



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ**

**ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΥΔΡΟΛΥΤΙΚΗ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΟΙΚΙΑΚΩΝ ΖΥΜΩΣΙΜΩΝ  
ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ  
ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΣΕ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ  
ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR**

Διπλωματική Εργασία της

**ΓΟΝΙΔΗ ΣΤΥΛΙΑΝΗΣ**

**Επιβλέπων Καθηγητής:** Λυμπεράτος Γεράσιμος

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2019

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη του καθηγητή Γεράσιμου Λυμπεράτου, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για την ανάθεση ενός πολύ ενδιαφέροντος ερευνητικού θέματος, καθώς και για την υποστήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Γιώργο Λύτρα, η συμβολή του οποίου ήταν καθοριστική για τη διεξαγωγή των καθημερινών δραστηριοτήτων. Η υποστήριξη και η βοήθεια του ήταν πολύτιμη για την πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, μέλος ΕΔΙΠ του εργαστηρίου, καθώς και τους υποψήφιους διδάκτορες Χάρη Παυλόπουλο, Θεόφιλο Καμπερίδη και Δημήτρη Μαθιουδάκη για την καθημερινή υποστήριξή τους στο εργαστήριο.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον φίλο μου, Ανδρέα Πατερομιχελάκη, για τις αμέτρητες και πολύτιμες συμβουλές του, η συνεισφορά των οποίων ήταν πολύ σημαντική για την πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την στήριξη, που μου προσέφεραν σε όλα τα στάδια των σπουδών μου και της ζωής μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αξιολόγηση μιας καινοτόμου τεχνολογίας προεπεξεργασίας απορριμμάτων τροφίμων και η αξιοποίηση του προϊόντος της προς την παραγωγή βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης. Τα απορρίμματα τροφίμων, που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη, προήλθαν από το εστιατόριο του ΕΜΠ. Οι πρώτες δυο βδομάδες από την εγκατάσταση της μονάδας ενζυμικής προκατεργασίας ORCA OG25 αποτέλεσαν την περίοδο εγκλιματισμού της, κατά την οποία μελετήθηκε η λειτουργία της και η μεταβολή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της εκροής κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Για τους επόμενους 4.5 μήνες, η εκροή της ORCA αποτέλεσε το υπόστρωμα για την αναερόβια χώνευση σε εργαστηριακής κλίμακας μεσόφιλο CSTR αντιδραστήρα. Η παραγωγικότητα του βιοαερίου και η ποσοστιαία σύστασή του σε μεθάνιο είναι από τα σημαντικότερα προσδιοριζόμενα μεγέθη. Έπειτα από 2.5 μήνες, η ORCA OG25 αντικαταστάθηκε από το αναβαθμισμένο μοντέλο ORCA IUGIS.

Η εκροή της ORCA αναλύθηκε ως προς τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και τη σύστασή της. Παρατηρήθηκε ότι αποτελείται κυρίως από νερό (>95%) και οργανικά στερεά, ενώ περιέχει και πτητικά λιπαρά οξέα, τα οποία αποτελούν εξαιρετικά υποστρώματα για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Συνεπώς, διαθέτει τα κατάλληλα χαρακτηριστικά για αναερόβια χώνευση. Επιπλέον, εξήχθη το συμπέρασμα ότι το μικροβιακό διάλυμα της ORCA αποτελείται από ζυμωτικούς μικροοργανισμούς, οι οποίοι αποδοθούν, υδρολύουν και ζυμώνουν τα απορρίμματα τροφίμων. Η ORCA IUGIS είναι πιο φιλική στο περιβάλλον, καθώς η κατανάλωση νερού της αντιπροσωπεύει μόλις το 0.19% της ORCA OG25. Ωστόσο, απαιτεί σχεδόν δυο μέρες για την πλήρη βιοαποδόμηση των απορριμμάτων τροφίμων, ενώ η ORCA OG25 μόλις κάποιες ώρες.

Το παραγόμενο βιοαέριο περιέχει κατά μέσο όρο 65.4% μεθάνιο. Κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης, σημειώθηκε σημαντική απομάκρυνση των τροφοδοτούμενων πτητικών στερεών (κατά 82.2%), ενώ η αποδοτικότητά τους προς μεθάνιο κυμαινόταν από ικανοποιητικά έως και υψηλά επίπεδα (0.15 – 1.12 L CH<sub>4</sub>/g VS<sub>reduced</sub>). Ακόμα, παρατηρήθηκε ότι με τη μείωση του χρόνου παραμονής και την επικείμενη αύξηση της οργανικής φόρτισης, ενισχύονταν η συνολική παραγωγικότητα και η σταθεροποίηση του αποβλήτου. Από την άλλη, η αποδοτικότητα ως προς την απομάκρυνση των πτητικών στερεών, καθώς και η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο μειωνόταν. Η εκροή της ORCA IUGIS, ως πιο συμπυκνωμένη, έχει μεγαλύτερη φόρτιση, με αποτέλεσμα να οδηγεί σε υψηλότερη συνολικά παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου και να αποτελεί τελικά το αποδοτικότερο μοντέλο.

*Λέξεις κλειδιά: αναερόβια χώνευση, μεσόφιλος, εργαστηριακής κλίμακας CSTR, απορρίμματα τροφίμων, υπολείμματα τροφίμων, μεθάνιο, βιοαέριο, ενζυμική προκατεργασία, ORCA*

## ABSTRACT

The aim of this diploma thesis is the evaluation of an innovative pretreatment technology for food waste and the utilization of its effluent to produce biogas via anaerobic digestion. The source of the food waste, which was used as raw material, was the restaurant of National Technical University of Athens. The first two weeks from the installation of the enzymatic pretreatment unit ORCA OG25 acted as the period of its acclimatization, during which its operation and the change of the effluents physicochemical characteristics during processing were studied. For the next 4.5 months, ORCA's effluent acted as the substrate of anaerobic digestion in a lab scale mesophilic CSTR reactor. The biogas productivity and its methane composition were two of the most important determined parameters. After the first 2.5 months, the ORCA OG25 was replaced by the upgraded model ORCA IUGIS.

The ORCA's effluent was analyzed for its physicochemical characteristics and its composition. It is rich in water (>95%) and it consists mostly of organic particles, while it contains volatile fatty acids, which are an excellent substrate for the methanogenic microorganisms. So, it has the appropriate characteristics to be used as substrate for anaerobic digestion. It was also concluded that the ORCA's microbial solution contains fermentative microorganisms, which degrade, hydrolyze and ferment the food waste. The ORCA IUGIS is more environmentally friendly, since its water consumption equals to the 0.19% of ORCA's OG25 consumption. However, it requires about two days for full biodegradation of the food waste, though the ORCA OG25 needs just some hours for the same amount of food waste.

The produced biogas contains in average 65.4% methane. During anaerobic digestion, the reduction of the volatile solids was significant (82.2% of the fed), while their methane productivity varied from satisfactory to high levels (0.15 – 1.12 L CH<sub>4</sub>/g VS<sub>reduced</sub>). It was also noted that the reduction of the hydraulic residence time and the subsequent increase of the organic loading rate led to a significant increase of the total productivity and the waste's stabilization. On the other hand, the efficiency of the volatile solids removal and the concentration of methane decreased. The ORCA IUGIS effluent, as more concentrated, had higher organic loading rate, leading to an increased overall biogas and methane production. Consequently, it is ultimately the most efficient model.

*Keywords: anaerobic digestion, mesophilic, lab scale CSTR, food waste, biogas, methane, enzymatic pretreatment, ORCA*

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	3
ABSTRACT .....	4
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	5
Κατάλογος διαγραμμάτων .....	9
Κατάλογος εικόνων .....	9
Κατάλογος εξισώσεων .....	9
Κατάλογος πινάκων .....	10
Κατάλογος σχέσεων .....	11
Κατάλογος σχημάτων.....	11
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	12
1.1. Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας .....	12
1.2. Παγκόσμιο Πρόβλημα Απορριμμάτων Τροφίμων .....	12
1.3. Μέθοδοι Διαχείρισης Απορριμμάτων Τροφίμων .....	13
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....	17
2.1. Απορρίμματα Τροφίμων .....	17
2.1.1. Σύσταση Απορριμμάτων Τροφίμων.....	17
2.1.2. Χαρακτηριστικά Απορριμμάτων Τροφίμων.....	18
2.1.3. Απορρίμματα Τροφίμων ως Υπόστρωμα για Αναερόβια Χώνευση .....	18
2.1.4. Προβλήματα κατά την Αναερόβια Χώνευση Απορριμμάτων Τροφίμων .....	21
2.1.5. Ενζυμική Προκατεργασία Απορριμμάτων Τροφίμων .....	22
2.2. Αναερόβια χώνευση.....	23
2.2.1. Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα/ Χαρακτηριστικά .....	23
2.2.2. Στάδια Αναερόβιας Χώνευσης & Μικροβιολογία.....	26
2.2.2.1 Υδρόλυση .....	27
2.2.2.2 Οξεογένεση ή Ζύμωση .....	28
2.2.2.3 Οξικογένεση .....	28
2.2.2.4 Μεθανογένεση.....	29
2.2.2.5 Βακτήρια αναγωγής θεικών.....	31
2.2.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση.....	33
2.2.3.1. Θερμοκρασία .....	33
2.2.3.2. pH .....	33

2.2.3.3. Πτητικά λιπαρά οξέα.....	34
2.2.3.4. Θρεπτικά συστατικά.....	35
2.2.3.5. Αμμωνία και άλλες τοξικές ουσίες.....	36
2.2.3.6. Χρόνος παραμονής .....	36
2.2.3.7. Οργανική φόρτιση.....	37
2.2.3.8. Ανάδευση .....	37
2.2.4. Προϊόντα & Χρήσεις.....	37
2.2.4.1. Βιοαέριο .....	37
2.2.4.2. Χωνεμένη ιλύς.....	38
2.2.5. Τύποι αναερόβιων αντιδραστήρων .....	38
2.2.5.1. Συμβατικά συστήματα .....	38
2.2.5.2. Ταχύρρυθμα συστήματα διασπαρμένης βιομάζας .....	39
2.2.5.3. Ταχύρρυθμα συστήματα προσκολλημένης βιομάζας .....	42
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	45
3.1. Πρώτη ύλη.....	45
3.2. Πειραματική διάταξη .....	45
3.2.1. Μονάδα προκατεργασίας – ORCA.....	46
3.2.2. Μεσόφιλος Αναερόβιος Αντιδραστήρας CSTR .....	49
3.2.3. Κλικογράφος .....	50
3.3. Πειραματική διαδικασία.....	50
3.3.1. Εγκατάσταση & έναρξη λειτουργίας της ORCA .....	50
3.3.2. Εγκατάσταση & έναρξη λειτουργίας του αντιδραστήρα.....	51
3.3.3. Λειτουργία ORCA & αντιδραστήρα.....	51
3.3.4. Δειγματοληψία.....	52
3.4. Αναλυτικές μέθοδοι .....	52
3.4.1. Προσδιορισμός pH.....	52
3.4.2. Προσδιορισμός αλκαλικότητας .....	52
3.4.3. Προσδιορισμός ολικών και πτητικών στερεών.....	53
3.4.4. Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).....	55
3.4.5. Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs).....	58
3.4.6. Προσδιορισμός παροχής και σύστασης βιοαερίου .....	58
3.4.7. Προσδιορισμός του αζώτου.....	59
3.4.5.1. Προσδιορισμός του ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN) .....	59

3.4.5.2. Προσδιορισμός του αμμωνιακού αζώτου (NH <sub>3</sub> -N/ NH <sub>4</sub> -N) .....	62
3.4.5.3. Προσδιορισμός οργανικού αζώτου και πρωτεΐνης .....	63
3.4.8. Προσδιορισμός λιπών .....	63
3.4.9. Προσδιορισμός αναγωγικών σακχάρων στην ORCA – Μέθοδος DNS .....	65
3.4.10. Ανάλυση σύστασης ORCAef.....	67
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	70
4.1. Περίοδος εγκλιματισμού της ORCA .....	70
4.2 ORCA.....	76
4.2.1 pH .....	77
4.2.2. Στερεά .....	78
4.2.3. COD.....	79
4.2.4. Αναγωγικά σάκχαρα.....	81
4.2.5. TKN, NH <sub>4</sub> -N και Πρωτεΐνες .....	82
4.2.6. Λίπη .....	83
4.2.7. VFAs.....	84
4.2.8. Ανάλυση σύστασης με HPLC.....	85
4.3. Μεσόφιλος Αναερόβιος Αντιδραστήρας CSTR .....	87
4.3.1. pH & Αλκαλικότητα .....	87
4.3.2. Ολικά και Πτητικά Στερεά .....	89
4.3.3. COD.....	90
4.3.4. Αμμωνιακό άζωτο .....	91
4.3.5. VFAs.....	92
4.3.6. Παραγωγικότητα Βιοαερίου & Μεθανίου .....	93
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	97
6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ.....	100
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	101
8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	105
Π.1: Καμπύλη βαθμονόμησης αναγωγικών σακχάρων .....	105
Π.2: Καμπύλες βαθμονόμησης σακχάρων και οργανικών οξέων μέσω HPLC .....	105
Γλυκόζη.....	105
Σακχαρόζη .....	106
Μαλικό οξύ.....	106
Ραφινόζη .....	107

Χλωριούχο νάτριο .....	107
Φρουκτόζη .....	108
Γαλακτικό οξύ.....	108
Αιθανόλη .....	108
Π.3: VSS & VSS/TSS κατά την εκκίνηση λειτουργίας της ORCA .....	109
Π.4: Αποτελέσματα λειτουργίας της ORCA.....	109
Π.5: Αποτελέσματα λειτουργίας του Αντιδραστήρα .....	113



## Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. pH της ORCAef από τη στιγμή της τροφοδοσίας με FW μέχρι και 5h μετά .....	70
Διάγραμμα 2. TSS της ORCAef από τη στιγμή της τροφοδοσίας με FW μέχρι και 5h.....	72
Διάγραμμα 3. TS και VS της ORCAef από τη στιγμή της τροφοδοσίας με FW μέχρι και 5h.....	73
Διάγραμμα 4. Ολικό COD της ORCAef από τη στιγμή της τροφοδοσίας με FW μέχρι και 5h .....	74
Διάγραμμα 5. Διαλυτό COD της ORCAef από τη στιγμή της τροφοδοσίας με FW μέχρι 5h. ....	75
Διάγραμμα 6. pH της ORCAef.....	77
Διάγραμμα 7. TS, VS της ORCAef .....	78
Διάγραμμα 8. tCOD, sCOD της ORCAef .....	79
Διάγραμμα 9. Τα αναγωγικά σάκχαρα της ORCA <sub>ef</sub> σε μονάδες γλυκόζης.. .....	81
Διάγραμμα 10. Η περιεκτικότητα της ORCAef σε πτητικά λιπαρά οξέα. ....	84
Διάγραμμα 11. Το pH του αναερόβιου χωνευτήρα.....	87
Διάγραμμα 12. Ολική αλκαλικότητα στον αναερόβιο χωνευτήρα.....	88
Διάγραμμα 13. Τα ολικά και τα πτητικά στερεά του αναερόβιου χωνευτήρα .....	89
Διάγραμμα 14. tCOD, sCOD κατά την αναερόβια χώνευση. ....	90
Διάγραμμα 15. Αμμωνιακά ιόντα στην ORCA και στον αντιδραστήρα.....	92
Διάγραμμα 16. Οι συγκεντρώσεις των VFAs στον αναερόβιο αντιδραστήρα.....	93
Διάγραμμα 17. Παραγωγικότητα βιοαερίου και μεθανίου.....	94
Διάγραμμα 18. Αποδοτικότητα του καταναλωμένου υποστρώματος προς βιοαέριο και μεθάνιο. .....	96

## Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1. Γένος Methanosarcina.....	30
Εικόνα 2. Γένος Methanosaeta.....	31
Εικόνα 3. ORCA OG25: Μονάδα διαχείρισης οργανικών απορριμμάτων. ....	47
Εικόνα 4. ORCA IUGIS. ....	48
Εικόνα 5. Ο μεσόφιλος αναερόβιος αντιδραστήρας CSTR. ....	49
Εικόνα 6. Κλικογράφος.....	50
Εικόνα 7. Διάταξη Kjeldahl .....	60
Εικόνα 8. HPLC.....	67

## Κατάλογος εξισώσεων

Εξίσωση 1: Buswell.....	18
Εξίσωση 2: Μετατροπή οξικού οξέος προς μεθάνιο .....	30
Εξίσωση 3: Ισορροπία αμμωνίας .....	36
Εξίσωση 4: COD - Οξείδωση οργανικού υποστρώματος.....	55
Εξίσωση 5: COD – Αντίδραση οργανικού υποστρώματος και διχρωμικού .....	55
Εξίσωση 7: Χώνευση της οργανικής ύλης.....	59
Εξίσωση 8: Αλκαλική απόσταξη .....	59
Εξίσωση 9: Παγίδευση αποστάγματος .....	59
Εξίσωση 10: Τιτλοδότηση.....	59

## Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1. Η στοιχειακή σύσταση των βιομορίων, η θεωρητική τους απόδοση προς βιοαέριο και η σύστασή του σε μεθάνιο (Morales-Polo et al., 2018; Schmidt, 2018).....	19
Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά των FW, το μεθάνιο που προέρχεται από την αναερόβια χώνευσή τους, η μείωση των VS που παρατηρείται, καθώς και η οργανική φόρτιση, που συνήθως χρησιμοποιείται. ....	20
Πίνακας 3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης. ....	24
Πίνακας 4. Τα είδη μικροοργανισμών που μπορούν να αναπτυχθούν στα διάφορα στάδια της αναερόβιας χώνευσης.....	26
Πίνακας 5. Μέσος χρόνος παραμονής ουσιών στην HPLC. ....	68
Πίνακας 6. Εξισώσεις καμπυλών βαθμονόμησης ταυτοποιήσιμων ενώσεων στην ORCA <sub>ef</sub> . ....	69
Πίνακας 7. Το pH της συνολικής εκροής, τα εκάστοτε εύρη τιμών, καθώς και οι μέσοι όροι pH της κάθε ημέρας. ....	71
Πίνακας 8. Τα TSS της συνολικής εκροής, τα εκάστοτε εύρη τιμών, καθώς και οι μέσοι όροι TSS της κάθε ημέρας.....	72
Πίνακας 9. Τα TS και VS της ολικής εκροής, τα εύρη αυτών των μεγεθών και ο μέσος λόγος τους. ....	73
Πίνακας 10. Το tCOD της συνολικής εκροής, τα εκάστοτε εύρη τιμών, καθώς και οι μέσοι όροι tCOD της κάθε ημέρας. ....	74
Πίνακας 11. Το sCOD της συνολικής εκροής, τα εκάστοτε εύρη τιμών, καθώς και οι μέσοι όροι sCOD της κάθε ημέρας. ....	75
Πίνακας 12. Οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις του pH, των στερεών και των λόγων τους, καθώς και των δυο ειδών COD και των λόγων τους της ORCA <sub>ef1</sub> . ....	80
Πίνακας 13. Οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις του pH, των στερεών και των λόγων τους, καθώς και των δυο ειδών COD και των λόγων τους της ORCA <sub>ef2</sub> . ....	80
Πίνακας 14. Ποσοστιαία σύσταση της ORCA <sub>ef</sub> σε στερεά και υγρασία. Τα μεγέθη με δείκτη «1» ή «2» αναφέρονται στην ORCA <sub>ef1</sub> ή στην ORCA <sub>ef2</sub> , αντίστοιχα. ....	81
Πίνακας 15. Συγκεντρώσεις TKN, αμμωνιακού και οργανικού αζώτου και πρωτεϊνών, καθώς και ο αντίστοιχος λόγος C/N διαφόρων δειγμάτων ORCA <sub>ef</sub> . ....	82
Πίνακας 16. Τα περιεχόμενα στην ORCA <sub>ef</sub> λίπη και έλαια. ....	83
Πίνακας 17. Ταυτοποίηση ουσιών της ORCA μέσω HPLC και οι συγκεντρώσεις τους.....	85
Πίνακας 18. Χαρακτηριστικά λειτουργίας του αντιδραστήρα.....	87
Πίνακας 19. Οι μέσες συγκεντρώσεις COD και οι σχετικές τους αποκλίσεις για κάθε φάση. ....	91
Πίνακας 20. Οι μέσες τιμές και οι σχετικές αποκλίσεις του pH, της αλκαλικότητας, των στερεών και των λόγων τους, καθώς και των δυο ειδών COD και των λόγων τους της αναερόβιας λάσπης. ....	91
Πίνακας 21. Συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου εντός του αναερόβιου αντιδραστήρα.....	91
Πίνακας 22. Η μέση παραγωγικότητα βιοαερίου και μεθανίου στις τρεις φάσεις της αναερόβιας χώνευσης, με τις σχετικές αποκλίσεις των μέσων. Ακόμα, καταγράφεται η ποσοστιαία σύσταση του βιοαερίου σε μεθάνιο με την τυπική του απόκλιση. ....	94

## Κατάλογος σχέσεων

Σχέση 1: Αλκαλικότητα.....	53
Σχέση 2: Ολικά στερεά .....	54
Σχέση 3: Πτητικά στερεά .....	54
Σχέση 4: Ανόργανα στερεά.....	54
Σχέση 5: Ανόργανα στερεά.....	54
Σχέση 6: Υγρασία.....	55
Σχέση 7: COD .....	57
Σχέση 8: Ποσοστό μεθανίου .....	58
Σχέση 9: Ανάκτηση ουρίας.....	61
Σχέση 10: TKN πειραματικό.....	61
Σχέση 11: TKN πραγματικό.....	61
Σχέση 12: Ανάκτηση NH <sub>4</sub> -Cl.....	62
Σχέση 13: Αμμωνιακό άζωτο .....	63
Σχέση 14: Οργανικό άζωτο .....	63
Σχέση 15: Πρωτεΐνη.....	63
Σχέση 16: Λιπαρά .....	65
Σχέση 17: Γλυκόζη/ Αναγωγικά σάκχαρα.....	66

## Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1. Ιεράρχηση των μεθόδων διαχείρισης απορριμμάτων τροφίμων.....	14
Σχήμα 2. Παραγωγή FL και FW κατά μήκος της εφοδιαστικής αλυσίδας και τρόποι διαχείρισης. .....	16
Σχήμα 3. Κατηγοριοποίηση των διατροφικών ομάδων, που συνιστούν τα FW, καθώς και το ποσοστό που καταλαμβάνουν κατά το στάδιο κατανάλωσης. ....	17
Σχήμα 4. Σύγκριση της βιολογικής μετατροπής της οργανικής ύλης κατά την αερόβια επεξεργασία και την αναερόβια χώνευση.....	25
Σχήμα 5. Τα μεταβολικά μονοπάτια και οι μικροβιακές ομάδες που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση. ....	27
Σχήμα 6. Ροές άνθρακα και υδρογόνου σε μια αναερόβια διεργασία χώνευσης. ....	30
Σχήμα 7. Τα μεταβολικά μονοπάτια και οι μικροβιακές ομάδες που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση, παρουσία των παρεμποδιστικών βακτηρίων αναγωγής θεικών. ....	32
Σχήμα 8. Αναερόβιος CSTR.....	39
Σχήμα 9. Διεργασία αναερόβιας επαφής (ACR).....	40
Σχήμα 10. UASB αντιδραστήρας .....	41
Σχήμα 11. Αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες, ABR .....	42
Σχήμα 12. Αναερόβιο φίλτρο ανοδικής ροής, UAF.....	43
Σχήμα 13. Α) Διαστελλόμενη κλίση, EBR. Β) Ρευστοποιημένη κλίση, FBR.....	44
Σχήμα 14. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης. ....	46
Σχήμα 15. Φυσική κλασματοποίηση των ολικών στερεών.....	54
Σχήμα 16. Απλοποιημένη φυσικοχημική κλασματοποίηση του ολικού COD και συσχετίσή του με τα πτητικά στερεά .....	56
Σχήμα 17. Συσκευή εκχύλισης Soxhlet.....	65

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1. Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται σε δυο αντικείμενα. Αρχικά, αποσκοπεί στόχος στο χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση μιας καινοτόμου μεθόδου επεξεργασίας απορριμμάτων τροφίμων, η οποία διεξάγεται μέσω της μονάδας ORCA. Ο δεύτερος στόχος αφορά την αξιολόγηση του παραγόμενου υδρολύματος ως προς την ικανότητά του να χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για παραγωγή βιοαερίου μέσω ενός συστήματος μεσόφιλου αναερόβιου χωνευτήρα CSTR εργαστηριακής κλίμακας.

## 1.2. Παγκόσμιο Πρόβλημα Απορριμμάτων Τροφίμων

Παγκοσμίως, το 1/3 των παραγόμενων τροφίμων χάνεται ή απορρίπτεται. Αυτή η ποσότητα υπολογίζεται ότι φτάνει τους 1.3 δισεκατομμύρια τόνους το χρόνο (FAO, 2011) και προβλέπεται να αυξάνεται ετησίως λόγω της ανάπτυξης της οικονομίας και του πληθυσμού. Οι απώλειες τροφίμων συνεπάγονται άσκοπη σπατάλη πόρων – εδάφους, νερού, ενέργειας, εργασίας (FAO, 2011). Σχεδόν το 28% της παγκόσμιας καλλιεργήσιμης γης χρησιμοποιείται για την παραγωγή τελικώς απορριπτόντων τροφίμων. Πέρα από τις επιπτώσεις στην οικονομία και στη γη, τα απορρίμματα τροφίμων (food waste, FW) επιδρούν αρνητικά στο περιβάλλον – το ανθρακικό αποτύπωμά τους υπολογίζεται ίσο με 3.6 δισεκατ. τόνους CO<sub>2</sub> ετησίως, αποτελώντας το 8% των συνολικών εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, τα οποία προέρχονται από ανθρωπογενή δραστηριότητα (FAO, 2011; Kosseva, 2009; Paritosh et al., 2017).

Σύμφωνα με τον FAO, ανάλογα το στάδιο απόρριψης του τρόφιμου στην εφοδιαστική αλυσίδα, διακρίνονται δυο κατηγορίες: οι απώλειες (food loss, FL) και τα απορρίμματα τροφίμων (food waste, FW). Οι απώλειες τροφίμων (FL) αντιστοιχούν στα στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας. Προκύπτουν κατά την πρωτογενή παραγωγή των πρώτων υλών, τη διαχείριση, αποθήκευση, μεταφορά και επεξεργασία τους. Μετέπειτα απώλειες, στα εμπορικά σημεία και από τους καταναλωτές ορίζονται ως απορρίμματα τροφίμων (FW). Στο καταναλωτικό στάδιο, πέρα από τις ιδιωτικές οικίες, ανήκουν οι χώροι εστίασης, όπως εστιατόρια. Μόνο τα προϊόντα που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση ανήκουν σε αυτές τις κατηγορίες και εξαιρούνται τα μέρη τους που δεν μπορούν να καταναλωθούν (φλούδες, κουκούτσια, κόκκαλα, κ.ά.) (FAO, 2011). Τα FW προέρχονται από την καταναλωτική συμπεριφορά, η οποία οδηγεί σε απόρριψη τροφίμων, τα οποία ήταν σε θέση να καταναλωθούν. Εάν είχαν αποφευχθεί, θα προκαλούσαν λιγότερη επιβάρυνση στο περιβάλλον. Ακόμα, όσο πιο αργά στην εφοδιαστική αλυσίδα προκύπτει το απόβλητο, τόσο πιο μεγάλη είναι η περιβαλλοντική επιβάρυνση αυτού, εξαιτίας όλων των ρύπων που έχουν παραχθεί στα προηγούμενα στάδια. (Scherhauser, Moates, Hartikainen, Waldron, & Obersteiner, 2018).

Ένας από τους 17 Στόχους Βιώσιμης Ανάπτυξης των Ηνωμένων Εθνών επικεντρώνεται στα υπολείμματα τροφίμων. Ο Στόχος Βιώσιμης Ανάπτυξης 12.3 με τίτλο *Εξασφάλιση Βιώσιμων Μοντέλων Κατανάλωσης και Παραγωγής* αποσκοπεί στη μείωση κατά 50% των απορριμμάτων τροφίμων, που προέρχονται από τα στάδια πώλησης και κατανάλωσης, καθώς και στην ελάττωση των απωλειών τροφίμων κατά μήκος της παραγωγικής αλυσίδας έως το 2030 (FAO, 2019). Σημαντικό αποτέλεσμα αυτού θα είναι η αποφυγή παράταιρων ρύπων και βελτίωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος.

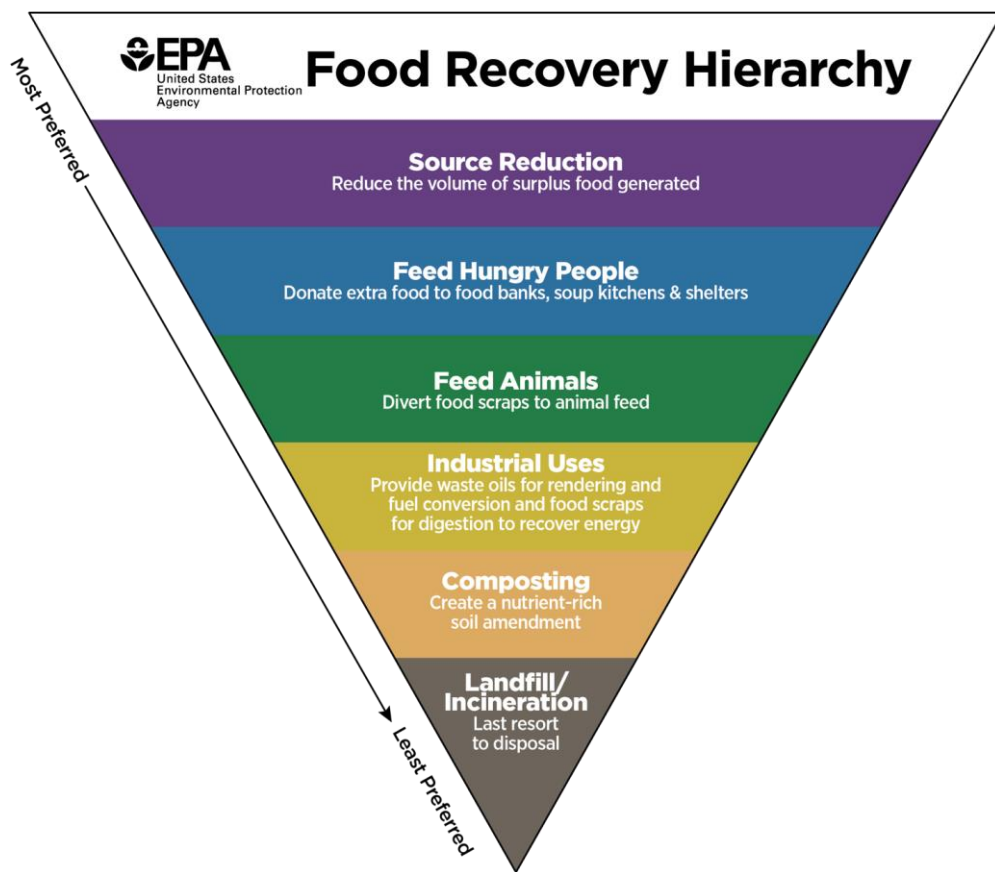
Στις χώρες υψηλού και μεσαίου εισοδήματος, μεγάλο μέρος των απωλειών προέρχεται από το καταναλωτικό στάδιο και πολλές φορές είναι ακόμα κατάλληλο για κατανάλωση. Αντίθετα, στις χώρες χαμηλού εισοδήματος, οι κύριες απώλειες διαδραματίζονται κατά τα πρώτα στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας, με τους καταναλωτές να μη δημιουργούν πολλά υπολείμματα. Μάλιστα, στις αναπτυσσόμενες χώρες τα εκ των καταναλωτών FW ισοδυναμούν σχεδόν με τη συνολική παραγωγή των αφρικανικών χωρών κάτω από τη Σαχάρα (230 εκατ. τόνοι). Στις χώρες της Αφρικής κάτω από τη Σαχάρα και στην Νότια/Νοτιοανατολική Ασία, η μέση κατά κεφαλήν παραγωγή FW είναι 120 – 170 kg/year, εκ των οποίων μόλις 6 – 11 kg/year προέρχονται από το καταναλωτικό στάδιο (FAO, 2011).

Στην Ευρώπη, παράγονται ετησίως 88 εκατ. τόνοι FW, τα οποία ισοδυναμούν με 173 kg/year το άτομο, ενώ οδηγούν στην εκπομπή 170 εκατ. τόνων CO<sub>2</sub>. Η χώρα με τη μεγαλύτερη κατά κεφαλήν παραγωγή FW είναι η Ολλανδία, με 541 kg/year, και η χώρα με τη χαμηλότερη παραγωγή είναι η Σλοβενία με 72 kg/year. Η Ελλάδα κατέχει την 24<sup>η</sup> θέση με 80 kg FW/year το άτομο. Τρόφιμα απορρίπτονται κατά μήκος όλης της εφοδιαστικής αλυσίδας – 11% από την πρωτογενή παραγωγή, 19% κατά την επεξεργασία, 5% από τους χώρους πώλησης, 12% από τις υπηρεσίες διατροφής και το μεγαλύτερο μέρος από τις οικίες, κατά 53% (FAO, Eurobamer, & EPRS, 2012).

Οι χώρες της Βόρειας Αμερικής παράγουν συνολικά 168 εκατ. τόνους FW, με τις ΗΠΑ να είναι υπεύθυνες για τους 126 εκατ. τόνους, τον Καναδά για τους 13 εκατ. τόνους και το Μεξικό τους υπόλοιπους 28 εκατ. τόνους. Αντίστοιχα η κατά κεφαλήν παραγωγή είναι 415 kg FW/year, 396 kg FW/year και 249 kg FW/year. Στις ΗΠΑ και στον Καναδά, στις πιο αναπτυσσόμενες χώρες δηλαδή, το μεγαλύτερο μέρος των FW προέρχεται από τους καταναλωτές, κατά 45% και 43% FW, αντίστοιχα. Αντίθετα, στο Μεξικό το αντίστοιχο ποσοστό είναι 15%, με την κύρια πηγή να αποτελεί ο πρωτογενής τομέας παραγωγής, υπεύθυνος για το 33% των FW (CEC, 2017).

### **1.3. Μέθοδοι Διαχείρισης Απορριμμάτων Τροφίμων**

Οι προτιμώμενοι μέθοδοι διαχείρισης των τροφίμων και των απορριμμάτων τους ιεραρχούνται με τον τρόπο που απεικονίζεται στο Σχήμα 1, σύμφωνα με τον EPA των ΗΠΑ.



Σχήμα 1. Ιεράρχηση των μεθόδων διαχείρισης απορριμμάτων τροφίμων (USEPA, 2017).

Προτεραιότητα είναι η μείωση των απορριπτόμενων ποσοτήτων. Όταν δεν είναι δυνατό, καλύτερη λύση αποτελεί η επαναχρησιμοποίηση τους, δηλαδή δωρεά σε άστεγους ή σε κατάλληλους χώρους αναδιανομής των τροφίμων, καθώς και μετατροπή τους σε ζωοτροφές. Επόμενη επιλογή είναι η αξιοποίηση μέσω βιομηχανικών εφαρμογών, όπως αναερόβια χώνευση, παραγωγή βιοκαυσίμων ή άλλων προϊόντων, καθώς και κομποστοποίηση. Η χειρότερη επιλογή είναι η απόρριψή τους στις χωματερές ή η αποτέφρωση (USEPA, 2017).

Η πλειοψηφία των FW (έως και 97%) οδηγούνται στις χωματερές και στις μονάδες αποτέφρωσης, διότι είναι εύκολες και οικονομικές, οδηγούν όμως σε πολλά περιβαλλοντικά και υγειονομικά προβλήματα. Στις χωματερές, τα πλούσια σε οργανικά FW προκαλούν ρύπανση του αέρα, του εδάφους και των υπόγειων υδάτων, παράγουν μεγάλες ποσότητες αερίων του θερμοκηπίου (GHG), επικίνδυνα στραγγίσματα και δυσάρεστες οσμές, ενώ απαιτούν μεγάλη έκταση. Αυτή η μέθοδος προκαλεί τη μεγαλύτερη περιβαλλοντική επιβάρυνση και για αυτό το λόγο είναι αυξανόμενη η τάση εναλλαγής σε άλλες τεχνικές. Η αποτέφρωση χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. Ωστόσο, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία των FW παράγονται διοξίνες (πολύ τοξικοί για το περιβάλλον οργανικοί ρύποι) και επικίνδυνα στερεά σώματα και GHG. Επιπλέον, έχει υψηλά λειτουργικά κόστη, ενώ μειώνει την αξία των FW υποβαθμίζοντας το θρεπτικό και το ενεργειακό τους περιεχόμενο. Συνεπώς, δεν αποτελεί βιώσιμη ούτε φιλική προς το περιβάλλον λύση (Gao et al., 2017; Leung & Wang, 2016; Paritosh et al., 2017; Song, 2016; Uçkun Kiran et al., 2015; Waqas et al., 2019).

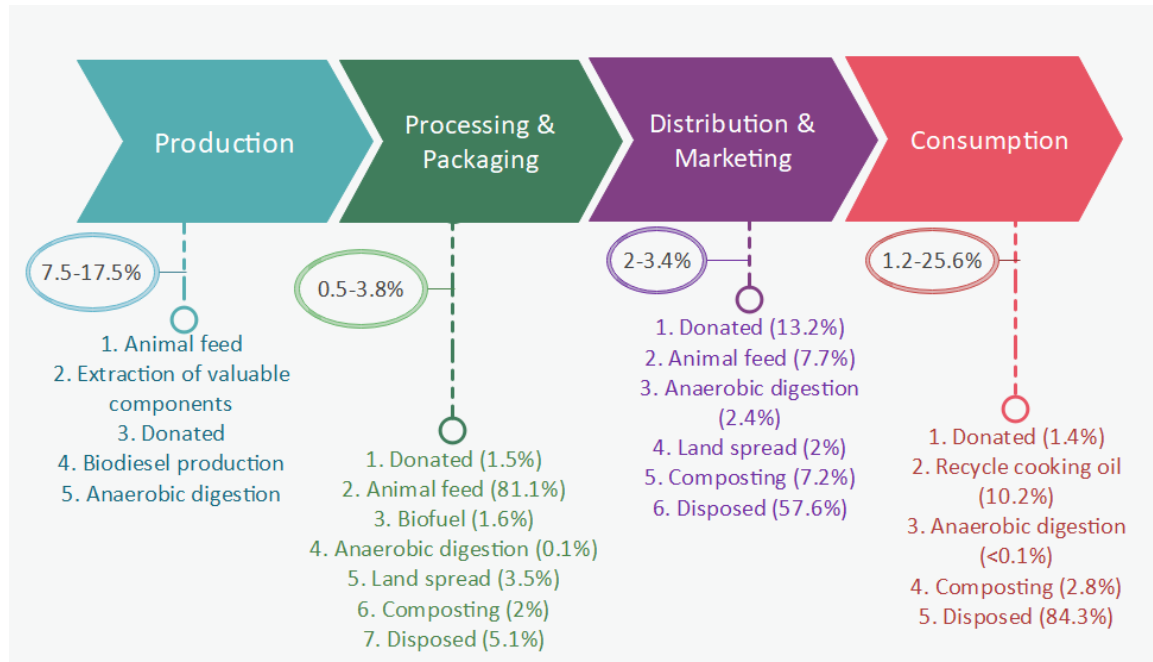
Μια τεχνολογία ανακύκλωσης των θρεπτικών συστατικών των FW είναι η κομποστοποίηση. Είναι μια απλή μέθοδος, φιλική προς το περιβάλλον. Έχει τη δυνατότητα να εφαρμοστεί σε πολλές κλίμακες – από μια οικία έως μια βιομηχανία. Παράγει λίπασμα πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά, ικανό να βελτιώσει τις καλλιέργειες και να βοηθήσει στην ανάπλαση του χώματος, ακόμα κι αν είναι μολυσμένο, μειώνοντας έτσι τη χρήση συνθετικών λιπασμάτων. Επιπλέον, ενισχύει την ικανότητα κατακράτησης στερεών από το νερό, ενώ δεσμεύει άνθρακα και πτητικά οργανικά χημικά από το μολυσμένο αέρα (USEPA, 2017). Ωστόσο, το σύστημα είναι επιρρεπές στις καιρικές αλλαγές, ενώ τα κλειστά συστήματα αντιδραστήρων δυσκολεύονται να ρυθμίσουν τυχόν μεταβολές και απαιτούν εντατική συντήρηση. Ακόμα, χρειάζονται μεγάλη έκταση γης και ενδεχομένως να υπάρξουν δυσάρεστες οσμές, οι οποίες πιθανόν να προσελκύσουν έντομα και τρωκτικά. Τέλος, χρειάζεται μεγάλη προσοχή στα συστατικά που προστίθενται. Η αναλογία των απαραίτητων στοιχείων πρέπει να είναι κατάλληλη, ώστε το τελικό κομπόστ να είναι ευνοϊκό προς το χώμα που θα χρησιμοποιηθεί και να μην υπάρξουν ανεπιθύμητες παρενέργειες, ενώ υλικά που ενδέχεται να περιέχουν επικίνδυνους μικροοργανισμούς πρέπει να αποφεύγονται (Trabold & Babbitt, 2018).

Καλύτερη λύση αποτελεί η αναερόβια χώνευση. Μπορεί να χρησιμοποιήσει ποίκιλα υποστρώματα, ενώ τα FW, λόγω των υψηλών περιεκτικότητων σε οργανικά και υγρασία, καθίστανται ιδανικά για αυτή τη διεργασία. Κατά την αναερόβια χώνευση παράγεται βιοαέριο, το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε ενέργεια, και ιλύς ιδανική για λίπασμα, αφού είναι πλούσια σε θρεπτικά συστατικά. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μικρές και μεγάλες κλίμακες. Υστερεί όμως στο υψηλό κόστος εγκατάστασης, στις αυστηρές συνθήκες εκκίνησης και στην απαίτηση μεγάλου χρόνου διεργασίας (20 – 40 μέρες). Συγκριτικά με τις προηγούμενες μεθόδους διαχείρισης, προκαλεί τις λιγότερες επιπτώσεις στην κλιματική αλλαγή, με την κομποστοποίηση να ακολουθεί. Η διαχείριση στις χωματερές επηρεάζει το περιβάλλον σχεδόν 10 φορές περισσότερο από τις υπόλοιπες. Συνεπώς, η αναερόβια χώνευση είναι η πιο φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος διαχείρισης FW (Gao et al., 2017).

Τα FW, ακόμα, έχουν τη δυνατότητα να μετατραπούν σε χρήσιμα προϊόντα, εάν υποστούν τις κατάλληλες διεργασίες. Το υδατανθρακικό περιεχόμενο των FW έχει τη δυνατότητα να μετατραπεί σε βιοπλαστικά, μέσω μικροβιακής ζύμωσης. Τα βιοπλαστικά έχουν παρόμοιες ικανότητες με τα πετροχημικά πλαστικά, υπερτερούν όμως περιβαλλοντικά, μιας και είναι βιοδιασπώμενα. Το PLA (polylactic acid), το οποίο χρησιμοποιείται στη συσκευασία τροφίμων, είναι βιοπλαστικό παράγωγο του γαλακτικού οξέος. Άλλο παράδειγμα αποτελούν τα PHA (polyhydroxyalkanoates ή πολυυδροξυαλκανοϊκά), τα οποία βρίσκουν εφαρμογές σε συσκευασίες, καθώς και ιατροφαρμακευτικές χρήσεις (ράμματα, συσκευές επιδιόρθωσης ιστών, τένοντα, κ.ά.), λόγω της βιοαποικοδομησιμότητάς τους. Ακόμα, μέσω της αναερόβιας χώνευσης, μπορούν να παραχθούν ταυτόχρονα βιοπλαστικά από μέρος των παραγόμενων VFAs και ενέργεια με τη μορφή βιοαερίου. Το βιοντίζελ, ως προϊόν μετεστεροποίησης λιπαρών οξέων, μπορεί να παραχθεί από απορριπτόμενα ή μη καταναλώσιμα λίπη και έλαια. Τα υπολείμματα φρούτων, πλούσια σε υδατάνθρακες, παρέχουν το κατάλληλο υπόστρωμα για να παράγουν οι ζυμώσιμοι μικροοργανισμοί βιοιθανόλη. Το βιοντίζελ και η βιοιθανόλη αποτελούν βιοκαύσιμα, ιδανικά για κινητήρες βιοντίζελ ή βενζινοκινητήρες, αντίστοιχα. Συνεπώς, η αποτροπή της απόρριψης των FW και η σωστή αξιοποίησή τους, όχι μόνο έχει θετικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην υγεία, αλλά πολύ περισσότερο στην οικονομία (Morales-Polo et al. 2018).



Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η παραγωγή απορριμμάτων τροφίμων στα στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας και οι σύγχρονοι τρόποι διαχείρισής τους. Όσο πιο δεξιά της αλυσίδας προκύπτει το απόβλητο, τόσο χαμηλότερης ποιότητας είναι και περιέχει διάφορες προσμίξεις. Συνεπώς, δεν είναι οικονομικά συμφέρον να ανακυκλωθούν προς άλλα προϊόντα και η κατάλληλη μέθοδος διαχείρισης για αυτά είναι η αναερόβια χώνευση διαχείρισης (Xu, Li, Ge, Yang, & Li, 2018).



Σχήμα 2. Παραγωγή FL και FW κατά μήκος της εφοδιαστικής αλυσίδας και τρόποι διαχείρισης (Xu et al., 2018).

Τα απορρίμματα τροφίμων των πρώτων δυο σταδίων έχουν απλή σύσταση και υψηλή ποιότητα, με αποτέλεσμα να είναι πιο συμφέρον να χρησιμοποιηθούν για ζωοτροφές και άλλα προϊόντα, καθώς και να δωριστούν στα κατάλληλα κέντρα, αν είναι εφικτό. Η ενεργειακή εκμετάλλευση των δύο πρώτων αυτών σταδίων αποτελεί την ύστατη επιλογή. Ειδικά στις αναπτυγμένες χώρες πλέον, έως και το 95% των αποβλήτων τροφίμων, που προέρχονται από το στάδιο της επεξεργασίας, μετατρέπονται σε αξιοποιήσιμα προϊόντα, με μόλις 4-5% αυτών να απορρίπτονται στις χωματερές. Δυστυχώς, δεν συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο οι φορείς των υπόλοιπων σταδίων, οδηγώντας την πλειοψηφία των FW στη χωματερή, όπου το μόνο προϊόν που παράγεται είναι αέρια του θερμοκηπίου και τοξικά στραγγίσματα. Το συστατικό, το οποίο τείνει να ανακυκλώνεται, είναι το μαγειρικό λάδι, από το οποίο μπορούν να παραχθούν βιοντίζελ ή χημικά προϊόντα. Από τους πιο αποδοτικούς τρόπους αξιοποίησης των FW του καταναλωτικού σταδίου, τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγάλη ποικιλομορφία, είναι η αναερόβια χώνευση (Xu et al., 2018). Για αυτό το λόγο, είναι απαραίτητο να κατανοηθεί η λειτουργία της και πώς επηρεάζεται από τα υπολείμματα τροφίμων.

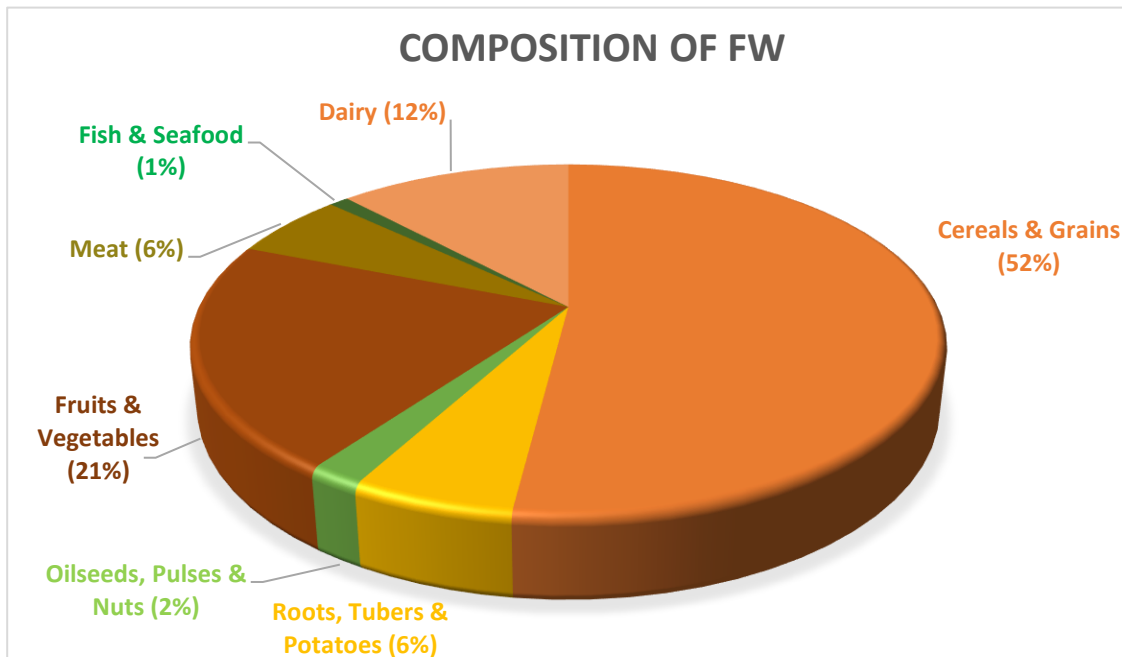


## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

### 2.1. Απορρίμματα Τροφίμων

#### 2.1.1. Σύσταση Απορριμμάτων Τροφίμων

Σύμφωνα με το FAO (2011), τα τρόφιμα, που συναντώνται στα FW, μπορούν να διακριθούν σε 7 κατηγορίες, καθεμία από τις οποίες αποτελεί ένα μέρος των παγκόσμια απορριπτόμενων τροφίμων, όπως αυτά προέρχονται από το στάδιο κατανάλωσης. Οι κατηγορίες τροφίμων και το μερίδιο των FW, που αποτελούν, παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3. Κατηγοριοποίηση των διατροφικών ομάδων, που συνιστούν τα FW, καθώς και το ποσοστό που καταλαμβάνουν κατά το στάδιο κατανάλωσης.

Διακρίνεται ότι η πλειοψηφία του παγκόσμιου συνόλου των υπολειμμάτων τροφίμων, τα οποία προέρχονται από χώρους εστίασης (εστιατόρια ιδιωτικά ή πανεπιστημίων) και από σπίτια, αποτελείται από δημητριακά και σιτηρά (αλεύρι και τα παράγωγά του, ρύζι, βρώμη). Ακολουθούν με μεγάλη διαφορά τα φρούτα και τα λαχανικά και έπειτα, τα γαλακτοκομικά προϊόντα (γάλα, γιαούρτι, τυρί). Στις επόμενες θέσεις είναι το κρέας, ρίζες και βολβοί, όπως οι πατάτες και στο τέλος, με μόλις 2% και 1% σπόροι, όσπρια και ξηροί καρποί και τα θαλασσινά (FAO, 2011).

Βέβαια, ανάλογα την προέλευση των FW, η σύστασή τους διαφοροποιείται. Οι παράγοντες που την επηρεάζουν είναι οι διατροφικές συνήθειες των καταναλωτών, οι οποίες ποικίλλουν όχι μόνο γεωγραφικά, αλλά και εποχιακά, καθώς και οι κοινωνικοοικονομικές συνθήκες. Για παράδειγμα, στην Ευρώπη τα FW αποτελούνται από φρούτα και λαχανικά κατά 40%, ψωμί και ζυμαρικά κατά 33%, 17% από γαλακτοκομικά και 9% από κρέας και ψάρια, ενώ στην Ασία τα φρούτα και λαχανικά αποτελούν το 56%, το 34% ρύζι και νουντλς, ενώ το υπόλοιπο 10% ψάρια, κρέας και γαλακτοκομικά. Επιπλέον, και η πηγή των FW επηρεάζει τη σύστασή του, δηλαδή αν προέρχονται από σπίτι ή εστιατόριο και το είδος του εστιατορίου. Συνεπώς, τα FW δεν

χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, το οποίο προκαλεί την ανάγκη ανάπτυξης μονάδων αναερόβιας χώνευσης ειδικά σχεδιασμένων για τα συγκεκριμένα FW, τα οποία θα επεξεργαστεί (Braguglia et al., 2018; Xu et al., 2018).

Όπως αναφέρθηκε, δεν είναι η φυσική πορεία όλων των απορριπτόντων τροφίμων να πεταχτούν. Αντίθετα, ορισμένα θα μπορούσαν να είχαν αποφευχθεί, ιδίως εκείνα που παράγονται από τον ιδιωτικό τομέα. Το πρόβλημα αυτό είναι έντονο ιδίως στις αναπτυγμένες χώρες, όπου ένα σημαντικό ποσοστό των FW αποτελούν ληγμένα ή χαλασμένα φαγητά και αποφάγια, τα οποία θα μπορούσαν να αποφευχθούν, εάν οι καταναλωτικές επιλογές των πολιτών λαμβάνονταν συνειδητοποιημένα και αποκλειστικά με βάση τις ανάγκες τους. Για την κατανόηση του μεγέθους της πηγής, αναφέρεται ότι στην Ευρώπη, το ποσοστό των οικιακών FW που μπορούν να αποφευχθούν κυμαίνεται από 34 μέχρι 60% του συνόλου των FW, ενώ μπορεί να φτάσει μέχρι και το 80% σε τοπική κλίμακα (Tamprio, 2016).

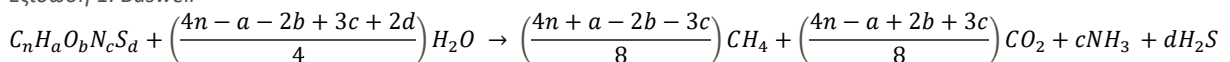
### 2.1.2. Χαρακτηριστικά Απορριμμάτων Τροφίμων

Τα FW συνίστανται από νερό, οργανικά και ανόργανα υλικά. Η περιεκτικότητά τους σε υγρασία είναι υψηλή, 70 με 80%, και έχουν όξινο pH. Τα βιοαποδομήσιμα, οργανικά υλικά εκφράζονται μέσω των πτητικών στερεών (VS), τα οποία μπορεί να αποτελέσουν το 85-95% των ολικών στερεών (TS). Τα βιοαποδομήσιμα στερεά αποτελούνται από πρωτεΐνες (14-29% TS), υδατάνθρακες (41-78% TS), λιπαρά (3-35% TS) και ιχνοστοιχεία. Οι κύριοι υδατάνθρακες, που συναντώνται είναι το άμυλο, η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη. Από τις ομάδες FW του Σχήμα 3, το κρέας, τα θαλασσινά και τα γαλακτοκομικά, δηλαδή ό,τι είναι ζωικής προέλευσης, είναι πλούσια σε πρωτεΐνες και λιπαρά, ενώ οι υπόλοιπες, φυτικής προέλευσης σε υδατάνθρακες (Braguglia et al., 2018; Morales-Polo et al., 2018; Waqas et al., 2019; Zhang et al., 2014).

### 2.1.3. Απορρίμματα Τροφίμων ως Υπόστρωμα για Αναερόβια Χώνευση

Τα FW είναι κατάλληλα υποστρώματα για αναερόβια χώνευση, λόγω του υψηλού περιεχομένου τους σε νερό και οργανικά. Για το σχεδιασμό του κατάλληλου αναερόβιου συστήματος είναι σημαντικό να είναι γνωστά τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος, τα οποία επηρεάζουν άμεσα την απόδοση και τη σταθερότητα του αντιδραστήρα. Συνεπώς, τα προς επεξεργασία FW είναι απαραίτητο να έχουν χαρακτηριστεί εξαρχής ως προς την υγρασία, το λόγο C/N, τα VS, τα θρεπτικά συστατικά και την αναερόβια βιοαποδομησιμότητά τους. Η τελευταία εξαρτάται από τη σύσταση των πρωτεϊνών, των υδατανθράκων και των λιπών (Leung & Wang, 2016). Η θεωρητική απόδοση βιοαερίου των οργανικών υποστρωμάτων μπορεί να υπολογιστεί από την εκτεταμένη εξίσωση Buswell (Εξίσωση 1) (Morales-Polo et al., 2018; Βλυσίδης, Γρηγοροπούλου, & Λυμπεράτος, 2018). Η συγκεκριμένη εξίσωση εφαρμόστηκε για κάθε βιομόριο, βάσει της στοιχειομετρίας του, και υπολογίστηκε η μέγιστη παραγωγικότητα βιοαερίου και το ποσοστό του σε μεθάνιο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Εξίσωση 1: Buswell



Πίνακας 1. Η στοιχειακή σύσταση των βιομορίων, η θεωρητική τους απόδοση προς βιοαέριο και η σύστασή του σε μεθάνιο (Morales-Polo et al., 2018; Schmidt, 2018).

