

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»



**Διερεύνηση και αξιολόγηση της απόδοσης του δυναμικού
παραγωγής μεθανίου μίγματος ιλύος και όξινου ορού
γάλακτος μέσω της αναερόβιας συγχώνευσης**

Ευσταθία Ελένη Τζίβελου

Επιβλέπων:

Κωνσταντίνος Νουτσόπουλος
Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2022

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε το ακαδημαϊκό έτος 2021 – 2022, στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της εργασίας κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο που μου εμπιστεύτηκε την εκπόνηση της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας και για την καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων.

Συγχρόνως, ευχαριστώ θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Φίλιππο Γκουμά για την αμέριστη και καθημερινή του βοήθεια. Χάρης την άριστη συνεργασία, τη συνεχή παρακολούθηση και καθοδήγησή του με βοήθησε ώστε να επιτευχθεί η εργασία.

Επιπλέον, ευχαριστώ ιδιαιτέρως μέλος του ΕΔΙΠ Εργαστηρίου για την πολύτιμη βοήθειά της Μαριάννα Γιολδάση.

Δε θα μπορούσα να μην αναφέρω τους γονείς μου Κωνσταντίνο και Γεωργία, τη γιαγιά μου Ευσταθία, την αδερφή μου Παναγιώτα και τους φίλους μου που ήταν πάντα δίπλα μου σε κάθε μου βήμα αυτής της διαδρομής.

Τζίβελου Ευσταθία Ελένη

Οκτώβριος 2022

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	- 1 -
Κατάλογος Πινάκων	- 4 -
Κατάλογος Εικόνων.....	- 5 -
Περίληψη	- 6 -
Abstract.....	- 8 -
1 Εισαγωγή.....	- 10 -
1.1 Γενικά	- 10 -
1.2 Αντικείμενο εργασίας	- 10 -
1.3 Διάρθρωση εργασίας.....	- 11 -
2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	- 12 -
2.1 Εισαγωγή στην αναερόβια επεξεργασία.....	- 12 -
2.2 Αναερόβια χώνευση και συγχώνευση.....	- 12 -
2.2.1 Υποστρώματα αναερόβιας συγχώνευσης	- 16 -
2.3 Βιοχημικές διεργασίες αναερόβιας χώνευσης.....	- 21 -
2.3.1 Υδρόλυση	- 21 -
2.3.2 Οξεογένεση	- 21 -
2.3.3 Οξικογένεση.....	- 21 -
2.3.4 Μεθανογένεση.....	- 22 -
2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια επεξεργασία	- 23 -
2.4.1 Περιβαλλοντικοί	- 23 -
2.4.2 Λειτουργικοί.....	- 29 -
2.5 Βιοαέριο.....	- 31 -
2.5.1 Διαδικασία προσδιορισμού βιοχημικού δυναμικού μεθανίου υποστρωμάτων	- 33 -
3 Μεθοδολογία – πειραματικό μέρος.....	- 33 -
3.1 Πειραματικό πρωτόκολλο προσδιορισμού του δυναμικού παραγωγής μεθανίου	- 33 -
3.2 Προσδιορισμός παραμέτρων	- 36 -
3.2.1 Μέτρηση pH θερμοκρασίας και αγωγιμότητας	- 36 -

3.2.2	Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών (TS & VS).....	36 -
3.2.3	Αλκαλικότητα.....	39 -
3.2.4	Μέτρηση TKN, NH ₄ ⁺	40 -
3.2.5	Μέτρηση PO ₄ ⁻³ , TP.....	44 -
4	Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων.....	48 -
4.1	Εισαγωγή.....	48 -
4.2	Πρώτος πειραματικός κύκλος.....	48 -
4.3	Δεύτερος πειραματικός κύκλος.....	54 -
4.4	Τρίτος πειραματικός κύκλος.....	59 -
5	Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	65 -
5.1	Συμπεράσματα.....	65 -
5.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	66 -
	Παραρτήματα.....	73 -
	Παράρτημα 1.....	73 -
	Παράρτημα 2.....	75 -
	Παράρτημα 3.....	77 -

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1 Κατηγοριοποίηση μικροοργανισμών ανάλογα με τον δέκτη ηλεκτρονίων που απαιτείται	- 12 -
Πίνακας 2.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αναερόβιας χώνευσης.....	- 14 -
Πίνακας 2.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ιλύων βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων	- 19 -
Πίνακας 4.1 Χαρακτηρισμός υποστρωμάτων και αναερόβιας ιλύος 1 ^{ου} πειραματικού κύκλου.....	- 48 -
Πίνακας 4.2 Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας συστήματος 1 ^{ου} πειραματικού κύκλου	- 49 -
Πίνακας 4.3 Αποτελέσματα δειγματοληψίας εισόδου – 1 ^ο BMP Πείραμα.....	- 50 -
Πίνακας 4.4 Αποτελέσματα δειγματοληψίας εξόδου – 1 ^ο BMP Πείραμα	- 50 -
Πίνακας 4.5 Ποσοστά Απομάκρυνσης VS– 1 ^ο BMP Πείραμα	- 51 -
Πίνακας 4.6 Σύνοψη αποτελεσμάτων 1 ^ο BMP Πείραμα	- 53 -
Πίνακας 4.7 Χαρακτηρισμός υποστρωμάτων και αναερόβιας ιλύος 2 ^{ου} πειραματικού κύκλου.....	- 54 -
Πίνακας 4.8 Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας συστήματος 2 ^{ου} πειραματικού κύκλου	- 55 -
Πίνακας 4.9 Αποτελέσματα δειγματοληψίας Εισόδου – 2 ^ο BMP Πείραμα	- 55 -
Πίνακας 4.10 Αποτελέσματα Δειγματοληψίας ΕΞΘΔΟΥ – 2 ^ο BMP Πείραμα	- 56 -
Πίνακας 4.11 Ποσοστά Απομάκρυνσης VS– 2 ^ο BMP Πείραμα	- 56 -
Πίνακας 4.12 Ποσοστά Απομάκρυνσης VS,COD – 2 ^ο BMP Πείραμα.....	- 58 -
Πίνακας 4.13 Χαρακτηρισμός υποστρωμάτων και αναερόβιας ιλύος 3 ^{ου} πειραματικού κύκλου...-	- 59 -
Πίνακας 4.14 Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας συστήματος 3 ^{ου} πειραματικού κύκλου	- 60 -
Πίνακας 4.15 Αποτελέσματα δειγματοληψίας Εισόδου – 3 ^ο BMP Πείραμα	- 60 -
Πίνακας 4.16 Αποτελέσματα Δειγματοληψίας ΕΞΘΔΟΥ – 3 ^ο BMP Πείραμα	- 61 -
Πίνακας 4.17 Ποσοστά Απομάκρυνσης VS– 3 ^ο BMP Πείραμα	- 61 -
Πίνακας 4.18 Ποσοστά Απομάκρυνσης VS,COD – 3 ^ο BMP Πείραμα.....	- 64 -
Πίνακας Π.0.1 Ημερήσια παραγωγή μεθανίου	- 73 -
Πίνακας Π.0.2 Αθροιστική παραγωγή μεθανίου	- 74 -
Πίνακας Π.0.3 Ημερήσια παραγωγή μεθανίου	- 75 -
Πίνακας Π.0.4 Αθροιστική παραγωγή μεθανίου	- 76 -
Πίνακας Π.0.5 Ημερήσια παραγωγή μεθανίου	- 77 -
Πίνακας Π.0.6 Αθροιστική παραγωγή μεθανίου	- 78 -

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1 Στάδια αναερόβιας χώνευσης για τη μετατροπή του οργανικού κλάσματος σε CH ₄ και CO ₂ , Πηγή: Ahring, 2003	- 23 -
Εικόνα 3.1 Μονάδα μέτρησης του δυναμικού παραγωγής μεθανίου.....	- 34 -
Εικόνα 3.2 Προετοιμασία δοχείων για τον προσδιορισμό του δυναμικού παραγωγής μεθανίου .-	- 35 -
Εικόνα 3.3 Δείγματα για τον προσδιορισμό αμμωνίας μετά την προσθήκη Nessler	- 40 -
Εικόνα 3.4 Προσδιορισμός TP, χρωματισμός του δείγματος μετά την προσθήκη mix	- 46 -
Εικόνα 4.1 Αθροιστική παραγωγή CH ₄ – 1 ^ο BMP Πείραμα.....	- 52 -
Εικόνα 4.2 Καθημερινή παραγωγή CH ₄ – 1 ^ο BMP Πείραμα.....	- 52 -
Εικόνα 4.3 Αθροιστική παραγωγή CH ₄ – 2 ^ο BMP Πείραμα.....	- 57 -
Εικόνα 4.4 Καθημερινή παραγωγή CH ₄ – 2 ^ο BMP Πείραμα.....	- 57 -
Εικόνα 4.5 Αθροιστική παραγωγή CH ₄ – 3 ^ο BMP Πείραμα.....	- 62 -
Εικόνα 4.6 Καθημερινή παραγωγή CH ₄ – 3 ^ο BMP Πείραμα.....	- 62 -

Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, η οποία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, είναι η διερεύνηση της δυνατότητας αναερόβιας συγχώνευσης παραπροϊόντων γαλακτοβιομηχανίας με ιλύ από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

Αρχικά παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο το οποίο αφορά την αναερόβια χώνευση, περιλαμβάνοντας τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της μεθόδου. Γίνεται φανερή η διαφορά της σε σχέση με την αναερόβια συγχώνευση περιγράφοντας τα είδη των υποστρωμάτων, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν στη διαδικασία αυτή. Η ανάλυση των βιοχημικών διεργασιών (υδρόλυση, οξεογένεση, οξικογένεση και μεθανογένεση) που πραγματοποιούνται, κάνουν αντιληπτή σε βάθος την αναερόβια επεξεργασία. Έπειτα μέσα από τους παράγοντες (περιβαλλοντικοί, λειτουργικοί) που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση, γίνεται φανερή η σημαντικότητα της ισορροπίας του συστήματος.

Μέσω της διαδικασίας προσδιορισμού βιοχημικού δυναμικού μεθανίου υποστρωμάτων παραθέτονται οι βασικές οδηγίες οι οποίες ακολουθήθηκαν στο πειραματικό μέρος αλλά και η σημασία της χρήσης αυτής της μεθόδου.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την επίτευξη του πειράματος ήταν αρχικά το πρωτόκολλο προσδιορισμού του δυναμικού παραγωγής μεθανίου. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των μετρήσεων φυσικοχημικών παραμέτρων στις οποίες συμπεριλαμβάνονται η μέτρηση του pH, της θερμοκρασίας, της αγωγιμότητας, των ολικών και πτητικών στερεών, του ολικού και διαλυτού COD, της αλκαλικότητας, του ολικού αζώτου, των αμμωνιακών, του ολικού φωσφόρου και των φωσφορικών.

Για το σκοπό της εργασίας, πραγματοποιήθηκαν τρεις πειραματικοί κύκλοι, διάρκειας τριάντα ημερών έκαστος. Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του δυναμικού παραγωγής μεθανίου αποτελείται συνολικά από οκτώ δοχεία. Σε κάθε κύκλο, ένα από τα δοχεία χρησιμοποιείται για δοκιμή ελέγχου σε πρότυπο υπόστρωμα γλυκόζης για την επιβεβαίωση της ορθής απόκρισης του εμβολίου σε τυποποιημένα υποστρώματα. Ως εμβόλιο χρησιμοποιήθηκε αναερόβια ιλύς από μεσόφιλο βιοαντιδραστήρα, το οποίο τροφοδοτείται με μίγμα πρωτοβάθμιας και ενεργού ιλύος (δευτεροβάθμιας). Τόσο το εμβόλιο, όσο και τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν στις τρεις σειρές πειραμάτων προέρχονταν από την ΕΕΛ Ψυττάλειας. Σε αντίθεση με τον πρώτο κύκλο, όπου τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια ιλύς, στον δεύτερο και τρίτο κύκλο ο όξινος ορός χρησιμοποιήθηκε αντί της ενεργούς

λύος. Τέλος, για την ενίσχυση της αναερόβιας χώνευσης στις δοκιμές BMP έγινε προσθήκη ενός ηλεκτροαγωγίμου υλικού του βιοεξανθρακώματος (biochar).

Η απόδοση των αναερόβιων χωνευτών αξιολογήθηκε με βάση την παραγωγή μεθανίου, την καταστροφή των πτητικών στερεών και του ολικού COD, ενώ τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν ήταν η θερμοκρασία, το pH, η αγωγιμότητα, καθώς και η αλκαλικότητα τόσο στην αρχή, όσο και στο τέλος κάθε πειραματικού κύκλου.

Η επεξεργασία των εργαστηριακών αποτελεσμάτων οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ο όξινος ορός γάλακτος είναι ένα παραπροϊόν το οποίο μπορεί να συγχωνευτεί με πρωτοβάθμια λύ για την παραγωγή μεθανίου στο φάσμα αναλογιών που εφαρμόστηκε, παράγοντας ικανοποιητική ποσότητα μεθανίου. Επίσης, όσο ο όξινος ορός γάλακτος αυξάνεται στο μίγμα του υποστρώματος, αναλόγως αυξάνεται και η παραγωγή μεθάνιο, τις πρώτες ημέρες, και αντιστρόφως ανάλογα μειώνεται η συνολική παραγωγή μεθανίου στη διάρκεια των τριάντα ημερών. Τέλος, η χρήση biochar, ενίσχυσε τη συνολική παραγωγή βιοαερίου συγκριτικά με τα δοχεία που δεν περιείχαν biochar.

Abstract

The purpose of this master's thesis, which was carried out at the Laboratory of Sanitary Technology of the National Technical University of Athens, is to investigate the possibility of anaerobic co-digestion of by-products of dairy industry with sludge from sewage treatment plants.

Initially, the theoretical background regarding anaerobic digestion is presented, including the advantages and disadvantages of the method. It becomes clear its difference in relation to anaerobic co-digestion describes the types of substrates, which have the potential to make a difference in this process. The analysis of the biochemical processes (hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis and methanogenesis) they carry out, make the anaerobic treatment perceptible in depth. Then, through the factors (environmental, functional) that affect anaerobic digestion, the importance of the balance of the system becomes apparent.

Through the process of determining the biochemical potential of methane substrates, the basic instructions that were followed in the experimental part and also the importance of using this method are listed.

The methods used to implement the experiment were initially the methane production potential protocol. Then the determination of the measurements of physicochemical parameters in the facilities was carried out, including the measurement of pH, temperature, conductivity, total and volatile solids, total and soluble COD, alkalinity, total nitrogen, ammonia, total phosphorus and phosphates. .

In that sense, experiments were carried out in three experimental periods, each of which lasted approximately thirty days. The Biomethane potential (BMP) system consists of a total of eight containers. In each cycle, one of the containers is used for a control test on a standard glucose substrate to confirm the correct response of the vaccine to standard substrates. Anaerobic sludge from a mesophilic bioreactor, which is fed with a mixture of primary and activated sludge (secondary), was used as inoculum. Both the inoculum and the substrates used in the three series of experiments came from Psittalia. In contrast to the first cycle, where the substrates used were primary and secondary sludge, in the second and third cycles acidic cheese whey (ACW) was used instead of activated sludge. Finally, an electrically conductive material, biochar, was supplemented in the bulk anaerobic liquid to assess its influence on the anaerobic processes.

The performance of the digesters was evaluated based on the production of biogas, the destruction of volatile solids and the destruction of total COD, while the operational characteristics examined were temperature, pH, as well as the alkalinity.

The processing of the laboratory results led to the conclusions that acidic cheese whey is a by-product which can be combined with primary sludge to produce methane under anaerobic conditions. Additionally, as the acidic cheese whey increases in the substrate mixture, the methane production increases accordingly in the first days, however the total methane yield at the end of the experiments is considerably reduced. Finally, biochar supplementation was found to be a promising approach to further enhance the methane yield

1 Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Τη σημερινή εποχή ένα από τα κύρια ζητήματα που απασχολεί την παγκόσμια κοινότητα είναι οι ανάγκες σε ενέργεια που συνεχώς αυξάνονται. Ειδικότερα, η χρήση συμβατικών πηγών ενέργειας έχει οδηγήσει στην εξάντληση των φυσικών πόρων, συνεπώς και σε περιβαλλοντικά προβλήματα. Για το λόγο αυτό, γίνεται η προσπάθεια αντικατάστασής τους με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, με την βιοενεργειακή απόδοση να ξεχωρίζει.

Στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ανήκουν η αιολική, η ηλιακή, η γεωθερμική, η κυματική, παλιρροϊκή και η βιομάζα.

Ως βιομάζα ορίζονται τα φυτικά και δασικά υπολείμματα (καυσόξυλα, άχυρα, πριονίδια, ελαιοπυρήνες, κουκούτσια), τα ζωικά απόβλητα (κοπριά άχρηστα αλιεύματα), τα αστικά απορρίμματα, τα υπολείμματα της βιομηχανίας τροφίμων, της αγροτικής βιομηχανίας και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των αστικών απορριμμάτων. Τα βιοκαύσιμα, τα οποία παρουσιάζουν σημαντικά οφέλη στον περιβαλλοντικό, οικονομικό και κοινωνικό τομέα παράγονται χάρη στη βιομάζα.

Ένα από αυτά είναι το βιοαέριο, καθώς η παραγωγή του πραγματοποιείται από τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης αποβλήτων (αστικά, γεωργικά, βιομηχανικά). Μέσω αυτής της διαδικασίας γίνεται αντιληπτό ότι το οργανικό φορτίο των επεξεργασμένων αποβλήτων θα είναι χαμηλότερο σε σχέση με των ανεπεξέργαστων. Μειώνοντας, λοιπόν, το ρυπαντικό τους φορτίο εξασφαλίζεται η ασφαλή τους διάθεση στον αποδέκτη. Κατά αυτόν τον τρόπο, ένα άλλο πλεονέκτημα των μονάδων είναι πως έχουν τη δυνατότητα να καλύψουν ένα μέρος των ηλεκτρικών και θερμικών ενεργειακών τους απαιτήσεων με τη χρήση του βιοαερίου που παράγουν.

1.2 Αντικείμενο εργασίας

Στη συγκεκριμένη εργασία, εξετάστηκαν τρεις πειραματικοί κύκλοι προσδιορισμού βιοχημικού δυναμικού μεθανίου. Σε κάθε κύκλο χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά υποστρώματα με διαφορετικές αναλογίες ζιλιός και όξινο ορό, ώστε να προσδιορισθεί η βέλτιστη παραγωγή μεθανίου. Η κάθε πειραματική περίοδος είχε διάρκεια 30 ημερών.

Η απόδοση των χωνευτών αξιολογήθηκε με βάση την παραγωγή του βιοαερίου, την καταστροφή των πτητικών στερεών και την καταστροφή του ολικού COD, ενώ παρακολούθησε η παρακολούθηση της σταθερότητας της λειτουργίας τους μέσω της σταθερότητας της θερμοκρασίας και του pH, και της αλκαλικότητας. Επιπλέον, εξετάστηκαν τα χαρακτηριστικά κάθε υποστρώματος, για να προκύψει

όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια στις μετρήσεις και να υπάρχει ολοκληρωμένη άποψη όσο αναφορά τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα.

1.3 Διάρθρωση εργασίας

Η εργασία περιλαμβάνει εκτός από την παρούσα εισαγωγή, άλλα τέσσερα κεφάλαια και τρία παραρτήματα.

Στο Κεφάλαιο 2 της εργασίας παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο και γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με το θέμα της παρούσας εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζεται η αναερόβια χώνευση ως διεργασία, περιγράφοντας τα στάδια και οι παράγοντες οι οποίοι την επηρεάζουν. Επίσης, δίνεται έμφαση στις χώρες που την εφαρμόζουν περισσότερο ή λιγότερο. Ακόμη, αναφέρεται η διαδικασία προσδιορισμού του δυναμικού παραγωγής μεθανίου υποστρωμάτων, καθώς και η σημαντικότητα του βιοαερίου. Στη συνέχεια, αναλύεται η μεθοδολογία η οποία ακολουθήθηκε κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Έπειτα, παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα, τα οποία προέκυψαν από τις μετρήσεις. Τέλος, τονίζονται τα συμπεράσματα που έχουν εξαχθεί και οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1 Εισαγωγή στην αναερόβια επεξεργασία

Η αναερόβια χώνευση είναι μια μέθοδος παραγωγής ανανεώσιμης ενέργειας κατά την οποία πραγματοποιείται η επεξεργασία οργανικών αποβλήτων (Surendra, 2014, Appels, 2011 και Buffiere, 2008). Αποτελεί μια διαδικασία που έχει ευρεία εφαρμογή (De Baere, 2000), καθώς στις μέρες μας λόγω των αυξημένων ενεργειακών αναγκών χρησιμοποιείται ως ενεργειακός πόρος και αποτελεί διέξοδο σε περιβαλλοντικά προβλήματα (Zhang, et al., 2010). Πραγματοποιείται σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου, με στόχο τη βιολογική αποδόμηση των οργανικών αποβλήτων με τη συμμετοχή διαφόρων βακτηρίων (Jatunarachchi, 1999). Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν μεταξύ τους παίζουν σημαντικό ρόλο, καθώς πραγματοποιούν τα τέσσερα στάδια που συνθέτουν τη διαδικασία της αναερόβιας πέψης. Αυτά τα στάδια είναι η υδρόλυση, η οξεογένεση, η οξυγένεση και η μεθανογένεση (Wiley και Inc, 2003).

2.2 Αναερόβια χώνευση και συγχώνευση

Από την αρχαιότητα είχε παρατηρηθεί η ύπαρξη αναερόβιων μικροοργανισμών Leeuwenhoek (1680), όμως για τα δεδομένα της εποχής δεν είχε γίνει κατανοητή η ανακάλυψή αυτή. Ωστόσο, έναν αιώνα αργότερα, παρατηρήθηκε ότι σε ιζήματα από βαλτώδεις περιοχές παράγεται ένα εύφλεκτο αέριο οδηγώντας έτσι την επιστημονική κοινότητα στη μελέτη της βιολογικής παραγωγής του μεθανίου (Volta, 1776). Παρόλα αυτά, η πιστοποίηση των αναερόβιων μικροοργανισμών πραγματοποιήθηκε έπειτα από περίπου 100 χρόνια (Louis Pasteur 1862). Τα πειράματα του Leeuwenhoek έγιναν εκ νέου, ταυτοποιώντας με αυτόν τον τρόπο τον αναερόβιο μικροοργανισμό *Clostridium butyricum* (Beijerinck, 1913). Επιπλέον, η αναερόβια επεξεργασία με την συμπαραγωγή μεθανίου αποτελεί, μέχρι σήμερα, μία μέθοδο κατάλληλη ώστε να σταθεροποιηθεί η λάσπη η οποία παράγεται από τις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας των αστικών αλλά και των βιομηχανικών λυμάτων, καθώς γίνεται η χρήση της και για την επεξεργασία απορριμμάτων (Φουντουλάκης, 2005). Παρακάτω παρουσιάζονται οι βασικές κατηγορίες μικροοργανισμών που συναντώνται σε συστήματα βιολογικής επεξεργασίας (Πίνακας 2.1).

Πίνακας 2.1 Κατηγοριοποίηση μικροοργανισμών ανάλογα με τον δέκτη ηλεκτρονίων που απαιτείται

Μικροοργανισμοί	Ιδιότητα
Αερόβιοι	Χρησιμοποιούν το μοριακό οξυγόνο
Προαιρετικά αναερόβιοι	Χρησιμοποιούν το μοριακό οξυγόνο αλλά μπορούν να ζήσουν με ζυμωτικό μεταβολισμό και σε αναερόβιες συνθήκες
Υποχρεωτικά αναερόβιοι	Δε διαθέτουν την ικανότητα χρήσης του μοριακού οξυγόνου

Μικροοργανισμοί	Ιδιότητα
Αδιάφοροι αναερόβιοι	Μπορούν να επιβιώσουν και σε αερόβιες συνθήκες
Ανθεκτικοί στον αέρα αερόβιοι	Έχουν κάποιο όριο ανοχής στη συγκέντρωση οξυγόνου στο περιβάλλον του
Αυστηρά αναερόβιοι	Πεθαίνουν ακόμα και με ίχνη ελεύθερου οξυγόνου στο περιβάλλον τους

Η αναερόβια χώνευση είναι, για πολλούς λόγους, ιδανική για την επεξεργασία της ιλύος. Έχει αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα έναντι άλλων διαθέσιμων μεθόδων πράγμα που κάνει βέβαιη την αύξηση της χρήσης της στο μέλλον. Η αναερόβια χώνευση επιτυγχάνει σταθεροποιημένη και άοσμη λάσπη με σημαντική μείωση παθογόνων, ιδιαίτερα για βιολογικές λάσπες, όπου η διάσπαση των οργανικών στερεών κυμαίνεται από 40 μέχρι 55% ανάλογα με τα αρχικά χαρακτηριστικά της ιλύος. Επιπλέον σε αυτή, πραγματοποιείται η αποδόμηση φυσικών συστατικών που αποδομούνται δύσκολα (π.χ. λιγνίνη), ακόμη, και ξενοβιοτικών ενώσεων (π.χ. χλωριωμένοι αλιφατικοί υδρογονάνθρακες). Επίσης, αναλόγως των λειτουργικών χαρακτηριστικών της μπορεί να παράγει ένα υγιεινοποιημένο προϊόν, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί στη γεωργία ως εδαφοβελτιωτικό. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής γίνεται χρήση ελάχιστης ενέργειας, κυρίως για λόγους θέρμανσης. Εξίσου σημαντικό να αναφερθεί είναι πως οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί διατηρούνται χωρίς τροφοδοσία για μεγάλο χρονικό διάστημα, χωρίς να μειώνεται σημαντικά η ενεργότητά τους. Τέλος, η αναερόβια χώνευση έχει την ικανότητα να ανακτά ενέργεια με την παραγωγή βιοαερίου, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί μέσω της καύσης του σε μηχανές συμπαραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας.

Καλό θα ήταν, επίσης, να επισημανθεί πως μέσω της αναερόβιας επεξεργασίας παράγεται υδρόθειο το οποίο προκαλεί δυσοσμία και οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία σε τοξικές ενώσεις (de Mees, 2003). Ένα άλλο χαρακτηριστικό αποτελεί η εκκίνηση της διαδικασίας. Το διάστημα για να εκκινήσει η διαδικασία μπορεί να διαρκέσει από 8 έως και 12 εβδομάδες. Η αργή μικροβιακή ανάπτυξη των μεθανογόνων βακτηριδίων έχε ως αποτέλεσμα μεγάλους χρόνους παραμονής. Για το λόγο αυτό και οι βιοαντιδραστήρες θα πρέπει να είναι μεγαλύτεροι, έχοντας οικονομικό αντίκτυπο λόγω της αύξησης του κόστους. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα βασικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης (Πίνακας 2.2).

Πίνακας 2.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αναερόβιας χώνευσης

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Υψηλός βαθμός σταθεροποίησης	Βέλτιστη λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες
Θρεπτικά συστατικά αμετάβλητα	Χαμηλός ρυθμός ανάπτυξης μεθανογόνων μικροοργανισμών
Μηδενική απαίτηση οξυγόνου	Απαίτηση υψηλού χρόνου παραμονής στερεών
Παραγωγή βιοαερίου	Μικρή ανταπόκριση σε εναλλαγές φόρτισης και περιβαλλοντικών συνθηκών

Κάθε χρόνο ολοένα και αυξάνεται ο αριθμός των ερευνών που αφορούν την αναερόβια χώνευση, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο και την αντίληψη των δυνατοτήτων της. Κύριο εμπόδιο αποτελεί η έλλειψη της βασικής κατανόησης της διαδικασίας, η οποία απαιτείται για την εξήγηση και τον έλεγχο των περιστασιακών διαταραχών, που μπορεί να συμβούν, και για την αποτελεσματική επέκταση της μεθόδου στην επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων. Παρά τη χρήση της αναερόβιας επεξεργασίας στο παρόν και στο μέλλον, η μέθοδος δεν εκτιμάται με τον τρόπο τον οποίο της αρμόζει (McCarthy, 1964, Pahl et al., 2007, Gerandi, 2003).

