



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

# Ανάπτυξη Τεχνολογίας Ηλεκτροζύμωσης: Συνδυασμός Μικροβιακών Ηλεκτρολυτικών Κυψελίδων και Αναερόβιας Χώνευσης

Διπλωματική Εργασία

Αρβανιτάκης Γεώργιος

Επιβλέπων: Λυμπεράτος Γεράσιμος, Καθηγητής

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2022



# Πρόλογος

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας φτάνει στο τέλος ο κύκλος των προπτυχιακών σπουδών μου. Το περασμένο έτος, κατά την ενασχόλησή μου με την εργασία αυτή έλαβα πολύτιμες εμπειρίες και γνώσεις στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Για αυτόν τον λόγο αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όσους συνέβαλαν στο έργο αυτό. Αρχικά, ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο, επιβλέποντα της εργασίας, ο οποίος μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με αυτό το σύγχρονο, επίκαιρο και ευρύ θέμα. Επιπλέον, ευχαριστώ την μεταδιδάκτορα Ασημίνα Τρεμούλη, η οποία με τις γνώσεις και την εμπειρία της συνεισέφερε τα μέγιστα στην ανάπτυξη και την αξιολόγηση της πορείας των πειραμάτων. Κυρίως, ευχαριστώ τον υποψήφιο διδάκτορα Γεράσιμο Κανέλλο, ο οποίος ήταν συνεχώς παρών, για οτιδήποτε χρειαζόμουν, στο εργαστήριο ή τη συγγραφή, και χωρίς την όρεξη και την προθυμία του οποίου η εργασία αυτή θα ήταν εντελώς διαφορετική. Ευχαριστίες οφείλω, επίσης, και στο υπόλοιπο προσωπικό του Εργαστηρίου, καθώς και στους συμφοιτητές και τις συμφοιτήτριες με τους οποίους εργαζόμασταν παράλληλα για τις διπλωματικές μας εργασίες στο Εργαστήριο, οι οποίοι συνολικά δημιουργούσαν ένα πολύ φιλικό και υγιές περιβάλλον εργασίας και ένα κλίμα αλληλοβοήθειας για οποιαδήποτε καθημερινή ανάγκη προέκυπτε. Ειδικότερα, ευχαριστώ την Αντιγόνη Σταμέλου για την άψογη συνεργασία μας στις κοινές μετρήσεις της τροφοδοσίας κατά τους πρώτους πειραματικούς κύκλους. Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου που με στηρίζει ανελλιπώς με κάθε τρόπο, καθώς και τους φίλους μου, για τη συνεχή τους συμπαράσταση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.



# Περίληψη

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η πειραματική διερεύνηση των δυνατοτήτων της τεχνολογίας ηλεκτροζύμωσης, η οποία περιλαμβάνει τον συνδυασμό της αναερόβιας χώνευσης με την τεχνολογία των μικροβιακών ηλεκτρολυτικών κυψελίδων στον ίδιο βιοαντιδραστήρα, αποσκοπώντας στη βελτίωση της ποιότητας της υγρής εκροής και την ενίσχυση της παραγωγής βιοενέργειας από υγρά οργανικά απόβλητα, σε σχέση με την αναερόβια χώνευση. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα και συγκεκριμένα σε δύο όμοιους βιοαντιδραστήρες όγκου 2L, στον έναν εκ των οποίων λάμβανε χώρα αναερόβια χώνευση, ενώ στον άλλον εμβαπτίστηκαν ηλεκτρόδια τσόχας άνθρακα, επιφάνειας 30cm<sup>2</sup>. Μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων εφαρμόστηκε διαφορά δυναμικού 1 Volt, με στόχο να ευνοηθεί η οξείδωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου στην άνοδο και η αναγωγή του παραγόμενου CO<sub>2</sub> σε CH<sub>4</sub> στην κάθοδο. Για την αξιολόγηση της τεχνολογίας ηλεκτροζύμωσης, διεξήχθησαν κύκλοι πειραμάτων σε λειτουργία draw-fill, με δύο απόβλητα με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Το πρώτο ήταν η ενεργός ιλύς, της οποίας η αναερόβια χώνευση αποτελεί τυπική μέθοδο διαχείρισης, και η οποία εξετάστηκε σε HRT 20, 15 και 10 ημέρες (OLR 1,1, 1,7 και 2,9 gCOD/(L · d)), και με την οποία η διάταξη ηλεκτροζύμωσης πέτυχε παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων βιοαερίου (έως και 26%), και βιομεθανίου (έως και 40%) και μεγαλύτερης έκτασης απομάκρυνση άνθρακα (έως και 13%) και αζώτου (έως και 12%), δείχνοντας ότι η εφαρμογή δυναμικού μπορεί να ελαττώσει τον χρόνο παραμονής στο μισό (από τις 20 στις 10 ημέρες). Η επιπρόσθετη ανάκτηση ενέργειας, με τη μορφή του επιπλέον βιομεθανίου, αρκούσε για να υπερκαλύψει την επιπλέον παρεχόμενη ενέργεια στο σύστημα. Παρατηρήθηκε, μάλιστα, ότι με αύξηση του ρυθμού οργανικής φόρτισης, αυξάνεται τόσο η αποδιδόμενη από τη διάταξη ισχύς (σχεδόν κατά 400% στο τέλος του 3ου σε σχέση με του 2ου κύκλου), όσο και το προκύπτον ενεργειακό πλεόνασμα (379kJ/(d · m<sup>3</sup> · gCOD<sub>cons</sub>) σε HRT 10 ημέρες έναντι 226kJ/(d · m<sup>3</sup> · gCOD<sub>cons</sub>) σε HRT 15 ημέρες). Επιπλέον, στην πορεία των πειραμάτων παρατηρήθηκε μείωση των ωμικών αντιστάσεων του αντιδραστήρα. Η πειραματική παρατήρηση της ταχύτερης αποδόμησης του αποβλήτου επιβεβαιώθηκε και υπολογιστικά, καθώς πραγματοποιήθηκε προσαρμογή των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου ADM1 στα πειραματικά σημεία, από την οποία προέκυψαν μεγαλύτερες κινητικές σταθερές 1ης τάξης για την αποδόμηση των στερεών και την υδρόλυση, καθώς και ταχύτερες κινητικές Monod κατανάλωσης υποστρωμάτων στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης. Το δεύτερο απόβλητο ήταν απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου, το οποίο έχει μεγάλα ποσά διαλυτού οργανικού φορτίου, χαμηλό pH και περιέχει παρεμποδιστικές ενώσεις, όπως οι φαινολικές, και έτσι δεν είναι διαχειρίσιμο από την αναερόβια χώνευση, κάτι που επιβεβαιώνεται και πειραματικά, καθώς το pH και η παραγωγικότητα του αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης ελαττώθηκαν ραγδαία μετά τη συμπλήρωση 1 HRT. Ωστόσο, σε HRT 35 ημέρες το pH του αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης παρέμεινε σταθερό στο 7, η αποδόμηση του οργανικού φορτίου ήταν σημαντική καθ' όλη τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας (89% μέση απομάκρυνση διαλυτού και 63% ολικού COD), ενώ η παραγωγικότητα και περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο ήταν επίσης υψηλές (μέση παραγωγή 2,6 L/d με περιεχόμενο CH<sub>4</sub> 73%). Μετά από 82 ημέρες συνεχούς λειτουργίας, η διάταξη ηλεκτροζύμωσης απέκτησε να λειτουργήσει σε κατάσταση διαλείποντος έργου. Σε αυτόν τον κύκλο παρατηρήθηκε ότι, παρά μια μικρή ελάττωση που είχε προηγηθεί, λόγω διακυμάνσεων στην τροφοδοσία, το pH επανήλθε εντός των επιτρεπτών για την αναερόβια χώνευση τιμών, το οργανικό φορτίο καταναλώθηκε, ενώ η παραγωγή ρεύματος και βιοαερίου αυξήθηκε, δείχνοντας πως με τον κατάλληλο χρόνο παραμονής και βελτιώσεις στη διαμόρφωση του αντιδραστήρα, η τεχνολογία ηλεκτροζύμωσης είναι ικανή να διαχειριστεί μια τέτοια τροφοδοσία.



# Abstract

The purpose of this thesis is the experimental investigation of the electrofermentation technology potential, which includes the combination of anaerobic digestion with the technology of microbial electrolysis cells in the same bioreactor, aiming to the improvement of the quality of liquid effluent and the enhancement of bioenergy production from liquid organic waste, in relation to anaerobic digestion. The experiments are carried out on a laboratory scale, specifically in two identical bioreactors with a volume of 2L, in one of which anaerobic digestion took place, while in the other, carbon felt electrodes, with a surface area of 30cm<sup>2</sup>, were immersed. A potential of 1 Volt is applied between the two electrodes, with the aim of favoring the oxidation of the organic load of the waste at the anode and the reduction of the produced CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> at the cathode. To evaluate the electrofermentation technology, cycles of experiments are conducted at draw-fill operation, with two wastes with different characteristics. The first one was Waste Activated Sludge, for which anaerobic digestion is a standard management method, and which was tested at HRTs of 20, 15 and 10 days (OLR 1.1, 1.7 and 2.9 gCOD/(L · d)), and with which the electrofermentation setup achieved the production of higher amounts of biogas (up to 26%), and biomethane (up to 40%) and greater removal of carbon (up to 13%) and nitrogen (up to 12%), showing that the application of potential can reduce the hydraulic retention time in half (from 20 to 10 days). The additional energy recovery, in the form of the extra biomethane, was sufficient to more than cover the additional energy supplied to the system. It was observed, in fact, that by increasing the Organic Load Rate, both the power obtained by the reactor increases (almost by 400% at the end of the 3rd compared to the 2nd cycle), as well as the resulting energy surplus (379kJ/(d · m<sup>3</sup> · gCOD<sub>cons</sub>) at an HRT of 10 days vs. 226kJ/(d · m<sup>3</sup> · gCOD<sub>cons</sub>) at an HRT of 15 days). In addition, during the course of the experiments, a decrease in the ohmic resistances of the reactor was observed. The experimental observation of faster waste degradation was also confirmed computationally, as a fitting of the kinetic parameters of the ADM1 model to the experimental points was performed, resulting in larger 1st-order kinetic constants for solids disintegration and hydrolysis, as well as faster substrate uptake Monod kinetics for the electrofermentation reactor. The second feed was Two-Phase Olive Mill Wastewater, which has high amounts of soluble organic load, low pH and contains inhibitory compounds, such as phenols, and thus cannot be handled by anaerobic digestion, which is also confirmed experimentally, as the pH and the productivity of the anaerobic digestion reactor decreased rapidly after completion of 1 HRT. However, at an HRT of 35 days the pH of the electrofermentation reactor remained constant at 7, the degradation of the organic load was significant throughout the draw-fill operation (89% average removal of soluble and 63% of total COD), while biogas productivity and methane content were also high (average production 2.6 L/d with CH<sub>4</sub> content 73%). After 82 days of continuous operation, the electrofermentation reactor was let to operate in batch mode. In this cycle it was observed that, despite a small decrease of the pH that had preceded it, due to fluctuations in the feed, the pH returned within the acceptable values for anaerobic digestion, the organic load was consumed, while the current and biogas production increased, indicating that with the appropriate residence time and improvements in reactor configuration, the electrofermentation technology is capable of handling such a feed.





# Περιεχόμενα

Πρόλογος	i
Περίληψη	iii
Abstract	v
<b>1 Εισαγωγή</b>	<b>1</b>
1.1 Το ενεργειακό ζήτημα . . . . .	1
1.1.1 Ιστορική Αναδρομή . . . . .	1
1.1.2 Χρήση και Αποθέματα Πρωτογενούς Ενέργειας . . . . .	3
1.1.3 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας . . . . .	7
1.2 Βιομάζα και Βιοκαύσιμα . . . . .	10
1.2.1 Βιοαέριο . . . . .	11
1.3 Κυκλική οικονομία . . . . .	14
1.4 Αστικά Λύματα . . . . .	15
1.4.1 Προεπεξεργασία . . . . .	15
1.4.2 Πρωτοβάθμια επεξεργασία . . . . .	16
1.4.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία . . . . .	16
1.4.4 Τριτοβάθμια επεξεργασία . . . . .	17
1.4.5 Αναερόβια επεξεργασία περίσσειας ενεργού ιλύος . . . . .	17
1.5 Απόβλητα ελαιοτριβείου . . . . .	18
1.5.1 Παραγωγή αποβλήτων ελαιοτριβείου . . . . .	18
1.5.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις . . . . .	20
1.5.3 Μέθοδοι διαχείρισης . . . . .	20
1.6 Αναερόβια Χώνευση . . . . .	21
1.6.1 Στάδια της Αναερόβιας Χώνευσης . . . . .	21
1.6.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την Αναερόβια Χώνευση . . . . .	23
1.6.3 Πλεονεκτήματα και περιορισμοί . . . . .	27
1.6.4 Τεχνικές βελτίωσης απόδοσης στην Αναερόβια Χώνευση . . . . .	29
1.6.5 Παρακολούθηση διεργασίας . . . . .	30
1.6.6 Μοντελοποίηση διεργασίας . . . . .	32
1.7 Βιοηλεκτροχημικά Συστήματα . . . . .	33
1.7.1 Ιστορική αναδρομή . . . . .	34
1.7.2 Αρχή λειτουργίας . . . . .	34
1.7.3 Θερμοδυναμική . . . . .	35
1.7.4 Μικροοργανισμοί και ηλεκτρισμός . . . . .	37
1.7.5 Ηλεκτροχημικές απώλειες . . . . .	38
1.7.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων . . . . .	40
1.7.7 Συντελεστές απόδοσης φορτίου . . . . .	41

1.7.8	Χρήση ΜΗΚ για αναγωγή CO <sub>2</sub>	42
1.8	Τεχνολογία Ηλεκτροζύμωσης	43
<b>2</b>	<b>Πειραματικό Μέρος</b>	<b>44</b>
2.1	Πειραματική διάταξη	44
2.2	Πειραματική διαδικασία	45
2.2.1	Τροφοδοσία πειραματικών διατάξεων	45
2.2.2	Κύκλοι πειραμάτων	46
2.2.3	Εμβολιασμός των αντιδραστήρων	46
2.2.4	Εγκλιματισμός των ηλεκτροδίων	47
2.3	Αναλυτικές μέθοδοι	47
2.3.1	Μέτρηση pH	48
2.3.2	Μέτρηση ολικής αλκαλικότητας	48
2.3.3	Μέτρηση αγωγιμότητας	49
2.3.4	Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου	50
2.3.5	Μετρήσεις στερεών TS, VS, TSS, VSS	51
2.3.6	Μέτρηση διαλυτού ολικού οργανικού άνθρακα και διαλυτού ολικού αζώτου (TOC και TN)	54
2.3.7	Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα στερεών (TOC)	54
2.3.8	Μέτρηση ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN)	55
2.3.9	Προσδιορισμός περιεχόμενης υγρασίας στα στερεά	58
2.3.10	Μέτρηση αμμωνιακού αζώτου (NH <sub>3</sub> – N)	58
2.3.11	Μέτρηση Πτητικών Λιπαρών Οξέων (VFAs)	59
2.3.12	Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)	60
2.3.13	Προσδιορισμός σύστασης βιοαερίου με Αέρια Χρωματογραφία (GC)	61
2.3.14	Μέτρηση παραγόμενης ποσότητας βιοαερίου	62
2.3.15	Καταγραφή δυναμικού και ρεύματος	62
2.3.16	Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης και Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (LSV - EIS)	63
<b>3</b>	<b>Αποτελέσματα και Συζήτηση</b>	<b>65</b>
3.1	Πειράματα διαλείποντος έργου με συνθετική τροφοδοσία	65
3.1.1	pH	65
3.1.2	Ολική Αλκαλικότητα	66
3.1.3	Αγωγιμότητα	66
3.1.4	Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο	67
3.2	Επεξεργασία ενεργού ιλύος	68
3.2.1	pH	68
3.2.2	Ολική Αλκαλικότητα	68
3.2.3	Αγωγιμότητα	68
3.2.4	Συγκέντρωση Στερεών	69
3.2.5	Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο	71
3.2.6	Πτητικά Λιπαρά Οξέα	72
3.2.7	Συγκέντρωση Άνθρακα	73
3.2.8	Συγκέντρωση Αζώτου	75
3.2.9	Παραγωγή και Σύσταση Παραγόμενου Βιοαερίου	77
3.2.10	Καταγραφή ρεύματος	79
3.2.11	Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός	81
3.2.12	Προσαρμογή μοντέλου ADM1	83
3.3	Επεξεργασία αποβλήτων διφασικού ελαιοτριβείου σε HRT=20d	86

3.4	Επεξεργασία αποβλήτων διφασικού ελαιοτριβείου σε HRT=32d . . . . .	88
3.4.1	pH . . . . .	88
3.4.2	Ολική αλκαλικότητα . . . . .	89
3.4.3	Αγωγιμότητα . . . . .	89
3.4.4	Συγκέντρωση στερεών . . . . .	89
3.4.5	Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο . . . . .	91
3.4.6	Συγκέντρωση Αζώτου . . . . .	92
3.4.7	Παραγωγή και Σύσταση Παραγόμενου Βιοαερίου . . . . .	93
3.4.8	Καταγραφή ρεύματος . . . . .	93
3.4.9	Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός . . . . .	95
<b>4</b>	<b>Συμπεράσματα και Προτάσεις</b>	<b>97</b>
4.1	Συμπεράσματα . . . . .	97
4.2	Προτάσεις . . . . .	98
<b>A'</b>	<b>Σύσταση Διαλυμάτων Ιχνοστοιχείων</b>	<b>99</b>
<b>B'</b>	<b>Δομή μοντέλου ADM1</b>	<b>100</b>
	<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>107</b>

# Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Προσεγγιστικά μερίδια της παγκόσμιας κατανάλωσης καυσίμων από το 1000 π.Χ. έως το 2000 μ.Χ. . . . .	2
1.2	Συσχέτιση του Δείκτη Ανθρώπινης Ανάπτυξης σε σχέση με τη μέση ετήσια κατά κεφαλήν κατανάλωση ενέργειας το έτος 2000. . . . .	3
1.3	Παγκόσμιο ενεργειακό μίγμα κατά το διάστημα 1995-2020 (ποσά ενέργειας ανά πηγή) .	4
1.4	Παγκόσμιο ενεργειακό μίγμα κατά το διάστημα 1995-2020 (ποσοστά πηγών ενέργειας) .	4
1.5	Λόγος αποθεμάτων προς ετήσια παραγωγή ορυκτού άνθρακα . . . . .	5
1.6	Λόγος αποθεμάτων προς ετήσια παραγωγή πετρελαίου . . . . .	5
1.7	Λόγος αποθεμάτων προς ετήσια παραγωγή φυσικού αερίου . . . . .	5
1.8	Εξέλιξη τιμής αργού πετρελαίου (1861-2020) . . . . .	5
1.9	Εξέλιξη τιμής φυσικού αερίου (2003-2020) . . . . .	6
1.10	Εκπομπές και συγκεντρώσεις CO <sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα από το (1751-2021) . . . . .	6
1.11	Μέση θερμοκρασία της επιφάνειας της γης (1980-2021) . . . . .	6
1.12	Εγκατεστημένη ισχύς διαφορετικών ΑΠΕ το διάστημα 2016-2021 και νέες εγκαταστάσεις ΑΠΕ το 2021 . . . . .	8
1.13	Ετήσια απόδοση ενέργειας φωτοβολταϊκών ανά kW εγκατεστημένης ισχύος . . . . .	9
1.14	Αιολικό δυναμικό στην Ελλάδα . . . . .	9
1.15	Πυκνότητα ισχύος διαφόρων πηγών ενέργειας . . . . .	9
1.16	Διακύμανση φορτίου συστήματος μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας εντός 24ώρου . . . .	10
1.17	Δυναμικότητα εγκαταστάσεων βιοαερίου παγκοσμίως (2000-2016) . . . . .	12
1.18	Πρωτογενής ενέργεια από βιοαέριο στην ΕΕ (1991-2015) . . . . .	12
1.19	Πρώτες ύλες για παραγωγή βιοαερίου . . . . .	13
1.20	Αριθμός μονάδων παραγωγής βιοαερίου στις χώρες της ΕΕ . . . . .	13
1.21	Πρωτογενής ενέργεια από βιοαέριο στις χώρες της ΕΕ . . . . .	13
1.22	Μοντέλο κυκλικής οικονομίας . . . . .	14
1.23	Διεργασία ενεργού ιλύος . . . . .	16
1.24	Κύριες διεργασίες για την εξαγωγή του ελαιολάδου και τα απόβλητα που προκύπτουν .	18
1.25	Στάδια αναερόβιας χώνευσης . . . . .	22
1.26	Τυπική μορφή καμπύλης πόλωσης . . . . .	39
1.27	Τυπική μορφή διαγράμματος Nyquist EIS . . . . .	39
2.1	Πειραματικές διατάξεις αναερόβιας χώνευσης και ηλεκτροζύμωσης . . . . .	45
2.2	Ηλεκτρονικό πεχάμετρο πάγκου . . . . .	48
2.3	Ηλεκτρονικό αγωγιμόμετρο πάγκου . . . . .	49
2.4	Φιαλίδια με δείγματα προς προσδιορισμό Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου . . . . .	51
2.5	Φιαλίδια προς φωτομέτρηση μετά την ολοκλήρωση της οξειδωσης του οργανικού φορτίου	51
2.6	Ηλεκτρονικό φασματοφωτόμετρο "Hach Lange (DR2800)" . . . . .	52
2.7	Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτόμετρου . . . . .	52
2.8	Φούρνος θερμοκρασίας 105°C . . . . .	53
2.9	Φούρνος θερμοκρασίας 550°C . . . . .	53
2.10	Όργανο μέτρησης TOC - TN . . . . .	55

2.11	Μονάδα στερεών δειγμάτων για ανάλυση TC-IC	56
2.12	Συσκευή χώνευσης TKN και scrubber	57
2.13	Συσκευή απόσταξης KjelFlex K-360	58
2.14	Υγρασιόμετρο	59
2.15	Φωτόμετρο και αντιδραστήρια προσδιορισμού αμμωνιακού αζώτου	60
2.16	Διάταξη GC-FID για προσδιορισμό VFAs	61
2.17	Εργαστηριακή διάταξη (HPLC)	62
2.18	Αέριος Χρωματογράφος GC-TDC	63
2.19	Διάταξη μέτρησης παραγόμενης ποσότητας βιοαερίου	63
2.20	Καταγραφικό για τη συνεχή μέτρηση ρεύματος και δυναμικού	64
2.21	Ποτενσιοστάτης	64
3.1	Μετρήσεις pH batch	65
3.2	Μετρήσεις ολικής αλκαλικότητας batch	66
3.3	Μετρήσεις αγωγιμότητας batch	66
3.4	Μετρήσεις COD batch	67
3.5	Μετρήσεις pH στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ	68
3.6	Μετρήσεις ολικής αλκαλικότητας στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ	69
3.7	Μετρήσεις αγωγιμότητας στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ	69
3.8	Μετρήσεις στερεών στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ	70
3.9	Μετρήσεις sCOD draw-fill κύκλων με ενεργό ιλύ	71
3.10	Μετρήσεις tCOD draw-fill κύκλων με ενεργό ιλύ	72
3.11	Μετρήσεις VFAs στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ	73
3.12	Μετρήσεις διαλυτού οργανικού άνθρακα στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ	73
3.13	Μετρήσεις σωματιδιακού οργανικού άνθρακα στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ	74
3.14	Μετρήσεις σωματιδιακού αζώτου (TKN) στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ	76
3.15	Μετρήσεις διαλυτού αζώτου στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ	76
3.16	Μετρήσεις αμμωνιακού αζώτου στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ	77
3.17	Ρυθμός παραγωγής και σύσταση παραγόμενου βιοαερίου στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ	78
3.18	Μετρήσεις καταγραφής της έντασης του ρεύματος στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ	79
3.19	Καμπύλες ισχύος στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ	81
3.20	Διαγράμματα Nyquist με αποτελέσματα EIS στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ	82
3.21	Μέγιστες τιμές πυκνότητας ισχύος συναρτήσει του χρόνου	82
3.22	Αντιστάσεις συναρτήσει του χρόνου	82
3.23	Κλίση εμπέδησης Warburg	82
3.24	Προσαρμογή μοντέλου ADM1 στις πειραματικές μετρήσεις στη διάταξη αναερόβιας χώνευσης	83
3.25	Προσαρμογή μοντέλου ADM1 στις πειραματικές μετρήσεις στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης	84
3.26	Χαρακτηριστικά της εκροής των αντιδραστήρων με απόβλητο ελαιοτριβείου σε HRT=20d	86
3.27	Παραγωγή και σύσταση βιοαερίου με απόβλητο ελαιοτριβείου σε HRT=20d	87
3.28	Μετρήσεις pH στους πειραματικούς κύκλους με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου σε HRT=32d	88
3.29	Μετρήσεις ολικής αλκαλικότητας στους πειραματικούς κύκλους με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου σε HRT=32d	89
3.30	Μετρήσεις αγωγιμότητας στους πειραματικούς κύκλους με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου σε HRT=32d	90
3.31	Μετρήσεις στερεών στους πειραματικούς κύκλους με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου σε HRT=32d	90

3.32	Μετρήσεις sCOD στους πειραματικούς κύκλους με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου σε HRT=32d . . . . .	91
3.33	Μετρήσεις tCOD στους πειραματικούς κύκλους με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου σε HRT=32d . . . . .	92
3.34	Μετρήσεις σωματιδιακού αζώτου (TKN) στους πειραματικούς κύκλους με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου σε HRT=32d . . . . .	92
3.35	Μετρήσεις αμμωνιακού αζώτου (TKN) στους πειραματικούς κύκλους με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου σε HRT=32d . . . . .	93
3.36	Παραγωγή και σύσταση βιοαερίου στους πειραματικούς κύκλους με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου σε HRT=32d . . . . .	94
3.37	Παραγωγή βιοαερίου από τον αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης κατά τη διάρκεια της λειτουργίας διαλείποντος έργου μετά τον κύκλο λειτουργίας με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου σε HRT=32d. . . . .	95
3.38	Μετρήσεις καταγραφής της έντασης του ρεύματος στους πειραματικούς κύκλους με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου . . . . .	95
3.39	Καμπύλες ισχύος της ημέρας 34 του πειραματικού κύκλου με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου . . . . .	96
3.40	Διαγράμματα Nyquist με αποτελέσματα EIS της ημέρας 34 του πειραματικού κύκλου με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου . . . . .	96

# Κατάλογος Πινάκων

1.1	Πρότυπα δυναμικά αναγωγής επιλεγμενων ημιαντιδράσεων . . . . .	37
3.1	Μέσες τιμές και απομακρύνσεις TS στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ . . . . .	70
3.2	Μέσες τιμές και απομακρύνσεις VS στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ . . . . .	70
3.3	Μέσες τιμές και απομακρύνσεις TSS στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ . . . . .	70
3.4	Μέσες τιμές και απομακρύνσεις VSS στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ . . . . .	71
3.5	OLR και μέσες απομακρύνσεις COD στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ . . . . .	72
3.6	Μέσες τιμές και απομακρύνσεις διαλυτού άνθρακα στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ . . . . .	74
3.7	Μέσες τιμές και απομακρύνσεις σωματιδιακού άνθρακα στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ . . . . .	75
3.8	Μέσες τιμές και απομακρύνσεις συνολικού άνθρακα στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ . . . . .	75
3.9	Μέσες τιμές και απομακρύνσεις σωματιδιακού αζώτου στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ . . . . .	75
3.10	Μέσες τιμές και απομακρύνσεις συνολικού αζώτου στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ . . . . .	77
3.11	Μέση παραγωγή βιοαερίου και βιομεθανίου στους πειραματικούς κύκλους με ενεργό ιλύ . . . . .	78
3.12	Coulombic Efficiencies για κάθε κύκλο λειτουργίας . . . . .	80
3.13	Δυναμικό ανάκτησης ενέργειας από τις διατάξεις σε κάθε κύκλο λειτουργίας . . . . .	80
3.14	Σταθερές κινητικής αποδόμησης σωματιδίων και υδρόλυσης, 1ης τάξης, σε $d^{-1}$ , όπως προκύπτουν από την προσαρμογή του μοντέλου ADM1 στα πειραματικά σημεία. . . . .	85
3.15	Σταθερές κινητικής Monod κατανάλωσης υποστρωμάτων όπως προκύπτουν από την προσαρμογή του μοντέλου ADM1 στα πειραματικά σημεία. . . . .	85
A'1	Συστατικά διαλύματος ιχνοστοιχείων A με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις . . . . .	99

# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

### 1.1 Το ενεργειακό ζήτημα

#### 1.1.1 Ιστορική Αναδρομή

Η ανθρώπινη δραστηριότητα, από τα προϊστορικά χρόνια, βασίζεται στη διαθεσιμότητα και την κατανάλωση ενέργειας. Οι ενεργειακές εισροές στις πρώτες κοινωνίες αφορούσαν αποκλειστικά την τροφή, με το οποιοδήποτε έργο να παράγεται απευθείας από τον άνθρωπο. Σταδιακά, η αύξηση του πληθυσμού, η συγκρότηση μεγαλύτερων κοινωνιών και η επέκταση της ανθρώπινης δραστηριότητας πέρα από την ικανοποίηση της πρωτόγονης ανάγκης για επιβίωση, αύξησαν τις ενεργειακές απαιτήσεις και ο άνθρωπος άρχισε να αξιοποιεί τη χημική ενέργεια της βιομάζας, μαθαίνοντας να χειρίζεται τη φωτιά, με κύριες χρήσεις τη θέρμανση και τη μεταλλουργία, καθώς και την ενέργεια των ζώων που μπορούσε να εξημερώσει, για την ευκολότερη διαχείριση βαρέων φορτίων στις καλλιέργειες και τις κατασκευές [1].

Σε ό,τι αφορά την αξιοποίηση άλλων πηγών ενέργειας, η πρώτη ιστορική καταγραφή για την εκμετάλλευση της κινητικής ενέργειας του νερού τοποθετείται στον 1ο π.Χ. αιώνα στην Ελλάδα, σε μύλους για την άλεση των σιτηρών, ενώ η κατασκευή των πρώτων ανεμόμυλων χρονολογείται μερικώς αιώνες αργότερα, στην Περσία της πρώιμης μεσαιωνικής περιόδου. Η αιολική ενέργεια χρησιμοποιούνταν επίσης από την αρχαιότητα και για τις θαλάσσιες μετακινήσεις [1].

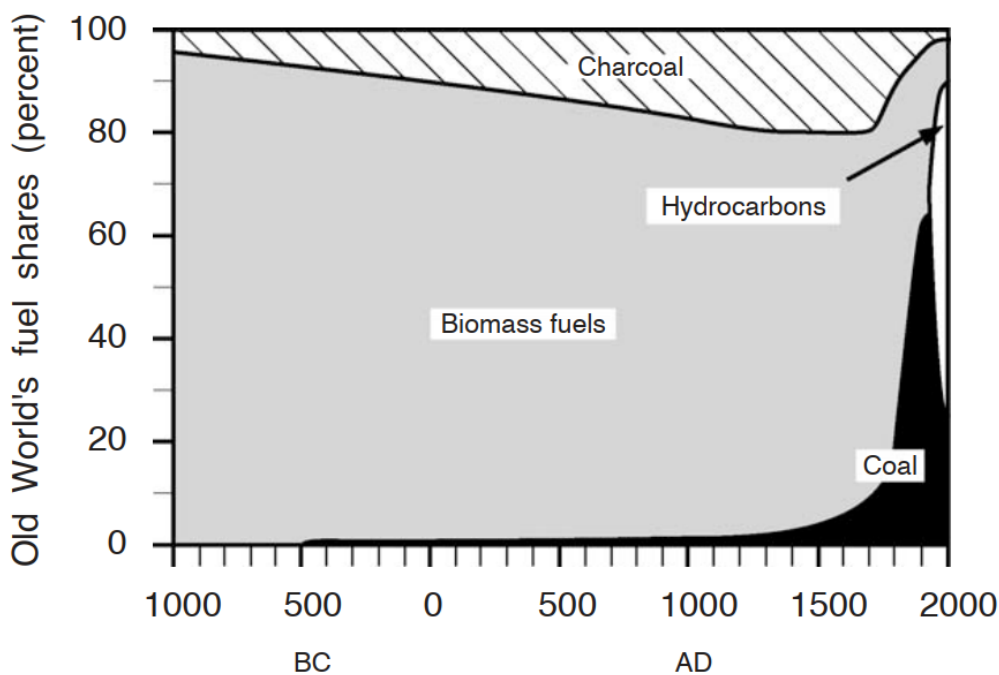
Κατά την πρώιμη νεότερη περίοδο, και συγκεκριμένα από τον 16ο αιώνα στη Βρετανία, η ταχεία επέκταση της ανθρώπινης δραστηριότητας και η συνεπαγόμενη αύξηση των ενεργειακών αναγκών, οδήγούσε σε αποψίλωση μεγάλων δασικών εκτάσεων για την παραγωγή καύσιμης ύλης, γεγονός το οποίο δημιούργησε την ανάγκη υιοθέτησης νέων καυσίμων. Τη λύση στο πρόβλημα αυτό έδωσε η μαζική στροφή προς τα ορυκτά καύσιμα και συγκεκριμένα τους γαιάνθρακες. Αυτή η τάση ενισχύθηκε με την ανάπτυξη των πρώτων ατμομηχανών κατά τον 18ο αιώνα, που σταδιακά βρήκαν εφαρμογή τόσο στις μετακινήσεις όσο και στη βιομηχανία [1].

Μια πολύ σημαντική ενεργειακή μετάβαση για την παγκόσμια ιστορία αποτελεί ο εξηλεκτρισμός, που ξεκίνησε στα τέλη του 19ου αιώνα. Έκτοτε, αναπτύχθηκαν με ταχύτατο ρυθμό τεχνολογίες οι οποίες καταναλώνουν ηλεκτρική ενέργεια και βρίσκουν εφαρμογή σε κάθε τομέα της ανθρώπινης δραστηριότητας. Η αύξηση της παραγωγικότητας και της ασφάλειας στη βιομηχανική παραγωγή, καθώς και η απλοποίηση καθημερινών εργασιών κατέστησαν την επίδραση των εφαρμογών του ηλεκτρισμού στο βιοτικό επίπεδο αποφασιστική, γεγονός που συνετέλεσε στην ταχύτερη επέκταση των ηλεκτρικών δικτύων. Η πρωτογενής ενέργεια από την οποία παράγονταν αρχικά ο ηλεκτρισμός προερχόταν κυρίως από τα στερεά ορυκτά καύσιμα, καθώς και από την κινητική ενέργεια του νερού στα πρώτα υδροηλεκτρικά εργοστάσια. Αργότερα, αναπτύχθηκαν και άλλες τεχνολογίες παραγωγής ηλεκτρισμού, όπως η πυρηνική ενέργεια και τεχνολογίες



ανάκτησης ενέργειας από πιο καθαρές πηγές, όπως οι ανεμογεννήτριες, τα φωτοβολταϊκά και τα κελιά καυσίμου (fuel cells), οι οποίες, όμως, ακόμα και σήμερα συνεισφέρουν σε πολύ μικρό ποσοστό στο παγκόσμιο ενεργειακό μίγμα σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα [1], [2].

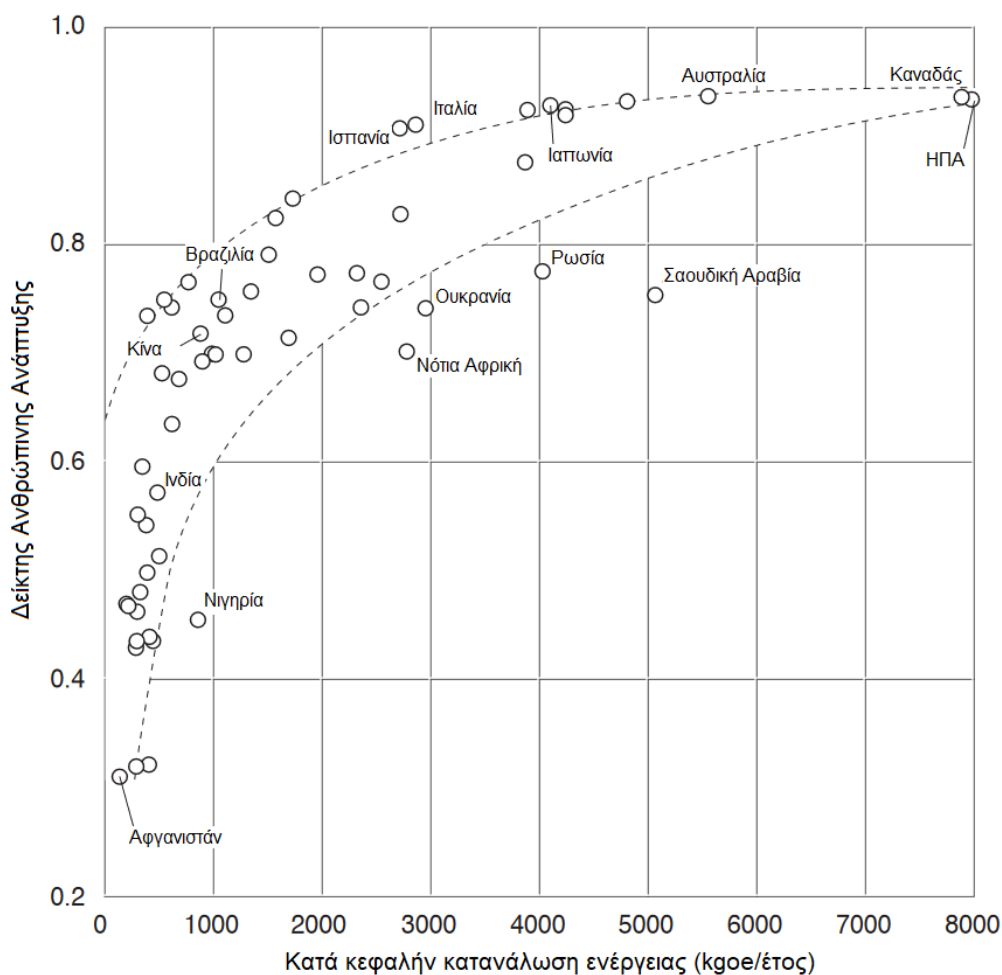
Παράλληλα με την επέκταση των ηλεκτρικών δικτύων και των αντίστοιχων τεχνολογιών, αναπτύχθηκαν και οι μηχανές εσωτερικής καύσης, οι οποίες βρήκαν ευρεία εφαρμογή στις μετακινήσεις, γεγονός που αύξησε τη ζήτηση για υγρούς και αργότερα αέριους υδρογονάνθρακες (Σχήμα 1.1). Ένας σημαντικός λόγος που συνέβαλε στη σταδιακή επικράτηση των υγρών και αερίων υδρογονανθράκων είναι η υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα που εμφανίζουν σε σύγκριση με εκείνη των στερεών [3], [4]. Η κύρια πηγή αυτών ήταν το αργό πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, τα παράγωγα των οποίων, πέραν της χρησιμότητάς τους ως καύσιμα, αποτελούν την πρώτη ύλη για μεγάλο μέρος της χημικής βιομηχανίας [1].



Σχήμα 1.1: Προσεγγιστικά μερίδια της παγκόσμιας κατανάλωσης καυσίμων από το 1000 π.Χ. έως το 2000 μ.Χ. [1].

Είναι εμφανές ότι ο εξηλεκτρισμός σε συνδυασμό με τη χρήση της ενέργειας των ορυκτών καυσίμων συνεισέφεραν στην οικοδόμηση της σύγχρονης κοινωνίας, απαλλάσσοντας το εργατικό δυναμικό από τις περισσότερες χειρωνακτικές εργασίες, αυξάνοντας την παραγωγικότητα και διευκολύνοντας τις μετακινήσεις και τη διακίνηση προϊόντων και πληροφοριών. Τα παραπάνω δημιουργούν, ως έναν βαθμό, μια συσχέτιση μεταξύ του δείκτη ανθρώπινης ανάπτυξης σε διαφορετικές χώρες (Human Development Index), ο οποίος είναι ενδεικτικός της ποιότητας ζωής, με την κατά κεφαλήν κατανάλωση ενέργειας στις χώρες αυτές (Σχήμα 1.2) [1].

Σαν αποτέλεσμα, η αύξηση της ζήτησης για την ενέργεια των ορυκτών καυσίμων παγκοσμίως ήταν ραγδαία κατά τη διάρκεια του 20ου αιώνα. Το γεγονός αυτό δημιούργησε προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, υποβάθμιση οικοσυστημάτων, σε ορισμένες περιπτώσεις μάλιστα σε βαθμό που τίθεται υπό συζήτηση η κατοικισιμότητά τους, ενώ παράλληλα φέρνει την ανθρωπότητα όλο και εγγύτερα στο κατώφλι της εξάντλησης των ενεργειακών πόρων [1].

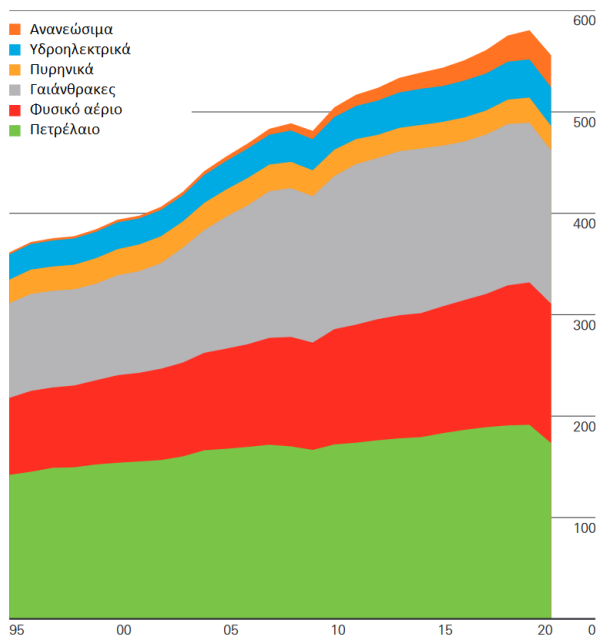


Σχήμα 1.2: Συσχέτιση του Δείκτη Ανθρώπινης Ανάπτυξης σε σχέση με τη μέση ετήσια κατά κεφαλήν κατανάλωση ενέργειας το έτος 2000 [1]. Πάνω από τους 2,6 Mtoe δεν παρατηρείται ιδιαίτερη αύξηση στην ποιότητα ζωής, καθώς η κατανάλωση ενέργειας εξαρτάται επίσης από τις κλιματικές συνθήκες και τα καταναλωτικά πρότυπα.

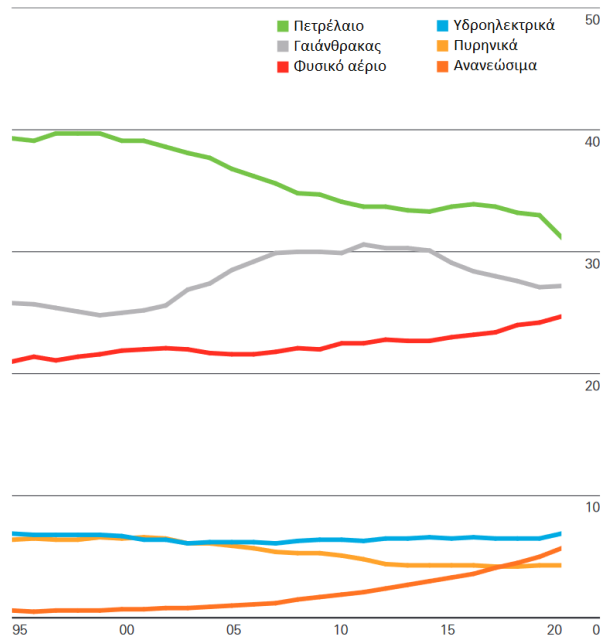
### 1.1.2 Χρήση και Αποθέματα Πρωτογενούς Ενέργειας

Τις τελευταίες δεκαετίες, οι κύριες χρήσεις των πηγών ενέργειας αφορούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού, για την τροφοδότηση του ηλεκτρικού δικτύου, θερμότητας, για χρήση τόσο οικιακή όσο και σε βιομηχανίες, ενώ σημαντικά είναι και τα καύσιμα κίνησης, με τα οποία λειτουργεί η πλειονότητα των σύγχρονων μέσων μεταφοράς. Οι ενεργειακές πηγές που τροφοδοτούν τις δραστηριότητες αυτές αποτελούνται κατά κύριο λόγο από τα ορυκτά καύσιμα, παρά την ταχεία διείσδυση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο παγκόσμιο ενεργειακό μίγμα η οποία παρατηρείται τα τελευταία χρόνια. Συγκεκριμένα, κατά το έτος 2020, η συνολική ποσότητα πρωτογενούς ενέργειας που καταναλώθηκε παγκοσμίως ανήλθε στα 557,10 EJ. Από αυτά, το 31,2% (174,20 EJ) αντιστοιχεί σε ενέργεια που παρήχθη από πετρέλαιο, το 27,2% (151,42 EJ) παρήχθη από γαιάνθρακες, το 24,7% (137,62 EJ) από φυσικό αέριο, το 6,9% (38,16 EJ) από υδροηλεκτρικά, το 5,7% (31,71 EJ) από άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και το 4,3% (23,98 EJ) παρήχθη από πυρηνικά (Σχήματα 1.3, 1.4) [2].

Είναι εμφανές ότι η τάση που ακολουθεί η παγκόσμια ζήτηση ενέργειας είναι σταθερά αυξητική. Η μικρή μείωση που παρατηρείται κατά τα έτη 2009 και 2020 οφείλεται στο ξέσπασμα της παγκόσμιας οικονομικής κρίσης και στα lockdowns στις περισσότερες χώρες του κόσμου



Σχήμα 1.3: Ποσοτική συνεισφορά των διαφόρων πηγών πρωτογενούς ενέργειας (σε Εξαjoule) στο παγκόσμιο ενεργειακό μίγμα κατά το διάστημα 1995-2020 [2].

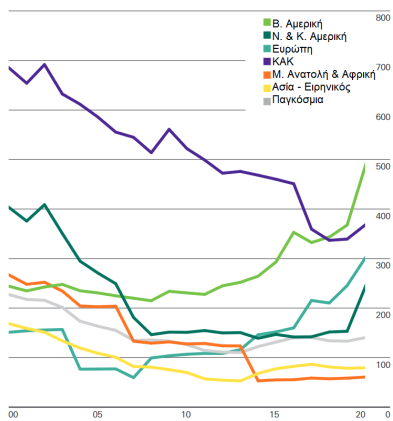


Σχήμα 1.4: Ποσοστιαία συνεισφορά των διαφόρων πηγών πρωτογενούς ενέργειας στο παγκόσμιο ενεργειακό μίγμα κατά το διάστημα 1995-2020 [2].

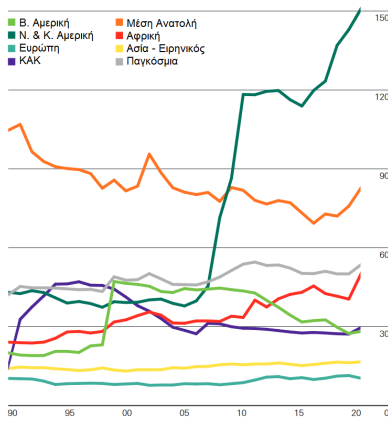
αντίστοιχα, γεγονός τα οποία ελάττωσαν την παγκόσμια βιομηχανική παραγωγή. Μάλιστα, τα έτη αυτά ήταν και τα μοναδικά από το 1960 κι έπειτα κατά τα οποία παρατηρήθηκε συρρίκνωση της παγκόσμιας οικονομίας [5]. Αυτή η συνεχώς αυξητική τάση οφείλεται κυρίως στη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου των αναπτυσσόμενων χωρών, το οποίο αντικατοπτρίζεται στη ζήτηση για ενέργεια (Σχήμα 1.2), και επομένως αναμένεται να συνεχιστεί [6].

Φαίνεται, επίσης, ότι η πλειονότητα της ενέργειας προέρχεται από ορυκτές πηγές, με τον ηλεκτρισμό να παράγεται κυρίως από θερμικούς σταθμούς και τα μεταφορικά μέσα να καταναλώνουν κατά πλειοψηφία υγρά ή αέρια καύσιμα. Ωστόσο, οι τεχνολογίες αυτές είναι αφ' ενός υπεύθυνες για την έκλυση αερίων του θερμοκηπίου, ενώ τα ορυκτά καύσιμα χαρακτηρίζονται μη ανανεώσιμα, δεδομένου ότι η κατανάλωσή τους λαμβάνει χώρα πολύ ταχύτερα σε σχέση με τον επανασχηματισμό τους, ο οποίος στην περίπτωση των ορυκτών καυσίμων απαιτεί εκατομμύρια χρόνια και γι' αυτόν το λόγο η διαθεσιμότητά τους θεωρείται ίση με την ποσότητα που εντοπίζεται στα γνωστά κοιτάσματα [7]. Συγκεκριμένα, ο λόγος των αποθεμάτων προς την ετήσια κατανάλωση παγκόσμια, το 2020 ισούνταν με 139 έτη για τον ορυκτό άνθρακα (Σχήμα 1.5), 53.5 έτη για το πετρέλαιο (Σχήμα 1.6) και 48.8 έτη για το φυσικό αέριο (Σχήμα 1.7), ωστόσο υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις σε διαφορετικά σημεία του κόσμου, μιας και τα μεγάλα κοιτάσματα εντοπίζονται σε συγκεκριμένες περιοχές, ενώ η κατανάλωση, τόσο η συνολική όσο και η κατά κεφαλήν, διαφοροποιείται επίσης (Σχήμα 1.2).

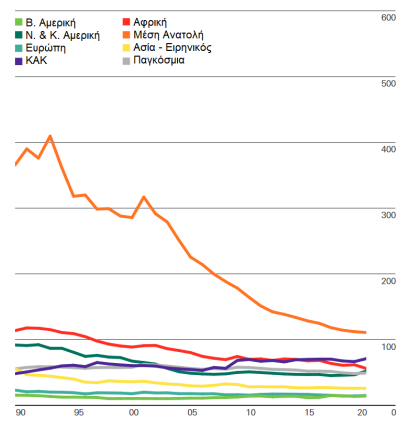
Οι συνεχείς διαφοροποιήσεις μεταξύ προσφοράς και ζήτησης σε διαφορετικά σημεία του κόσμου, καθώς και άλλοι παράγοντες που δεν επηρεάζουν την παραγωγική διαδικασία αλλά επιδρούν στη χρηματιστηριακή αξία των ορυκτών καυσίμων, όπως η ανακάλυψη νέων αξιοποιήσιμων κοιτασμάτων ή διάφορες καταστάσεις κρίσης, όπως η πρόσφατη πανδημία, οι οικονομικές κρίσεις ή ο πόλεμος σε περιοχές σημαντικές για την παραγωγή ή τη διακίνηση των καυσίμων, μπορούν να οδηγήσουν σε απότομες αυξομειώσεις των τιμών της ενέργειας (Σχήματα 1.8, 1.9),



Σχήμα 1.5: Λόγος αποθεμάτων προς ετήσια παραγωγή ορυκτού άνθρακα κατά το διάστημα 1995-2020 [2].



Σχήμα 1.6: Λόγος αποθεμάτων προς ετήσια παραγωγή πετρελαίου κατά το διάστημα 1995-2020 [2].

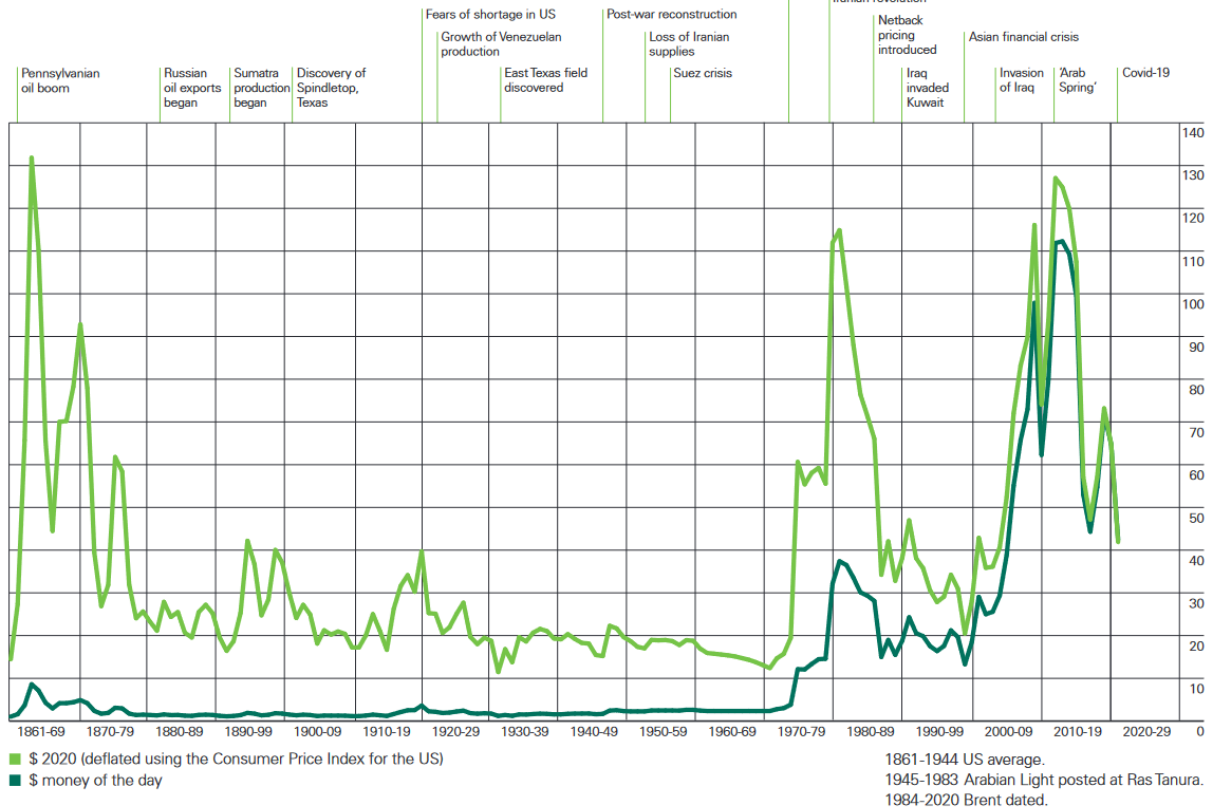


Σχήμα 1.7: Λόγος αποθεμάτων προς ετήσια παραγωγή φυσικού αερίου κατά το διάστημα 1995-2020 [2].

οι οποίες εν μέρει μετακυλίνουν και στις αξίες των προϊόντων ολόκληρης της οικονομίας [8], ενώ δύνανται να οδηγήσουν όλο και μεγαλύτερο μέρος του οικονομικά ασθενέστερου παγκόσμιου πληθυσμού σε αδυναμία κάλυψης βασικών ενεργειακών αναγκών (ενεργειακή φτώχεια) [9].

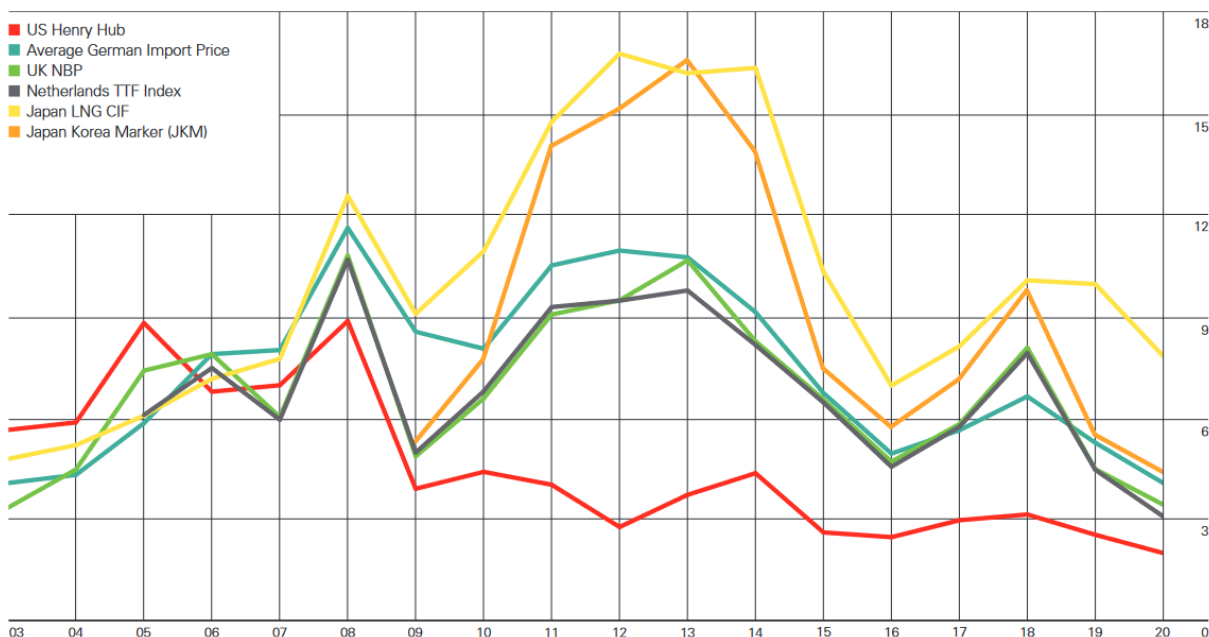
#### Crude oil prices 1861-2020

US dollars per barrel  
World events



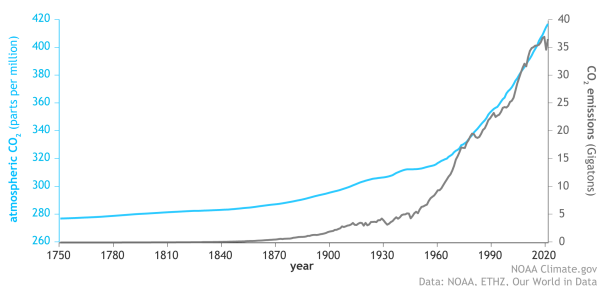
Σχήμα 1.8: Εξέλιξη της τιμής του αργού πετρελαίου από το 1861 έως το 2020, σε αντιπαραβολή με σημαντικά γεγονότα που την επηρέασαν [2].

## Prices \$/mmBtu

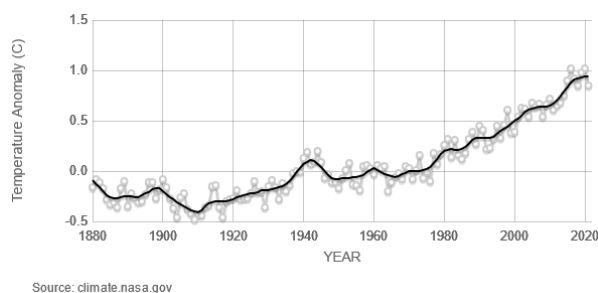


Σχήμα 1.9: Εξέλιξη της τιμής τού φυσικού αερίου από διάφορες πηγές, στο διάστημα από το 2003 έως το 2020 [2].

Σε ό,τι αφορά τις εκπομπές ρύπων από τα προϊόντα της καύσης των ορυκτών καυσίμων, αυτές έχουν ως συνέπεια τη σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (Σχήμα 1.10) [10], το οποίο σε συνδυασμό με άλλους αέριους ρυπαντές συμβάλλει στην ένταση του φαινομένου του θερμοκηπίου, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της γης από την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης κι έπειτα (Σχήμα 1.11) [11].



Σχήμα 1.10: Εκπομπές και συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα από το 1751 έως το 2021 [10].



