



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ Ι

ΜΟΝΑΔΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

**Αναερόβια χώνευση υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης οργανικών
αποβλήτων ζυθοποιίας και βιομηχανίας επεξεργασίας πατάτας**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ανδρέας Χριστοφή

Επιβλέπουσα: Αικατερίνη Χαραλάμπους
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Αθήνα, Ιούλιος 2020

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία και εκπονήθηκε στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2019-2020.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη της διπλωματικής μου εργασίας, καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., κυρία Αικατερίνη Χαραλάμπους για την ανάθεση του θέματος και για την δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα θέμα της αρεσκείας μου.

Η επιτυχής ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς την συνεισφορά των Δρ. Σοφία Μάη και Δρ. Έλλη Μαρία Μπαραμπούτη στις οποίες θέλω να εκφράσω τις θερμότερες των ευχαριστιών μου. Σε αυτούς τους δύσκολους καιρούς τόσο για την ακαδημαϊκή κοινότητα όσο και για ολόκληρη την κοινωνία ήταν συνεχώς δίπλα μου με κάθε εφικτό μέσο και με την συνεχή καθοδήγησή τους ολοκληρώθηκε αυτή η εργασία χωρίς να επηρεαστεί από τις υπάρχουσες συνθήκες.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό του εργαστηρίου και κυρίως τις Δρ. Jelica Novakovic και Νικολέτα Κοντογιάννη για την αδιάκοπη βοήθεια και καθοδήγησή τους.

Τέλος, αφιερώνω την συγκεκριμένη Διπλωματική Εργασία στην αδερφή μου για την ανιδιοτελή υποστήριξη της καθ' όλη τη χρονιά

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|---|----|
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 1 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο : ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ | 2 |
| 1.1 Εισαγωγή..... | 2 |
| 1.2 Κατηγορίες Βιοκαυσίμων | 3 |
| 1.2.1 Βιοαιθανόλη..... | 5 |
| 1.2.2 Βιοντίζελ..... | 6 |
| 1.2.3 Βιοαέριο..... | 7 |
| 1.3 Αποτύπωση της χρήσης βιοκαυσίμων και βιοαερίου στον κόσμο και στην Ελλάδα και στον κόσμο..... | 13 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο : ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ..... | 16 |
| 2.1. Εισαγωγή | 16 |
| 2.2 Μικροβιακό περιβάλλον | 16 |
| 2.3 Μικροβιολογία της αναερόβιας χώνευσης | 17 |
| 2.3.1 Οξεογόνα βακτήρια | 18 |
| 2.3.2 Ακετογόνα βακτήρια..... | 18 |
| 2.3.3 Μεθανογόνα βακτήρια..... | 18 |
| 2.3.4 Βακτήρια για μείωση των θεικών..... | 19 |
| 2.4 Στοιχειομετρία | 19 |
| 2.5 Πτητικά λιπαρά οξέα και διττανθρακικά άλατα | 20 |
| 2.6 Θρεπτικά συστατικά, Ιχνοστοιχεία και Ανασταλτικά/Παρεμποδιστικά..... | 22 |
| 2.7 Τύποι αντιδραστήρων | 23 |
| 2.7.1 Αντιδραστήρες Dry Batch..... | 23 |
| 2.7.2 Αντιδραστήρες συνεχούς ροής | 24 |
| 2.7.3 Αντιδραστήρες εμβολικής ροής..... | 25 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο : ΒΙΟΜΑΖΑ/ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ | 27 |
| 3.1 Εισαγωγή | 27 |
| 3.2 Κατηγορίες βιομάζας κατάλληλες ως πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοαερίου | 28 |
| 3.3 Εξαντλημένοι σπόροι κριθαριού / Brewers' Spent Grains, BSG..... | 29 |
| 3.3.1 Εισαγωγή | 29 |
| 3.3.2 Κριθάρι | 29 |
| 3.3.2 Δημιουργία εξαντλημένων σιτηρών ζυθοποιίας..... | 30 |
| 3.3.3 Σύσταση | 32 |
| 3.3.4 Χρήσεις | 34 |
| 3.3.5 Παραγωγή Βιοαερίου από εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας | 37 |
| 3.4 Στερεά Απόβλητα Βιομηχανίας Πατάτας/ Potato Peel Waste, PPW..... | 41 |
| 3.4.1 Σύσταση | 42 |

| | |
|---|----|
| 3.4.2 Χρήσεις | 43 |
| 3.4.3 Παραγωγή Βιοαερίου από στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας..... | 44 |
| ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 47 |
| ΣΚΟΠΟΣ | 47 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ..... | 47 |
| 4.1 Εισαγωγή | 47 |
| 4.2 Πρώτες ύλες..... | 48 |
| 4.3 Μέθοδοι ανάλυσης..... | 49 |
| 4.3.1 Προσδιορισμός ολικών στερεών TS..... | 49 |
| 4.3.2 Προσδιορισμός πτητικών στερεών VS | 49 |
| 4.3.3 Προσδιορισμός υδατοδιαλυτών στερεών WS | 50 |
| 4.3.4 Προσδιορισμός κυτταρίνης..... | 51 |
| 4.4.4 Προσδιορισμός ημικυτταρίνης | 53 |
| 4.4.5 Προσδιορισμός υπολείμματος-λιγνίνης..... | 54 |
| 4.4.6 Προσδιορισμός ελεύθερης γλυκόζης..... | 54 |
| 4.4.7 Προσδιορισμός ολικού αμύλου | 57 |
| 4.4.8 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα TOC και ολικού αζώτου TN | 58 |
| 4.4.10 Ανάλυση XRD | 60 |
| 4.4.11 Πειραματικό πρωτόκολλο για τη μέτρηση του δυναμικού μεθανίου (BMP Test) | 62 |
| 4.4.12 Μεθοδολογία αφαίρεσης λιπαρών ουσιών και αλκοολικής ζύμωσης..... | 65 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ | 68 |
| 5.1 Πειραματικά αποτελέσματα για τα εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας..... | 68 |
| 5.1.1. Πειραματικά αποτελέσματα για εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας (BSG)..... | 68 |
| 5.1.2. Πειραματικά αποτελέσματα για εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας απαλλαγμένους από λιπαρές ουσίες | 73 |
| 5.1.3. Πειραματικά αποτελέσματα για το υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας απαλλαγμένων από λιπαρές ουσίες | 78 |
| 5.2. Πειραματικά αποτελέσματα για τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας..... | 83 |
| 5.2.1. Πειραματικά αποτελέσματα για τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας (PPW) | 83 |
| 5.2.2. Πειραματικά αποτελέσματα για στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας μετά από αλκοολική ζύμωση (SPPW)..... | 87 |
| 5.3 Πειραματικά αποτελέσματα ανάλυσης XRD..... | 92 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο : ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ..... | 94 |
| 6.1 Στατιστική επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων / Μέθοδος Grubbs (έλεγχος ακραίων τιμών) | 94 |
| 6.2. Δυναμικό παραγωγής βιοαερίου για εξαντλημένους σπόρους κριθαριού..... | 99 |

| | |
|--|-----|
| 6.3. Κινητική παραγωγής βιοαερίου για εξαντλημένους σπόρους κριθαριού..... | 105 |
| 6.4. Βιοαποικοδομησιμότητα για εξαντλημένους σπόρους κριθαριού..... | 110 |
| 6.5 Ανάλυση Κρυσταλλικότητας Εξαντλημένων Σπόρων Ζυθοποιίας..... | 115 |
| 6.6 Σενάρια αξιοποίησης εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας | 117 |
| 6.7. Δυναμικό παραγωγής βιοαερίου για στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας..... | 119 |
| 6.8. Κινητική παραγωγής βιοαερίου για στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας..... | 122 |
| 6.9. Βιοαποικοδομησιμότητα για στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας..... | 124 |
| 6.10. Σενάρια αξιοποίησης στερεών αποβλήτων βιομηχανίας πατάτας..... | 127 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..... | 129 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 131 |

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η κυκλική οικονομία συνιστά προτεραιότητα της Ευρωπαϊκής στρατηγικής. Στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας εντάσσεται η έννοια του βιοδιυλιστηρίου το οποίο έχει ως στόχο την παραλαβή βιοαποβλήτων και την δημιουργία τους σε προϊόντα προστιθέμενης αξίας. Στην παρούσα διπλωματική εργασία ως βιοαπόβλητα εξετάστηκαν οι εξαντλημένοι σπόροι ζυθοποιίας και τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν να αξιολογηθεί η δυνατότητα παραλαβής Βιοαερίου ως τελικό προϊόν. Επίσης έγινε μελέτη ως προς την δυνατότητα συνδυασμού των διεργασιών παραγωγής Βιοντίζελ και Βιοαιθανόλης με το Βιοαέριο με σκοπό τον εντοπισμό της βέλτιστης γραμμής παραγωγής τόσο σε ενεργειακούς όρους όσο και σε όγκο τελικού υπολείμματος. Ακόμη έγινε διερεύνηση ως προς την επίδραση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης που θα έχει κάθε επιμέρους στάδιο της επεξεργασίας στους εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας. Τέλος έγινε εκτενής μελέτη της διεργασίας της αναερόβια χώνευσης ως προς την κινητική της παραγωγής του Βιοαερίου και ως προς την βιοαποικοδομησιμότητα των επιμέρους συστατικών.

Διαπιστώθηκε ότι το δυναμικό παραγωγής βιοαερίου των εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας είναι 364.0 mL/ g ξηρού υποστρώματος μειώθηκε κατά 33.4% όταν τους αφαιρέθηκαν οι λιπαρές ουσίες. Η διεργασία της αλκοολικής ζύμωσης είχε επίσης σημαντική επίδραση στο δυναμικό παραγωγής βιοαερίου, συγκεκριμένα για τους εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας υπήρξε μείωση της τάξης του 30.9% σε σχέση με το δυναμικό παραγωγής της πρώτης ύλης όταν της είχαν αφαιρεθεί οι λιπαρές ουσίες. Στα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας η μείωση ήταν της τάξης του 58.8% σε σχέση με την ανεπεξέργαστη πρώτη ύλη (από 291.6 σε 120 mL/ g ξηρού υποστρώματος). Κατά τη μελέτη της σύστασης των χωνευμάτων, παρατηρήθηκε ότι οι περιεχόμενοι υδατάνθρακες είχαν υψηλά ποσοστά αποικοδομησιμότητας. Επιπλέον, τόσο η κινητική παραγωγής βιοαερίου όσο και η κρυσταλλική δομή μειώνεται με κάθε πρόσθετη επεξεργασία που επιβάλλεται στο δείγμα. Εξετάζοντας τα αντίστοιχα εναλλακτικά σενάρια αξιοποίησης των εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας αλλά και των στερεών αποβλήτων βιομηχανίας πατάτας σε όρους ενεργειακού περιεχομένου των τελικών προϊόντων, προέκυψε ότι μόνο με τη διεργασία της αναερόβια χώνευσης μπορεί να έχουμε το μέγιστο της απόδοσης με 8372 MJ/tn και 6810 MJ/tn αντίστοιχα. Όσο αφορά στην μείωση του όγκου του τελικού υπολείμματος ο βέλτιστος συνδυασμός για τους εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας είναι η αφαίρεση του λιπαρού κλάσματος ακολουθούμενο από την αναερόβια χώνευση και για τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας ο συνδυασμός της αλκοολικής ζύμωσης με την αναερόβια χώνευση.

Συμπερασματικά, τόσο οι εξαντλημένοι σπόροι ζυθοποιίας, όσο και τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας συνιστούν βιοαπόβλητα τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν προς την κατεύθυνση παραγωγής βιοκαυσίμων. Σε κάθε περίπτωση η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι ενός βιοδυλιστηρίου με σημαντικό ενεργειακό δυναμικό.

Λέξεις κλειδιά: Κυκλική οικονομία, Βιοδυλιστήριο, Βιοκαύσιμα, Αλκοολική ζύμωση, Αφαίρεση λιπών, Αναερόβια χώνευση, Βιοαποικοδομησιμότητα, Παραγωγή Βιοαερίου, Εξαντλημένοι Σπόροι Ζυθοποιίας, Στερεά Απόβλητα Βιομηχανίας Πατάτας

ABSTRACT

Circular economy is a priority of the European strategy. In the context of the circular economy, the concept of the biorefinery is included, which aims at the transformation of biowaste to added value products. In the present dissertation, biowaste such as brewers' spent grains and potato peel waste were examined. The purpose of this dissertation was to evaluate the possibility of receiving Biogas as an end product. Also, a study take place on the possibility of combining multiple Biofuel with Biogas production processes in order to identify the optimal production line in both energy terms and final residual volume. Moreover, was investigated the impact of the crystalline structure of cellulose that each individual stage of processing will have. Finally, an extensive study on the process of anaerobic digestion was made, both in terms of the kinetics of biogas production but also in terms of the biodegradability of the individual components.

It was found that the biogas production potential of brewers' spent grains was 364.0 mL/ g dry matter was reduced by 33.4% when their fats were removed. Alcoholic fermentation residues also had a significant effect on biogas production potential, specifically for brewers' spent grains there was an overall 54.0% reduction (167.5 mL/ g dry matter) in the production potential of the raw material when both fats were removed and Alcoholic fermentation took place. Regarding solid potato waste, the decrease was 58.8% compared to unprocessed raw material when Alcoholic Fermentation took place (from 291.6 to 120 mL/ g dry matter). In the study of the composition of digestions, it was observed that the carbohydrate content had high rates of degradability, especially in starch was up to 100%. Examining alternative scenarios for the exploitation of brewers' spent grains and potato peel waste in terms of energy content of the end products, it turned out that only with the process of anaerobic digestion we can have a maximum of 8372 MJ/tn and 6810 MJ/tn respectively. As for reducing the volume of the final residue, the best combination for brewers' spent grains was the removal of the fatty fraction followed by anaerobic digestion and for potato peel waste the combination of Alcoholic fermentation and anaerobic fermentation. Finally, both the biogas production kinetics and the crystal structure of cellulose are reduced with each additional treatment you impose on the sample.

In conclusion, both brewers' spent grains and potato peel waste are biowaste that can be used to produce biofuels. In any case, the process of anaerobic digestion is a major integral part of a biorefinery and plays a key role both due its significant energy potential but also due to the reduction of residue waste.

Keywords: Circular Economy, Biowaste, Biofuels, Alcoholic Fermentation, Fat Removal, Anaerobic Digestion, Biogas Production, BMP, Biodegradability, Brewers' Spent grains, Potato Peel Waste

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια η ανθρωπότητα καλείτε να επαναπροσδιορίσει τους τρόπους με τους οποίους αντλεί τα ενεργειακά της αποθέματα όπως επίσης και την διαχείριση/ τελική διάθεση των αποβλήτων της στο περιβάλλον. Με τα φαινόμενα της κλιματικής αλλαγής να είναι πλέον ορατά και στατιστικά επαληθεύσιμα καλούμαστε να εντάξουμε σε Εθνικό αλλά και ατομικό επίπεδο την αρχή της ουδετερότητας του άνθρακα και γενικότερα το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας. Εν έτη 2020 πολλές χώρες κυρίως Ευρωπαϊκές έχουν ψηλά στην ατζέντα τους την υποκατάσταση των συμβατικών καυσίμων από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ).

Ως ενεργειακή πηγή η βιομάζα θεωρείται μία από τις σημαντικότερες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας εξαιτίας των πολλών πλεονεκτημάτων που παρέχει η χρήση της. Ειδικότερα, υπάρχουν πολλοί τρόποι αξιοποίησης της βιομάζας με σκοπό την μετατροπή της σε ηλεκτρική και θερμική ενέργεια ή/και στην παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας (π.χ. Βιοαέριο, Βιοκαύσιμα). Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της βιομάζας είναι η επαναχρησιμοποίηση υποπροϊόντων χαμηλής προστιθέμενης αξίας, όπως τα αστικά απορρίμματα και τα απόβλητα κυρίως βιομηχανιών τροφίμων τα οποία οδηγούνταν (κυρίως στην Ελλάδα) σε υγειονομική ταφή μειώνοντας έτσι τον όγκο των αποβλήτων αυξάνοντας παράλληλα το ποσοστό των ΑΠΕ.

Κύριος σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη του τελικού δυναμικού παραγωγής Βιοαερίου κάτω από αναερόβιες συνθήκες για δεδομένα στερεά υποστρώματα σε εργαστηριακή κλίμακα. Τα απόβλητα που μελετήθηκαν ήταν οι εξαντλημένοι σπόροι ζυθοποιίας και τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας. Επίσης μελετήθηκε και το δυναμικό παραγωγής Βιοαερίου όταν στα δείγματα αφαιρέθηκαν οι λιπαρές ουσίες ή/και υπέστησαν ενζυμική υδρόλυση σε συνδυασμό με αλκοολική ζύμωση.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

1.1 Εισαγωγή

Στις αρχές του 19ου αιώνα, ο όρος "ορυκτά καύσιμα" χρησιμοποιήθηκε για να αναφερθεί στα καύσιμα όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, τα οποία σχηματίστηκαν από υπολείμματα φυτών και ζώων που θάφτηκαν κάτω από την επιφάνεια της Γης για εκατομμύρια χρόνια. Στη δεκαετία του 1970 εμφανίστηκε και άρχισε να χρησιμοποιείται ένας νέος όρος, τα "βιοκαύσιμα".

Η Κοινοτική Οδηγία 2003/30/EK της ΕΕ, αποτελεί μία προσπάθεια προώθησης της παραγωγής και χρήσης των βιοκαυσίμων στο πλαίσιο της ευρύτερης ευρωπαϊκής ενεργειακής, περιβαλλοντικής και οικονομικής πολιτικής, αναφορικά με τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και τη διασφάλιση του διαθέσιμου ενεργειακού αποθεματικού. Βάσει της ανωτέρω Κοινοτικής Οδηγίας και σύμφωνα με το ΦΕΚ 1450/2013:

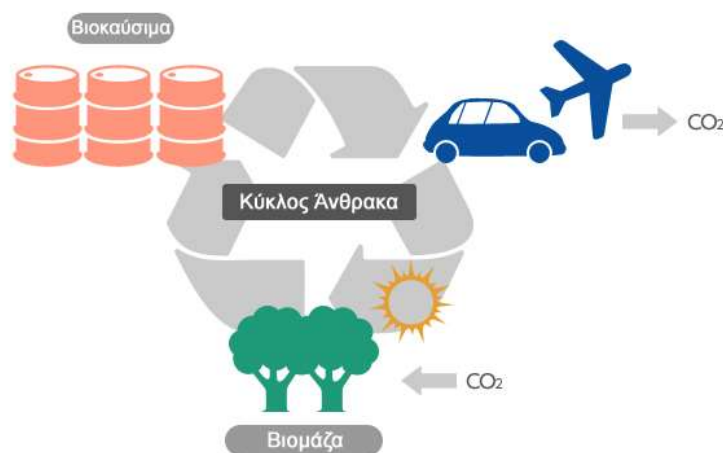
Ως "βιομάζα" ορίζεται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα:

1. Των προϊόντων που αποτελούνται από οποιαδήποτε φυτική ύλη, προερχόμενη από τη γεωργία ή τη δασοκομία, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο προκειμένου να ανακτηθεί το ενεργειακό της περιεχόμενο
2. Των φυτικών αποβλήτων
 - i) της γεωργίας ή της δασοκομίας
 - ii) της βιομηχανίας τροφίμων, εφόσον ανακτάται η εκλυόμενη θερμότητα,
 - iii) από την παραγωγή παρθένου χαρτοπολτού και την παραγωγή χαρτιού από χαρτοπολτό, εφόσον για τα απόβλητα αυτά εφαρμόζεται διαδικασία συναποτέφρωσης στον τόπο παραγωγής και ανακτάται η εκλυόμενη θερμότητα
 - iv) φελλού
 - v) ξύλου εκτός από τα απόβλητα ξύλου που ενδέχεται να περιέχουν αλογονούχες οργανικές ενώσεις ή βαρέα μέταλλα ως αποτέλεσμα επεξεργασίας με συντηρητικά ξύλου ή επίστρωσης, και τα οποία περιλαμβάνουν ιδίως απόβλητα ξύλου προερχόμενα από οικοδομές και κατεδαφίσεις
3. Των αποβλήτων και καταλοίπων βιολογικής προέλευσης (κτηνοτροφία, αλιεία, υδατοκαλλιέργεια)
4. Των βιομηχανικών αποβλήτων και των οικιακών απορριμμάτων

Ως "βιοκαύσιμα" (biofuels) ονομάζονται τα υγρά ή αέρια καύσιμα τα οποία προέρχονται από τη βιομάζα.

Ένα βιοκαύσιμο είναι ένα καύσιμο το οποίο προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς (ζωικά απόβλητα, φυτά ή φυτικά παράγωγα). Το φυτό απορροφά ατμοσφαιρικό CO₂ μέσω της φωτοσύνθεσης για την παραγωγή πολυσακχαριτών, όπως η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη. Επειδή τα βιοκαύσιμα παράγονται από φυτικής προέλευσης πολυσακχαρίτες, το CO₂ στην ατμόσφαιρα δεν αυξάνεται όταν χρησιμοποιούνται βιοκαύσιμα, συμβάλλοντας έτσι στην ουδετερότητα του άνθρακα. Έτσι, η χρήση των βιοκαυσίμων είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για την καταπολέμηση της παγκόσμιας αλλαγής του κλίματος με τη μείωση των εκπομπών CO₂. Η βιομάζα η οποία δεν προορίζεται για τροφική κατανάλωση μπορεί να δώσει λύσεις με την προϋπόθεση ότι δεν ανταγωνίζεται την παραγωγή τροφίμων σε σχέση με τη χρήση της γης.

Αρχή ουδετερότητας του Άνθρακα



Σχήμα 1.1: Απλοποιημένη απεικόνιση του κύκλου του άνθρακα

1.2 Κατηγορίες Βιοκαυσίμων

Παρόμοια με τους διάφορους ορισμούς του "βιοκαυσίμου", υπάρχουν επίσης και διαφορετικές ταξινομήσεις για τα βιοκαύσιμα. Σύμφωνα με την κατάσταση εμπορευματοποίησης των τεχνολογιών βιοκαυσίμων, τα βιοκαύσιμα μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο ομάδες: τα συμβατικά βιοκαύσιμα και τα προηγμένα βιοκαύσιμα (Πίνακας 1.1).

Ο βαθμός εμπορευματοποίησης κατατάσσεται ως εξής: εμπορική > πρώιμη εμπορική > δοκιμή > έρευνα. Τα συμβατικά βιοκαύσιμα περιλαμβάνουν κυρίως τη βιοαιθανόλη με βάση

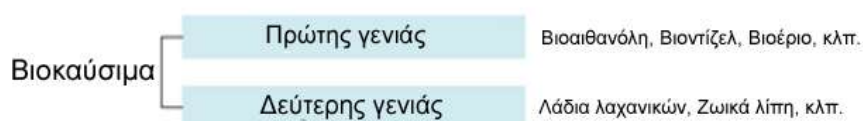
τη ζάχαρη και το άμυλο, το βιοντίζελ με βάση την εστεροποίηση και το βιοαέριο με βάση το μεθάνιο.

Για τα προηγμένα βιοκαύσιμα, το υδρογονοκατεργασμένο φυτικό έλαιο (HVO) βρίσκεται σε πρώιμο εμπορικό στάδιο. Η κυτταρινική (λιγνοκυτταρινική) βιοαιθανόλη, το βιοντίζελ (BtL), το βιοντίζελ μικροάλγης και το βιοϋδρογόνο βρίσκονται κυρίως στα στάδια της δοκιμής και της έρευνας.

Πίνακας 1.1: Βιοκαύσιμα ταξινομημένα ανάλογα με τον βαθμό εμπορευματοποίησης τους σύμφωνα με τον IEA <https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/IEA-Biofuel-Roadmap.pdf>

| | Συμβατικά Βιοκαύσιμα | | Ανεπτυγμένα Βιοκαύσιμα | |
|-------------|----------------------|---------------------------|------------------------|------------|
| | Εμπορεύσιμο | Αρχικά στάδια στο εμπόριο | Δοκιμές | Έρευνα |
| Βιοαιθανόλη | Άμυλο και Ζάχαρη | Κυτταρινούχα | | |
| Βιοντίζελ | Μετεστεροποίηση | HVO | BtL | Microalgae |
| Βιομεθάνιο | Βιοαέριο | Βιοαέριο σύνθεσης | | |
| Βιοϋδρογόνο | | | Βιο-ϋδρογόνο | |

Σύμφωνα με τις πηγές πρώτων υλών και τις τεχνολογίες παραγωγής, ορισμένοι ερευνητές έχουν ταξινομήσει τα βιοκαύσιμα σε δύο ομάδες: βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς και βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς [1,2]. Το Σχήμα 1.2 δείχνει τις ταξινομήσεις αυτών των δύο ομάδων. Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς περιλαμβάνουν τη βιοαιθανόλη, το βιοντίζελ (βιο-εστέρες) και το βιοαέριο [1,3]. Τα υγρά βιοκαύσιμα περιλαμβάνουν κυρίως κορεσμένα και ακόρεστα φυτικά έλαια από σπόρους κυρίως από κράμβη, καλαμπόκι, ηλιάνθο και σόγια. Περιλαμβάνονται επίσης τα έλαια από τους καρπούς της καρύδας και της ελιάς [2]. Οι Morone και Cottoni [3] δήλωσαν ότι τα στερεά βιοκαύσιμα καυσόξυλων, αποξηραμένων λιπασμάτων και γεωργικών αποβλήτων περιλαμβάνονται επίσης στα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς. Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς περιλαμβάνουν κυρίως τα βιοκαύσιμα με βάση τα λιπίδια τα οποία παράγονται από φυτικά έλαια, ζωικά λίπη, έντομα και ελαιώδεις μικροοργανισμούς [2]. Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς κυκλοφορούν σήμερα στο εμπόριο, ενώ τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς βρίσκονται ακόμη υπό ανάπτυξη[1].



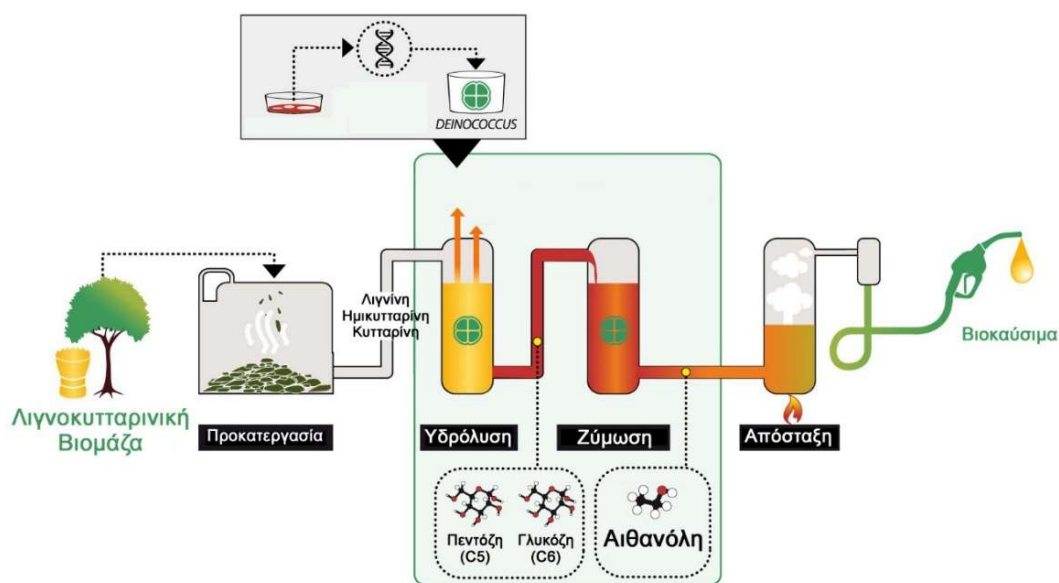
Σχήμα 1.2 Βιοκαύσιμα ταξινομημένα σε δύο γενιές

1.2.1 Βιοαιθανόλη

Η βιοαιθανόλη είναι επίσης γνωστή ως αιθυλική αλκοόλη ή αιθανόλη. Ο μοριακός της τύπος είναι $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και είναι η ίδια οργανική ένωση που χρησιμοποιείται στα αλκοολούχα ποτά. Σήμερα, η βιοαιθανόλη είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο υγρό βιοκαύσιμο στον κόσμο.

Η βιοαιθανόλη παράγεται κατά κύριο λόγο με μικροβιακή ζύμωση ζάχαρης ή αμύλου από διάφορα υποστρώματα, όπως ζαχαροκάλαμο, καλαμπόκι, σπόροι, γεωργικά και αστικά απόβλητα, κοπριά ζώων κλπ.

Με τη βοήθεια μικροοργανισμών (π.χ. ζύμης), τα υδρολυμένα σάκχαρα (π.χ. γλυκόζη) μετατρέπονται σε αιθανόλη (βιοαιθανόλη) κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ζύμωσης. Η απόσταξη και η αφυδάτωση στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αλκοόλης υψηλής περιεκτικότητας σε οκτάνια, η οποία είναι επίσης γνωστή ως άνυδρη αιθανόλη [4,5]. Η παραγόμενη βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα ως υποκατάστατο βενζίνης σε κινητήρες. Η αιθανόλη έχει χαμηλότερη κατώτερη θερμογόνο δύναμη LHV ($21,1\text{MJ} / \text{L}$) από τη βενζίνη ($30\text{-}33\text{MJ} / \text{L}$), επομένως απαιτείται περισσότερη αιθανόλη για να ληφθεί η ίδια απόδοση. Ωστόσο, ο υψηλότερος αριθμός οκτανίων της αιθανόλης επιτρέπει τη χρήση υψηλότερου λόγου συμπίεσης του κινητήρα, πράγμα που οδηγεί σε βελτιωμένη θερμική απόδοση και αυξημένη ισχύ, μειώνοντας έτσι κάπως τη διαφορά κατανάλωσης καυσίμου [6]. Επίσης, η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αεροπλάνα και σκάφη [3]. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης και για την παραγωγή αιθυλενίου και αιθυλενογλυκόλης όπως επίσης και ως πρόσθετο για την αύξηση του ποσοστού οξυγόνου του καυσίμου, γεγονός που μειώνει τις εκπομπές CO και αρωματικών ουσιών [8].

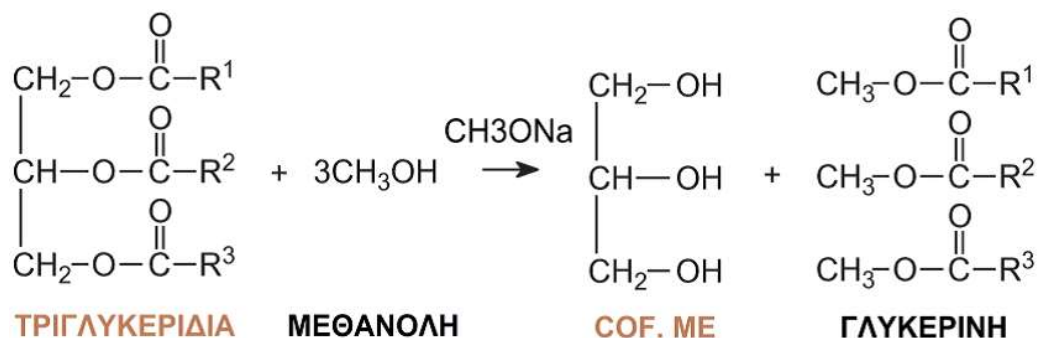


Σχήμα 1.3 Σχηματική απεικόνιση διεργασίας παραγωγής βιοαιθανόλης

1.2.2 Βιοντίζελ

Ένα επίσης σημαντικό υγρό βιοκαύσιμο που χρησιμοποιείται στους τομείς των μεταφορών εκτός από την βιοαιθανόλη είναι το βιοντίζελ και υποκαθιστά το πετρέλαιο ντίζελ.

Το βιοντίζελ είναι ένα σχεδόν άχρωμο (μερικές φορές κιτρινωπό) υγρό μείγμα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων μακράς αλυσίδας (Fatty Acid Methyl Esters, FAME) που παράγεται κυρίως από φυτικά έλαια, ζωικά λίπη ή λίπη αποβλήτων μέσω διεστεροποίησης (αλκοόλυση) παρουσία αλκοόλης και αλκαλικών καταλυτών [7, 9, 10, 11].



Σχήμα 1.4 Αντίδραση εστεροποίησης για την παραγωγή Βιοντίζελ

Τυπικά, το βιοντίζελ περιλαμβάνει εστέρες αλκυλ λιπαρών οξέων με αλκοόλες βραχείας αλυσίδας (κυρίως μεθανόλη ή αιθανόλη) [11] και η χημική του δομή είναι μια αλυσίδα 12-22 ατόμων άνθρακα (μέσος όρος είναι 16) και 0-2 διπλοί δεσμοί [7, 10]. Η χημική δομή του βιοντίζελ είναι διαφορετική από εκείνη του κανονικού ντίζελ. Το συμβατικό πετρέλαιο κίνησης περιέχει μόνο υδρογονάνθρακες (υδρογόνο και άνθρακας, χωρίς οξυγόνο), ενώ το βιοντίζελ περιέχει άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο.

Επίσης, υπάρχουν διαφορές στις χημικές ενώσεις, όπως για παράδειγμα το πετρέλαιο ντίζελ αποτελείται κυρίως από n-αλειφατικά (67,4%) και αρωματικά (20,1%), ενώ το βιοντίζελ αποτελείται κυρίως από ολεφινικά (84,7%) και n-αλειφατικά (15,2%). Αν και το πετρέλαιο ντίζελ και το βιοντίζελ έχουν παρόμοιες πυκνότητες, οι παραπάνω διαφορές στη σύνθεση καθιστούν τα δύο καύσιμα διακριτά στις άλλες ιδιότητες, τα οποία περιλαμβάνουν τόσο πλεονεκτήματα όσο και μειονεκτήματα.

Τα πλεονεκτήματα του βιοντίζελ περιλαμβάνουν κυρίως:

- Υψηλότερο σημείο ανάφλεξης το οποίο το καθιστά ασφαλέστερο για αποθήκευση, χειρισμό, χρήση και μεταφορά
- Υψηλότερο αριθμό κετανίου που σημαίνει ότι έχει καλύτερη ποιότητα ανάφλεξης.

Τα μειονεκτήματα του βιοντίζελ περιλαμβάνουν κυρίως:

- Χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη η οποία σημαίνει ότι περισσότερο βιοντίζελ θα καταναλωθεί για την παροχή της ίδιας ενέργειας
- Υψηλότερο σημείο ροής που σημαίνει ότι τείνει να πήξει (στερεοποιείται) σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Υψηλότερο ιξώδες το οποίο έχει αρνητική επίδραση στον ψεκασμό του καυσίμου.

Γενικά, το βιοντίζελ είναι ένα καλύτερο καύσιμο από το πετρέλαιο ντίζελ, επειδή:

- Οι πρώτες ύλες είναι ανανεώσιμες
- Μπορεί να καίγεται πληρέστερα
- Δεν παράγει εκρηκτικούς ατμούς
- Είναι ασφαλέστερο λόγω του υψηλότερου σημείου ανάφλεξης του
- Είναι ασφαλέστερο για το περιβάλλον λόγω του χαμηλότερου προφίλ εκπομπών καυσαερίων
- Μπορεί να είναι λιγότερο τοξικό λόγω της χαμηλότερης ή αμελητέας περιεκτικότητάς του σε θείο
- Είναι βιοαποικοδομήσιμο [7, 11, 12]. Ως εκ τούτου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα (χωρίς τροποποιήσεις) στην οικιακή θέρμανση, καθώς και σε κινητήρες αυτοκινήτων, κινητήρες έλξης, σιδηροδρομικές μηχανές, μηχανήματα κατασκευών, εξοπλισμό εξόρυξης, στρατιωτικά αεροσκάφη κλπ., ακόμα και σε θερμά κλίματα [3, 9, 13].

Προκειμένου να εξισορροπηθούν ορισμένα από τα μειονεκτήματα του βιοντίζελ, το βιοντίζελ συνήθως αναμιγνύεται με κανονικό αργό πετρέλαιο, πετρέλαιο ντίζελ, αλκοόλη (μεθανόλη) ή μικρογαλακτώματα. Σήμερα, τα πιο συνηθισμένα μείγματα βιοντίζελ είναι το B2 (2% βιοντίζελ και 98% κανονικό πετρέλαιο ντίζελ), το B5 (5% βιοντίζελ και το 95% κανονικό ντίζελ) και το B20 (20% βιοντίζελ και 80% κανονικό ντίζελ).

1.2.3 Βιοαέριο

1.2.3.1 Εισαγωγή

Το βιοαέριο παράγεται από βακτηριακή αποικοδόμηση βιομάζας υπό αναερόβιες συνθήκες. Όπως συμβαίνει και με το φυσικό αέριο, το κύριο συστατικό του βιοαερίου που καθορίζει το ενεργειακό περιεχόμενο του αερίου είναι το εύφλεκτο μεθάνιο (CH_4). Η περιεκτικότητα σε μεθάνιο του βιοαερίου κυμαίνεται μεταξύ 50% και 75% και εξαρτάται από το υπόστρωμα που υποβλήθηκε σε πέψη στη μονάδα παραγωγής βιοαερίου.

Το δεύτερο βασικό συστατικό του βιοαερίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) με περιεκτικότητα μεταξύ 25% και 50%. Άλλα συστατικά του βιοαερίου είναι το νερό (H_2O), το οξυγόνο (O_2) τα ίχνη θείου (S_2) και υδρόθειου (H_2S). Εάν το βιοαέριο αναβαθμιστεί σε βιομεθάνιο με περίπου 98% μεθάνιο σε μονάδα επεξεργασίας βιοαερίου, το βιομεθάνιο έχει τις ίδιες ιδιότητες με το φυσικό αέριο.

Μετά από απλή αποθείωση και ξήρανση, το βιοαέριο μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρισμό και θερμότητα σε μονάδες συμπαραγωγής (συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού (CHP)) ή να καεί για την παραγωγή θερμότητας. Μετά την επεξεργασία το λεγόμενο βιομεθάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλες τις εφαρμογές που είναι γνωστές για το φυσικό αέριο. Έτσι, το βιοαέριο και το βιομεθάνιο που παράγεται από το βιοαέριο είναι ευέλικτα ανανεώσιμα καύσιμα που μπορούν να αποθηκευτούν.

Το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

- Ως καύσιμο κίνησης
- Για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας
- Για θερμότητα

Αυτό το καθιστά σημαντικό παράγοντα σε κύριους τομείς που έχουν να κάνουν με τον σωστό βιώσιμο σχεδιασμό. Εκτός αυτού, το βιοαέριο μπορεί επίσης να αντικαταστήσει τις ανθρακικές ενώσεις σε πλαστικά προϊόντα.

Για την Ευρώπη, συμπεριλαμβανομένων των ευρωπαϊκών κρατών διαδοχής της Σοβιετικής Ένωσης, έχει υπολογιστεί [14] το 2007 ότι μέχρι το έτος 2020 θα μπορούσαν να παραχθούν 250 δισεκατομμύρια κανονικά κυβικά μέτρα (Nm^3) βιοαερίου που θα επαρκούσαν για να καλύψουν το 50% της σημερινής κατανάλωσης φυσικού αερίου στα 28 κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) γεγονός που τελικά δεν συνέβη καθώς μόνο μερικά κράτη της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης επένδυσαν στην τεχνολογία του βιοαερίου. Παρόλα αυτά τα στοιχεία αυτά δείχνουν ότι το βιοαέριο μπορεί να συμβάλει σημαντικά στον ενεργειακό εφοδιασμό. Εκτός αυτού, το βιοαέριο είναι ένα ευέλικτο καύσιμο: το βιοαέριο είναι το μόνο ανανεώσιμο καύσιμο που αποτελεί σήμερα μια βιώσιμη εναλλακτική λύση έναντι του ορυκτού φυσικού αερίου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλους τους σκοπούς για τους οποίους χρησιμοποιείται φυσικό αέριο με τις ίδιες εγκαταστάσεις και εξοπλισμό. Έτσι, η τεχνολογία του βιοαερίου μπορεί να συμβάλει στην επίλυση των πιεστικών ζητημάτων του ασφαλούς και βιώσιμου ενεργειακού εφοδιασμού για καύσιμα ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας και μεταφορών.

1.2.3.2 Πλεονεκτήματα των τεχνολογιών βιοαερίου

Η παραγωγή και η χρήση του βιοαερίου από την ΑΧ (Αναερόβια Χώνευση) παρέχει πολλά περιβαλλοντικά και κοινωνικοοικονομικά οφέλη για την κοινωνία ως σύνολο. Η παραγωγή του βιοαερίου ενισχύει τις τοπικές οικονομίες, εξασφαλίζει θέσεις εργασίας στις αγροτικές περιοχές και αυξάνει την αγοραστική δύναμη. Επίσης, βελτιώνει το βιοτικό επίπεδο και συμβάλλει στην οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη.



Σχήμα 1.5 Πιθανές πρώτες ύλες, προϊόντα και τελικές χρήσεις από την αναερόβια χώνευση

1.2.3.2.1 Ανανεώσιμη πηγή ενέργειας

Η παγκόσμια ενεργειακή τροφοδοσία εξαρτάται σήμερα ιδιαίτερα από τις ορυκτές πηγές ενέργειας (αργό πετρέλαιο, λιγνίτης, λιθάνθρακας, φυσικό αέριο). Οι πηγές αυτές είναι τα απολιθωμένα κατάλοιπα νεκρών φυτών και ζώων, που έχουν εκτεθεί σε θερμότητα και πίεση στο φλοιό της γης κατά τη διάρκεια εκατομμυρίων ετών. Για το λόγο αυτό, τα ορυκτά καύσιμα είναι μη ανανεώσιμοι πόροι και τα αποθέματα τους μειώνονται πολύ γρηγορότερα απ' ό τι διαμορφώνονται νέα.

Σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα, το βιοαέριο από την ΑΧ αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, καθώς έχει παραχθεί από βιομάζα, η οποία είναι μία έμβια αποθήκη της ηλιακής ενέργειας μέσω της φωτοσύνθεσης. Το βιοαέριο από την ΑΧ δεν βελτιώνει μόνο το ενεργειακό ισοζύγιο μιας χώρας αλλά συμβάλλει σημαντικά στη διατήρηση των φυσικών πόρων και στην προστασία του περιβάλλοντος.

1.2.3.2.2 Συμβολή στη μείωση των εκπομπών των αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου και της παγκόσμιας αύξησης της θερμοκρασίας

Η χρήση των ορυκτών καυσίμων, όπως είναι ο λιγνίτης, ο λιθάνθρακας, το αργό πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, μετατρέπει τον άνθρακα που είναι αποθηκευμένος για εκατομμύρια έτη στο φλοιό της Γης και τον απελευθερώνει ως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) στην ατμόσφαιρα. Η αύξηση της υφιστάμενης συγκέντρωση του CO_2 στην ατμόσφαιρα προκαλεί την παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας δεδομένου ότι το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα αέριο του φαινομένου του θερμοκηπίου (ΑΦΘ). Η καύση του βιοαερίου επίσης απελευθερώνει CO_2 , αλλά η κύρια διαφορά, όταν συγκρίνεται με τα ορυκτά καύσιμα, είναι ότι ο άνθρακας στο βιοαέριο ελήφθη πρόσφατα από την ατμόσφαιρα, από τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα των φυτών. Έτσι, ο κύκλος άνθρακα του βιοαερίου είναι κλειστός σε ένα βραχύ χρονικό διάστημα (από ένα έως λίγα έτη). Η παραγωγή βιοαερίου από την ΑΧ μειώνει επίσης τις εκπομπές του μεθανίου (CH_4) και του νιτρώδους οξειδίου ($\text{N}_2\text{-O}$) λόγω της αποθήκευσης και χρήσης της ζωικής στερεής κοπριάς ως εδαφοβελτιωτικό. Το δυναμικό ΑΦΘ του μεθανίου είναι 23 φορές και του νιτρώδους οξειδίου 296 φορές υψηλότερο απ' ό,τι του διοξειδίου του άνθρακα. Η χρήση του βιοαερίου υποκαθιστά τα ορυκτά καύσιμα από την παραγωγή ενέργειας και τις μεταφορές και μειώνει έτσι τις εκπομπές του CO_2 , του CH_4 και του $\text{N}_2\text{-O}$, συμβάλλοντας στο να μετριαστεί η παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου.

1.2.3.2.3 Μειωμένη εξάρτηση από τα εισαγόμενα ορυκτά καύσιμα

Τα ορυκτά καύσιμα είναι περιορισμένα και συγκεντρώνονται σε πολύ λίγες γεωγραφικές περιοχές του πλανήτη. Το γεγονός αυτό, δημιουργεί για τις χώρες που βρίσκονται εκτός αυτών των περιοχών ένα μόνιμο και μη ασφαλές αίσθημα εξάρτησης από τις εισαγωγές ενεργειακών πόρων. Οι περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες έχουν σημαντική εξάρτηση από τις εισαγωγές ορυκτών καυσίμων από περιοχές πλούσιες σε αυτά, όπως είναι η Ρωσία ή η Μέση Ανατολή. Η ανάπτυξη και υλοποίηση συστημάτων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως είναι το βιοαέριο από ΑΧ, στηριζόμενα σε εθνικούς και περιφερειακούς πόρους, αυξάνει την αειφορία και την ασφάλεια του εθνικού ενεργειακού εφοδιασμού και μειώνει την εξάρτηση από τις εισαγωγές ενέργειας.

1.2.3.2.4 Συμβολή στους στόχους της ΕΕ για την ενέργεια και την προστασία του περιβάλλοντος

Η αντιμετώπιση της παγκόσμιας αύξησης της θερμοκρασίας λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου είναι μια από τις κύριες προτεραιότητες της ενεργειακής και της περιβαλλοντικής πολιτικής της ΕΕ. Οι ευρωπαϊκοί στόχοι για την παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμους πόρους, τη μείωση των εκπομπών ΑΦΘ και την αειφόρο διαχείριση των αποβλήτων στηρίζονται στη δέσμευση των χωρών μελών της ΕΕ να εφαρμόσουν τα κατάλληλα μέτρα για να τους επιτύχουν. Η παραγωγή και η χρήση του βιοαερίου από ΑΧ ικανοποιούν και τους τρεις αυτούς στόχους συγχρόνως.

1.2.3.2.5 Μείωση των αποβλήτων

Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της παραγωγής βιοαερίου είναι η δυνατότητα μετατροπής των αποβλήτων σε έναν πολύτιμο πόρο, με τη χρήση τους ως πρώτη ύλη για την ΑΧ. Πολλές ευρωπαϊκές χώρες αντιμετωπίζουν τεράστια προβλήματα που σχετίζονται με μια υπερπαραγωγή οργανικών αποβλήτων από τη βιομηχανία, τον γεωργικό τομέα και τα νοικοκυριά. Η παραγωγή βιοαερίου είναι ένας άριστος τρόπος συμμόρφωσης με τους όλο και περισσότερο περιοριστικούς εθνικούς και ευρωπαϊκούς κανονισμούς στον τομέα της αξιοποίησης των οργανικών αποβλήτων για την παραγωγή ενέργειας, ενώ το χωνεμένο υπόστρωμα ανακυκλώνεται ως εδαφοβελτιωτικό. Η ΑΧ συμβάλει επίσης στη μείωση του όγκου των αποβλήτων και των δαπανών για τη διάθεσή τους.

1.2.3.2.6 Δημιουργία νέων θέσεων εργασίας

Η παραγωγή βιοαερίου από την ΑΧ απαιτεί εργατικό δυναμικό για την παραγωγή, συλλογή και μεταφορά της πρώτης ύλης ΑΧ, την κατασκευή του τεχνικού εξοπλισμού, την κατασκευή, λειτουργία και συντήρηση των μονάδων παραγωγής βιοαερίου. Αυτό σημαίνει ότι η ανάπτυξη ενός εθνικού τομέα βιοαερίου συμβάλλει στη δημιουργία νέων επιχειρήσεων, κάποιων με σημαντικό οικονομικό δυναμικό, αυξάνει τα εισοδήματα στις αγροτικές περιοχές και δημιουργεί νέες θέσεις εργασίας.

1.2.3.2.7 Ευέλικτη και αποδοτική τελική χρήση του βιοαερίου

Το βιοαέριο είναι ένας ευέλικτος ενεργειακός φορέας, κατάλληλος για πολλές διαφορετικές εφαρμογές. Μία από τις απλούστερες εφαρμογές του βιοαερίου είναι το μαγείρεμα και ο φωτισμός, αλλά σε πολλές χώρες το βιοαέριο χρησιμοποιείται για τη συνδυασμένη παραγωγή

ηλεκτρισμού και θερμότητας (CHP) ή αναβαθμίζεται και τροφοδοτείται στα δίκτυα φυσικού αερίου, χρησιμοποιείται ως καύσιμο οχημάτων ή σε κυψέλες καυσίμου.

1.2.3.2.8 Χαμηλές ανάγκες σε νερό

Ακόμα και όταν συγκρίνεται με άλλα βιοκαύσιμα, το βιοαέριο έχει μερικά πλεονεκτήματα. Ένα από αυτά είναι ότι για να γίνει η διεργασία της ΑΧ χρειάζεται τη μικρότερη ποσότητα νερού. Αυτή η πτυχή είναι τόσο σημαντική όσο η ενεργειακή αποδοτικότητα του βιοαερίου, λόγω των αναμενόμενων μελλοντικών ελλείψεων υδάτινων πόρων σε πολλές περιοχές του κόσμου.

1.2.3.2.9 Πρόσθετη πηγή εσόδων για τους εμπλεκόμενους γεωργούς

Η παραγωγή της πρώτης ύλης για τη λειτουργία των μονάδων βιοαερίου καθιστά τις τεχνολογίες του βιοαερίου οικονομικά ελκυστικές για τους γεωργούς και συμβάλλει στην αύξηση του εισοδήματός τους. Επίσης, οι γεωργοί αποκτούν ένα νέο και σημαντικό κοινωνικό ρόλο ως προμηθευτές ενέργειας και ως υπεύθυνοι για την επεξεργασία των αποβλήτων.

1.2.3.2.10 Χρήση του χωνεμένου υπολείμματος ως εδαφοβελτιωτικό

Μια μονάδα βιοαερίου δεν είναι μόνο προμηθευτής ενέργειας. Το χωνεμένο υπόστρωμα, που συνήθως ονομάζεται “χωνευμένο υπόλειμμα”, είναι ένα πολύτιμο εδαφοβελτιωτικό εδάφους, πλούσιο σε άζωτο, φώσφορο, κάλιο και θρεπτικούς μικροοργανισμούς, το οποίο μπορεί να εφαρμοστεί στα εδάφη με το συνηθισμένο εξοπλισμό εφαρμογής της υγρής κοπριάς. Σε σχέση με την ακατέργαστη ζωική στερεή κοπριά, το χωνεμένο υπόλειμμα έχει βελτιωμένη αποδοτικότητα λίπανσης λόγω της ομοιογένειας και της υψηλότερης διαθεσιμότητας θρεπτικών συστατικών, την καλύτερη αναλογία C/N και τις σημαντικά μειωμένες οσμές.

