



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Χημικών Μηχανικών  
Τομέας IV: Σύνθεση και Ανάπτυξη Βιομηχανικών  
Διεργασιών  
Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ  
Ευφροσύνης Κουτρουμάνου

Μελέτη ενεργειακής αξιοποίησης του  
συμπυκνώματος της ξήρανσης ζυμώσιμων  
αστικών αποβλήτων

Επιβλέπων Καθηγητής  
Γεράσιμος Λυμπεράτος

ΑΘΗΝΑ 2018

## Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή Γεράσιμο Λυμπεράτο για την ευκαιρία που έδωσε να εκπονήσω τη διπλωματική μου εργασία υπό την επίβλεψη του ιδίου και της ερευνητικής του ομάδας. Θέλω να τον ευχαριστήσω τόσο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα όσο και για τη συνεχή επιστημονική καθοδήγηση του.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Γιώργο Λύτρα για τη καθημερινή παρακολούθηση της εργασίας από την αρχή ως το τέλος, η οποία είναι αποτέλεσμα της άρτιας συνεργασίας μου με εκείνον και τον ευχαριστώ ιδιαίτερα.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω την Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, μέλος ΕΔΠ του εργαστηρίου καθώς και τους υποψήφιους διδάκτορες Δημήτρη Μαθιουδάκη και Χάρη Παυλόπουλο για την πολύτιμη βοήθεια τους.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα παιδιά που πραγματοποιούσαν παράλληλα με εμένα την διπλωματική τους εργασία στο εργαστήριο γιατί χάρη σε αυτούς οι ώρες δουλειάς πέρασαν πιο ευχάριστα.

## Περιεχόμενα

Κατάλογος εξισώσεων.....	5
Κατάλογος διαγραμμάτων .....	6
Κατάλογος πινάκων.....	6
1.Θεωρία .....	11
1.1.Αστικά απόβλητα .....	11
1.1.1 Κατηγορίες αστικών αποβλήτων .....	11
1.1.2 Σύσταση αστικών αποβλήτων.....	11
1.1.3 Τρόποι διαχείρισης Αστικών Στερεών Αποβλήτων (ΑΣΑ ) .....	12
1.1.4 Τρόποι επεξεργασίας των αστικών στερεών αποβλήτων .....	14
1.1.5 Το πρόγραμμα WASTE4THINK .....	19
1.2 Αναερόβια χώνευση λασπών και οργανικού κλάσματος απορριμμάτων.....	20
1.2.1. Γενική περιγραφή αναερόβιας χώνευσης.....	20
1.2.2. Μικροβιολογία και βιοχημεία της αναερόβιας χώνευσης.....	20
1.2.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση .....	22
1.2.4. Τύποι αντιδραστήρων και συστημάτων στην αναερόβια χώνευση .....	25
1.3 Επεξεργασία Αστικών Υγρών Αποβλήτων με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος.....	30
1.3.1 Γενική Περιγραφή Διεργασίας Ενεργού Ιλύος .....	30
1.3.2 Οι δεξαμενές ενεργού ιλύος .....	31
1.3.3 Η συγκέντρωση της βιομάζας στη δεξαμενή ενεργού ιλύος .....	32
1.3.4 Αναερόβια επεξεργασία της περίσσειας ιλύος.....	33
2.Αναλυτικές μέθοδοι .....	33
2.1. Μέτρηση pH .....	34
2.2. Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών .....	34
2.3 Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου .....	34
2.4. Αέρια χρωματογραφία .....	35
2.4.1. Προσδιορισμός λιπαρών οξέων με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID) .....	36
2.4.2. Προσδιορισμός συγκέντρωσης μεθανίου στο παραγόμενο αέριο .....	36
2.5. Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης(High Pressure Liquid Chromatography, HPLC) .....	36
2.6. Μέτρηση παροχής βιοαερίου .....	40
2.7. Προσδιορισμός ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN) .....	41
2.8. Προσδιορισμός αμμωνιακών .....	43
3.Πειραματική διάταξη .....	43

3.1. Πειράματα αναερόβιας χώνευσης σε βιοαντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου.....	43
3.2. Πειράματα αναερόβιας χώνευσης σε βιοαντιδραστήρες πιλοτικής κλίμακας διαλείποντος έργου.....	44
4. Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	45
4.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού συμπυκνώματος.....	45
4.1.1.Παράγωγή συμπυκνώματος κατά την διάρκεια της ξήρανσης .....	45
4.1.2.Χρονική διακύμανση της σύστασης του συμπυκνώματος κατά τη διάρκεια ενός κύκλου ξήρανσης.....	50
4.1.3.Διακύμανση της σύστασης του συμπυκνώματος σε διαφορετικούς κύκλους .....	54
4.2. Ανάλυση της σύστασης της περίσσειας ιλύος .....	57
4.3.Αναερόβια συγχώνευση συμπυκνώματος και περίσσειας ενεργού ιλύος.....	59
4.4. Ημερήσια παραγωγή συμπυκνώματος και περίσσειας ενεργού ιλύος ανά κάτοικό ..	60
4.5. Πειράματα σε εργαστηριακής κλίμακας βιοαντιδραστήρες διαλείποντος έργου .....	61
4.6.Πρώτος κύκλος λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας διαλείποντος έργου .....	67
4.7. Δεύτερος κύκλος λειτουργίας του πιλοτικού βιοαντιδραστήρα ως αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου .....	79
4.8. Σύγκριση αποτελεσμάτων των δύο κύκλων.....	88
5. Συμπεράσματα .....	89
6.Βιβλιογραφία .....	91

## Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Μέση ποιοτική σύσταση των αστικών αποβλήτων στην Ελλάδα.....	12
Εικόνα 2: Αντιδραστήρας στήλης με πληρωτικό υλικό- Αναερόβιο φίλτρο.....	27
Εικόνα 3: Αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης.....	28
Εικόνα 4: Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος.....	28
Εικόνα 5: Αντιδραστήρας με ανακλαστήρες.....	29
Εικόνα 6: Περιοδικός Αναερόβιος Αντιδραστήρας με Ανακλαστήρες PABR.....	30
Εικόνα 7: Ηλεκτρονικό pH-μετρο.....	34
Εικόνα 8: Διάταξη HPLC.....	37
Εικόνα 9: Αντλία Agilent 1260 Infinity II Quaternary Pump.....	38
Εικόνα 10 : Αντλία σταθερής ροής.....	38
Εικόνα 11: Φόρτωση και έγχυση του δείγματος.....	38
Εικόνα 12: Agilent1260 Infinity II Preparative Autosampler.....	38
Εικόνα 13 : Agilent1260 Infinity II Diode Array Detector.....	39
Εικόνα 14 :Agilent1260 Infinity II Refractive Index Detector.....	40
Εικόνα 15: Διάταξη μέτρησης παροχής βιοαερίου.....	41
Εικόνα 16 :Kjelmater 375.....	42
Εικόνα 17: Kjeldigester K-449.....	42
Εικόνα 18: Πειραματική διάταξη βιοαντιδραστήρων διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας.....	44
Εικόνα 19: Πειραματική διάταξη βιοαντιδραστήρων διαλείποντος έργου πιλοτικής κλίμακας.....	44
Εικόνα 20: Ξηραντήρας μονάδας επεξεργασίας.....	45
Εικόνα 21 : Μονάδα επεξεργασίας δήμου Χαλανδρίου.....	45
Εικόνα 22: Συνολική διεργασία αναερόβιας συγχώνευσης συμπυκνώματος και περίσσειας ενεργού ιλύος.....	60

## Κατάλογος εξισώσεων

Εξίσωση 1 : .....	16
Εξίσωση 2 : .....	16
Εξίσωση 3 : .....	16
Εξίσωση 4 : .....	16
Εξίσωση 5 : .....	16
Εξίσωση 6:.....	22
Εξίσωση 7 : .....	22
Εξίσωση 8:.....	35
Εξίσωση 9:.....	35
Εξίσωση 10: Κατά τη χώνευση ,το οργανικά δεσμευμένο άζωτο μετατρέπεται σε ιόντα αμμωνίου.....	42
Εξίσωση 11: Εξουδετέρωση εναπομείναντος θειικού οξέος στη συσκευή απόσταξης.....	42
Εξίσωση 12: Κατά την απόσταξη, απελευθέρωση αμμωνίας.....	42
Εξίσωση 13: Παγίδευση αμμωνίας με βορικό οξύ.....	42
Εξίσωση 14: Τιτλοδότηση με θειικό οξύ.....	42

## Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 : Μεταβολή της μάζας του νωπού αποβλήτου ανά ώρα ξήρανσης .....	47
Διάγραμμα 2: Ποσοστιαία μείωση της μάζας του νωπού αποβλήτου ανά ώρα ξήρανσης ...	47
Διάγραμμα 3: Κατανάλωση ενέργειας ανά ώρα κατά τη διεργασία της ξήρανσης .....	49
Διάγραμμα 4 : Συνολική κατανάλωση ενέργειας κατά τη διεργασία της ξήρανσης.....	49
Διάγραμμα 5: Μεταβολή pH συμπυκνώματος ανά ώρα .....	51
Διάγραμμα 6 : Μεταβολή της συγκέντρωσης του προπιονικού , του ισοβουτυρικού , του βουτυρικού, του ισοβαλερικού και του βαλερικού οξέος στο συμπύκνωμα ανά ώρα. ....	52
Διάγραμμα 7 : Μεταβολή της συγκέντρωσης του οξικού οξέος του συμπυκνώματος ανά ώρα .....	52
Διάγραμμα 8: Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στο συμπύκνωμα ανά ώρα .....	53
Διάγραμμα 9: Μεταβολή συγκέντρωσης της αιθανόλης και του γαλακτικού οξέος στο συμπύκνωμα ανά ώρα .....	54
Διάγραμμα 10: Παραγωγή μεθανίου ανά ώρα.....	66
Διάγραμμα 11: Παραγωγή μεθανίου ανά ώρα.....	67
Διάγραμμα 12: Διακύμανση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών ανά ημέρα .....	69
Διάγραμμα 13: Διακύμανση pH ανά ημέρα.....	70
Διάγραμμα 14: Διακύμανση ολικού και διαλυτού COD ανά ημέρα.....	71
Διάγραμμα 15: Διακύμανση συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων ανά ημέρα.....	73
Διάγραμμα 16: Διακύμανση συγκέντρωσης γαλακτικού οξέος και αιθανόλης ανά ημέρα... ..	74
Διάγραμμα 17: Διακύμανση συγκέντρωσης ολικού αζώτου ανά ημέρα .....	75
Διάγραμμα 18: Ημερήσια παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου .....	78
Διάγραμμα 19: Συνολική παραγωγή βιοαερίου ανά ημέρα .....	78
Διάγραμμα 20: Διακύμανση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών ανά ημέρα .....	80
Διάγραμμα 21: Διακύμανση pH ανά ημέρα.....	81
Διάγραμμα 22: Διακύμανση ολικού και διαλυτού COD ανά ημέρα.....	82
Διάγραμμα 23: Διακύμανση συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων ανά ημέρα.....	83
Διάγραμμα 24: Διακύμανση συγκέντρωσης γαλακτικού οξέος και αιθανόλης ανά ημέρα... ..	85
Διάγραμμα 25: Διακύμανση συγκέντρωσης ολικού αζώτου και αμμωνιακών ανά ημέρα ..	86
Διάγραμμα 26: Συνολική παραγωγή βιοαερίου ανά ημέρα.....	87
Διάγραμμα 27: Συνολική παραγωγή πρώτου και δεύτερου κύκλου ανά ημέρα .....	88

## Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Μέση σύσταση των αστικών αποβλήτων στον διεθνή χώρο .....	12
Πίνακας 2: Τα βασικά είδη εγκαταστάσεων μηχανικής και βιολογικής επεξεργασίας .....	19
Πίνακας 3 : Παράμετροι λειτουργίας της HPLC για τη μέτρηση των οργανικών οξέων .....	40
Πίνακας 4: Μεταβολή της μάζας του αποβλήτου .....	46
Πίνακας 5: Κατανάλωση ενέργειας ανά ώρα.....	48
Πίνακας 6 : Μεταβολή των ολικών αιωρούμενων στερεών του συμπυκνώματος ανά ώρα	50
Πίνακας 7: Μεταβολή pH συμπυκνώματος ανά ώρα .....	50
Πίνακας 8: Μεταβολή της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων στο συμπύκνωμα ανά ώρα.....	52
Πίνακας 9: Μεταβολή του tCOD στο συμπύκνωμα ανά ώρα.....	53

Πίνακας 11. Μεταβολή της συγκέντρωσης της αιθανόλης και του γαλακτικού οξέος στο συμπύκνωμα ανά ώρα .....	54
Πίνακας 12: Ολικά στερεά στο συμπύκνωμα που προκύπτει από διαφορετικούς κύκλους ξήρανσης .....	55
Πίνακας 13: Τιμές pH του συμπυκνώματος .....	55
Πίνακας 14: Συγκέντρωση λιπαρών οξέων στο συμπύκνωμα.....	56
Πίνακας 15: Ολικά χημικά απαιτούμενο οξυγόνο στο συμπύκνωμα.....	56
Πίνακας 16: Συγκέντρωση αιθανόλης και γαλακτικού οξέος στο συμπύκνωμα.....	57
Πίνακας 17: Συγκέντρωση αζώτου στο συμπύκνωμα.....	57
Πίνακας 18: Ολικά αιωρούμενα στερεά της περίσσειας ιλύος .....	58
Πίνακας 19: Τιμές pH της περίσσειας ιλύος.....	58
Πίνακας 20: Ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο της περίσσειας ιλύος .....	58
Πίνακας 21: Συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων στην περίσσειας ιλύος .....	59
Πίνακας 22: Συγκέντρωση αζώτου στα δείγματα περίσσειας ιλύος .....	59
Πίνακας 23: Αναλογία των αντιδραστηρίων σε κάθε φιάλη .....	61
Πίνακας 24: Ολικά και πτητικά στερεά στην αναερόβια λάσπη, την περίσσεια ενεργού ιλύος και το συμπύκνωμα.....	62
Πίνακας 25: Ολικό και διαλυτό COD στην αναερόβια λάσπη, την περίσσεια ενεργού ιλύος και το συμπύκνωμα.....	62
Πίνακας 26. Τιμή pH της αναερόβιας λάσπης, της περίσσειας ενεργού ιλύος και του συμπυκνώματος .....	62
Πίνακας 27. Συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων στην αναερόβια λάσπη, στην περίσσεια ενεργού ιλύος και το συμπύκνωμα.....	63
Πίνακας 28. Συγκέντρωση ολικού αζώτου στην αναερόβια λάσπη, την περίσσεια ενεργού ιλύος και το συμπύκνωμα.....	63
Πίνακας 29. Ολικό και διαλυτό COD που περιέχονται σε κάθε φιάλη στην αρχή και στο τέλος του πειράματος .....	64
Πίνακας 30: Ολικά και πτητικά στερεά που περιέχονται σε κάθε φιάλη στην αρχή και στο τέλος του πειράματος .....	64
Πίνακας 31. Τιμή pH σε κάθε φιάλη στο τέλος του πειράματος .....	64
Πίνακας 32: Συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων σε κάθε φιάλη στην αρχή του πειράματος.....	65
Πίνακας 33: Συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων σε κάθε φιάλη στο τέλος του πειράματος.....	65
Πίνακας 34: Συγκέντρωση ολικού αζώτου σε κάθε φιάλη στην αρχή του πειράματος. ....	65
Πίνακας 35: Μέση παραγωγή μεθανίου ανάλογα με το περιεχόμενο της φιάλης.....	66
Πίνακας 36: Περιεχόμενο αντιδραστήρα κατά την έναρξη του πρώτου κύκλου λειτουργίας.....	67
Πίνακας 37: Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά της περίσσειας ενεργού ιλύος , του συμπυκνώματος και της αναερόβιας λάσπης που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα.....	68
Πίνακας 38: Διακύμανση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών ανά ημέρα .....	68
Πίνακας 39: pH της περίσσειας ενεργού ιλύος , του συμπυκνώματος και της αναερόβιας λάσπης που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα .....	69
Πίνακας 40. Διακύμανση pH ανά ημέρα.....	69
Πίνακας 41: Ολικό και διαλυτό COD της περίσσειας ενεργού ιλύος , του συμπυκνώματος και της αναερόβιας λάσπης που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα .....	70

Πίνακας 42: Διακύμανση ολικού και διαλυτού COD ανά ημέρα.....	70
Πίνακας 43:Συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων στη περίσσεια ενεργού ιλύος , στο συμπύκνωμα και στη αναερόβια λάσπη που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα.....	71
Πίνακας 44: Διακύμανση συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων ανά ημέρα.....	73
Πίνακας 45: Συγκέντρωση γαλακτικού οξέος και αιθανόλης στη περίσσεια ενεργού ιλύος , στο συμπύκνωμα και στη αναερόβια λάσπη που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα .....	73
Πίνακας 46:Διακύμανση συγκέντρωσης γαλακτικού οξέος και αιθανόλης ανά ημέρα .....	74
Πίνακας 47: Συγκέντρωση ολικού αζώτου στη περίσσεια ενεργού ιλύος , στο συμπύκνωμα και στη αναερόβια λάσπη που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα .....	75
Πίνακας 48:Διακύμανση συγκέντρωσης ολικού αζώτου ανά ημέρα .....	75
Πίνακας 49:Ημερήσια παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου και συνολική παραγωγή βιοαερίου .....	77
Πίνακας 50: Περιεχόμενο αντιδραστήρα κατά την έναρξη του δεύτερου κύκλου λειτουργίας. ....	79
Πίνακας 51: Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά της περίσσειας ενεργού ιλύος , του συμπυκνώματος και της αναερόβιας λάσπης που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα.....	79
Πίνακας 52: Διακύμανση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών ανά ημέρα .....	79
Πίνακας 53: pH της περίσσειας ενεργού ιλύος , του συμπυκνώματος και της αναερόβιας λάσπης που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα .....	80
Πίνακας 54: Διακύμανση pH ανά ημέρα.....	80
Πίνακας 55:Ολικό και διαλυτό COD της περίσσειας ενεργού ιλύος , του συμπυκνώματος και της αναερόβιας λάσπης που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα .....	81
Πίνακας 56: Διακύμανση ολικού και διαλυτού COD ανά ημέρα.....	81
Πίνακας 57:Συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων στη περίσσεια ενεργού ιλύος , στο συμπύκνωμα και στη αναερόβια λάσπη που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα.....	82
Πίνακας 58: Διακύμανση συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων ανά ημέρα.....	83
Πίνακας 59: Συγκέντρωση γαλακτικού οξέος και αιθανόλης στη περίσσεια ενεργού ιλύος , στο συμπύκνωμα και στη αναερόβια λάσπη που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα .....	84
Πίνακας 60 : Διακύμανση συγκέντρωσης γαλακτικού οξέος και αιθανόλης ανά ημέρα .....	84
Πίνακας 61: Συγκέντρωση ολικού αζώτου στη περίσσεια ενεργού ιλύος , στο συμπύκνωμα και στη αναερόβια λάσπη που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα .....	85
Πίνακας 62 :Διακύμανση συγκέντρωσης ολικού αζώτου και αμμωνιακών ανά ημέρα .....	85
Πίνακας 63:Ημερήσια παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου και συνολική παραγωγή βιοαερίου .....	87



## Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ενεργειακή αξιοποίηση του συμπυκνώματος που προέρχεται από την ξήρανση ζυμώσιμων αστικών αποβλήτων . Αρχικά έγινε μελέτη της διακύμανσης των χαρακτηριστικών του συμπυκνώματος κατά τη διάρκεια ενός κύκλου ξήρανσης. Στη συνέχεια μελετήθηκε διακύμανση της σύστασης του συμπυκνώματος σε διαφορετικούς κύκλους λειτουργίας του ξηραντήρα-τεμαχιστή . Επιπλέον, μελετήθηκαν ως προς τη σύστασή του και δείγματα περισσειας ενεργού ιλύος με σκοπό να μελετηθεί η παραγωγή βιοαερίου με αναερόβια συγχώνευση των δύο αυτών αποβλήτων .

Αρχικά έγιναν πειράματα σε βιοαντιδραστήρες διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας τα οποία διήρκησαν 20 ημέρες. Στα πειράματα αυτά παρατηρήθηκε μεγαλύτερη παραγωγή μεθανίου κατά την αναερόβια συγχώνευση των δύο ρευμάτων σε σχέση με την αναερόβια χώνευση καθ' ενός από τα υποστρώματα. Στη συνέχεια σε βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου πιλοτικής κλίμακας εισήχθη συμπύκνωμα και περίσσεια ενεργού ιλύος προσδιορίστηκαν σε καθημερινή βάση η παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου και η περιεκτικότητά του σε μεθάνιο. Ο πρώτος αυτός κύκλος διήρκησε 42 ημέρες και επιβεβαίωσε τα αποτελέσματα των πειραμάτων στους βιοαντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας .Τέλος ο βιοαντιδραστήρας πιλοτικής κλίμακας τέθηκε ξανά σε λειτουργία ως ημιδιαλείποντος έργου . Στον δεύτερο κύκλο λειτουργίας , ο οποίος διήρκησε 24 ημέρες γινόταν καθημερινά προσθήκη ποσότητας συμπυκνώματος τον αντιδραστήρα ενώ όλη η ποσότητα της περισσειας ενεργού ιλύος παρέμεινε ίδια σε όλη τη διάρκεια του κύκλου . Η λειτουργία του αντιδραστήρα ως ημιδιαλείποντος έργου είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης του αντιδραστήρα .

## Abstract

The aim of this diploma thesis is the energetic valorization of the condensate that is produced through drying and shredding of fermentable municipal solid waste. First, the variability of condensate's characteristics during the process of drying was assessed. The same variability was assessed for samples of condensate taken during different cycles of operation. In addition to this, measurements were conducted in order to characterize different samples of waste activated sludge.

The anaerobic co-digestion of these streams- condensate and waste activated sludge- was investigated as a promising alternative for the energetic valorization of condensate. In the first part of this diploma thesis, experiments were conducted in lab scale batch bioreactors. These experiments lasted for 20 days. It was proved that the anaerobic co-digestion of condensate and waste activated sludge led to a higher methane yield per g of consumed total Chemical Oxygen Demand (COD) in comparison with the anaerobic digestion of each of the substrates. Moreover, experiments were conducted in a pilot scale batch bioreactor. These experiments lasted for 42 days and measurements of biogas production and methane content were conducted in a daily base. The obtained results verified the ones obtained from the experiment in lab scale bioreactors. Finally, experiments were conducted in a fed-batch pilot scale bioreactor. These experiments lasted for 24 days and condensate was added once a day. It was proved that the operation of fed-batch pilot scale bioreactor led to a higher yield of methane in comparison with the batch pilot scale bioreactor.

## 1.Θεωρία

### 1.1.Αστικά απόβλητα

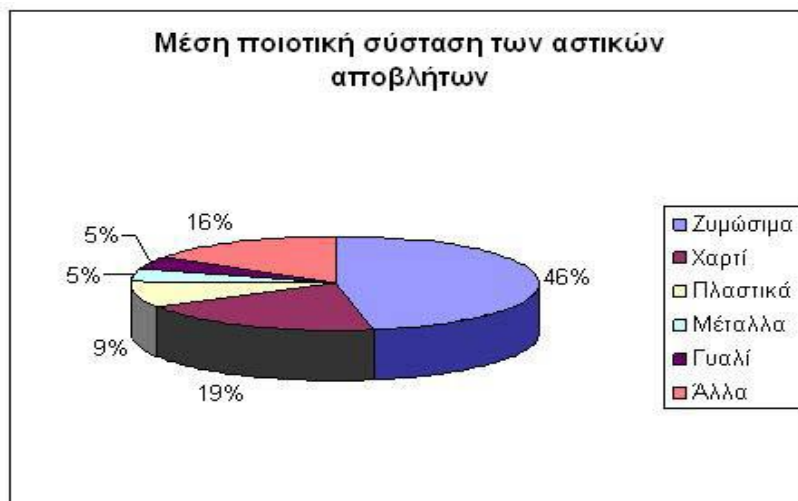
#### 1.1.1 Κατηγορίες αστικών αποβλήτων

Τα αστικά απορρίμματα αποτελούν ένα ιδιαίτερος ανομοιογενές συνονθύλευμα υλικών. Η πιο δόκιμη κατηγοριοποίηση των αστικών απορριμμάτων, όπως προκύπτει από σειρά δειγματοληψιών και αναλύσεων, περιλαμβάνει τις εξής ομάδες υλικών:

- **Ζυμώσιμα:** Περιλαμβάνονται τα υπολείμματα κουζίνας και κήπου.
- **Χαρτί:** Περιλαμβάνονται τα πάσης φύσεως χαρτιά και χαρτόνια που προέρχονται κυρίως από έντυπο υλικό και συσκευασίες προϊόντων.
- **Μέταλλα:** Περιλαμβάνεται το σύνολο των μεταλλικών υλικών που απαντώνται στα απορρίμματα. Είναι δόκιμος ένας διαχωρισμός σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα μέταλλα (κυρίως λόγω της μαγνητικής ιδιότητας των πρώτων), με τα τελευταία να έχουν ως κυριότερο αντιπρόσωπο το αλουμίνιο.
- **Γυαλί:** Περιλαμβάνεται το σύνολο των γυάλινων υλικών που καταλήγει στα απορρίμματα.
- **Πλαστικό:** Περιλαμβάνεται το σύνολο των πολυμερών απορριμμάτων. Χαρακτηριστικό της κατηγορίας αυτής είναι η έντονη ανομοιογένεια της λόγω των πολλών χρησιμοποιούμενων πολυμερών (π.χ. PVC, PE, PP, PS, PET, ABS, κ.λπ.).
- **Δέρμα-Ξύλο-Λάστιχο-Ύφασμα**
- **Αδρανή:** Εδώ περιλαμβάνονται υλικά χημικά ανενεργά που καταλήγουν στα οικιακά απορρίμματα (π.χ. χρώματα, πέτρες, κ.λπ.).
- **Λοιπά:** Εδώ καταλήγουν τα υλικά εκείνα που δε μπορούν να κατανεμηθούν σε καμία από τις άλλες κατηγορίες.
- Σε ορισμένες αναλύσεις έχουν εξετασθεί ως ξεχωριστή υποκατηγορία και οι **μπαταρίες** λόγω της σχετικά υψηλότερης επικινδυνότητάς τους. (1) (2)

#### 1.1.2 Σύσταση αστικών αποβλήτων

Τα οικιακά απορρίμματα ποικίλουν ως προς τη σύσταση και την ποσότητά τους. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις μεταβλητές αυτές, είναι το βιοτικό επίπεδο, τα καταναλωτικά πρότυπα, η κινητικότητα του αστικού πληθυσμού και οι εποχές του έτους. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα εμπορικής προέλευσης απορρίμματα είναι κυρίως υλικά συσκευασίας. Με βάση τον Εθνικό Σχεδιασμό Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (2003), στην Ελλάδα παράγονται περίπου 4,6 εκατομμύρια τόνοι αστικών αποβλήτων ετησίως. Στην περιφέρεια Αττικής παράγεται το 39% της ετήσιας ποσότητας, ενώ σημαντική ποσότητα (16%) παράγεται και στην Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας. Το 1997, η μέση παραγωγή αστικών αποβλήτων ανερχόταν σε 0,97 kg/κάτοικο/ημέρα και το 2001 ανήλθε σε 1,14 Kg/κάτοικο/ημέρα. Η ποσότητα αυτή αυξάνεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια, σύμφωνα και με τις εκτιμήσεις των αρμόδιων φορέων που λειτουργούν τους Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ). Μόνο στην Αττική, εκτιμάται ότι σήμερα η παραγόμενη ποσότητα των αστικών αποβλήτων ξεπερνά τους **6.000** τόνους/ημέρα. (3)



*Εικόνα 1: Μέση ποιοτική σύσταση των αστικών αποβλήτων στην Ελλάδα*

	Δυτική Ευρώπη	ΗΠΑ	Μέση Ανατολή
Οργανικά	21,3	22,6	60,0
Χαρτί	27,4	45,6	25,3
Υφάσματα	3,5	4,5	1,4
Πλαστικά	3,1	2,6	5,8
Γυαλί	9,5	6,2	1,0
Μέταλλα	8,5	9,1	2,8
Σκόνη, Αδρανή	19,8	7,6	2,3
Διάφορα	6,8	1,8	1,4

*Πίνακας 1: Μέση σύσταση των αστικών αποβλήτων στον διεθνή χώρο*

### 1.1.3 Τρόποι διαχείρισης Αστικών Στερεών Αποβλήτων (ΑΣΑ )

Σήμερα, οι τρόποι διαχείρισης των αστικών στερεών αποβλήτων ποικίλουν . Εντούτοις δεν υπάρχει έως σήμερα κάποια τεχνολογία που να μπορεί να χαρακτηριστεί ως βέλτιστη για το σύνολο των περιπτώσεων διαχείρισης των αστικών στερεών αποβλήτων καθώς κάθε μία από αυτές παρουσιάζει μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα. Κρίσιμη παράμετρος σχεδιασμού των τεχνολογιών διαχείρισης είναι η ποιοτική και ποσοτική σύσταση των αποβλήτων αλλά και ο βαθμός ανάπτυξης της αγοράς για την αξιοποίηση των προϊόντων που προκύπτουν από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη τεχνολογία διαχείρισης. Ακολουθώς αναλύονται οι σημαντικότερες μέθοδοι διαχείρισης των αστικών αποβλήτων. (3)

#### *1.1.3.1 Μεταφόρτωση στερεών αποβλήτων*

Ως μεταφόρτωση καλείται ο κύκλος εργασιών μετακίνησης των αποβλήτων από τα μέσα συλλογής σε άλλα μέσα συγκέντρωσής τους, προκειμένου στη συνέχεια να μεταφερθούν προς περαιτέρω διαχείριση. Στους σταθμούς μεταφόρτωσης (ΣΜΑ) τα απορρίμματα μεταφορτώνονται σε ειδικά οχήματα κατάλληλα για κίνηση σε μεγάλες αποστάσεις. Οι σταθμοί αυτοί πρέπει να χωροθετούνται σε κεντροβαρικά σημεία ως προς τις πηγές δημιουργίας των απορριμμάτων, ώστε τα απορριμματοφόρα οχήματα μετά την συμπλήρωση του φορτίου τους να διανύουν την ελάχιστη δυνατή απόσταση μέχρι τον ΣΜΑ, όπου ξεφορτώνουν και επιστρέφουν και πάλι στο έργο της αποκομιδής. Στη συνέχεια, τα οχήματα από τον ΣΜΑ μεταφέρουν τα απορρίμματα σε μονάδα/ες επεξεργασίας ή/και τελικής διάθεσης, έχοντας πολλαπλάσιο ωφέλιμο φορτίο από εκείνο των απορριμματοφόρων. (3) (4)

#### *1.1.3.2 Διαλογή στην πηγή*

Με τη διαλογή υλικών στην πηγή παραγωγής των στερεών αποβλήτων - απορριμμάτων επιτυγχάνεται μείωση της ποσότητας που οδηγείται προς τελική διάθεση, με παράλληλη αξιοποίηση υλικών. Η διαλογή στην πηγή αποτελεί εναλλακτικό και συμπληρωματικό στάδιο της συνολικής διαχείρισης των στερεών αποβλήτων. Οι παράμετροι από τους οποίους εξαρτάται η λειτουργικότητα ενός προγράμματος διαλογής στην πηγή είναι:

- το είδος και η ποσότητα των προς διαλογή απορριμμάτων
- η ανακύκλωση υλικών
- η ποιότητα των ανακτώμενων υλικών
- η ύπαρξη αγορών για την απρόσκοπτη απορρόφησή τους
- η ευκολία υλοποίησης και το κόστος άλλων εναλλακτικών τεχνικών διαχείρισης των στερεών αποβλήτων που εφαρμόζονται στην υπό εξέταση περιοχή

Η εφαρμογή συστημάτων διαλογής στην πηγή, προϋποθέτει την ενίσχυση της περιβαλλοντικής συνείδησης των πολιτών μέσω της εφαρμογής προγραμμάτων ενημέρωσης και ευαισθητοποίησης, τα οποία είναι απαραίτητα για τη βιώσιμη λειτουργία των συστημάτων. Άλλωστε η διαλογή στη πηγή είναι η μοναδική μέθοδος διαχείρισης που προϋποθέτει τη συμμετοχή των πολιτών. (4)

#### *1.1.3.4 Κέντρα διαλογής ανακυκλώσιμων υλικών-Κ.Δ.Α.Υ.*

Τα Κέντρα Διαλογής Ανακυκλώσιμων Υλικών (Κ.Δ.Α.Υ.) είναι εγκαταστάσεις όπου με συνδυασμό μεθόδων μηχανικής - χειρωνακτικής διαλογής, διαχωρίζονται ομάδες υλικών τα οποία προέρχονται από διαλογή στην πηγή (ανακυκλώσιμα). Στη συνέχεια, τα υλικά υφίστανται ποιοτική αναβάθμιση και δεματοποίηση ανά υλικό. Έτσι μπορούν να επιτευχθούν οι απαιτήσεις ποιότητας για την απορρόφησή τους από την αγορά και εξασφαλίζονται υψηλότερες τιμές πώλησης. (3)

#### *1.1.3.5 Μηχανική ανακύκλωση*

Στις εγκαταστάσεις μηχανικής ανακύκλωσης πραγματοποιείται διαχείριση κυρίως των μικτών οικιακών στερεών αποβλήτων και επιτυγχάνεται μηχανικός διαχωρισμός, ανάκτηση καθώς και περαιτέρω επεξεργασία υλικών που περιέχονται σε αυτά. Τα υλικά που ανακτώνται είναι κυρίως:

- Βιοαποδομήσιμα οργανικά
- Χαρτί - Πλαστικό
- Μίγμα χαρτιού και πλαστικού
- Σιδηρούχα μέταλλα – Αλουμίνιο

Τα βιοαποικοδομήσιμα οργανικά υλικά δεν δύναται να ανακυκλωθούν. Εντούτοις τα υπόλοιπα, με εξαίρεση το μίγμα χαρτιού και πλαστικού το οποίο χρησιμοποιείται ως καύσιμο υλικό , εφόσον υποστούν περαιτέρω επεξεργασία ανακυκλώνονται,, με εξαίρεση το μίγμα χαρτιού και πλαστικού το οποίο χρησιμοποιείται ως καύσιμο υλικό. Οι μέθοδοι μηχανικής επεξεργασίας οι οποίοι μπορούν να συνδυαστούν με όλες τις μεθόδους βιολογικής επεξεργασίας, ταξινομούνται στις εξής βασικές κατηγορίες:

- Τεχνολογίες προετοιμασίας των αποβλήτων
- Τεχνολογίες διαχωρισμού των αποβλήτων

Οι τεχνολογίες προετοιμασίας των αποβλήτων αφορούν στη διάνοιξη των σάκων, την ελάττωση του μεγέθους και την αποκατάσταση της ομοιομορφίας των αποβλήτων (σφυρόμυλοι, περιστροφικοί κόπτες , περιστρεφόμενα τύμπανα υγρής φάσης με κόπτες, θραυστήρες πλαστικών σάκων κ.α )

Στις τεχνολογίες διαχωρισμού περιλαμβάνονται τεχνολογίες που επιτυγχάνουν το διαχωρισμό της εισερχόμενης μάζας των αποβλήτων σε δύο ρεύματα, από τα οποία το ένα περιέχει το προς ανάκτηση υλικό σε υψηλή συγκέντρωση ενώ το άλλο είναι σε μεγάλο βαθμό απαλλαγμένο από την παρουσία του (κόσκινα ,χειρωνακτικός διαχωρισμός ,μαγνητικοί διαχωριστές, διαχωριστές με επαγωγικά ρεύματα ,διαχωριστές επίπλευσης αφρού ,αεροδιαχωριστές , βαλλιστικοί διαχωριστές, οπτικοί διαχωριστές ) . (3)

#### 1.1.4 Τρόποι επεξεργασίας των αστικών στερεών αποβλήτων

Μπορούμε να διακρίνουμε διαφορετικούς τρόπους επεξεργασίας των αστικών αποβλήτων ανάλογα με την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη τεχνολογία.

