έχουν παραχθεί 87,5 εκατομμύρια τόνοι αποβλήτων από αγελάδες. Στην συναποικοδόμηση δεν οδήγησε μόνο η ανάγκη επεξεργασίας της πλούσιας σε ενέργεια ύλης των αποβλήτων των ζώων για την παραγωγή βιοαερίου. Οδήγησε τα τελευταία κυρίως χρόνια, και η παγκόσμια ανησυχία σχετικά με τα περιβαλλοντικά προβλήματα και οι κίνδυνοι που ελλόχευαν για την υγεία από την ανεξέλεγκτη διοχέτευση των αποβλήτων των ζώων στο περιβάλλον. Η κόπρος των αγελάδων για παράδειγμα διοχετεύει στην ατμόσφαιρα αέρια που την επιβαρύνουν αυξάνοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου, ρυπαίνει τον υδροφόρο ορίζοντα και είναι πηγή μόλυνσης του εδάφους ταυτόχρονα (Μανδρούκας, 2015). Η αναερόβια συν-χώνευση έχει καθιερωθεί επιστημονικά παγκοσμίως για πλήθος ενώσεις και κυρίως ενώσεις αποβλήτων των ζώων με φυτικά αλλά και ζωικά απόβλητα.

Το χαμηλό οργανικό φορτίο της αστικής ιλύς μαζί με τη μη χρησιμοποιούμενη ικανότητα των αντιδραστήρων των Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων (Ε.Ε.Λ.), συχνά μέχρι και 30%, είναι η κύρια κινητήρια δύναμη πίσω από τη συν-χώνευση της αστικής ιλύος (Montusiewicz και Lebiocka, 2011). Η αστική ιλύ χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλό λόγο C/N και υψηλή ρυθμιστική ικανότητα (Astals et al., 2013; Silvestre et al., 2011). Ως εκ τούτου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μαζί με άλλα υποστρώματα με υψηλές ποσότητες βιοδιασπώμενων οργανικών ουσιών και με χαμηλές τιμές αλκαλικότητας. Παρόλα αυτά η συν-χώνευση της αστικής ιλύος δεν παρουσιάζεται στην βιβλιογραφία όπως θα περίμενε κανείς. Αυτό οφείλεται κυρίως στο χαμηλό ενδιαφέρον του βιομηχανικού κλάδου να δημοσιεύσει τα αποτελέσματά του στην επιστημονική βιβλιογραφία (Mata-Alvarez et al., 2014).

Η συν-χώνευση των οργανικών αποβλήτων με την αστική ιλύ μπορεί να αυξήσει την παραγωγή βιοαερίου και να προσφέρει εξοικονόμηση στο συνολικό ενεργειακό κόστος των

εγκαταστάσεων. Η ανάκτηση μεθανίου συμβάλλει επίσης στη μείωση της εκπομπής αερίων θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα. Με αυτόν τον τρόπο, η παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας και η επεξεργασία αποβλήτων επιτυγχάνονται ταυτόχρονα, χωρίς να απαιτούνται πρόσθετες εγκαταστάσεις.

Η αναερόβια συν-επεξεργασία οργανικών αποβλήτων, γνωστή ως συν-χώνευση, δεν απαντάται συχνά στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας ιλύος, παρόλο που αποτελεί κοινή πρακτική για τα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα (Long et al., 2012; Mata-Alvarez et al., 2014). Ο στόχος της βελτιωμένης απόδοσης αερίου βασίζεται στην βελτιωμένη σύνθεση του εισερχομένου υλικού, καθώς τα συν-υποστρώματα είναι συνήθως συμπληρωματικά στα κύρια απόβλητα στις περισσότερες περιπτώσεις ή λόγω του αυξημένου ρυθμού οργανικής φόρτισης χωρίς την μεταβολή του υδραυλικού χρόνου παραμονής. Είναι καταγεγραμμένο το γεγονός ότι η παραγωγή του βιοαερίου σε μια μονάδα αναερόβιας χώνευσης αυξάνεται σημαντικά όταν χρησιμοποιείται ένα μείγμα αποβλήτων, σε σύγκριση με ένα μόνο απόβλητο (Aichinger et al., 2015; Khoufi et al., 2015; Liu et al., 2016; Xie et al., 2017). Αυτό σημαίνει ότι, παρόλο που η απλή τροφοδοσία μπορεί να παρουσιάζει βέλτιστα χαρακτηριστικά, η παραγωγή βιοαερίου αυξάνεται όταν χρησιμοποιείται ένα μείγμα υποστρωμάτων και αυτή η αύξηση είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη που θα περιμέναμε να αποδώσει στοιχειομετρικά το οργανικό φορτίο της προσθήκης (Astals et al., 2014; Xie et al., 2016). Αυτό οφείλεται στο φαινόμενο της συν-χώνευσης, που καταγράφεται σε όλες τις διαδικασίες βιολογικής αποσύνθεσης (Fountoulakis et al., 2010; Zheng et al., 2015).

1.5 Αντικείμενο και σκοπός της διατριβής

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το βιοαέριο αποτελεί μια από τις πλέον διαδεδομένες ΑΠΕ στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ωστόσο στην Ελλάδα δεν παρουσιάζει προς το παρόν αντίστοιχη πρόοδο. Την ίδια στιγμή όμως, σε όλες τις μεγάλες πόλεις έχουν εγκατασταθεί στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων συστήματα παραγωγής βιοαερίου, τα οποία λειτουργούν στοχεύοντας κυρίως στην επεξεργασία της αστικής ιλύος του βιολογικού καθαρισμού και όχι στη βέλτιστη παραγωγή βιοαερίου.

Οι ήδη εγκαταστημένες και εν λειτουργία μονάδες θα μπορούσαν με την προσθήκη και άλλων τύπων αποβλήτων να αυξήσουν δραματικά την παραγωγή τους σε βιοαέριο, αποδίδοντας έτσι σημαντικές ποσότητες ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. Με τον τρόπο

αυτό ταυτόχρονα επιτυγχάνεται η παραγωγή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας και η επεξεργασία των αποβλήτων, χωρίς να απαιτούνται επιπρόσθετες εγκαταστάσεις με ότι συνεπάγεται αυτό. Οι μονάδες αναερόβιας επεξεργασίας αστικής ιλύος που έχουν κατασκευαστεί μέχρι σήμερα σχεδιάστηκαν με κριτήριο κυρίως την αποτελεσματική μείωση της ποσότητας της αστικής ιλύος και όχι την βέλτιστη παραγωγή βιοαερίου.

Επιπλέον, οι αυξανόμενες ανησυχίες για την ενεργειακή αυτάρκεια, τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και το αυξανόμενο ενεργειακό κόστος για την επεξεργασία των λυμάτων έχουν εγκαταστήσει την αναερόβια χώνευση ως κύρια τεχνολογία παραγωγής ανανεώσιμης ενέργειας στο κέντρο της επιστημονικής προσέγγισης (Iacovidou et al., 2012; Karthikeyan και Visvanathan, 2013). Συγκεκριμένα, η χρήση της αναερόβιας χώνευσης για τη συν-χώνευση της αστικής ιλύος με άλλα οργανικά απόβλητα για την ενίσχυση τόσο της παραγωγής βιοαερίου όσο και της ποιότητας των επεξεργασμένων βιο-στερεών έχει προταθεί και εφαρμοστεί σε διάφορες Ε.Ε.Λ. σε ολόκληρο τον κόσμο (Cabbai et al.,2013; Fountoulakis et al., 2010; Nielfa et al., 2015; Pitk et al., 2013; Wang et al., 2013). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη χρησιμοποίηση της υπάρχουσας υποδομής αναερόβιας χώνευσης στις Ε.Ε.Λ. χωρίς σημαντική επένδυση κεφαλαίου.

Επιπροσθέτως, η αναερόβια συν-χώνευση / συν-επεξεργασία κατάλληλα επιλεγμένων αποβλήτων παρουσιάζει εξαιρετικό επιστημονικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, καθώς, όπως έχει αποδειχθεί, το προερχόμενο από διαφορετικές πηγές μείγμα οργανικού φορτίου επιτρέπει τα συνεργατικά αποτελέσματα στον μεταβολισμό των αναερόβιων βακτηρίων, στην ενεργειακή απόδοση, στην επεξεργασία των εναπομεινάντων στερεών και συμβάλει στην μείωση του κόστους, καθώς στην πλειονότητα των περιπτώσεων αυξάνει την απόδοση σε βιοαέριο (Dareioti et al., 2009; Fountoulakis et al., 2010; Mata-Alvarez et al., 2014).

Σε αυτό το πλαίσιο, η συγκεκριμένη διατριβή θέτει τους εξής αντικειμενικούς σκοπούς:

- Να διερευνήσει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά αντιπροσωπευτικών αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων και άλλων οργανικών αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικά συστατικά τα οποία παράγονται εποχιακά στην Ελλάδα και σε άλλες μεσογειακές χώρες (υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων, στέμφυλα των οινοποιείων, γλυκερίνη που παράγεται στις μονάδες παραγωγής βιοντίζελ, κοπριές, τυρόγαλο αλλά και το οργανικό κλάσμα ΑΣΑ) με κύριο στόχο την βιολογική επεξεργασία τους μέσω της αναερόβιας συν-χώνευσης σε μια

μικρή αναλογία 5 - 10% (v/v) με την αστική ιλύ. Για τη διερεύνηση αυτή πραγματοποιήθηκε πλήρης χαρακτηρισμός εφτά (7) διαφορετικών αποβλήτων καθώς και μείγματα αυτών με στόχο τον ακριβή προσδιορισμό των τιμών παραμέτρων όπως είναι το pH, τα TS, VS, το ολικό και διαλυτό COD, ο ολικός φώσφορος και το ολικό άζωτο.

- Να διερευνήσει τις μεθόδους προ-επεξεργασίας των αγροτοβιομηχανικών υπολειμμάτων με στόχο την μεγιστοποίηση της παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση τους διατηρώντας το κόστος σε λογικά επίπεδα. Για τη διερεύνηση αυτή ακολουθήθηκε η μηχανική μέθοδος προ-επεξεργασίας δυο (2) αποβλήτων και η θερμική μέθοδος προ-επεξεργασίας ενός (1) αποβλήτου και μείγματος κατσίγαρου, τυρόγαλου και αστικών στερεών αποβλήτων.

- Να διερευνήσει το βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού αποβλήτων τα οποία δεν έχουν ως τώρα μελετηθεί για μελλοντική χρήση των αποβλήτων αυτών ως συνυποστρώματα στην μεσοφιλική αναερόβια συν-χώνευση. Για τη διερεύνηση αυτή πραγματοποιήθηκαν πειράματα βιοαποδομησιμότητας πορτοκαλόφλουδων, υπολειμμάτων καφέ και φυκιών σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.

- Να διερευνήσει τη μεσοφιλική αναερόβια συν-χώνευση μη προεπεξεργασμένου ή προεπεξεργασμένου μείγματος αστικής ιλύος και μικρής ποσότητας αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων σε συνεχή αναδευόμενο αντιδραστήρα (CSTR). Στόχος είναι να εξεταστεί η δυνατότητα προσθήκης μικρής συγκέντρωσης των προϊόντων αυτών σε υφιστάμενους χωνευτές σε Ε.Ε.Λ., προκειμένου να ενισχυθεί η παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια επεξεργασία της αστικής ιλύς χωρίς να επηρεαστεί η λειτουργία των υφιστάμενων αντιδραστήρων. Για τη διερεύνηση αυτή παρακολουθήθηκε η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης διαφορετικών μειγμάτων αστικής ιλύς και οργανικών - αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων, σε διαφορετικού μεγέθους συστήματα, αναερόβιους αντιδραστήρες (εργαστηριακό και πιλοτικό αναδευόμενο αντιδραστήρα). Συνολικά μελετήθηκαν έντεκα (11) μείγματα στους εργαστηριακούς και τρία (3) στους πιλοτικούς αντιδραστήρες.

Η καινοτομία αυτής της εργασίας είναι η χρήση μικρής συγκέντρωσης (5-10% v/v) αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων σε υφιστάμενους αντιδραστήρες σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργούν μόνο με αστική ιλύ. Η συν-χώνευση της SS και των αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων μπορεί να είναι πιο αποτελεσματική για μεγαλύτερες προσθήκες από το 5%, αλλά η παρούσα διατριβή εξετάζει τη λειτουργία των υφιστάμενων αντιδραστήρων των Ε.Ε.Λ.

Συμπερασματικά σκοπός αυτής της μελέτης είναι η εύρεση του κατάλληλου μείγματος τροφοδοσίας του αντιδραστήρα, ώστε να αυξηθεί δραματικά η παραγωγή βιοαερίου στις Ε.Ε.Λ., αποδίδοντας έτσι σημαντικά οφέλη από την πώληση ηλεκτρικής ενέργειας (πιθανότατα και θερμικής) καθώς και την ταυτόχρονη επεξεργασία προβληματικών ως επί το πλείστον αποβλήτων. Τα αποτελέσματα θα βοηθήσουν τους μηχανικούς στους υφιστάμενους χωνευτές στις ελληνικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων καθώς και σε όλο τον κόσμο, προκειμένου να ενισχυθεί η παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια επεξεργασία της αστικής ιλύς χωρίς να επηρεαστεί η λειτουργία των υφιστάμενων αντιδραστήρων και χωρίς να απαιτούνται πρόσθετες εγκαταστάσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΙΛΥΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΩΝ

2.1 Εισαγωγή

Ένας από τους πιο αποτελεσματικούς τρόπους αντιμετώπισης της ρύπανσης των υδάτινων πόρων, από τα απόβλητα είναι οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Οι εγκαταστάσεις αυτές, έχουν σαν σκοπό τον καθαρισμό (διαχωρισμό), των αστικών λυμάτων, από τα περιεχόμενα σ' αυτά βλαβερά συστατικά, ώστε να διατεθούν ακίνδυνα στο περιβάλλον.

Ως βλαβερά συστατικά των λυμάτων θεωρούνται τα ογκώδη στερεά αντικείμενα, η άμμος, τα μικρού μεγέθους στερεά που αιωρούνται στη μάζα των αποβλήτων (αιωρούμενα στερεά), τα οργανικά - φυσικά συστατικά (π.χ. υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λίπη), οι παθογόνοι μικροοργανισμοί και τα θρεπτικά στοιχεία (P, N) (Στάμου, 2004; Τσώνης, 2004).

Η δίχως επεξεργασία διοχέτευση των λυμάτων σε έναν υδάτινο αποδέκτη, δημιουργεί διάφορα προβλήματα. Έτσι τα ογκώδη στερεά, η άμμος και τα αιωρούμενα στερεά προκαλούν περισσότερο αισθητική δυσαρέσκεια παρά ουσιαστική ρύπανση του υδάτινου φορέα. Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί είναι υπεύθυνοι για τη μετάδοση ασθενειών στον άνθρωπο και σε άλλους οργανισμούς. Η παρουσία τους διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα που επιφέρουν στον άνθρωπο, όπως π.χ. δερματικές και άλλες μολύνσεις. Αυτοί χρησιμοποιούνται συχνά ως το βασικότερο κριτήριο για την ακαταλληλότητα ή όχι μιας ακτής για κολύμβηση. Τα οργανικά συστατικά, το άζωτο και ο φώσφορος, είναι τα περισσότερο υπεύθυνα για τις δυσάρεστες καταστάσεις ρύπανσης. Κι αυτό γιατί κάθε υδάτινος φορέας, αλλά και τα ίδια τα απόβλητα, περιέχουν μικροοργανισμούς που καταναλώνουν τα οργανικά συστατικά των αποβλήτων, καθώς και το άζωτο και το φώσφορο, για να τραφούν και να πολλαπλασιαστούν, καταναλώνοντας παράλληλα το οξυγόνο (αναπνέοντας), που βρίσκεται διαλυμένο στο νερό του φορέα μέχρι να τα εξαφανίσουν τελείως. Το άζωτο και ο φώσφορος μπορεί να

δημιουργήσουν το λεγόμενο φαινόμενο του ευτροφισμού, που εκδηλώνεται με την υπερβολική ανάπτυξη των φυκιών στον υδάτινο φορέα (Στάμου, 2004; Τσώνης, 2004).

2.2 Μονάδες επεξεργασίας λυμάτων

Με βάση την οδηγία η οποία εξέδωσε το Συμβούλιο υπουργών Περιβάλλοντος της ΕΟΚ το 1992, για τον καθαρισμό των αστικών αποβλήτων, θα πρέπει να εγκατασταθούν μονάδες επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, σε όλες τις πόλεις της κοινότητας. Συγκεκριμένα, για όλες τις πόλεις με πληθυσμό μεγαλύτερο από 15.000 κατοίκους μέχρι το 2000 και για τις μικρότερες μέχρι το 2005. Επιπρόσθετα για τις πόλεις που βρίσκονται σε πιο ευαίσθητες περιοχές προβλέπεται και τριτοβάθμιος καθαρισμός, ενώ για τις πόλεις σε λιγότερο ευαίσθητες περιοχές με λιγότερο από 15.0000 κατοίκους, ο πρωτοβάθμιος καθαρισμός θεωρείται αρκετός.

Σύμφωνα λοιπόν με την εν λόγω οδηγία, οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών αποβλήτων χαρακτηρίζονται από το βαθμό καθαρισμού, ο οποίος καθορίζεται από το ποια από τα προαναφερόμενα βλαβερά συστατικά, απομακρύνει. Τα ογκώδη στερεά, η άμμος και τα αιωρούμενα στερεά απομακρύνονται σχεδόν πάντα σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, οπότε ο καθαρισμός χαρακτηρίζεται πρωτοβάθμιος. Ο δευτεροβάθμιος ή συχνά αποκαλούμενος βιολογικός καθαρισμός αποσκοπεί στην απομάκρυνση και των οργανικών συστατικών και συχνά των παθογόνων μικροοργανισμών. Ο τριτοβάθμιος αφορά την απομάκρυνση και των θρεπτικών συστατικών (φώσφορο και άζωτο) (Στάμου, 2004, Τσώνης, 2004).

Οι βασικές μονάδες σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, με πρωτοβάθμιο καθαρισμό είναι οι:

- Εσχάρες (σειρά από μεταλλικές ράβδους στις οποίες συγκρατούνται τα ογκώδη στερεά),
- Εξαμμωτές (ειδικά σχεδιασμένες δεξαμενές στις οποίες δημιουργούνται κατάλληλες συνθήκες ροής που προκαλούν την καθίζηση της άμμου σε αυτές),
- Δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης (όπου καθιζάνει και απομακρύνεται μεγάλο μέρος των αιωρούμενων στερεών 70% και μέρος των οργανικών συστατικών 30%).

Τα αιωρούμενα στερεά που καθιζάνουν στον πυθμένα των δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης αποτελούν την πρωτοβάθμια αστική ιλύ.

Μια εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων με βιολογικό ή δευτεροβάθμιο καθαρισμό επιτυγχάνει όχι μόνο πρωτοβάθμιο αλλά και δευτεροβάθμιο καθαρισμό, δηλαδή πλήρη σχεδόν απομάκρυνση - σε ποσοστό πάνω από 95% - των οργανικών συστατικών. Ο βιολογικός καθαρισμός στηρίζεται στην πραγματοποίηση των βιοχημικών διεργασιών που γίνονται ανεξέλεγκτα στη φύση (π.χ. κατά τη διοχέτευση των αποβλήτων σε έναν υδάτινο αποδέκτη), με ελεγχόμενο τρόπο σε ειδικές για το σκοπό αυτό δεξαμενές. Στις δεξαμενές αυτές παρέχονται οι κατάλληλες συνθήκες στους μικροοργανισμούς, που είναι η τροφή (οργανικά συστατικά των αποβλήτων) και το οξυγόνο, για να αναπτυχθούν και να πολλαπλασιαστούν. Έτσι, τη θέση των βλαβερών οργανικών συστατικών παίρνουν οι μικροοργανισμοί αυτοί (κυρίως βακτηρίδια), που όχι μόνο δεν είναι βλαβεροί, όπως οι παθογόνοι, αλλά αποτελούν και το «εργαλείο» καθαρισμού σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Το οξυγόνο παρέχεται στους μικροοργανισμούς τεχνητά, με διατάξεις που καλούνται αεριστήρες, οπότε και οι δεξαμενές καλούνται δεξαμενές αερισμού. Το μείγμα των μικροοργανισμών και της τροφής αποτελούν την καλούμενη «ενεργό ιλύ», οπότε και η μέθοδος αυτή του βιολογικού καθαρισμού καλείται μέθοδος ενεργού ιλύος. Η ιλύς απομακρύνεται από τη μάζα των αποβλήτων, με το να αφεθούν τα απόβλητα να περάσουν σε δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης (όμοιες με τις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης), όπου η ιλύς καθιζάνει και συλλέγεται στον πυθμένα των δεξαμενών αυτών, αποτελώντας τη λεγόμενη δευτεροβάθμια αστική ιλύ, ενώ τα καθαρισμένα πλέον απόβλητα υπερχειλίζουν από την περιφέρεια των δεξαμενών. Μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία, τα καθαρισμένα απόβλητα μπορούν να διατεθούν ακίνδυνα στον υδάτινο αποδέκτη, εφόσον ο αποδέκτης αυτός δεν κριθεί ότι είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος, ώστε να απαιτείται τριτοβάθμια επεξεργασία. Τα καθαρισμένα πλέον απόβλητα υφίστανται μόνο τη διεργασία της απολύμανσης, συνήθως με χλωρίωση, για την εξόντωση των παθογόνων μικροοργανισμών σε επιμήκεις δεξαμενές και διοχετεύονται στον αποδέκτη.

Τριτοβάθμια επεξεργασία πραγματοποιείται σε μια Ε.Ε.Λ., όταν τα επεξεργασμένα απόβλητα διοχετεύονται σε έναν αποδέκτη, όπου είναι πιθανή η δημιουργία συνθηκών ευτροφισμού ή όταν αναμένονται λειτουργικά προβλήματα στη μονάδα, όπως π.χ. η ανύψωση ή διόγκωση της αστικής ιλύος. Τότε γίνεται απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου με βιολογικές μεθόδους ή και με τη χρήση χημικών.

Τα ογκώδη στερεά που συγκρατούνται στις εσχάρες και η άμμος που καθιζάνει στους εξαμμωτές, αφυδατώνονται και μεταφέρονται με απορριμματοφόρα σε χωματερές.

Η πρωτοβάθμια και η δευτεροβάθμια αστική ιλύς από τις δεξαμενές καθίζησης υφίσταται:

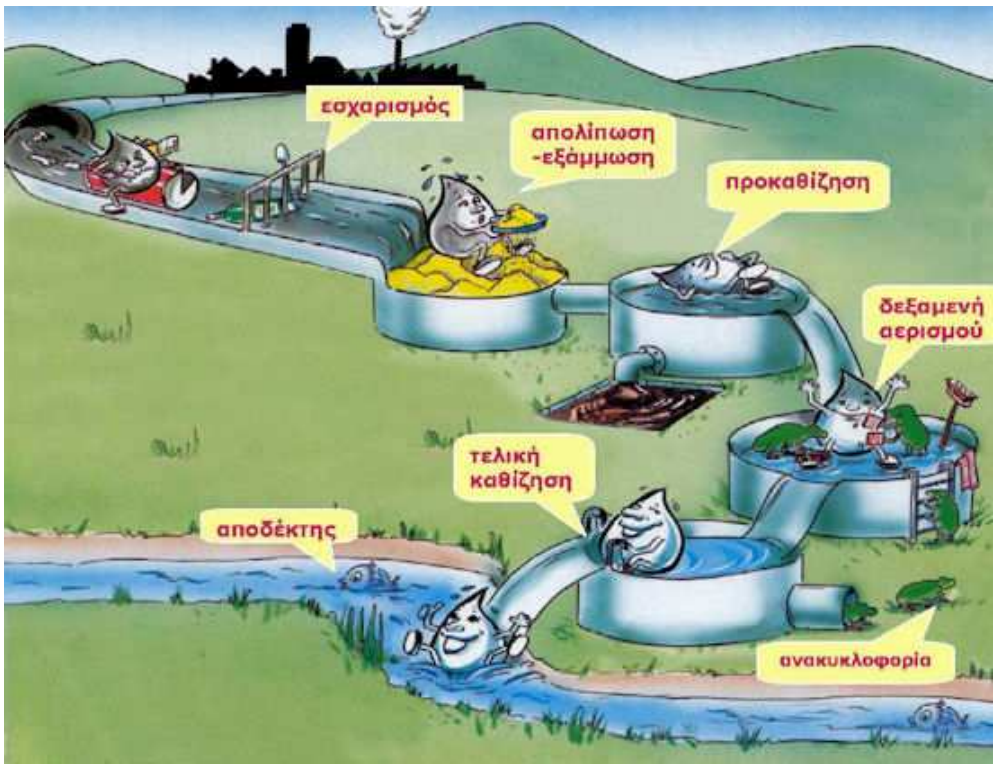
- Συμπύκνωση (αύξηση του ποσοστού των στερεών που περιέχει),
- Σταθεροποίηση (μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών, των οσμών και της δυνατότητας της αστικής ιλύς να γίνει ασηπτική),
- Αφυδάτωση-Ξήρανση.

Η σταθεροποίηση γίνεται είτε αερόβια, με τον αερισμό της ιλύς σε δεξαμενές όμοιες με τις δεξαμενές αερισμού είτε αναερόβια.

Σε μία παραλλαγή της μεθόδου ενεργού ιλύος που καλείται παρατεταμένος αερισμός, και εφαρμόζεται ευρύτατα στην Ελλάδα, η αερόβια σταθεροποίηση της ιλύος γίνεται στις ίδιες τις δεξαμενές αερισμού, χωρίς να απαιτούνται χωριστές δεξαμενές αερόβιας σταθεροποίησης.

Η αναερόβια σταθεροποίηση γίνεται σε σχετικά πολύ μεγάλες κλειστές δεξαμενές - χωνευτές – χωρίς οξυγόνο (αναερόβιες συνθήκες), από μικροοργανισμούς που καταστρέφουν τα δυσάρεστα – δύσοσμα χαρακτηριστικά της ιλύος μετατρέποντάς τα σε ένα μείγμα διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου, το γνωστό βιοαέριο, το οποίο μπορεί να καεί για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και άλλων μορφών ενέργειας, εξοικονομώντας σημαντικά ποσά ενέργειας.

Η αφυδάτωση της ιλύος αποσκοπεί στην απομάκρυνση μεγάλου μέρους του νερού που περιέχει και γίνεται με μηχανήματα, τις ταινιοφιλτρόπρεσες ή με εξάτμιση απλώνοντας την ιλύ σε ειδικές κλίνες, τις κλίνες ξήρανσης. Μετά την αφυδάτωση – ξήρανση της ιλύος, που δεν είναι πάντα απαραίτητη, η ιλύς διατίθεται σε χωματερή ή για λίπασμα.



Εικόνα 2.1: Διάγραμμα πορείας λυμάτων σε μια εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού.

2.3 Ορισμός ιλύς

Κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, όπως αυτή έχει περιγραφεί, διαχωρίζονται τα στερεά από τα υγρά απόβλητα. Τα υγρά απορρίπτονται στο υδατικό περιβάλλον, ενώ τα στερεά απομακρύνονται για περαιτέρω επεξεργασία και τελική διάθεση. Τα στερεά αυτά περιλαμβάνουν εσχαρίσματα, άμμο, ξαφρίσματα, καθώς και τα απομακρυνόμενα στερεά από τις δεξαμενές πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης (Wang et al., 2008).

Τα στερεά που απομακρύνονται κατά την διαδικασία της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης αποτελούν την ιλύ των υγρών αποβλήτων. Η ιλύς είναι ένα υδαρές παραπροϊόν, με τυπική περιεκτικότητα σε στερεά 0,25 – 7% κ.β.

Ανάλογα από το στάδιο στο οποίο συναντάμε την ιλύ κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, η ιλύς διακρίνεται σε (Turovskiy and Mathai, 2006)

- πρωτοβάθμια (primary sludge),
- δευτεροβάθμια (secondary sludge),

- ανακυκλοφορούμενη ενεργό ιλύ (return activated sludge),
- απορριπτόμενη ενεργό ιλύ (waste activated sludge).

Η κατάλληλη επεξεργασία της ιλύος οδηγεί στην παραγωγή των λεγόμενων βιοστερεών ή οργανικών στερεών (biosolids). Τα βιοστερεά, αποτελούν τα οργανικά κατάλοιπα της επεξεργασίας των αστικών υγρών αποβλήτων που είναι κατάλληλα για ανακύκλωση μέσω διάφορων ωφέλιμων χρήσεων (Turovskiy and Mathai, 2006; Wang et al., 2008).

Το κόστος διαχείρισης της ιλύος ανέρχεται σε ποσοστό 40 – 50% του συνολικού κόστους μιας τυπικής Ε.Ε.Λ. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο σε δύο παράγοντες. Αρχικά η επεξεργασία της ιλύος απαιτεί πιο πολύπλοκο εξοπλισμό συγκριτικά με αυτό της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Καθώς επίσης είναι περισσότερο χρονοβόρα διαδικασία αφού οι διεργασίες που σχετίζονται με την παραγωγή και διάθεση της παραγόμενης ιλύος πραγματοποιούνται σε χρονικό διάστημα μερικών ημερών ή και εβδομάδων σε αντίθεση με την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων η οποία διαρκεί μερικές ώρες. Κατά συνέπεια κρίνεται απαραίτητο να εφαρμόζεται η μέθοδος της ανάλυσης κόστους-οφέλους, να ακολουθείται το νομοθετικό πλαίσιο καθώς και να λαμβάνονται υπόψιν οι κοινωνικές ανάγκες, προκειμένου να ληφθούν οι σχετικές αποφάσεις για την παραγωγή, επαναχρησιμοποίηση και τελική διάθεση των βιοστερεών.

2.3.1 Πρωτοβάθμια καθίζηση – πρωτοβάθμια ιλύς

Ο πρωτοβάθμιος καθαρισμός αποτελεί το πρώτο στάδιο καθαρισμού των λυμάτων και περιλαμβάνει μηχανικές διεργασίες καθαρισμού που επιλέγονται με κριτήριο τις φυσικές ιδιότητες των περιεχόμενων ρύπων στα απόνερα. Οι διεργασίες αυτές πραγματοποιούνται σε:

Εσχάρες διήθησης: Πραγματοποιείται σε εσχάρες για την απομάκρυνση μεγάλου μεγέθους αιωρούμενων σωματιδίων από τα λύματα. Οι εσχάρες είναι διατάξεις παράλληλων μεταλλικών ράβδων με διάκενα των οποίων η διάμετρος, ανάλογα με το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλει από 5 έως 150mm. Απαιτείται καθαρισμός τους σε τακτά χρονικά διαστήματα που γίνεται συνήθως μηχανικά. Εναλλακτικά είναι δυνατόν για την κατακράτηση ογκωδών σωματιδίων να χρησιμοποιούνται περιστρεφόμενα κόσκινα. Τα στερεά σωματίδια που κατακρατούνται στις εσχάρες και στα κόσκινα θάβονται ή αλέθονται και προστίθενται πάλι στα λύματα.

Αμμοσυλλέκτες: Είναι διατάξεις οι οποίες αποτελούνται από δεξαμενές καθίζησης συνεχούς ροής (κανάλια καθίζησης) και έχουν σκοπό την κατακράτηση υλικών με μεγάλο ειδικό βάρος πχ. άμμου. Διακρίνονται σε δύο τύπους: οριζόντιους και αεριζόμενους. Το ίζημα το οποίο συγκεντρώνεται στον πυθμένα τον αμμοσυλλεκτών συνήθως ξηραίνεται και προστίθεται στα στερεά υπολείμματα ή διατίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής Χ.Υ.Τ.Α.

Λιποσυλλέκτες: Είναι διατάξεις για τη συγκράτηση των λιπών και των ελαίων που περιέχουν τα λύματα, τα οποία λόγω μικρού ειδικού βάρους επιπλέουν. Τα λίπη και τα έλαια που συγκεντρώνονται στους λιποσυλλέκτες καίγονται ή θάβονται υγειονομικά.

Δεξαμενές ομογενοποίησης: Χρησιμοποιούνται για την ομογενοποίηση των λυμάτων, διεργασία απαραίτητη για την προσθήκη τους στις δεξαμενές καθίζησης και στις βιολογικές μονάδες καθαρισμού.

Δεξαμενές καθίζησης: Στις δεξαμενές καθίζησης τα λύματα εισέρχονται μετά την ομογενοποίηση με σταθερή ταχύτητα, η οποία κατά την διέλευση μέσα από αυτές ελαττώνεται σημαντικά. Η ελάττωση αυτή της ταχύτητας έχει σαν αποτέλεσμα να κατακάθονται στον πυθμένα τα πιο βαριά αιωρούμενα σωματίδια. Οι δεξαμενές καθίζησης που αποτελούν και τις βασικές μονάδες στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας και καθαρισμού λυμάτων διακρίνονται σε τρεις τύπους ανάλογα με το σχήμα τους και τον τύπο ροής των υγρών αποβλήτων:

- Ορθογώνια δεξαμενή καθίζησης με οριζόντια ροή,
- Κυκλική δεξαμενή με ακτινωτή ροή,
- Κωνική δεξαμενή με πλάγιας κατεύθυνσης ροή.

Το ίζημα των δεξαμενών καθίζησης είναι πλούσιο σε οργανικά συστατικά και συνήθως απομακρύνεται με μηχανικά μέσα, όπως σάρωση σε τακτά χρονικά διαστήματα. Οι μέθοδοι περαιτέρω κατεργασίας της ιλύος ποικίλουν ανάλογα της σύσταση της.

Η πρωτοβάθμια ιλύς λαμβάνεται από τον πυθμένα της πρωτοβάθμιας δεξαμενής καθίζησης και η περιεκτικότητα της σε στερεά είναι συνήθως στη περιοχή 3 έως 7%. Τα χαρακτηριστικά της ιλύος εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά των λυμάτων καθώς και από το σχεδιασμό και τη λειτουργία της εγκατάστασης επεξεργασίας. Η πρωτοβάθμια ιλύς αποτελείται κυρίως από τα καθιζάνοντα στερεά των φρέσκων λυμάτων και λόγω της ινώδους

και αδρομερούς υφής της αφυδατώνεται σχετικά εύκολα. Η ποσότητα της πρωτοβάθμιας ιλύος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών στα τροφοδοτούμενα λύματα (Τσώνης, 2004).

2.3.2 Δευτεροβάθμια ιλύς

Η δευτεροβάθμια ιλύς παράγεται κατά τις διεργασίες της βιολογικής, επεξεργασίας από τη χρήση ειδικών αποσυνθετικών μικροοργανισμών οι οποίοι διασπούν το παραμένων οργανικό υλικό των λυμάτων μετά τη πρωτοβάθμια επεξεργασία. Οι ποσότητες και τα χαρακτηριστικά της δευτεροβάθμιας ιλύος ποικίλλει ανάλογα με το μεταβολισμό και την ταχύτητα ανάπτυξης των διάφορων μικροοργανισμών που περιέχει.

Χαρακτηριστικά:

- Περιλαμβάνει στερεά τα οποία δεν απομακρύνθηκαν κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία, υπολείμματα της δράσης των μικροοργανισμών,
- Χρώμα καστανό,
- Γήινη οσμή,
- Αποσυντίθεται πολύ γρήγορα.

Τυπικά, η ιλύς των βιολογικών καθαρισμών ενεργού ιλύος περιέχει στερεά σε συγκέντρωση (επί ξηρού) 0,4 – 1,5% κ.β. η δευτεροβάθμια ιλύς είναι πιο δύσκολο να αφυδατωθεί και να παχυνθεί σε σχέση με την πρωτοβάθμια, εξαιτίας των ελαφρών βιοκροκίδων που ενυπάρχουν σε αυτή (Turovskiy and Mathai, 2006).

2.3.3 Χαρακτηριστικά ιλύος

Για την σωστή επεξεργασία και διάθεση των στερεών της ιλύος που παράγονται στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τα χαρακτηριστικά τους. Τα χαρακτηριστικά διαφέρουν ανάλογα με την προέλευση, την ηλικία και τον τρόπο επεξεργασίας τους (Metcalf & Eddy, 2004).

Η σύσταση της ιλύος εξαρτάται από το ρυπαντικό φορτίο των προς επεξεργασία λυμάτων, από το είδος της επεξεργασίας των λυμάτων, καθώς επίσης και από την επεξεργασία

της ιλύος (Κάρτσωνας, 2005). Τυπικά χαρακτηριστικά σύστασης της ιλύος παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα.

Πίνακας 2.1: Τυπικά χαρακτηριστικά ιλύος ανάλογα με το βαθμό επεξεργασίας (Κάρτσωνας, 2005).

Φυσικοχημικό Χαρακτηριστικό	Μονάδες	Πρωτοβάθμια ιλύς	Δευτεροβάθμια ιλύς (χαμηλή φόρτιση >0,2kg /kg MLSS)
pH	-	6	7
Ξηρά Ουσία (DS)	kg/m^3	12	9
Πτητικά στερεά (VS)	% DS	65	67
C	% VS	51,5	52,5
H	% VS	7	6
N	% VS	4,5	7,5

Αναφέρεται ότι το χρώμα είναι ενδεικτικό της ηλικίας και της προέλευσης. Επίσης η οσμή είναι ενδεικτικό στοιχείο της κατάστασής τους. Απόβλητα που δεν χουν υποστεί σήψη έχουν γκρίζο χρώμα και ελαφρά δυσάρεστη οσμή, ενώ εκείνα που έχουν υποστεί σήψη έχουν μαύρο χρώμα και πολύ ενοχλητική οσμή που οφείλεται σε έκλυση υδρόθειου (Στάμος και Βογιατζής, 1994).

Η ιλύς που προέρχεται από επεξεργασία αστικών λυμάτων έχει ξηρά ουσία περίπου 25-30% και αποτελείται κυρίως από πρωτεΐνη, χουμικές ουσίες, υδρογονάνθρακες, ασβέστιο, μαγνήσιο, σίδηρο, αργίλιο, νάτριο, κάλιο, άζωτο (1,5- 3,5 %), φώσφορο (0,75-4,0 %) και ίσως κάποια βαρέα μέταλλα (Κουλουμπής et al., 2005).

Ως επί το πλείστον, ένας τόνος ιλύος (ξηρή ύλη) περιέχει κατά μέσο όρο 450 kg οργανική ουσία, 30-40 kg άζωτο (N), 20-30 kg φώσφορο (P), 2,9 kg κάλιο (K), 5,3 kg μαγνήσιο (Mg), 58 kg ασβέστιο (Ca), καθώς και αξιοσημείωτες ποσότητες θείου (S) και ιχνοστοιχείων, όπως: κοβάλτιο (Co), χαλκό (Cu), μολυβδαίνιο (Mo), νικέλιο (Ni) και ψευδάργυρο (Zn) (Κουλουμπής et al., 2005).

Εικόνα 2.2: Βιολογικός καθαρισμός Ηρακλείου Κρήτης - Αστική ιλύς.

Στον παρακάτω πίνακα ακολουθεί βιβλιογραφική ανασκόπηση της πρωτοβάθμιας αστικής ιλύος. Παρουσιάζεται η μέση τιμή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους από τιμές που αναφέρονται στην διεθνή και ελληνική βιβλιογραφία.

Πίνακας 2.2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά πρωτοβάθμιας αστικής ιλύος.

Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
pH		6,1	7,5	12	7,0	0,4
TS	g/l	25,0	59,0	12	40,0	11,6
VS	g/l	15,0	49,0	14	28,5	9,9
T. COD	g/l	31,2	53,1	6	39,8	8,0
D. COD	g/l	0,6	4,3	4	2,3	1,5
Ολικό άζωτο κατά Kjendhal	g/l	1,0	2,8	3	1,9	0,9
Ολικός Φώσφορος	g/l	0,8	1,2	2	1,0	0,3
Βιβλιογραφικές αναφορές						
Athanasoulia et al., 2014; Borowski et al., 2014; Champagne and Anderson, 2015; Davidsson et al., 2008; Fountoulakis et al., 2010; Gou et al., 2014; Luostarinen et al., 2009; Noutsopoulos et al., 2013; Razaviarani et al., 2013; Silvestre et al., 2015a; Silvestre et al., 2015b; Wan et al., 2011.						

2.4 Επεξεργασία της ιλύος στην Ελλάδα

Τα τελευταία χρόνια στη χώρα μας σε μια προσπάθεια περιορισμού της υδατικής ρύπανσης και εφαρμογής της Οδηγίας 271/91 έχει κατασκευασθεί ένα πλήθος Ε.Ε.Λ. που φθάνουν τις 290. Οι εγκαταστάσεις αυτές καλύπτουν ένα πληθυσμό απογραφής της τάξης του 75% του ισοδύναμου πληθυσμού της χώρας. Τα κυριότερα συστήματα επεξεργασίας των λυμάτων σύμφωνα με τον εξυπηρετούμενο πληθυσμό είναι: οι συμβατικές μονάδες ενεργού ιλύος και τα συστήματα παρατεταμένου αερισμού (Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυτάλλειας).

Ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας των λυμάτων παράγονται σημαντικές ποσότητες ιλύων που για το έτος 2002 εκτιμώνται περί τους 76,000 τόνους ξηρών στερεών/έτος, ενώ μετά την ολοκλήρωση της κατασκευής του συνόλου των απαιτουμένων Ε.Ε.Λ στη χώρα θα παράγονται περί τους 165.000 τόνους ξηρά στερεά/έτος.

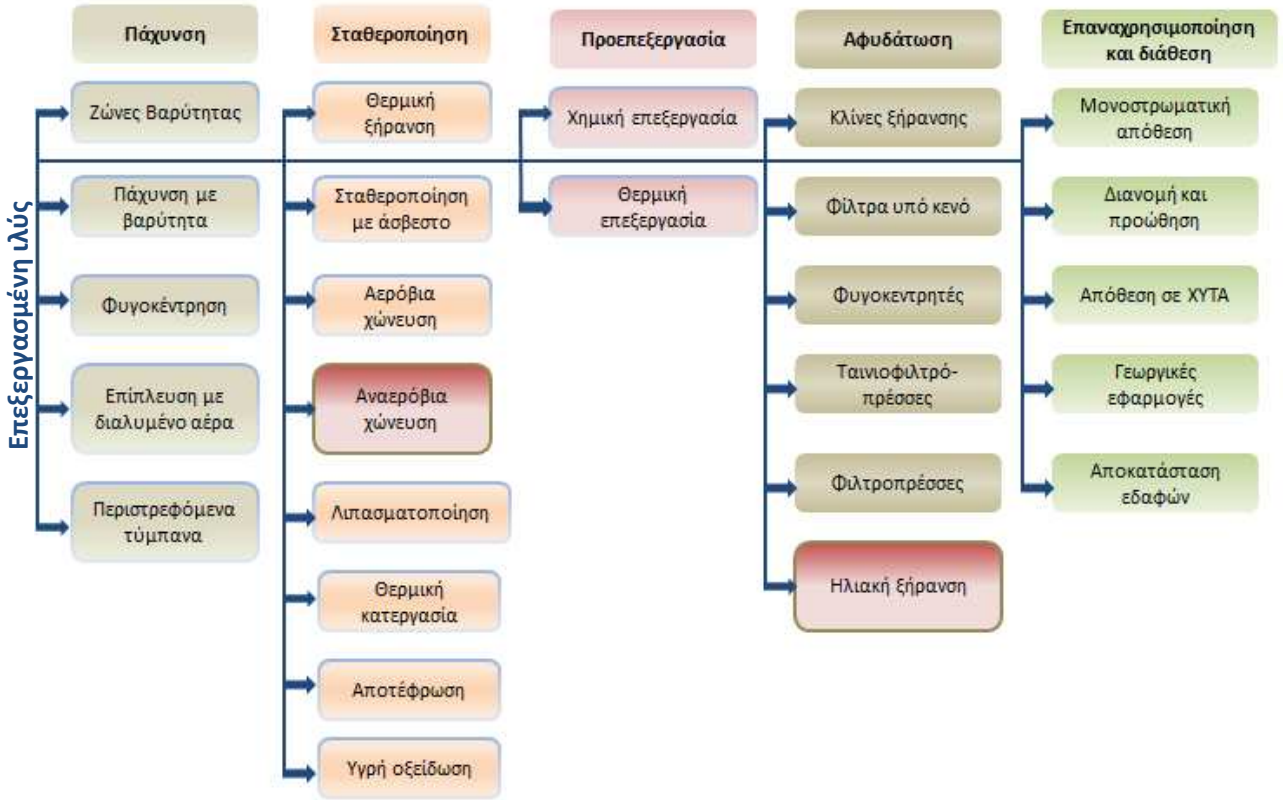
Περίπου στο 90% των εγκαταστάσεων, που εξυπηρετεί το 99% του πληθυσμού, η ιλύς που παράγεται είναι σταθεροποιημένη και αφυδατωμένη. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος επεξεργασίας ιλύος είναι η αερόβια σταθεροποίηση, κυρίως μέσω των συστημάτων παρατεταμένου αερισμού, που αντιστοιχούν στο 80% των έργων επεξεργασίας. Σε όρους ισοδύναμου πληθυσμού, αυτός ο τύπος επεξεργασίας αντιστοιχεί σ΄ ένα σημαντικά χαμηλότερο ποσοστό (~33%), εξαιτίας του γεγονότος ότι οι μεγαλύτερες εγκαταστάσεις (Αθήνα, Θεσσαλονίκη, κλπ) χρησιμοποιούν αναερόβια σταθεροποίηση και επιπρόσθετη παραγωγή ενέργειας από το παραγόμενο βιοαέριο. Η αφυδάτωση σε κλίνες ξήρανσης είναι ακόμα συχνή στις μικρές εγκαταστάσεις (περίπου 40% των εγκαταστάσεων), αλλά τα προβλήματα που σχετίζονται μ' αυτές (απαιτήσεις γης, οσμές, αυξημένη χειρωνακτική εργασία) τείνουν να τις περιορίσουν. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα τελευταία 5-6 χρόνια, η μηχανική αφυδάτωση είναι η τυπική πρακτική ακόμα και σε σχετικά μικρές καινούργιες εγκαταστάσεις και τείνει να αντικαταστήσει τις υπάρχουσες κλίνες σε παλιότερα έργα. Ανάμεσα στους τύπους της μηχανικής αφυδάτωσης οι ταινιοφιλτρόπρεσσες είναι η συνηθέστερη μέθοδος αφυδάτωσης αν και τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότερες εγκαταστάσεις χρησιμοποιούν φυγοκεντρητές.

Στην Ελλάδα η διάθεση σε χωματερές είναι η συχνότερα εφαρμοζόμενη μέθοδος διάθεσης. Σήμερα, περίπου το 98% της παραγόμενης ιλύος στην Ελλάδα καταλήγει σε

χωματερές ένα ποσοστό που είναι από τα μεγαλύτερα στην Ε.Ε., όπου ο αντίστοιχος ευρωπαϊκός μέσος όρος δεν υπερβαίνει το 25%. Η διάθεση σε χωματερές, συνήθως μαζί με στερεά απόβλητα, είναι μια ελκυστική μέθοδος, εξαιτίας του χαμηλού κόστους. Παρόλα αυτά, σε πολλές περιπτώσεις η επιλογή του κατάλληλου Χ.Υ.Τ.Α., έχει αποδειχθεί μια πολύ πολύπλοκη και δύσκολη διαδικασία, εξαιτίας των αντιδράσεων των τοπικών κοινωνιών, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις τα μηχανικά χαρακτηριστικά της αφυδατωμένης ιλύος δυσκολεύουν την υιοθέτηση μίας τέτοιας λύσης. Επιπρόσθετα, η εκφρασμένη ισχυρή προτίμηση της Ε.Ε. στην επαναχρησιμοποίηση της ιλύος έναντι της διάθεσης σε χωματερές καθώς και η επιβαλλόμενη, από την Οδηγία 1999/31/ΕΚ "περί υγειονομικής ταφής απορριμμάτων", σταδιακή μείωση του διατιθέμενου οργανικού φορτίου στερεών αποβλήτων σε Χ.Υ.Τ.Α., δημιουργούν επιτακτική ανάγκη υιοθέτησης εναλλακτικών τρόπων επαναχρησιμοποίησης ή/και διάθεσης της ιλύος. Οι τεχνολογίες που ακολουθούνται στο σχεδιασμό μιας Ε.Ε.Λ. εξαρτάται κυρίως από την σύσταση και την ποσότητα της ιλύος.

Οι στόχοι της επεξεργασίας της είναι γενικά δύο: α) η μετατροπή της σε μια αδρανή (σταθερή βιολογικά) μάζα ώστε η διάθεσή της στο περιβάλλον να είναι ακίνδυνη (μείωση του μικροβιολογικού φορτίου σε αποδεκτά επίπεδα και συγκεκριμένα των παθογόνων μικροοργανισμών) και β) η μείωση του όγκου της, ώστε να μειωθεί το κόστος επεξεργασίας της και μεταφοράς της (Water Environment Federation, 1996).

Στο Διάγραμμα 2.1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα στάδια επεξεργασίας για την επίτευξη των παραπάνω στόχων.



Διάγραμμα 2.1: Μέθοδοι επεξεργασίας ιλύος μέχρι τη διάθεση και την επαναχρησιμοποίηση (Water Environment Federation, 1996).

Παρακάτω περιγράφονται ενδεικτικά οι διεργασίες επεξεργασίας οι οποίες σχετίζονται με το αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής εργασίας καθώς και με προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

2.4.1 Σταθεροποίηση της Ιλύος

Η σταθεροποίηση της ιλύος έχει ως στόχο τη μετατροπή της ιλύος σε μία κατάσταση όπου μετριάζονται σημαντικά οι βιολογικές δράσεις ή άλλες μετατροπές, που προκαλούν οσμές, καθώς και τη θανάτωση ή αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών.

Ο περιορισμός της έκλυσης οσμών επιτυγχάνεται είτε με περιορισμό του διαθέσιμου οργανικού υλικού, το οποίο διασπάται, είτε με παρεμπόδιση της διάσπασης του υπάρχοντος οργανικού υλικού. Η παρεμπόδιση αυτή ανάγεται στη δημιουργία συνθηκών που δεν είναι ευνοϊκές για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών (Τσώνης, 2004).

Η σταθεροποίηση της ιλύος αποσκοπεί όμως και σε διάφορους άλλους κατά περίπτωση στόχους όπως είναι η μείωση του όγκου της ιλύος και η βελτίωση των χαρακτηριστικών αφυδάτωσης της ιλύος.

Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση της ιλύος είναι:

- Η αλκαλική σταθεροποίηση (που γίνεται συνήθως με προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου),
- Η αναερόβια χώνευση (αναλυτική περιγραφή Κεφάλαιο 5),
- Η αερόβια χώνευση και
- Η λιπασματοποίηση.

Εκτός από τις παραπάνω, υπάρχουν και άλλες μέθοδοι για τη σταθεροποίηση της ιλύος. Τέτοιες μέθοδοι είναι π.χ. εκείνες που μειώνουν σημαντικά το ποσοστό της υγρασίας (θερμική ξήρανση χωρίς καύση του οργανικού υλικού, εξάτμιση του νερού με ξήρανση σε κατάλληλες κλίνες ξήρανσης που λειτουργούν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες) και εκείνες που μειώνουν σημαντικά το οργανικό μέρος των στερεών της ιλύος (οξείδωση υγρής φάσης με αέρα) ή το οξειδώνουν πλήρως (καύση) (Τσώνης, 2004).

2.4.2 Αφυδάτωση – Ξήρανση ιλύος

Η αφυδάτωση - ξήρανση της ιλύος επιτυγχάνεται με τις ακόλουθες μεθόδους:

1. Σε κλίνες ξήρανσης, δηλαδή υπαίθριους χώρους, όπου πάνω σε διαβαθμισμένο θραυστό υλικό (αμμοχάλικο) στραγγίζει η ιλύς και ξηραίνεται μέχρι η περιεκτικότητα των στερεών να μειωθεί 40-45%.

2. Με μηχανικά μέσα, α) περιστρεφόμενα τύμπανα ή ειδικοί σάκοι συμπίεσης/στράγγισης) όπου επιτυγχάνουν μείωση του όγκου (8 -10% στερεά) και β) ταινιοφιλτρόπρεσες, φιλτρόπρεσες με πλάκες με απόδοση 40% και ειδικές διατάξεις ξήρανσης ή πρέσες μεγάλων πιέσεων.

Η επιλογή μεταξύ των διαφόρων συστημάτων και φάσεων επεξεργασίας της ιλύος είναι πολύπλοκη. Εκτός από τον οικονομικό παράγοντα κατά τον οποίο η μηχανική υπερτερεί από τη φυσική αφυδάτωση, βασικό σημείο σύγκρισης μεταξύ φυσικής και μηχανικής αφυδάτωσης

είναι η πρόκληση οσμών στις κλίνες ξήρανσης ενώ η λειτουργίας τους επηρεάζεται και από τις καιρικές συνθήκες. Επίσης το μέγεθος της υπό μελέτης μονάδας είναι καθοριστικό στην επιλογή της μεθόδου (Μαρκαντωνάτος, 1990).

Τέλος, η ξήρανση της ιλύος με ηλιακή ενέργεια είναι μια καινούρια και καινοτόμος μέθοδος η οποία παρέχει μια οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον επιλογή. Στο Κεφάλαιο «Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα» της παρούσας διδακτορικής διατριβής παρουσιάζεται σχετική μελλοντική προσέγγιση για συσχέτιση των τεχνολογιών αναερόβιας χώνευσης και ηλιακής ξήρανσης.

2.4.3 Διάθεση ιλύος

Ο τρόπος τελικής διάθεσης της ιλύος από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων καθορίζει σε μεγάλο βαθμό και την απαιτούμενη επεξεργασία της ιλύος. Η διάθεση του τελικού προϊόντος μπορεί να γίνει στην ξηρά ή τη θάλασσα. Οι κυριότερες μέθοδοι διάθεσης της ιλύος στις διάφορες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι σήμερα η γεωργική αξιοποίηση, η καύση και η υγειονομική ταφή. Σε μικρότερο ποσοστό η επεξεργασμένη ιλύς μπορεί να διατεθεί σε δάση, σε κήπους αλλά και για την αποκατάσταση εδαφών. Ενώ απαγορεύεται η εδαφική διάθεση της ιλύος σε παγωμένα εδάφη, εδάφη καλυμμένα με χιόνι και πλημμυρισμένα εδάφη ή κορεσμένα με νερό.

Συνεπώς, οι εναλλακτικές λύσεις διάθεσης των παραγόμενων βιοστερεών είναι: α) διάθεση σε επιφανειακά νερά και τη θάλασσα, β) δεξαμενισμός, γ) υγειονομική ταφή και δ) εφαρμογή στο έδαφος (γεωργικούς σκοπούς, χρήση σε δασικές εκτάσεις, ανάπλαση περιοχών) (Σακαβέλη, 2016).

Αυτή η σελίδα αφέθηκε σκόπιμα κενή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΣΤΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

3.1 Εισαγωγή

Από τον καιρό των πρώτων οργανωμένων κοινωνιών τα παραπροϊόντα των δραστηριοτήτων του ανθρώπου αποτέλεσαν σημαντικό πρόβλημα. Στη σημερινή εποχή που οι δραστηριότητες αυτές γίνονται ολοένα και πιο σύνθετες η παραγωγή αυτών των παραπροϊόντων, των απορριμμάτων δηλαδή, αυξάνεται συνεχώς μεγεθύνοντας και τα απορρέοντα προβλήματα. Κάθε χρόνο από την ανθρώπινη δραστηριότητα δημιουργούνται εκατομμύρια τόνοι οικιακών απορριμμάτων που κυμαίνονται ανάλογα με τη χώρα, από 260 έως 725 kg το χρόνο για κάθε άτομο (άνδρα, γυναίκα ή παιδί).

Αστικά οργανικά απορρίμματα είναι τα ζωικής και κυρίως φυτικής προέλευσης «σκουπίδια», τα οποία παράγονται στην κουζίνα, στους κήπους, σε εμπορικά υποστατικά ή άλλους τύπους αστικών υποστατικών και σε δημόσιους χώρους, τα οποία είναι εξ' ολοκλήρου βιοαποικοδομήσιμα. Τα υπολείμματα φαγητών, είναι απορρίμματα τα οποία είναι σε θέση να υποστούν αναερόβια ή αερόβια αποσύνθεση.

3.2 Ποιοτικά χαρακτηριστικά

Τα οικιακά απορρίμματα αποτελούν ένα ιδιαιτέρως ανομοιογενές συνονθύλευμα υλικών. Η ποιοτική ανάλυση των οικιακών απορριμμάτων αποσκοπεί στο να προσδιορίσει βασικές ποσοστιαίες κατηγόριες υλικών σε αυτά, προκείμενου να προσδιοριστεί πληροφορία απαραίτητη για την κατάρτιση σχεδίων διαχείρισης, επεξεργασίας και αξιοποίησης τους (Γεωργιτσογιάννη και Αμπελιώτης, 2006).

Η ποιοτική σύσταση των απορριμμάτων αποτελεί μια δυναμική παράμετρο που μεταβάλλεται τόσο τοπικά όσο και χρονικά. Τοπικά, η σύσταση των απορριμμάτων μπορεί να

διαφοροποιείται έντονα όχι μόνο από χώρα σε χώρα, αλλά και μέσα στην ίδια χώρα από περιφέρεια σε περιφέρεια, αλλά ακόμη και μέσα στην ίδια πόλη από περιοχή σε περιοχή. Χρονικά, η σύσταση των απορριμμάτων μπορεί, επίσης, να μεταβάλλεται διαχρονικά, από έτος σε έτος, από εποχή σε εποχή αλλά ακόμη και από ημέρα σε ημέρα της εβδομάδας. Τα παραπάνω οφείλονται στην ύπαρξη πολλών παραγόντων, όπως οι καταναλωτικές και διαιτολογικές συνήθειες των κατοίκων της περιοχής, το σύνολο των δραστηριοτήτων τους, καθώς και οι προτιμώμενες συσκευασίες. Για παράδειγμα, τα ελληνικά απορρίμματα εμφανίζουν αύξηση του ποσοστού του ζυμώσιμου κλάσματός τους κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, λόγω της αυξημένης κατανάλωσης φρούτων και νωπών λαχανικών (Αθανασιάδη, 2011).

Το οργανικό κλάσμα των αστικών απορριμμάτων αποτελεί το 30-50% του βάρους τους και είναι αντιστρόφως ανάλογο του βιοτικού επιπέδου των ανθρώπων που τα παράγουν. Αυτό σημαίνει ότι παράγονται τεράστιες ποσότητες, αφού κάθε κάτοικος παράγει περισσότερα από 1Kg απορρίμματα την ημέρα (Μανιός, 2015).

Εικόνα 3.1: Οργανικά αστικά στερεά απόβλητα.

Στον παρακάτω πίνακα ακολουθεί βιβλιογραφική ανασκόπηση του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων. Παρουσιάζεται η μέση τιμή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους από τιμές που αναφέρονται στην διεθνή και ελληνική βιβλιογραφία.

Πίνακας 3.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ΑΣΑ.

Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
pH		3,5	6,5	30	4,5	0,8
TSS	%	3	4,5	8	4	0,5

Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
TS	%	10	17,6	6	14,1	3,2
VSS	g/l	61	266	8	138	78,8
VS	g/l	56	256	7	114,9	66,2
T. COD	g/l	110	346	7	190,3	77,8
Λίπη και έλαια	%g/gVS	5,8	25,0	9	11,9	7,8
Ολικό άζωτο κατά Kjendhal	g/l	0,2	5,5	17	1,9	1,7
Ολικός Φώσφορος	g/kg	2,2	5,4	2	3,8	2,3
Πτητικά Λιπαρά Οξέα	g/l	1,1	13,5	5	5,6	4,8
Βιβλιογραφικές αναφορές						
Behera et al., 2010; Cabbai et al., 2013; Chu et al., 2008; Gunaseelan, 2004; Ismail et al., 2009; Jayalakshmi et al., 2009; Kim and Shin, 2008; Lee et al., 2010; Shin et al., 2004; Tawfik et al., 2011; Valdez-Vazquez and Poggi-Varaldo, 2009a; Valdez-Vazquez and Poggi-Varaldo, 2009b; Vavouraki et al., 2013; Wang and Zhao, 2009; Wang et al., 2010; Zhang et al., 2012a,b; Zhu et al., 2008; Zhu et al., 2009; Γιατροπούλη και Μαθιουδάκης, 2009.						

3.3 Ποσοτικά χαρακτηριστικά

Για την περιγραφή των παραγόμενων ποσοτήτων των αποβλήτων χρησιμοποιούνται δύο χαρακτηριστικά μεγέθη: η Μοναδιαία Παραγωγή Απορριμμάτων (ΜΠΑ) και ο αντίστοιχος Ρυθμός Παραγωγής Απορριμμάτων (ΡΠΑ).

Η ΜΠΑ εκφράζει το βάρος των απορριμμάτων που παράγει κάθε άτομο στη διάρκεια μιας ημέρας (kg/cap.day). Είναι σημαντικό το γεγονός ότι, όσον αφορά την ποσότητα των απορριμμάτων που παράγεται από κάθε κάτοικο μεμονωμένα, αυτή παρουσιάζει διαφοροποιήσεις ανάλογα με τη χωρά και την περιοχή. Η ποσότητα των απορριμμάτων είναι ευνόητο ότι αυξάνεται στις πλούσιες χώρες και στις πλούσιες περιοχές των συγκεκριμένων χωρών. Η τιμή της ΜΠΑ για την Ελλάδα κυμαίνεται από 0,6 kg/cap.day στις αγροτικές περιοχές ως και 1,4 kg/cap.day στις οικονομικά ακμαίες αστικές περιοχές (http://aix.meng.auth.gr).

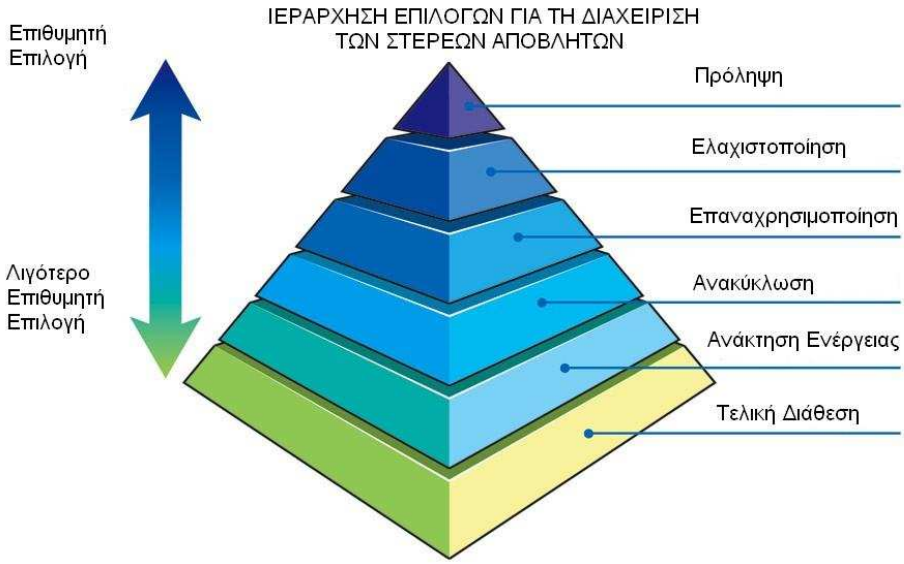
Ο ΡΠΑ προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό της Μοναδιαίας Παραγωγής Απορριμμάτων (ΜΠΑ) με τον εξυπηρετούμενο πληθυσμό της. Ωστόσο, ο ΡΠΑ επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως: οι εποχές του χρόνου, η συχνότητα συλλογής των απορριμμάτων, οι εμπορικές/βιομηχανικές δραστηριότητες, η ύπαρξη προγραμμάτων ανακύκλωσης και κομποστοποίησης, η εφαρμογή και άλλων δυνατοτήτων διάθεσης, η πληθυσμιακή πυκνότητα και οι διακυμάνσεις που παρουσιάζει αυτή (ιδιαίτερα στις τουριστικές περιοχές). Στους παράγοντες αυτούς συγκαταλέγονται επίσης και ανθρώπινα χαρακτηριστικά που αφορούν στο οικονομικό, κοινωνικό, πολιτισμικό, ηλικιακό και μορφωτικό επίπεδο, καθώς και στη σωστή ενημέρωση των πολιτών (http://aix.meng.auth.gr).

3.4 Διαχείριση οργανικών αστικών στερεών αποβλήτων

Η διαχείριση των στερεών αποβλήτων έχει αποτελέσει αντικείμενο τεχνικής, οικονομικής και περιβαλλοντικής φροντίδας τόσο σε εθνικό επίπεδο όσο και σε επίπεδο διεθνών οργανισμών. Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή με σκοπό να βοηθήσει τους αρμοδίους φορείς στην κατάστρωση σχεδίων διαχείρισης των στερεών αποβλήτων έχει δημοσιεύσει έναν οδηγό μεθοδολογίας, ο οποίος προωθεί τις πιο σωστές πρακτικές εφαρμογής σχεδίων διαχείρισης στερεών αποβλήτων σε συμμόρφωση με την σχετική Ευρωπαϊκή νομοθεσία (Νταρακάς, 2011).

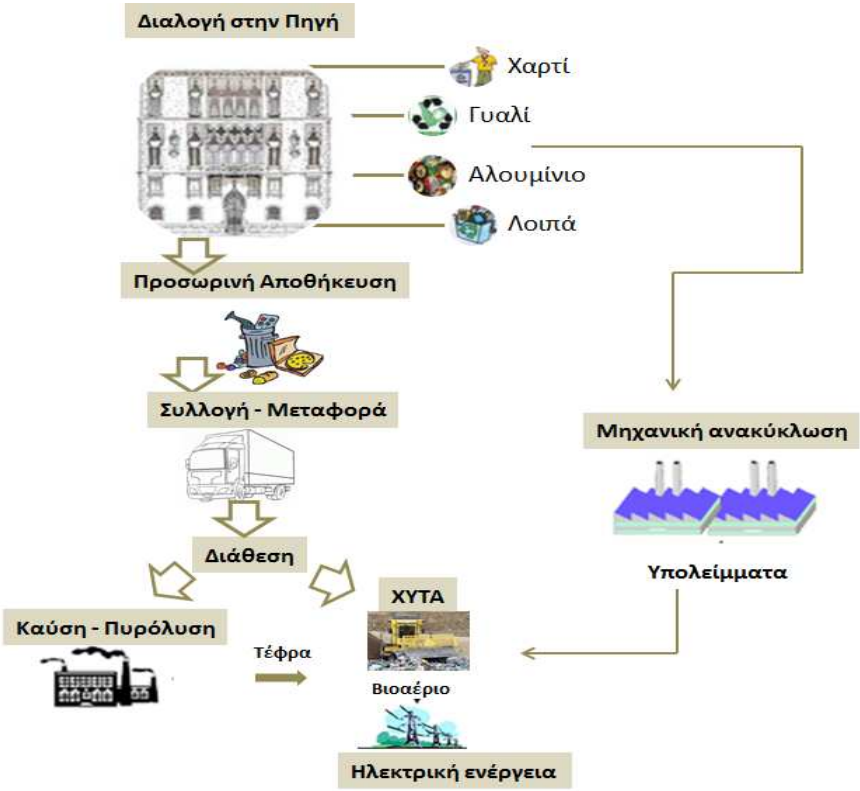
Στον οδηγό αυτό πρεσβεύεται ότι ο ολοκληρωμένος σχεδιασμός διαχείρισης των στερεών αποβλήτων αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο για κάθε εθνική, περιφερειακή ή τοπική πολιτική (στρατηγική) διαχείρισης στερεών αποβλήτων, η οποία πρέπει να βασίζεται στις εξής αρχές (http://www.eedsa.gr), Σχήμα 3.1:

- Μείωση απορριμμάτων στην πηγή τους,
- Ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση των απορριμμάτων,
- Ανάκτηση ενέργειας από ακατέργαστα υλικά,
- Διαχείριση απορριμμάτων,
- Διάθεση των υπολειμμάτων από τη χρήση και άλλων αναπόφευκτων απορριμμάτων.



Σχήμα 3.1: Ιεράρχηση επιλογών για τη διαχείριση στερεών αποβλήτων.

Ένας γενικός κύκλος διαχείρισης μπορεί να περιγραφεί όπως στο Σχήμα 3.2, όπου απεικονίζεται παραστατικά η αλληλεπίδραση μεταξύ των διάφορων επιλογών.



Σχήμα 3.2: Ορθολογική διαχείριση των αστικών απορριμμάτων.

Ο κύκλος ξεκινά από την παραγωγή βιομηχανικών, οικιακών, αστικών απορριμμάτων κ.α. Ακολουθώντας την παραπάνω ιεραρχία, βασική προτεραιότητα αποτελεί η μείωση της

παραγωγής απορριμμάτων στην πηγή τους και η υλοποίηση κατάλληλου διαχωρισμού και τακτικών ανακύκλωσης. Η διαχείριση των απορριμμάτων εξυπηρετεί δύο σκοπούς: (α) την ανάκτηση υλικών από το ενεργειακό περιεχόμενο των απορριμμάτων και (β) τη μετατροπή των απορριμμάτων σε μια μορφή που επιτρέπει την τελική διάθεσή τους με ασφαλή και σωστό τρόπο. Ακόμα και στο σημείο της τελικής διάθεσης αντικειμενικός σκοπός είναι η εξάλειψη της όποιας πιθανότητας υποβάθμισης του περιβάλλοντος (Φελεσκούρα & Παπαϊωάννου, 2004).

3.4.1 Επεξεργασία και διάθεση

Με τον όρο επεξεργασία νοείται η εφαρμογή μεμονωμένα ή συνδυαστικά των φυσικών, χημικών, θερμικών και βιολογικών διεργασιών πού μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων με σκοπό να περιοριστεί ο όγκος ή οι επικίνδυνες ιδιότητες πού έχουν. Με αυτόν τον τρόπο διευκολύνεται ο χειρισμός τους ή ακόμα και να επιταχυνθεί η ανάκτηση των χρήσιμων υλικών και ενέργειας. Οι κυριότεροι μέθοδοι επεξεργασίας των αστικών στερεών αποβλήτων είναι οι ακόλουθες: α) θερμική επεξεργασία (καύση, πυρόλυση, αεριοποίηση), β) βιολογική επεξεργασία (κομποστοποίση, αναερόβια χώνευση), γ) μηχανική επεξεργασία και δ) υγειονομική ταφή (Χ.Υ.Τ.Α.) (Παπαγιάννης, 2015).

Μία από τις πιο πολλά υποσχόμενες διαδικασίες για την ενεργειακή μετατροπή των απορριμμάτων (ΑΣΑ) είναι η αναερόβια χώνευση του οργανικού κλάσματος (Organic Fracture). Η χρήση της αναερόβιας χώνευσης δεν είναι κάποια καινούρια διαδικασία, καθώς η φυσική βιολογική αποδόμηση χρησιμοποιείται ήδη σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων σε όλο τον κόσμο.

Στις περισσότερες χώρες τα ΑΣΑ συλλέγονται ως ένα ενιαίο «μείγμα», και διατίθενται κατά κανόνα για υγειονομική ταφή ή αποτέφρωση. Αυτές οι μέθοδοι διάθεσης δεν εκμεταλλεύονται τις ιδιότητες του οργανικού κλάσματος και τις δυνατότητές του για κομποστοποίηση και ανακύκλωση των θρεπτικών ουσιών και της οργανικής ύλης, αλλά και ανάκτηση ενέργειας.

Η σύνθεση των οργανικών αποβλήτων είναι σημαντική για τον προσδιορισμό της καταλληλότερης μεθόδου διαχείρισης. Κηπευτικά απόβλητα περιέχουν σημαντικές ποσότητες λιγνίνης, η οποία δεν αποικοδομείται εύκολα σε αναερόβιες συνθήκες. Από την άλλη πλευρά, υλικά όπως τα υπολείμματα της κουζίνας είναι πάρα πολύ υγρά και στερούνται δομής για

αερόβια κομποστοποίηση. Σε γενικές γραμμές, αν το υλικό που συγκεντρώθηκε είναι κυρίως απόβλητα κουζίνας, η αναερόβια χώνευση είναι η καταλληλότερη μέθοδος για τη διαχείρισή τους και εάν τα κηπευτικά απόβλητα δεσπόζουν, η αερόβια κομποστοποίηση είναι προτιμότερη. Όσον αφορά την ενεργειακή δυναμική τους, το οργανικό κλάσμα ΑΣΑ μπορεί να παράγει βιοαέριο μεταξύ 100-200 m^3/tonne (Braber, 1995).

Επιπλέον, το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων μπορεί να κομποστοποιηθεί, είτε μετά από έναν μηχανικό διαχωρισμό του από το σύνολο των απορριμμάτων, είτε με το διαχωρισμό του από τους παραγωγούς των απορριμμάτων στο σπίτι (πηγή) (Μανιός, 2015).

Η εδαφική διάθεση θεωρείται ότι αποτελεί υποσύστημα κάθε συστήματος διαχείρισης αστικών στερεών απορριμμάτων, το οποίο δε μπορεί να παραληφθεί, επειδή σε κάθε μέθοδο επεξεργασίας παράγονται κάποια υπολείμματα που καταλήγουν είτε σε Χώρους Εδαφικής Διάθεσης Υπολειμμάτων (Χ.Ε.Δ.Υ.) είτε σε χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α.). Σημειώνεται, ότι πρέπει να είναι η τελευταία επιλογή μετά από τη μείωση στην πηγή, την επαναχρησιμοποίηση και την ανάκτηση υλικών και ενέργειας (Παναγιωτακόπουλος, 2002).

3.5 Άλλα οργανικά απόβλητα

3.5.1 Υπολείμματα βιομηχανίας χυμών (Πορτοκαλόφλουδες)

Σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Γεωργίας το σύνολο της παραγωγής εσπεριδοειδών στην Ελλάδα κάθε χρόνο, είναι περί τους 1.000.000 τόνους, από τους οποίους περίπου μόνο το 1/3 επεξεργάζονται προς χυμοποίηση από 18 συνολικά μονάδες από τις οποίες οι 11 βρίσκονται στην Πελοπόννησο. Από αυτές τις ποσότητες το 80% αφορούν πορτοκάλια, το 12,4% λεμόνια, το 6,2% μανταρίνια και περίπου 1% grape fruit.

Τα εργοστάσια θέλουν να δίνουν αυτούσια τα στερεά απόβλητα στους κτηνοτρόφους για ζωοτροφή σχεδόν δωρεάν, διότι τους δημιουργούν προβλήματα διάθεσης και ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Μια προτεινόμενη μεθοδολογία διαχείρισης των στερεών αποβλήτων εσπεριδοειδών είναι η αναερόβια χώνευση.

Εικόνα 3.2: Δείγμα πορτοκαλόφλουδων.

3.5.2 Υπολείμματα καφέ

Ο καφές είναι ένα από τα μεγαλύτερα γεωργικά προϊόντα που χρησιμοποιείται κυρίως για ροφήματα. Σύμφωνα με το Τμήμα Γεωργίας των Η.Π.Α. η παγκόσμια παραγωγή καφέ είναι 7,35 δισεκατομμύρια kg ανά έτος.

Τα στερεά απόβλητα του καφέ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λίπασμα, ως πρώτη ύλη για παραγωγή αιθανόλης και ως pellets καυσίμων αλλά και στην αναερόβια χώνευση.

Εικόνα 3.3: Δείγμα υπολειμμάτων καφέ.

3.5.3 Φύκη

Τα φύκη που εκβράζονται στις περισσότερες παραλίες της Ελλάδας ανήκουν στο είδος *Posidonia oceanica* (έχει ριζώματα παχιά, καλυμμένα με καφέ ινώδεις προεξοχές-τα απομεινάρια των νεκρών φύλλων), μερικές φορές και στο είδος *Zostera marina* (ριζώματα λεπτά, χωρίς ινώδη επικάλυψη), και τα δύο της οικογενειας *Posidoniaceae*.

Μέσω της αναερόβιας χώνευσης είναι δυνατή ακομά και η επεξεργασία μακροφυκών (θαλάσσια φύκη). Ένα πλεονέκτημα που έχει η χρήση της θαλάσσιας άλγης ως πρώτης ύλης έναντι των χερσαίων φυτών είναι ότι δεν υπάρχει αντικατάσταση των εδώδιμων καλλιεργειών με καλλιέργειες βιοκαυσίμων αφού η θαλάσσια άλγη δεν χρειάζεται ούτε γη ούτε και γλυκό νερό.

Τα φύκη διαφοροποιούνται από τους μύκητες και τα πρωτόζωα κυρίως ως προς την ικανότητα που έχουν να φωτοσυνθέτουν. Τα φύκη ποικίλουν από μονοκύτταρους μικροοργανισμούς μέχρι μεγάλα επιμήκη πολυκυτταρικά συσσωματώματα τα οποία έχουν μήκος έως και 30m. Τα κύτταρα από τα οποία αποτελούνται αυτά τα συσσωματώματα διατηρούνται ανεξάρτητα και αυτό το γεγονός τα διαφοροποιεί από τα φυτά που είναι κι αυτά φωτοσυνθετικοί οργανισμοί.

Συστήματα επεξεργασίας λυμάτων όπου παρατηρείται και παρουσία φυκών είναι τα σταλαγματικά φίλτρα και οι λίμνες οξείδωσης. Η κατάταξη των φυκών βασίζεται κυρίως στον τύπο της χλωροφύλλης που φέρουν, στη δομή του κυττάρου τους και στο είδος του οργανικού υλικού που αποταμιεύεται. Έτσι διακρίνουμε τα χλωρόφυτα, τα χρυσόφυτα, τα πυρρόφυτα, τα ροδόφυτα, τα φαιόφυτα και τα ευγλενόφυτα. Τα είδη των φυκών που παρουσιάζουν ενδιαφέρον σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι τα χλωρόφυτα,τα χρυσόφυτα και τα ευγλενόφυτα.

Εικόνα 3.4: Δείγμα από Φύκη.

Αυτή η σελίδα αφέθηκε σκόπιμα κενή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΓΡΟΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

4.1 Εισαγωγή

Ένα από τα πλέον δύσκολα προβλήματα της χώρας μας και των χωρών της νότιας Ευρώπης είναι η διαχείριση και αξιοποίηση των αγροτοβιομηχανικών και αγροτοκτηνοτροφικών παραπροϊόντων, υπολειμμάτων και αποβλήτων.

Ως αγροτοβιομηχανικό απόβλητο ορίζεται κάθε ουσία ή αντικείμενο προερχόμενο από εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούνται για τη γεωργία ή την κηπουρική, το οποίο ο κάτοχός του απορρίπτει, προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει. Πρόκειται για ειδικά απόβλητα που παράγονται από τις γεωργικές δραστηριότητες (Environment Agency UK, 2012).

Τα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα περιλαμβάνουν τα υπολείμματα των καλλιεργειών, του δάσους, χόρτα και απόβλητα ζώων και συνήθως προέρχονται από τις βιομηχανίες που επεξεργάζονται αγροτικά προϊόντα (Poonam Singh nee' Nigam et al., 2009). Χωρίζονται σε 2 κατηγορίες: στα υπολείμματα των καλλιεργειών και στα κατάλοιπα της επεξεργασίας των καρπών (Demirbas, 2011).

Τα στερεά αγροτοβιομηχανικά απόβλητα αποτελούνται από 3 κύρια δομικά συστατικά: την κυτταρίνη, τις ημικυτταρίνες και τη λιγνίνη. Στη φύση η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη που αποτελούν σημαντικές πηγές βιομάζας των φυτών και προέρχονται κυρίως από το ξύλο, το γρασίδι, τα γεωργικά κατάλοιπα, τα απόβλητα της δασοκομίας και των δημοτικών στερεών αποβλήτων, ως εκ τούτου, η ανακύκλωσή τους είναι απαραίτητη για τον κύκλο του άνθρακα, για να αποφεύγεται η υπερβολική συσσώρευση από λιγνοκυτταρινούχα απόβλητα (Salgadoa et al., 2012).

Η παραγωγική διαδικασία περιλαμβάνει συνήθως ένα αρχικό στάδιο καθαρισμού της πρώτης ύλης, στάδιο απομάκρυνσης των προσμίξεων, το στάδιο της κύριας επεξεργασίας για

την παραγωγή του προϊόντος και το τελικό στάδιο της συσκευασίας. Ταυτόχρονα παράγονται απόβλητα τα οποία προέρχονται από απώλειες πρώτης ύλης, απώλειες προϊόντος, νερά πλύσης, συμπύκνωσης και ψύξης και κυρίως από τα υπολείμματα τα οποία προκύπτουν κατά της επεξεργασία της πρώτης ύλης.

Τα αγροτοβιομηχανικά και αγροτοκτηνοτροφικά απόβλητα περιέχουν οργανικό φορτίο σε συγκεντρώσεις που ποικίλουν σημαντικά ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται, αλλά και ανάλογα με το είδος του παραγόμενου προϊόντος. Σε πολλές περιπτώσεις οι αγροτοβιομηχανίες έχουν περιοδική λειτουργία κατά τη διάρκεια του έτους, με συνέπεια την εποχιακή παραγωγή αποβλήτων, γεγονός που καθιστά δύσκολη τη βιολογική τους επεξεργασία.

Οι περισσότερες αστικές και ημιαστικές περιοχές της χώρας μας παράγουν περίπου τα ίδια προϊόντα και κατά συνέπεια έχουν να αντιμετωπίσουν περίπου τα ίδια απόβλητα. Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει για τις σημαντικότερες αγροτοβιομηχανικές μονάδες που συναντά κανείς στην ελληνική περιφέρεια, όπως τα ελαιοτριβεία και τα τυροκομεία. Τα απόβλητα αυτά τα οποία έχουν πολύ υψηλό οργανικό φορτίο, θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν στους ήδη εγκατεστημένους και εν λειτουργία αναερόβιους αντιδραστήρες που υπάρχουν στις μονάδες βιολογικού καθαρισμού λυμάτων και οι οποίοι παράγουν σημαντικές ποσότητες βιοαερίου.

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα βιομάζας για την παραγωγή βιοαερίου από την αναερόβια χώνευση. Οι πιο κοινές κατηγορίες πρώτης ύλης που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βιοαερίου στην Ευρώπη παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 4.1. Ο Πίνακας 4.1 παρέχει μια επισκόπηση των χαρακτηριστικών μερικών από τους τύπους των κατάλληλων για αναερόβια χώνευση πρώτων υλών.

Στην συνέχεια αναλύονται τα χαρακτηριστικά, ο τρόπος διαχείρισης και διάθεσης των αποβλήτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

Πίνακας 4.1: Αγροτοβιομηχανικά και αγροτοκτηνοτροφικά απόβλητα κατάλληλα για αναερόβια χώνευση.

Αγροτοβιομηχανική Μονάδα	Αγροτοβιομηχανικά απόβλητα	Γενικά χαρακτηριστικά	Παραγωγή βιοαερίου	Βιβλιογραφικές αναφορές
Ελαιοτριβείο	Υγρά απόβλητα – κατσίγαρος	Υψηλό οργανικό φορτίο / Υψηλή συγκέντρωση φαινολών	0,108 ± 0,016 m^3 / kg COD added	Boubaker et al., 2010; Fountoulakis et al., 2007; Rincon et al., 2013; Sampaio et al., 2011
Τυροκομείο	Ορρός τυρογάλακτος ή τυρόγαλο	Υψηλό οργανικό φορτίο / Πλούσιο σε σάκχαρα	0,35 - 0,8 m^3/kg VS	Rivas et al., 2011; Venetsaneas et al., 2009; Σιούλας et al., 2008
Βουστάσιο	Κοπριές βοοειδών (υγρή)	Υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο / Υψηλή αλκαλικότητα	0,20 - 0,30 m^3/kg VS	Castrillón et al., 2013; Dareioti et al., 2010; Garfí et al., 2011; Κυριακόπουλος, 2000
Χοιροστάσιο	Κοπριές χοίρων (υγρή)	Υψηλό οργανικό φορτίο / Υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο	0,25 - 0,50 m^3/kg VS	Astals et al., 2011; Ferreira et al., 2014; Κυριακόπουλος, 2000
Πτηνοτροφείο	Κοπριές πτηνών	Υψηλή συγκέντρωση στερεών / Υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο	0,35 - 0,60 m^3/kg VS	Γεωργάκη, 2003, Κυριακόπουλος, 2000
Σφαγείο	Υγρά απόβλητα σφαγείου (αίμα κ.α)	Πολύ υψηλό οργανικό φορτίο / Πλούσιο σε άζωτο	0,40 - 0,68 m^3/kg VS	Pitk et al., 2012; Zang et al., 2012; Κυριακόπουλος, 2000
Οινοποιείο	Στέμφυλα	Υψηλό οργανικό φορτίο / Υψηλή συγκέντρωση φαινολών	0,35 ± 0,02 l CH_4/g cod removed	Daffonchio et al., 2008; Santos et al., 2014
Μονάδες Παραγωγής βιοντίζελ	Γλυκερίνη	Πολύ υψηλό οργανικό φορτίο	0,1 - 0,403 lt/g COD	Rivero et al., 2014; Serrano et al., 2014; Κωνσταντάτος Γιώργος, 2010

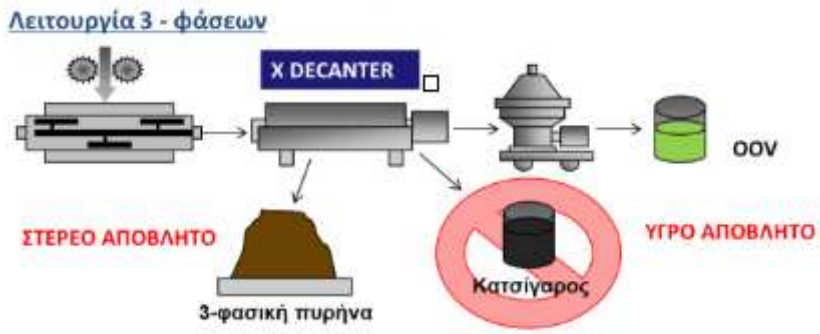
4.2 Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου – κατσίγαρος

4.2.1 Εισαγωγή

Ένας σημαντικός τομέας της ελληνικής γεωργίας είναι η καλλιέργεια της ελιάς και η επεξεργασία του ελαιοκάρπου. Η παραγωγή του ελαιόλαδου εντοπίζεται κυρίως στις Μεσογειακές χώρες με την Ελλάδα να είναι η τρίτη ελαιοπαραγωγός χώρα στον κόσμο, μετά την Ισπανία και την Ιταλία με ετήσια παραγωγή κατά το έτος 1998, 430.000 τόνους ελαιόλαδο (Gendebien, 2001). Η καλλιέργεια της ελιάς στην Ελλάδα είναι σημαντική όχι μόνο σε οικονομικό, αλλά και σε κοινωνικό επίπεδο, αν αναλογιστεί κανείς ότι 450.000 περίπου οικογένειες ασχολούνται με την καλλιέργεια της ελιάς. Η διαδικασία όμως επεξεργασίας του ελαιοκάρπου για την παραγωγή του ελαιόλαδου, δίνει ένα υγρό απόβλητο, με πολύ υψηλό ρυπαντικό φορτίο. Το απόβλητο αυτό, ονομάζεται «κατσίγαρος» ή «μούργα».

4.2.2 Παραγωγή ελαιολάδου και τύποι ελαιουργείων

Η επεξεργασία του ελαιοκάρπου, γίνεται κυρίως με τρία είδη ελαιουργείων: τα κλασσικά, τα φυγοκεντρικά τριών φάσεων και τα φυγοκεντρικά δύο φάσεων. Στην Ελλάδα, έχουν επικρατήσει τα τελευταία χρόνια, τα φυγοκεντρικά ελαιουργεία τριών φάσεων. Τα ελαιουργεία αυτά, για κάθε κιλό ελαιόλαδου, δίνουν 1 - 1,25 kg κατσίγαρου (Μπαλατσούρας, 1997). Στην Κρήτη μόνο, παράγονται κάθε χρόνο περίπου 700.000 τόνοι κατσίγαρου (Βουτυράκης, 2003). Τα στάδια επεξεργασίας σε αυτού του τύπου τα ελαιουργεία είναι συνοπτικά: παραλαβή ελαιοκάρπου, τροφοδοσία, αποφύλλωση, πλύσιμο. Ακολουθεί σπάσιμο - άλεση του ελαιοκάρπου και μάλαξη, προκειμένου να μετατραπεί σε ομογενή πούλπα, την ελαιοζύμη. Η παραγωγή του ελαιόλαδου από την ελαιοζύμη γίνεται με φυγοκέντρηση. Ο κατσίγαρος περιέχει το υδάτινο κλάσμα του χυμού του ελαιοκάρπου, το νερό έκπλυσης του ελαιοκάρπου και του εξοπλισμού, το νερό που προστίθεται κατά τη μάλαξη της ελαιομάζας και το νερό που προστίθεται στο διαχωριστήρα του λαδιού.



Εικόνα 4.1: Διάγραμμα ροής παραγωγής ελαιολάδου.

4.2.3 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων αποτελούν ένα σημαντικό παράγοντα ρύπανσης και ένα δυσεπίλυτο πρόβλημα στο χώρο των γεωργικών βιομηχανιών. Χαρακτηρίζονται από ιδιότητες όπως:

- Σκούρο καφέ χρώμα,
- Χαρακτηριστική δυσάρεστη οσμή,
- Υψηλό οργανικό φορτίο,
- Όξινο pH,
- Υψηλή περιεκτικότητα πολυφαινολών,
- Υψηλή περιεκτικότητα σε στερεό υλικό.

Η σύσταση και η ποσότητα του κατσίγαρου επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων, όπως ο τύπος του ελαιουργείου, η ποικιλία της ελιάς, η περιοχή καλλιέργειας, το στάδιο ωριμότητας του ελαιοκάρπου, οι κλιματικές συνθήκες, η χρήση παρασιτοκτόνων και λιπασμάτων.

Από τα συστατικά του κατσίγαρου, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι φαινόλες, οι οποίες δρουν ως αντιοξειδωτικές ουσίες, που εμποδίζουν τη διάσπαση των λιπαρών οξέων και βοηθούν στη διατήρηση του λαδιού (Ryan and Robards, 1998; Tsimidou et al., 1992). Είναι όμως ουσίες τοξικές για την πανίδα των υδάτινων οικοσυστημάτων (Βορεάδου, 1993; Σαββίδης, 1994), για κάποιες ομάδες μικροοργανισμών (Ramos-Cormenzana, 1996; Tardioli et al., 1997) και για τα φυτά όταν αυτά βρίσκονται σε βλαστικό στάδιο.

Εικόνα 4.2: Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου – κατσίγαρος.

Στον παρακάτω πίνακα ακολουθεί βιβλιογραφική ανασκόπηση των υγρών απόβλητων ελαιοτριβείου – κατσίγαρος. Παρουσιάζεται η μέση τιμή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους από τιμές που αναφέρονται στην διεθνή και ελληνική βιβλιογραφία.

Πίνακας 4.2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υγρών απόβλητων ελαιοτριβείου – κατσίγαρος.

Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
pH		4,5	6	24	4,9	0,4
Αλκαλικότητα	$gCaCO_3/l$	1,5	3,2	3	2,4	0,9
TSS	g/l	21,1	55,0	6	34,3	11,9
TS	g/l	24,6	99,7	10	62,4	29
VSS	g/l	19,6	51,3	6	31,2	11,7
VS	g/l	19,4	55	6	35,6	16,2
T. COD	g/l	81,2	172,0	11	126	29,3
D. COD	g/l	40	195	7	113,2	60,3
Λίπη και έλαια	g/l	0,3	23	8	7,4	8,5
Ολικό άζωτο κατά Kjendhal	g/l	0,009	15	16	1,9	3,7
Ολικός Φώσφορος	g/l	0,2	1,4	6	0,7	0,5
TOC	g/l	22	61,1	6	52,7	17,8

Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
Πολυφαινόλες	g/l	5,0	17,2	8	10,2	4,7
Βιβλιογραφικές αναφορές						
Boubaker et al., 2010; Dareioti et al., 2010; Fiestas, 1994; Fountoulakis et al., 2007; Galiatsatou et al., 2002; Kapellakis et al., 2008; Michelakis, 1991; Rincon et al., 2013; Sampaio et al., 2011; Sierra et al., 2001; Vlyssides et al., 1996; Vlyssides et al., 2002; Γιατροπούλη και Μαθιουδάκης, 2009; Κάλφας, 2007; Κοψαχείλης, 2009; Περδικάτσης κ.α., 2004.						

4.2.4 Τεχνολογίες για τη διαχείριση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου

Λόγω της παρουσίας των φαινολών στον κατσίγαρο και του υψηλού ρυπαντικού φορτίου του, δεν επιτρέπεται η απ' ευθείας διάθεσή του στο έδαφος ή σε υδάτινους αποδέκτες. Επομένως, τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων ελαιοτριβείου και η αναγκαιότητα μιας βιώσιμης λύσης για τη διάθεσή τους, οδήγησε στην ανάπτυξη πληθώρας τεχνολογιών. Οι τεχνολογίες αυτές διακρίνονται σε φυσικοχημικές (οξείδωση και θερμικές μέθοδοι, Paraskeva and Diamadopoulos, 2006) και βιολογικές (αερόβια, Fountoulakis et al., 2002), και αναερόβια επεξεργασία (Maragkaki et al., 2017). Πολλές από τις παραπάνω τεχνολογίες δεν είναι εφικτό να επιφέρουν μια βιώσιμη λύση, είτε από άποψη κόστους αποτελέσματος, είτε από άποψη αποτελέσματος ανεξαρτήτου κόστους.

Μία πολύ χαμηλού κόστους μέθοδος, για τη διάθεση των αποβλήτων ελαιοτριβείου, είναι η απευθείας διάθεσή τους σε εδάφη φτωχά σε οργανική σύσταση. Αυτό αξιοποιεί το γεγονός ότι το απόβλητο είναι πλούσιο σε οργανικά και ανόργανα στοιχεία και μπορεί να εμπλουτίσει το έδαφος με θρεπτικά (Di Giovacchino et al., 2002). Ωστόσο, για τη ολοκληρωμένη και ορθολογική διαχείριση των αποβλήτων, ο συνδυασμός τεχνολογιών είναι απαραίτητος μια και η απευθείας διάθεση στο έδαφος χωρίς προβλήματα έχει αρκετούς περιορισμούς. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι τεχνολογίες ανάκτησης και παραγωγής προϊόντων από τα απόβλητα, επιτυγχάνοντας συνδυασμό της προστασίας του περιβάλλοντος και του οικονομικού οφέλους για την βιομηχανία.

Η δημιουργία οργανικών λιπασμάτων έπειτα από αερόβια βιοσταθεροποίηση και η χρήση τους στη γεωργία, η καύση του βιοαερίου που παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση με σκοπό τη παραγωγή ενέργειας, η παραγωγή βιοπολυμερών με επιλεγμένους

μικροοργανισμούς (Dionisi et al., 2005), η ανάκτηση φυσικών αντιοξειδωτικών όπως οι πολυφαινόλες με εξειδικευμένες προσροφητικές ρητίνες (Agalias et al., 2007), η κλασματοποίηση των υγρών αποβλήτων και η ανάκτηση καθαρού νερού με τεχνολογία μεμβρανών (Paraskeva and Diamadopoulos, 2006), είναι τεχνολογίες που εκτός του ότι δίνουν λύση στο πρόβλημα διαχείρισης των αποβλήτων, αποφέρουν και σημαντικό όφελος στη βιομηχανία. Είναι εμφανές πως από την οπτική γωνία αυτή, η διαχείριση των απόβλητων ελαιοτριβείου, μετατρέπεται από ένα δυσεπίλυτο πρόβλημα, σε ένα ιδιαίτερα σημαντικό παραπροϊόν της γεωργικής παραγωγής με αναπτυξιακή προοπτική.

Στην Κρήτη, η λύση που έχει επιλεχθεί, είναι η διοχέτευσή του σε εξατμισοδεξαμενές. Οι δεξαμενές αυτές είναι τεχνητές κοιλότητες, σκαμμένες μέσα στο έδαφος, συχνά χωρίς μόνωση και χωρίς να έχει γίνει σωστός υπολογισμός του μεγέθους τους. Στο παρελθόν έχει μελετηθεί η επίδραση του κατσίγαρου στο έδαφος (Paredes et al., 1987), σε έδαφος που προήλθε από περιοχή που χρησίμευε στο παρελθόν σαν εξατμισοδεξαμενή (Sierra et al., 2001) και η συμπεριφορά ασβεστολιθικών πετρωμάτων στα οποία διοχετεύεται κατσίγαρος (Cabrera, 1996).

Εικόνα 4.3: Εξατμισοδεξαμενή στην Κρήτη.

4.3 Απόβλητα τυροκομείων – τυρόγαλο

4.3.1 Εισαγωγή

Η συνεχώς αυξανόμενη παραγωγή γαλακτοκομικών και τυροκομικών προϊόντων, έχει σαν αποτέλεσμα την υψηλή παραγωγή ορρού τυρογάλακτος (τυρόγαλο). Σύμφωνα με τον Castillo (1990), παράγονται 145x106 τόνοι τυρόγαλου ετησίως, ποσότητα που αντιστοιχεί σε 6x106 τόνους λακτόζης. Να σημειωθεί ότι στην Ελλάδα, την περίοδο από το 1990 έως το 1995,

η εξαγωγή φέτας ήταν περίπου 7000 τόνοι το χρόνο και των πρόβιων τυριών 10.000 τόνοι, ποσότητες που αντιστοιχούν στην παραγωγή 600.000 τόνων τυρόγαλου το χρόνο (Philippopoulos and Papadakis, 2001). Εάν ληφθεί υπόψη ότι για την παρασκευή ενός κιλού τυριού, παράγονται εννέα κιλά τυρόγαλου (González Siso, 1996) και με δεδομένο ότι το τυρόγαλο έχει πολύ μικρή περιεκτικότητα σε γάλα, γίνεται εύκολα κατανοητό το πρόβλημα διαχείρισης κυρίως που δημιουργείται από την παραγωγή τέτοιων ποσοτήτων του συγκεκριμένου αποβλήτου.

4.3.2 Χαρακτηριστικά τυρόγαλου

Το τυρόγαλο (cheese whey) είναι το κύριο απόβλητο με υψηλό οργανικό φορτίο (μέχρι 70 g COD/L) το οποίο ωστόσο είναι βιοαποκοδομήσιμο, πλούσιο σε πρωτεΐνη, λακτόζη, άλατα, κλπ. Γι' αυτό το λόγο η χρήση ή η διάθεση του είναι σημαντική. Αν διατεθεί ακατέργαστο σε υδροφόρους ορίζοντες μπορεί να προκαλέσει σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (φαινόμενα υπερτροφισμού, εξάντληση οξυγόνου σε λίμνες, ποτάμια, εξόντωση της υδρόβιας ζωής). Επίσης διαθέτει σημαντική φυτοτοξικότητα (μείωση της σοδειάς αν χρησιμοποιηθεί ως υγρό λίπασμα) ενώ αλλοιώνει και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους. Ωστόσο, το τυρόγαλο μπορεί να επεξεργαστεί και να αξιοποιηθεί κατάλληλα, ώστε να μειωθούν αφενός τα προβλήματα αποικοδόμησης του αποβλήτου (σε βιολογικούς καθαρισμούς) και διάθεσης στο περιβάλλον, και αφετέρου να παραχθούν αρκετά προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας που μπορούν να αποβούν εις όφελος των γαλακτοπαραγωγικών μονάδων.

Το τυρόγαλο αποτελεί έναν σημαντικό ρυπαντή για το περιβάλλον. Για να γίνει κατανοητός ο ρόλος του τυρόγαλου ως αποβλήτου είναι αναγκαία μια πιο λεπτομερή αναφορά στη σύστασή του.

Το τυρόγαλο είναι το υγρό υπόλοιπο που ακολουθεί την καθίζηση και την απομάκρυνση της καζεΐνης του γάλακτος κατά τη διαδικασία παραγωγής τυριού. Το παραπροϊόν αυτό, αντιπροσωπεύει περίπου το 85-95% του όγκου του γάλακτος και συγκρατεί περίπου το 55% από τα θρεπτικά του συστατικά. Από αυτά σε μεγαλύτερη αφθονία απαντάται η λακτόζη (4,5-5%w/v), οι διαλυτές πρωτεΐνες (0,6-0,8% w/v), τα λιπίδια (0,4-0,5% w/v) και τα μεταλλικά άλατα (8-10% του ξηρού εκχυλίσματος), ενώ αποτελείται κατά 93% από νερό (Mishra et al., 2000). Τα μεταλλικά άλατα του τυρόγαλου είναι κυρίως χλωριούχο νάτριο και χλωριούχο κάλιο σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50% και άλατα του ασβεστίου. Στο τυρόγαλο

βρίσκονται και άλλα συστατικά σε πολύ μικρότερες αναλογίες, όπως γαλακτικό και κιτρικό οξύ, μη πρωτεϊνικές αζωτούχες ενώσεις όπως ουρία και ουρικό οξύ και βιταμίνες του συμπλέγματος Β (González Siso, 1996; Venetsaneas et al., 2009).

Το είδος του τυρόγαλου που προκύπτει κάθε φορά, εξαρτάται από την παραγωγική διαδικασία και την καθίζηση της καζεΐνης και διακρίνεται είτε σε όξινο (pH <5) είτε σε βασικό (pH 6-7). Το όξινο συνήθως περιέχει λιγότερες πρωτεΐνες και χρησιμοποιείται πολύ περιορισμένα για βρώση λόγω της όξινης γεύσης του και της υψηλής περιεκτικότητας σε άλατα (Mawson, 1994).

Εικόνα 4.4: Απόβλητα τυροκομείου – τυρόγαλο.

Τα υγρά απόβλητα από τις γαλακτοβιομηχανίες θεωρούνται από τα πιο επιβαρυμένα βιομηχανικά απόβλητα, τόσο σε ποιοτικά, όσο και σε ποσοτικά χαρακτηριστικά. Ειδικότερα, η βιομηχανία παραγωγής τυριού και παγωτού έχουν την μεγαλύτερη συνεισφορά. Μια τυπική μονάδα δύναται να παράγει περίπου 500 m^3 υγρών αποβλήτων ημερησίως (Demirel et al., 2005). Όπως αναφέρθηκε, μετά την παραλαβή του τυροπήγματος από τον λέβητα, μένει μια μεγάλη ποσότητα υγρού υπολείμματος που αποτελεί τον ορρό τυρόγαλακτος. Είναι λευκού ή υποκίτρινου ή κίτρινου χρώματος, χαρακτηριστικής οσμής γάλακτος, υψηλής θερμοκρασίας (~60°C), με υψηλές τιμές οργανικού ρυπαντικού φορτίου, υψηλής αποδομησιμότητας (λόγος BOD/COD=0,5-0,78). Αποτελείται κυρίως από λακτόζη (70–75%), διαλυτές πρωτεΐνες (10–15%) και λίπη (Danalewich et al., 1998; Frigon et al., 2009; Wendorff, 2001). Λόγω της υψηλής τους οργανικής φόρτισης μπορεί να προκληθούν προβλήματα στους τοπικούς αστικούς βιολογικούς καθαρισμούς που τα υποδέχονται, αν δεν αραιωθούν (Demirel et al., 2005).

Τα απόβλητα αυτά παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις του pH (2-12) λόγω της χρήσης όξινων και αλκαλικών απορρυπαντικών κατά την καθαριότητα των δεξαμενών,

σωληνώσεων, κλπ. (Britz, 2008). Τα αλκαλικά καθαριστικά μπορεί να συνεισφέρουν υψηλές ποσότητες νατρίου. Παράλληλα, οι ποσότητες αποβλήτων που παράγονται μπορεί να διαφοροποιούνται σε μεγάλο βαθμό, ανάλογα με την δυναμικότητα κάθε παραγωγικής μονάδας, από τον τύπο του τυριού (πολλά εργοστάσια παράγουν διάφορους τύπους τυριού), την ημερήσια περίοδο (περισσότερα ημερήσια απόβλητα παράγονται κατά την περίοδο καθαριότητας) και από την εποχή του χρόνου (Danalewich et al., 1998).

Στον παρακάτω πίνακα ακολουθεί βιβλιογραφική ανασκόπηση των υγρών απόβλητων τυροκομείου - τυρόγαλο. Παρουσιάζεται η μέση τιμή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους από τιμές που αναφέρονται στην διεθνή και ελληνική βιβλιογραφία.

Πίνακας 4.3: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τυρόγαλου.

Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
pH		3,5	7,2	7	5,2	1,4
Αλκαλικότητα	$gCaCO_3/l$	0,8	0,8	1	0,8	-
TSS	g/l	1,5	9,4	8	5,8	3,3
TS	g/l	59	63,8	3	61,4	2,4
VSS	g/l	2	8,1	6	6,3	2,4
VS	g/l	47,3	49,6	2	48,5	1,6
T. COD	g/l	60	80	6	66,4	8,2
D. COD	g/l	20,3	70	7	47,3	19,7
Λίπη και έλαια	g/l	0,5	2,4	5	1,3	0,8
Ολικό άζωτο κατά Kjendhal	g/l	0,1	1,1	7	0,6	0,4
Ολικός Φώσφορος	g/l	0,1	0,3	5	0,3	0,1
TOC	g/l	20,1	20,1	1	20,1	-
Πολυφαινόλες	g/l	0,1	0,1	1	0,1	-
Βιβλιογραφικές αναφορές						
Βενετσανέας, 2012; Τσίμας, 2012;						

Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
Britz, 2008; Dareioti et al., 2009; Gannoun et al., 2008; González Siso, 1996; Rivas et al., 2011; Sienkiewiez, 1990; Venetsaneas et al., 2009.						

4.3.3 Μέθοδοι επεξεργασίας τυρόγαλου

Πολλές μονάδες παραγωγής τυριού είναι μικρού ή μεσαίου μεγέθους και δεν μπορούν να επενδύσουν στην ανάκτηση των πολύτιμων συστατικών του ορρού τυρογάλακτος, με αποτέλεσμα να απορρίπτουν τα απόβλητα στο περιβάλλον (Gannoun et al., 2008). Συνέπεια αυτού είναι η παρουσία φαινομένου ευτροφισμού σε ποτάμια ή αν η απόρριψη γίνεται στο έδαφος, παρατηρείται μεταβολή στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του, μείωση της αποδοτικότητας των καλλιεργειών και σημαντική ρύπανση του υδροφόρου στρώματος (Saddoud et al., 2007). Σε άλλες περιπτώσεις χρησιμοποιείται αερόβια επεξεργασία των αποβλήτων σε δεξαμενές αερισμού τυπικού βάθους 0,5-2 m. Η ανάδευση γίνεται μέσω αερισμού (ή μηχανικά), ώστε να επιτρέπεται διείσδυση της ηλιακής ακτινοβολίας για την ανάπτυξη άλγων. Τα άλγη παράγουν οξυγόνο, μέσω φωτοσύνθεσης, και χρησιμοποιούν τα προιόντα που αποδομούν βιολογικά τα απόβλητα (Wendorff, 2001). Αυτή η μέθοδος έχει υψηλό κόστος παροχής οξυγόνου και δεν μειώνει σημαντικά το οργανικό φορτίο (Erguder et al., 2001).

Όπως αναφέρθηκε, το πιο σημαντικό μέρος του οργανικού κλάσματος των υγρών αποβλήτων αποτελούν οι υδατάνθρακες, οι οποίοι είναι σχεδόν εξ' ολοκλήρου λακτόζη. Λόγω αυτού, μπορούν να υποστούν επεξεργασία μέσω ζύμωσης της λακτόζης για παραγωγή αιθανόλης (Zafar et al., 2005) ή υδρογόνου (Davila-Vazquez et al., 2009) ή μέσω αναερόβιας χώνευσης για παραγωγή βιοαερίου (Dareioti et al., 2009; Demirel et al., 2005; Maragkaki et al., 2017; Venetsaneas et al., 2009).

