

**ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ
ΟΡΟΥ ΤΥΡΟΓΑΛΑΚΤΟΣ ΣΕ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ
ΗΛΕΚΤΡΟΖΥΜΩΣΗΣ**

Αντάραχας Μιχάλης
Διπλωματική εργασία

Σχολή Χημικών Μηχανικών
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας
Επιβλέπων καθηγητής: Λυμπεράτος Γεράσιμος



Αθήνα, 2023

Περίληψη

Το παγκόσμιο ενεργειακό πρόβλημα, που χαρακτηρίζεται από τη μη βιώσιμη εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα και τις επακόλουθες περιβαλλοντικές συνέπειες, συνδέεται άμεσα με το κλιμακούμενο πρόβλημα των αποβλήτων που πηγάζει από τον σύγχρονο τρόπο ζωής. Η συγκεκριμένη μελέτη στράφηκε στην διαχείριση αποβλήτων τυροκομείου, ειδικότερα του ορού τυρογάλακτος. Αν και πρόκειται για παραπροϊόν πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά, η αντιμετώπισή του στις περισσότερες περιπτώσεις είναι η απόρριψή σε οικοσυστήματα, προκαλώντας σοβαρές βλάβες σε αυτά. Η τεχνολογία της ηλεκτροζύμωσης, που αποτελείται από σύζευξη της αναερόβιας χώνευσης με κελί μικροβιακής ηλεκτρόλυσης (MEC), χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία του ορού τυρογάλακτος. Με την τεχνολογία ηλεκτροζύμωσης, επιτυγχάνεται ταχεία οξείδωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου στην άνοδο της διάταξης, με ταυτόχρονη αναβάθμιση του παραγόμενου βιοαερίου στην κάθοδο. Τα πειράματα έγιναν σε εργαστηριακή κλίμακα. Ο βιοαντιδραστήρας της ηλεκτροζύμωσης (MEC-AD) ήταν κυλινδρικό δοχείο όγκου 2 L με ενεργό όγκο 1,6 L, στον οποίο εμβαπτίστηκαν δύο ηλεκτρόδια τσόχας άνθρακα διαστάσεων 3 επί 16 cm, μέσω των οποίων εφαρμόστηκε ηλεκτρικό δυναμικό στο σύστημα. Χρησιμοποιήθηκε ακόμα ένας πανομοιότυπος βιοαντιδραστήρας απλής αναερόβιας χώνευσης, χωρίς ηλεκτρόδια, στον οποίο εξετάστηκαν δύο διεργασίες αναερόβιας χώνευσης (AD1, AD2), συγκριτικά με τη διεργασία MEC-AD. Τα πειράματα έγιναν σε συνθήκες draw-fill με στόχο την προσομοίωση συνεχούς ροής. Ο αντιδραστήρας MEC-AD λειτούργησε αρχικά με επιτυχία σε HRT 46 ημερών με τροφοδοσία ακατέργαστου τυρογάλακτος και εφαρμοσμένο δυναμικό 1 V (απομάκρυνση 1,96 g sCOD και 1,84 g tCOD ανά ημέρα), ενώ ο AD1 σε αυτές τις συνθήκες έφτασε σε αστοχία. Στη συνέχεια δοκιμάστηκε μείωση του HRT σε 32 ημέρες (απομάκρυνση 2,54 g sCOD και 2,41 g tCOD ανά ημέρα), όμως ο MEC-AD εμφάνισε μεγάλη συσσώρευση οργανικού φορτίου και πτώση pH, επομένως τα πειράματα σταμάτησαν. Μετά από 26 μέρες λειτουργίας διαλείποντος έργου για τη μείωση του συσσωρευμένου οργανικού φορτίου, ξεκίνησαν νέοι κύκλοι πειραμάτων με τροφοδοσία προεπεξεργασμένου ορού τυρογάλακτος, με στόχο να επιτευχθεί λειτουργία σε χαμηλότερους χρόνους παραμονής. Η προεπεξεργασία περιλάμβανε διήθηση για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών και ρύθμιση του pH του ορού τυρογάλακτος στο 6,5. Οι αρχικές συνθήκες λειτουργίας ήταν σε HRT 32 ημερών και εφαρμοσμένο δυναμικό 2 V, όπου ο MEC-AD παρουσίασε σταθερότητα (απομάκρυνση 2,83 g sCOD και 2,78 g tCOD, παραγωγή 1,79 L βιοαερίου με 71,5% CH₄ ανά ημέρα). Στις ίδιες συνθήκες λειτούργησε ο AD2 ο οποίος παρουσιάζοντας συνεχόμενη αύξηση στο sCOD έφτασε σε αστοχία. Ο MEC-AD έπειτα λειτούργησε σε HRT 32 ημερών με μείωση του εφαρμοζόμενου δυναμικού στα 1 V (απομάκρυνση 2,89 g sCOD και 2,57 g tCOD, παραγωγή 2,18 L βιοαερίου με 66,7% CH₄ ανά ημέρα). Στην τελευταία φάση λειτουργίας ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε εφαρμοσμένο δυναμικό 1 V με περαιτέρω μείωση του HRT σε 20 ημέρες (απομάκρυνση 4,34 g sCOD και 3,64 g tCOD ανά ημέρα), όπου σημειώθηκε η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου στα 3,7 L/μέρα με 66,1% περιεκτικότητα σε CH₄. Από τα αποτελέσματα, φαίνεται ότι η προεπεξεργασία του ορού τυρογάλακτος ήταν καθοριστικής

σημασίας στη λειτουργικότητα και τη σταθερότητα της διεργασίας, αυξάνοντας σημαντικά την κατανάλωση COD. Επιπλέον, σημειώθηκε ότι ο αντιδραστήρας σε δυναμικό 2 V εμφάνισε μεγαλύτερη κατανάλωση οργανικού φορτίου, και ταυτόχρονα μειωμένη αλλά πλουσιότερη σε μεθάνιο παραγωγή βιοαερίου σε σχέση με τη λειτουργία σε 1 V. Τέλος, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι με μείωση του HRT το σύστημα καταναλώνει μεγαλύτερες ποσότητες οργανικού φορτίου και παράγει περισσότερο βιοαέριο, αλλά με χαμηλότερη αποδοτικότητα. Συνολικά, τα πειράματα έδειξαν ότι μέσω της τεχνολογίας της ηλεκτροζύμωσης, μπορεί να επιτευχθεί επεξεργασία του ορού τυρογάλακτος και μάλιστα με ενεργειακό πλεόνασμα, λόγω της παραγωγής βιοαερίου.

Abstract

The global energy problem, characterized by unsustainable dependence on fossil fuels and the resulting environmental consequences, is directly linked to the escalating waste problem stemming from modern lifestyles. This specific study focuses on the management of cheese factory waste, in particular cheese whey. Although cheese whey is a product rich in nutrients, it is usually disposed in ecosystems, causing them serious damage. Electrofermentation technology, consisting of coupling the anaerobic digestion with a microbial electrolysis cell (MEC), was the method used for whey processing. With the electro-fermentation technology, rapid oxidation of the organic load is achieved on the anode of the bioreactor, while simultaneously the upgrading of the produced biogas takes place in the cathode. The experiments were done on a laboratory scale. The electrofermentation bioreactor (MEC-AD) was a 2L cylindrical vessel with an active volume of 1.6 L, into which two 3 by 16 cm carbon felt electrodes were immersed, through which an electrical potential was applied to the system. An identical single anaerobic digestion bioreactor was also used, without electrodes, in which two anaerobic digestion processes (AD1, AD2) were tested, compared to the MEC-AD process. The experiments were conducted in draw-fill conditions with the aim of simulating continuous flow. The MEC-AD reactor was initially operated successfully at a HRT of 46 days with raw cheese whey feed and an applied potential of 1 V (removal of 1.96 g sCOD and 1.84 g tCOD per day), while AD1 at these conditions reached failure. A reduction of HRT to 32 days was then tested (removal of 2.54 g sCOD and 2.41 g tCOD per day), but the MEC-AD showed a large accumulation of organic load and a drop in pH, so the experiments stopped. After 26 days of batch mode operation in order to reduce the accumulated organic load, new cycles of experiments began, with a feed of pretreated cheese whey, aiming to achieve a lower retention time. Pretreatment included filtration to remove suspended solids and adjusting the pH of the feed to 6.5. The initial operating conditions were at an HRT of 32 days and an applied potential of 2 V, where the MEC-AD showed stability (2.83 g sCOD and 2.78 g tCOD removal, 1.79 L biogas production with 71.5% CH₄ per day). AD2 operated under the same conditions, had a continuous increase in sCOD and eventually failed. MEC-AD was then operated at an HRT of 32 days with the applied potential reduced to 1 V (removal of 2.89 g sCOD and 2.57 g tCOD, production of 2.18 L biogas with 66.7% CH₄ per day). In the last operating phase the reactor was operated at an applied potential of 1 V with a further reduction of the HRT in 20 days (removal of 4.34 g sCOD and 3.64 g tCOD per day), where the maximum biogas production was noted at 3.7 L/day with 66.1% CH₄ content. From the results, it appears that whey pretreatment was instrumental in process functionality and stability, significantly increasing COD consumption. In addition, it was noted that the reactor at 2 V potential showed a higher consumption of organic load, and at the same time a reduced but more methane-rich biogas production compared to operation at 1 V. Finally, the results indicate that with a decrease in HRT, the system consumes larger amounts of organic load and produces more biogas, but with lower efficiency. Overall, the

experiments showed that through the technology of electrofermentation, the processing of whey can be achieved efficiently and even with an energy surplus, due to the production of biogas.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή.....	1
1.1	Ενεργειακό πρόβλημα.....	1
1.2	Εκπομπές CO ₂	2
1.3	Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.....	5
1.4	Κυκλική οικονομία.....	7
1.5	Βιοκαύσιμα.....	8
1.6	Βιοαέριο	8
1.7	Το πρόβλημα των αποβλήτων.....	9
2	Θεωρητικό Μέρος	11
2.1	Απόβλητα γαλακτοβιομηχανίας.....	11
2.2	Ορός Τυρογάλακτος.....	12
2.3	Αναερόβια χώνευση	13
2.4	Στάδια αναερόβιας χώνευσης.....	14
2.4.1	Αποδόμηση	14
2.4.2	Υδρόλυση.....	15
2.4.3	Οξεογένεση	15
2.4.4	Οξικογένεση.....	16
2.4.5	Μεθανογένεση	16
2.5	Βιοηλεκτροχημικά Συστήματα (BESs).....	16
2.6	Ηλεκτροζύμωση	19
2.6.1	Αναβάθμιση Βιοαερίου.....	21
2.6.2	Μεταφορά ηλεκτρονίων και μικροοργανισμοί.....	22
2.6.3	Άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων	24
2.6.4	Έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων	25
2.7	Παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτοζύμωση.....	26
2.7.1	Θερμοκρασία	26
2.7.2	pH.....	27
2.7.3	Σύσταση υποστρώματος	27

2.7.4	VFAs	27
2.8	Παράμετροι λειτουργίας ηλεκτροζύμωσης.....	28
2.8.1	Υδραυλικός χρόνος παραμονής	28
2.8.2	Τροφοδοσία.....	28
2.8.3	Αντιδραστήρας.....	29
2.9	Τοξικά συστατικά και παρεμποδιστές	30
2.10	Σχεδιαστικές παράμετροι.....	31
2.10.1	Διαφορά δυναμικού	32
2.10.2	Υλικά ηλεκτροδίων.....	33
3	<i>Πειραματικό μέρος</i>	35
3.1	Πειραματική διάταξη	35
3.2	Κύκλοι Πειραμάτων	36
3.3	Εμβολιασμός Αντιδραστήρα	37
3.4	Το αποβλητό που χρησιμοποιήθηκε	38
3.5	Αναλυτικές μέθοδοι	40
3.5.1	Μέτρηση pH	40
3.5.2	Μέτρηση ολικής αλκαλικότητας	40
3.5.3	Μέτρηση αγωγιμότητας.....	40
3.5.4	Μέτρηση Χημικά απαιτούμενου οξυγόνου	41
3.5.5	Μέτρηση στερεών.....	44
3.5.6	Προσδιορισμός σύστασης βιοαερίου.....	46
3.5.7	Μέτρηση ποσότητας βιοαερίου	46
3.5.8	Μέτρηση Πτητικών Λιπαρών Οξέων	47
3.5.9	Μέτρηση ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN).....	48
3.5.10	Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα.....	50
4	<i>Αποτελέσματα και συζήτηση</i>	52
4.1	Εγκλιματισμός Αντιδραστήρων AD1 και MEC-AD	52
4.1.1	pH.....	52
4.1.2	Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο.....	52
4.2	Λειτουργία με τροφοδοσία ορού τυρογάλακτος.....	54
4.2.1	pH.....	54

4.2.2	Αλκαλικότητα	57
4.2.3	Αγωγιμότητα.....	58
4.2.4	Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο.....	60
4.2.5	Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs)	63
4.2.6	Συγκέντρωση στερεών.....	65
4.2.7	Βιοαέριο	67
4.2.8	Σωματιδιακός Άνθρακας.....	69
4.2.9	Σωματιδιακό άζωτο (TKN).....	71
5	<i>Επίδραση παραμέτρων</i>	73
5.1	Προεπεξεργασία.....	73
5.2	Επίδραση OLR.....	74
5.3	Επίδραση δυναμικού	77
6	<i>Συμπεράσματα</i>	79
7	<i>Βιβλιογραφία</i>	81

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1 απεικόνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου [1]	1
Σχήμα 2.Μέση επιφανειακή ατμοσφαιρική συγκέντρωση CO ₂ (ppm) [2].....	2
Σχήμα 3.Εκπομπές CO ₂ από το 1900 έως το 2021 [3].....	3
Σχήμα 4.Μεταβολή στις εκπομπές CO ₂ από ορυκτά καύσιμα, σε σχέση με τα επίπεδα του 2019, 2019-2021 [3].....	4
Σχήμα 5.Ποσοστιαία συνεισφορά των διαφόρων πηγών πρωτογενούς ενέργειας στο παγκόσμιο ενεργειακό μίγμα κατά το διάστημα 1995-2020 [3].....	5
Σχήμα 6.Εκπομπές CO ₂ από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας από τα καύσιμα,2000-2021 [3].....	5
Σχήμα 7.Share of cumulative power capacity by technology, 2010-2027 [4].....	7
Σχήμα 8.Δοχείο που περιέχει ορό τυρογάλακτος[44].....	11
Σχήμα 9.Συμβατικές διεργασίες επεξεργασίας τυρογάλακτος [28].....	12
Σχήμα 10.Τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης [18].....	15
Σχήμα 11.Απεικόνιση ενός βιοηλεκτροχημικού συστήματος και των δράσεων που συμβαίνουν σε άνοδο και κάθοδο.Επίσης φαίνονται κάποια από τα οφέλη που επιφέρει η χρήση του. [42] .	17
Σχήμα 12.Σε ένα μικροβιακό κελί καυσίμου (MFC) το οργανικό υπόστρωμα οξειδώνεται από μικροοργανισμούς. Η άνοδος χρησιμεύει ως τερματικός δέκτης ηλεκτρονίων. Τα πρωτόνια απελευθερώνονται στο διάλυμα. Ο αντιδραστήρας περιέχει μια αντίσταση, ή καταναλωτή ρεύματος και μια μεμβράνη. Τα πρωτόνια διαχέονται μέσω της επιλεκτικής μεμβράνης και ανασυνδυάζονται με τα ηλεκτρόνια ξανά στην κάθοδο. Εάν ο καθοδικός θάλαμος είναι αερόβιος, το προϊόν είναι νερό. Το προϊόν είναι υδρογόνο εάν ο θάλαμος είναι αναερόβιος, αν και θερμοδυναμικά δεν είναι ευνοϊκή η παραγωγή του.[41].....	18
Σχήμα 13 . Σε ένα κελί μικροβιακής ηλεκτρόλυσης (MEC), το υπόστρωμα οξειδώνεται με τον ίδιο τρόπο με το MFC. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στην άνοδο, ενώ τα πρωτόνια απελευθερώνονται στο διάλυμα ηλεκτρολυτών. Ο αντιδραστήρας περιέχει μια πηγή ενέργειας και μερικές φορές μια μεμβράνη PEM. Η πηγή ενέργειας αυξάνει τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων, επομένως η παραγωγή υδρογόνου είναι ευνοϊκή στην κάθοδο.[41].....	19
Σχήμα 14.Παράδειγμα αντιδραστήρα MEC-AD.Ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας εκτός από ηλεκτρόδια διαθέτει ενεργό άνθρακα στο υπόστρωμα για περαιτέρω βελτίωση της διεργασίας.[43]	20
Σχήμα 15.Οδοί παραγωγής βιοαερίου[26].....	22
Σχήμα 16.Σύγκριση μεταφοράς ηλεκτρονίων σε σύστημα ηλεκτροζύμωσης και αναερόβιας χώνευσης [14]	25
Σχήμα 17. Για την έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων(IEET),δεν υπάρχει ανάγκη για άμεση σύνδεση μεταξύ των μικροοργανισμών επειδή μόρια όπως (A) υδρογόνο, (B) μυρμηκικό άλας ή (Γ) διαλυτά ηλεκτρόνια, χρησιμεύουν ως ηλεκτρονιοφορείς. Αντίθετα, για την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων(DEET) απαιτείται άμεση επαφή, όπως (D),(E) αγώγιμο υλικό ή (F) σχηματισμός αγώγιμου βιοφίλμ.	26
Σχήμα 18.Διαμορφώσεις των ηλεκτροδίων.(a)οριζόντια, (b)κατακόρυφη, (c)ομόκεντρα [14] ...	29

Σχήμα 19. Η διάταξη των Park et al. Κυλινδρικός αντιδραστήρας με 6 ζεύγη ηλεκτροδίων με ενδιάμεσο ύφασμα ώστε να μην εφάπτονται.[13]	34
Σχήμα 20. Ο αντιδραστήρας ηλεκτροζύμωσης(MEC-AD)	35
Σχήμα 21. Τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος "DC Power	35
Σχήμα 22. Ορός τυρογάλακτος που χρησιμοποιήθηκε στην τροφοδοσία	38
Σχήμα 23. Αγωγιμόμετρο "inoLab Cond Level 1" και ηλεκτρόδιο "WTW TetraCon 325.....	41
Σχήμα 24. Πεχάμετρο πάγκου "Sanxin PHS-3D-01 Lab pH Meter" και ηλεκτρόδιο "SensoDirect pH electrode type 330"	41
Σχήμα 25. Ηλεκτρονικό φασματοφωτόμετρο "Hach Lange (DR2800)"	43
Σχήμα 26. Φιαλίδια με COD από 0 έως 1 g/L από αριστερά προς τα δεξιά	43
Σχήμα 27. Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για τη μέτρηση COD φιαλιδίων	43
Σχήμα 28. Φούρνος 550 °C	46
Σχήμα 29. Φούρνος 105 °C	46
Σχήμα 30. Κλικογράφος για τη μέτρηση όγκου βιοαερίου	47
Σχήμα 31. Αέριος Χρωματογράφος Shimadzu GC-2014 με ανιχνευτή TDC για τον προσδιορισμό της σύστασης του βιοαερίου	47
Σχήμα 32. Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2010 plus με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID)	48
Σχήμα 33. Συσκευή απόσταξης KjellFlex K-360	49
Σχήμα 34. Συσκευή χώνευσης δειγμάτων (δεξιά) και scrubber για την απομάκρυνση των όξινων αερίων της χώνευσης (αριστερά).....	49
Σχήμα 35. SHIMADZU Total Organic Carbon Analyzer (TOC-L) και SHIMADZU Total Nitrogen Measuring Unit (TNM-L)(αριστερά) και μονάδα στερεών δειγμάτων SHIMADZU SSM-5000A Solid Sample Module	51

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. pH στην φάση του εγκλιματισμού	52
Διάγραμμα 2. Διαλυτό Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο στη φάση του εγκλιματισμού	53
Διάγραμμα 3. Ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο στη φάση του εγκλιματισμού.....	54
Διάγραμμα 4. Το pH των αντιδραστήρων	55
Διάγραμμα 5. Η αλκαλικότητα του αντιδραστήρα MEC-AD	57
Διάγραμμα 6. Η αγωγιμότητα των αντιδραστήρων	58
Διάγραμμα 7. Μετρήσεις διαλυτού COD των αντιδραστήρων	60
Διάγραμμα 8. Μετρήσεις ολικού COD των αντιδραστήρων.....	62
Διάγραμμα 9. Η συγκέντρωση VFAs στον αντιδραστήρα MEC-AD	63
Διάγραμμα 10. Η συγκέντρωση των συνολικών VFAs στους αντιδραστήρες.....	64
Διάγραμμα 11. Η συγκέντρωση VFAs στον αντιδραστήρα AD1	65
Διάγραμμα 12. Η συγκέντρωση VFAs στον αντιδραστήρα AD2	65

Διάγραμμα 13. Η συγκέντρωση στερεών (TS, VS, TSS, VSS) στη διάταξη της ηλεκτροζύμωσης	66
Διάγραμμα 14. Η συγκέντρωση στερεών στη διάταξη AD1	67
Διάγραμμα 15. Η συγκέντρωση στερεών στη διάταξη AD2	67
Διάγραμμα 16. Ποσότητα παραγόμενου βιοαερίου στο σύστημα MEC-AD	67
Διάγραμμα 17. Περιεκτικότητα του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο	68
Διάγραμμα 18. Περιεκτικότητα του αντιδραστήρα MEC-AD σε σωματιδιακό άνθρακα	69
Διάγραμμα 19. Συγκέντρωση του αντιδραστήρα MEC-AD σε σωματιδιακό άζωτο	71
Διάγραμμα 20. Σύγκριση των παραμέτρων COD, C και N σε ακατέργαστο και προεπεξεργασμένο ορό τυρογάλακτος αντίστοιχα, υπό σταθερό OLR και εφαρμοσμένο δυναμικό 1 V (Φάσεις 2 και 5)	74
Διάγραμμα 21. Σύγκριση των παραμέτρων COD, C και N με τροφοδοσία 1,5 και 2 g COD / L / μέρα, σε ακατέργαστο ορό τυρογάλακτος και δυναμικό 1 V (Φάσεις 1 και 2)	75
Διάγραμμα 22. Σύγκριση των παραμέτρων CH ₄ , COD, C και N με τροφοδοσία 1,5 και 2 g COD / L / μέρα, σε προεπεξεργασμένο ορό τυρογάλακτος και δυναμικό 1 V (Φάσεις 5 και 6)	75
Διάγραμμα 23. Σύγκριση των παραμέτρων CH ₄ , COD, C και N με εφαρμοσμένο δυναμικό 1 και 2 V αντίστοιχα, με τροφοδοσία προεπεξεργασμένου ορό τυρογάλακτος και OLR 2 (Φάσεις 4 και 5)	77

Κατάλογος Πινάκων

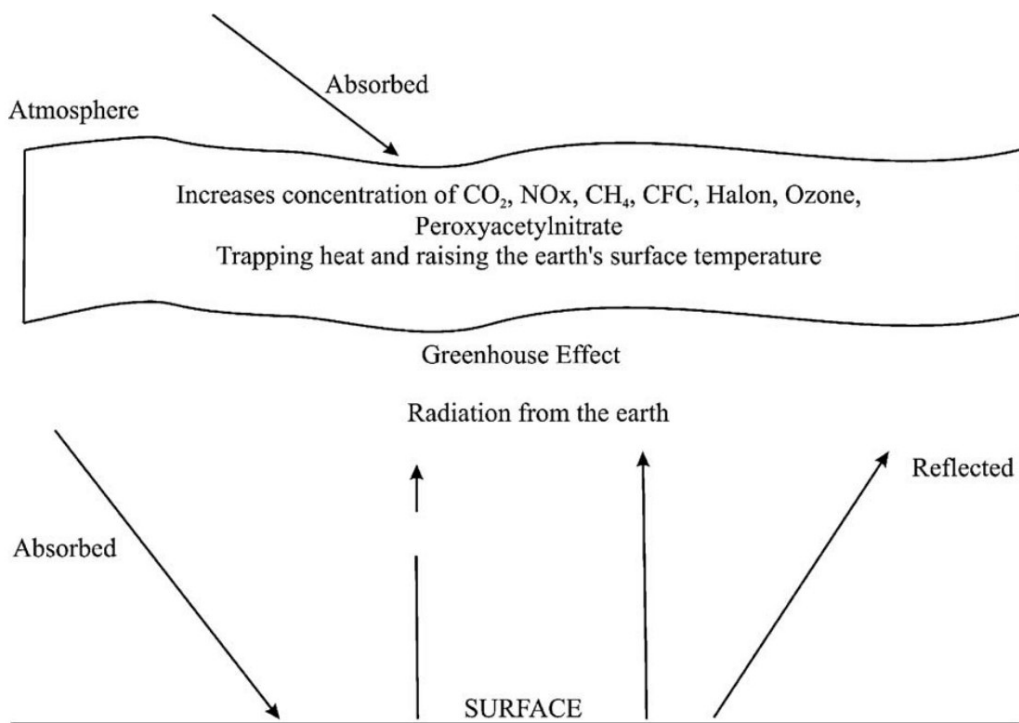
Πίνακας 1. Παραγωγή βιομεθανίου χρησιμοποιώντας ορό τυρογάλακτος ως μοναδικό υπόστρωμα ή με συν-τροφοδοσία με υπολείμματα αγροτικής βιομηχανίας [28]	30
Πίνακας 2. Σχηματική απεικόνιση των φάσεων λειτουργίας	37
Πίνακας 3. Χαρακτηρισμός αναερόβιας λάσπης και ενεργού ιλύος που χρησιμοποιήθηκαν στους αντιδραστήρες	37
Πίνακας 4. Χαρακτηρισμός του ορού τυρογάλακτος που χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία	39
Πίνακας 5. Μέση τιμή pH του MEC-AD για κάθε φάση λειτουργίας	56
Πίνακας 6. Μέση τιμή αλκαλικότητας του MEC-AD για κάθε φάση λειτουργίας	58
Πίνακας 7. Η μέση αγωγιμότητα του MEC-AD για κάθε φάση λειτουργίας	59
Πίνακας 8. Η μέση συγκέντρωση διαλυτού COD(g/L) και ποσοστιαία κατανάλωση ολικού COD του MEC-AD για κάθε φάση λειτουργίας	61
Πίνακας 9. Η μέση συγκέντρωση ολικού COD(g/L) και ποσοστιαία κατανάλωση ολικού COD του MEC-AD για κάθε φάση λειτουργίας	62
Πίνακας 10. Συγκέντρωση ολικών VFAs στον αντιδραστήρα MEC-AD	65
Πίνακας 11. Παραγόμενη ποσότητα και περιεκτικότητα μεθανίου στο σύστημα MEC-AD	69
Πίνακας 12. Μέση συγκέντρωση και ποσοστιαία κατανάλωση του MEC-AD σε σωματιδιακό άνθρακα	70
Πίνακας 13. Περιεκτικότητα και ποσοστιαία κατανάλωση του MEC-AD σε άζωτο κατά Kjeldahl	72

Πίνακας 14. Σύγκριση παραμέτρων του αντιδραστήρα MEC-AD με προεπεξεργασμένη και ακατέργαστη τροφοδοσία υρού τυρογάλακτος αντίστοιχα. Το δυναμικό είναι 1 V, και το OLR 2 και στις δύο περιπτώσεις. (Σύγκριση φάσεων 2 και 5).....	73
Πίνακας 15. Σύγκριση παραμέτρων του αντιδραστήρα MEC-AD με OLR 1,5 και 2, με τροφοδοσία ακατέργαστου ορού τυρογάλακτος και δυναμικό 1 V (Σύγκριση φάσεων 1 και 2).	74
Πίνακας 16. Σύγκριση παραμέτρων του αντιδραστήρα MEC-AD σε OLR 2 και 3,3, με τροφοδοσία επεξεργασμένου ορού τυρογάλακτος και δυναμικό 1 V (Σύγκριση φάσεων 5 και 6).	76
Πίνακας 17. Σύγκριση παραμέτρων του αντιδραστήρα MEC-AD σε εφαρμοσμένο δυναμικό 1 και 2 V, σε προεπεξεργασμένο ορό τυρογάλακτος και OLR 2 (φάσεις 4 και 5).	78

1 Εισαγωγή

1.1 Ενεργειακό πρόβλημα

Το παγκόσμιο ενεργειακό τοπίο βρίσκεται σήμερα αντιμέτωπο με πολλές προκλήσεις, που κυμαίνονται από τις αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις και την εξάντληση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων έως την επιτακτική ανάγκη για μετριασμό των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής. Η συνειδητοποίηση ότι οι πηγές ενέργειας της Γης είναι πεπερασμένες και η επακόλουθη στροφή προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ήταν μια σταδιακή και εξελισσόμενη διαδικασία που εκτείνεται σε αρκετές δεκαετίες. Καθώς η εκβιομηχάνιση επιταχύνθηκε και οι παγκόσμιες ενεργειακές απαιτήσεις αυξήθηκαν τον 19^ο και τον 20^ο αιώνα, η εξάρτηση από ορυκτά καύσιμα, όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, έγινε ο ακρογωνιαίος λίθος της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας. Ωστόσο, ανησυχίες για την πεπερασμένη φύση αυτών των πόρων άρχισαν να εμφανίζονται ήδη από τα μέσα του 20^{ου} αιώνα.



Σχήμα 1 απεικόνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου [1]

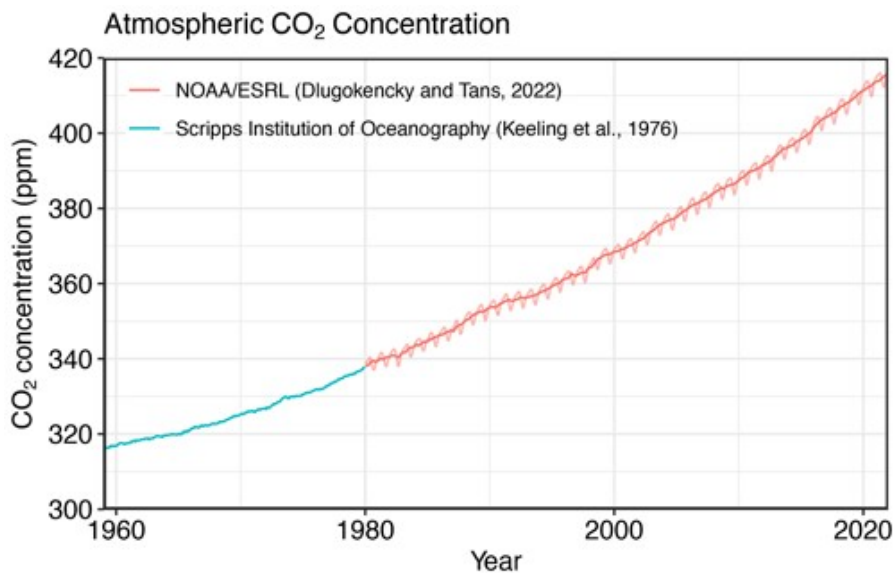
Η επιστημονική έρευνα και η αυξημένη κατανόηση της γεωλογίας και των ενεργειακών αποθεμάτων της Γης υπογράμμισαν την πεπερασμένη φύση των ορυκτών καυσίμων και τις

περιβαλλοντικές επιπτώσεις που συνδέονται με την εξόρυξη και την καύση τους. Βασικά ορόσημα στη συνειδητοποίηση των πεπερασμένων πηγών ενέργειας και της ανάγκης για ανανεώσιμες εναλλακτικές πηγές περιλαμβάνουν τις πετρελαϊκές κρίσεις της δεκαετίας του 1970, οι οποίες εξέθεσαν τρωτά σημεία στον παγκόσμιο ενεργειακό εφοδιασμό και ώθησαν τις κυβερνήσεις και τις κοινωνίες να αναζητήσουν ενεργειακή ασφάλεια και διαφοροποίηση. Αυτά τα γεγονότα προκάλεσαν αυξημένο ενδιαφέρον για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η ηλιακή, η αιολική και η υδροηλεκτρική ενέργεια.

Ο κύριος υπεύθυνος για την κλιματική αλλαγή και το φαινόμενο του θερμοκηπίου (Σχήμα 1) είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο είναι προϊόν σε κάθε καύση ορυκτού.