##### 1.1.4.1 Θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας

Η θερμική επεξεργασία των στερεών αποβλήτων περιλαμβάνει όλες τις διαδικασίες μετατροπής του περιεχομένου τους σε αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα, με ταυτόχρονη ή συνεπακόλουθη αποδέσμευση θερμικής ενέργειας. Οι τεχνικές θερμικής επεξεργασίας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

- αποτέφρωση – καύση (incineration - combustion)
- αεριοποίηση (gasification)
- τεχνική του πλάσματος (plasma technology)
- πυρόλυση (pyrolysis)

##### 1.1.4.1.1 Αποτέφρωση

Η αποτέφρωση ή πιο κοινά η καύση των στερεών απορριμμάτων ουσιαστικά εκπροσωπεί μια αρκετά παλαιά και διαδεδομένη διεργασία, η οποία περιλαμβάνει την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών, με παρουσία φλόγας, για την οξειδωση των επιμέρους στοιχείων αυτών, δηλαδή την ένωσή τους με το οξυγόνο. Στόχος της εν λόγω διεργασίας είναι η εξάτμιση, η αποσύνθεση και/ή η καταστροφή των οργανικών

στοιχείων των απορριμμάτων, παρουσία οξυγόνου (είτε σε στοιχειομετρική αναλογία, είτε σε περίσσεια), καθώς και η ταυτόχρονη μείωση του προς τελική διάθεση όγκου τους. Αυτό πραγματοποιείται με χρήση είτε της απαιτούμενης στοιχειομετρικά ποσότητας αέρα (stoichiometric combustion) είτε με περίσσεια αέρα (excess - air combustion). Οι προϋποθέσεις για την επίτευξη πλήρους καύσης των αποβλήτων είναι:

- επαρκής ποσότητα καύσιμου υλικού και οξειδωτικού μέσου (O<sub>2</sub>) στην εστία καύσης
- επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας ανάφλεξης
- σωστή αναλογία μίγματος (καύσιμης ύλης - οξυγόνου)
- συνεχής απομάκρυνση των αερίων τα οποία παράγονται κατά την καύση
- συνεχής απομάκρυνση των υπολειμμάτων της καύσης

Κατά την καύση εκτός των τυπικών προϊόντων καύσης (διοξείδιο του άνθρακα, ατμός, μονοξείδιο του άνθρακα) παράγεται ανάλογα με την ποιότητα των αποβλήτων και μια σειρά άλλων ουσιών όπως διοξείδιο του θείου, οξείδια του αζώτου, υδροχλώριο, υδροφθόριο, πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες κλπ. Επίσης, κατά την καύση των στερεών αποβλήτων παραμένουν στερεά υπολείμματα, τα οποία αντιστοιχούν στο 25-40% του βάρους των εισερχομένων αποβλήτων. Η ποσότητα των υπολειμμάτων εξαρτάται από τη σύνθεση των αποβλήτων και τα τεχνικά χαρακτηριστικά της εγκατάστασης. Διακρίνονται σε τέφρα που παράγεται στο χώρο της καύσης (απομακρύνονται μετά την εσχάρα), τέφρα από τους λέβητες (υπολείμματα τα οποία δημιουργούνται στις θερμαντικές επιφάνειες των λεβήτων και συγκεντρώνονται στις χοάνες κάτω από το λέβητα), ιπτάμενη τέφρα και σκόνη που κατακρατείται στα φίλτρα (συγκεντρώνεται στις χοάνες κάτω από τα ηλεκτρόφιλτρα ή σακκόφιλτρα) και υπολείμματα τα οποία παράγονται από τα συστήματα καθαρισμού των αερίων.

Όλες οι κατηγορίες υπολείμματος από τη θερμική επεξεργασία απαιτούν προσεκτική διαχείριση. Η διάθεση σε χώρο ταφής πρέπει να λαμβάνει υπόψη την εκπλυσιμότητα (leaching) των διαφόρων συστατικών που περιέχουν τα υπολείμματα αυτά. Η ιπτάμενη τέφρα περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, διαλυτών αλάτων, οργανικών και την υψηλότερη περιεκτικότητα από όλα τα κατάλοιπα σε χλωριωμένες οργανικές ενώσεις. Θεωρείται επικίνδυνο απόβλητο και αν δεν εφαρμοστεί κάποια μέθοδος αδρανοποίησής της θα πρέπει να διατεθεί σε χώρο διάθεσης επικίνδυνων αποβλήτων. Η τέφρα βάσης μπορεί να διατεθεί μετά την ψύξη της σε ΧΥΤΑ αλλά συνήθως αξιοποιείται στην οδοποιία, καθώς στα κράτη μέλη της Ε.Ε. έχουν αναπτυχθεί εθνικές προδιαγραφές για την αξιοποίησή της . (3)

#### 1.1.4.1.2 Πυρόλυση

Η πυρόλυση δεν αποτελεί μια ιδιαίτερα διαδεδομένη μέθοδο θερμικής επεξεργασίας ΑΣΑ, τουλάχιστον στην Ευρώπη, λόγω της μειωμένης ενεργειακής απόδοσης και οικονομικής βιωσιμότητάς της. Η πυρόλυση ως θερμική μέθοδος, βασίζεται στο γεγονός ότι οι περισσότερες οργανικές ουσίες είναι θερμικά ασταθείς και κατά τη θέρμανσή τους απουσία οξυγόνου διαχωρίζονται μέσω ενός συνδυασμού θερμικής διάσπασης και συμπύκνωσης σε αέρια, υγρά και στερεά κλάσματα. Η πυρολυτική



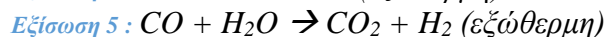
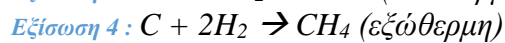
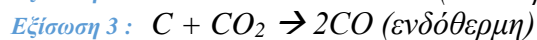
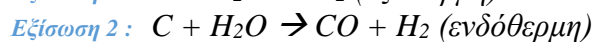
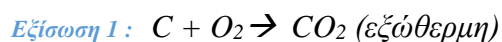
διεργασία σε αντίθεση με την καύση και την αεριοποίηση (αναφέρεται στη συνέχεια) είναι ισχυρά ενδόθερμη και για τη διεξαγωγή της απαιτείται εξωτερική πηγή ενέργειας. Βασικές παράμετροι για την εφαρμογή της αποτελούν η σύσταση των στερεών αποβλήτων, η θερμογόνος δύναμή τους, η περιεχόμενη υγρασία κ.λ.π. Κατά την πυρόλυση των στερεών αποβλήτων, τα προϊόντα που παράγονται είναι:

- Αέρια: Αποτελούνται κυρίως από υδρογόνο, μεθάνιο, μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα και διάφορα άλλα αέρια, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των στερεών αποβλήτων
- Υγρά: Το υγρό κλάσμα, είναι ελαιώδες με υψηλή πυκνότητα και ιξώδες και περιέχει απλά καρβοξυλικά οξέα (π.χ. οξικό οξύ), κετόνες (π.χ. ακετόνη), αλκοόλες (π.χ. μεθανόλη) καθώς και σύνθετους οξυγονωμένους υδρογονάνθρακες. Με περαιτέρω επεξεργασία το κλάσμα αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συνθετικό καύσιμο.
- Στερεά: Το στερεό υπόλειμμα περιέχει σχεδόν καθαρό άνθρακα και τυχόν αδρανή υλικά που υπάρχουν στα στερεά απόβλητα. (3)

#### 1.1.4.1.3 Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση αποτελεί επίσης μια σχετικά νέα και μη ευρέως διαδεδομένη, στην Ευρώπη, μέθοδο θερμικής επεξεργασίας ΑΣΑ. Ουσιαστικά περιλαμβάνει την μετατροπή του οργανικού κλάσματος των απορριμμάτων σε ένα μίγμα καυσίμων αερίων, μέσω μερικής οξειδωσης αυτού σε υψηλές θερμοκρασίες (400 έως 1500 °C).

Η αεριοποίηση έχει ομοιότητες με την πυρόλυση, όπως τη μετατροπή των απορριμμάτων σε αέρια, στερεά και υγρά προϊόντα, αλλά παρουσιάζει και μία βασική διαφορά κατά την εφαρμογή της, αφού η μεν πυρόλυση χρησιμοποιεί εξωτερική πηγή θερμότητας για να ενεργοποιηθούν οι ενδόθερμες αντιδράσεις θερμικής διάσπασης των απορριμμάτων, σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου η δε αεριοποίηση είναι αυτοσυντηρούμενη (χωρίς εξωτερική πηγή ενέργειας μετά το στάδιο της ανάφλεξης) και χρησιμοποιεί πρόσθετο καύσιμο αέριο, όπως για παράδειγμα ατμό, διοξείδιο του άνθρακα, αέρα ή οξυγόνο, για την επιπλέον μετατροπή των οργανικών υπολειμμάτων σε αέρια προϊόντα. Η ενέργεια που απαιτείται για την αντίδραση αεριοποίησης παράγεται με καύση μέρους του οργανικού υλικού στον αντιδραστήρα αεριοποίησης. Μέσω της αεριοποίησης επιτυγχάνεται η παραγωγή καυσίμου αερίου πλούσιο σε H<sub>2</sub> και κορεσμένους υδρογονάνθρακες (κυρίως μεθάνιο). Οι κύριες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διαδικασία της αεριοποίησης είναι:



Τα τελικά προϊόντα της αεριοποίησης είναι:



- Αέριο πλούσιο σε μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και κορεσμένους υδρογονάνθρακες (κυρίως μεθάνιο) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.
- Στερεό υπόλειμμα που αποτελείται από άνθρακα και αδρανή.
- Συμπυκνωμένο υγρό υπόλειμμα που παρουσιάζει σύσταση παρόμοια με αυτή του υγρού κλάσματος που παράγεται κατά την πυρόλυση. (3)

#### 1.1.4.2. Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας

Οι μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας, όπως υποδηλώνει και η ονομασία τους, μπορούν να εφαρμοστούν μόνο σε απόβλητα που επιδέχονται τέτοια επεξεργασία, δηλαδή σε βιοαποδομήσιμα ή οργανικά απόβλητα. Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνεται μια μεγάλη ποικιλία αγροτικών αποβλήτων και υπολειμμάτων (κοπριές, φυτικά υπολείμματα καλλιεργειών, απόβλητα εκκοκκιστηρίων βάμβακος, ελαιοπυρήνα κλπ), πολλά στερεά απόβλητα και ιλύες από βιομηχανίες τροφίμων, η ιλύς βιολογικών καθαρισμών αστικών λυμάτων καθώς και το βιοαποδομήσιμο κλάσμα των αστικών αποβλήτων (BAA) (3).

##### 1.1.4.2.1. Αερόβια Βιολογική Επεξεργασία (Κομποστοποίηση)

Η κομποστοποίηση βασίζεται στη δράση μικροοργανισμών, οι οποίοι διασπών τις οργανικές ενώσεις που περιέχονται στο υλικό εισόδου. Το τελικό προϊόν είναι ένα σταθεροποιημένο στερεό υλικό -το κομπόστ-, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εδαφοβελτιωτικό στη γεωργία ή για άλλες χρήσεις. Παράλληλα παράγεται διοξείδιο του άνθρακα, νερό και θερμότητα. Οι βιολογικές διεργασίες μπορούν να χωριστούν σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο της βιοαποδόμησης λαμβάνουν χώρα οι μικροβιολογικές δραστηριότητες που έχουν σαν αποτέλεσμα την αποδόμηση και την σταθεροποίηση των οργανικών ουσιών και διαρκεί 2-8 εβδομάδες ανάλογα με τα τεχνικά μέσα που χρησιμοποιούνται προς υποστήριξη των βιολογικών διεργασιών. Στο στάδιο της ωρίμανσης το υλικό που παράγεται στο πρώτο στάδιο αφήνεται να ωριμάσει για μεγάλο χρονικό διάστημα που ανέρχεται σε 4-12 εβδομάδες με τελικό προϊόν το ώριμο κομπόστ. Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης παρατηρείται περαιτέρω σταθεροποίηση του αρχικού κομπόστ.

Οι κυριότερες παράμετροι που επηρεάζουν την εφαρμογή και αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι: (5) (3)

- Η σύσταση υποστρώματος
- Το μέγεθος των συστατικών του υποστρώματος
- Η καθαρότητα του υποστρώματος (ύπαρξη προσμίξεων)
- Η υγρασία του υποστρώματος
- Το pH του υποστρώματος
- Η θερμοκρασία του υποστρώματος και του περιβάλλοντος χώρου
- Ο αερισμός του υποστρώματος

##### 1.1.4.2.2. Αναερόβια βιολογική επεξεργασία – Αναερόβια χώνευση

Κατά την αναερόβια βιολογική επεξεργασία (αναερόβια χώνευση), πραγματοποιείται αποδόμηση των οργανικών ουσιών με τη βοήθεια μικροοργανισμών απουσία

οξυγόνου. Το αποτέλεσμα της διεργασίας είναι η παραγωγή σταθεροποιημένου οργανικού υλικού και αερίου υψηλής περιεκτικότητας σε μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας. Η αναερόβια χώνευση είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία για αυτό και αναλύεται περισσότερο στο κεφάλαιο 1.2. (3) (5)

#### 1.1.4.2.3. Βιολογική Ξήρανση

Αποτελεί τεχνική προεπεξεργασίας των αστικών στερεών αποβλήτων με στόχο την ενεργειακή αξιοποίησή τους. Ειδικότερα στοχεύει στη μείωση της υγρασίας των αποβλήτων και κατά επέκταση του όγκου τους, στη διευκόλυνση του μηχανικού διαχωρισμού των άχρηστων υλικών και στην παραγωγή SRF (Solid Recovered Fuel). Με τη μέθοδο αυτή το νερό που βρίσκεται στα απόβλητα απομακρύνεται σε μικρό χρονικό διάστημα με την ανάπτυξη βιοθερμικής ενέργειας. Η πιο σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την εφαρμογή της μεθόδου είναι ο βαθμός ομογενοποίησης των αποβλήτων που εισέρχονται στους ξηραντήρες. Οι ξηραντήρες είναι συνήθως είτε κλειστές δεξαμενές εντός βιομηχανικών κτιρίων είτε κουτιά ορθογώνιου σχήματος (bio-boxes) τα οποία είναι αεροστεγώς κλειστά ώστε να αποφεύγονται οι εκπομπές οσμών και άλλων αερίων. (3)

#### 1.1.4.3 Μονάδες μηχανικής και βιολογικής επεξεργασίας

Οι συνδυασμένες μονάδες Μηχανικής και Βιολογικής επεξεργασίας έχουν τη δυνατότητα επεξεργασίας τόσο σύμμεικτων αστικών στερεών αποβλήτων, όσο και επιλεγμένων ρευμάτων για παραγωγή ανακυκλώσιμων υλικών και ανάλογα με το είδος της εγκατάστασης να δώσουν διαφορετικό τελικό προϊόν. Τα τρία στάδια των μονάδων μηχανικής και βιολογικής επεξεργασίας είναι:

- Διαχωρισμός υλικών-Μηχανικός διαχωρισμός υλικών
- Βιολογική επεξεργασία-Σταθεροποίηση, μείωση του όγκου των αποβλήτων
- Παραγωγή προϊόντων-Υλικά επικάλυψης XYTA, SRF, ανακυκλώσιμα

Τα βασικά είδη εγκαταστάσεων μηχανικής και βιολογικής επεξεργασίας και κατά συνέπεια τα παραγόμενα προϊόντα από την επεξεργασία των αποβλήτων συνοψίζονται στον Πίνακα που ακολουθεί. (3)

Τεχνολογία	Προϊόντα
<b>Μηχανική επεξεργασία + αερόβια κομποστοποίηση</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ανακυκλώσιμα ή/και RDF</li> <li>• Βιοσταθεροποιημένο υλικό για κομπόστ, κάλυψη Χ.Υ.Τ.Α. ή αποκατάσταση εδαφών</li> </ul>
<b>Μηχανική επεξεργασία + αναερόβια χώνευση</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ανακυκλώσιμα ή/και RDF</li> <li>• Βιοαέριο για παραγωγή ενέργειας</li> <li>• Βιοσταθεροποιημένο απόρριμμα</li> </ul>
<b>Μηχανική επεξεργασία + αναερόβια χώνευση +αερόβια κομποστοποίηση</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ανακυκλώσιμα ή/και RDF</li> <li>• Βιοαέριο για παραγωγή ενέργειας</li> <li>• Υλικό για αποκατάσταση εδαφών</li> </ul>
<b>Μηχανική επεξεργασία + βιολογική ξήρανση</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ανακυκλώσιμα (μέταλλα)</li> <li>• SRF</li> </ul>

*Πίνακας 2: Τα βασικά είδη εγκαταστάσεων μηχανικής και βιολογικής επεξεργασίας*

#### 1.1.4.4. Υγειονομική ταφή

Η Κοινοτική περιβαλλοντική πολιτική εστιάζει στο σχεδιασμό, εγκατάσταση και λειτουργία χώρων ελεγχόμενης απόθεσης των στερεών αποβλήτων – απορριμμάτων, μέσω εφαρμογής της μεθόδου της υγειονομικής ταφής. Όλες οι άλλες μέθοδοι διαχείρισης των στερεών αποβλήτων (θερμικές μέθοδοι, μηχανική διαλογή, βιολογικές μέθοδοι) οδηγούν ανάμεσα σε άλλα, στην παραγωγή καταλοίπων για τα οποία είναι απαραίτητη η τελική διάθεση. Έτσι η υγειονομική ταφή δεν είναι απλά μια εναλλακτική τεχνική διάθεσης στερεών αποβλήτων, αλλά αποτελεί αναπόσπαστο στάδιο της συνολικής διαχείρισής τους. Ένας σύγχρονος χώρος διάθεσης θα πρέπει να έχει σχεδιαστεί με γνώμονα τη διασφάλιση συνθηκών ευστάθειας, να διαθέτει σύστημα αντιπυρικής προστασίας, δίκτυο απορροής όμβριων υδάτων και σύστημα διαχείρισης των στραγγισμάτων, σύστημα μόνωσης και στεγανοποίησης για την αποφυγή ρύπανσης των υπογείων υδάτων, σύστημα αξιοποίησης του παραγόμενου βιοαερίου και σύστημα ελέγχου και παρακολούθησης του Χ.Υ.Τ.Α. ή Χ.Υ.Τ.Υ.

#### 1.1.5 Το πρόγραμμα WASTE4THINK

Το πρόγραμμα WASTE4THINK χρηματοδοτούμενο εξ' ολοκλήρου από την Ευρωπαϊκή Ένωση στα πλαίσια του Horizon 2020 στοχεύει στη δημιουργία ενός πρωτοποριακού πλαισίου διαλογής, διαχείρισης και επεξεργασίας των οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων του δήμου Χαλανδρίου. Το πρόγραμμα συνδυάζει τη διαλογή στην πηγή, με την ξήρανση και την βιολογική επεξεργασία των ζυμώσιμων απορριμμάτων. Στο πρόγραμμα συμμετέχουν εθελοντικά 240 οικογένειες (1.000 κάτοικοι). Οι εθελοντές συλλέγουν τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα που συλλέγουν

σε έναν ειδικό οικιακό κάδο χρησιμοποιώντας βιοδιασπώμενες σακούλες φτιαγμένες από άμυλο. Στη συνέχεια τα αποθέτουν σε ειδικούς καφέ κάδους που αντιστοιχούν σε δύο ή τρεις οικογένειες και στους οποίους έχουν αποκλειστική πρόσβαση οι εθελοντές με τη χρήση ειδικού κλειδιού. Τα οικιακά απορρίμματα συλλέγονται κάθε δύο ή τρεις ημέρες με ειδικό απορριμματοφόρο και κατευθύνονται στη μονάδα ξήρανσης και τεμαχισμού του Δήμου Χαλανδρίου. Ο ξηραντήρας- τεμαχιστής που χρησιμοποιείται είναι ο GAIA GC 300. Μέσω της διαδικασίας της ξήρανσης παράγεται ένα ξηρό προϊόν βιομάζας, το FORBI (FOod Residue BIomass product) και παράλληλα ένα υγρό συμπύκνωμα. Η ξήρανση μειώνει την υγρασία του αρχικού υλικού κατά περίπου 75-80% με αποτέλεσμα το FORBI να έχει υγρασία περίπου 5%. Η υγρασία απομακρύνεται με τη μορφή υδρατμών, οι οποίοι συμπυκνώνονται στον συμπυκνωτή (condenser) του ξηραντήρα-τεμαχιστή και στη συνέχεια συλλέγονται σε πλαστική δεξαμενή, αποτελώντας το προαναφερθέν συμπύκνωμα. Το συμπύκνωμα αποτελεί ένα μεγάλο μέρος της διεργασίας του οποίου η αξιοποίηση μελετάται στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής. (6)

## 1.2 Αναερόβια χώνευση λασπών και οργανικού κλάσματος απορριμμάτων

### 1.2.1. Γενική περιγραφή αναερόβιας χώνευσης

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, η οποία λαμβάνει χώρα και στη φύση μπορεί να προσδιοριστεί ως η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανικό υλικό, απουσία οξυγόνου, μετατρέπεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Σήμερα, η αναερόβια επεξεργασία με ταυτόχρονη παραγωγή μεθανίου είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη σταθεροποίηση της παραγόμενης ιλύος στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αστικών λυμάτων και υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, καθώς και για την επεξεργασία του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων, των αστικών λυμάτων και υγρών και στερεών βιομηχανικών αποβλήτων.

Η αναερόβια χώνευση είναι μια ιδιαίτερα σημαντική διεργασία, διότι εκτός από τη χρήση της για επεξεργασία ιλύος που προέρχεται από βιολογικό καθαρισμό, τα τελευταία έτη ερευνάται η χρήση της και για παραγωγή ενέργειας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η διεργασία αυτή παράγει μεθάνιο, έχει μικρές απαιτήσεις σε υποστρώματα και παράγει μικρές ποσότητες μικροβιακής μάζας. (7) (5)

### 1.2.2. Μικροβιολογία και βιοχημεία της αναερόβιας χώνευσης

Ο κύριος σκοπός της αναερόβιας χώνευσης είναι η σταθεροποίηση του οργανικού υλικού με ταυτόχρονη μείωση των οσμών, της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών και της μάζας του οργανικού υλικού που χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της βιολογικής μετατροπής του οργανικού υλικού σε βιοαέριο, δηλαδή σε μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) υπό αναερόβιες συνθήκες (απουσία οξυγόνου). Η μετατροπή αυτή επιτυγχάνεται μέσω της δράσης πολλών κατηγοριών βακτηρίων. Συνήθως η περιγραφή της διεργασίας απλουστεύεται χρησιμοποιώντας ένα σχήμα τεσσάρων σταδίων. Τα τέσσερα αυτά στάδια περιλαμβάνουν:

1. διαλυτοποίηση του οργανικού υλικού (**υδρόλυση**)
2. παραγωγή λιπαρών οργανικών οξέων (**οξυγένεση ή οξεογένεση**)
3. παραγωγή υδρογόνου και οξικού οξέος (**οξικογένεση**)

#### 4. παραγωγή μεθανίου (μεθανογένεση).

Θεωρείται ότι συμμετέχουν πέντε κατηγορίες βακτηρίων, καθμία από τις οποίες παράγει ενέργεια μέσω ορισμένων βιοχημικών αντιδράσεων. Οι δράσεις των βακτηρίων είναι άμεσα αλληλεξαρτώμενες. (5)

##### 1.2.2.1 Υδρόλυση και διαλυτοποίηση

Η υδρόλυση (ή αποπολυμερισμός) και η διαλυτοποίηση του σύνθετου και συνήθως αδιάλυτου οργανικού υλικού είναι απαραίτητες για τη μετατροπή του σε μορφή και μέγεθος τέτοια ώστε να μπορούν να διαπεράσουν το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων και να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας ή θρεπτικών υλικών. Η υδρόλυση και η διαλυτοποίηση πραγματοποιούνται μέσω της δράσης εξωκυτταρικών υδρολυτικών ενζύμων που παράγονται και εκκρίνονται από ορισμένα βακτήρια. Ο ολικός ρυθμός σταθεροποίησης και παραγωγής μεθανίου μπορεί να επιβραδύνεται από το ρυθμό υδρόλυσης του σύνθετου οργανικού υλικού.

Επιπλέον, πρέπει να επισημανθεί ότι δεν μπορούν όλα τα είδη των οργανικών υλικών να υδρολυθούν σε απλές ενώσεις, αφομοιώσιμες από τα βακτήρια. Αυτά τα συστατικά ονομάζονται μη αποδομήσιμα και αποτελούν σημαντικό τμήμα των λασπών. Το μη αποδομήσιμο τμήμα των λασπών που προέρχονται από αστικά λύματα μπορεί να κυμαίνεται από 35-80% του οργανικού υλικού. (8) (5)

##### 1.2.2.2 Οξεογένεση

Κατά την υδρόλυση, το σύνθετο οργανικό υλικό διασπάται σε μακράς αλυσίδας οργανικά οξέα, σάκχαρα, αμινοξέα και τελικά σε μικρότερα οργανικά οξέα όπως οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό και βαλερικό οξύ (πτητικά λιπαρά οξέα). Αυτή η φάση λέγεται «φάση οξεογένεσης ή ζύμωσης» και δεν επιφέρει σταθεροποίηση στο σύστημα (δεν μειώνει σημαντικά το ολικό COD). Απλά, το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού υλικού αλλάζει μορφή κι ένα πολύ μικρό μέρος του καταναλώνεται ως πηγή ενέργειας (δηλαδή σταθεροποιείται). Τα βακτήρια που προκαλούν την παραγωγή των οξέων μπορεί να είναι προαιρετικά αναερόβια (ζουν και με την παρουσία οξυγόνου) ή αυστηρά αναερόβια (το οξυγόνο είναι τοξικό γι' αυτά). Κατά την παραγωγή των οργανικών οξέων σχηματίζονται ταυτόχρονα οξικό οξύ (και άλλα πτητικά λιπαρά οξέα όπως προπιονικό και βουτυρικό), υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. (8) (5)

##### 1.2.2.3 Οξικογένεση

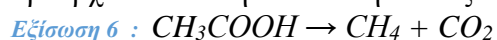
Το οξικό οξύ εκτός από την απευθείας παραγωγή από τα ζυμωτικά βακτήρια, παράγεται επίσης από τα οξικογόνα βακτήρια που μετατρέπουν τα ανώτερα λιπαρά οξέα (βουτυρικό, προπιονικό κλπ) σε οξικό οξύ καθώς και από τα ομοοξικογόνα που καταναλώνουν υδρογόνο προς παραγωγή οξικού οξέος. (8) (5)

##### 1.2.2.4 Παραγωγή μεθανίου

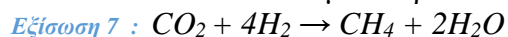
Η σταθεροποίηση των οργανικών λασπών (και άλλων οργανικών) συμβαίνει κατά τη φάση της μεθανογένεσης μέσω της μετατροπής του οξικού οξέος σε μεθάνιο, το οποίο ουσιαστικά είναι αδιάλυτο στο νερό, εύκολα διαχωρίζεται από τη λάσπη και μεταφέρεται στην αέρια φάση και έτσι απομακρύνεται από το σύστημα. Επίσης παράγεται CO<sub>2</sub> το οποίο ή απομακρύνεται ως αέριο ή μετατρέπεται σε διτανθρακική αλκαλικότητα, ανάλογα με το pH. Τα μεθανοπαραγωγά βακτήρια είναι αυστηρά

αναερόβια και το οξυγόνο είναι ισχυρά τοξικά γι' αυτά. Το οξικό οξύ και το υδρογόνο είναι τα κύρια υποστρώματα για το σχηματισμό του CH<sub>4</sub> κατά την αναερόβια χώνευση των οργανικών λασπών. (5) (7)

Κατά την αναερόβια χώνευση της λάσπης, ενδεικτικά το 72% του CH<sub>4</sub> που παράγεται, προέρχεται από τη διάσπαση του οξικού οξέος:



Το υπόλοιπο 28% προκύπτει από την αναγωγή του CO<sub>2</sub> (13% από το προπιονικό οξύ και 15% από άλλα ενδιάμεσα προϊόντα) χρησιμοποιώντας H<sub>2</sub> ως πηγή ενέργειας:



### 1.2.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση είναι μια σύνθετη βιολογική διεργασία. Η πολυπλοκότητα αυτή οφείλεται στην αλληλεξάρτηση των μικροοργανισμών και στους παράγοντες που τους επηρεάζουν.

#### 1.2.3.1. Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία αποτελεί το κύριο περιβαλλοντικό παράγοντα που επηρεάζει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Διακρίνουμε πέντε θερμοκρασιακές περιοχές για τη βέλτιστη ανάπτυξη των μικροοργανισμών:

- Υπερθερμόφιλοι T>80 ° C,
- θερμόφιλοι 65-75 ° C
- μεσόφιλοι 30-40 ° C
- ψυχροαυτοθεκτικοί 20-30 ° C
- ψυχρόφιλοι 10-20 ° C

Η επεξεργασία των αποβλήτων στην αναερόβια χώνευση γίνεται κυρίως σε μεσόφιλες και σε θερμόφιλες συνθήκες λόγω της υψηλής απόδοσής τους. Ακόμα και μικρές θερμοκρασιακές αλλαγές κατά τη λειτουργία ενός συστήματος αναερόβιας χώνευσης μπορεί να αποβούν μοιραίες και αυτό γιατί οι μεθανογόνοι κυρίως μικροοργανισμοί που είναι και οι πιο ευαίσθητοι της διεργασίας εισέρχονται σε λανθάνουσα φάση ώστε να προσαρμοστούν στις νέες συνθήκες. Αυτό γίνεται περισσότερο σημαντικό αν ληφθεί υπόψιν και ο μικρός μέγιστος ειδικός ρυθμός αύξησης των μεθανογόνων σε σχέση με τους οξικογόνους. Η αναερόβια χώνευση σε θερμόφιλες συνθήκες φαίνεται να υπερτερεί της μεσόφιλης, αφού παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως: α) μικρότερο όγκο εγκαταστάσεων λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού αποδόμησης των οργανικών και της ταχύτερης υδρόλυσης που έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού παραγωγής του βιοαερίου και β) την 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 με αποτέλεσμα να προτιμάται αναερόβια χώνευση σε μεσόφιλες συνθήκες.