4.4 Απόβλητα οινοποιείων – στέμφυλα

4.4.1 Εισαγωγή

Τα οινοποιεία αποτελούν παραδοσιακές βιομηχανίες, σε παγκόσμιο επίπεδο, με σημαντική οικονομική αξία στον αγροτικό τομέα, καθώς και στον τομέα τροφίμων. Η παγκόσμια παραγωγή οίνου είναι 261 x 10^5 m^3 , από τα οποία το 69% από την Ευρώπη, το

18 % από την Αμερική, το 5% από την Ασία, το 4% από την Αφρική και το υπόλοιπο 4% από την Αυστραλία (Brito et al., 2007). Η παραγωγή οίνου στην Ελλάδα ανά έτος ανέρχεται περί τους 390.000 τόνους από τους οποίους τα 2/3 παράγεται στα 400 περίπου οργανωμένα οινοποιεία και το άλλο 1/3 από ιδιώτες, συνήθως μικροπωλητές παραδοσιακών οινοπνευματωδών ποτών ή για προσωπική χρήση (Πηλίδης, 2007). Κατά την παραγωγή του οίνου παράγονται σημαντικές ποσότητες υγρών - αλλά και στερεών - αποβλήτων τα οποία προέρχονται από διάφορες διεργασίες καθαρισμού κατά τα στάδια έκθλιψης και άλεσης των ρωγών σταφυλιού καθώς επίσης από τις πλύσεις των δεξαμενών ζύμωσης, των βαρελιών και λοιπού οινοποιητικού εξοπλισμού και επιφανειών.

Κατά τη διαδικασία παραγωγής του κρασιού, παράγονται διάφορα απόβλητα, τα οποία ανά λίτρο παραγόμενου προϊόντος, υπολογίζονται στα 0,5-14 λίτρα (van Schoor, 2005) και τα οποία χωρίζονται στα παρακάτω είδη:

- Η πούλπα που αποτελείται από την σάρκα, την φλούδα και τα κουκούτσια των σταφυλιών με ξηρή ουσία μεταξύ 30-40 %,
- Τα κοτσάνια (βόστρυχοι), που συνήθως απομακρύνονται άμεσα μετά την θραύση γιατί δίνουν χρώμα και βαρύ άρωμα στο τελικό προϊόν,
- Το ίζημα, το οποίο αποτελείται από νεκρά κύτταρα των ζύμων και άλλα στερεά των σταφυλιών. Το ίζημα απομακρύνεται από τις δεξαμενές οινοποιίας μετά την ολοκλήρωση της κάθε φάσης παραγωγής (Πηλίδης, 2007).

Τα στερεά απόβλητα των οινοποιείων (φλοιοί σταφυλιών, κοτσάνια, φύλλα, γίγαρτα) δημιουργούνται κανονικά σε ποσότητα 100-150 Kg ανά τόνο κατεργαζόμενων σταφυλιών·δηλαδή, το 10-15% της κατεργαζόμενης στα θλιπτήρια μάζας απορρίπτεται υπό μορφή στερεών αποβλήτων. Ανάλογα με την ποικιλία του σταφυλιού και την απόδοση της μεθόδου έκθλιψης τα στερεά αυτά απόβλητα έχουν ειδικό βάρος γύρω στα 75 lb/ft^3. Τα υλικά αυτά μπορούν να προστεθούν σε αμπελώνες ή βοσκοτόπια για την τροποποίηση της σύστασης του εδάφους.

Στην Ελλάδα οινοποιούνται ανά έτος 550.000 τόνοι σταφυλιών, παράγοντας μεγάλο όγκο στεμφύλων που απορρίπτονται χωρίς καμία επεξεργασία στο περιβάλλον. Τα στέμφυλα αυτά εμπεριέχουν μεγάλες ποσότητες πολυφαινολών, με αποτέλεσμα το οργανικό τους φορτίο να επιβαρύνει τα γειτονικά οικοσυστήματα.

Τα οινοποιεία είναι στην πλειοψηφία τους επιχειρήσεις μικρής κλίμακας που δεν έχουν τη δυνατότητα να καλύψουν το κόστος εγκατάστασης συστημάτων επεξεργασίας των στερεών τους αποβλήτων, με αποτέλεσμα να τα διαχειρίζονται με περιβαλλοντικά μη-αποδεκτές μεθόδους. Το ιδιαίτερα υψηλό οργανικό φορτίο των αποβλήτων δεν βιοαποικοδομείται εύκολα, ενώ οι υψηλές συγκεντρώσεις πολυφαινολικών ενώσεων οδηγούν στην εμφάνιση και βιοτοξικών φαινομένων που οδηγούν στην υποβάθμιση του φυσικού περιβάλλοντος.

Συνεπώς, τα οινοποιητικά απόβλητα -λόγω όγκου και οργανικού φορτίου- αποτελούν ένα σημαντικό παράγοντα επιβάρυνσης του περιβάλλοντος, αφού κατά την οινοποίηση παράγεται ένας πολύ μεγάλος όγκος στερεών αποβλήτων (στέμφυλα) που συνιστά το 17% του βάρους των χρησιμοποιούμενων σταφυλιών.

4.4.2 Χαρακτηριστικά στέμφυλων

Τα Στέμφυλα είναι το στερεό υπόλειμμα που αποτελείται από τις φλούδες, τα κοτσάνια (τσαμπιά) και τους σπόρους (ρώγες) που απομένουν μετά την παραγωγή κρασιού και συγκεκριμένα μετά την εξαγωγή του χυμού από τα σταφύλια (Hang and Woodams, 2008). Διαφέρουν ανάλογα με το αν προέρχονται από λευκό ή κόκκινο κρασί. Τα στέμφυλα από το κόκκινο κρασί έχουν χρώμα κόκκινο-μαύρο και περιλαμβάνουν τα υπολείμματα από φλούδες και μίσχους σταφυλιών. Είναι πιο οινοπνευματώδη και με περισσότερες τανίνες από τα στέμφυλα του λευκού κρασιού. Τα στέμφυλα του λευκού κρασιού έχουν χρώμα πρασινωπό-καφέ και περιέχουν περισσότερα σάκχαρα (Robinson, 2006).

Η διάθεση μεγάλων ποσοτήτων υπολειμμάτων οινοποιείου στο έδαφος γίνεται ολοένα και πιο σοβαρό πρόβλημα αφού η παγκόσμια παραγωγή σταφυλιών υπερβαίνει το άθροισμα της παραγωγής πορτοκαλιών, μπανανών και μήλων (Streichsbier et al., 1982). Αυτό γιατί τα στραγγίσματά τους μειώνουν το οξυγόνο στο έδαφος, αναστέλλουν την ανάπτυξη των ριζών και προκαλούν επιφανειακή ρύπανση, ενώ εκλύουν οσμές και ευνοείται η ανάπτυξη ζιζανίων με κίνδυνο εξάπλωσης ασθενειών (Τεχνίτη, 2012).

Εικόνα 4.5: Απόβλητα οινοποιείου – στέμφυλα.

Στον παρακάτω πίνακα ακολουθεί βιβλιογραφική ανασκόπηση των στερεών απόβλητων οινοποιείου - στέμφυλα. Παρουσιάζεται η μέση τιμή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους από τιμές που αναφέρονται στην διεθνή και ελληνική βιβλιογραφία.

Πίνακας 4.4: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά στέμφυλων.

Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
pH		3,8	4,9	3	4,2	0,6
TSS	g/l	0,1	1,8	2	0,9	1,2
TS	g/l	6,0	6,0	1	6	-
VSS	g/l	0,1	1,6	2	0,8	1
VS	g/l	5,4	5,4	1	5,4	-
T. COD	g/l	15,9	39,2	5	27,4	9,9
D. COD	g/l	17,2	20	3	18,4	1,4
Ολικό άζωτο κατά Kjendhal	g/l	0	0,2	3	0,1	0,1
Ολικός Φώσφορος	mg/l	28	52,5	2	40,3	17,3
TOC	mg/l	1628	5140	3	3722,7	1851,4
Βιβλιογραφικές αναφορές						

Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
Arvanitoyannis et al., 2006; Daffonchio et al., 2008; Fountoulakis et al., 2008; Jasko et al., 2012; Santos et al., 2014.						

4.4.3 Δυνατότητες διαχείρισης και διάθεσης στεμφύλων

Τα στέμφυλα, συνήθως, κομποστοποιούνται και γίνονται εδαφοβελτιωτικό. Η υψηλή περιεκτικότητά τους σε 26 διαλυτές φυτικές ίνες τα καθιστούν κατάλληλα για ζωοτροφή μηρυκαστικών (Τεχνίτη, 2012). Σε άλλες χώρες, όπως στην Ιταλία, τα στέμφυλα γίνονται ποτό (τύπου μπράντι). Η Grappa είναι ένα παραδοσιακό αποσταγμένο ποτό που παράγεται στην Ιταλία από στέμφυλα είτε με φυσική ζύμωση είτε με εμβολιασμό με μαγιά (Hang and Woodams, 2008). Στην Ελλάδα, χρησιμοποιούνται είτε ως ζωοτροφή, είτε ως εδαφοβελτιωτικό χωρίς περαιτέρω επεξεργασία ή μετά από αποθήκευση για περίπου 1 έτος για τη διαδικασία της κομποστοποίησης (Maragkaki et al., 2016). Τέλος χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τοπικού ποτού «ρακί» (Manios, 2004).

4.5 Κτηνοτροφικά απόβλητα

4.5.1 Εισαγωγή

Οι σημαντικότερες κατηγορίες του κτηνοτροφικού τομέα είναι τα βουστάσια, τα αιγο-προβατοστάσια και τα χοιροστάσια. Η ημερήσια παραγωγή αποβλήτων από την εκτροφή ζώων είναι 4.550 m^3 δίνοντας ένα ετήσιο ποσό ίσο με 16.610.000 m^3. Όμως δεν πρέπει να αγνοείται το γεγονός ότι τα απόβλητα αυτά προέρχονται από πολλές μονάδες μικρού έως μεσαίου μεγέθους παραδοσιακού τύπου, που δυσχεραίνεται τη συλλογή και τη μεταφορά τους.

Κατά την διατήρηση των αγροτικών ζώων μέσα στους στάβλους παράγονται υγρά ή στερεά απόβλητα, αποτέλεσμα του μεταβολισμού των τροφών που παρέχονται σε αυτά, αλλά και των διαφυγών κατά την διάρκεια διανομής της τροφής και του νερού, συνήθως μέσα ή κοντά στους χώρους εκτροφής. Η ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων είναι ανάλογη του βαθμού εντατικοποίησης της εκτροφής και της πυκνότητας των εκτρεφόμενων ζώων. Αποτέλεσμα της παραγωγής των αποβλήτων είναι η έκλυση ενοχλητικών οσμών και η μεταφορά προς το περιβάλλον οργανικής και ανόργανης μορφής ρύπων, που μπορούν να

υποβαθμίσουν την ποιότητα του τελικού τους αποδέκτη, υδάτινου ή εδαφικού (Γεωργακάκης, 1998).

4.5.2 Χαρακτηριστικά κοπριών

Τα κτηνοτροφικά απόβλητα χαρακτηρίζονται από μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανικές ουσίες, ποσοστό μεγαλύτερο του 70% είναι οργανικής σύστασης. Η οργανική ουσία προέρχεται κατά κύριο λόγο από τις ζωοτροφές που δεν αφομοιώθηκαν κατά την διέλευσή τους από το πεπτικό σύστημα των ζώων και κατά μικρότερο μέρος από τις ζωοτροφές που παρασύρθηκαν ή διασκορπίστηκαν μέσα στα αποχετευτικά κανάλια. Συνέπεια της προέλευσης αυτής είναι ο εμπλουτισμός τους με μικροοργανισμούς, κύρια μεθανοβακτήρια από το πεπτικό σύστημα των ζώων. Αυτοί οι μικροοργανισμοί βρίσκουν άφθονο οργανικό υπόστρωμα και αναπτύσσονται σε μεγάλο ή μικρό βαθμό ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες του περιβάλλοντος κύρια, θερμοκρασίας και pH. Προϊόντα της ανάπτυξης των μικροοργανισμών είναι το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα, το υδρόθειο, η αμμωνία, το μεθάνιο και διάφορες άλλες δύσοσμες ουσίες. Τα εκλυόμενα αυτά προϊόντα είναι οι γνωστές μας δυσάρεστες οσμές και προκαλούν ανεπιθύμητες καταστάσεις διάφορης έντασης στο περιβάλλον και ιδιαίτερα στον αποδέκτη. Η ένταση των οσμών αυτών εξαρτάται από τις συνθήκες διατήρησης των αποβλήτων.

Ο δε όγκος των αποβλήτων εξαρτάται από το είδος και την ηλικία ή το βάρος των ζώων, καθώς επίσης και από το σύστημα διατροφής. Ο τελικός όγκος, όμως των αποβλήτων που προκύπτει είναι μεγαλύτερος λόγω της αραίωσης τους με νερό από πλυσίματα των χώρων, βροχοπτώσεις ή και διαρροών καθώς επίσης από την προσθήκη στρωμνής (άχυρο, υπολείμματα ζωοτροφών, τρίχες κλπ). Το χαρακτηριστικό αυτό των αποβλήτων έχει οικονομικό αντίκτυπο στο χειρισμό και στο σχεδιασμό της επεξεργασίας τους και αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος για κάθε μονάδα οπότε και πρέπει να εξετάζεται κατά περίπτωση.

Εικόνα 4.6: Κτηνοτροφικές μονάδες - κοπριές αιγοπροβάτων.

Στον παρακάτω πίνακα ακολουθεί βιβλιογραφική ανασκόπηση των κοπριών αιγοπροβάτων. Παρουσιάζεται η μέση τιμή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους από τιμές που αναφέρονται στην ελληνική βιβλιογραφία. Πρέπει να αναφερθεί ότι οι κοπριές αιγοπροβάτων είναι ένα απόβλητο το οποίο δεν εμφανίζει πλούσια βιβλιογραφία λόγω του τρόπου εκτροφής των ζώων αυτών και της ποσότητας τους.

Πίνακας 4.5: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά κοπριών αιγοπροβάτων.

Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
pH		8,2	8,4	4	8,4	0,1
TS	g/kg	834,3	930,5	4	870,5	44,5
VS	g/kg	455,3	485	4	469,4	12,2
T. COD	g/l	18,1	20,5	2	19,3	1,7
Ολικό άζωτο κατά Kjendhal	g/l	18,1	20,5	2	19,3	1,7
Βιβλιογραφικές αναφορές						
Maragkaki et al, 2018.						

Εικόνα 4.7: Κτηνοτροφικές μονάδες - κοπριές χοίρων.

Στον παρακάτω πίνακα ακολουθεί βιβλιογραφική ανασκόπηση των κοπριών χοίρων. Παρουσιάζεται η μέση τιμή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους από τιμές που αναφέρονται στην διεθνή και ελληνική βιβλιογραφία. Τα υλικά αυτά μελετήθηκαν αλλά τελικά δεν χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές διατάξεις.

Πίνακας 4.6: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά κοπριές χοίρων.

Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
pH		7,0	8,7	7	7,7	0,5
Αλκαλικότητα	$gCaCO_3/l$	8,6	16,7	3	12,9	4,1
TS	g/kg	41,4	356,7	7	221	163,7
VS	g/kg	29,2	276,8	7	154,6	118,3
T. COD	g COD/kg waste	30,7	69,7	3	51,5	19,6
Ολικό άζωτο κατά Kjendhal	g/kg	1,2	11,4	5	5,4	4,1
Ολικός Φώσφορος	g/kg	14,8	14,8	1	14,8	-
Πολυφαινόλες	mg galic acid/kg	697,4	697,4	1	697,4	-
Βιβλιογραφικές αναφορές						
Astals et al., 2011; Ferreira et al., 2014; Ferrer et al., 2014; Sampaio et al., 2011.						

4.5.3 Διάθεση και χρήση κοπριών

Η χρησιμοποίηση της κοπριάς ως εδαφοβελτιωτικό είναι μια σημαντική πρόκληση για την ποιότητα των υδάτων και του εδάφους. Το άζωτο και ο φώσφορος είναι δύο θρεπτικά συστατικά που μπορούν να υποβαθμίσουν την ποιότητα των υπογείων και των επιφανειακών υδάτων. Το άζωτο μπορεί να ξεπλυθεί και να μεταφερθεί στα ύδατα (υπόγεια ή υπέργεια). Ο φώσφορος σε αντίστοιχη περίπτωση στην υπερβολική ανάπτυξη φυκιών, που, προκαλεί χαμηλά επίπεδα οξυγόνου στα επιφανειακά ύδατα και αυτό, με τη σειρά του, μειώνει την υδρόβια ζωή. Η σωστή διαχείριση της κοπριάς είναι κρίσιμης σημασίας για την προστασία ποιότητας του νερού.

Το κλειδί για την πρόληψη των προβλημάτων από την εφαρμογή της κοπριάς είναι η εξισορρόπηση των θρεπτικών συστατικών της με τις ανάγκες του εδάφους ή των καλλιεργειών που θα εφαρμοστεί. Ωστόσο, η συνεχής αύξηση των ζώων στις κτηνοτροφικές εκμεταλλεύσεις δημιουργεί πλεόνασμα κοπριάς που συχνά υπερβαίνει τις θρεπτικές ανάγκες τους. Και έτσι η συνεχόμενη εφαρμογή τους στο ίδιο έδαφος αυξάνει τα θρεπτικά επίπεδα και οδηγεί σε μεγαλύτερο κίνδυνο απορροής των θρεπτικών συστατικών ή έπλυσης, στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (Βαρβάρας, 2009).

4.6 Απόβλητα βιομηχανιών βιοντίζελ – γλυκερίνη

4.6.1 Εισαγωγή

Η γλυκερίνη είναι μια τρισθενής αλκοόλη η οποία απαντάται στη φύση σε όλα τα ζωικά και φυτικά λίπη στη μορφή γλυκεριδίων. Όταν αυτά τα λίπη υποστούν μετεστεροποίηση με την προσθήκη αλκοόλης (συνήθως μεθανόλη) για τον σχηματισμό βιοντίζελ, η γλυκερίνη ανακτάται στην αρχική της μορφή ως παραπροϊόν της αντίδρασης. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται παγκοσμίως μια αλματώδη αύξηση στην σύνθεση βιοντίζελ. Στην Ευρώπη για παράδειγμα, η ετήσια παραγωγή του συγκεκριμένου βιοκαυσίμου, από 8.927.000 τόνους το 2012 ανήλθε στους 10.367.000 τόνους το 2013 και στους 23.093.000 τόνους το 2014 (European Biodiesel Board, 2016). Αποτέλεσμα αυτής της αύξησης είναι να συσσωρεύονται σημαντικές ποσότητες γλυκερίνης που όπως αναφέρθηκε είναι το κύριο παραπροϊόν της παραγωγής βιοντίζελ. Υπολογίζεται ότι κάθε 9 kg βιοκαυσίμου που παράγεται δημιουργείται 1 kg γλυκερίνης (Dasari et al., 2005).

4.6.2 Χαρακτηριστικά γλυκερίνης

Η γλυκερίνη ή γλυκερόλη ή 1,2,3 προπανοτριόλη είναι μια αλκοόλη υγρή, διαφανής, άοσμη, γλυκιά στη γεύση και παχύρρευστη. Είναι παχύρρευστη και προέρχεται τόσο από φυσικές, ζωικές, αλλά και πετροχημικές πρώτες ύλες. Εμφανίζεται σε συνδυασμένη μορφή (τριγλυκερίδια) σε όλα τα ζωικά λίπη και φυτικά έλαια και αποτελεί, κατά μέσο όρο, περίπου 10-15% των εν λόγω υλικών.

Εικόνα 4.8: Απόβλητα βιομηχανιών βιοντίζελ – γλυκερίνη.

Στον παρακάτω πίνακα ακολουθεί βιβλιογραφική ανασκόπηση της γλυκερίνης. Παρουσιάζεται η μέση τιμή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της από τιμές που αναφέρονται στην διεθνή και ελληνική βιβλιογραφία.

Πίνακας 4.7: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά γλυκερίνης.

Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
pH		5	9,6	11	8	1,8
Αλκαλικότητα	$mgCaCO_3/kg^{-1}$	107,3	107,3	1	107,3	-
TSS	g/kg	997	997	1	997	-
TS	g/l	461	850,5	5	602,7	147
VS	g/kg	425	850,3	5	570,3	166,7
T. COD	g/l	1010	2792	8	1938,4	607,8
Ολικό άζωτο κατά Kjendhal	g/l	0	0,375	5	0,1	0,2
Ολικός Φώσφορος	mg/l	9,6	9,6	1	9,6	-

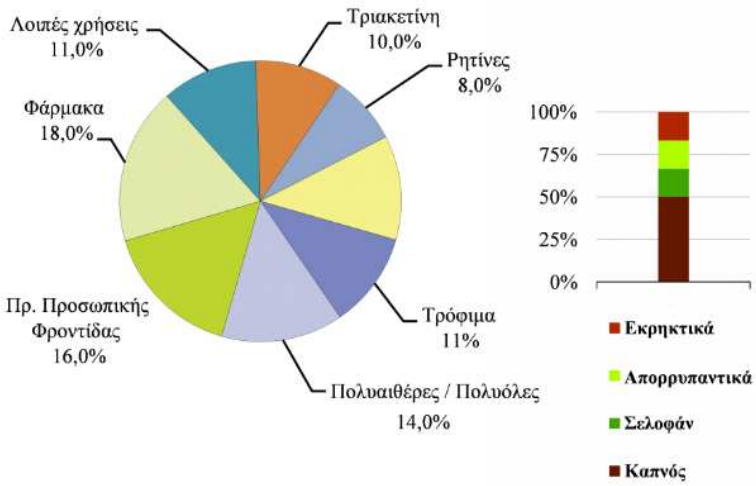
Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
Βιβλιογραφικές αναφορές						
Astals et al., 2011; Castrillón et al., 2011; Fountoulakis et al., 2009; Fountoulakis et al., 2010; Martin et al., 2013; Rivero et al., 2014; Serrano et al., 2014; Κουρατόρα κ.α, 2009; Κωνσταντάτος, 2010.						

4.6.3 Διάθεση και χρήση γλυκερίνης

Οι παραδοσιακές εφαρμογές της γλυκερίνης είτε ως πρώτη ύλη είτε ως βοηθητική ύλη, ήταν ως πρόσθετο τροφίμων, καπνού και φαρμάκων καθώς και στη σύνθεση τρι-νιτρογλυκερίνης, ρητινών και πολυουρεθάνης. Χρησιμοποιείται επίσης για την κατασκευή λάκας, βερνικιών, μελάνης, κόλλας, συνθετικών πλαστικών, ή αναγεννημένης κυτταρίνης, εκρηκτικών υλών κλπ. Τα τελευταία χρόνια λόγο της μεγάλης παραγωγής του βιοντίζελ υπήρξε μια υπερπαραγωγή και πλεόνασμα γλυκερίνης με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της αγοραστικής της αξίας (Cortright et al., 2002).

Η γλυκερίνη που αφαιρείται από το τελικό προϊόν βιοντίζελ μπορεί να εφαρμοστεί σε διάφορους τομείς. Οι κύριοι τομείς όπου μπορεί να αξιοποιηθεί το υποπροϊόν είναι:

1. Παρασκευή Σαπουνιών,
2. Παρασκευή Λιπάσματος (κομποστοποίηση),
3. Παρασκευή Κεριών,
4. Παραγωγή Τούβλων Καύσης,
5. Χρήση για φαρμακευτικούς σκοπούς.



Εικόνα 4.9: Χρήσεις γλυκερίνης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

5.1 Εισαγωγή

Ως αναερόβια χώνευση μπορεί να οριστεί η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανικό υλικό, απουσία οξυγόνου, μετατρέπεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα (de Mes, 2003). Ο Ιταλός φυσικός Alessandro Volta (1776), μετά από ανάδευση του πυθμένα μιας ρηχής λίμνης, συνέλεξε το αέριο που απελευθερώθηκε και περιέγραψε την καύση του αερίου αυτού που αργότερα θα επονομαζόταν μεθάνιο. Τότε γεννήθηκε η επιστήμη που μελετά την βιολογική παραγωγή μεθανίου και, επιστήμονες και μηχανικοί παγκοσμίως εργάστηκαν για την κατανόηση αυτής της πολύπλοκης διεργασίας και την εκμετάλλευση του μεθανίου που παράγεται κατά την αναερόβια αποδόμηση της οργανικής ύλης (Ahring, 2003). Γενικά, οι αναερόβιες διεργασίες χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων πάνω από έναν αιώνα, και αρχικά, χρησιμοποιούνταν για να σταθεροποιήσουν τα στερεά που παράγονταν (Grady, 1999). Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μια από τις βασικές και πιο παραδοσιακές μεθόδους επεξεργασίας της βιολογικής ιλύος που παράγεται κατά την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των αστικών αποβλήτων.

Έναν αιώνα νωρίτερα, ο Leeuwenhoek (1680) ήταν ο πρώτος επιστήμονας που παρατήρησε αναερόβιους μικροοργανισμούς. Ωστόσο, την εποχή εκείνη, η ανακάλυψή του αυτή δεν μπορούσε να γίνει ακόμη κατανοητή. Έτσι έπρεπε να περάσουν περίπου 200 χρόνια, για να πιστοποιηθεί η ύπαρξη αναερόβιων βακτηρίων από τον Louis Pasteur (1862).

Σήμερα, η αναερόβια επεξεργασία με ταυτόχρονη παραγωγή μεθανίου είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την σταθεροποίηση της παραγόμενης ιλύος στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, ενώ χρησιμοποιείται ακόμη για την επεξεργασία στερεών απορριμμάτων, αστικών λυμάτων και βιομάζας για

παραγωγή ενέργειας (Angelidaki, 2003; Gerardi, 2003). Σε πολλές περιπτώσεις, η παραγωγή μεθανίου δεν απαιτεί βιοαντιδραστήρες υψηλής τεχνολογίας και έτσι μπορεί να εφαρμοστεί σε χώρες που δεν μπορούν να επενδύσουν σημαντικά ποσά σε υποδομές (Αγγελής, 2007).

Κατά την αναερόβια χώνευση, τα ηλεκτρόνια που παράγονται από τη διάσπαση της οργανικής ύλης, χρησιμοποιούνται ώστε να ανάγουν τον άνθρακα στην πιο ανηγμένη οξειδωτική του κατάσταση (-4 στο CH_4). Στην περίπτωση αυτή, οι οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με την εξίσωση:

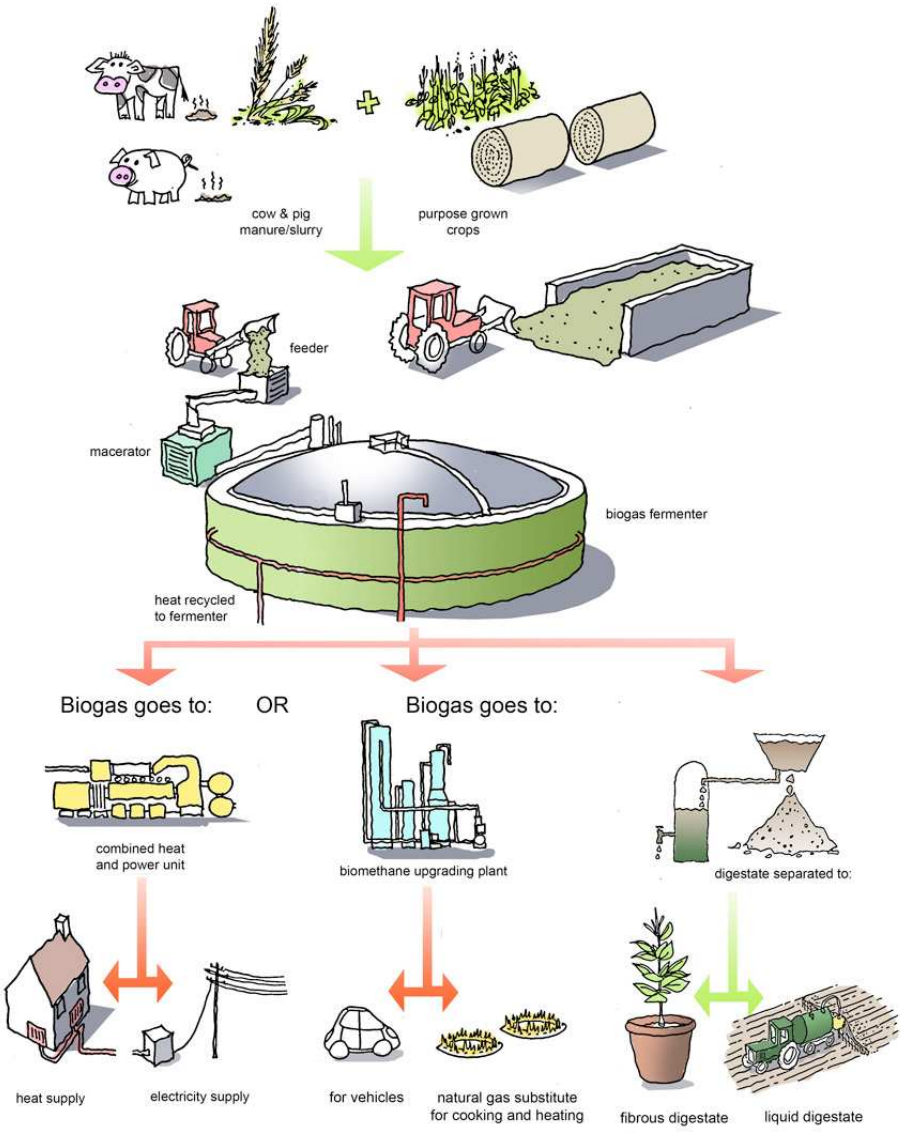
$$C_nH_aO_b + \left(n - \frac{a}{2} - \frac{b}{4}\right)H_2O \rightarrow \left(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4}\right)CO_2 + \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4}\right)CH_4 \qquad (5.1)$$

Από την αντίδραση είναι φανερό ότι η ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου αερίου μείγματος (βιοαέριο) σε μεθάνιο εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα στο υπόστρωμα. Έτσι, οι υδατάνθρακες μετατρέπονται σε ίσες ποσότητες μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, η μεθανόλη και τα λιπίδια σε περισσότερο μεθάνιο από διοξείδιο του άνθρακα, το μυρμηκικό οξύ και το οξαλικό οξύ δίνουν μεγαλύτερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα από μεθάνιο, ενώ δεν παράγεται καθόλου μεθάνιο από την υδρόλυση της ουρίας (Schink, 1988).

Σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (1atm, 0^oC), κάθε mole μεθανίου έχει όγκο 22.4 L και είναι ίσο με 64g COD, και έτσι **η μέγιστη θεωρητική παραγωγή σε μεθάνιο** είναι ίση με **0.35 L CH_4 /g COD** που αποδομείται. Το βιοαέριο που παράγεται αποτελείται από: 55-75% κ.ο. μεθάνιο, 25-50% κ.ο. διοξείδιο του άνθρακα και 1-5% κ.ο. άλλα αέρια (όπως υδρογόνο, υδρόθειο, κ.ά.). Το παραγόμενο βιοαέριο από έναν αναερόβιο χωνευτήρα μπορεί να καεί επιτόπου σε καυστήρες για παραγωγή θερμότητας, για τη θέρμανση του χωνευτήρα, καθώς και για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, συνεισφέροντας έτσι σημαντικά στη μείωση του ενεργειακού κόστους (de Mes, 2003).

Η σύγχρονη κοινωνία παράγει τεράστιες ποσότητες αποβλήτων. Η ορθολογική διαχείριση τους για τη προστασία του περιβάλλοντος, της υγείας των ανθρώπων και των ζωών είναι αναγκαιότητα. Η επιλογή της μεθόδου διαχείρισης πρέπει να στηρίζεται στην μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και στην αξιοποίηση των αποβλήτων αυτών. Η αναερόβια χώνευση είναι ιδανική τεχνολογία για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και καλύπτει τους στόχους αυτούς (Lettinga, 1995).

Τα τελευταία χρόνια και λόγο των συνεχώς αυξανομένων απαιτήσεων για “καθαρή” ενέργεια, διεξάγεται σημαντική έρευνα όσον αφορά την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα και το ενδιαφέρον εστιάζεται κυρίως σε α) γεωργικά παραπροϊόντα και υπολείμματα, β) κτηνοτροφικά παραπροϊόντα και απόβλητα, γ) βιομηχανικά παραπροϊόντα, δ) ενεργειακά φυτά και δέντρα.



Εικόνα 5.1: Διάγραμμα Αναερόβιας χώνευσης.

5.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια επεξεργασία παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με την αερόβια επεξεργασία των αποβλήτων (Gerardi, 2003). Κάποια από αυτά είναι τα ακόλουθα:

- Δυνατότητα αποδόμησης φυσικών συστατικών που αποδομούνται δύσκολα (π.χ. λιγνίνη),
- Δυνατότητα αποδόμησης ξενοβιοτικών ενώσεων (π.χ. χλωριωμένοι αλιφατικοί υδρογονάνθρακες),
- Παραγωγή μεθανίου,
- Μείωση παθογόνων μικροοργανισμών,
- Μπορεί να επεξεργαστεί υγρά απόβλητα με υψηλό οργανικό φορτίο,
- Παράγεται μικρή ποσότητα σταθεροποιημένης ιλύος,
- Οι απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά (όπως N και P) είναι μικρές,
- Καταναλώνεται ελάχιστη σχετικά ενέργεια, κυρίως για θέρμανση,
- Η παραγόμενη ιλύς είναι κατάλληλη για εδαφοβελτιωτικό,
- Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί μπορούν να διατηρηθούν χωρίς τροφοδοσία για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, χωρίς σημαντική μείωση της ενεργότητάς τους.

Τα κυριότερα μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης σε σχέση με τη διεργασία της ενεργού ιλύος είναι:

- Απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής εξαιτίας της αργής μικροβιακής ανάπτυξης των μεθανογόνων βακτηριδίων. Εξαιτίας αυτού, απαιτούνται μεγαλύτεροι βιοαντιδραστήρες και αυξάνεται το κόστος,
- Απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα για την εκκίνηση της διεργασίας, που μπορεί να διαρκέσει από 8 έως και 12 εβδομάδες,
- Η μεγάλη ευαισθησία των μεθανοβακτηρίων σε τοξικές ενώσεις (de Mes, 2003),
- Παράγεται υδρόθειο που προκαλεί δυσοσμία.

5.3 Μικροβιολογία και στάδια αναερόβιας χώνευσης

5.3.1 Περιγραφή της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης

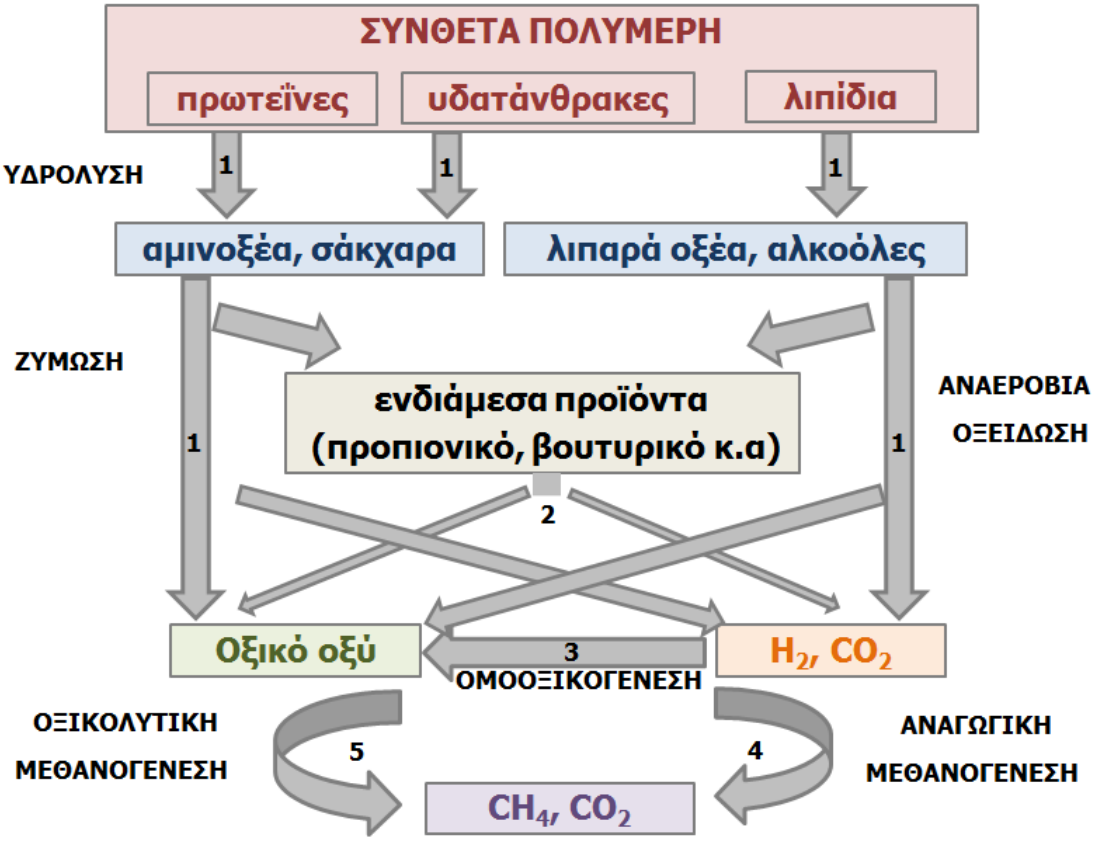
Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης αποτελεί μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων (επτά διεργασίες) με οριζόντιες και παράλληλες αντιδράσεις και παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1

(Anderson 2003; Ghaly, 1996). Αρχικά, στο στάδιο της υδρόλυσης, σύνθετες πολυμερικές αδιάλυτες ενώσεις όπως είναι οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λίπη υδρολύονται από εξωκυτταρικά ένζυμα σε διαλυτά προϊόντα μικρού μεγέθους, τα οποία μπορούν να διαπεράσουν την κυτταρική μεμβράνη και να εισχωρήσουν στο κύτταρο. Στο επόμενο στάδιο (στάδιο της οξεογένεσης), αυτές οι σχετικά απλές διαλυτές ενώσεις ζυμώνονται ή οξειδώνονται αναερόβια σε πτητικά λιπαρά οξέα, αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και αμμωνία. Ακολούθως, στο στάδιο της οξικογένεσης, τα πτητικά λιπαρά οξέα (εκτός του οξικού οξέος) μετατρέπονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος, η μεθανογένεση λαμβάνει χώρα είτε από το οξικό οξύ, είτε από αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από το υδρογόνο. Η αποσύνθεση των σύνθετων οργανικών ενώσεων προς μεθάνιο προχωρά τόσο γρήγορα, όσο αυτές μετατρέπονται σε υποστρώματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τα μεθανογόνα βακτήρια. Έτσι, μέσα στο πλαίσιο της αναερόβιας μετατροπής και οξείδωσης των οργανικών ενώσεων, η παραγωγή του οξικού οξέος αποτελεί το ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα. Για οργανικές ενώσεις που αποδομούνται δύσκολα, το στάδιο της υδρόλυσης αποτελεί το ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της διεργασίας.

Η συνολική διαδικασία της μετατροπής του σύνθετου οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να υποδιαιρεθεί σε 7 διεργασίες σύμφωνα με το Σχήμα 5.1.

1. Υδρόλυση του σύνθετου οργανικού υλικού,
2. Ζύμωση των αμινοξέων και των σακχάρων,
3. Αναερόβια οξείδωση των μεγάλου μήκους λιπαρών οξέων και αλκοολών,
4. Αναερόβια οξείδωση των ενδιάμεσων προϊόντων (όπως πτητικών λιπαρών οξέων),
5. Παραγωγή οξικού οξέος από διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (ομοοξικογένεση),
6. Μετατροπή του οξικού οξέος σε μεθάνιο (οξικολυτική μεθανογένεση),
7. Παραγωγή μεθανίου μέσω αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα από υδρογόνο.

Οι κύριες ομάδες βακτηρίων που παίρνουν μέρος σε αυτές τις αντιδράσεις χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες (Anderson, 2003): (1) βακτήρια ζύμωσης, (2) οξικογόνα βακτήρια που παράγουν υδρογόνο, (3) οξικογόνα βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο, (4) μεθανογόνα βακτήρια που ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα, (5) οξικολυτικά μεθανογόνα βακτήρια. Στο Σχήμα 5.1 φαίνονται και οι ομάδες των βακτηριδίων που εμπλέκονται στις διεργασίες για την παραγωγή μεθανίου.



Σχήμα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση της αναερόβιας χώνευσης της σύνθετης οργανικής ύλης (οι αριθμοί αναπαριστούν τις βακτηριακές ομάδες που εμπλέκονται).

Ένα γενικό κριτήριο κατάταξης των μικροοργανισμών είναι η σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζεται η κατάταξη των μικροοργανισμών ανάλογα με την ικανότητα τους να χρησιμοποιούν - και με ποιο τρόπο - το οξυγόνο. Επιπλέον οι μικροοργανισμοί και συγκεκριμένα τα βακτήρια, μπορεί να διακριθούν, ανάλογα με την θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία λαμβάνει χώρα η ανάπτυξή τους (Πίνακας 5.1).

Πίνακας 5.1: Κατάταξη των μικροοργανισμών με κριτήριο τη σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο (Gerardi, 2003).

Μικροοργανισμοί	Ιδιότητα
1. Αερόβιοι (aerobes)	Χρησιμοποιούν το μοριακό οξυγόνο
2. Προαιρετικά αναερόβιοι (facultative anaerobes)	Χρησιμοποιούν το μοριακό οξυγόνο αλλά μπορούν να ζήσουν με ζυμωτικό μεταβολισμό και σε αναερόβιες συνθήκες
3. Υποχρεωτικά αναερόβιοι (obligate anaerobes)	Δε διαθέτουν την ικανότητα χρήσης του μοριακού οξυγόνου

Μικροοργανισμοί	Ιδιότητα
3α. Αδιάφοροι αναερόβιοι (indifferent anaerobes)	Μπορούν να επιβιώσουν και σε αερόβιες συνθήκες
3β. Ανθεκτική στον αέρα αναερόβιοι (aerotolerant anaerobes)	Έχουν κάποιο όριο ανοχής στη συγκέντρωση οξυγόνου στο περιβάλλον τους
3γ. Αυστηρά αναερόβιοι (strict anaerobes)	Πεθαίνουν ακόμα και με ίχνη ελεύθερου οξυγόνου στο περιβάλλον τους

Πίνακας 5.2: Κατάταξη των μικροοργανισμών ανάλογα με την φυσική θερμοκρασιακή ανάπτυξή τους.

Είδος βακτηρίων	Θερμοκρασιακή περιοχή ανάπτυξης (^oC)
Ψυχρόφιλα	7 έως 20
Μεσόφιλα	20 έως 44
Θερμόφιλα	45 έως 60
Υπερθερμόφιλα	65 έως 110

Γενικά, στην αναερόβια χώνευση μπορούμε να πούμε ότι σε πρώτο στάδιο, ένα ετερογενές σύμπλεγμα μικροοργανισμών μετατρέπει τις πρωτεΐνες, τους υδατάνθρακες και τα λίπη κυρίως σε λιπαρά οξέα. Σε ένα δεύτερο στάδιο, τα τελικά προϊόντα του μεταβολισμού των μικροοργανισμών του πρώτου σταδίου μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από μια ξεχωριστή φυσιολογικά ομάδα αυστηρώς αναερόβιων βακτηρίων, που ονομάζονται μεθανογόνα βακτήρια (Demirel et al., 2005). Στη συνέχεια, μελετώνται ξεχωριστά οι δύο αυτές κύριες ομάδες μικροοργανισμών που συμβάλλουν στην αναερόβια επεξεργασία.

5.3.2 Πρώτο στάδιο: Υδρόλυση

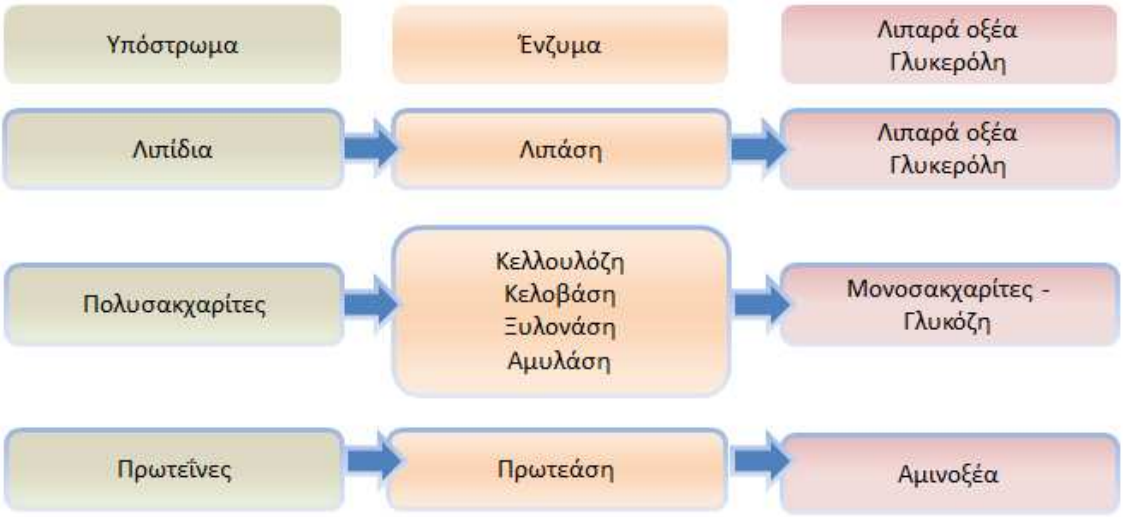
Το πιο σημαντικό συστατικό που περιέχεται στα απόβλητα είναι οι πολυμερείς ενώσεις όπως για παράδειγμα οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λίπη. Η υδρόλυση αυτών των ενώσεων σε μικρότερα μόρια είναι το πρώτο στάδιο της αναερόβιας διεργασίας.

Η υδρόλυση των σύνθετων αυτών ενώσεων καταλύεται από εξωκυτταρικά ένζυμα όπως οι αμυλάσες, οι πρωτεάσες, οι λιπάσες και οι κυτταρινάσες. Βέβαια, η υδρολυτική φάση είναι σχετικά αργή και αποτελεί ένα περιοριστικό βήμα και ένα μειονέκτημα στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης των αποβλήτων (Lettinga et al., 1999).

Οι πρωτεΐνες υδρολύονται από εξωκυτταρικά ένζυμα, τις πρωτεάσες, σε αμινοξέα. Οι πρωτεάσες, ένζυμα που διασπούν τους πεπτιδικούς δεσμούς με τους οποίους συνδέονται μεταξύ τους τα αμινοξέα, διακρίνονται σε εξωπρωτεάσες και ενδοπρωτεάσες ανάλογα με τη θέση των πεπτιδικών δεσμών που διασπούν στην πρωτεϊνική αλυσίδα.

Οι πλέον διαδεδομένοι πολυσακχαρίτες που απαντώνται στα απόβλητα είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και το άμυλο, οι οποίοι διασπώνται από εξωκυτταρικά ένζυμα, τις αμυλάσες και τις κυτταρινάσες. Το προϊόν που προκύπτει από την ενζυματική υδρόλυση των παραπάνω πολυσακχαριτών είναι η γλυκόζη (Ballesteros et al., 2010; Duff and Murray 1996).

Τα λιπίδια υδρολύονται από τις λιπάσες σε λιπαρά οξέα μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας. Επιπλέον, οι Yu, Win, Toyota, Motobayashi και Lu, το 2011, σε έρευνά τους παρατήρησαν ότι ο ρυθμός της βιοαποικοδόμησης των λιπιδίων είναι αρκετά μικρότερος από το ρυθμό της βιοαποικοδόμησης των πρωτεϊνών και των υδρογονανθράκων (Yu et al., 2011).



Σχήμα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση της υδρόλυσης.

5.3.3 Δεύτερο στάδιο: Ζύμωση / οξεογένεση

Κατά το στάδιο της ζύμωσης / οξεογένεσης διαλυτό οργανικό υλικό βιοαποδομείται προς απλούστερες οργανικές ενώσεις, κυρίως προς πτητικά λιπαρά οξέα και αλκοόλες με ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα.

Τα οργανικά μονομερή που έχουν προκύψει από το στάδιο της υδρόλυσης χρησιμοποιούνται από τα οξεογόνα κυρίως βακτήρια προς σχηματισμό πτητικών λιπαρών οξέων, αλκοολών CO_2 και H_2.

Σχήμα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση της ζύμωσης.

Το οξικό οξύ είναι το κύριο προϊόν της ζύμωσης των υδατανθράκων. Τα προϊόντα της οξεογένεσης ποικίλουν ανάλογα με το τύπο των μικροοργανισμών καθώς επίσης και των συνθηκών καλλιέργειας (θερμοκρασία, οξιδοαναγωγικό δυναμικό, pH) (Gerardi 2003). Ο οξεογόνος πληθυσμός αποτελεί περίπου το 90% του συνολικού μικροβιακού πληθυσμού σε ένα αναερόβιο χωνευτήρα (Bitton, 2005).

Ενώσεις όπως το γαλακτικό, το προπιονικό, το βουτυρικό οξύ, η αιθανόλη και ανώτερα πτητικά λιπαρά οξέα, προκαλούν συσσώρευση ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα τα βακτήρια να αυξάνουν την συγκέντρωση του υδρογόνου στο διάλυμα. Τα νέα προϊόντα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα από τα μεθανογόνα βακτήρια και πρέπει πρώτα να μετασχηματιστούν μέσω της διαδικασία της οξικογένεσης. Μεταξύ των προϊόντων της οξεογένεσης είναι η αμμωνία και το υδρόθειο τα οποία προσδίνουν μια δυσάρεστη οσμή στο στάδιο αυτό.

Τα βακτήρια του σταδίου αυτού ανήκουν στα προαιρετικά αναερόβια και καταναλώνουν το οξυγόνο το οποίο κατά λάθος εισήχθη στη διαδικασία, δημιουργώντας έτσι ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη των υποχρεωτικών αναερόβιων από τα ακόλουθα γένη: *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Clostridium*, *Micrococcus* ή *Flavobacterium* (Ziemiński, 2012).

5.3.4 Τρίτο στάδιο: Οξικογένεση

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

Σχήμα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση της οξικογένεσης.

Κάτω από υψηλή μερική πίεση υδρογόνου, οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί παρεμποδίζονται και αδυνατούν να μετατρέψουν τα πτητικά λιπαρά οξέα, με αποτέλεσμα τη μείωση στο σχηματισμό οξικού οξέως και την εκτροπή της διεργασίας.

Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί δρουν συνεργατικά επιτυγχάνοντας μείωση στη συγκέντρωση του υδρογόνου (Bjornsson et al., 2001).

Η παραγωγή του υδρογόνου αυξάνει την μερική πίεσή του. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως «υπόλειμμα» της οξικογένεσης και εμποδίζει το μεταβολισμό των οξικογενών βακτηρίων. Κατά τη διάρκεια της μεθανογένεσης, το υδρογόνο μετατρέπεται σε μεθάνιο. Η οξικογένεση και η μεθανογένεση συνήθως λαμβάνουν χώρα παράλληλα, ως συμβίωση δύο ομάδων οργανισμών.

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

$$2\,CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_3COOH + 2H_2O$$
$$4\,CO + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2CO_2$$
$$4\,CH_3OH + 2CO_2 \rightarrow 3CH_3COOH + 2H_2O$$

Η οξικογένεση είναι το στάδιο που απεικονίζει την αποδοτικότητα παραγωγής του βιοαερίου, επειδή περίπου το 70% του μεθανίου προκύπτει με την διαδικασία μείωσης των οξικών, το 25% των οποίων, παράγεται στο στάδιο αυτό. Ταυτόχρονα παράγεται και το 11% του υδρογόνου (Ziemiński, 2012).

Οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί έχουν μέγιστο ειδικό ρυθμό αύξησης μ_{max}=1 g * h^{-1} σε αντίθεση με τους μεθανογόνους που αναπτύσσονται με πολύ βραδύτερους ρυθμούς μ_{max}=0,04 g * h^{-1} (Bitton, 2005).

5.3.5 Τέταρτο στάδιο: Μεθανογένεση

Το τελικό στάδιο της αναερόβιας χώνευσης είναι η παραγωγή του μεθανίου, είτε από κατανάλωση οξικού οξέος είτε με τη σύνθεσή του από υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Περίπου το 65-70% της παραγόμενης ποσότητας μεθανίου προέρχεται από το οξικό οξύ, ενώ το υπόλοιπο 30% σχηματίζεται από το υδρογόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και το φορμικό οξύ (Angelidaki et al., 2002).

Ένας πολύ περιορισμένος αριθμός των οργανικών ενώσεων χρησιμοποιούνται ως πηγές άνθρακα και ενέργειας για την ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Το διοξείδιο του άνθρακα όπως και το μονοξείδιο του άνθρακα, το μυρμηκικό οξύ, το οξικό οξύ, η μεθανόλη, οι μεθυλαμίνες καθώς και τα διμεθυλσουλφίδια έχουν εντοπισθεί ως υποστρώματα για τη μεθανογένεση (Suraju et al., 2013).

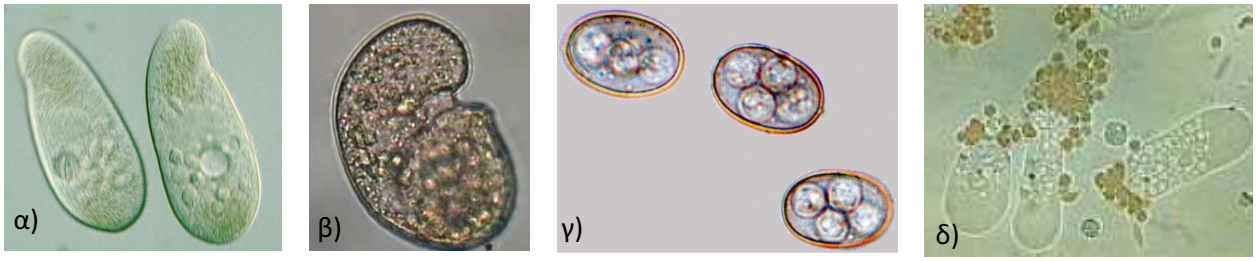
Συνοπτικά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι η αναερόβια επεξεργασία των αποβλήτων είναι μία βιολογική διεργασία, κατά την οποία οι σύνθετες οργανικές ουσίες που υπάρχουν στα ζωικά απόβλητα, διασπώνται σε άλλες, απλούστερης μορφής. Η αναερόβια ζύμωση είναι μία σημαντική διεργασία, που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των ζωικών αποβλήτων καθώς και άλλων οργανικών αποβλήτων. Είναι μία συνήθης τεχνολογία που χρησιμοποιείται στα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, η οποία όχι μόνο μειώνει την αρνητική επίπτωση των αποβλήτων στους αποδέκτες, αλλά παράγει και το μεθάνιο. Οι μικροοργανισμοί που δραστηριοποιούνται στην μεθανογένεση είναι αναερόβιοι.

Πλέον, γίνονται προσπάθειες να παράγεται από την αναερόβια επεξεργασία και υδρογόνο, με το σταμάτημα της μεθανογένεσης, ώστε να μην καταναλωθεί το υδρογόνο που παράγεται σε ενδιάμεσο στάδιο της αναερόβιας διαδικασίας (Angelidaki et al., 2002).

5.3.6 Μη μεθανογόνοι μικροοργανισμοί στην αναερόβια χώνευση

Έχει διαπιστωθεί η παρουσία διαφόρων ομάδων μικροοργανισμών στο στάδιο της μη μεθανογόνου φάσης της αναερόβιας χώνευσης όπως είναι τα βακτήρια, τα πρωτόζωα και οι μύκητες, ενώ έχουν απομονωθεί πάρα πολλά είδη των μικροοργανισμών αυτών (Metcalf & Eddy, 2003; McInernay et al., 1981). Η ύπαρξη, ο αριθμός, ο τύπος και το είδος των μικροοργανισμών αυτών, εξαρτάται από τα ποιοτικά και τα ποσοτικά χαρακτηριστικά των χρησιμοποιούμενων υποστρωμάτων. Μεταξύ των μη μεθανογόνων μικροοργανισμών που έχουν απομονωθεί στους αναερόβιους χωνευτήρες είναι τα είδη *Clostridium sp., Micrococcus sp., Peptococcus anaerobicus, Staphylococcus sp., Acetovibrio celluliticus, Lactobacillus sp., Vibrio sp. και Escherichia coli.*

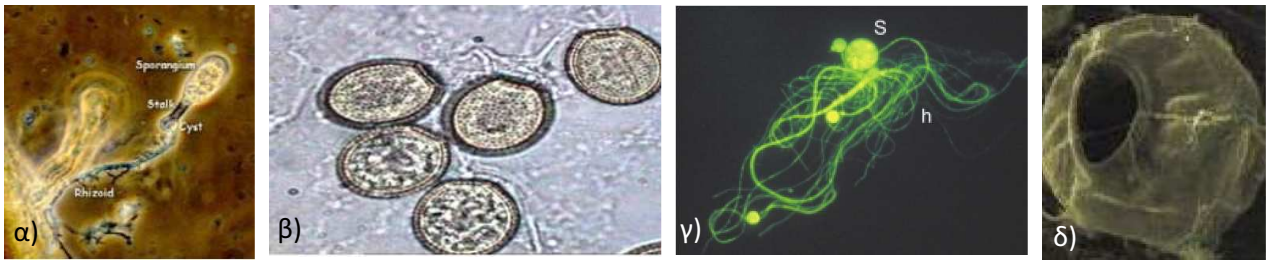
Τα πρωτόζωα συναντώνται κυρίως σε βιολογικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων, στην διεργασία ενεργού ιλύος και σε βιοφιλμ στο εσωτερικό αντιδραστήρων. Υπό αναερόβιες συνθήκες έχει διαπιστωθεί η παρουσία τους σε εργαστηριακούς αναερόβιους αντιδραστήρες ή αναερόβιες δεξαμενές, που βρίσκονται σε θερμοκρασίες 10°C ως 20°C (Telles et al., 2002). Τα κυριότερα είδη αυτών είναι τα εξής: *colpidium sp., colpoda sp., eimeria sp., entamoeba sp., euplotes sp., paramecium sp. και vorticella cupifera*. Στην παρακάτω Εικόνα 5.2 ακολουθούν κάποια από τα κυριότερα είδη πρωτόζωων.



Εικόνα 5.2: Κυριότερα είδη πρωτόζωων σε μεγέθυνση α) είδος *colpidium*, β) είδος *colpoda*, γ) *eimera* και δ) είδος *entamoeba*.

Οι αναερόβιοι μύκητες συναντώνται στα προστόμαχα των μηρυκαστικών ζώων και παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον, επειδή παράγουν υψηλής ενεργότητας ένζυμα που διασπούν λιγνοκυτταρινούχα υλικά. Επιπλέον διασπούν σε μικρότερα κομμάτια σκληρά ινώδη υλικά, διευκολύνοντας έτσι στην συνέχεια την δράση άλλων μικροοργανισμών (Shyam et al., 2004). Διαθέτουν την ικανότητα να μετατρέπουν την γλυκόζη σε οξικό οξύ, αιθανόλη και άλλα μεταβολικά προϊόντα (Phillips et al., 1988) καθώς επίσης οδηγούν τον μεταβολισμό της γλυκόζης προς παραγωγή υδρογόνου με ταυτόχρονη αποθήκευση κυτταρικής ενέργειας

(Yarlett et al., 1986). Τα τελευταία χρόνια γίνεται σημαντική έρευνα για να αξιοποιηθεί αυτή η ικανότητα των μυκήτων σε αναερόβιους χωνευτήρες με απώτερο στόχο την λήψη χρήσιμων προϊόντων (Shyam et al., 2004). Οι αναερόβιοι μύκητες ανήκουν στην τάξη *Chytridiomycetes* και μερικά χαρακτηριστικά γένη - είδη είναι τα εξής: *Neocallimastix frontalis EB188*, *Neocallimastix patriciarium*, *piromyces sp.*, *anaeromyces sp.* και *orpinomyces sp.* (O' Ffalon et al., 1991). Στην παρακάτω Εικόνα 5.3 ακολουθούν κάποια από τα κυριότερα είδη μυκήτων.



Εικόνα 5.3: Κυριότερα είδη μυκήτων σε μεγέθυνση α) γένος *Neocallimastix*, β) τάξη *Chytridiomycetes*, γ) γένος - είδος *piromyces* και δ) γένος – είδος *orpinomyces*.

Όμως, η κύρια κατηγορία μικροοργανισμών που απαντώνται στους αναερόβιους αντιδραστήρες είναι τα βακτήρια. Στη μη μεθανογόνο φάση υπάρχουν είτε προαιρετικά αναερόβια είτε υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια. Επίσης, τα προαιρετικά αναερόβια με την κατανάλωση των πολύ μικρών ποσοτήτων οξυγόνου που μπορεί να εισέλθει στην τροφοδοσία, έμμεσα προστατεύουν τα αυστηρώς αναερόβια μεθανογόνα βακτήρια (Anderson, 2003).

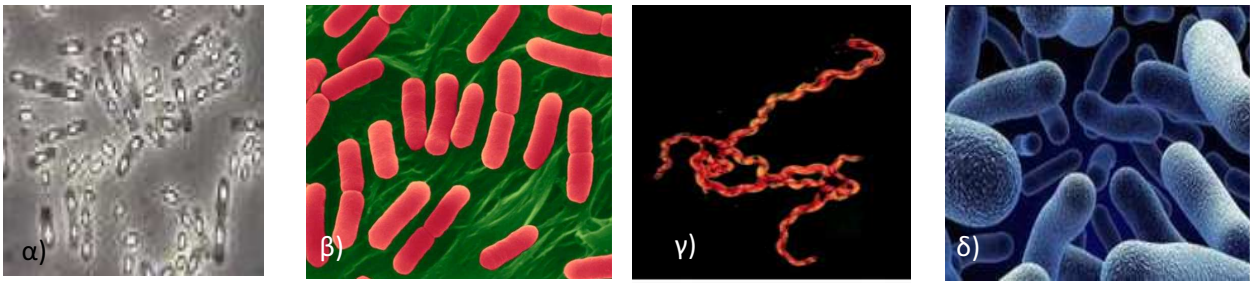
Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται διάφορα είδη μη μεθανογόνων βακτηρίων που έχουν καταγραφεί στην αναερόβια χώνευση. Όσον αφορά την υδρόλυση του σύνθετου οργανικού υλικού λαμβάνουν μέρος διάφορα βακτήρια όπως είναι τα κυτταρινολυτικά βακτήρια που παράγουν κυρίως οξικό και προπιονικό οξύ, τα ημικυτταρινολυτικά βακτήρια που παίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή αμμωνίας κατά την διάσπαση των αμινοξέων, τα αμυλολυτικά βακτήρια, τα πρωτεϊνολυτικά βακτήρια και τα λιπολυτικά βακτήρια. Έχει βρεθεί ότι τα υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια παίζουν σημαντικό ρόλο στην υδρολυτική ενεργότητα του χωνευτήρα, ιδιαίτερα όταν επεξεργάζονται αστικά λύματα (Hobson et al., 1974). Σε παρόμοια συμπεράσματα έφθασαν και οι Toerien et al. (1967) υποστηρίζοντας ότι τα υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια είναι η κύρια ομάδα μικροοργανισμών για την παραγωγή οξέων, σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες (Burbank et al., 1966) που θεωρούσαν τα προαιρετικά αναερόβια βακτήρια ως τα σημαντικότερα για την παραγωγή οξέων. Ακολουθεί ο συγκεντρωτικός Πίνακας 5.3, ο οποίος περιλαμβάνει τα κυριότερα γένη – είδη βακτηρίων που

συναντώνται άλλοτε συχνότερα και άλλοτε σπανιότερα σε αναερόβιους αντιδραστήρες καθώς και αντιπροσωπευτικές εικόνες αυτών (Εικόνα 5.4).

Πίνακας 5.3: Μη μεθανογόνα βακτήρια που έχει διαπιστωθεί η παρουσία τους στην αναερόβια χώνευση (Toerien and Hattingh, 1969).

Γένος	Είδος	Αναφορά
Aerobacter	A. aerogenes	Toerien (1967a)
Aeromonas	Aeromonas sp.	Kotze et al. (1968)
Alcaligenes	A. boukerii	Toerien (1967b)
Bacillus	B. cereus	Hattingh et al. (1967)
Bacteroides	Bacteroides sp.	Post et al. (1967)
Clostridium	C. aminovalericum	Hardman and Stadman (1960)
Escherichia	E. coli	McCarty et al. (1962)
Leptospira	L. biflexa	Toerien (1967b)
Micrococcus	M. candidus	Toerien (1967a)
Neisseria	N. catarhhalis	McCarty et al. (1962)
Pseudomonas	P. denitrificants	Burbank et al. (1966)
Sarcina	S. lutea	Burbank et al. (1966)
Streptococcus	S. diploidus	Buck et al. (1953)
Streptomyces	S. bikiniesis	Toerien (1967a)

Τα τελικά προϊόντα του μη μεθανογόνου πληθυσμού είναι τα κορεσμένα λιπαρά οξέα, το υδρογόνο, το διοξείδιο το άνθρακα, και η αμμωνία. Ιδιαίτερα σημαντικός είναι ο ρόλος των βακτηρίων που οξειδώνουν λιπαρά οξέα, όπως το προπιονικό και το βουτυρικό προς οξικό οξύ, καθώς τα προϊόντα αυτά δεν μπορούν να μεταβολιστούν από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών αυτών μέσα στην αναερόβια καλλιέργεια, είναι ιδιαίτερα αργή και απαιτεί μεγάλους χρόνους παραμονής, ειδάλλως, μπορεί να παρεμποδιστεί η μεθανογένεση, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων και κυρίως του προπιονικού οξέος, μέσα στο χωνευτήρα (Malina and Pohland, 1992).



Εικόνα 5.4: Κυριότερα γένη – είδη βακτηρίων σε μεγέθυνση α) γένος - είδος *Bacillus cereus*, β) γένος - είδος *Escherichia coli*, γ) γένος - είδος *Leptospira biflexa* και δ) γένος – είδος *Pseudomonas denitrificants.*

Στην συνολική διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, σημαντικός είναι και ο ρόλος δυο επιπλέον τύπων μικροοργανισμών, τα οποία συνυπάρχουν με τα αναερόβια βακτήρια. Αυτά είναι τα βακτήρια που ανάγουν τα θειϊκά σε υδρόθειο (sulfate-reducing bacteria), καθώς και τα ομοοξικογόνα βακτήρια που μετατρέπουν το CO_2 και το H_2 σε οξικό (homoacetogenic bacteria) (Anderson, 2003; Gerardi, 2003).

5.3.6.1 Μεταβολισμός μη μεθανογόνων μικροοργανισμών

Οι διεργασίες που ελέγχονται από μη μεθανογόνα βακτήρια είναι η υδρόλυση της σύνθετης οργανικής ύλης, η οξεογένεση και η οξικογένεση. Η υδρόλυση λαμβάνει χώρα με τη δράση ενζύμων, τις υδρολάσες, τα οποία δρουν είτε εξωκυτταρικά στην περίπτωση βιοπολυμερών, είτε ενδοκυτταρικά στην περίπτωση μικρών διμερών (Wiesmann, 2007). Τα εξωκυτταρικά ένζυμα, διασπούν το σύνθετο οργανικό υπόστρωμα (λίπη, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες) σε μικρότερα μόρια.

Η αποδόμηση των λιπιδίων πραγματοποιείται με τη βοήθεια του ενζύμου λιπάση, προκαλώντας β-οξείδωση. Η β-οξείδωση των λιπαρών οξέων μεγάλου μήκους οδηγεί στο σχηματισμό οξικού οξέος, ενώ κατά την β-οξείδωση των λιπιδίων ακανόνιστου μεγέθους σχηματίζεται μείγμα οξικού και προπιονικού οξέος. Ο τελικός δέκτης ηλεκτρονίων για την β-οξείδωση των λιπαρών οξέων μεγάλου μοριακού βάρους κάτω από αναερόβιες συνθήκες είναι το διοξείδιο του άνθρακα (McCarty et al., 1982). Για παράδειγμα, ο καταβολισμός του βουτυρικού οξέος από το είδος *Syntrophomonas wolfeii* γίνεται μέσω β-οξείδωσης και παράγεται οξικό οξύ και υδρογόνο, ενώ η οξείδωση του προπιονικού οξέος από το είδος *Syntrofobacter wolinii* έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή οξικού, διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου (Anderson, 2003).

Από την άλλη μεριά, οι πρωτεΐνες διασπώνται εξωκυτταρικά σε πολυπεπτίδια και αμινοξέα από την πρωτεάση. Περαιτέρω διάσπαση των αμινοξέων γίνεται με τη βοήθεια διαφόρων διαφορετικών μηχανισμών, ανάλογα με τους μικροοργανισμούς που εμπλέκονται κάθε φορά. Τα τελικά προϊόντα της αποδόμησης των πρωτεϊνών είναι τα οργανικά οξέα (Anderson, 2003).

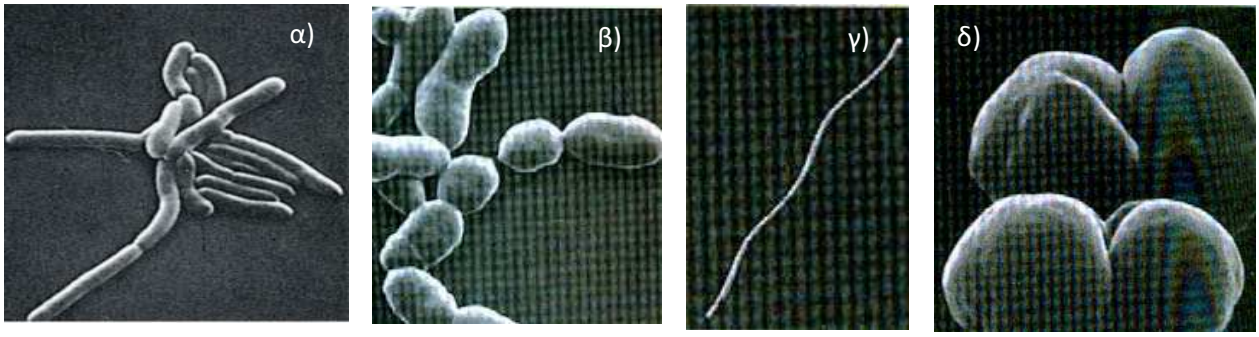
Τέλος, οι υδατάνθρακες αποδομούνται με τη βοήθεια διαφόρων ενζύμων παράγοντας διάφορα προϊόντα όπως: υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα, αιθανόλη, μυρμηκικό, οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, βαλερικό, γαλακτικό οξύ και διάφορα άλλα οξέα. Τα προϊόντα αυτά της ζύμωσης διαφέρουν ανάλογα με το είδος ή το γένος των βακτηρίων καθώς επίσης και με τις συνθήκες που αναπτύσσονται (Hobson et al., 1973). Λεπτομερέστερη αναφορά για τη βιολογική αποδόμηση των υδατανθράκων πραγματοποιείται στο επόμενο κεφάλαιο.

Τα τελικά προϊόντα της μη μεθανογόνου φάσης που είναι τα κορεσμένα λιπαρά οξέα, το υδρογόνο, το διοξείδιο το άνθρακα και η αμμωνία, χρησιμοποιούνται στη συνέχεια από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, όπως θα δούμε παρακάτω, για την τελική μετατροπή του σύνθετου οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε έναν αναερόβιο σύστημα, μέσω μιας σειράς πολύπλοκων βιοχημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται από διαφορετικούς σε φυσιολογία μικροοργανισμούς, είτε μέσω μιας διεργασίας δύο σταδίων, όπου στο πρώτο στάδιο τα μη μεθανογόνα βακτήρια αποδομούν την οργανική ύλη σε έναν οξεογόνο αντιδραστήρα, και στο δεύτερο στάδιο παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από τα προϊόντα του πρώτου αντιδραστήρα (Lo and Liao, 1986; Yilmazer and Yenigun, 1999).

5.3.7 Μικροβιολογία μεθανογόνων μικροοργανισμών

Η παραγωγή μεθανίου είναι το βασικό χαρακτηριστικό των μεθανογόνων μικροοργανισμών και αποτελεί το κύριο καταβολικό προϊόν τους. Τα μεθανογόνα βακτήρια είναι αυστηρά αναερόβιοι μικροοργανισμοί, που μπορεί να ζουν στο στομάχι των μηρυκαστικών και άλλων ζώων, σε ιλύς αποχετεύσεων, σε γεωθερμικές πηγές, σε απόνερα ή στο υπέδαφος και γενικά απαντώνται στη φύση σε ανοξικά περιβάλλοντα. Η διάμετρος των επιμέρους κυττάρων τους ποικίλλει από 0.1-15 μm, ενώ τα νηματώδη φτάνουν μέχρι τα 200 μm σε μήκος. Τα κύρια γένη των μικροοργανισμών που έχουν προσδιοριστεί για μεθανογένεση είναι το *Methanobacterium sp., Methanobacillus sp., Methanosaeta sp.* (μέχρι

πρότινος γνωστό ως *Methanothrix sp*.) και *Methanosarcina sp.* Η κατάταξή των μεθανογόνων γίνεται βάση των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών, του υποστρώματος που καταναλώνουν, του τύπου των ενζύμων που παράγουν και της βέλτιστης θερμοκρασίας ανάπτυξης τους. Έχει βρεθεί μια μεγάλη ποικιλία μεθανογόνων μικροοργανισμών που διαφέρουν σε μέγεθος και σχήμα (Εικόνα 5.5).



Εικόνα 5.5: Κύτταρα μεθανογόνων βακτηρίων που δείχνουν την μορφολογική ποικιλία των μικροοργανισμών αυτών, α) *Methanobrevibacter ruminantum,* β) *Methanobacterium AZ,* γ) *Methanospirillium hungatii,* δ) *Methanosarcina barkeri* (Madigan et al, 1997).

Για την ανάπτυξη και το μεταβολισμό τους, τα μεθανογόνα βακτήρια χρησιμοποιούν περιορισμένο αριθμό απλών οργανικών ενώσεων. Έτσι, η παραγωγή του μεθανίου γίνεται συνήθως είτε μέσω της αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα από το υδρογόνο, είτε μέσω λύσης του οξικού οξέος (οξικολυτική μεθανογένεση). Επιπλέον, κάποιοι μεθανογόνοι (μεθυλότροφοι) χρησιμοποιούν το μυρμηκικό οξύ, τη μεθανόλη, τις μεθυλαμίνες και το διμεθυλοσουλφίδιο, ως δότη ηλεκτρονίων. Στον Πίνακα 5.4 που ακολουθεί φαίνονται οι κυριότερες αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου.

Όλοι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν $NH4^+$ ως πηγή αζώτου και φώσφορο (HPO_4^- - P) για την ομαλή λειτουργία τους, ενώ σε όλα τα είδη είναι απολύτως απαραίτητα ιχνοστοιχεία, όπως νικέλιο, σίδηρος και κοβάλτιο (Gerardi, 2003).

Πίνακας 5.4: Κυριότερες αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου στο στάδιο της μεθανογένεσης.

Αντιδράσεις
Υδρογονοτροφικές αντιδράσεις $4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ $4HCOO^- + 4H^+ \rightarrow CH_4 + 3CO_2 + 2H_2O$ $4CO + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 3CO_2$
Οξικολυτικές αντιδράσεις $CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_4 + CO_2$
Αντιδράσεις με μεθυλομάδες $3CH_3OH + 6H \rightarrow 3CH_4 + 3H_2O$ $4CH_3NH_3^+ + 2H_2O \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 4NH_4^+$

5.4 Υποστρώματα για αναερόβια χώνευση

Διάφοροι τύποι βιομάζας, έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα, για την παραγωγή μεθανίου. Η βιολογική ιλύς που παράγεται κατά την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των αστικών αποβλήτων (Gavala et al., 2003), καθώς και τα αστικά στερεά απόβλητα (Zitomer et al., 2005), αποτελούν τα συνηθέστερα υποστρώματα της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης.

Επιπλέον, τα στερεά απόβλητα φρούτων και λαχανικών που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες ημερησίως, μπορούν να υποστούν αναερόβια επεξεργασία (Arvanitoyannis et al., 2006; Borja et al., 2006a) εξαιτίας της μεγάλης βιοαποδομησιμότητάς τους.

Επίσης, ζωικά απόβλητα από χοιροστάσια (Hobson and Shaw, 1973; Summers et al., 1983) ή από φάρμες με πουλερικά και/ή βοοειδή (Bousfield et al., 1979; Summers et al., 1987), απόβλητα βιομηχανιών όπως βιομηχανίας παραγωγής ελαιόλαδου (Arvanitoyannis et al., 2007; Borja et al., 2006b), βιομηχανίας παραγωγής τυριού (Demirel and Yenigun, 2002; Demirel et al., 2005; Malaspina et al., 1995; Passeggi et al., 2009), βιομηχανίας παραγωγής πατάτας (Monou et al., 2008), βιομηχανίας παραγωγής τροφίμων (Carucci et al., 2005), βιομηχανίας παραγωγής οίνου (Perez-Garcia et al., 2005), τα οποία είναι πλούσια σε σάκχαρα, συχνά διασπώνται και σταθεροποιούνται μέσω αναερόβιας επεξεργασίας.

Για την παραγωγή μεθανίου μέσω αναερόβιας χώνευσης, έχουν μελετηθεί και διάφορα ενεργειακά φυτά, όπως ο σόργος (Antonopoulou et al., 2008a; Lehtomaki and Bjornsson, 2006), το ζαχαρότευτλο (Grohmann and Bothast, 1994), ή το κριθάρι (Neves et al., 2006) με σημαντικές αποδόσεις.

Η αναερόβια χώνευση, χρησιμοποιείται ως μέθοδος επεξεργασίας σχεδόν κάθε είδους αποβλήτου.

5.5 Συστήματα αναερόβιας χώνευσης

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες για την αποτελεσματικότερη λειτουργία της αναερόβιας διεργασίας ενός απόβλητου είναι και η επιλογή της καταλληλότερης διάταξης ή του βιοαντιδραστήρα, που θα χρησιμοποιηθεί για την χώνευση αυτού. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί διάφοροι τύποι χωνευτήρων και διατάξεων αναερόβιας επεξεργασίας βιολογικής ιλύος, καθώς και άλλων αποβλήτων. Η βασική διαφορά μεταξύ των συστημάτων αυτών έγκειται στην διαφορετική αναλογία του χρόνου παραμονής των στερεών (Solids Retention Time) και του υδραυλικού χρόνου παραμονής (Hydraulic Retention Time) (SRT/HRT). Το ποιο σύστημα θα επιλεγεί κάθε φορά, εξαρτάται αφ' ενός από οικονομικά κριτήρια (κόστη κατασκευής και λειτουργίας του αναερόβιου συστήματος) και αφ' ετέρου από τα χαρακτηριστικά του διαθέσιμου προς χώνευση υλικού (οργανικό φορτίο, συγκέντρωση στερεών, πιθανή παρουσία τοξικών ουσιών). Ο Lettinga, προσδιόρισε τις εξής πέντε συνθήκες που πρέπει να πληροί ένα αποδοτικό αναερόβιο σύστημα (Lettinga, 1995):

1. Υψηλή κατακράτηση της ενεργού βιομάζας στον αντιδραστήρα, κατά την διάρκεια της λειτουργίας του,

2. Επαρκής επαφή μεταξύ της βιομάζας και του διαθέσιμου προς χώνευση απόβλητου,

3. Υψηλούς ρυθμούς αντιδράσεων και απουσία περιορισμών, από φαινόμενα μεταφοράς,

4. Ικανότητα προσαρμογής της βιομάζας σε διαφορετικούς τύπους αποβλήτων,

5. Επικράτηση ευνοϊκών περιβαλλοντικών συνθηκών για όλα τα είδη των μικροοργανισμών, στις επιβαλλόμενες λειτουργικές συνθήκες.

Διακρίνονται τρεις κατηγορίες συστημάτων αναερόβιας χώνευσης (Sutton, 1990): α) συστήματα, που η λειτουργία τους βασίζεται στην ανάπτυξη αιωρούμενων μικροοργανισμών σε υγρό μέσο (συμβατική αναερόβια χώνευση), β) συστήματα, στα οποία οι μικροοργανισμοί προσκολλώνται σε κάποιο στερεό πληρωτικό υλικό (ταχύρρυθμη αναερόβια χώνευση) και γ) αυτά που είναι συνδυασμός των δύο προηγούμενων περιπτώσεων ή που λειτουργούν έτσι, ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός κοκκώδους ιλύος στο εσωτερικό τους (υβριδικοί αναερόβιοι χωνευτήρες). Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των παραπάνω συστημάτων.

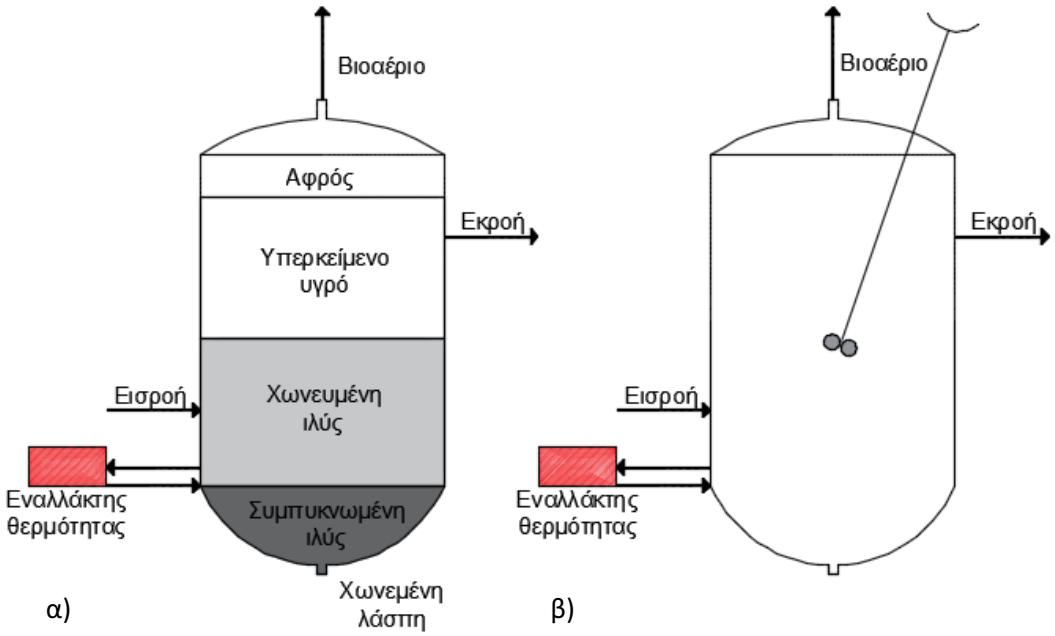
Αυξημένους λόγους SRT/HRT παρουσιάζουν συστήματα στα οποία οι μικροοργανισμοί δεν είναι αιωρούμενοι στο υγρό, αλλά είναι ακινητοποιημένοι και προσκολλημένοι πάνω σε στερεές επιφάνειες (π.χ. χαλίκι ή πλαστικό). Παράδειγμα του πιο γνωστού τέτοιου τύπου συστήματος είναι τα αναερόβια φίλτρα ανοδικής και καθοδικής ροής. Οι αντιδραστήρες αυτοί χρησιμοποιούνται κυρίως για απόβλητα με μικρές συγκεντρώσεις σε αιωρούμενα στερεά (Bermudez, 1988). Προσκολλημένοι μικροοργανισμοί πάνω σε μικρότερα μέσα, όπως π.χ σε άμμο και ενεργό άνθρακα περιέχονται και σε ένα άλλο τύπο αντιδραστήρα, με ανοδική ροή αποβλήτων, που είναι ο αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης. Υπάρχουν αρκετές εργαστηριακές μελέτες και εφαρμογές μεγάλης κλίμακας που αφορούν στην αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων με χρήση αντιδραστήρων αυτού του τύπου. Βασικό μειονέκτημα των αντιδραστήρων αυτών είναι το μεγάλο κόστος που απαιτείται για την πάκτωση του αντιδραστήρα με το υλικό πλήρωσης (Mc Dermott, 1983).

Ένας αντιδραστήρας χωρίς υλικό πλήρωσης, ο οποίος όμως περιέχει ακινητοποιημένα βακτήρια ώστε να επιτυγχάνονται μεγάλοι χρόνοι παραμονής στερεών, είναι και ο αντιδραστήρας ανοδικής ροής με κουβέρτα ιλύος (UASB). Ο αντιδραστήρας αυτός παρουσιάζει το σημαντικό πλεονέκτημα του σχηματισμού συμπαγών βιολογικών συσσωματωμάτων από μεθανογόνα βακτήρια, με πολύ καλές ιδιότητες καθίζησης. Η παρουσία των συσσωματωμάτων αυτών είναι σημαντική για τη βιολογική διάσπαση των αποβλήτων, επιτρέποντας ταυτόχρονα τη λειτουργία του αντιδραστήρα σε υψηλούς ρυθμούς επεξεργασίας. Μια τροποποίηση του αντιδραστήρα UASB είναι ο αναερόβιος αντιδραστήρας με διαφράγματα (ABR). Αποτελείται από μια σειρά διαδοχικών διαμερισμάτων όπου το υγρό απόβλητο ρέει ανοδικά διαμέσου μιας μερικώς ρευστοποιημένης κουβέρτας μικροοργανισμών. Οι ABR έχουν το πλεονέκτημα του υψηλού ρυθμού αφαίρεσης του οργανικού φορτίου και του χαμηλού υδραυλικού χρόνου παραμονής.

Σημαντικό ρόλο παίζουν και τα διβάθμια αναερόβια συστήματα ή συστήματα δύο σταδίων (Lo and Liao, 1988). Η βασική αρχή λειτουργίας των συστημάτων αυτών είναι ότι διαχωρίζουν τα δύο βασικά στάδια της αναερόβιας διεργασίας (οξεογένεση – μεθανογένεση) σε χωριστούς αντιδραστήρες. Συγκεκριμένα, στον πρώτο αντιδραστήρα υδρολυτικά και οξεογόνα βακτήρια παράγουν πτητικά λιπαρά οξέα, τα οποία μετατρέπονται σε μεθάνιο στο δεύτερο αντιδραστήρα (Ghaly et al., 2000). Τα πλεονεκτήματα της διεργασίας αυτής είναι ο καλύτερος έλεγχος των δυο ξεχωριστών διεργασιών, ακριβής έλεγχος του pH για τα δυο στάδια, μικρότερα απαιτούμενα μεγέθη των αντιδραστήρων και η καλύτερη λειτουργία της μεθανογένεσης, η οποία δεν παρεμποδίζεται από πιθανά παράγωγα της πρώτης διεργασίας (Antonopoulou et al., 2008b; Bitton, 2005; Saddoud et al., 2007).

5.5.1 Συμβατική αναερόβια χώνευση ενός σταδίου

Οι συμβατικοί αναερόβιοι χωνευτήρες είναι από κατασκευαστική άποψη οι απλούστεροι τύποι βιοαντιδραστήρων. Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται αιωρούμενοι μέσα στο υγρό μέσο και η ομοιογένεια της υγρής φάσης επιτυγχάνεται με μηχανική ανάδευση (Σχήμα 5.5). Σε αυτά τα συστήματα ο χρόνος παραμονής στερεών (και κατά συνέπεια μικροοργανισμών) είναι ίδιος με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, οπότε δεν υπάρχει η δυνατότητα επιβολής υψηλών ρυθμών αραίωσης.



Σχήμα 5.5: Συμβατική αναερόβια χώνευση ενός σταδίου, α) Μερική ανάμιξη, β) Πλήρης ανάμιξη.

Διακρίνουμε τρεις βασικούς τρόπους λειτουργίας. Ο αναδευομένος χωνευτήρας ονομάζεται **διαλείποντος έργου (batch)**, όταν παραμένει κλειστός στη μεταφορά μάζας, κατά την διάρκεια της λειτουργίας του. Τότε η σύσταση των αντιδρώντων μεταβάλλεται με τον χρόνο, ενώ τα προϊόντα συλλέγονται, αφού τελειώσουν όλες οι αντιδράσεις. Στην περίπτωση βέβαια της αναερόβιας διεργασίας τελικό προϊόν είναι το βιοαέριο, το οποίο όσο περνάει ο χρόνος παράγεται σε μεγαλύτερες ποσότητες. Συνήθως, καταχραστικά, αναφερόμαστε σε λειτουργία διαλείποντος έργου όταν δεν έχουμε υγρή τροφοδοσία και απορροή σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα, αν και παράγεται και απομακρύνεται συνεχώς βιοαέριο.

Ο αντιδραστήρας ονομάζεται **ημιδιαλείποντος έργου ή συνεχούς τροφοδότησης (semibatch ή fedbatch)**, όταν τα αντιδρώντα προστίθενται κατά την διάρκεια της λειτουργίας του. Σε αυτή την περίπτωση ο όγκος του αντιδρώντος διαλύματος μεταβάλλεται με τον χρόνο. Τέλος, ονομάζεται **συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR)** όταν λειτουργεί με συνεχή τροφοδότηση και συνεχή απορροή. Τότε ο όγκος του και η σύσταση του παραμένουν χρονικά σταθερές, ενώ το ίδιο σχεδόν ισχύει και για το παραγόμενο βιοαέριο. Αυτός ο τρόπος λειτουργίας του CSTR αναφέρεται ως μόνιμη κατάσταση (Λυμπεράτος, 1998).

Ο συμβατικός **αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση (CSTR)** είναι ο πιο συνήθης και απλός τύπος βιοαντιδραστήρα. Σε χωνευτήρα CSTR ο μέσος χρόνος παραμονής των μικροοργανισμών είναι ίσος με το χρόνο υδραυλικής παραμονής (HRT). Εδώ να διευκρινιστεί ότι ως χρόνος παραμονής των στερεών/μικροοργανισμών (Solids Retention Time, SRT) ενός αναερόβιου χωνευτήρα, ορίζεται ο λόγος της ενεργού βιομάζας του χωνευτήρα προς τον ρυθμό παραγωγής της ενεργού βιομάζας στο σύστημα. Για να αποφευχθεί η έκπλυση των αργά αναπτυσσόμενων μεθανογόνων βακτηρίων, οι χωνευτήρες αυτοί σχεδιάζονται με χρόνο υδραυλικής παραμονής περίπου 20-30 ημέρες και πολύ πιο σπάνια κάτω από 10 ημέρες (Parkin and Owen, 1986). Πλεονέκτημά του είναι η ικανότητα επεξεργασίας αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις σε αιωρούμενα στερεά και σε διαλυτά οργανικά, καθώς και η διατήρηση ομοιόμορφων συνθηκών θερμοκρασίας, υποστρώματος, θρεπτικών και pH σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα.

Όταν ο χωνευτήρας είναι μερικώς αναδευομένος τα αιωρούμενα στερεά της τροφοδοσίας μπορούν εύκολα να καθιζάνουν και να συσσωρεύονται στο εσωτερικό του. Αυτό για μεγάλες περιόδους λειτουργίας του χωνευτήρα είναι αιτία δημιουργίας νεκρών ζωνών

(νεκροί όγκοι) στο εσωτερικό του και κατά συνέπεια μείωσης της απόδοσης του (Monteith and Stephenson, 1981). Επίσης, αυτοί οι χωνευτήρες λειτουργούν σε υψηλότερους χρόνους παραμονής σε σχέση με τους πλήρως αναδευομένους. Γενικά στην συμβατική αναερόβια χώνευση ενός σταδίου και ανεξάρτητα της ανάμιξης απαιτούνται μεγάλοι όγκοι αντιδραστήρων, ενώ η διεργασία έχει μικρή απόδοση αφαίρεσης του οργανικού υλικού. Επίσης, υπάρχει πάντα και το ενδεχόμενο αντιμετώπισης προβλημάτων στην ανάδευση, εξαιτίας της πολύ υψηλής συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών, καθώς και το πρόβλημα ευαισθησίας σε τοξικές ενώσεις και σε αιφνίδιες αυξήσεις της οργανικής φόρτισης. Τυπικές τιμές οργανικής φόρτισης σε συμβατικούς αναερόβιους χωνευτήρες ενός σταδίου είναι από 1 έως 10KgCOD/m^3d (Hall, 1992).

Η διεργασία συμβατικής αναερόβιας χώνευσης ενός σταδίου παρουσιάζει τα παρακάτω πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα (Hall, 1992):

- Είναι κατάλληλη για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών,
- Είναι κατάλληλη για πολύ ισχυρά υγρά απόβλητα,
- Η λειτουργία της και η παρακολούθηση της είναι απλή,
- Η πλήρης ανάδευση ελαχιστοποιεί τους νεκρούς όγκους,
- Δεν λαμβάνονται υπόψη οι ιδιότητες καθίζησης της βιομάζας.

Τα μειονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι τα εξής:

- Απαιτούνται συνήθως μεγάλοι όγκοι αντιδραστήρων,
- Η ανάμιξη είναι δύσκολη, για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών,
- Η απόδοση μετατροπής του οργανικού υλικού σε βιοαέριο είναι χαμηλή και είναι ευαίσθητη σε τοξικές ουσίες και αιφνίδιες αυξήσεις της οργανικής φόρτισης.

5.5.2 Συμβατική αναερόβια χώνευση δύο σταδίων

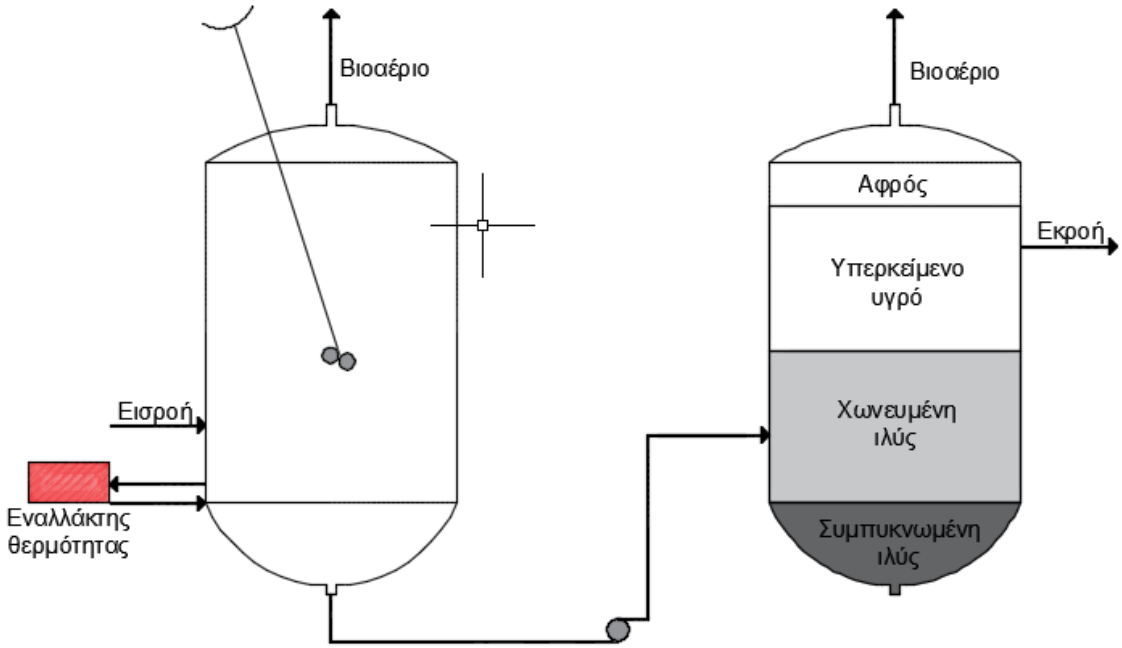
Η συμβατική αναερόβια χώνευση των δύο σταδίων λαμβάνει χώρα σε δύο χωνευτήρες, εκ των οποίων θερμαίνεται συνήθως μόνο ο πρώτος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.6 (Σκιαδάς, 1998). Στη διάταξη αυτή εφαρμόζονται μικρότεροι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής και οι αντιδραστήρες δέχονται υψηλότερες οργανικές φορτίσεις σε σχέση με την αναερόβια χώνευση του ενός σταδίου. Το κυριότερο μέρος της βιολογικής επεξεργασίας γίνεται στον πρώτο αντιδραστήρα, ενώ ο δεύτερος διαχωρίζει τα στερεά (βιομάζα και αιωρούμενα στερεά που δεν πρόλαβαν να υδρολυθούν) από το υγρό. Η ιλύς που συγκεντρώνεται επιστρέφει στον πρώτο αντιδραστήρα, αυξάνοντας έτσι τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών και μεθανογόνων μικροοργανισμών. Η μεγάλη συγκέντρωση των μεθανογόνων έχει σαν αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη αποδόμηση του υποστρώματος, τη δυνατότητα επιβολής υψηλότερης οργανικής φόρτισης και κατά συνέπεια την λειτουργία σε μικρότερους υδραυλικούς χρόνους παραμονής.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης δύο σταδίων είναι: α) ο αυξημένος χρόνος παραμονής στερεών και β) ο μικρός απαιτούμενος όγκος χωνευτήρων, με την προϋπόθεση βέβαια ότι τα χαρακτηριστικά καθίζησης της βιομάζας επιτρέπουν τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των στερεών από το υγρό κατά το δεύτερο στάδιο. Συνήθως η ταχύτητα καθίζησης μειώνεται: α) από την δημιουργία και την παγίδευση φυσαλίδων βιοαερίου είτε στο εσωτερικό του χωνευτήρα είτε στην επιφάνεια των σωματιδίων βιομάζας, β) από την παρουσία τοξικών συστατικών και γ) από αιφνίδιες αυξήσεις της οργανικής φόρτισης. Πολύ συχνά η διεργασία περιλαμβάνει προ-επεξεργασία της εκροής του πρώτου σταδίου για την βελτίωση των χαρακτηριστικών καθίζησης της βιομάζας: α) με την προσθήκη κροκιδωτικών ή β) με την απαέρωση ή γ) με την απότομη ψύξη ή δ) με την ανάδευση ή τέλος ε) με την εφαρμογή κενού (Frostell, 1985; Stronach et al., 1986; Velasco et al., 1986).

Η αναερόβια χώνευση δύο σταδίων είναι κατάλληλη για την επεξεργασία ισχυρών υγρών αποβλήτων. Η ισχύς τους μπορεί να είναι οσοδήποτε μεγάλη, αρκεί αυτό να μην έχει αρνητικές επιπτώσεις στα χαρακτηριστικά καθίζησης της βιομάζας. Τυπικές τιμές ρυθμού οργανικής φόρτισης είναι μεταξύ 0.5 και 10 $KgCOD/m^3d$, για χρόνους υδραυλικής παραμονής από 0.5 έως 5 ημέρες (Frostell, 1985). Αξίζει να αναφερθεί ότι η αποδοτικότητα της διεργασίας αναερόβιας χώνευσης δύο σταδίων είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερη από αυτή του ενός σταδίου. Για απόβλητα με συγκέντρωση οργανικού υλικού μέχρι 10 gCOD/l είναι εφικτή

απόδοση μετατροπής οργανικού υλικού μέχρι 95%. Η διεργασία συμβατικής αναερόβιας χώνευσης δύο σταδίων παρουσιάζει τα παρακάτω πλεονεκτήματα (Hall, 1992):

- Είναι κατάλληλη για πολύ ισχυρά υγρά απόβλητα,
- Η λειτουργία της και η παρακολούθησή της είναι απλή,
- Η πλήρης ανάδευση ελαχιστοποιεί τις νεκρούς όγκους,
- Είναι εφικτή σχετικά υψηλότερη απόδοση μετατροπής οργανικού υλικού,
- Απαιτείται μικρότερος όγκος χωνευτήρων.



Σχήμα 5.6: Διάταξη συμβατικής αναερόβιας χώνευσης δυο σταδίων.

Τα μειονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι τα εξής:

- Τα χαρακτηριστικά καθίζησης επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας,
- Δεν είναι κατάλληλη για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση στερεών,
- Μπορεί να είναι απαραίτητη η προ-επεξεργασία για την βελτίωση των χαρακτηριστικών καθίζησης της βιομάζας.

5.5.3 Ταχύρρυθμες διατάξεις αναερόβιας χώνευσης

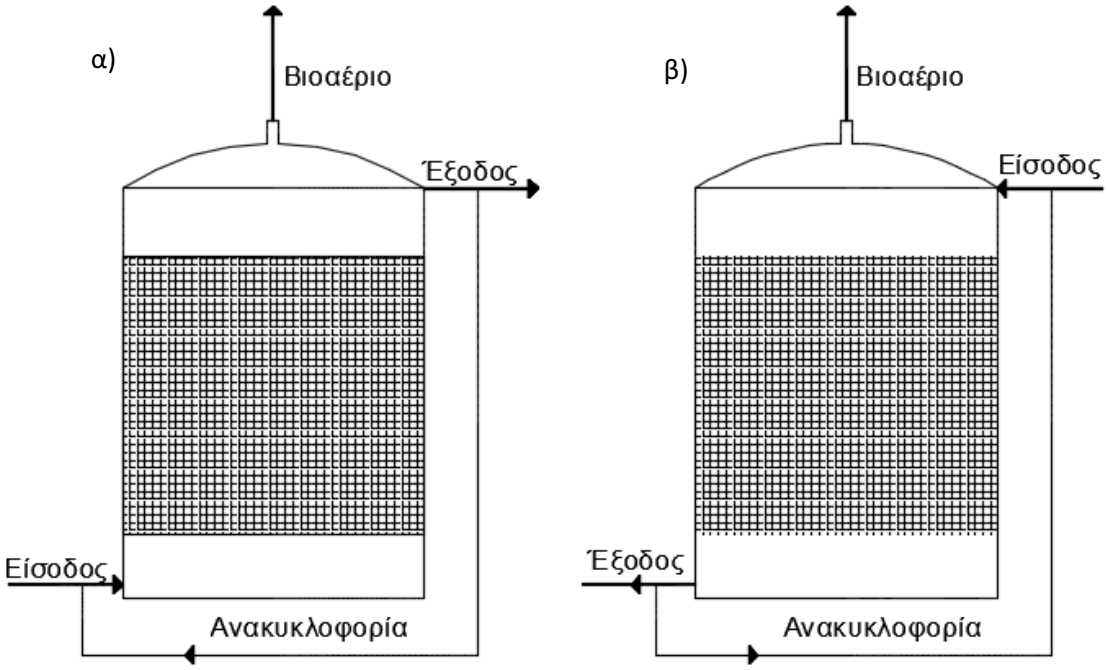
Η ταχύρρυθμη αναερόβια χώνευση βασίζεται στην ανάπτυξη μικροοργανισμών προσκολλημένων σε πληρωτικό υλικό και παρουσιάζει πλεονεκτήματα στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων μέτριας οργανικής ισχύος, με ελάχιστα αιωρούμενα στερεά. Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού σχηματίζοντας ένα βιολογικό στρώμα κι έτσι δεν παρασύρονται προς την εκροή του χωνευτήρα, ακόμη και για υψηλές τιμές υδραυλικής φόρτισης. Συνεπώς, οι χωνευτήρες με πληρωτικό υλικό μπορούν να λειτουργούν σε υψηλές ταχύτητες ροής διατηρώντας ταυτόχρονα υψηλές τιμές συγκέντρωσης βιομάζας και χρόνου παραμονής στερεών, με αποτέλεσμα την αποδοτικότερη αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Το πληρωτικό υλικό μπορεί είτε να σχηματίζει σταθερή κλίνη (αναερόβιο φίλτρο) ή σε πολύ μεγάλες ταχύτητες ροής να αιωρείται (διαστελλόμενη και ρευστοποιημένη κλίνη).

Ανάμεσα στις ταχύρρυθμες διεργασίες που έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια, ο αναερόβιοι αντιδραστήρες ανοδικής ροής που σχηματίζουν 'κουβέρτα' ιλύος (UASB) είναι οι πιο επιτυχημένοι και έχουν επικρατήσει ιδιαίτερα στην βιομηχανική πρακτική επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

5.5.3.1 Αναερόβια φίλτρα

Στα αναερόβια φίλτρα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.7 (Σκιαδάς, 1998), το προς επεξεργασία απόβλητο εισέρχεται κατακόρυφα είτε ανοδικά είτε καθοδικά σε μία στήλη που είναι γεμάτη με κάποιο αδρανές στερεό πληρωτικό υλικό όπως χαλίκι, γυάλινες χάντρες ή διάτρητο πολυεστέρα. Το πληρωτικό υλικό δρα ως μία επιφάνεια την οποία καλύπτουν μικροοργανισμοί, οι οποίοι σχηματίζουν ένα λεπτό βιολογικό στρώμα (βιοφιλμ) που προσκολλάται με ισχυρούς δεσμούς πάνω στο υλικό. Εκτός όμως από το βιολογικό στρώμα, ένα μεγάλο μέρος της δραστικής βιομάζας βρίσκεται στον χώρο ανάμεσα στα σωματίδια του πληρωτικού υλικού, όπου εγκλωβίζεται λόγω καθίζησης, και συμβάλλει σε μεγάλο βαθμό στην αποδόμηση του οργανικού υλικού (Dahab and Young, 1982; Hall, 1984; Wilkie et al., 1984; Young and Dahab, 1983). Ο κενός χώρος του φίλτρου μπορεί να αυξηθεί με την χρήση συνθετικού (πλαστικού) πληρωτικού μέσου. Στις περιπτώσεις αυτές ο κενός χώρος ανέρχεται στο 95% χωρίς να μειώνεται η επιφάνεια. Έτσι διατίθεται περισσότερος χώρος για συσσώρευση βιομάζας χωρίς να μειώνεται η διαθέσιμη επιφάνεια για προσκόλληση και ανάπτυξη του βιολογικού στρώματος (Witt et al., 1979; Young and Yang, 1989; Young and

Young, 1991). Όμως η αύξηση του κόστους κατασκευής που συνεπάγεται η χρήση συνθετικού πληρωτικού μέσου δεν συνοδεύεται πάντοτε από την αύξηση της αποδοτικότητας του φίλτρου. Συνήθως η ειδική επιφάνεια αναερόβιου φίλτρου είναι περίπου $100m^2/(m^3$ πληρωτικού μέσου).



Σχήμα 5.7: Αναερόβιο φίλτρο: α) ανοδικής ροής και β) καθοδικής ροής.

Τα αναερόβια φίλτρα έχουν ως πλεονέκτημα το γεγονός, ότι λειτουργούν με υψηλή συγκέντρωση βιομάζας και μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών, ενώ δέχονται υψηλούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης σε μικρό όγκο. Επίσης, η έκλυση του βιοαερίου και η ανακυκλοφορία εξασφαλίζουν ομοιόμορφες συνθήκες λειτουργίας. Συνήθως όμως, τέτοια συστήματα είναι ακατάλληλα για την επεξεργασία αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών. Ακόμη, η υπερβολική συσσώρευση βιομάζας μπορεί να έχει αρνητικό αποτέλεσμα στην ομαλή λειτουργία του φίλτρου, εάν κατά την κατασκευή του δεν ληφθεί μέριμνα, ώστε η παροχή του απόβλητου να ισοκατανέμεται στην εγκάρσια επιφάνεια της κλίνης. Η ταχύτητα ροής ρυθμίζεται, ώστε να μην πέφτει κάτω από 1m/s (Hall, 1984; Young and Yang, 1989). Ταυτόχρονα λόγω της απλής κατασκευής και λειτουργίας τους, τα αναερόβια φίλτρα είναι κατάλληλα μόνο για μικρές μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων, οι οποίες σχεδιάζονται για οργανικές φορτίσεις μέχρι 16Kg COD/m^3d και χρόνους υδραυλικής παραμονής από 0.5 έως 4 ημέρες (Young and Yang, 1989).