Το αρχικό κόστος κατασκευής είναι μεγάλο, ενώ είναι απαραίτητη και η προσεκτική λειτουργία από έμπειρο προσωπικό. Έτσι, συνήθως, η εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να αποδειχτεί δαπανηρή σε μικρού και μεσαίου μεγέθους εγκαταστάσεις. Σε ό,τι αφορά το λειτουργικό κόστος, η αναερόβια χώνευση έχει μειωμένες ενεργειακές ανάγκες, καθώς δεν απαιτεί αέρα, και περιορίζεται στη μηχανική ανάδευση. Αξιόλογη θερμαντική αξία, έχει το βιοαέριο που αποτελεί το τελικό προϊόν της αναερόβιας χώνευσης και πληρώντας τις κατάλληλες προϋποθέσεις μπορεί να αξιοποιηθεί με σημαντικά πρόσθετα οικονομικά οφέλη. Έτσι, συχνά χρησιμοποιείται για την θέρμανση κτιρίων, την λειτουργία της εγκατάστασης ή την παραγωγή ενέργειας.

Η αναερόβια χώνευση απαιτεί υψηλή θερμοκρασία για την βέλτιστη λειτουργία και άρα θέρμανση που αυξάνει την ενεργειακή κατανάλωση, ενώ έχει χαμηλό ρυθμό ανάπτυξης των μεθανογόνων μικροοργανισμών, εξαιτίας του οποίου, απαιτείται υψηλός χρόνος παραμονής για την έναρξη της διαδικασίας. Αυτός ο χαμηλός ρυθμός περιορίζει επίσης το ρυθμό, που η διαδικασία προσαρμόζεται σε εναλλαγές θερμοκρασίας, φόρτισης ή άλλων περιβαλλοντικών συνθηκών.

Κρίνεται απαραίτητη η πάχυνση της ύλης προτού πραγματοποιηθεί η αναερόβια επεξεργασία. Επιπλέον, τα στραγγίδια που προκύπτουν από την αφυδάτωση έχουν συνήθως υψηλές

συγκεντρώσεις οργανικού και μικροβιακού φορτίου, σε αντίθεση με τη χωνεμένη ιλύ που παράγεται η οποία έχει ικανοποιητικά χαρακτηριστικά αφυδάτωσης.

Οι απαιτήσεις σε θρεπτικά (άζωτο και φώσφορος) είναι μικρές καθώς στις λάσπες διατηρούνται σχεδόν αμετάβλητα και προσλαμβάνονται εύκολα από τα φυτά όταν η χωνεμένη ιλύς χρησιμοποιείται ως λίπασμα (McCarty , 1964, Gerardi , 2003).

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

Προκειμένου το βακτηριακό κύτταρο να αποδώσει αρκετή ενέργεια για ανάπτυξη και συντήρηση της καλλιέργειας χρειάζεται να υποβληθεί σε επεξεργασία μια μεγάλη ποσότητα υποστρώματος (Logan and Visvanathan, 2019). Έτσι, η παραγωγή βακτηρίων είναι πολύ μικρότερη από ό,τι θα συνέβαινε σε αερόβιες συνθήκες με το οξυγόνο ως δέκτη ηλεκτρονίων (Lema et al., 1988).

Η αναερόβια επεξεργασία του σύνθετου οργανικού υλικού περιγράφεται ως μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων με οριζόντιες και παράλληλες αντιδράσεις. Τα στάδια τα οποία χρησιμοποιούνται συχνά είναι τρία ώστε να δείξουν την αλληλουχία της μικροβιολογικής δραστηριότητας που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της χώνευσης. Αυτά τα στάδια περιλαμβάνουν την υδρόλυση, ο σχηματισμός οξέων και η μεθανογένεση. Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης περιέχει διαφορετικές ομάδες μικροοργανισμών. Αυτές οι ομάδες λειτουργούν με μια αλληλουχία, δηλαδή τα προϊόντα της μιας ομάδας χρησιμεύουν ως υπόστρωμα για την επόμενη ομάδα. Για το λόγο αυτό, κάθε ομάδα συνδέεται με τις άλλες σχηματίζοντας μία αλυσίδα, έχοντας ως αδύναμο κρίκο την παραγωγή μεθανίου. Η διαδικασία έχει ως εξής, αρχικά, σύνθετες αδιάλυτες πολυμερείς ενώσεις υφίστανται υδρόλυση. Οι ενώσεις αυτές είναι οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια, τα οποία είναι ουσίες με μεγάλα αδιάλυτα μόρια αποτελούμενα από μικρότερα μόρια ενωμένα μεταξύ τους μέσω χημικών δεσμών. Τα μικρά μεγέθους μόρια είναι 17 διαλυτά και όταν οι χημικοί δεσμοί καταστρέφονται, τότε γίνεται και η διάλυση των μεγαλύτερων μορίων. Έτσι, οι σύνθετες πολυμερείς ουσίες υδρολύονται από εξωκυτταρικά ένζυμα σε διαλυτά προϊόντα μικρότερου μεγέθους, για να μπορούν να εισχωρήσουν διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης στο εσωτερικό του κυττάρου. Στο δεύτερο στάδιο, αυτές οι σχετικά απλές διαλυτές ενώσεις ζυμώνονται ή οξειδώνονται

αναερόβια σε πτητικά λιπαρά οξέα, αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, αέριο υδρογόνο και άλλες οργανικές ενώσεις. Το πιο σημαντικό πτητικό λιπαρό οξύ είναι το οξικό, γιατί χρησιμοποιείται ως βασικό υπόστρωμα στο τρίτο στάδιο. Επίσης, τα υπόλοιπα πτητικά λιπαρά οξέα (ενδιάμεσα προϊόντα) μετατρέπονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

Μερικά από τα οργανικά οξέα, τις αλκοόλες και οι λοιπές οργανικές ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα ως υπόστρωμα στο τρίτο στάδιο και άλλα έμμεσα εάν μετατραπούν σε οξικό οξύ.

Η μετατροπή των μεγάλων διαλυτών οργανικών ενώσεων σε μικρότερες ενώσεις δεν επηρεάζει το οργανικό φορτίο των λυμάτων. Μερικές από τις οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε οργανικά οξέα και αλκοόλες και άλλες ενώσεις σε νέα κύτταρα. Μόνο, με την μετατροπή τους σε μεθάνιο οι οργανικές ενώσεις μειώνονται. Τέλος, στο τρίτο στάδιο παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, είτε από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από το υδρογόνο είτε από το οξικό οξύ, από δύο ομάδες μεθανογόνων μικροοργανισμών. Σε επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζονται εκτενέστερα τα στάδια τα οποία αναφέρθηκαν παραπάνω. Στη μέθοδο της συγχώνευσης χρησιμοποιείται ένα μείγμα υποστρωμάτων για την παραγωγή βιοαερίου, η οποία είναι αποτελεσματικότερη, καθώς οι τιμές της παρουσιάζουν αύξηση σε σχέση με τη χρήση ενός μόνο αποβλήτου ως εισερχόμενο υλικό (Aichinger, 2015, Khoufi, 2015, Liu, 2016 και Xie, 2017). Επιπλέον, παρατηρήθηκε πως η απόδοση που αναμένεται από τη στοιχειομετρία, σε πρακτικό επίπεδο διαφέρει, αφού η παραγωγή βιοαερίου είναι αυξημένη σε μεγάλο βαθμό. Σε αυτή την ανατροπή της αποικοδόμησης των οργανικών αποβλήτων, σημαντικό ρόλο παίζει το εισερχόμενο υλικό, το οποίο ήταν ένα μείγμα υποστρωμάτων (Astals, 2014, Xie, 2016). Τέλος, γίνεται φανερό πως η αναερόβια συγχώνευση (Anaerobic co-digestion, AcoD) οργανικών αποβλήτων, συμβάλει στη μείωση των ΧΥΤΑ (Sawatdeenaruna, 2015) και η ισορροπία των θρεπτικών σχηματίζεται λόγω της αναερόβιας συγχώνευσης, ώστε να αποδίδει αυξημένες ποσότητες βιοαερίου (Long, 2012).

2.2.1 Υποστρώματα αναερόβιας συγχώνευσης

Η αναερόβια συγχώνευση μπορεί να εφαρμοστεί χρησιμοποιώντας ως συν-υποστρώματα οργανικά απόβλητα από διάφορες πηγές, όπως τα αστικά, γεωργικά, βιομηχανικά, δίνοντας λύση σε οικονομικές περιβαλλοντικές αλλά και κοινωνικές ανησυχίες (Berlian, 2013 και Prazeres, 2012). Τα απόβλητα αυτά προκαλούν σοβαρά προβλήματα εξαιτίας του όγκου που καταλαμβάνουν και μέσω αναερόβιας επεξεργασίας δίνεται ακόμη μία απάντηση σε ένα μείζον ζήτημα της ολοένα και αυξανόμενης παραγωγής αποβλήτων (Γεωργόπουλος, 2000).

Σε κάθε γεωργική δραστηριότητα (γεωργία ή κηπουρική) τα απόβλητα που προκύπτουν ονομάζονται αγροτοβιομηχανικά (Environmental Agency UK, 2012). Επιπλέον, οι βιομηχανίες επεξεργασίας

αγροτικών προϊόντων παράγουν και αυτές τέτοιου είδους απόβλητα (Roopam, 2009). Ωστόσο, μεγάλα ποσά βιοενέργειας είναι δυνατό να παραχθούν από αυτά, μειώνοντας έτσι σε σημαντικό βαθμό όσα θα κατέληγαν σε ΧΥΤΑ. Αυτό έχει θετικό αντίκτυπο σε περιβάλλον, οικονομία και κοινωνία (Hubenov, et al., 2015). Τα απόβλητα αυτά, διαφέρουν ως προς το οργανικό τους φορτίο και εξαρτάται από την πρώτη ύλη η οποία θα χρησιμοποιηθεί και το είδος του παραγόμενου προϊόντος. Τα απόβλητα με το υψηλότερο οργανικό φορτίο είναι αυτά των ελαιοτριβείων και των τυροκομείων, τα οποία δεν αξιοποιούνται και αποτελούν μείζον ζήτημα καθώς υπάρχει πληθώρα τέτοιων μονάδων στη χώρα μας.

Επιπλέον, αστικά απόβλητα ονομάζονται τα απορρίμματα τα οποία προέρχονται από οικιακές αλλά και δημόσιες δραστηριότητες του ανθρώπου. Σε ένα έτος ο άνθρωπος παράγει περίπου 260 έως 725 kg από αυτά. Τα χαρακτηριστικά τους διαφέρουν ανάλογα με την τοποθεσία και το χρόνο. Αυτές οι δύο συνιστώσες εξαρτώνται από τη ζήτηση των αγαθών, καθώς κάτι τέτοιο επηρεάζει την παραγωγή αποβλήτων άμεσα. Επομένως, οι ανάγκες του ανθρώπου σε σχέση με την περιοχή και το χρονικό διάστημα.

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα τύπων βιομάζας ως υπόστρωμα (πρώτη ύλη) για την παραγωγή βιοαερίου από την Αναερόβια Χώνευση.

Οι πιο κοινές κατηγορίες πρώτης ύλης που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του βιοαερίου στην Ευρώπη παρατίθενται παρακάτω:

- Ζωικά περιττώματα και πολτοί
- Γεωργικά υπολείμματα και υποπροϊόντα
- Οργανικά απόβλητα που μπορούν να υποστούν χώνευση από τρόφιμα και αγροτοβιομηχανίες (φυτικής και ζωικής προέλευσης)
- Το οργανικό μέρος των αστικών αποβλήτων και των αποβλήτων από τις επιχειρήσεις εστίασης (φυτικής και ζωικής προέλευσης)
- Λυματολάσπη
- Ειδικές ενεργειακές καλλιέργειες (π.χ. αραβόσιτος, μίσχανθος, σόργο, τριφύλλι)

2.2.1.1 Πρωτοβάθμια ιλύς

Η πρωτοβάθμια ιλύς προέρχεται από την πρωτοβάθμια καθίζηση των λυμάτων και λαμβάνεται από τον πυθμένα της πρωτοβάθμιας δεξαμενής καθίζησης. Ο σχεδιασμός και η λειτουργία της μονάδας καθορίζουν τα χαρακτηριστικά της ιλύος, η οποία αποτελείται από καθιζάνοντα στερεά των λυμάτων και αφυδατώνονται εύκολα λόγω της υφής τους. Ο χειρισμός της είναι εύκολος και η συμπίκνωσή της στις πρωτοβάθμιες δεξαμενές καθίζησης είναι ικανοποιητική. Η συγκέντρωση των αιωρούμενων

στερεών στα τροφοδοτούμενα λύματα καθορίζει και την ποσότητα της πρωτοβάθμιας ιλύς που θα προκύψει.

Το πρώτο στάδιο καθαρισμού των λυμάτων περιλαμβάνει ακόλουθες μηχανικές διεργασίες:

- Εσχαρίσματα σε αυτές απομακρύνονται α φερτά υλικά. Οι εσχάρες είναι διατάξεις παράλληλων μεταλλικών ράβδων με διάκενα των οποίων η διάμετρος, ανάλογα με το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλει από 5 έως 150mm. Ο καθαρισμός τους πραγματοποιείται μηχανικά ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Επιπλέον, η κατακράτηση ογκωδών σωματιδίων πραγματοποιείται και με περιστρεφόμενά κόσκινα. Όσα στερεά έχουν αφαιρεθεί από τα λύματα με τις παραπάνω διαδικασίες είτε θάβονται είτε αλέθονται και γίνεται η προσθήκη τους στα λύματα εκ νέου.
- Αμμοσυλλέκτες Σε αυτούς συγκρατούνται υλικά με μεγάλο ειδικό βάρος και αποτελούνται από δεξαμενές καθίζησης συνεχούς ροής (κανάλια καθίζησης). Στον πυθμένα τους συγκεντρώνεται ένα ίζημα το οποίο ξηραίνεται και στη συνέχεια προστίθεται στα στερεά υπολείμματα ή διατίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής.
- Λιποσυλλέκτες συγκρατούν υλικά με μικρό μοριακό βάρος όπως τ λίπη και τα έλαια που περιέχονται στα λύματα. Έπειτα αυτά καίγονται ή θάβονται σε χώρους υγειονομικής ταφής.
- Δεξαμενές ομογενοποίησης με αυτή τη διαδικασία πραγματοποιείται η ομογενοποίηση των λυμάτων ώστε να προστεθούν στις δεξαμενές καθίζησης και στις βιολογικές μονάδες καθαρισμού. Το στάδιο αυτό αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση ώστε να επιτευχθεί η προσθήκη τους.
- Δεξαμενές καθίζησης σε αυτές εισέρχονται τα λύματα αφού ομογενοποιηθούν έχοντας σταθερή ταχύτητα και κατά τη διάρκεια της διέλευσης τους από αυτές μειώνεται σε μεγάλο βαθμό. Έτσι με αυτόν τον τρόπο τα βαριά αιωρούμενα σωματίδια κατακάθονται στον πυθμένα. Οι τύποι των δεξαμενών αυτών είναι τρεις και διακρίνονται βάσει του σχήματος και τον τύπο ροής των αποβλήτων. Είναι η ορθογώνια δεξαμενή καθίζησης με οριζόντια ροή, η κυκλική δεξαμενή καθίζησης με ακτινωτή ροή και η κωνική δεξαμενή με πλάγιας κατεύθυνσης ροή. Το ίζημά τους έχει υψηλό οργανικό φορτίο απομακρύνοντάς το μηχανικά (σάρωση σε τακτά χρονικά διαστήματα). Από τη σύστασή της εξαρτάται και η μέθοδος περαιτέρω κατεργασίας της ιλύος η οποία θα πραγματοποιηθεί (Τσώνης,2004).

2.2.1.2 Δευτεροβάθμια ιλύς

Η παραγωγή της δευτεροβάθμιας ιλύς γίνεται με τη βοήθεια ειδικών αποσυνθετικών μικροοργανισμών οι οποίοι διασπούν το οργανικό υλικό των λυμάτων που έχει απομείνει μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία. Ο μεταβολισμός και η ταχύτητα ανάπτυξης των μικροοργανισμών οι

οποίοι βρίσκονται στη δευτεροβάθμια ιλύ, καθορίζουν την ποσότητα και τα χαρακτηριστικά της. Η βιολογική ιλύς που παράγεται σε ΕΕΛ που διαθέτουν σύστημα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, είναι πιο “καθαρή” . Αυτό συμβαίνει επειδή οι διαλυτές και μη διαλυτές οργανικές ενώσεις έχουν καταναλωθεί από τα βακτήρια που περιέχονται στα απόβλητα. Ωστόσο, τα στερεά τα οποία δεν απομακρύνθηκαν στο πρώτο στάδιο καθαρισμού των λυμάτων, περιέχονται στη βιολογική ιλύ. Το είδος, ο τρόπος λειτουργίας της προκαταρτικής και της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας επηρεάζουν τον όγκο και τη συγκέντρωση της παραγόμενης ιλύος. Αν, όμως, η ΕΕΛ δε συμπεριλαμβάνει την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, τότε στη βιολογική ιλύ θα υπάρχουν φερτά υλικά.

Ο χειρισμός της δευτεροβάθμιας ιλύος είναι δυσκολότερος σε σχέση με την πρωτοβάθμια, λόγω των ελαφρών βιοκροκίδων που εμπεριέχονται σε αυτή. Για το λόγο αυτό, η αφυδάτωση και η πάχυνσή της δεν είναι εύκολες διαδικασίες, όσο αναφορά την βιολογική ιλύ (Turonskiy και Mathai, 2006). Ο Πίνακας 2.3) περιέχει τα βασικά τυπικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ιλύων που παράγονται σε μια μονάδα βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων.

Πίνακας 2.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ιλύων βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων

Χαρακτηριστικά ιλύος	Μονάδα μέτρησης	Πρωτοβάθμια ιλύς	Δευτεροβάθμια ιλύς	Μικτή ιλύς	Χωνεμένη ιλύς
DS (ξηρή ουσία)	Kg/m ³	12	7	10	30
VS (πτητική ουσία)	%DS	65	77	72	50
pH	%VS	6	7	6,5	7
C	%VS	51,5	53	51	49
	%VS	7	6,7	7,4	7,7
O	%VS	35,5	33	33	35
N	%VS	4,5	6,3	7,1	6,2
C/N		11,4	8,7	7,2	7,9
pH	%DS	2	2	2	2
Cl	%DS	0,8	0,8	0,8	0,8
K	%DS	0,3	0,3	0,3	0,3
Al	%DS	0,2	0,2	0,2	0,2
Ca	%DS	10	10	10	10
Fe	%DS	2	2	2	2
Mg	%DS	0,6	0,6	0,6	0,6

Χαρακτηριστικά ύλος	Μονάδα μέτρησης	Πρωτοβάθμια ύλος	Δευτεροβάθμια ύλος	Μικτή ύλος	Χωνεμένη ύλος
Λίπη	%DS	18	10	14	10
πρωτεΐνες	%DS	24	34	30	18
Θερμική ισχύς	kWh/t DS	4200	4800	4600	3000

2.2.1.3 Όξινος ορός γάλακτος

Ο ορός γάλακτος ή αλλιώς τυρόγαλο, εξαιτίας του υψηλού οργανικού φορτίου, δε γίνεται η διάθεση του, χωρίς επεξεργασία, σε υδροφόρους ορίζοντες και στο έδαφος. Γενικότερα, όσο αναφορά την επεξεργασία του, ενδείκνυται βιολογικοί μέθοδοι όπως αυτή της αναερόβιας χώνευσης, καθώς είναι πιο οικονομική, έχει υψηλά επίπεδα ενεργειακής απόδοσης και είναι απλή διαδικασία (Ergüder, et al., 2001 και Gavala, et al., 1999), σε αντίθεση με τις φυσικοχημικές μεθόδους που είναι κοστοβόρες και δε γίνεται ικανοποιητική απομάκρυνση του διαλυτού COD (Vidal, et al., 2000).

Στην παραγωγή του τυριού η καζεΐνη απομακρύνεται από το γάλα και απομένει ένα υγρό, το οποίο είναι το τυρόγαλο (Smithers, 2008 και Zadow, 1994). Αυτό αποτελεί το 85%-95% τον όγκο του γάλακτος, συγκρατώντας το 55% των θρεπτικών συστατικών. Τα περισσότερα των οποίων είναι λακτόζη, διαλυτές πρωτεΐνες, λιπίδια, μεταλλικά άλατα και το 93% είναι νερό (Mishra, et al., 2000 και Farizoglu, et al., 2004). Η λακτόζη μπορεί να λειτουργήσει ως υπόστρωμα της ζύμωσης και να παραχθεί αιθανόλη (Zafar, et al., 2005), υδρογόνο (Davila-Vazquez, et al., 2009), ή βιοαέριο με αναερόβια χώνευση (Dareioti, et al., 2009, Siso, 1996; Audic, 2003; Yang, 1995, Zadow, 1984; Pesta, 2007). Εξαιτίας της παραγωγικής διαδικασίας και της πήξης της καζεΐνης προκύπτουν 2 κατηγορίες CW: ο όξινος ορός και στη διατροφή λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε άλατα αλλά και της όξινης γεύσης του η χρήση του είναι περιορισμένη (Mawson, 1994, Siso, 1996, Rajeshwari, et al., 2000). Οι δύο αυτοί τύποι CW διαφέρουν ως προς την περιεκτικότητα σε μεταλλικά στοιχεία, την οξύτητα και τη σύνθεση του κλάσματος (Panesar, et al., 2007). Βάσει της ποιότητας και το είδος του γάλακτος διαμορφώνεται και το χρώμα του ανήκει συνήθως στις αποχρώσεις του κίτρινου και του πράσινου. Από τους παραπάνω παράγοντες εξαρτάται επίσης και η σύνθεση του όξινου ορού γάλακτος.

Τα γαλακτοκομικά και τυροκομικά προϊόντα, ολοένα και αυξάνονται, πράγμα που σηματοδοτεί την ανάλογη παραγωγή όξινου ορού γάλακτος. Σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα αποτελεί το γεγονός ότι το μισό της συνολικής παραγωγής του ορού διατίθεται ανεπεξεργαστο στο περιβάλλον συμβάλλοντας στη ρύπανσή του και στην αλόγιστη απώλεια πόρων.

Η διάθεση του όξινου ορού γάλακτος σε υδάτινους αποδέκτες και στο έδαφος οδηγεί σε σοβαρές επιπτώσεις για το περιβάλλον. Ειδικότερα, τέτοια παραδείγματα είναι το φαινόμενο του

ευτροφισμού, η μεταβολή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του εδάφους, η μειωμένη απόδοση των καλλιεργειών και η ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα. Ωστόσο, άλλη μέθοδος είναι η αερόβια επεξεργασία, η οποία αποτελεί μία ακριβή εναλλακτική, λόγω της μηχανικής παροχής οξυγόνου (αερισμός). Καθώς γίνεται ανάδευση, με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας αναπτύσσονται άγνη χρησιμοποιώντας τα αποδομούμενα προϊόντα των βιολογικών αποβλήτων (Saddoud, et al., 2007).

2.3 Βιοχημικές διεργασίες αναερόβιας χώνευσης

2.3.1 Υδρόλυση

Είναι το πρώτο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, στο οποίο γίνεται ο μετασχηματισμός αδιάλυτων οργανικών ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους (υδατάνθρακες, λιπίδια, πρωτεΐνες) σε διαλυτά οργανικά υλικά χαμηλού μοριακού βάρους (σάκχαρα, λιπαρά οξέα, αμινοξέα). Τα βακτήρια υδρογόνου παίζουν σημαντικό ρόλο καθώς εκκρίνουν ένζυμα που επιτυγχάνουν αυτή τη μετατροπή (Kumar και Sharma, 2017). Έτσι, οι διαλυτές ενώσεις χρησιμοποιούνται ως πηγή ενέργειας και το C από τα κύτταρα (Merlin, et al., 2014). Είναι σημαντικό, όμως να σημειωθεί, πως η υδρολυτική φάση είναι σχετικά αργή και αποτελεί ένα περιοριστικό βήμα και ένα μειονέκτημα στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης των αποβλήτων (Lettinga et al., 1999).

2.3.2 Οξεογένεση

Στο δεύτερο στάδιο, οι οξεογόνοι μικροοργανισμοί αποικοδομούν τα προϊόντα της υδρολυτικής φάσης και παράγουν ενδιάμεσα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), διοξείδιο του άνθρακα, αέριο H και αλκοόλες (Ziemiński, 2012).

Το πιο σημαντικό από τα παραγόμενα οργανικά οξέα είναι το οξικό οξύ, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας σαν υπόστρωμα από τα μεθανιογόνα βακτήρια (Nayono, 2010). Ωστόσο, μεταξύ των προϊόντων της οξεογένεσης διακρίνονται η αμμωνία και το υδρόθειο, τα οποία προσδίδουν μια έντονη δυσάρεστη οσμή σε αυτή τη φάση της διαδικασίας (Ziemiński και Frac, 2012). Η οξεογένεση είναι συνήθως η ταχύτερη αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την αναερόβια αποδόμηση υγρής φάσης (Mosey και Fernandes, 1989). Η συγκέντρωση των λιπαρών οξέων εντός του χωνευτή αποτελεί ένα σημαντικό δείκτη της ορθής λειτουργίας του συστήματος. Υψηλές συγκεντρώσεις των οξέων αυτών δύναται να προκαλέσουν πτώση του pH και αναστολή της βιολογικής δραστηριότητας των μεθανιογόνων μικροοργανισμών.

2.3.3 Οξικογένεση

Στο τρίτο στάδιο, τα οξινογόνα βακτήρια χρησιμοποιούν τα προϊόντα της οξεογένεσης ως υπόστρωμα, δηλαδή λαμβάνει χώρα αναερόβια οξειδωση (Aslanzadeh, 2014 και Parawira, 2004). Ως εκ τούτου, τα VFAs και άλλα ενδιάμεσα προϊόντα οξειδώνονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα (Hansen και Cheong, 2013).