	C [%wt]	H [%wt]	O [%wt]	N [%wt]	S [%wt]	Biogas [L/gVS]	%CH <sub>4</sub>
<b>Lipids</b>	76	12	12	-	-	1.39	72
<b>Carbohydrates</b>	40	7	53	-	-	0.75	50
<b>Proteins</b>	46	5	30	18.5	0.5	0.80	60

Τα λίπη εμφανίζουν την υψηλότερη απόδοση σε βιοαέριο και σύσταση σε μεθάνιο, λόγω του υψηλού ανθρακικού περιεχομένου τους. Παράγονται 1390 mL βιοαερίου ανά γραμμάριο πτητικών στερεών, εκ των οποίων το 72%, δηλαδή τα 1001 mL είναι μεθάνιο. Από την άλλη, τα λίπη διασπώνται πολύ αργά, συγκρινόμενα με τα υπόλοιπα βιομόρια, απαιτώντας υψηλούς χρόνους παραμονής. Η υδρόλυσή αυτών καθορίζει τη διάρκεια της υδρόλυσης του υποστρώματος, καθιστώντας την το καθοριστικό στάδιο της αναερόβιας χώνευσης. Προϊόν της υδρόλυσης των λιπών είναι λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας (LCFA), τα οποία έχουν τη δυνατότητα να προσκολλώνται στο κυτταρικό τοίχωμα μικροοργανισμών, επηρεάζοντας τη μεταφορά θρεπτικών συστατικών, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση των αναερόβιων βακτηρίων. Ακόμα, τα LCFAs μετατρέπονται σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) κατά την οξεογένεση, συσσωρευση των οποίων προκαλεί παρεμπόδιση του χωνευτήρα, όπως αναφέρεται εκτενέστερα στην §2.2.3.3. Συνεπώς, ο αργός ρυθμός υδρόλυσης και η συσσωρευση λιπιδίων στον αντιδραστήρα δύναται να προκαλέσουν σοβαρή παρεμπόδιση, καθιστώντας έτσι απαραίτητη την προεπεξεργασία υποστρωμάτων πλούσιων σε λιπίδια. Εναλλακτική λύση αποτελεί η ανάμιξη με υπόστρωμα πλούσιο σε υδατάνθρακες, με σκοπό την εξισορρόπηση των απαραίτητων για τη μικροβιακή ανάπτυξη θρεπτικών συστατικών και τη μείωση της συσσωρευσης παρεμποδιστικών ουσιών (Leung & Wang, 2016; Meng et al. 2016; Morales-Polo et al., 2018; Strazzera et al., 2018).

Οι υδατάνθρακες αποτελούν το πιο ταχέα βιοδιασπώμενο οργανικό υπόστρωμα, έχουν όμως τη χαμηλότερη αποδοτικότητα – 750 mL βιοαερίου ανά γραμμάριο πτητικών στερεών, με 50% μεθάνιο. Με τη δράση ενζύμων, υδρολύονται εύκολα σε γλυκόζη, κατά τη ζύμωση της οποίας παράγονται VFAs. Υψηλή περιεκτικότητα υδατανθράκων στο υπόστρωμα ενέχει τον κίνδυνο υψηλής παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων και παρεμπόδιση της αναερόβιας χώνευσης. Για την αποφυγή αυτού του προβλήματος, τέτοιου είδους υποστρώματα συνήθως αναμιγνύονται με απόβλητα χαμηλού οργανικού περιεχομένου (Mir et al., 2016; Morales-Polo et al., 2018).

Οι πρωτεΐνες χαρακτηρίζονται από γρήγορο ρυθμό βιοαποδόμησης και, επίσης, έχουν ικανοποιητική αποδοτικότητα βιοαερίου (800 mL βιοαερίου/g VS) και υψηλά ποσοστά μεθανίου (60%), ενώ μπορούν να φτάσουν έως και 70% ανάλογα τη δομή τους. Η υδρόλυση των πρωτεϊνών παράγει αμινοξέα, περαιτέρω μετατροπή των οποίων αποδίδει οργανικό άζωτο και αμμωνία (ή αμμωνιακά ιόντα ανάλογα το pH και τη θερμοκρασία). Αν και η αμμωνία αποτελεί πηγή αζώτου για τα βακτήρια και ενισχύει την ικανότητα αυτορρύθμισης του συστήματος, συσσωρεύση της επιδρά παρεμποδιστικά στους μεθανογόνους. Επιπλέον, οι πρωτεΐνες αποτελούν την κύρια πηγή θείου και δύναται να παραχθεί υδρόθειο από αυτά – ουσία πολύ τοξική. Τέλος, το υψηλότερο πρωτεϊνικό περιεχόμενο έναντι των υπολοίπων, διαμορφώνει χαμηλό λόγο C/N, πολλές φορές κατώτερο των βέλτιστων ορίων για αναερόβια χώνευση. Επομένως, απαιτείται μεγάλη προσοχή όταν επεξεργάζονται αναερόβια πρωτεϊνικά υποστρώματα, ώστε να διαθέτουν τον κατάλληλο

λόγο C/N και να μην παράγονται παρεμποδιστικές ουσίες (Leung & Wang, 2016; Morales-Polo et al., 2018).

Οι Mir et al. (2016) συγκέντρωσαν τα αποτελέσματα αρκετών ερευνών αναερόβιας χώνευσης FW. Διαφορετικοί τύποι και όγκοι αντιδραστήρων χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές, όπως και διαφορετικές οργανικές φορτίσεις (0.12 έως 7.5 gVS/Ld). Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα, παρατηρήθηκε μείωση των VS κατά 65 – 96% των τροφοδοτούμενων, η απόδοση μεθανίου κυμαινόταν μεταξύ 50 – 73%, ενώ τα υποστρώματα είχαν αποδοτικότητα μεθανίου 0.25 – 0.84 L CH<sub>4</sub>/gVS<sub>added</sub>. Σε παρόμοια εργασία των Braguglia et al., (2018), έπειτα από συλλογή αποτελεσμάτων αναερόβιας χώνευσης FW διαφόρων πηγών προέκυψαν μείωση VS 72 – 96%, αποδοτικότητα μεθανίου 0.2 – 0.55 L CH<sub>4</sub>/g VS<sub>added</sub>, με φόρτιση από 0.78 έως 22.7 gVS/Ld. Επιπλέον, σύμφωνα με τα δεδομένα του EBMUD, (2008), η μεσόφιλη αναερόβια επεξεργασία FW οδήγησε σε μείωση των VS κατά 73.8%, με ποσοστό μεθανίου 64% και αποδοτικότητα 0.37 – 0.53 L CH<sub>4</sub>/g TS<sub>added</sub>. Κατά τη μεσόφιλη αναερόβια χώνευση FW απορριμμάτων τροφίμων διαχωρισμένων στην πηγή, παρατηρήθηκε ότι με τη μείωση του χρόνου παραμονής από 100 σε 25 μέρες (δηλαδή αύξηση της οργανικής φόρτισης από 2.16 σε 8.62 gVS/Ld), αυξάνεται η αποδοτικότητα σε μεθάνιο από 0.07 σε 0.43 L/g VS και η συγκέντρωση των VFAs από 160 σε 5447 mg οξικού οξέος/L. Ωστόσο, το ποσοστό του μεθανίου στο βιοαέριο δεν εμφάνιζε σταθερή συμπεριφορά. Αναερόβια χώνευση του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών απορριμμάτων σε μεσόφιλες θερμοκρασίες απέδωσε βιοαέριο υψηλού μεθανίου (76 – 81%), αποδοτικότητας από 0.165 έως 0.397 L/g VS και τελικές συγκεντρώσεις VFAs 168 – 224 mg οξικού οξέος/L (Trabold & Babbitt, 2018). Να σημειωθεί ότι όλες οι παραπάνω έρευνες χρησιμοποίησαν FW δίχως κάποια προεπεξεργασία ή ανάμιξη με άλλο απόβλητο.

Είναι ευδιάκριτο ότι επηρεάζουν πολλοί παράγοντες την απόδοση του αναερόβιου συστήματος, με κυριότερο τον τύπο του επεξεργαζόμενου μίγματος FW. Για αυτό το λόγο είναι σημαντικό να προηγούνται οι απαραίτητες μελέτες πριν την εγκατάσταση ενός συστήματος αναερόβιας επεξεργασίας, ώστε αυτό να λειτουργεί με τον βέλτιστο τρόπο.

Λαμβάνοντας υπόψη αρκετές ερευνητικές εργασίες, ο πίνακας 2 περιέχει τα πιο αντιπροσωπευτικά χαρακτηριστικά των υπολειμμάτων τροφίμων, όπως αυτά χρησιμοποιούνται κατά την αναερόβια χώνευση. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι ποσότητες μεθανίου που έχουν καταγραφεί στις παραπάνω βιβλιογραφίες, καθώς και οι οργανικές φορτίσεις που χρησιμοποιήθηκαν και οι μειώσεις πτητικών στερεών που επιτεύχθηκαν.

*Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά των FW, το μεθάνιο που προέρχεται από την αναερόβια χώνευσή τους, η μείωση των VS που παρατηρείται, καθώς και η οργανική φόρτιση, που συνήθως χρησιμοποιείται.*

<b>Water [%wt]</b>	20-30
<b>TS [%wt]</b>	70-80
<b>VS [%TS]</b>	85-95
<b>Lipids [%TS]</b>	3-35
<b>Carbohydrates [%TS]</b>	41-78
<b>Proteins [%TS]</b>	14-29
<b>CH4 efficiency [L/g VS]</b>	0.07-0.84

<b>CH4%</b>	50-81
<b>VS reduction [%]</b>	65-96
<b>OLR [gVS/Ld]</b>	0.12-8.62

#### 2.1.4. Προβλήματα κατά την Αναερόβια Χώνευση Απορριμμάτων Τροφίμων

Τα FW εμφανίζουν κάποια μειονεκτήματα όσον αφορά την αναερόβια χώνευση. Τα κυριότερα είναι η έλλειψη των απαραίτητων ιχνοστοιχείων, το πλεόνασμα νατρίου και καλίου, η χαμηλή ικανότητα αυτορρύθμισης, η πιθανή πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε λιπίδια και ο λόγος C/N, ο οποίος είναι συνήθως εκτός των βέλτιστων ορίων για τη μεθανογένεση. Όλα αυτά μπορεί να οδηγήσουν σε παρεμπόδιση της αναερόβιας χώνευσης. Για να αποφευχθεί η παρεμπόδιση, η χώνευση των FW μπορεί να γίνει σε συγχώνευση με άλλο απόβλητο, ικανό να αντισταθμίσει τα παραπάνω μειονεκτήματα. Συνήθως τα απόβλητα που χρησιμοποιούνται για συγχώνευση με τα FW είναι κοπριά ζώων, ιλύς επεξεργασίας λυμάτων ή πράσινα απόβλητα (απόβλητα κήπων). Με τον κατάλληλο συνδυασμό υποστρωμάτων, το σύστημα γίνεται πιο σταθερό και αυξάνεται η αποδοτικότητα σε μεθάνιο, κυρίως γιατί με την ρύθμιση της περιεκτικότητας σε άζωτο επιτυγχάνεται ο επιθυμητός λόγος C/N και, επίσης, τα ιχνοστοιχεία φτάνουν στα επιθυμητά επίπεδα. Σε περίπτωση αύξησης της αζωτούχας περιεκτικότητας, παράγεται περισσότερη αμμωνία και κατ' επέκταση, ενισχύεται η ικανότητα αυτορρύθμισης του συστήματος (Zhang et al., 2014).

Η αναερόβια επεξεργασία αποκλειστικά FW, δίχως τη μίξη με άλλο απόβλητο, είναι δύσκολη, αλλά όχι ανέφικτη. Η παρουσία αποτελεσματικού συστήματος ελέγχου pH είναι επουσιώδης για την αποφυγή σημαντικής πτώσης αυτού, λόγω συσσώρευσης VFAs, ενώ προσφέρει τη δυνατότητα να επιστρέψει στα επιθυμητά, για τις μικροβιακές λειτουργίες, επίπεδα μέσω προσθήκης αλκαλικού διαλύματος. Επίσης, η ανάδευση είναι πολύ σημαντική, διότι αποτρέπει την καθίζηση των στερεών και την τοπική συσσώρευση VS, τα οποία επιδεινώνουν τις αρνητικές επιπτώσεις μιας χαμηλής τιμής pH στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα. Εναλλακτική λύση είναι η χρήση διφασικού αντιδραστήρα. Στον πρώτο αντιδραστήρα διεξάγονται οι αντιδράσεις της υδρόλυσης και της ζύμωσης, τα προϊόντα των οποίων μεταφέρονται στο δεύτερο αντιδραστήρα, όπου λαμβάνουν χώρα η οξικογένεση και η μεθανογένεση. Οι δυο αντιδραστήρες λειτουργούν σε διαφορετικές συνθήκες, κατάλληλες για το συγκεκριμένο μικροβιακό πληθυσμό, με αποτέλεσμα η συνολική διαδικασία να είναι πιο αποδοτική (Leung & Wang, 2016).

Ένα άλλο εμπόδιο που εμφανίζει η διαχείριση των FW είναι ο αργός ρυθμός υδρόλυσης. Το στάδιο αυτό αποτελεί το βραδύτερο και καθοριστικό στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, η ταχύτητα επηρεάζεται από τη σύσταση και τη δομή των FW – λιπιδικό περιεχόμενο, μέγεθος σωματιδίων, ενεργή επιφάνεια, παρουσία λιγνίνης (Paritosh et al., 2017). Βραδεία υδρόλυση οδηγεί σε επιμήκυνση του χρόνου παραμονής των στερεών και χαμηλή μετατροπή, απαιτώντας έτσι μεγάλο όγκο χωνευτήρα. Για να διατηρηθούν τα μεγέθη αυτά χαμηλά, συνήθως προηγείται ένα στάδιο προκατεργασίας των FW (Trzcinski, 2018). Στόχος της προεπεξεργασίας είναι η ενίσχυση και επιτάχυνση της υδρόλυσης και η ευκολότερη βιοαποικοδόμηση του υποστρώματος. Οι μέθοδοι προκατεργασίας μπορεί να είναι χημικές, μηχανικές, βιολογικές, θερμικές, θερμοχημικές ή συνδυασμός αυτών (Akunna, 2018).

### 2.1.5. Ενζυμική Προκατεργασία Απορριμμάτων Τροφίμων

Ένας τύπος βιολογικής προκατεργασίας είναι η ενζυμική υδρόλυση. Όπως αναφέρεται παρακάτω στην §2.2.1.1, η υδρόλυση πραγματοποιείται φυσικά σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης. Με την προσθήκη επιπλέον υδρολυτικών ενζύμων ενισχύεται το φυσικό αυτό στάδιο και η βιοαποικοδόμηση του FW, δίχως την παραγωγή παρεμποδιστικών παραπροϊόντων, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται η απόδοση σε βιοαέριο. Η ενζυμική προκατεργασία χρειάζεται λιγότερη ενέργεια συγκριτικά με τις μηχανικές και τις θερμικές μεθόδους, ενώ δεν απαιτεί την προσθήκη χημικών. Ωστόσο, τα ένζυμα είναι επιλεκτικά και έχουν υψηλό κόστος, ενώ η μεγάλη διάρκεια επαφής τους με το υπόστρωμα (τουλάχιστον 24 ώρες) δυσχεραίνουν την εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλη κλίμακα (Braguglia et al., 2018).

Τα ένζυμα μπορούν να προστεθούν είτε κατευθείαν στον χωνευτήρα είτε στο πρώτο μέρος ενός διφασικού συστήματος ή σε ξεχωριστό δοχείο, που προηγείται του χωνευτήρα. Η ξεχωριστή ενζυμική προκατεργασία είναι η πιο αποδοτική, έχει όμως τα μεγαλύτερα κόστη, λόγω του επιπλέον εξοπλισμού. Επιπλέον, με αυτό τον τρόπο υπάρχει ο κίνδυνος να καταναλώνονται τα υδρολύσιμα σάκχαρα από τους ενδογενείς μικροοργανισμούς των FW. Αποφυγή αυτού επιτυγχάνεται με ένα στάδιο αποστείρωσης, αυξάνει όμως πολύ το κόστος. Η πρώτη μέθοδος, αν και πιο εύκολη, απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενζύμων, εξαιτίας του μεγάλου όγκου, όπου θα είναι διασπαρμένο το υπόστρωμα. Παρόλα αυτά, η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα (Akunna, 2018; Braguglia et al., 2018).

Τα ένζυμα, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, είναι λιπάσες, πρωτεάσες και υδρολάσες υδατανθράκων, όπως γλυκοαμυλάση, αραβινάση, κυτταρινάση, β-γλυκανάση, ημικυτταρινάση, ξυλανάση. Η χρήση ενός κοκτέιλ ενζύμων είναι πιο αποδοτική από τη χρήση μεμονωμένων ενζύμων (Trzcinski, 2018). Αυτό απέδειξαν οι Kim et al. (2006), όταν χρησιμοποιώντας ένα μίγμα υδρολασών υδατανθράκων: πρωτεασών: λιπασών αναλογίας 1:2:1 και σε συγκέντρωση 0.1 % v/v, πέτυχαν τη μέγιστη μείωση VSS και τη μέγιστη παραγωγή VFAs (3.3 φορές μεγαλύτερη από τη διεργασία χωρίς προκατεργασία). Παράλληλα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι πρωτεάσες προκαλούν τη μεγαλύτερη μείωση VSS όταν χρησιμοποιούνται μεμονωμένα, συγκριτικά με τα υπόλοιπα ένζυμα. Παρόμοια έρευνα διεξήγαγαν οι Moon & Song (2011). Χρησιμοποιώντας μίγμα όμοιων ενζύμων ίδιας αναλογίας σε διπλάσια συγκέντρωση (0.2% w/w FW), παρατήρησαν έως και 95% μείωση του διαλυτού COD κατά την αναερόβια χώνευση του υδρολύματος, με απόδοση μεθανίου 350 mL CH<sub>4</sub>/g sCOD. Ωστόσο, τα ένζυμα αυτά είναι πολύ ακριβά – 120 USD για την προεπεξεργασία ενός τόνου FW με γλυκοαμυλάση και α-αμυλάση, ενώ πωλούνται μεμονωμένα. Η μέθοδος μπορεί να γίνει πιο συμφέρουσα, εάν τα ένζυμα παράγονται επιτόπου (*in situ*) από ένα φθινό υπόστρωμα (Trzcinski, 2018).

Η ενζυμική προκατεργασία έχει εφαρμοστεί για την επεξεργασία βιομηχανικών και οικιακών απορριμμάτων και έχει αποδειχτεί ότι βελτιώνει την μείωση των πτητικών στερεών μέχρι και 40%, προκαλεί δηλαδή καλύτερη σταθεροποίηση του βιοαποβλήτου. Για να είναι αποτελεσματική, τα ένζυμα, που χρησιμοποιούνται, πρέπει να είναι τα κατάλληλα και σε επαρκείς ποσότητες για το είδος του υποστρώματος, που καλούνται να υδρολύσουν (Akunna, 2018).

Ενδιαφέρον έχει προξενήσει η χρήση εκχυλίσματος μυκήτων στην προεπεξεργασία των FW. Οι Uckun Kiran, Trzcinski & Liu, (2015) παράγαγαν ένα εκχύλισμα μυκήτων πλούσιο σε γλυκοαμυλάσες και πρωτεάσες και το χρησιμοποίησαν για την ενζυμική προκατεργασία FW. Παράλληλα εξέτασαν και τη δράση εμπορικών ενζύμων, τα οποία αποδείχθηκαν λιγότερο



αποδοτικά. Συμπέραναν ότι με την ενζυμική προκατεργασία, η απόδοση σε μεθάνιο και ο ρυθμός παραγωγής ήταν 2.3 και 3.5 φορές μεγαλύτερες, αντίστοιχα, από ότι χωρίς την προκατεργασία. Ακόμα, απέδειξαν ότι η απευθείας χρήση του εκχυλίσματος, χωρίς να διαχωριστεί μετά την παραγωγή του, είναι μια υποσχόμενη τεχνική.

Τα ακατέργαστα λίπη, ζωικής και φυτικής προέλευσης, αποτελούν ένα σημαντικό ποσοστό των FW. Οι Meng et al. (2016) χρησιμοποίησαν ένα μίγμα λιπασών για την προεπεξεργασία ζωικού λίπους και ελαίου λαχανικών. Παρατήρησαν ότι, κατά την αναερόβια χώνευση, ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου αυξήθηκε για το κάθε υπόστρωμα αντίστοιχα κατά 80.8-157.7% και 26.9-53.8%.

## 2.2. Αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση είναι μια βιολογική διεργασία, κατά την οποία ποικιλία μικροοργανισμών αποδομούν την οργανική ύλη και τη μετατρέπουν σε βιοαέριο, το οποίο συνίσταται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, απουσία οξυγόνου. Το παραγόμενο βιοαέριο αποτελείται κατά 50 – 80% από μεθάνιο, 20 – 50% από διοξείδιο του άνθρακα, ενώ μπορεί να υπάρχουν ίχνη αμμωνίας, υδρόθειου, οξυγόνου, αζώτου και υδρογόνου. Η φυσική αποσύνθεση και αποδόμηση της οργανικής ύλης, που λαμβάνει χώρα στη φύση, αποτελούν διαδικασίες αναερόβιας χώνευσης, ενώ, ακόμη, απαντάται στο πεπτικό σύστημα των μηρυκαστικών ζώων και σε βάλτους (Monson et al., 2007; O'Flaherty et al., 2010; Βλυσίδης et al., 2018).

Η αναερόβια επεξεργασία αποτελεί μια από τις παλαιότερες τεχνολογίες σταθεροποίησης υγρών και στερεών αποβλήτων. Ήδη από τα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα χρησιμοποιούνταν για τη διαχείριση οικιακών απορριμμάτων και αποβλήτων και γεωργικών υπολειμμάτων. Με στόχο τη βελτίωση των αποδόσεων της μικροβιακής δράσης, αναπτύχθηκαν μηχανικά συστήματα – αρχικά τα συστήματα δεξαμενών Imhoff και σήψης και μετέπειτα θερμοκρασιακά ελεγχόμενοι βιοαντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης. Πλέον οι κύριες εφαρμογές της αναερόβιας επεξεργασίας αφορούν τη σταθεροποίηση των συμπυκνωμένων ιλύων που παράγονται από την επεξεργασία των αστικών λυμάτων και των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στις μονάδες βιολογικού καθαρισμού. Έχει, ακόμα, την ικανότητα να διαχειρίζεται μια μεγάλη ποικιλία οργανικών υλικών, όπως ζωικά απόβλητα, υπολείμματα τροφίμων, φυτικές ύλες και άλλα σύνθετα οργανικά υλικά. Η αναερόβια χώνευση είναι η βασική διεργασία που λαμβάνει χώρα στους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (Monson et al., 2007; O'Flaherty et al., 2010; Βλυσίδης, Γρηγοροπούλου, & Λυμπεράτος, 2018; Tchobanoglous et al., 2003).

Η αναερόβια χώνευση είναι αυτόνομη ενεργειακά, αφού είναι σε θέση να καλύψει τις ενεργειακές της ανάγκες με το βιοαέριο που παράγει. Αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον και οικονομική τεχνολογία, αφού παράγει μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, το βιοαέριο, μειώνοντας ταυτόχρονα τα απορριπτόμενα στο περιβάλλον απόβλητα και διατηρώντας τα ορυκτά καύσιμα, με αποτέλεσμα να μειώνονται και οι εκπομπές ρύπων (O'Flaherty et al., 2010).

### 2.2.1. Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα/ Χαρακτηριστικά

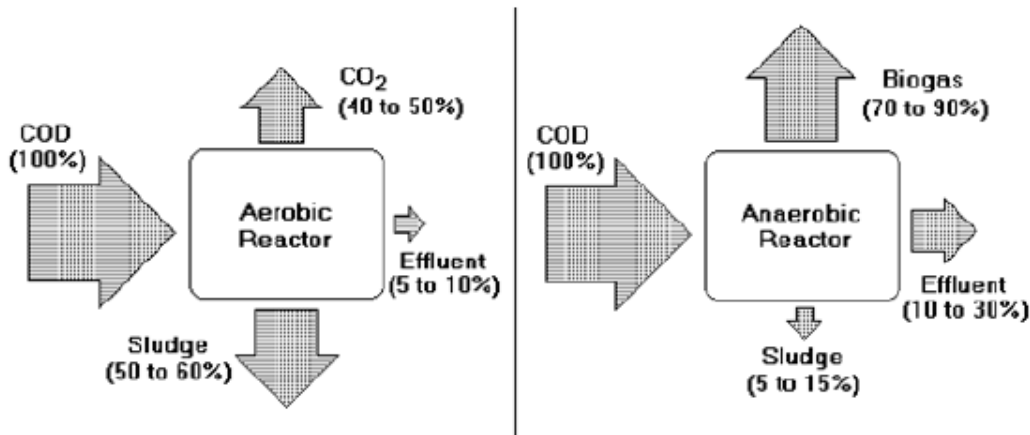
Η σημασία και το ενδιαφέρον για την εφαρμογή και την ανάπτυξη της αναερόβιας τεχνολογίας κατανοούνται εξετάζοντας τα θετικά και τα αρνητικά της χαρακτηριστικά. Στον πίνακα Πίνακας 3 παρουσιάζονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της διεργασίας. (de Lemos Chernicharo, 2015; Tchobanoglous et al., 2003)

Πίνακας 3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Παραγωγή ενέργειας με τη μορφή CH<sub>4</sub>, καύσιμο υψηλής θερμογόνου αξίας.</li> <li>• Παραγωγή λιπάσματος.</li> <li>• Μείωση του όγκου των αποβλήτων και σταθεροποίησή τους.</li> <li>• Αντοχή σε υψηλό οργανικό φορτίο.</li> <li>• Χαμηλή ανάγκη σε θρεπτικά συστατικά, λόγω της μικρής παραγωγής βιομάζας.</li> <li>• Δεν απαιτεί μεγάλη έκταση – Μικρός όγκος αντιδραστήρα.</li> <li>• Μείωση παθογόνων.</li> <li>• Εφαρμογή σε μικρή και μεγάλη κλίμακα.</li> <li>• Μικρές ενεργειακές ανάγκες (έλλειψη αερισμού).</li> <li>• Χαμηλό κόστος λειτουργίας (συνήθως όταν χρησιμοποιείται αντλία, η οποία συνεισφέρει και στην ενεργειακή κατανάλωση).</li> <li>• Γρήγορη ανταπόκριση στην προσθήκη υποστρώματος έπειτα από μεγάλες περιόδους ατροφίας – Επιβίωση της βιομάζας.</li> <li>• Χαμηλό κόστος κατασκευής.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Αργή εκκίνηση λειτουργίας μέχρι να αναπτυχθεί η κατάλληλη βιομάζα.</li> <li>• Πιθανή ανάγκη προσθήκης αλκαλικότητας.</li> <li>• Ανεπαρκής απομάκρυνση αζώτου, φωσφόρου και παθογόνων.</li> <li>• Πιθανή ανάγκη μετα-επεξεργασίας της υγρής εξόδου.</li> <li>• Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί είναι ευαίσθητοι σε παρεμπόδιση από αρκετές ουσίες.</li> <li>• Πιθανή παραγωγή δυσάρεστων οσμών και διαβρωτικών αερίων.</li> <li>• Η βιοχημεία και η μικροβιολογία της αναερόβιας χώνευσης είναι πολύπλοκη και απαιτεί περαιτέρω μελέτη.</li> <li>• Μεγάλη ευαισθησία στις αρνητικές επιπτώσεις χαμηλότερων θερμοκρασιών στις κινητικές των αντιδράσεων.</li> </ul>

Στο Σχήμα 4 γίνεται σύγκριση της βιολογικής μετατροπής της οργανικής ύλης σε δυο συστήματα – αερόβια επεξεργασία αριστερά και αναερόβια χώνευση δεξιά. Κατά την αναερόβια χώνευση, η οργανική ύλη, η οποία εκφράζεται σε μονάδες COD, μετατρέπεται στο αξιοποιήσιμο βιοαέριο κατά 70 με 90% και ένα μικρό ποσοστό της (5-15%) μετατρέπεται σε μικροβιακή βιομάζα, η οποία αποτελεί την υπολειπόμενη ιλύ. Μια ποσότητα 10-30% της αρχικής οργανικής ύλης δε μετατρέπεται ούτε σε βιοαέριο ούτε σε βιομάζα, με αποτέλεσμα να απομακρύνεται από το σύστημα. Κατά την αερόβια επεξεργασία, ένα μεγάλο ποσοστό μετατρέπεται σε βιομάζα και μόλις το 40-50% του αρχικού οργανικού υλικού σταθεροποιείται και μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα. Συνεπώς, η αναερόβια χώνευση είναι μια αποτελεσματικότερη μέθοδος διαχείρισης αποβλήτων, διότι σταθεροποιεί ένα μεγάλο ποσοστό του οργανικού υλικού και ταυτόχρονα παράγει ένα αξιοποιήσιμο προϊόν σε μεγάλη ποσότητα, ενώ η μικρότερη παραγωγή βιομάζας οδηγεί σε μικρότερα κόστη διαχείρισης.





Σχήμα 4. Σύγκριση της βιολογικής μετατροπής της οργανικής ύλης κατά την αερόβια επεξεργασία (αριστερά) και την αναερόβια χώνευση (δεξιά).

Επιπλέον, επειδή η συγκέντρωση της βιομάζας είναι χαμηλή κατά την αναερόβια χώνευση, δεν είναι αναγκαία η επιπλέον προσθήκη θρεπτικών συστατικών, τα οποία αυξάνουν το κόστος λειτουργίας μιας μονάδας, όπως στην αερόβια επεξεργασία. Ακόμα, η ικανότητα των αναερόβιων συστημάτων να διαχειρίζονται τροφοδοσίες με υψηλά οργανικά φορτία, δίχως αραιώση, επιτρέπει τη χρήση αντιδραστήρων μικρού όγκου. Άρα, οι αναερόβιοι αντιδραστήρες μπορούν να αποτελέσουν μια τοπική λύση διαχείρισης απορριμμάτων, όπου κάθε δήμος θα μπορούσε να έχει τη δική του μονάδα και να διαχειρίζεται τα απόβλητα των πολιτών του, παράγοντας ενέργεια. Μια τέτοια τοπική δράση μάλιστα θα μείωνε τα κόστη μεταφοράς των απορριμμάτων σε άλλες αντίστοιχες μακρινές μονάδες (de Lemos Chernicharo, 2015; Tchobanoglous et al., 2003).

Από την άλλη, το κόστος λειτουργίας μιας μονάδας αναερόβιας χώνευσης δύναται να αυξηθεί. Κυριότερος παράγοντας είναι η ανάγκη προσθήκης αλκαλικότητας. Η αλκαλικότητα στους αναερόβιους αντιδραστήρες πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 2000 και 3000 mg CaCO<sub>3</sub>/L, ώστε να μπορεί να διατηρηθεί το pH σε φυσιολογικές τιμές κατά την παραγωγή του όξινου διοξειδίου του άνθρακα. Σε περίπτωση που η αλκαλικότητα δεν μπορεί να φτάσει στα επιθυμητά πεδία μέσω των φυσιολογικών διεργασιών αποδόμησης των πρωτεϊνών και των αμινοξέων ή από τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας, τότε πρέπει να προστεθεί αλκαλικότητα, αυξάνοντας έτσι το κόστος.

Ένα επιπλέον μειονέκτημα της αναερόβιας χώνευσης αποτελεί το γεγονός ότι απαιτεί μεγάλους χρόνους (μήνες) έναρξης λειτουργίας μέχρι να προσαρμοστεί και να αναπτυχθεί η κατάλληλη βιομάζα. Παράλληλα η υψηλή ευαισθησία των αναερόβιων μικροοργανισμών σε τοξικές ουσίες, η δυνατότητα να παραχθούν δυσάρεστες οσμές και διαβρωτικά αέρια υψώνουν δισταγμούς στην εφαρμογή της. Για αυτό, απαιτείται πολύ προσεκτικός σχεδιασμός της διεργασίας και σωστός χαρακτηρισμός της πηγής της οργανικής ύλης, ώστε να αποφευχθούν ή να αντιμετωπιστούν αυτά τα προβλήματα.

Λόγω της σχετικά υψηλής οργανικής φόρτισης της εκροής, συνήθως μετά την αναερόβια χώνευση απαιτείται μια επιπλέον διεργασία κατεργασίας, όπως η αερόβια επεξεργασία, ώστε να είναι σε θέση η εκροή να διατεθεί στο σύστημα αποχέτευσης (Tchobanoglous et al., 2003).

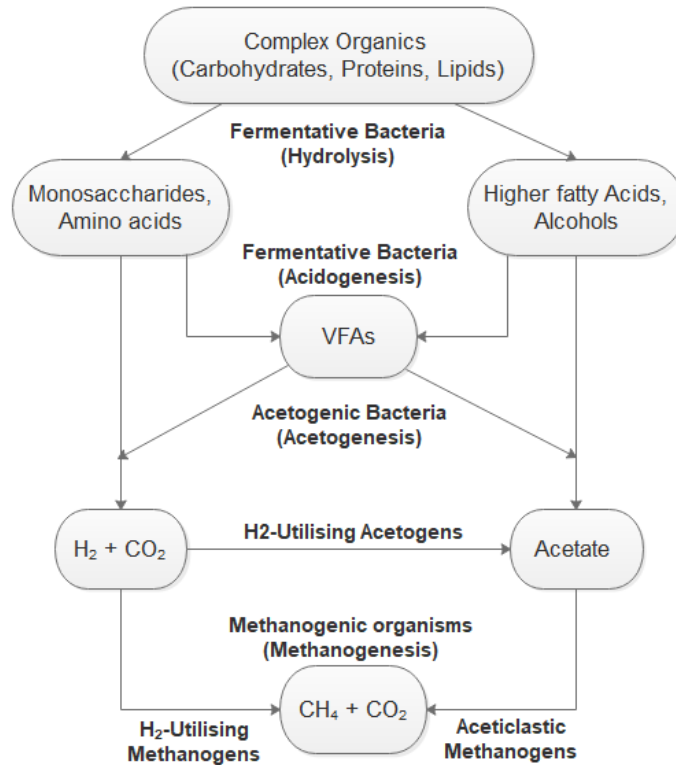
## 2.2.2. Στάδια Αναερόβιας Χώνευσης & Μικροβιολογία

Κατά την αναερόβια χώνευση λαμβάνουν χώρα πολύπλοκες βιολογικές και χημικές διεργασίες. Οι μικροοργανισμοί, που συμμετέχουν, είναι προαιρετικά ή υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια και υποχρεωτικά αναερόβια αρχαία. Τα βακτήρια, κατά την πρώτη φάση, μετατρέπουν τις περίπλοκες οργανικές ουσίες (υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια) σε απλούστερες (πτητικά λιπαρά οξέα, διοξείδιο του άνθρακα, αέρια υδρογόνου) μέσω υδρόλυσης και ζύμωσης. Στο δεύτερο στάδιο, τα μεθανογόνα αρχαία μετατρέπουν τα προηγούμενα προϊόντα σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα (de Lemos Chernicharo, 2015). Στον Πίνακα 4 αναφέρονται τα πιο κοινά είδη μικροοργανισμών που εμφανίζονται στα διάφορα στάδια της αναερόβιας χώνευσης. Απουσία μικροβιακών παρεμποδιστών, το είδος και η ποσότητα των μικροοργανισμών, που θα αναπτυχθούν σε κάθε στάδιο, εξαρτώνται από το είδος της οργανικής ύλης, που αποτελεί το υπόστρωμα, και από τις συνθήκες του περιβάλλοντος (pH μέσου, θερμοκρασία λειτουργίας) (Akunna, 2018).

Πίνακας 4. Τα είδη μικροοργανισμών που μπορούν να αναπτυχθούν στα διάφορα στάδια της αναερόβιας χώνευσης.

ΣΤΑΔΙΟ	ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ	ΓΕΝΗ
<b>Υδρόλυση</b>	Υδρολυτικά βακτήρια	<i>Acetovibrio, Bacillus, Butyrivibrio, Clostridium, Eubacterium, Micrococcus, Lactabacillus, Peptococcus, Proteus vulgaris, Ruminococcus, Staphylococcus, Streptococcus, etc.</i>
<b>Οξεογένεση</b>	Ζυμωτικά βακτήρια	<i>Bacillus, Butyrivibrio, Clostridium, Eubacterium, Desulfobacter, Desulfomonas, Desulfovibrio, Lactabacillus, Pelobacter, Pseudomonas, Sarcina, Staphylococcus, Selenomonas, Streptococcus, Veillonella, etc.</i>
<b>Οξικογένεση</b>	Οξικογενετικά βακτήρια	<i>Methanobacillus omelionskii, Clostridium, Syntrophomonas busweli, Syntrophomonas wolfei, Syntrophomonas wolini, etc.</i>
<b>Μεθανογένεση</b>	Μεθανογόνοι (Αρχαία)	<b>Acetoclastic methanogens:</b> <i>Methanosaeta, Methanosarcina, etc.</i>  <b>Hydrogenophilic methanogens:</b> <i>Methanobacterium, Methanobrevibacter, Methanoplanus, Methanospirillum, etc.</i>

Οι δυο φάσεις διακρίνονται περαιτέρω σε τέσσερα στάδια: υδρόλυση, οξεογένεση ή ζύμωση, οξικογένεση και μεθανογένεση. Να σημειωθεί ότι σε πολλές βιβλιογραφικές αναφορές το στάδιο της οξικογένεσης περιγράφεται ως μέρος της οξεογένεσης και όχι ως ξεχωριστό. Τα παραπάνω στάδια πραγματοποιούνται συνεχώς και ταυτόχρονα, καθώς νέα τροφοδοσία εισέρχεται στο σύστημα και τα προηγούμενα προϊόντα απομακρύνονται. Στο Σχήμα 5 απεικονίζονται σχηματικά τα βήματα της αναερόβιας επεξεργασίας. (O'Flaherty, Collins, & Mahony, 2010; Βλυσίδης, Γρηγοροπούλου, & Λυμπεράτος, 2018; Tchobanoglous et al., 2003)



Σχήμα 5. Τα μεταβολικά μονοπάτια και οι μικροβιακές ομάδες που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση.

### 2.2.2.1 Υδρόλυση

Η οργανική ύλη αποτελείται κυρίως από υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια. Αυτά δεν είναι απευθείας αφομοιώσιμα από τα βακτήρια, διότι δεν μπορούν να διαπεράσουν το κυτταρικό τους τοίχωμα, και δεν είναι εφικτό να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας ή υπόστρωμα. Για αυτό, υδρολύονται σε μικρότερες μονάδες – σάκχαρα, αμινοξέα και λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας (LCFA), αντίστοιχα. Υδρόλυση είναι η αποσύνθεση ενός σωματιδιακού ή πολυμερούς υποστρώματος στα διαλυτά του μονομερή. Η διεργασία καταλύεται από εξωκυτταρικά υδρολυτικά ένζυμα (κυτταρινάσες, πρωτεάσες, λιπάσες), τα οποία παράγονται και εκκρίνονται στον περιβάλλοντα χώρο από ορισμένα βακτήρια, όπου προσροφώνται πάνω σε ένα μακρομόριο και το διασπούν σε μικρότερα μόρια. Ένας άλλος μηχανισμός περιλαμβάνει την πρόσδεση των βακτηρίων σε ένα μακρομόριο και την παραγωγή ενζύμων στο εγγύς περιβάλλον του (Monson et al., 2007; Song, 2016; Βλυσίδης et al., 2018).

Η υδρόλυση των πολυμερών, όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί το πιο αργό στάδιο κατά την αναερόβια χώνευση και συνεπώς, το περιοριστικό στάδιο. Ο ρυθμός της επηρεάζεται από διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες και λειτουργικές παραμέτρους, όπως η θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα, το pH του μέσου, η σύσταση του υποστρώματος, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής του υποστρώματος στον αντιδραστήρα, το μέγεθος των σωματιδίων, η συγκέντρωση αμμωνιακών ιόντων ( $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ) και προϊόντων της ίδιας της υδρόλυσης (de Lemos Chernicharo, 2015; O'Flaherty et al., 2010; Song, 2016).

Ορισμένα οργανικά υλικά δεν μπορούν να υδρολυθούν σε μικρότερες μονάδες, αφομοιώσιμες από τα βακτήρια. Αποτελούν το μη αποδομήσιμο κλάσμα, το οποίο μπορεί να

φτάσει μέχρι και το 80% της οργανικής ύλης ανάλογα την πηγή της (π.χ. λάσπες από αστικά λύματα) (Βλυσίδης et al., 2018).

Όταν η αναερόβια χώνευση εξελίσσεται σωστά, τα προϊόντα του ενός σταδίου καταναλώνονται από το επόμενο και δεν υπάρχει συσσώρευση ενδιάμεσων προϊόντων. Σε περίπτωση που ο ρυθμός της υδρόλυσης του υποστρώματος είναι ταχύτερος από τον ρυθμό παραγωγής του  $\text{CH}_4$ , τότε θα υπάρξει συσσώρευση VFAs και  $\text{H}_2$ , με αποτέλεσμα να σημειωθεί σημαντική πτώση του pH, γεγονός πιθανόν καταστροφικό για τη λειτουργία του αντιδραστήρα (Song, 2016).

### 2.2.2.2 Οξεογένεση ή Ζύμωση

Στο δεύτερο στάδιο, τα διαλυτά προϊόντα της υδρόλυσης μεταβολίζονται ενδοκυτταρικά από προαιρετικά ή υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια, μετατρέπονται σε μικρότερες ουσίες και απορρίπτονται από τα κύτταρα. Κύρια προϊόντα είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), δηλαδή προπιονικό, οξικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό, βαλερικό και ισοβαλερικό οξύ. Παράλληλα, μειώνεται το pH, παράγονται  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2$ , αμμωνία, υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ), γαλακτικό οξύ, αιθανόλη, καθώς και νέα βακτηριακά κύτταρα. Κατά τη φάση της οξεογένεσης ένα μικρό μέρος της ύλης χρησιμοποιείται σαν πηγή ενέργειας, με αποτέλεσμα να μην προκαλείται σημαντική σταθεροποίηση στο σύστημα (μικρή μείωση του COD (*COD* βλ. 3.4.4)). Πρόκειται για το γρηγορότερο στάδιο της χώνευσης (de Lemos Chernicharo, 2015; Monson et al., 2007; Βλυσίδης et al., 2018).

Στο στάδιο της οξεογένεσης τα ήδη υπάρχοντα οργανικά υποστρώματα δρουν ως δότες και δέκτες ηλεκτρονίων, δίχως την προσθήκη νέων. Λόγω της απουσίας νέων δεκτών ηλεκτρονίων και της υψηλής μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας, οι αντιδράσεις της οξεογένεσης επιτυγχάνονται σε υψηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου. Ωστόσο, το οξικό οξύ, ως προϊόν αντίδρασης του προπιονικού και του βουτυρικού οξέος, παράγεται μόνο όταν η μερική πίεση του  $\text{H}_2$  είναι χαμηλή (χαμηλότερη από  $10^{-4}$  atm). Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις και ανάλογα το pH, ευνοείται η παραγωγή του προπιονικού (ουδέτερο pH) ή του βουτυρικού (όξινο pH) οξέος. Σε ένα χωνευτήρα, που λειτουργεί σωστά, η μερική πίεση του  $\text{H}_2$  διατηρείται χαμηλή λόγω της δράσης των υδρογονοχρηστών μεθανογόνων, τα οποία το χρησιμοποιούν για να παράγουν  $\text{CH}_4$ . Συνεπώς, η συγκέντρωση του  $\text{H}_2$  και η τιμή του pH καθορίζουν την παραγωγή των οργανικών οξέων (Monson et al., 2007).

### 2.2.2.3 Οξικογένεση

Κατά την οξικογένεση, οξικό οξύ παράγεται από προϊόντα της οξεογένεσης. Διακρίνονται δυο διαδικασίες. Η πρώτη διαδικασία περιγράφεται από τη δράση υποχρεωτικά υδρογονοπαραγωγών οξικογόνων βακτηρίων (obligate hydrogen-producing acetogens ή OHPAs), τα οποία μετατρέπουν τα VFA με περισσότερα από τρία άτομα άνθρακα στην αλυσίδα τους, τις αλκοόλες και τα LCFA σε οξικό οξύ,  $\text{H}_2$  (ή μυρμηκικό,  $\text{CHOO}^-$ ) και  $\text{CO}_2$ . Κατά τη δεύτερη διαδικασία, τα ομοοξικογόνα (υποχρεωτικά αναερόβια) βακτήρια καταβολίζουν το υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα για να παραχθεί οξικό οξύ. Το τρίτο στάδιο της οξικογένεσης συμβάλλει στην μετατροπή των ενδιάμεσων προϊόντων της ζύμωσης σε ιδανικά υποστρώματα για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, συνδέοντας με αυτό τον τρόπο τα πρώτα στάδια της υδρόλυσης και ζύμωσης με το τελικό στάδιο μεθανογένεσης της αναερόβιας χώνευσης (Akunna, 2018; O'Flaherty et al., 2010; Song, 2016; Βλυσίδης et al., 2018).

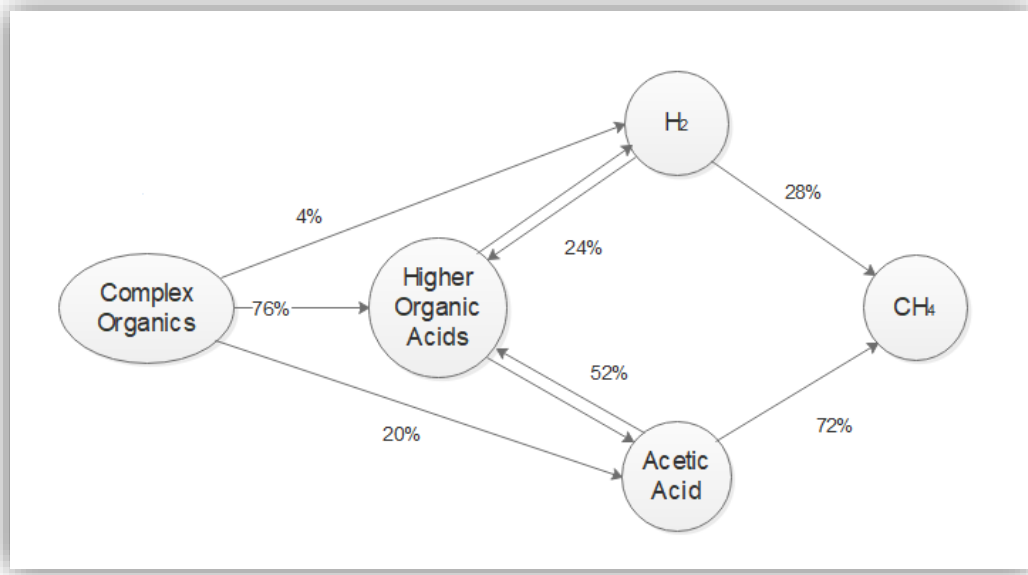
Υπό πρότυπες συνθήκες (pH 7, 1 atm), οι παραπάνω οξειδώσεις προς οξικό οξύ είναι ενεργειακά μη ευνοϊκές, διότι οι ελεύθερες ενέργειες Gibbs των αντιδράσεων είναι θετικές ( $\Delta G^{\circ} > 0$ ). Για να είναι οι αντιδράσεις θερμοδυναμικά εφικτές και να μπορούν να πραγματοποιηθούν, πρέπει η ελεύθερη ενέργεια Gibbs να είναι αρνητική ( $\Delta G^{\circ} < 0$ ). Αυτό συμβαίνει μόνο όταν η μερική πίεση του υδρογόνου είναι χαμηλή ( $10^{-6}$  έως  $10^{-4}$  atm), όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα (βλ. §2.2.2.2). Συνεπώς, τα ΟΗΡΑ βακτήρια πρέπει να αναπτύσσουν συντροφικές σχέσεις με άλλους μικροοργανισμούς που καταναλώνουν υδρογόνο, όπως υδρογονοχρήστες μεθανογόνους ή ομοοξικογόνους ή βακτήρια αναγωγήςθειικών (βλ. §2.2.2.5). (de Lemos Chernicharo, 2015; O'Flaherty et al., 2010)

#### 2.2.2.4 Μεθανογένεση

Το τελικό στάδιο της αναερόβιας χώνευσης είναι η μεθανογένεση. Τότε επιτυγχάνεται σταθεροποίηση του υποστρώματος. Τα προϊόντα της οξικογένεσης μετατρέπονται σε  $\text{CH}_4$ , το οποίο είναι αδιάλυτο στο νερό, διαχωρίζεται από το υγρό σύστημα και απομακρύνεται, και σε  $\text{CO}_2$ , το οποίο είτε απομακρύνεται είτε μετατρέπεται σε διττανθρακική αλκαλικότητα, ανάλογα το pH του συστήματος (Βλυσίδης et al., 2018).

Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι αυστηρώς αναερόβια αρχαία και βακτήρια, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιήσουν συγκεκριμένα υποστρώματα – οξικό οξύ,  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}_2$ , μυρμηκικό οξύ, μεθανόλη, μεθυλαμίνες και μονοξείδιο του άνθρακα. Με βάση το υπόστρωμα που μπορούν να χρησιμοποιήσουν για την παραγωγή του  $\text{CH}_4$ , διακρίνονται στους λιθοτροφικούς, οι οποίοι ανάγουν το  $\text{CO}_2$  σε μεθάνιο με το  $\text{H}_2$  να λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων, και στους οξικοκλάστες, οι οποίοι αξιοποιούν είτε το οξικό οξύ είτε τη μεθανόλη (de Lemos Chernicharo, 2015; O'Flaherty et al., 2010).

Κατά την αναερόβια χώνευση, το συνολικό παραγόμενο μεθάνιο οφείλεται κατά 72% από τη δράση διάσπασης του οξικού οξέος από τους οξικοκλάστες και κατά 28% από τις υπόλοιπες δράσεις. Η σχέση αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 6 (Βλυσίδης et al., 2018; Tchobanoglous et al., 2003).

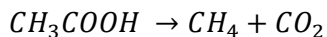


Σχήμα 6. Ροές άνθρακα και υδρογόνου σε μια αναερόβια διεργασία χώνευσης. Η σύνθετη οργανική ύλη, μέσω των διαδικασιών της υδρόλυσης και της ζύμωσης, μετατρέπεται σε οργανικά οξέα (74%), οξικό οξύ (20%) και υδρογόνο (4%). Τα οργανικά οξέα, κατά την οξικογένεση, μετατρέπονται σε οξικό οξύ (52%) και υδρογόνο (24%). Κατά τη μεθανογένεση, το μεθάνιο, που παράγεται, προέρχεται κυρίως από τη μετατροπή του οξικού οξέος από τους οξικοκλάστες (72%) και έπειτα από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα με το υδρογόνο (28%).

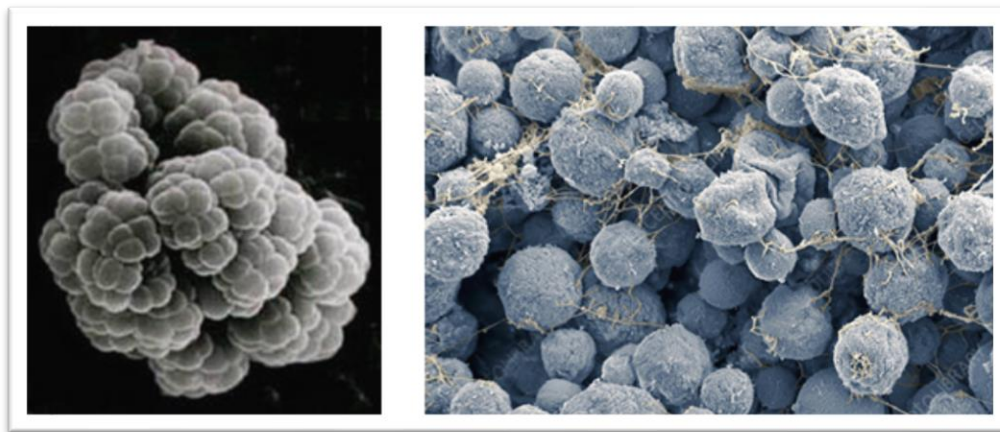
### Οξικοκλαστικοί Μεθανογόνοι

Κατά τη δράση των οξικοκλαστικών (ή οξικοτροφικών), μεθανογόνων, το οξικό οξύ διασπάται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα.

Εξίσωση 2: Μετατροπή οξικού οξέος προς μεθάνιο

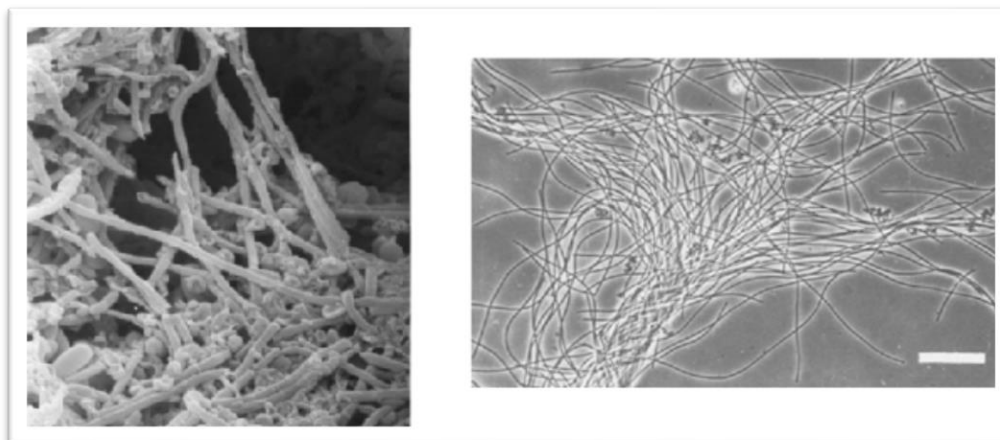


Υπάρχουν δυο γένη μεθανογόνων που μπορούν να υλοποιήσουν την παραπάνω αντίδραση, το *Methanosarcina* (Εικόνα 1) και το *Methanosaeta* (Εικόνα 2). Το γένος *Methanosarcina* επικρατεί σε συγκεντρώσεις οξικού οξέος μεγαλύτερες από  $10^{-3}$  M, συναντάται συνήθως *Methanosarcina* σε χωνευτήρες στερεών, ενώ μπορούν να χρησιμοποιήσουν ως υπόστρωμα όχι μόνο οξικό οξύ, αλλά και μεθανόλη, μεθυλαμίνες, ακόμα και  $H_2$  και  $CO_2$ . Οι *Methanosarcina* έχουν συγκριτικά μεγαλύτερο χρόνο ανάπτυξης. Πρόκειται για μικροοργανισμούς μορφής κόκκου, οι οποίοι συγκεντρώνονται για να συγκροτήσουν «πακέτα». Από την άλλη, το γένος *Methanosaeta* (ή αλλιώς *Methanothrix*) επικρατεί σε συγκεντρώσεις οξικού οξέος χαμηλότερες από  $10^{-3}$  M, είναι πιο ευαίσθητο στις αλλαγές του pH, δίνει χαμηλότερες αποδόσεις, ενώ χρειάζεται μεγαλύτερο χρόνο παραμονής των στερεών. Επίσης, συναντάται συνήθως σε συστήματα μεμβρανών υψηλού ρυθμού. Πρόκειται για νηματοειδείς μικροοργανισμούς, οι οποίοι παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό της βακτηριακής υφής, που υπάρχει στους κόκκους. Οι *Methanosaeta* μπορούν να αναπτυχθούν μόνο σε οξικό οξύ, εμφανίζοντας παράλληλα μεγάλη συγγένεια με αυτό συγκριτικά με τους *Methanosarcina* (de Lemos Chernicharo, 2015; Monson et al., 2007).



Εικόνα 1. Γένος *Methanosarcina*. Κοκκώδεις αναερόβιοι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, που σχηματίζουν «πακέτα». Αριστερά: *M. acetivorans*. Δεξιά: *M. mazei*, SEM, μεγέθυνση  $\times 25000$ . (“microbewiki.kenyon.edu/index.php/Methanosarcina,” n.d.; “www.sciencephoto.com/media/13214/view/methanosarcina-archaea-sem,” n.d.)





Εικόνα 2. Γένος *Methanosaeta* ή *Methanothrix*. Νηματοειδείς αναερόβιοι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί. Αριστερά: *M. soehngenii* Δεξιά: *M. soehngenii*, Φωτομικρογραφία αντίθετης φάσης. ("group10nervoussystemxhs.weebly.com/methanotrix-soehngenii.html," n.d.; "www.semanticscholar.org/paper/Methanotrix-soehngenii-gen.-nov.-sp.-nov.%2C-a-new-Huser-Wuhrmann/4a96a12a9f88abab8d26082dc930a9231a7bcf42," n.d.)