Σχήμα 1.11: Μέση θερμοκρασία της επιφάνειας της γης στο διάστημα μεταξύ 1880 και 2021 [11].

Κατά τη διάρκεια του 20ου αιώνα, η πυρηνική τεχνολογία υποσχέθηκε τη δυνατότητα σταθερής παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων ηλεκτρικής ενέργειας με μικρότερο οικονομικό και περιβαλλοντικό κόστος σε σχέση με τους συμβατικούς θερμικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρισμού από ορυκτά καύσιμα, συντελώντας έτσι στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Ωστόσο, η συγκεκριμένη τεχνολογία τείνει να εγκαταλειφθεί από αρκετές χώρες, καθώς συνοδεύεται τόσο από τον κίνδυνο ατυχημάτων, που έχουν ως αποτέλεσμα την έκλυση ραδιενεργών

στοιχείων στο περιβάλλον, όπως ήταν εκείνα στο Τσερνόμπιλ το 1986 και τη Φουκουσίμα το 2011, παρά τους αυστηρούς κανόνες ασφαλείας. Εκτός αυτού, ένα ακόμη ζήτημα που επιβαρύνει τις επόμενες γενιές είναι εκείνο της διαχείρισης των ραδιενεργών πυρηνικών αποβλήτων, με μεγάλους χρόνους ημιζωής [12].

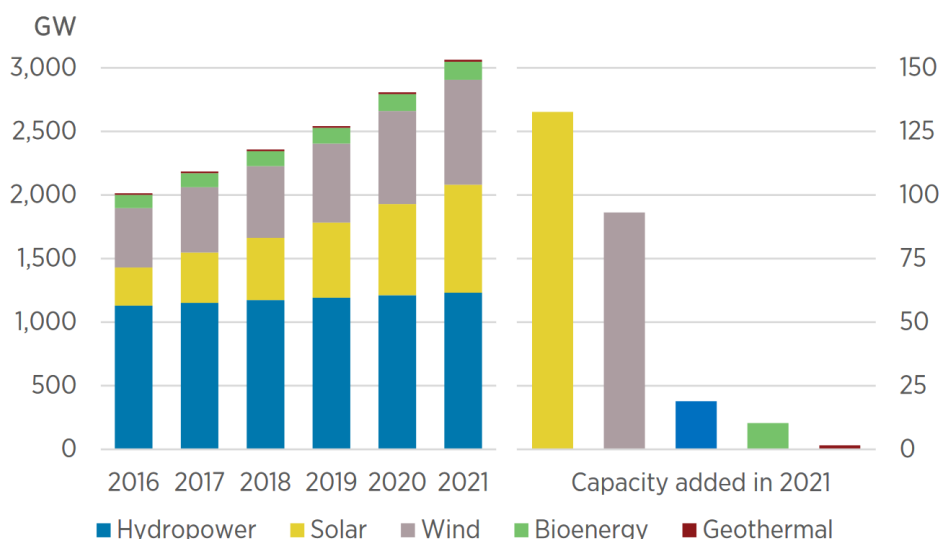
Δεδομένων των παραπάνω, συμπεραίνεται ότι το ζητούμενο στις μέρες μας είναι η διατήρηση και εξέλιξη της σύγχρονης ποιότητας ζωής, με βιώσιμο τρόπο, καθώς οι συνέπειες από την αλόγιστη χρήση των συμβατικών πηγών ενέργειας έχουν γίνει κάτι παραπάνω από ορατές. Τα προβλήματα που προκαλούνται από την ευρύτατη χρήση των ορυκτών καυσύμων δημιουργήσαν την ανάγκη υιοθέτησης ενός πιο βιώσιμου μοντέλου ανάπτυξης σε γενικό επίπεδο και εν προκειμένω ενός πιο βιώσιμου ενεργειακού μίγματος. Στην κατεύθυνση αυτή έχουν υπογραφεί τις τελευταίες δεκαετίες διακρατικές συμφωνίες, όπως αρχικά το Πρωτόκολλο του Κιότο το 1997, το οποίο έθεσε τους πρώτους στόχους περιορισμού των εκπομπών αερίων ρύπων, και εν συνεχεία η Συμφωνία των Παρισίων το 2016, η οποία θέτει ως μακροπρόθεσμο στόχο τον περιορισμό της αύξησης της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη σε σχέση με τα προβιομηχανικά επίπεδα κάτω από τον  $1,5^{\circ}\text{C}$  [13], [14].

### 1.1.3 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) θεωρούνται εκείνες οι οποίες είτε βρίσκονται σε αφθονία στη φύση, είτε ανανεώνονται με ρυθμό μεγαλύτερο από τον ρυθμό κατανάλωσής τους, μέσω φυσιολογικών διεργασιών. Επιπλέον, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την αξιοποίηση των ΑΠΕ είναι ηπιότερες σε σύγκριση με τις επιπτώσεις της παραγωγής ενέργειας από συμβατικές πηγές, καθώς είτε η αξιοποίησή τους συνοδεύεται από μηδενικές εκπομπές ρύπων, ή το συνολικό ισοζύγιο άνθρακα σε ολόκληρο τον κύκλο ζωής τους είναι μηδενικό. Ανανεώσιμες μορφές ενέργειας αποτελούν η ηλιακή, η αιολική και η υδροηλεκτρική ενέργεια, η γεωθερμία και η ενέργεια της βιομάζας, καθώς και η ενέργεια της θάλασσας, η οποία οφείλεται στην κινητική ενέργεια λόγω κυμάτων ή λόγω παλίρροιας, καθώς και στη δυναμική ενέργεια λόγω της διαφοράς αλατότητας στα δέλτα των ποταμών ή μεταξύ διαφορετικών θαλασσών [15]. Η εγκατεστημένη ισχύς ηλεκτροπαραγωγής από ΑΠΕ κατά το έτος 2020 αφορά ως επί το πλείστον εφαρμογές υδροηλεκτρικών (40%), ηλιακής (28%) και αιολικής ενέργειας (27%), και σε μικρότερο βαθμό την αξιοποίηση βιομάζας, γεωθερμίας και άλλων ανανεώσιμων πηγών (5%). Οι νέες επενδύσεις σχετίζονται κατά σειρά με την ηλιακή και την αιολική ενέργεια και τα υδροηλεκτρικά, και σε μικρότερο βαθμό τη βιοενέργεια και τη γεωθερμία (Σχήμα 1.12) [16].

Η ηλιακή ενέργεια αξιοποιείται κυρίως μέσω των φωτοβολταϊκών και των ηλιοθερμικών συστημάτων. Τα ηλιοθερμικά εκμεταλλεύονται τη θερμότητα που εκπέμπεται μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας για τη θέρμανση ενός λειτουργούντος μέσου, συνήθως νερού. Σε αντίστοιχη φιλοσοφία, έχουν αναπτυχθεί και τεχνολογίες που εκμεταλλεύονται τη θερμότητα η οποία δεσμεύεται από την ηλιακή ακτινοβολία για την παραγωγή ηλεκτρισμού μέσω θερμοδυναμικών κύκλων ισχύος, καθώς και συσκευές άμεσης εκμετάλλευσης της θερμότητας για μαγείρεμα σε οικιακή κλίμακα ή ξήρανση σε βιομηχανική. Από την άλλη, τα φωτοβολταϊκά κελιά αξιοποιούν το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, δηλαδή την ικανότητα των ηλεκτρονίων σθένους συγκεκριμένων ημιαγωγών να διεγείρονται από τα φωτόνια που εκπέμπει ο ήλιος, δημιουργώντας συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα [15]. Η αποδοτικότητα των φωτοβολταϊκών κελιών (παραγόμενη ενέργεια ανά μονάδα χρόνου και ονομαστικής εγκατεστημένης ισχύος) εξαρτάται έντονα από τις κλιματικές συνθήκες και διαφέρει από περιοχή σε περιοχή. Ενδεικτικά, στην Ελλάδα, η αποδοτικότητα αυτή κυμαίνεται μεταξύ  $1000-1500 \text{ kJ}_e/(\text{yr} \cdot \text{kW})$  (Σχήμα 1.13) [17].

Η αιολική ενέργεια, δηλαδή η κινητική ενέργεια του ανέμου, αξιοποιείται μέσω των ανεμογεννητριών, διατάξεων με πτερύγια τα οποία κινούνται με τη δύναμη του ανέμου, περιστρέφοντας



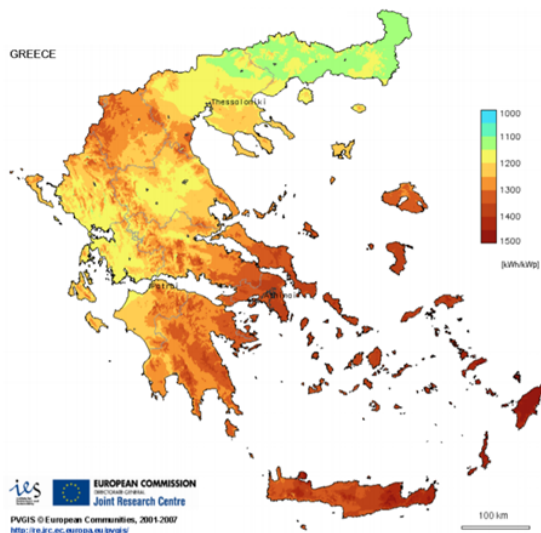
Σχήμα 1.12: Εγκατεστημένη ισχύς διαφορετικών ΑΠΕ (σε Gigajoule) στο παγκόσμιο ενεργειακό μίγμα κατά το διάστημα 2016-2021 και νέες εγκαταστάσεις ΑΠΕ κατά το έτος 2021 [15].

έναν στρόβιλο ο οποίος μετατρέπει τη μηχανική ενέργεια σε ηλεκτρική [15]. Αντίστοιχα με την ηλιακή ενέργεια, για να είναι αποδοτική η αξιοποίηση της αιολικής, απαιτείται κατάλληλη επιλογή του τόπου εγκατάστασης, καθώς η αποδοτικότητα εξαρτάται από το αιολικό δυναμικό της εκάστοτε περιοχής (Σχήμα 1.14) [18]. Μεγαλύτερη απόδοση επιτυγχάνεται με εγκατάσταση σε βουνοκορφές ή ακρωτήρια, καθώς και σε μικρά νησιά στα οποία δεν εμποδίζεται η ροή του ανέμου. Ωστόσο, στην επιλογή του τόπου εγκατάστασης εμπλέκονται και παράγοντες όπως η επιβάρυνση του φυσικού περιβάλλοντος σε περιοχές τις οποίες η ανθρώπινη δραστηριότητα έχει αφήσει προς το παρόν σχεδόν ανεπηρέαστες.

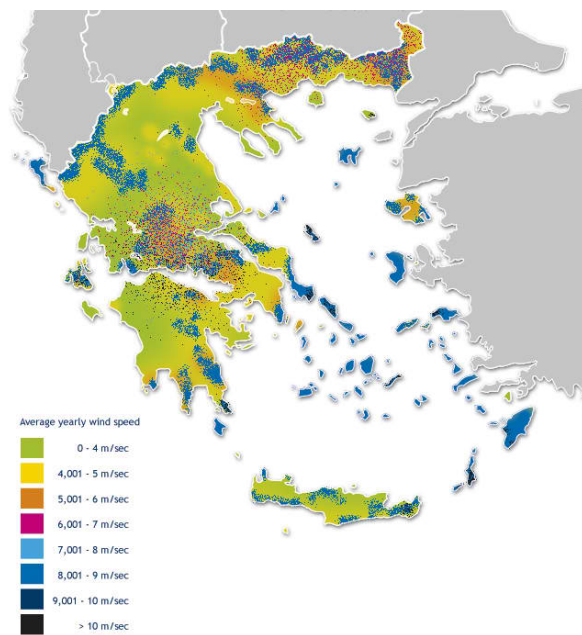
Τα υδροηλεκτρικά αποτελούν την πρώτη τεχνολογία αξιοποίησης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρισμού, γεγονός στο οποίο οφείλεται και η μεγαλύτερη διείσδυσή τους στο ενεργειακό μίγμα. Η αρχή λειτουργίας τους είναι παρόμοια με εκείνη των ανεμογεννητριών, καθώς εκμεταλλεύονται την κινητική ενέργεια του νερού που ρέει με ορμή λόγω βαρύτητας, για την παραγωγή ηλεκτρισμού, με τη χρήση υδροστροβίλων, κυρίως σε σημεία ποταμών με μεγάλες υψομετρικές διαφορές ή σε φράγματα. Σε ορισμένες περιπτώσεις γίνεται και εκμετάλλευση της ενέργειας των παλιρροϊκών κυμάτων της θάλασσας, όταν το φαινόμενο της παλίρροιας είναι έντονο [19].

Για την διοχέτευση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας από τις παραπάνω τεχνολογίες στο δίκτυο, απαιτείται αντιστροφάς (inverter), ο οποίος μετατρέπει το συνεχές ρεύμα σε εναλλασσόμενο [15]. Σχετικά με την έκταση γης που απαιτούν οι παραπάνω τεχνολογίες για την εγκατάσταση μιας μονάδας ισχύος, μέχρι στιγμής τα ανανεώσιμα απαιτούν μεγαλύτερες εκτάσεις (Σχήμα 1.15), κάτι το οποίο, ωστόσο, μπορεί να αντισταθμιστεί με τη σωστή επιλογή τους, ώστε, για παράδειγμα, να μη γίνονται ανταγωνιστικές με τη χρήση της γης για παραγωγή τροφίμων. Επίσης, με την εξέλιξη των τεχνολογιών, οι απαιτήσεις αυτές συνεχώς μειώνονται [20].

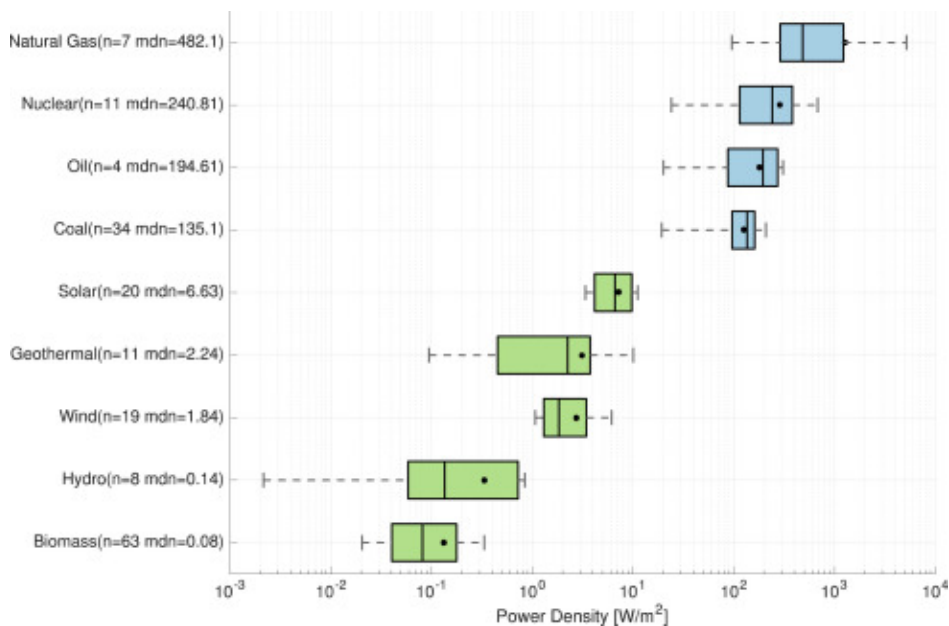
Κύριο χαρακτηριστικό των φωτοβολταϊκών, των αιολικών και των μεγάλων υδροηλεκτρικών είναι η ασταθής λειτουργία και η εξάρτηση από τις καιρικές συνθήκες [6]. Αντίστοιχα, η ζήτηση οποιαδήποτε μέρα του έτους είναι ασταθής, ενώ και μέσα στο έτος παρατηρείται μια περιοδικότητα στα απαιτούμενα φορτία (Σχήμα 1.16) [21]. Επομένως, η προσφορά ηλεκτρικής ενέργειας από τις ΑΠΕ και το φορτίο του συστήματος είναι αδύνατον να συμπίπτουν.



Σχήμα 1.13: Ετήσια απόδοση ενέργειας φωτοβολταϊκών ανά kW εγκατεστημένης ισχύος σε διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας [17].



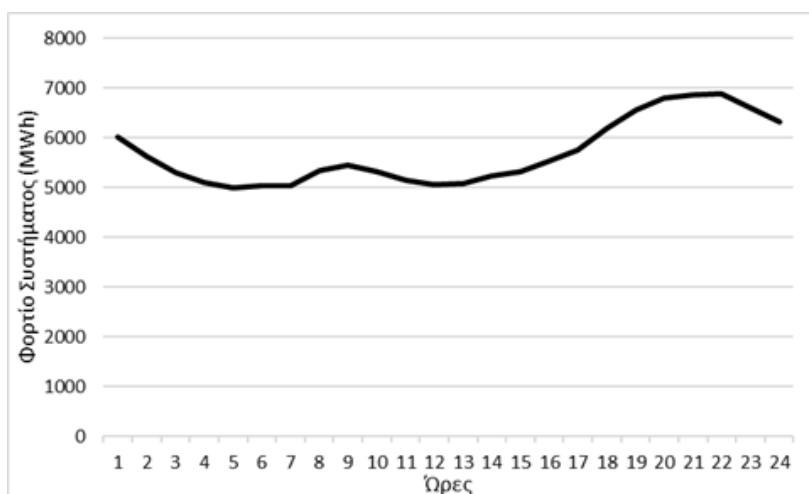
Σχήμα 1.14: Χάρτης του αιολικού δυναμικού της Ελλάδας (μέση ταχύτητα ανέμου σε m/s) [18].



Σχήμα 1.15: Εύρος πυκνότητας ισχύος διαφόρων πηγών ενέργειας, ανανεώσιμων και μη, σε λογαριθμική κλίμακα [20].

Η διαφορά μεταξύ προσφοράς και ζήτησης για ηλεκτρική ενέργεια δημιουργεί την ανάγκη για μορφές αποθήκευσης ενέργειας. Ενδεικτικά, η παραγόμενη ενέργεια μπορεί να μετατραπεί ηλεκτροχημικά σε χημική με τη χρήση συσσωρευτών (μπαταριών) και υπερπυκνωτών, ή να χρησιμοποιηθεί για ηλεκτρόλυση για παραγωγή πράσινου υδρογόνου, το οποίο μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Επίσης, η παραγόμενη ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί και ως





Σχήμα 1.16: Διακύμανση φορτίου συστήματος μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας εντός ενός τυχαίου 24ώρου (01 Ιουλίου 2021) [21].

μηχανική, συνήθως με τη χρήση αντλιών για την ανύψωση νερού από μια δεξαμενή σε μία άλλη που βρίσκεται σε μεγαλύτερο υψόμετρο, και αργότερα ανάκτηση της ενέργειας όπως σε ένα υδροηλεκτρικό εργοστάσιο [22].

Εκτός του προβλήματος που δημιουργείται λόγω της αστάθειας προσφοράς και ζήτησης, η διείσδυση των ΑΠΕ, και κυρίως των αιολικών, στο ενεργειακό μίγμα υπόκειται σε τεχνικούς περιορισμούς σχετικούς με την ποιότητα του ηλεκτρικού ρεύματος. Τα παραπάνω καθιστούν τη συμμετοχή θερμικών σταθμών στο σύστημα επιβεβλημένη, για τη διασφάλιση της σταθερότητας ενός αιεφόρου, ολοκληρωμένα σχεδιασμένου ηλεκτρικού δικτύου, με καύσιμα ανανεώσιμα, τα οποία έχουν μηδενικό ισοζύγιο άνθρακα, όπως τα βιοκαύσιμα, προϊόντα της βιομάζας [6].

## 1.2 Βιομάζα και Βιοκαύσιμα

Ως βιομάζα ορίζεται η μη απολιθωμένη και βιοαποδομήσιμη οργανική ύλη, η οποία προέρχεται από φυτικούς ή ζωικούς οργανισμούς, καθώς και από μικροοργανισμούς. Ο παραπάνω ορισμός περιλαμβάνει επίσης προϊόντα, παραπροϊόντα, υπολείμματα και απόβλητα από γεωργικές, δασοκομικές και συναφείς δραστηριότητες, καθώς και τα μη απολιθωμένα και βιοαποδομήσιμα οργανικά κλάσματα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων. Η βιομάζα περιλαμβάνει επίσης αέρια και υγρά που ανακτώνται από την αποσύνθεση μη απολιθωμένου και βιοαποδομήσιμου οργανικού υλικού [23].

Εξαιτίας του γεγονότος ότι για τον σχηματισμό της βιομάζας απαιτείται η κατανάλωση ποσότητας  $\text{CO}_2$ , μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης, ίσης με εκείνη που παράγεται κατά την καύση της, θεωρείται ότι ως καύσιμο είναι ουδέτερο από  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$  neutral) [6]. Επιπλέον, όταν η βιομάζα χρησιμοποιείται ως καύσιμο, αποφεύγεται η έκλυση πιο επιβλαβών αερίων του θερμοκηπίου, όπως το μεθάνιο, το οποίο έχει πάνω από 20 φορές μεγαλύτερο δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη από το  $\text{CO}_2$  [24].

Η βιομάζα κατηγοριοποιείται ως προς την προέλευση της ως φυτική ή υπολειμματική. Φυτική βιομάζα είναι εκείνη η οποία προέρχεται από φυτικούς οργανισμούς. Συγκεκριμένα, η φυτική βιομάζα μπορεί να προέρχεται είτε από παρθένα δάση, είτε από υπολείμματα αγροτικών δραστηριοτήτων, ή ακόμα και από υπολείμματα συναφών βιομηχανικών διεργασιών, όπως είναι τα απόβλητα των ελαιотριβείων. Επιπλέον, υπάρχουν καλλιέργειες οι οποίες έχουν ως κύριο σκοπό την παραγωγή βιομάζας με σκοπό την ενεργειακή της αξιοποίηση, είτε άμεσα, είτε χρησι-

μποιώντας την ως πρώτη ύλη για παραγωγή βιοκαυσίμων. Οι καλλιέργειες αυτές ονομάζονται ενεργειακές καλλιέργειες. Από την άλλη, στην υπολειμματική βιομάζα περιλαμβάνονται, πέραν των αγροτικών και δασικών υπολειμμάτων και ζωικών αποβλήτων, και το οργανικό κλάσμα των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων και λυμάτων [6].

Τα κυριότερα υγρά βιοκαύσιμα που παράγονται βιομηχανικά ανά τον κόσμο από την αξιοποίηση της βιομάζας είναι η βιοαιθανόλη και το βιοντίζελ. Η βιοαιθανόλη παράγεται κυρίως από βιομάζα πλούσια σε σάκχαρα, όπως είναι το ζαχαροκάλαμο που χρησιμοποιείται στη Βραζιλία και το καλαμπόκι που χρησιμοποιείται στις ΗΠΑ. Αντίθετα, το βιοντίζελ απαιτεί μεγαλύτερη περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε λίπη, και, ως εκ τούτου, πρώτη ύλη για την παραγωγή του στη Γερμανία είναι ποικιλίες ελαιούχων σπόρων [6].

Τα βιοκαύσιμα που προκύπτουν από ενεργειακές καλλιέργειες χαρακτηρίζονται ως 1ης, 2ης, 3ης ή 4ης γενιάς, ανάλογα με τις καλλιέργειες από τις οποίες προκύπτουν. Συγκεκριμένα, τα βιοκαύσιμα 1ης γενιάς παράγονται κυρίως από βρώσιμες καλλιέργειες, ενώ τα βιοκαύσιμα 2ης γενιάς παράγονται από μη βρώσιμες καλλιέργειες, ώστε η χρήση των καλλιεργειών να μην είναι ανταγωνιστικές ως προς την τροφή. Τα βιοκαύσιμα 3ης γενιάς αφορούν πιο αποδοτικές καλλιέργειες ως προς τη στρεμματική απόδοσή τους, όπως είναι τα μικροφύκη, και, τέλος, τα βιοκαύσιμα 4ης γενιάς παράγονται από καλλιέργειες με μηδενικό ή ακόμα και αρνητικό ισοζύγιο άνθρακα [6].

### 1.2.1 Βιοαέριο

Το βιοαέριο είναι ένα αέριο μίγμα, αποτελούμενο κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, καθώς και μικρότερες ποσότητες υδροθείου, αμμωνίας, ενώ μπορεί να περιέχει και ίχνη υδρογόνου, αζώτου, μονοξειδίου του άνθρακα, κορεσμένων ή αλογονωμένων υδρογονανθράκων, οξυγόνου ή σιλοξανίων, ενώ συνήθως είναι κορεσμένο από υγρασία. Το αέριο αυτό μίγμα παράγεται μέσω της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης, η οποία είναι μια βιοχημική διεργασία κατά την οποία μικροοργανισμοί μετατρέπουν την οργανική ύλη, απουσία οξυγόνου, στην πιο ανηγμένη και την πιο οξειδωμένη μορφή του άνθρακα, δηλαδή το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα αντίστοιχα (αναλυτικά στην 1.6). Η τυπική σύσταση του βιοαερίου είναι 40-75%  $\text{CH}_4$  και 25-60%  $\text{CO}_2$  και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, μεταξύ των οποίων η οξειδωτική κατάσταση της τροφοδοσίας. Το ενεργειακό περιεχόμενο του βιοαερίου εξαρτάται από το ποσοστό του μεθανίου που περιέχεται σε αυτό. συγκεκριμένα το ενεργειακό περιεχόμενο που απελευθερώνεται με την καύση  $1\text{m}^3$  βιοαερίου με περιεκτικότητα μεθανίου 10% ισούται με  $1\text{kWh}$  [25], [6].

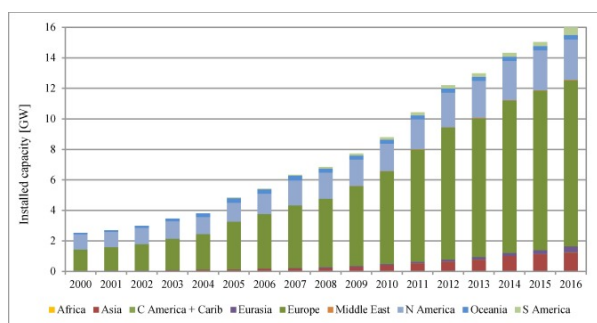
Το βιοαέριο είναι ικανό να υποκαταστήσει σε πολλές εφαρμογές το φυσικό αέριο, το οποίο αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από μεθάνιο. Εξαιτίας της κοινής χημικής σύστασης των δύο αυτών αερίων καυσίμων, εν αντιθέσει με τις υπόλοιπες ΑΠΕ που απαιτούν εξ ολοκλήρου νέες εγκαταστάσεις, είναι δυνατόν να αξιοποιηθεί το υπάρχον δίκτυο φυσικού αερίου για τη διακίνηση του βιοαερίου, με την προσθήκη μονάδων συμπίεσης του παραγόμενου βιοαερίου στις κατά τόπους μονάδες παραγωγής. Ωστόσο, για να συμβεί κάτι τέτοιο, απαιτείται εξευγενισμός του βιοαερίου, για τη μετατροπή του σε βιομεθάνιο. Επιπλέον, το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε επί τόπου εφαρμογές, π.χ. για την παραγωγή ή συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας, ή ως καύσιμο σε κυψελίδες καυσίμου. Ο εξευγενισμός του μεθανίου απαιτείται τόσο για τη βελτίωση της θερμογόνου ικανότητάς του, μέσω της απομάκρυνσης του  $\text{CO}_2$  που δεν προσφέρει σε αυτήν, όσο - κυρίως - και για την απομάκρυνση του υδροθείου και των λοιπών ενώσεων του θείου, που αποτελούν προϊόντα της οξειδωσής του, καθώς οι ενώσεις αυτές είναι διαβρωτικές για την πλειονότητα των μετάλλων τα οποία χρησιμοποιούνται στον μηχανολογικό εξοπλισμό που σχετίζεται με την αξιοποίηση του βιοαερίου, ενώ επίσης το  $\text{SO}_2$  χαμηλώνει το

σημείο δρόσου του αερίου μίγματος [25].

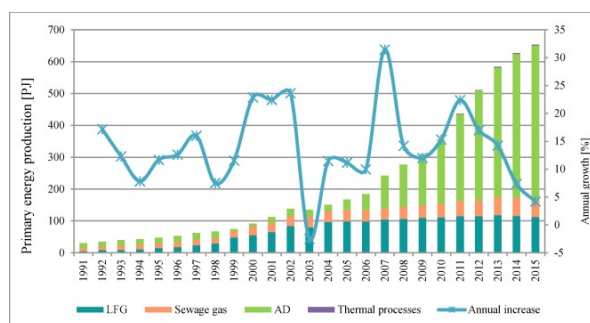
Για την απομάκρυνση του υδροθείου από το βιοαέριο χρησιμοποιούνται είτε βιοχημικές διεργασίες, που μπορούν να εφαρμοστούν στον αναερόβιο χωνευτήρα, ή άλλες φυσικοχημικές μέθοδοι που εφαρμόζονται μετά τη συλλογή του βιοαερίου. Οι βιολογικές μέθοδοι περιλαμβάνουν την παροχή μικρών ποσοτήτων αέρα για την ενεργοποίηση των μικροοργανισμών που οξειδώνουν το θείο (*Thiobacillus*) και αναπτύσσονται σε μικρο-αερόφιλο περιβάλλον με CO<sub>2</sub> (αυτοτροφικό). Οι μικροοργανισμοί αυτοί μετατρέπουν το υδρόθειο τόσο σε στοιχειακό θείο όσο και σε θειικά ιόντα. Μια άλλη μέθοδος αποτελείται από τον συνδυασμό ενός βιολογικού φίλτρου με ένα βήμα που περιλαμβάνει καθαρισμό με νερό (water scrubbing). Οι φυσικοχημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χρήση ενώσεων του σιδήρου (χλωριούχο σίδηρο, οξείδιο του σιδήρου) ή ενεργού άνθρακα, καθαρισμό (scrubbing) με νερό ή με διμεθυλαιθέρα πολυαιθυλενογλυκόλης (ή σελεξόλη) και καθαρισμό με NaOH. Ο χλωριούχος σίδηρος μπορεί να τροφοδοτηθεί στον αναερόβιο χωνευτήρα, όταν το υδρόθειο παράγεται σε υψηλές συγκεντρώσεις, ώστε να μετατραπεί σε θειούχο σίδηρο, που είναι αδιάλυτος [25].

Το διοξείδιο του άνθρακα οφείλει να απομακρυνθεί εάν το βιοαέριο πρέπει να πληροί τις προδιαγραφές φυσικού αερίου. Ειδικά εάν το βιοαέριο πρέπει να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο οχημάτων, θα πρέπει να εμπλουτιστεί σε μεθάνιο. Οι κατάλληλες μέθοδοι για την απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> περιλαμβάνουν απορρόφηση με νερό ή πολυαιθυλενογλυκόλη (το διοξείδιο του άνθρακα διαλύεται καλύτερα στη σελεξόλη), μοριακά κόσκινα άνθρακα (μια σειρά στηλών άνθρακα χρησιμοποιείται για εξοικονόμηση ενέργειας που απαιτείται για την εφαρμογή πίεσης) και διαχωρισμό με μεμβράνες [25].

Η υγρασία πρέπει επίσης να αφαιρείται, διότι η παρουσία νερού ευνοεί τον σχηματισμό προϊόντων οξείδωσης του θείου. Το νερό συμπυκνώνεται και καταψύχεται υπό συνθήκες υψηλής πίεσης κατά την αποθήκευση βιοαερίου. Τέλος, όταν το βιοαέριο συλλέγεται από ΧΥΤΑ, σε αυτό βρίσκονται αλογονωμένες ενώσεις, καθώς και οξυγόνο, εξαιτίας της εισόδου αέρα κατά τη συλλογή του, τα οποία πρέπει επίσης να αφαιρεθούν [25].

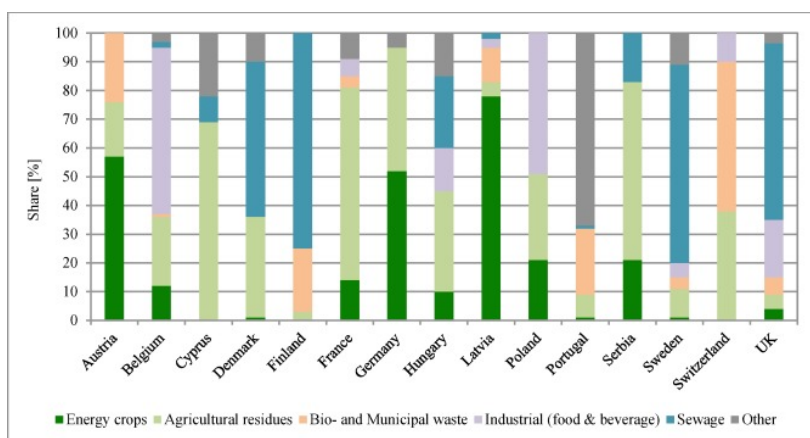


Σχήμα 1.17: Δυναμικότητα εγκαταστάσεων ηλεκτροπαραγωγής από βιοαέριο ανά περιοχή παγκοσμίως, στο διάστημα μεταξύ 2000 και 2016 [26].



Σχήμα 1.18: Συνολικά παραγόμενη πρωτογενής ενέργεια από βιοαέριο, ανά τρόπο παραγωγής στην ΕΕ, στο διάστημα μεταξύ 1991 και 2015 [26].

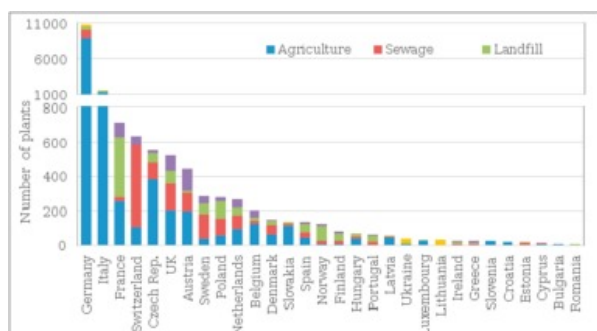
Η συνολική δυναμικότητα παραγωγής ηλεκτρισμού από βιοαέριο παγκοσμίως το 2020 ανήλθε στα 20448 MW (εκ των οποίων 13818 MW στην Ευρώπη και 83 MW στην Ελλάδα) με τη συνολική παραγωγή ενέργειας από βιοαέριο κατά τη διάρκεια του 2020 να ανέρχεται στις 96565 GWh (0,3% της κατανάλωσης φυσικού αερίου), εκ των οποίων 67000 GWh στην Ευρώπη (1,2% της κατανάλωσης φ.α. και 404 GWh στην Ελλάδα (0,7% της κατανάλωσης φ.α.) [16]. Το 2021 η συνολική παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύς ανήλθε στα 21395 MW (+4,63%) εκ των οποίων 14018 MW στην Ευρώπη (+1,45%) και 94 MW στην Ελλάδα (+13,25%) [2], [26].



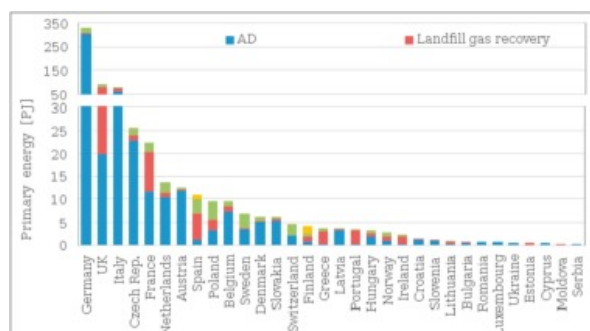
Σχήμα 1.19: Συνηθέστερες πρώτες ύλες για παραγωγή βιοαερίου σε χώρες τις Ευρώπης κατά το έτος 2015 [26].

Η εξέλιξη τόσο της συνολικής δυναμικότητας των μονάδων ηλεκτροπαραγωγής από βιοαέριο, όσο και της συνολικά παραγόμενης πρωτογενούς ενέργειας από βιοαέριο είναι σταθερά αυξητική κατά τις τελευταίες δεκαετίες (Σχήματα 1.17, 1.18), καθώς η συμμετοχή του στο ενεργειακό μίγμα του συνάδει τόσο με τους περιβαλλοντικούς στόχους που θέτουν οι πολιτικές βιώσιμης ανάπτυξης, χωρίς την ανάγκη τροποποίησης υπάρχουσών τεχνολογιών σε κίνηση και ηλεκτροπαραγωγή που χρησιμοποιούν το μεθάνιο (φυσικό αέριο) ως καύσιμο, ενώ παράλληλα συμβάλλει στην απεξάρτηση από τις εισαγωγές καυσίμων, καθώς η παραγωγή μπορεί να γίνεται τοπικά, και προωθεί το σχήμα της κυκλικής οικονομίας, δεδομένου ότι η συνηθέστερη πρώτη ύλη για την παραγωγή του είναι οργανικά απόβλητα (Σχήμα 1.19) [26].

Η μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου στην Ευρώπη το 2015 σημειώθηκε στη Γερμανία, όπου είναι εγκατεστημένες και οι περισσότερες μονάδες βιοαερίου στην Ευρώπη. Σε αριθμό εγκατεστημένων μονάδων βιοαερίου ακολουθούν η Γαλλία, η Ιταλία και η Ελβετία, ενώ σε συνολική ετήσια παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από βιοαέριο ακολουθούν το Ηνωμένο Βασίλειο, η Ιταλία και η Τσεχία.



Σχήμα 1.20: Συνολικός αριθμός μονάδων παραγωγής βιοαερίου, ανά κατηγορία πρώτης ύλης στις χώρες της ΕΕ κατά το 2015 [26].



Σχήμα 1.21: Συνολικά παραγόμενη πρωτογενής ενέργεια από βιοαέριο, ανά τρόπο παραγωγής στις χώρες της ΕΕ κατά το 2015 [26].

### 1.3 Κυκλική οικονομία

Η κυκλική οικονομία είναι ένα μοντέλο παραγωγής και κατανάλωσης, το οποίο περιλαμβάνει την ανταλλαγή, εκμίσθωση, επαναχρησιμοποίηση, επισκευή, ανακαίνιση και ανακύκλωση των υπαρχόντων υλικών και προϊόντων όσο το δυνατόν περισσότερο προκειμένου να παραταθεί ο κύκλος ζωής τους (Σχήμα 1.22). Με αυτόν τον τρόπο, στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας, η οικονομική ανάπτυξη αποσυνδέεται από την κατανάλωση των πεπερασμένων πόρων [27].



Σχήμα 1.22: Διαγραμματική περιγραφή του μοντέλου της κυκλικής οικονομίας [27].

Το μοντέλο αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα παραδοσιακά μοντέλα παραγωγής και κατανάλωσης, σύμφωνα με τα οποία οι πόροι που εισρέουν σε μια οικονομία μεταποιούνται, καταναλώνονται και έπειτα απορρίπτονται. Τα παραδοσιακά - γραμμικά - μοντέλα βασίζονται στη διαθεσιμότητα μεγάλων ποσοτήτων φθηνών και εύκολα προσβάσιμων υλικών και ενέργειας, μια τακτική η οποία ωστόσο δεν είναι αειφόρος, καθότι η πλειονότητα των συμβατικών πόρων (ενεργειακών ή υλικών) είναι πεπερασμένοι, ενώ παράλληλα τέτοια παραγωγικά μοντέλα προκαλούν την παραγωγή μεγάλων όγκων αποβλήτων, που επιβαρύνουν το περιβάλλον. Συγκεκριμένα, στις χώρες της ΕΕ υπολογίζεται ότι παράγονται πάνω από 2,5 δις τόνοι αποβλήτων ετησίως [27].

Πέραν των παραπάνω, η μετάβαση σε ένα κυκλικό μοντέλο παραγωγής και κατανάλωσης αυξάνει την οικονομική αυτάρχεια, καθώς δεν απαιτείται με τον ίδιο ρυθμό η εισαγωγή πόρων (π.χ. ορυκτών) οι οποίοι απαιτούνται αλλά δε βρίσκονται σε αφθονία σε ορισμένες περιοχές, εφόσον ευνοείται η επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση των πόρων. Τέλος, μια τέτοια μετάβαση μπορεί να συμβάλει και στην μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα και της γενικότερης υποβάθμισης του περιβάλλοντος, αφού ρυπογόνες δραστηριότητες, όπως οι εξορυκτικές, ελαττώνονται και οι πρώτες ύλες αξιοποιούνται πιο ολοκληρωμένα και ορθολογικά [27].

## 1.4 Αστικά Λύματα

Σύμφωνα με την Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, τα αστικά λύματα ορίζονται ως τα οικιακά λύματα ή το μείγμα οικιακών με βιομηχανικά λύματα ή/και όμβρια ύδατα. Αντίστοιχα, τα οικιακά λύματα ορίζονται ως τα λύματα από περιοχές κατοικίας και υπηρεσιών που προέρχονται κυρίως από τον ανθρώπινο μεταβολισμό και τις εμπορικές δραστηριότητες. Τέλος, τα βιομηχανικά λύματα ορίζονται ως οποιαδήποτε λύματα που απορρίπτονται από κτίρια και χώρους που χρησιμοποιούνται για οποιαδήποτε εμπορική ή βιομηχανική δραστηριότητα, και τα οποία δεν είναι οικιακά λύματα ή όμβρια ύδατα. Έτσι, συνολικά τα αστικά λύματα περιέχουν εκροές από συγκεκριμένα απορριπτέα βιομηχανικά ρεύματα, προϊόντα του ανθρώπινου μεταβολισμού που οδηγούνται στις αποχετεύσεις και όμβρια ύδατα [28].

Τα απόβλητα αυτά, όταν είναι επαρκώς συγκεντρωμένα, συλλέγονται και διοχετεύονται σε σταθμό επεξεργασίας αστικών λυμάτων ή σε τελικό σημείο απόρριψης, ανάλογα με τη σύστασή τους, μέσω του αποχετευτικού δικτύου. Συνήθως, τα αστικά υγρά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από νερό (σε ποσοστό > 99,9%) [29]. Η σύσταση των αστικών λυμάτων εξαρτάται κυρίως από τα βιομηχανικά λύματα που βρίσκονται σε αυτά, παρά στα οικιακά απόβλητα, των οποίων η σύσταση δεν ξεφεύγει ιδιαίτερα από συγκεκριμένα εύρη. Ωστόσο, πριν τη διαχείριση των αστικών λυμάτων απαιτείται χαρακτηρισμός τους για την εξακρίβωση των χαρακτηριστικών του. Σημαντικές τιμές για τον χαρακτηρισμό των αστικών λυμάτων είναι το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο 5 ημερών ( $BOD_5$ , τυπικά 100-350 mg/L) και το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD, τυπικά 250-1000 mg/L), που εκφράζουν το οργανικό φορτίο, τα ολικά διαλυμένα και τα αιωρούμενα στερεά (TDS και SS, τυπικά 250-1000 και 100-400 mg/L αντίστοιχα), το ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TKN, τυπικά 20-80 mg/L), τιμή η οποία μετρά το άζωτο στα στερεά, και ο ολικός φωσφόρος (τυπικά 5-20 mg/L). Με δεδομένες τις παραπάνω τυπικές τιμές, τα αστικά λύματα θεωρούνται "ασθενή" απόβλητα, τα οποία θα πρέπει να επεξεργαστούν σε κατάλληλες μονάδες, ώστε τελικά να διατεθούν σε ασφαλή μορφή στο περιβάλλον, αφού πρώτα ανακτηθούν σημαντικά συστατικά που είναι δυνατόν να ανακτηθούν.

Η τυπική μέθοδος διαχείρισης των αστικών λυμάτων περιλαμβάνει προεπεξεργασία, πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία, στάδια που περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω [30].

### 1.4.1 Προεπεξεργασία

Η προεπεξεργασία περιλαμβάνει αρχικά μια δεξαμενή εξισορρόπησης, η οποία χρησιμεύει για τη διασφάλιση ισορροπημένης παροχής στα επόμενα στάδια, προς αποφυγή μεγάλων διακυμάνσεων και του κινδύνου υπερχειλίσης. Επιπλέον, περιλαμβάνει τον εσχαρισμό, που στοχεύει στον διαχωρισμό των μεγάλων στερεών που βρίσκονται εντός των λυμάτων από τον υγρό τους όγκο με τη χρήση σχαρών, που συγκρατούν στερεά με πάχος μεγαλύτερο του 1 cm, ή κοσκίνων, με μικρότερα διάκενα.

Επίσης, η πρωτοβάθμια επεξεργασία περιλαμβάνει την εξάμμωση και τη λιποσυλλογή. Στις δεξαμενές εξάμμωσης, απομακρύνονται με την καθίζησή τους ανόργανα σωματίδια διαμέτρου από 200μm έως μερικά mm, εξαιτίας του μεγάλου ειδικού βάρους τους. Αντίστοιχα, στη μονάδα λιποσυλλογής, το απόβλητο έχει χρόνο παραμονής τουλάχιστον 3-5 λεπτά, ώστε οι φάσεις του αποβλήτου να έρθουν σε ισορροπία, τα λίπη να ανέλθουν στην επιφάνεια και να συλλεχθούν, ενώ αντίστοιχα η συλλογή του απαλλαγμένου από λίπη αποβλήτου πραγματοποιείται σε μεγάλο βάθος [30].

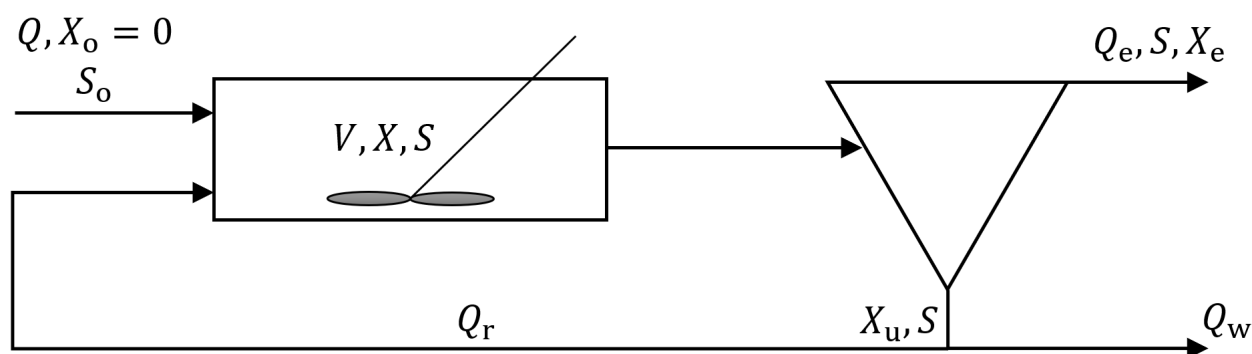
### 1.4.2 Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία λαμβάνουν χώρα τα φυσικά φαινόμενα της καθίζησης και της επίπλευσης για απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών σωματιδίων διαμέτρου 0,1-0,0001 mm και ελαφρών στερεών, αντίστοιχα. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μείωση του οργανικού φορτίου των λυμάτων. Από την πρωτοβάθμια επεξεργασία παράγεται πρωτογενής λάσπη, η οποία οδηγείται σε πάχυνση, σταθεροποίηση και ενεργειακή αξιοποίηση μέσω αερόβιας ή αναερόβιας χώνευσης, ώστε τελικά να είναι σε θέση να διατεθεί σε χώρους υγειονομικής ταφής, εφόσον δεν περιέχει τοξικά συστατικά. Σε αυτό το σημείο, πολλές φορές ακολουθεί και η προχωρημένη πρωτοβάθμια επεξεργασία, κατά την οποία λαμβάνει χώρα προσθήκη χημικών ενώσεων και διήθηση, προκειμένου να βελτιωθεί η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών και σε μικρότερο βαθμό των διαλυμένων στερεών [30].

### 1.4.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Στη δευτεροβάθμια επεξεργασία λαμβάνουν χώρα φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες, που αποσκοπούν στην απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του οργανικού φορτίου, το οποίο περιέχεται στα βιοαποδομήσιμα οργανικά υλικά, διαλυμένα και αιωρούμενα. Η συνηθέστερη επεξεργασία είναι αυτή της ενεργού ιλύος. Επιπλέον, μπορεί να περιλαμβάνονται και διεργασίες αφαίρεσης αζώτου (νιτροποίηση και απονιτροποίηση), καθώς και αφαίρεσης φωσφόρου.

Η διεργασία της ενεργού ιλύος (activated sludge) τυπικά περιλαμβάνει μια δεξαμενή αερισμού, όπου γίνεται και βιολογική οξείδωση των οργανικών και μια δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης, όπου καθιζάνουν οι μικροοργανισμοί (Σχήμα 1.23).



Σχήμα 1.23: Διάγραμμα ροής της τυπικής διεργασίας ενεργού ιλύος.

Τα οργανικά λύματα εισέρχονται στην δεξαμενή αερισμού, όπου οξειδώνονται από αερόβιους μικροοργανισμούς. Η παροχή αερισμού εξασφαλίζει και την καλή ανάμιξη του υγρού, το οποίο ονομάζεται ανάμικτο υγρό (mixed liquor). Η βιολογική οξείδωση οδηγεί σε ανάπτυξη μικροοργανισμών (αφομοίωση), που συνοδεύεται από παραγωγή μεταβολικών προϊόντων ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Οι μικροοργανισμοί παράγουν λιποπολυσακχαρίτες και άλλες ουσίες που προκαλούν τη συσσωμάτωσή τους σε κροκίδες, οι οποίες αποτελούν την ενεργό ιλύ.

Η ιλύς αυτή απορροφά τα διαλυμένα και αιωρούμενα στερεά, τα οποία οξειδώνει βιολογικά. Τα συσσωματώματα μικροοργανισμών συγκρατούνται μεταξύ τους με τη βοήθεια μιας διακυτταρικής πηκτής. Τόσο το διαλυμένο οξυγόνο, όσο και οι οργανικές ενώσεις, που αποτελούν το υπόστρωμα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, διαχέονται μέσα σε αυτήν την πηκτή, φθάνουν στους μεμονωμένους μικροοργανισμούς, διαπερνούν το κυτταρικό τοίχωμα, μεταβολίζονται, και τα μεταβολικά προϊόντα (αέρια και νερό) διαχέονται έξω από την πηκτή προς το

περιβάλλον. Ταυτόχρονα, οι νέοι μικροοργανισμοί που παράγονται προστίθενται στην κυτταρική μάζα. Τα συσσωματώματα αυτά διατηρούνται σε αιώρηση μέσα στον βιοαντιδραστήρα με τη βοήθεια έντονης ανάδευσης, η οποία ταυτοχρόνως εξασφαλίζει και το απαιτούμενο οξυγόνο, διευκολύνοντας τη μεταφορά του στη διεπιφάνεια υγρού/αέρα και τη διάχυσή του στην κύρια μάζα του υγρού.

Έχει παρατηρηθεί ότι για να έχει η ιλύς καλά χαρακτηριστικά καθίζησης, πρέπει ο χρόνος παραμονής στο σύστημα να είναι ίσος τουλάχιστον με 4 ημέρες. Για αυτόν το λόγο, οι βιολογικές κροκίδες που περιέχουν τους παραχθέντες μικροοργανισμούς και καθιζάνουν στη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης, εν μέρει ανακυκλώνονται, ενώ το υπόλοιπο της ιλύος απομακρύνεται (περίσσεια ιλύος), για να αποφευχθεί η συσσώρευση μικροοργανισμών. Η ανακυκλοφορία αυτή επιτρέπει τη διατήρηση μεγαλύτερου χρόνου παραμονής των στερεών (Solids Retention Time, SRT) σε σχέση με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT), μειώνοντας έτσι τον συνολικά απαιτούμενο όγκο των δεξαμενών για την επιθυμητή απομάκρυνση οργανικού φορτίου [30].

#### 1.4.4 Τριτοβάθμια επεξεργασία

Στην τριτοβάθμια επεξεργασία απομακρύνονται τα υπολειπόμενα αιωρούμενα στερεά που έχουν διαφύγει από τη δευτεροβάθμια επεξεργασία συνήθως με χρήση μέσου διήθησης ή μικροσχάρας. Επίσης, πραγματοποιούνται διεργασίες για τη μείωση των θρεπτικών συστατικών, όπως του φωσφόρου και του αζώτου που έχουν παραμείνει. Σε αυτό το στάδιο περιλαμβάνεται και απολύμανση, που αποσκοπεί στην καταστροφή ή αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, που είναι επικίνδυνοι για την υγεία. Στην έξοδο της τριτοβάθμιας επεξεργασίας το οργανικό φορτίο (εκπεφρασμένο σε BOD<sub>5</sub>), τα αιωρούμενα στερεά και το ολικό άζωτο δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα 10mg/L. Από την τριτοβάθμια επεξεργασία μπορούν να παραχθούν ανόργανες λάσπες και βιομάζα. Οι λάσπες, εφόσον δεν περιέχουν βαρέα μέταλλα, μπορούν να διατεθούν σε χώρους υγειονομικής ταφής, ενώ η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά [30].

#### 1.4.5 Αναερόβια επεξεργασία περίσσειας ενεργού ιλύος

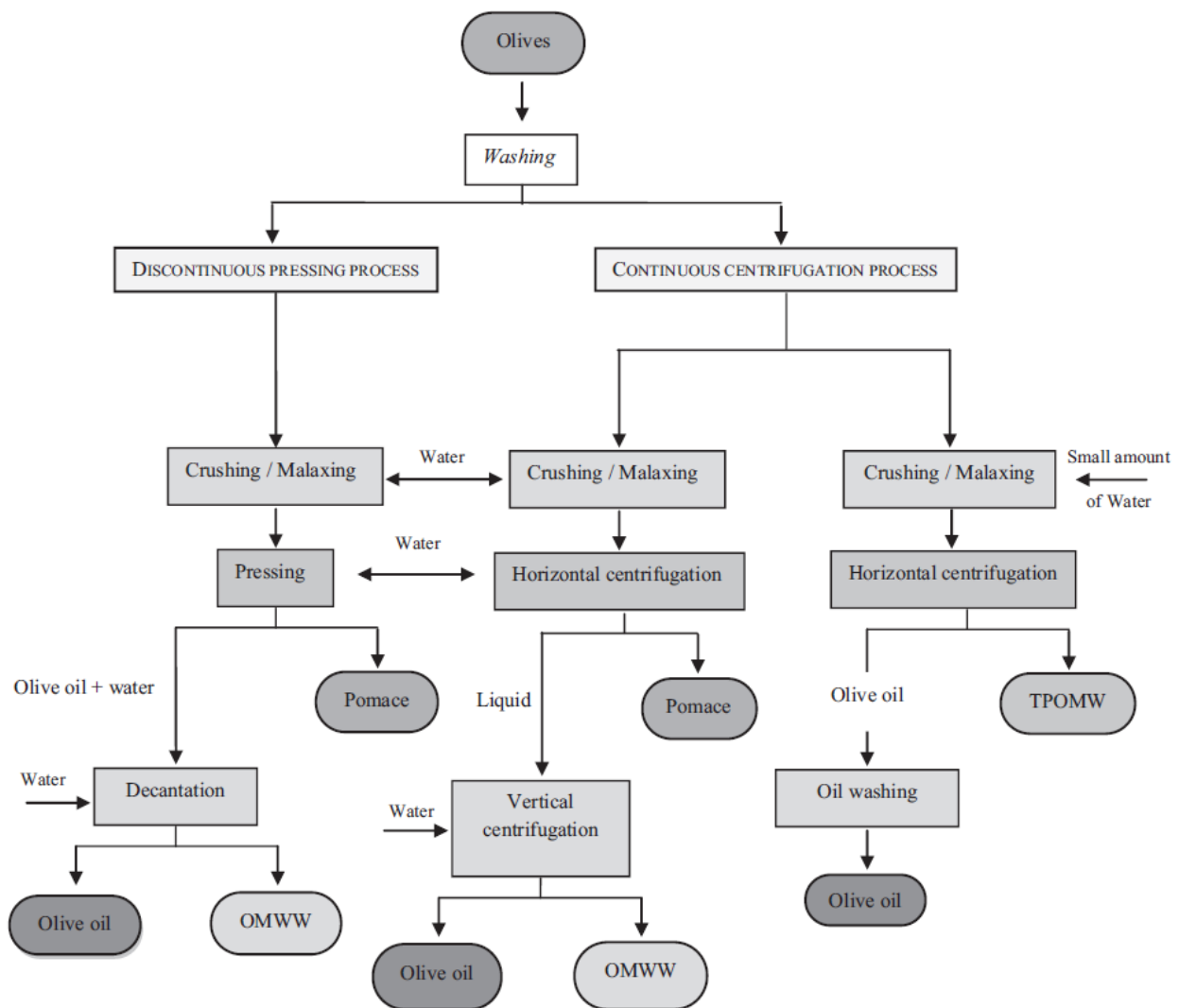
Η περίσσεια ενεργού ιλύος που απομακρύνεται από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης πρέπει να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία για να μπορεί να διατεθεί στο περιβάλλον. Η επεξεργασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της αναερόβιας χώνευσης σε αντίστοιχους αντιδραστήρες με στόχο τη μετατροπή της ιλύος σε ένα αβλαβές και αφυδατωμένο υλικό [30]. Κατά την αναερόβια χώνευση, ένα κλάσμα του οργανικού φορτίου μετατρέπεται βιολογικά σε βιοαέριο, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας, και παράλληλα καταστρέφονται πολλοί παθογόνοι μικροοργανισμοί. Το τελικό προϊόν μπορεί να εναποτεθεί με ασφάλεια στο περιβάλλον ή και να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό σε αγροτικές καλλιέργειες, λόγω της περιεκτικότητάς του σε φωσφόρο και άλλα θρεπτικά συστατικά. Επίσης, η σταθεροποιημένη ιλύς μπορεί να διατεθεί προς καύση ή αποτέφρωση και επειδή η τέφρα που παράγεται ως παραπροϊόν είναι πιθανόν να είναι τοξική, πρέπει να οδηγηθεί σε κατάλληλη χωματερή. Άλλες μέθοδοι επεξεργασίας της σταθεροποιημένης ιλύος είναι η ξήρανση για χρήση της ως καύσιμο στην τσιμεντοβιομηχανία, ή για αξιοποίηση στη δασοκομία λόγω των θρεπτικών συστατικών που περιέχει, ενώ χρησιμοποιούνται επίσης οι μέθοδοι της πυρόλυσης, της αεριοποίησης και της υγρής οξειδωσης.



## 1.5 Απόβλητα ελαιοτριβείου

### 1.5.1 Παραγωγή αποβλήτων ελαιοτριβείου

Τα απόβλητα ελαιοτριβείου είναι τα υγρά απόβλητα τα οποία προκύπτουν από τις διεργασίες ανάκτησης του ελαιολάδου από τους καρπούς της ελιάς. Για την εξαγωγή του ελαιολάδου χρησιμοποιούνται ασυνεχείς διεργασίες, όπως η συμπίεση, και συνεχείς, όπως η φυγοκέντρωση. Σε ορισμένα από αυτά τα βήματα γίνεται χρήση νερού, με σκοπό την απόσπαση του μεγαλύτερου μέρους του λαδιού από την ελιά, καθώς και για να ενισχυθεί ο διαχωρισμός του από τα υπόλοιπα συστατικά. Οι διεργασίες οι οποίες χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση του ελαιολάδου και τα απόβλητα τα οποία προκύπτουν από κάθε στάδιο περιγράφονται διαγραμματικά στο Σχήμα 1.24 [31].



Σχήμα 1.24: Κύριες διεργασίες για την εξαγωγή του ελαιολάδου από την ελιά και τα απόβλητα που προκύπτουν [31].