#### 1.2.3.2 pH

Η ιδανική περιοχή pH για αποτελεσματική αναερόβια χώνευση είναι μεταξύ 6,5-7,6. Παρόλο που η αναερόβια διεργασία αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας σε μεθάνιο είναι πολυσύνθετη και συμπεριλαμβάνει διάφορα είδη βακτηρίων, αυτή που είναι πιο ευαίσθητη στο pH είναι η μεθανογένεση. Κατά τη διάρκεια λειτουργίας ενός μη σταθερού συστήματος (πιθανόν λόγω αλλαγής των υδραυλικών χαρακτηριστικών του ή της θερμοκρασίας ή της ύπαρξης τοξικών παραγόντων) πτητικά οξέα είναι δυνατόν να δημιουργηθούν από οξικογενή βακτήρια. Αν οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αδυνατούν να καταναλώσουν τα οξέα αυτά προς μεθάνιο τότε η τιμή του pH λόγω συσσώρευσης τους θα κατέβει σε ιδιαίτερα χαμηλά επίπεδα με αποτέλεσμα να παρεμποδιστεί περαιτέρω η διεργασία της παραγωγής του μεθανίου.

#### 1.2.3.3 Χημική σύσταση του υποστρώματος

Η χημική σύσταση του υποστρώματος είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες που διαμορφώνουν τα χαρακτηριστικά του πληθυσμού των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται σε ένα αναερόβιο χωνευτήρα. Επικρατούν οι μικροοργανισμοί εκείνοι που μπορούν να μεταβολίσουν τα ανόργανα και οργανικά συστατικά της τροφοδοσίας. Κάποια συστατικά πολυσύνθετων υποστρωμάτων όπως για παράδειγμα η λιγνίνη, μπορεί να είναι μη βιοαποδομήσιμα, οπότε δεν έχουμε πλήρη απομάκρυνση του οργανικού υλικού. Το προς επεξεργασία απόβλητο πρέπει να έχει επαρκείς ποσότητες σε άζωτο (N) και φώσφορο (P) (τα οποία καλούνται και θρεπτικά), καθώς και θείου (S). Αν το υλικό δεν περιέχει τις απαιτούμενες ποσότητες, η εξισορρόπηση με τη προσθήκη θρεπτικών είναι αναγκαία. Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί λόγω του περίπλοκου ενζυμικού συστήματός τους και για τη σωστή τους λειτουργία έχουν απαιτήσεις σε ιχνοστοιχεία όπως ο σίδηρος (Fe), το κοβάλτιο (Co), το μολυβδαίνιο (Mo), το νικέλιο (Ni), το μαγνήσιο (Mg), το ασβέστιο (Ca), το νάτριο (Na), ο χαλκός (Cu), το βάριο (Ba), το σελήνιο (Se) και ο ψευδάργυρος (Zn). Ο ρόλος όλων των ιχνοστοιχείων είναι πολύ σημαντικός για την σωστή ενζυμική λειτουργία και ιδιαίτερα για τη μετατροπή του οξικού οξέος σε μεθάνιο. Τα χαρακτηριστικά και η σύνθεση του υποστρώματος, είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος για το σχεδιασμό και τη σωστή λειτουργία της αναερόβιας διεργασίας.

#### 1.2.3.4 Οργανική φόρτιση και υδραυλικός χρόνος παραμονής

Ως υδραυλικό χρόνο παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT ή ΥΧΠ) ορίζεται το χρονικό διάστημα, κατά το οποίο το διαθέσιμο προς χώνευση υλικό παραμένει σ' αυτόν και δίνεται από τη σχέση:  $HRT = V_R/Q_w$  όπου  $V_R$  είναι ο όγκος του χωνευτήρα και  $Q_w$  η ημερήσια ογκομετρική παροχή απόβλητου. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ενός χωνευτήρα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος ώστε να επιτρέπει στους αναερόβιους μικροοργανισμούς να ολοκληρώσουν το κυτταρικό τους κύκλο. Ο ρυθμός με τον οποίο το οργανικό υλικό παρέχεται σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης, είναι καθοριστικής σημασίας για τη σταθερότητα της διεργασίας. Υψηλός ρυθμός οργανικής φόρτισης μπορεί να επιφέρει προβλήματα όπως τη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων και άλλων παρεμποδιστών με αποτέλεσμα την εκτροπή της διεργασίας.

#### 1.2.3.5 Τοξικότητα και παρεμπόδιση

Πολλές ενώσεις και στοιχεία εκδηλώνουν τοξικότητα στην αναερόβια χώνευση. Η τοξικότητα μιας ουσίας μπορεί να εμφανιστεί άμεσα ή με πιο αργούς ρυθμούς και αυτό εξαρτάται από το είδος της τοξικής ουσίας, τη συγκέντρωσή της, την ύπαρξη άλλης παρεμποδιστικής ουσίας όπου δρουν συνεργιστικά και την προσαρμοστικότητα των μικροοργανισμών. Συνήθως οι μεθανογόνοι παρεμποδίζονται λόγω τοξικότητας καθ' ότι είναι η πιο ευαίσθητη ομάδα της διεργασίας. Αυτό οδηγεί στη μείωση της παραγωγής μεθανίου και στη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων.

##### 1.2.3.5.1 Οξυγόνο

Για τους αυστηρά αναερόβιους μικροοργανισμούς όπως είναι οι περισσότεροι μεθανογόνοι, παρουσία οξυγόνου ακόμα και σε ίχνη είναι παράγοντας παρεμπόδισης για την αναερόβια χώνευση.

##### 1.2.3.5.2 Αμμωνία

Η μη ιονισμένη αμμωνία έχει παρεμποδιστική δράση. Η τιμή της συγκέντρωσης της αμμωνίας που είναι τοξική στους μικροοργανισμούς εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως είναι το pH. Γενικά συγκεντρώσεις αμμωνίας άνω των 4 g/l επιφέρουν αναστολή της διεργασίας ανεξαρτήτως pH. Οι οξικολυτικοί μεθανογόνοι είναι πιο ευαίσθητοι από τους υδρογονοτροφικούς μεθανογόνους. Έρευνες έχουν δείξει ότι έπειτα από κατάλληλη προσαρμογή για κάποιο χρονικό διάστημα (έξι μήνες), οι μικροοργανισμοί δύναται να ανταπεξέλθουν σε υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας (4-6 g/l) .

##### 1.2.3.5.3 Θειούχα και θειικά ανιόντα

Οι μικροοργανισμοί χρειάζονται το θείο για την ανάπτυξή τους. Για την ικανοποίηση αυτής της ανάγκης, δεσμεύουν το διαλυτό θείο που παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση (HS). Ωστόσο σε συγκεντρώσεις άνω των 200 mg/l τα θειικά ανιόντα δύναται να προκαλέσουν παρεμπόδιση.

##### 1.2.3.5.4 Βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα (για παράδειγμα  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) εντοπίζονται σε βιομηχανικά κυρίως απόβλητα. Πολλά από αυτά τα ιχνοστοιχεία είναι απαραίτητα για τη σωστή ενζυμική λειτουργία των μεθανογόνων . Ωστόσο σε συγκεντρώσεις ανώτερες από τη συγκέντρωση ανάπτυξης, είναι τοξικά για την αναερόβια χώνευση.

##### 1.2.3.5.5 Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες

Οι χλωριωμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες είναι ισχυροί παρεμποδιστές της μεθανογένεσης. Έρευνες έχουν δείξει ότι ακόμα και σε συγκεντρώσεις κάτω των 18mg/l επέρχεται κατά 50% αναστολή της μεθανογένεσης .

##### 1.2.3.5.6 Φορμαλδεΰδη

Οι μεθανογόνοι παρεμποδίζονται σε συγκεντρώσεις φορμαλδεΰδης 100 mg/l. Η λειτουργία τους αποκαθίσταται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις .



#### 1.2.3.5.7 Αρωματικές ενώσεις

Αρωματικές ενώσεις όπως το βενζόλιο, το τολουόλιο και οι φαινόλες παρεμποδίζουν τη μεθανογένεση. Οι φαινολικές ενώσεις περιλαμβάνουν τις νιτροφαινόλες, τις χλωροφαινόλες και τις τανίνες. Η ικανότητα των φαινολικών ενώσεων να δημιουργούν σύμπλοκα με μακρομόρια και μέταλλα είναι η κύρια αιτία της παρεμποδιστικής τους δράσης στους μικροοργανισμούς .

#### 1.2.3.5.8 Ανόργανα στοιχεία

Τα ανόργανα κατιόντα  $\text{Na}^+$  ,  $\text{K}^+$  ,  $\text{Ca}^{+2}$  και  $\text{Mg}^{+2}$  σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλούν παρεμπόδιση στην διεργασία της αναερόβιας χώνευσης .

#### 1.2.3.5.9 Ανώτερα λιπαρά οξέα και πτητικά λιπαρά οξέα

Τα ανώτερα λιπαρά οξέα (π.χ ολεϊκό, καπρικό, μυριστικό, λαουρικό), έχουν στην αλυσίδα τους 8-18 άτομα άνθρακα. Είναι παρεμποδιστικά για την αναερόβια χώνευση και ειδικότερα το λαουρικό εμφανίζει τη μεγαλύτερη τοξικότητα. Η χημική σύνθεσή τους και η δομή τους είναι παρόμοια με αυτή των λιπιδικών συστατικών της κυτταρικής μεμβράνης των οξικολυτικών μεθανογόνων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να προσκολλώνται και να διαλύονται στη κυτταρική μεμβράνη των κυττάρων μειώνοντας έτσι τη δραστηριότητα των κυττάρων. Τα πτητικά λιπαρά οξέα, όπως το οξικό και το βουτυρικό, όπως έχει αναφερθεί είναι ενδιάμεσα προϊόντα της αναερόβιας χώνευσης και εμφανίζουν μικρή τοξικότητα όταν το pH είναι ουδέτερο. Αντίθετα, το προπιονικό οξύ σε υψηλές συγκεντρώσεις, είναι τοξικό για όλο το μικροβιακό πληθυσμό της αναερόβιας χώνευσης . (8) (7) (5)

#### 1.2.4. Τύποι αντιδραστήρων και συστημάτων στην αναερόβια χώνευση

Στην αναερόβια χώνευση σημαντικό ρόλο παίζει και η επιλογή του συστήματος που θα χρησιμοποιηθεί. Τα συστήματα αναερόβιας χώνευσης μπορούμε να τα χωρίσουμε σε δύο μεγάλες κατηγορίες: Στα συμβατικά συστήματα και στα ταχύρρυθμα συστήματα. Η επιλογή του κατάλληλου συστήματος πραγματοποιείται με βάση συγκεκριμένα χαρακτηριστικά του συστήματος, καθώς και του αποβλήτου. Ένα αποδοτικό αναερόβιο σύστημα πρέπει να έχει τα εξής τεχνικά χαρακτηριστικά :

- Υψηλή κατακράτηση της ενεργού βιομάζας στον αντιδραστήρα, κατά την διάρκεια της λειτουργίας του.
- Επαρκής επαφή μεταξύ της βιομάζας και του διαθέσιμου προς χώνευση απόβλητου.
- Υψηλούς ρυθμούς αντιδράσεων και απουσία περιορισμών από φαινόμενα μεταφοράς.
- Η βιομάζα του να προσαρμόζεται στα χαρακτηριστικά του αποβλήτου
- Επικράτηση ευνοϊκών περιβαλλοντικών συνθηκών για όλα τα είδη των μικροοργανισμών, στις επιβαλλόμενες λειτουργικές συνθήκες.
- Στην επιλογή του κατάλληλου συστήματος, σημαντικό ρόλο παίζουν ορισμένα τεχνικοοικονομικά κριτήρια (κόστος, μέγεθος, υλικά κατασκευής), καθώς και ο τύπος διάθεσης των αποβλήτων. (8)

#### 1.2.4.1. Συμβατικά συστήματα

Η συμβατική μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως για τη διαχείριση αποβλήτων όπως η πρωτοβάθμια και η δευτεροβάθμια ιλύς από μονάδα επεξεργασίας αστικών αποβλήτων.

##### 1.2.4.1.1. Συμβατική χώνευση ενός σταδίου σε αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης

Η συμβατική μέθοδος αποτελείται από μια απλή, θερμαινόμενη δεξαμενή χώνευσης στη οποία διοχετεύονται τα απόβλητα. Τα απόβλητα εισέρχονται στον χωνευτήρα είτε συνεχώς είτε κατά διαστήματα και κατά προτίμηση αναδεύονται μηχανικά είτε με ανακυκλοφορία του παραγόμενου βιοαερίου ή του υγρού. Η συμβατική χώνευση ενός σταδίου πραγματοποιείται σε αντιδραστήρες συνεχούς ανάδευσης. Η διαδικασία συμβατικής χώνευσης ενός σταδίου παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, καθώς και μειονεκτήματα. Στα πλεονεκτήματα συγκαταλέγονται τα παρακάτω :

- Η διαδικασία συμβατικής χώνευσης είναι κατάλληλη για την επεξεργασία αποβλήτων με υψηλό οργανικό φορτίο με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών (ΑΣ).
- Απλή λειτουργία και παρακολούθησή της
- Η πλήρης ανάδευση ελαχιστοποιεί τους νεκρούς όγκους
- Οι ιδιότητες καθίζησης της βιομάζας δεν επηρεάζουν τη διεργασία

Μειονεκτήματα της διεργασίας αποτελούν:

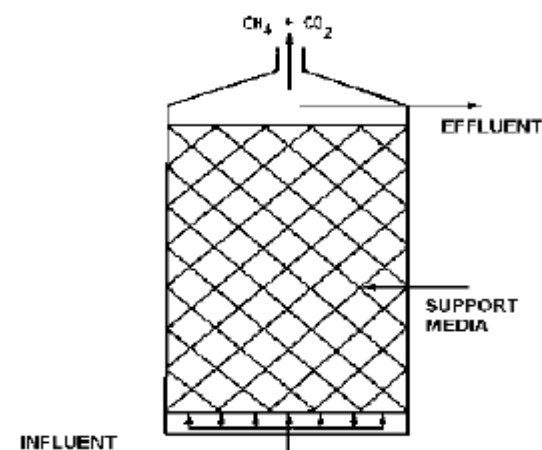
- Οι μεγάλοι όγκοι που απαιτούνται
- Η Δυσκολία ανάμειξης για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση ΑΣ
- Η απόδοση της μετατροπής του οργανικού φορτίου σε βιοαέριο είναι ευαίσθητη σε παρουσία τοξικών ουσιών και σε οργανικά σοκ (απότομες αλλαγές του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας).

#### 1.2.4.2. Ταχύρρυθμα συστήματα αναερόβιας χώνευσης

##### 1.2.4.2.1. Αντιδραστήρας στήλης με πληρωτικό υλικό- Αναερόβιο φίλτρο (Anaerobic Filter (Packed Bed))

Ο αντιδραστήρας με πληρωτικό υλικό είναι ένας αντιδραστήρας στον οποίο ένα ακινητοποιημένο πλέγμα (πληρωτικό υλικό) παρέχει μια επιφάνεια στην οποία προσαρτώνται οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί για τη δημιουργία ενός βιοφίλμ. Η λειτουργία αυτού του αντιδραστήρα έχει αρκετές ομοιότητες με το χαλικοδιυλιστήριο. Η επεξεργασία των λυμάτων συμβαίνει κατά την ανοδική ροή των αποβλήτων διαμέσου της κλίνης, όπου διαλυμένοι στο απόβλητο ρύποι απορροφώνται από το βιοφίλμ. Οι αντιδραστήρες αυτοί λειτουργούν σε υψηλή τιμή λόγου SRT / HRT (όπου SRT ο χρόνος παραμονής). Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι τύποι πληρωτικών υλικών, όπως πλαστικό, κόκκοι ενεργού άνθρακα (GAC), άμμος, γρανίτης, χαλαζίας και πέτρα. Αυτά τα υλικά έχουν εξαιρετικά υψηλή αναλογία ειδικής επιφάνειας όγκου ( $400 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ ) και χαμηλές τιμές κενού όγκου. Η αντοχή του σε υψηλές οργανικές φορτώσεις και σε παρεμποδιστικές συνθήκες καθιστούν τον αντιδραστήρα αυτό κατάλληλο για την επεξεργασία χαμηλής και υψηλής οργανικής φόρτισης απόβλητων. Έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία λυμάτων σε εύρος COD 375-12.000 mg/l . Τα μειονεκτήματα και οι περιορισμοί του αντιδραστήρα στήλης με πληρωτικό υλικό

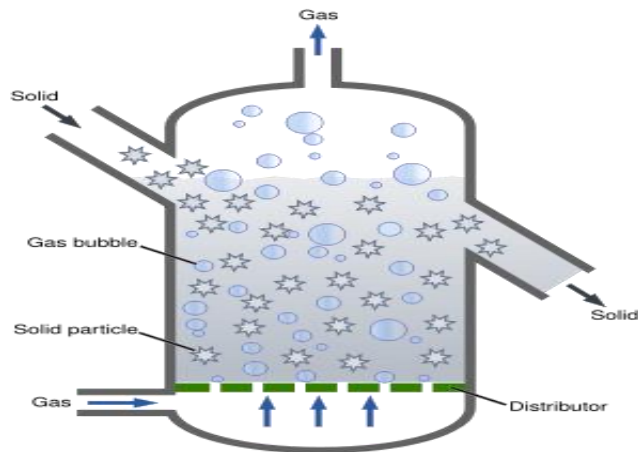
είναι κυρίως φυσικού χαρακτήρα και σχετίζονται με την αποδόμηση της κλίνης λόγω της σταδιακής συσσώρευσης των μη βιοδιασπώμενων στερεών. Αυτό οδηγεί τελικά στη φραγή των πόρων του πληρωτικού υλικού και στη δημιουργία καναλιών (channeling), καθιστώντας τον αντιδραστήρα αυτό ακατάλληλο για λύματα με υψηλή περιεκτικότητα στερεών. Επιπλέον, υπάρχει ένα σχετικά υψηλό κόστος εγκατάστασης που σχετίζεται με τα υλικά πληρώσεως.



*Εικόνα 2: Αντιδραστήρας στήλης με πληρωτικό υλικό- Αναερόβιο φίλτρο*

#### 1.2.4.2.2. Αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης (Fluidized Bed Reactor, FBR)

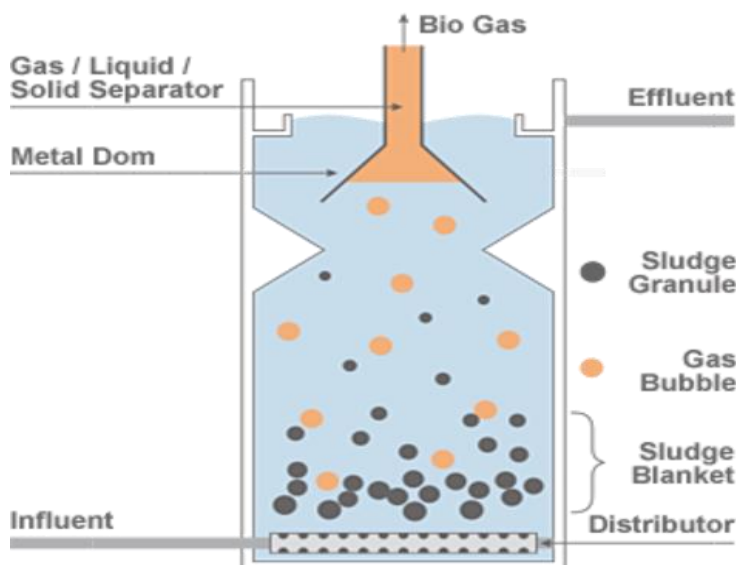
Ο αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης είναι ένας βιολογικός αντιδραστήρας που μεγιστοποιεί την διαθέσιμη επιφάνεια για προσκόλληση των μικροβίων και ελαχιστοποιεί τον όγκο που καταλαμβάνεται από το μέσο προσκόλλησης. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνει μέγιστη ειδική ενεργότητα για τη προσκολλημένη στο μέσο βιομάζα για ένα δεδομένο όγκο αντιδραστήρα. Ένα φίλτρο που περιέχει πολύ μικρά σωματίδια (0,5 mm) παρέχει την επαρκή επιφάνεια για την επίτευξη προσκόλλησης. Η βιομάζα προσαρτάται στην επιφάνεια των λεπτόκοκκων σωματιδίων (ανθρακίτης, υψηλής πυκνότητας πλαστικά σφαιρίδια, άμμος κ.λπ.). Προκειμένου να επιτευχθεί η ρευστοποίηση των σωματιδίων βιομάζας, οι μονάδες FBR πρέπει να λειτουργούν με την παροχή από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα (ανοδική ροή). Η εκροή ανακυκλώνεται ώστε να αραιώνει τα εισερχόμενα απόβλητα και βοηθάει στην επίτευξη επαρκούς ταχύτητας ροής για τη διατήρηση των σωματιδίων σε αιώρηση. Η συγκέντρωση βιομάζας είναι συνήθως 15-40 g/l. Ο FBR μπορεί να επεξεργαστεί απόβλητα με υψηλό οργανικό φορτίο της τάξης των 100 kg COD/m<sup>3</sup>.



Εικόνα 3: Αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης

#### 1.2.4.2.3 Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASB)

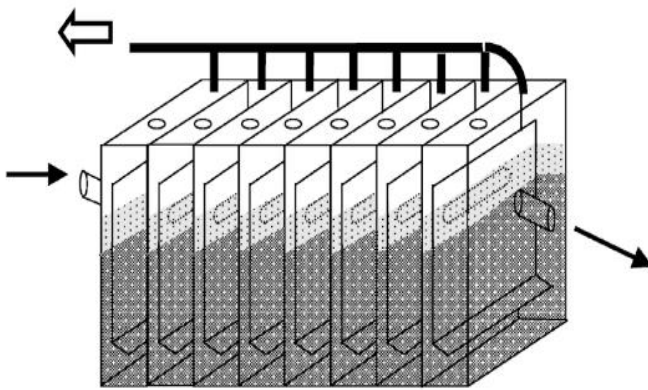
Ο αντιδραστήρας UASB είναι ένας αναερόβιος αντιδραστήρας που τροφοδοτείται από τον πυθμένα. Μπορεί να διαιρεθεί σε τέσσερα μέρη (από τον πυθμένα προς την κορυφή): τη στρώση ιλύος, τη ζώνη ρευστοποίησης (fluidized zone), τον διαχωριστή υγρής/ αέριας απορροής και τη ζώνη κατακάθισης. Στο διαμέρισμα της στρώσης ιλύος λαμβάνει χώρα το στάδιο της υδρόλυσης. Ο UASB είναι μακράν ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος ταχύρρυθμος αναερόβιος αντιδραστήρας για την επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων. Ο UASB αντιδραστήρας βασίζεται στο ότι η αναερόβια ιλύς έχει εγγενώς καλές ιδιότητες καθίζησης, εφόσον η ιλύς δεν έχει υποστεί υψηλή μηχανική ανάδευση. Η ίση κατανομή της ροής ιλύος και η επαρκώς υψηλή ταχύτητα ανόδου (up flow velocity) παρέχουν επαρκή ανάδευση στο σύστημα, σε συνδυασμό με την ανάδευση που προκαλεί η ανοδική πορεία του βιοαερίου που παράγεται. Η βιομάζα διατηρείται ως στρώση ιλύος ή ως μήτρα κροκίδων (granule matrix), και διατηρείται σε αιώρηση (suspension) με τον έλεγχο της ταχύτητας ανόδου.



Εικόνα 4: Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος

#### 1.2.4.2.4. Αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR)

Ένας τύπος ταχύρρυθμου αντιδραστήρα είναι ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (ABR). Ο ABR αποτελεί μια σειρά αντιδραστήρων ανοδικής ροής διαμέσου στρώσεως ιλύος (UASB), επειδή χωρίζεται σε πολλά διαμερίσματα. Ένας τυπικός ABR αντιδραστήρας αποτελείται από μια σειρά από κατακόρυφους ανακλαστήρες που κατευθύνουν τα απόβλητα αρχικά προς τα κάτω και ύστερα πάνω από τους ανακλαστήρες αυτούς καθώς το απόβλητο κατευθύνεται από την είσοδο προς την απορροή. Η ροή αυτή του αποβλήτου (ανοδική και καθοδική) μειώνει την έκλυση των βακτηρίων, γεγονός το οποίο επιτρέπει στον ABR να διατηρεί ενεργή βιολογική λάσπη χωρίς τη χρήση οποιωνδήποτε μέσων σταθεροποίησης (fixed media). Τα βακτήρια στο εσωτερικό του αντιδραστήρα έχουν την τάση να αυξάνονται και να καθιζάνουν, και ταυτόχρονα να παραγάγουν βιοαέριο σε κάθε διαμέρισμα, αλλά συνήθως κινούνται προς την έξοδο του αντιδραστήρα με ένα σχετικά αργό ρυθμό, με αποτέλεσμα ο αντιδραστήρας συχνά να παρουσιάζει SRT 100 ημέρες με HRT 20 ώρες. Η αργή οριζόντια κίνηση των αποβλήτων δίνει χρόνο στο απόβλητο να έρθει σε επαφή με την ενεργό βιομάζα καθώς αυτό διέρχεται μέσα από ABR αντιδραστήρες, οι οποίοι συνήθως παρουσιάζουν σύντομους υδραυλικούς χρόνους παραμονής (6-20 ώρες).

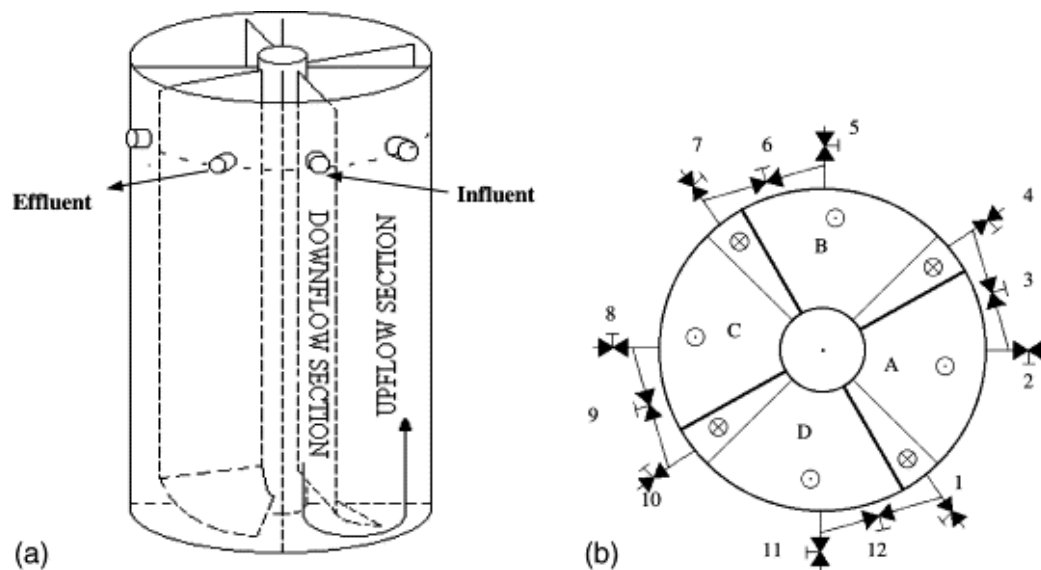


Εικόνα 5: Αντιδραστήρας με ανακλαστήρες

#### 1.2.4.2.5. Περιοδικός Αναερόβιος Αντιδραστήρας με Ανακλαστήρες PABR (Periodic Anaerobic Baffled Reactor)

Ο αντιδραστήρας PABR (Periodic Anaerobic Baffled Reactor) είναι ένας ταχύρρυθμος, ευέλικτος αντιδραστήρας, ο οποίος μπορεί να επεξεργάζεται υψηλά οργανικά φορτία με μικρούς χρόνους παραμονής. Ο PABR αποτελείται από δύο ομόκεντρα κυλινδρικά κομμάτια. Ο χώρος ανάμεσα στους δύο ομόκεντρους κυλίνδρους χωρίζεται σε τέσσερα διαμερίσματα (compartments), έτσι ώστε η διάταξή του να μοιάζει με αυτή του ABR, μόνο που τα διαμερίσματα βρίσκονται σε κυκλική διάταξη. Κάθε διαμέρισμα, όπως και στον αντιδραστήρα τύπου ABR, αποτελείται από δύο τμήματα: το τμήμα καθοδικής ροής (down flow section) και το τμήμα ανοδικής ροής (up flow section). Η τροφοδοσία εισέρχεται στο εκάστοτε διαμέρισμα μέσω μιας οπής στο πάνω μέρος του καθοδικού τμήματος, στη συνέχεια ανέρχεται στο ανοδικό τμήμα, εξέρχεται αυτού, και στη συνέχεια εισέρχεται στο επόμενο διαμέρισμα με τη βοήθεια εξωτερικών σωληνώσεων. Τέλος, εξέρχεται του αντιδραστήρα από το ανοδικό τμήμα του διαμερίσματος από όπου γίνεται η απορροή (effluent). Η ροή μεταξύ των διαμερισμάτων πραγματοποιείται

σύμφωνα με τη φορά των δεικτών του ρολογιού. Χαρακτηριστικό του αντιδραστήρα αυτού είναι η κυκλική εναλλαγή (σύμφωνα με τη φορά των δεικτών του ρολογιού) των διαμερισμάτων που τροφοδοτούνται. Η εναλλαγή αυτή πραγματοποιείται με τη βοήθεια ηλεκτροβανών (switching valves), οι οποίες είναι τοποθετημένες κατάλληλα στο σύστημα των εξωτερικών σωληνώσεων. Εκτρέποντας κατάλληλα τη ροή, οι ηλεκτροβάνες ελέγχουν εάν το ρευστό που εξέρχεται από το τμήμα ανοδικής ροής ενός διαμερίσματος θα μεταφερθεί στο επόμενο διαμέρισμα ή θα αποτελέσει απορροή. Αντίστοιχα οι ηλεκτροβάνες ελέγχουν εάν το καθοδικό μέρος ενός διαμερίσματος θα τροφοδοτηθεί με την απορροή του προηγούμενου ή από εξωτερική τροφοδοσία. (8)



Εικόνα 6: Περιοδικός Αναερόβιος Αντιδραστήρας με Ανακλαστήρες PABR

### 1.3 Επεξεργασία Αστικών Υγρών Αποβλήτων με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος

#### 1.3.1 Γενική Περιγραφή Διεργασίας Ενεργού Ιλύος

Στα αερόβια συστήματα επεξεργασίας υγρών αστικών αποβλήτων κυριαρχεί η μέθοδος της «ενεργού ιλύος». Η ενεργός ιλύ αποτελείται από μια συσσωμάτωση ζωντανών και νεκρών μικροοργανισμών που δεν έχουν ακόμα αποσυντεθεί, οργανικών αιωρούμενων και κολλοειδών στερεών που δεν έχουν απομακρυνθεί στο στάδιο της προεπεξεργασίας των αποβλήτων, οργανικών ουσιών κολλοειδούς υφής, ενδιάμεσων προϊόντων βιολογικής αποικοδόμησης οργανικών ενώσεων και αδρανών στερεών που δεν επιδέχονται αποσύνθεση. Η μέθοδος της ενεργού ιλύος εφαρμόζεται σε έναν αριθμό παραλλαγών που παρουσιάζουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, είναι όμως κατά περίπτωση επιλέξιμες για την ικανοποίηση των ιδιαιτεροτήτων κάθε εφαρμογής. Η διαδικασία συνίσταται από δύο βασικές διεργασίες, τον αερισμό και την καθίζηση.