1.2.3.2.11 Κλειστός κύκλος θρεπτικών συστατικών

Από την παραγωγή της πρώτης ύλης έως την εφαρμογή του χωνεμένου υπολείμματος ως εδαφοβελτιωτικό, το βιοαέριο από την ΑΧ παρέχει ένα κλειστό κύκλο θρεπτικών συστατικών και άνθρακα. Το μεθάνιο (CH₄) χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας και το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα και ξαναδεδεσμεύεται από τα φυτά κατά τη φάση της φωτοσύνθεσης. Μερικές ενώσεις άνθρακα παραμένουν στο χωνεμένο υπόλειμμα, βελτιώνοντας την περιεκτικότητα σε άνθρακα των εδαφών κατά την εφαρμογή του ως εδαφοβελτιωτικό. Η παραγωγή βιοαερίου μπορεί να ενσωματωθεί τέλεια στη συμβατική και

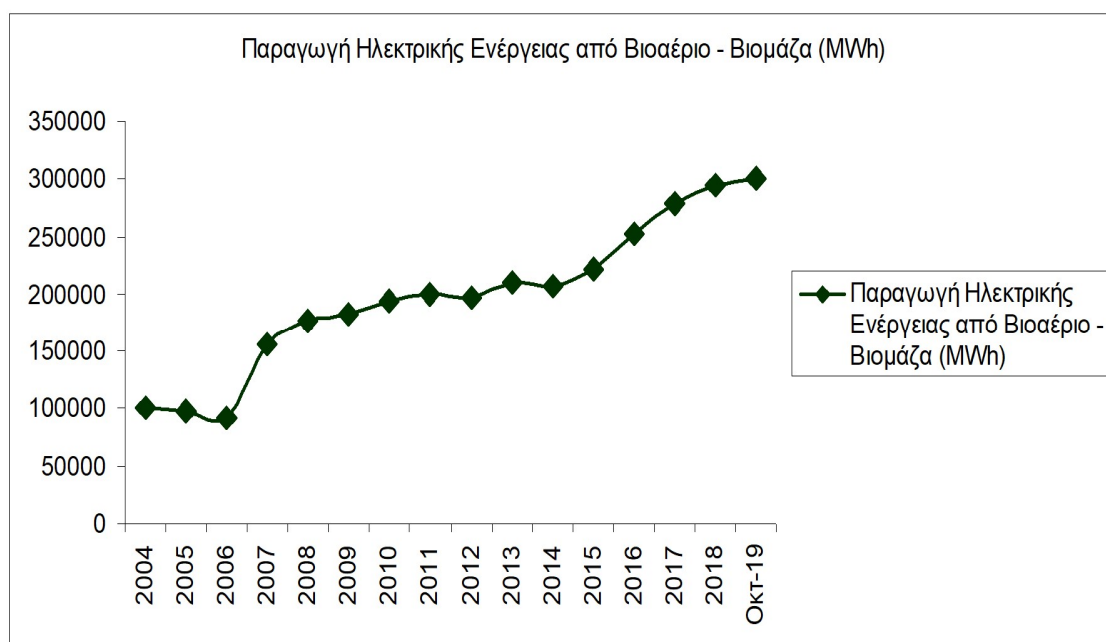
οργανική γεωργία, όπου το χωνεμένο υπόλειμμα αντικαθιστά τα χημικά λιπάσματα, που παράγονται με την κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας από ορυκτά καύσιμα.

1.2.3.2.12 Ευελιξία χρήσης διαφορετικών πρώτων υλών

Πολλοί διαφορετικοί τύποι πρώτης ύλης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή του βιοαερίου: στερεή ζωική και υδαρής κοπριά, υπολείμματα καλλιεργειών, οργανικά απόβλητα από την παραγωγή γαλακτοκομικών, τις βιομηχανίες τροφίμων και τις αγροτοβιομηχανίες, ιλύς υγρών αποβλήτων, οργανικό κλάσμα των αστικών στερεών αποβλήτων, τα οργανικά απόβλητα από τα νοικοκυριά και τις επιχειρήσεις εστίασης αλλά και ενεργειακές καλλιέργειες. Βιοαέριο μπορεί επίσης να συλλεχθεί, με ειδικές εγκαταστάσεις, από τις χωματερές.

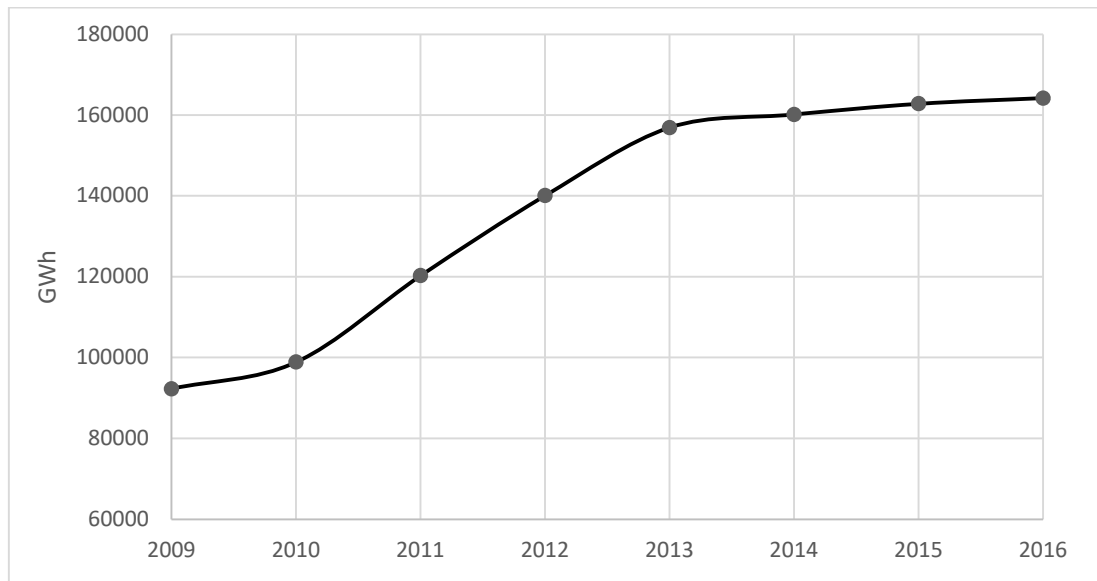
1.3 Αποτύπωση της χρήσης βιοκαυσίμων και βιοαερίου στον κόσμο και στην Ελλάδα και στον κόσμο

Στο Σχήμα 1.6 παρουσιάζεται η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο – βιομάζα (σε MWh) στην Ελλάδα, για τη χρονική περίοδο 2004 – Οκτώβριος 2019, σύμφωνα με τα στοιχεία που συγκεντρώθηκαν από τη ΛΑΓΗΕ [102]. Με έτος αναφοράς το 2007, παρατηρείται αύξηση της τάξης του 92% στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο – βιομάζα για το 2019 (Οκτώβριος), με μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης 5,72%.



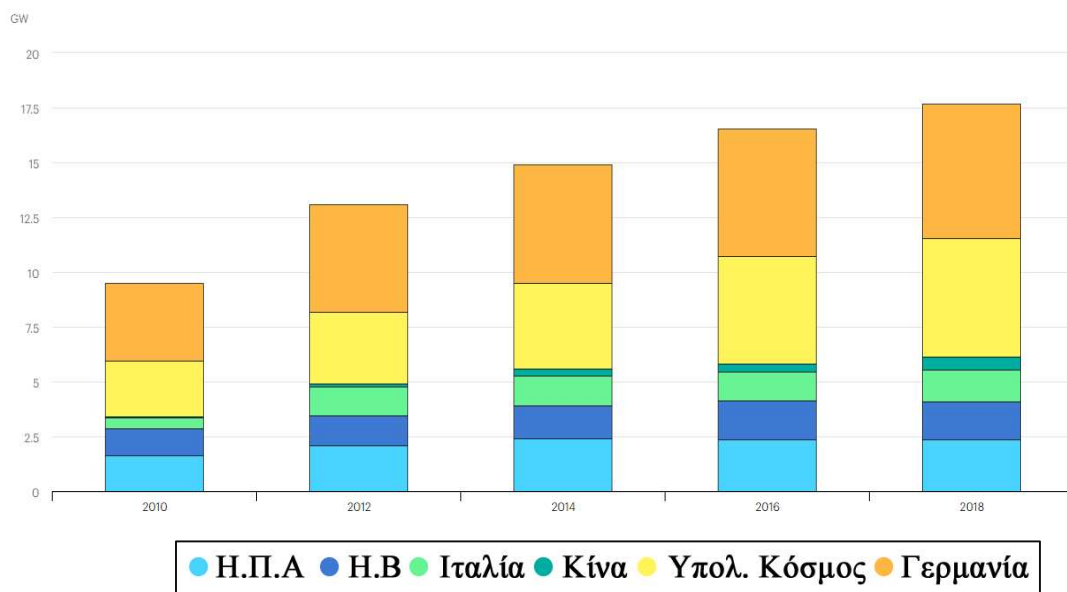
Σχήμα 1.6: Ετήσια παραγωγή ενέργειας από Βιοαέριο-Βιομάζα στην Ελλάδα

Στο Σχήμα 1.7 αποτυπώνετε η ετήσια παραγωγή βιοαερίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση την περίοδο 2009-2016



Σχήμα 1.7: Ετήσια παραγωγή ενέργειας από Βιοαέριο στην ΕΕ-28 [101]

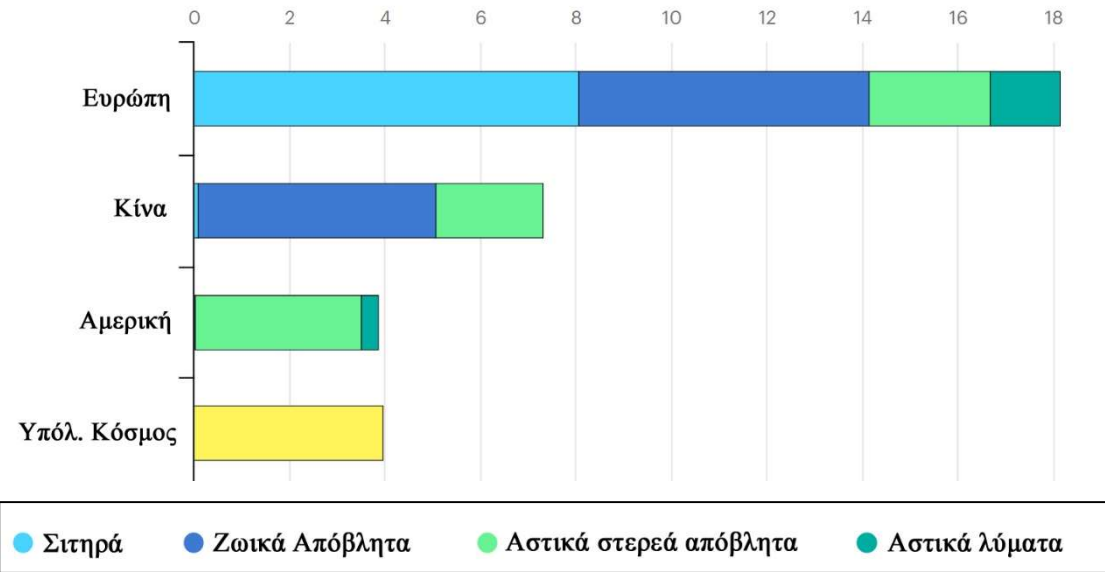
Στο σχήμα 1.8 αποτυπώνεται η ετήσια παγκόσμια παραγωγή ενέργειας από Βιοαέριο ξεχωρίζοντας επίσης τις μεγαλύτερες χώρες παραγωγούς



Σχήμα 1.8: Παγκόσμια παραγωγή ενέργειας από βιοαέριο για τα έτη 2010-2018 (IEA) [103]

Η παγκόσμια δυναμικότητα παραγωγής ενέργειας το 2018 από βιοαέριο σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας (IEA) είναι 17.7 GW ακολουθώντας αυξητική πορεία με περίπου 10% κάθε χρόνο. Η μεγαλύτερη χώρα παραγωγός είναι η Γερμανία με 6.2GW μονάδων παραγωγής ενέργειας.

Mtoe



Σχήμα 1.9: Παγκόσμια παραγωγή ενέργειας για το έτος 2018 ταξινομημένη ανά είδος υποστρώματος (IEA)

[103]

Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας για το έτος 2018 η Ευρώπη έχει μεγαλύτερη παραγωγή ενέργειας από βιοαέριο από ότι έχει ο υπόλοιπος πλανήτης αθροιστικά μαζί. Την πλειονότητα της παραγωγής έχουν τα υπολείμματα ζώων και τα απόβλητα από σιτηρά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

2.1. Εισαγωγή

Οι αναερόβιες μέθοδοι είναι πολύπλοκες μικροβιακές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα χωρίς οξυγόνο. Τα βακτήρια είναι αυτά που εμπλέκονται κυρίως στη διαδικασία, αλλά μπορούν να εμπλέκονται υψηλότερες τροφικές ομάδες όπως τα πρωτόζωα και οι αναερόβιοι μύκητες. Ο μικροβιακός πληθυσμός περιέχει πολλά διαφορετικά γένη (τύπους) υποχρεωτικών αναερόβιων βακτηρίων (αυστηρά αναερόβιων) και προαιρετικών αναερόβιων βακτηρίων (δηλ. με την ικανότητα να λειτουργούν ως αερόβια παρουσία οξυγόνου). Η διαδικασία επιφέρει τη μετατροπή των οργανικών πρώτων υλών σε βιοαέριο. Το βιοαέριο αποτελείται από μεθάνιο (50-70%) και διοξείδιο του άνθρακα (30-50%). Λαμβάνοντας υπόψη ότι το μεθάνιο έχει υψηλή τιμή θερμογόνου δύναμης (HHV) περίπου $37,8 \text{ MJ/Nm}^3$ και το διοξείδιο του άνθρακα δεν έχει (καθώς είναι προϊόν πλήρους καύσης), το βιοαέριο έχει ενεργειακό περιεχόμενο μεταξύ 19 και 26 MJ/Nm^3 .

Το υδρόθειο υπάρχει επίσης στο βιοαέριο και η αναλογία εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης. Τυπικά, το βιοαέριο από ζωικά απόβλητα έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε H_2S από ό,τι το βιοαέριο από καλλιέργειες. Ο όγκος του ενεργειακού περιεχομένου του υλικού που υφίσταται βιοαποικοδόμηση διατίθεται για την παραγωγή βιοαερίου και μόνο ένα μικρό κλάσμα διατίθεται για βακτηριακή ανάπτυξη και αναπαραγωγή.

2.2 Μικροβιακό περιβάλλον

Με βάση τον ίδιο τον ορισμό, η αναερόβια χώνευση πραγματοποιείται απουσία μοριακού οξυγόνου και το περιβάλλον αλλάζει από οξειδωτική κατάσταση σε αναγωγική. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με χημικό τρόπο σημειώνοντας όμως ότι πρέπει να βρεθούν εναλλακτικοί δέκτες ηλεκτρονίων για να αντικαταστήσουν το μοριακό οξυγόνο. Συνήθως, τα άτομα άνθρακα που συνδέονται με οργανικές ενώσεις θα γίνουν αποδέκτες ηλεκτρονίων και θα αναχθούν ενώ άλλες οργανικές ενώσεις θα οξειδωθούν σε διοξείδιο του άνθρακα και πτητικά οξέα. Το τελικό προϊόν αυτής της αντίδρασης εξακολουθεί να περιέχει μεγάλες ποσότητες ενέργειας (δυνατότητα λήψης ηλεκτρονίων) με τη μορφή μεθανίου.

Προκειμένου το βακτηριακό κύτταρο να αποδώσει αρκετή ενέργεια για ανάπτυξη και συντήρηση της καλλιέργειας χρειάζεται να υποβληθεί σε επεξεργασία μια μεγάλη ποσότητα υποστρώματος [21]. Έτσι, η παραγωγή βακτηρίων είναι πολύ μικρότερη από ό,τι θα συνέβαινε σε αερόβιες συνθήκες με το οξυγόνο ως δέκτη ηλεκτρονίων [16].

Η ύλη / βακτήρια που παράγονται από την αερόβια μετατροπή της γλυκόζης είναι 450 kg ξηρής μικροβιακής βιομάζας ανά τόνο χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Αυτό μπορεί να συγκριθεί με 45 kg ξηρής μικροβιακής βιομάζας ανά τόνο COD που μετατράπηκε στην αναερόβια αντίδραση [16] ως εξής:

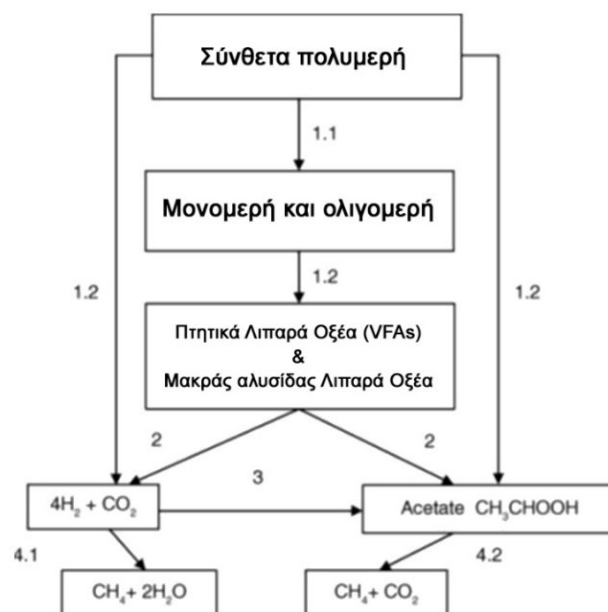
Πίνακας 2.1: Αντίδραση αποικοδόμησης της γλυκόζης σε αερόβια και αναερόβια επεξεργασία

| | | ΔG (kJ/reaction) |
|------------------|---|--------------------------|
| Αερόβια | $\text{Γλυκόζη} + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ | -2826 |
| Αναερόβια | $\text{Γλυκόζη} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{CH}_4$ | -403 |

Παρατηρούμε ότι από άποψη θερμοδυναμικής στον Πίνακα 2.1 η αερόβια διεργασία είναι ευνοϊκότερη καθώς η ελεύθερη ενέργεια Gibbs έχει μεγαλύτερη απόλυτη τιμή

2.3 Μικροβιολογία της αναερόβιας χώνευσης

Τέσσερις διαφορετικές τροφικές ομάδες αναγνωρίζονται σήμερα σε αναερόβιες συνθήκες (Σχήμα 2.1). Η συντονισμένη δραστηριότητα αυτών των τροφικών ομάδων στο σύνολό τους εξασφαλίζει σταθερότητα.



1. Οξεογόνα Βακτήρια
 - 1.1 Υδρολυτικά Βακτήρια
 - 1.2 Ζυμωτικά Βακτήρια
- 2 Ακετογόνα Βακτήρια
- 3 Ομοακετογόνα Βακτήρια
- 4 Μεθανογόνα Βακτήρια
 - 4.1 Υδρογονοτροφικά μεθανογόνα Βακτήρια
 - 4.2 Ακετοτροφικά μεθανογόνα Βακτήρια

Σχήμα 2.1: Οι 4 τροφικές ομάδες που υπάρχουν στην αναερόβια χώνευση

2.3.1 Οξεογόνα βακτήρια

Αυτή η ομάδα αποτελείται από ζυμωτικά και υδρολυτικά βακτήρια. Τα υδρολυτικά βακτήρια υδρολύουν (δηλ. διασπούν τα πολυμερή σε μονομερή) και τα ζυμωτικά βακτήρια ζυμώνουν τα προκύπτοντα μονομερή σε ένα ευρύ φάσμα τελικών προϊόντων ζύμωσης. Τα τελικά προϊόντα του οξεογενούς σταδίου περιλαμβάνουν το οξικό οξύ, το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα. Ωστόσο, η πλειονότητα των προϊόντων είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs).

2.3.2 Ακετογόνα βακτήρια

Τα υποχρεωτικά ακετογόνα βακτήρια είναι συντροφικά (δηλαδή πρέπει να δρουν μαζί με βακτήρια σε διαφορετική τροφική ομάδα για να χωνέψουν ένα υπόστρωμα). Δεν μπορούν να καλλιεργηθούν σε μια καθαρή καλλιέργεια. Η ύπαρξή τους δεν ανακαλύφθηκε μέχρι το 1967, από τον Bryant [17]. Παίρνουν ενέργεια από τα υποστρώματα εάν η μερική πίεση υδρογόνου διατηρείται σε πολύ χαμηλό επίπεδο. Το υδρογόνο είναι προϊόν του μεταβολισμού τους και είναι τοξικό γι' αυτά. Αυτά τα ακετογόνα βακτήρια απαιτούν τη συνθετική δράση ενός είδους που χρησιμοποιεί το H_2 . Ο ρόλος των ακετογόνων βακτηρίων είναι καθοριστικής σημασίας για τη συνολική αναερόβια διεργασία καθώς μετατρέπουν τα ενδιάμεσα της ζύμωσης (VFAs) σε μεθανογόνα υποστρώματα, H_2 , CO_2 , οξικά οξέα και άλλες ενώσεις άνθρακα.

2.3.3 Μεθανογόνα βακτήρια

Αυτή η ομάδα αποτελείται από υδρογονοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια και ακετοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια. Τα υδρογονοτροφικά βακτήρια χρησιμοποιούν το H_2 το οποίο παράγουν τα ακετογόνα. Η πρόσληψη H_2 από τα μεθανογόνα είναι πολύ αποτελεσματική, με υπόλειμμα υδρογόνου της τάξης των ppm πράγμα που εξασφαλίζει πολύ χαμηλή μερική πίεση υδρογόνου.

Τα είδη μόνο δύο γενεών (*Methanosarcina* και *Methanothrix*) μπορούν να παράγουν μεθάνιο από οξικό οξύ και να ονομάζονται ακετοτροφικά. Περίπου το 70% του παραγόμενου μεθανίου προέρχεται από οξικό οξύ. Αν και αναφέρεται ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν αργούς ρυθμούς αναπαραγωγής, αυτό δεν ισχύει εντελώς: οι υδρογονοτροφικοί μεθανογενείς είναι πολύ αποτελεσματικοί και έχουν σχετικά γρήγορους χρόνους διπλασιασμού [18]. Τα ακετοτροφικά μεθανογόνα είναι, ωστόσο, σχετικά ανεπαρκή στην πρόσληψη οξικού οξέος και ως εκ τούτου έχουν αργούς χρόνους διπλασιασμού.

2.3.4 Βακτήρια για μείωση των θεικών

Τα βακτήρια που μειώνουν τα θειικά άλατα (Sulphur Reducing Bacteria,SRB) μπορούν να χρησιμοποιούν ενώσεις πολλαπλών ανθρακικών αλάτων και άλλα μεθανογόνα υποστρώματα: διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και οξικό άλας. Με υψηλές προσθήκες θειικού άλατος, τα SRB μεταβολίζουν ενώσεις άνθρακα και υδρογόνου, αποτελεσματικότερα εις βάρος των μεθανογόνων. Λόγω της συνθετικής φύσης των αναερόβιων διεργασιών, αυτό επηρεάζει όλες τις τροφικές ομάδες [20]

2.4 Στοιχειομετρία

Το 1967, ο Bryant και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι η καλλιέργεια του *M. Omelianski* περιείχε δύο βακτηριακά είδη [17]. Το ένα μετατρέπει την αιθανόλη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) σε οξικό (CH_3COOH) και υδρογόνο (H_2). Το άλλο μετατρέπεται διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και υδρογόνο (H_2) σε μεθάνιο (CH_4). Επομένως, για την πλήρη οξείδωση μίας απλής ένωσης όπως η αιθανόλη προς CO_2 και CH_4 υπήρχε συνεισφορά από τρία χωριστά είδη, ως εξής:

Πίνακας 2.2: Ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού στις κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αναερόβια χώνευση

| | | ΔG (kJ/reaction) |
|------------------|---|--------------------------|
| Είδος 2 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$ | +5.95 |
| Είδος 4.1 | $2\text{H}_2 + 0.5\text{CO}_2 \rightarrow 0.5\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | -65.45 |
| Είδος 4.2 | $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ | -28.35 |
| Ολικό | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow 1.5\text{CH}_4 + 0.5\text{CO}_2$ | -87.85 |

Είδος 2: Ακετογόνα βακτήρια. Η τυπική ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης (ΔG) είναι θετική. Έτσι, για να συμβεί αυτή η αντίδραση, η μερική πίεση υδρογόνου πρέπει να μειωθεί. Αυτό εξηγείται από την αρχή του Le Chatelier, η οποία δηλώνει ότι εάν κάποια μεταβολή (σε αυτή την περίπτωση μια μείωση της συγκέντρωσης των προϊόντων) ασκείται σε ένα σύστημα σε ισορροπία συμβαίνει μια αντίδραση που μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση που τείνει να ανατρέψει το αποτέλεσμα (προς το προϊόν).

Είδη 4.1: Τα υδρογονοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια σχηματίζουν μια συνεργασία σε σχέση με τα ακετογόνα βακτήρια. Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης είναι σχετικά υψηλή προς την αρνητική κατεύθυνση, υποδεικνύοντας τη συγγένεια του μεθανογόνου με το υδρογόνο.

Είδος 4.2: Μεθανογόνα βακτήρια οξικού οξέος. Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης είναι λιγότερο αρνητική από ότι για την υδρογονοτροφική της σχέση, υποδεικνύοντας τη χαμηλότερη συγγένεια των μεθανογόνων για το οξικό.

Στη θεωρητική αποικοδόμηση της αιθανόλης τα δύο τρίτα του μεθανίου προέρχονται από οξικό άλας και το ένα τρίτο προέρχεται από το υδρογόνο.

2.5 Πτητικά λιπαρά οξέα και διττανθρακικά άλατα

Το σύστημα βάσης οξέος που ελέγχει το pH στην αναερόβια χώνευση είναι το σύστημα βάσης-οξέος των ανθρακικών. Εάν τα ολικά πτητικά οξέα του συστήματος είναι χαμηλά, η αλκαλικότητα των διττανθρακικών μας δείχνει την ολική αλκαλικότητα του συστήματος. Σε περίπτωση αύξησης της συγκέντρωσης πτητικών οξέων, η αλκαλικότητα των διττανθρακικών θα εξουδετερώσει τα οξέα.

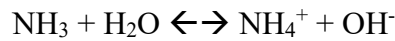
Τα μη ιονισμένα πτητικά οξέα είναι τοξικά για τη μεθανογένεση εάν το pH είναι μικρότερο από 6. Η μη ιονισμένη υδατική αμμωνία είναι τοξική για μικροοργανισμούς που σχηματίζουν μεθάνιο σε επίπεδα pH μεγαλύτερα του 8. Έτσι, μπορούν να γίνουν ανεκτές υψηλές συγκεντρώσεις πτητικών οξέων εάν υπάρχει επαρκής ρυθμιστική ικανότητα για να αποφευχθεί ο σχηματισμός ελεύθερων οξέων και μετατόπιση του pH [19].

Τα περισσότερα προβλήματα στην αναερόβια χώνευση μπορούν να αποδοθούν σε συσσώρευση οξέων και μείωση του pH[23]. Η δυσμενή επίδραση των VFAs στα μεθανογόνα βακτήρια είναι ιδιαίτερα προβληματική καθώς τα VFAs είναι ενδιάμεσα της διεργασίας. Η επίδραση της μείωσης του pH περιγράφεται από τον Casey (1981) ως εξής:

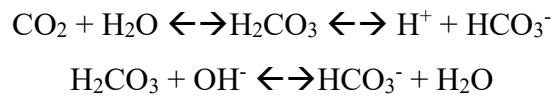
Η ανάπτυξη των μεθανογόνων αναστέλλεται κάτω από pH 6.6. Ωστόσο, τα οξεογόνα βακτήρια συνεχίζουν να λειτουργούν έως ότου το pH πέσει στο 4.5-5. Το αποτέλεσμα είναι η ταχεία συσσώρευση VFAs. Ένας χρήσιμος δείκτης της επικείμενης αποτυχίας της διαδικασίας είναι η συσσώρευση οξικού οξέος ακολουθούμενη από προπανικό οξύ [18]. Οι παρακάτω κανόνες μπορούν να εφαρμοστούν στη διαχείριση ενός συστήματος βάσης οξέος των ανθρακικών [25].

- Ο λόγος πτητικά οξέα / αλκαλικότητα $> 0.3-0.4$ δείχνουν ότι η διαδικασία είναι ασταθής και ότι απαιτείται διορθωτική δράση.
- Ο λόγος πτητικά οξέα / αλκαλικότητα > 0.8 δείχνουν ότι η διαδικασία αποτυγχάνει εξαιτίας της μείωσης του pH και της αναστολής της μεθανογένεσης.

Οι μικροοργανισμοί μπορούν να αποδομήσουν τις πρωτεΐνες και να παράγουν αμμωνία. Η αμμωνία αντιδρά με νερό για να παράγει ιόντα υδροξειδίου σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση.



Το διοξείδιο του άνθρακα, που σχηματίζεται από την αναερόβια χώνευση, διαφεύγει εν μέρει στην αέρια φάση, ωστόσο είναι σχετικά διαλυτό στο νερό. Σε διάλυμα αντιδρά με ιόντα υδροξειδίου στο σύστημα για να σχηματίσει όξινα ανθρακικά ιόντα, HCO_3^-



Έτσι, όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη του υποστρώματος, οι πιο αλκαλικές ρίζες είναι διαθέσιμες για να σχηματίσουν διττανθρακικά ιόντα με υδατικό CO_2 . Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σύμφωνα με τον νόμο του Henry, διοχετεύεται περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα και μπορούν να σχηματιστούν περισσότερα διττανθρακικά ιόντα, οδηγώντας σε υψηλότερη ικανότητα ρύθμισης. Έτσι, τα υποστρώματα που υποβάλλονται σε αναερόβια επεξεργασία σε μεσόφιλες θερμοκρασίες θα έχουν μεγαλύτερη ικανότητα ρύθμισης εάν υπάρχουν διαθέσιμα ιόντα υδροξειδίου από ότι εάν υποβληθούν σε επεξεργασία σε θερμόφιλες θερμοκρασίες.

Οι συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου στην περιοχή των 1500-3000 mg/L σε επίπεδα pH άνω του 7,4 θεωρούνται τοξικές, ενώ τα επίπεδα άνω των 3000 mg/L υποτίθεται ότι είναι τοξικά σε όλα τα επίπεδα pH [28]. Έχει βρεθεί, ωστόσο, ότι οι αναερόβιες διεργασίες λειτουργούν αποτελεσματικά σε υψηλότερα επίπεδα αμμωνιακού αζώτου [24] [28]. Αυτό είναι μια αντανάκλαση της ικανότητας του μεθανογόνου πληθυσμού να εγκλιματιστεί σε τοξίνες. Οι Nizami et al. (2011b) [30] διαπίστωσαν επίπεδα αμμωνιακού αζώτου 2400 mg/L σε μια διαδικασία υγρής χώνευσης. Οι Marin-Perez κ.ά. (2009) δηλώνουν ότι το επίπεδο παρεμπόδισης της χώνευσης Grass είναι 4700 mgN/L. Ένας αναερόβιος χωνευτήρας αποβλήτων σφαγείου στην Αυστρία (Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας (IEA), έδειξε ότι τα επίπεδα αμμωνιακού αζώτου κυμαίνονταν μεταξύ 4500 και 7500 mg/L ανάλογα με τη σύνθεση του υποστρώματος. Σε υψηλότερα επίπεδα αμμωνίας, η παραγωγή αερίου μειώθηκε. Η παραγωγή της αμμωνίας εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παράγεται λιγότερη NH_3 . Ο χωνευτήρας στην Αυστρία διατηρούσε τη θερμοκρασία σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 35 °C για να ελαχιστοποιήσει την παραγωγή NH_3

2.6 Θρεπτικά συστατικά, Ιχνοστοιχεία και Ανασταλτικά/Παρεμποδιστικά

Ένα μέσο κύτταρο μικροοργανισμών περιέχει άζωτο, φωσφόρο και θείο σε ποσότητες 12, 2 και 1% σε ξηρή βάση βακτηρίων αντίστοιχα. Ο αναερόβιος μεταβολισμός είναι τέτοιος ώστε ο ρυθμός ανάπτυξης είναι περίπου 10% αυτής του αερόβιου. Έτσι, για την επεξεργασία των λυμάτων οι απαιτήσεις αζώτου (N) και φωσφόρου (P) είναι σε αναλογία 700: 5: 1 (βιολογική ζήτηση οξυγόνου: N: P) σε σύγκριση με τον αερόβιο μεταβολισμό, ο οποίος απαιτεί αναλογία 100: 5: 1 [26].

Τα ιόντα θείου, καλίου, ασβεστίου, μαγνησίου, χλωριούχου και θειικού άλατος απαιτούνται επίσης για σωστή χώνευση. Για την κυτταρική ανάπτυξη απαιτούνται επίσης ιχνοστοιχεία σιδήρου, χαλκού, ψευδαργύρου, μαγγανίου, μολυβδαινίου και βαναδίου [25]. Τα σουλφίδια, τα οποία απαιτούνται από πολλά μεθανογόνα ως πηγή θείου για ανάπτυξη, είναι ανασταλτικά για τα μεθανογόνα σε υψηλές συγκεντρώσεις [20]. Οι ενώσεις θείου τείνουν να είναι ιδιαίτερα προβληματικές καθώς προκαλούν κατακρήμνιση βασικών ιχνοστοιχείων όπως ο σίδηρος, το νικέλιο, ο χαλκός και το μολυβδαίνιο, τα οποία είναι αδιάλυτα σε χαμηλά οξειδοαναγωγικά δυναμικά. Τα SRB έχουν χαμηλότερους χρόνους διπλασιασμού από τα μεθανογόνα και χρησιμοποιούν παρόμοια υποστρώματα και έτσι εκτρέπουν μέρος της αναερόβιας διαδικασίας σε παραγωγή H_2S . Το H_2S παρεμβαίνει στον ενδοκυτταρικό μικροβιακό μεταβολισμό με τη δέσμευση βασικών ενζύμων και συνενζύμων [26].

Βαρέα μέταλλα όπως Cu^{2+} και Zn^{2+} , αλκαλικά και μεταλλικά ιόντα όπως Na^+ , NH_4^+ , K^+ και Ca^{2+} είναι επίσης τοξικά σε κάποιες συγκεντρώσεις.

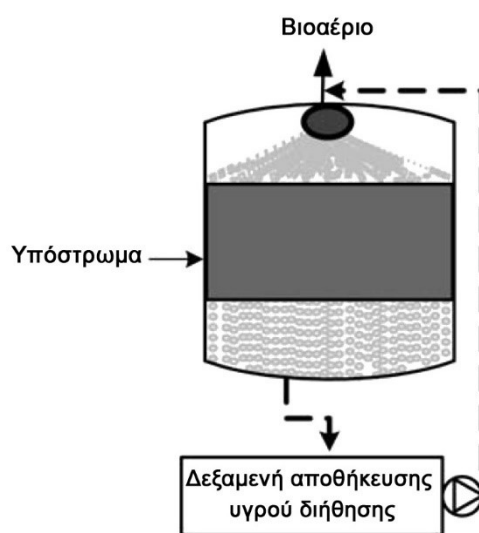
Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων φαίνεται να αφορά μόνο τα ελεύθερα μεταλλικά ιόντα. Η παρουσία του H_2S στο βιοαέριο δείχνει επαρκή αριθμό ενώσεων θείου για την απομάκρυνση της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων, ιδιαίτερα του Cu [28]. Οι χλωριωμένοι διαλύτες, τα βιοκτόνα, τα παρασιτοκτόνα και τα αντιβιοτικά είναι επίσης τοξικοί για την αναερόβια διεργασία. Μόνο οι ενώσεις/στοιχεία σε διάλυμα μπορεί να είναι τοξικά για τη βιολογική ζωή [18].

Οι διεργασίες ενός αναερόβιου συστήματος λαμβάνονται χώρα σε σειρά. Έτσι, το υπόστρωμα μιας ομάδας μπορεί να είναι το τελικό προϊόν μιας άλλης ομάδας. Θεωρητικά λοιπόν είναι πολύ πιο ευάλωτες σε τοξικότητες από τις αερόβιες διεργασίες, οι οποίες κυριαρχούνται από παράλληλες βιοχημικές οδούς (το αρχικό υπόστρωμα είναι διαθέσιμο σε όλες τις βακτηριακές ομάδες). Τα μεθανογόνα είναι τα πλέον ευαίσθητα στους ανασταλτικούς/τοξικούς παράγοντες [27]. Η τοξικότητα είναι αναστρέψιμη σε πολλές περιπτώσεις και παρατηρείται σημαντικό δυναμικό εγκλιματισμού εάν ο χρόνος είναι επαρκής.

2.7 Τύποι αντιδραστήρων

Ο βέλτιστος σχεδιασμός και διαμόρφωση του αντιδραστήρα είναι συνάρτηση των χαρακτηριστικών της πρώτης ύλης. Η πρώτη ύλη πρέπει να χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένες παραμέτρους, όπως περιεχόμενο σε ξηρά στερεά (dry solids, DS) πτητικά στερεά (volatile solids, VS), βιοαποικοδομησιμότητα, πυκνότητα, λειτουργικό ειδικό βάρος (πιθανότητα να επιπλέει) και μέγεθος σωματιδίων. Οι αντιδραστήρες μπορεί να είναι ξηροί ή υγροί, batch ή συνεχείς, μονοβάθμιοι ή πολλαπλών σταδίων και μονοφασικοί ή πολυφασικοί [29]. Οι αντιδραστήρες μπορούν να λειτουργούν υπό μεσόφιλες ή θερμοφιλες συνθήκες θερμοκρασίας.

2.7.1 Αντιδραστήρες Dry Batch

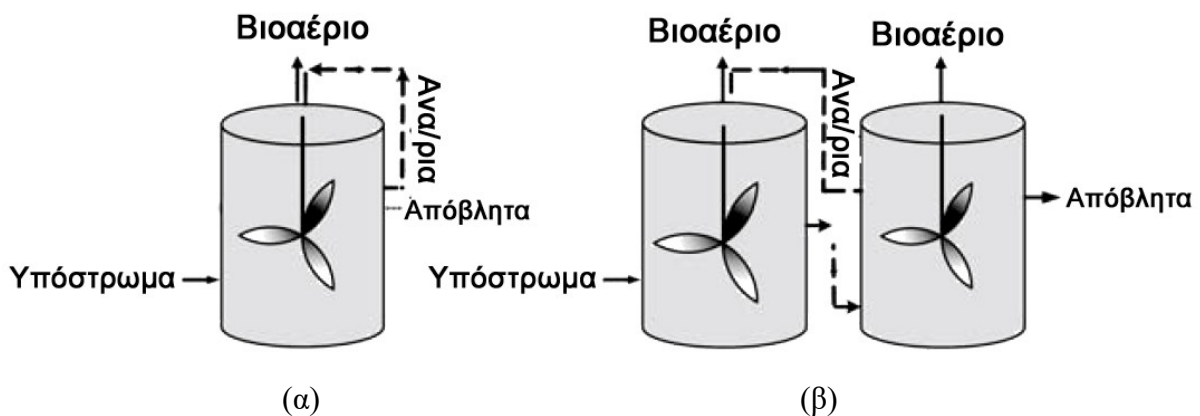


Σχήμα 2.2 Αντιδραστήρας μίας φάσης με ψεκάσμο υγρού σε κλειστό βρόχο (προσαρμοσμένο από τους Nizami and Murphy, 2010 [29]).

Οι αντιδραστήρες μπορούν να λάβουν τη μορφή μιας απλής διεργασίας batch (Σχήμα 2.2). Τέτοιοι αντιδραστήρες χρησιμοποιούνται συνήθως για πρώτες ύλες με περιεκτικότητα σε στερεά 30-40% [31]. Η πρώτη ύλη τροφοδοτείται στο χωνευτήρα και η παραγωγή αερίου ξεκινά, αυξάνεται, κορυφώνεται, μειώνεται και μετά σταματά. Σε αυτό το στάδιο ο batch αντιδραστήρας ανοίγει και αφαιρείται το ήμισυ περίπου της πρώτης ύλης. Το υπόλοιπο παραμένει ως αδρανές για τον επόμενο batch κύκλο [29]. Ο πραγματικός χρόνος παραμονής είναι επομένως της τάξης του 50% μεγαλύτερος από την συχνότητα τροφοδοσίας. Συνήθως, το υγρό που αποστραγγίζεται από το χωνευτήρα αποστραγγίζεται στην πρώτη ύλη και τροφοδοτείται σε κλειστό βρόχο, κάνοντας επανειλημμένα τη διαδικασία. Το πλεονέκτημα του

χωνευτή batch είναι η απλότητά του. Η περιεκτικότητα σε στερεά είναι υψηλή, οπότε απαιτείται σχετικά μικρή ποσότητα θερμικής ενέργειας. Η απαιτούμενη επεξεργασία είναι επίσης χαμηλή, οδηγώντας σε χαμηλή ηλεκτρική ζήτηση. Το πλεονέκτημα του συστήματος δίδεται ως παράδειγμα κατά την επεξεργασία αποβλήτων όπως το οργανικό κλάσμα των αστικών στερεών αποβλήτων (organic fraction of municipal solid waste, OFMSW). Οι μολυσματικές ουσίες δεν αποτελούν πρόβλημα για το σύστημα. Εάν, για παράδειγμα, ένα κομμάτι μετάλλου βρίσκεται στην πρώτη ύλη, αυτό δεν θα εισβάλει σε κανένα κινούμενο μέρος. Το σύστημα χρησιμοποιεί συνήθως υπάρχοντα γεωργικό ή κατασκευαστικό εξοπλισμό για την εισαγωγή και αφαίρεση της πρώτης ύλης. Το κύριο μειονέκτημα του συστήματος είναι ότι δεν μπορεί να μεγιστοποιήσει την παραγωγή μεθανίου ανά μονάδα πρώτης ύλης. Για να επιτευχθεί μια σχετικά ομοιογενής παραγωγή αερίου, χρησιμοποιούνται πολλές παρτίδες που τροφοδοτούνται διαδοχικά [29]

2.7.2 Αντιδραστήρες συνεχούς ροής



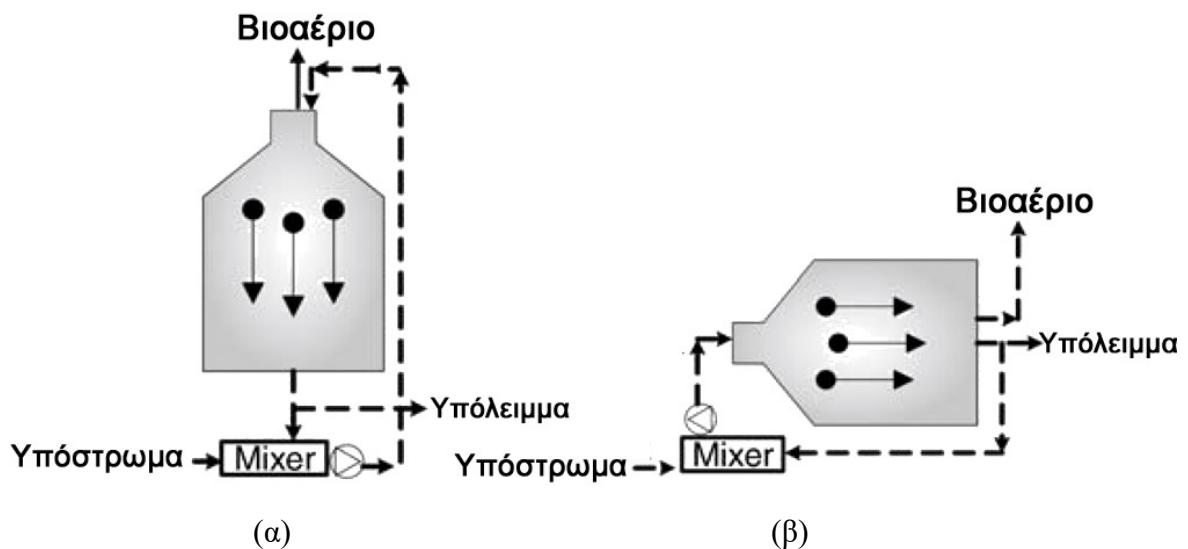
Σχήμα 2.3 (α) Συνεχής χώνευση ενός σταδίου και (β) συνεχής χώνευση δύο βημάτων με ανακυκλοφορία υγρού (προσαρμοσμένη από τους Nizami και Murphy, 2010 [29]).

Συνήθως γνωστοί ως CSTR αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης (completely stirred tank reactors, CSTR), οι μηχανικοί έχουν μεγαλύτερη εμπειρία με αυτόν τον τύπο αντιδραστήρα από οποιονδήποτε άλλο. Ο αντιδραστήρας είναι μια συνεχής διεργασία, που επεξεργάζεται την πρώτη ύλη με 2 έως 12% DS. Υπάρχουν πολλές τέτοιες εγκαταστάσεις σε ολόκληρο τον κόσμο για την επεξεργασία λυματολάσπης, γεωργικών υπολειμμάτων και καλλιεργειών. Τα συστήματα ανάμιξης είναι ένα κρίσιμο στοιχείο σχεδιασμού αυτής της διαδικασίας. Συνήθως, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (hydraulic retention time, HRT) είναι ο ίδιος με τον χρόνο παραμονής της λάσπης (sludge retention time, SRT). Λόγω του αργού ρυθμού ανάπτυξης των

ακετοτροφικών μεθανογόνων βακτηρίων και της συνεργατικής φύσης όλων των τροφικών επιπέδων βακτηρίων στην αναερόβια διαδικασία, η αστοχία θα εμφανιζόταν εάν ο χρόνος κατακράτησης ήταν χαμηλότερος από τον χρόνο διπλασιασμού αυτών των βακτηρίων, λόγω έκπλυσης.

Ο ρυθμός οργανικής φόρτισης κυμαίνεται από 1-4 kg αντιδραστήρα VS/m³/ημέρα [32]. Το σύστημα μπορεί να λειτουργεί ως σύστημα ενός σταδίου αλλά συχνότερα χρησιμοποιείται ένα σύστημα δύο σταδίων με όλες τις βακτηριακές ομάδες (οξεογόνα, ακετογόνα και μεθανογόνα) σε κάθε δοχείο ή βήμα (Σχήμα 2.3). Το υγρό προϊόν πέψης μπορεί να ανακυκλωθεί από το δεύτερο δοχείο στο πρώτο στάδιο. Αυτή η ανακύκλωση είναι ένα χρήσιμο εργαλείο στο σύστημα καθώς επιτρέπει την αραίωση της πρώτης ύλης. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την εξισορρόπηση του συστήματος [33]. Γενικά το μεγαλύτερο μέρος του αερίου παράγεται στο πρώτο βήμα του συστήματος δύο βημάτων. Οι Thamsiriroj και Murphy (2010) [33] βρήκαν περίπου 80% παραγωγή βιοαερίου στο πρώτο δοχείο κατά την αναερόβια χώνευση ενσίρωσης χόρτου.

2.7.3 Αντιδραστήρες εμβολικής ροής



Σχήμα 2.4 (α) Κάθετοι και (β) οριζόντιοι συνεχούς ξηρής ροής (προσαρμοσμένες από τους Nizami και Murphy, 2010 [29])

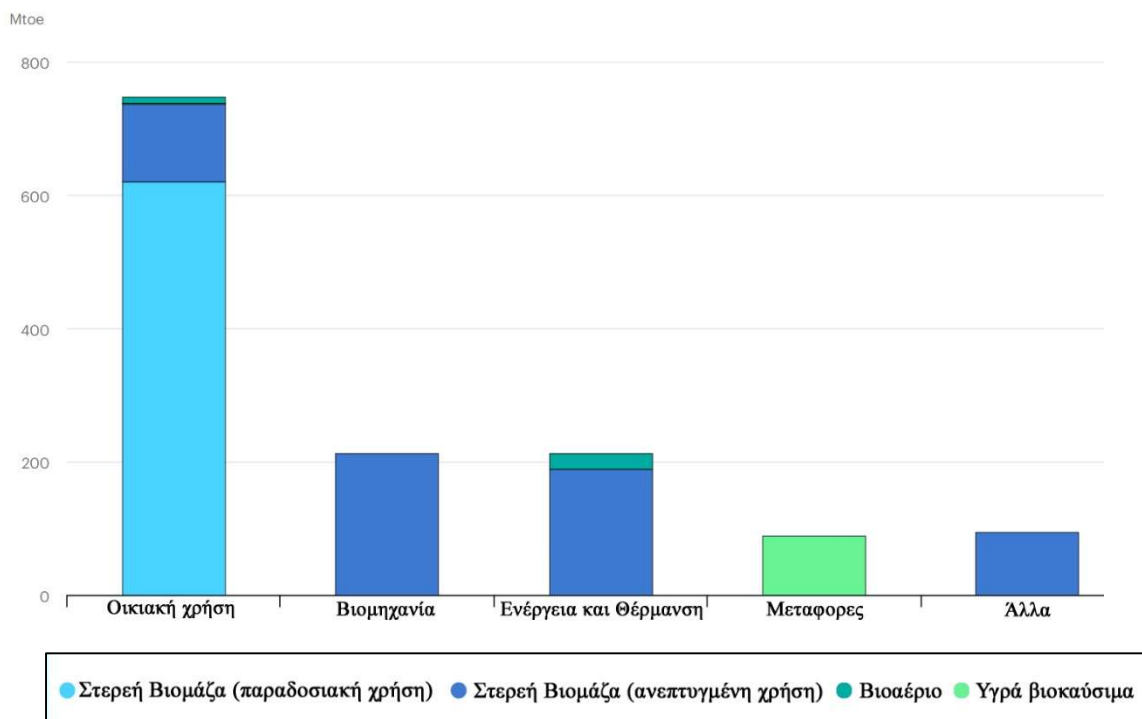
Οι αντιδραστήρες συνεχούς ροής τείνουν να είναι συστήματα εμβολικής ροής (plug flow). Σε ένα σύστημα plug flow το υπόστρωμα εισάγεται στο ένα άκρο και ρέει στον αντιδραστήρα χωρίς ανάμιξη. Η φρέσκια πρώτη ύλη εμβολιάζεται ανακυκλοφορώντας κάποια απόβλητα. Υπάρχει μια κλίση συγκέντρωσης υποστρώματος μεταξύ των άκρων εισροής και εκροής του

αντιδραστήρα και, θεωρητικά, εάν ο σωλήνας είναι αρκετά μακρύς, όλο το VS θα έχει υποβαθμιστεί κατά την έξοδο. Έτσι, θεωρητικά, το απόβλητο πρέπει να περιέχει χαμηλότερες συγκεντρώσεις VFA και να αποδίδει υψηλότερες αποδόσεις απομάκρυνσης από ότι από έναν πλήρως αναμεμιγμένο αντιδραστήρα που λειτουργεί στον ίδιο HRT. Ωστόσο, στην πράξη, η τριβή από τους τοίχους, τα ρεύματα μεταφοράς από τα συστήματα θέρμανσης και η παραγωγή αερίου προκαλούν ανάμιξη. Αυτά τα συστήματα μπορεί να είναι κατακόρυφα ή οριζόντια (Σχήμα 2.4).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΒΙΟΜΑΖΑ/ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

3.1 Εισαγωγή

Η βιομάζα είναι ο γενικός όρος που χρησιμοποιείται για την περιγραφή όλων των βιολογικά παραγόμενων ουσιών και επομένως περιλαμβάνει όλα τα είδη υλικών και ουσιών που προέρχονται από ζωντανούς οργανισμούς. Η βιομάζα χρησιμοποιείται ευρέως για ενεργειακούς σκοπούς και παρέχει σήμερα περίπου 57 EJ παγκοσμίως, που αντιπροσωπεύει περίπου το 10% της παγκόσμιας ετήσιας κατανάλωσης πρωτογενούς ενέργειας (IEA 2018).