Η διεργασία της ασυνεχούς έκθλιψης είναι η παλαιότερη και πιο διαδεδομένη μέθοδος επεξεργασίας ελαιοκάρπου για την παραγωγή ελαιολάδου. Μετά το άλεσμα του ελαιοκάρπου, η πάστα ελιάς απλώνεται σε δίσκους από ίνες, οι οποίοι τοποθετούνται σε πρέσα με σκοπό τη συμπύκνωση της στερεής φάσης της πάστας και τη διήθηση των υγρών φάσεων (έλαιο και νερό).

Σε αυτό το στάδιο, προστίθεται μια μικρή ποσότητα νερού για να διαχωριστεί εύκολα το λάδι από τις άλλες φάσεις. Η υποδιεργασία της υπό πίεση εκχύλισης αποδίδει ένα στερεό κλάσμα που ονομάζεται ελαιοπυρήνας και περιέχει πούλπα ελιάς, φλούδα, κουκούτσια και νερό. Αυτό το μείγμα υποπροϊόντων, με ένα γαλάκτωμα που περιέχει το ελαιόλαδο, διαχωρίζεται με απόχυση από το υγρό απόβλητο της διεργασίας (Olive Mill Waste Water - OMWW). Αυτή η μέθοδος προσφέρει πλεονεκτήματα, όπως ο φθηνός εξοπλισμός και η τεχνική απλότητα. Επιπλέον, επειδή η ποσότητα του νερού που προστίθεται είναι μικρή, παράγεται μικρός όγκος OMWW (40-60 L/100 kg ελιάς). Ωστόσο, έχει και μειονεκτήματα, όπως η ασυνέχεια της διεργασίας και τα υψηλότερα εργατικά κόστη. Επιπλέον, τα OMWW που παράγονται έχουν υψηλότερο χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) σε σύγκριση με τα OMWW που παράγονται από άλλες διαδικασίες.

Κυρίως για οικονομικούς λόγους, οι ασυνεχείς διεργασίες με τον καιρό εγκαταλείπονται και έχουν δώσει τη θέση τους σε συνεχείς διεργασίες, που αρχικά χρησιμοποιούσαν συστήματα τριών φάσεων και αργότερα συστήματα δύο φάσεων. Η διαδικασία συνεχούς εκχύλισης ελαιολάδου χρησιμοποιεί τη φυγοκέντρωση για το διαχωρισμό όλων των διαφορετικών φάσεων. Η συνεχής τριφασική διαδικασία αποχέτευσης προσθέτει ζεστό νερό στο στάδιο της φυγοκέντρωσης (1,25-1,75 φορές περισσότερο σε σύγκριση με την εκχύλιση με πρέσσα), παράγοντας μεγαλύτερη ποσότητα OMWW (80-120 L/100 kg ελιάς). Το τριφασικό σύστημα δημιουργεί τρία κλάσματα: ένα στερεό υπόλειμμα και δύο υγρές φάσεις (λάδι και OMWW). Αυτό το σύστημα έχει πλεονεκτήματα, όπως ο πλήρης αυτοματισμός, η καλύτερη ποιότητα λαδιού και μικρότερες απαιτήσεις γης, αλλά συνοδεύεται από μειονεκτήματα όπως τα υψηλότερα επίπεδα κατανάλωσης νερού και ενέργειας, η παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων υγρού αποβλήτου και το κόστος εγκατάστασης. Το γεγονός ότι η πλειονότητα των ελαιοτριβείων σε χώρες μεγάλης παραγωγής ελαιολάδου χρησιμοποιούν τριφασικά συστήματα, σε συνδυασμό με την αυξανόμενη ζήτηση για ελαιόλαδο, έχει οδηγήσει σε αύξηση των περιβαλλοντικών προβλημάτων που συνδέονται με την παραγωγή του.

Για να ελαχιστοποιηθεί ο όγκος του OMWW, κατά τη δεκαετία του 1990 αναπτύχθηκε η διαδικασία εκχύλισης δύο φάσεων. Χρησιμοποιώντας αυτή την τεχνολογία, η πάστα ελιάς χωρίζεται σε δύο φάσεις: ελαιόλαδο και υγρή πούλπα. Η παραγόμενη υγρή πούλπα είναι ένα ημι-στερεό παραπροϊόν (μείγμα φλοιού ελιάς και OMWW) γνωστό ως απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου (Two-Phase Olive Mill Wastewater - TPOMW), το οποίο μπορεί να υποβληθεί σε επανεπεξεργασία για περαιτέρω εξαγωγή του λαδιού και αύξηση της απόδοσης. Με τα διφασικά συστήματα επιτυγχάνεται μικρότερη κατανάλωση νερού, οπότε και μικρότερη παραγωγή υγρού αποβλήτου, ωστόσο, το προκύπτον TPOMW (10 L/100 kg ελιές) είναι δύσκολο να καταστεί διαχειρίσιμο, επειδή το ρυπαντικό του φορτίο είναι πιο συγκεντρωμένο. Τα προβλήματα διαχείρισης του TPOMW έχουν αποτρέψει την συγκεκριμένη τεχνολογία από το να κυριαρχήσει στις περισσότερες ελαιοπαραγωγούς χώρες.

Τα παραγόμενα απόβλητα είναι ήπια όξινα υγρά υψηλής αγωγιμότητας, με σκούρο χρώμα και έντονη οσμή. Η σύνθεσή τους ποικίλλει τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά ανάλογα με την ποικιλία ελιάς, τις κλιματικές συνθήκες, τις καλλιεργητικές πρακτικές, τον χρόνο αποθήκευσης της ελιάς και τη διαδικασία εξαγωγής του ελαιολάδου. Κύριο χαρακτηριστικό των αποβλήτων ελαιοτριβείου είναι το περιεχόμενο φαινολικών ενώσεων, για τις οποίες αναπτύσσονται τεχνικές ανάκτησης, καθώς και η περιεκτικότητά τους σε λιπίδια και οργανικά οξέα, που το καθιστούν επιβαρυντικό για το περιβάλλον [31].

### 1.5.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Εξαιτίας του χαμηλού pH και του υψηλού οργανικού φορτίου, καθώς και των υψηλών συγκεντρώσεων τοξικών οργανικών ουσιών, τα απόβλητα ελαιοτριβείου θεωρούνται μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα. Πιθανή διάθεσή τους απευθείας στο χώμα, θα είχε ως συνέπεια την αναστολή της βλάστησης των σπόρων και των φυτών, λόγω της φυτοτοξικότητας που εμφανίζουν οι περιεχόμενες φαινολικές ενώσεις. Επιπλέον, οι περιεχόμενες λιπαρές ενώσεις του ελαίου μπορούν να αυξήσουν την υδροφοβικότητα του εδάφους, ελαττώνοντας τους ρυθμούς κατακράτησης και διείσδυσης νερού.

Η απόρριψη αποβλήτων ελαιοτριβείου στο γλυκό νερό μειώνει το διαθέσιμο οξυγόνο, γεγονός που διαταράσσει την ισορροπία του οικοσυστήματος. Επιπλέον, η υψηλή συγκέντρωση σακχάρων μπορεί να διεγείρει τη μικροβιακή αναπνοή, μειώνοντας έτσι περαιτέρω τις συγκεντρώσεις του διαλυμένου οξυγόνου. Εάν απορριφθεί σε ύδατα με υψηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο, το απόβλητο ελαιοτριβείου μπορεί να οδηγήσει σε ευτροφισμό. Σημαντικές είναι επίσης οι επιπτώσεις στα επιφανειακά ύδατα, επειδή οι υψηλές συγκεντρώσεις σκούρων φαινολικών ενώσεων μπορούν να χρωματίσουν τα φυσικά νερά (ρυάκια και ποτάμια). Επιπλέον, τα περιεχόμενα λιπίδια σχηματίζουν ένα αδιαπέραστο φιλμ στην επιφάνεια του νερού, το οποίο εμποδίζει τη διέλευση ηλιακού φωτός και οξυγόνου, αναστέλλοντας έτσι την ανάπτυξη των φυτών.

Υπάρχουν περιπτώσεις που τα απόβλητα ελαιοτριβείων απορρίπτονται σε θαλάσσια, ποτάμια ή υπόγεια ύδατα. Η κατασκευή λιμνών ή λιμνοθάλασων εξάτμισης σπάνια πληροί μηχανολογικά κριτήρια για τη σταθερότητα και την ασφαλή φιλοξενία υγρών αποβλήτων. Ως εκ τούτου, τα απόβλητα συχνά υπερχειλίζουν και επηρεάζουν γειτονικά συστήματα (γεωργικά εδάφη και επιφανειακά και υπόγεια ύδατα). Σε μεγαλύτερη χρονική κλίμακα, η εφαρμογή των αποβλήτων στο έδαφος μπορεί να επηρεάσει την ικανότητα διείσδυσής του, με πιθανές αρνητικές επιπτώσεις στην ποιότητα των υπόγειων υδάτων. Σε αυτό το πλαίσιο, έχει αναφερθεί ότι η εξάπλωση αποβλήτων ελαιοτριβείου στο έδαφος μπορεί να αυξήσει τις φαινολικές ενώσεις στα υπόγεια ύδατα κατά τη διάρκεια της ενεργού περιόδου των ελαιοτριβείων. Όσον αφορά την επίδραση των αποβλήτων αυτών ως ρύπων του θαλάσσιου περιβάλλοντος, έχει αποδειχθεί ότι η άμεση διάθεση αποβλήτων ελαιοτριβείου σε αυτό μπορεί να προκαλέσει αλλοιώσεις στους θαλάσσιους οργανισμούς [31].

### 1.5.3 Μέθοδοι διαχείρισης

Οι συνηθέστεροι τρόποι διαχείρισης του λύματος που παράγεται από τις διεργασίες των ελαιοτριβείων είναι η ανάκτηση βιοδραστικών φαινολικών ενώσεων, η κομποστοποίηση ή η παραγωγή ζωοτροφών, που απαιτούν όμως αρχικά απομάκρυνση των φαινολικών, ενώ γίνονται και προσπάθειες για αξιοποίηση του ενεργειακού του περιεχομένου. Το απόβλητο ελαιοτριβείου είναι υποψήφιο υπόστρωμα για την παραγωγή βιοϋδρογόνου (βιο- $H_2$ ), βιομεθανίου και βιοαιθανόλης επειδή περιέχει σάκχαρα, πτητικά οξέα, πολυαλκοόλες και λίπη. Επιπλέον, η χαμηλή περιεκτικότητά του σε άζωτο το καθιστά καλό υπόστρωμα για τη φωτοζυμωτική παραγωγή βιοϋδρογόνου, επειδή οι υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας αναστέλλουν τη σύνθεση και τη δραστηριότητα της νιτρογενάσης. Οι μελέτες έχουν την τάση να επικεντρώνονται στο βιομεθάνιο που λαμβάνεται μέσω της αναερόβιας χώνευσης του υποστρώματος OMWW. Ωστόσο, έχουν γίνει επίσης εργασίες στους τομείς της παραγωγής βιοαιθανόλης και της παραγωγής βιο- $H_2$  με φωτοζυμωτικές διεργασίες και σκοτεινή ζύμωση. Με την ανάπτυξη της βιοενέργειας, τα παραπροϊόντα ελαιολάδου είναι ενδιαφέροντα υποστρώματα γιατί δεν αξιοποιούνται στην πραγματικότητα και αποτελούν περιβαλλοντικό πρόβλημα. Ωστόσο, ο υψηλός ρυθμός αραίωσης των υγρών παραπροϊόντων από τη βιομηχανία ελαιολάδου αποτελεί για άλλη μια φορά πρόβλημα.

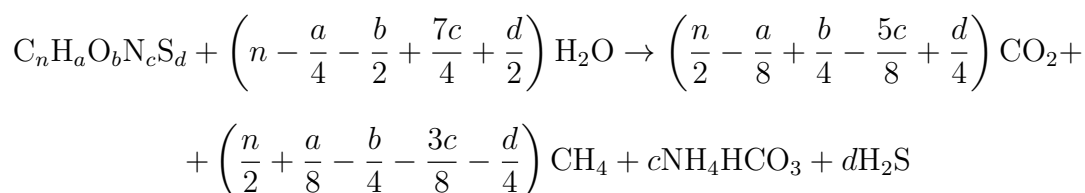
Πιο συγκεκριμένα ως προς την παραγωγή βιομεθανίου, οι διεργασίες που έχουν αναπτυχθεί προς το παρόν περιλαμβάνουν προεπεξεργασία δύο σταδίων (αναερόβια-αερόβια) και αναερόβια χώνευση δύο φάσεων. Η προεπεξεργασία αποσκοπεί στην ελάττωση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων, με σκοπό την αύξηση της τελικής παραγωγής μεθανίου. Η πλειονότητα των σχετικών ερευνών μελετά καλλιέργειες συγκεκριμένων στελεχών για ανεξάρτητη ή συνεργιστική δράση. Άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι η αναερόβια χώνευση δύο φάσεων προσφέρει μια ελκυστική εναλλακτική λύση στη συμβατική αναερόβια χώνευση μιας φάσης. Σε πρώτη φάση, σύνθετα οργανικά υλικά, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια, αμινοξέα και λιπαρά οξέα μακράς αλύσου μετατρέπονται από τα οξινογόνα βακτήρια σε ενδιάμεσα, όπως πτητικά λιπαρά οξέα και αλκοόλες. Στη δεύτερη φάση, αυτοί οι μεταβολίτες βιομετασχηματίζονται σε CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub> από μεθανογόνα ή αρχαία. Ακόμα και σε αυτά τα συστήματα, όμως, οι χρόνοι παραμονής για να μην αστοχήσει η διεργασία είναι ιδιαίτερα υψηλοί, ξεπερνώντας αθροιστικά τις 32 ημέρες. Μια άλλη προσέγγιση που μελετάται είναι η αναερόβια συγχώνευση με άλλα υποστρώματα, όπως κοπριά πουλερικών, λύματα σφαγείων, υπολείμματα οινοποιείων και υγρή κοπριά αγελάδας, και αυξάνει επίσης την παραγωγικότητα σε μεθάνιο [31].

## 1.6 Αναερόβια Χώνευση

Η αναερόβια χώνευση είναι μια βιοχημική διεργασία, κατά την οποία μικροοργανισμοί, που αναπτύσσονται σε περιβάλλον απουσία οξυγόνου, αποδομούν τη ζυμώσιμη οργανική ύλη μέσω του μεταβολισμού τους, παράγοντας ένα αέριο μίγμα αποτελούμενο κυρίως από μεθάνιο, CH<sub>4</sub>, και διοξείδιο του άνθρακα, CO<sub>2</sub>, δηλαδή την πιο ανηγμένη και την πιο οξειδωμένη μορφή του άνθρακα αντίστοιχα. Πέραν του παραγόμενου αερίου μίγματος, παράγεται και μια υγρή εκροή πλούσια σε θρεπτικά συστατικά, η οποία δύναται να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή εδαφοβελτιωτικών, λόγω της υψηλής συγκέντρωσής της σε άζωτο. Στο υγρό αυτό περιέχονται επίσης βιοστερεά, τα οποία αποτελούνται είτε από τους μικροοργανισμούς οι οποίοι λαμβάνουν μέρος στη διεργασία, ή από στερεά τα οποία βρίσκονταν εντός της τροφοδοσίας και δεν αποδομήθηκαν κατά την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης [25].

Η αναερόβια χώνευση λαμβάνει χώρα στη φύση από μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται σε αναερόβια περιβάλλοντα, όπως είναι ο βυθός των λιμνών, οι ΧΥΤΑ και το πεπτικό σύστημα των ζωικών οργανισμών. Ωστόσο, ελέγχοντας τις συνθήκες ανάπτυξης των οργανισμών, η φυσιολογική αυτή διεργασία μπορεί να επιταχυνθεί και να βελτιστοποιηθεί.

Η γενική χημική εξίσωση η οποία περιγράφει την διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης σε μια οργανική βιοαποδομήσιμη πρώτη ύλη η οποία περιέχει άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο και θείο με γνωστές στοιχειακές αναλογίες είναι η εξίσωση Buswell [32]:

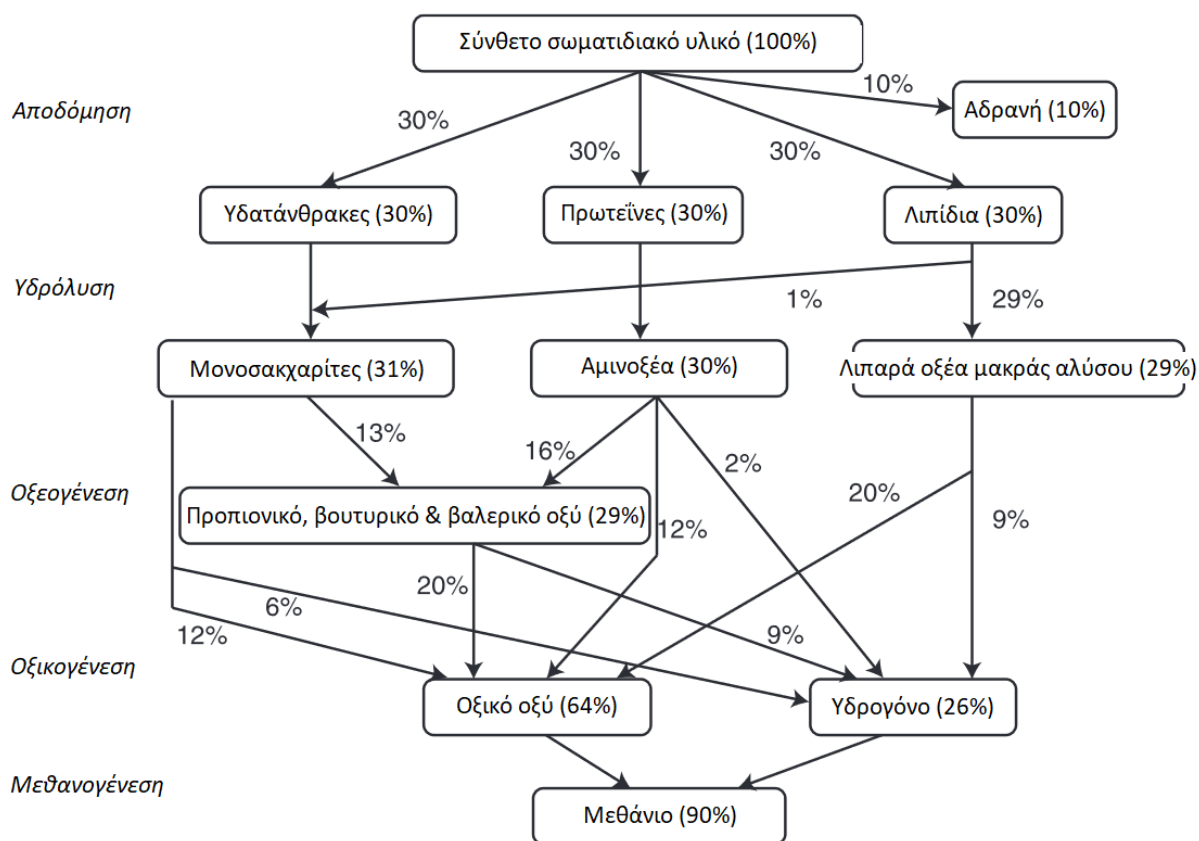


όπου  $n, a, b, c, d$  στοιχειομετρικοί συντελεστές.

### 1.6.1 Στάδια της Αναερόβιας Χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση είναι μια σύνθετη βιοδιεργασία που αποτελείται από διαδοχικά, και συχνά αλληλεπιδραστικά στάδια, τα οποία εκτελούνται από ομάδες μικροοργανισμών με διαφορετικούς ρυθμούς ανάπτυξης και διαφορετική ευαισθησία σε περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως το

pH ή η μερική πίεση του υδρογόνου. Τα διακριτά στάδια από τα οποία αποτελείται η αναερόβια χώνευση περιγράφονται παρακάτω (Σχήμα 1.25) [25].



Σχήμα 1.25: Ροή COD κατά τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης μιας σωματιδιακής πρώτης ύλης η οποία περιέχει κατά 30% από κάθε ένα από τα κύρια οργανικά πολυμερή και 10% αδρανή [25].

1. **Αποσύνθεση:** Τα σύνθετα σωματίδια της τροφοδοσίας αποσυντίθενται σε οργανικά πολυμερή όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια. Η αποσύνθεση σχηματίζει μια σειρά από στάδια όπως η λύση, η μη ενζυμική αποσύνθεση, ο διαχωρισμός φάσεων και η φυσική διάσπαση (π.χ. διάτμηση).
2. **Υδρόλυση:** Τα οργανικά πολυμερή - υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λίπη - αποπολυμερίζονται μέσω της διαδικασίας της υδρόλυσης από εξωκυτταρικά ένζυμα στα μονομερή τους - σάκχαρα, αμινοξέα και λιπίδια αντίστοιχα - προϊόντα τα οποία μπορούν εν συνεχεία να προσληφθούν από τους μικροοργανισμούς για περαιτέρω αποικοδόμηση. Στην περίπτωση σύνθετης σωματιδιακής οργανικής ύλης που αποτελείται από λιγνοκυτταρινούχο υλικό, κυρίως φυτικής προέλευσης, είναι απαραίτητα βήματα προεπεξεργασίας για την ενίσχυση της υδρόλυσης καθιστώντας τη μήτρα του υποστρώματος πιο ευάλωτη στη δράση των ενζύμων.
3. **Οξογένεση:** Μια ευέλικτη ομάδα μικροοργανισμών είναι σε θέση να μετατρέψει τα απλά μονομερή σε ένα μίγμα πτητικών λιπαρών οξέων, αλκοολών και άλλων απλούστερων οργανικών ενώσεων. Αυτό το βήμα ονομάζεται επίσης συχνά ζύμωση. Κατά την οξογένεση παράγονται μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα καθώς και υδρογόνου. Ειδικά στην περίπτωση της ζύμωσης σακχάρων, η ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου

μπορεί να είναι υψηλή και μπορεί να συλλεχθεί για ανάκτηση ενέργειας. Ο ρυθμός ανάπτυξης των οξεογόνων μικροοργανισμών είναι αρκετά υψηλός (χρόνος διπλασιασμού της τάξης της μιας ώρας ή και λιγότερο) και ανθεκτικός σε χαμηλό pH (5-6), δίνοντάς τους το πλεονέκτημα να επικρατούν στην αναερόβια μικτή καλλιέργεια σε αντίξοες συνθήκες. Ως αποτέλεσμα του γρήγορου σχηματισμού όξινων συστατικών, υπάρχει κίνδυνος συσσώρευσης οξέων, και, επομένως, πτώσης του pH, εάν τα οξέα δεν αποικοδομηθούν έγκαιρα στα βήματα που ακολουθούν.

4. **Οξικογένεση:** Τα πτητικά λιπαρά οξέα με μεγαλύτερο αριθμό ατόμων άνθρακα (προπιονικό, βουτυρικό, βαλερικό κ.λπ.) καθώς και τα άλλα οργανικά μόρια που παράγονται στο στάδιο της οξεογένεσης μετατρέπονται σε οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο από τα οξικογόνα βακτήρια. Αυτό το βήμα παρεμποδίζεται θερμοδυναμικά από το υδρογόνο. Αυτό σημαίνει ότι εάν το υδρογόνο δεν εξατληθεί από τα βακτήρια που το καταναλώνουν σε άλλα στάδια, θα παρατηρηθεί συσσώρευση κυρίως προπιονικού και βουτυρικού οξέος. Τα οξεογόνα βακτήρια αποτελούν μικροοργανισμούς βραδείας ανάπτυξης, με χρόνους διπλασιασμού της τάξεως των ημερών.
5. **Μεθανογένεση:** Υπάρχουν δύο διακριτές ομάδες μικροοργανισμών που παράγουν μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα:
  - Τα ακετοκλαστικά μεθανογόνα που αναπτύσσονται καταναλώνοντας οξικό οξύ και παράγουν περίπου το 70% του μεθανίου στο βιοαέριο και
  - Τα μεθανογόνα που καταναλώνουν υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο εξαρτάται από τη μέση οξειδωτική βαθμίδα του οργανικού άνθρακα στο αρχικό υπόστρωμα (που κυμαίνεται από -4 για το μεθάνιο έως +4 για το διοξείδιο του άνθρακα). Όσο πιο ανηγμένο είναι το αρχικό υπόστρωμα, τόσο περισσότερο μεθάνιο θα παραχθεί. Κατά μέσο όρο το βιοαέριο περιέχει 60% μεθάνιο. Τα ακετοκλαστικά μεθανογόνα είναι μικροοργανισμοί βραδείας ανάπτυξης, με χρόνο διπλασιασμού της τάξεως των ημερών, και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι σε διάφορους παράγοντες όπως το pH, η έλλειψη θρεπτικών ουσιών, η παρουσία ορισμένων ενώσεων κ.α. [25].

## 1.6.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την Αναερόβια Χώνευση

Η αναερόβια μικτή καλλιέργεια αποτελείται από διάφορες ομάδες μικροοργανισμών με διαφορετική φυσιολογία, που συνυπάρχουν συντροφικά ή ανταγωνιστικά, με αποτέλεσμα να ανταποκρίνονται διαφορετικά στις περιβαλλοντικές αλλαγές. Κατά συνέπεια, όταν αναστέλλεται η δραστηριότητα μιας από τις ομάδες μικροοργανισμών, επηρεάζονται οι ρυθμοί ανάπτυξης άλλων ομάδων, μεταβάλλοντας τις ισορροπίες μεταξύ των διαφορετικών πληθυσμών, προκαλώντας συχνά μείωση της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας ή ακόμη και αστοχία. Έχει αναγνωριστεί ότι οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης είναι το pH, η θερμοκρασία, η φύση της πρώτης ύλης (σύσταση, θρεπτικά συστατικά), η παρουσία τοξικών ή παρεμποδιστικών ουσιών και ο ρυθμός οργανικής φόρτισης.

### 1.6.2.1 pH

Το pH επηρεάζει τη διάσταση των ασθενών οξέων και βάσεων, και, ως εκ τούτου, επιδρά στο σχηματισμό αδιάσπαστων οξέων και βάσεων που μπορούν εύκολα να διαπεράσουν την κυτταρική

μεμβράνη, μεταβάλλοντας το pH στο εσωτερικό των κυττάρων. Το pH επηρεάζει επίσης τη λειτουργία των εξωκυτταρικών ενζύμων, ενώ επιδρά επίσης και στον ρυθμό υδρόλυσης.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο αναερόβιος μετασχηματισμός της οργανικής ύλης επιτυγχάνεται πιο αποτελεσματικά σε ουδέτερο pH. Ωστόσο, υπάρχουν και πολλά είδη μικροοργανισμών, τα οποία μπορούν να αναπτυχθούν σε χαμηλότερες ή υψηλότερες τιμές pH. Οι χαμηλές τιμές του pH και η συνακόλουθη ενδιάμεση συσσώρευση οξέος επιδρούν παρεμποδιστικά περισσότερο για τα μεθανογόνα παρά για τα οξεογόνα βακτήρια. Τα οξεογόνα μπορούν να αναπτυχθούν και να συνεχίσουν να παράγουν οξέα σε χαμηλές τιμές pH (5-6), εντείνοντας έτσι περαιτέρω τη δημιουργία παρεμποδιστικών συνθηκών για τη δράση των μεθανογόνων. Ωστόσο, η μεθανογένεση είναι εφικτό να λάβει χώρα και σε ακραία περιβάλλοντα όπου επικρατούν πολύ χαμηλές ή υψηλές τιμές pH, όπως βάλτους, θερμές πηγές κ.τ.λ.. Έχει παρατηρηθεί επίσης ότι τα οξεογόνα που παράγουν ένα μίγμα μεταβολικών προϊόντων συνηθίζουν να αλλάζουν το μεταβολισμό τους προς σχηματισμό αλκοολών, για την αποτροπή περαιτέρω μείωσης του pH.

### 1.6.2.2 Θερμοκρασία

Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, οι βιοχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα με υψηλότερο ρυθμό, μέχρι ένα σημείο στο οποίο η δομή των κυτταρικών συστατικών (πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα κ.τ.λ.) μεταβάλλεται, καθιστώντας το κύτταρο ανενεργό. Γενικά οι μικροοργανισμοί διακρίνονται σε τρεις ομάδες ανάλογα με το εύρος θερμοκρασίας στο οποίο αναπτύσσονται: θερμοφίλοι (βέλτιστο πάνω από 50°C), μεσόφιλοι (βέλτιστο 30 – 40°C) και ψυχρόφιλοι (βέλτιστο κάτω από 20°C). Τα ένζυμα που αναπτύσσονται σε έναν μικροοργανισμό, μετά από κατάλληλη προσαρμογή, μπορούν να είναι ανθεκτικά στις αλλαγές θερμοκρασίας. Κατά συνέπεια, υπάρχουν βακτήρια που μπορούν να αναπτυχθούν σε περισσότερα από ένα εύρη θερμοκρασιών. Στην πλειονότητα των αναερόβιων συστημάτων, τα ακετοκλαστικά μεθανογόνα, που αποτελούν την πιο ευαίσθητη ομάδα μικροοργανισμών στην αναερόβια πέψη, επηρεάζονται πολύ έντονα από μικρές αλλαγές στη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία σε συνδυασμό με άλλους παράγοντες επηρεάζει τον αριθμό των βακτηρίων που συνυπάρχουν σε ετερογενείς πληθυσμούς και, ως εκ τούτου, έχει σημαντικό ρόλο στην επιλογή της ομάδας των μικροοργανισμών που θα επικρατήσει σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης.

Η μεσόφιλη και η θερμοφιλή αναερόβια χώνευση προτιμάται έναντι της ψυχρόφιλης λόγω του υψηλότερου ρυθμού της διεργασίας σε αυτές τις θερμοκρασιακές κλίμακες. Ωστόσο, οι ψυχρόφιλες θερμοκρασίες συχνά επιβάλλονται από τις τοπικές κλιματικές συνθήκες και είναι σημαντικό να διερευνηθεί η βελτιστοποίηση της διεργασίας και σε αυτές τις συνθήκες. Οι περισσότερες σχετικές έρευνες, βέβαια, επικεντρώνονται σε μεσόφιλα βακτήρια που έχουν εγκλιματιστεί σε χαμηλές θερμοκρασίες και όχι σε πραγματικά ψυχρόφιλα βακτήρια που απομονώνονται από φυσικά ψυχρά φυσικά περιβάλλοντα [25].

### 1.6.2.3 Υδραυλικός χρόνος παραμονής

Μια σημαντική λειτουργική παράμετρος της αναερόβιας χώνευσης είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time - *HRT*), ή, ισοδύναμα, ο αντίστροφός του, ο ρυθμός αραιώσης (Dilution rate - *D*), ο οποίος έχει μονάδες αντίστροφου χρόνου και ορίζεται ως:

$$D = \frac{Q}{V} = \frac{1}{HRT} \quad (1.1)$$

όπου: *Q* η ογκομετρική παροχή της τροφοδοσίας (που ισούται με της εκροής σε συνεχή συστήματα)

*V* ο όγκος του αντιδραστήρα

Ο ρυθμός αραίωσης θα πρέπει γενικά να είναι χαμηλότερος από τη σταθερά μέγιστης ειδικής ταχύτητας ανάπτυξης της ομάδας μικροοργανισμών με τη βραδύτερη ανάπτυξη, ώστε να αποφευχθεί η έκπλυση των μικροοργανισμών από τον αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης συνεχούς λειτουργίας. Σε τέτοιου είδους βιοαντιδραστήρα, ο χρόνος κατακράτησης της λάσπης (στερεών) ταυτίζεται με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής. Προκειμένου να αυξηθεί ο βαθμός μετατροπής της οργανικής ύλης σε βιοαέριο, μπορεί να εφαρμοστεί ανακυκλοφορία των στερεών, με σκοπό την αύξηση της συγκέντρωσης της βιομάζας. Σε συστήματα που τροφοδοτούνται με απόβλητα υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά, το υγρό ρεύμα εκροής ανακυκλοφορείται για να παρέχει στο σύστημα θρεπτικά συστατικά και μικροοργανισμούς. Και στις δύο περιπτώσεις, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και ο χρόνος κατακράτησης των στερεών διαχωρίζονται και μπορούν να ρυθμιστούν ανεξάρτητα. Η έκταση της χειραγώγησης του χρόνου συγκράτησης της υδραυλικής ενέργειας είναι περιορισμένη στην πράξη δεδομένης της ικανότητας αποθήκευσης απορριμμάτων των μονάδων επεξεργασίας (λίγες ώρες έως λίγες ημέρες). Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής σε θερμοφιλικές συνθήκες μπορεί να φτάσει σε αρκετά χαμηλές τιμές (4-6 ημέρες), ενώ σε μεσόφιλες συνθήκες το ελάχιστο δυνατό κυμαίνεται μεταξύ 10 και 15 ημερών. Σημειώνεται πως υψηλότερες τιμές του υδραυλικού χρόνου παραμονής ενός συστήματος αναερόβιας χώνευσης οδηγούν σε πιο σταθερή λειτουργία [25].

Μια άλλη παράμετρος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί του ρυθμού αραίωσης και του υδραυλικού χρόνου παραμονής είναι ο ρυθμός οργανικής φόρτισης (Organic Loading Rate - *OLR*), ο οποίος αντιπροσωπεύει την ποσότητα του οργανικού περιεχομένου που τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα στη μονάδα του χρόνου και υπολογίζεται ως εξής:

$$OLR = \frac{S_{\text{feed}}}{HRT} \quad (1.2)$$

όπου  $S_{\text{feed}}$  η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου στην τροφοδοσία. Ο *OLR* έχει μονάδες μάζας υποστρώματος ανά μονάδα όγκου αντιδραστήρα ανά μονάδα χρόνου.

#### 1.6.2.4 Σύσταση τροφοδοσίας

Τα αναερόβια βακτήρια μπορούν να αποικοδομήσουν μια ευρεία γκάμα οργανικών ενώσεων (υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια κ.λπ.). Η περιεκτικότητα του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο εξαρτάται από την μέση οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα στις ενώσεις που περιέχονται στην πρώτη ύλη. Συγκεκριμένα, όσο πιο ανηγμένος είναι ο άνθρακας, τόσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο.

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την αποδοτικότητα της αναερόβιας χώνευσης είναι η αναλογία άνθρακα - άζωτου (C:N), η οποία θεωρείται ισορροπημένη όταν βρίσκεται στο εύρος 20-30, καθώς οι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στις διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιούν άνθρακα και άζωτο σε αυτό το εύρος αναλογίας. Πολύ συχνά, ωστόσο, οι οργανικές πρώτες ύλες περιέχουν αυτά τα θρεπτικά συστατικά σε χαμηλότερες ή υψηλότερες αναλογίες. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η απαιτούμενη ισορροπία μπορεί να επιτευχθεί με συγχώνευση επιλεγμένων πρώτων υλών, η οποία θα ρυθμίσει την «διατροφή» των μικροοργανισμών και έτσι θα ενισχύσει την παραγωγή βιοαερίου. Για παράδειγμα, μπορεί να εξεταστεί η συγχώνευση της λυματολάσπης με γεωργικά ή αστικά στερεά απόβλητα, ή η συγχώνευση κοπριάς βοοειδών με αστικά στερεά απόβλητα.

Εκτός από τον άνθρακα και το άζωτο, άλλα στοιχεία που βρίσκονται σε ίχνη είναι επίσης κρίσιμα για την ανάπτυξη αναερόβιων μικροοργανισμών. Για παράδειγμα, το νικέλιο (Ni) εμπλέκεται στη σύνθεση του συνενζύμου F430, ο σίδηρος (Fe) αποτελεί συστατικό των φορέων ηλεκτρονίων, το μαγνήσιο (Mg) σταθεροποιεί τις κυτταρικές μεμβράνες, το ασβέστιο (Ca) σταθεροποιεί το κυτταρικό τοίχωμα και συμβάλλει στη θερμική σταθερότητα των ενδοσπορίων, το



κοβάλτιο (Co) αποτελεί συστατικό της βιταμίνης B12, ο ψευδάργυρος (Zn) αποτελεί συστατικό πολλών ενζύμων κ.τ.λ.. Στην περίπτωση που αυτά τα ιχνοστοιχεία δεν περιέχονται στην πρώτη ύλη, θα πρέπει να παρέχονται στην καλλιέργεια του αντιδραστήρα, καθώς η απουσία τους οδηγεί σε μείωση της αποδοτικότητας της διεργασίας.

Σημειώνεται ότι στην περίπτωση περισσότερων από μίας ροών αποβλήτων που υποβάλλονται σε συγχώνευση, η σύνθεση του μίγματος μπορεί να μεταβάλλεται σε περίπτωση κάποιας αστοχίας του αντιδραστήρα, καθώς, στη συγχώνευση, τα απόβλητα μπορούν να συνδυαστούν για να καλυφθούν τυχόν ελλείψεις σε θρεπτικά συστατικά, να αραιωθούν παρεμποδιστικές ενώσεις που ενδέχεται να βρίσκονται σε κάποιο από τα τροφοδοτούμενα απόβλητα, ή και για να ενισχυθεί η απόδοση της διεργασίας για απόβλητα χαμηλού δυναμικού βιομεθανίου [25].

#### 1.6.2.5 Τοξικά συστατικά και παρεμποδιστές

**Οξυγόνο:** Οι μικροοργανισμοί ταξινομούνται σχετικά με την ανοχή τους στο οξυγόνο ως αερόβιοι, όταν η ανάπτυξη απαιτεί οξυγόνο, δυνητικά αναερόβιοι, όταν η ανάπτυξη μπορεί να συμβεί με οξυγόνο όταν είναι διαθέσιμο αλλά δεν είναι απαιτούμενο, και αναερόβιοι. Οι τελευταίοι ταξινομούνται περαιτέρω στους αυστηρά αναερόβιους, όταν το οξυγόνο είναι τοξικό, και αεροανθεκτικούς αναερόβιους (aerotolerant anaerobes), όταν η ανάπτυξη μπορεί να συμβεί παρουσία οξυγόνου αλλά χωρίς τη χρήση του. Τα αυστηρά αναερόβια περιλαμβάνουν τα Clostridia, τα μεθανογόνα, τα θειικά μειωτικά και ομοακετογόνα. Η ευαισθησία στο οξυγόνο διαφέρει έντονα μεταξύ διαφορετικών στελεχών αυστηρά αναερόβιων μικροοργανισμών. Όλα τα βακτήρια περιέχουν ένζυμα που αντιδρούν με το οξυγόνο και παράγουν τοξικές ελεύθερες ρίζες που καταστρέφουν ζωτικά κυτταρικά συστατικά. Ωστόσο, η παρουσία άλλων ενζύμων που απομακρύνουν αυτές τις ελεύθερες ρίζες είναι εκείνη που καθορίζει τον βαθμό ανοχής των βακτηρίων στο οξυγόνο.

Σε αναερόβια περιβάλλοντα, τα ίχνη οξυγόνου καταναλώνονται γρήγορα από τα προαιρετικά αναερόβια της κοινοπραξίας, μειώνοντας το δυναμικό οξειδοαναγωγής σε αποδεκτά επίπεδα (-400 mV). Για το λόγο αυτό, τα προαιρετικά αναερόβια βρίσκονται συνήθως σε εξωτερικά στρώματα σε συστήματα στα οποία είναι δυνατή η χωρική κατανομή των διαφόρων πληθυσμών, όπως οι λιμνοθάλασσες και οι ετερογενείς ή οι υβριδικό βιοαντιδραστήρες [25].

**Αμμωνία:** Η αμμωνία αποτελεί το προϊόν της αποικοδόμησης αζωτούχων ενώσεων όπως οι πρωτεΐνες και τα αμινοξέα. Η αναερόβια χώνευση των πρώτων υλών με μεγάλη περιεκτικότητα αζώτου, όπως είναι η κοπριά, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή υψηλών ποσοτήτων αμμωνίας. Η μη ιονισμένη αμμωνία είναι αρκετά παρεμποδιστική στη δράση των μεθανογόνων. Δεδομένου ότι η συγκέντρωση της μη ιονισμένης αμμωνίας είναι συνάρτηση του pH, η παρεμπόδιση είναι μικρότερη σε ουδέτερο pH.

Η ανασταλτική συγκέντρωση ολικής αμμωνίας που προκαλεί μείωση κατά 50% στην παραγωγή μεθανίου κυμαίνεται από 1,7 έως 14 g/L και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το υπόστρωμα, οι περιβαλλοντικές συνθήκες, τα είδη των μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται και οι περίοδοι εγκλιματισμού τους. Ειδικά ο εγκλιματισμός παίζει σημαντικό ρόλο στο να κάνει την αναερόβια μίκτη καλλιέργεια ανεκτική σε υψηλά επίπεδα αμμωνίας [25].

**Λιπαρά οξέα μακράς αλύσου και άλλες οργανικές ενώσεις:** Τα λιπαρά οξέα μακράς αλύσου (Long Chain Fatty Acids - LCFAs) τείνουν να απορροφώνται σε επιφάνειες και να παρεμποδίζουν έτσι τους μηχανισμούς μεταφοράς μορίων ή διάφορους προστατευτικούς μηχανισμούς του κυτταρικού τοιχώματος και της κυτταρικής μεμβράνης. Επιπλέον, η επίπλευση της βιομάζας μπορεί να συμβεί ως αποτέλεσμα της προσρόφησης των LCFAs. Η παρεμπόδιση λόγω

LCFAs είναι εντονότερη στους θερμοφίλους αναερόβιους μικροοργανισμούς, κάτι που οφείλεται στη σύνθεση των κυτταρικών μεμβρανών τους. Η βιοαποδόμηση των LCFAs θεωρείται αφένος δύσκολη, αφιέρου όμως έχει παρατηρηθεί σε μεσόφιλες και θερμοφιλες συνθήκες.

Τοξικότητα για την αναερόβια χώνευση παρουσιάζει επίσης μια πληθώρα οργανικών ενώσεων, μεταξύ των οποίων κυκλικές αρωματικές και φαινολικές ενώσεις, αλκάνια, αλδεύδες, κετόνες, αιθέρες, αλκοόλες, ακρυλικά άλατα, αζωτούχες (νιτρίλια, αμίδια, αμίνες, πυριδίνη κ.α.) και αλογονωμένες οργανικές ενώσεις. Ο βαθμός της τοξικότητας εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η συγκέντρωση τοξικής ουσίας, η συγκέντρωση του μικροοργανισμού, ο χρόνος έκθεσης στην τοξική ουσία, η ηλικία των κυττάρων, ο τρόπος τροφοδότησης, ο εγκλιματισμός και η θερμοκρασία [25].

**Μέταλλα:** Τα μέταλλα διακρίνονται σε ελαφρά και βαρέα μέταλλα. Τα ελαφρά μέταλλα υπάρχουν με τη μορφή διαλυμένων κατιόντων και εκείνα που είναι συνήθως παρόντα στους αναερόβιους χωνευτήρες είναι το νάτριο, το κάλιο, το ασβέστιο και το μαγνήσιο. Συνήθως προστίθενται με τη μορφή χημικών για τον έλεγχο του pH, αλλά μπορούν επίσης να προκύψουν από τη διάσπαση της βιομάζας. Είναι απαραίτητα σε μικρές συγκεντρώσεις για τη μικροβιακή ανάπτυξη, αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι δυνατόν να προκαλέσουν σοβαρή παρεμπόδιση ή ακόμα και τοξικότητα.

Τα βαρέα μέταλλα, από την άλλη, μπορεί να βρίσκονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις στα αστικά λύματα και τη λυματολάσπη, καθώς επίσης και στα βιομηχανικά λύματα. Πολλά μέταλλα όπως ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο, το μολυβδαίνιο και ο χαλκός αποτελούν συστατικά ζωτικών ενζύμων. Λόγω της μη βιοδιασπασιμότητας των βαρέων μετάλλων, αυτά τείνουν να βιοαπορροφώνται και να συσσωρεύονται σε τοξικές συγκεντρώσεις. Εκτός από τη ρύπανση, τα βαρέα μέταλλα μπορεί να κατακρημνιστούν (αντιδρώντας με ανθρακικά ιόντα, σουλφίδια ή υδροξύλια) ή να σχηματίσουν σύμπλοκα σε διάλυμα με προϊόντα αποικοδόμησης, που παράγονται κατά τη χώνευση. Ωστόσο, μόνο τα διαλυμένα μέταλλα σε ελεύθερη ιοντική μορφή παρουσιάζουν τοξικότητα. Ως εκ τούτου, η ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω διεργασιών όπως η καθίζηση, η ρύπανση και η χηλίωση. Η σχετική ευαισθησία της οξεογένεσης και της μεθανογένεσης στα βαρέα μέταλλα είναι  $Cu > Zn > Cr > Cd > Ni > Pb$  και  $Cd > Cu > Cr > Zn > Pb > Ni$ , αντίστοιχα [25].

**Σουλφίδια και θειικά:** Η παρουσία θειικών ιόντων απουσία οξυγόνου δημιουργεί ανοξικές συνθήκες αφού μπορεί να υποκαταστήσει το οξυγόνο ως δέκτης ηλεκτρονίων. Τα βακτήρια που ανάγουν τα θειικά ιόντα μπορούν να χρησιμοποιήσουν έναν αριθμό υποστρωμάτων (οξικό, υδρογόνο, προπιονικό, βουτυρικό) σε αναερόβια συστήματα και, έτσι, ανταγωνίζονται τις ομάδες μικροοργανισμών που αποικοδομούν τα ίδια υποστρώματα. Κατά συνέπεια, η ροή των ηλεκτρονίων εκτρέπεται κυρίως σε θειούχα αντί για παραγωγή μεθανίου, μειώνοντας την απόδοση των αναερόβιων συστημάτων όσον αφορά την παραγωγή βιοαερίου.

Τα σουλφίδια είναι τοξικά τόσο για τα μεθανογόνα, όσο και για τα βακτήρια που ανάγουν τα θειικά. Η απομάκρυνση των σουλφιδίων μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω απογύμνωσης, πήξης, οξειδωσης, καθίζησης αλλά και μέσω βιολογικών διεργασιών όπως η οξειδωση σε μοριακό θείο. Ο εγκλιματισμός σε περιβάλλον με σουλφίδια μπορεί επίσης να είναι ευεργετικός για τα μεθανογόνα, αυξάνοντας τα επίπεδα ανοχής τους [25].

### 1.6.3 Πλεονεκτήματα και περιορισμοί

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της αναερόβιας χώνευσης είναι η παραγωγή ενός αερίου που είναι πλούσιο σε μεθάνιο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας. Δεδο-

μένου ότι η πρώτη ύλη για την αναερόβια χώνευση είναι ανανεώσιμη, καθώς αποτελείται στις περισσότερες περιπτώσεις από απόβλητα, και δεν εξαντλεί καθόλου ορυκτές πηγές, η ανάκτηση ενέργειας από το παραγόμενο βιοαέριο δεν προσθέτει στον ατμοσφαιρικό άνθρακα.

Επιπλέον, η χρήση του χωνεμένου υπολείμματος ως λίπασμα μειώνει την ανάγκη παραγωγής ανόργανων λιπασμάτων και, ως εκ τούτου, μειώνει περαιτέρω την κατανάλωση ορυκτών καυσίμων που απαιτείται για την παραγωγή τους. Ως αποτέλεσμα, υπάρχουν μικρο- αλλά και μακροοικονομικά οφέλη μέσω της υποκατάστασης ενέργειας και λιπασμάτων καθώς και της λειτουργίας αποκεντρωμένων μονάδων αναερόβιας χώνευσης.

Το άλλο σημαντικό πλεονέκτημα της αναερόβιας χώνευσης σχετίζεται με τη μείωση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων, που εάν απελευθερώνονταν στο περιβάλλον θα προκαλούσαν ρύπανση του εδάφους και των υδάτων. Η πτυχή της υγιεινής είναι επίσης πολύ σημαντική, καθώς τα παθογόνα ελαττώνονται, ιδιαίτερα κάτω από θερμοφιλικές συνθήκες. Ο έλεγχος των οσμών είναι επίσης σημαντικός, καθώς οι ενώσεις που προκαλούν οσμή καταναλώνονται εντός των κλειστών αναερόβιων χωνευτών. Τέλος, η επεξεργασία ενός αποβλήτου με αναερόβια χώνευση περιορίζει τον πολλαπλασιασμό της μύγας, κάτι που αποτελεί μείζον πρόβλημα, ειδικά στην περίπτωση της κοπριάς.

Το μεθάνιο είναι ένα σημαντικό αέριο του θερμοκηπίου και η απελευθέρωσή του στην ατμόσφαιρα δημιουργεί σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Ένα καλοσχεδιασμένο σύστημα αναερόβιας χώνευσης θα πρέπει να ελαχιστοποιεί τις συνολικές εκπομπές μεγιστοποιώντας ταυτόχρονα το παραγόμενο βιοαέριο. Δεδομένου ότι το μεθάνιο είναι πολύ πιο ανεπιθύμητο αέριο του θερμοκηπίου από το διοξείδιο του άνθρακα, θα πρέπει να καίγεται, ακόμη και αν η καύση του δεν πραγματοποιείται για παραγωγή ενέργειας.

Θα πρέπει να καταστεί σαφές, ωστόσο, ότι η αναερόβια χώνευση δεν εξαλείφει τα απόβλητα, αλλά καθιστά ευκολότερη την περαιτέρω διαχείρισή τους μέσω άλλων διεργασιών, όπως η κομποστοποίηση, η επεξεργασία αερισμού, ο μηχανικός διαχωρισμός κ.τ.λ.. Ειδικά για την περίπτωση των αστικών λυμάτων, έχουν προταθεί αρκετές διαφορετικές μέθοδοι για την περαιτέρω επεξεργασία τους.

Η αναερόβια χώνευση είναι μια πολύπλοκη μικροβιακή διεργασία ευαίσθητη σε έναν αριθμό περιβαλλοντικών παραγόντων που αυξάνουν τον κίνδυνο αποτυχίας της διαδικασίας. Η μεταβαλλόμενη σύσταση της πρώτης ύλης κατά τη διάρκεια του έτους μπορεί επίσης να αποτελέσει πρόβλημα. Ενδεικτικά, το καλοκαίρι παράγονται περισσότερα οργανικά απορρίμματα κουζίνας, ενώ το φθινόπωρο επικρατούν το κλάδεμα και τα ξυλώδη υλικά.

Αν και υπάρχουν χωνευτές πολύ χαμηλού κόστους που έχουν χρησιμοποιηθεί σε αγροκτήματα, ειδικά στις αναπτυσσόμενες χώρες, το κόστος αυτής της τεχνολογίας αυξάνεται εάν απαιτείται αξιοπιστία και υψηλή απόδοση. Η πολυπλοκότητα των συστημάτων μέσω περίτεχνου σχεδιασμού βιοαντιδραστήρα, εφαρμογής προηγμένων συστημάτων παρακολούθησης και ελέγχου ή απασχόληση εκπαιδευμένου προσωπικού αυξάνει σημαντικά το κόστος.

Ένα άλλο σημαντικό μειονέκτημα της αναερόβιας χώνευσης είναι η μεγάλη απαιτούμενη περίοδος εκκίνησης του αντιδραστήρα, περίοδος κατά την οποία τα αναερόβια συστήματα δεν μπορούν να αποδώσουν ικανοποιητικά. Η διάρκεια της εκκίνησης επηρεάζεται από τα χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων, το οργανικό τους φορτίο, τον όγκο, τη δραστηριότητα και τη δυνατότητα προσαρμογής των εμβολιαζόμενων μικροοργανισμών, καθώς και από αρκετούς περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, το pH, τα θρεπτικά συστατικά κ.τ.λ., τις παραμέτρους λειτουργίας (υδραυλικός χρόνος παραμονής, ρυθμός ανάδευσης), καθώς και τη διαμόρφωση του βιοαντιδραστήρα.

Η χρήση ενός ζεύγους αναερόβιων χωνευτών αντί ενός εξασφαλίζει την αδιάκοπη λειτουργία της αναερόβιας εγκατάστασης. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση που ένας από τους χωνευτές έχει κακή απόδοση ή ξινίσει (αν μειωθεί το pH) λόγω λανθασμένου χειρισμού ή άλλων λόγων, ο

άλλος χωνευτήρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πλήρη ισχύ και, επιπλέον, να παράσχει ένα ενεργό, προσαρμοσμένο εμβόλιο που θα μπορούσε να συντομεύσει τον χρόνο επαναφοράς του χωνευτήρα που αστόχησε [25].

#### 1.6.4 Τεχνικές βελτίωσης απόδοσης στην Αναερόβια Χώνευση

Για τη διασφάλιση της βιωσιμότητας μιας εγκατάστασης αναερόβιας χώνευσης εφαρμόζονται μέθοδοι για την ενίσχυση της αποδοτικότητάς της. Στην περίπτωση των στερεών πρώτων υλών, το περιοριστικό στάδιο του ρυθμού της αναερόβιας χώνευσης (rate determining step) έχει αναγνωριστεί ότι είναι η διάσπαση και η υδρόλυση της σωματιδιακής οργανικής ύλης, εμπόδιο το οποίο θεωρείται δύσκολο να ξεπεραστεί.

Μερικές από τις μεθόδους ενίσχυσης της παραγωγής βιοαερίου περιλαμβάνουν προεπεξεργασία της πρώτης ύλης ή χρήση προσθέτων. Οι μέθοδοι προεπεξεργασίας εφαρμόζονται κυρίως όταν πρόκειται για πρώτη ύλη υψηλής στερεάς ύλης. Γενικώς διαχωρίζονται σε τρεις κύριους τύπους, ανάλογα με τα μέσα που χρησιμοποιούνται για την αλλαγή των δομικών χαρακτηριστικών του: τις μηχανικές, τις φυσικοχημικές και τις βιολογικές μεθόδους. Η μηχανική προεπεξεργασία εφαρμόζεται σχεδόν πάντα πριν από οποιαδήποτε άλλη μέθοδο και ουσιαστικά περιλαμβάνει τεμαχισμό, ως και άλεση των στερεών σωματιδίων, με σκοπό τη μείωση του μεγέθους τους, η οποία οδηγεί σε αύξηση της διαθέσιμης ειδικής επιφάνειας.

Οι φυσικοχημικές και οι βιολογικές μέθοδοι προεπεξεργασίας μπορούν να ενισχύσουν τη βιοαποδομησιμότητα, αλλά οι φυσικοχημικές μέθοδοι είναι γενικά πιο αποδοτικές. Κατά τη διάρκεια της φυσικοχημικής προεπεξεργασίας, η πρώτη ύλη εκτίθεται σε όξινες, αλκαλικές ή οξειδωτικές συνθήκες, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή υψηλότερη. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί η χρήση υψηλών θερμοκρασιών χωρίς την προσθήκη κάποιου χημικού παράγοντα, δηλαδή θερμική προεπεξεργασία. Είναι επίσης δυνατοί συνδυασμοί δύο ή περισσότερων φυσικών και χημικών μεθόδων προεπεξεργασίας.

Για τις λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες, η προεπεξεργασία με ατμό, ή με ασβέστη, το υγρό ζεστό νερό, καθώς και μέθοδοι επεξεργασίας με βάση την αμμωνία δείχνουν να συμβάλλουν αποτελεσματικά στη διάλυση της ημικυτταρίνης και την αλλαγή της δομής της λιγνίνης, βελτιώνοντας την προσβασιμότητα της κυτταρίνης σε υδρολυτικά ένζυμα. Στην περίπτωση της ενεργού ιλύος, ο στόχος της προεπεξεργασίας είναι η ρήξη του κυτταρικού τοιχώματος και η διευκόλυνση της απελευθέρωσης ενδοκυτταρικής ύλης στην υδατική φάση για επακόλουθη αποδόμηση και ενίσχυση της αφυδάτωσης. Τέλος, έχουν μελετηθεί και νεότερες μέθοδοι προεπεξεργασίας, όπως η προεπεξεργασία με υπερήχους, για την οποία μελέτες σε πλήρη κλίμακα έχουν δείξει ότι είναι ικανή να βελτιώσει την αφυδάτωση της λάσπης.

Σε ό,τι αφορά στη χρήση προσθέτων, η προσθήκη κονιοποιημένων φύλλων, υπολειμμάτων καλλιεργειών κ.τ.λ. έχει δείξει να αυξάνει την παραγωγή βιοαερίου, διότι τα πρόσθετα δημιουργούν ένα πιο ευνοϊκό περιβάλλον για τους μικροοργανισμούς και προσφέρουν θέσεις για την τοπική συγκέντρωση του υποστρώματος μέσω προσρόφησης.

Επιπλέον, η προσθήκη ανόργανων στοιχείων, προσροφητικών ή χηλικών παραγόντων φαίνεται να βοηθάει με διάφορους τρόπους, καθώς αυξάνει την πυκνότητα των βακτηριακών κροκιδίων, συμβάλλει στο σχηματισμό ζωτικών ενζύμων που περιέχουν μέταλλα και τη διαλυτοποίηση ιχνοστοιχείων, με συνδυασμό ενός χηλικού παράγοντα με ένα μέταλλο, ενώ παράλληλα συμβάλλει στην αύξηση της σταθερότητας, μέσω προσρόφησης.

Ο έλεγχος του pH και της αλκαλικότητας επίσης ενδέχεται να απαιτεί την προσθήκη χημικών ουσιών, οι οποίες αυξάνουν το κόστος της διαδικασίας. Μια εναλλακτική είναι η ανακύκλωση του παραγόμενου CO<sub>2</sub>, προκειμένου να αυξηθεί η αλκαλικότητα εντός του αντιδραστήρα, αλλά

κάτι τέτοιο δεν είναι αποτελεσματικό σε περίπτωση που το pH πέσει κάτω από την τιμή 6,5.

Τέλος, μια ακόμη μέθοδος ενίσχυσης της αποδοτικότητας της διεργασίας είναι η προσθήκη συγκεκριμένων μικροβιακών στελεχών, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να μεταβολίζουν αποτελεσματικότερα το παρεχόμενο υπόστρωμα [25].

### 1.6.5 Παρακολούθηση διεργασίας

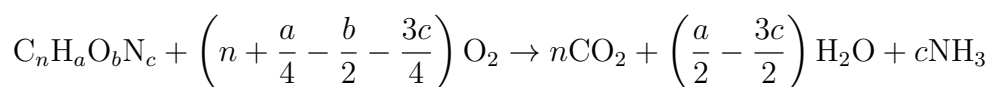
Η παρακολούθηση της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης είναι ζωτικής σημασίας προκειμένου να εξασφαλιστεί και να μεγιστοποιηθεί η απόδοση της διαδικασίας, με τις κατάλληλες παρεμβάσεις όταν κάποιες τιμές αποκλίνουν από τις επιθυμητές. Οι πιο συνηθισμένες μετρήσεις για την αναερόβια χώνευση περιγράφονται παρακάτω.

**Μέτρηση pH:** Η παρακολούθηση του pH είναι πολύ σημαντική καθώς επηρεάζει τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών και μπορεί να συσχετιστεί με μεταβολές στα οξέα και τις βάσεις, καθώς και με την παραγωγή και κατανάλωση ανιόντων και κατιόντων ως αποτέλεσμα της μεταβολικής δραστηριότητας. Ωστόσο, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της κατάστασης του συστήματος καθώς επηρεάζεται από τη ρυθμιστική ικανότητα του υγρού, η οποία καθορίζεται κυρίως από τα διττανθρακικά ιόντα, την αμμωνία και τα πτητικά λιπαρά οξέα [25].