### **Υδρογονοχρήστες Μεθανογόνοι**

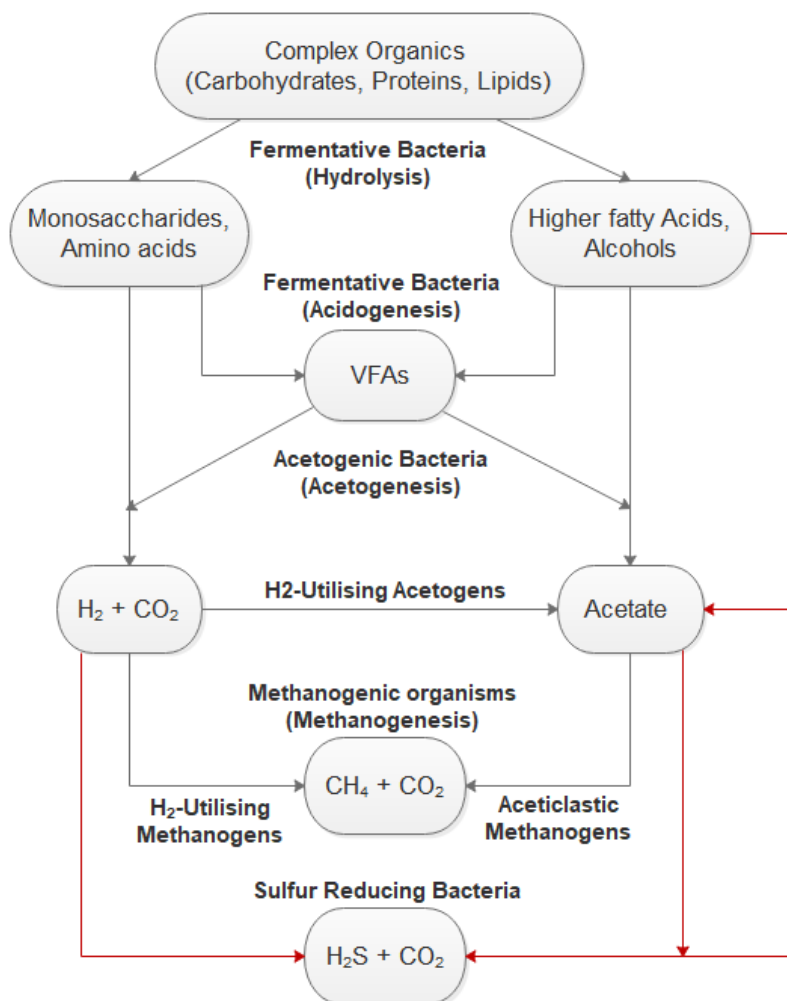
Με εξαίρεση τους οξικοκλαστικούς μεθανογόνους, όλοι οι υπόλοιποι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί μπορούν να αξιοποιήσουν το CO<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub> για να παράγουν CH<sub>4</sub>. Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες παραγράφους, οι υδρογονοχρήστες (λιθοτροφικοί ή υδρογονοφιλικί ή υδρογονοτροφικοί) μεθανογόνοι αναπτύσσουν συντροφικές σχέσεις με τα OHPAs (βλ. §2.2.2.3), με τους πρώτους να καταναλώνουν το παραγόμενο H<sub>2</sub> και το μυρμηκικό οξύ για να αναγάγουν CO<sub>2</sub> προς CH<sub>4</sub>, μειώνοντας παράλληλα τη μερική πίεση του H<sub>2</sub> και αυξάνοντας τη διαθέσιμη ενέργεια για τους μη-μεθανογόνους. Τα κύρια λιθοτροφικά γένη που συναντώνται στους αναερόβιους χωνευτήρες είναι τα *Methanobacterium formicicum* και *thermoautotrophicum*, *Methanospirillum* και *Methanobrevibacter*. Αυτά τα βακτήρια έχουν πολύ μικρότερους χρόνους διπλασιασμού συγκριτικά με τους οξικοκλάστες, 6 ώρες και 2.6 μέρες κατά μέσο όρο αντίστοιχα. Ποιοι μικροοργανισμοί θα αναπτυχθούν σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης εξαρτάται από το είδος του αποβλήτου και άρα, της πηγής της οργανικής ύλης, το pH αυτού και τη θερμοκρασία λειτουργίας του χωνευτήρα, καθώς και τις συγκεντρώσεις του οξικού οξέος για τους οξικοκλάστες (de Lemos Chernicharo, 2015; Monson et al., 2007).

#### **2.2.2.5 Βακτήρια αναγωγής θεικών**

Τα βακτήρια αναγωγής θεικών (SRB) εμφανίζονται κατά την αναερόβια χώνευση αποβλήτων που περιέχουν θεικές ενώσεις. Η κύρια λειτουργία τους είναι η χρήση των θεικών ως δεκτών ηλεκτρονίων κατά την οξείδωση των οργανικών ενώσεων και η αναγωγή αυτών σε θειώδη. Τα βακτήρια αναγωγής θεικών είναι υποχρεωτικά αναερόβιοι μικροοργανισμοί και αποτελούν σημαντικά μέλη της μικροχλωρίδας ενός αναερόβιου αντιδραστήρα. Τα SRB μπορούν να αναπτυχθούν χρησιμοποιώντας διάφορα υποστρώματα, όπως πτητικά οργανικά και αρωματικά οξέα, υδρογόνο, μεθανόλη και αιθανόλη, σάκχαρα και αμινοξέα. Είναι σε θέση, δηλαδή, να αξιοποιήσουν τα ενδιάμεσα προϊόντα των σταδίων της αναερόβιας χώνευσης. Πλέον τα SRB ανταγωνίζονται με τους ζυμωτικούς, οξικογόνους και μεθανογόνους μικροοργανισμούς για το ίδιο υπόστρωμα, έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση του παραγόμενου μεθανίου και την

παραγωγή υδρόθειου στη θέση του (Σχήμα 7). Άλλα προβλήματα που προκαλεί η παρουσία τους πέρα από τη μειωμένη απόδοση σε μεθάνιο και την παρεμπόδιση των κύριων μικροβιακών ομάδων από το υδρόθειο, είναι η δυσσομία και η διάβρωση των σωληνώσεων και των αντλιών και η ανάγκη κάθαρσης του βιοαερίου και της υγρής εκροής πάλι λόγω του υδρόθειου (de Lemos Chernicharo, 2015; O'Flaherty et al., 2010; Tchobanoglous et al., 2003).

Τα SRB διακρίνονται σε δυο ομάδες, με βάση τη θέση του οξικού οξέος στο μεταβολικό τους μονοπάτι. Η πρώτη ομάδα είναι ικανή να οξειδώνει οργανικά υποστρώματα προς οξικό οξύ. Σε αυτή ανήκουν τα γένη *Desulfobulbus spp.* και *Desulfomonas spp.*, καθώς και τα περισσότερα είδη των γενών *Desulfotomaculum spp.* και *Desulfonivibrio spp.* Η δεύτερη ομάδα οξειδώνει τα οργανικά υποστρώματα, συμπεριλαμβανομένου του οξικού οξέος, προς διοξείδιο του άνθρακα. Σε αυτή εντάσσονται τα γένη *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium* και *Desulfonema* (de Lemos Chernicharo, 2015; O'Flaherty, Collins, & Mahony, 2010; Metcald&Eddy, 2018).



Σχήμα 7. Τα μεταβολικά μονοπάτια και οι μικροβιακές ομάδες που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση, παρουσία των παρεμποδιστικών βακτηρίων αναγωγής θειικών.



### 2.2.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση, όπως και κάθε βιολογική διεργασία, επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Οι κυριότεροι αναφέρονται παρακάτω.

#### 2.2.3.1. Θερμοκρασία

Η αναερόβια χώνευση είναι αρκετά ευαίσθητη στις αλλαγές της θερμοκρασίας, καθιστώντας τη μια πολύ σημαντική παράμετρο. Η διεργασία εκτελείται βέλτιστα σε δυο θερμοκρασιακά εύρη: στη μεσόφιλη περιοχή στο εύρος 30 – 40°C και στη θερμόφιλη περιοχή στο εύρος 50 – 60°C. Ακόμα, υπάρχουν ορισμένες εφαρμογές στη ψυχρόφιλη περιοχή, 5 - 25°C. Η χρήση της όμως είναι περιορισμένη, εξαιτίας του χαμηλού ρυθμού βιοαποικοδόμησης. Η μεθανογένεση, το πιο θερμοκρασιακά ευαίσθητο στάδιο, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία από 4 έως 100°C, με βέλτιστο το εύρος 33 - 37°C. Κατά τη διάρκεια της χώνευσης, είναι σημαντικό να διατηρείται σχετικά σταθερή η θερμοκρασία του αντιδραστήρα, να μη μεταβάλλεται περισσότερο από 2°C/ημέρα, αλλιώς ενδεχομένως να διαταραχθεί η ισορροπία μεταξύ των μικροβιακών πληθυσμών και να αποτύχει η διεργασία (de Lemos Chernicharo, 2015; Monson et al., 2007).

Ανεξάρτητα από το θερμοκρασιακό εύρος που εφαρμόζεται, η βέλτιστη θερμοκρασία πιθανόν να αλλάζει ανάλογα τον τύπο του χωνευτήρα, το χρόνο παραμονής, τη σύνθεση και το ρυθμό τροφοδοσίας. Μεταξύ της μεσόφιλης και της θερμόφιλης αναερόβιας χώνευσης, η πρώτη εφαρμόζεται πιο συχνά. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη σταθερότητά της, λόγω της μεγαλύτερης βιοποικιλότητας που διαθέτει και της μεγάλης ευαισθησίας που παρουσιάζει η θερμόφιλη σε αλλαγές στις περιβαλλοντικές και λειτουργικές συνθήκες. Επίσης, η μεσόφιλη δεν απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας για τη θέρμανση της τροφοδοσίας, συγκριτικά με τη θερμόφιλη. Ωστόσο, χρειάζεται μεγαλύτερο υδραυλικό χρόνο παραμονής και υστερεί της θερμόφιλης στην θανάτωση των παθογόνων (Monson et al., 2007; O'Flaherty et al., 2010).

#### 2.2.3.2. pH

Το pH επιδρά άμεσα στη σταθερότητα της αναερόβιας χώνευσης. Την επηρεάζει είτε άμεσα (ρυθμός μικροβιακής ανάπτυξης) είτε έμμεσα (τοξικότητα ουσιών). Οι μικροοργανισμοί, που συμμετέχουν στη διεργασία, αναπτύσσονται καλύτερα σε διαφορετικές τιμές pH. Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί παρουσιάζουν βέλτιστη ανάπτυξη σε τιμές pH από 6.8 έως 7.2 και σταθερότητα στο εύρος 6.0 – 8.0. Τα οξεογόνα βακτήρια είναι πιο ανθεκτικά σε χαμηλότερες τιμές pH, εμφανίζοντας βέλτιστη ανάπτυξη στο εύρος 5.0 – 6.0. Τα παραπάνω βέλτιστα εύρη pH δεν ισχύουν επακριβώς σε όλες τις περιπτώσεις, επειδή επηρεάζονται από το είδος των μικροοργανισμών και του υποστρώματος, αλλά και τον τύπο του αντιδραστήρα. Τυπικά, για να λειτουργεί αποδοτικά ένας μεσόφιλος αναερόβιος χωνευτήρας, το pH του μέσου πρέπει να κυμαίνεται από 6.5 έως 8.0.

Είναι εμφανές ότι σε χαμηλό pH οι μεθανογόνοι παρεμποδίζονται, ενώ τα ζυμωτικά βακτήρια συνεχίζουν τη δράση τους. Σε αυτή την περίπτωση, συσσωρεύονται πτητικά λιπαρά οξέα και το pH γίνεται ακόμα πιο όξινο. Αυτό είναι πιθανό αποτέλεσμα ξαφνικής ή υπερβολικής αύξησης της προσθήκης οργανικού υποστρώματος. Όταν το οργανικό υλικό είναι πλούσιο σε πρωτεΐνες και γενικότερα σε αζωτούχες ενώσεις, κατά την υδρόλυση τους παράγεται αμμωνία, η οποία αυξάνει το pH και το κάνει πιο αλκαλικό. Τα VFAs και η αμμωνία είναι τοξικά για τους μεθανογόνους

μικροοργανισμούς και συσσώρευσή τους οδηγεί στην αποτυχία της διεργασίας, όπως αναφέρεται παρακάτω.

Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητή η σημασία ύπαρξης συστήματος ελέγχου του pH στους αναερόβιους χωνευτήρες. Το πιο συνηθισμένο σύστημα αφορά την αυτορρύθμιση των διττανθρακικών αλάτων. Η μερική πίεση του CO<sub>2</sub> και η συγκέντρωση των ανθρακικών ιόντων, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, επιδρούν άμεσα στο pH. Η ικανότητα αυτορρύθμισης μπορεί να ισοσταθμίσει ως ένα βαθμό τις μεταβολές, που μπορεί να προκληθούν στο pH. Ύστερα από αυτό το σημείο, η παράμετρος υφίσταται σημαντικές αλλαγές, οι οποίες παρεμποδίζουν τη διεργασία (Akunna, 2018; de Lemos Chernicharo, 2015; O'Flaherty et al., 2010).

Ένα άλλο μέτρο ελέγχου του pH είναι η παρακολούθηση της αλκαλικότητας, περισσότερες πληροφορίες για την οποία και τη μέθοδο προσδιορισμού της αναφέρονται στην §3.4.2. Για τη σωστή λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης, η αλκαλικότητα του μέσου πρέπει να κυμαίνεται από 2000 μέχρι 4000 mg CaCO<sub>3</sub>/L (APHA, 1999).

### *2.2.3.3. Πτητικά λιπαρά οξέα*

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (volatile fatty acids, VFAs) είναι σημαντικά ενδιάμεσα της αναερόβιας χώνευσης, τα οποία παράγονται κατά το στάδιο της οξεογένεσης και οξικογένεσης, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Πρόκειται για γραμμικές, μικρής αλυσίδας, αλειφατικές, μονοκαρβοξυλικές ενώσεις, που αποτελούνται από δυο έως έξι άτομα άνθρακα. Τα κυριότερα που συναντώνται στις αναερόβιες λάσπες είναι το οξικό, το προπιονικό, το βουτυρικό και ισοβουτυρικό, το βαλερικό και το ισοβαλερικό οξύ. Η παρουσία τους είναι ένδειξη σημαντικής βακτηριακής δραστηριότητας (Ren et al., 2018; Strazzera et al., 2018; Zhou et al., 2018). Επιπλέον, σύμφωνα με τους Ghosh & Pohland, (1974) η βέλτιστη συγκέντρωση των VFAs για την αναερόβια χώνευση είναι 2000 – 3000 mg/L.

Όταν η οργανική φόρτιση είναι υψηλή, τα VFAs συσσωρεύονται. Η συσσώρευση τους προκαλεί πτώση του pH, η οποία μπορεί να αναιρεθεί από την ικανότητα αυτορρύθμισης του συστήματος μέχρι ένα όριο συγκεντρώσεως VFAs. Πρόσφατες έρευνες απέδειξαν ότι η αμμωνία μπορεί να αντιδράσει με τα οξέα και να τα ουδετεροποιήσει, αυξάνοντας έτσι την ικανότητα αυτορρύθμισης (Zhang et al., 2014). Σε περίπτωση μεγάλης ικανότητας αυτορρύθμισης της βιομάζας, η όξυνση του pH θα γίνει αισθητή σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις VFAs και πλέον θα είναι πολύ αργά να αντιστραφεί η κατάσταση και η αναερόβια χώνευση θα έχει παρεμποδιστεί σημαντικά (Μαθιουδάκης, 2016). Παρατηρείται, έτσι, μια αλληλεπίδραση μεταξύ του pH και των VFAs, εξαιτίας της οποίας δεν μπορούν να αποτελέσουν αυτόνομες παραμέτρους ελέγχου της διεργασίας.

Η συγκέντρωση των VFAs εξαρτάται από τον τύπο του αντιδραστήρα και της τροφοδοσίας, την ικανότητα αυτορρύθμισης και το οργανικό φορτίο. Έτσι, δεν μπορεί να οριστεί ένα γενικό όριο αντοχής στα VFAs. Στην πράξη παρακολουθούνται οι απότομες διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις τους για να διαπιστωθούν διαταραχές στη λειτουργία του αντιδραστήρα και όχι η απόλυτη τιμή αυτών (Monson et al., 2007). Εναλλακτικά, ως δείκτης της ισορροπίας της διεργασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο λόγος του προπιονικού προς το οξικό οξύ, επειδή αποτελούν τα σημαντικότερα οξέα για την παραγωγή του βιοαερίου. Συγκεκριμένα, εάν ο λόγος είναι μεγαλύτερος από 1.4 ή η συγκέντρωση του οξικού υπερβαίνει τα 0.8 g/L, σημαίνει ότι η αναερόβια χώνευση αποτυγχάνει (Zhang et al., 2014).

Κατά τη διαχείριση αποκλειστικά οικιακών απορριμμάτων τροφίμων μέσω αναερόβιας χώνευσης, παρατηρήθηκε συσσώρευση VFAs. Οι Climenthaga & Banks (2008) κατά τη λειτουργία χωνευτήρα εργαστηριακής κλίμακας με OLR 1.45 kg VS/m<sup>3</sup>d και HRT 180 μέρες, παρήχθησαν παραπάνω από 1.5 g/L VFAs. Παρόμοιο πρόβλημα αντιμετώπισαν οι Banks & Stringfellow (2008), με συσσώρευση 1.3 g/L VFAs σε πιλοτικής κλίμακας μεσόφιλο αναερόβιο χωνευτήρα, χρόνου παραμονής 58 μέρες και OLR 5 kg VS/m<sup>3</sup>d. Για την αποφυγή αυτού του προβλήματος, χρειάζεται μίξη της τροφοδοσίας του FW με απόβλητο άλλης πηγής, χαμηλότερης περιεκτικότητας σε άζωτο και υψηλότερης σε ιχνοστοιχεία (Song, 2016).

#### *2.2.3.4. Θρεπτικά συστατικά*

Οι μικροοργανισμοί χρειάζονται μια ποικιλία μακρο- και μικροθρεπτικών συστατικών για να αναπτυχθούν. Μακροθρεπτικά συστατικά είναι ο άνθρακας, το άζωτο, ο φώσφορος και το θείο, τα οποία απαιτούνται σε μεγάλες ποσότητες. Μικροθρεπτικά συστατικά (ή ιχνοστοιχεία) είναι άλλα μέταλλα, που είναι απαραίτητα σε μικρές ποσότητες. Εάν το επεξεργαζόμενο απόβλητο έχει έλλειψη σε κάποιο από τα μακροθρεπτικά συστατικά, τότε γίνεται ανάμιξη με άλλο απόβλητο, ώστε το τελικό μίγμα να έχει την κατάλληλη σύσταση.

Ο άνθρακας αποτελεί την ενεργειακή πηγή των βακτηρίων και το άζωτο την κύρια πηγή ανάπτυξης. Το άζωτο είναι διαθέσιμο υπό τη μορφή αμμωνίας και οργανικού αζώτου – οι νιτρικές και νιτρώδεις ενώσεις δεν μπορούν να αξιοποιηθούν, διότι ανάγονται σε αέριο άζωτο και απομακρύνονται από το σύστημα. Οι μεθανογόνοι οργανισμοί λειτουργούν βέλτιστα όταν ο λόγος C/N (άνθρακας προς άζωτο) είναι μεταξύ 20:1 και 30:1. Μεγαλύτεροι λόγοι σημαίνουν γρήγορη κατανάλωση του αζώτου και πιθανή έλλειψη αυτού, το οποίο οδηγεί σε χαμηλές αποδόσεις μεθανίου. Μάλιστα, έχει παρατηρηθεί παύση λειτουργίας του χωνευτήρα όταν ο λόγος ξεπερνά το 52:1. Από την άλλη, χαμηλοί λόγοι C/N προκαλούν συσσώρευση αμμωνίας και αύξηση του pH, τα οποία, όπως αναφέρθηκε, δρουν παρεμποδιστικά για τους μεθανογόνους (de Lemos Chernicharo, 2015; Monson et al., 2007). Αρκετές έρευνες βρήκαν βέλτιστο λόγο C/N μικρότερο από 20 για διάφορα υποστρώματα και εμβόλια μικροοργανισμών. Συνεπώς, δεν πρέπει να εξετάζεται απόλυτα η τιμή του, αλλά πρέπει να υπάρχει η κατάλληλη ισορροπία των συστατικών για το εκάστοτε σύστημα (Zhang et al., 2014).

Ο φώσφορος λαμβάνεται από τα ανόργανα ορθοφωσφορικά, την αφομοίωση των οποίων από τα κύτταρα βοηθούν τα ένζυμα φωσφατάσες. Ο λόγος N/P πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 5:1 και 7:1. Η πηγή θείου για τους μεθανογόνους είναι οι θειούχες ενώσεις και, σε μερικές περιπτώσεις, η κυστεΐνη. Το θείο είναι απαραίτητο σε μικρές ποσότητες για την ανάπτυξη των βακτηρίων και τη σύνθεση πρωτεϊνών. Παρά την απαίτηση σε θείο, η παρουσία θειικών ενώσεων παρεμποδίζει τη μεθανογένεση, διότι προκαλεί την ανάπτυξη των SRB (βλ. 2.2.2.5), τα οποία ανταγωνίζονται με τους υπόλοιπους μικροοργανισμούς για τα ίδια υποστρώματα (de Lemos Chernicharo, 2015; Monson et al., 2007).

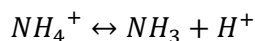
Για τη βακτηριακή σύνθεση είναι απαραίτητες και άλλες ενώσεις, σε πολύ μικρότερες όμως ποσότητες. Μερικά από αυτά είναι ο σίδηρος, το νικέλιο και το κοβάλτιο, το μολυβδαίνιο και ο ψευδάργυρος (de Lemos Chernicharo, 2015; Monson et al., 2007). Τα FW δεν διαθέτουν επαρκείς ποσότητες ιχνοστοιχείων (κυρίως μετάλλων), ενώ έχουν μεγαλύτερη ποσότητα από ότι πρέπει σε κάλιο και νάτριο. Οπότε, για να διατηρηθεί η σταθερότητα του αντιδραστήρα και να επιτευχθεί η διεργασία, πρέπει να αναμιχθούν με κάποιο άλλο υπόστρωμα (Song, 2016; Zhang et al., 2014).

### 2.2.3.5. Αμμωνία και άλλες τοξικές ουσίες

Η τοξικότητα μιας ουσίας είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης της, των συνθηκών και του βαθμού, στον οποίο έχουν εγκλιματιστεί οι μικροοργανισμοί στην παρουσία της. Μειώνοντας το pH και τη θερμοκρασία η δραστηριότητα μιας τοξικής ένωσης μπορεί να μειωθεί, καθώς και αραιώνοντας την τροφοδοσία. Οι μεθανογόνοι είναι οι πιο επιρρεπείς σε παρεμπόδιση από τοξικές ουσίες μικροοργανισμοί συγκριτικά με τους υπόλοιπους, που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση. Τέτοιες ουσίες συνήθως είναι η αμμωνία και το αμμώνιο, το υδρόθειο, μεταλλικά άλατα, βαρέα μέταλλα, φαινόλες και τα ενδιάμεσα LCFAs όταν αυτά συσσωρεύονται.

Η αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) και το αμμώνιο (αμμωνιακό ιόν,  $\text{NH}_4^+$ ), προέρχονται από τη βιολογική διάσπαση των πρωτεϊνών. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η αμμωνία μπορεί να αντιδράσει με τα οξέα και να τα ουδετεροποιήσει, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την ικανότητα αυτορρύθμισης του συστήματος. (Zhang et al., 2014). Ωστόσο, η παρουσία της σε μεγάλες ποσότητες δρα τοξικά. Η ελεύθερη αμμωνία μπορεί να διαχυθεί διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης των βακτηρίων και να εμποδίσει τη λειτουργία τους. Ιδιαίτερη ευαισθησία στην αμμωνία παρουσιάζουν οι οξικοκλάστες μεθανογόνοι, με αποτέλεσμα να μειώνεται η παραγωγή μεθανίου όταν βρίσκεται σε συγκέντρωση πάνω από 1.7 g/L (Zhang et al., 2014). Οι δυο ενώσεις συνδέονται μέσω της Εξίσωση 23. Η εξίσωση εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία και το pH. Όταν το pH είναι χαμηλότερο από 7.2, ευνοείται η παραγωγή  $\text{NH}_4^+$ .

*Εξίσωση 3: Ισορροπία αμμωνίας*



Η αμμωνιακή παρεμπόδιση είναι εμφανής όταν χρησιμοποιούνται υπολείμματα τροφίμων ως υπόστρωμα. Σύμφωνα με τους Climenhaga & Banks (2008), κατά τη μεσόφιλη αναερόβια χώνευση FW σε αντιδραστήρα CSTR, παρατηρήθηκε για  $\text{pH} > 7.5$  παρεμπόδιση από ελεύθερη αμμωνία σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1000 mg N/kg FW και από ολικό αμμωνιακό άζωτο (= το άθροισμα της ελεύθερης αμμωνίας και του ιόντος της, TAN) σε συγκεντρώσεις 3400 – 3500 mg N/kg FW, ενώ σύμφωνα με τον Sheng et al. (2013) όταν η συγκέντρωση TAN υπερβαίνει τα 3.78 g/L, προκαλείται εκτεταμένη παρεμπόδιση στη μεθανογένεση. Άλλες έρευνες έχουν παρατηρήσει παρεμπόδιση της μεθανογένεσης σε συγκεντρώσεις αμμωνίας από 500 – 2000 mg/L (Akindede, 2016). Οι Sossa et al., (2004), μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις της αμμωνίας σε αναερόβιο αντιδραστήρα, παρατήρησαν βέλτιστη μεθανογένεση σε 48.8 mg/L και σημαντική παρεμπόδιση σε 848.8 mg/L. Τα όρια παρεμπόδισης εξαρτώνται από τον τύπο του αντιδραστήρα, τις συνθήκες λειτουργίας και το υπόστρωμα (Akunna, 2018; de Lemos Chernicharo, 2015; Monson et al., 2007).

### 2.2.3.6. Χρόνος παραμονής

Υπάρχουν δυο χρόνοι παραμονής που χρησιμοποιούνται στις αναερόβιες διεργασίες. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) ορίζεται ως ο μέσος χρόνος που παραμένει η υγρή τροφοδοσία μέσα στον αντιδραστήρα, δηλαδή ο διαθέσιμος χρόνος μετατροπής του υποστρώματος σε βιοαέριο. Υπολογίζεται ως ο λόγος του όγκου του αντιδραστήρα προς την ογκομετρική ροή της τροφοδοσίας. Ο χρόνος παραμονής των στερεών (SRT) είναι ο μέσος χρόνος που παραμένει η βιομάζα μέσα στον αντιδραστήρα και αποτελεί την κύρια σχεδιαστική παράμετρο των αναερόβιων χωνευτήρων, διότι καθορίζει το ρυθμό απομάκρυνσης των

μικροοργανισμών. Για αυτό πρέπει να είναι τουλάχιστον διπλάσιος του χρόνου διπλασιασμού των πιο αργά αναπτυσσόμενων μικροοργανισμών, δηλαδή των μεθανογόνων, ώστε να είναι πάντα παρούσα η απαραίτητη βιομάζα στο σύστημα. Σε ένα συμβατικό αντιδραστήρα, πλήρους ανάμιξης ή συνεχόμενης ροής ενός σταδίου, οι δυο χρόνοι ταυτίζονται. Διαφορετικά, ο SRT πρέπει να είναι μεγαλύτερος από τον HRT (Monson et al., 2007; Song, 2016; Βλυσίδης et al., 2018).

Κατά την αναερόβια επεξεργασία FW, η υδρόλυσή του σε μικρότερα διαλυτά μόρια αποτελεί το βραδύτερο στάδιο, με αποτέλεσμα να απαιτούνται υψηλοί χρόνοι παραμονής (Uçkun Kiran et al., 2015).

#### *2.2.3.7. Οργανική φόρτιση*

Ο ρυθμός οργανικής φόρτισης (organic loading rate, OLR) περιγράφει τη σχέση ανάμεσα στο ρυθμό επεξεργασίας του αποβλήτου και του μεγέθους του συστήματος. Εκφράζεται σε μονάδες χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) ή πτητικών στερεών (VS) ανά μονάδα χρόνου και όγκου αντιδραστήρα (π.χ. kg COD/m<sup>3</sup>/d ή kg VS/m<sup>3</sup>/d). Ο OLR εξαρτάται από την προστιθέμενη ποσότητα τροφοδοσίας, τον όγκο του αντιδραστήρα και τον HRT. Σταδιακές αυξήσεις στον OLR επιτρέπουν στο μικροβιακό πληθυσμό του αναερόβιου συστήματος να εγκλιματιστεί και να προσαρμοστεί, με αποτέλεσμα να μπορεί να διαχειρίζεται μεγαλύτερες φορτώσεις και άρα μεγαλύτερη παραγωγή μεθανίου (Akunna, 2018; Monson et al., 2007). Αντίθετα, υψηλές φορτίσεις προκαλούν συσσώρευση λιπαρών οξέων, ενέχοντας τον κίνδυνο παρεμπόδισης (Mir et al., 2016).

#### *2.2.3.8. Ανάδευση*

Η ανάδευση είναι απαραίτητη για την επίτευξη ομοιόμορφης κατανομής της συγκέντρωσης του υποστρώματος, της θερμοκρασίας και των υπόλοιπων περιβαλλοντικών παραγόντων εντός του αναερόβιου αντιδραστήρα. Συμβάλει στην αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων και συσσωρευμένης τοπικής συγκέντρωσης στερεών. Η ανάδευση επιτυγχάνεται είτε με μηχανικούς αναδευτήρες είτε μέσω ανακύκλωσης των παραγόμενων αερίων. Προσοχή απαιτείται στο ρυθμό της ανάδευσης, καθώς αν είναι εντατική, ενδέχεται να προκαλέσει προβλήματα στη λειτουργία των μικροοργανισμών (Mir et al., 2016; Rahman, Lee, Tamiri, Gan, & Hong, 2018).

### **2.2.4. Προϊόντα & Χρήσεις**

#### *2.2.4.1. Βιοαέριο*

Το αέριο προϊόν της αναερόβιας χώνευσης είναι το βιοαέριο. Πρόκειται για ένα άχρωμο και άοσμο αέριο, πολύ εύφλεκτο με μπλε φλόγα, λόγω του μεθανίου. Αποτελείται κατά 50 – 80% από CH<sub>4</sub> και 20 – 50% από CO<sub>2</sub>, ενώ περιλαμβάνει μικρές ποσότητες H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>. Η σύσταση και η παραγωγικότητα του βιοαερίου εξαρτάται από το επεξεργαζόμενο υπόστρωμα και τα χαρακτηριστικά του, καθώς και από τον τύπο του αναερόβιου χωνευτήρα και τις συνθήκες λειτουργίας (Monson et al., 2007).

Το βιοαέριο αποτελεί μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, καθώς έχει τη δυνατότητα να παραχθεί από πολλά υποστρώματα. Το ενεργειακό του περιεχόμενο οφείλεται στο μεθάνιο – έχει απόδοση θερμότητας 18.7 – 26 kJ/L, ενώ το καθαρό μεθάνιο 35.8 kJ/L (Λυμπεράτος & Βαγενάς, 2016). Στις μονάδες αναερόβιας χώνευσης, μέρος του παραγόμενου βιοαερίου (έως



και το 1/3) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του τροφοδοτούμενου αποβλήτου και τη διατήρηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα, ενώ το υπόλοιπο καίγεται για παραγωγή θερμότητας ή μεταφέρεται αλλού. Εναλλακτικά, χρησιμοποιείται μια μονάδα συνδυαστικής παραγωγής θερμότητας και ενέργειας (CHP) για ταυτόχρονη μετατροπή του σε ηλεκτρισμό και ενέργεια (O'Flaherty et al., 2010; Λυμπεράτος & Βαγενάς, 2016). Το βιοαέριο βρίσκει εφαρμογές σε λέβητες, μηχανές εσωτερικής καύσης, σε φούρνους, για φωτισμό και για παραγωγή ηλεκτρισμού ή όταν είναι εξαγνισμένο (95% CH<sub>4</sub>) ως καύσιμο μετακίνησης (Leung & Wang, 2016; Mir et al., 2016).

#### *2.2.4.2. Χωνεμένη ύλη*

Το υγρό προϊόν της αναερόβιας χώνευσης είναι μια χωνεμένη λάσπη. Αυτή περιέχει χωνεμένη βιομάζα, μερικώς ή καθόλου χωνεμένη οργανική ύλη, αναερόβια βακτήρια και ενδιάμεσα προϊόντα της αναερόβιας χώνευσης, όπως VFAs. Επιπλέον, με την αναερόβια χώνευση μεταβάλλεται η μορφή του αζώτου στο απόβλητο, καθιστώντας το πιο αφομοιώσιμο (υπό τη μορφή αμμωνιακού αζώτου) και τη λάσπη πολύ καλό λίπασμα. Η ποιότητα της λάσπης εξαρτάται από το επεξεργαζόμενο απόβλητο, όπως και από τη διεργασία. Για αυτό το λόγο, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η τελική ποιότητα της χωνεμένης λάσπης κατά το σχεδιασμό της αναερόβιας διεργασίας, ώστε να μπορεί να αξιοποιηθεί και όχι να απορριφθεί. Μια καλή χωνεμένη λάσπη έχει τη δυνατότητα να δράσει ως λίπασμα και να βελτιώσει το έδαφος, λόγω του υψηλού οργανικού της περιεχομένου, προστατεύοντάς το παράλληλα από διάβρωση. Ακόμα, αποτρέπει ασθένειες στα φυτά και εκείνες που μεταδίδονται μέσω του εδάφους, ενώ ενισχύει τη βιολογική δραστηριότητα (Monson et al., 2007; O'Flaherty et al., 2010).

#### *2.2.5. Τύποι αναερόβιων αντιδραστήρων*

Ο τύπος του αναερόβιου χωνευτήρα επηρεάζει άμεσα την απόδοση της διεργασίας. Για τη βελτιστοποίησή της έχουν αναπτυχθεί διάφορα συστήματα αναερόβιας χώνευσης, τα οποία διαχωρίζονται σε συμβατικά και σε ταχύρρυθμα. Το κριτήριο διαχωρισμού είναι η ικανότητα να συγκρατούν μεγάλες ποσότητες βιομάζας υψηλής ενεργότητας (de Lemos Chernicharo, 2015). Ένα σύστημα για να είναι αποδοτικό, πρέπει, κατά τη λειτουργία, η ενεργός βιομάζα να συγκρατείται εντός του αντιδραστήρα και να έχει τη δυνατότητα να προσαρμόζεται στα χαρακτηριστικά του αποβλήτου, η επαφή της με το οποίο πρέπει να είναι επαρκής. Επιπλέον, οι αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα, είναι σημαντικό να χαρακτηρίζονται από υψηλούς ρυθμούς και να μην περιορίζονται από φαινόμενα μεταφοράς. Οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα πρέπει να είναι κατάλληλες για το μικροβιακό πληθυσμό. Τέλος, τεχνικοοικονομικά κριτήρια, όπως κόστος, μέγεθος και υλικά κατασκευής, καθώς και ο τόπος διάθεσης των αποβλήτων επιδρούν στην επιλογή του συστήματος (Lettinga, 1995).

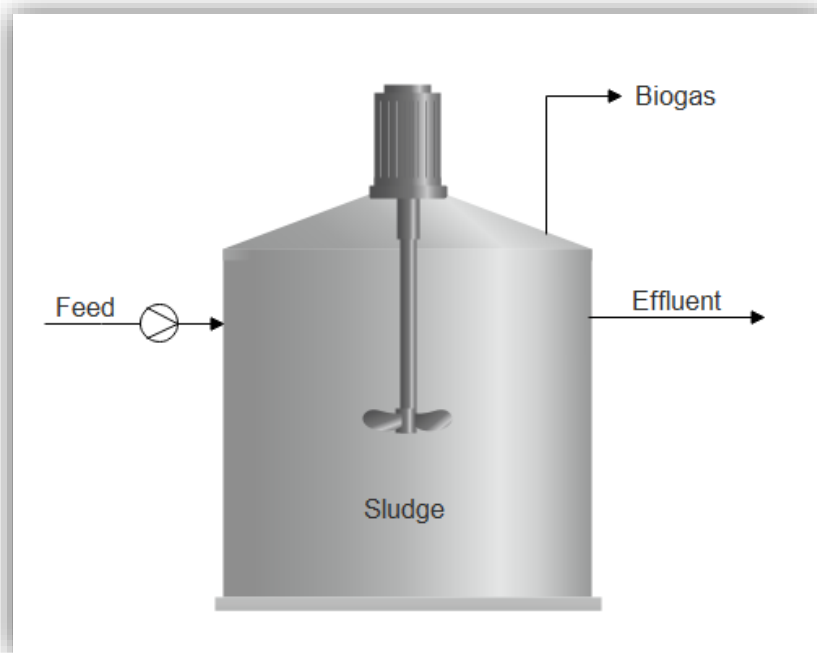
##### *2.2.5.1. Συμβατικά συστήματα*

Οι συμβατικοί χωνευτήρες λειτουργούν με χαμηλές ογκομετρικές οργανικές φορτίσεις και υψηλούς χρόνους παραμονής, καθώς αδυνατούν να συγκρατήσουν μεγάλες ποσότητες βιομάζας υψηλής ενεργότητας. Αυτό συμβαίνει, διότι δεν υπάρχει κάποιος μηχανισμός ακινητοποίησης της βιομάζας. Η εφαρμογή μεγάλου χρόνου παραμονής εξασφαλίζει ότι η βιομάζα θα προλάβει να αναπτυχθεί προτού απομακρυνθεί. Ωστόσο, συνεπάγεται μεγάλο όγκο αντιδραστήρα, εξ ου

και οι χαμηλές ογκομετρικές οργανικές φορτίσεις. Οι συμβατικοί χωνευτήρες χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία πρωτογενούς και δευτερογενούς υλός και για βιομηχανικά υγρά απόβλητα υψηλής συγκέντρωσης σε αιωρούμενα στερεά. Συνήθως λειτουργούν σε θερμοκρασίες 25 - 35°C, για την επιτάχυνση της υδρόλυσης (de Lemos Chernicharo, 2015). Συνεπώς, τα συμβατικά συστήματα αφορούν διεργασίες αιωρούμενης βιομάζας.

#### 2.2.5.1.1. Αναερόβιος αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης (CSTR) ενός σταδίου

Ο πιο κοινός τύπος αντιδραστήρα αιωρούμενης βιομάζας είναι ο πλήρους ανάμιξης (continuous-stirred tank reactor, CSTR) ενός σταδίου, χωρίς ανακύκλωση της χωνεμένης υλός (Σχήμα 8). Διαχειρίζεται απόβλητα υψηλής συγκέντρωσης στερεών, με TS παραπάνω από 0.5%. Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών πραγματοποιείται σε αιώρημα και η ανάδευση γίνεται με συνεχή ή διαλείπων ρυθμό με μηχανικό αναδευτήρα ή με ανακυκλοφορία του βιοαερίου ή της υλός μέσα από εναλλάκτες θερμότητας. Σε αυτή την περίπτωση, ο HRT ισούται με τον SRT, ενώ κυμαίνεται από 20 μέχρι 50 μέρες. Οι OLR που χρησιμοποιούνται είναι από 1 - 5 kg COD/m<sup>3</sup>d (de Lemos Chernicharo, 2015; Khanal, Giri, Nitayavardhana, & Gadhamshetty, 2017; Tchobanoglous et al., 2003).



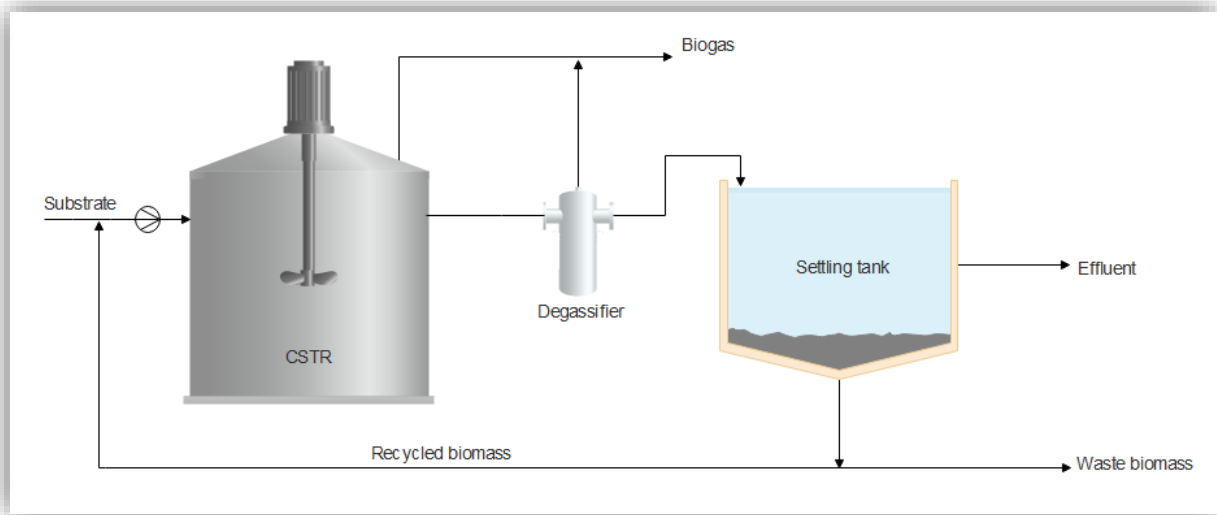
Σχήμα 8. Αναερόβιος CSTR.

#### 2.2.5.2. Ταχύρρυθμα συστήματα διασπαρμένης βιομάζας

##### 2.2.5.2.1. Αναερόβιος χωνευτήρας επαφής (ACR)

Ο αναερόβιος χωνευτήρας επαφής (anaerobic contact reactor, ACR) αποτελείται από έναν αντιδραστήρα και μια δεξαμενή καθίζησης (Σχήμα 9). Συνήθως υπάρχει ενδιάμεσα τους ένας διαχωριστής αερίων από την υγρή εκροή. Ο πρώτος χωνευτήρας είναι ένας θερμαινόμενος CSTR, στον οποίο πραγματοποιείται η αναερόβια χώνευση του αποβλήτου. Η δεύτερη δεξαμενή χρησιμεύει στην αποθήκευση και πάχυνση της χωνεμένης υλός, με σκοπό την καθίζηση των στερεών και τη διαύγαση του υπερκείμενου υγρού. Δεν παρέχεται θέρμανση σε αυτή. Η πυκνή

χωνεμένη ιλύς επιστρέφει στον πρώτο χωνευτήρα για περαιτέρω επεξεργασία, αυξάνοντας ταυτόχρονα τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών και των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Με αυτό τον τρόπο, ο SRT είναι τελικά μεγαλύτερος από τον HRT, με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί μικρότερος όγκος αντιδραστήρα. Οι OLR, που χρησιμοποιούνται, κυμαίνονται από 1 - 8 kg COD/m<sup>3</sup>d. Ο ACR είναι ιδανικός για την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων υψηλής συγκέντρωσης σε αιωρούμενα στερεά. Τέλος, έχουν αναπτυχθεί εφαρμογές, όπου η δεύτερη δεξαμενή έχει την ίδια λειτουργία με το χωνευτήρα ή είναι ανοικτή στο περιβάλλον ή, ακόμα, θερμαίνεται (de Lemos Chernicharo, 2015; Khanal et al., 2017; Tchobanoglous et al., 2003; Κοψαχείλης, 2009).



Σχήμα 9. Αναερόβιος χωνευτήρας επαφής (ACR).

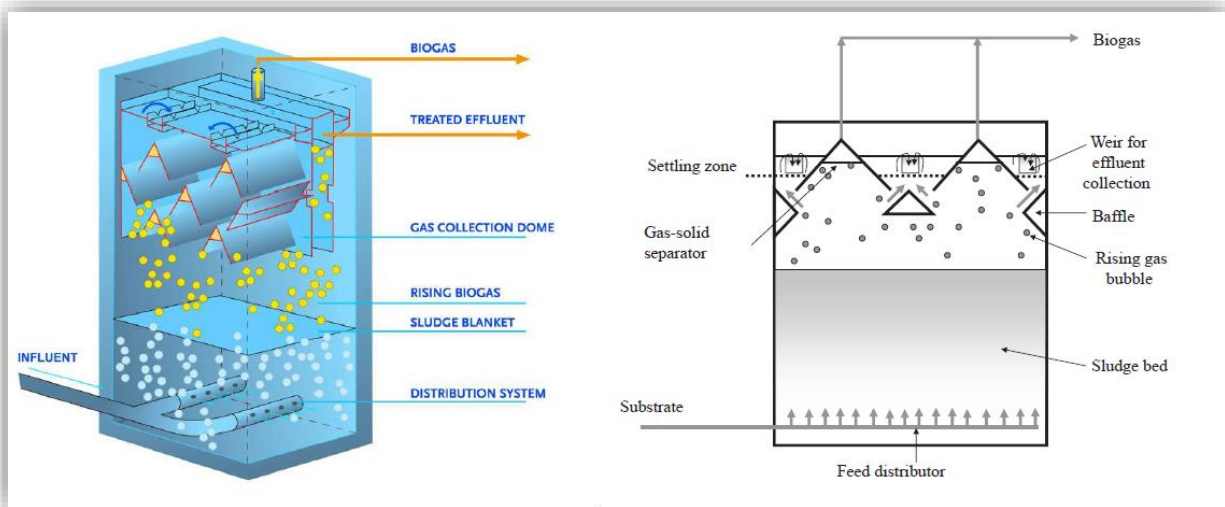
#### 2.2.5.2.2. Αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής μέσω στρώματος ιλύος (UASBR)

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής μέσω στρώματος ιλύος (Upflow anaerobic sludge blanket reactor, UASBR, Σχήμα 10) αναπτύχθηκε από τον Lettinga και τους συνεργάτες του στα τέλη του 1970. Μπορεί να επεξεργάζεται αραιά αστικά λύματα και βιομηχανικά απόβλητα, ιδανικά πλούσια σε υδατάνθρακες. Το απόβλητο εισέρχεται από τον πυθμένα του αντιδραστήρα και μετακινείται με ανοδική ροή μέσω του στρώματος ιλύος. Η μικροβιακή βιομάζα συσσωματώνεται σε κόκκους και καθιζάνει στον πυθμένα του αντιδραστήρα, συνιστώντας ένα πυκνό στρώμα υψηλής ενεργότητας. Στον πυθμένα, όπου η λάσπη είναι πιο πυκνή, η συγκέντρωση των στερεών είναι 50 – 100 g TS/L, ενώ αραιώνεται κατά ύψος του αντιδραστήρα. Η αναερόβια χώνευση της οργανικής ύλης από τα κροκιδωμένα βακτήρια πραγματοποιείται σε όλο τον όγκο του UASBR, ενώ ανάμιξη επιτυγχάνεται λόγω της ανοδικής ροής του αποβλήτου και τις φυσαλίδες του βιοαερίου, που παράγεται. Στο πάνω μέρος του UASBR υπάρχει ένας διαχωριστής των στερεών σωματιδίων και του αερίου από την ανερχόμενη ιλύ, ο οποίος συμβάλει στην αποφυγή της απομάκρυνσης των στερεών από το σύστημα και στη διαβάθμιση της βιομάζας στο άνω μέρος του αντιδραστήρα. Πάνω από αυτό βρίσκεται μια εσωτερική δεξαμενή καθίζησης, μέσω της οποίας εξάγεται η χωνεμένη ιλύς έξω από τον αντιδραστήρα. Η υψηλή συγκέντρωση μικροβιακής βιομάζας επιμηκύνει το χρόνο παραμονής των στερεών, καθιστώντας τον πολύ μεγαλύτερο από τον HRT (4-8h). Τέλος, ο UASBR μπορεί να λειτουργεί με



υψηλά OLR, 4 - 15 kg COD/m<sup>3</sup>d, χάρη στην υψηλή συγκέντρωση βιομάζας (de Lemos Chernicharo, 2015; Ersahin & Ozgun, n.d.; Khanal et al., 2017; Tchobanoglous et al., 2003).

Τα πλεονεκτήματα του UASB αντιδραστήρα είναι οι υψηλές οργανικές φορτίσεις και οι συγκεντρώσεις βιομάζας. Ο SRT είναι μεγαλύτερος από τον HRT, αλλά συγκριτικά με άλλες διεργασίες μικρότερος. Επιτυγχάνει υψηλή απόδοση απομάκρυνσης οργανικού φορτίου (90 – 95%), απαιτώντας έτσι μικρότερο όγκο αντιδραστήρα. Έχει χαμηλή παραγωγικότητα ιλύος και αντέχει σε απότομες αυξήσεις οργανικού φορτίου. Βρίσκει ευρεία εφαρμογή από πολύ μικρή έως πολύ μεγάλη κλίμακα και έχει απλή κατασκευή. Ωστόσο, δεν απομακρύνει επιτυχώς τους παθογόνους και τα θρεπτικά συστατικά, καθιστώντας αναγκαία την περαιτέρω επεξεργασία της χωνεμένης ιλύος. Επιπλέον, είναι απαραίτητος ο έλεγχος και η ρύθμιση πολλών λειτουργικών παραμέτρων, ώστε να σχηματιστούν συμπαγείς κόκκοι βιομάζας, οι οποίοι κιάλας παρεμποδίζονται εάν το προς επεξεργασία απόβλητο έχει ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση στερεών (Daud et al., 2018; Tchobanoglous et al., 2003; Κοψαχείλης, 2009).

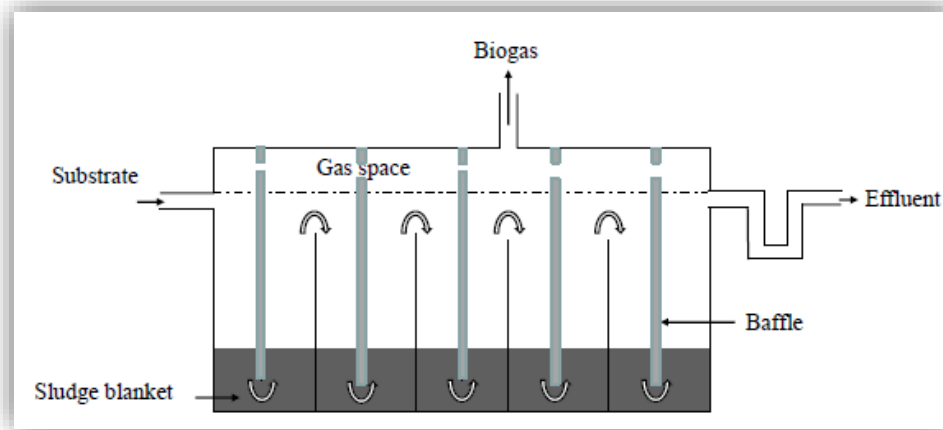


Σχήμα 10. UASB αντιδραστήρας (Khanal et al., 2017; Lier, Mahmoud, & Zeeman, 2008).

### 2.2.5.2.3. Αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (ABR)

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (anaerobic baffled reactor, ABR, Σχήμα 11) αναπτύχθηκε από τον McCarty και τους συνεργάτες του στις αρχές του 1980. Αποτελείται από διαδοχικούς ανακλαστήρες, οι οποίοι διαχωρίζουν τον αντιδραστήρα σε διαμερίσματα και ωθούν την ιλύ να ρέει πάνω και κάτω από αυτούς. Η κίνηση αυτή της ιλύος προωθείται από την παραγωγή και τη ροή του παραγόμενου αερίου, διαδραματίζεται όμως με αργό ρυθμό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η μικροβιακή βιομάζα να συσσωρεύεται στον πυθμένα του αντιδραστήρα και να συσσωματώνεται, λαμβάνοντας τη μορφή κόκκων. Κάθε διαμέρισμα δρα ως CSTR και η ροή της ιλύος παρομοιάζει την εμβολική. Μια επιπλέον λειτουργία των ανακλαστήρων είναι η αποφυγή έκπλυσης της βιομάζας, αυξάνοντας τη συγκέντρωσή της και επιμηκύνοντας σημαντικά τον SRT συγκριτικά με τον HRT (6 – 24h). Η διαρρύθμιση του ABR εξυπηρετεί στην εκτεταμένη επαφή του αποβλήτου και της βιομάζας, καθώς και στην επίτευξη σταθερότητας σε απότομες αυξήσεις της φόρτισης. Γενικά, έχει τη δυνατότητα να επεξεργαστεί ποικιλία αποβλήτων, με εξαίρεση εκείνα που έχουν υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών, επειδή παρατηρείται καθίζηση αυτών στο πρώτο διαμέρισμα (Khanal et al., 2017; Tchobanoglous et al., 2003).

Τα πλεονεκτήματα του ABR αντιδραστήρα είναι η απλότητα της κατασκευής και της ρύθμισης του. Δεν απαιτούνται ιδιαίτερα χαρακτηριστικά βιομάζας. Η λειτουργία σε στάδια βελτιώνει την κινητική των αντιδράσεων, ενώ είναι σταθερή σε απότομες αυξήσεις του οργανικού φορτίου. Ο SRT είναι πολύ μεγαλύτερος από τον HRT. Η εναλλασσόμενη ανοδική και καθοδική πορεία αποτρέπει την έκπλυση βιομάζας, ενώ δεν παρατηρείται τοπική συσσώρευση της, ώστε να χρειάζεται απομάκρυνση. Από την άλλη, αδυνατεί να επεξεργαστεί απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών και περιορίζεται μόνο σε χαμηλής συγκέντρωσης. Επιπλέον, η κατακράτηση βιομάζας εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της καθίζησης (Tchobanoglous et al., 2003; Κοψαχειλής, 2009).

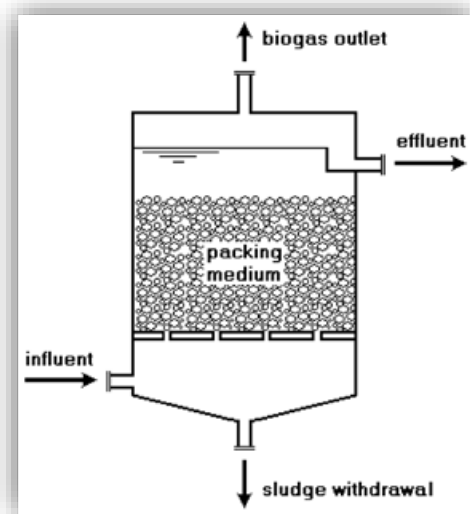


Σχήμα 11. Αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες, ABR (Khanal et al., 2017).

### 2.2.5.3. Ταχύρρυθμα συστήματα προσκολλημένης βιομάζας

#### 2.2.5.3.1. Αναερόβια φίλτρα (AF)

Τα αναερόβια φίλτρα (anaerobic filter, AF, Σχήμα 12) περιέχουν πληρωτικό υλικό, πάνω στο οποίο ή στα διακένά του είναι προσκολλημένη η μικροβιακή βιομάζα. Το πληρωτικό υλικό είναι πλαστικό πορώδους 80 – 95% και ειδικής επιφάνειας πάνω από  $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Η παροχή μπορεί να είναι είτε ανοδική (upflow AF, UAF) είτε καθοδική (downflow AF, DAF). Στην ανοδική ροή, η τροφοδοσία γίνεται από τον πυθμένα, διέρχεται μέσα από το πληρωτικό υλικό και εξέρχεται από το πάνω μέρος του αντιδραστήρα. Στην καθοδική ροή, η τροφοδοσία γίνεται από το άνω μέρος και εξέρχεται από τον πυθμένα. Σε αυτό τον τύπο AF συνήθως γίνεται ανακυκλοφορία. Η βιομάζα των διακένων του πληρωτικού υλικού συσσωματώνεται και δημιουργεί κόκκους, με αποτέλεσμα να συσσωρεύεται στον πυθμένα των UAF, προκαλώντας προβλήματα στη λειτουργία του. Για την αποτροπή αυτού, η περαιτέρω υλός πρέπει να απομακρύνεται περιστασιακά από το χωνευτήρα. Στον DAF, η χαλαρά προσκολλημένη βιομάζα απομακρύνεται από το σύστημα παράλληλα με τη ροή, χωρίς να εμφανίζονται προβλήματα. Για αυτό το λόγο, ο DAF είναι ικανός να επεξεργάζεται απόβλητα με περισσότερα αιωρούμενα στερεά. Οι μικροοργανισμοί διατηρούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα στο φίλτρο, μιας και είναι προσκολλημένοι σε αυτό, οδηγώντας σε πολύ υψηλούς SRT (<100 d), αλλά πολύ μικρούς HRT (0.5 – 4 d). Συνεπώς, τα αναερόβια φίλτρα είναι κατάλληλα για την επεξεργασία λυμάτων χαμηλής περιεκτικότητας σε στερεά (de Lemos Chernicharo, 2015; Khanal et al., 2017).



Σχήμα 12. Αναερόβιο φίλτρο ανοδικής ροής, UAF (de Lemos Chernicharo, 2015).

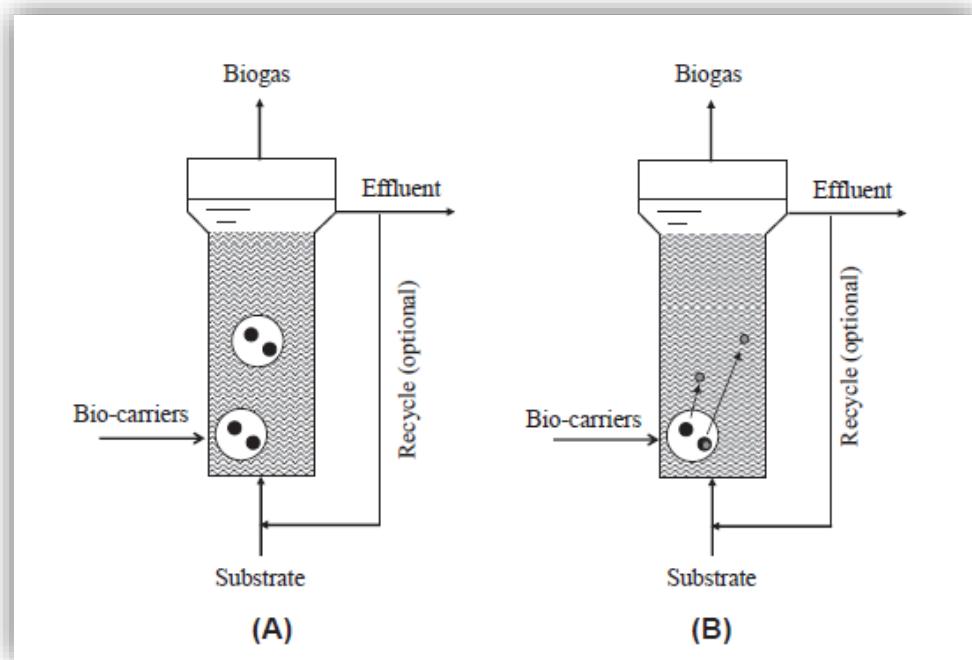
#### 2.2.5.3.2. Διαστελλόμενη και ρευστοποιημένη κλίνη (EBR, FBR)

Στη διαστελλόμενη κλίνη (expanded bed reactor, EBR, Σχήμα 13A) η μικροβιακή βιομάζα είναι ακινητοποιημένη πάνω σε πληρωτικό υλικό, το οποίο συμπληρώνει το 10% του όγκου της κλίνης και μπορεί να είναι άμμος, ενεργός άνθρακας, χαλίκια, PVC. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι 0.2 – 0.5 mm. Η ταχύτητα της ανοδικής ροής του λύματος προκαλεί τη διαστολή του πληρωτικού υλικού και τη διατηρεί μεταξύ 15 – 30%. Τα σωματίδια του πληρωτικού υλικού διατηρούν τη σχετική τους θέση εντός της στήλης λόγω της ανοδικής ταχύτητας ροής, καθώς και από την μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Ο EBR μπορεί να επεξεργαστεί απόβλητα αρκετά χαμηλής φόρτισης (150 – 600 mg COD/L) με πολύ μικρό HRT (30 – 60 min), επιτυγχάνοντας απομάκρυνση του COD κατά 60 – 90% (de Lemos Chernicharo, 2015; Khanal et al., 2017).