1.2 Εκπομπές CO₂

Οι παγκόσμιες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από την καύση με σκοπό την παραγωγή ενέργειας και βιομηχανικές διεργασίες αυξήθηκαν το 2021, φθάνοντας στο υψηλότερο επίπεδο που έχει καταγραφεί ποτέ, αυξημένο κατά 6% σε σχέση με το 2020, με τις εκπομπές να φτάνουν τα 36,3 δισεκατομμύρια τόνους (Gt).[2]



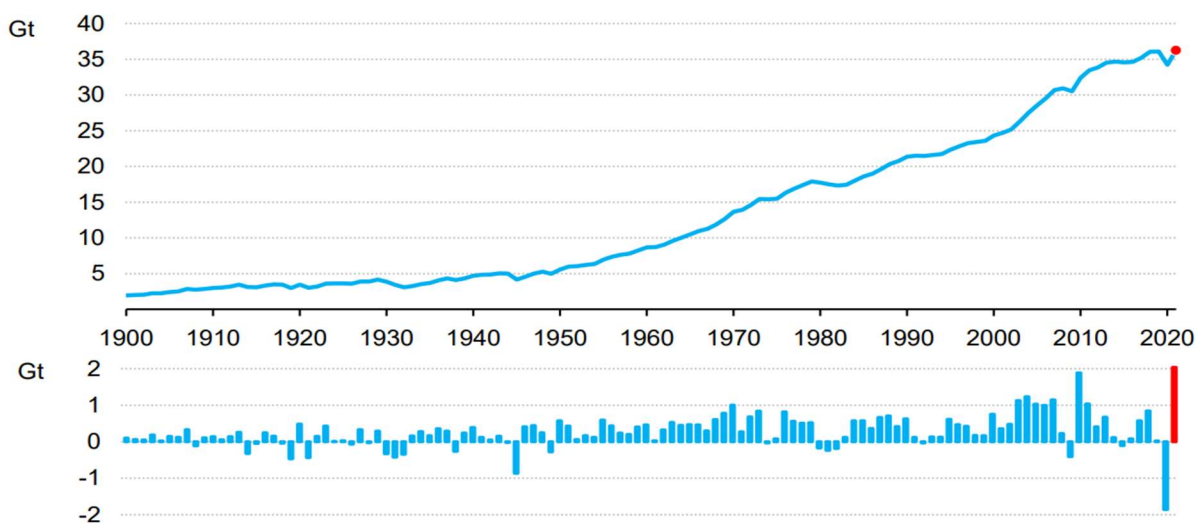
Σχήμα 2. Μέση επιφανειακή ατμοσφαιρική συγκέντρωση CO₂ (ppm) [2]

Η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί από περίπου 278 μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) το 1750, την αρχή της Βιομηχανικής Εποχής, σε 414,7 ± 0,1 ppm το 2021 (Σχήμα 2). Η αύξηση του ατμοσφαιρικού CO₂ πάνω από τα προβιομηχανικά επίπεδα προκλήθηκε, αρχικά, κυρίως από την απελευθέρωση άνθρακα στην ατμόσφαιρα από την αποψίλωση των δασών και άλλες δραστηριότητες που μεταβάλλουν την μορφή της Γης. Ενώ οι εκπομπές από ορυκτά καύσιμα ξεκίνησαν πριν από τη βιομηχανική επανάσταση, έγιναν και συνεχίζουν να είναι η κυρίαρχη πηγή ανθρωπογενών εκπομπών στην ατμόσφαιρα από το 1950. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές συμβαίνουν παράλληλα με τον φυσικό

κύκλο του άνθρακα,ο οποίος περνάει από τα αποθέματα της ατμόσφαιρας, των ωκεανών και της χερσαίας βιόσφαιρας σε χρονικές κλίμακες από υποημερήσια έως χιλιετίες, ενώ οι ανταλλαγές με γεωλογικές δεξαμενές γίνονται σε ακόμη μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα.[2]

Η πανδημία Covid-19 είχε εκτεταμένες επιπτώσεις στη ζήτηση ενέργειας το 2020.Οδήγησε στη μείωση των παγκόσμιων εκπομπών CO₂ κατά 5,1%. Ωστόσο, έχει επέλθει διεθνώς μια πολύ γρήγορη οικονομική ανάκαμψη από τότε, καθοδηγούμενη από άνευ προηγουμένου οικονομικά και νομισματικά μέτρα. Η ανάκαμψη της ζήτησης ενέργειας το 2021 συνοδεύτηκε απο πρωτοφανή καιρικά καιρικά φαινόμενα και οδήγησε σε μεγάλη κατανάλωση ορυκτών καυσίμων,παρά τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειες να βελτιώνονται και να χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο.Οι εκπομπές αυξήθηκαν κατά πάνω από 2,0 δισεκατομμύρια τόνους σε σχέση με το 2020. Αυτό καθιστά το 2021 το έτος με τη μεγαλύτερη αύξηση εκπομπών CO₂ που σχετίζεται με την ενέργεια σε απόλυτους όρους.Οι εκπομπές CO₂ το 2021 αυξήθηκαν κατά περίπου 180 εκατομμύρια τόνους σε σχέση με τα προπανδημικά επίπεδα του 2019.[3]

Ο άνθρακας αντιπροσωπεύει πάνω από το 40% της συνολικής αύξησης των παγκόσμιων εκπομπών CO₂ του 2021. Οι εκπομπές άνθρακα βρίσκονται πλέον στο ιστορικό υψηλό των 35,3 Gt(Σχήμα 3), ξεπερνώντας τις προηγούμενη αιχμή (που παρατηρήθηκε το 2014) με εκπομπές σχεδόν 200 Mt. Οι εκπομπές CO₂ από το φυσικό αέριο έφτασαν επίσης πολύ πάνω από τα επίπεδα του 2019 στα 7,5 Gt, καθώς η ζήτηση αυξήθηκε συνολικά.Οι εκπομπές από το πετρέλαιο παρέμειναν σημαντικά χαμηλότερες από τα προ-πανδημία επίπεδα στα 10,7 Gt, λόγω της περιορισμένης ανάκαμψης της παγκόσμιας μεταφορικής δραστηριότητας το 2021. [3]

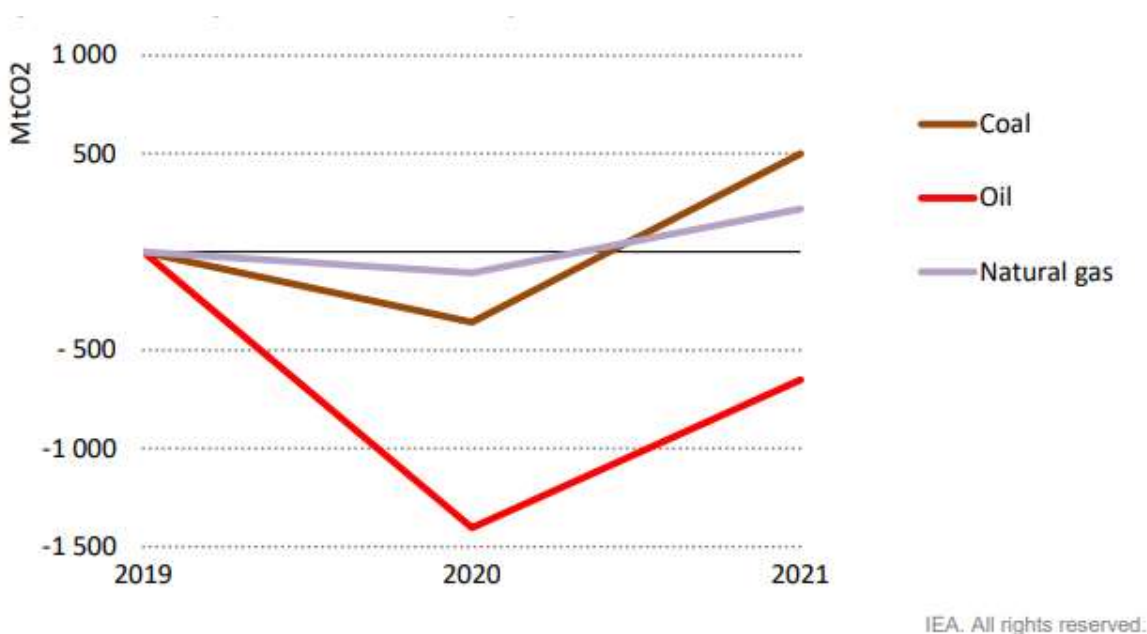


Σχήμα 3.Εκπομπές CO₂ από το 1900 έως το 2021 [3]

Πληθώρα επιστημονικών μελετών αποκαλύπτουν ότι τα συνολικά επίπεδα CO₂ έχουν αυξηθεί κατά 31% τα τελευταία 200 χρόνια,ενώ προστέθηκαν 20 Gt άνθρακα στο περιβάλλον από το 1800, μόνο λόγω της αποψίλωσης των δασών. Παράλληλα η συγκέντρωση αερίου μεθανίου, που είναι υπεύθυνο για την εξασθένηση του στρώματος του όζοντος, έχει

υπερδιπλασιαστεί από τότε. Η παγκόσμια μέση θερμοκρασία επιφάνειας έχει αυξηθεί κατά 0,4–0,8°C τον τελευταίο αιώνα πάνω από τη γραμμή βάσης των 14°C. Η αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασίας αυξάνει τελικά τη μέση παγκόσμια στάθμη της θάλασσας με μέσο ετήσιο ρυθμό 1–2 mm τον τελευταίο αιώνα. Ο θαλάσσιος πάγος της Αρκτικής αραιώθηκε κατά 40% και μειώθηκε σε έκταση κατά 10–15% από το καλοκαίρι του 1950. [1]

Το πετρέλαιο συνέχισε να επηρεάζεται και μετά την πανδημία το 2021, με τη ζήτηση να είναι πάνω από 6 εκατομμύρια βαρέλια ανά ημέρα χαμηλότερη από τα επίπεδα του 2019 και οι εκπομπές 600 εκατομμύρια τόνους χαμηλότερες. Οι εκπομπές CO₂ που σχετίζονται με τη διεθνή αεροπορία το 2021 ανήλθαν μόνο στο 60% (370 εκατομμύρια τόνους) των προπανδημικών επιπέδων. Οι συνεχιζόμενες απαγορεύσεις και άλλα μέτρα μείωσης της διάδοσης της Covid-19 σε πολλές μεγάλες οικονομίες καθ' όλη τη διάρκεια του έτους εμπόδισαν επίσης την ανάκαμψη της οδικής μεταφορικής δραστηριότητας. Η επιστροφή στα προπανδημικά επίπεδα δραστηριότητας μεταφοράς θα είχε προσθέσει άλλα 600 εκατομμύρια τόνους στις παγκόσμιες εκπομπές CO₂ το 2021. Αυτό θα είχε φέρει τις εκπομπές από το πετρέλαιο στα επίπεδα του 2019. Η συνέπεια αυτής της αύξησης 7,8% στις συνολικές εκπομπές CO₂ θα ήταν ο υψηλότερος ρυθμός ανάπτυξης από τη δεκαετία του 1950.

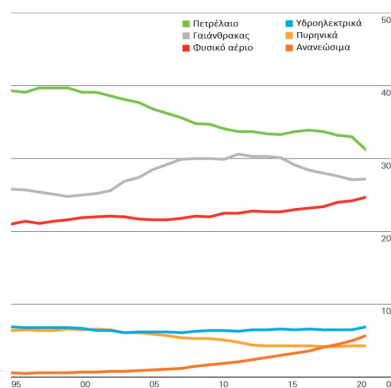


Σχήμα 4. Μεταβολή στις εκπομπές CO₂ από ορυκτά καύσιμα, σε σχέση με τα επίπεδα του 2019, 2019-2021 [3]

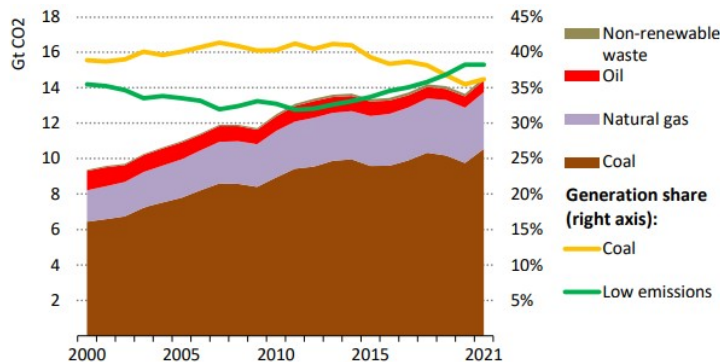
Η μεγαλύτερη αύξηση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα κατά το 2021 σημειώθηκε στον τομέα της παραγωγής ηλεκτρισμού και θέρμανσης, όπου αυξήθηκαν κατά περισσότερα από 900 εκατομμύρια τόνους. Αυτό αντιστοιχεί στο 46% της παγκόσμιας αύξησης των εκπομπών, καθώς η χρήση όλων των ορυκτών καυσίμων αυξήθηκε για να καλυφθεί η

αυξανόμενη ζήτηση ηλεκτρισμού. Οι εκπομπές CO₂ από αυτόν τον τομέα έφτασαν σχεδόν τα 14,6 δισεκατομμύρια τόνους, καταγράφοντας έτσι το υψηλότερο επίπεδο που έχει καταγραφεί ποτέ και υψηλότερο κατά περίπου 500 εκατομμύρια τόνους σε σύγκριση με το 2019. [3]

Η αυξημένη εξάρτηση από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με καύση άνθρακα το 2021 επιδεινώθηκε από τις εξαιρετικά υψηλές τιμές του φυσικού αερίου. Κατά το μεγαλύτερο μέρος του 2021, το κόστος λειτουργίας των υφιστάμενων σταθμών άνθρακα στις Ηνωμένες Πολιτείες και πολλών ευρωπαϊκών συστημάτων ηλεκτροπαραγωγής ήταν σημαντικά χαμηλότερο σε σύγκριση με τους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση αερίου. Αυτό οδήγησε σε μια στροφή από το φυσικό αέριο στον άνθρακα, με αποτέλεσμα μια σημαντική αύξηση άνω των 100 Mt στις παγκόσμιες εκπομπές CO₂ από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ιδιαίτερα στις Ηνωμένες Πολιτείες και την Ευρώπη όπου ο ανταγωνισμός μεταξύ των σταθμών παραγωγής ενέργειας με φυσικό αέριο και άνθρακα είναι έντονος.[3]



Σχήμα 5. Ποσοστιαία συνεισφορά των διαφόρων πηγών πρωτογενούς ενέργειας στο παγκόσμιο ενεργειακό μίγμα κατά το διάστημα 1995-2020 [3]



Σχήμα 6. Εκπομπές CO₂ από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας από τα καύσιμα, 2000-2021 [3]

Είναι εμφανές ότι τα επίπεδα εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα έχουν μία συνεχή αυξητική τάση, η οποία οφείλεται στη συνεχή καύση ορυκτών πηγών ενέργειας οι οποίες χρειάζονται εκατομμύρια χρόνια για να αναπληρωθούν. Η τάση αυτή δεν προβλέπεται να μειωθεί άμεσα καθώς το βιοτικό επίπεδο του μέσου ανθρώπου αυξάνεται, που έχει ως επόμενο η κατα κεφαλήν κατανάλωση ενέργειας να αυξάνεται, ενώ παράλληλα το πλήθος των ανθρώπων επίσης αυξάνεται. Μοναδικός αντισταθμιστικός παράγοντας σε αυτήν την αύξηση των ρίπων είναι η στροφή σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. [3]

1.3 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

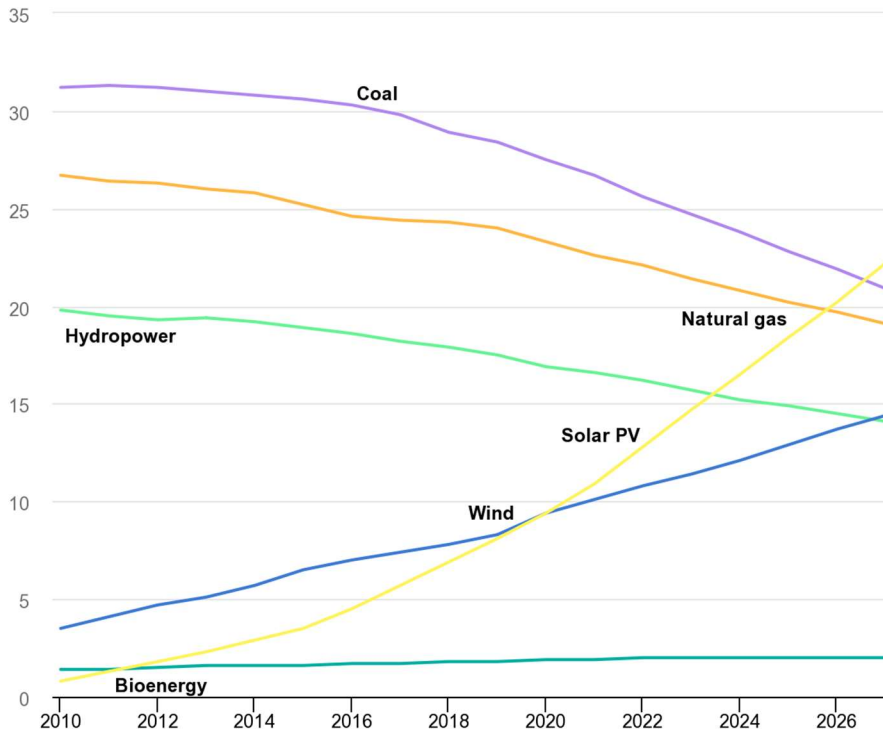
Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αναφέρονται σε ενέργεια που προέρχεται από πηγές που αναπληρώνονται φυσικά με την πάροδο του χρόνου, καθιστώντας τις ουσιαστικά ανεξάντλητες

σε ανθρώπινο χρονοδιάγραμμα. Αυτές οι πηγές περιλαμβάνουν ηλιακή, αιολική, υδροηλεκτρική, βιομάζα, γεωθερμία και παλιρροιακή ενέργεια. Κάθε τύπος ανανεώσιμης ενέργειας αξιοποιεί έναν συγκεκριμένο φυσικό πόρο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή την παροχή υπηρεσιών θέρμανσης και ψύξης. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας προσφέρουν σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη σε σύγκριση με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα. Η χρήση τεχνολογιών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας συμβάλλει στον μετριασμό των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής και στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα, τα οποία χρειάζονται εκατοντάδες εκατομμύρια χρόνια για να σχηματιστούν και απελευθερώνουν διοξείδιο του άνθρακα και άλλους ρύπους όταν καίγονται, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας παράγουν ελάχιστες έως καθόλου εκπομπές κατά τη λειτουργία [35]. Αυτή η μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στην καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής και στην ελαχιστοποίηση των επιβλαβών επιπτώσεών της στον πλανήτη.

Η ηλιακή ενέργεια όπως φαίνεται στο Σχήμα 7 σημειώνει τη μεγαλύτερη άνοδο τα τελευταία χρόνια, με την αιολική να ακολουθεί. Το κυριότερο θετικό των μορφών αυτών είναι η μηδενική παραγωγή ρύπων, ενώ ο κύριος περιοριστικός παράγοντας είναι ότι η παραγωγή ενέργειας είναι δυνατή μόνο όταν υπάρχει ηλιακή ακτινοβολία και ισχυρός άνεμος αντίστοιχα.[36]

Σημαντική πηγή πράσινης ενέργειας αποτελεί επίσης η βιομάζα η οποία αποτελείται από ξύλο και απόβλητα ξυλινών προϊόντων, γεωργικά απόβλητα, βιογενή υλικά που περιέχονται στα στερεά αστικά απόβλητα, κοπριά ζώων και ανθρώπινα λύματα. Το μεγαλύτερο μέρος της βιομάζας που χρησιμοποιείται σήμερα προέρχεται από ξύλο και υπολείματα ξυλείας[37]. Η ενέργεια από την βιομάζα μπορεί να προέλθει με άμεση καύση της για παραγωγή θερμότητας και με θερμοχημικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες για παραγωγή βιοκαυσίμων.[36]

Η μετάβαση στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας προσφέρει ένα πιο βιώσιμο και ανθεκτικό ενεργειακό μέλλον, ενισχύοντας τη σταθερότητα, την ανεξαρτησία και τη μακροπρόθεσμη βιωσιμότητα. Οι εξελίξεις στις τεχνολογίες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και οι αυξανόμενες ανησυχίες για την κλιματική αλλαγή στα τέλη του 20^{ου} αιώνα επιτάχυναν περαιτέρω τη μετάβαση προς τις ανανεώσιμες πηγές. Η σύναψη διεθνών συμφωνιών, όπως η Σύμβαση Πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών για την Κλιματική Αλλαγή (UNFCCC) και η επακόλουθη Συμφωνία του Παρισιού, η οποία θέτει ως μακροπρόθεσμο στόχο τον περιορισμό της αύξησης της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη σε σχέση με τα προβιομηχανικά επίπεδα κάτω από τον 1, 5 °C, υπογράμμισαν την ανάγκη μείωσης των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου και αύξησης του μεριδίου της ανανεώσιμης ενέργειας στο παγκόσμιο ενεργειακό μείγμα.[3],[4]



Σχήμα 7. Share of cumulative power capacity by technology, 2010-2027 [4]

Από το 2011 έως το 2021, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αυξήθηκαν από 20% σε 28% της παγκόσμιας προσφοράς ηλεκτρικής ενέργειας. Η χρήση της ορυκτής ενέργειας συρρικνώθηκε από 68% σε 62%, και της πυρηνικής ενέργειας από 12% σε 10%. Το μερίδιο της υδροηλεκτρικής ενέργειας μειώθηκε από 16% σε 15% ενώ η ενέργεια από τον ήλιο και τον άνεμο αυξήθηκε από 2% σε 10%. Η βιομάζα και η γεωθερμική ενέργεια αυξήθηκαν από 2% σε 3%. Υπάρχουν 3.146 γιγαβάτ εγκατεστημένα σε 135 χώρες, ενώ 156 χώρες έχουν νόμους που ρυθμίζουν τον τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Το 2021, η Κίνα αντιπροσώπευε σχεδόν το ήμισυ της παγκόσμιας αύξησης της ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές. [4], [3].

Ενώ η συνειδητοποίηση ότι οι πηγές ενέργειας της Γης είναι πεπερασμένες και η υιοθέτηση ανανεώσιμων πηγών έχουν αποκτήσει σημαντική δυναμική τα τελευταία χρόνια, η μετάβαση είναι μια συνεχής διαδικασία. Οι συνεχείς προσπάθειες για την τεχνολογική καινοτομία, την υποστήριξη πολιτικής και την ευαισθητοποίηση του κοινού είναι ζωτικής σημασίας για την περαιτέρω επιτάχυνση της στροφής προς ένα βιώσιμο ενεργειακό μέλλον.

1.4 Κυκλική οικονομία

Η συνήθης αντίληψη ανάλυσης οικονομικών δραστηριοτήτων βασίζεται στην αμφίδρομη διαδρομή της παραγωγής, όπου φυσικά υλικά εισέρχονται από τη μία πλευρά της διεργασίας, και οικονομικά αγαθά εξέρχονται από την άλλη. Αυτός ο τρόπος αντιμετώπισης αγνοεί εντελώς τη διαθεσιμότητα των φυσικών αγαθών, τα χρησιμοποιεί δηλαδή θεωρώντας τα άφθονα. Είναι πλέον

γνωστό ότι αν το κυρίαρχο μοντέλο οικονομίας δε λάβει υποψη του την πεπερασμένη φύση των αγαθών και δεν υπάρχει σημαντική βελτίωση όσον αφορά την ανακύκλωση υλικών και την επεξεργασία αποβλήτων και σκουπιδιών πολλοί φυσικοί πόροι θα εξαντληθούν εντελώς. Ο Boulding το 1966 είχε ήδη θεωρήσει τη Γη σαν ένα διαστημόπλοιο με πεπερασμένους πόρους, που περιορίζουν την κατανάλωση, ενώ θέτουν και όριο στη μόλυνση που μπορεί να υπάρξει.[8]

1.5 Βιοκαύσιμα

Τα βιοκαύσιμα και το βιοαέριο είναι βιώσιμες πηγές ενέργειας που προέρχονται από οργανική ύλη, προσφέροντας πιθανές λύσεις για την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών και ενεργειακών προκλήσεων που αντιμετωπίζουμε σήμερα.

Τα βιοκαύσιμα αναφέρονται σε υγρά ή αέρια καύσιμα που παράγονται από βιομάζα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτική λύση στα συμβατικά ορυκτά καύσιμα. Συνήθως προέρχονται από την αξιοποίηση αποβλήτων ή από φυτικά υλικά, όπως καλλιέργειες, γεωργικά υπολείμματα, ακόμη και φύκια. Οι διεργασίες από τις οποίες παράγονται ποικίλλουν. Μπορούν να παρασκευαστούν από θερμοχημικές, χημικές ή βιολογικές διεργασίες. Τα βιοκαύσιμα και το βιοαέριο προέρχονται από πρόσφατα αναπτυγμένη οργανική ύλη, με αποτέλεσμα σημαντικά χαμηλότερο καθαρό αποτύπωμα άνθρακα σε σχέση με τα ορυκτά.

Η χρήση των βιοκαυσίμων προωθείται τα τελευταία χρόνια σαν αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων κυρίως μέσω νομοθεσίας για την αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου. [10],[11]

1.6 Βιοαέριο

Το βιοαέριο είναι ένα μείγμα μεθανίου (CH_4) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) που παράγεται μέσω διεργασιών αποδόμησης της οργανικής ύλης, όπως η αναερόβια χώνευση. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει την αποσύνθεση της βιομάζας από μικροοργανισμούς απουσία οξυγόνου. Το βιοαέριο μπορεί να δεσμευτεί και να χρησιμοποιηθεί ως πηγή καθαρής ενέργειας, σαν ένα ανανεώσιμο υποκατάστατο του φυσικού αερίου. Βασικό κριτήριο της ποιότητας του βιοαερίου είναι η αναλογία μεθανίου προς διοξειδίου του άνθρακα. Όσο πιο πλούσιο είναι το βιοαέριο σε μεθάνιο, τόσο ποιοτικότερο καύσιμο είναι. Το βιοαέριο από το οποίο έχει αφαιρεθεί το διοξείδιο του άνθρακα και άλλες ακαθαρσίες, ονομάζεται βιομεθάνιο.[12]

Εκτός από αυτά τα αέρια, το βιοαέριο μπορεί να περιέχει μικρές ποσότητες αζώτου (N_2), υδρατμούς (H_2O), οξυγόνο (O_2), υδρόθειο (H_2S), αμμωνία (NH_3), υδρογονάνθρακες και σιλοξάνες. Αυτές οι ενώσεις, εκτός από το μεθάνιο, θεωρούνται ρύποι στο βιοαέριο λόγω των ανεπιθύμητων επιπτώσεών τους σε κατάντη εφαρμογές και εξοπλισμό, όπως διάβρωση, ρύπανση και μειωμένο ενεργειακό περιεχόμενο.[26]

Η ποιότητα και οι πιθανές χρήσεις του βιοαερίου εξαρτώνται από τη σύνθεση και το ενεργειακό του περιεχόμενο. Το ενεργειακό περιεχόμενο καθορίζεται κυρίως από τη

συγκέντρωση του μεθανίου και περιγράφεται από τη χαμηλότερη θερμοδική αξία (LCV). Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο στο βιοαέριο έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερες τιμές LCV. Ενώσεις όπως το H_2S και το NH_3 είναι τοξικές και διαβρωτικές, προκαλώντας διάβρωση στις εγκαταστάσεις. Οι σιλοζάνες, ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις, μπορούν να οδηγήσουν σε προβλήματα όπως η εναπόθεση κolloειδών υπολειμμάτων σε κινητήρες εσωτερικής καύσης. Οι επεξεργασίες βιοαερίου, συμπεριλαμβανομένου του καθαρισμού και της αναβάθμισης, χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ενώσεων και την αύξηση της θερμοδικής αξίας. Ο καθαρισμός περιλαμβάνει την απομάκρυνση επιβλαβών ουσιών, στοχεύοντας κυρίως το H_2S , ενώ η αναβάθμιση στοχεύει στη μετατροπή του βιοαερίου σε βιομεθάνιο, το οποίο πληροί τα πρότυπα ποιότητας του φυσικού αερίου. Διάφορες φυσικές, χημικές και βιολογικές τεχνολογίες χρησιμοποιούνται για την αναβάθμιση του βιοαερίου, προσφέροντας πιθανές προόδους όσον αφορά την απόδοση, τη βιωσιμότητα και την οικονομική βιωσιμότητα.[26]

1.7 Το πρόβλημα των αποβλήτων

Η διαχείριση των απορριμμάτων έχει αναδειχθεί ως ένα κρίσιμο παγκόσμιο ζήτημα τα τελευταία χρόνια, καθώς η συνεχώς αυξανόμενη παραγωγή αποβλήτων θέτει σημαντικές περιβαλλοντικές, κοινωνικές και οικονομικές προκλήσεις. Η ακατάλληλη διάθεση και συσσώρευση αποβλήτων έχει οδηγήσει σε ρύπανση της γης, των υδάτων και του αέρα, θέτοντας σε κίνδυνο τα οικοσυστήματα, την ανθρώπινη υγεία και τους φυσικούς πόρους. Η ταχεία ανάπτυξη της αστικοποίησης, της εκβιομηχάνισης και του πληθυσμού έχει εντείνει την κρίση διαχείρισης απορριμμάτων, καταπονώντας τις υπάρχουσες υποδομές και επιδεινώνοντας την υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Οι ανεπαρκείς πρακτικές διαχείρισης αποβλήτων, όπως η ανοιχτή απόρριψη και η ανεξέλεγκτη υγειονομική ταφή, έχουν ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση επικίνδυνων ουσιών, τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και την απώλεια πολύτιμων υλικών. Η αντιμετώπιση του ζητήματος της διαχείρισης των αποβλήτων απαιτεί μια ολοκληρωμένη και βιώσιμη προσέγγιση που θα περιλαμβάνει τη μείωση των απορριμμάτων, τον σωστό διαχωρισμό, την αποτελεσματική συλλογή, την ανακύκλωση και τις μεθόδους ασφαλούς διάθεσης. Η αποτελεσματική διαχείριση των απορριμμάτων όχι μόνο ελαχιστοποιεί τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις αλλά δημιουργεί επίσης ευκαιρίες για ανάκτηση πόρων, δημιουργία θέσεων εργασίας και προώθηση μιας κυκλικής οικονομίας.[19]

Το ζήτημα της διαχείρισης των απορριμμάτων εκτείνεται πέρα από τις απλές περιβαλλοντικές ανησυχίες και περιλαμβάνει ευρύτερες κοινωνικές και οικονομικές επιπτώσεις. Η ακατάλληλη διαχείριση των απορριμμάτων επηρεάζει δυσανάλογα τις περιθωριοποιημένες κοινότητες και τις περιφέρειες με περιορισμένους πόρους, οδηγώντας σε κοινωνικές ανισότητες και ανισότητες στον τομέα της υγείας. Η παρουσία χωματερών και ανοιχτών χώρων καύσης σε αυτές τις περιοχές εκθέτει τους κατοίκους σε τοξικούς ρύπους, συμβάλλοντας σε αναπνευστικές ασθένειες, μόλυνση του νερού και άλλους κινδύνους για την υγεία. Επιπλέον, η κακή διαχείριση των αποβλήτων υπονομεύει τις δυνατότητες ανάκτησης πόρων και οικονομικά οφέλη. Πολύτιμα υλικά και ενέργεια που θα μπορούσαν να εξαχθούν από τα ρεύματα αποβλήτων μέσω

ανακύκλωσης, κομποστοποίησης ή αναερόβιας χώνευσης χάνονται, αντιπροσωπεύοντας μια χαμένη ευκαιρία για οικονομική ανάπτυξη, δημιουργία θέσεων εργασίας και ανάπτυξη μιας κυκλικής οικονομίας. Επιπλέον, το οικονομικό βάρος της διαχείρισης απορριμμάτων βαρύνει τις κυβερνήσεις και τις τοπικές αρχές, εκτρέποντας πόρους από άλλες βασικές υπηρεσίες. Επομένως, η αντιμετώπιση του ζητήματος της διαχείρισης αποβλήτων απαιτεί όχι μόνο περιβαλλοντική διαχείριση αλλά και δέσμευση για κοινωνική δικαιοσύνη και βιώσιμη ανάπτυξη, διασφαλίζοντας ότι οι πρακτικές διαχείρισης αποβλήτων είναι δίκαιες, χωρίς αποκλεισμούς και οικονομικά βιώσιμες για τις σημερινές και τις μελλοντικές γενιές.[19]

Η ευρωπαϊκή νομοθεσία ορίζει ως αστικά λύματα τα οικιακά λύματα ή το μείγμα οικιακών με βιομηχανικά λύματα ή/και όμβρια ύδατα. Οικιακά λύματα ονομάζονται τα λύματα από κατοικίες και εγκαταστάσεις που βρίσκονται σε μία κοινότητα [5].

Τα αστικά λύματα αποτελούνται από νερό,μαζί με οργανικά και ανόργανα συστατικά. Οι απορρίψεις λυμάτων μπορεί να είναι μια σημαντική πηγή θρεπτικών ουσιών, ρύπων και παθογόνων και,ως εκ τούτου, μπορεί να έχουν μια σειρά από ανεπιθύμητες, επιπτώσεις στα οικοσυστήματα που καταλήγουν.Συγκεκριμένα το άζωτο και ο φώσφορο που περιέχεται στα αστικά λύματα σχετίζονται με το φαινόμενο του ευτροφισμού.[7].Σύμφωνα με το νόμο είναι υποχρεωτικό να επεξεργάζονται πριν την απόρριψή τους στο περιβάλλον,στην πράξη όμως αυτό δεν ισχύει πάντοτε.Τόσο στα επεξεργασμένα όσο και τα ανεπεξέργαστα λύματα από παράκτιες πόλεις απορρίπτονται απευθείας στη θάλασσα είτε με επιφανειακές ροές είτε μέσω υπόγειων σωληνώσεων.

Ειδικά στη Μεσόγειο,παρατηρείται συνεχόμενη αύξηση του μόνιμου πληθυσμού στις παραθαλάσσιες περιοχές.Τους καλοκαιρινούς μήνες εκατοντάδες εκατατομμύρια τουριστών ανεβάζουν ακόμη περισσότερο τον πληθυσμό,και επομένως την ποσότητα λυμάτων που απορρίπτονται στη θάλασσα.Πολλές από τις περιοχές αυτές της Μεσογείου δεν διαθέτουν κατάλληλες εγκαταστάσεις για την επεξεργασία των λυμάτων,με αποτέλεσμα οι συνέπειες στα οικοσυστήματα να είναι εντονότερες.