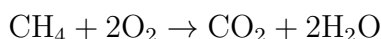
**Μέτρηση Ολικής Αλκαλικότητας:** Η ολική αλκαλικότητα ενός διαλύματος ορίζεται ως η ιδιότητά του να αντιδρά και να εξουδετερώνει οξέα και αντιστοιχεί στο άθροισμα των βασικών ενώσεων που περιέχονται στο διάλυμα. Αποτελεί, έτσι ένα μέτρο της ρυθμιστικής του ικανότητας, καθώς εκφράζει την ικανότητα ενός αναερόβιου συστήματος να διατηρεί το pH του υπό οξίνιση. Στην περίπτωση των αντιδραστήρων αναερόβιας χώνευσης, η αλκαλικότητα του περιεχόμενου υγρού οφείλεται κατά κύριο λόγο στα ανθρακικά ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) και όξινα ανθρακικά άλατα ( $\text{HCO}_3^-$ ), καθώς και στα ιόντα υδροξυλίου ( $\text{OH}^-$ ). Σε μικρότερο βαθμό, στην αλκαλικότητα επιδρούν φωσφορικά, βορικά και πυριτικά άλατα. Η μέτρησή του, σύμφωνα με το εγχειρίδιο "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", πραγματοποιείται με τιτλοδότηση μέχρι το pH ενός δείγματος από το υγρό του αντιδραστήρα να φτάσει στην τιμή 4,5 [33]. Οι μονάδες στις οποίες εκφράζεται η αλκαλικότητα ενός διαλύματος είναι  $\text{mgCaCO}_3/\text{L}$  [25].

**Μέτρηση Οργανικού Φορτίου:** Κοινές παράμετροι όπως τα συνολικά και τα πτητικά στερεά, το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand - COD), η συνολική οργανική ύλη (π.χ. σε όρους ολικού οργανικού άνθρακα) και το βιοχημικό δυναμικό μεθανίου εκφράζουν τη συνολική οργανική ύλη που υπάρχει σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα. Συγκρίνοντας τις τιμές αυτές με εκείνες που αντιστοιχούν στο οργανικό φορτίο που περιέχεται στην τροφοδοσία, λαμβάνεται μια ακριβής εκτίμηση για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης [25].

Πιο συγκεκριμένα, το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) είναι ένα μέτρο το οποίο εκφράζει το οργανικό φορτίο ενός δείγματος και ορίζεται ως η συνολική ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη οξειδωση όλης της οργανικής ύλης που περιέχεται σε αυτό προς διοξείδιο του άνθρακα, νερό και αμμωνία (από την οξείδωση του αζώτου) [34]:



Ενδεικτικά, το (COD) 1 mol μεθανίου υπολογίζεται με την αντίδραση καύσης του ως εξής:



Από τη στοιχειομετρία της παραπάνω αντίδρασης, για την πλήρη οξείδωση 1 mol μεθανίου απαιτούνται 2 mol οξυγόνου, το οποίο ισοδυναμεί σε 63,996 g ( $A_{rO} = 15,999\text{g/mol}$ ). Επομένως, το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο 1 mol μεθανίου ισούται με 63.996 g. Από την παραπάνω αναλογία, μπορεί να υπολογιστεί το μέγιστο θεωρητικά παραγόμενο μεθάνιο κατά την διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, στην περίπτωση που όλη η ποσότητα του οργανικού φορτίου, εκπεφρασμένη σε όρους (COD), μετατραπεί σε μεθάνιο.

Είναι γνωστό ότι σε κανονικές συνθήκες (25°C, 1atm) ένα ιδανικό αέριο καταλαμβάνει όγκο 22,4 L. Επομένως, από την κατανάλωση 63.996 g COD από την τροφοδοσία μπορούν να παραχθούν το πολύ 22,4 L. Η αναλογία αυτή σημαίνει ότι παράγονται το μέγιστο:

$$\frac{22,4\text{NL} - \text{CH}_4}{63.996\text{g} - \text{COD} - \text{cons}} = 0,350 \frac{\text{NL} - \text{CH}_4}{\text{g} - \text{COD} - \text{cons}}$$

Έτσι, μετρώντας το καταναλισκόμενο (COD) από έναν αντιδραστήρα, μπορεί να υπολογιστεί το μέγιστο θεωρητικά παραγόμενο μεθάνιο, το οποίο συγκρινόμενο με το πραγματικά παραγόμενο μεθάνιο δίνει μια εικόνα για την αποτελεσματικότητα του αντιδραστήρα στη μετατροπή της οργανικής ύλης σε μεθάνιο:

$$Q_{\text{CH}_4, \text{theor}} = 0.350 \cdot t\text{COD}_{\text{cons}} \quad (1.3)$$

**Μέτρηση ροής βιοαερίου:** Ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου και ιδιαίτερα η απόδοση σε μεθάνιο είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέτρηση για την ανίχνευση της σταθερότητας της διαδικασίας. Η μείωση του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου συνήθως υποδηλώνει ότι τα πτητικά λιπαρά οξέα έχουν συσσωρευτεί ως αποτέλεσμα υπερφόρτωσης ή παρουσίας μιας τοξικής ουσίας. Ωστόσο, οποιαδήποτε αλλαγή σε αυτήν την παράμετρο προκαλείται από αστάθεια διεργασίας και δεν μπορεί να είναι έγκαιρη προειδοποίηση, καθώς ως τιμή δεν είναι αρκετά ευαίσθητη [25].

**Μέτρηση σύστασης βιοαερίου:** Τα βασικά αέρια που παράγονται από έναν αναερόβιο χωνευτήρα είναι τα  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$ . Όταν το  $\text{CO}_2$  αυξάνεται σε σχέση με το  $\text{CH}_4$ , η ανισορροπία διεργασίας έχει ήδη εξελιχθεί και, κατά συνέπεια, αυτός ο δείκτης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτος δείκτης. Από την άλλη πλευρά, το  $\text{CO}_2$  στην αέρια φάση επηρεάζεται από αλλαγές στην αλκαλικότητα και το pH στον βιοαντιδραστήρα, και ως αποτέλεσμα όταν εφαρμόζεται έλεγχος του pH σε συστήματα χαμηλού ρυθμιστικού διαλύματος, οι αλλαγές στην τιμή του δεν αντικατοπτρίζουν την αστάθεια της διεργασίας.

Ένα άλλο σημαντικό αέριο που βρίσκεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις είναι το υδρογόνο. Το υδρογόνο έχει προταθεί ως μια πρώιμη αξιόπιστη μέτρηση για την έγκαιρη ανίχνευση μιας επικείμενης ανισορροπίας, καθώς αποτελεί μια σημαντική ενδιάμεση ένωση που ρυθμίζει την απόδοση των οξικογόνων. Συγκεκριμένα, η συσσώρευση υδρογόνου ακολουθείται από συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων εξαιτίας των θερμοδυναμικών περιορισμών της οξικογένεσης. Έτσι, η συγκέντρωση του υδρογόνου θα πρέπει να διατηρείται χαμηλότερη από 40 nM, που αντιστοιχεί σε μερική πίεση μικρότερη από 6 Pa στους 35°C. Ωστόσο, οι αλλαγές στη συγκέντρωση του υδρογόνου δε συσχετίζονται απαραίτητα με ανισορροπία, καθώς η μέτρηση του υδρογόνου στο αέριο μίγμα του headspace δεν αντιστοιχεί στην πραγματική συγκέντρωση που ανιχνεύεται από τους μικροοργανισμούς που βρίσκονται στην υδατική φάση. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η μέτρηση του διαλυμένου υδρογόνου προτείνεται ως πιο αξιόπιστος δείκτης.

Το υδρόθειο και το μονοξείδιο του άνθρακα, τα οποία βρίσκονται σε μικρότερες συγκεντρώσεις μπορούν επίσης να ανιχνευθούν, αλλά αποκλειστικά για λόγους παρακολούθησης [25].

**Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs):** Τα πτητικά λιπαρά οξέα είναι οι πιο σημαντικές ενδιάμεσες ενώσεις στην αναερόβια χώνευση, αφού η συσσώρευσή τους οδηγεί σε μείωση του pH, κάτι το οποίο καταστέλλει τη δράση των μεθανογόνων. Η αύξηση της συγκέντρωσης του οξικού οξέος σε συνθήκες υπερφόρτωσης δεν υποδηλώνει απαραίτητα ανισορροπία της διεργασίας εάν έχει επίσης αυξηθεί ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου. Σε αυτή την περίπτωση, το σύστημα μπορεί να λειτουργεί σε υψηλότερη συγκέντρωση οξικού σε νέα σταθερή κατάσταση, χωρίς να απορρίπτεται η πιθανότητα αποτυχίας της διαδικασίας.

Ωστόσο, η συσσώρευση προπιονικού και βουτυρικού υποδηλώνει με μεγαλύτερη βεβαιότητα σημάδια ανισορροπίας, καθώς συνήθως συμβαίνει όταν αυξάνεται η συγκέντρωση υδρογόνου. Το προπιονικό συσσωρεύεται πρώτα, αφού η μετατροπή του απαιτεί έξι φορές χαμηλότερη συγκέντρωση υδρογόνου από το βουτυρικό. Επομένως το προπιονικό έχει προταθεί ως ένας κατάλληλος δείκτης για την ανισορροπία της διεργασίας, μαζί με το βουτυρικό, την αναλογία προπιονικού προς βουτυρικό και τις συγκεντρώσεις ισοβουτυρικού και ισοβαλερικού οξέος.

Ανάλογα με τις μεταβολικές οδούς που επικρατούν σε έναν αναερόβιο βιοαντιδραστήρα, μπορούν να σχηματιστούν πτητικά λιπαρά οξέα σε διάφορες συγκεντρώσεις και δεν μπορεί να υπάρξει ένας εμπειρικός κανόνας για ένα «ασφαλές» επίπεδο πτητικών λιπαρών οξέων που εξασφαλίζει σταθερή λειτουργία. Επιπλέον, η αναστολή λόγω συσσώρευσης πτητικών λιπαρών οξέων εξαρτάται από το pH και η ανασταλτική τους δράση αυξάνεται σε τιμές pH που κυμαίνονται από 6 έως 7,5 [25].

### 1.6.6 Μοντελοποίηση διεργασίας

Για την περαιτέρω κατανόηση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης καθώς και για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς της σε συνθήκες πέραν των εκάστοτε πειραματικών, έχουν αναπτυχθεί μαθηματικά μοντέλα για την περιγραφή της. Τα διαθέσιμα μοντέλα μπορεί να περιλαμβάνουν διαφορετικό αριθμό σταδίων, ανάλογα με τις παραδοχές που πραγματοποιούνται κατά την ανάπτυξή τους, ενώ υπάρχουν μοντέλα που περιγράφουν ένα σύστημα σε μόνιμη κατάσταση, χρήσιμα μόνο για τροφοδοσίες με μικρές διακυμάνσεις των ποιοτικών τους χαρακτηριστικών και για αμελητέες μεταβολές των λειτουργικών συνθηκών, καθώς και δυναμικά μοντέλα, που χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερο βαθμό [25].

Ένα δυναμικό μοντέλο το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για την περιγραφή αναερόβιων χωνευτήρων, ακόμη και σε πλήρη κλίμακα, είναι το Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), που αναπτύχθηκε το 2002, και οι βιοχημικές μετατροπές που περιλαμβάνει αποτελούνται από τα στάδια που περιγράφονται στο Σχήμα 1.25.

Πέραν των βιοχημικών μετατροπών αυτών, το μοντέλο περιγράφει και τον θάνατο των μικροοργανισμών, καθώς και φυσικοχημικές διεργασίες, όπως οι οξεοβασικές ισορροπίες και η ισορροπία των φυσαλίδων ενός αερίου μεταξύ υγρής και αέριας φάσης, διεργασίες αντιστρεπτές, εν αντιθέσει με το σύνολο των βιοχημικών διεργασιών.

Το μοντέλο περιέχει 26 μεταβλητές, οι οποίες απαιτούνται για τον πλήρη ορισμό του συστήματος σε μια δεδομένη χρονική στιγμή. Εξ αυτών, 12 αναφέρονται σε διαλυτά συστατικά: μονοσακχαρίτες, αμινοξέα, λιπαρά οξέα μακράς αλύσου, συνολικό βαλερικό, βουτυρικό, προπιονικό και οξικό οξύ, υδρογόνο, μεθάνιο, ανόργανο άνθρακα (διαλυμένο CO<sub>2</sub>), ανόργανο άζωτο (διαλυμένη αμμωνία) και διαλυτά αδρανή. Άλλες 5 μεταβλητές αναφέρονται σε αιωρούμενα στον αντιδραστήρα σωματίδια: σύνθετα, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια και σωματιδιακά αδρανή. Δύο επιπλέον μεταβλητές χρησιμεύουν για την περιγραφή της οξεοβασικής ισορροπίας του περιγραφόμενου συστήματος: συγκεντρώσεις ανιόντων και κατιόντων. Τέλος, οι 7 σημαντικότερες για το μοντέλο μεταβλητές είναι εκείνες της βιομάζας. Συγκεκριμένα, για κάθε διαλυτό υπόστρωμα, το μοντέλο θεωρεί κι έναν τύπο βιομάζας που το μεταβολίζει (εκτός από το βουτυ-

ρικό και το βαλερικό οξύ, που θεωρείται ότι μεταβολίζονται από τους ίδιους μικροοργανισμούς, καθώς και το μεθάνιο που είναι τελικό προϊόν) [35].

Οι διεργασίες διάσπασης των σύνθετων σωματιδίων, όπως και της υδρόλυσης των πολυμερών σε απλούστερα μόρια περιγράφονται με κινητική 1ης τάξης. Οι διεργασίες κατανάλωσης των διαλυτών υποστρωμάτων από τους διαφορετικούς τύπους βιομάζας ακολουθούν κινητική Monod.

Σημαντικές παράμετροι για το μοντέλο, πέρα από τις προαναφερθείσες, είναι ο χρόνος κατακράτησης των στερεών,  $t_{res,X}$  ο οποίος αντιστοιχεί στον επιπλέον χρόνο παραμονής των στερεών στο σύστημα σε σχέση με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (SRT-HRT), καθώς και η θερμοκρασία. Επιπλέον, σημαντικές είναι και οι παράμετροι του μοντέλου που δηλώνουν τις παρεμποδιστικές δράσεις στην αναερόβια χώνευση. Συγκεκριμένα, οι παρεμποδιστικές δράσεις που περιγράφονται από το μοντέλο αφορούν τη δράση του pH, που επηρεάζει το σύνολο των μικροοργανισμών, του υδρογόνου, που επηρεάζει τα οξικογόνα, και της ελεύθερης αμμωνίας, που παρεμποδίζει τη δράση των ακετοκλαστικών βακτηρίων [35]. Η δομή του μοντέλου ADM1 παρουσιάζεται αναλυτικότερα στο Παράρτημα Β' [36].

## 1.7 Βιοηλεκτροχημικά Συστήματα

Τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα (Bio-Electrochemical Systems - BESs) είναι μια ταχέως αναδυόμενη τεχνολογία στην οποία τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την οξείδωση ενός οργανικού υποστρώματος μέσω της δράσης μικροοργανισμών, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας ή/και προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας με αναγωγή. Έτσι, τα μικρόβια χρησιμοποιούνται ως εξειδικευμένοι βιοκαταλύτες χαμηλού κόστους, για την μετατροπή της χημικής ενέργειας του καταναλισκόμενου υποστρώματος σε ηλεκτρική ενέργεια ή υδρογόνο, μεθάνιο και άλλα χημικά προϊόντα [37], [38].

Διακρίνονται σε μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου (Microbial Fuel Cells) και μικροβιακές ηλεκτρολυτικές κυψελίδες (Microbial Electrolysis Cells), ανάλογα με το αν η συνολική αντίδραση οξειδοαναγωγής στο κελί είναι αυθόρμητη ή όχι αντίστοιχα. Σε σύγκριση με τα συμβατικά κελιά καυσίμων, τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα λειτουργούν υπό σχετικά ήπιες συνθήκες, χρησιμοποιούν μια ευρεία ποικιλία οργανικών υποστρωμάτων και ως επί το πλείστον δεν χρησιμοποιούν ακριβά πολύτιμα μέταλλα ως καταλύτες. Η πρόσφατη ανακάλυψη της χρήσης των BES για σύνθεση προϊόντων μέσω μικροβιακής ηλεκτροσύνθεσης, έχει διευρύνει σημαντικά τον ορίζοντα για αυτά τα συστήματα. Οι νεότερες ιδέες σε εφαρμογές και στην ανάπτυξη εναλλακτικών υλικών για ηλεκτρόδια, διαχωριστές και καταλύτες, καθώς και τα καινοτόμα σχέδια και οι διεργασίες έχουν καταστήσει τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, ειδικά σε ό,τι αφορά τη διαχείριση των οργανικών λυμάτων, των οποίων το οργανικό φορτίο είναι απορριπτό [37].

Τα μικροβιακά είδη συνήθως εκτελούν τον μεταβολισμό τους στα BES υποβαθμίζοντας τα διαθέσιμα υποστρώματα, προκειμένου να παραχθούν ηλεκτρόνια και πρωτόνια, τα οποία μεταφέρονται από μία σειρά φορέων σε ένα τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων, που παράγει πρωτονιακή κινητήρια δύναμη, η οποία επιτρέπει την παραγωγή φωσφορικών δεσμών πλούσιων σε ενέργεια. Αυτή η ενέργεια χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη και τη μεταβολική δραστηριότητα των μικροβίων. Η λειτουργία των BES βασίζεται στην αξιοποίηση των ηλεκτρονίων που παράγονται, μέσω των ηλεκτροδίων. Η δυναμικότητα των BES έχει αυξηθεί εκθετικά κατά τα τελευταία χρόνια. Οι πυκνότητες ρεύματος που λαμβάνονται από BES εργαστηριακής κλίμακας έχει ήδη φτάσει σε τιμές που υπόσχονται πολλά για μελλοντικές πρακτικές εφαρμογές [37].

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνολογίας των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων είναι η δυνατότητα χρήσης "πράσινης" ενέργειας παραγόμενης από ανανεώσιμες πηγές ως μια πηγή



ενέργειας για την ενίσχυση της μικροβιακής παραγωγής βιοχημικών προϊόντων και βιοκαυσίμων. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης και αναβάθμισης των συστατικών χαμηλής αξίας και ρυπαντικού φορτίου για παραγωγή χρήσιμων εμπορευμάτων με βιομηχανικό ενδιαφέρον, υψηλότερη οικονομική ή/και ενεργειακή αξία [37].

### 1.7.1 Ιστορική αναδρομή

Η σύνδεση μεταξύ του ηλεκτρισμού και των ζωντανών οργανισμών μελετήθηκε για πρώτη φορά τον 18ο αιώνα από τον Luigi Galvani [39]. Έκτοτε, υπήρξαν κάποια πειράματα με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρισμού από βακτήρια, ώσπου παρατηρήθηκε ότι ο περιορισμός για την παραγωγή ηλεκτρισμού οφειλόταν στην αντίστοιχη μικρή ικανότητα των ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων [40]. Έτσι, μέχρι και τη δεκαετία του 1960, δε σημειώθηκαν αξιοσημείωτες εξελίξεις στην τεχνολογία, έως ότου στα μέσα της δεκαετίας δημοσιεύτηκαν κάποιες εργασίες. Ωστόσο, στις αρχές τις δεκαετίας του 1980, οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (MKK) κέντρισαν και πάλι το ενδιαφέρον των επιστημόνων. Τα πειράματα που διεξάγονταν έως και τα τέλη του εικοστού αιώνα γινόντουσαν με τη χρήση χημικών διαμεσολαβητών (mediators) για τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το εσωτερικό των κυττάρων στα εξωτερικά ηλεκτρόδια. Ωστόσο, η επανάσταση στη τεχνολογία MKK, ήλθε όταν ανακαλύφθηκε ότι η προσθήκη διαμεσολαβητών δεν ήταν απαραίτητη [41]. Έκτοτε το ενδιαφέρον των επιστημόνων για τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα είναι μεγάλο και μέχρι σήμερα έχουν γίνει σημαντικά βήματα για την εξέλιξη της τεχνολογίας.

### 1.7.2 Αρχή λειτουργίας

Η τεχνολογία των μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου αποτελεί τη νεότερη προσέγγιση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα, χρησιμοποιώντας βακτήρια ως καταλύτες. Οι διατάξεις αυτές χρησιμοποιούν υποστρώματα και μικροοργανισμούς που περιέχονται σε απόβλητα και τα μετατρέπουν σε ηλεκτρισμό ή υδρογόνο μέσω κατάλληλων μεταβολικών μονοπατιών. Ο τρόπος λειτουργίας μιας MKK είναι παρόμοιος με κάθε μπαταρία, αφού διαθέτει δύο ηλεκτρόδια που είναι συνδεδεμένα με έναν αγωγό ηλεκτρονίων, με κύριες διαφορές ότι χρησιμοποιεί ηλεκτροπαραγωγούς μικροοργανισμούς οι οποίοι καταναλώνουν οργανικό υπόστρωμα ως καύσιμο. Πιο συγκεκριμένα, είναι ένας βιοαντιδραστήρας στον οποίο η χημική ενέργεια που είναι δεσμευμένη στα οργανικά συστατικά μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική, μέσω καταλυτικών αντιδράσεων από μικροοργανισμούς σε αναερόβιες συνθήκες. Γενικότερα, οι μικροοργανισμοί κερδίζουν ενέργεια μεταφέροντας ηλεκτρόνια από το οργανικό υπόστρωμα, όπως η γλυκόζη ή το οξικό οξύ, που είναι δότης ηλεκτρονίων, σε έναν τελικό δέκτη ηλεκτρονίων, όπως το οξυγόνο. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων, τόσο μεγαλύτερο είναι και το ενεργειακό κέρδος για τους μικροοργανισμούς. Σε μία MKK, η παραπάνω διεργασία συμβαίνει από αναερόβιους μικροοργανισμούς οι οποίοι καθώς είναι προσκολλημένοι στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, σχηματίζοντας βιοφίλμ, οξειδώνουν το διαθέσιμο οργανικό υπόστρωμα, παράγοντας ηλεκτρόνια και πρωτόνια [37].

Τα βακτήρια των κυψελίδων δεν μεταφέρουν απευθείας τα ηλεκτρόνια στον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων αλλά στο ηλεκτρόδιο της ανόδου (ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια). Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω του στερεού πλέγματος του ανοδικού ηλεκτροδίου και του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο, όπου και διεξάγεται η αναγωγή του τελικού αποδέκτη ηλεκτρονίων. Έτσι, λόγω της προσανατολισμένης ροής των ηλεκτρονίων στο σύστημα, είναι δυνατή η απευθείας μετατροπή της ενέργειας των βακτηρίων σε ηλεκτρική. Επιπρόσθετα, παράλληλα με τη ροή των ηλεκτρονίων, τα πρωτόνια που παράγονται από την οξείδωση στην άνοδο,

διαχέονται μέσω του διαλύματος της ανόδου και κατά μήκος της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (ή οποιουδήποτε άλλου διαχωριστή ο οποίος εξασφαλίζει την αποφυγή βραχυκυκλώματος) στην κάθοδο, όπου αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια και τον δέκτη ηλεκτρονίων, παράγοντας το εκάστοτε ανηγμένο προϊόν [37].

Στην περίπτωση που ο συνδυασμός των ημιαντιδράσεων οξείωσης και αναγωγής που επιδιώκεται να πραγματοποιηθεί σε ένα βιοηλεκτροχημικό σύστημα δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα, λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών, τότε απαιτείται η εφαρμογή δυναμικού, και έτσι καταναλώνεται ηλεκτρική ενέργεια, για να ξεπεραστούν τα θερμοδυναμικά εμπόδια, και η διάταξη ονομάζεται Μικροβιακή Ηλεκτρολυτική Κυψελίδα (ΜΗΚ) [37].

### 1.7.3 Θερμοδυναμική

Ο αυθόρμητος ή μη χαρακτήρας της συνολικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης κρίνεται από το πρόσημο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, η οποία αποτελεί ένα μέτρο για το μέγιστο έργο που μπορεί να ληφθεί από μια αντίδραση σε συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας [37]:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + R \cdot T \cdot \ln \Pi \quad (1.4)$$

όπου:  $\Delta G_r$  η ελεύθερη ενέργεια Gibbs στις εκάστοτε συνθήκες  
 $\Delta G_r^\circ$  η ελεύθερη ενέργεια Gibbs στις πρότυπες συνθήκες (298,15 K, 1 bar, 1 M συγκέντρωση όλων των ειδών)  
 $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων  
 $T$  η θερμοκρασία λειτουργίας  
 $\Pi$  το γινόμενο των ενεργοτήτων προϊόντων και αντιδρώντων,  $a_i$ , υψωμένων στους αντίστοιχους στοιχειομετρικούς συντελεστές της αντίδρασης,  $v_i$  (αρνητικοί για τα αντιδρώντα, θετικοί για τα προϊόντα):

$$\Pi = \prod a_i^{v_i} \quad (1.5)$$

Ωστόσο, στα βιοηλεκτροχημικά συστήματα, αντί της ελεύθερης ενέργειας Gibbs είναι πιο πρακτικό να χρησιμοποιείται η ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ) της κυψελίδας,  $E$ , ως μέτρο αξιολόγησης της διεργασίας. Η ΗΕΔ ορίζεται ως η διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου. Το έργο,  $W$ , που παράγεται από την κυψελίδα σχετίζεται με την ΗΕΔ βάσει της παρακάτω σχέσης:

$$W (= -\Delta G_r) = E \cdot Q \quad (1.6)$$

όπου  $Q$  το ηλεκτρικό φορτίο που μεταφέρεται στην αντίδραση και εκφράζεται μέσω της εξίσωσης:

$$Q = n \cdot F \quad (1.7)$$

όπου:  $n$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται στην αντίδραση  
 $F$  η σταθερά Faraday (96485,3365 C/mol).

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 1.6 και 1.7, προκύπτει η εξίσωση:

$$E = -\frac{\Delta G_r}{n \cdot F} \quad (1.8)$$

Για πρότυπες συνθήκες ( $\Pi = 1$ ), προκύπτει το πρότυπο (ή κανονικό) ηλεκτροχημικό δυναμικό της αντίδρασης:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G_r^\circ}{n \cdot F} \quad (1.9)$$

Έτσι, από τις εξισώσεις 1.4, 1.8 και 1.9, προκύπτει η έκφραση της συνολικής αντίδρασης με όρους δυναμικού, που ονομάζεται εξίσωση Nernst:

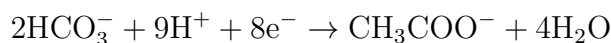
$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \Pi \quad (1.10)$$

Η εξίσωση Nernst παρέχει ένα ανώτερο όριο στο δυναμικό της κυψελίδας, όμως όταν πρόκειται για MKK, το πρακτικά αποδιδόμενο δυναμικό είναι αρκετά μικρότερο του θεωρητικά προβλεπόμενου, ενώ στις ΜΗΚ απαιτείται η εφαρμογή μεγαλύτερου δυναμικού, εξαιτίας των ηλεκτροχημικών απωλειών [42].

### 1.7.3.1 Κανονικά (πρότυπα) δυναμικά

Σύμφωνα με την International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), τα πρότυπα δυναμικά των ημιαντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα είτε στο ανοδικό είτε στο καθοδικό ηλεκτρόδιο, εκφράζονται ως αντιδράσεις αναγωγής ιόντων, ενώ ορίζονται ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου [43]. Η τιμή του δυναμικού για το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (Normal Hydrogen Electrode - NHE) ή πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (Standard Hydrogen Electrode - SHE), σε πρότυπες συνθήκες ( $T = 298.15\text{K}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1\text{bar}$ ,  $[\text{H}^+] = 1\text{M}$ ), είναι κατά σύμβαση ίση με το μηδέν.

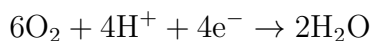
Για τον υπολογισμό της θεωρητικής τιμής του δυναμικού της ανόδου, γίνεται χρήση της εξίσωσης Nernst, στις συνθήκες που διεξάγεται η αντίδραση και με τις ενεργότητες των ειδών ίσες με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους. Παρακάτω παρουσιάζεται ως παράδειγμα ο υπολογισμός του θεωρητικού δυναμικού της κυψελίδας όταν χρησιμοποιείται το οξικό οξύ ως υπόστρωμα και το οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων, που αποτελούν έναν συνήθη συνδυασμό αντιδράσεων σε MKK. Συγκεκριμένα, η ημιαντίδραση του οξικού οξέος το οποίο οξειδώνεται από τα βακτήρια στην άνοδο πραγματοποιείται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η εξίσωση Nernst υπολογίζεται για την ημιαντίδραση αυτή ως εξής:

$$E_{\text{an}} = E_{\text{an}}^\circ - \frac{R \cdot T}{8 \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HCO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^9} \right)$$

Αντίστοιχα, η ημιαντίδραση αναγωγής του οξυγόνου είναι η:



και η εξίσωση Nernst για την ημιαντίδραση αυτή είναι:

$$E_{\text{cat}} = E_{\text{cat}}^\circ - \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{1}{p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4} \right)$$

Έτσι, το θεωρητικό δυναμικό της κυψελίδας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$E = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} \quad (1.11)$$

Τα δυναμικά αναγωγής διαφόρων ημιαντιδράσεων στους 298 K σε υδατικά διαλύματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1 [43].

Πίνακας 1.1: Πρότυπα δυναμικά αναγωγής επιλεγμένων ημιαντιδράσεων στους 298 K και σε υδατικά διαλύματα [43]

Ημιαντίδραση αναγωγής	$E^\circ$ (V)
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$2\text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,187
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,000
$6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$	+0,014
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,169
$6\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,299
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,330
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,680

#### 1.7.4 Μικροοργανισμοί και ηλεκτρισμός

Η ροή των ηλεκτρονίων αποτελεί αναπόσπαστη διεργασία του μικροβιακού μεταβολισμού. Τα βακτήρια μεταφέρουν ηλεκτρόνια από ένα δότη ηλεκτρονίων (χαμηλότερο δυναμικό) σε ένα αποδέκτη ηλεκτρονίων (υψηλότερο δυναμικό). Ανάλογα με τον αποδέκτη ηλεκτρονίων διακρίνονται δύο μεταβολικές οδοί, η αναπνοή και η ζύμωση. Κατά την αναπνοή (respiration) χρησιμοποιούνται εξωτερικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων (μόρια που δεν προέρχονται από το υπόστρωμα), ενώ κατά τη ζύμωση (fermentation) χρησιμοποιούνται εσωτερικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων (παράγωγα προερχόμενα από το οργανικό υπόστρωμα). Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί που ακολουθούν αναπνευστικό μεταβολισμό χρησιμοποιούν ως αποδέκτη ηλεκτρονίων το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και χαρακτηρίζονται ως αερόβιοι, ενώ αντίστοιχα εκείνοι που ακολουθούν ζυμωτικό μεταβολισμό δε χρησιμοποιούν οξυγόνο στις αντιδράσεις μεταβολισμού και για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως αναερόβια [42].

Οι μικροοργανισμοί, στα πλαίσια των δυνατοτήτων τους, προσπαθούν να μεγιστοποιήσουν την ενέργεια που θα εξασφαλίσουν, επιλέγοντας το διαθέσιμο αποδέκτη ηλεκτρονίων με το μέγιστο δυναμικό. Ωστόσο, οι διαλυτοί αποδέκτες ηλεκτρονίων ενδέχεται να εξαντληθούν στο μικροβιακό περιβάλλον. Στην περίπτωση αυτή οι μικροοργανισμοί μπορούν να επιλέξουν τη μεταβολική οδό της ζύμωσης, ή να χρησιμοποιήσουν μη διαλυτούς αποδέκτες ηλεκτρονίων. Στην τελευταία περίπτωση, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται έξω από το κύτταρο προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αναγωγή. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων (Extracellular Electron Transfer, EET). Ειδικότερα, στα BESs, η άνοδος λειτουργεί ως ο αδιάλυτος αποδέκτης ηλεκτρονίων. Η διεργασία EET μπορεί να διεξαχθεί μέσα από αρκετούς μηχανισμούς οι οποίοι ωστόσο μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες: την έμμεση και την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων [44], [45].

##### 1.7.4.1 Έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων

Κατά την έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων παρεμβάλλεται πάντα ένα οργανικό ή ανόργανο διαλυτό μόριο, γνωστό ως διαμεσολαβητής, το οποίο είτε ανάγεται είτε οξειδώνεται στο κύτταρο και ακολούθως διαχέεται προς τον αδιάλυτο αποδέκτη ή δότη ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Η έμμεση μεταφορά μπορεί να πραγματοποιείται με τη βοήθεια διαλυτών διαμεσολαβητών, οι οποίοι μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια με τα μόριά τους από το ένζυμο οξειδοαναγωγής στο ηλεκτρόδιο. Τέλος, ένας ακόμα τρόπος έμμεσης μεταφοράς των ηλεκτρονίων είναι μέσω της επαφής του βακτηρίου με το ηλεκτρόδιο χρησιμοποιώντας κάποιο ακινητοποιημένο ένζυμο οξειδοαναγωγής στην επιφάνεια του κυτταρικού τοιχώματος [42], [41], [46].

#### 1.7.4.2 Άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων

Η άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από τους μικροοργανισμούς στο ηλεκτρόδιο, λαμβάνει χώρα με τη συμμετοχή ενζύμων τα οποία είναι δεσμευμένα στην κυτταρική μεμβράνη (π.χ. κυτοχρώματα) ή μέσω αγώγιμων τριχοειδών διόδων (nanowires) τα οποία μπορεί να δημιουργηθούν από κάποια ανοδόφιλα είδη. Η παρουσία των αγώγιμων διόδων δεν αποκλείει τη δυνατότητα των βακτηρίων να μεταφέρουν ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του κυττάρου στο ανοδικό ηλεκτρόδιο χωρίς την παρουσία των αγώγιμων μονοπατιών [37], [42].

#### 1.7.5 Ηλεκτροχημικές απώλειες

Το ηλεκτροχημικό δυναμικό της κυψελίδας,  $E$ , είναι μία θεωρητική τιμή η οποία δε λαμβάνει υπόψιν τις εσωτερικές απώλειες. Επιπλέον, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit Potential - OCP) είναι το δυναμικό της κυψελίδας το οποίο μπορεί να μετρηθεί όταν το κύκλωμα δε διαρρέεται από ρεύμα. Θεωρητικά, στις MKK, η τιμή του OCP, θα έπρεπε να είναι ίση με την αντίστοιχη  $E$ , ωστόσο, πρακτικά είναι αρκετά μικρότερη εξαιτίας των εσωτερικών απωλειών [42].

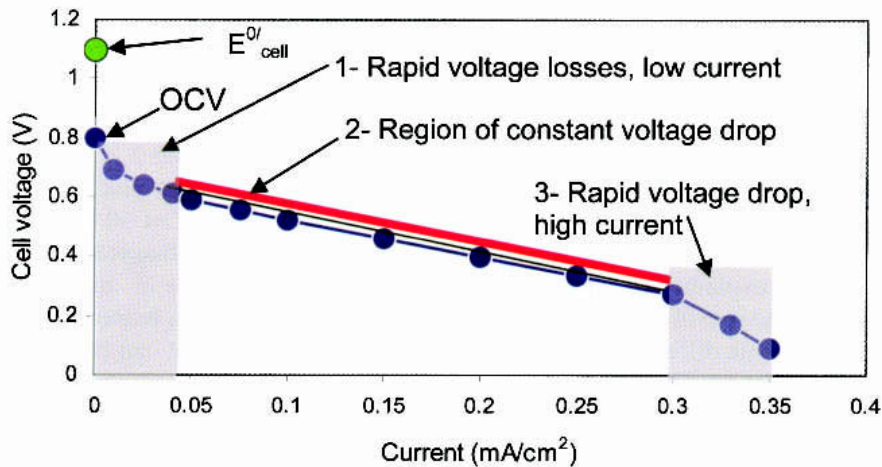
Η απώλεια ισχύος στα βιοηλεκτροχημικά συστήματα οφείλεται τόσο σε βιολογικές όσο και σε ηλεκτροχημικές διεργασίες. Οι σημαντικότεροι λόγοι απώλειας ισχύος στα BESs είναι οι εσωτερικές αντιστάσεις της κυψελίδας, οι οποίες στο σύνολό τους αντιστοιχούν στη λεγόμενη υπέρτασή της. Η υπέρταση ορίζεται ως η διαφορά της θεωρητικής ηλεκτρεγερτικής δύναμης της κυψελίδας με την πραγματική διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων και είναι αποτέλεσμα της αναπτυσσόμενης υπέρτασης στην άνοδο, στην κάθοδο και της ωμικής υπέρτασης.

Οι κύριοι τύποι υπέρτασης είναι οι εξής [42]:

- Η υπέρταση ενεργοποίησης, η οποία επικρατεί σε χαμηλές εντάσεις ρεύματος και οφείλεται στην ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται από τα αντιδρώντα συστατικά προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση οξειδοαναγωγής. Σε αυτήν συνεισφέρουν όλα τα φαινόμενα που περιλαμβάνουν ρόφηση και εκρόφηση αντιδρώντων, μεταφορά ηλεκτρονίων καθώς και τα φυσικά στοιχεία του ηλεκτροδίου.
- Η υπέρταση συγκέντρωσης, η οποία παρατηρείται σε υψηλές εντάσεις ρεύματος και οφείλεται στη μειωμένη ροή των αντιδρώντων προς το ανοδικό ηλεκτρόδιο ή των προϊόντων από το ανοδικό ηλεκτρόδιο με αποτέλεσμα να περιορίζεται ο ρυθμός της αντίδρασης.
- Οι ωμικές υπερτάσεις, που επικρατούν σε μεσαίες εντάσεις ρεύματος, οφείλονται στην αντίσταση μεταφοράς των ιόντων (πρωτονίων) μέσω του ηλεκτρολύτη και μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων, καθώς και στην αντίσταση μεταφοράς των ηλεκτρονίων στα υλικά των ηλεκτροδίων αλλά και στα σημεία σύνδεσης του κυκλώματος.

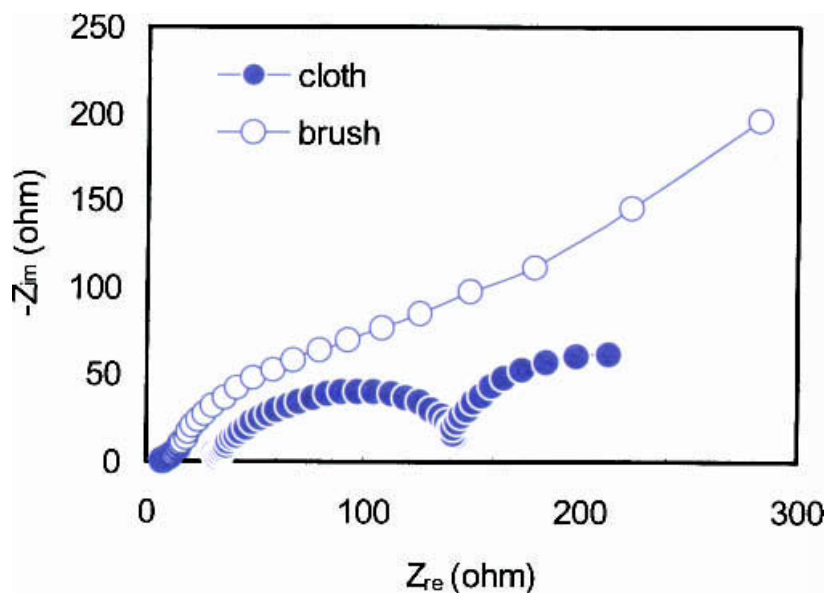
Η κατασκευή της καμπύλης πόλωσης (polarization curve) ενός βιοηλεκτροχημικού συστήματος μπορεί να προσδιορίσει ως ένα βαθμό τη συμμετοχή των τριών διαφορετικών υπερτάσεων στη συνολική λειτουργία της εκάστοτε κυψελίδας. Η καμπύλη πόλωσης είναι η γραφική παράσταση του δυναμικού του κελιού συναρτήσει της έντασης ή της πυκνότητας ρεύματος (ένταση ρεύματος συνήθως ανά μονάδα επιφάνειας του ανοδικού ηλεκτροδίου ή σπανιότερα ανά μονάδα όγκου του ανοδικού διαλύματος). Οι καμπύλες πόλωσης προκύπτουν από τη Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης (Linear Sweep Voltammetry - LSV) και η τυπική μορφή τους είναι αντίστοιχη εκείνης που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.26 [37].

Μια επίσης σημαντική μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των διαφορετικών τύπων εμπέδησης που εμφανίζονται στα βιοηλεκτροχημικά συστήματα είναι η Ηλεκτροχημική



Σχήμα 1.26: Τυπική μορφή καμπύλης πόλωσης και οι περιοχές που διακρίνονται [37].

Φασματοσκοπία Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy). Με αυτή τη μέθοδο, μετράται η δυναμική απόκριση του συστήματος, και θεωρείται σημαντική για τον χαρακτηρισμό ενός βιοηλεκτροχημικού συστήματος. Η EIS βασίζεται στην υπέρθεση ενός ημιτονοειδούς σήματος με μικρό πλάτος στο εφαρμοζόμενο δυναμικό ενός ηλεκτροδίου εργασίας. Μεταβάλλοντας τη συχνότητα του ημιτονοειδούς σήματος σε ένα ευρύ φάσμα (συνήθως σε  $10^{-4} - 10^6$  Hz), μπορούν να ληφθούν λεπτομερείς πληροφορίες για το σύστημα σχεδιάζοντας τη μετρούμενη μιγαδική εμπέδηση του ηλεκτροδίου. Οι μετρήσεις αυτές, στα BESs μπορούν να ληφθούν και σε OCV, χωρίς τη χρήση ηλεκτροδίου αναφοράς. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ένα διάγραμμα Nyquist, στο οποίο παρίσταται το φανταστικό μέρος συναρτήσει του πραγματικού μέρους της εμπέδησης και μπορούν από αυτό να εξαχθούν οι πραγματικές και φανταστικές αντιστάσεις που εμφανίζονται στο εσωτερικό του συστήματος. Ένα τυπικό διάγραμμα Nyquist για δύο διαφορετικά υλικά παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.27 [37].



Σχήμα 1.27: Τυπική μορφή διαγράμματος Nyquist όπως προκύπτει από τη γραμμική φασματοσκοπία εμπέδησης για δύο διαφορετικά υλικά [37].

### 1.7.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων

Η απόδοση της λειτουργίας των BESs επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες που περιλαμβάνουν τα υλικά κατασκευής, την επιφάνεια και την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, το σχεδιασμό του αντιδραστήρα, το σύστημα ανταλλαγής πρωτονίων, τους τύπους διαμεσολαβητών που ενδεχομένως χρησιμοποιούνται στην άνοδο, το είδος του δέκτη ηλεκτρονίων και άλλους παράγοντες οι οποίοι έχουν άμεση επίδραση και στις ηλεκτροχημικές απώλειες που εμφανίζουν. Εκτός από αυτές τις παραμέτρους, η απόδοση των BESs εξαρτάται και από τις συνθήκες λειτουργίας που επιβάλλονται, όπως τη θερμοκρασία λειτουργίας, το pH και την αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών, το οργανικό φορτίο της τροφοδοσίας, τα χαρακτηριστικά της και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής [47], [48].

#### 1.7.6.1 Εναλλακτικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων

Η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από ένα BES παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από την κινητική της αντίδρασης αναγωγής στην κάθοδο. Για παράδειγμα, η ευρέως χρησιμοποιούμενη αντίδραση αναγωγής οξυγόνου στην κάθοδο των MKK, παρά το χαμηλό κόστος, την αφθονία και το υψηλό δυναμικό αναγωγής του οξυγόνου, παρουσιάζει χαμηλό ρυθμό αναγωγής στην επιφάνεια των καθοδικών ηλεκτροδίων γραφίτη, ενώ παρουσιάζονται και περιορισμοί σχετικοί με τη διαλυτότητά του και το κόστος παροχής του στο διάλυμα. Γι' αυτόν το λόγο, μέρος της βελτιστοποίησής τους είναι η διερεύνηση των σχέσεων κόστους-απόδοσης εναλλακτικών αντιδράσεων αναγωγής, με διαφορετικούς δέκτες ηλεκτρονίων [47].

#### 1.7.6.2 Ιοντική ισχύς

Πολλές βιομηχανίες παράγουν απόβλητα με αυξημένη αλατότητα και αυτή η αυξημένη συγκέντρωση αλάτων μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις βιολογικές διεργασίες. Η μελέτη της επίδρασης διαφορετικών συγκεντρώσεων αλάτων στο ανοδικό διάλυμα των MKK μπορεί να οδηγήσει στην εύρεση μιας βέλτιστης συγκέντρωσης για την αύξηση της απόδοσής τους, χωρίς να επηρεάζονται αρνητικά τα ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια [49].

#### 1.7.6.3 pH

Τα περισσότερα BESs λειτουργούν υπό συνθήκες ουδέτερου pH προκειμένου να βελτιστοποιείται η ανάπτυξη των ηλεκτροενεργών βακτηρίων. Η εύρεση της βέλτιστης τιμής pH για την καλύτερη λειτουργία μίας διάταξης και η προσθήκη ρυθμιστικών διαλυμάτων στο ανοδικό και καθοδικό διάλυμα ώστε να διατηρείται σταθερό στην τιμή αυτή, δύναται να βελτιώσει την απόδοση των συστημάτων αυτών [50].

#### 1.7.6.4 Τύπος υποστρώματος

Η επιλογή του υποστρώματος θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους βιολογικούς παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ένα MKK. Τα πιθανά υποστρώματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ποικίλουν από καθαρά συστατικά έως πολύπλοκα μίγματα οργανικής ύλης όπως τα λύματα [51]. Ορισμένα από τα υποστρώματα που έχουν κατά καιρούς ερευνηθεί για την εφαρμογή τους στα MKK είναι το οξικό οξύ, η γλυκόζη, η αιθανόλη, η λιγνινοκυτταρινούχα βιομάζα, τα απόβλητα ζυθοποιίας, τα απόβλητα επεξεργασίας αμύλου, τα αστικά και άλλα λύματα. Από αυτά, η γλυκόζη είναι ένα από τα πλέον διαδεδομένα και χρησιμοποιείται ευρέως στην παρασκευή συνθετικής τροφοδοσίας, σε μελέτες όπου εξετάζονται

πρωτότυπες διατάξεις και νέες συνθήκες λειτουργίας των ΜΚΚ. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της γλυκόζης είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα από μεγάλη ποικιλία μικροοργανισμών, γεγονός που διευκολύνει τον εμπλουτισμό των ΜΚΚ με βακτήρια [52].

### 1.7.6.5 Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής

Ο ρυθμός ροής της τροφοδοσίας και συνακόλουθα ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι παράγοντες που πρέπει να εξεταστούν πριν από την επιτυχή εφαρμογή των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων στην επεξεργασία αποβλήτων ή σε άλλες εφαρμογές. Σε μελέτες που έχουν διεξαχθεί σχετικά με αυτό το ζήτημα, βρέθηκε ότι η αύξηση του ρυθμού ροής της τροφοδοσίας και άρα η μείωση του χρόνου παραμονής, οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας ισχύος, ενώ σε πολύ υψηλούς ρυθμούς ροής, η πυκνότητα ισχύος μειώνεται. Επιπλέον, η μείωση του χρόνου παραμονής έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απομάκρυνσης οργανικού φορτίου από την τροφοδοσία καθώς και τη μείωση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου [50]. Από τις παραπάνω παρατηρήσεις, είναι φανερό ότι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής αποτελεί έναν παράγοντα βελτιστοποίησης, ο οποίος οφείλει να μελετάται για κάθε εφαρμογή των BESs, με γνώμονα τη σχέση πυκνότητας ισχύος και απομάκρυνσης οργανικού φορτίου.

### 1.7.7 Συντελεστές απόδοσης φορτίου

Για την αξιολόγηση της λειτουργίας των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων, έχει εισαχθεί η έννοια του συντελεστή απόδοσης φορτίου (Coulombic Efficiency - CE). Για τις ΜΚΚ, ο συντελεστής αυτός εκφράζεται ως εξής:

$$CE = \frac{\text{Coulombs - recovered}}{\text{Total - Coulombs - in - substrate}}$$

δηλαδή ο λόγος του ηλεκτρικού φορτίου το οποίο ανακτάται από την πραγματική διάταξη προς το φορτίο το οποίο θα έπρεπε θεωρητικά να ανακτηθεί με βάση τη συνολική ποσότητα των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται κατά την οξειδωση της ίδιας ποσότητας υποστρώματος.

Αντίστοιχα, για τις ΜΗΚ, ο ίδιος δείκτης εκφράζει την ποσότητα των προϊόντων που παρήχθησαν από την πραγματική διάταξη προς την ποσότητα που θα έπρεπε να παραχθεί με αξιοποίηση του συνόλου της παρεχόμενης ηλεκτρικής ενέργειας.

Για παράδειγμα, σε μια Μικροβιακή Ηλεκτρολυτική Κυψελίδα στην οποία την άνοδο οξειδώνεται οργανικό φορτίο και στην κάθοδο ανάγεται CO<sub>2</sub> σε CH<sub>4</sub>, ο συντελεστής απόδοσης υπολογίζεται ξεχωριστά για κάθε ηλεκτρόδιο. Συγκεκριμένα, η CE της ανόδου υπολογίζεται ως εξής:

$$CE_{an} = \frac{M_{O_2} \cdot I}{F \cdot b \cdot Q \cdot \Delta COD} \quad (1.12)$$

όπου:	$M_{O_2}$	το μοριακό βάρος του οξυγόνου (32 g/mol).	
	$I$	η ένταση του ρεύματος.	
	$F$	η σταθερά Faraday (96485,3365 C/mol).	
	$b$	ο αριθμός των ανταλλασσομένων ηλεκτρονίων για την αναγωγή 1 μορίου οξυγόνου που οξειδώνει το οργανικό φορτίο (4).	και
	$I$	η ένταση του ρεύματος.	
	$Q$	η ογκομετρική παροχή της τροφοδοσίας (ίση με της εκροής).	
	$\Delta COD$	η διαφορά μεταξύ του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου της υγρής εκροής του αντιδραστήρα από εκείνο της τροφοδοσίας του.	



της καθόδου:

$$CE_{\text{cat}} = \frac{c \cdot F \cdot Q_{\text{CH}_4, \text{prod}}}{V_m \cdot I} \quad (1.13)$$

- όπου:  $c$  ο αριθμός των ανταλλασσομένων ηλεκτρονίων για την αναγωγή 1 μορίου  $\text{CO}_2$  σε  $\text{CH}_4$  (8).  
 $Q_{\text{CH}_4, \text{prod}}$  ο ογκομετρικός ρυθμός παραγωγής μεθανίου.  
 $V_m$  ο γραμμομοριακός όγκος του μεθανίου (22,4 L/mol σε κανονικές συνθήκες (25°C, 1atm) θεωρώντας συμπεριφορά ιδανικού αερίου).

### 1.7.8 Χρήση ΜΗΚ για αναγωγή $\text{CO}_2$

Η ΜΗΚ είναι μια νέα τεχνολογία που χρησιμοποιεί ανανεώσιμη ηλεκτρική ενέργεια ως πηγή ενέργειας για την παραγωγή καυσίμων και χημικών ουσιών, όπως το υδρογόνο, η αιθανόλη και το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Μια πρόσφατα αναπτυγμένη εφαρμογή για τις ΜΗΚ είναι η παραγωγή μεθανίου από  $\text{CO}_2$  χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς ως καταλύτη, με παροχή ηλεκτρικής ενέργειας. Μια ΜΗΚ που παράγει μεθάνιο αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο, που συνήθως χωρίζονται από μια μεμβράνη, η οποία είναι απαραίτητη όταν επιδιώκεται παραγωγή καθαρών προϊόντων [53].

Στην άνοδο, λαμβάνει χώρα μια αντίδραση οξείδωσης, για παράδειγμα, η οξείδωση οργανικού υποστρώματος, όπως το οξικό οξύ, ή νερού, δίνοντας  $\text{CO}_2$  ή  $\text{O}_2$ , αντίστοιχα, και επίσης πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται στην άνοδο και ρέουν μέσω του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος στην κάθοδο, ενώ τα πρωτόνια και τα κατιόντα μεταναστεύουν μέσω της μεμβράνης στην κάθοδο για να διατηρήσουν την ηλεκτροουδετερότητα. Στην κάθοδο, τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μεθανίου. Η αντίδραση στην κάθοδο καταλύεται από ηλεκτροχημικά ενεργούς μικροοργανισμούς, δηλαδή υδρογονοτροφικά μεθανογόνα, και επομένως η κάθοδος ονομάζεται βιοκάθοδος. Σε ένα κελί που παράγει μεθάνιο, η συνολική αντίδραση δεν είναι θερμοδυναμικά ευνοϊκή και απαιτείται παροχή ηλεκτρικής ενέργειας για να ξεπεραστεί το θερμοδυναμικό εμπόδιο και να πραγματοποιηθεί η αντίδραση [53].

Τα υδρογονοτροφικά μεθανογόνα μπορούν να καταλύσουν την παραγωγή  $\text{CH}_4$  από  $\text{CO}_2$  σε ένα ΜΕ<sup>+</sup> μέσω δύο μηχανισμών, [54]:

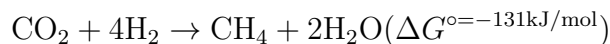
- άμεση εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων, δηλαδή, τα ηλεκτρόνια λαμβάνονται απευθείας από το ηλεκτρόδιο και χρησιμοποιούνται για την αναγωγή του  $^{\circ}\text{O}_2$  σε μεθάνιο:



- έμμεση εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων, δηλαδή με ενδιάμεση παραγωγή υδρογόνου. Σε αυτόν τον μηχανισμό, το υδρογόνο παράγεται στην κάθοδο είτε ηλεκτροχημικά είτε βιοηλεκτροχημικά:



και έπειτα χρησιμοποιείται μαζί με το  $^{\circ}\text{O}_2$  για την παραγωγή μεθανίου:



Τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια που απαιτούνται για την αντίδραση αναγωγής στην κάθοδο παράγονται από τις οξειδώσεις που πραγματοποιούνται στην άνοδο.

Η παραγωγή μεθανίου μέσω άμεσης εξωκυτταρικής μεταφοράς ηλεκτρονίων θεωρείται η πιο ενεργειακά αποδοτική διαδικασία, καθώς το πρότυπο δυναμικό παραγωγής υδρογόνου μέσω έμμεσης εξωκυτταρικής μεταφοράς ηλεκτρονίων ( $E_{\text{cat}} = -0,41\text{V vs. NHE}$ ) είναι χαμηλότερο από αυτό της παραγωγής μεθανίου μέσω άμεσης εξωκυτταρικής μεταφοράς ηλεκτρονίων ( $E_{\text{cat}} = -0,24\text{V vs. NHE}$ ) [53].

## 1.8 Τεχνολογία Ηλεκτροζύμωσης

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μια καθιερωμένη τεχνολογία για την διαχείριση αποβλήτων και την παραγωγή βιοενέργειας με τη μορφή βιοαερίου, το οποίο περιλαμβάνει μεθάνιο και υδρογόνο. Παρότι είναι ικανή να διαχειριστεί μεγάλη ποικιλία τροφοδοσιών η τεχνολογία αυτή υπόκειται σε περιορισμούς παρουσιάζοντας αποσταθεροποιήσεις, αδυναμία απομάκρυνσης μεγάλων ποσοστών οργανικού φορτίου και χαμηλή περιεκτικότητα μεθανίου στο παραγόμενο αέριο [25].

Παράλληλα τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται η τεχνολογία των μικροβιακών ηλεκτρολυτικών κυψελίδων, με κύριο σκοπό την παραγωγή υδρογόνου, αλλά και σε εφαρμογές στις οποίες η βιοάνοδος οξειδώνει οργανικό φορτίο και η βιοκάθοδος ανάγει  $\text{CO}_2$ .

Οι έως τώρα ερευνητικές εργασίες που έχουν ως αντικείμενο τον συνδυασμό των δύο τεχνολογιών (ηλεκτροζύμωση) δείχνουν ότι η αποδόμηση των υποστρωμάτων και η παραγωγή μεθανίου ενισχύονται με την εφαρμογή του κατάλληλου δυναμικού. Επιπλέον, φαίνεται ικανή να ελαττώσει τις αποσταθεροποιήσεις που παρατηρούνται στην αναερόβια χώνευση εξαιτίας της σύστασης της τροφοδοσίας, και, συγκεκριμένα, λόγω της αναλογίας C/N, ή λόγω υψηλού ρυθμού οργανικής φόρτισης, ή λόγω συσσώρευσης συστατικών όπως πτητικών λιπαρών οξέων, αμμωνίας ή τοξικών συστατικών που παρεμποδίζουν τη διεργασία [55].

Τα δυναμικά τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως κυμαίνονται από 0,3V έως 1,5V. Έχει παρατηρηθεί ότι η εξωτερική τάση επιταχύνει την αποσύνθεση του υποστρώματος, παρουσιάζοντας, ωστόσο, ένα ανώτερο όριο. Μια πιθανή αιτία είναι η καταστροφή των μικροοργανισμών υπό την επίδραση της υψηλής τάσης. Το εφαρμοζόμενο δυναμικό αποτελεί παράμετρο βελτιστοποίησης μιας διάταξης ηλεκτροζύμωσης και η βέλτιστη τιμή ποικίλλει ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας. Η βέλτιστη τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού σε ένα σύστημα ηλεκτροζύμωσης είναι απαραίτητη για την επίτευξη υψηλών ρυθμών αφαίρεσης ρυπαντικού φορτίου, παραγωγής βιοαερίου και ανάκτησης ενέργειας. Υπάρχουν, ωστόσο, και μελέτες οι οποίες δείχνουν ότι με άσκηση διαφορετικών επιπέδων δυναμικού δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στην απομάκρυνση οργανικού φορτίου και την παραγωγή μεθανίου [55].

Πιο πρόσφατες έρευνες, εξετάζουν, για λόγους ενίσχυσης της οικονομικής βιωσιμότητας μιας τέτοιας εφαρμογής, ακόμα και την διακοπτόμενη εφαρμογή δυναμικού στο σύστημα. Τέτοιες εργασίες έχουν δείξει ότι τα ενισχυμένα αποτελέσματα στις διατάξεις ηλεκτροζύμωσης θα μπορούσαν να εξακολουθήσουν να εμφανίζονται μετά την παύση εφαρμογής δυναμικού, ως αποτέλεσμα της συνεχούς λειτουργίας των μικροοργανισμών της μικτής καλλιέργειας [56].

Μια ακόμη σημαντική παράμετρος βελτιστοποίησης είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, όπως ισχύει και για τις επί μέρους τεχνολογίες, καθώς επηρεάζει σημαντικά τόσο τον ρυθμό απομάκρυνσης των υποστρωμάτων, όσο και τον συντελεστή απόδοσης Coulombic Efficiency, όσο και την παραγόμενη πυκνότητα ρεύματος, που αντικατοπτρίζει την ταχύτητα των ηλεκτροχημικών δράσεων [56].

# Κεφάλαιο 2

## Πειραματικό Μέρος

### 2.1 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τα πειράματα της ηλεκτροζύμωσης (αναερόβια χώνευση σε συνδυασμό με ηλεκτρόλυση) αποτελείται από ένα γυάλινο κυλινδρικό δοχείο όγκου 2 L. Στην κορυφή του δοχείου αυτού βρίσκονται δύο κυκλικές οπές. Οι οπές αυτές κλείνουν με λαστιχένια πώματα, στα οποία έχουν στερεωθεί τα δύο ηλεκτρόδια της διάταξης, με χρήση λεπτών μεταλλικών σωλήνων, μέσα από τους οποίους διέρχονται τα συνδεδεμένα με τα ηλεκτρόδια μεταλλικά σύρματα, που λειτουργούν ως συλλέκτες ρεύματος (current collectors). Οι μεταλλικοί σωλήνες και τα σύρματα στερεώνονται στο πώμα με χρήση σιλικόνης, η οποία προσδίδει καλύτερη στεγανοποίηση και διασφαλίζει αναερόβιες συνθήκες εντός του αντιδραστήρα. Για περαιτέρω μόνωση, γύρω από τα λαστιχένια πώματα τοποθετείται ταινία Parafilm. Το υλικό των ηλεκτροδίων είναι η τσόχα άνθρακα (carbon felt) και η επιφάνειά τους 30cm<sup>2</sup>. Τα ηλεκτρόδια είναι συνδεδεμένα με τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος "DC Power Supply PS-1502DD", με το οποίο επιβάλλεται διαφορά δυναμικού ίση με 1,0 Volt για όλους τους κύκλους πειραμάτων.