Ο σχεδιασμός της ρευστοποιημένης κλίνης (fluidized bed reactor, FBR, Σχήμα 13B) είναι όμοια με του EBR, με τη διαφορά ότι οι ταχύτητες υγρού είναι υψηλότερες, της τάξεως των 20 m/h, ώστε να επιτευχθεί περίπου 100% επέκταση της κλίνης. Πραγματοποιείται ανακύκλωση της εκροής, ώστε να εξασφαλιστεί η απαιτούμενη ανοδική ταχύτητα. Συνήθως διαχειρίζεται οργανικές φορτίσεις 10 – 20 kg COD/m<sup>3</sup>d, αλλά είναι σε θέση να διαχειριστεί και υψηλότερες (έως και 60 kg COD/m<sup>3</sup>d). Ωστόσο, το απόβλητο πρέπει να αποτελείται κυρίως από διαλυτό COD (μικρά οργανικά στερεά), επειδή το υψηλό τυρβώδες και τα λεπτά βιοφίλμ εμποδίζουν την κατακράτηση των στερεών. Επιτυγχάνει παραπάνω από 90% απομάκρυνση του COD (Lier et al., 2008; Tchobanoglous et al., 2003).

Τα πλεονεκτήματα του FBR αφορούν τη διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων βιομάζας και τη διαχείριση υψηλών οργανικών φορτίσεων. Εμφανίζει σταθερότητα σε απότομες αυξήσεις της οργανικής φόρτισης, λόγω της ανάμιξης και της αραίωσης με την ανακυκλοφορία. Η θερμοκρασία, καθώς και η συγκέντρωση των στερεών είναι ομοιογενείς στον όγκο του αντιδραστήρα. Ωστόσο, υπάρχει δυσκολία στην ανάπτυξη ισχυρά προσδεμένου βιοφίλμ στο πληρωτικό υλικό, το οποίο μάλιστα εμφανίζει σημαντικά ρίσκα αποκόλλησης. Η ανακύκλωση της εκροής έχει υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, άρα και κόστη. Επιπλέον, το πληρωτικό υλικό έχει υψηλό κόστος, ενώ απαιτείται έλεγχος της στάθμης αυτού και της απόρριψης βιομάζας και τη

διάρκεια του χρόνου εκκίνησης. Τέλος, υπάρχει πιθανότητα διάβρωσης των τοιχωμάτων, αυξάνοντας έτσι το κόστος συντήρησης του αντιδραστήρα. Παρόμοια χαρακτηριστικά εμφανίζει και ο EBR (Ersahin & Ozgun, n.d.; Tchobanoglous et al., 2003).



Σχήμα 13. Α) Διαστελλόμενη κλίνη, EBR. Β) Ρευστοποιημένη κλίνη, FBR (Khanal et al., 2017).

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αξιοποίηση των ζυμώσιμων οικιακών απορριμμάτων προς παραγωγή βιοαερίου σε ένα σύστημα μεσόφιλου αναερόβιου αντιδραστήρα. Για το σκοπό αυτό, ως πρώτη ύλη της αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιήθηκαν υπολείμματα τροφίμων, που πάρθηκαν από το εστιατόριο του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Για την αύξηση της παραγωγής βιοαερίου από το υπολείμματα τροφών προηγήθηκε ένα στάδιο ενζυμικής προκατεργασίας με τη χρήση του συστήματος ORCA.

#### 3.1. Πρώτη ύλη

Το εστιατόριο του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, το οποίο βρίσκεται στην Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, παρείχε για 5 μήνες 30-50 κιλά υπολειμμάτων τροφίμων σε ημερήσια βάση. Η ποιοτική και ποσοτική σύσταση των υπολειμμάτων τροφίμων διαφοροποιούνταν κάθε μέρα ανάλογα με το είδος των φαγητών που παρασκευάστηκαν. Υπήρχε μεγάλη ποικιλία. Κύρια τρόφιμα, που συναντιόντουσαν, ήταν πατάτες, μακαρόνια, ρύζι, ψωμί (πλούσια σε άμυλο), κρέας, ψάρι (πλούσια σε πρωτεΐνες), μαγειρεμένα λαχανικά (φασολάκια, αρακάς) και ωμά (ντομάτα, αγγούρι, λάχανο, καρότο), υπολείμματα φρούτων (φλούδες πορτοκαλιών, κοτσάνια μήλων και καρπούζι) (πλούσια σε σάκχαρα και λιγνοκυτταρινούχες ενώσεις), καθώς και σάλτσες, λάδια (λίπη και έλαια) και μπαχαρικά. Μίγμα ορισμένων από αυτών κάθε μέρα συνιστούσε μια πρώτη ύλη πλούσια σε υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπαρά, καθώς και βιταμίνες.

#### 3.2. Πειραματική διάταξη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η πειραματική διάταξη, που χρησιμοποιήθηκε, αποτελείται από τα εξής στοιχεία:

- 1 μονάδα προκατεργασίας των υπολειμμάτων τροφίμων – ORCA,
- 1 μεσόφιλος αναερόβιος αντιδραστήρας τύπου CSTR εργαστηριακής κλίμακας ενεργού όγκου 100L με διπλό εξωτερικό τοίχωμα, το οποίο το οποίο συνδεόταν μέσω υποβρύχιας αντλίας με θερμοστατούμενο υδατόλουτρο,
- 1 δοχείο περισυλλογής της εξόδου της ORCA (ORCAef),
- 1 συμβατικό ψυγείο συντήρησης της τροφοδοσίας σε χαμηλή θερμοκρασία,
- 2 αντλίες Vortex για την ανάδευση της εξόδου της ORCA (ORCAef) – μια στο δοχείο περισυλλογής και μια στο ψυγείο,
- 1 θερμοστατούμενο υδατόλουτρο.
- 1 κλικογράφος για την καταμέτρηση του παραγόμενου βιοαερίου,
- 1 περισταλτική αντλία για την τροφοδοσία,
- 1 τριφασικό μοτέρ συνδεδεμένο με μηχανικό αναδευτήρα για την ανάδευση του αντιδραστήρα,
- 1 δοχείο συλλογής της εκροής του αντιδραστήρα,
- σωληνώσεις, βαλβίδες, μεταλλικά εξαρτήματα, κοκ.



Σχήμα 14. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης.

Στο παραπάνω διάγραμμα ροής (Σχήμα 14) παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη. Συνοπτικά, η μονάδα προκατεργασίας ORCA τροφοδοτείται με υπολείμματα τροφίμων (κόκκινη ροή) χειροκίνητα και με νερό (μπλε ροή) αυτόματα. Η υγρή έξοδος της (κίτρινες ροές) διέρχεται μέσω σωλήνωσης στο δοχείο περισυλλογής, στο οποίο είναι τοποθετημένη αντλία Vortex με φλοτεροδιακόπτη. Όταν η στάθμη του υγρού φτάσει σε ένα συγκεκριμένο επίπεδο, η αντλία ενεργοποιείται και μεταφέρει μια ποσότητα, μέσω σωλήνα, στο ψυγείο. Επίσης, στο ψυγείο είναι τοποθετημένη αντλία Vortex για την ανάδευση του συλλεγμένου μίγματος της εξόδου της ORCA μέσω ανακυκλοφορίας, προς αποφυγή διαχωρισμού των φάσεων (στερεή και υγρή). Αυτό το μίγμα αποτελεί την τροφοδοσία του αντιδραστήρα. Η τροφοδοσία γίνεται αυτόματα με περισταλτική αντλία, η οποία τροφοδοτεί με ρυθμό 50 mL/min και ρυθμίζεται κατάλληλα, ώστε να επιτυγχάνεται ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα. Για τη διατήρηση μεσόφιλων συνθηκών στον αντιδραστήρα, τροφοδοτείται στο εξωτερικό τοίχωμα θερμό νερό. Το νερό προέρχεται από ένα θερμοστατούμενο υδατόλουτρο 35 °C και μετακινείται με τη βοήθεια υποβρύχιας αντλίας. Η υγρή εκροή (καφέ ροή) του αντιδραστήρα απορρίπτεται αρχικά σε ένα δοχείο και από εκεί στο σύστημα αποχέτευσης. Η αέρια εκροή (γκρι ροή) εξέρχεται από την οροφή του αντιδραστήρα, διέρχεται από τον κλικογράφο και τέλος, στο περιβάλλον.

Στις επόμενες παραγράφους παρέχονται περισσότερες πληροφορίες για την ORCA, τον αναερόβιο αντιδραστήρα και τον κλικογράφο.

### 3.2.1. Μονάδα προκατεργασίας – ORCA

Η προκατεργασία των υπολειμμάτων τροφών πραγματοποιήθηκε με τη μονάδα ORCA OG25 (Εικόνα 3) τους πρώτους 2.5 μήνες λειτουργίας της εγκατάστασης και με τη μονάδα ORCA IUGIS (Εικόνα 4) τους υπόλοιπους 2 μήνες. Η ORCA είναι ένα σύστημα διαχείρισης ζυμώσιμων οργανικών απορριμμάτων. Μέσω αερόβιας μικροβιακής δράσης οδηγεί στην υδρόλυση τροφίμων και στην μετατροπή τους σε υγρό ρεύμα. Αυτή η χρήση έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των απορριφθέντων τροφίμων στις χωματερές, αποτελώντας μια φιλική προς το περιβάλλον λύση. Η ORCA είναι μικρή σε μέγεθος και εύκολη σε χρήση, καθιστώντας την ικανή να εγκατασταθεί και να χρησιμοποιηθεί σε χώρους μαζικής παραγωγής τροφίμων, όπως χώρους εστίασης, εστιατόρια, ξενοδοχεία.

#### Τεχνικά χαρακτηριστικά

Τα μοντέλα ORCA είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο ατσάλι. Οι διαστάσεις τους είναι 1.27 m μήκος x 0.85 m πλάτος x 1.24 m ύψος και ζυγίζουν περίπου 363 kg. Η μονάδα είναι συνδεδεμένη με την παροχή νερού και ηλεκτρισμού και καταναλώνει περίπου 800 L νερό ημερησίως και 0.7 kWh. Η ORCA έχει τη δυνατότητα να επεξεργάζεται έως και 11 kg υπολειμμάτων τροφίμων την ώρα, ανάλογα με τη σύστασή τους.



*Εικόνα 3. ORCA OG25: Μονάδα διαχείρισης οργανικών απορριμμάτων.*





Εικόνα 4. ORCA IUGIS. Κάτω από την πόρτα στην οροφή βρίσκεται ο θάλαμος προκατεργασίας, ενώ όλο το υπόλοιπο αποτελεί το εξωτερικό τμήμα. Στην εικόνα απεικονίζονται το δοχείο με το μπλε διάλυμα μικροοργανισμών (αριστερά) και ακριβώς από κάτω του η ηλεκτροβάννα. Στο πάνω μέρος της μονάδας διακρίνεται η οθόνη ελέγχου, καθώς και τα κουμπιά έναρξης (πράσινο) και έκτακτης παύσης (κόκκινο).

Η μονάδα της ORCA διακρίνεται από τον θάλαμο προκατεργασίας και το εξωτερικό τμήμα. Το εξωτερικό τμήμα περιλαμβάνει έναν κινητήρα, δύο ηλεκτροβάνες, το δοχείο αποθήκευσης του διαλύματος μικροοργανισμών και μια αντλία. Ο κινητήρας κινεί μία καδένα, η οποία θέτει σε κίνηση έναν περιστρεφόμενο άξονα, που βρίσκεται μέσα στον θάλαμο προκατεργασίας. Η αντλία προωθεί αυτόματα το διάλυμα μικροοργανισμών στον θάλαμο. Το διάλυμα έχει pH 5 – 7. Οι ηλεκτροβάνες, είναι αναγκαίες για την ελεγχόμενη προσθήκη νερού στο θάλαμο προεπεξεργασίας είτε από το πάνω είτε από το κάτω μέρος του. Ο θάλαμος προκατεργασίας είναι ο χώρος όπου λαμβάνει χώρα η υδρόλυση των υπολειμμάτων τροφίμων. Συμπληρώνεται αρχικά με τα Bio chips, τα οποία λειτουργούν ως πληρωτικό υλικό πάνω στο οποίο οι μικροοργανισμοί δημιουργούν βιοφιλμ, παράγοντας εξωκυτταρικά ένζυμα τα οποία υδρολύουν τα οργανικά μακρομόρια. Στο μέσο του εσωτερικού θαλάμου υπάρχει ένας οριζόντιος άξονας με δυο προσαρτημένα πτερύγια, τα οποία περιστρέφονται αναμιγνύοντας την προς υδρόλυση μάζα των τροφίμων, τα Bio chips και τους μικροοργανισμούς. Στην οροφή υπάρχουν δυο ακροφύσια ψεκασμού του νερού που παρέχεται μέσω των ηλεκτροβανών και στα πλάγια δυο αισθητήρες, οι οποίοι ανιχνεύουν την πλήρωση του θαλάμου.

Τα υπολείμματα τροφίμων αποτελούν το υπόστρωμα ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Τα υδρολυμένα συστατικά των τροφίμων απομακρύνονται λόγω της προσθήκης του νερού στην εκροή του συστήματος προκατεργασίας. Το υγρό μίγμα νερού – οργανικών απομακρύνεται από τον θάλαμο προκατεργασίας από μια οπή κοντά στη βάση του, το οποίο διαθέτει ένα φίλτρο προς αποφυγή παράλληλης παράσυρσης των Bio chips ή των μη υδρολυμένων τροφίμων. Η υγρή εκροή, όπως περιγράφεται σε παραπάνω παράγραφο και στο διάγραμμα ροής (Σχήμα 14),

οδηγείται στο δοχείο περισυλλογής και από εκεί στο ψυγείο, όπου και αποθηκεύεται προσωρινά.

Το δεύτερο μοντέλο ORCA, που χρησιμοποιήθηκε, έχει ακριβώς τα ίδια χαρακτηριστικά, με μερικές μόνο διαφορές. Η βασικότερη διαφοροποίηση είναι το πλαίσιο χειρισμού, καθώς διαθέτει οθόνη αφής και εξωτερικά κουμπιά έναρξης και έκτακτης παύσης λειτουργίας. Επιπλέον, είναι διαφορετικό το λογισμικό του, μιας και ο χρήστης μπορεί να ρυθμίσει την παροχή νερού, ενώ παρέχει σύστημα απομακρυσμένου ελέγχου. Τέλος, τα ακροφύσια βρίσκονται το ένα στην κορυφή και το άλλο στη βάση.

Η ORCA μπορεί να παρομοιαστεί με βιοαντιδραστήρα, τύπου ημιδιαλείποντος έργου ως προς το υπόστρωμα και συνεχόμενης ροής ως προς το νερό. Η εκροή έχει σταθερή ογκομετρική ροή, όμοια με του νερού στην εισροή. Αποτελεί μίγμα των προϊόντων του μικροβιακού μεταβολισμού και νερού. Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν FW ως υπόστρωμα και παράγουν οργανικά πολυμερή και μονομερή ως προϊόν, παράλληλα με τον πολλαπλασιασμό τους. Με την αύξηση των μικροοργανισμών, επιταχύνεται η πλήρης μετατροπή του υποστρώματος. Ταυτόχρονα, η στιγμιαία συγκέντρωση του οργανικού υλικού στην εκροή αρχικά αυξάνεται με γρήγορο ρυθμό, όσο οι μικροοργανισμοί βρίσκονται στην εκθετική φάση και υπάρχει πληθώρα υποστρώματος, λαμβάνει μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια, μειώνεται σταδιακά.

### 3.2.2. Μεσόφιλος Αναερόβιος Αντιδραστήρας CSTR

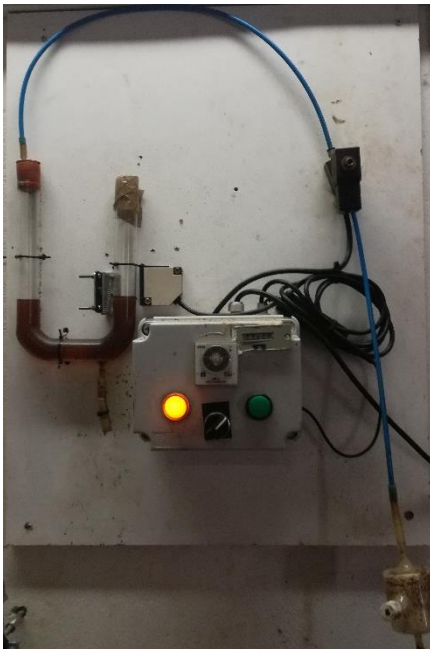


Εικόνα 5. Ο μεσόφιλος αναερόβιος αντιδραστήρας CSTR.

Η αναερόβια χώνευση των υδρολυμένων οργανικών απορριμμάτων διεξήχθη σε εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα συνεχούς έργου και πλήρους ανάμιξης (CSTR) (Εικόνα 5). Είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα AISI-SAE 304 και έχει συνολικό όγκο 120 L με ενεργό όγκο 100 L. Ο CSTR διαθέτει διπλό εξωτερικό τοίχωμα, στο οποίο διέρχεται θερμό νερό θερμοκρασίας 35°C και εξυπηρετεί στη δημιουργία μεσόφιλων συνθηκών στο εσωτερικό του, όπου λαμβάνει χώρα η αναερόβια χώνευση των υδρολυμένων υπολειμμάτων τροφίμων. Τάρακτρο στο κέντρο του αντιδραστήρα παρέχει συνεχή ανάδευση. Αυτό περιστρέφεται με τη βοήθεια τριφασικού μοτέρ, τοποθετημένο στην κορυφή του αντιδραστήρα. Επιπλέον, εκατέρωθεν του μοτέρ, υπάρχουν δυο μεταλλικές προεξοχές, οι οποίες, συνδεδεμένες με σωληνώσεις, αποτελούν τα σημεία εισόδου της τροφοδοσίας και εξόδου της αέριας εκροής. Καθ' ύψος του αντιδραστήρα υπάρχουν τέσσερις βάνες δειγματοληψίας. Η εκροή πραγματοποιείται υπερχειλιστικά αφήνοντας έναν υπερκείμενο χώρο 15 L.

### 3.2.3. Κλικογράφος

Ο κλικογράφος είναι η διάταξη μέτρησης του παραγόμενου βιοαερίου (Εικόνα 6). Πρόκειται για ένα σωλήνα U-type, διατομής 3.5 cm και συνολικού εξωτερικού μήκους 44 cm, συμπληρωμένο με ορυκτέλαιο και ένα φωτοκύτταρο συνδεδεμένο με πίνακα ελέγχου – καταμετρητή της ροής. Το ένα άκρο του σωλήνα επικοινωνεί με τον αντιδραστήρα, μέσω του μπλε σωλήνα, όπως φαίνεται στην εικόνα, και είναι μονωμένο, ώστε να έχει την ίδια πίεση με αυτόν. Στο ενδιάμεσο του μπλε αγωγού είναι τοποθετημένη τρίοδη βαλβίδα εκτόνωσης του βιοαερίου, η οποία ενεργοποιείται αυτόματα από τον πίνακα ελέγχου. Σε κατώτερο σημείο του μπλε αγωγού, παρεμβαίνει η παγίδα δειγματοληψίας του βιοαερίου.



Εικόνα 6. Κλικογράφος: Πάνω αριστερά ο U-type σωλήνας με το ορυκτέλαιο. Ο μπλε αγωγός συνδέεται με τον αντιδραστήρα και μεταφέρει το βιοαέριο. Στο μέσο του αγωγού, βρίσκεται η βαλβίδα εκτόνωσης, η οποία είναι συνδεδεμένη με τον πίνακα ελέγχου, ο οποίος διακρίνεται στο κέντρο. Η πορτοκαλί ένδειξη σημαίνει ότι δε δουλεύει η βαλβίδα, αλλιώς φωτίζεται το πράσινο λαμπάκι. Κάτω δεξιά διακρίνεται το σημείο δειγματοληψίας του βιοαερίου.

Το παραγόμενο βιοαέριο διέρχεται από το άνοιγμα της κορυφής του αντιδραστήρα, μέσω της σωληνώσεως και εισέρχεται στο συνδεδεμένο άκρο του σωλήνα του κλικογράφου. Εκεί το αέριο συμπιέζεται και ωθεί το ορυκτέλαιο προς την άλλη μεριά. Μόλις το ορυκτέλαιο ξεπεράσει το επίπεδο του φωτοκύτταρου, αυτό στέλνει ηλεκτρικό σήμα στον πίνακα ελέγχου και καταγράφει ένα κλικ, ενώ ταυτόχρονα ανοίγει η βαλβίδα εκτόνωσης για 2 sec, που είναι συνδεδεμένη με τον αγωγό του βιοαερίου πριν την είσοδό του στον κλικογράφο, αποσυμπιέζοντας το σύστημα.

Πριν την εγκατάσταση του κλικογράφου, έγινε βαθμονόμηση. Μέσω μιας σύριγγας όγκου 50 mL, εισήχθη προσεκτικά ποσότητα αέρα έως ότου καταγραφεί το πρώτο κλικ. Προέκυψε ότι ένα κλικ αντιστοιχεί σε 25 mL αερίου.

## 3.3. Πειραματική διαδικασία

### 3.3.1. Εγκατάσταση & έναρξη λειτουργίας της ORCA

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί εγκλιματισμός της μικροβιακής βιομάζας της ORCA και το σύστημα να επιτύχει σταθερή λειτουργία απαιτήθηκε χρονικό διάστημα δύο βδομάδων. Σε αυτό το χρονικό διάστημα, διεξάγονταν τακτικές δειγματοληψίες και αναλύσεις της εκροής, με σκοπό

να παρατηρηθεί η συμπεριφορά του συστήματος και να κατανοηθεί ο τρόπος λειτουργίας του. Καθημερινά η ORCA τροφοδοτούταν με υπολείμματα τροφίμων, διαφορετικής μάζας, και λαμβάνονταν 5 με 7 δείγματα κατευθείαν από την εκροή του συστήματος ανά καθορισμένα χρονικά διαστήματα και ένα συνολικό δείγμα, ταυτόχρονα με το τελευταίο. Το συνολικό δείγμα λαμβανόταν από το ψυγείο, όπου είχε συλλεχθεί από τη στιγμή της τροφοδοσίας της ORCA με FW μέχρι εκείνη τη στιγμή η εκροή. Με αυτό τον τρόπο, παρατηρούνταν η αλλαγή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της εκροής με την πάροδο του χρόνου. Το δείγμα από το περιεχόμενο του ψυγείου αποτέλεσε την μετέπειτα τροφοδοσία του αναερόβιου χωνευτήρα.

### 3.3.2. Εγκατάσταση & έναρξη λειτουργίας του αντιδραστήρα

Κατά την εκκίνηση του αναερόβιου αντιδραστήρα, πραγματοποιήθηκε εμβολιασμός του αντιδραστήρα με αναερόβια λάσπη. Ο εμβολιασμός ήταν της τάξεως των 50 L. Η αναερόβια λάσπη που χρησιμοποιήθηκε ως εμβόλιο προήλθε από αντιδραστήρα που τροφοδοτούταν με υπολείμματα τροφίμων που είχαν υποστεί προκατεργασία με ξήρανση και τεμαχισμό. Επίσης προστέθηκαν 50 L από την υγρή εκροή της ORCA έπειτα από αραιώση 1:1 με νερό. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε ως διαλείπωντος έργου για χρονικό διάστημα 40 ωρών οπότε και σταμάτησε πλήρως η παραγωγή βιοαερίου. Στη συνέχεια ο αντιδραστήρας λειτούργησε ως CSTR.

### 3.3.3. Λειτουργία ORCA & αντιδραστήρα

Υπολείμματα τροφίμων βάρους 30 – 50 kg συλλέγονταν τακτικά από το εστιατόριο του ΕΜΠ και αποθηκεύονταν προσωρινά στους 4° C.

Η μονάδα ORCA τροφοδοτούταν δυο φορές την ημέρα με 20 kg υπολειμμάτων τροφίμων κάθε φορά. Οι διαδοχικές τροφοδοσίες πραγματοποιούνταν με χρονική διαφορά 8-9 ωρών. Σε ημερήσια βάση αποθηκεύονταν στους 4°C 100 kg από την εκροή της ORCA. Η συγκεκριμένη ποσότητα, όπως προαναφέρθηκε, παρέμενε σε αιώρηση μέσω συνεχούς ανακυκλοφορίας της με τη χρήση της προαναφερθέντας vortex αντλίας. Η υπολειπόμενη εκροή της ORCA απορριπτόταν απευθείας στο σύστημα αποχέτευσης. Η τροφοδοσία της ORCA πραγματοποιούνταν σε ημερήσια βάση προκειμένου να διατηρηθούν σταθερές οι συνθήκες λειτουργίας.

Ο αντιδραστήρας, έπειτα από την εγκατάσταση περισταλτικής αντλίας, λειτουργούσε ως CSTR. Η συγκεκριμένη αντλία τροφοδοτούσε με ρυθμό 50 mL/min και για τον καθορισμό της τροφοδοτούμενης ποσότητας σε 24h, ρυθμίζονταν τα χρονικά διαστήματα λειτουργίας και αδράνειας της αντλίας. Με αυτόν τον τρόπο, καθοριζόταν ο χρόνος παραμονής (HRT) στον αντιδραστήρα, ο οποίος μεταβαλλόταν ανάλογα με το μετρούμενο διαλυτό COD (sCOD). Καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα, ο χρόνος παραμονής μεταβλήθηκε τέσσερις φορές.

**0<sup>η</sup> Φάση:** Αρχικά, τέθηκε χρόνος παραμονής 20d, όμως έπειτα από 5 μέρες το περιεχόμενο sCOD ήταν αρκετά υψηλό. Η ογκομετρική παροχή ήταν ίση με 5 L/d.

**1<sup>η</sup> Φάση:** Λόγω του υψηλού sCOD, ο χρόνος παραμονής διπλασιάστηκε σε 40d, υπό τις οποίες συνθήκες λειτουργούσε για 20 μέρες. Η ογκομετρική παροχή ήταν ίση με 2.5 L/d. Να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται παρακάτω ξεκινούν από την αρχή της 1<sup>ης</sup> φάσης.

**2<sup>η</sup> Φάση:** Ο χρόνος παραμονής μειώθηκε στις 30d, λόγω πολύ χαμηλού sCOD, για τις επόμενες 21 μέρες. Η ογκομετρική παροχή ήταν ίση με 3.33 L/d.



**3<sup>η</sup> Φάση:** Ο χρόνος παραμονής μειώθηκε πάλι στις 20d, πάλι λόγω πολύ χαμηλού sCOD. Η ογκομετρική παροχή ήταν ίση με 5 L/d.

Την 77<sup>η</sup> ημέρα από την έναρξη λειτουργίας του αντιδραστήρα, η ORCA OG25 αντικαταστάθηκε από ένα νέο και πιο εξελιγμένο μοντέλο ORCA IUGIS.

#### 3.3.4. Δειγματοληψία

Καθημερινά λαμβάνονταν δείγματα από το εσωτερικό του αντιδραστήρα και από την εκροή της ORCA, η οποία είχε συλλεχθεί στο ψυγείο την προηγούμενη μέρα και τροφοδοτούσε μέχρι εκείνη την στιγμή τον αντιδραστήρα. Η συγκεκριμένη δειγματοληψία εξυπηρετούσε στην πλήρη κατανόηση της δράσης των μεσόφιλων αναερόβιων μικροοργανισμών του αντιδραστήρα, συσχετίζοντας κάποια χαρακτηριστικά του περιεχομένου του αντιδραστήρα με τα αντίστοιχα της τροφοδοσίας.

### 3.4. Αναλυτικές μέθοδοι

Με σκοπό την παρατήρηση και κατανόηση της συμπεριφοράς του αντιδραστήρα διεξήχθη ένας αριθμός πειραματικών μετρήσεων. Στα συλλεγόμενα δείγματα διεξάγονταν συστηματικές μετρήσεις του pH και της αλκαλικότητας, των ολικών και πτητικών στερεών, του ολικού και διαλυτού COD, των VFAs και των αναγωγικών σακχάρων, καθώς και της σύστασης της εξόδου της ORCA (ORCAef). Επιπλέον, προσδιοριζόταν η παροχή και η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου ως προς μεθάνιο. Συμπληρωματικές αναλύσεις, που πραγματοποιούνταν σε πιο αραιά διαστήματα, ήταν ο προσδιορισμός των λιπών-ελαίων, του αζώτου κατά Kjeldahl (TKN) και των αμμωνιακών ιόντων.

#### 3.4.1. Προσδιορισμός pH

Το pH εκφράζει την συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου – μια σημαντική ποιοτική παράμετρος των φυσικών υδάτων και των υγρών αποβλήτων. Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί μπορούν να επιβιώσουν σε εύρος pH από 6 έως 9. Για τις αναερόβιες διεργασίες είναι επιθυμητές ουδέτερες τιμές pH, αλλά όχι κάτω από την τιμή 6.8, διότι αναστέλλεται η δράση των μεθανογόνων βακτηρίων. Τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, που πρόκειται να διατεθούν στο περιβάλλον, πρέπει να έχουν pH από 6.5 έως 8.0 (Tchobanoglous et al., 2003).

Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου ενός pH-μέτρου πάγκου (Sanxin PHS-3D-01 Lab pH Meter) στα εκάστοτε δείγματα μέχρι να σταθεροποιηθεί η τιμή.

#### 3.4.2. Προσδιορισμός αλκαλικότητας

Αλκαλικότητα είναι η ικανότητα ενός υδατικού διαλύματος να δρα ως βάση και να εξουδετερώνει τα υδρογονοκατιόντα των οξέων. Διάλυμα υψηλής αλκαλικότητας έχει συνήθως υψηλό pH και περιέχει σημαντικές ποσότητες διαλυμένων στερεών. Η αλκαλικότητα οφείλεται κυρίως στην παρουσία τριών βασικών ιόντων – όξινα ανθρακικά, ανθρακικά και υδροξυλιόντα. Άλλες ενώσεις, που συνεισφέρουν σε μικρότερο ποσοστό, είναι η αμμωνία και οι συζυγείς βάσεις του φωσφορικού, βορικού και πυριτικού οξέος. Κατά την αναερόβια χώνευση, αλκαλικότητα παράγεται από τη διάσπαση των πρωτεϊνών και αμινοξέων προς  $\text{NH}_3$ , η οποία αντιδρά με το  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$  προς σχηματισμό αλκαλικότητας ως  $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$ . Η αλκαλικότητα συχνά

εκφράζεται με βάση τη συγκέντρωση του ανθρακικού ασβεστίου (mg CaCO<sub>3</sub>/L). Ο προσδιορισμός της χρησιμεύει στον έλεγχο των διεργασιών επεξεργασίας νερού και υδατικών λυμάτων. Όσον αφορά τους αναερόβιους χωνευτήρες, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του παραγόμενου CO<sub>2</sub> (συνήθως 30-35% του βιοαερίου), το οποίο αποτελεί τον κύριο καταναλωτή της, απαιτείται υψηλή αλκαλικότητα, ώστε να διατηρείται το pH σε επιθυμητή ουδέτερη τιμή. Τυπικές τιμές αλκαλικότητας στο υπερκείμενο υγρό τους κυμαίνονται από 2000 μέχρι 4000 mg CaCO<sub>3</sub>/L (APHA, 1999; Tchobanoglous et al., 2003; Χαραλάμπους, 2007).

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Η μέθοδος προσδιορισμού της αλκαλικότητας βασίζεται στο «*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater §2320*». Αρχή της μεθόδου είναι ότι τα ιόντα υδροξυλίου του δείγματος, που προκύπτουν λόγω διάστασης ή υδρόλυσης των διαλυμένων ουσιών, αντιδρούν με την προσθήκη πρότυπου οξέος. Όταν η αλκαλικότητα οφείλεται σε ανθρακικά ή διτανθρακικά ιόντα, κατά την τιτλοδότηση με οξύ, παράγεται CO<sub>2</sub>, το οποίο προκαλεί πτώση του pH του δείγματος. Όταν το pH λάβει μια συγκεκριμένη τιμή, η οποία εξαρτάται από το είδος του δείγματος, σταματά η τιτλοδότηση και υπολογίζεται η αλκαλικότητα (APHA, 1999).

Δείγμα 10 mL τιτλοδοτείται με διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1N έως το pH να φτάσει περίπου την τιμή 4.5. Η αλκαλικότητα του δείγματος προσδιορίζεται από τη σχέση:

Σχέση 1: Αλκαλικότητα

$$\text{Αλκαλικότητα} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{CaCO}_3 \right] = \frac{A * N * 50000}{V_{\delta}}$$

όπου:

A = η καταναλωθείσα ποσότητα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [mL]

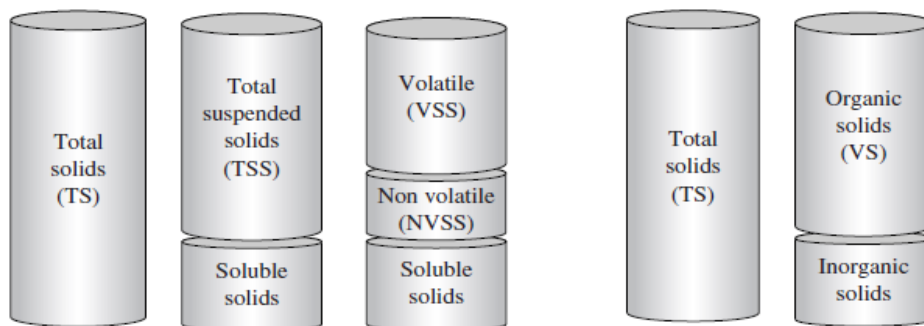
N = η κανονικότητα του τιτλοδότη [0.1N]

V<sub>δ</sub> = η τιτλοδοτούμενη ποσότητα δείγματος [10 mL]

Η αλκαλικότητα προσδιορίστηκε μόνο στο δείγμα από τον αντιδραστήρα.

#### **3.4.3. Προσδιορισμός ολικών και πτητικών στερεών**

Ολικά στερεά (total solids, TS) είναι το στερεό υπόλειμμα ενός δείγματος, αφού αυτό έχει υποστεί ολική απομάκρυνση της υγρασίας του έπειτα από εξάτμιση σε θερμοκρασία 103-105°C. Τα ολικά στερεά περιλαμβάνουν τα ολικά αιωρούμενα στερεά (total suspended solids, TSS), που παραμένουν στο φίλτρο μετά τη διήθηση, και τα ολικά διαλυτά στερεά (soluble solids), που περνάνε στο διήθημα του δείγματος. Με την πύρωση των ξηραμένων ολικών στερεών στους 500 ± 50 °C, εξαερώνονται και οξειδώνονται τα πτητικά στερεά (volatile solids, VS) και παραμένουν τα σταθερά (ή ανόργανα) στερεά (fixed solids, FS) (APHA, 1999; Χαραλάμπους, 2007). Τα πτητικά στερεά αποτελούνται κυρίως από οργανικό υλικό, με μερικές εξαιρέσεις οργανικών, ενώ μερικά ανόργανα πυρακτώνονται σε υψηλές θερμοκρασίες (Tchobanoglous et al., 2003). Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η κλασματοποίηση των στερεών.



Σχήμα 15. Φυσική κλασματοποίηση των ολικών στερεών (Foladori, 2015).

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Για τον προσδιορισμό των ολικών, πτητικών και ανόργανων στερεών ακολουθήθηκε η μεθοδολογία που περιγράφεται στο «*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater §2540B&E*» (ΑΡΗΑ, 1999).

Μια προζυγισμένη και ξηραμένη κάψα συμπληρώνεται με 10 mL καλά αναμεμιγμένου δείγματος, ζυγίζεται και τοποθετείται στον φούρνο των 105°C για τουλάχιστον 16h. Έπειτα, η κάψα με το στερεό υπόλειμμα απομακρύνεται από το φούρνο και τοποθετείται σε ξηραντήρα μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και προς αποφυγή πρόσληψης υγρασίας. Ακολουθεί ζύγιση της κάψας και υπολογισμός των ολικών στερεών.

Παρακάτω, ακολουθούν οι σχέσεις υπολογισμού των στερεών ανά όγκο δείγματος. Αντίστοιχα, διαιρώντας με την αρχική μάζα του δείγματος, προκύπτουν ανά μάζα δείγματος.

Σχέση 2: Ολικά στερεά

$$TS \left[ \frac{g \text{ TS}}{L \text{ δείγματος}} \right] = \frac{(m_{105c} - m_k)}{V_\delta} * 1000$$

Για τον προσδιορισμό των πτητικών στερεών, αφού ζυγιστεί η κάψα μετά τους 105°C, τοποθετείται στο πυριαντήριο των 550°C για 1-2h. Έπειτα, απομακρύνεται και τοποθετείται σε ξηραντήρα μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και προς αποφυγή πρόσληψης υγρασίας. Ακολουθεί ζύγιση της κάψας. Η ποσότητα στερεών που απέμεινε αποτελεί τα ανόργανα στερεά ή τέφρα (FS), ενώ τα στερεά που απομακρύνθηκαν τα πτητικά στερεά (VS).

Σχέση 3: Πτητικά στερεά

$$VS \left[ \frac{g \text{ VS}}{L \text{ δείγματος}} \right] = \frac{(m_{105c} - m_{550c})}{V_\delta} * 1000$$

Σχέση 4: Ανόργανα στερεά

$$FS \left[ \frac{g \text{ FS}}{L \text{ δείγματος}} \right] = \frac{m_{550c}}{V_\delta} * 1000$$

Εναλλακτικά, τα FS μπορούν να προκύψουν από τη διαφορά των TS και VS.

Σχέση 5: Ανόργανα στερεά

$$FS \left[ \frac{g \text{ FS}}{L \text{ δείγματος}} \right] = TS - VS$$



όπου:

$V_{\delta}$  = ο όγκος του αρχικού δείγματος [10 ml]

$m_k$  = η μάζα της κάψας [g]

$m_{105C}$  = η μάζα της κάψας και του δείγματος μετά τους 105°C

$m_{550C}$  = η μάζα της κάψας και του δείγματος μετά τους 550°C

Η υγρασία του δείγματος προσδιορίζεται ως εξής:

Σχέση 6: Υγρασία

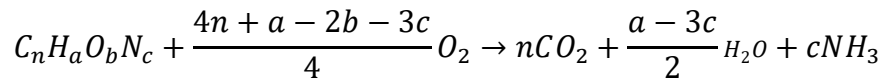
$$\text{Humidity} \left[ \frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{L δείγματος}} \right] = \frac{(m_k - m_{105C})}{V_{\delta}} * 1000$$

Για τον προσδιορισμό των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών διηθούνται 10 mL δείγματος σε προζυγισμένο φίλτρο, πορώδους 2 μm και ακολουθείται η ίδια διαδικασία για τα ολικά και πτητικά στερεά.

#### 3.4.4. Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

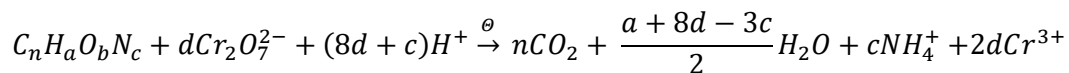
Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD) είναι μια παράμετρος έμμεσου προσδιορισμού του συνολικού οργανικού φορτίου, βιοαποικοδομήσιμου και μη, που υπάρχει στα ύδατα και στα υγρά απόβλητα (Χαραλάμπους, 2007). Αντιπροσωπεύει την συνολική ποσότητα οξυγόνου που καταναλώνεται για την πλήρη οξείδωση των οργανικών ουσιών προς διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) και νερό ( $\text{H}_2\text{O}$ ), η οποία περιγράφεται από την Εξίσωση 4. Με βάση την συγκεκριμένη αντίδραση, είναι εφικτό να εκφραστεί το οργανικό υπόστρωμα σε μονάδες COD (Sawyer C et al., 2003).

Εξίσωση 4: COD - Οξείδωση οργανικού υποστρώματος



Η ανάλυση του COD περιλαμβάνει την χημική οξείδωση του οργανικού υλικού με ισχυρό οξειδωτικό (διχρωμικό κάλιο) σε όξινο περιβάλλον (θειικό οξύ) και υψηλή θερμοκρασία (140-150°C). Ως οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιείται το διχρωμικό κάλιο. Κατά την οξείδωση, το χρώμιο ανάγεται από εξασθενές σε τρισθενές. Η ποσότητα διχρωμικού, που καταναλώνεται κατά την οξείδωση του υποστρώματος, εκφράζεται σε μονάδες ισοδύναμου οξυγόνου. Η αντίδραση, που διεξάγεται μεταξύ του οργανικού υποστρώματος και του διχρωμικού ιόντος είναι η Εξίσωση 5 (APHA, 1999; Sawyer C et al., 2003)

Εξίσωση 5: COD – Αντίδραση οργανικού υποστρώματος και διχρωμικού

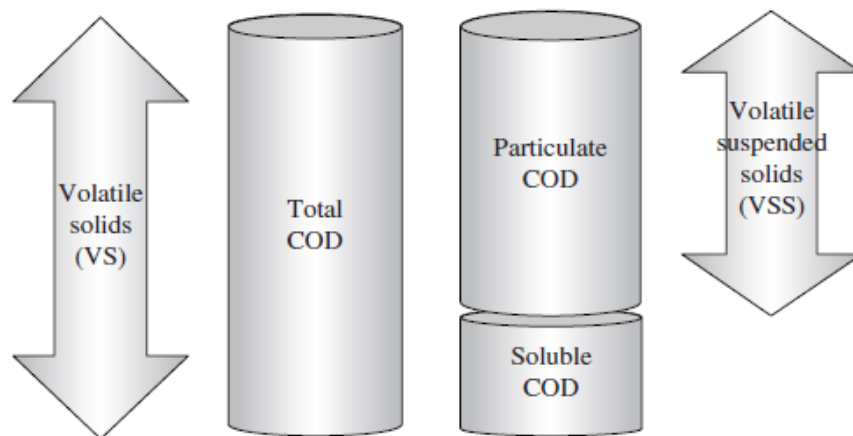


$$\text{όπου } d = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2}$$

Η οξείδωση των οργανικών ουσιών αποτελεί το 95-100% της θεωρητικής τιμής. Κάποιες ουσίες, όπως η πυριδίνη, δεν οξειδώνονται εύκολα, οι πτητικές οργανικές ενώσεις οξειδώνονται ανάλογα με την επαφή τους με το οξειδωτικό μέσο, ενώ η οξείδωση των αλειφατικών ενώσεων ευθείας αλυσίδας βελτιώνεται υπό την καταλύτη θειικού αργύρου.

Κυριότερος παρεμποδιστής στην αντίδραση του COD είναι τα ιόντα χλωρίου. Το χλώριο αντιδρά με τα ιόντα του αργύρου, σχηματίζοντας ίζημα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η καταλυτική δράση του αργύρου, ενώ ταυτόχρονα περιορίζεται η οξειδωτική δράση του διχρωμικού ιόντος. Το ίδιο συμβαίνει όταν είναι παρόντα ιόντα βρωμίου και ιωδίου. Η προσθήκη θεικού υδραργύρου αντιμετωπίζει μερικώς αυτά τα προβλήματα. Δείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε χλωριόντα (>2000 mg Cl<sup>-</sup>/L) υπόκεινται σε ειδικές τεχνικές ανάλυσης COD. Λοιποί παρεμποδιστές είναι τα αλογονίδια, τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν μέσω καθίζησης με ιόντα αργύρου και φιλτράρισμα. Η αμμωνία και τα παράγωγά της δεν οξειδώνονται, αλλά αντιδρούν με το στοιχειακό χλώριο. Η συνεισφορά των νιτρωδών ιόντων (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) θεωρείται αμελητέα, ενώ ανόργανες ουσίες οξειδώνονται μερικώς. Κατά τον προσδιορισμό του COD, παράγονται επικίνδυνα απόβλητα υδραργύρου, εξασθενούς χρωμίου, θεικού οξέος, αργύρου και οξέων. Ωστόσο, υπάρχουν μέθοδοι, όπως αυτή που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο, οι οποίες μειώνουν τέτοια απόβλητα (ΑΡΗΑ, 1999).

Το ολικό COD (total COD, tCOD) διακρίνεται στο διαλυτό (soluble COD, sCOD) και στο σωματιδιακό (particulate, pCOD) κλάσμα. Το σωματιδιακό COD εκφράζεται από τη διαφορά του διαλυτού από το ολικό COD (pCOD = tCOD – sCOD). Επιπλέον, το σωματιδιακό COD είναι μέτρο της οργανικής ύλης και μπορεί να συσχετιστεί με τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS), μέσω συντελεστή μετατροπής  $f_{cv}$ , ο οποίος συνήθως λαμβάνει την τιμή 1.48 mg pCOD/mg VSS. Αντίστοιχα, μπορεί να συσχετιστεί το ολικό COD με τα πτητικά στερεά (VS) (Foladori, 2015). Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται μια απλοποιημένη φυσικοχημική κλασματοποίηση του ολικού COD και τη συσχέτιση με τα πτητικά στερεά.



Σχήμα 16. Απλοποιημένη φυσικοχημική κλασματοποίηση του ολικού COD και συσχέτισή του με τα πτητικά στερεά (Foladori, 2015).

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του COD είναι η χρωματομετρική τεχνική κλειστής επαναρροής, η οποία περιγράφεται στο «*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater §5220D*» (ΑΡΗΑ, 1999).

Τα αντιδραστήρια, που χρησιμοποιούνται, είναι θειικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ως διαλύτης και διχρωμικό κάλιο (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) ως οξειδωτικό. Ο διαλύτης παρασκευάζεται ως εξής: Σε πρότυπο διάλυμα 2.5 L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95-97%, πυκνότητας 1.018 g/L, προστίθεται θειικός άργυρος (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) κατά αναλογία 5.5 g

Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και αναδεύεται για 2 μέρες. Ο Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> χρησιμεύει στην οξειδωση των αλειφατικών ενώσεων. Το οξειδωτικό διάλυμα παρασκευάζεται ως εξής: Σε 500 mL απιονισμένου νερού, προστίθενται 10.216 g ξηρού K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 167 mL πυκνού H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και 33.3 g HgSO<sub>4</sub>. Το διάλυμα αναμιγνύεται μέχρι να ομογενοποιηθεί και αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, αραιώνεται μέχρι όγκο 1 L. Να σημειωθεί ότι το K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> είναι φωτοευαίσθητο και πρέπει να φυλάσσεται σε σκουρόχρωμο δοχείο και σε μη φωτεινό περιβάλλον. Προσοχή στη χρήση του, διότι είναι καρκινογόνο, προκαλεί δερματίτιδα, είναι πολύ διαβρωτικό και προκαλεί αρκετά ακόμα προβλήματα στην υγεία.

Σε βοροπυριτικά φυαλίδια προστίθενται αρχικά 2.8 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και 1.2 mL K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> τοποθετείται με σιφώνιο, διότι μπορεί να διαβρώσει την πιπέτα, ενώ το K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> δεν έχει αυτόν τον κίνδυνο. Στη συνέχεια, σε ένα φιαλίδιο προστίθενται 2 mL νερού, το οποίο αποτελεί το τυφλό δείγμα (blank), και στα υπόλοιπα 2 mL δείγματος. Τα φιαλίδια σφραγίζονται με τα καπάκια, ανακινούνται προσεκτικά, ώστε να ομογενοποιηθεί το μίγμα και τοποθετούνται σε προθερμασμένη πλάκα θέρμανσης, η οποία λειτουργεί στους 148°C, όπου και παραμένουν για ακριβώς 2 h. Μετά το πέρας αυτού του διαστήματος, απομακρύνονται από την πλάκα και αφήνονται να κρυώσουν σε θερμοκρασία δωματίου σε σκοτεινό χώρο. Κατόπιν, τα δείγματα φωτομετρούνται σε μήκος κύματος 600 nm. Χρησιμοποιείται αυτό το μήκος κύματος, επειδή το τρισθενές χρώμιο (Cr<sup>3+</sup>) που έχει παραχθεί, εμφανίζει εκεί μέγιστη απορρόφηση, ενώ το διχρωμικό εμφανίζει ελάχιστη. Ως τυφλό δείγμα χρησιμοποιείται πρώτα απιονισμένο νερό και μετά το τυφλό που παράχθηκε και χωνεύτηκε, ώστε να μπορεί να αξιολογηθεί η διαδικασία.

Όταν παρασκευάζεται νέο αντιδραστήριο, πρέπει να κατασκευαστεί νέα καμπύλη βαθμονόμησης, μέσω της οποίας συσχετίζεται η μετρούμενη απορρόφηση με την συγκέντρωση COD. Από ένα πρότυπο διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης COD, παρασκευάζονται δείγματα διαφορετικής συγκέντρωσης. Ακολουθείται η ίδια πειραματική διαδικασία. Στο τέλος, με γνωστές τις απορροφήσεις για κάθε συγκέντρωση COD, κατασκευάζεται μια καμπύλη, με εξίσωση της μορφής:

Σχέση 7: COD

$$COD \left[ \frac{mg}{L} O_2 \right] = (b * Absorbance + c) * \left( \frac{1}{Dilution} \right)$$

Η παραπάνω διαδικασία εφαρμόζεται σε δείγματα με συγκέντρωση COD 100-900 mg O<sub>2</sub>/L. Ωστόσο, τα δείγματα, που χρησιμοποιήθηκαν, είχαν μεγαλύτερη συγκέντρωση. Έτσι, έγινε αραιώση, τέτοια ώστε η τελική απορρόφηση να μην πλησιάζει του τυφλού, αλλά ούτε και να είναι μεγαλύτερη από 0.200 mg O<sub>2</sub>/L. Οπτικό κριτήριο είναι το τελικό διάλυμα, μετά τη χώνευση, να έχει χρώμα πορτοκαλί και όχι πράσινο. Οι αραιώσεις που χρησιμοποιήθηκαν, διαφοροποιούνταν ανάλογα με την τελική απορρόφηση, καθώς και με το κάθε δείγμα. Γενικά, κυμαίνονταν από 1/100 έως 1/20.

Με την παραπάνω διαδικασία ανάλυσης COD, είναι εφικτό να προσδιορισθεί το ολικό, tCOD και το διαλυτό, sCOD. Για το tCOD χρησιμοποιούνταν το αρχικό δείγμα κατάλληλα αραιωμένο. Το αρχικό δείγμα διηθούνταν μέσω φίλτρου πόρων 2 μm και το διήθημα χρησιμοποιούνταν για τον προσδιορισμό του sCOD, πάλι με κατάλληλη αραιώση.

### 3.4.5. Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα είναι σημαντικά ενδιάμεσα της αναερόβιας χώνευσης, τα οποία παράγονται κατά το στάδιο της οξεογένεσης και οξικογένεσης. Περισσότερες πληροφορίες έχουν δοθεί στην §2.2.3.3.

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Από το διήθημα του δείγματος λαμβάνεται 1 mL και τοποθετείται σε Eppendorf μαζί με 30 μL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% v/v. Το διάλυμα ανακινείται καλά με vortex για να διαχωριστούν τα σχηματιζόμενα θειικά ιζήματα. Στη συνέχεια, μέσω μικροσύριγγας, διέρχεται μέσα από φίλτρο Whatman πόρων 0.2 μm και καταλήγει σε ειδικό φιαλίδιο (septum vials), το οποίο τοποθετείται στον χρωματογράφο.

Ο προσδιορισμός των VFAs πραγματοποιείται με Αέρια Χρωματογραφία, GC. Χρησιμοποιείται ο αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2010 plus συνδεδεμένος με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID). Ως στήλη διαχωρισμού χρησιμοποιείται η Agilent Technologies HP-FFAP, διαστάσεων 30m x 0.53mm x 1μm φιλμ, η οποία είναι τριχοειδής, και ως αυτόματος δειγματολήπτης ο Shimadzu AOC-20s. Ήλιο παροχής 30 mL/min αποτελεί το φέρον αέριο. Στη στήλη εφαρμόζεται θερμοκρασιακό πρόγραμμα, το οποίο ξεκινά από αρχική θερμοκρασία 105°C και φτάνει στους 160°C με ρυθμό 15°C/min και κατόπιν στους 225°C με ρυθμό 20°C/min, όπου και παραμένει για 3 min. Η θερμοκρασία λειτουργίας του FID είναι 230°C. Στο τέλος, προκύπτει το χρωματογράφημα του δείγματος και μέσω προτύπων καμπυλών εξάγονται οι περιεκτικότητες των VFAs.

### 3.4.6. Προσδιορισμός παροχής και σύστασης βιοαερίου

Η παροχή του βιοαερίου μετράται με τον κλικογράφο, όπως περιεγράφηκε στην παράγραφο 3.2.3. Υπενθυμίζεται ότι 1 κλικ αντιστοιχεί σε 25 mL βιοαερίου.

Ο προσδιορισμός του ποσοστού του μεθανίου στο βιοαέριο επιτυγχάνεται με τον αέριο χρωματογράφο της εταιρίας Shimadzu (GC-2014), ο οποίος διαθέτει ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και χρησιμοποιεί ήλιο ως φέρον αέριο. Η στήλη διαχωρισμού (Carboxen 1000) έχει μήκος 5 m και εσωτερική διάμετρο 2.1 mm. Το πρόγραμμα προσδιορισμού του ποσοστού του μεθανίου έχει διάρκεια 25 min και η θερμοκρασία στη στήλη αυξάνεται από 40°C μέχρι 185°C με ρυθμό 10°C/min και παραμένοντας σταθερή τα τελευταία 5 min. Στο τέλος, προκύπτει το χρωματογράφημα και το εμβαδόν κάθε κορυφής. Οι πρώτες δυο με χρόνο παραμονής περίπου 5.7 και 6.2 min αντιστοιχούν στο οξυγόνο και στο άζωτο, η τρίτη στα 13.5 min αντιστοιχεί στο μεθάνιο και η τελευταία στα 17.9 min στο διοξείδιο του άνθρακα. Το ποσοστό του μεθανίου προκύπτει από το εμβαδόν της κορυφής του μέσω τη καμπύλης βαθμονόμησης, η οποία έχει προσδιοριστεί και δίνεται από την Σχέση 8.

*Σχέση 8: Ποσοστό μεθανίου*

$$\%CH_4 = \frac{A + 4337.9}{678643} * 100\%$$

όπου A το εμβαδόν της κορυφής.

### 3.4.7. Προσδιορισμός του αζώτου

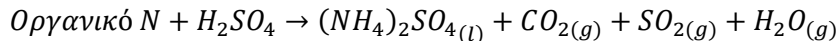
Στα υδατικά απόβλητα, το άζωτο συναντάται με τις μορφές νιτρικού αζώτου (NO<sub>3</sub>-N), νιτρώδους (NO<sub>2</sub>-N), αμμωνιακού (NH<sub>3</sub>-N/ NH<sub>4</sub>-N) και οργανικώς δεσμευμένου αζώτου (N<sub>org</sub>). Το άθροισμα όλων αυτών συνιστά το ολικό άζωτο (TN). Σε υδατικά διαλύματα, ανάλογα με το pH και τη θερμοκρασία, το αμμωνιακό άζωτο μπορεί να βρεθεί είτε στη μορφή ελεύθερης αμμωνίας (NH<sub>3</sub>-N) είτε στη μορφή αμμωνιακού ιόντος (NH<sub>4</sub>-N). Το οργανικώς δεσμευμένο άζωτο αναφέρεται μόνο στην τρισθενή μορφή του αζώτου. Περιλαμβάνει πρωτεΐνες και πεπτίδια, νουκλεϊνικά οξέα, ουρία και άλλες συνθετικές οργανικές ουσίες, χωρίς όμως να αντιπροσωπεύει όλες τις ουσίες με οργανικό άζωτο. Με τη μέθοδο Kjeldahl προσδιορίζεται το αποκαλούμενο ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (total Kjeldahl Nitrogen, TKN), το οποίο αποτελείται από το οργανικό (N<sub>org</sub>) και το αμμωνιακό άζωτο (NH<sub>4</sub>-N). Η μέθοδος είναι ικανή να προσδιορίζει το άζωτο μόνο όταν αυτό βρίσκεται στην τρισθενή μορφή του (APHA, 1999).

#### 3.4.5.1. Προσδιορισμός του ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN)

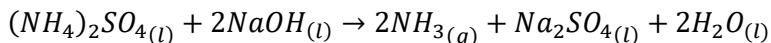
Αρχή της μεθόδου Kjeldahl είναι η χώνευση του δείγματος σε περίσσεια πυκνού θειικού οξέος παρουσία μεταλλικών καταλυτών (θειικό κάλιο και χαλκός, διοξείδιο τιτανίου). Το οργανικώς δεσμευμένο άζωτο και η ελεύθερη αμμωνία μετατρέπονται σε όξινο θειικό αμμώνιο. Η προσθήκη αλκαλικού διαλύματος οδηγεί στο σχηματισμό αμμωνίας, η οποία αποστάζεται και δεσμεύεται σε περίσσεια διαλύματος βορικού οξέος. Ακολουθεί τιτλοδότηση με αραιό θειικό οξύ για τον προσδιορισμό του TKN.