Εγκαταστάσεις επαναχρησιμοποίησης λυμάτων και δικτύων χρήσης γκρίζου νερού για γεωργικές δραστηριότητες υπάρχουν κατά κύριο λόγο σε χώρες της νότιας Μεσογείου όπως η Τυνησία,η Κύπρος και το Ισραήλ,αναμένεται όμως να εδραιωθεί η χρήση τους και σε άλλες χώρες τόσο για τη διατήρηση των οικοσυστημάτων,όσο και για την εξοικονόμηση νερού. [7]

2 Θεωρητικό Μέρος

2.1 Απόβλητα γαλακτοβιομηχανίας

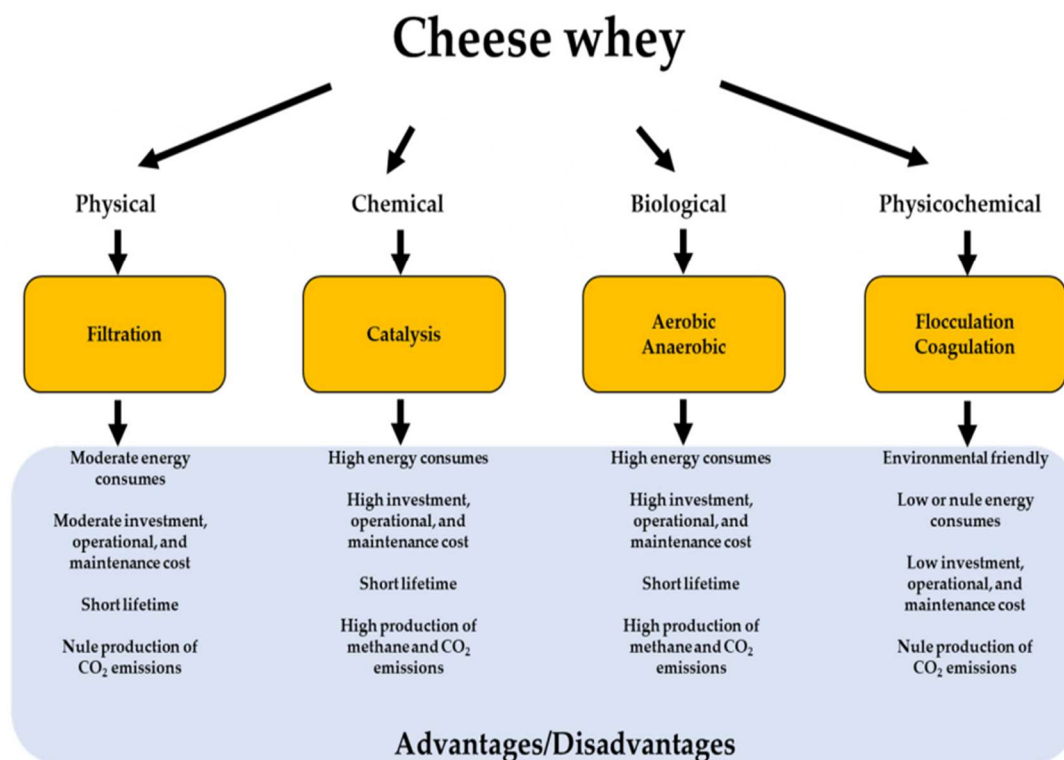
Η παγκόσμια κατανάλωση γαλακτοκομικών προϊόντων αυξάνεται σταθερά, παράλληλα με την ανάπτυξη νέων γαλακτοκομικών προϊόντων εμπλουτισμένων με πρεβιοτικά και προβιοτικά για τη βελτίωση της ανθρώπινης υγείας. Η παραδοσιακή γαλακτοκομική βιομηχανία εξελίσσεται για να καλύψει τη ζήτηση για γαλακτοκομικά προϊόντα με ενισχυμένες υγιεινές και θρεπτικές ιδιότητες. Ωστόσο, αυτή η εξέλιξη οδήγησε στη δημιουργία σημαντικών ποσοτήτων αποβλήτων και υποπροϊόντων, με κυρίαρχο συστατικό τον ορό γάλακτος. Η παγκόσμια παραγωγή ορού γάλακτος κειμένεται στα 160-180 εκατομμύρια τόνους ετησίως σύμφωνα με τη Διεθνή Οργάνωση Τροφίμων και Γεωργίας. Το μεγαλύτερο μέρος από αυτό απορρίπτεται ανεπεξέργαστο σε γη και υδάτινα σώματα προκαλώντας σημαντικά προβλήματα εξαιτίας του υψηλού του οργανικού φορτίου. Συγκεκριμένα, με την απευθείας ρίψη του ορού τυρογάλακτος σε υδάτινα σώματα ή στο χώμα υπάρχει έντονη συνεισφορά στον ευτροφισμό του οικοσυστήματος και σημαντική αύξηση στην οξύτητα. Οι κυβερνήσεις των πιο ανεπτυγμένων χωρών έχουν θεσπίσει νομοθετικά πλαίσια που απαγορεύουν την απευθείας ρίψη του τυρογάλακτος στο περιβάλλον και έχουν παρακινήσει την παγκόσμια αγορά σε ανάπτυξη τεχνολογιών επεξεργασίας του αποβλήτου για παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας όπως συμπληρώματα διατροφής και ζωοτροφές.[27],[28]



Σχήμα 8. Δοχείο που περιέχει ορό τυρογάλακτος[44]

2.2 Ορός Τυρογάλακτος

Ο ορός γάλακτος, το υγρό μέρος του γάλακτος που παραμένει μετά την παραγωγή του τυριού, είναι ένα πολύτιμο υποπροϊόν που αποτελεί σημαντικό μέρος των θρεπτικών συστατικών του γάλακτος. Αποτελείται από λακτόζη, πρωτεΐνες, μέταλλα, λίπη και γαλακτικό οξύ. Υπάρχουν δύο τύποι ορού τυρογάλακτος ο όξινος και ο γλυκός. Ο όξινος ορός τυρογάλακτος είναι προϊόν της απευθείας χρήσης οργανικών οξέων ή της προσθήκης γαλακτικών καλλιιεργειών (lactic cultures), και έχει χαμηλό pH. Ο γλυκός ορός γάλακτος, με pH κοντά στο ουδέτερο παράγεται κυρίως με την πήξη πρωτεϊνών με ζωικά και μικροβιακά ένζυμα. Ο όξινος ορός γάλακτος περιέχει υψηλότερα επίπεδα γαλακτικού οξέος και μέταλλα, ενώ ο γλυκός ορός γάλακτος είναι πλούσιος σε λιπαρά, λακτόζη και πρωτεΐνες.[27],[28]



Σχήμα 9. Συμβατικές διεργασίες επεξεργασίας τυρογάλακτος [28]

Ο ορός τυρογάλακτος έχει υψηλή θρεπτική αξία και είναι μία πολύτιμη πηγή λειτουργικών πρωτεϊνών, βιταμινών και μετάλλων. Για να εκμεταλλευτεί τις δυνατότητές του, επεξεργάζεται σε διάφορα προϊόντα όπως σκόνες ορού γάλακτος, απιονισμένο ορό γάλακτος, συμπύκνωμα πρωτεΐνης ορού γάλακτος (WPC), απομονωμένη πρωτεΐνη ορού γάλακτος (WPI) ή λακτόζη. Ωστόσο, οι πρακτικές αυτές απαιτούν μεγάλα πάγια κόστη και περαιτέρω ανάπτυξη των διεργασιών για να είναι οικονομικά βιώσιμες και να μπορέσουν να ανταπεξέλθουν στη συνεχώς αυξανόμενη παραγωγή. Είναι πιο επείγουσα λοιπόν με τα τωρινά δεδομένα η επεξεργασία ως απόβλητο.[27],[28]

Ο ορός τυρογάλακτος θέτει αρκετές προκλήσεις στην επεξεργασία του. Έχει πολύ υψηλό οργανικό φορτίου(περίπου 30 g/L BOD και έως 80 g/L COD), χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά(περίπου 8 g/L), υψηλή ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου (περίπου 80 g/L) και χαμηλό pH(κοντά στο 4,5). Τα χαρακτηριστικά αυτά δυσκολεύουν το χειρισμό του ή το καθιστούν ακατάλληλο για τυπικές διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων όπως η αναερόβια χώνευση. Έχουν μελετηθεί αρκετές τεχνολογίες διαχείρισης του αποβλήτου, με βασικό στόχο τη μείωση του οργανικού του φορτίου. Οι επεξεργασίες έχουν επικεντρωθεί κυρίως σε τεχνολογίες μεμβράνης όπως διαδιήθηση, μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση, αντίστροφη όσμωση και η ηλεκτροδιάλυση.

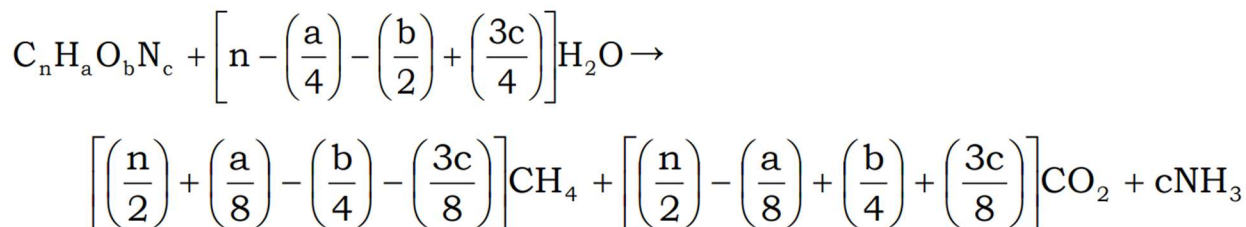
Στόχος αυτών των τεχνολογιών είναι η απομάκρυνση συγκεκριμένα της λακτόζης και των πρωτεϊνών που περιέχει το τυρόγαλο. Τέλος, η επεξεργασία μέσω αερόβιας και αναερόβιας χώνευσης θεωρείται η πιο αξιόπιστη βιολογική διεργασία για την αποδόμηση του συγκεκριμένου αποβλήτου.[28]

2.3 Αναερόβια χώνευση

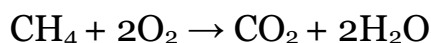
Η αναερόβια χώνευση είναι μια βιοχημική διεργασία, στην οποία διάφορα είδη μικροοργανισμών που αναπτύσσονται σε περιβάλλον απουσία οξυγόνου, αποσυνθέτουν την οργανική ύλη μεταβολίζοντάς την. Προϊόντα αυτής της διεργασίας είναι ένα αέριο μίγμα, αποτελούμενο κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, και ένα υγρό πλούσιο σε άζωτο και άλλα θρεπτικά συστατικά. Το υγρό ονομάζεται αναερόβια λάσπη και το αέριο ονομάζεται βιοαέριο. Η διεργασία αυτή συμβαίνει στη φύση σε μέρη που υπάρχει οργανικό φορτίο απουσία οξυγόνου για παράδειγμα στο πεπτικό σύστημα ζωικών οργανισμών ή σε μέρη κάτω από την επιφάνεια του εδάφους.[18]

Είναι δυνατό να δημιουργηθούν συνθήκες που ευνοούν τους μικροοργανισμούς που είναι υπεύθυνοι για την αναερόβια χώνευση, ελεγχόμενα, σε βιοχημικό αντιδραστήρα, για την επεξεργασία αποβλήτων που προκύπτουν από την ανθρώπινη ζωή και δραστηριότητα. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μεγαλύτερη αποδοτικότητα και ταχύτητα σε σχέση με τη διεργασία όταν συμβαίνει στη φύση. Ο κύριος σκοπός της αναερόβιας χώνευσης είναι η σταθεροποίηση του οργανικού υλικού με ταυτόχρονη μείωση των οσμών, της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών και της μάζας του οργανικού υλικού που χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία.

Η εξίσωση που περιγράφει την αναερόβια χώνευση ονομάζεται εξίσωση Buswell και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, αφού μέσω αυτής μπορεί να υπολογιστεί η μέγιστη ποσότητα μεθανίου που μπορεί να παραχθεί από την αναερόβια χώνευση.



Η ενέργεια που προέρχεται από την αποσύνθεση του οργανικού υλικού και εκλύεται με τη μορφή CH₄, μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την αντίδραση αυτή και το ισοδύναμο COD του CH₄.



Από την αντίδραση υπολογίζεται ότι 1 mole CH₄ (22,4L σε Κ.Σ.) είναι ισοδύναμο με 2 moles O₂ (64 grCOD). Επομένως ισχύει ότι 1 gCOD παράγει 0,35 L CH₄ σε Κ.Σ.[18],[9]

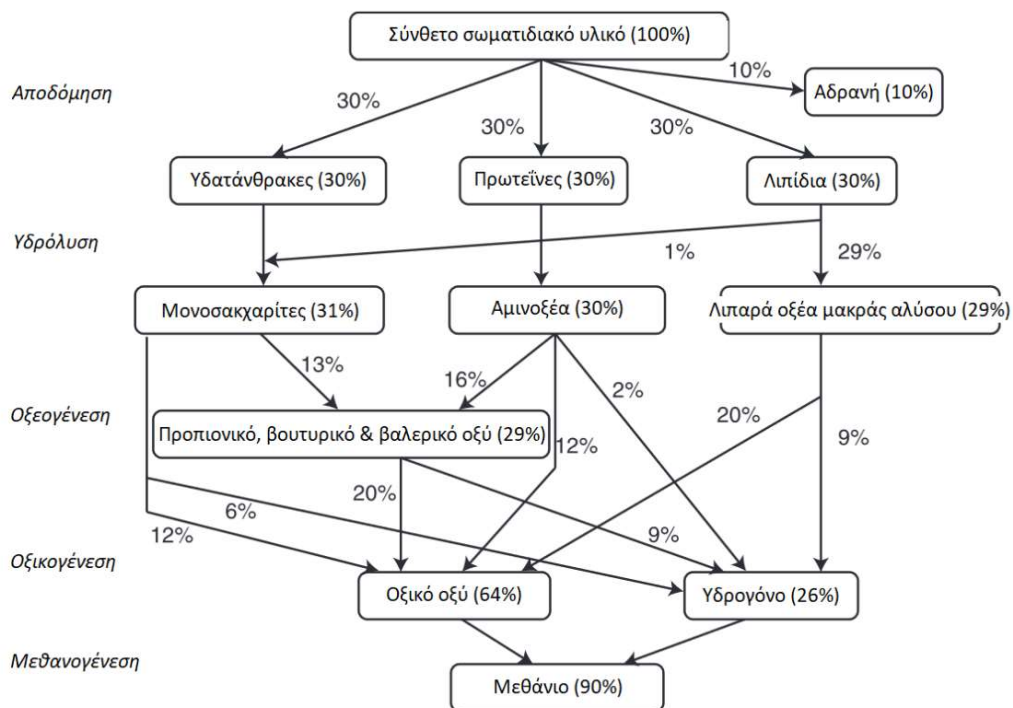
Η ηλεκτροζύμωση, ως βιοδιεργασία, βασίζεται θεμελιωδώς στις αρχές της αναερόβιας χώνευσης, και επομένως, χαρακτηριστικά, συμπεριφορές ή δυναμικές που ισχύουν για την αναερόβια χώνευση είναι εγγενώς εφαρμόσιμα στην ηλεκτροζύμωση. Αυτή η εγγενής σχέση βασίζεται στους κοινούς βασικούς μηχανισμούς της μικροβιακής μεταβολικής δραστηριότητας.

2.4 Στάδια αναερόβιας χώνευσης

Η διαδικασία αποδόμησης του οργανικού φορτίου είναι μια σύνθετη βιοδιεργασία στην οποία συμμετέχουν πολλά είδη βακτηρίων. Οι δράσεις συμβαίνουν διαδοχικά αλλά και ταυτόχρονα ενώ οι διαφοροί μικροοργανισμοί αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και αναπτύσσονται με διαφορετικούς ρυθμούς. Η διαδικασία λοιπόν απλουστεύεται με τα παρακάτω διακριτά στάδια, τα οποία καταλήγουν στην παραγωγή μεθανίου.

2.4.1 Αποδόμηση

Στο πρώτο στάδιο αποσύνθεσης, τα σύνθετα σωματίδια της τροφοδοσίας αποσυντίθενται σε οργανικά μακρομόρια, δηλαδή υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια. Η αποικοδόμηση περιλαμβάνει επιμέρους στάδια με χαρακτηριστικότερα την διάλυση, την μη ενζυμική σήψη, το διαχωρισμό φάσεων και τη μηχανική διάσπαση.[18],[9]



Σχήμα 10. Τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης [18]

2.4.2 Υδρόλυση

Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η υδρόλυση (ή αποπολυμερισμός) και η διαλυτοποίηση του σύνθετου και συνήθως αδιάλυτου οργανικού υλικού. Μέσω αυτών των διαδικασιών συμβαίνει η μετατροπή του σε μορφή και μέγεθος τέτοια ώστε να μπορούν να διαπεράσουν το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων και να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας ή θρεπτικών υλικών. Τα οργανικά πολυμερή δηλαδή, υδρολύονται και απο πολυμερίζονται στα αντίστοιχα μονομερή τους. Η υδρόλυση και η διαλυτοποίηση πραγματοποιούνται μέσω της δράσης εξωκυτταρικών υδρολυτικών ενζύμων που παράγονται και εκκρίνονται από ορισμένα βακτήρια. Ο ολικός ρυθμός σταθεροποίησης και παραγωγής μεθανίου εξαρτάται από το ρυθμό υδρόλυσης του σύνθετου οργανικού υλικού. Σημειώνεται ότι δεν μπορούν όλα τα είδη των οργανικών υλικών να διασπαστούν σε απλές ενώσεις, αφομοιώσιμες από τα βακτήρια. Αυτά τα συστατικά ονομάζονται μη αποδομήσιμα και αποτελούν σημαντικό τμήμα των λασπών. Το μη αποδομήσιμο τμήμα των λασπών που προέρχονται από αστικά λύματα μπορεί να κυμαίνεται από 35-80% του οργανικού υλικού. [18],[9]

2.4.3 Οξεογένεση

Με την εκκίνηση αυτού του σταδίου, υπάρχει μια ποσότητα μοριακού οξυγόνου στον αντιδραστήρα και διαλυμένου οξυγόνου στο υγρό. Το οξυγόνο αυτό χρησιμοποιείται από κάποια προαιρετικά αναερόβια βακτήρια για την περεταίρω διάσπαση των μακρομορίων που έχουν

προκύπτει από την υδρόλυση. Τα βακτήρια που πραγματοποιούν την οξειογένεση μπορούν να είναι αυστηρά αναερόβια ή προαιρετικά αερόβια. Τελικά από το στάδιο αυτό προκύπτουν μικρότερα οργανικά οξέα όπως οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό και βαλερικό οξύ (πτητικά λιπαρά οξέα ή VFAs). Σε αυτό το στάδιο το οργανικό φορτίο μόνο αλλάζει μορφή, προς πιο απλά μόρια, ενώ μειώνεται ελάχιστα. Σε αυτό το στάδιο σχηματίζονται επίσης οξικό οξύ, άλλα λιπαρά οξέα διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνο. Γενικά η οξειογένεση είναι ένα ενδιάμεσο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης που επιτρέπει σε άλλες διεργασίες την περεταίρω διάσπαση της οργανικής ύλης. [18],[9]

2.4.4 Οξικογένεση

Στο στάδιο αυτό τα μεγαλύτερα πτητικά λιπαρά οξέα (προπιονικό, βουτυρικό, βαλερικό κ.λπ.) μαζί με άλλα οργανικά μόρια που παράγονται στο στάδιο της οξειογένεσης μετατρέπονται σε οξικό οξύ, διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνο από τα οξικογόνα βακτήρια. Οξικό οξύ παράγεται ταυτόχρονα και από ζυμωτικά βακτήρια και ομοοξικογόνα βακτήρια. Η οξικογένεση παρεμποδίζεται από το υδρογόνο, οπότε για την ολοκλήρωση του σταδίου θα πρέπει το υδρογόνο που υπάρχει στον αντιδραστήρα να καταναλωθεί είτε από προηγούμενα στάδια, είτε από τα ομοοξικογόνα βακτήρια. [18],[9]

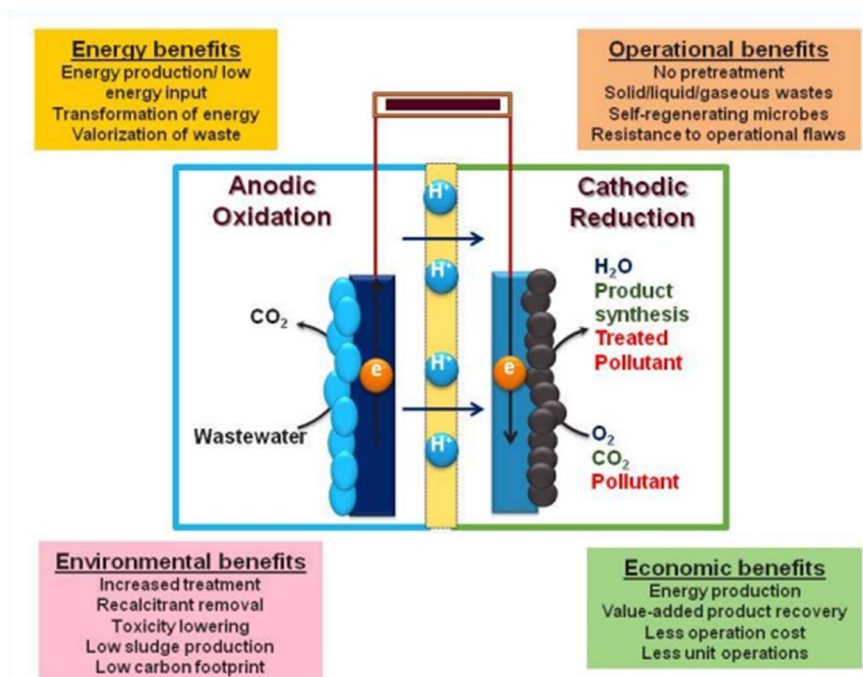
2.4.5 Μεθανογένεση

Η σταθεροποίηση των οργανικών λασπών (και άλλων οργανικών) συμβαίνει κατά τη φάση της μεθανογένεσης. Σε αυτό το σημείο το οξικό οξύ μετατρέπεται σε μεθάνιο. Το μεθάνιο είναι ουσιαστικά είναι αδιάλυτο στο νερό, με αποτέλεσμα να διαχωρίζεται από τη λάσπη και να μεταφέρεται στην αέρια φάση. Με αυτό τον τρόπο απομακρύνεται ο άνθρακας από το σύστημα, και επομένως μειώνεται το οργανικό φορτίο της λάσπης. Εκτός από μεθάνιο παράγεται και διοξειδίου του άνθρακα το οποίο ή απομακρύνεται ως αέριο ή μετατρέπεται σε διττανθρακική αλκαλικότητα, ανάλογα με το pH. Για τη διαδικασία της μεθανογένεσης είναι υπεύθυνα δύο είδη μικροοργανισμών, ο οποίος είναι αυστηρά αναερόβιοι. Τα ακετοκλαστικά μεθανογόνα τα οποία καταναλώνουν οξικό οξύ και παράγουν μεθάνιο και τα μεθανογόνα που καταναλώνουν υδρογόνο και διοξειδίου του άνθρακα. Ο μεγαλύτερος όγκος του μεθανίου, περίπου το 70%, παράγεται από τα ακετοκλαστικά βακτήρια. Τα τελευταία είναι μικροοργανισμοί βραδείας ανάπτυξης, επομένως είναι ευαίσθητα σε περιβαλλοντικούς παράγοντες. [18],[9]

2.5 Βιοηλεκτροχημικά Συστήματα (BESs)

Τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα (BESs) έχουν αναδειχθεί ως ένα πολλά υποσχόμενο πεδίο στη διασταύρωση της βιολογίας, της ηλεκτροχημείας και της περιβαλλοντικής μηχανικής. Χρησιμοποιούν μικροοργανισμούς ως βιοκαταλύτες για να διευκολύνουν τις διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων, επιτρέποντας τη μετατροπή της οργανικής ύλης σε χρήσιμα προϊόντα και ενέργεια.

Ένα BES αποτελείται από μια άνοδο, όπου λαμβάνει χώρα η οξείδωση, μια κάθοδο, όπου λαμβάνει χώρα αναγωγή και τουλάχιστον ένα από τα ηλεκτρόδια χρησιμοποιεί μικροοργανισμούς για να καταλύσει την αντίδραση οξειδοαναγωγής μέσω αλληλεπίδρασης με το ηλεκτρόδιο απευθείας ή διαμέσου μεσολαβητών. Το ηλεκτρόδιο και η γύρω μικροχλωρίδα, συνήθως οργανωμένη σε βιοφίλμ, ονομάζεται βιοηλεκτρόδιο. Η διάταξη μπορεί να είναι ενιαία με ένα θάλαμο, ή να διαχωρίζεται η άνοδος με την κάθοδο μέσω μεμβράνης διέλευσης πρωτονίων (PEM) και έτσι το σύστημα να αποτελείται από δύο θαλάμους. Ωστόσο η μεμβράνη δεν είναι απαραίτητο συστατικό του BES.[41]



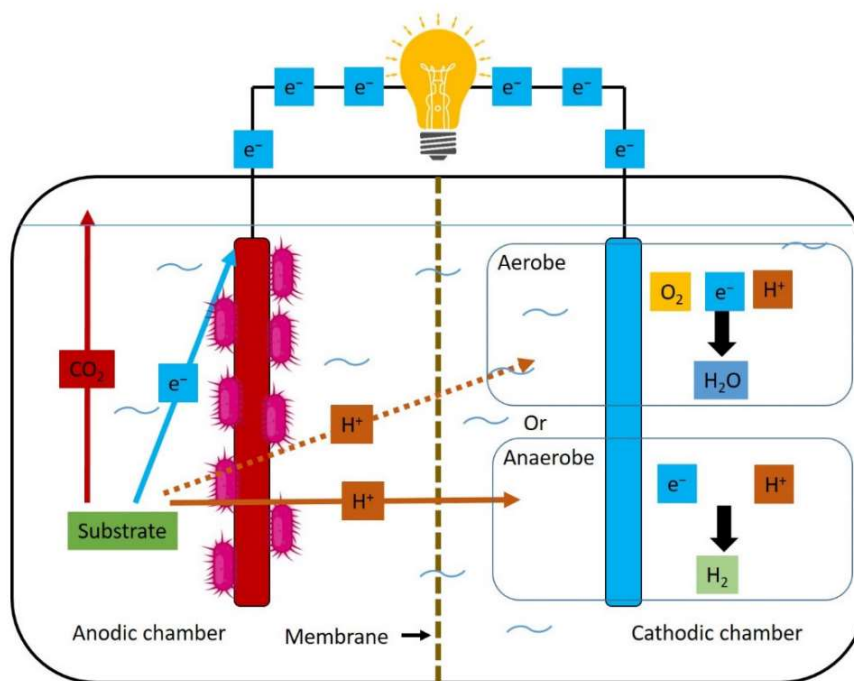
Σχήμα 11. Απεικόνιση ενός βιοηλεκτροχημικού συστήματος και των δράσεων που συμβαίνουν σε άνοδο και κάθοδο. Επίσης φαίνονται κάποια από τα οφέλη που επιφέρει η χρήση του. [42]

Τα BES περιλαμβάνουν μια ποικιλία τεχνολογιών, με πιο χαρακτηριστικές τις μικροβιακές κυψέλες καυσίμου (MFCs) και των κελιών μικροβιακής ηλεκτρόλυσης (MECs). Η θεμελιώδης αρχή που διέπει τα BES είναι η ικανότητα ορισμένων μικροοργανισμών να αλληλεπιδρούν με στερεά ηλεκτρόδια, είτε ως δότες είτε ως δέκτες ηλεκτρονίων, δημιουργώντας μια διεπαφή όπου συμβαίνουν βιολογικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Αυτή η συμβιωτική σχέση μεταξύ μικροοργανισμών και ηλεκτροδίων ανοίγει νέους δρόμους για βιώσιμη βιοπαραγωγή, επεξεργασία αποβλήτων και παραγωγή ενέργειας.[22]

Το MFC (Σχήμα 11) είναι ένας τύπος BES όπου η οργανική ύλη αποσυντίθεται μέσω εξωηλεκτρογονικών (exoelectrogenic) μικροβίων κοντά στην άνοδο. Η αυθόρμητη κίνηση ηλεκτρονίων από την ηλεκτραρνητική βιοάνοδο προς την ηλεκτροθετική κάθοδο σε ένα κύκλωμα παράγει ηλεκτρικό ρεύμα.[41]

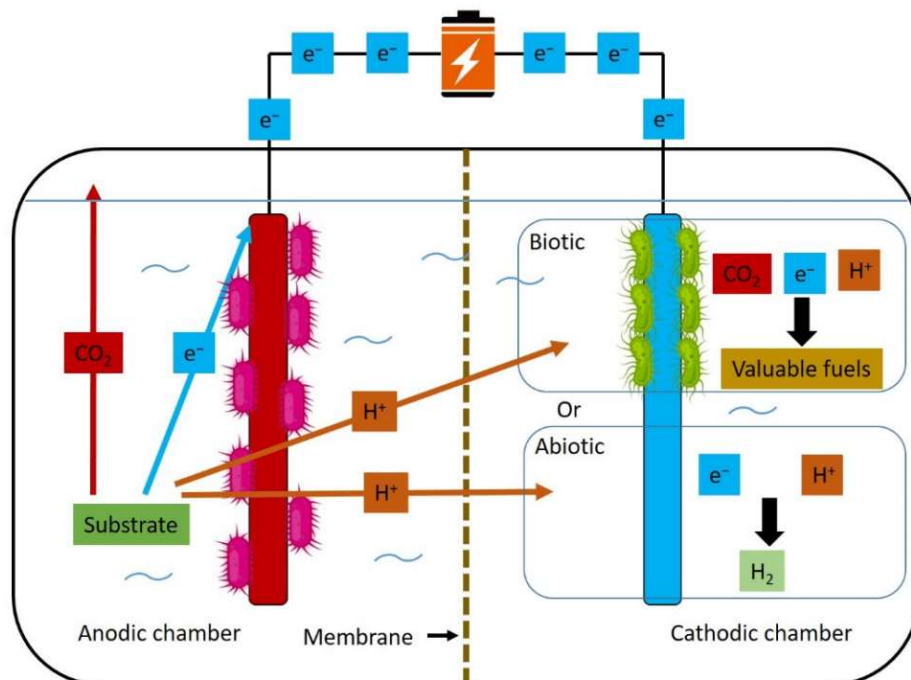
Μετά την οξείδωση της οργανικής ύλης, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στην άνοδο, η οποία

δρα ως τερματικός δέκτης ηλεκτρονίων και τα πρωτόνια απελευθερώνονται στον ηλεκτρολύτη. Τα πρωτόνια διαχέονται μέσω του PEM στην κάθοδο, ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, που παράγει ηλεκτρικό ρεύμα. Στον αερόβιο θάλαμο καθόδου, το οξυγόνο ανάγεται από ηλεκτρόνια και πρωτόνια και παράγει νερό. Στην πράξη, υπάρχουν αρκετά προβλήματα με τον αερόβιο θάλαμο καθόδου, όπως διαρροή οξυγόνου μέσω του PEM και χαμηλό ηλεκτρικό δυναμικό. Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών, συνήθως επιδιώκονται αναερόβιες συνθήκες στην κάθοδο.[41]



Σχήμα 12. Σε ένα μικροβιακό κελί καυσίμου (MFC) το οργανικό υπόστρωμα οξειδώνεται από μικροοργανισμούς. Η άνοδος χρησιμεύει ως τερματικός δέκτης ηλεκτρονίων. Τα πρωτόνια απελευθερώνονται στο διάλυμα. Ο αντιδραστήρας περιέχει μια αντίσταση, ή καταναλωτή ρεύματος και μια μεμβράνη. Τα πρωτόνια διαχέονται μέσω της επιλεκτικής μεμβράνης και ανασυνδυάζονται με τα ηλεκτρόνια ξανά στην κάθοδο. Εάν ο καθοδικός θάλαμος είναι αερόβιος, το προϊόν είναι νερό. Το προϊόν είναι υδρογόνο εάν ο θάλαμος είναι αναερόβιος, αν και θερμοδυναμικά δεν είναι ευνοϊκή η παραγωγή του.[41]

Τα MEC (Σχήμα 12) είναι μια διάταξη BES στην οποία μία εξωτερική πηγή ενέργειας (συνήθως μπαταρία) συμπληρώνει την ενέργεια που παράγεται στη βιοάνοδο μέσω της ζύμωσης βιομάζας. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να σχηματιστούν στην κάθοδο χρήσιμα προϊόντα υπερβαίνοντας τις θερμοδυναμικά δυσμενείς αντιδράσεις αναγωγής. Τα MEC μπορούν επίσης να λειτουργήσουν με H₂ που έχει παραχθεί αβιοτικά στην κάθοδο. Εναλλακτικά, τα ηλεκτρόνια συλλέγονται στην κάθοδο από ηλεκτρενεργούς μικροοργανισμούς ή διαλυτούς δέκτες ηλεκτρονίων για την παραγωγή H₂, CH₄, ή άλλες χημικές ουσίες.[41]



Σχήμα 13 . Σε ένα κελί μικροβιακής ηλεκτρόλυσης (MEC), το υπόστρωμα οξειδώνεται με τον ίδιο τρόπο με το MFC. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στην άνοδο, ενώ τα πρωτόνια απελευθερώνονται στο διάλυμα ηλεκτρολυτών. Ο αντιδραστήρας περιέχει μια πηγή ενέργειας και μερικές φορές μια μεμβράνη PEM. Η πηγή ενέργειας αυξάνει τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων, επομένως η παραγωγή υδρογόνου είναι ευνοϊκή στην κάθοδο.[41]

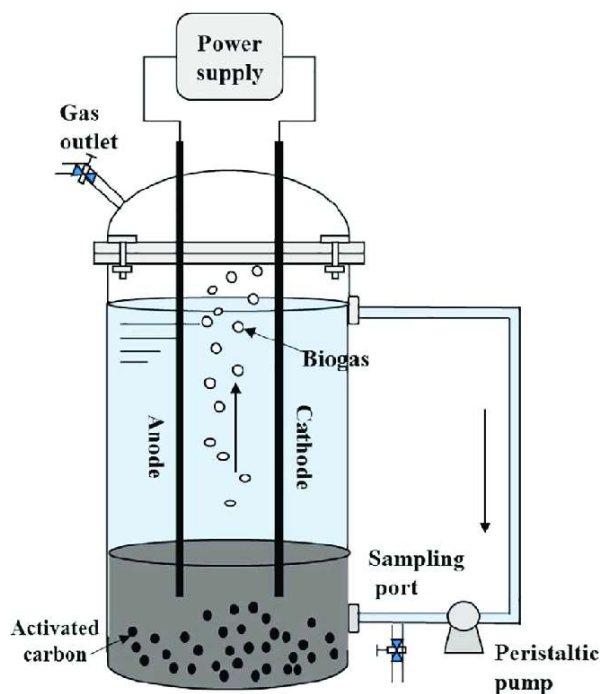
Σε ένα MEC τα ηλεκτρόνια παράγονται από την αποσύνθεση του οργανικού υποστρώματος στην άνοδο μέσω οξείδωσης, οπότε η εξωτερική τροφοδοσία δεν λειτουργεί ως πηγή ηλεκτρονίων του συστήματος, αλλά αξιοποιείται η αυξημένη διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων. Η συνολική αντίδραση της ηλεκτρομεθανογένεσης δεν είναι δυνατή σε ένα MEC χωρίς την προσθήκη ενέργειας στο σύστημα.[41]

Ένα από τα πρωτότυπα BES ήταν MEC και κατασκευάστηκε το 1994. Ένα χρόνο αργότερα ο ίδιος σχεδιασμός χρησιμοποιήθηκε για την επίτευξη ηλεκτρομεθανογένεσης. Ωστόσο, ως τεχνολογία τα κελιά μικροβιακής ηλεκτρόλυσης έλαβαν μεγάλη προσοχή στις αρχές του 21^{ου} αιώνα, με το υδρογόνο να είναι το κύριο προϊόν-στόχος. Αργότερα σχεδιάστηκαν συστήματα χωρίς μεμβράνες για να μειώσουν το κόστος ενώ κοντά στο 2010 αναγνωρίστηκε το μεθάνιο σαν κύριο προϊόν των MEC.[41]

2.6 Ηλεκτροζύμωση

Κάνοντας λόγο για ηλεκτροζύμωση εννοείται η σύζευξη της απλής αναερόβιας χώνευσης με κελί μικροβιακής ηλεκτρόλυσης (MEC-AD). Στη συμβατική ζύμωση, η παραγωγή πολύτιμων χημικών ουσιών, όπως τα βιοκαύσιμα, τα οργανικά οξέα και τα φαρμακευτικά προϊόντα, περιορίζεται από τις εγγενείς ανεπάρκειες του μικροβιακού μεταβολισμού και την ανάγκη για ενεργοβόρες διαδικασίες διαχωρισμού κατάντη. Η ηλεκτροζύμωση, από την άλλη πλευρά,

επιτρέπει την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ μικροοργανισμών και ηλεκτροδίων, παρακάμπτοντας την ανάγκη για ενεργοβόρους οξειδοαναγωγικούς συντελεστές και ενισχύοντας συνολικά την αποτελεσματικότητα και παραγωγικότητα της ζύμωσης. Με την ενσωμάτωση ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στη διαδικασία ζύμωσης, η ηλεκτροζύμωση προσφέρει τη δυνατότητα για βελτιωμένες μεταβολικές οδούς, υψηλότερες συγκεντρώσεις προϊόντων και μειωμένη παραγωγή αποβλήτων [21],[22]. Στην ηλεκτροζύμωση, ένα εξωτερικό ηλεκτρικό δυναμικό εφαρμόζεται στο σύστημα, παρέχοντας πρόσθετη ενέργεια και κινητήριες δυνάμεις για να κατευθύνει τον μικροβιακό μεταβολισμό προς τα επιθυμητά τελικά προϊόντα. Ένα σύστημα ηλεκτροζύμωσης παρουσιάζει σημαντικά μεγαλύτερη ευστάθεια από μία συμβατική αναερόβια χώνευση και μπορεί να διατηρήσει τη λειτουργικότητα του σε συνθήκες που βρίσκονται εκτός του εύρους μίας συμβατικής αναερόβιας χώνευσης. Με αυτή την τεχνολογία μπορεί να επιτευχθεί μείωση χρόνου παραμονής, μεγαλύτερη αφαίρεση οργανικού φορτίου, παραγωγή ποιοτικότερου βιοαερίου και μεγαλύτερης ποσότητας μεθανίου και αποτελεσματική αποδόμηση ρύπων (πχ. VFAs και μετατροπή NO_3^- σε N_2). [16],[24]



Σχήμα 14. Παράδειγμα αντιδραστήρα MEC-AD. Ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας εκτός από ηλεκτρόδια διαθέτει ενεργό άνθρακα στο υπόστρωμα για περαιτέρω βελτίωση της διεργασίας. [43]

Στην αναερόβια χώνευση, συνήθεις δυσκολίες είναι η αποτελεσματική επεξεργασία αποβλήτου με υψηλό οργανικό φορτίο και η διαχείριση του pH του αντιδραστήρα. Οι ίδιοι παράγοντες είναι υπεύθυνοι για τη μείωση της παραγωγής του μεθανίου, που είναι το κύριο προϊόν προστιθέμενης αξίας που παράγεται. Έχουν δοκιμαστεί πολλές μεθοδοί για να αντιμετωπιστούν, με σκοπό τη βελτίωση της ποιότητας και αύξηση της ποσότητας του βιοαερίου. Μερικές τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι ο διαχωρισμός

φάσεων,φιλτράρισμα του αποβλήτου,ρύθμιση pH,αλλαγή της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα,χρήση υπερήχων και άλλα. Κάθε μία από αυτές βρίσκει εφαρμογές, όμως συχνά προκαλούν αύξηση στα κόστη λειτουργίας,καταναλώνουν χημικά ή δημιουργούν τοξικά παραπροϊόντα.[13]

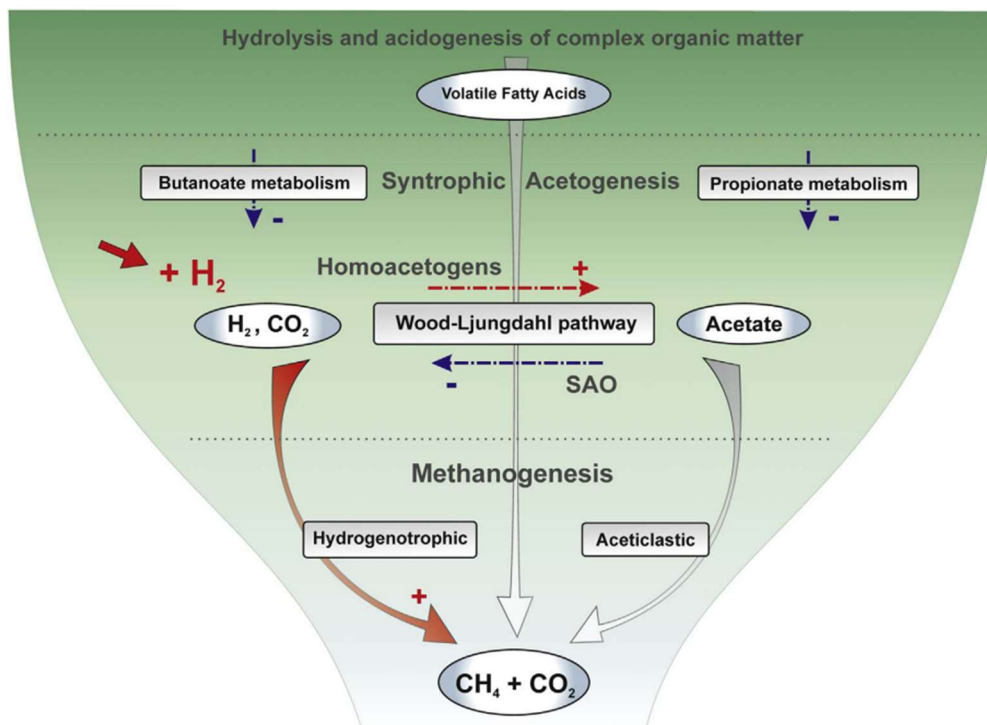
Η τεχνολογία της ηλεκτροζύμωσης μπορεί να δώσει λύση σε αυτό ακριβώς το πρόβλημα.Μέσω των βιοηλεκτροχημικών αντιδράσεων μπορεί να βελτιωθεί η παραγωγή μεθανίου μέσω ταχείας αποδόμησης συμπυκνωμένων οργανικών ρύπων,πτητικών οργανικών ενώσεων,τοξικών ενώσεων και μη αποδομήσιμων στοιχείων.Με αυτό τον τρόπο,δεν επιτρέπεται η συσσώρευση οργανικού φορτίου και αποφεύγεται η παρεμπόδιση της δημιουργίας μεθανίου[13],[15].Η λύση αυτή στους περιορισμούς της αναερόβιας χώνευσης σε αντίθεση με πολλές από τις παραπάνω μεθόδους δεν περιλαμβάνει μεγάλα πάγια κόστη,σημαντική κατανάλωση ενέργειας,χημικών,ενώ επίσης δεν παράγει ανεπιθύμητα παραπροϊόντα.