Στη δεξαμενή αερισμού ή δεξαμενή ενεργού ιλύος ή βιοαντιδραστήρα, παρέχεται ο κατάλληλος χρόνος για την ανάμιξη και τον αερισμό των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων με την αιωρούμενη βιομάζα, δηλαδή το μικροβιακό εναιώρημα, το οποίο γενικά αναφέρεται ως αιωρούμενα στερεά ανάμικτου υγρού (Mixed Liquor Suspended Solids, MLSS) και πτητικά στερεά ανάμικτου υγρού (Mixed Liquor Volatile



Suspended Solids, MLVSS) που είναι ουσιαστικά το οργανικό περιεχόμενο των MLSS. Η δεξαμενή ενεργού ιλύος προσφέρει το κατάλληλο περιβάλλον όπου η αιωρούμενη βιολογικά ενεργή μάζα, αυξάνεται συνεχώς. Οι μικροοργανισμοί προσροφούν διαλυμένες οργανικές ενώσεις, τις οξειδώνουν και τις απομακρύνουν από το ρεύμα των αποβλήτων. Στη δεξαμενή καθίζησης η οποία ακολουθεί, η αιωρούμενη βιολογική μάζα, δηλαδή οι οργανικές ενώσεις που δεν οξειδώθηκαν προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό, αλλά μετατράπηκαν σε βακτηριακή μάζα καθιζάνει και απομακρύνεται από το σύστημα. (5) (7)

### 1.3.2 Οι δεξαμενές ενεργού ιλύος

Το σχήμα των δεξαμενών ενεργού ιλύος εξαρτάται από τους αεριστήρες οι οποίοι επιλέγονται. Συνήθως πρόκειται για ορθογώνιες δεξαμενές. Οι βασικοί τύποι αεριστήρων είναι οι επιφανειακοί αεριστήρες και οι αεριστήρες (διαχυτήρες από κεραμικά ή πλαστικά αφρώδη υλικά) εμφύσησης φυσαλίδων αέρα. Έχουν αναπτυχθεί διαφορετικοί τύποι δεξαμενών οι οποίοι διαφέρουν ως προς την θέση τοποθέτησης των αεριστήρων. Υπάρχουν δηλαδή δεξαμενές με αεριστήρες στον πυθμένα και δεξαμενές με αεριστήρες κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια. Στις δεξαμενές με αεριστήρες κοντά στον πυθμένα χρησιμοποιούνται φυσαλίδες μικρής ή μέσης διαμέτρου ενώ στις δεξαμενές με αεριστήρες στην επιφάνεια φυσαλίδες με μέση ή μεγάλη διάμετρο. Επιγραμματικά θα μπορούσαμε να πούμε ότι η πρόσδοση οξυγόνου για την οξείδωση των οργανικών ενώσεων στις δεξαμενές ενεργού ιλύος επιτυγχάνεται με:

- διαχυτήρες λεπτής φυσαλίδας (σε όλη την επιφάνεια, ή πλατιάς δέσμης),
- αεριστήρες τύπου βούρτσας (Mammutterotor) ή κυλινδρικούς αεριστήρες
- επιφανειακούς περιστρεφόμενους αεριστήρες σταθερού άξονα,
- επιφανειακούς περιστρεφόμενους πλωτούς αεριστήρες,
- πρόσδοση καθαρού οξυγόνου.

Οι συνθήκες του περιβάλλοντος που επηρεάζουν κατά κύριο λόγο την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος είναι κυρίως η θερμοκρασία και το pH. Η θερμοκρασία έχει σημαντική επίδραση στην ταχύτητα βιοαποικοδόμησης των οργανικών ουσιών. Συνεπώς η παράμετρος αυτή συνδέεται με τον χρόνο παραμονής των αποβλήτων στη δεξαμενή αερισμού, αυτός όμως καθορίζει και το μέγεθος αυτής της δεξαμενής. Ακόμα, για τη σωστή λειτουργία του βιολογικού συστήματος απαιτείται η ύπαρξη θρεπτικών συστατικών σε σωστές αναλογίες. Εκτός από άνθρακα, άζωτο και φώσφορο απαιτούνται και διάφορα άλλα ιχνοστοιχεία. Όταν η απαιτούμενη αναλογία C/N/P δεν υπάρχει στα απόβλητα ή η συγκέντρωση ενός στοιχείου είναι μικρότερη από την απαιτούμενη, πρέπει να προστεθεί το στοιχείο που λείπει. Η ύπαρξη διαφόρων χημικών με τοξική επίδραση στους μικροοργανισμούς επηρεάζει αρνητικά την αύξηση των μικροοργανισμών και υπό ορισμένες συνθήκες την αποκλείει τελείως προκαλώντας παρεμποδίσεις. Η θεωρητική απαίτηση σε οξυγόνο υπολογίζεται κυρίως με βάση το BOD5 των ανθρακούχων και των αζωτούχων ενώσεων των αποβλήτων. Επειδή όμως ένα μέρος του οργανικού φορτίου των αποβλήτων μετατρέπεται σε βιομάζα η οποία απομακρύνεται καθημερινά από το σύστημα, η θεωρητική απαίτηση σε οξυγόνο είναι μικρότερη κατά την ποσότητα του

οξυγόνου που θα απαιτείτο για την οξείδωση αυτής της βιομάζας. Στην πράξη όμως και με στόχο την ομαλή λειτουργία και τον υψηλό βαθμό απόδοσης του συστήματος, απαιτούνται πάντα πολύ μεγαλύτερες ποσότητες οξυγόνου από τις θεωρητικές τιμές. Υπάρχουν πολλές παραλλαγές συστημάτων αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας με τη μέθοδο της αιωρούμενης βιομάζας. Τα ταχύρρυθμα συστήματα επεξεργασίας απαιτούν μικρούς βιοαντιδραστήρες και μικρή μεταφορά οξυγόνου στην υγρή φάση, αλλά το ποσοστό βιοαποικοδόμησης του οργανικού φορτίου (BOD) είναι χαμηλό (50 - 80 %). Στα αργόρρυθμα συστήματα επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά καθαρισμού (> 90 %), αλλά απαιτούνται μεγάλοι βιοαντιδραστήρες και υψηλή παροχή οξυγόνου. Τα συστήματα παρατεταμένου αερισμού στηρίζονται στην συνεχή προσφορά οξυγόνου, χωρίς ανάλογη προσφορά τροφής οδηγώντας την ιλύ στο στάδιο της ενδογενούς αναπνοής (αυτοκατανάλωσης) με αποτέλεσμα τη δημιουργία ελάχιστης ή καθόλου περίσσειας ιλύος. Τα συστήματα απαιτούν περισσότερο αερισμό, άρα μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας. Το ποσοστό βιοαποικοδόμησης του οργανικού φορτίου (BOD) μπορεί να φτάσει και το 97 %. (9)

### 1.3.3 Η συγκέντρωση της βιομάζας στη δεξαμενή ενεργού ιλύος

Η συγκέντρωση της βιομάζας στη δεξαμενή ενεργού ιλύος κυμαίνεται συνήθως από 2,0 – 5,0 Kg/m<sup>3</sup> και αποτελεί ίσως την πιο σπουδαία παράμετρο για τη σωστή λειτουργία του συστήματος. Για υψηλό βαθμό επεξεργασίας των λυμάτων και γρήγορη αποικοδόμηση του οργανικού φορτίου απαιτείται υψηλή συγκέντρωση βιομάζας. Εάν η συγκέντρωσή της είναι χαμηλή απαιτείται μεγαλύτερος όγκος δεξαμενής ενεργού ιλύος για το ίδιο αποτέλεσμα (αντιοικονομικό). Αύξηση της συγκέντρωσης της βιομάζας στη δεξαμενή ενεργού ιλύος επιτυγχάνεται με την επανακυκλοφορία της ιλύος από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης προς τη δεξαμενή ενεργού ιλύος. Αυτό ονομάζεται επανακυκλοφορία ιλύος (βιομάζας). Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα της ιλύος στον πυθμένα της δεξαμενής δευτεροβάθμιας καθίζησης τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση της βιομάζας στη δεξαμενή ενεργού ιλύος. Τέλος, όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα επανακυκλοφορίας τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση της βιομάζας στη δεξαμενή ενεργού ιλύος. Σημειώνεται ότι το ποσοστό επανακυκλοφορίας μπορεί να φτάσει μέχρι και 100%, αλλά οι υψηλοί ρυθμοί επανακυκλοφορίας επιβαρύνουν υδραυλικά τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης. Η ελεγχόμενη δηλαδή αυξομείωση της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών στον βιοαντιδραστήρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να επιτευχθεί απόκριση σε μεταβαλλόμενες συνθήκες εισόδου. Σημειώνεται τέλος, ότι η ορθή λειτουργία της δεξαμενής δευτεροβάθμιας καθίζησης παίζει σπουδαίο ρόλο στην βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Άλλα βασικά μεγέθη στη διαστασιολόγηση των δεξαμενών ενεργού ιλύος είναι:

- Το ημερήσιο οργανικό φορτίο που εισέρχεται στον αντιδραστήρα (Kg BOD<sub>5</sub>/ημ),
- Η χωρική επιβάρυνση του αντιδραστήρα με οργανικό φορτίο (Kg BOD<sub>5</sub>/m<sup>3</sup> δεξ. ημ),
- Η φόρτιση της βιομάζας με οργανικό φορτίο (Kg BOD<sub>5</sub>/Kg ημ). (9)



#### 1.3.4 Αναερόβια επεξεργασία της περίσσειας ιλύος

Η περίσσεια ιλύος απομακρύνεται από την δεξαμενή καθίζησης και οδηγείται σε αναερόβιους χωνευτήρες όπου υφίσταται αναερόβια χώνευση. Η αναερόβια επεξεργασία της ιλύος έχει ως στόχο την μετατροπή της σε ένα αβλαβές και αφυδατωμένο υλικό. Κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, ένα κλάσμα των οργανικών στερεών μετατρέπεται βιολογικά σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ πολλοί παθογόνοι μικροοργανισμοί καταστρέφονται. Το τελικό προϊόν είναι μια σταθεροποιημένη ιλύς που μπορεί να εναποτεθεί με ασφάλεια στο έδαφος. Η μείωση της μάζας και του όγκου της ιλύος από τη μετατροπή των πτητικών στερεών του οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, συνήθως φθάνει το 30-40% της αρχικής προστιθέμενης ποσότητας. Η σταθεροποιημένη ιλύς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό σε αγροτικές καλλιέργειες, καθώς περιέχει άζωτο, φώσφορο και άλλα θρεπτικά. (10)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα μελετηθεί η ικανότητα αναερόβιας συγχώνευσης του συμπυκνώματος που προκύπτει από την ξήρανση των ζυμώσιμων αποβλήτων κουζίνας και της περίσσειας ενεργού ιλύος που προκύπτει από την δευτεροβάθμια δεξαμενή καθίζησης σε συστήματα ενεργού ιλύος που επεξεργάζονται υγρά αστικά απόβλητα.

## 2.Αναλυτικές μέθοδοι

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των αντιδρώντων που εισήχθησαν στον αντιδραστήρα όσο και για την παρακολούθηση της λειτουργίας του αντιδραστήρα παρουσιάζονται παρακάτω.

Με σκοπό την παρακολούθηση της διεργασίας πραγματοποιήθηκαν συστηματικές μετρήσεις του pH, της συγκέντρωσης των ολικών (TSS) και των πτητικών (VSS) αιρούμενων στερεών, του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), του γαλακτικού οξέος, της αιθανόλης και του αζώτου. Παράλληλα προσδιοριζόταν σε καθημερινή βάση η παροχή και η σύσταση του βιοαερίου σε μεθάνιο.

## 2.1. Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH στα δείγματα από το εσωτερικό του αντιδραστήρα και την τροφοδοσία πραγματοποιήθηκε μέσω της εμβάπτισης του ηλεκτροδίου ενός ηλεκτρονικού pH-μέτρου πάγκου (Sanxin PHS-3D-01 Lab pH Meter) σε δείγμα όγκου 10ml.



*Εικόνα 7: Ηλεκτρονικό pH-μετρο*

## 2.2. Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Η μέτρηση των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο που περιγράφεται στο «Standard methods for the examination of water and wastewater».

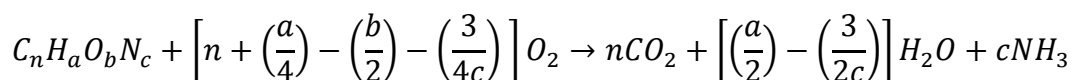
Ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids, TSS) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα καλώς ανανεμειγμένου δείγματος (10ml) διηθείται σε προζυγισμένο ηθμό ινών υάλου. Το υλικό που κατακρατείται στον ηθμό ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο στους 103–105°C. Η αύξηση του βάρους του ηθμού αντιπροσωπεύει τα ολικά αιωρούμενα στερεά.

Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (Volatile Suspended Solids, VSS) αποτελούν το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών, το οποίο εξαερώνεται στους 550°C. Για τον προσδιορισμό τους, ο ηθμός στον οποίο έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά πυρακτώνεται, μέχρι σταθερού βάρους σε πυραντήριο στους 550°C. Η μείωση του βάρους του ηθμού αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά.

## 2.3 Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου

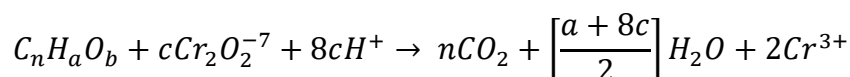
Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD) χρησιμοποιείται για την μέτρηση της οργανικής ισχύος και αντιστοιχεί στη συνολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

Εξίσωση 8:



Βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι οργανικές ενώσεις εκτός κάποιων εξαιρέσεων, μπορούν να οξειδωθούν με τη δράση κάποιου ισχυρά οξειδωτικού μέσου σε όξινο περιβάλλον. Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος (με την προϋπόθεση ότι δεν περιέχει  $2g^{Cl^-}/L$ ) γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου ( $K_2Cr_2O_7$ ) με θέρμανση στους  $148^\circ C$  και σε ισχυρά όξινες συνθήκες (παρουσία  $H^+$ ). Ως καταλύτης, για την οξείδωση των πτητικών αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιείται θειικός άργυρος ( $AgSO_4$ ). Η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται γενικά από την εξίσωση:

Εξίσωση 9:



Όπου,  $c = \frac{2}{3}n + \frac{1}{6}n - \frac{1}{3}b$

Ο προσδιορισμός του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Soluble Chemical Oxygen Demand, sCOD) γίνεται με τη μέθοδο κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση στα 600nm στο ηλεκτρονικό φωτόμετρο Hach Lange ( DR2800 ), όπως περιγράφεται στο «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater». Να σημειωθεί ότι η επαναρροή είναι απαραίτητη εξαιτίας της ύπαρξης πτητικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες κάτω από τις συνθήκες θέρμανσης μπορούν να διαφύγουν. Η μέθοδος βασίζεται στην φωτομέτρηση των ιόντων  $Cr^{3+}$ , τα οποία προκύπτουν έπειτα από την οξείδωση του οργανικού υλικού από το  $K_2Cr_2O_7$  και όσο περισσότερα ιόντα  $Cr^{+6}$  έχουν αναχθεί τόσο μεγαλύτερη η απορρόφηση που λαμβάνεται κατά την φωτομέτρηση. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού COD γίνεται με την αναγωγή της απορρόφησης σε συγκέντρωση, με τη βοήθεια «πρότυπης καμπύλης» βαθμονόμησης. Η καμπύλη αυτή προκύπτει με τη φωτομέτρηση πρότυπων δειγμάτων γνωστού COD και η βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου επαναλαμβάνεται κάθε φορά που καταναλώνεται πλήρως η ποσότητα διαλύματος  $K_2Cr_2O_7$ .

#### 2.4. Αέρια χρωματογραφία

Η χρωματογραφία είναι μέθοδος διαχωρισμού χημικών ουσιών, η οποία στηρίζεται στην διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινούμενης και μια στατικής φάσης. Ανάλογα με τη φύση της κινούμενης και της στατικής φάσης, η χρωματογραφία χαρακτηρίζεται ως αέριος ή υγρή.

Στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται ως κινητή φάση ένα αέριο (φέρον αέριο), το οποίο συνήθως είναι άζωτο, αργό ή υδρογόνο, και ως σταθερή φάση είτε μία στερεή (αέρια-στερεή χρωματογραφία, Gas Solid Chromatography, GSC), είτε μία υγρή ουσία (αέρια-υγρή χρωματογραφία, Gas Liquid Chromatography, GLC). Πιο συχνή

εφαρμογή έχει η δεύτερη, δηλαδή η αέρια-υγρή χρωματογραφία. Στην τεχνική της αέριας-υγρής χρωματογραφίας ο διαχωρισμός των συστατικών βασίζεται στην κατανομή τους μεταξύ ενός μη πτητικού υγρού (στατική φάση), καθηλωμένου σε στερεό φορέα ή στα τοιχώματα ανοικτών τριχοειδών στηλών και του φέροντος αερίου (κινητή φάση). Ο διαχωρισμός οφείλεται στις διαφορετικές δυνάμεις συγκράτησης και έκλυσης μεταξύ των συστατικών του μείγματος και του υλικού πλήρωσης της στήλης κατά τη ροή του φέροντος αερίου.

Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι τύποι ανιχνευτών είναι ο ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας (FID), ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD). (11)

#### 2.4.1. Προσδιορισμός λιπαρών οξέων με ανιχνευτή φλόγας ιοντισμού (FID)

Για την μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος SHIMADZU GC-2010 plus με ανιχνευτή φλόγας ιοντισμού (FID). Για να πραγματοποιηθεί η παραπάνω μέτρηση έγινε η ακόλουθη διαδικασία: σε 1ml διηθημένου δείγματος προστίθενται 30μl H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20% κατά όγκο). Ακολουθεί φυγοκέντρηση και μικροδιήθηση (με φίλτρο Whatman 0,2μm) του διαλύματος. Το δείγμα οδηγείται στο χρωματογράφο όπου 1μl εγχέεται με ειδική μικροσύριγγα. Η στήλη διαχωρισμού είναι τριχοειδής (Agilent Technologies HP-FFAP, 30m x 0.53mm x 1μm φιλμ) και ο αυτόματος δειγματολήπτης είναι SHIMADZU AOC-20s). Η αρχική θερμοκρασία της στήλης είναι 105°C. Στη συνέχεια θερμαίνεται έως τους 160°C με ρυθμό 15°C/min και στη συνέχεια ως τους 225°C (όπου διατηρείται για 3 λεπτά) με ρυθμό 20°C/min. Το φέρον αέριο που χρησιμοποιείται είναι το Ήλιο με παροχή 30ml/min και η θερμοκρασία του ανιχνευτή είναι σταθερή στους 230°C. Στο τέλος της μέτρησης προκύπτει το χρωματογράφημα που αντιστοιχεί στο δείγμα και εν συνεχεία, με τη χρήση πρότυπων καμπυλών, γίνεται ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών λιπαρών οξέων που περιέχονται στο δείγμα. (11)

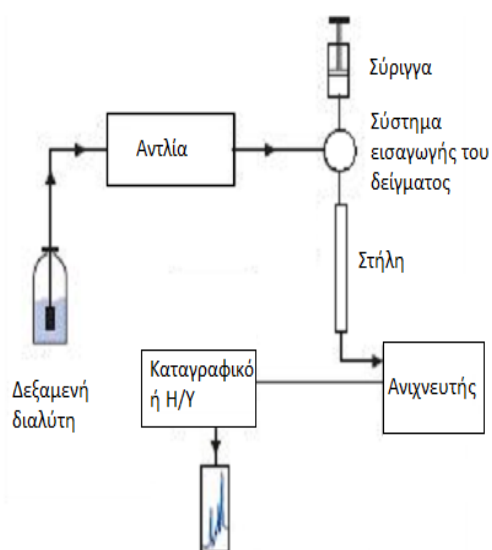
#### 2.4.2. Προσδιορισμός συγκέντρωσης μεθανίου στο παραγόμενο αέριο

Για τον προσδιορισμό του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο, χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος της εταιρίας Shimadzu (GC-2014) με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και φέρον αέριο το Ήλιο. Η στήλη διαχωρισμού (Carboxen 1000) ήταν μήκους 5m και εσωτερικής διαμέτρου 2,1mm. Ο θάλαμος του χρωματογράφου βρισκόταν αρχικά σε θερμοκρασία 40 °C. Για την εύρεση του ποσοστού μεθανίου χρησιμοποιήθηκε θερμοκρασιακό πρόγραμμα στην στήλη (διάρκειας περίπου 25 λεπτών), στο οποίο αρχικά η θερμοκρασία της στήλης ήταν στους 40 °C, αυξανόταν σταδιακά με ρυθμό 10 °C ανά λεπτό μέχρι τους 185 °C, και στη συνέχεια παρέμενε σταθερή για 5 λεπτά.

### 2.5. Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography, HPLC)

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography, HPLC) από την δεκαετία του '80 όπου αυτοματοποιήθηκε με τη χρήση H/Y αποτελεί μία από τις πιο δημοφιλείς μεθόδους ενόργανης ανάλυσης στην Οργανική Χημεία.

Η HPLC βασίζεται στη χρήση αντλιών υψηλής πίεσης (ως 6000 psi ή 400 bar) που εξασφαλίζουν σταθερή παροχή χωρίς διακυμάνσεις στη ροή, καθώς το μικρό μέγεθος στήλης προκαλεί αυξημένη αντίσταση στη ροή. Η στήλη πληρώνεται με κατάλληλο υλικό (πχ. σίλικα, αλούμινα, ρητίνες ή πολυμερή) του οποίου το είδος και το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτάται από το διαχωριζόμενο μίγμα. Ένας διαλύτης (κινητή φάση) που ρέει συνεχώς προωθεί το δείγμα μέσα στη στήλη με το πληρωτικό υλικό (στατική φάση). Το μίγμα κατανέμεται μεταξύ στατικής και κινητής φάσης και μετακινείται με ρυθμό που εξαρτάται από τη σχετική αλληλεπίδραση του κάθε συστατικού με τις δυο φάσεις. Έτσι κάθε συστατικό μεταναστεύει με διαφορετική ταχύτητα κατά μήκος της στήλης. Ο χρόνος που απαιτείται ώστε να διανύσει ένα συστατικό μια καθορισμένη απόσταση είναι η βάση του ποιοτικού προσδιορισμού του (11) . Τα μέρη της διάταξης ενός συστήματος HPLC φαίνονται στην παρακάτω εικόνα .



Εικόνα 8: Διάταξη HPLC

## Πειραματική διάταξη

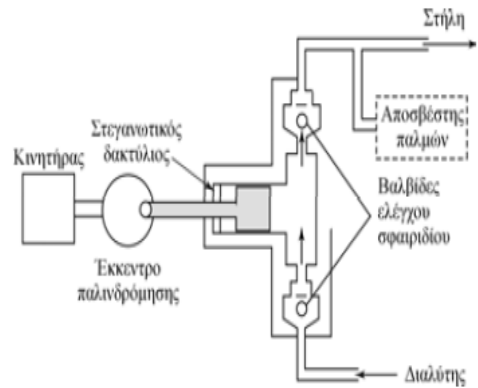
Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται παρακάτω:

- **Αντλία**

Ισοκρατική αντλία Agilent 1260 Infinity II Quaternary Pump. Η συγκεκριμένη αντλία φαίνεται στην εικόνα 10 και η γενική διάταξη μιας τέτοιας αντλίας φαίνεται στην εικόνα 9.



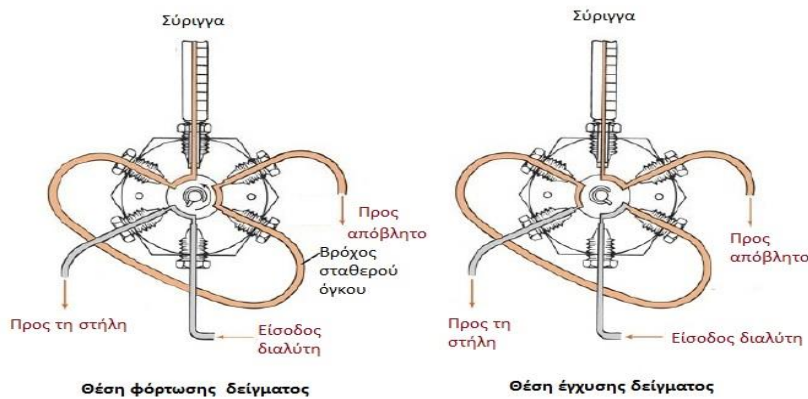
Εικόνα 9: Αντλία Agilent 1260 Infinity II Quaternary Pump



Εικόνα 10 : Αντλία σταθερής ροής

- **Αυτόματος δειγματολήπτης και σύστημα εισαγωγής δείγματος σταθερού όγκου**

Το σύστημα εισαγωγής αποτελείται από την υποδοχή της σύριγγας, του διαλύτη και το βρόχο που ρυθμίζει τον όγκο του ενυόμενου δείγματος στα 20 μl. Το σύστημα διαθέτει τον αυτόματο δειγματολήπτη Agilent 1260 Infinity II Preparative Autosampler.



Εικόνα 11: Φόρτωση και έγχυση του δείγματος



Εικόνα 12: Agilent 1260 Infinity II Preparative Autosampler

- **Στήλη Agilent Hi-Plex H, 7.7 × 300 mm, 8 μm**

Στήλη διαστάσεων 7.7 × 300 mm με διάμετρο πληρωτικών σωματιδίων 8 μm. Κατάλληλη για ανάλυση οργανικών οξέων. Η κινητή φάση αποτελείται από 5mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και η παροχή της είναι ίση με 0.6 ml/min.

- **Ανιχνευτής σάρωσης υπεριώδους ακτινοβολίας (UV- Diode Array Detector)**

Ανιχνευτής σάρωσης υπεριώδους ακτινοβολίας Agilent1260 Infinity II Diode Array Detector. Ο ανιχνευτής περιέχει οπτικο-ηλεκτρονικές διατάξεις αποτελούμενες από σειρές φωτοδιόδων (π.χ. 256 – 1024). Κάθε μια από αυτές τις διατάξεις ανιχνεύει 1 μήκος κύματος με αποτέλεσμα η χρήση ενός τέτοιου συστήματος να επιτρέπει τη λήψη ολόκληρου του φάσματος σε κάθε χρονική στιγμή. Οι προς μελέτη οργανικές ουσίες δίνουν μέγιστη κορυφή στα 210 nm οπότε η ανίχνευσή τους πραγματοποιήθηκε στο συγκεκριμένο μήκος κύματος.



*Εικόνα 13 : Agilent1260 Infinity II Diode Array Detector*

- **Ανιχνευτής δείκτη διάθλασης (RID- Refractive Index Detector)**

Ανιχνευτής δείκτη διάθλασης Agilent1260 Infinity II Refractive Index Detector. Η αρχή της ανίχνευσης περιλαμβάνει την μέτρηση της αλλαγής στο δείκτη διάθλασης του εκρέοντος της στήλης διαλύματος και της κινητής φάσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά μεταξύ του δείκτη διάθλασης του δείγματος και της κινητής φάσης τόσο μεγαλύτερη θα είναι η μεταβολή που θα καταγραφεί. Ο ανιχνευτής αποτελείται από ένα κελί δύο διαδρομών. Κατά την ανάλυση η μια είναι μόνιμα πληρωμένη με την κινητή φάση ενώ η άλλη έχει συνεχή ροή του δείγματος. Μια δέσμη φωτός διαπερνά αυτές τις διαδρομές και όταν υφίσταται μεταβολές στη σύνθεση του δείγματος παρατηρούνται εκτροπές της δέσμης φωτός σε σχέση με την διαδρομή αναφοράς. Η μεταβαλλόμενη γωνία της δέσμης φωτός βασίζεται στην αρχή της εκτροπής της διαθλασιμετρίας και καταγράφεται από τον καταγραφέα του ανιχνευτή. Ο καταγραφέας επηρεάζεται από τα προσπίπτοντα σε αυτόν φωτόνια.





*Εικόνα 14 :Agilent1260 Infinity II Refractive Index Detector*

- Ηλεκτρονικός Υπολογιστής και πρόγραμμα λήψης δεδομένων

### **Πειραματική διαδικασία**

Οι συνθήκες λειτουργίας της διάταξης περιγράφονται ακόλουθο πίνακα .

<b>Διαλύτης</b>	<b>5mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>
<b>Θερμοκρασία στήλης (°C)</b>	50
<b>Ταχύτητα ροής (ml/min)</b>	0.6
<b>Μήκος κύματος UV (nm)</b>	210
<b>Θερμοκρασία RID (°C)</b>	50

*Πίνακας 3 :Παράμετροι λειτουργίας της HPLC για τη μέτρηση των οργανικών οξέων*

### **2.6. Μέτρηση παροχής βιοαερίου**

Το σύστημα μέτρησης της παροχής του βιοαερίου αποτελείται από ένα υάλινο σωλήνα διαμέτρου 30 mm, μήκους πλευρών 200mm και σχήματος “U”. Από τη μία πλευρά του σωλήνα γίνεται η εισροή του βιοαερίου με αποτέλεσμα τον εκτοπισμό του ορυκτελαίου προς την άλλη πλευρά. . Μόλις το ορυκτέλαιο εκτοπιστεί από το παραγόμενο βιοαέριο πραγματοποιείται καταγραφή της εκτόπισης καθώς αποκόπτεται η δέσμη ενός κατάλληλα τοποθετημένου ραντάρ και ανοίγει η ηλεκτροβαλβίδα για την εκτόνωση του βιοαερίου. Το σύστημα πρέπει να είναι βαθμονομημένο, έτσι ώστε σύμφωνα με τον αριθμό των εκτοπίσεων να μπορεί να υπολογιστεί ο όγκος που διέφυγε από την βαλβίδα εκτόνωσης.





*Εικόνα 15: Διάταξη μέτρησης παροχής βιοαερίου.*

## 2.7. Προσδιορισμός ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN)

Το άζωτο αποτελεί συστατικό των πρωτεϊνών, των νουκλεϊκών οξέων, των αμινοξέων και των ενζύμων και είναι ύψιστης σημασίας για την μικροβιακή ανάπτυξη. Οι αέριες απώλειες του αζώτου οφείλονται κυρίως στην έκλυση αμμωνίας, αλλά μπορεί να οφείλονται και στην έκλυση νιτρικών ιόντων και νιτρικών οξέων. Εξ' ορισμού, το άζωτο κατά Kjeldahl είναι το άθροισμα του οργανικού αζώτου και του αζώτου σε μορφή αμμωνίας που περιέχεται στα φυτά και μπορεί να μετατραπεί σε ιόν  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ .

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτή που προτάθηκε από την εταιρία Buchi, βασισμένη στα πρότυπα EN 13342 και DIN ISO 11261. Αρχικά γίνεται η χώνευση του δείγματος, σε ειδική φιάλη χώνευσης, με περίσσεια πυκνού θεικού οξέος παρουσία καταλύτη. Στην συσκευή χώνευσης πέρα από τις φιάλες που περιέχουν τα δείγματα με την άγνωστη συγκέντρωση TKN προστίθενται επίσης μία φιάλη με τυφλό δείγμα που περιέχει ως δείγμα απιονισμένο νερό και μία επιπλέον φιάλη με διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης ουρίας. Κατά την χώνευση σχηματίζεται όξινο θεικό αμμώνιο και όξινα απαέρια, τα οποία απομακρύνονται με τη χρήση Scrubber υδροξειδίου του νατρίου. Από το όξινο θεικό αμμώνιο που σχηματίζεται σε υγρή μορφή, μέσω της απόσταξης ελευθερώνεται αμμωνία, σε αλκαλικό περιβάλλον, η οποία αποστάζεται και δεσμεύεται σε περίσσεια διαλύματος βορικού οξέος. Το τελικό διάλυμα που προκύπτει τελικά τιτλοδοτείται με διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης θεικού οξέος.



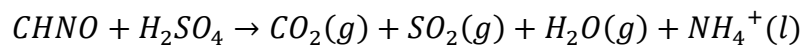
Εικόνα 16 :Kjelmaster 375



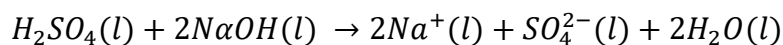
Εικόνα 17: Kjeldigester K-449

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την χώνευση, την απόσταξη και την τιτλοδότηση παρατίθενται αναλυτικά παρακάτω.

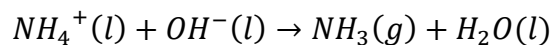
Εξίσωση 10: Κατά τη χώνευση ,το οργανικά δεσμευμένο άζωτο μετατρέπεται σε ιόντα αμμωνίου



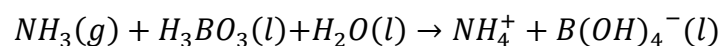
Εξίσωση 11: Εξουδετέρωση εναπομείναντος θειικού οξέος στη συσκευή απόσταξης



Εξίσωση 12: Κατά την απόσταξη, απελευθέρωση αμμωνίας



Εξίσωση 13: Παγίδευση αμμωνίας με βορικό οξύ



Εξίσωση 14: Τιτλοδότηση με θειικό οξύ



Τελικά η επί τις εκατό περιεκτικότητα του δείγματος σε ολικό άζωτο κατά Kjeldahl υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\% TKN = \frac{(V_{sample} - V_{blank}) \cdot 14,007 \cdot N}{m_{sample} \cdot 1000}$$

Όπου ,

$V_{\text{sample}}$  , ο όγκος που καταναλώθηκε κατά τη τιτλοδότηση του δείγματος (mL)

$V_{\text{blank}}$  , ο όγκος που καταναλώθηκε κατά τη τιτλοδότηση του τυφλού (mL)

$N$  , η κανονικότητα του τίτλου (0,2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

$m_{\text{sample}}$  , η μάζα του στερεού δείγματος που μπήκε στη φλάσκα

## 2.8. Προσδιορισμός αμμωνιακών

Το αμμωνιακό άζωτο από ανόργανες πηγές, όπως θειικό αμμώνιο [  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ] ή δισόζινο φωσφορικό αμμώνιο [  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ], προσδιορίζεται από απευθείας απόσταξη αμμωνίου. Μετά την προσθήκη του θειϊκού οξέος , ακολουθεί απόσταξη με ατμό και ογκομέτρηση με βορικό οξύ , χωρίς να προηγείται χώνευση του δείγματος. Το θειϊκό οξύ μετατρέπει το αμμώνιο ( $\text{NH}_4^+$ ) σε πτητική αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ).