Δίπλα στο καθοδικό ηλεκτρόδιο έχει τοποθετηθεί ένας πλαστικός σωλήνας, διά μέσου του οποίου διαφεύγει το παραγόμενο βιοαέριο, το οποίο στην πορεία διέρχεται από μια παγίδα αερίου, από όπου λαμβάνονται τα αέρια δείγματα για τον προσδιορισμό της σύστασης του παραγόμενου βιοαερίου στον αέριο χρωματογράφο, και καταλήγει σε έναν κλινογράφο, ο οποίος χρησιμεύει για τη μέτρηση της ποσότητας του παραγόμενου αερίου (βλ. υποενότητα 2.3.14). Δίπλα στο ανοδικό ηλεκτρόδιο, είναι τοποθετημένος ένας λαστιχένιος σωλήνας, που χρησιμοποιείται για τη για τη λήψη δειγμάτων της υγρής εκροής, καθώς και για την τροφοδοσία του συστήματος.

Δεδομένου ότι ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η εξαγωγή αποτελεσμάτων για τη σύγκριση μεταξύ αναερόβιας χώνευσης και του συνδυασμού αυτής με την τεχνολογία των μικροβιακών ηλεκτρολυτικών κυψελίδων, συντηρείται μία ακόμη πανομοιότυπη διάταξη, με εξαίρεση την παρουσία των ηλεκτροδίων, στην οποία θα πραγματοποιείται αναερόβια χώνευση της εκάστοτε τροφοδοσίας που θα επεξεργάζεται η διάταξη της ηλεκτροζύμωσης (Σχήμα 2.1).

Το περιεχόμενο αμφότερων των αντιδραστήρων βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση, η οποία επιτυγχάνεται με τη χρήση μαγνητικών αναδευτήρων. Επίσης, για τη λήψη όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτικού δείγματος, πριν από κάθε δειγματοληψία πραγματοποιείται ανακίνηση των αντιδραστήρων. Η διάταξη λειτουργεί σε μεσόφιλες συνθήκες, με τη θερμοκρασία να κυμαίνεται περί τους 27 – 30°C.



Σχήμα 2.1: Πειραματικές διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (αριστερά) και ηλεκτροζύμωσης (δεξιά).

## 2.2 Πειραματική διαδικασία

### 2.2.1 Τροφοδοσία πειραματικών διατάξεων

Για τη διερεύνηση των δυνατοτήτων της τεχνολογίας ηλεκτροζύμωσης, εξετάζεται η λειτουργία των διατάξεων με δύο διαφορετικά απόβλητα, με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα, πραγματοποιούνται αρχικά πειράματα με τροφοδοσία ενεργό ιλύ, και στη συνέχεια απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου. Τα απόβλητα τροφοδοτούνται καθημερινά στα δύο συστήματα, επιδιώκοντας την προσομοίωση συνεχούς λειτουργίας, με λειτουργία draw-fill. Έτσι, κάθε ημέρα λαμβάνεται ποσότητα υγρής εκροής ίση με εκείνη που αντιστοιχεί στον χρόνο παραμονής που έχει οριστεί για τον εκάστοτε κύκλο πειραμάτων, η οποία αποτελεί και το δείγμα που χρησιμοποιείται για αναλύσεις, και συμπληρώνεται στο σύστημα ίση ποσότητα τροφοδοσίας.

Η ενεργός ιλύς που χρησιμοποιείται για την πρώτη τροφοδοσία συλλέγεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα - περίπου ανά 1-2 εβδομάδες - από την περίσσεια ενεργού ιλύος στη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθήζησης του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων (Κ.Ε.Λ.) Λυκόβρυσης. Η τροφοδοσία που χρησιμοποιείται κατά τις πρώτες 36 ημέρες πειραμάτων χαρακτηρίζεται την 1η ημέρα, διατηρείται στην κατάψυξη, στους  $-20^{\circ}\text{C}$  και τις επόμενες ημέρες αποψύχεται και τροφοδοτείται στους αντιδραστήρες. Από εκεί και έπειτα, η τροφοδοσία συντηρείται εντός μίας δεξαμενής όγκου 100 L, ψυχόμενης στους  $2^{\circ}\text{C}$  και συνεχώς αναδευόμενης με μηχανική ανάδευση, κάθε φορά που το εργαστήριο τροφοδοτείται ενεργό υλύ. Οι αναλύσεις της τροφοδοσίας από την 37η ημέρα κι έπειτα πραγματοποιούνται κάθε εργαστηριακή ημέρα.

Αντίστοιχα, η συλλογή τού αποβλήτου ελαιοτριβείου πραγματοποιήθηκε από το διφασικό

ελαιοτριβείο 'Κτήμα Δάβαρη', που βρίσκεται στην περιοχή των Αγίων Ασωμάτων στο Κορωπί. Ο χαρακτηρισμός του αποβλήτου ελαιοτριβείου πραγματοποιείται όταν το εργαστήριο τροφοδοτείται με αυτό, καθώς δεν κρίνεται αναγκαία η επανάληψη των μετρήσεων δεδομένης της δυνατότητάς του να διατηρείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς την αλλοίωση των χαρακτηριστικών του.

### 2.2.2 Κύκλοι πειραμάτων

Όπως αναφέρεται στην παραπάνω υποενότητα, κατά την πειραματική διαδικασία επιχειρείται η προσομοίωση συνεχούς λειτουργίας, με λειτουργία draw-fill. Οι πρώτοι 3 κύκλοι πειραμάτων αφορούσαν τη συνεπεξεργασία ενεργού ιλύος με υγρό κλάσμα τροφικών υπολειμμάτων, με υδραυλικό χρόνο παραμονής (Hydraulic Retention Time - HRT) ίσο με 20, 15 και 10 ημέρες αντίστοιχα. Ο λειτουργικός όγκος κατά τη διάρκεια αυτών των πειραμάτων ήταν ίσος με 2,0 L.

Στη συνέχεια, έγινε δοκιμή της λειτουργίας των πειραματικών διατάξεων με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου και HRT ίσο με 20 ημέρες, ωστόσο αμφότερες οι διατάξεις αστόχησαν πριν τη συμπλήρωση του 1ου HRT, καθώς παρατηρήθηκε πτώση τόσο της παραγωγικότητας σε βιοαέριο, όσο και του pH. Η επόμενη δοκιμή πραγματοποιήθηκε με HRT ίσο με 32 ημέρες, για να εξεταστεί αν το απόβλητο αυτή τη φορά μπορεί να καταστεί διαχειρίσιμο από τη διάταξη ηλεκτροζύμωσης. Επειδή κατά τη δοκιμή της λειτουργίας με HRT 20 ημέρες παρατηρήθηκε έντονος αφρισμός, ικανός να δημιουργήσει προβλήματα (π.χ. υγρό να οδηγηθεί στην παγίδα αερίου και τον κλινογράφο) επιλέχθηκε χαμηλότερη στάθμη για αυτόν τον πειραματικό κύκλο, και συγκεκριμένα ενεργός όγκος ίσος με 1,6 L, οπότε και τα ηλεκτρόδια είναι βυθισμένα στο υγρό του αντιδραστήρα κατά τα 2/3 (βυθισμένη επιφάνεια 20cm<sup>2</sup>). Στο τέλος του κύκλου λειτουργίας, η διάταξη ηλεκτροζύμωσης αφήνεται να επεξεργαστεί το περιεχόμενό της σε λειτουργία διαλείποντος έργου για 38 ημέρες, ώστε να διαπιστωθεί ο βαθμός στον οποίο είναι δυνατόν να επεξεργαστεί το απόβλητο.

### 2.2.3 Εμβολιασμός των αντιδραστήρων

Η εισαγωγή των μεθανογόνων μικροοργανισμών στους δύο αντιδραστήρες πριν την έναρξη της τροφοδότησής τους με ενεργό ιλύ και condensate έλαβε χώρα κατά την πρώτη ημέρα του κύκλου πειραμάτων, οπότε η τροφοδοσία των δύο αντιδραστήρων αποτελείτο κατά 5% (0,1 L) από την υγρή εκροή του πιλοτικού αναερόβιου αντιδραστήρα τύπου CSTR όγκου 100 L που λειτουργεί στο Ημιβιομηχανικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, κατά 75% (1,5 L) από ενεργό ιλύ και κατά 20% (0,4 L) από condensate.

Όταν τελείωσαν οι πειραματικοί κύκλοι στους διαφορετικούς χρόνους παραμονής με αυτή την τροφοδοσία, ξεκίνησε η τροφοδότηση των δύο αντιδραστήρων με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου, χωρίς να προηγηθεί κάποια παρέμβαση στο περιεχόμενό τους, δεδομένου ότι οι αντιδραστήρες περιείχαν ήδη τους απαραίτητους μικροοργανισμούς. Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε, η δοκιμή του συγκεκριμένου αποβλήτου με χρόνο παραμονής 20 ημέρες οδήγησε σε αστοχία των δύο αντιδραστήρων, η οποία μεταφράζεται σε θάνατο της πλειονότητας των μικροοργανισμών. Επομένως, απαιτήθηκε εκ νέου εισαγωγή μικροοργανισμών, οι οποίοι αυτή τη φορά προήλθαν από την εκροή του αναερόβιου χωνευτήρα (αναερόβια λάσπη) του Κ.Ε.Λ. Λυκόβρυσης. Συγκεκριμένα, κατά την έναρξη του πειραματικού κύκλου, εισήχθησαν στον κάθε αντιδραστήρα 1,6 L αναερόβιας λάσπης, η οποία αποτέλεσε και το εμβόλιο για την επεξεργασία του αποβλήτου ελαιοτριβείου.

## 2.2.4 Εγκλιματισμός των ηλεκτροδίων

Για τον εγκλιματισμό των ηλεκτροδίων, την επίλυση πρακτικών ζητημάτων που αφορούν την ομαλή λειτουργία των αντιδραστήρων (διαρροές κ.τ.λ.), αλλά και μια αρχική σύγκριση της λειτουργίας αναερόβιας χώνευσης και ηλεκτροζύμωσης, πραγματοποιήθηκαν αρχικά πειράματα σε λειτουργία διαλείποντος έργου, για 5 κύκλους λειτουργίας.

Κατά τον 1ο κύκλο, οι αντιδραστήρες τροφοδοτήθηκαν συνθετική τροφοδοσία, η οποία αποτελείται από την υγρή εκροή του πιλοτικού αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης CSTR που λειτουργεί στο Ημιβιομηχανικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, η οποία είναι πλούσια σε μικροοργανισμούς (αναερόβια λάσπη). Σε αυτή προστέθηκαν 5 g/L γλυκόζης, ώστε να υπάρχει αρκετό υπόστρωμα για την ανάπτυξη μικροοργανισμών, 0,1 g/L χλωριούχου αμμωνίου,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , που χρησιμεύει ως πηγή αζώτου, 0,5 g/L όξινου ανθρακικού νατρίου,  $\text{NaHCO}_3$ , για την αύξηση του pH, 4,8 g/L όξινου φωσφορικού νατρίου και 3,4 g/L δισόξινου φωσφορικού νατρίου, τα ανιόντα των οποίων αποτελούν συζυγές ζεύγος ηλεκτρολυτών, και έτσι προσδίδουν ρυθμιστική ικανότητα στο διάλυμα, και, τέλος, 2 mL από τα διαλύματα Α, Β και Γ, τα οποία περιέχουν ιχνοστοιχεία απαραίτητα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών (βλ. Παράρτημα 2).

Για τον 2ο και τον 3ο κύκλο λειτουργίας, παρασκευάστηκε η ίδια συνθετική τροφοδοσία. Σημειώνεται, ωστόσο, ότι για τον 2ο κύκλο λειτουργίας η αναερόβια λάσπη προήλθε από τον αναερόβιο αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας του ΚΕΛ Λυκόβρυσης.

Η τροφοδοσία του 4ου και 5ου κύκλου λειτουργίας αποτελείται κατά 20% από αναερόβια λάσπη, ενώ η υπόλοιπη από ενεργό ιλύ, στην οποία προστέθηκε γλυκόζη, ώστε το μίγμα γλυκόζης - ιλύος να έχει περιεκτικότητα 3 g/L, ενώ προστέθηκαν και τα άλατα που περιγράφονται στην τροφοδοσία των πρώτων κύκλων, για τη ρύθμιση του pH, καθώς και 2 mL από το κάθε διάλυμα ιχνοστοιχείων (Α, Β και Γ).

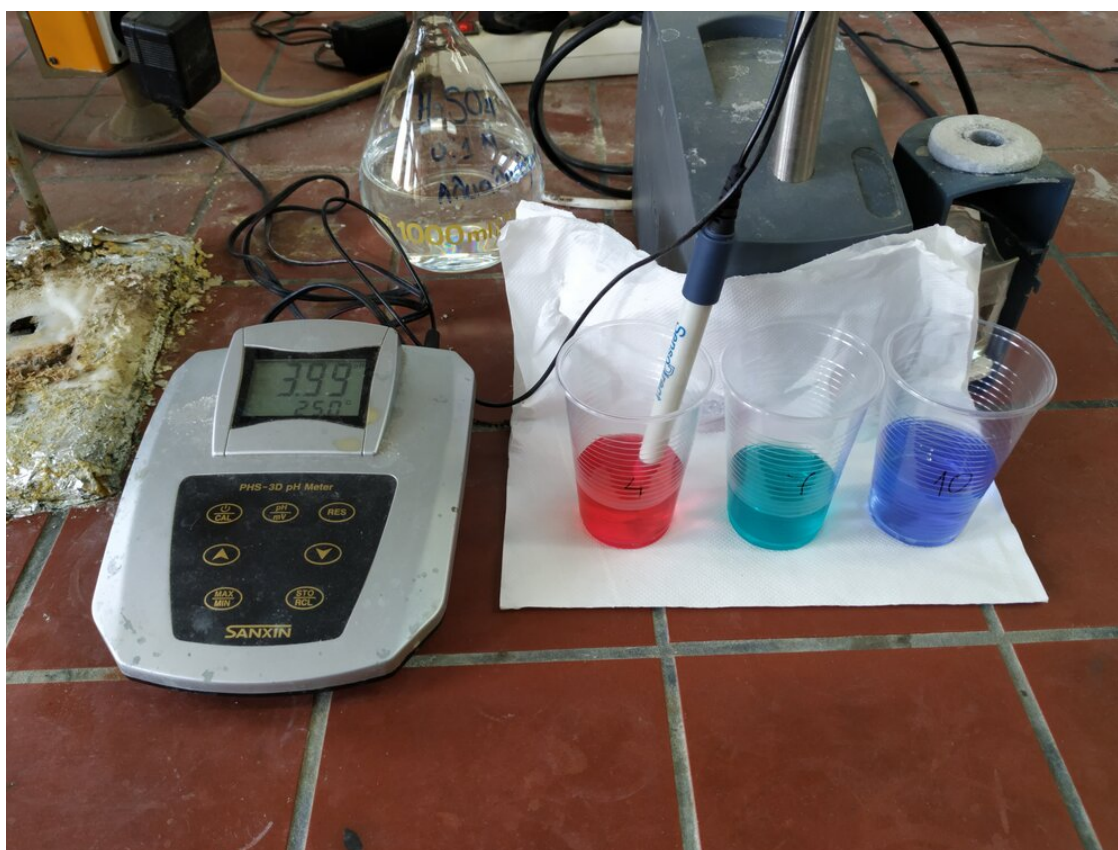
## 2.3 Αναλυτικές μέθοδοι

Για την παρακολούθηση της πορείας των πειραμάτων, πραγματοποιούνται αναλύσεις διαφόρων μεγεθών που αφορούν την κατάσταση των δύο βιοαντιδραστήρων. Συγκεκριμένα πραγματοποιούνται σε καθημερινή βάση μετρήσεις pH, ολικής αλκαλικότητας, αγωγιμότητας, διαλυτού και ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (sCOD και tCOD), ολικών και αιωρούμενων στερεών (TS, VS, TSS, VSS) και καταγράφεται η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου. Επιπλέον, πραγματοποιούνται 2-3 φορές την εβδομάδα αναλύσεις Πτητικών Λιπαρών Οξέων (VFAs), ολικού διαλυτού οργανικού άνθρακα (TOC), ολικού διαλυτού αζώτου και αμμωνιακού αζώτου (TN και  $\text{NH}_3 - \text{N}$ ) καθώς και της σύστασης του παραγόμενου βιοαερίου. Τέλος, σε εβδομαδιαία βάση λαμβάνουν χώρα αναλύσεις ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN) και ολικού άνθρακα (TC) στα στερεά, και της υγρασίας που περιέχεται σε αυτά, καθώς επίσης και διαλυμένων οργανικών ουσιών που ανιχνεύονται με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (βλ. υποενότητα 2.3.12). Οι ίδιες αναλύσεις πραγματοποιούνται και για τον χαρακτηρισμό της εκάστοτε τροφοδοσίας. Επίσης, ανά τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιείται ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός της διάταξης ηλεκτροζύμωσης, και συγκεκριμένα γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV) και ηλεκτρονική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS), ενώ πραγματοποιείται και συνεχής καταγραφή τόσο του επιβαλλόμενου δυναμικού όσο και του ρεύματος που διέρχεται από τον αντιδραστήρα.

### 2.3.1 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH πραγματοποιείται σε δείγματα τόσο από την τροφοδοσία των αντιδραστήρων, όσο και από την έξοδό τους, υπό ανάδευση, με εμφύσηση του ηλεκτροδίου του ηλεκτρονικού πεχάμετρου πάγκου "Sanxin PHS-3D-01 Lab pH Meter" (Σχήμα 2.2). Πριν και μετά την εμφύσηση σε κάθε ένα από τα δείγματα, πραγματοποιείται έκπλυση του ηλεκτροδίου με απιονισμένο νερό. Όταν δεν πραγματοποιούνται μετρήσεις, το ηλεκτρόδιο βρίσκεται εμφύσητο εντός υδατικού διαλύματος χλωριούχου καλίου (storage electrode solution), συγκέντρωσης 3M. Το μοντέλο του ηλεκτροδίου κατά τον 1ο κύκλο πειραμάτων (συνεπεξεργασία ενεργού ιλύος με υγρό κλάσμα τροφικών απορριμμάτων) είναι το "inoLab WTW series pH 720", ενώ κατά τον 2ο (επεξεργασία αποβλήτου διφασικού ελαιοτριβείου) είναι το "SensoDirect pH electrode type 330". Το πεχάμετρο βαθμονομείται σχεδόν σε καθημερινή βάση, με χρήση τριών εμπορικών πρότυπων ρυθμιστικών διαλυμάτων:

- Διάλυμα κιτρικού οξέος / υδροξειδίου του νατρίου / χλωριούχου νατρίου, pH=4,0.
- Διάλυμα δισόξινου φωσφορικού καλίου / όξινου φωσφορικού νατρίου, pH=7,0.
- Διάλυμα ανθρακικού νατρίου / όξινου ανθρακικού νατρίου, pH=10,0.



Σχήμα 2.2: Μέτρηση pH με το ηλεκτρονικό πεχάμετρο πάγκου "Sanxin PHS-3D-01 Lab pH Meter" και ηλεκτρόδιο "SensoDirect pH electrode type 330".

### 2.3.2 Μέτρηση ολικής αλκαλικότητας

Η μέτρηση της ολικής αλκαλικότητας (Total Alkalinity, TA) πραγματοποιείται σύμφωνα με το εγχειρίδιο "Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater". Για

τη διαξαγωγή της μέτρησης, γνωστός όγκος δείγματος τιτλοδοτείται υπό συνεχή ανάδευση, με χρήση πρότυπου διαλύματος θειικού οξέος κανονικότητας 0,1 N, έως ότου το pH του δείγματος να σταθεροποιηθεί στην τιμή 4,50. Η μέτρηση του pH πραγματοποιείται παράλληλα με την τιτλοδότηση όπως ακριβώς περιγράφεται παραπάνω. Με δεδομένες τις παραπάνω μετρήσεις, ολική αλκαλικότητα, TA, υπολογίζεται ως εξής:

$$TA = \frac{V_{H_2SO_4}}{V_{sample}} \cdot N_{H_2SO_4} \cdot 50000$$

όπου:  $V_{H_2SO_4}$  ο όγκος του τιτλοδότη  
 $V_{sample}$  ο όγκος του δείγματος  
 $N_{H_2SO_4}$  η κανονικότητα του τιτλοδότη (0,1 N)

### 2.3.3 Μέτρηση αγωγιμότητας

Η μέτρηση της αγωγιμότητας πραγματοποιείται με εμβάπτιση του ηλεκτροδίου του αγωγιμομέτρου σε δείγματα της τροφοδοσίας και της εκροής των αντιδραστήρων (Σχήμα 2.3). Το μοντέλο του αγωγιμομέτρου είναι το "inoLab Cond Level 1" και του ηλεκτροδίου το "WTW TetraCon 325". Μετά από τη μέτρηση του κάθε δείγματος, πραγματοποιείται έκπλυση του αγωγιμομέτρου.



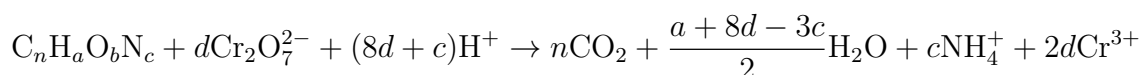
Σχήμα 2.3: Μέτρηση αγωγιμότητας με το ηλεκτρονικό αγωγιμόμετρο πάγκου "inoLab Cond Level 1" και ηλεκτρόδιο "WTW TetraCon 325".



### 2.3.4 Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου

Η μέτρηση του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου Chemical Oxygen Demand - COD λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τη χρωματομετρική μέθοδο κλειστής επαναρροής, όπως περιγράφεται στο εγχειρίδιο “Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater” [33]. Η μέθοδος αυτή προορίζεται για τον προσδιορισμό διαλυτού COD, ωστόσο χρησιμοποιείται και για τον προσδιορισμό του ολικού, καθώς αποτελεί απλούστερη και ταχύτερη μέθοδο σε σχέση με την ενδεικνυόμενη μέθοδο ανοικτής επαναρροής με τιτλοδότηση. Η μέτρηση έχει ως σκοπό τον προσδιορισμό της συνολικής οργανικής φόρτισης των δειγμάτων, με την οξείδωση της πλειονότητας των περιεχομένων οργανικών ενώσεων με χρήση ισχυρά οξειδωτικού αντιδραστηρίου σε όξινο περιβάλλον.

Το οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται για τον σκοπό αυτό είναι τα διχρωμικά ιόντα,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Η αρχή της συγκεκριμένης αναλυτικής μεθόδου έγκειται στο ότι οι διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες του χρωμίου απορροφούν διαφορετικά μήκη κύματος μονοχρωματικής ακτινοβολίας, εξαιτίας των αποχρώσεών τους. Συγκεκριμένα, το εξασθενές χρώμιο, Cr (VI), έχει έντονο πορτοκαλί χρώμα, με αποτέλεσμα να απορροφά έντονα ακτινοβολίες στην περιοχή των 420 nm και σχεδόν καθόλου εκείνες στην περιοχή των 600 nm, ενώ στην τρισθενή μορφή, Cr (III), τα ιόντα χρωμίου έχουν έντονο μπλε χρώμα, με την απορρόφηση στα 420 nm να είναι σχεδόν μηδενική και στα 600 nm έντονη. Για συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου μεταξύ 100 και 900 mg/L, προτιμάται η φωτομέτρηση με ακτινοβολία μήκους κύματος 600 nm. Η εξίσωση της χημικής αντίδρασης οξείδωσης μιας τυχαίας οργανικής ένωσης,  $\text{C}_n\text{H}_a\text{O}_b\text{N}_c$  από διχρωμικά ιόντα,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , σε όξινο περιβάλλον είναι η εξής [34]:



όπου  $d = 2n/3 + a/6 - b/3 - c/2$ .

Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τον πειραματικό προσδιορισμό του COD είναι:

- Αντιδραστήριο χώνευσης, το οποίο παρασκευάζεται με διάλυση 10,216 g διχρωμικού καλίου,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , το οποίο έχει προηγουμένως ξηρανθεί για 1 ημέρα στους  $105^\circ\text{C}$ , για την απομάκρυνση υγρασίας και κρυσταλλικών νερών, 167 mL πυκνού θειικού οξέος,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , και 33.3 g θειικού υδραργύρου,  $\text{HgSO}_4$ , σε 500 mL απιονισμένου νερού και μετά από ανάδευση για 2 ώρες, αραιώση σε τελικό όγκο 1 L.
- Καταλύτης θειικού οξέος, ο οποίος παρασκευάζεται με προσθήκη θειικού αργύρου,  $\text{AgSO}_4$ , σε πυκνό θειικό οξύ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (περιεκτικότητας  $\sim 97\%$  w/w). Η αναλογία στην οποία πραγματοποιείται η προσθήκη είναι 5,5 g  $\text{AgSO}_4$  / kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Για τη μέτρηση, τοποθετούνται σε κατάλληλα φιαλίδια κατά σειρά 2,8 mL καταλύτη θειικού οξέος, 1,2 mL αντιδραστηρίου χώνευσης και 2,0 mL δείγματος, χωρίς να αναμιχθούν, ούτως ώστε να μην ξεκινήσει η έντονα εξώθερμη αντίδραση οξείδωσης του οργανικού φορτίου ανεξέλεγκτα (Σχήμα 2.4).

Για τη μέτρηση του διαλυτού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου, sCOD, πραγματοποιείται διήθηση του δείγματος υπό κενό, με χρήση φίλτρου με πορώδες 55 nm. Το διήθημα που προκύπτει συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα, αν είναι απαραίτητο, ώστε το προς προσδιορισμό οργανικό φορτίο να βρίσκεται εντός των ορίων της καμπύλης βαθμονόμησης. Αντίστοιχα, για τη μέτρηση του ολικού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου, tCOD, δεν απαιτείται κάποια επεξεργασία του υγρού δείγματος, παρά μόνο αραιώσή του για να βρίσκεται εντός της καμπύλης βαθμονόμησης.



Σχήμα 2.4: Φιαλίδια με δείγματα προς προσδιορισμό Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου. Διακρίνονται από κάτω προς τα πάνω οι φάσεις του καταλύτη, του οξειδωτικού και του δείγματος.



Σχήμα 2.5: Φιαλίδια προς φωτομέτρηση μετά την ολοκλήρωση της οξείδωσης του οργανικού φορτίου. Τα δείγματα αποτελούν σημεία καμπύλης βαθμονόμησης, εξ ου και η σταδιακή μεταβολή του χρώματος από πορτοκαλί (μηδενικό COD) προς μπλε (COD = 1 g/L).

Όταν προετοιμαστούν τα φιαλίδια, αναδεύονται έντονα ώστε να αναμιχθούν οι φάσεις του καταλύτη, του οξειδωτικού και του δείγματος, και τοποθετούνται σε κατάλληλο φουρνάκι "HACH COD Reactor", όπου παραμένουν σε σταθερή θερμοκρασία 150°C για 120 λεπτά, οπότε και θεωρείται ότι η οξείδωση έχει ολοκληρωθεί. Όταν παρέλθει το διάστημα αυτό, τα φιαλίδια αφήνονται να ψυχθούν σε κάποιο σκοτεινό σημείο, καθώς το διχρωμικό κάλιο είναι φωτοευαίσθητο. Κατόπιν, υποβάλλονται σε φωτομέτρηση με μονοχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος 600 nm, σε ηλεκτρονικό φασματοφωτόμετρο "Hach Lange (DR2800)" (Σχήμα 2.6).

Για τη μετατροπή των μετρήσεων απορρόφησης σε δεδομένα συγκέντρωσης οργανικού φορτίου, κατασκευάζεται καμπύλη βαθμονόμησης, με χρήση πρότυπου διαλύματος όξινου φθαλικού καλίου, KHP. Το πρότυπο διάλυμα παρασκευάζεται με διάλυση 0,085 g KHP, το οποίο έχει προηγουμένως ξηρανθεί για 2 ώρες στους 105°C, σε 100 ml απιονισμένου νερού, καθώς η περιεκτικότητα 850 mg/L αντιστοιχεί σε 1 g COD / L (για την πλήρη οξείδωση 850 mg KHP απαιτείται 1 g O<sub>2</sub>). Το διάλυμα αυτό αποτελεί το δείγμα για το τελευταίο σημείο της καμπύλης βαθμονόμησης. Για τα ενδιάμεσα σημεία, το πρότυπο διάλυμα αραιώνεται κατάλληλα, ώστε να μετρηθούν και οι απορροφήσεις που αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις 20, 50, 200, 300, 400, 500, 600, 700 και 900 mg COD / L (Σχήμα 2.5). Επιπλέον, το δείγμα τού πρώτου φιαλιδίου αποτελείται μόνο από απιονισμένο νερό (blank), η απορρόφηση του οποίου αφαιρείται από όλες τις υπόλοιπες απορροφήσεις για τη χάραξη της καμπύλης βαθμονόμησης (Σχήμα 2.7).

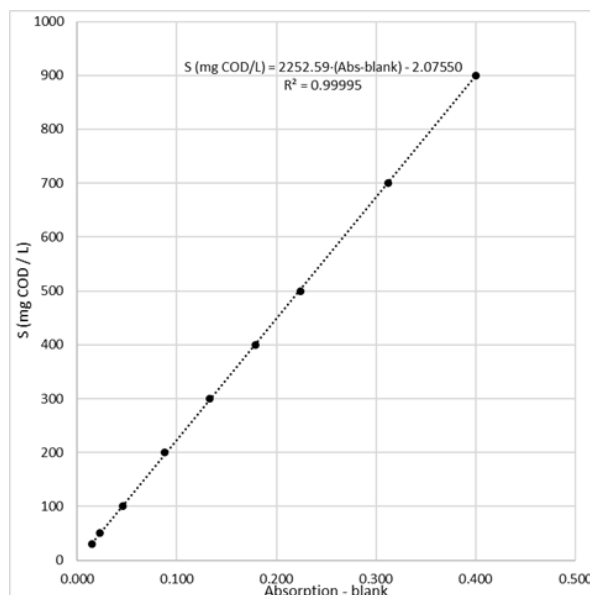
Ένα τέτοιο φιαλίδιο κατασκευάζεται κάθε φορά που πραγματοποιείται η συγκεκριμένη ανάλυση, με σκοπό την απαλοιφή της επίδρασης των αντιδραστηρίων που δε φέρουν οργανικό φορτίο (καταλύτης, οξειδωτικό, νερό αραιώσεως) στην απορρόφηση του δείγματος.

### 2.3.5 Μετρήσεις στερεών TS, VS, TSS, VSS

Οι μετρήσεις των ολικών στερεών (Total Solids, TS), ολικών πτητικών στερεών (Volatile Solids, VS), ολικών αιωρούμενων στερεών και πτητικών αιωρούμενων στερεών διεξάγονται σύμφωνα με το εγχειρίδιο "Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater"



Σχήμα 2.6: Ηλεκτρονικό φασματοφωτόμετρο "Hach Lange (DR2800)"



Σχήμα 2.7: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτόμετρου "Hach Lange (DR2800)"

[33].

### 2.3.5.1 Μέτρηση TS

Για τη μέτρηση των ολικών στερεών (TS) απαιτείται μία κάψα, από την οποία αφαιρείται η υγρασία, τοποθετώντας την για 15 λεπτά σε φούρνο σε θερμοκρασία 550°C. Αφού ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με χρήση ξηραντήρα, ζυγίζεται και καταγράφεται η αρχική της μάζα. Κατόπιν, προστίθεται στην κάψα συγκεκριμένος όγκος δείγματος, ο οποίος επίσης καταγράφεται, και τοποθετείται σε φούρνο ο οποίος λειτουργεί σε θερμοκρασία 105°C, όπου και αφήνεται για τουλάχιστον 1 ημέρα προς απομάκρυνση της υγρασίας. Την επόμενη ημέρα, η κάψα ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε ξηραντήρα, ζυγίζεται και καταγράφεται η μάζα. Η συγκέντρωση των ολικών στερεών στο αρχικό δείγμα υπολογίζεται ως εξής:

$$TS = \frac{m_{105^{\circ}\text{C}} - m_{\text{initial}}}{V_{\text{sample}}}$$

όπου:  $m_{105^{\circ}\text{C}}$  η μάζα της κάψας με το δείγμα μετά από 1 ημέρα στους 105°C  
 $m_{\text{initial}}$  η μάζα της κάψας μετά την απομάκρυνση της υγρασίας της στους 550°C  
 $V_{\text{sample}}$  ο όγκος του δείγματος που προστέθηκε στην κάψα

### 2.3.5.2 Μέτρηση VS

Για τη μέτρηση των πτητικών στερεών (VS), χρησιμοποιείται η ίδια κάψα που χρησιμοποιήθηκε και για τη μέτρηση των TS, η οποία, μετά την παραμονή της στον φούρνο θερμοκρασίας 105°C και την καταγραφή της μάζας που χρησιμοποιείται και για τον υπολογισμό των ολικών στερεών, οδηγείται στον φούρνο θερμοκρασίας 550°C. Εκεί παραμένει για 2 ώρες, διάστημα στο οποίο απομακρύνονται τα πτητικά στερεά. Μετά από αυτό το στάδιο, η κάψα παραμένει σε

ξηραντήρα μέχρις ότου φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίζεται. Η συγκέντρωση των πτητικών στερεών στο αρχικό δείγμα υπολογίζεται ως εξής:

$$VS = \frac{m_{105^{\circ}\text{C}} - m_{550^{\circ}\text{C}}}{V_{\text{sample}}}$$

όπου:  $m_{550^{\circ}\text{C}}$  η μάζα της κάψας μετά την απομάκρυνση των πτητικών στερεών στους  $550^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 2.8: Φούρνος θερμοκρασίας  $105^{\circ}\text{C}$  για την απομάκρυνση της υγρασίας από τα στερεά.



Σχήμα 2.9: Φούρνος θερμοκρασίας  $550^{\circ}\text{C}$  για την απομάκρυνση των πτητικών στερεών.

### 2.3.5.3 Μέτρηση TSS

Για τη μέτρηση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) γίνεται χρήση ενός φίλτρου, με πορώδες 55 nm, από το οποίο αφαιρείται η υγρασία, τοποθετώντας το για 15 λεπτά σε φούρνο σε θερμοκρασία  $550^{\circ}\text{C}$ . Αφού ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με χρήση ξηραντήρα, ζυγίζεται και καταγράφεται η αρχική του μάζα. Κατόπιν, πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό συγκεκριμένου όγκου δείγματος, ο οποίος επίσης καταγράφεται, με αποτέλεσμα να παραμένουν στο φίλτρο τα αιωρούμενα στερεά. Στη συνέχεια, το φίλτρο τοποθετείται σε φούρνο ο οποίος λειτουργεί σε θερμοκρασία  $105^{\circ}\text{C}$ , όπου και αφήνεται για τουλάχιστον 1 ημέρα προς απομάκρυνση της υγρασίας, όπως συμβαίνει και για τη μέτρηση των ολικών στερεών. Την επόμενη ημέρα, το φίλτρο ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε ξηραντήρα, ζυγίζεται και καταγράφεται η μάζα. Η συγκέντρωση των ολικών στερεών στο αρχικό δείγμα υπολογίζεται ως εξής:

$$TSS = \frac{m_{105^{\circ}\text{C}} - m_{\text{initial}}}{V_{\text{sample}}}$$

όπου:  $m_{105^{\circ}\text{C}}$  η μάζα του φίλτρου με το δείγμα μετά από 1 ημέρα στους  $105^{\circ}\text{C}$   
 $m_{\text{initial}}$  η μάζα του φίλτρου μετά την απομάκρυνση της υγρασίας του στους  $550^{\circ}\text{C}$   
 $V_{\text{sample}}$  ο όγκος του δείγματος που διηθήθηκε με χρήση του φίλτρου

### 2.3.5.4 Μέτρηση VSS

Για τη μέτρηση των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS), γίνεται χρήση του φίλτρου που χρησιμοποιήθηκε και για τη μέτρηση των TSS, το οποίο, μετά την παραμονή του στον φούρνο

θερμοκρασίας 105°C και την καταγραφή της μάζας που χρησιμοποιείται και για τον υπολογισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών, οδηγείται στον φούρνο θερμοκρασίας 550°C. Εκεί παραμένει για 15 λεπτά, διάστημα στο οποίο απομακρύνονται τα πτητικά στερεά, χωρίς να καεί το ίδιο το φίλτρο, κάτι που θα οδηγούσε σε πειραματικά σφάλματα. Μετά από αυτό το στάδιο, το φίλτρο παραμένει σε ξηραντήρα μέχρις ότου φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίζεται. Η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών στο αρχικό δείγμα υπολογίζεται ως εξής:

$$VSS = \frac{m_{105^{\circ}\text{C}} - m_{550^{\circ}\text{C}}}{V_{\text{sample}}}$$

όπου  $m_{550^{\circ}\text{C}}$  η μάζα του φίλτρου μετά την απομάκρυνση των πτητικών στερεών στους 550°C.

### 2.3.6 Μέτρηση διαλυτού ολικού οργανικού άνθρακα και διαλυτού ολικού αζώτου (TOC και TN)

Για τον προσδιορισμό του διαλυτού ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon - TOC) και του διαλυτού ολικού αζώτου (Total Nitrogen, TN) πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό του δείγματος με φίλτρο πορώδους 55 nm, αραιώση ώστε το τελικό δείγμα να είναι αρκετό για τις αναλύσεις (30-40mL) και να έχει συγκέντρωση εντός των ορίων ανίχνευσης του οργάνου (5 µg/L 300000mg/L), και εναπόθεση του διηθήματος στον autosampler ASI-L της εταιρείας SHIMADZU, από τον οποίο τροφοδοτούνται σε δύο διαφορετικές μονάδες, οι οποίες ελέγχονται μέσω H/Υ, και στις οποίες υποβάλλονται σε επεξεργασία: την SHIMADZU Total Organic Carbon Analyzer (TOC-L) όπου γίνεται η ανάλυση του ολικού οργανικού άνθρακα και την SHIMADZU Total Nitrogen Measuring Unit (TNM-L) όπου γίνεται η ανάλυση του ολικού αζώτου (Σχήμα 2.10). Η μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται από το συγκεκριμένο όργανο για τον προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα είναι η μέθοδος καταλυτικής οξείδωσης με καύση στους 680°C (680°C combustion catalytic oxidation method) η οποία έχει αναπτυχθεί από την εταιρεία SHIMADZU. Ο προσδιορισμός του ολικού αζώτου πραγματοποιείται μέσω θερμικής αποσύνθεσης / χημειοφωταύγειας (thermal decomposition / chemiluminescence).

### 2.3.7 Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα στερεών (TOC)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon - TOC ο οποίος περιέχεται στα στερεά που προκύπτουν από την ξήρανση των υγρών δειγμάτων προσδιορίζεται έμμεσα, σύμφωνα με τα πρότυπα EN13137, μέσω της διαφοράς του ολικού άνθρακα (TC) και του ανόργανου άνθρακα (IC), δηλαδή:

$$TOC = TC - IC$$

Για τη μέτρηση των δύο αυτών μεγεθών, αρχικά λαμβάνεται δείγμα και αφήνεται στους 50°C, ώστε να ξηρανθεί ήπια, μέχρι την πλήρη απομάκρυνση της υγρασίας. Στη συνέχεια, ακολουθεί λειοτρίβηση του στερεού υπολείμματος σε γουδί, ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας μία ποσότητα περί τα 35 mg, η οποία καταγράφεται, και το δείγμα εισάγεται εντός ειδικών κεραμικών δειγματοφορέων στον αναλυτή του οργανικού άνθρακα τύπου SHIMADZU SSM-5000A Solid Sample Module (Σχήμα 2.11).

Ο προσδιορισμός του ολικού άνθρακα (TC) και του ανόργανου άνθρακα (IC) πραγματοποιείται με τη βοήθεια αυτόματου αναλυτή οργανικού άνθρακα SHIMADZU Total Organic Carbon Analyzer (Σχήμα 2.10), σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στο βιβλίο “Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater” [33]. Το προς ανάλυση δείγμα, αφού



Σχήμα 2.10: Autosampler SHIMADZU ASI-L (αριστερά), όργανο μέτρησης ολικού οργανικού άνθρακα SHIMADZU Total Organic Carbon Analyzer (TOC-L) (δεξιά) και όργανο μέτρησης ολικού αζώτου SHIMADZU Total Nitrogen Measuring Unit (TNM-L) (δεξιά πάνω)

ομογενοποιηθεί, εισάγεται σε σωλήνα καύσης θερμοκρασίας 900°C, στον οποίο περιέχεται διχρωμικό βάριο,  $BaCr_2O_7$ , το οποίο δρα ως καταλύτης – παγίδα για το δείγμα οξειδώνοντας όλες τις μορφές του άνθρακα (ολικός άνθρακας) προς  $CO_2$ .

Το φέρον αέριο, εν προκειμένω οξυγόνο, καθώς ρέει εντός του σωλήνα της καύσης παρασύρει το  $CO_2$  και τα υπόλοιπα προϊόντα που παράγονται κατά την καύση. Το αέριο ρεύμα οδηγείται σε έναν αφυγραντή, στον οποίο απομακρύνεται η υγρασία και ψύχονται τα παραγόμενα καυσαέρια. Τα μη ανθρακικά προϊόντα που σχηματίζονται ( $SO_2$ ,  $SO_3$ , HX,  $NO_x$ ) καθώς και τα αλογόνα απομακρύνονται από το ρεύμα μέσω μιας σειράς χημικών παγίδων. Έτσι, το αέριο ρεύμα καταλήγει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infrared Gas Analyzer), όπου ανιχνεύεται και προσδιορίζεται το  $CO_2$ . Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται η μέτρηση του ολικού άνθρακα του δείγματος.

Για τον προσδιορισμό του ανόργανου άνθρακα το αρχικό δείγμα οξινίζεται με φωσφορικό οξύ σε pH μικρότερο του 3 και παράγεται  $CO_2$  από τα ανθρακικά άλατα. Με τη βοήθεια και πάλι του φέροντος αερίου το  $CO_2$  που παράχθηκε και αυτό που υπήρχε ήδη διαλυμένο στο δείγμα μεταφέρονται σε αφυγραντή για απομάκρυνση της υγρασίας. Έπειτα, το αέριο ρεύμα διέρχεται από παγίδα αλογόνων και καταλήγει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR, στην οποία προσδιορίζεται η ποσότητα του  $CO_2$ .

### 2.3.8 Μέτρηση ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN)

Για τον προσδιορισμό του ολικού αζώτου κατά Kjeldahl, δηλαδή του αζώτου που περιέχεται στα στερεά (Total Kjeldahl Nitrogen, TKN), γίνεται εφαρμογή της μεθόδου η οποία έχει προταθεί από την εταιρεία Buchi και βασίζεται στα πρότυπα EN 13342 και DIN ISO 11261.

Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη μέθοδο, τα προς ανάλυση δείγματα αρχικά ξηραίνονται για

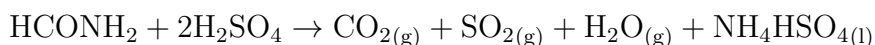


Σχήμα 2.11: Μονάδα στερεών δειγμάτων SHIMADZU SSM-5000A Solid Sample Module, στην οποία τοποθετούνται οι δειγματοφορείς με τα δείγματα προς ανάλυση του ολικού και του ανόργανου άνθρακα.

τουλάχιστον 3 ημέρες σε φούρνο που λειτουργεί σε θερμοκρασία 50°C. Όταν απομακρυνθεί η υγρασία, το στερεό υπόλειμμα λειοτριβείται και ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας ποσότητες δείγματος περί το 0,1g, οι οποίες καταγράφονται με ακρίβεια και τοποθετούνται σε ειδικές φιάλες χώνευσης (φλάσκες). Για κάθε δείγμα πραγματοποιούνται 2 επαναλήψεις, ενώ δύο επιπλέον φιάλες χρησιμοποιούνται για την μέτρηση ενός τυφλού δείγματος, που αντί για δείγμα περιέχει 25 mL απιονισμένου νερού και ενός διαλύματος ουρίας γνωστής συγκέντρωσης, με όγκο δείγματος επίσης 25 mL. Οι φλάσκες αυτές οδηγούνται για χώνευση (Σχήμα 2.12), παρουσία καταλύτη, ο οποίος προστίθεται στις φλάσκες εξ αρχής, και παρουσία περίσσειας θειϊκού οξέος, συγκεκριμένα 8 mL, το οποίο προστίθεται αμέσως πριν την έναρξη της χώνευσης.

Ο καταλύτης αποτελείται από θειϊκό κάλιο,  $K_2SO_4$ , ένυδρο θειϊκό χαλκό,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  και οξειδίο του τιτανίου,  $TiO_2$ . Για την παρασκευή του, ζυγίζονται και αναμιγνύονται 100 g  $K_2SO_4$ , 3 g  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  και 3 g  $TiO_2$ . Σε κάθε φλάσκα, ζυγίζονται και τοποθετούνται για τη χώνευση 3,7200 ± 0,0050g καταλύτη.

Από την χώνευση, η οποία διαρκεί 75 λεπτά, το άζωτο που περιέχεται στα δείγματα μετατρέπεται σε όξινο θειϊκό αμμώνιο, σε υγρή μορφή, σύμφωνα με αντίδραση της παρακάτω μορφής, που είναι γραμμένη για την απλουστευτική περίπτωση της καρβαμαλδεύδης:



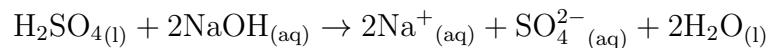
Όπως φαίνεται, πέραν του υγρού προϊόντος, παράγονται και όξινα αερίδια, τα οποία απομακρύνονται με χρήση Scrubber υδροξειδίου του νατρίου.

Μετά την ολοκλήρωση της χώνευσης και την ψύξη των φιαλών σε θερμοκρασία δωματίου, με χρήση της συσκευής KjelFlex K-360 (Σχήμα 2.13) και σύμφωνα με τη μέθοδο TKNS, πραγματοποιείται κατά σειρά προσθήκη διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου, NaOH, με σκοπό

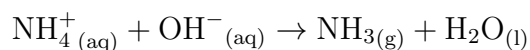


Σχήμα 2.12: Συσκευή χώνευσης δειγμάτων για τον προσδιορισμό του ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN) (δεξιά) και scrubber για την απομάκρυνση των όξινων αερίων της χώνευσης (αριστερά).

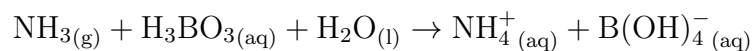
την εξουδετέρωση του θειϊκού οξέος, σύμφωνα με την αντίδραση:



και κατόπιν θέρμανση, στο αλκαλικό περιβάλλον που έχει δημιουργηθεί με την προσθήκη του NaOH, και απόσταξη, για την απομάκρυνση όλου του παραγόμενου αμμωνιακού αζώτου με τη μορφή αέριας αμμωνίας:



Η αμμωνία που αποστάζεται δεσμεύεται από περίσσεια βορικού οξέος,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , ως εξής:



Το διάλυμα που προκύπτει τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα θειϊκού οξέος γνωστής συγκέντρωσης, τυπικά μοριακότητας 0,01 M και χρήση μίγματος των δεικτών πράσινο της βρωμοκρεσόλης και ερυθρό του μεθυλίου, σύμφωνα με την αντίδραση:



Τελικά, το περιεχόμενο του αζώτου που βρίσκεται στα στερεά του δείγματος υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$\text{TKN} = \frac{(1 + \text{Moisture}) \cdot 0,4925 \cdot 5 \cdot \text{TS} \cdot (V_s - V_b)}{m_s \cdot (V_{\text{std}} - V_b)}$$





Σχήμα 2.13: Συσκευή απόσταξης KjelFlex K-360 για την απελευθέρωση αμμωνίας και την προετοιμασία του προς τιτλοδότηση διαλύματος.

όπου:	<i>Moisture</i>	το περιεχόμενο της υγρασίας στα στερεά
	<i>TS</i>	το περιεχόμενο του δείγματος σε ολικά στερεά
	<i>V</i>	ο όγκος του τιτλοδότη που καταναλώνεται ως την αλλαγή χρώματος
	<i>m</i>	η μάζα των στερεών του δείγματος που οδήγηθηκε προς ανάλυση
	<i>s</i>	ο δείκτης που αντιστοιχεί στο δείγμα
	<i>std</i>	ο δείκτης που αντιστοιχεί στο standard διάλυμα
	<i>b</i>	ο δείκτης που αντιστοιχεί στο τυφλό δείγμα

### 2.3.9 Προσδιορισμός περιεχόμενης υγρασίας στα στερεά

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας που περιέχεται στα στερεά γίνεται χρήση του υγρασιόμετρου AMB50 της εταιρείας Adam Equipment (Σχήμα 2.14). Συγκεκριμένα, λειοτριβημένη σκόνη, μάζας μεταξύ 1 mg και 50 g των προς ανάλυση στερεών τοποθετείται στον αλουμινένιο δειγματοφορέα του οργάνου, ο οποίος βρίσκεται τοποθετημένος πάνω σε θερμοζυγό. Έπειτα, το όργανο οποίο ενεργοποιείται και ξεκινάει να αυξάνει τη θερμοκρασία του. Από τις μεταβολές της μάζας με την άνοδο της θερμοκρασίας, υπολογίζεται το περιεχόμενο ποσοστό της υγρασίας στα στερεά, το οποίο και αναγράφεται στην οθόνη του οργάνου.

### 2.3.10 Μέτρηση αμμωνιακού αζώτου ( $\text{NH}_3 - \text{N}$ )

Η μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου ( $\text{NH}_3 - \text{N}$ ) πραγματοποιείται με τη μέθοδο Nessler. Κατά τη συγκεκριμένη μέθοδο, το αντιδραστήριο Nessler ( $\text{K}_2\text{HgI}_4$ ) αντιδρά με την αμμωνία που υπάρχει στο δείγμα, υπό έντονα αλκαλικές συνθήκες, παράγοντας ένα κίτρινο προϊόν. Η



Σχήμα 2.14: Υγρασιόμετρο Adam AMB50, για τον προσδιορισμό της υγρασίας σε στερεά.

ένταση του κίτρινου χρώματος είναι ευθέως ανάλογη με τη συγκέντρωση αμμωνίας και επομένως ο προσδιορισμός λαμβάνει χώρα φωτομετρικά. Η αντίδραση που πραγματοποιείται κατά τον προσδιορισμό, αν η βάση που προστίθεται είναι το υδροξείδιο του καλίου, είναι η εξής [57]:

$$2\text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{NH}_3 + 3\text{KOH} \rightarrow \text{Hg}_2\text{OINH}_2 + 7\text{KI} + 2\text{H}_2\text{O}$$

Στην παρούσα εργασία, η μέθοδος εφαρμόζεται με χρήση του φωτομέτρου Aquaculture Photometer HI83303 και του αντίστοιχου kit αντιδραστηρίων (HI-93733-01 Ammonia HR) της εταιρείας Hanna Instruments (Σχήμα 2.15). Σημειώνεται ότι μέθοδος είναι ικανή να ανιχνεύσει συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου μέχρι 100 mg/L. Επομένως, σε περίπτωση που αναμένονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, απαιτείται αραιώση του δείγματος.

### 2.3.11 Μέτρηση Πτητικών Λιπαρών Οξέων (VFAs)

Η συγκέντρωση των Πτητικών Λιπαρών Οξέων (Volatile Fatty Acids - VFAs) προσδιορίζεται με χρήση του αέριου χρωματογράφου Shimadzu GC-2010 plus (Σχήμα 2.16), με τριχοειδή στήλη διαχωρισμού Hewlett Packard FFAP, μήκους 30 mm, εσωτερικής διαμέτρου 0,53 mm, φιλμ 1 μm, με αυτόματο δειγματολήπτη τύπου SHIMADZU AOC-20s, ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (Flame Ionization Detector - FID) και ήλιο υψηλής καθαρότητας ως φέρον αέριο.

Για την προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος λαμβάνεται 1 mL διηθημένου δείγματος (με φίλτρο πορώδους 55 nm) και προστίθενται 30 μL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20% κατ' όγκο, v/v). Το δείγμα αυτό αναδεύεται σε αναδευτήρα τύπου Vortex και διηθείται με φίλτρο Whatman πορώδους 0,2 μm, για την απομάκρυνση τυχόν θεικών ιζημάτων και μικροστερεών που μπορεί να έχουν παραμείνει. Μετά από αυτή την κατεργασία, το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό φιαλίδιο και είναι έτοιμο για εισαγωγή στον αέριο χρωματογράφο, όπου εγχέονται 10 μL με ειδική μικροσύριγγα. Η θερμοκρασία του θαλάμου της στήλης είναι αρχικά 105°C. Ακολουθεί θέρμανση μέχρι τους 160°C με ρυθμό 15°C/min και έπειτα ως τους 225°C με ρυθμό 20°C/min, θερμοκρασία στην οποία διατηρείται για 3 min. Το ήλιο που χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο εισέρχεται στη στήλη με παροχή 30 mL/min, ενώ η θερμοκρασία του FID παραμένει σταθερή στους 230°C. Μετά



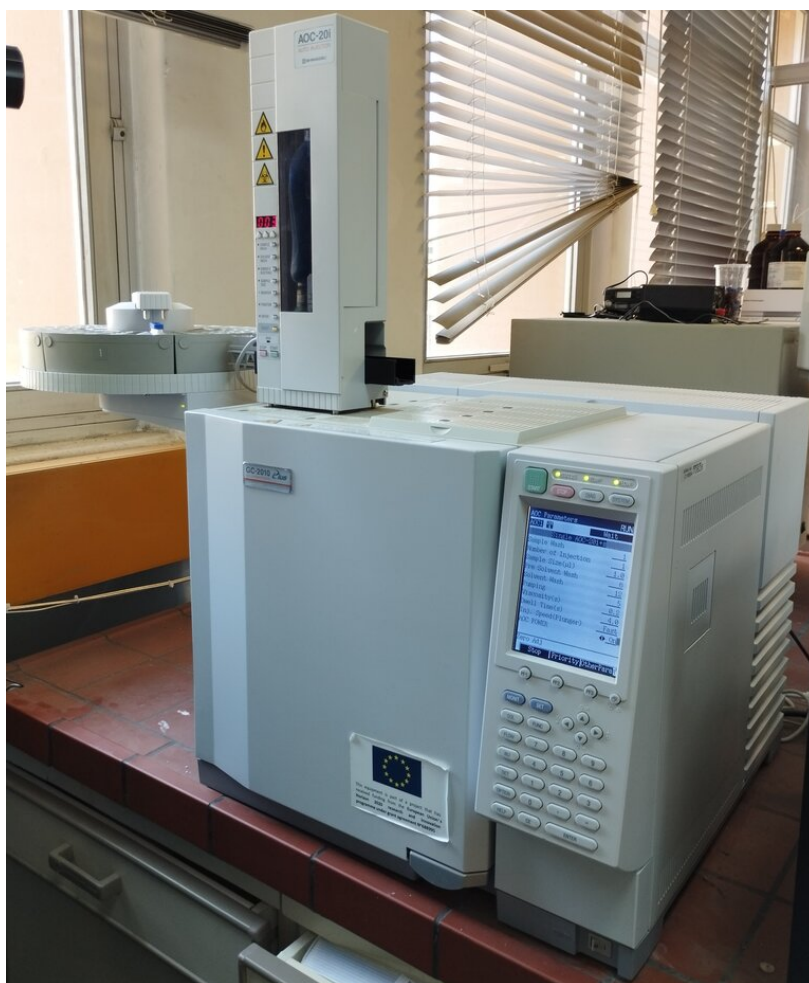
Σχήμα 2.15: Φωτόμετρο Hanna Aquaculture Photometer HI83303 και αντιδραστήρια (HI-93733-01 Ammonia HR kit) για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου.

το πέρας της αναλυτικής διαδικασίας, πραγματοποιείται ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών λιπαρών οξέων του δείγματος από το προκύπτον χρωματογράφημα, με χρήση προτύπων καμπυλών. Τα Πτητικά Λιπαρά Οξέα τα οποία προσδιορίζονται με τη μέθοδο αυτή είναι τα: οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό, βαλερικό και ισοβαλερικό οξύ.

### 2.3.12 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)

Η τεχνική διαχωρισμού της Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography - HPLC) χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό της αιθανόλης, του γαλακτικού οξέος, της φρουκτόζης και της γλυκόζης στα δείγματα. Για τον προσδιορισμό των παραπάνω χημικών ενώσεων λαμβάνεται περίπου 1mL διηθημένου δείγματος (με φίλτρο πορώδους 55nm), το οποίο υποβάλλεται σε μικροδιήθηση με φίλτρο Whatman πορώδους 0,2μm, για την απομάκρυνση τυχόν μικροστερεών, τα οποία δύναται να δημιουργήσουν προβλήματα στην ομαλή λειτουργία της διάταξης HPLC. Έπειτα, το δείγμα τοποθετείται σε κατάλληλο φιαλίδιο και οδηγείται στην υποδοχή της HPLC.

Η πειραματική διάταξη της υγρής χρωματογραφίας (Σχήμα 2.17), αποτελείται από: ισοκρατική αντλία τύπου "Agilent 1260 Infinity II Quaternary Pump", αυτόματο δειγματολήπτη τύπου Agilent 1260 Infinity II Preparative Autosampler και σύστημα εισαγωγής δείγματος σταθερού όγκου, στήλη Agilent Hi-Plex H (διαστάσεων 7,7×300mm και διαμέτρου 8μm), ανιχνευτή σάρωσης υπεριώδους ακτινοβολίας τύπου Agilent1260 Infinity II Diode Array Detector, ανιχνευτή δείκτη διάθλασης τύπου Agilent1260 Infinity II Refractive Index Detector. Το σύστημα για την εισαγωγή του δείγματος περιλαμβάνει την υποδοχή για τη σύριγγα, το βρόχο σταθερού όγκου, ο οποίος καθορίζει τον όγκο του δείγματος που οδηγείται στη στήλη στα 20μL, την είσοδο του διαλύτη και τις εξόδους προς τη στήλη και προς το δοχείο των αποβλήτων. Η θερμοκρασία της στήλης κατά τις αναλύσεις είναι ίση με 50°C και η παροχή της κινητής



Σχήμα 2.16: Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2010 plus με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID) για τον προσδιορισμό των Πτητικών Λιπαρών Οξέων (VFAs)

φάσης ίση με  $0,6\text{mL}/\text{min}$ . Σημειώνεται ότι οι ουσίες που αναλύονται από τον συγκεκριμένο ανιχνευτή παρουσιάζουν μέγιστη κορυφή στα  $210\text{nm}$ , καθώς η ανίχνευση πραγματοποιείται στο υπεριώδες φάσμα του φωτός. Η μέτρηση των προς ανάλυση ουσιών πραγματοποιείται με βάση την αλλαγή στον δείκτη διάθλασης του διαλύματος που εκρέει από τη χρωματογραφική στήλη και της κινητής φάσης. Συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερη η διαφορά μεταξύ του δείκτη διάθλασης του δείγματος και της κινητής φάσης, τόσο μεγαλύτερη η μεταβολή της τιμής του στο τελικό διάλυμα που εκλούεται. Ο ανιχνευτής δείκτη διάθλασης αποτελείται από ένα κελί δύο διαδρομών, εκ των οποίων στη διάρκεια της ανάλυσης η μία διαδρομή είναι μόνιμα πληρωμένη με την κινητή φάση, ενώ η άλλη δέχεται συνεχή ροή του διαλύματος του δείγματος. Από τις διαδρομές αυτές διέρχεται μία δέσμη φωτός, η οποία ανάλογα με τη σύνθεση του δείγματος εκτρέπεται από τη πορεία αναφοράς της. Η μεταβολή της γωνίας της δέσμης φωτός στηρίζεται στην αρχή της εκτροπής της διαθλασιμετρίας και καταγράφεται από τον ανιχνευτή, ο οποίος επηρεάζεται από τα προσπίπτοντα σε αυτόν φωτόνια.