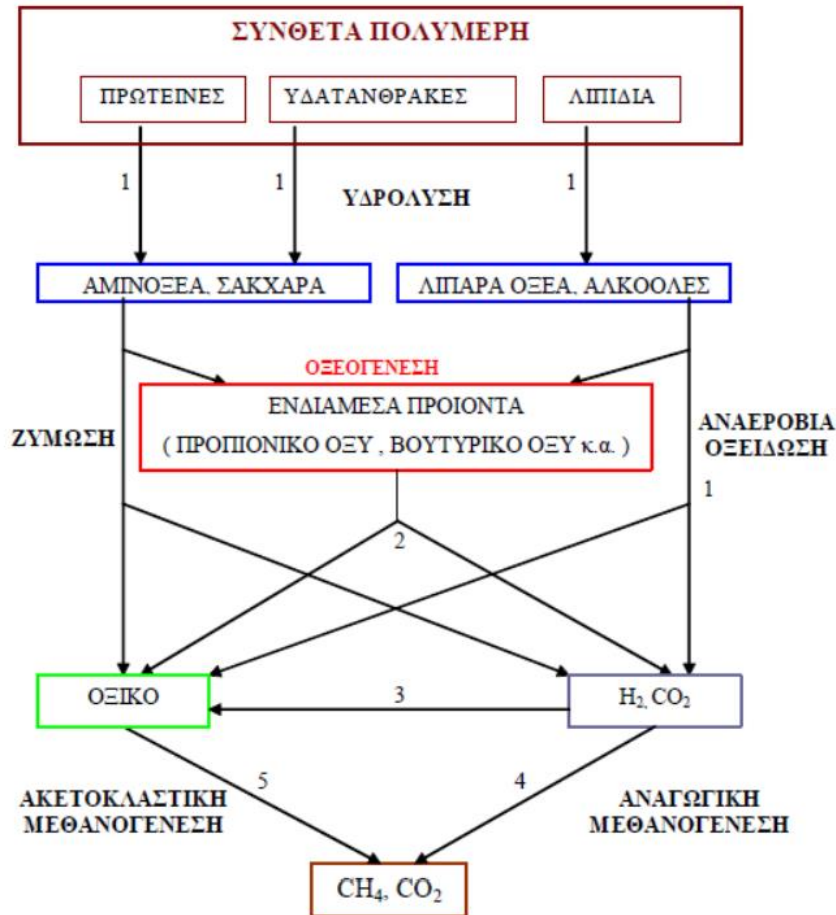
Αξίζει να σημειωθεί, ότι κάτω από υψηλή μερική πίεση υδρογόνου, οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί παρεμποδίζονται και αδυνατούν να μετατρέψουν τα πτητικά λιπαρά οξέα, με αποτέλεσμα τη μείωση στο σχηματισμό οξικού οξέος και την εκτροπή της διεργασίας (Bjornsson, 2001). Η οξικογένεση, γενικώς, είναι μία φάση που απεικονίζει την αποδοτικότητα της παραγωγής βιοαερίου, καθώς περίπου το 70% του μεθανίου εμφανίζεται στη διαδικασία μείωσης των οξικών ενώσεων (Zieminski και Frac, 2012)

2.3.4 Μεθανογένεση

Στην τελευταία φάση, τα μεθανογόνα βακτήρια καταναλώνουν οξικό οξύ, υπό αυστηρά αναερόβιες συνθήκες και παράγουν CH₄ και CO₂ (Aslanzadeh , 2014). Λόγω της ευαισθησίας αυτών των βακτηρίων στη συγκέντρωση O₂, αυτό το στάδιο θεωρείται ένα από τα πιο ευαίσθητα στην αναστολή. Αν, λοιπόν, αυξηθεί η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων, τότε το pH θα μειωθεί, ενώ θα πρέπει να διατηρηθεί σε τιμές 7-8 (Lastella, 2002).

Σημαντική αναφορά αποτελεί, ότι περίπου το 70% του μεθανίου παράγεται από βακτήρια που καταναλώνουν οξικό οξύ. Το υπόλοιπο 30% παράγεται από βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο σε συνδυασμό με διοξείδιο του άνθρακα. Στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης τον βραδύτερο ρυθμό ανάπτυξης από όλους τους αναερόβιους μικροοργανισμούς παρουσιάζουν οι μεθανογόνοι, δηλαδή το 20% του ρυθμού ανάπτυξης των οξογόνων βακτηρίων. Οι μεθανογόνοι είναι αποκλειστικά αναερόβιοι και πολύ ευαίσθητοι τόσο στην παρουσία οξυγόνου, όσο και στις μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών.

Οι μικροοργανισμοί οι οποίοι συμμετέχουν στη διαδικασία της αναερόβια χώνευσης, είναι φανερό, πως ποικίλουν. Για το λόγο αυτό, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους δύναται να είναι συνεργατικές ή ανταγωνιστικές. Συνεπώς, η όλη διεργασία εξαρτάται από την αρμονική συνύπαρξη των διάφορων ομάδων μικροοργανισμών, καθώς καμία από τις ομάδες αυτές δε μπορεί να λειτουργήσει μόνη της (Γιδαράκος, 2008). Παρακάτω απεικονίζονται τα στάδια που εμπεριέχονται στην αναερόβια χώνευση για την παραγωγή CH₄ και CO₂ (Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1 Στάδια αναερόβιας χώνευσης για τη μετατροπή του οργανικού κλάσματος σε CH_4 και CO_2 , Πηγή: Ahring, 2003

2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια επεξεργασία

Ορισμένες κρίσιμες παράμετροι επιδρούν στην παραγωγή μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση. Αυτό συμβαίνει διότι λαμβάνει χώρα μία σειρά διεργασιών από διαφορετικούς οργανισμούς έχοντας διαφορετικά χαρακτηριστικά μεταξύ τους, όμως παρόλα αυτά να συνυπάρχουν άλλοτε αρμονικά είτε ανταγωνιστικά. Κάτι τέτοιο, λοιπόν, καθιστά σημαντική την ισορροπία του συστήματος, επομένως και τις συνθήκες στις οποίες λειτουργεί. Επομένως, οποιαδήποτε αλλαγή (από αυτές που θα αναφερθούν στη συνέχεια) μπορεί να επιφέρει τη μείωση της αποδοτικότητας της αναερόβιας επεξεργασίας, ακόμη και τον τερματισμό της. Παρακάτω παρατίθενται οι κύριοι παράγοντες, οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να επηρεάσουν τα αναερόβια συστήματα.

2.4.1 Περιβαλλοντικοί

Θερμοκρασία

Σημαντική παράμετρος για τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης είναι η θερμοκρασία, η οποία επηρεάζει τους μικροοργανισμούς. Τα εύρη θερμοκρασίας είναι τα εξής: η ψυχρόφιλη με βέλτιστη θερμοκρασία $25^{\circ}C$, η μεσόφιλη με $35^{\circ}C$ και η θερμόφιλη με $55^{\circ}C$ (Kwietniewska, 2014). Στο μεσόφιλο και θερμόφιλο φάσμα, οι μικροοργανισμοί λειτουργούν και επιβιώνουν καλύτερα. Με την αύξηση

της θερμοκρασίας, όμως, γίνεται δύσκολος ο έλεγχός της και οι ενεργειακές απαιτήσεις αυξάνονται για να διατηρηθεί σταθερή (Kwietniewska, 2014, Divya, 2015). Οι φάσεις της υδρόλυσης και της οξειδωτικής δεν επηρεάζονται από τη θερμοκρασία, αφού υπάρχουν αρκετοί εξειδικευμένοι μικροοργανισμοί, σε αντίθεση με την ακετογένεση και τη μεθανογένεση που δεν έχουν τόσους εξειδικευμένους μικροοργανισμούς (Parawira, 2004). Αυτό συμβαίνει και στη θερμοφιλή φάση, δηλαδή υπάρχουν λιγότεροι εξειδικευμένοι μικροοργανισμοί από τους μεσόφιλους (Appels, 2008). Παρατηρείται επίσης ότι τα θερμοφιλή βακτήρια έχουν την ικανότητα να επιβιώνουν σε μεσόφιλα εύρη, σε αντίθεση με τα μεσόφιλα βακτήρια που δεν έχουν τέτοιο μηχανισμό. Το μειονέκτημα των θερμοφίλων μικροοργανισμών σε μεσόφιλη θερμοκρασία είναι ο αργός ρυθμός ανάπτυξής τους (Jarvis, 2010).

Ένας μεγάλος αριθμός εγκαταστάσεων παραγωγής βιοαερίου λειτουργούν κατά βάση σε θερμοφιλείς θερμοκρασίες διεργασίας. Εξετάζοντας, επομένως, τα προτερήματα της θερμοφιλής έναντι στη μεσόφιλη και τη ψυχρόφιλη διεργασία προκύπτει πως παρουσιάζει (Angelidaki, 2002):

- Αποτελεσματική καταστροφή των παθογόνων οργανισμών.
- Υψηλότερο ποσοστό αύξησης μεθανογενών βακτηριδίων σε υψηλότερες θερμοκρασίες.
- Μειωμένοι χρόνοι παραμονής.
- Βελτιωμένη ικανότητα χώνευσης.
- Καλύτερη αποσύνθεση των στερεών υποστρωμάτων και καλύτερη χρήση τους.
- Καλύτερη δυνατότητα διαχωρισμού υγρών και στερεών αποβλήτων.

Παράλληλα, τα μειονεκτήματα της θερμοφιλής διεργασίας:

- Μεγάλος βαθμός αστάθειας.
- Η υψηλή θερμοκρασία απαιτεί και αυξημένη ζήτηση ενέργειας.
- Υψηλότερος κίνδυνος παρεμπόδισης της αμμωνίας (Η θερμοκρασία λειτουργίας επηρεάζει την τοξικότητα της αμμωνίας και με την αύξηση της αυξάνεται και η τοξικότητα).

Αλκαλικότητα

Είναι μια άλλη σημαντική παράμετρος του αναερόβιου αντιδραστήρα και υποδεικνύει το μέτρο της ρυθμιστικής ικανότητας του διαλύματος (Parawira, 2004). Το σύστημα είναι ασφαλές όταν η τιμή της αλκαλικότητας είναι υψηλή, ενώ αν είναι χαμηλή υπάρχουν έντονες διακυμάνσεις στις τιμές του pH, επηρεάζοντας αρνητικά τη βιολογική δραστηριότητα, οδηγώντας στην αναστολή της λειτουργίας του (Karthikeyan και Visvanathan, 2012).

pH

Σημαντικός παράγοντας είναι το pH, προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη ανάπτυξη των διαφόρων μικροβιακών ομάδων αντιδράσεων, καθώς είναι πολύ ευαίσθητα σε απότομες αλλαγές του. Το εύρος του pH που είναι κατάλληλο για την επιτυχή ολοκλήρωση της διαδικασίας είναι 6,8 - 7,4 (Mao, et al., 2015). Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί κατά την αναερόβια χώνευση λόγω της ευαισθησίας τους στις διακυμάνσεις, η ιδανική τιμή pH είναι 7. Για τους οξεογόνους μικροοργανισμούς το pH κυμαίνεται από 4,0-8,5, αλλά για υδρόλυση και οξεογένεση η κατάλληλη τιμή pH είναι 5,5-6,5 (Kwietniewska, 2014 και Kallistova, 2014). Το pH καθορίζει εάν ορισμένοι χωνευτές θα έχουν δύο φάσεις, την οξεογένεση και τη μεθανογένεση (Kwietniewska, 2014 και Arslan, 2015). Εξαρτάται από το pH εάν το περιβάλλον για τους μικροοργανισμούς είναι ιδανικό και ασφαλές (Benlin, 2015 και Souza 2013).

Ωστόσο, το σύστημα αναερόβιας χώνευσης ρυθμίζεται μόνο του ως ένα βαθμό. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παράγονται οργανικά λιπαρά οξέα (VFA) και αμμωνία είτε από τη διάσπαση των πρωτεϊνών. Σε ομαλές συνθήκες, όταν δηλαδή η αλκαλικότητα είναι σε υψηλά επίπεδα, το σύστημα μπορεί και αυτορυθμίζεται από τα ανθρακικά ανιόντα (HCO_3^-) τα οποία παράγονται και από την κατανάλωση των παραγόμενων οξέων από τα οξικογόνα και μεθανογόνα βακτήρια, όμως, όταν η αλκαλικότητα είναι χαμηλή το σύστημα απορυθμίζεται και η παραγωγή μεθανίου παρεμποδίζεται ή και διακόπτεται (McCarty, 2001).

Για το λόγο αυτό, το εύρος τιμών της αλκαλικότητας κυμαίνεται από 2000 μέχρι 4000 mg CaCO_3/L για τη σωστή λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης. Αύξηση αλκαλικότητας συνεπάγεται πιθανή αύξηση pH (Nsair et al, 2020; Walter, 1999).

Πτητικά λιπαρά οξέα

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids, VFAs) είναι ενδιάμεσες ενώσεις, οι οποίες παράγονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της οξεογένεσης. Πρόκειται για μικρής αλυσίδας μονοκαρβοξυλικές ενώσεις, που αποτελούνται από δύο έως έξι άτομα άνθρακα. Τα κυριότερα που συναντώνται είναι το οξικό, το προπιονικό, το βουτυρικό και ισοβουτυρικό, το βαλερικό και ισοβαλερικό οξύ (Σιούλας et al, 2008).

Η ισορροπία της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται από τη συσσώρευση των πτητικών λιπαρών οξέων στο χωνευτήρα, και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε πτώση της τιμής του pH. Ωστόσο, η συσσώρευση VFAs δεν εκφράζεται πάντοτε από τη μείωση του pH. Για παράδειγμα, κάποιοι τύποι βιομάζας παρουσιάζουν υψηλές τιμές αλκαλικότητας (όπως η ζωική κοπριά), γεγονός που απαιτεί

μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης των VFA προκειμένου το pH να μειωθεί αισθητά. Σε αυτό το σημείο, όμως, η συγκέντρωση θα είναι τόσο υψηλή ώστε η ΑΧ θα έχει ήδη παρεμποδιστεί αρκετά.

Αν η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων είναι μεγαλύτερη από 2000 ppm τότε αυτά θεωρούνται τοξικά. Παρόλα αυτά σύμφωνα με ορισμένες έρευνες, αν η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων φθάσει 6000 ppm, θεωρείται ανεκτική και χωρίς να έχει αρνητικές επιπτώσεις στην παραγωγή μεθανίου, δεδομένου ότι το pH είναι στη βέλτιστή του τιμή. Συγκεκριμένα, η δράση των πτητικών λιπαρών οξέων αναστέλλεται σε τιμές pH που κυμαίνονται από 6 έως 7.5. Επιπλέον, το προπιονικό οξύ σε συγκέντρωση 6000 ppm παρεμποδίζει τα οξικογενή βακτήρια (Βλυσίδης et al, 2016; Σιούλας et al, 2008; Luque et al, 2011).

Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι δύο χωνευτές με ίδια συγκέντρωση VFA είναι δυνατόν να παρουσιάζουν τελείως διαφορετική συμπεριφορά και αυτό, επειδή, αυτή η συγκέντρωση μπορεί να είναι βέλτιστη για τον ένα χωνευτή και ανασταλτική για τον άλλον. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στα διάφορα είδη των μικροοργανισμών που μπορεί να περιέχονται σε μια δεξαμενή χώνευσης και για το λόγο αυτό, για τη συγκέντρωση των VFA δεν μπορεί να προσδιορισθεί κάποιο βέλτιστο εύρος θεωρητικά.(Σιούλας, 2010)

Θρεπτικά συστατικά

Τα θρεπτικά συστατικά παρέχουν σταθερότητα στους μικροοργανισμούς, που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση και ταξινομούνται σε μικροθρεπτικά και μακροθρεπτικά συστατικά. Μακροθρεπτικά συστατικά είναι ο άνθρακας, το άζωτο, ο φώσφορος και το θείο. Μικροθρεπτικά συστατικά ή ιχνοστοιχεία είναι ο σίδηρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο, το σελήνιο, το μολυβδαίνιο και το βολφραμίο (Σιούλας et al, 2008;Nsair et al, 2020).

Τα μακροθρεπτικά είναι απαραίτητα συστατικά για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, με αναλογία C:N: P: S =600:15:5:1 κατάλληλη για την επίτευξη μιας βιώσιμης διεργασίας. Συγκεκριμένα, ο άνθρακας συμβάλλει στο σχηματισμό της δομής των κυττάρων, το άζωτο στη βιοσύνθεση των πρωτεϊνών, το θείο στην ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών και ο φώσφορος στη δημιουργία ενεργειακών φορέων στο μεταβλισμό. Αύξηση της αναλογίας C:N οδηγεί σε ταχεία κατανάλωση αζώτου πριν από τη χώνευση του άνθρακα και μείωση απόδοσης μεθανίου. Η μείωση της αναλογίας C:N οδηγεί σε αναστολή των μικροοργανισμών, έχοντας ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση αμμωνίας. η ιδανική αναλογία C:N για την παραγωγή μεθανίου κάτω από αναερόβιες συνθήκες είναι περίπου 50:1 και N:P 7:1. Σε αντίθεση με τις χαμηλές αναλογίες C:N οι οποίες είναι κατάλληλες για σύνθεση υδρογόνου και VFAs. Τα απόβλητα φρούτων εμφανίζουν υψηλότερη αναλογία C:N (>20:1) από τα προϊόντα κρέατος (<5:1) και η ανάμιξή τους με άλλα τρόφιμα επηρεάζει

την τελική αναλογία C:N, με τις τιμές μεταξύ 14:1 και 37:1 (Nsair et al, 2020; Bolzonella et al, 2018). Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί, ότι για να επιτευχθούν οι ιδανικές αναλογίες στα θρεπτικά συστατικά δεν είναι εύκολη διαδικασία όπως για παράδειγμα στην περίπτωση συστημάτων με πολλαπλά υποστρώματα και μικροβιακούς πληθυσμούς. Για το λόγο αυτό προτιμάται ο προσδιορισμός κάθε αναλογίας να γίνεται ξεχωριστά (Τσιμπερδώνης, 2014).

Τα μικροθρεπτικά συστατικά ή αλλιώς ιχνοστοιχεία περιέχονται σε μικρότερες ποσότητες ή προστίθενται ως συμπληρωματικά, σε περίπτωση που απουσιάζουν από την πρώτη ύλη και είναι εξίσου σημαντικά για την αναερόβια επεξεργασία. Ωστόσο, η υπερβολική ποσότητα ιχνοστοιχείων μπορεί να οδηγήσει σε αναστολή της διαδικασίας. Το νικέλιο είναι υπεύθυνο για την αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης του οξικού οξέος και μαζί με το σελήνιο και το βολφράμιο συμβάλλουν στη σύνθεση των συνενζύμων που συμμετέχουν στην παραγωγή βιοαερίου. Πιο συγκεκριμένα, το νικέλιο υπεισέρχεται στη σύνθεση του ενζύμου Φ430 που συμμετέχει στη μεθανογένεση, ο σίδηρος είναι συστατικό των πρωτεϊνών που εμπλέκονται στη μεταφορά ηλεκτρονίων κατά την αναερόβια αναπνοή, το μαγνήσιο σταθεροποιεί τις κυτταρικές μεμβράνες, το ασβέστιο σταθεροποιεί το κυτταρικό τοίχωμα και συμβάλλει στη θερμική ευστάθεια των ενδοσπορίων, το κοβάλτιο είναι συστατικό της βιταμίνης B12 και ο ψευδάργυρος έχει δομικό ρόλο σε πολλά ένζυμα (Luque et al, 2011;Nsair et al, 2020).

Τοξικές ουσίες

Οι τοξικές ουσίες που υπάρχουν στα συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας μεταφέρονται στα συστήματα είτε μέσω της πρώτης ύλης, είτε από την ίδια την αναερόβια χώνευση. Τα αναερόβια βακτήρια παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα όμως κάποια από αυτά μπορούν να αποδομίσουν ορισμένες από αυτές. Συγκεκριμένα, τα μεθανογόνα βακτήρια είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην τοξικότητα σε αντίθεση με τα υπόλοιπα είδη των μικροοργανισμών που συμμετέχουν στη διαδικασία, καθώς οδηγεί στη μειωμένη παραγωγή μεθανίου και στην αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων έχοντας ως αποτέλεσμα την πτώση του pH. Τα κατώτα όρια των συγκεντρώσεων των τοξικών ουσιών μπορούν να απομακρυνθούν μέσω χημικών διεργασιών και οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί έχουν τη δυνατότητα προσαρμογής, εντός ορισμένων ορίων, στις περιβαλλοντικές συνθήκες, δηλαδή στην παρουσία τοξικών ουσιών (Μαθιουδάκης, 2016)

Αμμωνία

Η αμμωνία είναι μια σημαντική ένωση για τη λειτουργία της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης και παράγεται από την αποδόμηση πρωτεϊνών. Όταν βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις αναστέλει

τη λειτουργία των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Έτσι, η συγκέντρωσή της, που προκαλεί μείωση κατά 50% στην παραγωγή μεθανίου, κυμαίνεται από 1,7 έως 14 g/L (Luque et al, 2011).

Σε ένα αναερόβιο σύστημα η παρουσία της αμμωνίας συνδέεται με αυτή των πτητικών λιπαρών οξέων και με τη ρυθμιστική ικανότητά της να κάνει ουδέτερο το pH. η συγκέντρωση της αμμωνίας είναι συνάρτηση του pH και της θερμοκρασίας. Συνεπώς, με την αύξηση του pH αυξάνεται και η τοξικότητά της, ενώ σε ουδέτερο pH αποτελεί μικρής σημασίας. Σε συγκεντρώσεις 1500-3000 mg/L και pH >7,4 αρχίζει να εμποδίζει τη διαδικασία και με τιμές πάνω από 3000mg/L τότε δρα ανασταλτικά (Mignone, 2005; Stronachetal,1986). Όταν το pH παίρνει τιμές κοντά στο 8, τότε ο σχηματισμός της ελεύθερης αμμωνίας είναι μεγαλύτερος (από τα NH_4^+ και OH^-), ενώ με pH κοντά στο 7 παρουσιάζεται μικρή τοξικότητα (Σταματελάτου, 1999). Όπως φαίνεται και την αντίδραση ιονισμού: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Ωστόσο, στη θερμοφιλή αναερόβια επεξεργασία, η αμμωνία δρα πιο ανασταλτικά, αφού ευνοείται ο σχηματισμός της ελεύθερης αμμωνίας λόγω υψηλής θερμοκρασίας, σε σχέση με τη μεσόφιλη. Για το λόγο αυτό η θερμοφιλή είναι πιο ευαίσθητη διαδικασία για την αμμωνία (Koster,1989). Αξίζει να σημειωθεί, ότι ο μη μεθογόνος πληθυσμός επηρεάζεται σε συγκεντρώσεις αμμωνίας μεγαλύτερες από 6000mg/L (Cross et al., 1983).

Οξυγόνο

Οι μικροοργανισμοί αναλόγως με τις συνθήκες στις οποίες επιβιώνουν διαχωρίζονται σε υποχρεωτικά αερόβιους (η ανάπτυξή τους απαιτεί οξυγόνο), υποχρεωτικά αναερόβιους (η ανάπτυξή τους πραγματοποιείται απουσία οξυγόνου), προαιρετικά αναερόβιους (η ανάπτυξή του γίνεται ανεξαρτήτως της παρουσίας οξυγόνου ή όχι), αεροανθεκτικά αναερόβιους (η ανάπτυξή τους πραγματοποιείται παρουσία οξυγόνου, αλλά χωρίς τη χρήση του). Για παράδειγμα οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι υποχρεωτικά αναερόβιοι, κάνοντας το οξυγόνο τοξικό για αυτά. Ωστόσο, ορισμένες μελέτες παραθέτουν πως κάποια είδη μεθανογόνων βακτηρίων (Methanobrevibacter arboriphilus, Methanobacterium thermoautotrophicum, Methanosarcina barker) έχουν την ικανότητα ανοχής στο οξυγόνο για κάποιες ώρες έως και μία ημέρα (Kiener and Leisinger, 1983).

Όλα τα βακτήρια διαθέτουν ένζυμα που αντιδρούν με οξυγόνο και παράγουν τοξικές ελεύθερες ρίζες, καταστρέφοντας, έτσι, ζωτικά κυτταρικά συστατικά. Επιπλέον, η παρουσία άλλων ενζύμων, που απομακρύνουν τις τοξικές ρίζες καθορίζουν το βαθμό σε αυτό. Σε αναερόβιες συνθήκες τα ίχνη οξυγόνου καταναλώνονται γρήγορα από τα προαιρετικά αναερόβια βακτήρια (Luque et al, 2011) .

Μέταλλα

Τα μέταλλα διακρίνονται σε ελαφρά και βαρέα. Τα ελαφρά μέταλλα (νάτριο, κάλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο) προστίθενται συνήθως με τη μορφή χημικών ουσιών για τον έλεγχο του pH, αλλά μπορούν επίσης να προκύψουν και από τη διάσπαση της βιομάζας. Απαιτούνται για μικροβιακή ανάπτυξη σε μέτριες συγκεντρώσεις, καθώς σε υψηλές είναι τοξικά (Luque et al, 2011) .

Τα βαρέα μέταλλα (χρώμιο, σίδηρος, κοβάλτιο, χαλκός, ψευδάργυρος, κάδμιο, νικέλιο) υπάρχουν σε σημαντικές συγκεντρώσεις στα αστικά και στα βιομηχανικά λύματα. Τείνουν να συσσωρεύονται και να απορροφώνται σε τοξικές για τα κύτταρα συγκεντρώσεις, καθώς δε βιοδιασπώνται (Luque et al, 2011) . Επιπλέον, έχουν την τάση να καθιζάνουν και να σχηματίζουν σύμπλοκα διαλύματα με τα παράγωγα των μικροοργανισμών κατά τη χώνευση. Για να συμβούν τα παραπάνω, ωστόσο, τα μέταλλα αυτά θα πρέπει να βρίσκονται σε ελεύθερη διαλυτή ιοντική μορφή. Για παράδειγμα, το Cr^{+3} είναι πολύ τοξικό για την αναερόβια χώνευση, ενώ το Cr^{+6} είναι λιγότερο αφού στις συνήθεις τιμές pH δε διαλυτοποιείται τόσο εύκολα όσο το Cr^{+3} (Mignone, 2005).

2.4.2 Λειτουργικοί

Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT) ορίζεται ως ο μέσος χρόνος που παραμένει η υγρή τροφοδοσία στον αντιδραστήρα και δίνεται από (Gerandi, 2003):

$$HRT [d]= VrQ$$

Όπου,

HRT: ο υδραυλικός χρόνος παραμονής [d]

Vr: ο όγκος του χωνευτήρα [m^3]

Q: η παροχή του τροφοδοτούμενου υποστρώματος [m^3/d]

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος για να εξασφαλιστεί ότι η ποσότητα των βακτηρίων που αφαιρούνται με τα απόβλητα αποχέτευσης δε θα είναι υψηλότερη από την ποσότητα των αναπαραγόμενων βακτηρίων. Ένας μικρός υδραυλικός χρόνος παραμονής παρέχει μια καλή παροχή υποστρώματος, αλλά ευνοεί τη συσσώρευση VFAs και συνεπώς δυσχεραίνει την παραγωγή αερίου. Είναι επομένως σημαντικό να προσαρμοστεί ο υδραυλικός χρόνος παραμονής στο συγκεκριμένο ρυθμό αποσύνθεσης των χρησιμοποιούμενων υποστρωμάτων. Γενικά, η μεσόφιλη αναερόβια χώνευση επιτυγχάνεται μεταξύ 15-30 ημερών (Gerandi, 2003; Meegoda et al, 2018; Σιούλας et al, 2008).

Ανάδευση

Η ανάδευση αποτελεί μία από τις κύριες παραμέτρους για τα συστήματα αναερόβιας χώνευσης. Αρχικά, μπορεί και διασφαλίζει ομοιογένεια στο εσωτερικό του χωνευτήρα, δηλαδή το υπόστρωμα, τη θερμοκρασία και την τιμή του pH μέσω της ανάμιξης φρέσκων υποστρωμάτων με το ήδη υπάρχον. Επιπλέον έχει τη δυνατότητα να ενισχύει το μεταβολισμό των μικροοργανισμών, επομένως και τη σταθερότητα της αναερόβια επεξεργασίας. Τέλος, αποτρέπει τη δημιουργία αφρού και ιζημάτων στον πυθμένα των χωνευτήρων (Meegoda et al, 2018; Nsair et al, 2018).