Συνοψίζοντας, τα αναερόβια φίλτρα παρουσιάζουν τα παρακάτω πλεονεκτήματα (Hall, 1984):

- Λειτουργούν με υψηλή συγκέντρωση βιομάζας και μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών,
- Δέχονται υψηλούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης σε μικρού όγκου χωνευτήρες,
- Παρουσιάζουν σταθερότητα σε διακυμάνσεις της τροφοδοσίας,
- Δεν απαιτείται μηχανική ανάδευση και
- Η έκλυση βιοαερίου και η ανακυκλοφορία εξασφαλίζουν ομοιόμορφες συνθήκες λειτουργίας στο εσωτερικό του φίλτρου.

Τα μειονεκτήματα των αναερόβιων φίλτρων είναι:

- Η υπερβολική συσσώρευση βιομάζας μπορεί να έχει αρνητικό αποτέλεσμα στην ομαλή λειτουργία του φίλτρου,
- Είναι ακατάλληλα για επεξεργασία αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών
- Πρέπει να γίνεται περιοδική απομάκρυνση βιομάζας,
- Η λήψη δειγμάτων από το εσωτερικό του φίλτρου είναι δύσκολη και
- Το κόστος του πληρωτικού υλικού και της στήριξης του είναι υψηλό.

5.5.3.2 Διαστελλόμενες και ρευστοποιημένες κλίνες

Στις διαστελλόμενες και ρευστοποιημένες κλίνες (ίδια διάταξη με αυτές των αναερόβιων φίλτρων, Σχήμα 5.7) ο μικροβιακός πληθυσμός συγκρατείται από πληρωτικό υλικό μικρής διαμέτρου και συνεπώς μεγάλης ειδικής επιφάνειας, που επιτρέπει καλύτερη μεταφορά μάζας από την υγρή φάση προς την βιολογική μεμβράνη. Το συνηθέστερο πληρωτικό υλικό είναι σφαιρικοί κόκκοι πυριτικής άμμου διαμέτρου 0.2-0.5mm και ειδικό βάρος 2.65 (Donovan, 1984). Η διαφορά μεταξύ διεσταλμένης και ρευστοποιημένης κλίνης έγκειται στις ταχύτητες ροής που εφαρμόζονται και στο βαθμό διαστολής της κλίνης. Σε διεργασίες διαστελλόμενης κλίνης αναπτύσσονται τέτοιες ταχύτητες ροής, ώστε η διαστολή

της κλίνης να κυμαίνεται μεταξύ 15% και 30% (Jewell, 1982). Σε διεργασίες ρευστοποιημένης κλίνης εφαρμόζονται μεγαλύτερες ταχύτητες, ώστε η διαστολή της κλίνης να κυμαίνεται μεταξύ 25% και 300% (Sutton et al., 1983). Η κατανάλωση ενέργειας για την ρευστοποίηση της κλίνης, με την ανακυκλοφορία του αναερόβιου μικτού υγρού, είναι το σοβαρότερο μειονέκτημα αυτών των συστημάτων.

Ο πυθμένας της κλίνης σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε: α) να εξασφαλίζει ισοκατανομή της ροής στην επιφάνειά της και β) να είναι εφικτή η επαναρευστοποίηση της κλίνης μετά από παύσεις της λειτουργίας της. Το υλικό του πυθμένα, αλλά και των τοιχωμάτων, πρέπει να είναι ανθεκτικό στην διάβρωση από την άμμο. Οι υψηλοί ρυθμοί ανακυκλοφορίας που είναι απαραίτητοι για την διαστολή ή την ρευστοποίηση της κλίνης επιφέρουν την αραίωση του τροφοδοτούμενου απόβλητου κι έτσι δεν αναπτύσσονται υψηλές συγκεντρώσεις πτητικών λιπαρών οξέων στην είσοδο της κλίνης, παρά τους έντονους ρυθμούς οργανικής φόρτισης. Τυπικές τιμές οργανικής φόρτισης ρευστοποιημένων κλινών κυμαίνονται περί τα 20Kg COD/m^3d (Frankin et al., 1991; Sutton, 1986). Τα αιωρούμενα στερεά που περιέχονται στα υγρά απόβλητα απομακρύνονται γρήγορα από μια ρευστοποιημένη κλίνη εξαιτίας της έντονα τυρβώδους ροής. Για αυτό τον λόγο η ρευστοποιημένη κλίνη εφαρμόζεται στην αναερόβια χώνευση αποβλήτων που περιέχουν μόνο διαλυτό οργανικό υλικό (Hall, 1992).

Ως πλεονεκτήματα των διαστελλόμενων και ρευστοποιημένων κλινών μπορούν να αναφερθούν τα παρακάτω (Hall, 1992):

- Λειτουργούν με υψηλή συγκέντρωση βιομάζας και μεγάλους χρόνους παραμονής μικροοργανισμών,
- Δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες για μεταφορά μάζας,
- Απαιτείται μικρός όγκος χωνευτήρων,
- Είναι εφικτή μεγαλύτερη απόδοση αφαίρεσης οργανικού υλικού, σε σχέση με τα αναερόβια φίλτρα,
- Παρουσιάζουν σταθερότητα σε διακυμάνσεις της τροφοδοσίας,
- Δεν απαιτείται μηχανική ανάδευση και

- Η έκλυση βιοαερίου και η ανακυκλοφορία εξασφαλίζουν ομοιόμορφες συνθήκες λειτουργίας στο εσωτερικό της κλίνης.

Τα μειονεκτήματά τους είναι τα εξής:

- Η εκκίνησή τους είναι δύσκολη,
- Είναι ενεργοβόρες,
- Ο έλεγχος και η εκτίμηση της συγκέντρωσης βιομάζας παρουσιάζει δυσκολίες,
- Είναι πάντοτε υπαρκτός ο κίνδυνος έκπλυσης της ενεργού βιομάζας,
- Είναι ακατάλληλες για επεξεργασία αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών,
- Ο σχεδιασμός τους είναι πολύπλοκος και
- Το κόστος του πληρωτικού υλικού είναι υψηλό.

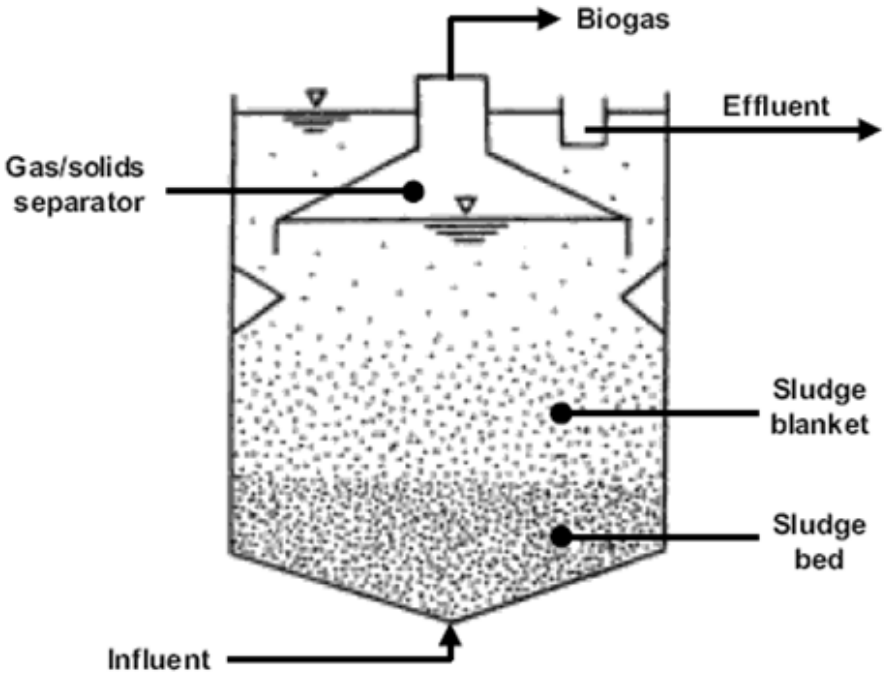
5.5.4 Υβριδικοί αναερόβιοι χωνευτήρες

Οι μικροοργανισμοί όταν βρεθούν σε κατάλληλες συνθήκες συσσωματώνονται σχηματίζοντας θρόμβους που προφανώς έχουν μεγαλύτερη ταχύτητα καθίζησης από αυτή ενός μικροοργανισμού. Ο σχεδιασμός και οι συνθήκες λειτουργίας των υβριδικών αναερόβιων χωνευτήρων ευνοούν την καθίζηση των μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα οι χωνευτήρες αυτοί να μπορούν να λειτουργούν σε σχετικά υψηλές ταχύτητες ροής, διατηρώντας ταυτόχρονα υψηλές τιμές συγκέντρωσης βιομάζας και χρόνου παραμονής στερεών. Συνήθως χρησιμοποιούνται για απόβλητα με χαμηλή συγκέντρωση στερεών και η απόδοση τους είναι μεγαλύτερη όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση αυτή.

5.5.4.1 Χωνευτήρας ανοδικής ροής μέσω στρώματος ιλύς

Ο αντιδραστήρας ανοδικής ροής μέσω στρώματος ιλύος (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASBR) είναι ένας μη αναδευόμενος αντιδραστήρας, που επιτρέπει τη στρωτή διάχυση του υποστρώματος, το οποίο εισέρχεται από τη βάση του, στη μικροβιακή ιλύ που έχει κατακαθίσει στον αντιδραστήρα, δημιουργώντας έτσι ένα είδος κλίνης, όπως φαίνεται και στο παρακάτω Σχήμα 5.9 (Σκιαδάς, 1998).

Σε συνθήκες ομαλής λειτουργίας διακρίνονται στο εσωτερικό του τέσσερις περιοχές: 1) η περιοχή του πυθμένα, 2) η ενδιάμεση περιοχή, 3) η περιοχή διαχωρισμού στερεών - αερίου - υγρού και 4) η περιοχή καθίζησης. Στην περιοχή του πυθμένα συσσωρεύονται και αναπτύσσονται κροκίδες αναερόβιας δραστικής ιλύος, σχηματίζοντας έτσι μια σταθερή κλίνη ιλύος. Η ενδιάμεση περιοχή χαρακτηρίζεται ως στρώμα ιλύος και αποτελείται από κροκίδες δραστικής ιλύος (βιοκροκίδες), οι οποίες είτε συμπαρασύρονται από ανερχόμενες φυσαλίδες βιοαερίου είτε καθιζάνουν προς τον πυθμένα. Στην περιοχή καθίζησης μεμονωμένοι μικροοργανισμοί ή μικρά συσσωματώματα ιλύος καθιζάνουν και επιστρέφουν στην ενδιάμεση περιοχή.



Σχήμα 5.8: Χωνευτήρας ανοδικής ροής μέσω στρώματος ιλύος (UASBR).

Σημαντικός παράγοντας σχεδιασμού είναι η ανοδική ταχύτητα ροής του απόβλητου, γιατί καθορίζει την ευκολία σχηματισμού του στρώματος κοκκώδους βιομάζας (granular sludge), αλλά και τη δημιουργία μεγαλύτερης επιφάνειας για την αποτελεσματικότερη επαφή μεταξύ των βιοκροκίδων και του απόβλητου. Η λειτουργία του βασίζεται στο γεγονός ότι η αναερόβια ιλύς έχει πολύ καλά χαρακτηριστικά καθίζησης, εφόσον οι φυσικοχημικές συνθήκες για την κροκίδωση της ιλύος είναι βέλτιστες. Οι βιοκροκίδες παρουσιάζουν επίσης αυξημένη αντοχή σε μηχανική καταπόνηση (π.χ. ανάδευση) και διατηρούν τη δομή τους ακόμη και κατά την παύση της λειτουργίας του χωνευτήρα για χρονικά διαστήματα μεγαλύτερα του ενός έτους. Η λειτουργία του UASBR δεν προϋποθέτει την ύπαρξη συμπαγών κόκκων βιομάζας, αλλά ο σχηματισμός τους βελτιώνει σημαντικά τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του.

Ένας UASBR με κλίνη από κοκκώδη ιλύ μπορεί να δεχτεί μεγαλύτερες υδραυλικές και οργανικές φορτίσεις, αφού λόγω των καλύτερων χαρακτηριστικών καθίζησης οι κόκκοι είναι δυσκολότερο να παρασυρθούν από το παραγόμενο βιοαέριο και η περιοχή καθίζησης είναι αποτελεσματικότερη.

Σε αντίθεση με τα αναερόβια φίλτρα, ο UASBR δεν παρουσιάζει προβλήματα νεκρών όγκων και ανομοιόμορφης ροής μέσα από την κλίνη ή το στρώμα της ιλύος, αρκεί ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου να είναι μεγαλύτερος από 1 $m^3/(m^3$ αντιδραστήρα) και ημέρα για χωνευτήρα ύψους 4-6 μέτρων. Σε περιπτώσεις αραιών αποβλήτων συνιστάται η χρήση ανακυκλοφορίας βιοαερίου. Έτσι η υγρή φάση ενός UASBR είναι ομοιόμορφη (θερμοκρασία, pH, σύσταση) καθ' όλο το ύψος του. Ο UASBR είναι κατάλληλος για απόβλητα μέσης ισχύος (2-20kg COD/l) και χαμηλής συγκέντρωσης σε αιωρούμενα στερεά. Τυπικές τιμές υδραυλικού χρόνου παραμονής, οργανικής φόρτισης ανά μονάδα όγκου χωνευτήρα και απόδοσης αφαίρεσης οργανικού υλικού κυμαίνονται: περί τις 12 ώρες, 16 KgCOD/m3 αντιδραστήρα και ημέρα και 95% αντίστοιχα (Lettinga et al., 1979; Lettinga et al., 1980; Lettinga, 1992). Τέλος υδροδυναμικά ο UASBR προσεγγίζει τον αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση

Οι χωνευτήρες UASBR παρουσιάζουν τα παρακάτω πλεονεκτήματα (Hall, 1992):

- Λειτουργούν με υψηλή συγκέντρωση βιομάζας και μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών,
- Ο σχεδιασμός τους είναι σχετικά απλός,
- Δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες για μεταφορά μάζας,
- Απαιτείται μικρός όγκος χωνευτήρων,
- Είναι εφικτή μεγαλύτερη απόδοση αφαίρεσης οργανικού υλικού,
- Παρουσιάζουν σταθερότητα σε διακυμάνσεις της τροφοδοσίας, λόγω αυξημένης συγκέντρωσης βιομάζας,
- Η έκλυση βιοαερίου εξασφαλίζει ομοιόμορφες συνθήκες λειτουργίας στο εσωτερικό του χωνευτήρα και
- Ευνοείται ο σχηματισμός συμπαγών κόκκων βιομάζας.

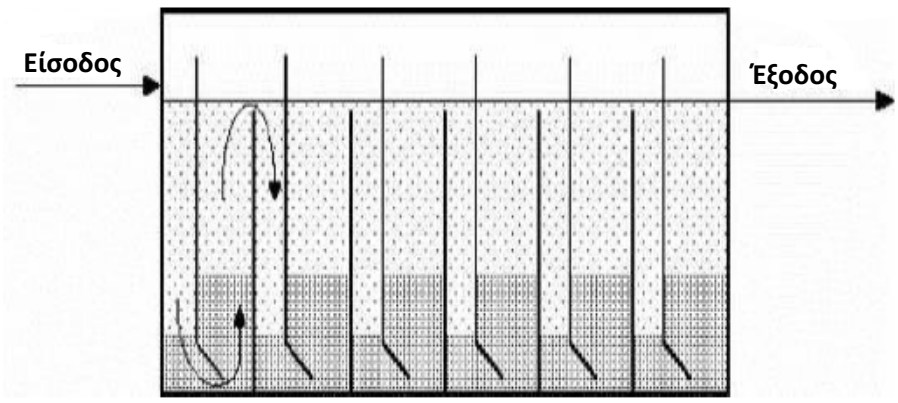
Τα μειονεκτήματα των UASBR είναι τα εξής:

- Τα χαρακτηριστικά καθίζησης επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας,
- Δεν είναι κατάλληλοι για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση στερεών και
- Ο σχηματισμός συμπαγών κόκκων βιομάζας απαιτεί τον έλεγχο και τη ρύθμιση πολλών λειτουργικών παραμέτρων.

5.5.4.2 Αναερόβιος χωνευτήρας εναλλασσόμενης καθοδικής και ανοδικής ροής

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας εναλλασσόμενης καθοδικής και ανοδικής ροής με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR), όπως φαίνεται και στο παρακάτω Σχήμα 5.9 (Σκιαδάς, 1998), στηρίζεται στην ίδια αρχή λειτουργίας με τον UASBR, δηλαδή στην κατακράτηση της βιομάζας. Ο ABR χρησιμοποιεί μία σειρά από κατακόρυφους ανακλαστήρες, για να εξαναγκάζει το απόβλητο να ρέει πάνω και κάτω από αυτούς, καθώς κατευθύνεται από την είσοδο στην έξοδο του χωνευτήρα. Οι μικροοργανισμοί συσσωρεύονται ανάμεσα στους ανακλαστήρες, ενώ έχουν την ευχέρεια να ανέρχονται και στη συνέχεια να καθιζάνουν, χωρίς να συμπαρασύρονται προς την έξοδο, ανάλογα με την εφαρμοζόμενη υδραυλική παροχή και τον ρυθμό παραγωγής βιοαερίου. Με τον τρόπο αυτό το απόβλητο έρχεται σε επαφή με μεγαλύτερη ποσότητα ενεργού ιλύος, καθώς διέρχεται μέσα από τον αντιδραστήρα. Ως εκ τούτου, αυτός ο τύπος αντιδραστήρα μπορεί να εξασφαλίσει μεγάλη μετατροπή οργανικού υλικού σε βιοαέριο. Να τονιστεί ότι η σχεδιαστική παράμετρος που τον κάνει ιδιαίτερο είναι ο αριθμός των διαμερισμάτων του.

Ο ABR είναι κατάλληλος για την επεξεργασία διαλυτών αποβλήτων ή να περιέχουν μικρές ποσότητες βιοαποδομήσιμων αιωρούμενων στερεών, αφού μεγάλες συγκεντρώσεις θα μείωναν την ενεργότητα της ιλύος των διαμερισμάτων. Ο ABR είναι ικανός να επεξεργαστεί διαλυτά απόβλητα μέσης ισχύος (έως 8 KgCOD/l) και οργανική φόρτιση μέχρι 36 KgCOD/m^3 αντιδραστήρα και ημέρα, για πάνω από ένα έτος συνεχούς λειτουργίας, χωρίς σημαντικές απώλειες σε δραστική αναερόβια ιλύ.



Σχήμα 5.9: Αναερόβιος χωνευτήρας εναλλασσόμενης καθοδικής και ανοδικής ροής (ABR) με έξι διαμερίσματα.

Αυτή η σταθερότητα του αντιδραστήρα είναι πολύ σημαντική, κάνοντας γενικά τις αναερόβιες διεργασίες περισσότερο ανταγωνίσιμες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες αερόβιες. Έχοντας κατά νου πάντα τον δεδομένο χαμηλό ρυθμό ανάπτυξης των μεθανογόνων μικροοργανισμών, τα κυριότερα χαρακτηριστικά ενός αποδοτικού αναερόβιου αντιδραστήρα είναι ο υψηλός χρόνος παραμονής του μικροβιακού πληθυσμού, καθώς επίσης και η καλή ανάμιξη, που εξασφαλίζει επαρκή επαφή των μικροοργανισμών με το υπόστρωμα. Ο ABR εξασφαλίζει και τα δύο αυτά χαρακτηριστικά με ένα σχεδιασμό, ο οποίος είναι απλός και οικονομικός στην κατασκευή, αφού δεν υπάρχουν κινούμενα μέρη ή μηχανικά συστήματα ανάμιξης. Ταυτόχρονα ο αντιδραστήρας αυτός είναι γενικά σταθερός σε απότομη μεταβολή της οργανικής ή της υδραυλικής φόρτισης (Grobicki and Stuckey, 1991). Τέλος υδροδυναμικά ο ABR μπορεί να περιγραφεί ως ένας αριθμός UASBR σε σειρά (Grobicki and Stuckey, 1991) ενώ με την προϋπόθεση ότι η παραγωγή βιοαερίου είναι έντονη (Hall, 1992), μπορεί να προσομοιωθεί από έναν αριθμό CSTR στη σειρά ίσο με τον αριθμό των διαμερισμάτων του (Bachmann et al., 1985; Grobicki and Stuckey, 1992).

Ο ABR έχει τα παρακάτω πλεονεκτήματα (Hall, 1992):

- Χαρακτηρίζεται από απλό σχεδιασμό και φθηνή κατασκευή,
- Δεν απαιτείται ιδιαίτερη κατασκευή για διαχωρισμό βιοαερίου - στερεών - υγρού,
- Η εναλλασσόμενα ανοδική και καθοδική ροή ελαχιστοποιεί την έκπλυση βιομάζας,

- Μπορεί να λειτουργήσει για μεγάλα χρονικά διαστήματα, χωρίς να είναι απαραίτητη η αφαίρεση περίσσειας ιλύος και
- Είναι σταθερός σε διαταραχές της οργανικής ή της υδραυλικής φόρτισης.

Τα μειονεκτήματα του ABR είναι ότι:

- Είναι κατάλληλος μόνο για την χώνευση αποβλήτων με μικρή συγκέντρωση στερεών,
- Η κατακράτηση βιομάζας εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά καθίζησης,
- Ο χρόνος παραμονής στερεών εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής και
- Η συμπεριφορά του έχει μελετηθεί κυρίως σε χωνευτήρες εργαστηριακής κλίμακας.

5.5.5 Συνδυασμός συστημάτων αναερόβιας χώνευσης

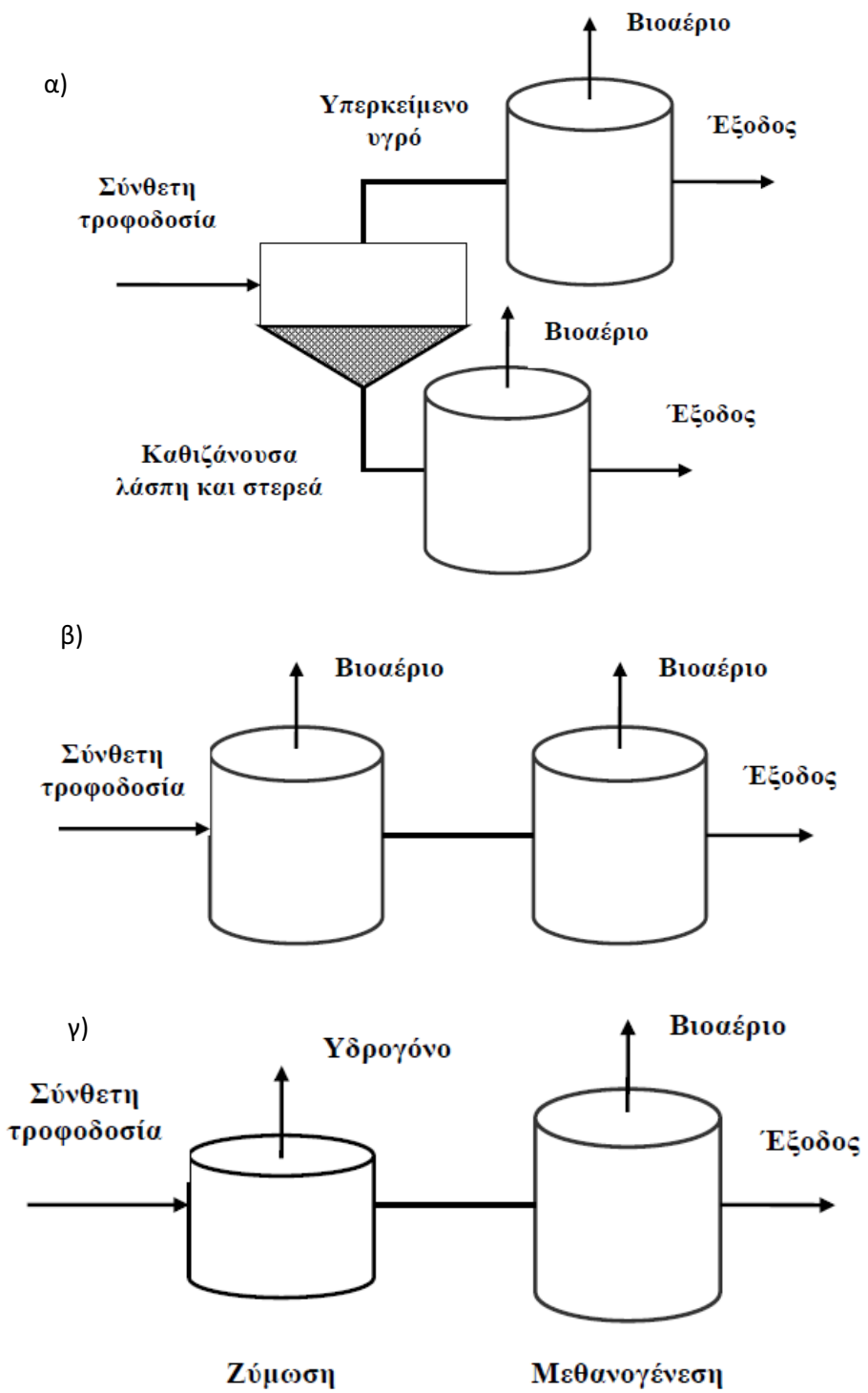
Γενικά, σε μια μονάδα αναερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ένας χωνευτήρας είτε συνδυασμός δύο ή περισσοτέρων χωνευτήρων. Στη δεύτερη περίπτωση, ανάλογα με τη διάταξη που χρησιμοποιείται, διακρίνουμε τις εξής κατηγορίες διεργασιών (Henze and Harremoes, 1983):

1. Τις παράλληλες διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν δύο ή και περισσότερους αναερόβιους χωνευτήρες και οι οποίοι λειτουργούν σε παράλληλη διάταξη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10α,

2. Τις διεργασίες δύο ή περισσότερων σταδίων, οι οποίες περιλαμβάνουν δύο ή περισσότερους αναερόβιους χωνευτήρες αντίστοιχα και οι οποίοι είναι διατεταγμένοι σε σειρά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10β και

3. Τις διεργασίες δύο φάσεων, κατά τη διάρκεια των οποίων η οξεογένεση και η μεθανογένεση συντελούνται σε δύο χωριστούς αντιδραστήρες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10γ.

Σε γενικές γραμμές οι διεργασίες δύο φάσεων μειώνουν τον απαιτούμενο συνολικό όγκο αντίδρασης και επιδέχονται καλύτερο έλεγχο.



Σχήμα 5.10: Διάταξη αντιδραστήρων α) παράλληλη (δύο σταδίων) β) σε σειρά γ) δύο φάσεων.

5.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Εκτός από τα απαραίτητα υποστρώματα και τους κατάλληλους μικροβιακούς πληθυσμούς, υπάρχουν και ορισμένοι περιβαλλοντικοί παράγοντες, όπως είναι η θερμοκρασία, το pH, η αλκαλικότητα, τα θρεπτικά στοιχεία, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, η οργανική φόρτιση και οι τοξικές ουσίες που επιδρούν στη διαδικασία παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια επεξεργασία. Ο έλεγχος των παραγόντων αυτών είναι ιδιαίτερα σημαντικός, για την αποτελεσματικότητα της διεργασίας και μάλιστα είναι τόσο σημαντική η συμβολή τους, που όταν οι τιμές τους κυμαίνονται πέρα από κάποια όρια, παρεμποδίζεται ή αναστέλλεται εντελώς η διεργασία. Ακολουθεί ανάπτυξη της επίδρασης των παραπάνω παραγόντων στη διαδικασία παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια επεξεργασία.

5.6.1 Η θερμοκρασία

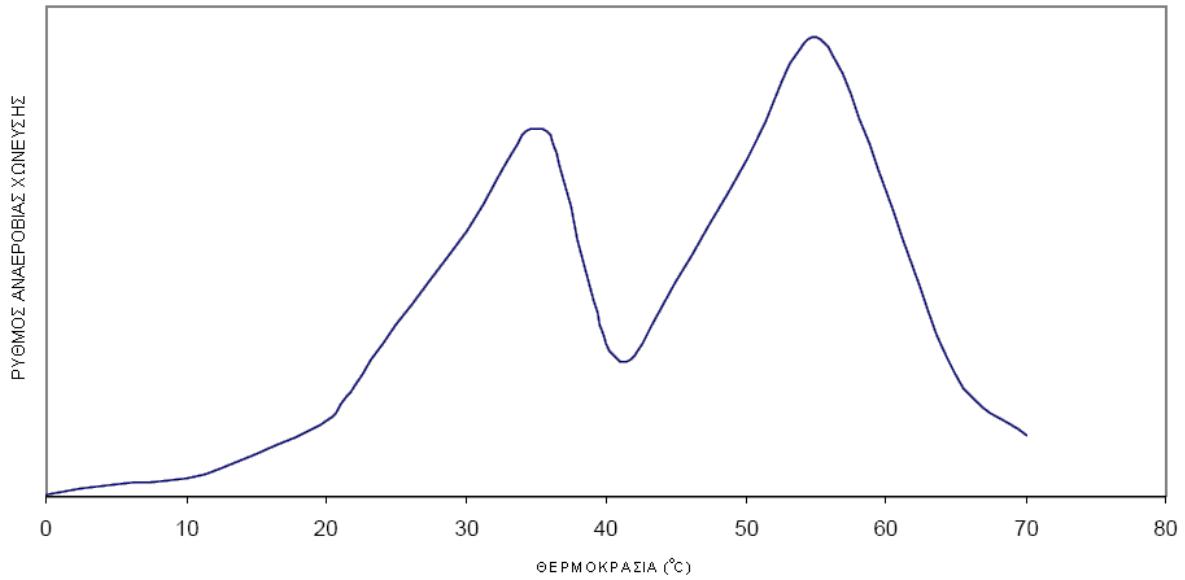
Η θερμοκρασία είναι ένας από τους κυριότερους περιβαλλοντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την μικροβιακή ανάπτυξη, τόσο των αναερόβιων, όσο και των αερόβιων μικροοργανισμών. Μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν βρεθεί σε ένα μεγάλο φάσμα θερμοκρασιακών περιοχών από 2°C σε θαλάσσια ιζήματα, μέχρι και 100°C σε γεωθερμικές περιοχές (Ferry, 1993). Το ανώτατο θερμοκρασιακό όριο για ανάπτυξη, καθορίζεται από τη θερμική σταθερότητα των συστατικών του κάθε μικροοργανισμού, κυρίως των πρωτεϊνών, των νουκλεϊνικών οξέων και των λιπιδίων, τα οποία απενεργοποιούνται με γρήγορους ρυθμούς στην περιοχή των 50-90°C (Sundaram, 1986).

Οι Angelidaki et al. (2003) αναφέρουν δύο βέλτιστες θερμοκρασιακές περιοχές για την λειτουργία αναερόβιων συστημάτων: τη μεσόφιλη (25-40°C) και τη θερμόφιλη (45-60°C), ανάμεσα στις οποίες οι ρυθμοί ανάπτυξης των μικροοργανισμών, μειώνονται. Γενικά, η αναερόβια χώνευση μπορεί να λάβει χώρα και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, όπως 0 ^{o}C, αλλά γενικά ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ενώ οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αντέχουν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας μπορούν να αποβούν μοιραίες για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Οι Brown και Kinchusky (1965) συμπέραναν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας σε αναερόβιο χωνευτήρα από τους 32 ^{o}C στους 40 ^{o}C προκάλεσε διαταραχή, ενώ σε μια άλλη μελέτη η μείωση της θερμοκρασίας από 60 ^{o}C σε 37 ^{o}C σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα με υψηλά επίπεδα αμμωνίας προκάλεσε μείωση της

παρεμπόδισης που προκαλούσε η αύξηση των λιπαρών οξέων και επακόλουθη αύξηση της απόδοσης σε βιοαέριο (Chen et al., 2008).

Συνολικά η θερμόφιλη αναερόβια χώνευση φαίνεται να υπερτερεί της μεσόφιλης, αφού παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως: α) μικρότερο όγκο εγκαταστάσεων, β) μεγαλύτερο ποσοστό αποδόμησης των οργανικών και ως εκ τούτου αύξηση του ρυθμού παραγωγή βιοαερίου, γ) ταχύτερη υδρόλυση και δ) καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών. Οι υψηλές όμως απαιτήσεις σε ενέργεια, σε συνδυασμό με τη μεγαλύτερη ευαισθησία σε τοξικές ενώσεις, καθώς και με τη μειωμένη ευστάθεια των συστημάτων αυτών καθιστούν συνήθως την θερμόφιλη αναερόβια χώνευση οικονομικά ασύμφορη και δύσκολα εφαρμόσιμη (Ward, 2008; Κάλφας, 2007).



Διάγραμμα 5.1: Ρυθμός αναερόβιας χώνευσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (Ostream, 2004).

5.6.2 Το pH και η αλκαλικότητα

Οι περισσότερες διεργασίες αναερόβιας επεξεργασίας λειτουργούν σε περίπου ουδέτερο pH. Διαφοροποιήσεις από αυτή την περιοχή παρατηρούνται εξαιτίας της συσσώρευσης όξινων ή βασικών μεταβολικών προϊόντων, όπως είναι τα λιπαρά οξέα ή η αμμωνία, αντίστοιχα. Η αύξηση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων είναι από τα πιο κοινά προβλήματα των αναερόβιων αντιδραστήρων και συμβαίνει συνήθως όταν οι οξικογόνοι ή οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν παρεμποδιστεί με αποτέλεσμα τα οξέα να μην καταναλώνονται από αυτούς και να συσσωρεύονται στον χωνευτήρα. Η ευαισθησία στη μείωση του pH είναι μεγαλύτερη για τα μεθανογόνα βακτήρια απ' ότι στα ζυμωτικά βακτήρια.

Κατά συνέπεια, ενώ η παραγωγή των οξέων από τους ζυμωτικούς μικροοργανισμούς συνεχίζεται, η μεθανογένεση έχει παρεμποδιστεί αυξάνοντας συνεχώς το πρόβλημα της οξύτητας στον αντιδραστήρα και οδηγώντας τελικά σε αποτυχία τη διεργασία.

Ωστόσο, παραγωγή μεθανίου έστω και σε μικρές ποσότητες μπορεί να συμβεί είτε σε όξινο είτε σε αλκαλικό περιβάλλον υποδηλώνοντας ότι η μεθανογένεση δεν περιορίζεται μόνο στα όρια του ουδέτερου pH. Η *Methanosarcina barkeri* και η *Methanosarcina vacuolata*, δυο μεθανοβακτήρια που καταναλώνουν οξικό οξύ, αναπτύσσονται και σε pH~5 (Maestrojuan and Boone, 1991). Γενικά για τα βιομηχανικά και αστικά λύματα, η αναερόβια χώνευση γίνεται σε μια περιοχή του pH μεταξύ 6-7, ενώ παρατηρείται μείωση της παραγωγής μεθανίου, προβλήματα στην κατακράτηση της βιομάζας και αστάθεια της διεργασίας όταν η τιμή του pH είναι κάτω από 6 (Taconi et al., 2007).

Δύο παράγοντες επιδρούν στην τιμή του pH ενός χωνευτήρα: η αλκαλικότητα του συστήματος και η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων. Η αλκαλικότητα οφείλεται κυρίως στα ιόντα $HCO3^-$ τα οποία προέρχονται από την παραγωγή CO_2 κατά τη βιολογική αποδόμηση των οργανικών ενώσεων. Οι εξισώσεις είναι οι εξής:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \qquad (5.2)$$

$$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^- \qquad (5.3)$$

Η αλκαλικότητα, αποτελεί μέτρο της ρυθμιστικής ικανότητας των συστατικών ενός αναερόβιου αντιδραστήρα. Έτσι υψηλές τιμές αλκαλικότητας αποτελούν ένδειξη ενός ασφαλούς συστήματος στις διακυμάνσεις του pH, ενώ χαμηλές τιμές αλκαλικότητας υποδεικνύουν ότι μια απότομη αύξηση στη συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων, μπορεί να προκαλέσει μείωση στο pH και παύση της βιολογικής δραστηριότητας.

Στο στάδιο της οξεογένεσης, παράγονται λιπαρά οξέα που τείνουν να χαμηλώσουν την τιμή pH του αντιδραστήρα. Κάτω από ομαλές συνθήκες, η μείωση του pH από τα παραγόμενα πτητικά λιπαρά οξέα, ρυθμίζεται από τα ιόντα $HCO3^-$, ενώ όταν η ρυθμιστική ικανότητα του συστήματος δεν επαρκεί, τα λιπαρά οξέα συσσωρεύονται, το pH μειώνεται συνεχώς και τελικά η διεργασία διακόπτεται. Η αύξηση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων είναι από τα πιο κοινά προβλήματα των αναερόβιων αντιδραστήρων (Malaspina et al., 1996; Pullammanappallil et al., 2001) και συμβαίνει συνήθως όταν οι οξικογόνοι ή οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί

έχουν παρεμποδιστεί με αποτέλεσμα τα οξέα να μην καταναλώνονται από αυτούς και να συσσωρεύονται στο χωνευτήρα (Gerardi, 2003). Η ευαισθησία στη μείωση του pH είναι μεγαλύτερη για τα μεθανογόνα βακτήρια απ' ότι για τους ζυμωτικούς, οξεογόνους μικροοργανισμούς. Κατά συνέπεια, ενώ η παραγωγή των οξέων από τους ζυμωτικούς μικροοργανισμούς συνεχίζεται, η μεθανογένεση έχει παρεμποδιστεί, αυξάνοντας συνεχώς το πρόβλημα της οξύτητας στον αντιδραστήρα και οδηγώντας τη διεργασία, τελικά, σε αποτυχία. Είναι γενικά αποδεκτό, ότι τα πτητικά λιπαρά οξέα που συσσωρεύονται σε συγκεντρώσεις μεταξύ 2000-3000 mg/L ή και μεγαλύτερες, μπορούν να προκαλέσουν παρεμπόδιση στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

Μια μέθοδος για να διαφυλάσσεται η τιμή του pH μέσα στα όρια της επιθυμητής περιοχής είναι η αύξηση της αλκαλικότητας του συστήματος, προσθέτοντας υλικά όπως υδροξείδιο του νατρίου, καλίου ή του ασβεστίου (NαOH, KOH, $Ca(OH)_2$), όξινο ανθρακικό ή ανθρακικό κάλιο ή νάτριο ($NaHCO_3$, $KHCO_3$, Na_2CO_3) ή αμμωνία (NH_3). Αρκετοί ερευνητές υπογράμμισαν την αναγκαιότητα μιας ισορροπίας μεταξύ της αλκαλικότητας και της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων (Ghaly, 1996; Mockaitis et al., 2006; Ward et al., 2008).

5.6.3 Τα θρεπτικά

Για την ομαλή και βέλτιστη λειτουργία μιας βιολογικής διεργασίας, όπως η αναερόβια χώνευση, είναι απαραίτητη η τροφοδότηση των μικροοργανισμών, με μια ποικιλία θρεπτικών συστατικών (nutrients), απαραίτητων για την ανάπτυξη και το μεταβολισμό τους. Γενικά, τα επίπεδα στην τροφοδοσία των βασικών θρεπτικών C και N συνήθως εκφράζονται με το λόγο COD:N (όπου COD το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο), που πρέπει να κυμαίνεται στην περιοχή 400:7 ή 1000:7 (Henze and Harremoes, 1983), και 350:7 για ιδιαίτερα επιβαρυμένα οργανικά απόβλητα (Gerardi, 2003). Επίσης διάφορα ιχνοστοιχεία (micronutrients) είναι απαραίτητα για τη μεθανογένεση όπως είναι το θείο, το κάλιο, ο σίδηρος, το νικέλιο, το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το νάτριο, το βάριο, ο χαλκός, το βολφράμιο, ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος, το σελήνιο και το κοβάλτιο. Τα στοιχεία αυτά συνήθως εμπλέκονται στο ενζυμικό σύστημα των μεθανογόνων και οξικογόνων βακτηρίων. Αν και απαιτούνται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, η έλλειψή τους, έχει αρνητική επίδραση στην μικροβιακή ανάπτυξη. Τα μεθανογόνα βακτήρια, έχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις θείου, σιδήρου, νικελίου και κοβαλτίου στα κύτταρά τους. Τα τέσσερα στοιχεία αυτά, είναι απαραίτητα για την μετατροπή

του οξικού οξέος σε μεθάνιο (Hoban and van den Berg, 1979). Γενικά κατά την αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων, η συγκέντρωση των θρεπτικών και των ιχνοστοιχείων στην τροφοδοσία, θα πρέπει να ρυθμιστεί τουλάχιστο σε τιμή, διπλάσια της ελάχιστης απαιτούμενης, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί μια μικρή περίσσεια των συστατικών αυτών, αν χρειαστεί.

Πίνακας 5.5: Σημαντικά στοιχεία που χρειάζονται στην αναερόβια χώνευση (Gerardi, 2003).

Στοιχεία	Ιχνοστοιχεία	Θρεπτικά	Ελάχιστες απαιτήσεις (% ΧΑΟ)
Άζωτο		x	3 - 4
Φώσφορος		x	0,5 - 1
Θείο	x		0,2
Κοβάλτιο	x		0,01
Σίδηρος	x		0,2
Νικέλιο	x		0,001

5.6.4 Οι τοξικές ουσίες

Οι τοξικές ουσίες που υπάρχουν στα προς χώνευση υλικά μπορούν να προέρχονται από διάφορες πηγές για παράδειγμα βιομηχανικά απόβλητα μπορεί να περιέχουν απορρυπαντικά, είδη καθαρισμού, διαλυτικά, φάρμακα, συντηρητικά τροφίμων, ουσίες δηλαδή που δύσκολα μπορούν να αποδομηθούν. Γενικά τα αναερόβια βακτήρια δεν αντέχουν σε πολλές από αυτές τις τοξικές ουσίες, υπάρχουν όμως και ορισμένα είδη που έχουν την ικανότητα να βιοαποδομήσουν μερικές ουσίες από αυτές. Οι μεθανογόνοι, θεωρούνται οι περισσότερο ευαίσθητοι μικροοργανισμοί στην τοξικότητα, σε σχέση με όλα τα είδη μικροοργανισμών που εμπλέκονται στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (Angelidaki, 2003). Η τοξικότητα ή η παρεμπόδιση στη μεθανογένεση έχει συνέπεια τη μειωμένη παραγωγή μεθανίου και την αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων, με προφανή επίδραση στο pH. Έτσι, η διαδικασία της μεθανογένεσης μπορεί να παρεμποδιστεί από διάφορες ουσίες που είναι τοξικές, όπως είναι το οξυγόνο, η αμμωνία, τα λιπαρά οξέα, τα βαρέα μέταλλα, τα άλατα, η φορμαλδεΰδη, τα θειούχα και θειϊκά ιόντα και διάφορες άλλες οργανικές ενώσεις. Οι ουσίες αυτές, οι οποίες περιγράφονται παρακάτω αναλυτικά, διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες: α) τοξικές ενώσεις ή στοιχεία και β) ενδιάμεσα μεταβολικά προϊόντα της διεργασίας.

5.6.4.1 Τοξικές ενώσεις ή στοιχεία

Οξυγόνο

Το οξυγόνο είναι τοξικό ακόμα και σε ίχνη (μερικά ppm) για τα αυστηρώς αναερόβια μεθανογόνα βακτήρια. Ωστόσο, έχει αποδειχτεί ότι ενώ παρουσία οξυγόνου οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί δεν αναπτύσσονται και δεν παράγουν μεθάνιο. Να σημειωθεί όμως πως υπάρχουν κάποιες μελέτες, που αναφέρουν πως κάποια είδη μεθανογόνων μικροοργανισμών (*Methanobrevibacter arboriphilus*, *Methanobacterium thermoautotrophicum*, *Methanosarcina barkeri*) μπορούν να αντέξουν την έκθεση στο οξυγόνο για κάποιες ώρες έως και μία ημέρα (Kiener and Leisinger, 1983).

Αμμωνία

Η αμμωνία στη μη ιονισμένη της μορφή (NH_3), επίσης μπορεί να δράσει παρεμποδιστικά στην αναερόβια χώνευση. Η ύπαρξή της σε ένα αναερόβιο σύστημα, σχετίζεται με την παρουσία πτητικών λιπαρών οξέων και με την ρυθμιστική ικανότητά της να ουδετεροποιήσει την τιμή του pH. Η τοξικότητά της είναι σχετικά μικρή σε ουδέτερα pH, και αυξάνεται με την αύξηση του pH. Η παρεμποδιστική της δράση ξεκινάει σε συγκεντρώσεις 1500-3000 mg/l και pH>7.4, ενώ σε συγκεντρώσεις πάνω από 3000 mg/l επέρχεται πλήρης αναστολή της διεργασίας (Mignone, 2005; Stronach et al., 1986), όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.6 που ακολουθεί. Η τοξικότητα της αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του pH, όπου σε τιμές κοντά στο 8 σχηματίζεται περισσότερη ελεύθερη αμμωνία [από τα αμμωνιόντα ($NH4^+$) και τα υδροξυλιανιόντα (OH^-)], ενώ σε ουδέτερο pH (περίπου στο 7) παρατηρείται μικρή τοξικότητα (Σταματελάτου, 1999). Αυτό επιβεβαιώνεται και από την αντίδραση του ιονισμού της:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Επίσης η θερμοφιλική αναερόβια χώνευση ευνοεί τον σχηματισμό της μη ιονισμένης μορφής της αμμωνίας, λόγω υψηλότερης θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα να είναι περισσότερο ευαίσθητη σαν διεργασία σε σχέση με την αντίστοιχη μεσοφιλική (Koster, 1989). Από την άλλη μεριά, ο μη μεθανογόνος πληθυσμός επηρεάζεται σε συγκεντρώσεις αμμωνίας μεγαλύτερες από 6000 mg/l (Cross et al., 1983).

Πίνακας 5.6: Επίδραση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου (NH_3-N) στην αναερόβια διεργασία.

[NH_3-N] (mg/l)	Επίδραση
50-200	Ευεργετική
200-300	Όχι αρνητική
1500-3000	Ανασταλτική για pH > 7,4
Πάνω από 3000	Τοξική

Βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα διακρίνονται: α) σε αυτά που συναντώνται συχνότερα, όπως χαλκός (Cu^{2+}) κάδμιο (Cd^{2+}), χρώμιο (Cr^{6+}) ή χρώμιο (Cr^{3+}), μόλυβδος (Pb^{2+}), νικέλιο (Ni^{2+}) και ψευδάργυρος (Zn^{2+}), β) σε αυτά που συναντώνται λιγότερο συχνά, όπως αρσενικό (As^{3+}), σίδηρος (Fe^{3+}), μαγγάνιο (Mn^{2+}), υδράργυρος (Hg^{2+}) και άργυρος (Ag^{+}) και γ) σε αυτά που συναντώνται σπανιότερα, όπως κοβάλτιο (Co^{2+}), μολυβδαίνιο (Mo^{6+}), αλουμίνιο(Al^{3+}), σελήνιο (Se^{2+}) και κασσίτερος (Sn^{3+}). Αυτά απαντώνται κατά κύριο λόγο σε βιομηχανικά απόβλητα και σε ελάχιστες συγκεντρώσεις (όταν είναι σε διαλυτή μορφή) δρουν παρεμποδιστικά στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης (Lin, 1992; Mignone, 2005; Mueller and Steiner, 1992) όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.7. Είναι συνήθως δύσκολο να προσδιοριστούν με ακρίβεια τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που αρχίζουν να είναι τοξικά, αφού εξαρτώνται από τις συνθήκες λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα, ενώ είναι πιθανό, τα βακτήρια να προσαρμόζονται στην παρουσία μετάλλων και να αυξάνει σταδιακά η ανθεκτικότητα τους σε αυτά. Γενικά η σειρά που μειώνεται η τοξικότητα των μετάλλων είναι Ni > Ca > Pb > Cr > Zn (Bitton, 2005). Αξιοσημείωτο είναι και το γεγονός, ότι ενώ το χρώμιο (Cr^{3+}) είναι πολύ τοξικό για την αναερόβια χώνευση, το χρώμιο (Cr^{6+}) είναι λιγότερο, αφού στις συνήθεις τιμές pH δεν διαλυτοποιείται τόσο εύκολα όσο το Cr^{3+} (Mignone, 2005). Αυτό είναι κάτι που παρατηρείται γενικότερα στην παρεμπόδιση της αναερόβιας διεργασίας από τα βαρέα μέταλλα. Αν είναι σε διαλύτη μορφή αρκούν ελάχιστες συγκεντρώσεις για να δημιουργείται πρόβλημα, ενώ αν είναι σε στερεή μορφή αρκούν λίγο μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.8.

Πίνακας 5.7: Επίδραση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου (NH_3-N) στην αναερόβια διεργασία.

Βαρέα Μέταλλα	Συγκέντρωση (mg/l)
Αρσενικό, As^{3+}	0,5 - 1
Κάδμιο, Cd^{2+}	0,01 - 0,02
Νικέλιο, Ni^{2+}	1 - 2
Χαλκός, Cu^{2+}	0,5 - 1
Χρώμιο, Cr^{3+}	1 - 1,5
Ψευδάργυρος, Zn^{2+}	0,5 - 1

Πίνακας 5.8: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (σε διαλυτή ή στερεή μορφή), που δρουν παρεμποδιστικά στην αναερόβια διεργασία.

Βαρέα Μέταλλα	Συγκέντρωση (mg/l)
Χαλκός, Cu^{2+} (διαλυτό)	0,5 - 1
Χαλκός, Cu^{2+} (στερεό)	50 - 70
Νικέλιο, Ni^{2+} (διαλυτό)	1 - 2
Νικέλιο, Ni^{2+} (στερεό)	30
Χρώμιο, Cr^{6+} (διαλυτό)	3
Χρώμιο, Cr^{6+} (στερεό)	200 - 600
Χρώμιο, Cr^{3+} (διαλυτό)	1 - 1,5
Χρώμιο, Cr^{3} (στερεό)	180 - 420

Πάντως πριν επεξεργαστούν αναερόβια αυτά τα απόβλητα, η τοξικότητά τους μπορεί να μειωθεί κατά την αντίδρασή με το υδρόθειο (απαιτείται περίπου 0.5 mg H_2S για 1 mg βαρέως μετάλλου), η οποία οδηγεί στο σχηματισμό αδιάλυτων θειούχων αλάτων (Mignone, 2005; Green et al., 1998). Βέβαια, όπως έχει ήδη αναφερθεί, να μην ξεχνάμε ότι ορισμένα βαρέα μέταλλα (Ni, Co και Mo) είναι απαραίτητα σε ίχνη για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Αλατότητα και ανόργανα στοιχεία

Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από 0.2 M NaCl η αλατότητα (εκφρασμένη συνήθως σε M NaCl) δρα παρεμποδιστικά, ενώ σε χαμηλότερα επίπεδα δεν έχουν αναφερθεί συνέπειες στα μεθανογόνα βακτήρια. Παρεμπόδιση προκαλείται και από την παρουσία του κατιονικού μέρους κάποιων αλάτων όπως το νάτριο (Na), που μπορεί να περιέχεται στα βιομηχανικά απόβλητα ή να προστίθεται προκειμένου να διορθωθεί η αλκαλικότητα ενός αναερόβιου αντιδραστήρα. Η διεργασία παρεμποδίζεται μερικώς για συγκεντρώσεις Na ~3.5 – 5.5 g/L και πλήρως για συγκεντρώσεις ~ 8 g/L (McCarty, 1964). Επίσης και τα ανόργανα κατιόντα K^+, Ca^{+2} και Mg^{+2} σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλούν παρεμπόδιση στην διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.9 (Mignone, 2005).

Πίνακας 5.9: Συγκεντρώσεις ανόργανων συστατκών που δρουν παρεμποδιστικά στην αναερόβια διεργασία.

Κατίον	Συγκέντρωση (mg/l)	
	Μέτρια παρεμπόδιση	Ισχυρή παρεμπόδιση
$Nα^+$	3500-5500	8000
K^+	2500-4500	12000
Ca^{+2}	2500-4500	8000
Mg^{+3}	1000-1500	3000

Υδρόθειο, θειούχα και θειικά ανιόντα

Το υδρόθειο (H_2S) και γενικότερα τα θειούχα ανιόντα (HS^-, S^{2-}) είναι από τους πιο ισχυρούς παρεμποδιστές της αναερόβιας χώνευσης. Μελέτες έδειξαν ότι το υδρόθειο είναι τοξικό για τα μεθανογόνα βακτήρια σε συγκεντρώσεις μεταξύ 200-1500 mg/L. Η τοξικότητα του υδρόθειου εξαρτάται από την τιμή του pH αφού η διάχυση των αδιάστατων μορίων μέσα από την κυτταρική μεμβράνη είναι πιο γρήγορη, από ότι για τα ιονισμένα μόρια (HS^- και S^{2-}).

Επίσης τα μεθανογόνα βακτήρια-χρήστες H_2 είναι περισσότερο ευαίσθητα από τα οξικολυτικά μεθανογόνα βακτήρια. Η παρεμποδιστική δράση του θείου (S) μπορεί να οφείλεται στο θειούχο ανιόν (S^{2-}), αλλά υπάρχει περίπτωση να προκαλείται από το ίδιο το στοιχειακό θείο (S) και από τα θειικά ανιόντα (SO_4^{2-}) που χρησιμεύουν ως τελικοί δέκτες ηλεκτρονίων για τα ανάγοντα το θείο βακτήρια (θειοβακτήρια). Κατά την αναερόβια διεργασία

τα μεθανογόνα και τα θειοβακτήρια ανταγωνίζονται για τους ίδιους δότες ηλεκτρονίων, το οξικό οξύ και το υδρογόνο. Μελέτη των κινητικών σταθερών ανάπτυξης αυτών, έδειξε ότι τα ανάγοντα το θείο βακτήρια έχουν μεγαλύτερη συγγένεια για το οξικό (μικρότερες τιμές ks), απ' ότι τα μεθανοβακτήρια. Αυτό σημαίνει ότι τα θειοβακτήρια υπερισχύουν των μεθανοβακτηρίων σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξικού (Orelmand, 1988). Ως εκ τούτου, αυτή η ανταγωνιστική παρεμπόδιση των μεθανογόνων οδηγεί σε μεταστροφή της ροής ηλεκτρονίων, από παραγωγή μεθανίου σε αναγωγή του θείου. Τα θειοβακτήρια και τα μεθανογόνα είναι πολύ ανταγωνιστικά σε αναλογίες COD/SO_4^{2-} μεταξύ 1.7-2.7. Αύξηση αυτής της αναλογίας ευνοεί τα μεθανοβακτήρια, ενώ η μείωση της είναι ευνοϊκή για τα θειοβακτήρια (Choi and Rim, 1991).

Αρωματικές ενώσεις

Καθαρές καλλιέργειες μεθανογόνων όπως τα είδη *Methanotrix concilii*, *Methanobacterium espanolae* και *Methanobacterium bryantii* παρεμποδίζονται ισχυρά από αρωματικές ενώσεις όπως το βενζόλιο (C_6H_6), το τολουόλιο (C_7H_8) και οι φαινόλες [αρωματικές ενώσεις που έχουν υποκαταστάτες οξυγονούχες ομάδες, όπως υδροξυλομάδες (-OH), καρβοξυλομάδες (-COOH) κ.α]. Συγκεκριμένα η χλωροφαινόλη (Cl-C_6H_4-OH) είναι η πιο τοξική από όλες τις αρωματικές ενώσεις των οποίων η τοξικότητα έχει ερευνηθεί μέχρι τώρα (Mignone, 2005). Η σχετική τοξικότητα των φαινολικών ενώσεων για τη μεθανογένεση έχει ως εξής: νιτροφαινόλες > χλωροφαινόλες > υδροξυφαινόλες.

Φορμαλδεΰδη

Τα μεθανοβακτήρια παρεμποδίζονται σημαντικά, όταν εκτίθενται σε συγκέντρωση φορμαλδεΰδης (HCHO) της τάξεως των 50-100 mg/l, ενώ η λειτουργία τους αποκαθίσταται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις φορμαλδεΰδης (κάτω των 5-10 mg/l) (Vidal et al., 1999).

Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες

Οι χλωριωμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες είναι ιδιαίτερα τοξικοί για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς (Mignone, 2005). Ειδικότερα το χλωροφόρμιο ($CHCl_3$) είναι πολύ τοξικό ακόμη και σε ίχνη και οδηγεί σε πλήρη παρεμπόδιση του μεταβολισμού των μεθανογόνων βακτηρίων, όταν η συγκέντρωση του ξεπεράσει το 1mg/l. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ο εγκλιματισμός των μεθανογόνων μικροοργανισμών σ' αυτή την ένωση μπορεί να αυξήσει το όριο ανεκτικότητα τους, μέχρι και 15 mg $CHCl_3$/L.

5.6.4.2 Ενδιάμεσα μεταβολικά προϊόντα της αναερόβιας διεργασίας

Είναι αξιοσημείωτο πως η ίδια η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης παράγει προϊόντα, που σε μεγάλες συγκεντρώσεις δρουν παρεμποδιστικά για την ομαλή λειτουργία αυτής. Αυτά είναι τα ανώτερα λιπαρά οξέα και τα πτητικά λιπαρά οξέα, που προκύπτουν κατά το στάδιο της οξεογένεσης. Τα ανώτερα λιπαρά οξέα περιλαμβάνουν ενώσεις, όπως το καπρυλικό οξύ {$CH_3(CH_2)_6COOH$}, το καπρινικό οξυ {$CH_3(CH_2)_8COOH$}, το λαυρικό οξύ {$CH_3(CH_2)_{10}COOH$}, το μυριστικό οξύ {$CH_3(CH_2)_{12}COOH$}, το παλμιτικό οξύ {$CH_3(CH_2)_{14}COOH$}, το στεατικό οξύ {$CH_3(CH_2)_{16}COOH$} και το ελαϊκό οξύ {$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$, οι οποίες σε μεγάλες συγκεντρώσεις δρουν παρεμποδιστικά στα μεθανογόνα οξικολυτικά βακτήρια (Koster and Cramer, 1987; Mignone, 2005).

Συνάμα, η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων παρεμποδίζει την μεθανογένεση. Οι επιπτώσεις που έχουν οι ουσίες αυτές εξαρτώνται συχνά και από άλλες περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως η τιμή του pH και της ολικής αλκαλικότητας, που επικρατούν σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα. Πτητικά λιπαρά οξέα, όπως το οξικό ($C_2H_4O_2$), το βουτυρικό ($C_4H_8O_2$) και το βαλερικό οξύ ($C_5H_{10}O_2$), εμφανίζουν μικρή τοξικότητα όταν το pH είναι κοντά στο 7. Αντίθετα, το προπιονικό οξύ ($C_3H_6O_2$), είναι τοξικό και για τα μεθανογόνα και για τα οξεογόνα βακτήρια. Σε χαμηλά pH, η μεγαλύτερη ποσότητα του προπιονικού οξέος υπάρχει στην αδιάστατη μορφή (HPr) που είναι πιο τοξική από την ιονισμένη (Pr^-), λόγω της μεγαλύτερης διαπερατότητας της κυτταρικής μεμβράνης. Σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα που λειτουργεί χωρίς προβλήματα, η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων είναι τυπικά μικρότερη των 100 mg/L. Γενικά τα πτητικά λιπαρά οξέα αναγνωρίζονται, ως τα πιο σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα της αναερόβιας διεργασίας και προτείνονται, ως οι παράμετροι ελέγχου όλης της διαδικασίας (Ahring and Angelidaki, 1997; Mignone, 2005; Pind et al., 1999).

Πίνακας 5.10: Συγκεντρώσεις οργανικών ενώσεων, που δρουν παρεμποδιστικά στην αναερόβια διεργασία (Chou et al., 1978; USEPA, 1973).

Οργανική Ένωση (Παρεμποδιστή)	Κρίσιμη συγκέντρωση Παρεμποδιστή (mg/l)	
	Αρχική Μείωση της Ενεργότητας των Βακτηρίων	50% Μείωση της Ενεργότητας των Βακτηρίων
Αδιπικό οξύ	4000+	
Αιθύλενο διαμίνη	15 - 20	100 - 200
Αιθύλενο διχλωρίδιο	150 – 200	
Αιθύλενο γλυκόλη	900+	
Αίθυλο ακρυλικό οξύ	300 – 350 <10	1200 – 1300 300 – 500
Αίθυλο βενζένιο	40 – 50	300 - 325
2-αίθυλο 1 εξανόλη	1000+	
Αίθυλο οξικό οξύ	4000+ 1000+	
Ακεταλδεΰδη	0 – 2	350 - 400
Ακετόνη	4000+ 1000+	
Ακρολεΐνη	5 – 10	10 – 15 20 – 50
Ακρυλικό νάτριο	<50	500
Ακρυλικό οξύ	5 – 10	800 – 900
Ακρυλονιτρίλιο	5 – 10 <10	150 – 200 90 – 100
4-άμινο βουτυρικό οξύ	4000+	
1-άμινο2-προπανόλη	125 – 150	
Ανιλίνη	40 – 50	2400 – 2500
Βαλερικό οξύ	4000+	

Οργανική Ένωση (Παρεμποδιστή)	Κρίσιμη συγκέντρωση Παρεμποδιστή (mg/l)	
	Αρχική Μείωση της Ενεργότητας των Βακτηρίων	50% Μείωση της Ενεργότητας των Βακτηρίων
Βενζοϊκό νάτριο	260 – 300	
Βενζοϊκό οξύ	225 – 250	
Βίνυλο οξικό οξύ	300 – 350	900 - 1000
1-βουτανόλη	4000+ 1000+	
Δευτεροταγής βουτανόλη	4000+ <100	1000+
Τεταρτοταγής βουτανόλη	4000+ <100	1000+
Δευτεροταγής βουτυλαμίνη	4000+	
Βουτυραλδεΰδη	100 – 200	2800 - 3000
Βουτυρικό οξύ	4000+	
Γλουταρικό οξύ	80 – 100	
Γλυκερόλη	4000+	
Διαιθυλαμίνη	40 – 50	300 – 500
Διαιθυλένο γλυκόλη	<10	1000+
Διμεθυλανίνη	1000+	
Δωδεκάνιο	1000+	
Εξανικό οξύ	550 – 600	
Ηλεκτρικό οξύ	4000+	
Ισοβουτυρικό οξύ	4000+	
Κηροζίνη	<50	500
Κροτοναλδεΰδη	5 – 10 <5	400 – 450 50 – 100

Οργανική Ένωση (Παρεμποδιστή)	Κρίσιμη συγκέντρωση Παρεμποδιστή (mg/l)	
	Αρχική Μείωση της Ενεργότητας των Βακτηρίων	50% Μείωση της Ενεργότητας των Βακτηρίων
Κροτονικό οξύ	4000+	
Λαυρικό οξύ	40 – 50	200 – 225
Μηλεϊνικό οξύ	200 – 300	
Μεθανόλη	900 – 1000	4000
Μέθυλο οξικό οξύ	4000	
Μέθυλο αίθυλο κετόνη	4000+	
2-Μέθυλο,5-αίθυλο πυριδίνη	<50	90 – 100
Μέθυλο ισοβούτυλο κετόνη	<10	100 – 150
Μυρμηκικό οξύ	2000 – 2300	
Νιτροβενζένιο	Ίχνη	
Οξικό οξύ	4000+	
Προπανάλη	500 – 600	
Προπανόλη	100 – 150	
2-Προπανόλη	4000	
Προπιονικό οξύ	700 – 800	
Προπύλενο γλυκόλη	4000+	
Ρεσορκινόλη	500 – 600	3000 – 3200
Σορβικό οξύ	4000+	
Τετραλίνη	1000+	
Υδροκινόνη	400 – 500	
Φαινόλη	40 – 50 <10	2400 – 2500 350 – 400
Φθαλικό οξύ	4000	
Φορμαλδεΰδη	5 – 10	50 – 60

Οργανική Ένωση (Παρεμποδιστή)	Κρίσιμη συγκέντρωση Παρεμποδιστή (mg/l)	
	Αρχική Μείωση της Ενεργότητας των Βακτηρίων	50% Μείωση της Ενεργότητας των Βακτηρίων
	<10	50 – 100
Φουμαρικό οξύ	1000 – 2000	
1-χλωροπροπάνιο	30 – 40	125 – 150
1- χλωροπροπένιο	Ίχνη	5 – 10
2-χλωρό προπιονικό οξύ	200 - 300	700 – 800
Χλωροφαινόλη	Ίχνη	
Χλωροφόρμιο	Ίχνη	

5.6.5 Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT- Hydraulic Retention Time) παίζει σημαντικό ρόλο στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Πρόκειται για το μέσο χρονικό διάστημα κατά το όποιο διατηρείται το υπόστρωμα μέσα στο χωνευτήρα και σχετίζεται με τον όγκο του χωνευτήρα και τον όγκο του υποστρώματος που τροφοδοτείται στη μονάδα του χρόνου, δίδεται δε σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$HRT= V_R/V$$

όπου: HRT ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (ημέρες), V_R ο όγκος του χωνευτήρα (m^3) και V η ημερήσια ογκομετρική παροχή του υποστρώματος (m^3/ημέρες).

Ανάλογα με τη θερμοκρασία συνιστώνται διαφορετικοί χρόνοι παραμονής. Γενικά, υπάρχει κάποιος βέλτιστος χρόνος παραμονής, όσον αφορά είτε την απομάκρυνση των στερεών, είτε την παραγωγή μεθανίου, ο οποίος είναι συνήθως κοντά στον ελάχιστο χρόνο παραμονής, με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος έκπλυσης των μεθανοβακτηρίων. Στην περίπτωση των συμβατικών βιοαντιδραστήρων που οι χρόνοι παραμονής είναι μεγαλύτεροι, ο κίνδυνος της έκπλυσης είναι μεγαλύτερος. Τα ταχύρυθμα συστήματα που επιτρέπουν την προσκόλληση της βιομάζας πάνω στα τοιχώματά τους, έχουν το πλεονέκτημα της μεγαλύτερης

σταθερότητας σε σύγκριση με τα συμβατικά, καθώς και της μεγαλύτερης ικανότητας απομάκρυνσης οργανικού φορτίου, ακόμα και σε πολύ μικρούς χρόνους παραμονής.

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, όσο αυξάνεται το οργανικό φορτίο θα μειώνεται ο HRT. Έτσι όσο μεγαλύτερος είναι ο HRT τόσο καλύτερη είναι η επεξεργασία των αποβλήτων και η μείωση του οργανικού φορτίου και των οσμών. Από την άλλη πλευρά, ένας μικρός HRT μειώνει τον απαιτούμενο όγκο χωνευτή και επομένως το κόστος εγκατάστασης, αλλά λόγω υψηλής οργανικής φόρτισης μπορεί να επιφέρει προβλήματα όπως συσσώρευση πτητικών οξέων και άλλων παρεμποδιστών με αποτέλεσμα την εκτροπή της διεργασίας. (Νταλαπέρας, 2016).

5.6.6 Οργανική φόρτιση αναερόβιων συστημάτων επεξεργασίας

Ο ρυθμός φόρτισης στην αναερόβια επεξεργασία είναι πρωταρχικής σημασίας για τη διατήρηση σταθερών συνθηκών, καθώς είναι αυτός που καθορίζει τον υδραυλικό χρόνο παραμονής σε ένα αντιδραστήρα, με δεδομένη σταθερή σύσταση του διαθέσιμου προς χώνευση απόβλητου. Εκφράζει τον ρυθμό με τον οποίο παρέχεται το υπόστρωμα (σε υγρή ή και στερεή μορφή) στους μικροοργανισμούς και ορίζεται ως η μάζα της οργανικής ύλης, εκφρασμένη σε Kg VSS ή Kg COD/L^3 d. Η μέγιστη τιμή που μπορεί να πάρει καθορίζεται από τον αρχικό σχεδιασμό του αντιδραστήρα και από την σύσταση του απόβλητου.

Διαφορετικές τροφοδοσίες μπορούν να επιτευχθούν με δύο τρόπους, είτε μεταβάλλοντας το ρυθμό ροής της στον χωνευτήρα, είτε μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας. Επειδή η συγκέντρωση σε οργανικό φορτίο ενός απόβλητου σπάνια μεταβάλλεται, συνήθως για την αλλαγή της φόρτισης του υποστρώματος χρησιμοποιείται αλλαγή της παροχής. Πρέπει όμως να έχουμε κατά νου, ότι υπερβολική φόρτιση σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα δημιουργεί ασταθείς συνθήκες, με αποτέλεσμα να παρατηρείται συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων και τελικά παρεμπόδιση της διεργασίας.

5.6.7 Ανάδευση

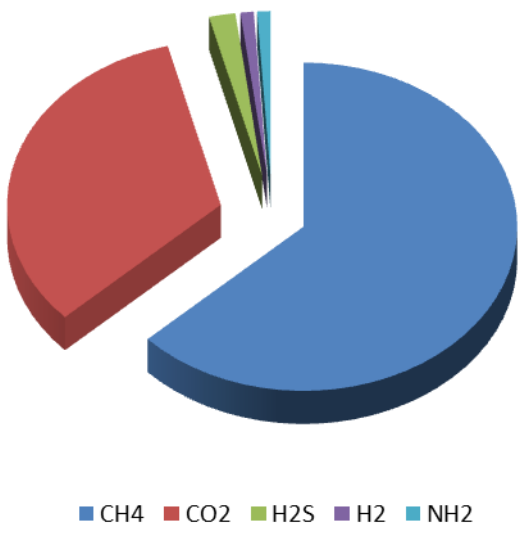
Πρόκειται για ένα σημαντικό λειτουργικό παράγοντα για την επίτευξη της βέλτιστης αναερόβιας χώνευσης. Η ανάδευση βοηθάει στο να υπάρχει ομοιομορφία στην συγκέντρωση, στην θερμοκρασία και σε άλλους περιβαλλοντικούς παράγοντες του υποστρώματος, ενώ εμποδίζει την δημιουργία αφρού και την απόθεση στερεών.

Η ανάδευση μπορεί να γίνει μέσω αναδευτήρων αλλά και με ανακυκλοφορία του υποστρώματος και αφορά χωνευτήρες με υποστρώματα, που έχουν είτε χαμηλή είτε υψηλή περιεκτικότητα σε συνολικά στερεά (TS) (Igoni et al., 2008).

Το περιεχόμενο του χωνευτή πρέπει να αναδεύεται αρκετές φορές ημερησίως προκειμένου να πραγματοποιηθεί ανάμιξη της νέας πρώτης ύλης με το υπάρχον υπόστρωμα. Ωστόσο, η υπερβολική ανάδευση πρέπει να αποφεύγεται, γιατί τα μεθανογόνα βακτήρια είναι ευαίσθητα στη γρήγορη μίξη (Νταλαπέρας, 2016).

5.7 Βιοαέριο και Σύνθεση του

Το βιοαέριο είναι πολύ σταθερό, μη τοξικό, άχρωμο, άοσμο και άγευστο αέριο. Το ενεργειακό περιεχόμενο του βιοαερίου από την αναερόβια χώνευση (ΑΧ) είναι χημικά δεσμευμένο στο μεθάνιο. Οι ιδιότητες και η σύσταση του βιοαερίου ποικίλλουν ανάλογα με τον τύπο και τη δομή της πρώτης ύλης, το σύστημα της μονάδας, τη θερμοκρασία, τον χρόνο παραμονής και άλλους παράγοντες. Αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (CH_4) σε ποσοστό 50-75% και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) 25-45%, αλλά αναφέρονται και τιμές μεθανίου σε ποσοστά 55-80% με συνηθέστερη αναφορά η περιεκτικότητα σε μεθάνιο των κτηνοτροφικών αποβλήτων να κυμαίνεται μεταξύ 60-65% (Σιούλας et al., 2008).



Διάγραμμα 5.2: Σύνθεση Βιοαερίου.

Ίχνη υδρογόνου (H_2), αζώτου (N_2), μονοξειδίου του άνθρακα (CO), κορεσμένοι ή αλογονωμένοι υδατάνθρακες και οξυγόνο (O_2) δύναται να παρουσιαστούν στη σύσταση του βιοαερίου. Συνήθως, το μείγμα αερίων είναι κορεσμένο με υδρατμούς και μπορεί να περιέχει σωματίδια σκόνης και σιλοξάνες.

Στον παρακάτω Πίνακα 5.11 παρουσιάζονται κάποιες από τις μέσες τιμές σύστασης του βιοαερίου με βάση την βιβλιογραφία. Θεωρώντας ότι το βιοαέριο περιέχει 50% μεθάνιο, η μέση θερμαντική τιμή του είναι περίπου 21 MJ/Nm³, η μέση πυκνότητα 1,22 kg/Nm³ και η μάζα του είναι παρόμοια με αυτή του αέρα (1,29 kg/Nm³) (Σιούλας et al., 2008).

Πίνακας 5.11: Σύσταση του βιοαερίου.

Συστατικό	Χημικός τύπος	Περιεκτικότητα (κατ' όγκο %)
Μεθάνιο	CH_4	50 - 75
Διοξείδιο του άνθρακα	CO_2	25 - 45
Υδρατμοί	H_2O	2 (20°C) - 7 (40°C)
Οξυγόνο	O_2	<2
Άζωτο	N_2	<2
Αμμωνία	NH_3	<1
Υδρογόνο	H_2	<1
Υδρόθειο	H_2S	<1
Υδρογονάνθρακες	C_nH_{2n+2}	<1
Σιλοξάνες	$C_nH_{2n+1}SiO$	0 – 50 mg/m^3

Το άζωτο και το οξυγόνο στο βιοαέριο βρίσκονται, συνήθως, σε αναλογία 4:1. Η παρουσία τους οφείλεται στην εσκεμμένη ανάμιξη του θερμού βιοαερίου με αέρα για την απομάκρυνση του υδρόθειου. Η περιεκτικότητα της αμμωνίας στο βιοαέριο είναι στις περισσότερες περιπτώσεις πολύ μικρή και δεν υπερβαίνει τα 0,1 mg/m^3.

Η ύπαρξη αυξημένων συγκεντρώσεων αμμωνίας υποδηλώνει ότι έχει χρησιμοποιηθεί κατά την αναερόβια χώνευση υλικό με υψηλή συγκέντρωση σε άζωτο (π.χ. κοπριά πουλερικών). Αντιθέτως, η συγκέντρωση του υδρόθειου στο βιοαέριο είναι καθοριστικός

παράγοντας για την ποιότητα του βιοαερίου. Χωρίς να χρησιμοποιηθεί κάποιο στάδιο αποθείωσης του βιοαερίου η συγκέντρωση του μπορεί να ξεπεράσει τα 0,2% κ.ο. Στις μηχανές συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, η ποσότητα αυτή είναι ικανή να δημιουργήσει διάβρωση στις σωληνώσεις. Σύμφωνα με τους κατασκευαστές μηχανών, ανώτατο όριο στην συγκέντρωση υδρόθειου στο βιοαέριο είναι η τιμή του 0,05 % κ.ο. Ένα επιπλέον θέμα που προκύπτει από την ύπαρξη υδρόθειου σε υψηλά επίπεδα είναι οι αυξημένες εκπομπές διοξειδίου του θείου (SO_2) από την μονάδα. Λόγω των βιοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την αναερόβια χώνευση προκαλείται η δημιουργία υδρατμών. Όπως και το υδρόθειο, έτσι και η παρουσία των υδρατμών είναι ανεπιθύμητη, καθώς προκαλεί προβλήματα στον μηχανολογικό εξοπλισμό. Υψηλές συγκεντρώσεις υδρατμών καθιστούν ακόμα και το διοξείδιο του άνθρακα επιβλαβές, λόγω του σχηματισμού μικρών ποσοτήτων ανθρακικού οξέος (Νικόλαος, 2012).

Οι σιλοξάνες, τέλος, είναι ενώσεις του πυριτίου και προέρχονται κατά κύριο λόγο από συγκεκριμένες κατηγορίες υλικών όπως είναι τα αστικά στερεά ή υγρά απόβλητα που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση. Η παρουσία τους είναι έντονη στο βιοαέριο που παράγεται από απόβλητα χωματερής ή βιολογικού καθαρισμού, ενώ δεν αποτελεί πρόβλημα για τις αγροτικές μονάδες βιοαερίου. Η παρουσία των σιλοξανών στο βιοαέριο είναι ιδιαίτερα ανεπιθύμητη, καθώς έχουν την τάση σε υψηλές θερμοκρασίες να αντιδρούν με το οξυγόνο και να σχηματίζουν διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) το οποίο επικάθεται σε διάφορα μέρη του μηχανολογικού εξοπλισμού δημιουργώντας τους σοβαρότατες φθορές (Νικόλαος, 2012).

Η βιοχημική σύσταση των διαφορετικών τύπων πρώτης ύλης ποικίλει και είναι καθοριστική για τη θεωρητική παραγωγή του μεθανίου, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.12.

Πίνακας 5.12: Θεωρητική παραγωγή βιοαερίου.

Υπόστρωμα	Λίτρα αερίου/kg TS	CH_4 (%)	CO_2 (%)
Ακατέργαστη πρωτεΐνη	700	70 – 71	29 - 30
Ακατέργαστο λίπος	1.200 - 1.250	67 - 68	32 - 33
Υδατάνθρακες	790 - 800	50	50

Η παραγωγή μεθανίου των διαφόρων υποστρωμάτων της ΑΧ εξαρτάται από το περιεχόμενό τους σε πρωτεΐνες, λίπη, και υδατάνθρακες, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.13.

Πίνακας 5.13: Παραγωγή μεθανίου από διαφορετικές πρώτες ύλες (Νικόλαος, 2012).

Πρώτη ύλη	Παραγωγή μεθανίου (%)	Παραγωγή βιοαερίου (m^3/tΦΠΥ*)
Υδαρής κοπριά βοοειδών	60	25
Υδαρής κοπριά χοίρων	65	28
Υπολείμματα αποστακτηρίων με διαλυτά	61	40
Στερεή κοπριά βοοειδών	60	45
Στερεή κοπριά χοίρων	60	60
Στερεή κοπριά πουλερικών	60	80
Τεύτλα	53	88
Οργανικά απόβλητα	61	100
Γλυκό σόργο	54	108
Τεύτλα κτηνοτροφής	51	111
Σωρός χλόης	54	172
Σωρός καλαμποκιού	52	202

*ΦΠΥ (FF) = Φρέσκια Πρώτη Ύλη (Fresh Feedstock).

5.8 Αναερόβια χώνευση στην Ελλάδα

Το 2001 ολοκληρώθηκε για λογαριασμό της Β.Ε.Α.Λ. (Βιοαέριο-Ενέργεια Άνω Λιοσίων) ο σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας από βιοαέριο, το οποίο αντλείται από τον όγκο των απορριμμάτων που εναποτίθενται στην χωματερή Άνω Λιοσίων του νομού Αττικής. Ο σταθμός των Άνω Λιοσίων είναι ένας από τους μεγαλύτερους σταθμούς αξιοποίησης του βιοαερίου παγκοσμίως και η κατασκευή του ίδιου και των δικτύων διανομής του, κόστισε περισσότερο από 20 εκατομμύρια €. Η μονάδα έχει δυνατότητα να παρέχει 8.000 m^3 βιοαερίου την ώρα ενώ παράγει ταυτόχρονα ηλεκτρισμό και θερμότητα ισχύος 13 και 16MW αντίστοιχα (με πολύ ικανοποιητική απόδοση). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι όλα

τα προϊόντα της επεξεργασίας είναι αρκετά σταθεροποιημένα. Μακροχρόνια το έργο αυτό αναμένεται να συμβάλει σημαντικά στην αναβάθμιση του επιβαρημένου περιβάλλοντος της Αττικής, αφού ελέγχει την ανεξέλεγκτη έκλυση βιοαερίου από τα απορρίμματα, η οποία συντελεί στην εντατικοποίηση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Τέλος, επιταχύνει την εξάλειψη των οσμών και την αποφυγή εκδήλωσης πυρκαγιών (κυρίως τους καλοκαιρινούς μήνες) στην ευρύτερη περιοχή (ΚΑΠΕ, 2012).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από βιομάζα μπορεί να καλύψει τις ανάγκες της μονάδας από την οποία παράγεται, ενώ το πλεόνασμα της ενέργειας (αν υπάρχει) να μεταπωληθεί (για παράδειγμα στη Δ.Ε.Η.). Ένα παράδειγμα συμπαραγωγής είναι το εργοστάσιο βιολογικού καθαρισμού στα Ιωάννινα. Στην Κρήτη υπάρχει μια μονάδα συμπαραγωγής στη Δημοτική Επιχείρηση Ηρακλείου, η οποία λειτουργεί με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Επιπλέον η παραγωγή βιοαερίου από απόβλητα γεωργο-κτηνοτροφικών δραστηριοτήτων, όπως χοιροστασίων, βουστασίων, πτηνοτροφείων, ελαιοτριβείων και τυροκομείων έχει δοκιμαστεί με επιτυχία στο πρόσφατο παρελθόν, τόσο σε επίπεδο εργαστηριακό, όσο και σε επίπεδο πιλοτικό κάτω από πραγματικές συνθήκες.

Στα επόμενα υποκεφάλαια παρουσιάζονται οι μονάδες αναερόβιας χώνευσης για την παραγωγή ρεύματος με κτηνοτροφικά και άλλα υπολείμματα αλλά και με αστική ιλύ. Επίσης παρέχονται κάποια τεχνικά χαρακτηριστικά των μονάδων αυτών.

5.8.1 Εντοπισμός και καταγραφή υφιστάμενων μονάδων αναερόβιας χώνευσης στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα αυτή τη στιγμή υπάρχουν εννιά (9) μονάδες αναερόβιας χώνευσης για την παραγωγή ρεύματος με κτηνοτροφικά και άλλα υπολείμματα και έντεκα (11) με αστική ιλύ. Από αυτές είναι όλες λειτουργικές. Στις περισσότερες των περιπτώσεων η εκμετάλλευση του βιοαερίου καλύπτει θερμικές ανάγκες των μονάδων. Παρ΄ όλα αυτά η εγκατεστημένη ισχύς των μονάδων ηλεκτροπαραγωγής από βιοαέριο ανέρχεται σε 45,4MW και η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια ανέρχεται σε 155,9 GWh (ΔΕΣΜΗΕ, 2017). Το μεγαλύτερο τμήμα της ενέργειας παράγεται στην Αθήνα λόγω της λειτουργίας μονάδων βιοαερίου στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (Ε.Ε.Λ.) της Ψυτάλλειας όπου επεξεργάζεται υγρά απόβλητα (11,4MW).

Ο Ανεξάρτητος Διαχειριστής Μεταφοράς Ηλεκτρικής Ενέργειας (ΑΔΜΗΕ) δημοσιεύει στοιχεία για τις μονάδες εκμετάλλευσης Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) και Συμπαραγωγής Ηλεκτρικής ενέργειας και Θερμότητας Υψηλής Απόδοσης (ΣΗΘΥΑ) που λειτουργούν στο Εθνικό Διασυνδεδεμένο Σύστημα Μεταφοράς Ηλεκτρικής Ενέργειας. Στον παρακάτω Πίνακα περιλαμβάνονται μόνο οι μονάδες που υποχρεούνται να λαμβάνουν Άδεια Παραγωγής σύμφωνα με τον Ν.3851/2010 (Μάρτιος 2013, ΑΔΜΗΕ). Όπως παρατηρείται από τον παρακάτω πίνακα τα 29,6MW προέρχονται από Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α.) και τα 16,23MW από αναερόβια χώνευση λυμάτων και άλλων αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων.

Παρακάτω παρουσιάζονται όλες οι μονάδες στην Ελλάδα όπου επεξεργάζονται αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα ή αποτελούν Χ.Υ.Τ.Α. για την παραγωγή βιοαερίου.

Πίνακας 5.14: Μονάδες ΣΗΘΥΑ Βιοαερίου, Μάρτιος 2017.

Μονάδα	Εγκατεστημένη Ισχύς [MW]	Είδος
ΒΙΟΑΕΡΙΟ-ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΝΩ ΛΙΟΣΙΑ Α.Ε.	22,5	Χ.Υ.Τ.Α
ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΙΑ Α.Ε	1,25	Χ.Υ.Τ.Α
ΗΛΕΚΤΩΡ Α.Ε.	5,048	Χ.Υ.Τ.Α
ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ ΟΤΑ Μείζονος Θεσσαλονίκης	0,24	Χ.Υ.Τ.Α
Δ.Ε.Υ.Α.Λ.	0,60	Χ.Υ.Τ.Α
ΕΥΔΑΠ Α.Ε.	11,4	Επεξεργασία Λυμάτων
Ε.Υ.Α. ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ Α.Ε.	2,5	Επεξεργασία Λυμάτων
ΔΗΜΟΤΙΚΗ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗ ΥΔΡΕΥΣΗΣ ΑΠΟΧΕΤΕΥΣΗΣ ΛΑΡΙΣΑΣ	0,60	Επεξεργασία Λυμάτων
ΓΚΑΣΝΑΚΗΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ Α.Ε.	0,25	Επεξεργασία κτηνοτροφικών αποβλήτων
ΦΑΡΜΑ ΧΗΤΑΣ Α.Ε.	0,98	Επεξεργασία κτηνοτροφικών αποβλήτων
		Επεξεργασία οργανικών αποβλήτων σφαγείων,

Μονάδα	Εγκατεστημένη Ισχύς [MW]	Είδος
ΤΕΧΝΙΚΗ ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΚΡΗΤΗΣ	0,5	κτηνοτροφικών και πτηνοτροφικών μονάδων, ληγμένων τροφίμων κ.α

Εικόνα 5.6: Μονάδες Βιοαερίου στην Ελλάδα (σε λειτουργία το Έτος 2017)

<u>Υπόμνημα</u>

1. Ε.Ε.Λ. Χανιά	6. Ε.Ε.Λ. Μεταμόρφωσης	1. Φάρμα Χήτας Α.Ε	7. ΤΥΡΑΣ Α.Ε.
2. Ε.Ε.Λ. Ηράκλειο	7. Ε.Ε.Λ. Χαλκίδας	2. Γκασνάκης Αντ. Α.Ε	8. ΚΡΕΚΑ Α.Ε.
3. Ε.Ε.Λ. Ρόδος	8. Ε.Ε.Λ. Βόλου	3. Καρανίκας Αντ. Ε.Π.Ε.	9. Τεχνική Βιοενεργειακή Κρήτης
4. Ε.Ε.Λ. Πάτρας	9. Ε.Ε.Λ. Λάρισας	4. Βιοαέριο Κομοτηνής Α.Ε.	
5. Ε.Ε.Λ.	10. Ε.Ε.Λ. Θεσσαλονίκης	5. Βιοαέριο Σείτη Α.Ε	

Ψυτάλλειας			
11. Ε.Ε.Λ. Αλεξανδρούπολης		6. Βιοενεργειακή Μαντινείας Α.Ε	
🔴 Ε.Ε.Λ. = Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων			
🟡 Εγκατάσταση Επεξεργασίας Κτηνοτροφικών κ.α. Αποβλήτων			

5.8.2 Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων

ΚΕΛ Ψυτάλλειας 11,4 MW Αττική

Η κύρια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας, με μέση παροχή εισερχομένων λυμάτων 760.000 m^3/d, είναι το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυτάλλειας (ΚΕΛΨ). Οι εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού, τριτογενούς επεξεργασίας και επεξεργασίας ιλύος βρίσκονται στο νησί της Ψυτάλλειας, σε επιφάνεια 563.000 m^2. Τα εισερχόμενα λύματα όχι μόνο επεξεργάζονται, αλλά αποτελούν ταυτόχρονα πηγή ενέργειας. Συγκεκριμένα, κατά τη διεργασία της χώνευσης της μικτής ιλύος, παράγεται βιοαέριο που χρησιμοποιείται ως καύσιμο στις δύο μονάδες συμπαραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας, με συνολική ηλεκτρική ισχύ 11,4 MWe και θερμική ισχύ 17,3 MWth. Τα οφέλη από τη Λειτουργία της Μονάδας Συμπαραγωγής Θερμικής και Ηλεκτρικής ενέργειας είναι τόσο οικονομικά, καθώς επιτυγχάνεται εξοικονόμηση λειτουργικού κόστους και πρόσοδος από την πώληση ηλεκτρικής ενέργειας στον ΛΑΓΗΕ, όσο και περιβαλλοντικά. Επιπλέον, η λειτουργία των Μονάδων συμβάλλει στην αυτοδυναμία της εγκατάστασης του κέντρου της Ψυτάλλειας, καθώς μπορούν να λειτουργούν ανεξάρτητα από τη διαθεσιμότητα ηλεκτρικής ενέργειας του δικτύου της ΔΕΗ, εξασφαλίζοντας έτσι την αποδοτική και αδιάλειπτη λειτουργία των εγκαταστάσεων που εξυπηρετούν.

Κατά τη διεργασία της χώνευσης της μεικτής ιλύος παράγεται βιοαέριο, το οποίο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο CH_4 σε ποσοστό 61-65 % και διοξείδιο του άνθρακα CO_2 σε ποσοστό 34-38 %. Το παραγόμενο βιοαέριο χρησιμοποιείται ως καύσιμο στη μονάδα Συμπαραγωγής Ηλεκτρικής και Θερμικής Ενέργειας (ΣΗΘΕ), ηλεκτρικής ισχύος 7,14 MW και 10,35 MW ωφέλιμης θερμότητας, η οποία κατασκευάστηκε από την ΕΥΔΑΠ και λειτουργεί στην Ψυτάλλεια από το 2001. Το 2009, η ΕΥΔΑΠ ολοκλήρωσε την κατασκευή της επέκτασης της υφιστάμενης μονάδας ΣΗΘΕ με την προσθήκη δύο επιπλέον παλινδρομικών κινητήρων εσωτερικής καύσης βιοαερίου, συνολικής ηλεκτρικής ισχύος 4,25 MW και 6,80 MW ωφέλιμης θερμότητας. Το έργο ΣΗΘΕ Βιοαερίου στην Ψυτάλλεια, μετά την κατασκευή της επέκτασης, έχει συνολική ισχύ 11,39 MW και 17,15 MW ωφέλιμης θερμότητας (ΕΥΔΑΠ).

Το ΚΕΛΨ αποτελεί το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό έργο στην Ελλάδα με αξιοσημείωτα στοιχεία αειφορίας (αξιοποίηση βιοστερεών, βιοαερίου και επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων εκροών) και η συμβολή του στην προστασία του περιβάλλοντος είναι καίριας σημασίας για τη χώρα μας. Δώδεκα βιοαντιδραστήρες, συνολικού όγκου 298.000 m^3. Η μονάδα περιέχει τα εξής: Δύο αεριοφυλάκια, χωρητικότητας 5.600 m^3 έκαστο. Μονάδα ΣΗΘΕ, ισχύος 7,14 MWe και 10,35 MWth με βιοαέριο με τρεις αεριομηχανές. Μονάδα ΣΗΘΕ, ισχύος 4,2 MWe και 6,80 MWth με βιοαέριο με δύο αεριομηχανές.

Εικόνα 5.7: ΚΕΛ Ψυτάλλειας 11.4 MW Αττική.

Βιολογικός Καθαρισμός Ηρακλείου στη θέση Λουτί Πέραμα στη Φοινικιά

Ο Βιολογικός Καθαρισμός Ηρακλείου είναι σήμερα μια από τις μεγαλύτερες εγκαταστάσεις καθαρισμού λυμάτων στην Ελλάδα και ίσως η πιο σύγχρονη στο Μεσογειακό χώρο. Εντάσσεται μέσα στο σχέδιο ολοκληρωμένης διαχείρισης λυμάτων της ευρύτερης περιοχής Ηρακλείου πού περιλαμβάνει:

- Χωριστικούς κεντρικούς και δευτερεύοντες αποχετευτικούς αγωγούς και αντλιοστάσια,
- Το Βιολογικό Καθαρισμό (ΒΚ) Ηρακλείου και
- Τον αγωγό διάθεσης της εκροής (χερσαίο και υποθαλάσσιο).

Πίνακας 5.15: Παράμετροι λειτουργίας μονάδας Βιολογικός Καθαρισμός Ηρακλείου.

Παράμετρος	Μονάδα	Τιμή / Σημειώσεις
Ρυθμός τροφοδοσίας	m^3/d	~150
Θερμοκρασία	^oC	35
Όγκος χωνευτήρα	m^3	2*1700
Ποσότητα παραγόμενου αερίου	m^3/d	~4.000
Υδραυλικός χρόνος παραμονής	d	22
Εγκατεστημένη ισχύς	kW Kcal/h	Ηλεκτρική 193 Θερμική 454
Ανάγκες που καλύπτει το βιοαέριο	-	Θέρμανση αντιδραστήρων και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, σταθεροποίηση ιλύος
Συγκέντρωση Μεθανίου στο Βιοαέριο	%	65-70

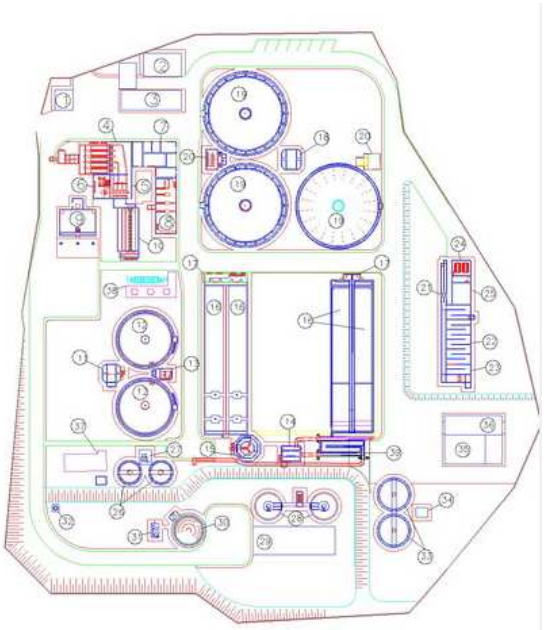
Εικόνα 5.8: Βιολογικός Καθαρισμός Ηρακλείου.

Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης Αποχέτευσης Χανίων (ΔΕΥΑΧ) – Βιολογικός καθαρισμός

Η εγκατάσταση που βρίσκεται σε λειτουργία από το 1995 προβλέπει την επεξεργασία αστικών λυμάτων που αντιστοιχούν σε 105.500 κατοίκους, βιομηχανικά απόβλητα που αντιστοιχούν σε 5.000 ισοδυνάμους κατοίκους και βοθρολύματα που αντιστοιχούν σε 7.000 ισοδυνάμους κατοίκους, δηλαδή συνολικά θα εξυπηρετεί 117.500 ισοδύναμους κατοίκους και 26.000 m^3/d.

Η επεξεργασία των λυμάτων γίνεται με την μέθοδο της ενεργοποιημένης ιλύος και η επεξεργασία της ιλύος με την μέθοδο της αναερόβιας χώνευσης με παράλληλη αξιοποίηση του παραγόμενου βιοαερίου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Η παχυμένη ιλύς με δύο περιστροφικές ογκομετρικές αντλίες (Mohno) μεγίστης παροχής 22 m^3/h και μανομετρικού 40m αντλείται προς τους δύο χωνευτές συνολικού όγκου 3.100 m^3 αφού θερμανθεί μέσω δύο εναλλακτών σε θερμοκρασία 35 ^oC (Μεσοφιλική ζώνη). Με την αναερόβια χώνευση επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση της ιλύος με την αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων απουσία αέρος. Παράλληλα το παραγόμενο αέριο (βιοαέριο) που περιέχει μεθάνιο σε ποσοστό περίπου 70 % αφού υποστεί αποθείωση μεταφέρεται στο αεριοφυλάκιο μεταβλητού διαμέτρου 12,80 m και όγκου 650 m^3. Το βιοαέριο χρησιμοποιείται για την θέρμανση των χωνευτών και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας που επαναχρησιμοποιείται για τις ανάγκες του έργου.



Εικόνα 5.9: Κάτοψη μονάδας ΔΕΥΑΧ.

Πίνακας 5.16: Παράμετροι λειτουργίας μονάδας ΔΕΥΑΧ.

Παράμετρος	Μονάδα	Τιμή / Σημειώσεις
Ρυθμός τροφοδοσίας	m^3/d	50/χωνευτή
Θερμοκρασία	^oC	35
Όγκος χωνευτήρα	m^3	2*1550
Ποσότητα παραγόμενου αερίου	m^3/h	30/χωνευτή
Υδραυλικός χρόνος παραμονής	d	30
Εγκατεστημένη ισχύς	MW	-
Ανάγκες που καλύπτει το βιοαέριο	-	Θέρμανση χωνευτών

Εικόνα 5.10: Χωνευτές ΔΕΥΑΧ.

Εικόνα 5.11: ΔΕΥΑΧ Χανίων.

Ε.Ε.Λ. Θεσσαλονίκης 2,5 MW Σίνδο Θεσσαλονίκη

Με τις σημερινές συνθήκες λειτουργίας της Ε.Ε.Λ.Θ. σε καθημερινή βάση επεξεργάζονται 160.000 έως 180.000 m^3 / ημέρα, παροχή που αντιστοιχεί στο 95 % των αστικών λυμάτων της Θεσσαλονίκης.

Πίνακας 5.17: Παράμετροι λειτουργίας μονάδας Ε.Ε.Λ.Θ.

Παράμετρος	Μονάδα	Τιμή / Σημειώσεις
Ρυθμός τροφοδοσίας	m^3/d	1000 - 1200
Θερμοκρασία	^oC	35
Όγκος χωνευτήρα	m^3	3*7.500
Ποσότητα παραγόμενου αερίου	m^3/d	8.000 - 10.000
Υδραυλικός χρόνος παραμονής	d	19-20
Εγκατεστημένη ισχύς	MW	2,5
Ανάγκες που καλύπτει το βιοαέριο	-	ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΧΩΝΕΥΤΗ ΜΕΣΩ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ ΖΕΣΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Εικόνα 5.12: Ε.Ε.Λ. Θεσσαλονίκης 2.5 MW Σίνδο Θεσσαλονίκη.

ΔΕΥΑ Αλεξανδρούπολης 750 kW

Η εγκατάσταση επεξεργασίας των αστικών λυμάτων και βοθρολυμάτων της Αλεξανδρούπολης βρίσκεται στα ανατολικά της πόλης, κοντά στο χωριό Απαλός, σε παραθαλάσσιο γήπεδο συνολικής έκτασης 27 στρεμμάτων. Η εγκατάσταση τροφοδοτείται μέσω του κεντρικού αποχετευτικού αγωγού της πόλης και έχει κατασκευασθεί για τελική δυναμικότητα 85.000 ισοδυνάμων κατοίκων.

Η διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων γίνεται στη θάλασσα, μέσω υποθαλάσσιου αγωγού εκβολής διαμέτρου 710 mm, σε απόσταση 1500 m από την ακτή και σε βάθος περίπου 7,5 m.

Η εγκατάσταση επιτυγχάνει πολύ υψηλό βαθμό καθαρισμού των λυμάτων και πληρεί τα ποιοτικά όρια που επιβάλλει η 91/271 Οδηγία της Ε.Ε. για την περιοχή της εκβολής.

Η ιλύς που παράγεται από την εγκατάσταση έχει άριστες λιπασματικές ιδιότητες για χρήση σε καλλιέργειες ή σαν βελτιωτικό εδάφους. Η Δ.Ε.Υ.Α.Α. προγραμματίζει επίσης τη γεωργική αξιοποίηση των επεξεργασμένων λυμάτων.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά της μονάδας:

- Δύο δεξαμενές πάχυνσης ιλύος διαμέτρου 11 m εξοπλισμένες με ξέστρο αναδευτήρα,
- Αντλιοστάσια τροφοδοσίας παχυντών και χωνευτών με αντλίες θετικής εκτόπισης,

- Δύο αναερόβιοι χωνευτές διαμέτρου 14 m συνολικού όγκου 2.200 m^3 με υποβρύχιους μηχανικούς αναδευτήρες,
- Μεταπαχυντής διαμέτρου 11 m που λειτουργεί επίσης για την αποθήκευση της ιλύος και την τροφοδοσία της ταινιοφιλτρόπρεσσας,
- Φυγοκεντρικό διαχωριστή για αφυδάτωση της ιλύος σε ποσοστό στερεών >25 % με διάταξη παρασκευής και τροφοδοσίας πολυηλεκτρολύτη σε κλειστό κτίριο,
- Εγκατάσταση θέρμανσης ιλύος που περιλαμβάνει εναλλάκτες θερμότητας, αντλίες ανακυκλοφορίας της ιλύος, κυκλοφορητές θερμού νέρου, καυστήρες βιοαερίου, λέβητα, σύστημα ασφαλείας για τον έλεγχο των διαρροών βιοαερίου,
- Αεροφυλάκιο "υγρού τύπου" χωρητικότητας 376 Nm^3 βιοαερίου, με χαλύβδινο κώδωνα αερίου και πυρσό καύσης του πλεονάζοντος αερίου.

Πίνακας 5.18: Παράμετροι λειτουργίας μονάδας ΔΕΥΑ Αλεξανδρούπολης.

Παράμετρος	Μονάδα	Τιμή / Σημειώσεις
Ρυθμός τροφοδοσίας	m^3/d	50
Θερμοκρασία	^oC	24,5
Όγκος χωνευτήρα	m^3	2*1.100
Ποσότητα παραγόμενου αερίου	$m^3/year$	270.000
Υδραυλικός χρόνος παραμονής	d	22
Εγκατεστημένη ισχύς	MW	0,75
Ανάγκες που καλύπτει το βιοαέριο	-	Θέρμανση ιλύος και κτηρίου διοίκησης

Εικόνα 5.13: ΔΕΥΑ Αλεξανδρούπολης 750kW.

Δημοτική επιχείρηση Ύδρευσης Αποχέτευσης Λάρισας 0,6 MW Λάρισα

Το βιοαέριο χρησιμοποιείται σε αεριομηχανές για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία καλύπτει σημαντικό μέρος των ενεργειακών αναγκών της μονάδας μειώνοντας έτσι το συνολικό λειτουργικό κόστος, αλλά και εκμετάλλευση της θερμικής ενέργειας για τη θέρμανση της ιλύος των χωνευτών.

Εικόνα 5.14: Δημοτική επιχείρηση Ύδρευσης Αποχέτευσης Λάρισας 0,6 MW Λάρισα.

5.8.3 Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Κτηνοτροφικών κ.α. Αποβλήτων

Φάρμα Χήτας Α.Ε. 1,0 MW – Φιλιππιάδα Πρεβέζης

Η 1η μονάδα δυναμικότητας 0,25 MW εγκαταστάθηκε το 2007 και λειτούργησε το 2011. Η 2η μονάδα δυναμικότητας 0,8 MW εγκαταστάθηκε και τέθηκε σε λειτουργία το 2012. Α΄ ύλες: Απόβλητα χοιροστασίου και σφαγείου.

Η μονάδα Χήτας Φάρμα Α.Ε. βρίσκεται στην Φιλιππιάδα Πρεβέζης. Η συνολική δυναμικότητα της ανέρχεται στο 1,05 MW και ολοκληρώθηκε σε 2 φάσεις. Στην πρώτη κατασκευάστηκαν 250 KW και στη δεύτερη τα υπόλοιπα 800 KW. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται είναι απόβλητα χοιροστασίου και απόβλητα σφαγείου.

Εικόνα 5.15: Πανοραμική Άποψη Μονάδας Φάρμα Χήτας.

Στην χοιροτροφική μονάδα της Χήτας Φάρμα Α.Ε. λειτουργεί σύστημα βιοαερίου για την παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας 1 MW στο πλαίσιο της προστασίας του περιβάλλοντος. Τα λύματα και τα υποπροϊόντα του σφαγείου (αφού περάσουν από την φάση της παστερίωσης) προωθούνται σε κλειστή αναερόβια δεξαμενή εξισορρόπησης. Στην συνέχεια, τα απόβλητα οδηγούνται σε δεξαμενή αναερόβιας χώνευσης, όπου παράγεται βιοαέριο. Το παραγόμενο αέριο μετά από καθαρισμό προωθείται σε σύστημα συμπαραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι βασικοί παράμετροι λειτουργίας της μονάδας.

Πίνακας 5.19: Παράμετροι λειτουργίας μονάδας Φάρμα Χήτας.

Παράμετρος	Μονάδα	Τιμή / Σημειώσεις
Αριθμός εκτρεφόμενων ζώων	-	1600 χοιρομητέρες κρεωπαραγωγής και 400 αναπαραγωγής
Ρυθμός τροφοδοσίας	tn/d	300
Θερμοκρασία	^{o}C	35 - 40
Όγκος χωνευτήρα	m^3	3 αντιδραστήρες (1000 έκαστος)
Ποσότητα παραγόμενου αερίου	m^3/d	~8.000
Υδραυλικός χρόνος παραμονής	d	30
Συγκέντρωση μεθανίου στο βιοαέριο	%	60 - 65
Παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας	MW	1
Εγκατεστημένη ισχύς	MW	1
Ανάγκες που καλύπτει το βιοαέριο	-	Θέρμανση και πώληση σε ΔΕΗ
Υλικά	-	Κοπριές ζώων

Γκασνάκης Αντ. Α.Ε. 0,25MW – Καμποχώρι Ημαθείας

Οι εγκαταστάσεις της Εταιρείας βρίσκονται στο Καμποχώρι Ν. Ημαθίας, οι οποίες είναι χοιροστάσιο με δυναμικότητα 8.000 χοίροι. Η μονάδα δυναμικότητας 0,25 MW εγκαταστάθηκε το 2008 και λειτούργησε το 2011. Σαν πρώτες ύλες χρησιμοποιεί απόβλητα χοιροστασίου. Ο όγκος του χωνευτήρα είναι 3.000 m^3. Η επιφάνεια των εγκαταστάσεων είναι 1.000 τ.μ. και το κόστος κατασκευής ανέρχεται στα 2.000.000 €. Η ετήσια είσπραξη της αξίας του ηλεκτρικού ρεύματος υπολογίζεται 250 KWh*24 ώρες *365 ημέρες *0,22 € = 481.800 €. Η σύμβαση με την ΔΕΗ ισχύει για τα επόμενα 25 χρόνια.

Εικόνα 5.16: Πανοραμική άποψη μονάδας Γκασνάκης.

Εικόνα 5.17: Χωνευτήρας 3.000 m^3 Γκασνάκης.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι βασικοί παράμετροι λειτουργίας της μονάδας.

Πίνακας 5.20: Παράμετροι λειτουργίας μονάδας Γκασνάκης Αντ.