Σχήμα 2.17: Διάταξη Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC) Agilent1260 Infinity II.

### 2.3.13 Προσδιορισμός σύστασης βιοαερίου με Αέρια Χρωματογραφία (GC)

Η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου προσδιορίζεται με χρήση του αερίου χρωματογράφου Shimadzu GC-2014 (Σχήμα 2.18), με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector - TCD) και ήλιο ως φέρον αέριο. Η χρησιμοποιούμενη χρωματογραφική στήλη είναι τύπου Carboxen 1000, μήκους 5 m και εσωτερικής διαμέτρου 2,1 mm. Η θερμοκρασία του θαλάμου της στήλης ξεκινάει από τους 40°C και αυξάνεται με ρυθμό 10°C/min έως τους 185°C, όπου και παραμένει σταθερή για διάστημα 5 min. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των συστατικών του βιοαερίου (μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο και οξυγόνο - των οποίων οι κορυφές συμπίπτουν και αιθροιστικά δίνουν το ποσοστό του αέρα) γίνεται με χρήση προτύπων καμπυλών βαθμονόμησης, μέσω των οποίων τα εμβαδά των επιφανειών κάτω από την κάθε κορυφή των χρωματογραφημάτων μετατρέπονται σε ποσοστά του κάθε αερίου στο παραγόμενο βιοαέριο.

### 2.3.14 Μέτρηση παραγόμενης ποσότητας βιοαερίου

Η ποσότητα του βιοαερίου που παράγεται από τους δύο αντιδραστήρες μετράται με τη μέθοδο της θετικής εκτόπισης υγρού. Η διάταξη αποτελείται από έναν σωλήνα σε σχήμα "U", εντός του οποίου έχει τοποθετηθεί λάδι (Σχήμα 2.19). Καθώς παράγεται το βιοαέριο, το λάδι εκτοπίζεται, μέχρις ότου τέμνει μία ακτίνα φωτός, οπότε και δίνεται σήμα από έναν κατάλληλα τοποθετημένο αισθητήρα να πραγματοποιηθεί εκτόνωση του αερίου μέσω ηλεκτροβάνας. Έτσι, οι στάθμες του λαδιού επανέρχονται σε ισορροπία και αυξάνεται κατά 1 ο αριθμός των καταγεγραμμένων εκτονώσεων (clicks). Κάθε ημέρα, πριν την λήψη των υγρών δειγμάτων και την τροφοδότηση των



Σχήμα 2.18: Αέριος Χρωματογράφος Shimadzu GC-2014 με ανιχνευτή TDC για τον προσδιορισμό της σύστασης του βιοαερίου



Σχήμα 2.19: Διάταξη μέτρησης παραγόμενης ποσότητας βιοαερίου με τη μέθοδο της θετικής εκτόπισης υγρού

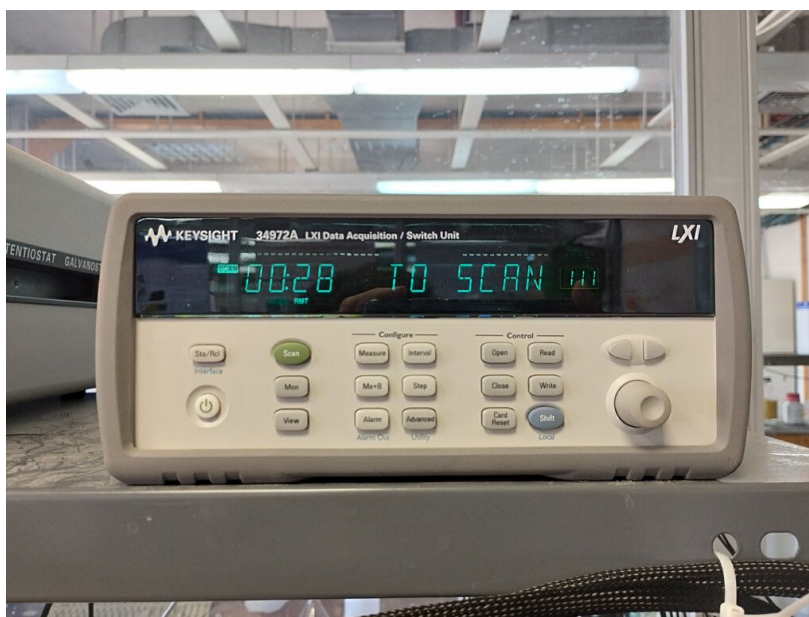
δύο αντιδραστήρων, καταγράφεται ο αριθμός των εκτονώσεων που έχει πραγματοποιηθεί από την προηγούμενη τροφοδότηση του συστήματος και ο μετρητής του κλικογράφου μηδενίζεται.

### 2.3.15 Καταγραφή δυναμικού και ρεύματος

Η παρακολούθηση και καταγραφή του δυναμικού και της έντασης του ρεύματος στον αντιδραστήρα πραγματοποιείται με τη βοήθεια του καταγραφικού συστήματος ανάκτησης δεδομένων KEYSIGHT 34972A LXI Data Acquisition / Data Logger Switch Unit (Σχήμα 2.20), που καταγράφει τις συγκεκριμένες τιμές ανά 2min, τις προβάλλει και τις αποθηκεύει συνεχώς σε συνδεδεμένο Η/Υ. Το επιβαλλόμενο δυναμικό καταγράφεται για τη διασφάλιση της απουσίας πειραματικής αστοχίας κατά την επιβολή του, ενώ η ένταση του ρεύματος είναι ανάλογη με την ταχύτητα των ηλεκτροχημικών μετατροπών που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα.

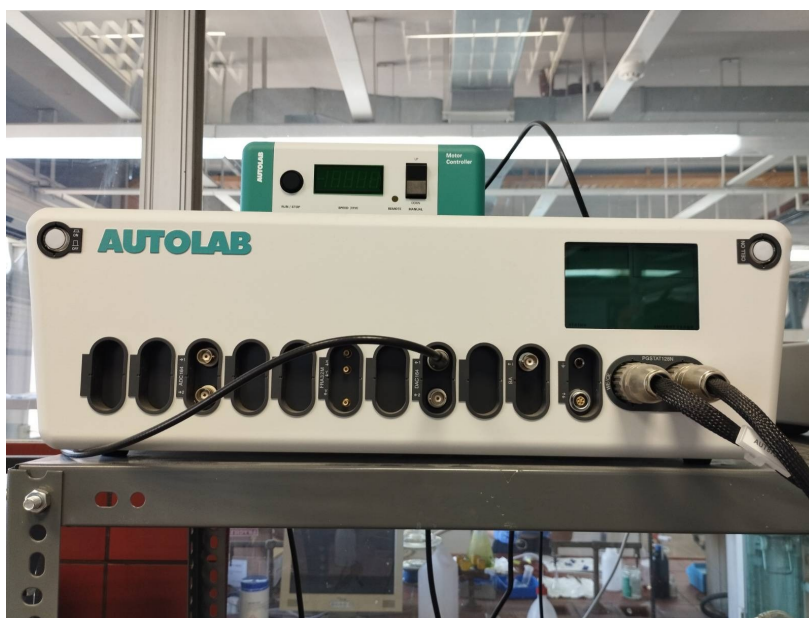
### 2.3.16 Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης και Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (LSV - EIS)

Για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό του αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης διεξάγονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα πειράματα γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης (Linear Sweep Voltammetry - LSV) και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS). Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ο ποτενοιστάτης Autolab PGSTAT204



Σχήμα 2.20: Καταγραφικό σύστημα ανάκτησης δεδομένων KEYSIGHT 34972A LXI Data Acquisition / Data Logger Switch Unit.

(0.4A/20V) (Σχήμα 2.21) εξοπλισμένος με αναλυτή απόκρισης συχνότητας (FRA) και κατάλληλο πακέτο λογισμικού (NOVA 2.1). Τα πειράματα ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης έγιναν σε εύρος συχνοτήτων 100kHz–1mHz και πλάτος τάσης 10mV. Ο ρυθμός σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε κατά τα πειράματα γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης είναι 10mV/s και το εύρος σάρωσης από



Σχήμα 2.21: Ποτενσιοστάτης Autolab PGSTAT204 (0.4A/20V).

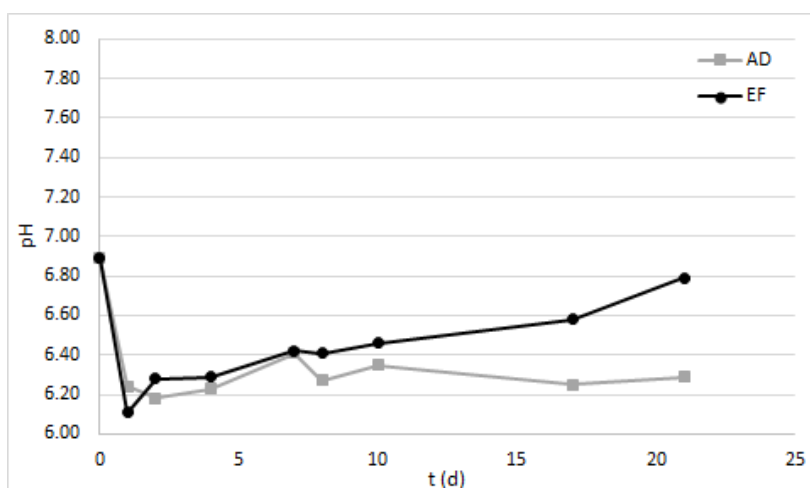
# Κεφάλαιο 3

## Αποτελέσματα και Συζήτηση

### 3.1 Πειράματα διαλείποντος έργου με συνθετική τροφοδοσία

Παρατίθενται ενδεικτικά τα αποτελέσματα του 5ου κύκλου λειτουργίας διαλείποντος έργου (batch), τον τελευταίο που έλαβε χώρα για τον εγλιματισμό των ηλεκτροδίων.

#### 3.1.1 pH

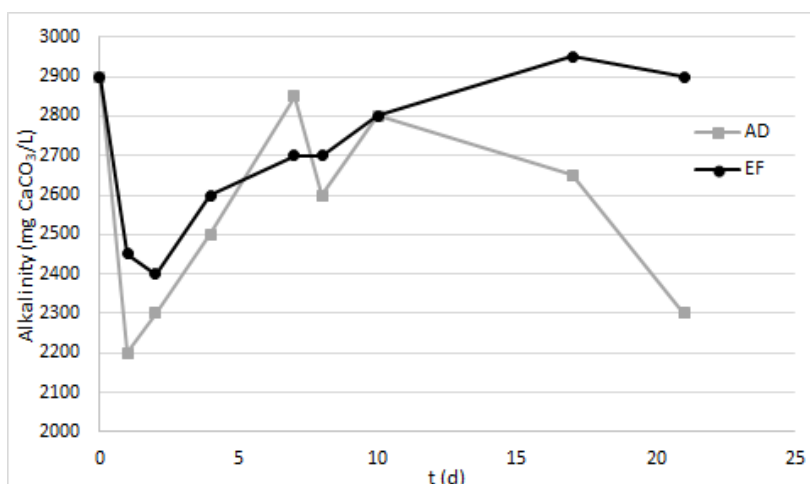


Σχήμα 3.1: Μετρήσεις pH στον 5ο κύκλο λειτουργίας διαλείποντος έργου για τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF).

Από τις μετρήσεις του pH κατά τον συγκεκριμένο κύκλο λειτουργίας διαλείποντος έργου παρατηρείται ότι το pH της διάταξης αναερόβιας χώνευσης είναι συστηματικά χαμηλότερο από εκείνο της διάταξης ηλεκτροζύμωσης και σταθεροποιείται κοντά στην τιμή 6,3, στην οποία δημιουργούνται παρεμποδίσεις για τη δράση των μεθανογόνων μικροοργανισμών και κατ' επέκταση την αποδοτικότητα της αναερόβιας χώνευσης. Αντίθετα, το pH της διάταξης ηλεκτροζύμωσης, παρά την αρχική του μείωση την 1η ημέρα, από εκεί και έπειτα άρχισε να αυξάνεται και κατέληξε στην τιμή 6,8, δηλαδή κοντά σε ουδέτερο pH, το οποίο αποτελεί και το βέλτιστο για την αναερόβια χώνευση.



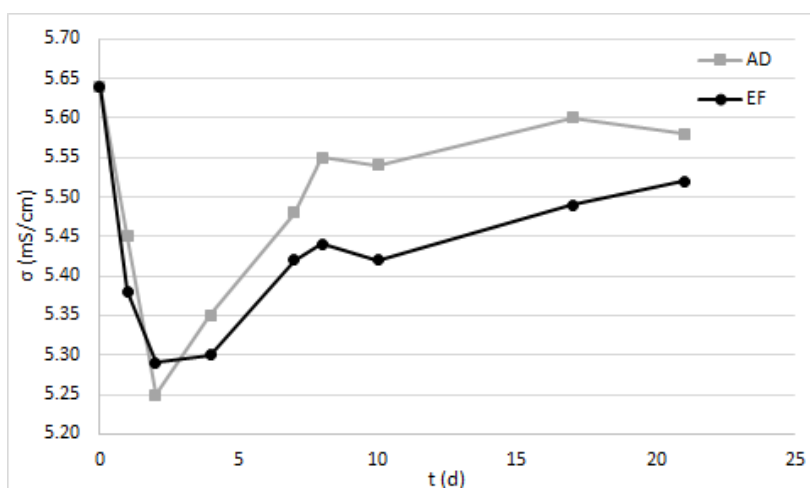
### 3.1.2 Ολική Αλκαλικότητα



Σχήμα 3.2: Μετρήσεις ολικής αλκαλικότητας στον 5ο κύκλο λειτουργίας διαλείποντος έργου για τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF).

Η ολική αλκαλικότητα παρουσιάζει σε αμφότερες τις διατάξεις μια μείωση κατά τις πρώτες μέρες λειτουργίας τους, ωστόσο στη διάταξη αναερόβιας χώνευσης η επαναφορά της είναι παροδική, καθώς προς το τέλος του κύκλου μειώνεται εκ νέου. Αντίθετα, στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης, μετά τις πρώτες 2 ημέρες η αλκαλικότητα έχει σταθερά αυξητική πορεία, και τελικά καταλήγει στην αρχική της τιμή. Αυτή η παρατήρηση, σε συνδυασμό με την επαναφορά του pH της ηλεκτροζύμωσης σε επίπεδα επιτρεπτά για την αναερόβια χώνευση, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διάταξη αυτή φαίνεται να έχει την ικανότητα να ρυθμίζει το pH της πιο αποτελεσματικά σε σχέση με την αναερόβια χώνευση.

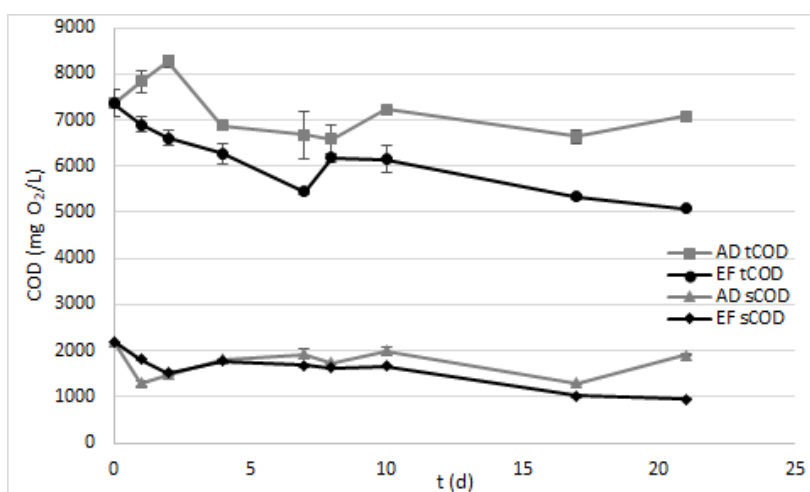
### 3.1.3 Αγωγιμότητα



Σχήμα 3.3: Μετρήσεις αγωγιμότητας στον 5ο κύκλο λειτουργίας διαλείποντος έργου για τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF).

Η αγωγιμότητα της υγρής εκροής των δύο αντιδραστήρων, στην αρχή του κύκλου (τις πρώτες 2 ημέρες), παρουσιάζει πτώση και κατόπιν σταδιακά αύξηση. Συγκρίνοντας τις δύο καμπύλες, παρατηρείται ότι η αγωγιμότητα της αναερόβιας χώνευσης καταλήγει σε μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με εκείνη της ηλεκτροζύμωσης. Δεδομένου ότι η αγωγιμότητα αποτελεί ένα μέτρο της συγκέντρωσης των φορτισμένων διαλυμένων ειδών σε ένα διάλυμα, οι προηγούμενες παρατηρήσεις δείχνουν ότι κατά τις πρώτες 2 ημέρες καταναλώθηκε διαλυτό υπόστρωμα, με την αποδόμηση του οποίου έγινε παραγωγή βιοαερίου, ενώ στη συνέχεια η αποδόμηση του σωματιδιακού οργανικού φορτίου φαίνεται πως λάμβανε χώρα με μεγαλύτερο ρυθμό σε σχέση με την αποδόμηση των διαλυμένων ειδών (κυρίως πτητικών λιπαρών οξέων). Φαίνεται, επίσης, ότι στη διάταξη αναερόβιας χώνευσης παρατηρείται τελικά μεγαλύτερη συσσώρευση διαλυμένων ειδών σε σχέση με εκείνη της ηλεκτροζύμωσης.

### 3.1.4 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο



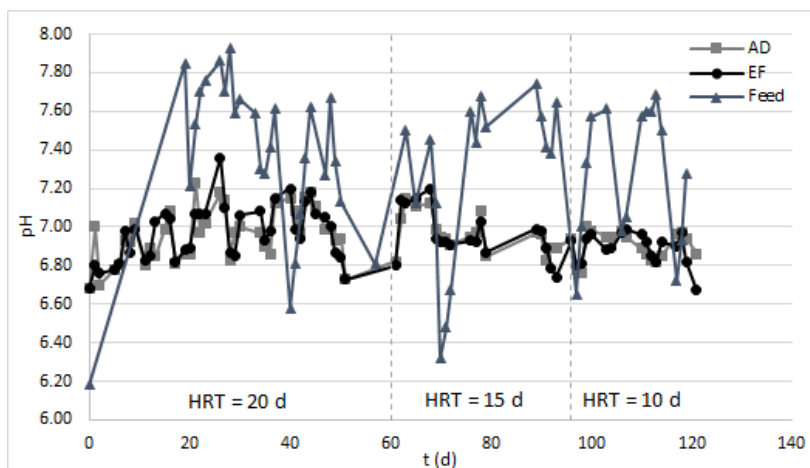
Σχήμα 3.4: Μετρήσεις διαλυτού και ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (sCOD και tCOD) στον 5ο κύκλο λειτουργίας διαλείποντος έργου για τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF).

Από τις μετρήσεις του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου προκύπτει ότι η αποδόμηση του οργανικού φορτίου στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης λαμβάνει χώρα ταχύτερα σε σχέση με τη διάταξη αναερόβιας χώνευσης. Η διαφοροποίηση ορισμένων σημείων από την πτωτική πορεία στις καμπύλες του ολικού COD οφείλεται στο σφάλμα της μεθόδου κλειστής επαναρροής στη μέτρησή του. Ως προς το διαλυτό COD, παρατηρείται μεγαλύτερη συσσώρευση διαλυτού οργανικού φορτίου στη διάταξη αναερόβιας χώνευσης καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας, ενώ η διαφορά μεγενθύνεται προς το τέλος, κάτι το οποίο σε συνδυασμό με την πτώση των τιμών του pH και της αλκαλικότητας δείχνει την αστοχία της αναερόβιας χώνευσης, εν αντιθέσει με την ηλεκτροζύμωση, η οποία καταφέρνει να διαχειριστεί την τροφοδοσία επιτυχώς.

## 3.2 Επεξεργασία ενεργού ιλύος

Στις παρακάτω υποενοήτητες παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων που έχουν να κάνουν με τα πειράματα σε λειτουργία draw-fill με τροφοδοσία αποτελούμενη από ενεργό ιλύ, για όλη τη διάρκεια των πειραμάτων (126 ημέρες).

### 3.2.1 pH



Σχήμα 3.5: Μετρήσεις pH της υγρής εκροής από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με ενεργό ιλύ.

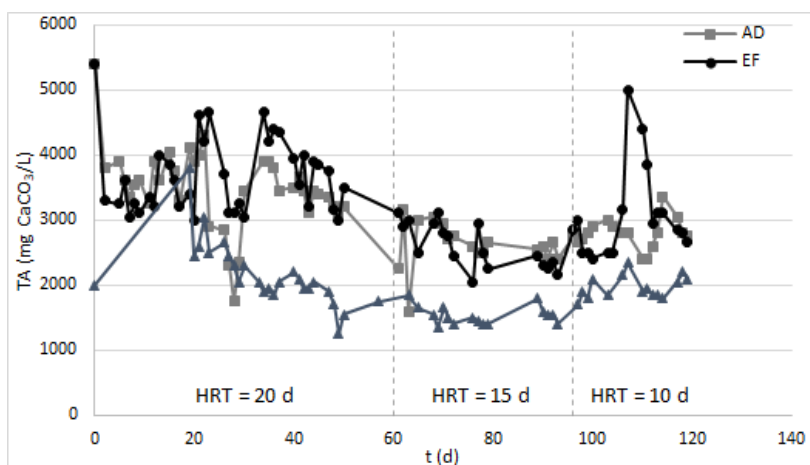
Από τις μετρήσεις του pH παρατηρείται ότι καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, και οι δύο αντιδραστήρες επιτυγχάνουν να διατηρούν την τιμή του pH κοντά στις ουδέτερες τιμές, δηλαδή εντός του εύρους 6,8-7,2, ακόμη και τις ημέρες που η τροφοδοσία είναι πιο όξινη. Συγκρίνοντας τα σημεία των δύο αντιδραστήρων μεταξύ τους δεν προκύπτει κάποιο συμπέρασμα, διότι καμία από τις δύο καμπύλες δε βρίσκεται συστηματικά πάνω από την άλλη και παρατηρούνται συνεχείς διακυμάνσεις στις μετρούμενες τιμές.

### 3.2.2 Ολική Αλκαλικότητα

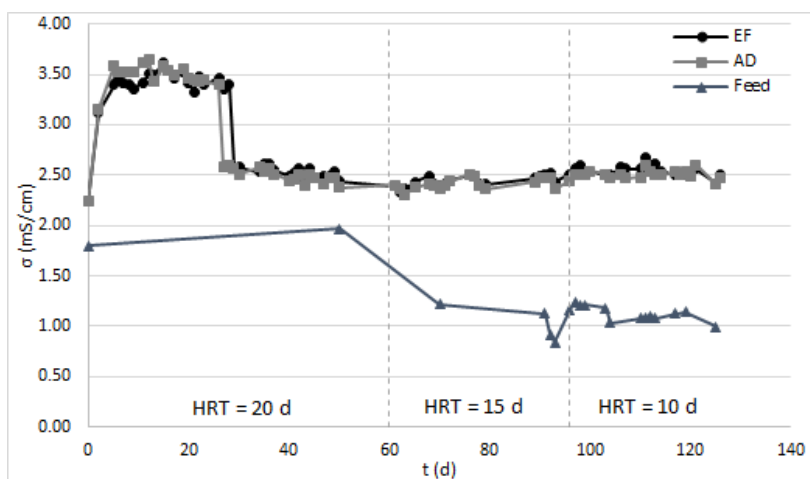
Η ολική αλκαλικότητα είναι και στους δύο αντιδραστήρες ικανοποιητικά υψηλή, γεγονός που τους προσδίδει καλή ρυθμιστική ικανότητα. Παρατηρούνται επίσης διαστήματα (ημέρες 20-60) κατά τα οποία η αλκαλικότητα του αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης είναι μεγαλύτερη από εκείνη της αναερόβιας χώνευσης. Επιπλέον, υπάρχουν περιπτώσεις (ημέρες 20-30) κατά τις οποίες η αλκαλικότητα της αναερόβιας χώνευσης είναι ίδια με της τροφοδοσίας, η οποία ωστόσο δεν περιέχει τους μικροοργανισμούς που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση.

### 3.2.3 Αγωγιμότητα

Ως προς την αγωγιμότητα, παρατηρείται ότι σε σχέση με την τροφοδοσία αυξάνεται και στις δύο διατάξεις, κάτι το οποίο αποδίδεται στην αποδόμηση των σωματιδίων, από την οποία παράγονται διαλυμένα είδη, ικανά να φέρουν ηλεκτρικό φορτίο. Μάλιστα, συγκρίνοντας τις καμπύλες των δύο αντιδραστήρων μεταξύ τους, παρατηρούνται μετά την ημέρα 20 ελαφρώς υψηλότερες τιμές στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης, το οποίο μπορεί να ερμηνευθεί ως ταχύτερη



Σχήμα 3.6: Μετρήσεις ολικής αλκαλικότητας της υγρής εκροής από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με ενεργό ιλύ.

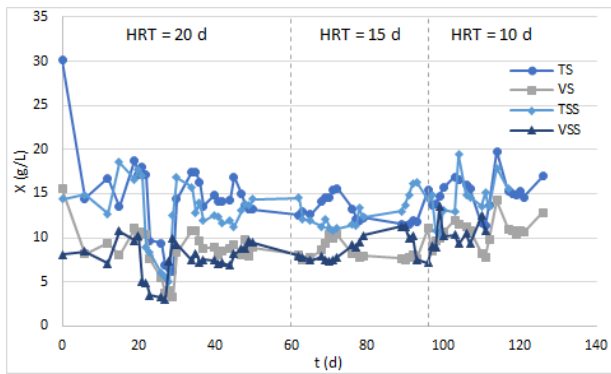


Σχήμα 3.7: Μετρήσεις αγωγιμότητας της υγρής εκροής από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με ενεργό ιλύ.

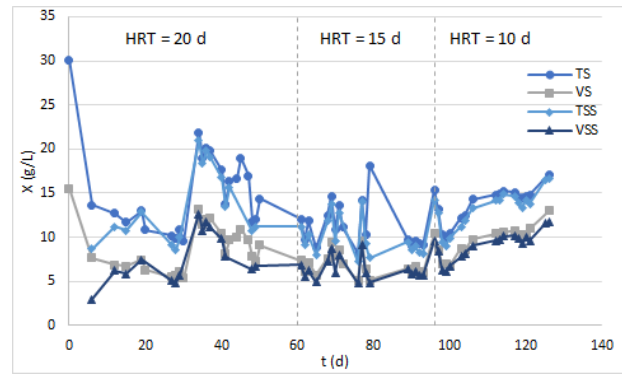
αποδόμηση των σωματιδίων, και επομένως ενδεχόμενη επιτάχυνση των πρώτων σταδίων της αναερόβιας χώνευσης.

### 3.2.4 Συγκέντρωση Στερεών

Από τις μετρήσεις των στερεών (Σχήμα 3.8, Πίνακες 3.1, 3.3, 3.2, 3.4) παρατηρείται ότι στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης επιτυγχάνεται λιγότερη αποδόμηση στερεών σε σχέση με την αναερόβια χώνευση στον 1ο κύκλο λειτουργίας, με υδραυλικό χρόνο παραμονής 20 ημέρες, ενώ στους επόμενους δύο κύκλους (HRT 15 και 10 ημέρες) η αποδόμηση των στερεών επιτυγχάνεται σε μεγαλύτερο βαθμό. Η διαφοροποίηση αυτή μπορεί να αποδοθεί τόσο στο γεγονός ότι κατά τον πρώτο κύκλο λειτουργίας ο χρόνος παραμονής είναι τυπικός της αναερόβιας χώνευσης και επομένως η τροφοδοσία είναι απολύτως διαχειρίσιμη και από τις δύο διατάξεις, όσο και στο μικρότερο περιεχόμενο της τροφοδοσίας σε στερεά κατά τον 1ο κύκλο λειτουργίας. Ένας ακόμη παράγοντας είναι ότι κατά τον 1ο κύκλο λειτουργίας ενδέχεται να μην είχε σχηματιστεί



(α') Αναερόβια Χώνευση



(β') Ηλεκτροζύμωση

Σχήμα 3.8: Μετρήσεις ολικών, ολικών αιωρούμενων, ολικών πτητικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TS, TSS, VS, VSS) της υγρής εκροής από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (α') και ηλεκτροζύμωσης (β') κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με ενεργό ιλύ.

Πίνακας 3.1: Μέση τιμή και ποσοστιαία απομάκρυνση ολικών στερεών (TS) από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) σε σχέση με την τροφοδοσία.

HRT (d)	Feed avg (g/L)	AD avg (g/L)	Removal in AD (%)	EF avg (g/L)	Removal in EF (%)	EF-AD removal (%)
20	19,85	13,97	29,63%	14,63	26,30%	-3,32%
15	22,00	13,11	40,39%	11,49	47,79%	7,40%
10	22,63	15,09	33,33%	13,67	39,62%	6,29%

Πίνακας 3.2: Μέση τιμή και ποσοστιαία απομάκρυνση πτητικών στερεών (VS) από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) σε σχέση με την τροφοδοσία.

HRT (d)	Feed avg (g/L)	AD avg (g/L)	Removal in AD (%)	EF avg (g/L)	Removal in EF (%)	EF-AD removal (%)
20	18,92	12,64	33,20%	13,91	26,46%	-6,73%
15	20,60	12,28	40,38%	10,15	50,72%	10,34%
10	22,09	14,37	34,97%	13,18	40,32%	5,35%

Πίνακας 3.3: Μέση τιμή και ποσοστιαία απομάκρυνση ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) σε σχέση με την τροφοδοσία.

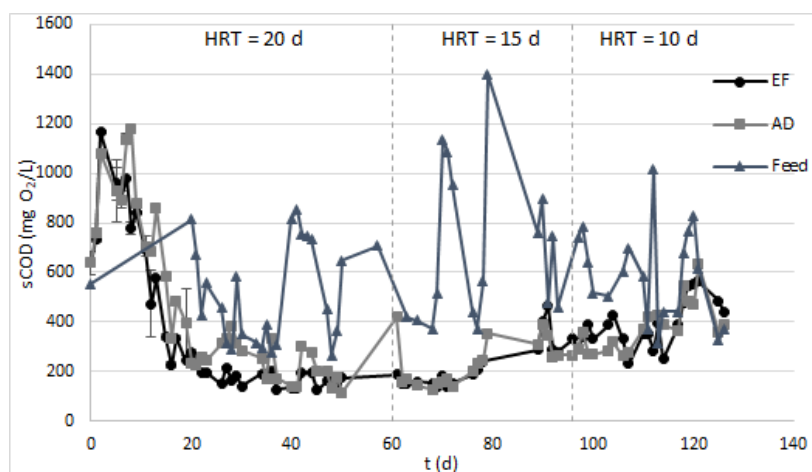
HRT (d)	Feed avg (g/L)	AD avg (g/L)	Removal in AD (%)	EF avg (g/L)	Removal in EF (%)	EF-AD removal (%)
20	14,10	8,40	40,43%	8,62	38,90%	-1,53%
15	16,48	8,54	48,18%	7,08	57,02%	8,84%
10	16,79	10,60	36,89%	9,58	42,96%	6,07%

Πίνακας 3.4: Μέση τιμή και ποσοστιαία απομάκρυνση πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) σε σχέση με την τροφοδοσία.

HRT (d)	Feed avg (g/L)	AD avg (g/L)	Removal in AD	EF avg (g/L)	Removal in EF	EF-AD removal
20	12,68	7,25	42,83%	8,00	36,89%	-5,93%
15	14,84	8,02	45,93%	6,53	56,02%	10,09%
10	16,20	10,03	38,09%	9,07	43,98%	5,89%

και σταθεροποιηθεί επαρκώς το βιοφίλμ των μικροοργανισμών στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, κάτι το οποίο επηρεάζει τις μετρήσεις των στερεών, και, έτσι, ο πρώτος κύκλος λειτουργίας να αποτελούσε μια τελευταία περίοδο εγκλιματισμού τους.

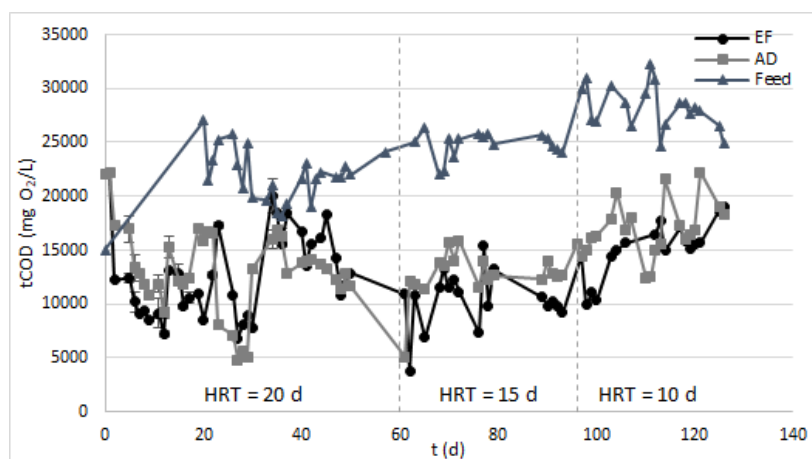
### 3.2.5 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο



Σχήμα 3.9: Μετρήσεις διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου της υγρής εκροής από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με ενεργό ιλύ, καθώς και της τροφοδοσίας (Feed).

Από τις μετρήσεις του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου των δύο αντιδραστήρων (Σχήματα 3.9, 3.10) προκύπτουν οι μέσες τιμές της απομάκρυνσης COD που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5. Ο ρυθμός οργανικής φόρτισης προκύπτει με χρήση της σχέσης 1.2. Από τις τιμές του Πίνακα 3.5 φαίνεται ότι το ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο καταναλώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης σε χρόνους παραμονής 15 και 10 ημέρες. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η εφαρμογή δυναμικού ενισχύει την αποδόμηση του οργανικού φορτίου. Ωστόσο, για HRT 20 ημέρες, η αναερόβια χώνευση παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα, κάτι το οποίο όπως και σε ό,τι αφορά την αποδόμηση των στερεών, αποδίδεται τόσο στην ικανότητα της αναερόβιας χώνευσης να διαχειριστεί επαρκώς το απόβλητο, όσο και στο ενδεχόμενο προσαρμογής του βιοφίλμ κατά τον πρώτο κύκλο πειραμάτων.

Αντίστοιχα, η μέση απομάκρυνση του διαλυτού COD σε σχέση με την τροφοδοσία προχωρά συγκριτικά περισσότερο στην ηλεκτροζύμωση σε χρόνο παραμονής 20 ημέρες, στην αναερόβια χώνευση σε χρόνο παραμονής 15 ημέρες, ενώ είναι περίπου η ίδια (ελαφρώς μεγαλύτερη στην



Σχήμα 3.10: Μετρήσεις ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου της υγρής εκροής από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με ενεργό ιλύ, καθώς και της τροφοδοσίας (Feed).

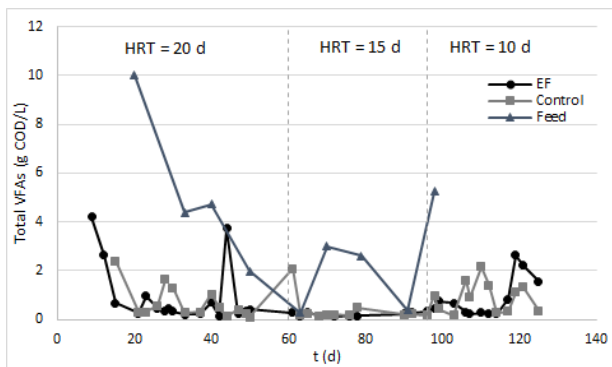
ηλεκτροζύμωση) σε χρόνο παραμονής 10 ημέρες. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι το διαλυτό υπόστρωμα όχι μόνο καταναλώνεται προς παραγωγή βιοαερίου, αλλά και παράγεται από τη διάσπαση του σωματιδιακού οργανικού φορτίου και αποτελείται μεταξύ άλλων και από τα ενδιάμεσα συστατικά που λαμβάνουν μέρος στην αναερόβια χώνευση (πτητικά λιπαρά οξέα). Επομένως, η διατήρηση υψηλών επιπέδων διαλυτού COD οφείλεται τόσο στην μη κατανάλωσή του, όσο και στην παραγωγή διαλυτών συστατικών λόγω αποδόμησης και υδρόλυσης στερεών.

Πίνακας 3.5: Ρυθμός οργανικής φόρτισης (OLR) και ποσοστά απομάκρυνσης φορτίου από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης και ηλεκτροζύμωσης κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενων με ενεργό ιλύ.

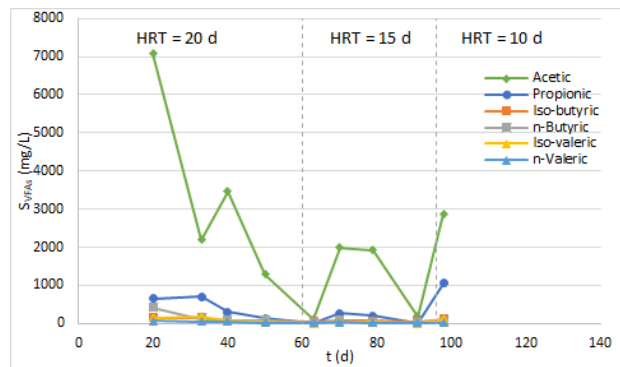
HRT	OLR avg (g-COD/(L*day))	Avg sCOD removal AD	Avg sCOD removal EF	Avg tCOD removal AD	Avg tCOD removal EF
20	1,07	43,0%	59,3%	40,1%	37,8%
15	1,70	61,9%	59,4%	48,0%	57,3%
10	2,89	26,6%	26,7%	41,4%	46,5%

### 3.2.6 Πτητικά Λιπαρά Οξέα

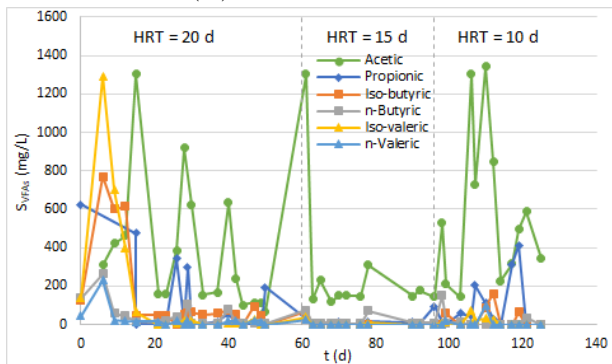
Από τις συνολικές τιμές των πτητικών λιπαρών οξέων εξάγεται το συμπέρασμα ότι το όξινο περιεχόμενο της τροφοδοσίας αποδομείται σε ικανοποιητικό βαθμό και από τις δύο διατάξεις. Παρατηρείται ότι το κύριο οξύ στην τροφοδοσία είναι το οξικό, ενώ εντοπίζονται και σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις προπιονικού. Τα δύο αυτά οξέα αποτελούν τα κυριότερα και στις εκροές των δύο αντιδραστήρων και μπορεί επίσης να παρατηρηθεί πως η πορεία τους ακολουθεί την πορεία της τροφοδοσίας, όπως είναι αναμενόμενο. Ενδεικτική είναι η αύξηση της συγκέντρωσης των οξέων αυτών προς το τέλος του τελευταίου κύκλου, που ακολουθεί την αύξηση της συγκέντρωσής τους στην τροφοδοσία. Υψηλές τιμές παρατηρούνται επίσης στο ισοβουτυρικό και το ισοβαλερικό οξύ στην αρχή του 1ου κύκλου.



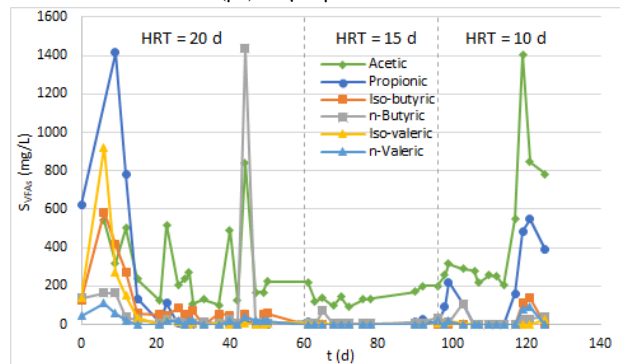
(α) Συνολικά VFAs



(β) Τροφοδοσία



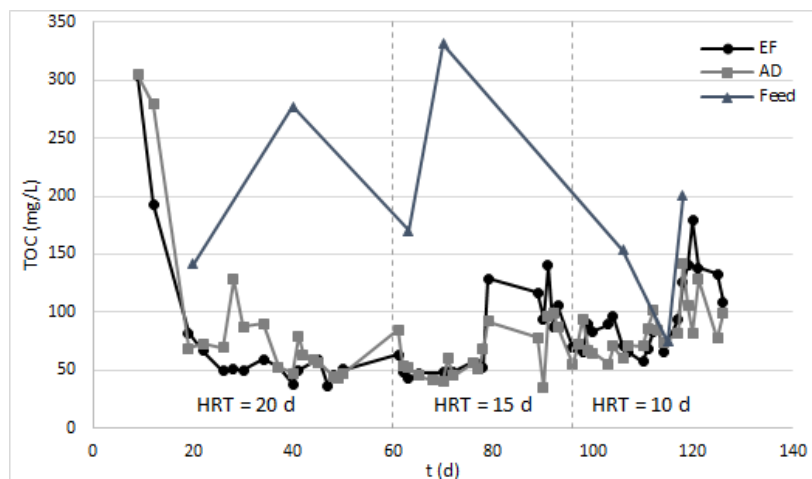
(γ) Αναερόβια Χώνευση



(δ) Ηλεκτροζύμωση

Σχήμα 3.11: Συνολικό περιεχόμενο πτητικών λιπαρών οξέων στην υγρή εκροή από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης και ηλεκτροζύμωσης κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους (α'), τροφοδοτούμενες με ενεργό ιλύ, καθώς και της τροφοδοσίας, και πορεία του κάθε οξέος αναλυτικά για την τροφοδοσία (β'), την αναερόβια χώνευση (γ') και την ηλεκτροζύμωση (δ').

### 3.2.7 Συγκέντρωση Άνθρακα



Σχήμα 3.12: Μετρήσεις διαλυτού οργανικού άνθρακα της υγρής εκροής από διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με ενεργό ιλύ, καθώς και της τροφοδοσίας (Feed).

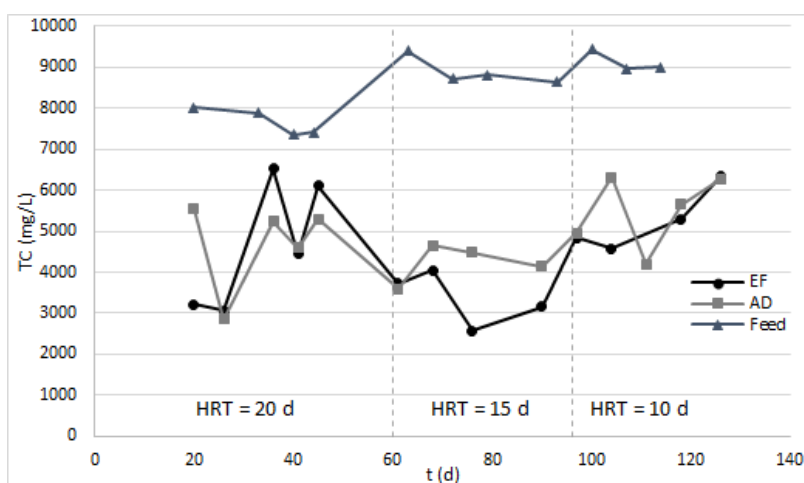


Πίνακας 3.6: Μέσες τιμές συγκέντρωσης και ποσοστιαίας απομάκρυνσης διαλυτού οργανικού άνθρακα από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης και ηλεκτροζύμωσης κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενων με ενεργό ιλύ.

HRT	Avg TOC Feed (mg/L)	Avg TOC AD (mg/L)	Avg TOC removal AD	Avg TOC EF (mg/L)	Avg TOC removal EF
20	209,3	93,1	55,5%	76,0	63,7%
15	250,9	61,9	75,3%	74,3	70,4%
10	142,8	84,3	40,9%	95,4	33,2%

Από τις μετρήσεις και τις μέσες τιμές της συγκέντρωσης του διαλυτού οργανικού άνθρακα που περιέχεται στην τροφοδοσία και τους δύο αντιδραστήρες (Σχήμα 3.12, Πίνακας 3.6), παρατηρείται ότι στη διάταξη αναερόβιας χώνευσης καταναλώνονται μεγαλύτερες ποσότητες διαλυτού οργανικού άνθρακα κατά τους κύκλους λειτουργίας με HRT 15 και 10 ημέρες, καθώς το περιεχόμενο του TOC είναι μικρότερο σε σχέση με εκείνο στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης. Αντίθετα, στον 1ο κύκλο λειτουργίας (HRT 20 ημέρες) παρατηρείται μεγαλύτερη κατανάλωση στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης.

Όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση του διαλυτού COD, τα διαλυτά οργανικά συστατικά περιλαμβάνουν και υποστρώματα τα οποία είναι προϊόντα ενδιάμεσων σταδίων της αναερόβιας χώνευσης (προϊόντα υδρόλυσης, οξεογένεσης, οξικογένεσης), οπότε η μεγαλύτερη συγκέντρωσή τους στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης δεν αποδίδεται απαραίτητα σε βραδύτερη κατανάλωση, αλλά σε ταχύτερη αποδόμηση του σωματιδιακού άνθρακα.



Σχήμα 3.13: Μετρήσεις σωματιδιακού οργανικού άνθρακα της υγρής εκροής από διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με ενεργό ιλύ, καθώς και της τροφοδοσίας (Feed).

Πράγματι, από τις μετρήσεις του σωματιδιακού άνθρακα (Σχήμα 3.13, Πίνακας 3.7), παρατηρείται ότι απομακρύνονται μεγαλύτερες ποσότητες σωματιδιακού οργανικού άνθρακα από τη διάταξη ηλεκτροζύμωσης, σε σχέση με την αναερόβια χώνευση και στους τρεις κύκλους λειτουργίας. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η εφαρμογή δυναμικού δύναται να ενισχύσει τη διάσπαση του σωματιδιακού άνθρακα που περιέχεται στο τροφοδοτούμενο απόβλητο.

Πίνακας 3.7: Μέσες τιμές συγκέντρωσης και ποσοστιαίας απομάκρυνσης σωματιδιακού άνθρακα από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης και ηλεκτροζύμωσης κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενων με ενεργό ιλύ.

HRT	Avg TC Feed (mg/L)	Avg TC AD (mg/L)	Avg TC removal AD	Avg TC EF (mg/L)	Avg TC removal EF
20	7666,5	4520,3	41,0%	4516,6	41,1%
15	8895,8	4423,1	50,3%	3259,1	63,4%
10	9137,1	5479,9	40,0%	5264,3	42,4%

Πίνακας 3.8: Μέσες τιμές συγκέντρωσης και ποσοστιαίας απομάκρυνσης άνθρακα (TC+TOC) από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης και ηλεκτροζύμωσης κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενων με ενεργό ιλύ.

HPT	Avg Carbon Feed (mg/L)	Avg Carbon AD (mg/L)	Avg Carbon removal AD	Avg Carbon EF (mg/L)	Avg Carbon removal EF
20	7876	4613	41,4%	4593	41,7%
15	9147	4485	51,0%	3333	63,6%
10	9280	5564	40,0%	5360	42,2%

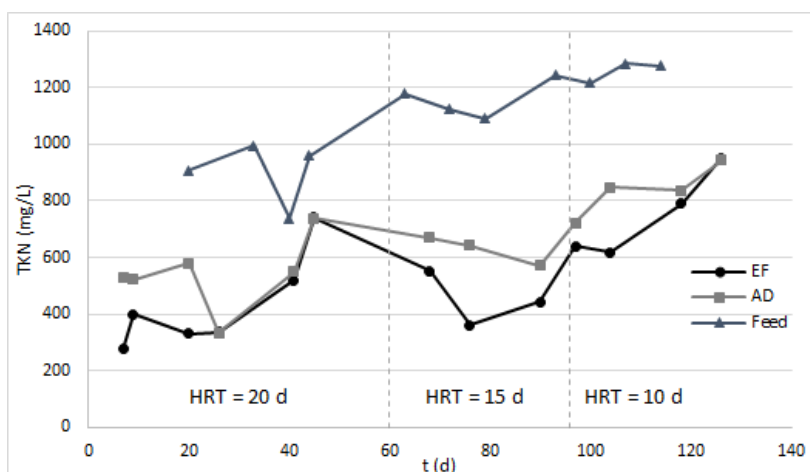
Πληρέστερη εικόνα, ωστόσο, δίνεται αθροίζοντας τις δύο τιμές (Πίνακας 3.8), για να προκύψει το συνολικό περιεχόμενο στην τροφοδοσία και τις διατάξεις και, επομένως, η συνολική απομάκρυνση άνθρακα στον κάθε αντιδραστήρα. Από τις τιμές αυτές παρατηρείται ότι στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης επιτυγχάνεται περισσότερη αποδόμηση άνθρακα σε όλους τους κύκλους λειτουργίας, με τη διαφορά να είναι από μικρή (0,3% στον κύκλο με χρόνο παραμονής 20 ημέρες) έως αρκετά μεγάλη (12,6% στον κύκλο με χρόνο παραμονής 15 ημέρες).

### 3.2.8 Συγκέντρωση Αζώτου

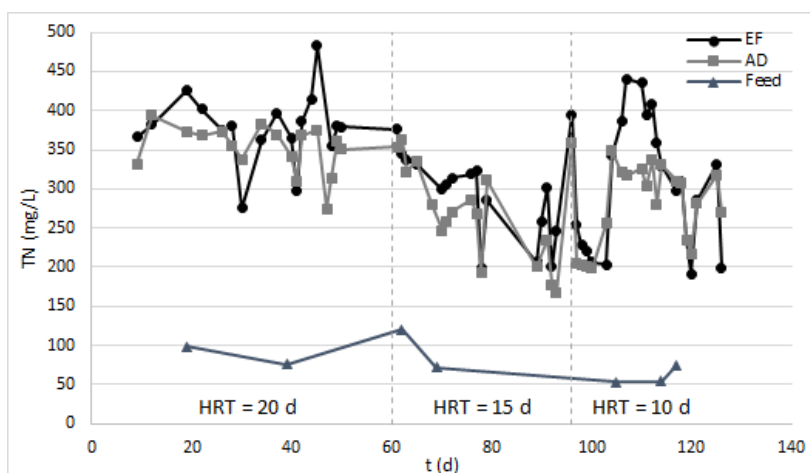
Πίνακας 3.9: Μέσες τιμές συγκέντρωσης και ποσοστιαίας απομάκρυνσης σωματιδιακού αζώτου από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης και ηλεκτροζύμωσης κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενων με ενεργό ιλύ.

HPT	Avg TKN Feed (mg/L)	Avg TKN AD (mg/L)	Avg TKN removal AD	Avg TKN EF (mg/L)	Avg TKN removal EF
20	899,2	541,6	39,8%	433,8	51,8%
15	1158	627,2	45,9%	451,3	61,0%
10	1259	836,9	33,5%	748,8	40,5%

Από τις πειραματικές μετρήσεις του ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN) (Σχήμα 3.14 παρατηρείται ότι και οι δύο αντιδραστήρες επιτυγχάνουν απομάκρυνση σωματιδιακού αζώτου από την τροφοδοσία σε ορατό βαθμό, και μάλιστα η συγκέντρωσή του στον αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης είναι συστηματικά χαμηλότερη σε σχέση με την αναερόβια χώνευση σε όλες τις φάσεις λειτουργίας, κάτι το οποίο αποτυπώνεται και στα ποσοστά απομάκρυνσης (Πίνακας 3.9).



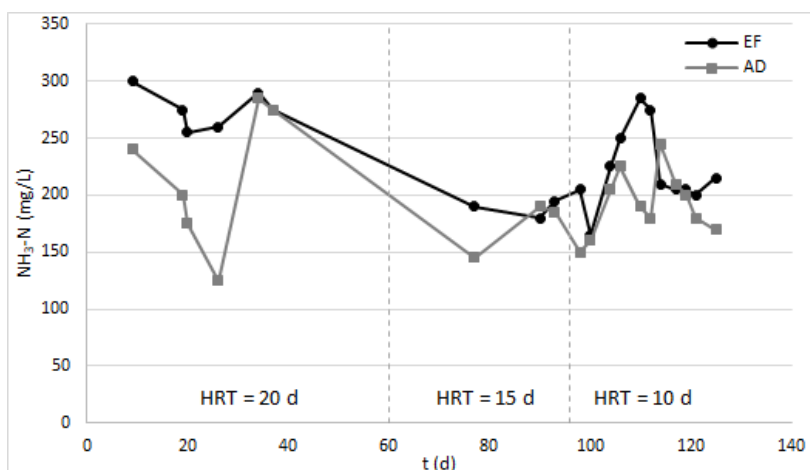
Σχήμα 3.14: Μετρήσεις σωματιδιακού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN) της υγρής εκροής από διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με ενεργό ιλύ, καθώς και της τροφοδοσίας (Feed).



Σχήμα 3.15: Μετρήσεις διαλυτού αζώτου της υγρής εκροής από διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με ενεργό ιλύ, καθώς και της τροφοδοσίας (Feed).

Η αποδόμηση του σωματιδιακού αζώτου, που ποσοτικοποιείται ως μείωση της συγκέντρωσης TKN, οδηγεί σε σχηματισμό διαλυτού αζώτου, τόσο με τη μορφή διαλυτών οργανικών ενώσεων, όπως τα αμινοξέα, όσο και σε μορφή αμμωνίας η οποία αποτελεί τελικό προϊόν της αναερόβιας χώνευσης. Οι διεργασίες αυτές οδηγούν σε αύξηση των τιμών του διαλυτού αζώτου (TN) στους αντιδραστήρες σε σχέση με την τροφοδοσία (Σχήμα 3.15). Παρατηρείται, μάλιστα, ότι οι τιμές οι οποίες αφορούν τη διάταξη ηλεκτροζύμωσης είναι συστηματικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες της αναερόβιας χώνευσης, κάτι το οποίο συμφωνεί με τις μετρήσεις του TKN, καθώς η αποδόμηση του σωματιδιακού αζώτου εξελίσσεται περαιτέρω.

Σχετικά με το μέρος του διαλυτού αζώτου που αποτελείται από αμμωνιακό άζωτο, παρατηρείται ότι σχεδόν η πλειονότητα των μετρήσεων, και στους 3 κύκλους λειτουργίας, δείχνει πως στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης υπάρχει μεγαλύτερη συγκέντρωση αμμωνίας, κάτι το οποίο δείχνει ότι η αποδόμηση του οργανικού αζώτου προχωρά σε μεγαλύτερο βαθμό με εφαρμογή δυ-



Σχήμα 3.16: Μετρήσεις αμμωνιακού αζώτου της υγρής εκροής από διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με ενεργό ιλύ.

ναμικού. Ωστόσο, δε θα πρέπει να παραβλέπεται και η παρεμποδιστική δράση της αμμωνίας στην αναερόβια χώνευση, όταν αυτή βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, κάτι το οποίο, βέβαια, δεν παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια των συγκεκριμένων πειραμάτων.

Πίνακας 3.10: Μέσες τιμές συγκέντρωσης και ποσοστιαίας απομάκρυνσης συνολικού αζώτου (TKN+TN) από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης και ηλεκτροζύμωσης κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενων με ενεργό ιλύ.

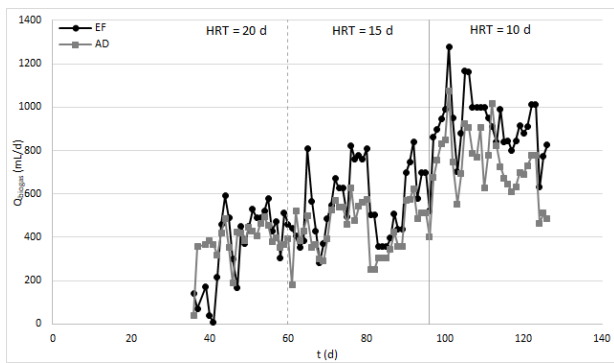
HRT	Avg Nitrogen Feed (mg/L)	Avg Nitrogen AD (mg/L)	Avg Nitrogen removal AD	Avg Nitrogen EF (mg/L)	Avg Nitrogen removal EF
20	986,3	893,5	9,41%	811,7	17,7%
15	1254	894,4	28,7%	743,1	40,8%
10	1320	1115	15,5%	1052	20,3%

Αθροίζοντας τις τιμές του διαλυτού και του σωματιδιακού αζώτου (TN+TKN) προκύπτει ότι με τη διάταξη ηλεκτροζύμωσης απομακρύνονται σημαντικά μεγαλύτερα ποσά αζώτου από την τροφοδοσία, σε όλες τις φάσεις λειτουργίας. Το γεγονός αυτό δείχνει πως η εφαρμογή δυναμικού μπορεί να ενισχύσει την απομάκρυνση αζώτου από μια τροφοδοσία η οποία είναι πλούσια σε αυτό.

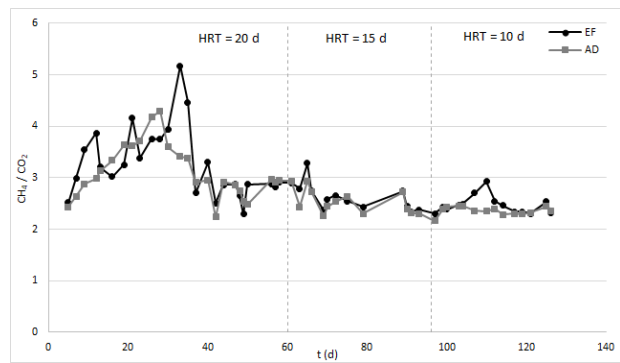
### 3.2.9 Παραγωγή και Σύσταση Παραγόμενου Βιοαερίου

Από τις μετρήσεις της ποσότητας και της σύστασης του παραγόμενου βιοαερίου (Σχήμα 3.17, Πίνακας 3.11), προκύπτει ότι η διάταξη ηλεκτροζύμωσης παράγει περισσότερο βιοαέριο σε σχέση με την αναερόβια χώνευση σε όλους τους κύκλους λειτουργίας, καθώς επίσης και περισσότερο βιομεθάνιο. Ωστόσο, η αύξηση στο βιομεθάνιο είναι σημαντική ειδικά στους δύο τελευταίους κύκλους λειτουργίας, κατά τους οποίους ο χρόνος παραμονής είναι ίσος με 15 και 10 ημέρες.