Η βιβλιογραφία συγκλίνει στο ότι το σύστημα ηλεκτροζύμωσης παράγει περισσότερο μεθάνιο από την απλή αναερόβια χώνευση τόσο στο στάδιο του εγκλιματισμού όσο και στην σταθερή κατάσταση.Οι μικροοργανισμοί των βιοφίλμ αλλά και αυτοί που βρίσκονται διάσπαρτοι στον αντιδραστήρα συνεχίζουν να αναπαράγονται και να γίνονται πιο αποδοτικοί κατά την λειτουργία του αντιδραστήρα[13].

Η κατανόηση των αρχών και των εφαρμογών της ηλεκτροζύμωσης εντός του ευρύτερου πλαισίου των BES είναι απαραίτητη για την απελευθέρωση του πλήρους δυναμικού αυτής της μετασχηματιστικής τεχνολογίας και την επιτάχυνση της μετάβασης προς ένα πιο βιώσιμο και αποδοτικό από πλευράς πόρων μέλλον.[21],[22]

2.6.1 Αναβάθμιση Βιοαερίου

Στο πλαίσιο της αναερόβιας χώνευσης, η αναβάθμιση του βιολογικού βιοαερίου μπορεί να επιτευχθεί μέσω δύο διακριτών διαδικασιών. Η πρώτη διαδικασία περιλαμβάνει υδρογονοτροφικά μεθανογόνα, τα οποία μετατρέπουν απευθείας το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) σε μεθάνιο (CH_4) χρησιμοποιώντας εξωτερικό υδρογόνο (H_2) ως πηγή ηλεκτρονίων. Αυτή η οδός, γνωστή ως υδρογονοτροφική μεθανογένεση, είναι ενεργειακά ευνοϊκή σε pH 7 και βασίζεται σε αρνητικές ελεύθερες ενέργειες Gibbs. Η δεύτερη διαδικασία για την αναβάθμιση του βιοαερίου είναι έμμεση και περιλαμβάνει ομοακετογόνα βακτήρια. Συνεπάγεται τη μετατροπή του CO_2 σε οξικό οξύ μέσω της οδού Wood-Ljungdahl, ακολουθούμενη από τη μετατροπή του οξικού σε CH_4 από ακετοκλαστικά μεθανογόνα. Αυτή η διαδικασία είναι εξεργολογική, αντισταθμίζοντας το χαμηλό κέρδος ενέργειας κατά την αρχική μετατροπή του CO_2 σε οξικό.[26]



Σχήμα 15. Οδοί παραγωγής βιοαερίου [26]

Η συγκέντρωση του H₂ παίζει καθοριστικό ρόλο στην ισορροπία των βιοχημικών αντιδράσεων, επηρεάζοντας τη σύνθεση της μικροβιακής κοινότητας στην αναβάθμιση του βιολογικού βιοαερίου. Η εξωτερική προσθήκη H₂ ασκεί ισχυρή επιλεκτική πίεση, οδηγώντας σε αύξηση των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων και των ομοακετογόνων ειδών που παράγουν οξικό άλας από H₂ και CO₂. Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων H₂ προάγει στενές συντροφικές συσχετίσεις μεταξύ μεθανογόνων και ζυμωτικών βακτηρίων, επηρεάζοντας την ανάπτυξη και τη δραστηριότητά τους. Υδρογονοτροφικά μεθανογόνα, όπως τα *Methanobacterium*, *Methanoculleus*, *Methanomicrobium* και *Methanothermobacter*, βρίσκονται συχνά σε συστήματα αναβάθμισης βιοαερίου, ενώ τα ακετοκλαστικά μεθανογόνα, συμπεριλαμβανομένης της *Methanosarcina*, είναι συνήθως παρόντα σε μικρότερη αφθονία. Οι τεχνικές προσδιορισμού αλληλουχίας υψηλής απόδοσης έχουν παράσχει πληροφορίες για τη σύνθεση και την έκφραση γονιδίων αυτών των μικροβιακών κοινοτήτων, υπογραμμίζοντας τη σημασία της υδρογονοτροφικής μεθανογένεσης στην αποτελεσματική χρήση του H₂ σε αντιδραστήρες βιοαερίου. [26]

2.6.2 Μεταφορά ηλεκτρονίων και μικροοργανισμοί

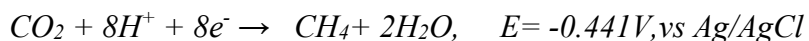
Η αποδοτικότητα ενός αντιδραστήρα ηλεκτροζύμωσης εξαρτάται κυρίως από τους διάφορους μεταβολικούς ρυθμούς των μικροοργανισμών και τη μεταφορά εξωκυτταρικών ηλεκτρονίων. Τα βακτήρια μεταφέρουν ηλεκτρόνια από ένα δότη ηλεκτρονίων (χαμηλότερο δυναμικό) σε ένα αποδέκτη ηλεκτρονίων (υψηλότερο δυναμικό). Ανάλογα με τον αποδέκτη ηλεκτρονίων διακρίνονται δύο μεταβολικές οδοί, η αναπνοή και η ζύμωση. Κατά την αναπνοή

(respiration) χρησιμοποιούνται εξωτερικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων, ενώ κατά τη ζύμωση χρησιμοποιούνται εσωτερικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων (παράγωγα προερχόμενα από το οργανικό υπόστρωμα). Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί που ακολουθούν αναπνευστικό μεταβολισμό χρησιμοποιούν ως αποδέκτη ηλεκτρονίων το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και χαρακτηρίζονται ως αερόβιοι, ενώ αντίστοιχα τα βακτήρια που ακολουθούν ζυμωτικό μεταβολισμό δε χρησιμοποιούν οξυγόνο στις αντιδράσεις μεταβολισμού και για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως αναερόβια.[20],[21]

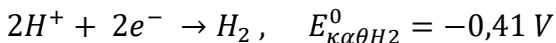
Στο σύστημα συνυπάρχουν πολλά είδη μικροοργανισμών ενώ συμβαίνουν ταυτόχρονα αμέτρητες χημικές αντιδράσεις. Δεν είναι δυνατός λοιπόν ο προσδιορισμός των ακριβείς μηχανισμών που συμβαίνουν στον αντιδραστήρα. Έχει βρεθεί ότι η δραστηριότητα της καθόδου αυξάνεται σημαντικά και τα ηλεκτρόνια αντιδρούν απευθείας με τις οξειδωμένες δομές που συναντούν, παρακάμπτοντας την αντίδραση ένωσης δύο υδρογονοκατιόντων για τη δημιουργία μοριακού υδρογόνου. Συνεπώς ο ρυθμός την οξείδωσης δεν καθορίζεται πια από τον περιοριστικό παράγοντα της διάχυσης του H_2 . [14]

Είναι τρεις οι κύριοι μηχανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την βελτιωμένη λόγω δυναμικού παραγωγή μεθανίου, ενώ παράλληλα συμβαίνει και η αβιοτική ηλεκτροχημική παραγωγή H_2 .

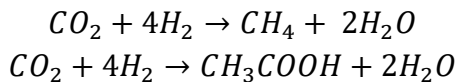
1. Η άμεση ηλεκτρο-μεθανογένεση, όπου τα οκτώ ηλεκτρόνια προσλαμβάνονται απευθείας από το ηλεκτρόδιο και χρησιμοποιούνται για παραγωγή CH_4 . Οι μικροοργανισμοί που καταλύουν την αντίδραση αυτή ονομάζονται electro-trophic methanogens.



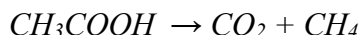
2. Η έμμεση ηλεκτρο-μεθανογένεση όπου λαμβάνει μέρος ενδιάμεση παραγωγή τρίτης ένωσης. Ως γενική περίπτωση εξετάζονται το H_2 και το CH_3COOH ως ενδιάμεσα προϊόντα. Η παραγωγή H_2 γίνεται είτε αβιοτικά, είτε μέσω κατάλυσης από ηλεκτρογόνα βακτήρια (electro-active bacteria- e).



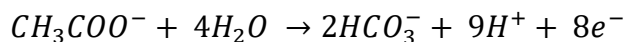
Στη συνέχεια το H_2 που παράγεται αντιδρά με το CO_2 είτε προς μεθάνιο ή προς οξικό οξύ. Οι αντιδράσεις αυτές καταλύονται από τους μικροοργανισμούς hydrogenotrophic methanogens και homoacetogens αντίστοιχα.



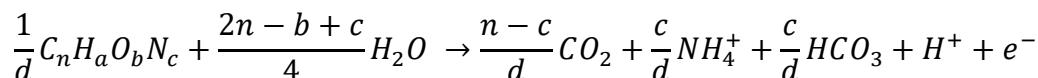
3. Θεωρώντας ενδιάμεσο προϊόν το CH_3COOH :



Επιπλέον, στο ηλεκτρόδιο της ανόδου συμβαίνουν οι αντιδράσεις οξείδωσης της οργανικής ύλης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η οξείδωση του οξικού οξέος:



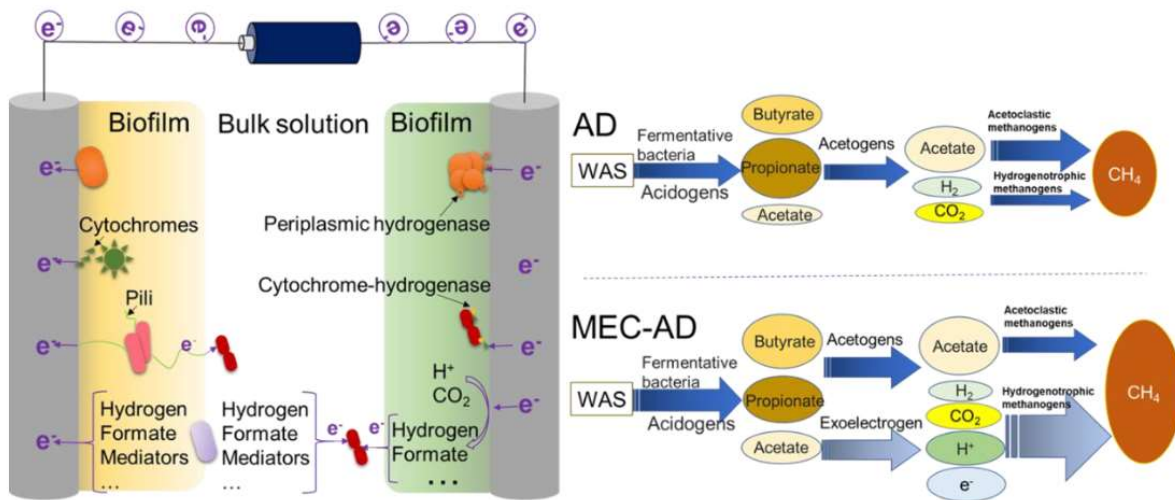
Για την οξείδωση ενός αποβλήτου με άγνωστο χημικό τύπο η ημιαντίδραση οξείδωσης είναι:



Οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται στη διαδικασία της ηλεκτροζύμωσης τείνουν να δίνουν ηλεκτρόνια στον πλησιέστερο δέκτη με τη μεγαλύτερη διαφορά δυναμικού. Προτεραιότητα κατά κανόνα έχουν οι διαλυτοί δέκτες ηλεκτρονίων. Σε περίπτωση που αυτοί εξαντληθούν, οι μικροοργανισμοί είτε ζυμώνονται, είτε δίνουν ηλεκτρόνια εκτός της κυτταρικής τους μεμβράνης. Τότε συμβαίνει εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων η οποία συμβαίνει άμεσα ή έμμεσα. [23]

2.6.3 Άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων

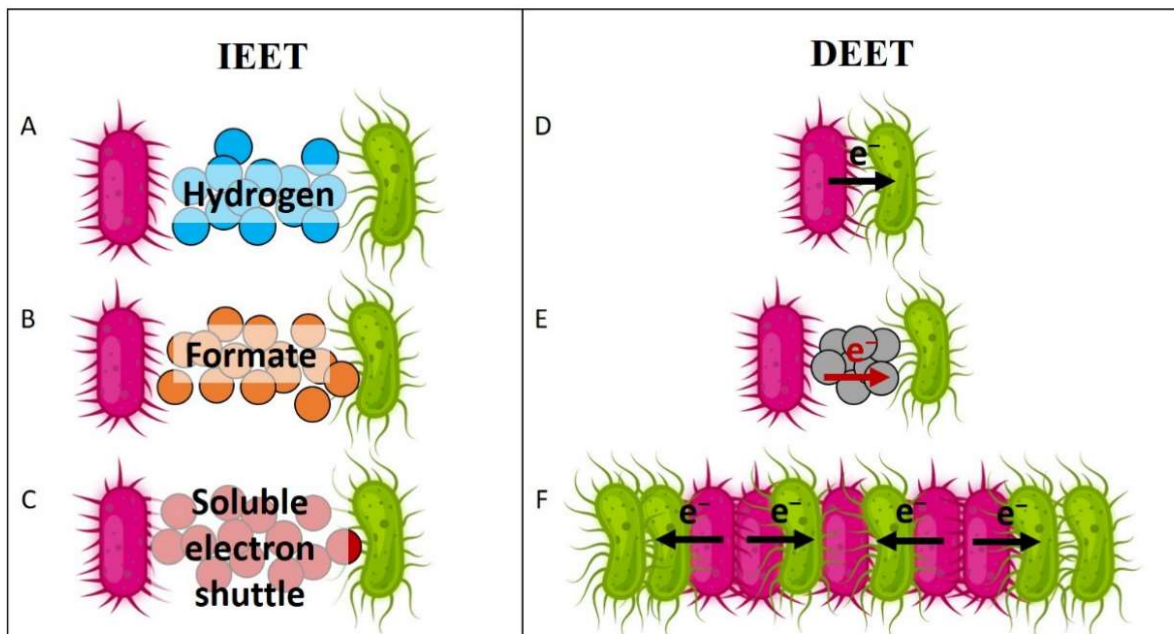
Η άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων περιγράφει το μηχανισμό απευθείας μεταφορά ηλεκτρονίων από τους ηλεκτρογονικούς μικροοργανισμούς (electrogenic bacteria) στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, που λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων, χωρίς την ανάγκη ενδιάμεσων μορίων. Ο μηχανισμός της άμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων περιλαμβάνει τη σύνδεση των ηλεκτρογονικών βακτηρίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου της ανόδου. Συμβαίνει δηλαδή μέσω του βιοφίλμ. Τα βακτήρια έχουν συγκεκριμένες πρωτεΐνες της εξωτερικής μεμβράνης που ονομάζονται κυτοχρώματα που διευκολύνουν την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από τις μεταβολικές τους διεργασίες στο ηλεκτρόδιο. Αυτός ο μηχανισμός επιτρέπει την αποδοτική λειτουργία του συστήματος χωρίς υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις. [23]



Σχήμα 16. Σύγκριση μεταφοράς ηλεκτρονίων σε σύστημα ηλεκτροζύμωσης και αναερόβιας χώνευσης [14]

2.6.4 Έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων

Η έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων συμβαίνει μέσω διάχυσης από μικρές περιοχές μορίων που μπορούν να δράσουν σαν μεταφορείς ηλεκτρονίων (electron shuttles). Κατά την έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων παρεμβάλλεται ένα οργανικό ή ανόργανο διαλυτό μόριο, γνωστό ως διαμεσολαβητής. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στον μεσολαβητή ηλεκτρονίων, ο οποίος είναι συνήθως μια οξειδοαναγωγική δραστική ένωση που μπορεί εύκολα να δεχθεί και να δώσει ηλεκτρόνια. Ο μεσολαβητής μεταφέρει τα ηλεκτρόνια από τα μικροβιακά κύτταρα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Μόλις τα ηλεκτρόνια φτάσουν στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, μπορούν να συμμετάσχουν σε διάφορες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, όπως η ηλεκτρόλυση νερού, για την παραγωγή αερίου υδρογόνου ή άλλων επιθυμητών προϊόντων. Η διαδικασία έμμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων στα MEC επιτρέπει την παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου ή άλλων πολύτιμων χημικών ουσιών από ροές οργανικών αποβλήτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η χρήση διαμεσολαβητών ηλεκτρονίων σε MEC εισάγει πρόσθετες πολυπλοκότητες σε σύγκριση με τα MFC. [14],[24]



Σχήμα 17. Για την έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων(IET),δεν υπάρχει ανάγκη για άμεση σύνδεση μεταξύ των μικροοργανισμών επειδή μόρια όπως (A) υδρογόνο, (B) μωρμηκικό άλας ή (Γ) διαλυτά ηλεκτρόνια, χρησιμεύουν ως ηλεκτρονιοφορείς. Αντίθετα, για την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων(DEET) απαιτείται άμεση επαφή, όπως (D),(E) αγώγιμο υλικό ή (F) σχηματισμός αγώγιμου βιοφίλμ.

2.7 Παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτοζύμωση

Ένα σύστημα ηλεκτροζύμωσης βασίζεται στους μικροοργανισμούς για την αποδόμηση του οργανικού υλικού και την παραγωγή μεθανίου. Τα έμβια συστήματα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στις περιβαλλοντικές συνθήκες αφού είναι κρίσιμης σημασίας να παραμείνουν οι μικροοργανισμοί ζωντανοί και λειτουργικοί. Τα θρεπτικά συστατικά των μικροοργανισμών είναι εξασφαλισμένα από το προς επεξεργασία απόβλητο. Οι μικροοργανισμοί ωστόσο πρέπει να προσαρμοστούν στο εκάστοτε υπόστρωμα μέχρι να γίνει πρακτικά λειτουργική η διεργασία της αποδόμησης. Κατα τη διάρκεια της προσαρμογής αλλά και στη συνέχεια της διεργασίας οι συνθήκες θα πρέπει να είναι εντός των ανεκτών από τους μικροοργανισμούς ορίων.

2.7.1 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία επηρεάζει τον ρυθμό των αντιδράσεων και το ιξώδες των ρευστών. Είναι αναμενόμενο επομένως να επηρεάζει σε πολλαπλά επίπεδα (φυσικοχημικά, βιολογικά, μεταβολικά, χημικά) δράση των μικροοργανισμών. Μία τυπική αναερόβια χώνευση πραγματοποιείται σε θεμόφιλες (50-65°C) ή σε μεσόφιλες (30-40°C) συνθήκες. Σε θεμόφιλες συνθήκες οι αντιδράσεις είναι ταχύτερες, ωστόσο ευνοούν το σχηματισμό αμμωνίας η οποία είναι πιθανό να έχει ανεπιθύμητη επίδραση σε ορισμένους μικροοργανισμούς. Στα συστήματα ηλεκτροζύμωσης επιλέγονται συνήθως μεσόφιλες συνθήκες.[25]

2.7.2 pH

Η περιοχή λειτουργίας για τους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης είναι κοντά στο 7. Το κατώτατο επιτρεπτό είναι το 6,5 είναι το χαμηλότερο pH που επιβιώνουν οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί. Ελαφρώς βασικές συνθήκες (εώς pH 8) είναι επιτρεπτές και μπορεί να αυξήσουν την παραγωγή μεθανίου. Γενικά σε ένα σύστημα η πτώση του pH είναι ένδειξη ότι η διαδικασία της μεθανογένεσης δε συμβαίνει σε ικανοποιητικούς ρυθμούς και υπάρχει συσσώρευση VFAs. Εάν η πτώση συνεχίσει, το σύστημα θα οδηγηθεί σε θάνατο. [25]

2.7.3 Σύσταση υποστρώματος

Τα αναερόβια βακτήρια μπορούν να αποικοδομήσουν μια ποικιλία οργανικών ενώσεων (υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια κ.λπ.). Η περιεκτικότητα του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο εξαρτάται από την μέσω οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα στις ενώσεις που υπάρχουν στην πρώτη ύλη. Όσο περισσότερο ανηγμένος είναι ο άνθρακας, τόσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε βιοαέριο στο μεθάνιο. Η πρώτη ύλη του αντιδραστήρα θα πρέπει επίσης να είναι ισορροπημένη σε σχέση με την αναλογία άνθρακα και άζωτου (C:N = 20:30), διότι οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν άνθρακα και άζωτο σε αυτό το εύρος αναλογίας. Αρκετά συχνά, ωστόσο, οι οργανικές πρώτες ύλες περιέχουν αυτά τα θρεπτικά συστατικά σε χαμηλότερες ή υψηλότερες αναλογίες. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η απαιτούμενη ισορροπία μπορεί να επιτευχθεί με συγχώνευση επιλεγμένων πρώτων υλών, η οποία θα ρυθμίσει την «διατροφή» των μικροοργανισμών και έτσι θα ενισχύσει την παραγωγή βιοαερίου.

Εκτός από τον άνθρακα και το άζωτο, άλλα στοιχεία που βρίσκονται σε ίχνη είναι επίσης κρίσιμα για την ανάπτυξη αναερόβιων μικροοργανισμών. Για παράδειγμα, το νικέλιο (Ni) εμπλέκεται στη σύνθεση του συνενζύμου F430, ο σίδηρος (Fe) αποτελεί συστατικό των φορέων ηλεκτρονίων, το μαγνήσιο (Mg) σταθεροποιεί τις κυτταρικές μεμβράνες, το ασβέστιο (Ca) σταθεροποιεί το κυτταρικό τοίχωμα και συμβάλλει στη θερμική σταθερότητα των ενδοσπορίων, το 25 κοβάλτιο (Co) αποτελεί συστατικό της βιταμίνης B12, ο ψευδάργυρος (Zn) αποτελεί συστατικό πολλών ενζύμων κ.τ.λ.. Στην περίπτωση που αυτά τα ιχνοστοιχεία δεν περιέχονται στην πρώτη ύλη, θα πρέπει να παρέχονται στην καλλιέργεια του αντιδραστήρα, καθώς η απουσία τους οδηγεί σε μείωση της αποδοτικότητας της διεργασίας. [25]

2.7.4 VFAs

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) αποτελούν σημαντική παράμετρο που επηρεάζει τη σταθερότητα των διαδικασιών αναερόβιας χώνευσης. Τα VFAs αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα που αποτελούνται από μία αλυσίδα άνθρακα με έξι ή λιγότερα άτομα και παράγονται κατά τη διάρκεια της οξεογένεσης. Η υψηλή συγκέντρωση των VFAs είναι τοξική για τους μικροοργανισμούς του συστήματος και κυρίως για τα μεθανογενή βακτήρια. Η συσσώρευσή τους συνήθως οφείλεται σε αστάθειες στο σύστημα και συνοδεύεται από πτώση του pH. [38], [39]

2.8 Παράμετροι λειτουργίας ηλεκτροζύμωσης

2.8.1 Υδραυλικός χρόνος παραμονής

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time – HRT) αντιπροσωπεύει τον μέσο χρόνο που παραμένει το απόβλητο εντός του αντιδραστήρα και είναι μία κρίσιμη παράμετρος για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας και της απόδοσης των συστημάτων επεξεργασίας. Υπολογίζεται ως:

$$HRT = \frac{V}{Q}$$

Όπου V ο όγκος του αντιδραστήρα και Q η ογκομετρική παροχή. Ο HRT είναι ένα μέγεθος που χρίζει προσαρμογής σε κάθε σύστημα, καθώς με μία πολύ χαμηλή τιμή θα προκαλέσει συσσώρευση μη διαχειρίσιμου οργανικού φορτίου, ενώ μια αχρείαστα υψηλή θα μειώσει πολύ την αποτελεσματικότητα της διεργασίας.

Μια άλλη παράμετρος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί του ρυθμού αραίωσης και του υδραυλικού χρόνου παραμονής είναι ο ρυθμός οργανικής φόρτισης (Organic Loading Rate - OLR), που προσδιορίζει ποσοτικά την ποσότητα οργανικής ύλης, που συνήθως μετράται ως Χημική Απαιτούμενο Οξυγόνο(COD) ή Βιολογικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD), που εφαρμόζεται σε ένα σύστημα επεξεργασίας ανά μονάδα χρόνου. Τα υψηλά OLR μπορούν να οδηγήσουν σε καταστάσεις υπερφόρτωσης, προκαλώντας διαταραχές της διαδικασίας, μειωμένη αποτελεσματικότητα επεξεργασίας και πιθανές βλάβες του συστήματος. Αντίθετα, τα χαμηλά OLR μπορεί να μην χρησιμοποιούν πλήρως την ικανότητα επεξεργασίας του συστήματος, με αποτέλεσμα την υποχρησιμοποίηση και την μη αποτελεσματική λειτουργία.[25]

Το OLR μπορεί να υπολογιστεί πολλαπλασιάζοντας το οργανικό φορτίο του αποβλήτου με την παροχή και διαιρώντας με τον όγκο του αντιδραστήρα.

$$OLR = COD \cdot \frac{Q}{V}$$

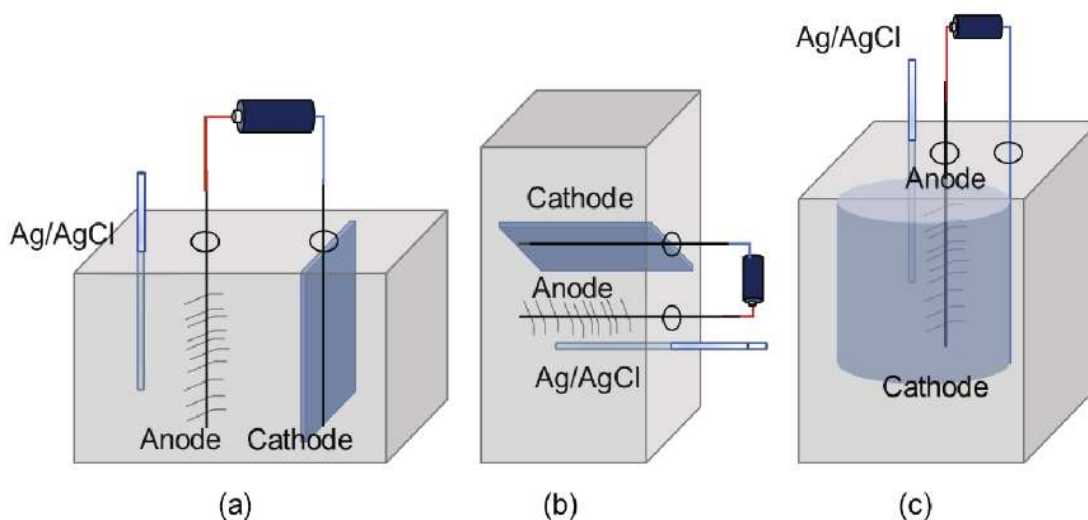
2.8.2 Τροφοδοσία

Η περιεκτικότητα του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο εξαρτάται από την μέση οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα στις ενώσεις που περιέχονται στο απόβλητο. Συγκεκριμένα, όσο πιο ανηγμένος είναι ο άνθρακας, τόσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία είναι η κοκκομετρία του αποβλήτου, το περιεχόμενό του σε στερεά, η αναλογία άνθρακα – αζώτου (ιδανικά στο εύρος 20-30) και η παρουσία ιχνοστοιχείων όπως ο φώσφορος. Για τη διόρθωση τιμών μπορεί να εξεταστεί το ενδεχόμενο προεπεξεργασίας του αποβλήτου ή συντροφοδοσίας με κάποιο άλλο απόβλητο.[25]

2.8.3 Αντιδραστήρας

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης δεξαμενής (CSTR) είναι ο βασικότερος διαμόρφωση βιοαντιδραστήρα. Το κύριο πλεονέκτημα του CSTR είναι η απλότητά του στην κατασκευή και λειτουργία. Ωστόσο, απαιτούνται μεγάλοι όγκοι βιοαντιδραστήρα για την διασφάλιση του υψηλού χρόνου παραμονής που είναι απαραίτητος για τη διατήρηση της αργής αναπτυσσόμενης αναερόβιας μικροβιακής μάζας στο εσωτερικό του βιοαντιδραστήρα, γεγονός που αυξάνει το κόστος της διαδικασίας. Ως εκ τούτου, για ένα αποδοτικό σύστημα αναερόβιας χώνευσης με σχετικά μικρό όγκο βιοαντιδραστήρα, ο σχεδιασμός θα πρέπει να στοχεύει στην παροχή ενός βέλτιστου περιβάλλοντος για την ανάπτυξη των αναερόβιων μικροοργανισμών δεδομένης της πολυπλοκότητας της φυσιολογίας τους και των συντροφικών και/ή ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους. Ειδικότερα τα κριτήρια μπορούν να συνοψιστούν στα παρακάτω:

- Μεγάλος χρόνος παραμονής της βιομάζας εντός του αντιδραστήρα
- Επαρκής επαφή μεταξύ της βιομάζας και του αποβλήτου
- Υψηλοί ρυθμοί αντίδρασης και εξάλειψη των περιοριστικών φαινομένων μεταφοράς.
- Κατάλληλο περιβάλλον για την προσαρμογή της βιομάζας στον τύπο του αποβλήτου
- Κατάλληλο περιβάλλον για όλους τους οργανισμούς υπό τις συνθήκες λειτουργίας.



Σχήμα 18. Διαμορφώσεις των ηλεκτροδίων. (a) οριζόντια, (b) κατακόρυφη, (c) ομόκεντρα [14]

Επιπλέον, η επιλογή του αντιδραστήρα εξαρτάται από το περιεχόμενο του αποβλήτου σε στερεά. Για πρώτες ύλες χαμηλής περιεκτικότητας σε στερεά, όπως δευτερογενή επεξεργασία λυμάτων, λύματα βιομηχανίας τροφίμων, υδραυλικά συστήματα κοπριάς έκπλυσης ή κοπριά χοίρων, υπάρχουν διάφορες επιλογές. Μερικά παραδείγματα είναι οι αναερόβιες δεξαμενές (Anaerobic lagoons – fixed, floating, or submerged covers) με σταθερά, πλωτά ή βυθισμένα καλύματα, αντιδραστήρες πλήρους ανάμειξης, οι αναερόβιοι αντιδραστήρες φίλτρων,

οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης (Fluidised bed reactors), οι αντιδραστήρες UASBR και ABR.

Οι πρώτες ύλες μεσαίας περιεκτικότητας στερεών, όπως η γαλακτοκομική κοπριά, η αποξεσθείσα κοπριάς χοίρων (dairy manure, 'scraped' swine manure,) και της λάσπης δημοτικών ή βιομηχανιών τροφίμων, μπορούν να υποβληθούν σε αποτελεσματική επεξεργασία σε αντιδραστήρες εμβολικής ροής, αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης ή αντιδραστήρες επαφής.

Όσον αφορά τις πρώτες ύλες υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά, όπως το οργανικό κλάσμα των αστικών στερεών αποβλήτων, τα γεωργικά υπολείμματα, τα απόβλητα επεξεργασίας τροφίμων, χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες εμβολικής ροής, πλήρους ανάμιξης και αντιδραστήρες κλίνης έκπλυσης.