Παράμετρος	Μονάδα	Τιμή / Σημειώσεις
Αριθμός εκτρεφόμενων ζώων	-	8.000 χοίροι
Ημερήσιος παραγόμενος όγκος αποβλήτων (κοπριάς)	tn/d	2

Παράμετρος	Μονάδα	Τιμή / Σημειώσεις
Ρυθμός τροφοδοσίας	tn/d	100
Θερμοκρασία	^{o}C	39
Όγκος χωνευτήρα	m^3	3000
Ποσότητα παραγόμενου αερίου	m^3/h	120
Υδραυλικός χρόνος παραμονής	d	30
Συγκέντρωση μεθανίου στο βιοαέριο	%	50 - 55
Παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας	MW	0,25
Εγκατεστημένη ισχύς	MW	0,25
Ανάγκες που καλύπτει το βιοαέριο	-	Πώληση στην ΔΕΗ
Υλικά	-	Κοπριές ζώων

Καρανίκας Αντ. Ε.Π.Ε. 0,25 MW – Πλάτανος Ημαθείας

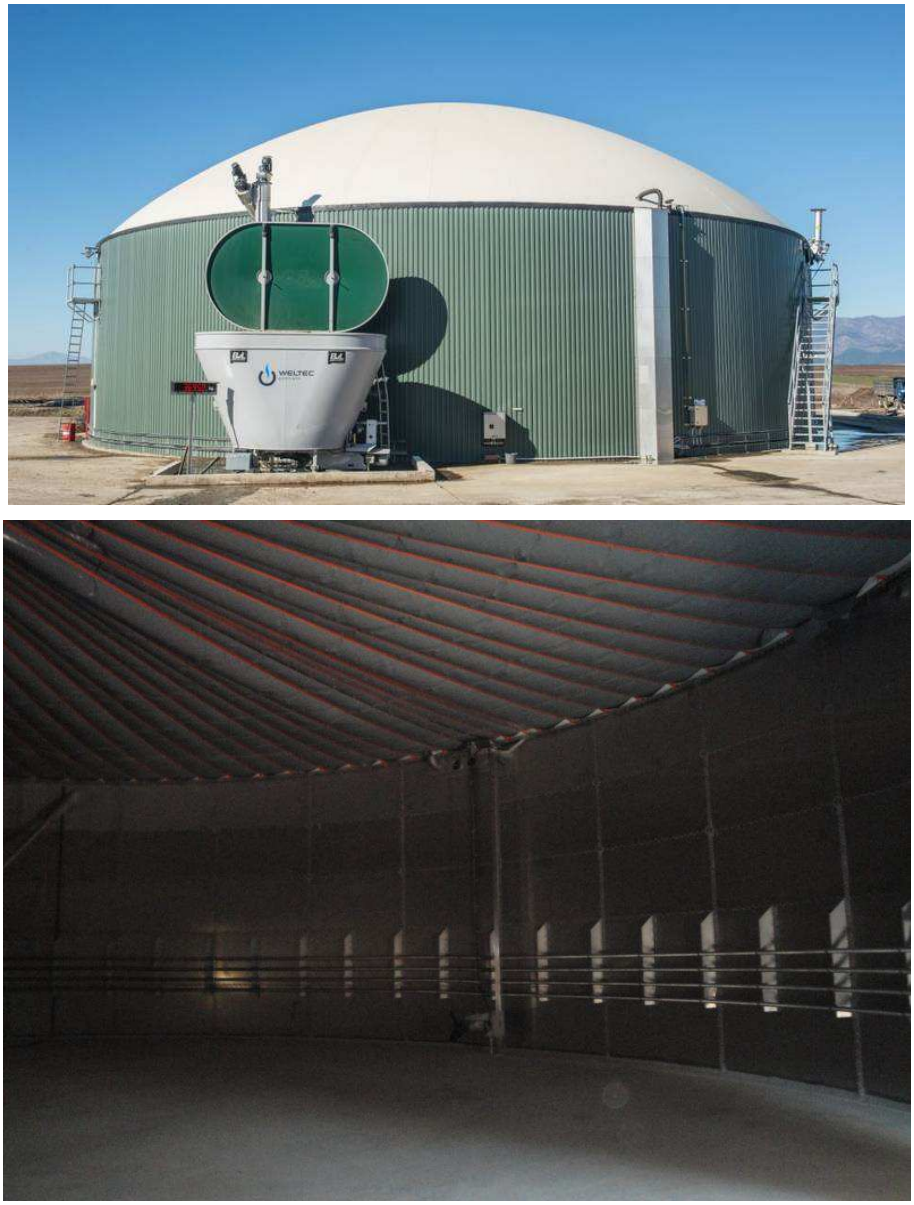
Η μονάδα δυναμικότητας 0,25 MW εγκαταστάθηκε το 2013 και ξεκίνησε τη λειτουργία της το μήνα Μάιο. Α΄ ύλες: απόβλητα χοιροστασίου, ενσίρωμα καλαμποκιού.

Εικόνα 5.18:: Χωνευτήρας μονάδας Καρανίκας.

Η κατασκευή της μονάδας ξεκίνησε το Σεπτέμβριο του 2012. Έγινε μέσα στο χώρο της χοιροτροφικής μονάδας. Η πρώτη παραγωγή ρεύματος έγινε το Μάιο του 2013. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται είναι τα απόβλητα του χοιροτροφείου, απόβλητα από βουστάσιο, ενσίρωμα καλαμποκιού και παραπροϊόντα του αλευρόμυλου ιδιοκτησίας της εταιρείας. Η συνολική ποσότητα είναι 100 t/d. Δεν ήταν δυνατή η συλλογή επιπλέον στοιχείων.

Βιοαέριο Κομοτηνής Α.Ε. 0,25 MW – Κόσμιο Κομοτηνής

Μονάδα δυναμικότητας 0,25 MW. Α' ύλες: Απόβλητα βουστασίου, ενσίρωμα καλαμποκιού.



Εικόνα 5.19: Χωνευτήρας Βιοαέριο Κομοτηνής.

Βιοαέριο Σείτη Α.Ε. 0,5 MW – Αργυροπούλι Τυρνάβου

Μονάδα δυναμικότητας 0,5 MW. Α΄ ύλες: Απόβλητα χοιροστασίου, τυρόγαλο, απόβλητα βουστασίων. Το έργο Βιοάεριο Αφοι Σείτη ΑΕ ολοκληρώθηκε στις αρχές του 2014 και ξεκίνησε τη λειτουργία του μέσα στο μήνα Μάρτιο.

Είναι δυναμικότητας 500 KW και χρησιμοποιεί ως βασικές πρώτες ύλες απόβλητα χοιροστασίου και τυρόγαλο.

Εικόνα 5.20: Χωνευτήρας Βιοαέριο Σείτη.

Βιοενεργειακή Μαντινείας Α.Ε. 0,48 MW – Τρίπολη Αρκαδίας

Η μονάδα δυναμικότητας 0,48 KW εγκαταστάθηκε το 2012. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιεί στέμφυλα, τυρόγαλο, χοιρόλυμα και υποπροϊόντα σφαγείου. Α΄ ύλες: Απόβλητα χοιροστασίου, πτηνοτροφείων και τυροκομείων

Εικόνα 5.21: Χωνευτήρας Βιοενεργειακή Μαντινείας.

ΤΥΡΑΣ Α.Ε. 0,5 MW – Τρίκαλα Θεσσαλίας

Εικόνα 5.22: Εγκατάσταση αναερόβιας επεξεργασίας λυμάτων – αντιδραστήρας υψηλής φόρτισης ECSB, ΤΥΡΑΣ.

Εικόνα 5.23: Πανοραμική άποψη δεξαμενής αποθήκευσης βιοαερίου – χωρητικότητας 2500m^3 ΤΥΡΑΣ.

ΚΡΕΚΑ Α.Ε. 0,5 MW – Πέρνη Καβάλας

Η εταιρεία ΚΡΕΚΑ Α.Ε. ολοκλήρωσε την εγκατάσταση μονάδας αναερόβιας επεξεργασίας στην περιοχή Πέρνη Καβάλας επένδυση ύψους 2.750.000 € μέσω της οποίας θα υπάρξει:

- Ολοκληρωμένη περιβαλλοντική διαχείριση των στερεών και υγρών αποβλήτων σφαγείου, των κοπριών από τα βουστάσια και των λασπών από την μονάδα βιολογικού καθαρισμού,
- Διαχείριση ζωικών υποπροϊόντων για λογαριασμό τρίτων,
- Παραγωγή βιοαερίου από την αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων,
- Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας,
- Παραγωγή βελτιωτικού εδάφους που θα διατίθενται σε καλλιεργητές βιολογικών ή σε ιδιόκτητες εκτάσεις.

Η παραγωγική διαδικασία έχει ως εξής:

Α' ΦΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

- Προεπεξεργασία των υποπροϊόντων σφαγής & συγκέντρωση,
- Πολτοποίηση των υλικών,
- Ανάμειξη υλικών με αίμα,
- Αποστείρωση μείγματος,
- Ψύξη μείγματος σε κοχλία ψύξης,
- Τροφοδοσία αναερόβιου αντιδραστήρα.

Β' ΦΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Αναερόβια επεξεργασία του μείγματος των υποπροϊόντων σφαγής, των κοπριών και των υγρών αποβλήτων. Χρήση παραγόμενου βιοαερίου για παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας. Διάθεση του στερεού ως βελτιωτικού εδάφους.

ΤΕΧΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

- Αναμενομένη παραγωγή βιοαερίου 675 m^3/day,
- Παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια – 1.400 kwh/day,
- Παραγόμενη θερμική ενέργεια – 2.275 kwh/day,

- Παραγόμενη ποσότητα βελτιωτικού εδάφους - 4 ton/day.

ΤΕΧΝΙΚΗ ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΚΡΗΤΗΣ 0,5 MW – Ηράκλειο Κρήτης

Ο Σταθμός διαθέτει αυτόματη διαδικασία παραλαβής και διαχωρισμού / αποσυσκευασίας, χωρίς οσμές, με πλήρη αξιοποίηση της παραγόμενης θερμικής ενέργειας αλλά και με το καινοτόμο σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων προσφέρει έναν πρωτοποριακό, αξιόπιστο, περιβαλλοντικά φιλικό και οικονομικά αποδοτικό τρόπο διαχείρισης δύσκολων οργανικών αποβλήτων μέσα στον αστικό ιστό.

Εικόνα 5.24: Εγκαταστάσεις Τεχνικής Βιοενεργειακής Κρήτης.

Πλεονεκτήματα

- Ολοκληρωμένη διαχείριση οργανικών αποβλήτων με τρόπο ιδιαίτερα φιλικό προς το περιβάλλον,
- Παραγωγή πράσινης ενέργειας,
- Πλήρης αξιοποίηση της παραγόμενης θερμικής ενέργειας,
- Καινοτόμο σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Προιόντα

- Ηλεκτρική ενέργεια,
- Θερμότητα (ιδιοκατανάλωση & τηλεθέρμανση),

- Στερεό υπόλειμμα (εξαιρετικό εδαφοβελτιωτικό).

Σύστημα απόσμησης

- Κλειστό κτίριο σε συνεχή υποπίεση για αποφυγή διαφυγής οσμών στο περιβάλλον,
- Καινοτόμο βιόφιλτρο για εξουδετέρωση οσμών.

Σύστημα παραλαβής, ελέγχου και διαχείρισης των εισερχομένων αποβλήτων

- Αυτοματοποιημένη διαδικασία παραλαβής και διαχωρισμού οργανικού μέρους από υλικά συσκευασίας.

Σύστημα βιολογικής επεξεργασίας υγρού χωνεμένου υπολείμματος

- Συνδυασμός τεχνολογιών μεμβρανών και βιοενίσχυσης,
- Υψηλή απόδοση με χαμηλό λειτουργικό κόστος,
- Δυνατότητα τελικής διάθεσης για απεριόριστη άρδευση.

Παρακάτω παρουσιάζεται χάρτης σταθμών ΑΠΕ βιομάζας στην Ελλάδα οι οποίες βρίσκονται σε αδειοδοτικό στάδιο είτε παραγωγής είτε εγκατάστασης είτε λειτουργίας.

Εικόνα 5.25: Χάρτης Σταθμών ΑΠΕ (Energy Register A.E).

Μέρος ΙΙ

ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ

Αυτή η σελίδα αφέθηκε σκόπιμα κενή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΣΥΝ-ΧΩΝΕΥΣΗΣ

6.1 Εισαγωγή

Η πειραματική διαδικασία παραγωγής βιοαερίου συν-χώνευσης αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων, πραγματοποιήθηκε στο θεσμοθετημένο Εργαστήριο Αξιοποίησης Φυσικών πόρων και Γεωργικής Μηχανικής του Τμήματος Τεχνολόγων Γεωπόνων του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Κρήτης. Συνολικά εξετάστηκαν εφτά (7) διαφορετικά απόβλητα καθώς και μείγματα αυτών για την παραγωγή βιοαερίου μέσω της αναερόβιας αποικοδόμησης. Κύρια κριτήρια για την επιλογή των αποβλήτων ήταν η (σημαντική) παρουσία τους στον Ελλαδικό χώρο καθώς και η εποχικότητα των αποβλήτων αυτών. Ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή όλων των αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή καθώς και η προέλευση και προ- επεξεργασία αυτών.

Για την διαδικασία των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν αρχικά ειδικά φιαλίδια όπου μετρήθηκε το βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό κάποιων αποβλήτων, τέσσερις (4) εργαστηριακοί μεταλλικοί ανοξείδωτοι αναερόβιοι χωνευτήρες (αντιδραστήρες) καθώς και ένας (1) πιλοτικός αναερόβιος αντιδραστήρας. Για την μελέτη του βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού εξετάστηκαν τρία (3) διαφορετικά απόβλητα.

Συνολικά, παρακολουθήθηκαν, μετρήθηκαν και αναλύθηκαν οι πορείες αναερόβιας χώνευσης σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες έντεκα (11) διαφορετικών μειγμάτων (τέσσερις σειρές πειραμάτων), που εφεξής θα αναφέρονται ως εργαστηριακές χωνεύσεις καθώς και τεσσάρων (4) διαφορετικών μειγμάτων σε πιλοτικούς αντιδραστήρες (τρεις σειρές πειραμάτων), οι οποίες θα αναφέρονται ως πιλοτικές χωνεύσεις. Οι ονομασίες (κωδικοποίηση) των χωνεύσεων, η αρχική τους σύσταση και το μέγεθος του αντιδραστήρα

(εργαστηριακός – πιλοτικός), περιγράφονται συνοπτικά στον Πίνακα 6.1 και αναλυτικά στις ενότητες 6.4 – 6.5.

Πίνακας 6.1: Χειρισμοί αναερόβιας χώνευσης.

Χειρισμοί /Πειραματικές περίοδοι	Κωδικός αντιδραστήρα	Ποιοτική & ποσοτική σύσταση μείγματος τροφοδοσίας (v/v)	Λειτουργικός όγκος αντιδραστήρα (L)	Διάρκεια πειράματος (days)
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ				
1L	D1.SS	SS 100%	3	120
	D2.FW	SS 95% & FW 5%	3	
	D3.GR	SS 95% & GR 5%	3	
2L	D4.SS	SS 100%	3	90
	D5.SM	SS 95% & SM 5%	3	
	D6.CG	SS & CG 5%	1	
3L	D7.SS	SS 100%	3	80
	D8.CW	SS 90% & CW 10%	1	
	D9.SM-CG	SS 90% & 10% SM (5%) και CG (5%)	3	
	D10.FW-CG	SS 90% & 10% από FW (5%) και CG (5%)	3	
4L	D1.SS	SS 100%	3	90
	D2.3FCO	SS 97% & 3% FCO	1	
	D3.5FCO	SS 95% & 5% FCO	3	
	D4.7FCO	SS 93% & 7% FCO	3	
ΠΙΛΟΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ				
1P	D1.OMW	SS 100%	180	120
		SS 95% & OMW 5%		
2P	D2.CG	SS 100%	180	120
		SS 95% & CG 5%		

Χειρισμοί /Πειραματικές περίοδοι	Κωδικός αντιδραστήρα	Ποιοτική & ποσοτική σύσταση μείγματος τροφοδοσίας (v/v)	Λειτουργικός όγκος αντιδραστήρα (L)	Διάρκεια πειράματος (days)
3P	D3.CW	SS 100%	180	120
		SS 95% & CW 5%		

Η κωδικοποίηση έχει γίνει κυρίως σύμφωνα με την σειρά των πειραμάτων. Ο αριθμός εκφράζει την αριθμητική σειρά του αντιδραστήρα. Η ονομασία των πειραματικών περιόδων αποτελούν αρκτικόλεξο των αγγλικών λέξεων τους. Πιο συγκεκριμένα: **1L**: **Lab** (πρώτη πειραματική περίοδος εργαστηριακού αντιδραστήρα), **1P**: **Pilot** (πρώτη πειραματική περίοδος πιλοτικού αντιδραστήρα). Η ονομασία των αντιδραστήρων εκτός από την αριθμητική σειρά τους παρουσιάζουν και τα υλικά συν-χώνευσης. Οι ονομασίες των αποβλήτων αποτελούν αρκτικόλεξο των αγγλικών λέξεων τους. Πιο συγκεκριμένα για κάθε απόβλητο: **SS**: **S**ewage **S**ludge (αστική ιλύς); **FW**: **F**ood **W**aste (οργανικό κλάσμα αστικών αποβλήτων); **GR**: **G**rape **R**esidues (εκχύλισμα από στέμφυλα); **SM**: **S**heep **M**anure (κοπριές αιγοπροβάτων); **CG**: **C**rude **G**lycerin (ακατέργαστη γλυκερίνη); **CW**: **C**heese **W**hey (τυρόγαλο); **FCO**: **F**ood Waste & **C**heese Whey & **O**live Mill Wastewater (μείγμα από οργανικό κλάσμα αστικών αποβλήτων & τυρόγαλο & κατσίγαρος); **OMW**: **O**live ***M***ill **W**astewater (κατσίγαρος). Οι αγγλικές ονομασίες για τα απόβλητα καθώς και η αρίθμηση των αντιδραστήρων επιλέχθηκαν για να μην δημιουργηθεί σύγχυση κατά την παράλληλη ανάγνωση της συγκεκριμένης μελέτης και των επιστημονικών δημοσιεύσεων που έχουν προκύψει από μέρος των αποτελεσμάτων της.

6.2 Πρώτες ύλες – Προέλευση, προ-επεξεργασία αποβλήτων

6.2.1 Εισαγωγή

Προκειμένου να ερμηνευτούν ορθότερα και πληρέστερα τα πειραματικά αποτελέσματα, ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στον πλήρη χαρακτηρισμό των αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές διαδικασίες. Επομένως στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται όλα τα απόβλητα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν, η προέλευση τους καθώς και η μέθοδος συντήρησης και επεξεργασίας τους. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν διάφορες αναλύσεις (όπως περιγράφονται παρακάτω) με στόχο τον ακριβή προσδιορισμό των τιμών παραμέτρων όπως είναι το pH, τα TS, VS, το ολικό και διαλυτό COD, ο ολικός φώσφορος και το ολικό άζωτο.

Συνολικά εξετάστηκαν εφτά (7) διαφορετικά απόβλητα καθώς και μείγματα αυτών για την παραγωγή βιοαερίου μέσω της αναερόβιας αποικοδόμησης και είναι τα εξής: αστική ιλύς

(SS), κατσίγαρος (OMW), τυρόγαλο (CW), στέμφυλα (GR), οργανικό κλάσμα αστικών στερεών αποβλήτων (FW), κοπριές αιγοπροβάτων (SM) και γλυκερίνη (CG).

Γενικά, οι αναλύσεις έδωσαν λογικά και ερμηνεύσιμα αποτελέσματα (παρουσιάζονται σε επόμενο κεφάλαιο), ενώ η τυπική απόκλιση (των τριών δειγμάτων που αναλύονται κάθε φορά) ήταν μικρή και άρα είναι ασφαλές να πούμε πως οι τιμές που προέκυψαν είναι αρκετά ακριβείς και αξιόπιστες.

Εικόνα 6.1: Δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης.

Εικόνα 6.2: Συλλογή πρωτοβάθμιας ιλύος.

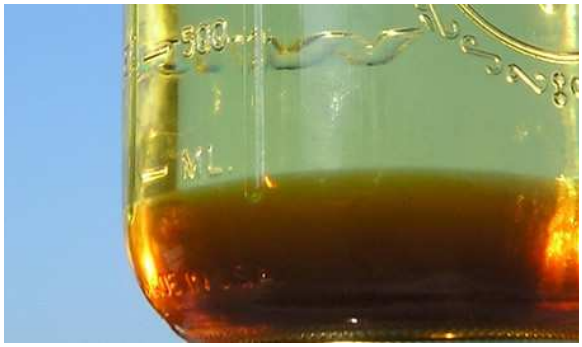
Εικόνα 6.3: Κατσίγαρος - κατά τη συλλογή του.

Εικόνα 6.4: Τυρόγαλο.

Εικόνα 6.5: Στέμφυλα.

Εικόνα 6.6: Οργανικό κλάσμα ΑΣΑ.

Εικόνα 6.7: Κοπριές αιγοπροβάτων.



Εικόνα 6.8: Ακατέργαστη γλυκερίνη.

6.2.2 Προέλευση αποβλήτων

Η αστική ιλύς (SS) είναι πρωτοβάθμια ιλύς η οποία προέρχεται από τον Βιολογικό Καθαρισμό Ηρακλείου (πληθυσμός 175,000), Κρήτης. Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου, κατσίγαρος (OMW) προέρχεται από τριφασικό ελαιοτριβείο το οποίο βρίσκεται στο Ηράκλειο, Κρήτης. Τα υγρά απόβλητα τυροκομείου, τυρόγαλο (CW) προέρχεται από τοπικό εργοστάσιο παραγωγής τυριών που βρίσκονται στην ίδια περιοχή, το οποίο χρησιμοποίει παραδοσιακές τεχνολογίες για την παραγωγή τυριού. Η ακατέργαστη γλυκερίνη (CG) προέρχεται από πιλοτική μονάδα παραγωγής βιοντίζελ η οποία βρίσκεται στο ΤΕΙ Κρήτης, και παράγει βιοντίζελ από τηγανόλαδα. Τα οργανικά ΑΣΑ (FW) συλλέχθηκαν από το εστιατόριο του ΤΕΙ Κρήτης κατά την χειμερινή περίοδο. Τα υπολείμματα σταφυλιών (GR) ελήφθησαν από τοπικό οινοποιείο (Αλεξάκης Α.Ε.) στο Ηράκλειο της Κρήτης ενώ οι κοπριές αιγοπροβάτων από οικογενειακή μονάδα της ίδιας περιοχής. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μονάδες και οι περιοχές από τις οποίες συλλέχθηκαν τα δείγματα μετά από συνεννόηση με τους υπευθύνους. Η ποιοτική ανάλυση και σύσταση των αποβλήτων αναλύεται λεπτομερώς στα παρακάτω κεφάλαια.

Πίνακας 6.2: Προέλευση πρώτων υλών.

Πρώτη ύλη	Μονάδα	Περιοχή
Αστική ιλύς	Βιολογικό Καθαρισμό Ηρακλείου	Ηράκλειο, Κρήτη
Οργανικά αστικά στερεά απόβλητα	Εστιατόριο ΤΕΙ Κρήτης	Ηράκλειο, Κρήτη
Στέμφυλα	Οινοποιείο Αλεξάκης	Ηράκλειο, Κρήτη
Κατσίγαρος	Τριφασικό ελαιοτριβείο	Σταυράκια, Κρήτη

Πρώτη ύλη	Μονάδα	Περιοχή
Τυρόγαλο	Σταματογιώργης Γαλακτοκομικά	Σμάρι Πεδιάδος, Ηράκλειο, Κρήτη
Κοπριές αιγοπροβάτων	Οικογενειακή μονάδα	Ηράκλειο, Κρήτη
Ακατέργαστη γλυκερίνη	Μονάδα παραγωγής βιοντίζελ, ΤΕΙ Κρήτης	Ηράκλειο, Κρήτη

6.2.3 Προ-επεξεργασία

Οι μέθοδοι προ-επεξεργασίας των αγροτοβιομηχανικών υπολειμμάτων στοχεύουν στην μεγιστοποίηση της παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση τους διατηρώντας το κόστος σε λογικά επίπεδα. Πολλές μέθοδοι έχουν εξεταστεί ή και εφαρμοστεί:

- βιολογικές (θερμόφιλο ή υπερθερμόφιλο στάδιο προ-επεξεργασίας με μικρό χρόνο παραμονής),
- μηχανικές (υπέρηχοι ή εφαρμογή υψηλής πίεσης),
- με αλκάλια και
- θερμική υδρόλυση.

Έχει υποστηριχθεί ότι ήπιες μέθοδοι όπως είναι οι βιολογικές ή οι μηχανικές, επηρεάζουν το ρυθμό αποσύνθεσης του οργανικού υλικού, ενώ οι επιθετικές μέθοδοι επεξεργασίας επηρεάζουν τόσο το ρυθμό όσο και το βαθμό αποσύνθεσης του επεξεργαζόμενου υλικού (Carrere et al., 2010).

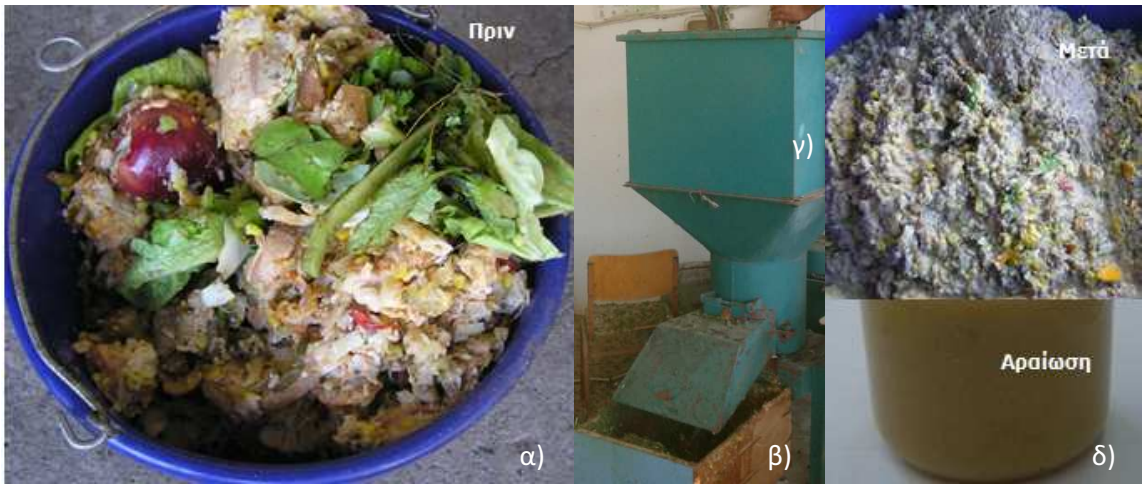
Όλες οι μέθοδοι επεξεργασίας οδηγούν στην διάσπαση των σύνθετων οργανικών ενώσεων σε απλούστερα μόρια (τα οποία είναι πολύ πιο εύκολα βιοδιασπάσιμα), και κατά συνέπεια διευκολύνουν και βελτιώνουν τον πρωταρχικό στόχο της αναερόβιας χώνευσης που είναι η μείωση του οργανικού υλικού στο τελικό προϊόν, η οποία συνήθως είναι άμεσα συνδεδεμένη με την παραγωγή μεθανίου (Yadvica et al., 2004). Ένα επιπλέον πλεονέκτημα της προ-επεξεργασίας είναι ο περιορισμός των οσμών στο τελικό προϊόν (λόγω της εκτεταμένης απομάκρυνσης του βιοδιασπώμενου κλάσματος) καθώς και η αδρανοποίηση ή καταστροφή των περισσότερων παθογόνων. Τέλος, βελτιώνοντας το ρυθμό διάσπασης, ορισμένες μέθοδοι προ-επεξεργασίας μπορούν να επιτρέψουν τη λειτουργία των χωνευτών υπό υψηλότερη

φόρτιση καθώς είναι δυνατή η επίτευξη του ίδιου βαθμού επεξεργασίας με μικρότερο χρόνο παραμονής.

Τα υλικά τα οποία έχουν υποστεί προ-επεξεργασία είναι τα αστικά στερεά απόβλητα ΑΣΑ, τα στέμφυλα, οι κοπριές αιγοπροβάτων καθώς και μείγμα κατσίγαρου, τυρόγαλου και αστικών στερεών αποβλήτων. Παρακάτω ακολουθούν οι μέθοδοι προ-επεξεργασίας για τα υλικά μας.

6.2.3.1 Οργανικό κλάσμα αστικών στερεών απόβλητων (ΑΣΑ)

Η μέθοδος προ-επεξεργασίας η οποία ακολουθείται είναι η μηχανική μέθοδος. Σε ειδικό τεμαχιστή τοποθετούνται τα υλικά μας ώστε να επιτευχθεί μείωση του αρχικού μεγέθους των σωματιδίων των υλικών. Το τελικό προϊόν το οποίο χρησιμοποιείται αραιώνεται σε αναλογία περίπου 1 προς 3 με νερό, τελικό προϊόν παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 6.9: Μηχανική προ-επεξεργασία ΑΣΑ, α) αρχικό δείγμα, β) τεμαχιστής, γ) μηχανική προ-επεξεργασία, δ) αραίωση προ-επεξεργασμένου δείγματος με νερό.

6.2.3.2 Στέμφυλα

Η μέθοδος προ-επεξεργασίας η οποία ακολουθείται είναι η θερμική μέθοδος. Τα πειράματα τα οποία έγιναν παρατίθεται παρακάτω.

Πίνακας 6.3: Πειράματα προ-επεξεργασίας στέμφυλων.

Θερμοκρασία (^oC)	Χρόνος (min)	Αραίωση	Στέμφυλα (gr)	Νερό (ml)
50 / 60 / 70	30 / 60 / 90	1:4	100	400
50 / 60 / 70	30 / 60 / 90	1:6	100	600
		1:10	100	1000

Τα δείγματα τα οποία αναλύονται είναι τα εξής:

- 100 g στέμφυλα + 400 ml νερό βρύσης,
- 100 g στέμφυλα + 600 ml νερό βρύσης,
- 100 g στέμφυλα + 1000 ml νερό βρύσης.

Πείραμα 1

Αναλύσεις στους 50 ^{o}C: Όταν η θερμοκρασία του νερού έρθει στους 50 ^{o}C για 30 λεπτά τοποθετούμε μέσα τα στέμφυλα. Μετράμε στο εκχύλισμα το διαλυτό COD. Στην συνέχεια αφήνουμε για ακόμα 30 λεπτά τα στέμφυλα μέσα, παίρνουμε δείγμα και μετράμε το διαλυτό COD. Τέλος αφήνουμε για ακόμα 30 λεπτά (συνολικά 90 λεπτά) παίρνουμε δείγμα και μετράμε το διαλυτό COD.

Πείραμα 2

Ακολουθείτε η ίδια διαδικασία στους 60 ^{o}C.

Πείραμα 3

Ακολουθείτε η ίδια διαδικασία στους 70 ^{o}C.

Τα αποτελέσματα παρατίθεται στον παρακάτω πίνακα. Επιλέγεται το πείραμα στους 60 C με αραίωση 1:4 όπου το διαλυτό COD είναι 20.250 mg/l ώστε να έχουμε αύξηση της παραγωγής βιοαερίου.

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα προεπεξεργασίας στέμφυλα.

Θερμοκρασία 50 ^{o}C									
Αραίωση	1:4	1:6	1:10	1:4	1:6	1:10	1:4	1:6	1:10
Δείγμα	1	2	3	4	5	6	7	8	9
COD (mg/l)	17084	9364	5902	17048	12700	6110	20370	15910	9632
Θερμοκρασία 60 ^{o}C									
Αραίωση	1:4	1:6	1:10	1:4	1:6	1:10	1:4	1:6	1:10
Δείγμα	1β	2β	3β	4β	5β	6β	7β	8β	9β

COD (mg/l)	16524	11484	6112	20250	10722	7910	22350	16766	10028
Θερμοκρασία 70 °C									
Αραίωση	1:4	1:6	1:10	1:4	1:6	1:10	1:4	1:6	1:10
Δείγμα	1c	2c	3c	4c	5c	6c	7c	8c	9c
COD (mg/l)	15980	12422	9390	18948	16168	10018	20316	16432	10382

Εικόνα 6.10: Θερμική προ-επεξεργασία Στέμφυλα, α) στέμφυλα, β) εκχύλισμα στεμφύλων.

6.2.3.3 Κοπριές αιγοπροβάτων

Η μέθοδος προ-επεξεργασίας η οποία ακολουθείται είναι η μηχανική μέθοδος. Σε ειδικό τεμαχιστή τοποθετούνται τα υλικά μας ώστε να επιτευχθεί μείωση του αρχικού μεγέθους των υλικών. Το τελικό προϊόν παρουσιάζεται παρακάτω.

Εικόνα 6.11: Μηχανική προ-επεξεργασία κοπριών αιγοπροβάτων.

6.2.3.4 Μείγμα FCO (μείγμα από οργανικό κλάσμα αστικών αποβλήτων & τυρόγαλο & κατσίγαρος)

Η μέθοδος προ-επεξεργασίας η οποία ακολουθείται είναι η μηχανική μέθοδος για το οργανικό κλάσμα των ΑΣΑ και στην συνέχεια η χρήση της θερμικής επεξεργασίας για την απομάκρυνσης της υγρασίας του τελικού μείγματος μας.

Το οργανικό κλάσμα ΑΣΑ ομογενοποιήθηκε χρησιμοποιώντας έναν μηχανικό τεμαχιστή, (περίπου 4,0 mm). Για να δημιουργηθεί το τελικό μείγμα 1 : 1 : 1 (v/v) FW, CW και OMW (FCO), 1 λίτρο FW (1.040 gr), 1 λίτρο CW (1.020 gr) και 1 λίτρο OMW (1.000 gr) αναμίχθηκαν και ξηράνθηκαν σε θερμοκρασία 105 ^{o}C για να μειωθεί ο αρχικός όγκος του μείγματος στο 1/3. Το μείγμα 1: 1: 1 (v/v) FCO τοποθετήθηκε σε ένα ποτήρι σε εργαστηριακό φούρνο. Η μείωση του όγκου διήρκεσε περίπου 1 εβδομάδα.

Εικόνα 6.12: Προετοιμασία δείγματος FCO, α) οργανικό κλάσμα ΑΣΑ, β) μηχανική επεξεργασία, γ) ένα λίτρο κατσίγαρος, δ) ένα λίτρο τυρόγαλο, ε) ανάμιξη αποβλήτων, στ) απομάκρυνση υγρασίας, ζ) τελικό δείγμα.

Τα κυριότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 6.5.

Πίνακας 6.5: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά πρώτων υλών.

Απόβλητα	pH	TS (g/l) ή (g/kg)	VS (g/l) ή (g/kg)	T-COD (g/l)	N (g/l)
Αστική ιλύς (SS)	7,1 ± 0,4	26,3 ± 4,5	19,7 ± 5.6	38,8 ± 14.2	1,2 ± 0,6
Κατσίγαρος (OMW)	4,8 ± 0,1	41,8 ± 2,3	36,8 ± 1.6	132,3 ± 22.4	0,1 ± 0,01
Τυρόγαλο (CW)	4,4 ± 0,1	61,4 ± 2,4	47,3 ± 2.3	66,0 ± 5.3	0,6 ± 0,4
Στέμφυλα (GR)	3,2 ± 0,1	457,5 ± 6,3	384 ± 22	20,3 ± 12.1	18 ± 5
Οργανικό κλάσμα ΑΣΑ (FW)	4,2 ± 0,1	122,6 ± 4,0	107,0 ± 4.7	151,3 ± 10,0	2,8 ± 0,5
Κοπριές αιγοπροβάτων (SM)	8,3 ± 0,1	850 ± 24	474 ± 10	-	20,3 ± 4,5
Γλυκερίνη (CG)	9,5 ± 0,1	662 ± 28	623 ± 27	2409 ± 454	0,1 ± 0,0

6.3 Πειραματικές διαδικασίες

6.3.1 Εισαγωγή

Τα πειράματα συν-χώνευση εκτελέστηκαν αρχικά σε ειδικά φιαλίδια όπου μετρήθηκε το βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό κάποιων αποβλήτων, στην συνέχεια η αναερόβια συν-χώνευση έλαβε μέρος σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες, ένα αντιδραστήρα με συνολικό όγκο 1 L αλλά και τρεις αντιδραστήρες με συνολικό όγκο 4 L. Τέλος τα απόβλητα με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον εξετάστηκαν σε ένα πιλοτικό αντιδραστήρα συνολικού όγκου 220 L. Στη παρούσα ενότητα αναλύονται λεπτομερώς οι πειραματικές διαδικασίες οι οποίες ακολουθήθηκαν.

6.3.2 Προσδιορισμός Βιοχημικά Μεθανογόνου Δυναμικού (BMP)

Το βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό (Biochemical Methane Potential) είναι μια μέτρηση της βιοαποδομησιμότητας των προς εξέταση ουσιών (Owen et al., 1979) σε πειράματα διαλείποντος έργου. Στη συγκεκριμένη εργασία, χρησιμοποιήθηκε η οδηγία του οργανισμού περιβαλλοντικής προστασίας των Ηνωμένων Πολιτειών (US Environmental Protection Agency) με τίτλο: “Fate, Transport and Transformation Test Guidelines-OPPTS 835.3400 Anaerobic Biodegradability of Organic Chemicals”που βασίζεται ακριβώς στην μέτρηση του βιοχημικά

μεθανογόνου δυναμικού των οργανικών ενώσεων (Owen et al., 1979; Healy et al., 1977; Miller and Wolin, 1974).

Περιληπτικά για το πείραμα: 40ml αναερόβιας ιλύος, 40ml υδατικό διάλυμα (Πίνακας 6.6) και 1 ή 2 g από το κάθε υλικό προστίθενται σε ειδικά φιαλίδια (serum bottles) χωρητικότητας 160 ml. Στα επιλεγμένα φιαλίδια, τοποθετείται και η προς εξέταση ουσία σε ποσότητα ίση με 1 ή 2 g. Για κάθε υλικό μελετώνται 3 φιαλίδια για ποσότητα 1 g και 3 φιαλίδια για ποσότητα 2 g. Κατά την διάρκεια του πειράματος, μετράται η παραγωγή βιοαερίου. Η βιοαποδομήσιμότητα των υλικών υπολογίζεται συγκρίνοντας την παραγωγή βιοαερίου στα φιαλίδια που δεν περιέχουν το προς εξέταση υλικό (τυφλό) με αυτά που περιέχουν την εξεταζόμενη ουσία.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η σύσταση του υδατικού διαλύματος. Σε ένα λίτρο απιονισμένο νερό προσθέτουμε τα συστατικά του Πίνακα 6.6.

Πίνακας 6.6: Συστατικά του υδατικού διαλύματος.

Συστατικά	Συγκέντρωση (g/l)	Ποσότητες (ml)
Διάλυμα S-1:		
Ριζαζουρίνη	0,5	2
Διάλυμα S-2:		
$(NH_4)_2HPO_4$	20	2
NH_4Cl	100	
Διάλυμα S-3:		
$CaCl_2$	18	
$MgCl_26H2O$	180	
KCl	130	
$MnCl_24H2O$	2	10
$CoCl_24H2O$	3	
H_3BO_3	0,6	
$CuCl_2$	0,23	
$Na_2MoO_42H_2O$	1	
$ZnCl_2$	0,2	
Διάλυμα S-4:	368	2

Συστατικά	Συγκέντρωση (g/l)	Ποσότητες (ml)
$FeCl_2 4H_2O$		
$Na_2S.9H_2O$	50	10
$NaHCO_3$	-	2,64g

Το εμβόλιο της αναερόβιας ιλύος που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από τον αναερόβιο αντιδραστήρα του βιολογικού καθαρισμού λυμάτων του Δήμου Ηρακλείου με υδραυλικό χρόνο παραμονής της ιλύος ~24 ημέρες.

Κατά την διαδικασία του πειράματος προστίθενται 2 ml διαλύματος S-1, 2 ml διαλύματος S-2 και 10 ml διαλύματος S-3, στην συνέχεια προστίθενται 2 ml διαλύματος S-4 και 10 ml διαλύματος S-5 και 2,64 g $NaHCO_3$ σε 1 λίτρο απιονισμένο νερό. Το διάλυμα αυτό αποτελεί το υδατικό διάλυμα. Στην συνέχεια και 1 ή 2 g του εξεταζόμενου δείγματος και 40 ml αναερόβιας ιλύος. Η προσθήκη του συνθετικού υποστρώματος και της αναερόβιας μαγιάς στα δοχεία παρουσιάζονται στο σχήμα 6.13. Οι χειρισμοί αναερόβιας αποικοδόμησης παρουσιάζονται αναλυτικά στην Εικόνα 6.16. Επιλέχθηκαν πορτοκαλόφλουδες, υπολειμμάτα καφέ και φυκή, ώστε να διαπιστωθεί αν τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Σε όλα τα φιαλίδια έγινε εισαγωγή αέριου αζώτου για την απομάκρυνση και τον απεγκλωβισμό οξυγόνου. Στη συνέχεια, τα φιαλίδια (serum bottles) τοποθετούνται σε υδατόλουτρο στους 35 ^{o}C. Μία φόρα την ημέρα τα φιαλίδια ανακινούνταν έντονα δια χειρός με σκοπό την ανάμιξη των περιεχομένων δειγμάτων. Όλοι οι χειρισμοί πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν. Η λειτουργία των αντιδραστήρων πραγματοποιήθηκε για 56 συνεχείς ημέρες μέχρι και που δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω παραγωγή βιοαερίου.

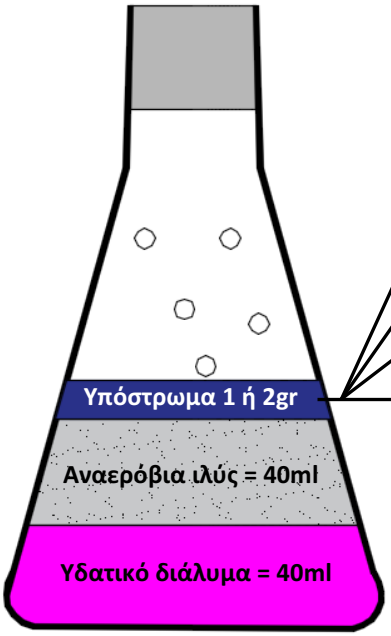
Παρακάτω απεικονίζεται η διαδικασία:

Εικόνα 6.13: Ειδικά serum με υδατικό διάλυμα.

Εικόνα 6.14: Τοποθέτηση σε υδατόλουτρο στους 35°C.

Κάθε μέρα μετράτε η παραγωγή βιοαερίου με την εισχώρηση σύριγγας σε κάθε serum. Παρακάτω απεικονίζεται η διαδικασία μέτρησης.

Εικόνα 6.15: Μέτρηση βιοαερίου.



B1 (3 φιαλίδια)	**B2** (3 φιαλίδια)
Πορτοκαλόφλουδες 1 gr	Πορτοκαλόφλουδες 2 gr
B3 (3 φιαλίδια)	**B4** (3 φιαλίδια)
Υπολειμματα Καφέ 1 gr	Υπολειμματα Καφέ 2 gr
B5 (3 φιαλίδια)	**B6** (3 φιαλίδια)
Φύκη 1 gr	Φύκη 2 gr
B7 (3 φιαλίδια)	
Τυφλό	

Εικόνα 6.16: Χειρισμοί βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού.

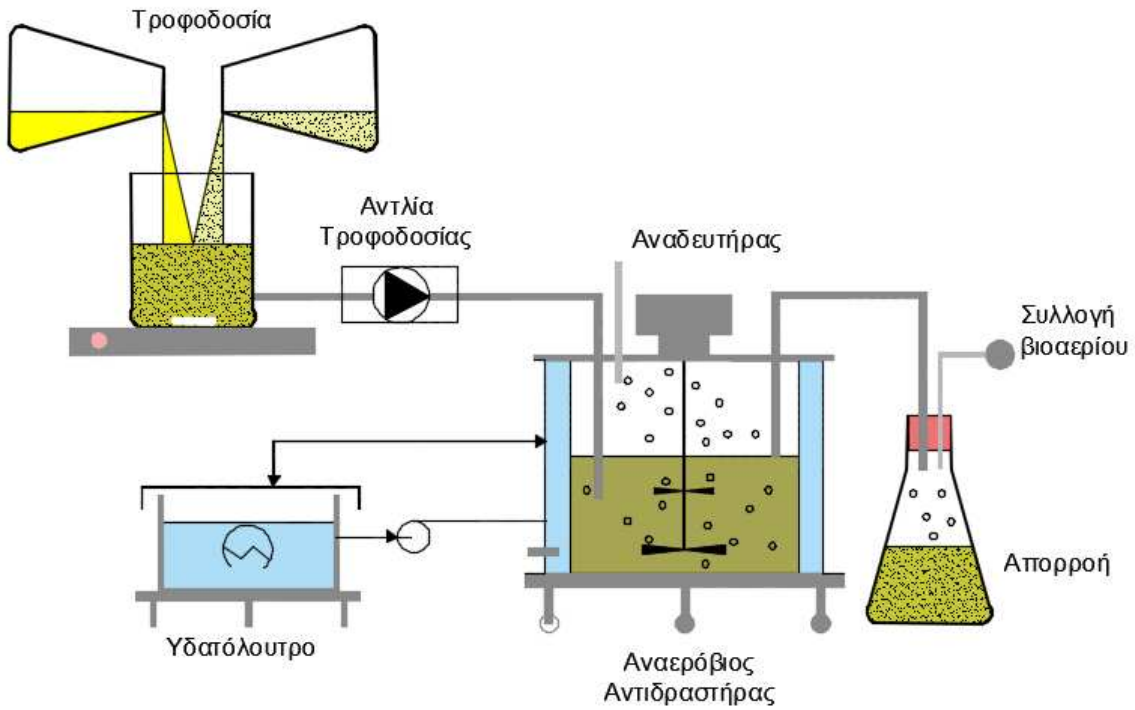
6.3.3 Εργαστηριακοί αναερόβιοι αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας (CSTR)

Για τη μελέτη της αναερόβιας επεξεργασίας χρησιμοποιήθηκαν αναερόβιοι αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας (CSTR). Ο συνολικός όγκος του ενός τύπου αντιδραστήρα είναι 4 L, ενώ ο λειτουργικός όγκος ρυθμίστηκε, στα 3 L. Επίσης χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας 1 L. Οι αντιδραστήρες έχουν διπλότοιχα τοιχώματα, από τα οποία περνά θερμαινόμενο νερό στους 35 ±2 ºC με την βοήθεια υδατόλουτρου. Η απορροή των αντιδραστήρων πραγματοποιείται με φυσική ροή (χωρίς αντλία) λόγω της αύξησης της πίεσης στο εσωτερικό από την παραγωγή βιοαερίου. Η ανάδευση εξασφαλίζεται από ένα αργόστροφο κινητήρα ο οποίος έχει εγκατασταθεί στην κορυφή των αντιδραστήρων. Το υλικό του αντιδραστήρα αναδεύεται περιοδικώς για δεκαπέντε λεπτά δύο φορές την ώρα.

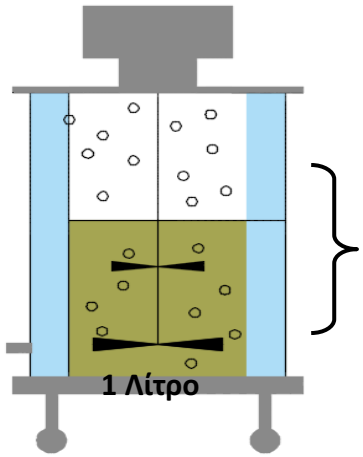
Πρώτη ύλη προστέθηκε τέσσερις φορές την ημέρα (κάθε 6 ώρες) με συνολικό όγκο τροφοδοσίας του 125 ml ημερησίως και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

Η τροφοδοσία του συστήματος διατηρούταν σε κλειστή φιάλη σε θερμοκρασία 4 ^{o}C. Το σύστημα είναι εφοδιασμένο με ρυθμιζόμενης ροής περισταλτική αντλία που τροφοδοτεί το βιοαντιδραστήρα. Επίσης η απορροή συλλέγεται σε κλειστή φιάλη, ενώ το παραγόμενο βιοαέριο καταλήγει σε σακουλάκι αποθήκευσης όπου το βιοαέριο μετριέται με εκτόπιση νερού.

Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται συνολικά η διάταξη που χρησιμοποιείται για τη λειτουργία του κάθε εργαστηριακού αναερόβιου ενώ στην Εικόνα 6.19 η γενική διάταξη των εργαστηριακών αναερόβιων αντιδραστήρων στο Εργαστήριο Αξιοποίησης Φυσικών πόρων και Γεωργικής Μηχανικής του ΤΕΙ Κρήτης.

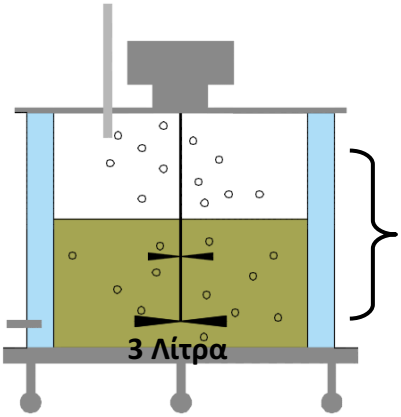


Σχήμα 6.1: Πειραματική διάταξη αναερόβιας επεξεργασίας αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας (CSTR).



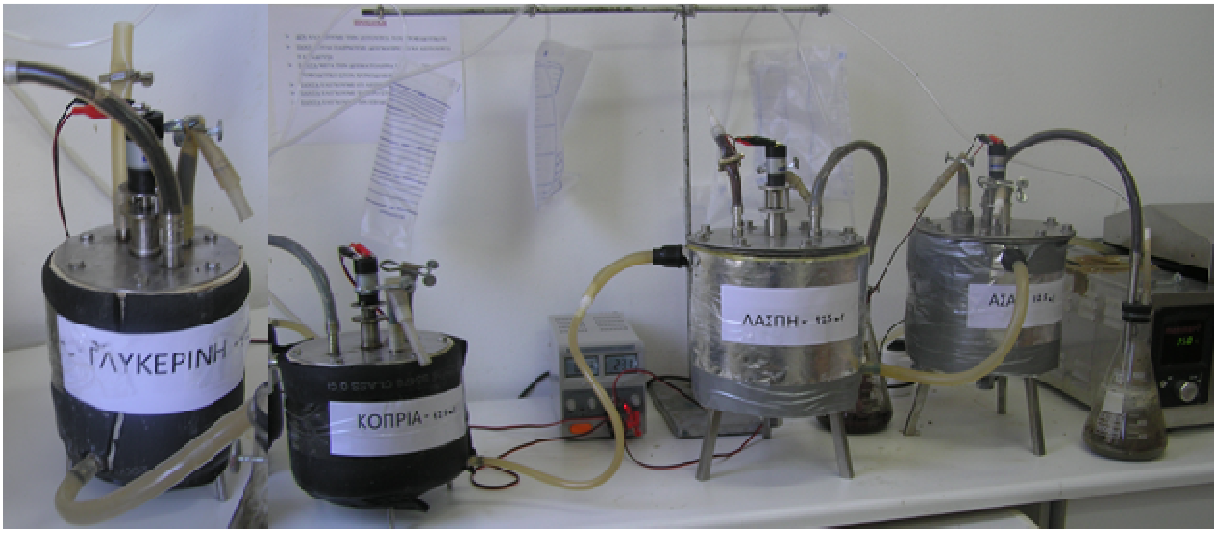
	Υποστρώματα	
	D6.CG	**D8.CW**
v/v	Αστική ιλύς (95%) Γλυκερίνη (5%)	Αστική ιλύς (90%) Τυρόγαλο (10%)
	D2.3FCO	
	Αστική ιλύς (97%) Μίγμα από οργανικό κλάσμα αστικών αποβλήτων & τυρόγαλο & κατσίγαρος (3%)	

Εικόνα 6.17: Χειρισμοί αναερόβιας χώνευσης σε εργαστηριακό αντιδραστήρα λειτουργικού όγκου **1 L**.



v/v	Υποστρώματα		
	D1.SS	**D2.FW**	**D3.GR**
	Αστική ιλύς (100%)	Αστική ιλύς (95%) Οργανικό κλάσμα ΑΣΑ (5%)	Αστική ιλύς (95%) Εκχύλισμα Στέμφυλων (5%)
	D4.SS	**D5.SM**	
	Αστική ιλύς (100%)	Αστική ιλύς (95%) Κοπριές αιγοπροβάτων (5%)	
	D7.SS	**D9.SM-CG**	**D10.FW-CG**
	Αστική ιλύς (100%)	Αστική ιλύς (90%) Γλυκερίνη (5%) Κοπριές αιγοπροβάτων (5%)	Αστική ιλύς (90%) Γλυκερίνη (5%) Οργανικό κλάσμα ΑΣΑ (5%)
	D11.SS	**D13.5FCO**	**D14.7FCO**
	Αστική ιλύς (100%)	Αστική ιλύς (95%) Μίγμα από οργανικό κλάσμα αστικών αποβλήτων & τυρόγαλο & κατσίγαρος (5%)	Αστική ιλύς (93%) Μίγμα από οργανικό κλάσμα αστικών αποβλήτων & τυρόγαλο & κατσίγαρος (7%)

Εικόνα 6.18: Χειρισμοί αναερόβιας χώνευσης σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες λειτουργικού όγκου **3 L**.



Εικόνα 6.19: Εργαστήριο Αξιοποίησης Φυσικών πόρων και Γεωργικής Μηχανικής, ΤΕΙ Κρήτης - Διάταξη εργαστηριακών αναερόβιων αντιδραστήρων.

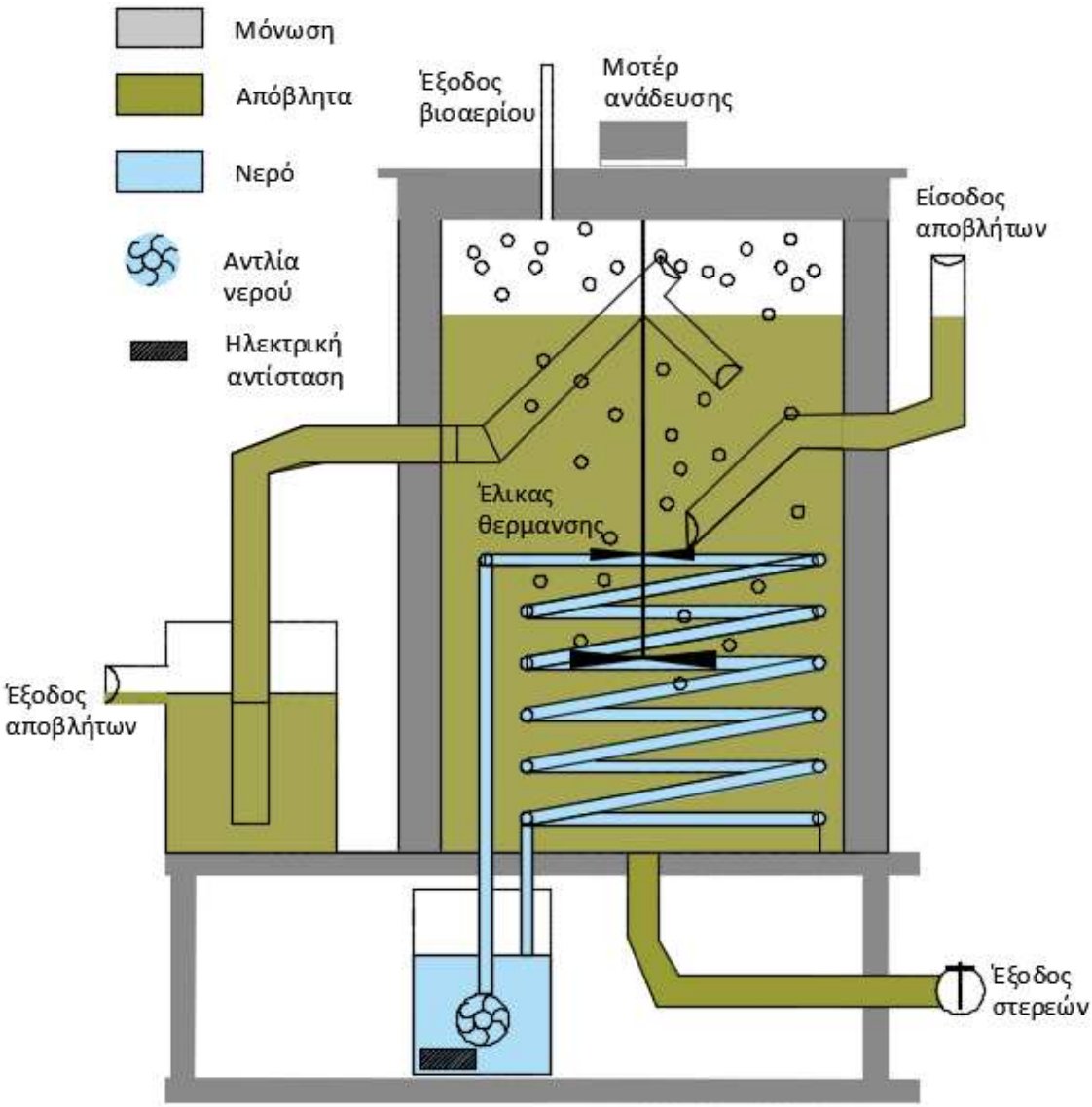
6.3.4 Πιλοτικός αναερόβιος αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας (CSTR)

Για τη μελέτη της αναερόβιας επεξεργασίας σε πιλοτική κλίμακα χρησιμοποιήθηκε ένας αναερόβιος πιλοτικός αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας (CSTR). Ο συνολικός όγκος του του αντιδραστήρα είναι 220 L, ενώ ο λειτουργικός όγκος ρυθμίστηκε, στα 180 L. Το εργαστήριο διαθέτει και δεύτερο πιλοτικό αντιδραστήρα 500L, ο οποίος δεν χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή για λειτουργικούς λόγους. Οι αντιδραστήρες έχουν διπλότοιχα τοιχώματα, από τα οποία περνά θερμαινόμενο νερό στους 35 ±2 ºC με την βοήθεια αντίστασης. Η απορροή των αντιδραστήρων πραγματοποιείται με φυσική ροή (χωρίς αντλία) λόγω της αύξησης της πίεσης στο εσωτερικό από την παραγωγή βιοαερίου. Η ανάδευση εξασφαλίζεται από ένα κινητήρα ο οποίος έχει εγκατασταθεί στην κορυφή του κάθε αντιδραστήρα για την ανάδευση του υλικού (Σχήμα 6.2).

Πρώτη ύλη προστίθεται μια φορά την ημέρα με συνολικό όγκο τροφοδοσίας του 7.5 L (220 L) ημερησίως και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

Επίσης η απορροή συλλέγεται σε δεξαμενή, ενώ το παραγόμενο βιοαέριο καταλήγει σε σαμπρέλα και στην συνέχεια σε ειδικό μηχάνημα καταγραφής του βιοαερίου.

Στο Σχήμα 6.2 παρουσιάζεται συνολικά η διάταξη που χρησιμοποιείται για τη λειτουργία των αναερόβιων πιλοτικών αντιδραστήρων.

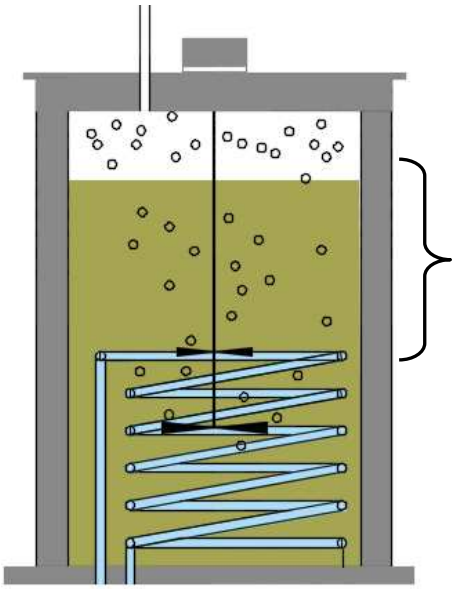


Σχήμα 6.2: Σχηματική περιγραφή του πιλοτικού αναερόβιου αντιδραστήρα.

Στο Εικόνα 6.20 παρουσιάζεται συνολικά η διάταξη των αναερόβιων πιλοτικών αντιδραστήρων στο Εργαστήριο Αξιοποίησης Φυσικών πόρων και Γεωργικής Μηχανικής του ΤΕΙ Κρήτης.

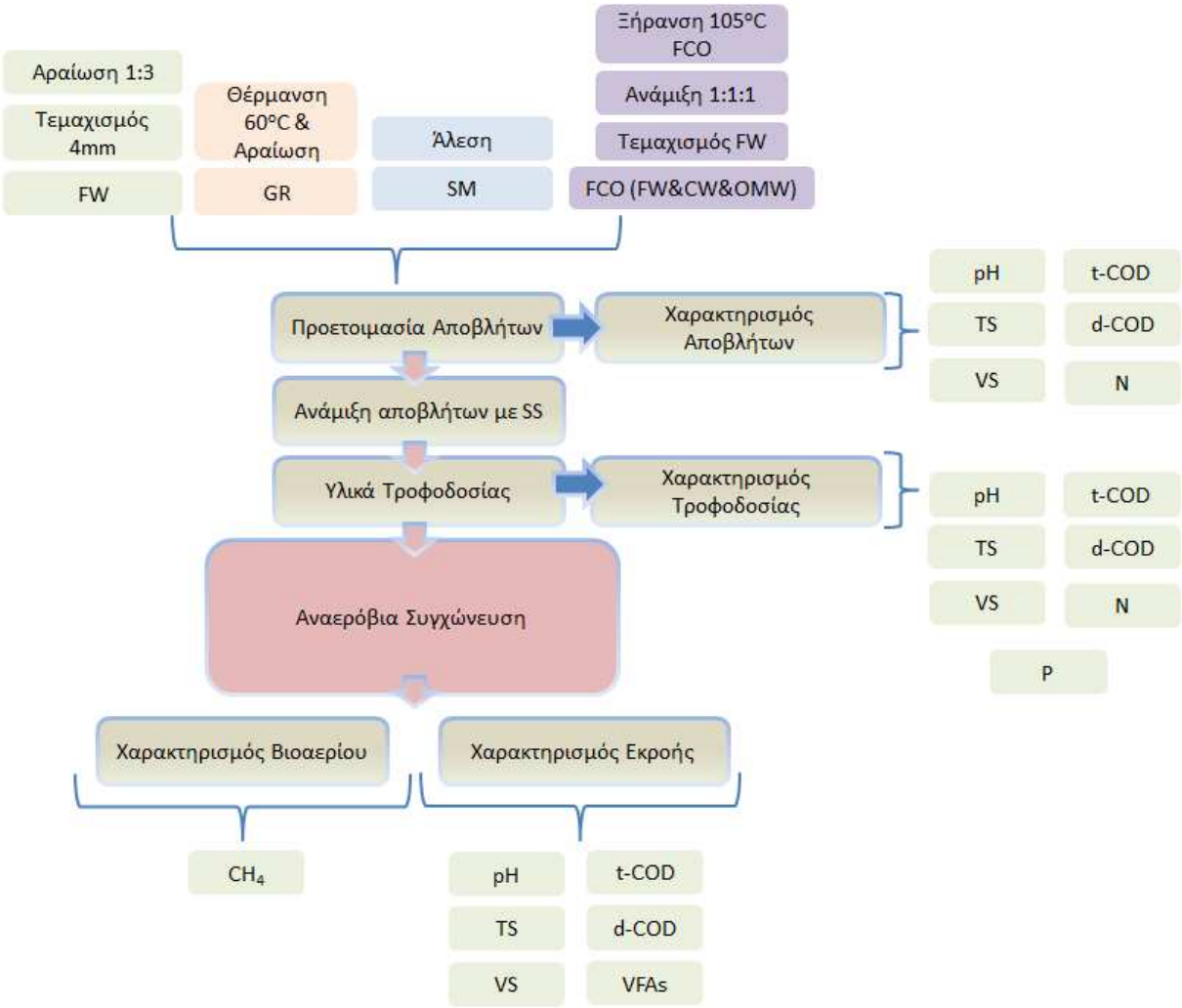
Στο Διάγραμμα 6.1 παρουσιάζεται διάγραμμα ροής της πειραματική διαδικασίας των εργαστηριακών και του πιλοτικού αντιδραστήρα.

Εικόνα 6.20: Εργαστήριο Αξιοποίησης Φυσικών πόρων και Γεωργικής Μηχανικής, ΤΕΙ Κρήτης - Διάταξη πιλοτικών αναερόβιων αντιδραστήρων.



	Υποστρώματα
v/v	**D1.OMW**
	Αστική ιλύς (100%) Αστική ιλύς (95%) & Κατσίγαρος (5%)
	D2.CG
	Αστική ιλύς (100%) Αστική ιλύς (95%) Γλυκερίνη (5%)
	D3.CW
	Αστική ιλύς (100%) Αστική ιλύς (95%) & Τυρόγαλο (5%)

Εικόνα 6.21: Χειρισμοί αναερόβιας χώνευσης σε πιλοτικό αντιδραστήρα λειτουργικού όγκου **180 L**.



Διάγραμμα 6.1: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.

6.4 Χειρισμοί Αναερόβιας Χώνευσης Εργαστηριακών Αντιδραστήρων

6.4.1 Πρώτη πειραματική περίοδος εργαστηριακών αντιδραστήρων (1L)

Υλικά τροφοδοσίας

Στην πρώτη πειραματική περίοδο εργαστηριακών αντιδραστήρων λειτούργησαν οι τρεις (3) αντιδραστήρες. Τα πειράματα της πρώτης περιόδου διεξήχθησαν την χρονική περίοδο από 2/12/2013 έως 31/3/2014. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τρεις τύποι τροφοδοτούμενης πρώτης ύλης:

- 100% SS (D1.SS),
- 5% (v/v) FW και 95% SS (D2.FW) και

- 5% GR και 95% SS (D3.GR).

Σύμφωνα με την παράγραφο 6.2.2., η αστική ιλύς (SS) είναι πρωτοβάθμια ιλύς η οποία προέρχεται από τον Βιολογικό Καθαρισμό Ηρακλείου, Κρήτης. Η ιλύς συλλέχθηκε την χρονική περίοδο από 2/12/2013 έως 31/3/2014 σε τακτά χρονικά διαστήματα. Το οργανικό κλάσμα ΑΣΑ (FW) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη συγκεντρώθηκε από το εστιατόριο των φοιτητών του ΤΕΙ Κρήτης, Ηράκλειο. Η σύνθεση των FW ήταν 50% μαγειρεμένα τρόφιμα (10% κρέας, 15% πατάτες, 20% ρύζι και 5% άλλα), 20% ωμά φρέσκα λαχανικά, 10% φρούτα, 10% σαλάτες, 8% ψωμί και 2% επιδόρπιο (σε υγρή βάση). Το FW ομογενοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ένα μηχανικό τεμαχιστή (περίπου μέγεθος 4,0 mm) και αραιώθηκε με νερό της βρύσης σε περίπου 3% TS για τη μείωση του ιξώδους ώστε να διευκολυνθεί η άντληση και ανάδευση στον εργαστηριακό αντιδραστήρα. Τα υπολείμματα σταφυλιών (GR) ελήφθησαν από τοπικό οινοποιείο (Αλεξάκης Α.Ε.) στο Ηράκλειο της Κρήτης. Επιλέχθηκε η μέθοδος της θερμικής προ-επεξεργασίας όπως παρουσιάζεται συνολικά στο κεφάλαιο 6.2.3.2. Επιλέγεται το υλικό με επεξεργασία στους 60 °C για 30 min και 1:4 αραίωση με νερό. Όλα τα απόβλητα αποθηκεύτηκαν στους -20 ^{o}C καθ 'όλη την περίοδο πειραματισμού, προκειμένου να διατηρηθούν τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά. Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων SS, FW και GR παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5. Τα χαρακτηριστικά των αναμειγμάτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά τροφοδοσίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.7.

Πίνακας 6.7: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά υλικών τροφοδοσίας 1^{ης} πειραματικής περιόδου.

Παράμετρος	SS (100%)	SS (95%) & FW (5%)	SS (95%) & GR (5%)
pH	6,9 ± 0,4	6,2 ± 0,30	6,9 ± 0,5
TS (g/l)	29,4 ± 2,1	30,4 ± 3,3	33,1 ± 3,0
VS (g/l)	21,6 ± 1,4	25,4 ± 1,9	24,5 ± 1,4
T-COD (g/l)	44,9 ± 7,4	53,7 ± 5,5	46,1 ± 4,1
d-COD (g/l)	0,4 ± 0,2	2,9 ± 0,7	-
N (g/l)	2,2 ± 0,2	1,9 ± 0,1	-

Αστική ιλύς (SS), Οργανικό κλάσμα ΑΣΑ (FW), Στέμφυλα (GR).

Εκκίνηση και λειτουργία αντιδραστήρων

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε τρεις αναερόβιους αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας με συνολικό όγκο κάθε αντιδραστήρα τέσσερα (4) L, ενώ ο λειτουργικός όγκος ρυθμίστηκε, στα τρία (3) L. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε υπό μεσόφιλες συνθήκες (35 ^{o}C) όπως περιγράφεται λεπτομερώς στην παράγραφο 6.3.3. Το σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.1.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων τα υλικά τροφοδοσίας αποθηκεύτηκαν σε δεξαμενή τοποθετημένη σε ψυγείο σε σταθερή θερμοκρασία 4 ^{o}C. Τα υλικά τροφοδοσίας προστέθηκαν τέσσερις φορές ημερησίως (κάθε 6 ώρες) με συνολικό όγκο τροφοδοσίας τα 125 ml ημερησίως και υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) 24 ημέρες. Κάθε εβδομάδα παρασκευάζονταν νέα μείγματα, τα οποία αναδεύονταν για 2 λεπτά πριν από κάθε τροφοδοσία.

Τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης και για τους τρεις (3) αντιδραστήρες διήρκησαν εκατό είκοσι (120) ημέρες. Αρχικά, ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με αναερόβια ιλύς η οποία προέρχεται από τον Βιολογικό Καθαρισμό της πόλης του Ηρακλείου, και περιείχε 19,6±0,35 g/l TS, 10,5 ±0,25 g/l VS and 16,7±1 g/l COD. Ο αντιδραστήρας D1.SS λειτούργησε για εκατό είκοσι (120) ημέρες με υλικό τροφοδοσίας αστική ιλύ ενώ οι αντιδραστήρες D2.FW και D3.GR λειτουργούσαν χρησιμοποιώντας την αστική ιλύ ως υλικό τροφοδοσίας για τριάντα (30) ημέρες και στην συνέχεια για τις υπόλοιπες ενενήντα (90) ημέρες τα υλικά τροφοδοσίας ήταν 95% SS και 5% FW ή 5% GR αντίστοιχα με αύξηση του OLR. Οι παράμετροι λειτουργίας για κάθε αντιδραστήρα συνοψίζονται στον Πίνακα 6.8.

Πίνακας 6.8: Παράμετροι λειτουργίας 1^{ης} πειραματικής περιόδου εργαστηριακών αντιδραστήρων.

Χαρακτηριστικά αντιδραστήρα		Αρχική περίοδος			Συν-χώνευση		
Κωδικός	HRT (μέρες)	Χρόνος (μέρες)	Τροφοδοσία	OLR (kgVS $m^{-3}d^{-1}$)	Συν-χώνευση (μέρες)	Τροφοδοσία	OLR (kgVS $m^{-3}d^{-1}$)
D1.SS	24	1 - 120	SS (100%)	0,9±0,1	-	-	-
D2.FW	24	1 - 30	SS (100%)	0,8±0,1	31 – 120	SS (95%) + FW (5%)	1,1± 0,1

Χαρακτηριστικά αντιδραστήρα		Αρχική περίοδος			Συν-χώνευση		
Κωδικός	HRT (μέρες)	Χρόνος (μέρες)	Τροφοδοσία	OLR (kgVS $m^{-3}d^{-1}$)	Συν-χώνευση (μέρες)	Τροφοδοσία	OLR (kgVS $m^{-3}d^{-1}$)
D3.GR	24	1 - 30	SS (100%)	0,8±0,1	31 – 120	SS (95%) + GR (5%)	1,0± 0,1

Η πειραματική διάταξη των αντιδραστήρων D1.SS, D2.FW και D3.GR καθώς και οι υποδομές οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την ορθή λειτουργία των πειραμάτων παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.22.

Εικόνα 6.22: Διάταξη αναερόβιων εργαστηριακών αντιδραστήρων 1^{ης} πειραματικής περιόδου.

Δειγματοληψία

Το πρόγραμμα δειγματοληψίας από τους αντιδραστήρες και από τις αντίστοιχες τροφοδοσίες τους παρουσιάζεται λεπτομερώς στην παράγραφο 7.1 και συγκεκριμένα στον Πίνακα 7.1. Συνολικά στην πρώτη περίοδο ελήφθησαν εξήντα ένα (61) δείγματα τροφοδοσίας και εκροής για κάθε ένα αντιδραστήρα. Ως ημέρα μηδέν (0) θεωρείται η πρώτη μέρα λειτουργίας του κάθε αντιδραστήρα. Οι χρονικές στιγμές της δειγματοληψίας κάθε εβδομάδας

προγραμματίζονταν κατά την εξέλιξη του πειράματος και των πιθανών αστοχιών που προέκυπταν ανά περίοδο.

6.4.2 Δεύτερη πειραματική περίοδος εργαστηριακών αντιδραστήρων (2L)

Υλικά τροφοδοσίας

Στην δεύτερη πειραματική περίοδο εργαστηριακών αντιδραστήρων λειτούργησαν οι τρεις (3) αντιδραστήρες. Τα πειράματα της δεύτερης περιόδου διεξήχθησαν την χρονική περίοδο από 21/05/2014 έως 18/8/2014. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τρεις τύποι τροφοδοτούμενης πρώτης ύλης:

- 100% SS (D4.SS),
- 5% (v/v) SM και 95% SS (D5.SM) και
- 5% CG και 95% SS (D6.CG).

Η πρωτοβάθμια ιλύς για την συγκεκριμένη πειραματική περίοδο συλλέχθηκε από 21/05/2014 έως 18/8/2014 σε τακτά χρονικά διαστήματα. Η ακατέργαστη γλυκερίνη (CG) ελήφθη από πιλοτική μονάδα παραγωγής βιοντίζελ του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Κρήτης, η οποία παράγει βιοντίζελ από τηγανόλαδα. Τέλος η κοπριά αιγοπροβάτων (SM) ελήφθη από ένα μικρό οικογενειακό αγρόκτημα που βρίσκεται στο Ηράκλειο και στην συνέχεια η μέθοδος προ-επεξεργασίας η οποία ακολουθήθηκε είναι η μηχανική μέθοδος όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 6.2.3.3. Όλα τα απόβλητα αποθηκεύτηκαν στους -20 ^{o}C καθ 'όλη την περίοδο πειραματισμού, προκειμένου να διατηρηθούν τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά. Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων SS, SM και CG παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5. Τα χαρακτηριστικά των αναμειγμάτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά τροφοδοσίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.9.

Πίνακας 6.9: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά υλικών τροφοδοσίας 2^{ης} πειραματικής περιόδου.

Παράμετρος	SS (100%)	SS (95%) & SM (5%)	SS (95%) & CG (5%)
pH	6,9 ± 0,2	6,9 ± 0,2	6,0 ± 0,8
TS (g/l)	29,4 ± 2,1	43,0 ± 5,7	40,9 ± 7,9
VS (g/l)	21,0 ± 1,6	32,4 ± 2,5	30,5 ± 5,1

Παράμετρος	SS (100%)	SS (95%) & SM (5%)	SS (95%) & CG (5%)
T-COD (g/l)	37,1 ± 2,5	48,9 ± 6,9	101,1 ± 4,0
d-COD (g/l)	0,2 ± 0,1	0,7 ± 0,1	31,2 ± 1,8
N (g/l)	2,0 ± 0,1	2,3 ± 0,5	2,1 ± 0,2

Αστική ιλύς (SS), Κοπριές αιγοπροβάτων (SM), Γλυκερίνη (CG).

Εκκίνηση και λειτουργία αντιδραστήρων

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε δυο αναερόβιους αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας με συνολικό όγκο κάθε αντιδραστήρα τέσσερα (4) L, ενώ ο λειτουργικός όγκος ρυθμίστηκε, στα τρία (3) L και σε ένα με λειτουργικό όγκο ένα (1) L. Οι αντιδραστήρες λειτούργησαν υπό μεσόφιλες συνθήκες (35 ^{o}C) όπως περιγράφεται λεπτομερώς στην παράγραφο 6.3.3.

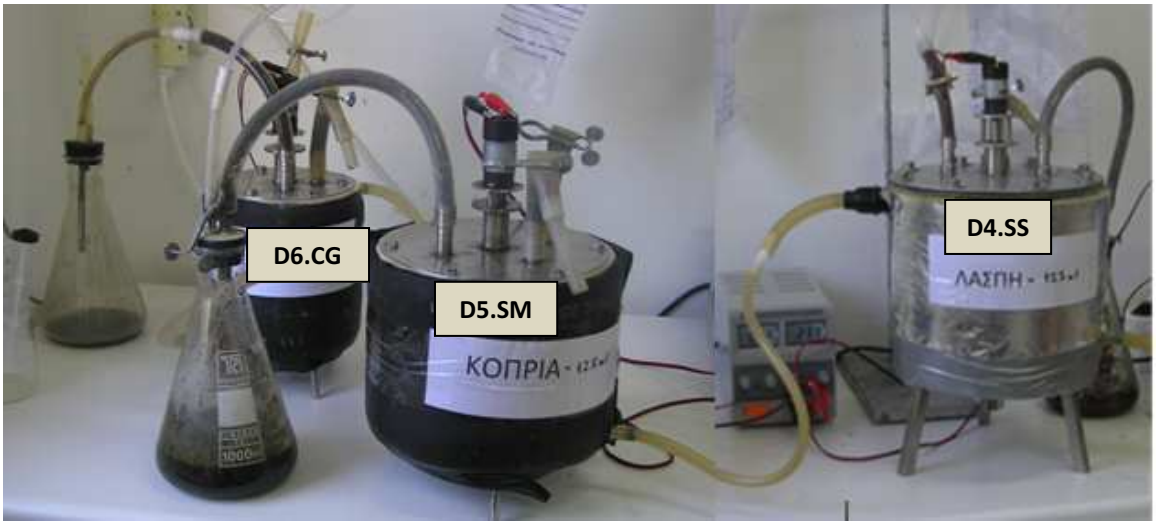
Κατά την διάρκεια των πειραμάτων τα υλικά τροφοδοσίας αποθηκεύτηκαν σε δεξαμενή τοποθετημένη σε ψυγείο σε σταθερή θερμοκρασία 4 ^{o}C. Τα υλικά τροφοδοσίας προστέθηκαν τέσσερις φορές ημερησίως (κάθε 6 ώρες) με συνολικό όγκο τροφοδοσίας τα 125 ml (αντιδραστήρας 3 L) και 40 ml (αντιδραστήρας 1 L) ημερησίως και υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) 24 ημέρες. Κάθε εβδομάδα παρασκευάζονταν νέα μείγματα, τα οποία αναδεύονταν για 2 λεπτά πριν από κάθε τροφοδοσία.

Τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης και για τους τρεις (3) αντιδραστήρες διήρκησαν ενενήντα (90) ημέρες. Αρχικά, ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με αναερόβια ιλύς η οποία προέρχεται από τον Βιολογικό Καθαρισμό της πόλης του Ηρακλείου, και περιείχε 19,6±0,35 g/l TS, 10,5 ±0,25 g/l VS and 16,7±1 g/l COD. Ο αντιδραστήρας D4.SS λειτούργησε για ενενήντα (90) ημέρες με υλικό τροφοδοσίας αστική ιλύς ενώ οι αντιδραστήρες D5.SM και D6.CG λειτουργούσαν χρησιμοποιώντας την αστική ιλύς ως υλικό τροφοδοσίας για δεκατρείς (13) ημέρες και στην συνέχεια για τις υπόλοιπες εβδομήντα επτά (77) ημέρες τα υλικά τροφοδοσίας ήταν 95% SS και 5% SM ή 5% CG αντίστοιχα με αύξηση του OLR. Οι παράμετροι λειτουργίας για κάθε αντιδραστήρα συνοψίζονται στον Πίνακα 6.10.

Πίνακας 6.10: Παράμετροι λειτουργίας 2ης πειραματικής περιόδου εργαστηριακών αντιδραστήρων.

Χαρακτηριστικά αντιδραστήρα		Αρχική περίοδος			Συν-χώνευση		
Κωδικός	HRT (μέρες)	Χρόνος (μέρες)	Τροφοδοσία	OLR (kgVS $m^{-3}d^{-1}$)	Συν-χώνευση (μέρες)	Τροφοδοσία	OLR (kgVS $m^{-3}d^{-1}$)
D4.SS	24	1- 90	SS (100%)	0,9±0,1	-	-	-
D5.SM	24	1-13	SS (100%)	1,0±0,1	14 – 90	SS (95%) + SM (5%)	1,3± 0,1
D6.CG	24	1-13	SS (100%)	1,0±0,1	14 – 90	SS (95%) + CG (5%)	1,3± 0,2

Η πειραματική διάταξη των αντιδραστήρων D4.SS, D5.SM και D6.CG παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.23.



Εικόνα 6.23: Διάταξη αναερόβιων εργαστηριακών αντιδραστήρων 2ης πειραματικής περιόδου.

Δειγματοληψία

Συνολικά στη δεύτερη περίοδο ελήφθησαν τριάντα πέντε (35) δείγματα τροφοδοσίας και εκροής για κάθε ένα αντιδραστήρα. Ως ημέρα μηδέν (0) θεωρείται η πρώτη μέρα λειτουργίας του κάθε αντιδραστήρα. Οι χρονικές στιγμές της δειγματοληψίας κάθε εβδομάδας προγραμματίζονταν κατά την εξέλιξη του πειράματος και των πιθανών αστοχιών που προέκυπταν ανά περίοδο.

6.4.3 Τρίτη πειραματική περίοδος εργαστηριακών αντιδραστήρων (3L)

Υλικά τροφοδοσίας

Στην τρίτη πειραματική περίοδο εργαστηριακών αντιδραστήρων λειτούργησαν τέσσερις (4) αντιδραστήρες. Τα πειράματα της τρίτης περιόδου διεξήχθησαν την χρονική περίοδο από 06/10/2014 έως 24/12/2014. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις τύποι τροφοδοτούμενης πρώτης ύλης:

- 100% SS (D7.SS),
- 10% (v/v) CW και 90% SS (D8.CW),
- 10% (v/v) (5% SM & 5% CG) και 90% SS (D9.SM-CG) και
- 10% (v/v) (5% FW & 5% CG) και 90% SS (D10.FW-CG).

Η πρωτοβάθμια ιλύς για την συγκεκριμένη πειραματική περίοδο συλλέχθηκε από 06/10/2014 έως 24/12/2014 σε τακτά χρονικά διαστήματα. Το τυρόγαλο προέρχεται από τοπικό εργοστάσιο παραγωγής τυριών. Τα υπόλοιπα απόβλητα FW, CG και SM προέρχονται από υλικά τα οποία αποθηκεύτηκαν κατά την πρώτη και δεύτερη πειραματική περίοδο. Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων SS, CW, SM, FW και CG παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5. Τα χαρακτηριστικά των αναμειγμάτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά τροφοδοσίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.11.

Πίνακας 6.11: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά υλικών τροφοδοσίας 3^{ης} πειραματικής περιόδου.

Παράμετρος	SS (100%)	SS (90%) & CW (10%)	SS (90%) & SM (5%) & CG (5%)	SS (90%) & FW (5%) & CG (5%)
pH	7,5 ± 0,1	7,1 ± 0,3	7,4 ± 0,7	6,8 ± 0,6
TS (g/l)	35,0 ± 3,8	27,5 ± 1,6	63,0 ± 4,2	49,6 ± 3,0
VS (g/l)	23,9 ± 2,1	19,7 ± 1,4	48,1 ± 5,2	40,9 ± 4,3
T-COD (g/l)	50,7 ± 7,6	37,8 ± 4,6	111,2 ± 6,3	126,9 ± 22,3
d-COD (g/l)	0,5 ± 0,1	3,6 ± 1,6	34,2 ± 2,7	31,9 ± 4,9
N (g/l)	2,0 ± 0,1	6,4 ± 0,7	8,4 ± 1,7	7,3 ± 0,1

Αστική ιλύς (SS), Τυρόγαλο (CW), Κοπριές αιγοπροβάτων (SM), Οργανικό κλάσμα ΑΣΑ (FW), Γλυκερίνη (CG).

Εκκίνηση και λειτουργία αντιδραστήρων

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε τρεις αναερόβιους αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας με συνολικό όγκο κάθε αντιδραστήρα τέσσερα (4) L, ενώ ο λειτουργικός όγκος ρυθμίστηκε, στα τρία (3) L και σε ένα με λειτουργικό όγκο ένα (1) L. Οι αντιδραστήρες λειτούργησαν υπό μεσόφιλες συνθήκες (35 ^{o}C) όπως περιγράφεται λεπτομερώς στην παράγραφο 6.3.3.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων τα υλικά τροφοδοσίας αποθηκεύτηκαν σε δεξαμενή τοποθετημένη σε ψυγείο σε σταθερή θερμοκρασία 4 ^{o}C. Τα υλικά τροφοδοσίας προστέθηκαν τέσσερις φορές ημερησίως (κάθε 6 ώρες) με συνολικό όγκο τροφοδοσίας τα 125 ml (αντιδραστήρας 3 L) και 40 ml (αντιδραστήρας 1 L) ημερησίως και υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) 24 ημέρες. Κάθε εβδομάδα παρασκευάζονταν νέα μείγματα, τα οποία αναδεύονταν για 2 λεπτά πριν από κάθε τροφοδοσία.

Τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης και για τους τέσσερις (4) αντιδραστήρες διήρκησαν ογδόντα (80) ημέρες. Αρχικά, ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με αναερόβια ιλύς η οποία προέρχεται από τον Βιολογικό Καθαρισμό της πόλης του Ηρακλείου, και περιείχε 19,6±0,35 g/l TS, 10,5 ±0,25 g/l VS and 16,7±1 g/l COD. Ο αντιδραστήρας D7.SS λειτούργησε για ογδόντα (80) ημέρες με υλικό τροφοδοσίας αστική ιλύς ενώ οι αντιδραστήρες D8.CW, D9.SM-CG και D10.FW-CG λειτουργούσαν για ογδόντα (80) ημέρες με υλικά τροφοδοσίας 90% SS και 10% CW, 90% SS και 5% SM & 5% CG και 90% SS και 5% FW & 5% CG αντίστοιχα με αύξηση του OLR. Οι παράμετροι λειτουργίας για κάθε αντιδραστήρα συνοψίζονται στον Πίνακα 6.12.

Πίνακας 6.12: Παράμετροι λειτουργίας 3^{ης} πειραματικής περιόδου εργαστηριακών αντιδραστήρων.

Χαρακτηριστικά αντιδραστήρα		Αρχική περίοδος			Συν-χώνευση		
Κωδικός	HRT (μέρες)	Χρόνος (μέρες)	Τροφοδοσία	OLR (kgVS $m^{-3}d^{-1}$)	Συν-χώνευση (μέρες)	Τροφοδοσία	OLR (kgVS $m^{-3}d^{-1}$)
D7.SS	24	1-80	SS (100%)	1,0±0,1	-	-	-
D8.CW	24	0	-	-	1 - 80	SS (90%) + CW (10%)	0,8± 0,1

Χαρακτηριστικά αντιδραστήρα		Αρχική περίοδος			Συν-χώνευση		
Κωδικός	HRT (μέρες)	Χρόνος (μέρες)	Τροφοδοσία	OLR (kgVS $m^{-3}d^{-1}$)	Συν-χώνευση (μέρες)	Τροφοδοσία	OLR (kgVS $m^{-3}d^{-1}$)
D9.SM-CG	24	0	-	-	1 - 80	SS (90%) + SM (5%) + CG (5%)	2,0± 0,2
D10.FW-CG	24	0	-	-	1 - 80	SS (90%) + FW (5%) + CG (5%)	1,7± 0,2

Η πειραματική διάταξη των αντιδραστήρων D7.SS, D8.CW, D9.SM-CG και D10.FW-CG παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.24.

Εικόνα 6.24: Διάταξη αναερόβιων εργαστηριακών αντιδραστήρων 3^{ης} πειραματικής περιόδου.

Δειγματοληψία

Συνολικά στη τρίτη περίοδο ελήφθησαν τριάντα (30) δείγματα τροφοδοσίας και εκροής για κάθε ένα αντιδραστήρα. Ως ημέρα μηδέν (0) θεωρείται η πρώτη μέρα λειτουργίας του κάθε αντιδραστήρα. Οι χρονικές στιγμές της δειγματοληψίας κάθε εβδομάδας προγραμματίζονταν κατά την εξέλιξη του πειράματος και των πιθανών αστοχιών που προέκυπταν ανά περίοδο.

6.4.4 Τέταρτη πειραματική περίοδος εργαστηριακών αντιδραστήρων (4L)

Υλικά τροφοδοσίας

Στην τέταρτη πειραματική περίοδο εργαστηριακών αντιδραστήρων λειτούργησαν τέσσερις (4) αντιδραστήρες. Τα πειράματα της τέταρτης περιόδου διεξήχθησαν την χρονική περίοδο από 04/05/2015 έως 01/08/2015. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις τύποι τροφοδοτούμενης πρώτης ύλης:

- 100% SS (D11.SS),
- 3% (v/v) FCO και 97% SS (D12.3FCO),
- 5% (v/v) FCO και 95% SS (D13.5FCO) και
- 7% (v/v) FCO και 93% SS (D14.7FCO).

Η πρωτοβάθμια ιλύς για την συγκεκριμένη πειραματική περίοδο συλλέχθηκε από 04/05/2015 έως 01/08/2015 σε τακτά χρονικά διαστήματα. Το οργανικό κλάσμα ΑΣΑ (FW) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη συγκεντρώθηκε από το εστιατόριο των φοιτητών του ΤΕΙ Κρήτης, Ηράκλειο κατά την έναρξη της πειραματικής περιόδου. Η σύνθεση των FW ήταν 80% φρέσκα λαχανικά, 10% φρούτα, 10% σαλάτες (σε υγρή βάση). Το FW ομογενοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ένα μηχανικό τεμαχιστή (περίπου μέγεθος 4,0 mm). Ο κατσίγαρος προέρχεται από τριφασικό ελαιοτριβείο το οποίο βρίσκεται στο Ηράκλειο, Κρήτης ο οποίος συλλέχθηκε στο τέλος της ελαιοκομικής περιόδου 2015. Τέλος το τυρόγαλο συλλέχθηκε από τοπικό εργοστάσιο παραγωγής τυριών κατά την έναρξη των πειραμάτων. Για να δημιουργηθεί το τελικό μείγμα 1 : 1 : 1 (v/v) FW, CW και OMW (FCO), 1 λίτρο FW (1.040 gr), 1 λίτρο CW (1.020 gr) και 1 λίτρο OMW (1.000 gr) αναμίχθηκαν και ξηράνθηκαν σε θερμοκρασία 105 ^{o}C για να μειωθεί ο αρχικός όγκος του μείγματος στο 1/3. Η μέθοδος ξήρανσης παρουσιάζεται λεπτομερώς στην παράγραφο 6.2.3.4. Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων SS, CW, FW και OMW παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.13. Τα χαρακτηριστικά των αναμειγμάτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά τροφοδοσίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.14.

Πίνακας 6.13: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων 4^{ης} πειραματικής περιόδου.

Παράμετρος	SS	FW	CW	OMW
pH	7,4 ± 0,3	4,2 ± 0,1	3,9 ± 1,2	5,1 ± 0,1
TS (g/l)	31,6 ± 6,9	122,6 ± 4,0	44,1 ± 2	62,3 ± 2,3
VS (g/l)	24 ± 4,1	107,0 ± 4,7	35,4 ± 1,4	52 ± 1,6
T-COD (g/l)	43,6 ± 5,8	151,3 ± 10,0	61,8 ± 2,3	97 ± 7,2

Αστική ιλύς (SS), Οργανικό κλάσμα ΑΣΑ (FW), Τυρόγαλο (CW), Κατσίγαρος (OMW).

Πίνακας 6.14: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά υλικών τροφοδοσίας 4^{ης} πειραματικής περιόδου.

Παράμετρος	SS & 3% FCO	SS & 5% FCO	SS & 7% FCO
pH	6,4 ± 0,4	6,3 ± 0,4	6,0 ± 0,4
TS (g/l)	38,2 ± 4,2	42,6 ± 6,0	47 ± 5,9
VS (g/l)	26,6 ± 3,4	30,7 ± 4,9	32,7 ± 6,1
T-COD (g/l)	47,7 ± 9,7	59,6 ± 13,3	69,5 ± 23,8
d-COD (g/l)	6,0 ± 1,4	9,2 ± 2,1	13,9 ± 4,5

Εκκίνηση και λειτουργία αντιδραστήρων

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε τρεις αναερόβιους αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας με συνολικό όγκο κάθε αντιδραστήρα τέσσερα (4) L, ενώ ο λειτουργικός όγκος ρυθμίστηκε, στα τρία (3) L και σε ένα με λειτουργικό όγκο ένα (1) L. Οι αντιδραστήρες λειτούργησαν υπό μεσόφιλες συνθήκες (37 ^{o}C) όπως περιγράφεται λεπτομερώς στην παράγραφο 6.3.3.

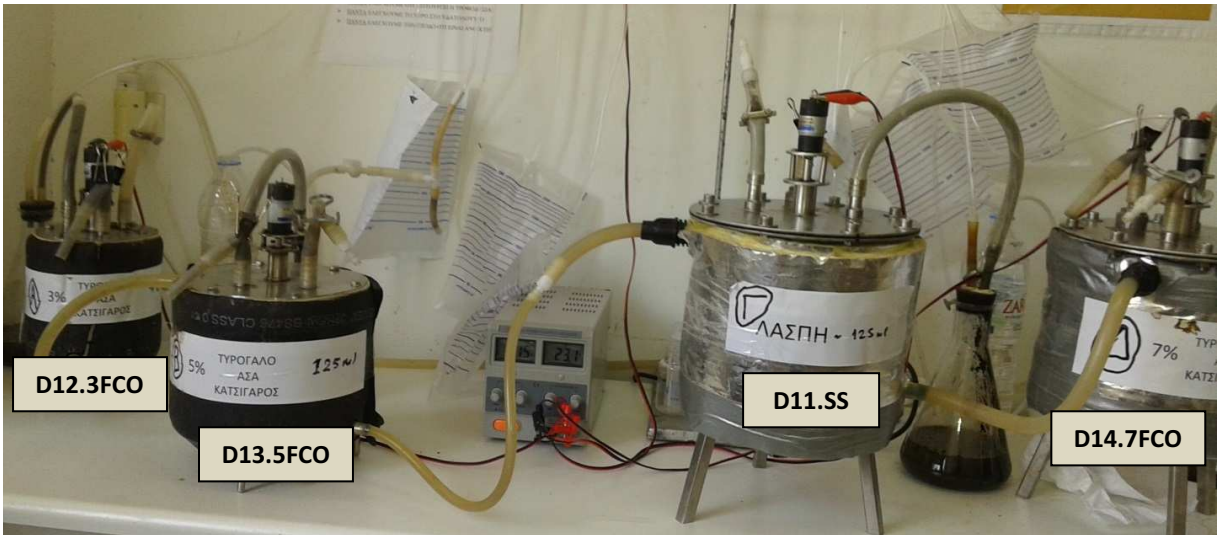
Κατά την διάρκεια των πειραμάτων τα υλικά τροφοδοσίας αποθηκεύτηκαν σε δεξαμενή τοποθετημένη σε ψυγείο σε σταθερή θερμοκρασία 4 ^{o}C. Τα υλικά τροφοδοσίας προστέθηκαν τέσσερις φορές ημερησίως (κάθε 6 ώρες) με συνολικό όγκο τροφοδοσίας τα 125 ml (αντιδραστήρας 3 L) και 40 ml (αντιδραστήρας 1 L) ημερησίως και υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) 24 ημέρες. Κάθε εβδομάδα παρασκευάζονταν νέα μείγματα, τα οποία αναδεύονταν για 2 λεπτά πριν από κάθε τροφοδοσία.

Τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης και για τους τέσσερις (4) αντιδραστήρες διήρκησαν ενενήντα (90) ημέρες. Αρχικά, ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με αναερόβια ιλύς η οποία προέρχεται από τον Βιολογικό Καθαρισμό της πόλης του Ηρακλείου, και περιείχε 19,6 g/l TS, 10,8 g/l VS και 17,5 g/l COD. Ο αντιδραστήρας D11.SS λειτούργησε για ενενήντα (90) ημέρες με υλικό τροφοδοσίας αστική ιλύς ενώ οι αντιδραστήρες D12.3FCO, D13.5FCO και D14.7FCO λειτουργούσαν για ενενήντα (90) ημέρες με υλικά τροφοδοσίας 97% SS και 3% FCO, 95% SS και 5% FCO και 93% SS και 7% FCO αντίστοιχα με αύξηση του OLR. Οι παράμετροι λειτουργίας για κάθε αντιδραστήρα συνοψίζονται στον Πίνακα 6.15.

Πίνακας 6.15: Παράμετροι λειτουργίας 4^{ης} πειραματικής περιόδου εργαστηριακών αντιδραστήρων.

Χαρακτηριστικά αντιδραστήρα				
Κωδικός	**HRT (μέρες)**	**Χρόνος (μέρες)**	**Τροφοδοσία**	**OLR (kgVS m^{-3} d^{-1})**
D11.SS	24	1 – 90	SS (100%)	1,0±0,2
D12.3FCO	24	1 – 90	SS (97%) + 3% FCO	1,1±0,1
D13.5FCO	24	1 – 90	SS (95%) + 5% FCO	1,3±0,2
D14.7FCO	24	1 - 90	SS (93%) + 7% FCO	1,4±0,3

Η πειραματική διάταξη των αντιδραστήρων D11.SS, D12.3FCO, D13.5FCO και D14.7FCO παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.25.

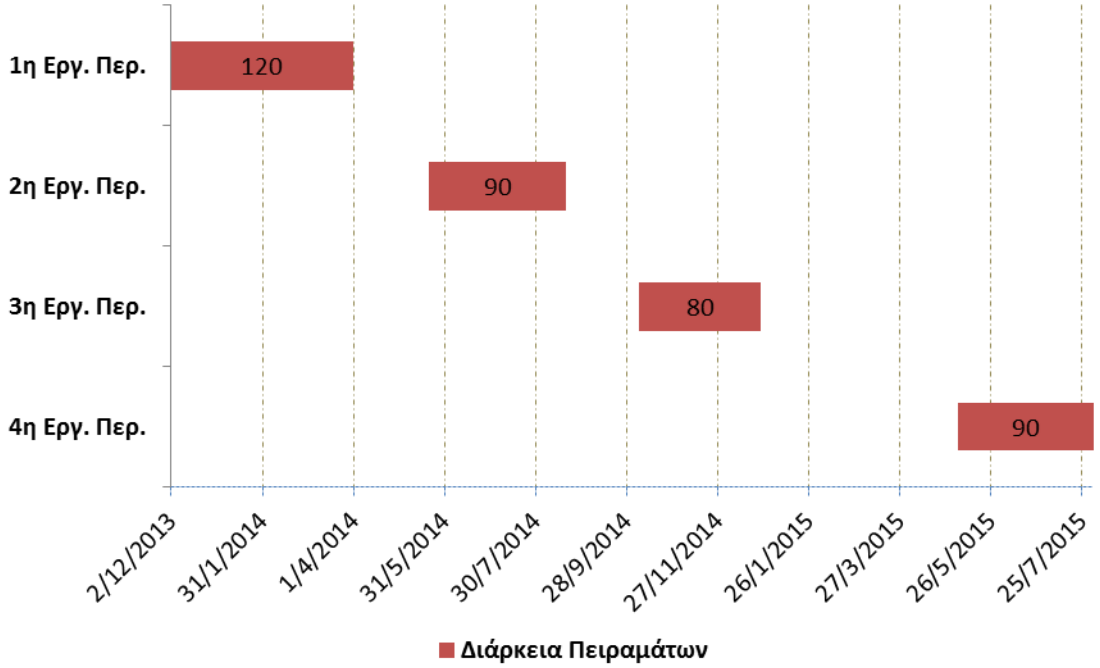


Εικόνα 6.25: Διάταξη αναερόβιων εργαστηριακών αντιδραστήρων 4^{ης} πειραματικής περιόδου.

Δειγματοληψία

Συνολικά στη τέταρτη περίοδο ελήφθησαν είκοσι τέσσερα (24) δείγματα τροφοδοσίας και εκροής για κάθε ένα αντιδραστήρα. Ως ημέρα μηδέν (0) θεωρείται η πρώτη μέρα λειτουργίας του κάθε αντιδραστήρα. Οι χρονικές στιγμές της δειγματοληψίας κάθε εβδομάδας προγραμματίζονταν κατά την εξέλιξη του πειράματος και των πιθανών αστοχιών που προέκυπταν ανά περίοδο.

Στο παρακάτω διάγραμμα Gantt παρουσιάζεται συνολικά η χρονική περίοδος και η διάρκεια των εργαστηριακών πειραματικών περιόδων. Σε κάθε περίπτωση τα πειράματα διήρκησαν τουλάχιστον τρεις (3) υδραυλικούς χρόνους παραμονής (24 ημέρες HRT).



Διάγραμμα 6.2: Διάγραμμα Gantt Εργαστηριακών Πειραματικών Περιόδων.

6.5 Χειρισμοί Αναερόβιας Χώνευσης Πιλοτικών Αντιδραστήρων

6.5.1 Πρώτη πειραματική περίοδος πιλοτικών αντιδραστήρων (1P)

Υλικά τροφοδοσίας

Στην πρώτη πειραματική περίοδο πιλοτικών αντιδραστήρων λειτούργησε ένας (1) πιλοτικός αντιδραστήρας. Τα πειράματα της πρώτης περιόδου διεξήχθησαν την χρονική περίοδο από 02/10/2013 έως 29/01/2014. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν δυο τύποι τροφοδοτούμενης πρώτης ύλης:

- 100% SS (D1.OMW),
- 5% (v/v) OMW και 95% SS (D1.OMW).

Σύμφωνα με την παράγραφο 6.2.2., η αστική ιλύς (SS) είναι πρωτοβάθμια ιλύς η οποία προέρχεται από τον Βιολογικό Καθαρισμό Ηρακλείου, Κρήτης. Η ιλύς συλλέχθηκε την χρονική περίοδο από 2/10/2013 έως 29/1/2014 σε τακτά χρονικά διαστήματα. Ο φρέσκος κατσίγαρος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη ελήφθη από μονάδα παραγωγής ελαιολάδου που βρίσκεται στο Ηράκλειο, η οποία χρησιμοποιεί διαδικασία φυγοκέντρησης τριών φάσεων για την εκχύλιση ελαιολάδου. Λόγω της εποχικής παραγωγής του και της τάσης OMW για ζύμωση, προκειμένου να εξασφαλιστεί σταθερή σύνθεση τροφοδοσίας κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου, το δείγμα OMW αποθηκεύτηκε στον καταψύκτη στους -20 ^{o}C. Τα υλικά τροφοδοσίας αποθηκεύτηκαν στους 4 ^{o}C, κατά τη διάρκεια ολόκληρης της περιόδου πειραματισμού, προκειμένου να διατηρηθούν τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά σταθερά. Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων SS και OMW παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.16. Τα χαρακτηριστικά των αναμειγμάτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά τροφοδοσίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.17.

Πίνακας 6.16: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων 1^{ης} πειραματικής περιόδου πιλοτικών αντιδραστήρων.

Παράμετρος	SS	OMW
pH	7,3 ± 0,1	4,8 ± 0,1
TS (g/l)	21,1 ± 6,2	41,8 ± 2,3
VS (g/l)	13,3 ± 1,0	36,8 ± 1,6

Παράμετρος	SS	OMW
T-COD (g/l)	23,1 ± 1,0	132,3 ± 22,4
N (g/l)	0,5 ± 0,3	0,1 ± 0,0

Αστική ιλύς (SS), Κατσίγαρος (OMW).

Πίνακας 6.17: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά υλικών τροφοδοσίας 1^{ης} πειραματικής περιόδου πιλοτικών αντιδραστήρων.

Παράμετρος	SS (100%)	SS (95%) & OMW (5%)
pH	7,3 ± 0,1	6,5 ± 0,2
TS (g/l)	21,1 ± 6,2	29,3 ± 5,2
VS (g/l)	13,3 ± 1,0	22,1 ± 2,3
T-COD (g/l)	23,1 ± 1,0	34,8 ± 4,0
d-COD (g/l)	0,3 ± 0,1	2,1 ± 1,5
N (g/l)	0,5 ± 0,3	0,4 ± 0,2
P (mg/l)	188 ± 76,6	192,7 ± 15,3

Εκκίνηση και λειτουργία αντιδραστήρων

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με συνολικό όγκο διακόσια είκοσι (220) L, ενώ ο λειτουργικός όγκος ρυθμίστηκε, στα εκατόν ογδόντα (180) L. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε υπό μεσόφιλες συνθήκες (35 ^{o}C) όπως περιγράφεται λεπτομερώς στην παράγραφο 6.3.4.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων τα υλικά τροφοδοσίας αποθηκεύτηκαν σε δεξαμενή τοποθετημένη σε ψυγείο σε σταθερή θερμοκρασία 4 ^{o}C. Τα υλικά τροφοδοσίας προστέθηκαν μια φορά ημερησίως με συνολικό όγκο τροφοδοσίας τα 7,5 L (αντιδραστήρας 220 L) και και υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) 24 ημέρες. Κάθε μέρα παρασκευάζονταν νέο μείγμα, το οποίο αναδεύονταν για 2 λεπτά πριν από την τροφοδοσία στον αντιδραστήρα όπου γινόταν συν-χώνευση.

Τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης διήρκησαν εκατόν είκοσι (120) ημέρες. Αρχικά, ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με αναερόβια ιλύς η οποία προέρχεται από τον Βιολογικό Καθαρισμό της πόλης του Ηρακλείου, και περιείχε 13,5 g/L TS, 9,2 g/L VS και 16,5 g/L COD. Ο αντιδραστήρας D1.OMW λειτούργησε για σαράντα (40) ημέρες με υλικό τροφοδοσίας αστική ιλύς και στην συνέχεια για τις υπόλοιπες ογδόντα (80) ημέρες τα υλικά τροφοδοσίας ήταν 95% SS και 5% OMW με αύξηση του OLR. Οι παράμετροι λειτουργίας συνοψίζονται στον Πίνακα 6.18.

Πίνακας 6.18: Παράμετροι λειτουργίας 1^{ης} πειραματικής περιόδου πιλοτικών αντιδραστήρων.

Χαρακτηριστικά αντιδραστήρα		Αρχική περίοδος			Συν-χώνευση		
Κωδικός	HRT (μέρες)	Χρόνος (μέρες)	Τροφοδοσία	OLR (kgVS $m^{-3}d^{-1}$)	Συν-χώνευση (μέρες)	Τροφοδοσία	OLR (kgVS $m^{-3}d^{-1}$)
D1.OMW	24	1-40	SS (100%)	0,6	41 - 120	SS (95 %) + OMW (5 %)	0,9

Η πειραματική διάταξη του αντιδραστήρων D1.OMW παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.26.

Εικόνα 6.26: Διάταξη αναερόβιου πιλοτικού αντιδραστήρα 1^{ης} πειραματικής περιόδου.

Δειγματοληψία

Συνολικά στη πρώτη περίοδο ελήφθησαν σαράντα έξι (46) δείγματα τροφοδοσίας και εκροής για τον αντιδραστήρα D1.OMW. Ως ημέρα μηδέν (0) θεωρείται η πρώτη μέρα λειτουργίας του αντιδραστήρα. Οι χρονικές στιγμές της δειγματοληψίας κάθε εβδομάδας προγραμματίζονταν κατά την εξέλιξη του πειράματος και των πιθανών αστοχιών που προέκυπταν ανά περίοδο.

6.5.2 Δεύτερη πειραματική περίοδος πιλοτικών αντιδραστήρων (2P)

Υλικά τροφοδοσίας

Στην δεύτερη πειραματική περίοδο πιλοτικών αντιδραστήρων λειτούργησε ένας (1) πιλοτικός αντιδραστήρας. Τα πειράματα της δεύτερης περιόδου διεξήχθησαν την χρονική περίοδο από 19/05/2014 έως 15/09/2014. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν δυο τύποι τροφοδοτούμενης πρώτης ύλης:

- 100% SS (D2.CG) και
- 5% (v/v) CG και 95% SS (D2.CG).