Σχήμα 3.1: Παγκόσμια παραγωγή ενέργειας από βιομάζα

Σύμφωνα με το Παγκόσμιο Συμβούλιο Ενέργειας, εξακολουθεί να υπάρχει σημαντική δυνατότητα διεύρυνσης της βιομάζας για ενεργειακή χρήση, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής βιοαερίου, αξιοποιώντας τις μεγάλες ποσότητες αχρησιμοποίητων υπολειμμάτων και αποβλήτων. Η βιομάζα που προέρχεται από τη δασοκομία και τη γεωργία, μαζί με βιομηχανικά και αστικά υπολείμματα και απόβλητα, είναι οι τύποι βιομάζας που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ενέργειας. Οι πόροι βιομάζας που είναι κατάλληλοι ως τροφοδοσία για την παραγωγή βιοαερίου, κυμαίνονται από απλές ενώσεις έως σύνθετα υλικά. Συνήθως έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα, άμυλο, πρωτεΐνες ή λίπη και ένα κοινό χαρακτηριστικό είναι η ικανότητά τους να αποσυντίθενται εύκολα μέσω της ΑΧ.

3.2 Κατηγορίες βιομάζας κατάλληλες ως πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοαερίου

Ιστορικά, η ΑΧ συσχετίστηκε με την επεξεργασία ζωικής κοπριάς και με την επεξεργασία σταθεροποίησης της ιλύος καθαρισμού λυμάτων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1970, τα οργανικά απόβλητα από τη βιομηχανία και τα αστικά απόβλητα εισήχθησαν ως πρώτες ύλες βιοαερίου. Αυτό οφείλεται στην αυξανόμενη περιβαλλοντική ευαισθητοποίηση και στη ζήτηση για επαρκείς στρατηγικές διαχείρισης αποβλήτων και ήταν δυνατή εξαιτίας της ανάπτυξης αντιδραστήρων υψηλού επιπέδου και περίπλοκων τεχνικών ελέγχου [34]. Καλλιέργειες όπως ο αραβόσιτος, τα χόρτα, τα δημητριακά, οι πατάτες και οι ηλιάνθοι οι οποίες προορίζονταν αποκλειστικά για πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαερίου, αναπτύχθηκαν τη δεκαετία του 1990 σε χώρες όπως η Γερμανία και η Αυστρία, αν και η ιδέα ερευνήθηκε ήδη από τη δεκαετία του 1930 από τον Buswell [32]. Τα είδη βιομάζας που υπόκεινται στην παραγωγή βιοαερίου μπορούν να ομαδοποιηθούν σε κατηγορίες σύμφωνα με διάφορα κριτήρια. Σύμφωνα με τον ταξινομικό βαθμό (λατινικό regnum) της προέλευσής τους, μπορούν να είναι φυτικά (plantae) και ζωικά (animalia). Σύμφωνα με τον τομέα που τα παράγει, μπορούν να είναι:

- Γεωργικά (ζωικές κοπριές, φυτικά υποπροϊόντα και υπολείμματα, ενεργειακές καλλιέργειες)
- Βιομηχανικά (οργανικά απόβλητα, παραπροϊόντα και υπολείμματα από αγροτοβιομηχανίες, βιομηχανίες τροφίμων, κτηνοτροφικές μονάδες και ζυθοποιίες)
- Αστικά (οικιακά απόβλητα χωρισμένα στην πηγή, ιλύς καθαρισμού λυμάτων, αστικά στερεά απόβλητα και υπολείμματα τροφίμων).

Χρησιμοποιώντας βασικά δεδομένα, όπως η περιεκτικότητα σε νερό και η περιεκτικότητα σε ανόργανα υλικά ή ινώδη υλικά, μπορεί να γίνει μια συνοπτική εκτίμηση της καταλληλότητας ενός συγκεκριμένου υλικού ως πρώτης ύλης για την παραγωγή βιοαερίου (Σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση της καταλληλότητας του υποστρώματος με το είδος της επεξεργασίας ανάλογα με την περιεκτικότητα σε νερό και ανόργανα συστατικά

Οι πρώτες ύλες με σημαντική περιεκτικότητα σε νερό και χαμηλή ποσότητα ανόργανης ύλης ή ογκώδους / ινώδους υλικού είναι ιδανικές για αναερόβια χώνευση. Αντιθέτως, αν η ποσότητα ανόργανης ύλης ή ογκώδους / ινώδους υλικού αυξάνει και η περιεκτικότητα σε νερό είναι μάλλον χαμηλή, προτιμάται γενικά η αερόβια κομποστοποίηση. Εάν η ανόργανη ύλη ή το ογκώδες / ινώδες υλικό είναι ακόμη υψηλότερο, προτιμάται η καύση (για ανάκτηση ενέργειας) ή η υγειονομική ταφή (για ανόργανα απόβλητα).

3.3 Εξαντλημένοι σπόροι κριθαριού / Brewers' Spent Grains, BSG

3.3.1 Εισαγωγή

Οι εξαντλημένοι σπόροι κριθαριού (Brewers' Spent Grains, BSG) είναι το σημαντικότερο παραπροϊόν ζυθοποιίας που απομένει ύστερα από την επεξεργασία για την παραγωγή ζύθου και αντιπροσωπεύει περίπου το 85% των συνολικών παραπροϊόντων που παράγονται μετά και το στάδιο της πολτοποίησης. Η απόδοσή τους είναι περίπου 20 κιλά υπολειμμάτων κριθαριού ανά 100 λίτρα ζύθου που παράγεται [35]. Οι ποσότητες των αποβλήτων της ζυθοποιίας που παράγονται κάθε χρόνο από τη βιομηχανία των κρατών-μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι εκατομμύρια τόνων. Η Βραζιλία, που το 2002 παρήγαγε 1.7 εκατομμύρια τόνους αποβλήτων ζυθοποιίας, είναι η τέταρτη στον κόσμο στην παραγωγή ζύθου και παράγει 8.5 εκατομμύρια λίτρα το χρόνο, μετά τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής που παράγει 23 εκατομμύρια και την Κίνα με 18 εκατομμύρια και την Γερμανία που παράγει 10.5 εκατομμύρια [36]. Η χρήση αυτών των αγροτοβιομηχανικών υποπροϊόντων είναι ακόμη περιορισμένη, παρόλα αυτά πολλά οφέλη μπορούν να προκύψουν με την παραγωγή προϊόντων με προστιθέμενη αξία, εάν λάβουμε υπόψη τις μεγάλες ποσότητες υποπροϊόντων που παράγονται.

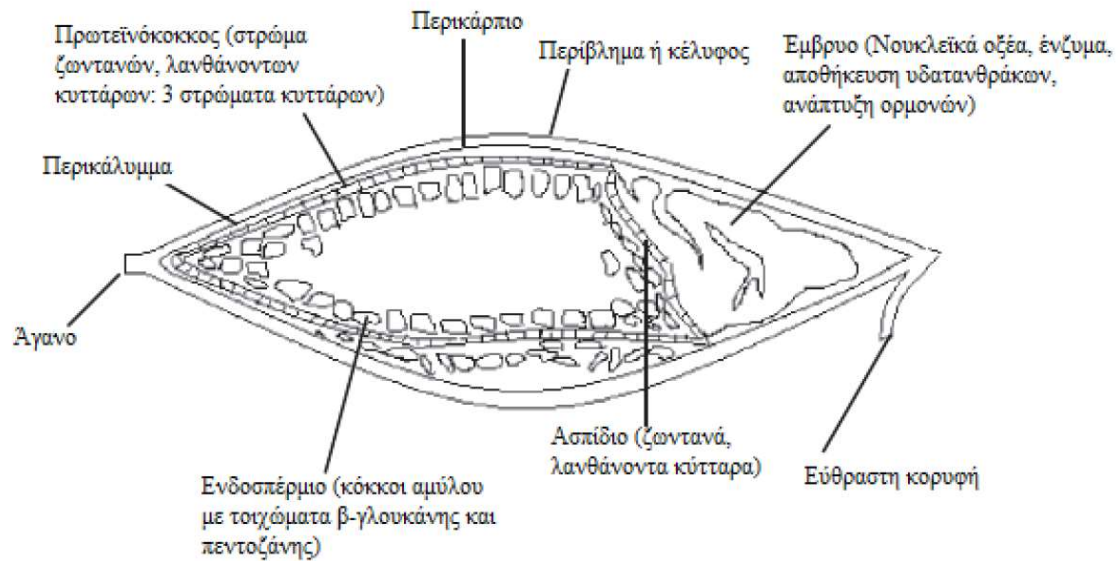
3.3.2 Κριθάρι

Η κυριότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή μύρας είναι το κριθάρι, που είναι το πιο σημαντικό δημητριακό μετά το σιτάρι, τον αραβόσιτο και το ρύζι, ενώ χρησιμοποιείται και ως ζωοτροφή [37]. Ο σπόρος κριθαριού είναι πλούσιος σε άμυλο και πρωτεΐνες, ενώ αποτελείται από τρία κύρια μέρη (Σχήμα 3.3):

- το φύτρο (έμβρυο)
- το ενδοσπέρμιο (συνίσταται από τον πρωτεϊνόκοκκο και το αμυλώδες ενδοσπέρμιο)
- το περίβλημα

Το τελευταίο διαιρείται σε τρία μέρη: το περικάλυμμα (i), το πιο ενδόμυχο στρώμα που περιβάλλει τον πρωτεϊνόκοκκο, και αμέσως μετά βρίσκονται τα στρώματα του περικάρπιου (ii) που καλύπτονται από τον φλοιό (ή περίβλημα) (iii) [39].

Το περικάρπιο έχει κηρώδη υφή και είναι μερικώς υδατοστεγές, ενώ το περικάλυμμα λειτουργεί ως ημιπερατή μεμβράνη. Έτσι, η διεπιφάνεια περικαρπίου – περικαλύμματος διαχωρίζει αποτελεσματικά το εξωτερικό και το εσωτερικό του πυρήνα. Ο φλοιός παρέχει εξωτερική προστασία στον σπόρο, είναι πολυστρωματικός.



Σχήμα 3.3 : Σχηματική τομή ενός σπόρου κριθαριού

3.3.2 Δημιουργία εξαντλημένων σιτηρών ζυθοποιίας

Κατά την προετοιμασία για τη ζύμωση, το κριθάρι καθαρίζεται και ταξινομείται ανάλογα με το μέγεθος. Οι χονδροειδείς και μεσαίοι κόκκοι, που συγκρατούνται σε κόσκινα με ανοίγματα 2.5, 2.4, 2.2 και 2.0 mm, βυνοποιούνται ξεχωριστά. Μετά από μια περίοδο 4-6 εβδομάδων, το κριθάρι βυνοποιείται σε μια διαδικασία ελεγχόμενης βλάστησης, η οποία χρησιμεύει στην αύξηση του ενζυματικού περιεχομένου στους κόκκους. Η βύνη πραγματοποιείται σε τρία στάδια: (1) διαβροχή, (2) βλάστηση και (3) ξήρανση.

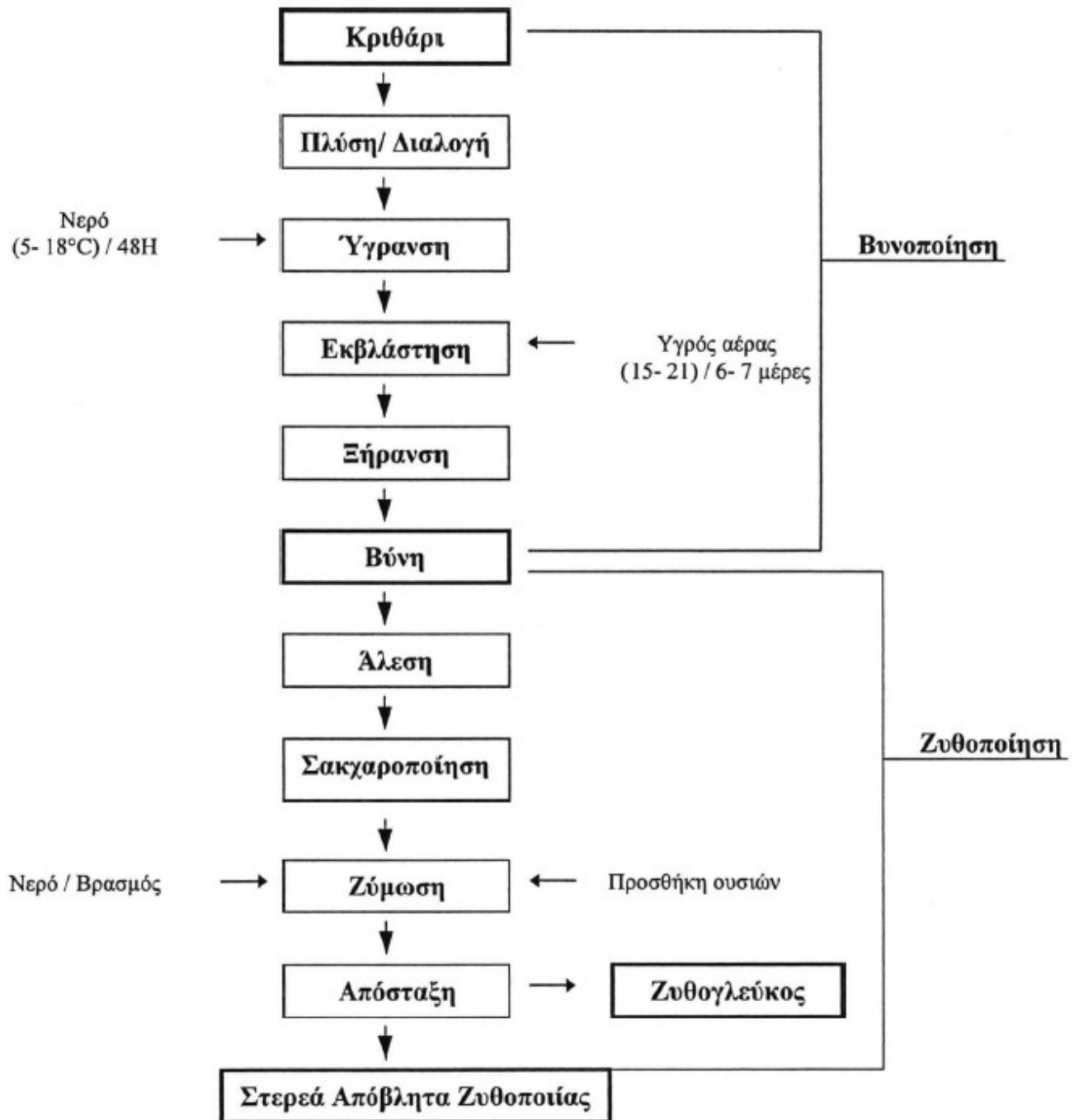
Κατά τον εμβολιασμό, οι καθαρισμένοι κόκκοι κριθαριού τοποθετούνται σε δεξαμενές με νερό μεταξύ 5 και 18 ° C για περίπου 2 ημέρες. Το νερό εισέρχεται στο έμβryo μέσω του μικροβυθίου και τελικά η περιεκτικότητα σε υγρασία των κόκκων φθάνει μεταξύ 42 και 48%. Το νερό που βυθίζονται οι κόκκοι αλλάζει κάθε 6-8 ώρες και δεν ανακυκλώνεται. Η ενυδάτωση κατά τη διάρκεια του εμβολιασμού αρχίζει τη βλάστηση και οδηγεί στην ενεργοποίηση του μεταβολισμού της αλευρόνης. Μετά τη διόγκωση, το κριθάρι μεταφέρεται σε ένα δοχείο βλάστησης, όπου περιστρέφεται με περιστρεφόμενο κοχλία και διατηρείται σε

επαφή με ένα υγρό ρεύμα αέρα που ρέει διαμέσου του στρώματος κόκκων διατηρώντας τη θερμοκρασία μεταξύ 15 και 21 °C. Το στάδιο βλάστησης προάγει τη σύνθεση και την ενεργοποίηση των ενζύμων στην αλευρόνη και το ενδοσπέρμιο του αμύλου, συμπεριλαμβανομένων αμυλασών, πρωτεασών, β-γλυκανασών και άλλων. Η δράση αυτών των ενζύμων τροποποιεί τη δομή του αμυλούχου ενδοσπερμίου. Στο τέλος της διαδικασίας βλάστησης, η οποία κανονικά διαρκεί 6 ή 7 ημέρες, το ενδοσπέρμιο τροποποιείται πλήρως και ομοιόμορφα. Στην συνέχεια ξηραίνεται (σκληρύνεται) στους 40-60 ° C σε περιεκτικότητα υγρασίας 4-5%, για να αποφευχθεί η μικροβιακή μόλυνση και να δημιουργηθούν συστατικά που επηρεάζουν την γεύση. Μετά από αυτό το στάδιο, η ξηρή βύνη αποθηκεύεται για 3 ή 4 εβδομάδες, για να επιτευχθεί ομοιογένεια και ισορροπία ([37], [40], [41])

Στο ζυθοποιείο, η βύνη κριθαριού αλέθεται, αναμιγνύεται με νερό σε βραστήρα και η θερμοκρασία αυξάνεται βραδέως (από 37 σε 78 ° C) για την προώθηση της ενζυμικής υδρόλυσης συστατικών της βύνης, κυρίως του αμύλου, αλλά και άλλων συστατικών όπως των πρωτεϊνών (1/3, 1/4) -β-γλυκανών και αραβινοξυλανών και για τη διαλυτοποίηση των προϊόντων διάσπασής τους. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, το άμυλο μετατρέπεται σε ζυμώσιμα σάκχαρα (κυρίως μαλτόζη και μαλτοτριόζη) και μη ζυμώσιμα σάκχαρα (δεξτρίνες) και οι πρωτεΐνες αποικοδομούνται μερικώς σε πολυπεπίδια και αμινοξέα. Αυτό το στάδιο ενζυμικής μετατροπής (mashing) παράγει ένα γλυκό υγρό γνωστό ως γλεύκος. Το αδιάλυτο, μη διαβαθμισμένο μέρος του σιταριού από βύνη κριθαριού αφήνεται να καθιζήσει. Το διηθημένο γλεύκος χρησιμοποιείται ως μέσο ζύμωσης για την παραγωγή μπίρας [42]. Το υπολειμματικό στερεό κλάσμα είναι γνωστό ως εξαντλημένοι σπόροι ζυθοποιίας (BSG).

Σύμφωνα με τον Townsley (1979) [43], η διαδικασία ζύμωσης είναι επιλεκτική, αφαιρώντας μόνο τα θρεπτικά συστατικά από τη βύνη που είναι απαραίτητα για την παραγωγή του γλεύκους, αφήνοντας αδιάλυτες στο νερό πρωτεΐνες και υπολείμματα κυτταρικού τοιχώματος του φλοιού, περικάρπιο και τον φλοιό του σπόρου. Ανάλογα με τον τύπο του προς παραγωγή ζύθου, το BSG μπορεί να αποτελείται από υπολείμματα από βυνοποιημένο κριθάρι και προσθήκες (πηγές ζυμώσιμων σακχάρων που δεν προέρχονται από βύνη), όπως το σιτάρι, το ρύζι ή ο αραβόσιτος που προστέθηκαν κατά τη διάρκεια της ζύμωσης [35].

Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα ροής διεργασιών που οδηγεί στην παραγωγή των αποβλήτων της ζυθοποιίας με πρώτη ύλη το κριθάρι.



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα ροής που οδηγεί στα υπολείμματα του κριθαριού, ως παραπροϊόντα της ζυθοποιίας [44]

3.3.3 Σύσταση

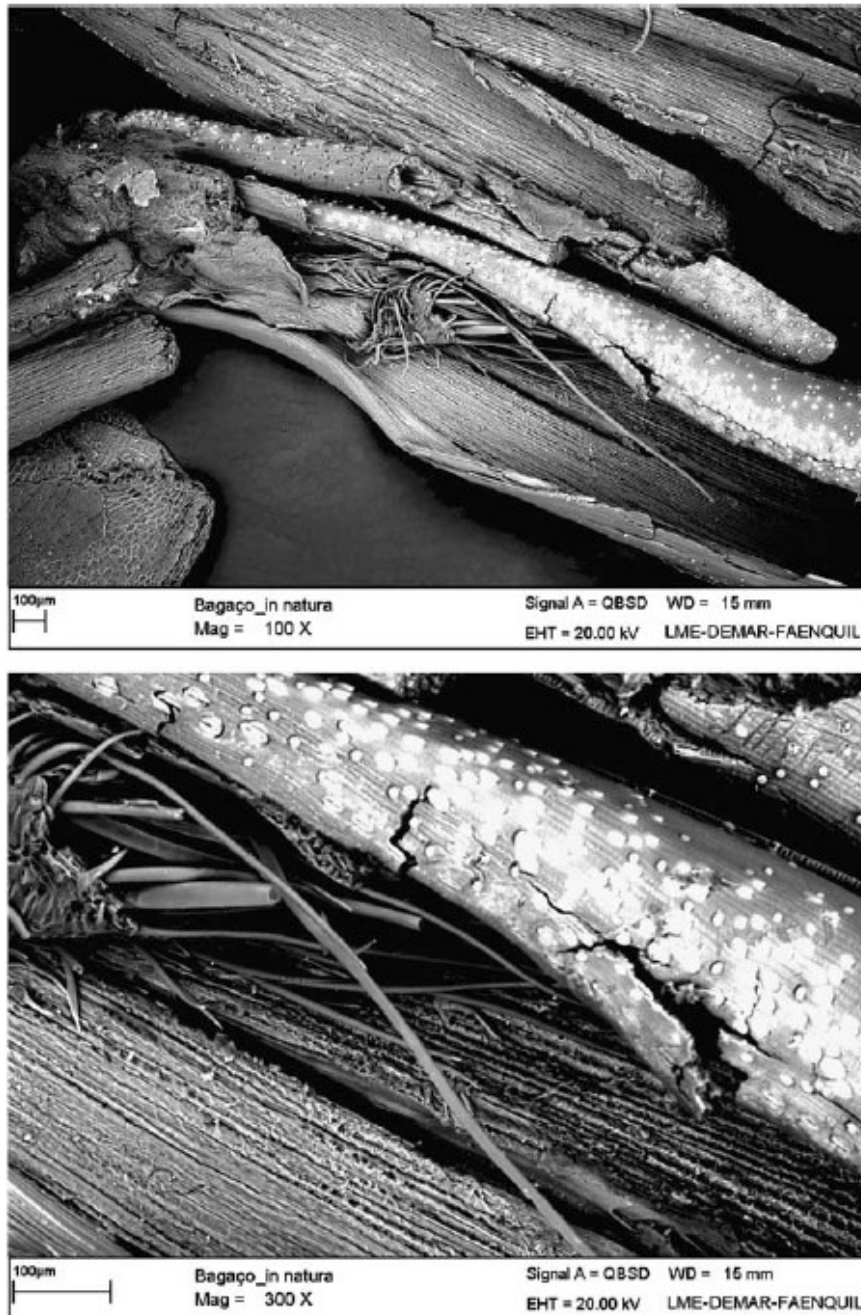
Η χημική σύσταση των αποβλήτων της ζυθοποιίας έχει μελετηθεί εκτενώς ([45], [46], [47], [48], [49], [50]). Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις αναφορές.

Πίνακας 3.1 Χημική σύσταση των στερεών αποβλήτων της ζυθοποιίας.

| Συστατικά των στερεών αποβλήτων ζυθοποιίας (w/w %) | | | | | | |
|---|---------------------|----------------|------------------|-------------|--------------|---------------------------------|
| Κυτταρίνη | Ημικυτταρίνη | Λιγνίνη | Πρωτεΐνες | Λίπη | Τέφρα | Βιβλιογραφία |
| 25.4 | 21.8 | 11.9 | 24 | 10.6 | 2.4 | Kanauchi et al.2001 [46] |
| 16.8 | 28.4 | 27.8 | 15.2 | - | 4.6 | Mussatto and Roberto, 2005 [48] |
| 17.0 | 39.0 | 4.0 | 24.0 | 6.0 | - | Valverde et al. 1994 [45] |
| 9.0 | 19.0 | 16.0 | 31.0 | 9.0 | 4.0 | Santos et al. 2003 [47] |
| 12.0 | 40.2 | 11.5 | 14.2 | 13.3 | 3.3 | Xiros et al. 2008 [50] |

Η σύσταση των αποβλήτων της ζυθοποιίας διαφέρει, ανάλογα με την ποικιλία κριθαριού, το χρόνο συγκομιδής, τα χαρακτηριστικά του λυκίσκου και των άλλων πρόσθετων ουσιών καθώς και με την τεχνολογία της ζυθοποίησης ([51], [47])

Ο φλοιός, δηλαδή τα λιγνοκυτταρινούχα κυψελοειδή τοιχώματα του κριθαριού αποτελούνται κυρίως από πρωτεΐνες και ίνες και περιέχουν αξιοσημείωτες ποσότητες πυριτίου και σχετικά μεγάλη περιεκτικότητα πολυφαινολικών ουσιών [52]. Ανόργανα στοιχεία, βιταμίνες και αμινοξέα περιέχονται επίσης στα απόβλητα ζυθοποιίας. Τα ανόργανα στοιχεία περιλαμβάνουν τα ασβέστιο, κοβάλτιο, χαλκό, σίδηρο, μαγνήσιο, μαγγάνιο, φώσφορο, κάλιο, σελήνιο, νάτριο και θείο ([51], [53]). Οι βιταμίνες που βρέθηκαν είναι: η βιοτίνη, η χολίνη, το φολικό οξύ, η νιασίνη, το παντοθενικό οξύ, η ριβοφλαβίνη, η θιαμίνη και η πυριδοξίνη. Οι πρωτεΐνες περιέχουν τα αμινοξέα λευκίνη, βαλίνη, αλανίνη, σερίνη, γλυκίνη, γλουταμινικό οξύ και ασπαρτικό οξύ και σε μικρότερα ποσά τυροσίνη, προλίνη, θρεονίνη, αργινίνη, και λυσίνη. Άλλα αμινοξέα όπως η κυστεΐνη, η ιστιδίνη, η ισολευκίνη, η μεθειονίνη, η φαινυλαλανίνη, και η τρυπτοφάνη μπορούν επίσης να είναι παρόντα [51]. Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζεται η απεικόνιση σε μικροσκόπιο των εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας



Σχήμα 3.5: Εξαντλημένοι κόκκοι ζυθοποιίας στο μικροσκόπιο (Mussatto 2006) [44]

3.3.4 Χρήσεις

3.3.4.1 Βρώση

Μέχρι σήμερα η κύρια χρήση των αποβλήτων της ζυθοποιίας είναι να χρησιμοποιούνται ως ζωοτροφή, λόγω του υψηλού περιεχομένου σε πρωτεΐνες και φυτικές ίνες. Προς τούτο έχουν γίνει πολλές μελέτες για την αξιολόγησή τους ως ζωοτροφή για διάφορα είδη ζώων ([54], [55], [56], [57])

Λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους και της υψηλής θρεπτικής αξίας τους, τα υπολείμματα κριθαριού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή δημητριακών, ψωμιού ολικής άλεσης και μπισκότων. Εντούτοις, είναι πολύ κοκκώδες υλικό για την άμεση προσθήκη στα τρόφιμα και πρέπει πρώτα να υποστεί άλεση [58]. Άλευρο με υψηλό πρωτεϊνικό περιεχόμενο προετοιμάστηκε από υπολείμματα κριθαριού με επιτυχία και χρησιμοποιήθηκε σε διάφορα προϊόντα αρτοποιίας, όπως άρτος, μπισκότα, μικτά δημητριακά σιταριού, κέικ, βάφλες, τηγανίτες, τортίγιας και πρόχειρα φαγητά [51].

3.3.4.2 Στερεό Καύσιμο

Πρόσφατα ο Okamoto et al., [59] ανέπτυξε μια μέθοδο για παραγωγή μπρικετών από ξυλάνθρακα που προέρχονται από υπολείμματα κριθαριού και αξιολογήθηκε για τις φυσικές και ιδιότητες τους. Στη διαδικασία αυτή, τα υπολείμματα κριθαριού ήταν ξηρά και σε ατμόσφαιρα με χαμηλό οξυγόνο. Οι μπρικέτες του ξυλάνθρακα παράγονται έτσι, ώστε να περιλαμβάνουν διάφορα μεταλλεύματα όπως ασβέστιο, μαγνήσιο και φώσφορο και έχουν μια υψηλή θερμαντική αξία (27 MJ/kg) μεγαλύτερη σε σύγκριση με τη θερμαντική αξία των ξυλανθράκων που παρήχθησαν από άλλες πρώτες ύλες. Ο ξυλάνθρακας των υπολειμμάτων κριθαριού περιέχει 81% άνθρακα και 12% τέφρα η οποία με τη σειρά της αποτελείται από 47% φώσφορο, ασβέστιο 22%, μαγνήσιο 14%, πυρίτιο 13% και άλλα.

3.3.4.3 Οικοδομικό υλικό

Η χαμηλή περιεκτικότητα των υπολειμμάτων κριθαριού της ζυθοποιίας σε τέφρα και το υψηλό ποσοστό σε ινώδες υλικό που προέρχεται από κυτταρίνη και λιγνίνη το καθιστά κατάλληλο υλικό για τη χρήση σαν οικοδομικό υλικό [60]. Όταν τα υπολείμματα κριθαριού χρησιμοποιήθηκαν για να αυξήσουν το πορώδες των τούβλων, βελτίωσαν τα ξηρά χαρακτηριστικά, αλλά δεν επηρέασαν το χρώμα, ή την ποιότητα τούβλου και δεν απαιτήθηκε οποιαδήποτε αλλαγή στις διεργασίες παραγωγής. Κατά συνέπεια, τα υπολείμματα κριθαριού θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν το πριονίδι στα υλικά αυτά, το οποίο χρησιμοποιείται στην κατασκευή τούβλων για να αυξήσει το πορώδες.

3.3.4.4 Παραγωγή χαρτιού

Η ινώδης υφή των υπολειμμάτων κριθαριού έχει οδηγήσει στην έρευνά της χρήσης τους ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χαρτιού [61]. Χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή φύλλων χαρτιού και αναφέρθηκε ότι παρέχουν προϊόντα αρίστης ποιότητας.

3.3.4.5 Προσροφητικό μέσο

Πυρολυμένα υπολείμματα κριθαριού χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητικό μέσο για την αφαίρεση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) από τα αέρια απόβλητα [62]. Η προσρόφηση πρέπει να είναι γρήγορη, αποδοτική και να χρησιμοποιούνται φτηνά προσροφητικά για να ανταγωνιστεί με άλλες τεχνικές. Λόγω του χαμηλότερου κόστους και την εύκολη διαθεσιμότητά τους, τα υπολείμματα κριθαριού έχουν εξεταστεί ως προσροφητικό υλικό για διάφορους τύπους ενώσεων και ικανοποιούν τις προϋποθέσεις αυτές.

3.3.4.6 Προσθετικό καλλιέργειας

Τα υπολείμματα κριθαριού που προέρχονται από τη ζυθοποιία έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως υπόστρωμα για καλλιέργεια των ειδών *Pleurotus*, *Agrocycbe* και *Lentinus* [63]. Επίσης έχουν καλή βιολογική αποδοτικότητα και υψηλή θρεπτική αξία ως υπόστρωμα για *Pleurotus* *Ostreatus* [64]. Έχει αποδειχθεί ότι ευνοούν την ανάπτυξη των μανιταριών όχι μόνο λόγω της υψηλής τους περιεκτικότητας σε πρωτεΐνη [43] αλλά και λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία και των φυσικών ιδιοτήτων τους όπως το μέγεθος μορίων, ο όγκος, η ειδική πυκνότητα, το πορώδες και η ικανότητα κατακράτησης ύδατος [64].

3.3.4.7 Εναλλακτικό υπόστρωμα για ενζυμική παραγωγή

Πίτουρα δημητριακών με σύνθεση και φυσική δομή συγκρίσιμη με εκείνη των υπολειμμάτων κριθαριού έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς ως υπόστρωμα για την παραγωγή των εμπορικών ενζύμων που αποκαλούνται *koji* ([65], [66]). Για τον λόγο αυτόν, τα υπολείμματα κριθαριού έχουν αξιολογηθεί επίσης ως ένα εναλλακτικό υπόστρωμα για ενζυμική παραγωγή. Είναι μια κατάλληλη πηγή αζώτου και ενέργειας για την παραγωγή ξυλανάσης από *Aspergillus awamori*.

3.3.4.8 Επαναχρησιμοποίηση

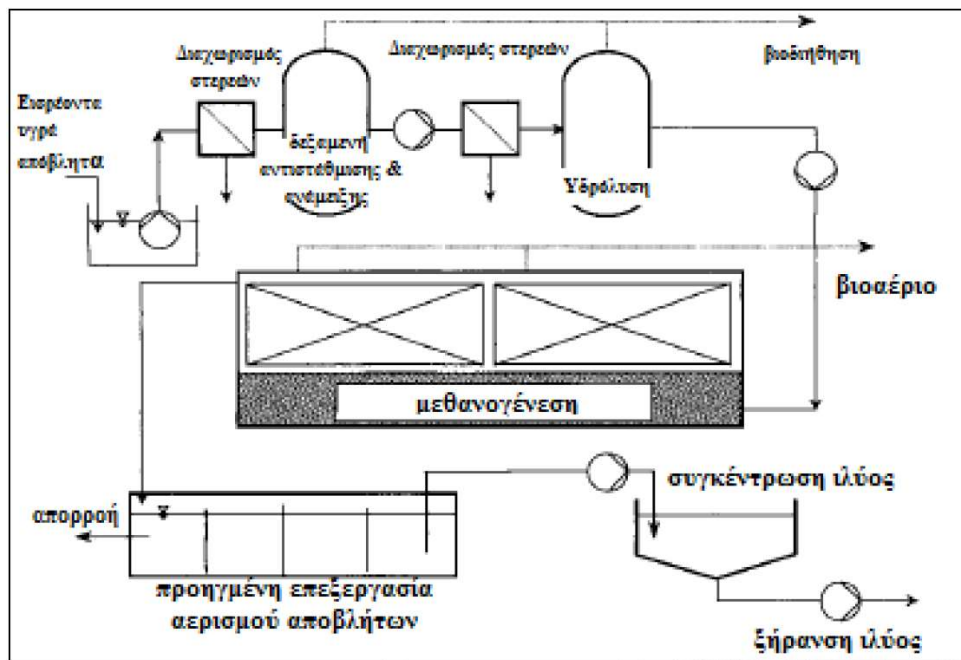
Η επαναχρησιμοποίηση των υπολειμμάτων κριθαριού στην διαδικασία παραγωγής του ζύθου θα μπορούσε να είναι ελκυστική από άποψη οικονομίας. Προσθήκη μη επεξεργασμένων υπολειμμάτων κριθαριού σε γλεύκος ενίσχυσε την απόδοση της ζύμης κατά τη ζύμωση αλλά το άρωμα και η γεύση στο τελικό προϊόν δεν ήταν ικανοποιητικά. Παρόλα αυτά, η εξουδετέρωση του όξινου εκχυλίσματος των στερεών υπολειμμάτων που προστίθενται στο γλεύκος, ενίσχυσε την ικανότητα ζύμωσης και η ποιότητα του ζύθου που παράχθηκε ήταν ισοδύναμη με εκείνη του ζύθου που παράγεται χωρίς αυτά. Τα υπολείμματα κριθαριού της ζυθοποιίας που κατεργάζονται με διαλύματα HCl και NaOH έχουν εκτιμηθεί ως υποστρώματα

για ακινητοποίηση ζυμών της ζυθοποιίας όπως ο *Saccharomyces uvarum* ([67], [68], [69]). Το κυτταρινούχο υπόστρωμα που σχηματίζεται είναι πολύ αποτελεσματικό, λόγω της ικανότητας να συγκρατεί μεγάλο αριθμό κυττάρων ζύμης, που είναι αποτέλεσμα των φυσικοχημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών τόσο των κυττάρων όσο και της επιφάνειας του υποστρώματος. Τα υπολείμματα κριθαριού έχουν ακανόνιστο σχήμα και δεν έχουν ομογενή χημική σύσταση, παρέχοντας έτσι 'ενεργές θέσεις' στις οποίες σχηματίζουν αποικίες οι ζύμες. Θεωρούνται ως μια ελπιδοφόρα εναλλακτική λύση για την ακινητοποίηση των ζυμών, σε σύγκριση με άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα ακινητοποίησης. Επίσης είναι πλεονεκτικότερα από οικονομική άποψη, λόγω της εύκολης κατεργασίας, της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης, της διαθεσιμότητας και της αδρανούς και μη τοξικής φύσης τους.

3.3.5 Παραγωγή Βιοαερίου από εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας

Οι ζυθοποιίες παράγουν μεγάλες ποσότητες οργανικών αποβλήτων, κατάλληλων για AX ([35], [70], [71], [72], [77], [78], [79]) κι έτσι η παραγωγή βιοαερίου κρίνεται ιδιαίτερα κατάλληλη για παραγωγή θερμικής ενέργειας στις ζυθοποιίες [73], για ατμοπαραγωγή ή για συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [74]. Παράλληλα, η χρήση υπολειμμάτων από τη ζυθοποιία για ενίσχυση άλλων αναερόβιων διεργασιών, έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική [75].

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων (πλύσης, καθαρισμού, ψύξης) στα εργοστάσια παραγωγής μπίρας με AX είναι δοκιμασμένη επιλογή σε διάφορες χώρες. Παλαιότερη αναφορά [76] αριθμούσε 329 εργοστάσια (ζυθοποιίας και αναψυκτικών) σε όλο τον κόσμο, που εφαρμόζουν αναερόβια χώνευση στην επεξεργασία των αποβλήτων τους, που τα φέρνει στη δεύτερη θέση μεταξύ των διαφόρων βιομηχανικών κλάδων. Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζεται διάγραμμα εγκατάστασης παραγωγής βιοαερίου από εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας.



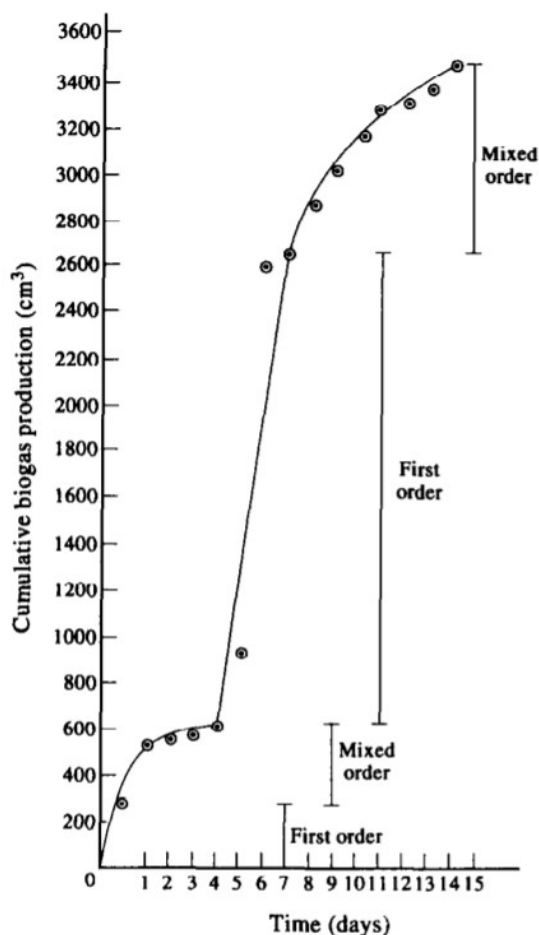
Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση εγκατάστασης αναερόβιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ζυθοποιίας (Behmel, 1993 στο Pesta & Meyer-Pittroff, 2007).

Αποτελέσματα για την παραγωγή βιοαερίου από BSG στην βιβλιογραφία παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2. Παραγωγή Βιοαερίου από εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας στην βιβλιογραφία

| | Ezeonu et al 1994 [71] | Dina V. Malakhova et al 2015 [77] | Samuel Tewelde et al 2012 [78] | G. Bochmann et al 2015 [79] |
|--|---------------------------|---|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Συνθήκες | Μεσόφιλες | Θερμόφιλες | Μεσόφιλες | Μεσόφιλες |
| Έιδος αντιδραστήρα | Μονοβάθμιος | Μονοβάθμιος | Μονοβάθμιος | Μονοβάθμιος |
| Όγκος L | 1 | 0.1 | 5 | 0.5 |
| Δυναμικό Βιοαερίου mL/g VS υποστρώματος | 395 | 480 | 290 | 389 |
| % Μεθάνιο | 60-70 | 64 | 70 | |
| Συγχώνευση | Λύματα αγελάδας | Λύματα από φάρμα διαφόρων ζώων | Λύματα βοοειδών | Λάσπη από αναερόβιο χωνευτήρα |

Αναλυτικότερα στην δημοσίευση των Ezeonu et al 1996 [71] καταγράφηκε μετά από 15 ημέρες, καταγράφηκε συνολική απόδοση βιοαερίου 3476 cm³ / 10 g (347.6 mL/ g BSG) και η κινητική βιομεθανοποίησης παρουσιάζεται αναλυτικά στο Σχήμα 3.7.



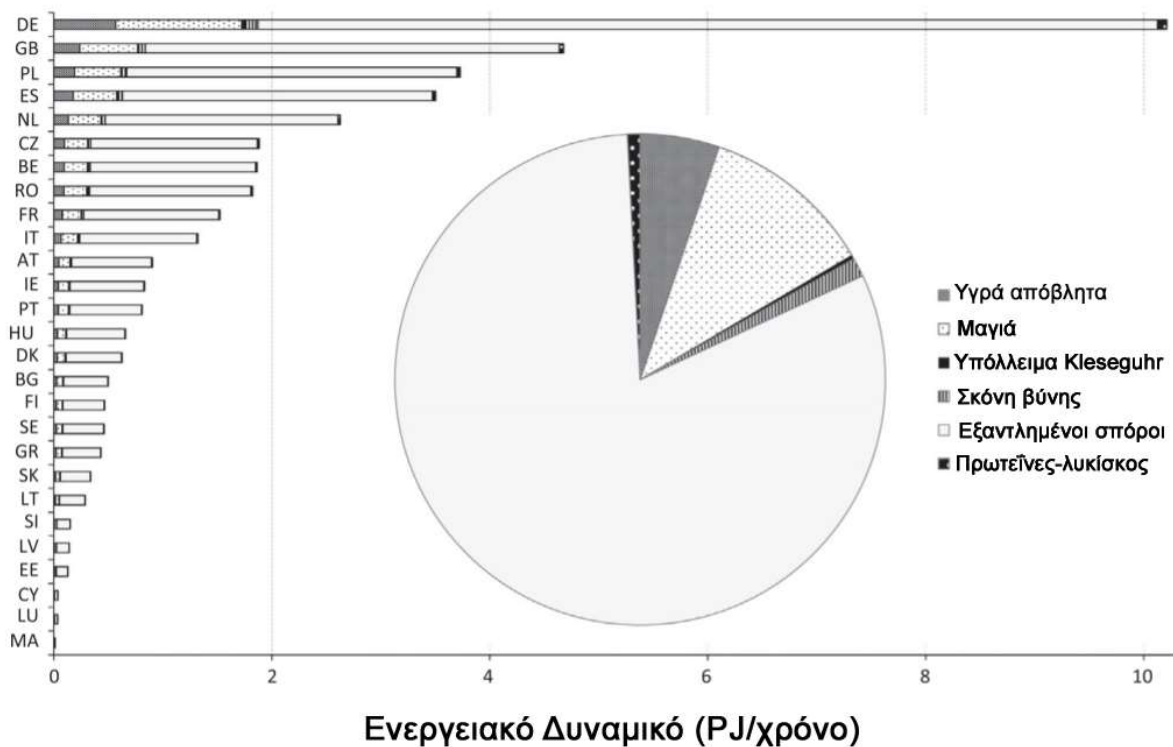
Σχήμα 3.7: Διάγραμμα παραγωγής βιοαερίου σε συνάρτηση με τον χρόνο και το είδος της κινητικής [71]

Ο Πίνακας 3.3 δείχνει τις σχετικές αναλογίες των κύριων συστατικών (Λιγνίνη και Κυτταρίνη) της πρώτης ύλης πριν και μετά την πέψη

Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα ανά συστατικό (σχετικές αναλογίες) [71]

| % σε ξηρή μάζα | Κυτταρίνη | Λιγνίνη |
|------------------|-----------|---------|
| Πριν την χώνευση | 42 | 18 |
| Μετά την χώνευση | 17 | 11 |
| Βιοαποικοδόμηση | 59.5 | 38.9 |

Πέραν των υγρών αποβλήτων, η ΑΧ των στερεών αποβλήτων των μονάδων ζυθοποιίας αποτελεί σύγχρονη πρόκληση, καθώς τα απόβλητα αυτά παρουσιάζουν μεγάλη αφθονία αλλά και υψηλή θεωρητική αποδοτικότητα σε μεθάνιο (π.χ. η σκόνη βύνης $600 \text{ Nm}^3\text{CH}_4/ \text{tn}$ νωπού υλικού [80]). Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζεται το μέγιστο ενεργειακό δυναμικό βιοαερίου από τα διάφορα κλάσματα των στερεών αποβλήτων της ζυθοποιίας, καθώς και το μερίδιο κάθε κλάσματος στο συνολικό μέγιστο ενεργειακό δυναμικό βιοαερίου αποβλήτων ζυθοποιίας κάθε χώρας της Ε.Ε. κατά το 2009. Το δυναμικό των εξαντλημένων σπόρων κυριαρχεί με 81.11% επί του συνολικού [81]. Στην Αυστρία ήδη το 1/3 από αυτούς χρησιμοποιείται σε εγκαταστάσεις παραγωγής βιοαερίου, με εκτιμώμενη απόδοση ισοδύναμης ενέργειας το 2010 τις 210 GWh/y^{-1} [80]. Για την Ελλάδα το ενεργειακό δυναμικό αντιστοιχεί περίπου σε 375 TJ/χρόνο το οποίο μεταφράζεται σε περισσότερους από 9500 τόνους μαζούτ (39 MJ/Kg).

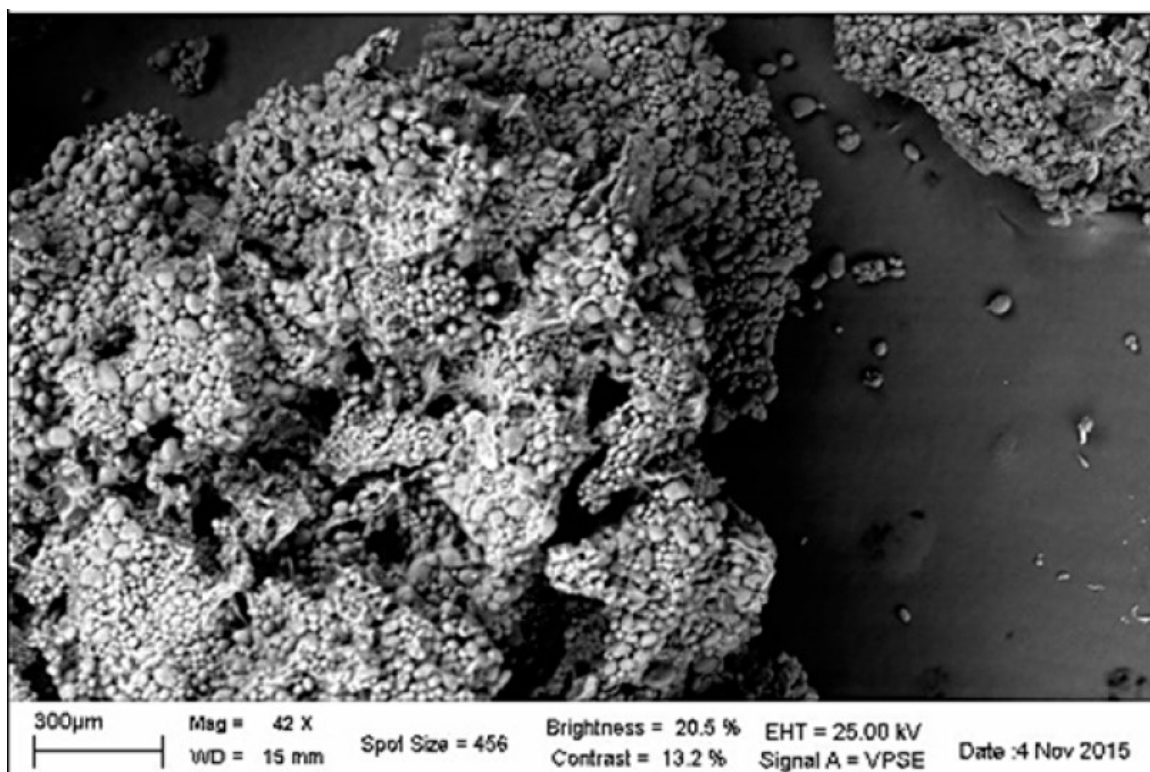


Σχήμα 3.8.: Μέγιστο ενεργειακό δυναμικό βιοαερίου από κλάσματα στερεών αποβλήτων της ζυθοποιίας και μερίδιο κάθε κλάσματος στο συνολικό μέγιστο ενεργειακό δυναμικό βιοαερίου αποβλήτων ζυθοποιίας κάθε χώρας της Ε.Ε. κατά το 2009 (Lorenz et al., 2013) [81].

3.4 Στερεά Απόβλητα Βιομηχανίας Πατάτας/ Potato Peel Waste, PPW

Σύμφωνα με στοιχεία από τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) η καλλιέργεια πατάτας αυξήθηκε τις τελευταίες δεκαετίες. Με την καλλιέργεια περισσότερων από 300 εκατομμυρίων τόνων κάθε χρόνο υπάρχει τεράστιο πρόβλημα στη διαχείριση των αποβλήτων από τον φλοιό της πατάτας. Οι βιομηχανίες που ασχολούνται με την πατάτα προσπαθούν να επικεντρωθούν σε πιο περιβαλλοντικά φιλικές μεθόδους επεξεργασίας των αποβλήτων τους. Η ποσότητα των αποβλήτων εξαρτάται από τον τρόπο που αφαιρείται η φλούδα από την πατάτα, φτάνοντας τα συνολικά απόβλητα μέχρι και 27% του βάρους της αρχικής πρώτης ύλης ([82], [83]).

Τα απορρίμματα της φλούδας πατάτας είναι επιρρεπή σε ταχεία μικροβιακή αλλοίωση λόγω της περιεκτικότητάς τους σε υγρασία και χρησιμοποιούνται συνήθως στη διατροφή των ζώων. Με αυτό τον τρόπο χάνεται αυτό το πολύτιμο υλικό με οικονομική αξία και χημικό ενδιαφέρον λόγω των ιδιοτήτων του όπως αντιοξειδωτικές, αντιβακτηριακές, αποπρωτικές, χημειοπαραγωγικές και αντιφλεγμονώδες [84]. Στο Σχήμα 3.9 φαίνεται σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης φλούδα από φλοιό πατάτας.