Όταν η περιεκτικότητα σε στερεά είναι 3-4% ή χαμηλότερη, τότε συνήθως πρόκειται για μονοφασικό υγρό σύστημα. Οι αντιδραστήρες που επεξεργάζονται στερεά χαρακτηρίζονται ως υγροί ή ξηροί ανάλογα με το αν η περιεκτικότητα σε στερεά είναι έως 12-15% ή περισσότερο. Τα υγρά αναερόβια συστήματα έχουν μορφή πολτού και μπορούν να αναμειχθούν σε αντιδραστήρα με ανάδευση. Για ξηρά συστήματα είναι καταλληλότεροι οι αντιδραστήρες εμβολικής ροής. [25]

Πίνακας 1. Παραγωγή βιομεθανίου χρησιμοποιώντας ορό τυρογάλακτος ως μοναδικό υπόστρωμα ή με συν-τροφοδοσία με υπολείμματα αγροτικής βιομηχανίας [28]

Substrate	Inoculum	Bioreactor	Methane Yield	COD Removal
Cheese whey powder	Sludge from poultry house wastewater treatment	EGSB	9.8 mL CH ₄ g COD _{feed}	85%
Cheese whey powder + vinasse	Sludge from a poultry slaughterhouse	AnSBBR	11.5 mol CH ₄ kg COD ⁻¹	87%
Cheese whey + sugarcane vinasse	Sludge from up-flow anaerobic sludge blanket reactor	AnSBBR	15.3 mmol CH ₄ g COD ⁻¹	72%
Cheese whey permeate	Granular sludge from expanded granular sludge bed reactor	AnMBR	0.28 m ³ kg ⁻¹ COD _{removed}	98%
Cheese whey + Sugarcane stillage	Sludge from poultry house wastewater treatment	AnSBBR	15.76 mmol CH ₄ g COD ⁻¹	89%
Cheese whey powder	Sludge from the wastewater treatment plant	Anaerobic batch reactors	0.266 L CH ₄ g COD _{consumed}	74%
Cheese whey + Glycerin	Sludge from a poultry slaughterhouse	AnSBBR	13.3 mol CH ₄ kg COD ⁻¹	89%
Cheese whey + Sea lettuce	Sludge from the sewage treatment plant	CSTRs	0.30 L g COD _{feed}	68%
Fresh cheese whey	Sludge from the wastewater treatment plant	SBR	340.4 L CH ₄ kg ⁻¹ COD _{feed}	87%
Cheese whey + Dairy manure	Dairy manure anaerobically digested	CSTR	nd	70%

nd: not determined. COD: Chemical oxygen demand.

2.9 Τοξικά συστατικά και παρεμποδιστές

Αμμωνία: Η αμμωνία παίζει καθοριστικό ρόλο στην τόσο ως υπόστρωμα όσο και ως αναστολέας. Είναι βασικό συστατικό των ενώσεων που περιέχουν άζωτο, όπως οι πρωτεΐνες και τα αμινοξέα, που υπάρχουν στις πρώτες ύλες οργανικών αποβλήτων. Κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, η αμμωνία δημιουργείται από την υδρόλυση αζωτούχων ενώσεων, όπως οι πρωτεΐνες, τα αμινοξέα και η ουρία, κυρίως στην ιονισμένη της μορφή (NH₄⁺). Ωστόσο, οι υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας ευνοούν την παραγωγή μη ιονισμένης μορφής αμμωνίας (NH₃⁻) που παρεμποδίζει τη δράση των μεθανογόνων. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να έχει

ανασταλτικές επιδράσεις στη μικροβιακή δραστηριότητα και και τις μεταβολικές δραστηριότητες των μεθανογόνων, μειώνοντας έτσι τη συνολική απόδοση της διαδικασίας.[25]

Σουλφίδια: Το υδρόθειο (H_2S) είναι ένα υποπροϊόν που παράγεται κατά τη διάσπαση ενώσεων που περιέχουν θείο, όπως αμινοξέα και θειικά, από βακτήρια που μειώνουν τα θειικά (sulfate reducing bacteria-SRB) σε αναερόβια περιβάλλοντα. Σε υψηλές συγκεντρώσεις θεικών, τα SRB αναπτύσσονται ταχύτερα και δρουν ανταγωνιστικά με τους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης. Έτσι μειώνεται η αποδοτικότητα της διεργασίας, επειδή λόγω κατανάλωσης θρεπτικών στοιχείων από τα SRB, τα μεθανογόνα καταναλώνουν λιγότερη ποσότητα υποστρώματος και έτσι παράγεται λιγότερο μεθάνιο. Αν και τα σουλφίδια είναι τοξικά για τα μεθανογόνα, ο καλός εγκλιματισμός του συστήματος μπορεί να αυξήσει την ανθεκτικότητα των βακτηρίων. Επιπλέον, τα σουλφίδια μπορούν επίσης να προκαλέσουν προβλήματα όπως διάβρωση και δυσάρεστες οσμές. Για τη ρύθμισή τους σε χαμηλά επίπεδα παίζει σημαντικό ρόλο το pH, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και διεργασίες απομάκρυνσής τους.[25]

Μέταλλα: Τα ελαφρά μέταλλα (νάτριο, κάλιο, ασβέστιο, αργίλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο) υπάρχουν συχνά στο υπόστρωμα. Η ύπαρξή τους είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και σε φυσιολογικές συγκεντρώσεις δρουν ως θρεπτικά συστατικά. Σε περίπτωση που η συγκέντρωσή τους αυξηθεί πέρα των ανεκτών ορίων, αναστέλλουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Σημειώνεται ότι συχνά προστίθενται ελαφρά μέταλλα στο σύστημα λόγω ρύθμισης pH.

Βαρέα μέταλλα θεωρούνται τα παρακάτω: σίδηρος, κοβάλτιο, ψευδάργυρος, νικέλιο, κοβάλτιο, μόλυβδος και χρώμιο. Έχουν το χαρακτηριστικό ότι δεν είναι βιοδιασπώμενα, με αποτέλεσμα να προκαλείται συσσώρευσή τους. Βαρέα μέταλλα υπάρχουν στα αστικά και στα βιομηχανικά λύματα καθώς και στην ενεργό ιλύ. Τα βαρέα μέταλλα μπορεί να βρίσκονται σε μορφή συμπλόκων ή σε ελεύθερη ιονισμένη κατάσταση, ωστόσο μόνο τα τελευταία παρουσιάζουν τοξικότητα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διεργασίες απομάκρυνσής τους όπως η καθίζηση, η ρόφηση και η χηλίωση.

Μεγάλα οργανικά μόρια: Τα μόρια αυτά είναι δυσδιάλυτα στο νερό, δεν απορροφώνται ικανοποιητικά στα προηγούμενα στάδια επεξεργασίας και συχνά συσσωρεύονται στον αντιδραστήρα. Ιδιαίτερα τα λιπαρά οξέα μακράς αλύσου (LCFAs) με την αύξηση στη συγκέντρωσή τους, παρεμποδίζουν διάφορες λειτουργίες και μηχανισμούς των κυττάρων μεμβρανών και τοιχωμάτων. Τοξικότητα για τα συστήματα αναερόβιας χώνευσης παρουσιάζουν διάφορες άλλες οργανικές ενώσεις όπως χλωροφαινόλες, βενζένιο, αλκάνια, αλδεΐδες, κετόνες, αιθέρες, αλκοόλες, νιτρίλια, αμίδια και άλλα.

2.10 Σχεδιαστικές παράμετροι

Η ηλεκτροζύμωση προσθέτει κάποιες παραμέτρους στο σύστημα της αναερόβιας χώνευσης οι οποίες μπορούν να ρυθμιστούν για βελτιστοποίηση της διεργασίας. Οι παράμετροι αυτές αφορούν τα ηλεκτρόδια και τη διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται. Η κύρια διαφορά

που αυξάνει την αποδοτικότητα του συστήματος της ηλεκτροζύμωσης είναι το βιοφίλμ που σχηματίζεται στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου. Το μικροβίωμα αυτό είναι πολύ ενεργό και παραμένει εντός του αντιδραστήρα χωρίς να ξεπλένεται, με αποτέλεσμα να είναι ώριμο και αποτελεσματικό στην κατανάλωση οργανικού φορτίου[14].

2.10.1 Διαφορά δυναμικού

Η εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης στα ηλεκτρόδια είναι ο τρόπος τροφοδοσίας επιπλέον ενέργειας στο σύστημα με σκοπό τη βελτίωση της λειτουργίας του. Το μέτρο της διαφοράς τάσης μπορεί να επηρεάσει το pH του διαλύματος, την αλκαλικότητα, την παραγωγή μεθανίου και την αποδόμηση COD. Επηρεάζει δηλαδή τη συνολική αποδοτικότητα του συστήματος. Είναι φανερό λοιπόν ότι παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του τελικού προϊόντος της διεργασίας και επομένως η εύρεση του βέλτιστου δυναμικού είναι ζήτημα υψηλού ενδιαφέροντος.[16]

Οι περισσότερες εφαρμογές του συστήματος σύζευξης αναερόβιας χώνευσης με MEC λειτουργούν σε συγκεκριμένο δυναμικό, επομένως δεν είναι εύκολο να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα για την εύρεση της βέλτιστης τιμής σε ένα δεδομένο σύστημα. Συνήθως επιλέγονται τιμές κοντά στο 1 Volt. Οι τιμές πάνω από 1 Volt συνήθως δεν προτιμούνται επειδή η εισαγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στο σύστημα τότε είναι αρκετά μεγάλη ώστε η μικροβιακή ηλεκτρόλυση γίνεται παρόμοια με την ηλεκτρόλυση νερού[30]. Η εφαρμογή δυναμικού μεγαλύτερου του 1 Volt δημιουργεί τοπικά αερόβιες συνθήκες οι οποίες μπορούν να συνεισφέρουν βελτιωτικά στη διεργασία.[30] Με ακόμη παραπάνω αύξηση της τάσης ωστόσο η αποδοτικότητα μειώνεται. Φαίνεται πως υπάρχει μία βέλτιστη τιμή τάσης για κάθε σύστημα που όταν ξεπεραστεί προκαλεί μείωση στην αποδοτικότητα. Η επιπλέον ενέργεια τότε διοχετεύεται σε άλλες αντιδράσεις.

Η κύρια παράπλευρη αντίδραση που συμβαίνει είναι η ηλεκτρόλυση του νερού. Το οξυγόνο που παράγεται τότε συνεισφέρει στην κατανάλωση του H_2S ενώ το υδρογόνο στην αναβάθμιση του βιοαερίου. Οι Chen et al.[30] παρατήρησαν πως τιμές πάνω του 1,3 Volt είχαν ως αποτέλεσμα τη μείωση του H_2S , ενώ αύξηση του δυναμικού πάνω από 1,3V η αποδοτικότητα του συστήματος μειωνόταν, και η κατανάλωση του H_2S γινόταν εντονότερη.

Επιπλέον το υδρογόνο συνεισφέρει στην σταθερότητα του pH[31]. Η ποσότητα οξυγόνου που παράγεται είναι σε γενικές γραμμές χαμηλή λόγω χαμηλής πυκνότητας ρεύματος επομένως στον αντιδραστήρα επικρατούν μικρο-αερόβιες συνθήκες. Για αυτό το λόγο η παραγωγή μεθανίου δεν αναστέλλεται.[31]. Ωστόσο όσο αυξάνεται η τάση και το οξυγόνο τόσο καταστέλλεται η δράση των μεθανογόνων μικροοργανισμών με αποτέλεσμα τη μείωση της αποδοτικότητας του συστήματος. Σημειώνεται πως με την παρουσία οξυγόνου λειτουργεί ταυτόχρονα σε μικρή κλίμακα αερόβια χώνευση η οποία συνεισφέρει στη μείωση της αποδοτικότητας.[31]

Οι Choi et al.[16] δοκίμασαν διαφορετικές τιμές ηλεκτρικού δυναμικού για τον ίδιο αντιδραστήρα. Δοκίμασαν τις τιμές 0,5 0,7 1 και 1,5 Volt. Η παραγωγή μεθανίου που κατέγραψαν αυξήθηκε με αύξηση των Volt από 0,5 σε 0,7 και από 0,7 σε 1. Παρατήρησαν ωστόσο πτώση στην παραγωγή μεθανίου από το 1 στα 1.5 Volt. Το αποτέλεσμα αυτό αποδόθηκε

στο ότι η βέλτιστη διαφορά δυναμικού για το μικροβίωμα του συγκεκριμένου αντιδραστήρα ήταν στο 1 Volt. Στη βέλτιστη τιμή ηλεκτρικής τάσης, το σύστημα παρήγαγε 30,5% περισσότερο μεθάνιο από το control, δηλαδή την απλή αναερόβια χώνευση. Σημειώνεται επίσης ότι σε όλες τις τάσεις που ασκήθηκαν, το μεθάνιο ήταν περισσότερο από του control. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η τιμή του δυναμικού επηρεάζει σημαντικά τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των ηλεκτροδίων, που με τη σειρά τους επηρεάζουν τους ρυθμούς οξειδωτικής και αναγωγής.

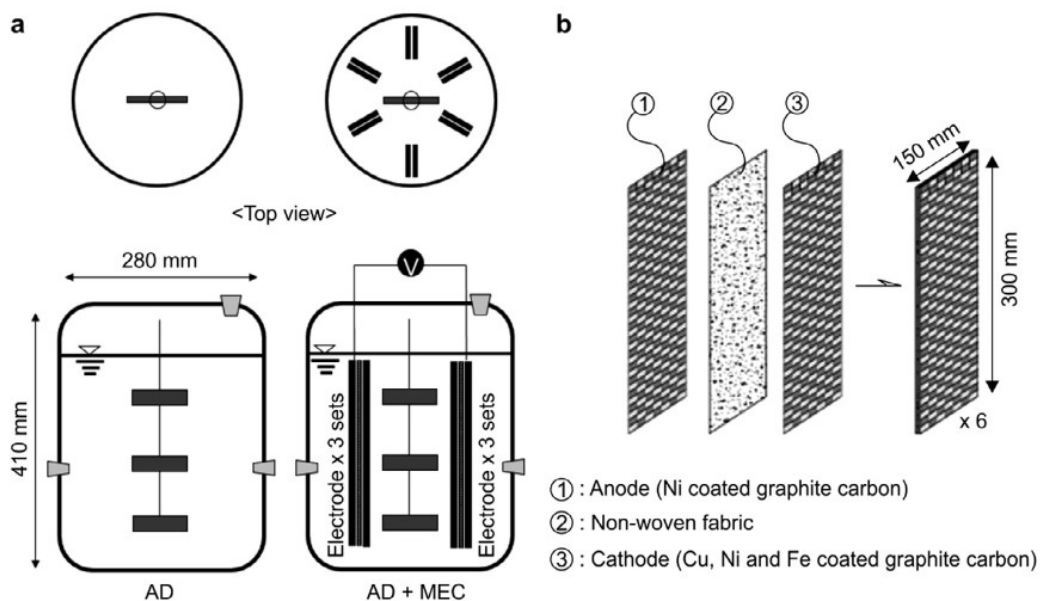
Οι Liu et al. [17] σημείωσαν πως ακόμη και μόνο η παρουσία ηλεκτροδίων, χωρίς την άσκηση δυναμικού, είναι ικανή να βελτιώσει το σύστημα. Αυτό συμβαίνει επειδή τα ηλεκτρόδια ως πορώδεις επιφάνειες, ευνοούν την ανάπτυξη μικροοργανισμών με τη μορφή βιοφίλμ. Με άσκηση δυναμικού στο ίδιο σύστημα παρατηρήθηκε περαιτέρω βελτίωση, επιτυγχάνοντας 26,3% υψηλότερη παραγωγή μεθανίου από το control, και ταχύτερη αποικοδόμηση VFA.

2.10.2 Υλικά ηλεκτροδίων

Η προσθήκη των ηλεκτροδίων αφήνει επιλογές σε ορισμένες σχεδιαστικές παραμέτρους στο σύστημα, όπως το υλικό κατασκευής, η επιφάνεια των ηλεκτροδίων και η τρόπος τοποθέτησης. Τα υλικά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν είναι απαραίτητο να έχουν καλή αγωγιμότητα, σταθερότητα, και μεγάλη ειδική επιφάνεια. Είναι απαραίτητο επίσης να είναι βιοσυμβατά, να ευνοούν δηλαδή την ανάπτυξη μικροοργανισμών για τη βέλτιστη ανάπτυξη του βιοφίλμ. Παράδειγμα υλικών που πληρούν αυτές τις προϋποθέσεις είναι η τσόχα άνθρακα και οι βούρτσες άνθρακα (carbon brushes). [14]

Έχουν δοκιμαστεί επιπλέον τεχνικές βελτίωσης των υλικών των ηλεκτροδίων ώστε να διευκολυνθεί η προσκόλληση μικροοργανισμών και η πυκνότητα ρεύματος. Για την άνοδο έχει εφαρμοστεί προεπεξεργασία με υψηλή θερμοκρασία, με σκοπό την τροποποίηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου για να ευνοηθεί η ανάπτυξη βιοφίλμ. Στην κάθοδο έχει σημειωθεί τροποποίηση του ηλεκτροδίου με βάση τον άνθρακα, με τη χρήση νανοϋλικών όπως τετραμεθυλοφαινολοπορφυρίνη κοβαλτίου (cobalt tetra methyl phenyl porphyrin) ή πολύτιμα μέταλλα όπως πλατίνα. Τα υλικά αυτά δρώντας ως καταλύτες βελτίωσαν την παραγωγή μεθανίου. Σε εφαρμογές συστημάτων, ενδέχεται τα πολύτιμα μέταλλα να αντικατασταθούν από χαμηλότερης αξίας αγωγικά μέταλλα με ικανότητα εξέλιξης υδρογόνου, όπως πλέγματα χαλκού, νικελίου και ανοξειδώτου ατσαλιού. [14]

Οι Park et al. [13] χρησιμοποίησαν επίστρωση νικελίου σε ηλεκτρόδια πλέγματος άνθρακα (carbon mesh) και καλώδια τιτανίου για την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Επιπλέον, εμπότισαν το ηλεκτρόδιο της καθόδου με ένα σύνθετο διάλυμα μετάλλων ($MnSO_4 \cdot H_2O$, $KMnO_4$, $FePc$, $CuPc$) μετά από θέρμανση με μικροκύματα και ύστερα ξήρανση. Για την ελάττωση εσωτερικής αντίστασης, τοποθέτησαν ηλεκτρόδια με τη μεταξύ τους απόσταση να είναι μικρότερη των 3mm. Για να αποφευχθεί άμεση επαφή μεταξύ τους, τοποθετήθηκε ανάμεσά τους μία κομμάτι συνθετικού υφάσματος.



Σχήμα 19. Η διάταξη των Park et al. Κυλινδρικός αντιδραστήρας με 6 ζεύγη ηλεκτροδίων με ενδιάμεσο ύφασμα ώστε να μην εφάπτονται. [13]

Γενικά, θεωρείται ότι όσο μεγαλύτερη επιφάνεια υπάρχει διαθέσιμη, τόσο πιο γρήγορα συμβαίνουν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι όσο λιγότερο απέχουν τα ηλεκτρόδια σε μία δεδομένη ηλεκτρική τάση, τόσο μεγαλύτερη είναι η παραγωγή μεθανίου. Μάλιστα με υποδιασιασμό της απόστασης, από 32 mm σε 16 mm οι Im et al. παρατήρησαν αύξηση του μεθανίου κατά 20%. Ενώ με πενταπλασιασμό της απόστασης από 10mm σε 50mm παρατήρηθηκε μείωση του μεθανίου κατά 50%. Η παρατήρηση αυτή αποδίδεται στη μείωση της εσωτερικής αντίστασης με μείωση της απόστασης των ηλεκτροδίων, και άρα αυξημένη ανάκτηση ενέργειας. [14]

3 Πειραματικό μέρος

3.1 Πειραματική διάταξη

Ο αντιδραστήρας MEC-AD στον οποίο λαμβάνει χώρα η ηλεκτροζύμωση είναι ένα κυλινδρικό γυάλινο δοχείο όγκου 2 L. Στην κορυφή του δοχείου βρίσκονται δύο σπές που έχουν κλείσει από πλαστικά πώματα και έχουν σφραγιστεί αεροστεγώς με parafilm και σιλικόνη. Από τα πώματα έχει περαστεί μεταλλικό σύρμα το οποίο συνδέεται με τα ηλεκτρόδια που είναι βυθισμένα στον αντιδραστήρα. Τα ηλεκτρόδια απέχουν μεταξύ τους 5 cm, αποτελούνται από τσόχα άνθρακα και έχουν διαστάσεις 3 επί 16 cm.



Σχήμα 20. Ο αντιδραστήρας ηλεκτροζύμωσης (MEC-AD)



Σχήμα 21. Τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος "DC Power Supply PS 1502DD" και μετρητής όγκου βιοαερίου (κλικογράφος)

Στο αριστερό πώμα του αντιδραστήρα έχει τοποθετηθεί πλαστικός σωλήνας στην πορεία του οποίου υπάρχει παγίδα αερίου και κλικογράφος. Από την παγίδα λαμβάνονται αέρια δείγματα για τον αέριο χρωματογράφο και ο κλικογράφος καταγράφει τον όγκο του παραγόμενου αερίου. Στο δεξί πώμα υπάρχει λαστιχένιος σωλήνας που βυθίζεται στον αντιδραστήρα. Από αυτόν πραγματοποιείται η δειγματοληψία και η τροφοδοσία του συστήματος, με σύριγγα όγκου 60mL. Τα σύρματα συνδέονται με κοινά καλώδια με τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος "DC Power Supply PS 1502DD", με το οποίο επιβάλλεται

διαφορά δυναμικού. Το σύρμα από το αριστερό πόμα είναι συνδεδεμένο στον θετικό πόλο και επομένως το αριστερό ηλεκτρόδιο αποτελεί την κάθοδο και το δεξί πόμα στον αρνητικό πόλο και το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο αποτελεί την άνοδο. Ο αντιδραστήρας βρίσκεται σε θάλαμο η θερμοκρασία του οποίου ρυθμίζεται στους 36 °C ενώ το περιεχόμενο του αντιδραστήρα βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση.

Στον ίδιο θάλαμο σε πανομοιότυπο δοχείο υπό συνεχή ανάδευση είναι και οι αντιδραστήρες control (απλής αναερόβιας χώνευσης) AD₁ και AD₂.

3.2 Κύκλοι Πειραμάτων

Αρχικά στην φάση 1 λειτούργησαν οι αντιδραστήρες MEC-AD και AD1 με λειτουργία draw-fill προσομοιάζοντας συνεχή λειτουργία. Η τροφοδοσία ήταν ορός τυρογάλακτος σε θερμοκρασία δωματίου. Για κάθε δειγματοληψία συμπληρωνόταν ο ίσος όγκος αποβλήτου. Τα σαββατοκύριακα και τις αργίες οι αντιδραστήρες δεν τροφοδοτούνταν με απόβλητο, οπότε προσαρμοζόταν η τροφοδοσία των κοντινών ημερών ώστε να διατηρηθεί σταθερός ο χρόνος παραμονής.

Η τροφοδοσία ξεκίνησε με HRT 46 ημερών που αντιστοιχεί σε OLR 1,44 gCOD/(L·μέρα). Λόγω απουσίας βιβλιογραφικών δεδομένων επεξεργασίας ακατέργαστου ορού τυρογάλακτος σε σύστημα αναερόβιας χώνευσης, η τροφοδοσία αυτή επιλέχθηκε αυθαίρετα ως πρώτη εκτίμηση. Η ηλεκτρική τάση ορίστηκε στο 1 Volt που είναι η τιμή που συνιστά η βιβλιογραφία. Σκοπός αυτής της φάσης ήταν η διαπίστωση πως το σύστημα της ηλεκτροζύμωσης είναι ικανό να χειριστεί το συγκεκριμένο απόβλητο.

Έπειτα από 34 ημέρες λειτουργίας που αποδείχθηκε πως το απόβλητο ήταν διαχειρίσιμο, στόχος έγινε η εύρεση μίας πρακτικά βιώσιμης τιμής χρόνου παραμονής. Σημειώνεται πως ο αντιδραστήρας AD1 έφτασε σε αστοχία και έπειτα από την ημέρα 20 σταμάτησε ο παρακολούθησή του.

Την ημέρα 34 ξεκίνησε η φάση λειτουργίας 2, με κύκλο πειραμάτων με HRT 32 ημέρες (OLR 2,06 g/(L·μέρα)). Γρήγορα αποδείχθηκε πως το σύστημα δεν ήταν ικανό να λειτουργήσει ομαλά. Τα έως τότε αποτελέσματα έδειξαν ότι για να λειτουργήσει ο αντιδραστήρας απαιτούνταν χρόνος παραμονής μεγαλύτερος των 35 ημερών.

Για την επαναφορά του συστήματος σε λειτουργικές συνθήκες ξεκίνησε η φάση 3 όπου το σύστημα αφέθηκε σε λειτουργία batch ώστε να καταναλωθεί το COD που είχε συσσωρευτεί και να αυξηθεί ο πληθυσμός των μικροοργανισμών που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση. Η φάση 3 διήρκησε από την ημέρα 58 έως την 84. Την ημέρα 64 προστέθηκαν 50 mL αναερόβιας λάσπης, με αφαίρεση του αντίστοιχου όγκου αντιδραστήρα. Με αυτό τον τρόπο έγινε προσθήκη μικροοργανισμών ώστε να επιταχυνθεί η επαναφορά του αντιδραστήρα σε λειτουργικές συνθήκες.

Την ημέρα 84 ξεκίνησε η φάση 4. Σκοπός ήταν η μελέτη της λειτουργίας του συστήματος χωρίς να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής καθώς και η επίδραση της προεπεξεργασίας στη διεργασία. Για το λόγο αυτό το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε ήταν διηθημένος ορός τυρογάλακτος με ηθμό πορώδους 110nm και ρυθμισμένος σε pH 6,5 με προσθήκη NaOH 2M σε

περιεκτικότητα περίπου 1% v/v. Ο χρόνος παραμονής ήταν 32 ημέρες και το OLR 1,49 g/(L·day). Επιπλέον εφαρμόστηκε διαφορά δυναμικού 2 Volt. Το σύστημα λειτούργησε με επιτυχία έως τη μέρα 142. Παράλληλα την ημέρα 84 ξεκίνησε λειτουργία του αντιδραστήρα AD2. Έπειτα από 32 ημέρες λειτουργίας το οργανικό φορτίο του AD2 είχε σημειώσει απότομη αύξηση και σταμάτησε η παρακολούθηση του αντιδραστήρα.

Την ημέρα 142 ξεκίνησε η φάση λειτουργίας 5. Σκοπός της ήταν η μελέτη της μεταβολής της διαφοράς δυναμικού στο σύστημα της ηλεκτροζύμωσης. Οι συνθήκες λειτουργίες παρέμειναν ίδιες με την φάση 4, όμως εφαρμόστηκε τάση 1 Volt. Το σύστημα λειτούργησε έως την ημέρα 180.

Την ημέρα 180 ξεκίνησε η φάση λειτουργίας 6. Σκοπός ήταν η μελέτη του συστήματος σε μικρότερο χρόνο παραμονής των 32 ημερών. Ο χρόνος παραμονής μειώθηκε στις 20 ημέρες ενώ οι υπόλοιπες συνθήκες λειτουργίας παρέμειναν ίδιες με του κύκλου 5.

Πίνακας 2. Σχηματική απεικόνιση των φάσεων λειτουργίας

Φάση λειτουργίας	Κατάσταση λειτουργίας	Ημέρες λειτουργίας	Προεπεξεργασία	HRT (days)	OLR (g COD / L/ μέρα)
1	Draw-fill	1-34	οχι	46	1,44
2	Draw-fill	34-58	οχι	32	2,06
3	Batch	58-84	-	-	
4	Draw-fill	84-142	ναι	32	2,06
5	Draw-fill	142-180	ναι	32	2,06
6	Draw-fill	181-220	ναι	20	3,3

3.3 Εμβολιασμός Αντιδραστήρα

Ο εμβολιασμός των αντιδραστήρων MEC-AD και AD1 έγινε με 1,6 L μίγματος ενεργού ιλύος και αναερόβιας λάσπης σε αναλογία 4:1. Οι λάσπες προηλθαν από το ΚΕΛ Λυκόβρυσης. Οι αντιδραστήρες αφέθηκαν σε λειτουργία διαλείποντος έργου για 26 ημέρες ώστε να εγκλιματιστούν οι μικροοργανισμοί και να αναπτυχθεί βιοφίλμ στα ηλεκτρόδια. Ο εγκλιματισμός ωστόσο συνεχίζεται κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα και οι μικροοργανισμοί συνεχίζουν να αναπτύσσονται και να βελτιώνονται στην κατανάλωση οργανικού φορτίου. Ο εμβολιασμός του αντιδραστήρα AD2 έγινε με 1,6 L αναερόβιας λάσπης από το ΚΕΛ Λυκόβρυσης.

Πίνακας 3. Χαρακτηρισμός αναερόβιας λάσπης και ενεργού ιλύος που χρησιμοποιήθηκαν στους αντιδραστήρες

Παράμετρος (μονάδες)	Αναερόβια Λάσπη	Ενεργός ιλύς
pH	7.2	6.8
Alkalinity (gCaCO ₃ / L)	11,0	4,0
Conductivity (mS / cm)	3.5	1.5

Total solids (TS) (g / L)	48,0	22,0
Volatile solids (VS) (g / L)	23,0	16,0
Total suspended solids (TSS) (g / L)	47,0	21,0
Volatile suspended solids (VSS) (g / L)	22,0	15,0
Soluble chemical oxygen demand (sCOD) (gO ₂ / L)	0.2	1,0
Total chemical oxygen demand (tCOD) (gO ₂ / L)	27,0	25,0
Acetic acid (mg / L)	-	110,0
Propionic acid (mg / L)	-	75,0
Iso-butyric acid (mg / L)	-	21,0
Butyric acid (mg / L)	-	15,0
Iso-valeric acid (mg / L)	-	10,0
Valeric acid (mg / L)	-	2,0
Particulate organic carbon (gC / L)	4.5	8.5
Total Kjeldahl Nitrogen (TKN) (gN / L)	1.1	1.25
Ethanol (mg / L)	-	180,0

3.4 Το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε

Ο ορός τυρογάλακτος που χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία προήλθε από τυροκομείο του νομού Ευβοίας και παρασκευάστηκε τον Μάιο του 2022. Έκτοτε διατηρείται στους -18 °C και φτάνει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για την εισαγωγή στον αντιδραστήρα.



Σχήμα 22. Ορός τυρογάλακτος που χρησιμοποιήθηκε στην τροφοδοσία

Η διαχείριση του αποβλήτου παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες για μία αναερόβια χώνευση. Το υψηλό COD, η χαμηλή τιμή pH και η υψηλή συγκέντρωση στερεών τα είναι παράγοντες που δυσκολεύουν σημαντικά τη λειτουργία ενός συστήματος αναερόβιας χώνευσης. Το απόβλητο επίσης περιλαμβάνει συσσωματώματα στερεών που ενδεχομένως να επικάθονται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και να παρεμποδίζουν τη δράση του αντιδραστήρα.

Από τη φάση λειτουργίας 3 έως την 6, προκειμένου να αντιμετωπιστούν ορισμένα από αυτά τα προβλήματα και να μπορέσουν να επιτευχθούν χαμηλότεροι χρόνοι παραμονής, το τυρόγαλο της τροφοδοσίας ρυθμιζόταν σε pH 6,5 με προσθήκη διαλύματος NaOH 2M και φιλτραριζόταν από ηθμό διήθησης πορώδους 110nm.

Πίνακας 4. Χαρακτηρισμός του ορού τυρογάλακτος που χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία

Παράμετρος (μονάδες)	Χαρακτηρισμός ακατέργαστου τυρογάλακτος	Χαρακτηρισμός προεπεξεργασμένου τυρογάλακτος
pH	4,91	6,5
Cond (mS/cm)	10,32	14
sCOD (g/L)	59,1±4,2	59
tCOD (g/L)	65,8±0,5	64
TS (g/L)	94,3	90
VS (g/L)	84,66	89
TSS (g/L)	3,95	-
VSS (g/L)	3,74	-
TOC (g/L)	27	27
TN (g/L)	2,35	2,35
NH3-N (g/L)	0,031	0,031
TKN (g/L)	4,02	4,02
TC (g/L)	45,56	45,56
Υγρασία (%)	7,03	7,03
Acetic Acid (mg/L)	285,41	285,41
Propionic Acid (mg/L)	756,05	756,05
Iso-butyric Acid (mg/L)	166,09	166,09
Butyric Acid (mg/L)	10	10
Iso-valeric Acid (mg/L)	95,92	95,92
Valeric Acid (mg/L)	10	10

Αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά του αποβλήτου είναι το χαμηλό του pH και το υψηλό του χημικά απαιτούμενο οξυγόνο. Μάλιστα το μεγαλύτερο μέρος του COD είναι διαλυτό. Επιπλέον, παρατηρείται η υψηλή σε περιεκτικότητα σε στερεά, το μεγαλύτερο μέρος από το οποία είναι πτητικά και μη αιωρούμενα. Ο επεξεργασμένος ορός τυρογάλακτος που χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία έχει εξίσου υψηλό COD και επίσης πολύ υψηλή τιμή ολικών στερεών. Η αυξημένη αγωγιμότητα οφείλεται στα άλατα που παράγονται εξαιτίας των αντιδράσεων εξουδετέρωσης κατά τη ρύθμιση του pH. Ένα μέρος των στερεών που κατακρατήθηκαν ήταν μεγάλου μεγέθους συσσωματώματα, ενώ σύμφωνα με τις μετρήσεις VS φαίνεται πως κατακρατήθηκε και ένα μέρος των ανόργανων στερεών.

3.5 Αναλυτικές μέθοδοι

3.5.1 Μέτρηση pH

Η μέτρηση pH στα δείγματα που λαμβάνονται από τον αντιδραστήρα γίνεται σε καθημερινή βάση. Πριν και μετά την εμφύσηση σε κάθε ένα από τα δείγματα, πραγματοποιείται έκπλυση του ηλεκτροδίου με απιονισμένο νερό. Όταν δεν πραγματοποιούνται μετρήσεις, το ηλεκτρόδιο βρίσκεται εμφύσητο εντός υδατικού διαλύματος χλωριούχου καλίου (storage electrode solution), συγκέντρωσης 3M. Το όργανο βαθμονομείται τακτικά με πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα με pH 4,7,10 για βαθμονόμηση στην όξινη, ουδέτερη και βασική περιοχή αντίστοιχα.