## 3. Πειραματική διάταξη

### 3.1. Πειράματα αναερόβιας χώνευσης σε βιοαντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων αναερόβιας χώνευσης στους βιοαντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου χρησιμοποιήθηκε η συσκευή «Automatic Methane Test Setup (AMPTSII)» της εταιρείας Bioprocess Control. Σε κάθε μία από τις δεκαπέντε φιάλες Duran -που αποτελούν τους βιοαντιδραστήρες του συστήματος- συνολικού όγκου 600 ml τοποθετήθηκαν 400 ml υγρής καλλιέργειας αφήνοντας 200 ml υπερκείμενης αέριας φάσης. Οι φιάλες πωματίστηκαν με ειδικά ελαστικά πώματα και στη συνέχεια, για την εξασφάλιση αναερόβιων συνθηκών, πραγματοποιήθηκε εκτοπισμός της αρχικής αέριας φάσης με αέριο  $\text{N}_2$ . Η πλήρης ανάμειξη του περιεχομένου των φιαλών πραγματοποιείται μέσω μηχανικού αναδευτήρα που φέρει καθεμία από τις φιάλες. Το παραγόμενο από τις καλλιέργειες βιοαέριο διοχετεύεται σε φιάλες που περιέχουν 80ml 3M NaOH έκαστη στις οποίες πραγματοποιείται δέσμευση του  $\text{CO}_2$ . Στη συνέχεια το  $\text{CH}_4$  οδεύεται στον μετρητή αερίου του συστήματος όπου καταγράφεται συνεχώς η παραγωγικότητα του αερίου. Οι φιάλες Duran εμβαπτίστηκαν σε θερμοστατούμενο υδατόλουτρο καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος προκειμένου να εξασφαλιστεί σταθερή θερμοκρασία 37 C.



*Εικόνα 18: Πειραματική διάταξη βιοαντιδραστήρων διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας*

### 3.2. Πειράματα αναερόβιας χώνευσης σε βιοαντιδραστήρες πιλοτικής κλίμακας διαλείποντος έργου

Ο αντιδραστήρας πιλοτικής κλίμακας είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα AISI-SAE 304 και έχει συνολικό όγκο 120L. Για τη θερμοστάτηση του αντιδραστήρα πραγματοποιείται ανακυκλοφορία θερμού νερού στο διπλότοιχο του αντιδραστήρα μέσω υποβρύχιας αντλίας που είναι τοποθετημένη σε υδατόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας. Η ανάδευση του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με τη χρήση μηχανικού αναδευτήρα που κινείται μέσω τριφασικού μοτέρ του οποίου η ταχύτητα ελέγχεται με inverter. Ο αντιδραστήρας φέρει βάνες δειγματοληψίας σε διαφορετικά σημεία για τη λήψη δείγματος. Η μέτρηση της παραγωγικότητας του βιοαερίου πραγματοποιείται με την διάταξη που περιγράφεται στο κεφάλαιο 2.6



*Εικόνα 19: Πειραματική διάταξη βιοαντιδραστήρων διαλείποντος έργου πιλοτικής κλίμακας*

## 4. Αποτελέσματα – Συζήτηση

### 4.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού συμπυκνώματος

#### 4.1.1. Παράγωγή συμπυκνώματος κατά την διάρκεια της ξήρανσης

Στην έναρξη κάθε κύκλου λειτουργίας του ξηραντήρα πραγματοποιείται χειροκίνητη προσθήκη του νωπού ζυμώσιμου αστικού αποβλήτου στον ξηραντήρα. Η ξήρανση πραγματοποιείται υπό ατμοσφαιρική πίεση σε θερμοκρασία 98°C για χρονικό διάστημα 9 ωρών και στη συνέχεια το υλικό αφήνεται στον ξηραντήρα απουσία θέρμανσης για 2 ώρες έως την πτώση της θερμοκρασίας. Η θέρμανση πραγματοποιείται με τη χρήση ηλεκτρικών αντιστάσεων ενώ καθ' όλη τη διάρκεια των έντεκα ωρών οι υδρατμοί συμπυκνώνονται και απομακρύνονται από το θάλαμο της ξήρανσης μέσω του condenser. Προκειμένου να προσδιορίσουμε την απώλεια της μάζας κατά την διάρκεια ενός τυπικού κύκλου ξήρανσης και την ταυτόχρονη κατανάλωση ενέργειας πραγματοποιείται καταμέτρηση της μεταβολής της μάζας σε κάθε ώρα της ξήρανσης και καταγραφή των KWh που καταναλώθηκαν. Για την καταγραφή των KWh που καταναλώθηκαν χρησιμοποιήθηκε ειδικός μετρητής κατανάλωσης ενέργειας που τοποθετήθηκε στην τριφασική παροχή του ξηραντήρα.



Εικόνα 20: Ξηραντήρας μονάδας επεξεργασίας



Εικόνα 21 : Μονάδα επεξεργασίας δήμου Χαλανδρίου

### Μεταβολή μάζας οργανικών αποβλήτων κατά την ξήρανση

Η αρχική μάζα των νωπών αποβλήτων που εισήχθη στον ξηραντήρα μετρήθηκε ίση με 110,5 κιλά. Στο τέλος του κύκλου ξήρανσης η συνολική μάζα των αποβλήτων ήταν ίση με 27,8 κιλά. Επομένως υπήρξε μείωση της μάζας του αποβλήτου κατά 82,7 κιλά, το οποίο αντιστοιχεί στο 75% του αρχικού βάρους. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά οι μεταβολές της μάζας του αποβλήτου ανά μισή ώρα καθώς και το αντίστοιχο ποσοστό μείωσης της μάζας.

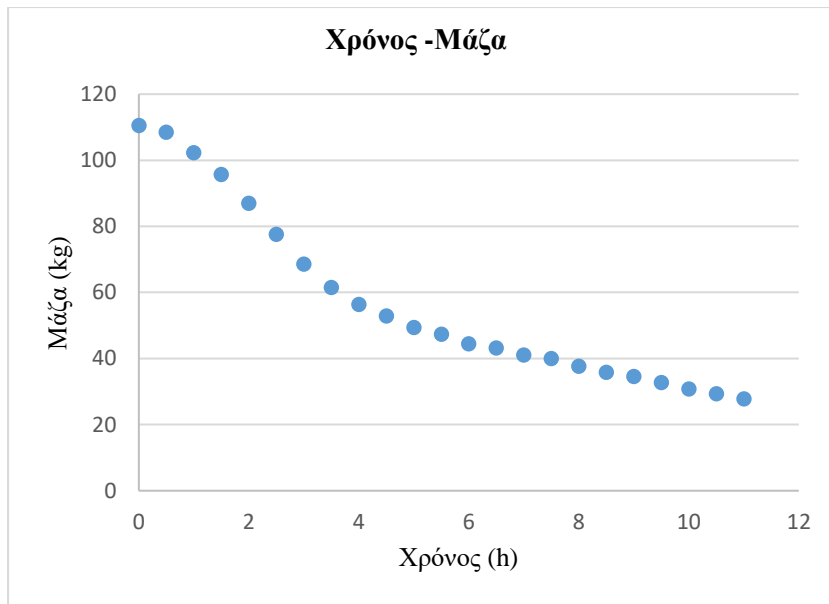
Χρόνος (h)	Μάζα (kg)	Ποσοστιαία μείωση μάζας
0	110,5	0
0,5	108,5	1,81%

<b>1</b>	102,	5,71%
<b>1,5</b>	95,7	6,45%
<b>2</b>	87,0	9,09%
<b>2,5</b>	77,6	10,80%
<b>3</b>	68,6	11,60%
<b>3,5</b>	61,5	10,35%
<b>4</b>	56,4	8,29%
<b>4,5</b>	52,9	6,21%
<b>5</b>	49,4	6,62%
<b>5,5</b>	47,4	4,05%
<b>6</b>	44,4	6,33%
<b>6,5</b>	43,2	2,70%
<b>7</b>	41,1	4,86%
<b>7,5</b>	40,0	2,68%
<b>8</b>	37,7	5,75%
<b>8,5</b>	35,8	5,04%
<b>9</b>	34,6	3,35%
<b>9,5</b>	32,7	5,49%
<b>10</b>	30,8	5,81%
<b>10,5</b>	29,3	4,87%
<b>11</b>	27,8	5,12%
<b>Συνολικά</b>	-	75%

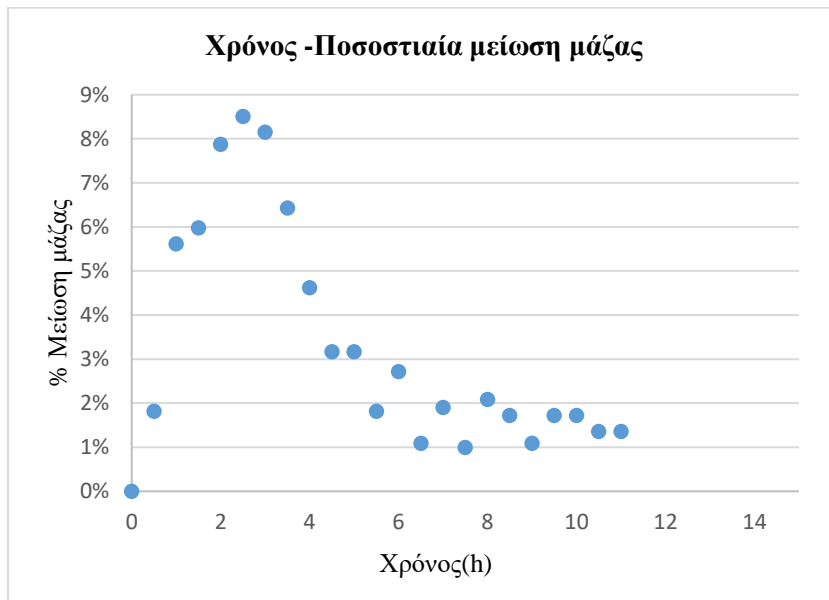
*Πίνακας 4: Μεταβολή της μάζας του αποβλήτου*

Ακολούθως παρουσιάζονται τα διαγράμματα που απεικονίζουν την μάζα του αποβλήτου κατά τη διάρκεια των 11 ωρών καθώς και η αντίστοιχη ποσοστιαία μείωση της μάζας.





*Διάγραμμα 1 : Μεταβολή της μάζας του νοπού αποβλήτου ανά ώρα ξήρασης*



*Διάγραμμα 2: Ποσοστιαία μείωση της μάζας του νοπού αποβλήτου ανά ώρα ξήρασης*

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων το απόβλητο χάνει το 75 % του βάρους του κατά τη διάρκεια ενός κύκλου ξήρασης. Η μάζα του αποβλήτου, αρχικά, μειώνεται με αυξανόμενο ρυθμό και το μεγαλύτερο ποσοστό μείωσης, 11,6%, παρατηρείται κατά την τρίτη ώρα. Μετά το πέρας της τρίτης ώρας ο ρυθμός μείωσης της μάζας ελαττώνεται. Τέλος μετά την έκτη ώρα έχουμε σχεδόν σταθερό ποσοστό μείωσης που κυμαίνεται από 1-2 %.



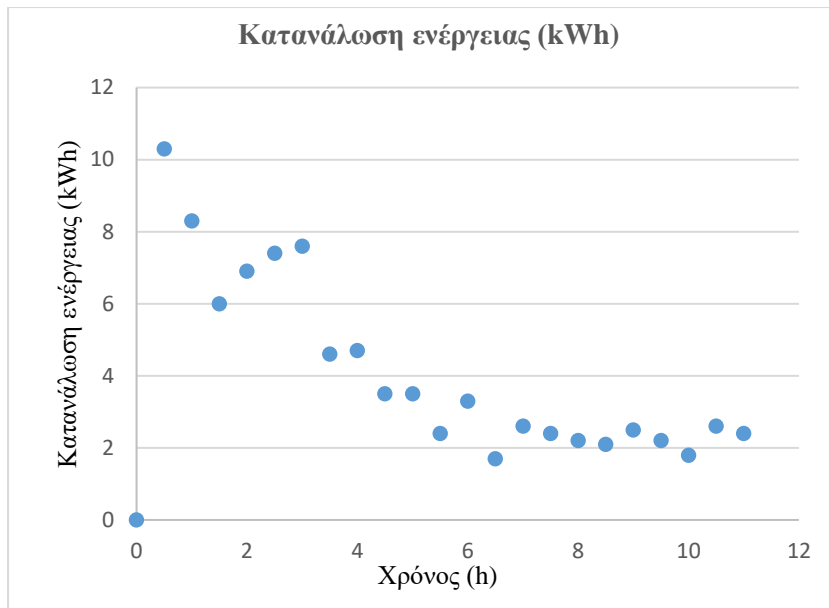
## Κατανάλωση ενέργειας

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται η κατανάλωση ενέργειας ανά ώρα καθώς και η συνολική κατανάλωση.

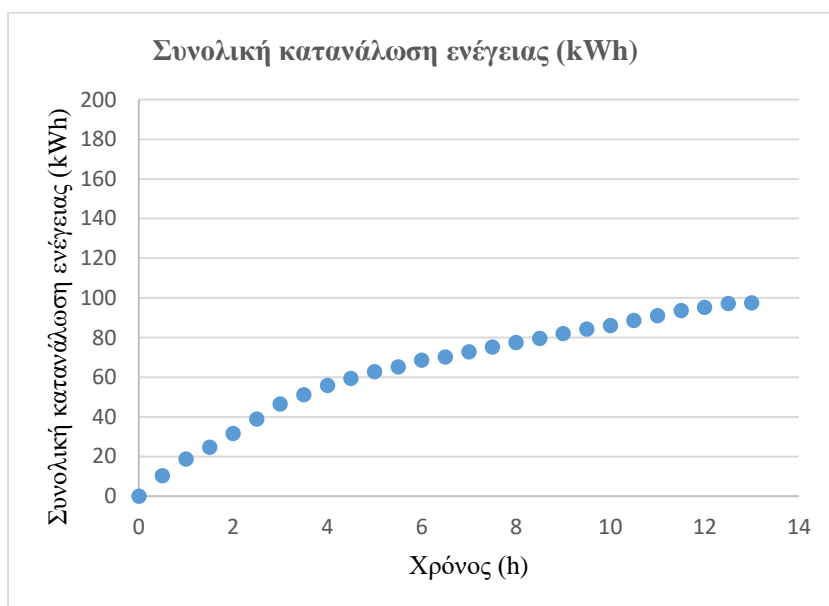
Χρόνος (h)	Κατανάλωση ενέργειας (kWh)	Συνολική κατανάλωση ενέργειας (kWh)	Χρόνος (h)	Κατανάλωση ενέργειας (kWh)	Συνολική κατανάλωση ενέργειας (kWh)
<b>0</b>	0	0	<b>6</b>	3,3	68,5
<b>0,5</b>	10,3	10,3	<b>6,5</b>	1,7	70,2
<b>1</b>	8,3	18,6	<b>7</b>	2,6	72,8
<b>1,5</b>	6	24,6	<b>7,5</b>	2,4	75,2
<b>2</b>	6,9	31,5	<b>8</b>	2,2	77,4
<b>2,5</b>	7,4	38,9	<b>8,5</b>	2,1	79,5
<b>3</b>	7,6	46,5	<b>9</b>	2,5	82,0
<b>3,5</b>	4,6	51,1	<b>9,5</b>	2,2	84,2
<b>4</b>	4,7	55,8	<b>10</b>	1,8	86,0
<b>4,5</b>	3,5	59,3	<b>10,5</b>	2,6	88,6
<b>5</b>	3,5	62,8	<b>11</b>	2,4	91,0
<b>5,5</b>	2,4	65,2			

*Πίνακας 5: Κατανάλωση ενέργειας ανά ώρα*

Ακολούθως παρουσιάζονται τα διαγράμματα που απεικονίζουν την κατανάλωση ενέργειας ανά ώρα λειτουργίας καθώς και τη συνολική κατανάλωση.



Διάγραμμα 3: Κατανάλωση ενέργειας ανά ώρα κατά τη διεργασία της ξήρανσης



Διάγραμμα 4 : Συνολική κατανάλωση ενέργειας κατά τη διεργασία της ξήρανσης

Η συνολική ενέργεια που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια ενός κύκλου είναι 91 kWh. Σε ότι αφορά την κατανάλωση ενέργειας η μεγαλύτερη κατανάλωση αντιστοιχεί στην πρώτη ώρα της διεργασίας (18,6 kWh ) για την επίτευξη της αύξησης της θερμοκρασίας των ηλεκτρικών αντιστάσεων από θερμοκρασία περιβάλλοντος στους 178°C. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι τις τελευταίες 5 ώρες της διεργασίας παρουσιάζεται η μικρότερη κατανάλωση ενέργειας (4-5 kWh). Η παραπάνω παρατήρηση συνάδει με τη μειωμένη λειτουργία των ηλεκτρικών αντιστάσεων κατά τις 3 τελευταίες ώρες της 9ώρης ξήρανσης (λόγω χαμηλής υγρασίας) και την πλήρη απενεργοποίησή τους κατά τις 2 τελευταίες ώρες της λειτουργίας του ξηραντήρα.

4.1.2.Χρονική διακύμανση της σύστασης του συμπυκνώματος κατά τη διάρκεια ενός κύκλου ξήρανσης

Κατά την διάρκεια του προαναφερθέντος κύκλου ξήρανσης, λαμβάνονταν επίσης δείγματα του υγρού συμπυκνώματος ανά ώρα. Στα δώδεκα αυτά δείγματα προσδιορίστηκαν τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά, το pH, τα πτητικά λιπαρά οξέα, το ολικό COD, το γαλακτικό οξύ και η αιθανόλη.

### **Ολικά αιωρούμενα στερεά**

Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών του συμπυκνώματος καθ' όλη τη διάρκεια της ξήρανσης κυμαίνεται μεταξύ 0,1-0,6 g/L. Αναλυτικά η διακύμανση των ολικών αιωρούμενων στερεών στο συμπύκνωμα, ανά ώρα, φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

Χρόνος (h)	Ολικά αιωρούμενα στερεά(g/L)	Χρόνος (h)	Ολικά αιωρούμενα στερεά(g/L)
0	0,6	6	0,4
1	0,1	7	0,2
2	0,1	8	0,4
3	0,1	9	0,3
4	0,4	10	0,1
5	0,2	11	0,6

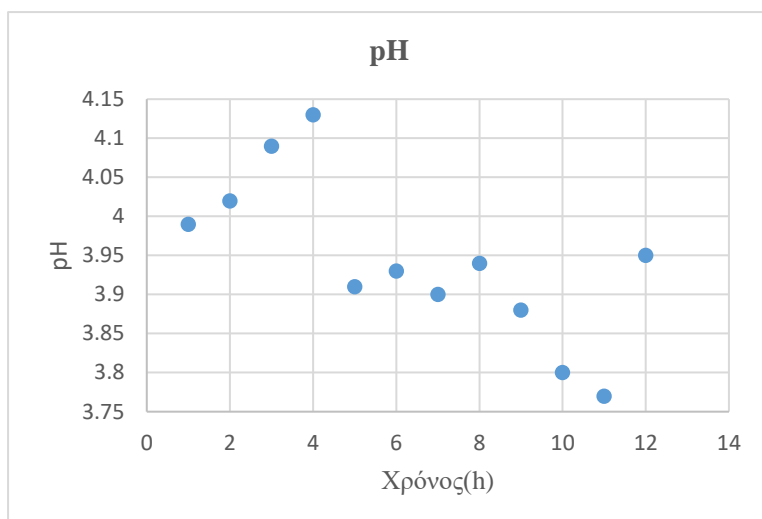
*Πίνακας 6 : Μεταβολή των ολικών αιωρούμενων στερεών του συμπυκνώματος ανά ώρα*

### **pH**

Σε όλη τη διάρκεια της διεργασίας το συμπύκνωμα έχει όξινο pH με μικρές διακυμάνσεις και κυμαίνεται από 3,77 μέχρι 4,13. Αναλυτικά η διακύμανση φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα .

Χρόνος (h)	pH	Χρόνος (h)	pH
0	3,99	6	3,9
1	4,02	7	3,94
2	4,09	8	3,88
3	4,13	9	3,8
4	3,91	10	3,77
5	3,93	11	3,95

*Πίνακας 7: Μεταβολή pH συμπυκνώματος ανά ώρα*



Διάγραμμα 5: Μεταβολή pH συμπυκνώματος ανά ώρα

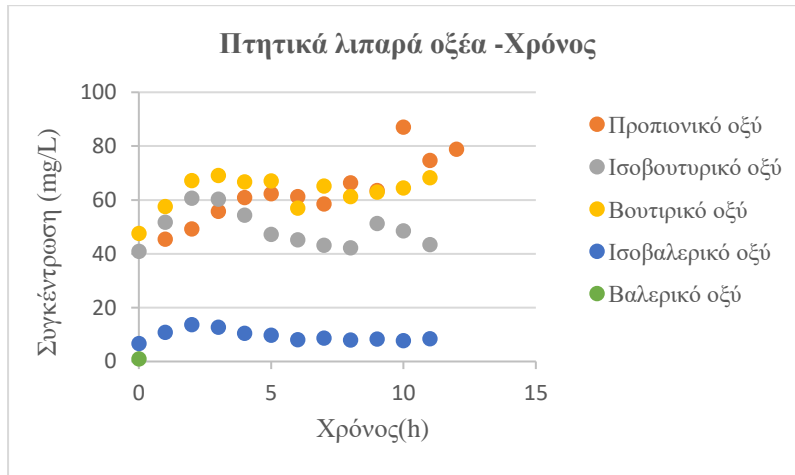
### Πτητικά λιπαρά οξέα

Το κύριο πτητικό λιπαρό οξύ που περιέχεται στο συμπύκνωμα είναι το οξικό οξύ ενώ δεν περιέχεται καθόλου βαλερικό οξύ. Πιο συγκεκριμένα το οξικό οξύ περιέχεται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 1000 mg/ L καθ' όλη την διάρκεια του κύκλου ενώ τα υπόλοιπα πτητικά λιπαρά οξέα σε συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούν τα 90 mg/ L. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των πτητικών λιπαρών οξέων στα δείγματα που λαμβάνονταν ανά ώρα.

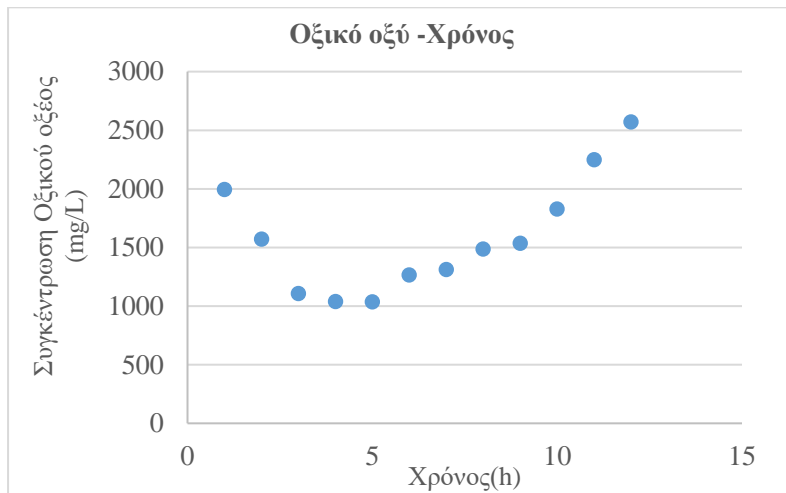
Χρόνος (h)	Πτητικά λιπαρά οξέα (mg/L)					
	Οξικό οξύ	Προπιονικό οξύ	Ισοβουτυρικό οξύ	Βουτυρικό οξύ	Ισοβαλερικό οξύ	Βαλερικό οξύ
0	1990,0	45,4	40,9	47,5	6,65	0
1	1570,0	49,3	51,8	57,6	10,8	0
2	1110,0	55,8	60,7	67,2	13,7	0
3	1040,0	60,9	60,3	69,1	12,8	0
4	1030,0	62,3	54,4	66,3	10,5	0
5	1260,0	61,3	47,3	67,1	9,77	0
6	1310,0	58,4	45,2	57,0	8,16	0
7	1490,0	66,3	43,2	65,2	8,74	0
8	1540,0	63,5	42,2	61,3	8,03	0
9	1830,0	87,1	51,3	62,9	8,37	0

<b>10</b>	2250,0	74,7	48,4	64,4	7,74	0
<b>11</b>	2570,0	78,8	43,3	68,2	8,47	0

*Πίνακας 8: Μεταβολή της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων στο συμπίκνωμα ανά ώρα*



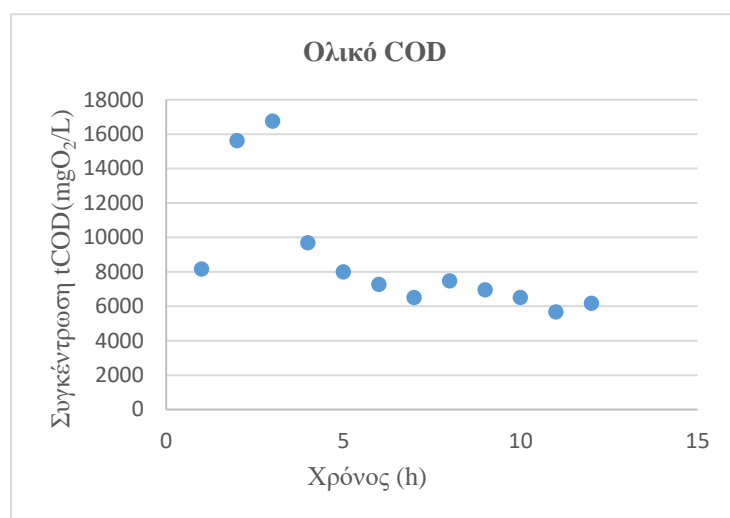
*Διάγραμμα 6 : Μεταβολή της συγκέντρωσης του προπιονικού , του ισοβουτυρικού , του βουτυρικού, του ισοβαλερικού και του βαλερικού οξέος στο συμπίκνωμα ανά ώρα.*



*Διάγραμμα 7 : Μεταβολή της συγκέντρωσης του οξικού οξέος του συμποκνώματος ανά ώρα*

## Ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ( tCOD )

Το συμπύκνωμα έχει υψηλές τιμές ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου σε όλη τη διάρκεια της διεργασίας. Επιπλέον φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις του COD παρουσιάζουν μεγάλο εύρος. Πιο συγκεκριμένα η χαμηλότερη τιμή εμφανίζεται κατά την 10<sup>η</sup> ώρα και είναι 5680 mgO<sub>2</sub>/L και η υψηλότερη κατά την 2<sup>η</sup> ώρα και είναι ίση με 15630 mgO<sub>2</sub>/L. Αναλυτικά οι τιμές της συγκέντρωσης του ολικού COD ανά ώρα φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα .



Διάγραμμα 8: Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στο συμπύκνωμα ανά ώρα

Χρόνος (h)	tCOD(mgO <sub>2</sub> /L)	Χρόνος (h)	tCOD(mgO <sub>2</sub> /L)
0	8160	6	6510
1	15600	7	7480
2	16800	8	6960
3	9700	9	6510
4	8000	10	5680
5	7270	11	6180

Πίνακας 9.Μεταβολή του tCOD στο συμπύκνωμα ανά ώρα

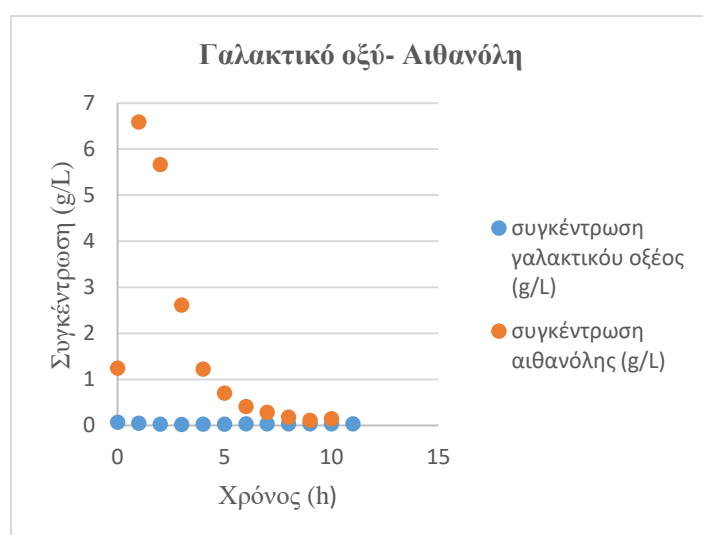
## Γαλακτικό οξύ –Αιθανόλη

Η συγκέντρωση του γαλακτικού οξέος στο συμπύκνωμα είναι ιδιαίτερα χαμηλή σε όλη τη διάρκεια της διεργασίας και δεν ξεπερνά τα 0,07 g/L. Η συγκέντρωση δε της αιθανόλης εμφανίζει μέγιστη συγκέντρωση την πρώτη ώρα της διεργασίας (6,59 g/L) ενώ στη συνέχεια αυτή μειώνεται συνεχώς και φτάνει σε τελική συγκέντρωση περίπου

ίση με 0,1 g/L . Αναλυτικά οι τιμές της συγκέντρωσης της αιθανόλης και του γαλακτικού οξέος φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα .

Χρόνος (h)	Συγκέντρωση γαλακτικού οξέος (g/L)	Συγκέντρωση αιθανόλης (g/L)	Χρόνος (h)	Συγκέντρωση γαλακτικού οξέος (g/L)	Συγκέντρωση αιθανόλης (g/L)
0	0,067	1,24	6	0,029	0,41
1	0,047	6,59	7	0,031	0,28
2	0,024	5,66	8	0,031	0,18
3	0,016	2,61	9	0,031	0,11
4	0,021	1,22	10	0,032	0,14
5	0,027	0,7	11	0,033	0,12

*Πίνακας 10. Μεταβολή της συγκέντρωσης της αιθανόλης και του γαλακτικού οξέος στο συμπύκνωμα ανά ώρα*



*Διάγραμμα 9: Μεταβολή συγκέντρωσης της αιθανόλης και του γαλακτικού οξέος στο συμπύκνωμα ανά ώρα*

#### 4.1.3. Διακύμανση της σύστασης του συμπυκνώματος σε διαφορετικούς κύκλους

Προκειμένου να μελετηθεί η διακύμανση της σύστασης του συμπυκνώματος μεταξύ διαφορετικών κύκλων ξήρανσης λήφθηκαν και αναλύθηκαν ως προς τη σύστασή τους 5 δείγματα από διαφορετικούς κύκλους ξήρανσης στη διάρκεια ενός μήνα. Τα δείγματα αναφέρονται στην συνολική ποσότητα του συμπυκνώματος που προκύπτει στο τέλος της ξήρανσης. Σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των ολικών και των πτητικών αιωρούμενων στερεών, του pH, των πτητικών λιπαρών οξέων, του ολικού COD, του γαλακτικού οξέος, της αιθανόλης και του TKN .



## Ολικά Αιωρούμενα Στερεά

Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών του συμπυκνώματος και στα πέντε δείγματα είναι ιδιαίτερα χαμηλή . Σε κάθε δείγμα η συγκέντρωση των στερεών ήταν μικρότερη από 0,1 g/L. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται αναλυτικά οι ποσότητες ολικών στερεών που μετρήθηκαν σε κάθε δείγμα .

Δείγμα	Ολικά στερεά (g/L)
1°	0,06
2°	0,03
3°	0,03
4°	0,09
5°	0,05

*Πίνακας 11: Ολικά στερεά στο συμπύκνωμα που προκύπτει από διαφορετικούς κύκλους ξήρανσης*

## pH

Τα πέντε δείγματα που αναλύθηκαν είχαν όξινο pH . Το εύρος των τιμών ήταν αρκετά μικρό, με μέγιστη τιμή pH ίση με 4,62 και ελάχιστη 3,84. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται αναλυτικά οι τιμές pH που μετρήθηκαν σε κάθε δείγμα.

Δείγμα	pH
1°	4,39
2°	4,62
3°	4,93
4°	3,84
5°	4,49

*Πίνακας 12: Τιμές pH του συμπυκνώματος*

## Πτητικά λιπαρά οξέα

Το κύριο πτητικό λιπαρό οξύ όλων των δειγμάτων είναι το οξικό οξύ ενώ σε κανένα από τα δείγματα δεν βρέθηκε βαλερικό οξύ. Πιο συγκεκριμένα σε όλα τα δείγματα η συγκέντρωση του οξικού οξέος είναι μεγαλύτερη από 1000 mg/L .Επιπρόσθετα η συγκέντρωση του προπιονικού , του ισοβουτυρικού , του βουτυρικού και του ισοβαλερικού οξέος σε κανένα δείγμα δεν ξεπερνά τα 130mg/L. Μεταξύ των τεσσάρων αυτών οξέων τη χαμηλότερη συγκέντρωση σε όλα τα δείγματα είχε το ισοβαλερικό

οξύ. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των λιπαρών οξέων σε κάθε δείγμα .