Σύμφωνα με την παράγραφο 6.2.2., η αστική ιλύς (SS) είναι πρωτοβάθμια ιλύς η οποία προέρχεται από τον Βιολογικό Καθαρισμό Ηρακλείου, Κρήτης. Η ιλύς συλλέχθηκε την χρονική περίοδο από 19/05/2014 έως 15/09/2014 σε τακτά χρονικά διαστήματα. Η γλυκερίνη προήλθε από πειράματα που είχαν διεξαχθεί σε προηγούμενα πειραματική περίοδο. Τα υλικά τροφοδοσίας αποθηκεύτηκαν στους 4 ^{o}C, κατά τη διάρκεια ολόκληρης της περιόδου πειραματισμού, προκειμένου να διατηρηθούν τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά σταθερά. Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων SS και CG παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.19. Τα χαρακτηριστικά των αναμειγμάτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά τροφοδοσίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.20.

Πίνακας 6.19: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων 2^{ης} πειραματικής περιόδου πιλοτικών αντιδραστήρων.

Παράμετρος	SS	CG
pH	6,6 ± 0,2	9,5 ± 0,1
TS (g/l)	29,3 ± 4,2	662 ± 28

Παράμετρος	SS	CG
VS (g/l)	22,0 ± 3,7	623 ± 27
T-COD (g/l)	50,4 ± 2,5	2.409 ± 454
N (g/l)	1,7 ± 0,3	0,1 ± 0,0

Αστική ιλύς (SS), Γλυκερίνη (CG).

Πίνακας 6.20: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά υλικών τροφοδοσίας 2^{ης} πειραματικής περιόδου.

Παράμετρος	SS (100%)	SS (95%) & CG (5%)
pH	6,6 ± 0,2	7,5 ± 0,1
TS (g/l)	29,3 ± 4,2	45,6 ± 7,2
VS (g/l)	22,0 ± 3,7	35,4 ± 2,6
T-COD (g/l)	50,4 ± 2,5	111,6 ± 8,7
d-COD (g/l)	0,3 ± 0,2	57,6 ± 31,8
N (g/l)	1,7 ± 0,3	1,6 ± 0,3
P (mg/l)	253 ± 1,4	262,7 ± 25,3

Εκκίνηση και λειτουργία αντιδραστήρων

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με συνολικό όγκο διακόσια είκοσι (220) L, ενώ ο λειτουργικός όγκος ρυθμίστηκε, στα εκατόν ογδόντα (180) L. Ο αντιδραστήρας λειτούργησαν υπό μεσόφιλες συνθήκες (35 ^{o}C) όπως περιγράφεται λεπτομερώς στην παράγραφο 6.3.4.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων τα υλικά τροφοδοσίας αποθηκεύτηκαν σε δεξαμενή τοποθετημένη σε ψυγείο σε σταθερή θερμοκρασία 4 ^{o}C. Τα υλικά τροφοδοσίας προστέθηκαν μια φορά ημερησίως με συνολικό όγκο τροφοδοσίας τα 7,5 L και υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) 24 ημέρες. Κάθε μέρα παρασκευάζονταν νέο μείγμα, το οποίο αναδεύονταν για 2 λεπτά πριν από την τροφοδοσία στον αντιδραστήρα όπου γινόταν συν-χώνευση.

Τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης διήρκησαν εκατόν είκοσι (120) ημέρες για τον αντιδραστήρα. Αρχικά, ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με αναερόβια ιλύς η οποία προέρχεται από τον Βιολογικό Καθαρισμό της πόλης του Ηρακλείου, και περιείχε 11,1 g/l TS, 7,5 g/l VS and 12,3 g/l COD. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε για σαράντα (40) ημέρες με υλικό τροφοδοσίας αστική ιλύς και στην συνέχεια για τις υπόλοιπες ογδόντα (80) ημέρες τα υλικά τροφοδοσίας ήταν 95% SS και 5% CG με αύξηση του OLR. Οι παράμετροι λειτουργίας για τον αντιδραστήρα συνοψίζονται στον Πίνακα 6.21.

Πίνακας 6.21: Παράμετροι λειτουργίας 2^{ης} πειραματικής περιόδου πιλοτικών αντιδραστήρων.

Χαρακτηριστικά αντιδραστήρα		Αρχική περίοδος			Συν-χώνευση		
Κωδικός	HRT (μέρες)	Χρόνος (μέρες)	Τροφοδοσία	OLR (kgVS $m^{-3}d^{-1}$)	Συν-χώνευση (μέρες)	Τροφοδοσία	OLR (kgVS $m^{-3}d^{-1}$)
D2.CG	24	1-40	SS (100%)	0,9	41 - 120	SS (95 %) + CG (5 %)	1,5

Η πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα D2.CG παρουσιάζεται στην εικόνα 6.27.

Εικόνα 6.27: Διάταξη αναερόβιου πιλοτικού αντιδραστήρα 2^{ης} πειραματικής περιόδου.

Δειγματοληψία

Συνολικά στη δεύτερη περίοδο ελήφθησαν σαράντα ένα (41) δείγματα τροφοδοσίας και εκροής για τον αντιδραστήρα. Ως ημέρα μηδέν (0) θεωρείται η πρώτη μέρα λειτουργίας του κάθε αντιδραστήρα. Οι χρονικές στιγμές της δειγματοληψίας κάθε εβδομάδας προγραμματίζονταν κατά την εξέλιξη του πειράματος και των πιθανών αστοχιών που προέκυπταν ανά περίοδο.

6.5.3 Τρίτη πειραματική περίοδος πιλοτικών αντιδραστήρων (3P)

Υλικά τροφοδοσίας

Στην τρίτη πειραματική περίοδο πιλοτικών αντιδραστήρων λειτούργησε ένας (1) πιλοτικός αντιδραστήρας. Τα πειράματα της τρίτης περιόδου διεξήχθησαν την χρονική περίοδο από 12/10/2014 έως 08/02/2015. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν δυο τύποι τροφοδοτούμενης πρώτης ύλης:

- 100% SS (D3.CW) και
- 5% (v/v) CW και 95% SS (D3.CW).

Σύμφωνα με την παράγραφο 6.2.2., η αστική ιλύς (SS) είναι πρωτοβάθμια ιλύς η οποία προέρχεται από τον Βιολογικό Καθαρισμό Ηρακλείου, Κρήτης. Η ιλύς συλλέχθηκε την χρονική περίοδο από 19/05/2014 έως 15/09/2014 σε τακτά χρονικά διαστήματα. Το τυρόγαλο συλλέχθηκε κατά την διάρκεια της πειραματικής περιόδου. Τα υλικά τροφοδοσίας αποθηκεύτηκαν στους 4 ^{o}C, κατά τη διάρκεια ολόκληρης της περιόδου πειραματισμού, προκειμένου να διατηρηθούν τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά σταθερά. Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων SS και CW. παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.22. Τα χαρακτηριστικά των αναμειγμάτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά τροφοδοσίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.23.

Πίνακας 6.22: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων 3^{ης} πειραματικής περιόδου πιλοτικών αντιδραστήρων.

Παράμετρος	SS (100%)	SS (95%) & CW (5%)
pH	7,4 ± 0,1	4,4 ± 0,1
TS (g/l)	28,4 ± 3,7	61,4 ± 2,4

Παράμετρος	SS (100%)	SS (95%) & CW (5%)
VS (g/l)	23,8 ± 2,4	47,3 ± 2,3
T-COD (g/l)	42,9 ± 2,6	66,0 ± 5,3
N (g/l)	1,4 ± 0,2	0,6 ± 0,4

Αστική ιλύς (SS), Τυρόγαλο (CW).

Πίνακας 6.23: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά υλικών τροφοδοσίας 3^{ης} πειραματικής περιόδου.

Παράμετρος	SS (100%)	SS (95%) & CW (5%)
pH	7,4 ± 0,1	7,3 ± 0,1
TS (g/l)	28,4 ± 3,7	31,8 ± 5,1
VS (g/l)	23,8 ± 2,4	26,0 ± 3,8
T-COD (g/l)	42,9 ± 2,6	40,1 ± 1,5
d-COD (g/l)	0,5 ± 0,2	2,7 ± 0,5
N (g/l)	1,4 ± 0,2	3,4 ± 0,3
P (mg/l)	223 ± 2,1	267 ± 10,3

Εκκίνηση και λειτουργία αντιδραστήρων

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με συνολικό όγκο διακόσια είκοσι (220) L, ενώ ο λειτουργικός όγκος ρυθμίστηκε, στα εκατόν ογδόντα (180) L. Οι αντιδραστήρας λειτούργησαν υπό μεσόφιλες συνθήκες (35 ^{o}C) όπως περιγράφεται λεπτομερώς στην παράγραφο 6.3.4.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων τα υλικά τροφοδοσίας αποθηκεύτηκαν σε δεξαμενή τοποθετημένη σε ψυγείο σε σταθερή θερμοκρασία 4 ^{o}C. Τα υλικά τροφοδοσίας προστέθηκαν μια φορά ημερησίως με συνολικό όγκο τροφοδοσίας τα 7,5 L και υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) 24 ημέρες. Κάθε μέρα παρασκευάζονταν νέο μείγμα, το οποίο αναδεύονταν για 2 λεπτά πριν από την τροφοδοσία στον αντιδραστήρα όπου γινόταν συν-χώνευση.

Τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης διήρκησαν εκατόν είκοσι (120) ημέρες για τον αντιδραστήρα. Αρχικά, ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με αναερόβια ιλύς η οποία προέρχεται από τον Βιολογικό Καθαρισμό της πόλης του Ηρακλείου, και περιείχε 12,3 g/l TS, 7,1 g/l VS και 12,6 g/l COD. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε για σαράντα (40) ημέρες με υλικό τροφοδοσίας αστική ιλύς και στην συνέχεια για τις υπόλοιπες ογδόντα (80) ημέρες τα υλικά τροφοδοσίας ήταν 95% SS και 5% CW με αύξηση του OLR. Οι παράμετροι λειτουργίας για τον αντιδραστήρα συνοψίζονται στον Πίνακα 6.24.

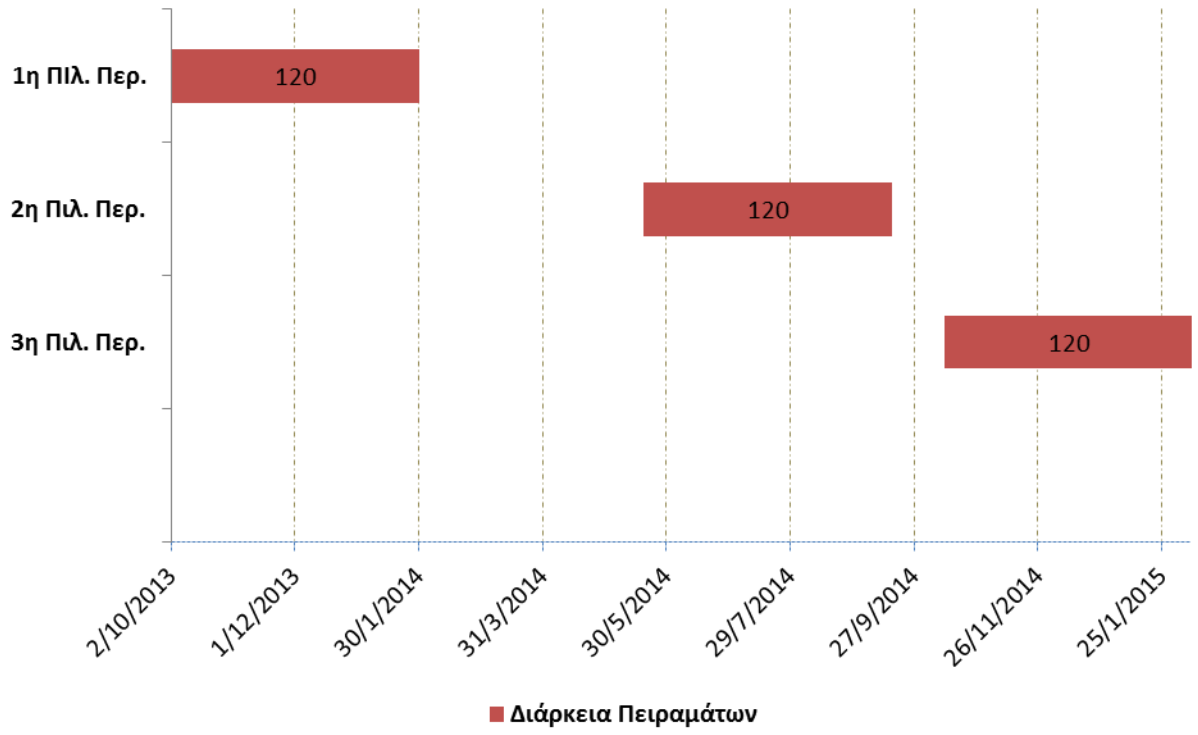
Πίνακας 6.24: Παράμετροι λειτουργίας 2^{ης} πειραματικής περιόδου πιλοτικών αντιδραστήρων.

Χαρακτηριστικά αντιδραστήρα		Αρχική περίοδος			Συν-χώνευση		
Κωδικός	HRT (μέρες)	Χρόνος (μέρες)	Τροφοδοσία	OLR (kgVS $m^{-3}d^{-1}$)	Συν-χώνευση (μέρες)	Τροφοδοσία	OLR (kgVS $m^{-3}d^{-1}$)
D3.CW	24	1-40	SS (100%)	1,0	41 - 120	SS (95 %) + CW (5 %)	1,1

Δειγματοληψία

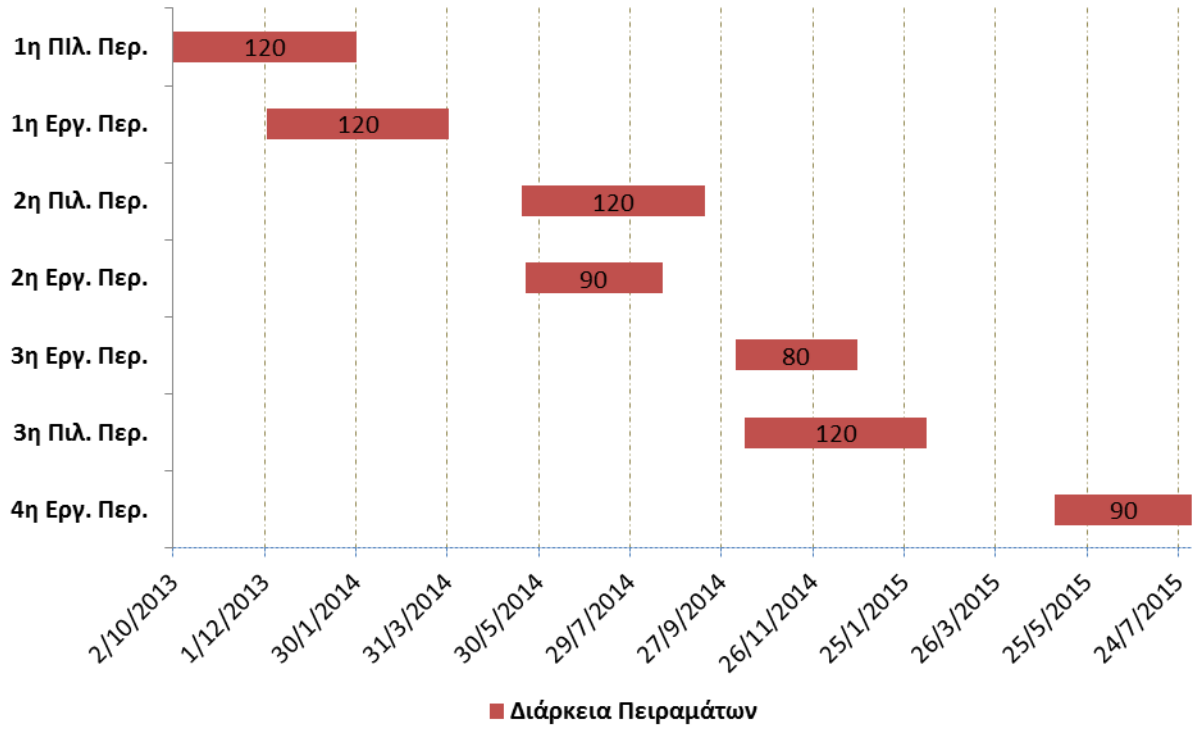
Συνολικά στη τρίτη περίοδο ελήφθησαν σαράντα δυο (42) δείγματα τροφοδοσίας και εκροής για τον αντιδραστήρα. Ως ημέρα μηδέν (0) θεωρείται η πρώτη μέρα λειτουργίας του κάθε αντιδραστήρα. Οι χρονικές στιγμές της δειγματοληψίας κάθε εβδομάδας προγραμματίζονταν κατά την εξέλιξη του πειράματος και των πιθανών αστοχιών που προέκυπταν ανά περίοδο.

Στο παρακάτω διάγραμμα Gantt παρουσιάζεται συνολικά η χρονική περίοδος και η διάρκεια των πιλοτικών πειραματικών περιόδων. Σε κάθε περίπτωση τα πειράματα διήρκησαν τουλάχιστον τρεις (3) υδραυλικούς χρόνους παραμονής (24 ημέρες HRT).



Διάγραμμα 6.3: Διάγραμμα Gantt Πιλοτικών Πειραματικών Περιόδων.

Στο παρακάτω διάγραμμα Gantt παρουσιάζεται συνολικά η χρονική περίοδος και η διάρκεια των εργαστηριακών και πιλοτικών πειραματικών περιόδων (Διαγράμματα 6.2 & 6.3).



Διάγραμμα 6.4: Διάγραμμα Gantt Πιλοτικών Πειραματικών Περιόδων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

7.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ο χημικός προσδιορισμός διαφόρων παραμέτρων, προκειμένου να χαρακτηριστούν πλήρως τα στάδια παραγωγής μεθανίου από τα διάφορα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν το ολικό και το διαλυτό Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (T-COD και d-COD αντίστοιχα), το ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TKN), ο ολικός φωσφόρος (TP) και τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs). Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις pH, συγκέντρωσης ολικών (TS) και πτητικών (VS) αιωρούμενων στερεών, παροχής και σύστασης βιοαερίου (περιεκτικότητα σε μεθάνιο). Οι παραπάνω αναλύσεις έγιναν σε δείγματα από τους αντιδραστήρες και από τις αντίστοιχες τροφοδοσίες τους καθώς και σε όλα τα υπό εξέταση αγροτοβιομηχανικά απόβλητα. Αναλυτικά το πρόγραμμα των αναλύσεων παρουσιάζεται παρακάτω.

Οι ποσοτικοί προσδιορισμοί του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, του ολικού αζώτου, του ολικού φωσφόρου, του pH, και της συγκέντρωσης ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών, έγιναν σε δείγματα που ελήφθησαν κατόπιν πολύ καλής ανάδευσης. Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου και των πτητικών λιπαρών οξέων προσδιορίζονταν στο διαλυτό μέρος των δειγμάτων που προέκυπτε μετά από φυγοκέντριση και φιλτράρισμα των δειγμάτων (Whatman GF, διαμέτρου 25 mm και μέγεθος οπής 1.0 μm). Ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή όλων των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή καθώς και το πρόγραμμα δειγματοληψίας σε δείγματα από τους αντιδραστήρες και από τις αντίστοιχες τροφοδοσίες τους. Η δειγματοληψία σε κάποιες περιπτώσεις μεταβάλλεται ανάλογα την εξέλιξη του κάθε πειράματος και των πιθανών αστοχιών που προέκυπταν ανά περίοδο.

Πίνακας 7.1: Πρόγραμμα φυσικοχημικών αναλύσεων εργαστηριακών και πιλοτικών χωνεύσεων.

Φυσικοχημικές Αναλύσεις	Σύνολο αναλύσεων / εβδομάδα	
	Εισροή (in) τροφοδοσία	Εκροή (out) αντιδραστήρα
pH	3	3
Καταγραφή Παραγωγής βιοαερίου	Κάθε μέρα	Κάθε μέρα
Σύσταση βιοαερίου	1-3	
Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)	-	1
Ολικά στερεά (TS)	3	3
Πτητικά στερεά (VS)	3	3
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (dissolved-COD)	1	1
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (total-COD)	1 φορά/ 2 εβδομάδες	1 φορά/ 2 εβδομάδες
Άζωτο κατά Kjeldahl (N)	1 φορά/ 4 εβδομάδες	-
Ολικός φώσφορος (P)	1 φορά/ 4 εβδομάδες	-

Η κωδικοποίηση εισροή (in) και εκροή (out) εκφράζει τα δείγματα τροφοδοσίας και χωνέματος – εκροής αντίστοιχα. Οι αγγλικές ονομασίες in και out επιλέχθηκαν για να μην δημιουργηθεί σύγχυση κατά την παράλληλη ανάγνωση της συγκεκριμένης μελέτης και των επιστημονικών δημοσιεύσεων που έχουν προκύψει από μέρος των αποτελεσμάτων της.

7.2 Μέτρηση pH

7.2.1 Εισαγωγή

Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο, που περιγράφεται στο βιβλίο “Standard Methods for the examination of water and wastewater, APHA, 1995”. Η μέτρηση του pH στα υγρά δείγματα γίνεται με την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου, βαθμονομημένου, ηλεκτρονικού pH-μέτρου της Crison GLP 21 μέσα σε δείγμα όγκου 10-20 ml.

7.2.2 Μέτρηση σε στερεά δείγματα

Όσον αφορά τα στερεά δείγματα ο προσδιορισμός του pH προσδιορίζεται με την παρακάτω διαδικασία:

Τοποθετούμε τους δύο κυλίνδρους στη βάση τους και γεμίζουμε τον κάτω (μικρό κύλινδρο) και μέχρι τη μέση του επάνω (μεγάλο κύλινδρο) – Κύλινδρος εσωτερικής διαμέτρου 42 mm (πr^2 = 13,85 cm^2) και ύψος 58 mm, με χωρητικότητα 80 cm^3,

- Τοποθετούμε το βαρίδιο (βάρους 1.385 g) και μετά κόβουμε με μαχαίρι τον κάτω κύλινδρο και τον αδειάζουμε σε πλαστικό ποτήρι,
- Προσθέτουμε 120 ml απιονισμένο νερό και ανακατεύουμε επί 15 min. Αφήνουμε το δείγμα μέσα στο νερό για 2 h,
- Τοποθετούμε διηθητικό χαρτί σε πορσελάνινο χωνί Buchner και διηθούμε όλη νύχτα,
- Στο διήθημα μετράμε pH με το πεχάμετρο της εικόνας 7.6.

Παρακάτω απεικονίζεται η διαδικασία:

Εικόνα 7.1: Δείγμα κοπριάς.

Εικόνα 7.2: Τοποθέτηση Δείγματος.

Εικόνα 7.3: Προσθήκη νερού.

Εικόνα 7.4: Ανάδευση.

Εικόνα 7.5: Διήθηση.

Εικόνα 7.6: Μέτρηση pH διηθήματος, Πεχάμετρο CRISON (pH Meter GLP21).

7.3 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών

7.3.1 Εισαγωγή

Ο προσδιορισμός των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο, που περιγράφεται στο βιβλίο “Standard Methods for the examination of water and wastewater, APHA, 1995”. Το σύνολο των στερεών που υπάρχουν στα ύδατα (αιωρούμενα, διαλυμένα καθιζάνοντα) αποτελούν τα ολικά στερεά, η μέτρηση των οποίων παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το επίπεδο επιβάρυνσης που έχει υποστεί ο υδατικός αποδέκτης. Τόσο τα αιωρούμενα στερεά όσο και τα ολικά στερεά διακρίνονται σε πτητικά (Volatile, VS) και σταθερά (Fixed, FS). Τα πτητικά είναι αυτά που αεριοποιούνται σε θερμοκρασία 550 ^{o}C και αντιπροσωπεύουν κυρίως τα οργανικά στερεά ενώ τα σταθερά είναι το υπόλειμμα της καύσης και αποτελούνται από ανόργανα στερεά.

Ολικά αιωρούμενα στερεά (ΟΑΣ) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα καλώς αναμειγμένου δείγματος τοποθετείται σε προζυγισμένη κάψα. Το υλικό ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο στους 103-105 ^{o}C. Η αύξηση του βάρους της κάψας αντιπροσωπεύει τα ολικά αιωρούμενα στερεά.

Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά αποτελούν το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών, το οποίο εξαερώνεται στους 550 ^{o}C. Για τον προσδιορισμό τους, η κάψα στην οποία έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά πυρακτώνεται, μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο στους 550 ^{o}C. Η μείωση του βάρους της κάψας αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά.

7.3.2 Υλικά και Όργανα

- Φούρνος Αποτέφρωσης,
- Αναλυτική ζυγαριά ακριβείας,
- Φούρνος,
- Κάψες πορσελάνης.

7.3.3 Υπολογισμός του αποτελέσματος

Η ποσότητα των **ολικών στερεών** σε κάθε δείγμα υπολογίζεται σε mg/L από τον τύπο:

$$\text{TS (mg/L)} = \frac{(B-A)\times 1000\times 1000}{C} \qquad (7.1)$$

όπου

A: Βάρος κάψας σε g.

B: μικτό βάρος μετά την ξήρανση σε g (Βάρος ξηρού υπολείμματος + βάρος κάψας μετά από 24 h στους 105 ^{o}C).

C: Όγκος δείγματος σε ml.

Η ποσότητα των **πτητικών στερεών** σε κάθε δείγμα υπολογίζεται σε mg/L από τον τύπο:

$$\text{VS (mg/L)} = \frac{(B-D)\times 1000\times 1000}{C} \qquad (7.2)$$

όπου

D: μικτό βάρος μετά την καύση σε g (Βάρος ξηρού υπολείμματος + βάρος κάψας μετά τους 550 ^{o}C).

B: μικτό βάρος μετά την ξήρανση σε g (Βάρος ξηρού υπολείμματος + βάρος κάψας μετά από 24 h στους 105 ^{o}C).

C: Όγκος δείγματος σε ml.

Παρακάτω απεικονίζεται η διαδικασία:

Εικόνα 7.7: Τοποθέτηση δειγμάτων στους 105 ^{o}C για 24 h.

Εικόνα 7.8: Τοποθέτηση δειγμάτων στους 550 ^{o}C.

7.4 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (ΧΑΟ)

7.4.1 Εισαγωγή

Ως Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (ΧΑΟ) ή Chemical Oxygen Demand (COD) ορίζεται η ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου, που απαιτείται για την οξείδωση των συστατικών ενός δείγματος από ισχυρά οξειδωτικό μέσο. Ο προσδιορισμός του ΧΑΟ βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι οργανικές ενώσεις, με ελάχιστες εξαιρέσεις μπορούν να οξειδωθούν από ισχυρά οξειδωτικά. Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) με θέρμανση και σε ισχυρά όξινες συνθήκες. Ως καταλύτης για την οξείδωση των αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιείται θειϊκός άργυρος ($AgSO_4$). Για την αποφυγή της δέσμευσης των ιόντων αργύρου από χλωριούχα, βρωμιούχα, και ιωδιούχα ιόντα, τα οποία συνήθως υπάρχουν στα απόβλητα, γίνεται προσθήκη ιόντων υδραργύρου με τη μορφή θειικού υδραργύρου ($HgSO_4$), τα οποία συμπλοκοποιούνται με τα ιόντα αλογόνων, οδηγώντας τα σε ίζημα.

Η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται γενικά από την εξίσωση:

$$C_nH_aO_b + cC_{r2}O_7^{-2} + 8cH^+ \rightarrow nCO_2 + (a+8c)/2\ H_2O + 2C_r^{3+}$$

Όπου $c = \frac{2}{3}n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$

7.4.2 Υλικά και Όργανα

- Ειδικά γυάλινα φιαλίδια για ΧΑΟ ή COD - Κιτ COD 1.000-10.000 mg/l O_2,
- Συσκευή θέρμανσης,
- Φασματοφωτόμετρο HACH LANGE DR2800,
- Φυγόκεντρος (για d-COD),
- Κιτ COD 100 – 2.000 mg/l O_2 (για d-COD),
- Φίλτρα 1 μm (για d-COD).

7.4.3 Περιγραφή της μεθόδου μέτρησης COD

Η μέτρηση του COD των δειγμάτων που ελήφθησαν έγινε με τη χρήση KIT test (HACH LANGE GMBH) τα οποία περιείχαν σε περίσσεια διχρωμικό κάλιο (οξειδωτικό μέσο), πυκνό

θειικό οξύ (εξασφάλιση όξινων συνθηκών), $HgSO_4$ (δέσμευση ανιόντων αλογόνων) και $AgSO_4$ (καταλύτης). Ο όγκος δείγματος που προστίθεται στο φιαλίδιο του KIT test ήταν 2 ml ενώ μετά από ισχυρή ανάδευση, το φιαλίδιο θερμαίνεται στους 148 ^{o}C για 2 h. Κατόπιν το φιαλίδιο τοποθετείται σε φασματόμετρο (HACH LANGE DR2800) το οποίο παρέχει απευθείας την τιμή του COD του δείγματος.

Εικόνα 7.9: KIT test LCK 514.

Εικόνα 7.10: Συσκευή θέρμανσης.

Εικόνα 7.11: Φασματοφωτόμετρο HACH LANGE DR2800.

7.5 Προσδιορισμός ολικού αζώτου κατά kjeldahl

7.5.1 Εισαγωγή

Ο προσδιορισμός του ολικού αζώτου πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο, που περιγράφεται στο βιβλίο “Standard Methods for the examination of water and wastewater, APHA, 1995”, με την μέθοδο Semi-Micro-Kjeldahl Method.

Ορισμένη ποσότητα ξηρού δείγματος τοποθετείται στον πυθμένα ενός σωλήνα καύσης. Η οργανική ουσία οξειδώνεται με θειϊκό οξύ παρουσία καταλύτη, το άζωτο (εκτός από αυτό των νιτρικών) μετατρέπεται ποσοτικά σε αμμωνία και αυτή σε θειϊκό αμμώνιο.

$$2\ NH_3 + H_2SO_4\ (NH_4)_2SO_4$$

Το θειϊκό αμμώνιο σε θερμό αλκαλικό περιβάλλον διασπάται και παράγεται αμμωνία, η οποία ψύχεται και διαβιβάζεται σε διάλυμα βορικού οξέος όπου δεσμεύεται με την μορφή βορικού αμμωνίου. Ακολουθεί ογκομέτρηση με θειϊκό οξύ. Ο όγκος του προτύπου διαλύματος 0,1N που καταναλώθηκε μετατρέπεται σε ποσότητα αζώτου. Οι αντιδράσεις παραγωγής και δέσμευσης της αμμωνίας έχουν ως εξής:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2\ NaOH\ Na_2SO_4 + 2\ NH_3 + 2\ H_2O$$

$$3\ NH_3 + H_3BO_3\ (NH_4)_3BO_3$$

7.5.2 Υλικά και Όργανα

- Αναλυτική ζυγαριά,
- Συσκευή Kjeldahl,
- Προχοίδα των 50 ml με διαβάθμιση 0,05 ml,
- Μαγνητικός αναδευτήρας,
- Ποτήρια ζέσεως των 250 ml.

7.5.3 Αντιδραστήρια

- Διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) 32% w/v - Sodium Hydroxide,
- Διάλυμα βορικού οξέος (H_3BO_3) 2,5% w/v – boric acid,
- Ταμπλέτες Kjeltabs CX,
- Δείκτης Βορικού οξέος (δείκτης Kjeldahl),
- Πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4) 95-98% - Sulphuric acid,
- Διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4) 1N- Sulphuric acid,
- Διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4) 0,05N- Sulphuric acid.

7.5.4 Υπολογισμός του αποτελέσματος

Ο υπολογισμός του Αζώτου γίνεται με βάση τις παρακάτω εξισώσεις ανάλογα σε τι μέγεθος επιθυμούμε να εκφράσουμε τη συγκέντρωση:

$$\%N = \frac{1{,}4 * c * (V - Vb)}{\text{Βάρος δείγματος σε g}} \tag{7.3}$$

$$mgN/L = \frac{14000 * c * (V - Vb)}{\text{Όγκος δείγματος σε mL}} \tag{7.4}$$

$$mgN/Kg \text{ ή } ppmN = \frac{14000 * c * (V - Vb)}{\text{Βάρος δείγματος σε g}} \tag{7.5}$$

όπου:

c: η συγκέντρωση του τιτλοδοτικού διαλύματος σε N,

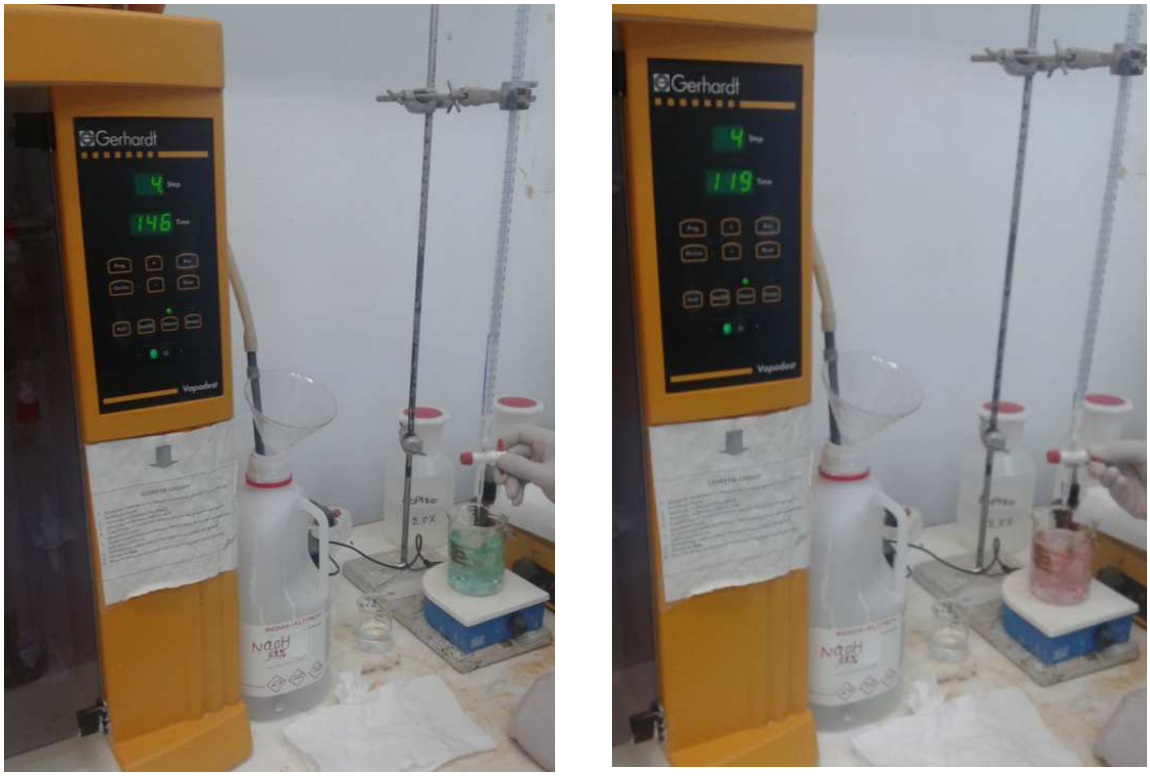
V: ο όγκος του τιτλοδοτικού διαλύματος σε ml που απαιτήθηκε κατά την τιτλοδότηση του δείγματος,

Vb: ο όγκος του τιτλοδοτικού διαλύματος σε ml που απαιτήθηκε κατά τη τιτλοδότηση του τυφλού δείγματος.

Παρακάτω απεικονίζεται η διαδικασία:

Εικόνα 7.12: Μηχάνημα της πέψης (Kjeldahl Digestion Instrument).

Εικόνα 7.13: Σύστημα απόσταξης Vapodest.



Εικόνα 7.14: Τιτλοδότηση με διάλυμα H_2SO_4.

7.6 Προσδιορισμός ολικού Φωσφόρου

7.6.1 Εισαγωγή

Ο φώσφορος απαντάται στα φυσικά νερά και στα υγρά απόβλητα σχεδόν αποκλειστικά σαν φωσφορικά. Τα φωσφορικά αυτά κατηγοριοποιούνται στα ορθοφωσφορικά, στα συμπυκνωμένα φωσφορικά και στα φωσφορικά που είναι δεσμευμένα με οργανικές ενώσεις. Τα φωσφορικά στα ύδατα προέρχονται από γεωργικές δραστηριότητες (κυρίως από τη χρήση λιπασμάτων), την απόρριψη αστικών λυμάτων και υγρών βιομηχανικών αποβλήτων καθώς και από βιολογικές διεργασίες. Καθορισμένες ποσότητες φωσφορικών είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη των φυτών και των ζώων, σε μεγάλες όμως συγκεντρώσεις και σε συνδυασμό με την παρουσία νιτρικών προκαλείται το φαινόμενο του ευτροφισμού.

7.6.2 Υλικά και Όργανα

- Ειδικά γυάλινα φιαλίδια για Phosphat 2-20 mg/l PO_4-P, 6-60 mg/l PO_4,
- Συσκευή θέρμανσης,
- Φασματοφωτόμετρο HACH LANGE DR2800.

7.6.3 Περιγραφή της μεθόδου μέτρησης ολικού φωσφόρου

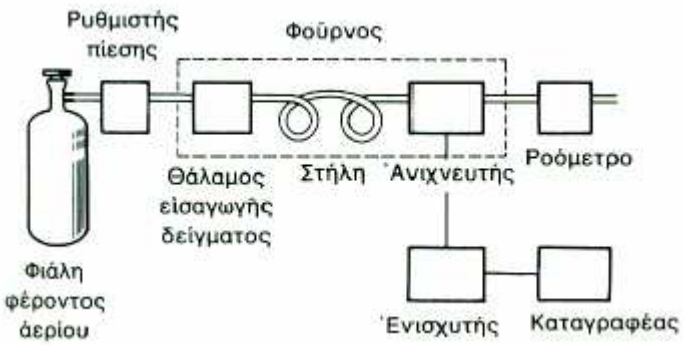
Η μέτρηση του ολικού φωσφόρου των δειγμάτων που ελήφθησαν έγινε με τη χρήση KIT test (HACH LANGE GMBH) τα οποία περιέχουν υπεροξειδοθειικό νάτριο, μεταβορικό νάτριο, $NaBO_2$, Θειικό λίθιο Li_2SO_4. Ο όγκος δείγματος που προστίθεται στο φιαλίδιο του KIT test ήταν 0,4ml ενώ μετά από ισχυρή ανάδευση, το φιαλίδιο θερμαίνεται στους 100 ^oC για 1 h, στην συνέχεια προστίθενται 0,5 ml του αντιδραστηρίου B (περιέχει 16% θειικό οξύ) και το καπάκι Dosicap C (περιέχει μεταβορικό νάτριο, $NaBO_2$) στην συνέχεια ακολουθεί ισχυρή ανάδευση. Κατόπιν το φιαλίδιο τοποθετείται σε φασματόμετρο (HACH LANGE DR2800) το οποίο παρέχει απευθείας την τιμή του φωσφόρου του δείγματος.

Εικόνα 7.15: KIT test LCK 350 (HACH LANGE GMBH).

7.7 Μέτρηση πτητικών λιπαρά Οξέων

7.7.1 Εισαγωγή

Η μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) πραγματοποιείται με χρήση αέριας χρωματογραφίας. Τα βασικά συστατικά ενός αέριου χρωματογράφου φαίνονται στο παρακάτω σχήμα. Το φέρον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στη συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης που ρυθμίζουν την ταχύτητα της ροής. Το δείγμα εισάγεται σε ένα θερμαινόμενο θάλαμο είτε με μια σύριγγα που τρυπάει ένα λεπτό ελαστικό δίσκο, είτε με μια ειδική βαλβίδα. Το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στην στήλη όπου διαχωρίζονται το ένα με το άλλο, και διέρχονται από τον ανιχνευτή που στέλνει σήμα στον καταγραφέα. Η στήλη βρίσκεται σε θερμοστατούμενο φούρνο, ενώ και το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής μπορούν να θερμανθούν ξεχωριστά.



Εικόνα 7.16: Βασικά χαρακτηριστικά αέριας χρωματογραφίας (Pecsok et al., 1980).

Τα συνηθισμένα φέροντα αέρια που χρησιμοποιούνται στην αέρια χρωματογραφία είναι το ήλιο, το υδρογόνο, το άζωτο και το αργό. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται από την κατάσταση καθαρότητας στην οποία βρίσκεται ή από τις απαιτήσεις του ανιχνευτή.

Υπάρχουν δυο διαφορετικά είδη στηλών που χρησιμοποιούνται συνήθως, οι γεμισμένες και οι τριχοειδείς, ενώ οι κυριότεροι τύποι ανιχνευτών είναι: α) ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID), β) ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και γ) ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD).

7.7.2 Όργανα και αντιδραστήρια

Η μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων πραγματοποιήθηκε σε αέριο χρωματογράφο της εταιρίας Agilent (6890N). Η στήλη διαχωρισμού ήταν τριχοειδής (Agilent technologies INC. 30m x 0,53mm) και ο ανιχνευτής ήταν ιονισμού φλόγας (FID). Το φέρον αέριο αποτελούνταν από μίγμα υδρογόνου, ηλίου και αέρα, όλα υψηλής καθαρότητας.

Εικόνα 7.17: Αέριος χρωματογράφος της εταιρίας Agilent (6890N).

7.7.3 Περιγραφή της μεθόδου μέτρησης πτητικών λιπαρών οξέων

Για την ανάλυση των πτητικών λιπαρών οξέων χρησιμοποιήθηκε θερμοκρασιακό πρόγραμμα στη στήλη που είχε θερμοκρασία 105 ^{o}C και στη συνέχεια αυξανόταν σταδιακά, αρχικά με ρυθμό 15 ^{o}C/min για 3,67 min, και μετά με ρυθμό 20 ^{o}C/min για 6,75 min. Η θερμοκρασία στον ανιχνευτή ήταν 225 ^{o}C.

7.8 Μέτρηση σύστασης σε μεθάνιο του παραγόμενου βιοαερίου

7.8.1 Εισαγωγή

Η μέτρηση σύστασης του παραγόμενου βιοαερίου πραγματοποιήθηκε με τον ίδιο αέριο χρωματογράφο της εταιρίας Agilent (6890N) καθώς επίσης χρησιμοποιήθηκε αναλυτής αερίων.

7.8.2 Όργανα και αντιδραστήρια

Η σύσταση του βιοαερίου μετρήθηκε με τον ίδιο αέριο χρωματογράφο που ήταν εξοπλισμένος με γεμισμένη στήλη (Poropak Q, 80/100- mesh) και η ανίχνευση γινόταν με μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Το φέρον αέριο της μεθόδου ήταν άζωτο υψηλής καθαρότητας.

Ο αναλυτής αερίων που χρησιμοποιήθηκε είναι ο GA 2000 Geotechnical Instruments, όπου μετράει επί της εκατό ποσοστό σε CH_4 και CO_2.

Εικόνα 7.18: Αναλυτής αερίων GA 2000 Geotechnical Instruments.

7.8.3 Περιγραφή της μεθόδου μέτρησης σύστασης βιοαερίου

Για τη μέτρηση της σύστασης του βιοαερίου χρησιμοποιήθηκε ισοθερμοκρασιακό πρόγραμμα στους 80 ^{o}C, ενώ η θερμοκρασία στον ανιχνευτή ήταν 180 ^{o}C. Επίσης για την μέτρηση της σύστασης του βιοαερίου χρησιμοποιήθηκε αναλυτής αερίων GA 2000 Geotechnical Instruments, όπου μετράει επί της εκατό ποσοστό CH_4 και CO_2.

7.9 Μέτρηση παροχής βιοαερίου

7.9.1 Εργαστηριακοί αντιδραστήρες

Η συλλογή του παραγόμενου βιοαερίου γίνεται σε ειδικές σακούλες δύο (2) λίτρων, οι οποίες είναι συνδεδεμένες με την έξοδο της κωνικής φιάλης της απορροής. Η καταγραφή της παραγωγής βιοαερίου πραγματοποιείται καθημερινά με την ογκομετρική μέθοδο της εκτόπισης νερού. Το εισερχόμενο παραγόμενο βιοαέριο εισέρχεται δια μέσου σωλήνα που είναι τοποθετημένος στο πώμα κωνικής φιάλης με αποτέλεσμα, όση ποσότητα βιοαερίου παράγεται και συλλέγεται στην ειδική σακούλα, να εκτοπίζεται ίση ποσότητα νερού. Η εκτόπιση του νερού γίνεται σε πλαστικό ογκομετρικό σωλήνα έτσι ώστε να καταγράφεται η μέτρηση της παραγωγής βιοαερίου (Εικόνα 7.19). Στο νερό της κωνικής φιάλης είχε γίνει οξίνηση (pH<2) με διάλυμα θεϊκού οξέος (H_2SO_4), ώστε να ελαχιστοποιηθεί η διαλυτοποίηση του παραγόμενου CH_4.

Εικόνα 7.19: Μέτρηση παραγόμενου βιοαερίου.

7.9.2 Πιλοτικοί αντιδραστήρες

Η παροχή του βιοαερίου στους πιλοτικούς αναερόβιους αντιδραστήρες μετριέται με τη χρήση ενός Drum type gas meter (Ritter TG 05 Mod. 5-8).

Εικόνα 7.20: Drum type gas meter (Ritter TG 05 Mod. 5-8).

7.10 Υπολογισμός αύξησης παραγωγής βιοαερίου (%)

Η σχέση για την ποσοστιαία αύξηση παραγωγής βιοαερίου κατά την διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης αστικής ιλύος και συν-χώνευσης περισσότερων αποβλήτων παρατίθεται παρακάτω:

$$\text{Αύξηση Biogas (\%)} = \left(\frac{Biogas_{co} - Biogas_{SS}}{Biogas_{SS}}\right) x100, \qquad (7.6)$$

Όπου $Biogas_{co}$: ποσότητα παραγωγή βιοαερίου κατά την συν-χώνευση,

$Biogas_{ss}$: ποσότητα παραγωγή βιοαερίου κατά την χώνευση μόνο αστικής ιλύος.

7.11 Υπολογισμός απομάκρυνσης COD (%)

Η σχέση για την ποσοστιαία απομάκρυνση του οργανικού φορτίου κατά την διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης παρατίθεται παρακάτω:

$$\text{Απομάκρυνση COD (\%)} = \left(\frac{COD_{in} - COD_{out}}{COD_{in}}\right) x100, \qquad (7.7)$$

Όπου COD_{in}: το οργανικό φορτίο στην τροφοδοσία,

COD_{out}: το οργανικό φορτίο από την έξοδο του αντιδραστήρα.

7.12 Υπολογισμός απομάκρυνσης VS (%)

Η σχέση για την ποσοστιαία απομάκρυνση των πτητικών στερεών κατά την διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης παρατίθεται παρακάτω:

$$\text{Απομάκρυνση VS (\%)} = \left(\frac{VS_{in} - VS_{out}}{VS_{in}}\right) x100, \quad (7.8)$$

Όπου VS_{in}: το στην τροφοδοσία,

VS_{out}: το από την έξοδο του αντιδραστήρα.

7.13 Στατιστική ανάλυση

Η στατιστική ανάλυση έγινε με τη χρήση του λογισμικού Origin Pro, έκδοση 9. Η ανάλυση περιλάμβανε περιγραφική στατιστική και υπολογισμό μέσων όρων, τυπικών σφαλμάτων και τυπικών αποκλίσεων. Η σύγκριση των μέσων όρων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της ανάλυσης διακύμανσης κατά ένα παράγοντα (ANOVA) και εκτιμήθηκαν με τη χρήση της μεθόδου Tukey. Στατιστικά σημαντικές διαφορές θεωρήθηκαν όταν η τιμή p ήταν μικρότερη από 0.05.

Μέρος ΙΙΙ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

Αυτή η σελίδα αφέθηκε σκόπιμα κενή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΧΕΙΡΙΣΜΟΙ ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΜΕΘΑΝΟΓΟΥΝΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

8.1 Εισαγωγή

Πειράματα βιοαποδομησιμότητας πορτοκαλόφλουδων, υπολειμμάτων καφέ και φυκιών πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, με σκοπό τη μελέτη παραγωγής βιοαερίου στα εξεταζόμενα απόβλητα. Η αποικοδόμηση τους χρησιμοποιήθηκε ως χειρισμός, καθώς τα υπό εξέταση απόβλητα δεν έχουν μελετηθεί ως προς την παραγωγή τους σε βιοαέριο καθώς παρουσιάζουν αρκετά μεγάλες ποσότητες στην Ελλάδα. Η διακύμανση της παραγωγής βιοαερίου κυμάνθηκε από 6 ml/g έως 1085 ml/g. Παρόλο που τα αποτελέσματα ήταν εντυπωσιακά δεν επιλέχθηκαν στην παρούσα διατριβή να εξεταστούν σε αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας. Τα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα που συναντά κανείς στην ελληνική περιφέρεια, όπως τα απόβλητα από ελαιοτριβεία, τυροκομεία, οινοποιεία, κτηνοτροφικές μονάδες κ.α, παρουσιάζουν πλούσια βιβλιογραφία για πειράματα βιοαποδομησιμότητας σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου επομένως δεν επιλέχθηκαν να αναλυθούν και στην παρούσα διατριβή.

8.2 Φυσικοχημικές αναλύσεις

Οι πορτοκαλόφλουδες (OR) καθώς και τα υπολείμματα καφέ (CO) ελήφθησαν από το εστιατόριο και το κυλικείο του ΤΕΙ Κρήτης. Τέλος τα θαλάσσια φύκη (AL) ελήφθησαν από παραλία της Κρήτης. Το δείγμα πορτοκαλόφλουδων και φυκιών δέχθηκαν για τις αναλύσεις πολτοποίηση ώστε το υπό εξέταση υλικό να είναι ομογενές. Η μέθοδος προ-επεξεργασίας η οποία ακολουθήθηκε είναι η μηχανική μέθοδος όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 6.2.3.3. Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων OR, CO και AL παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.1.

Πίνακας 8.1: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων.

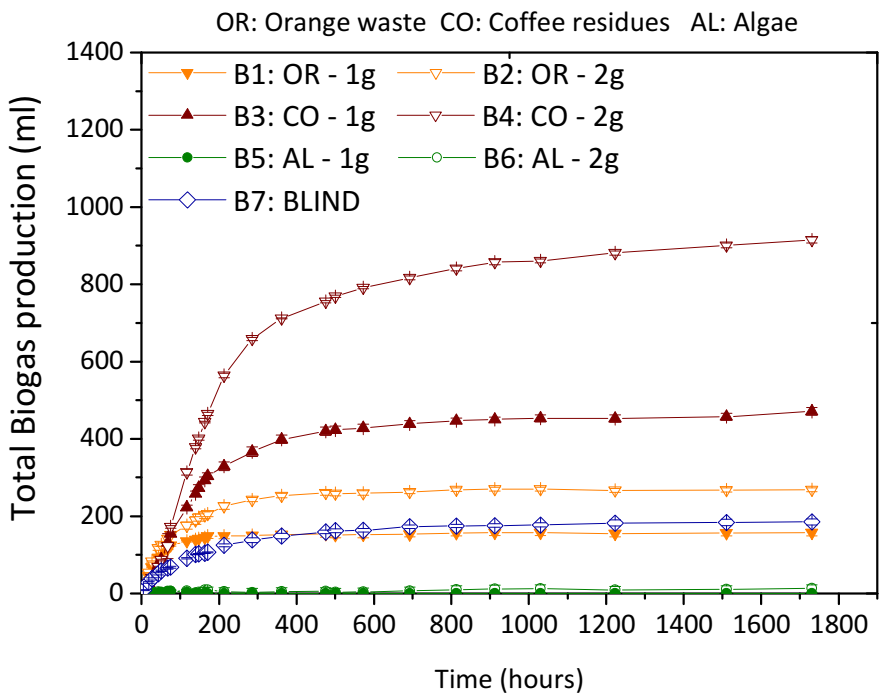
Παράμετρος	Πορτοκαλόφλουδες (OR)	Υπολείμματα Καφέ (CO)	Φύκη (AL)
pH	4,43 ± 0,4	6,23 ± 0,2	7,37 ± 0,2
TS (g/kg)	137 ± 2	493 ± 78	743 ± 20,7
VS (g/kg)	129 ± 2	484 ± 76	511 ± 4,6
TOC (mg/g)	545,3 ± 1,7	637,4 ± 14,3	365,1 ± 21,6
N (%)	0,2 ± 0	2,2 ± 0,1	0,5 ± 0

Την μέγιστη και βέλτιστη τιμή pH παρουσιάζουν τα φύκη 7,37 ενώ την ελάχιστη οι πορτοκαλόφλουδες 4,43 το οποίο είναι αρκετά όξινο. Όσον αφορά τα ολικά και πτητικά στερεά ο καφές παρουσιάζει τις μέγιστες τιμές.

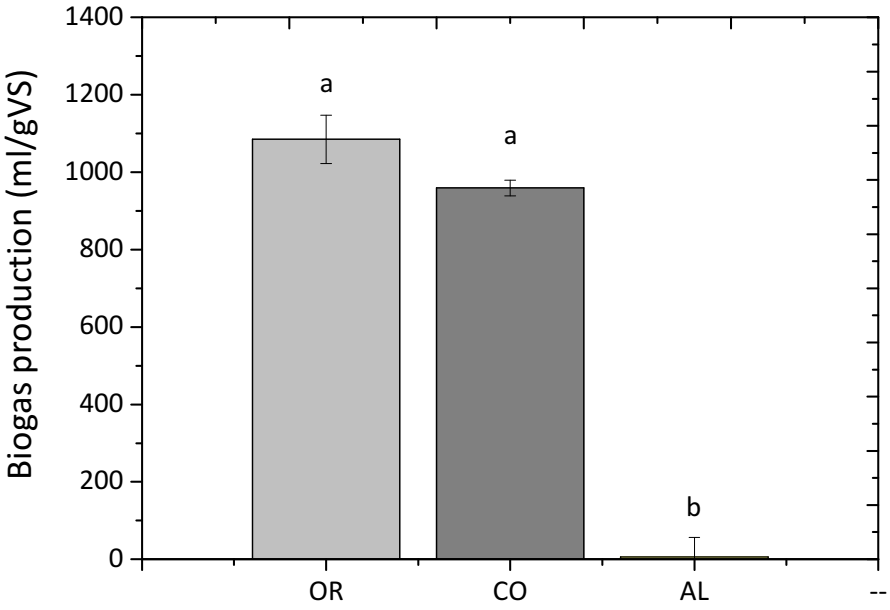
8.3 Παραγωγή βιοαερίου από πορτοκαλόφλουδες, καφέ και φύκη

Πορτοκαλόφλουδες, υπολείμματα καφέ και φύκη εξετάστηκαν ως προς το βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό τους. Τα υλικά αυτά επιλέχθηκαν λόγω της (σημαντικής) παρουσίας τους στον Ελλαδικό χώρο. Η συνολική παραγωγή του βιοαερίου από τους χειρισμούς B1, B2, B3, B4, B5 και B6 ήταν 157 ± 8,1 ml, 268,5 ± 5,1 ml, 471,3 ± 9,5ml, 914,7 ± 8,3 ml, 0 ml, 12,7 ± 9,2 ml, αντίστοιχα. Για το φιαλίδιο B7 – τυφλό η συνολική παραγωγή του βιοαερίου είναι 184,2 ± 8,1 ml (Διάγραμμα 8.1).

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι από 2 g πορτοκαλόφλουδες παράχθηκαν αθροιστικά περίπου 270 ml στους δύο μήνες ενώ από 1 g πορτοκαλόφλουδες παράχθηκαν αθροιστικά περίπου 160 ml ενώ στο τυφλό δείγμα περίπου 180 ml στους 2 μήνες. Επομένως το μεθανογόνο δυναμικό των πορτοκαλόφλουδων στα 2 g είναι αρκετά μεγαλύτερο από την ιλύ όταν εμφανίζεται σε μεγαλύτερες ποσότητες. Παρατηρείται ότι μετά από 18 και 25 ημέρες περίπου δεν αυξάνεται η ποσότητα παραγωγής βιοαερίου από τις πορτοκαλόφλουδες για τα 1 και 2 g, αντίστοιχα. Όσον αφορά τα υπολείμματα καφέ, από 2 g, παράχθηκαν αθροιστικά περίπου 915 ml στους δύο μήνες ενώ από 1 g υπολείμματα καφέ παράχθηκαν αθροιστικά περίπου 470 ml. Τέλος τα αποτελέσματα για τα φύκη κυμάνθηκαν σε πολύ χαμηλά επίπεδα σχεδόν ίδια με τα αποτελέσματα του τυφλού δείγματος.



Διάγραμμα 8.1: Βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό πορτοκαλόφλουδων (OR), καφέ (CO) και φύκη (AL): Συνολική παραγωγή βιοαερίου σε συνάρτηση με το χρόνο, στα πειράματα διαλείποντος έργου. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.



Διάγραμμα 8.2: Βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό πορτοκαλόφλουδων (OR), καφέ (CO) και φύκη (AL): Συνολική παραγωγή βιοαερίου, στα πειράματα διαλείποντος έργου. Διαφορετικά γράμματα πάνω από

τις μπάρες δηλώνουν στατιστική σημαντική διαφορά μεταξύ των χειρισμών ($p<0,05$). Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

Στις πρώτες δέκα (10) ημέρες της αναερόβιας διαδικασίας περισσότερο από 80% της συνολικής παραγωγής βιοαερίου είχε παραχθεί από τη συναποικοδόμηση των χειρισμών B1 και B2, ενώ πάνω από 50% στις B3 και B4. Ενώ τα B5 και B6 παρουσίασαν σχεδόν 100% της συνολικής παραγωγής από τις πρώτες δέκα (10) ημέρες. Τα υπολείμματα καφέ παρήγαν την υψηλότερη ποσότητα βιοαερίου σε σύγκριση με τα άλλα υλικά. Η παραγωγή βιοαερίου από τους χειρισμούς B1 - B2, B3 - B4, B5 - B6 ήταν 1085, 959, και 6 ml/g προστιθέμενων πτητικών στερεών (VS) (Διάγραμμα 8.2). Η παραγωγή βιοαερίου από τους χειρισμούς πορτοκαλόφλουδων δεν είχε στατιστικά σημαντική διαφορά σε σχέση με την παραγωγή από τους χειρισμούς των υπολειμμάτων του καφέ. Τα υπολείμματα καφέ είχαν μικρότερη παραγωγή βιοαερίου ανά κιλό πτητικών στερεών από τις πορτοκαλόφλουδες παρόλο που παρήγαγαν μεγαλύτερες ποσότητες βιοαερίου. Σε αντίθεση με τα υπολείμματα πορτοκαλιών και καφέ, τα φύκη παρουσίασαν πολύ μικρή παραγωγή βιοαερίου, σχεδόν μηδενική. Τα αποτελέσματα αυτά καταδεικνύουν τα υπολείμματα πορτοκαλιών και καφέ ως υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοαερίου δίνοντας αρκετά υψηλές αποδόσεις. Οι Luz et al., 2017 κατά την έρευνα τους κατέγραψαν την επίδραση στο pH, στην συνολική παραγωγή βιοαερίου αλλά και στην σύνθεση του παραγόμενου βιοαερίου, που εκλύεται κατά την αναερόβια συγχώνευση υγρού κλάσματος υπολειμμάτων καφέ και ζωικών υπολειμμάτων (κοπριά αγελάδας) σε σχέση με την παραγωγή βιοαερίου μόνο από ζωικά υπολείμματα. Οι δοκιμές έδειξαν ότι η παραγωγή συνολικού βιοαερίου από υπολείμματα καφέ και ζωικά υπολείμματα ήταν 2,57 φορές μεγαλύτερη (2558 έναντι 993 ml) από την παραγωγή βιοαερίου μόνο από ζωικά υπολείμματα. Επίσης η συνολική παραγωγή CH_4 από υπολείμματα καφέ και ζωικά υπολείμματα ήταν 2,81 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με την παραγωγή CH_4 μόνο από ζωικά (1336 έναντι 475 ml).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΧΕΙΡΙΣΜΟΙ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

9.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των χειρισμών αναερόβιας χώνευσης εργαστηριακών αντιδραστήρων. Συνολικά εξετάστηκαν εννέα (9) διαφορετικά υποστρώματα (αστική ιλύς, αστική ιλύς & οργανικό κλάσμα ΑΣΑ, αστική ιλύς & στέμφυλα, αστική ιλύς & κοπριές αιγοπροβάτων, αστική ιλύς & γλυκερίνη, αστική ιλύς & τυρόγαλο, αστική ιλύς & γλυκερίνη & κοπριές αιγοπροβάτων, αστική ιλύς & γλυκερίνη & οργανικό κλάσμα ΑΣΑ και αστική ιλύς & μείγμα από οργανικό κλάσμα αστικών αποβλήτων & τυρόγαλο & κατσίγαρος). Οι τέσσερις (4) διαφορετικοί πειραματικές περίοδοι, τα υλικά τροφοδοσίας και οι διατάξεις των πειραμάτων παρουσιάζονται στην παράγραφο 6.4. Οι ιδιότητες των δειγμάτων καθώς και τα πειραματικά αποτελέσματα για κάθε σειρά μετρήσεων παρουσιάζονται στις παρακάτω παραγράφους.

Τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης πραγματοποιήθηκαν σε διάστημα από 80 έως 120 ημερών ανάλογα την πειραματική περίοδο. Οι τέσσερις πειραματικές περίοδοι καθώς και οι φάσεις λειτουργίας τους συνοψίζονται στον Πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1: Σύνοψη εργαστηριακών πειραματικών συνθηκών.

Παράμετρος	1L			2L			3L				4L			
	SS (D1. SS)	SS & 5% FW (D2. FW)	SS & 5% GR (D3. GR)	SS (D4. SS)	SS & 5% SM (D5. SM)	SS & 5% CG (D6.CG)	SS (D7. SS)	SS & 10% CW (D8. CW)	SS & 5% SM & 5% CG (D9.SM -CG)	SS & 5% FW & 5% CG (D10. FW-CG)	SS (D11. SS)	SS & 3% FCO (D12. 3FCO)	SS & 5% FCO (D13. 5FCO)	SS & 7% FCO (D14. 7FCO)
HRT (days)	24			24			24				24			
T-COD$_{in}$ (g/l)	44,9 ± 7,4	53,7 ± 5,5	46,1 ± 4,1	37,1 ± 2,5	48,6 ± 3,0	101,3 ± 3,1	50,7 ± 7,6	38,4 ± 3,0	111,6 ± 5,5	130,9 ± 14,7	43,6 ± 5,5	47,7 ± 9,7	59,6 ± 13,3	69,5 ± 23,8
VS$_{in}$ (g/l)	21,6 ± 1,4	25,4 ± 1,9	24,5 ± 1,4	21,0 ± 1,6	32,2 ± 1,7	30,7 ± 4,5	23,9 ± 2,1	19,8 ± 1,7	48,0 ± 4,4	40,7 ± 3,7	24 ± 4,1	27 ± 3,6	33,4 ± 3,9	34,3 ± 4,2
OLR (kgVS m^{-3}d^{-1})	0,9±0,1	1,1± 0,1	1,0± 0,1	0,9±0,1	1,3± 0,1	1,3± 0,2	1,0±0,1	0,8± 0,1	2,0± 0,2	1,7± 0,2	1,0± 0,2	1,1±0,1	1,3±0,2	1,4± 0,3

9.2 Πρώτη πειραματική περίοδος (1L)

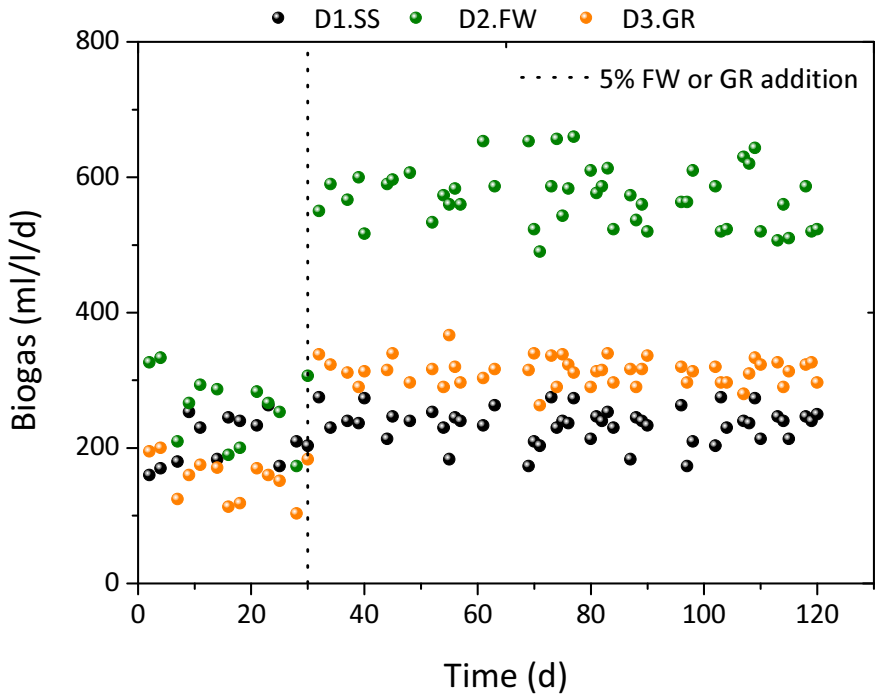
9.2.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών (1L)

Αρχικά μελετήθηκαν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των πρώτων υλών - αποβλήτων καθώς και των υλικών τροφοδοσίας. Στην σύνθεση των πρώτων υλών παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές όπως παρατηρείται στον Πίνακα 6.5. Το οργανικό κλάσμα ΑΣΑ (FW) παρουσιάζει υψηλότερο οργανικό φορτίο (151,3 g/l ως συνολικό COD) από την αστική ιλύ (SS) (44,9 g/l) και τα στέμφυλα (GR) 20,3 g/l. Όσον αφορά τα απόβλητα τροφίμων, υπάρχουν σημαντικές διαφορές ως προς τη σύνθεσή τους. Προηγούμενες μελέτες ανέφεραν τιμές COD των FW μεταξύ 19,3 και 162,2 g/l (Kim and Shin, 2008; Zhu et al., 2008). Η αστική ιλύς έδειξε μέση συνολική περιεκτικότητα σε στερεά (TS) 29,4 g/l (τυπική απόκλιση 2,1; v=61), ενώ τα FW ήταν πολύ πυκνότερα 122,6 g/kg (τυπική απόκλιση 4,0; v=3). Τα FW και GR έχουν σημαντικά όξινες τιμές pH (4,2 ± 1,1 και 3,2 ± 1,1 αντίστοιχα) προκαλώντας μείωση του μείγματος SS & FW. Συγκρίσιμη ανάλυση της σύνθεσης έχει αναφερθεί από τους Chu et al. (2008), Fountoulakis et al. (2008) και Lee et al. (2010). Συγκεκριμένα, η ανάλυση των συνολικών στερεών (TS), των πτητικών στερεών (VS) και του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (TCOD) ήταν σύμφωνη με τις μετρήσεις μας. Οι μέσες τιμές των κύριων χαρακτηριστικών της τροφοδοσίας του αναερόβιου αντιδραστήρα, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.7.

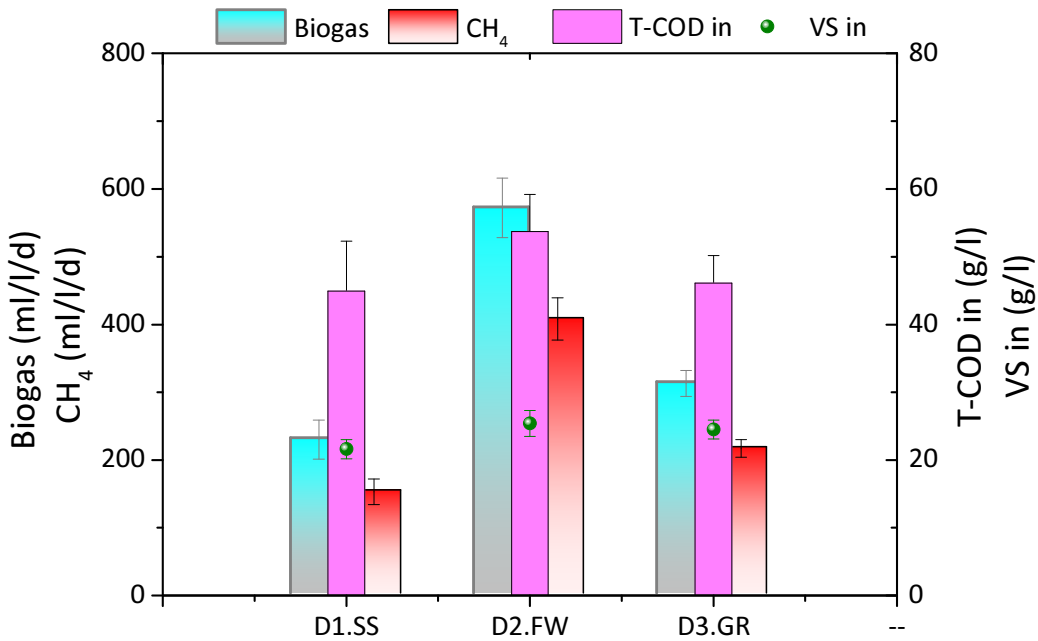
9.2.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου (1L)

Οι ογκομετρικές τιμές παραγωγής βιοαερίου ($ml_{biogas}/l_{reactor}/d$) για υλικά τροφοδοσίας αστική ιλύ 100%, μείγμα αστικής ιλύος (SS) 95% και 5% ΑΣΑ (FW) και μείγμα αστικής ιλύος (SS) 95% και 5% στέμφυλα (GR) παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 9.1 σε συνάρτηση με το χρόνο και στο Διάγραμμα 9.2 οι μέσες ογκομετρικές τιμές παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου ($ml_{biogas}/l_{reactor}/d$), καθώς και το μέσο ολικό ΧΑΟ και τα μέσα πτητικά στερεά της εισροής για τους τρεις χειρισμούς. Η προσθήκη των ΑΣΑ και GR είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής βιοαερίου. Συγκεκριμένα, μετά από 5% προσθήκη FW σε αστική ιλύ και 5% GR, για υδραυλικό χρόνο παραμονής 24d, οι ογκομετρικές μέσες τιμές παραγωγής βιοαερίου αυξήθηκαν από 230 ± 29 $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$ (v=61) σε 572 ± 44 $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$ (v=48) και σε 313 ± 19 $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$ αντίστοιχα, πράγμα που σημαίνει ότι η συν-χώνευση βελτίωσε την παραγωγή βιοαερίου κατά 148% και 36% αντίστοιχα (Διάγραμμα 9.2). Αυτό είναι σύμφωνο με τα βιβλιογραφικά δεδομένα των Cecchi et al. (1988) και Hamzawi et al. (1998), ο οποίος

διαπίστωσε ότι η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου μειγμάτων αυξήθηκε με αυξανόμενες αναλογίες MSW, κάτω από μεσοφιλικές συνθήκες. Η σύνθεση του μεθανίου στο βιοαέριο για την αστική ιλύ παρουσίασε μέση τιμή 66,4% (τυπική απόκλιση 2,1; ν=22), για το μείγμα με τα ΑΣΑ (5%) μέση τιμή 71,3% (τυπική απόκλιση 4,0; ν=22) και για το μείγμα με τα GR (5%) μέση τιμή 69,2% (τυπική απόκλιση 2,1; ν=22). Συγκεκριμένα, συγκρίνοντας την περιεκτικότητα μεθανίου στην αστική ιλύ πριν και μετά την προσθήκη 5% FW και 5% GR παρατηρείται αύξηση κατά 4,9% και 2,8% αντίστοιχα. Πριν την προσθήκη των FW και GR οι αντιδραστήρες παρουσιάστηκαν να είναι σε γενικά σταθερή κατάσταση με αποκλίσεις κατά τις μέρες $2^{η}$ και $4^{η}$ για τον αντιδραστήρα D2.FW. Οι αντιδραστήρες D1.SS και D3.GR παρουσιάστηκαν να είναι σε γενικά σταθερή κατάσταση ενώ ο αντιδραστήρας D2.FW παρουσίασε μεγαλύτερη τυπική απόκλιση στην παραγωγή βιοαερίου. Το γεγονός αυτό συνάδει με την τυπική απόκλιση του T-COD και VS των υλικών τροφοδοσίας (Διάγραμμα 9.2). Συνεπώς, η διακύμανση στο ρυθμό παραγωγής του βιοαερίου οφειλόταν στη διακύμανση του εισρέοντος T-COD και VS λόγω της μορφής του FW και του παραγόμενου μείγματος. Η σύσταση του βιοαερίου σε μεθάνιο στην πρώτη φάση ήταν 66% ενώ με την προσθήκη των FW και GR παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα (69-71%) και αυτό ήταν μία ένδειξη της άμεσης απόκρισης του συστήματος και της καλής κατάστασης των μεθανογόνων μικροοργανισμών στο σύστημα.



Διάγραμμα 9.1: Παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 5% FW και SS & 5% GR, σε συνάρτηση με το χρόνο. D1.SS: (100%SS); D2.FW: SS (95%) + FW (5%); D3.GR: SS (95%) + GR (5%).

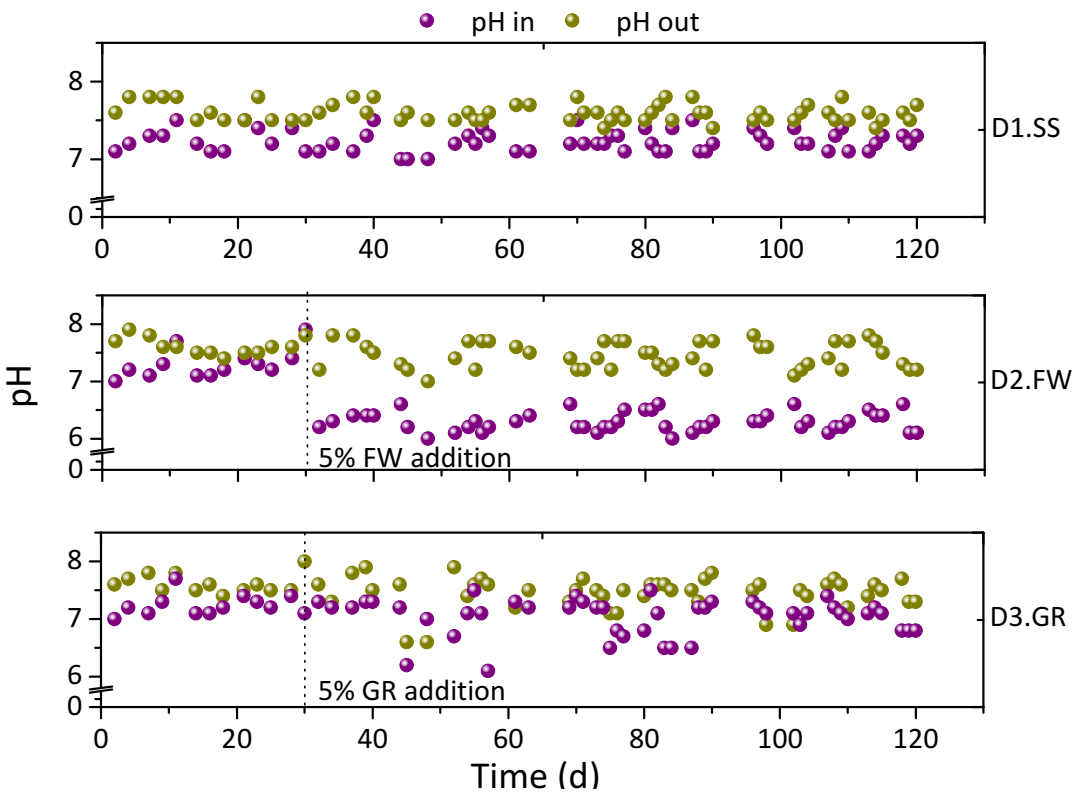


Διάγραμμα 9.2: Μέση παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου ανά λίτρο αντιδραστήρα, μέση τιμή T-COD και VS συγκεντρώσεων εισροής κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 5% FW και SS & 5% GR. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

9.2.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις (1L)

9.2.3.1 Το προφίλ του pH

Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του κάθε αντιδραστήρα με το χρόνο κατά την διαδικασία αναερόβιας χώνευσης παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 9.3. Το pH των συστημάτων ξεκινά από 7,6. Αυτό οφείλεται στην αναερόβια ιλύ όπου είχαν πληρωθεί οι αντιδραστήρες από την έναρξη της λειτουργίας τους. Το pH εκροής στον αντιδραστήρα D1.SS ήταν περίπου σταθερό μεταξύ 7,4 και 7,8 (7,6 ± 0,1 μέση τιμή; v=61) ενώ η τιμή εισροής ήταν μεταξύ 7,0 και 7,5 (7,2 ± 0,1 μέση τιμή; v=61). Στον αντιδραστήρα D2.FW το pH εκροής ήταν περίπου σταθερό μεταξύ 7,4 και 7,9 (7,6 ± 0,1 μέση τιμή; v=13) πριν από την προσθήκη FW και μεταξύ 7,0 και 7,8 (7,5 ± 0,2 μέση τιμή; v=48) μετά την προσθήκη FW, ενώ η τιμή εισροής ήταν περίπου 7,0 και 7,9 πριν την προσθήκη FW και μεταξύ 6,0 και 6,6 μετά την προσθήκη FW. Εν τούτοις, το pH εισροής μειώθηκε από μέση τιμή 7,3 σε 6,3 εξαιτίας της προσθήκης FW, χωρίς να επηρεάζεται το pH εκροής. Αντίστοιχα στον αντιδραστήρα D3.GR το pH εκροής ήταν περίπου σταθερό μεταξύ 7,4 και 8,0 (7,6 ± 0,2 μέση τιμή; v=13) πριν από την προσθήκη GR και μεταξύ 6,6 και 7,9 (7,5 ± 0,3 μέση τιμή; v=48) μετά την προσθήκη GR, ενώ η τιμή εισροής ήταν περίπου 7,0 και 7,7 πριν την προσθήκη GR και μεταξύ 6,1 και 7,5 μετά την προσθήκη GR. Εν τούτοις, το pH εισροής παρέμεινε σταθερό μετά την προσθήκη GR από μέση τιμή 7,2 σε 7,0, χωρίς να επηρεάζεται το pH εκροής.

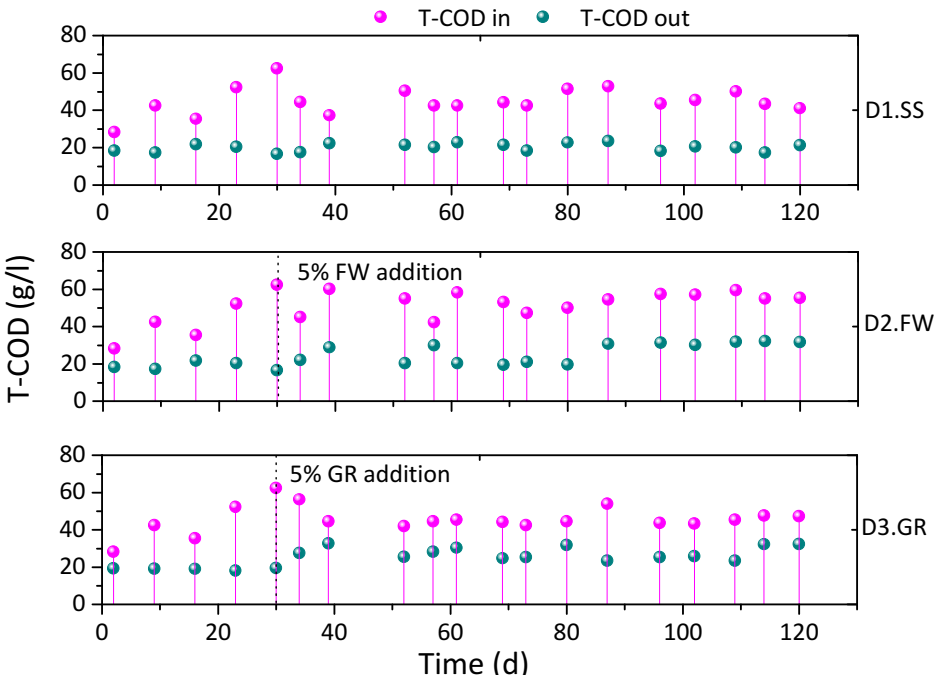


Διάγραμμα 9.3: Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 5% FW και SS & 5% GR, σε συνάρτηση με το χρόνο. D1.SS: (100%SS); D2.FW: SS (95%) + FW (5%); D3.GR: SS (95%) + GR (5%).

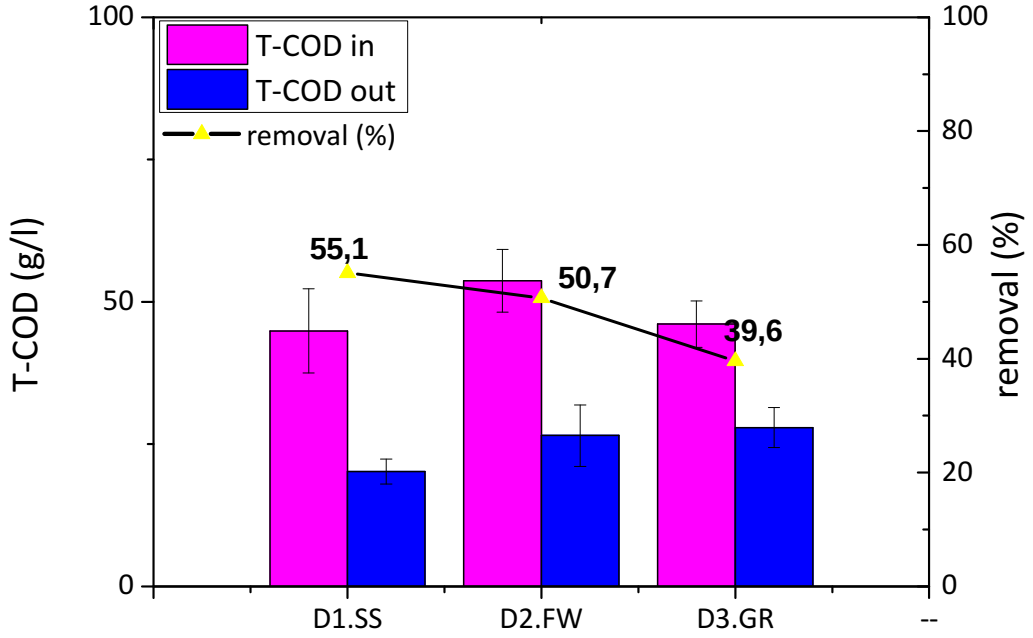
9.2.3.2 Το προφίλ του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (T-COD)

Το COD είναι μια παράμετρος που αντιπροσωπεύει την έκταση της διαλυτοποίησης. Η συγκέντρωση T-COD στον αντιδραστήρα D2.FW αυξήθηκε μετά την προσθήκη FW στην αστική ιλύ ενώ μετά την προσθήκη GR παρέμεινε σχεδόν σταθερό. Αυτή η παρατήρηση στον αντιδραστήρα D2.FW έδειξε ότι η αύξηση του COD αποδόθηκε στην προσθήκη του FW και συγχωνεύτηκε πλήρως στον αντιδραστήρα. Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής των αντιδραστήρων, σε συνάρτηση με το χρόνο, κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 5% FW και SS & 5% GR παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 9.4. Όσον αφορά τον αντιδραστήρα D1.SS, το T-COD της εισροής διακυμάνθηκε μεταξύ 28,3 έως 62,6 g/l με μέση τιμή 44,9 g/l (τυπική απόκλιση 7,4; v=19), ενώ της εκροής από 16,6 έως 23,5 g/l με μέση τιμή 20,2 g/l (τυπική απόκλιση 2,2; v=19). Συνεπώς, η συνολική απομάκρυνση του T-COD κατά τη διάρκεια του εξεταζόμενου χειρισμού ήταν 55,1% για την αστική ιλύ. Το T-COD της εκροής πριν την προσθήκη του FW και GR, αντιδραστήρας D2.FW και D3.GR, διακυμάνθηκε από 16,6 έως 21,8 g/l με μέση τιμή 18,9 g/l (τυπική απόκλιση 2,2; v=5) για τον D2.FW και από 18,2 έως 19,6 g/l με μέση τιμή 19,1 g/l (τυπική απόκλιση 0,5; v=5) για τον D3.GR αντίστοιχα. Συνεπώς, η συνολική

απομάκρυνση του T-COD κατά τη διάρκεια του D2.FW ήταν 57,2% και του D3.GR ήταν 56,8% για την αστική ιλύ, αντίστοιχα αποτελέσματα με τον αντιδραστήρα D1.SS. Μετά την προσθήκη FW και GR στην αστική ιλύ το T-COD της εισροής διακυμάνθηκε από 42,3 έως 60,3 g/l με μέση τιμή 53,7 g/l (τυπική απόκλιση 5,5; v=14) και της εκροής από 19,6 έως 32,1 g/l με μέση τιμή 26,5 g/l (τυπική απόκλιση 5,4; v=14) για τον D2.FW και για τον D3.GR μέση τιμή εισροής 46,1 ± 4,1 g/l και εκροής 27,9 ± 3,5 g/l. Συνεπώς, η συνολική απομάκρυνση του T-COD για τον D2.FW ήταν 50,7% και 39,6% για τον D3.GR (Διάγραμμα 9.5). Η ταχεία αύξηση της παραγωγής βιοαερίου υποστηρίχθηκε από ταυτόχρονη μείωση του συνολικού COD κυρίως στον αντιδραστήρα D2.FW. Συγκρίσιμα αποτελέσματα για τα ΑΣΑ έχουν αναφερθεί από τους Chu et al. (2008) και Lee et al. (2010). Κατά τη διάρκεια ενός συνεχούς πειράματος επεξεργασίας του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων και της αστικής ιλύος, το 76,5% του εισερχόμενου TCOD μετατράπηκε σε αέριο μεθάνιο σε μεσόφιλες συνθήκες (Chu et al., 2008). Μετά τη προσθήκη των FW επιτεύχθηκε μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου. Αυτή η επίδραση μπορεί να εξηγηθεί από το πρόσθετο COD των αποβλήτων που προστέθηκαν. Αυτό είναι σύμφωνο με τα βιβλιογραφικά δεδομένα των Cecchi et al. (1988) και Hamzawi et al. (1998), ο οποίος διαπίστωσε ότι η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου μειγμάτων αυξήθηκε με αυξανόμενες αναλογίες SS, ακόμα και σε μεσόφιλες συνθήκες.



Διάγραμμα 9.4: Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 5% FW και SS & 5% GR, σε συνάρτηση με το χρόνο. D1.SS: (100%SS); D2.FW: SS (95%) + FW (5%); D3.GR: SS (95%) + GR (5%).

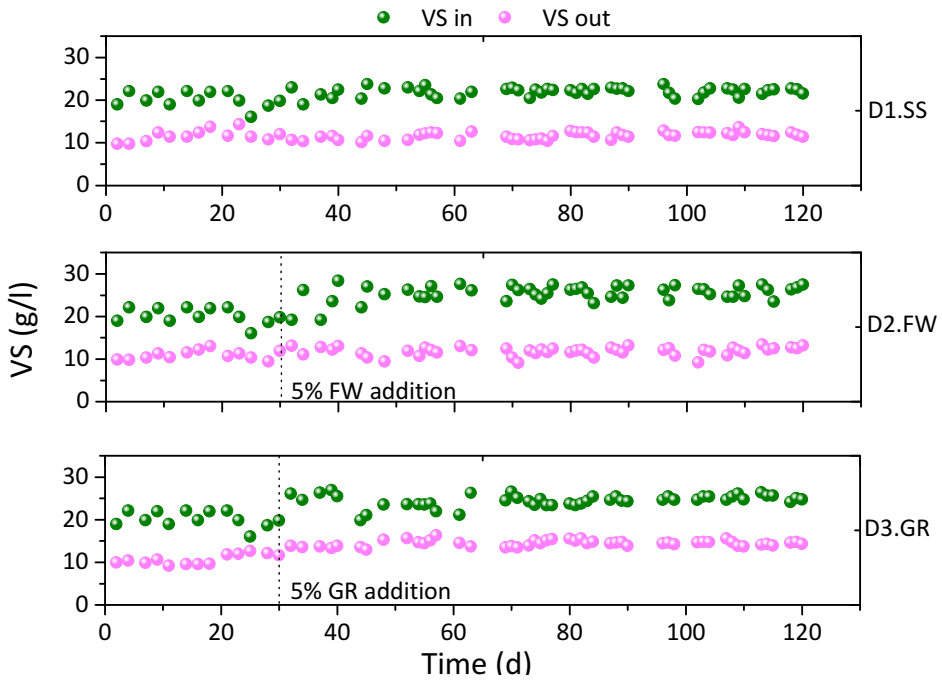


Διάγραμμα 9.5: Μέση τιμή T-COD συγκεντρώσεων εισροής, εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 5% FW και SS & 5% GR. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

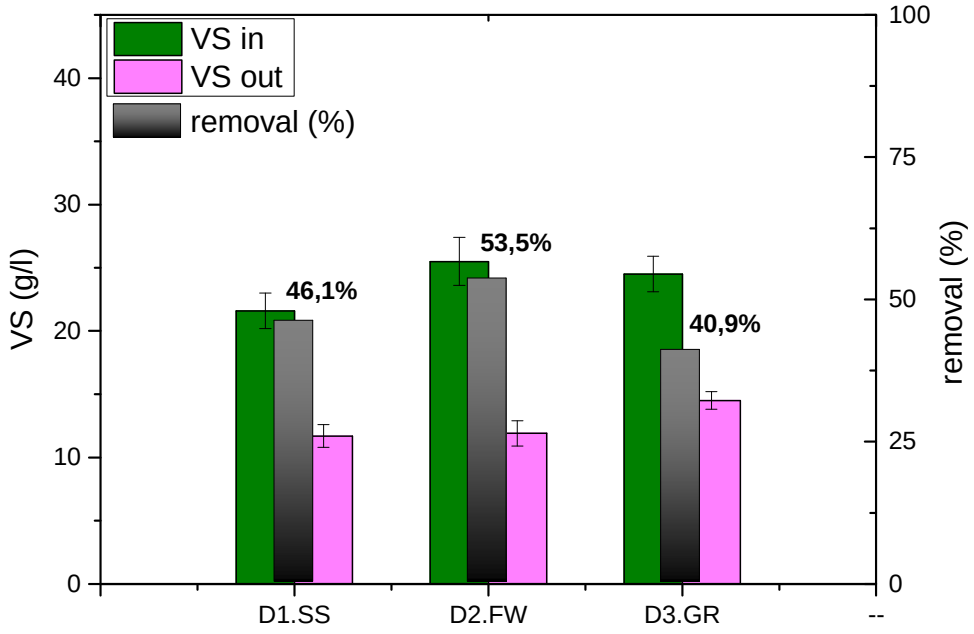
9.2.3.3 Τα πτητικά στερεά

Μια σημαντική παράμετρος για ένα σύστημα επεξεργασία όπως ο CSRT και η οποία παρακολουθείτο καθ' όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, ήταν τα ολικά (TS) και πτητικά (VS) στερεά της εισροής και εκροής του αντιδραστήρα και η απομάκρυνση τους.

Στο Διάγραμμα 9.6 παρατίθεται η μεταβολή των πτητικών στερεών με το χρόνο, τόσο για τον αντιδραστήρα, όσο και για την τροφοδοσία. Η απομάκρυνση των VS της αστικής ιλύος ήταν 46,1%, 45,7% και 46,9% για τον D1.SS, D2.FW και D3.GR αντίστοιχα. Τα πτητικά στερεά της εισροής του D1.SS διακυμάνθηκαν από 16,1 έως 23,8 g/l (τυπική απόκλιση 1,4; v=61) ενώ της εκροής από 9,8 σε 14,4 g/l (τυπική απόκλιση 0,9; v=61). Η απομάκρυνση των VS του μείγματος SS & FW ήταν 53,5% από 25,5 σε 11,9 g/l (μέση τιμή) ενώ του SS & GR ήταν μικρότερη 40,9% από 24,5 σε 14,5 g/l (μέση τιμή) (Διάγραμμα 9.7). Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Capela et al., 2008; Liu et al., 2012) τα οποία έδειξαν απομάκρυνση VS πάνω από 60% (από 61,7 έως 69,9), χρησιμοποιώντας σαν υλικό τροφοδοσίας ένα μείγμα αποτελούμενο από 50% ΑΣΑ, 25% αποβλήτων φρούτων και λαχανικών και 25% αστική ιλύ.



Διάγραμμα 9.6: Το προφίλ των VS εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 5% FW και SS & 5% GR, σε συνάρτηση με το χρόνο. D1.SS: (100%SS); D2.FW: SS (95%) + FW (5%); D3.GR: SS (95%) + GR (5%).



Διάγραμμα 9.7: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 5% FW και SS & 5% GR. D1.SS: (100%SS); D2.FW: SS (95%) + FW (5%); D3.GR: SS (95%) + GR (5%). Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

9.2.4 Πτητικά Λιπαρά οξέα (ΠΛΟ ή VFAs) (1L)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα είναι από τις σημαντικότερες παραμέτρους που παρακολουθούνται σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης (Ahring, 1995). Καθ' όλη τη διάρκεια της πρώτης πειραματικής περιόδου, δεν υπήρξε πρόβλημα συσσώρευσης ΠΛΟ στον αντιδραστήρα. Η συγκέντρωσή τους παρέμεινε σε πολύ χαμηλά επίπεδα σχεδόν μηδενικά διασφαλίζοντας έτσι τη σταθερότητα της διεργασίας.

9.2.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πρώτης πειραματικής περιόδου 1L

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της πρώτης πειραματικής περιόδου 1L. Συγκεκριμένα στον Πίνακα 9.2 παρατίθενται οι μέσες τιμές, του παραγόμενου βιοαερίου, η ποσοστιαία αύξηση βιοαερίου με την προσθήκη FW και GR στην SS, η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο και η ποσοστιαία αύξηση του, οι μέσες τιμές pH, VS και T-COD εισροής και εκροής των αντιδραστήρων καθώς και η ποσοστιαία απομάκρυνση των VS και T-COD.

Πίνακας 9.2: Αποτελέσματα 1^{ης} εργαστηριακής πειραματικής περιόδου 1L.

Παράμετρος	SS (100%)	SS (95%) & FW (5%)	SS (95%) & GR (5%)
Παραγόμενο βιοαέριο (ml/d)	689 ± 99	1716 ± 132	940 ± 58
Παραγόμενο βιοαέριο ($ml_{biogas}/l_{reactor}/d$)	230 ± 29	572 ± 44	313 ± 19
Αύξηση βιοαερίου (%)	-	148	36
Σύσταση βιοαερίου σε CH_4 (%)	66,4 ± 2,1	71,3 ± 4,0	69,2 ± 2,1
Αύξηση βιοαερίου σε μεθάνιο (%)	-	4,9	2,8
pH in	7,2 ± 0,1	6,3 ± 0,2	7,0 ± 0,3
pH out	7,6 ± 0,1	7,5 ± 0,2	7,5 ± 0,3
VS in (g/l)	21,6 ± 1,4	25,4 ± 1,9	24,5 ± 1,4
VS out (g/l)	11,7 ± 0,9	11,9 ± 1,0	14,5 ± 0,7
Απομάκρυνση VS (%)	46,1	53,5	40,9

Παράμετρος	SS (100%)	SS (95%) & FW (5%)	SS (95%) & GR (5%)
T-COD in (g/l)	44,9 ± 7,4	53,7 ± 5,5	46,1 ± 4,1
T-COD out (g/l)	20,2 ± 2,2	26,5 ± 5,4	27,9 ± 3,5
Απομάκρυνση T-COD (%)	55,1	50,7	39,6

9.3 Δεύτερη πειραματική περίοδος (2L)

9.3.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών (2L)

Στην δεύτερη πειραματική περίοδο ως υλικό συν-χώνευσης χρησιμοποιήθηκε η γλυκερίνη και οι κοπριές αιγοπροβάτων. Και σε αυτή την περίπτωση η σύνθεση των πρώτων υλών παρουσιάζει σημαντικότατες διαφορές (Πίνακα 6.5 & 6.9). Η γλυκερίνη (CG) παρουσιάζει το υψηλότερο οργανικό φορτίο (2.409 g/l ως συνολικό COD) από την αστική ιλύ (SS) (37,1 g/l) αλλά και από τις κοπριές. Οι Astals et al. (2011) αναφέρουν τιμές COD 2.256 g/kg, σε ακολουθία με τις δικές μας. Οι τιμές pH της CG και των SM είναι σημαντικά βασικές (9,5 ± 0,1 και 8,3 ± 0,1), αλλά δεν επηρεάζουν το pH του μείγματος (6,0 ± 0,8 και6,9 ± 0,2). Όσον αφορά την μέση συνολική περιεκτικότητα σε TS της αστικής ιλύος μετρήθηκε 29,4 g/l (τυπική απόκλιση 2,1; v=35), ενώ η CG και οι SM εμφανίστηκαν αρκετά πυκνότερα 662 g/l (τυπική απόκλιση 28; v=3) και 850 g/kg (τυπική απόκλιση 24; v=3), αντίστοιχα. Οι SM παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα αζώτου αλλά η αραίωση με την SS έχει ως αποτέλεσμα το μείγμα να παρουσιάζει χαμηλές περιεκτικότητες σε άζωτο ώστε να μην επηρεάζει αρνητικά το σύστημα. Οι μέσες τιμές των κύριων χαρακτηριστικών της τροφοδοσίας του αναερόβιου αντιδραστήρα, παρουσιάζονται στον πίνακα 6.9.

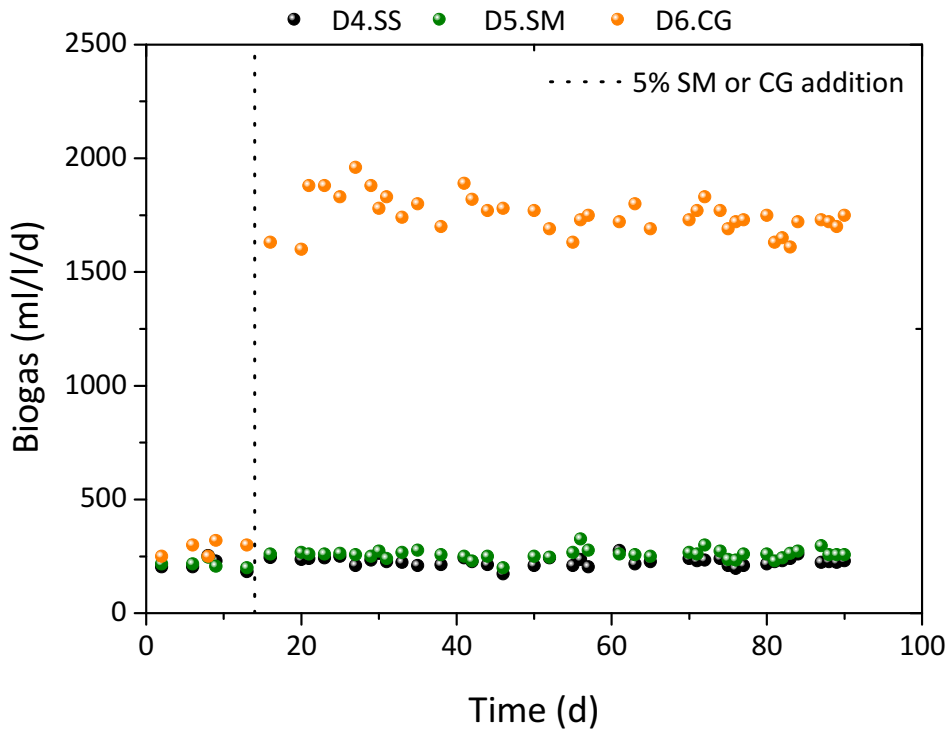
9.3.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου (2L)

Στην δεύτερη πειραματική περίοδο για υλικά τροφοδοσίας αστική ιλύ 100%, μείγμα αστικής ιλύος (SS) 95% και 5% γλυκερίνης (CG) και μείγμα αστικής ιλύος (SS) 95% και 5% κοπριές αιγοπροβάτων (SM), η παραγωγή βιοαερίου παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 9.8. Η προσθήκη γλυκερίνης είχε ως αποτέλεσμα την μέγιστη αύξηση της παραγωγής βιοαερίου σε σχέση με την προσθήκη του SM. Συγκεκριμένα, το βιοαέριο αυξήθηκε από 226 ± 20 $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$ (v=45) σε 259 ± 21 $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$ (v=40) για το SM και σε 1751 ± 82 $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$ (v=40) για την CG, πράγμα που σημαίνει ότι η συν-χώνευση βελτίωσε την παραγωγή βιοαερίου κατά 6,7 φορές με την προσθήκη της γλυκερίνης ενώ με την προσθήκη του SM η παραγωγή βιοαερίου έμεινε σχεδόν σταθερή.

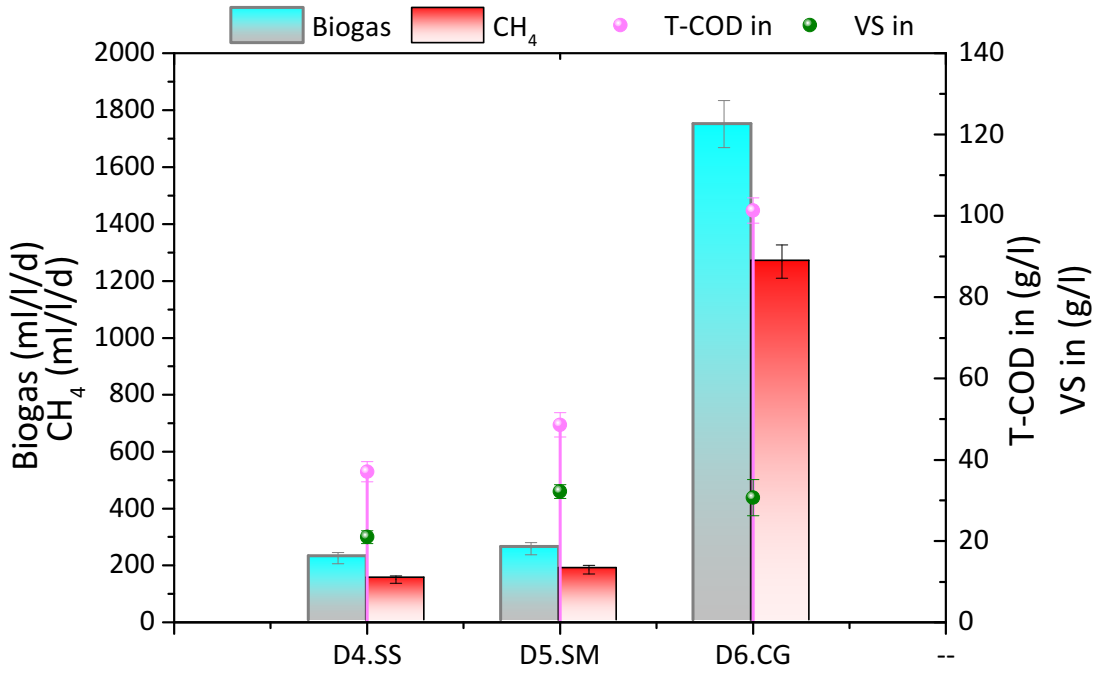
Στην πρώτη φάση του πειράματος όπου προστίθεται μόνο SS παρουσιάζεται σταθερότητα στην παραγωγή βιοαερίου. Με την προσθήκη της γλυκερίνης, η αύξηση στην παραγωγή ήταν άμεση με σχετικά σταθερό ρυθμό παραγωγής βιοαερίου ενώ με την

προσθήκη του SM η παραγωγή παρέμεινε σχεδόν σταθερή καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων. Το γεγονός αυτό συνάδει με τις μετρήσεις του T-COD και VS των υλικών τροφοδοσίας (Διάγραμμα 9.9). Η σύσταση του βιοαερίου σε μεθάνιο στην SS ήταν 66,7% (μέση τιμή), στο SM ήταν 71,4% (μέση τιμή) ενώ με την προσθήκη της CG παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα (72,4±2.3%) και αυτό ήταν μία ένδειξη της άμεσης απόκρισης του συστήματος και της καλής κατάστασης των μεθανογόνων μικροοργανισμών στο σύστημα.

Η συν-χώνευση αστικής ιλύος με γλυκερίνη σε αντιδραστήρα CSTR 60 λίτρων με υδραυλικό χρόνο 19,7 ημερών μελετήθηκε σε παλιότερες έρευνες, παράγοντας περίπου 0,9 $l_{biogas}/l_{reactor}$/d, που είναι πολύ κοντά στην έρευνα μας (Athanasoulia et al., 2014). Επίσης η προσθήκη ακατέργαστης γλυκερίνης σε πειράματα συν-χώνευσης με διάφορα υποστρώματα έχουν δείξει ότι αυξάνουν την παραγωγή αερίου σε δοκιμές BMP και CSTR (Astals et al., 2011; Heaven et al, 2011; Nartker et al., 2014). Επιπλέον, όσον αφορά τα VFAs, καθ' όλη τη διάρκεια της δεύτερης πειραματικής περιόδου, δεν υπήρξε πρόβλημα συσσώρευσης ΠΛΟ στον αντιδραστήρα. Η συγκέντρωσή τους παρέμεινε σε πολύ χαμηλά επίπεδα σχεδόν μηδενικά διασφαλίζοντας έτσι τη σταθερότητα της διεργασίας.



Διάγραμμα 9.8: Παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 5% SM και SS & 5% CG, σε συνάρτηση με το χρόνο. D4.SS: (100%SS); D5.SM: SS (95%) + SM (5%); D6.CG: SS (95%) + CG (5%).