Σχήμα 3.9: Φλούδα από φλοιό πατάτας σε μεγέθυνση 42 φορές [104]

3.4.1 Σύσταση

Η σύσταση των αποβλήτων από βιομηχανία πατάτας διαφέρει κυρίως ανάλογα της μεθόδου καθαρισμού του φλοιού και της χώρας προέλευσης.

Τα απόβλητα αποτελούνται κυρίως από άμυλο, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη και ζυμώσιμα σάκχαρα ([85], [86], [87], [83], [98]). Με αυτή τη σύνθεση, αυτό το υπόλειμμα μπορεί να θεωρηθεί ως δυνητική πρώτη ύλη για τις βιομηχανίες και για την παραγωγή πολύτιμων αγαθών όπως επίσης και ενέργειας. Από την αρχή της χιλιετίας, η ερευνητική δραστηριότητα σχετικά με το PPW έχει αυξηθεί. Στα αρνητικά στοιχεία αυτής της πρώτης ύλης είναι το σχετικά αρκετά μεγάλο ποσοστό των ανόργανων συστατικών και η περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται μερικές αναλύσεις από την βιβλιογραφία.

Πίνακας 3.4: Ανάλυση της σύστασης του φλοιού της πατάτας

| Συστατικό % ξηρής βάσης | Shaobo Liang et al 2014 [87] | S.Jacob et al 2016 [98] |
|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| Πρωτεΐνες | | 14.17 ± 0.4 |
| Υδατάνθρακες | | 69.64 ± 2.2 |
| Άμυλο | 16.83 ± 0.52 | |
| Μη αμυλούχα γλυκάνη | 7.75 ± 0.68 | |
| Γαλακτάνη | 6.91 ± 0.10 | |
| Mannan | 0.75 ± 0.07 | |
| Ξυλάνη | 3.52 ± 0.21 | |
| Αραβινάνη | 3.53 ± 0.06 | |
| Μη αμυλούχοι πολυσακχαρίτες | 22.46 ± 0.79 | |
| Λιγνίνη και σουβερίνη | | |
| Διαλυτή | 15.94 ± 0.04 | |
| Μη διαλυτή | 5.70 ± 0.20 | |
| CH ₂ Cl ₂ | 1.98 ± 0.15 | |
| Τέφρα | 11.05 ± 0.07 | 16.2 ± 5.5 |
| C | 43.78 ± 0.15 | 40 ± 2.2 |
| H | 5.96 ± 0.12 | 6.9 ± 0.06 |
| N | 4.06 ± 0.01 | 1.4 ± 2.2 |
| O | 46.21 ± 0.28 | 50.18 ± 2 |
| P | | 0.3 ± 0.021 |
| K | | 1.05 ± 0.045 |
| Θερμογόνος Δύναμη (MJ/Kg) | 17.37 ± 0.38 | |

3.4.2 Χρήσεις

3.4.2.2 Βιοπροϊόντα από φλούδα πατάτας

Τα υπολείματα αποφλοιωμένης πατάτας έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοπροϊόντων ή υλικών που συμβάλλουν στην μείωση του περιβαλλοντικού προβλήματος.

3.4.2.2 Χημικές ουσίες

Με την αυξανόμενη παγκόσμια ζήτηση χημικών ουσιών σε συνδυασμό με τις ευμετάβλητες τιμές των ορυκτών καυσίμων και τη συνειδητοποίηση του περιβαλλοντικού προβλήματος απαιτούνται εναλλακτικές πηγές άνθρακα για την παραγωγή βιολογικών προϊόντων. Τα βιομηχανικά απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες ενδέχεται να αποτελούν πιθανή πηγή πρώτης ύλης [87]. Από αυτή την άποψη, με σημαντικές ποσότητες υδατανθράκων, το PPW είναι μια πηγή υδατανθράκων για την παραγωγή χημικών προϊόντων μέσω βιοχημικών διεργασιών [87].

3.4.2.3 Βιοσυσσωρευτές

Τα τελευταία χρόνια, μία από τις σημαντικότερες εφαρμογές του PPW, ήταν η ανάπτυξη βιοσυσσωρευτών για την επεξεργασία λυμάτων ή άλλων μολυσμένων πηγών που περιέχουν βαφές, χρωστικές ουσίες, μέταλλα ή ακόμη και φαρμακευτικές βιομηχανίες. Το 2014 δημοσιεύθηκε μια έρευνα σχετικά με τις γεωργικές φλούδες για την προσρόφηση χρωστικών ουσιών [88].

3.4.2.4 Βιοκαύσιμα

3.4.2.4.1 Βιοϋδρογόνο

Τον τελευταίο καιρό η χρήση γεωργικών αποβλήτων για βιολογική παραγωγή υδρογόνου από μικροοργανισμούς έχει αποκτήσει μεγάλη σημασία [89], [90]. Ανεξάρτητα από τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται, η διαδοχική ζύμωση απουσία φωτός (dark fermentation) σε συνδυασμό με φωτοζύμωση θεωρείται ως ένα πολλά υποσχόμενο εργαλείο για την παραγωγή βιοϋδρογόνου δεδομένου ότι μπορεί να ληφθεί περισσότερο υδρογόνο σε σύγκριση με άλλες διεργασίες ζύμωσης.

3.4.2.4.2 Υγρά Βιοκαύσιμα

Οι φλούδες πατάτας υποβλήθηκαν με επιτυχία σε πυρόλυση παρέχοντας τα αναφερόμενα βιοέλαια. Τα υπολείμματα της ζύμωσης PPW εκτιμήθηκαν και αναλύθηκαν αποδεικνύοντας την πιθανή χρήση τους ως βιοκαύσιμα [87].

Η βιοαιθανόλη είναι, ένα άλλο βιοκαύσιμο το οποίο μπορεί να προσεγγιστεί χρησιμοποιώντας τη φλούδα πατάτας λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε άμυλο. Μετά την απαιτούμενη διαδικασία σακχαροποίησης για να μετατρέψει το άμυλο σε ζυμώσιμα σάκχαρα, μπορεί να λάβει χώρα ζύμωση προς αιθανόλη. Η βιοαιθανόλη είναι μια σημαντική πηγή ενέργειας με υψηλή δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική λύση στα καύσιμα που παράγονται από πετρέλαιο [85]. Δεδομένου ότι η βιοαιθανόλη συνήθως παράγεται κυρίως από ζαχαροκάλαμο, αραβόσιτο και άλλα δημητριακά, τα οποία αποτελούν επίσης πηγές τροφίμων, είναι απαραίτητες εναλλακτικές λύσεις σε αυτές τις καλλιέργειες. Με αυτό το πνεύμα, δόθηκε προσοχή στη χρήση των γεωργικών αποβλήτων ως εναλλακτική λύση σε αυτές τις καλλιέργειες. Τα υπολείμματα αποφλοιώσεως της πατάτας χρησιμοποιήθηκαν για να μελετήσουν την παραγωγή βιοαιθανόλης σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών.\

3.4.3 Παραγωγή Βιοαερίου από στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας

Δυναμικότητα παραγωγής στην Ελλάδα

Η υψηλή περιεκτικότητα σε εύκολα βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις και κυρίως σε άμυλο καθιστά τα απόβλητα από φλούδα πατάτας καλή πρώτη ύλη για μονάδες αναερόβιας χώνευσης. Σε πολλές μονάδες αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιούνται απόβλητα φλούδας πατάτας σε συνδιασμό με άλλες πρώτες ύλες. Η Ελλάδα είναι μια χώρα που έχει βιομηχανίες παραγωγής chips και θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν τα απόβλητά τους προς αυτή την κατεύθυνση. Στην Ελλάδα η βιομηχανία Τσακίρης διαθέτει κάθε χρόνο περισσότερους από 600 τόνους αποβλήτων φλούδας πατάτας από το εργοστάσιο στην Αττική[92]. Αυτό αντιστοιχεί προσεγγιστικά σε 175 000 m³ (θεωρώντας 291.6 mL βιοαερίου/ g υποστρώματος) βιοαερίου το οποίο εμπεριέχει ενέργεια 4.03 TJ (23MJ/m³). Αυτή η ενέργεια αντιστοιχεί στην ενέργεια που θα μας παρείχαν (χωρίς να λάβουμε υπόψη απόδοση λέβητα) περισσότεροι από 103.2 τόνοι Μαζούτ (39 MJ/kg)

3.4.3.1 Παραγωγή Βιοαερίου από στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας στην βιβλιογραφία

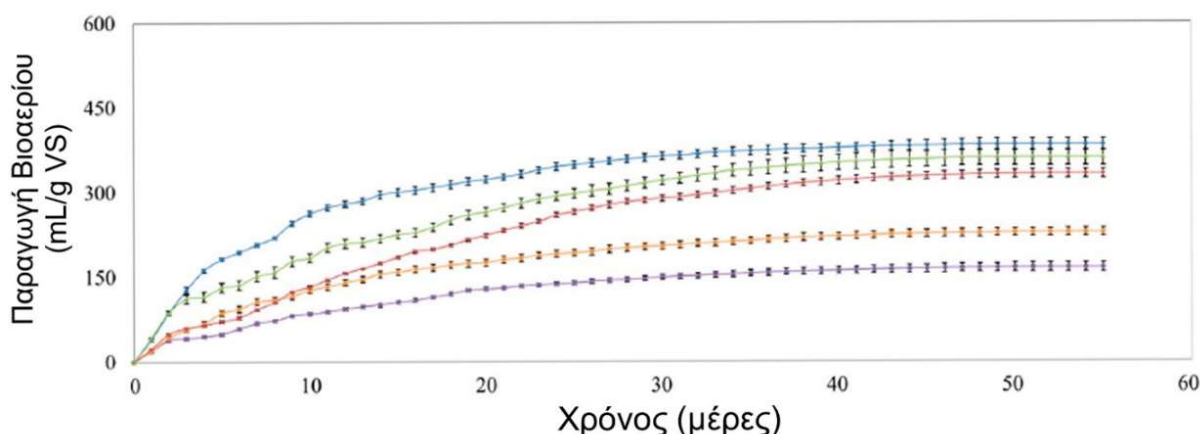
Στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την βιβλιογραφία για την αναερόβια χώνευση αποβλήτων βιομηχανίας πατάτας.

Πίνακας 3.5: Παραγωγή Βιοαερίου από απόβλητα βιομηχανίας πατάτας στην βιβλιογραφία

| | W. Parawira et al 2004 [96] | Shaobo Liang et al 2015 [97] | Jakob.S et al 2016 [98] | Achinas et al 2019 [95] |
|--|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Έιδος αντιδραστήρα | Μονοβάθμιος | Μονοβάθμιος | Μονοβάθμιος | Μονοβάθμιος |
| Όγκος L | 0.5 | 0.8 | 2 | 0.4 |
| Δυναμικό Βιοαερίου mL/g VS υποστρώματος | 379.1 | 368 | 553.31 | 292.4 |
| % Μεθάνιο | 84.4 | 60-70 | 46.47 | 52.86 |
| Συγχώνευση | Ψύξ από αστικά λύματα | Ζωικά λύματα | Λύματα αγελάδας | - |

Παρατηρείτε μεγάλη διακύμανση στο εύρος αποτελεσμάτων. Αυτό οφείλετε κυρίως στις διαφορετικές συνθήκες υλοποίησης των πειραμάτων (διαφορετική ψύξ για συγχώνευση, όγκος αντιδραστήρα και προκατεργασία δείγματος) όπως επίσης και στην ανομοιογένεια της πρώτης ύλης. Πιο συγκεκριμένα παραγωγή κυμαίνεται (553-292 mL/g VS υποστρώματος). Στην περίπτωση των Parawira et al 2004 παρατηρήθηκε μεγάλο ποσοστό μεθανίου, αυτό οφείλετε κυρίως ότι στην συγκεκριμένη εργασία έγινε έκπλυση του αντιδραστήρα με καθαρό άζωτο για την απομάκρυνση όλου του αέρα.

Παρακάτω παρουσιάζονται πιο αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα τους Spyridon Achinas et al 2019 [95]. Οι καμπύλες του διαγράμματος αντιστοιχούν στους 5 διαφορετικούς λόγους ξηρής ψύξ ως προς το ξηρό υπόστρωμα όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.5.



Σχήμα 3.10: Παραγωγή Βιοαερίου σε σχέση με τον χρόνο [95]

Στο Σχήμα 3.10 παρατηρούμε ότι η κινητική της παραγωγής είναι παραπλήσια αλλά η τελική παραγωγή βιοαερίου διαφέρει σημαντικά

Στον Πίνακα 3.6 φαίνεται ότι στον λόγο ιλύς/υποστρώματος=2 έχουμε τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας καθώς εκεί έχουμε την μέγιστη παραγωγή μεθανίου και την μέγιστη τιμή αποικοδομησιμότητας.

Πίνακας 3.6: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα παραγωγής βιοαερίου από φλούδα πατάτας [95]

| Παράμετρος | Λόγος ξηρής Ιλύς/ ξηρό υπόστρωμα | | | | |
|--|----------------------------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| | 0.25 | 0.5 | 1 | 2 | 4 |
| Παραγωγή Βιοαερίου (mL/g VSadded) | 165.8 ± 7.9 | 228.1 ± 6.8 | 332.2 ± 7.6 | 383.7 ± 10.7 | 361.2 ± 14.4 |
| Συγκέντρωση Μεθανίου (%) | 50.2 ± 0.5 | 51.1 ± 1.7 | 52.4 ± 0.5 | 56.8 ± 0.3 | 53.8 ± 0.3 |
| Παραγωγή Μεθανίου (mL/g VS added) | 83.3 ± 0.9 | 116.6 ± 3.9 | 177.4 ± 2.3 | 217.7 ± 1.2 | 190.7 ± 2.9 |
| VS αποικοδόμηση (%) | 15.6 ± 1.2 | 19.7 ± 30 | 28.5 ± 2.1 | 33.1 ± 2.7 | 32.1 ± 3.4 |
| Χρόνος Παραμονής (d) | 22 | 22 | 26 | 17 | 24 |

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΚΟΠΟΣ

Στο πλαίσιο ενός βιοδυλιστηρίου αξιοποίησης βιοαποβλήτων όπου παραλαμβάνονται διάφορα χρήσιμα προϊόντα, η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι. Στην παρούσα διπλωματική ως βιοαπόβλητα εξετάζονται οι εξαντλημένοι σπόροι κριθαριού και τα στερεά απόβλητα από βιομηχανία πατάτας. Σκοπός της είναι να διερευνήσει την επίδραση της παραλαβής προϊόντων όπως το λάδι και η βιοαιθανόλη και το δυναμικό παραγωγής βιοαερίου.

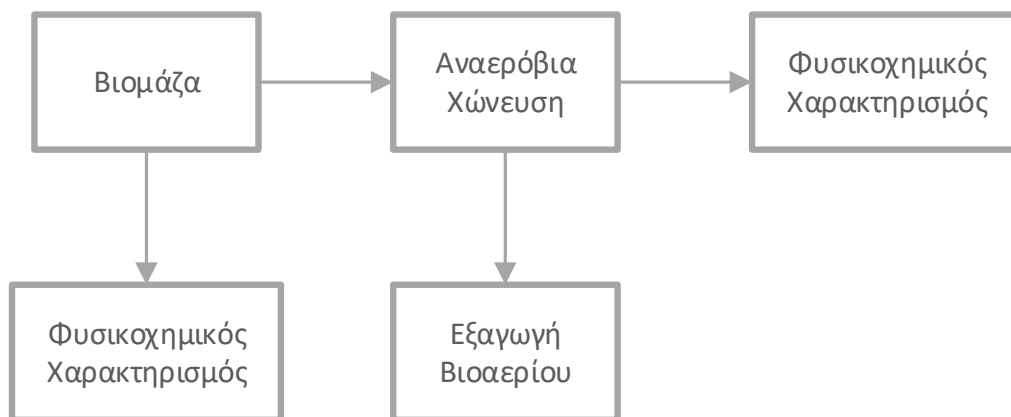
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

4.1 Εισαγωγή

Στο Κεφάλαιο αυτό περιγράφονται αναλυτικά οι πρώτες ύλες, οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν και οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν σε κάθε πείραμα που πραγματοποιήθηκε. Συγκεκριμένα περιγράφονται:

- 1) Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των αποβλήτων – πρώτων υλών
- 2) Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός της βιομάζας του αναερόβιου χωνευτήρα
- 3) Η διαδικασία μέτρησης του βιοαερίου από τα προεπεξεργασμένα απόβλητα κάτω από αναερόβιες συνθήκες
- 4) Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός του χωνεύματος (μείγματος βιομάζας-υποστρώματος) μετά το πέρας κάθε κύκλου.

Τα επιμέρους στάδια της πειραματικής διαδικασίας απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 4.1 : Τα επιμέρους στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

4.2 Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στη διπλωματική αυτή εργασία είναι εξαντλημένοι σπόροι κριθαριού και στερεά απόβλητα από βιομηχανία πατάτας. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε και αναερόβια ιλύς ως μαγιά για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

Οι εξαντλημένοι σπόροι κριθαριού συλλέχθηκαν από την Ελληνική Ζυθοποιία Αταλάντης, τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας από την εταιρία Τσακίρης Α.Β.Ε.Ε. Βιομηχανία Τροφίμων και η αναερόβια ιλύς από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης (ΚΕΛΜ).

Μετά τη μεταφορά τους στις εγκαταστάσεις του Ε.Μ.Π, η κάθε νωπή πρώτη ύλη χωριστά τοποθετήθηκε στο εμπορικό σύστημα αποκεντρωμένης ξήρανσης Gaia GC-100, όπου ξηράθηκε.



Σχήμα 4.2: Το ξηραντήριο GAIA GC-100.

Ο καθορισμός της σύστασης των αποβλήτων καθώς και της αναερόβιας ιλύος καθίσταται αναγκαίος για τη βιο-μετατροπή τους. Οι φυσικοχημικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν στα δύο είδη αποβλήτων και στην αναερόβια ιλύ είναι οι εξής:

Στη στερεή φάση:

- Ολικά στερεά (TS)
- Υδατοδιαλυτά στερεά (WS)
- Ολικά πτητικά στερεά (VS)
- Κυτταρίνη (Cel)
- Ημικυτταρίνη (HCel)
- Άμυλο (STA)
- Διαλυτή Λιγνίνη (ASL)
- Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης (AIR)

Στην υγρή φάση:

- Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)
- Ολικό άζωτο (TN)
- Πτητικά λιπαρά οξέα (VFA)

4.3 Μέθοδοι ανάλυσης

4.3.1 Προσδιορισμός ολικών στερεών TS

Για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών TS ζυγίστηκε ποσότητα 10 g για κάθε δείγμα βιοαποβλήτου σε ζυγό ακριβείας τριών δεκαδικών ψηφίων. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένες κάψες πορσελάνης και μήκαν σε φούρνο ξήρανσης Carbolite στους 105°C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου, και ζυγίστηκαν ξανά.

Το ποσοστό των ολικών στερεών υπολογίζεται από το λόγο της τελικής μάζας προς την αρχική σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\%TS = (\text{τελική μάζα δείγματος} / \text{αρχική μάζα δείγματος}) * 100$$

4.3.2 Προσδιορισμός πτητικών στερεών VS

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου οργανικού φορτίου ενός στερεού δείγματος μέσω της καύσης του σε υψηλή θερμοκρασία για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε αναλύεται παρακάτω.

Αρχικά, ζυγίστηκε περίπου 0,5-1 g για κάθε δείγμα TS και αυτά τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένες κάψες. Μετά, τα δείγματα μήκαν στο φούρνο Barnstead Thermolyne στους 550 °C για 4 ώρες. Ο φούρνος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των πτητικών στερεών απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 4.3:



Σχήμα 4.3: Φούρνος μέτρησης πτητικών στερεών.

Μετά το πέρας των 4 ωρών, οι κάψες αφήνονται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά, ώστε να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος ζυγίζονται ξανά οι κάψες μαζί με τα περιεχόμενα δείγματα.

Η εκτίμηση του περιεχόμενου οργανικού φορτίου έγινε με τον υπολογισμό της απώλειας βάρους πριν και μετά την εισαγωγή του δείγματος στο φούρνο. Κατά την καύση πραγματοποιείται οξείδωση των οργανικών ουσιών για αυτό και η απώλεια βάρους που υπολογίζεται αποτελεί στην ουσία μέτρο των οργανικών ουσιών που περιέχονται στα στερεά, παρόλο που κατά την καύση απομακρύνονται μερικές φορές και ορισμένα ανόργανα πτητικά συστατικά του δείγματος.

Ο υπολογισμός των πτητικών στερεών προκύπτει με βάση την αρχική και την τελική μάζα του ξηρού δείγματος και υπολογίζεται για όλα τα δείγματα όπως ακριβώς και με την υγρασία με βάση τη σχέση:

$$\% \kappa. \beta. VS = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \cdot 100$$

όπου:

m_i = αρχική μάζα ξηρού δείγματος

m_f = τελική μάζα μετά από 4 ώρες στους 550°C

4.3.3 Προσδιορισμός υδατοδιαλυτών στερεών WS

Για τον προσδιορισμό των ολικών υδατοδιαλυτών στερεών αρχικά λαμβάνονται 1,25 g από κάθε δείγμα TS. Αυτά τοποθετούνται μαζί με 50 mL απιονισμένου νερού σε γυάλινα μπουκαλάκια τα οποία σφραγίζονται. Στη συνέχεια, τα γυάλινα μπουκαλάκια τοποθετούνται στο ανακινούμενο υδατόλουτρο IKA KS 30001 control σε θερμοκρασία 50 °C και ταχύτητα ανάδευσης 130 rpm για 1 ώρα.

Μετά το πέρας της 1 ώρας, τα δείγματα φυγοκεντρώνται για να συλλεχθεί η στερεή φάση. Η στερεή φάση των δειγμάτων ζυγίζεται και τοποθετείται σε προζυγισμένες κάψες οι οποίες μπαίνουν στον φούρνο ξήρανσης στους 105°C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, τα δείγματα τοποθετούνται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά και ακολούθως ζυγίζονται. Τα ολικά υδατοδιαλυτά στερεά υπολογίζονται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\% WS = ((\text{αρχική μάζα δείγματος} - \text{τελική μάζα δείγματος}) / (\text{αρχική μάζα δείγματος})) \cdot 100$$

4.3.4 Προσδιορισμός κυτταρίνης

Η διαδικασία προσδιορισμού κυτταρίνης συνίσταται στην όξινη υδρόλυση του στερεού υπολείμματος που προέκυψε από τον προσδιορισμό των ολικών υδατοδιαλυτών στερεών.

Περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

- Λαμβάνονται 300 mg από το κάθε δείγμα στερεού υπολείμματος που προέκυψε κατά τον προσδιορισμό WS και τοποθετούνται σε γυάλινα μπουκαλάκια. Εκεί προστίθενται 3 mL H₂SO₄ 72% w/w.
- Τα γυάλινα μπουκαλάκια σφραγίζονται και τοποθετούνται σε ανακινούμενο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 30°C και ταχύτητα ανάδευσης 150 rpm για 1 ώρα.
- Μετά το πέρας 1 ώρας προστίθενται σε κάθε μπουκαλάκι 84 mL απιονισμένου νερού και τα δείγματα τοποθετούνται στον αποστειρωτή ISOLAB Laborgerate GmbH Autoclave για μία ώρα και σε θερμοκρασία 121 °C. Στο παρακάτω σχήμα 4.4 φαίνεται ο αποστειρωτής:



Σχήμα 4.4: Κλίβανος αποστείρωσης ISOLAB Laborgerate GmbH Autoclave.

- Μετά την αποστείρωση, τα δείγματα αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου και εν συνεχεία διηθούνται. Τα διηθήματα αποθηκεύονται σε falcon tubes των 50 mL, ενώ τα στερεά υπολείμματα σε πορσελάνινες κάψες.
- Από τα διηθήματα που προκύπτουν λαμβάνονται 20 mL από το καθένα και εξουδετερώνονται, υπό ανάδευση, με χρήση CaCO₃ έως ότου το pH να κυμαίνεται μεταξύ 5 και 5,5.

- Μετά την εξουδετέρωση τα δείγματα αφήνονται να ηρεμήσουν και συλλέγεται το υπερκείμενο υγρό μέσω φυγοκέντρησης.
- Το συλλεχθέν υπερκείμενο υγρό κάθε δείγματος αραιώνεται κατάλληλα και ακολουθεί η μέθοδος προσδιορισμού της ελεύθερης γλυκόζης GOD/PAP. Από το υπερκείμενο υγρό λαμβάνονται 100 μl τα οποία τοποθετούνται σε γυάλινα φιαλίδια στα οποία προστίθενται και 2 mL αντιδραστηρίου σακχάρου. Ακολούθως, τα φιαλίδια τοποθετούνται στο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 37 °C για 15 λεπτά. Τέλος, λαμβάνει χώρα φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 510 nm.

Οι μετρούμενες απορροφήσεις εισάγονται στη κατασκευασμένη καμπύλη αναφοράς της γλυκόζης με τη μέθοδο GOD/PAP και στη συνέχεια με βάση τις σχέσεις που ακολουθούν προσδιορίζεται η συγκέντρωση κυτταρίνης.

Πιο συγκεκριμένα:

$$Total\ gluc\ \left(\% \frac{w}{w}\right) = \frac{0,71 \cdot ABS_{mean} \cdot D \cdot 86,73 \cdot 10^{-3}}{initial\ solid} \cdot \frac{100}{0,897}$$

όπου:

ABS_{mean} : ο μέσος όρος απορρόφησης

D: Η αραιώση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα

86,73 (mL): προκαθορισμένη τιμή

Initial solid: η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης

0,897: συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της γλυκόζης

Τέλος, η ποσότητα της κυτταρίνης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Κυτταρίνη\ \left(\% \frac{w}{w}\right) = Total\ gluc\ \left(\% \frac{w}{w}\right) \cdot 0,9$$

όπου:

$$0,9 = \frac{162}{180} = \text{συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της γλυκόζης.}$$

4.4.4 Προσδιορισμός ημικυτταρίνης

Από το υπερκείμενο υγρό που προέκυψε μετά την εξουδετέρωση κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης λαμβάνονται 0,5 mL από κάθε δείγμα και τοποθετούνται σε γυάλινα φιαλίδια. Σε αυτά προστίθενται 0,5 mL αντιδραστηρίου DNS και τα δείγματα αφήνονται σε βραστό νερό για 5 λεπτά. Μετά, προστίθενται 4 mL νερού στο καθένα και ακολουθεί φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 540 nm.

Οι μετρούμενες απορροφήσεις εισάγονται στη κατασκευασμένη καμπύλη αναφοράς της ημικυτταρίνης και στη συνέχεια με βάση τις σχέσεις που ακολουθούν προσδιορίζεται η συγκέντρωση ημικυτταρίνης.

Αρχικά υπολογίζεται η απορρόφηση της ξυλόζης στα 540 nm:

$ABS_{xy1} = ABS_{\eta\mu\kappa\upsilon\tau} - ((0,71 * ABS_{\kappa\upsilon\tau}) / 1,664)$, όπου:

ABS_{xy1} : η απορρόφηση της ξυλόζης σε μήκος κύματος 540 nm

$ABS_{\eta\mu\kappa\upsilon\tau}$: ο μέσος όρος απορρόφησης της ημικυτταρίνης (η απορρόφηση που μετρήθηκε στο συγκεκριμένο στάδιο)

$ABS_{\kappa\upsilon\tau}$: ο μέσος όρος απορρόφησης της κυτταρίνης (όπως βρέθηκε κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης)

Κατόπιν, υπολογίζεται η συνολική περιεκτικότητα κατά βάρος ξυλόζης:

$$\text{Total xylose (\% w/w)} = (1,3861 * ABS_{xy1}) / 0,86$$

όπου:

ABS_{xy1} : η απορρόφηση της ξυλόζης σε μήκος κύματος 540 nm

0,86: συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της ξυλόζης

Τέλος, η ποσότητα της ημικυτταρίνης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Ημικυτταρίνη (\% w/w)} = ((\text{total xylose}) * (132/150) * 0,08673 * (1/1000) * 100) / (\text{initial solid}),$$

όπου:

132/150: συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της ξυλόζης

86,73 (mL): προκαθορισμένη τιμή

Initial solid: η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης

4.4.5 Προσδιορισμός υπολείμματος-λιγνίνης

- *Διαλυτή λιγνίνη*

Από το υπερκείμενο υγρό που προέκυψε μετά την εξουδετέρωση κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης λαμβάνονται 5 mL από κάθε δείγμα και στη συνέχεια τα δείγματα υφίστανται φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 320 nm.

Οι μετρούμενες απορροφήσεις εισάγονται στη κατασκευασμένη καμπύλη αναφοράς της λιγνίνης και στη συνέχεια με βάση τις σχέσεις που ακολουθούν προσδιορίζεται η συγκέντρωση λιγνίνης:

$$\text{Λιγνίνη (\% w/w)} = ((\text{ABS}_{\text{mean}} * \text{D} * 0,08673) / (\epsilon * \text{initial solid})) * 100$$

όπου:

ABS_{mean}: ο μέσος όρος απορρόφησης

D: Η αραίωση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα

86,73 (mL): προκαθορισμένη τιμή

initial solid: η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης

ε: σταθερά που εξαρτάται από το είδος της πρώτης ύλης (ε=30 l/(g*cm))

- *Μη διαλυτό υπόλειμμα*

Οι πορσελάνινες κάψες με τα στερεά υπολείμματα που έχουν προκύψει κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης τοποθετούνται στο φούρνο ξήρανσης στους 105 °C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών αφήνονται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά και κατόπιν ζυγίζονται. Στη συνέχεια, τοποθετούνται στο φούρνο στους 575 °C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών αφήνονται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά και ξαναζυγίζονται. Από τη διαφορά των δυο μαζών που μετρήθηκαν προκύπτει το ποσοστό της μη διαλυτής λιγνίνης, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εξίσωση:

$$\% \text{ μη διαλυτό υπόλειμμα} = ((m_{575} - m_{105}) / \text{initial solid}) * 100$$

όπου:

m₅₇₅: η μάζα του δείγματος που βγήκε από το φούρνο στους 575 °C

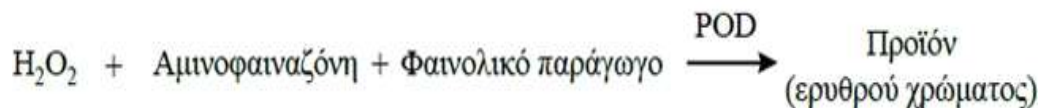
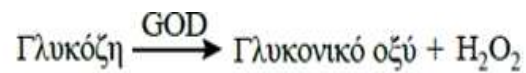
m₁₀₅: η μάζα του δείγματος που βγήκε από το φούρνο στους 105 °C

initial solid: η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης

4.4.6 Προσδιορισμός ελεύθερης γλυκόζης

Η μέθοδος προσδιορισμού της γλυκόζης βασίζεται στη μετατροπή της γλυκόζης σε ένα προϊόν ερυθρού χρώματος, που είναι αποτέλεσμα της διαδοχικής δράσης των ενζύμων

οξειδάση και υπεροξειδάση της γλυκόζης. Αρχικά, η γλυκόζη με τη δράση της οξειδάσης μετατρέπεται σε γλυκονικό οξύ με ταυτόχρονη παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου. Στη συνέχεια, το υπεροξείδιο του υδρογόνου παρουσία αμινοφαιναζόνης και κάποιου φαινολικού παραγώγου με τη δράση της υπεροξειδάσης μετατρέπεται σε κάποιο προϊόν ερυθρού χρώματος το οποίο παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση στα 510 nm. Οι 2 αντιδράσεις που αναφέρθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω (GOD=οξειδάση, POD=υπεροξειδάση):



Σχήμα 4.5: Ενζυμική αλληλουχία αντιδράσεων προσδιορισμού γλυκόζης με τη μέθοδο GOD/PAP

Το διάλυμα εργασίας παρασκευάζεται μεταφέροντας ποσοτικά ένα φιαλίδιο ενζύμων σε ένα φιαλίδιο ρυθμιστικού διαλύματος και είναι σταθερό 45 ημέρες στους 4°C.

Κατασκευή καμπύλης αναφοράς με τη μέθοδο GOD/PAP

Για τον προσδιορισμό της ελεύθερης γλυκόζης με τη μέθοδο GOD/PAP κατασκευάζεται πρώτα η καμπύλη αναφοράς της γλυκόζης, με την εν λόγω μέθοδο.

Τα βήματα κατασκευής της καμπύλης αναφοράς με τη μέθοδο DNS είναι τα ακόλουθα:

- Χρησιμοποιείται πρότυπο διάλυμα γλυκόζης 10 mg/mL. Πραγματοποιούνται αραιώσεις του παραπάνω διαλύματος με απιονισμένο νερό, έτσι ώστε να προκύψουν διαλύματα γλυκόζης 0,1 , 0,2 , 0,4 , και 0,6 mg/mL.
- Σε οχτώ δοκιμαστικούς σωλήνες (δύο για κάθε συγκέντρωση γλυκόζης) προστίθενται 2 mL διαλύματος εργασίας και 0,1 mL από το κάθε διάλυμα γλυκόζης.
- Στη συνέχεια σε δύο ακόμα δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθενται 2 mL διαλύματος εργασίας και 0,1 mL απιονισμένου νερού (τυφλό).
- Όλοι οι δοκιμαστικοί σωλήνες επωάζονται σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 37 °C για 15 min.
- Επιλέγεται στο φωτόμετρο το μήκος κύματος των 510 nm. Το όργανο μηδενίζεται με απιονισμένο νερό, οι δοκιμαστικοί σωλήνες αναδεύονται στη συσκευή Vortex- Genie 2, της εταιρείας Scientific Industries, και μετρούνται οι απορροφήσεις των διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

Για τον προσδιορισμό της ελεύθερης γλυκόζης στα προς μελέτη υλικά άγνωστης συγκέντρωσης, χρησιμοποιήθηκαν τα διηθήματα που προέκυψαν μετά από την ενζυμική υδρόλυση των δειγμάτων. Στα διηθήματα αυτά, αρχικά πραγματοποιήθηκε αραιώση 1:10. Στη συνέχεια, προστέθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες 2 mL διαλύματος εργασίας και 0,1 mL διηθήματος από κάθε αραιωμένο διάλυμα. Για την παρασκευή του τυφλού, προστέθηκαν σε δοκιμαστικό σωλήνα 2 mL διαλύματος εργασίας και 0,1 mL απιονισμένου νερού. Ακολούθως, οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετήθηκαν για επώαση στο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 37 °C για 15 λεπτά. Στο παρακάτω Σχήμα 4.6 απεικονίζονται τα διαλύματα μετά το πέρας των 15 λεπτών στο υδατόλουτρο.



Σχήμα 4.6: Προσδιορισμός ελεύθερης γλυκόζης με τη μέθοδο GOD/PAP.

Μετά το πέρας της επώασης κάθε ένας δοκιμαστικός σωλήνας αναδεύεται στη συσκευή Vortex-Genie 2 και ακολουθεί η φωτομέτρηση, σε φωτόμετρο Spectroquant Pharo 300 Merck, σε μήκος κύματος 510 nm. Το φωτόμετρο πριν την έναρξη της φωτομέτρησης των δειγμάτων μηδενίστηκε με απιονισμένο νερό.

Σημείωση: Η παρουσία γλυκόζης στο δείγμα φαίνεται στον χρωματισμό του σακχάρου από άχρωμο σε ελαφρύ ρόζ κατά την προσθήκη δείγματος. Στην περίπτωση που το δείγμα δε χρωματίζοταν αυτό θα σήμαινε ή ότι το δείγμα δεν περιείχε γλυκόζη ή ότι η γλυκόζη έχει καταναλωθεί από μικροοργανισμούς αν τυχόν το διήθημα είχε μείνει αρκετή ώρα εκτός ψυγείου.

Τέλος, η ελεύθερη γλυκόζη υπολογίζεται με βάση τη σχέση που ακολουθεί:

$$\text{Ελεύθερη γλυκόζη} \left(\% \frac{\text{w}}{\text{w}} \right) = \frac{0,71 \cdot \text{ABS}_{\text{mean}} \cdot D \cdot (V_{\text{tot}}) \cdot 10^{-3}}{\text{initial solid}} \cdot 100$$

όπου:

ABS_{mean} : ο μέσος όρος απορρόφησης

D: η αραίωση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα (D=1 όταν το διάλυμα παραμένει χωρίς αραίωση, D=10 όταν η αραίωση είναι 1:10)

V_{tot} : ο συνολικός όγκος του διηθήματος

initial solid: η αρχική μάζα του δείγματος.

4.4.7 Προσδιορισμός ολικού αμύλου

Η διαδικασία προσδιορισμού του ολικού αμύλου βασίζεται στην ενζυμική μέθοδο η οποία κάνει χρήση των ενζύμων αμυλογλυκοζοοξειδάση και α-αμυλάση. Τα εν λόγω χρησιμοποιούμενα ένζυμα περιλαμβάνονται στο σετ αντιδραστηρίων που παρέχει η εταιρεία Megazyme προκειμένου για τον προσδιορισμό του ολικού αμύλου.

Τα βήματα της διαδικασίας που ακολουθήθηκε είναι τα εξής (Megazyme, 2016):

- Από τα στερεά υπολείμματα τα οποία προέκυψαν από τη διαδικασία προσδιορισμού των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων λαμβάνεται μάζα ίση με 100 mg και τοποθετείται σε γυάλινα φιαλίδια.
- Εκτός από τα ανωτέρω γυάλινα φιαλίδια ετοιμάζονται και δύο ακόμα με την πρόσθεση 100 mg απιονισμένου νερού (τυφλό).
- Στα γυάλινα φιαλίδια προστίθενται 0,2 mL αιθανόλης (80% v/v) και τα φιαλίδια αναδεύονται στη συσκευή ανάδευσης Vortex Genie 2.
- Στα γυάλινα φιαλίδια προστίθενται 2mL KOH 2M και τα φιαλίδια τοποθετούνται σε παγόλουτρο (Εικόνα 5.31) για 20 min, με παράλληλη ανάδευση κάθε 5 min.
- Μετά την αφαίρεση τους από το παγόλουτρο ακολουθεί η προσθήκη 8 mL ρυθμιστικού διαλύματος οξικού νατρίου (sodium acetate buffer) με pH = 3,8, 0,1 mL α-αμυλάσης (α-amylase) και 0,1 mL αμυλογλυκοσιδάσης (AMG: amyloglucosidase).
- Τα δείγματα αναδεύονται και τοποθετούνται σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 50°C για 30 min με παράλληλη ανάδευση τους κάθε 10 min. Μετά το πέρας των 30 min τα δείγματα τοποθετούνται για φυγοκέντρηση για 10 min, με ταχύτητα φυγοκέντρησης 3000 rpm, στη συσκευή φυγοκέντρησης IEC/ CENTRA CL2 .

- Μετά τη φυγοκέντρωση ακολουθείται η μέθοδος προσδιορισμού της ελεύθερης γλυκόζης GOD/PAP στο υπερκείμενο υγρό. Το υπερκείμενο υγρό αραιώνεται με λόγο αραιώσης 1:5 και στη συνέχεια για κάθε δείγμα συμπεριλαμβανομένων και των τυφλών, ετοιμάζονται δύο δοκιμαστικοί σωλήνες στους οποίους προστίθενται 0,1 mL αραιωμένου διαλύματος και 2 mL διαλύματος εργασίας. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες επωάζονται για 15 min σε υδατόλουτρο και τέλος φωτομετρώνται σε μήκος κύματος 510 nm, μετά από ανάδευση στη συσκευή ανάδευσης Vortex Genie 2 και μηδενισμό του φωτομέτρου με απιονισμένο νερό.

Οι μετρούμενες απορροφήσεις εισάγονται στην κατασκευασθείσα καμπύλη αναφοράς της γλυκόζης, με τη μέθοδο GOD/PAP, και στη συνέχεια υπολογίζεται η συγκέντρωση του αμύλου, με βάση τις σχέσεις που ακολουθούν.

$$C_{\text{γλυκόζης}} (\%w/w) = \frac{[(0,71 * \text{ABSmean} * D * 10,4) * 10^{-3}]}{\text{initial solid}} * 100$$

$$\text{Ολικό άμυλο} (\%w/w) = C_{\text{γλυκόζης}} * 0,9$$

όπου:

ABSmean: ο μέσος όρος απορρόφησης.

D: Η αραιώση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα (D=1 όταν το διάλυμα δεν υφίσταται αραιώση, D=5 όταν η αραιώση είναι 1:5 και D=10 όταν η αραιώση είναι 1:10)

10,4 (mL): προκαθορισμένη τιμή

initial solid: η μάζα του δείγματος, η οποία προκύπτει μετά από αναγωγή, στο δείγμα πριν την εκχύλιση, της μάζας του στερεού υπολείμματος (μετά την εκχύλιση)

0,9: Mrglucose/Mrstarch

4.4.8 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα TOC και ολικού αζώτου TN

Για τον προσδιορισμό της επί της εκατό κατά όγκο περιεκτικότητας ολικού οργανικού άνθρακα TOC και αζώτου TN χρησιμοποιήθηκε η συσκευή TOC της εταιρείας Shimadzu η οποία απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 4.7:



Σχήμα 4.7: Συσκευή μέτρησης TOC.

4.4.9 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων

Η μέτρηση αυτή πραγματοποιείται στο φωτόμετρο Spectroquant Pharo 300 Merck όπου μετρείται η συγκέντρωση των VFAs με χρήση του κατάλληλου πακέτου αντιδραστηρίων του εργαστηρίου Spectroquant Volatile Organic Acids Test 1018909 (Merck KGaA, Mellipore, Germany (Merck KGaA, Mellipore, Germany)). Κάθε δείγμα είναι αραιωμένο 50 φορές.

Αρχή της μεθόδου: η μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση των πτητικών οργανικών οξέων που περιέχονται στο δείγμα με διόλη, σε όξινο μέσο, προς σχηματισμό εστέρων λιπαρών οξέων. Αυτοί στη συνέχεια μετατρέπονται σε υδροξಾಮικά οξέα, αντιδρώντας με υδροξυλαμίνη. Ακολούθως αντιδρούν με ιόντα σιδήρου προς σχηματισμό κοκκινόχρωμων συμπλεγμάτων, τα οποία προσδιορίζονται φωτομετρικά. Η περιοχή μέτρησης κυμαίνεται στα 50- 3000mg/L VFAs, υπολογισμένα ως οξικό οξύ.

Τα βήματα της μεθόδου περιλαμβάνουν:

- Έλεγχο του pH του δείγματος, ώστε να είναι pH 2-12.
- Προσθήκη με πιπέτα σε μια καθαρή κυλινδρική κυψελίδα 0,75mL αντιδραστηρίου OA-1.
- Προσθήκη με πιπέτα στην κυψελίδα 0,5mL αντιδραστηρίου OA-2.
- Προσθήκη με πιπέτα στην κυψελίδα 0,5mL δείγματος. Βιδώνεται το καπάκι και αναμιγνύεται.
- Η κυψελίδα τοποθετείται σε θερμοαντιδραστήρα στους 100°C για 15 λεπτά. Κατόπιν, ψύχεται κάτω από τρεχούμενο νερό στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος χώρου.
- Προσθήκη με πιπέτα στην κυψελίδα από 1 mL αντιδραστηρίου OA-3, OA-4 και OA-5.
- Χρόνος αντίδρασης 1 λεπτό.
- Η κυψελίδα εισάγεται στον υποδοχέα του φωτομέτρου και μετράται βάσει της καταχωρημένης μεθόδου με αριθμό 223.

4.4.10 Ανάλυση XRD

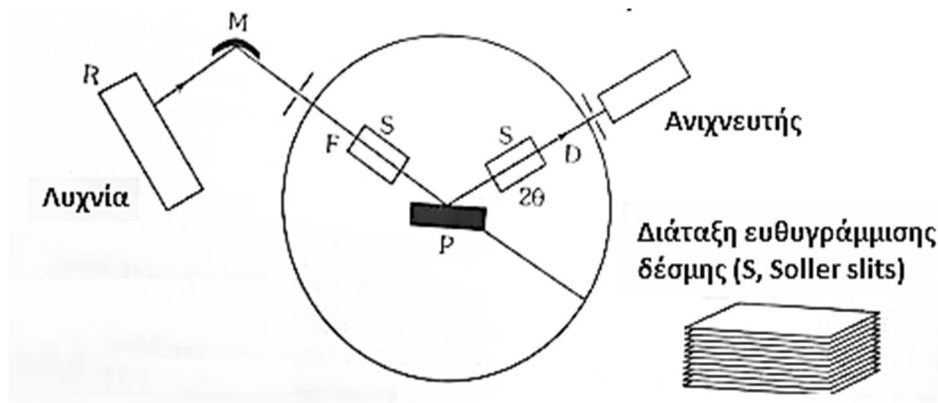
Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό. Με τη μέθοδο προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας. Η μέθοδος βασίζεται στο φαινόμενο της περιθλάσης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με το νόμο του Bragg :

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d , που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση, γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ , γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης.

Η τεχνική της ανάλυσης εφαρμόστηκε σε σκόνη δείγματος (Powder diffraction or Polycrystalline Diffraction).

Η πηγή R είναι ένας σωλήνας ακτίνων X (λυχνία Cu) και με τη βοήθεια ενός μονοχρωμάτωρα προκύπτει μονοχρωματική ακτινοβολία η οποία διέρχεται από διάφορες διατάξεις εστιασμού και ευθυγράμμισης της δέσμης πριν πέσει στο δείγμα. Το δείγμα είναι κονιοποιημένο σε λεπτή και ομοιογενή σκόνη και ο υποδοχέας μπορεί να περιστρέφεται με σκοπό τη δημιουργία τυχαίων προσανατολισμών των κρυστάλλων. Έτσι, όταν η δέσμη ακτίνων X διέλθει μέσω του δείγματος, αναμένεται ότι ένας σημαντικός αριθμός των κρυσταλλιτών θα είναι προσανατολισμένος, έτσι ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg, για ανάκλαση από κάθε δυνατή απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων. Η περιθλώμενη ακτινοβολία μετά την ευθυγράμμισή της πέφτει πάνω στον ανιχνευτή ID, ο οποίος περιστρέφεται σε σχέση με το δείγμα με τη διπλή γωνιακή ταχύτητα 2θ [80]. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το περιθλασίμετρο ακτίνων X της Bruker, που απεικονίζεται στο σχήμα 4.9.



Σχήμα 4.8: Το περιθλασίμετρο με γεωμετρία Bragg- Brentano.



Σχήμα 4.9: Το περιθλασίμετρο X-ray diffraction)η XRD D8 Advance της Bruker

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την ανάλυση περιλάμβαναν:

- Κονιοποίηση του στερεού δείγματος
- Ομοιόμορφη εισαγωγή του δείγματος στο δειγματοφορέα και τον υποδοχέα του διαθλασίμετρου.
- Έναρξη ανάλυσης για προκαθορισμένο βήμα

Το ακτινογράφημα που λαμβάνεται έχει τεταγμένη την ένταση των κορυφών σε παλμούς ανά δευτερόλεπτο Cps και τετμημένη τη γωνία 2θ του γωνιόμετρου, και σε κάθε κορυφή αναγράφεται η κρυσταλλική απόσταση d . Η ένταση των κορυφών κανονικοποιείται ως προς την ένταση της μεγαλύτερης κορυφής στο φάσμα.

Η ποιοτική ανάλυση έγινε με τη βοήθεια ειδικών λογισμικών του οργάνου, όπου συγκρίνονται οι πειραματικές κορυφές με αποθηκευμένα φάσματα κόνεων PDF (Powder Diffraction Files) της επιτροπής για Πρότυπα Περίθλασης Ακτίνων X (JCPDS) [80].

4.4.11 Πειραματικό πρωτόκολλο για τη μέτρηση του δυναμικού μεθανίου (BMP Test)

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 37°C, σε υδατόλουτρο (σχήμα 4.10) με ταυτόχρονη ανάδευση στα 40 rpm. Σύμφωνα με την Angelidaki et al. [99] χρησιμοποιήθηκαν φιάλες ορού των 250 mL και 500 mL οι οποίες εμβολιάστηκαν με 50 mL και 100 mL αναερόβιας μικροβιακής καλλιέργειας (βιομάζα) αντίστοιχα. Έπειτα προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα δείγματος έτσι ώστε το μίγμα να αποκτήσει την επιθυμητή περιεκτικότητα σε ολικά πτητικά στερεά. Η μικροβιακή καλλιέργεια προήλθε από αναερόβιο μεσοφιλικό αντιδραστήρα που επεξεργάζεται πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια ιλύ από μονάδα επεξεργασίας υγρών αστικών λυμάτων. Στη συνέχεια, η αναερόβια μικροβιακή καλλιέργεια συμπληρώθηκε με διάλυμα θρεπτικών συστατικών των 50mL και 100mL. Για την παρασκευή του διαλύματος των θρεπτικών συστατικών χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αποθεματικά διαλύματα (για τις παρακάτω χημικές ουσίες οι συγκεντρώσεις είναι σε g/L σε απεσταγμένο νερό).

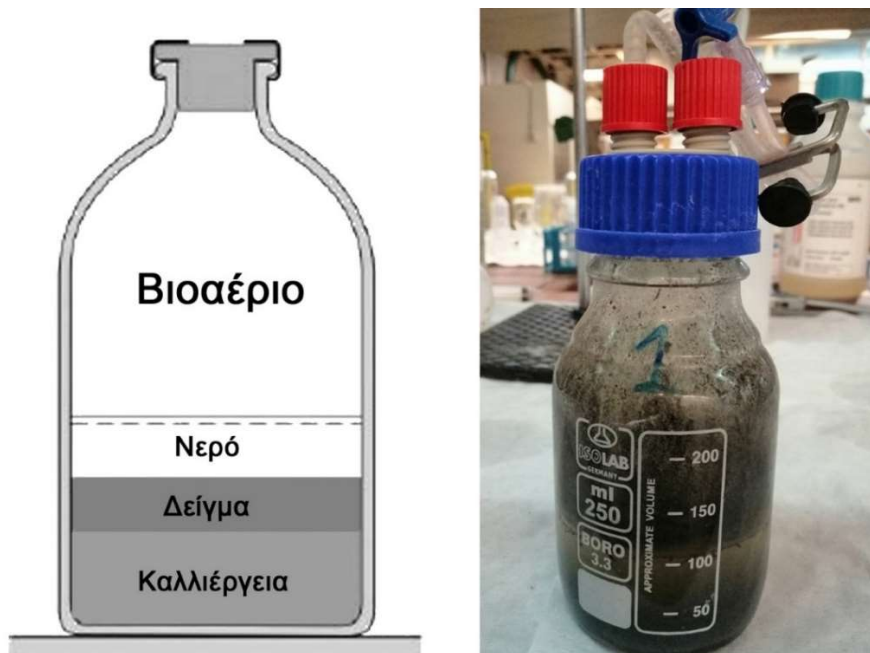
- $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (A)
- διάλυμα ιχνοστοιχείων και σεληνίτη: $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 2; H_3BO_3 , 0.05; $ZnCl_2$, 0.05; $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.038; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 0.05; $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, 0.05; $AlCl_3$, 0.05; $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.05; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.092; ethylenediaminetetraacetate, 0.5; πυκνό HCl, 1mL; $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$, 0.1 (B)

Σε 975 mL απεσταγμένου νερού, πρέπει να προστεθούν τα αποθεματικά διαλύματα (A), 2 mL (B), 1 mL. Στο διάλυμα προστίθεται μίγμα 80%N₂-20%CO₂ για να διατηρείται ένα ουδέτερο pH. Cysteinehydrochloride, 0.5 g και NaHCO₃, 2.6 g διαλύονται σε 10 mL απεσταγμένου νερού και το διάλυμα οδηγείται προς χρήση και αποθήκευση.