3.5.2 Μέτρηση ολικής αλκαλικότητας

Η μέτρηση της ολικής αλκαλικότητας (Total Alkalinity, TA) πραγματοποιείται σύμφωνα με το εγχειρίδιο Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater. Στη μέτρηση, γνωστός μικρός όγκος δείγματος τιτλοδοτείται υπό συνεχή ανάδευση με ταυτόχρονη μέτρηση pH. Ο τιτλοδότης είναι πρότυπο διάλυμα θειικού οξέος 0,1 N. Η τιτλοδότηση σταματάει όταν το pH σταθεροποιηθεί στην τιμή 4,50. Η τιμή της ολικής αλκαλικότητας (Total alkalinity) είναι:

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

Όπου

$V_{H_2SO_4}$ ο όγκος του τιτλοδότη

V_{sample} ο όγκος του δείγματος

$N_{H_2SO_4}$ η κανονικότητα του τιτλοδότη

3.5.3 Μέτρηση αγωγιμότητας

Η μέτρηση της αγωγιμότητας πραγματοποιείται με εμφύσηση του ηλεκτροδίου του αγωγιμομέτρου στο δείγμα. Μετά από τη μέτρηση του κάθε δείγματος, πραγματοποιείται έκπλυση του αγωγιμομέτρου



Σχήμα 23. Αγωγιμόμετρο "inoLab Cond Level 1" και ηλεκτρόδιο "WTW TetraCon 325"

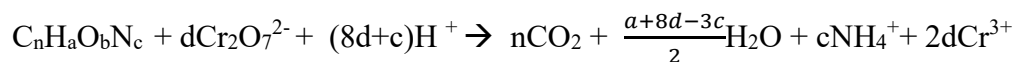


Σχήμα 24. Πεχόμετρο πάγκου "Sanxin PHS-3D-01 Lab pH Meter" και ηλεκτρόδιο "SensoDirect pH electrode type 330"

3.5.4 Μέτρηση Χημικά απαιτούμενου οξυγόνου

Η μέτρηση αποσκοπεί στη μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου(COD) του δείγματος, δηλαδή εκφράζει τη συνολική ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση του οργανικού άνθρακα. Η μέτρηση γίνεται σύμφωνα με την α με τη χρωματομετρική μέθοδο κλειστής επαναρροής, όπως περιγράφεται στο εγχειρίδιο Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater.[33].

Το οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται είναι τα διχρωμικά ιόντα, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Η μέθοδος βασίζεται στο ότι το χρώμιο απορροφά διαφορετικά μήκη κύματος μονοχρωματικής ακτινοβολίας ανάλογα με την οξειδωτική του κατάσταση. Το εξασθενές χρώμιο, Cr (VI), έχει έντονο πορτοκαλί χρώμα, με και απορροφά ακτινοβολίες στην περιοχή των 420 nm. Το τρισθενές Cr (III), έχει μπλε χρώμα, με την απορροφά ακτινοβολία στα 600 nm. Για συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου μεταξύ 100 και 900 mg/L, προτιμάται η φωτομέτρηση με ακτινοβολία μήκους κύματος 600 nm. Η εξίσωση της χημικής αντίδρασης οξείδωσης μιας τυχαίας οργανικής ένωσης, $\text{C}_n\text{H}_a\text{O}_b\text{N}_c$ από διχρωμικά ιόντα, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, σε όξινο περιβάλλον είναι [34]:



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

Για τη μέτρηση είναι απαραίτητα δύο αντιδραστήρια:

Αντιδραστήριο χώνευσης: Διάλυμα που παρασκευάζεται με διάλυση 10,126 g διχρωμικού καλίου, $K_2Cr_2O_7$, το οποίο έχει ξηρανθεί για τουλάχιστον 24 ώρες στους $105^\circ C$, 167 mL πυκνού θειικού οξέος H_2SO_4 και 33,3g θειικού άργυρου $HgSO_4$ σε 0,5 L απιονισμένου νερού. Ύστερα από ανάδευση για 2 ώρες, συμπληρώνεται απιονισμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 1 L.

Καταλύτης θειικού οξέος: Κατασκευάζεται με προσθήκη θειικού άργυρου σε πυκνό θειικό οξύ (περιεκτικότητας περίπου 97% w/w) με αναλογία 5,5 g $AgSO_4$ / kg H_2SO_4 .

Αρχικά για τη διαδικασία τη μέτρησης, τοποθετούνται 2,8 mL καταλύτη στα κατάλληλα φιαλίδια για τη φωτομέτρηση. Στη συνέχεια προστίθενται 1,2 mL από το αντιδραστήριο χώνευσης με αργό ρυθμό για να αποφευχθεί η ανάμειξη των 2 (ώστε να μην ξεκινήσει η εξώθερμη αντίδραση) και να σχηματιστούν δύο χωριστές φάσεις. Για τη μέτρηση διαλυτού COD (sCOD) το δείγμα αρχικά διηθείται υπό κενό με φίλτρο πορώδους 55 nm, στη συνέχεια αραιώνεται εάν είναι απαραίτητο και τέλος προστίθενται 2 mL από το δείγμα στο φιαλίδιο. Για τη μέτρηση ολικού COD (tCOD) γίνεται μόνο αραιώση και προσθήκη 2 mL στο φιαλίδιο. Η μέτρηση ολικού COD με αυτό τον τρόπο δεν είναι η βέλτιστη, δίνει όμως πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα που επιτρέπουν τη διεξαγωγή συμπερασμάτων. Οι αραιώσεις αποσκοπούν στο να βρίσκεται το δείγμα εντός της καμπύλης βαθμονόμησης.

Αμέσως μετά την προσθήκη των δειγμάτων, τα φιαλίδια πωματίζονται, αναδεύονται και τοποθετούνται στον ειδικό φούρνο σε θερμοκρασία $150^\circ C$. Παραμένουν για 120 min όπου θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί η οξειδωτική αντίδραση. Μετά την αφαίρεση από το φούρνο τοποθετούνται σε σκοτεινό σημείο (λόγω φωτοευαισθησίας του διχρωμικού καλίου) μέχρι να έρθουν περίπου σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος φωτομετρούνται με μονοχρωματική ακτινοβολία 600 nm σε ηλεκτρονικό φασματοφωτόμετρο Hach Lange (DR2800). Η τιμή που λαμβάνεται από το φασματοφωτόμετρο μετατρέπεται σε τιμή COD μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης.

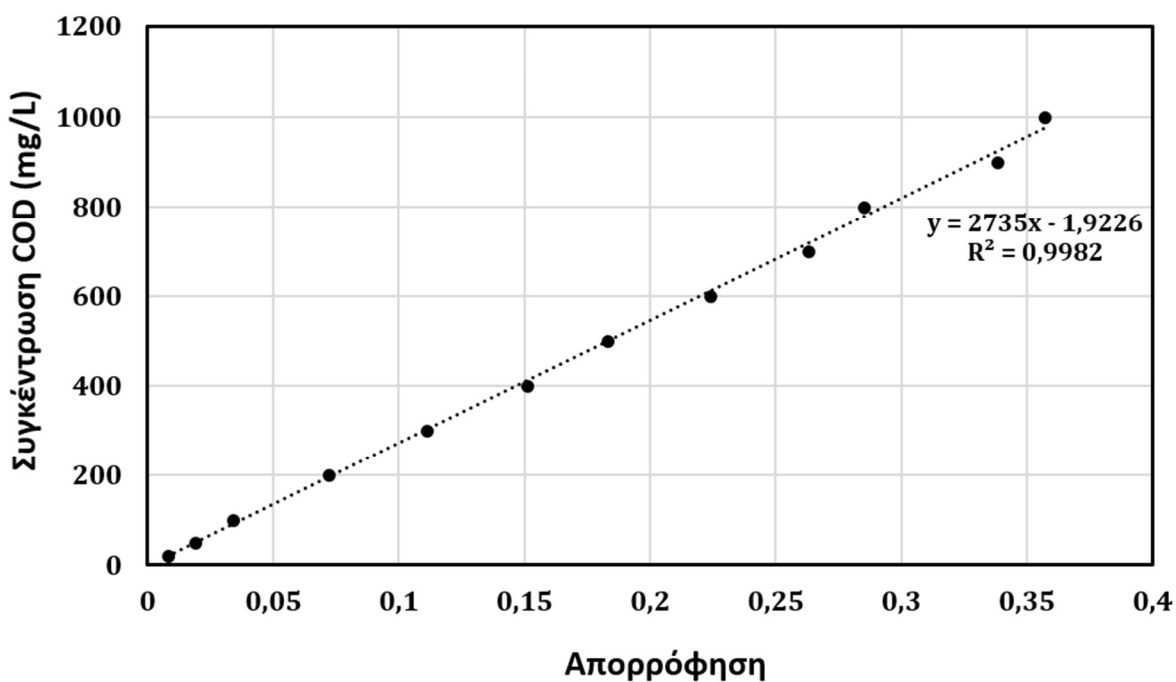


Σχήμα 25. Ηλεκτρονικό φασματοφωτόμετρο "Hach Lange (DR2800)"



Σχήμα 26. Φιαλίδια με COD από 0 έως 1 g/L από αριστερά προς τα δεξιά

Για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης απαιτείται πρότυπο διάλυμα φθαλικού καλίου KHP. Η καμπύλη βασίζεται στο γεγονός ότι 850 mg KHP αντιστοιχούν σε 1 g/L COD. Σε 100 mL απιονισμένου νερού διαλύονται 0,085 g KHP (Διάλυμα Α) το οποίο έχει ξηρανθεί στους



Σχήμα 27. Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για τη μέτρηση COD φιαλιδίων

105°C για 2 ώρες. Με αραιώσεις προκύπτουν διαλύματα με συγκεντρώσεις 20, 50, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 mg / L τα οποία αντιστοιχούν στα ενδιάμεσα σημεία της καμπύλης. Το πρώτο σημείο της καμπύλης αντιστοιχεί σε φιαλίδιο με απιονισμένο νερό (τυφλο-blank) ενώ το τελευταίο στο διάλυμα Α. Για καθένα από αυτά τα διαλύματα κατασκευάζεται ένα

φιαλίδιο σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Από τις τιμές του φασματοφωτόμετρου κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης. Σημειώνεται ότι η απορρόφηση του τυφλού αφαιρείται από τις υπόλοιπες μετρήσεις. Τυφλό δείγμα κατασκευάζεται σε κάθε μέτρηση COD.

3.5.5 Μέτρηση στερεών

Ολικά Στερεά (TS): Σε πορσελάνινη προζυγισμένη κάψα από την οποία έχει αφαιρεθεί η υγρασία (έχει παραμείνει για 15 λεπτά στους 550°C) τοποθετείται ορισμένη ποσότητα δείγματος (της τάξης των 10 mL). Η κάψα στη συνέχεια τοποθετείται στους 105°C για περίπου 1 ημέρα. Όταν αφαιρεθεί από το φούρνο τοποθετείται σε ξηραντήρα μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έπειτα ζυγίζεται. Τα ολικά στερεά υπολογίζονται ως εξής:

$$TS = \frac{M_{105} - M_0}{V_{sample}} \cdot 10^3$$

Όπου

TS η ποσότητα ολικών στερεών στο δείγμα (mg/L)

M_{105} η μάζα της κάψας μετά την ξήρανση (g)

M_0 η μάζα της κάψας αφού αφαιρεθεί η υγρασία (g)

V_{sample} ο όγκος του δείγματος (mL)

Πτητικά Στερεά (VS): Για τη μέτρηση των πτητικών στερεών χρησιμοποιείται η κάψα στην οποία μετρήθηκαν τα ολικά στερεά. Μετά την ολοκλήρωση της μέτρησης των ολικών στερεών η κάψα τοποθετείται στους 550 °C για 2 ώρες. Με την αφαίρεσή της, τοποθετείται σε ξηραντήρα μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τέλος ζυγίζεται. Τα πτητικά στερεά υπολογίζονται ως εξής:

$$VS = \frac{M_{105} - M_{550}}{V_{sample}} \cdot 10^3$$

Όπου

VS τα πτητικά στερεά που βρίσκονται στο δείγμα (mg/L)

M_{105} Η μάζα της κάψας μετά την ξήρανση (g)

M_{550} Η μάζα της κάψας μετά την παραμονή στο φούρνο των 550°C (g)

V_{sample} Ο όγκος του δείγματος (mL)

Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS): Στη μέτρηση αυτή χρησιμοποιείται προζυγισμένο(τοποθετείται για 15 λεπτά στους 550°C) φίλτρο από ίνες υάλου πορώδους 55 nm.Ορισμένος όγκος δείγματος διηθείται υπό κενό χρησιμοποιώντας το προζυγισμένο φίλτρο.Μετά το πέρας της διήθησης,το φίλτρο,στο οποίο έχουν παραμείνει τα αιωρούμενα στερεά,τοποθετείται σε φούρνο 105°C για περίπου 24 ώρες. Όταν αφαιρεθεί από το φούρνο τοποθετείται σε ξηραντήρα μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου και τέλος ζυγίζεται. Τα ολικά αιωρούμενα στερεά υπολογίζονται ως εξής:

$$TSS = \frac{(M_{105} - M_0)}{V_{sample}} \cdot 10^3$$

TSS τα πτητικά στερεά που βρίσκονται στο δείγμα (mg/L)

M₁₀₅ Η μάζα του φίλτρου μετά την ξήρανση (g)

M₀ Η μάζα του φίλτρου μετά την αφαίρεση υγρασίας (g)

V_{sample} Ο όγκος του δείγματος (mL)

Πτητικά αιωρούμενα Στερεά (VSS): Για τη μέτρηση χρησιμοποιείται το φίλτρο από τα ολικά αιωρούμενα στερεά.Μετά την ολοκλήρωση της μέτρησης των ολικών αιωρούμενων στερεών,το φίλτρο τοποθετείται στους 550°C για 15 λεπτά. Με την αφαίρεσή του από το φούρνο τοποθετείται σε ξηραντήρα μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί ζύγιση. Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά υπολογίζονται ως εξής:

$$VSS = \frac{(M_{105} - M_{550})}{V_{sample}} \cdot 10^3$$

Όπου

VSS τα πτητικά στερεά που βρίσκονται στο δείγμα (mg/L)

M₁₀₅ Η μάζα του φίλτρου μετά την ξήρανση (g)

M₅₅₀ Η μάζα του φίλτρου μετά την παραμονή στο φούρνο των 550 °C (g)

V_{sample} Ο όγκος του δείγματος (mL)



Σχήμα 28. Φούρνος 550 °C



Σχήμα 29. Φούρνος 105 °C

3.5.6 Προσδιορισμός σύστασης βιοαερίου

Ο προσδιορισμός γίνεται με τη χρήση αερίου χρωματογράφου Shimadzu GC-2014 . Το φέρον αέριο που χρησιμοποιείται είναι ήλιο.Τοι αέριο δείγμα λαμβάνεται με ένεση από το διάφραγμα της αεροπαγίδας. Η χρωματογραφική στήλη (Carbonex 1000) έχει μήκος 5m και διάμετρο 2,1 mm. Η αρχική θερμοκρασία της στήλης είναι 40 °C και με ρυθμό 10°C /min επιτυγχάνεται θερμοκρασία 185°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία παραμένει για 5 min. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης CH₄,CO₂ και N₂ χρησιμοποιούνται πρότυπες καμπύλες.

3.5.7 Μέτρηση ποσότητας βιοαερίου

Η διάταξη αποτελείται από έναν σωλήνα σε σχήμα "U" εντός του οποίου υπάρχει λάδι. Το ένα άκρο του σωλήνα είναι ανοιχτό στην ατμόσφαιρα ενώ το άλλο είναι συνδεδεμένο με πλαστικό σωλήνα με την αέρια φάση του αντιδραστήρα. Το παραγόμενο βιοαέριο δημιουργεί πίεση με αποτέλεσμα το λάδι να εκτοπίζεται. Φωτοαισθητήρας έχει τοποθετηθεί σε ορισμένη στάθμη του λαδιού .Όταν το λάδι φτάσει σε αυτή τη στάθμη,ο φωτοαισθητήρας που είναι συνδεδεμένος με ηλεκτροβόνα πραγματοποιεί εκτόνωση αερίου με αποτέλεσμα η στάθμη λαδιού να επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση και ο μετρητής να έχει καταγράψει μία εκτόνωση. Ο όγκος αερίου που απελευθερώνεται σε κάθε εκτόνωση είναι 20mL,επομένως ο όγκος βιοαερίου κάθε μέρα προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό των εκτονώσεων επί τον όγκο κάθε εκτόνωσης. Σε κάθε δειγματοληψία,ο μετρητής μηδενίζεται.



Σχήμα 30.Κλικογράφος για τη μέτρηση όγκου βιοαερίου



Σχήμα 31.Αέριος Χρωματογράφος Shimadzu GC-2014 με ανιχνευτή TDC για τον προσδιορισμό της σύστασης του βιοαερίου

3.5.8 Μέτρηση Πτητικών Λιπαρών Οξέων

Η προετοιμασία για τη μέτρηση ξεκινάει με διήθηση του δείγματος υπό κενό με χρήση φίλτρου ινών υάλου 55nm. 1 mL δείγματος τοποθετείται σε φιαλίδια φυγοκέντρησης (centrifuge tube τύπου erppendorf) και προστίθενται 30 μ L υδατικού διαλύματος H_2SO_4 20% v/v. Ακολουθεί φυγοκέντρηση σε αναδευτήρα τύπου vortex κατάλληλο για φιαλίδια φυγοκέντρησης. Έπειτα το δείγμα περνάει από φίλτρο πορώδους 0,2 μ m, τοποθετείται σε κατάλληλα φιαλίδια(septum vial) και εισάγεται σε θέση αυτόματης δειγματοληψίας.

Η μέτρηση γίνεται με αέρια χρωματογραφία (GC). Η αρχική θερμοκρασία της στήλης είναι αρχικά 105°C. Ο αυτόματος δειγματολήπτης συλλέγει 10 μ L δείγματος και το θερμαίνει με ρυθμό 15°C / λεπτό μέχρι τους 160 °C. Μετά τους 160°C η θέρμανση γίνεται με ρυθμό 20°C /λεπτό έως τους 225°C,όπου η θερμοκρασία παραμένει για 3 λεπτά. Με σταθερή θερμοκρασία στους 230 °C ξεκινάει η εισροή του ηλίου(φέρον αέριο) με ρυθμό 30mL/min. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας δίνεται χρωματογράφημα από το οποίο προσδιορίζονται η ποσότητα και ποιότητα των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν, με τη βοήθεια πρότυπων καμπύλων.



Σχήμα 32. Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2010 plus με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID)

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

3.5.9 Μέτρηση ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN)

Για τη μέτρηση του ολικού αζώτου κατά Kjeldahl εφαρμόζονται τα πρότυπα EN 13342 και DIN ISO 11261. Με αυτή τη μέθοδο προσδιορίζεται το άθροισμα του οργανικού και του αμμωνιακού αζώτου του δείγματος.

Ως προεπεξεργασία για τη μέτρηση το δείγμα υπόκειται σε ήπια ξήρανση στους 45-50 °C μέχρι να αφαιρεθεί όλη η υγρασία (3 με 5 ημέρες). Το στερεό υπόλειμμα λειοτριβείται σε γουδί μέχρι να φτάσει σε μορφή ομοιόμορφης σκόνης.

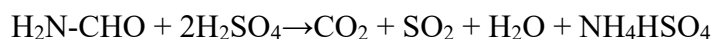
Τα απαραίτητα αντιδραστήρια είναι τα εξής:

- Διάλυμα βορικού οξέος H_3BO_3 (20g H_3BO_3 , 3g KCl σε απιονισμένο νερό μέχρι όγκου 1L και ρύθμιση pH με NaOH στο 4,65)
- Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου NaOH (120 g/L)
- Καταλύτης που αποτελείται από θειικό κάλιο K_2SO_4 , ένυδρο θειικό χαλκό $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 σε αναλογία 100/3/3.
- Διάλυμα πυκνού θειικού οξέος

- Διάλυμα θειικού οξέος συγκέντρωσης 0,01M
- Διάλυμα ουρίας

Σε καθεμία από τις 6 ειδικές φιάσκες του οργάνου μέτρησης τοποθετούνται 3,7150-3,7250 g καταλύτη. Έπειτα σε μία φιάσκα προστίθενται 25mL απιονισμένου νερού (αυτή θα είναι το τυφλό-blank). Περιοδικά κατασκευάζεται πρότυπο διάλυμα για βαθμονόμηση της μεθόδου, με τη χρήση 20 mL απιονισμένου νερού και 5 mL ουρίας. Στις υπόλοιπες φιάσκες τοποθετούνται από 0,1 g δειγμάτων. Έπειτα γίνεται προσθήκη 8mL πυκνού θειικού οξέος και οι φιάσκες τοποθετούνται στην ειδική διάταξη για χώνευση. Παράλληλα γίνεται σύνδεση της συσκευής απομάκρυνσης αερίων (scrubber) η οποία εξουδετερώνει τα όξινα αέρια προϊόντα της χώνευσης.

Οι φιάσκες αφήνονται για 75 λεπτά στη χώνευση. Με το πέρας της χώνευσης το άζωτο έχει μετατραπεί σε όξινο θειικό αμμώνιο (NH₄HSO₄), σε υγρή μορφή. Η περιγραφική εξίσωση είναι η εξής:



Οι φιάσκες έπειτα αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετούνται στη διάταξη απόσταξης Kjeldahl. Ύστερα συμβαίνει μία σειρά αντιδράσεων για κάθε δείγμα εντός της συσκευής Kjeldahl.

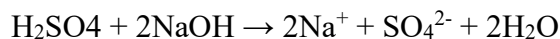


Σχήμα 33. Συσκευή απόσταξης Kjeldahl K-360

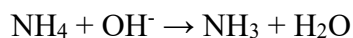


Σχήμα 34. Συσκευή χώνευσης δειγμάτων (δεξιά) και scrubber για την απομάκρυνση των όξινων αερίων της χώνευσης (αριστερά)

Εξουδετέρωση του θειικού οξέος :



Απελευθέρωση αμμωνίας κατά την απόσταξη



Δέσμευση αμμωνίας από περίσσεια βορικού οξέος



Με το τέλος των διεργασιών στη συσκευή Kjeldahl εξάγεται ένα διαυγές διάλυμα το οποίο τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα H_2SO_4 0,1 M με τη χρήση των δεικτών πράσινο της βρωμοκρεσόλης και ερυθρό του μεθυλίου.



Τελικά, η περιεκτικότητα σε TKN υπολογίζεται:

$$\text{TKN} = \frac{(V_{\text{sample}} - V_{\text{blank}}) \cdot 14,007 \cdot N \cdot Ar \cdot 10^3}{M_{\text{sample}} \cdot 10^3}$$

Όπου:

V_{sample} ο όγκος του διαλύματος H_2SO_4 M που καταναλώθηκε στην τιτλοδότηση του δείγματος (mL)

V_{blank} ο όγκος του διαλύματος H_2SO_4 M που καταναλώθηκε στην τιτλοδότηση του τυφλού

N η κανονικότητα του πρότυπου διαλύματος θειικού οξέος

Ar ο ατομικός αριθμός του αζώτου (14,007 g/mol)

M_{sample} η μάζα του δείγματος (g)

3.5.10 Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα

Για τη μέτρηση αυτή το δείγμα υπόκειται σε ήπια ξήρανση στους 45-50°C μέχρι να αφαιρεθεί όλη η υγρασία. Το στερεό υπόλειμμα λειοτριβείται σε γουδί μέχρι να φτάσει σε μορφή ομοιόμορφης σκόνης. Έπειτα ζυγίζονται περίπου 35 (± 5) mg και τοποθετούνται σε ειδικό κεραμεικό δειγματοφορέα του οργάνου μέτρησης.

Ο ολικός οργανικός άνθρακας προσδιορίζεται έμμεσα, σύμφωνα με τα πρότυπα EN13137. Ο εργαστηριακός εξοπλισμός είναι ικανός να δώσει τιμές για τον ολικό άνθρακα (TC) και τον ανόργανο άνθρακα (IC). Ο ολικός οργανικός άνθρακας μπορεί τότε να προσδιοριστεί από την αφαίρεση

$$TOC = TC - IC$$

Ο ολικός άνθρακας (TC) προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο που αναγράφεται στο [33]. Το δείγμα εισέρχεται στον σωλήνα καύσης σε θερμοκρασία 900°C. Εκεί περιέχεται BaCr₂O₇ το οποίο δρώντας ως καταλύτης οξειδώνει όλες τις μορφές άνθρακα προς CO₂. Το όργανο λειτουργεί με O₂ ως φέρον αέριο, το οποίο παρασέρνει τα καυσαέρια και τα οδηγεί σε αφυγραντήρα. Εκεί γίνεται ψύξη και απομάκρυνση υγρασίας. Αλογόνα και μη ανθρακικά προϊόντα που σχηματίζονται στους 900 φιλτράρονται με τη χρήση παγίδων. Το ρεύμα του CO₂ στη συνέχεια φτάνει στον NDIR (Non Dispersive Infrared Gas Analyzer) όπου μετράται η ποσότητα του ολικού άνθρακα του δείγματος.



Σχήμα 35. SHIMADZU Total Organic Carbon Analyzer (TOC-L) και SHIMADZU Total Nitrogen Measuring Unit (TNM-L)(αριστερά) και μονάδα στερεών δειγμάτων SHIMADZU SSM-5000A Solid Sample Module

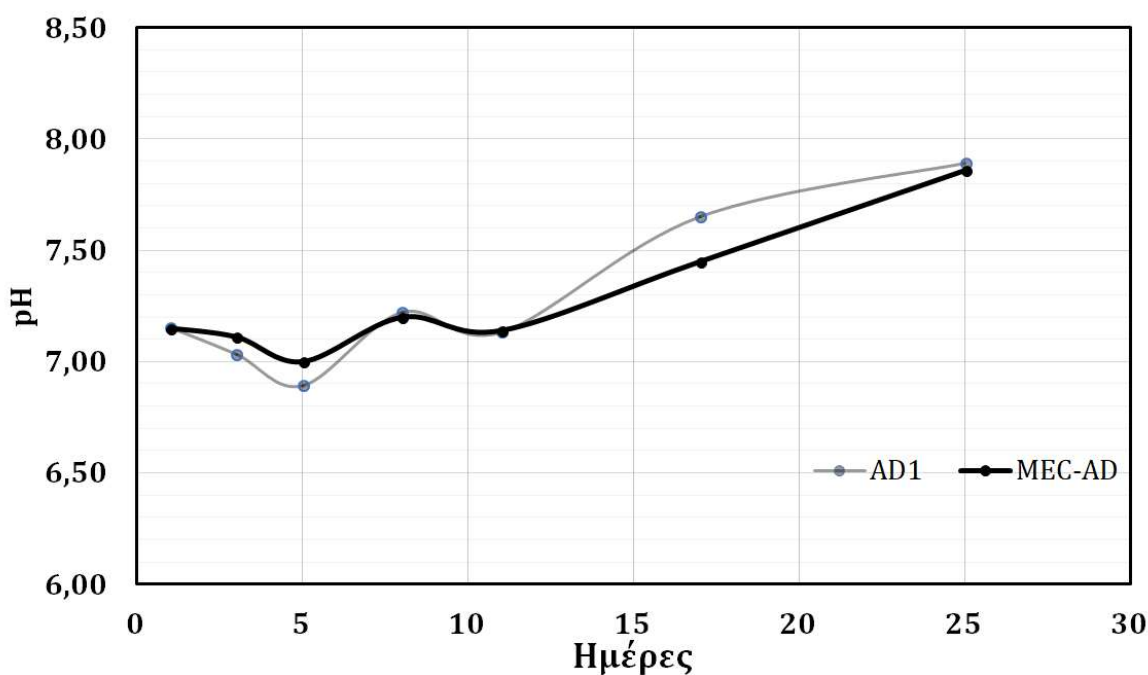
Για τον προσδιορισμό του ανόργανου άνθρακα το αρχικό δείγμα οξινίζεται με φωσφορικό οξύ σε pH μικρότερο του 3 και παράγεται CO₂ από τα ανθρακικά άλατα. Μέσω του φέροντος αερίου το CO₂ που παράχθηκε μαζί με το προυπάρχον διαλυμένο στο δείγμα οδηγούνται σε αφυγραντήρα για απομάκρυνση της υγρασίας. Έπειτα, το αέριο ρεύμα διέρχεται από παγίδα αλογόνων και καταλήγει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR, στην οποία προσδιορίζεται η ποσότητα του CO₂.

4 Αποτελέσματα και συζήτηση

4.1 Εγκλιματισμός Αντιδραστήρων AD1 και MEC-AD

Ο εγκλιματισμός διήρκησε 25 ημέρες. Ο αντιδραστήρας control που αναφέρεται σε αυτό το κεφάλαιο αντιστοιχεί στον αντιδραστήρα AD1. Ο αντιδραστήρας στην περίοδο του εγκλιματισμού βρίσκεται σε λειτουργία batch. Η λάσπη βρίσκεται σε αναερόβιες συνθήκες (κλειστό δοχείο) και λαμβάνεται δείγμα μικρού όγκου για την πραγματοποίηση των αναλύσεων.

4.1.1 pH



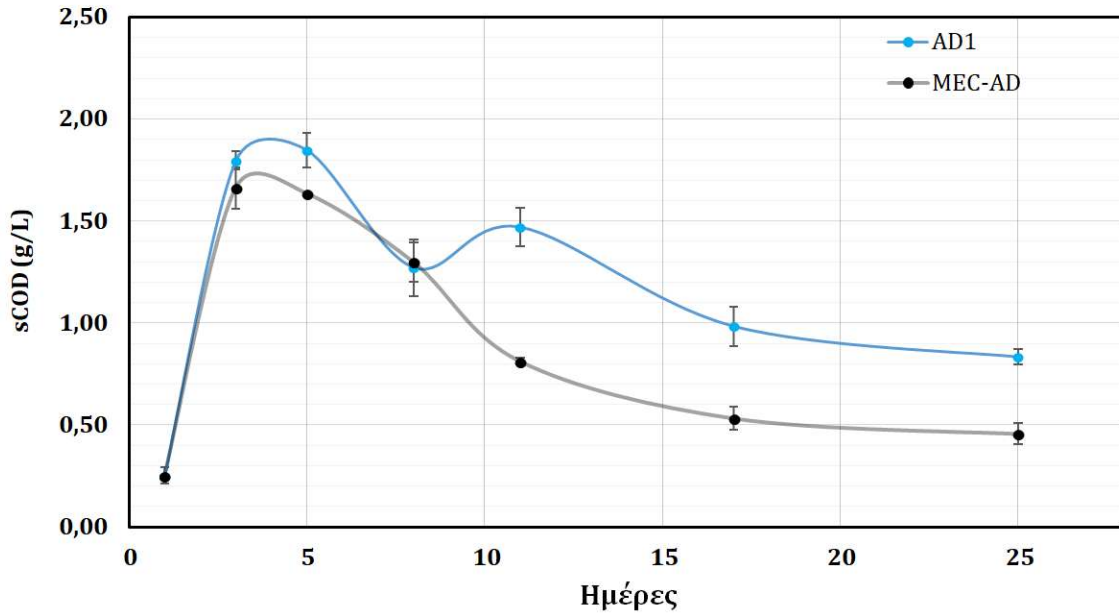
Διάγραμμα 1. pH στην φάση του εγκλιματισμού

Με την πάροδο των ημερών παρατηρείται αύξηση του pH. Η πορεία αυτή είναι αναμενόμενη διότι η παραγωγή μεθανίου καταναλώνει H^+ ενώ ταυτόχρονα η πρόοδος της αποδόμησης του οργανικού φορτίου σημαίνει ότι καταναλώνονται τα VFAs και το οξικό οξύ. Οι δύο αντιδραστήρες παρουσιάζουν παρόμοια πορεία αύξησης pH ενώ το τελικό pH των αντιδραστήρων είναι 7,89 και 7,86 σε AD1 και MEC-AD αντίστοιχα.

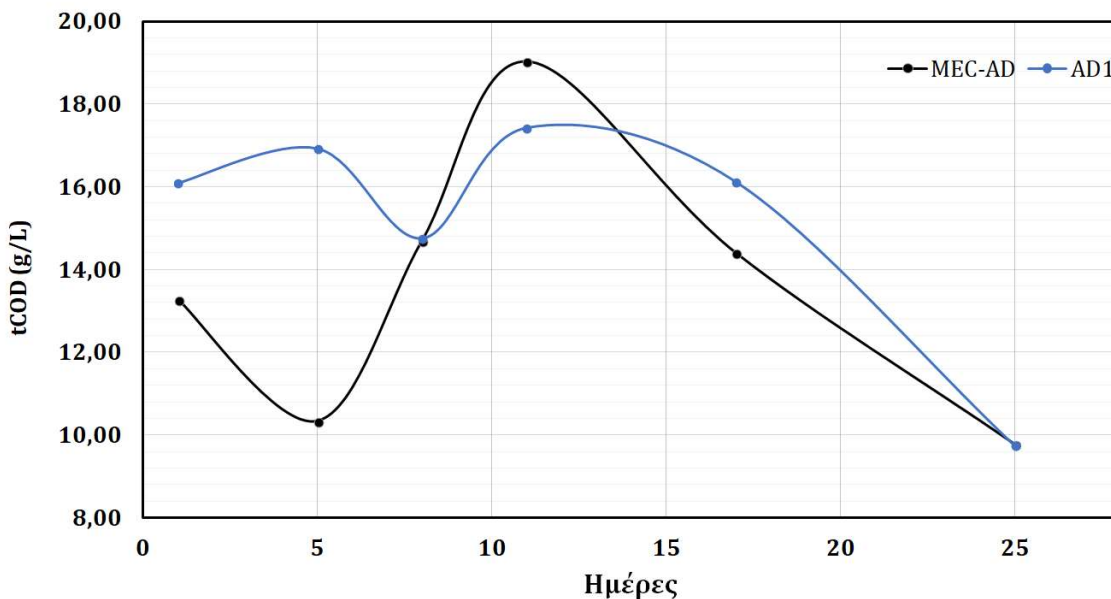
4.1.2 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο

Από το διάγραμμα 2 φαίνεται πως το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο την ημέρα 1 έχει συγκέντρωση 0,25 g/L και έχει ανοδική πορεία για τις πρώτες 3 ημέρες λόγω της έντονης υδρόλυσης οργανικής ύλης που συμβαίνει. Μετά την ημέρα 3 η συγκέντρωσή του συνεχώς

μειώνεται. Αυτό οφείλεται στην κατανάλωσή του για την παραγωγή βιοαερίου. Την ημέρα 8 οι αντιδραστήρες έχουν κοντινή συγκέντρωση COD όμως στη συνέχεια η συγκέντρωση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στο MEC-AD είναι σταθερά χαμηλότερη από τον αντιδραστήρα AD1. Αυτό είναι μία ένδειξη ότι στο σύστημα MEC-AD οι δράσεις κατανάλωσης οργανικού φορτίου είναι ταχύτερες λόγω της εφαρμογής δυναμικού και των ηλεκτροδίων.