Η ανάμιξη μπορεί να επιτευχθεί με μηχανικές μεθόδους ή με ανακυκλοφορία του παραγόμενου αερίου. Οι μηχανικοί αναδευτήρες είναι πιο αποτελεσματικοί, αλλά συχνά φράσσονται με στερεά, η επιλογή του κατάλληλου συστήματος ανάδευσης εξαρτάται από το μέγεθος του χωνευτήρα, τη θερμοκρασία λειτουργίας, την τεχνολογία ανάδευσης και την πρώτη ύλη. Η ανάδευση, όσο αναφορά το περιεχόμενο του χωνευτή, θα πρέπει να πραγματοποιείται αρκετές φορές μέσα στην ημέρα έτσι ώστε να επιτευχθεί η ανάμιξη της νέας πρώτης ύλης με την ήδη υπάρχουσα. Κάτι τέτοιο, όμως, καλό θα ήταν να συμβεί με προσοχή διότι τα μεθανογόνα βακτήρια είναι πολύ ευαίσθητα στην ταχεία ανάμιξη (Meegoda et al, 2018; Nsair et al, 2018)

Οργανική φόρτιση

Ο ρυθμός οργανικής φόρτισης (Organic Loading Rate, OLR) αναφέρεται στην ποσότητα οργανικού υλικού ανά μονάδα όγκου αντιδραστήρα, η οποία εισέρχεται στον αντιδραστήρα σε μια δεδομένη χρονική περίοδο. Για μια συγκεκριμένη συγκέντρωση υποστρώματος εισροής και έναν υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT), ο OLR μπορεί να υπολογιστεί από τη Σχέση 2.

$$OLR [g \text{ COD/L/d} \text{ ή } g \text{ VS/L/d}] = S_o HRT = S_o Q V_r \quad (2)$$

Όπου,

OLR ο ρυθμός οργανικής φόρτισης [g COD/L/d ή g VS/L/d]

S_o η συγκέντρωση υποστρώματος [g COD/L ή g VS/L]

Q η παροχή του τροφοδοτούμενου υποστρώματος [L/d]

HRT ο υδραυλικός χρόνος παραμονής [d]

V_r ο όγκος του χωνευτήρα [L]

Η διατήρηση του OLR σε χαμηλά επίπεδα μπορεί να προκαλέσει μείωση της απόδοσης παραγωγής βιοαερίου. Ωστόσο, ο υψηλός ρυθμός οργανικής φόρτωσης μπορεί να λειτουργήσει ανασταλτικά για τη διεργασία, καθώς μπορεί να προκαλέσει συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων. Γενικά, ο

βέλτιστος OLR που θα χρησιμοποιηθεί σε έναν χωνευτήρα θα πρέπει να προσδιορίζεται με βάση το υπόστρωμα τροφοδοσίας (Nsair et al, 2018; Labatut και Pronto, 2020).

2.5 Βιοαέριο

Η αξιοποίηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον στην εποχή μας εξαιτίας της συνεχούς ρύπανσης του περιβάλλοντος από συμβατικά καύσιμα. Τα βιοκαύσιμα έχουν θεωρηθεί ως μία βιώσιμη λύση και αποτελούν όλα τα υγρά, στερεά ή αέρια καύσιμα που παράγονται από τη βιομάζα, η οποία είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

Το βιοαέριο είναι ένα βιοκαύσιμο πρώτης γενιάς (προκύπτει από διαθέσιμες πρώτες ύλες) που παράγεται από απόβλητη ή υπολειμματική βιομάζα. Είναι μίγμα αερίων που παράγεται από την αποσύνθεση οργανικής ύλης απουσία οξυγόνου και συγκεκριμένα περιέχει μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) σε ποσοστά 55-70% και 30-45% αντίστοιχα και σε μικρότερες ποσότητες άζωτο (N_2), υδρογόνο (H_2), αμμωνία (NH_3^+), υδρατμούς (H_2O), υδρόθειο (H_2S) κ.α. (Agroenergy, n.d).

Το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα δεν έχουν οσμή και χρώμα. Το μεθάνιο είναι σχετικά αδιάλυτο στο νερό, είναι ελαφρύτερο από τον αέρα και εκρηκτικό αν η περιεκτικότητα του αέρα σε αυτό κυμαίνεται μεταξύ 5% και 25%. Το διοξείδιο του άνθρακα έχει σημαντική διαλυτότητα στο νερό, είναι βαρύτερο από τον αέρα και δεν είναι εκρηκτικό. Το μεθάνιο παρουσιάζει θερμογόνο δύναμη 39.8 MJ/m^3 , τιμή που ισοδυναμεί με 11.06 kWh/m^3 . Συνεπώς, το βιοαέριο με περιεκτικότητα 55-70% σε μεθάνιο, εμφανίζει θερμογόνο δύναμη που κυμαίνεται από 20 έως 25 MJ/m^3 ή 5.5 έως 7.5 kWh/m^3 . Η πυκνότητα του βιοαερίου είναι περίπου 1.15 kg/m^3 . Μπορεί να παραχθεί από την αναερόβια χώνευση υπολειμματικής βιομάζας, καθώς και από τους χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων (Melicoglu et al., Ανδρεαδακης et al., 2008,n.d.).

Το βιοαέριο μπορεί να τροφοδοτήσει Μηχανές Εσωτερικής Καύσης (ΜΕΚ), καυστήρες αερίου ή και αεριοστρόβιλους έχοντας ως σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αλλά και θερμότητας. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή θερμότητας μέσω άμεσης καύσης, για την παραγωγή ηλεκτρισμού από κυψελίδες καυσίμου ή μικροστρόβιλους και για τη συνδυασμένη παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας (Combined Heat and Power System, CHP). Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο μεταφορών, αφού αναβαθμιστεί σε βιομεθάνιο. Απαιτείται καθαρισμός για να βελτιωθεί η ποιότητά του, καθώς το υδρόθειο και τα προϊόντα οξείδωσής του είναι οι κύριοι «ρυπαντές». Η υγρασία πρέπει επίσης να αφαιρείται, καθώς η παρουσία νερού ευνοεί το σχηματισμό προϊόντων οξείδωσης θείου. Στην περίπτωση που το βιοαέριο πρέπει να πληροί προδιαγραφές φυσικού αερίου, είναι απαραίτητη η απομάκρυνση διοξειδίου του άνθρακα προκειμένου να αυξηθεί η περιεκτικότητά του σε μεθάνιο (Σιούλας, Luque et al., 2011).

Παγκοσμίως λαμβάνονται μέτρα για την προώθηση του βιοαερίου και την ανάπτυξη της αγοράς του. Η Ευρωπαϊκή Ένωση είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός ηλεκτρισμού με χρήση βιοαερίου. Οι περισσότερες μονάδες βιοαερίου χρησιμοποιούν υποστρώματα γεωργικής προέλευσης και ακολουθούν αυτές που τροφοδοτούνται με λυματολάσπη (2.838 μονάδες) και απόβλητα υγειονομικής ταφής (1.604 μονάδες). Οι δύο χώρες που εμφανίζουν τη μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου στην Ευρώπη είναι η Γερμανία και η Ιταλία.

Η αναερόβια χώνευση κυριαρχεί σε Γερμανία, Ιταλία, Δανία, Τσεχία και Αυστρία. Το βιοαέριο χωματερών υπερισχύει σε χώρες, όπως Πορτογαλία, Εσθονία, Ιρλανδία, Ελλάδα και Ηνωμένο Βασίλειο, ενώ η παραγωγή βιοαερίου από επεξεργασία λυμάτων επικρατεί σε μικρό αριθμό χωρών με χαρακτηριστικότερες τη Σουηδία, την Πολωνία και τη Λιθουανία (Scarlat, et al., 2018).

Η Ελλάδα κατατάσσεται χαμηλά στη λίστα με την παραγωγή ενέργειας και στον αριθμό των μονάδων βιοαερίου σε σχέση με άλλες Ευρωπαϊκές χώρες. Παρόλα αυτά, εμφανίζει συνεχή εξέλιξη με την εκμετάλλευση νέων υποστρωμάτων για παραγωγή βιοαερίου σε συνδυασμό με τη θεσμοθέτηση ευνοϊκών όρων για τη δημιουργία σχετικών εγκαταστάσεων (Χρυσογιάννη, 2019).

Συγκεκριμένα, λειτουργούν τέσσερις μεγάλες μονάδες παραγωγής βιοαερίου:

- Η μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων της Ψυττάλειας με ετήσια παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας 85.67 GWh και 64.56 GWh, αντίστοιχα.
- Η μονάδα συμπαραγωγής θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο της χωματερής των Α. Λιοσίων με ετήσια παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας 134.8 GWh και 112.5 GWh, αντίστοιχα.
- Ο σταθμός ηλεκτροπαραγωγής από βιοαέριο στο Χώρο Διάθεσης Απορριμμάτων των Ταγαράδων, ο οποίος καταναλώνει περίπου 2500 m³/h βιοαέριο αντλούμενο μέσω ενός δικτύου κάθετων φρεατίων αναρρόφησης.
- Η μονάδα επεξεργασίας αστικών στερεών αποβλήτων περιφέρειας Ηπείρου, η οποία αποτελεί μία από τις πιο σύγχρονες Μονάδες Επεξεργασίας Απορριμμάτων (Μ.Ε.Α.) της Ευρώπης. Παράγεται ενέργεια, η οποία διοχετεύεται στο δίκτυο ηλεκτρισμού της χώρας, συμβάλλοντας έτσι στην παραγωγή πράσινης ενέργειας. Η μέγιστη ετήσια δυναμικότητα της Μ.Ε.Α. Ηπείρου είναι 105000 t και παράγονται 10800 kWh/year πράσινης ενέργειας (Χρυσογιάννη, 2019).

Στις ΗΠΑ, το μεγαλύτερο ποσοστό μεθανίου διαφεύγει στην ατμόσφαιρα, όπου συμβάλλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Στη Λατινική Αμερική, πολλές μονάδες βιοαερίου λειτουργούν στο

γεωργικό, βιομηχανικό και αστικό τομέα. Στην Αυστραλία, η συνολική ενεργειακή απόδοση από βιοαέριο ήταν 458 MW το 2001. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σημείωσε σημαντική αύξηση από 23 GWh το 1995 σε 729 GWh το 2001. Τα απόβλητα από τα εργοστάσια επεξεργασίας τροφίμων, η κοπριά ζώων και τα ανθρώπινα λύματα αποτελούν τις κύριες τροφοδοσίες. Στην Ασία, υπάρχουν εκατομμύρια εργοστάσια χαμηλής τεχνολογίας με την κοπριά και τα υπολείμματα τροφίμων να είναι οι κύριες πρώτες ύλες για παραγωγή βιοαερίου και αξιοποίησή του για μαγείρεμα και φωτισμό. Στην Αφρική, γίνονται προσπάθειες από διεθνείς οργανισμούς να προωθήσουν την τεχνολογία βιοαερίου. Ορισμένοι αντιδραστήρες έχουν εγκατασταθεί, με την πλειονότητα αυτών να μην είναι λειτουργικοί, λόγω ανεπαρκούς γνώσης σχετικά με την τεχνολογία της αναερόβιας χώνευσης (Luque, 2011).

2.5.1 Διαδικασία προσδιορισμού βιοχημικού δυναμικού μεθανίου υποστρωμάτων

Η αναερόβια χώνευση οργανικών αποβλήτων εμφανίζει μεγάλη απήχηση και προσοχή, εξαιτίας της αυξανόμενης ζήτησης για τη παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας για το λόγο αυτό, η αυξανόμενη εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής οδήγησε στον προσδιορισμό του τελικού δυναμικού βιοαερίου (Biomethane potential, BMP) για πολλά υποστρώματα. Η διαδικασία ενός BMP test περιλαμβάνει την υδρόλυση πολύπλοκων υψηλού μοριακού βάρους υδατανθράκων, λιπών και/ή πρωτεϊνών σε διαλυτά πολυμερή μέσω της ενζυματικής δράσης υδρολυτικών ζυμωτικών βακτηρίων και της μετατροπής αυτών των πολυμερών σε οργανικά οξέα, αλκοόλες, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

Τα αποτελέσματα μια δοκιμής BMP αποτελεί τον ορισμό του μεθανίου (ή βιοαερίου) που παράγεται από ένα δεδομένο βάρος ενός συγκεκριμένου υποστρώματος. Αποτελεί, λοιπόν, κύριο παράγοντα για την αξιολόγηση σχεδιαστικών, οικονομικών και διαχειριστικών θεμάτων για την ολοκληρωμένη εφαρμογή των διαδικασιών αναερόβιας χώνευσης.

Γίνεται αντιληπτό, ότι υπάρχει μεγάλος όγκος εργασιών που ασχολούνται με BMP tests με υποστρώματα διαφορετικής προέλευσης. Παρά το γεγονός ότι τα δεδομένα είναι πολλά, όμως δεν έχει αποτέλεσμα στη μεταξύ τους σύγκριση, καθώς χρησιμοποιούνται διαφορετικά πρωτόκολλα και περιβαλλοντικές συνθήκες στο κάθε πείραμα. Ακόμη, οι μεταβλητές μονάδες, οι οποίες συνήθως χρησιμοποιούνται για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων, είναι ένας επιπλέον λόγος για τη δύσκολη σύγκρισή τους (Angelidaki, 2009).

3 Μεθοδολογία – πειραματικό μέρος

3.1 Πειραματικό πρωτόκολλο προσδιορισμού του δυναμικού παραγωγής μεθανίου

Το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (ΕΥΤ) της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου διαθέτει ένα batch σύστημα προσδιορισμού του δυναμικού παραγωγής μεθανίου (BMP). Το σύστημα αποτελείται συνολικά από 8 δοχεία όγκου 1 L το καθένα και ωφέλιμου

όγκου ~0.7L. Επίσης, το σύστημα είναι τοποθετημένο σε υδατόλουτρο μεστόχο της διατήρησης σταθερής θερμοκρασίας στους 35 °C. Επιπλέον, το περιεχόμενο των δοχείων βρίσκεται υπό συνεχή μηχανική ανάδευση πραγματοποιώντας 30 στροφές το λεπτό (30 rpm) (Εικόνα 3.1) (Εικόνα 3.2).



Εικόνα 3.1 Μονάδα μέτρησης του δυναμικού παραγωγής μεθανίου

Κάθε χωνευτής σφραγίζεται αεροστεγώς με σκοπό την διατήρησή των αναερόβιων συνθηκών. Στο δοχείο είναι προσαρμοσμένος ένας εύκαμπτος σωλήνας για την παροχέτευση του βιοαερίου προς το δοχείο έκπλυσης CO₂ και στη συνέχεια οδηγείται σε δοχείο μέτρησης μεθανίου. Το διάλυμα έκπλυσης CO₂ είναι υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 2N και όγκου 100ml.

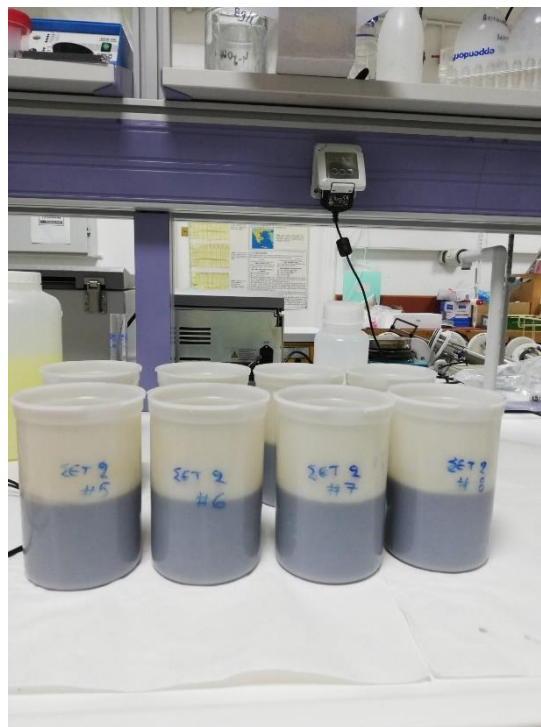
Κάθε κύκλος πειράματος προσδιορισμού βιοχημικού δυναμικού μεθανίου διαρκεί 30 ημέρες, ενώ η λειτουργία του τερματίζεται μόνο όταν η ημερήσια παραγωγή μεθανίου για τρεις συνεχόμενες ημέρες είναι <1% του συσσωρευμένου όγκου μεθανίου. Κατά την διάρκεια ενός κύκλου, τουλάχιστον ένα από τα δοχεία χρησιμοποιείται για δοκιμή ελέγχου σε πρότυπο υπόστρωμα γλυκόζης για την επιβεβαίωση της ορθής απόκρισης του εμβολίου (αναερόβια ιλύς) σε τυποποιημένα υποστρώματα. Επιπλέον, απαραίτητη είναι η τυφλή δοκιμή του εμβολίου (inoculum) μετρώντας την ενδογενή παραγωγή μεθανίου, η οποία στην συνέχεια αφαιρείται από την παραγωγή μεθανίου που λαμβάνεται στους προσδιορισμούς των υπόλοιπων υποστρωμάτων. Το εμβόλιο θα πρέπει, να χρησιμοποιείται όσο το δυνατόν περισσότερο χωρίς επεξεργασία, ωστόσο στην περίπτωση υψηλής ενδογενούς παραγωγής μεθανίου (≥20% της συνολικής παραγωγής μεθανίου) απαιτείται επώαση του για μία εβδομάδα.

Ως προς τα είδη των υποστρωμάτων (substrate) χρησιμοποιήθηκε πρωτοβάθμια παχυμένη ιλύς και ενεργός ιλύς από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας και όξινος ορός γάλακτος από γαλακτοβιομηχανία που

εδρεύει στην Πάτρα. Τα υποστρώματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά ολικά στερεά (TS), πτητικά στερεά (VS), το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), το άζωτο (N) και το φώσφορο (P). Επιπλέον, το μέγεθος των σωματιδίων των υποστρωμάτων παίζει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό παραγωγής και όχι τόσο στην τελική παραγωγή του από συγκεκριμένο υπόστρωμα.

Ως προς το είδος του εμβολίου χρησιμοποιήθηκε αναερόβια χωνεμένη ιλύς από μεσόφιλο αναερόβιο αντιδραστήρα στην ΕΕΛ Ψυττάλειας. Το εμβόλιο, “απαερώθηκε” δηλαδή πραγματοποιήθηκε η προεπάσσή του ώστε να εξαντληθεί το υπολειμματικό βιοαποδομίσιμο οργανικό υλικό που υπήρχε σε αυτό. Η διάρκεια της επώασης είναι συνήθως 2 έως 5 ημέρες και παρατείνεται μέχρι να μην υπάρχει παραγωγή σημαντικής ποσότητας μεθανίου.

Για την ενίσχυση της αναερόβιας χώνευσης στις δοκιμές BMP έγινε χρήση ενός ηλεκτροαγωγίμου υλικού του biochar από την εταιρεία Novocarbo (Dorth, Germany).



Εικόνα 3.2 Προετοιμασία δοχείων για τον προσδιορισμό του δυναμικού παραγωγής μεθανίου

Σε κάθε κύκλο πειραμάτων τα υποστρώματά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαφορετικά. Στον πρώτο κύκλο υποστρώματα ήταν η πρωτοβάθμια, η ενεργός ιλύς και μίγμα αυτών. Ο υπολογισμός του λόγου υποστρώματος προς εμβόλιο (Y:E, Substrate to Inoculum ratio (SIR)) και των αναλογιών μεταξύ των διαφορετικών υποστρωμάτων του μείγματος τροφοδοσίας, ήταν σε όρους πτητικών στερεών. Οι αναλογίες που εξετάστηκαν στον κύκλο αυτό ήταν 100% πρωτοβάθμια, 100% ενεργό ιλύ, μίγμα με 80% πρωτοβάθμια και 20% δευτεροβάθμια ιλύ και ο λόγος μεταξύ υποστρώματος και εμβολίου ήταν

1:2. Στον δεύτερο κύκλο χρησιμοποιήθηκαν πρωτοβάθμια ιλύς και μίγμα αυτής με όξινο ορό γάλακτος, οι αναλογίες των οποίων ήταν 100% πρωτοβάθμια ιλύς, μίγματα με 80% πρωτοβάθμια και 20% όξινο ορό, 60% πρωτοβάθμια και 40% όξινο ορό, 50% πρωτοβάθμια και 50% όξινο ορό. Σε αυτή την περίπτωση ο λόγος της τροφής προς το εμβόλιο ήταν, ο ίδιος με τον πρώτο κύκλο, 1:2. Στον τρίτο και τελευταίο κύκλο χρησιμοποιήθηκαν πρωτοβάθμια ιλύς, μίγμα πρωτοβάθμιας ιλύος και όξινου ορού γάλακτος και μίγμα πρωτοβάθμιας ιλύος, όξινου ορού γάλακτος και βιοεξανθρακώματος (biochar). Οι αναλογίες που εξετάστηκαν ήταν 100% πρωτοβάθμια ιλύς, μίγμα με 95% πρωτοβάθμια και 5% όξινο ορό, 95% πρωτοβάθμια, 5% όξινο ορό και biochar και τέλος 90% πρωτοβάθμια, 10% όξινο ορό και biochar. Ο λόγος του υποστρώματος προς το εμβόλιο ήταν 1:1.

3.2 Προσδιορισμός παραμέτρων

3.2.1 Μέτρηση pH θερμοκρασίας και αγωγιμότητας

Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο, που περιγράφεται στο βιβλίο “Standard Methods for the examination of water and wastewater, ALPHA,1995”. Ο εξοπλισμός ο οποίος χρησιμοποιήθηκε είναι ο εξής:

- Ποτήρι ζέσεως
- Μαγνήτης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Φορητό ψηφιακό όργανο μέτρησης pH
- Αγωγιμόμετρο εταιρείας WTW

Η μέτρηση της θερμοκρασίας, του pH και της αγωγιμότητας πραγματοποιείται ύστερα από βύθιση του φορητού ψηφιακού pH-μετρου και του αγωγιμόμετρου στο δείγμα στο οποίο ταυτόχρονα πραγματοποιείται συνεχής μαγνητική ανάδευση.

3.2.2 Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών (TS & VS)

Η συγκέντρωση στερεών φανερώνει τη βιομάζα που έχει αναπτυχθεί σε ένα αναερόβιο σύστημα και ο προσδιορισμός της είναι αναγκαίος για να εκτιμηθεί η ποιότητα των επεξεργασμένων αποβλήτων και να ελεγχθεί αν πληρούν τις προϋποθέσεις για την ασφαλή απόρριψή τους στο περιβάλλον (Walter, 1999; Doug και Zhang 2016).

Για τον προσδιορισμό των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών ακολουθείται η μεθοδολογία που περιγράφεται στο «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater §2540 D&E» (Walter, 1999).

Όσον αφορά την μέτρηση των ολικών στερεών, προ ξηραμένη κάψα ζυγιζόταν στον αναλυτικό ζυγό και πραγματοποιούνταν καταγραφή της μάζας της ($m_{\text{κάψας}}$). Στην συνέχεια προστίθενται σε αυτή 20 ml δείγματος ($V_{\text{δείγματος}}$) και ξηραίνονται στους 105°C για 24 ώρες. Έπειτα η κάψα με το δείγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου σε μεμονωμένο ξηραντήρα για 16 λεπτά περίπου και ακολουθεί η ζύγιση της και η καταγραφή της νέας μάζας της κάψας ($m_{105^\circ\text{C}}$).

Η συγκέντρωση των ολικών στερεών προκύπτει από την παρακάτω σχέση :

$$TS(\text{mg}/L) = \frac{m_{105^\circ\text{C}} - m_{\text{κάψας}}}{V}$$

Όπου $m_{105^\circ\text{C}}$: Μάζα της κάψας μετά την ξήρανση στους 105°C (mg)

$m_{\text{κάψας}}$: Μάζα προ ξηραμένης κάψας (mg)

V: Όγκος δείγματος (L)

Πτητικά στερεά (VS)

Όσον αφορά την μέτρηση των πτητικών στερεών, η ξηραμένη στους 105°C κάψα τοποθετείται στον φούρνο των 550°C για 20 λεπτά περίπου με σκοπό να πραγματοποιηθεί η καύση των οργανικών στερεών. Στην συνέχεια η κάψα ψύχεται σε μεμονωμένο ξηραντήρα για 16 λεπτά περίπου και ακολουθεί η ζύγιση της και η καταγραφή της νέας μάζας της κάψας ($m_{550^\circ\text{C}}$).

Η συγκέντρωση των πτητικών στερεών προκύπτει από την παρακάτω σχέση :

$$TS(\text{mg}/L) = \frac{m_{105^\circ\text{C}} - m_{550^\circ\text{C}}}{V}$$

Όπου, $m_{550^\circ\text{C}}$: Μάζα της κάψας μετά την καύση στους 550°C (mg)

$m_{105^\circ\text{C}}$: Μάζα της κάψας μετά την ξήρανση στους 105°C (mg)

V: Όγκος δείγματος (L)

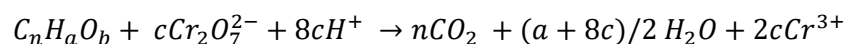
Ολικό και Διαλυτό COD

Η μέτρηση του ολικού και διαλυτού χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου υλοποιείται σύμφωνα με το πρότυπο 5220 D "Closed Reflux Colorimetric Method" του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε δείγματα ιλύων τα οποία προέρχονται από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυττάλεια και όξινου ορού.

Ως Χημικώς Απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand) ορίζεται ως η ποσότητα ενός συγκεκριμένου οξειδωτικού, το οποίο καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται σε ένα δείγμα. Αναφέρεται επίσης το COD_{διαλυτό} το οποίο μετράται ύστερα από διήθηση του δείγματος, δια μέσου μεμβράνης, διαμέτρου πόρων 0.45 μm.

Όσον αφορά την μέτρηση του COD, ως οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιείται το διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇). Συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος χωνεύεται με διάλυμα ισχυρού οξέος και γνωστή ποσότητα διχρωμικού καλίου. Σε περίπτωση δείγματος ύψους που περιέχει υψηλό COD πραγματοποιούνται προκαταρτικές αραιώσεις δείγματος. Η χρονική διάρκεια της χώνευσης είναι 2 ώρες, κατά την διάρκεια αυτής το διχρωμικό ιόν οξειδώνει την ύλη που περιέχεται στο δείγμα. Επακόλουθο αυτού η αναγωγή του χρωμίου από εξασθενές ιόν σε τρισθενές. Το διχρωμικό ανιόν (Cr₂O₇²⁻) χαρακτηρίζεται από πορτοκαλί χρώμα και εμφανίζει απορρόφηση στην περιοχή της τάξεως των 400nm, όπου η απορρόφηση του χρωμικού ιόντος (Cr³⁺) είναι ελάχιστη. Αντίθετα το χρωμικό ιόν χαρακτηρίζεται από πράσινο χρώμα και εμφανίζει απορρόφηση στην περιοχή της τάξεως των 600nm, όπου η απορρόφηση του διχρωμικού είναι μηδενική.

Η στοιχειομετρία της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD προκύπτει από την παρακάτω σχέση :



Όπου $c=2/3n+a/6-b/3$

Ο εξοπλισμός και τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

- Φιαλίδια COD της HACH, με κωδικούς LCK014, LCK314 και LCK114
- Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD
- Φορητό φασματοφωτόμετρο DR/2800 HACH
- Γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες
- Αυτόματη πιπέτα
- Βάση στήριξης φιαλιδίων πολλαπλών θέσεων
- Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού ,ME 4R , VACUUMRAND
- Μεμβράνες διήθησης 0.45 μm

Όσον αφορά την μέτρηση του ολικού χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου ύστερα από κατάλληλη αραιώση λαμβάνεται κατάλληλος όγκος δείγματος και μεταφέρεται σε κατάλληλο φιαλίδιο. Τονίζεται πως τα φιαλίδια έχουν συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων COD, (LCK314 → 15-150 mg/L

, LCK114 → 150-1000 mg/L, LCK014 → 1000-10000 mg/L). Τώρα ως προς την μέτρηση του διαλυτού COD τα δείγματα τοποθετούνταν για φυγοκέντρηση και το υπερκείμενο στην συνέχεια διηθούνταν με μεμβράνες διήθησης 0.45 μm.

Στην συνέχεια τα φιαλίδια τοποθετούνται στην συσκευή χώνευσης για 120 λεπτά στους 150°C. Αφού τα φιαλίδια επανέλθουν σε θερμοκρασία δωματίου ανακινούνται επαρκώς και τοποθετούνται στο φασματοφωτόμετρο, το οποίο μετράει αυτόματα την συγκέντρωση με ανάγνωση του barcode του φιαλιδίου.