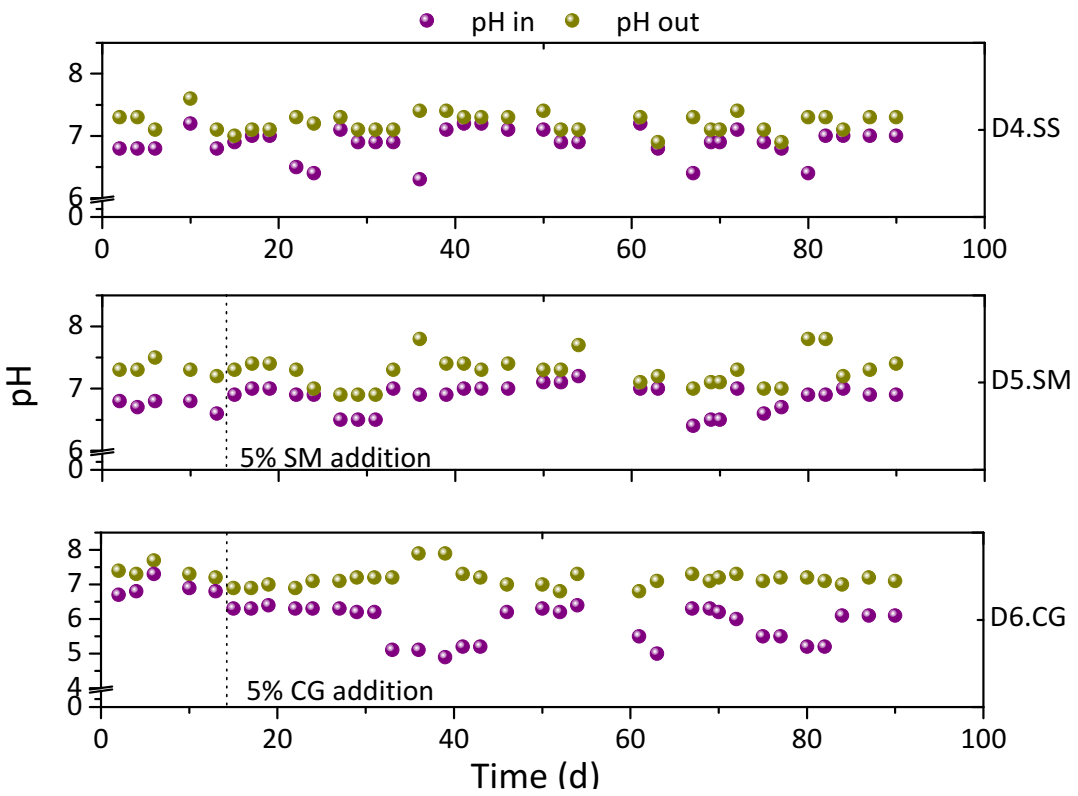


Διάγραμμα 9.9: Μέση παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου ανά λίτρο αντιδραστήρα, μέση τιμή T-COD και VS συγκεντρώσεων εισροής κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 5% SM και SS & 5% CG. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

9.3.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις (2L)

9.3.3.1 Το προφίλ του pH

Το Διάγραμμα 9.10 απεικονίζει τα προφίλ του pH εισροής και εκροής, για τα μείγματα 100% SS, 95% SS & 5% SM και 95% SS & 5% CG. Κατά την περίοδο πειραματισμού 100% SS, το pH στον αντιδραστήρα ήταν μεταξύ 6,9 και 7,6 (7,2 ± 0,2 μέση τιμή; v=35), ενώ η τιμή εισροής ήταν μεταξύ 6,3 και 7,2. Κατά την προσθήκη 5% SM, το pH στον αντιδραστήρα ήταν μεταξύ 6,9 και 7,8 (7,3 ± 0,3 μέση τιμή; v=30), ενώ η τιμή εισροής ήταν ανάμεσα σε 6,4 και 7,2. Το pH εισροής παρέμεινε σταθερό με τη προσθήκη 5% SM. Τέλος, κατά την προσθήκη 5% CG, το pH στον αντιδραστήρα ήταν περίπου σταθερό μεταξύ 6,8 και 7,9 (7,2 ± 0,2 μέση τιμή; v=30), ενώ η τιμή εισροής ήταν 5,9 ± 0,5 μέση τιμή. Εντούτοις, το pH εισροής είχε μείωση από 6,9 σε 5,9 με την προσθήκη 5% CG, χωρίς να επηρεάζεται το pH εκροής.

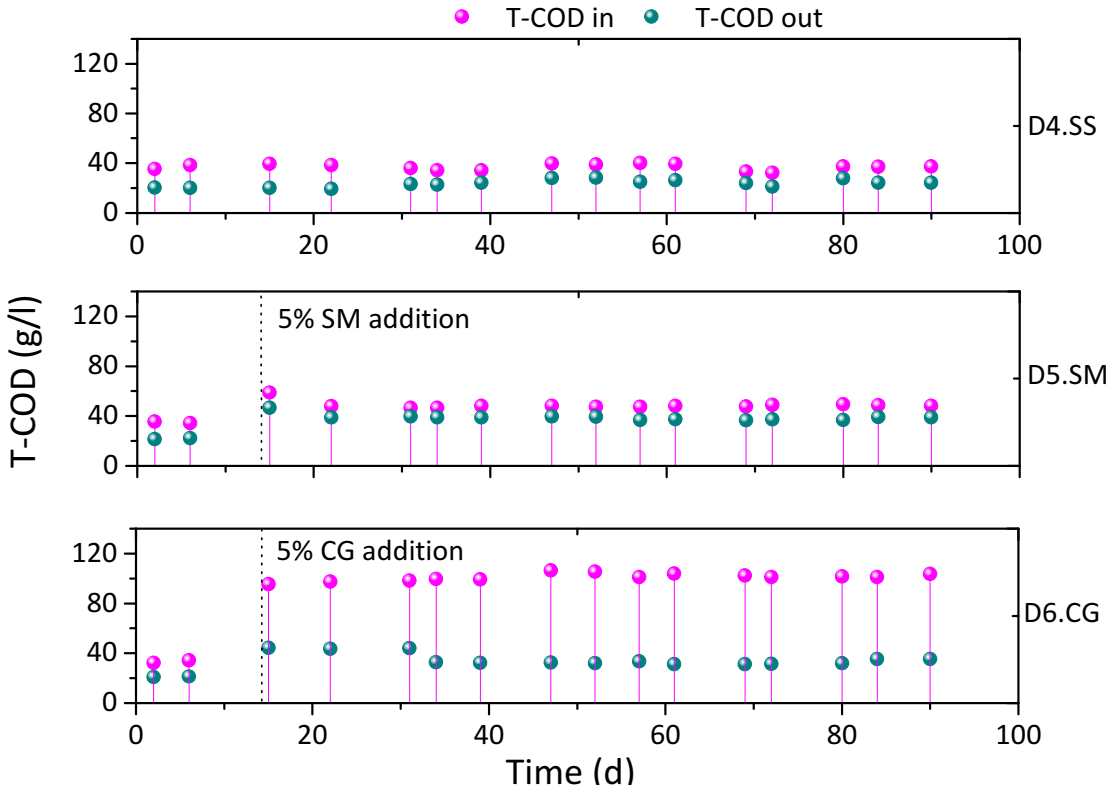


Διάγραμμα 9.10: Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 5% SM και SS & 5% CG, σε συνάρτηση με το χρόνο. D4.SS: (100%SS); D5.SM: SS (95%) + SM (5%); D6.CG: SS (95%) + CG (5%).

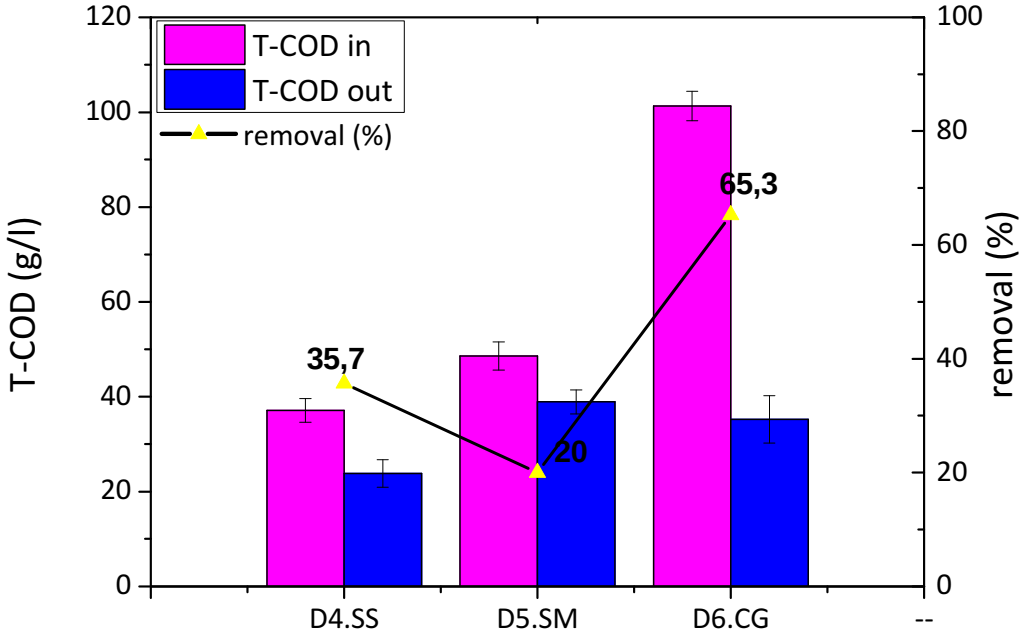
9.3.3.2 Το προφίλ του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (T-COD)

Η συγκέντρωση T-COD στον αντιδραστήρα D5.SM αυξήθηκε μετά την προσθήκη SM στην αστική ιλύ σχεδόν κατά δέκα μονάδες ενώ μετά την προσθήκη CG σχεδόν τριπλασιάστηκε ενώ εμφάνισε την μεγαλύτερη απομάκρυνση T-COD 65,3%. Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής των αντιδραστήρων, σε συνάρτηση με το χρόνο, κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 5% SM και SS & 5% CG παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 9.11. Όσον αφορά τον αντιδραστήρα D4.SS, το T-COD της εισροής διακυμάνθηκε μεταξύ 32,4 έως 40,4 g/l με μέση τιμή 37,1 g/l (τυπική απόκλιση 2,5; v=16), ενώ της εκροής από 19,5 έως 28,5 g/l με μέση τιμή 23,8 g/l (τυπική απόκλιση 2,9; v=16). Συνεπώς, η συνολική απομάκρυνση του T-COD κατά τη διάρκεια του εξεταζόμενου χειρισμού ήταν 35,7% για την αστική ιλύ. Η συνολική απομάκρυνση του T-COD κατά τη διάρκεια του D5.SM ήταν 37,2% και του D6.CG ήταν 36,5% για την αστική ιλύ, αντίστοιχα αποτελέσματα με τον αντιδραστήρα D4.SS. Μετά την προσθήκη SM και CG στην αστική ιλύ το T-COD της εισροής διακυμάνθηκε από 46,4 έως 58,7 g/l με μέση τιμή 48,6 g/l (τυπική απόκλιση 3,0; v=12) και της εκροής από 36,6 έως 46,7 g/l με μέση τιμή 38,9 g/l (τυπική απόκλιση 2,5; v=12) για τον D5.SM και για τον D6.CG μέση τιμή εισροής 101,3

± 3,1 g/l και εκροής 35,2 ± 5,0 g/l. Συνεπώς, η συνολική απομάκρυνση του T-COD για τον D5.SM ήταν 20% και 65,3% για τον D6.CG (Διάγραμμα 9.12). Συγκρίσιμα αποτελέσματα για την CG καταγράφηκαν και στον πιλοτικό χειρισμό 2P.



Διάγραμμα 9.11: Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 5% SM και SS & 5% CG σε συνάρτηση με το χρόνο. D4.SS: (100%SS); D5.SM: SS (95%) + SM (5%); D6.CG: SS (95%) + CG (5%).

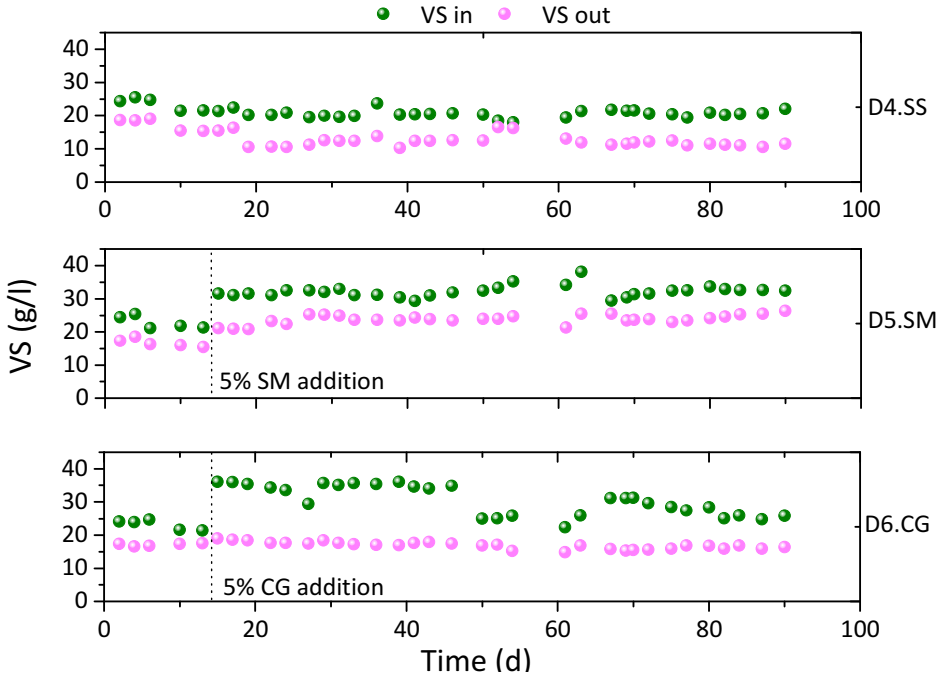


Διάγραμμα 9.12: Μέση τιμή T-COD συγκεντρώσεων εισροής, εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 5% SM και SS & 5% CG. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

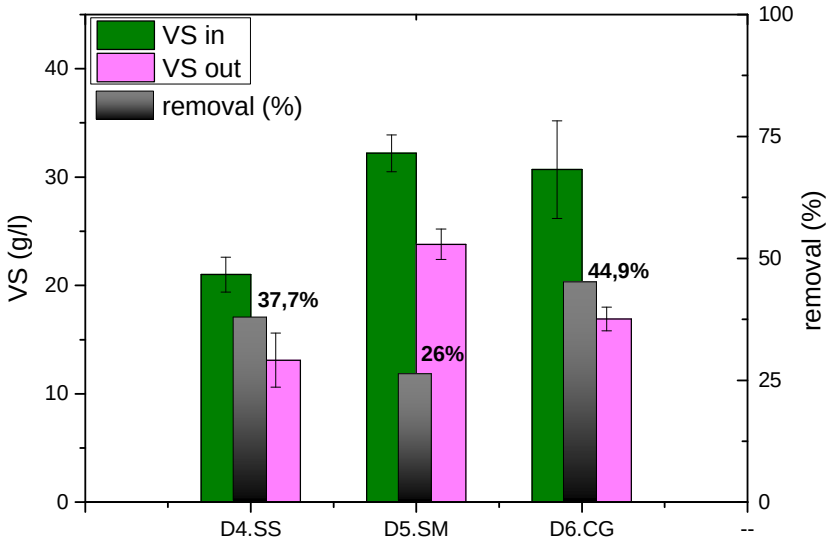
9.3.3.3 Τα πτητικά στερεά

Η απομάκρυνση των VS της αστικής ιλύος ήταν 37,7%, 26,7% και 26% για τον D4.SS, D5.SM και D6.CG αντίστοιχα (Διάγραμμα 9.13). Τα πτητικά στερεά της εισροής του D4.SS διακυμάνθηκαν από 18,0 έως 25,5 g/l με μέση τιμή 21,0 g/l (τυπική απόκλιση 1,6; v=35) ενώ της εκροής από 10,2 σε 19,0 g/l με μέση τιμή 13,1 g/l (τυπική απόκλιση 2,5; v=35). Η απομάκρυνση των VS του μείγματος SS & SM ήταν 26% από 32,2 σε 23,8 g/l (μέση τιμή) ενώ του SS & CG ήταν αρκετά μεγαλύτερη 44,9% από 30,7 σε 16,9 g/l (μέση τιμή) (Διάγραμμα 9.14). Η επιπλέον πηγή οργανικού άνθρακα (προσθήκη γλυκερίνης) ενίσχυσε την ανάπτυξη της ενεργού βιομάζας, η οποία αύξησε τη συνολική ποσότητα των πτητικών στερεών. Αυτό υποστηρίζεται από προηγούμενες εργασίες που εξετάζουν την επίδραση της γλυκερίνης στην αναερόβια συν-χώνευση με τα απόβλητα πατάτας σε έναν αντιδραστήρα UASB (Ma et al., 2008). Βρήκαν διαφορά 3 g VS/l στον αντιδραστήρα UASB μετά από συμπλήρωση με γλυκερίνη. Η αυξημένη παραγωγή μεθανίου σε αυτή την εργασία μπορεί να αποδοθεί στην ενισχυμένη ενεργή βιομάζα. Αυτοί οι επιπλέον μικροοργανισμοί αποικοδομούν περισσότερο αστική ιλύ ως υπόστρωμα, με αποτέλεσμα την συνολικά υψηλότερη παραγωγή μεθανίου.

Σύμφωνα με τον Babel et al., 2009, ο οποίος συγχώνευσε αστική ιλύ και απόβλητα ζυθοποιίας, κατέγραψε μείωση VS η οποία κυμάνθηκε από 14,6% έως 33,6%.



Διάγραμμα 9.13: Το προφίλ των VS εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 5% SM και SS & 5% CG, σε συνάρτηση με το χρόνο. D4.SS: (100%SS); D5.SM: SS (95%) + SM (5%); D6.CG: SS (95%) + CG (5%).



Διάγραμμα 9.14: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 5% SM και SS & 5% CG. D4.SS: (100%SS); D5.SM: SS (95%) + SM (5%); D6.CG: SS (95%) + CG (5%). Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

9.3.4 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα δεύτερης πειραματικής περιόδου 2L

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της δεύτερης πειραματικής περιόδου 2L. Συγκεκριμένα στον Πίνακα 9.3 παρατίθενται οι μέσες τιμές, του παραγόμενου βιοαερίου, η ποσοστιαία αύξηση βιοαερίου με την προσθήκη SM και CG στην SS, η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο και η ποσοστιαία αύξηση του, οι μέσες τιμές pH, VS και T-COD εισροής και εκροής των αντιδραστήρων καθώς και η ποσοστιαία απομάκρυνση των VS και T-COD.

Πίνακας 9.3: Αποτελέσματα 2^{ης} εργαστηριακής πειραματικής περιόδου 2L.

Παράμετρος	SS (100%)	SS (95%) & SM (5%)	SS (95%) & CG (5%)
Παραγόμενο βιοαέριο (ml/d)	679 ± 60	777 ± 62	1751 ± 82
Παραγόμενο βιοαέριο ($ml_{biogas}/l_{reactor}/d$)	226 ± 20	259 ± 21	1751 ± 82
Αύξηση βιοαερίου (%)	-	14	674
Σύσταση βιοαερίου σε CH_4 (%)	66.7±3.3	71.4±4.9	72.4±2.3
Αύξηση βιοαερίου σε μεθάνιο (%)	-	4,7	5,7
pH in	6,9 ± 0,2	6,9 ± 0,2	5,9 ± 0,5
pH out	7,2 ± 0,2	7,3 ± 0,3	7,2 ± 0,2
VS in (g/l)	21,0 ± 1,6	32,2 ± 1,7	30,7 ± 4,5
VS out (g/l)	13,1 ± 2,5	23,8 ± 1,4	16,9 ± 1,1
Απομάκρυνση VS (%)	37,7	26,0	44,9
T-COD in (g/l)	37,1 ± 2,5	48,6 ± 3,0	101,3 ± 3,1
T-COD out (g/l)	23,8 ± 2,9	38,9 ± 2,5	35,2 ± 5,0
Απομάκρυνση T-COD (%)	35,7	20,0	65,3

9.4 Τρίτη πειραματική περίοδος (3L)

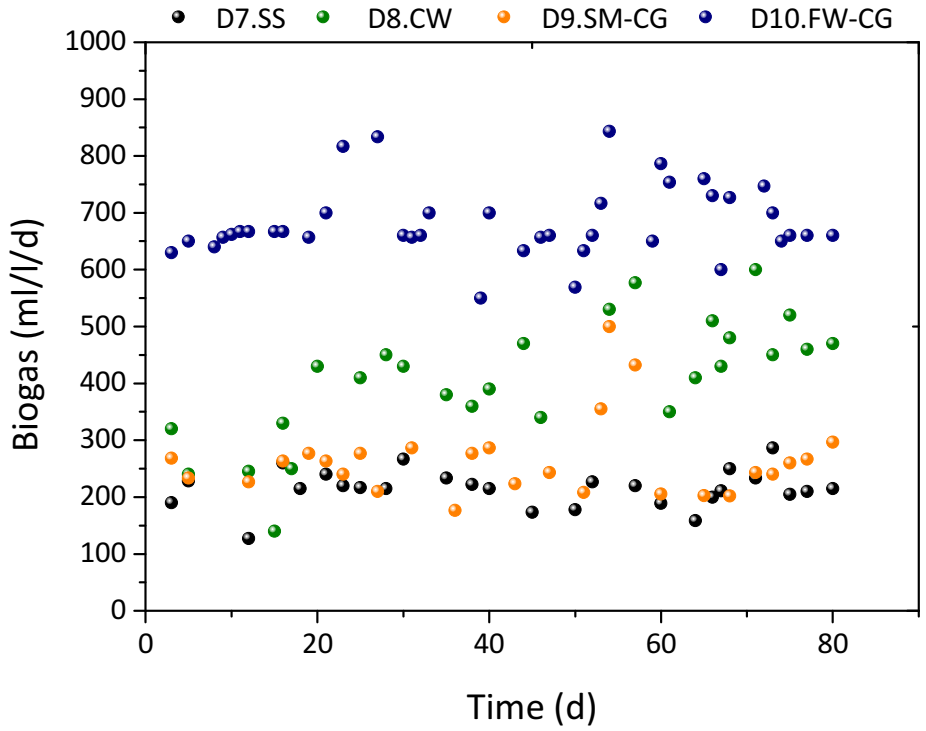
9.4.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών (3L)

Στην τρίτη πειραματική περίοδο ως υλικά συν-χώνευσης χρησιμοποιήθηκαν το τυρόγαλο, η γλυκερίνη, τα ΑΣΑ και οι κοπριές αιγοπροβάτων. Η σύνθεση των πρώτων υλών παρουσιάζει σημαντικότατες διαφορές όπως αναφέρεται στις προηγούμενες παραγράφους καθώς και στους Πίνακες 6.5 και 6.11. Σε αυτή την πειραματική περίοδο η αστική ιλύς (SS) παρουσιάζει υψηλότερο οργανικό φορτίο (50,7 g/l) σε σχέση με την αστική ιλύ των προηγούμενων πειραματικών περιόδων. Επιπλέον το τυρόγαλο παρουσιάζει οργανικό φορτίο (66 g/l ως συνολικό COD) το οποίο βρίσκεται σε αντιστοιχία με τιμές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία μεταξύ 60,5 και 66 g/l (Gannoun et al., 2008; Venetsaneas et al., 2009). Οι τιμές pH του CW είναι σημαντικά όξινες (4,4 ± 0,1), αλλά δεν επηρεάζει την τιμή του pH του μείγματος (7,1 ± 0,3). Ανάλογες συγκρίσιμες τιμές pH έχουν αναφερθεί σε επιστημονικές δημοσιεύσεις (Gannoun et al., 2008). Επιπλέον, η ανάλυση των ολικών στερεών (TS) και των πτητικών στερεών (VS) ήταν σε ακολουθία με τις μετρήσεις μας (Dareioti et al., 2009; Gannoun et al., 2008). Η αστική ιλύς παρουσίασε μέση συνολική περιεκτικότητα σε ολικά στερεά (TS) 35,0 g/l (τυπική απόκλιση 3,8; v=30), ενώ το CW παρουσιάζει σχεδόν διπλάσια περιεκτικότητα 61,4 g/l (τυπική απόκλιση 2,4; v=3). Οι μέσες τιμές των κύριων χαρακτηριστικών της τροφοδοσίας του αναερόβιου αντιδραστήρα, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.11.

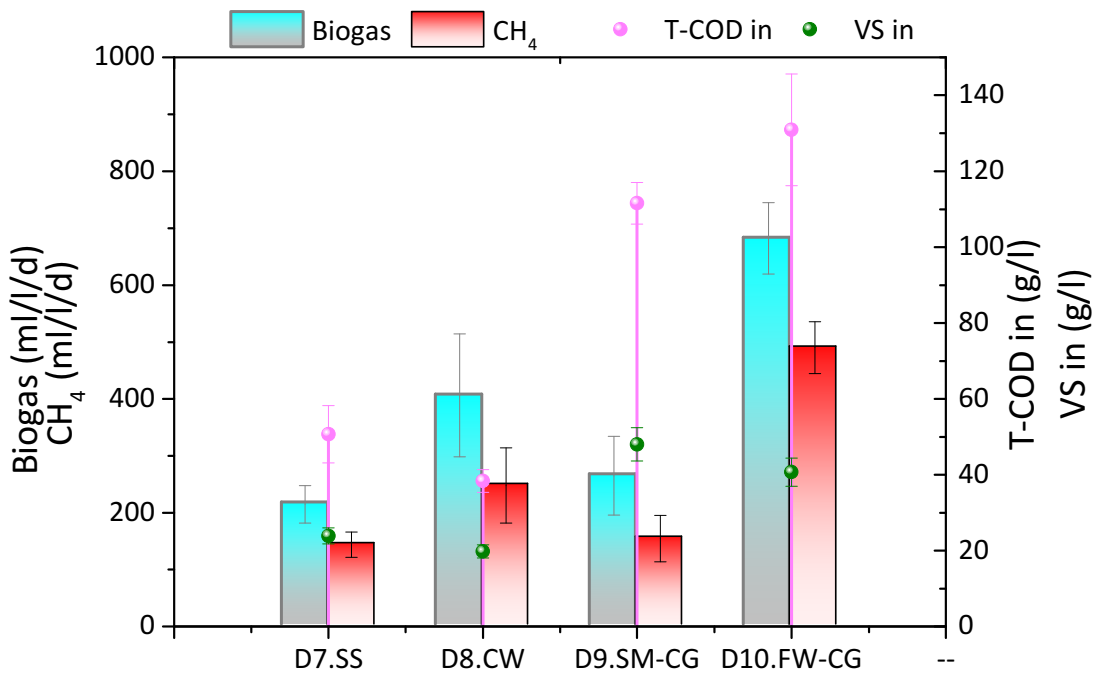
9.4.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου (3L)

Στην τρίτη πειραματική περίοδο η παραγωγή βιοαερίου παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 9.15. Η προσθήκη μείγματος γλυκερίνης και ΑΣΑ είχε ως αποτέλεσμα την μέγιστη αύξηση της παραγωγής βιοαερίου σε σχέση με την προσθήκη των άλλων αποβλήτων. Συγκεκριμένα, το βιοαέριο αυξήθηκε από 215 ± 33 $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$ (v=27) σε 406 ± 108 $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$ (v=27) για το CW, σε 265 ± 69 ml/l/d (v=27) για το μείγμα SM & CG και σε 682 ± 63 $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$ (v=40) για μείγμα FW & CG, πράγμα που σημαίνει ότι η συν-χώνευση βελτίωσε την παραγωγή βιοαερίου κατά 1,9 φορές με την προσθήκη του τυρόγαλου και κατά 3,2 φορές με την προσθήκη του μείγματος FW & CG, ενώ με την προσθήκη του μείγματος SM & CG η παραγωγή βιοαερίου έμεινε σχεδόν σταθερή.

Η μέση σύνθεση του βιοαερίου που παράγεται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 9.4 Η σύνθεση του μεθανίου στο βιοαέριο για το SS ήταν 67% (μέση τιμή) και παραγωγή βιομεθανίου 144 ± 22 ml/$l_{reactor}$/d (μέση τιμή). Το ποσοστό του μεθανίου αυξήθηκε (αύξηση 4,8%) μόνο με την προσθήκη του μείγματος FW & CG με μέση τιμή 71,8% και μέση παραγωγή βιομεθανίου 490 ± 45 ml/$l_{reactor}$/d (Πίνακας 9.5). Επιπλέον, όσον αφορά τα VFAs, καθ' όλη τη διάρκεια της τρίτης πειραματικής περιόδου, δεν υπήρξε πρόβλημα συσσώρευσης ΠΛΟ στον αντιδραστήρα. Η συγκέντρωσή τους παρέμεινε σε πολύ χαμηλά επίπεδα σχεδόν μηδενικά διασφαλίζοντας έτσι τη σταθερότητα της διεργασίας.



Διάγραμμα 9.15: Παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 10% CW, SS & (5% SM & 5% CG) και SS & (5% FW & 5% CG) σε συνάρτηση με το χρόνο. D7.SS: (100%SS); D8.CW: SS (90%) + CW (10%); D9.SM-CG: SS (90%) + SM & CG (5% & 5%); D10.FW-CG: SS (90%) + FW & CG (5% & 5%).

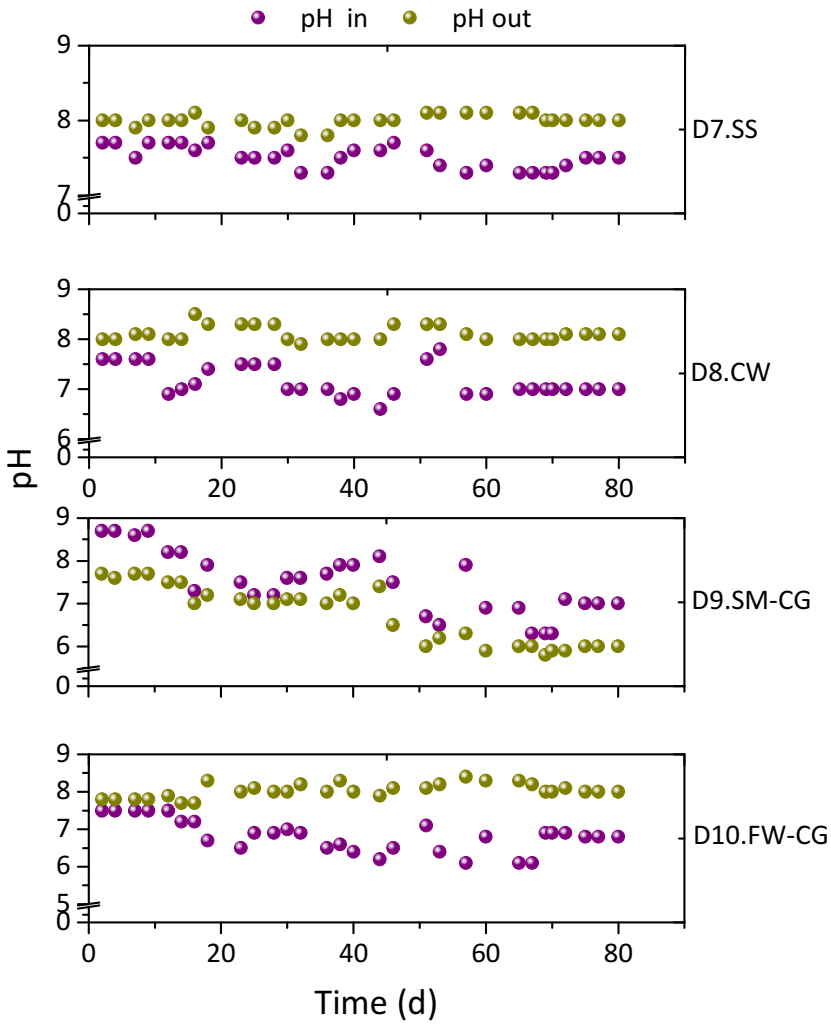


Διάγραμμα 9.16: Μέση παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου ανά λίτρο αντιδραστήρα, μέση τιμή T-COD και VS συγκεντρώσεων εισροής κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 10% CW, SS & (5% SM & 5% CG) και SS & (5% FW & 5% CG). Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

9.4.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις (3L)

9.4.3.1 Το προφίλ του pH

Το Διάγραμμα 9.17 απεικονίζει τα προφίλ του pH εισροής και εκροής του, για τα εξεταζόμενα υλικά. Κατά την περίοδο πειραματισμού 100% SS, το pH στον αντιδραστήρα ήταν περίπου σταθερό μεταξύ 7,8 και 8,1 (8,0 ± 0,1 μέση τιμή; v=30), ενώ η τιμή εισροής ήταν μεταξύ 7,3 και 7,7. Κατά την προσθήκη 10% CW, το pH στον αντιδραστήρα ήταν περίπου σταθερό μεταξύ 7,9 και 8,5 (8,1 ± 0,1 μέση τιμή; v=30), ενώ η τιμή εισροής ήταν περίπου 6,6 και 7,8. Το pH εισροής μειώθηκε από 7,3 σε 6,6 λόγω προσθήκης του CW. Κατά την προσθήκη SM & CG, το pH στον αντιδραστήρα ήταν 6,7 ± 0,7 (μέση τιμή; v=30), ενώ η τιμή εισροής ήταν 7,5 ± 0,7 (μέση τιμή; v=30). Συνεπώς, το pH εισροής παρέμεινε σχεδόν σταθερό με την προσθήκη του μείγματος SM & CG σε αντίθεση με το μείγμα FW & CG όπου του pH εισροής μειώθηκε σε 6,8 ± 0,4 (μέση τιμή; v=30) χωρίς να επηρεάζεται το pH του αντιδραστήρα όπου ήταν 8,0 ± 0,2 (μέση τιμή; v=30).

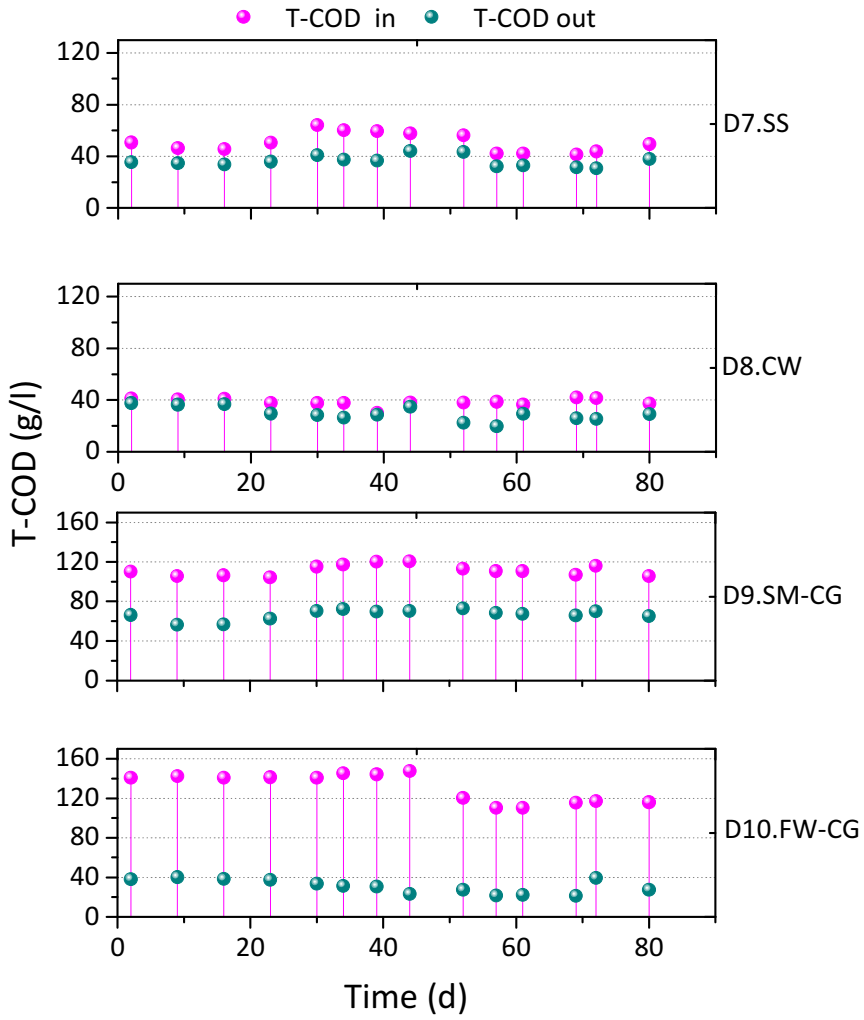


Διάγραμμα 9.17: Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 10% CW, SS & (5% SM & 5% CG) και SS & (5% FW & 5% CG), σε συνάρτηση με το χρόνο. D7.SS: (100%SS); D8.CW: SS (90%) + CW (10%); D9.SM-CG: SS (90%) + SM & CG (5% & 5%); D10.FW-CG: SS (90%) + FW & CG (5% & 5%).

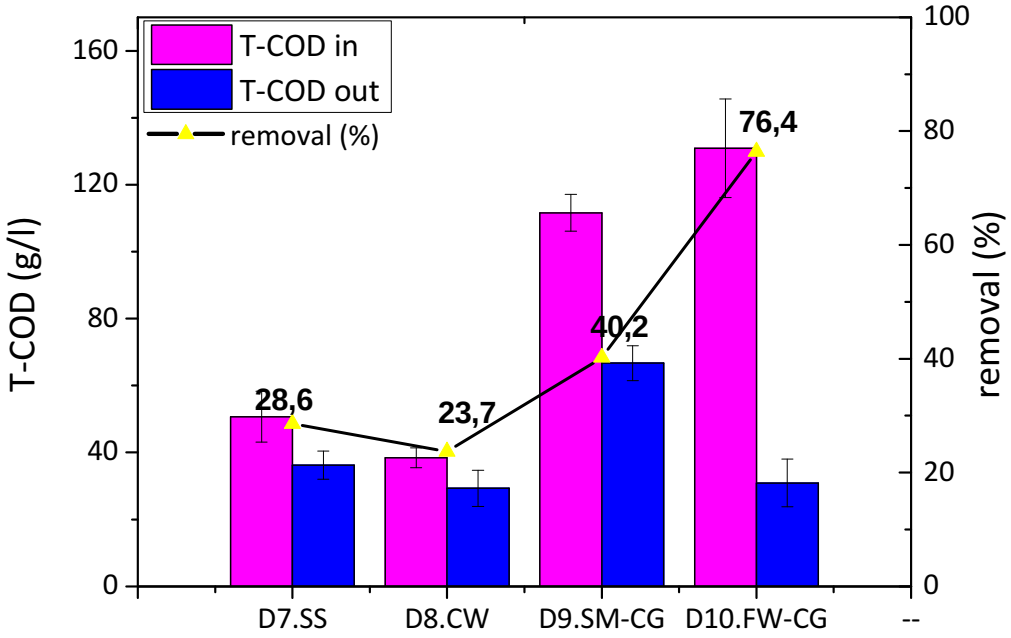
9.4.3.2 Το προφίλ του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (T-COD)

Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής των αντιδραστήρων, σε συνάρτηση με το χρόνο, κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης των εξεταζόμενων μειγμάτων παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 9.19. Όσον αφορά τον αντιδραστήρα D7.SS, το T-COD της εισροής διακυμάνθηκε μεταξύ 41,4 έως 64,2 g/l με μέση τιμή 50,7 g/l (τυπική απόκλιση 7,6; v=14), ενώ της εκροής από 30,8 έως 44,2 g/l με μέση τιμή 36,2 g/l (τυπική απόκλιση 4,2; v=14). Συνεπώς, η συνολική απομάκρυνση του T-COD κατά τη διάρκεια του εξεταζόμενου χειρισμού ήταν 28,6% για την αστική ιλύ. Η συνολική απομάκρυνση του T-COD κατά τη διάρκεια του D8.CW ήταν

23,7%, του D9.SM-CG ήταν 40,2% και του D10.FW-CG ήταν 76,4%, η μεγαλύτερη απομάκρυνση, η οποία συμφωνεί και με υψηλότερη παραγωγή βιοαερίου στον αντιδραστήρα.



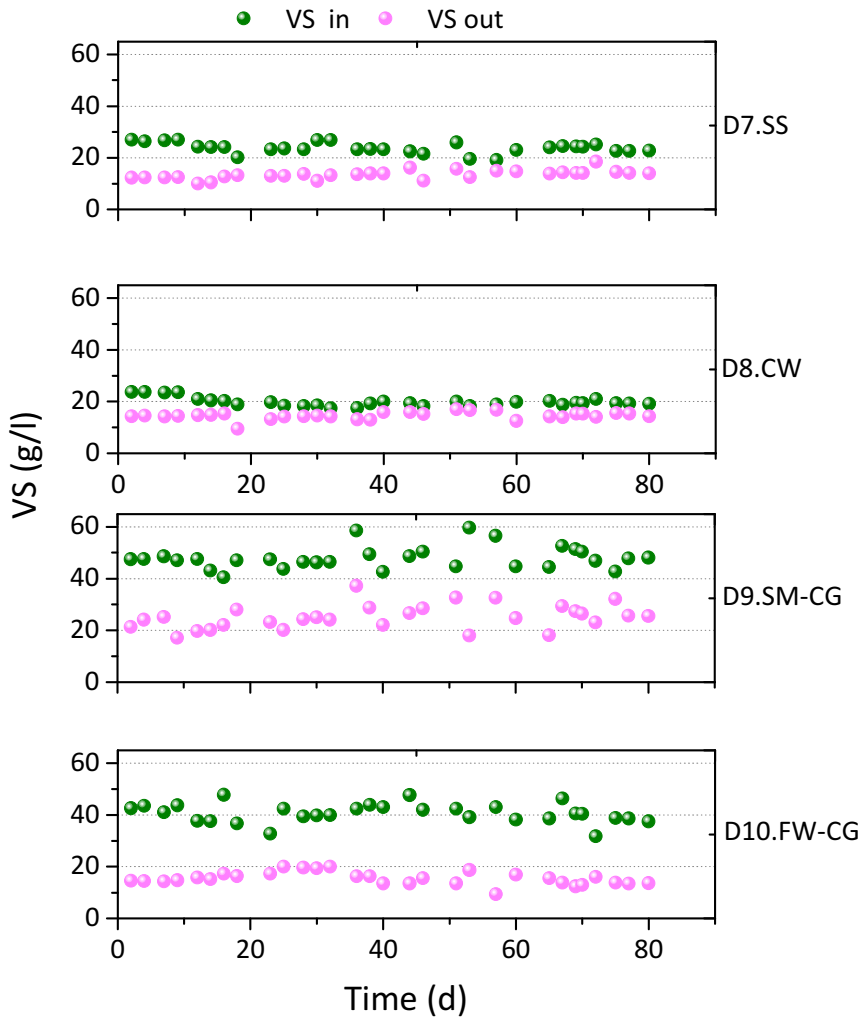
Διάγραμμα 9.18: Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 10% CW, SS & (5% SM & 5% CG) και SS & (5% FW & 5% CG), σε συνάρτηση με το χρόνο. D7.SS: (100%SS); D8.CW: SS (90%) + CW (10%); D9.SM-CG: SS (90%) + SM & CG (5% & 5%); D10.FW-CG: SS (90%) + FW & CG (5% & 5%).



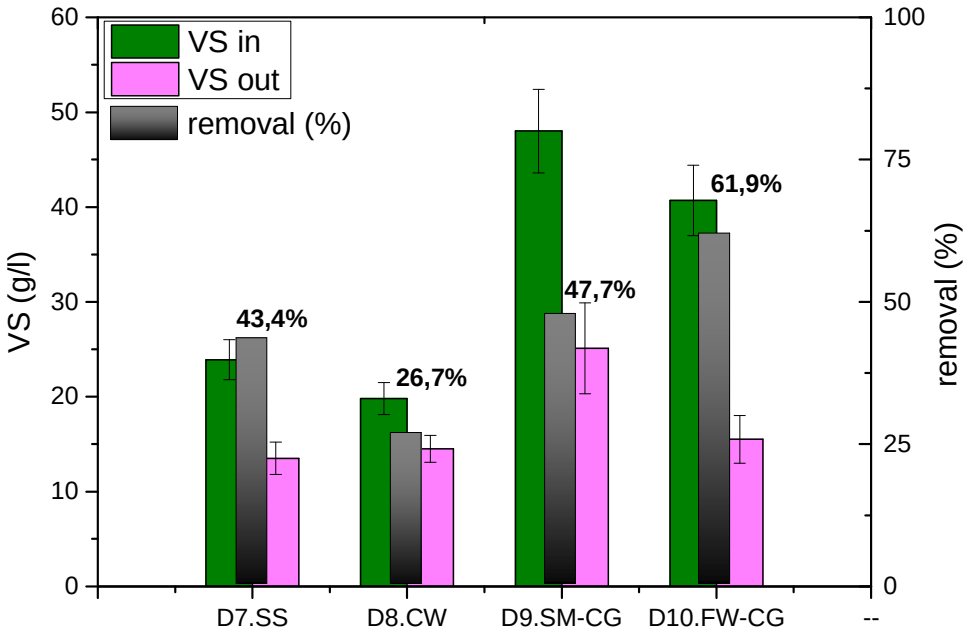
Διάγραμμα 9.19: Μέση τιμή T-COD συγκεντρώσεων εισροής, εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 10% CW, SS & (5% SM & 5% CG) και SS & (5% FW & 5% CG). Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

9.4.3.3 Τα πτητικά στερεά

Στα μείγματα τροφοδοσίας η συγκέντρωση VS κυμαίνεται από 23,9 g/l (με OLR 1,0 $kgVSm^{-3}d^{-1}$) έως 48 g/l (OLR 2,0 $kgVSm^{-3}d^{-1}$). Η απομάκρυνση σε συγκέντρωση VS για όλα τα εξεταζόμενα σενάρια κυμάνθηκε μεταξύ 27% και 62% όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 9.21. Το μείγμα FW & CG έδειξε την υψηλότερη μείωση VS 62%, η οποία συμφωνεί με την υψηλότερη απομάκρυνση T-COD. Η απομάκρυνση των VS του μείγματος SS & CW ήταν 27% από 19,8 σε 14,5 g/l (μέση τιμή) ενώ του SS & SM-CG ήταν αρκετά μεγαλύτερη περίπου 48% από 48 σε 25 g/l (μέση τιμή) (Διάγραμμα 9.21). Τα αποτελέσματα συμφωνούν με την παραγωγή βιοαερίου.



Διάγραμμα 9.20: Το προφίλ των VS εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 10% CW, SS & (5% SM & 5% CG) και SS & (5% FW & 5% CG), σε συνάρτηση με το χρόνο. D7.SS: (100%SS); D8.CW: SS (90%) + CW (10%); D9.SM-CG: SS (90%) + SM & CG (5% & 5%); D10.FW-CG: SS (90%) + FW & CG (5% & 5%).



Διάγραμμα 9.21: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 10% CW, SS & (5% SM & 5% CG) και SS & (5% FW & 5% CG). Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

9.4.4 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα τρίτης πειραματικής περιόδου 3L

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της τρίτης πειραματικής περιόδου 3L. Συγκεκριμένα στον Πίνακα 9.4 παρατίθενται οι μέσες τιμές, του παραγόμενου βιοαερίου, η ποσοστιαία αύξηση βιοαερίου με την προσθήκη CW, SM-CG και FW-CG στην SS, η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο και η ποσοστιαία αύξηση του, οι μέσες τιμές pH, VS και T-COD εισροής και εκροής των αντιδραστήρων καθώς και η ποσοστιαία απομάκρυνση των VS και T-COD.

Πίνακας 9.4: Αποτελέσματα 3^{ης} εργαστηριακής πειραματικής περιόδου 3L.

Παράμετρος	SS (100%)	SS (90%) & CW (10%)	SS (90%) & SM & CG (5% & 5%)	SS (90%) & FW & CG (5% & 5%)
Παραγόμενο βιοαέριο (ml/d)	645 ± 99	406 ± 108	796 ± 208	1948 ± 413
Παραγόμενο βιοαέριο	215 ± 33	406 ± 108	265 ± 69	682 ± 63

Παράμετρος	SS (100%)	SS (90%) & CW (10%)	SS (90%) & SM & CG (5% & 5%)	SS (90%) & FW & CG (5% & 5%)
($ml_{biogas}/l_{reactor}/d$)				
Αύξηση βιοαερίου (%)	-	89	23	217
Σύσταση βιοαερίου σε CH_4 (%)	67,0 ± 10	62,1 ± 1,0	58,6 ± 3,8	71,8 ± 6,1
Αύξηση βιοαερίου σε μεθάνιο (%)	-	-4,9	-8.4	4,8
pH in	7,5 ± 0,1	7,2 ± 0,3	7,5 ± 0,7	6,8 ± 0,4
pH out	8,0 ± 0,1	8,1 ± 0,1	6,7 ± 0,7	8,0 ± 0,2
VS in (g/l)	23,9 ± 2,1	19,8 ± 1,7	48,0 ± 4,4	40,7 ± 3,7
VS out (g/l)	13,5 ± 1,7	14,5 ± 1,4	25,1 ± 4,8	15,5 ± 2,5
Απομάκρυνση VS (%)	43,4	26,7	47,7	61,9
T-COD in (g/l)	50,7 ± 7,6	38,4 ± 3,0	111,6 ± 5,5	130,9 ± 14,7
T-COD out (g/l)	36,2 ± 4,2	29,3 ± 5,4	66,7 ± 5,2	30,9 ± 7,1
Απομάκρυνση T-COD (%)	28,6	23,7	40,2	76,4

9.5 Τέταρτη πειραματική περίοδος (4L)

9.5.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών (4L)

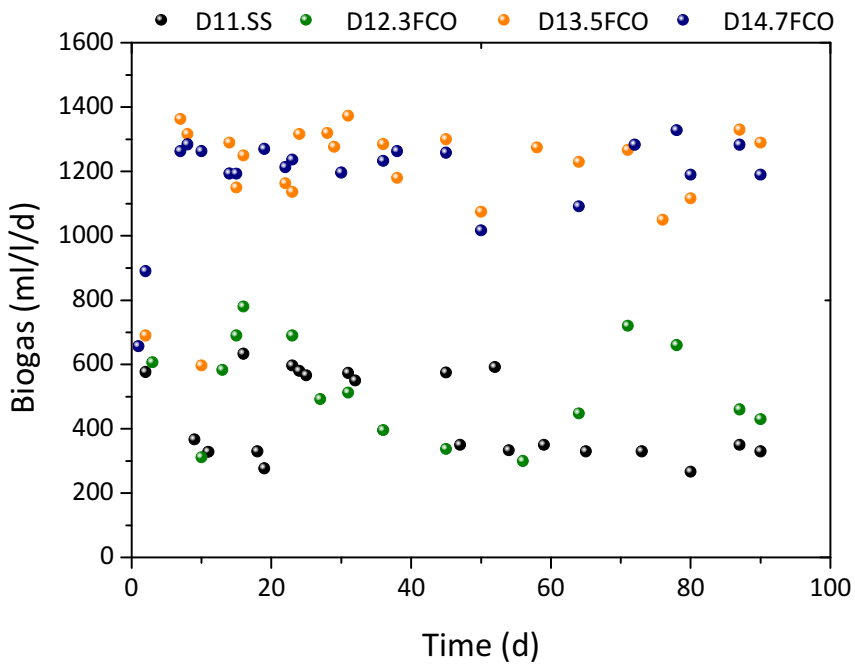
Στην τέταρτη πειραματική περίοδο επιλέχθηκε μείγμα τριών διαφορετικών αποβλήτων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών (ΑΣΑ - FW, τυρόγαλο - CW και κατσίγαρος - OMW) παρουσιάζονται στο Πίνακα 6.13 ενώ των υλικών τροφοδοσίας στο Πίνακα 6.14. Η σύγκριση αυτών παρουσιάζει σημαντικές διαφορές, ειδικότερα, τα FW παρουσίασαν το υψηλότερο οργανικό περιεχόμενο (151 g/l) ως ολικό COD, σε σύγκριση με το CW (61,8 g/l) και τον OMW (97 g/l) αποτελέσματα συγκρίσιμα με τους Paraskeva and Diamadopoulos (2006). Τα FW (4,2 ± 0,1), CW (3,9 ± 1,2) και OMW (5,1 ± 0,1) παρουσίασαν αρκετά όξινο pH ενώ η SS είχε ουδέτερο pH (7,4 ± 0,3). Η ανάμιξη τους εξασφαλίζουν επαρκή επίπεδα pH στο μείγμα (6,0 - 6,4) ενώ η παρουσία των φαινολικών, τα οποία είναι γνωστές αντιμικροβιακές και φυτοτοξικές ενώσεις (Capasso et al., 1995), δεν επηρεάζουν το σύστημα μας λόγω της αραίωσης του OMW με CW και FW. Η αστική ιλύς έδειξε μέση συνολική περιεκτικότητα σε στερεά (TS) 31,6 g/l (τυπική απόκλιση 6,9; v=24), ενώ τα FW και ο OMW ήταν πολύ πυκνότερα 122,6 g/l (τυπική απόκλιση 4,0; v=3) και 62,3 g/l (τυπική απόκλιση 2,3; v=3) αντίστοιχα.

9.5.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου (4L)

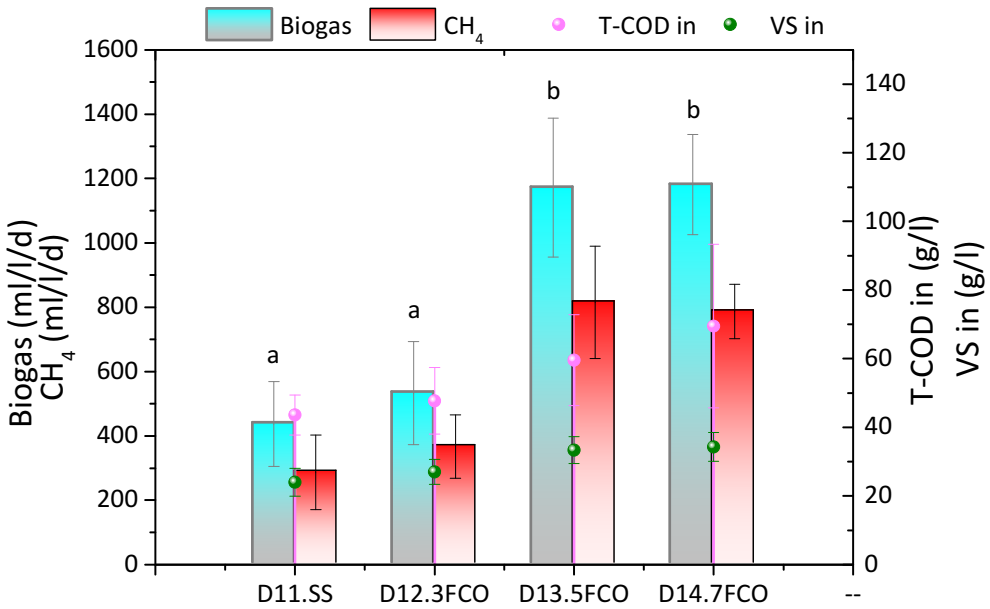
Το Διάγραμμα 9.22 παρουσιάζει την παραγωγή βιοαερίου ($ml_{biogas}/l_{reactor}/d$) για τα μείγματα 3%, 5% και 7% FCO, σε σύγκριση με την ημερήσια παραγωγή βιοαερίου SS (0% FCO). Η ημερήσια παραγωγή βιοαερίου διαπιστώθηκε ότι αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση FCO. Επιπλέον, σε όλες τις περιπτώσεις η προσθήκη FCO οδήγησε σε υψηλότερη παραγωγή βιοαερίου. Ειδικότερα, μετά από 3% προσθήκη FCO σε ιλύ, η ημερήσια παραγωγή βιοαερίου αυξήθηκε από 437 ± 132 $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$ σε 533 ± 160 $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$. Επιπλέον, το Διάγραμμα 9.22 δείχνει ότι υπάρχει μία σημαντική αύξηση στην ημερήσια παραγωγή βιοαερίου όταν χρησιμοποιούνται 5% και 7% FCO ως συν-υπόστρωμα στην αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος. Συγκεκριμένα, η σύγκριση της παραγωγής βιοαερίου SS και της αντίστοιχης παραγωγής μετά την προσθήκη 5% και 7% FCO, εκτιμάται ότι αυξήθηκε περίπου 170% η οποία υπολογίζεται ως τιμές 1172 ± 216 $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$ και $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$, αντίστοιχα. Ως εκ τούτου, η αύξηση του 2% FCO δεν αύξησε σημαντικά την παραγωγή βιοαερίου. Επιπλέον, το Διάγραμμα 9.23 δείχνει τη μέση παραγωγή βιοαερίου και

βιομεθανίου (ml/$l_{reactor}$/d) για κάθε μείγμα σε σχέση με την μέση τιμή εισροής T-COD και VS. Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές με p <0,05. Για τους αντιδραστήρες D11.SS και D12.3FCO, όπου χωνεύονται 100% SS και 3% FCO, σε επίπεδο 0,05, παρατηρείται ότι η μέση παραγωγή βιοαερίου δεν διαφέρει σημαντικά (p = 0,07, που είναι υψηλότερα από 0,05). Επιπλέον, οι αντιδραστήρες D13.5FCO και D14.7FCO, 5% και 7% FCO, δεν διαφέρουν σημαντικά (p = 0,9). Όπως υποδεικνύεται, η καλύτερη παραγωγή βιομεθανίου (815 ml/$l_{reactor}$/d) με 70% περιεκτικότητα σε μεθάνιο επιτεύχθηκε σε OLR 1,3 kgVS$m^{-3}d^{-1}$ για τη συγκέντρωση του μείγματος 5% FCO.

Η μέση σύνθεση του βιοαερίου που παράγεται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων σε διαφορετικές OLR παρουσιάζεται στον Πίνακα 9.5 Η σύνθεση του μεθανίου στο βιοαέριο κυμάνθηκε μεταξύ 61,2% και 67% για τα SS με μέση τιμή 65,6% και παραγωγή βιομεθανίου μεταξύ 169 και 418 ml/$l_{reactor}$/d. Το ποσοστό του μεθανίου αυξήθηκε με αύξηση της συγκέντρωσης FCO. Η μέγιστη σύνθεση του μεθανίου στο βιοαέριο παρατηρήθηκε μετά από προσθήκη 5% FCO σε αστική ιλύ, με μέση τιμή 69,5% και μέση παραγωγή βιομεθανίου 815 ml/$l_{reactor}$/d (Πίνακας 9.5). Όταν προστέθηκε 7% FCO, το ποσοστό μεθανίου ήταν 66,6% (μέση τιμή), περίπου ίσο με το υπόστρωμα SS. Συγκεκριμένα, συγκρίνοντας την περιεκτικότητα σε μεθανίου του SS και την αντίστοιχη περιεκτικότητα μετά από μείγματα FCO, παρατηρείται αύξηση κατά 1,0% έως 4% (μέση τιμή). Σε μια άλλη μελέτη (Angelidaki and Ahring, 1997), αναφέρεται παραγωγή βιοαερίου περίπου 1250 ml_{biogas}/$l_{reactor}$/d σε μια διαδικασία αναερόβιας συν-χώνευσης που επεξεργάζεται OMW με κοπριά σε αναλογία 50:50 υπό θερμοφιλικές συνθήκες με οργανική φόρτωση ποσοστό 7,8 g COD/l/ημέρα, που αντιστοιχεί σε απόδοση μεθανίου 160 l CH_4/Kg COD. Άλλοι ερευνητές (Gelegenis et al., 2007) έχουν δείξει ρυθμό παραγωγής βιοαερίου 210 ml/l ημερησίως από κοπριά πουλερικών και απόβλητα ελαιοτριβείου σε αναλογία 50:50 υπό μεσόφιλες συνθήκες και υδραυλικό χρόνο παραμονής 20 ημερών. Η έρευνα μας αποδείχθηκε πιο αποτελεσματική από αυτές τις μελέτες και τα ποσοστά απόδοσης μεθανίου ήταν υψηλότερα από αυτά που αναφέρθηκαν.



Διάγραμμα 9.22: Παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 3% FCO, SS & 5% FCO και SS & 7% FCO, σε συνάρτηση με το χρόνο. D11.SS: (100%SS); D12.3FCO: SS (97%) + FCO (3%); D13.5FCO: SS (95%) + FCO (5%); D14.7FCO: SS (93%) + FCO (7%).

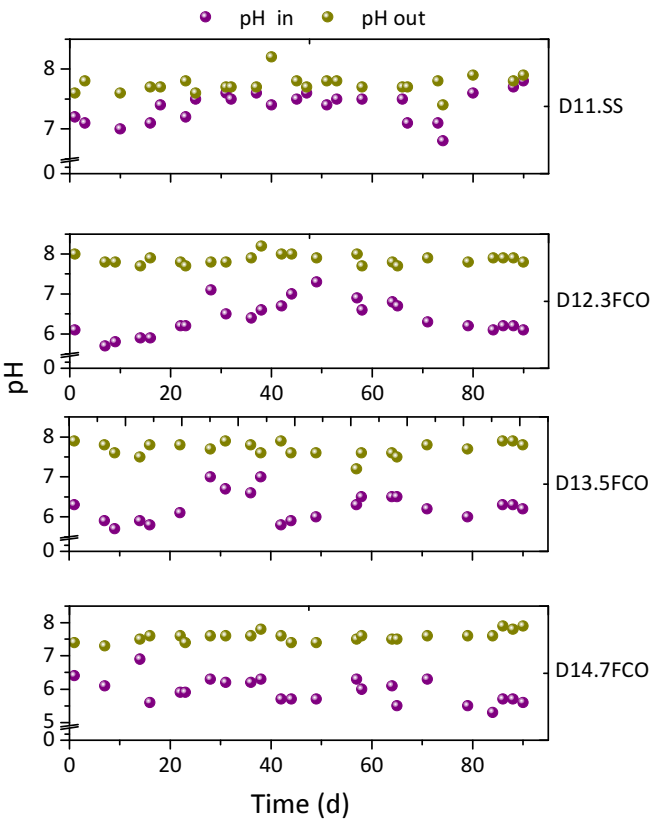


Διάγραμμα 9.23: Μέση παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου ανά λίτρο αντιδραστήρα, μέση τιμή T-COD και VS συγκεντρώσεων εισροής κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 3% FCO, SS & 5% FCO και SS & 7% FCO. Διαφορετικά γράμματα πάνω από τις μπάρες δηλώνουν στατιστική σημαντική διαφορά ($p<0,05$) μεταξύ των υποστρωμάτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

9.5.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις (4L)

9.5.3.1 Το προφίλ του pH

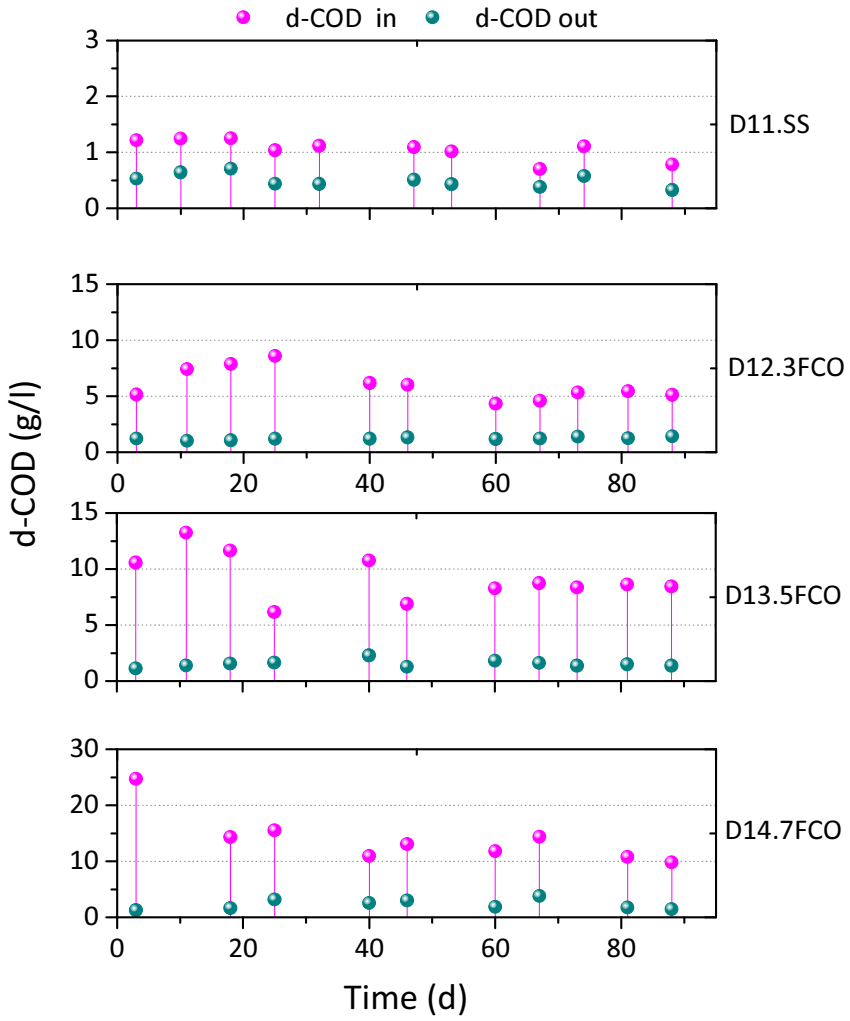
Το Διάγραμμα 9.24 απεικονίζει τα προφίλ του pH εισροής και εκροής του, για μείγματα 0% (100% SS), 3%, 5% και 7% FCO. Κατά την περίοδο πειραματισμού 100% SS, το pH στον αντιδραστήρα ήταν περίπου σταθερό μεταξύ 7,4 και 8,2 (7,7 ± 0,1 μέση τιμή; v=23), ενώ η τιμή εισροής ήταν μεταξύ 6,8 και 7,8. Κατά την προσθήκη 3% FCO, το pH στον αντιδραστήρα ήταν περίπου σταθερό μεταξύ 7,7 και 8,2 (7,9 ± 0,1 μέση τιμή; v=24), ενώ η τιμή εισροής ήταν περίπου 5,7 και 7,3. Το pH εισροής μειώθηκε από 7,4 σε 6,4 λόγω προσθήκης 3% FCO. Τέλος, κατά την προσθήκη 3% και 5% FCO, το pH στον αντιδραστήρα ήταν περίπου σταθερό μεταξύ 7,2 και 7,9 (7,6 ± 0,2 μέση τιμή; v=23), ενώ η τιμή εισροής ήταν 6,3 ± 0,4 (5% FCO) και 6,0 ± 0,4 7% FCO) μέση τιμή. Εντούτοις, το pH εισροής είχε μέγιστη μείωση από 7,4 έως 6,0 λόγω προσθήκης 7% FCO, χωρίς να επηρεάζεται το pH εκροής.



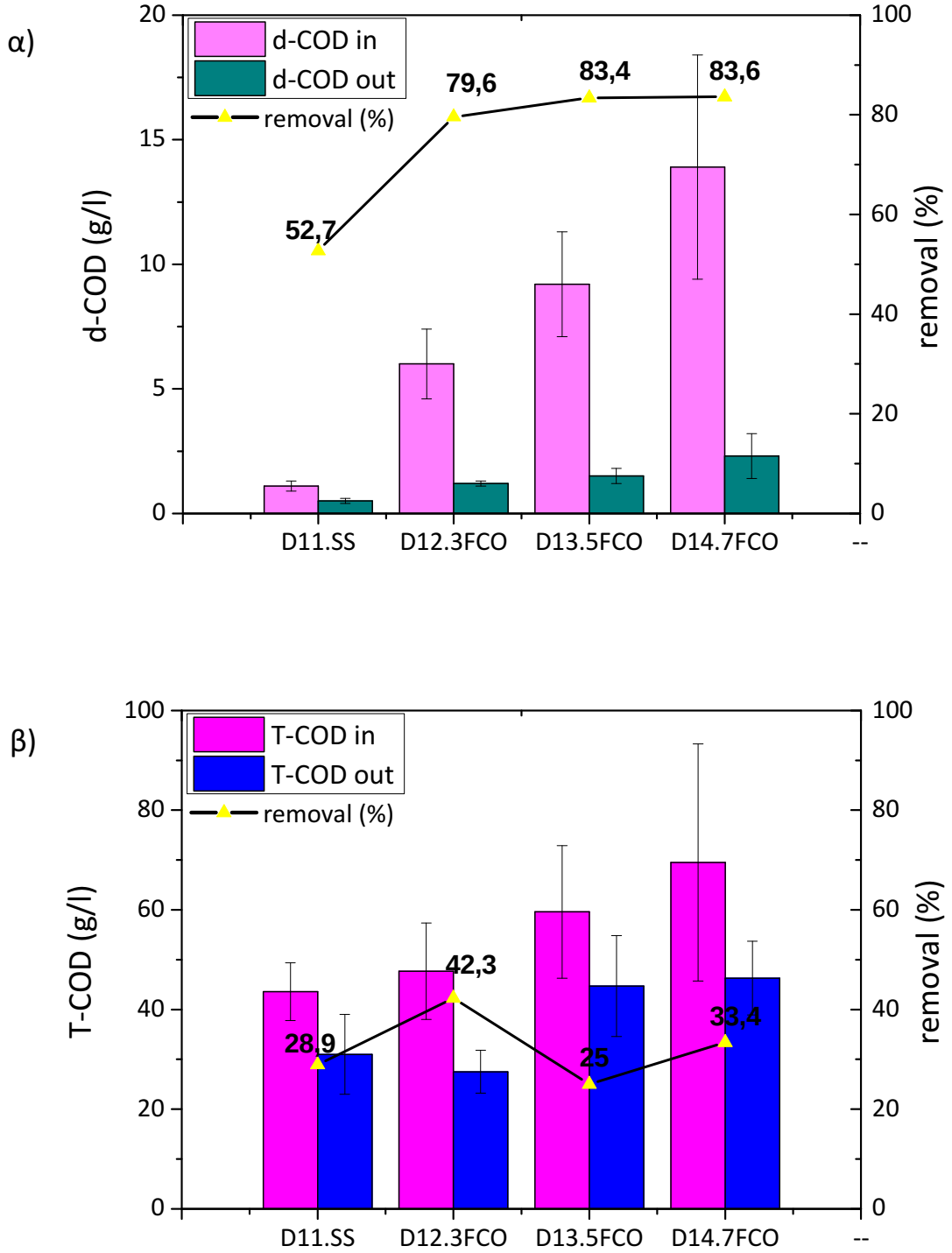
Διάγραμμα 9.24: Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 3% FCO, SS & 5% FCO και SS & 7% FCO, σε συνάρτηση με το χρόνο. D11.SS: (100%SS); D12.3FCO: SS (97%) + FCO (3%); D13.5FCO: SS (95%) + FCO (5%); D14.7FCO: SS (93%) + FCO (7%).

9.5.3.2 Το προφίλ του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (T-COD & d-COD)

Όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 9.26α, ελήφθησαν υψηλές τιμές απομάκρυνσης του d-COD (μεταξύ 79,6% και 83,6%) για διαφορετικές συγκεντρώσεις FCO, ενώ το T-COD απομακρύνθηκε μεταξύ 25% και 42,3% (Διάγραμμα 9.26β). Τα καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης d-COD, περίπου 84%, επιτεύχθηκαν για τα υποστρώματα FCO 5% και 7%, ενώ η για το T-COD ήταν 42,3% για υπόστρωμα 3% FCO. Η απομάκρυνση του COD σε συνδυασμό με την παραγωγή αερίου στον αντιδραστήρα παρείχε αποδείξεις για αποτελεσματική μικροβιακή δραστηριότητα από μεθανογόνα βακτήρια. Συγκρίσιμη ανάλυση της σύνθεσης έχει αναφερθεί από τους Chu et al. (2008) και Lee et al. (2010). Κατά τη διάρκεια ενός συνεχούς πειράματος επεξεργασίας του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων και της αστικής ιλύς, 76,5% του εισερχόμενου COD μετατράπηκε σε αέριο μεθάνιο στον αντιδραστήρα υπό μεσόφιλες συνθήκες (Chu et al., 2008). Καθ 'όλη τη διάρκεια των πειραματικών περιόδων, επιτεύχθηκε υψηλότερη παραγωγή βιοαερίου στον αντιδραστήρα μετά τη συμπλήρωση των FCO στην SS. Αυτή η επίδραση μπορεί να εξηγηθεί από το πρόσθετο COD των αποβλήτων που προστέθηκαν. Σε μια άλλη μελέτη (Martinez-Garcia et al., 2007), οι ερευνητές χρησιμοποίησαν απόβλητα ελαιολάδου με ορό γάλακτος ως συν-υπόστρωμα σε μεσόφιλες συνθήκες, όπου η μέγιστη OLR ήταν 3,0 g COD/l/d, και επιτεύχθηκε απομάκρυνση COD 83%, παρόμοια με τα αποτελέσματά μας. Τα αποτελέσματα για την απομάκρυνση T-COD διαφέρουν από αυτά των περισσότερων προηγούμενων ερευνητών που αναφέρουν διαφορετικές πρώτες ύλες. Συγκεκριμένα, η ολική απομάκρυνση COD από την αναερόβια συν-χώνευση ενός μείγματος αποτελούμενου από 55% OMW, 40% CW και 5% υγρή κοπριά αγελάδας κάτω από μεσόφιλες συνθήκες σε διεργασία δύο σταδίων ήταν 64% έως 79% (Dareioti et al., 2009). Άλλες μελέτες αναφέρουν ότι η συν-χώνευση του OMW με απόβλητα χοιροστασίου με τη χρήση δύο πανομοιότυπων αναερόβιων συστημάτων με τα δικά μας έδειξε απομάκρυνση d-COD περίπου 76% (Marques, 1998, Marques, 2001). Σε μια άλλη μελέτη, η απομάκρυνση d-COD από τη συν-χώνευση SS με OMW (σε αναλογία 70:30 (v/v)) κυμαίνεται μεταξύ 64% και 72% για ρυθμούς οργανικής φόρτωσης μεταξύ 0,49 και 0,75 g d-COD/l/d (Athanasoulia et al., 2012). Ο Πίνακας 9.5 συνοψίζει τα εξετασθέντα αποτελέσματα.



Διάγραμμα 9.25: Το προφίλ του d-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 3% FCO, SS & 5% FCO και SS & 7% FCO, σε συνάρτηση με το χρόνο. D11.SS: (100%SS); D12.3FCO: SS (97%) + FCO (3%); D13.5FCO: SS (95%) + FCO (5%); D14.7FCO: SS (93%) + FCO (7%).

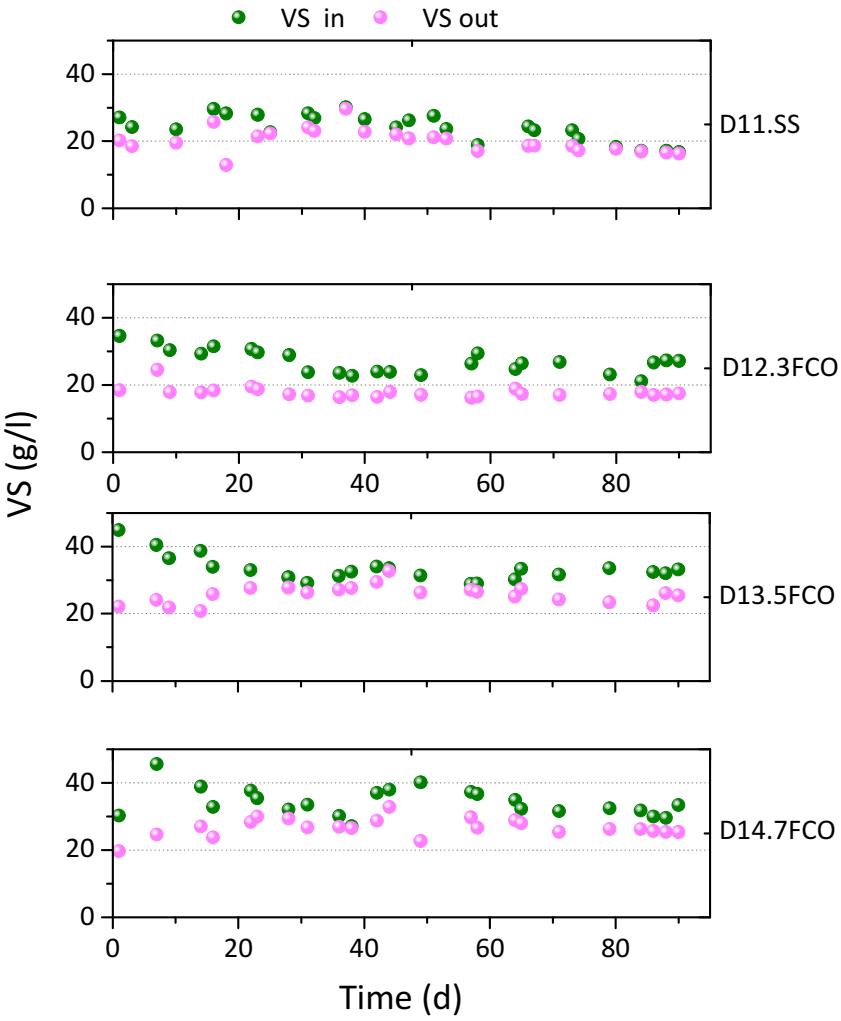


Διάγραμμα 9.26: Μέση τιμή α) T-COD και β) d-COD συγκεντρώσεων εισροής, εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 3% FCO, SS & 5% FCO και SS & 7% FCO.

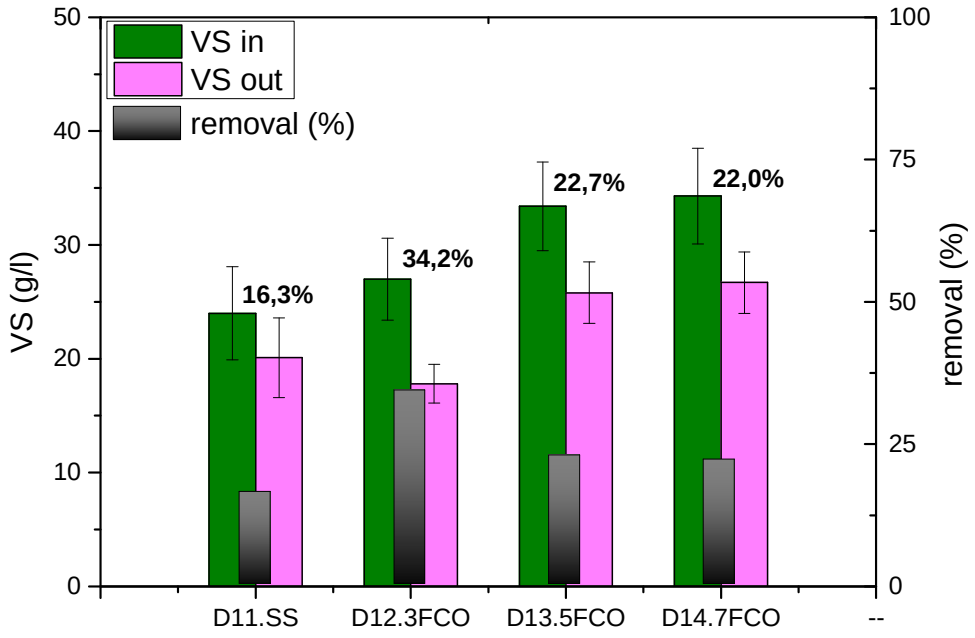
Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

9.5.3.3 Τα πτητικά στερεά

Στο μείγμα τροφοδοσίας η συγκέντρωση VS κυμαίνεται από 24 g/l (με OLR 1,0 kgVS $m^{-3}d^{-1}$) έως 34 g/l (OLR 1,4 kgVS$m^{-3}d^{-1}$) για D11.SS έως D14.7FCO. Οι συγκεντρώσεις της εκροής - υπολείμματος μετρήθηκαν σε ένα εύρος μεταξύ 18 g/l έως 27 g/l, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 9.27. Η συγκέντρωση VS στο μείγμα εισροής αυξήθηκε όταν το μείγμα FCO προστέθηκε στην αστική ιλύ. Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης σε συγκέντρωση VS για όλα τα εξεταζόμενα σενάρια κυμάνθηκε μεταξύ 16% και 34% όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 9.28. Μεταξύ της διαφορετικής συγκέντρωσης FCO, το μείγμα 3% FCO έδειξε την υψηλότερη μείωση VS 34% σε OLR 1,1 kgVS$m^{-3}d^{-1}$, η οποία συμφωνεί με την υψηλότερη αφαίρεση T-COD. Τα μείγματα 5% και 7% FCO έδειξαν σχεδόν την ίδια μείωση VS κατά 22%. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι καθώς η συγκέντρωση αυξάνεται, παρουσιάζει τη χαμηλότερη ικανότητα αποικοδόμησης. Επιπλέον, το Διάγραμμα 9.27 δείχνει ότι η απομάκρυνση VS για τα μείγματα 5% και 7% ήταν χαμηλότερη από εκείνη του 3%. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι, όπως αναφέρουν και οι Ma et al. (2008), η επιπλέον πηγή οργανικού άνθρακα, δηλ. το μείγμα FCO, ενίσχυσε την ανάπτυξη ενεργού βιομάζας, η οποία αύξησε τη συνολική ποσότητα πτητικών στερεών. Σύμφωνα με τους Dareioti et al. (2009), οι οποίοι συγχώνευσαν 20% OMW και 80% κοπριά αγελάδων, η μείωση του VS εκτιμήθηκε στο 34,2%. Η μείωση VS είναι ελαφρώς υψηλότερη για το μείγμα FCO 5% και 7% σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές SS, λόγω των δύσκολων προς βιοαποικοδόμηση συστατικών. Η βέλτιστη μείωση VS θα πρέπει να είναι περίπου 30% μετά την χώνευση ιλύος σύμφωνα με τους Metcalf και Eddy (Metcalf and Eddy et al., 2003).



Διάγραμμα 9.27: Το προφίλ των VS εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης 100% SS, SS & 3% FCO, SS & 5% FCO και SS & 7% FCO, σε συνάρτηση με το χρόνο. D11.SS: (100%SS); D12.3FCO: SS (97%) + FCO (3%); D13.5FCO: SS (95%) + FCO (5%); D14.7FCO: SS (93%) + FCO (7%).



Διάγραμμα 9.28: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση 100% SS, SS & 3% FCO, SS & 5% FCO και SS & 7% FCO.
Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

9.5.4 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα τέταρτης πειραματικής περιόδου 4L

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της τέταρτης πειραματικής περιόδου 4L. Συγκεκριμένα στον Πίνακα 9.5 παρατίθενται οι μέσες τιμές, του παραγόμενου βιοαερίου, η ποσοστιαία αύξηση βιοαερίου με την προσθήκη FCO στην SS, η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο και η ποσοστιαία αύξηση του, οι μέσες τιμές pH, VS και T-COD εισροής και εκροής των αντιδραστήρων καθώς και η ποσοστιαία απομάκρυνση των VS, T-COD και d-COD.

Πίνακας 9.5: Αποτελέσματα 4^{ης} εργαστηριακής πειραματικής περιόδου 4L.

Παράμετρος	SS (100%)	SS (97%) & FCO (3%)	SS (95%) & FCO (5%)	SS (93%) & FCO (7%)
Παραγόμενο βιοαέριο (ml/d)	1312 ± 395	533 ± 160	3516 ± 648	3543 ± 498
Παραγόμενο βιοαέριο ($ml_{biogas}/l_{reactor}/d$)	437 ± 132	533 ± 160	1172 ± 216	1181 ± 156

Παράμετρος	SS (100%)	SS (97%) & FCO (3%)	SS (95%) & FCO (5%)	SS (93%) & FCO (7%)
Αύξηση βιοαερίου (%)	-	22	168	170
Σύσταση βιοαερίου σε CH_4 (%)	65,6 ± 0,5	68,9 ± 4,4	69,5 ± 2,7	66,6 ± 1,4
Αύξηση βιοαερίου σε μεθάνιο (%)	-	3,3	3,9	1,0
pH in	7,4 ± 0,3	6,4 ± 0,4	6,3 ± 0,4	6,0 ± 0,4
pH out	7,7 ± 0,1	7,9 ± 0,1	7,7 ± 0,2	7,6 ± 0,2
VS in (g/l)	24,0 ± 4,1	27,0 ± 3,6	33,4 ± 3,9	34,3 ± 4,2
VS out (g/l)	20,1 ± 3,5	17,8 ± 1,7	25,8 ± 2,7	26,7 ± 2,7
Απομάκρυνση VS (%)	16,3	34,2	22,7	22,0
T-COD in (g/l)	43,6 ± 5,5	47,7 ± 9,7	59,6 ± 13,3	69,5 ± 23,8
T-COD out (g/l)	31,0 ± 7,5	27,5 ± 4,3	44,7 ± 10,1	46,3 ± 7,4
Απομάκρυνση T-COD (%)	28,9	42,3	25,0	33,4
Απομάκρυνση d-COD (%)	52,7	79,6	83,4	83,6

9.6 Σύγκριση εργαστηριακών χειρισμών

9.6.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών και υλικών τροφοδοσίας εργαστηριακών αντιδραστήρων

Στην σύνθεση των πρώτων υλών παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές όπως παρατηρείται στον παρακάτω Πίνακα και όπως αναλύεται στις προηγούμενες παραγράφους. Η γλυκερίνη (CG) παρουσιάζει υψηλότερο οργανικό φορτίο (2400 g/l ως συνολικό COD) σε σύγκριση με τα άλλα έξι απόβλητα (44,1 g/l (μέση τιμή L1, L2, L3 και L4), 151,3 g/l, 20,3 g/l, 63,4 g/l (μέση τιμή L3 και L4) και 97 g/l για αστική ιλύ (SS), ΑΣΑ (FW), στέμφυλα (GR), τυρόγαλο (CW) και κατσίγαρο (OMW) αντίστοιχα) με αποτέλεσμα την αύξηση του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας μετά την προσθήκη των FW, GR, CG και FCO ενώ με την προσθήκη του CW παρουσιάζεται μείωση του οργανικού φορτίου του μείγματος. Τα OMW, CG και CW έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο σε σύγκριση με τα SS, επομένως ο λόγος COD/N είναι αντίστοιχα υψηλότερος για αυτούς. Ενώ τα FW, GR και SM έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα αζώτου σε σχέση με την SS. Οι τιμές pH των FW, GR, OMW και CW είναι σημαντικά όξινες σχετικά με το σχεδόν ουδέτερο pH της ιλύος και το βασικό της γλυκερίνης και της κοπριάς αιγοπροβάτων με αποτέλεσμα την μείωση του pH της τροφοδοσίας για προσθήκη FW, OMW, CW και FCO και σχεδόν σταθερό pH για την προσθήκη GR, SM και CG. Τέλος, η αστική ιλύς παρουσίασε μέση συνολική περιεκτικότητα σε στερεά (TS) 31,1 g/l (μέση τιμή L1, L2, L3 και L4), ενώ τα υπόλοιπα ήταν πολύ πυκνότερα εκτός από το εκχύλισμα από στέμφυλα. Συνεπώς με την προσθήκη του μείγματος γλυκερίνης και κοπριάς ή ΑΣΑ η περιεκτικότητα σε στερεά διπλαστιάστηκε ενώ με την προσθήκη των υπόλοιπων αποβλήτων αυξήθηκε. Η προσθήκη τυρόγαλου είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση σε στερεά σχεδόν τα 7 g/l. Στον Πίνακα 9.6 παρουσιάζονται συνολικά τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των πρώτων υλών ενώ στον Πίνακα 9.7 των υλικών τροφοδοσίας.

Πίνακας 9.6: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων εργαστηριακών αντιδραστήρων.

Περίοδος	1L			2L			3L					4L			
Παράμετρος	**SS**	**FW**	**GR**	**SS**	**SM**	**CG**	**SS**	**CW**	**SM**	**CG**	**FW**	**SS**	**FW**	**CW**	**OMW**
pH	6,9 ± 0,4	4.2 ± 0.1	3.2 ± 0.1	6,9 ± 0,2	8.3 ± 0.1	9.5 ± 0.1	7,5 ± 0,1	5.2 ± 1.4	8.3 ± 0.1	9.5 ± 0.1	4,2 ± 0,1	7,4 ± 0,3	4,2 ± 0,1	3,9 ± 1,2	5,1 ± 0,1
TS (g/l)	29,4 ± 2,1	122.6 ± 4.0	6.64±1.7	29,4 ± 2,1	850 ± 24	662 ± 28	35,0 ± 3,8	61 ± 2	850 ± 24	662 ± 28	122,6 ± 4,0	31,6 ± 6,9	122,6 ± 4,0	44,1 ± 2	62,3 ± 2,3
VS (g/l)	21,6 ± 1,4	107.0 ± 4.7	3.38 ± 1.2	21,0 ± 1,6	474 ± 10	623 ± 27	23,9 ± 2,1	49 ± 1.2	474 ± 10	623 ± 27	107,0 ± 4,7	24 ± 4,1	107,0 ± 4,7	35,4 ± 1,4	52 ± 1,6
T-COD (g/l)	44,9 ± 7,4	151.3 ± 10.0	20.3 ± 12.1	37,1 ± 2,5	-	2400 ± 53	50,7 ± 7,6	66 ± 8.2	-	2400 ± 53	151,3 ± 10,0	43,6 ± 5,8	151,3 ± 10,0	61,8 ± 2,3	97 ± 7,2
N (g/l)	2,2 ± 0,2	2.8 ± 0.5	18 ± 5	2,0 ± 0,1	20.3 ± 4.5	0	2,0 ± 0,1	0.6 ± 0.4	20.3 ± 4.5	0	2.8 ± 0.5	2,2 ± 0,2	2,8 ± 0,5	0,6 ± 0,4	0,1 ± 0,01

Πίνακας 9.7: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά υλικών τροφοδοσίας εργαστηριακών αντιδραστήρων.

Περίοδος	1L			2L			3L				4L			
Παράμετρος	**SS (100%)**	**SS (95%) & FW (5%)**	**SS (95%) & GR (5%)**	**SS (100%)**	**SS (95%) & SM (5%)**	**SS (95%) & CG (5%)**	**SS (100%)**	**SS (90%) & CW (10%)**	**SS (90%) & SM (5%) & CG (5%)**	**SS (90%) & FW (5%) & CG (5%)**	**SS (100%)**	**SS & 3% FCO**	**SS & 5% FCO**	**SS & 7% FCO**
pH	6,9 ± 0,4	6,2 ± 0,30	6,9 ± 0,5	6,9 ± 0,2	6,9 ± 0,2	6,0 ± 0,8	7,5 ± 0,1	7,1 ± 0,3	7,4 ± 0,7	6,8 ± 0,6	7,4 ± 0,3	6,4 ± 0,4	6,3 ± 0,4	6,0 ± 0,4
TS (g/l)	29,4 ± 2,1	30,4 ± 3,3	33,1 ± 3,0	29,4 ± 2,1	43,0 ± 5,7	40,9 ± 7,9	35,0 ± 3,8	27,5 ± 1,6	63,0 ± 4,2	49,6 ± 3,0	31,6 ± 6,9	38,2 ± 4,2	42,6 ± 6,0	47 ± 5,9
VS (g/l)	21,6 ± 1,4	25,4 ± 1,9	24,5 ± 1,4	21,0 ± 1,6	32,4 ± 2,5	30,5 ± 5,1	23,9 ± 2,1	19,7 ± 1,4	48,1 ± 5,2	40,9 ± 4,3	24 ± 4,1	26,6 ± 3,4	30,7 ± 4,9	32,7 ± 6,1
T-COD (g/l)	44,9 ± 7,4	53,7 ± 5,5	46,1 ± 4,1	37,1 ± 2,5	48,9 ± 6,9	101,1 ± 4,0	50,7 ± 7,6	37,8 ± 4,6	111,2 ± 6,3	126,9 ± 22,3	43,6 ± 5,8	47,7 ± 9,7	59,6 ± 13,3	69,5 ± 23,8
d-COD (g/l)	0,4 ± 0,2	2,9 ± 0,7	-	0,2 ± 0,1	0,7 ± 0,1	31,2 ± 1,8	0,5 ± 0,1	3,6 ± 1,6	34,2 ± 2,7	31,9 ± 4,9	0,3 ± 0,1	6,0 ± 1,4	9,2 ± 2,1	13,9 ± 4,5
N (g/l)	2,2 ± 0,2	1,9 ± 0,1	-	2,0 ± 0,1	2,3 ± 0,5	2,1 ± 0,2	2,0 ± 0,1	6,4 ± 0,7	8,4 ± 1,7	7,3 ± 0,1	2,2 ± 0,2	-	-	-

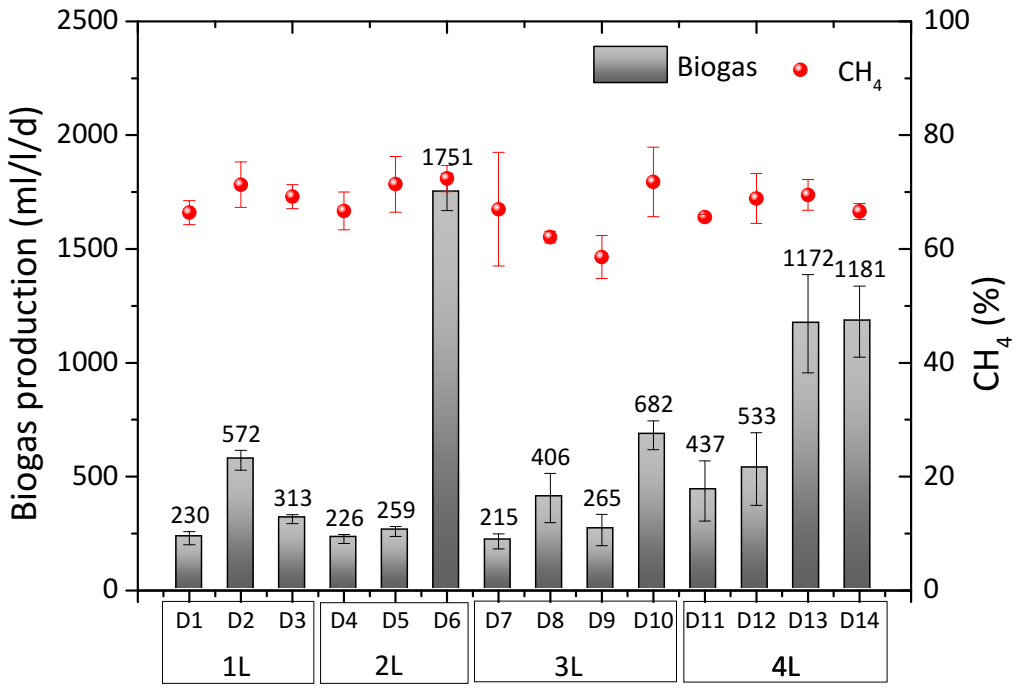
9.6.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου εργαστηριακών αντιδραστήρων

Ο αντιδραστήρας αποκρίθηκε διαφορετικά σε κάθε υπόστρωμα. Σε όλες τις περιπτώσεις η προσθήκη αγροβιομηχανικών αποβλήτων είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής βιοαερίου. Η μεγαλύτερη αύξηση παρατηρείται όταν χρησιμοποιήθηκε 5% CG (D6.CG) ως συν-υπόστρωμα στην αναερόβια χώνευση ιλύος. Η αντίστοιχη αύξηση εκτιμάται από 226 ± 20 $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$ έως 1751 ± 82 $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$ (674%). Ενώ η χειρότερη ανάκτηση του βιοαερίου εξασφαλίστηκε με 5% SM όπου το ημερήσιο βιοαέριο αυξήθηκε από 226 ± 20 $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$ σε 259 ± 21 $ml_{biogas}/l_{reactor}/d$ (αύξηση σχεδόν 14%). Μικρή αύξηση (22% - 23%) παρατηρήθηκε και με την προσθήκη 3%FCO και SM-CG. Η προσθήκη FW αύξησε σημαντικά την παραγωγή βιοαερίου ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιήθηκε ένα μείγμα FW & CG. Ένα μείγμα 5% FW αύξησε την παραγωγή βιοαερίου στο 148%, το μείγμα 5%FCO & 7%FCO την αύξησε περίπου κατά 170% ενώ το 5% FW και 5% CG έφτασε σχεδόν το 220%.

Το Διάγραμμα 9.30 είναι ένα γράφημα παραγωγής βιοαερίου για κάθε περίπτωση το οποίο παρουσιάζει συνοπτικά στατιστικά στοιχεία, συμπεριλαμβανομένης της διάμεσης, μέσης, ελάχιστης και μέγιστης τιμής για κάθε περίπτωση. Τα σύνολα δεδομένων D8 έως D14 του αντιδραστήρα δεν είναι συμμετρικά (ο διάμεσος δεν βρίσκεται στο κέντρο του κουτιού). Επιπλέον, τα διαφορετικά γράμματα πάνω από τις μπάρες δηλώνουν στατιστική σημαντική διαφορά ($p < 0,05$) μεταξύ των υποστρωμάτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. Οι αντιδραστήρες D1, D4 και D7, όπου χωνεύεται το 100% SS, σε επίπεδο 0,05, τα μέσα παραγωγής βιοαερίου δεν διαφέρουν σημαντικά ($p = 0,06$, που είναι μεγαλύτερα από 0,05). Επιπλέον, οι χωνευτές D5 και D9, D2 και D12, D8 και D11, D11 και D12 και D13 και D14 δεν διαφέρουν σημαντικά ($p = 0,6$, $p = 0,07$, $p = 0,4$, $p = 0,07$ και $p = 0,9$). Η ανάλυση της διακύμανσης για την παραγωγή βιοαερίου για τους άλλους συνδυασμούς υποστρωμάτων έδειξε ότι υπήρξαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δοκιμασμένων συνδυασμών ($p << 0.05$).

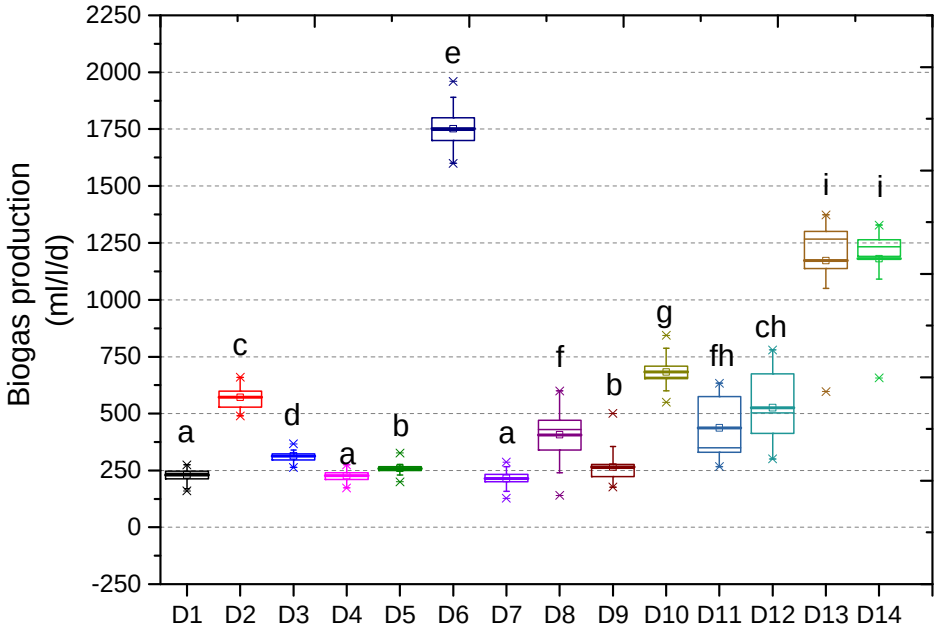
Η περιεκτικότητα του μεθανίου στο βιοαέριο κυμάνθηκε μεταξύ 66,4% και 67% για την SS με μέση τιμή 66,4% και παραγωγή βιομεθανίου μεταξύ 144 και 287 $ml/l_{reactor}/d$. Η μέγιστη περιεκτικότητα μεθανίου στο βιοαέριο παρατηρήθηκε μετά από 5% προσθήκη CG και μετά από μείγμα προσθήκης 5% FW & 5% CG σε αστική ιλύ με μέση τιμή περίπου 72% και μέγιστη παραγωγή βιομεθανίου 1268 $ml/l_{reactor}/d$ μετά από προσθήκη 5% CG (Πίνακας 9.8). Επιπλέον, παρατηρήθηκε μείωση του ποσοστού μεθανίου 5% και 8% μετά την προσθήκη CW και μείγματος SM-CG σε SS αντίστοιχα. Σε αντίθεση με αυτή τη μείωση, παρατηρείται αύξηση της

παραγωγής βιομεθανίου λόγω αύξησης του βιοαερίου. Συγκεκριμένα, συγκρίνοντας την περιεκτικότητα σε μεθανίου του SS και την αντίστοιχη περιεκτικότητα μετά την προσθήκη των μειγμάτων παρατηρείται μια αύξηση μεταξύ 1% και 5,7%.



Διάγραμμα 9.29: Μέση τιμή παραγωγής βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα και μέση τιμή ποσοστιαίας σύστασης του παραγόμενου αερίου σε μεθάνιο για τις τέσσερις εργαστηριακές περιόδους ΑΧ. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

D1: (100%SS); D2: SS (95%) + FW (5%); D3: SS (95%) + GR (5%); D4: (100%SS); D5: SS (95%) + SM (5%); D6: SS (95%) + CG (5%); D7: (100%SS); D8: SS (90%) + CW (10%); D9: SS (90%) + SM & CG (5% & 5%); D10: SS (90%) + FW & CG (5% & 5%), D11: (100%SS); D12: SS (97%) + FCO (3%); D13: SS (95%) + FCO (5%); D14: SS (93%) + FCO (7%).



Διάγραμμα 9.30: Μέση τιμή παραγωγής βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα και μέση τιμή ποσοστιαίας σύστασης του παραγόμενου αερίου σε μεθάνιο για τις τέσσερις εργαστηριακές περιόδους ΑΧ. Διαφορετικά γράμματα πάνω από τις μπάρες δηλώνουν στατιστική σημαντική διαφορά ($p<0,05$) μεταξύ των υποστρωμάτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

D1: (100%SS); D2: SS (95%) + FW (5%); D3: SS (95%) + GR (5%); D4: (100%SS); D5: SS (95%) + SM (5%); D6: SS (95%) + CG (5%); D7: (100%SS); D8: SS (90%) + CW (10%); D9: SS (90%) + SM & CG (5% & 5%); D10: SS (90%) + FW & CG (5% & 5%), D11: (100%SS); D12: SS (97%) + FCO (3%); D13: SS (95%) + FCO (5%); D14: SS (93%) + FCO (7%).

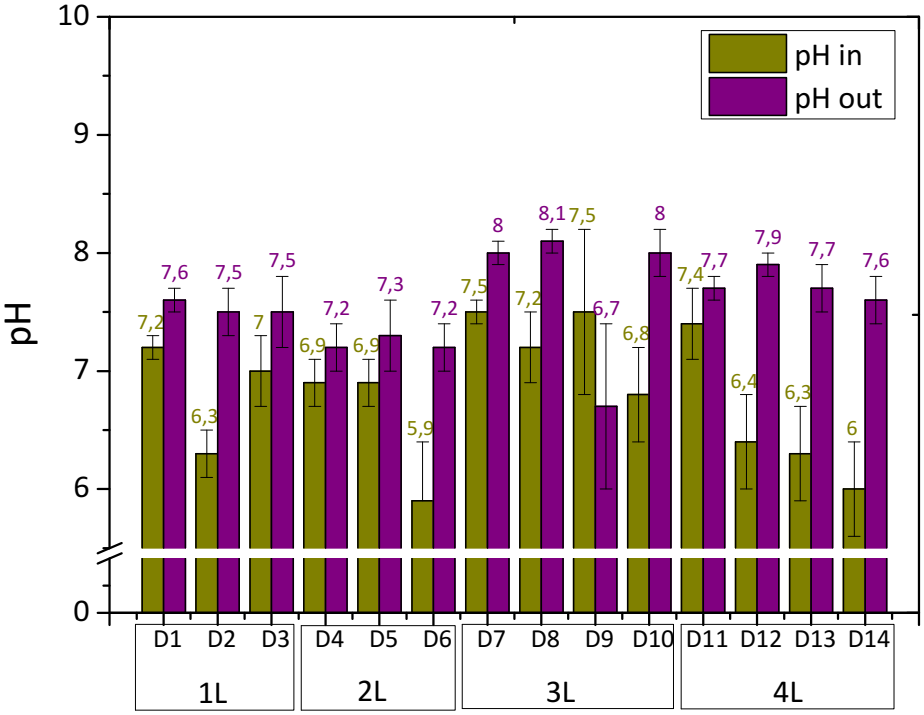
Πίνακας 9.8: Αποτελέσματα βιοαερίου εργαστηριακών αντιδραστήρων.

Περίοδος	1L			2L			3L				4L			
Παράμετρος	**D1.SS**	**D2.FW**	**D3.GR**	**D4.SS**	**D5.SM**	**D6.CG**	**D7.SS**	**D8.CW**	**D9. SM-CG**	**D10. FW-CG**	**D11.SS**	**D12. 3FCO**	**D13. 5FCO**	**D14. 7FCO**
Παραγόμενο βιοαέριο (ml_{biogas}/ $l_{reactor}$/d)	230 ± 29	572 ± 44	313 ± 19	226 ± 20	259 ± 21	1751 ± 82	215 ± 33	406 ± 108	265 ± 69	682 ± 63	437 ± 132	533 ± 160	1172 ± 216	1181 ± 156
Αύξηση βιοαερίου (%)	-	148	36	-	14	674	-	89	23	217	-	22	168	170
Σύσταση βιοαερίου σε CH_4 (%)	66,4 ± 2,1	71,3 ± 4,0	69,2 ± 2,1	66,7 ± 3,3	71,4 ± 4,9	72,4 ± 2,3	67,0 ± 10	62,1 ± 1,0	58,6 ± 3,8	71,8 ± 6,1	65,6 ± 0,5	68,9 ± 4,4	69,5 ± 2,7	66,6 ± 1,4
Παραγόμενο βιομεθάνιο (ml_{biogas}/ $l_{reactor}$/d)	153 ± 19	408 ± 31	217 ± 13	151 ± 13	185 ± 15	1268 ± 59	144 ± 22	248 ± 65,8	155 ± 40,7	490 ± 45,5	287 ± 116	367 ± 98,6	815 ± 175,2	787 ± 84,5

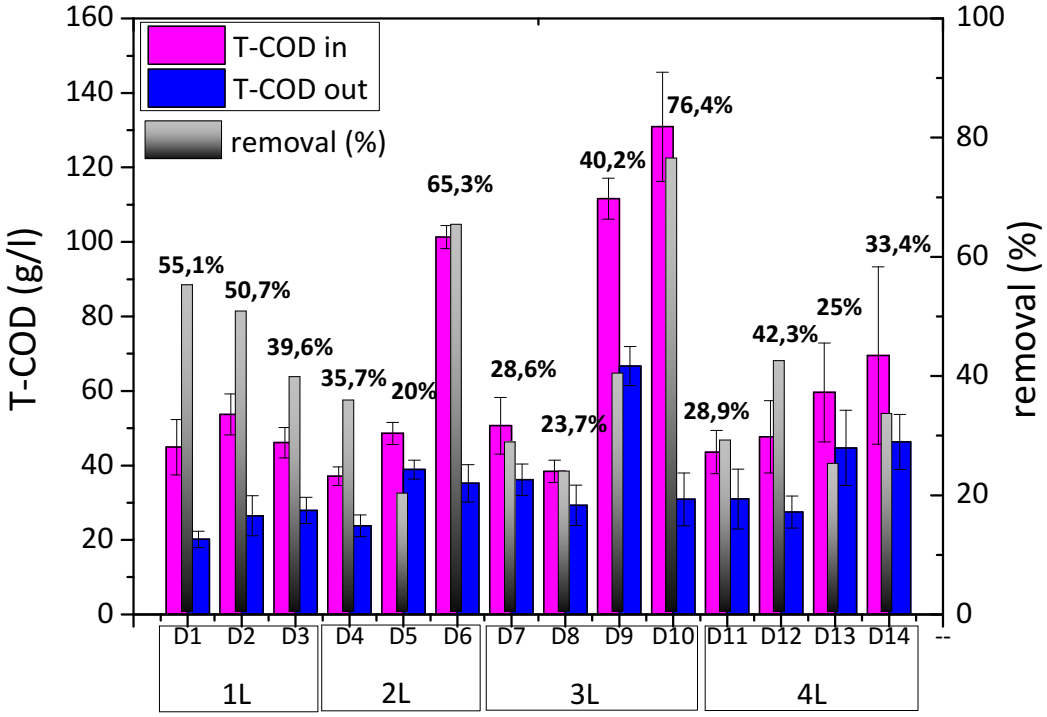
9.6.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις εργαστηριακών αντιδραστήρων

Τα Διαγράμματα 9.31, 9.32 και 9.33 απεικονίζουν τις μέσες τιμές του pH, T-COD και VS στον κάθε αντιδραστήρα που τροφοδοτείται με SS και μείγματα SS και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Σε κάθε περίπτωση το pH μετρήθηκε στο πλαίσιο των βέλτιστων τιμών για την αναερόβια χώνευση. Κατά την περίοδο πειραματισμού του SS & SM-CG, το pH στον αντιδραστήρα παρουσιάσε την μικρότερη τιμή 6,7 ± 0,7 (μέση τιμή) ενώ με την προσθήκη του SS & CW την μεγαλύτερη τιμή 8,1 ± 0,1 (μέση τιμή). Επιπλέον, το pH εισροής μειώθηκε εξαιτίας της προσθήκης των αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων, χωρίς να επηρεάζεται το pH εκροής. Τέλος, κατά τη διάρκεια της συν-χώνευσης SS & SM και SS & SM-CG, το pH εισροής μετά την προσθήκη SM και SM & CG παρέμεινε σταθερό χωρίς να επηρεάζει το pH εκροής (Διάγραμμα 9.31).