Η ανάλυση Kjeldahl περιλαμβάνει τρία στάδια με τέσσερις αντιδράσεις, που περιγράφονται παρακάτω.

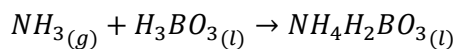
*Εξίσωση 6: Χώνευση της οργανικής ύλης*



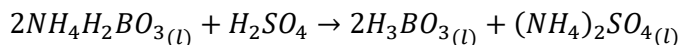
*Εξίσωση 7: Αλκαλική απόσταξη*



*Εξίσωση 8: Παγίδευση αποστάγματος*



*Εξίσωση 9: Τιτλοδότηση*



## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Η μέθοδος, που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του TKN, βασίστηκε στο εγχειρίδιο της κατασκευάστριας εταιρίας των συσκευών, Buchi, «*Application Note No. 118/2013; TKN determination in water and wastewater*» (BUCHI, 2013).

Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται είναι η συσκευή χώνευσης SpeedDigester K-425, η συσκευή διαχείρισης απαερίων της χώνευσης Scrubber K-415 και η συσκευή απόσταξης Kjelflex K-360 και 6 φιάσκες των 300 mL (**Error! Reference source not found.**).

Τα αντιδραστήρια, που χρησιμοποιούνται, είναι καταλύτης χώνευσης ( $K_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 5H_2O \cdot TiO_2$  με αναλογία μάζας 100:3:3),  $H_2SO_4$  98% w/v και  $CH_4N_2O$  (ουρία) 1.056 g/L στο στάδιο της χώνευσης. Κατά την απόσταξη, χρησιμοποιούνται NaOH 32% w/v και διάλυμα  $H_3BO_3$  2% - KCl 0.3% w/v, ρυθμισμένο με διάλυμα 0.1M NaOH σε pH 4.65. Για την τιτλοδότηση χρησιμοποιείται  $H_2SO_4$  0.01 M και δείκτης Bromocresol Green/Methyl Red, mixed indicator solution.



Εικόνα 7. Διάταξη Kjeldahl. Πάνω αριστερά απεικονίζεται η συσκευή χώνευσης SpeedDigester K-425, πάνω δεξιά η συσκευή διαχείρισης απαερίων της χώνευσης Scrubber K-415 και κάτω η συσκευή απόσταξης Kjelflex K-360.

### *Χώνευση της οργανικής ύλης*

Η πρώτη φιάσκα συμπληρώνεται με 25 mL απιονισμένο νερό και αποτελεί το τυφλό δείγμα (blank) και η επόμενη με 5 mL ουρίας και 20 mL απιονισμένο νερό, αποτελώντας το standard. Οι υπόλοιπες συμπληρώνονται 25 mL κατάλληλα αραιωμένου δείγματος. Στη συνέχεια, ζυγίζονται  $3.72 \pm 0.05$  g καταλύτη και προστίθενται στις φιάσκες. Παράλληλα, προθερμαίνεται ο SpeedDigester, στη θέση 5 ( $250^\circ C$ ). Όταν η συσκευή φτάσει στην κατάλληλη θερμοκρασία, προστίθενται 8 mL  $H_2SO_4$  98% σε κάθε φιάσκα και αμέσως μετά, αφού ασφαλιστεί η διάταξη με τις φιάσκες και συνδεθεί με το Scrubber, τοποθετούνται στον SpeedDigester και αυξάνεται η θερμοκρασία στη θέση 7 ( $410^\circ C$ ). Στα 60 min ελέγχεται η πορεία της χώνευσης. Εάν τα δείγματα

είναι διαυγή και πράσινα, τότε η χώνευση έχει ολοκληρωθεί. Εάν όχι, αφήνεται για 15 min ακόμη. Όταν είναι έτοιμα τα δείγματα, αφαιρείται η διάταξη με τις φλάσκες, διατηρώντας τη σύνδεση με το Scrubber και αφήνεται για 30 min, ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία. Παρατηρείται ότι κατά την ψύξη των δειγμάτων, αυτά αποχρωματίζονται.

#### Απόσταξη

Στα 15 min, αφού αφέθηκε η διάταξη με τις φλάσκες να κρυώσει, ενεργοποιείται ο Kjelflex και ξεκινάει η προετοιμασία αυτού – προθέρμανση, priming και καθαρισμός. Η συσκευή έχει ειδικές θέσεις για τις φλάσκες και τις κωνικές φιάλες. Η μέθοδος που επιλέγεται για τις μετρήσεις είναι η TKN-L και προστίθενται αυτόματα 40mL NaOH και 50 mL απιονισμένου νερού στη φλάσκα και 50 mL βορικού οξέος στην κωνική φιάλη. Ο χρόνος αντίδρασης των αντιδραστηρίων στη φλάσκα είναι 5 s, με την απόσταξη να διαρκεί 180 s. Μετά το πέρας κάθε απόσταξης δείγματος, απομακρύνεται η κωνική φιάλη με την απεσταγμένη αμμωνία και τοποθετείται νέα στη θέση της, ενώ η φλάσκα παραμένει και ακολουθεί πάλι καθαρισμός.

#### Τιτλοδότηση

Στις κωνικές φιάλες με το βορικό οξύ και την απεσταγμένη αμμωνία προστίθενται 3-4 σταγόνες δείκτη και το χρώμα του περιεχομένου γίνεται μπλε. Κατόπιν, πραγματοποιείται τιτλοδότηση με  $H_2SO_4$ , ώσπου το δείγμα αποχρωματιστεί και λάβει μια ελαφριά ροζ απόχρωση.

#### Υπολογισμοί

Το πρότυπο δείγμα αποτελείται από ουρία περιεκτικότητας 1.056 g/L. Άρα, η θεωρητική περιεκτικότητα αζώτου είναι 492.5 mg N/L διαλύματος. Για να βρεθεί η πραγματική ικανότητα προσδιορισμού του ολικού αζώτου TKN με τη συγκεκριμένη μέθοδο, υπολογίζεται ο λόγος ανάκτησης της ουρίας, ως εξής:

Σχέση 9: Ανάκτηση ουρίας

$$Recovery\% = \frac{TKN_{exp,urea}}{TKN_{theoretical,urea}} * 100\%$$

Σχέση 10: TKN πειραματικό

$$TKN_{exp} \left[ \frac{mg}{L} \right] = \frac{(V_{H_2SO_4,sample} - V_{H_2SO_4,blank}) * N_{H_2SO_4} * Ar_N}{V_{sample}} * 1000$$

Συνεπώς, η τελική περιεκτικότητα TKN του δείγματος προκύπτει από τη Σχέση 11.

Σχέση 11: TKN πραγματικό

$$TKN \left[ \frac{mg}{L} \right] = \frac{TKN_{exp}}{Recovery\%}$$

όπου:

TKN η πραγματική περιεκτικότητα του δείγματος σε TKN με την ανάκτηση [mg/L]

$TKN_{exp}$  η πειραματική περιεκτικότητα σε TKN χωρίς την ανάκτηση [mg/L]

$TKN_{theoretical}$  ίσο με 492.5 mg N/L

$V_{H_2SO_4}$  ο καταναλώμενος όγκος  $H_2SO_4$  κατά την τιτλοδότηση είτε του δείγματος (sample) είτε του τυφλού (blank) [mL]

$V_{sample}$  ο όγκος του δείγματος που προστέθηκε, χωρίς την αραίωση [mL]



$N_{H_2SO_4}$  η κανονικότητα του  $H_2SO_4$  [0.0195 N]  
 $A_{rN}$  το ατομικό βάρος του αζώτου [14.007]

#### 3.4.5.2. Προσδιορισμός του αμμωνιακού αζώτου ( $NH_3-N/ NH_4-N$ )

Το αμμωνιακό άζωτο είναι μια σημαντική παράμετρος για την αναερόβια χώνευση. Υψηλή συγκέντρωση αμμωνίας επιδρά παρεμποδιστικά στη δράση των μεθανογόνων μικροοργανισμών, μειώνοντας την παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου, ενώ παράλληλα αυξάνει το pH και προκαλεί συσσώρευση VFAs (Nielsen & Angelidaki, 2008).

Αρχή της μεθόδου είναι η απόσταση του δείγματος, απαλλαγμένο από τα μη διαλυτά στερεά, με αλκαλικό διάλυμα και τη δέσμευσή του σε περίσσεια διαλύματος βορικού οξέος. Ακολουθεί τιτλοδότηση με αραιό θειικό οξύ για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου.

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Η μέθοδος, που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου, βασίστηκε στο εγχειρίδιο της εταιρίας προμήθευσης των συσκευών, BUCHI (BUCHI, 2013).

Για την απόσταση χρησιμοποιείται η συσκευή απόσταξης Kjelflex K-360 και φλάσκες των 300 mL, καθώς και τα ίδια αντιδραστήρια όπως στον προσδιορισμό του TKN. Για το πρότυπο δείγμα χρησιμοποιείται διάλυμα  $NH_4-Cl$  συγκέντρωσης 1 g/L.

#### *Απόσταση*

Το δείγμα διηθείται μέσω διηθητικού φίλτρου 2  $\mu m$ , προς απομάκρυνση των μη διαλυτών στερεών. Συλλέγονται 50 mL διηθήματος και τοποθετούνται σε φλάσκα. Σε υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου, το διήθημα μπορεί να αραιωθεί με απιονισμένο νερό μέχρι όγκο 50 mL. Στην πρώτη φλάσκα τοποθετούνται 50 mL απιονισμένο νερό, το οποίο αποτελεί το τυφλό δείγμα και στη δεύτερη 95 mL απιονισμένο νερό και 5 mL  $NH_4-Cl$  (πρότυπο). Οι φλάσκες τοποθετούνται στη συσκευή απόσταξης Kjelflex K-360, μαζί με μια κωνική φιάλη Erlenmeyer. Αφού προηγηθεί η προετοιμασία της συσκευής, που περιγράφεται στην παράγραφο §3.4.5.1. (προθέρμανση, priming και καθαρισμός), επιλέγεται η μέθοδος  $NH_3-N$  ASP, κατά την οποία προστίθενται αυτόματα στη φλάσκα 10 mL  $NaOH$  32% w/v και στην κωνική 60 mL βορικού οξέος. Ο χρόνος αντίδρασης των αντιδραστηρίων στη φλάσκα είναι 5 s, με την απόσταση να διαρκεί 240 s. Μετά το πέρας κάθε απόσταξης δείγματος, απομακρύνεται η κωνική φιάλη με την απεσταγμένη αμμωνία και τοποθετείται νέα στη θέση της, ενώ η φλάσκα παραμένει και ακολουθεί πάλι καθαρισμός.

#### *Τιτλοδότηση*

Στις κωνικές φιάλες με το βορικό οξύ και την απεσταγμένη αμμωνία προστίθενται 3-4 σταγόνες δείκτη και το χρώμα του περιεχομένου γίνεται μπλε. Κατόπιν, πραγματοποιείται τιτλοδότηση με  $H_2SO_4$ , ώσπου το δείγμα αποχρωματιστεί και λάβει μια ελαφριά ροζ απόχρωση.

#### *Υπολογισμοί*

Το ποσοστό ανάκτησης του  $NH_4-Cl$  υπολογίζεται από τη Σχέση 11, ενώ η πραγματική περιεκτικότητα αμμωνιακού αζώτου από τη Σχέση 13.

*Σχέση 12: Ανάκτηση  $NH_4-Cl$*

$$Recovery\% = \frac{(V_{H_2SO_4,sample} - V_{H_2SO_4,blank}) * N_{H_2SO_4} * Ar_N}{V_{standard}} * 1000 * 100\%$$

Σχέση 13: Αμμωνιακό άζωτο

$$NH_3 - N \left[ \frac{mg}{L} \right] = \frac{(V_{H_2SO_4,sample} - V_{H_2SO_4,blank}) * N_{H_2SO_4} * Ar_N}{V_{sample} * Recovery\%} * 1000$$

όπου:

$V_{H_2SO_4}$  ο καταναλόμενος όγκος  $H_2SO_4$  κατά την τιτλοδότηση είτε του δείγματος (sample) είτε του τυφλού (blank) [mL]

$V_{standard}$  ο όγκος του  $NH_4-Cl$  [5 mL]

$V_{sample}$  ο όγκος του δείγματος που προστέθηκε, χωρίς την αραίωση [mL]

$N_{H_2SO_4}$  η κανονικότητα του  $H_2SO_4$  [0.0195 N]

$Ar_N$  το ατομικό βάρος του αζώτου [14.007]

### 3.4.5.3. Προσδιορισμός οργανικού αζώτου και πρωτεΐνης

Όπως αναφέρθηκε, το οργανικό άζωτο μαζί με το αμμωνιακό αποτελούν το ολικό κατά Kjeldahl άζωτο (Tchobanoglous et al., 2003). Συνεπώς, το οργανικό άζωτο προσδιορίζεται από τη διαφορά:

Σχέση 14: Οργανικό άζωτο

$$N_{org} = TKN - NH_3N$$

Οι πρωτεΐνες είναι μια μορφή του οργανικού αζώτου και η περιεκτικότητά τους μπορεί να προσδιοριστεί από τη σχέση 14, χρησιμοποιώντας συντελεστή μετατροπής ίσο με 6.25. Ο συντελεστής 6.25 (=100/16) οφείλεται στη μέση περιεκτικότητα των πρωτεϊνών σε οργανικό άζωτο, η οποία είναι 16% (Lourenço, Barbarino, De-Paula, Pereira, & Lanfer Marquez, 2002).

Σχέση 15: Πρωτεΐνη

$$Protein = N_{org} * 6.25$$

Ο προσδιορισμός των πρωτεϊνών έχει μεγαλύτερο νόημα στην εκροή της ORCA, ώστε να γίνει γνωστή η σύστασή της.

### 3.4.8. Προσδιορισμός λιπών

Ο προσδιορισμός των μη πολικών λιπαρών (τριακυλγλυκερόλες ή τριγλυκερίδια) συστατικών της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα και εξόδου της ORCA (ORCAef) πραγματοποιείται μέσω εκχύλισης στη συσκευή Soxhlet (Σχήμα 17), με εξάνιο ως οργανικό διαλύτη. Ένα μειονέκτημα της μεθόδου είναι η αδυναμία προσδιορισμού πολικά λίπη (φωσφολιπίδια, γλυκολιπίδια) και λίπη που είναι συνδεδεμένα με άλλες ουσίες (λιποπρωτεΐνες).

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε βασίστηκε στην AOAC Method 920.39C.

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

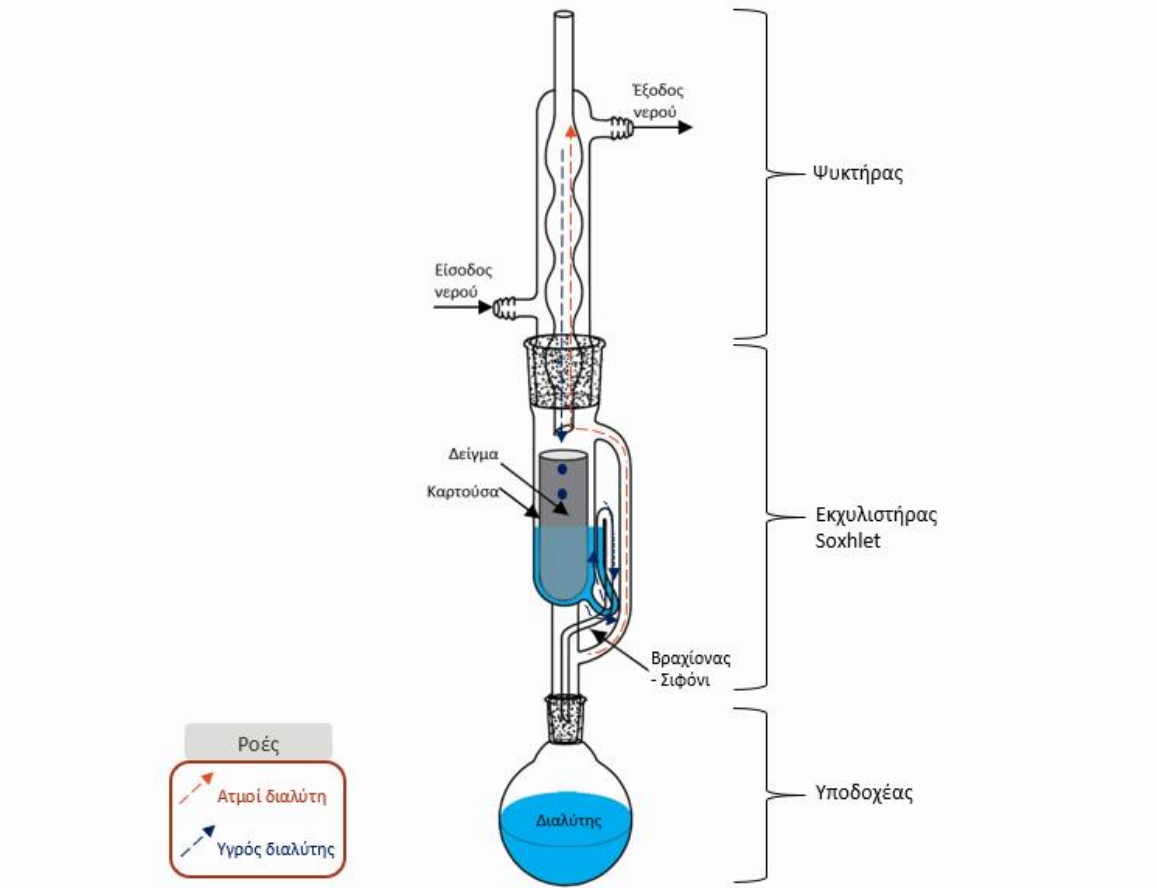
Η επιθυμητή μάζα του στερεού δείγματος προς εκχύλιση είναι σχεδόν 10 g. Έτσι, με βάση την περιεκτικότητα του υγρού δείγματος σε στερεά (κατά μέσο όρο περίπου 18 g TS/L), λαμβάνονται

500 – 600 mL δείγματος της ORCAef και τοποθετούνται στον φούρνο ξήρανσης ( $104 \pm 2^\circ\text{C}$ ) για 2 d, ώστε να απομακρυνθεί πλήρως η υγρασία. Είναι σημαντικό το δείγμα να μην έχει υγρασία, διότι περιορίζει την είσοδο του οργανικού διαλύτη. Το στερεό υπόλειμμα συλλέγεται και κονιορτοποιείται, με χρήση ιγδίου και ύπερου, έως πολύ μικρής κοκκομετρίας, ώστε η επιφάνεια επαφής του δείγματος με τον διαλύτη να είναι μέγιστη, αλλά και για τη μείωση της αντίστασης στην εσωτερική διάχυση.

Ο υποδοχέας της συσκευής Soxhlet τοποθετείται στον φούρνο ξήρανσης για 16 h, προς απομάκρυνση της υγρασίας. Όταν αφαιρεθεί από τον φούρνο, τοποθετείται σε ξηραντήρα, ώστε να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δίχως να επαναπροσλάβει υγρασία, όπου αφήνεται για 30 min – 1 h, ώσπου να σταθεροποιηθεί το βάρος του. Κατόπιν, ζυγίζεται με και χωρίς πυρήνες βρασμού και γεμίζεται με εξάνιο μέχρι το ήμισυ του όγκου του, δηλαδή 250 mL εξανίου στον υποδοχέα των 500 mL, που χρησιμοποιήθηκε.

Την ίδια διαδικασία ξήρανσης υφίσταται και η καρτούσα. Όταν σταθεροποιηθεί το βάρος της, προστίθεται το στερεό δείγμα, μικρής κοκκομετρίας και ζυγίζεται. Η καρτούσα με το δείγμα τοποθετείται στον εκχυλιστήρα.

Ακολουθεί η συναρμολόγηση της συσκευής Soxhlet, όπως φαίνεται στο Σχήμα 17. Χρησιμοποιούνται μεταλλικά στηρίγματα, σφικτήρες και διπλοί κοχλίες για στήριξη της συσκευής. Πρώτα τοποθετείται ο υποδοχέας με τον διαλύτη πάνω από την ειδική συσκευή θέρμανσης. Από πάνω τοποθετείται ο εκχυλιστήρας με την καρτούσα και τελευταίος ο ψυκτήρας. Ο ψυκτήρας συνδέεται με την παροχή νερού. Αφού ανοίξει η παροχή νερού, ανοίγει και η θέρμανση του υποδοχέα. Η εκχύλιση των λιπαρών διαρκεί 4 h, οι οποίες μετρούνται μετά τον πρώτο σιφονισμό του διαλύτη. Μετά το πέρας των 4 h, σταματά η θέρμανση, ενώ η παροχή νερού αφήνεται για ακόμα 30 min, ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία του συστήματος. Έπειτα, αποσυναρμολογείται η συσκευή και ο υποδοχέας, μαζί με τον οργανικό διαλύτη και τα εκχυλισμένα λιπαρά, οδηγείται σε περιστροφικό εξατμιστήρα, όπου και εξατμίζεται το εξάνιο, αποστάσεται, ανακτάται και επαναχρησιμοποιείται. Ο περιστροφικός εξατμιστήρας ρυθμίζεται στους  $35^\circ\text{C}$ , 2 bar και 2000 rpm. Ο υποδοχέας με το ελαιώδες υπόλειμμα τοποθετείται στον φούρνο ξήρανσης για 1 h, προς απομάκρυνση υπολειμμάτων εξανίου, έπειτα οδηγείται στον ξηραντήρα και τέλος, ζυγίζεται.



Σχήμα 17. Συσκευή εκχύλισης Soxhlet.

Η περιεκτικότητα του στερεού δείγματος σε λιπαρά υπολογίζεται από τη Σχέση 16:

Σχέση 16: Λιπαρά

$$\% \text{Λιπαρά} = \frac{m_{\xi.v.\epsilon\lambda.} - m_{\xi.v.}}{m_{\sigma\tau.\delta.}} * 100$$

όπου:

$m_{\xi.v.\epsilon\lambda.}$  το συνολικό βάρος του ξηρού υποδοχέα μαζί με τους πυρήνες βρασμού και το ελαιώδες υπόλειμμα [g]

$m_{\xi.v.}$  το συνολικό βάρος του ξηρού υποδοχέα μαζί με τους πυρήνες βρασμού [g]

$m_{\sigma\tau.\delta.}$  το βάρος του στερεού, κονιορτοποιημένου δείγματος [g]

### 3.4.9. Προσδιορισμός αναγωγικών σακχάρων στην ORCA – Μέθοδος DNS

Αναγωγικά ονομάζονται τα σάκχαρα, που μπορούν να ανάξουν ένα οξειδωτικό αντιδραστήριο. Έχουν ελεύθερο το ημιακεταλικό τους υδροξύλιο. Όλες οι αλδόζες είναι αναγωγικά σάκχαρα, καθώς περιέχουν μια αλδεϋδομάδα, η οποία δρα ως δότης ηλεκτρονίων, ενώ, υπό αλκαλικές συνθήκες, και οι κετόζες μπορούν να δράσουν ως ασθενή αναγωγικά σάκχαρα, λόγω μερικού ισομερισμού τους σε αλδόζες. Γενικότερα, αναγωγικά σάκχαρα είναι

όλοι οι μονοσακχαρίτες και μερικοί δισακχαρίτες και πολυσακχαρίτες. (BeMiller, 2010; McMurry, 1984)

Μια από τις τεχνικές προσδιορισμού των αναγωγικών σακχάρων είναι η φωτομετρική μέθοδος του δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS). Η μέθοδος βασίζεται στη συμπλοκοποίηση του DNS με το ελεύθερο ημιακεταλικό υδροξύλιο, που διαθέτουν αποκλειστικά τα αναγωγικά σάκχαρα, κατά τη θέρμανση σε θερμοκρασία υψηλότερη από τους 70 °C. Το σύμπλοκο αυτό εμφανίζει μέγιστο απορρόφησης σε μήκος κύματος 540 nm.

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Η μέθοδος προσδιορισμού των αναγωγικών σακχάρων μέσω DNS βασίστηκε στον εργαστηριακό οδηγό του μαθήματος *Βιοτεχνολογία & Περιβάλλον*, της σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.

Για την παρασκευή του διαλύματος DNS, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Σε 100mL διαλύματος 2 M NaOH προστίθενται 5 g στερεού DNS και αναμιγνύονται μέχρι να ομογενοποιηθεί το διάλυμα. Σε 250 mL απιονισμένου H<sub>2</sub>O προστίθενται 150 g τετραένυδρο τρυγικό νάτριο και κάλιο (sodium and potassium tartrate tetrahydrate) και αναμιγνύονται μέχρι να ομογενοποιηθεί το διάλυμα. Στη συνέχεια, τα δυο διαλύματα τοποθετούνται σε μια ογκομετρική φιάλη, η οποία γεμίζεται με απιονισμένο νερό μέχρι τελικό όγκο 500 mL. Το τελικό διάλυμα αναμιγνύεται υπό ήπια θέρμανση μέχρι πλήρους ομογενοποίησης. Το διάλυμα DNS είναι φωτοευαίσθητο, οπότε διατηρείται σε σκοτεινό χώρο.

Τα αναγωγικά σάκχαρα μπορούν να εκφραστούν σε μονάδες ενός σακχάρου. Συνήθως επιλέγεται η γλυκόζη. Έτσι, κατασκευάστηκε καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπα διαλύματα γλυκόζης συγκεντρώσεων από 0 έως 1 g/L. Ακολουθήθηκε η διαδικασία, που περιγράφεται παρακάτω, και προέκυψε η γραμμική Σχέση 17. Τα δεδομένα της καμπύλης παρουσιάζονται στο Παράρτημα Π.1.

*Σχέση 17: Γλυκόζη/ Αναγωγικά σάκχαρα*

$$C \left[ \frac{g}{L} \text{ glucose} \right] = (1.1909 * Absorbance + 0.0092) * \left( \frac{1}{Dilution} \right)$$

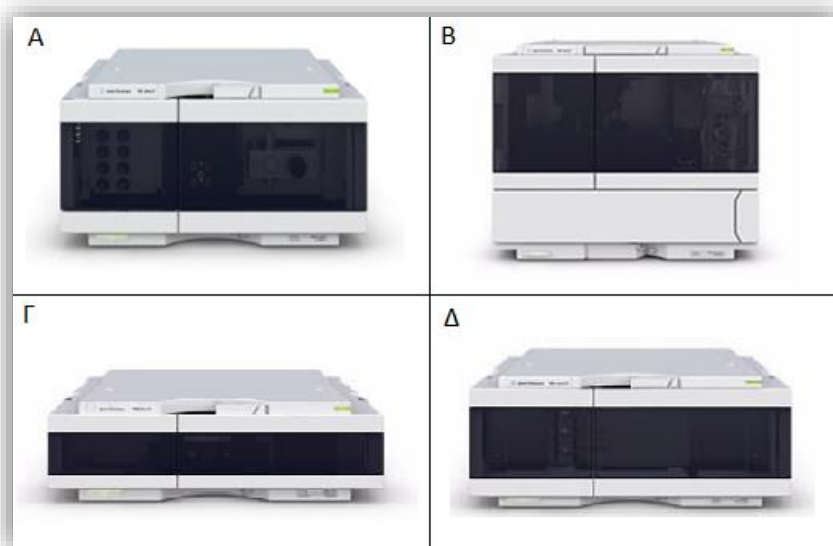
Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η γραμμική περιοχή της μεθόδου ισχύει για τιμές απορρόφησης έως 1.0. Συνεπώς, είναι πιθανό το δείγμα να πρέπει να αραιωθεί.

Στη μέτρηση DNS ως δείγμα χρησιμοποιείται το διήθημα του δείγματος από την έξοδο της ORCA. Σε δοκιμαστικούς σωλήνες τοποθετούνται 0.5 mL δείγματος κατάλληλα αραιωμένου και 0.5 mL διαλύματος DNS. Για κάθε δείγμα γίνεται διπλή επανάληψη. Το τυφλό δείγμα παρασκευάζεται ομοίως, αλλά με απιονισμένο νερό στη θέση του δείγματος. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες αναδεύονται σε Vortex για λίγα δευτερόλεπτα και στη συνέχεια, τοποθετούνται σε νερό που βράζει για 5 min, ώστε να γίνει η συμπλοκοποίηση. Κατόπιν, εξάγονται και προστίθενται 4 mL απιονισμένου νερού στον κάθε δοκιμαστικό σωλήνα και αναδεύονται σε Vortex για λίγα δευτερόλεπτα. Έπειτα, ακολουθεί φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 540 nm. Τέλος, εφαρμόζονται τα αποτελέσματα στη Σχέση 17 και προκύπτει η τελική συγκέντρωση των αναγωγικών σακχάρων σε μονάδες γλυκόζης.

### 3.4.10. Ανάλυση σύστασης ORCAef

Ο προσδιορισμός της σύστασης της εξόδου της ORCA, πραγματοποιήθηκε με Υψηλής Απόδοσης Υγρή Χρωματογραφία, HPLC. Το δείγμα προς ανάλυση ήταν το διήθημα της ORCAef, το οποίο έχει διέλθει από φίλτρο πόρων 2 $\mu$ m, προς απομάκρυνση υπολειπόμενων στερεών.

Η πειραματική διάταξη της παρούσας HPLC περιλαμβάνει την ισοκρατική αντλία Agilent 1260 Infinity II Quaternary Pump (Εικόνα 8Α), τον αυτόματο δειγματολήπτη Agilent 1260 Infinity II Preparative Autosampler (Εικόνα 8Β), ο οποίος αποτελείται από την υποδοχή της σύριγγας, του διαλύτη και το βρόχο που ρυθμίζει τον όγκο του εισαγόμενου δείγματος στα 20  $\mu$ L. Για την ανίχνευση οργανικών οξέων και υδατανθράκων χρησιμοποιείται η στήλη Agilent Hi-Plex H, διαστάσεων 7.7  $\times$  300 mm, με διάμετρο πληρωτικών σωματιδίων 8  $\mu$ m, η οποία λειτουργεί στους 50  $^{\circ}$ C, με πίεση 40 bar και κινητή φάση H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mM, παροχής 0.6 mL/min. Στο σύστημα υπάρχουν δυο ανιχνευτές – ο ανιχνευτής σάρωσης υπεριώδους ακτινοβολίας Agilent 1260 Infinity II Diode Array Detector (DAD) (Εικόνα 8Γ), ο οποίος έχει οριστεί να ανιχνεύει στα 210 nm, όπου μεγιστοποιούνται οι κορυφές των προς μελέτη οργανικών οξέων, και ο ανιχνευτής δείκτη διάθλασης Agilent 1260 Infinity II Refractive Index Detector (RID) (Εικόνα 8Δ), στον οποίο ανιχνεύονται τα οργανικά οξέα και οι υδατάνθρακες στους 50  $^{\circ}$ C.



Εικόνα 8. HPLC. Α) Ισοκρατική αντλία Agilent 1260 Infinity II Quaternary Pump, Β) Αυτόματος δειγματολήπτης Agilent 1260 Infinity II Preparative Autosampler, Γ) Ανιχνευτής σάρωσης υπεριώδους ακτινοβολίας Agilent 1260 Infinity II Diode Array Detector, Δ) Ανιχνευτή

Στη βιβλιοθήκη της HPLC του εργαστηρίου υπήρχαν ήδη καμπύλες βαθμονόμησης κάποιων ουσιών – της φρουκτόζης, του γαλακτικού οξέος και της αιθανόλης. Για την ταυτοποίηση των υπόλοιπων ουσιών, παρασκευάστηκαν δείγματα σακχάρων και μερικών οργανικών οξέων, τα οποία ήταν πιο πιθανό να εμφανιστούν στο δείγμα. Οι χρόνοι κατακράτησης (retention time, RT) αυτών των ουσιών εμφανίζονται στον πίνακα Πίνακας 5. Στη συνέχεια, αναλύθηκαν τα δείγματα της ORCAef, προέκυψαν τα φάσματα και συγκεντρώθηκαν οι χρόνοι παραμονής με τις μεγαλύτερες κορυφές. Αυτές οι ουσίες επιχειρήθηκαν να προσδιοριστούν. Για τις ουσίες που ταυτοποιήθηκαν, κατασκευάστηκαν καμπύλες βαθμονόμησης, οι οποίες παρουσιάζονται στο

Παράρτημα Π.2, ενώ οι εξισώσεις τους καταγράφονται στον πίνακα Πίνακας 6. Όλες οι ενώσεις, πέρα από το γαλακτικό οξύ, ανιχνεύονται στον RID.

Πίνακας 5. Μέσος χρόνος παραμονής ουσιών στην HPLC.

Ανιχνευτής	Ένωση	Χρόνος κατακράτησης, RT [min]
<b>RID</b>	NaCl	8.19
	Ραφινόζη	9.09
	Κελλοβιόζη	9.62
	Μαλτόζη	9.82
	Σακχαρόζη	9.85
	Λακτόζη	9.99
	Κιτρικό οξύ	10.65
	Ταρταρικό οξύ	11.19
	Γλυκόζη	11.41
	Μανόζη	12.04
	Γαλακτόζη	12.10
	Ξυλόζη	12.13
	Φρουκτόζη	12.29
	Μαλικό οξύ	12.41
	Σορβιτόλη	12.67
	Αραβινόζη	13.11
	Ριβόζη	13.56
	Οξικό οξύ	18.45
	Προπιονικό οξύ	22.19
	<b>DAD</b>	Πυρουβικό οξύ
Κιτρικό οξύ		10.49
Μαλικό οξύ		12.25
Γαλακτικό οξύ		15.62



Πίνακας 6. Εξισώσεις καμπυλών βαθμονόμησης ταυτοποιήσιμων ενώσεων στην ORCAef.

Ένωση	Εξίσωση
Γαλακτικό οξύ (DAD)	$\text{Area} = 1521.6 * \text{Concentration [g/L]} + 0.9456$
Αιθανόλη (RID)	$\text{Area} = 113284.1 * \text{Concentration [g/L]} + 8775.4$
Φρουκτόζη (RID)	$\text{Area} = 258721.4 * \text{Concentration [g/L]} + 12786.6$
Σακχαρόζη (RID)	$\text{Concentration [g/L]} = 9 * 10^{-6} * \text{Area} - 0.0047$
Γλυκόζη (RID)	$\text{Concentration [g/L]} = 3 * 10^{-6} * \text{Area}$
Μαλικό οξύ (RID)	$\text{Concentration [g/L]} = 10^{-5} * \text{Area} - 0.0135$
Ραφινόζη (RID)	$\text{Concentration [g/L]} = 6 * 10^{-6} * \text{Area} + 0.0034$
<b>NaCl</b>	$\text{Concentration [g/L]} = 6 * 10^{-6} * \text{Area} + 0.6$

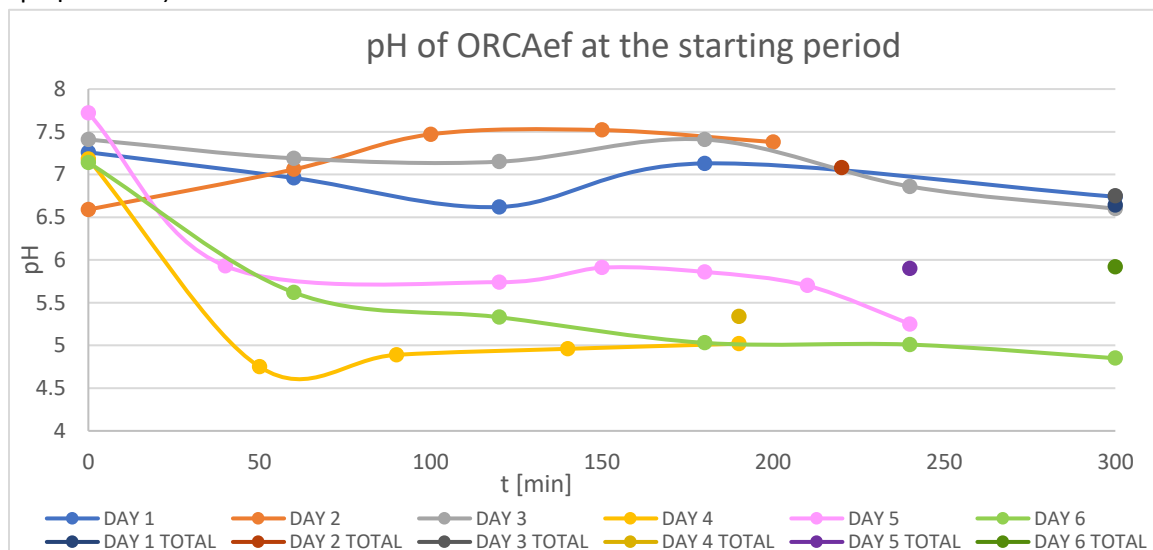
## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 4.1. Περίοδος εγκλιματισμού της ORCA

Κατά το διάστημα εγκλιματισμού της μικροβιακής βιομάζας της ORCA πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του παραγόμενου υδρολύματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα. Οι συνεχόμενες γραμμές χαρακτηρίζουν τις διαδοχικές δειγματοληψίες, όπως λαμβάνονταν απευθείας από την εκροή. Τα σημεία εκφράζουν το συνολικό δείγμα, όπως λαμβάνεται από το ψυγείο στο τέλος της μέρας. Τα τελευταία θα αναφέρονται στην παρούσα εργασία με τον δείκτη «σ». Επιπλέον, η εκροή της ORCA θα καταγράφεται ως «ORCA<sub>ef</sub>». Στους πίνακες, που έπονται των διαγραμμάτων, καταγράφονται οι τιμές της συνολικής εκροής, τα εκάστοτε εύρη τιμών, καθώς και οι μέσες τιμές τους.

Τις τελευταίες δυο μέρες αντί για τα TSS και VSS, προσδιορίστηκαν τα TS και VS. Αυτό συνέβη, επειδή μειώθηκε η κατανάλωση νερού ήδη από την 4<sup>η</sup> μέρα και πλέον η εκροή ήταν πολύ πιο πυκνή, με συνέπεια να δυσχεραίνεται ο προσδιορισμός των πρώτων. Ακόμα, αυτή η αλλαγή στην ποσότητα του νερού, επέφερε αλλαγές στα προσδιοριζόμενα χαρακτηριστικά, όπως θα παρατηρηθεί και στη συνέχεια.

Ο χρόνος 0 αντιστοιχεί στην τροφοδοσία της ORCA με FW. Το σημείο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως η αρχική τιμή της νέας τροφοδοσίας και η τελική τιμή της προηγούμενης τροφοδοσίας.



Διάγραμμα 1. Παρουσιάζεται η μεταβολή του pH της ORCA<sub>ef</sub> από τη στιγμή της τροφοδοσίας με FW μέχρι και 5h μετά. Τα μεμονωμένα σημεία προέρχονται από τη δειγματοληψία της συγκεντρωμένης εκροής στο τέλος της ημέρας.

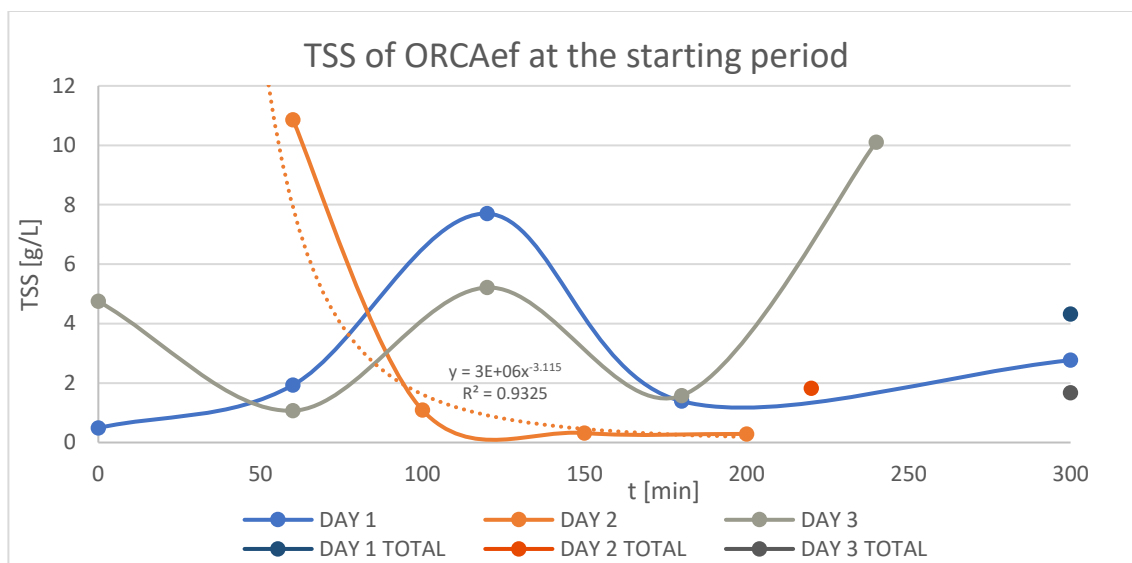
Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζεται η μεταβολή του pH για την κάθε ημέρα τροφοδοσίας. Τα pH των μηδενικών χρόνων κυμαίνονται από 6.59 μέχρι 7.72. Βρίσκονται εντός των ορίων του πόσιμου νερού, τα οποία, σύμφωνα με τα πρότυπα του EPA, είναι μεταξύ 6.5 – 8.5. Συνεπώς, η ORCA μετά από σχεδόν 24 ώρες επεξεργασίας μιας ποσότητας FW, παράγει μια καθαρή υγρή εκροή με pH εντός των προδιαγραφών του πόσιμου νερού. Αυτό σημαίνει ότι μέσα σε μια μέρα η ORCA έχει αποικοδομήσει ολόκληρη την ποσότητα των FW.

Τις πρώτες τρεις μέρες μετρήσεων το pH διατηρείται σχεδόν σε ουδέτερα επίπεδα και εμφανίζει ελαφρές διακυμάνσεις. Την 4<sup>η</sup> μέρα ρυθμίστηκε η ηλεκτροβάνα, ώστε να καταναλώνει λιγότερο νερό κατά την επεξεργασία. Αποτέλεσμα ήταν από εκείνη τη μέρα και έπειτα, το pH να μειώνεται σε αρκετά όξινα επίπεδα από τα πρώτα κιόλας λεπτά επεξεργασίας, παραμένοντας στη συνέχεια σχετικά σταθερό.

Πίνακας 7. Το pH της συνολικής εκροής, τα εκάστοτε εύρη τιμών, καθώς και οι μέσοι όροι pH της κάθε ημέρας.

Ημέρα	pH <sub>σ</sub>	Εύρος pH	Μ.Ο. pH
1	6.64	6.62 – 7.26	6.94
2	7.08	6.59 – 7.52	7.20
3	6.75	6.6 – 7.41	7.10
4	5.34	4.75 – 7.18	5.36
5	5.90	5.25 – 7.72	6.02
6	5.92	4.85 – 7.14	5.50

Τα pH<sub>σ</sub> κάθε ημέρας καταγράφονται στον πίνακα Πίνακας 7. Στον ίδιο πίνακα έχουν υπολογιστεί οι μέσοι όροι των pH με τις σχετικές τους αποκλίσεις, καθώς και τα εύρη τους. Το pH<sub>σ</sub> αποτελεί χαρακτηριστικό του μίγματος της συνολικής ORCA<sub>ef</sub> και βρίσκεται εντός των ευρών σε όλες τις περιπτώσεις, όπως είναι αναμενόμενο. Από την άλλη, μόνο το pH<sub>σ</sub> της 4<sup>ης</sup> μέρας ταυτίζεται σχεδόν με το μέσο όρο των διαδοχικών μετρήσεων. Στις άλλες περιπτώσεις, οι τιμές απέχουν αρκετά, με το pH<sub>σ</sub> να είναι συνήθως μικρότερο, με μοναδική εξαίρεση την 6<sup>η</sup> μέρα. Η συγκεκριμένη τιμή είναι μεγαλύτερη από την αναμενόμενη, αφού pH υψηλότερο από 5.9 εμφανίζεται μόνο τα πρώτα 50 min της εκροής και τα υπόλοιπα 250 min χαμηλότερο, όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 1. Συνεπώς, είτε προέκυψε σφάλμα κατά τη δειγματοληψία είτε δεν επετεύχθη ομογενής ανάδευση στο ψυγείο. Παρόμοιο σφάλμα, παρατηρείται στα pH<sub>σ</sub> της 1<sup>ης</sup> και της 3<sup>ης</sup> μέρας. Αρχικά, η τιμή τους πλησιάζει αρκετά το pH των τελευταίων δειγμάτων. Επιπλέον, οι τιμές τους είναι πολύ χαμηλότερες από ότι αναμένεται από την παρατήρηση των καμπυλών τους. Συγκεκριμένα, μόνο το 6% της εκροής της 1<sup>ης</sup> ημέρας έλαβε τιμή χαμηλότερη από το pH<sub>σ</sub>. Για την 3<sup>η</sup> ημέρα το αντίστοιχο ποσοστό ήταν 13% (pH<sub>σ</sub> = 6.75). Το pH<sub>σ</sub> των υπόλοιπων ημερών προσεγγίζει τη μέση τιμή των καμπύλων, αποδεικνύοντας καλή ανάμιξη της ORCA<sub>ef</sub> ή/και καλή δειγματοληψία.



Διάγραμμα 2. Παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των TSS της ORCA<sub>ef</sub> από τη στιγμή της τροφοδοσίας με FW μέχρι και 5h μετά. Τα μεμονωμένα σημεία προέρχονται από τη δειγματοληψία της συγκεντρωμένης εκροής στο τέλος της ημέρας.

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά προσδιορίστηκαν τις πρώτες τρεις μέρες λειτουργίας της ORCA. Η 2<sup>η</sup> μέρα παρουσιάζει μια ραγδαία πτώση στην αρχή και στη συνέχεια, παραμένει σχεδόν σε σταθερή συγκέντρωση TSS. Φαίνεται, μάλιστα, να ακολουθεί δυναμική καμπύλη, με πολύ καλό συντελεστή προσαρμογής ( $R^2 = 0.9325$ ,  $y=3 \cdot 10^6 \cdot x^{-3.115}$ ). Από την άλλη, οι υπόλοιπες μέρες παρουσιάζουν μεγάλες αυξομειώσεις καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων, χωρίς να τείνουν προς κάποια σταθερή τιμή.

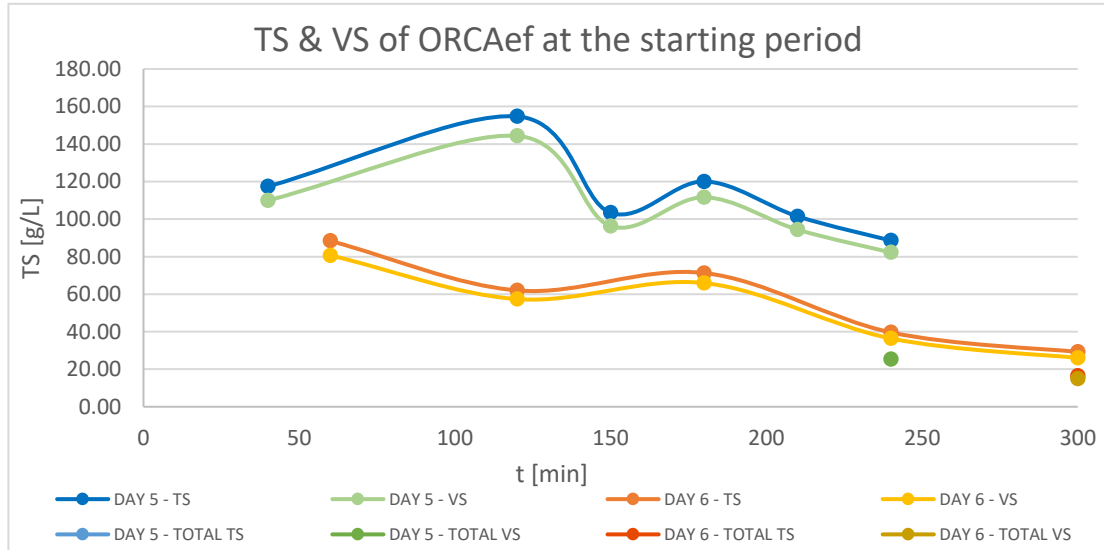
Οι τιμές της συνολικής ORCA<sub>ef</sub> βρίσκονται σε καλή θέση σχετικά με τις αντίστοιχες καμπύλες του Διάγραμμα 2, παρά την απόκλισή τους από τους μέσους όρους του Πίνακα 8. Εξαιρέση αποτελεί η 3<sup>η</sup> μέρα, μιας και τα TSSσ προσεγγίζουν πολύ το κατώτατο όριο του εύρους, εμφανίζοντας μια απόκλιση από το μέσο όρο περίπου 63%. Συνεπώς, είτε η ORCA<sub>ef</sub> έχει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις TSS για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από ότι εμφανίζεται στο διάγραμμα, είτε το δείγμα που λήφθηκε ήταν ανομοιογενές.

Πίνακας 8. Τα TSS της συνολικής εκροής, τα εκάστοτε εύρη τιμών, καθώς και οι μέσοι όροι TSS της κάθε ημέρας

Ημέρα	TSSσ [g/L]	Εύρος TSS [g/L]	Μ.Ο. TSS [g/L]
1	4.32	0.49 – 7.70	2.86
2	1.83	0.29 – 10.86	3.14
3	1.67	1.07 – 10.10	4.54

Οι συγκεντρώσεις των VSS των ίδιων ημερών βρίσκονται σε πολύ κοντινές τιμές με τις συγκεντρώσεις των TSS, παρουσιάζοντας παρόμοια συμπεριφορά. Ο μέσος λόγος VSS/TSS είναι και στις τρεις περιπτώσεις 96%. Επομένως, τα αποτελέσματα για τις συγκεντρώσεις των VSS και των λόγων των δυο τύπων στερεών δεν παρουσιάζονται. Μπορούν όμως να βρεθούν στο Παράρτημα Π.3 στο τέλος της εργασίας.

Τα ολικά και τα πηκτικά στερεά προσδιορίστηκαν μόνο τις τελευταίες δυο μέρες. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα Διάγραμμα 2 και Διάγραμμα 3, είναι εμφανής η διαφορά της αραιωμένης και της συμπυκνωμένης ORCA<sub>ef</sub>. Ανεξάρτητα από τον διαφορετικό τύπο των προσδιοριζόμενων στερεών, το μέγεθος της διαφοράς των συγκεντρώσεων είναι πολύ μεγάλο - τα ολικά στερεά του συμπυκνώματος είναι μέχρι και 100 φορές περισσότερα από τα ολικά αιωρούμενα στερεά του αραιωμένου μίγματος.



Διάγραμμα 3. Παρουσιάζεται η μεταβολή των συγκεντρώσεων των TS και VS της ORCA<sub>ef</sub> από τη στιγμή της τροφοδοσίας με FW μέχρι και 5h μετά. Τα μεμονωμένα σημεία προέρχονται από τη δειγματοληψία της συγκεντρωμένης εκροής στο τέλος της ημέρας.

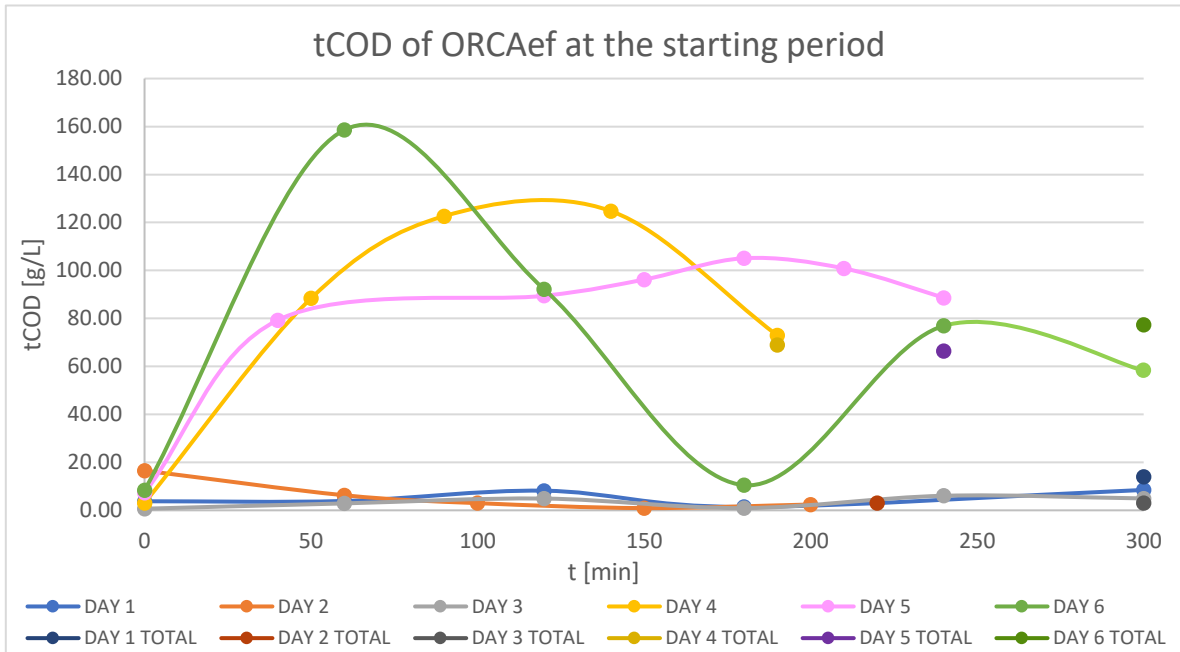
Από τις καμπύλες των VS και των TS του διαγράμματος Διάγραμμα 3, εξάγεται με βεβαιότητα ότι τα μεγέθη έχουν όμοια συμπεριφορά και ότι τα VS αποτελούν μεγάλο ποσοστό των TS. Συγκεκριμένα, την 5<sup>η</sup> μέρα ο λόγος VS/TS είναι 94% κατά μέσο όρο και την 6<sup>η</sup> 91%, όπως καταγράφεται στον πίνακα Πίνακας 9. Την τελευταία μέρα, η συγκέντρωση των στερεών στην ORCA<sub>ef</sub> είναι χαμηλότερη, προκαλείται όμως μεγαλύτερη συνολική μείωση των VS μέχρι το τέλος της διεργασίας – απόδοση μείωσης 68%, έναντι 24.5% της 5<sup>ης</sup> μέρας. Συνεπώς, το FW της 6<sup>ης</sup> μέρας ήταν ευκολότερα βιοαποδομήσιμο ή οι μικροοργανισμοί της ORCA είχαν εγκλιματιστεί καλύτερα. Την τελευταία υπόθεση υποστηρίζει το γεγονός ότι την 6<sup>η</sup> μέρα εμφανίζονται λιγότερες διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Πίνακας 9. Τα TS και VS της ολικής εκροής, τα εύρη αυτών των μεγεθών και ο μέσος λόγος τους.

Ημέρα	TSσ [g/L]	Εύρος TS [g/L]	VSσ [g/L]	Εύρος VS [g/L]	VS/TS
5	26.95	88.6 – 154.7	25.39	82.2 – 144.3	0.94
6	16.41	29.2 – 88.3	14.92	26 – 80.7	0.91

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στα δεδομένα του πίνακα Πίνακας 9. Οι τιμές των στερεών της συνολικής ORCA<sub>ef</sub> βρίσκονται εκτός των ευρών των τιμών, όπως καθορίζονται από τα διαδοχικά δείγματα, και μάλιστα είναι πολύ χαμηλότερα από την κατώτατη τιμή. Αυτό προκύπτει από σφάλμα κατά τη δειγματοληψία. Η ORCA<sub>ef</sub> είναι ένα διφασικό μίγμα στερεών και υγρού. Για

να είναι ομοιογενές και να μην υπάρχει διαχωρισμός των δυο φάσεων, απαιτείται σωστή ανάδευση, η οποία επιτελείται από την αντλία Vortex εντός του ψυγείου. Ωστόσο, κατά τη συγκέντρωση μεγάλης ποσότητας ORCA<sub>ef</sub>, είναι πολύ πιο δύσκολη η ανάδευση ολόκληρου του όγκου, με συνέπεια τα στερεά να καθιζάνουν και τα πάνω στρώματα να έχουν μικρότερες συγκεντρώσεις. Προφανώς, η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στα αραιωμένα πάνω στρώματα του μίγματος και για αυτό το λόγο τα TSσ και VSσ είναι τόσο χαμηλά. Παρόλα αυτά, ο λόγος τους εξακολουθεί να είναι 94% και 91% την 5<sup>η</sup> και την 6<sup>η</sup> μέρα, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4. Παρουσιάζεται η μεταβολή του ολικού COD της ORCA<sub>ef</sub> από τη στιγμή της τροφοδοσίας με FW μέχρι και 5h μετά. Τα μεμονωμένα σημεία προέρχονται από τη δειγματοληψία της συγκεντρωμένης εκροής στο τέλος της ημέρας.