Η τελική συγκέντρωση του δείγματος υπολογίζεται ως εξής :

$$COD_{\text{δείγματος}} \left(\frac{mg}{L} \right) = COD_{\text{barcode}} \times \text{αραίωση}$$

3.2.3 Αλκαλικότητα

Αλκαλικότητα είναι η ικανότητα ενός υδατικού διαλύματος να δρα ως βάση και να εξουδετερώνει ορισμένη ποσότητα υδρογονοκατιόντων. Αντιστοιχεί δηλαδή στο άθροισμα των τιτλοδοτούμενων βασικών ενώσεων που περιέχονται στο διάλυμα. Διάλυμα με υψηλό pH συνεπάγεται συνήθως και υψηλή αλκαλικότητα. Η αλκαλικότητα οφείλεται κυρίως στην παρουσία ανθρακικών (CO_3^{2-}), όξινων ανθρακικών (HCO_3^-) και ιόντων υδροξυλίου (OH^-). Άλλες ενώσεις, που συνεισφέρουν σε μικρότερο ποσοστό, είναι τα βορικά, φωσφορικά και πυριτικά. Η αλκαλικότητα συχνά εκφράζεται με βάση τη συγκέντρωση του ανθρακικού ασβεστίου (mg $CaCO_3/L$) και ο προσδιορισμός της είναι σημαντικός για τον έλεγχο των διεργασιών επεξεργασίας νερού και υδατικών λυμάτων. Όσον αφορά τους αναερόβιους χωνευτήρες, οι τυπικές τιμές αλκαλικότητας κυμαίνονται από 2000 μέχρι 4000 mg $CaCO_3/L$ (Doug και Zhang, 2016).

Για τον προσδιορισμό της αλκαλικότητας του δείγματος ακολουθείται η μεθοδολογία που περιγράφεται στο «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater §2320». Η αρχή της μεθόδου προσδιορισμού της αλκαλικότητας βασίζεται στην αντίδραση των ιόντων υδροξυλίου του δείγματος, που προκύπτουν λόγω διάστασης ή υδρόλυσης των διαλυμένων ουσιών, με την προσθήκη πρότυπου οξέος. Όταν η τιμή του pH σταθεροποιηθεί, σταματά η τιτλοδότηση και υπολογίζεται η αλκαλικότητα (Doug και Zhang, 2016) .

Δείγματα τροφοδοσίας και εκροής αντιδραστήρα τιτλοδοτούνται με πρότυπο διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4) μέχρις ότου η τιμή pH να ισούται με 4.5. Η αλκαλικότητα του δείγματος προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$alk \left(CaCO_3 \frac{mg}{L} \right) = \frac{V_{H_2SO_4} \times (N_{H_2SO_4}) \times (eq. wt. CaCO_3) \times 1000mg}{V_{\text{δείγματος}}}$$

Όπου, $V_{H_2SO_4}$: όγκος διαλύματος θειικού οξέος που καταναλώθηκε (mL)

$N_{H_2SO_4}$: Κανονικότητα θειικού οξέος (ισοδύναμο θειικό οξύ ανά λίτρο διαλύματος τιτλοδότησης)

Eq.wt. $CaCO_3$:50

$V_{\text{δείγματος}}$: όγκος δείγματος

3.2.4 Μέτρηση TKN, NH_4^+

Ο προσδιορισμός του ολικού αζώτου πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο, που περιγράφεται στο βιβλίο “Standard Methods for the examination of water and wastewater, APHA, 1995”, με την μέθοδο Semi-Micro-Kjeldahl Method. Ο σκοπός του πειράματος έγκειται στον προσδιορισμό του ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN), το οποίο ορίζεται ως το άθροισμα του οργανικού αζώτου (N_{org}) και του αμμωνιακού αζώτου (NH_3-N).

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο γεγονός πως παρουσία θειικού οξέος (H_2SO_4), θειικού καλίου (K_2SO_4) και θειικού χαλκού ($CuSO_4$) σαν καταλύτη, το άζωτο πολλών οργανικών ενώσεων μετατρέπεται σε αμμώνιο, καθώς επίσης και η ελεύθερη αμμωνία. Μετά την προσθήκη βάσης, η αμμωνία που παράχθηκε αποστάζεται και συλλέγεται σε φιάλη που περιέχει βορικό οξύ. Η αμμωνία μπορεί να προσδιοριστεί φασματοφωτομετρικά με τη μέθοδο Nessler (Εικόνα 3.3).



Εικόνα 3.3 Δείγματα για τον προσδιορισμό αμμωνίας μετά την προσθήκη Nessler

Ο εξοπλισμός ο οποίος χρησιμοποιήθηκε είναι ο εξής :

- Φασματοφωτόμετρο UV/Vis, Hitachi, Model U-2001
- Συσκευή χώνευσης BUCHI
- Συσκευή απόσταξης BUCHI
- Γυάλινες κυλινδρικές φιάλες απόσταξης

- Stand κυλινδρικών φιαλών απόσταξης
- Γυάλινες κωνικές φιάλες 100 mL
- Γυάλινα σιφώνια 10 mL
- Αυτόματη πιπέτα RAININ 500-5000 μL
- Γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι 50, 100mL
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες 50 mL
- Boiling Chips (Ceramic-Silicon)
- Αναλυτικός Ηλεκτρονικός ζυγός

Τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής :

- Αντιδραστήριο Χώνευσης: Διαλύουμε K_2SO_4 και CuSO_4 σε περίπου 800 mL υπερκάθαρο νερό. Προσεκτικά προσθέτουμε 134 mL πυκνό H_2SO_4 . Όταν κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου, αραιώνουμε έως με υπερκάθαρο νερό. Αναδεύουμε καλά και διατηρούμε σε θερμοκρασία 20 , έτσι ώστε να αποφύγουμε την κρυσταλλοποίηση., έτσι ώστε να αποφύγουμε την κρυσταλλοποίηση..
- Υδροξείδιο του Νατρίου-Θειοθειικό Νάτριο: Διαλύουμε NaOH και $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ σε υπερκάθαρο νερό. υπερκάθαρο νερό.
- Διάλυμα Βορικού οξέος: Διαλύουμε H_3BO_3 σε υπερκάθαρο νερό και αραιώνουμε μέχρι το ...
- Αντιδραστήριο Nessler.

Αρχικά λαμβάνεται δείγμα κατάλληλου όγκου, ο οποίος εξαρτάται από την αναμενόμενη συγκέντρωση αζώτου και προστίθεται σε κυλινδρική φιάλη απόσταξης, η οποία στηρίζεται στο ειδικό stand. Ταυτόχρονα με την ανάλυση του δείγματος, ετοιμάζουμε ένα τυφλό δείγμα (blank- H_2O) που περιέχει 50 mL υπερκάθαρο νερό και αντιδραστήρια και ένα τυφλό δείγμα (blank) που περιέχει μόνο τα αντιδραστήρια.

Τόσο στο δείγμα, όσο και στα blank προσθέτουμε 10 mL από το αντιδραστήριο χώνευσης και περίπου 5-6 boiling chips, έτσι ώστε να αποφύγουμε την απώλεια υγρού λόγω υπερβρασμού. Για αποτελεσματική χώνευση η θερμοκρασία του χωνευτήρα θα πρέπει να κυμαίνεται τους 375-385 °C. Η προσθήκη των αντιδραστηρίων χώνευσης ανεβάζει τη θερμοκρασία στους 400 °C. Η χώνευση διαρκεί περίπου 2 ώρες, καθ' όλη τη διάρκεια παρατηρούνται άσπροι ατμοί και όταν αρχίζει να σχηματίζεται μπλε-πράσινο υγρό με τον όγκο να έχει μειωθεί περί τα 10 mL, η χώνευση έχει ολοκληρωθεί. Στην συνέχεια τα δείγματα παραμένουν στην συσκευή χώνευσης για 15 λεπτά έως ότου αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στη συνέχεια, τόσο για το δείγμα, όσο και για τα blank, προετοιμάζουμε κωνικές φιάλες 100 mL όπου θα συλλέξουμε το απόσταγμα. Σε κάθε κωνική φιάλη προσθέτουμε 10 mL διαλύματος βορικού οξέος 20 g/L. Η χρήση του βορικού οξέος συνίσταται στο να δεσμεύσει την αέρια αμμωνία που απελευθερώνεται από το δείγμα κατά τη διαδικασία της απόσταξης με υδρατμούς.

Πριν μεταφέρουμε τις φιάλες στη συσκευή απόσταξης προσθέτουμε 10 mL από το διάλυμα υδροξειδίου του Νατρίου-Θειοθειϊκού Νατρίου ώστε να έχουμε αντίδραση εξουδετέρωσης του θειικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά τη χώνευση, από το καυστικό νάτριο. Αφού έχουμε καθαρίσει προσεκτικά τη συσκευή απόσταξης, τοποθετούμε τη φιάλη και την κωνική φιάλη με το βορικό οξύ στην έξοδο του αποστάγματος. Προσέχουμε πάντα το σωληνάκι της εξόδου να είναι πλήρως βυθισμένο στο διάλυμα του βορικού οξέος, ώστε να μην έχουμε απώλεια ατμών αμμωνίας. Μετά την αντίδραση εξουδετέρωσης, ανοίγουμε τη βαλβίδα διοχέτευσης υδρατμών και ξεκινά η απόσταξη. Περιμένουμε να συλλεχθούν περίπου 50-60 mL αποστάγματος στην κωνική φιάλη και διακόπτουμε την απόσταξη, πάντοτε όμως αυτό το επιβεβαιώνουμε κάνοντας έλεγχο με προσθήκη 1 σταγόνας Nessler reagent σε 2-3 σταγόνες που παραλαμβάνουμε από το σωληνάκι εξόδου της συσκευής απόσταξης. Μετά το τέλος όλων των αποστάξεων, καταγράφουμε τον όγκο του αποστάγματος για κάθε δείγμα ($V_{\text{αποστάγματος}}$). Από κάθε κωνική φιάλη όπου έχουμε συλλέξει το απόσταγμα, μεταφέρουμε 50 mL (ή μικρότερη ποσότητα και αραιώνουμε με υπερκάθαρο νερό στα 50 mL) σε σφαιρική ογκομετρική φιάλη των 50 mL. Στη συνέχεια προσθέτουμε στη φιάλη 2 mL Nessler reagent και αναδεύουμε καλά. Μετά την ανάδευση μετράμε χρόνο αντίδρασης 10 min και μετράμε την απορρόφηση που προκαλεί το δείγμα σε μήκος κύματος $\lambda=410$ nm. Ο μηδενισμός της δέσμης γίνεται με υπερκάθαρο νερό.

Για τον προσδιορισμό της τιμής του ολικού αζώτου με τη μέθοδο Kjeldahl στα μετρούμενα δείγματα, κατασκευάζεται καμπύλη βαθμονόμησης του φασματοφωτόμετρου.

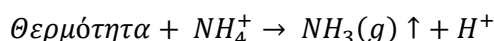
Η συγκέντρωση ολικού αζώτου ($TKN_{\text{τελική}}$) για την περίπτωση των υγρών δειγμάτων δίνεται σε μονάδες mg/L αμμωνιακού αζώτου και δίνεται από τη σχέση:

$$TKN_{\text{τελική}} \left(\frac{mg}{L} \right) = TKN_{\text{αρχική}} * \text{αραίωση} * V_{\text{αποστάγματος}} * / V_{\text{δείγματος}}$$

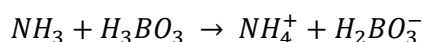
Η μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου υλοποιείται σύμφωνα με την μέθοδο 4500-NH₃ C, Nesslerization Method (Direct and Following Distillation) του Standard Methods for examination of Water and Wastewaters 1992.

Απαραίτητη διαδικασία για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου αποτελεί η απόσταξη της αμμωνίας η οποία συντελείται με την διοχέτευση υδρατμών στο δείγμα. Η απόσταξη γίνεται σε αλκαλικές συνθήκες ώστε η πλειονότητα του αμμωνιακού αζώτου να βρίσκεται με την μορφή

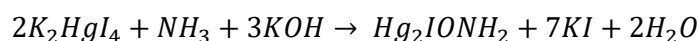
αμμωνίας, όπου κάτω από συνθήκες βρασμού του δείγματος η αμμωνία ελευθερώνεται σύμφωνα με την εξής αντίδραση:



Οι υδρατμοί και η αέρια αμμωνία συλλέγονται σε διάλυμα βορικού οξέος που αντιδρά με την αμμωνία με αποτέλεσμα να παράγεται αμμώνιο όπως φαίνεται από την κάτωθι αντίδραση :



Η ποσότητα αμμωνιακού αζώτου μετρείται σύμφωνα με την μέθοδο Nessler, όπου μείγμα ιωδιούχου καλίου και ιωδιούχου υδραργύρου (αντιδραστήριο Nessler) αντιδρούν με το αμμωνιακό άζωτο σε αλκαλικές συνθήκες και παράγουν ένα κολλοειδές διάλυμα χρώματος καφέ-κίτρινου σύμφωνα με την κάτωθι αντίδραση:



Η απόχρωση του δείγματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της αμμωνίας με αποτέλεσμα να μπορεί να γίνει φασματογραφικά ο προσδιορισμός του συνολικού αμμωνιακού αζώτου στο διάλυμα.

Ο εξοπλισμός ο οποίος χρησιμοποιήθηκε είναι ο εξής :

- Φασματοφωτόμετρο HACH DR2800
- Συσκευή απόσταξης BUCHI
- Γυάλινες κυλινδρικές φιάλες απόσταξης
- Stand κυλινδρικών φιαλών απόσταξης
- Γυάλινες κωνικές φιάλες 250 mL
- Αυτόματη πιπέτα
- Γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες 50 mL

Τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής :

- Διάλυμα NaOH κανονικότητας 6N
- Διάλυμα Βορικού οξέος: Διαλύονται 20g H₃BO₃ σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται μέχρι το 1 L
- Αντιδραστήριο Nessler

Αρχικά αφού διηθηθεί το δείγμα προστίθεται με πιπέτα ή ογκομετρικό κύλινδρο ποσότητα από 5 έως 50 mL δείγματος σε κυλινδρική φιάλη απόσταξης, η οποία και στηρίζεται στο ειδικό stand.

Διευκρινίζεται ότι ο όγκος του δείγματος που λαμβάνεται προς ανάλυση, εξαρτάται από την αναμενόμενη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου. Ταυτόχρονα με την ανάλυση των δειγμάτων, ετοιμάζεται και ένα τυφλό δείγμα (blank-H₂O) που περιέχει 50 mL απιονισμένο νερό προς απόσταξη, καθώς και ένα Standard δείγμα γνώστης συγκέντρωσης NH₄-N. Τόσο στα δείγματα όσο και στο blank προστίθενται 2-3 σταγόνες από το καυστικό νάτριο 6N. Αφού έχει καθαριστεί προσεκτικά η συσκευή απόσταξης, τοποθετείται σε αυτήν η φιάλη απόσταξης καθώς και η κωνική φιάλη με 10 mL βορικού οξέος στην έξοδο του αποστάγματος. Δίνεται προσοχή ώστε το σωληνάκι στην έξοδο να είναι πάντα πλήρως βυθισμένο στο διάλυμα βορικού οξέος ώστε να μην έχουμε απώλεια ατμών αμμωνίας.

Η απόσταξη ξεκινά με το άνοιγμα της βαλβίδας διοχέτευσης υδρατμών και διακόπτεται όταν συλλεχθούν 150-170 mL αποστάγματος στην κωνική φιάλη. Για να επιβεβαιωθεί ότι έχει συλλεχθεί όλη η ποσότητα αμμωνίας, πραγματοποιείται έλεγχος με προσθήκη 1 σταγόνας Nessler reagent σε 2-3 σταγόνες αποστάγματος. Αν παρατηρηθεί κίτρινος χρωματισμός του αποστάγματος η απόσταξη συνεχίζεται και η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται.

Μετά το τέλος των αποστάξεων των δειγμάτων, καταγράφεται ο όγκος του αποστάγματος για κάθε δείγμα και καθαρίζεται η συσκευή απόσταξης, αποστάζοντας 150 mL περίπου απιονισμένο νερό.

Από κάθε κωνική φιάλη στην οποία έχει συλλεχθεί το απόσταγμα, μεταφέρονται 50 mL (ή μικρότερη ποσότητα που αραιώνεται με απιονισμένο νερό στα 50 mL) σε σφαιρική ογκομετρική φιάλη των 50 mL. Στη συνέχεια προστίθενται στη φιάλη 2 mL από το αντιδραστήριο Nessler και το δείγμα αναδεύεται καλά. Μετά από 10 λεπτά χρόνο αντίδρασης, μετράται φασματογραφικά η απορροφητικότητα του δείγματος σε απλό μήκος κύματος $\lambda=425$ nm. Η αναγωγή της μετρούμενης απορροφητικότητας από το φασματοφωτόμετρο σε συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου NH₄-N έγινε σύμφωνα με την καμπύλη βαθμονόμησης.

3.2.5 Μέτρηση PO₄⁻³, TP

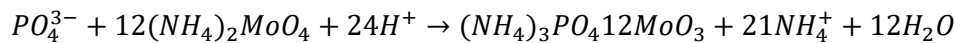
Η μέτρηση του ολικού φωσφόρου και των ορθοφωσφορικών υλοποιείται σύμφωνα με την μέθοδο 4500-P E. Ascorbic Acid του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012. Ο στόχος του πειράματος έγκειται στον προσδιορισμό του ολικού φωσφόρου καθώς και των διάφορων κλασμάτων αυτού που περιέχονται στην οργανική ύλη (οργανικός άνθρακας), τις πολυφωσφορικές ενώσεις και τις ορθοφωσφορικές ρίζες.

Ο προσδιορισμός του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών απαιτεί πρώτα την υδρόλυση τους σε ορθοφωσφορικά. Επομένως, ο προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου ο οποίος περιλαμβάνει τα ορθοφωσφορικά, πολυφωσφορικά και τον οργανικό φώσφορο γίνεται σε δύο στάδια. Αρχικά, πραγματοποιείται το στάδιο της χώνευσης του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών με

στόχο την μετατροπή τους σε ορθοφωσφορικές ρίζες. Τελικά, πραγματοποιείται ο προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου ως ορθοφωσφορικά (PO₄-P).

Κατά το πρώτο στάδιο το δείγμα υπόκειται σε βρασμό παρουσία θειικού οξέος και ενός καταλύτη (ammonium persulfate). Με αυτό τον τρόπο η οργανική ιλύς οξειδώνεται σε CO₂ και H₂O, ενώ ο φώσφορος που περιέχεται στην οργανική ιλύ και στις πολυφωσφορικές αλυσίδες υδρολύεται σε ορθοφωσφορικά.

Η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών μπορεί να μετρηθεί μέσω της μεθόδου του ασκορβικού οξέος. Συγκεκριμένα μείγμα ammonium molybdate και potassium antimonyl ttrate αντιδρούν κάτω από όξινες συνθήκες και παράγουν μία σύμπλοκη ένωση (ammonium phoshomolybdate) σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση :



Στην συνέχεια παρουσία ασκορβικού οξέος το μολυβδαίνιο που περιέχεται στο ammonium phoshomolybdate ανάγεται σε ελεύθερο μολυβδαίνιο που δίνει μια έντονη μπλε απόχρωση στο διάλυμα. Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης φωσφόρου για τιμές φωσφόρου 0,1-1,0 mg P/L (Εικόνα 3.4). Ο προσδιορισμός του ολικού P γίνεται φασματογραφικά σε μήκος κύματος 890 nm και η αναγωγή της μετρούμενης απορροφητικότητας από το φασματοφωτόμετρο σε συγκέντρωση PO₄-P έγινε σύμφωνα με την καμπύλη βαθμονόμησης. Ο εξοπλισμός ο οποίος χρησιμοποιήθηκε είναι ο εξής :

- Πλάκες θέρμανσης δειγμάτων
- Κωνικές φιάλες όγκου 125 ml
- Συσκευή διήθησης μονή
- Μembrάνες διήθησης
- Φασματοφωτόμετρο HACH DR2800



Εικόνα 3.4 Προσδιορισμός TP, χρωματισμός του δείγματος μετά την προσθήκη mix

Τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής :

1. Χώνευση

- Πυκνό θειικό οξύ κανονικότητας 11N
- Ammonium persulfate (καταλύτης)
- Διάλυμα καυστικού νατρίου κανονικότητας 1N (NaOH)

2. Μέθοδος ασκορβικού οξέος

- Θειικό οξύ 5N
- Potassium antimonyl ttrate: 1.3715 g $K(SbO)C_4H_4O_1 \cdot 2H_2O$ / 500 ml νερού αποσταγμένου
- Ασκορβικό οξύ: 1.76 g ascorbic acid/ 100 ml νερού αποσταγμένου
- Ανάμεικτα αντιδραστήρια: Αναμείξτε τα παραπάνω αντιδραστήρια σύμφωνα με την ακόλουθη αναλογία: 50 ml 5N H_2SO_4 , 5 ml potassium antimonyl ttrate, 15 ml ammonium molybdate και 30 ml ασκορβικό οξύ.

Προσδιορισμός ολικού φωσφόρου (TP)

Διαδικασία χώνευσης: Αρχικά λαμβάνεται δείγμα κατάλληλου όγκου και αραιώνεται στα 50 ml σε κωνική φιάλη 125 ml. Στην συνέχεια προστίθεται 1 ml θειικό οξύ 11N και περίπου 0.4 gr ammonium persulfate. Το δείγμα αυτό τοποθετείται σε πλάκες θέρμανσης έως όπου φτάσει σε σημείο βρασμού και μείνουν στην φιάλη 10-15 ml δείγματος. Εφόσον το δείγμα έχει κρυώσει προστίθεται σε αυτό περίπου 20-30 ml απιονισμένου νερού και μία σταγόνα phenolphthalein. Τέλος, προστίθεται με

προσοχή ποσότητα καυστικού νατρίου ώστε το διάλυμα να πάρει μια ελαφριά κόκκινη απόχρωση. Το δείγμα αραιώνεται ώστε να έχει έναν συνολικό όγκο 100 ml.

Προσδιορισμός ορθοφωσφορικών

Αρχικά λαμβάνεται δείγμα κατάλληλου όγκου και αραιώνεται στα 50 ml, σε κωνική φιάλη, ώστε η τελική συγκέντρωση $\text{PO}_4\text{-P}$ στο διάλυμα να κυμαίνεται μεταξύ 0.1-1 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ όπου αναμένεται γραμμική συσχέτιση απορροφητικότητας-συγκέντρωσης P. Έπειτα προστίθεται μια σταγόνα phenolphthalein. Αν το δείγμα πάρει μια ελαφριά κόκκινη απόχρωση προστίθεται με προσοχή θειικό οξύ 5N, ώστε το δείγμα να αποχρωματιστεί. Στην συνέχεια προστίθενται 8 ml από τα ανάμεικτα αντιδραστήρια. Το δείγμα αφήνεται για 10 λεπτά μέχρι να ολοκληρωθεί ο χρωματισμός του δείγματος αλλά όχι παραπάνω από 30 λεπτά και τέλος μετρείται η απορροφητικότητα του δείγματος στα 880 nm χρησιμοποιώντας τον φασματοφωτόμετρο. Παράλληλα με τα δείγματα για την αξιοπιστία των μετρήσεων μετράται και ένα blank.

4 Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων

4.1 Εισαγωγή

Για τη διερεύνηση του δυναμικού παραγωγής μεθανίου των υπό εξέταση αποβλήτων διεξήχθησαν τρεις κύκλοι πειραμάτων, όπου η διάρκεια του κάθε κύκλου ήταν 30 ημέρες. Το σύστημα αποτελείται από συνολικά 8 δοχεία συνολικού ωφέλιμου όγκου από 0,3 έως 0,7 L. Σε κάθε κύκλο, ένα από τα δοχεία χρησιμοποιείται για δοκιμή ελέγχου σε πρότυπο υπόστρωμα γλυκόζης για την επιβεβαίωση της ορθής απόκρισης του εμβολίου σε τυποποιημένα υποστρώματα. Ως εμβόλιο χρησιμοποιήθηκε αναερόβια ιλύς, από μεσόφιλο βιοαντιδραστήρα, το οποίο τροφοδοτείται με μίγμα πρωτοβάθμιας και ενεργού ιλύος (δευτεροβάθμιας). Τόσο το εμβόλιο, όσο και τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν στις τρεις σειρές πειραμάτων προέρχονταν από την ΕΕΛ Ψυττάλειας. Σε αντίθεση με τον πρώτο κύκλο, όπου τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πρωτοβάθμια και ενεργός (δευτεροβάθμια) ιλύς, στον δεύτερο και τρίτο κύκλο ο όξινος ορός χρησιμοποιήθηκε αντί της ενεργούς ιλύος. Τέλος, για την ενίσχυση της αναερόβιας χώνευσης στις δοκιμές BMP έγινε προσθήκη ενός ηλεκτροαγωγίμου υλικού του βιοεξανθρακώματος (biochar) από την εταιρεία Novocarbo (Dorth, Germany). Η απόδοση των χωνευτών αξιολογήθηκε με βάση την παραγωγή μεθανίου, την καταστροφή των πτητικών στερεών και την καταστροφή του ολικού και διαλυτού COD.

4.2 Πρώτος πειραματικός κύκλος

Ο πρώτος κύκλος BMP πειραμάτων ξεκίνησε στις 31/11/2021 και διήρκησε μέχρι τις 30/12/2021. Πριν την διεξαγωγή του πειραματικού κύκλου πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων των υποστρωμάτων και του εμβολίου. Συγκεκριμένα, τα βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που προσδιορίστηκαν είναι το pH, τα ολικά και πτητικά στερεά, το ολικό και διαλυτό COD, το ολικό άζωτο (TKN) και η αμμωνία και ο ολικός φωσφόρος (Πίνακας 4.1).

Πίνακας 4.1 Χαρακτηρισμός υποστρωμάτων και αναερόβιας ιλύος 1^{ου} πειραματικού κύκλου

Παράμετροι	Αναερόβια ιλύς	Πρωτοβάθμιας ιλύς	Δευτεροβάθμια ιλύς
TS (mg/L)	34948	30288	6135
VS (mg/L)	26095	21201	5028
VS (% TS)	75	70	82
pH	7,6	6,2	7.5
NH ₄ -N (mg/L)	1099	149	10,9
TKN (mg/L)	3814	790	518
TP (mg/L)	705	400	95,7
COD _{ολικό} (mg/L)	44100	32060	7170
COD _{Διαλυτό} (mg/L)	809	1820	77,1

Όσον αφορά το οργανικό φορτίο, τη μεγαλύτερη τιμή την παρουσιάζει η αναερόβια ιλύς 44100 mg/L COD (ολικό). Η μέση συνολική περιεκτικότητα σε στερεά (TS) ήταν 30288 mg/L, 6135 mg/L και την 34948 mg/L για την πρωτοβάθμια, τη δευτεροβάθμια και την αναερόβια ιλύ, αντίστοιχα.

Σε αυτόν τον κύκλο, ως υπόστρωμα στα δοχεία 1 και 2 χρησιμοποιήθηκε πρωτοβάθμια ιλύς, στα δοχεία 3 και 4 δευτεροβάθμια ιλύς και στα δοχεία 5 και 6 μίγμα πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύς. Οι αναλογίες των υποστρωμάτων προς το εμβόλιο (Substrate to inoculum ration, SIR) που επιλέχθηκαν ήταν 1:2, δηλαδή, για κάθε 1 γραμμάριο VS τροφής (πρωτοβάθμιας ή μίγμα) χρησιμοποιήθηκαν 2 γραμμάρια VS αναερόβιας ιλύς. Επιπροσθέτως, η αναλογία πρωτοβάθμιας προς δευτεροβάθμιας ιλύος, που χρησιμοποιήθηκε στα δοχεία 5 και 6, υπολογίστηκε, επίσης, σε όρους VS με τον λόγο $VS_{\text{πρωτοβάθμιας}} / VS_{\text{δευτεροβάθμιας}}$ να είναι 6:1.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά τα μίγματα των υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στον πρώτο πειραματικό κύκλο και τα χαρακτηριστικά τροφοδοσίας τους (Πίνακας 4.2).