Σχήμα 4.10: Υδατόλουτρο

Ταυτόχρονα, πραγματοποιήθηκαν τυφλά πειράματα, όπου περιείχαν μόνο αναερόβια μικροβιακή καλλιέργεια, ως μέτρο σύγκρισης για την παραγωγή βιοαερίου. Ακόμα στον κάθε κύκλο πειραμάτων εξεταζόταν και μία θετική δοκιμή, δηλαδή στο δοχείο προσθέτονταν μόνο αναερόβια μικροβιακή καλλιέργεια και οξικό οξύ το οποίο είναι ένα υπόστρωμα που καταναλώνεται πολύ εύκολα από τους μικροοργανισμούς. Οι φιάλες ήταν σφραγισμένες με πώμα με λαστιχένιο διάφραγμα και ειδικά διαμορφωμένα καπάκια GL 45 (σχήμα 4.11) έτσι ώστε να επιτευχθεί κατάλληλη μόνωση και αποτροπή διαφυγής του βιοαερίου. Η παραγωγή του βιοαερίου μετριόταν σε σχέση με το χρόνο.



Σχήμα 4.11: Φιάλη ορού μέτρησης BMP

Επιλέχθηκε ογκομετρική μέθοδος για την μέτρηση του βιοαερίου που παραγόταν. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε ογκομέτρηση του νερού που εκτοπιζόταν λόγω την πίεσης του βιοαερίου (Σχήμα 4.12).



Σχήμα 4.12: Πειραματική διάταξη μέτρησης δυναμικού παραγωγής βιοαερίου

Με βάση το πειραματικό πρωτόκολλο που περιεγράφηκε σε αυτή την παράγραφο εκτιμήθηκε το δυναμικό παραγωγής βιοαερίου των ακόλουθων υποστρωμάτων (Σχήμα 4.13):

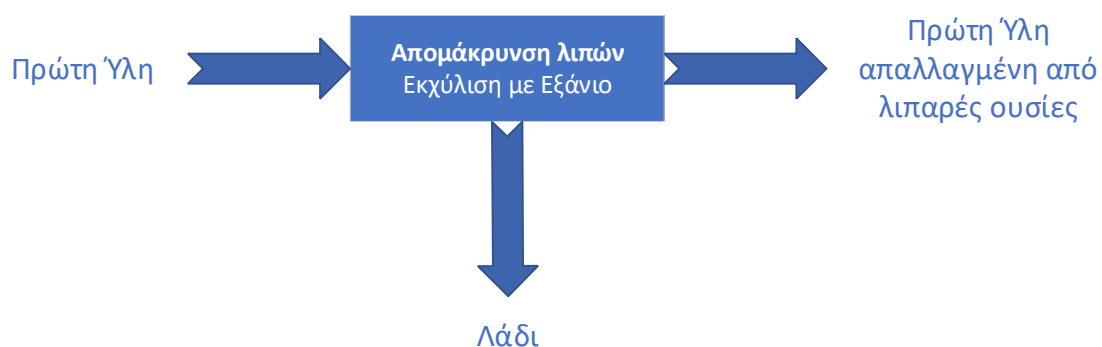
1. Εξαντλημένοι σπόροι ζυθοποιίας (Brewer's Spent Grains, BSG)
2. Εξαντλημένοι σπόροι ζυθοποιίας απαλλαγμένοι από λιπαρές ουσίες (Defatted Brewer's Spent Grains, DBSG)
3. Υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας απαλλαγμένων από λιπαρές ουσίες (Stillage Defatted Brewer's Spent Grains, SDBSG)
4. Στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας (Potato Peel Waste, PPW)
5. Υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης στερεών αποβλήτων βιομηχανίας πατάτας (Stillage Potato Peel Waste, SPPW)



Σχήμα 4.13: Πρώτες ύλες

4.4.12 Μεθοδολογία αφαίρεσης λιπαρών ουσιών και αλκοολικής ζύμωσης

Στη παρούσα εργασία για την απομάκρυνση των λιπαρών ουσιών από τα εξεταζόμενα υποστρώματα εφαρμόστηκε η εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet. Η εκχύλιση με χρήση διαλύτη αποτελεί μία από τις πιο παλιές και γνωστές μεθόδους παραλαβής των επιθυμητών στοιχείων. Η επιλογή του διαλύτη στηρίζεται στα χαρακτηριστικά του διαλύτη, της πρώτης ύλης καθώς και στα συστατικά προς απομόνωση. Επιλέχθηκε η χρήση ενός μη πολικού διαλύτη, το εξάνιο. Στο Σχήμα 4.15 απεικονίζεται το διάγραμμα ροής αφαίρεσης λιπαρών ουσιών από την πρώτη ύλη



Σχήμα 4.14: Διάγραμμα ροής αφαίρεσης λιπαρών ουσιών

Στο Σχήμα 4.15 απεικονίζεται η εργαστηριακή διάταξη Soxhlet που χρησιμοποιήθηκε.

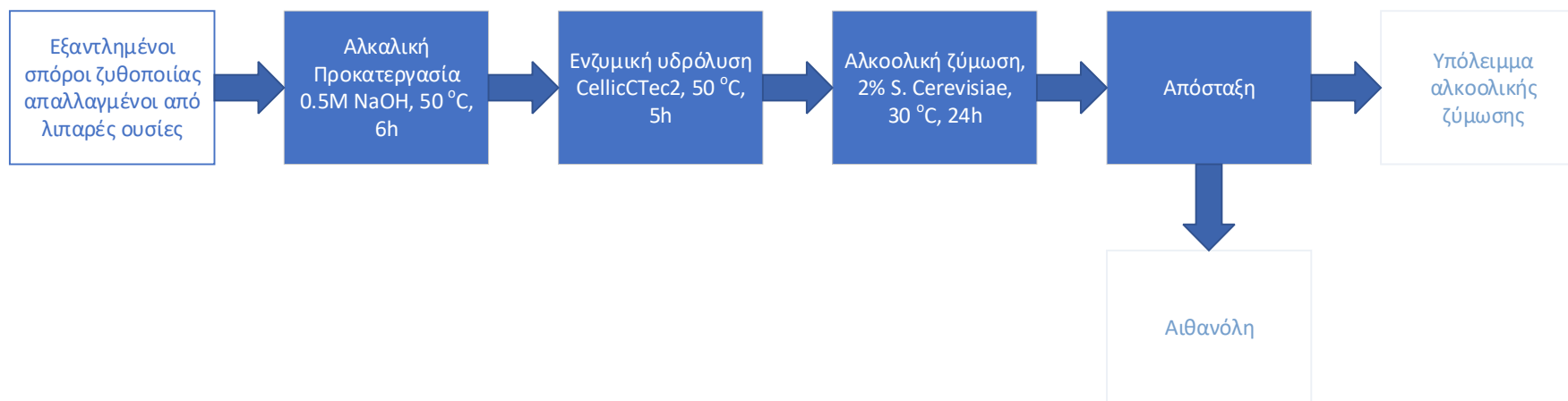


Σχήμα 4.15: Εργαστηριακή διάταξη Soxhlet

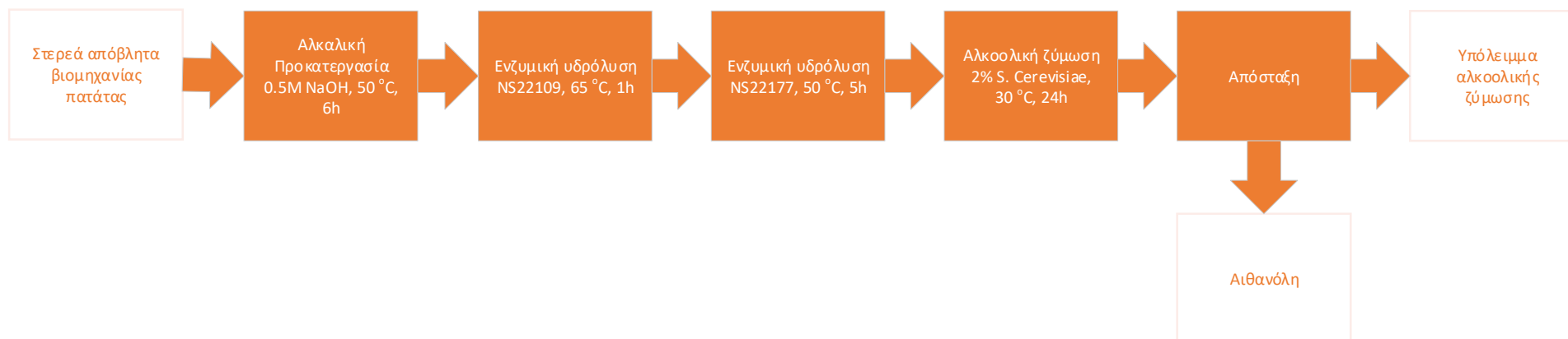
Όσον αφορά τον τρόπο λειτουργίας της διάταξης αυτής, ο μανδύας θερμαίνει το διαλύτη, εκείνος ανεβαίνει προς τον ψυκτήρα όπου ψύχεται και πέφτει μέσα στη χαρτούσα. Εκεί έρχεται σε επαφή με την πρώτη ύλη. Η στάθμη του διαλύτη με τα διαλυμένα έλαια και λίπη ανεβαίνει. Μόλις φτάσει ένα κρίσιμο επίπεδο, λόγω της αρχής των συγκοινωνούντων δοχείων, αρχίζει και αδειάζει. Στο σημείο αυτό θεωρείται πως έχει πραγματοποιηθεί ένας κύκλος Soxhlet. Ο διαλύτης που ανεβαίνει κάθε φορά είναι καθαρός γεγονός που καθιστά τη μέθοδο αυτή πολύ αποτελεσματική.

Μετά το πέρας του χρόνου που έχει οριστεί για την εκχύλιση των ελαίων στη Soxhlet ακολουθεί ο διαχωρισμός του διαλύτη από τα παραληφθέντα έλαια και τα λίπη. Αυτό γίνεται μέσω απόσταξης υπό περιστροφή και υπό κενό (vacuum rotary evaporator). Πρόκειται για μια απόσταξη που λόγω της περιστροφής και της εφαρμογής του κενού γίνεται πιο εύκολη και γρήγορη η ανάκτηση του διαλύτη. Με αυτό το τρόπο μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί ο διαλύτης έχοντας φυσικά υπολογίσιμες απώλειες λόγω της απορρόφησης διαλύτη από τη χαρτούσα και την πρώτη ύλη.

Όσον αφορά τα υπολείμματα της αλκοολικής ζύμωσης των βιοαποβλήτων που εξετάστηκαν, αυτά προέκυψαν από μια αλληλουχία διεργασιών που παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.16- 4.17



Σχήμα 4.16: Διάγραμμα ροής παραγωγής υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης για BSG



Σχήμα 4.17: Διάγραμμα ροής παραγωγής υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης για PPW

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Πειραματικά αποτελέσματα για τα εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας

5.1.1. Πειραματικά αποτελέσματα για εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας (BSG)

Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζεται η μέση σύσταση των πρώτων υλών (εξαντλημένοι σπόροι ζυθοποιίας (BSG) και αναερόβιας λάσπης από αναερόβιο χωνευτήρα μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων) που χρησιμοποιήθηκαν στον 1^ο κύκλο πειραμάτων

Πίνακας 5.1: Σύσταση δειγμάτων

| Παράμετρος | Αναερόβια Ιλύς | Εξαντλημένοι σπόροι ζυθοποιίας (BSG) |
|--|----------------|--------------------------------------|
| Ολικά Στερεά, TS (%) | 4.66 ± 0.25 | 96.3 ± 0.3 |
| Υγρή φάση | | |
| Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L) | 528.35 ± 9.80 | *1081.3 ± 7.2 |
| Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L) | 469.1 ± 1.20 | *25.07 ± 0.25 |
| Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L) | 59.25 ± 11.00 | *1056.23 ± 7.45 |
| Ολικό Άζωτο, TN (mg/L) | 185.42 ± 1.10 | *54.11 ± 0.9 |
| Στερεή Φάση | | |
| Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.) | 45.40 ± 0.33 | 95.70 ± 0.2 |
| Υδατοδιαλυτά στερεά, WS (% d.b.) | 9.14 ± 0.42 | 12.84 ± 1.87 |
| Κυτταρίνη (%d.b.) | 1.64 ± 0.40 | 18.87 ± 1.1 |
| Ημικυτταρίνη (%d.b.) | 4.84 ± 0.21 | 15.25 ± 0.21 |
| Άμυλο (%d.b.) | 0.08 ± 0.07 | 4.80 ± 0.63 |
| Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.) | 0.86 ± 0.01 | 2.80 ± 0.11 |
| Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.) | 25.10 ± 2.10 | 24.51 ± 0.2 |

*Συγκέντρωση ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος σε εκχύλιση με 50mL νερό

Στους παρακάτω Πίνακες (Πίνακες 5.2-5.3) παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου (B) καθώς και η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (ΣB) για τους εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας όπως και για το τυφλό και τη θετική δοκιμή (Οξικό οξύ).

Πίνακας 5.2: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για τους εξαντλημένοι σπόροι ζυθοποιίας (BSG)

| Ημερομηνία | Ώρες | Μέρες | | | | | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
|---------------|-------|-------|-------|------|--------------------------|-------|-----------|--------|-----------|-------|-----------|--------|-----------|-------|
| | | | Τυφλό | | Θετικό 0.1 mL Οξ. Οξύ | | BSG 0.25g | | BSG 0.25g | | BSG 0.25g | | BSG 0.25g | |
| | | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | |
| | | | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB |
| 4/2/20 16:00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| 5/2/20 16:15 | 24.25 | 1.01 | 8.00 | 8.00 | 20.00 | 20.00 | 26.00 | 26.00 | 18.00 | 18.00 | 25.00 | 25.00 | 19.00 | 19.00 |
| 6/2/20 15:00 | 22.75 | 1.96 | 0.00 | 8.00 | 0.00 | 20.00 | 0.00 | 26.00 | 0.00 | 18.00 | 7.00 | 32.00 | 0.00 | 19.00 |
| 7/2/20 16:00 | 25.00 | 3.00 | 0.00 | 8.00 | 0.00 | 20.00 | 20.00 | 46.00 | 9.00 | 27.00 | 10.00 | 42.00 | 23.00 | 42.00 |
| 10/2/20 12:00 | 68.00 | 5.83 | 0.00 | 8.00 | 5.00 | 25.00 | 17.00 | 63.00 | 25.00 | 52.00 | 26.00 | 68.00 | 19.00 | 61.00 |
| 11/2/20 11:00 | 23.00 | 6.79 | 0.00 | 8.00 | 18.00 | 43.00 | 5.00 | 68.00 | 12.00 | 64.00 | 13.00 | 81.00 | 10.00 | 71.00 |
| 12/2/20 14:44 | 27.73 | 7.95 | 0.00 | 8.00 | 0.00 | 43.00 | 11.00 | 79.00 | 13.00 | 77.00 | 8.00 | 89.00 | 6.00 | 77.00 |
| 15/2/20 14:00 | 71.27 | 10.92 | 0.00 | 8.00 | 0.00 | 43.00 | 7.00 | 86.00 | 2.00 | 79.00 | 6.00 | 95.00 | 0.00 | 77.00 |
| 16/2/20 14:00 | 24.00 | 11.92 | 0.00 | 8.00 | 0.00 | 43.00 | 9.00 | 95.00 | 5.00 | 84.00 | 5.00 | 100.00 | 5.00 | 82.00 |
| 17/2/20 14:00 | 24.00 | 12.92 | 0.00 | 8.00 | 0.00 | 43.00 | 5.00 | 100.00 | 13.00 | 97.00 | 0.00 | 100.00 | 8.00 | 90.00 |
| 18/2/20 14:00 | 24.00 | 13.92 | 0.00 | 8.00 | 0.00 | 43.00 | 0.00 | 100.00 | 0.00 | 97.00 | 0.00 | 100.00 | 0.00 | 90.00 |

Πίνακας 5.3: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για τους εξαντλημένοι σπόροι ζυθοποιίας (BSG) (Σειρά Β)

| Ημερομηνία | Ωρες | Μέρες | 5 | | 6 | | 7 | | 8 | | 9 | | 10 | | 11 | |
|---------------|-------|-------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | | BSG 0.50g | | BSG 0.50g | | BSG 0.50g | | BSG 0.50g | | BSG 1g | | BSG 1g | | BSG 1g | |
| | | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | |
| | | | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB |
| 4/2/20 16:00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 5/2/20 16:15 | 24.25 | 1.01 | 29.00 | 29.00 | 33.00 | 33.00 | 32.00 | 32.00 | 30.00 | 30.00 | 40.00 | 40.00 | 35.00 | 35.00 | 40.00 | 40.00 |
| 6/2/20 15:00 | 22.75 | 1.96 | 16.00 | 45.00 | 23.00 | 56.00 | 20.00 | 52.00 | 19.00 | 49.00 | 50.00 | 90.00 | 60.00 | 95.00 | 46.00 | 86.00 |
| 7/2/20 16:00 | 25.00 | 3.00 | 45.00 | 90.00 | 19.00 | 75.00 | 50.00 | 102.00 | 36.00 | 85.00 | 45.00 | 135.00 | 68.00 | 163.00 | 40.00 | 126.00 |
| 10/2/20 12:00 | 68.00 | 5.83 | 76.00 | 166.00 | 50.00 | 125.00 | 10.00 | 112.00 | 15.00 | 100.00 | 40.00 | 175.00 | 60.00 | 223.00 | 65.00 | 191.00 |
| 11/2/20 11:00 | 23.00 | 6.79 | 19.00 | 185.00 | 15.00 | 140.00 | 19.00 | 131.00 | 7.00 | 107.00 | 33.00 | 208.00 | 17.00 | 240.00 | 19.00 | 210.00 |
| 12/2/20 14:44 | 27.73 | 7.95 | 9.00 | 194.00 | 0.00 | 140.00 | 15.00 | 146.00 | 5.00 | 112.00 | 10.00 | 218.00 | 14.00 | 254.00 | 17.00 | 227.00 |
| 15/2/20 14:00 | 71.27 | 10.92 | 10.00 | 204.00 | 0.00 | 140.00 | 14.00 | 160.00 | 5.00 | 117.00 | 0.00 | 218.00 | 0.00 | 254.00 | 5.00 | 232.00 |
| 16/2/20 14:00 | 24.00 | 11.92 | 8.00 | 212.00 | 0.00 | 140.00 | 17.00 | 177.00 | 0.00 | 117.00 | 0.00 | 218.00 | 0.00 | 254.00 | 8.00 | 240.00 |
| 17/2/20 14:00 | 24.00 | 12.92 | 0.00 | 212.00 | 7.00 | 147.00 | 0.00 | 177.00 | 14.00 | 131.00 | 0.00 | 218.00 | 0.00 | 254.00 | 0.00 | 240.00 |
| 18/2/20 14:00 | 24.00 | 13.92 | 0.00 | 212.00 | 0.00 | 147.00 | 0.00 | 177.00 | 0.00 | 131.00 | 0.00 | 218.00 | 0.00 | 254.00 | 0.00 | 240.00 |

Στους παρακάτω Πίνακες (Πίνακας 5.4-5.5) παρουσιάζεται η σύσταση του υπολείμματος της αναερόβιας χώνευσης μετά την ολοκλήρωση του 1^{ου} κύκλου μέτρησης του δυναμικού παραγωγής βιοαερίου

Πίνακας 5.4: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για το BSG

| Παράμετρος | Τυφλό | Θετικό | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | | BSG | | | | |
| Ολικά Στερεά, TS (%) | 2.29 | 2.38 | 2.67 | 2.67 | 2.56 | 2.34 | 2.78 |
| Υγρή φάση | | | | | | | |
| Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L) | 484.95 | 571.75 | 565.8 | 636.05 | 541 | 544.65 | 641.65 |
| Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L) | 417.65 | 520.55 | 510 | 552.35 | 496.9 | 496.4 | 554.25 |
| Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L) | 67.3 | 51.2 | 55.8 | 83.7 | 44.1 | 48.25 | 87.4 |
| Ολικό Άζωτο, TN (mg/L) | 176.5 | 194.35 | 234.95 | 262.65 | 236.65 | 241.95 | 291.55 |
| Πτητικά Λιπαρά Οξέα, VFA (mg/L) | 40 | 44 | 41 | 40 | 40 | 38 | 38 |
| Στερεή Φάση | | | | | | | |
| Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.) | 44.98 | 47.34 | 45.40 | 42.88 | 47.17 | 49.30 | 48.38 |
| Υδατοδιαλυτά στερεά WS (% d.b) | 9.87 | 8.42 | 8.59 | 7.32 | 9.51 | 6.51 | 7.99 |
| Κυτταρίνη (%d.b.) | - | - | - | - | - | - | - |
| Ημικυτταρίνη (%d.b.) | - | - | - | - | - | - | - |
| Άμυλο (%d.b.) | n.d | 0.15 | n.d | n.d | n.d | 0.10 | 0.29 |
| Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.) | - | - | - | - | - | - | - |
| Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.) | - | - | - | - | - | - | - |

Πίνακας 5.5: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για το BSG (Σειρά Β

| Παράμετρος | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | BSG | | | | | |
| Ολικά Στερεά, TS (%) | 2.78 | 2.99 | 2.51 | 2.88 | 2.83 | 3.05 |
| Υγρή φάση | | | | | | |
| Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L) | 559.25 | 600 | 633.3 | 703.5 | 739.65 | 858.55 |
| Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L) | 514.95 | 545.6 | 513.05 | 628.45 | 591.5 | 487.75 |
| Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L) | 44.3 | 54.4 | 120.25 | 75.05 | 148.15 | 370.8 |
| Ολικό Άζωτο, TN (mg/L) | 281.8 | 283.9 | 287.95 | 377.2 | 379.35 | 449.05 |
| Πτητικά Λιπαρά Οξέα, VFA (mg/L) | 40 | 50 | 154 | 99 | 86 | 83 |
| Στερεή Φάση | | | | | | |
| Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.) | 49.68 | 48.61 | 48.13 | 50.64 | 52.33 | 51.36 |
| Υδατοδιαλυτά στερεά WS (% d.b) | 9.87 | 8.87 | 7.21 | 6.19 | 9.37 | 7.29 |
| Κυτταρίνη (%d.b.) | 2.25 | 2.51 | 2.40 | - | - | - |
| Ημικυτταρίνη (%d.b.) | 5.20 | 5.30 | 5.32 | - | - | - |
| Άμυλο (%d.b.) | 0.09 | 0.00 | 0.07 | 0.03 | 0.00 | 0.00 |
| Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.) | 0.83 | 0.88 | 0.85 | - | - | - |
| Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.) | 25.30 | 25.28 | 25.25 | - | - | - |

5.1.2. Πειραματικά αποτελέσματα για εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας απαλλαγμένους από λιπαρές ουσίες

Στον Πίνακα 5.6 παρουσιάζεται η μέση σύσταση των πρώτων υλών (εξαντλημένοι σπόροι ζυθοποιίας απαλλαγμένοι από λιπαρές ουσίες (DBSG) και αναερόβιας λάσπης από αναερόβιο χωνευτήρα μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων) που χρησιμοποιήθηκαν στον 2^ο κύκλο πειραμάτων.

Πίνακας 5.6: Σύσταση δειγμάτων

| Παράμετρος | Αναερόβια Ιλύς | Εξαντλημένοι σπόροι ζυθοποιίας απαλλαγμένοι από λιπαρές ουσίες (DBSG) |
|--|-------------------|---|
| Ολικά Στερεά, TS (%) | 4.10 ± 0.1 | 93.27 ± 0.10 |
| Υγρή φάση | | |
| Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L) | 636 ± 12.20 | *528.4 ± 3.08 |
| Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L) | 532.4 ± 5.45 | *2.11 ± 0.20 |
| Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L) | 103.58 ± 17.65 | *526.29 ± 3.10 |
| Ολικό Άζωτο, TN (mg/L) | 73.36 ± 1.10 | *10.36 ± 3.20 |
| Στερεή Φάση | | |
| Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.) | 45.17 ± 0.15 | 95.91 ± 0.05 |
| Υδατοδιαλυτά στερεά, WS (% d.b) | 10.14 ± 0.54 | 11.61 ± 0.13 |
| Κυτταρίνη (%d.b.) | 0.25 ± 0.20 | 19.04 ± 0.16 |
| Ημικυτταρίνη (%d.b.) | 5.40 ± 0.80 | 26.88 ± 2.90 |
| Άμυλο (%d.b.) | n.d | 5.60 ± 0.80 |
| Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.) | 0.90 ± 0.02 | 3.47 ± 0.03 |
| Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.) | 23.28 ± 1.12 | 20.16 ± 0.08 |

*Συγκέντρωση ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος σε εκχύλιση με 50mL νερό

Στον παρακάτω Πίνακα 5.7 και 5.8 παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου (B) καθώς και η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (ΣB) για τους εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας απαλλαγμένους από λιπαρές ουσίες καθώς και για την τυφλή και θετική δοκιμή.

Πίνακας 5.7: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για DBSG

| Ημερομηνία | Ωρες | Μέρες | Τυφλό | | Θετικό 0.1 mL Οξ. Οξύ | | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|
| | | | | | | | DBSG 0.20g | | DBSG 0.20g | | DBSG 0.20g | | DBSG 0.20g | |
| | | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | |
| | | | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB |
| 17/2/20 16:00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 18/2/20 14:00 | 22.00 | 0.92 | 16.00 | 16.00 | 20.00 | 20.00 | 21.00 | 21.00 | 30.00 | 30.00 | 20.00 | 20.00 | 22.00 | 22.00 |
| 19/2/20 13:00 | 23.00 | 1.88 | 0.00 | 16.00 | 2.00 | 22.00 | 4.00 | 25.00 | 0.00 | 30.00 | 0.00 | 20.00 | 0.00 | 22.00 |
| 20/2/20 13:00 | 24.00 | 2.88 | 0.00 | 16.00 | 0.00 | 22.00 | 0.00 | 25.00 | 0.00 | 30.00 | 0.00 | 20.00 | 0.00 | 22.00 |
| 21/2/20 14:00 | 25.00 | 3.92 | 0.00 | 16.00 | 0.00 | 22.00 | 3.00 | 28.00 | 9.00 | 39.00 | 5.00 | 25.00 | 3.00 | 25.00 |
| 24/2/20 10:38 | 68.63 | 6.78 | 0.00 | 16.00 | 0.00 | 22.00 | 0.00 | 28.00 | 8.00 | 47.00 | 0.00 | 25.00 | 0.00 | 25.00 |
| 25/2/20 11:00 | 24.37 | 7.79 | 0.00 | 16.00 | 0.00 | 22.00 | 0.00 | 28.00 | 16.00 | 63.00 | 0.00 | 25.00 | 9.00 | 34.00 |
| 26/2/20 10:30 | 23.50 | 8.77 | 0.00 | 16.00 | 0.00 | 22.00 | 0.00 | 28.00 | 0.00 | 63.00 | 0.00 | 25.00 | 9.00 | 43.00 |
| 27/2/20 14:00 | 27.50 | 9.92 | 0.00 | 16.00 | 0.00 | 22.00 | 0.00 | 28.00 | 0.00 | 63.00 | 0.00 | 25.00 | 4.00 | 47.00 |
| 28/2/20 12:00 | 22.00 | 10.83 | 0.00 | 16.00 | 0.00 | 22.00 | 0.00 | 28.00 | 0.00 | 63.00 | 0.00 | 25.00 | 11.00 | 58.00 |
| 3/3/20 12:00 | 96.00 | 14.83 | 0.00 | 16.00 | 0.00 | 22.00 | 0.00 | 28.00 | 0.00 | 63.00 | 0.00 | 25.00 | 8.00 | 66.00 |

Πίνακας 5.8: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για DBSG (Σειρά Β)

| Ημερομηνία | Ώρες | Μέρες | 5 | | 6 | | 7 | | 8 | | 9 | | 10 | | 11 | |
|---------------|-------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|
| | | | DBSG 0.30g | | DBSG 0.30g | | DBSG 0.30g | | DBSG 0.30g | | DBSG 0.40g | | DBSG 0.40g | | DBSG 0.40g | |
| | | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | |
| | | | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB |
| 17/2/20 16:00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 18/2/20 14:00 | 22.00 | 0.92 | 24.00 | 24.00 | 14.00 | 14.00 | 22.00 | 22.00 | 20.00 | 20.00 | 32.00 | 32.00 | 12.00 | 12.00 | 27.00 | 27.00 |
| 19/2/20 13:00 | 23.00 | 1.88 | 0.00 | 24.00 | 4.00 | 18.00 | 0.00 | 22.00 | 3.00 | 23.00 | 0.00 | 32.00 | 7.00 | 19.00 | 0.00 | 27.00 |
| 20/2/20 13:00 | 24.00 | 2.88 | 0.00 | 24.00 | 0.00 | 18.00 | 0.00 | 22.00 | 0.00 | 23.00 | 0.00 | 32.00 | 0.00 | 19.00 | 0.00 | 27.00 |
| 21/2/20 14:00 | 25.00 | 3.92 | 15.00 | 39.00 | 17.00 | 35.00 | 19.00 | 41.00 | 11.00 | 34.00 | 25.00 | 57.00 | 23.00 | 42.00 | 37.00 | 64.00 |
| 24/2/20 10:38 | 68.63 | 6.78 | 0.00 | 39.00 | 0.00 | 35.00 | 7.00 | 48.00 | 9.00 | 43.00 | 14.00 | 71.00 | 0.00 | 42.00 | 19.00 | 83.00 |
| 25/2/20 11:00 | 24.37 | 7.79 | 12.00 | 51.00 | 11.00 | 46.00 | 0.00 | 48.00 | 9.00 | 52.00 | 0.00 | 71.00 | 14.00 | 56.00 | 11.00 | 94.00 |
| 26/2/20 10:30 | 23.50 | 8.77 | 16.00 | 67.00 | 11.00 | 57.00 | 8.00 | 56.00 | 16.00 | 68.00 | 13.00 | 84.00 | 18.00 | 74.00 | 16.00 | 110.00 |
| 27/2/20 14:00 | 27.50 | 9.92 | 7.00 | 74.00 | 0.00 | 57.00 | 7.00 | 63.00 | 7.00 | 75.00 | 12.00 | 96.00 | 5.00 | 79.00 | 3.00 | 113.00 |
| 28/2/20 12:00 | 22.00 | 10.83 | 0.00 | 74.00 | 0.00 | 57.00 | 3.00 | 66.00 | 10.00 | 85.00 | 3.00 | 99.00 | 11.00 | 90.00 | 9.00 | 122.00 |
| 3/3/20 12:00 | 96.00 | 14.83 | 0.00 | 74.00 | 0.00 | 57.00 | 18.00 | 84.00 | 0.00 | 85.00 | 13.00 | 112.00 | 15.00 | 105.00 | 0.00 | 122.00 |

Στους παρακάτω Πίνακες (Πίνακας 5.9-5.10) παρουσιάζεται η σύσταση του υπολείμματος της αναερόβιας χώνευσης μετά την ολοκλήρωση του 2^{ου} κύκλου μέτρησης του δυναμικού παραγωγής βιοαερίου.

Πίνακας 5.9: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για DBSG.

| Παράμετρος | Τυφλό | Θετικό | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | | | DBSG | | | |
| Ολικά Στερεά, TS (%) | 2.05 | 2.05 | 2.07 | 2.10 | 2.07 | 2.25 |
| Υγρή φάση | | | | | | |
| Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L) | 318.0 | 343.1 | 382.9 | 390.1 | 394.2 | 390.2 |
| Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L) | 266.2 | 292.2 | 311.9 | 331.3 | 322.3 | 340.8 |
| Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L) | 51.79 | 50.94 | 70.92 | 58.81 | 71.87 | 49.33 |
| Ολικό Άζωτο, TN (mg/L) | 36.68 | 74.41 | 122.4 | 127.3 | 118.4 | 137.0 |
| Πτητικά Λιπαρά Οξέα, VFA (mg/L) | 30 | 86 | 40 | 57 | 50 | 76 |
| Στερεή Φάση | | | | | | |
| Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.) | 45.32 | 45.02 | 46.10 | 45.72 | 44.51 | 46.69 |
| Υδατοδιαλυτά στερεά WS (% d.b) | 9.87 | 10.41 | 9.80 | 9.29 | 8.24 | 11.40 |
| Κυτταρίνη (%d.b.) | 0.01 | 0.5 | 1.19 | - | 0.5 | 0.99 |
| Ημικυτταρίνη (%d.b.) | 6.20 | 4.60 | 4.58 | - | 6.60 | 4.76 |
| Άμυλο (%d.b.) | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d |
| Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.) | 0.88 | 0.93 | 1.02 | 0.92 | 0.98 | 0.93 |
| Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.) | 24.51 | 22.05 | 24.90 | - | 24.80 | 23.00 |

Πίνακας 5.10: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για DBSG. (Σειρά Β)

| Παράμετρος | 5 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | DBSG | | | | |
| Ολικά Στερεά, TS (%) | 2.31 | 2.24 | 2.32 | 2.11 | 2.21 |
| Υγρή φάση | | | | | |
| Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L) | 409.0 | 398.8 | 430.9 | 421.5 | 434.3 |
| Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L) | 363.3 | 345.4 | 373.9 | 368.2 | 358.7 |
| Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L) | 45.64 | 53.47 | 56.96 | 53.30 | 75.56 |
| Ολικό Άζωτο, TN (mg/L) | 155.0 | 136.1 | 185.6 | 165.6 | 163.6 |
| Πτητικά Λιπαρά Οξέα, VFA (mg/L) | 103 | 59 | 72 | 55 | 54 |
| Στερεή Φάση | | | | | |
| Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.) | 50.82 | 48.31 | 47.13 | 48.13 | 46.73 |
| Υδατοδιαλυτά στερεά WS (% d.b) | 19.90 | 12.26 | 10.32 | 11.26 | 11.38 |
| Κυτταρίνη (%d.b.) | 0.58 | 1.13 | 1.04 | 0.77 | 0.98 |
| Ημικυτταρίνη (%d.b.) | 6.60 | 6.05 | 6.01 | 8.35 | 7.69 |
| Άμυλο (%d.b.) | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d |
| Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.) | 0.95 | 0.99 | 0.95 | 1.06 | 1.00 |
| Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.) | 23.08 | 23.90 | 25.53 | 26.10 | 24.57 |

5.1.3. Πειραματικά αποτελέσματα για το υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας απαλλαγμένων από λιπαρές ουσίες

Στον Πίνακα 5.11 παρουσιάζεται η μέση σύσταση των πρώτων υλών (υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας απαλλαγμένων από λιπαρές ουσίες (SDBSG) και αναερόβια λάσπη από αναερόβιο χωνευτήρα μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων) που χρησιμοποιήθηκαν στον 3^ο κύκλο πειραμάτων.

Πίνακας 5.11: Σύσταση δειγμάτων

| Παράμετρος | Αναερόβια Ιλύς | Υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας απαλλαγμένων από λιπαρές ουσίες (SDBSG) |
|--|-----------------|---|
| Ολικά Στερεά, TS (%) | 4.28 ± 0.10 | 98.10 ± 0.10 |
| Υγρή φάση | | |
| Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L) | 1030.60 ± 12.20 | *1495.36 ± 21.5 |
| Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L) | 911 ± 5.45 | *5.53 ± 0.45 |
| Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L) | 119.48 ± 17.65 | *1489.83 ± 21.95 |
| Ολικό Άζωτο, TN (mg/L) | 177.26 ± 1.10 | *124.42 ± 10.90 |
| Στερεή Φάση | | |
| Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.) | 45.68 ± 0.30 | 68.78 ± 0.10 |
| Υδατοδιαλυτά στερεά, WS (% d.b) | 10.39 ± 1.00 | 56.03 ± 1.10 |
| Κυτταρίνη (%d.b.) | 1.32 ± 0.12 | 9.19 ± 0.30 |
| Ημικυτταρίνη (%d.b.) | 3.50 ± 0.40 | 3.23 ± 0.60 |
| Άμυλο (%d.b.) | n.d | 0.86 ± 0.20 |
| Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.) | 0.78 ± 0.01 | 3.32 ± 0.06 |
| Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.) | 24.35 ± 0.70 | 26.36 ± 0.50 |

*Συγκέντρωση ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος σε εκχύλιση με 50mL νερό

Στον παρακάτω Πίνακα 5.12 και 5.13 παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου (B) καθώς και η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (ΣB) για τα υπολείμματα αλκοολικής ζύμωσης εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας απαλλαγμένων από λιπαρές ουσίες καθώς και για την τυφλή και θετική δοκιμή.

Πίνακας 5.12: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για τα SDBSG

| Ημερομηνία | Ώρες | Μέρες | Τυφλό | | Θετικό 0.1 mL Οξ. Οξύ | | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
|---------------|-------|-------|-------------|-------|-----------------------|-------|-------------|--------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
| | | | SDBSG 0.20g | | SDBSG 0.20g | | SDBSG 0.20g | | SDBSG 0.20g | | SDBSG 0.20g | | SDBSG 0.20g | |
| | | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | |
| | | | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB |
| 9/3/20 16:00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 10/3/20 17:00 | 25.00 | 1.04 | 45.00 | 45.00 | 20.00 | 20.00 | 12.00 | 12.00 | 20.00 | 20.00 | 10.00 | 10.00 | 13.00 | 13.00 |
| 11/3/20 15:10 | 22.17 | 1.97 | 0.00 | 45.00 | 0.00 | 20.00 | 7.00 | 19.00 | 0.00 | 20.00 | 7.00 | 17.00 | 0.00 | 13.00 |
| 13/3/20 16:28 | 49.30 | 4.02 | 0.00 | 45.00 | 0.00 | 20.00 | 0.00 | 19.00 | 0.00 | 20.00 | 5.00 | 22.00 | 30.00 | 43.00 |
| 16/3/20 16:36 | 72.13 | 7.03 | 0.00 | 45.00 | 0.00 | 20.00 | 0.00 | 19.00 | 0.00 | 20.00 | 8.00 | 30.00 | 0.00 | 43.00 |
| 19/3/20 17:29 | 72.88 | 10.06 | 0.00 | 45.00 | 0.00 | 20.00 | 15.00 | 34.00 | 37.00 | 57.00 | 13.00 | 43.00 | 14.00 | 57.00 |
| 20/3/20 17:00 | 23.52 | 11.04 | 0.00 | 45.00 | 20.00 | 40.00 | 22.00 | 56.00 | 0.00 | 57.00 | 11.00 | 54.00 | 23.00 | 80.00 |
| 23/3/20 14:42 | 69.70 | 13.95 | 0.00 | 45.00 | 35.00 | 75.00 | 48.00 | 104.00 | 10.00 | 67.00 | 40.00 | 94.00 | 0.00 | 80.00 |
| 25/3/20 16:00 | 49.30 | 16.00 | 0.00 | 45.00 | 0.00 | 75.00 | 0.00 | 104.00 | 0.00 | 67.00 | 0.00 | 94.00 | 0.00 | 80.00 |

Πίνακας 5.13: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για τα SDBSG (Σειρά Β)

| Ημερομηνία | Ώρες | Μέρες | 5 | | 6 | | 7 | | 8 | | 9 | | 10 | | 11 | |
|---------------|-------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|-------|-------------|--------|
| | | | SDBSG 0.30g | | SDBSG 0.30g | | SDBSG 0.30g | | SDBSG 0.30g | | SDBSG 0.40g | | SDBSG 0.40g | | SDBSG 0.40g | |
| | | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | |
| | | | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB |
| 9/3/20 16:00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 10/3/20 17:00 | 25.00 | 1.04 | 22.00 | 22.00 | 0.00 | 0.00 | 7.00 | 7.00 | 16.00 | 16.00 | 17.00 | 17.00 | 17.00 | 17.00 | 18.00 | 18.00 |
| 11/3/20 15:10 | 22.17 | 1.97 | 0.00 | 22.00 | 6.00 | 6.00 | 0.00 | 7.00 | 9.00 | 25.00 | 0.00 | 17.00 | 0.00 | 17.00 | 0.00 | 18.00 |
| 13/3/20 16:28 | 49.30 | 4.02 | 0.00 | 22.00 | 10.00 | 16.00 | 0.00 | 7.00 | 0.00 | 25.00 | 6.00 | 23.00 | 5.00 | 22.00 | 0.00 | 18.00 |
| 16/3/20 16:36 | 72.13 | 7.03 | 0.00 | 22.00 | 13.00 | 29.00 | 0.00 | 7.00 | 0.00 | 25.00 | 11.00 | 34.00 | 13.00 | 35.00 | 14.00 | 32.00 |
| 19/3/20 17:29 | 72.88 | 10.06 | 0.00 | 22.00 | 26.00 | 55.00 | 25.00 | 32.00 | 20.00 | 45.00 | 0.00 | 34.00 | 24.00 | 59.00 | 21.00 | 53.00 |
| 20/3/20 17:00 | 23.52 | 11.04 | 30.00 | 52.00 | 12.00 | 67.00 | 34.00 | 66.00 | 33.00 | 78.00 | 20.00 | 54.00 | 15.00 | 74.00 | 20.00 | 73.00 |
| 23/3/20 14:42 | 69.70 | 13.95 | 12.00 | 64.00 | 0.00 | 67.00 | 0.00 | 66.00 | 30.00 | 108.00 | 50.00 | 104.00 | 0.00 | 74.00 | 53.00 | 126.00 |
| 25/3/20 16:00 | 49.30 | 16.00 | 0.00 | 64.00 | 0.00 | 67.00 | 0.00 | 66.00 | 0.00 | 108.00 | 0.00 | 104.00 | 0.00 | 74.00 | 0.00 | 126.00 |

Στους παρακάτω Πίνακες (Πίνακας 5.14-5.15) παρουσιάζεται η σύσταση του υπολείμματος της αναερόβιας χώνευσης μετά την ολοκλήρωση του 3^{ου} κύκλου μέτρησης του δυναμικού παραγωγής βιοαερίου

Πίνακας 5.14: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για SDBSG.

| Παράμετρος | Τυφλό | Θετικό | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | SDBSG | | | | |
| Ολικά Στερεά (%) | 2.09 | 2.18 | 2.20 | 2.23 | 2.15 | 2.30 | 2.30 |
| Υγρή φάση | | | | | | | |
| Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L) | 515.3 | 436.8 | 693.7 | 639.4 | 600.5 | 547.2 | 620.7 |
| Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L) | 455.5 | 391.9 | 621.4 | 576.0 | 498.8 | 462.1 | 479.4 |
| Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L) | 59.74 | 44.95 | 72.24 | 63.40 | 101.8 | 85.09 | 141.3 |
| Ολικό Άζωτο, TN (mg/L) | 88.63 | 40.50 | 98.53 | 82.51 | 80.96 | 73.88 | 106.1 |
| Πτητικά Λιπαρά Οξέα, VFA (mg/L) | 34 | 51 | 55 | 129 | 202 | 239 | 264 |
| Στερεή Φάση | | | | | | | |
| Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.) | 44.24 | 45.00 | 46.35 | 45.48 | 45.73 | 45.93 | 46.71 |
| Υδατοδιαλυτά στερεά WS (% d.b) | 11.46 | 9.33 | 12.98 | 11.81 | 10.53 | 13.81 | 13.46 |
| Κυτταρίνη (%d.b.) | 1.19 | 1.44 | 1.44 | 1.62 | 1.70 | 1.65 | 1.84 |
| Ημικυτταρίνη (%d.b.) | 3.50 | 3.52 | 3.50 | 3.51 | 3.80 | 3.90 | 3.50 |
| Άμυλο (%d.b.) | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d |
| Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.) | 0.78 | 0.78 | 0.84 | 0.83 | 0.85 | 0.80 | 0.86 |
| Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.) | 24.70 | 24.00 | 25.98 | 26.27 | 28.18 | 25.51 | 26.70 |

Πίνακας 5.15: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για SDBSG. (Σειρά Β)

| Παράμετρος | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | SDBSG | | | | | |
| Ολικά Στερεά (%) | 2.37 | 2.32 | 2.34 | 2.35 | 2.46 | 2.28 |
| Υγρή φάση | | | | | | |
| Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L) | 734.7 | 490.2 | 810.9 | 778.6 | 742.2 | 795.5 |
| Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L) | 612.5 | 401.2 | 665.5 | 649.5 | 598.5 | 655.6 |
| Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L) | 122.2 | 89.00 | 145.4 | 129.1 | 148.7 | 139.9 |
| Ολικό Άζωτο, TN (mg/L) | 112.1 | 44.07 | 104.0 | 98.72 | 110.8 | 111.4 |
| Πτητικά Λιπαρά Οξέα, VFA (mg/L) | 280 | 132 | 203 | 218 | 281 | 128 |
| Στερεή Φάση | | | | | | |
| Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.) | 46.13 | 46.70 | 47.32 | 47.26 | 47.24 | 48.09 |
| Υδατοδιαλυτά στερεά WS (% d.b) | 14.95 | 17.20 | 15.18 | 16.19 | 12.41 | 16.61 |
| Κυτταρίνη (%d.b.) | 1.56 | 1.28 | 1.42 | - | 1.79 | 1.58 |
| Ημικυτταρίνη (%d.b.) | 3.50 | 3.40 | 3.49 | - | 3.53 | 3.50 |
| Άμυλο (%d.b.) | n.d | n.d | n.d | - | n.d | n.d |
| Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.) | 0.84 | 0.84 | 0.80 | - | 0.83 | 0.91 |
| Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.) | 24.83 | 24.01 | 25.58 | - | 22.65 | 27.40 |

5.2. Πειραματικά αποτελέσματα για τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας

5.2.1. Πειραματικά αποτελέσματα για τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας (PPW)

Στον Πίνακα 5.16 παρουσιάζεται η μέση σύσταση των πρώτων υλών (στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας (PPW) και αναερόβιας λάσπης από χωνευτήρα μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στον 4^ο και 5^ο κύκλο πειραμάτων.

Πίνακας 5.16: Σύσταση δειγμάτων

| Παράμετρος | Αναερόβια Ιλύς | Στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας (PPW) |
|--|----------------|---|
| Ολικά Στερεά, TS (%) | 4.18 ± 0.04 | 96.38 ± 0.67 |
| Υγρή φάση | | |
| Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L) | 528.35 ± 9.80 | *1446.46 ± 12 |
| Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L) | 469.1 ± 1.20 | *24.83 ± 0.06 |
| Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L) | 59.4 ± 11.00 | *1421.63 ± 12.06 |
| Ολικό Άζωτο, TN (mg/L) | 185.42 ± 1.10 | *82.75 ± 0.4 |
| Στερεή Φάση | | |
| Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.) | 46.16 ± 0.50 | 93.36 ± 0.93 |
| Υδατοδιαλυτά στερεά, WS (%d.b.) | 9.13 ± 0.44 | 15.26 ± 3.44 |
| Κυτταρίνη (%d.b.) | 1.18 ± 0.22 | 10.60 ± 7.3 |
| Ημικυτταρίνη (%d.b.) | 4.67 ± 0.38 | 18.09 ± 2.28 |
| Άμυλο (%d.b.) | n.d | 24.60 ± 2.64 |
| Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.) | 0.86 ± 0.01 | 1.03 ± 0.27 |
| Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.) | 25.10 ± 1.10 | 32.68 ± 1.95 |

*Συγκέντρωση ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος σε εκχύλιση με 50mL νερό

Στους παρακάτω Πίνακες 5.17-5.18 παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου (B) καθώς και η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (ΣB) για τα απόβλητα βιομηχανίας πατάτας όπως και για το τυφλό και τη θετική δοκιμή (Οξικό οξύ).

Πίνακας 5.17.:Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για τα PPW για τον 4^ο κύκλο πειραμάτων

| Ημερομηνία | Ωρες | Μέρες | | | | | 1 | | 2 | | 3 | |
|----------------|--------|-------|-------|-------|-----------------------|-------|--------|--------|--------|--------|----------|--------|
| | | | Τυφλό | | Θετικό 0.2 mL Οξ. Οξύ | | PPW 1g | | PPW 1g | | PPW 0,5g | |
| | | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | |
| | | | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB |
| 11/11/19 15:30 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| 12/11/19 11:55 | 20.42 | 0.85 | 30.00 | 30.00 | 60.00 | 60.00 | 100.00 | 100.00 | 86.00 | 86.00 | 80.00 | 80.00 |
| 13/11/19 14:30 | 47.00 | 1.96 | 0.00 | 30.00 | 10.00 | 70.00 | 44.00 | 144.00 | 75.00 | 161.00 | 26.00 | 106.00 |
| 14/11/19 13:00 | 69.50 | 2.90 | 0.00 | 30.00 | 6.00 | 76.00 | 86.00 | 230.00 | 85.00 | 246.00 | 50.00 | 156.00 |
| 15/11/19 13:37 | 94.12 | 3.92 | 0.00 | 30.00 | 0.00 | 76.00 | 46.00 | 276.00 | 49.00 | 295.00 | 22.00 | 178.00 |
| 18/11/19 11:00 | 163.50 | 6.81 | 0.00 | 30.00 | 0.00 | 76.00 | 7.00 | 283.00 | 0.00 | 295.00 | 0.00 | 178.00 |
| 19/11/19 13:00 | 189.50 | 7.90 | 0.00 | 30.00 | 10.00 | 86.00 | 0.00 | 283.00 | 0.00 | 295.00 | 0.00 | 178.00 |

Πίνακας 5.18: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για τα PPW για τον 5^ο κύκλο πειραμάτων

| Ημερομηνία | Ώρες | Μέρες | | | | | 1 | | 2 | |
|----------------|--------|-------|-------|-------|-----------------------|-------|-----------|--------|-----------|--------|
| | | | Τυφλό | | Θετικό 0.2 mL Οξ. Οξύ | | PPW 0.25g | | PPW 0.25g | |
| | | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | |
| | | | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB |
| 25/11/19 15:30 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| 26/11/19 12:48 | 21.30 | 0.89 | 45.00 | 45.00 | 55.00 | 55.00 | 128.00 | 128.00 | 60.00 | 60.00 |
| 27/11/19 16:20 | 48.83 | 2.03 | 0.00 | 45.00 | 0.00 | 55.00 | 10.00 | 138.00 | 5.00 | 65.00 |
| 28/11/19 15:34 | 72.07 | 3.00 | 0.00 | 45.00 | 0.00 | 55.00 | 0.00 | 138.00 | 12.00 | 77.00 |
| 29/11/19 16:15 | 96.75 | 4.03 | 0.00 | 45.00 | 0.00 | 55.00 | 0.00 | 138.00 | 11.00 | 88.00 |
| 2/12/19 13:30 | 166.00 | 6.92 | 0.00 | 45.00 | 0.00 | 55.00 | 0.00 | 138.00 | 0.00 | 88.00 |
| 3/12/19 14:23 | 190.88 | 7.95 | 0.00 | 45.00 | 0.00 | 55.00 | 0.00 | 138.00 | 0.00 | 88.00 |
| 4/12/19 13:15 | 213.75 | 8.91 | 0.00 | 45.00 | 0.00 | 55.00 | 0.00 | 138.00 | 15.00 | 103.00 |

Στον παρακάτω Πίνακα 5.19 παρουσιάζεται η σύσταση του υπολείμματος της αναερόβιας χώνευσης μετά την ολοκλήρωση του 4^{ου} και 5^{ου} κύκλου πειραμάτων.