Δείγμα	Πτητικά λιπαρά οξέα (mg/L)					
	Οξικό οξύ	Προπιονικό οξύ	Ισοβουτυρικό οξύ	Βουτυρικό οξύ	Ισοβαλερικό οξύ	Βαλερικό οξύ
1 <sup>ο</sup>	1150,0	36,6	40,5	36,4	6,91	0
2 <sup>ο</sup>	1360,0	36,2	37,2	35,7	6,95	0
3 <sup>ο</sup>	1030,0	49,8	48,9	65,6	14,3	0
4 <sup>ο</sup>	1830,0	105,3	117,0	101,0	25,3	0
5 <sup>ο</sup>	1630,0	67,5	75,0	127,0	21,5	0

Πίνακας 13: Συγκέντρωση λιπαρών οξέων στο συμπύκνωμα

### Ολικό COD

Σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν οι τιμές του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου είναι αρκετά υψηλές και εμφανίζουν μεγάλο εύρος τιμών. Η διακύμανση των τιμών σχετίζεται με τη διακύμανση στην σύσταση των ζυμώσιμων αστικών αποβλήτων που προστίθεντο στον ξηραντήρα σε κάθε κύκλο. Πιο συγκεκριμένα, η υψηλότερη τιμή που μετρήθηκε σε δείγμα είναι 16,1 (gO<sub>2</sub>/L) και είναι σχεδόν διπλάσια της χαμηλότερης που είναι 8,7 (gO<sub>2</sub>/L). Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται αναλυτικά οι τιμές του ολικού σε κάθε δείγμα. Η μέση συγκέντρωση του tCOD αντιστοιχεί σε 11,7 g O<sub>2</sub>/L

Δείγμα	t COD (gO <sub>2</sub> /L)
1 <sup>ο</sup>	8,7
2 <sup>ο</sup>	11,9
3 <sup>ο</sup>	8,9
4 <sup>ο</sup>	16,1
5 <sup>ο</sup>	12,9

Πίνακας 14: Ολικά χημικά απαιτούμενο οξυγόνο στο συμπύκνωμα

### Γαλακτικό οξύ –Αιθανόλη

Το συμπύκνωμα σε όλα τα δείγματα περιέχει ελάχιστη ποσότητα γαλακτικού οξέος , η οποία δεν ξεπερνά τα 0,03 g/L. Η μέση συγκέντρωση της αιθανόλης στο συμπύκνωμα είναι ίση με 3,09 g/L και κυμαίνεται από 2,27 έως 4,42 στα δείγματα που αναλύθηκαν.

Αναλυτικά οι τιμές της συγκέντρωσης της αιθανόλης και του γαλακτικού οξέος φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Δείγμα	Συγκέντρωση γαλακτικού οξέος (g/L)	Συγκέντρωση αιθανόλης (g/L)
1 <sup>ο</sup>	0,02	2,96
2 <sup>ο</sup>	0,03	3,34
3 <sup>ο</sup>	0,02	2,27
4 <sup>ο</sup>	0,02	4,42
5 <sup>ο</sup>	0,01	2,47

*Πίνακας 15: Συγκέντρωση αιθανόλης και γαλακτικού οξέος στο συμπύκνωμα*

### Ολικό άζωτο ( TKN )

Σε όλα τα δείγματα η συγκέντρωση του αζώτου είναι ελάχιστη και δεν ξεπερνά τα 15 mg/L. Αναλυτικά οι τιμές της συγκέντρωσης του αζώτου φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Δείγμα	Συγκέντρωση ολικού αζώτου (mg/L)
1 <sup>ο</sup>	12,4
2 <sup>ο</sup>	7,45
3 <sup>ο</sup>	5,04
4 <sup>ο</sup>	14,6
5 <sup>ο</sup>	15,0

*Πίνακας 16: Συγκέντρωση αζώτου στο συμπύκνωμα*

### 4.2. Ανάλυση της σύστασης της περίσσειας ιλύος

Με σκοπό να γίνει ανάλυση της σύστασης της περίσσειας ιλύος εξετάστηκαν 2 δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Σε όλα τα δείγματα έγινε, προσδιορισμός των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών , του pH , του ολικού και του διαλυτού COD , των πτητικών λιπαρών οξέων και του ολικού αζώτου.

### Ολικά και πτητικά Αιωρούμενα Στερεά

Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών είναι ιδιαίτερα αυξημένη. Εντούτοις οι τιμές των ολικών αιωρούμενων στερεών παρουσιάζουν αρκετά μεγάλη διακύμανση. Η αναλογία των πτητικών αιωρούμενων στερεών ως προς τα ολικά

κυμαίνεται από 50- 63,2%. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται αναλυτικά οι ποσότητες ολικών και πτητικών στερεών που μετρήθηκαν σε κάθε δείγμα .

Δείγμα	Ολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)	Πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/L)
1 <sup>ο</sup>	46,2	23,1
2 <sup>ο</sup>	32,1	20,3

Πίνακας 17: Ολικά αιωρούμενα στερεά της περίσσειας ιλύος

## pH

Το pH και στα δύο δείγματα ήταν σχεδόν ουδέτερο.

Δείγμα	pH
1 <sup>ο</sup>	6,52
2 <sup>ο</sup>	7,02

Πίνακας 18: Τιμές pH της περίσσειας ιλύος

## Ολικό και Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ( tCOD - sCOD )

Σε όλα τα δείγματα του συμπυκνώματος αναλύθηκαν οι τιμές του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου οι οποίες είναι αρκετά υψηλές και παραπλήσιες στα δύο δείγματα. Και στα δύο δείγματα οι τιμές του διαλυτού COD είναι μικρότερες του 1 g/L. Επομένως, το ποσοστό του διαλυτού COD είναι ιδιαίτερα χαμηλό υποδηλώνοντας ότι το μεγαλύτερο μέρος του ολικού COD αντιστοιχεί στο COD της μικροβιακής βιομάζας. Οι τιμές του tCOD και του sCOD δεν εμφανίζουν σημαντική απόκλιση. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται αναλυτικά οι τιμές του ολικού και του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου σε κάθε δείγμα.

Δείγμα	t COD (gO <sub>2</sub> /L)	s COD (gO <sub>2</sub> /L)
1 <sup>ο</sup>	37,5	0,8
2 <sup>ο</sup>	37,4	0,4

Πίνακας 19: Ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο της περίσσειας ιλύος

## Πτητικά λιπαρά οξέα

Τα δύο δείγματα της περίσσειας ιλύος, όπως αναμένεται, είναι φτωχά σε πτητικά λιπαρά οξέα. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση όλων των πτητικών λιπαρών οξέων στα δείγματα ήταν χαμηλότερη από 0,2 g/L. Το οξύ με την μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι το οξικό οξύ ενώ χαμηλότερη συγκέντρωση έχει το βαλερικό οξύ. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των πτητικών λιπαρών οξέων σε κάθε δείγμα.

Δείγμα	Πτητικά λιπαρά οξέα (mg/L)					
	Οξικό οξύ	Προπιονικό οξύ	Ισοβουτυρικό οξύ	Βουτυρικό οξύ	Ισοβαλερικό οξύ	Βαλερικό οξύ
1 <sup>ο</sup>	173,0	146,0	95,4	49,5	32,5	8,13
2 <sup>ο</sup>	87,6	75,2	15,8	10,4	7,21	1,56

Πίνακας 20: Συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων στην περίσσεια ιλύος

## Ολικό άζωτο (TKN)

Στα δύο αυτά δείγματα η συγκέντρωση του αζώτου είναι αρκετά υψηλή. Συγκεκριμένα και στα δύο δείγματα η συγκέντρωση του αζώτου είναι μεγαλύτερη των 1000 mg/L. Αναλυτικά οι τιμές της συγκέντρωσης του αζώτου φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

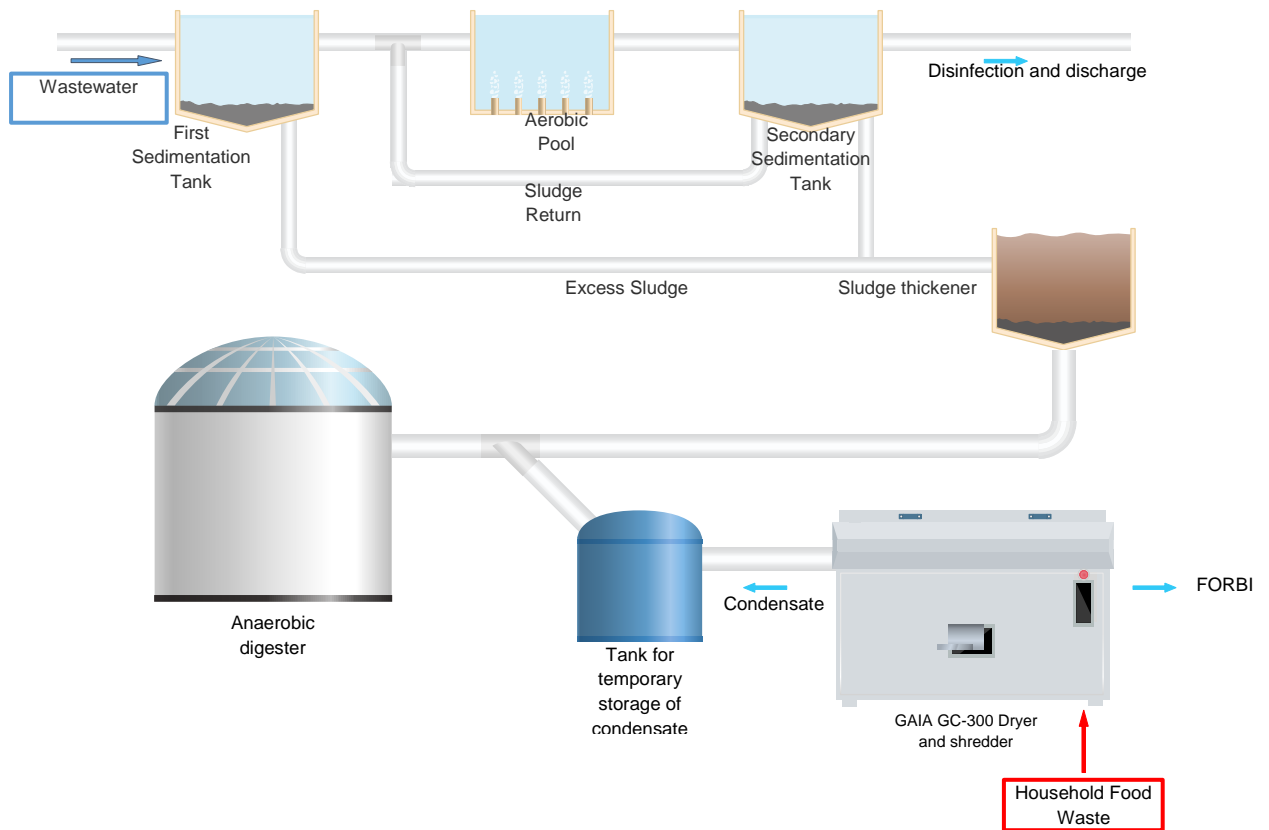
Δείγμα	Συγκέντρωση ολικού αζώτου (mg/L)
1 <sup>ο</sup>	1240
2 <sup>ο</sup>	1640

Πίνακας 21: Συγκέντρωση αζώτου στα δείγματα περίσσεια ιλύος

### 4.3.Αναερόβια συγχώνευση συμπυκνώματος και περίσσεια ενεργού ιλύος

Η αναερόβια συγχώνευση αποτελεί την ταυτόχρονη αναερόβια χώνευση δύο ή περισσότερων οργανικών υποστρωμάτων προς παραγωγή μεθανίου. Στα πλεονεκτήματα της αναερόβιας συγχώνευσης -εν συγκρίσει με την αναερόβια χώνευση αποκλειστικά και μόνο ενός υποστρώματος- περιλαμβάνονται η αραίωση των τοξικών για την αναερόβια χώνευση παραγόντων, η βελτίωση της σύστασης των θρεπτικών συστατικών των υποστρωμάτων και η συνεργιστική δράση των μικροοργανισμών που περιλαμβάνονται στα διαφορετικά υποστρώματα. Όπως γίνεται προφανές από τα ανωτέρω πειραματικά αποτελέσματα η βιολογική επεξεργασία του συμπυκνώματος είναι αδύνατη λόγω της απουσίας αζώτου που είναι αναγκαίο συστατικό των πρωτεϊνών και των νουκλεϊκών οξέων. Επομένως μέσω της αναερόβιας συγχώνευσης του συμπυκνώματος με την περίσσεια ιλύος είναι δυνατή η επεξεργασία του συμπυκνώματος καθώς η περίσσεια ενεργού ιλύος φέρει το απαραίτητο για τη διεργασία άζωτο. (12). Στην Εικόνα 20 φαίνεται το διάγραμμα ροής για την

συγχώνευση των δύο υποστρωμάτων σε ένα βιολογικό καθαρισμό αστικών υγρών αποβλήτων.



Εικόνα 22: Συνολική διεργασία αναερόβιας συγχώνευσης συμπυκνώματος και περίσσειας ενεργού ιλύος

#### 4.4. Ημερήσια παραγωγή συμπυκνώματος και περίσσειας ενεργού ιλύος ανά κάτοικο

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία καθημερινά ο μέσος όρος περίσσειας ενεργού ιλύος που παράγεται αντιστοιχεί σε 0,04 kg/κάτοικο σε ξηρή βάση (13). Επιπρόσθετα σύμφωνα με τις μετρήσεις που έγιναν στα δείγματα της περίσσειας ενεργού ιλύος που ελήφθησαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η ποσότητα των ολικών στερεών ισούται με 0,04 kg/L. Επομένως ο όγκος της περίσσειας ενεργού ιλύος που παράγεται είναι 1 L /κάτοικο / ημέρα .

Επιπλέον σύμφωνα με την βιβλιογραφία ημερησίως παράγονται 0,05-0,06 kg ζυμώσιμων αστικών αποβλήτων/κάτοικο /ημέρα σε ξηρή βάση (14) . Επίσης σύμφωνα με τις μετρήσεις που έγιναν για την παραγωγή του συμπυκνώματος κατά τη διάρκεια της ξήρασης, η ξηρή μάζα του ζυμώσιμου κλάσματος των αστικών αποβλήτων αντιστοιχεί στο 25% της μάζας του νοπού αποβλήτου . Επομένως το συμπύκνωμα που παράγεται αντιστοιχεί σε 0,18kg/κάτοικο /ημέρα . Επιπλέον η πυκνότητα του συμπυκνώματος μετρήθηκε ίση με 1,1 kg/L . προκύπτει λοιπόν σύμφωνα με τα παραπάνω ο όγκος του συμπυκνώματος που παράγεται είναι ίσος 0,2 L/κάτοικο / ημέρα.

Οι παραπάνω αναλογίες χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα σε βιοαντιδραστήρες διαλείποντος έργου τόσο εργαστηριακής όσο και πιλοτικής κλίμακας προκειμένου να προσομοιάσουμε την αναλογία του συμπυκνώματος και της περίσσειας ενεργού ιλύος που παράγεται σε μία πόλη.

#### 4.5. Πειράματα σε εργαστηριακής κλίμακας βιοαντιδραστήρες διαλείποντος έργου

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων αναερόβιας χώνευσης σε εργαστηριακής κλίμακας βιοαντιδραστήρες διαλείποντος έργου χρησιμοποιήθηκε το σύστημα AMPTS II - Methane potential tests της Bioprocess Control. Στις εννιά από τις δεκαπέντε συνολικά φιάλες του συστήματος προστέθηκαν σε διαφορετική αναλογία συμπύκνωμα, περίσσεια ενεργού ιλύος και αναερόβια λάσπη. Σε τρεις από τις φιάλες προστέθηκε αποκλειστικά και μόνο αναερόβια λάσπη. Οι φιάλες αυτές χρησιμοποιήθηκαν ως αρνητικό control για τον έλεγχο της παραγωγής βιοαερίου από την αναερόβια λάσπη αυτή καθ' αυτή. Τέλος, τρεις φιάλες χρησιμοποιήθηκαν ως θετικό control με την προσθήκη 1,02g κυτταρίνης και 400ml αναερόβιας λάσπης σε καθεμία από αυτές. Η χρήση της κυτταρίνης έχει ως στόχο τον έλεγχο της υδρολυτικής ικανότητας της χρησιμοποιούμενης αναερόβιας λάσπης.

Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται αναλυτικά η αναλογία των αντιδραστηρίων που εισήχθη σε κάθε φιάλη.

Φιάλη	Αναλογία				Συνολικός όγκος (ml)
	Περίσσεια ενεργού ιλύος (ml)	Συμπύκνωμα (ml)	Αναερόβια λάσπη (ml)	Κυτταρίνη (gr)	
1 <sup>η</sup> 2 <sup>η</sup> 3 <sup>η</sup>	305	76	19	-	400
4 <sup>η</sup> 5 <sup>η</sup> 6 <sup>η</sup>	381	-	19	-	400
7 <sup>η</sup> 8 <sup>η</sup> 9 <sup>η</sup>	-	381	19	-	400
10 <sup>η</sup> 11 <sup>η</sup> 12 <sup>η</sup>	-	-	400	-	400
13 <sup>η</sup> 14 <sup>η</sup> 15 <sup>η</sup>	-	-	400	1,02	400

Πίνακας 22: Αναλογία των αντιδραστηρίων σε κάθε φιάλη

Για να γίνει προσδιορισμός της σύστασης του περιεχομένου κάθε φιάλης αναλύθηκαν ως προς τη σύστασή τους το συμπύκνωμα, η περίσσεια ιλύος καθώς και η αναερόβια λάσπη. Πιο συγκεκριμένα έγινε προσδιορισμός των ολικών και των πτητικών αιωρούμενων στερεών, του ολικού και διαλυτού COD, του pH, των πτητικών λιπαρών



οξέων, του ολικού αζώτου, του γαλακτικού οξέος και της αιθανόλης σε κάθε ένα από τα συστατικά των φιαλών. Τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων φαίνονται στους ακόλουθους πίνακες .

### Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά

	Ολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)	Πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/L)
Αναερόβια λάσπη	21,7	12,7
Περίσσεια ενεργού ιλύος	35,8	17,1
Συμπύκνωμα	0,7	0,2

Πίνακας 23: Ολικά και πτητικά στερεά στην αναερόβια λάσπη, την περίσσεια ενεργού ιλύος και το συμπύκνωμα

### Ολικό –Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ( tCOD - sCOD )

	Ολικό COD (gO <sub>2</sub> /L)	Διαλυτό COD (gO <sub>2</sub> /L)
Αναερόβια λάσπη	17,1	0,15
Περίσσεια ενεργού ιλύος	29,0	0,44
Συμπύκνωμα	19,8	19,7

Πίνακας 24: Ολικό και διαλυτό COD στην αναερόβια λάσπη, την περίσσεια ενεργού ιλύος και το συμπύκνωμα

### pH

	pH
Αναερόβια λάσπη	6,93
Περίσσεια ενεργού ιλύος	6,37
Συμπύκνωμα	3,29

Πίνακας 25. Τιμή pH της αναερόβιας λάσπης, της περίσσειας ενεργού ιλύος και του συμπυκνώματος

## Πτητικά λιπαρά οξέα

	Πτητικά λιπαρά οξέα (mg/L)					
	Οξικό οξύ	Προπιονικό οξύ	Ισοβουτυρικό οξύ	Βουτυρικό οξύ	Ισοβαλερικό οξύ	Βαλερικό οξύ
<b>Αναερόβια λάσπη</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Περίσσεια ενεργού ιλύος</b>	101,0	27,7	15,8	23,3	0	0
<b>Συμπύκνωμα</b>	2420,0	135,0	77,5	209,0	21,2	0

Πίνακας 26. Συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων στην αναερόβια λάσπη, στην περίσσεια ενεργού ιλύος και το συμπύκνωμα.

## Ολικό άζωτο (TKN)

	Ολικό άζωτο(mg/L)
<b>Αναερόβια λάσπη</b>	1200
<b>Περίσσεια ενεργού ιλύος</b>	1340
<b>Συμπύκνωμα</b>	18

Πίνακας 27. Συγκέντρωση ολικού αζώτου στην αναερόβια λάσπη, την περίσσεια ενεργού ιλύος και το συμπύκνωμα.

Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν οι τιμές των ανωτέρω παραμέτρων σε κάθε μία από τις φιάλες *durap* πριν και μετά το πέρας της αναερόβιας χώνευσης. Το πείραμα διαλείποντος έργου διήρκεσε συνολικά 20 ημέρες. Η χρονική διάρκεια του πειράματος καθορίστηκε από την παραγωγικότητα του μεθανίου. Μόλις η παραγωγή του μεθανίου μηδενίστηκε πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις στο τελικό δείγμα.

## Ολικό και διαλυτό COD

Φιάλη	Αρχικά		Τελικά	
	Ολικό COD (gO <sub>2</sub> /L)	Διαλυτό COD (gO <sub>2</sub> /L)	Ολικό COD (gO <sub>2</sub> /L)	Διαλυτό COD (gO <sub>2</sub> /L)
1 <sup>η</sup> 2 <sup>η</sup> 3 <sup>η</sup>	26,70	4,10	24,70	0,15
4 <sup>η</sup> 5 <sup>η</sup> 6 <sup>η</sup>	28,40	0,42	20,00	0,13
7 <sup>η</sup> 8 <sup>η</sup>	19,60	18,80	24,90	18,40

9 <sup>η</sup>				
10 <sup>η</sup> 11 <sup>η</sup> 12 <sup>η</sup>	17,1	0,15	4,63	0,13

Πίνακας 28. Ολικό και διαλυτό COD που περιέχονται σε κάθε φιάλη στην αρχή και στο τέλος του πειράματος

Φιάλη	Αρχικά		Τελικά	
	Ολικά στερεά (g/L)	Πτητικά στερεά (g/L)	Ολικά στερεά (g/L)	Πτητικά στερεά (g/L)
1 <sup>η</sup> 2 <sup>η</sup> 3 <sup>η</sup>	28,50	13,70	28,90	12,10
4 <sup>η</sup> 5 <sup>η</sup> 6 <sup>η</sup>	35,10	16,90	23,20	10,10
7 <sup>η</sup> 8 <sup>η</sup> 9 <sup>η</sup>	1,69	0,80	0,29	0,15
10 <sup>η</sup> 11 <sup>η</sup> 12 <sup>η</sup>	21,70	12,70	9,06	4,68

Πίνακας 29: Ολικά και πτητικά στερεά που περιέχονται σε κάθε φιάλη στην αρχή και στο τέλος του πειράματος

Φιάλη	pH	Φιάλη	pH
1 <sup>η</sup> 2 <sup>η</sup> 3 <sup>η</sup>	7,45	7 <sup>η</sup> 8 <sup>η</sup> 9 <sup>η</sup>	4,28
4 <sup>η</sup> 5 <sup>η</sup> 6 <sup>η</sup>	7,52	10 <sup>η</sup> 11 <sup>η</sup> 12 <sup>η</sup>	7,59

Πίνακας 30. Τιμή pH σε κάθε φιάλη στο τέλος του πειράματος

Φιάλη	Πτητικά λιπαρά οξέα (mg/L)					
	Οξικό οξύ	Προπιονικό οξύ	Ισοβουτυρικό οξύ	Βουτυρικό οξύ	Ισοβαλερικό οξύ	Βαλερικό οξύ
1 <sup>η</sup> 2 <sup>η</sup> 3 <sup>η</sup>	536,0	46,9	26,8	57,6	4,1	0
4 <sup>η</sup> 5 <sup>η</sup> 6 <sup>η</sup>	96,1	26,4	15,0	22,2	0	0
7 <sup>η</sup> 8 <sup>η</sup> 9 <sup>η</sup>	2300,0	129,0	73,8	201,0	20,0	0

10 <sup>η</sup> 11 <sup>η</sup> 12 <sup>η</sup>	0	0	0	0	0	0
---	---	---	---	---	---	---

Πίνακας 31: Συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων σε κάθε φιάλη στην αρχή του πειράματος

Φιάλη	Πτητικά λιπαρά οξέα (mg/L)					
	Οξικό οξύ	Προπιονικό οξύ	Ισοβουτυρικό οξύ	Βουτυρικό οξύ	Ισοβαλερικό οξύ	Βαλερικό οξύ
1 <sup>η</sup> 2 <sup>η</sup> 3 <sup>η</sup>	0	0	0	0	0	0
4 <sup>η</sup> 5 <sup>η</sup> 6 <sup>η</sup>	0	0	0	0	0	0
7 <sup>η</sup> 8 <sup>η</sup> 9 <sup>η</sup>	2430,0	144,0	69,9	217,0	19,2	0
10 <sup>η</sup> 11 <sup>η</sup> 12 <sup>η</sup>	0	0	0	0	0	0

Πίνακας 32: Συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων σε κάθε φιάλη στο τέλος του πειράματος

Φιάλη	Ολικό άζωτο (mg/L)	Φιάλη	Ολικό άζωτο (mg/L)
1 <sup>η</sup> 2 <sup>η</sup> 3 <sup>η</sup>	1080	7 <sup>η</sup> 8 <sup>η</sup> 9 <sup>η</sup>	74
4 <sup>η</sup> 5 <sup>η</sup> 6 <sup>η</sup>	1340	10 <sup>η</sup> 11 <sup>η</sup> 12 <sup>η</sup>	1200

Πίνακας 33: Συγκέντρωση ολικού αζώτου σε κάθε φιάλη στην αρχή του πειράματος.

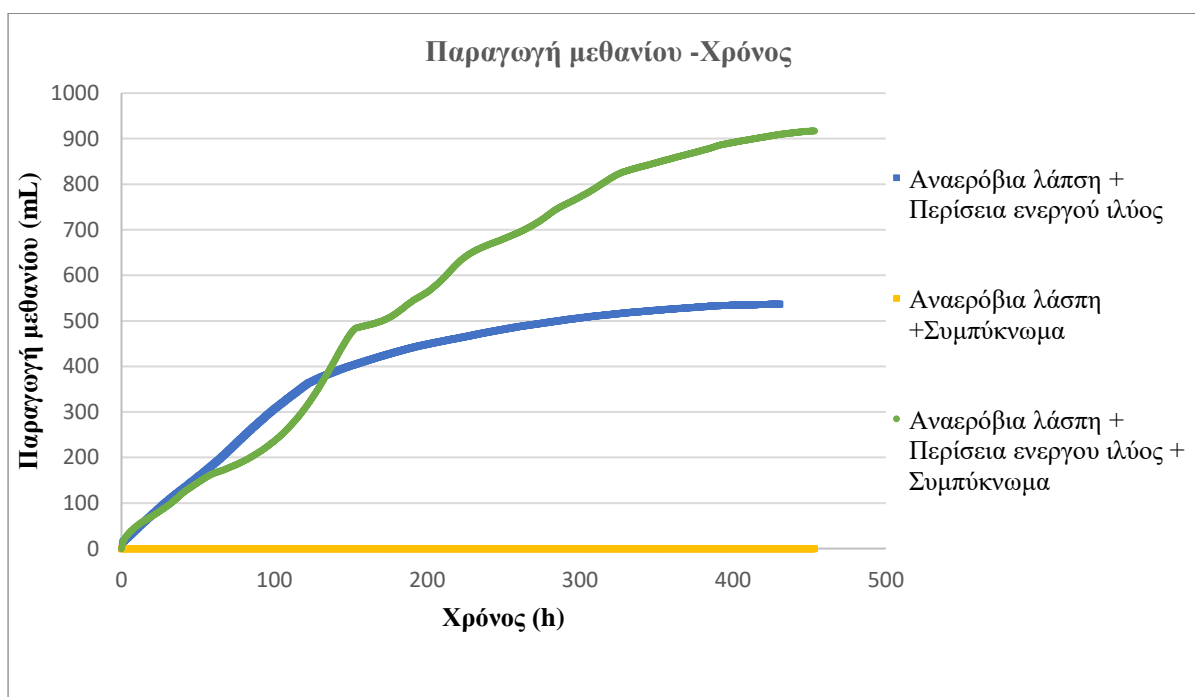
### Αποτελέσματα παραγωγής μεθανίου

Η μεγαλύτερη ποσότητα μεθανίου παράχθηκε στις φιάλες που περιείχαν την αναερόβια λάσπη, την περίσσεια ενεργού ιλύος και το συμπύκνωμα. Συγκεκριμένα η μέση ποσότητα μεθανίου που παράχθηκε σε αυτές τις φιάλες από την αναερόβια συγχώνευση των δύο υποστρωμάτων (αφαιρώντας την ποσότητα του μεθανίου που παράχθηκε από το εμβόλιο της αναερόβιας λάσπης) ήταν ίση με 898 ml. Στις φιάλες που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα αποκλειστικά και μόνο περίσσεια ενεργού ιλύος η μέση ποσότητα μεθανίου που παράχθηκε κατά την αναερόβια χώνευση υπολογίστηκε ίση με 537 ml. Αντίθετα, στις φιάλες που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα το συμπύκνωμα, η αναερόβια χώνευση κατεστάλη πλήρως με αποτέλεσμα την μηδενική παραγωγή μεθανίου. Η πλήρης καταστολή της αναερόβιας χώνευσης οφείλεται στην απουσία του απαραίτητου για την αναερόβια χώνευση- και γενικά για κάθε βιολογική διεργασία- αζώτου. Η κινητική της αναερόβιας χώνευσης της κυτταρίνης που

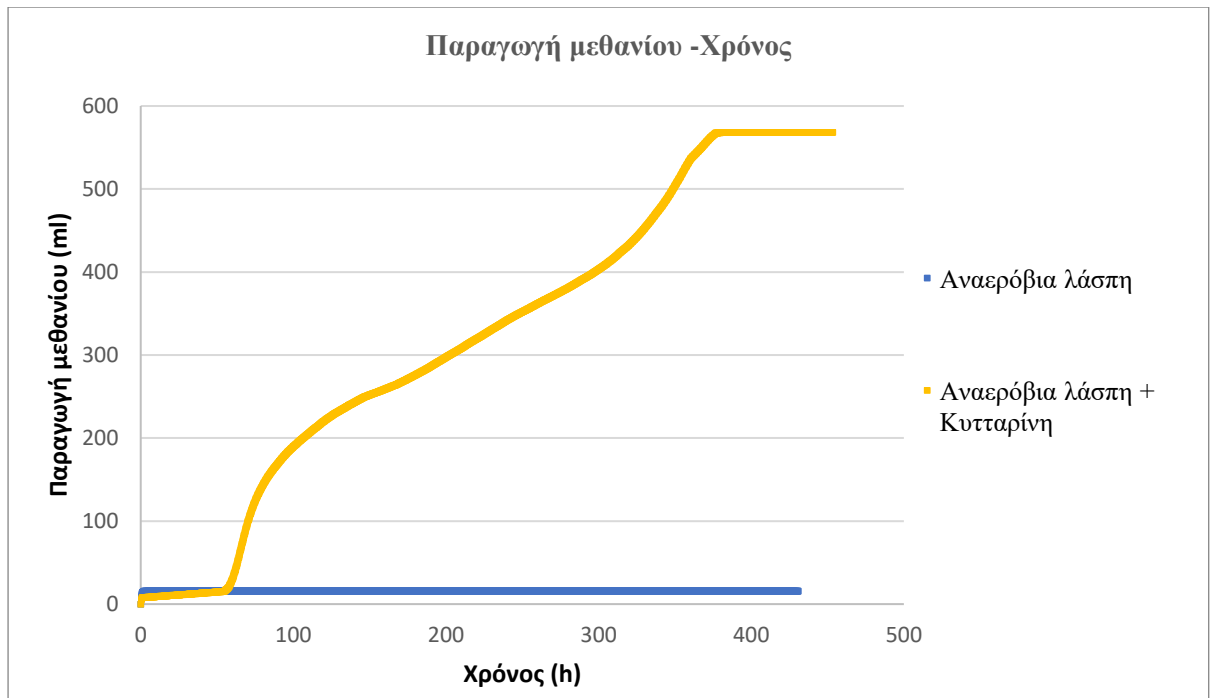
απεικονίζεται στο διάγραμμα 11 είναι ενδεικτική της ικανότητας υδρόλυσης του χρησιμοποιούμενου εμβολίου αναερόβιας λάσπης. Γίνεται αντιληπτό ότι η αναερόβια συγχώνευση των δύο υποστρωμάτων συνέβαλε θετικά στην παραγωγή μεθανίου από τα δύο υποστρώματα με αποτέλεσμα τον διπλασιασμό της μέσης παραγωγής μεθανίου ανά γραμμάριο tCOD. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνεται αναλυτικά η μέση παραγωγή μεθανίου ανάλογα με τη σύσταση του μίγματος .