Η συγκέντρωση T-COD ήταν κατά προσέγγιση διπλή στο μείγμα τροφοδοσίας κατά τη διάρκεια ολόκληρης της δοκιμαστικής περιόδου, ενώ για το D10 ήταν τέσσερις φορές υψηλότερη στο μείγμα τροφοδοσίας με την καλύτερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης TCOD περίπου 76%. Το Διάγραμμα 9.32 δείχνει τις συγκεντρώσεις των T-COD σε κάθε αντιδραστήρα και τη μείωση μέσω των αντίστοιχων αναερόβιων διεργασιών. Οι μετρούμενες τιμές στο μείγμα εισόδου κυμαίνονταν από 37 g/l σε D4 έως 131 g/l σε D10 και η εκροή κυμαινόταν από 20 g/l σε D1 έως 67 g/l σε D9. Τέλος, το ποσοστό μείωσης T-CODs ήταν μεταξύ 20% και 76%, επιβεβαιώνοντας την ικανότητα αποικοδόμησης της βιομάζας σε υψηλότερες φορτίσεις. Τέλος, κατά τη διάρκεια της περιόδου πειραματισμού 95% SS & 5% FW και 90% SS & 5% FW & 5% CG, η μέση συγκέντρωση T-COD στον αντιδραστήρα ήταν 26,5 ± 5,4 g/l και 30,9 ± 7,1 g/l με αποτέλεσμα την μέση απόδοση απομάκρυνσης T-COD 51% και 76% αντίστοιχα γεγονός που αποδεικνύει τα θετικά αποτελέσματα της συν-χώνευσης της βιομάζας.



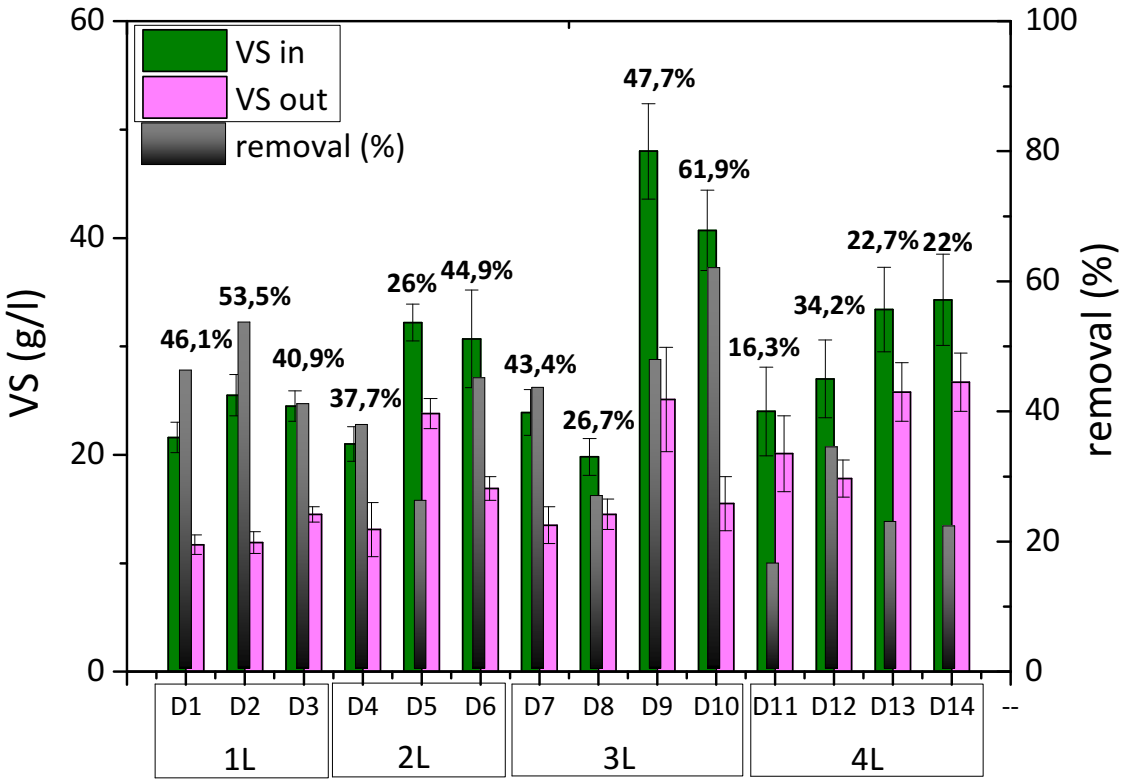
Διάγραμμα 9.31: Μέση τιμή pH τροφοδοσίας και αντιδραστήρα κατά την αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.



Διάγραμμα 9.32: Μέση τιμή T-COD συγκεντρώσεων τροφοδοσίας και αντιδραστήρα και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

D1: (100%SS); D2: SS (95%) + FW (5%); D3: SS (95%) + GR (5%); D4: (100%SS); D5: SS (95%) + SM (5%); D6: SS (95%) + CG (5%); D7: (100%SS); D8: SS (90%) + CW (10%); D9: SS (90%) + SM & CG (5% & 5%); D10: SS (90%) + FW & CG (5% & 5%), D11: (100%SS); D12: SS (97%) + FCO (3%); D13: SS (95%) + FCO (5%); D14: SS (93%) + FCO (7%).

Στο μείγμα τροφοδοσίας, η συγκέντρωση VS κυμαίνεται από 20 g/l έως 48 g/l για D1 έως D14. Οι συγκεντρώσεις του υπολείμματος κυμαίνονταν από 12 g/l έως 27 g/l, όπως φαίνεται στο Διάγραμα 9.33. Η συγκέντρωση VS στο μείγμα εισροής αυξήθηκε όταν προστέθηκαν στερεά απόβλητα στην αστική ιλύ (εξαίρεση αποτελεί η προσθήκη του CW), με αποτέλεσμα τις τιμές VS που καταγράφηκαν στην έξοδο του αντιδραστήρα να παρουσιάζονται σε μια περιοχή από 12 g/l έως 27 g/l κατά τη διάρκεια όλων των διαφορετικών φάσεων. Αυτό υπογράμμισε την καλή προσαρμοστικότητα της βιομάζας για την αντιμετώπιση περισσότερο συγκεντρωμένων φορτίων. Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης σε συγκέντρωση VS για όλα τα εξεταζόμενα σενάρια κυμάνθηκε μεταξύ 16% και 62% όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 9.33. Μεταξύ των διαφόρων αποβλήτων, ο αντιδραστήρας D10 έδειξε τη μεγαλύτερη μείωση VS (62%), η οποία συμφωνεί με μία από τις υψηλότερες αποδόσεις μεθανίου και την υψηλότερη αρχική περιεκτικότητα COD αυτού του μείγματος. Ο αντιδραστήρας D5 έδειξε μια μείωση VS 26%, η οποία συμφωνεί με τη μικρότερη προσαύξηση βιοαερίου και τη μικρότερη απομάκρυνση του TCOD. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ξηρή κοπριά αιγοπροβάτων παρουσιάζει τη μικρότερη ικανότητα αποικοδόμησης σε σύγκριση με την ακατέργαστη γλυκερίνη. Οι αντιδραστήρες D13 & D14 έδειξαν την μικρότερη απομάκρυνση VS περίπου 22-23%, αλλά αυξημένη παραγωγή βιοαερίου. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι καθώς η συγκέντρωση του συγκεκριμένου μείγματος αυξάνεται, παρουσιάζει τη χαμηλότερη ικανότητα αποικοδόμησης. Επιπλέον, το Διάγραμμα 9.33 δείχνει ότι η απομάκρυνση VS στους αντιδραστήρες D13.5FCO & D14.7FCO ήταν χαμηλότερη από εκείνη του D12.3FCO. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι, όπως αναφέρει και ο Ma et al. (2008), η επιπλέον πηγή οργανικού άνθρακα, δηλ. το μείγμα FCO, ενίσχυσε την ανάπτυξη ενεργού βιομάζας, η οποία αύξησε τη συνολική ποσότητα πτητικών στερεών. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα του αντιδραστήρα D10 όπου η επιπλέον βιομάζα παρουσιάζει την μέγιστη απομάκρυνση VS με υψηλή απόδοση σε παραγωγή βιοαερίου.



Διάγραμμα 9.33: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων τροφοδοσίας και αντιδραστήρα και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων.
Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

Πίνακας 9.9: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων εργαστηριακών αντιδραστήρων.

Περίοδος	1L			2L			3L				4L			
Παράμετρος	**D1.SS**	**D2.FW**	**D3.GR**	**D4.SS**	**D5.SM**	**D6.CG**	**D7.SS**	**D8.CW**	**D9. SM-CG**	**D10. FW-CG**	**D11.SS**	**D12. 3FCO**	**D13. 5FCO**	**D14. 7FCO**
pH in	7,2 ± 0,1	6,3 ± 0,2	7,0 ± 0,3	6,9 ± 0,2	6,9 ± 0,2	5,9 ± 0,5	7,5 ± 0,1	7,2 ± 0,3	7,5 ± 0,7	6,8 ± 0,4	7,4 ± 0,3	6,4 ± 0,4	6,3 ± 0,4	6,0 ± 0,4
pH out	7,6 ± 0,1	7,5 ± 0,2	7,5 ± 0,3	7,2 ± 0,2	7,3 ± 0,3	7,2 ± 0,2	8,0 ± 0,1	8,1 ± 0,1	6,7 ± 0,7	8,0 ± 0,2	7,7 ± 0,1	7,9 ± 0,1	7,7 ± 0,2	7,6 ± 0,2
VS in (g/l)	21,6 ± 1,4	25,4 ± 1,9	24,5 ± 1,4	21,0 ± 1,6	32,2 ± 1,7	30,7 ± 4,5	23,9 ± 2,1	19,8 ± 1,7	48,0 ± 4,4	40,7 ± 3,7	24,0 ± 4,1	27,0 ± 3,6	33,4 ± 3,9	34,3 ± 4,2
VS out (g/l)	11,7 ± 0,9	11,9 ± 1,0	14,5 ± 0,7	13,1 ± 2,5	23,8 ± 1,4	16,9 ± 1,1	13,5 ± 1,7	14,5 ± 1,4	25,1 ± 4,8	15,5 ± 2,5	20,1 ± 3,5	17,8 ± 1,7	25,8 ± 2,7	26,7 ± 2,7
Απομάκρυνση VS (%)	46,1	53,5	40,9	37,7	26,0	44,9	43,4	26,7	47,7	61,9	16,3	34,2	22,7	22,0
T-COD in (g/l)	44,9 ± 7,4	53,7 ± 5,5	46,1 ± 4,1	37,1 ± 2,5	48,6 ± 3,0	101,3 ± 3,1	50,7 ± 7,6	38,4 ± 3,0	111,6 ± 5,5	130,9 ± 14,7	43,6 ± 5,5	47,7 ± 9,7	59,6 ± 13,3	69,5 ± 23,8
T-COD out (g/l)	20,2 ± 2,2	26,5 ± 5,4	27,9 ± 3,5	23,8 ± 2,9	38,9 ± 2,5	35,2 ± 5,0	36,2 ± 4,2	29,3 ± 5,4	66,7 ± 5,2	30,9 ± 7,1	31,0 ± 7,5	27,5 ± 4,3	44,7 ± 10,1	46,3 ± 7,4
Απομάκρυνση T-COD (%)	55,1	50,7	39,6	35,7	20,0	65,3	28,6	23,7	40,2	76,4	28,9	42,3	25,0	33,4

9.6.4 Πτητικά Λιπαρά οξέα εργαστηριακών αντιδραστήρων

Τα επίπεδα VFAs παρέμειναν μηδενικά ή πολύ χαμηλά σε όλα τα συστήματα. Η απουσία των VFAs καταδεικνύει ότι το μεθανογενές στάδιο δεν διαταράχθηκε και το μεθάνιο από αυτά τα ενδιάμεσα ήταν γρήγορο. Ως εκ τούτου, μια χαμηλή συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων αποδεικνύει σταθερές συνθήκες κατά τη διεργασία αναερόβιας χώνευσης. Καθ' όλη τη διάρκεια των εργαστηριακών πειραματικών περιόδων, δεν υπήρξε πρόβλημα συσσώρευσης ΠΛΟ στον αντιδραστήρα. Η συγκέντρωσή τους παρέμεινε σε πολύ χαμηλά επίπεδα διασφαλίζοντας έτσι τη σταθερότητα της διεργασίας.

Αυτή η σελίδα αφέθηκε σκόπιμα κενή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΧΕΙΡΙΣΜΟΙ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΠΙΛΟΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

10.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των χειρισμών αναερόβιας χώνευσης πιλοτικών αντιδραστήρων. Συνολικά εξετάστηκαν τέσσερα (4) διαφορετικά υποστρώματα (αστική ιλύς, αστική ιλύς & κατσίγαρος, αστική ιλύς & γλυκερίνη και αστική ιλύς & τυρόγαλο). Οι τρεις (3) διαφορετικοί πειραματικές περίοδοι, τα υλικά τροφοδοσίας και οι διατάξεις των πειραμάτων παρουσιάζονται στην παράγραφο 6.5. Οι ιδιότητες των δειγμάτων καθώς και τα πειραματικά αποτελέσματα για κάθε σειρά μετρήσεων παρουσιάζονται στις παρακάτω παραγράφους.

Τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης πραγματοποιήθηκαν σε διάστημα 120 ημερών για κάθε πειραματική περίοδο. Οι τρεις πειραματικές περίοδοι καθώς και οι φάσεις λειτουργίας τους συνοψίζονται στο Πίνακα 10.1.

Πίνακας 10.1: Σύνοψη πιλοτικών πειραματικών συνθηκών.

Παράμετρος	1P-D1.OMW		2P-D2.CG		3P-D3.CW	
	SS	SS & 5% OMW	SS	SS & 5% CG	SS	SS & 5% CW
HRT (days)	24		24		24	
$T\text{-}COD_{in}$ (g/l)	22 - 25	28 - 42	48 – 53	94 - 123	41 - 45	37 - 42
VS_{in} (g/l)	12 - 14	17 - 26	15 - 27	32 - 44	21 - 28	21 - 33
OLR ($kgVS\ m^{-3}d^{-1}$)	0,5 - 0,6	0,7 – 1,1	0,6 – 1,1	1,3 – 1,8	0,9 – 1,2	0,9 – 1,4

10.2 Πρώτη πειραματική περίοδος (1P)

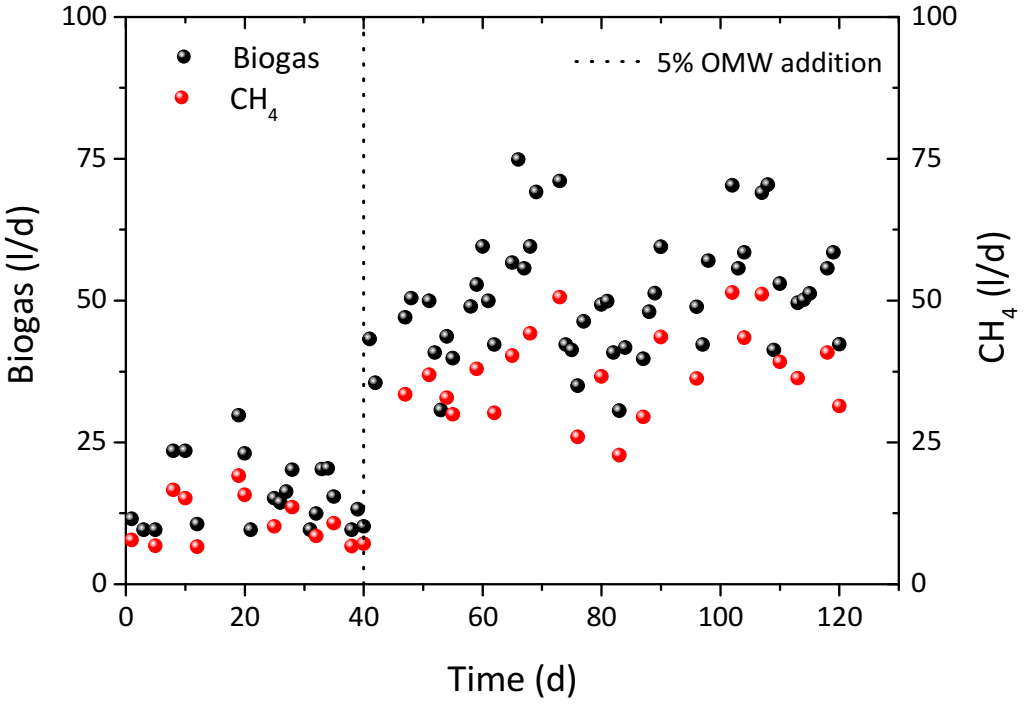
10.2.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών (1P)

Αρχικά μελετήθηκαν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των πρώτων υλών - αποβλήτων καθώς και των υλικών τροφοδοσίας. Στην σύνθεση των πρώτων υλών παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές όπως παρατηρείται στον Πίνακα 6.16. Ο κατσίγαρος (OMW) παρουσιάζει υψηλότερο οργανικό φορτίο (132,3 g/l ως συνολικό COD) από την αστική ιλύ (SS) (23,1 g/l). Προηγούμενες μελέτες ανέφεραν τιμές COD του OMW μεταξύ 45 και 170 g/l (Borja et al., 1995; Paraskeva and Diamadopoulos, 2006). Επιπλέον ο OMW έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο σε σύγκριση με την SS, επομένως ο λόγος COD/N είναι αντίστοιχα υψηλότερος. Παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν σε προηγούμενες μελέτες (Borja et al., 1995; Fountoulakis et al., 2010; Venetsaneas et al., 2009). Οι τιμές pH του OMW είναι σημαντικά όξινες (4,8 ± 0,1), προκαλώντας μείωση της τιμής του pH του μείγματος (6,5 ± 0,2). Ανάλογες συγκρίσιμες τιμές pH έχουν αναφερθεί σε επιστημονικές δημοσιεύσεις (Borja et al., 1995, Ferchichi et al., 2005). Συγκεκριμένα, η ανάλυση των ολικών στερεών (TS) και των πτητικών στερεών (VS) ήταν σε ακολουθία με τις μετρήσεις μας. Τέλος, η αστική ιλύς παρουσίασε μέση συνολική περιεκτικότητα σε ολικά στερεά (TS) 21,1 g/l (τυπική απόκλιση 6,2; v=17), ενώ ο OMW εμφανίζεται αρκετά πυκνότερος 41,8 g/l (τυπική απόκλιση 2,3; v=3). Οι μέσες τιμές των κύριων χαρακτηριστικών της τροφοδοσίας του αναερόβιου αντιδραστήρα, παρουσιάζονται στον πίνακα 6.17.

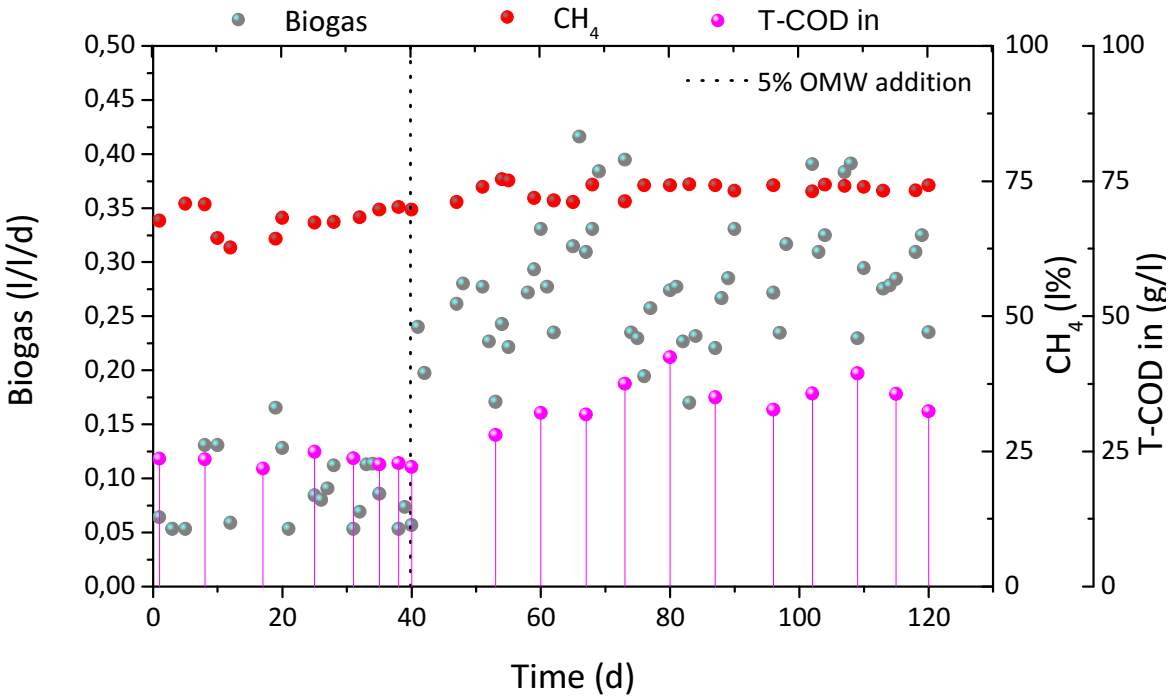
10.2.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου (1P)

Η παραγωγή βιοαερίου (l/d) για υλικά τροφοδοσίας αστική ιλύ 100% και μείγμα αστικής ιλύος (SS) 95% και 5% κατσίγαρο (OMW) παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 10.1 και στο Διάγραμμα 10.2 οι ογκομετρικές τιμές παραγωγής βιοαερίου ($l_{biogas}/l_{reactor}/d$), η ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο καθώς και το ολικό ΧΑΟ της εισροής, σε συνάρτηση με το χρόνο. Η προσθήκη κατσίγαρου είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής βιοαερίου. Συγκεκριμένα, μετά από 5% προσθήκη OMW σε αστική ιλύ, για υδραυλικό χρόνο παραμονής 24d, το ημερήσιο βιοαέριο αυξήθηκε από 15,6 ± 6,0 l/d (v=21) σε 50,4 ± 10,6 l/d (v=49), πράγμα που σημαίνει ότι η συν-χώνευση βελτίωσε την παραγωγή βιοαερίου κατά 3,2 φορές. Οι ογκομετρικές μέσες τιμές παραγωγής βιοαερίου για αστική ιλύ και μείγμα αστικής ιλύος με κατσίγαρο, είναι 0,1 $l_{biogas}/l_{reactor}/d$ και 0,3 $l_{biogas}/l_{reactor}/d$, αντίστοιχα (Διάγραμμα 10.2). Η σύνθεση του μεθανίου στο βιοαέριο κυμάνθηκε μεταξύ 62,7%

και 70,8% για την αστική ιλύ με μέση τιμή 67,8% (τυπική απόκλιση 2,6; v=13) και μεταξύ 71,1% και 75,3% για το μείγμα με τον κατσίγαρο (5%) με μέση τιμή 73,4% (τυπική απόκλιση 1,3; v=22). Συγκεκριμένα, συγκρίνοντας την περιεκτικότητα μεθανίου στην αστική ιλύ πριν και μετά την προσθήκη 5% OMW παρατηρείται αύξηση κατά 5,6%. Η συν-χώνευση των SS με OMW (σε αναλογία 70:30 (v/v)) έχει αναφερθεί σε διαφορετικούς χρόνους παραμονής HRTs με υψηλότερο ποσοστό παραγωγής βιοαερίου 0,73 l/l_R d για HRT 12,3 d (Athanasoulia et al., 2012). Οι Angelidaki and Ahring (1997) αναφέρουν την παραγωγή βιοαερίου περίπου 1.250 ml/l/d κατά την συν-χώνευση OMW με κοπριά σε αναλογία 50:50 υπό θερμόφιλες συνθήκες με ρυθμό οργανικής φόρτισης 7,8 $gCODL^{-1}d^{-1}$. Ωστόσο, οι Gelegenis et al. (2007), έχουν δείξει ρυθμό παραγωγής βιοαερίου 210 ml l^{-1} d^{-1} για μείγμα κοπριάς πουλερικών και αποβλήτων ελαιοτριβείου σε αναλογία 50:50, υπό μεσόφιλες συνθήκες και υδραυλικό χρόνο παραμονής 20d, ο οποίος είναι πολύ κοντά στη δική μας έρευνα. Άλλοι ερευνητές (Fountoulakis et al., 2008) δηλώνουν ότι η 50-50 συν-χώνευση του OMW με απόβλητα σφαγείων και υπολείμματα από σταφύλια οδηγεί σε απόδοση μεθανίου 170 και 163 l CH_4 kg^{-1} COD. Μετά την ημέρα 20 παρατηρείται μεγαλύτερη σταθερότητα στην παραγωγή βιοαερίου με τον αντιδραστήρα να έχει έρθει σε μια σταθερή κατάσταση. Με την προσθήκη του OMW την ημέρα $40^η$ η αύξηση στην παραγωγή βιοαερίου αυξήθηκε κατά πολύ με τον αντιδραστήρα να είναι σε γενικά σταθερή κατάσταση με αποκλίσεις κατά τις μέρες $66^η$, $69^η$, $73^η$, $102^η$, $107^η$ και $108^η$, γεγονός το οποίο πιθανόν να οφείλεται στην ποιότητα της SS, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η αστική ιλύς συλλέγεται από τον Βιολογικό Καθαρισμό Ηρακλείου σε τακτά διαστήματα. Το γεγονός αυτό συνάδει με τις μετρήσεις του T-COD των υλικών τροφοδοσίας για τις δεδομένες χρονικές περιόδους (Διάγραμμα 10.2). Συνεπώς, η διακύμανση στο ρυθμό παραγωγής του βιοαερίου οφειλόταν στη διακύμανση του εισρέοντος T-COD. Η σύσταση του βιοαερίου σε μεθάνιο στην πρώτη φάση ήταν 63-71% ενώ με την προσθήκη του OMW παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα (71-75%) και αυτό ήταν μία ένδειξη της άμεσης απόκρισης του συστήματος και της καλής κατάστασης των μεθανογόνων μικροοργανισμών στο σύστημα.



Διάγραμμα 10.1: Παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση SS & 5% OMW, σε συνάρτηση με το χρόνο.

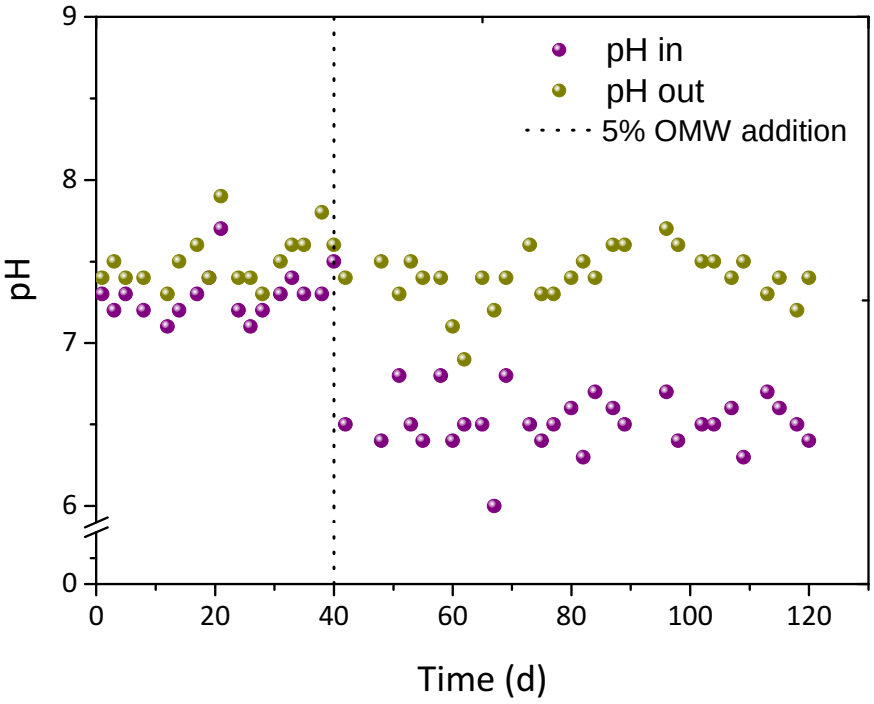


Διάγραμμα 10.2: Παραγωγή βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα, ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου αερίου σε μεθάνιο και T-COD εισροής, σε συνάρτηση με το χρόνο.

10.2.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις (1P)

10.2.3.1 Το προφίλ του pH

Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα με το χρόνο κατά την διαδικασία αναερόβιας χώνευσης παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 10.3. Το pH του συστήματος ξεκινά από 7,4. Αυτό οφείλεται στην αναερόβια ιλύ όπου είχε πληρωθεί ο αντιδραστήρας από την έναρξη της λειτουργίας του. Το pH εκροής στον αντιδραστήρα ήταν περίπου σταθερό μεταξύ 7,3 και 7,9 (7,5 ± 0,2 μέση τιμή; v=17) πριν από την προσθήκη OMW και μεταξύ 6,9 και 7,7 (7,4 ± 0,2 μέση τιμή; v=29) μετά την προσθήκη OMW, ενώ η τιμή εισροής ήταν περίπου 7,1 και 7,7 πριν την προσθήκη OMW και μεταξύ 6,0 και 6,8 μετά την προσθήκη OMW. Εν τούτοις, το pH εισροής μειώθηκε από μέση τιμή 7,3 σε 6,5 εξαιτίας της προσθήκης OMW, χωρίς να επηρεάζεται το pH εκροής.



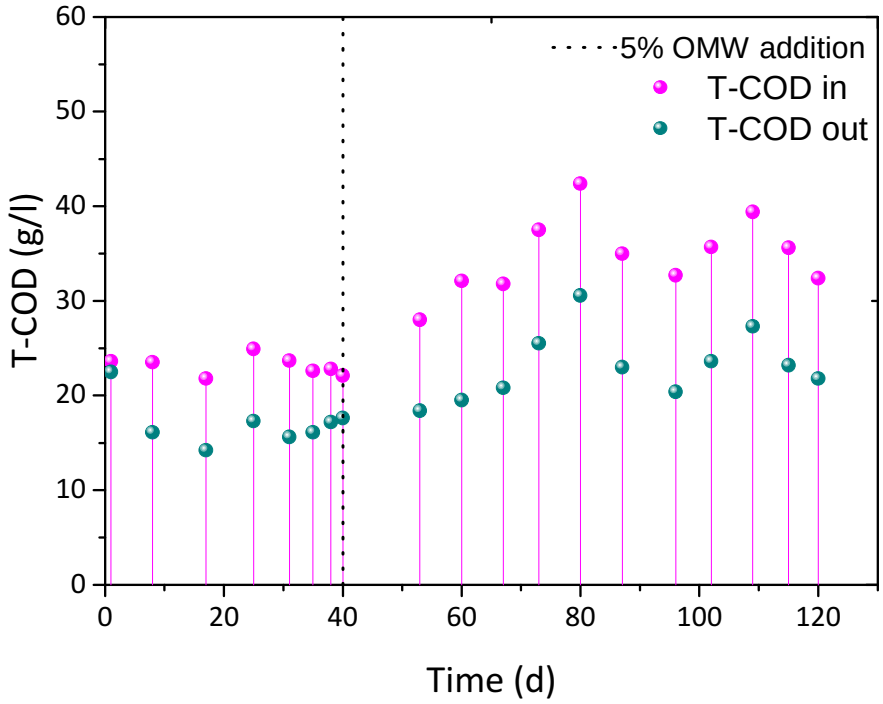
Διάγραμμα 10.3: Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και OMW, σε συνάρτηση με το χρόνο.

10.2.3.2 Το προφίλ του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (T-COD)

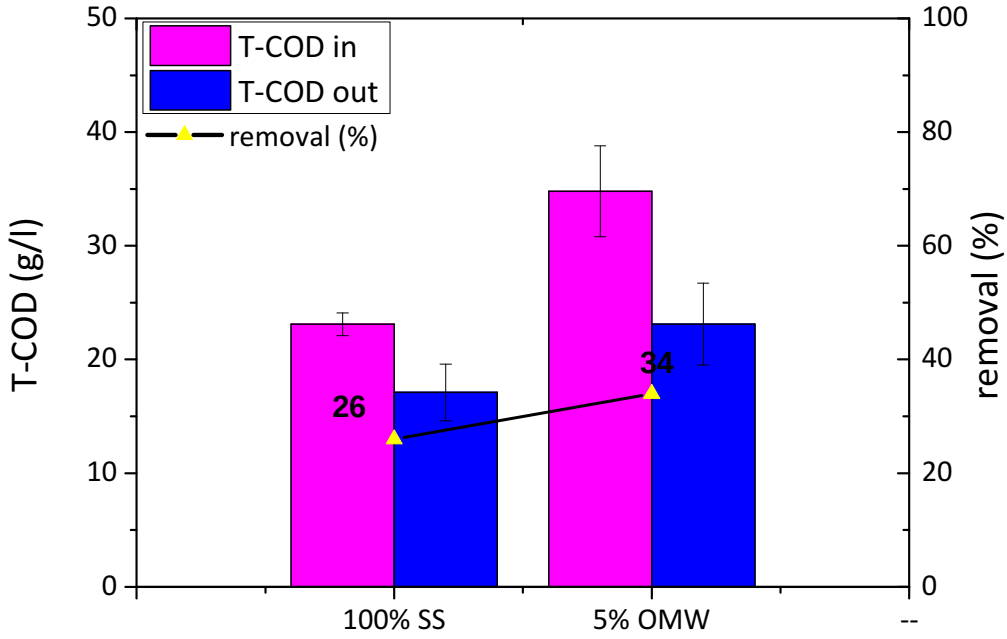
Το COD είναι μια παράμετρος που αντιπροσωπεύει την έκταση της διαλυτοποίησης. Η συγκέντρωση T-COD και d-COD στον αντιδραστήρα αυξήθηκε μετά την προσθήκη OMW στην αστική ιλύ. Αυτή η παρατήρηση έδειξε ότι η αύξηση του COD αποδόθηκε στην προσθήκη του

OMW και συγχωνεύτηκε πλήρως στον αντιδραστήρα. Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα, σε συνάρτηση με το χρόνο, κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και OMW παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 10.4. Το T-COD της εισροής πριν την προσθήκη του κατσίγαρου διακυμάνθηκε μεταξύ 21,8 έως 24,9 g/l με μέση τιμή 23,1 g/l (τυπική απόκλιση 1; v=8), ενώ μετά την προσθήκη OMW από 28 έως 42,4 g/l με μέση τιμή 34,8 g/l (τυπική απόκλιση 4; v=10). Το ολικό COD της εκροής αντίστοιχα πριν την προσθήκη του OMW διακυμάνθηκε μεταξύ 14,2 έως 22,5 g/l με μέση τιμή 17,1 g/l (τυπική απόκλιση 2,5; v=8), ενώ μετά την προσθήκη OMW από 18,4 έως 30,6 g/l με μέση τιμή 23,1 g/l (τυπική απόκλιση 3,6; v=10). Συνεπώς, η συνολική απομάκρυνση του T-COD κατά τη διάρκεια του εξεταζόμενου χειρισμού ήταν 26% για την αστική ιλύ και 34% μετά την προσθήκη του OMW (Διάγραμμα 10.5). Η απομάκρυνση d-COD κατά τη διάρκεια του εξεταζόμενου χειρισμού ήταν 46% (μέση τιμή) από 0,4 σε 0,2 g/l για την SS και 76% (μέση τιμή) από 2,1 σε 0,5 g/l για το μείγμα SS & OMW. Συνεπώς, η ταχεία αύξηση της παραγωγής βιοαερίου υποστηρίχθηκε από ταυτόχρονη μείωση του συνολικού COD.

Η απομάκρυνση του COD σε συνδυασμό με την παραγωγή αερίου στον αντιδραστήρα αποδεικνύει αποτελεσματική μικροβιακή δραστηριότητα από μεθανογόνα βακτήρια. Στην βιβλιογραφία δεν παρουσιάζονται αποτελέσματα μειγμάτων με μικρές συγκεντρώσεις αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Έχει αποδειχθεί συνολική απομάκρυνση COD κατά 50% για μείγμα 80% και 20% OMW υπό μεσοφιλικές συνθήκες και με υδραυλικό χρόνο παραμονής 19 ημερών (Dareioti et al., 2010). Η απομάκρυνση d-COD από τη συν-χώνευση SS με OMW (σε αναλογία 70:30 (ο/ο) κυμαίνεται μεταξύ 64 και 72% για ρυθμούς οργανικής φόρτωσης μεταξύ 0,49 και 0,75 g d-COD/l/d (Athanasoulia et al., 2012), η οποία είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματά μας για τον OMW (76%). Επιπλέον, αυτός ο βαθμός απομάκρυνσης ταιριάζει με τις τιμές που αναφέρθηκαν προηγουμένως στο εύρος 60-80% που βρέθηκαν ως απομακρύνσεις COD κατά την αναερόβια χώνευση διαλυμένου OMW (Angelidaki and Ahring, 1997; Marques, 2001).



Διάγραμμα 10.4: Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και OMW, σε συνάρτηση με το χρόνο.

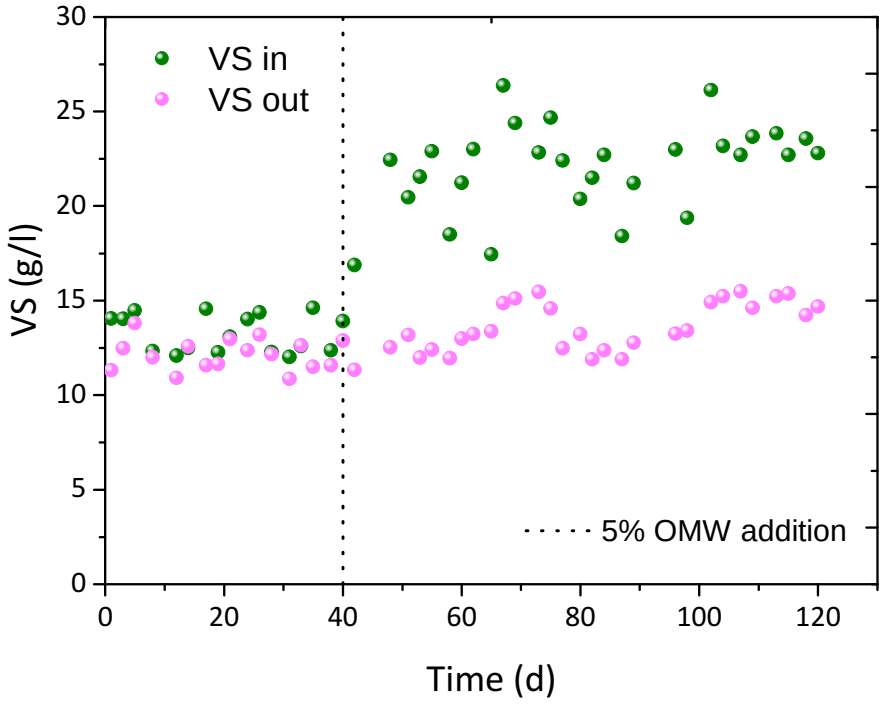


Διάγραμμα 10.5: Μέση τιμή T-COD συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση SS και OMW. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

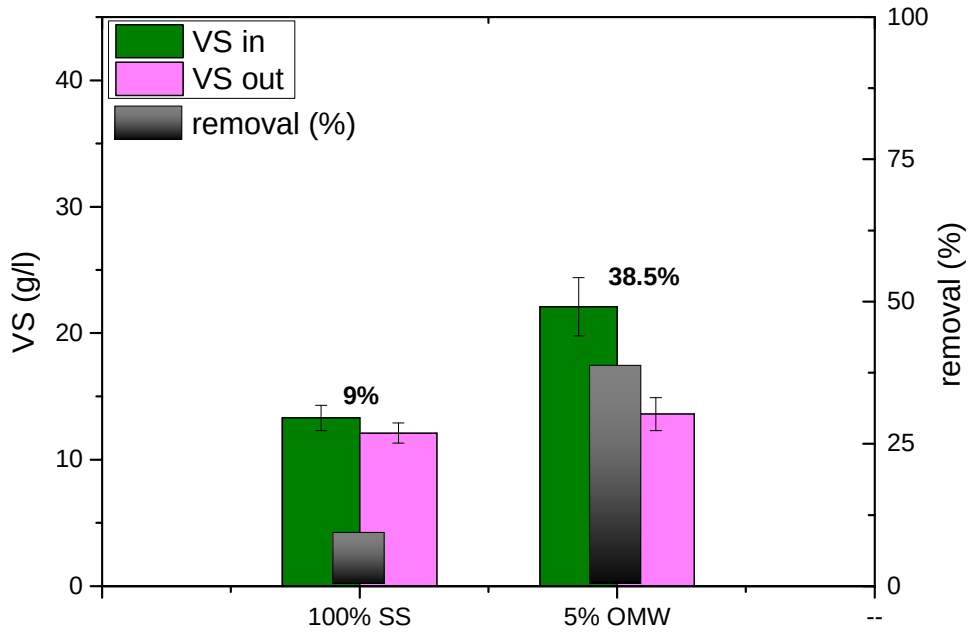
10.2.3.3 Τα πτητικά στερεά

Μια σημαντική παράμετρος για ένα σύστημα επεξεργασίας όπως ο CSRT και η οποία παρακολουθείτο καθ' όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, ήταν τα ολικά (TS) και πτητικά (VS) στερεά της εισροής και εκροής του αντιδραστήρα και η απομάκρυνση τους.

Στο Διάγραμμα 10.6 παρατίθεται η μεταβολή των πτητικών στερεών με το χρόνο, τόσο για τον αντιδραστήρα, όσο και για την τροφοδοσία. Η απομάκρυνση των VS της αστικής ιλύος ήταν 9% από 13,3 σε 12,1 g/l (μέση τιμή). Τα πτητικά στερεά της εισροής της αστικής ιλύος διακυμάνθηκαν από 12,0 έως 14,6 g/l (τυπική απόκλιση 1; ν=17) ενώ της εκροής από 10,9 σε 13,8 g/l (τυπική απόκλιση 0,8; ν=17). Η απομάκρυνση των VS του μείγματος SS & OMW ήταν 38,5% από 22,1 σε 13,6 g/l (μέση τιμή). Κατά τη διάρκεια της περιόδου πειραματισμού του SS & OMW, η μέση συγκέντρωση VS στον αντιδραστήρα ήταν 13,6 ± 1,3 g/l ενώ στην εισροή 22,1 ± 2,3 g/l, με αποτέλεσμα τη μέση απομάκρυνση κατά 38,5% (Διάγραμμα 10.7). Η βέλτιστη μείωση VS θα πρέπει να είναι περίπου 30% μετά την χώνευση της ιλύος (Metcalf & Eddy, 2003). Οι Fountoulakis and Manios (2009) διαπίστωσαν μέση απομάκρυνση κατά 64,6% VS, όταν μείγμα 1:4 OMW και απόβλητα σφαγείων αναμίχθηκε με 1% v/v ακατέργαστη γλυκερίνη. Σύμφωνα με τους Dareioti et al. (2010), για μείγμα 20% OMW και 80% κοπριά αγελάδων, η μείωση VS μετρήθηκε σε 34,2%. Επιπλέον στην βιβλιογραφία, για συν-χώνευση των SS με OMW (σε αναλογία 70:30 (v/v), έχει μετρηθεί μια μείωση VS κατά 27,6% για HRTs 19,7d (Athanasoulia et al., 2012). Κατά συνέπεια, η απομάκρυνση στο δικό μας μείγμα εμφανίζεται μεγαλύτερη. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση οφείλεται στην μικρότερη ποσότητα OMW η οποία προστίθεται στην SS.



Διάγραμμα 10.6: Το προφίλ των VS εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και OMW, σε συνάρτηση με το χρόνο.



Διάγραμμα 10.7: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση SS και OMW. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

10.2.4 Πτητικά Λιπαρά οξέα (ΠΛΟ ή VFAs) (1P)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα είναι από τις σημαντικότερες παραμέτρους που παρακολουθούνται σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης (Ahring, 1995). Καθ' όλη τη διάρκεια της πρώτης πειραματικής περιόδου, δεν υπήρξε πρόβλημα συσσώρευσης ΠΛΟ στον αντιδραστήρα. Η συγκέντρωσή τους παρέμεινε σε πολύ χαμηλά επίπεδα σχεδόν μηδενικά διασφαλίζοντας έτσι τη σταθερότητα της διεργασίας.

10.2.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πρώτης πειραματικής περιόδου 1P

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της πρώτης πειραματικής περιόδου 1P. Συγκεκριμένα στον Πίνακα 10.2 παρατίθενται οι μέσες τιμές, του παραγόμενου βιοαερίου, η ποσοστιαία αύξηση βιοαερίου με την προσθήκη OMW στην SS, η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο και η ποσοστιαία αύξηση του, οι μέσες τιμές pH, VS και T-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα καθώς και η ποσοστιαία απομάκρυνση των VS, T-COD και d-COD.

Πίνακας 10.2: Αποτελέσματα 1^{ης} πιλοτικής πειραματικής περιόδου 1P.

Παράμετρος	SS (100%)	SS (95%) & OMW (5%)
Παραγόμενο βιοαέριο (l/d)	15,6 ± 6,0	50,4 ± 10,6
Παραγόμενο βιοαέριο ($l_{biogas}/l_{reactor}$/d)	0,1 ± 0,0	0,3 ± 0,1
Αύξηση βιοαερίου (%)	-	220
Σύσταση βιοαερίου σε CH_4 (%)	67,8 ± 2,6	73,4 ± 1,3
Αύξηση βιοαερίου σε μεθάνιο (%)	-	5,6
pH in	7,3 ± 0,1	6,5 ± 0,2
pH out	7,5 ± 0,2	7,4 ± 0,2
VS in (g/l)	13,3 ± 1,0	22,1 ± 2,3
VS out (g/l)	12,1 ± 0,8	13,6 ± 1,3
Απομάκρυνση VS (%)	9	38,5
T-COD in (g/l)	23,1 ± 1,0	34,8 ± 4,0
T-COD out (g/l)	17,1 ± 2,5	23,1 ± 3,6

Παράμετρος	SS (100%)	SS (95%) & OMW (5%)
Απομάκρυνση T-COD (%)	26	34
Απομάκρυνση d-COD (%)	46	76

10.3 Δεύτερη πειραματική περίοδος 2P

10.3.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών (2P)

Στην δεύτερη πειραματική περίοδο ως υλικό συν-χώνευσης χρησιμοποιήθηκε η γλυκερίνη. Και σε αυτή την περίπτωση η σύνθεση των πρώτων υλών παρουσιάζει σημαντικότατες διαφορές (Πίνακα 6.19). Η γλυκερίνη (CG) παρουσιάζει το υψηλότερο οργανικό φορτίο (2.409 g/l ως συνολικό COD) από την αστική ιλύ (SS) (50,4 g/l) αλλά και από τον κατσίγαρο, υλικό συν-χώνευσης της πρώτης πειραματικής περιόδου. Οι Astals et al. (2011) αναφέρουν τιμές COD 2.256 g/kg, σε ακολουθία με τις δικές μας. Οι τιμές pH της CG είναι σημαντικά βασικές (9,5 ± 0,1), προκαλώντας αύξηση της τιμής του pH του μείγματος (7,5 ± 0,1). Όσον αφορά την μέση συνολική περιεκτικότητα σε TS της αστικής ιλύος μετρήθηκε 29,3 g/l (τυπική απόκλιση 4,2; v=17), ενώ η CG εμφανίστηκε αρκετά πυκνότερη 662 g/l (τυπική απόκλιση 28; v=3). Η ανάλυση των ολικών στερεών (TS) και των πτητικών στερεών (VS) είναι σύμφωνη με τα αποτελέσματα παλιότερων ερευνών (Astals et al., 2011; Martin et al., 2013). Οι μέσες τιμές των κύριων χαρακτηριστικών της τροφοδοσίας του αναερόβιου αντιδραστήρα, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.20.

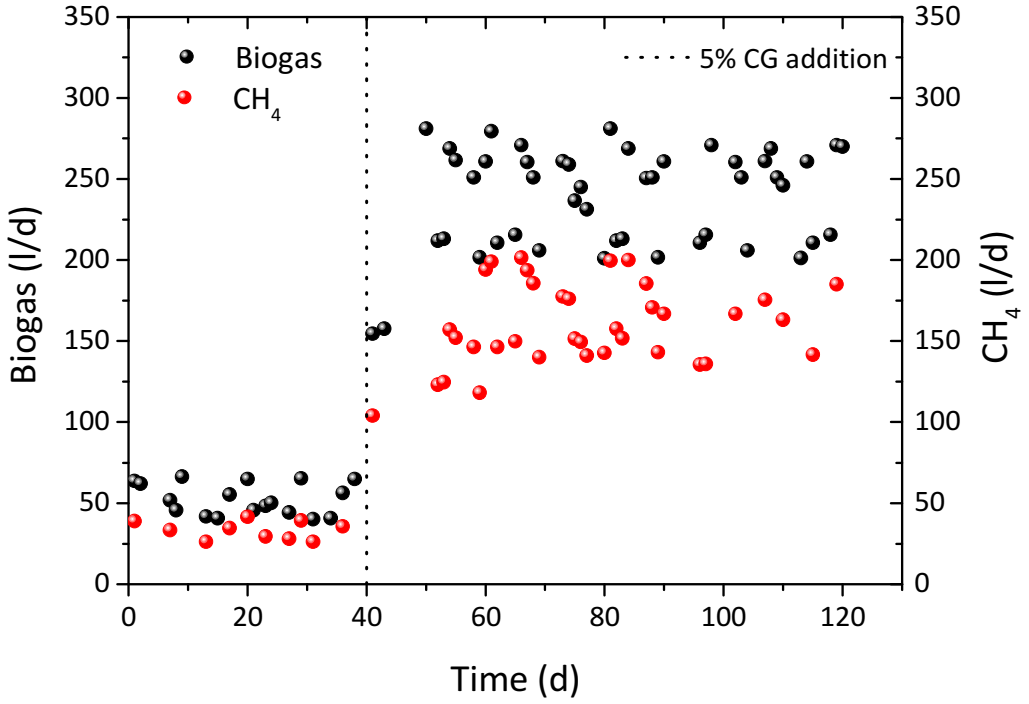
10.3.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου (2P)

Στην δεύτερη πειραματική περίοδο για υλικά τροφοδοσίας αστική ιλύ 100% και μείγμα αστικής ιλύος (SS) 95% και 5% γλυκερίνης (CG), η παραγωγή βιοαερίου παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 10.8. Η προσθήκη γλυκερίνης είχε ως αποτέλεσμα την μέγιστη αύξηση της παραγωγής βιοαερίου σε σχέση με την προσθήκη των OMW και CW. Συγκεκριμένα, το βιοαέριο αυξήθηκε από 52,6 ± 9,7 l/d (v=18) σε 238,3 ± 31,4 l/d (v=47), πράγμα που σημαίνει ότι η συν-χώνευση βελτίωσε την παραγωγή βιοαερίου κατά 4,5 φορές.

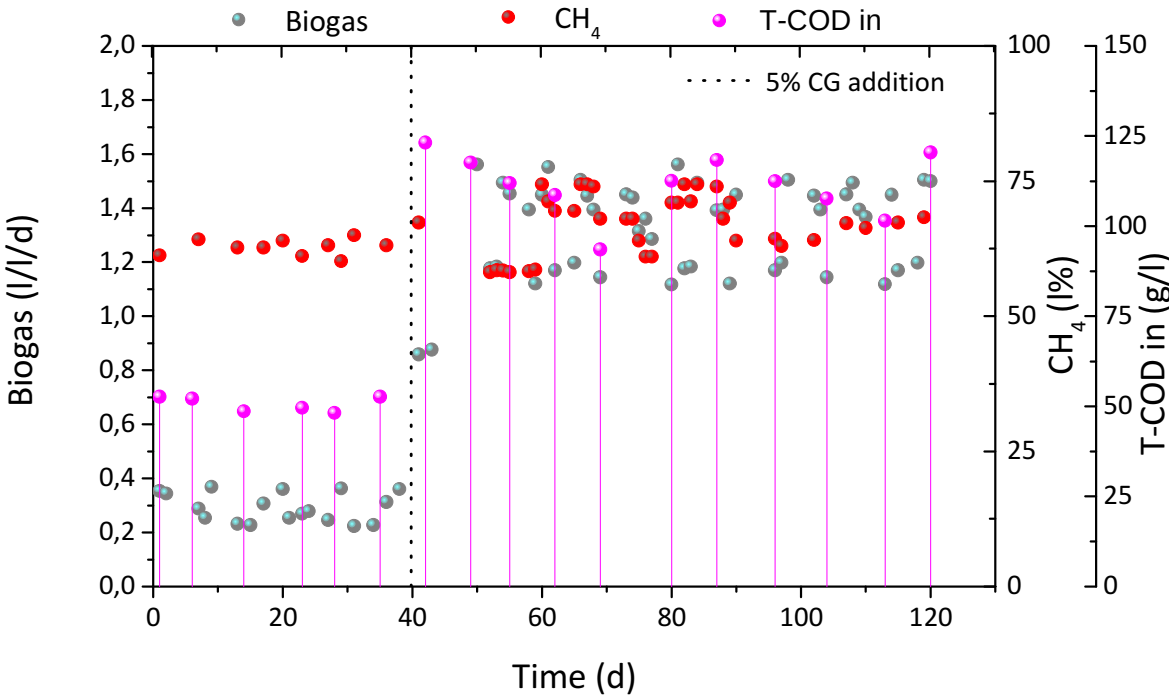
Η διακύμανση στο ρυθμό παραγωγής βιοαερίου (Διάγραμμα 10.8 & Διάγραμμα 10.9), οφειλόταν στην διακύμανση των εισερχόμενων στερεών αλλά και του εισερχόμενου T-COD. Στην πρώτη φάση του πειράματος όπου προστέθηκε μόνο SS παρουσιάζεται μεγαλύτερη

σταθερότητα στην παραγωγή βιοαερίου με τον αντιδραστήρα να έχει έρθει σε μια σταθερή κατάσταση. Με την προσθήκη της γλυκερίνης η αύξηση στην παραγωγή ήταν άμεση αλλά με μεγάλη διακύμανση στο ρυθμό παραγωγής βιοαερίου. Αυτό αποδίδεται σε λανθασμένους πιθανόν χειρισμούς κατά τη προετοιμασία των τροφοδοσιών, λόγω της κολλώδους μορφής της γλυκερίνης. Το γεγονός αυτό συνάδει με τις μετρήσεις του T-COD και VS των υλικών τροφοδοσίας (Διάγραμμα 10.9 και Διάγραμμα 10.10). Η σύσταση του βιοαερίου σε μεθάνιο στην πρώτη φάση ήταν 60-65% ενώ με την προσθήκη της CG παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα (58-74%) και αυτό ήταν μία ένδειξη της άμεσης απόκρισης του συστήματος και της καλής κατάστασης των μεθανογόνων μικροοργανισμών στο σύστημα.

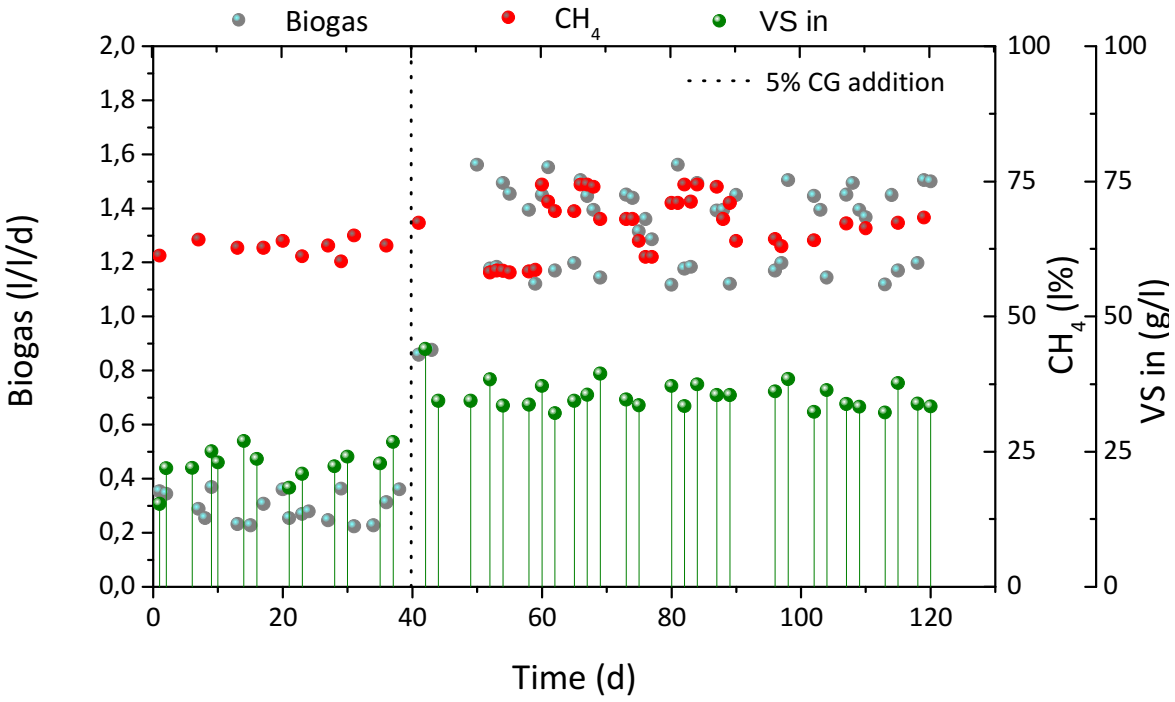
Συγκεκριμένα, η σύνθεση του μεθανίου στο βιοαέριο κυμάνθηκε μεταξύ 60,2% και 65% για την αστική ιλύ με μέση τιμή 62,7% (τυπική απόκλιση 1,5; v=10) και μεταξύ 58,1% και 74,4% για το μείγμα με την γλυκερίνη (5%) με μέση τιμή 67,1% (τυπική απόκλιση 5,5; v=36). Οι ογκομετρικές μέσες τιμές παραγωγής βιοαερίου για SS και SS & 5% CG, είναι 0,3 ± 0,1 $l_{biogas}/l_{reactor}/d$ και 1,3 ± 0.2 $l_{biogas}/l_{reactor}/d$, αντίστοιχα (Διάγραμμα 10.9). Η συν-χώνευση αστικής ιλύος με γλυκερίνη σε αντιδραστήρα CSTR 60 λίτρων με υδραυλικό χρόνο 19,7 ημερών μελετήθηκε σε παλιότερες έρευνες, παράγοντας περίπου 0,9 $l_{biogas}/l_{reactor}/d$, που είναι πολύ κοντά στην έρευνα μας (Athanasoulia et al., 2014). Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν σε μια προηγούμενη εργασία που εξετάζει την επίδραση της γλυκερίνης στην αναερόβια συν-χώνευση αστικής ιλύος και γλυκερίνης (Fountoulakis et al., 2010).



Διάγραμμα 10.8: Παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση SS & 5% CG, σε συνάρτηση με το χρόνο.



Διάγραμμα 10.9: Παραγωγή βιοαερίου, ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου αερίου σε μεθάνιο και T-COD εισροής, σε συνάρτηση με το χρόνο.

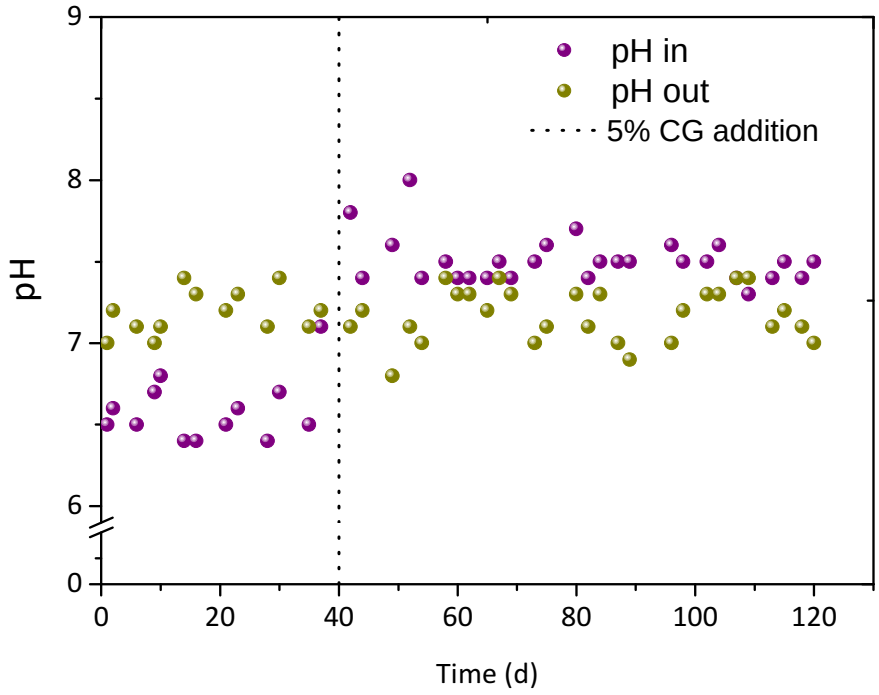


Διάγραμμα 10.10: Παραγωγή βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα, ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου αερίου σε μεθάνιο και VS εισροής, σε συνάρτηση με το χρόνο.

10.3.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις (2P)

10.3.3.1 Το προφίλ του pH

Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα με το χρόνο κατά την διαδικασία αναερόβιας χώνευσης παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 10.11. Το pH του συστήματος ξεκινά από 7,0. Αυτό οφείλεται στην αναερόβια ιλύ όπου είχε πληρωθεί ο αντιδραστήρας από την έναρξη της λειτουργίας του. Το pH εκροής στον αντιδραστήρα ήταν περίπου σταθερό μεταξύ 7,0 και 7,4 (7,2 ± 0,1 μέση τιμή; v=13) πριν από την προσθήκη CG και μεταξύ 6,8 και 7,4 (7,2 ± 0,2 μέση τιμή; v=28) μετά την προσθήκη CG, ενώ η τιμή εισροής ήταν μεταξύ 6,4 και 7,1 πριν την προσθήκη CG και μεταξύ 7,3 και 8,0 μετά την προσθήκη CG. Εν τούτοις, το pH εισροής αυξήθηκε από μέση τιμή 6,6 σε 7,5 εξαιτίας της προσθήκης CG, χωρίς να επηρεάζεται το pH εκροής.

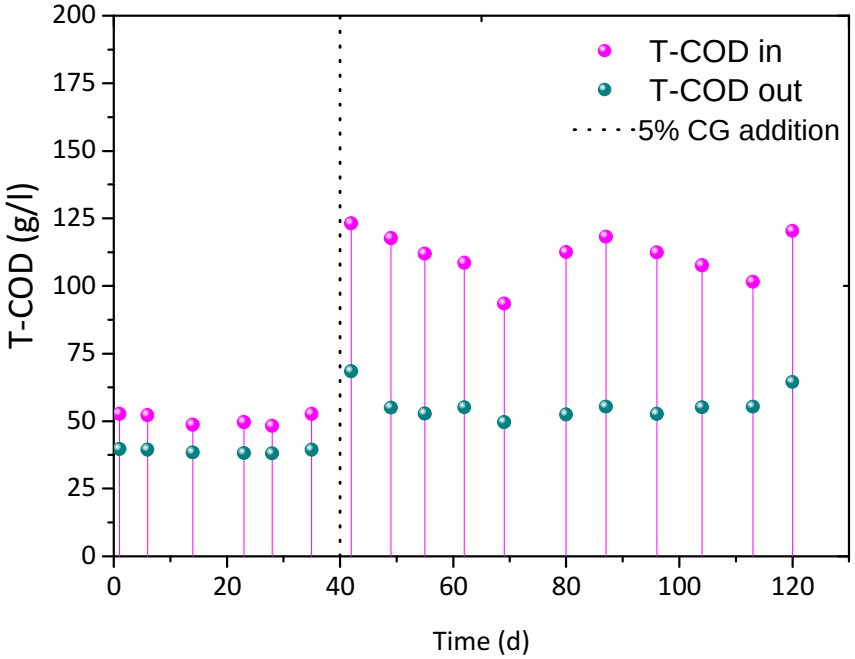


Διάγραμμα 10.11: Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και CG, σε συνάρτηση με το χρόνο.

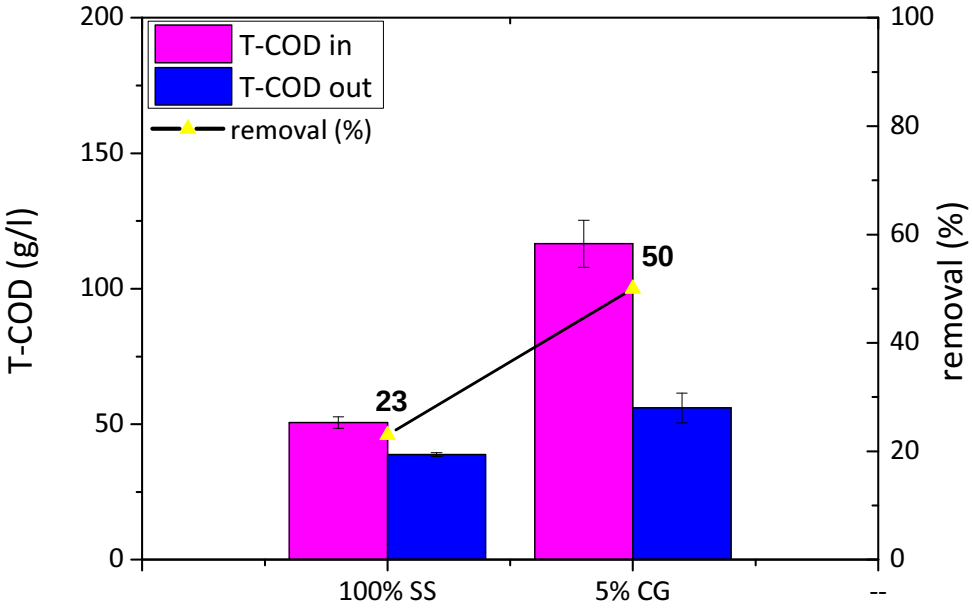
10.3.3.2 Το προφίλ του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (T-COD)

Το COD είναι μια παράμετρος που αντιπροσωπεύει την έκταση της διαλυτοποίησης. Η συγκέντρωση T-COD και d-COD στον αντιδραστήρα αυξήθηκε μετά την προσθήκη CG στην αστική ιλύ. Αυτή η παρατήρηση έδειξε ότι η αύξηση του COD αποδόθηκε στην προσθήκη του CG και συγχωνεύτηκε πλήρως στον αντιδραστήρα. Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα, σε συνάρτηση με το χρόνο, κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και CG παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 10.12. Το T-COD της εισροής πριν την προσθήκη της γλυκερίνης διακυμάνθηκε μεταξύ 48,2 έως 52,6 g/l με μέση τιμή 50,6 g/l (τυπική απόκλιση 2,1; v=6), ενώ μετά την προσθήκη CG από 93,5 έως 123,2 g/l με μέση τιμή 111,6 g/l (τυπική απόκλιση 8,7; v=11). Το ολικό COD της εκροής αντίστοιχα πριν την προσθήκη του CG διακυμάνθηκε μεταξύ 38,0 έως 39,7 g/l με μέση τιμή 38,8 g/l (τυπική απόκλιση 0,7; v=6), ενώ μετά την προσθήκη CG από 49,6 έως 68,4 g/l με μέση τιμή 56,0 g/l (τυπική απόκλιση 5,5; v=11). Συνεπώς, η συνολική απομάκρυνση του T-COD κατά τη διάρκεια του εξεταζόμενου χειρισμού ήταν 23% για την αστική ιλύ και 50% μετά την προσθήκη του CG (Διάγραμμα 10.13). Η απομάκρυνση d-COD κατά τη διάρκεια του εξεταζόμενου χειρισμού ήταν 50% (μέση τιμή) από 0,5 σε 0,25 g/l για την SS και 99% (μέση τιμή) από 57,6 σε 0,7 g/l για το μείγμα SS & CG.

Αναφορικά με την CG, οι υψηλές αποδόσεις απομάκρυνσης διαλυτού COD είναι συγκρίσιμες με εκείνες άλλων ερευνητών, μεταξύ 88,0% και 96,4% (Athanasoulia et al., 2014).



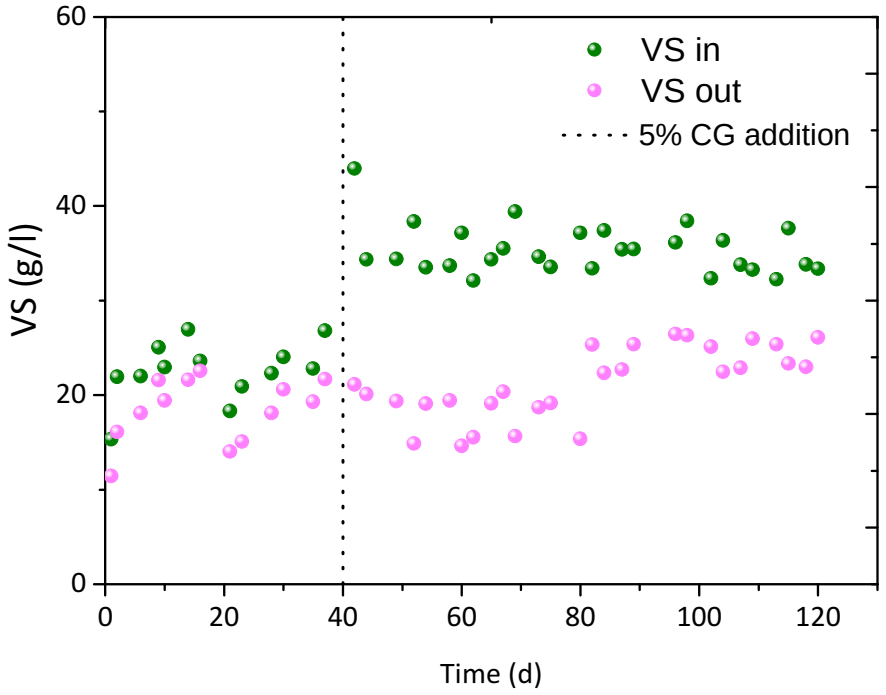
Διάγραμμα 10.12: Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και CG, σε συνάρτηση με το χρόνο.



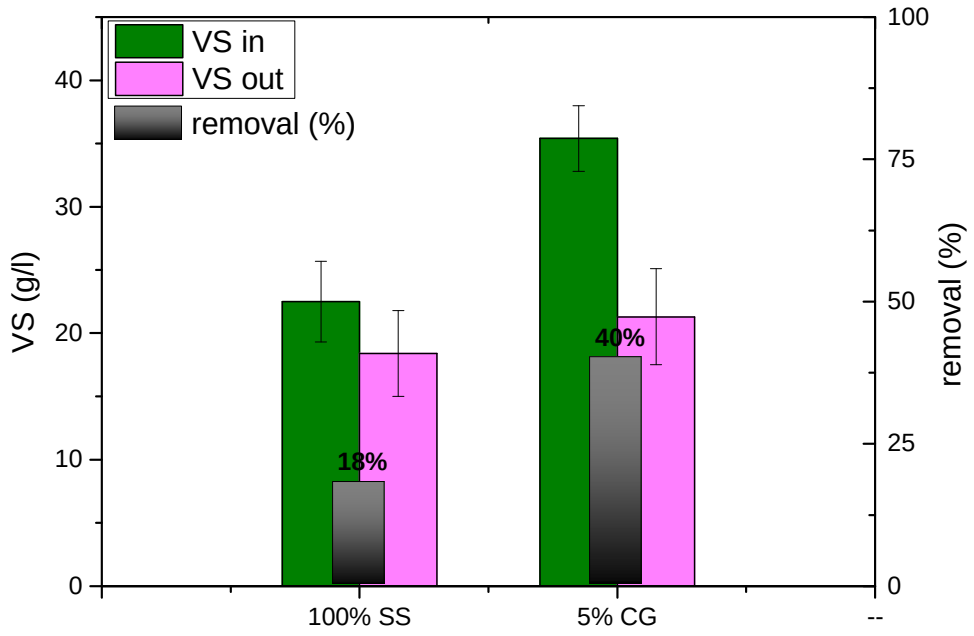
Διάγραμμα 10.13: Μέση τιμή T-COD συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση SS και CG. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

10.3.3.3 Τα πτητικά στερεά

Στο Διάγραμμα 10.14 παρατίθεται η μεταβολή των πτητικών στερεών με το χρόνο, τόσο για τον αντιδραστήρα, όσο και για την τροφοδοσία. Η απομάκρυνση των VS της αστικής ιλύος ήταν 18% από 22,5 σε 18,4 g/l (μέση τιμή). Τα πτητικά στερεά της εισροής της αστικής ιλύος διακυμάνθηκαν από 15,3 έως 26,9 g/l (τυπική απόκλιση 1,0; v=13) ενώ της εκροής από 11,4 έως 22,6 g/l (τυπική απόκλιση 3,2; v=13). Η απομάκρυνση των VS του μείγματος SS & CG ήταν 40% από 35,4 σε 21,3 g/l (μέση τιμή). Κατά τη διάρκεια της περιόδου πειραματισμού του SS & CG, η μέση συγκέντρωση VS στον αντιδραστήρα ήταν 21,3 ± 3,8 g/l ενώ στην εισροή 35,4 ± 2,6 g/l, με αποτέλεσμα τη μέση απομάκρυνση κατά 40% (Διάγραμμα 10.15). Οι Athanasoulia et al. (2014) ανέφεραν μείωση VS κατά 28,7% για HRT 19,7d για μείγμα αστικής ιλύος και 2% γλυκερίνη, το οποίο είναι συγκρίσιμο με τα αποτελέσματά μας. Η συγκέντρωση VS αυξήθηκε από 22,5 ± 3,2 g/l χωρίς προσθήκη γλυκερίνης σε 35,4 ± 2,6 g/l με προσθήκη γλυκερίνης. Η επιπλέον πηγή οργανικού άνθρακα (προσθήκη γλυκερίνης) ενίσχυσε την ανάπτυξη της ενεργού βιομάζας, η οποία αύξησε τη συνολική ποσότητα των πτητικών στερεών. Αυτό υποστηρίζεται από προηγούμενες εργασίες που εξετάζουν την επίδραση της γλυκερίνης στην αναερόβια συν-χώνευση με τα απόβλητα επεξεργασίας πατάτας σε έναν αντιδραστήρα UASB (Ma et al., 2008), οι οποίοι βρήκαν διαφορά 3 g VS/l στον αντιδραστήρα UASB μετά από συμπλήρωση με γλυκερίνη. Η αυξημένη παραγωγή μεθανίου σε αυτή την εργασία μπορεί να αποδοθεί στην ενισχυμένη ενεργή βιομάζα. Αυτοί οι επιπλέον μικροοργανισμοί αποικοδομούν περισσότερη αστική ιλύ ως υπόστρωμα με αποτέλεσμα τη συνολικά υψηλότερη παραγωγή μεθανίου.



Διάγραμμα 10.14: Το προφίλ των VS εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και CG, σε συνάρτηση με το χρόνο.



Διάγραμμα 10.15: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση SS και CG. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

10.3.4 Πτητικά Λιπαρά οξέα (ΠΛΟ ή VFAs) (2P)

Καθ' όλη τη διάρκεια της δεύτερης πειραματικής περιόδου, δεν υπήρξε πρόβλημα συσσώρευσης ΠΛΟ στον αντιδραστήρα. Η συγκέντρωσή τους παρέμεινε σε πολύ χαμηλά επίπεδα σχεδόν μηδενικά διασφαλίζοντας έτσι τη σταθερότητα της διεργασίας. Οι συγκεντρώσεις των κυριότερων πτητικών λιπαρών οξέων, οξικό, προπιονικό, βουτυρικό και βαλερικό ήταν μικρότερες των 1 mg/l.

10.3.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα δεύτερης πειραματικής περιόδου 2P

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της δεύτερης πειραματικής περιόδου 2P.

Πίνακας 10.3: Αποτελέσματα 2^{ης} πιλοτικής πειραματικής περιόδου 2P.

Παράμετρος	SS (100%)	SS (95%) & CG (5%)
Παραγόμενο βιοαέριο (l/d)	52,6 ± 9,7	238,3 ± 31,4
Παραγόμενο βιοαέριο ($l_{biogas}/l_{reactor}/d$)	0,3 ± 0,1	1,3 ± 0,2
Αύξηση βιοαερίου (%)	-	350
Σύσταση βιοαερίου σε CH_4 (%)	62,7 ± 1,5	67,1 ± 5,5
Αύξηση βιοαερίου σε μεθάνιο (%)	-	4,4
pH in	6,6 ± 0,2	7,5 ± 0,1
pH out	7,2 ± 0,1	7,2 ± 0,2
VS in (g/l)	22,5 ± 3,2	35,4 ± 2,6
VS out (g/l)	18,4 ± 3,4	21,3 ± 3,8
Απομάκρυνση VS (%)	18	40
T-COD in (g/l)	50,6 ± 2,1	111,6 ± 8,7
T-COD out (g/l)	38,8 ± 0,7	56,0 ± 5,5
Απομάκρυνση T-COD (%)	23	50
Απομάκρυνση d-COD (%)	50	99

10.4 Τρίτη πειραματική περίοδος 3P

10.4.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών (3P)

Στην παρούσα πειραματική περίοδο χρησιμοποιήθηκε τυρόγαλο ως υλικό συν-χώνευσης. Η σύνθεση των πρώτων υλών παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.22. Το τυρόγαλο παρουσιάζει μεγαλύτερο οργανικό φορτίο (66 g/l ως συνολικό COD) από την αστική ιλύ (SS) (42,9 g/l) αλλά μικρότερο από τον κατσίγαρο και από την γλυκερίνη, υλικά συν-χώνευσης της πρώτης και δεύτερης πειραματικής περιόδου, αντίστοιχα. Στην βιβλιογραφία (Venetsaneas et al., 2009; Gannoun et al., 2008) αναφέρεται επίσης ένα επίπεδο COD σε CW μεταξύ 60,5 και 66 g/l. Το CW έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο σε σύγκριση με την SS, επομένως ο λόγος COD/N είναι αντίστοιχα υψηλότερος. Παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν σε προηγούμενες μελέτες (Venetsaneas et al., 2009). Οι τιμές pH του CW είναι σημαντικά όξινες (4,4 ± 0,1), αλλά δεν επηρεάζει την τιμή του pH του μείγματος (7,3 ± 0,1). Ανάλογες συγκρίσιμες τιμές pH έχουν αναφερθεί σε επιστημονικές δημοσιεύσεις (Gannoun et al., 2008). Επιπλέον, η ανάλυση των ολικών στερεών (TS) και των πτητικών στερεών (VS) ήταν σε ακολουθία με τις μετρήσεις μας (Dareioti et al., 2009; Gannoun et al., 2008). Η αστική ιλύς παρουσίασε μέση συνολική περιεκτικότητα σε ολικά στερεά (TS) 28,4 g/l (τυπική απόκλιση 2,4; v=13), ενώ το CW παρουσιάζει διπλάσια περιεκτικότητα 61,4 g/l (τυπική απόκλιση 2,4; v=3). Οι μέσες τιμές των κύριων χαρακτηριστικών της τροφοδοσίας του αναερόβιου αντιδραστήρα, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.23.

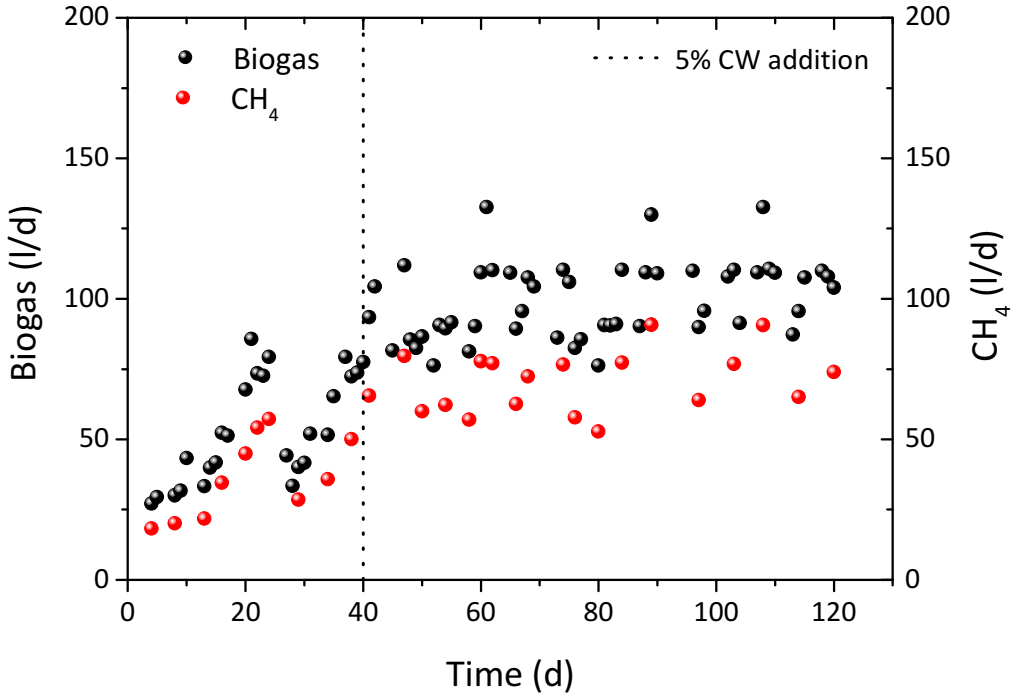
10.4.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου (3P)

Η προσθήκη τυρόγαλου είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής βιοαερίου σε σχέση με την προσθήκη SS. Συγκεκριμένα, το βιοαέριο αυξήθηκε από 53,5 ± 18,7 l/d (v=26) σε 99,4 ± 13,6 l/d (v=51), πράγμα που σημαίνει ότι η συν-χώνευση βελτίωσε την παραγωγή βιοαερίου κατά 1,9 φορές ή 86% (Διάγραμμα 10.16).

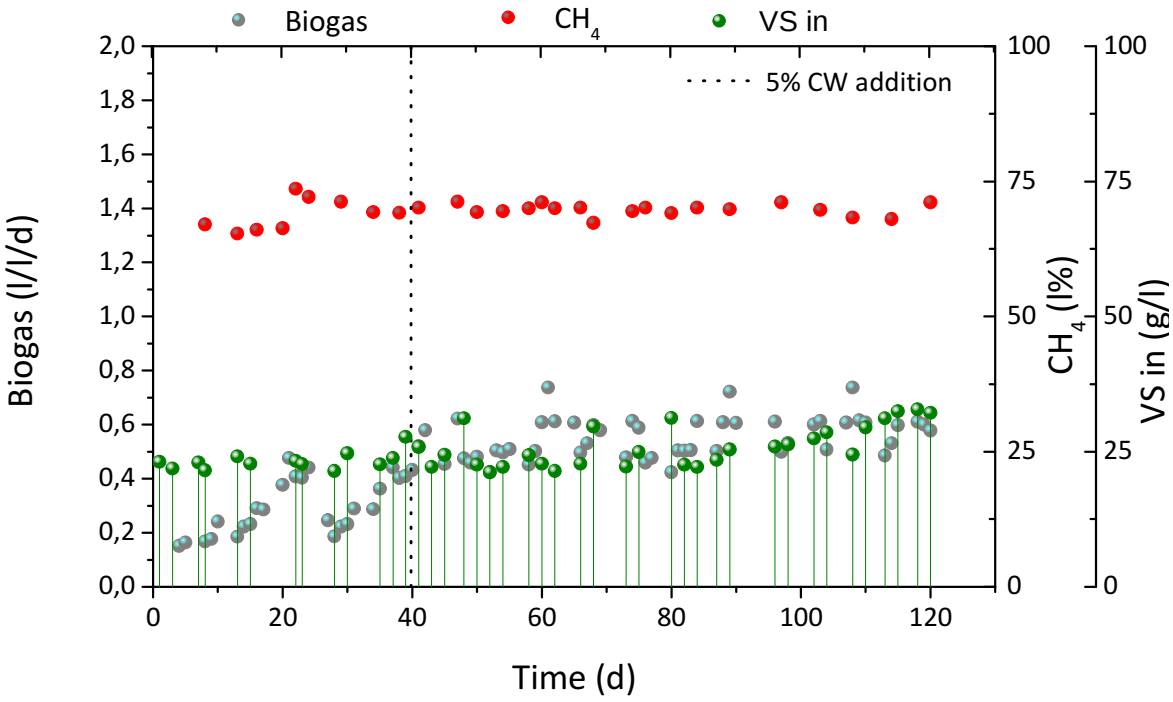
Η σχετικά τοπική διακύμανση στο ρυθμό παραγωγής βιοαερίου (Διάγραμμα 10.16 & Διάγραμμα 10.17), τις ημέρες 20^{η} έως 24^{η}, 61^{η}, 89^{η} και 108^{η} οφειλόταν κυρίως στην διακύμανση των εισερχόμενων στερεών. Αυτό αποδίδεται σε λανθασμένους πιθανόν χειρισμούς κατά τη προετοιμασία των τροφοδοσιών, λόγω της μορφής του τυρόγαλου όπου σε κάποια σημεία εμφανίζονται συσσωματώματα του υλικού σαν την πέτσα όπου

δημιουργείται σε προϊόντα γάλακτος. Το γεγονός αυτό συνάδει με τις μετρήσεις των VS των υλικών τροφοδοσίας περίπου δέκα μέρες πριν την υψηλή τιμή βιοαερίου (Διάγραμμα 10.18).

Η σύσταση του βιοαερίου σε μεθάνιο στην πρώτη φάση ήταν 65-74% ενώ με την προσθήκη του CW παρέμεινε στα ίδια περίπου επίπεδα (67-71%). Συγκεκριμένα, η σύνθεση του μεθανίου στο βιοαέριο κυμάνθηκε μεταξύ 65% και 74% για την αστική ιλύ με μέση τιμή 68,8% (τυπική απόκλιση 2,8; v=10) και μεταξύ 67,3% και 71,2% για το μείγμα με το τυρόγαλο (5%) με μέση τιμή 69,8% (τυπική απόκλιση 1,1; v=19). Οι ογκομετρικές μέσες τιμές παραγωγής βιοαερίου για SS και SS & 5%CW, είναι 0,3 ± 0,1 $l_{biogas}/l_{reactor}/d$ και 0,6 ± 0,1 $l_{biogas}/l_{reactor}/d$, αντίστοιχα (Διάγραμμα 10.17). Όσον αφορά την προσθήκη CW, οι Comino et al. (2012) ανέφεραν σταθερή παραγωγή βιοαερίου 621 l/kg πτητικών στερεών σε υδραυλικό χρόνο παραμονής 42 ημερών σε μείγμα που περιέχει 50% ιλύ και ορό γάλακτος, με συγκέντρωση μεθανίου στο βιοαέριο περίπου 55%. Επίσης στην ίδια έρευνα μετρήθηκε μέγιστη αύξηση της παραγωγής βιοαερίου κατά 79% σε σχέση με την φάση εκκίνησης, η οποία είναι πολύ κοντά στα αποτέλεσμα μας, αύξηση 86%.



Διάγραμμα 10.16: Παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση SS & 5% CW, σε συνάρτηση με το χρόνο.

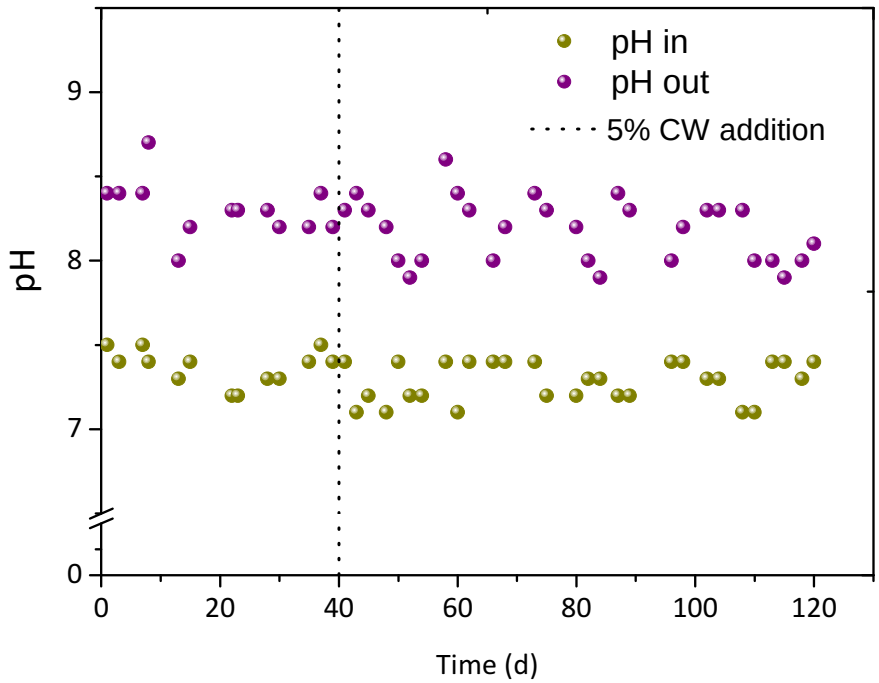


Διάγραμμα 10.17: Παραγωγή βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα, ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου αερίου σε μεθάνιο και VS εισροής, σε συνάρτηση με το χρόνο.

10.4.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις (3P)

10.4.3.1 Το προφίλ του pH

Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα με το χρόνο κατά την διαδικασία αναερόβιας χώνευσης παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 10.18. Το pH του συστήματος ξεκινά από 8,4. Το pH εκροής στον αντιδραστήρα ήταν περίπου σταθερό μεταξύ 8,0 και 8,7 (8,3 ± 0,2 μέση τιμή; v=13) πριν από την προσθήκη CW και μεταξύ 7,9 και 8,6 (8,2 ± 0,2 μέση τιμή; v=29) μετά την προσθήκη CW, ενώ η τιμή εισροής ήταν μεταξύ 7,2 και 7,5 πριν την προσθήκη CW και μεταξύ 7,1 και 7,4 μετά την προσθήκη CW. Το pH εισροής έμεινε σχεδόν σταθερό από μέση τιμή 7,4 σε 7,3 μετά την προσθήκη CW, όπως και το pH εκροής από μέση τιμή 8,3 σε 8,2.

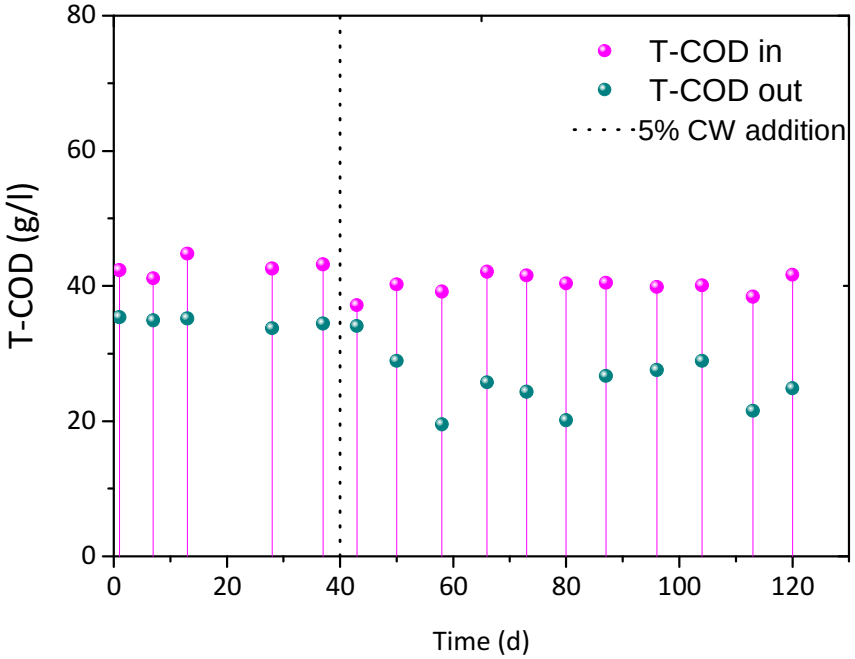


Διάγραμμα 10.18: Το προφίλ του pH εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και CW, σε συνάρτηση με το χρόνο.

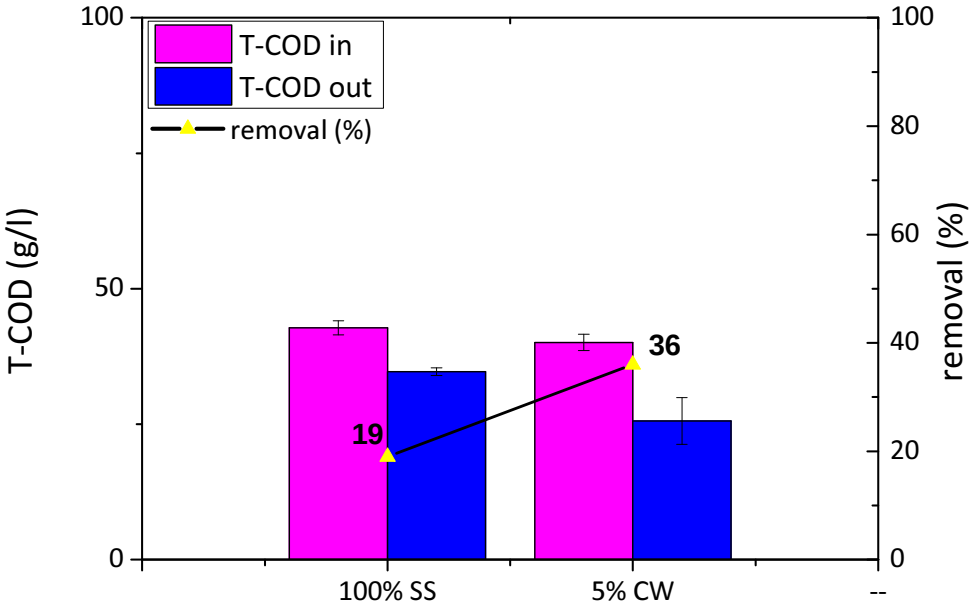
10.4.3.2 Το προφίλ του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (T-COD)

Η συγκέντρωση T-COD στον αντιδραστήρα έμεινε σχεδόν σταθερή μετά την προσθήκη CW στην αστική ιλύ. Ενώ η συγκέντρωση του d-COD ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη, το οποίο δικαιολογεί και την αύξηση του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου. Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα, σε συνάρτηση με το χρόνο, κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και CW παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 10.19. Το T-COD της εισροής πριν την προσθήκη του τυρόγαλου διακυμάνθηκε μεταξύ 41,1 έως 44,8 g/l με μέση τιμή 42,8 g/l (τυπική απόκλιση 1,3; v=5), ενώ μετά την προσθήκη CW από 37,2 έως 42,1 g/l με μέση τιμή 40,1 g/l (τυπική απόκλιση 1,5; v=11). Το ολικό COD της εκροής αντίστοιχα πριν την προσθήκη του CW διακυμάνθηκε μεταξύ 33,7 έως 35,4 g/l με μέση τιμή 34,7 g/l (τυπική απόκλιση 0,7; v=5), ενώ μετά την προσθήκη CW από 19,5 έως 34,0 g/l με μέση τιμή 25,6 g/l (τυπική απόκλιση 4,3; v=11). Συνεπώς, η συνολική απομάκρυνση του T-COD κατά τη διάρκεια του εξεταζόμενου χειρισμού ήταν 19% για την αστική ιλύ και 36% μετά την προσθήκη του CW (Διάγραμμα 10.20). Η απομάκρυνση d-COD κατά τη διάρκεια του εξεταζόμενου χειρισμού ήταν 36% (μέση τιμή) από 0,8 έως 0,3 g/l για την SS και 72% (μέση τιμή) από 2,7 έως 0,8 g/l για το μείγμα SS &

CW. Η απομάκρυνση COD από την συν-χώνευση 80% κοπριάς βοοειδών και 20% τυρόγαλου ήταν 78,8% το οποίο είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα μας (Comino et al., 2012).



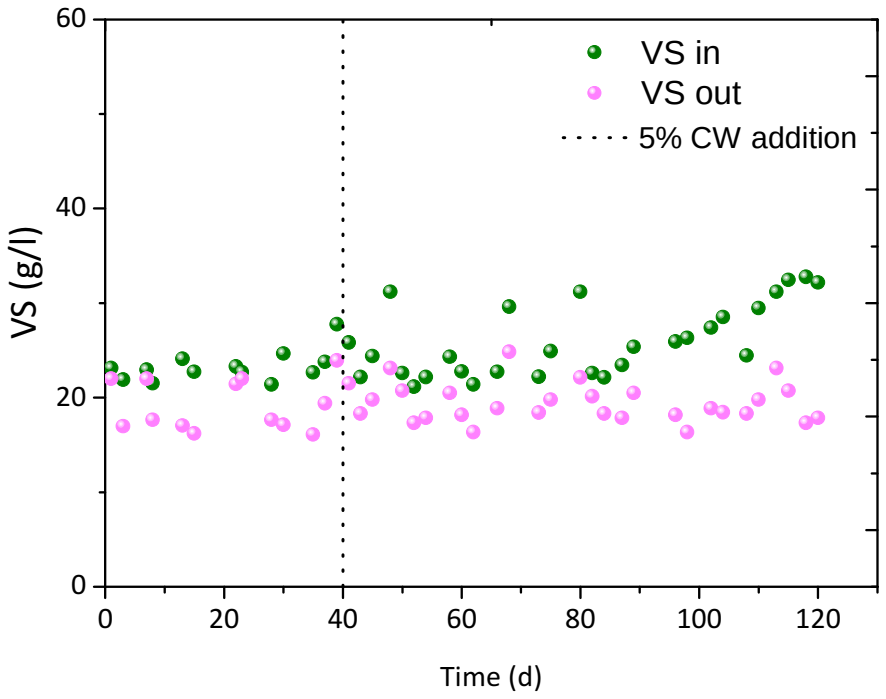
Διάγραμμα 10.19: Το προφίλ του T-COD εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και CW, σε συνάρτηση με το χρόνο.



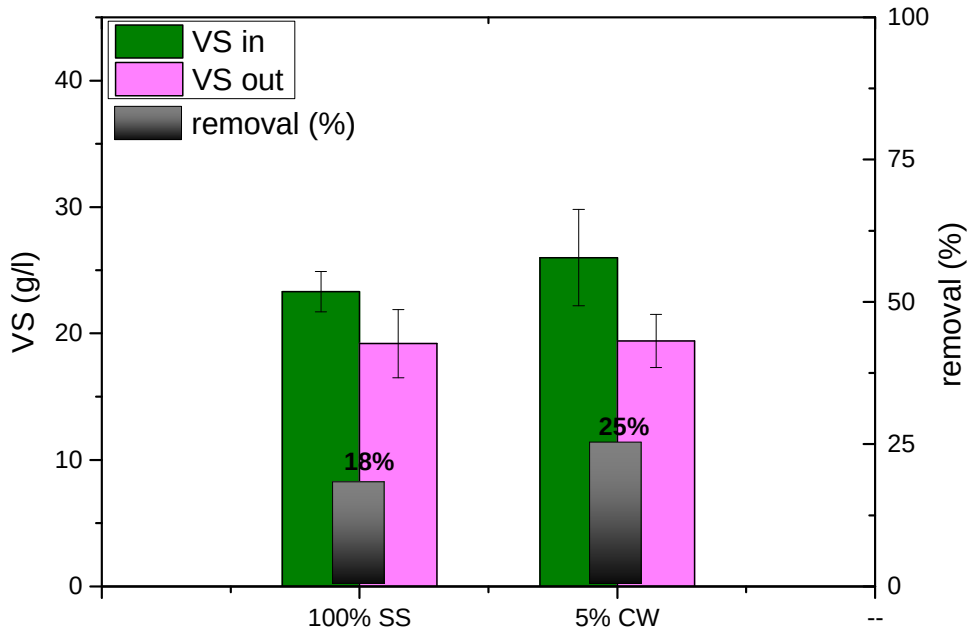
Διάγραμμα 10.20: Μέση τιμή T-COD συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση SS και CW. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

10.4.3.3 Τα πτητικά στερεά

Στο Διάγραμμα 10.21 παρατίθεται η μεταβολή των πτητικών στερεών με το χρόνο, τόσο για τον αντιδραστήρα, όσο και για την τροφοδοσία. Η απομάκρυνση των VS της αστικής ιλύος ήταν 18% από 23,3 σε 19,2 g/l (μέση τιμή). Τα πτητικά στερεά της εισροής της αστικής ιλύος διακυμάνθηκαν από 21,4 έως 27,7 g/l (τυπική απόκλιση 1,6; ν=13) ενώ της εκροής από 16,1 έως 23,9 g/l (τυπική απόκλιση 2,7; ν=13). Η απομάκρυνση των VS του μείγματος SS & CW ήταν 25% από 26,0 σε 19,4 g/l (μέση τιμή). Κατά τη διάρκεια της περιόδου πειραματισμού του SS & CW, η μέση συγκέντρωση VS στον αντιδραστήρα ήταν 19,4 ± 2,1 g/l ενώ στην εισροή 26,0 ± 3,8 g/l, με αποτέλεσμα τη μέση απομάκρυνση κατά 25% (Διάγραμμα 10.22).



Διάγραμμα 10.21: Το προφίλ των VS εισροής και εκροής του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια αναερόβιας χώνευσης SS και CW, σε συνάρτηση με το χρόνο.



Διάγραμμα 10.22: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων εισροής και εκροής και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση SS και CW. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

10.4.4 Πτητικά Λιπαρά οξέα (ΠΛΟ ή VFAs) (3P)

Τα επίπεδα VFAs παρέμειναν πολύ χαμηλά και στην παρούσα πειραματική περίοδο, όπως και στα άλλα συστήματα. Η απουσία των VFAs καταδεικνύει ότι το μεθανογενές στάδιο δεν διαταράχθηκε και το μεθάνιο από αυτά τα ενδιάμεσα ήταν γρήγορο. Ως εκ τούτου, μια χαμηλή συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων αποδεικνύει σταθερές συνθήκες κατά τη διεργασία αναερόβιας χώνευσης. Οι Athanasoulia et al. (2012) μέτρησαν τις συγκεντρώσεις VFA οξικού, προπιονικού, ισοβουτυρικού, βουτυρικού και βαλερικού οξέος και σε όλες τις περιπτώσεις το ισοβουτυρικό και το βαλερικό οξύ ήταν επίσης αμελητέα. Ο Borja et al. (1998) πρότεινε ότι αυτή η σταθερότητα μπορεί να αποδοθεί σε ρυθμιστικό διάλυμα ανθρακικού άλατος / διττανθρακικού άλατος λόγω της παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα στη διαδικασία χώνευσης που δεν απομακρύνεται πλήρως ως αέριο.

10.4.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα τρίτης πειραματικής περιόδου 3P

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της τρίτης πειραματικής περιόδου 3P.

Πίνακας 10.4: Αποτελέσματα 3^{ης} πιλοτικής πειραματικής περιόδου 3P.

Παράμετρος	SS (100%)	SS (95%) & CW (5%)
Παραγόμενο βιοαέριο (l/d)	53,5 ± 18,7	99,4 ± 13,6
Παραγόμενο βιοαέριο ($l_{biogas}/l_{reactor}$/d)	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,1
Αύξηση βιοαερίου (%)	-	86
Σύσταση βιοαερίου σε CH_4 (%)	68,8 ± 2,8	69,8 ± 1,1
Αύξηση βιοαερίου σε μεθάνιο (%)	-	1
pH in	7,4 ± 0,1	7,3 ± 0,1
pH out	8,3 ± 0,2	8,2 ± 0,2
VS in (g/l)	23,3 ± 1,6	26,0 ± 3,8
VS out (g/l)	19,2 ± 2,7	19,4 ± 2,1
Απομάκρυνση VS (%)	18	25
T-COD in (g/l)	42,8 ± 1.3	40,1 ± 1,5
T-COD out (g/l)	34,7 ± 0,7	25,6 ± 4,3
Απομάκρυνση T-COD (%)	19	36
Απομάκρυνση d-COD (%)	36	72

10.5 Σύγκριση πιλοτικών χειρισμών

10.5.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών και υλικών τροφοδοσίας πιλοτικών αντιδραστήρων

Στην σύνθεση των πρώτων υλών παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές όπως παρατηρείται στον παρακάτω Πίνακα και όπως αναλύεται στις προηγούμενες παραγράφους. Η γλυκερίνη (CG) παρουσιάζει το υψηλότερο οργανικό φορτίο (2.409 g/l ως συνολικό COD) από τα άλλα απόβλητα (38,8 g/l (μέση τιμή P1, P2 και P3), 66,0 g/l, 132,3 g/l αστική ιλύς (SS), τυρόγαλο (CW) και κατσίγαρος (OMW) αντίστοιχα) με αποτέλεσμα την αύξηση του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας μετά την προσθήκη του OMW και CG ενώ με την προσθήκη του CW δεν μεταβάλλεται αισθητά το οργανικό φορτίο του μείγματος. Τα OMW, CG και CW έχουν

χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο σε σύγκριση με τα SS, επομένως ο λόγος COD/N είναι αντίστοιχα υψηλότερος για αυτά. Οι τιμές pH των OMW και CW είναι σημαντικά όξινες σχετικά με το σχεδόν ουδέτερο pH της ιλύος και το βασικό της γλυκερίνης με αποτέλεσμα την μείωση του pH της τροφοδοσίας για προσθήκη OMW και CW και την αύξηση για προσθήκη CG. Τέλος, η αστική ιλύς παρουσίασε μέση συνολική περιεκτικότητα σε στερεά (TS) 26,3 g/l (μέση τιμή P1, P2 και P3), ενώ τα CW, CG και OMW ήταν πολύ πυκνότερα στα 61,4, 662 και 41,8 g/l αντίστοιχα. Συνεπώς με την προσθήκη της γλυκερίνης η περιεκτικότητα σε στερεά διπλασιάστηκε ενώ με την προσθήκη του OMW και CW αυξήθηκαν κατά 8 και 3 g/l αντίστοιχα. Στον Πίνακα 10.5 παρουσιάζονται συνολικά τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των πρώτων υλών ενώ στον Πίνακα 10.6 των υλικών τροφοδοσίας. Σε κάθε περίπτωση η αστική ιλύς αποτελεί και υλικό τροφοδοσίας για κάθε περίοδο μέχρι την προσθήκη OMW, CG ή CW αντίστοιχα.

Πίνακας 10.5: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων πιλοτικών αντιδραστήρων.

Περίοδος	**1P**		**2P**		**3P**	
Παράμετρος	**SS**	**OMW**	**SS**	**CG**	**SS**	**CW**
pH	7,3 ± 0,1	4,8 ± 0,1	6,6 ± 0,2	9,5 ± 0,1	7,4 ± 0,1	4,4 ± 0,1
TS (g/l)	21,1 ± 6,2	41,8 ± 2,3	29,3 ± 4,2	662 ± 28	28,4 ± 3,7	61,4 ± 2,4
VS (g/l)	13,3 ± 1,0	36,8 ± 1,6	22,0 ± 3,7	623 ± 27	23,8 ± 2,4	47,3 ± 2,3
T-COD (g/l)	23,1 ± 1,0	132,3 ± 22,4	50,4 ± 2,5	2409 ± 454	42,9 ± 2,6	66,0 ± 5,3
N (g/l)	0,5 ± 0,3	0,1 ± 0,0	1,7 ± 0,3	0,1 ± 0,0	1,4 ± 0,2	0,6 ± 0,4

Πίνακας 10.6: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων πιλοτικών αντιδραστήρων.