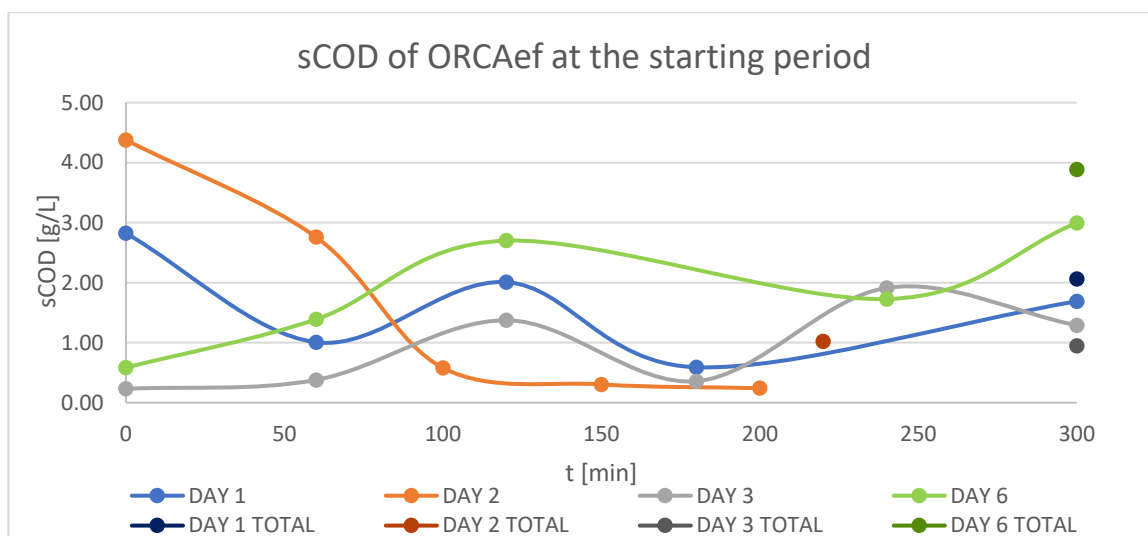
Το ολικό COD, όπως είναι αναμενόμενο λόγω των επιπέδων των στερεών, είναι υπερβολικά χαμηλό τις μέρες 1,2,3 όταν η ORCA<sub>ef</sub> είναι πιο αραιωμένη, σε αντίθεση με τις μέρες 4,5,6. Εξετάζοντας, αρχικά, τις αραιωμένες εκροές, διακρίνεται μια πολύ ασταθής συμπεριφορά την 1<sup>η</sup> και 3<sup>η</sup> μέρα, ακολουθώντας την πορεία των TSS. Εμφανίζονται συνεχείς αυξομειώσεις, δίχως την προοπτική σταθεροποίησης έπειτα από 5h, ενώ, μάλιστα, το tCOD φαίνεται να αυξάνεται τελικά. Η καμπύλη της 2<sup>ης</sup> μέρας έχει τη μορφή παραβολής – μειώνεται μέχρι ένα ελάχιστο και έπειτα, αυξάνεται. Αντίθετη πορεία ακολουθούν οι καμπύλες των υπόλοιπων ημερών. Πέρα από μια αρχική λογική αύξηση, το tCOD εμφανίζει πτώση κατά τη διάρκεια της διεργασίας, άλλοτε σε μικρότερο χρονικό διάστημα (6<sup>η</sup> μέρα) και άλλοτε σε μεγαλύτερο.

Πίνακας 10. Το tCOD της συνολικής εκροής, τα εκάστοτε εύρη τιμών, καθώς και οι μέσοι όροι tCOD της κάθε ημέρας.

Ημέρα	tCOD <sub>σ</sub> [g/L]	Εύρος tCOD [g/L]	Μ.Ο. tCOD [g/L]
1	14.06	1.42 – 8.50	5.16
2	3.11	0.94 – 16.54	5.84

3	3.06	0.68 – 6.07	3.41
4	68.92	3.11 – 124.77	82.37
5	66.39	7.28 – 105.10	80.97
6	77.34	8.38 – 158.58	67.57

Το tCOD του συνόλου της εκροής είναι πολύ υψηλό. Ακόμα και αραιωμένο, είναι τουλάχιστον 30 φορές μεγαλύτερο από τα επιτρεπτά όρια απόρριψης στο αποχετευτικό δίκτυο ( $\text{COD} \leq 100 \text{ mg/L}$ ). Οι τιμές της συνολικής εκροής, παρά την απόκλιση από το μέσο όρο, είναι σε φυσιολογικά επίπεδα συγκριτικά με την αντίστοιχη καμπύλη.



Διάγραμμα 5. Παρουσιάζεται η μεταβολή του διαλυτού COD της  $ORCA_{ef}$  από τη στιγμή της τροφοδοσίας με FW μέχρι και 5h μετά. Τα μεμονωμένα σημεία προέρχονται από τη δειγματοληψία της συγκεντρωμένης εκροής στο τέλος της ημέρας.

Πίνακας 11. Το sCOD της συνολικής εκροής, τα εκάστοτε εύρη τιμών, καθώς και οι μέσοι όροι sCOD της κάθε ημέρας.

Ημέρα	sCOD $\sigma$ [g/L]	Εύρος sCOD [g/L]	Μ.Ο. sCOD [g/L]	Μ.Ο. sCOD/tCOD
1	2.06	0.59 – 2.82	1.62	0.37
2	1.02	0.24 – 4.38	1.65	0.26
3	0.95	0.23 – 1.91	0.92	0.28
6	3.88	0.58 – 3.00	1.88	0.04

Το διαλυτό COD λαμβάνει πολύ χαμηλές τιμές. Τις πρώτες τρεις μέρες αποτελεί το ποσοστό 26% έως και 37% του ολικού COD, ενώ την 6<sup>η</sup> μέρα αποτελεί μόλις το 4% αυτού. Αυτό σημαίνει ότι τα διηθούμενα οργανικά υλικά, διαμέτρου μικρότερης από 2  $\mu\text{m}$  είναι πολύ λιγότερα



συγκριτικά με τα μεγαλύτερα οργανικά πολυμερή. Συνεπώς, οι μικροοργανισμοί της ORCA υδρολύουν τα FW προς σωματίδια υψηλού μοριακού βάρους.

Από όσα προηγήθηκαν, εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

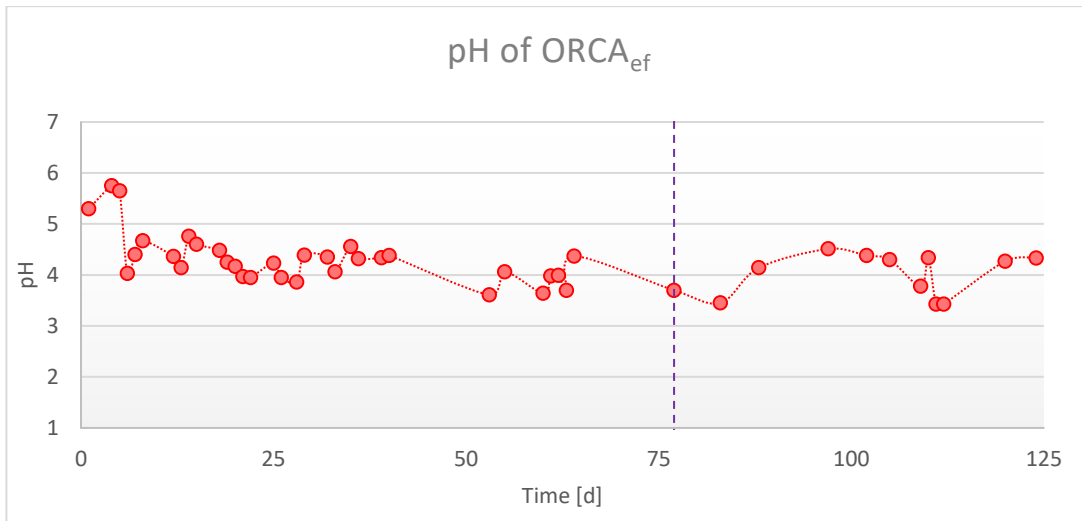
- Όσο προχωράει η υδρόλυση των FW, το pH μειώνεται σε όξινα επίπεδα. Όμοια συμπεριφορά εμφανίζει και η συγκέντρωση των στερεών. Το ολικό COD αρχικά αυξάνεται μέχρι μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια, μειώνεται.
- Μέσα σε 24 ώρες έχει υδρολυθεί το υπόστρωμα στο σύνολό του.
- Όσο πιο συμπυκνωμένη είναι η ORCA<sub>ef</sub>, τόσο πιο όξινο είναι το pH, ενώ αυξημένη η συγκέντρωση των στερεών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του COD.
- Τα ολικά στερεά του υδρολύματος αποτελούνται κυρίως από βιοαποικοδομήσιμα οργανικά, με λόγο VS/TS > 90%.
- Η υδρόλυση παράγει κυρίως οργανικά πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους και μεγέθους.
- Η δράση των μικροοργανισμών βελτιώνεται με τον καιρό. Συνεπώς, χρειάζονται ένα διάστημα εγκλιματισμού στο υπόστρωμα και στις συνθήκες λειτουργίας.

## 4.2 ORCA

Κατά τη διάρκεια λειτουργίας της ORCA, διεξήχθησαν αναλύσεις του pH, των στερεών, του ολικού και διαλυτού COD, των αναγωγικών σακχάρων και των VFAs της ORCA<sub>ef</sub>. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις προσδιορισμού των λιπών και ελαίων, των πρωτεϊνών μέσω του προσδιορισμού του TKN και των NH<sub>4</sub>-N, καθώς και ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμών των σακχάρων και οργανικών οξέων, που περιλαμβάνει. Οι πίνακες με τα αποτελέσματα των αποτελεσμάτων της ORCA<sub>ef</sub> παρουσιάζονται στο Παράρτημα Π.4. Στη συνέχεια, ακολουθεί γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων και σχολιασμός τους.

Χρησιμοποιήθηκαν δυο μοντέλα ORCA καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας της διάταξης. Η πρώτη ORCA OG25 (ORCA<sub>1</sub>) λειτούργησε μέχρι την ημέρα 76 και έπειτα, αντικαταστάθηκε από το αναβαθμισμένο μοντέλο ORCA IUGIS (ORCA<sub>2</sub>). Η ORCA<sub>1</sub> τροφοδοτούσε αυτόματα περίπου 800 L/d νερό, ενώ η ORCA<sub>2</sub> περίπου 1.5 L/d λόγω δυσλειτουργίας του προγραμματισμού.

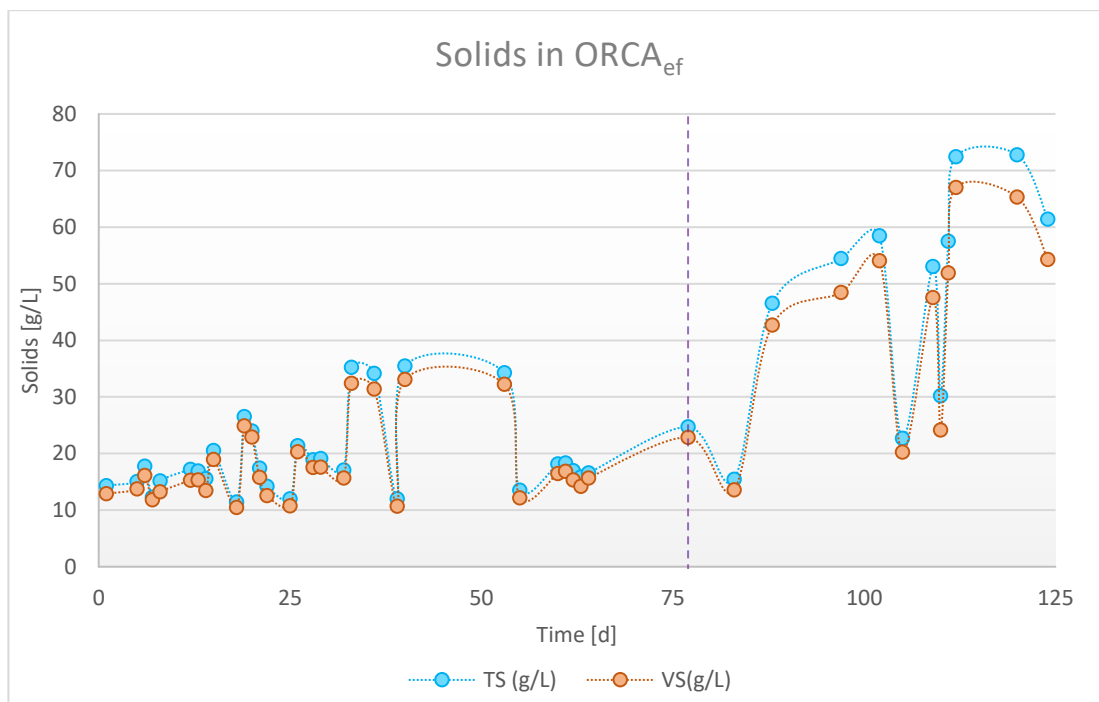
#### 4.2.1 pH



Διάγραμμα 6. Το pH της ORCA<sub>ef</sub> καθ' όλη τη λειτουργία της μονάδας. Η κατακόρυφη, μωβ γραμμή αντιστοιχεί στην πρώτη μέρα λειτουργίας της νέας μονάδας ORCA<sub>2</sub>.

Το pH της ORCA<sub>ef</sub> είναι αρκετά όξινο. Άρα, παράγονται σημαντικές ποσότητες οργανικών οξέων. Επιπλέον, τα περισσότερα τρόφιμα έχουν όξινο pH, ιδίως τα εσπεριδοειδή, τα οποία αποτελούσαν σχεδόν πάντα μέρος των FW της τροφοδοσίας της ORCA. Οι πρώτες τρεις μετρήσεις είναι σχετικά υψηλότερες από την πλειοψηφία των ακόλουθων. Εάν ληφθεί υπόψη ότι το συγκεκριμένο διάγραμμα ξεκινάει περίπου την τρίτη βδομάδα λειτουργίας της ORCA και ότι τη δεύτερη βδομάδα ακόμα δεν είχε σταθεροποιηθεί η εκροή της, πολύ πιθανό να σταθεροποιήθηκε μετά από αυτές τις τρεις μετρήσεις. Όντως, για τις επόμενες μέρες λειτουργίας αυτού του μοντέλου ORCA (ORCA<sub>1</sub>), το pH κυμαίνεται σε πολύ κοντινές τιμές. Συνεπώς, οι μικροοργανισμοί της ORCA, έπειτα από περίοδο εγκλιματισμού 3 εβδομάδων, παρήγαγαν προϊόν με περίπου σταθερή τιμή pH. Το νέο μοντέλο της ORCA κατάφερε να παράγει από την πρώτη στιγμή εκροή με παρόμοιο pH, σχετικά πιο όξινο βέβαια. Η διατήρηση της συμπεριφοράς ως προς το pH πιθανόν να οφείλεται στη διατήρηση του ίδιου πληρωτικού υλικού στη νέα ORCA (ORCA<sub>2</sub>), στο οποίο είχε ήδη αναπτυχθεί βιοφίλμ.

#### 4.2.2. Ολικά & Πτητικά Στερεά



Διάγραμμα 7. Η μεταβολή των ολικών στερεών (TS) της ORCA<sub>ef</sub> απεικονίζεται με τη γαλάζια καμπύλη και των πτητικών στερεών (VS) με την πορτοκαλί καμπύλη. Η κατακόρυφη, μωβ γραμμή αντιστοιχεί στην πρώτη μέρα λειτουργίας της νέας μονάδας ORCA<sub>2</sub>.

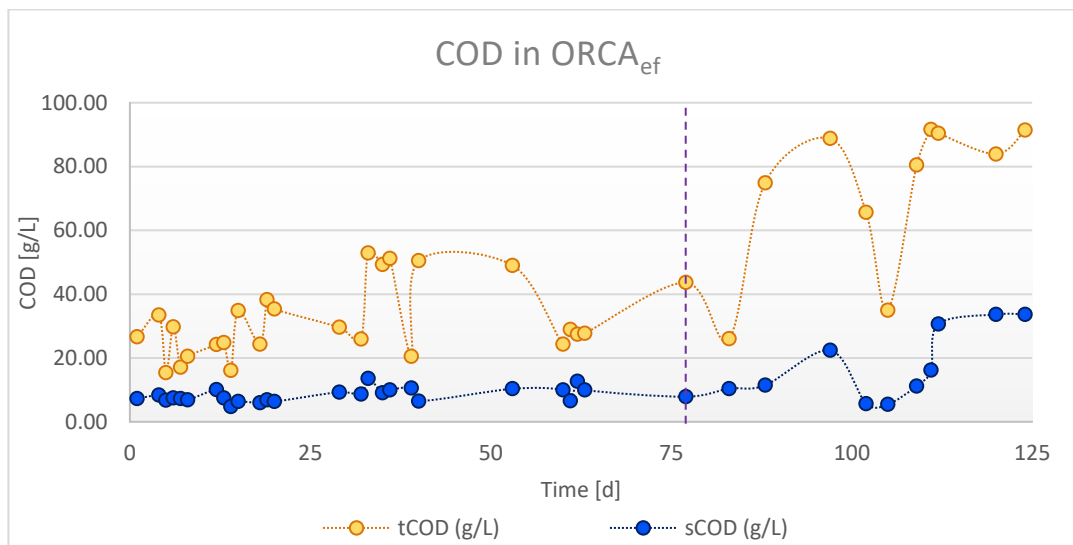
Η ORCA<sub>1</sub> παράγει ένα προϊόν με σχετικά σταθερές συγκεντρώσεις ολικών και πτητικών στερεών. Η μέση συγκέντρωση TS, που παράγει, είναι  $19.2 \pm 6.9$  g TS/L. Από το διάγραμμα, ακόμα, παρατηρείται ότι σχεδόν όλα τα σημεία κυμαίνονται από 10 έως 25 g TS/L. Οι μοναδικές τέσσερις εξαιρέσεις με υψηλότερη περιεκτικότητα (32 – 35 g TS/L) προκύπτουν είτε από φόρτιση της ORCA<sub>1</sub> με FW με μεγαλύτερο ποσοστό στερεών, είτε από τη συλλογή δείγματος κατώτερου στρώματος στο ψυγείο, στο οποίο είχαν καθιζάνει τα στερεά των παραπάνω στρωμάτων και δεν επιτεύχθηκε επαρκής ανάδευση. Όμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα πτητικά στερεά, η μέση περιεκτικότητα των οποίων στην ORCA<sub>ef1</sub> είναι  $17.7 \pm 6.6$  g VS/L. Συγκρίνοντας την απόσταση των δυο καμπυλών, τα VS αποτελούν πολύ υψηλό ποσοστό των TS, συγκεκριμένα το  $91.4\% \pm 2.4\%$ . Συνεπώς, η ORCA<sub>ef1</sub> αποτελείται κυρίως από οργανικά στερεά.

Η ORCA<sub>ef2</sub> παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις ως προς τα στερεά. Τα TS και VS εμφανίζουν υψηλές αποκλίσεις (15.4 - 72.8 g TS/L και 13.6 – 67 g VS/L, αντίστοιχα). Επιπλέον, παράγονται περισσότερα ανόργανα στερεά (%VS/TS:  $89.5\% \pm 3.4\%$ ). Η ORCA<sub>2</sub> ήταν αρκετά πιο περίπλοκη στη ρύθμιση της λειτουργίας της. Η προσθήκη νερού γινόταν με πολύ βραδύτερο ρυθμό, με αποτέλεσμα τα τροφοδοτούμενα FW να παραμένουν εντός της μονάδας για παραπάνω από μια ημέρα και να παράγεται σημαντικά λιγότερη ποσότητα προϊόντος στο ίδιο χρονικό διάστημα

επεξεργασίας με την ORCA<sub>1</sub>. Η παραγόμενη ORCA<sub>ef2</sub> ήταν πολύ πιο συμπυκνωμένη, γεγονός που αποδεικνύεται και από την υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά.

Οι μικρές τυπικές αποκλίσεις αποδεικνύουν ότι, ανεξαρτήτως της απόλυτης περιεκτικότητας της ORCA<sub>ef</sub> σε στερεά, το ποσοστιαίο περιεχόμενο τους σε οργανικά (VS) παραμένει σχεδόν πάντα σταθερό.

#### 4.2.3. COD



Διάγραμμα 8. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα με κίτρινο χρώμα περιγράφεται η μεταβολή του ολικού, tCOD και με μπλε του διαλυτού, sCOD. Η κατακόρυφη, μωβ γραμμή αντιστοιχεί στην πρώτη μέρα λειτουργίας της νέας μονάδας ORCA<sub>2</sub>.

Το ολικό COD, όπως έχει προαναφερθεί, είναι μια έμμεση ένδειξη του ολικού οργανικού φορτίου, το οποίο αντιπροσωπεύουν τα πτητικά στερεά. Συνεπώς, υπάρχει μια άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ των δυο μεγεθών. Απόδειξη αυτής της αλληλεπίδρασης αποτελούν οι καμπύλες των VS (Διάγραμμα 7, πορτοκαλί καμπύλη) και του tCOD (Διάγραμμα 8, κίτρινη καμπύλη), οι οποίες παρουσιάζουν παρόμοια εξέλιξη κυρίως, με αρκετές μικρές ή μεγάλες αυξομειώσεις, ιδίως στην ORCA<sub>ef2</sub>. Υπολογίζοντας το λόγο των δυο μεγεθών, για το σύνολο των δεδομένων της ORCA<sub>ef1</sub> και ORCA<sub>ef2</sub>, προκύπτει  $0.62 \pm 0.10$  g VS/g tCOD ή  $1.66 \pm 0.26$  g tCOD/ g VS.

Το διαλυτό COD εκφράζει τα υδρολυμένα βιομόρια (λιπαρά οξέα, διαλυτοί υδατάνθρακες και πρωτεΐνες), δηλαδή το οργανικό υλικό με μικρό μοριακό βάρος, ικανό να διηθείται μέσω φίλτρου πόρων 2 μm. Δεν εμφανίζει κάποια συσχέτιση με τα TS ή τα VS. Καθ' όλη την παραγωγή ORCA<sub>ef1</sub>, διατηρείται σε πολύ σταθερά επίπεδα, με μέση τιμή  $8.4 \pm 2.1$  g sCOD. Συνεπώς, οι μικροοργανισμοί της ORCA<sub>1</sub> παρουσιάζουν μια ομοιόμορφη, χαμηλή απόδοση μικρομορίων. Από την άλλη, η ORCA<sub>2</sub> δεν παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά. Το διαλυτό COD, που παράγει, εμφανίζει μεγάλες διακυμάνσεις. Αυτές γίνονται καλύτερα κατανοητές από την τυπική απόκλιση των τιμών του:  $sCOD_2 = 17.1 \pm 10.5$  g sCOD, δηλαδή η τυπική απόκλιση αποτελεί το 61.5% της

μέσης τιμής. Επομένως, η παραγωγή οργανικών μικρομορίων από την ORCA<sub>2</sub> χαρακτηρίζεται ασταθής και ανομοιογενής.

Στους πίνακες, που ακολουθούν, καταγράφονται οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις των παραπάνω παραμέτρων και των λόγων τους για την ORCA<sub>ef1</sub> και την ORCA<sub>ef2</sub>, αντίστοιχα.

Πίνακας 12. Οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις του pH, των στερεών και των λόγων τους, καθώς και των δυο ειδών COD και των λόγων τους της ORCA<sub>ef1</sub>.

	pH <sup>1</sup>	TS [g/L]	VS [g/L]	%VS/TS	tCOD [g/L]	sCOD [g/L]	% sCOD/tCOD	VS/tCOD [g/g]
Μέση τιμή	4.2 ± 0.3	19.2 ± 6.9	17.7 ± 6.6	91.4 ± 2.3	31.1 ± 11.2	8.4 ± 2.1	29.4 ± 10.2	0.62 ± 0.1
Σχετική απόκλιση %	7.1	36.0	37.3	2.5	36.1	25.4	34.6	16.2

<sup>1</sup>Δεν έχουν ληφθεί υπόψη οι πρώτες τρεις τιμές, διότι αποτέλεσαν την περίοδο εγκλιματισμού των μικροοργανισμών.

Πίνακας 13. Οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις του pH, των στερεών και των λόγων τους, καθώς και των δυο ειδών COD και των λόγων τους της ORCA<sub>ef2</sub>.

	pH	TS [g/L]	VS [g/L]	% VS/TS	tCOD [g/L]	sCOD [g/L]	% sCOD/ tCOD	VS/tCOD [g/g]
Μέση τιμή	4.0 ± 0.4	47.8 ± 18.8	42.7 ± 17.3	89.5 ± 3.3	70.2 ± 23.2	17.1 ± 10.5	24.1 ± 11	0.62 ± 0.1
Σχετική απόκλιση %	10.4	39.5	40.6	3.7	33.0	61.5	45.8	16.4

Από τους πίνακες Πίνακας 12 και Πίνακας 13, αυτό που αξίζει να παρατηρηθεί είναι οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις των μεγεθών. Όσο πιο μικρή είναι η τυπική απόκλιση, τόσο πιο κοντά στη μέση τιμή είναι τα δείγματα, άρα υπάρχει καλύτερη ομοιομορφία στο πλήθος. Σε όλες τις περιπτώσεις, η ORCA<sub>ef2</sub> παρουσιάζει μεγαλύτερη απόκλιση. Εξαίρεση αποτελεί ο λόγος VS/tCOD, ο οποίος και στις δυο εκροές έχει παρόμοια τυπική απόκλιση και μέσο όρο, όπως είναι λογικό. Για αυτό, στην παραπάνω ανάλυση αναφέρεται ο λόγος ως προς το σύνολο των δυο εκροών. Ακόμα, μικρή διαφορά στην τυπική απόκλιση παρουσιάζουν και οι άλλοι δυο λόγοι - VS/TS και sCOD/ tCOD, από το οποίο εξάγεται το συμπέρασμα ότι το προϊόν που παράγεται από τους μικροοργανισμούς των δυο μονάδων χαρακτηρίζεται από παρόμοια ομοιογένεια ή ανομοιογένεια για τα στερεά και τα COD, αντίστοιχα.

Την μεγαλύτερη σταθερότητα και καλύτερη ομοιομορφία μετρήσεων, δηλαδή το μέγεθος με τη μικρότερη σχετική απόκλιση της μέσης τιμής, παρουσιάζει ο λόγος των οργανικών με των ολικών στερεών. Ακολουθεί το pH και έπειτα, ο λόγος των οργανικών στερεών προς το διαλυτό COD. Τα δείγματα αυτών των παραμέτρων βρίσκονται κοντά στη μέση τιμή του συνόλου και κατ' επέκταση, σχετικά κοντά μεταξύ τους, το οποίο συνεπάγεται σταθερή συμπεριφορά των μικροοργανισμών ως προς αυτές τις παραμέτρους. Από την άλλη, τη μεγαλύτερη αστάθεια εμφανίζει το διαλυτό COD της ORCA<sub>ef2</sub>, προκαλώντας μεγάλη αβεβαιότητα για την αξιοπιστία των μετρήσεων ή για τη λειτουργία της μονάδας και την αποδοτικότητα του μικροβιακού της φορτίου.

Τέλος, παρουσιάζεται η ποσοστιαία σύσταση των δειγμάτων σε στερεά (ολικά, πτητικά και ανόργανα) και σε υγρασία στον πίνακα Πίνακας 14. Τα ανόργανα υλικά (ή τέφρα) προκύπτουν από τη διαφορά των TS και VS, ενώ η υγρασία υπολογίζεται από τη Σχέση 6.

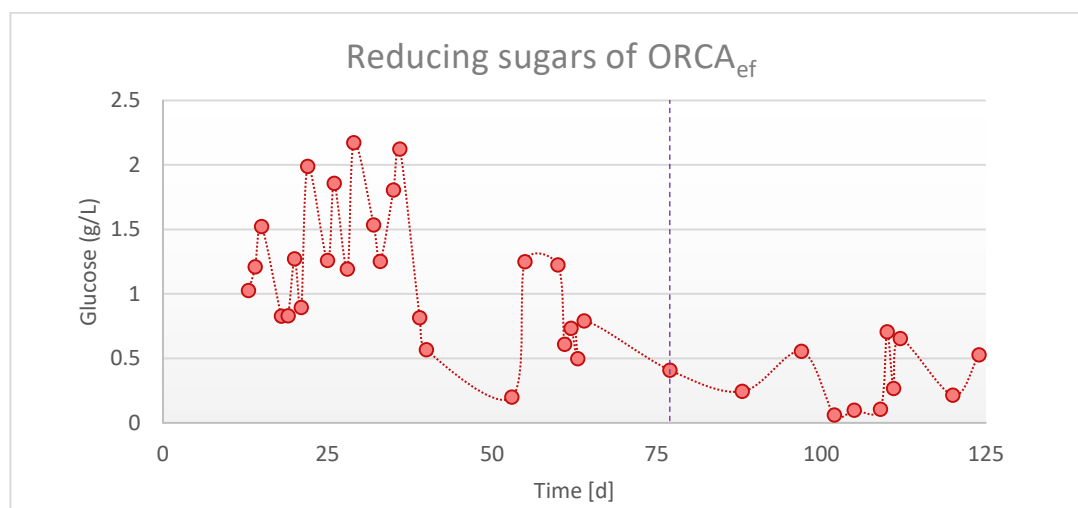
Πίνακας 14. Ποσοστιαία σύσταση της ORCA<sub>ef</sub> σε στερεά και υγρασία. Τα μεγέθη με δείκτη «1» ή «2» αναφέρονται στην ORCA<sub>ef1</sub> ή στην ORCA<sub>ef2</sub>, αντίστοιχα.

	TS <sub>1</sub> %	TS <sub>2</sub> %	VS <sub>1</sub> %	VS <sub>2</sub> %	FS <sub>1</sub> %	FS <sub>2</sub> %	H <sub>1</sub> %	H <sub>2</sub> %
Μέση τιμή	2.0 ± 1.2	5.1 ± 1.7	1.9 ± 1.1	4.6 ± 1.5	0.15 ± 0.04	0.5 ± 0.2	98 ± 1.2	94.9 ± 1.7
Σχετική απόκλιση %	57.1	33.6	60.9	33.3	26.3	39.2	1.2	1.8

Εμφανέστατα, το κύριο συστατικό της ORCA<sub>ef</sub> είναι το νερό. Επίσης, όπως έχει ήδη προκύψει από προηγούμενα αποτελέσματα, το μεγαλύτερο μέρος των στερεών της ORCA<sub>ef</sub> είναι οργανικά (VS), με ένα μικρό ποσοστό να αντιπροσωπεύουν τα ανόργανα (FS). Η ORCA<sub>ef2</sub> ήταν πιο συμπυκνωμένη, για αυτό φαίνεται να περιέχει περισσότερα στερεά.

#### 4.2.4. Αναγωγικά σάκχαρα

Αναγωγικά σάκχαρα είναι όλοι οι μονοσακχαρίτες (γλυκόζη, φρουκτόζη, γαλακτόζη, ριβόζη), όπως και οι περισσότεροι δισακχαρίτες (λακτόζη, μαλτόζη). Η σακχαρόζη όμως δεν είναι αναγωγικό σάκχαρο, ούτε η ραφινόζη. Η συγκέντρωση των αναγωγικών σακχάρων υπολογίζεται μέσω της Σχέσης 17 και εκφράζεται σε μονάδες γλυκόζης. Έτσι, προέκυψε το Διάγραμμα 9.



Διάγραμμα 9. Τα αναγωγικά σάκχαρα της ORCA<sub>ef</sub> σε μονάδες γλυκόζης. Η κατακόρυφη, μωβ γραμμή αντιστοιχεί στην πρώτη μέρα λειτουργίας της νέας μονάδας ORCA<sub>2</sub>.

Η παραγωγή αναγωγικών σακχάρων παρουσιάζει μεγάλη αστάθεια, με συνεχείς αυξομειώσεις στη συγκέντρωσή τους, το οποίο διακρίνεται από τις σχετικές αποκλίσεις των μέσων τιμών τους  $-1.18 \text{ g}_{\text{glucose}}/\text{L} \pm 44.6\%$  για την ORCA<sub>ef1</sub>,  $0.35 \text{ g}_{\text{glucose}}/\text{L} \pm 66.4\%$  για την ORCA<sub>ef2</sub>. Αυτό οφείλεται κυρίως στο υδατανθρακικό περιεχόμενο των FW, το οποίο διαφοροποιούταν σε κάθε τροφοδοσία. Προφανώς, όσο μεγαλύτερη η περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες, τόσο μεγαλύτερη και η απελευθέρωση σακχάρων.

Η παρουσία γλυκόζης και άλλων αναγωγικών σακχάρων είναι πολύ χαμηλή, ειδικά στην ORCA<sub>ef2</sub>, η οποία λαμβάνει έως και το 0.11% των πτητικών στερεών, ενώ σε καμία περίπτωση δεν υπερβαίνει το 16% αυτών. Το γεγονός αυτό πιθανόν να σχετίζεται με τη δυσλειτουργία της ORCA και συγκεκριμένα με τη δυσλειτουργία της αντλίας τροφοδοσίας μικροοργανισμών, η οποία

αντισταθμίζει την έκπλυση των μικροοργανισμών με την προσθήκη νέων. Επίσης, λαμβάνοντας υπόψη ότι τα διαλυτά οργανικά μικρομόρια, όπως ποσοτικοποιούνται από το διαλυτό COD, αποτελούν λιγότερο από το 40% των ολικών οργανικών (λόγος sCOD/tCOD), συμπεραίνεται ότι η απόδοση των μικροβιακών υδρολασών δεν είναι υψηλή και προκαλούν μερική υδρόλυση των βιομορίων των FW, με κύρια προϊόντα πολυσακχαρίτες, πεπτίδια και λιπαρά οξέα πολύ μακράς αλυσίδας. Επιπλέον, η παρουσία ζυμωτικών μικροοργανισμών, η οποία θα αποδειχθεί στη συνέχεια, έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή των υδρολυμένων μονοσακχαριτών, ιδίως της γλυκόζης, προς πτητικά λιπαρά οξέα, αιθανόλη και γαλακτικό οξύ, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο την παρουσία τους στην  $ORCA_{ef}$  και κατ' επέκταση, στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα.

#### 4.2.5. TKN, $NH_4-N$ και Πρωτεΐνες

Χρησιμοποιώντας τις σχέσεις 9 – 15, οι τιτλοδοτούμενοι όγκοι  $H_2SO_4$  μετατρέπονται σε συγκεντρώσεις TKN, αμμωνιακού αζώτου, οργανικού αζώτου και τέλος, σε πρωτεΐνες (και αμινοξέα). Το TKN αποτελεί την πηγή αζώτου για τη μικροβιακή σύνθεση και το ολικό COD αντιπροσωπεύει την πηγή άνθρακα, που καταναλώνουν οι μικροοργανισμοί ως πηγή ενέργειας. Επομένως, ο λόγος των δυο εκφράζει το λόγο C/N του υποστρώματος. Όλα αυτά τα μεγέθη παρουσιάζονται στον Πίνακα 15.

Πίνακας 15. Συγκεντρώσεις TKN, αμμωνιακού και οργανικού αζώτου και πρωτεϊνών, καθώς και ο αντίστοιχος λόγος C/N διαφόρων δειγμάτων  $ORCA_{ef}$ .

ORCA	Day	TKN [mg/L]	C/N	$NH_4-N$ [mg/L]	Norg [mg/L]	Protein [g/L]	Protein [%VS]
$ORCA_{ef1}$	29	403.27	73.4	11.30	391.97	2.45	14.0
$ORCA_{ef2}$	102	1364.28	48.1	81.46	1282.82	8.02	14.8
	112	2542.80	35.6	188.57	2354.23	14.71	22.0
	124	2521.13	36.3	403.31	2117.82	13.23	24.4

Η περιεκτικότητα TKN της πρώτης εκροής είναι ιδιαίτερη μικρή, το οποίο αποδεικνύει ο λόγος C/N. Τα επίπεδα C/N του κατάλληλου υποστρώματος για αναερόβια χώνευση είναι 20 με 30 – πολλές φορές χαμηλότερα από 73.4 που διαθέτει η  $ORCA_{ef1}$ . Είναι πλούσια σε άνθρακα και φτωχή σε άζωτο, στοιχείο απαραίτητο για την ανάπτυξη των μικροβίων. Παρέχει, όμως, τεράστια πρώτη ύλη για την παραγωγή μεθανίου. Το αμμωνιακό άζωτο είναι ένδειξη της βιοαποδόμησης των πρωτεϊνών. Άρα, η χαμηλή παρουσία του ενδεικνύει μικρή πρωτεϊνική υδρόλυση. Από την άλλη, αποτελεί μια αισιόδοξη ένδειξη ότι ο αντιδραστήρας δε θα υποστεί παρεμπόδιση λόγω του υποστρώματος. Η περιεχόμενη πρωτεΐνη είναι σχετικά χαμηλή, αποτελώντας μόλις το 14% των VS. Η συγκεκριμένη παράμετρος, πέρα από τις πρωτεΐνες, περιλαμβάνει τα πεπτίδια και τα αμινοξέα, στα οποία έχουν υδρολυθεί οι πρωτεΐνες του FW. Συνεπώς, το τροφοδοτούμενο FW εκείνων των ημερών ήταν χαμηλό σε πρωτεΐνη. Δεν δύναται να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα για τη συμπεριφορά της  $ORCA_{ef1}$  ως προς την υδρόλυση των πρωτεϊνών, λόγω του πολύ μικρού πλήθους δεδομένων.

Από την άλλη, η  $ORCA_{ef2}$  διαθέτει περισσότερα δείγματα. Τα περιεχόμενα TKN είναι πολύ υψηλότερα από τα αντίστοιχα της  $ORCA_{ef1}$ . Άρα, η συμπύκνωση της εκροής, πέρα από την αύξηση των στερεών, προκαλεί και αύξηση του περιεχόμενου σε άζωτο. Το πρώτο δείγμα της



ORCA<sub>ef2</sub> εμφανίζει σχεδόν τη μισή συγκέντρωση TKN από τα υπόλοιπα δυο, τα οποία είναι ισότιμα. Κατ' επέκταση, ο λόγος C/N του πρώτου δείγματος είναι μεγαλύτερος. Παρά τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε TKN, οι λόγοι C/N είναι ακόμη εκτός του βέλτιστου εύρους για την αναερόβια χώνευση, αν και τα τελευταία δείγματα (112, 124) βρίσκονται αρκετά κοντά. Όσον αφορά τα αμμωνιακά, το τελευταίο δείγμα εμφανίζει συγκριτικά τη μεγαλύτερη συγκέντρωση – σχεδόν διπλάσια από τη μέρα 112. Παρά το ελαφρώς μικρότερο φαινομενικά πρωτεϊνικό περιεχόμενο του τελευταίου δείγματος, αναγόμενο στα πτητικά στερεά αποδεικνύεται το μέγιστο περιεχόμενο όλων των δειγμάτων. Επομένως, στις τελευταίες μετρήσεις, η ORCA<sub>2</sub> εμφανίζει ένα σταθερό προφίλ παραγωγής TKN και πρωτεϊνών, με μόνη παρέκκλιση τα αμμωνιακά.

#### 4.2.6. Λίπη

Σε ξηρό δείγμα της ORCA προσδιορίστηκαν τα λίπη και έλαια. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 16.

Πίνακας 16. Τα περιεχόμενα στην ORCA<sub>ef</sub> λίπη και έλαια.

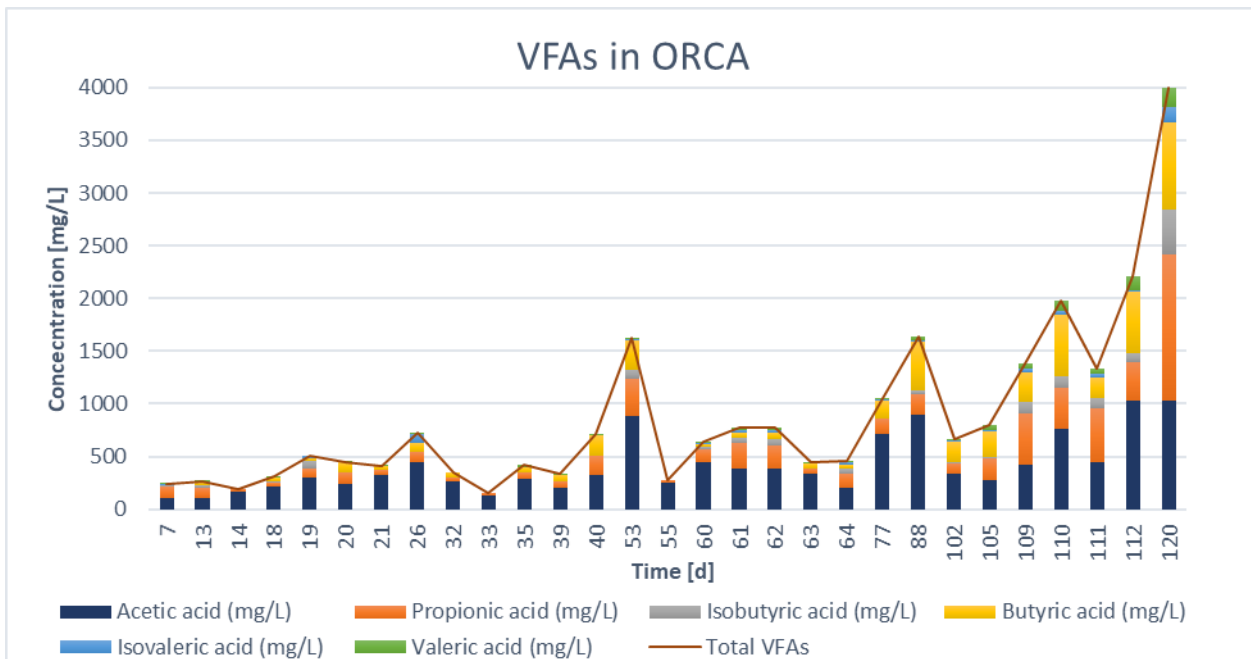
ORCA	Day	Lipids [g/L]	Lipids [%VS]
ORCA <sub>ef1</sub>	12	1.23	8.6
	14		
	29	0.61	3.5
ORCA <sub>ef2</sub>	102	7.57	14.0

Δείγματα ORCA<sub>ef1</sub> τη 12<sup>η</sup> και 14<sup>η</sup> μέρα αναμίχθηκαν και προσδιορίστηκε στο σύνολό τους η περιεκτικότητα σε λιπαρά. Διακρίνεται χαμηλότερη συγκέντρωση λιπών και ελαίων στην ORCA<sub>ef1</sub> συγκριτικά με την ORCA<sub>ef2</sub>. Αυτή η διαφορά είναι αναμενόμενη, διότι το προϊόν της ORCA<sub>2</sub> είναι πολύ πιο συμπυκνωμένο, οπότε ανά μονάδα όγκου το λιπιδικό περιεχόμενο είναι μεγαλύτερο. Η ογκομετρική ποσότητα λιπιδίων δεν αποτελεί ένδειξη της λιπιδικής σύστασης του αρχικού FW, παρά μόνο εάν ήταν γνωστός με ακρίβεια ο συνολικός εκλυόμενος όγκος της ORCA<sub>ef</sub>. Για αυτό χρησιμοποιείται η ανηγμένη μάζα των λιπών προς τα πτητικά στερεά. Όσον αφορά την ORCA<sub>ef1</sub>, παρατηρείται υποδιπλασιασμός της περιεκτικότητας του δεύτερου δείγματος και ακόμα μεγαλύτερη διαφορά στο ποσοστό των VS, που καταλαμβάνει. Ο σημαντικότερος παράγοντας αυτής της διαφοράς είναι το διαφορετικό λιπιδικό περιεχόμενο των τροφοδοτούμενων FW. Αξίζει να αναφερθεί ότι κατά τη συλλογή εκροής στο πρώτο δοχείο περισυλλογής, ήταν εύκολο να παρατηρηθεί συσσώρευση λιπών στην επιφάνεια του υγρού. Αυτά τα λίπη είχαν την τάση να συσσωματώνονται και να επικολώνονται στα τοιχώματα και να μη μεταφέρονται εξ ολοκλήρου στο ψυγείο. Αποτέλεσμα αυτού ήταν λιγότερη περιεκτικότητα λιπών στο ψυγείο και άρα στο δείγμα από την πραγματική. Ακόμα, η δειγματοληψία γινόταν συνήθως από το κάτω μέρος του ψυγείου, ιδίως στην ORCA<sub>ef1</sub>. Ωστόσο, τα λιγότερο πυκνά λίπη βρίσκονταν κυρίως στην επιφάνεια του υγρού, άρα δεν μεταφέρονται στο αναλυόμενο δείγμα. Αυτοί οι παράγοντες πιθανότατα να προκάλεσαν εσφαλμένη χαμηλή συγκέντρωση λιπών στην ORCA<sub>ef1</sub>. Ο τελευταίος παράγοντας αποφεύχθηκε κατά τη δειγματοληψία της ORCA<sub>ef2</sub>, λόγω της πολύ χαμηλής στάθμης

υγρού εντός του ψυγείου, το οποίο είχε ως αποτέλεσμα την παραλαβή σημαντικής ποσότητας λιπών στο δείγμα, όπως αποδεικνύεται και από τις μετρήσεις.

#### 4.2.7. VFAs

Η περιεκτικότητα της ORCA<sub>ef</sub> σε πτητικά λιπαρά οξέα – οξικό (acetic acid, AA), προπιονικό (propionic acid, PA), βουτυρικό (butyric acid, BA), ισοβουτυρικό (isobutyric acid, IBA), βαλερικό (valeric acid, VA) και ισοβαλερικό οξύ (isovaleric acid, IVA) – παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 10. Η περιεκτικότητα της ORCA<sub>ef</sub> σε πτητικά λιπαρά οξέα.

Η παρουσία σημαντικών ποσοτήτων πτητικών λιπαρών οξέων είναι ένδειξη δράσης ζυμωτικών μικροοργανισμών κατά την προεπεξεργασία της ORCA. Το οξικό οξύ είναι το βασικό VFA που παράγεται κατά την υδρόλυση των FW από την ORCA. Ακολουθούν το προπιονικό και το βουτυρικό οξύ, τα οποία θα μετατραπούν σε οξικό κατά το στάδιο της οξικογένεσης κατά την αναερόβια χώνευση. Οι υψηλές τιμές οξικού οξέος και η δυνατότητα επιπλέον παραγωγής από τα υπόλοιπα οξέα, καθιστά την ORCA<sub>ef1</sub> ιδανικό υπόστρωμα για αναερόβια χώνευση, καθώς διαθέτει ήδη σημαντική ποσότητα υλικού απευθείας μετατρέψιμο σε μεθάνιο από τους μεθανοπαραγωγούς (63.2% οξικό οξύ κατά μέσο όρο στην ORCA<sub>ef1</sub>). Τα υπόλοιπα πτητικά λιπαρά οξέα εντοπίζονται σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα.

Στην ORCA<sub>ef2</sub> εμφανίζεται αύξηση στα VFAs, ιδίως στο προπιονικό. Η συγκέντρωση του οξικού οξέος συνεχίζει να κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα, μειώνεται μόνο το ποσοστό που καταλαμβάνει στα συνολικά VFAs. Στις τελευταίες μετρήσεις, οι συγκεντρώσεις του προπιονικού οξέος ανταγωνίζονται αυτές του οξικού για τη θέση του επικρατέστερου οξέος, με το προπιονικό να υπερτερεί σε αρκετά δείγματα. Αύξηση σημειώνει, επίσης, το βουτυρικό οξύ. Ένας παράγοντας, που ενδεχομένως να επίδρασε στην αυξημένη παραγωγή VFAs είναι η παρατεταμένη επαφή του υποστρώματος των FW με τους μικροοργανισμούς, οι οποίοι διέθεταν πλέον περισσότερο χρόνο να μεταβολίσουν τα υδρολυμένα συστατικά προς πτητικά λιπαρά οξέα και ενδεχομένως η

ανάπτυξη αναερόβιων συνθηκών λόγω της εσφαλμένης λειτουργίας. Η αύξηση στις συγκεντρώσεις των VFAs προκαλούν την παρατηρούμενη όξυνση του pH στην ORCA<sub>ef2</sub>. Η χρήση της ORCA<sub>ef2</sub> ως υπόστρωμα για αναερόβια χώνευση ενέχει τον κίνδυνο παρεμπόδισης της διεργασίας, λόγω των υψηλών ποσοτήτων VFAs.

Καμία από τις δυο εκροές δεν εμφανίζει σταθερότητα ως προς την ποσότητα και την ποιότητα των παραγόμενων οξέων. Σε πολλές περιπτώσεις κάποια δεν εντοπίζονται καθόλου – σε 41.4% των δειγμάτων απουσιάζει το ισοβουτυρικό, σε 37.9% το ισοβαλερικό, σε 17.2% το βαλερικό και σε 13.8% το βουτυρικό, - ενώ σε άλλες υπάρχει μόνο ένα παρόν - στο 6% των δειγμάτων υπάρχει μόνο οξικό οξύ και μόνο στο 3% των δειγμάτων δεν υπάρχει καθόλου. Ούτε οι διακυμάνσεις τους παρουσιάζουν ομοιότητα – το εύρος του οξικού είναι 925 mg/L, του προπιονικού ακόμα μεγαλύτερο, 1355 mg/L, ενώ του ισοβαλερικού μόλις 146 mg/L. Η μεταβολή της επιμέρους σύστασης του τροφοδοτούμενου υποστρώματος ως προς υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λίπη, καθώς και η πηγή αυτών αποδεικνύεται να επηρεάζουν τη σύσταση και την ποσότητα των παραγόμενων VFAs.

#### 4.2.8. Ανάλυση σύστασης με HPLC

Με βάση τα δεδομένα των πινάκων Πίνακας 5 και Πίνακας 6, ταυτοποιήθηκαν οι υψηλότερες κορυφές των χρωματογραφημάτων της ORCA<sub>ef</sub>. Οι αναγνωρίσιμες ουσίες μαζί με τη συγκέντρωσή τους σε κάθε δείγμα καταγράφονται στον πίνακα 17.

Πίνακας 17. Ταυτοποίηση ουσιών της ORCA μέσω HPLC και οι συγκεντρώσεις τους.

ORCA <sub>ef</sub>	Day	NaCl [g/L]	Raffinose [g/L]	Sucrose [g/L]	Glucose [g/L]	Malic acid [g/L]	Lactic acid [g/L]	Ethanol [g/L]
ORCA <sub>ef1</sub>	19	1.22	0.54	0.81	0.020	0.03	0.55	-
	22	2.43	1.83	2.98	0.032	0.75	1.49	0.36
	26	1.88	1.58	2.94	0.044	0.60	1.09	0.58
	28	2.12	1.28	1.98	0.028	0.29	1.42	0.48
	32	2.90	0.69	1.82	0.010	0.36	1.07	0.73
	33	2.69	0.99	3.06	0.029	0.76	1.41	0.19
	36	3.41	1.49	4.46	0.030	1.64	1.78	0.64
ORCA <sub>ef2</sub>	102	1.74	-	0.03	0.011	0.03	1.16	0.75
	105	1.50	-	-	-	-	1.03	0.19
	110	2.20	-	0.01	-	0.003	3.45	0.53
	111	2.91	-	0.02	-	0.11	4.63	0.62
	112	3.90	-	0.0005	-	0.29	11.04	0.86
	120	4.11	-	-	-	0.04	6.46	0.59

124	4.86	-	-	0.015	-	6.75	0.64
-----	------	---	---	-------	---	------	------

Η σύσταση της ORCA<sub>ef</sub> επηρεάζεται άμεσα από το τροφοδοτούμενο FW, όπως αποδεικνύεται από το γεγονός ότι δεν είναι όλες οι ουσίες παρούσες σε κάθε δείγμα. Το NaCl, το κοινό αλάτι δηλαδή, εντοπίζεται πάντα, καθώς και σε υψηλές συγκεντρώσεις, το οποίο είναι λογικό, γιατί είναι κύριο συστατικό των μαγειρευτών τροφίμων.

Γαλακτικό οξύ, επίσης, εντοπίζεται σε κάθε δείγμα. Αυτό παράγεται μέσω ζύμωσης μονοσακχαριτών και δισακχαριτών, όπως γλυκόζη, γαλακτόζη, φρουκτόζη και σακχαρόζη. Στα τρόφιμα βρίσκεται στο ξινόγαλα και στο τυρί cottage, ενώ χρησιμοποιείται ως συντηρητικό και ως αρωματική ουσία. Η μεγάλη περιεκτικότητά του ίσως εξηγεί τις ελάχιστες έως και μηδαμινές συγκεντρώσεις μονοσακχαριτών και μαρτυράει την παρουσία γαλακτικών βακτηρίων στο διάλυμα μικροοργανισμών (FDA, 2019). Ένα άλλο προϊόν μικροβιακής ζύμωσης σακχάρων (γλυκόζης κυρίως) ή/ και λιπιδίων από μύκητες είναι η αιθανόλη, η οποία είναι επίσης παρούσα στην πλειοψηφία των δειγμάτων ORCA. Οι παραπάνω ουσίες είναι ενδιάμεσα προϊόντα της ζύμωσης της γλυκόζης προς VFAs. Συγκεκριμένα, το γαλακτικό οξύ είναι πρόδρομος του προπιονικού οξέος και η αιθανόλη του οξικού. Υψηλή ποσότητα γαλακτικού οξέος στην ORCA<sub>ef2</sub> εξηγεί την αυξημένη παρουσία προπιονικού σε αυτή τη φάση, καθώς και την απουσία σημαντικών ποσοτήτων ολιγοσακχαριτών.

Το μαλικό οξύ βρίσκεται φυσικά σε πολλά λαχανικά και φρούτα, όπως μήλα και ροδάκινα, καθώς και σε μικρότερες ποσότητες στα εσπεριδοειδή. Κατά τη διάσπαση των FW, το περιεχόμενο οξύ απελευθερώνεται, αποτελώντας συστατικό της ORCA<sub>ef</sub>.

Η γλυκόζη είναι ο πιο κοινός μονοσακχαρίτης και αναγωγικό σάκχαρο. Μπορεί να προέλθει από την υδρόλυση του αμύλου και των περισσότερων υδατανθράκων, ενώ αποτελεί τη ζυμώσιμη πρώτη ύλη για την παραγωγή VFAs, γαλακτικού οξέος και αιθανόλης. Η παρουσία των τελευταίων είναι σημαντική στην ORCA<sub>ef</sub>, αποδεικνύοντας μεγάλη μετατροπή των υδατανθράκων προς γλυκόζη και ακόλουθη κατανάλωσή της από τους ζυμωτικούς μικροοργανισμούς. Για αυτό το λόγο, όταν εντοπίζεται στην ORCA<sub>ef1</sub>, βρίσκεται σε μικροποσότητες, ενώ στην ORCA<sub>ef2</sub>, όπου τα ζυμωτικά προϊόντα είναι υψηλά, δεν εντοπίζεται καθόλου.

Η σακχαρόζη ή σουκρόζη ή η κοινή ζάχαρη βρίσκεται φυσικά στα φρούτα και στις ρίζες τους, ενώ χρησιμοποιείται ευρέως ως πρόσθετο ή συντηρητικό σε άλλα τρόφιμα. Είναι μη αναγωγικός δισακχαρίτης της γλυκόζης και της φρουκτόζης, στα οποία οδηγεί η υδρόλυσή της. Στην ORCA<sub>ef1</sub> εντοπίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Αντίθετα, στην ORCA<sub>ef2</sub> βρίσκεται σε ελάχιστες ή και μηδενικές συγκεντρώσεις, το οποίο είτε σημαίνει ότι υδρολύθηκε απευθείας είτε χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για την παραγωγή άλλων ουσιών, όπως γαλακτικό οξύ και αιθανόλη.

Η ραφινόζη είναι τρισακχαρίτης γλυκόζης, φρουκτόζης και γαλακτόζης. Εντοπίζεται σε διάφορα λαχανικά και σε δημητριακά. Στην ORCA<sub>ef1</sub> εμφανίζεται σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις, ενώ στην ORCA<sub>ef2</sub> δεν εντοπίζεται καθόλου.

### 4.3. Μεσόφιλος Αναερόβιος Αντιδραστήρας CSTR

Η  $ORCA_{ef}$  αποτέλεσε την τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα. Κατά τη διάρκεια λειτουργίας του, πραγματοποιήθηκαν τακτικές αναλύσεις του pH και της αλκαλικότητας, των στερεών, του ολικού και διαλυτού COD και των VFAs. Παράλληλα, προσδιοριζόταν η παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου και η σύστασή του σε μεθάνιο. Ακόμα, διεξάγονταν αναλύσεις για τον προσδιορισμό του TKN και των  $NH_4-N$  της λάσπης. Οι πίνακες με τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα Π.5. Στη συνέχεια, ακολουθεί γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων και σχολιασμός τους.

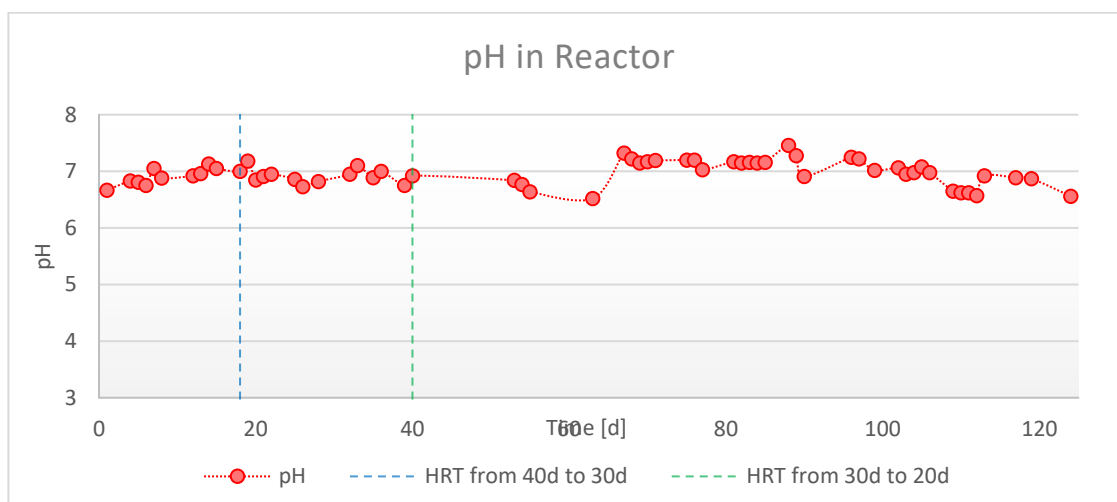
Η οργανική ογκομετρική φόρτιση σε κάθε φάση του αντιδραστήρα ως προς τα τροφοδοτούμενα πτητικά στερεά και το διαλυτό COD εμφανίζονται στον Πίνακα 18, μαζί με τον ογκομετρική παροχή της  $ORCA_{ef}$ . Οι οργανικές φορτίσεις είναι χαμηλές και προϊδεάζουν για μικρή παραγωγικότητα βιοαερίου.