Πίνακας 5.19: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για το PPW

| Παράμετρος | Τυφλό | Θετικό | 1 | 2 | 3 |
|--|-------|--------|--------|--------|--------|
| | | | PPW | | |
| Ολικά Στερεά (%) | 2.05 | 2.13 | 2.39 | 2.29 | 2.35 |
| Υγρή φάση | | | | | |
| Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L) | 537.5 | 512.3 | 667.05 | 681.70 | 630.80 |
| Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L) | 457.1 | 324.4 | 534.35 | 550.00 | 518.20 |
| Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L) | 80.36 | 169.9 | 132.70 | 131.70 | 112.60 |
| Ολικό Άζωτο, TN (mg/L) | 57.32 | 61.88 | 80.10 | 73.00 | 78.35 |
| Πτητικά Λιπαρά Οξέα, VFA (mg/L) | 270 | 156 | 281 | 150 | 128 |
| Στερεή Φάση | | | | | |
| Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.) | 42.01 | 43.00 | 45.34 | 46.92 | 46.80 |
| Υδατοδιαλυτά στερεά WS (% d.b) | 9.60 | 8.65 | 7.02 | 7.76 | 7.65 |
| Κυτταρίνη (%d.b.) | 1.18 | 2.10 | 1.19 | 1.64 | 1.60 |
| Ημικυτταρίνη (%d.b.) | 4.67 | 5.01 | 5.30 | 4.80 | 4.76 |
| Άμυλο (%d.b.) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.) | 0.87 | 0.85 | 0.87 | 0.86 | 0.85 |
| Υπόλειμμα Ώξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.) | 23.27 | 26.94 | 27.90 | 27.60 | 28.20 |

5.2.2. Πειραματικά αποτελέσματα για στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας μετά από αλκοολική ζύμωση (SPPW)

Στον Πίνακα 5.20 παρουσιάζεται η μέση σύσταση των πρώτων υλών (στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας (SPPW) και αναερόβια λάσπη από χωνευτήρα μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στον 6^ο κύκλο πειραμάτων

Πίνακας 5.20.: Σύσταση δειγμάτων

| Παράμετρος | Αναερόβια Ιλύς | Υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης στερεών αποβλήτων βιομηχανίας πατάτας (SPPW) |
|--|-------------------|--|
| Ολικά Στερεά, TS (%) | 4.18 ± 0.04 | 87.49 ± 0.10 |
| Υγρή φάση | | |
| Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L) | 537.5 ± 9.80 | *1105.76 ± 0.65 |
| Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L) | 457.1 ± 1.20 | *11.17 ± 0.10 |
| Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L) | 80.36 ± 11.00 | *1094 ± 0.75 |
| Ολικό Άζωτο, TN (mg/L) | 57.32 ± 1.10 | *70.27 ± 0.30 |
| Στερεή Φάση | | |
| Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.) | 42.51 ± 0.50 | 66.24 ± 2.1 |
| Υδατοδιαλυτά στερεά, WS (% d.b) | 9.13 ± 0.44 | 36.74 ± 0.20 |
| Κυτταρίνη (%d.b.) | 1.18 ± 0.22 | 7.13 ± 0.45 |
| Ημικυτταρίνη (%d.b.) | 4.67 ± 0.38 | 14.91 ± 1.1 |
| Άμυλο (%d.b.) | n.d | 0.50 ± 0.05 |
| Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.) | 0.86 ± 0.01 | 2.20 ± 0.17 |
| Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.) | 25.10 ± 1.10 | 35.55 ± 0.01 |

*Συγκέντρωση ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος σε εκχύλιση με 50mL νερό

Στον παρακάτω Πίνακα 5.21 και 5.22 παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου (B) καθώς και η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (ΣB) για το υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης στερεών αποβλήτων βιομηχανίας πατάτας (SPPW) καθώς και για την τυφλή και θετική δοκιμή.

Πίνακας 5.21: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για SPPW

| Ημερομηνία | Ώρες | Μέρες | Τυφλό | | Θετικό 0.1 mL Οξ. Οξύ | | 1 | | 2 | |
|---------------|--------|-------|-------|------|-----------------------|-------|------------|-------|------------|-------|
| | | | | | | | SPPW 0.25g | | SPPW 0.25g | |
| | | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | |
| | | | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB |
| 19/5/20 16:00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 20/5/20 13:00 | 21.00 | 0.88 | 0.00 | 0.00 | 12.00 | 12.00 | 0.00 | 0.00 | 5.00 | 5.00 |
| 21/5/20 15:38 | 26.63 | 1.98 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 12.00 | 0.00 | 0.00 | 6.00 | 11.00 |
| 22/5/20 14:00 | 22.37 | 2.92 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 12.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 11.00 |
| 25/5/20 11:53 | 69.88 | 5.83 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 12.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 11.00 |
| 26/5/20 14:50 | 26.95 | 6.95 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 12.00 | 8.00 | 8.00 | 0.00 | 11.00 |
| 27/5/20 12:30 | 21.67 | 7.85 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 12.00 | 7.00 | 15.00 | 0.00 | 11.00 |
| 28/5/20 15:36 | 27.10 | 8.98 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 12.00 | 0.00 | 15.00 | 0.00 | 11.00 |
| 29/5/20 13:00 | 21.40 | 9.88 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 12.00 | 8.00 | 23.00 | 14.00 | 25.00 |
| 1/6/20 14:00 | 143.00 | 15.83 | 0.00 | 0.00 | 5.00 | 17.00 | 0.00 | 23.00 | 0.00 | 25.00 |
| 2/6/20 14:15 | 24.25 | 16.84 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 17.00 | 0.00 | 23.00 | 0.00 | 25.00 |
| 3/6/20 13:11 | 22.93 | 17.80 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 17.00 | 5.00 | 28.00 | 5.00 | 30.00 |
| 4/6/20 15:20 | 26.15 | 18.89 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 17.00 | 0.00 | 28.00 | 0.00 | 30.00 |

Πίνακας 5.22: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για SPPW (Σειρά Β)

| Ημερομηνία | Ώρες | Μέρες | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | |
|---------------|--------|-------|-----------|-------|-----------|-------|---------|--------|---------|--------|
| | | | SPPW 0.5g | | SPPW 0.5g | | SPPW 1g | | SPPW 1g | |
| | | | (mL) | | (mL) | | (mL) | | (mL) | |
| | | | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB | B | ΣB |
| 19/5/20 16:00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 20/5/20 13:00 | 21.00 | 0.88 | 0.00 | 0.00 | 17.00 | 17.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 21/5/20 15:38 | 26.63 | 1.98 | 6.00 | 6.00 | 12.00 | 29.00 | 22.00 | 22.00 | 22.00 | 22.00 |
| 22/5/20 14:00 | 22.37 | 2.92 | 0.00 | 6.00 | 0.00 | 29.00 | 18.00 | 40.00 | 10.00 | 32.00 |
| 25/5/20 11:53 | 69.88 | 5.83 | 25.00 | 31.00 | 0.00 | 29.00 | 32.00 | 72.00 | 29.00 | 61.00 |
| 26/5/20 14:50 | 26.95 | 6.95 | 10.00 | 41.00 | 15.00 | 44.00 | 17.00 | 89.00 | 0.00 | 61.00 |
| 27/5/20 12:30 | 21.67 | 7.85 | 5.00 | 46.00 | 0.00 | 44.00 | 15.00 | 104.00 | 23.00 | 84.00 |
| 28/5/20 15:36 | 27.10 | 8.98 | 7.00 | 53.00 | 0.00 | 44.00 | 6.00 | 110.00 | 5.00 | 89.00 |
| 29/5/20 13:00 | 21.40 | 9.88 | 8.00 | 61.00 | 6.00 | 50.00 | 14.00 | 124.00 | 10.00 | 99.00 |
| 1/6/20 14:00 | 143.00 | 15.83 | 0.00 | 61.00 | 0.00 | 50.00 | 0.00 | 124.00 | 0.00 | 99.00 |
| 2/6/20 14:15 | 24.25 | 16.84 | 10.00 | 71.00 | 0.00 | 50.00 | 5.00 | 129.00 | 11.00 | 110.00 |
| 3/6/20 13:11 | 22.93 | 17.80 | 0.00 | 71.00 | 0.00 | 50.00 | 7.00 | 136.00 | 0.00 | 110.00 |
| 4/6/20 15:20 | 26.15 | 18.89 | 0.00 | 71.00 | 0.00 | 50.00 | 0.00 | 136.00 | 0.00 | 110.00 |

Στους παρακάτω Πίνακες (Πίνακας 5.23-5.24) παρουσιάζεται η σύσταση του υπολείμματος της αναερόβιας χώνευσης μετά την ολοκλήρωση του 6^{ου} κύκλου μέτρησης του δυναμικού παραγωγής βιοαερίου

Πίνακας 5.23: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για SPPW.

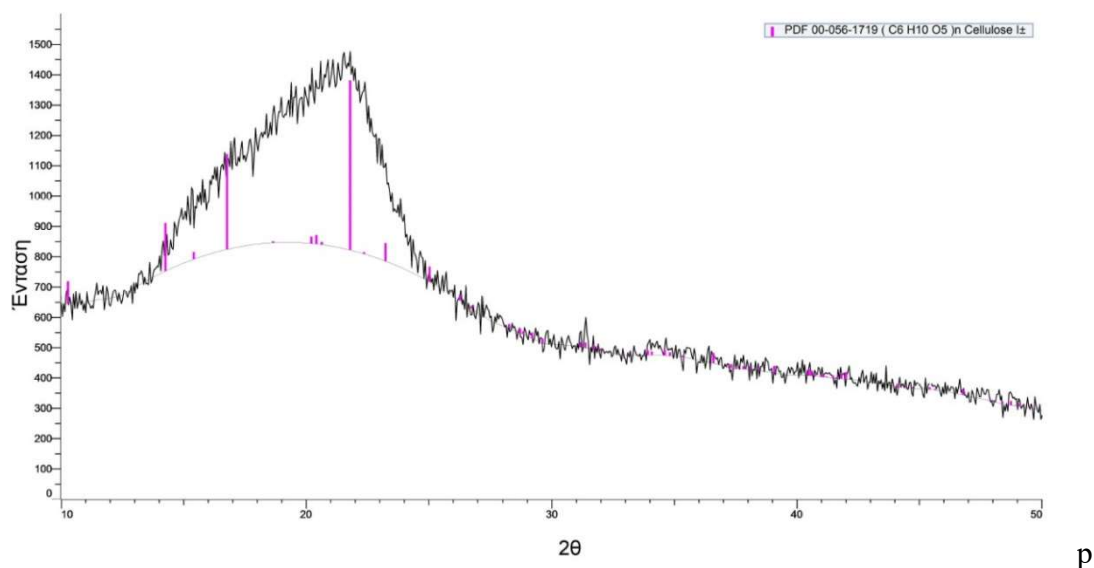
| Παράμετρος | Τυφλό | Θετικό | 1 | 2 |
|--|-------|--------|-------|-------|
| | | | SPPW | |
| Ολικά Στερεά, TS (%) | 2.05 | 2.13 | 2.30 | 2.18 |
| Υγρή φάση | | | | |
| Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L) | 537.5 | 512.3 | 560.6 | 601.3 |
| Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L) | 457.1 | 324.4 | 488.3 | 463.8 |
| Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L) | 80.36 | 169.9 | 72.30 | 137.5 |
| Ολικό Άζωτο, TN (mg/L) | 57.32 | 61.88 | 71.10 | 64.36 |
| Πτητικά Λιπαρά Οξέα, VFA (mg/L) | 270 | 156 | 233 | 174 |
| Στερεή Φάση | | | | |
| Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.) | 42.01 | 43.00 | 44.52 | 43.33 |
| Υδατοδιαλυτά στερεά WS (% d.b) | 9.60 | 8.65 | 8.32 | 9.56 |
| Κυτταρίνη (%d.b.) | 1.18 | 2.10 | 1.91 | 0.87 |
| Ημικυτταρίνη (%d.b.) | 4.67 | 5.01 | 3.69 | 5.37 |
| Άμυλο (%d.b.) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d |
| Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.) | 0.87 | 0.85 | 0.84 | 0.79 |
| Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.) | 23.27 | 26.94 | 25.55 | 28.07 |

Πίνακας 5.24: Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για SPPW. (Σειρά Β)

| Παράμετρος | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| | SPPW | | | |
| Ολικά Στερεά, TS (%) | 2.38 | 2.43 | 2.71 | 2.56 |
| Υγρή φάση | | | | |
| Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L) | 714.2 | 667.7 | 1073 | 995.1 |
| Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L) | 583.1 | 566.4 | 812.9 | 779.4 |
| Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L) | 131.1 | 101.3 | 260.0 | 215.7 |
| Ολικό Άζωτο, TN (mg/L) | 84.80 | 65.12 | 118.0 | 106.7 |
| Πτητικά Λιπαρά Οξέα, VFA (mg/L) | 214 | 274 | 225 | 180 |
| Στερεή Φάση | | | | |
| Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.) | 45.84 | 44.61 | 49.57 | 48.56 |
| Υδατοδιαλυτά στερεά WS (% d.b) | 8.65 | 11.27 | 10.74 | 11.41 |
| Κυτταρίνη (%d.b.) | 2.03 | 2.39 | 1.47 | 1.94 |
| Ημικυτταρίνη (%d.b.) | 4.67 | 4.37 | 5.62 | 9.67 |
| Άμυλο (%d.b.) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.) | 0.90 | 0.85 | 0.85 | 0.91 |
| Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.) | 27.19 | 29.66 | 31.39 | 30.02 |

5.3 Πειραματικά αποτελέσματα ανάλυσης XRD

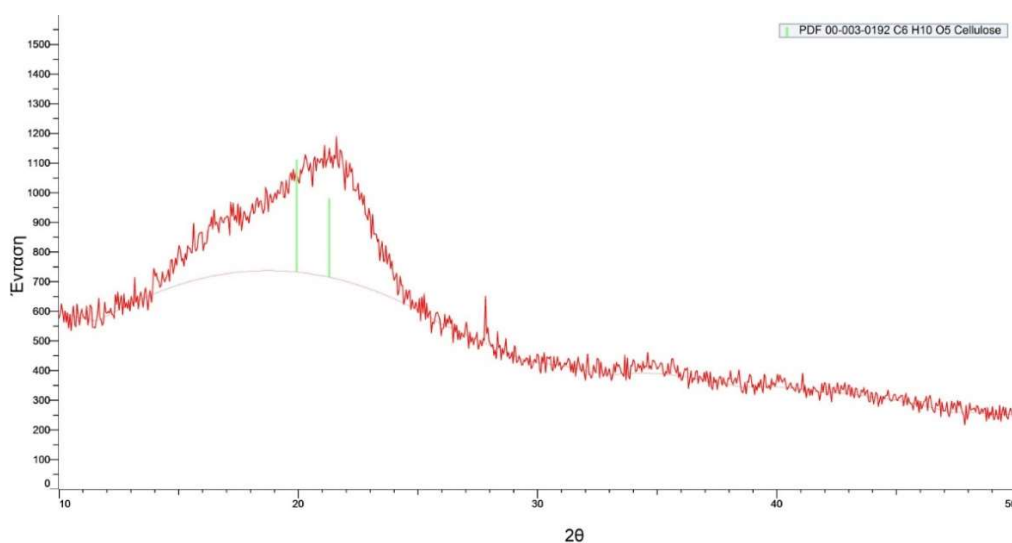
Στις πρώτες ύλες πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X για την παρακολούθηση της δομικής τροποποίησης, που επέφερε κάθε στάδιο επεξεργασίας. Μετά την ανάλυση XRD προέκυψαν τα ακόλουθα διαγράμματα γωνίας σάρωσης συναρτήσει της έντασης. Αναλόγως των μοιρών που εμφανίζονται οι κορυφές υπολογίζεται σε πρώτη φάση ποιοτικά η κύρια μορφή κρυσταλλικότητας. Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα που προκύπτει για την ανάλυση περίθλασης ακτίνων X για τους εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας.



Σχήμα 5.1: Αποτελέσματα μετά από ανάλυση XRD για BSG

Παρατηρούμε ότι η κυτταρίνη εμφανίζει μεγάλη κρυσταλλικότητα στο BSG.

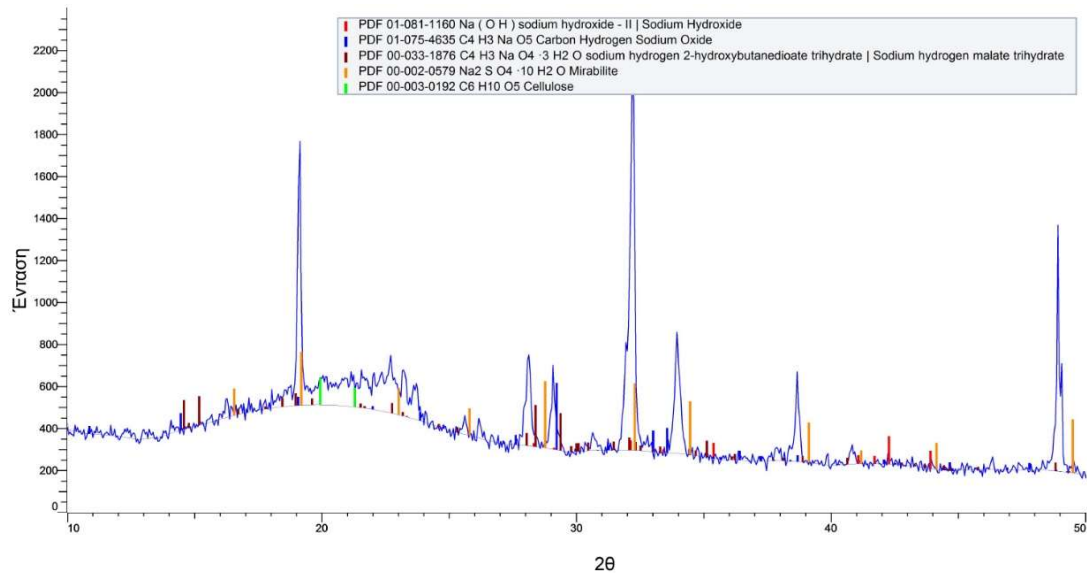
Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα που προκύπτει για την ανάλυση περίθλασης ακτίνων X για τους εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας απαλλαγμένους από λιπαρές ουσίες.



Σχήμα 5.2: Αποτελέσματα μετά από ανάλυση XRD για DBSG

Παρατηρούμε ότι η κυτταρίνη εμφανίζει αρκετά μεγάλη κρυσταλλικότητα στο DBSG μικρότερη όμως από το ανεπεξέργαστο BSG

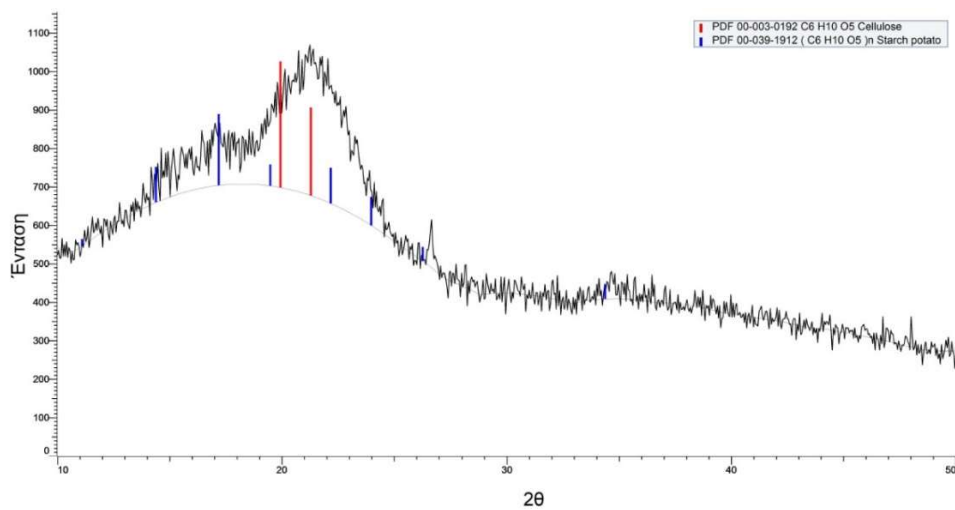
Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται το διάγραμμα που προκύπτει για την ανάλυση περίθλασης ακτίνων X για το υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης από εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας απαλλαγμένους από λιπαρές ουσίες.



Σχήμα 5.3: Αποτελέσματα μετά από ανάλυση XRD για SDBSG

Παρατηρούμε ότι η κρυσταλλική κυτταρίνη σχεδόν μηδενίστηκε αλλά παρουσιάζουν μεγάλη κρυσταλλικότητα άλατα (ιδιαίτερα άλατα του νατρίου) τα οποία προέκυψαν μετά από την προεπεξεργασία του δείγματος.

Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα που προκύπτει για την ανάλυση περίθλασης ακτίνων X για όλα τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας.



Σχήμα 5.4 : Αποτελέσματα μετά από ανάλυση XRD για PPW

Παρατηρούμε ότι η κυτταρίνη εμφανίζει μεγάλη κρυσταλλικότητα στα απόβλητα βιομηχανίας πατάτας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 Στατιστική επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων / Μέθοδος Grubbs

(έλεγχος ακραίων τιμών)

Η μέθοδος Grubbs εντοπίζει ακραίες τιμές υπό την προϋπόθεση ότι οι πειραματικές μας μετρήσεις ακολουθούν κανονική κατανομή. Τα δεδομένα που λαμβάνονται υπόψη για τον έλεγχο είναι οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές όπως επίσης και η τυπική απόκλιση.

Η δοκιμή βασίζεται στη διαφορά του μέσου όρου του δείγματος και των πιο ακραίων δεδομένων λαμβάνοντας υπόψη την τυπική απόκλιση (Grubbs, 1950, 1969, DIN 32645, DIN 38402).

Η δοκιμή μπορεί να ανιχνεύσει ένα outlier τη φορά με διαφορετικές πιθανότητες (Πίνακας 6.1) από ένα σύνολο δεδομένων με υποτιθέμενη κανονική κατανομή.

Ο Πίνακας δημιουργήθηκε με την βάση δεδομένων της Excel για την κατανομή t και με βάση τον τύπο (για έλεγχο ενός άκρου):

$$G > \frac{N-1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{t_{\alpha/N, N-2}^2}{N-2 + t_{\alpha/N, N-2}^2}}$$

Όπου N το πλήθος του δείγματος, α το επίπεδο εμπιστοσύνης και t η κατανομή student

Πίνακας 6.1: Τιμές G συναρτήσει του πλήθους των μετρήσεων και της πιθανότητας σφάλματος εντοπισμού της πραγματικής τιμής στο σύνολο των μετρήσεων

| | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.075 | 0.05 | 0.025 | 0.01 |
|-----------|------------|------------|------------|------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| n | G | | | | | | | |
| 3 | 1.05 | 1.10 | 1.13 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 |
| 4 | 1.2 | 1.30 | 1.35 | 1.42 | 1.44 | 1.46 | 1.48 | 1.49 |
| 5 | 1.31 | 1.40 | 1.49 | 1.6 | 1.64 | 1.67 | 1.71 | 1.75 |
| 6 | 1.40 | 1.49 | 1.59 | 1.73 | 1.77 | 1.82 | 1.89 | 1.94 |
| 7 | 1.47 | 1.57 | 1.68 | 1.83 | 1.88 | 1.94 | 2.02 | 2.1 |
| 8 | 1.54 | 1.63 | 1.75 | 1.91 | 1.96 | 2.03 | 2.13 | 2.22 |
| 9 | 1.59 | 1.69 | 1.81 | 1.98 | 2.04 | 2.11 | 2.21 | 2.32 |
| 10 | 1.65 | 1.74 | 1.86 | 2.03 | 2.10 | 2.18 | 2.29 | 2.41 |
| 11 | 1.69 | 1.79 | 1.91 | 2.09 | 2.14 | 2.23 | 2.36 | 2.48 |

Η στατιστική επεξεργασία και ο έλεγχος ακραίων τιμών έγινε πρώτα για το σύνολο των πειραματικών μετρήσεων για κάθε υπόστρωμα και στην συνέχεια έγινε για τους διαφορετικούς λόγους πτητικών στερεών ιλύς προς πτητικών στερεών υποστρώματος. Το επίπεδο εμπιστοσύνης (confidence level) που επιλέχθηκε για τους εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας ήταν το 60% λόγω της μεγάλης τυπικής απόκλισης που χαρακτηρίζει την μέτρηση δυναμικού παραγωγής βιοαερίου. Για τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας επιλέχθηκε επίπεδο εμπιστοσύνης 70%. Στους πίνακες 6.2-6.6 παρουσιάζονται τα στατιστικά αποτελέσματα και ο έλεγχος ακραίων τιμών για το σύνολο των μετρήσεων παραγωγής βιοαερίου για όλα τα υποστρώματα. Οι τιμές του G προκύπτουν υπολογίζοντας την διαφορά της τιμής που εξετάζεται με τον μέσο σε απόλυτη τιμή και διαιρώντας με την τυπική απόκλιση

Πίνακας 6.2: Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Παραγωγή Βιοαερίου από BSG στο σύνολο των μετρήσεων

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|------------------|-------|-------|-----------------|----------------|--------------|------------------------|-----------------|-------|-------|-------|
| mL Βιοαερίου/ g Ξηρού υποστρώματος | 368.0 | 356.0 | 368.0 | 328.0 | 408.0 | 278.0 | 338.0 | 246.0 | 210.0 | 246.0 | 232.0 |
| G>1.69 | 0.91 | 0.73 | 0.91 | 0.31 | 1.51 | 0.43 | 0.46 | 0.91 | 1.45 | 0.91 | 1.12 |
| Μέσος Όρος | Μέση τιμή | | | Ελάχιστη | Μέγιστη | Εύρος | Τυπική απόκλιση | Διασπορά | | | |
| 307.1 | 328.0 | | | 210.0 | 408.0 | 198.0 | 66.9 | 4476.3 | | | |

Πίνακας 6.3: Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Παραγωγή Βιοαερίου από DBSG στο σύνολο των μετρήσεων

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|------------------|-------|------|-----------------|----------------|--------------|------------------------|-----------------|-------|-------|-------|
| mL Βιοαερίου/ g Ξηρού υποστρώματος | 60.0 | 235.0 | 45.0 | 250.0 | 193.3 | 136.7 | 226.7 | 230.0 | 240.0 | 222.5 | 265.0 |
| G>1.69 | 1.72 | 0.57 | 1.91 | 0.77 | 0.03 | 0.71 | 0.46 | 0.51 | 0.64 | 0.41 | 0.96 |
| Μέσος Όρος | Μέση τιμή | | | Ελάχιστη | Μέγιστη | Εύρος | Τυπική απόκλιση | Διασπορά | | | |
| 191.3 | 226.7 | | | 45.0 | 265.0 | 220.0 | 76.5 | 5851.3 | | | |

Πίνακας 6.4: Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Παραγωγή Βιοαερίου από SDBSG στο σύνολο των μετρήσεων

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|------------------|------|-------|-----------------|----------------|--------------|------|------------------------|-------|-----------------|-------|
| mL Βιοαερίου/ g Ξηρού υποστρώματος | 280.0 | 95.0 | 230.0 | 160.0 | 53.3 | 63.3 | 60.0 | 200.0 | 140.0 | 65.0 | 195.0 |
| G>1.69 | 1.77 | 0.57 | 1.14 | 0.25 | 1.10 | 0.97 | 1.02 | 0.76 | 0.00 | 0.95 | 0.70 |
| Μέσος Όρος | Μέση τιμή | | | Ελάχιστη | Μέγιστη | Εύρος | | Τυπική απόκλιση | | Διασπορά | |
| 140.2 | 140.0 | | | 53.3 | 280.0 | 226.7 | | 78.8 | | 6216.4 | |

Πίνακας 6.5: Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Παραγωγή Βιοαερίου από PPW στο σύνολο των μετρήσεων

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
|---|------------------|-----------------|----------------|--------------|------------------------|-----------------|
| mL Βιοαερίου/ g Ξηρού υποστρώματος | 253.0 | 265.0 | 236.0 | 372.0 | 332.0 | |
| G>1.40 | 0.67 | 0.46 | 0.96 | 1.39 | 0.70 | |
| Μέσος Όρος | Μέση τιμή | Ελάχιστη | Μέγιστη | Εύρος | Τυπική απόκλιση | Διασπορά |
| 291.6 | 265.0 | 236.0 | 372.0 | 136.0 | 57.8 | 3346.3 |

Πίνακας 6.6: Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Παραγωγή Βιοαερίου από PPW στο σύνολο των μετρήσεων

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|------------------|-----------------|----------------|--------------|------------------------|-----------------|
| mL Βιοαερίου/ g Ξηρού υποστρώματος | 112.0 | 120.0 | 142.0 | 100.0 | 136.0 | 110.0 |
| G>1.49 | 0.50 | 0.00 | 1.36 | 1.24 | 0.99 | 0.62 |
| Μέσος Όρος | Μέση τιμή | Ελάχιστη | Μέγιστη | Εύρος | Τυπική απόκλιση | Διασπορά |
| 120.0 | 116.0 | 100.0 | 142.0 | 42.0 | 16.15 | 260.8 |

Στους πίνακες 6.7-6.9 παρουσιάζονται τα στατιστικά αποτελέσματα και ο έλεγχος ακραίων τιμών για το σύνολο των μετρήσεων παραγωγής βιοαερίου για όλα τα υποστρώματα. Η κρίσιμη τιμή του G επιλέγεται ανάλογα του πλήθους των μετρήσεων και του επιπέδου εμπιστοσύνης (60%)

Πίνακας 6.7: Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Παραγωγή Βιοαερίου από BSG για διαφορετικούς λόγους VS ιλύς/ VS υποστρώματος

| Λόγος VS ιλύς/ VS υποστρώματος | 4.95 | | | | 2.48 | | | | 1.24 | | |
|------------------------------------|-------------------|-------|------------------------|-------|-------------------|-------|------------------------|-------|-------------------|-------|------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| mL Βιοαερίου/ g Ξηρού υποστρώματος | 368.0 | 356.0 | 368.0 | 328.0 | 408.0 | 278.0 | 338.0 | 246.0 | 210.0 | 246.0 | 232.0 |
| G | 0.69 | 0.05 | 0.69 | 1.43 | 1.27 | 0.55 | 0.29 | 1.00 | 1.07 | 0.92 | 0.15 |
| | Μέσος Όρος | | Τυπική απόκλιση | | Μέσος Όρος | | Τυπική απόκλιση | | Μέσος Όρος | | Τυπική απόκλιση |
| | 355 | | 18.9 | | 317.5 | | 71.3 | | 229 | | 18.1 |

Πίνακας 6.8: Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Παραγωγή Βιοαερίου από DBSG για διαφορετικούς λόγους VS ιλύς/ VS υποστρώματος

| Λόγος VS ιλύς/ VS υποστρώματος | 4.82 | | | 3.21 | | | | 2.41 | | |
|------------------------------------|-------------------|-------|------------------------|-------------------|------|------------------------|-------|-------------------|------|------------------------|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| mL Βιοαερίου/ g Ξηρού υποστρώματος | 95.0 | 230.0 | 160.0 | 53.3 | 63.3 | 60.0 | 200.0 | 140.0 | 65.0 | 195.0 |
| G | 0.99 | 1.01 | 0.02 | 0.58 | 0.44 | 0.48 | 1.50 | 0.10 | 1.05 | 0.94 |
| | Μέσος Όρος | | Τυπική απόκλιση | Μέσος Όρος | | Τυπική απόκλιση | | Μέσος Όρος | | Τυπική απόκλιση |
| | 161.7 | | 67.5 | 94.2 | | 70.7 | | 133.3 | | 65.3 |

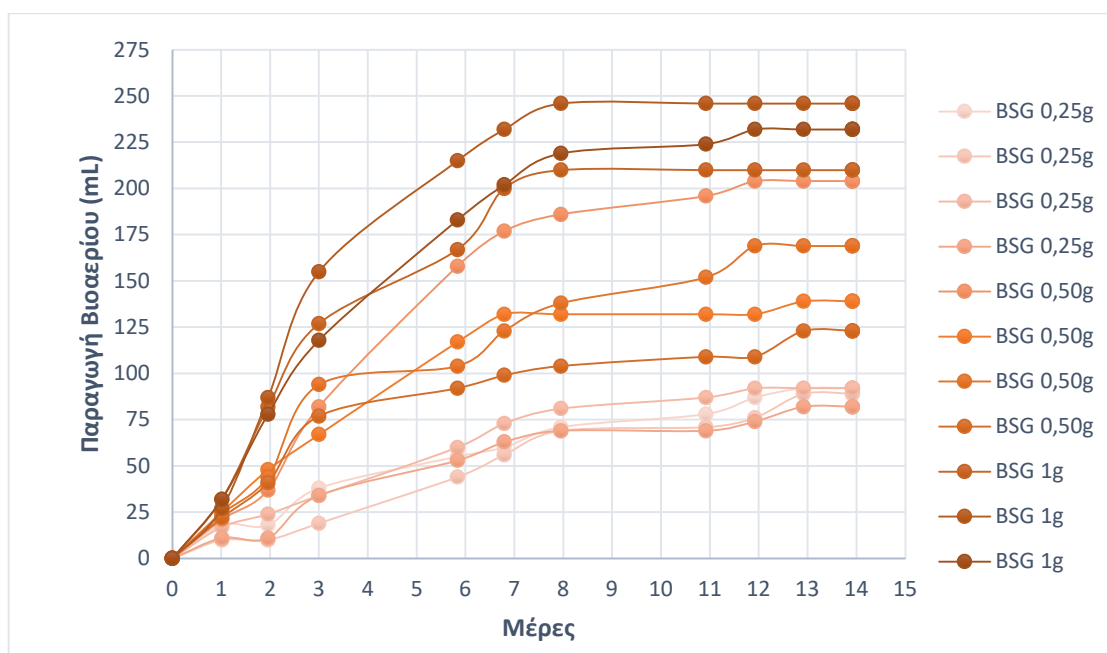
Πίνακας 6.9: Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Παραγωγή Βιοαερίου από SDBSG για διαφορετικούς λόγους VS ιλύς/ VS υποστρώματος

| Λόγος VS ιλύς/ VS υποστρώματος | 7.10 | | 4.73 | | | | 3.55 | | |
|---|-------------------|------------------------|-------------------|------------------------|-------|-------------------|------------------------|-------|------|
| | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| mL Βιοαερίου/ g Ξηρού υποστρώματος | 235 | 250 | 193.3 | 136.7 | 226.7 | 230 | 240 | 222.5 | 265 |
| G | 0.70 | 0.70 | 0.08 | 1.39 | 0.69 | 0.77 | 0.05 | 0.77 | 1.22 |
| | Μέσος Όρος | Τυπική απόκλιση | Μέσος Όρος | Τυπική απόκλιση | | Μέσος Όρος | Τυπική απόκλιση | | |
| | 242.5 | 10.6 | 196.7 | 43.3 | | 242.5 | 21.4 | | |

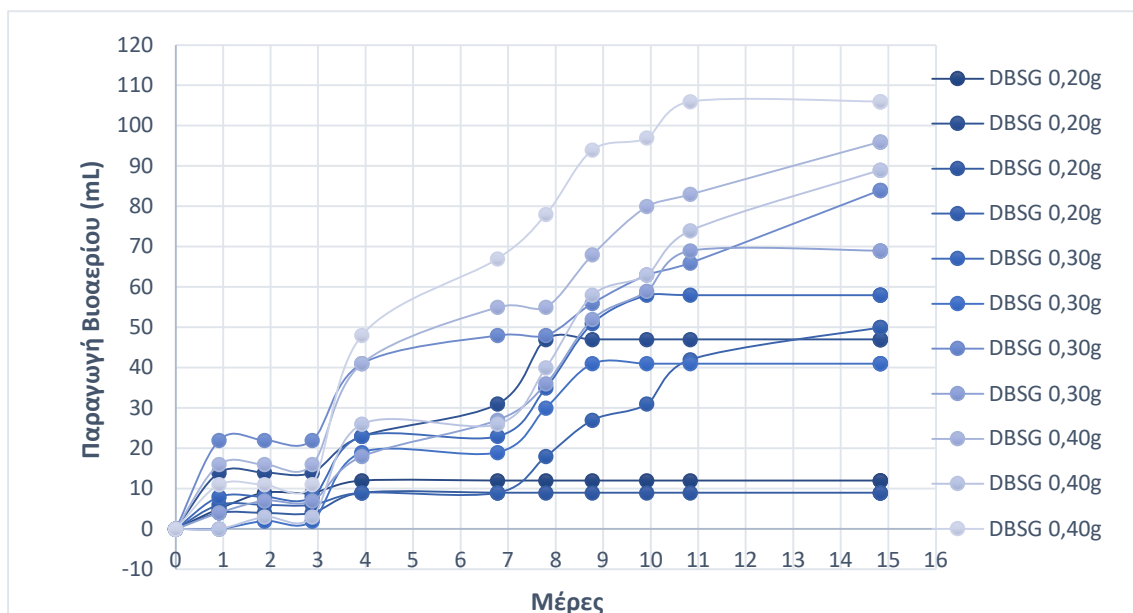
Με πορτοκαλί χρώμα τονίζονται οι τιμές που εντοπίστηκαν ότι δεν ανήκουν στο διάστημα εμπιστοσύνης που ορίστηκε

6.2. Δυναμικό παραγωγής βιοαερίου για εξαντλημένους σπόρους κριθαριού

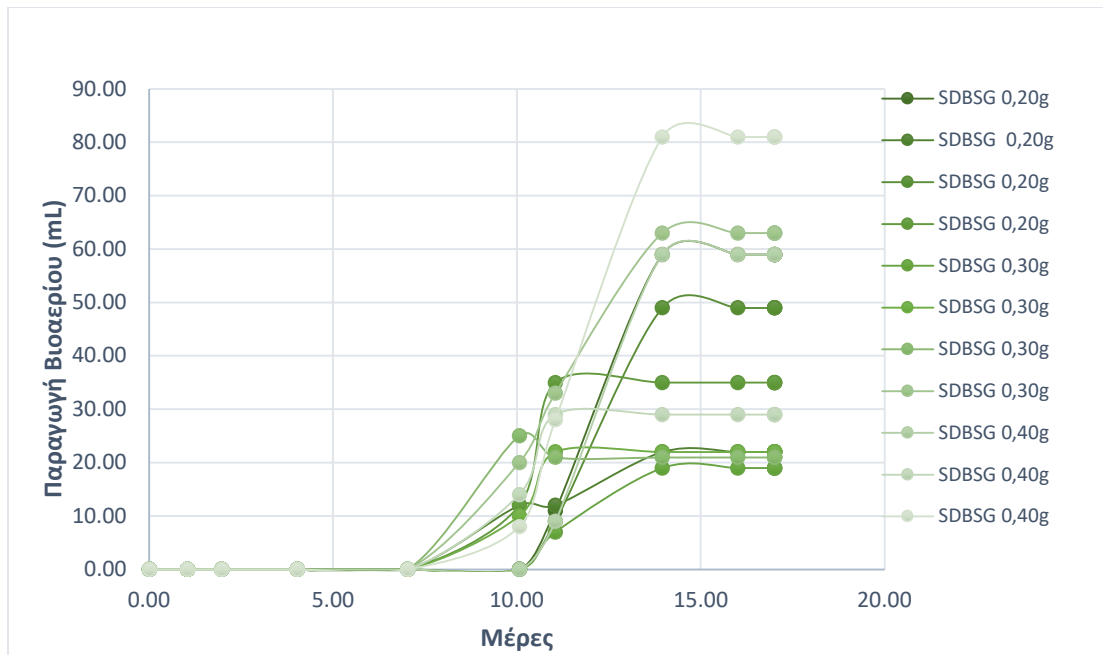
Με βάση τα πρωτογενή δεδομένα των Πινάκων 5.2-5.3, 5.7-5.8, 5.13-5.13 κατασκευάζονται τα διαγράμματα των Σχημάτων 6.1-6.3 στα οποία παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου παραμονής. Σε όλες τις καμπύλες έχει αφαιρεθεί η επίδραση του τυφλού.



Σχήμα 6.1: Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου από εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας (BSG)

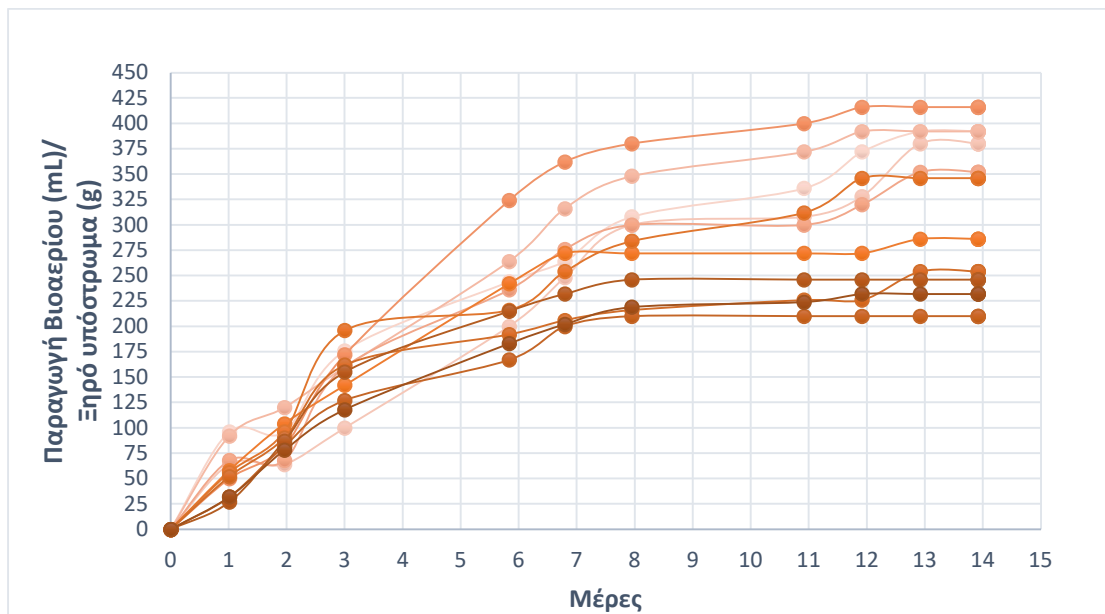


Σχήμα 6.2: Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου από εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας απαλλαγμένους από λιπαρές ουσίες (DBSG)

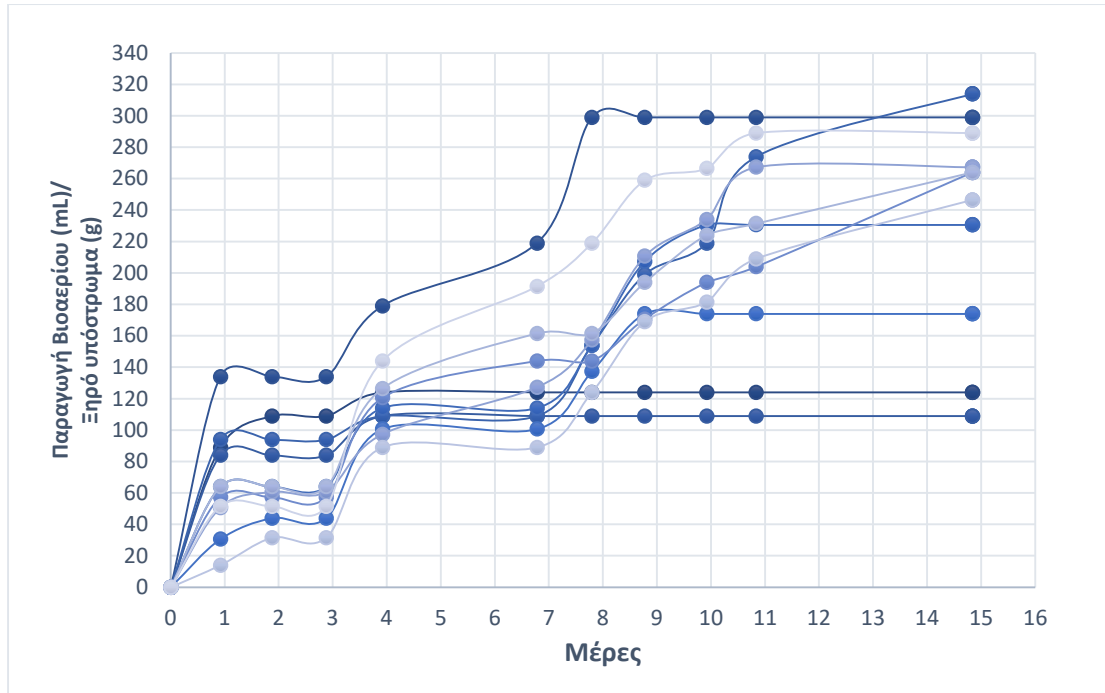


Σχήμα 6.3: Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσεως του χρόνου από υπολείμματα αλκοολικής ζύμωσης εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας απαλλαγμένων από λιπαρές ουσίες (SDBSG)

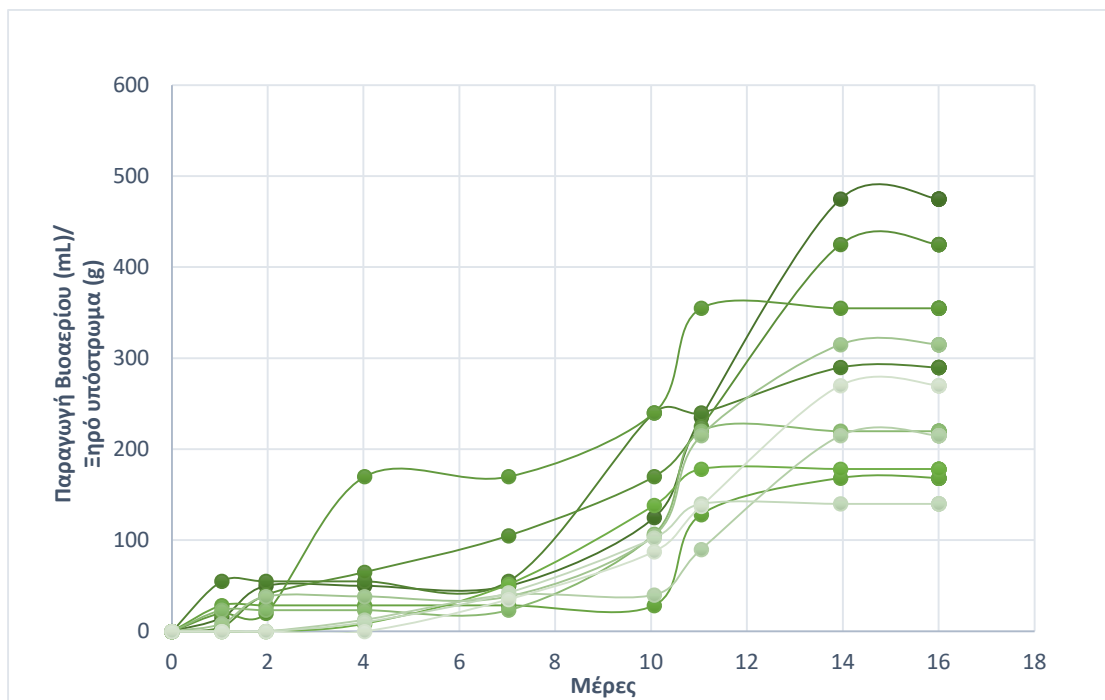
Τα διαγράμματα των Σχημάτων 6.4-6.6 παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου συναρτήσεως του χρόνου παραμονής ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος



Σχήμα 6.4: Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσεως του χρόνου από εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας (BSG)

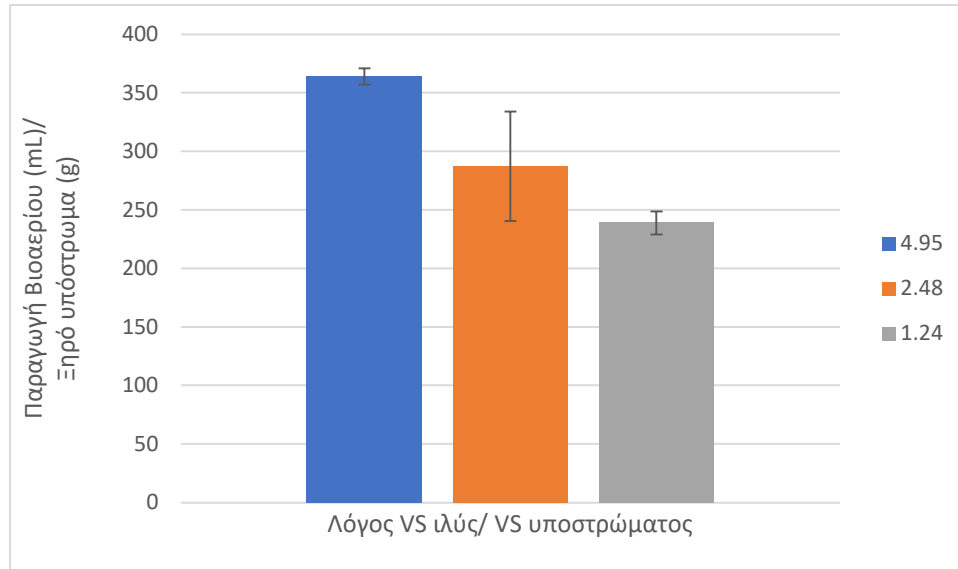


Σχήμα 6.5: Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου από εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας απαλλαγμένους από λιπαρές ουσίες (DBSG)



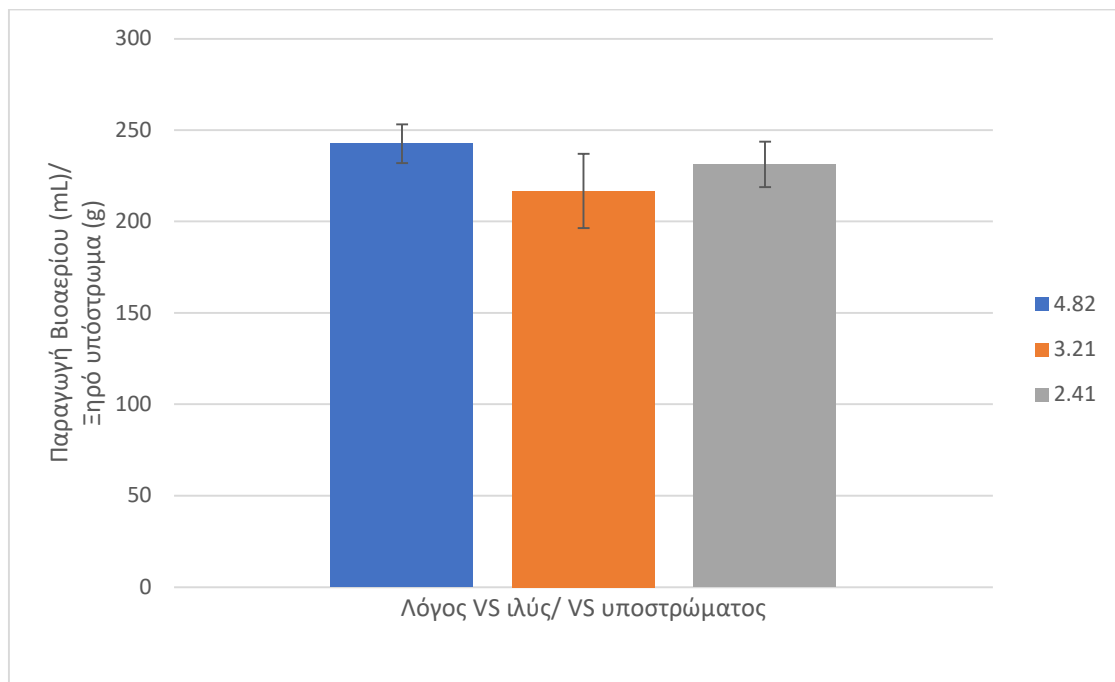
Σχήμα 6.6: Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου από υπολείμματα αλκοολικής ζύμωσης εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας απαλλαγμένων από λιπαρές ουσίες (SDBSG)

Στα παρακάτω διαγράμματα (Σχήμα 6.7-6.9) παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα παραγωγής βιοαερίου ανά υπόστρωμα και λόγο VS ιλύς/ VS υποστρώματος όπως προέκυψαν μετά την αφαίρεση των ακραίων τιμών



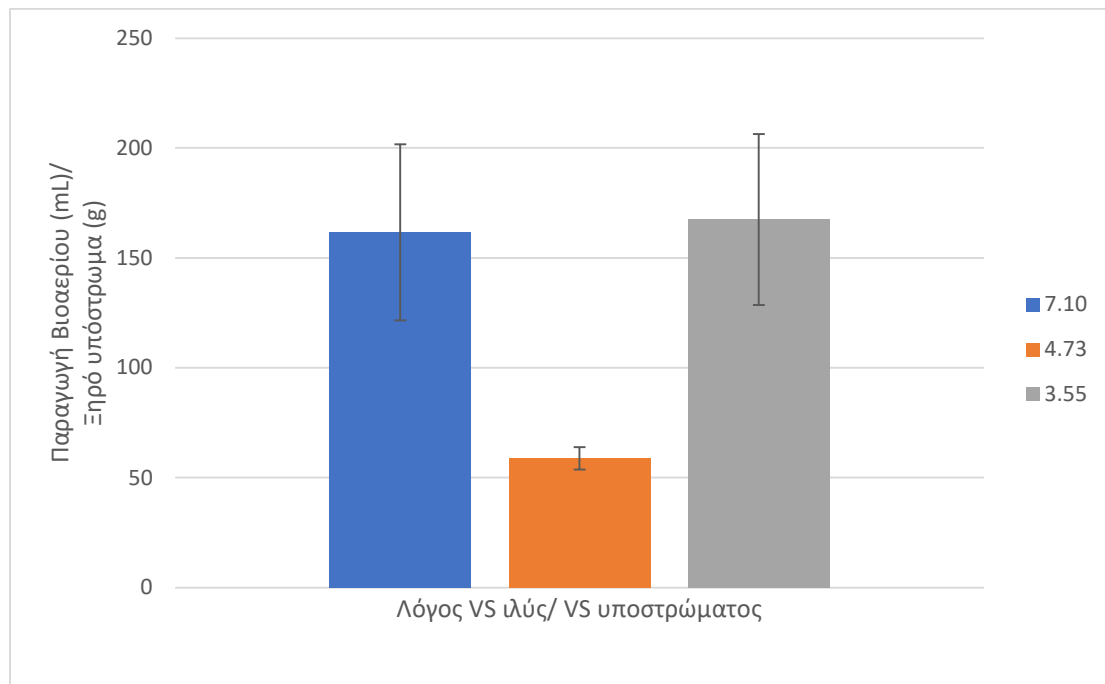
Σχήμα 6.7: Τελικά αποτελέσματα παραγωγής Βιοαερίου από BSG για διαφορετικούς λόγους VS ιλύς/ VS υποστρώματος

Για το BSG φαίνεται ότι η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου επιτυγχάνεται στον μεγαλύτερο λόγο VS ιλύς/ VS υποστρώματος (4.95).