Πίνακας 4.2 Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας συστήματος 1^{ου} πειραματικού κύκλου

Περιγραφή	pH	Μάζα τροφής (gVS)	Μάζα εμβολίου (gVS)	Αναλογία sub/in
Γλυκόζη (δοκιμή ελέγχου)	7,80	1.5	7,8	1/5
100% Α'	7,30	3.9	7,8	1/2
100% Α'	7,30	3.9	7,8	1/2
100% Β'	7,75	2	4	1/2
100% Β'	7,69	2	4	1/2
Α' και Β'	7,32	3.9	7,8	1/2
Α' και Β'	7,34	3.9	7,8	1/2

Έπειτα, από κάθε δοχείο λαμβάνεται δείγμα για την εξακρίβωση της συγκέντρωσης των TS, VS. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων για τις παραμέτρους που αναφέρθηκαν (Πίνακας 4.3).

Πίνακας 4.3 Αποτελέσματα δειγματοληψίας εισόδου – 1^ο BMP Πείραμα

Περιγραφή	TS (mg/L)	VS (mg/L)	VS (% TS)
Γλυκόζη (δοκιμή ελέγχου)	19400	13823	71
100% Α'	32090	23743	74
100% Α'	32512	23224	71
100% Β'	13930	10848	78
100% Β'	13670	10986	80
Α' και Β'	26251	19670	75
Α' και Β'	25910	19204	74

Την τριακοστή ημέρα το ο πειραματικός κύκλος τερματίζεται με διεξαγωγή εργαστηριακών αναλύσεων για τον προσδιορισμό των στερεών σε όρους TS και VS, καθώς και του ολικού και διαλυτού COD. Στο παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.4) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων. Στον Πίνακα 4.5) συνοψίζεται η απομάκρυνση των πτητικών στερεών που παρατηρήθηκε στο 1^ο πειραματικό κύκλο.

Πίνακας 4.4 Αποτελέσματα δειγματοληψίας εξόδου – 1^ο BMP Πείραμα

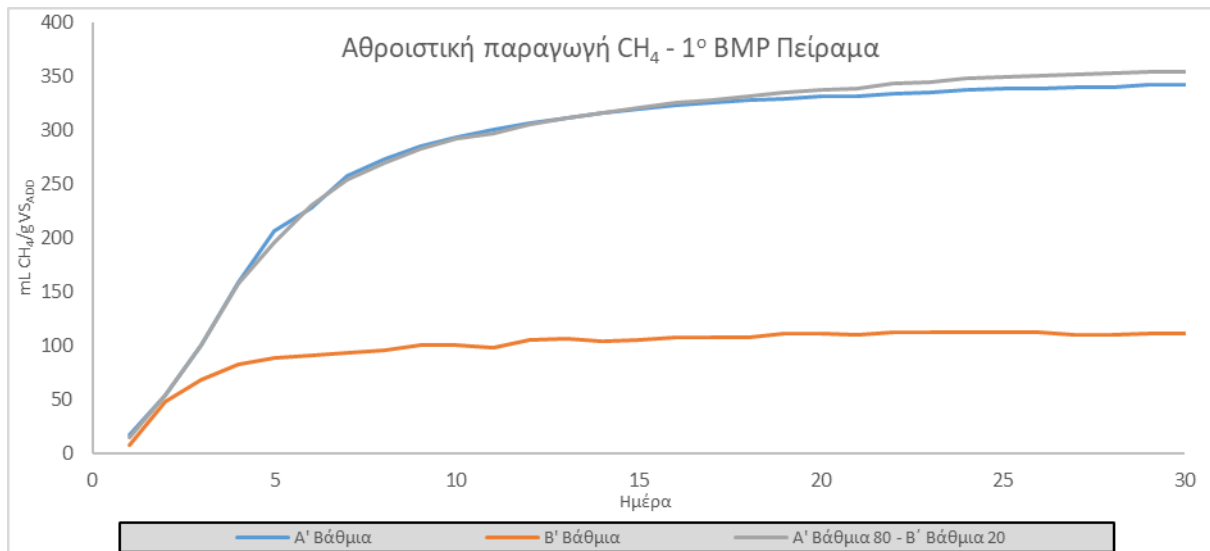
Περιγραφή	TS (mg/L)	VS (mg/L)	VS (% TS)	COD_{Ολικό} (mg/L)	COD_{Διαλυτό} (mg/L)
Γλυκόζη (δοκιμή ελέγχου)	15665	10823	69	17800	347
100% Α'	26270	15855	60	26450	574
100% Α'	27224	15780	58	26000	531
100% Β'	11595	8351	72	12420	345
100% Β'	12210	8635	71	12840	295
Α' και Β'	21710	13500	62	21450	341
Α' και Β'	21525	13280	62	20950	370

Πίνακας 4.5 Ποσοστά Απομάκρυνσης VS– 1^ο ΒΜΡ Πείραμα

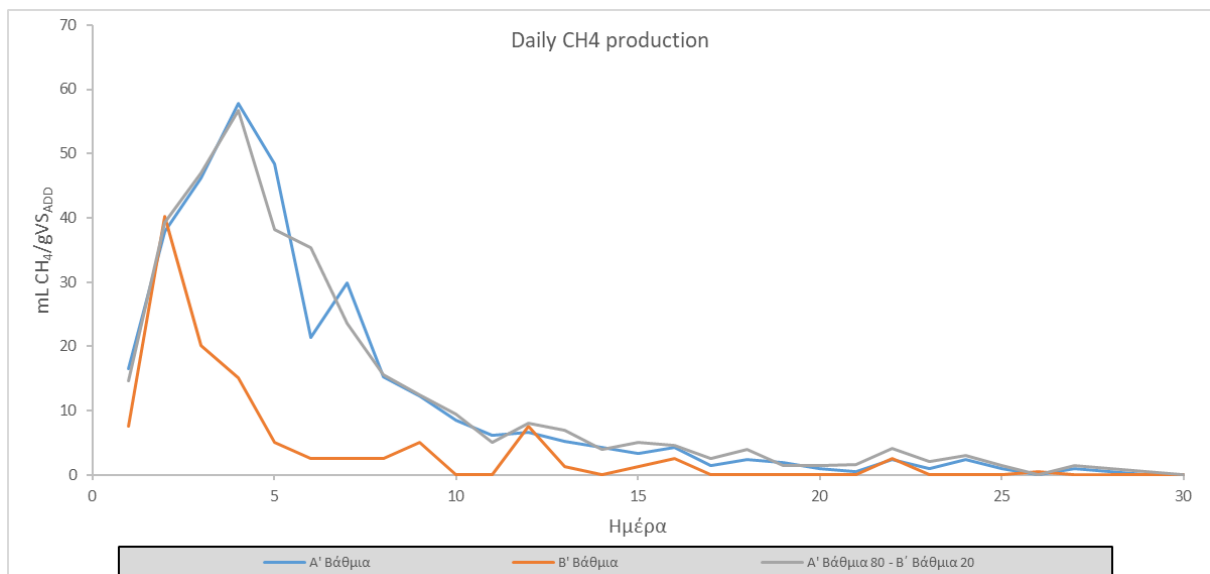
Περιγραφή	% απομάκρυνσης VS
Γλυκόζη (δοκιμή ελέγχου)	-17%
100% Α'	-33%
100% Β'	-22%
Α' και Β'	-31%

Βάσει των αποτελεσμάτων αναφορικά με την απομάκρυνση στερεών, βαθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου σε όρους VS ήταν μεταξύ του 22 και 33%, ενώ στην περίπτωση όπου το υπόστρωμα ήταν γλυκόζη ο βαθμός απομάκρυνσης ήταν σαφώς μικρότερος (17%). Βέβαια, ο σκοπός του πρώτου πειραματικού κύκλου είναι η διερεύνηση του δυναμικού παραγωγής μεθανίου μίγματος υποστρωμάτων, στην προκειμένη περίπτωση πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ύλης, συγκρίνοντάς τα αποτελέσματα παραγωγής βιοαερίου των δοχείων όπου πραγματοποιείται συγχώνευση με τα αποτελέσματα παραγωγής μεθανίου των δοχείου όπου μόνο ένα είδος υποστρώματος έχει επιλεγεί. Ο δείκτης απομάκρυνσης των στερεών αποτελεί ένα επιπρόσθετο εργαλείο ελέγχου για την εξασφάλιση της ορθότητας των πειραμάτων. Τέλος, ο βαθμός απομάκρυνσης των VS θα είχε αξία να αξιολογηθεί σε πειράματα συνεχούς ροής, όπου υπάρχει σταθερή τροφοδοσία με υπόστρωμα και παράλληλα απομάκρυνση της περίσσειας αναερόβιας ύλης.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αναφορικά με το δυναμικό παραγωγής μεθανίου του πρώτου πειραματικού κύκλου. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε καταγραφή, τόσο της αθροιστικής παραγωγής μεθανίου κάθε δοχείου στη διάρκεια των 30 ημερών, όσο και η καθημερινή παραγωγή μεθανίου. Ακολούθως, παρουσιάζονται τα διαγράμματα αθροιστικής και καθημερινής παραγωγής μεθανίου στα διαφορετικά μίγματα υποστρωμάτων (Εικόνα 4.1, Εικόνα 4.2).



Εικόνα 4.1 Αθροιστική παραγωγή CH₄ – 1^ο BMP Πείραμα



Εικόνα 4.2 Καθημερινή παραγωγή CH₄ – 1^ο BMP Πείραμα

Το δυναμικό παραγωγής μεθανίου εκφράζεται σε όρους mL μεθανίου / γραμμάριο VS υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε σε θερμοκρασία T= 0°C και ατμοσφαιρική πίεση. Έτσι, το δυναμικό παραγωγής μεθανίου των πειραμάτων μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους, καθώς και με τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Έχει σημασία να τονιστεί ότι η παραγωγή μεθανίου των δοχείων, όπου ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε πρωτοβάθμια ιλύς, ήταν κατά μέσο όρο 343,1 NmL CH₄ g⁻¹ VS_{sub}, αρκετά κοντά στη μέση τιμή που αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία (300 – 400 NmL CH₄ g⁻¹ VS_{sub}). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η φύση των λυμάτων μεταξύ των διαφόρων εγκαταστάσεων ανά τον κόσμο δύναται να διαφέρει σε ένα βαθμό, γίνεται αντιληπτό ότι η σύσταση της πρωτοβάθμιας ιλύς

θα διαφέρει εξίσου. Αυτό, επηρεάζει το δυναμικό παραγωγής βιοαερίου, διαμορφώνοντας ένα ευρύ φάσμα τιμών. Ακόμη, όπως ήταν αναμενόμενο το δυναμικό παραγωγής μεθανίου των δοχείων, όπως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε μόνο Β' βάρθμια ιλύς, ήταν σημαντικό χαμηλότερο (110,8 NmL CH₄ g⁻¹ VS_{sub}) συγκριτικά με τη πρωτοβάθμια ιλύ (μείωση 68%). Ένα από τα χαρακτηριστικά της Β' βάρθμιας ιλύος είναι ο υψηλός βαθμός σταθεροποίησης, δηλαδή η χαμηλή συγκέντρωση βιοδιασπώμενου οργανικού φορτίου. Ένα άλλο χαρακτηριστικό της δευτεροβάθμιας ιλύος είναι η υψηλή περιεκτικότητα της σε θρεπτικά στοιχεία, τα οποία, υπό προϋποθέσεις μπορούν να φανούν χρήσιμα για την εύρυθμη ανάπτυξη των αναερόβιων μικροοργανισμών. Έτσι λοιπόν, στην περίπτωση όπου τα δοχεία περιέχουν μίγμα Α' βάρθμιας και Β' βάρθμιας ιλύος, το δυναμικό παραγωγής μεθανίου ήταν κατά μέσω όρο 3% υψηλότερο (354,6 NmL CH₄ g⁻¹ VS_{sub}) συγκριτικά με το αντίστοιχο των δοχείων που περιείχαν μόνο Α' βάρθμια (Πίνακας 4.6). Στην περίπτωση αυτή, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκαν μόνο δυο αντίγραφα, δεν είναι δυνατό να αποδειχθεί στατιστικά ότι η διαφορά αυτή είναι σημαντική και σε συνδυασμό με την ανομοιογένεια της ιλύος, μια αύξηση της τάξεως 3 % δεν μπορεί να θεωρηθεί ως ιδιαίτερα σημαντική. Παρόλα αυτά, ο εμπλουτισμός του υποστρώματος Α' βάρθμιας ιλύος με Β' βάρθμιας οδήγησε σε υψηλότερο δυναμικό μεθανίου και στα δύο αντίγραφα, κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η συγχώνευση παραπροϊόντων με διαφορετικά χαρακτηριστικά ενδέχεται να εμπλουτίσει το μίγμα με θρεπτικά συστατικά, απαραίτητα για τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών.

Όσον αφορά την ημερήσια παραγωγή μεθανίου, παρατηρείται αυξητική τάση για όλα τα δοχεία μέχρι την δεύτερη ημέρα, όπου καταγράφεται η μέγιστη ημερήσια παραγωγή μεθανίου (40,2 NmL CH₄ g⁻¹ VS_{sub}) για τα δοχεία με Β' βάρθμια ιλύ ως μοναδικό υπόστρωμα και κλιμακωτή πτώση από την τρίτη ημέρα. Αντίθετα, αυξητική τάση παρατηρήθηκε για τα υπόλοιπα δοχεία μέχρι την τέταρτη ημέρα, όπου παρατηρήθηκαν οι μέγιστες ημερήσιες παραγωγές, 57,8 και 56,7 NmL CH₄ g⁻¹ VS_{sub} για τα δοχεία με Α' βάρθμια και μίγμα Α' βάρθμιας και Β' βάρθμιας, αντίστοιχα. Από την τέταρτη ημέρα και έπειτα παρατηρήθηκε κλιμακωτή μείωση. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα, δεν παρατηρείται ιδιαίτερη διαφοροποίηση στις τάσεις των ημερήσιων παραγωγών μεθανίου μεταξύ των δοχείων με Α' βάρθμια και μίγμα Α' βάρθμιας και Β' βάρθμιας.

Πίνακας 4.6 Σύνοψη αποτελεσμάτων 1^ο BMP Πείραμα

Περιγραφή	Δυναμικό παραγωγής CH ₄		Μέγ ημερήσια παραγωγή CH ₄
	NmL CH ₄ g ⁻¹ VS _{sub}	%	NmL CH ₄ g ⁻¹ VS _{sub}
A' 80% - B' 20%	354,6	3	56,7
A' 100%	343,1	0	57,8
B' 100%	110,8	-68	40,23

4.3 Δεύτερος πειραματικός κύκλος

Ο δεύτερος κύκλος BMP πειραμάτων ξεκίνησε στις 16/03/2022 και διήρκησε μέχρι τις 13/04/2022. Πριν την διεξαγωγή του πειραματικού κύκλου πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων των υποστρωμάτων και του εμβολίου. Συγκεκριμένα, τα βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που προσδιορίστηκαν είναι το pH, τα ολικά και πτητικά στερεά, το ολικό και διαλυτό COD, το ολικό άζωτο (TKN) και η αμμωνία, η αλκαλικότητα και ο ολικός φωσφόρος (Πίνακας 4.7).

Πίνακας 4.7 Χαρακτηρισμός υποστρωμάτων και αναερόβιας ιλύος 2^{ου} πειραματικού κύκλου

Παράμετροι	Αναερόβια ιλύς	Πρωτοβάθμιας ιλύς	Όξινος ορός γάλακτος
TS (mg/L)	30925	20265	59569
VS (mg/L)	21385	15754	51751
VS (% TS)	69	78	87
pH	7,9	6,64	4.44
Αλκαλικότητα (CaCO ₃ mg/L)	4984	625	0
NH ₄ -N (mg/L)	1082	51	48
TKN (mg/L)	3700	425	497
TP (mg/L)	532	139	400
COD _{ολικό} (mg/L)	39800	23025	64200
COD _{Διαλυτό} (mg/L)	735	1219	58950

Σε ό,τι αφορά το οργανικό φορτίο, τη μεγαλύτερη τιμή την παρουσιάζει ο όξινος ορός 64200 mg/L COD (ολικό). Η μέση συνολική περιεκτικότητα σε στερεά (TS) ήταν 20265 mg/L, 30925 mg/L και 59569 mg/ για την πρωτοβάθμια, την αναερόβια ιλύ και τον όξινο ορό αντίστοιχα.

Στον κύκλο αυτό, ως υπόστρωμα στο δοχείο 1 χρησιμοποιήθηκε γλυκόζη, στο δοχείο 2 πρωτοβάθμια, στα δοχεία 3, 4 και 5 μίγμα πρωτοβάθμιας και όξινου ορού γάλακτος. Οι αναλογίες των υποστρωμάτων προς το εμβόλιο (Substrate to inoculum ration, SIR) που επιλέχθηκαν ήταν 1:2, δηλαδή, για κάθε 1 γραμμάριο VS τροφής (πρωτοβάθμιας ή μίγμα) χρησιμοποιήθηκαν 2 γραμμάρια VS αναερόβιας ιλύς. Ωστόσο, η αναλογία για το μίγμα του υποστρώματος του δοχείου 3 ήταν 80% πρωτοβάθμιας ιλύος και 20% όξινος ορός, για το δοχείο 4 ήταν 60% πρωτοβάθμιας ιλύος και 40% όξινος ορός και για το δοχείο 5 ήταν 50% πρωτοβάθμιας ιλύος και 50% όξινος ορός.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται αναλυτικά τα μίγματα των υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στον δεύτερο πειραματικό κύκλο και τα χαρακτηριστικά τροφοδοσίας τους (Πίνακας 4.8).

Πίνακας 4.8 Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας συστήματος 2^{ου} πειραματικού κύκλου

Περιγραφή	pH	Μάζα τροφής (gVS)	Μάζα εμβολίου (gVS)	Αναλογία sub/in
Γλυκόζη (δοκιμή ελέγχου)	7,74	1,5	8,4	1/6
100% A'	7,43	4,2	8,4	1/2
A' (80%) – CW (20%)	7,42	4,2	8,4	1/2
A' (60%) – CW (40%)	7,40	4,2	8,4	1/2
A' (50%) – CW (50%)	7,40	4,2	8,4	1/2

A' : Πρωτοβάθμια ιλύς, CW: Cheese Whey; Όξινος ορός γάλακτος

Έπειτα, λαμβάνεται δείγμα για την εξακρίβωση της συγκέντρωσης των ολικών (TS) και πτητικών (VS) στερεών και του ολικού και διαλυτού COD, από κάθε δοχείο. Παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων για τις παραμέτρους που αναφέρθηκαν (Πίνακας 4.9).

Πίνακας 4.9 Αποτελέσματα δειγματοληψίας Εισόδου – 2^ο BMP Πείραμα

Περιγραφή	TS (mg/L)	VS (mg/L)	VS (% TS)	COD _{ολ.} (mg/L)
Γλυκόζη (δοκιμή ελέγχου)	18324	12957	71%	27150
100% A'	22619	15182	67%	30560
A' (80%) – CW (20%)	25505	18156	71%	32818
A' (60%) – CW (40%)	26960	19243	71%	39275
A' (50%) – CW (50%)	26630	18688	70%	38245

Την τριακοστή ημέρα το ο πειραματικός κύκλος τερματίζεται με διεξαγωγή εργαστηριακών αναλύσεων για τον προσδιορισμό των στερεών σε όρους TS και VS, καθώς και του ολικού και διαλυτού COD. Στον Πίνακα 4.10) που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων. Στον Πίνακα 4.11) συνοψίζεται η απομάκρυνση των πτητικών στερεών, που παρατηρήθηκε στο 2^ο πειραματικό κύκλο.

Πίνακας 4.10 Αποτελέσματα Δειγματοληψίας ΕΞΟΔΟΥ – 2^ο BMP Πείραμα

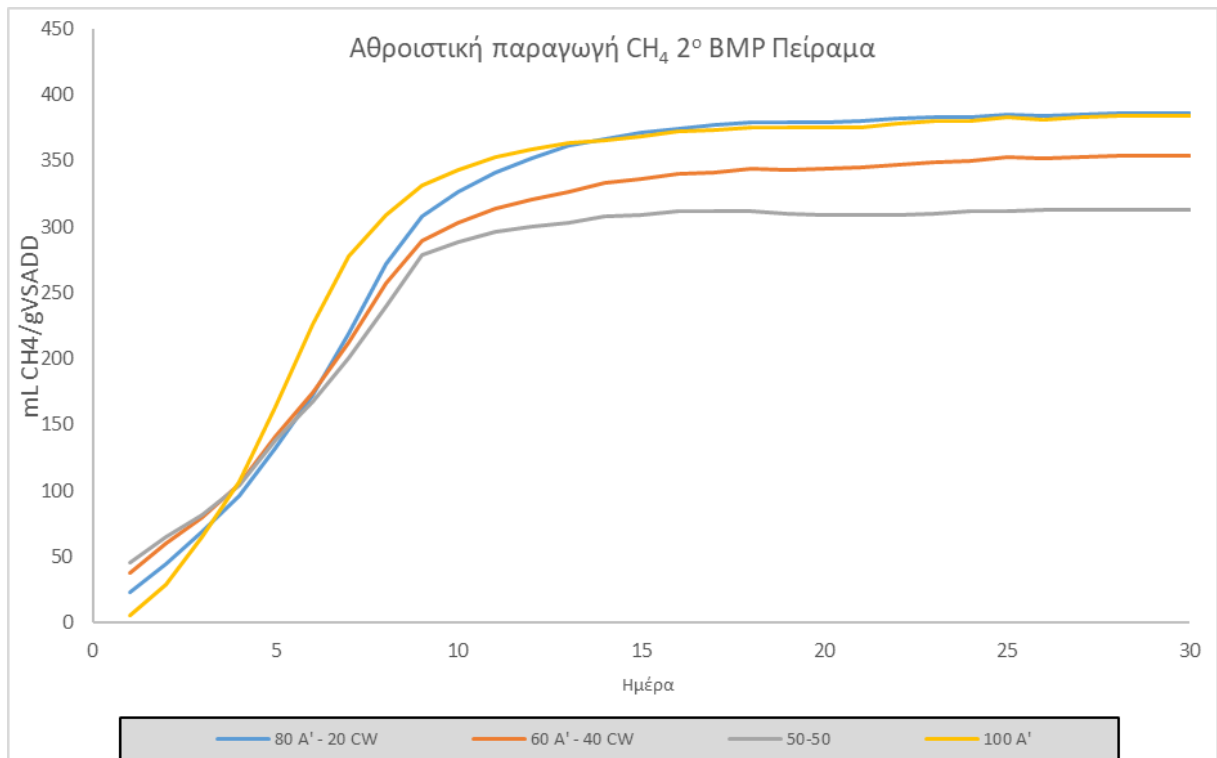
Περιγραφή	TS (mg/L)	VS (mg/L)	VS (% TS)	COD _{ολ.} (mg/L)
Γλυκόζη (δοκιμή ελέγχου)	16782	11409	68%	17450
100% A'	19145	12809	67%	21500
A' (80%) – CW (20%)	21522	14521	67%	23100
A' (60%) – CW (40%)	22831	14730	65%	26625
A' (50%) – CW (50%)	22495	14476	64%	28400

Πίνακας 4.11 Ποσοστά Απομάκρυνσης VS– 2^ο BMP Πείραμα

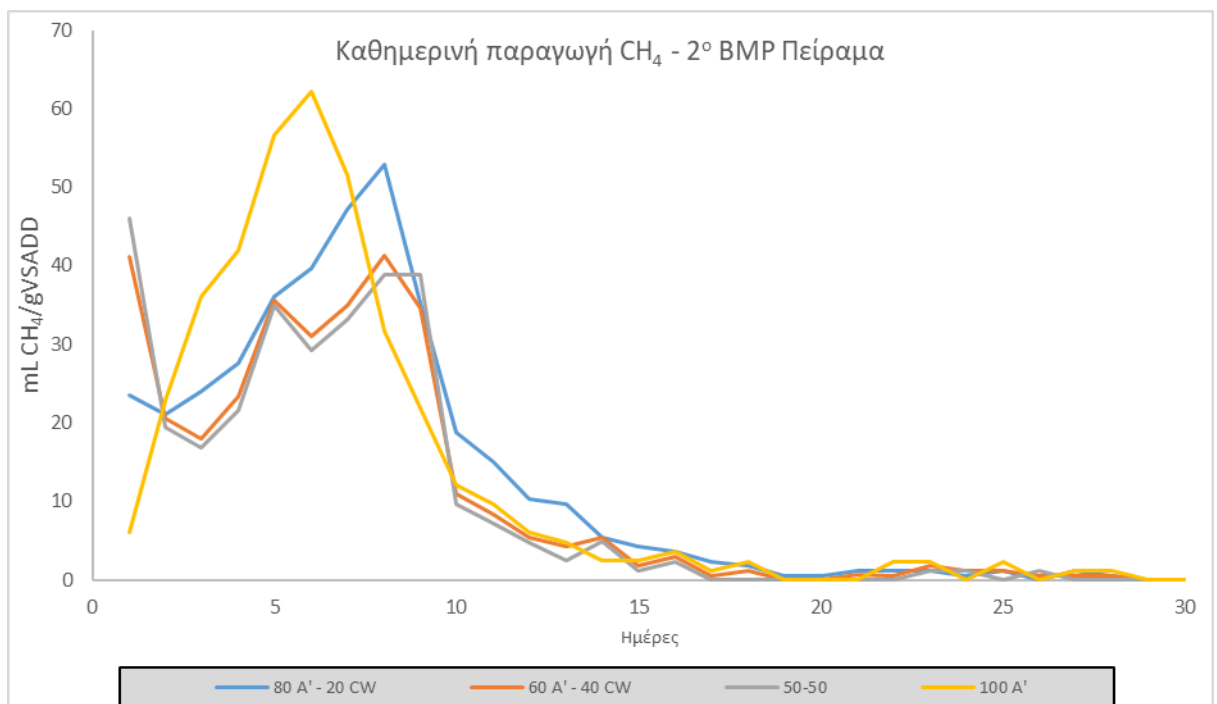
Περιγραφή	% απομάκρυνσης VS	% απομάκρυνσης COD
A' (80%) – CW (20%)	-16%	-30%
A' (60%) – CW (40%)	-20%	-30%
A' (50%) – CW (50%)	-23%	-31%
100% A'	-23%	-26%

Βάσει των αποτελεσμάτων αναφορικά με την απομάκρυνση στερεών, ο βαθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου σε όρους VS ήταν μεταξύ του 20 και 23%, ενώ στην περίπτωση όπου το υπόστρωμα ήταν γλυκόζη ο βαθμός απομάκρυνσης ήταν μικρότερος (16%). Επιπλέον, ο βαθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου σε όρους COD ήταν μεταξύ 26 – 31% και στην περίπτωση που η γλυκόζη αποτελούσε το υπόστρωμα ήταν παραπλήσιος (30%). Παρατηρείται, λοιπόν, αύξηση του βαθμού απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου, με την αύξηση του όξινου ορού στο μίγμα υποστρώματος. Βέβαια, όπως έχει ήδη ειπωθεί, ο βαθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου, είτε σε όρους πτητικών στερεών, είτε σε όρους COD, και μεν αποτελεί ένα εργαλείο ελέγχου της απόδοσης του πειραματικού κύκλου, όμως δεν αξιολογείται στη περίπτωση αυτή. Η παραπάνω παρατήρηση θα πρέπει να ελεγχθεί σε σύστημα συνεχούς ροής, όπου επιτυγχάνεται απομάκρυνση της πλεονάζουσας βιομάζας.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αναφορικά με το δυναμικό παραγωγής μεθανίου του πρώτου πειραματικού κύκλου. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε καταγραφή, τόσο της αθροιστικής παραγωγής μεθανίου κάθε δοχείου στη διάρκεια των 30 ημερών, όσο και η καθημερινή παραγωγή μεθανίου. Ακολούθως, παρουσιάζονται τα διαγράμματα αθροιστικής και καθημερινής παραγωγής μεθανίου στα διαφορετικά μίγματα υποστρωμάτων (Εικόνα 4.3, Εικόνα 4.4).