Διάγραμμα 2. Διαλυτό Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο στη φάση του εγκλιματισμού



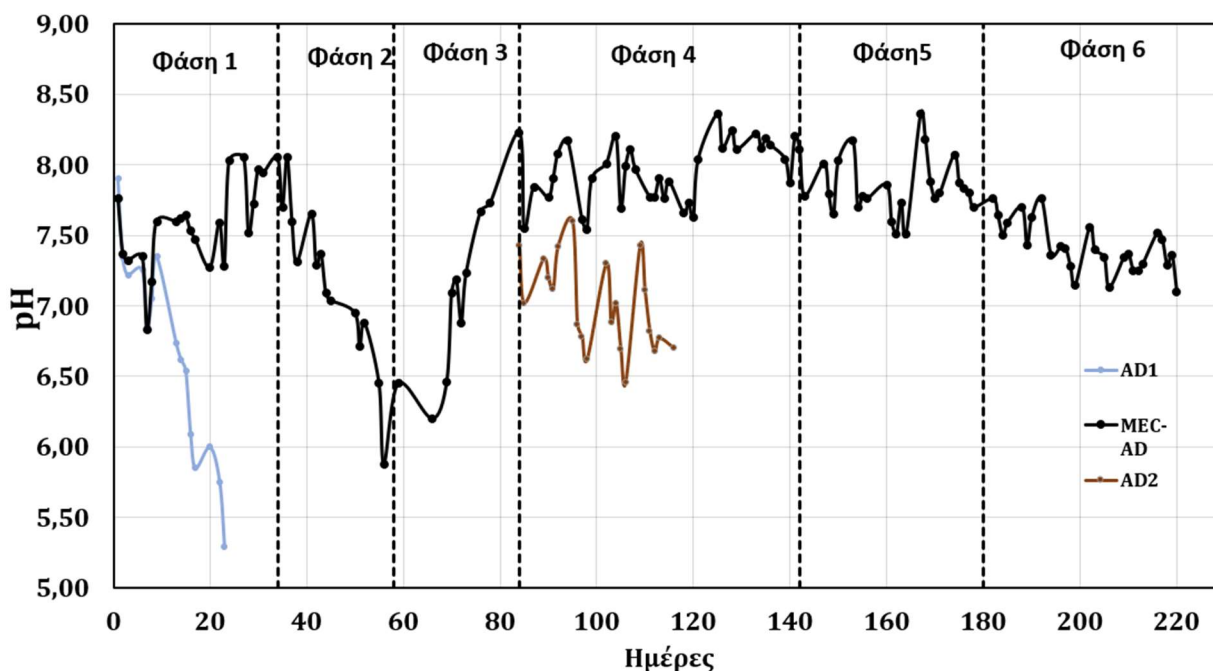
Διάγραμμα 3. Ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο στη φάση του εγκλιματισμού

Η συγκέντρωση του ολικού χημικά απαιτούμενα οξυγόνου (διάγραμμα 3) μειώνεται με το πέρας των ημερών λόγω της μετατροπής του σε διαλυτό, και στη συνέχεια της κατανάλωσής του. Οι συγκεντρώσεις στους αντιδραστήρες έχουν διακυμάνσεις όμως οι τελικές τιμές την ημέρα 25 είναι πολύ κοντινές, στα 9,7 g / L.

4.2 Λειτουργία με τροφοδοσία ορού τυρογάλακτος

4.2.1 pH

Με μία πρώτη όψη στο διάγραμμα 4, ο αντιδραστήρας MEC-AD φαίνεται να είναι ικανός να ρυθμίζει το pH του και να φτάνει σε συνθήκες ισορροπίας σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα. Αντίθετα οι αντιδραστήρες AD1 και AD2 φαίνεται να έχουν απότομη καθοδική πορεία και χαμηλή σταθερότητα αντίστοιχα, όσον αφορά το pH. Οι αυξομειώσεις που παρουσιάζονται οφείλονται σε ένα μεγάλο μέρος στο ότι τα σαββατοκύριακα και τις αργίες οι αντιδραστήρες δεν τροφοδοτούνταν με απόβλητο, οπότε προσαρμοζόταν η τροφοδοσία των κοντινών ημερών ώστε να διατηρηθεί σταθερός ο χρόνος παραμονής. Ωστόσο μέσω των διακυμάνσεων αυτών, γίνεται πιο έντονα φανερή η σταθερότητα του συστήματος σε κάθε φάση.



Διάγραμμα 4. Το pH των αντιδραστήρων

Το pH του MEC-AD στη φάση 1 (HRT 46 μέρες, τροφοδοσία ανεπεξέργαστο τυρόγαλο, δυναμικό 1 Volt) ήταν κατά μέσο όρο 7,57, εμφανίζοντας σταθερή και μάλιστα σχετικά ανοδική πορεία, με ανώτερο που μετρήθηκε το 8,05 και χαμηλότερο το 6,83. Παράλληλα, το pH του αντιδραστήρα AD1 μετά την ημέρα 9 είχε πολύ απότομη μείωση, μέχρι την τιμή 5,29 την ημέρα 23 όπου σταμάτησε η παρακολούθηση του pH. Το σύστημα MEC-AD λοιπόν κατάφερε να διατηρήσει ελαφρώς βασικό pH παρά το γεγονός ότι το pH της τροφοδοσίας ήταν 4,91, ενώ η απλή αναερόβια χώνευση αποδείχθηκε ανίκανη να πραγματοποιήσει ρύθμιση του pH της.

Στη φάση 2, με μείωση του χρόνου παραμονής στις 32 ημέρες, ο αντιδραστήρας MEC-AD παρουσίασε απότομη πτώση στο pH μετά από 9 ημέρες λειτουργίας. Την ημέρα 56 το pH έφτασε στο 5,88. Η τιμή αυτή δεν είναι κατάλληλη για τη λειτουργία αναερόβιας χώνευσης, γι αυτό το λόγο η φάση 2 σταμάτησε για να διατηρηθεί το μικροβίωμα του αντιδραστήρα και να μπορέσουν να συνεχίσουν τα πειράματα. Φάνηκε λοιπόν ότι ο αντιδραστήρας δεν ήταν ικανός να ρυθμίσει το pH του σε χρόνο παραμονής 32 μέρες με τροφοδοσία ανεπεξέργαστου ορού τυρογάλακτος. Στο τέλος της φάσης λειτουργίας το pH ήταν 6,45.

Στη φάση 3 όπου το σύστημα λειτούργησε σε κατάσταση διαλείποντος έργου, το pH του συστήματος είχε ανοδική πορεία. Αυτό είναι ένδειξη ότι η διάταξη MEC-AD κατάφερε να ρυθμίσει το pH της σε σύντομο χρονικό διάστημα και οι μικροοργανισμοί που πραγματοποιούν την αναερόβια χώνευση κατάφεραν να παραμείνουν λειτουργικοί. Το pH στο τέλος της φάσης ήταν 8,23.

Στην 4^η φάση ο αντιδραστήρας λειτούργησε με χρόνο παραμονής 32 ημέρες και η τροφοδοσία ήταν προεπεξεργασμένος ορός τυρογάλακτος (διηθημένος και με pH ρυθμισμένο

στο 6,5). Το pH διατηρήθηκε σχετικά σταθερό κατά τη διάρκεια της φάσης αυτής, με μέση τιμή pH το 7,96, ανώτερη τιμή που μετρήθηκε το 8,36 και χαμηλότερη το 7,54. Αυτό το εύρος τιμών είναι ένδειξη ότι ο αντιδραστήρας λειτουργησε σε ευνοϊκές την αναερόβια χώνευση συνθήκες. Η ρύθμιση του pH του αποβλήτου λοιπόν φαίνεται να έπαιξε καθοριστικό ρόλο στη διατήρηση των τιμών του αντιδραστήρα σε επιθυμητό εύρος τιμών. Ο αντιδραστήρας AD2 λειτούργησε στις συνθήκες της 4^{ης} φάσης. Το pH του εμφάνισε διακυμάνσεις με μέση τιμή 7,01 και συνολικά ελαφρώς καθοδική τάση.

Στην φάση 5, με μείωση της εφαρμοσμένης τάσης από 2 V σε 1 V, το pH ήταν και πάλι σχετικά σταθερό, με μέση τιμή pH το 7,85. Η ανώτερη τιμή που μετρήθηκε ήταν 8,36 και η χαμηλότερη 7,51. Φαίνεται λοιπόν πως η μείωση του δυναμικού επηρέασε σε πολύ μικρό βαθμό το pH του αντιδραστήρα (μείωση της μέσης τιμής κατά περίπου 0,1).

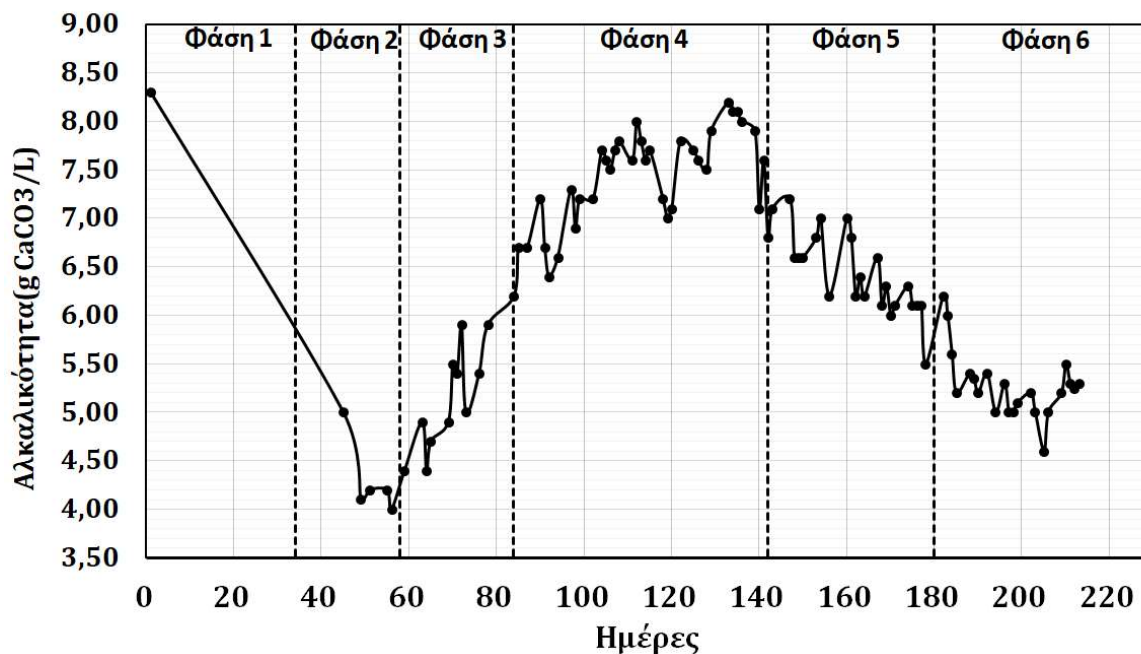
Στην 6^η φάση λειτουργίας (HRT20 μέρες, τροφοδοσία προεπεξεργασμένου ορού τυρογάλακτος, εφαρμοσμένο δυναμικό 1 Volt) φάνηκε αρχικά μείωση και έπειτα σταθεροποίηση του pH. Η μέση τιμή ήταν 7,42 με ανώτερο το 7,76 και κατώτατο το 7,10. Η μείωση του μέσου χρόνου παραμονής σε 20 μέρες φαίνεται λοιπόν να επέφερε μείωση στη μέση τιμή pH.

Πίνακας 5. Μέση τιμή pH του MEC-AD για κάθε φάση λειτουργίας

Φάση λειτουργίας	M.O. MEC-AD
1	7,57
2	7,20
3	7,11
4	7,96
5	7,85
6	7,42

Συνολικά, φαίνεται από τη φάση 2 ότι ένας σημαντικός παράγοντας που απέτρεψε το σύστημα να λειτουργήσει σε χρόνο παραμονής 32 ημερών με ακατέργαστο τυρόγαλο ήταν η χαμηλή τιμή pH. Η επεξεργασία του αποβλήτου από τη φάση 4 και έπειτα, ειδικότερα η ρύθμιση του pH του αποβλήτου πριν την εισαγωγή στον αντιδραστήρα, έπαιξε καθοριστικό ρόλο στο να διατηρηθούν οι τιμές στα επιθυμητά όρια και να λειτουργήσει το σύστημα αποτελεσματικά σε HRT 32 μέρες και να επιτευχθεί ακόμα μικρότερο HRT 20 μέρες στη φάση 6.

4.2.2 Αλκαλικότητα



Διάγραμμα 5. Η αλκαλικότητα του αντιδραστήρα MEC-AD

Τις ημέρες 2-44 ήταν αδύνατη η μέτρηση αλκαλικότητας λόγω έλλειψης του απαραίτητου εργαστηριακού εξοπλισμού. Την ημέρα 45 (Φάση 2) ξεκίνησε η μέτρηση αλκαλικότητας. Οι μετρήσεις αφορούν τον αντιδραστήρα MEC-AD. Στο υπόλοιπο της φάσης 2 η αλκαλικότητα είχε μέση τιμή 4,3 g CaCO₃ / L και τελικά έφτασε τελικά στα 4,0 g CaCO₃ / L την ημέρα 56. Η τιμή αυτή είναι χαμηλότερη της συνιστώμενης για ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης και είναι ένδειξη ότι ο αντιδραστήρας δεν λειτουργούσε ομαλά και δεν είχε καλή ρυθμιστική ικανότητα.

Στην φάση 3 (λειτουργία διαλείποντος έργου) η αλκαλικότητα ακολουθεί ανοδική πορεία με αρχική τιμή 4,4 g CaCO₃/L και τελική 6,2 g CaCO₃/L. Η τελική τιμή είναι ικανοποιητικά υψηλή και είναι ένδειξη ότι το σύστημα έχει αποκτήσει ρυθμιστική ικανότητα.

Στην 4^η φάση (HRT 32 μέρες, προεπεξεργασμένος ορός τυρογάλακτος, 2 Volt) η αλκαλικότητα συνεχίζει να αυξάνεται μέχρι την ημέρα 104, μετά την οποία φαίνεται να υπάρχει σχετική σταθερότητα. Η υψηλότερη τιμή που σημειώνεται είναι στα 8,2 g CaCO₃ / L την ημέρα 133. Η ρύθμιση του pH της τροφοδοσίας σε αυτή τη φάση φαίνεται να έχει ως αποτέλεσμα να διατηρείται η αλκαλικότητα σε υψηλά επίπεδα.

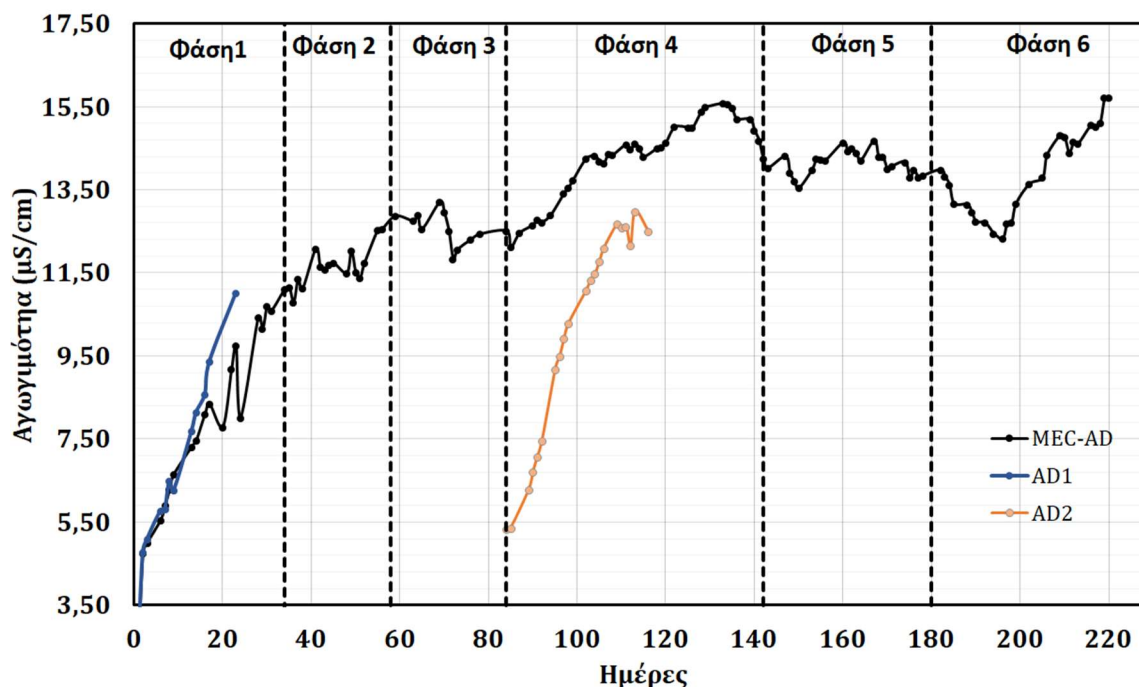
Στην 5^η φάση (HRT 32 μέρες, προεπεξεργασμένος ορός τυρογάλακτος, 1 Volt) η αλκαλικότητα εμφανίζει πτωτική τάση με μέση τιμή τα 6,4 g CaCO₃ / L. Είναι φανερό ότι η μείωση στο εφαρμοσμένο δυναμικό από 2 σε 1 Volt επέφερε σημαντική μείωση στην αλκαλικότητα του συστήματος. Με το τέλος της 5^{ης} φάσης η αλκαλικότητα δεν έδειξε να έχει σταθεροποιηθεί.

Πίνακας 6. Μέση τιμή αλκαλικότητας του MEC-AD για κάθε φάση λειτουργίας

Φάση λειτουργίας	Μ.Ο. MEC-AD
1	8,3
2	4,3
3	5,21
4	7,40
5	6,45
6	5,28

Στην 6^η φάση η αλκαλικότητα εμφανίζει περαιτέρω πτωτική τάση, με σταθεροποίηση τελικά μετά τη μέρα 194. Η μέση τιμή της ήταν 5,28 g CaCO₃ / L. Η μείωση στον υδραυλικό χρόνο παραμονής λοιπόν, φαίνεται να επέφερε μείωση στην αλκαλικότητα του συστήματος.

4.2.3 Αγωγιμότητα



Διάγραμμα 6. Η αγωγιμότητα των αντιδραστήρων

Στη φάση 1 η αγωγιμότητα τόσο στον AD1 όσο και στον MEC-AD εμφανίζει αρχικά απότομη αύξηση. Αυτή η αύξηση οφείλεται στα ιόντα που παράγονται κατά τη διάσπαση του ορού τυρογάλακτος. Έως και την ημέρα 16 οι 2 καμπύλες είναι πολύ κοντινές. Ωστόσο μετά την ημέρα 17 σημειώνεται απότομη άνοδος του AD1 η οποία εξακολουθεί έως την ημέρα 25. Η αγωγιμότητα στον αντιδραστήρα MEC-AD συνεχίζει να αυξάνεται ωστόσο με μικρότερη κλίση σε σχέση με τον AD1. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη ότι το σύστημα MEC-AD είναι σταθερότερο.

Η κλίση αύξησης της αγωγιμότητας μειώνεται τις ημέρες 30-52. Την ημέρα 52 σημειώνεται απότομη αύξηση η οποία περιορίζεται με την εφαρμογή της φάσης λειτουργίας 3. Κατά τη φάση 3 (διαλείποντος έργου) η αγωγιμότητα έχει τάση να σταθεροποιηθεί. Στην έναρξη της φάσης 3 η αγωγιμότητα ήταν 12,88 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ενώ στο τέλος της 12,52 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Στην φάση 4 (HRT 32 μέρες, προεπεξεργασμένος ορός τυρογάλακτος, 2 Volt) η αγωγιμότητα έχει ανοδική τάση μέχρι και την ημέρα 129, όπου φτάνει την τιμή 15,50 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Μετά την ημέρα 133 η ανοδική τάση σταματάει. Ο αντιδραστήρας AD2 που λειτούργησε στη φάση 4 παρουσιάζει πολύ απότομη άνοδο. Με την εισαγωγή στην 5^η φάση φαίνεται να διατηρείται σταθερή τιμή στην αγωγιμότητα κοντά στα 14,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Στην 6η φάση υπάρχει μείωση έως την ημέρα 196 και ύστερα απότομη αύξηση έως τα 15,73 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Οι υψηλές τιμές αγωγιμότητας πιθανόν να οφείλονται στα άλατα που περιέχονται στον ορό τυρογάλακτος.

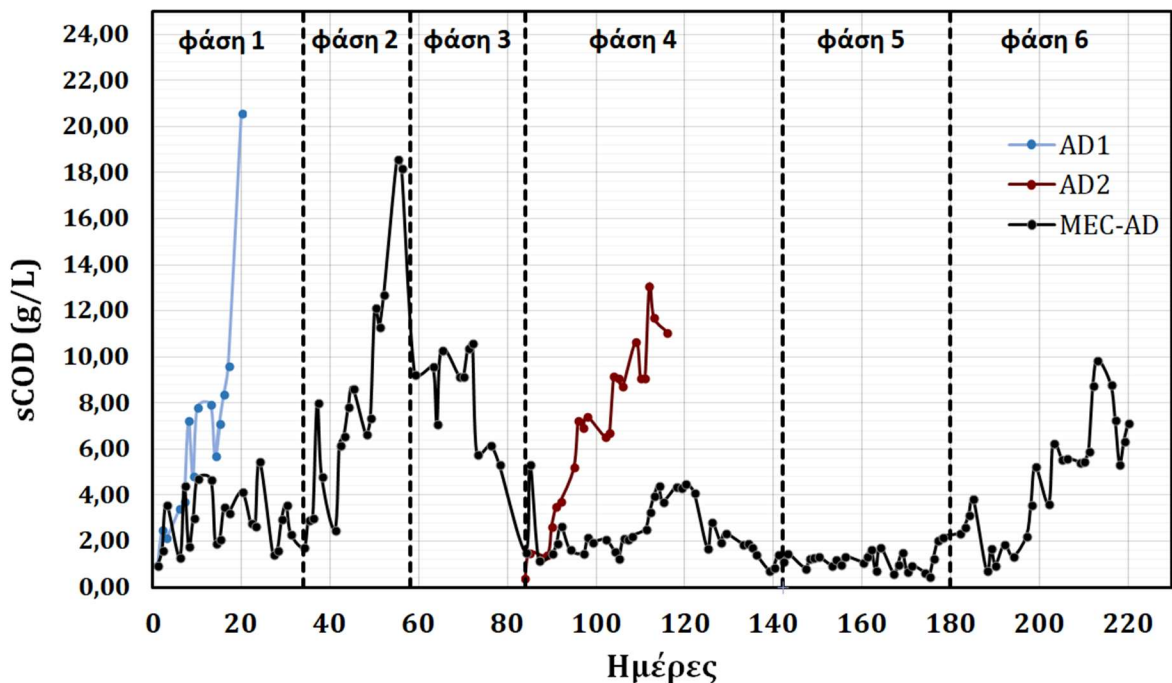
Συγκρίνοντας τη φάση 2 (HRT 32 μέρες, ακατέργαστος ορός τυρογάλακτος, 1 Volt) με τη φάση 5 (HRT 32 μέρες, προεπεξεργασμένος ορός τυρογάλακτος, 1 Volt), παρατηρείται ότι στη φάση 5 η αγωγιμότητα ήταν σημαντικά υψηλότερη. Φαίνεται δηλαδή ότι στη φάση 5 ο αντιδραστήρας διασπά αποτελεσματικότερα το απόβλητο, με αποτέλεσμα να ελευθερώνονται ιόντα τα οποία αυξάνουν την αγωγιμότητα.

Επιπλέον, συγκρίνοντας τη φάση 4 (HRT 32 μέρες, προεπεξεργασμένος ορός τυρογάλακτος, 1 Volt) με τη φάση 5, φαίνεται ότι με εφαρμοσμένη τάση 1 Volt το σύστημα παρουσιάζει μικρότερες διακυμάνσεις και άρα μεγαλύτερη ευστάθεια.

Πίνακας 7.Η μέση αγωγιμότητα του MEC-AD για κάθε φάση λειτουργίας

Φάση λειτουργίας	M.O. MEC-AD
1	7,79
2	11,63
3	12,59
4	14,26
5	14,15
6	13,90

4.2.4 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο



Διάγραμμα 7. Μετρήσεις διαλυτού COD των αντιδραστήρων

Στην φάση 1 (HRT 46, τροφοδοσία ακατέργαστου τυρογάλακτος, 1 Volt) το διαλυτό COD (sCOD) του MEC-AD παρουσιάζει διακυμάνσεις γύρω από τη μέση τιμή 2,86 g/L ενώ δεν φαίνεται να έχει αξιοσημείωτη τάση αύξησης. Παράλληλα ο αντιδραστήρας AD1 την ημέρα 8 παρουσιάζει μία απότομη αύξηση και έπειτα ακολουθεί μεγάλη ανοδική κλίση. Είναι λοιπόν φανερό ότι ο AD1 ήταν ανίκανος να διαχειριστεί το απόβλητο και έφτασε γρήγορα σε αστοχία. Ο MEC-AD από την άλλη εμφανίζει σταθερότητα, με απομάκρυνση sCOD 95,14%.

Στην 2^η φάση (μείωση του HRT στις 32 ημέρες) το sCOD παρουσιάζει διακυμάνσεις με έντονη αυξητική τάση. Την μέρα 55 καταγράφηκε η υψηλότερη τιμή στα 18,6 g / L. Ο αντιδραστήρας MEC-AD φαίνεται πως δεν ήταν ικανός να αυτορυθμιστεί και να καταναλώσει το οργανικό φορτίο, επομένως ο κύκλος πειραμάτων σε αυτές τις συνθήκες σταμάτησε.

Στην 3^η φάση (διαλείποντος έργου), παρατηρείται γρήγορη κατανάλωση της υψηλής ποσότητας sCOD που είχε προηγουμένως συσσωρευθεί στον αντιδραστήρα. Η αύξηση την ημέρα 65 οφείλεται στην προσθήκη 50mL αναερόβιας λάσπης που έγινε την ημέρα 64.

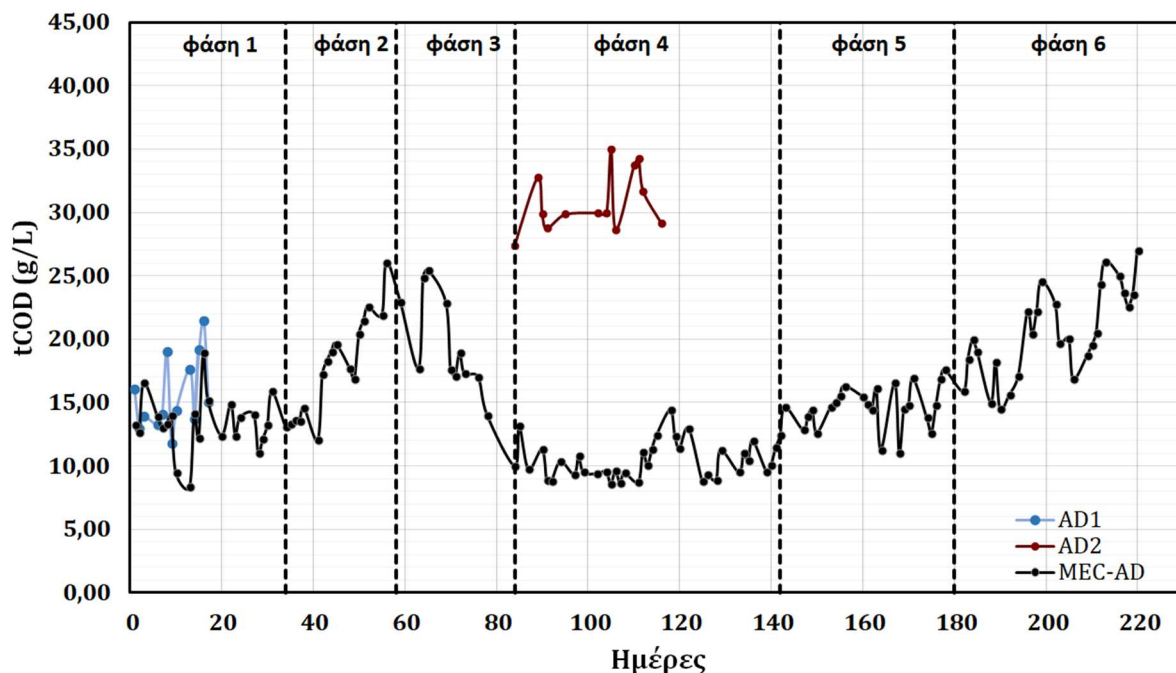
Πίνακας 8. Η μέση συγκέντρωση διαλυτού COD(g/L) και ποσοστιαία κατανάλωση ολικού COD του MEC-AD για κάθε φάση λειτουργίας

Φάση λειτουργίας	Μέση τιμή MEC-AD	%απομάκρυνση sCOD
1	2,86	95,1
2	8,20	86,1
3	7,88	-
4	2,39	95,9
5	1,21	97,9
6	4,67	92,1

Το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο στον αντιδραστήρα MEC-AD παραμένει σε χαμηλά επίπεδα σε όλη τη φάση 4, όπου η τροφοδοσία είναι διηθημένος και ρυθμισμένος ορός τυρογάλακτος (HRT 32 μέρες, 2 Volt). Η μέση τιμή του είναι 2,39 g / L. Σημειώνεται ότι εμφανίζει ανοδική πορεία την ημέρα 111 ενώ την ημέρα 125 επιστρέφει σε τιμές κοντά στα 2 g/L. Ταυτόχρονα ο αντιδραστήρας AD2 παρουσιάζει απότομη ανοδική τάση. Το αποτέλεσμα αυτό αναδεικνύει τη μεγαλύτερη ικανότητα διαχείρισης υψηλού OLR (πίνακας 2) που έχει το σύστημα της ηλεκτροζύμωσης σε σχέση με την απλή αναερόβια χώνευση. Επίσης φαίνεται πως η προεπεξεργασία του αποβλήτου ήταν καθοριστικής σημασίας για τη διατήρηση ευνοϊκών συνθηκών λειτουργίας.

Στη φάση λειτουργίας 5 (HRT 32, τροφοδοσία επεξεργασμένου τυρογάλακτος, 1 Volt) το COD συνεχίζει να βρίσκεται σε χαμηλές τιμές και παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά κοντά στη μέση τιμή 1,21 g /L. Σημειώνεται ότι η μεταβολή της τάσης που εφαρμόζεται από 2 V σε 1 V προκαλεί μικρή αύξηση στην ποσοστιαία κατανάλωση sCOD. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι με υψηλές διαφορές δυναμικού, η περίσσεια ενέργειας που διοχετεύεται στο σύστημα καταναλώνεται από παράπλευρες αντιδράσεις, με αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης του αντιδραστήρα, όσον αφορά την κατανάλωση οργανικού φορτίου και την παραγωγή βιοαερίου.

Στην 6^η φάση (HRT 20 ημέρες, προεπεξεργασμένο τυρόγαλο, 1 Volt) εμφανίζεται ανοδική τάση και ο ρυθμός κατανάλωσης COD μειώνεται. Η εξέλιξη αυτή είναι αναμενόμενη, καθώς η αύξηση του ρυθμού οργανικής φόρτισης (OLR 3,3) συνεπάγεται μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε διαλυτό COD, άρα περισσότερα VFAs και επομένως παρεμπόδιση της μεθανογένεσης. Ωστόσο το σύστημα φαίνεται να καταφέρνει να αυτορυθμιστεί και να διατηρεί το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο σε ανεκτά επίπεδα.



Διάγραμμα 8.Μετρήσεις ολικού COD των αντιδραστήρων

Από την αποδόμηση του ολικού COD παράγεται διαλυτό COD το οποίο επηρεάζει άμεσα το σύστημα κυρίως μέσω των ποσοτήτων των VFAs και του οξικού οξέος που παράγονται κατά τη διεργασία της χώνευσης. Συγκρίνοντας το ολικό COD με το διαλυτό (Διάγραμματα 8 και 7), παρατηρούνται αντίστοιχες τάσεις στους 4 πρώτους κύκλους καθώς και στον 6^ο κύκλο λειτουργίας. Παρατηρείται επίσης ότι στους AD1 και AD2 η άνοδος του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου είναι πολύ πιο ομαλή από ότι του διαλυτού. Σημειώνεται ότι στον 6^ο κύκλο υπάρχει σημαντικά χαμηλότερη ποσοστιαία απομάκρυνση tCOD από ότι sCOD (πίνακες 8 και 9). Φαίνεται ότι η συσσώρευση που προκαλείται από τη μείωση του HRT ευθύνεται κατά κύριο λόγο σε αδυναμία διάσπασης του ολικού COD και λιγότερο σε αδυναμία κατανάλωσης του διαλυτού.

Πίνακας 9. Η μέση συγκέντρωση ολικού COD (g/L) και ποσοστιαία κατανάλωση ολικού COD του MEC-AD για κάθε φάση λειτουργίας

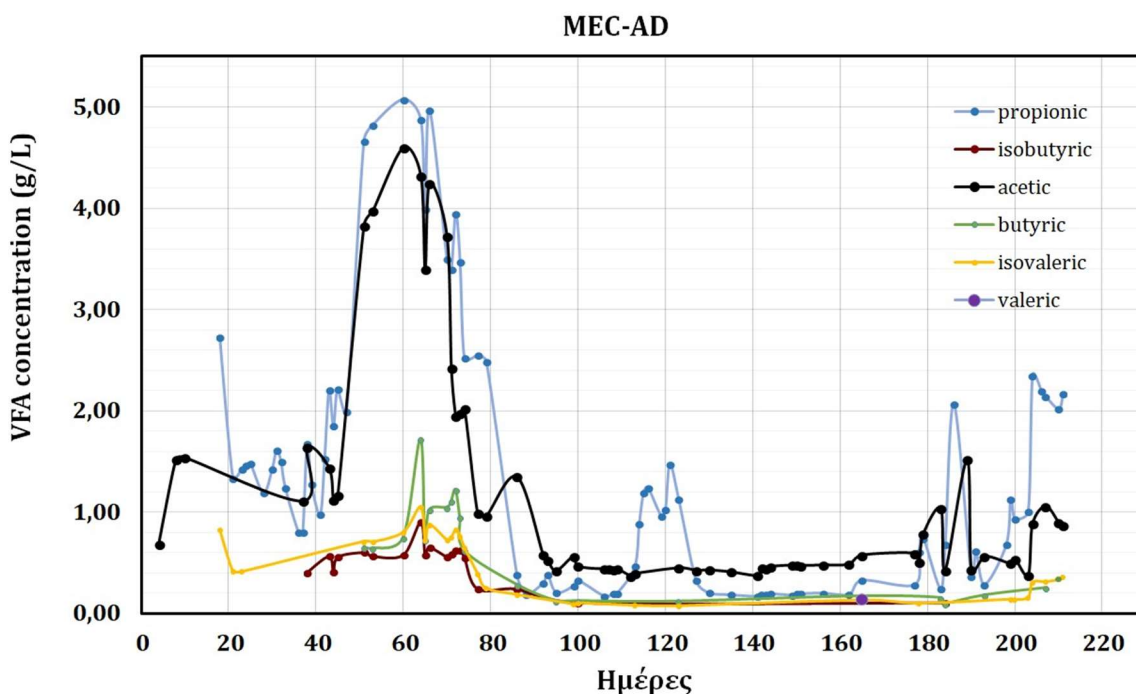
Φάση λειτουργίας	Μέση τιμή MEC-AD	% απομάκρυνση tCOD
1	13,40	79,7
2	17,74	73,1
3	18,83	-
4	10,48	84,1
5	14,58	77,9
6	20,51	68,9

Περιοχή ιδιαίτερου ενδιαφέροντος αποτελεί η φάση 5, όπου το tCOD είναι υψηλότερο από αυτό στην φάση 4 (Διάγραμμα 8). Φαίνεται δηλαδή ότι με μείωση του δυναμικού, ο ρυθμός κατανάλωσης του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου μειώνεται. Παράλληλα, από το διάγραμμα 7 φαίνεται ότι ο ρυθμός κατανάλωσης του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου αυξάνεται.