Πίνακας 18. Χαρακτηριστικά λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Φάση	HRT [d]	$ORCA_{ef}$ [L/D]	OLR [g VS/Ld]	OLR [g sCOD/Ld]
1	40	2.50	0.35	0.03
2	30	3.33	0.68	0.06
3	20	5.00	1.67	0.24

#### 4.3.1. pH & Αλκαλικότητα

Τα βέλτιστα όρια pH για την αναερόβια χώνευση, όπως αναφέρθηκε στην §2.2.3.2., είναι 6.5 – 8.0. Αντίστοιχα, της αλκαλικότητας είναι 2000 – 4000 mg  $CaCO_3/L$ .

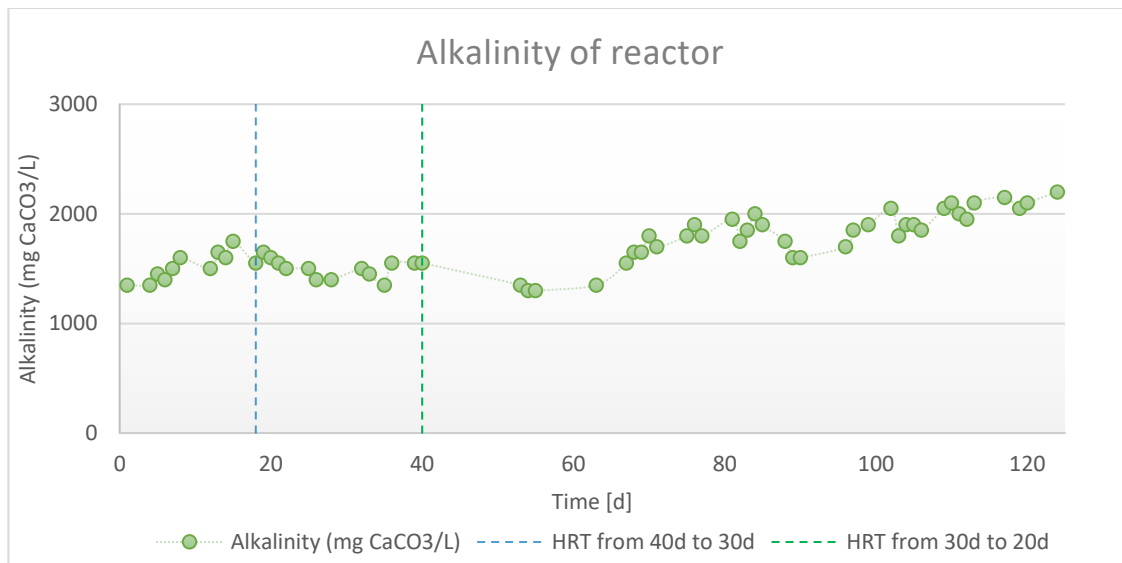


Διάγραμμα 11. Το pH του αναερόβιου χωνευτήρα κατά την αναερόβια χώνευση. Η κίτρινη διακεκομμένη ευθεία σηματοδοτεί την αλλαγή του HRT από 40d σε 30d, δηλαδή το τέλος της 1ης και την έναρξη της 2ης φάσης, και η πράσινη διακεκομμένη ευθεία την αλλαγή από 30d σε 20d, δηλαδή έναρξη της 3ης φάσης.

Σύμφωνα με το διάγραμμα 11, το pH της αναερόβιας λάσπης κυμαίνεται καθ' όλη τη διεργασία μέσα στα επιτρεπτά όρια και μάλιστα στις βέλτιστες τιμές για την ανάπτυξη των μεθανογόνων. Η μέση τιμή που λαμβάνει είναι  $6.96 \pm 3.0\%$ , όπως αναγράφεται στον πίνακα 20. Παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά, με ελάχιστη διακύμανση. Συνεπώς, η ρυθμιστική ικανότητα του χωνευτήρα φαίνεται να λειτουργεί πολύ αποδοτικά.

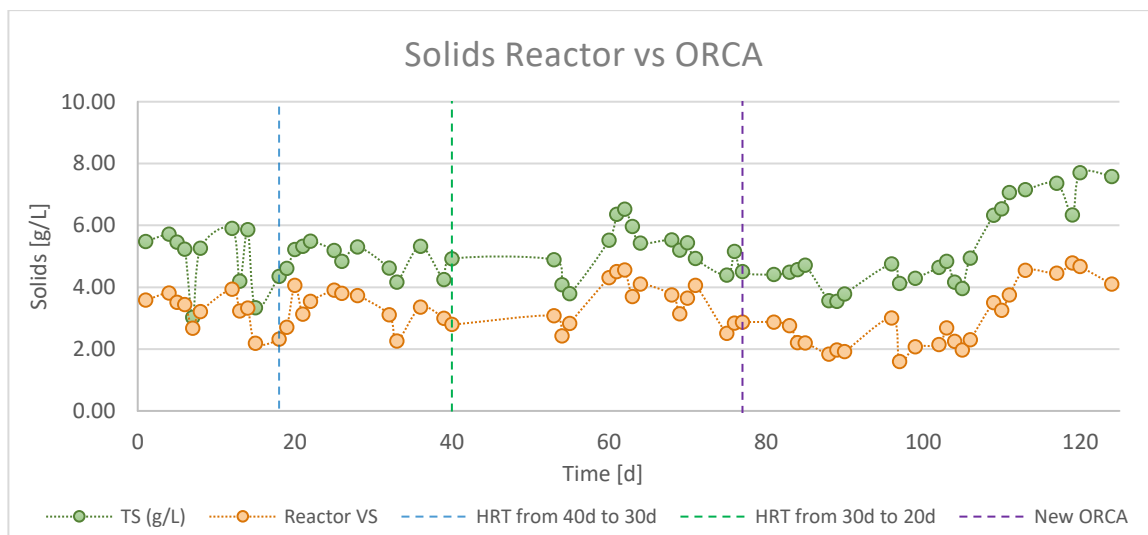
Εξετάζοντας το διάγραμμα 11 πιο λεπτομερώς, κατά τις φάσεις 1 και 2 και τις πρώτες μέρες της 3<sup>ης</sup> το pH είναι κυρίως χαμηλότερο του 7. Για τις επόμενες 40 μέρες περίπου, είναι λίγο υψηλότερο από 7 (μέγιστο 7.46), ενώ από την 106<sup>η</sup> μέρα και έπειτα πάλι μειώνεται. Λόγω των υψηλότερων επιπέδων της αλκαλικότητας εκείνο το διάστημα, θα αναμενόταν παράλληλη αύξηση του pH, καθώς είναι μέτρο αυτού. Η μείωση, που σημειώθηκε, πολύ πιθανόν να οφείλεται στην έντονη παρουσία VFAs στην τροφοδοσία (ORCA<sub>ef2</sub>) εκείνης της περιόδου.

Αντίστοιχη συμπεριφορά, εμφανίζει και η αλκαλικότητα στο διάγραμμα 12. Τις πρώτες 70 μέρες περίπου (1<sup>η</sup>, 2<sup>η</sup> και αρχή 3<sup>ης</sup> φάσης) κυμαίνεται σε ένα πολύ σταθερό εύρος (1300 – 1650 mg CaCO<sub>3</sub>/L) με πολύ τοπικές μικρές διακυμάνσεις. Έπειτα, εμφανίζει μια μικρή τάση αύξησης, φτάνοντας στο τέλος σε συγκέντρωση 2200 mg CaCO<sub>3</sub>/L. Αυτό δικαιολογείται από την μεγαλύτερη οργανική φόρτιση και συγκεκριμένα το υψηλότερο αζωτούχο περιεχόμενο, λόγω της λειτουργίας της νέας ORCA την ίδια περίοδο. Γενικότερα, η αλκαλικότητα εμφανίζει χαμηλό σχετική απόκλιση (14.4%, Πίνακας 20), άρα δεν παρουσιάζει ακραίες διακυμάνσεις και μπορεί να χαρακτηριστεί ως σταθερή. Ωστόσο, με μέση τιμή 1696 mg CaCO<sub>3</sub>/L, βρίσκεται υπό των ορίων για τη βέλτιστη αναερόβια χώνευση. Αυτό οφείλεται στη γενικά χαμηλή περιεκτικότητα αζωτούχων ενώσεων (πρωτεΐνες, αμινοξέα) στην τροφοδοσία, ώστε να αναχθούν σε αμμωνία, η οποία παράγει αλκαλικότητα, καταναλώνοντας ταυτόχρονα CO<sub>2</sub>. Το τελευταίο αέριο είναι ο κύριος καταναλωτής της αλκαλικότητας, επομένως η χαμηλή της συγκέντρωση ενδεχομένως να οφείλεται σε αυξημένη παρουσία CO<sub>2</sub> στον αέριο όγκο του αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 12. Ολική αλκαλικότητα στον αναερόβιο χωνευτήρα. Η κίτρινη διακεκομμένη ευθεία σηματοδοτεί την αλλαγή του HRT από 40d σε 30d, δηλαδή το τέλος της 1<sup>ης</sup> και την έναρξη της 2<sup>ης</sup> φάσης, και η πράσινη διακεκομμένη ευθεία την αλλαγή από 30d σε 20d, δηλαδή έναρξη της 3<sup>ης</sup> φάσης.

### 4.3.2. Ολικά και Πτητικά Στερεά



Διάγραμμα 13. Τα ολικά και τα πτητικά στερεά του αναερόβιου χωνευτήρα απεικονίζονται με την γαλάζια και την πορτοκαλί καμπύλη, αντίστοιχα. Η μπλε διακεκομμένη ευθεία σηματοδοτεί την αλλαγή του HRT από 40d σε 30d, δηλαδή το τέλος της 1<sup>ης</sup> και την έναρξη της 2<sup>ης</sup> φάσης, και η πράσινη διακεκομμένη ευθεία την αλλαγή από 30d σε 20d, δηλαδή έναρξη της 3<sup>ης</sup> φάσης. Η μωβ διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην πρώτη μέρα λειτουργίας της νέας μονάδας ORCA<sub>2</sub>.

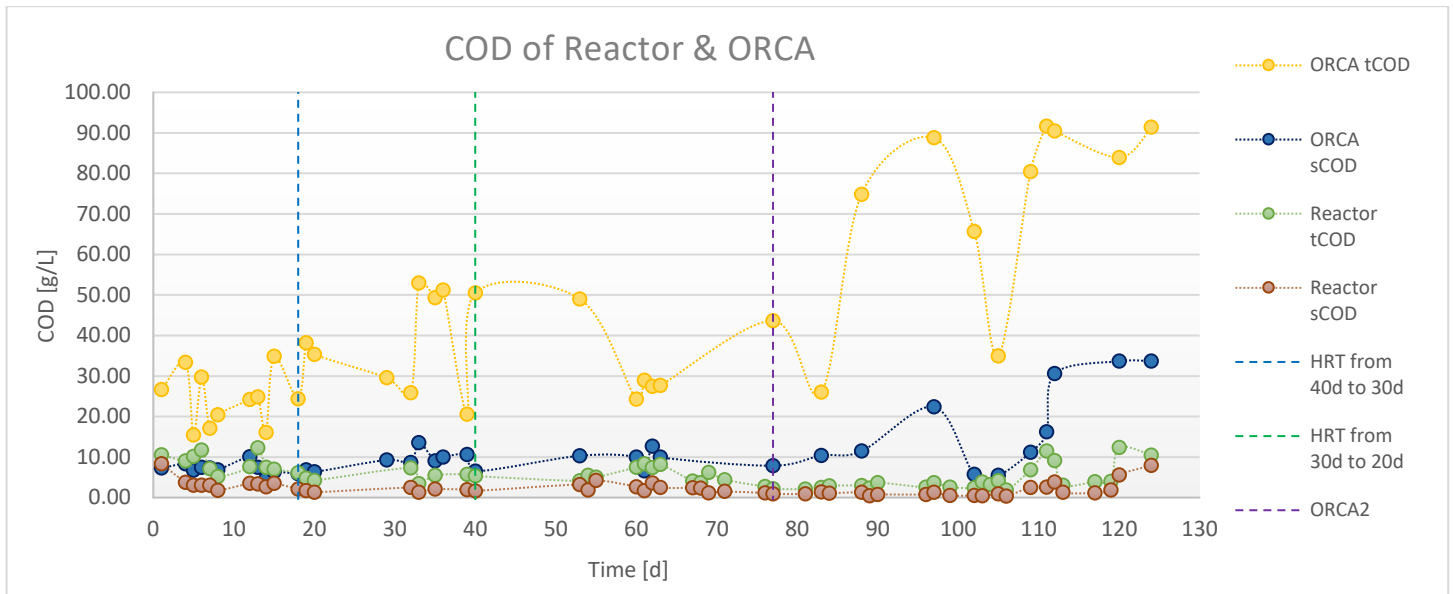
Το στερεό περιεχόμενο της απομακρυνόμενης λύσας από τον αναερόβιο αντιδραστήρα είναι πολύ μικρό, ειδικά συγκρινόμενο με τα στερεά της τροφοδοσίας. Μάλιστα, υπολογίζεται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης των πτητικών στερεών κατά την αναερόβια χώνευση της ORCA<sub>ef</sub> είναι  $82.2\% \pm 8.8\%$ . Άρα, το αναερόβιο μικροβιακό σύστημα καταφέρνει να σταθεροποιήσει με επιτυχία το βιοαπόβλητο, μετατρέποντας μεγάλο μέρος του οργανικού φορτίου του ως βιομάζα και βιομάζα.

Τα ολικά και τα πτητικά στερεά κυμαίνονται σε ένα μικρό εύρος συγκεντρώσεων. Η μέση τιμή των TS είναι  $5.1 \text{ g/L} \pm 20.2\%$  και των VS  $3.2 \text{ g/L} \pm 25.6\%$ , όπως φαίνεται στον πίνακα Πίνακας 20. Η μικρή σχετική απόκλιση σημαίνει ότι οι συγκεντρώσεις τους είναι κοντά στη μέση τιμή όλο το διάστημα, άρα τα δυο μεγέθη στερεών μπορούν να χαρακτηριστούν από ομοιομορφία και σταθερότητα. Οι δυο καμπύλες έχουν παρόμοια συμπεριφορά, αφού τα πτητικά αποτελούν μέρος των ολικών στερεών. Επιπλέον, μπορεί να διακριθεί μια σχετικά σταθερή διαφορά μεταξύ τους. Όντως, ο λόγος VS/TS στο σύνολο της χώνευσης είναι  $62.1\%$ , με σχετική απόκλιση  $16.2\%$  επί της μέσης τιμής. Συνεπώς, το μεγαλύτερο μέρος των στερεών που απορρίπτονται από τον αντιδραστήρα είναι οργανικά.

Κατά την 1<sup>η</sup> φάση (HRT 40d), τα TS εμφανίζουν αρκετές απότομες αυξομειώσεις, μεγέθους 2 – 2.5 g/L. Από την άλλη, τα VS μεταβάλλονται πιο σταδιακά. Κατά τη 2<sup>η</sup> φάση, τα TS και τα VS λαμβάνουν τιμές από μικρά διαστήματα, εύρους 1.3 g TS/L και 1.8 g VS/L, αντίστοιχα. Άρα, η κατανάλωσή τους έχει σταθεροποιηθεί. Τα στερεά της 3<sup>ης</sup> φάσης, μέχρι και την 106<sup>η</sup> μέρα χώνευσης, παρουσιάζουν ομαλή συμπεριφορά, με μικρές μεταβολές. Έκτοτε, τα επίπεδα συγκεντρώσεων των εκλυόμενων στερεών ήταν υψηλότερα από τα προηγούμενα, αιτία του οποίου ήταν η αυξημένη περιεκτικότητα στερεών στην τροφοδοσία από την ORCA.



### 4.3.3. COD



Διάγραμμα 14. Απεικόνιση της μεταβολής του ολικού COD (κίτρινη καμπύλη) και του διαλυτού COD (μπλε καμπύλη) κατά την αναερόβια χώνευση. Η μπλε διακεκομμένη ευθεία σηματοδοτεί την αλλαγή του HRT από 40d σε 30d, δηλαδή το τέλος της 1<sup>ης</sup> και την έναρξη της 2<sup>ης</sup> φάσης, και η πράσινη διακεκομμένη ευθεία την αλλαγή από 30d σε 20d, δηλαδή έναρξη της 3<sup>ης</sup> φάσης. Η μωβ διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην πρώτη μέρα λειτουργίας της νέας μονάδας ORCA<sub>2</sub>.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην §4.2.3., το ολικό COD της ORCA εμφανίζει πολλές διακυμάνσεις. Ιδιαίτερα η ORCA<sub>ef2</sub> χαρακτηρίζεται από απότομες και μεγάλες αυξομειώσεις. Από την άλλη, το διαλυτό COD κυμαίνεται σε σταθερές τιμές, πάλι με την ORCA<sub>ef2</sub> να εμφανίζει ορισμένες μεγαλύτερες διακυμάνσεις. Συγκρίνοντας το ολικό COD της ORCA και του αντιδραστήρα, παρατηρείται τεράστια διαφορά. Αυτό σημαίνει ότι η πλειοψηφία των μη υδρολυμένων οργανικών μορίων, που περιείχε η ORCA, υδρολύονταν εντός του αντιδραστήρα. Αυτό επαληθεύεται από τον υπολογισμό του ποσοστού του απομακρυνόμενου tCOD, το οποίο είναι ίσο με 78.7% στο σύνολο της διεργασίας. Μάλιστα, όσο λειτουργούσε η ORCA<sub>2</sub>, επιτεύχθηκαν οι υψηλότερες ποσοστιαίες μετατροπές tCOD. Η αντίστοιχη απομάκρυνση του διαλυτού COD είναι ίση με 73.4%. Συνεπώς, κατά τη μεσόφιλη αναερόβια χώνευση, το υδρολυμένο FW σταθεροποιείται σε ικανοποιητικό βαθμό.

Συγκεκριμένα, τα COD του αντιδραστήρα, εμφανίζουν τοπικές διακυμάνσεις, αρκετά μικρές συγκριτικά με της ORCA. Κατά την 1<sup>η</sup> και 2<sup>η</sup> φάση, το διαλυτό COD έτεινε να μειωθεί και για αυτό μεταβλήθηκε ο χρόνος παραμονής από 40 d σε 30 d και τέλος, σε 20 d. Ωστόσο, την αρχική περίοδο της 3<sup>ης</sup> φάσης, το sCOD ήταν ακόμα πιο χαμηλό, εξαιτίας ελλιπούς τροφοδοσίας, λόγω προβλημάτων κατά την εγκατάσταση και εκκίνηση της ORCA<sub>2</sub>. Όποτε, ο αντιδραστήρας κατανάλωνε κυρίως το συσσωρευμένο COD. Αφού εγκαταστάθηκε η ORCA<sub>2</sub>, το ολικό και το διαλυτό COD σημείωσαν ελάχιστη αύξηση. Στο σύνολο της χώνευσης, το sCOD αποτελεί μόλις το 38.2% του tCOD στην εκροή του αντιδραστήρα. Άρα, το μεγαλύτερο μέρος των διαλυτών οργανικών καταναλώνονται από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς, παράγοντας βιοαέριο.

Στον πίνακα 19 έχουν υπολογιστεί οι μέσες συγκεντρώσεις των COD του αντιδραστήρα και οι σχετικές τους αποκλίσεις για κάθε φάση. Η σχετική απόκλιση του ολικού COD στην 1<sup>η</sup> και 3<sup>η</sup> φάση είναι πολύ χαμηλότερη από του διαλυτού, ενώ στη 2<sup>η</sup> φάση είναι σχεδόν ίσες. Άρα, το tCOD εμφανίζει μεγαλύτερη ομοιομορφία τιμών συγκριτικά με το sCOD. Ειδικά η σχετική διακύμανση

του sCOD της 3<sup>ης</sup> φάσης είναι πολύ μεγάλη. Αιτία αυτών των διαφορών είναι η ανομοιόμορφη τροφοδοσία ως προς τα χαρακτηριστικά, αλλά και ως προς τη συχνότητά της, ιδίως με την είσοδο της νέας ORCA.

Πίνακας 19. Οι μέσες συγκεντρώσεις COD και οι σχετικές τους αποκλίσεις για κάθε φάση.

	tCOD [g/L]	sCOD [g/L]
<b>Φάση 1</b>	8.6 ± 26%	3.4 ± 64.6%
<b>Φάση 2</b>	5.2 ± 21.9%	1.8 ± 21.7%
<b>Φάση 3</b>	4.9 ± 57%	2.0 ± 81.5%

Οι μέσες τιμές και οι σχετικές αποκλίσεις όλων των προηγούμενων μεγεθών παρουσιάζονται στον Πίνακα 20 για το σύνολο της διεργασίας. Σε αυτό τον πίνακα έχουν αναφερθεί και τα COD.

Πίνακας 20. Οι μέσες τιμές και οι σχετικές αποκλίσεις του pH, της αλκαλικότητας, των στερεών και των λόγων τους, καθώς και των δυο ειδών COD και των λόγων τους της αναερόβιας λάσπης.

	pH	Αλκαλικότητα	TS [g/L]	VS [g/L]	VS/TS%	tCOD [g/L]	sCOD [g/L]	sCOD/ tCOD %
<b>Μέση τιμή</b>	6.96 ± 0.21	1696 ± 244	5.1 ± 1.0	3.2 ± 0.8	62.1 ± 10	5.7 ± 2.9	2.2 ± 1.6	38.2 ± 16.1
<b>Σχετική απόκλιση %</b>	3.0	14.4	20.2	25.6	16.1	51.2	72.5	42.1

Από τον Πίνακα 20 μπορεί να εξαχθεί η σταθερότητα του αντιδραστήρα ως προς τα διάφορα μεγέθη. Το pH διατηρείται σχεδόν σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια της χώνευσης και είναι το μόνο με τόσο μικρή διακύμανση. Ακολουθούν η αλκαλικότητα και τα στερεά με το λόγο τους. Την πιο ασταθή συμπεριφορά εμφανίζουν τα COD, ειδικά το διαλυτό. Συνεπώς, το αναερόβιο σύστημα στο σύνολό του δεν έχει σταθεροποιηθεί.

#### 4.3.4. Αμμωνιακό άζωτο

Το αμμωνιακό άζωτο είναι αποτέλεσμα της διάσπασης των πρωτεϊνών και μπορεί να αποτελέσει μέτρο της βιοαποικοδόμησής τους. Είναι σημαντική η παρουσία του σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα, διότι παράγει αλκαλικότητα. Σε υψηλές όμως συγκεντρώσεις μπορεί να είναι τοξική. Οι προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου εντός του αναερόβιου αντιδραστήρα παρουσιάζονται στον Πίνακα 21. Το pH της διεργασίας είναι χαμηλότερο από 7.2, οπότε επικρατεί η ιοντική μορφή της αμμωνίας.

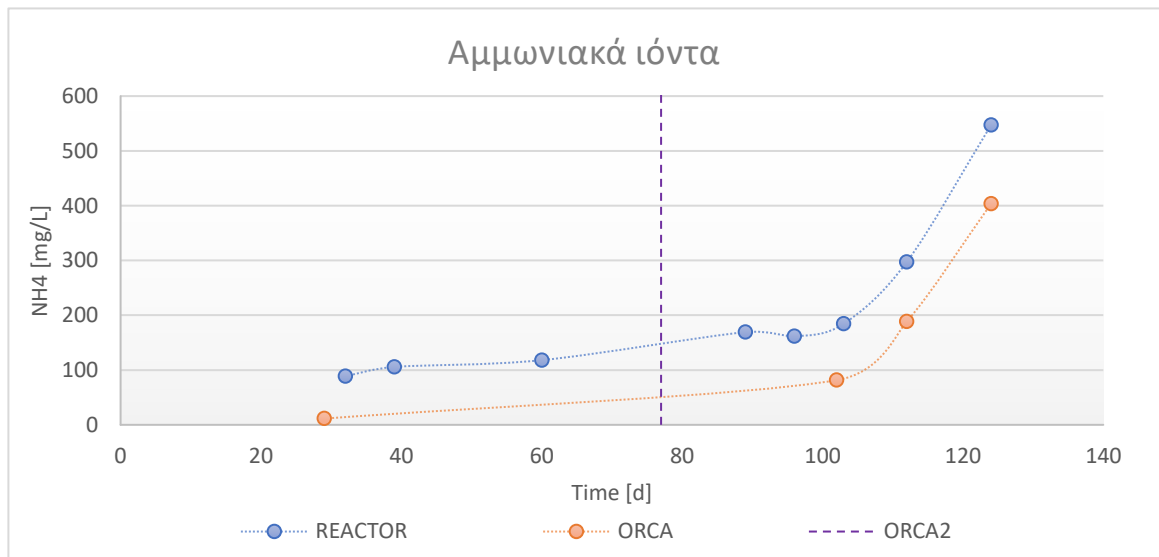
Πίνακας 21. Συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου εντός του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Day	32	39	60	89	96	103	112	124
<b>NH<sub>4</sub>-N [mg/L]</b>	88.7	105.6	118.0	169.1	161.5	184.5	297.1	547.0

Οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών είναι ιδιαίτερα χαμηλές, γεγονός που εξηγεί την χαμηλή αλκαλικότητα και το χαμηλό pH (κοντά στο κατώτατο όριο). Σε αυτό οφείλεται το χαμηλό

πρωτεϊνικό περιεχόμενο του υποστρώματος, του οποίου ο λόγος C/N είναι πολύ υψηλότερος από τα βέλτιστα για την βακτηριακή λειτουργία (πίνακας 15). Το αμμωνιακό περιεχόμενο των τελευταίων ημερών στον αντιδραστήρα είναι υψηλότερο, όπως και στην ORCA<sub>ef2</sub>, όπου είχε μειωθεί ταυτόχρονα και ο λόγος C/N, πλησιάζοντας στη βέλτιστη τιμή. Λόγω των χαμηλών επιπέδων των αμμωνιακών ιόντων, δεν υπάρχει ο κίνδυνος παρεμπόδισης του αντιδραστήρα από αυτά.

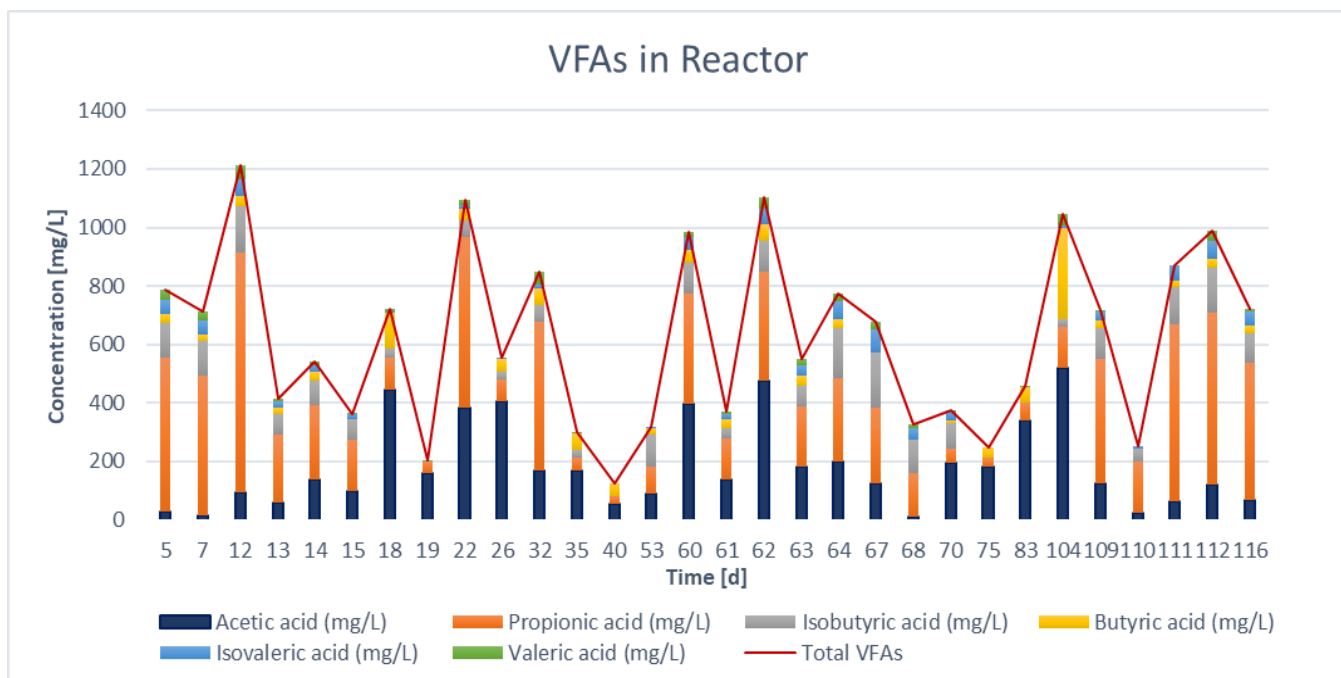
Στο διάγραμμα 15 παρατίθενται οι περιεκτικότητες των αμμωνιακών ιόντων στον αντιδραστήρα και στην ORCA. Παρατηρείται ότι οι δυο καμπύλες έχουν όμοια συμπεριφορά και πορεία. Συνεπώς, το αμμωνιακό περιεχόμενο της τροφοδοσίας επηρεάζει άμεσα την αναερόβια ιλύ.



Διάγραμμα 15. Αμμωνιακά ιόντα στην ORCA και στον αντιδραστήρα. Η μπλε διακεκομμένη ευθεία σηματοδοτεί την αλλαγή του HRT από 40d σε 30d, δηλαδή το τέλος της 1<sup>ης</sup> και την έναρξη της 2<sup>ης</sup> φάσης, και η πράσινη διακεκομμένη ευθεία την αλλαγή από 30d σε 20d, δηλαδή έναρξη της 3<sup>ης</sup> φάσης. Η μωβ διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην πρώτη μέρα λειτουργίας της νέας μονάδας ORCA<sub>2</sub>.

#### 4.3.5. VFAs

Οι συγκεντρώσεις των VFAs του αντιδραστήρα, όπως προσδιορίζονταν από τον αέριο χρωματογράφο, απεικονίζονται παρακάτω.

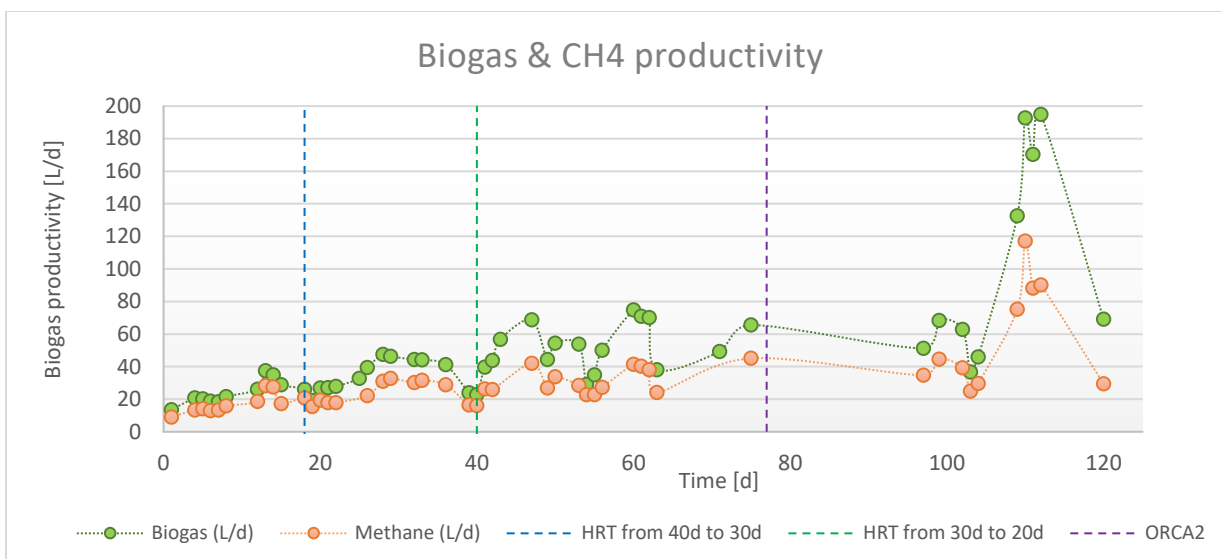


Διάγραμμα 16. Οι συγκεντρώσεις των VFAs στον αναερόβιο αντιδραστήρα.

Τα παραγόμενα κατά την οξεογένεση VFAs βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Το οξικό οξύ βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η μέγιστη τιμή που λαμβάνει είναι 446 mg/L, ενώ σε πολλές περιπτώσεις δεν υπερβαίνει τα 100 mg/L. Από την άλλη, το προπιονικό οξύ εμφανίζεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις και είναι το επικρατέστερο λιπαρό οξύ στο 60% των δειγμάτων. Λαμβάνοντας υπόψη αυτή τη σχέση συγκεντρώσεων οξικού και προπιονικού οξέος, καθώς και ότι το pH κυμαίνεται σε ουδέτερες τιμές, βγαίνει το συμπέρασμα ότι η μερική πίεση του υδρογόνου στον αντιδραστήρα είναι υψηλότερη από την απαραίτητη για την μετατροπή του προπιονικού προς οξικό οξύ, με αποτέλεσμα να ευνοείται η παραγωγή του πρώτου. Η διατήρηση των κατάλληλων επιπέδων υδρογόνου είναι καθήκον των υδρογονοχρηστών μεθανογόνων. Συνεπώς, οι μεθανογόνοι δεν λειτουργούν σωστά. Τα υπόλοιπα VFAs παρευρίσκονται σε ακόμα χαμηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ κάποιες φορές δεν εμφανίζονται καν. Συγκεκριμένα, το ισοβουτυρικό έχει μηδενική περιεκτικότητα για το 31% των δειγμάτων, το βουτυρικό 40.5%, το ισοβαλερικό 35.7% και το βαλερικό για το 42.9%. Γενικώς, τα χαμηλά επίπεδά τους αποτελούν ένδειξη καλής λειτουργίας του αντιδραστήρα και έλλειψης κινδύνου παρεμπόδισης από αυτά. Από την άλλη όμως, ως πρόδρομες ενώσεις του μεθανίου, φανερώνουν χαμηλή παραγόμενη ποσότητα αυτού.

#### 4.3.6. Παραγωγικότητα Βιοαερίου & Μεθανίου

Το βιοαέριο και το μεθάνιο, που παράγονται κατά την αναερόβια χώνευση, απεικονίζονται στο Διάγραμμα 17.



Διάγραμμα 17. Παραγωγικότητα βιοαερίου και μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση. Η μπλε διακεκομμένη ευθεία σηματοδοτεί την αλλαγή του HRT από 40d σε 30d, δηλαδή το τέλος της 1<sup>ης</sup> και την έναρξη της 2<sup>ης</sup> φάσης, και η πράσινη διακεκομμένη ευθεία την αλλαγή από 30d σε 20d, δηλαδή έναρξη της 3<sup>ης</sup> φάσης. Η μωβ διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην πρώτη μέρα λειτουργίας της νέας μονάδας ORCA<sub>2</sub>.

Πίνακας 22. Η μέση παραγωγικότητα βιοαερίου και μεθανίου στις τρεις φάσεις της αναερόβιας χώνευσης, με τις σχετικές αποκλίσεις των μέσων. Ακόμα, καταγράφεται η ποσοστιαία σύσταση του βιοαερίου σε μεθάνιο με την τυπική του απόκλιση.

	Biogas [L/d]	CH <sub>4</sub> [L/d]	% CH <sub>4</sub>
<b>Φάση 1</b>	24.3 ± 28.6%	17.4 ± 33.2%	70.9 ± 7.8%
<b>Φάση 2</b>	34.2 ± 28.2%	23.3 ± 28.6%	68.6 ± 8.1%
<b>Φάση 3</b>	71.9 ± 63.6%	42.4 ± 57.3%	62.4 ± 11.8%

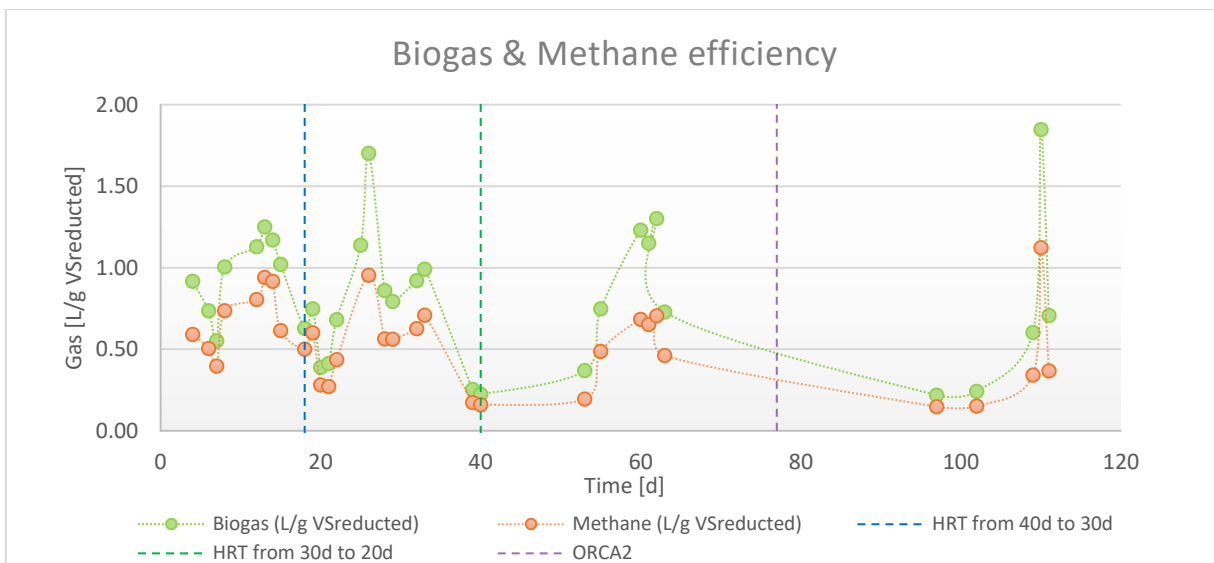
Το μεθάνιο αποτελεί το βασικό συστατικό του βιοαερίου, όπως είναι εμφανές από τον Πίνακα 22. Καταλαμβάνει από 62.4% μέχρι 70.9% του παραγόμενου αερίου καθ' όλη την αναερόβια διεργασία. Στο σύνολο της χώνευσης, το μεθάνιο αποτελεί το 65.4% του βιοαερίου.

Οι καμπύλες του βιοαερίου και του μεθανίου έχουν όμοια μορφή. Ωστόσο, κάθε φάση διαφέρει ως προς την παραγωγικότητα τους. Κατά την πρώτη φάση, το μεθάνιο αποτελεί το 70.9% του βιοαερίου. Τα δυο αέρια εμφανίζουν σταθερή, αλλά χαμηλή παραγωγικότητα. Η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου είναι 37.5 L biogas/d και 28.3 L CH<sub>4</sub>/d αντίστοιχα, με ποσοστό μεθανίου 75.3%. Παρόμοια αποτελέσματα εμφανίζονται και στην 2<sup>η</sup> φάση, όπου η μέση ποσοστιαία σύσταση του βιοαερίου σε μεθάνιο είναι 68.6%, λίγο χαμηλότερη. Η συνολική παραγωγικότητα όμως των αερίων έχει αυξηθεί, με μέγιστες ογκομετρικές ροές 47.6 L biogas/d και 32.8 L CH<sub>4</sub>/d. Η 3<sup>η</sup> φάση διακρίνεται από υψηλότερες παραγωγικότητες και μεγάλες διακυμάνσεις. Ωστόσο, το ποσοστό του μεθανίου είναι το χαμηλότερο των τριών φάσεων - 62.4%. Το πρώτο διάστημα, μέχρι την 105<sup>η</sup> μέρα, το βιοαέριο εμφανίζει συνεχείς σταδιακές αυξομειώσεις σε μεγάλο εύρος, πλάτους 46 L biogas/d. Ούτε το μεθάνιο παραμένει σταθερό, κυμαίνεται όμως σε μικρότερο εύρος, πλάτους 23 L CH<sub>4</sub>/d. Εκείνο το διάστημα, οι μέσες παραγωγικότητες είναι 52.8 L biogas/d και 31.8 L CH<sub>4</sub>/d, εμφανέστατα υψηλότερες από των

προηγούμενων φάσεων, με αντίστοιχο μέσο ποσοστό μεθανίου 63%. Στη συνέχεια, παρατηρείται μια βραχυπρόθεσμη ραγδαία αύξηση στην παραγωγικότητα – μέσα σε διάστημα 5 ημερών, η παραγωγικότητα του βιοαερίου αυξάνεται 190% και αντίστοιχα του μεθανίου 153%. Από την άλλη, το ποσοστό του μεθανίου εκείνη την περίοδο σημείωσε πτώση (61.5%), όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τη μεγάλη διαφορά των καμπυλών. Αυτά τα επίπεδα διατηρήθηκαν για πολύ μικρή περίοδο, στο τέλος της οποίας μειώθηκαν πάλι ραγδαία. Έτσι, οι μέσες παραγωγικότητες διαμορφώθηκαν στα 102.5 L biogas/d και 57.4 L CH<sub>4</sub>/d. Η τελευταία πτώση προκλήθηκε από την αδυναμία τροφοδοσίας του συστήματος τις τελικές μέρες λειτουργίας της διάταξης.

Οι χαμηλές παραγωγικότητες των δυο πρώτων φάσεων οφείλονται στις μικρές οργανικές φορτίσεις, όπως αυτές αναγράφονται στον Πίνακας 18. Όπως το OLR της 2<sup>ης</sup> φάσης είναι υψηλότερο από της 1<sup>ης</sup>, έτσι και το βιοαέριο και το μεθάνιο παράγονται περισσότερο κατά τη διάρκειά της. Το OLR της 3<sup>ης</sup> φάσης είναι πολλαπλάσιο των προηγούμενων, εξηγώντας έτσι την υψηλότερη παραγωγή αερίων. Ενδιαφέρον αποτελεί ο υπολογισμός του OLR στα δυο τμήματα της 3<sup>ης</sup> φάσης – μέχρι και από την 105<sup>η</sup> μέρα, οπότε γίνεται η ραγδαία άνοδος της παραγωγής. Μέχρι την 105<sup>η</sup> μέρα, το OLR είναι 1.28 g VS/Ld (ή 0.13 g sCOD/Ld) και έπειτα 2.58 g VS/Ld (ή 0.32 g sCOD/Ld). Η μεταξύ τους διαφορά είναι εμφανέστατη – σχεδόν διπλασιάζεται η οργανική φόρτιση μετά τις 105 μέρες, προκαλώντας μια απότομη και μεγάλη αύξηση στην παραγωγικότητα βιοαερίου και μεθανίου (190% και 153% αντίστοιχα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω). Η παρατηρούμενη μεταβολή του OLR προήλθε από τα πιο συμπυκνωμένα χαρακτηριστικά της ORCA<sub>ef2</sub> και από τον τρόπο λειτουργίας της, τα οποία έχουν αναλυθεί στην προηγούμενη ενότητα. Επομένως, η οργανική φόρτιση συσχετίζεται θετικά με τη παραγωγικότητα των αερίων, αλλά αρνητικά με το ποσοστό που καταλαμβάνει το μεθάνιο στο βιοαέριο.

Πολύ χρήσιμες πληροφορίες για την κατανόηση της απόδοσης της χώνευσης δίνει η αποδοτικότητα του βιοαερίου και του μεθανίου ως προς τα μετατρεπόμενα VS. Αποτελεί δείκτη της ικανότητας του οργανικού υποστρώματος, που καταναλώνεται από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς, να μετατρέπεται σε μεθάνιο. Η συμπεριφορά του μεγέθους παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 18.



Διάγραμμα 18. Αποδοτικότητα του καταναλωμένου υποστρώματος προς βιοαέριο και μεθάνιο. Η μπλε διακεκομμένη ευθεία σηματοδοτεί την αλλαγή του HRT από 40d σε 30d, δηλαδή το τέλος της 1<sup>ης</sup> και την έναρξη της 2<sup>ης</sup> φάσης, και η πράσινη διακεκομμένη ευθεία την αλλαγή από 30d σε 20d, δηλαδή έναρξη της 3<sup>ης</sup> φάσης. Η μωβ διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην πρώτη μέρα λειτουργίας της νέας μονάδας ORCA<sub>2</sub>.

Οι αποδοτικότητες του βιοαερίου και του μεθανίου ανά καταναλισκόμενο οργανικό υπόστρωμα βρίσκονται σε ικανοποιητικά επίπεδα, συγκρίνοντας με βιβλιογραφικές τιμές. Διακρίνονται αρκετές τοπικές διακυμάνσεις. Η πιο σταθερή συμπεριφορά ως προς το υπόστρωμα εμφανίζεται κατά την 1<sup>η</sup> φάση. Οι μέσες αποδοτικότητες του υποστρώματος για το βιοαέριο και το μεθάνιο είναι 0.93 L biogas/gVS<sub>reduced</sub> και 0.67 L CH<sub>4</sub>/gVS<sub>reduced</sub>, με σχετικές αποκλίσεις 24.9% και 27.2%, αντίστοιχα. Η διασπορά των δεδομένων των υπόλοιπων φάσεων υπερβαίνει το 50%, ενώ οι μέσες αποδοτικότητες, ιδίως του μεθανίου, είναι πιο χαμηλές, με μέσες αποδοτικότητες 0.76 και 0.88 L biogas/gVS<sub>reduced</sub> για τη 2<sup>η</sup> και 3<sup>η</sup> φάση αντίστοιχα και 0.48 L biogas/gVS<sub>reduced</sub> ομοίως και για τις δυο. Άρα, η βιομετατροπή του οργανικού υλικού δεν είναι σταθερή ακόμα και έπειτα από 4 μήνες λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα, το οποίο σημαίνει ότι ο μικροβιακός πληθυσμός του συστήματος δεν κατάφερε να εγκλιματιστεί ποτέ στο τροφοδοτούμενο υπόστρωμα. Η κύρια ευθύνη αυτής της αδυναμίας αποδίδεται στα μεταβαλλόμενα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας.

Η συνολική ποσότητα μεθανίου, που καταμετρήθηκε ότι παράχθηκε κατά την αναερόβια χώνευση, είναι 1490 L. Στην πραγματικότητα, είναι παραπάνω. Η απόδοση θερμότητας του καθαρού μεθανίου είναι 35.8 kJ/L. Συνεπώς, εάν το μεθάνιο είχε συλλεχθεί και απομονωθεί, θα απέδιδε ενέργεια 53.3 MJ. Το σύνολο του παραγόμενου βιοαερίου, συνολικού όγκου 2581 L και απόδοσης θερμότητας 26 kJ/L, θα μπορούσε να αποδώσει έως και 67.1 MJ.



## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το πρώτο διάστημα λειτουργίας της ORCA αποτέλεσε την περίοδο εγκλιματισμού των μικροοργανισμών της στα υπολείμματα τροφίμων. Παρατηρήθηκε ότι κατά την επεξεργασία ενός υποστρώματος και την υδρόλυσή του, το pH μειώνεται σταδιακά σε όξινα επίπεδα. Παράλληλα η συγκέντρωση των στερεών εμφανίζει ελάττωση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, ενώ το ολικό COD αρχικά αυξάνεται μέχρι μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια, μειώνεται. Αυτό το μέγιστο λαμβάνεται μεταξύ της πρώτης και δεύτερης ώρας επεξεργασίας. Συνεπώς, μέχρι εκείνη τη στιγμή οι μικροοργανισμοί βρίσκονται στην εκθετική φάση ανάπτυξης και ύστερα μπαίνουν στη φάση στασιμότητας, όπου πλέον το υπόστρωμα έχει καταναλωθεί σημαντικά και η παραγωγή μικρότερων μορίων είναι πολύ πιο αργή και αραιή. Μάλιστα, έπειτα από 24 ώρες εμφανίζεται να έχει καταναλωθεί όλο το υπόστρωμα από τους μικροοργανισμούς, αφού η εκροή είναι διαυγής, έχει ουδέτερο pH και ελάχιστο COD. Η ORCA<sub>ef</sub> έχει υψηλό ποσοστό πτητικών προς ολικά στερεά ( $VS/TS > 90\%$ ), το οποίο σημαίνει ότι παράγει κυρίως βιοαποικοδομήσιμα υλικά. Αυτή η περίοδος εγκλιματισμού ήταν κρίσιμη, ώστε να σταθεροποιηθεί ως έναν βαθμό η εκροή ως προς τα χαρακτηριστικά της.

Η κανονική φάση λειτουργίας της ORCA OG25 (ORCA<sub>1</sub>) διήρκησε για 76 μέρες και έκτοτε αντικαταστάθηκε από το νέο, αναβαθμισμένο μοντέλο ORCA IUGIS (ORCA<sub>2</sub>). Διαπιστώθηκε ότι το βιολογικό σύστημα της ORCA αποτελείται από ζυμωτικούς μικροοργανισμούς, οι οποίοι βιοαποικοδομούν τα οργανικά υλικά των υπολειμμάτων τροφίμων, τα υδρολύουν ως ένα βαθμό και τέλος, ζυμώνουν τα υδρολυμένα μικρομόρια προς πτητικά λιπαρά οξέα, γαλακτικό οξύ και αιθανόλη. Η εκροή είναι υψηλής υγρασίας (>94% w/w) – ένα υδατικό μίγμα σακχάρων και υδατανθράκων, πρωτεϊνών και αμινοξέων, λιπών, λιπαρών οξέων και αλκοολών. Το στερεό περιεχόμενο της ORCA είναι κυρίως οργανικό, με τα πτητικά στερεά να αποτελούν τουλάχιστον το 89% των ολικών στερεών. Ωστόσο, μόνο ένα μικρό μέρος τους είναι άμεσα βιοαποδομήσιμο. Συγκεκριμένα, τα υδρολυμένα βιομόρια χαμηλού μοριακού βάρους (αμινοξέα, ολιγοσακχαρίτες, LCFAs), τα οποία εκφράζονται από το διαλυτό COD, δεν αποτελούν περισσότερο από το 40% των ολικών οργανικών.

Η παρουσία μονοσακχαριτών (γλυκόζη, φρουκτόζη) και αναγωγικών σακχάρων στην ORCA<sub>ef</sub> είναι ιδιαίτερα περιορισμένη, καθώς, από τη μια, καταναλώνονται κατά τη ζύμωση για την παραγωγή πυροσταφλικού οξέος (πρόδρομη ένωση των VFAs) και από την άλλη, η ολική υδρόλυση των υδατανθράκων δεν επιτυγχάνεται σε μεγάλο βαθμό. Επιπλέον, η ORCA<sub>ef1</sub> χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλό λόγο C/N, λόγω του μικρού περιεχομένου της σε πρωτεΐνες και του πολύ υψηλότερου σε υδατάνθρακες και λιπίδια, ενώ τα χαμηλά επίπεδα αμμωνιακού αζώτου φανερώνουν περιορισμένη διάσπαση των πρωτεϊνών. Να σημειωθεί ότι οι προσδιοριζόμενες λιπιδικές συγκεντρώσεις στην ORCA<sub>ef1</sub> υπόκεινται πολλών σφαλμάτων κατά τη δειγματοληψία, με συνέπεια να μην είναι αξιόπιστες. Αυτά τα σφάλματα ελαχιστοποιούνται κατά τη δειγματοληψία της ORCA<sub>ef2</sub>, καθιστώντας τα αντίστοιχα αποτελέσματα πιο αντιπροσωπευτικά. Ακόμα, οι ζυμωτικοί μικροοργανισμοί της ORCA παράγουν VFAs. Το βασικό πτητικό λιπαρό οξύ είναι το οξικό (56.8% w/w VFAs) και ακολουθούν το προπιονικό και το βουτυρικό οξύ (21.3% και 14% w/w VFAs αντίστοιχα).

Η ORCA<sub>ef2</sub> εμφανίζει κάποιες διαφορές συγκριτικά με την ORCA<sub>ef1</sub>. Αρχικά, η ογκομετρική παροχή του νερού είναι χαμηλότερη, με αποτέλεσμα να είναι πιο συμπυκνωμένη. Αυτή η συμπύκνωση οδηγεί στη μεγαλύτερη κατά βάρος παρουσία στερεών (TS, VS), καθώς και VFAs,

τα οποία προκαλούν την οξύνιση της εκροής, δηλαδή το pH γίνεται πιο όξινο. Επιπλέον, τα υδρολυμένα μικρομόρια, τα οποία εκφράζονται από το διαλυτό COD, εντοπίζονται σε διπλάσια συγκέντρωση στην ORCA<sub>ef2</sub>. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στη συμπύκνωσή της είτε στην παρατεταμένη επαφή των FW με τους μικροοργανισμούς, λόγω της παραμονής τους εντός της ORCA για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Ακόμα, προκύπτουν υψηλότερες συγκεντρώσεις TKN, αμμωνιακών και λιπιδίων ανά μονάδα VS, αλλά ταυτόχρονα χαμηλότερος λόγος C/N. Από την άλλη, τα αναγωγικά και τα λοιπά σάκχαρα εντοπίζονται πλέον σε ίχνη, πιθανότατα λόγω του μεγαλύτερου βαθμού μετατροπής προς σε ζυμωτικά προϊόντα (γαλακτικό οξύ και αιθανόλη, VFAs), οι συγκεντρώσεις των οποίων είναι αυξημένες. Ωστόσο, το ποσοστό των οργανικών προς τα ολικά στερεά (VS/TS) είναι ελαφρώς χαμηλότερο, όπως και ο λόγος sCOD/tCOD.

Τελικά, η ORCA αποτελεί μια καλή μέθοδο προκατεργασίας υπολειμμάτων τροφίμων. Το προϊόν της είναι ιδανικό για αναερόβια χώνευση, περιέχοντας ουσίες κατάλληλες για την άμεση δράση των μικροοργανισμών κάθε σταδίου της. Το οξικό οξύ μετατρέπεται απευθείας σε μεθάνιο από τους μεθανογόνους, ενώ τα υπόλοιπα VFAs μετατρέπονται σε οξικό οξύ στο προηγούμενο στάδιο της οξικογένεσης. Τα υδρολυμένα βιομόρια, η παρουσία των οποίων είναι σημαντική παρά το σχετικά μικρό ποσοστό τους στα ολικά, καταναλώνονται από τα οξεογόνα βακτήρια, ενώ παράλληλα τα υδρολυτικά ένζυμα διασπούν τα σχετικά υδρολυμένα μεγάλα βιομόρια. Άρα, με την είσοδό της στον αναερόβιο αντιδραστήρα, ξεκινά ταυτόχρονα η δράση όλων των βακτηρίων.

Σημαντικό είναι να αξιολογηθεί η βιωσιμότητα της λειτουργίας κάθε μονάδας ORCA. Η ORCA<sub>1</sub> καταναλώνει ημερησίως πολύ μεγάλη ποσότητα νερού – περίπου 800 L/d. Καταφέρνει, όμως, να επεξεργαστεί πλήρως τα υπολείμματα τροφίμων σε λιγότερο από 24h. Αντίθετα, η ORCA<sub>2</sub> καταναλώνει ελάχιστη ποσότητα νερού, σχεδόν 1.5 L ημερησίως, απαιτεί όμως περισσότερες από 24h για την ίδια ποσότητα υπολειμμάτων τροφίμων. Συνεπώς, από περιβαλλοντική άποψη, η ORCA<sub>2</sub> υπερτερεί. Ωστόσο, από άποψη απόδοσης, χρόνου και μεγέθους επεξεργαζόμενου αποβλήτου υπερτερεί η ORCA<sub>1</sub>.

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας λειτουργεί με ένα σταθερό pH ίσο με  $6.96 \pm 3\%$ , το οποίο είναι εντός των επιτρεπτών ορίων για την αναερόβια χώνευση και βέλτιστο για τη μεθανογένεση. Άρα, η ικανότητα αυτορρύθμισης του συστήματος είναι επαρκής. Η αμμωνιακή περιεκτικότητα της τροφοδοσίας είναι αλληλένδετη με του αντιδραστήρα. Έτσι, η χαμηλή περιεκτικότητα πρωτεϊνών και αμμωνιακών στην τροφοδοσία οδηγεί σε χαμηλά επίπεδα αμμωνιακού αζώτου στον αντιδραστήρα, αποφεύγοντας τον κίνδυνο παρεμπόδισης. Από την άλλη, λόγω της έλλειψης αμμωνίας, ο χωνευτήρας έχει περιορισμένη ικανότητα να παράγει επαρκή αλκαλικότητα, με αποτέλεσμα να βρίσκεται υπό των βέλτιστων ορίων. Μόνο το τελευταίο διάστημα κατάφερε να φτάσει στα επιθυμητά επίπεδα, όταν η τροφοδοσία είχε υψηλότερο αζωτούχο περιεχόμενο και ταυτόχρονα παράγονταν περισσότερα αμμωνιακά ιόντα. Ωστόσο, αυτή η αύξηση στην αλκαλικότητα δεν συνοδεύτηκε με αύξηση του pH, όπως θα αναμενόταν. Αντίθετα, εμφανίστηκε μικρή πτώση, πιθανότατα λόγω του πιο υψηλού περιεχομένου της τροφοδοσίας σε VFAs, καθώς και της συσσώρευσης των VFAs που προκύπτουν κατά την υδρόλυση.