Εικόνα 4.3 Αθροιστική παραγωγή CH₄ – 2^ο BMP Πείραμα



Εικόνα 4.4 Καθημερινή παραγωγή CH₄ – 2^ο BMP Πείραμα

Πίνακας 4.12 Ποσοστά Απομάκρυνσης VS,COD – 2^ο BMP Πείραμα

Περιγραφή	Δυναμικό παραγωγής CH ₄		Μέγ. ημερήσια παραγωγή CH ₄
	NmL CH ₄ g ⁻¹ VS _{sub}	% *	NmL CH ₄ g ⁻¹ VS _{sub}
A' (80%) – CW (20%)	388,2	1	52,92
A' (60%) – CW (40%)	354,8	-8	44,40
A' (50%) – CW (50%)	313,9	-18	49,57
100% A'	386,3	0	63,39

* % διαφορά συγκριτικά με το δυναμικό παραγωγής μεθανίου των δοχείων με A' βάρθμια ιλύ ως υπόστρωμα

Όπως διακρίνεται παραπάνω, η παραγωγή μεθανίου των δοχείων, όπου ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε πρωτοβάθμια ιλύς, ήταν κατά μέσο όρο 386,3 NmL CH₄ g⁻¹ VS_{sub}, αρκετά κοντά στη μέση τιμή που αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία (300 – 400 NmL CH₄ g⁻¹ VS_{sub}), όπως και στον πρώτο πειραματικό κύκλο. Ακόμη, παρατηρήθηκε ότι στα μίγματα πρωτοβάθμιας ιλύος και όξινου ορού, η παραγωγή μεθανίου αυξανόταν όσο πραγματοποιούνταν αύξηση του ποσοστού της πρωτοβάθμιας ιλύος. Πιο συγκεκριμένα, καθώς το ποσοστό της πρωτοβάθμιας πλησίαζε αυτό του όξινου ορού γάλακτος, τόσο μειωνόταν η παραγωγή του μεθανίου. Δηλαδή, η τιμή για το μίγμα με 50% πρωτοβάθμια ιλύ και 50% όξινου ορού γάλακτος ήταν 313,9 NmL CH₄ g⁻¹ VS_{sub}, για το μίγμα με 60% πρωτοβάθμια ιλύ και 40% όξινου ορού γάλακτος ήταν 354,8 NmL CH₄ g⁻¹ VS_{sub} και για το μίγμα με 80% πρωτοβάθμια ιλύ και 20% όξινου ορού γάλακτος ήταν 388,2 NmL CH₄ g⁻¹ VS_{sub}. Το δυναμικό παραγωγής μεθανίου, ήταν κατά μέσο όρο 1% υψηλότερο στην περίπτωση του μίγματος με 80% πρωτοβάθμια ιλύ και 20% όξινου ορού συγκριτικά με το αντίστοιχο των δοχείων που περιείχαν μόνο A' βάρθμια ιλύ (Πίνακας 4.6).

Σε ό,τι αφορά την ημερήσια παραγωγή μεθανίου, παρατηρείται αυξητική τάση για όλα τα δοχεία μέχρι την όγδοη μέρα, όπου καταγράφεται η μέγιστη ημερήσια παραγωγή μεθανίου (63,9 NmL CH₄ g⁻¹ VS_{sub}) για τα δοχεία με A' βάρθμια ιλύ ως μοναδικό υπόστρωμα και κλιμακωτή πτώση από την ένατη μέρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μέγιστη ημερήσια παραγωγή για τα δοχεία με αναλογίες υποστρώματος 60% πρωτοβάθμια και 40% όξινο ορό και 50% πρωτοβάθμια και 50% όξινο ορό ήταν η πρώτη μέρα. Αυτό συμβαίνει διότι ο όξινος ορός έχει υψηλή συγκέντρωση διαλυτού COD που σημαίνει ότι μεγάλο μέρος του οργανικού φορτίου μπορεί γρήγορα να προσληφθεί από τα οξεογόνα βακτήρια. Επιπλέον, οι μέγιστες ημερήσιες παραγωγές για τα υπόλοιπα δοχεία ήταν 44,40, 49,57 και 52,92 NmL CH₄ g⁻¹ VS_{sub} για τα μίγματα με 60% πρωτοβάθμια ιλύ και 40% όξινο ορό, με 50% πρωτοβάθμια ιλύ και 50% όξινο ορό και με 80% πρωτοβάθμια ιλύ και 20% όξινο ορό, αντίστοιχα. Από την ένατη ημέρα παρατηρήθηκε και σε αυτά κλιμακωτή μείωση. Βάσει των αποτελεσμάτων, στα δοχεία με ορό η καμπύλη διαφέρει σε σχέση με το δοχείο που έχει μόνο πρωτοβάθμια ιλύ, τόσο στην

ημέρα όπου παρουσιάστηκε η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου, όσο και στην τιμή της μέγιστης ημερίδας παραγωγής.

4.4 Τρίτος πειραματικός κύκλος

Ο τρίτος κύκλος BMP πειραμάτων ξεκίνησε της 19/04/2022 και διήρκεσε μέχρι της 19/05/2022. Πριν την διεξαγωγή του πειραματικού κύκλου πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων των υποστρωμάτων και του εμβολίου. Συγκεκριμένα, τα βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που προσδιορίστηκαν είναι το pH, τα ολικά και πτητικά στερεά, το ολικό και διαλυτό COD, το ολικό άζωτο (TKN) και η αμμωνία, η αλκαλικότητα και ο ολικός φωσφόρος (Πίνακας 4.13).

Πίνακας 4.13 Χαρακτηρισμός υποστρωμάτων και αναερόβιας ιλύος 3^{ου} πειραματικού κύκλου

Παράμετροι	Αναερόβια ιλύς	Πρωτοβάθμιας ιλύς	Όξινος ορός γάλακτος
TS (mg/L)	26171	67066	59569
VS (mg/L)	17067	52000	51751
VS (% TS)	65	78	87
pH	7,86	5,69	4.44
Αλκαλικότητα (CaCO ₃ mg/L)	5500	645	0
NH ₄ -N (mg/L)	1082	255	48
TKN (mg/L)	3135	619	497
TP (mg/L)	1080	12780	400
COD ολικό (mg/L)	31450	93670	64200
COD Διαλυτό (mg/L)	772	6010	58950

Σε ό,τι αφορά το οργανικό φορτίο, τη μεγαλύτερη τιμή την παρουσιάζει ο όξινος ορός 64200 mg/L COD (ολικό). Η μέση συνολική περιεκτικότητα σε στερεά (TS) ήταν 67066 mg/L, 26171 mg/L και 59569 mg/ για την πρωτοβάθμια, την αναερόβια ιλύ και τον όξινο ορό γάλακτος αντίστοιχα.

Σε αυτόν τον κύκλο, ως υπόστρωμα στο δοχείο 1 χρησιμοποιήθηκε γλυκόζη, στο δοχείο 2 πρωτοβάθμια ιλύς, στο δοχείο 3 μίγμα πρωτοβάθμιας και όξινου ορού, 4 και 5 μίγμα πρωτοβάθμιας, όξινου ορού και biochar. Οι αναλογίες των υποστρωμάτων της το εμβόλιο (Substrate to inoculum ration, SIR) που επιλέχθηκαν ήταν 1:1, δηλαδή, για κάθε 1 γραμμάριο VS τροφής (πρωτοβάθμιας ή μίγμα) χρησιμοποιήθηκαν 1 γραμμάρια VS αναερόβιας ιλύς. Ωστόσο, η αναλογία για το μίγμα υποστρώματος του δοχείου 3 ήταν 95% πρωτοβάθμιας ιλύος και 5% όξινος ορός, για το δοχείο 4 ήταν 95% πρωτοβάθμιας ιλύος, 5% όξινος ορός και biochar και για το δοχείο 5 ήταν 90% πρωτοβάθμιας ιλύος, 10% όξινος ορός και biochar.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά τα μίγματα των υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στον τρίτο πειραματικό κύκλο και τα χαρακτηριστικά τροφοδοσίας της (Πίνακας 4.14).

Πίνακας 4.14 Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας συστήματος 3^{ου} πειραματικού κύκλου

Περιγραφή	pH	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Μάζα τροφής (gVS)	Μάζα εμβολίου (gVS)	Αναλογία sub/in
Γλυκόζη (δοκιμή ελέγχου)	7.74	2.05	1.50	7.21	1/5
100% A'	7.43	2.25	7.85	7.85	1/1
A' (95%) – CW (5%)	7.41	2.18	7.03	7.21	1/1
A' (95%) – CW (5%) biochar	7.40	2.23	7.03	7.21	1/1
A' (90%) – CW (10%) biochar	7.40	2.26	7.03	7.21	1/1

A': Πρωτοβάθμια υλός, CW: Cheese Whey: Ξινός ορός γάλακτος

Έπειτα, από κάθε δοχείο λαμβάνεται δείγμα για την εξακρίβωση της συγκέντρωσης των ολικών και πτητικών στερεών. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων για της παραμέτρους που αναφέρθηκαν (Πίνακας 4.10).

Πίνακας 4.15 Αποτελέσματα δειγματοληψίας Εισόδου – 3^ο BMP Πείραμα

Περιγραφή	TS (mg/L)	VS (mg/L)	VS (% TS)	COD _{ολ.} (mg/L)	COD _{διαλ.} (mg/L)
Γλυκόζη (δοκιμή ελέγχου)	22650	16000	71%	20650	1385
100% A'	34510	25290	73%	46750	1945
A' (95%) – CW (5%)	34930	25315	72%	45415	3195
A' (95%) – CW (5%) biochar	32437	24125	74%	43585	2320
A' (90%) – CW (10%) biochar	33727	24527	73%	39700	3096

Την τριακοστή ημέρα το ο πειραματικός κύκλος τερματίζεται με διεξαγωγή εργαστηριακών αναλύσεων για τον προσδιορισμών των στερεών σε όρους TS και VS, καθώς και του ολικού και διαλυτού COD. Στον παρακάτω πίνακα (4.16) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτών των

μετρήσεων. Στον Πίνακα 4.17 συνοψίζεται η απομάκρυνση των πτητικών στερεών που παρατηρήθηκε στο 2^ο πειραματικό κύκλο.

Πίνακας 4.16 Αποτελέσματα Δειγματοληψίας ΕΞΟΔΟΥ – 3^ο BMP Πείραμα

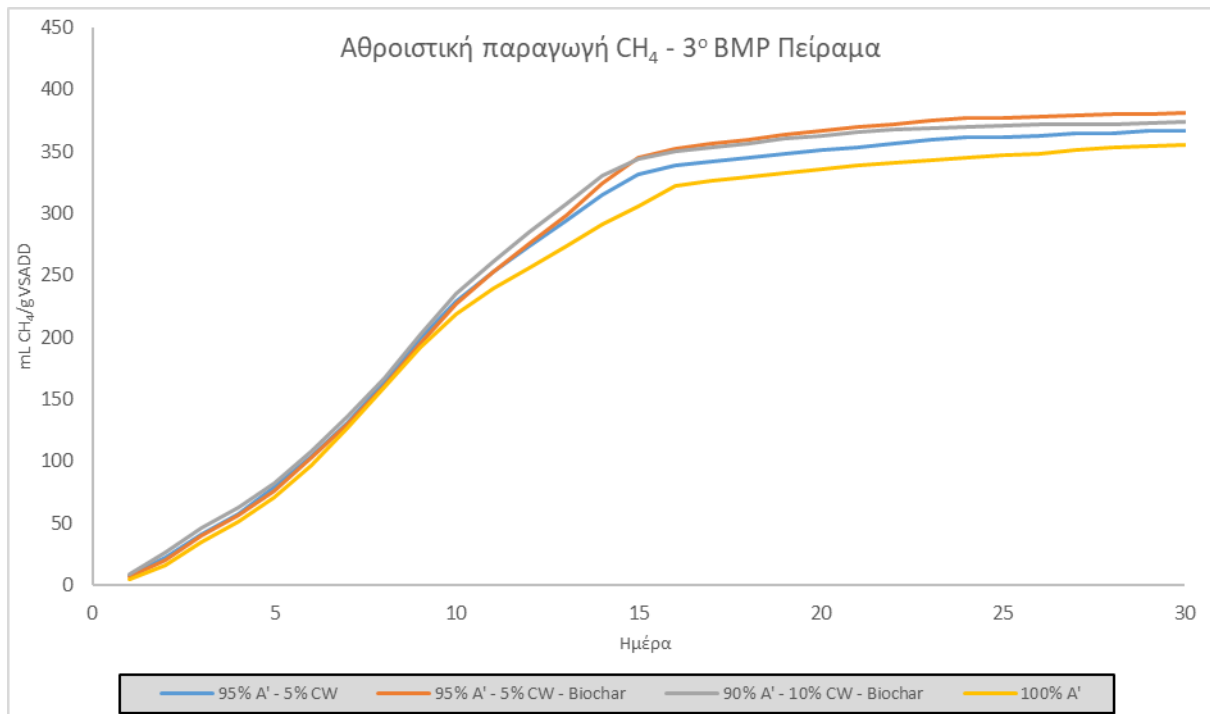
<i>Περιγραφή</i>	<i>TS (mg/L)</i>	<i>VS (mg/L)</i>	<i>VS (% TS)</i>	<i>COD_{ολ.} (mg/L)</i>
100% A'	26785	16105	60%	29120
A' (95%) – CW (5%)	26765	16719	62%	26228
A' (95%) – CW (5%) biochar	30163	19268	64%	29413
A' (90%) – CW (10%) biochar	30517	19642	64%	28475

Πίνακας 4.17 Ποσοστά Απομάκρυνσης VS– 3^ο BMP Πείραμα

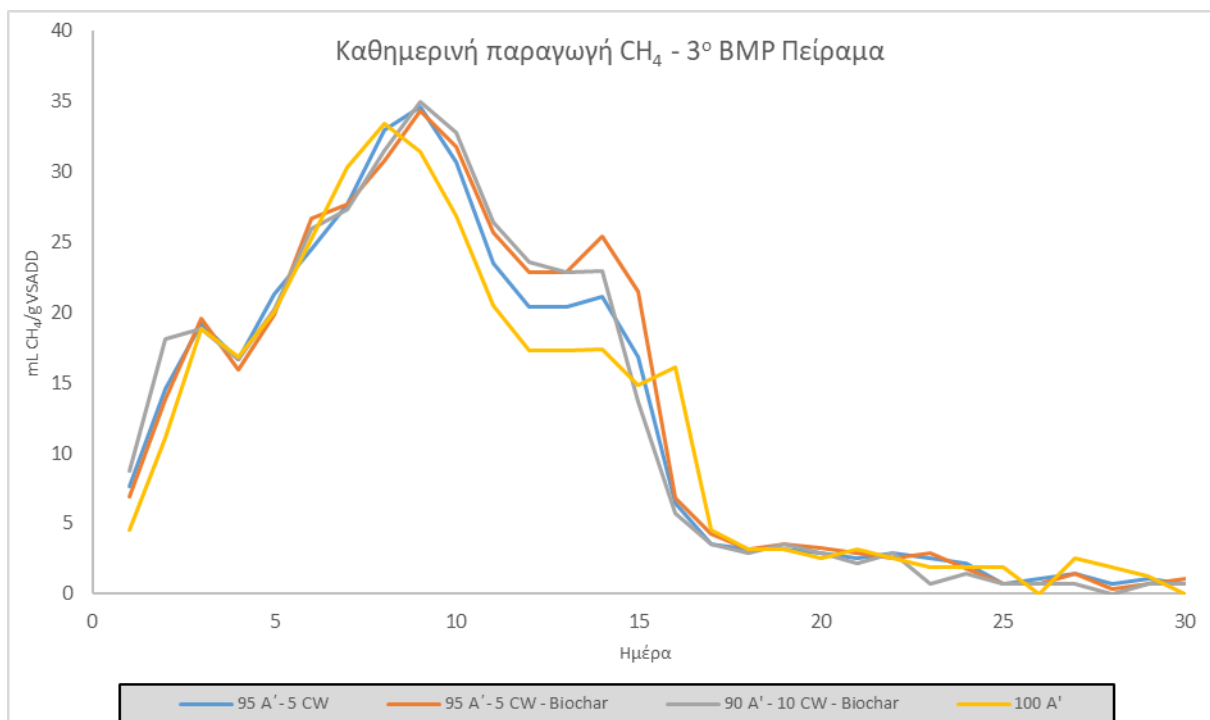
<i>Περιγραφή</i>	<i>% απομάκρυνσης VS</i>	<i>% απομάκρυνσης COD</i>
100% A'	-36	-38
A' (95%) – CW (5%)	-34	-42
A' (95%) – CW (5%) biochar	-20	-33
A' (90%) – CW (10%) biochar	-20	-28

Βάσει των αποτελεσμάτων αναφορικά με την απομάκρυνση στερεών, ο βαθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου σε όρους VS ήταν μεταξύ του 20 και 36%. Επιπλέον, ο βαθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου σε όρους COD ήταν μεταξύ 28 – 42%.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αναφορικά με το δυναμικό παραγωγής μεθανίου του πρώτου πειραματικού κύκλου. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε καταγραφή, τόσο της αθροιστικής παραγωγής μεθανίου κάθε δοχείου στη διάρκεια των 30 ημερών, όσο και η καθημερινή παραγωγή μεθανίου. Ακολούθως, παρουσιάζονται τα διαγράμματα αθροιστικής και καθημερινής παραγωγής μεθανίου στα διαφορετικά μίγματα υποστρωμάτων (Εικόνα 4.5, Εικόνα 4.6).



Εικόνα 4.5 Αθροιστική παραγωγή CH₄ – 3^ο BMP Πείραμα



Εικόνα 4.6 Καθημερινή παραγωγή CH₄ – 3^ο BMP Πείραμα

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι η παραγωγή μεθανίου των δοχείων, όπου ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε πρωτοβάθμια ιλύς, ήταν κατά μέσο όρο 355,2 NmL CH₄ g⁻¹ VS_{sub}, αρκετά κοντά στη μέση τιμή που αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία (300 – 400 NmL CH₄ g⁻¹ VS_{sub}).

Ακόμη, η παραγωγή των δοχείων που είχαν ως υπόστρωμα μίγματα 95% πρωτοβάθμια ιλύ και 5% όξινο ορό παρουσίασαν αύξηση 3% ($366,8 \text{ NmL CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ VS}_{\text{sub}}$), 90% πρωτοβάθμια ιλύ, 10% όξινο ορό και biochar παρουσίασαν αύξηση 5% ($373,7 \text{ NmL CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ VS}_{\text{sub}}$) και 95% πρωτοβάθμια ιλύ, 5% όξινο ορό και biochar παρουσίασαν αύξηση 7% ($381,5 \text{ Nm L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ VS}_{\text{sub}}$).

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει ότι όλα τα δοχεία που περιείχαν ορό παρουσίασαν υψηλότερη παραγωγή μεθανίου, συγκριτικά με τα δοχεία που είχαν μόνο πρωτοβάθμια ιλύ. Παρατηρήθηκε, επίσης, ότι η προσθήκη biochar οδήγησε σε περαιτέρω αύξηση της παραγωγής βιοαερίου.

Σε ό,τι αφορά την ημερήσια παραγωγή μεθανίου, παρατηρείται αυξητική τάση για όλα τα δοχεία μέχρι την 14η - 15η μέρα, όπου καταγράφεται η μέγιστη ημερήσια παραγωγή μεθανίου ($36,4 \text{ NmL CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ VS}_{\text{sub}}$) για τα δοχεία με 90% πρωτοβάθμια ιλύ, 10% όξινο ορό γάλακτος και biochar ως μοναδικό υπόστρωμα και έπειτα κλιμακωτή πτώση. Επιπλέον, οι μέγιστες ημερήσιες παραγωγές για τα υπόλοιπα δοχεία ήταν 34,3, 34,6 και 36 $\text{NmL CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ VS}_{\text{sub}}$ για τα μίγματα με 95% πρωτοβάθμια ιλύ, 5% όξινο ορό και biochar, με 95% πρωτοβάθμια ιλύ και 5% όξινο ορό και με πρωτοβάθμια ιλύ, αντίστοιχα. Από την δέκατη μέρα παρατηρήθηκε και σε αυτά κλιμακωτή μείωση. Επίσης, σε αντίθεση με τον πρώτο και δεύτερο κύκλο πειραμάτων, όπου η μέγιστη ημερήσια παραγωγή μεθανίου κυμαίνεται από 56,7 έως 57,8 $\text{NmL CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ VS}_{\text{sub}}$ και από 62,9 έως 63,4 $\text{NmL CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ VS}_{\text{sub}}$ (για τα δοχεία που περιείχαν πρωτοβάθμια ιλύ στο υπόστρωμα), αντίστοιχα, στον τρίτο κύκλο η μέγιστη ημερήσια παραγωγή μεθανίου για όλα τα δοχεία ήταν μεταξύ 34,3 και 36,4 $\text{NmL CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ VS}_{\text{sub}}$. Το διάστημα όπου παρατηρούνται υψηλοί ρυθμοί παραγωγής μεθανίου επιμηκύνεται μέχρι και την 14^η - 15^η ημέρα, σε σύγκριση με τον πρώτο και δεύτερο κύκλο όπου το διάστημα αυτό διαρκούσε μέχρι τη 10^η ημέρα. Στην προκειμένη περίπτωση, η πρωτοβάθμια ιλύς συλλέχθηκε από παχυντή, ο οποίος έπεται των δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης. Η διαφορά αυτή ενδέχεται να οφείλεται στη σύσταση της πρωτοβάθμιας ιλύος, καθώς και στο στάδιο από το οποίο συλλέχθηκε. Επίσης, ο υψηλός λόγος SIR, που στη περίπτωση αυτή είναι 1:1, ενδέχεται να συντελεί στη μείωση του μέγιστου ημερήσιου ρυθμού παραγωγής μεθανίου. Υψηλός ρυθμός μετατροπής του οργανικού κλάσματος του υποστρώματος σε πτητικά λιπαρά οξέα μπορεί να επιτευχθεί όταν υπάρχει υψηλή συγκέντρωση εύκολα προσλήψιμου οργανικού φορτίου, όμως ο ρυθμός μετατροπής των πτητικών λιπαρών οξέων σε μεθάνιο δεν αυξάνεται αναλόγως, να αποτέλεσμα να επέρχεται αποσταθεροποίηση του αναερόβιου συστήματος.

Πίνακας 4.18 Ποσοστά Απομάκρυνσης VS,COD – 3^ο ΒΜΡ Πείραμα

Περιγραφή	Δυναμικό παραγωγής CH ₄		Μέγ. ημερήσια παραγωγή CH ₄
	NmL CH ₄ g ⁻¹ VS _{sub}	% *	NmL CH ₄ g ⁻¹ VS _{sub}
A' (95%) – CW (5%)	366,8	3	34,6
A' (95%) – CW (5%) Biochar	381,5	7	34,3
A' (90%) – CW (10%) Biochar	373,7	5	36,4
100% A'	355,2	0	36

* % διαφορά συγκριτικά με το δυναμικό παραγωγής μεθανίου των δοχείων με A' βάρθια ιλύ ως υπόστρωμα

5 Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

5.1 Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξετάστηκε το δυναμικό παραγωγής μεθανίου τριών υποστρωμάτων, της πρωτοβάθμιας ιλύος, της δευτεροβάθμιας ιλύος και του όξινου ορού γάλακτος, με τη μέθοδο της αναερόβιας χώνευσης σε αντιδραστήρες μη συνεχούς ροής (batch). Συγκεκριμένα, ελέγχθηκαν ένα εύρος αναλογιών υποστρωμάτων μέσω τριών σειρών πειραμάτων διάρκειας 30 ημερών εκάστη. Στην αρχή και στο τέλος των πειραμάτων, η λειτουργία των αντιδραστήρων ελεγχόταν μέσω φυσικοχημικών αναλύσεων.

Βάσει των αποτελεσμάτων των τριών κύκλων που παρουσιάστηκαν εκτενώς στο 4^ο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας, συμπεραίνονται τα εξής:

- Ο όξινος ορός γάλακτος είναι ένα παραπροϊόν βιομηχανικής δραστηριότητας το οποίο μπορεί να συγχωνευτεί με πρωτοβάθμια ιλύ για την παραγωγή μεθανίου. Συγκεκριμένα, τα δοχεία με αναλογία μεγαλύτερη από 80% Α' βάρη – 20% Όξινος ορός οδήγησαν στην παραγωγή έως και 9% περισσότερου μεθανίου.
- Όσο ο ορός αυξάνεται στο μίγμα του υποστρώματος αναλόγως αυξάνεται και η παραγωγή μεθανίου τις πρώτες ημέρες. Συγκεκριμένα, όταν η αναλογία ήταν 50% - 50% μεταξύ πρωτοβάθμιας ιλύος και όξινου ορού γάλακτος (σε όρους VS), η μέγιστη ημερήσια παραγωγή μεθανίου ήταν 46 mL CH₄/gVS_{τροφής} και καταγράφηκε στην πρώτη ημέρα του πειράματος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, πως τα μίγματα με τον όξινο ορό γάλακτος, όπως είναι αναμενόμενο περιέχουν υψηλότερο διαλυτό φορτίο το οποίο καταναλώνεται γρήγορα, με αποτέλεσμα να καταγράφεται άμεση παραγωγή μεθανίου. Λαμβάνοντας υπόψη την άμεση μετατροπή του οργανικού φορτίου του όξινου ορού σε βιοαέριο, ο όξινος ορός αποτελεί ένα παραπροϊόν το οποίο σε συνθήκες συνεχούς ροής θα μπορούσε να επιδράσει ευεργετικά στην ενίσχυση της παραγωγής βιοαερίου.
- Η χρήση βιοεξανθρακώματος (biochar), ενισχύει τις διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης οδηγώντας στην αύξηση της παραγωγής μεθανίου. Συγκεκριμένα, το δυναμικό παραγωγής μεθανίου αυξήθηκε περαιτέρω (12%) όταν τα μίγματα εμπλουτίστηκαν με biochar συγκέντρωσης 5 g/L. Παρόλο που η αύξηση είναι μικρή, όλα τα δοχεία που εμπλουτίστηκαν με biochar απέδωσαν καλύτερα ως προς την παραγωγή μεθανίου συγκριτικά με αντίστοιχα δοχεία τα οποία δεν περιείχαν biochar.

5.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Με βάση την εμπειρία από την εκπόνηση της παρούσας εργασίας προέκυψαν μία σειρά από προτάσεις για ερευνητικές δράσεις οι οποίες θα μπορούσαν να βοηθήσουν την περαιτέρω διερεύνηση του αντικειμένου της εργασίας, οι οποίες συνοψίζονται στα ακόλουθα:

Σε ότι αφορά τα πειράματα συγχώνευσης όξινου ορού και πρωτοβάθμιας ιλύος προτείνεται:

- Η διεξαγωγή περισσότερων σειρών πειραμάτων με όσο το δυνατόν μεγαλύτερο εύρος αναλογιών πρωτοβάθμιας ιλύος και όξινου ορού γάλακτος στο μίγμα του υποστρώματος, σε όρους πτητικών στερεών. Επίσης, δοχεία με μόνο όξινο ορό θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν για τη διερεύνηση του δυναμικού παραγωγής βιοαερίου του όξινου ορού γάλακτος μόνο.
- Η εξέταση συγχώνευσης όξινου ορού και πρωτοβάθμιας ιλύος με τη χρήση αναερόβιων βιοαντιδραστήρων συνεχούς ροής ως προς την παραγωγή βιοαερίου, την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και τα χαρακτηριστικά του βιοαερίου.
- Η επίδραση του biochar στο δυναμικό παραγωγής μεθανίου θα πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω. Πειράματα με διαφορετικά είδη biochar, σε διάφορες συγκεντρώσεις, που ενδεχομένως παράγονται σε διαφορετικά εύρη θερμοκρασιών, κρίνεται σκόπιμο να διεξαχθούν.