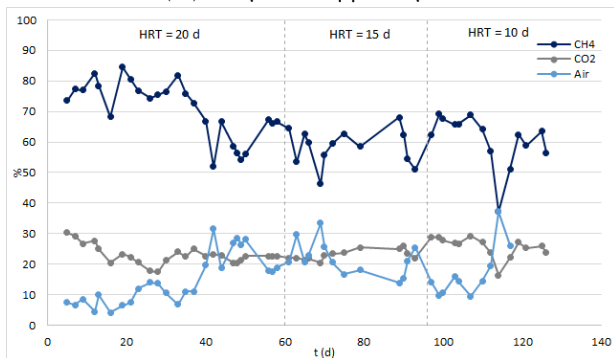
Προκύπτει, έτσι, το συμπέρασμα, ότι η παρεχόμενη ενέργεια μέσω της εφαρμογής δυναμικού ενισχύει την παραγωγή βιομεθανίου και, τελικά την ανάκτηση ενέργειας από το επεξεργαζόμενο



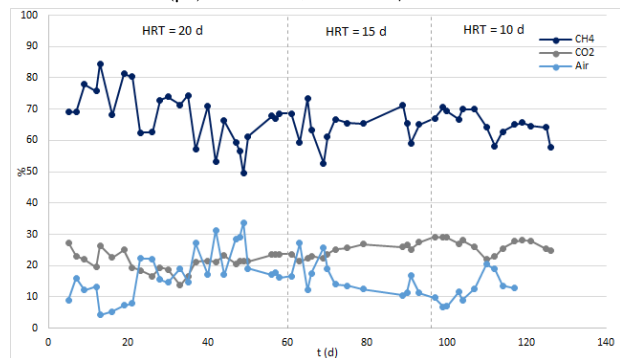
(α) Παραγωγή βιοαερίου



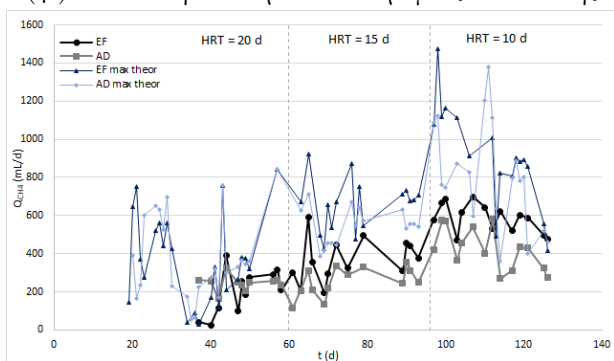
(β) Αναλογία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>



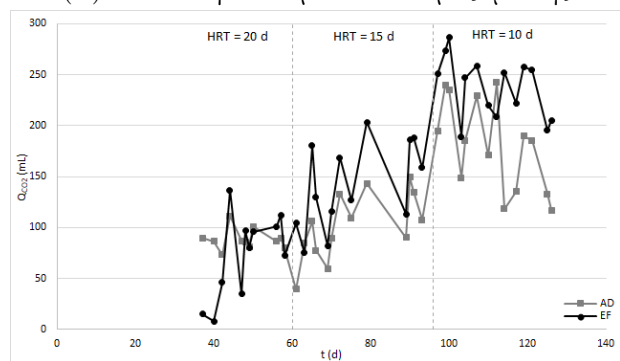
(γ) Σύσταση Βιοαερίου Αναερόβιας Χώνευσης



(δ) Σύσταση Βιοαερίου Ηλεκτροζύμωσης



(ε) Παραγωγή CH<sub>4</sub>



(ς) Παραγωγή CO<sub>2</sub>

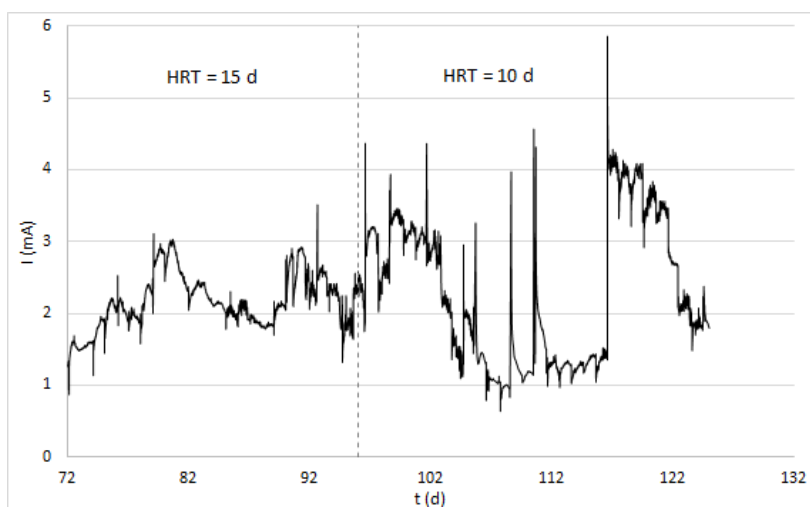
Σχήμα 3.17: Ρυθμός παραγωγής (α) και σύσταση βιοαερίου (β) από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (γ) και ηλεκτροζύμωσης (δ) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με ενεργό ιλύ, και ρυθμός παραγωγής CH<sub>4</sub> (ε) και CO<sub>2</sub> (ς) ξεχωριστά.

Πίνακας 3.11: Μέση παραγωγή βιοαερίου και βιομεθανίου από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης και ηλεκτροζύμωσης κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενων με ενεργό ιλύ.

HRT	Avg biogas AD (L/d)	Avg biogas EF (L/d)	Increase	Avg bio-CH <sub>4</sub> AD (L/d)	Avg bio-CH <sub>4</sub> EF (L/d)	Increase
20	0,384	0,437	13,6%	0,235	0,244	4,0%
15	0,444	0,560	26,2%	0,267	0,375	40,7%
10	0,737	0,927	25,7%	0,426	0,585	37,5%

απόβλητο, το οποίο οδηγείται προς περαιτέρω επεξεργασία με χαμηλότερο εναπομείναν οργανικό φορτίο.

### 3.2.10 Καταγραφή ρεύματος



Σχήμα 3.18: Μετρήσεις καταγραφής της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος που διέρχεται από τον αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας, τροφοδοτούμενου με ενεργό ιλύ.

Η καταγραφή του ρεύματος έλαβε χώρα από την ημέρα 72 κι έπειτα. Από τις τιμές που ελήφθησαν από το καταγραφικό υπολογίζονται οι τιμές της απόδοσης (Coulombic Efficiency, CE) των ηλεκτροχημικών δράσεων στην άνοδο και την κάθοδο. Για να συμβεί αυτό, πραγματοποιείται η παραδοχή ότι το ρεύμα το οποίο διέρχεται από την άνοδο οδηγείται για οξείδωση του οργανικού φορτίου της παρεχόμενης τροφοδοσίας, προς παραγωγή βιοαερίου της ίδιας σύστασης με εκείνη της αναερόβιας χώνευσης, ενώ το ρεύμα που διέρχεται από την κάθοδο προκαλεί την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα που περιέχεται στο βιοαέριο σε μεθάνιο.

Συγκεκριμένα, για τον υπολογισμό της απόδοσης της ηλεκτροχημικής δράσης στην άνοδο, χρησιμοποιήθηκε η διαφορά της συνολικής ποσότητας του οργανικού φορτίου (σε g) που αποδομήθηκε στην αναερόβια χώνευση από την αντίστοιχη ποσότητα που απομακρύνθηκε στην ηλεκτροζύμωση σε κάθε κύκλο, θεωρώντας ότι η περαιτέρω απομάκρυνση οργανικού φορτίου οφείλεται στην δράση της ανόδου.

Αντίστοιχα, για τον υπολογισμό της απόδοσης της ηλεκτροχημικής μετατροπής του CO<sub>2</sub> σε CH<sub>4</sub> στην κάθοδο, θεωρείται ότι η επιπλέον παραγωγή βιοαερίου οφείλεται στη δράση της ανόδου και, επομένως, στην κάθοδο αποδίδεται η επιπλέον παραγωγή βιομεθανίου λόγω της αναβαθμισμένης σύστασης του παραγόμενου αερίου.

Χρησιμοποιώντας, έτσι, τις σχέσεις 1.12 και 1.13, ολοκληρωμένες ως προς το χρόνο, προκύπτουν οι CE που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.12.

Παρατηρείται ότι η τιμή της απόδοσης είναι μικρή στην άνοδο και πολύ μεγάλη στην κάθοδο (πολύ πάνω από 100%). Το γεγονός αυτό αποδίδεται βιβλιογραφικά στην ανάπτυξη ακετοκλαστικών μεθανογόνων μικροοργανισμών στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη, οι οποίοι δρουν ανταγωνιστικά στους εξωηλεκτρογόνους μικροοργανισμούς της ανόδου. Η δράση των μικροοργανισμών αυτών προσθέτει περαιτέρω ποσότητες μεθανίου στο παραγόμενο αέριο και είναι κάτι το οποίο δεν μπορεί να ποσοτικοποιηθεί, με αποτέλεσμα να καθιστά εν τέλει τον υπολογισμό της Coulombic Efficiency ανούσιο [58].

Πίνακας 3.12: Συντελεστές απόδοσης (Coulombic Efficiencies) των ηλεκτροχημικών δράσεων στο ανοδικό και καθοδικό ηλεκτρόδιο της διάταξης ηλεκτροζύμωσης για κάθε κύκλο λειτουργίας ξεχωριστά και συνολικά.

Κύκλος λειτουργίας	CE Ανόδου	CE Καθόδου
HRT 15d	4,01%	763%
HRT 10 d	4,31%	824%
Συνολικά	4,17%	797%

Συμπεραίνεται, επομένως, ότι η εφαρμογή δυναμικού δεν βελτιώνει τη διεργασία μόνο μέσω των ηλεκτροενεργών μικροοργανισμών που επηρεάζει άμεσα, αλλά και μεταβάλλοντας τις ισορροπίες μεταξύ των διαφορετικών ειδών, δημιουργώντας νέες συμβιωτικές και ανταγωνιστικές σχέσεις, οι οποίες είναι δύσκολο να μετρηθούν και να ερμηνευθούν μακροσκοπικά.

Πίνακας 3.13: Δυναμικό ανάκτησης ενέργειας από την κάθε διάταξη σε κάθε κύκλο λειτουργίας, με τη μορφή του ηλεκτρισμού, θεωρώντας ηλεκτροπαραγωγή με καύση μεθανίου και χρήση συνδυασμένου κύκλου ισχύος, με συντελεστή απόδοσης 60%.

	HRT 15		HRT 10	
	AD	EF	AD	EF
$Q_{CH_4,avg}$ (L/d)	0,267	0,375	0,426	0,585
Θερμότητα από καύση CH <sub>4</sub> (kJ/d)	10,61	14,93	16,93	23,28
Δυνατότητα ηλεκτροπαραγωγής (kJ/d)	6,37	8,96	10,16	13,97
Μέση κατανάλωση ηλ. ενέργειας (kJ/d)	0,00	0,19	0,00	0,20
Μέση ανάκτηση ενέργειας (kJ/d)	6,37	8,77	10,16	13,77
Μέση κατανάλωση tCOD(gO <sub>2</sub> /d)	1,65	2,04	2,39	2,75
Μέση ανάκτηση ενέργειας (kJ/(d · m <sup>3</sup> · gCOD – cons))	<b>1926</b>	<b>2152</b>	<b>2121</b>	<b>2501</b>

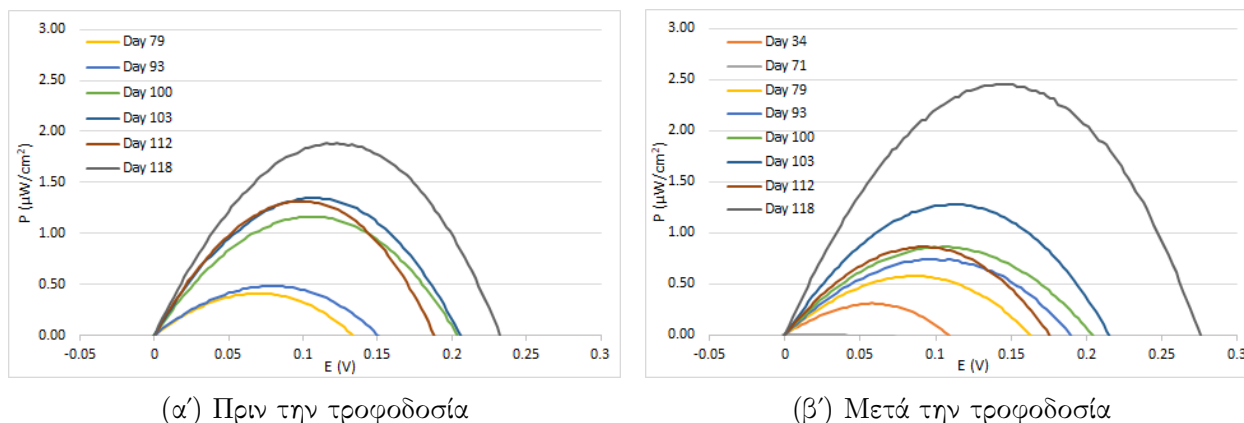
Επιπλέον, χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις του ρεύματος που διήλθε από τον αντιδραστήρα και δεδομένου του σταθερού επιβαλλόμενου δυναμικού (1,0 Volt), μπορεί να εξαχθεί η συνολικά αποδιδόμενη ενέργεια στο σύστημα μέσω της επιβολής δυναμικού. Επίσης από τις μετρήσεις της ποσότητας παραγόμενου μεθανίου και με την παραδοχή ότι αυτό μπορεί να οδηγηθεί για ηλεκτροπαραγωγή με καύση και αξιοποίηση της θερμότητας σε συνδυασμένου κύκλου ισχύος με συντελεστή απόδοσης 60%, μπορεί να υπολογιστεί η ηλεκτρική ενέργεια η οποία είναι δυνατόν να ανακτηθεί από τον κάθε αντιδραστήρα.

Αφαιρώντας την ηλεκτρική ενέργεια η οποία αποδόθηκε στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης προκύπτει η καθαρή ανάκτηση ενέργειας, η οποία κανονικοποιείται ανά μονάδα όγκου αντιδραστήρα και ανά μονάδα καταναλισκόμενου οργανικού φορτίου (g tCOD) (Πίνακας 3.13). Συγκρίνοντας τις τιμές που προκύπτουν από τους 2 αντιδραστήρες, υπολογίζεται ότι το ενεργειακό πλεόνασμα που δημιουργείται εξαιτίας της εφαρμογής δυναμικού ισούται με 2,40kJ/d, για χρόνο παραμονής 15 ημέρες και 3,61kJ/d, για χρόνο παραμονής 10 ημέρες. Οι κανονικοποιημένες τιμές αντίστοιχα

είναι  $226\text{kJ}/(\text{m}^3 \cdot g_{\text{tCOD,cons}} \cdot \text{d})$ , για HRT 15 ημέρες, και  $379\text{kJ}/(\text{m}^3 \cdot g_{\text{tCOD,cons}} \cdot \text{d})$ , για HRT 10 ημέρες. Από τις τιμές αυτές, παρατηρείται αρχικά ότι η ενέργεια που παρέχεται στο σύστημα υπερκαλύπτεται σε κάθε περίπτωση. Επίσης, παρατηρείται ότι όσο ελαττώνεται ο χρόνος παραμονής, τόσο αυξάνεται το ενεργειακό πλεόνασμα που δημιουργείται με χρήση της διάταξης ηλεκτροζύμωσης, εξαιτίας της παραγωγής επιπλέον ενέργειας σε μορφή βιομεθανίου.

### 3.2.11 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός

Για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό της τροφοδοσίας χρησιμοποιούνται οι καμπύλες που προκύπτουν από την Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης, LSV, δηλαδή τις καμπύλες πόλωσης, polarization curves, και ισχύος, power curves (Σχήμα 3.19), καθώς και τα διαγράμματα Nyquist τα οποία προέκυψαν από την Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης, EIS (Σχήμα 3.20). Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα κατά τη διάρκεια των κύκλων λειτουργίας τόσο πριν την λήψη δειγμάτων και την προσθήκη τροφοδοσίας, οπότε το απόβλητο είναι πιο επεξεργασμένο, όσο και μετά, που οι μετρήσεις επηρεάζονται περισσότερο από τις διακυμάνσεις στη σύσταση της τροφοδοσίας. Σημειώνεται ότι, επειδή τα ηλεκτροχημικά πειράματα έλαβαν χώρα χωρίς την παρουσία ηλεκτροδίου αναφοράς (δηλαδή vs OCP), οι τιμές οι οποίες προκύπτουν (αντιστάσεις κ.τ.λ.) δεν είναι απόλυτες και αξιολογούνται μόνο συγκριτικά μεταξύ τους.



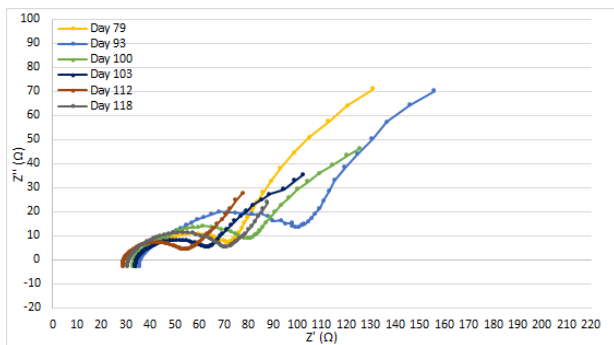
Σχήμα 3.19: Καμπύλες ισχύος (power curves) όπως προκύπτουν από τα ζεύγη τιμών ρεύματος και δυναμικού κατά τη γραμμική βολταμετρία σάρωσης πριν (α') και μετά (β') τη λήψη δείγματος και προσθήκη τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης.

Παρατηρείται ότι οι τιμές που υπολογίζονται μετά την προσθήκη τροφοδοσίας παρουσιάζουν περισσότερες διακυμάνσεις σε σχέση με τις τιμές πριν την τροφοδοσία. Αυτό οφείλεται στις διακυμάνσεις της σύστασης της τροφοδοσίας, που επηρεάζουν την περιεκτικότητα των συστατικών στον αντιδραστήρα και κατ' επέκταση σημαντικές τιμές για τα ηλεκτροχημικά μεγέθη, όπως το pH και η αγωγιμότητα.

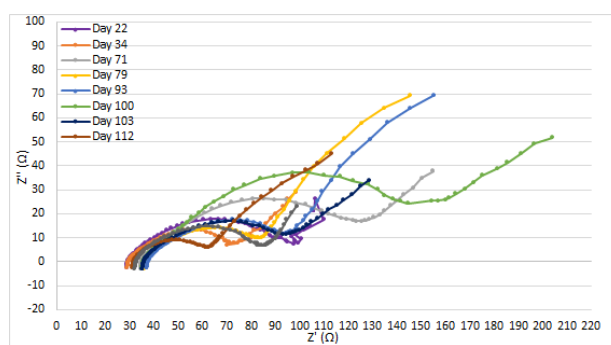
Από τις καμπύλες ισχύος που προκύπτουν από την LSV σε διαφορετικά χρονικά σημεία των τριών φάσεων λειτουργίας, προκύπτει το διάγραμμα της μέγιστης αποδιδόμενης ισχύος από τη διάταξη συναρτήσεως του χρόνου (Σχήμα 3.21). Η εξέλιξη των τιμών της πυκνότητας ισχύος, παρατηρείται ότι είναι σταθερά αυξητική στην πορεία των πειραμάτων.

Επίσης, από τα διαγράμματα Nyquist που προκύπτουν από την EIS, υπολογίζονται οι αντιστάσεις στον αντιδραστήρα, ωμικές και μεταφοράς φορτίου (Σχήμα 3.22), ενώ παρατηρείται και η ύπαρξη εμπέδησης Warburg, όπως είναι αναμενόμενο στα βιοηλεκτροχημικά συστήματα, εξαιτίας των μικροοργανισμών που βρίσκονται προσκολλημένοι στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.



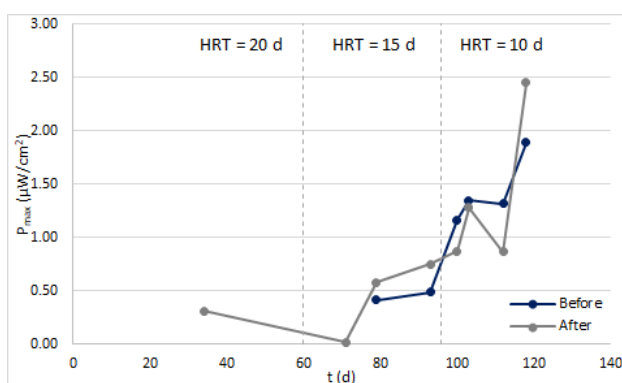


(α') Πριν την τροφοδοσία

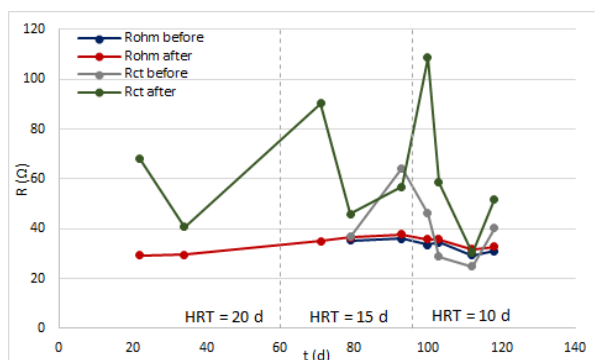


(β') Μετά την τροφοδοσία

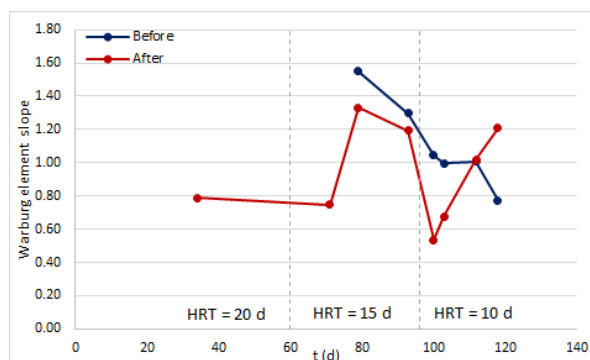
Σχήμα 3.20: Διαγράμματα (Nyquist) με τα αποτελέσματα της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης πριν (α') και μετά (β') τη λήψη δείγματος και προσθήκη τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης.



Σχήμα 3.21: Μέγιστες τιμές πυκνότητας ισχύος που αποδίδεται από την ηλεκτροχημική διάταξη κατά τη γραμμική βολταμετρία σάρωσης, πριν και μετά τη λήψη δείγματος και προσθήκη τροφοδοσίας, συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 3.22: Ωμικές αντιστάσεις (Rohm) και αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου (Rct) στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης, πριν και μετά τη λήψη δείγματος και προσθήκη τροφοδοσίας συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 3.23: Κλίση εμπέδησης Warburg στα διαγράμματα Nyquist που προκύπτουν από την EIS, πριν και μετά τη λήψη δείγματος και προσθήκη τροφοδοσίας, συναρτήσει του χρόνου.

Φαίνεται ότι οι ωμικές αντιστάσεις τόσο πριν όσο και μετά την προσθήκη τροφοδοσίας ελαττώνονται από τον 2ο στον 3ο κύκλο λειτουργίας. Οι αντιστάσεις μετά την προσθήκη τροφοδοσίας αυξάνονται από τον 1ο στον 2ο κύκλο λειτουργίας, κάτι το οποίο, ωστόσο, ενδέχεται να οφείλεται σε κάποια αλλαγή στη σύσταση της τροφοδοσίας. Όσον αφορά τις αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου πριν την τροφοδοσία, παρατηρείται μείωση από τον 2ο στον 3ο κύκλο λειτουργίας, ωστόσο οι αντίστοιχες τιμές μετά την τροφοδοσία δεν εμφανίζουν κάποια τάση.

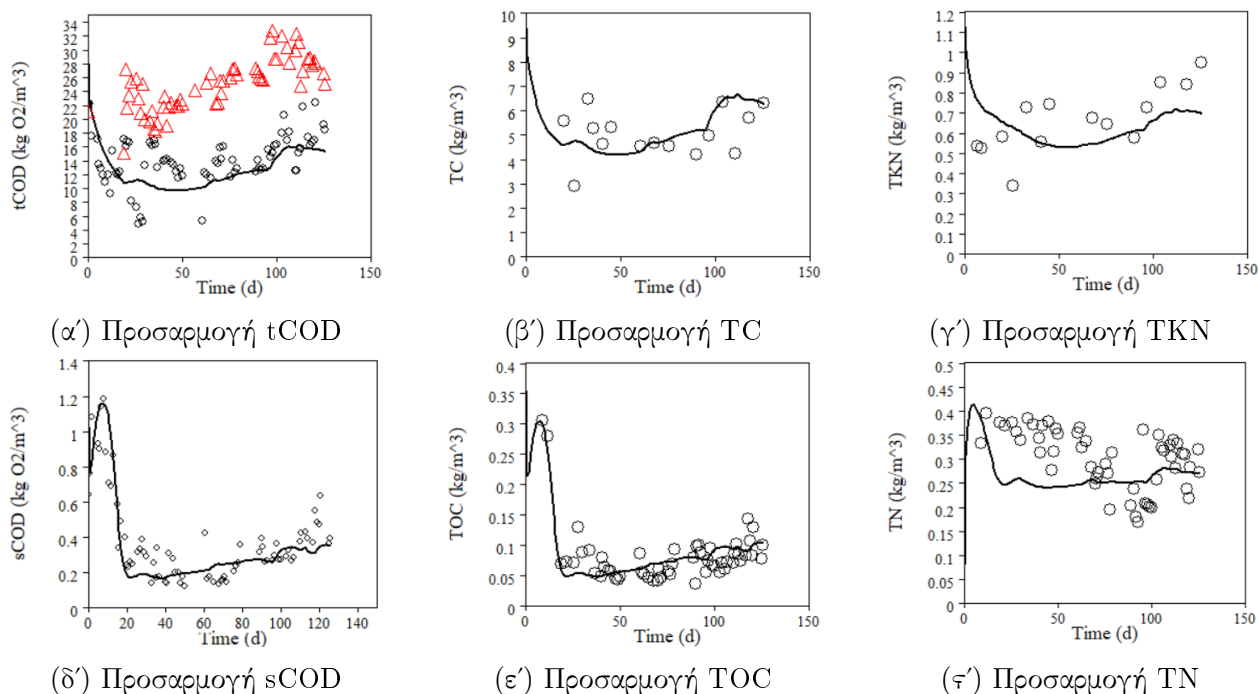
Φαίνεται, επίσης, ότι όλες οι αντιστάσεις (τόσο οι ωμικές όσο και οι αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου) αυξάνονται με την προσθήκη τροφοδοσίας, γεγονός αναμενόμενο, δεδομένου ότι η αγωγιμότητα της τροφοδοσίας είναι μικρότερη σε σχέση με εκείνη της εκροής του αντιδραστήρα (βλ. υποενότητα 3.2.3).

Επιπλέον, παρατηρείται ότι η κλίση που εμφανίζει η εμπέδηση Warburg (που εμφανίζεται μετά το ημικύκλιο στο διάγραμμα Nyquist της EIS, δηλαδή στην περιοχή που αντιστοιχεί στις χαμηλές συχνότητες) πριν την τροφοδοσία έχει συνεχώς πτωτική τάση, κάτι που σημαίνει ότι η εμπέδηση που εμφανίζει το σύστημα λόγω της διπλοστιβάδας στην διεπιφάνεια των ηλεκτροδίων όλο και μειώνεται.

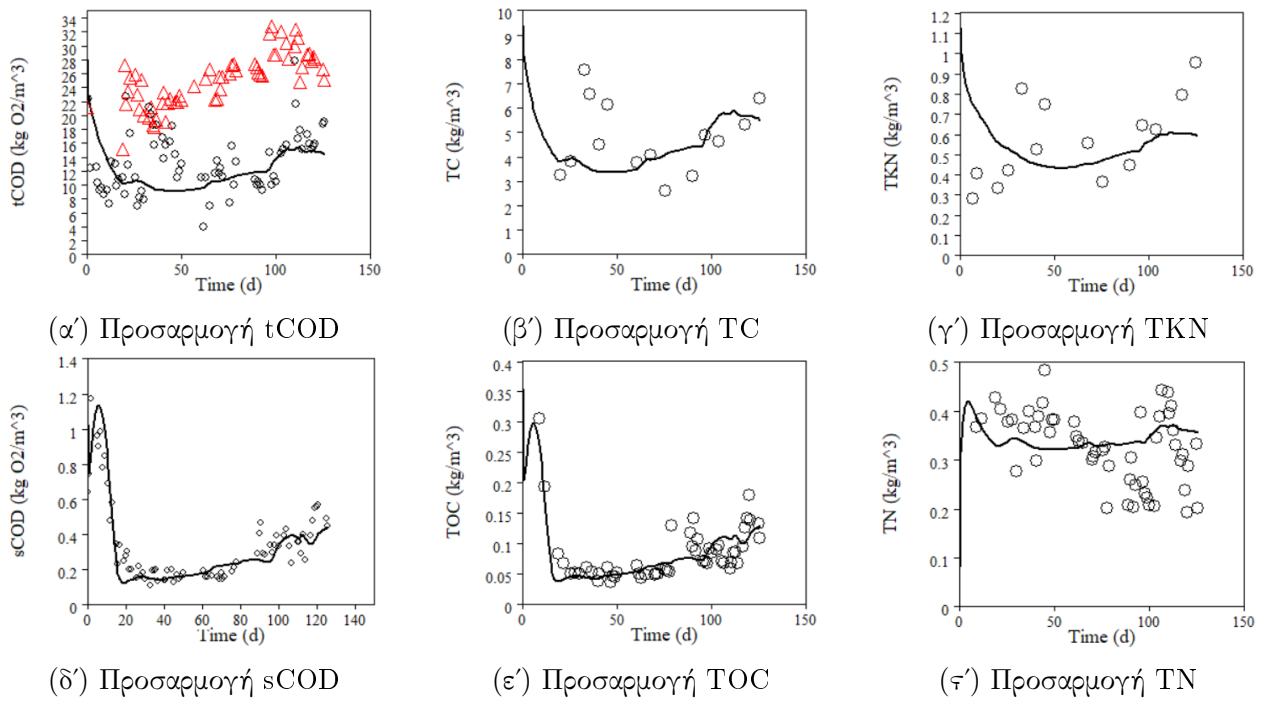
Η συνολική βελτίωση των ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών του αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης αποδίδεται τόσο στον συνεχή εγκλιματισμό των ηλεκτροδίων, ο οποίος στην πορεία των κύκλων λειτουργίας εξελισσόταν συνεχώς.

### 3.2.12 Προσαρμογή μοντέλου ADM1

Με σκοπό την υπολογιστική επιβεβαίωση των πειραματικών παρατηρήσεων που περιγράφηκαν παραπάνω, πραγματοποιείται προσαρμογή των κινητικών παραμέτρων του εμπειρικού μοντέλου ADM1 στις πειραματικές μετρήσεις των δύο αντιδραστήρων ξεχωριστά. Συγκεκριμένα, η προσαρμογή αφορούσε τις τιμές των sCOD, tCOD, TC, TOC, TN, TKN (Σχήματα 3.24).



Σχήμα 3.24: Προσαρμογή μοντέλου ADM1 στις πειραματικές μετρήσεις των tCOD, TC, TKN, sCOD, TOC, TN στη διάταξη αναερόβιας χώνευσης (με κόκκινο οι τιμές της τροφοδοσίας).



Σχήμα 3.25: Προσαρμογή μοντέλου ADM1 στις πειραματικές μετρήσεις των tCOD, TC, TKN, sCOD, TOC, TN στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης (με κόκκινο οι τιμές της τροφοδοσίας).

Οι κινητικές παράμετροι οι οποίες προσδιορίστηκαν είναι οι κινητικές σταθερές αποδόμησης (σύνθετων σωματιδίων και νεκρής βιομάζας) και υδρόλυσης (υδατανθράκων, λιπιδίων και πρωτεϊνών), διεργασίες οι οποίες ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης, και οι σταθερές κατανόησης των διαλυτών συστατικών από τους μικροοργανισμούς, οι οποίες ακολουθούν κινητική Monod. Για την κατανάλωση των διαλυτών υποστρωμάτων (αμινοξέα, λιπαρά οξέα μακράς αλύσου, σάκχαρα, βουτυρικό και βαλερικό οξύ (παραδοχή κοινής κινητικής), προπιονικό οξύ, οξικό οξύ, υδρογόνο) προσδιορίζονται οι σταθερές  $k_m$  και  $K_s$ , καθώς και οι συντελεστές απόδοσης των υποστρωμάτων σε βιομάζα,  $Y$ . Συνολικά, δηλαδή, προσδιορίζονται 26 παράμετροι για κάθε σύστημα. Προς αποφυγή περαιτέρω πολυπλοκότητας στους υπολογισμούς, πραγματοποιείται η παραδοχή ότι όλοι οι μικροοργανισμοί ακολουθούν την ίδια κινητική θανάτου, με σταθερά  $k_{dec} = 0,02d^{-1}$  και στα δύο συστήματα, καθώς επίσης τις παραδοχές ότι ο χρόνος κατακράτησης των στερεών είναι ίσος και στα δύο συστήματα και έχει την τιμή  $t_{res,X} = 1,5d$  και ότι το pH στους αντιδραστήρες είναι σταθερό και ίσο με 7, καθώς δεν παρατηρούνταν ιδιαίτερες διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με χρήση του λογισμικού AQUASIM, με τη μέθοδο secant.

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα (Πίνακες 3.14, 3.15), οι κινητικές σταθερές στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης αντιστοιχούν συστηματικά σε ταχύτερους ή παραπλήσιους ρυθμούς αποδόμησης και κατανάλωσης των συστατικών. Παρατηρείται επίσης ότι οι συντελεστές απόδοσης του υποστρώματος σε βιομάζα είναι εν γένει μεγαλύτεροι στην αναερόβια χώνευση, κάτι το οποίο σημαίνει πως από την ίδια ποσότητα μεταβολιζόμενου υποστρώματος προκύπτει περισσότερη βιομάζα, και, επομένως, λιγότερα μεταβολικά προϊόντα και τελικά λιγότερο μεθάνιο.

Οι μεγαλύτερες διαφορές παρατηρούνται στις κινητικές αποδόμησης των λιπαρών οξέων μακράς αλύσου, τα οποία θεωρούνται παρεμποδιστικά για την αναερόβια χώνευση. Από την άλλη, το μοναδικό συστατικό για το οποίο παρατηρείται σχετικά ταχύτερη κατανάλωση από την αναερόβια χώνευση είναι το υδρογόνο, το οποίο αφ' ενός δε θα πρέπει να ξεπεράσει συγκεκριμένες τιμές συγκέντρωσης για να μην παρεμποδίσει την οξικογένεση, ωστόσο αποτελεί επίσης ένα

Πίνακας 3.14: Σταθερές κινητικής αποδόμησης σωματιδίων και υδρόλυσης, 1ης τάξης, σε  $d^{-1}$ , όπως προκύπτουν από την προσαρμογή του μοντέλου ADM1 στα πειραματικά σημεία.

	AD	EF
Αποδόμηση		
Σύνθετων σωματιδίων	0,3689	0,3722
Νεκρής βιομάζας	$1,269 \cdot 10^{-3}$	100,0
Υδρόλυση		
Υδατανθράκων	0,1705	0,1847
Λιπιδίων	977,02	1000,0
Πρωτεϊνών	986,24	1000,0

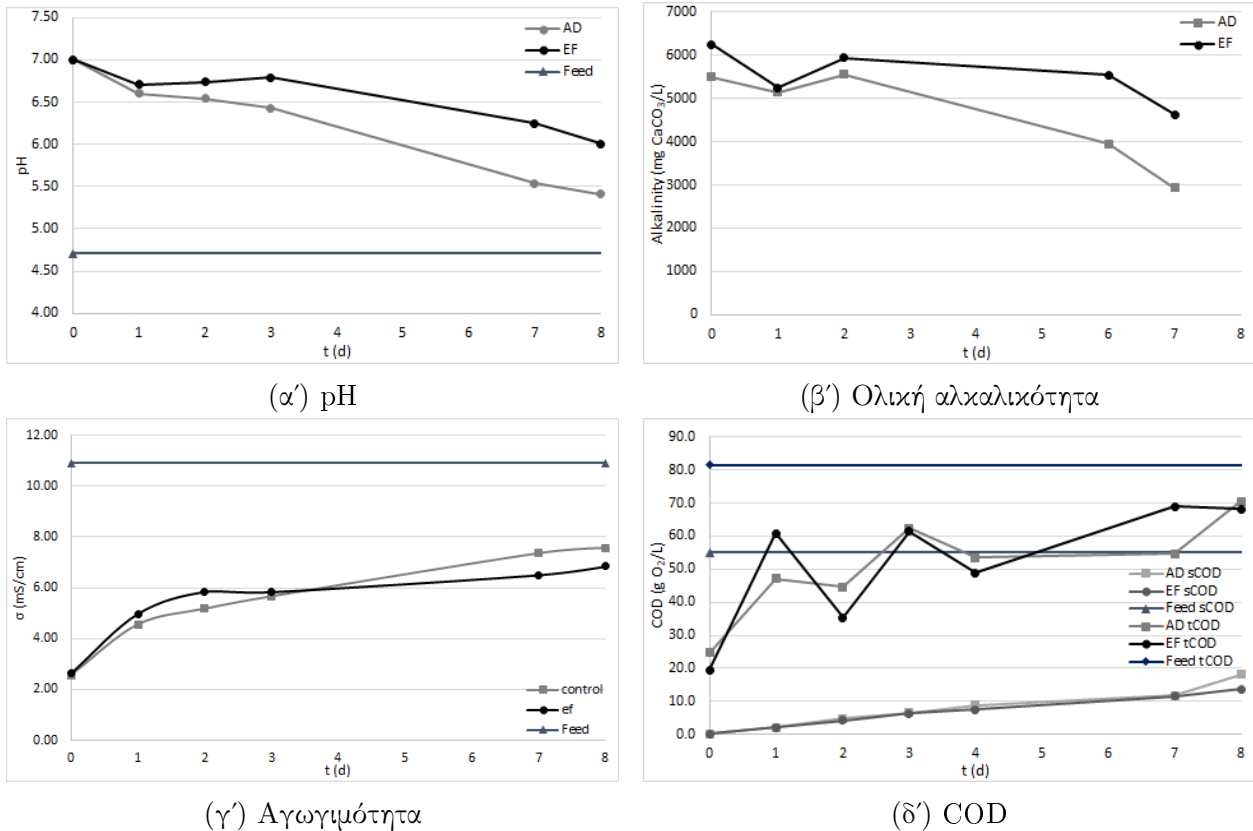
Πίνακας 3.15: Σταθερές κινητικής Monod κατανάλωσης υποστρωμάτων όπως προκύπτουν από την προσαρμογή του μοντέλου ADM1 στα πειραματικά σημεία.

Υπόστρωμα	Αναερόβια Χώνευση			Ηλεκτροζύμωση		
	$k_m \left( \frac{\text{kgCOD}_S}{\text{kgCOD}_X \cdot \text{d}} \right)$	$K_s \left( \frac{\text{kgCOD}_S}{\text{m}^3} \right)$	$Y \left( \frac{\text{kgCOD}_X}{\text{kgCOD}_S} \right)$	$k_m \left( \frac{\text{kgCOD}_S}{\text{kgCOD}_X \cdot \text{d}} \right)$	$K_s \left( \frac{\text{kgCOD}_S}{\text{m}^3} \right)$	$Y \left( \frac{\text{kgCOD}_X}{\text{kgCOD}_S} \right)$
Αμινοξέα	100,00	$4,866 \cdot 10^{-7}$	0,0563	100,00	$4,944 \cdot 10^{-7}$	0,0566
Σάκχαρα	169,69	8,574	0,2846	856,53	8,415	0,3623
LCFAs	9,985	18,179	1,0000	37,876	0,413	0,0146
$H_2$	1000,0	$4,092 \cdot 10^{-4}$	0,3441	980,00	$7,975 \cdot 10^{-3}$	0,2085
Οξικό	168,22	$4,365 \cdot 10^{-7}$	0,001129	983,18	$6,255 \cdot 10^{-5}$	0,000163
Προπιονικό	927,26	$2,873 \cdot 10^{-3}$	0,000159	993,06	$2,932 \cdot 10^{-3}$	0,000180
Βουτυρικό/Βαλερικό	300,00	$2,237 \cdot 10^{-7}$	0,000492	296,25	$2,926 \cdot 10^{-8}$	0,000584

χρήσιμο αέριο προϊόν.

Οι παρατηρούμενες διαφορές στις κινητικές σταθερές μεταξύ των δύο διατάξεων οφείλονται όχι μόνο στις βιοηλεκτροχημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης επιπλέον της αναερόβιας χώνευσης, αλλά και στον τρόπο που επηρεάζει η εφαρμογή δυναμικού της ισορροπίας εντός της μικτής καλλιέργειας, καθώς έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά η επίδραση που παρουσιάζει ο συνδυασμός των δύο τεχνολογιών στα είδη μικροοργανισμών που επικρατούν εντός του βιοαντιδραστήρα [59].

### 3.3 Επεξεργασία αποβλήτων διφασικού ελαιοτριβείου σε HRT=20d

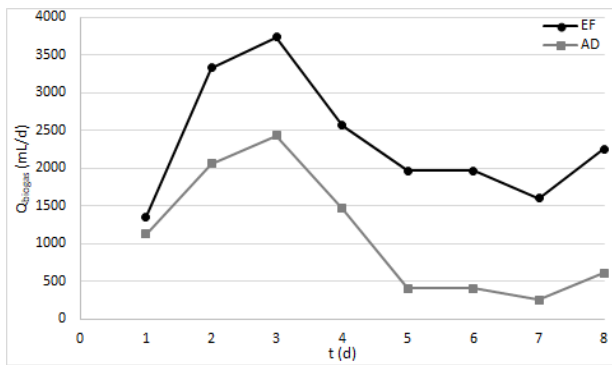


Σχήμα 3.26: Μετρήσεις pH (α'), ολικής αλκαλικότητας (β'), αγωγιμότητας (γ') και COD (δ') για τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης και ηλεκτροζύμωσης κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου, σε HRT 20 ημέρες.

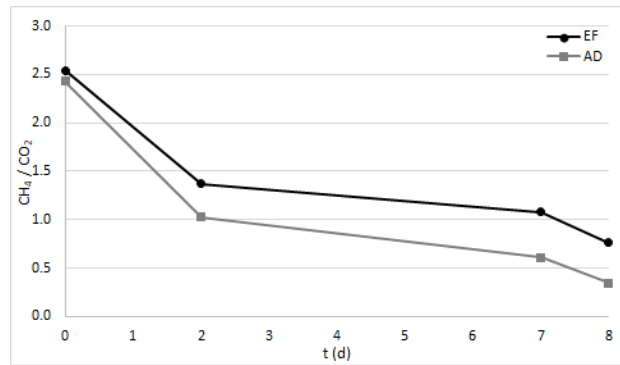
Από τις αναλύσεις της υγρής εκροής των δύο αντιδραστήρων παρατηρείται ότι το pH (Σχήμα 3.26α') και η ολική αλκαλικότητά (Σχήμα 3.26β') τους εμφανίζει συνεχώς πτωτική πορεία, ωστόσο οι τιμές που αφορούν την ηλεκτροζύμωση είναι μονίμως μεγαλύτερες. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η εφαρμογή δυναμικού ενισχύει τη ρυθμιστική ικανότητα του αντιδραστήρα. Ωστόσο, με αυτόν το χρόνο παραμονής, το pH και των δύο διατάξεων έφτασε σε τιμές υπερβολικά χαμηλές για την αναερόβια χώνευση, κάτι το οποίο δρα παρεμποδιστικά για την εξέλιξη της διεργασίας και σε βάθος χρόνου θα είχε ως αποτέλεσμα τον θάνατο των μικροοργανισμών που συμμετέχουν σε αυτή.

Αντίθετα, οι τιμές της αγωγιμότητας (Σχήμα 3.26γ') και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, διαλυτού και ολικού (Σχήμα 3.26δ'), παρουσιάζουν συνεχώς αυξητική πορεία, τείνοντας προς τις τιμές της τροφοδοσίας. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό και με εκείνες του pH και της αλκαλικότητας, δείχνει ότι σε αυτόν το χρόνο παραμονής το απόβλητο δεν είναι διαχειρίσιμο από τις συγκεκριμένες διατάξεις. Ωστόσο, είναι σημαντικό το γεγονός ότι τόσο το οργανικό φορτίο όσο και η αγωγιμότητα είναι εν τέλει υψηλότερα στη διάταξη αναερόβιας χώνευσης, γιατί φαίνεται ότι η ηλεκτροζύμωση παρουσιάζει την ικανότητα να αποδομεί περαιτέρω το οργανικό φορτίο.

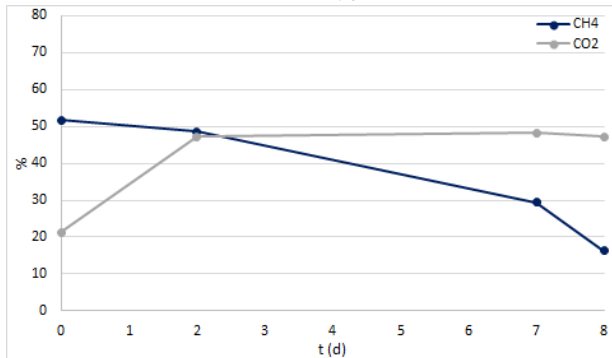
Τέλος, οι μετρήσεις του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου, καθώς και της σύστασης αυτού (Σχήμα 3.27) επιβεβαιώνουν ότι το απόβλητο δεν είναι διαχειρίσιμο από τις διατάξεις αυτές



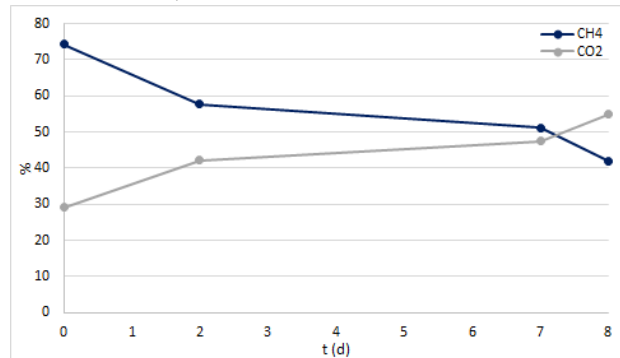
(α') Παραγωγή βιοαερίου



(β') Αναλογία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>



(γ') Σύσταση Βιοαερίου Αναερόβιας Χώνευσης



(δ') Σύσταση Βιοαερίου Ηλεκτροζύμωσης

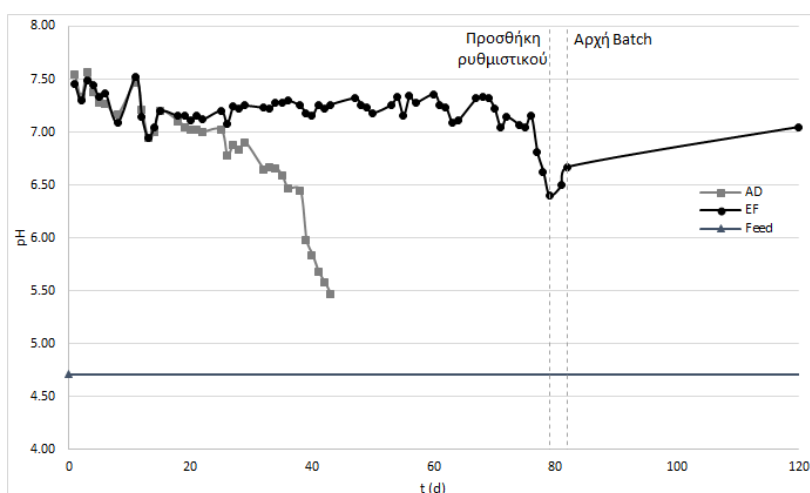
Σχήμα 3.27: Ρυθμός παραγωγής (α') και σύσταση βιοαερίου (β') από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (γ') και ηλεκτροζύμωσης (δ') κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου, σε HRT 20 ημέρες.

στον συγκεκριμένο χρόνο παραμονής, καθώς η παραγωγικότητα του βιοαερίου μετά την 3η ημέρα λειτουργίας μειώνεται και, κυρίως, η ποιότητά του συνεχώς χειροτερεύει. Μάλιστα, στην αναερόβια χώνευση από την ημέρα 2 η περιεκτικότητα του βιοαερίου της αναερόβιας χώνευσης σε μεθάνιο είναι κάτω από 50%, ενώ τελικά το παραγόμενο βιοαέριο από αυτή τη διάταξη έχει υπερδιπλάσιο CO<sub>2</sub> σε σχέση με το μεθάνιο. Αντίστοιχα, και η περιεκτικότητα του βιοαερίου της ηλεκτροζύμωσης σε CO<sub>2</sub> ξεπερνά την αντίστοιχη του μεθανίου την ημέρα 8, ωστόσο αξίζει να σημειωθεί ότι το βιοαέριο της ηλεκτροζύμωσης είναι σταθερά πλουσιότερο σε μεθάνιο σε σχέση με εκείνο της αναερόβιας χώνευσης.

### 3.4 Επεξεργασία αποβλήτων διφασικού ελαιοτριβείου σε HRT=32d

Κατά τη διάρκεια αυτού του πειραματικού κύκλου, έλαβε χώρα τροφοδότηση με τη μέθοδο draw-fill, κατά την οποία ο υδραυλικός χρόνος παραμονής κυμάνθηκε μεταξύ των 32 και των 35 ημερών και τελικά κατέληξε στις 35 ημέρες. Στο τέλος του κύκλου λειτουργίας, η διάταξη ηλεκτροζύμωσης αφέθηκε να επεξεργαστεί το περιεχόμενό της σε λειτουργία διαλείποντος έργου για 38 ημέρες.

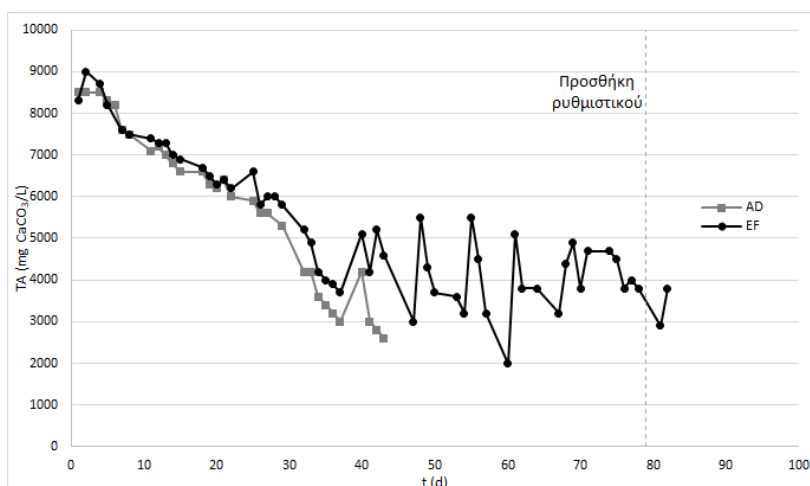
#### 3.4.1 pH



Σχήμα 3.28: Μετρήσεις pH της υγρής εκροής από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου, σε σχέση με της τροφοδοσίας (Feed).

Από τις μετρήσεις του pH (Σχήμα 3.28) παρατηρείται ότι παρά την χαμηλή τιμή τις τροφοδοσίας, η διάταξη ηλεκτροζύμωσης καταφέρνει να διατηρεί τις τιμές της πάνω από το 7, για σχεδόν 80 ημέρες. Από την ημέρα 77 παρατηρείται μείωση του pH της εκροής της ηλεκτροζύμωσης, και γι' αυτόν το λόγο προστίθεται από την ημέρα 79 ρυθμιστικό διάλυμα για 3 ημέρες αντί τροφοδοσίας, με αποτέλεσμα το pH να επανακάμψει. Ο λόγος στον οποίον οφείλεται η μικρή αυτή πτώση του pH είναι οι διακυμάνσεις στην παροχή της τροφοδοσίας κατά τις ημέρες εκείνες (καθώς η διάταξη δεν τροφοδοτούνταν τα σαββατοκύριακα και για τη διατήρηση του μέσου χρόνου παραμονής χαμηλά παρέχονταν μεγαλύτερη ποσότητα αποβλήτου τις καθημερινές), με αποτέλεσμα να προκληθεί αστάθεια στη λειτουργία της διάταξης. Όταν τελικά η διάταξη αφεί να δουλέψει σε λειτουργία διαλείποντος έργου, από την ημέρα 82 κι έπειτα, το pH της την τελευταία ημέρα λειτουργίας έχει επανέλθει πάνω από το 7. Το γεγονός αυτό δείχνει την ικανότητα της ηλεκτροζύμωσης να ρυθμίζει το pH της, εν αντιθέσει με την αναερόβια χώνευση, η οποία αστόχησε από πολύ νωρίτερα. Συγκεκριμένα, το pH της αναερόβιας χώνευσης ξεκίνησε να έχει πτωτική πορεία μετά την ημέρα 29 (που η τιμή του ήταν 6,9) και μετά τη μέρα 38, που το pH ήταν 6,45, η πτωτική πορεία έγινε ραγδαία και το pH τείνει στην τιμή της τροφοδοσίας, καθώς λόγω του χαμηλού pH η δράση των μικροοργανισμών έχει ανασταλεί και το εισερχόμενο απόβλητο στη διάταξη μένει ανεπεξέργαστο.

### 3.4.2 Ολική αλκαλικότητα



Σχήμα 3.29: Μετρήσεις ολικής αλκαλικότητας της υγρής εκροής από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου.

Οι μετρήσεις της ολικής αλκαλικότητας (Σχήμα 3.29) δείχνουν αρχικά πτωτική πορεία και στις δύο διατάξεις, γεγονός αναμενόμενο, εξαιτίας της οξύτητας του εισαγόμενου προς επεξεργασία αποβλήτου, εν αντιθέσει με την αναερόβια λάσπη που χρησιμοποιήθηκε αρχικά ως εμβόλιο, και η οποία προήλθε από επεξεργασία ενεργού ιλύος στο Κ.Ε.Λ. Λυκόβρυσης. Ωστόσο, η διάταξη αναερόβιας χώνευσης δεν κατάφερε να διατηρήσει σε κάποιο ενδιάμεσο επίπεδο την αλκαλικότητά της, με αποτέλεσμα την πτώση τελικά του pH και τον θάνατο των μικροοργανισμών, εν αντιθέσει με την αλκαλικότητα της ηλεκτροζύμωσης, η οποία στο τέλος του κύκλου λειτουργίας draw-fill κυμαινόταν γύρω από τα  $4\text{gCaCO}_3/\text{L}$ .

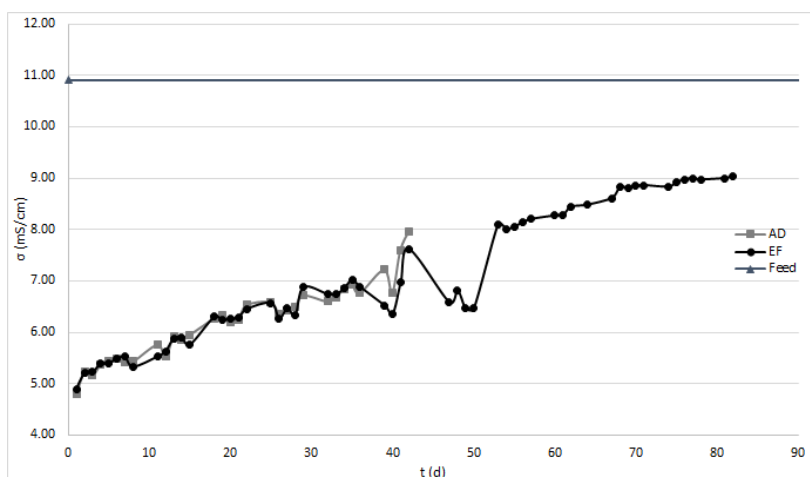
### 3.4.3 Αγωγιμότητα

Από τις μετρήσεις αγωγιμότητας παρατηρείται ότι και στις 2 διατάξεις η αγωγιμότητα αυξάνεται στην πορεία του κύκλου πειραμάτων εξαιτίας της μεγάλης αγωγιμότητας της τροφοδοσίας, ωστόσο δείχνει να τείνει σε τιμή χαμηλότερη από εκείνη της τροφοδοσίας στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην αποδόμηση του διαλυτού οργανικού φορτίου, η οποία επιτυγχάνεται στον αντιδραστήρα. Όσο λειτουργούσαν και οι δύο διατάξεις, οι τιμές της αγωγιμότητας της αναερόβιας χώνευσης ήταν γενικώς μεγαλύτερες, το οποίο μπορεί να μεταφραστεί σε λιγότερη αποδόμηση του διαλυτού οργανικού περιεχομένου σε σχέση με την ηλεκτροζύμωση.

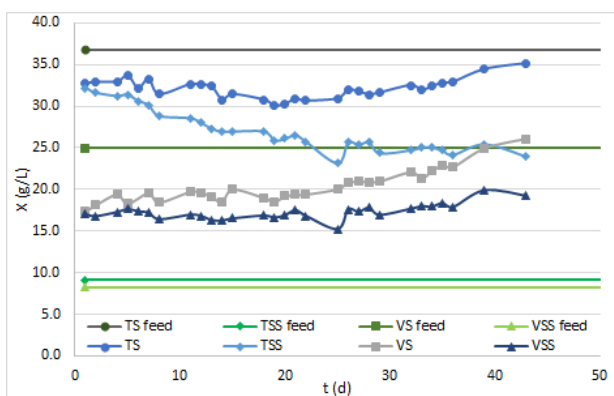
### 3.4.4 Συγκέντρωση στερεών

Οι μετρήσεις των στερεών αξιολογούνται σε σύγκριση με τις αντίστοιχες της τροφοδοσίας και λαμβάνοντας υπόψιν την αρχική κατάσταση των αντιδραστήρων (Σχήμα 3.31). Η αναερόβια λάσπη που εισήχθη στους αντιδραστήρες πριν την τροφοδοσία είχε μεγάλο περιεχόμενο αιωρούμενων στερεών (που σχεδόν ταυτίζονται με τα ολικά, πτητικά και μη) εξαιτίας του μεγάλου περιεχομένου της σε αναερόβιους μικροοργανισμούς, οι οποίοι αποτελούν την κύρια πηγή οργανικού φορτίου σε αυτή.

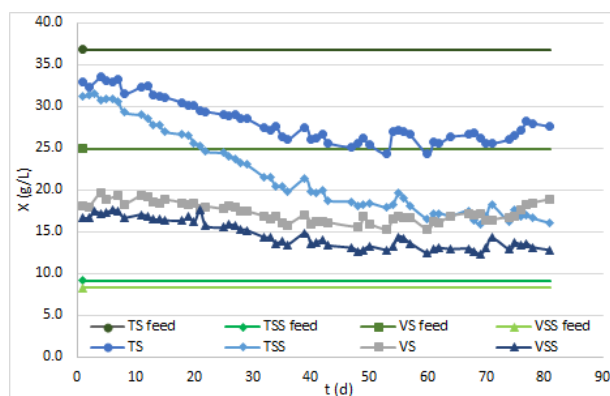




Σχήμα 3.30: Μετρήσεις αγωγιμότητας της υγρής εκροής από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου, σε σχέση με της τροφοδοσίας (Feed).