Σύσταση	Μέση παραγωγή μεθανίου (Nml)	Μέση παραγωγή μεθανίου από το υπόστρωμα (Nml)	Μέση παραγωγή μεθανίου από το υπόστρωμα/ g tCOD (Nml/ g O <sub>2</sub> /L)
Αναερόβια + Περίσσεια ενεργού ιλύος	552	537	18,9
Αναερόβια + Περίσσεια ενεργού ιλύος + Συμπύκνωμα	913	898	33,6
Αναερόβια λάσπη + Συμπύκνωμα	0	-	-
Αναερόβια λάσπη	15,6	-	-
Αναερόβια λάσπη + Κυτταρίνη	568	553	-

Πίνακας 34: Μέση παραγωγή μεθανίου ανάλογα με το περιεχόμενο της φιάλης



Διάγραμμα 10: Παραγωγή μεθανίου ανά ώρα



Διάγραμμα 11: Παραγωγή μεθανίου ανά ώρα

#### 4.6.Πρώτος κύκλος λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας διαλείποντος έργου

Στον αντιδραστήρα προστέθηκαν κατά την εκκίνηση του πρώτου κύκλου λειτουργίας 20 λίτρα συμπυκνώματος, 80 λίτρα περίσσειας ενεργού ιλύος και 5 λίτρα αναερόβιας λάσπης ως εμβόλιο. Ο πρώτος κύκλος διήρκησε 42 ημέρες. Κατά τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα λαμβανόταν τακτικά δείγμα από το εσωτερικό του , ώστε να εξεταστεί η διακύμανση των χαρακτηριστικών του περιεχομένου του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης. Μέσω της μηχανικής ανάδευσης επιτυγχάνεται πλήρη ανάδευση του περιεχομένου του αντιδραστήρα, καθώς δείγματα που λαμβάνονται από βάνες δειγματοληψίας που είναι τοποθετημένες σε διαφορετικά σημεία καθ' ύψος του αντιδραστήρα φέρουν τα ίδια χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα σε κάθε δείγμα έγινε προσδιορισμός των ολικών και των πτητικών αιωρούμενων στερεών, του pH, του ολικού και του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, των πτητικών λιπαρών οξέων, του γαλακτικού οξέος , της αιθανόλης και του ολικού αζώτου . Επιπλέον σε δείγματα από το παραγόμενο αέριο έγινε προσδιορισμός του ποσοστού μεθανίου που περιείχαν.

	Όγκος (L)
Περίσσεια ενεργού ιλύος	80
Συμπύκνωμα	20
Αναερόβια λάσπη	5

Πίνακας 35: Περιεχόμενο αντιδραστήρα κατά την έναρξη του πρώτου κύκλου λειτουργίας

### Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά

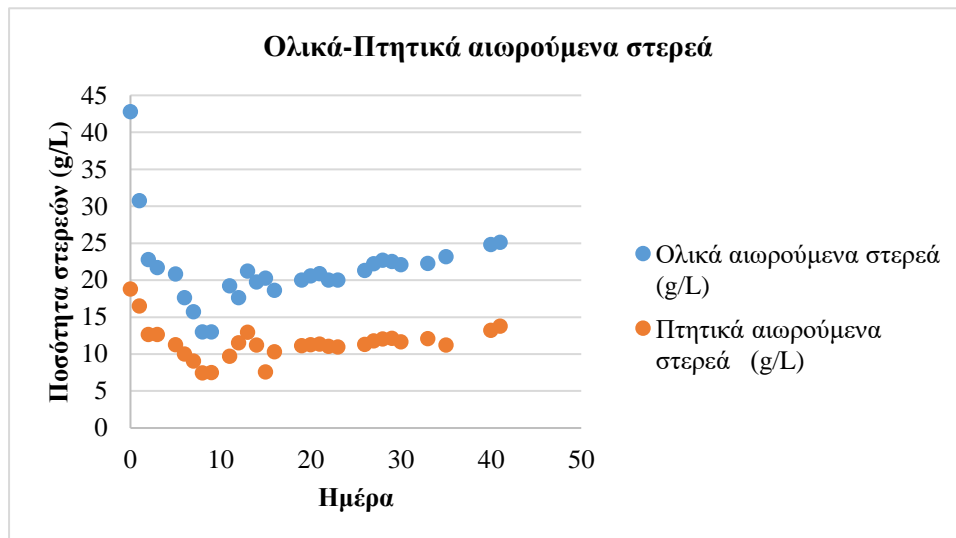
	Ολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)	Πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/L)
Περίσσεια ενεργού ιλύος	54,0	24,4
Συμπύκνωμα	0,14	0,07
Αναερόβια λάσπη	18,8	9,59

Πίνακας 36: Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά της περίσσειας ενεργού ιλύος, του συμπυκνώματος και της αναερόβιας λάσπης που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα

Ημέρα	Ολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)	Πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/L)	Ημέρα	Ολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)	Πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/L)
<b>0</b>	42,8	18,8	<b>13</b>	21,2	13,0
<b>1</b>	30,8	16,5	<b>14</b>	19,8	11,2
<b>2</b>	22,8	12,6	<b>15</b>	20,2	7,58
<b>3</b>	21,7	12,6	<b>16</b>	18,6	10,3
<b>5</b>	20,8	11,2	<b>19</b>	20,0	11,1
<b>6</b>	17,6	10,0	<b>20</b>	20,6	11,2
<b>7</b>	15,7	9,06	<b>21</b>	20,9	11,3
<b>8</b>	13,1	7,45	<b>22</b>	20,0	11,0
<b>9</b>	13,0	7,5	<b>23</b>	20,0	11,0
<b>11</b>	19,2	9,68	<b>26</b>	21,3	11,3
<b>12</b>	17,6	11,5	<b>27</b>	22,2	11,8
<b>29</b>	22,5	12,1	<b>35</b>	23,2	11,2
<b>30</b>	22,1	11,7	<b>40</b>	24,8	13,2
<b>33</b>	22,2	12,1	<b>41</b>	25,1	13,8

Πίνακας 37: Διακύμανση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών ανά ημέρα





Διάγραμμα 12: Διακύμανση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών ανά ημέρα

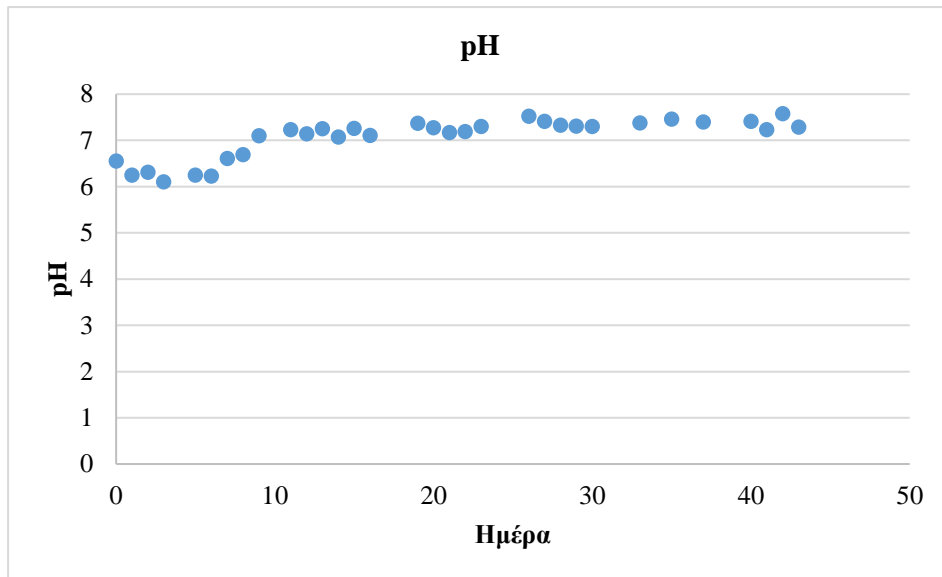
## pH

	pH
Περίσσεια ενεργού ιλύος	6,52
Συμπύκνωμα	4,04
Αναερόβια λάσπη	7,56

Πίνακας 38: pH της περίσσειας ενεργού ιλύος, του συμπυκνώματος και της αναερόβιας λάσπης που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα

Ημέρα	pH	Ημέρα	pH	Ημέρα	pH	Ημέρα	pH
0	6,55	9	7,10	20	7,27	33	7,38
1	6,25	11	7,23	21	7,17	35	7,46
2	6,31	12	7,14	22	7,19	37	7,40
3	6,10	13	7,25	23	7,30	40	7,41
5	6,25	14	7,07	26	7,52	41	7,23
6	6,23	15	7,26	27	7,41	42	7,58
7	6,61	16	7,11	29	7,31	43	7,29
8	6,69	19	7,37	30	7,30		

Πίνακας 39. Διακύμανση pH ανά ημέρα



Διάγραμμα 13: Διακύμανση pH ανά ημέρα

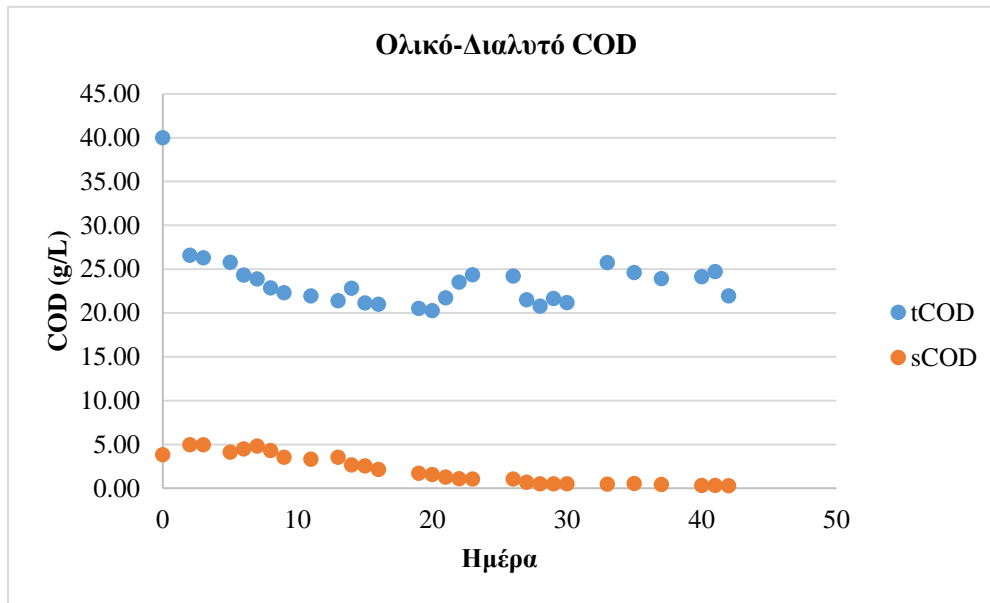
### Ολικό -Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ( tCOD-sCOD )

	Ολικό COD (gO <sub>2</sub> /L)	Διαλυτό COD (gO <sub>2</sub> /L)
Περίσσεια ενεργού ιλύος	48,2	1,5
Συμπύκνωμα	12,0	10,6
Αναερόβια λάσπη	22,8	1,6

Πίνακας 40: Ολικό και διαλυτό COD της περίσσειας ενεργού ιλύος, του συμπυκνώματος και της αναερόβιας λάσπης που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα

Ημέρα	Ολικό COD (gO <sub>2</sub> /L)	Διαλυτό COD (gO <sub>2</sub> /L)	Ημέρα	Ολικό COD (gO <sub>2</sub> /L)	Διαλυτό COD (gO <sub>2</sub> /L)
0	40,0	3,82	21	21,7	1,26
2	26,6	4,94	22	23,5	1,09
3	26,3	4,95	23	24,4	1,05
5	25,8	4,10	26	24,2	1,04
6	24,3	4,48	27	21,5	0,66
7	23,9	4,80	28	20,8	0,49
8	22,8	4,28	29	21,7	0,50
9	22,3	3,51	30	21,2	0,51
11	21,9	3,30	33	25,7	0,47
13	21,4	3,51	35	24,6	0,54
14	22,8	2,66	37	23,9	0,41
15	21,1	2,54	40	24,1	0,32
16	20,9	2,13	41	24,7	0,31
19	20,5	1,71	42	21,9	0,28
20	20,2	1,56			

Πίνακας 41: Διακύμανση ολικού και διαλυτού COD ανά ημέρα



Διάγραμμα 14: Διακύμανση ολικού και διαλυτού COD ανά ημέρα

### Πτητικά λιπαρά οξέα

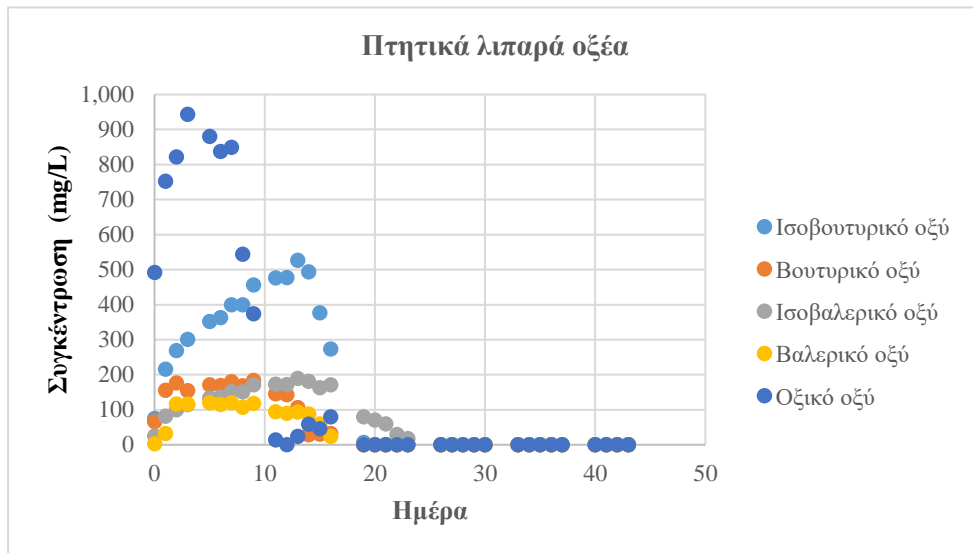
	Πτητικά λιπαρά οξέα ( mg/L )					
	Οξικό οξύ	Προπιονικό οξύ	Ισοβουτυρικό οξύ	Βουτυρικό οξύ	Ισοβαλερικό οξύ	Βαλερικό οξύ
<b>Περίσσεια ενεργού ιλύος</b>	188,0	160,0	119,0	52,0	41,0	9,0
<b>Συμπύκνωμα</b>	1530,0	104,0	85,5	144,0	24,9	0
<b>Αναερόβια λάσπη</b>	97,8	21,9	0	26,4	0	0

Πίνακας 42: Συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων στη περίσσεια ενεργού ιλύος, στο συμπύκνωμα και στη αναερόβια λάσπη που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα

<b>Ημέρα</b>	<b>Οξικό οξύ</b>	<b>Προπιονικό οξύ</b>	<b>Ισοβουτυρικό οξύ</b>	<b>Βουτυρικό οξύ</b>	<b>Ισοβαλερικό οξύ</b>	<b>Βαλερικό οξύ</b>
<b>0</b>	492,0	131,0	74,6	66,1	25,2	2,74
<b>1</b>	752,0	263,0	216,0	155,0	81,2	32,0
<b>2</b>	822,0	294,0	269,0	177,0	99,7	116,0
<b>3</b>	944,0	267,0	301,0	154,0	114,0	116,0
<b>5</b>	880,0	299,0	353,0	171,0	134,0	120,0
<b>6</b>	837,0	303,0	363,0	169,0	137,0	115,0
<b>7</b>	849,0	328,0	400,0	180,0	152,0	120,0
<b>8</b>	544,0	310,0	400,0	169,0	151,0	107,0
<b>9</b>	374,0	348,0	456,0	184,0	171,0	118,0
<b>11</b>	13,9	303,0	476,0	145,0	173,0	94,3
<b>12</b>	0	298,0	477,0	143,0	172,0	90,0
<b>13</b>	23,9	315,0	527,0	106,0	189,0	94,0
<b>14</b>	58,7	332,0	494,0	28,2	182,0	88,3
<b>15</b>	46,2	291,0	377,0	30,5	163,0	59,7
<b>16</b>	79,8	372,0	274,0	32,3	172,0	23,8
<b>19</b>	0	432,0	6,84	0	79,6	0
<b>20</b>	0	392,0	0	0	70,4	0
<b>21</b>	0	429,0	0	0	60,0	0
<b>22</b>	0	389,0	0	0	29,5	0
<b>23</b>	0	380,0	0	0	17,1	0
<b>26</b>	0	23,9	0	0	0	0
<b>27</b>	0	0	0	0	0	0
<b>28</b>	0	0	0	0	0	0
<b>29</b>	0	0	0	0	0	0
<b>30</b>	0	0	0	0	0	0
<b>33</b>	0	0	0	0	0	0

34	0	0	0	0	0	0
35	0	0	0	0	0	0
36	0	0	0	0	0	0
37	0	0	0	0	0	0
40	0	0	0	0	0	0
41	0	0	0	0	0	0
42	0	0	0	0	0	0
43	0	0	0	0	0	0

Πίνακας 43: Διακύμανση συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων ανά ημέρα



Διάγραμμα 15: Διακύμανση συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων ανά ημέρα

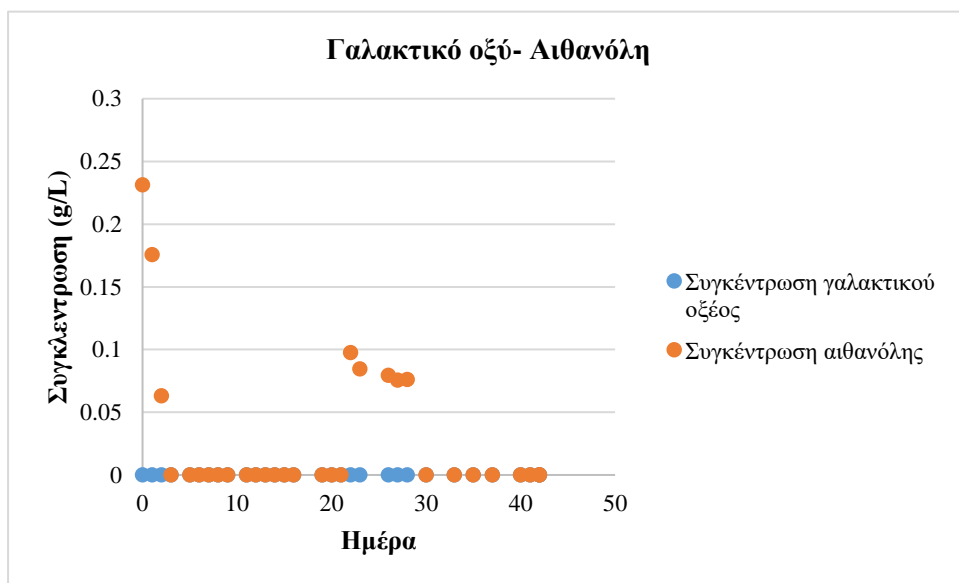
### Γαλακτικό οξύ-Αιθανόλη

	Συγκέντρωση γαλακτικού οξέος (mg/L)	Συγκέντρωση αιθανόλης (mg/L)
Περίσσεια ενεργού ιλύος	0	0
Συμπύκνωμα	0	2,08
Αναερόβια λάσπη	0	0,22

Πίνακας 44: Συγκέντρωση γαλακτικού οξέος και αιθανόλης στη περίσσεια ενεργού ιλύος, στο συμπύκνωμα και στη αναερόβια λάσπη που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα

Ημέρα	Συγκέντρωση γαλακτικού οξέος (g/L)	Συγκέντρωση αιθανόλης (g/L)	Ημέρα	Συγκέντρωση γαλακτικού οξέος (g/L)	Συγκέντρωση αιθανόλης (g/L)
0	0	0,23	19	0	0
1	0	0,17	20	0	0
2	0	0,06	21	0	0
3	0	0	22	0	0,09
5	0	0	23	0	0,08
6	0	0	26	0	0,08
7	0	0	27	0	0,07
8	0	0	28	0	0,07
9	0	0	30	0	0
11	0	0	33	0	0
12	0	0	35	0	0
13	0	0	37	0	0
14	0	0	40	0	0
15	0	0	41	0	0
16	0	0	42	0	0

Πίνακας 45: Διακύμανση συγκέντρωσης γαλακτικού οξέος και αιθανόλης ανά ημέρα



Διάγραμμα 16: Διακύμανση συγκέντρωσης γαλακτικού οξέος και αιθανόλης ανά ημέρα

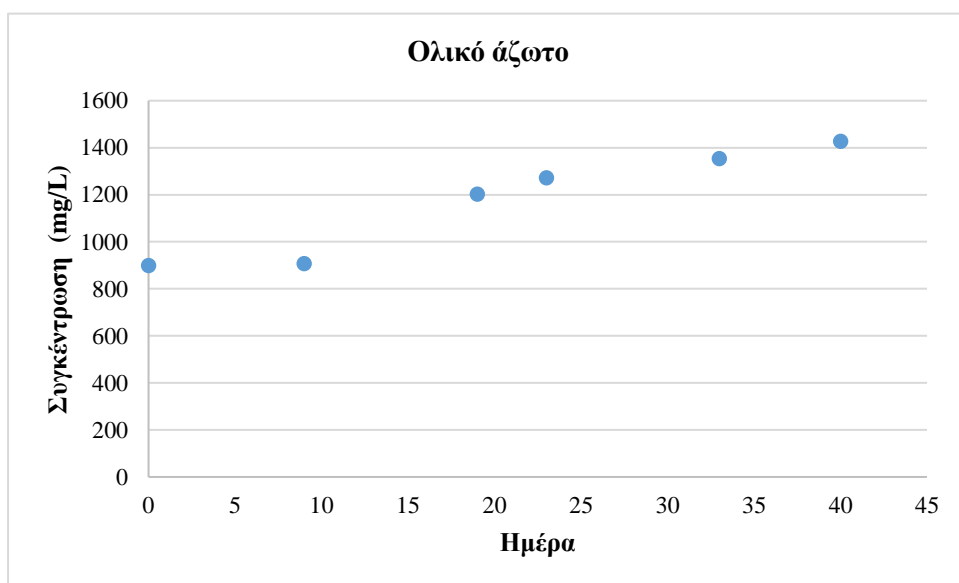
## Συγκέντρωση ολικού αζώτου ( TKN)

	Συγκέντρωση ολικού αζώτου (mg/L)
Περίσσεια ενεργού ιλύος	1240
Συμπύκνωμα	7,3
Αναερόβια λάσπη	1850

Πίνακας 46: Συγκέντρωση ολικού αζώτου στη περίσσεια ενεργού ιλύος, στο συμπύκνωμα και στη αναερόβια λάσπη που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα

Ημέρα	Συγκέντρωση ολικού αζώτου (mg/L)	Ημέρα	Συγκέντρωση ολικού αζώτου (mg/L)
0	898	23	1270
9	907	33	1350
19	1200	40	1430

Πίνακας 47: Διακύμανση συγκέντρωσης ολικού αζώτου ανά ημέρα



Διάγραμμα 17: Διακύμανση συγκέντρωσης ολικού αζώτου ανά ημέρα

Η αύξηση της συγκέντρωσης του ολικού αζώτου ενδεχομένως οφείλεται στην εξάτμιση του περιεχόμενου νερού.

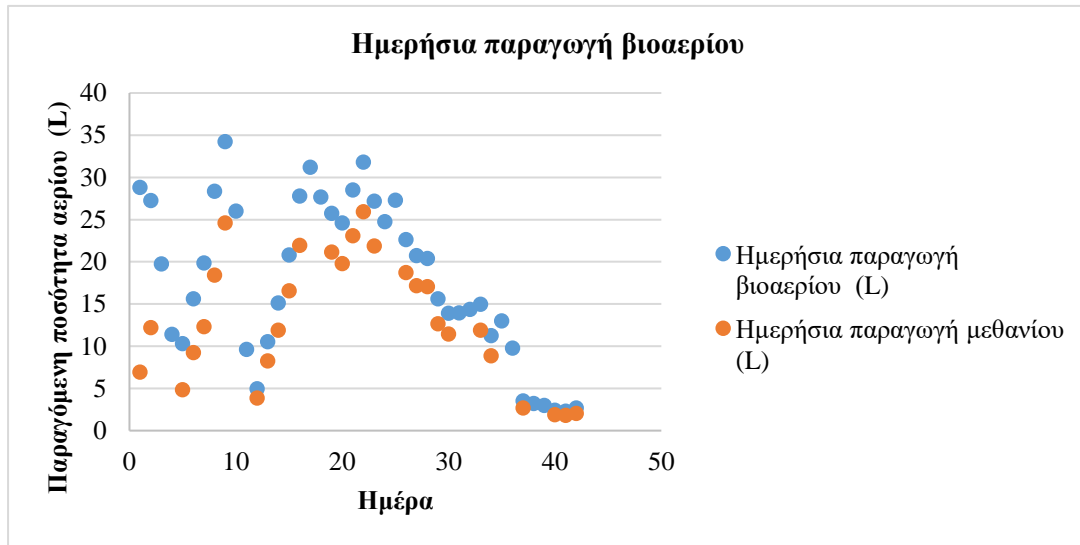
## Παραγωγή βιοαερίου

Ημέρα	Ημερήσια παραγωγή βιοαερίου (L)	Ημερήσια παραγωγή μεθανίου (L)	Συνολική παραγωγή βιοαερίου (L)
1	28,8	6,9	28,8
2	27,3	12,2	56,1
3	19,8	-	75,8
4	11,4	-	87,3
5	10,3	4,8	97,6
6	15,6	9,2	113,0
7	19,9	12,3	133,0
8	28,4	18,4	161,0
9	34,2	24,6	196,0
10	26,0	-	222,0
11	9,6	-	231,0
12	5,0	3,9	236,0
13	10,5	8,3	247,0
14	15,1	11,9	262,0
15	20,9	16,6	283,0
16	27,8	22,0	310,0
17	31,2	-	342,0
18	27,7	-	370,0
19	25,7	21,1	395,0
20	24,6	19,8	420,0
21	28,5	23,1	448,0
22	31,8	25,9	480,0
23	27,2	21,9	507,0
24	24,8	-	532,0
25	27,3	-	559,0

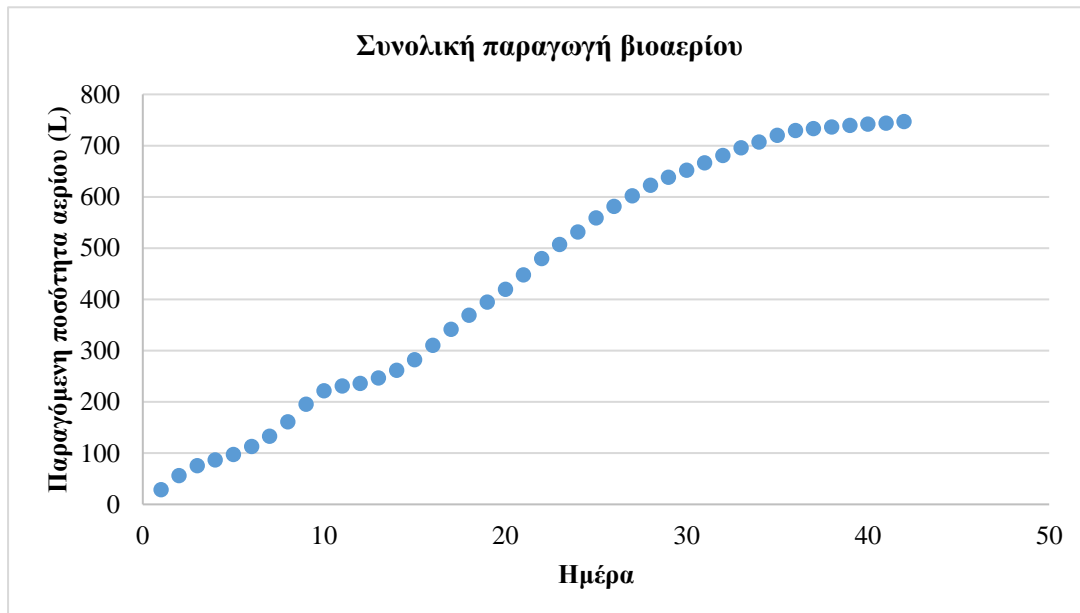


<b>26</b>	22,7	18,7	582,0
<b>27</b>	20,7	17,2	603,0
<b>28</b>	20,4	17,1	623,0
<b>29</b>	15,6	12,7	639,0
<b>30</b>	13,9	11,5	653,0
<b>31</b>	14,0	-	667,0
<b>32</b>	14,4	-	681,0
<b>33</b>	15,0	11,9	696,0
<b>34</b>	11,3	8,9	707,0
<b>35</b>	13,0	-	720,0
<b>36</b>	9,79	-	730,0
<b>37</b>	3,5	2,7	733,0
<b>38</b>	3,2	-	737,0
<b>39</b>	3,0	-	740,0
<b>40</b>	2,4	1,9	742,0
<b>41</b>	2,3	1,8	745,0
<b>42</b>	2,7	2,0	747,0

*Πίνακας 48: Ημερήσια παραγωγή βιοαερίων και μεθανίου και συνολική παραγωγή βιοαερίου*



Διάγραμμα 18: Ημερήσια παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου



Διάγραμμα 19: Συνολική παραγωγή βιοαερίου ανά ημέρα

#### 4.7. Δεύτερος κύκλος λειτουργίας του πιλοτικού βιοαντιδραστήρα ως αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου

Υψηλές συγκεντρώσεις VFAs λειτουργούν ανασταλτικά για την αναερόβια χώνευση (5). Το συμπύκνωμα περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις οξικού οξέος, οι οποίες μπορεί να είναι υπεύθυνες για την παρεμπόδιση που παρατηρήθηκε κατά τις πρώτες μέρες λειτουργίας τόσο των εργαστηριακών όσο και του πιλοτικού βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Επομένως, κρίθηκε σκόπιμη η λειτουργία του βιοαντιδραστήρα ως ημιδιαλείποντος έργου με την προσθήκη 1L συμπυκνώματος σε ημερήσια βάση.

	Όγκος (L)
Περίσσεια ενεργού ιλύος	80
Συμπύκνωμα	1
Αναερόβια λάσπη	5

Πίνακας 49: Περιεχόμενο αντιδραστήρα κατά την έναρξη του δεύτερου κύκλου λειτουργίας.

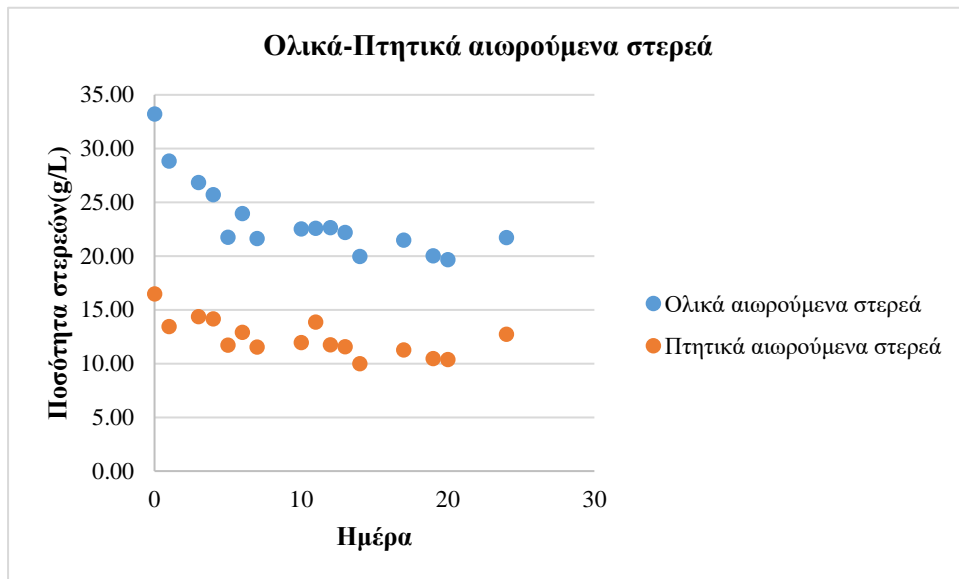
#### Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά

	Ολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)	Πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/L)
Περίσσεια ενεργού ιλύος	30,7	15,7
Συμπύκνωμα	0,09	0,03
Αναερόβια λάσπη	33,2	25,2

Πίνακας 50: Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά της περίσσειας ενεργού ιλύος, του συμπυκνώματος και της αναερόβιας λάσπης που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα.

Ημέρα	Ολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)	Πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/L)	Ημέρα	Ολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)	Πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/L)
0	33,2	16,5	11	22,6	13,9
1	28,9	13,4	12	22,6	11,8
3	26,8	14,4	13	22,2	11,6
4	25,7	14,2	14	20,0	10,0
5	21,7	11,7	17	21,5	11,3
6	24,0	12,9	19	20,0	10,5
7	21,6	11,5	20	19,7	10,4
10	22,5	12,0	24	21,7	12,7

Πίνακας 51: Διακύμανση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών ανά ημέρα



Διάγραμμα 20: Διακύμανση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών ανά ημέρα.