Περίοδος	**1P**	**2P**	**3P**
Παράμετρος	**SS (95 %) + OMW (5 %)**	**SS (95 %) + CG (5 %)**	**SS (95 %) + CW (5 %)**
pH	6,5 ± 0,2	7,5 ± 0,1	7,3 ± 0,1
TS (g/l)	29,3 ± 5,2	45,6 ± 7,2	31,8 ± 5,1
VS (g/l)	22,1 ± 2,3	35,4 ± 2,6	26,0 ± 3,8
T-COD (g/l)	34,8 ± 4,0	111,6 ± 8,7	40,1 ± 1,5

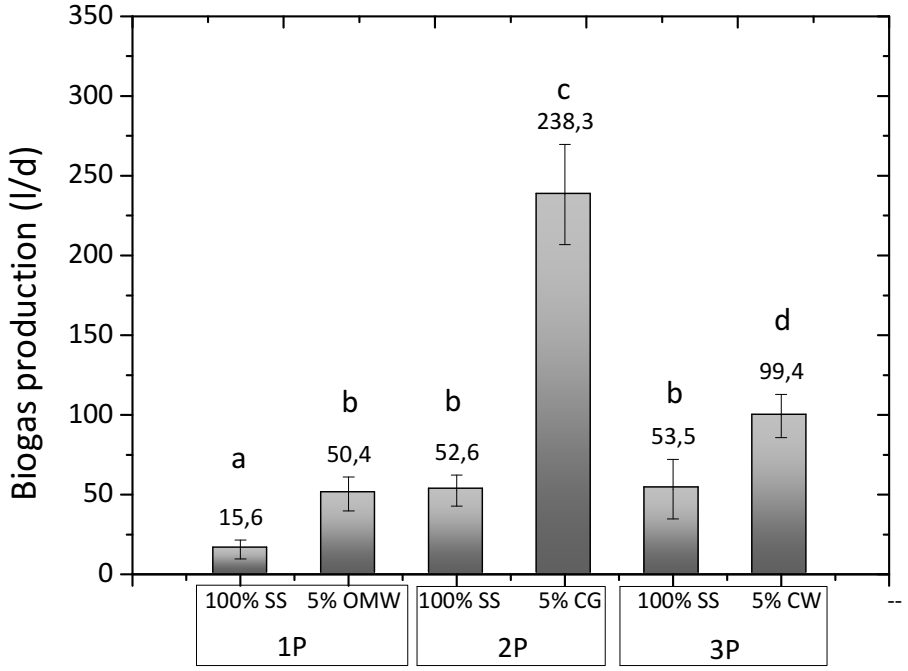
Περίοδος	1P	2P	3P
Παράμετρος	**SS (95 %) + OMW (5 %)**	**SS (95 %) + CG (5 %)**	**SS (95 %) + CW (5 %)**
d-COD (g/l)	2,1 ± 1,5	57,6 ± 31,8	2,7 ± 0,5
N (g/l)	0,4 ± 0,2	1,6 ± 0,3	3,4 ± 0,3
P (mg/l)	192,7 ± 15,3	262,7 ± 25,3	267 ± 10,3

10.5.2 Παραγωγή βιοαερίου – Μεθανίου πιλοτικών αντιδραστήρων

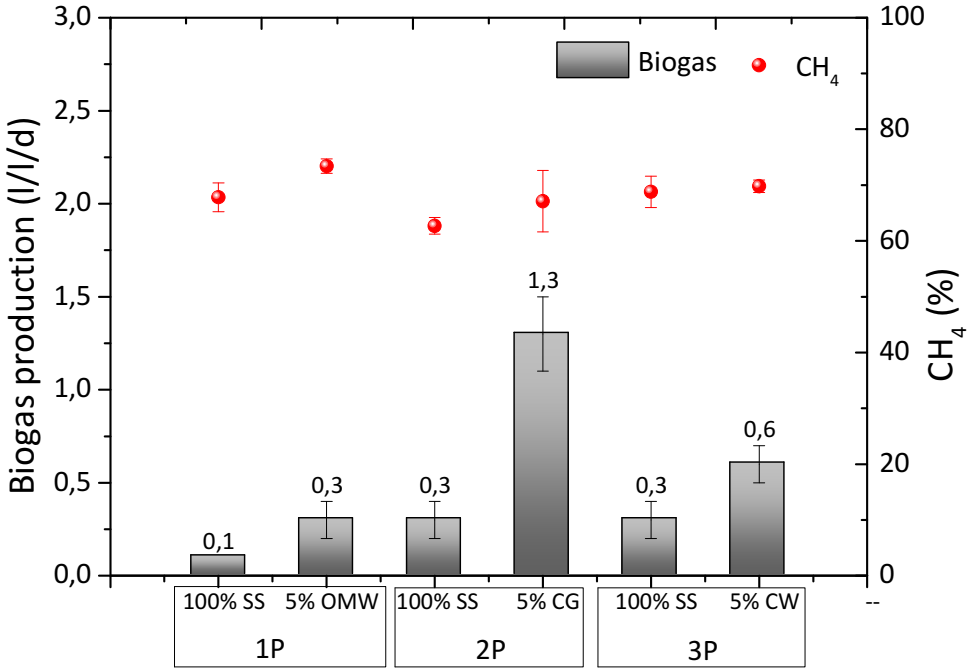
Ο αντιδραστήρας αποκρίθηκε διαφορετικά σε κάθε υπόστρωμα. Σε όλες τις περιπτώσεις η προσθήκη αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής βιοαερίου. Συγκεκριμένα, μετά από 5% προσθήκη OMW σε SS, η συν-χώνευση βελτίωσε την παραγωγή βιοαερίου κατά 3,2 φορές. Η αντίστοιχη αύξηση με την προσθήκη CG βελτίωσε την παραγωγή βιοαερίου κατά 4,5 φορές. Τέλος, για την προσθήκη 5% CW, η συν-χώνευση βελτίωσε την παραγωγή βιοαερίου κατά 1,9 φορές. Συγκεκριμένα, η σύγκριση της παραγωγής βιοαερίου SS πριν και μετά την προσθήκη 5% OMW, CG και CW οδήγησε σε αύξηση περίπου 220%, 350% και 86% ως τιμές 34,8 ± 3,2 l/d, 185,7 ± 15,3 l/d και 45,9 ± 3,6 l/d. Συνεπώς με την προσθήκη της γλυκερίνης παρουσιάστηκε η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου (Διάγραμμα 10.23 & Πίνακας 10.7). Οι ογκομετρικές τιμές παραγωγής βιοαερίου για 5% OMW, CG και CW ήταν 0,2, 1,0 και 0,3 $l_{biogas}/l_{reactor}/d$, αντίστοιχα. Η σύνθεση του μεθανίου στο βιοαέριο κυμάνθηκε μεταξύ 62,7% και 70,8% για τα SS, 71,1% και 75,3% για τα OMW, 58,1% και 74,4% για το CG και 68,5% για το CW με μέσες τιμές 66,4 ± 2,3%, 73,4 ± 1,3%, 67,1 ± 5,5% και 69,8 ± 1,1% αντιστοίχως. Συνεπώς, συγκρίνοντας την περιεκτικότητα μεθανίου των SS πριν και μετά την προσθήκη 5% OMW, CG και CW, παρατηρείται αύξηση 5,6%, 4,4% και 1% αντίστοιχα με μέγιστη τιμή % σε μεθάνιο 73,4 (μέση τιμή) με την προσθήκη OMW (Διάγραμμα 10.24).

Επιπλέον, το Διάγραμμα 10.23 δείχνει τη μέση παραγωγή βιοαερίου (l/d) για κάθε υπόστρωμα. Τα διαφορετικά γράμματα πάνω από τις μπάρες δηλώνουν στατιστική σημαντική διαφορά ($p<0,05$) μεταξύ των υποστρωμάτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση. Η μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου παρατηρείται κατά την προσθήκη της γλυκερίνης. Ο αντιδραστήρας όπου χωνεύεται 5% OMW ($1^η$ σειρά πειραμάτων) και οι αντιδραστήρες όπου χωνεύεται 100% SS ($2^η$ και $3^η$ σειρά πειραμάτων), στο επίπεδο του 0,05, η παραγωγή βιοαερίου δεν είναι σημαντικά διαφορετική ($p = 0,60$, η οποία είναι μεγαλύτερη από 0,05). Τα

αποτελέσματα παραγωγής βιοαερίου κατά την συν-χώνευση του κατσίγαρου δεν παρουσιάζουν στατιστική διαφορά με της αστικής ιλύος λόγω των διαφορετικών χαρακτηριστικών της αστικής ιλύος και του γεγονότος ότι οι αντιδραστήρες δεν λειτούργησαν παράλληλα. Τα υπόλοιπα υποστρώματα παρουσιάζουν στατιστική σημαντική διαφορά.



Διάγραμμα 10.23: Μέση τιμή παραγωγής βιοαερίου κατά τις τρεις πιλοτικές περιόδους ΑΧ. Διαφορετικά γράμματα πάνω από τις μπάρες δηλώνουν στατιστική σημαντική διαφορά ($p<0,05$) μεταξύ των υποστρωμάτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.



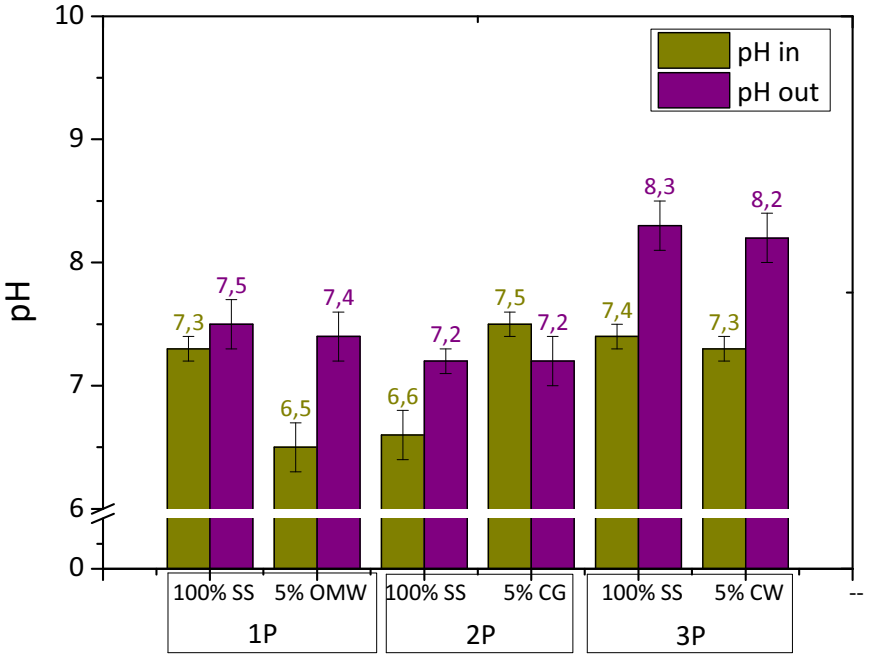
Διάγραμμα 10.24: Μέση τιμή παραγωγής βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα και μέση τιμή ποσοστιαίας σύστασης του παραγόμενου αερίου σε μεθάνιο για τις τρεις πιλοτικές περιόδους ΑΧ. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

Πίνακας 10.7: Αποτελέσματα βιοαερίου πιλοτικών αντιδραστήρων.

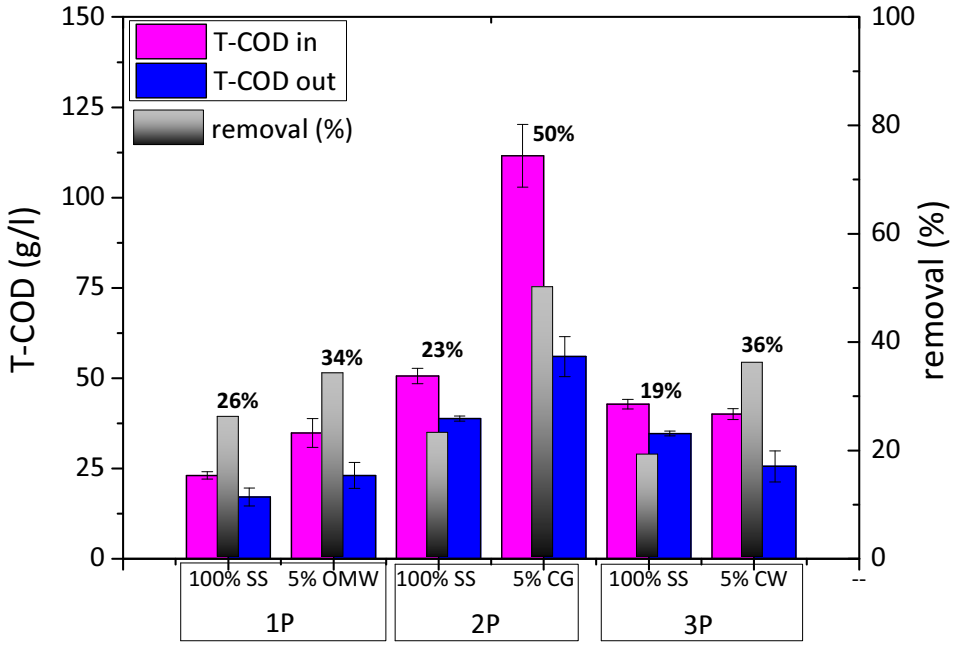
Περίοδος	**1P**		**2P**		**3P**	
Παράμετρος	**SS (100%)**	**SS (95 %) + OMW (5 %)**	**SS (100%)**	**SS (95 %) + CG (5 %)**	**SS (100%)**	**SS (95 %) + CW (5 %)**
Παραγόμενο βιοαέριο (l/d)	15,6 ± 6,0	50,4 ± 10,6	52,6 ± 9,7	**238,3 ± 31,4**	53,5 ± 18,7	99,4 ± 13,6
Παραγόμενο βιοαέριο ($l_{biogas}/l_{reactor}/d$)	0,1 ± 0,0	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	**1,3 ± 0,2**	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,1
Αύξηση βιοαερίου (%)	-	220	-	**350**	-	86
Σύσταση βιοαερίου σε CH_4 (%)	67,8 ± 2,6	**73,4 ± 1,3**	62,7 ± 1,5	67,1 ± 5,5	68,8 ± 2,8	69,8 ± 1,1
Αύξηση βιοαερίου σε μεθάνιο (%)	-	**5,6**	-	4,4	-	1

10.5.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις πιλοτικών αντιδραστήρων

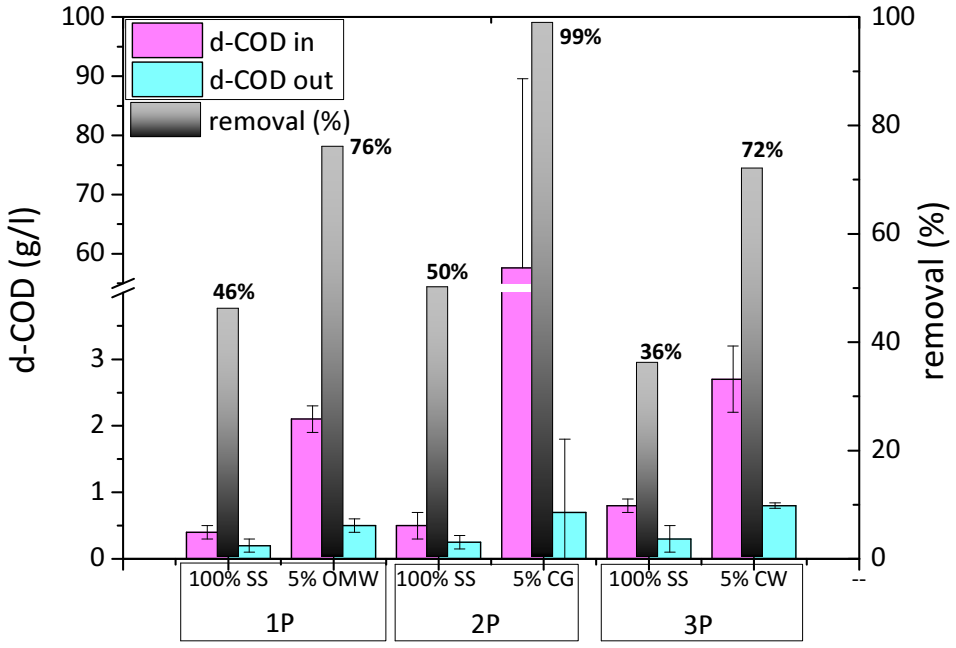
Τα Διαγράμματα 10.25, 10.26, 10.27 και 10.28 απεικονίζουν τις μέσες τιμές του pH, T-COD, d-COD και VS στον αντιδραστήρα που τροφοδοτείται με SS και μείγματα SS και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Κατά την περίοδο πειραματισμού του SS & OMW, το pH στον αντιδραστήρα ήταν περίπου σταθερό 7,5 ± 0,2 (μέση τιμή) πριν από την προσθήκη OMW και 7,4 ± 0,2 (μέση τιμή) μετά την προσθήκη OMW. Επιπλέον, το pH εισροής μειώθηκε από 7,3 σε 6,5 εξαιτίας της προσθήκης OMW, χωρίς να επηρεάζεται το pH εκροής. Κατά τη διάρκεια της συν-χώνευσης SS & CG, το pH εισροής αυξήθηκε από 6,6 σε 7,5 λόγω της προσθήκης CG ενώ το pH στον αντιδραστήρα παρέμεινε σταθερό. Τέλος, κατά τη διάρκεια της συν-χώνευσης SS & CW, το pH στον αντιδραστήρα καθώς και στην εισροή ήταν σταθερό μετά την προσθήκη CW (Διάγραμμα 10.25). Σε κάθε περίπτωση το pH μετρήθηκε στο πλαίσιο των βέλτιστων τιμών για την αναερόβια χώνευση. Οι καλύτερες αποδόσεις απομάκρυνσης T-COD και d-COD 50% και 99% αντίστοιχα επιτεύχθηκαν για την προσθήκη CG ενώ η προσθήκη OMW και CW παρουσίασαν παραπλήσιες απομακρύνσεις T-COD (34-36%) και d-COD (72-76%).



Διάγραμμα 10.25: Μέση τιμή pH τροφοδοσίας και αντιδραστήρα κατά την αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

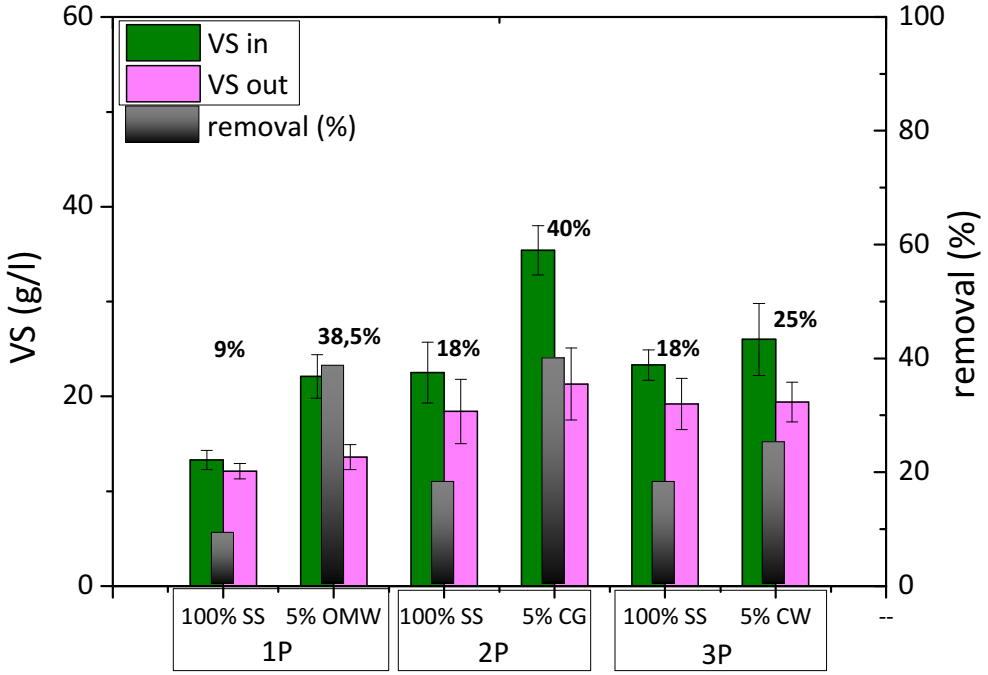


Διάγραμμα 10.26: Μέση τιμή T-COD συγκεντρώσεων τροφοδοσίας και αντιδραστήρα και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.



Διάγραμμα 10.27: Μέση τιμή d-COD συγκεντρώσεων τροφοδοσίας και αντιδραστήρα και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης σε συγκέντρωση VS για το εξεταζόμενο σενάριο του μείγματος SS & OMW, SS & CG και SS & CW ήταν 38,5%, 40% και 25% (Διάγραμμα 10.28) αντίστοιχα. Συνεπώς η μέγιστη απομάκρυνση 40% εμφανίστηκε μετά την προσθήκη CG ενώ με την προσθήκη OMW παρουσιάστηκε παραπλήσια απομάκρυνση 38,5%.



Διάγραμμα 10.28: Μέση τιμή VS συγκεντρώσεων τροφοδοσίας και αντιδραστήρα και απομάκρυνση κατά την αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Οι μπάρες δηλώνουν την τυπική απόκλιση.

Πίνακας 10.8: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων πιλοτικών αντιδραστήρων.

Περίοδος	1P		2P		3P	
Παράμετρος	**SS (100%)**	**SS (95 %) + OMW (5 %)**	**SS (100%)**	**SS (95 %) + CG (5 %)**	**SS (100%)**	**SS (95 %) + CW (5 %)**
pH in	7,3 ± 0,1	6,5 ± 0,2	6,6 ± 0,2	7,5 ± 0,1	7,4 ± 0,1	7,3 ± 0,1
pH out	7,5 ± 0,2	7,4 ± 0,2	7,2 ± 0,1	7,2 ± 0,2	8,3 ± 0,2	8,2 ± 0,2
VS in (g/l)	13,3 ± 1,0	22,1 ± 2,3	22,5 ± 3,2	35,4 ± 2,6	23,3 ± 1,6	26,0 ± 3,8
VS out (g/l)	12,1 ± 0,8	13,6 ± 1,3	18,4 ± 3,4	21,3 ± 3,8	19,2 ± 2,7	19,4 ± 2,1

Περίοδος	1P		2P		3P	
Παράμετρος	**SS (100%)**	**SS (95 %) + OMW (5 %)**	**SS (100%)**	**SS (95 %) + CG (5 %)**	**SS (100%)**	**SS (95 %) + CW (5 %)**
Απομάκρυνση VS (%)	9	38,5	18	40	18	25
T-COD in (g/l)	23,1 ± 1,0	34,8 ± 4,0	50,6 ± 2,1	111,6 ± 8,7	42,8 ± 1.3	40,1 ± 1,5
T-COD out (g/l)	17,1 ± 2,5	23,1 ± 3,6	38,8 ± 0,7	56,0 ± 5,5	34,7 ± 0,7	25,6 ± 4,3
Απομάκρυνση T-COD (%)	26	34	23	50	19	36
Απομάκρυνση d-COD (%)	46	76	50	99	36	72

10.5.4 Πτητικά Λιπαρά οξέα πιλοτικών αντιδραστήρων

Τα επίπεδα VFAs παρέμειναν μηδενικά ή πολύ χαμηλά σε όλα τα συστήματα. Η απουσία των VFAs καταδεικνύει ότι το μεθανογενές στάδιο δεν διαταράχθηκε και το μεθάνιο από αυτά τα ενδιάμεσα ήταν γρήγορο. Ως εκ τούτου, μια χαμηλή συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων αποδεικνύει σταθερές συνθήκες κατά τη διεργασία αναερόβιας χώνευσης. Καθ' όλη τη διάρκεια των πιλοτικών πειραματικών περιόδων, δεν υπήρξε πρόβλημα συσσώρευσης ΠΛΟ στον αντιδραστήρα. Η συγκέντρωσή τους παρέμεινε σε πολύ χαμηλά επίπεδα διασφαλίζοντας έτσι τη σταθερότητα της διεργασίας.

Αυτή η σελίδα αφέθηκε σκόπιμα κενή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

11.1 Εισαγωγή

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η επίδραση συνολικά εφτά (7) διαφορετικών αποβλήτων στην αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος, ενώ συνολικά εξετάστηκαν δέκα (10) διαφορετικά υποστρώματα (αστική ιλύς, αστική ιλύς & κατσίγαρος, αστική ιλύς & οργανικό κλάσμα ΑΣΑ, αστική ιλύς & στέμφυλα, αστική ιλύς & κοπριές αιγοπροβάτων, αστική ιλύς & γλυκερίνη, αστική ιλύς & τυρόγαλο, αστική ιλύς & γλυκερίνη & κοπριές αιγοπροβάτων, αστική ιλύς & γλυκερίνη & οργανικό κλάσμα ΑΣΑ και αστική ιλύς & μείγμα από οργανικό κλάσμα αστικών αποβλήτων & τυρόγαλο & κατσίγαρος). Στα στερεά απόβλητα ακολουθήθηκε η μηχανική μέθοδος προ-επεξεργασίας (οργανικό κλάσμα ΑΣΑ & κοπριές) αλλά και η θερμική μέθοδος προ-επεξεργασίας (στέμφυλα και μείγμα κατσίγαρου, τυρόγαλου και οργανικό κλάσμα ΑΣΑ).

Στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η διερεύνηση του κατάλληλου μείγματος τροφοδοσίας αστικής ιλύος και μικρής ποσότητας 5-10% (v/v) αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων, με κύριο στόχο την αύξηση παραγωγής βιοαερίου στις Ε.Ε.Λ., μελετώντας τη μεσοφιλική αναερόβια συν-χώνευση σε εργαστηριακούς και πιλοτικούς αντιδραστήρες τύπου CSTR.

11.2 Τα βασικότερα συμπεράσματα

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την πειραματική διεργασία σε αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας, έδειξε πως όλα τα υποστρώματα που συναποικοδομήθηκαν με την αστική ιλύ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή μεθανίου. Σε όλες τις περιπτώσεις η προσθήκη 5-10% (v/v) αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής βιοαερίου.

Μεταξύ των υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, η γλυκερίνη είχε τη μεγαλύτερη παραγωγή μεθανίου και ήταν στατιστικά πολύ σημαντική με εξαίρεση τον χειρισμό της συν-χώνευση της με κοπριές αιγοπροβάτων. Συνεπώς, η γλυκερίνη, χωρίς καμία προεπεξεργασία, θεωρείται το καλύτερο υλικό συν-χώνευσης, όσον αφορά το δυναμικό παραγωγής μεθανίου μέσω της συναποικοδόμησης με την αστική ιλύ. Η προσθήκη κατσίγαρου αλλά και FW αύξησε σημαντικά την παραγωγή βιοαερίου κατά 220% και 148%, αντίστοιχα. Επιπλέον, όταν χρησιμοποιήθηκε ένα μείγμα FW & CG η αύξηση έφτασε σχεδόν το 220%. Η χειρότερη ανάκτηση βιοαερίου παρουσιάστηκε με την προσθήκη από κοπριές αιγοπροβάτων όπου το ημερήσιο βιοαέριο παρουσίασε αύξηση σχεδόν 14%. Μικρή αύξηση 23% παρατηρήθηκε και με την προσθήκη SM-CG, συνεπώς οι κοπριές αιγοπροβάτων δεν φαίνεται να παρεμποδίζουν την παραγωγή βιοαερίου.

Συμπερασματικά, η απόδοση των αναερόβιων αντιδραστήρων σε σχέση με το υλικό ανάμιξης αυξάνει κατά σειρά για γλυκερίνη > κατσίγαρο > μείγμα οργανικού κλάσματος ΑΣΑ και γλυκερίνης > μείγμα οργανικού κλάσματος ΑΣΑ, κατσίγαρου και τυρόγαλου > οργανικό κλάσμα ΑΣΑ > απόβλητα τυροκομείου > υπολείμματα οινοποιείου > μείγμα γλυκερίνης και κοπριές αιγοπροβάτων > κοπριές αιγοπροβάτων. Συνεπώς, η αυξημένη παραγωγή εξηγείται από την συνεργιστική δράση των υλικών στην αναερόβια χώνευση της αστικής ιλύος που έχει σαν αποτέλεσμα την μετατροπή σε μεθάνιο οργανικών ενώσεων που δεν αποδομούνταν πριν, αλλά προϋπήρχαν στη αστική ιλύ.

Όσον αφορά την βιοαποδομησιμότητα τους τα απόβλητα βρέθηκαν να αποδομούνται ικανοποιητικά κάτω από τις αναερόβιες συνθήκες. Εξαίρεση αποτελούν οι κοπριές αιγοπροβάτων, το τυρόγαλο και το μείγμα FCO σε ποσοστό 5%, τα οποία αποδομήθηκαν σε αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας σε ποσοστό από 20%, 24% και 25%, αντίστοιχα. Την μεγαλύτερη βιοαποδομησιμότητα παρουσιάζει το μείγμα αστικής ιλύς και 5% γλυκερίνης (65,3%). Επιπλέον, η βιοαποδομησιμότητα της αστικής ιλύς εμφανίζει μεγάλο εύρος από 20 – 55%, γεγογός που οφείλεται στο μεταβαλλόμενο οργανικό φορτίο της ανάλογα την χρονική περίοδο την οποία συλλέχθηκε. Όπως είδαμε με την αναερόβια χώνευση επιτεύχθηκε υψηλή απομάκρυνση διαλυτού οργανικού φορτίου από 70 – 99% για τα μείγματα και 40 - 50% για την αστική ιλύ. Ωστόσο ένα 10 - 20 % του διαλυτού ΧΑΟ των εκροών ταν αναμειγμάτων, παρέμεινε μη αποδομήσιμο. Το γεγονός αυτό μας επισημαίνει ότι απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία των εκροών σε κάθε περίπτωση υλικού τροφοδοσίας.

Επιπλέον, η ανάλυση πειραμάτων βιοαποδομησιμότητας πορτοκαλόφλουδων, υπολειμμάτων καφέ και φυκιών πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, με σκοπό τη μελέτη παραγωγής βιοαερίου στα εξεταζόμενα απόβλητα. Την μεγαλύτερη παραγωγικότητα σε βιοαέριο παρουσίασαν οι πορτοκαλόφλουδες και τα υπολείμματα καφέ. Επιπλέον, ένα σημαντικό πλεονέκτημα των υπολειμμάτων καφέ είναι ότι δεν χρειάζονται προεπεξεργασία καθώς επίσης είναι πλούσια σε λιπίδια. Ως μελλοντική εργασία, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν υπολείμματα καφέ σε αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας.

Πιο συγκεκριμένα, οι μελέτες που έγιναν σχετικά με την απόδοση των αναερόβιων αντιδραστήρων κατά την επεξεργασία ιλύος από πρωτοβάθμια επεξεργασία και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων σε μικρές ποσότητες έδειξαν ότι:

- Η βέλτιστη αποδοτικότητα σε βιοαέριο και μεθάνιο (1,7 $l/l_{reactor}/d$ και 1,3 $l/l_{reactor}/d$) επιτυγχάνεται με την προσθήκη 5% γλυκερίνης στην αστική ιλύ για υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημέρες. Η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου που επιτυγχάνεται αντίστοιχα για την αστική ιλύ είναι πολύ μικρότερη (0,4 $l/l_{reactor}/d$ και 0,3 $l/l_{reactor}/d$). Για τα υπόλοιπα μείγματα η αποδοτικότητα σε βιοαέριο κυμαίνεται από 0,3 $l/l_{reactor}/d$ έως 1,2 $l/l_{reactor}/d$).

- Οι αντιδραστήρες που επεξεργάζονται πρωτοβάθμια αστική ιλύ επιτυγχάνουν ένα ποσοστό μεθανίου 66,4% (τυπική απόκλιση 1,9; v=7). Τα μείγματα επιτυγχάνουν ποσοστό μεθανίου από 58,6% (SM-CG) έως 73,4% (OMW).

- Στην περίπτωση της συν-χώνευσης πρωτοβάθμιας ιλύος και κοπριών αιγοπροβάτων παρατηρείται πολύ μικρή παραγωγή βιοαερίου. Η αιτία της μικρής απόδοσης οφείλεται στην χαμηλή βιοαποδομησιμότητα των στερεών αυτών και στον πολύ αργό ρυθμό υδρόλυσης αυτών.

- Τα πτητικά λιπαρά οξέα των αντιδραστήρων για όλες τους χειρισμούς με υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημέρες, παραμένουν μηδενικά, και δεν παρεμποδίζουν την πορεία της αναερόβιας διεργασίας, συνεπώς δεν υπήρξε παρεμπόδιση των μεθανογόνων μικροοργανισμών.

- Το pH των αντιδραστήρων για όλες τους χειρισμούς κυμαίνονται σε ικανοποιητικές τιμές για αναερόβια χώνευση, ενώ δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά η τιμή τους από τις προσθήκες των αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων.

- Οι αντιδραστήρες που επεξεργάζονται πρωτοβάθμια αστική ιλύ επιτυγχάνουν ένα ποσοστό απομάκρυνση των πτητικών στερεών της τροφοδοσίας μεταξύ 9 και 46,1% (μέση τιμή 26,3 ± 14,9%). Τα μείγματα επιτυγχάνουν ποσοστό απομάκρυνσης VS από 22% (7FCO) έως 61,9% (FW – CG). Το μικρό ποσοστό (όπως αποδεικνύεται από την λειτουργία των αντιδραστήρων) οφείλεται στο γεγονός ότι η αστική ιλύς της συγκεκριμένης χρονικής περιόδου καθώς και το μείγμα FCO σε συγκεντρώσεις 5-7% είναι χαμηλής βιοαποδομησιμότητας.

- Οι αντιδραστήρες που επεξεργάζονται πρωτοβάθμια αστική ιλύ επιτυγχάνουν ένα ποσοστό απομάκρυνση του ολικού ΧΑΟ της τροφοδοσίας μεταξύ 19 και 55,1% (μέση τιμή 30,9 ± 11,9%). Τα μείγματα επιτυγχάνουν ποσοστό απομάκρυνσης ολικού ΧΑΟ από 20% (SM) έως 76,4% (FW – CG).

Τα μηδενικά επίπεδα των πτητικών λιπαρών οξέων μετά την προσθήκη μικρής ποσότητας 5-10% (v/v) των αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων υποδηλώνουν ότι οι μικροοργανισμοί που καταναλώνουν τις διαλυτές οργανικές ενώσεις μπορούν να προσαρμοστούν γρήγορα σε αύξηση της οργανικής φόρτισης.

Οι υψηλοί ρυθμοί οργανικής φόρτισης και φόρτισης σε στερεά και ταυτόχρονα η χαμηλή παραγωγή ιλύος είναι ανάμεσα στα πολλά πλεονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης σε σχέση με τις άλλες βιολογικές διεργασίες. Το κύριο όμως χαρακτηριστικό που ευθύνεται για τη συνεχή αύξηση των εφαρμογών των αναερόβιων διεργασιών είναι η παραγωγή ενέργειας. Η τεχνολογία αυτή όχι μόνο προσφέρει μια σημαντική παραγόμενη ποσότητα ενέργειας, αλλά το βιοαέριο που παράγεται μπορεί να αντικαταστήσει τις πηγές ορυκτών καυσίμων και με αυτό το τρόπο να επιδράσει θετικά στη μείωση των αερίων που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η συνδρομή της αναερόβιας χώνευσης στους τομείς της παραγωγής ενέργειας και προστασίας του περιβάλλοντος είναι μεγάλη και για αυτό θεωρείται ως μια πολλά υποσχόμενη επένδυση σε επιστημονικό, ερευνητικό και βιομηχανικό επίπεδο για το μέλλον.

Μέσα από την ερευνητική αυτή εργασία πιστεύω ότι κατόρθωσα να συμβάλλω στη προσπάθεια που γίνεται για ένα πιο φιλικό περιβάλλον και έναν καλύτερο κόσμο αλλά κυρίως

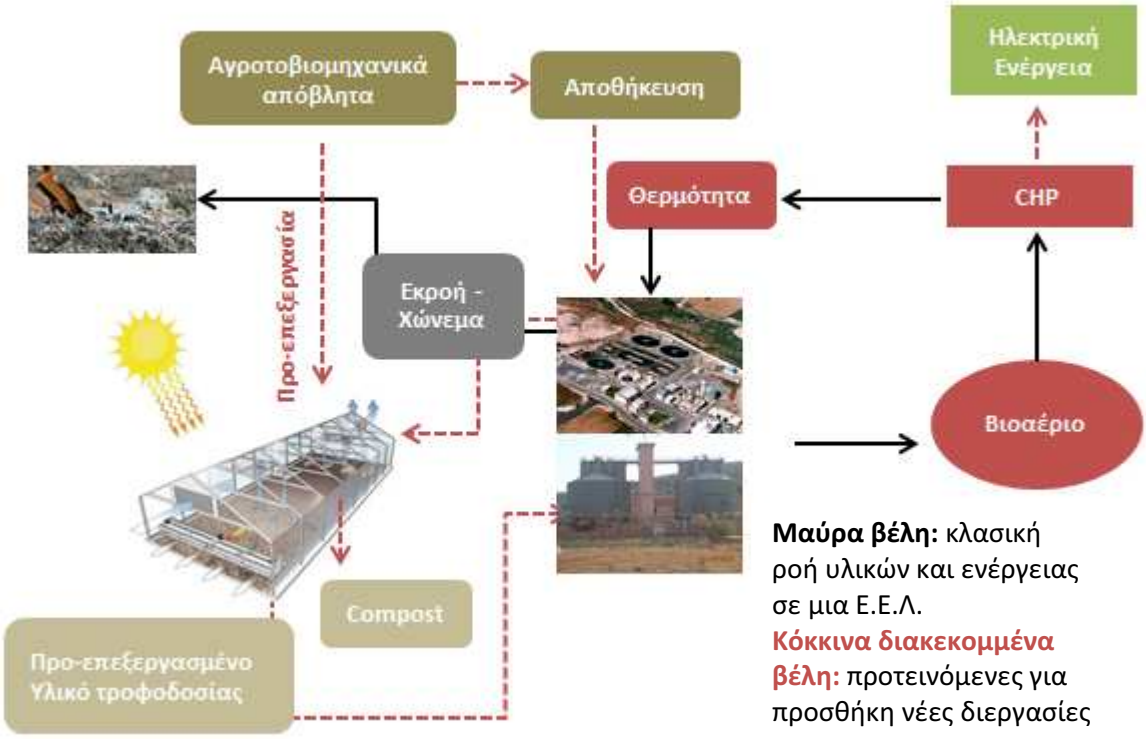
να συνεισφέρω αποτελεσματικά στην ανάπτυξη μιας αξιόπιστης μεθόδου για την αύξηση παραγωγής βιοαερίου στις Ε.Ε.Λ. καθώς και την ταυτόχρονη επεξεργασία αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Συνολικά, η αναερόβια συν-χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων μπορεί να αποδειχθεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την επιθυμητή βιώσιμη ανάπτυξη της κοινωνίας μας, αφού αφ' ενός μπορεί να συμβάλλει στη λύση του ενεργειακού προβλήματος με στόχο την επίτευξη της αειφόρου ανάπτυξης, και αφ' ετέρου να βοηθήσει στην επεξεργασία προβληματικών αποβλήτων.

11.3 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Όσον αφορά υπολείμματα ενδιαφέροντος για συν-χώνευση με αστική ιλύ σε μονάδες Ε.Ε.Λ., ένα υλικό με μεγάλο ενδιαφέρον, όπως παρουσιάστηκε και στο Κεφάλαιο 8, στα πειράματα διαλείποντος έργου, είναι τα υπολείμματα καφέ το οποίο προτείνεται να μελετηθεί σε αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας με χαρακτηριστικά αντίστοιχα των Ε.Ε.Λ. Το 90% των κόκκων καφέ που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως κατά την παραγωγή ροφημάτων αποβάλλονται ως μη χρήσιμα υπολείμματα. Οι μεγάλες ποσότητες υπολειμμάτων σε συνδυασμό με την υψηλή συγκέντρωση τους σε λιπίδια καθιστούν την παραγωγή βιοαερίου από κόκκους καφέ ως μια πρόκληση για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών. Επιπλέον είναι ένα υπόλειμμα όπου συναντάται σε κάθε πόλη αναξερτήτως τη γεωγραφική της θέση και καθ' όλη την διάρκεια του χρόνου με αποτέλεσμα να εξαλείφεται το πρόβλημα της εποχικότητας και μεταφοράς των αποβλήτων.

Όσον αφορά τις θερμικές μεθόδους προεπεξεργασίας, οι διεργασίες ξήρανσης με ηλιακή ενέργεια μπορούν να είναι μια πολύ ελκυστική τεχνολογία για τη μείωση του όγκου, προκειμένου να μειωθεί η υψηλή κατανάλωση ενέργειας των διαδικασιών ξήρανσης (Maragkaki et al, 2016). Συνεπώς η θερμική μέθοδος προεπεξεργασίας επιλέγεται προκειμένου να μελετηθεί μια εμπορική διαδικασία, επομένως το μείγμα πρέπει να είναι συμπυκνωμένο (αποξηραμένο), με χαμηλό κόστος μεταφοράς και αποθήκευσης. Επομένως, για τη μείωση του όγκου, η διαδικασία ξήρανσης με ηλιακή ενέργεια είναι το επόμενο βήμα που προτείνεται. Η ξήρανση της ηλιακής ενέργειας είναι μια πολύ πιο οικονομικά αποδοτική και φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία από τη θερμική ξήρανση. Η ηλιακή ξήρανση είναι η προτιμώμενη παραγωγική διαδικασία. Οι ελληνικές κλιματικές συνθήκες είναι οι βέλτιστες για αυτή τη διαδικασία.

Ο ήλιος είναι ο μεγαλύτερος διαθέσιμος ενεργειακός πόρος χωρίς άνθρακα και μια άφθονη και μόνιμη πηγή ενέργειας στον κόσμο, με τη δυνατότητα να καλύψει ένα σημαντικό ποσοστό των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών. Η μέθοδος ηλιακής ξήρανσης είναι μία από τις πιο ελκυστικές και ελπιδοφόρες εφαρμογές της ηλιακής ενέργειας. Η εφαρμογή δωρεάν ηλιακής ενέργειας μπορεί να αποτελέσει εναλλακτική λύση για τη μείωση του κόστους της διαδικασίας ξήρανσης. Κατά συνέπεια, η ηλιακή ξήρανση μπορεί να εφαρμοστεί ως μια οικονομική και αποδοτική μέθοδος περαιτέρω αφυδάτωσης και ξήρανσης για τα μείγματα FCO αλλά και για την εκροή των αντιδραστήρων. Συμπερασματικά προτείνεται η κατασκευή μιας θερμοκηπιακής μονάδας ηλιακής ξήρανσης, με αποτέλεσμα το διάγραμμα ροής μιας μονάδας Ε.Ε.Λ. να εμπλουτίζεται όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 11.1.



Διάγραμμα 11.1: Διάγραμμα ολοκληρωμένης διαχείρισης αστικής ιλύος (Ε.Ε.Λ.) και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων.

Όπως παρουσιάζεται στο παραπάνω σχήμα μια τέτοια διάταξη θα μπορούσε να αποφέρει σημαντικά οφέλη καθώς θα επιτυγχανόταν:

- Αύξηση παραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας από την καύση του επιπλέον βιοαερίου.
- Κέρδος από πώληση ηλεκτρικής ενέργειας.

- Κέρδος από μη διάθεση ιλύος σε ΧΥΤΑ.
- Παραγωγή οργανικού λιπάσματος, αποφέροντας έτσι κέρδος στη Ε.Ε.Λ.

Συμπερασματικά, μέσα από την ενσωμάτωση μονάδας ηλιακής ξήρανσης, που θα επιτρέψει, τη μεγιστοποίηση της αξιοποίησης των διαθέσιμων αποβλήτων (θερμική προ-επεξεργασία), αλλά και την πραγματική αξιοποίηση του χωνέματος (παραγωγή κόμποστ υψηλής ποιότητας) θα επιτευχθεί η βελτιστοποίηση τόσο του οικονομικού όσο και του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των Ε.Ε.Λ.

Αυτή η σελίδα αφέθηκε σκόπιμα κενή

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αυτή η σελίδα αφέθηκε σκόπιμα κενή

Agalias, A., Magiatis, P., Skaltsounis, L. A., Mikros, E., Tsarbopoulos, A., Gikas, E., Spanos, I., Manios, T. (2007). A New Process for the Management of Olive Oil Mill Waste Water and Recovery of Natural Antioxidants. J. Agricultural and Food Chemistry 55, pp. 2671-2676.

Ahring, K. B., Sandberg, M., Angelidaki, I. (1995). Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. Applied Microbiology & Biotechnology 43, pp. 559-565.

Ahring, B. K., Angelidaki, I. (1997). Monitoring and controlling the biogas process. Proceeding at the 8th international Conference on anaerobic digestion, 25-29 May 1997, Sendai, Japan 1, pp. 40-50.

Ahring, B. K. (2003). Biomethanation I. Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. pp. 270.

Aichinger, P., Wadhawan, T., Kuprian, M., Higgins, M., Ebner, C., Fimml, C., Murthy, S., Wett, B. (2015). Synergistic co-digestion of solid-organic-waste and municipal-sewage-sludge: 1 plus 1 equals more than 2 in terms of biogas production and solids reduction. Water Resources 87, pp. 416–423.

Anderson, K., Sallis, P., Uyanik, S. (2003). Anaerobic treatment processes. In "Handbook of Water and Wastewater Microbiology" (D. M. κ. N. Horan, ed.). Academic Press, Elsevier.

Angelidaki, I., Ahring, B. K. (1997). Co-digestion of olive oil mill wastewaters with manure, household waste or sewage sludge. Biodegradation 8, pp. 221– 226.

Angelidaki, I., Ahring, B.K., Deng, H., Schmidt, J.E. (2002). Anaerobic digestion of olive oil mill effluents together with swine manure in UASB reactors. Water Science and Technology 45, pp. 213-218.

Angelidaki, I., Ellegaard, L., Ahring, B. K. (2003). Applications of the Anaerobic Digestion Process. In: T.Scheper, Ed. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 1-33.

Antonopoulou, G., Gavala, H. N., Skiadas, L. V., Angelopoulos, K., Lyberatos, G. (2008a). Blofuels generation from sweet sorghum: Fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass. Bioresource Technology 99, pp. 110-119.

Antonopoulou, G., Stamatelatou, K., Venetsaneas, N., Kornaros, M., Lyberatos, G. (2008b). Biohydrogen and methane production from cheese whey in a two-stage anaerobic process. Industrial & Engineering Chemistry Research 47, pp. 5227-5233.

APHA, 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed. American Public Health Association, Washington DC, USA.

Arvanitoyannis, I. S., Ladas, D., Mavromatis, A. (2006). Wine waste treatment methodology. International Journal of Food Science and Technology 41, pp. 1117-1151.

Arvanitoyannis, I. S., Kassaveti, A., Stefanatos, S. (2007). Olive oil waste treatment: A comparative and critical presentation of methods, advantages & disadvantages. Critical Reviews in Food Science and Nutrition 47, pp. 187-229.

Astals, S., Ariso, M., Galí, A., Mata-Alvarez, J. (2011). Co-digestion of pig manure and glycerine: Experimental and modelling study. Journal of Environmental Management 92, pp. 1091-1096.

Astals, S., Esteban-Gutiérrez, M., Fernández-Arévalo, T., Aymerich, E., García-Heras, J. L., Mata-Alvarez, J. (2013). Anaerobic digestion of seven different sewage sludges: a biodegradability and modeling study. Water Research 47, pp. 6033–43.

Astals, S., Batstone, D. J., Mata-Alvarez, J., Jensen, P. D. (2014). Identification of synergistic impacts during anaerobic co-digestion of organic wastes. Bioresource Technology 169, pp. 421–427.

Athanasoulia, E., Melidis, P., Aivasidis, A. (2012). Anaerobic waste activated sludge co-digestion with olive mill wastewater. Water Science & Technology 65, pp. 2251-2257.

Athanasoulia, E., Melidis, P., Aivasidis, A. (2014). Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol from biodiesel production. Renewable Energy 62, pp. 73-78.

Babel, S., Sae-Tang, J., Pecharaply, A. (2009). Anaerobic co-digestion of sewage and brewery sludge production and land application. Journal of Environmental Science & Technology 6, pp. 131-40.

Bachmann, A., Beard, V. L., McCarty, P. L. (1985). Performance characteristics of the anaerobic baffled reactor. Water Research, 19, pp. 99-106.

Ballesteros, M., Saez, F., Ballesteros, I., Manzanares, P., Negro, M. J, Martinez, J. M., Castaneda, R., Miguel, J., Dominguez, O. (2010). Ethanol Production form the Organic Fraction Obtained after Thermal Pretreatment of Municipal Solid Waste. Springer Science & Business Media, LLC, Appl Biochem Biotechnol, Humana Press 161, pp. 423-431.

Behera, S. K., Park, J. M., Kim, K. H., Park, H. (2010). Methane production from food waste leachate in laboratory-scale simulated landfill. Waste Management 30, pp. 1502–1508.

Bermudez, J. J., Canovas, M., Manjon, A., Howell, J.A., Iborra, J. L. (1988). Anaerobic Digestion: A Case Study. Biochemical Education 16, pp. 82.

Bitton, G. (2005). Wastewater microbiology. 3rd Ed. John Wiley & Sons, Inc. Publication.

Bjornsson, L., Murto, M., Jantsch, G., Mattiasson, B. (2001). Evaluation of New Methods for the Monitoring of Alkalinity, Dissolved Hydrogen and the Microbial Community in Anaerobic Digestion. Water Research 35, pp. 2833-2840.

Borja, R., Martín, A., Banks, C. J, Alonso, V., Chica, A. (1995). A kinetic study of anaerobic digestion of olive mill wastewater at mesophilic and thermophilic temperatures. Environmental Pollution 88, pp. 13–8.

Borja, R., Alba, J., Martin, A., Mancha, A. (1998). Effect of organic loading rate on anaerobic digestion process of wastewaters from the washing of olives prior to the olive production process in a fluidized bed reactor. Grasas y Aceites 49, pp. 42–49.

Borja, R., Raposo, F., Rincon, B. (2006a). Treatment technologies of liquid and solid wastes from two-phase olive oil mills. Grasas Y Aceites 57, pp. 32-46.

Borja, R., Rincon, B., Raposo, F. (2006b). Anaerobic biodegradation of two-phase olive mill solid wastes and liquid effluents: kinetic studies and process performance. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 81, pp. 1450-1462.

Borowski, S., Domanski, J., Weatherley, L. (2014). Anaerobic co-digestion of swine and poultry manure with municipal sewage sludge. Waste Management 34, pp. 513–521.

Boubaker, F., Cheikh, R. (2010). Two-phase anaerobic co-digestion of olive mill wastes in semi-continuous digesters at mesophilic temperature. Bioresource Technology 101, pp. 1628–1634.

Bousfield, S., Hobson, P. N., Summers, R. (1979). Note on Anaerobic-Digestion of Cattle and Poultry Wastes. Agricultural Wastes 1, pp. 161-164.

Braber, K. (1995). Anaerobic Digestion of municipal solid Waste: a Modern Waste Disposal Option on the Verge of Breakthrough. Journal Biomass and bioenergy 9, pp. 365- 376.

Brisolara, K. F., Qi, Y. (2011). Biosolids and sludge management. Water Environment Research 83, pp. 1351-1375.

Brito, A. G., Peixoto, J., Oliveira, J. M., Oliveira, J. A., Costa, C., Nogueira, R., Rodrigues, A. (2007). Brewery and winery wastewater treatment: Some focal points of design and operation. Springer: New York, 2007. ISBN 978-0-387-33511-7.

Britz, T. J., Robinson, R. K. (2008). Advanced dairy science and technology. Blackwell Publishing Ltd.

Burbank, N. C., Cookson, J. T., Goeppner, J., Brooman, D. (1966). Isolation and identification of anaerobic and facultative bacteria present in the (sewage) digestion process. Air Water Pollution 10, pp. 327-342.

Cabbai, V., Ballico, M., Aneggi, E., Goi, D. (2013). BMP tests of source selected OFMSW to evaluate anaerobic codigestion with sewage sludge. Waste Management 33, pp. 1626-1632.

Cabrera, F. (1996). Land Treatment of Olive Oil Mill Wastewater. International Biodeterioration & Biodegradation, pp. 215-225.

Capasso, R., Evidente, A., Schivo, L., Orru, G., Marchialis, M., Cristinzio, G. (1995). Antibacterial polyphenols from olive mill waste waters. Journal of Applied Bacteriology 79, pp. 393–398.

Capela, I., Rodrigues, A., Silva, F., Nadais, H., Arroja, L. (2008). Impact of industrial sludge and cattle manure on anerobic digestion of the OFMSW under mesophilic conditions. Biomass Bioenergy 32, pp. 245–251.

Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D.J., Delgenès, J.P., Steyer, J.P. , Ferrer, I. (2010). Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. Journal of Hazardous Materials 185, pp. 1-15.

Carucci, G., Carrasco, F., Trifoni, K., Majone, M., Beccari, M. (2005). Anaerobic digestion of food industry wastes: Effect of codigestion on methane yield. Journal of Environmental Engineering-Asce 131, pp. 1037-1045.

Castillo, F. J. (1990). Lactose metabolism by yeasts. Yeast Biotechnoloy and Biocatalysis, ed. H. Verachtert & R. De Mot. Marcel Dekker, New York, pp. 297-320.

Castrillon, L., Fernαndez-Nava, Y., Ormaechea, P., Maranon, E. (2011). Optimization of biogas production from cattle manure by pre-treatment with ultrasound and co-digestion with crude glycerin. Bioresource Technology 102, pp. 7845–7849.

Castrillón, L., Fernández-Nava, Y., Ormaechea, P., Marañón, E. (2013). Methane production from cattle manure supplemented with crude glycerin from the biodiesel industry in CSTR and IBR. Bioresource Technology 127, pp. 312-317.

Cecchi, F., Fraverro, P. G., Perin, G., Vallini, G. (1988). Comparison of co-digestion performance of two differently collected organic fractions of municipal solid wastes with sewage sludges. Environmental Technology Letters 9, pp. 391–400.

Champagne, C. Li, P., Anderson, B. C. (2015). Enhanced biogas production from anaerobic co-digestion of municipal wastewater treatment sludge and fat, oil and grease (FOG) by a modified two-stage thermophilic digester system with selected thermo-chemical pre-treatment. Renewable Energy 83, pp. 474-482.

Chen, Y., Cheng, J. J., Creamer, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. Bioresource Technology 99, pp. 4044-4064.

Choi, E., Rim J. M. (1991). Competition and inhibition of sulphate reducers and methane producers in anaerobic treatment. Water Science Technology, 23, pp. 1259-1264.

Chou, W. L., Speece, R. E., Siddiqi, R. H., McKeon, K. (1978). The effect of petrochemical Structure on Methane Fermentation Toxicity. Progress in Water Technology 10, pp. 545-558.

Chu, C. F., Li, Y. Y., Xu, K. Q., Ebie, Y., Inamori, Y., Kong, H. N. (2008). A pH- and temperature-phased two-stage process for hydrogen and methane production from food waste. International Journal of Hydrogen Energy 33, pp. 4739-4746.

Comino, E., Riggio, V., Rosso, M. (2012). Biogas production by anaerobic co-digestion of cattle slurry and cheese whey. Bioresource Technology 114, pp. 46-53.

Cortright, R. D., Sanchez-Castillo, M., Dumesic, J. A. (2002). Conversion of biomass to 1,2-propanediol by selective catalytic hydrogenation of lactic acid over silica-supported copper. Applied Catalysis B 39, pp. 353-359.

Cross, W. H., Chian, S. K., Pohland, F. G., Harper, S., Kharkar, S., Cheng, S. S., Lu, F. (1983). Anaerobic Biological Treatment of Coal Gasifier Effluent. Biotechnology and Bioengineering Symposium No 12, Scott, C.D. editor., John Wiley& Sons, pp. 349-36.

Daffonchio, D., Colombo, M., Origgi, G., Sorlini, C., Andreoni, V. (2008). Anaerobic digestion of winery wastewaters derived from different wine making processes. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, pp. 1753-1770.

Dahab, M. F., Young, J. C. (1982). Retention and distribution of biological solids in fixed-bed anaerobic filters. Proc.1st International Conference Fixed- Film Biological Processes, April, King's Island, Ohio, University of Pittsburg.

Danalewich, J. R., Papagiannis, T. G., Belyea, R. L., Tumbleson, M. E., and Raskin, L. (1998). Characterization of dairy waste streams, current treatment practices, and potential for biological nutrient removal. Water Research 32, pp. 3555-3568.

Dareioti, M., Dokianakis, S., Stamatelatou K., Zafiri, C., Kornaros, M. (2009). Biogas production from anaerobic co-digestion of agroindustrial wastewaters under mesophilic conditions in a two-stage process. Desalination 248, pp. 891–906

Dareioti, M., Dokianakis, S., Stamatelatou K., Zafiri, C., Kornaros, M. (2010). Exploitation of olive mill wastewater and liquid cow manure for biogas production. Waste Management 30, pp. 1841–1848.

Dasari, M. A., Kiatsimkul, P. P., Sutterlin, W. R., Suppes, G. J. (2005). Lowpressure hydrogenolysis of glycerol topropylene glycol. Applied Catalysis A General 281, pp. 225-231.

Davidsson, A., Lovstedt, C., la Cour Jansen, J., Gruvberger, C., Aspegren, H., 2008. Co-digestion of grease trap sludge and sewage sludge. Waste Management 28, pp. 986–992.

Davila-Vazquez, G., Cota-Navarro, C. B., Rosales-Colunga, L. M., de Leon-Rodriguez, A., Razo-Flores, E. (2009). Continuous biohydrogen production using cheese whey: Improving the hydrogen production rate. International Journal of Hydrogen Energy 34, pp. 4296-4304.

de Mes, T. Z. D., Stams, A. J. M., Reith, J.H., Zeeman, G. (2003). Methane production by anaerobic digestion of wastewater and solid wastes. In: Reith, J. H.,Wijffels, R. H., Barten, H. (eds) Bio-methane & biohydrogen: status and perspectives of biological methane and hydrogen production. Dutch Biological Hydrogen Foundation, Petten, The Netherlands, pp. 58-102.

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

Demirel, B., Yenigun, O. (2002). Two-phase anaerobic digestion processes: a review. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77, pp. 743-755.

Demirel, B., Yenigun, O., Onay, T. (2005). Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. Process Biochemistry 40, pp. 2583-2595.

Di Giovacchino, L., Basti, C., Constantini, N., Surricchio, G., Ferrante, M., Lombardi, D. (2002). Effects of Spreading Olive Vegetable Water on Soil Cultivated with Maize and Gravevine. Olivae 91, pp. 37-43.

Dionisi, D., Caruccia G., Petrangeli M.P., Riccardi, C., Majone, M., Carrasco, F. (2005). Olive oil mill effluents as a feedstock for production of biodegradable polymers. Water Research 39, pp. 2076–2084.

Donovan, E. J., Krysinski, D. A., Jr., Subburamu, K. (1984). Anaerobic treatment of sulphite liquor evaporator condensate. Proc. 1984 Environmental Conference, TAPPI, Atlanta, Georgia, pp. 209-217.

Duff, S. J. B. and Murray, W. D. (1996). Bioconversion of forest products industry waste cellulosics to fuel ethanol: A review. Bioresource Technology 55, pp. 1-33.

Environmental Agency UK (2012). http://www.environment-agency.gov.uk/business/sectors/32755.aspx

Erguder, T. H., Tezel, U., Guven, E., Demirer, G. N. (2001). Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. Waste Management 21, pp. 643-650.

European Biodiesel Board. 2006. http://www.ebb-eu.org.

Ferchichi, M., Crabbe, E., Gil, G. H., Hintz, W., Almadidy, A. (2005). Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey. Journal of Biotechnology 120, pp. 402–409.

Ferreira, L. C., Souza, T. S. O., Fdz-Polanco, F., Pirez-Elvira, S. I. (2014). Thermal steam explosion pretreatment to enhance anaerobic biodegradability of the solid fraction of pig manure. Bioresource Technology 152, pp. 393–398.

Ferrer, P., Cambra-Lopez, M., Cerisuelo, A., Peparanda, D. S., Moset, V. (2014). The use of agricultural substrates to improve methane yield in anaerobic co-digestion with pig slurry: Effect of substrate type and inclusion level. Waste Management 34, pp. 196-203.

Ferry, J. G. (1993). Methanogenesis - ecology, physiology, biochemistry & genetics. Chapman & Hall Microbiology Series.

Fiestas, R. J., Lopez, C. J. (1994). Evaluacion de la experiencia de las plantas prototipo de depuracion de alpechines en la cuenca del rio Gualdalquivir. Πρακτικά Διημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων, Σητεία, pp. 102-124.

Fountoulakis, M. S., Dokianakis, S. N., Kornaros, M. E., Aggelis, G. G., Lyberatos, G. (2002). Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus Pleurotus ostreatus. Water Research 36, pp. 4735-4744.

Fountoulakis, M., Drakopoulou, S., Terzakis, S., Georgaki, E., Manios, T. (2007). Potential for methane production from typical Mediterranean agro-industrial by-products. Biomass and Bioenergy 32, pp. 155 – 161.

Fountoulakis, M. S., Drakopoulou, S., Terzakis, S., Georgaki, E., Manios, T. (2008). Potential for methane production from typical mediterranean agro-industrial by-products. Biomass Bioenergy 32, pp. 155–161.

Fountoulakis, M. S., Manios, T. (2009). Enhanced methane and hydrogen production from municipal solid waste and agro-industrial by-products co-digested with crude glycerol. Bioresource Technology 100, pp. 3043-7.

Fountoulakis, M., Petousi, I., Manios, T. (2010). Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production. Waste Management 30, pp. 1849–1853.

Frankin, R. J., Koevoets, W. A. A., van Gils, W. M. A., van der Pas, A. (1991). Application of the BIOBED up flow fluidized bed process for anaerobic wastewater treatment. 6th Int. Symposium Anaerobic Digestion, May 12-16, Sao Paolo, Brazil.

Frigon, J. C., Breton, J., Bruneau, T., Moletta, R., and Guiot, S. R. (2009). The treatment of cheese whey wastewater by sequential anaerobic and aerobic steps in a single digester at pilot scale. Bioresource Technology 100, pp. 4156-4163.

Frostell, B. (1985). Anaerobic-aerobic wastewater treatment turns costs into benefits for the pulp and paper industry. Swedish Pulp and Paper Mission, Swedish Trade Council, Stockholm, Sweden.

Galiatsatou, P., Metaxas, M., Arapoglou, D., Kasselouri-Rigopoulou, V. (2002). Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural byproducts. Waste Management 22, pp. 803 – 812.

Gannoun, H., Khelifi, E., Bouallagui, H., Touhami, Y., Hamdi, M. (2008). Ecological clarification of cheese whey prior to anaerobic digestion in upflow anaerobic filter. Bioresource Technology 99, pp. 6105-6111.

Garfi, M., Ferrer-Marti, L., Perez, I., Flotats, X., Ferrer, I. (2011). Co-digestion of cow and guinea pig manure in low-cost tubular digesters at high altitude. Ecological Engineering 37, pp. 2066–2070.

Gavala, H. N., Yenal, U., Skiadas, I. V., Westermann, P., Ahring, B. K. (2003). Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature. Water Research 37, pp. 4561-4572.

Gelegenis, J., Georgakakis, D., Angelidaki, I., Christopoulou, N., Goumenaki, M. (2007). Optimization of biogas production from olive oil mill wastewater, by co-digesting with diluted poultry manure. Applied Energy 84, pp. 646–663.

Gendebien, A. (2001). European Communities Survey of Wastes Spread on Land. Final Report Luxembourg Office of the Official Publication of the European Communities, pp. 34-35.

Gerardi, M. H. (2003). The microbiology of anaerobic digesters. John Wiley & Sons, Inc. Publication.

Ghaly, A. E. (1996). A comparative study of anaerobic digestion of acid cheese whey and dairy manure in a two-stage reactor. Bioresource Technology 58, pp. 61-72.

Ghaly, A. E., Ramkumar, D. R., Sadaka, S. S., Rochon, J. D. (2000). Effect of reseeding and pH control on the performance of a two-stage mesophilic anaerobic digester operating on acid cheese whey. Canadian Agricultural Engineering 42, pp. 173-183.

Gou, C., Zhaohui Yang, Z., Huang, J., Wang, H., Xu, H., Wang, L. (2014). Effects of temperature and organic loading rate on the performance and microbial community of anaerobic co-digestion of waste activated sludge and food waste. Chemosphere. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.01.018.

Grady, C. P. L., Daigger, G.T., Lim, H.C. (1999). Biological wastewater treatment. 2nd Ed. Revised and Expanded, Marcel Dekker, Inc., New York.

Green, S. C., Howgrave-Graham, A. R., Mlondobozi, S. (1998). Heavy metal uptake during anaerobic digestion of combined electroplating and brewery wastewaters. Biotechnology Letters, 20, pp. 1081-1084.

Grobicki, A., Stuckey, D. C. (1991). Performance of the anaerobic baffler reactor under steady state and flock loading conditions. Biotechnology and Bioengineering, 37, pp. 344-355.

Grobicki, A., Stuckey, D. C. (1992). Hydrodynamic characteristics of the anaerobic baffled reactor. Water Research, 26, pp. 371-378.

Grohmann, K., Bothast, R. J. (1994). Pectin-Rich Residues Generated by Processing of Citrus-Fruits, Apples, and Sugar-Beets - Enzymatic-Hydrolysis and Biological Conversion to Value-Added Products. Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production 566, pp. 372-390

Gunaseelan, V. N. (2004). Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. Biomass Bioenergy 26, pp. 389–399.

Hall, E. R. (1984). Improving the hydraulic efficiency in high rate anaerobic systems. Proc. Ontario Min. Environmental/Pollution Control Assoc. Ontario Seminar Bridging the Gap between Research and Full Scale Operation in Wastewater Treatment, March, Burlington, Ontario, Canada.

Hall, E. R. (1992). Anaerobic treatment of wastewaters in suspended growth and fixed film processes. Techonomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA. Water Quality Management Library, 7, J.F. Malina, Jr. and F.G. Pohland (eds), pp. 41-119.

Hamzawi, N., Kennedy, K. J., Mc Lean, D. D. (1998). Technical feasibility of anaerobic co-digestion of sewage sludge and municipal solid waste. Environmental Technology 19, pp. 993–1003.

Hang, Y., Woodams, E. (2008). Methanol content of grappa made from New York grape pomace. Bioresource Technology 99, pp.3923–3925.

Healy Jr, J. B., Owen, W. F., Stuckey, D. C., Young, L. Y., McCarty, P. L.(1977). Heat Treatment of Organics for Increasing Anaerobic Biodegradability. Annual Progress Report, Technical Report No. 222, Department of Civil Engineering, Stanford University.

Heaven, S., Salter, A. M., Banks, C. J. (2011). Integration of on-farm biodiesel production with anaerobic digestion to maximise energy yield and greenhouse gas savings from process and farm residues. Bioresource Technology 102, pp. 7784–7793.

Henze, M., Harremoes, P. (1983). Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors - A literature review. Water Science Technology, 15, pp. 1-101.

Hoban, D. J., van den Berg, L. (1979). Effect of iron on conversion of acetic acid to methane during methanogenic fermentation. Journal of Applied. Bacteriology 47, p. 153.

Hobson, P. N., Shaw, B. G. (1973). Anaerobic Digestion of Waste from an Intensive Pig Unit. Water Research 7, p. 437-449.

Hobson, P. N., Bousfield, S., Summers, R. (1974). Anaerobic digestion of organic matter. CRC Critical Reviews in Environmental Control, pp.131-187.

Iacovidou, E., Ohandja, D. G., Voulvoulis, N. (2012). Food waste co-digestion with sewage sludge – realising its potential in UK. Environmental Management 112, pp. 267–274.

Igoni, A. H., Ayotamuno, M. J., Eze, C. L., Ogaji, S. O. T., Probert, S. D. (2008). Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste. Applied Energy 85, pp. 430-438.

Inman, M. (2010). "Has the World Already Passed "Peak Oil"?. National Geographic News, 9 November.

Ismail, F., Nor'Aini, A. R., Abd-Aziz, S., Chong, M. L., Hassan, M. A. (2009). Statistical optimization of biohydrogen production using food waste under thermophilic conditions. Open Renewable Energy Journal 2, pp. 124-131.

Jasko, J., Skripsts, E., Dubrovskis, V. (2012). Biogas Production of winemaking waste in anaerobic fermentation process. Engineering for rural development. Jeneva, 24-25 May.

Jayalakshmi, J., Joseph, K., Sukumaran, V. (2009). Bio hydrogen generation from kitchen waste in an inclined plug flow reactor. International Journal of Hydrogen Energy. 34, pp. 8854-8858.

Jewell, W. J. (1982). Anaerobic attached film expanded bed fundamentals. Proc.1st International Conference Fixed-Film Biological Processes, April, King's Island, Ohio, University of Pittsburg.

Kappelakis, E. I., Tsagarakis, P. K., Crowther, C. J. (2008). Olive oil history, production and by-product management, Review Environmental Science Biotechnology 7, pp. 1–26.

Karthikeyan, O. P., Visvanathan, C. (2013). Bio-energy recovery from high-solid organic substrates by dry anaerobic bio-conversion processes: A review. Reviews in Environmental Science and Biotechnology 12, pp. 257-284.

Khoufi, S., Louhichi, A., Sayadi, S. (2015). Optimization of anaerobic co-digestion of olive mill wastewater and liquid poultry manure in batch condition and semi-continuous jet-loop reactor. Bioresource Technology 182, pp. 67–74.

Kiener, A., Leisinger, T. (1983). Oxygen sensitivity of methanogenic bacteria. Systems of Applied Microbiology, 150, pp. 249-253.

Kim, S. H., Shin, H. S. (2008). Effects of base-pretreatment on continuous enriched culture for hydrogen production from food waste. International Journal of Hydrogen Energy. 33, pp. 5266-5274.

Koster, I. W., Cramer, A. (1987). Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain acids. Applied and Environmental Microbiology 2, pp. 403-409.

Koster, I. W. (1989). Toxicity in anaerobic digestion, with emphasis on the effect of ammonia, sulphide and long-chain fatty acids on methanogenesis. PhD thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.

Laboratory of Heat Transfer and Environmental Engineering (LHTEE). http://aix.meng.auth.gr.

Lee, D. Y., Ebie, Y., Xu, K. Q., Li, Y. Y., Inamori, Y. (2010). Continuous H_2 and CH_4 production from high-solid food waste in the two-stage thermophilic fermentation process with the recirculation of digester sludge. Bioresource Technology 101, pp. S42-S47.

Lehtomaki, A., Bjornsson, L. (2006). Two-stage anaerobic digestion of energy crops: Methane production, nitrogen mineralisation and heavy metal mobilisation. Environmental Technology 27, pp. 209-218.

Lettinga, G. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. Antonie van Leeuwenhoek 67, pp. 3-28.

Lettinga, G., Hulshoff, P., Zeeman, G. (1999). Biological Wastewater Treatment in Anaerobic Wastewater Treatment. Wageningen University and Research Ed.

Lin, C.Y. (1992). Effect of heavy metals on volatile fatty acids degradation in anaerobic digestion. Water Research, 26, pp. 177-183.

Liu, X., Wang, W., Shi, Y., Shi, Y., Zheng, L., Gao, X., Qjao, W., Zhou, Y. (2012). Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal biomass waste and waste activated sludge in China: effect of organic loading rate. Waste Management 32, pp. 2056–2060.

Liu, C., Li, H., Zhang, Y., Liu, C. (2016). Improve biogas production from low-organic-content sludge through high-solids anaerobic co-digestion with food waste. Bioresource Technology 219, pp. 252–260.

Lo, K. V., Liao, P. H. (1986). 2-Stage Anaerobic-Digestion of Cheese Whey. Biomass 10, pp. 319-322.

Lo, K. V., Liao, P. H. (1988). Laboratory Scale Studies on the Mesophilic Anaerobic-Digestion of Cheese Whey in Different Digester Configurations. Journal of Agricultural Engineering Research 39, pp. 99-105.

Long, J. H., Aziz, T.N., Francis, L., Ducoste, J. J. (2012). Anaerobic co-digestion off at, oil and grease (FOG): A review of gas production and process limitations. Process Safety and Environmental Protection 90, pp. 231–245.

Luostarinen, S., Luste, S., Sillanpaa, M. (2009). Increased biogas production at wastewater treatment plants through co-digestion of sewage sludge with grease trap sludge from a meat processing plant. Bioresource Technology 100, pp. 79–85.

Luz, F. C., Cordiner, S., Manni, A., Mulone, V., Rocco, V. (2017). Anaerobic digestion of coffee grounds soluble fraction at laboratory scale: Evaluation of the biomethane potential. Applied Energy 207, pp 166-175.

Ma, J., Van Wambeke, M., Carballa, M., Verstraete, W. (2008). Improvement of the anaerobic treatment of potato processing wastewater in a UASB reactor by co-digestion with glycerol. Biotechnology Letters 30, pp. 861-867.

Madigan. M. T., Martinko, J. M., Parker, J. (1997). Brock Biology of Microorganisms. Eight edition. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ.

Maestrojuan, G. M., Boone, D. R. (1991). Characterization of *Methanosarcina barkeri MS* and *Methanosarcina vacuolata Z-761*. Int. J. Syst. Bact. 41, pp. 267-274.

Malaspina, F., Stante, L., Cellamare, C. M., Tilche, A. (1995). Cheese whey and cheese factory wastewater treatment with a biological anaerobic-aerobic process. Water Science and Technology 32, pp. 59-72.

Malaspina, F., Cellamare, C. M., Stante, L., Tilche, A. (1996). Anaerobic treatment of cheese whey with a downflow-upflow hybrid reactor. Bioresource Technology 55, pp. 131-139.

Malina, J. F., Pohland, F. G. Jr. (1992). Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes. Water Quality Management Library Vol 7.

Manios, T. (2004). The composting potential of different organic solid wastes: experience from the island of Crete. Environment International 29, pp. 1079–1089.

Maragkaki, A., Kotrotsios, T., Samaras, P., Manou, A., Lasaridi, K. Manios, T. (2016). Quantitative and Qualitative Analysis of Biomass from Agro-industrial Processes in the Central Macedonia Region, Greece. Waste and Biomass Valorization 7, pp. 383-395.

Maragkaki, A., Fountoulakis, M., Gypakis, A., Kyriakou, A., Lasaridi, K., Manios, T. (2017). Pilot-Scale anaerobic co-digestion of sewage sludge with agro-industrial by-products for increased biogas production of existing digesters at wastewater treatment plants. Waste Management 59, pp. 362-370.

Maragkaki, A., Fountoulakis, M., Kyriakou, A., Lasaridi, K., Manios, T. (2018). Boosting biogas production from sewage sludge by adding small amount of agro-industrial by-products and food waste residues. Waste Management 71, pp.605-611.

Marques, I. P. (2001). Anaerobic digestion treatment of olive mill wastewater for effluent re-use in irrigation. Desalination 137, pp. 233–239.

Martin, M. A., Fernandez, R., Serrano, A., Siles, J. A. (2013). Semi-continuous anaerobic co-digestion of orange peel waste and residual glycerol derived from biodiesel manufacturing. Waste Management 33, pp. 1633–1639.

Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Góiza, M.S., Fonoll, X., Peces, M., Astals, S. (2014). A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. Renewable and Sustainable Energy Reviews 36, pp. 412–427.

Mawson, A. J. (1994). Bioconversion for whey utilization and waste abatement. Bioresource Technology 47, pp. 195–203.

McCarty, P. L. (1964). Anaerobic Waste Treatment Fundamentals: I. Chemistry and Microbiology; II. Environmental Requirements and Control; III. Toxic Materials and Their Control; IV. Process Design, Public Works, pp. 9-12.

McCarty, P. L. (1982). Anaerobic digestion 1981. Ed. D.E.HUGHES et al., Elsevier, Amsterdam, pp. 3-22.

McDemortt, G. N. (1983). Assessing anaerobic treatment potential. Symposium Anaerobic Biotechnology. Reducing the cost of industrial wastewater treatment. Argonne Labo. Washington, D.C. April 14.

McInerney, M/J., Mackie, R. I., Bryant, M. P. (1981). Syntrophic association of a butyrate-degrading bacterium and Methanosarcina enriched from bovine rumen fluid. Applied and Enviromental Microbiology, 41, 3, p. 826-828.

Metcalf & Eddy (2003). Wastewater Engineering: Treatment, disposal and reuse, edition revised by G. Tchobanoglous, F. Burton, McGraw-Hill series.

Metcalf & Eddy (2004). Wastewater engineering: Treatment and reuse. 4th ed. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, India.

Michelakis, N. (1991). Olive mill wastewater management in Crete: State of the art and factors affecting the selection of treatment methods. International seminar on olive mill wastewater, IOOC, Chania, 09–10 May, pp. 11–17.

Mignone, N. A. (2005). Biological inhibition/toxicity control in municipal anaerobic digestion facilities. nmignone@worldnet.att.net.

Miller, T. C., Wolin, M. J. (1974). A serum bottle modification of the Hungate technique for cultivating obligate anaerobes. Applied Microbiology 27, pp. 985–987.

Mishra, M. K., Barik, S. K., Ayyappan, S., Mohapatra, B. C. (2000). Fishbioassay for evaluation of raw and bioremediated dairy effluent. Bioresource Technology 72, pp. 213-218.

Mockaitis, G., Ratusznei, S. M., Rodrigues, J. A. D., Zaiat, M., Foresti, E. (2006). Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): effects of organic loading and supplemented alkalinity. Journal of Environmental Management 79, pp. 198-206.

Monou, M., Pafitis, N., Kythreotou, N., Smith, S. R., Mantzavinos, D., Kassinos, D. (2008). Anaerobic co-digestion of potato processing wastewater with pig slurry and abattoir wastewater. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 83, pp. 1658-1663.

Monteith, H. D. Stephenson, J. P. (1981). Mixing efficiencies in full scale anaerobic digesters by tracer methods. Journal Water Pollution Control Federation, 53, 1, pp. 78-84.

Montusiewicz, A., Lebiocka, M. (2011). Co-digestion of intermediate land fill leachate and sewage sludge as a method of leachate utilization. Bioresource Technology 102, pp. 2563–71.

Mueller, R. F., Steiner A. (1992). Inhibition of anaerobic digestion caused by heavy metals. Water Science Technology, 26, pp. 834-846.

Nartker, S., Ammerman, M., Aurandt, J., Stogsdil, M., Hayden, O., Antle, C. (2014). Increasing biogas production from sewage sludge anaerobic co-digestion process by adding crude glycerol from biodiesel industry. Waste Management 34, pp. 2567–2571.

Neves, L., Ribeiro, R., Oliveira, R., Alves, M. M. (2006). Enhancement of methane production from barley waste. Biomass and Bioenergy 30, pp. 599-603.

Nielfa, A., Cano, R., Fdz-Polanco, M. (2015). Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge. Biotechnology Reports 5, pp. 14–21.

Noutsopoulos, C., Mamais, D., Antoniou, K., Avramides, C., Oikonomopoulos, P., Fountoulakis, I. (2013). Anaerobic co-digestion of grease sludge and sewage sludge: The effect of organic loading and grease sludge content. Bioresource Technology 131, pp. 452–459.

O'Fallon, J. V., Wright, R. W., Calza, R. E. (1991). Glucose metabolic pathways in the anaerobic rumen fungus *Neocallimastix frontalisEB188*. Biochemical Journal 274, pp. 595–599.

Orelmand, R. S. (1988). Biogeochemistry of methanogenic bacteria. Biology ofanaerobic microorganisms. A.J.B. Zehndew, John Wiley and Sons, Inc., New York, pp. 641-705.

Ostream, K. (2004). Anaerobic digestion for treating the organic fraction of municipal solid wastes. M.S. thesis in Earth Resources Engineering, Columbia University.

Owen, W. F., Stuckey, D. C., Healy Jr., J. B., Young, L. Y., McCarty, P. L. (1979). Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. Water Research 13, pp. 485–492.

Paraskeva, P., Diamadopoulos, E. (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. J. Chemical Technology and Biotechnology 81, pp. 1475-1485.

Paredes, M. J., Moreno, E., Ramos-Cormenzana, A., Martinaz, J. (1987). Characteristics of soil after pollution with wastewater from olive oil extraction plants. Chemosphere 16, pp. 1557-1564.

Parkin, G. F., Owen, W. F. (1986). Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludge's. Journal Environmental Engineering Div. Amer. Soc. Civil Engineering, 112, pp. 867-920.

Passeggi, M., Lopez, I., Borzacconi, L. (2009). Integrated anaerobic treatment of dairy industrial wastewater and sludge. Water Science and Technology 59, pp. 501- 506.

Pecsok, R. L., Shilds, L. D., Cairns, T., McWilliam, I. G. (1980). Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση. Απόδοση στα ελληνικά Σ. Βολιώτης, 2η έκδοση, εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός, Αθήνα.

Perez-Garcia, M., Romero-Garcia, L. I., Rodriguez-Cano, R., Sales-Marquez, D. (2005). Effect of the pH influent conditions in fixed-film reactors for anaerobic thermophilic treatment of wine-distillery wastewater. Water Science and Technology 51, pp. 183-189.

Philippopoulos, C., Papadakis, M. (2001). Current trends in whey processing and utulization in Greece. International Journal of Dairy Technology 54, pp. 14-19.

Phillips, M. W, Gordon, G. L .R. (1988). Biosystems 21, p. 377-383.

Pind, F. P., Angelidaki, I., Ahring, B. K. (1999). The use of VFA measurements as process indicators in anaerobic reactors treating manure. International symposium on anaerobic digestion of solid waste, Barcelona 15-17 June, pp. 41-44.

Pitk, P., Kaparaju, P., Vilu, R. (2012). Methane potential of sterilized solid slaughterhouse wastes. Bioresource Technology 116, pp. 42-46.

Pitk, P., Kaparaju, P., Palatsi, J., Affes, R., Vilu, R. (2013). Co-digestion of sewage sludge and sterilized solid slaughterhouse waste: Methane production efficiency and process limitations. Bioresource Technology 134, pp. 227-232.

Poonam Singh nee' Nigam, Pandey, A. (2009). Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation, Utilisation of Agro-Residues. Εκδόσεις Springer.

Pullammanappallil, P. C., Chynoweth, D. P., Lyberatos, G., and Svoronos, S. A. (2001). Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid. Bioresource Technology 78, pp. 165-169.

Ramakrishna, D. M., Viraraghavan, T. (2005). Strategies for sludge minimization in activated sludge process - A review. Fresenius Environmental Bulletin 14, pp. 2-12.

Ramos-Cormenzana, A., Juarez-Jimenez, B., Garcia-Pareja, M. P. (1996). Antimicrobial Activity of Olive Mill Wastewater (Alpechin) and Biotransformed Olive Oil Mill Wastewater. International Biodeterioration & Biodegradation, pp. 283-290.

Razaviarani, V., Buchanan, I. D., Malik, S., Katalambula, H. (2013). Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal wastewater sludge with restaurant grease trap waste. Journal of Environmental Management 123, pp. 26-33.

Rincón, B., Bujalance, L., Fermoso, F. G., Martín, A., Borja, R. (2013). Biochemical methane potential of two-phase olive mill solid waste: influence of thermal pretreatment on the process kinetics. Bioresource Technology 140, pp. 249–255.

Rivas, J., Prazeres, A., Carvalho, F. (2011). Aerobic Biodegradation of Precoagulated Cheese Whey Wastewater. Journal of Agricultural and Food Chemistry 59, pp. 2511–2517.

Rivero, M., Solera, R., Perez, M. (2014). Anaerobic mesophilic co-digestion of sewage sludge with glycerol: Enhanced biohydrogen production. International journal of hydrogen energy 39, pp. 2481 -2488.

Robinson, J. (2006). The Oxford Companion to Wine. Oxford University Press, pp.534-535.

Ryan, D., Robards, K. (1998). Phenolic compounds in olives. Analyst 123, pp. 31R-44R.

Saddoud, A., Hassairi, I., Sayadi, S. (2007). Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. Bioresource Technology 98, pp. 2102- 2108.

Salgadoa, J. M., Maxa, B., Rodríguez-Solana, R., Domínguez, J. M. (2012). Purification of ferulic acid solubilized from agroindustrial wastes and further conversion into 4-vinyl guaiacol by Streptomyces setonii using solid state fermentation. Industrial Crops and Products 39, pp. 52-61.

Sampaio, M. A., Gonçalves, M. R., Marques, I. P (2011). Anaerobic digestion challenge of raw olive mill wastewater. Bioresource Technology 102, pp. 10810–10818.

Santos, N. W., Santos, G. T. D., Silva-Kazama, D. C., Grande, P. A., Pintro, P. M., de Marchi, F. E., Jobim, C. C., Petit, H. V. (2014). Production, composition and antioxidants in milk of dairy Cows fed diets containing soybeanoil and grape residues ilage. Livestock Science 159, pp. 37-45.

Schink, B. (1988). Anaerobic degradation of recalcitrant compounds. Proceedings of the 5th International Symposium on Anaerobic Digestion. Bologna, Italy, 22-24 May.

Semblante, S., Hai, F. I., Guo, W. S., Ngo, H. H., You, S., Price, W., Nghiem, D. L. (2014). Sludge cycling between aerobic, anoxic and anaerobic regimes to reduce sludge production during wastewater treatment: performance, mechanisms, and implications. Bioresource Technology 155, pp. 395-409.

Serrano, A., Siles, J., Chica, A., Martin, A. (2014). Improvement of mesophilic anaerobic co-digestion of agri-food waste by addition of glycerol. Journal of Environmental Management 140, pp. 76-82.

Shin, H. S., Youn, J. H., Kim, S. H. (2004). Hydrogen production from food waste in anaerobic mesophilic and thermophilic acidogenesis. International Journal of Hydrogen Energy 29, pp. 1355-1363.

Shyam, S. P., Devki, N. K., Vadali, R. B. S., Narrotam, P. S., Neeta, A. (2004). Effect of anaerobic fungi on in vitro feed digestion by mixed rumen microflora of buffalo. Reprod. Nutr.Dev. 44, p. 313-319.

Sienkiewicz, T., Riedel, C. L. (1990). Whey and whey utilization: Possibilities for utilization in agriculture and foodstuffs production. Gelsenkirchen-Buer, Berlin, Germany Verlag Th. Mann.

Sierra, J., Marti, E., Montserrat, G., Cruanas, R., Garau, M. A. (2001). Characterisation and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal. The Science of a Total Environment 279, pp. 207-214.

Silvestre, G., Rodríguez-Abalde, A., Fernández, B., Flotats, X., Bonmatí, A. (2011). Biomass adaptation over anaerobic co-digestion of sewage sludge and trapped grease waste. Bioresource Technology 102, pp. 6830–6.

Silvestre, G., Bonmatí, A., Fernández, B. (2015a). Optimisation of sewage sludge anaerobic digestion through co-digestion with OFMSW: Effect of collection system and particle size. Waste Management 43, pp. 137–143.

Silvestre, G., Fernández, B., Bonmatí, A. (2015b). Addition of crude glycerine as strategy to balance the C/N ratio on sewage sludge thermophilic and mesophilic anaerobic co-digestion. Bioresource Technology 193, pp. 377–385.

Streichsbier, F., Messner, K., Wessely, M., Rohr, M. (1982). The Microbiological Aspsects of Grape Marc Humification. European Journal of Applied Microbiology Biotechnology 14, pp.182-186.

Stronach, S. M., Rudd, T., Lester, J. N. (1986). Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment. Springer-Verlag, pp. 21-38.

Summers, R., Hobson, P. N., Harries, C. R. (1983). Anaerobic-Digestion on a Large Pig Unit. Process Biochemistry 18, R13-R13.

Summers, R., Hobson, P. N., Harries, C. R., Richardson, A. J. (1987). Stirred-Tank, Mesophilic, Anaerobic-Digestion of Fattening-Cattle Wastes and of Whole and Separated Dairy-Cattle Wastes. Biological Wastes 20, pp. 43-62.

Sundaram, T. K. (1986). Physiology and growth of thermophilic bacteria. Thermophiles: General, Molecular, and Applied Microbiology. Brock, T.D., Ed. Wiley, New York, pp. 75-106.

Suraju, L. A., Nilmini, B., Takaki, Y., Masahiro, I., Kazutaka, U. (2013). Batch anaerobic co-digestion of cow manure and waste milk in two-stage process for hydrogen and methane productions. Bioprocess Biosyst Eng., Springer-Verlag Berlin Heidelberg 37, pp. 362.

Sutton, P. M, Li, A., Evans, R. R., Korchin, S. (1983). Dorr-Oliver's fixed-film and suspended growth anaerobic systems for industrial wastewater treatment and energy recovery. Proceedings 37th Ind. Waste Conf. Purdue University, Ann Arbor Science, pp. 667-675.

Sutton, P. M. (1986). Suspended and supported growth anaerobic reactors: Pilot to full-scale results. Anaerobic Treatment: A Grown Up Technology, Proc. EWPCA Conf. on Anaerobic Treatment, September, Amsterdam, the Netherlands, pp. 259-268.

Sutton, P. M. (1990). Anaerobic Treatment of High Strength Wastes: System Configuration and Selection, presented at Anaerobic Treatment of High Strength Wastes. December 3-4. University of Winsconcin-Milwaukee, Milwaukee, Winsconcin.

Taconi, K. A., Zappi, M. E., French, W. T., Brown, L. R. (2007). Feasibility of methanogenic digestion applied to a low pH acetic acid solution. Bioresource Technology 98, pp. 1579-1585.

Tardioli, S., Bannet, E., Santori, E. (1997). Species-specific selection on soil fungal population after olive mill wastewater treatment. Chemosphere 32, pp. 2329-2336.

Tawfik, A., Salem, A., El-Qelish, M. (2011). Two stage anaerobic baffled reactor for biohydrogen production from municipal food waste. Bioresource Technology 102, pp. 8723-8726.

Telles, C. B., Tavares, C. R. G., Benadito, P. D. F, Mointiho, M. L. R. (2002). Operation of a slow rate anaerobic digester treating municipal secondary sludge. Electronic Journal of Biotechnology 5, pp. 3.

Toerien, D. F., Siebert, M. L., Hattingh, W. H. J. (1967). The bacterial nature of the acid-forming phase of anaerobic digestion. Water Research, 1, pp.497-507.

Toerien, D. F., Hattingh, W. H. J. (1969). Anaerobic digestion I. The microbiology of anaerobic digestion. Water Research 3, pp. 385-416.

Tsimidou, M., Papadopoulos, G., Boskou, D. (1992). Phenolic compounds and stability of virgin olive oil- Part I. Food Chemistry 45, pp. 141-144.

Turovskiy, I. S., Mathai, P. K. (2006). Wastewater Sludge Processing, Wileyinterscience. A John Wiley & Sons, INC., Publication.

USEPA (1973). Identification and control of petrochemical pollutants Inhibitory to Anaerobic Processes, USEPA Washington D.C. 20460, EPA-R2, pp. 73-194.

Valdez-Vazquez, I., Poggi-Varaldo, H. M. (2009a). Hydrogen production by fermentative consortia. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13, pp. 1000-1013.

Valdez-Vazquez, I., Poggi-Varaldo, H. M. (2009b). Alkalinity and high total solids affecting H_2 production from organic solid waste by anaerobic consortia. International Journal of Hydrogen Energy 34, pp. 3639-3646.

van Schoor, L. H (2005). Guidelines for the management of wastewater and solid waste at existing wineries. Winetech.

Vavouraki, A., Volioti, V., Kornaros, M. (2013). Optimization of thermo-chemical pretreatment and enzymatic hydrolysis of kitchen wastes. Waste Management 34, pp. 167-173.

Velasco, A. A., Sarner, E., Bonkoski W .A. (1986). Full scale anaerobic- aerobic biological treatment of a semi chemical pulping wastewater. Proc 1986 Environmental Conf., TAPPI, Atlanda, Georgia, pp. 197-206.

Venetsaneas, N., Antonopoulou, G., Stamatelatou, K., Kornaros, M., Lyberatos, G. (2009). Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches. Bioresource Technology 100, pp. 3713–3717.

Vidal, G., Jiang, Z. P., Omil, F., Thalasso, F., Mendez, R., Lema, J. M. (1999). Continuous anaerobic treatment of wastewaters containing formaldehyde and urea. Bioresource Technology, 70, pp. 283-291.

Vlyssides, G., Bouranis, L., Loizidou, M., Karvouni, G. (1996). Study of a demonstration plant for the co-composting of olive oil processing wastewater and solid residue. Bioresource Technology 56, pp. 187-193.

Vlyssides, A. G., Loizides, M. J., Karlis, P. K., Simonetis, S. I. (2002). Olive stone oil production wastes and their characteristics. Fresenius Environmental Bulletin 1, pp. 1- 5.

Wan, C., Zhou, Q., Fu, g., Li, Y. (2011). Semi-continuous anaerobic co-digestion of thickened waste activated sludge and fat, oil and grease. Waste Management 31, pp. 1752–1758.

Wang, L. K., Shammas, N. K., Yung-Tse, H. (2008). Biosolids Engineering and Management, Handbook of Environmental Engineering Series 7, Humana Press.

Wang, X., Zhao, Y. C. (2009). A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process. International Journal of Hydrogen Energy 34, pp. 245-254.

Wang, Y. H., Li, S. L., Chen, I. C., Tseng, I. C., Cheng, S. S. (2010). A study of the process control and hydrolytic characteristics in a thermophilic hydrogen fermentor fed with starch-rich kitchen waste by using molecular-biological methods and amylase assay. International Journal of Hydrogen Energy 35, pp. 13004-13012.

Wang, M., Sahu, A. K., Rusten, B., Park, C. (2013). Anaerobic co-digestion of microalgae Chlorella sp. and waste activated sludge. Bioresource Technology 142, pp. 585-590.

Ward, A. J., Hobbs, P. J., Holliman, P. J., Jones, D. L. (2008). Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. Bioresource Technology 99, pp. 7928- 7940.

Water Environment Federation (1996). Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants. Water Environment Federation 3, USA.

Wendorff, W. L. (2001). Treatment of DairyWastes. "Applied Dairy Microbiology" (E. H. Marth, Steele, J.L., ed.). Marcel Dekker, Inc.

Wiesmann, U., Choi, I.S., Dombrowski, E.M. (2007). Fundamentals of Biological Wastewater Treatment. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Wilkie, A., Reynolds, P. J., O'Kelly, N., Colleran, E. (1984). Support matrix and packing effects in anaerobic filters", In: Proc 2nd International Conference Fixed-Film Biological Processes, July, Arlington, Virginia, University of Pittsburg.

Witt, E. R., Humphrey, W. J., Roberts, T. E. (1979). Full-scale anaerobic filter treat high strength wastes. Proc. 34th Ind. Waste Conf. Purdue University, Ann Arbor Science, pp. 229-234.

Xie, S., Hai, F., Zhan, X., Guo, W., Ngo, H., Price, W., Nghiem, L. (2016). Anaerobic co-digestion: A critical review of mathematical modelling for performance optimization. Bioresource Technology 222, pp. 498–512.

Xie, S., Wickham, R., Nghiem, L. (2017). Synergistic effect from anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic wastes. International Biodeterioration & Biodegradation 116, pp. 191-197.

Yadvika, S. T. R., Kohli, S., Rana, V. (2004). Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques: a review. Bioresource Technology 95, pp. 1-10.

Yarlett, N., Orpin, C. G., Munn, E. A., Yarlett, N. C., Greenwood, C. A. (1986). Hydrogenosomes in the rumen fungus *Neocallimastix patriciarum*. Biochemical Journal 236, p. 729-739.

Yilmazer, G., Yenigun, O. (1999). Two-phase anaerobic treatment of cheese whey. Water Science and Technology 40, pp. 289-295.

Young, J. C., Dahab, M. F. (1983). Effect of media design on the performance of Fixed-bed anaerobic reactors. Water Science Technology, 15, pp. 369-383.

Young, J. C., Yang, B. S. (1989). Design considerations for full-scale anaerobic filters. Journal Water Pollution Control Federation, 61, pp. 1576-1587.

Young, J. C., Young, H. W. (1991). Full-scale treatment of chemical process wastes using anaerobic filters. Journal Water Pollution Control Federation, 63, pp.153-159.

Yu, S., Win, K. T., Nonaka, R., Win, A.T., Toyota, K., Motobayashi, T., Hosomi, M., Dingjiang, C., Lu, J. (2011). Methane and N_2O emissions, nitrate concentrations of drainage water, and zinc

and copper uptake by rice fertilized with anaerobically digested cattle or pig slurry. Biol Fertil Soils 47, Springer-Verlag, pp. 949-956.

Zafar, S., Owais, M., Salleemuddin, M., Husain, S. (2005). Batch kinetics and modelling of ethanolic fermentation of whey. International Journal of Food Science and Technology 40, pp. 597-604.

Zhang, Y., Banks, C. J. (2012a). Co-digestion of the mechanically recovered organic fraction of municipal solid waste with slaughterhouse wastes. Biochemical Engineering Journal 68, pp. 129-137.

Zhang, Y., Banks, C. J., Heaven, S. (2012b). Anaerobic digestion of two biodegradable municipal waste streams. Journal of Environmental Management 104, pp. 166-174.

Zheng, G., Chen, T., Yu, J., Gao, D., Shen, Y., Niu, M., Liu, H. (2015). Impact of composting strategies on the degradation of nonylphenol in sewage sludge. Ecotoxicology 24, pp. 2081-2087.

Zhu, H., Parker, W., Basnar, R., Proracki, A., Faletta, P., Béland, M., Seto, P. (2008). Biohydrogen production by anaerobic co-digestion of municipal food waste and sewage sludge. International Journal of Hydrogen Energy 33, pp. 3651-3659.

Zhu, H., Parker, W., Basnar, R., Proracki, A., Falletta, P., Béland, M., Seto, P. (2009). Buffer requirements for enhanced hydrogen production in acidogenic digestion of food wastes. Bioresource Technology 100, pp. 5097-5102.

Ziemiński, K. (2012). Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms. African Journal of Biotechnology. Academic Journals 11, pp. 4127-4139.

Zitomer, D. H., Bachman, T. C., Vogel, D. S. (2005). Thermophilic anaerobic digester with ultrafilter for solids stabilization. Water Science and Technology 52, pp. 525-530.

Αγγελής, Γ. (2007). Μικροβιολογία και Μικροβιακή Τεχνολογία. Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε., Αθήνα.

Αθανασιάδη, Μ. Ι. (2011). Αποτίμηση τεχνολογιών ενεργειακής αξιοποίησης αστικών απορριμμάτων, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα.

Βαρβάρας, Ι. (2009). Διαχείριση κτηνοτροφικών αποβλήτων η περίπτωση της Ελλάδας, απουσία διαχειριστικών αρχών, προτάσεις και προοπτικές. Διπλωματική εργασία. Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου.

Βενετσανέας, Ν. (2012). Ανάπτυξη Διβαθμίου Συστήματος Βιοτεχνολογικής Παραγωγής Υδρογόνου και μεθανίου από απόβλητα τυροκομείου. Διδακτορική διατριβή. Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Βορεάδου, Α. (1993). Υγρά απόβλητα ελαιουργείων-επιπτώσεις στα φυσικά υδάτινα οικοσυστήματα της Κρήτης. Πρακτικά Διημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων, Σητεία, pp. 8-14.

Βουτυράκης, Ε. (2003). Έγκριση μελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων ελαιουργείων, web page http://www.patris.gr/articles 16/12/2003 ΙΙΓΜΕ (1983): Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, κλίμακα 1:500.000, Αθήνα.

Γεωργακάκης, Δ. (1998). Σημειώσεις Εργαστηρίου «Επεξεργασία και διάθεση Αποβλήτων Πτηνοκτηνοτροφικών Μονάδων και Γεωργικών Βιομηχανιών». Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Γεωργακάκης, Δ. (2003). Διαχείριση στερεών αποβλήτων. Στερεά γεωργικά απόβλητα. Τόμος Γ. Πάτρα. Εκδόσεις: Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο (ΕΑΠ).

Γεωργιτσογιάννη, Ε., Αμπελιώτης, Κ. (2006). Περιβαλλοντικοί Παράγοντες και Ποιότητα Ζωής. Εκδόσεις, Σταμούλη.

Γεωργόπουλος, Α. (2000). “Γη, Ένας Μικρός και Εύθραυστος Πλανήτης”. Εκδόσεις Gutenberg, Αθήνα.

Γιατροπούλη, Α., Μαθιουδάκης, Γ. (2009). Παραγωγή Βιουδρογόνου από Γλυκερίνη σε συνδυασμό με άλλα οργανικά υπολείμματα. ΤΕΙ ΚΡΗΤΗΣ.

ΔΕΣΜΗΕ (2017). Διαχειριστής Ελληνικού Συστήματος Μεταφοράς ηλεκτρικής Ενέργειας.

Ελληνική Εταιρία Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων. Διαθέσιμη στο: http://www.eedsa.gr.

Κάλφας, Χ. (2007). Παραγωγή Βιοαερίου από Αναερόβια Χώνευση Προ-επεξεργασμένου και μη Ελαιοπολτού. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.

ΚΑΠΕ (2012). Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (Πρόγραμμα: ALTENER). Εγχειρίδιο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας: Ενέργεια από Βιομάζα.

Κάρτσωνας, Ν. (2005). Εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης παραπροϊόντων επεξεργασίας από μικρές εγκαταστάσεις λυμάτων. Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων με Αποκεντρωμένα Συστήματα Επεξεργασίας, Καρδίτσα, 14-15 Οκτωβρίου 2005.

Κουλουμπής, Π., Τσαντήλας, Χ., Γκαντίδης, Ν. (2005). Εγχειρίδιο Ορθής Γεωργικής Πρακτικής για την Ενδεδειγμένη Αξιοποίηση της Ιλύος των Αστικών Λυμάτων. Εκδόσεις Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, Αθήνα, σελ. 114.

Κουρατόρα, Μ., Σφενδουράκη, Μ. (2009). Παραγωγή Βιουδρογόνου και Βιοαερίου με αναερόβια χώνευση αστικής ιλύς και γλυκερίνης. Πτυχιακήεργασία, ΤΕΙ ΚΡΗΤΗΣ.

Κοψαχείλης, Α. (2009). Αναερόβια Χώνευση Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείου σε ένα περιοδικό Αναερόβιο Αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR) και κλασματοποίηση των εκροών. Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Κυριακόπουλος Ι. Μ. (2000). Χοιροτροφία. Τμήμα εκδόσεων, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης.

Κωνσταντάτος, Γ. (2010). Παραγωγή Βιοαερίου από γλυκερίνη. ΤΕΙ ΚΡΗΤΗΣ.

Λυμπεράτος Γ. (1988). Εισαγωγή στη Βιοχημική Μηχανική. Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, σελ. 119-148..

Μανδρούκας, Χ. (2015). Αναερόβια Συγχώνευση αποβλήτων αγελάδων με ενσίρωμα καλαμποκιού. Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Τμήμα Γεωπονίας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.

Μανιός, Θ. (2015). Κομποστοποίηση Οργανικών Υπολειμμάτων Μέρος Α. Σημειώσεις μεταπτυχιακού μαθήματος «Διαχείριση Πόρων και Οικολογίας», Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης.

Μαρκαντωνάτος, Γ. (1990). Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, αστικά λύματα, βιομηχανικά απόβλητα, ζωϊκά απορρίμματα. Β' Έκδοση, Αθήνα.

Μπαλατσούρας, Γ. (1997). Το Ελαιόλαδο. Κεφάλαιο 13, σελ. 595, Αθήνα.

Νικόλαος, Γ. (2012). Σχεδιασμός και λειτουργία μονάδας παραγωγής βιοαερίου από σύμμεικτα στερεά απόβλητα. Κοινωνικά και περιβαλλοντικά οφέλη. Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία. Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.

Νταλαπέρας, Γ. (2016). Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με καύση βιοαερίου από αναερόβια χώνευση οργανικών αποβλήτων. Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία. Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.

Νταράκας, Ε. (2011). Στοιχεία χημείας περιβάλλοντος. Διδακτικές Σημειώσεις Π.Μ.Σ. Προστασία Περιβάλλοντος και Βιώσιμη Ανάπτυξη, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.

Οδηγία 1999/31/ΕΚ του Συμβουλίου της 26^{ης} Απριλίου 1999 περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων.

Οδηγία 2001/77/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 27^{ης} Σεπτεμβρίου 2001 για την προαγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές στην εσωτερική αγορά ηλεκτρικής ενέργειας.

Οδηγία 91/271/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 21^{ης} Μαΐου 1991 για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων, όπως αυτή τροποποιείται από την Οδηγία 98/15/ΕΚ, του Συμβουλίου της 27/10/1998.

Παναγιωτακόπουλος, Δ. Χ. (2002) Βιώσιμη διαχείριση αστικών στερεών αποβλήτων, 1^{η} Έκδοση, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.

Παπαγιάννης, Π. (2015). Μέθοδοι διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων και εντοπισμός τους στον Ευρωπαϊκό Χώρο. Ερευνητική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Χωροταξίας και Ανάπτυξης, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.

Περδικάτσης, Β., Μανούτσογλου, Ε., Σπάρταλη, Ν., Μωραϊτης, Δ., Πεντάρη, Δ. (2004). Συμπεριφορά υγρών αποβλήτων ελαιουργείων σε πετρώματα διαφόρου λιθολογίας. Παρουσιάση στο 10^{ο} Διεθνές συνέδριο Θεσσαλονίκης.

Πηλίδης, Γ. (2007). Δημιουργία Διασυνοριακού Κέντρου Υποστήριξης Μ.Μ.Ε για την Πιστοποίηση, Τυποποίηση και Εμπορευματοποίηση Παραδοσιακών Προϊόντων. Πρόγραμμα Κοινοτικής Πρωτοβουλίας Interreg III, Ελλάδα-Ιταλία 2000-2006.

Σαββίδης, Γ. (1994). Απόβλητα ελαιουργείων και υδατοκαλλιέργειες. Πρακτικά Διημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων, Σητεία, pp. 42-46.

Σακαβέλη, Φ. (2016). Οικοτοξικότητα ιλύος από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Τμήμα Πολιτικών μηχανικών, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.

Σιούλας, Κ., Al Seadi, T. Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Janssen, R. (2008). Εγχειρίδιο Βιοαερίου, στα πλαίσια του έργου Big>East 2007-2010.

Σκιαδάς, Ι. (1998). Περιοδικός Αναερόβιος Χωνευτήρας Εναλλασσόμενης Καθοδικής και Ανοδικής Ροής. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Σταματελάτου, Κ. (1999). Συστήματα βελτιστοποίησης αναερόβιας χώνευσης. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστημίου Πατρών.

Στάμου, Α., Βογιατζής, Ζ. (1994). Βασικές αρχές και σχεδιασμός Συστημάτων Επεξεργασίας Αποβλήτων. ΤΕΕ, έκδοση 2^{η}.

Στάμου, Α. (2004). Βιολογικός Καθαρισμός Αστικών Αποβλήτων. Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα.

Τεχνίτη, Σ. (2012). Μελέτη Χαρακτηρισμού και Αξιοποίησης Αγροτοβιομηχανικών Αποβλήτων σε Δομικά υλικά. Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Τσίμας, Ε. (2012). Παραγωγή ενέργειας από υγρά απόβλητα τυροκομείων. Διδακτορική διατριβή. Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Τσώνης, Σ. (2004). Επεξεργασία Λυμάτων. Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα.

Φελεσκούρα, Χ., Παπαϊωάννου, Ε. (2004). Διαχείριση και ενεργειακή αξιοποίηση απορριμμάτων, Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Ηλεκτρολογίας, Τ.Ε.Ι. Χαλκίδας, Χαλκίδα.