Σχήμα 6.8: Τελικά αποτελέσματα παραγωγής Βιοαερίου από DBSG για διαφορετικούς λόγους VS ιλύς/ VS υποστρώματος

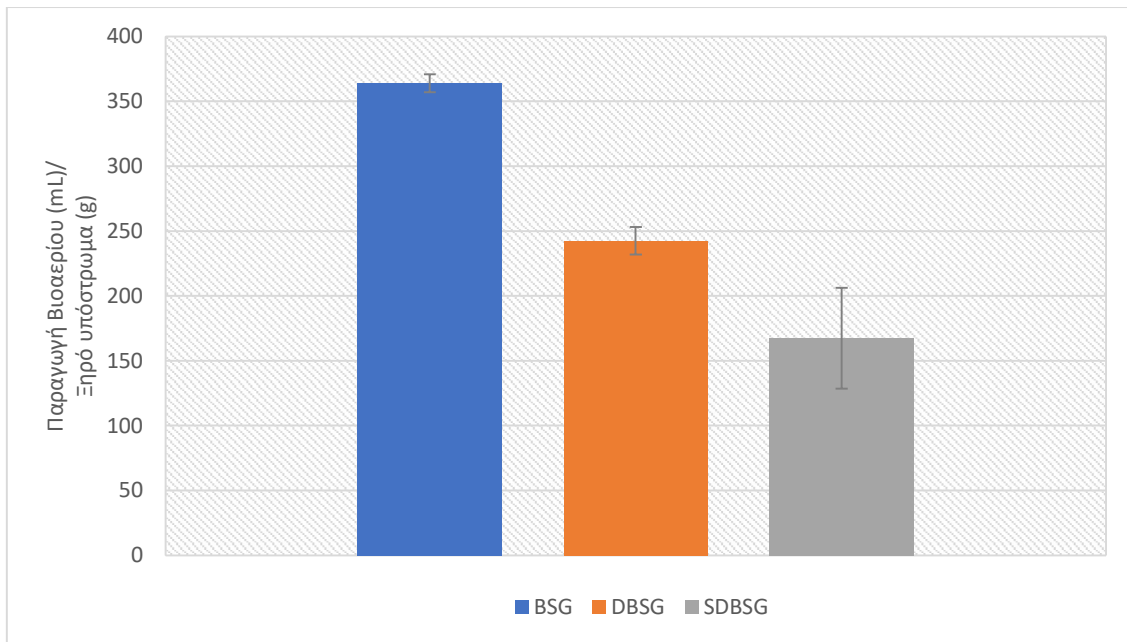
Για DBSG επιτυγχάνεται παρόμοια παραγωγή για τους λόγους VS ιλύς/ VS υποστρώματος 4.82 και 2.41 με τον μεγαλύτερο να επιτυγχάνεται στον 4.82.



Σχήμα 6.9: Τελικά αποτελέσματα παραγωγής Βιοαερίου από SDBSG για διαφορετικούς λόγους VS ιλύς/ VS υποστρώματος

Για SDBSG επιτυγχάνεται παρόμοια παραγωγή για τους λόγους VS ιλύς/ VS υποστρώματος 7.10 και 3.55 με τον μεγαλύτερο να επιτυγχάνεται στον 3.55. Επίσης φαίνεται μεγάλη παρεμπόδιση της παραγωγής για τον λόγο 4.73.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 6.10) παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα παραγωγής βιοαερίου για BSG, DBSG και SDBSG στους λόγους VS ιλύς/ VS υποστρώματος στους οποίους παρατηρήθηκε η μέγιστη παραγωγή.



Σχήμα 6.10: Τελικά αποτελέσματα παραγωγής Βιοαερίου από BSG, DBSG και SDBSG

Η τελική παραγωγή είναι 364.0 mL Βιοαερίου/ g ξηρό υπόστρωμα για BSG. Για DBSG είναι 242.5 mL Βιοαερίου/ g ξηρό υπόστρωμα, αυτή η μείωση είναι της τάξης του 33.4%. Αυτή η μείωση είναι λογική καθώς αφαιρούνται τα λιπαρά τα οποία είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμα. Για SDBSG είναι 167.5 mL Βιοαερίου/ g ξηρό υπόστρωμα και αντιστοιχεί σε μείωση 54% σε σχέση με το BSG και 30.9% σε σχέση με το υπόστρωμα που του έχουν αφαιρεθεί τα λίπη. Αυτή μείωση δείχνει ότι μετά την αλκοολική ζύμωση αφαιρούνται στοιχεία τα οποία είναι βιοαποικοδομήσιμα σε βιοαέριο. Τα αποτελέσματα παραγωγής βιοαερίου ταυτίζονται με τα πειραματικά αποτελέσματα προηγούμενων εργασιών όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2. Πιο συγκεκριμένα οι Samuel Tewelde et al 2012 [78] και οι G. Bochmann et al 2015 [79] και υπολόγισαν 290 και 389 mL/g VS υποστρώματος αντίστοιχα. Οι μικρές αποκλίσεις μπορεί να οφείλονται στην διαφορετική σύσταση της πρώτης ύλης καθώς η σύσταση διαφέρει από χώρα σε χώρα.

6.3. Κινητική παραγωγής βιοαερίου για εξαντλημένους σπόρους κριθαριού

Τα αποτελέσματα από τις δοκιμές BMP μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ληφθούν περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με το υπόστρωμα που μελετήθηκε, όπως και για την ταχύτητα υδρόλυσης, υπό την προϋπόθεση ότι η υδρόλυση περιορίζει τη διαδικασία της αναερόβιας μετατροπής. Στην πραγματικότητα, χρησιμοποιώντας το πρώτο μέρος της πειραματικής καμπύλης για τον προσδιορισμό της απόλυτης παραγωγής μεθανίου ενός δεδομένου υποστρώματος είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η σταθερά k για ένα μοντέλο υδρόλυσης πρώτης τάξης:

$$\frac{dS}{dt} = -kS \quad [6.1]$$

όπου S είναι το βιοαποικοδομήσιμο υπόστρωμα, t ο χρόνος και k η σταθερά κινητικής πρώτης τάξης. Μόλις η μεταβλητή χωριστεί και ολοκληρωθεί και ληφθεί υπόψη η υπάρχουσα σχέση μεταξύ του βιοαποικοδομήσιμου υποστρώματος και του παραγόμενου μεθανίου, τότε προκύπτει η σχέση:

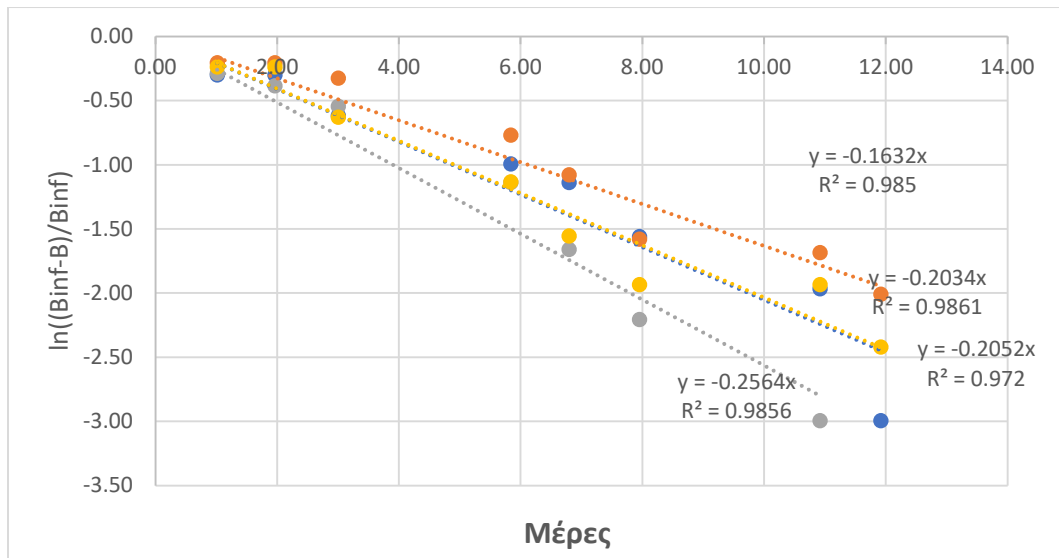
$$\ln \frac{B_{inf}-B}{B_{inf}} = -kt \quad [6.2]$$

Όπου B_{inf} είναι η τιμή της τελικής αθροιστικής παραγωγής μεθανίου και όπου B είναι το μεθάνιο που παράγεται σε δεδομένο χρόνο, t .

Τώρα, η τιμή της σταθεράς πρώτης τάξης, k , μπορεί να προσδιοριστεί ως η κλίση της γραμμικής καμπύλης που ελήφθη. Αυτή η τιμή είναι χαρακτηριστική ενός δεδομένου υποστρώματος και δίνει πληροφορίες σχετικά με το χρόνο που απαιτείται για τη δημιουργία μιας αναλογίας του τελικού δυναμικού μεθανίου.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ενδεικτικά ο αλγόριθμος επεξεργασίας των πειραμάτων μέτρησης του δυναμικού βιοαερίου σε εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας με αναλογία VS υποστρώματος/ VS λάσπης = 4.95.

Μετασχηματίζοντας τα δεδομένα της παραγωγή του βιοαερίου σύμφωνα με την εξίσωση [6.2], καταρτίστηκε το διάγραμμα του Σχήματος 6.11. Με γραμμική παλινδρόμηση των μετασχηματισμένων πειραματικών δεδομένων υπολογίστηκε η σταθερά k καθώς και ο συντελεστής συσχέτισης.



Σχήμα 6.11. Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων παραγωγής βιοαερίου από εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας

Από το σχήμα είναι φανερό ότι η απλή εκθετική εξίσωση μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά (R^2 0.9145-0.9577) την παραγωγή του βιοαερίου.

Συγκεντρωτικά οι σταθερές που υπολογίστηκαν, καθώς και η μέση τους με την τυπική απόκλιση παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.10-6.12.

Πίνακας 6.10. Σταθερά κινητικής παραγωγής βιοαερίου για εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας

| BSG | | |
|-----------------------------|---------------|--------|
| VS Ιλύς/ VS Υποστρώματος | $k(d^{-1})$ | R^2 |
| 4.95 | 0.1632 | 0.9529 |
| 4.95 | 0.2034 | 0.9498 |
| 4.95 | 0.2052 | 0.9145 |
| 4.95 | 0.2564 | 0.9577 |
| 2.48 | 0.2094 | 0.9652 |
| 2.48 | 0.2167 | 0.8958 |
| 2.48 | 0.2915 | 0.9652 |
| 2.48 | 0.3079 | 0.8389 |
| 1.24 | 0.384 | 0.9515 |
| 1.24 | 0.3675 | 0.8656 |
| 1.24 | 0.3147 | 0.9649 |
| Μέση τιμή | 0.2654 | |
| Τυπική απόκλιση | 0.0727 | |

Πίνακας 6.11. Σταθερά κινητικής παραγωγής βιοαερίου από εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας απαλλαγμένους από λιπαρές ουσίες

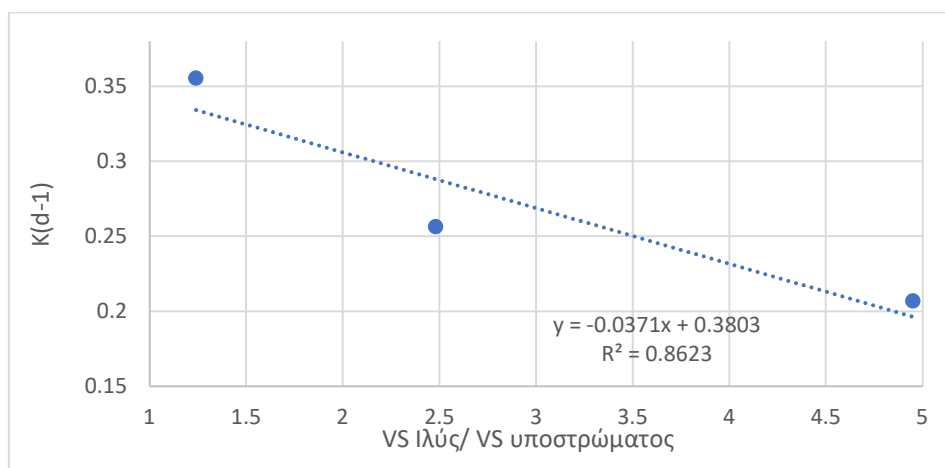
| DBSG | | |
|-------------------------------------|--------------------------|----------------------|
| VS Ιλύς/ VS Υποστρώματος | k(d⁻¹) | R² |
| 4.82 | 0.1346 | 0.6803 |
| 3.21 | 0.1329 | 0.9299 |
| 3.21 | 0.1653 | 0.8109 |
| 3.21 | 0.1862 | 0.8394 |
| 3.21 | 0.1892 | 0.6889 |
| 2.41 | 0.136 | 0.8354 |
| 2.41 | 0.225 | 0.8876 |
| 2.41 | 0.1735 | 0.9065 |
| Μέση τιμή | 0.1678 | |
| Τυπική απόκλιση | 0.0325 | |

Πίνακας 6.12. Σταθερά κινητικής παραγωγής βιοαερίου για υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας απαλλαγμένων από λιπαρές ουσίες

| SDBSG | | |
|-------------------------------------|--------------------------|----------------------|
| VS Ιλύς/ VS Υποστρώματος | k(d⁻¹) | R² |
| 7.10 | 0.052 | 0.667 |
| 7.10 | 0.0677 | 0.9214 |
| 7.10 | 0.1258 | 0.8909 |
| 4.73 | 0.1537 | 0.7481 |
| 4.73 | 0.048 | 0.6137 |
| 4.73 | 0.0789 | 0.6182 |
| 4.73 | 0.1315 | 0.7975 |
| 3.55 | 0.062 | 0.8166 |
| 3.55 | 0.0558 | 0.7224 |
| 3.55 | 0.1326 | 0.8434 |
| Μέση τιμή | 0.0914 | |
| Τυπική απόκλιση | 0.0383 | |

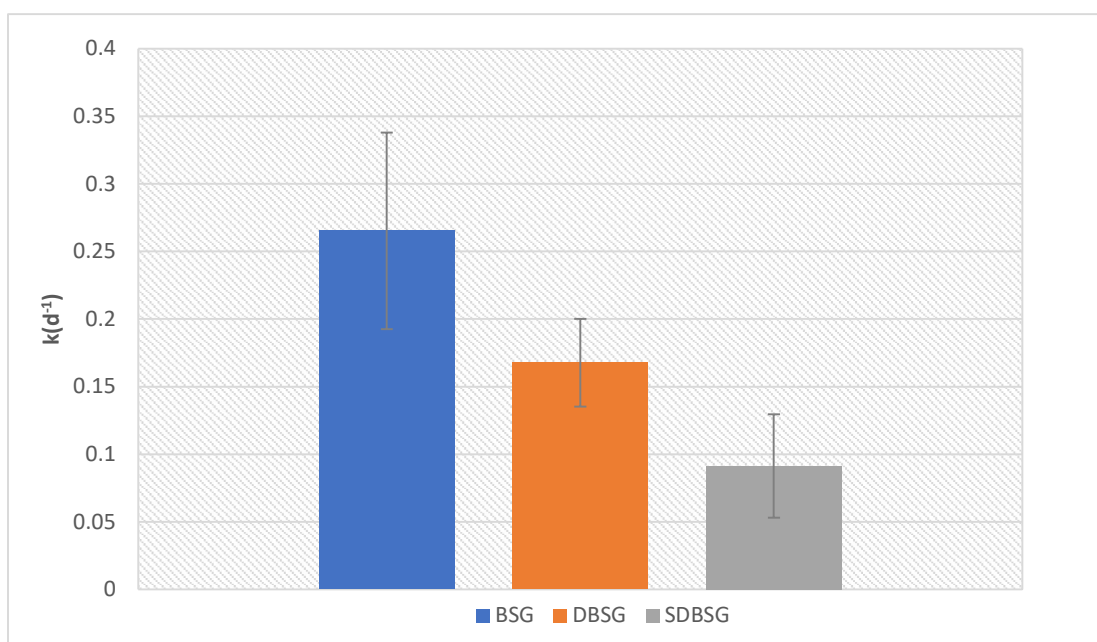
Στην συνέχεια έγινε μελέτη της εξάρτησης της κινητικής σταθεράς από τον λόγο πτητικών στερεών της ιλύος και του υποστρώματος για τους εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας. Οι τιμές τις σταθεράς προέκυψαν από τον μέσο όρο για κάθε αναλογία αντίστοιχα.

Το διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 6.12) δείχνει την εξάρτηση της σταθεράς της κινητικής με τον λόγο VS ιλύς/ VS υποστρώματος για τους εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας.



Σχήμα 6.12. Εξάρτηση της κινητικής σταθεράς από τον λόγο VS Ιλύς/ VS Υποστρώματος για BSG. Φαίνεται και σχηματικά αλλά και από το R^2 ότι υπάρχει εξάρτηση του λόγου VS Ιλύς/ VS Υποστρώματος για το BSG. Συγκεκριμένα στο εύρος που μελετήθηκε η αύξηση του λόγου οδηγεί σε μείωση της σταθεράς της κινητικής.

Συνολικά, οι σταθερές παραγωγής βιοαερίου παρουσιάζονται στο ακόλουθο Σχήμα 6.13.



Σχήμα 6.13. Σταθερές κινητικής παραγωγής βιοαερίου εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας (BSG), εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας απαλαγμένων από λιπαρές ουσίες (DBSG) και το υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας απαλαγμένων από λιπαρές ουσίες (SDBSG).

Από το Σχήμα 6.13 είναι φανερό ότι τόσο η προ επεξεργασία της απομάκρυνσης των λιπαρών ουσιών όσο και η απομάκρυνση των υδατανθράκων μέσω ενζυμικής υδρόλυσης επιφέρει μείωση του ρυθμού παραγωγής του βιοαερίου σε σύγκριση με τους μη επεξεργασμένους σπόρους ζυθοποιίας. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη δυναμική αναερόβιας βιοαποικοδομησιμότητας των λιπαρών ουσιών και των υδατανθράκων αντίστοιχα. Παρατηρείται μείωση της κινητικής κατά 36.8% στο DBSG σε σχέση με το BSG και κατά 65.6% και 43.7% στο SDBSG σε σχέση με το BSG και στο DBSG αντίστοιχα

6.4. Βιοαποικοδομησιμότητα για εξαντλημένους σπόρους κριθαριού

Προκειμένου να διερευνηθεί η βιοαποικοδομησιμότητα των επιμέρους συστατικών των εξεταζόμενων βιοαποβλήτων, καταρτίστηκαν αναλυτικά ισοζύγια μάζας ως προς το σύνολο των πειραματικών παραμέτρων που αναλύθηκαν. Στη συνέχεια παρατίθεται ένα παράδειγμα (Πίνακας 6.13) της αναλυτικής μαθηματικής επεξεργασίας.

Πίνακας 6.13. Παράδειγμα υπολογισμών αναερόβιας αποικοδόμησης υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας απαλλαγμένων από λιπαρές ουσίες (SDBSG) (Μέτρηση με αριθμό 5)

| Παράμετρος | Αρχικό Δείγμα | Τελικό Δείγμα | % Αποικοδόμησης |
|---|----------------------|----------------------|------------------------|
| Υγρή φάση | | | |
| Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg) | 22.35 | 8.90 | 60.2 |
| Στερεή Φάση | | | |
| Πτητικά Στερεά, VS (mg) | 206.3 | 120.4 | 41.7 |
| Κυτταρίνη (mg) | 27.57 | 14.18 | 48.6 |
| Ημικυτταρίνη (mg) | 96.9 | 10.9 | 88.8 |
| Άμυλο (mg) | 25.8 | 0 | 100 |
| Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (mg) | 10.0 | 3.1 | 69.1 |
| Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (mg) | 79.1 | 79.1 | 0 |

Στους Πίνακες 6.14-6.16 παρουσιάζονται οι αποικοδομησιμότητες για όλα δείγματα στα οποία έγιναν οι πειραματικές μετρήσεις μέτρησης δυναμικού Βιοαερίου για όλα τα υποστρώματα εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας με ή χωρίς επεξεργασία.

Πίνακας 6.14. Ποσοστό αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας

| | Ποσοστό Αποικοδόμησης % | | | | | | |
|------------------------|-------------------------|--------|-----------------|----------------------------|-----------|--------------|--------|
| | VS | TOC | Διαλυτή Λιγνίνη | Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης | Κυτταρίνη | Ημικυτταρίνη | Άμυλο |
| BSG 0,25g | 43.26 | 100.00 | - | - | - | - | 100.00 |
| BSG 0,25g | 72.99 | 81.91 | - | - | - | - | 100.00 |
| BSG 0,25g | 46.76 | 100.00 | - | - | - | - | 100.00 |
| BSG 0,25g | 68.64 | 100.00 | - | - | - | - | 95.40 |
| BSG 0,50g | 44.46 | 89.58 | 78.09 | 5.41 | 74.54 | 58.90 | - |
| BSG 0,50g | 36.20 | 100.00 | 67.74 | 4.46 | 66.70 | 54.78 | 97.00 |
| BSG 0,50g | - | 100.00 | 61.00 | 0.00 | 64.62 | 39.45 | 100.00 |
| BSG 0,50g | - | 77.43 | - | - | - | - | 100.00 |
| BSG 1g | 60.52 | 97.08 | - | - | - | - | 100.00 |
| BSG 1g | 57.92 | 83.55 | - | - | - | - | 100.00 |
| BSG 1g | 48.82 | - | - | - | - | - | 100.00 |
| Μέση Τιμή | 53.28 | 92.95 | 68.95 | 3.29 | 68.62 | 51.04 | 99.24 |
| Τυπική Απόκλιση | 12.40 | 8.99 | 8.61 | 2.89 | 5.23 | 10.25 | 1.65 |

Πίνακας 6.15. Ποσοστό αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας απαλλαγμένους από λιπαρές ουσίες

| Ποσοστό Αποικοδόμησης % | | | | | | | |
|-------------------------|-------|--------|-----------------|-------------------------------|-----------|--------------|--------|
| | VS | TOC | Διαλυτή Λιγνίνη | Υπόλειμμα Οξίνης Υδρόλυσης | Κυτταρίνη | Ημικυτταρίνη | Άμυλο |
| DBSG 0,20g | 83.73 | 62.19 | 60.44 | 1.04 | 48.58 | - | 100.00 |
| DBSG 0,20g | 89.01 | 85.11 | 75.04 | 9.41 | 86.19 | 51.96 | 100.00 |
| DBSG 0,20g | 60.26 | 60.39 | 65.85 | 0.00 | 54.59 | - | 100.00 |
| DBSG 0,30g | 47.13 | 100.00 | 67.60 | 7.70 | 85.55 | 48.56 | 100.00 |
| DBSG 0,30g | 56.43 | 96.81 | 63.70 | 1.35 | 64.58 | 69.13 | 100.00 |
| DBSG 0,30g | 48.29 | 92.40 | 65.39 | 0.00 | 66.57 | 64.50 | 100.00 |
| DBSG 0,40g | 82.17 | 97.77 | 71.92 | 8.63 | 85.40 | 39.47 | 100.00 |
| DBSG 0,40g | 63.30 | 76.70 | 73.11 | - | 78.27 | 44.71 | 100.00 |
| Μέση Τιμή | 66.29 | 83.92 | 67.88 | 4.02 | 71.22 | 53.05 | 100.00 |
| Τυπική Απόκλιση | 15.44 | 14.87 | 4.72 | 4.00 | 13.85 | 10.53 | 0.00 |

Πίνακας 6.16. Ποσοστό αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για τα υπολείμματα αλκοολικής ζύμωσης εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας απαλλαγμένων από λιπαρές ουσίες

| Ποσοστό Αποικοδόμησης % | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------|------------|------------------------|---------------------------------------|------------------|---------------------|--------------|
| | VS | TOC | Διαλυτή Λιγνίνη | Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης | Κυτταρίνη | Ημικυτταρίνη | Άμυλο |
| SDBSG 0,20g | 51.12 | 86.65 | 71.82 | 1.06 | 81.06 | 64.36 | 100.00 |
| SDBSG 0,20g | 54.97 | 92.58 | 70.94 | 0.00 | 56.28 | 47.86 | 100.00 |
| SDBSG 0,20g | 77.42 | 66.80 | 76.25 | 0.00 | 54.50 | - | 100.00 |
| SDBSG 0,20g | 26.72 | 78.02 | 74.65 | 0.00 | 47.55 | - | 100.00 |
| SDBSG 0,30g | 41.65 | 60.19 | 69.11 | 0.00 | 48.57 | 88.76 | 100.00 |
| SDBSG 0,30g | 31.87 | 68.74 | 67.85 | - | 67.86 | - | 100.00 |
| SDBSG 0,30g | 36.96 | 83.60 | 70.66 | 0.00 | 94.29 | 57.50 | 100.00 |
| SDBSG 0,30g | 42.25 | 58.36 | 79.96 | 0.73 | 81.91 | 26.57 | 100.00 |
| SDBSG 0,40g | 24.10 | 74.24 | 71.31 | - | 57.02 | - | 100.00 |
| SDBSG 0,40g | 48.14 | 67.66 | 68.69 | 0.81 | 79.03 | 61.24 | 100.00 |
| Μέση Τιμή | 43.52 | 73.41 | 72.12 | 0.32 | 66.81 | 57.72 | 100.00 |
| Τυπική Απόκλιση | 15.64 | 10.84 | 3.77 | 0.30 | 16.33 | 20.44 | 0.00 |

Πίνακας 6.17. Ποσοστά αναερόβιας αποικοδόμησης επιμέρους συστατικών

| | BSG | DBSG | SDBSG |
|--|---------------|---------------|---------------|
| %TOC | 92.95 ± 8.99 | 83.92 ± 14.87 | 73.41 ± 10.84 |
| % VS | 53.28 ± 12.40 | 66.29 ± 15.44 | 43.52 ± 15.64 |
| % Κυτταρίνη | 68.62 ± 5.23 | 71.22 ± 13.85 | 66.81 ± 16.33 |
| % Ημικυτταρίνη | 51.24 ± 10.25 | 53.05 ± 10.53 | 57.72 ± 20.44 |
| % Άμυλο | 99.24 ± 1.65 | 100.00 ± 0.10 | 100.00 ± 0.10 |
| % Διαλυτή λιγνίνη, ASL | 68.95 ± 8.61 | 67.88 ± 4.72 | 72.12 ± 3.77 |
| % Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR | 3.29 ± 2.89 | 4.02 ± 4.00 | 0.32 ± 0.30 |

Παρατηρούνται παραπλήσιες αποικοδομησιμότητες των επιμέρους συστατικών και για τις 3 πρώτες ύλες. Το άμυλο φαίνεται ότι αποικοδομείται πλήρως και στις 3 περιπτώσεις. Βέβαια δεν πρέπει να παραγνωρίζεται το γεγονός ότι είναι πολύ μικρή και η περιεκτικότητα του αμύλου. Το συστατικό που έχει την μικρότερη αποικοδομησιμότητα είναι η αδιάλυτη λιγνίνη η οποία είναι το κύριο συστατικό του υπολείμματος της όξινης υδρόλυσης. Επίσης ενδιαφέρον παρουσιάζει και αποικοδόμηση του οργανικού άνθρακα στην υγρή φάση η οποία μειώνεται έως και 21% σε σχέση με την αρχική πρώτη ύλη στην περίπτωση που το υλικό μας έχει υποστεί και τις 2 προκατεργασίες. Τα υψηλά ποσοστά αποικοδόμησης του οργανικού άνθρακα στην υγρή φάση είναι επίσης μια καλή ένδειξη ότι το στάδιο που καθορίζει την κινητική είναι η υδρόλυση.

6.5 Ανάλυση Κρυσταλλικότητας Εξαντλημένων Σπόρων Ζυθοποιίας

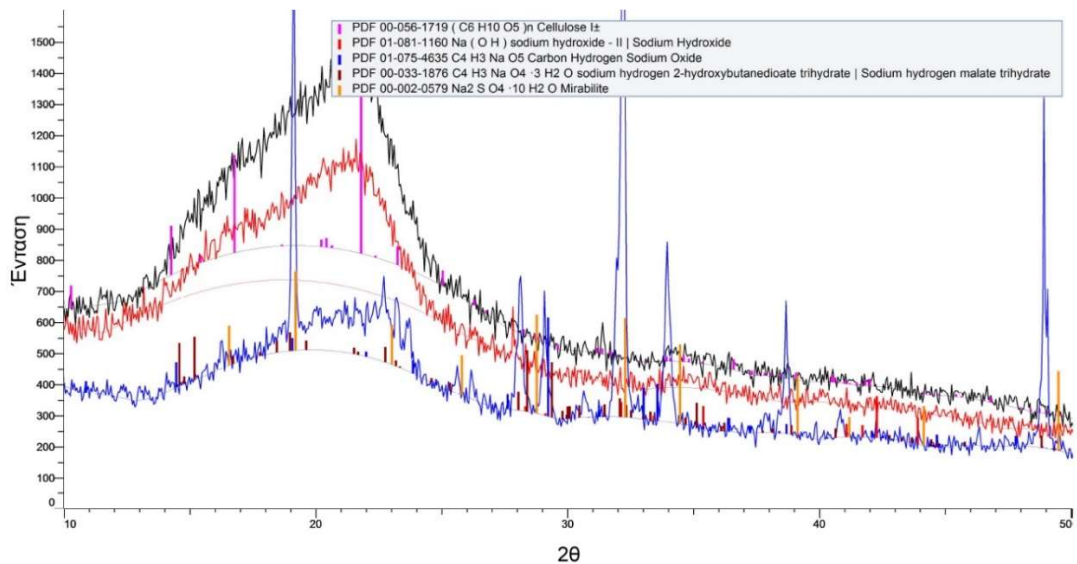
Ο δείκτης κρυσταλλικότητας είναι πολύ σημαντικός και σχετίζεται άμεσα με την ενζυμική αποικοδόμηση καθώς αποτυπώνει το συνολικό βαθμό κρυσταλλικότητας της βιομάζας. Επηρεάζεται από τη δομική πολυπλοκότητά της, στην οποία η λιγνίνη και η ημικυτταρίνη είναι άμορφες, ενώ η κυτταρίνη κρυσταλλική και, έμμεσα, θα μπορούσε να δώσει μια εικόνα και για την άμορφη φάση της.

Ο δείκτης κρυσταλλικότητας υπολογίστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που συστήνεται από τους Segal et al. [105], η οποία είναι γνωστή ως μέθοδος κορυφής ή μέθοδος Segal. Σύμφωνα με αυτή ο δείκτης υπολογίζεται από τη διαφορά μεταξύ του μέγιστου ύψους (το ύψος της κορυφής 200, I₂₀₀) και του ελάχιστου ύψους που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη περιοχή μεταξύ της κορυφής 110 και της 200 (I_{am} είναι η ένταση της κορυφής για 2θ=18) και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{CrI (\%)} = (I_{200} - I_{am}) / I_{200} * 100\%.$$

Σήμερα η μέθοδος κορυφής είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη για την αξιολόγηση του δείκτη σε λιγνοκυτταρινούχα υλικά, είτε έχει προηγηθεί προεπεξεργασία, είτε όχι, που προορίζονται για την παραγωγή βιοκαυσίμων.

Από τη μορφή των διαγραμμάτων (Σχήμα 6.14) παρατηρείται μία φαρδιά κορυφή γύρω από τις 22 μοίρες, η οποία εντοπίζεται τόσο στα ανεπεξέργαστα όσο και στα προεπεξεργασμένα με NaOH ή εξάνιο δείγματα, αλλά με μικρότερη ένταση. Όπως επιβεβαιώνεται από σχετικές μελέτες, η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην κρυσταλλική κυτταρίνη, η οποία δίνει μια έντονη κορυφή στη θέση 2θ=22° [106]. Στην περίπτωση του διαγράμματος που αντιστοιχεί στο ενζυμικά υδρολυμένο δείγμα, οι μεγάλες κορυφές αντιστοιχούν κυρίως σε κρυσταλλικά άλατα. Η κορυφή της κρυσταλλικής κυτταρίνης είναι αυτή που παρατηρείται μετά τις 20 μοίρες.



Σχήμα 6.14 : Αποτελέσματα μετά από ανάλυση XRD για BSG (μαύρο), DBSG (κόκκινο) και SDBSG (μπλε)

Οι δείκτες κρυσταλλικότητας που υπολογίστηκαν για κάθε δείγμα προέκυψαν 16.44% για το αρχικό δείγμα εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας, 13.90% για το δείγμα το οποίο υπέστη εκχύλιση με εξάνιο και 70.98% για το ενζυμικά υδρολυμένο δείγμα. Το αποτέλεσμα του ενζυμικά υδρολυμένου δείγματος δεν μπορούμε να το συγκρίνουμε με τα προηγούμενα καθώς υπάρχει παρεμπόδιση από τα κρυσταλλικά άλατα. Η εκχύλιση με εξάνιο φαίνεται να μειώνει την κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης κατά 15.45%.

6.6 Σενάρια αξιοποίησης εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας

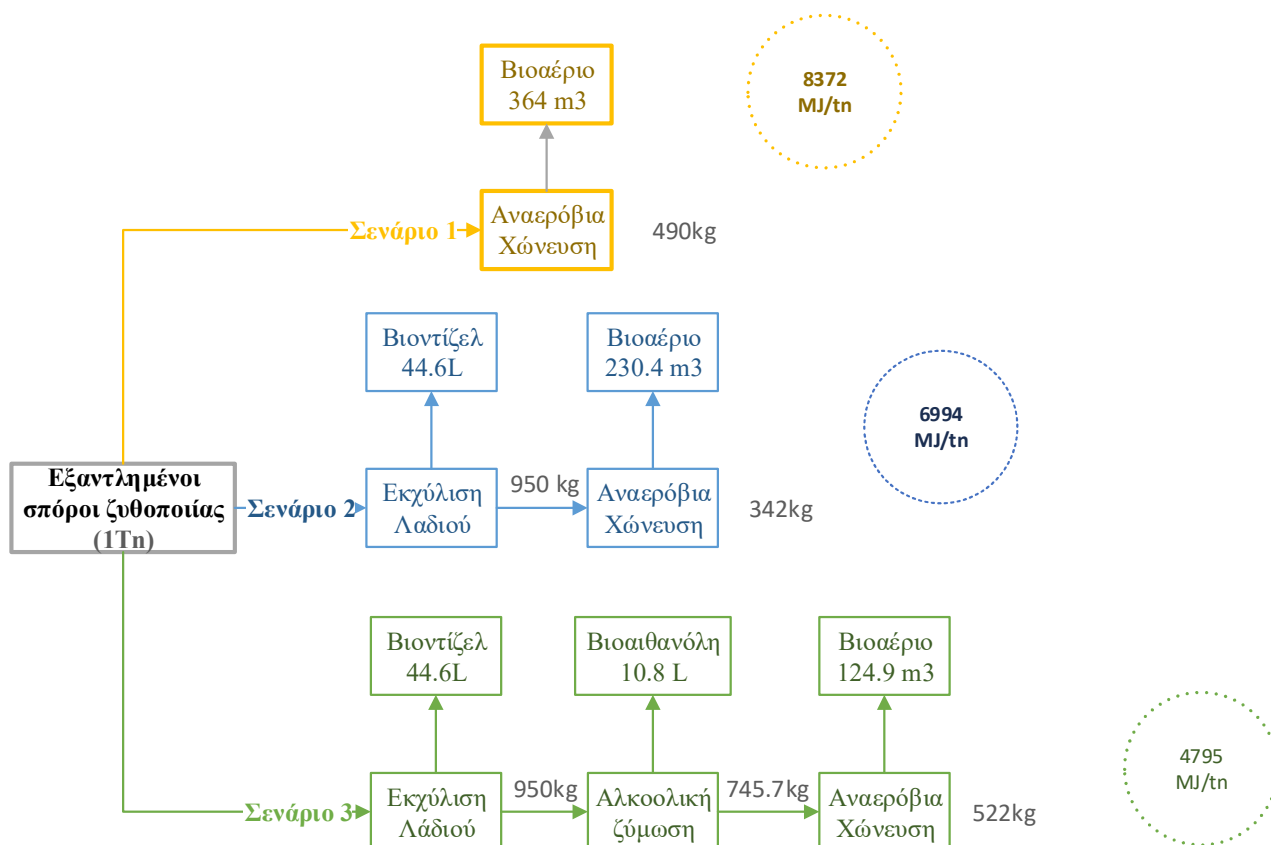
Για την αξιοποίηση των εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας προς την κατεύθυνση της παραγωγής βιοκαυσίμων διερευνήθηκαν τα ακόλουθα σενάρια:

1. Αναερόβια χώνευση προς παραγωγή βιοαερίου
2. Εκχύλιση λιπαρών ουσιών και αναερόβια αποικοδόμηση του υπολείμματος. Οι εκχυλισμένες λιπαρές ουσίες μπορούν να μετεστεροποιηθούν για την παραγωγή βιοντίζελ.
3. Ενζυμική σακχαροποίηση και αλκοολική ζύμωση (της πρώτης ύλης που έχουν αφαιρεθεί τα λίπη) προς παραγωγή βιοαιθανόλης. Το υπόλειμμα της ζύμωσης αξιοποιείται αναερόβια προς παραγωγή βιοαερίου.

Με βάση τα εργαστηριακά πειραματικά δεδομένα οι ποσοτικές αποδόσεις των βιοκαυσίμων στα επιμέρους σενάρια παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα 6.15, θεωρώντας βάση των υπολογισμών τον 1 tn BSG.

Συγκεκριμένα για την διεξαγωγή των υπολογισμών λήφθηκαν υπόψη τα ακόλουθα:

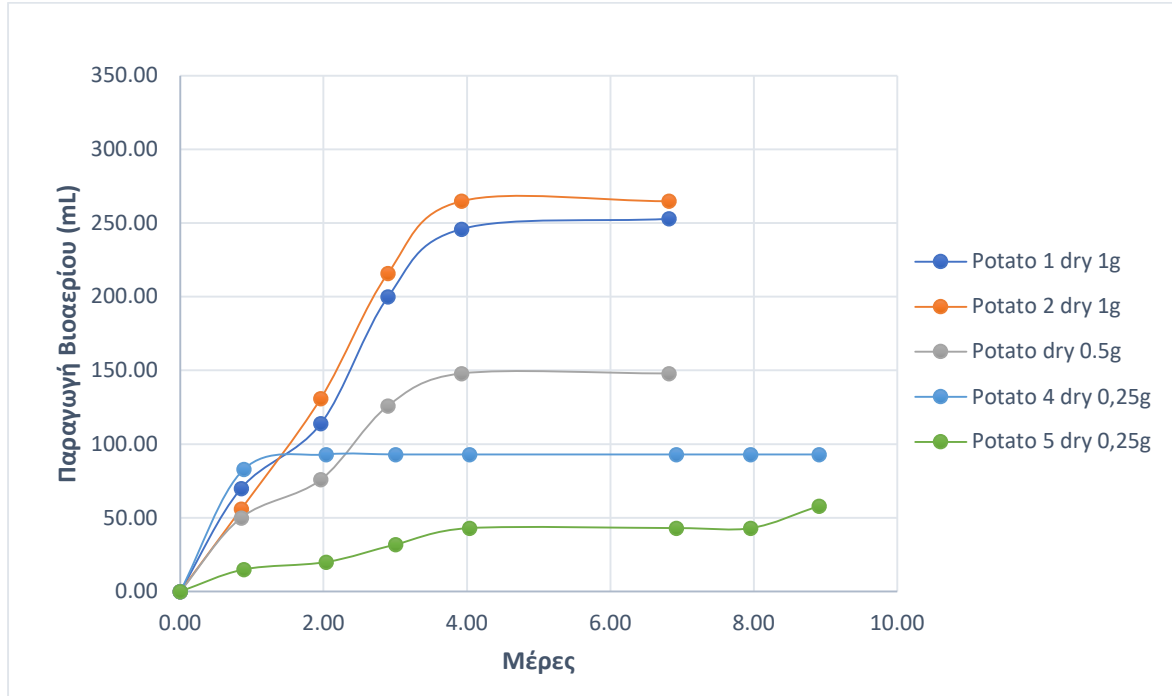
- Μέσες τιμές των δυναμικών παραγωγής βιοαερίου (Πίνακες 6.2-6.4)
- Μέσες τιμές αποικοδόμησης των ολικών πτητικών στερεών (Πίνακας 6.17)
- Από το πείραμα προετοιμασίας των εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας απαλλαγμένων από λιπαρές ουσίες, υπολογίστηκε η μέση απόδοση παραλαβής ελαίου 4.96g/100g BSG.
- Η απόδοση μετεστεροποίησης του λαδιού θεωρήθηκε ίση με 0.9 σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα [100].
- Από το πείραμα προετοιμασίας του υπολείμματος της αλκοολικής ζύμωσης των BSG θεωρήθηκε ποσοστιαία απόδοση σακχαροποίησης (αμύλου, κυτταρίνης) 6.5% και απόδοσης μετατροπής των ζυμώσιμων σακχάρων σε αιθανόλη 0.009g/g.
- Η θερμογόνος δύναμη για τα βιοκαύσιμα είναι 23 MJ/m³ για το Βιοαέριο, 38 MJ/L για το Βιοντίζελ και 21.1 MJ/L για την Βιοαιθανόλη



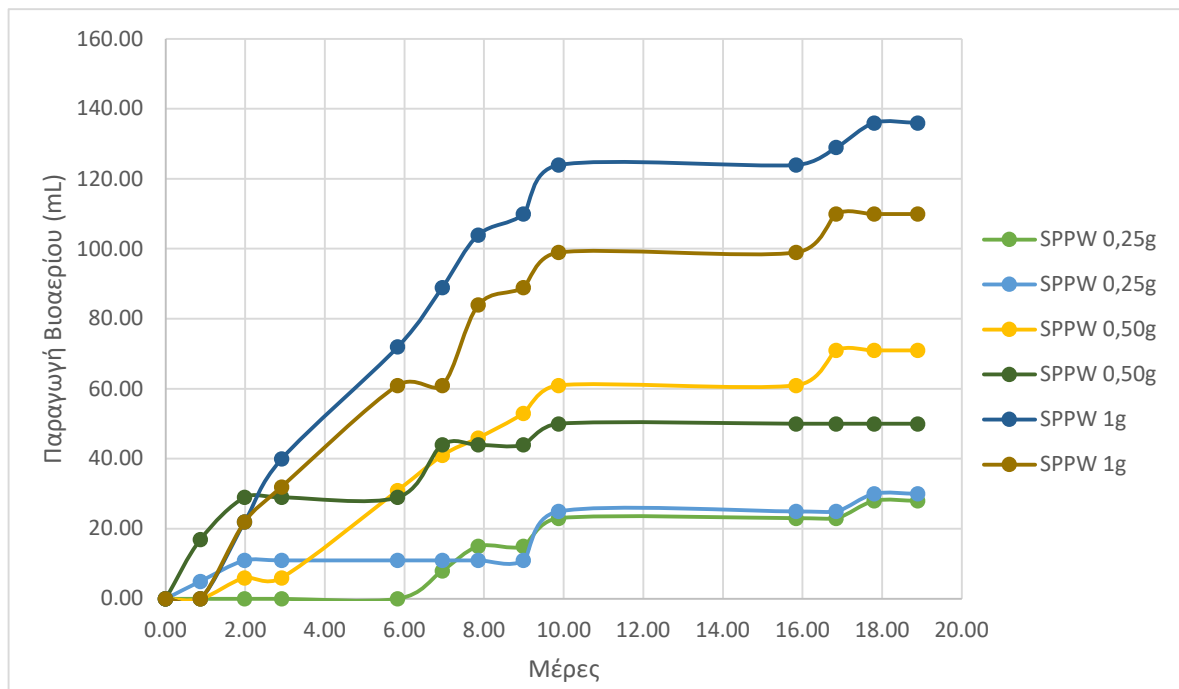
Σχήμα 6.15. Εναλλακτικά σενάρια αξιοποίησης εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας

Παρατηρείται ότι από πλευράς ενεργειακής αξιοποίησης η βέλτιστη επιλογή ενδέχεται να είναι η γραμμή παραγωγής να επικεντρώνεται μόνο στην παραγωγή Βιοαερίου. Αυτό δικαιολογείται αφενός μεν στο γεγονός ότι το Βιοαέριο έχει αρκετά μεγάλη θερμογόνο δύναμη και οι μείωση παραγωγής του στους συνδυασμούς της αναερόβιας χώνευσης με τις άλλες διεργασίες είχε μεγάλη επίδραση στο τελικό ενεργειακό περιεχόμενο, αφετέρου δε στο γεγονός ότι η παραγωγή βιοαιθανόλης στο 3^ο σενάριο είχε πολύ μικρά ποσοστά απόδοσης σακχαροποίησης. Εδώ είναι χρήσιμο να τονιστεί ότι το ενεργειακό περιεχόμενο του Βιοαερίου ποικίλλει ανάλογα με το ποσοστό περιεκτικότητας σε Μεθάνιο και θα ήταν χρήσιμη η μελέτη της ακριβούς σύστασης του αερίου για πιο ασφαλή συμπεράσματα. Σε ότι αφορά την μείωση του όγκου του τελικού υπολείμματος η βέλτιστη επιλογή είναι ο συνδυασμός αφαίρεσης λιπαρών ουσιών μαζί με την αναερόβια χώνευση. Το 3^ο σενάριο φαίνεται να είναι το χειρότερο καθώς η προσθήκη βάσης με αποτέλεσμα την δημιουργία κρυσταλλικών αλάτων φαίνεται να επιδρά αρνητικά στα ποσοστά αποικοδόμησης στην αναερόβια χώνευση για τους εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας.