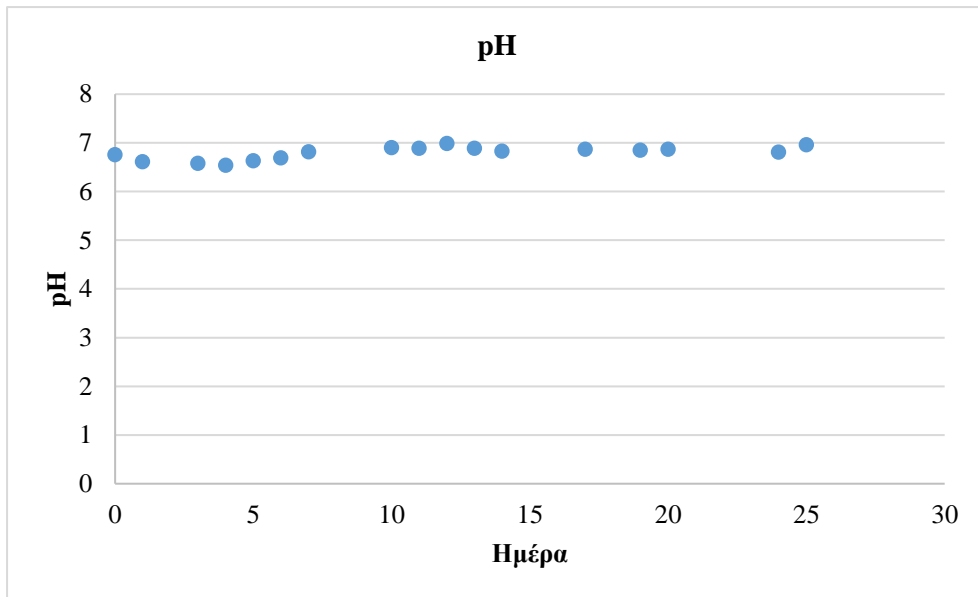
## pH

	pH
Περίσσεια ενεργού ιλύος	6,87
Συμπύκνωμα	4,35
Αναερόβια λάσπη	7,16

Πίνακας 52: pH της περίσσειας ενεργού ιλύος, του συμπυκνώματος και της αναερόβιας λάσπης που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα.

Ημέρα	pH	Ημέρα	pH
0	6,76	12	6,99
1	6,61	13	6,89
3	6,58	14	6,83
4	6,54	17	6,87
5	6,63	19	6,85
6	6,69	20	6,87
7	6,82	24	6,81
10	6,90	25	6,96
11	6,89		

Πίνακας 53: Διακύμανση pH ανά ημέρα.



Διάγραμμα 21: Διακύμανση pH ανά ημέρα

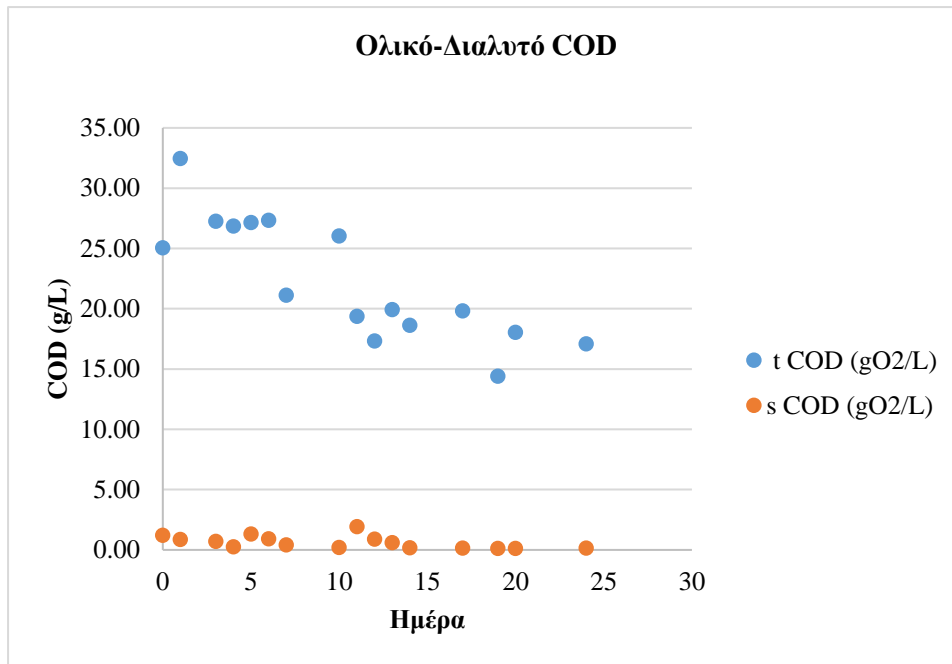
### Ολικό -Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ( tCOD-sCOD )

	Ολικό COD (gO <sub>2</sub> /L)	Διαλυτό COD (gO <sub>2</sub> /L)
Περίσσεια ενεργού ιλύος	32,5	0,32
Συμπύκνωμα	7,70	5,86
Αναερόβια λάσπη	35,2	0,13

Πίνακας 54: Ολικό και διαλυτό COD της περίσσειας ενεργού ιλύος, του συμπυκνώματος και της αναερόβιας λάσπης που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα

Ημέρα	Ολικό COD (gO <sub>2</sub> /L)	Διαλυτό COD (gO <sub>2</sub> /L)
0	25,0	1,21
1	32,5	0,87
3	27,3	0,71
4	26,9	0,25
5	27,2	1,32
6	27,4	0,93
7	21,1	0,42
10	26,1	0,20
11	19,4	1,94
12	17,3	0,89
13	19,9	0,60
14	18,6	0,18
17	19,8	0,15
19	14,4	0,13
20	18,0	0,13
24	17,1	0,15

Πίνακας 55: Διακύμανση ολικού και διαλυτού COD ανά ημέρα



Διάγραμμα 22: Διακύμανση ολικού και διαλυτού COD ανά ημέρα

### Πτητικά λιπαρά οξέα

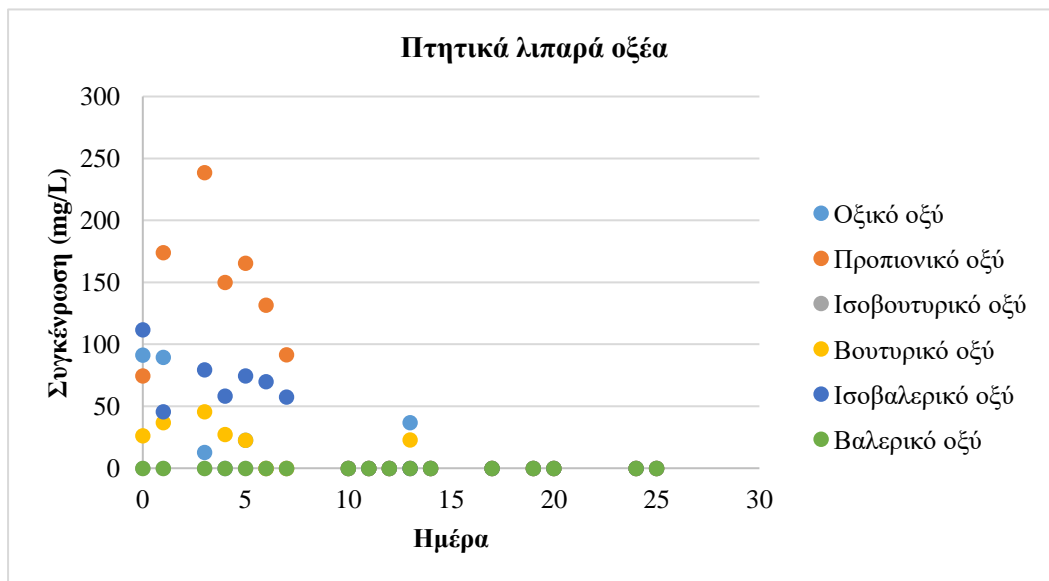
	Πτητικά λιπαρά οξέα ( mg/L )					
	Οξικό οξύ	Προπιονικό οξύ	Ισοβουτυρικό οξύ	Βουτυρικό οξύ	Ισοβαλερικό οξύ	Βαλερικό οξύ
<b>Περίσσεια ενεργού ιλύος</b>	57,60	54,0	0	23,0	7,0	0
<b>Συμπύκνωμα</b>	1120,0	123,0	0	145,0	20,3	0
<b>Αναερόβια λάσπη</b>	0	0	0	0	0	0

Πίνακας 56: Συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων στη περίσσεια ενεργού ιλύος, στο συμπύκνωμα και στη αναερόβια λάσπη που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα

Ημέρα	Οξικό οξύ	Προπιονικό οξύ	Ισοβουτυρικό οξύ	Βουτυρικό οξύ	Ισοβαλερικό οξύ	Βαλερικό οξύ
<b>0</b>	91,3	75,0	0	26,2	113,0	0
<b>1</b>	89,5	174,0	0	36,7	45,5	0
<b>3</b>	12,8	239,0	0	45,7	79,4	0
<b>4</b>	0	150,0	0	27,4	58,3	0
<b>5</b>	22,5	166,0	0	22,6	74,5	0

6	0	132,0	0	0	69,8	0
7	0	91,6	0	0	57,5	0
10	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0
13	36,9	0	0	22,9	0	0
14	0	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0
24	0	0	0	0	0	0
25	0	0	0	0	0	0

Πίνακας 57: Διακύμανση συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων ανά ημέρα



Διάγραμμα 23: Διακύμανση συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων ανά ημέρα

### Γαλακτικό οξύ-Αιθανόλη

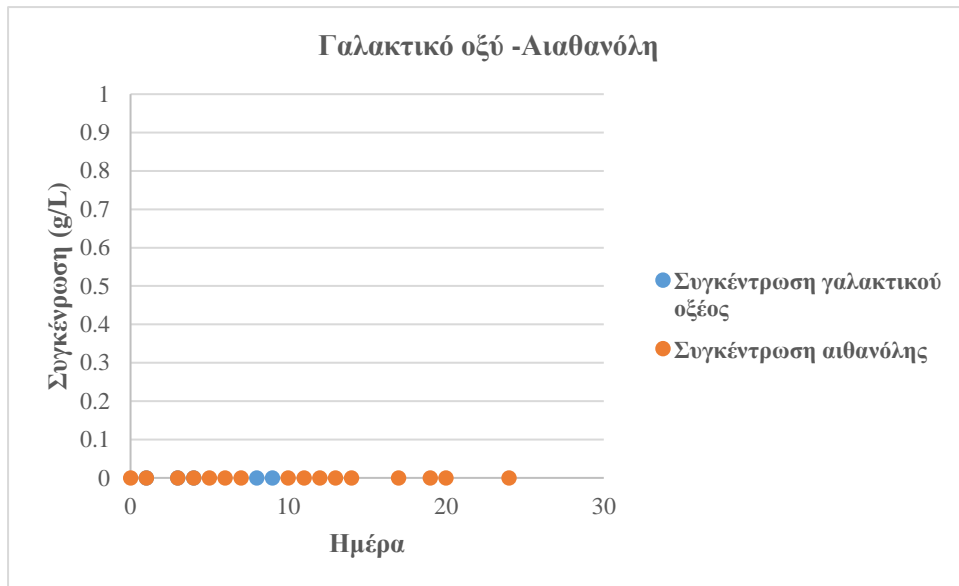
	Συγκέντρωση γαλακτικού οξέος (mg/L)	Συγκέντρωση αιθανόλης (mg/L)
Περίσσεια ενεργού ιλύος	0	0
Συμπύκνωμα	0	0,07
Αναερόβια λάσπη	0	0,22

*Πίνακας 58: Συγκέντρωση γαλακτικού οξέος και αιθανόλης στη περίσσεια ενεργού ιλύος, στο συμπύκνωμα και στη αναερόβια λάσπη που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα*

Ημέρα	Συγκέντρωση γαλακτικού οξέος (g/L)	Συγκέντρωση αιθανόλης (g/L)
0	0	0
1	0	0
3	0	0
4	0	0
5	0	0
6	0	0
7	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0
14	0	0
17	0	0
19	0	0
20	0	0
24	0	0
25	0	0

*Πίνακας 59 : Διακόμανση συγκέντρωσης γαλακτικού οξέος και αιθανόλης ανά ημέρα*





Διάγραμμα 24: Διακύμανση συγκέντρωσης γαλακτικού οξέος και αιθανόλης ανά ημέρα

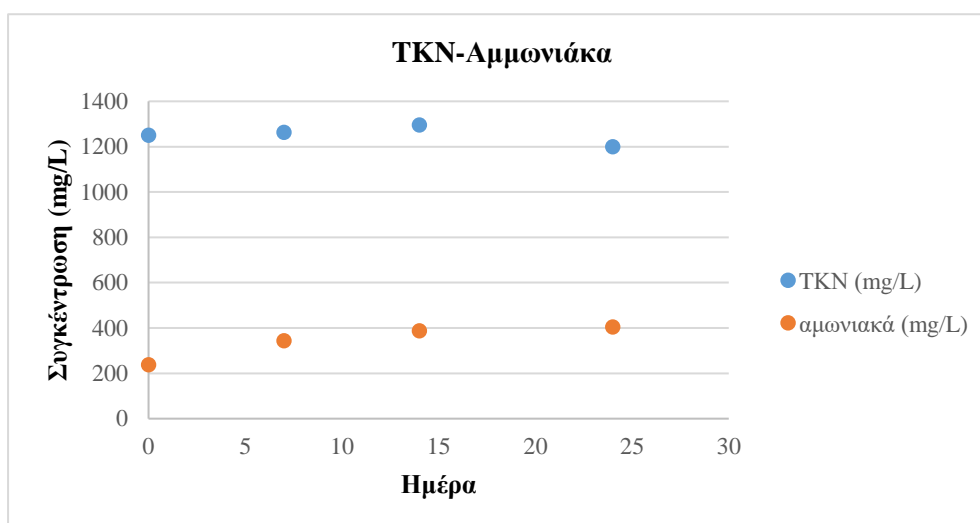
### Συγκέντρωση ολικού αζώτου(TKN)-Αμμωνιακών

	Συγκέντρωση ολικού αζώτου (mg/L)
Περίσσεια ενεργού ιλύος	1260
Συμπύκνωμα	20
Αναερόβια λάσπη	1250

Πίνακας 60: Συγκέντρωση ολικού αζώτου στη περίσσεια ενεργού ιλύος, στο συμπύκνωμα και στη αναερόβια λάσπη που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα

Ημέρα	Συγκέντρωση ολικού αζώτου (mg/L)	Συγκέντρωση αμμωνιακών (mg/L)
<b>0</b>	1250	237
<b>7</b>	1260	344
<b>14</b>	1270	388
<b>24</b>	1200	404

Πίνακας 61 : Διακύμανση συγκέντρωσης ολικού αζώτου και αμμωνιακών ανά ημέρα



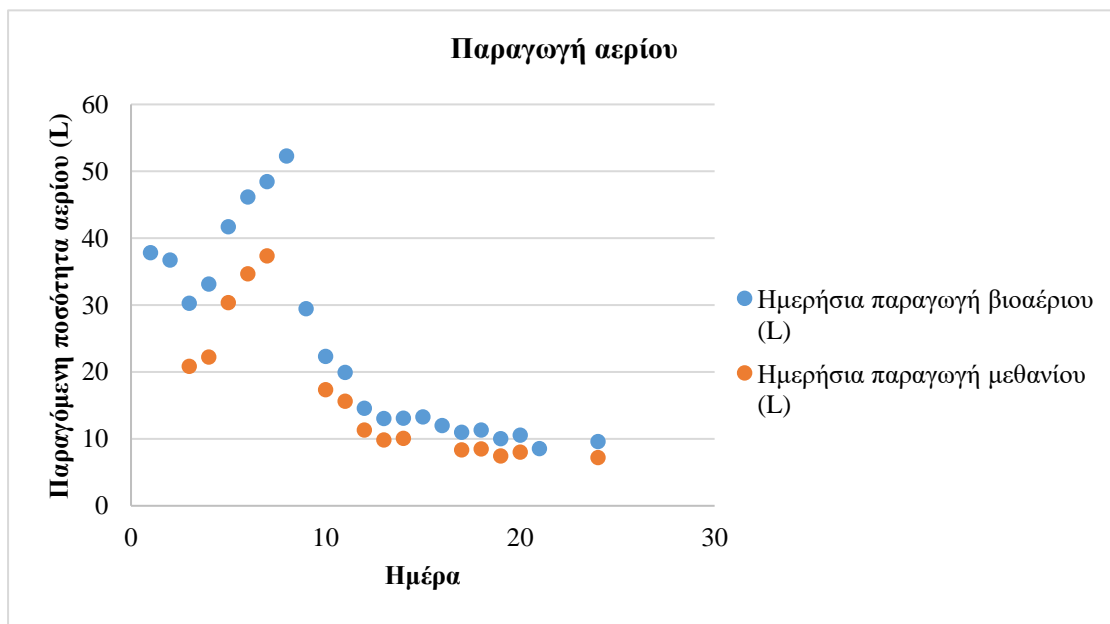
Διάγραμμα 25: Διακύμανση συγκέντρωσης ολικού αζώτου και αμμωνιακών ανά ημέρα

### Παραγωγή βιοαερίου

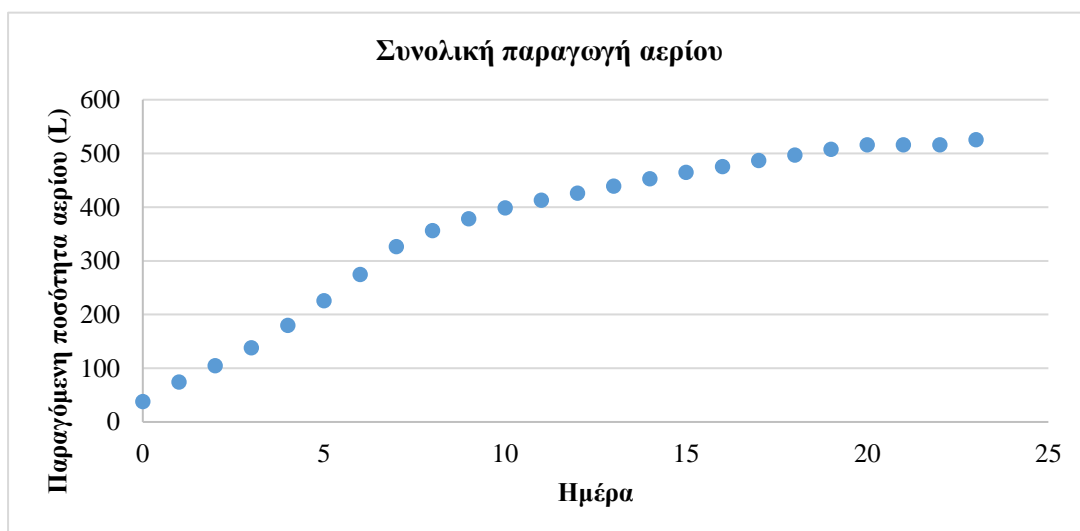
Ημέρα	Ημερήσια παραγωγή βιοαερίου (L)	Ημερήσια παραγωγή μεθανίου (L)	Συνολική παραγωγή βιοαερίου (L)
1	37,9	-	37,9
2	36,8	-	74,7
3	30,3	20,9	105,0
4	33,2	22,3	139,0
5	41,7	30,4	180,0
6	46,2	34,7	226,0
7	48,5	37,4	275,0
8	52,3	-	327,0
9	29,5	-	356,0
10	22,3	17,4	379,0
11	20,0	16,0	399,0
12	14,6	11,3	413,0
13	13,1	9,87	426,0
14	13,1	10,1	439,0
15	13,3	-	453,0

<b>16</b>	12,0	-	465,0
<b>17</b>	11,0	8,37	476,0
<b>18</b>	11,3	8,52	487,0
<b>19</b>	10,1	7,48	497,0
<b>20</b>	10,6	8,02	508,0
<b>21</b>	8,58	-	516,0
<b>24</b>	9,62	7,24	526,0

Πίνακας 62: Ημερήσια παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου και συνολική παραγωγή βιοαερίου



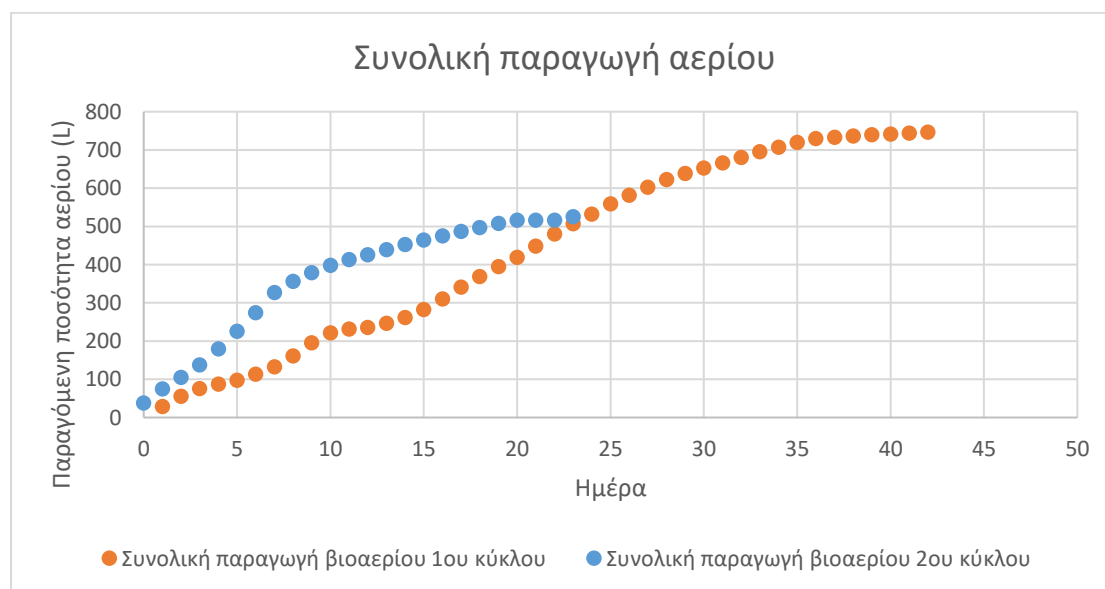
Διάγραμμα 25: Ημερήσια παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου



Διάγραμμα 26: Συνολική παραγωγή βιοαερίου ανά ημέρα

#### 4.8. Σύγκριση αποτελεσμάτων των δύο κύκλων

Κατά την διάρκεια του πρώτου κύκλου παρήχθησαν συνολικά 747 L ενώ κατά την διάρκεια του δεύτερου κύκλου 526 L. Κάθε κύκλος λειτουργίας θεωρήθηκε ολοκληρωμένος όταν η παραγωγικότητα του βιοαερίου ανά ημέρα έπεφτε κάτω από 2,6 L/ημέρα. Ο πρώτος κύκλος διήρκησε 42 ημέρες, ενώ ο δεύτερος 24 ημέρες. Επομένως η διάρκεια του πρώτου κύκλου ήταν σημαντικά μεγαλύτερη. Όπως φαίνεται λοιπόν και στο επόμενο διάγραμμα η λειτουργία του αντιδραστήρα ως ημιδιαλείποντος έργου είχε θετικά αποτελέσματα στην λειτουργία και στην παραγωγικότητα του αντιδραστήρα στις ίδιες μέρες λειτουργίας. Στους δύο κύκλους λειτουργίας το συνολικό tCOD που προστέθηκε στον βιοαντιδραστήρα διέφερε σημαντικά καθώς διέφερε το tCOD των υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Στον πρώτο κύκλο λειτουργίας το tCOD που προστέθηκε ήταν ίσο με 4,2 kg O<sub>2</sub>, ενώ στο δεύτερο κύκλο το tCOD που προστέθηκε ήταν ίσο με 2,9 kg O<sub>2</sub>. Στον πρώτο κύκλο λειτουργίας καταναλώθηκαν συνολικά 1,9 kg O<sub>2</sub> ενώ στο δεύτερο 1,1 kg O<sub>2</sub>. Η μέση περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο στον πρώτο κύκλο ήταν ίση με 73,4% ενώ στο δεύτερο 75%. Επομένως, η μέση παραγωγή μεθανίου ανά kg καταναλισκόμενου COD στον πρώτο κύκλο ήταν ίση με 287 L CH<sub>4</sub>/kg O<sub>2</sub> και στο δεύτερο 344 L CH<sub>4</sub>/kg O<sub>2</sub>. Επομένως η λειτουργία του αντιδραστήρα ως ημιδιαλείποντος έργου έχει θετικό αντίκτυπο στην παραγωγή μεθανίου. Σε ότι αναφορά το pH, κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου παραμένει σχεδόν σταθερό μεταξύ των τιμών 6,5-7. Αντίθετα κατά τη διάρκεια του πρώτου κύκλου η διακύμανση του pH ήταν μεγαλύτερη με χαμηλότερη τιμή ίση με 6,1 και η υψηλότερη ίση με 7,58. Επιπλέον στο τέλος και των δυο κύκλων λειτουργίας η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων είναι ίση με το μηδέν.



Διάγραμμα 27: Συνολική παραγωγή πρώτου και δεύτερου κύκλου ανά ημέρα

## 5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η αξιοποίηση του συμπυκνώματος που προέρχεται κατά την ξήρανση ζυμώσιμων αστικών αποβλήτων στον ξηραντήρα τεμαχιστή GAIA GC-300 μέσω αναερόβιας συγχώνευσης του με περίσσεια ενεργού ιλύος που προέρχεται από τη δευτεροβάθμια καθίζηση βιολογικού καθαρισμού που επεξεργάζεται υγρά αστικά απορρίμματα..

Αρχικά από την μελέτη της παραγωγής του συμπυκνώματος κατά τη διάρκεια ενός κύκλου προέκυψε ότι το βάρος του συμπυκνώματος ισούται με το 75% του συνολικού βάρους των νωπών αποβλήτων που εισέρχονται στον ξηραντήρα. Επιπλέον από τη μελέτη της διακύμανσης της σύστασης του συμπυκνώματος σε διαφορετικούς κύκλους λειτουργίας ανέκυψε ότι το συμπύκνωμα ανεξάρτητα της σύστασης των νωπών ζυμώσιμων αστικών αποβλήτων είναι φτωχό σε στερεά και παρουσιάζει πολύ χαμηλή συγκέντρωση αζώτου. Η χαμηλή συγκέντρωση αζώτου καθιστά αδύνατη την βιολογική επεξεργασία του συμπυκνώματος. Αντίθετα σε κάθε περίπτωση το συμπύκνωμα είναι πλούσιο σε ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο, αν και η συγκέντρωσή τους εμφανίζει υψηλή διακύμανση, και πτητικά λιπαρά οξέα. Το κύριο πτητικό λιπαρό οξύ στο συμπύκνωμα διαφορετικών κύκλων λειτουργίας είναι το οξικό οξύ. Τέλος, το συμπύκνωμα όλων των κύκλων έχει  $pH < 7$ .

Επιπρόσθετα ως προς τα χαρακτηριστικά τους μελετηθήκαν και δείγματα περίσσειας ενεργού ιλύος . Προέκυψε, λοιπόν, ότι η περίσσεια ενεργού ιλύος έχει μεγάλη ποσότητα στερεών , υψηλή συγκέντρωση αζώτου και υψηλές τιμές ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου . Τέλος η περίσσεια ενεργού ιλύος έχει χαμηλή συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων και τιμές  $pH \sim 7$ . Η υψηλή συγκέντρωση της περίσσειας ιλύος σε άζωτο εξασφαλίζει το απαραίτητο άζωτο για την αναερόβια συγχώνευση των δύο υποστρωμάτων καθώς το συμπύκνωμα διαθέτει σχεδόν μηδενικές ποσότητες αζώτου όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Επομένως, μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα της αναερόβιας συγχώνευσης του συμπυκνώματος και της περίσσειας ενεργού ιλύος .

Αρχικά υπολογίστηκε η ημερήσια παραγωγή συμπυκνώματος και περίσσειας ενεργού ιλύος ανά κάτοικό (0,2 L συμπυκνώματος και 1 L περίσσειας ενεργού ιλύος ). Εν συνεχεία με βάση την αναλογία που αναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκαν συμπύκνωμα και περίσσεια ιλύος ως υποστρώματα για την αναερόβια συγχώνευση σε βιοαντιδραστήρες διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας. Για λόγους σύγκρισης πραγματοποιήθηκε αναερόβια χώνευση σε ίδιους βιοαντιδραστήρες διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακα χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα αποκλειστικά και μόνο είτε το συμπύκνωμα είτε την περίσσεια ενεργού ιλύος. Στους παραπάνω αντιδραστήρες μετρήθηκε η παραγωγή μεθανίου για χρονική διάρκεια 20 ημερών. Με βάση τα αποτελέσματα των ανωτέρω πειραμάτων έγινε σαφές ότι η μέσω της αναερόβιας συγχώνευσης των δύο ρευμάτων αυξάνεται η συνολική παραγωγή μεθανίου .

Στη συνέχεια το παραπάνω πείραμα επαναλήφθηκε σε αντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας στον οποίο πραγματοποιούνταν σε ημερήσια βάση παρακολούθηση της

παραγωγής και της σύστασης του βιοαερίου καθώς και της διακύμανσης των χαρακτηριστικών του περιεχόμενου υγρού. Ενώ συνολικά η παραγωγή του μεθανίου έφθασε σε υψηλά επίπεδα, έγινε εμφανές ότι στις πρώτες μέρες λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα η υψηλή συγκέντρωση σε πτητικά λιπαρά οξέα που προέρχονταν από το συμπύκνωμα λειτούργησε ανασταλτικά ως προς τη διεργασία.

Για να αντιμετωπιστεί το παραπάνω πρόβλημα ο αντιδραστήρας επαναλειτούργησε ως ημιδιαλείποντος έργου οπότε καθημερινά εισαγόταν στον αντιδραστήρα συγκεκριμένη ποσότητα συμπυκνώματος . Με την παραπάνω διαδικασία η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων παρέμεινε χαμηλή οπότε τις πρώτες ημέρες λειτουργίας δεν παρατηρήθηκε παρεμπόδιση με αποτέλεσμα την ραγδαία αύξηση της ημερήσιας παραγωγής βιοαερίου . Επιπλέον η παραγωγή μεθανίου ανά kg καταναλισκόμενου COD αυξήθηκε σημαντικά με τη λειτουργία του αντιδραστήρα ως ημιδιαλείποντος έργου αγγίζοντας το θεωρητικό των 0.35 L μεθανίου/g καταναλισκόμενου tCOD.

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι μέσω της αναερόβιας συγχώνευση του συμπυκνώματος και της περίσσειας ενεργού ιλύος παράγονται μεγάλες ποσότητες βιοαερίου . Η μεγάλη συγκέντρωση σε πτητικά λιπαρά οξέα του συμπυκνώματος έχει ανασταλτική δράση αλλά η παρεμπόδιση αίρεται με τη λειτουργία του βιοαντιδραστήρα ως ημιδιαλείποντος έργου.

## 6.Βιβλιογραφία

1. Ζαγγανά, Ελένη. eclass.upatras.gr , 7 Σεπρέμβριος 2018.]  
<https://eclass.upatras.gr/courses/GEO361/>.
2. Μαλαμής, Σίμος. *Αστικά στερεά απόβλητα : Κατηγοροποίηση , Χαρακτηριστικά , Συλλογή , Μεταφορά και Διαχείριση*. Αθήνα : Ε.Μ.Π, 2015.
3. Ελληνική Εταιρία Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων . [www.eedsa.gr](http://www.eedsa.gr), 6 Σεπτέμβριος 2018. <http://www.eedsa.gr/>.
4. Υπουργείο Περιβάλλοντος Και Ενέργειας . [www.ypeka.gr](http://www.ypeka.gr).  
<http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=238&language=el-GR>.
5. Α.Βλυσσίδης, Ε.Γρηγοροπούλου ,Γ.Λυμπεράτος. *Περιβαλλοντική μηχανική* . Αθήνα : Ε.Μ.Π, 2018.
6. [www.halandri.gr](http://www.halandri.gr). <https://www.halandri.gr/yphresies/perivallon-aeiforia/waste4think/>.
7. Γεράσιμος Λυμπεράτος, Δημήτριος Βαγενάς. *Διαχείριση υγρών αποβλήτων* . Αθήνα : Τζιόλα, 2016.
8. Αλέξανδρος, Κοψαχείλης. *Μεταπτυχιακή διατριβή ειδίκευσης 'Αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων '*. Πάτρα : s.n., Ιούνιος 2009.
9. Νταρακάς, Ευθύμιος. *Τεχνική Περιβάλλοντος*. Θεσσαλονίκη : s.n., 2014.
10. Θρασύβουλος Μανιός, Μιχάλης Φουντουλάκης. *Αναερόβι Επεξεργασία*. Κρήτη : s.n., 2009.
11. Α.Παππά. *Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης : Χρωματογραφικές , Θερμικές ,Ηλεκτρομετρικές Μέθοδοι , Φασματομετρία Μάζας*. Αθηνά : Ε.Μ.Π, 2004.
12. Bolzonella, D., Battista, F., Cavinato, C., Gottardo, M., Micolucci, F., Lyberatos, G., Pavan, P.: Bolzonella, D., Battista, F., Cavinato, C., Gottardo, M., MicolRecent developments in biohythane production from household food wastes: a review. *Bioresource Technology* . 2018, σσ. 257, 311-319.
13. A. Karagiannidisa, P. Samaras,T. Kasampalis,G. Perkoulidis,P. Ziogas,A. Zorpas. Evaluation of sewage sludge production and utilization in Greece in the frame of integrated energy recovery. *Desalination and Water Treatment*. 2011, σσ. 185–193.
14. Nghiem, L.D., Koch, K., Bolzonella, D., Drewes, J.E. Full scale co-digestion of wastewater sludge and food waste: Bottlenecks and possibilities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, σσ. 354-362.
15. khan academy. [www.khanacademy.org](http://www.khanacademy.org). [Ηλεκτρονικό] 2018.  
<https://www.khanacademy.org/test-prep/mcat/chemical-processes/separations-purifications/a/principles-of-chromatography>.