(α') Αναερόβια Χώνευση



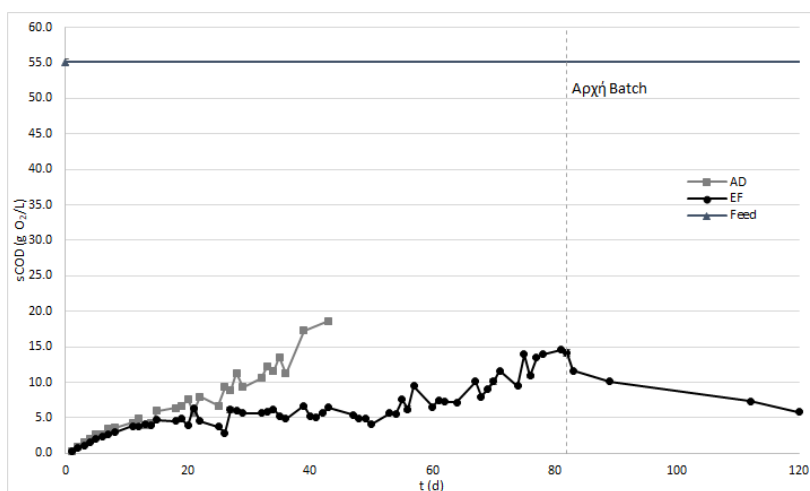
(β') Ηλεκτροζύμωση

Σχήμα 3.31: Μετρήσεις ολικών, ολικών αιωρούμενων, ολικών πτητικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TS, TSS, VS, VSS) της υγρής εκροής από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (α') και ηλεκτροζύμωσης (β') κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου, σε σχέση με τις τιμές της τροφοδοσίας (Feed).

Αντίθετα, ο χαρακτηρισμός της τροφοδοσίας έδειξε ότι η πλειονότητα των στερεών στο απόβλητο του διφασικού ελαιοτριβείου που κλήθηκαν να επεξεργαστούν οι διατάξεις είναι διαλυτά (μη αιωρούμενα). Έτσι, οι τιμές των αιωρούμενων στερεών στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης έχουν πτωτική πορεία και δείχνουν να φτάνουν σε σταθερή κατάσταση, λίγο πάνω από τις τιμές της τροφοδοσίας (στα 17 g/L τα TSS και στα 13 g/L τα VSS). Τα ολικά στερεά παρουσιάζουν και αυτά πτώση και σταθεροποίηση περί τα 27 g/L, ενώ τα ολικά πτητικά κινούνται καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας γύρω στα 18 g/L.

Στις μετρήσεις της αναερόβιας χώνευσης, από την άλλη, παρατηρείται αρχικά μικρή πτώση, αλλά έπειτα άνοδος στις τιμές των ολικών στερεών, τα οποία δείχνουν να τείνουν στην τιμή της τροφοδοσίας, κάτι το οποίο παρατηρείται και με τα ολικά πτητικά στερεά. Αντίθετα, τα ολικά αιωρούμενα παρουσιάζουν συνεχή πτώση και τα πτητικά αιωρούμενα ακολουθούν ελαφρώς αυξητική πορεία, αντίστοιχη των ολικών πτητικών στερεών.

### 3.4.5 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο

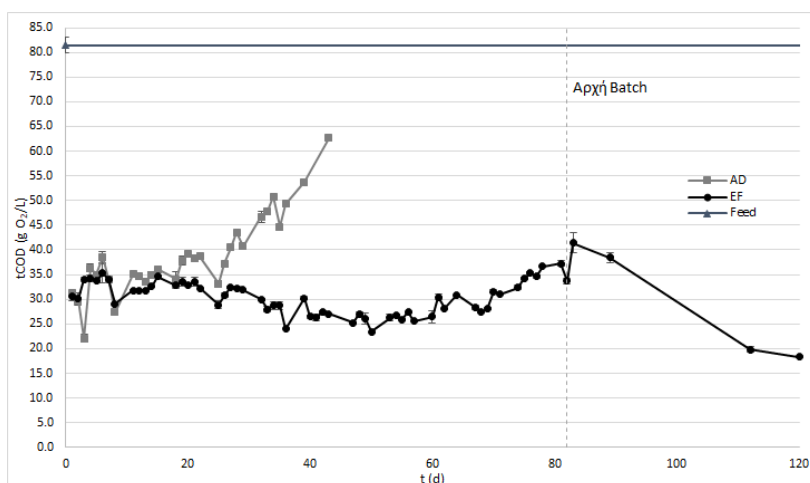


Σχήμα 3.32: Μετρήσεις διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου της υγρής εκροής από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου, σε σχέση με της τροφοδοσίας (Feed).

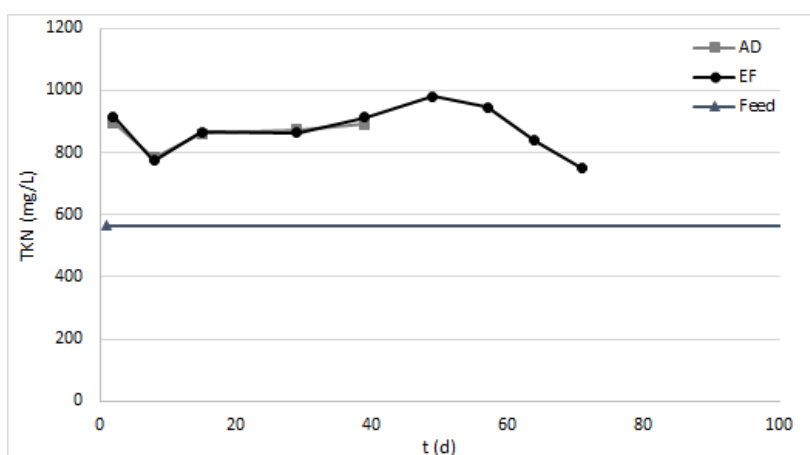
Ο χαρακτηρισμός της τροφοδοσίας δείχνει ότι, εν αντιθέσει με την ενεργό ιλύ, η πλειονότητα του οργανικού φορτίου στο απόβλητο του διφασικού ελαιοτριβείου είναι διαλυτό ( $tCOD = (81,5 \pm 1,6)g/L$  εκ του οποίου  $sCOD = (55,1 \pm 0,4)g/L$ ).

Οι μετρήσεις του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στις υγρές εκροές των δύο διατάξεων (3.32) δείχνουν αρχικά ότι όσο λειτουργούσαν και οι δύο διατάξεις, το χάσμα μεταξύ των μετρήσεών τους όλο και μεγάλωνε, καθώς η αναερόβια χώνευση δεν κατάφερε να επεξεργαστεί επαρκώς το απόβλητο, μέχρι τελικά τον θάνατο της πλειονότητας των μικροοργανισμών του αντιδραστήρα. Φαίνεται επίσης ότι η διάταξη ηλεκτροζύμωσης καταφέρνει να καταναλώνει σημαντική ποσότητα του διαλυτού οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας, ωστόσο η πορεία του διαλυτού COD της τροφοδοσίας δεν έπαψε να είναι αυξητική κατά τη συνεχή λειτουργία. Βέβαια, το γεγονός ότι αφήνοντας τη διάταξη να δουλέψει χωρίς περαιτέρω προσθήκη τροφοδοσίας για 38 ακόμη ημέρες σε λειτουργία διαλείποντος έργου, το διαλυτό οργανικό φορτίο καταναλώνεται προοδευτικά.

Αντίστοιχα, από τις τιμές της του ολικού COD παρατηρείται ότι το ολικό οργανικό φορτίο της αναερόβιας χώνευσης συνεχώς αυξάνεται, τείνοντας σε εκείνο της τροφοδοσίας, ενώ, αντίθετα, το αντίστοιχο της ηλεκτροζύμωσης αρχικά μειώνεται, μέχρι την ημέρα 50, οπότε ξεκινά μια ελαφρώς ανοδική πορεία. Βέβαια, κατά τη διάρκεια της συνεχούς λειτουργίας, η κατανάλωση του οργανικού φορτίου είναι σημαντική (σταθερά  $> 50\%$ ). Τέλος, κατά τη λειτουργία διαλείποντος έργου καταναλώνεται σε 38 ημέρες το 56% του εναπομείναντος οργανικού φορτίου, με την τελική εκροή να έχει  $tCOD = 18,3g/L$ . Η σημαντική αυτή κατανάλωση τόσο του ολικού όσο και του διαλυτού οργανικού φορτίου δείχνει ότι η διάταξη ηλεκτροζύμωσης είναι ικανή να διαχειριστεί το συγκεκριμένο απόβλητο σε μεγαλύτερους χρόνους παραμονής, ή με καλύτερο σχεδιασμό του αντιδραστήρα, με παρεμβάσεις όπως η αύξηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, που θα αύξανε τον ρυθμό των ηλεκτροχημικών δράσεων.



Σχήμα 3.33: Μετρήσεις ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου της υγρής εκροής από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου, σε σχέση με της τροφοδοσίας (Feed).

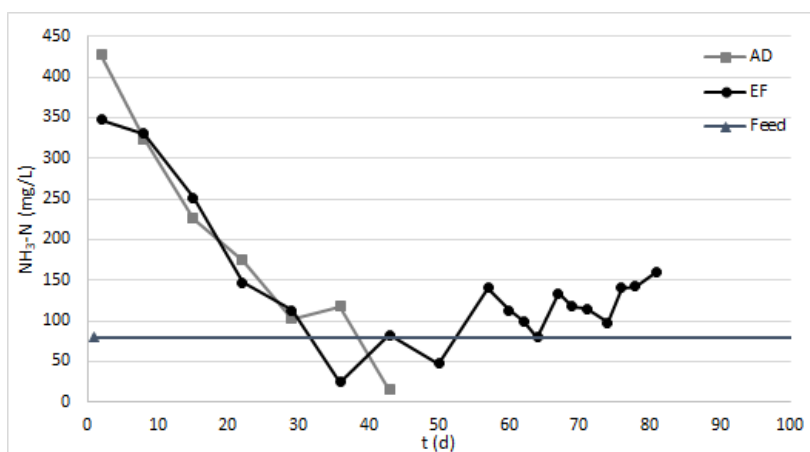


Σχήμα 3.34: Μετρήσεις σωματιδιακού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN) της υγρής εκροής από διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου, σε σχέση με της τροφοδοσίας (Feed).

### 3.4.6 Συγκέντρωση Αζώτου

Ο χαρακτηρισμός της τροφοδοσίας δείχνει ότι είναι πτωχή σε σωματιδιακό και αμμωνιακό άζωτο, επομένως στην περίπτωση του συγκεκριμένου αποβλήτου το ζητούμενο φαίνεται να είναι η απορρόφηση της κατάλληλης ποσότητας αζώτου από τους μικροοργανισμούς, ώστε να καταφέρουν να επιβιώσουν και να συνεχίσουν να αναπτύσσονται στους αντιδραστήρες. Η πορεία του σωματιδιακού αζώτου (Σχήμα 3.34) δείχνει πανομοιότυπη στις δύο διατάξεις, με εξαίρεση την ημέρα 39, που η ηλεκτροζύμωση έχει ελαφρώς περισσότερο άζωτο, το οποίο θα μπορούσε να μεταφραστεί σε περισσότερη ανάπτυξη των μικροοργανισμών που συμμετέχουν σε αυτή στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα.

Το περιεχόμενο του αμμωνιακού αζώτου αποτελεί ένα δείγμα της προόδου της αναερόβιας χώνευσης, της οποίας η αμμωνία αποτελεί τελικό προϊόν από τη διάσπαση των οργανικών μορφών του αζώτου. Όσο λειτουργούν και οι δύο διατάξεις, έχουν σταθερά πτωτική τάση, καθώς



Σχήμα 3.35: Μετρήσεις αμμωνιακού αζώτου της υγρής εκροής από διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (AD) και ηλεκτροζύμωσης (EF) κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου, σε σχέση με της τροφοδοσίας (Feed).

η αναερόβια λάσπη που βρίσκεται αρχικά στους αντιδραστήρες είναι πλούσια σε αμμωνία, ενώ η τροφοδοσία όχι (Σχήμα 3.35). Η τελευταία μέτρηση της αναερόβιας χώνευσης δείχνει ότι το αμμωνιακό άζωτο σχεδόν μηδενίστηκε, κάτι που δείχνει την εξασθένιση των αναερόβιων μικροοργανισμών. Αντίθετα, το αμμωνιακό άζωτο της ηλεκτροζύμωσης επανέκαμψε μετά την ημέρα 36 και έφτασε περί τα 150 mg/L στο τέλος του κύκλου λειτουργίας draw-fill.

### 3.4.7 Παραγωγή και Σύσταση Παραγόμενου Βιοαερίου

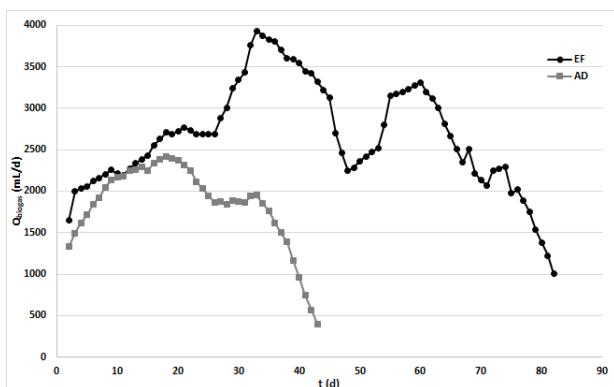
Οι μετρήσεις του παραγόμενου βιοαερίου (Σχήμα 3.36) δείχνουν ότι ακόμη κι όταν λειτουργούσαν και οι δύο διατάξεις, η ηλεκτροζύμωση παρήγαγε περισσότερο και πλουσιότερο σε μεθάνιο βιοαέριο, με μέση σύσταση 73%. Στην πορεία των πειραμάτων, παρατηρείται η πτώση της παραγωγικότητας της αναερόβιας χώνευσης, ειδικά μετά την ημέρα 34, μέχρι τον μηδενισμό της, και παράλληλα η επιδείνωση της ποιότητάς του, καθώς γίνεται όλο και πλουσιότερο σε CO<sub>2</sub>.

Παρατηρείται επίσης ότι το μέγιστο θεωρητικά παραγόμενο μεθάνιο είναι συστηματικά μικρότερο από τις πειραματικές τιμές και των δύο διατάξεων, γεγονός το οποίο μάλλον δείχνει πειραματικά σφάλματα στη μέτρηση της παραγόμενης ποσότητας βιοαερίου με την μέθοδο της θετικής εκτόπισης υγρού. Επομένως, οι τιμές του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου αναγιγνώσκονται συγκριτικά και όχι ως απόλυτες τιμές.

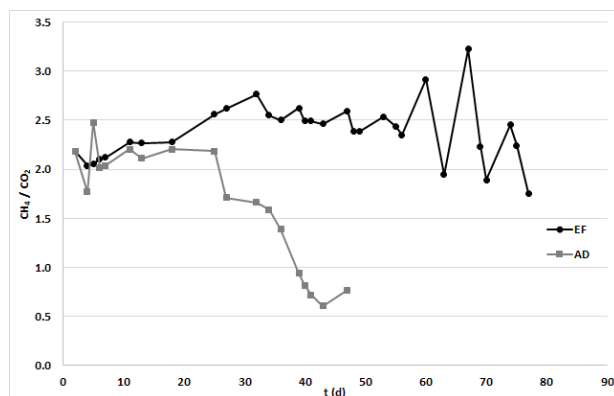
Τέλος, κατά τη διαλείπουσα λειτουργία του αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης, από την ημέρα 82 κι έπειτα, για 38 ημέρες, παρατηρείται μια πορεία χαρακτηριστική του διαλείποντος έργου, με μεγάλη παραγωγικότητα στην αρχή του κύκλου, η οποία ελαττώνεται στην πορεία του κύκλου (Σχήμα 3.37). Βέβαια, δεδομένου ότι η παραγωγή δεν έχει πάψει μετά από 38 ημέρες και η διάταξη διατηρεί pH πάνω από 7 και αρκετή ποσότητα οργανικού φορτίου, φαίνεται να έχει τη δυνατότητα να αυξήσει την παραγωγή σε μερικές ακόμα ημέρες.

### 3.4.8 Καταγραφή ρεύματος

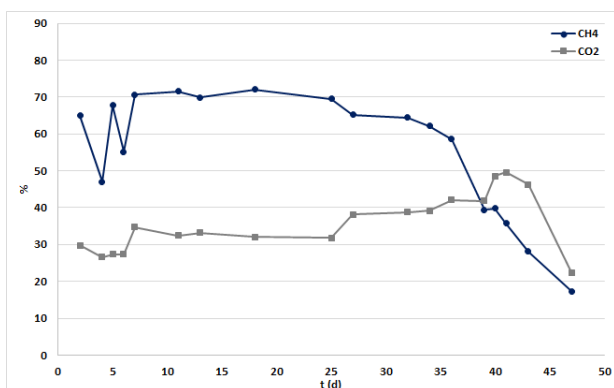
Από τις τιμές της καταγραφής του ρεύματος που διέρχεται από τον αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης (Σχήμα 3.38) φαίνεται αρχικά η αυξητική τάση που ακολουθείται, γεγονός αναμενόμενο, με βάση την μεγάλη τιμή της αγωγιμότητας της τροφοδοσίας σε σχέση με τις αρχικές τιμές



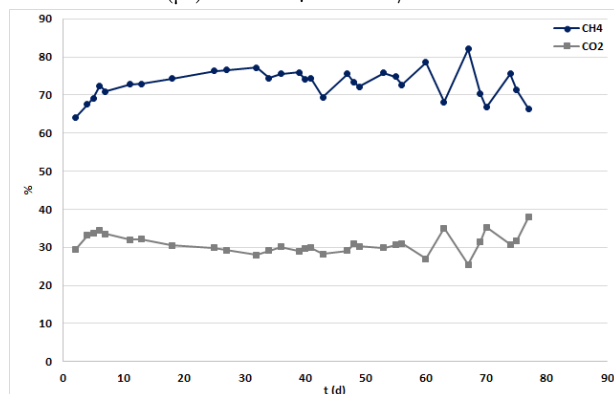
(α') Παραγωγή βιοαερίου



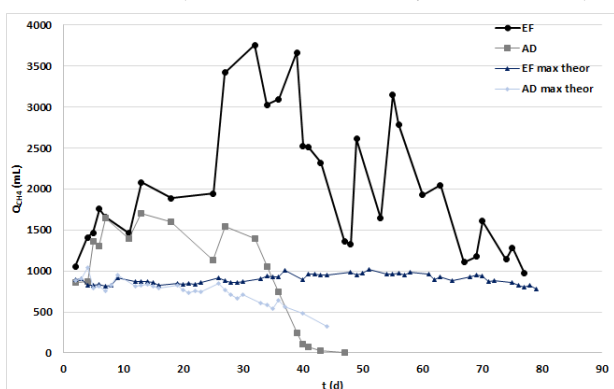
(β') Αναλογία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>



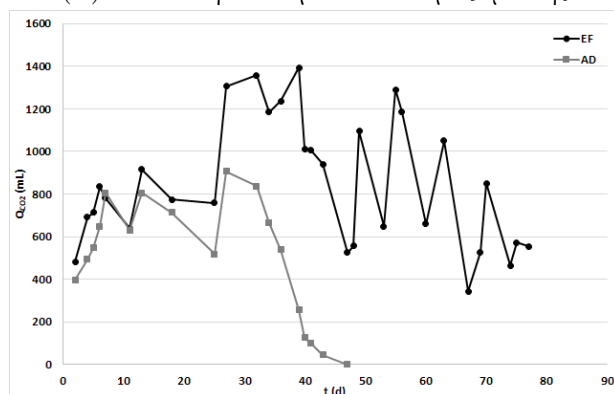
(γ') Σύσταση Βιοαερίου Αναερόβιας Χώνευσης



(δ') Σύσταση Βιοαερίου Ηλεκτροζύμωσης



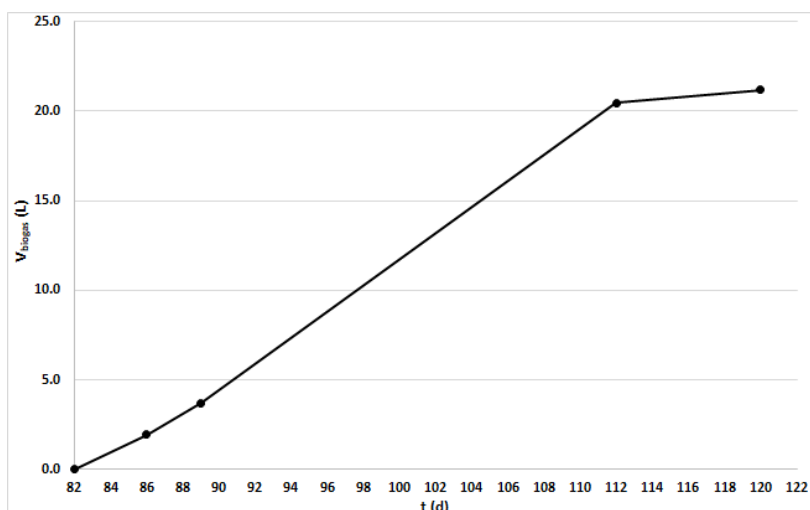
(ε') Παραγωγή CH<sub>4</sub>



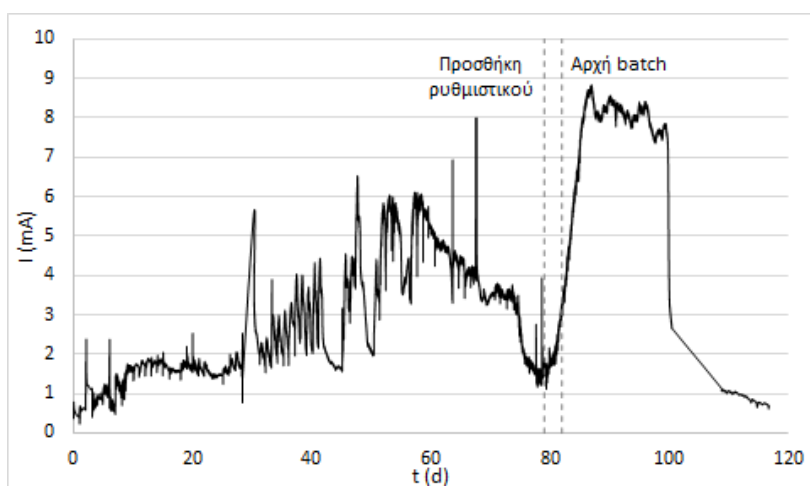
(ς') Παραγωγή CO<sub>2</sub>

Σχήμα 3.36: Ρυθμός παραγωγής (α') και σύσταση βιοαερίου (β') από τις διατάξεις αναερόβιας χώνευσης (γ') και ηλεκτροζύμωσης (δ') κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας τους, τροφοδοτούμενες με απόβλητο διφασικού ελαιολιτριβείου, και ρυθμός παραγωγής CH<sub>4</sub> (ε') και CO<sub>2</sub> (ς') ξεχωριστά.

του αντιδραστήρα. Ωστόσο, τις ημέρες πριν την προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος, οπότε και μειώθηκε η τιμή του pH, το οποίο έχει επίδραση τόσο στη δράση των μικροοργανισμών όσο και στις ηλεκτροχημικές δράσεις γενικότερα, παρατηρήθηκε μείωση και στις τιμές του ρεύματος. Βέβαια, μετά την προσθήκη του ρυθμιστικού διαλύματος, η τιμή του ρεύματος άρχισε πάλι να αυξάνεται, φτάνοντας σε ένα μέγιστο κατά τις πρώτες ημέρες της διαλείπουσας λειτουργίας και έπειτα ξεκίνησε να ελαττώνεται, παράλληλα και με την κατανάλωση του οργανικού φορτίου. Επιπλέον, είναι εμφανείς οι μικρές περιοδικές αυξομειώσεις που σχηματίζονται κάθε ημέρα από τη



Σχήμα 3.37: Παραγωγή βιοαερίου από τον αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης κατά τη διάρκεια της λειτουργίας διαλείποντος έργου μετά τον κύκλο λειτουργίας με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου σε HRT=32d.

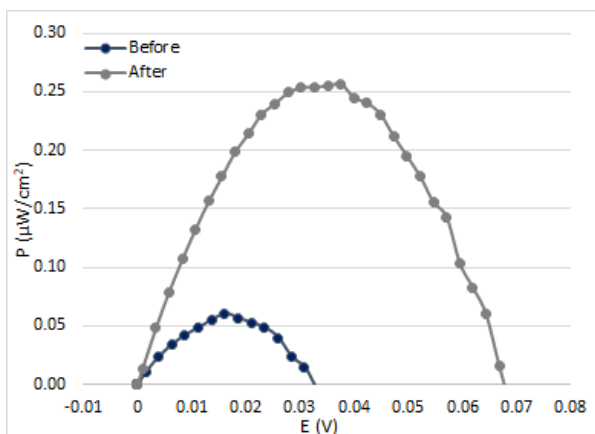


Σχήμα 3.38: Μετρήσεις καταγραφής της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος που διέρχεται από τον αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης κατά τη διάρκεια της draw-fill λειτουργίας, τροφοδοτούμενου με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου.

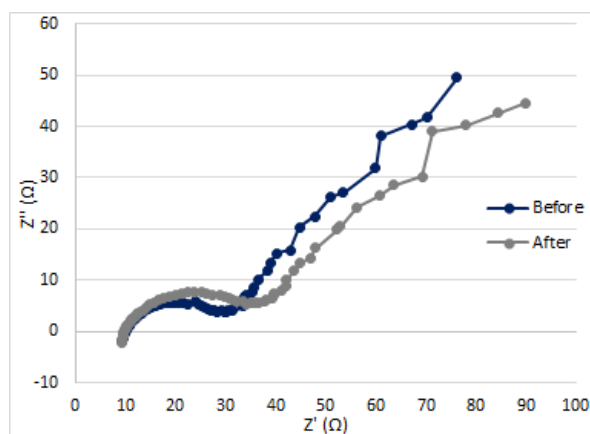
στιγμή της τροφοδότησης με απόβλητο, που αυξάνει την αγωγιμότητα, άρα και το ρεύμα, μέχρι τη στιγμή λήψης δείγματος την επόμενη ημέρα, οπότε και έχει καταναλωθεί διαλυτό οργανικό φορτίο και η αγωγιμότητα έχει μειωθεί.

### 3.4.9 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός

Από τα ηλεκτροχημικά πειράματα που διεξήχθησαν την ημέρα 34 (Σχήματα 3.39, 3.40) παρατηρείται αρχικά ότι η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που αποδίδει η διάταξη μετά την τροφοδοσία είναι σχεδόν πενταπλάσια εκείνης που αποδίδεται πριν, γεγονός το οποίο αποδίδεται στη διαφορά αγωγιμότητας και την ύπαρξη περισσότερων αντιδρώντων μετά την τροφοδοσία. Ωστόσο, η τιμή της ισχύος είναι μικρότερη από όλες όσες παρατηρήθηκαν στους πειραματικούς κύκλους με την ενεργό ιλύ. Σημειώνεται ότι για τον υπολογισμό της πυκνότητας ισχύος χρησιμοποιήθηκαν τα 2/3 της επιφάνειας των ηλεκτροδίων (20cm<sup>2</sup>), καθώς εξαιτίας της χαμηλότερης στάθμης σε



Σχήμα 3.39: Καμπύλες ισχύος (power curves) όπως προκύπτουν από τα ζεύγη τιμών ρεύματος και δυναμικού κατά τη γραμμική βολταμετρία σάρωσης την ημέρας 34 του πειραματικού κύκλου με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου πριν και μετά τη λήψη δείγματος και προσθήκη τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης.



Σχήμα 3.40: Διαγράμματα (Nyquist) με τα αποτελέσματα της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης της ημέρας 34 του πειραματικού κύκλου με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου πριν και μετά τη λήψη δείγματος και προσθήκη τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης.

αυτόν τον πειραματικό κύκλο, τα ηλεκτρόδια βυθίζονταν εν μέρει στο υγρό του αντιδραστήρα.

Οι ωμικές αντιστάσεις υπολογίζονται στα  $9.8\Omega$  πριν την προσθήκη τροφοδοσίας και  $9.7\Omega$  μετά, τιμές πολύ μικρότερες σε σχέση με τους κύκλους λειτουργίας με ενεργό ιλύ. Αντίστοιχα, οι αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου υπολογίζονται στα  $20.1\Omega$  πριν την προσθήκη τροφοδοσίας και  $27.4\Omega$  μετά, οι οποίες είναι επίσης μικρότερες συγκριτικά με τους προηγούμενους κύκλους λειτουργίας. Τέλος, η κλίση της εμπέδησης Warburg είναι επίσης μειωμένη ( $0,77$  πριν και  $0,75$  μετά την τροφοδοσία). Η βελτίωση των ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών του αντιδραστήρα μπορεί να αποδοθεί τόσο στον περαιτέρω εγκλιματισμό των ηλεκτροδίων, όσο και στα διαφορετικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων.

# Κεφάλαιο 4

## Συμπεράσματα και Προτάσεις

### 4.1 Συμπεράσματα

Από τα πειραματικά αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι σε όλους τους κύκλους λειτουργίας η διάταξη ηλεκτροζύμωσης πέτυχε καλύτερα χαρακτηριστικά στην εκροή του αντιδραστήρα, καθώς και παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων βιοενέργειας σε σύγκριση με τη διάταξη αναερόβιας χώνευσης.

Συγκεκριμένα, στους κύκλους λειτουργίας κατά τους οποίους οι διατάξεις τροφοδοτούνται με ενεργό ιλύ (σε HRT 20, 15 και 10 ημέρες, που αντιστοιχούν σε OLR 1,1, 1,7 και 2,9  $\text{gCOD}/(\text{L} \cdot \text{d})$ ), με τη διάταξη ηλεκτροζύμωσης επετεύχθη μεγαλύτερης έκτασης απομάκρυνση ολικού άνθρακα (0,3%, 12,6% και 2,2% αντίστοιχα) και αζώτου (8,3%, 12,1% και 4,8% αντίστοιχα), καθώς και την παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων βιομεθανίου (κατά 4,0%, 40,7% και 37,5% αντίστοιχα) σε σύγκριση με τη διάταξη αναερόβιας χώνευσης. Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις και την υπολογιστική ανάλυση που διεξήχθη, φαίνεται πως το εφαρμοζόμενο δυναμικό ενισχύει τη δυνατότητα των μικροοργανισμών να αποδομούν και να υδρολύουν τα στερεά και να μεταβολίζουν τα διαλυτά υποστρώματα του αντιδραστήρα. Η επιπλέον παραγωγή βιομεθανίου από τη διάταξη ηλεκτροζύμωσης κατά τους πειραματικούς κύκλους αυτούς είναι αρκετή για να υπερκαλύψει την επιπρόσθετη παροχή ενέργειας στη διάταξη. Παρατηρείται, μάλιστα, ότι με μείωση του χρόνου παραμονής βελτιώνονται τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα και παράλληλα αυξάνεται το προκύπτον ενεργειακό πλεόνασμα λόγω της εφαρμογής δυναμικού ( $379\text{kJ}/(\text{d} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{gCOD}_{\text{cons}})$  σε HRT 10 ημέρες έναντι  $226\text{kJ}/(\text{d} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{gCOD}_{\text{cons}})$  σε HRT 15 ημέρες).

Αντίστοιχα, στον πειραματικό κύκλο κατά τον οποίο οι διατάξεις τροφοδοτήθηκαν με απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου με HRT 35 ημέρες, παρατηρήθηκε ότι η συγκεκριμένη τροφοδοσία, την οποία η αναερόβια χώνευση αδυνατεί να διαχειριστεί (αφού παρατηρήθηκε γρήγορη πτώση του pH και αύξηση του περιεχόμενου οργανικού φορτίου και της αγωγιμότητας, που τείνουν στις τιμές της τροφοδοσίας μετά τη συμπλήρωση 1 HRT), μπορεί να αποτελέσει διαχειρίσιμη πρώτη ύλη για παραγωγή βιοενέργειας με εφαρμογή δυναμικού στον αναερόβιο βιοαντιδραστήρα, καθώς οι πειραματικές μετρήσεις δείχνουν μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης οργανικού φορτίου, διαλυτού και ολικού (μέσες τιμές 89% και 63% αντίστοιχα), παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων βιοαερίου ικανοποιητικής σύστασης και διατήρηση του pH σε τιμές κοντά στο 7 στη διάταξη ηλεκτροζύμωσης. Μάλιστα, παρά μια μικρή ελάττωση του pH η οποία παρατηρήθηκε στις 79 ημέρες λειτουργίας σε μια περίοδο που η τροφοδοσία παρεχόταν με διακυμάνσεις, τροφοδοτώντας τον αντιδραστήρα με ρυθμιστικό διάλυμα για 3 ημέρες και αφήνοντάς τον να λειτουργήσει σε κατάσταση διαλείποντος έργου για άλλες 38 ημέρες, παρατηρήθηκε ότι οι μικροοργανισμοί τις διατάξεις ηλεκτροζύμωσης ήταν ικανοί να επαναφέρουν το pH στο



7 και να καταναλώσουν μεγάλο μέρος του εναπομείναντος οργανικού φορτίου. Επίσης κατά τις πρώτες ημέρες της διαλείπουσας λειτουργίας παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση της παραγωγικότητας του αντιδραστήρα σε βιοαέριο καθώς και του ηλεκτρικού ρεύματος που διέρχεται από αυτόν, γεγονός ενδεικτικό της αύξησης του ρυθμού των ηλεκτροχημικών δράσεων. Προκύπτει, έτσι, συνολικά, ότι χωρίς μεγάλες τροποποιήσεις στις υπάρχουσες υποδομές, ένα περιβαλλοντικά επιβλαβές και συμβατικά μη διαχειρίσιμο λύμα καθίσταται όχι μόνο διαχειρίσιμο, αλλά και ενεργειακά επωφελές.

## 4.2 Προτάσεις

Εφόσον η ηλεκτροζύμωση, χωρίς βελτιστοποιημένη διάταξη, φαίνεται να έχει σημαντικές προοπτικές για τη βελτίωση της συμπεριφοράς της αναερόβιας χώνευσης ή ακόμη και για τη διαχείριση μη συμβατικών πρώτων υλών για την παραγωγή βιοενέργειας, το επόμενο βήμα είναι η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας της διάταξης, με αύξηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων. Επιπλέον θα μπορούσε να εξεταστεί και η χρήση άλλων υλικών με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια στα ηλεκτρόδια, ή ακόμα και πληρωτικού υλικού ως ηλεκτρόδιο ώστε με τον τρόπο αυτό όχι μόνο να αυξηθεί η επιφάνεια πάνω στην οποία θα λαμβάνουν χώρα ηλεκτροχημικές δράσεις αλλά και για την αποφυγή του κόστους ανάδευσης του αντιδραστήρα. Μια ακόμη παράμετρος που θα μπορούσε να αυξηθεί περαιτέρω τα ενεργειακά πλεονάσματα και μπορεί να βελτιστοποιηθεί είναι το εφαρμολζόμενο δυναμικό.

Επίσης, προτείνεται η εξέταση καθαρών καλλιεργειών εξειδικευμένων μικροοργανισμών οι οποίοι θα είναι ικανοί να διαχειριστούν τις τροφοδοσίες αποτελεσματικότερα, με λιγότερες ανταγωνιστικές σχέσεις μεταξύ διαφορετικών ειδών. Ως συνέχεια της έρευνας, προτείνεται η διερεύνηση περαιτέρω μη συμβατικών αποβλήτων με μεγάλες ποσότητες οργανικού φορτίου, όπως τα απόβλητα τυροκομείου ή τα λύματα αγροτικών βιομηχανιών, με σκοπό τη διερεύνηση της δυνατότητας ανάκτησης μεγάλων ποσοτήτων βιοενέργειας με τη μορφή των αερίων βιοκαυσίμων.

Τέλος, για τη βαθύτερη κατανόηση και την καλύτερη πρόβλεψη της συμπεριφοράς της ηλεκτροζύμωσης σε μεταβολές των λειτουργικών παραμέτρων, προτού εξεταστεί η αύξηση της κλίμακας των πειραμάτων, θα μπορούσε να εξεταστεί το ενδεχόμενο ανάπτυξης ενός μαθηματικού μοντέλου το οποίο θα λαμβάνει υπόψη τόσο τις δυναμικές σχέσεις που περιγράφουν την αναερόβια χώνευση όσο και εκείνες οι οποίες περιγράφουν τις δράσεις που πραγματοποιούνται στα βιοηλεκτροχημικά συστήματα.

# Παράρτημα Α΄

## Σύσταση Διαλυμάτων Ιχνοστοιχείων

Τα συστατικά και οι συγκεντρώσεις του διαλύματος ιχνοστοιχείων Α παρουσιάζονται στον Πίνακα Α΄.1. Το διάλυμα Β αποτελείται από  $\text{FeSO}_4$ , με συγκέντρωση 700mg/L και το διάλυμα Γ από  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ , με συγκέντρωση 7210mg/L.

Πίνακας Α΄.1: Συστατικά διαλύματος ιχνοστοιχείων Α με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις

Χημική ουσία	Συγκέντρωση (mg/L)
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22500
$\text{NH}_4\text{Cl}$	35900
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16200
KCl	117000
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1800
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2700
$\text{H}_3\text{BO}_3$	513
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	243
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	230
ZnCl <sub>2</sub>	189
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200
$\text{H}_2\text{WO}_4$	10

# Παράρτημα Β΄

## Δομή μοντέλου ADM1

Η δομή του μοντέλου ADM1 (στοιχειομετρία των δράσεων, βιοχημικών και φυσικοχημικών, δυναμικές και κινητικές εκφράσεις και εκφράσεις ισορροπίας) παρουσιάζεται αναλυτικά στις επόμενες 2 σελίδες [36].

Παραστάση	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Ποθμός (ρ <sub>n</sub> KgCOD m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )
	S <sub>na</sub>	S <sub>na</sub>	S <sub>g</sub>	S <sub>ba</sub>	S <sub>na</sub>	S <sub>ba</sub>	S <sub>na</sub>	S <sub>ba</sub>	S <sub>pa</sub>	S <sub>ba</sub>	S <sub>ca</sub>	S <sub>ca</sub>	S <sub>ga</sub>	S <sub>ga</sub>	S <sub>ba3</sub>	
1 Διαρροία	1															$K_{di} \cdot X_{di}$
2 Υπόρρηση στερεών	1															$K_{di} \cdot X_{di}$
3 Υπόρρηση υδατικών	1															$K_{di} \cdot X_{di}$
4 Υπόρρηση λιπιδίων	1-f <sub>di</sub>		f <sub>di</sub>													$K_{di} \cdot X_{di}$
5 Κατανάλωση πρωτεΐνης	-1						$(1-Y_{ni}) \cdot f_{p,na}$		$(1-Y_{ni}) \cdot f_{p,na}$							$K_{p,na} \cdot \frac{S_{na}}{K_p + S_{na}} \cdot X_{ni} \cdot I_i$
6 Κατανάλωση αμινοξέων	-1				$(1-Y_{ni}) \cdot f_{a,na}$		$(1-Y_{ni}) \cdot f_{a,na}$		$(1-Y_{ni}) \cdot f_{a,na}$							$K_{p,na} \cdot \frac{S_{na}}{K_p + S_{na}} \cdot X_{ni} \cdot I_i$
7 Κατανάλωση ICFA			-1													$K_{p,na} \cdot \frac{S_{na}}{K_p + S_{na}} \cdot X_{ni} \cdot I_i$
8 Κατανάλωση βολιφρικού					-1											$K_{p,na} \cdot \frac{S_{na}}{K_p + S_{na}} \cdot X_{ni} \cdot I_i$
9 Κατανάλωση βουτυρικού						-1										$K_{p,na} \cdot \frac{S_{na}}{K_p + S_{na}} \cdot X_{ni} \cdot I_i$
10 Κατανάλωση Προπονοϊκού																$K_{p,na} \cdot \frac{S_{na}}{K_p + S_{na}} \cdot X_{ni} \cdot I_i$
11 Κατανάλωση οξέων																$K_{p,na} \cdot \frac{S_{na}}{K_p + S_{na}} \cdot X_{ni} \cdot I_i$
12 Κατανάλωση υδρογόνου																$K_{p,na} \cdot \frac{S_{na}}{K_p + S_{na}} \cdot X_{ni} \cdot I_i$
13 Θάνατος των X <sub>na</sub>																$K_{d,na} \cdot X_{na}$
14 Θάνατος των X <sub>ba</sub>																$K_{d,ba} \cdot X_{ba}$
15 Θάνατος των X <sub>ca</sub>																$K_{d,ca} \cdot X_{ca}$
16 Θάνατος των X <sub>ga</sub>																$K_{d,ga} \cdot X_{ga}$
17 Θάνατος των X <sub>pa</sub>																$K_{d,pa} \cdot X_{pa}$
18 Θάνατος των X <sub>ca</sub>																$K_{d,ca} \cdot X_{ca}$
19 Θάνατος των X <sub>ca</sub>																$K_{d,ca} \cdot X_{ca}$
A4 Βολιφρικό οξύ-βύθση				1	-1											$K_{d,ba} \cdot (S_{na} \cdot S_{pa} - K_{d,ba} \cdot S_{na})$
A5 Βουτυρικό οξύ-βύθση																$K_{d,ba} \cdot (S_{na} \cdot S_{pa} - K_{d,ba} \cdot S_{na})$
A6 Προπονοϊκό οξύ-βύθση																$K_{d,ba} \cdot (S_{na} \cdot S_{pa} - K_{d,ba} \cdot S_{na})$
A7 Οξικό οξύ-βύθση																$K_{d,ba} \cdot (S_{na} \cdot S_{pa} - K_{d,ba} \cdot S_{na})$
A10 Ανόργανο C οξύ-βύθση																$K_{d,ba} \cdot (S_{na} \cdot S_{pa} - K_{d,ba} \cdot S_{na})$
																Συντελεστές Παρεμβολής
																I <sub>1</sub> = I <sub>PH</sub> · b <sub>ac</sub> + I <sub>PH</sub> · μ <sub>ac</sub>
																I <sub>2</sub> = I <sub>PH</sub> · b <sub>ac</sub> + I <sub>PH</sub> · μ <sub>ac</sub> + k <sub>2,fa</sub> · c <sub>1,pro</sub>
																I <sub>3</sub> = I <sub>PH</sub> · b <sub>ac</sub> + I <sub>PH</sub> · μ <sub>ac</sub> + I <sub>PH</sub> · k <sub>2,fa</sub> · X <sub>ac</sub>
																I <sub>4</sub> = I <sub>PH</sub> · k <sub>2,fa</sub> + I <sub>PH</sub> · μ <sub>ac</sub>

Επιστημικά →	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Ρυθμός (θρ. KgCOD m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )
1 Διαγράψτε	S <sub>DS</sub>	S <sub>DS</sub>	S <sub>1</sub>	X <sub>C</sub>	X <sub>A</sub>	X <sub>π</sub>	X <sub>B</sub>	X <sub>m</sub>	X <sub>n</sub>	X <sub>B</sub>	X <sub>C</sub>	X <sub>πB</sub>	X <sub>π</sub>	X <sub>B2</sub>	X <sub>1</sub>	
2 Υπόρρηση στερεών			f <sub>0,3X</sub>	-1	f <sub>0,3X</sub>	f <sub>0,3X</sub>	f <sub>0,3X</sub>									$\frac{K_{d1} \cdot X_{A1}}{f_{0,3X}}$
3 Υπόρρηση υδατικών																$\frac{K_{d1} \cdot X_{A1}}{K_{d1} \cdot X_{A1}}$
4 Υπόρρηση λιπιδίων						-1	-1									$\frac{K_{d1} \cdot X_{A1}}{K_{d1} \cdot X_{A1}}$
5 Κατανάλωση σακχάρων	-(Y <sub>m</sub> )N <sub>DS</sub>							Y <sub>m</sub>								$k_{m,DS} \cdot \frac{S_{DS}}{K_S + S_{DS}} \cdot X_{m} \cdot I_1$
6 Κατανάλωση αμινοξέων	N <sub>DS</sub> (Y <sub>m</sub> )N <sub>DS</sub>								Y <sub>m</sub>							$k_{m,DS} \cdot \frac{S_{DS}}{K_S + S_{DS}} \cdot X_{m} \cdot I_1$
7 Κατανάλωση LCFA	-(Y <sub>B</sub> )N <sub>DS</sub>								Y <sub>B</sub>							$k_{m,B} \cdot \frac{S_B}{K_S + S_B} \cdot X_{B} \cdot I_1$
8 Κατανάλωση βιολογικού	-(Y <sub>C</sub> )N <sub>DS</sub>									Y <sub>C</sub>						$k_{m,C} \cdot \frac{S_C}{K_S + S_C} \cdot X_{C} \cdot I_1 \cdot \frac{1}{1 + (S_{C1} + S_{C2}) / (S_{C1} + S_{C2})}$
9 Κατανάλωση βιοχημικού	-(Y <sub>C</sub> )N <sub>DS</sub>										Y <sub>C</sub>					$k_{m,C} \cdot \frac{S_C}{K_S + S_C} \cdot X_{C} \cdot I_1 \cdot \frac{1}{1 + (S_{C1} + S_{C2}) / (S_{C1} + S_{C2})}$
10 Κατανάλωση προπρονικτού	-(Y <sub>πB</sub> )N <sub>DS</sub>									Y <sub>πB</sub>						$k_{m,πB} \cdot \frac{S_{πB}}{K_S + S_{πB}} \cdot X_{πB} \cdot I_1$
11 Κατανάλωση οξικού	-(Y <sub>K</sub> )N <sub>DS</sub>											Y <sub>πB</sub>	Y <sub>πC</sub>			$k_{m,K} \cdot \frac{S_K}{K_S + S_K} \cdot X_{K} \cdot I_1$
12 Κατανάλωση βιολογικού	-(Y <sub>B2</sub> )N <sub>DS</sub>													Y <sub>B2</sub>		$k_{m,B2} \cdot \frac{S_{B2}}{K_S + S_{B2}} \cdot X_{B2} \cdot I_1$
13 Θάνατος των X <sub>A</sub>	$-\sum_{i=1}^{12} C_{i,1A}$			1												$k_{dAC} \cdot X_{A1} \cdot X_{A1}$
14 Θάνατος των X <sub>B</sub>	$-\sum_{i=1}^{12} C_{i,1B}$			1												$k_{dAC} \cdot X_{B1} \cdot X_{B1}$
15 Θάνατος των X <sub>C</sub>	$-\sum_{i=1}^{12} C_{i,1C}$			1												$k_{dAC} \cdot X_{C1} \cdot X_{C1}$
16 Θάνατος των X <sub>π</sub>	$-\sum_{i=1}^{12} C_{i,1π}$			1												$k_{dAC} \cdot X_{π1} \cdot X_{π1}$
17 Θάνατος των X <sub>πB</sub>	$-\sum_{i=1}^{12} C_{i,1πB}$			1												$k_{dAC} \cdot X_{πB1} \cdot X_{πB1}$
18 Θάνατος των X <sub>πC</sub>	$-\sum_{i=1}^{12} C_{i,1πC}$			1												$k_{dAC} \cdot X_{πC1} \cdot X_{πC1}$
19 Θάνατος των X <sub>B2</sub>	$-\sum_{i=1}^{12} C_{i,1B2}$			1												$k_{dAC} \cdot X_{B21} \cdot X_{B21}$
A6 Προσποιν οξύ-βασή																$K_{d,DS} (S_{DS} \cdot S_{π} - K_{m,DS} S_{DS})$
A7 Οξικό οξύ-βασή																$K_{d,B2} (S_{B2} \cdot S_{π} - K_{m,B2} S_{B2})$
A10 Ανοξείν. C οξύ-βασή																$K_{d,πC} (S_{πC} \cdot S_{π} - K_{m,πC} S_{πC})$
A11 Ανοξείν. N οξύ-βασή	1	-1														$K_{d,πB} (S_{πB} \cdot S_{π} - K_{m,πB} S_{πB})$
																Συντελεστές Παρεμπλοκής $I_1 = I_{pH,DS} + I_{pH,πB} + I_{pH,πC} + I_{pH,B2} + I_{pH,πC}$ $I_2 = I_{pH,DS} + I_{pH,πB} + I_{pH,πC} + I_{pH,B2} + I_{pH,πC}$ $I_3 = I_{pH,DS} + I_{pH,πB} + I_{pH,πC} + I_{pH,B2} + I_{pH,πC}$

# Βιβλιογραφία

- [1] Smil, Vaclav: *World history and energy*. In Cleveland, Cutler J. (editor): *Encyclopedia of Energy*, pages 549–561. Elsevier, New York, 2004, ISBN 978-0-12-176480-7.
- [2] BP: *Bp statistical review of world energy*. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf>, London, 2021.
- [3] Günther, Björn, Kathrin Gebauer, Robert Barkowski, Michael Rosenthal, and Claus Thomas Bues: *Calorific value of selected wood species and wood products*. *European Journal of Wood and Wood Products*, 70:755–757, September 2012.
- [4] Παπαγεωργίου, Ν.: *Ατμοπαραγωγοί Ι - (Γενικές Αρχές)*. Εκδόσεις Συμμεών, Αθήνα, Ιούνιος 1991, ISBN 960-7888-61-8.
- [5] *Gdp growth (annual %)*. <https://data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.MKTP.KD.ZG?locations=1W>.
- [6] Κακαράς, Εμμανουήλ και Σωτήριος Καρέλλας: *Αποκεντρωμένα Θερμικά Συστήματα*. Εκδόσεις Τσότρας, 2015, ISBN 978-618-5066-54-3.
- [7] Berner, Robert A: *The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition*. *Nature*, 426(6964):323–326, 2003.
- [8] Jiménez-Rodríguez, Rebeca and Amalia Morales-Zumaquero: *Commodity price pass-through along the pricing chain*. *Review of World Economics*, 158(1):109–125, 2022.
- [9] González-Eguino, Mikel: *Energy poverty: An overview*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 47:377–385, 2015, ISSN 1364-0321. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115001586>.
- [10] Lindsey, Rebecca: *Climate change: Atmospheric carbon dioxide*, 2022. <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>.
- [11] *Global surface temperature*, Jan 2022. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>.
- [12] Winter, Gerd: *The Rise and Fall of Nuclear Energy Use in Germany: Processes, Explanations and the Role of Law*. *Journal of Environmental Law*, 25(1):95–124, January 2013, ISSN 0952-8873. <https://doi.org/10.1093/jel/eqs031>.
- [13] *Kyoto protocol to the united nations framework convention on climate change*, 1998. <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>.

- [14] *Paris agreement*, 2015. [https://unfccc.int/sites/default/files/english\\_paris\\_agreement.pdf](https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf).
- [15] Panwar, N.L., S.C. Kaushik, and Surendra Kothari: *Role of renewable energy sources in environmental protection: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3):1513–1524, 2011, ISSN 1364-0321. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110004065>.
- [16] Agency, International Renewable Energy: *Renewable capacity highlights*. <https://www.irena.org/publications/2022/Jul/Renewable-Energy-Statistics-2022>, 2022.
- [17] *Jrc photovoltaic geographical information system (pvgis)*, Jan 2016. [https://re.jrc.ec.europa.eu/pvg\\_tools/en/tools.html](https://re.jrc.ec.europa.eu/pvg_tools/en/tools.html).
- [18] *Wind energy potential in greece*. <http://www.geni.org/globalenergy/library/renewable-energy-resources/world/europe/wind-europe/wind-greece.shtml>.
- [19] Bakis, R.: *The current status and future opportunities of hydroelectricity*. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 2(3):259–266, 2007. <https://doi.org/10.1080/15567240500402958>.
- [20] van Zalk, John and Paul Behrens: *The spatial extent of renewable and non-renewable power generation: A review and meta-analysis of power densities and their application in the u.s.* *Energy Policy*, 123:83–91, 2018, ISSN 0301-4215. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421518305512>.
- [21] *Αναφορές Λειτουργίας Συστήματος - Φορτίο Συστήματος 01.07.2022*. [https://www.admie.gr/sites/default/files/attached-files/type-file/2022/07/20220701\\_RealTimeSCADASystemLoad\\_01.xls](https://www.admie.gr/sites/default/files/attached-files/type-file/2022/07/20220701_RealTimeSCADASystemLoad_01.xls).
- [22] Ould Amrouche, S., D. Rekioua, T. Rekioua, and S. Bacha: *Overview of energy storage in renewable energy systems*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(45):20914–20927, 2016, ISSN 0360-3199. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916309478>.
- [23] *Cdm – clarifications on definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a cdm project activity - unfccc*. <https://cdm.unfccc.int/EB/020/eb20repan08.pdf>.
- [24] Durkee, John: *2 - us and global environmental regulations*. In Durkee, John (editor): *Management of Industrial Cleaning Technology and Processes*, pages 43–98. Elsevier Science, Oxford, 2006, ISBN 978-0-08-044888-6. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080448886500168>.
- [25] Stamatelatou, K., G. Antonopoulou, and G. lyberatos: *12 - production of biogas via anaerobic digestion*. In Luque, Rafael, Juan Campelo, and James Clark (editors): *Handbook of Biofuels Production*, Woodhead Publishing Series in Energy, pages 266–304. Woodhead Publishing, 2011, ISBN 978-1-84569-679-5. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696795500127>.

- [26] Scarlat, Nicolae, Jean François Dallemand, and Fernando Fahl: *Biogas: Developments and perspectives in europe*. Renewable Energy, 129:457–472, 2018, ISSN 0960-1481. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096014811830301X>.
- [27] *Κυκλική οικονομία: χρησιμοποίησέ το ξανά!*, Απρ 2022. <https://www.europarl.europa.eu/news/el/headlines/economy/20151201ST005603/kukliki-oikonomia-chrisimopoiise-to-xana>.
- [28] European Communities, Council of the: *Council directive of 21 may 1991 concerning urban waste water treatment (91/271/ee)*, 1991. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:31991L0271&from=EL>.
- [29] Masters, Gilbert M. και Ela, Wendell P.: *Εισαγωγή στην Περιβαλλοντική Μηχανική και επιστήμη*. Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2018, ISBN 978-960-461-852-1.
- [30] Βλυσίδης, Απόστολος, Ελένη Γρηγοροπούλου, και Γεράσιμος Λυμπεράτος: *Περιβαλλοντική Μηχανική Σημειώσεις Παραδόσεων*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2019.
- [31] Dermeche, S, M Nadour, C Larroche, F Moulti-Mati, and P Michaud: *Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies*. Process biochemistry, 48(10):1532–1552, 2013.
- [32] Symons, GE and AM Buswell: *The methane fermentation of carbohydrates*<sup>1, 2</sup>. Journal of the american chemical society, 55(5):2028–2036, 1933.
- [33] Eaton, Andrew D and Mary Ann H Franson (editors): *Standard methods for the examination of water & wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC, 21st edition, 2005, ISBN 0-87553-047-8.
- [34] Sawyer, Clair N., Perry L. McCarty, and Gene F. Parkin: *Chemistry for Environmental Engineering*. McGraw-Hill International Editions, 4th edition, 1994, ISBN 0-07-054978-8.
- [35] Batstone, Damien J, J Keller, Irini Angelidaki, SV Kalyuzhnyi, SG Pavlostathis, A Rozzi, WTM Sanders, HA Siegrist, and VA Vavilin: *The iwa anaerobic digestion model no 1 (adm1)*. Water Science and technology, 45(10):65–73, 2002.
- [36] Μιχαλόπουλος, Ι.: *Ολοκληρωμένη αξιοποίηση στερεών οργανικών αποβλήτων προς παραγωγή βιοαερίου σε πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Χωνευτήρα με Ανακλαστήρες (PABR) και παραγωγή εδαφοβελτιωτικού*. Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2017.
- [37] Logan, Bruce E: *Microbial fuel cells*. John Wiley & Sons, 2008.
- [38] Kelly, Patrick T. and Zhen He: *Nutrients removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review*. Bioresource Technology, 153:351–360, 2014, ISSN 0960-8524. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413018750>.
- [39] Piccolino, Marco: *Animal electricity and the birth of electrophysiology: the legacy of luigi galvani*. Brain research bulletin, 46(5):381–407, 1998.



- [40] Cohen, Barnett: *The bacterial culture as an electrical half-cell*. J. Bacteriol, 21(1):18–19, 1931.
- [41] Habermann, W and EH Pommer: *Biological fuel cells with sulphide storage capacity*. Applied microbiology and biotechnology, 35(1):128–133, 1991.
- [42] Τρεμούλη, Ασημίνα Ι.: *Ανάπτυξη Καινοτόμου Διεργασίας Κυψελίδας Καυσίμου για την Ενεργειακή Αξιοποίηση Υγρών Αποβλήτων*. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2017.
- [43] Bard, AllenJ: *Standard potentials in aqueous solution*. Routledge, 2017.
- [44] Rabaey, Korneel, Jorge Rodriguez, Linda L Blackall, Jurg Keller, Pamela Gross, Damien Batstone, Willy Verstraete, and Kenneth H Nealson: *Microbial ecology meets electrochemistry: electricity-driven and driving communities*. The ISME journal, 1(1):9–18, 2007.
- [45] Schröder, Uwe: *Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency*. Physical Chemistry Chemical Physics, 9(21):2619–2629, 2007.
- [46] Kim, Byung Hong, Doo Hyun Park, Pyung Kyun Shin, In Seop Chang, and Hyung Joo Kim: *Mediator-less biofuel cell*, 1999. US Patent 5,976,719.
- [47] Du, Zhuwei, Haoran Li, and Tingyue Gu: *A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy*. Biotechnology advances, 25(5):464–482, 2007.
- [48] Behera, Manaswini and M áM Ghangrekar: *Performance of microbial fuel cell in response to change in sludge loading rate at different anodic feed ph*. Bioresource technology, 100(21):5114–5121, 2009.
- [49] Lefebvre, Olivier and Rene Moletta: *Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review*. Water research, 40(20):3671–3682, 2006.
- [50] Oliveira, VB, M Simões, LF Melo, and AMFR Pinto: *Overview on the developments of microbial fuel cells*. Biochemical engineering journal, 73:53–64, 2013.
- [51] Liu, Hong, Ramanathan Ramnarayanan, and Bruce E Logan: *Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell*. Environmental science & technology, 38(7):2281–2285, 2004.
- [52] Pant, Deepak, Gilbert Van Bogaert, Ludo Diels, and Karolien Vanbroekhoven: *A review of the substrates used in microbial fuel cells (mfcs) for sustainable energy production*. Bioresource technology, 101(6):1533–1543, 2010.
- [53] Van Eerten-Jansen, Mieke CAA, Annemiek Ter Heijne, Cees JN Buisman, and Hubertus VM Hamelers: *Microbial electrolysis cells for production of methane from co2: long-term performance and perspectives*. International Journal of Energy Research, 36(6):809–819, 2012.
- [54] Zhang, Zhongyi, Ying Song, Shaojuan Zheng, Guangyin Zhen, Xueqin Lu, Takuro Kobayashi, Kaiqin Xu, and Péter Bakonyi: *Electro-conversion of carbon dioxide (co2) to low-carbon methane by bioelectromethanogenesis process in microbial electrolysis cells: The current status and future perspective*. Bioresource technology, 279:339–349, 2019.

- [55] Yu, Zhengsheng, Xiaoyun Leng, Shuai Zhao, Jing Ji, Tuoyu Zhou, Aman Khan, Apurva Kakde, Pu Liu, and Xiangkai Li: *A review on the applications of microbial electrolysis cells in anaerobic digestion*. *Bioresource technology*, 255:340–348, 2018.
- [56] Wang, Wei, Duu Jong Lee, and Zhongfang Lei: *Integrating anaerobic digestion with microbial electrolysis cell for performance enhancement: A review*. *Bioresource Technology*, 344:126321, 2022.
- [57] *Nitrogen, ammonia - hach*. <https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639984193>.
- [58] Ceballos-Escalera, Alba, Daniele Molognoni, Pau Bosch-Jimenez, Mahdi Shahparasti, Salim Bouchakour, Alvaro Luna, Albert Guisasola, Eduard Borràs, and Monica Della Pirriera: *Bioelectrochemical systems for energy storage: A scaled-up power-to-gas approach*. *Applied energy*, 260:114138, 2020.
- [59] Lee, Beom, Jun Gyu Park, Won Beom Shin, Dong Jie Tian, and Hang Bae Jun: *Microbial communities change in an anaerobic digestion after application of microbial electrolysis cells*. *Bioresource technology*, 234:273–280, 2017.