Τα ολικά και τα πτητικά στερεά της εκροής του αντιδραστήρα παραμένουν σχετικά σταθερά καθ' όλη τη διάρκεια της χώνευσης. Ο χωνευτήρας καταφέρνει να απομακρύνει το 82.2% των τροφοδοτούμενων πτητικών στερεών, σταθεροποιώντας με επιτυχία το βιοαπόβλητο. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και το COD, η εξερχόμενη συγκέντρωση του οποίου, παρά τις τοπικές

διακυμάνσεις κυρίως λόγω της ασταθούς συγκέντρωσης του στην τροφοδοσία, καταφέρνει να διατηρείται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Το σύστημα καταφέρνει να απομακρύνει το μεγαλύτερο μέρος αυτού, επιτυγχάνοντας μετατροπή του ολικού COD κατά 78.7% και του διαλυτού COD κατά 73.4%. Συνεπώς, η  $ORCA_{ef}$  αποτελείται από εύκολα βιοαποδομήσιμα οργανικά υλικά, ικανά να αξιοποιηθούν σε μεγάλο βαθμό από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς. Ωστόσο, τα ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά των πτητικών στερεών (62% TS) και του διαλυτού COD (38% tCOD) στην εκροή, καθιστούν χρήσιμη την επαναρροή της στον αντιδραστήρα ή την αύξηση του HRT, ώστε να αξιοποιηθεί το οργανικό περιεχόμενο.

Οι συγκεντρώσεις των VFAs είναι αρκετά χαμηλές στον αντιδραστήρα, αποφεύγοντας έτσι τον κίνδυνο παρεμπόδισης. Το επικρατέστερο οξύ είναι το προπιονικό και ακολουθούν το οξικό με το ισοβουτυρικό. Τα υπόλοιπα βρίσκονται σε πολύ χαμηλότερες περιεκτικότητες. Η κυριαρχία του προπιονικού οξέος έναντι του οξικού σημαίνει ότι οι υδρογονοχρήστες μεθανογόνοι δεν καταναλώνουν αποδοτικά το υδρογόνο, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πίεσή του, ευνοώντας την αντίθετη πορεία της αντίδρασης της οξικογένεσης.

Το βιοαέριο, που παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση, αποτελείται κατά 65.4% από μεθάνιο, μια περιεκτικότητα πολύ ικανοποιητική. Η παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου επηρεάζεται άμεσα από την οργανική φόρτιση, η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη με τον χρόνο παραμονής. Αύξηση του OLR, λόγω μεγαλύτερης ποσότητας τροφοδοτούμενου υποστρώματος, προκαλεί αύξηση στην παραγωγικότητα. Ακόμα, ενισχύεται η απομάκρυνση των στερεών και των COD. Από την άλλη, η αποδοτικότητα των πτητικών στερεών σε βιοαέριο και μεθάνιο ελαττώνεται, προκαλώντας μείωση της ποσοστιαίας σύστασης σε μεθάνιο. Μάλιστα, η αποδοτικότητα ήταν η μέγιστη όταν ο χρόνος παραμονής ήταν 40 μέρες και η οργανική φόρτιση ελάχιστη. Προς το τέλος της χώνευσης, παρουσιάστηκε μια μεγάλη και απότομη αύξηση της παραγωγικότητας, φτάνοντας μέγιστη παραγωγή 195 L/d βιοαερίου, με 90 L/d μεθάνιο. Αυτή η ακραία συμπεριφορά προήλθε από αντίστοιχη αύξηση του οργανικού φορτίου της  $ORCA_{ef2}$ . Ο καταμετρούμενος όγκος αερίων του αναερόβιου αντιδραστήρα ήταν 1490 L μεθανίου και 2581 L βιοαερίου, τα οποία είχαν τη δυνατότητα να αποδώσουν 53.3 MJ και 67.1 MJ αντίστοιχα.

Ενδιαφέρον προξενεί η σύγκριση της αποδοτικότητας του αντιδραστήρα όταν τροφοδοτούταν η  $ORCA_{ef1}$  και η  $ORCA_{ef2}$  με όμοιο χρόνο παραμονής (HRT = 20d). Αρχικά, με τη δεύτερη τροφοδοσία, η ογκομετρική οργανική φόρτιση ήταν διπλάσια. Φυσικό αποτέλεσμα ήταν οι υψηλότερες παραγωγικότητες βιοαερίου και μεθανίου. Επιπλέον, ο χωνευτήρας πέτυχε μεγαλύτερη μείωση του οργανικού φορτίου, άρα σταθεροποίηση του αποβλήτου. Ωστόσο, οι παραγωγικότητες αέριων προϊόντων ήταν χαμηλότερες ανά μονάδα απομακρυνόμενων πτητικών στερεών, το οποίο σημαίνει μικρότερη ικανότητα βιομετατροπής του οργανικού υλικού. Ακόμα, οι αυξημένες ποσότητες VFAs στην  $ORCA_{ef2}$  προκάλεσαν πτώση του pH του αντιδραστήρα κάτω από 6.8 – το κατώτατο βέλτιστο όριο για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, - χωρίς όμως να συσσωρεύονται. Συνεπώς, ο διπλασιασμός της οργανικής φόρτισης σε συνδυασμό με σημαντικές ποσότητες VFAs σε αυτή, προκαλούν μικρή παρεμπόδιση στη μεθανογένεση.

Λαμβάνοντας όλα τα παραπάνω υπόψη, πιο συμφέρουσα μονάδα προεπεξεργασίας υπολειμμάτων τροφίμων για αναερόβια χώνευση αποτελεί η  $ORCA_2$ . Υπερτερεί, αρχικά, περιβαλλοντικά, καθώς καταναλώνει πολύ λίγο νερό, και παράγει περισσότερο βιοαέριο και μεθάνιο, άρα έχει μεγαλύτερη απόδοση ενέργειας.

## 6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η λειτουργία ενός CSTR εργαστηριακής κλίμακας για την παραγωγή βιοαερίου με χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα υδρολυμένα απορρίμματα τροφίμων. Θα ήταν χρήσιμη η κλιμάκωση του μεγέθους του αντιδραστήρα, ώστε να διερευνηθούν οι παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν την αποδοτικότητα της διεργασίας κατά την αύξηση του ενεργού όγκου του. Η συγκεκριμένη έρευνα θα ήταν δυνατό να διεξαχθεί μέσω εργαστηριακών πειραμάτων σε αντιδραστήρες μεγαλύτερου όγκου, αλλά και μέσω προσομοίωσης της διεργασίας με τη χρήση υπολογιστικών εργαλείων.

Ενδιαφέρουσα, ακόμα, θα ήταν η εφαρμογή της διεργασίας σε θερμόφιλο εύρος θερμοκρασιών και η σύγκριση των δυο μεθόδων.

Επιπλέον, προτείνεται η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου για την περιγραφή της κινητικής της αναερόβιας διεργασίας, με βάση τα πειραματικά, αλλά και τα βιβλιογραφικά δεδομένα, με σκοπό την πλήρη κατανόηση της λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Όσον αφορά την ORCA, θα ήταν επιθυμητή η ανάλυση του μικροβιακού διαλύματος, με σκοπό την ταυτοποίηση των ειδών των περιεχόμενων μικροοργανισμών, καθώς και της επακριβής λειτουργίας τους. Εναλλακτικά, η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου της κινητικής των μικροοργανισμών θα εξυπηρετούσε στην πλήρη κατανόηση του τρόπου λειτουργίας της. Για το σκοπό αυτό, πρέπει να γίνεται επακριβής ανάλυση της σύστασης των τροφοδοτούμενων απορριμμάτων τροφίμων, τροφοδοσία διαφορετικών ποσοτήτων κάθε φορά, λήψη τακτικών δειγμάτων για ικανό χρονικό διάστημα, ώστε να αποδομηθεί πλήρως και ανάλυση των κατάλληλων χαρακτηριστικών.

Η χωνεμένη ιλύς περιέχει αρκετή ποσότητα οργανικών, όπως προσδιορίστηκε. Συνεπώς, θα ήταν χρήσιμη η ανακύκλωσή της, ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη αποδοτικότητα βιοαερίου. Εναλλακτικά, θα μπορούσε να μελετηθεί η μετέπειτα επεξεργασία και η αξιοποίηση της χωνεμένης ιλύος, ώστε να καταστεί ικανή να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα.

Τέλος, αντικείμενο μελέτης θα μπορούσε να αποτελέσει η συλλογή του παραγόμενου βιοαερίου και η αναβάθμισή του, καθώς το αντίστοιχο της παρούσας διπλωματικής εργασίας διέφευγε ελεύθερο στην ατμόσφαιρα.

## 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Akindele, A. A. (2016). *The Effects of Ammonia on Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes*. University of Ottawa.
- Akunna, J. C. (2018). *Anaerobic Waste- Wastewater Treatment and Biogas Plants: A Practical Handbook* (1st ed.). Taylor & Francis Group.
- APHA. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20th ed.). Washington, DC: American Public Health Association.
- BeMiller, J. N. (2010). Carbohydrate Analysis. In S. S. Nielsen (Ed.), *Food Analysis*. <https://doi.org/10.1038/1841347a0>
- Braguglia, C. M., Gallipoli, A., Gianico, A., & Pagliaccia, P. (2018). Anaerobic bioconversion of food waste into energy: A critical review. *Bioresource Technology*, 248, 37–56. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.145>
- BUCHI. (2013). *Application Note No. 118 / 2013: TKN determination in water and waste water*.
- CEC. (2017). *Characterization and Management of Food Loss and Waste in North America*. Retrieved from <http://foodsustainability.eiu.com/food-loss-and-waste/>
- Climenhaga, M., & Banks, C. (2008). Anaerobic digestion of catering wastes: effect of micronutrients and retention time. *Water Science and Technology*, 57(5), 687–692.
- Daud, M. K., Rizvi, H., Akram, M. F., Ali, S., Rizwan, M., Nafees, M., & Jin, Z. S. (2018). *Review of Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor Technology : Effect of Different Parameters and Developments for Domestic Wastewater Treatment. 2018*.
- de Lemos Chernicharo, C. A. (2015). Anaerobic Reactors. In *Water Intelligence Online* (Vol. 6). <https://doi.org/10.2166/9781780402116>
- EBMUD. (2008). *Anaerobic Digestion of Food Waste*. Retrieved from <http://www.epa.gov/region9/organics/ad/EBMUDFinalReport.pdf>
- Ersahin, M. E., & Ozgun, H. (n.d.). *Anaerobic Treatment of Industrial Effluents : An Overview of Applications*.
- FAO. (2011). *Global food losses and food waste*. <https://doi.org/10.1098/rstb.2010.0126>
- FAO. (2019). Sustainable Development Goals: SDG Indicator 12.3.1 - Global food losses. Retrieved from <http://www.fao.org/sustainable-development-goals/indicators/12.3.1/en/>
- FAO, Eurobarometer, & EPRS. (2012). Food waste: the problem in the EU in numbers [infographic]. Retrieved from [http://www.europarl.europa.eu/resources/library/images/20170512PHT74421/20170512\\_PHT74421\\_original.jpg](http://www.europarl.europa.eu/resources/library/images/20170512PHT74421/20170512_PHT74421_original.jpg)
- FDA. (2019). Listing of Specific Substances Affirmed as GRAS; Sec. 184.1061 Lactic acid. In *21 C.F.R.* Retrieved from <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=184.1061>
- Foladori, P. (2015). Sludge Reduction Technologies in Wastewater Treatment Plants. In *Water Intelligence Online* (Vol. 9). <https://doi.org/10.2166/9781780401706>

- Gao, A., Tian, Z., Wang, Z., Wennersten, R., & Sun, Q. (2017). Comparison between the Technologies for Food Waste Treatment. *Energy Procedia*, 105, 3915–3921. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.811>
- Ghosh, S., & Pohland, F. G. (1974). Kinetics of substrate assimilation and product formation in anaerobic digestion. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 46(4), 748–759.
- group10nervoussystemxhs.weebly.com/methanotrix-soehngenii.html. (n.d.).
- Khanal, S. K., Giri, B., Nitayavardhana, S., & Gadhamshetty, V. (2017). 10 - *Anaerobic Bioreactors/Digesters: Design and Development*. 261–279. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63665-2.00010-2>
- Kim, H. J., Kim, S. H., Choi, Y. G., & Kim, G. D. (2006). Effect of enzymatic pretreatment on acid fermentation of food waste. *J Chem Technol Biotechnol*, 81, 974–980. <https://doi.org/10.1002/jctb>
- Kosseva, M. R. (2009). Processing of food wastes. *Advances in Food and Nutrition Research*, 58, 57–136.
- Lettinga, G. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie van Leeuwenhoek*, 67, 3–28.
- Leung, D. Y. C., & Wang, J. (2016). An overview on biogas generation from anaerobic digestion of food waste. *International Journal of Green Energy*, 13(2), 119–131. <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.909355>
- Lier, J. B. Van, Mahmoud, N., & Zeeman, G. (2008). *Anaerobic Wastewater Treatment*.
- Lourenço, S. O., Barbarino, E., De-Paula, J. C., Pereira, L. O. D. S., & Lanfer Marquez, U. M. (2002). Amino acid composition, protein content and calculation of nitrogen-to-protein conversion factors for 19 tropical seaweeds. *Phycological Research*, 50(3), 233–241. <https://doi.org/10.1046/j.1440-1835.2002.00278.x>
- McMurry, J. (1984). *Οργανική Χημεία* (4th ed.). Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- Meng, Y., Luan, F., Yuan, H., Chen, X., & Li, X. (2016). Enhancing anaerobic digestion performance of crude lipid in food waste by enzymatic pretreatment. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.052>
- microbewiki.kenyon.edu/index.php/Methanosarcina. (n.d.).
- Mir, M. A., Hussain, A., & Verma, C. (2016). Design considerations and operational performance of anaerobic digester: A review. *Cogent Engineering*, 3(1), 1–20. <https://doi.org/10.1080/23311916.2016.1181696>
- Monson, K. D., Esteves, S. R., Guwy, A. J., & Dinsdale, R. M. (2007). *Anaerobic Digestion of Biodegradable Municipal Wastes: a Review*. <https://doi.org/978-1-84054-157-1>
- Moon, H. C., & Song, I. S. (2011). Enzymatic hydrolysis of food waste and methane production using UASB bioreactor. *Int. J.Green Energy*, 8(3), 361–371. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1080/15435075.2011.557845>.
- Morales-Polo, C., Moratilla Soria, B. Y., & Cledera-Castro, M. del M. (2018). Reviewing the

Anaerobic Digestion of Food Waste : From Waste Generation and Anaerobic Process to Its Perspectives. *Applied Sciences*, 8(1804), 35. <https://doi.org/10.3390/app8101804>

Nielsen, H. B., & Angelidaki, I. (2008). Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition. *Bioresource Technology*, 99(17), 7995–8001. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.049>

O’Flaherty, V., Collins, G., & Mahony, T. (2010). Anaerobic Digestion of Agricultural Residues. *Environmental Microbiology: Second Edition*, (June), 259–279. <https://doi.org/10.1002/9780470495117.ch11>

Paritosh, K., Kushwaha, S. K., Yadav, M., Pareek, N., Chawade, A., & Vivekanand, V. (2017). Food Waste to Energy: An Overview of Sustainable Approaches for Food Waste Management and Nutrient Recycling. *BioMed Research International*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/2370927>

Rahman, M., Lee, Y. S., Tamiri, F. M., Gan, M., & Hong, J. (2018). Anaerobic Digestion Processes Applications. *Applications and Effluent Treatment*, 105–122. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-8129-3>

Ren, Y., Yu, M., Wu, C., Wang, Q., Gao, M., Huang, Q., & Liu, Y. (2018). A comprehensive review on food waste anaerobic digestion: Research updates and tendencies. *Bioresource Technology*, 247(July 2017), 1069–1076. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.109>

Sawyer C, Mc Carthy P, & Patkin G. (2003). *Sawyer, C. And Mc Carthy, P. And Parkin, G. 2003 Chemistry For Environmental Engineering And Science*. Retrieved from <https://archive.org/details/SawyerC.AndMcCarthyP.AndParkinG.2003ChemistryForEnvironmentalEngineeringAndScience>

Scherhauser, S., Moates, G., Hartikainen, H., Waldron, K., & Obersteiner, G. (2018). Environmental impacts of food waste in Europe. *Waste Management*, 77, 98–113. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.038>

Schmidt, T. (2018). *Process Monitoring and Control for an Anaerobic Covered Lagoon Treating Abattoir Wastewater*. (4), 755–760. <https://doi.org/10.1002/ceat.201700391>

Sheng, K., Chen, X., Pan, J., Kloss, R., Wei, Y., & Ying, Y. (2013). Effect of ammonia and nitrate on biogas production from food waste via anaerobic digestion. *Biosystems Engineering*, 116(2), 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2013.08.005>

Song, H. (2016). *Anaerobic Digestion Of Source-Segregated Domestic Food Waste*. University of Southampton.

Sossa, K., Alarcón, M., Aspé, E., & Urrutia, H. (2004). Effect of ammonia on the methanogenic activity of methylamino-trophic methane producing Archaea enriched biofilm. *Anaerobe*, 10(1), 13–18. <https://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2003.10.004>

Strazzera, G., Battista, F., Garcia, N. H., Frison, N., & Bolzonella, D. (2018). Volatile fatty acids production from food wastes for biorefinery platforms: A review. *Journal of Environmental Management*, 226(August), 278–288. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.039>

Tampio, E. (2016). *Utilization of Food Waste via Anaerobic Digestion: From Feedstock to Biogas and Fertilizers* (Vol. 1405). Tampere University of Technology.



- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (2003). Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία & Επαναχρησιμοποίηση. In *Metcalfe & Eddy, Inc.* (4th ed.). Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.
- Trabold, T. A., & Babbitt, C. W. (2018). Sustainable Food Waste-To-energy Systems. In *Sustainable Food Waste-To-energy Systems*. <https://doi.org/10.1016/c2016-0-00715-5>
- Trzcinski, A. P. (2018). *Biofuels from food waste: Applications of Saccharification Using Fungal Solid State Fermentation*. Taylor & Francis Group, LLC.
- Uçkun Kiran, E., Trzcinski, A. P., & Liu, Y. (2015). Enhancing the hydrolysis and methane production potential of mixed food waste by an effective enzymatic pretreatment. *Bioresource Technology*, *183*, 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.033>
- USEPA. (2017). Sustainable Management of Food: Food Recovery Hierarchy. Retrieved from <https://www.epa.gov/sustainable-management-food/food-recovery-hierarchy>
- Waqas, M., Rehan, M., Khan, M. D., & Nizami, A.-S. (2019). Conversion of Food Waste to Fermentation Products. In *Encyclopedia of Food Security and Sustainability*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100596-5.22294-4>
- [www.sciencephoto.com/media/13214/view/methanosarcina-archaea-sem](http://www.sciencephoto.com/media/13214/view/methanosarcina-archaea-sem). (n.d.).
- [www.semanticscholar.org/paper/Methanothrix-soehngeni-gen.-nov.-sp.-nov.%2C-a-new-Huser-Wuhrmann/4a96a12a9f88abab8d26082dc930a9231a7bcf42](http://www.semanticscholar.org/paper/Methanothrix-soehngeni-gen.-nov.-sp.-nov.%2C-a-new-Huser-Wuhrmann/4a96a12a9f88abab8d26082dc930a9231a7bcf42). (n.d.).
- Xu, F., Li, Y., Ge, X., Yang, L., & Li, Y. (2018). Anaerobic digestion of food waste – Challenges and opportunities. *Bioresource Technology*, *247*(July 2017), 1047–1058. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.020>
- Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., & Tan, T. (2014). Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *38*, 383–392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.038>
- Zhou, M., Yan, B., Wong, J. W. C., & Zhang, Y. (2018). Enhanced volatile fatty acids production from anaerobic fermentation of food waste: A mini-review focusing on acidogenic metabolic pathways. *Bioresource Technology*, *248*, 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.121>
- Βλυσίδης, Α., Γρηγοροπούλου, Ε., & Λυμπεράτος, Γ. (2018). ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Κοψαχείλης, Α. (2009). Αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ένα περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR) και κλασματοποίηση των εκροών. Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Λυμπεράτος, Γ., & Βαγενάς, Δ. (2016). Διαχείριση Ιλύος. In *Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων* (pp. 315–323). Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.
- Μαθιουδάκης, Δ. (2016). Αναερόβια Χώνευση σε πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Χωνευτήρα με Ανακλαστήρες (PABR) - Μελέτη Περίπτωσης εγκατάστασης μονάδας βιοαερίου στην περιοχή του Δ.Μετσόβου. ΕΜΠ.
- Χαραλάμπους, Α. (2007). ΥΔΑΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ. ΑΘΗΝΑ: ΕΜΠ.

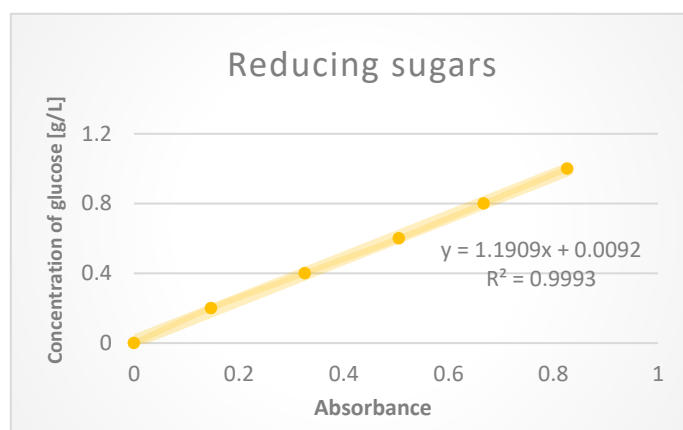
## 8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### Π.1: Καμπύλη βαθμονόμησης αναγωγικών σακχάρων

Κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης αναγωγικών σακχάρων με τη μέθοδο DNS. Τα αναγωγικά σάκχαρα αναφέρονται σε μονάδες γλυκόζης.

Πίνακας Π.1. Καμπύλη βαθμονόμησης αναγωγικών σακχάρων μέσω DNS.

Concentration [g <sub>glucose</sub> /L]	Absorbance
0	0
0.2	0.147
0.4	0.326
0.6	0.5055
0.8	0.6675
1	0.8265



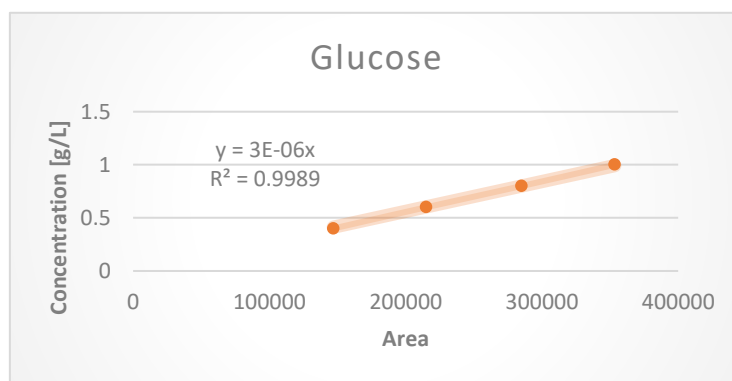
Σχήμα Π.1. Καμπύλη βαθμονόμησης αναγωγικών σακχάρων μέσω DNS.

### Π.2: Καμπύλες βαθμονόμησης σακχάρων και οργανικών οξέων μέσω HPLC

#### Γλυκόζη

Πίνακας Π. 2. Καμπύλη βαθμονόμησης γλυκόζης μέσω HPLC στον ανιχνευτή RID.

Concentration [g <sub>glucose</sub> /L]	Area
0.4	146907.4
0.6	215051.8
0.8	285201.8
1	353471.3

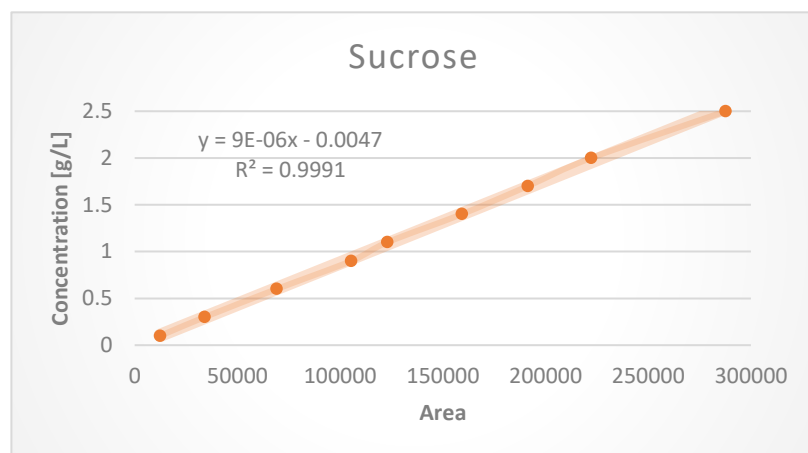


Σχήμα Π. 2. Καμπύλη βαθμονόμησης γλυκόζης μέσω HPLC στον ανιχνευτή RID.

## Σακχαρόζη

Πίνακας Π. 3. Καμπύλη βαθμονόμησης σακχαρόζης μέσω HPLC στον ανιχνευτή RID.

Concentration [g <sub>sucrose</sub> /L]	Area
0.1	12456.9
0.3	34113.3
0.6	69160
0.9	105401.4
1.1	123059.7
1.4	159261.1
1.7	191381.7
2	222212.9
2.5	287759.2

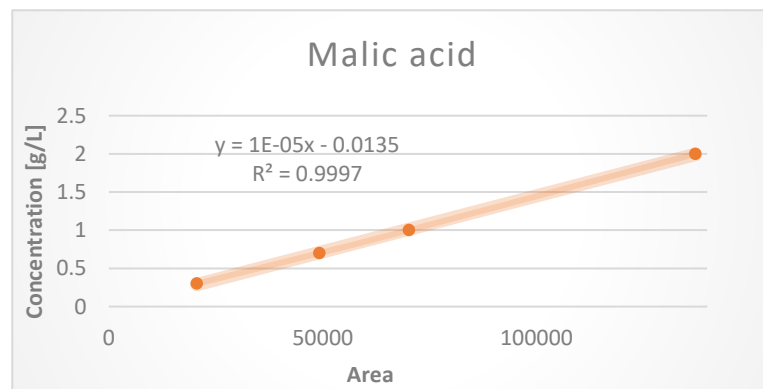


Σχήμα Π.3. Καμπύλη βαθμονόμησης σακχαρόζης μέσω HPLC στον ανιχνευτή RID.

## Μαλικό οξύ

Πίνακας Π. 4. Καμπύλες βαθμονόμησης μαλικού οξέος μέσω HPLC στον ανιχνευτή DAD και στον RID.

Concentration [g/L]	Area
0.3	20580.6
0.7	49263.3
1	70222.5
2	137225.5

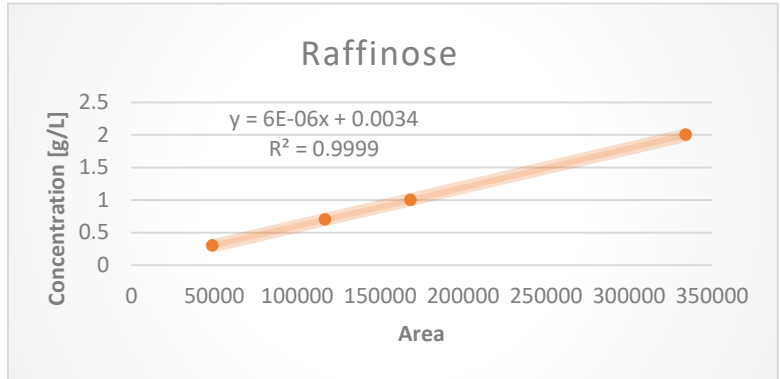


Σχήμα Π. 5. Καμπύλη βαθμονόμησης μαλικού οξέος μέσω HPLC στον ανιχνευτή RID.

## Ραφινόζη

Πίνακας Π. 5. Καμπύλη βαθμονόμησης ραφινόζης μέσω HPLC στον ανιχνευτή RID.

Concentration [g/L]	Area
0.3	48960.8
0.7	116827.9
1	168290.7
2	334149.1

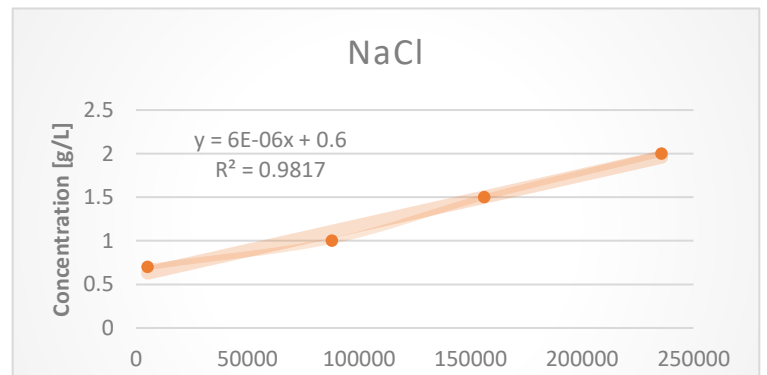


Σχήμα Π. 6. Καμπύλη βαθμονόμησης ραφινόζης μέσω HPLC στον ανιχνευτή RID.

## Χλωριούχο νάτριο

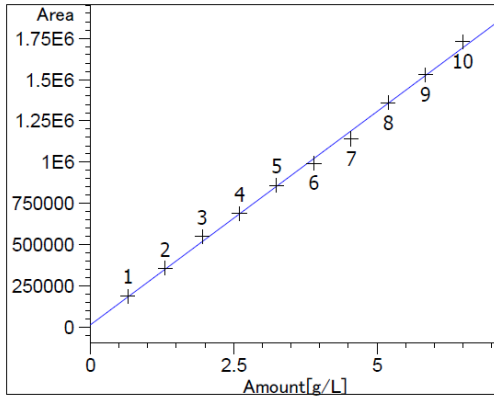
Πίνακας Π. 6. Καμπύλη βαθμονόμησης χλωριούχου νατρίου μέσω HPLC στον ανιχνευτή RID.

Concentration [g/L]	Area
0.7	5274.6
1	87940.3
1.5	156274.1
2	235699.7



Σχήμα Π. 8. Καμπύλη βαθμονόμησης χλωριούχου νατρίου μέσω HPLC στον ανιχνευτή RID.

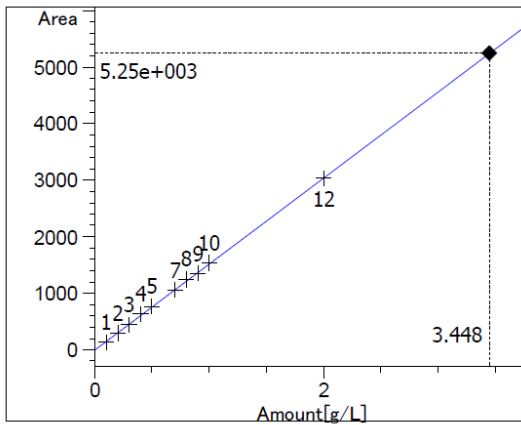
## Φρουκτόζη



Fructose at exp. RT: 12.100  
RID1 A, Refractive Index Signal  
Correlation: 0.99909  
Residual Std. Dev.: 25081.95145  
Formula:  $y = mx + b$   
m: 258721.41259  
b: 12786.68182  
x: Amount[g/L]  
y: Area

Σχήμα Π. 10. Καμπύλη βαθμονόμησης φρουκτόζης μέσω HPLC στον ανιχνευτή RID, όπως έχει ήδη κατασκευαστεί στο λονισμικό.

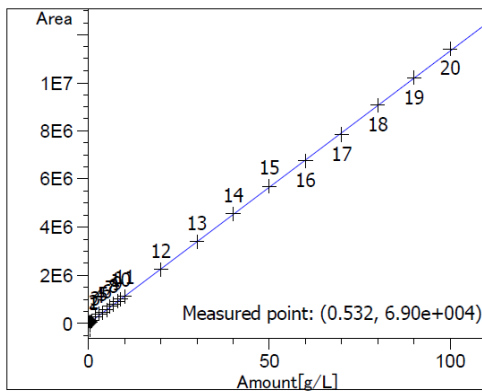
## Γαλακτικό οξύ



Lactic acid at exp. RT: 15.467  
DAD1 B, Sig=210,4 Ref=360,100  
Correlation: 0.99983  
Residual Std. Dev.: 16.65547  
Formula:  $y = mx + b$   
m: 1521.64235  
b: 9.45650e-1  
x: Amount[g/L]  
y: Area

Σχήμα Π. 12. Καμπύλη βαθμονόμησης γαλακτικού οξέος μέσω HPLC στον ανιχνευτή DAD, όπως έχει ήδη κατασκευαστεί στο λονισμικό.

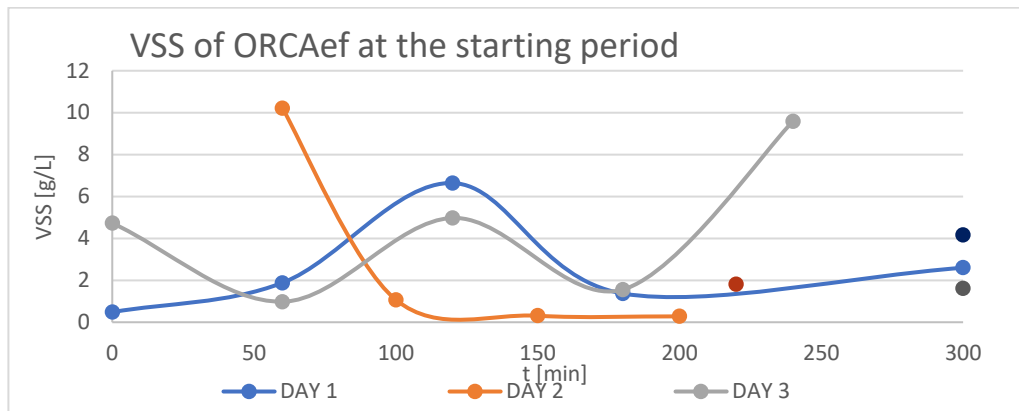
## Αιθανόλη



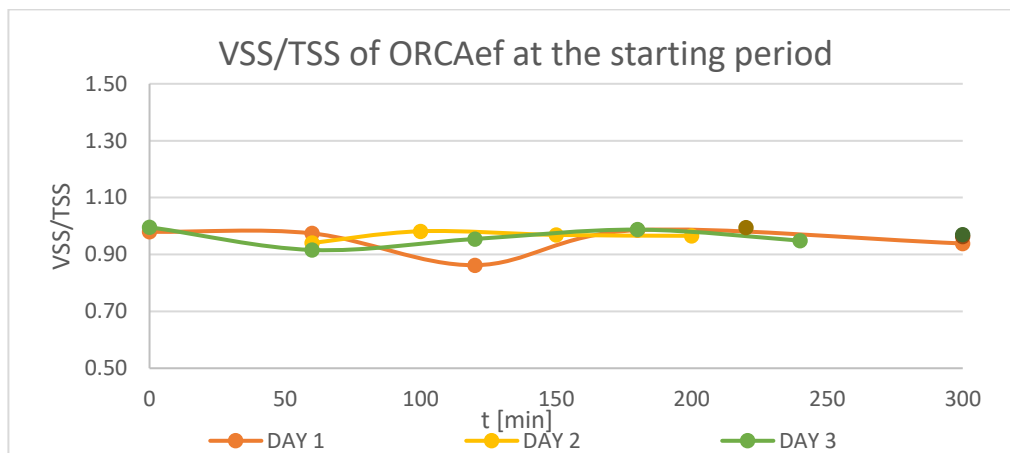
Ethanol at exp. RT: 24.978  
RID1 A, Refractive Index Signal  
Correlation: 0.99996  
Residual Std. Dev.: 35437.06772  
Formula:  $y = mx + b$   
m: 113284.07454  
b: 8775.42396  
x: Amount[g/L]  
y: Area

Σχήμα Π. 14. Καμπύλη βαθμονόμησης αιθανόλης μέσω HPLC στον ανιχνευτή RID, όπως έχει ήδη κατασκευαστεί στο λονισμικό.

### Π.3: VSS & VSS/TSS κατά την εκκίνηση λειτουργίας της ORCA



Σχήμα Π. 16. Παρουσιάζεται η μεταβολή των VSS της εκροής της ORCA από τη στιγμή της τροφοδοσίας με FW μέχρι και 5h μετά. Τα μεμονωμένα σημεία προέρχονται από τη δειγματοληψία της συγκεντρωμένης εκροής στο τέλος της ημέρας.



Σχήμα Π. 17. Παρουσιάζεται ο λόγος VSS/TSS της εκροής της ORCA όπως μεταβάλλεται από τη στιγμή της τροφοδοσίας με FW μέχρι και 5h μετά. Τα μεμονωμένα σημεία προέρχονται από τη δειγματοληψία της συγκεντρωμένης εκροής στο τέλος της ημέρας.

### Π.4: Αποτελέσματα λειτουργίας της ORCA

Date	Day	pH	tCOD (g/L)	sCOD (g/L)	% sCOD/tCOD	TS (g/L)	VS(g/L)	% VS/TS	Glucose (g/L)
15-03-19	1	5.3	26.61	7.28	27.35	14.32	12.88	89.94	-
18-03-19	4	5.75	33.38	8.34	24.97	-	-	-	-
19-03-19	5	5.65	15.40	6.75	43.82	15.06	13.72	91.10	-
20-03-19	6	4.03	29.75	7.43	24.97	17.73	16.11	90.86	-
21-03-19	7	4.4	17.09	7.28	42.57	12.28	11.82	96.25	-

22-03-19	8	4.67	20.44	6.84	33.44	15.15	13.22	87.26	-
26-03-19	12	4.36	24.17	10.05	41.60	17.16	15.24	88.81	-
27-03-19	13	4.14	24.85	7.43	29.91	16.93	15.3	90.37	1.02
28-03-19	14	4.76	16.04	4.72	29.43	15.57	13.47	86.51	1.21
29-03-19	15	4.6	34.83	6.33	18.17	20.55	18.96	92.26	1.52
01-04-19	18	4.48	24.34	5.91	24.27	11.42	10.45	91.51	0.83
02-04-19	19	4.25	38.22	6.84	17.89	26.5	24.88	93.89	0.83
03-04-19	20	4.17	35.34	6.33	17.91	23.95	22.91	95.66	1.27
04-04-19	21	3.97				17.44	15.78	90.48	0.89
05-04-19	22	3.95				14.2	12.55	88.38	1.99
08-04-19	25	4.23	-	-	-	11.97	10.76	89.89	1.26
09-04-19	26	3.95				21.4	20.32	94.95	1.86
11-04-19	28	3.86				18.9	17.52	92.70	1.19
12-04-19	29	4.39	29.58	9.29	31.41	19.11	17.56	91.89	2.17
15-04-19	32	4.35	25.86	8.61	33.31	17.07	15.65	91.68	1.53
16-04-19	33	4.06	52.91	13.57	25.65	35.25	32.39	91.89	1.25
18-04-19	35	4.56	49.29	9.07	18.40	-	-	-	1.80
19-04-19	36	4.32	51.22	10.01	19.54	34.15	31.38	91.89	2.12
22-04-19	39	4.34	20.54	10.58	51.54	11.99	10.7	89.24	0.82
23-04-19	40	4.38	50.49	6.50	12.87	35.46	33.1	93.34	0.57
06-05-19	53	3.61	49.02	10.33	21.07	34.24	32.22	94.10	0.20
08-05-19	55	4.06	-	-	-	13.51	12.16	89.99	1.25
13-05-19	60	3.64	24.29	9.97	41.05	18.17	16.46	90.59	1.23
14-05-19	61	3.98	28.94	6.58	22.75	18.3	16.84	92.02	0.61
15-05-19	62	3.99	27.46	12.68	46.16	16.95	15.34	90.50	0.73
16-05-19	63	3.7	27.67	9.97	36.02	15.82	14.17	89.57	0.50
17-05-19	64	4.37	-	-	-	16.55	15.67	94.68	0.79
30-05-19	77	3.7	43.64	7.85	17.99	24.69	22.83	92.47	0.41
05-06-19	83	3.45	25.98	10.39	40.00	15.42	13.57	88.00	-
10-06-19	88	4.14	74.85	11.45	15.30	46.54	42.67	91.68	0.24
19-06-19	97	4.51	88.81	22.41	25.23	54.45	48.46	89.00	0.55



<b>24-06-19</b>	102	4.38	65.64	5.70	8.68	58.44	54.08	92.54	0.06
<b>27-06-19</b>	105	4.3	34.96	5.44	15.57	22.66	20.25	89.36	0.10
<b>01-07-19</b>	109	3.78	80.45	11.20	13.92	53.04	47.55	89.65	0.11
<b>02-07-19</b>	110	4.34	-	-	-	30.2	24.12	79.87	0.70
<b>03-07-19</b>	111	3.43	91.63	16.19	17.67	57.52	51.91	90.25	0.27
<b>04-07-19</b>	112	3.43	90.44	30.61	33.85	72.45	67.01	92.49	0.65
<b>12-07-19</b>	120	4.27	83.90	33.65	40.11	72.77	65.3	89.73	0.21
<b>16-07-19</b>	122	4.33	91.39	33.65	36.82	61.43	54.26	88.33	0.53

<b>Day</b>	<b>Acetic acid (mg/L)</b>	<b>Propionic acid (mg/L)</b>	<b>Isobutyric acid (mg/L)</b>	<b>Butyric acid (mg/L)</b>	<b>Isovaleric acid (mg/L)</b>	<b>Valeric acid (mg/L)</b>	<b>Total VFAs [mg/L]</b>
<b>7</b>	109.289	103.899	20.057	0	7.63	4.12	<b>245.0</b>
<b>13</b>	107.35	98.494	24.113	23.797	6.064	4.825	<b>264.6</b>
<b>14</b>	164.38	30.414	0	0	0	0	<b>194.8</b>
<b>15</b>	79.06	24.515	0	0	0	0	<b>103.6</b>
<b>18</b>	210.812	43.544	12.458	35.909	0	5.939	<b>308.7</b>
<b>19</b>	305.799	76.073	76.172	29.751	13.811	0	<b>501.6</b>
<b>20</b>	245.595	106.45	0	90.149	0	4.605	<b>446.8</b>
<b>21</b>	329.302	39.315	0	35.965	0	4.104	<b>408.7</b>
<b>26</b>	446.91	95.803	0	80.754	90	9.526	<b>723.0</b>
<b>32</b>	266.551	38.793	0	49.975	0	0	<b>355.3</b>
<b>33</b>	127.585	29.731	0	0	0	0	<b>157.3</b>
<b>35</b>	292.762	57.838	0	52.395	0	14.321	<b>417.3</b>
<b>39</b>	204.363	59.832	0	60.098	0	13.942	<b>338.2</b>
<b>40</b>	331.077	178.951	0	187.423	0	16.492	<b>713.9</b>
<b>53</b>	885.837	352.507	82.626	278.527	17.101	11.038	<b>1627.6</b>
<b>55</b>	251.348	28.793	0	0	0	0	<b>280.1</b>
<b>60</b>	446.581	120.353	24.14	31.659	9.84	6.994	<b>639.6</b>
<b>61</b>	384.642	238.649	54.33	43.069	25.142	24.362	<b>770.2</b>
<b>62</b>	384.278	219.289	60.729	59.795	28.866	25.651	<b>778.6</b>
<b>63</b>	335.587	47.569	0	53.12	0	5.006	<b>441.3</b>

<b>64</b>	208.81	130.316	50.237	30.589	22.955	15.294	<b>458.2</b>
<b>77</b>	717.751	146.593	0	170.058	3.61	22.245	<b>1060.3</b>
<b>88</b>	896.613	196.941	36.09	456.215	11.764	39.392	<b>1637.0</b>
<b>102</b>	339.125	90.488	16.025	200.836	3.193	20.502	<b>670.2</b>
<b>105</b>	280.106	200.558	20.379	240.415	6.313	47.604	<b>795.4</b>
<b>109</b>	421.619	490.486	108.748	273.17	34.907	48.99	<b>1377.9</b>
<b>110</b>	758.427	391.619	115.145	573.751	36.629	99.744	<b>1975.3</b>
<b>111</b>	444.079	513.178	96.885	191.436	39.834	46.512	<b>1331.9</b>
<b>112</b>	1032.726	367.864	76.251	582.4	21.487	128.782	<b>2209.5</b>
<b>120</b>	1031.143	1383.677	431.287	823.928	146.217	184.922	<b>4001.2</b>

### Π.5: Αποτελέσματα λειτουργίας του Αντιδραστήρα

Date	Day	HRT (d)	pH	Alkalinity (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	tCOD (g/L)	sCOD (g/L)	% sCOD/tCOD	TS (g/L)	VS(g/L)	% VS/TS
15-03-19	1	40	6.67	1350	10.54	8.34	79.11	5.48	3.58	65.33
18-03-19	4	40	6.83	1350	9.01	3.73	41.43	5.72	3.82	66.75
19-03-19	5	40	6.81	1450	10.18	3.05	29.94	5.46	3.51	64.29
20-03-19	6	40	6.75	1400	11.72	3.00	25.63	5.23	3.44	65.77
21-03-19	7	40	7.05	1500	7.17	3.00	41.89	3.02	2.67	88.41
22-03-19	8	40	6.88	1600	5.16	1.79	34.63	5.26	3.21	61.03
26-03-19	12	40	6.92	1500	7.60	3.48	45.82	5.90	3.93	66.61
27-03-19	13	40	6.96	1650	12.25	3.32	27.12	4.19	3.23	77.09
28-03-19	14	40	7.13	1600	7.49	2.63	35.17	5.86	3.32	56.66
29-03-19	15	40	7.05	1750	6.96	3.48	50.00	3.33	2.19	65.77
01-04-19	18	40	7	1550	6.11	2.06	33.77	4.35	2.32	53.33
02-04-19	19	30	7.18	1650	4.81	1.68	35.04	4.61	2.70	58.57
03-04-19	20	30	6.85	1600	4.21	1.30	30.93	5.22	4.06	77.78
04-04-19	21	30	6.91	1550	-	-	-	5.32	3.13	58.83
05-04-19	22	30	6.95	1500				5.49	3.54	64.48
08-04-19	25	30	6.86	1500				5.19	3.90	75.14
09-04-19	26	30	6.73	1400				4.83	3.80	78.67
11-04-19	28	30	6.82	1400				5.30	3.73	70.38
12-04-19	29	30		0	-					
15-04-19	32	30	6.95	1500	7.26	2.45	33.68	4.62	3.11	67.32
16-04-19	33	30	7.1	1450	3.40	1.30	38.35	4.16	2.26	54.33
18-04-19	35	30	6.89	1350	5.48	2.05	37.31	-		
19-04-19	36	30	7	1550	-			-	-	5.32
22-04-19	39	30	6.75	1550	5.74	1.96	34.25	4.25	2.99	70.35
23-04-19	40	30	6.92	1550	5.31	1.65	30.97	4.92	2.80	56.94
24-04-19	41	20	-	-	-	-	-	-	-	-
25-04-19	42	20	-	-	-	-	-	-	-	-

26-04-19	43	20								
30-04-19	47	20								
02-05-19	49	20								
03-05-19	50	20								
06-05-19	53	20	6.84	1350	4.13	3.21	77.66	4.89	3.08	62.99
07-05-19	54	20	6.77	1300	5.45	1.81	33.26	4.08	2.42	59.31
08-05-19	55	20	6.64	1300	5.03	4.22	83.90	3.79	2.83	74.67
09-05-19	56	20								
10-05-19	57	20								
13-05-19	60	20	-	-	7.48	2.66	35.54	5.52	4.31	78.08
14-05-19	61	20	-	-	8.30	1.68	20.29	6.36	4.5	70.75
15-05-19	62	20	-	-	7.35	3.62	49.24	6.52	4.56	69.94
16-05-19	63	20	6.52	1350	8.17	2.45	29.92	5.96	3.7	62.08
17-05-19	64	20								
20-05-19	67	20	7.32	1550	4.05	2.40	59.35			
21-05-19	68	20	7.22	1650	3.67	2.33	63.63	5.53	3.75	67.81
22-05-19	69	20	7.15	1650	6.21	1.13	18.27	5.2	3.14	60.38
23-05-19	70	20	7.17	1800						5.44
24-05-19	71	20	7.19	1700	4.40	1.49	33.96	4.93	4.06	82.35
28-05-19	75	20	7.2	1800						4.39
29-05-19	76	20	7.2	1900	2.68	1.11	41.45	5.16	2.84	55.04
30-05-19	77	20	7.03	1800	2.15	0.92	43.00	4.5	2.87	63.78
03-06-19	81	20	7.17	1950	2.08	0.88	42.28	4.41	2.87	65.08
04-06-19	82	20	7.15	1750						
05-06-19	83	20	7.16	1850	2.46	1.41	57.22	4.48	2.76	61.61
06-06-19	84	20	7.15	2000	2.91	1.09	37.56	4.57	2.21	48.36
07-06-19	85	20	7.16	1900						4.71
10-06-19	88	20	7.46	1750	2.97	1.28	43.16	3.56	1.83	51.40
11-06-19	89	20	7.28	1600	2.34	0.41	17.76	3.54	1.97	55.65
12-06-19	90	20	6.91	1600	3.68	0.73	19.87	3.78	1.92	50.79
18-06-19	96	20	7.25	1700	2.53	0.77	30.66	4.75	3	63.16

19-06-19	97	20	7.22	1850	3.67	1.28	34.95	4.12	1.6	38.83
21-06-19	99	20	7.02	1900	2.59	0.48	18.47	4.29	2.07	48.25
24-06-19	102	20	7.06	2050	2.43	0.48	19.67	4.64	2.14	46.12
25-06-19	103	20	6.95	1800	3.83	0.39	10.29	4.83	2.68	55.49
26-06-19	104	20	6.98	1900	3.19	-	-	-	4.16	2.25
27-06-19	105	20	7.08	1900	4.14	0.89	21.59	3.96	1.97	49.75
28-06-19	106	20	6.98	1850	1.86	0.33	17.98	4.94	2.3	46.56
01-07-19	109	20	6.65	2050	6.84	2.51	36.73	6.33	3.5	55.29
02-07-19	110	20	6.62	2100	-	-	-	-	-	6.53
03-07-19	111	20	6.62	2000	11.50	2.60	22.58	7.06	3.75	53.12
04-07-19	112	20	6.57	1950	9.11	3.82	41.95	-	-	-
05-07-19	113	20	6.92	2100	3.05	1.29	42.31	7.15	4.55	63.64
09-07-19	117	20	6.89	2150	3.90	1.15	29.37	7.36	4.45	60.46
11-07-19	119	20	6.87	2050	4.01	1.88	46.98	6.34	4.78	75.39
12-07-19	120	20	6.49	2100	12.32	5.54	44.91	7.7	4.67	60.65
15-07-19	123	20	6.11	2300	10.47	7.89	75.37	7.58	4.1	54.09
16-07-19	124	20	6.56	2200	-	-	-	-	-	-

Date	Day	HRT	Percentage of Methane	Biogas productivity (L/day)	Methane productivity (L/d)
15-03-19	1	40	66.89	13.61	9.10
18-03-19	4	40	64.52	20.77	13.40
19-03-19	5	40	69.92	20.15	14.09
20-03-19	6	40	68.65	18.90	12.98
21-03-19	7	40	71.78	18.55	13.32
22-03-19	8	40	73.13	21.65	15.83
26-03-19	12	40	71.28	26.22	18.69
27-03-19	13	40	75.29	37.53	28.25
28-03-19	14	40	78.31	35.05	27.45
29-03-19	15	40	60.18	28.80	17.33
01-04-19	18	40	79.73	26.14	20.84

02-04-19	19	30	80.29	19.32	15.51
03-04-19	20	30	72.16	26.97	19.46
04-04-19	21	30	65.62	27.20	17.85
05-04-19	22	30	63.88	27.83	17.78
08-04-19	25	30	-	32.82	-
09-04-19	26	30	55.98	39.50	22.11
11-04-19	28	30	65.41	47.56	31.11
12-04-19	29	30	70.94	46.28	32.83
15-04-19	32	30	68.01	44.39	30.19
16-04-19	33	30	71.36	44.28	31.60
19-04-19	36	30	69.95	41.22	28.83
22-04-19	39	30	68.21	24.05	16.41
23-04-19	40	30	71.15	22.70	16.15
24-04-19	41	20	66.17	39.78	26.32
25-04-19	42	20	59.03	43.90	25.91
26-04-19	43	20	-	56.75	-
30-04-19	47	20	61.07	68.70	41.95
02-05-19	49	20	60.35	44.45	26.82
03-05-19	50	20	61.82	54.51	33.70
06-05-19	53	20	52.70	53.86	28.38
07-05-19	54	20	78.38	29.10	22.80
08-05-19	55	20	65.04	34.91	22.70
09-05-19	56	20	54.43	50.00	27.21
10-05-19	57	20			
13-05-19	60	20	55.50	74.78	41.50
14-05-19	61	20	56.74	70.96	40.26
15-05-19	62	20	54.18	70.15	38.01
16-05-19	63	20	63.22	38.16	24.12
20-05-19	67	20	70.99		
22-05-19	69	20	75.44		
24-05-19	71	20	-	49.24	-

<b>28-05-19</b>	75	20	68.80	65.54	45.09
<b>29-05-19</b>	76	20	68.68	-	
<b>30-05-19</b>	77	20	67.91		
<b>03-06-19</b>	81	20	62.43		
<b>12-06-19</b>	90	20	63.11		
<b>18-06-19</b>	96	20	66.94		
<b>19-06-19</b>	97	20	67.64		51.29
<b>21-06-19</b>	99	20	65.31	68.42	44.68
<b>24-06-19</b>	102	20	62.51	62.93	39.34
<b>25-06-19</b>	103	20	67.73	36.75	24.89
<b>26-06-19</b>	104	20	64.75	45.94	29.74
<b>01-07-19</b>	109	20	56.74	132.68	75.28
<b>02-07-19</b>	110	20	60.81	192.70	117.19
<b>03-07-19</b>	111	20	51.84	170.26	88.26
<b>04-07-19</b>	112	20	46.25	194.89	90.14
<b>12-07-19</b>	120	20	48.07	69.22	29.48
<b>16-07-19</b>	124	20	71.27		

<b>Day</b>	<b>Acetic acid (mg/L)</b>	<b>Propionic acid (mg/L)</b>	<b>Isobutyric acid (mg/L)</b>	<b>Butyric acid (mg/L)</b>	<b>Isovaleric acid (mg/L)</b>	<b>Valeric acid (mg/L)</b>	<b>Total VFAs [mg/L]</b>
<b>5</b>	27.955	528.798	117.987	28.737	49.017	34.424	<b>786.9</b>
<b>7</b>	14.746	479.151	116.956	24.546	46.826	29.547	<b>711.8</b>
<b>12</b>	92.413	820.572	158.494	34.609	58.366	47.985	<b>1212.4</b>
<b>13</b>	59.957	233.837	67.893	22.203	20.668	11.016	<b>415.6</b>
<b>14</b>	140.329	253.303	81.801	32.928	21.526	9.873	<b>539.8</b>
<b>15</b>	98.357	174.406	70.033	0	17.404	3.894	<b>364.1</b>
<b>18</b>	446.768	109.323	27.75	123.022	3.911	11.762	<b>722.5</b>
<b>19</b>	162.313	37.248	0	0	0	3.92	<b>203.5</b>
<b>22</b>	385.603	583.319	55.891	37.568	16.585	13.303	<b>1092.3</b>
<b>26</b>	405.268	74.901	28.129	43.88	4.005	0	<b>556.2</b>



<b>32</b>	170.018	508.257	54.901	60.372	11.183	43.869	<b>848.6</b>
<b>35</b>	170.566	44.14	24.308	55.07	0	6.201	<b>300.3</b>
<b>40</b>	52.96	28.765	0	45.142	0	0	<b>126.9</b>
<b>53</b>	87.911	94.76	110.934	22.28	2.147	0	<b>318.0</b>
<b>60</b>	396.765	378.352	103.408	44.563	42.085	17.959	<b>983.1</b>
<b>61</b>	139.003	139.203	36.301	30.351	15.937	11.464	<b>372.3</b>
<b>62</b>	477.704	371.618	105.01	58.716	51.146	39.647	<b>1103.8</b>
<b>63</b>	184.348	204.67	71.184	32.925	34.503	21.103	<b>548.7</b>
<b>64</b>	200.221	285.306	171.799	29.134	63.318	23.785	<b>773.6</b>
<b>67</b>	123.311	260.724	190.585	0	77.442	23.534	<b>675.6</b>
<b>68</b>	11.293	147.458	115.041	0	39.604	13.358	<b>326.8</b>
<b>70</b>	194.874	46.918	88.628	11.34	27.603	7.868	<b>377.2</b>
<b>75</b>	181.062	32.506	0	36.44	0	0	<b>250.0</b>
<b>83</b>	340.619	59.331	0	53.997	0	4.258	<b>458.2</b>
<b>97</b>	2428.522	455.705	100.671	1301.133	30.797	120.82	<b>4437.6</b>
<b>104</b>	519.156	142.432	26.465	311.493	7.513	38.395	<b>1045.5</b>
<b>109</b>	125.963	424.978	105.216	25.73	31.163	4.033	<b>717.1</b>
<b>110</b>	25.076	175.485	41.018	0	12.619	0	<b>254.2</b>
<b>111</b>	62.579	607.14	126.796	23.351	52.34	0	<b>872.2</b>
<b>112</b>	120.803	588.133	153.249	31.288	62.186	32.488	<b>988.1</b>
<b>116</b>	67.717	471.071	101.281	23.867	48.211	8.677	<b>720.8</b>