Επίσης, σκόπιμο θα ήταν:

- Να πραγματοποιηθεί η μελέτη για την περαιτέρω επεξεργασία του χωνεμένου υπολείμματος ώστε να διατεθεί για χρήση ως εδαφοβελτιωτικό, θα πρόσφερε εξίσου η διερεύνηση της στην επιστημονική κοινότητα.

Βιβλιογραφία

- Aichinger, P., Wadhawan, T., Kuprian, M., Higgins, M., Ebner, C., Fimml, C., Murthy, S., Wett, B. (2015). Synergistic co-digestion of solid-organic-waste and municipal-sewage-sludge: 1 plus 1 equals more than 2 in terms of biogas production and solids reduction. *Water Resources* 87, pp. 416–423.
- Ahring, B. (2003) Perspectives for Anaerobic Digestion, In *Biomethanation I* (Ahring, B., Angelidaki, I., de Macario, E., Gavala, H., Hofman-Bang, J., Macario, A., Elferink, S., Raskin, L., Stams, A., Westermann, P., and Zheng, D., Eds.), pp 1-30, Springer Berlin / Heidelberg.
- Appels L, Baeyens J, Degrève J, Dewil R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Prog Energy Combust Sci* 2008;34:755–81.
- Appels L, Lauwers J, Degreve J, Helsen L, Lievens B, Willems K, et al. Anaerobic digestion in global bio-energy production: potential and research challenges. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15:4295–301.
- Arslan C, Sattar A, Changying J, Nasir A, Ali Mari I, Zia Bakht M. Impact of pH management interval on biohydrogen production from organic fraction of municipal solid wastes by mesophilic thermophilic anaerobic codigestion. *BioMed Res Int* 2015;2015:9.
- Aslanzadeh, S. (2014) Pretreatment of Cellulosic Waste and High Rate Biogas Production. Doctoral Thesis on Resource Recovery, University of Borås, Borås, 1-50.
- Astals, S., Batstone, D. J., Mata-Alvarez, J., Jensen, P. D. (2014). Identification of synergistic impacts during anaerobic co-digestion of organic wastes. *Bioresource Technology* 169, pp. 421–427.
- Audic, J.L.; Chaufer, B.; Daufin, G. Non-food applications of milk components and dairy co-products: A review. *Lait* 2003, 83, 417–438.
- Benlin Dai JX, He Yulong, Xiong Peng, Wang Xinfeng, Deng Yuanfang, Wang Yixian, Yin Zhiming. Acid inhibition during anaerobic digestion of biodegradable kitchen waste. *J Renew Sustain Energy* 2015;7:9.
- Berlian S., Sukandar S., Panjaitan D., *Energy Procedia* 32, 176 (2013).
- Bolzonella D., Battista F., Cavinato C., Gottardo M., Micolucci F., Lyberatos G., Pavan P., Recent developments in biohythane production from household food wastes: A review, *Bioresour. Technol.* 257 (2018) 311–319. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.092>.
- Buffiere P, Mirquez LD, Steyer JP, Bernet N, Delgenes JP. Anaerobic digestion of solid wastes needs research to face an increasing industrial success. *Int J Chem React Eng* 2008:6.
- Dareioti, M., Dokianakis, S., Stamatelatou K., Zafiri, C., Kornaros, M. (2009). Biogas production from anaerobic co-digestion of agroindustrial wastewaters under mesophilic conditions in a two-stage process. *Desalination* 248, pp. 891–906.
- Davila-Vazquez, G., Cota-Navarro, C. B., Rosales-Colunga, L. M., de Leon-Rodriguez, A., Razo- Flores, E. (2009). Continuous biohydrogen production using cheese whey: Improving the hydrogen production rate. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, pp. 4296-4304.

De Baere, L. (2000) Anaerobic Digestion of Solid Waste: State of the Art. *Water Science and Technology*, 41, 283-290.

Divya D, Gopinath LR, Christy PM. A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;42:690–9.

Environmental Agency UK (2012).
<http://www.environmentagency.gov.uk/business/sectors/32755.aspx>

Doug H., Zhang H., Solids Content of Wastewater and Manure, (2016).
<https://extension.okstate.edu/fact-sheets/solids-content-of-wastewater-and-manure.html> (accessed January 11, 2022).

Ergüder, T.H.; Tezel, U.; Güven, E.; Demirer, G.N. Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. *Waste Manag.* 2001, 21, 643–650.

Farizoglu, B.; Keskinler, B.; Yildiz, E.; Nuhoglu, A. Cheese whey treatment performance of an aerobic jet loop membrane bioreactor. *Process Biochem.* 2004, 39, 2283–2291.

Gavala, H.N.; Kopsinis, H.; Skiadas, I.V.; Stamatelatou, K.; Lyberatos, G. Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *J. Agr. Eng. Res.* 1999, 73, 59–63.

Gerardi M.H., *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, 1st ed., Wiley-Interscience, 2003.
[https://cdn.preterhuman.net/texts/science_and_technology/nature_and_biology/MicroBiology/The Microbiology of Anaerobic Digesters - Michael H. Gerardi.pdf](https://cdn.preterhuman.net/texts/science_and_technology/nature_and_biology/MicroBiology/The_Microbiology_of_Anaerobic_Digesters_-_Michael_H._Gerardi.pdf).

Hansen, C.L.; Cheong, D.Y. *Agricultural Waste Management in Food Processing*. In *Handbook of Farm, Dairy, and Food Machinery Engineering*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2013; ISBN 978-0-12-385881-8.

Hubenov VN, Mihaylova SN, Simeonov IS. Anaerobic co-digestion of waste fruits and vegetables and swine manure in a pilot-scale bioreactor. *Bulg Chem Commun* 2015;47:788–92.

Jarvis ASaÅ. *Microbiological Handbook for Biogas Plants*. Swedish Waste Management U2009:03 Swedish Gas Centre Report 207. 2010: pp. 10–138.

Jatunarachchi, T.S.S. 1999 Biomethanation as a process waste re-cycling technique. M.Phil thesis, The Open University of Sri Lanka.

Jeihanipour, A. (2011) *Waste Textiles Bioprocessing to Ethanol and Biogas*. Doctoral Thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg.

Kallistova AY, Goel G, Nozhevnikova AN. Microbial diversity of methanogenic communities in the systems for anaerobic treatment of organic waste. *Microbiology* 2014;83:462–83.

Karthikeyan, O. P., & Visvanathan, C. (2012). Effect of C/N ratio and ammonia-N accumulation in a pilot-scale thermophilic dry anaerobic digester. *Bioresource technology*, 113, 294-302.

Khoufi, S., Louhichi, A., Sayadi, S. (2015). Optimization of anaerobic co-digestion of olive mill wastewater and liquid poultry manure in batch condition and semi-continuous jet-loop reactor. *Bioresource Technology* 182, pp. 67–74.

Kumar, A.K.; Sharma, S. Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: A review. *Bioresour. Bioprocess.* 2017.

Kwietniewska E, Tys J. Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;34:491–500.

Labatut R.A., Pronto J.L., Sustainable Waste-to-Energy Technologies: Anaerobic Digestion, *Sustain. Food Waste-to-Energy Syst.* (2018) 47–67. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811157-4.00004-8>.

Lastella, G.:Testa, C.: Cornacchia,G.: Notornicola, M.: Voltasio, F. and Sharma, V.K. 2002. Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification. *Energy conservation and Management* 43(1): 63-75.

Lema J.M, Mendez R., Blaquez R., Characteristics of Lanfill Leachates and alternatives for their treatment: A Review, 40 (1988) 223–250. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF00163730.pdf>.

Logan M., Visvanathan C., Management strategies for anaerobic digestate of organic fraction of municipal solid waste: Current status and future prospects, *Waste Manag. Res.* 37 (2019) 27–39. <https://doi.org/10.1177/0734242X18816793>.

Liu, C., Li, H., Zhang, Y., Liu, C. (2016). Improve biogas production from low-organic-content sludge through high-solids anaerobic co-digestion with food waste. *Bioresource Technology* 219, pp. 252–260.

Long, J.H.; Aziz, T.N.; Francis III, L.; Ducoste, J.J. Anaerobic co-digestion of fat, oil, and grease (FOG): A review of gas production and process limitations. *Process Saf. Environ. Prot.* 2012, 90, 231–245. [CrossRef]

Luque R., Campelo J., Clark J., Handbook of biofuels production; Processes and technologies, Woodhead Publishing Limited, 2011. <https://doi.org/10.1533/9780857090492>.

Mao, C., Feng, Y., Wang, X., & Ren, G. (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 540-555.

Mawson, A.J. Bioconversions for whey utilization and waste abatement. *Bioresour. Technol.* 1994, 47, 195–203.

- Meegoda J.N., Li B., Patel K., Wang L.B., A review of the processes, parameters, and optimization of anaerobic digestion, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 15 (2018). <https://doi.org/10.3390/ijerph15102224>. Merlin Christy, P., Gopinath, L.R. and Divya, D. (2014) A Review on Anaerobic Decomposition and Enhancement of Biogas Production through Enzymes and Microorganisms. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34, 167-173. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.010>
- M. Melikoglu, C.S.K. Lin, C. Webb, Analysing global food waste problem: Pinpointing the facts and estimating the energy content, *Cent. Eur. J. Eng.* 3 (2013) 157–164. <https://doi.org/10.2478/s13531-012-0058-5>.
- Mishra, M. K., Barik, S. K., Ayyappan, S., Mohapatra, B. C. (2000). Fishbioassay for evaluation of raw and bioremediated dairy effluent. *Bioresource Technology* 72, pp. 213-218.
- Normak A, Suurpere J, Suitso I, Jogi E, Kokin E, Pitk P. Improving ADM1 model to simulate anaerobic digestion start-up with inhibition phase based on cattle slurry. *Biomass Bioenergy* 2015;80:260–6.
- Nsair A., Cinar S.O., Alassali A., Qdais H.A., Kuchta K., Operational Parameters of Biogas Plants: A Review and Evaluation Study, *Energies*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/en13153761>.
- Panesar, P.S.; Kennedy, J.F.; Gandhi, D.N.; Bunko, K. Bioutilisation of whey for lactic acid production. *Food Chem.* 2007, 105, 1–14.
- Parawira, W. (2004). Anaerobic treatment of agricultural residues and wastewater. University of Lund Department of Biotechnology.
- Pesta, G.; Meyer-Pittroff, R.; Russ, W. Utilization of whey. In *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*; Oreopoulou, V., Russ, W., Eds.; Springer: New York, NY, USA, 2007; pp. 193–207.
- Poonam Singh nee' Nigam, Pandey, A. (2009). *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation, Utilisation of Agro-Residues*. Εκδόσεις Springer.
- Prazeres, A.R., Carvalho, F., Rivas, J., 2012. Cheese whey management: A review. *J. Environ. Manage.* 110, 48–68.
- Rajeshwari, K.V.; Balakrishnan, M.; Kansal, A.; Lata, K.; Kishore, V.V.N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2000, 4, 135–156.
- Saddoud, A., Hassairi, I., Sayadi, S. (2007). Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. *Bioresource Technology* 98, pp. 2102- 2108.
- Sawatdeenarunat, C.; Surendra, K.; Takara, D.; Oechsner, H.; Khanal, S.K. Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities. *Bioresour. Technol.* 2015, 178, 178–186. [CrossRef] [PubMed]
- N. Scarlat, J.F. Dallemand, F. Fahl, Biogas: Developments and perspectives in Europe, *Renew. Energy*. 129 (2018) 457–472. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2018.03.006>.
- Siso, M.I.G. The biotechnological utilization of cheese whey: A review. *Bioresour. Technol.* 1996, 57, 1–11.

- Smithers, G.W. Whey and whey proteins—From “gutter-to-gold”. *Int. Dairy J.* 2008, 18, 695–704.
- Souza TSO, Carvajal A, Donoso-Bravo A, Pena M, Fdz-Polanco F. ADM1 calibration using BMP tests for modeling the effect of autohydrolysis pretreatment on the performance of continuous sludge digesters. *Water Res* 2013;47:3244–54.
- Surendra KC, Takara D, Hashimoto AG, Khanal SK. Biogas as a sustainable energy source for developing countries: opportunities and challenges. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;31:846–59.
- Teghammar, A. (2013) Biogas Production from Lignocelluloses: Pretreatment, Substrate Characterization, Co-Digestion and Economic Evaluation. Doctoral Thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg.
- Turovskiy, I. S., Mathai, P. K. (2006). *Wastewater Sludge Processing*, Wileyinterscience. A John Wiley & Sons, INC., Publication.
- Vidal, G.; Carvalho, A.; Méndez, R.; Lema, J.M. Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters. *Bioresour. Technol.* 2000, 74, 231–239.
- H. G . *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc; 2003.
- Walter W., W.E. Federation, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Public Health. 51 (1999) 940–940. <https://doi.org/10.2105/AJPH.51.6.940-a>.
- Xie, S., Wickham, R., Nghiem, L. (2017). Synergistic effect from anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic wastes. *International Biodeterioration & Biodegradation* 116, pp. 191-197.
- Xie, S., Hai, F., Zhan, X., Guo, W., Ngo, H., Price, W., Nghiem, L. (2016). Anaerobic co-digestion: A critical review of mathematical modelling for performance optimization. *Bioresource Technology* 222, pp. 498–512.
- Yang, S.T.; Silva, E.M. Novel Products and new technologies for use of a familiar carbohydrate, milk lactose. *J. Dairy Sci.* 1995, 78, 2541–2562.
- Zadow, J.G. Lactose: Properties and uses. *J. Dairy Sci.* 1984, 67, 2654–2679.
- Zadow, J.G. Utilization of milk components: Whey. In *Modern Dairy Technology, Advances in Milk Processing*, 2nd ed.; Robinson, R.K., Ed.; Chapman & Hall: London, UK, 1994; Volume 1.
- Zafar, S., Owais, M., Salleemuddin, M., Husain, S. (2005). Batch kinetics and modelling of ethanolic fermentation of whey. *International Journal of Food Science and Technology* 40, pp. 597-604.
- Zhai N, Zhang T, Yin D, Yang G, Wang X, Ren G, et al. Effect of initial pH on anaerobic co-digestion of kitchen waste and cow manure. *Waste Manag* 2015;38:126–31.

[2] Zhang, J., Mauzerall, D.L., Zhu, T., Liang, S., Ezzah, M. and Remais, J.V. (2010) Environmental Health in China: Progress towards Clean Air and Safe Water. Lancet, 375, 1110-1119. [http://dx.doi.org/10.1016/S0140-6736\(10\)60062-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0140-6736(10)60062-1)

Ziemiński, K., & Frąc, M. (2012). Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms. African Journal of Biotechnology, 11(18), 4127-4139.

Α. ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ, Μ. ΠΑΝΤΑΖΙΔΟΥ, Α. ΣΤΑΘΟΠΟΥΛΟΣ, ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ, ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ, ΑΘΗΝΑ, 2008.

Βλυσίδης Α., Γρηγοροπούλου, Λυμπεράτος ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ: Σημειώσεις Παραδόσεων, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ, 2016. <https://docplayer.gr/36309663-Perivallontiki-mihaniki.html>
<https://docplayer.gr/36309663-Perivallontiki-mihaniki.html>, ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ: Σημειώσεις Παραδόσεων, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ, 2016. <https://docplayer.gr/36309663-Perivallontiki-mihaniki.html>
<https://docplayer.gr/36309663-Perivallontiki-mihaniki.html>

Γεωργόπουλος, Α. (2000). “Γη, Ένας Μικρός και Εύθραυστος Πλανήτης”. Εκδόσεις Gutenberg, Αθήνα. <https://docplayer.gr/36309663-Perivallontiki-mihaniki.html>
<https://docplayer.gr/36309663-Perivallontiki-mihaniki.html>

Σιούλας Κ., Al Seadi T., Rutz D., Prassl H., Köttner M., Finsterwalder T., Volk S., Janssen R., ΕΓΧΕΙΡΙΔΙΟ Βιοαερίου, ΚΑΠΕ, n.d. https://www.big-east.eu/downloads/IR-reports/ANNEX_2-41_WP4_D4.2_Handbook-Greece.pdf.

Τσώνης, Σ. (2004). Επεξεργασία Λυμάτων. Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα. Τσώνης, Σ. (2004). Επεξεργασία Λυμάτων. Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα.

Μ. Χρυσογιάννη, Παραγωγή Βιοαερίου από Βιομάζα και Αναβάθμιση του προς Βιομεθάνιο. Διερεύνηση Χρήσης του Παραγόμενου Βιομεθανίου ως Καυσίμου Μεταφορών ή Σύνδεσης του στο Δίκτυο Φυσικού Αερίου στο Ν. Πιερίας, Μεταπτυχιακή Εργασία, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2019.

Παραρτήματα

Παράρτημα 1

Πρώτη πειραματική περίοδος

Πίνακας Π.0.1 Ημερήσια παραγωγή μεθανίου

Ημέρα	A' Βάθμια NmL	B' Βάθμια NmL	A' Βάθμια 80 - Β' Βάθμια 20 NmL
	CH ₄ /gVS-d	CH ₄ /gVS-d	CH ₄ /gVS-d
1	16.6	7.5	14.6
2	37.9	40.2	39.2
3	46.2	20.2	46.9
4	57.8	15.2	56.7
5	48.4	5.0	38.3
6	21.4	2.5	35.3
7	29.9	2.5	23.6
8	15.2	2.5	15.6
9	12.3	5.0	12.5
10	8.5	0.0	9.5
11	6.1	0.0	5.0
12	6.6	7.5	8.0
13	5.2	1.2	7.0
14	4.3	0.0	4.0
15	3.3	1.3	5.0
16	4.3	2.5	4.5
17	1.4	0.0	2.5
18	2.4	0.0	4.0
19	1.9	0.0	1.5
20	0.9	0.0	1.5
21	0.5	0.0	1.5
22	2.4	2.6	4.1
23	1.0	0.0	2.0
24	2.4	0.0	3.0
25	1.0	0.0	1.5
26	0.0	0.6	0.0
27	1.0	0.0	1.5
28	0.5	0.0	1.0

Ημέρα	A' Βάθμια NmL CH ₄ /gVS-d	B' Βάθμια NmL CH ₄ /gVS-d	A' Βάθμια 80 - Β' Βάθμια 20 NmL CH ₄ /gVS-d
29	0.0	0.0	0.5
30	0.0	0.0	0.0

Πίνακας Π.0.2 Αθροιστική παραγωγή μεθανίου

Ημέρα	A' Βάθμια NmL CH ₄ /gVS	B' Βάθμια NmL CH ₄ /gVS	A' Βάθμια 80 - Β' Βάθμια 20 NmL CH ₄ /gVS
1	16.6	7.5	14.6
2	54.5	47.8	53.8
3	100.7	68.0	100.7
4	158.5	83.1	157.4
5	206.9	88.2	195.7
6	228.3	90.7	231.0
7	258.3	93.2	254.6
8	273.5	95.7	270.2
9	285.8	100.7	282.7
10	294.2	100.8	292.2
11	300.4	98.3	297.2
12	307.0	105.8	305.2
13	312.1	107.0	312.2
14	316.4	104.5	316.2
15	319.7	105.8	321.2
16	324.0	108.3	325.8
17	325.4	108.3	328.3
18	327.8	108.3	332.3
19	329.7	110.8	335.3
20	331.6	110.8	337.8
21	332.1	109.5	339.4
22	334.5	112.1	343.4
23	335.4	112.1	345.5
24	337.8	112.1	348.5
25	338.8	112.1	350.0
26	339.3	112.1	351.0

Ημέρα	A' Βάθμια NmL	B' Βάθμια NmL	A' Βάθμια 80 - B' Βάθμια 20 NmL
	CH ₄ /gVS	CH ₄ /gVS	CH ₄ /gVS
27	340.2	109.5	352.6
28	340.7	109.5	353.6
29	342.6	110.8	354.6
30	343.1	110.8	354.6

Παράρτημα 2

Δεύτερη πειραματική περίοδος

Πίνακας Π.0.3 Ημερήσια παραγωγή μεθανίου

Ημέρα	A' Βάθμια NmL	80 A' - 20 CW NmL	60 A' - 40 CW NmL	50 A' - 50 CW NmL
	CH ₄ /gVS-d	CH ₄ /gVS-d	CH ₄ /gVS-d	CH ₄ /gVS-d
1	6.0	23.5	41.1	46.0
2	22.9	21.2	20.6	19.4
3	36.1	24.0	18.0	16.8
4	42.0	27.6	23.4	21.6
5	56.6	36.1	35.5	34.9
6	62.2	39.6	31.1	29.2
7	51.5	47.2	35.0	33.1
8	31.7	52.9	41.4	38.9
9	21.9	35.2	34.6	38.8
10	12.1	18.7	10.9	9.7
11	9.6	15.1	8.4	7.2
12	6.0	10.3	5.4	4.8
13	4.8	9.7	4.2	2.4
14	2.4	5.5	5.5	4.9
15	2.4	4.2	1.8	1.2
16	3.6	3.6	3.0	2.4
17	1.2	2.4	0.6	0.0
18	2.4	1.8	1.2	0.0
19	0.0	0.6	0.0	0.0
20	0.0	0.6	0.0	0.0

Ημέρα	A' Βάθμια NmL	80 A' - 20 CW NmL	60 A' - 40 CW NmL	50 A' - 50 CW NmL
	CH ₄ /gVS-d	CH ₄ /gVS-d	CH ₄ /gVS-d	CH ₄ /gVS-d
21	0.0	1.2	0.6	0.0
22	2.4	1.2	0.6	0.0
23	2.4	1.2	1.8	1.2
24	0.0	0.6	1.2	1.2
25	2.4	1.2	1.2	0.0
26	0.0	0.0	0.6	1.2
27	1.2	1.2	0.6	0.0
28	1.2	0.6	0.6	0.0
29	0.0	0.0	0.0	0.0
30	0.0	0.0	0.0	0.0

Πίνακας 0.4 Αθροιστική παραγωγή μεθανίου

Ημέρα	A' Βάθμια NmL	80 A' - 20 CW NmL	60 A' - 40 CW NmL	50 A' - 50 CW NmL
	CH ₄ /gVS-d	CH ₄ /gVS-d	CH ₄ /gVS-d	CH ₄ /gVS-d
1	6.0	23.5	37.5	46.0
2	29.0	44.7	60.5	65.4
3	65.0	68.7	80.3	82.2
4	107.1	96.3	104.9	103.8
5	163.7	132.5	141.0	138.7
6	225.8	172.1	174.6	168.0
7	277.4	219.3	212.6	201.1
8	309.0	272.3	257.0	240.0
9	330.9	307.5	289.8	278.9
10	343.0	326.2	303.1	288.6
11	352.6	341.3	313.9	295.8
12	358.7	351.5	320.6	300.6
13	363.5	361.2	326.6	303.0
14	365.9	366.7	333.3	307.9
15	368.3	370.9	336.3	309.1
16	371.9	374.5	339.9	311.5
17	373.1	376.9	341.1	311.5
18	375.5	378.6	344.1	311.5

Ημέρα	A' Βάθμια NmL	80 A' - 20 CW NmL	60 A' - 40 CW NmL	50 A' - 50 CW NmL
	CH ₄ /gVS-d	CH ₄ /gVS-d	CH ₄ /gVS-d	CH ₄ /gVS-d
19	375.5	379.2	343.5	310.3
20	375.5	379.2	344.1	309.1
21	375.5	380.5	345.3	309.1
22	377.9	381.6	346.5	309.1
23	380.3	382.8	348.9	310.3
24	380.3	383.4	350.1	311.5
25	382.7	384.6	352.4	311.5
26	381.5	384.0	351.8	312.7
27	382.7	385.2	352.4	312.7
28	383.9	385.8	353.6	312.7
29	383.9	385.8	353.6	312.7
30	383.9	385.8	353.6	312.7

Παράρτημα 3

Τρίτη πειραματική περίοδος

Πίνακας Π.0.5 Ημερήσια παραγωγή μεθανίου

Ημέρα	A' Βάθμια NmL	95 A' - 5 CW NmL	95 A' - 5 CW	90 A' - 10 CW
	CH ₄ /gVS-d	CH ₄ /gVS	Biochar NmL CH ₄ /gVS-d	Biochar NmL CH ₄ /gVS-d
1	4.6	7.6	6.9	8.7
2	11.1	14.5	13.8	18.1
3	18.9	19.2	19.6	18.9
4	16.9	16.6	15.9	16.6
5	20.1	21.3	19.8	20.2
6	25.2	24.5	26.6	25.9
7	30.3	27.6	27.6	27.3
8	33.4	32.9	30.8	31.5
9	31.4	34.6	34.3	35.0
10	26.9	30.7	31.7	32.8
11	20.5	23.5	25.7	26.4

Ημέρα	A' Βάθμια NmL	95 A' - 5 CW NmL	95 A' - 5 CW	90 A' - 10 CW
	CH ₄ /gVS-d	CH ₄ /gVS	Biochar NmL CH ₄ /gVS-d	Biochar NmL CH ₄ /gVS-d
12	17.3	20.3	22.8	23.6
13	17.3	20.4	22.9	22.9
14	17.3	21.1	25.4	22.9
15	14.8	16.9	21.5	13.6
16	16.1	6.5	6.8	5.7
17	4.5	3.6	4.3	3.6
18	3.2	3.2	3.2	2.9
19	3.2	3.2	3.6	3.6
20	2.6	2.9	3.2	2.9
21	3.2	2.5	2.9	2.1
22	2.6	2.9	2.5	2.9
23	1.9	2.5	2.9	0.7
24	1.9	2.1	1.8	1.4
25	1.9	0.7	0.7	0.7
26	0.0	1.1	0.7	0.7
27	2.6	1.4	1.4	0.7
28	1.9	0.7	0.4	0.0
29	1.3	1.1	0.7	0.7
30	0.0	0.7	1.1	0.7

Πίνακας Π.0.6 Αθροιστική παραγωγή μεθανίου

Ημέρα	A' Βάθμια NmL	95 A' - 5 CW NmL	95 A' - 5 CW	90 A' - 10 CW
	CH ₄ /gVS	CH ₄ /gVS	Biochar NmL CH ₄ /gVS	Biochar NmL CH ₄ /gVS
1	4.6	7.6	6.9	13.1
2	15.6	22.1	20.7	32.7
3	34.5	41.3	40.3	52.2
4	51.4	58.0	56.2	70.3

Ημέρα	A' Βάθμια NmL	95 A' - 5 CW NmL	95 A' - 5 CW	90 A' - 10 CW
	CH ₄ /gVS	CH ₄ /gVS	Biochar NmL	Biochar NmL
			CH ₄ /gVS	CH ₄ /gVS
5	71.4	79.2	76.0	91.9
6	96.6	103.7	102.6	119.3
7	126.9	131.3	130.2	148.0
8	160.3	164.3	161.0	182.3
9	191.7	198.9	195.3	218.8
10	218.5	229.5	227.0	252.3
11	239.0	253.1	252.7	279.3
12	256.3	273.4	275.5	303.6
13	273.6	293.8	298.4	327.2
14	291.0	314.9	323.8	351.5
15	305.8	331.8	345.3	365.9
16	321.9	338.2	352.1	372.3
17	326.4	341.8	356.4	377.4
18	329.6	345.0	359.7	381.7
19	332.8	348.2	363.2	386.0
20	335.4	351.1	366.5	389.5
21	338.6	353.6	369.3	392.4
22	341.2	356.5	371.8	396.0
23	343.1	359.0	374.7	397.4
24	345.0	361.1	376.5	399.6
25	346.9	361.8	377.2	401.7
26	348.2	362.9	377.9	403.1
27	350.8	364.3	379.3	403.8
28	352.7	365.1	379.7	405.3
29	354.0	366.1	380.4	406.7
30	355.2	366.8	381.5	408.1