6.7. Δυναμικό παραγωγής βιοαερίου για στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας
 Με βάση τα πρωτογενή δεδομένα των Πινάκων 5.17-5.18, 5.21-5.22 κατασκευάζονται τα διαγράμματα των Σχημάτων 6.16-6.17 στα οποία παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου παραμονής

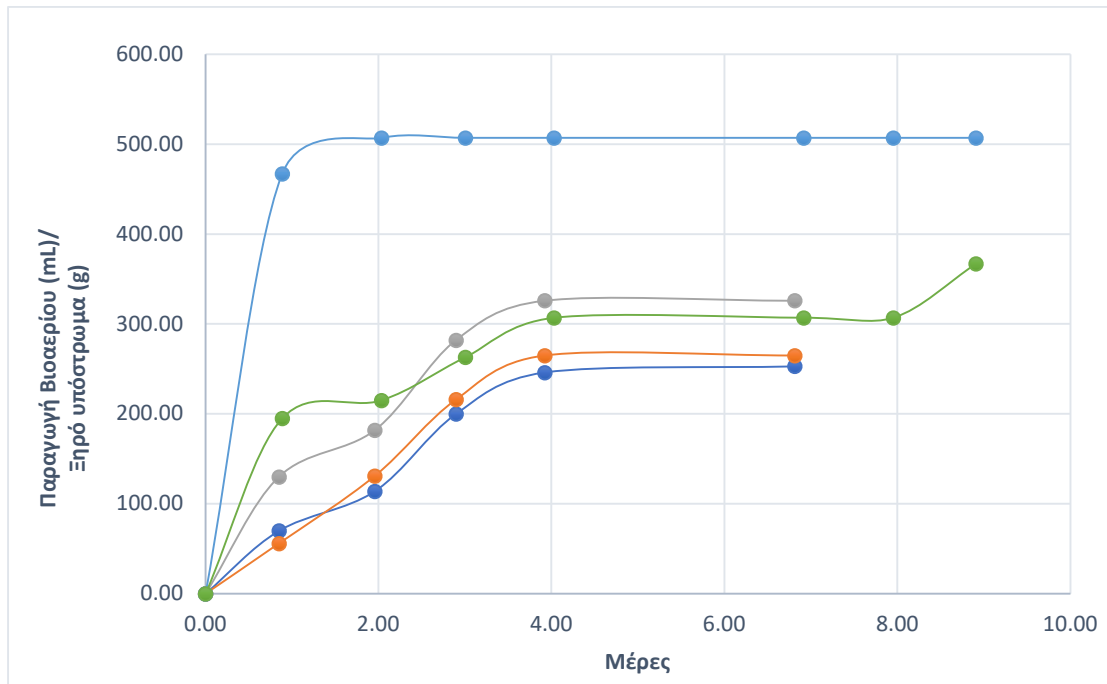


Σχήμα 6.16. Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου από στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας (PPW)

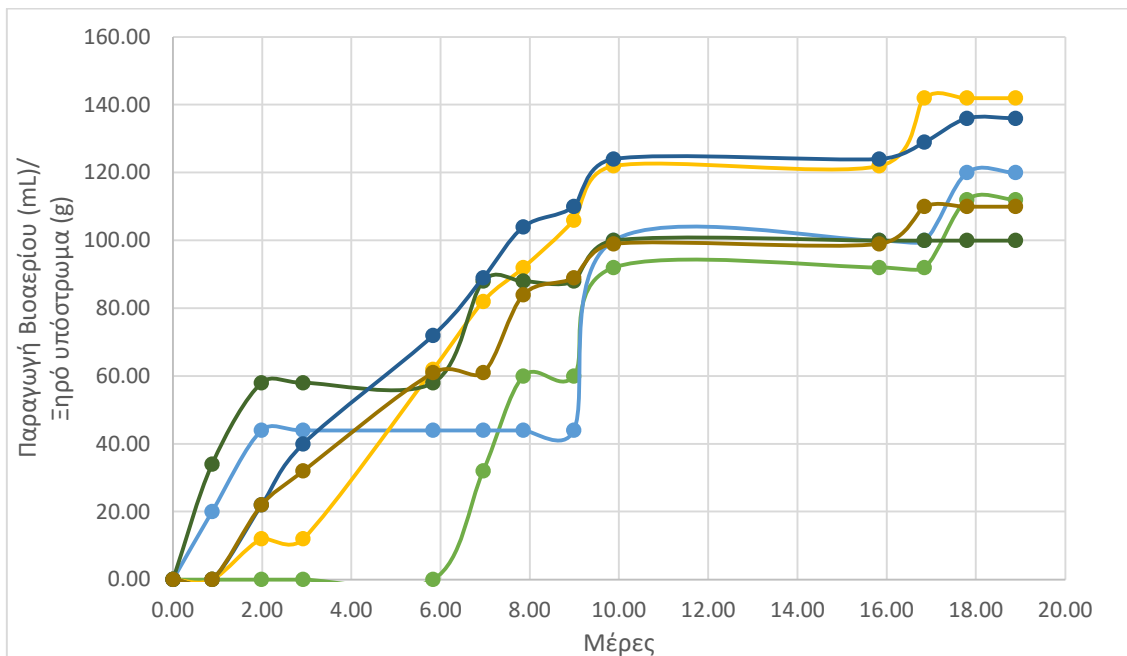


Σχήμα 6.17. Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου από υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης από στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας (SPPW)

Τα διαγράμματα των Σχημάτων 6.18-6.19 παρουσιάζεται η «καθαρή» παραγωγή βιοαερίου (δηλαδή έχει αφαιρεθεί το τυφλό) συναρτήσεσι του χρόνου παραμονής ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος

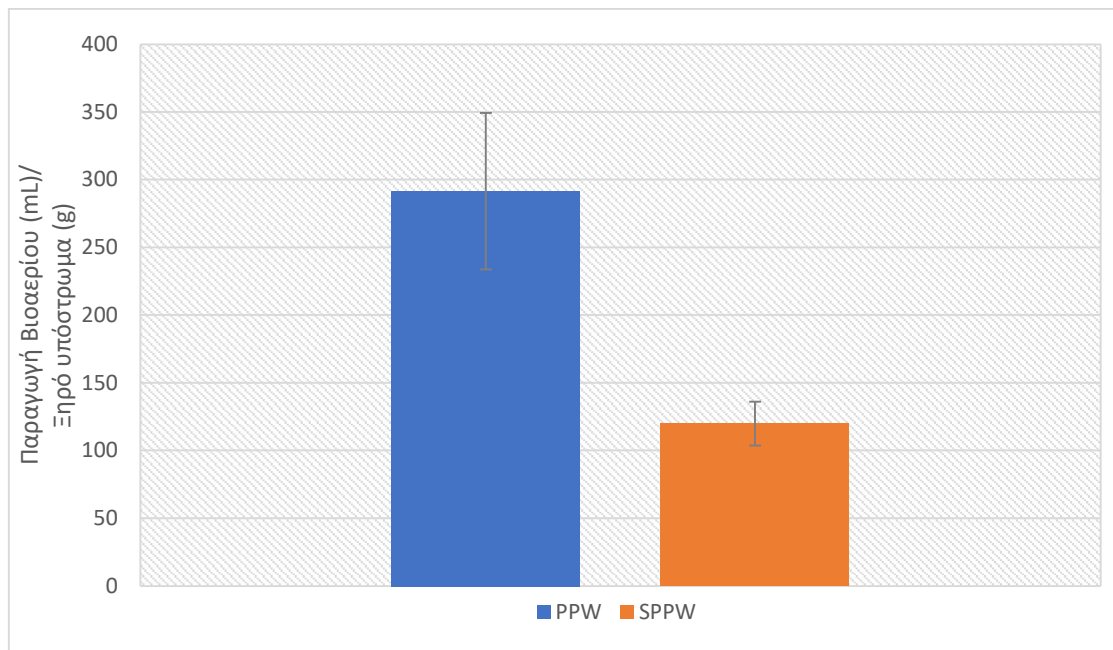


Σχήμα 6.18. Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσεσι του χρόνου από στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας (SPPW)



Σχήμα 6.19. Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσεσι του χρόνου από υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης από στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας (SPPW)

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 6.20) παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα παραγωγής βιοαερίου για PPW και SPPW



Σχήμα 6.20. Τελικά αποτελέσματα παραγωγής Βιοαερίου για PPW και SPPW

Η τελική παραγωγή είναι 291.6 mL Βιοαερίου/g ξηρό υπόστρωμα για τα PPW. Για τα SPPW είναι 120.0 mL Βιοαερίου/g ξηρό υπόστρωμα, αυτή η μείωση είναι της τάξης του 58.8%. Αυτή η μείωση είναι λογική καθώς αφαιρούνται τα λιπαρά τα οποία είναι βιοαποικοδομήσιμα. Τα αποτελέσματα παραγωγής Βιοαερίου για τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας ταυτίζονται με παλαιότερες αναφορές όπως αναγράφονται στον Πίνακα 3.5. Πιο συγκεκριμένα, οι Achinas et al. [95] αναφέρουν δυναμικό παραγωγής βιοαερίου 292.4 mL Βιοαερίου/g VS υποστρώματος για όγκο αντιδραστήρα 0.4 L. Οι μικρές αποκλίσεις που εμφανίζονται θα μπορούσαν πιθανώς να αποδοθούν στη διαφορετική προέλευση της πρώτης ύλης.

6.8. Κινητική παραγωγής βιοαερίου για στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας
 Στους παρακάτω Πίνακες 6.18-6.19 παρουσιάζεται η υπολογισμένη σταθερά κινητικής όπως περιγράφεται στην παράγραφο 6.3.

Πίνακας 6.18. Σταθερά κινητικής παραγωγής βιοαερίου για απόβλητα βιομηχανίας πατάτας

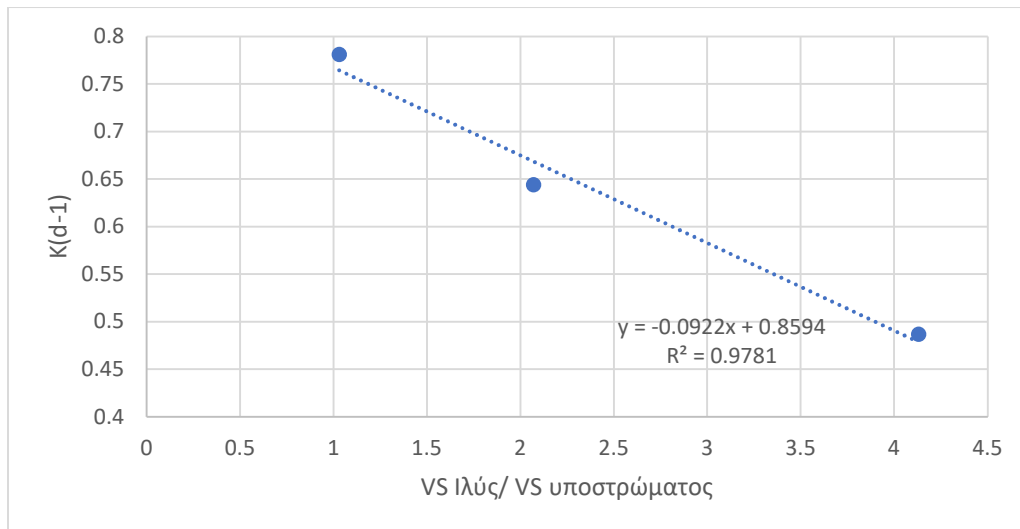
| PPW | | |
|-------------------------------------|--------------------------|----------------------|
| VS Ιλύς/ VS Υποστρώματος | K(d⁻¹) | R² |
| 1.03 | 0.7809 | 0.7809 |
| 2.07 | 0.6439 | 0.8552 |
| 4.13 | 0.487 | 0.6972 |
| Μέση τιμή | 0.6139 | |
| Τυπική απόκλιση | 0.1289 | |

Πίνακας 6.19. Σταθερά κινητικής παραγωγής βιοαερίου για SPPW

| SPPW | | |
|-------------------------------------|--------------------------|----------------------|
| VS Ιλύς/ VS Υποστρώματος | K(d⁻¹) | R² |
| 1.53 | 0.181 | 0.8623 |
| 1.53 | 0.174 | 0.918 |
| 3.07 | 0.148 | 0.8383 |
| Μέση τιμή | 0.168 | |
| Τυπική απόκλιση | 0.017 | |

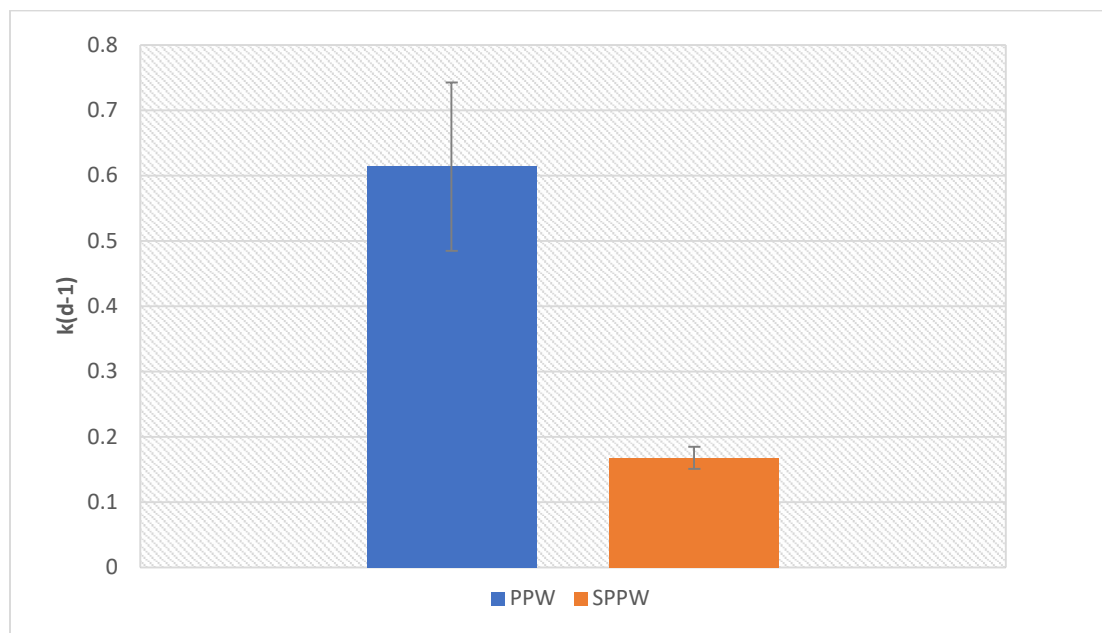
Από τους πίνακες αφαιρέθηκαν οι τιμές στους οποίους το R² είχε τιμή μικρότερη από 0.600 για εξαχθούν πιο εύκολα χρήσιμα συμπεράσματα.

Το διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 6.21) δείχνει την εξάρτηση της σταθεράς της κινητικής με τον λόγο VS ιλύς/ VS υποστρώματος για τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας.



Σχήμα 6.21 Εξάρτηση της κινητικής σταθεράς από τον λόγο VS Ιλύς/ VS Υποστρώματος για PPW

Στο σχήμα παρουσιάζεται συγκεντρωτικά οι τιμές της σταθεράς της κινητικής που υπολογίστηκαν για τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας.



Σχήμα 6.22. Σταθερές κινητικής παραγωγής βιοαερίου αποβλήτων βιομηχανίας πατάτας (PPW) και για το υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης στερεών αποβλήτων ζυθοποιίας (SPPW).

Από το Σχήμα 6.22 είναι φανερό ότι η απομάκρυνση των υδατανθράκων μέσω ενζυμικής υδρόλυσης επιφέρει μείωση του ρυθμού παραγωγής του βιοαερίου σε σύγκριση με τα μη επεξεργασμένα απόβλητα βιομηχανίας πατάτας. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη δυναμική αναερόβιας βιοαποικοδομησιμότητας των υδατανθράκων. Παρατηρείται μείωση της κινητικής κατά 72.6%.

6.9. Βιοαποικοδομησιμότητα για στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας

Στους Πίνακες 6.20-6.21 παρουσιάζονται τα ποσοστά αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών όπως περιεγράφηκε στην παράγραφο 6.4.

Πίνακας 6.20. Ποσοστό αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας (PPW)

| Ποσοστό Αποικοδόμησης % | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------|------------|------------------------|-----------------------------------|------------------|---------------------|--------------|
| | VS | TOC | Διαλυτή Λιγνίνη | Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης | Κυτταρίνη | Ημικυτταρίνη | Άμυλο |
| PPW 0.5g | 59.59 | 85.27 | 44.41 | 14.07 | 100.00 | 72.12 | 100.00 |
| PPW 0.5g | 61.50 | 85.55 | 65.75 | 35.34 | 94.24 | 90.64 | 100.00 |
| PPW 0.5g | 56.21 | 90.93 | 60.30 | 16.58 | 94.16 | 88.50 | 100.00 |
| Μέση Τιμή | 59.10 | 87.25 | 56.82 | 22.00 | 96.13 | 83.75 | 100.00 |
| Τυπική Απόκλιση | 2.68 | 3.19 | 11.09 | 11.63 | 3.35 | 10.13 | 0.00 |

Πίνακας 6.21. Ποσοστό αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για τα υπολείμματα αλκοολικής ζύμωσης στερεών αποβλήτων βιομηχανίας πατάτας (SPPW)

| Ποσοστό Αποικοδόμησης % | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------|------------|------------------------|-----------------------------------|------------------|---------------------|--------------|
| | VS | TOC | Διαλυτή Λιγνίνη | Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης | Κυτταρίνη | Ημικυτταρίνη | Άμυλο |
| SPPW 0.25g | - | 100.00 | 81.40 | 1.55 | 79.96 | 100.00 | 100 |
| SPPW 0.25g | 77.59 | 73.57 | 100.00 | 0.00 | 100.00 | 59.38 | 100 |
| SPPW 0.5g | 57.79 | 88.27 | 74.79 | 0.94 | 85.39 | 87.09 | 100 |
| SPPW 0.5g | 59.11 | 95.16 | 81.12 | 0.00 | 75.03 | 93.44 | 100 |
| SPPW 1g | 52.80 | 79.23 | 82.15 | 0.00 | 97.23 | 66.85 | 100 |
| SPPW 1g | 63.37 | 84.35 | 81.16 | 1.82 | 91.98 | - | 100 |
| Μέση Τιμή | 62.13 | 86.76 | 83.44 | 0.72 | 88.27 | 81.35 | 100 |
| Τυπική Απόκλιση | 9.43 | 9.84 | 8.55 | 0.70 | 9.84 | 21.97 | 0 |

Στον πίνακα 6.22 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα αποικοδομησιμότητας των επιμέρους συστατικών για τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας και για το υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης των στερεών αποβλήτων βιομηχανίας πατάτας

Πίνακας 6.22. Ποσοστά αναερόβιας αποικοδόμησης επιμέρους συστατικών

| | PPW | SPPW |
|--|---------------|---------------|
| %VS | 59.10 ± 2.68 | 62.13 ± 9.43 |
| %TOC | 87.25 ± 3.19 | 86.76 ± 9.84 |
| % Κυτταρίνη | 96.13 ± 3.35 | 88.27 ± 9.84 |
| % Ημικυτταρίνη | 83.75 ± 10.13 | 81.35 ± 17.46 |
| % Άμυλο | 100 ± 0.00 | 100 ± 0.00 |
| % Διαλυτή λιγνίνη, ASL | 56.82 ± 11.09 | 83.44 ± 8.55 |
| % Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR | 22.00 ± 11.63 | 0.72 ± 0.70 |

Παρατηρούνται παραπλήσιες αποικοδομησιμότητες των επιμέρους συστατικών και για τις 2 πρώτες ύλες. Το άμυλο φαίνεται ότι αποικοδομείται πλήρως και στις 2 περιπτώσεις ενώ το συστατικό που έχει την μικρότερη αποικοδομησιμότητα είναι η αδιάλυτη λιγνίνη η οποία είναι το κύριο συστατικό στο υπόλειμμα όξινης υδρόλυσης. Επίσης τα υψηλά ποσοστά αποικοδόμησης του οργανικού άνθρακα στην υγρή φάση είναι επίσης μια καλή ένδειξη ότι το στάδια που καθορίζει την κινητική είναι η υδρόλυση.

6.10. Σενάρια αξιοποίησης στερεών αποβλήτων βιομηχανίας πατάτας

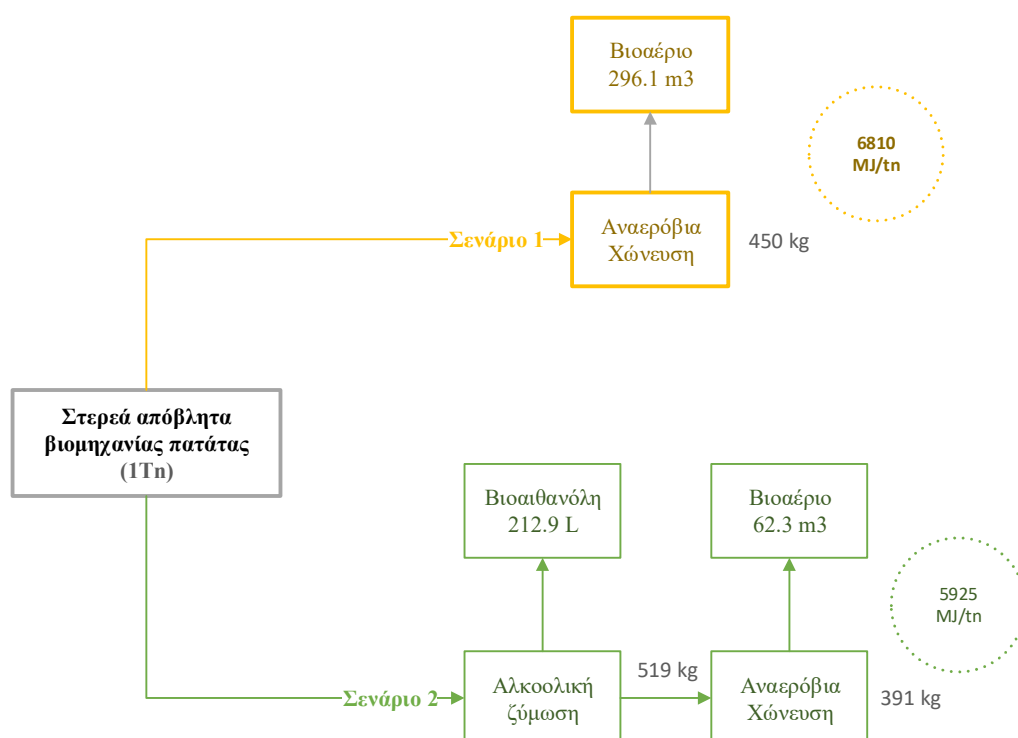
Για την αξιοποίηση των εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας προς την κατεύθυνση της παραγωγής βιοκαυσίμων διερευνήθηκαν τα ακόλουθα σενάρια:

1. Αναερόβια χώνευση προς παραγωγή βιοαερίου
2. Ενζυμική σακχαροποίηση και αλκοολική ζύμωση προς παραγωγή βιοαιθανόλης. Το υπόλειμμα της ζύμωσης αξιοποιείται αναερόβια προς παραγωγή βιοαερίου.

Με βάση τα εργαστηριακά πειραματικά δεδομένα οι ποσοτικές αποδόσεις των βιοκαυσίμων στα επιμέρους σενάρια παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα 6.23, θεωρώντας βάση των υπολογισμών τον 1 tn PPW.

Συγκεκριμένα για την διεξαγωγή των υπολογισμών λήφθηκαν υπόψη τα ακόλουθα:

- Μέσες τιμές των δυναμικών παραγωγής βιοαερίου (Πίνακας 6.2-6.4)
- Μέσες τιμές αποικοδόμησης των ολικών πτητικών στερεών (Πίνακας 6.22)
- Από το πείραμα προετοιμασίας του υπολείμματος της αλκοολικής ζύμωσης των PPW θεωρήθηκε ποσοστιαία απόδοση σακχαροποίησης (αμύλου, κυτταρίνης) 86.8% και απόδοσης μετατροπής των ζυμάσιμων σακχάρων σε αιθανόλη 0.168g/g.
- Η θερμογόνος δύναμη για τα βιοκαύσιμα είναι 23 MJ/m³ για το Βιοαέριο, 38 MJ/L για το Βιοντίτζελ και 21.1 MJ/L για την Βιοαιθανόλη



Σχήμα 6.23. Εναλλακτικά σενάρια αξιοποίησης στερεών αποβλήτων ζυθοποιίας

Παρατηρείται ότι από πλευράς ενεργειακής αξιοποίησης η βέλτιστη επιλογή ενδέχεται να είναι η γραμμή παραγωγής να επικεντρώνεται μόνο στην παραγωγή Βιοαερίου. Αυτό δικαιολογείται στο γεγονός ότι το Βιοαέριο έχει αρκετά μεγάλη θερμογόνο δύναμη και οι μείωση παραγωγής του επιφέρει σημαντική επίδραση στο τελικό ενεργειακό περιεχόμενο. Εδώ είναι χρήσιμο να τονιστεί ότι το ενεργειακό περιεχόμενο του Βιοαερίου ποικίλλει ανάλογα με το ποσοστό περιεκτικότητας σε Μεθάνιο και θα ήταν χρήσιμη η μελέτη της ακριβής σύστασης του αερίου για πιο ασφαλή συμπεράσματα. Σε ότι αφορά την μείωση του όγκου του τελικού υπολείμματος η βέλτιστη επιλογή είναι ο συνδυασμός αλκοολικής ζύμωσης μαζί με την αναερόβια χώνευση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε το δυναμικό παραγωγής βιοαερίου προεπεξεργασμένων ή μη υποστρώματων εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας και στερεών αποβλήτων βιομηχανίας πατάτας με χρήση πειραματικής διάταξης στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Ως προς τη μεθοδολογία αποδείχθηκε ότι ήταν δυνατό να ληφθούν ακριβή, αξιόπιστα και επαναλήψιμα αποτελέσματα.

Πιο συγκεκριμένα, από τα πειράματα μέτρησης του δυναμικού παραγωγής βιοαερίου προσδιορίστηκε ο βέλτιστος λόγος VS ιλύς/ VS υποστρώματος για την αναερόβια χώνευση. Για τους λόγους αυτούς υπολογίστηκε ότι το δυναμικό παραγωγής βιοαερίου των εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας ήταν 364.0 ± 6.9 mL/g για λόγο VS ιλύς/ VS υποστρώματος = 4.95, των εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας απαλλαγμένων από λίπη 242.5 ± 10.6 mL/g για λόγο VS ιλύς/ VS υποστρώματος = 4.82, και του υπολείμματος της αλκοολικής ζύμωσης εξαντλημένων σπόρων ζυθοποιίας απαλλαγμένων από λίπη 167.5 ± 38.9 mL/g για λόγο VS ιλύς/ VS υποστρώματος = 3.55.

Ανάλογα, για τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας προέκυψαν τα ακόλουθα: το δυναμικό παραγωγής βιοαερίου τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας ήταν 291.6 ± 57.8 mL/g και για το υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης στερεών αποβλήτων βιομηχανίας πατάτας ήταν 120 ± 16.5 mL/g.

Παρατηρείται ότι το δυναμικό παραγωγής βιοαερίου και στους εξαντλημένους κόκκους ζυθοποιίας και στα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας, για κάθε πειραματική διεργασία που υπεβλήθησαν (αφαίρεση λιπών ή αλκοολικής ζύμωσης ή και συνδυασμός των προηγούμενων), μειώνεται. Ιδιαίτερα, η διεργασία της ενζυμικής υδρόλυσης και αλκοολικής ζύμωσης οδήγησε σε υπολείμματα τα οποία είχαν σημαντικά χαμηλότερο δυναμικό παραγωγής βιοαερίου (μεγαλύτερο από 50%). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην απομάκρυνση των υδατανθράκων κατά την ενζυμική υδρόλυση, συστατικών με υψηλή αναερόβια βιοαποικοδομησιμότητα και δυναμικό παραγωγής βιοαερίου.

Όσον αφορά την κινητική της παραγωγής βιοαερίου, η προεπεξεργασία της απομάκρυνσης των λιπαρών ουσιών και η ενζυμική υδρόλυση ακολουθούμενη από την αλκοολική ζύμωση μείωσαν τη σταθερά της κινητικής σε σχέση με την αναερόβια χώνευση της ανεπεξεργαστης πρώτης ύλης. Όσο αφορά τους λόγους VS ιλύς/ VS υποστρώματος παρατηρήθηκε ότι και για τις δύο ανεπεξεργαστες πρώτες ύλες η αύξηση του λόγου οδηγεί σε μείωση της κινητικής.

Κατά τη μελέτη της σύστασης των χωνευμάτων, παρατηρήθηκε ότι οι υπολειμματικές οργανικές ουσίες στην υγρή φάση ήταν σε πολύ μικρές ποσότητες, υποδεικνύοντας ότι ελέγχων στάδιο κατά την αναερόβια αποικοδόμηση είναι η υδρόλυση της στερεής φάσης. Επιπλέον, οι περιεχόμενοι υδατάνθρακες για κάθε υπόστρωμα και σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν είχαν μεγάλα ποσοστά αποικοδόμησης. Το ποσοστό αποικοδόμησης των οργανικών στερεών μειώθηκε κατά περίπου 10% και για τους εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας όταν είχαν απομακρυνθεί οι λιπαρές ουσίες και 21% όταν είχε απομακρυνθεί και μέρος των υδατανθράκων. Η επίδραση αυτή μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι με τις προαναφερόμενες διεργασίες απομακρύνθηκαν συστατικά με υψηλή βιοαποικοδομησιμότητα και κατά συνέπεια στα προκύπτοντα υποστρώματα αυξάνεται το σχετικό ποσοστό των δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων ουσιών.

Όσον αφορά τη Λιγνίνη, παρατηρήθηκε ότι η ενζυμική προκατεργασία και η αλκοολική ζύμωση μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας της Λιγνίνης και για τα δύο υποστρώματα.

Επίσης από την ανάλυση της περιθλασης ακτίνων Χ η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης δείχνει να μειώνεται σε κάθε πρόσθετο στάδιο επεξεργασίας.

Τέλος, εξετάζοντας εναλλακτικά ενεργειακά σενάρια η παραγωγή μόνο βιοαερίου φαίνεται να είναι η βέλτιστη επιλογή και όσο αφορά τους εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας αλλά και όσο αφορά τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας. Βέβαια, για την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων θα πρέπει να εκπονηθεί αναλυτική τεχνικο-οικονομική μελέτη. Όσο αφορά την ελάχιστη δυνατή ποσότητα του τελικού όγκου υπολείμματος η βέλτιστη επιλογή φαίνεται να είναι ο συνδυασμός αφαίρεσης λιπαρών ουσιών μαζί με αναερόβια χώνευση για τους εξαντλημένους σπόρους ζυθοποιίας και ο συνδυασμός αλκοολικής ζύμωσης μαζί με αναερόβια χώνευση για τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας.

Συμπερασματικά, τόσο οι εξαντλημένοι σπόροι ζυθοποιίας, όσο και τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας πατάτας συνιστούν βιοαπόβλητα τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν προς την κατεύθυνση παραγωγής βιοκαυσίμων. Σε κάθε περίπτωση η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι με σημαντικό ενεργειακό δυναμικό.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] S.N. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai, Production of first- and second-generation biofuels: a comprehensive review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14 (2) (2010) 578–597.
- [2] S. Akhlaghi, U.W. Gedde, M.S. Hedenqvist, M.T.C. Brana, M. Bellander, Deterioration of automotive rubbers in liquid biofuels: a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 43 (2015) 1238–1248.
- [3] P. Morone, L. Cottoni, Biofuels: technology, economics, and policy issues, in: Chapter 4 in *Handbook of Biofuels Production*, second ed., Elsevier, Duxford, UK, 2016, pp. 61–83.
- [4] P. Champagne, Biomass, in: Chapter 9 in *Future Energy*, Elsevier Ltd., London, UK, 2008, pp. 151–170
- [5] J.C. Escobar, E.S. Lora, O.J. Venturini, E.E. Yáñez, E.F. Castillo, O. Almazan, Biofuels: environment, technology and food security, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 13 (2009) 1275–1287.
- [6] C.H.B. Cruz, G.M. Souza, L.A.B. Cortez, Biofuels for transport, in: Chapter 11 in *Future Energy*, second ed., Elsevier Ltd. London, UK, 2014, pp. 215–244
- [7] A.L. Demain, M.A. Báez-Vásquez, Chapter 14: Biofuels of the present and the future, in: *New and Future Developments in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2013, pp. 325–370.
- [8] I.L. Garcí'a, Feedstocks and challenges to biofuel development, in: Chapter 5 in *Handbook of Biofuels Production*, second ed., Elsevier, Duxford, UK, 2016, pp. 85–118.
- [9] M. Guo, W. Song, J. Buhain, Bioenergy and biofuels: history, status, and perspective, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 42 (2015) 712–725.
- [10] C. Du, X. Zhao, D. Liu, C.S.K. Lin, K. Wilson, R. Luque, J. Clark, Introduction: an overview of biofuels and production technologies, in: Chapter 1 in *Handbook of Biofuels Production*, second ed., Elsevier, Duxford, UK, 2016, pp. 3–12.
- [11] M.Y. Noraini, H.C. Ong, M.J. BAXrul, W.T. Chong, A review on potential enzymatic reaction for biofuel production from algae, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 39 (2014) 24–34.
- [12] G.T. Ang, K.T. Tan, K.T. Lee, Recent development and economic analysis of glycerol-free processes via supercritical fluid transesterification for biodiesel production, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 31 (2014) 61–70.
- [13] B.F. Towler, Ethanol, biodiesel, and biomass, in: Chapter 12 in *the future of energy*, 2014, pp. 257–271.
- [14] Thrän D, Seiffert M, Müller-Langer F, Plättner A and Vogel A (2007) Möglichkeiten

einer europäischen Biogaseinspeisungsstrategie, Studie im Auftrag der Fraktion Die Grünen/B90 im Deutschen Bundestag, des Fachverband Biogas e.V. und der StAXtwerke Aachen (STAWAG), Institut für Energetik und Umwelt gGmbH (IE), Leipzig, Germany.

[15] Colleran E. (1991a) Application of Anaerobic Bacteria to Wastewater Treatment and Energy Recycling. Winter lecture series, the Institute of Engineers of Ireland, November 1991.

[16] Colleran E. (1991b) The design and performance of modern anaerobic digesters. Proceedings of First Irish Environmental Engineering Conference, University College Cork, edited by GK Keily, EJ McKeogh and JPJ O’Kane, March 1991.

[17] McCarty P.L. (1981) One hundred years of anaerobic treatment. Proceedings of Second International Symposium on Anaerobic Digestion, Travemunde, Germany.

[18] Pfeiffer J.T. (1979) Anaerobic digestion processes. Proceedings of First International Symposium on Anaerobic Digestion, University College Cardiff.

[19] Noone G.P. (1990) The treatment of domestic wastewaters. In: Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology. Critical Reports on Applied Chemistry, Volume 31, edited by Andrew Wheatley. Amsterdam: Elsevier.

[20] Zeikus J.G. (1979) Microbial populations in digesters. Proceedings of First International Symposium on Anaerobic Digestion, University College Cardiff.

[21] Eckenfelder W.W., Patoczka J.B. and Pulliam G.W. (1988) Anaerobic versus aerobic treatment in the USA. Proceedings of Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion, Bologna, Italy.

[22] Casey T.J. (1981) Developments in Anaerobic Digestion. Lecture given to the Institute of Engineers of Ireland, April and 1981.

[23] Archer D.B. and Kirsop B.H. (1990) The microbiology and control of anaerobic digestion. In: Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology. Critical Reports on Applied Chemistry, Volume 31, edited by Andrew Wheatley. Amsterdam: Elsevier.

[24] Sugrue K., Kiely G. and McKeogh E. (1992) A pilot scale study of anaerobic digestion of a mixture of municipal sewage and industrial sludges. Water Sci. Technol. 26: 2465–68.

[25] WPCF (Water Pollution Control Federation) (1987) Anaerobic Sludge Digestion, Manual of Practice No. 16, second edition, Alexandria, VA, USA.

[26] Wheatley A.D. (1990) Anaerobic digestion: industrial wastewater treatment. In: Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology. Critical Reports on Applied Chemistry, Volume 31, Edited by Andrew Wheatley. Amsterdam: Elsevier.

- [27] Vochten P., Schowanek D. and Verstrate W. (1988) Aerobic versus anaerobic wastewater treatment 2. Proceedings of Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion, Bologna, Italy.
- [28] Van Velsen A.F.M. and Lettinga G. (1979) Effect of feed composition on digester performance. Proceedings of First International Symposium on Anaerobic Digestion, University College Cardiff.
- [29] Nizami A.S. and Murphy J.D. (2010) What type of digester configurations should be employed to produce biomethane from grass silage? *Renewable Sustain. Energy Rev.* 14: 1558–68.
- [30] Nizami A.S., Orozco A., Groom E., Diertrich B. and Murphy J.D. (2011b) How much gas can we get from grass? *Applied Energy*, 92: 783–790.
- [31] Hobson P.N. (1990) The treatment of agricultural wastes. In: *Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology. Critical Reports on Applied Chemistry, Volume 31*, edited by Andrew Wheatley. Amsterdam: Elsevier.
- [32] Murphy J.D., Braun R., Weiland P. and Wellinger A. (2011) Biogas from Crop Digestion, IEA Bioenergy Task 37. Available from: <http://www.iea-biogas.net/> (accessed September 2011).
- [33] Thamsiriroj T. and Murphy J.D. (2010) Difficulties associated with mono-digestion of grass as exemplified by commissioning a pilot scale digester. *Energy and Fuels* 24: 4459–69.
- [34] Steffen R, Szolar O and Braun R (1998) Feedstocks for Anaerobic Digestion.
- [35] Reinold, M.R. *Manual practico de cervejaria*, 1st ed. AXen Editera e Comunicacoes, Ltda, Sao Paulo, 1997, p. 214.
- [36] Berto D. Panorama do mercAAdo de bebidas. Cerveja, abebida alcoolica mais consumida no pais. *Food Ingredient*. 2003,23,36-39.
- [37] Kendal, N.T., 1994. Barley and malt. in: Hardwick, W.A. (Ed.), *Handbook of Brewing*. Marcel Dekker, New York, pp. 109–120.
- [38] Meussdoerffer, F. & Zarnkow, M. (2009). Starchy Raw Materials. In: H.M. Eßlinger (Editor), *Handbook of Brewing. Processes, Technology, Markets* (pp. 43-83). NW: Wiley-VCH.
- [39] Kunze, W. (2004). *Technology Brewing and Malting*. 3rd ed, Germany: VLB. Łaba, W., Piegza, M. & Kawa-Rygielska, J. (2016). Evaluation of brewer’s spent
- [40] Tschope, E.C., 2001. *Microcervejarias e cervejarias. a histo’ria, a arte e a tecnologia*, first ed. Aden Editora e Comunicac,oes Ltda, Sa’o Paulo. p.223

- [41] Venturini Filho, W.G., Cereda, M.P., 2001. Cerveja. in: Almeida Lima, U., Aquarone, E., Borzani, W., Schimidell, W. (Eds.), *Biotecnologia*
- [42] Linko, M., Haikara, A., Ritala, A., Penttilä, M., 1998. Recent advances in the malting and brewing industry. *Journal of Biotechnology* 65, 85–98. grain as a substrate for production of hydrolytic enzymes by keratinolytic bacteria. *J Chem Technol Biotechnol*. DOI 10.1002/jctb.5134.
- [43] Townsley, P.M., 1979. Preparation of commercial products from brewer's waste grain and trub. *MBAA Technical Quarterly* 16, 130–134.
- [44] Mussatto S.I.; Dragone G.; Roberto I.C. Brewers' spent grain: generation, characteristics, and potential applications. *J. Cereal Sci.* 2006,43,1-14.
- [45] Valverde, P. (1994). Barley spent grain and its future. *Cerveza y Malta*, 122, 7-26.
- [46] Kanauchi O.; Mitsuyama K.; Araki Y. Development of a functional germinated barley foodstuff from brewers' spent grain for the treatment of ulcerative colitis. *Am. Soc. Brew. Chem.* 2001, 59, 59-62.
- [47] Santos, M.; Jimenez, J.J.; Bartolome, B.; Gomez-Cordoves, C; Del Nozal, M.J. Variability of brewers' spent grain within a brewery. *Food Ckem.* 2003, 80, 17-21.
- [48] Mussatto S.I.; Roberto I.C. Acid hydrolysis and fermentation of brewers' spent grain to produce xylitol. *J. Sci.Food Agric.* 2005, 85, 2453-2460.
- [49] Serena, A.; Knudsen, K.E.B. Chemical and physicochemical characterisation of co-products from the vegetable food and agro industries. *Anim. Feed Sci. Technol.* 2007,139,109-124.
- [50] Xiros, C; Topakas, E.; Katapodis, P.; Christakopoulos, P. Hydrolysis and fermentation of brewer's spent grain by *Neurospora crassa*. *Bioresour. Tedimi.* 2008, 99, 5427-5435.
- [51] Huige, N.J. Brewery by-products and effluents, in: *Handbook of brewing*, Hardwick, W.A. (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1994, pp. 501-550.
- [52] Macleod A.M. The physiology of malting in: *Brewing Science*, Pollock, J.R.A. (Ed.), AcAXemic Press, New York, 1979, pp. 145-232.
- [53] Pomeranz, Y.; Dikeman E. From barley to beer - a mineral study. *Brewers Dig.* 1976,51,30-32.
- [54] Dung, N.N.X.; Manh, L.H.; Uder, P. Tropical fibre sources for pigs- digestibility, digesta retention and estimation of fibre digestibility in vitro. *Anim. Feed Sci. Technol.* 2002,102,109-124.
- [55] Yaakugh, I.D.I.; Tegbe, T.S.B.; Olorunju, S.A.S.; AXuku, A.O. Replacement value of brewers' dried grain for maize on performance of pigs. *J. Sci. Food Agnc.* 1994,66,465-471.

- [56] Kaur V.I.; Saxena P.K. Incorporation of brewery waste in supplementary feed and its impact on growth in some carps. *Bioresour. Technol.* 2004, 91,101- 104.
- [57] Muzinic L.A.; Thompson K.R.; Morris A.; Webster C.D.; Rouse D.B.; Manomaitis L. Partial and total replacement of fish meal with soybean meal and brewers' grain with yeast in practical diets for Australian red claw crayfish *Cherax quadricarinatus*. *Aquaculture* 2004,230, 359-376.
- [58] Hassona H.Z. High fibre brewer's spent grains and its effect on lipid metabolism in rats. *Die Nahrung* 1993,37, 576-582.
- [59] Okamoto H.; Sato K.; Yagi N.; Inoue M.; Yamasaki S.; Ishida S.; Shibata J. Development of production process of charcoal bricks from spent grain. *Kagaku Kogaku Ronbun.* 2002,28,137-142.
- [60] Russ, W.; Mortel, H.; Meyer-Pittroff, R. Application of spent grains to increase porosity in bricks. *Constr. Build. Mater.* 2005,19,117-126.
- [61] Ishiwaki, N., Murayama, H., Awayama, H., Kanauchi, O., Sato, T., 2000. Development of high value uses of spent grain by fractionation technology. *MBAA Technical Quarterly* 37, 261–265.
- [62] Chiang, P.C., Chang, P., You, J.H., 1992. Innovative technology for controlling VOC emissions. *Journal of Hazardous Materials* 31, 19–28.
- [63] Schildbach, R., Ritter, W., Schmithals, K., Burbidge, M., 1992. New developments in the environmentally safe disposal of spent grains and waste kieselguhr from breweries, *Proceedings of the Convention—Institute*
- [64] Wang, D., Sakoda, A., Suzuki, M., 2001. Biological efficiency and nutritional value of *Pleurotus ostreatus* cultivated on spent beer grain. *Bioresource Technology* 78, 293–300.
- [65] Aikat, K., & Bhattacharyya, B. C. (2000). Protease extraction in solid state fermentation of wheat bran by a local strain of *Rhizopus oryzae* and growth studies by the soft gel technique. *Process Biochemistry*, 35(9), 907-914.
- [66] Chou, C. C. (1995). Mycelial propagation and enzyme production in koji prepared with *Aspergillus oryzae* on various rice extrudates and steamed rice. *Journal of fermentation and bioengineering*, 79(5), 509-512.
- [67] Brányik, T., Vicente, A. A., Cruz, J. M., & Teixeira, J. A. (2001). Spent grains—a new support for brewing yeast immobilisation. *Biotechnology Letters*, 23(13), 1073-1078.
- [68] Brányik, T., Vicente, A., Cruz, J. M., & Teixeira, J. (2002). Continuous primary beer fermentation with brewing yeast immobilized on spent grains. *Journal of the Institute of Brewing*, 108(4), 410-415.

- [69] Brányik, T., Vicente, A., Oliveira, R., & Teixeira, J. (2004). Physicochemical surface properties of brewing yeast influencing their immobilization onto spent grains in a continuous reactor. *Biotechnology and bioengineering*, 88(1), 84-93.
- [70] Stamatelatou, K., & Antonopoulou, G. Lyberatos (2011). Production of biogas via anaerobic digestion. In *Handbook of Biofuels Production* (pp. 266-304). Woodhead Publishing.
- [71] Ezeonu, F. C., & Okaka, A. N. C. (1996). Process kinetics and digestion efficiency of anaerobic batch fermentation of brewer's spent grains (BSG). *Process Biochemistry*, 31(1), 7-12.
- [72] Okamoto H.; Kitagawa Y.; Minowa T.; Ogi T. Thermal-catalytic conversion of high moisture spent grains to a gaseous fuel. *MBAA Technical Quarterly* 1999,36,239-241.
- [73] Petricek, L., & Fort, V. (1998). Process for manufacture of biogas by anaerobic digestion of raw material of organic origin. In Patent Number 96-3441 283228, Accession Number AN 1998: 635917, Czech Republic.
- [74] Pesta, G., Meyer-Pittroff, R., & Russ, W. (2007). Utilization of whey. In *Utilization of by-products and treatment of waste in the food industry* (pp. 193-207). Springer, Boston, MA.
- [75] Surroop, D., & Bégué, O. D. (2012). Investigating the Potential of Using Biogas in Cooking Stove in Rodrigues. *Biogas Production: Pretreatment Methods in Anaerobic Digestion*, 229-258. xWorld Energy Council (2010) Survey of Energy Resources, Executive Summary. WEC, London, UK.
- [76] Khanal, S.K. (2008). Environmental Factors. In: S.K. Khanal (Editor), *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production. Principles and Applications* (pp. 43-63). USA: Wiley-Blackwell.
- [77] Malakhova, D. V., Egorova, M. A., Prokudina, L. I., Netrusov, A. I., & Tsavkelova, E. A. (2015). The biotransformation of brewer's spent grain into biogas by anaerobic microbial communities. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 31(12).
- [78] Tewelde, S., Eyalarasan, K., Radhamani, R., & Karthikeyan, K. (2012). Biogas production from co-digestion of brewery wastes [BW] and cattle dung [CD]. *Int. J. Latest Trends Agric. Food Sci*, 2(2), 90-93.
- [79] Bochmann, G., Drogg, B., & Fuchs, W. (2015). Anaerobic digestion of thermal pretreated brewers' spent grains. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(4), 1092-1096.
- [80] Ortner, M., Drogg, B., Stoyanova, E. & Bochmann, G. (2013). Industrial residues for biomethane production. In: N.E. Korres, P. O'Kiely, J.A.H. Benzie & J.S. West (Eds.),

Bioenergy Production by Anaerobic Digestion: Using agricultural biomass and organic wastes, (pp. 111-135). USA, NY: Routledge.

[81] Lorenz, H., Fischer, P., Schumacher, B. & Adler, P. (2013). Current EU-27 technical potential of organic waste streams for biogas and energy production. *Waste Management*, 33 (11), 2434-2448.

[82] Schieber, A., Stintzing, F. C., & Carle, R. (2001). By-products of plant food processing as a source of functional compounds—recent developments. *Trends in Food Science & Technology*, 12(11), 401-413.

[83] Guechi, E. K., & Hamdaoui, O. (2016). Sorption of malachite green from aqueous solution by potato peel: kinetics and equilibrium modeling using non-linear analysis method. *Arabian journal of chemistry*, 9, S416-S424.

[84] Wu, D. (2016). Recycle technology for potato peel waste processing: A review. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 103-107.

[85] Izmirlıoglu, G., & Demirci, A. (2012). Ethanol production from waste potato mash by using *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Sciences*, 2(4), 738-753.

[86] Chintagunta, A. D., Jacob, S., & Banerjee, R. (2016). Integrated bioethanol and biomanure production from potato waste. *Waste management*, 49, 320-325.

[87] Liang, S., & McDonald, A. G. (2014). Chemical and thermal characterization of potato peel waste and its fermentation residue as potential resources for biofuel and bioproducts production. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(33), 8421-8429.

[88] Anastopoulos, I., & Kyzas, G. Z. (2014). Agricultural peels for dye adsorption: a review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids*, 200, 381-389.

[89] Afsar, N., Özgür, E., Gürkan, M., Akköse, S., Yücel, M., Gündüz, U., & Eroglu, I. (2011). Hydrogen productivity of photosynthetic bacteria on dark fermenter effluent of potato steam peels hydrolysate. *international journal of hydrogen energy*, 36(1), 432-438.

[90] Panagiotopoulos, I. A., Karaoglanoglou, L. S., Koullas, D. P., Bakker, R. R., Claassen, P. A., & Koukios, E. G. (2015). Technical suitability mapping of feedstocks for biological hydrogen production. *Journal of Cleaner Production*, 102, 521-528.

[91] Da Silva Batista, M., Guimarães, C. O., Marra, L. C., & Maloney, M. L. (2015). Bio-oil production from waste potato peel and rice hush. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, 19(1), 220-227.

[92] https://gr.coca-colahellenic.com/media/2906/tsakiris_csr_2015-10.pdf

[93] https://energypedia.info/wiki/Greece_Energy_Situation

- [94] Achinas, S., Achinas, V., & Euverink, G. J. W. (2017). A technological overview of biogas production from biowaste. *Engineering*, 3(3), 299-307.
- [95] Achinas, S., Li, Y., Achinas, V., & Euverink, G. J. W. (2019). Biogas potential from the anaerobic digestion of potato peels: Process performance and kinetics evaluation. *Energies*, 12(12), 2311.
- [96] Parawira, W., Murto, M., Zvauya, R., & Mattiasson, B. (2004). Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves. *Renewable Energy*, 29(11), 1811-1823.
- [97] Liang, S., & McDonald, A. G. (2015). Anaerobic digestion of pre-fermented potato peel wastes for methane production. *Waste management*, 46, 197-200.
- [98] Jacob, S.; Chintagunta, A. D.; Banerjee, R. (2016) Selective Digestion of Industrial Potato Wastes for Efficient Biomethanation: A Sustainable Solution for Safe Environmental Disposal. *Int. J. of Environ. Sci. Technol.*, 13, 2363-2374
- [99] Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., ... & Van Lier, J. B. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water science and technology*, 59(5), 927-934.
- [100] Barampouti, E. M., Mai, S., Malamis, D., Moustakas, K., & Loizidou, M. (2019). Liquid biofuels from the organic fraction of municipal solid waste: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 110, 298-314.
- [101] Flach B, Lieberz S, Rondon M, Williams B, Teike C. EU-28 biofuels annual 2015. Report. Washington, DC: USDA Foreign Agricultural Service; 2015 Jul. Report No.: NL5028.
- [102] ΛΑΓΗΕ: <http://www.lagie.gr/systema-eggyimenon-timon/ape-sithya/miniaia-deltia-eidikoy-logariasmyoy-ape-sithya/>
- [103] <https://www.iea.org/search/charts?q=biogas>
- [104] Massimi, L., Giuliano, A., Astolfi, M. L., Congedo, R., Masotti, A., & Canepari, S. (2018). Efficiency evaluation of food waste materials for the removal of metals and metalloids from complex multi-element solutions. *Materials*, 11(3), 334.
- [105] Segal L., Creely JJ., Martin AE., Conrad CM, "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Text Res J* 29, no 10: 786-794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>.

[106] Teater C., Yue Z., MacLellan J., Liu Y., Liao W. “Assessing Solid Digestate from Anaerobic Digestion as Feedstock for Ethanol Production”. *Bioresource Technology* 102, no 2 (January 2011): 1856-62. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.099>.