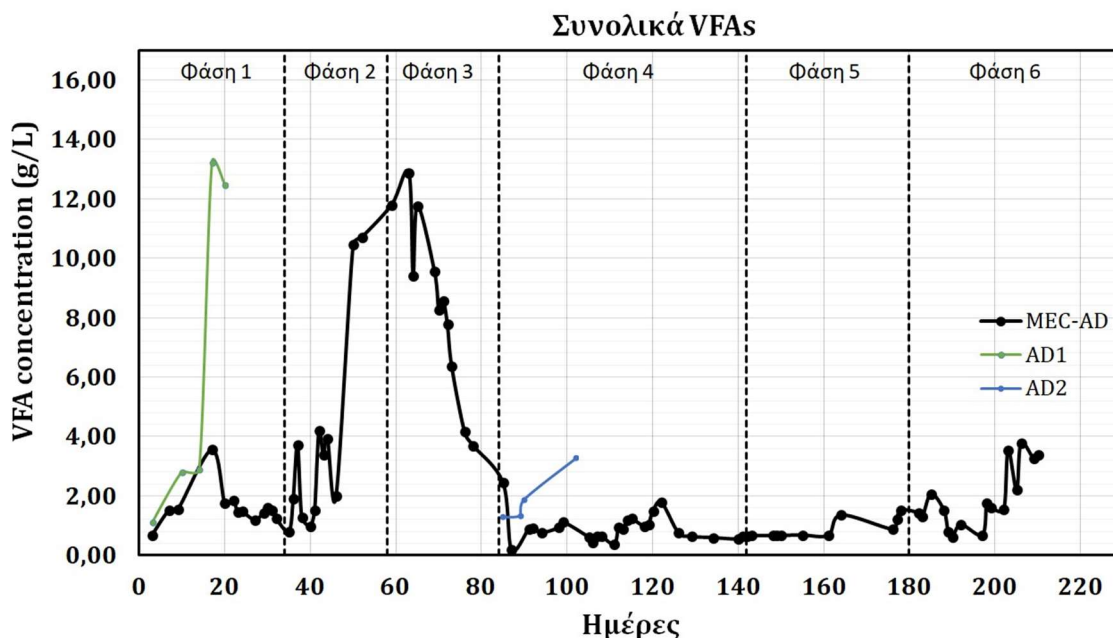
Από τους πίνακες 8 και 9 φαίνεται ότι στη φάση 4 η ποσοστιαία απομάκρυνση διαλυτού και ολικό χημικά απαιτούμενου οξυγόνου είναι 95,9% και 84,1% αντίστοιχα. Στη φάση 5 οι απομακρύνσεις είναι 97,9% και 77,9%. Φαίνεται λοιπόν, ότι σε υψηλότερα δυναμικά τα πρώτα στάδια της διάσπασης της οργανικής ύλης ευνοούνται, ενώ ο ρυθμός κατανάλωσης του διαλυτού COD μειώνεται.

4.2.5 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα παράγονται κατά την αποδόμηση του οργανικού φορτίου και σε αυτά οφείλεται ένα μεγάλο μέρος του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου. Η συσσώρευση VFAs δρα παρεμποδιστικά στην μεθανογένεση, οπότε η διατήρησή τους σε χαμηλά επίπεδα είναι καίριας σημασίας για τη λειτουργία του συστήματος. Τα κύρια πτητικά λιπαρά οξέα που ανιχνεύονται είναι το οξικό και το προπιονικό (Διάγραμμα 9).



Διάγραμμα 9. Η συγκέντρωση VFAs στον αντιδραστήρα MEC-AD



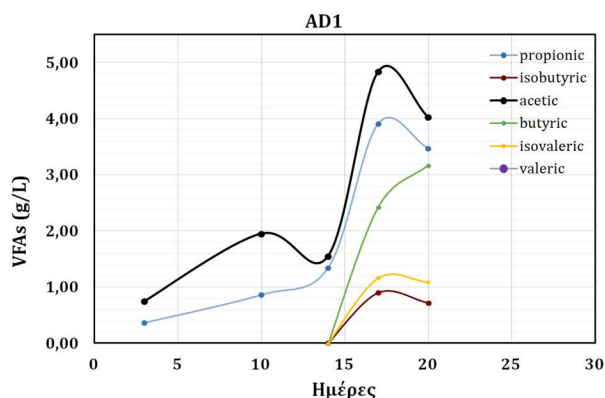
Διάγραμμα 10. Η συγκέντρωση των συνολικών VFAs στους αντιδραστήρες

Στην 1^η φάση η συγκέντρωση των VFAs βρίσκεται σε χαμηλό επίπεδο κοντά στα 1,6 g / L ενώ ανιχνεύονται οξικό, προπιονικό και ισοβαλερικό οξύ. Με την εκκίνηση της 2^{ης} φάσης (μείωση HRT σε 32 μέρες), παρατηρείται άμεση αύξηση των VFAs καθώς και ανίχνευση βουτυρικού, ισοβουτυρικού και ισοβαλερικού οξέος.

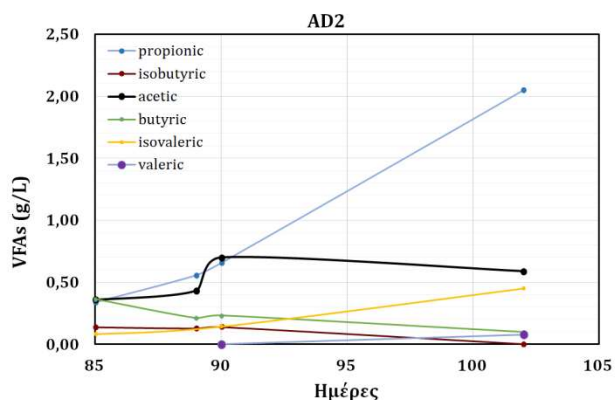
Κατά την τρίτη φάση (διαλείποντος έργου) η μείωση της συγκέντρωσης σε VFAs ξεκινάει την ημέρα 64. Συγκρίνοντας με το Διάγραμμα 7, παρατηρείται ότι η μείωση του διαλυτού COD ξεκινάει την ημέρα 59. Παρατηρείται χρονοκαυστέρηση 5 ημερών στη μείωση των πτητικών λιπαρών οξέων σε σχέση με το sCOD. Πιθανή εξήγηση είναι ότι σε αυτό το διάστημα όπου έχει συμβεί μεγάλη συσσώρευση οργανικού φορτίου, οξειδώνονται με προτεραιότητα μικρότερα μόρια, και στη συνέχεια ξεκινάει η ταχεία κατανάλωση των πτητικών λιπαρών οξέων.

Την ημέρα 87 η συγκέντρωση βρίσκει ολικό ελάχιστο στα 0,19 g VFAs / L. Έπειτα, στις φάσεις 4 και 5 η συγκέντρωση παραμένει σταθερή σε χαμηλές τιμές, με μέσο όρο 0,89 και 0,87 g/L αντίστοιχα.

Στη φάση 6 παρατηρούνται διακυμάνσεις, που συνολικά υποδεικνύουν αύξηση των VFAs, ιδιαίτερα του οξικού και του προπιονικού οξέος. Αυτή η αύξηση οφείλεται στην αύξηση της τροφοδοσίας. Το αυξημένο OLR συνεπάγεται αύξηση του διαλυτού COD και επομένως αύξηση των VFAs.



Διάγραμμα 11. Η συγκέντρωση VFAs στον αντιδραστήρα AD1



Διάγραμμα 12. Η συγκέντρωση VFAs στον αντιδραστήρα AD2

Οι αντιδραστήρες AD1 και AD2 παρουσιάζουν σταθερή αύξηση VFAs. Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση βρίσκονται το οξικό και το προπιονικό οξύ.

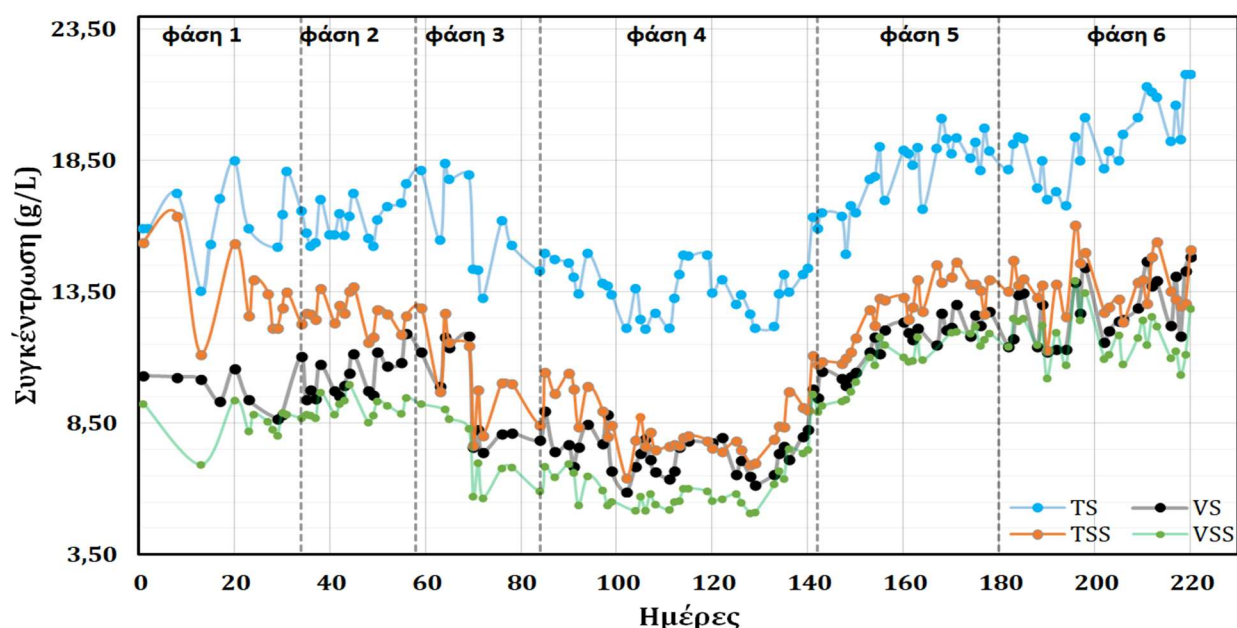
Πίνακας 10. Συγκέντρωση ολικών VFAs στον αντιδραστήρα MEC-AD

Φάση λειτουργίας	M.O. MEC-AD
1	1,60
2	3,74
3	8,57
4	0,90
5	0,88
6	1,91

4.2.6 Συγκέντρωση στερεών

Η τιμή των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) αποτελεί ένδειξη της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών και των αδρανών στερεών του αντιδραστήρα. Η τιμή των πηκτικών αιωρούμενων στερεών (VSS) αποτελεί μία πιο αντιπροσωπευτική εκτίμηση της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών. Επίσης, η τιμή των πηκτικών στερεών (VS) αντιπροσωπεύει τα οργανικά στερεά του δείγματος. Σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης, είναι συνιστώμενο να ισχύει ότι η συγκέντρωση των TSS είναι μεγαλύτερη από αυτήν των VS, για την ομαλή λειτουργία του,

MEC-AD



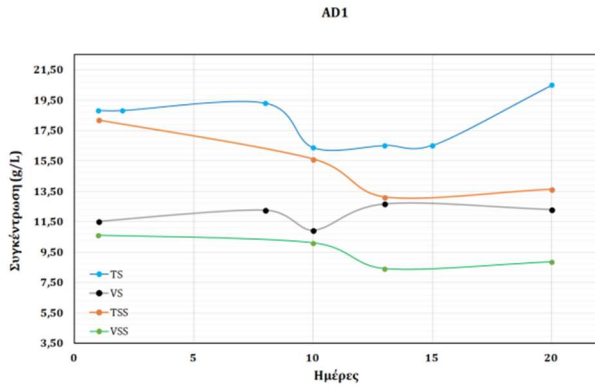
Διάγραμμα 13. Η συγκέντρωση στερεών (TS, VS, TSS, VSS) στη διάταξη της ηλεκτροζύμωσης

Από το Διάγραμμα 13 φαίνεται ότι κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα στην πρώτη φάση υπάρχει μείωση των TSS και αύξηση των TS. Η τάση αυτή γίνεται εντονότερη με στην 2^η φάση λειτουργίας, όπου την ημέρα 55 τελικά τα TSS φτάνουν σε τιμή χαμηλότερη από τα VS. Αυτό εξακολουθεί να συμβαίνει μέχρι την ημέρα 76 όπου είναι φανερό ότι το μικροβίωμα του αντιδραστήρα έχει αναπληρωθεί. Σημειώνεται πως η ανάπτυξη των μικροοργανισμών διαρκεί κάποιες ημέρες, και γι αυτό το λόγο η ανάκαμψη γίνεται στα μέσα της τρίτης φάσης λειτουργίας. Παράλληλα στην Τρίτη φάση παρατηρείται μείωση των ολικών στερεών (TS) που ενδεχομένως να οφείλεται στην αποδόμησή τους. Στην τέταρτη φάση τα TSS είναι αρχικά περισσότερα από τα VS, ωστόσο με την πάροδο των ημερών οι συγκεντρώσεις φτάνουν σε πολύ κοντινές τιμές. Ο αντιδραστήρας σε αυτή την περίοδο λειτουργούσε με καλή αποτελεσματικότητα, επομένως το γεγονός αυτό δεν προκάλεσε προβληματισμούς.

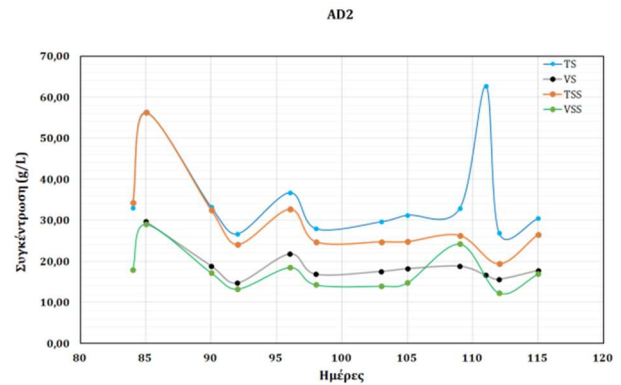
Στην 5^η φάση με μείωση του δυναμικού στα 1 Volt παρατηρήθηκε αρχικά μεγάλη κλίση στη συγκέντρωση των στερεών η οποία από την ημέρα 163 και έπειτα τείνει να μηδενιστεί. Σε αυτό το διάστημα ισχύει ότι $TSS > VS$. Η μείωση της εφαρμοσμένης τάσης πιθανόν να μειώνει τον ρυθμό υδρόλυσης, με αποτέλεσμα να παραμένει υψηλότερη η περιεκτικότητα στερεών στον αντιδραστήρα.

Την ημέρα 211 και έπειτα, παρατηρείται ανοδική τάση στη συγκέντρωση ολικών στερεών (TS). Επίσης από την ημέρα 216 τα TSS έχουν μικρότερη συγκέντρωση από τα VS. Λαμβάνοντας υπόψη την ανοδική τάση του COD τις αντίστοιχες ημέρες (Διαγράμματα 7 και 8) εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο αντιδραστήρας βρίσκεται σε μεταβατική κατάσταση μέχρι την ημέρα 220 όπου σταμάτησαν τα πειράματα.

Συνολικά, παρατηρείται ότι ο αντιδραστήρας μπορεί να λειτουργήσει σε διάφορες συγκεντρώσεις στερεών και ικανός να προσαρμοστεί αποτελεσματικά σε μεταβολές των συνθηκών λειτουργίας.



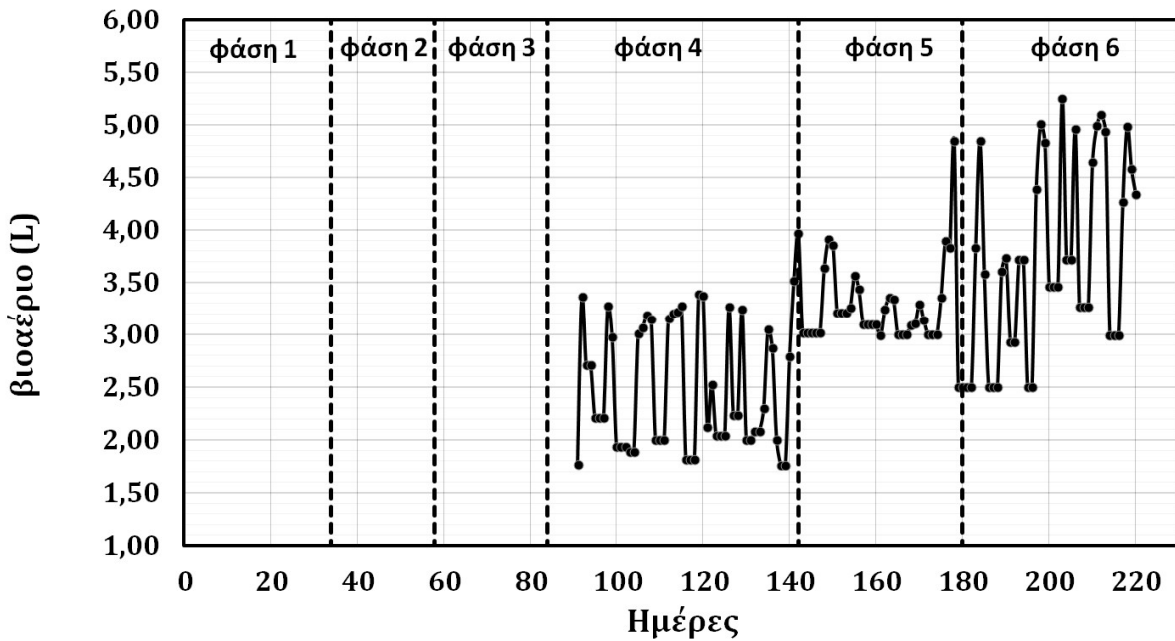
Διάγραμμα 14. Η συγκέντρωση στερεών στη διάταξη AD1



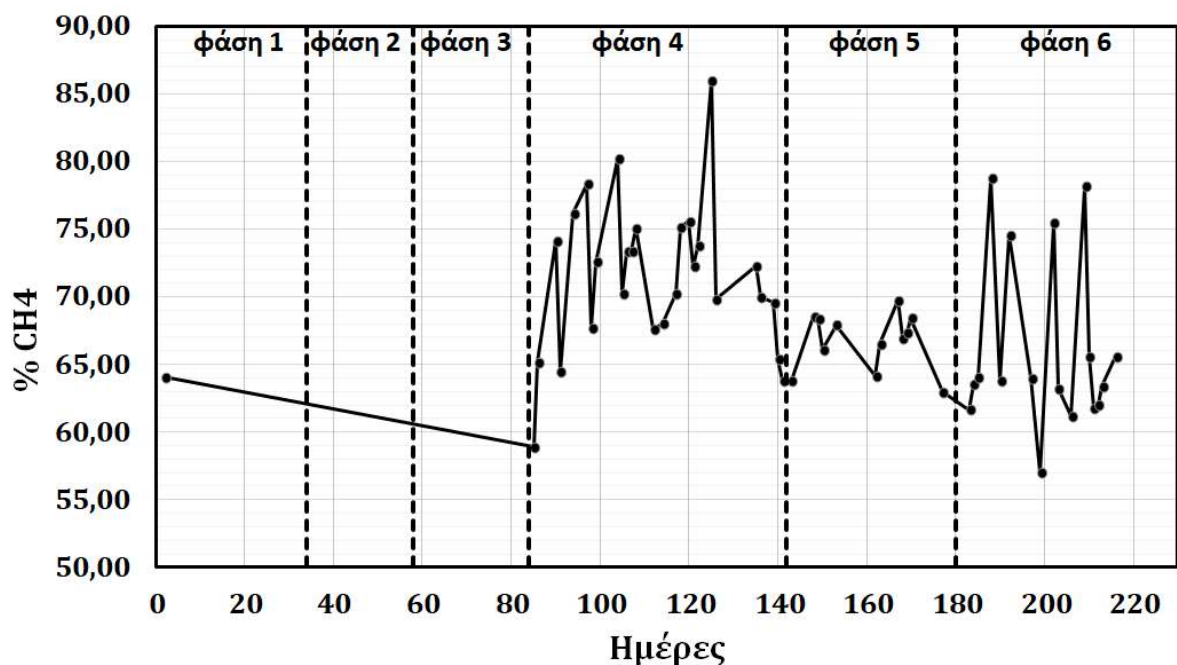
Διάγραμμα 15. Η συγκέντρωση στερεών στη διάταξη AD2

4.2.7 Βιοαέριο

Λόγω προκλήσεων που αντιμετωπίστηκαν με το σφράγισμα των αέριων διαρροών στους αντιδραστήρες, δεν ήταν δυνατή η μέτρηση βιοαερίου στους αντιδραστήρες AD1 και AD2, ενώ η μέτρηση ποσότητας βιοαερίου του MEC-AD ξεκίνησε την ημέρα 91.



Διάγραμμα 16. Ποσότητα παραγόμενου βιοαερίου στο σύστημα MEC-AD



Διάγραμμα 17.Περιεκτικότητα του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο.

Στη φάση 4 το μετρούμενο βιοαέριο μετά από μία περίοδο προσαρμογής, παρουσιάζει σταθερή πορεία μετά με μεγάλες διακυμάνσεις, γύρω από τη μέση τιμή 2,51 L/day. Η περιεκτικότητα σε μεθάνιο κυμαίνεται κατά κύριο λόγο μεταξύ 67,5% και 80%. Στη φάση 5 η μείωση του ηλεκτρικού δυναμικού από 2 V σε 1 V φαίνεται να επιδρά άμεσα στο βιοαέριο. Η παραγόμενη ποσότητα αυξάνεται κατά 29,8% ενώ η περιεκτικότητα σε μεθάνιο μειώνεται κατά 4,7%. Συνολικά, το παραγόμενο μεθάνιο αυξάνεται στην 5^η φάση.

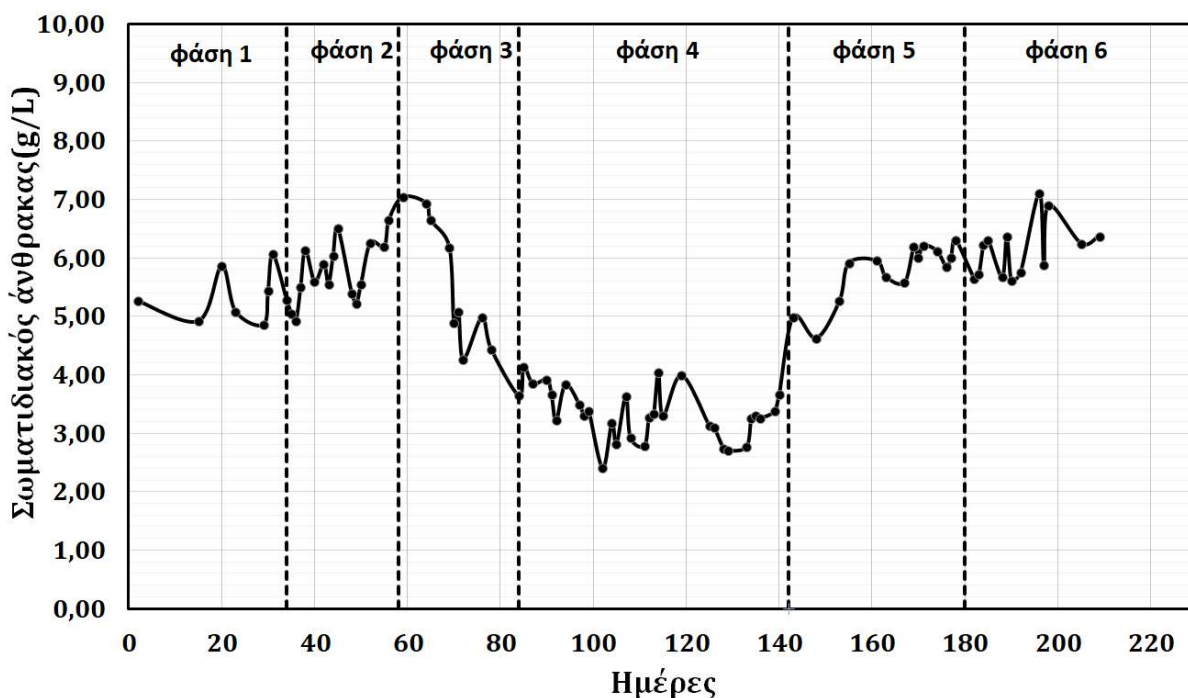
Η λειτουργία του συστήματος με εφαρμογή δυναμικού μεγαλύτερη του 1 V προκαλεί παράπλευρες αντιδράσεις, με αποτέλεσμα να μειώνεται η παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου. Μία από αυτές είναι η διάσπαση του νερού σε O₂ και H₂. Είναι πιθανό το επιπλέον H₂ που παράγεται στη φάση 4 να προκαλεί βελτίωση στην ποιότητα του βιοαερίου.

Από την ημέρα 181 και έπειτα, φαίνονται οι μεταβολές που προκάλεσε η μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής. Παρατηρείται αύξηση της παραγόμενης ποσότητας βιοαερίου και το μέσο περιεχόμενο σε μεθάνιο παρέμεινε σχεδόν ίδιο (Πίνακας 11). Η μέση παραγόμενη ποσότητα αυξάνεται διότι μεγαλύτερη ποσότητα οργανικής ύλης εισέρχεται στον αντιδραστήρα και άρα μεγαλύτερη ποσότητα οξειδώνεται προς αέρια προϊόντα. Επιπλέον φαίνονται μεγάλες αυξομειώσεις και στα δύο διαγράμματα.

Πίνακας 11. Παραγόμενη ποσότητα και περιεκτικότητα μεθανίου στο σύστημα MEC-AD

Φάση λειτουργίας	Μέσο ποσοστό παραγόμενου μεθανίου(%)	Μέση ποσότητα παραγόμενου μεθανίου (L)
1	-	-
2	-	-
3	-	-
4	71,46	2,51
5	66,73	3,26
6	66,11	3,70

4.2.8 Σωματιδιακός Άνθρακας



Διάγραμμα 18. Περιεκτικότητα του αντιδραστήρα MEC-AD σε σωματιδιακό άνθρακα

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 18, η μέση τιμή του σωματιδιακού άνθρακα κατά την 1η φάση λειτουργίας, με ανεπεξέργαστο ορό τυρογάλακτος ως τροφοδοσία, ήταν 5.3 g C / L. Η αύξηση του ρυθμού τροφοδοσίας κατά την 2η φάση λειτουργίας (μείωση HRT από 45 ημέρες σε 32, αντίστοιχα) οδήγησε σε αύξηση του σωματιδιακού άνθρακα στα 7 g C / L, με ρυθμό συσσώρευσης 0,07 g C/d . Κατά την 3η φάση λειτουργίας, όπου ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε συνθήκες διαλείποντος έργου, σημειώθηκε μείωση του σωματιδιακού άνθρακα μέχρι και στα 3,6 g C / L, οδηγώντας σε ρυθμό κατανάλωσης 0.13 g C / d. Στην συνέχεια, ο αντιδραστήρας λειτούργησε κατά την 4^η φάση λειτουργίας με επεξεργασμένο ορό τυρογάλακτος, υδραυλικό

χρόνο παραμονής 32 ημερών και ασκούμενο δυναμικό 2 V, οδηγώντας σε μέση τιμή σωματιδιακού άνθρακα στα 3.3 gC / L, η οποία διατηρήθηκε σχετικά σταθερή καθόλη την διάρκεια της 4ης φάσης. Παρόλα αυτά, η μείωση του εφαρμοζόμενου δυναμικού στο 1 V κατά την 5η φάση λειτουργίας, οδήγησε σε μια απότομη άνοδο της συγκέντρωσης σωματιδιακού άνθρακα στα 5 gC / L (ημέρα 142) και στη συνέχεια εμφανίστηκε μικρή ανοδική πορεία μέχρι και τα 6 gC / L κατά την ολοκλήρωση της 5ης φάσης. Η μέση συγκέντρωση σωματιδιακού άνθρακα κατά την φάση 5 ήταν 5.6 g C / L. Τέλος, περαιτέρω μείωση του HRT σε 20 ημέρες, με σταθερή επιβολή δυναμικού 1 V, κατά την 6η φάση λειτουργίας, οδήγησε σε μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης σωματιδιακού άνθρακα από τα 6 gC / L στα 6.2 gC / L.

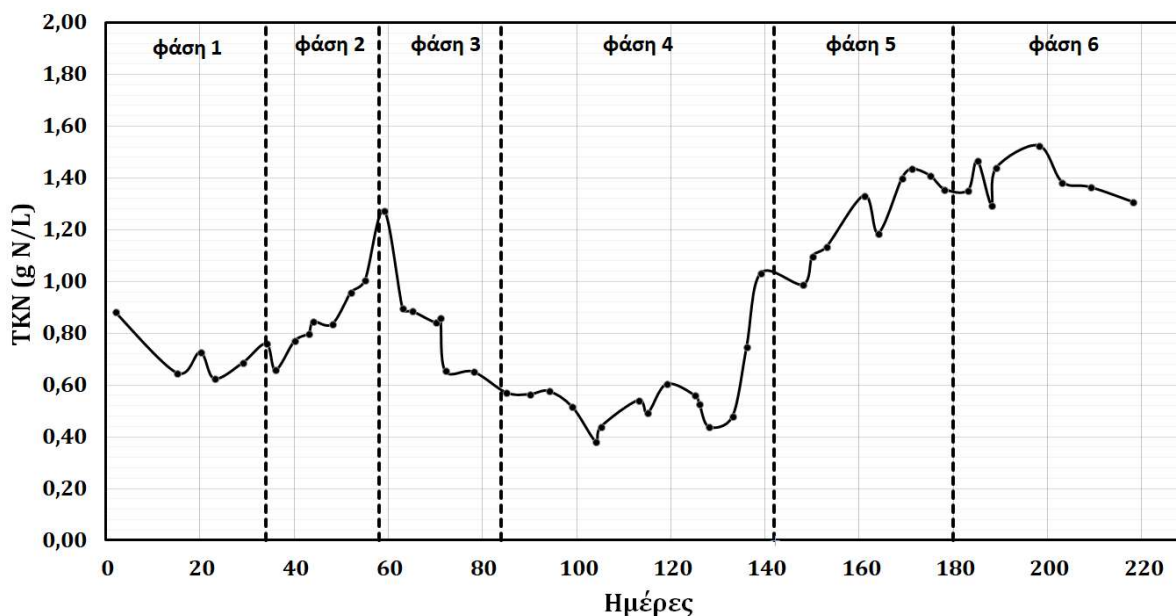
Η μέγιστη τιμή σωματιδιακού άνθρακα παρουσιάζεται την μέρα 59 στα 7 gC / L, μία μέρα μετά το τέλος της 2η φάσης λειτουργίας (HRT 32 d, ασκούμενο δυναμικό 1 V, τροφοδοσία ανεπεξέργαστου ορού τυρογάλακτος). Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι ο αντιδραστήρας MEC-AD αποσταθεροποιείται σε συγκεντρώσεις σωματιδιακού άνθρακα ~7 gC / L. Επιπλέον, συγκρίνοντας την 2^η φάση με την 5^η φάση λειτουργίας (HRT 32 μέρες, ασκούμενο δυναμικό 1 V, προεπεξεργασμένος ορός τυρογάλακτος), παρατηρείται ότι η προεπεξεργασία του τυρογάλακτος επιτρέπει την ομαλή λειτουργία του αντιδραστήρα, η οποία οδήγησε μεν σε μικρή συσσώρευση ως και τα 6 g C / L, αλλά η συγκέντρωση ύστερα σταθεροποιήθηκε και δεν εμφάνισε ανοδική πορεία αντίστοιχη με αυτή της 2ης φάσης (Διάγραμμα 18), αποκλίνοντας από το όριο των ~7 g C / L. Επιπρόσθετα, κατά την 6η φάση λειτουργίας (HRT 20 ημέρες, ασκούμενο δυναμικό 1 V, προεπεξεργασμένος ορός τυρογάλακτος), η μέση τιμή σωματιδιακού άνθρακα υπολογίζεται στα 6.2 g C / L, αποκλίνοντας επίσης από το όριο της 2ης φάσης. Συμπεραίνεται ότι ο αντιδραστήρας MEC-AD έχει την ικανότητα να λειτουργήσει μέχρι και σε OLR 3,3 g COD/day με προεπεξεργασμένο ορό τυρογάλακτος και εφαρμογή δυναμικού 1 V.

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις σωματιδιακού άνθρακα (Διάγραμμα 18) με αυτές του tCOD (Διάγραμμα 8), παρατηρείται αρκετά ικανοποιητική σύνδεση, τόσο στις συγκεντρώσεις που προκύπτουν καθόλες τις φάσεις λειτουργίας, όσο και στην απόκριση του αντιδραστήρα MEC-AD που προκαλούν οι μεταβολές στις λειτουργικές παραμέτρους (HRT, εφαρμοζόμενο δυναμικό).

Πίνακας 12. Μέση συγκέντρωση και ποσοστιαία κατανάλωση του MEC-AD σε σωματιδιακό άνθρακα

Φάση λειτουργίας	Μ.Ο. MEC-AD	% κατανάλωση Σωματιδιακού άνθρακα
1	5,36	88,3
2	5,73	87,4
3	5,42	-
4	3,34	92,7
5	5,66	87,2
6	6,26	86,5

4.2.9 Σωματιδιακό άζωτο (TKN)



Διάγραμμα 19. Συγκέντρωση του αντιδραστήρα MEC-AD σε σωματιδιακό άζωτο

Η μέτρηση αζώτου κατά Kjeldahl αποτελεί ένδειξη του σωματιδιακού αζώτου στην εκροή του αντιδραστήρα. Συνολικά, παρατηρείται ότι η πορεία του σωματιδιακού αζώτου είναι ποιοτικά όμοια με αυτή του σωματιδιακού άνθρακα.

Στη φάση 1 σημειώνεται μικρή πτώση (Διάγραμμα 19), με μέση τιμή τα 0,72 g / L. Η μείωση του HRT στις 32 μέρες στη φάση 2 προκάλεσε απότομη αύξηση έως τα 1,27 g / L τη μέρα 59. Στην 3^η φάση όπου ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε συνθήκες διαλείποντος έργου,σημειώνεται πτώση του σωματιδιακού αζώτου έως τα 0,57 g / L. Με την 4^η φάση λειτουργείας,η συγκέντρωση διατηρείται σε χαμηλές τιμές,κατά κύριο λόγο κάτω των 0,6 g / L. Με την μείωση του δυναμικού στο 1 Volt (φάση 5) η συγκέντρωση του σωματιδιακού αζώτου αυξάνεται απότομα και γρήγορα σταθεροποιείται κοντά στα 1,2 g / L. Τέλος, στην 6^η φάση, η μείωση του HRT στις 20 ημέρες φάνηκε να προκαλεί αύξηση στο σωματιδιακό άζωτο (Πίνακας 14).

Η μέγιστη τιμή σημειώνεται την ημέρα 198 στα 1,53 g / L. Φαίνεται πως το σύστημα είναι ικανό να λειτουργήσει αποτελεσματικά με υψηλότερη τιμή από αυτή που μετρήθηκε την ημέρα 59.Επομένως μπορεί να θεωρηθεί ότι στη φάση λειτουργίας 2 το σωματιδιακό άζωτο δεν αποτέλεσε παράγοντα που αναστέλει τη λειτουργία του αντιδραστήρα. Συγκρίνοντας τις φάσεις 4 και 5 είναι φανερό ότι η μείωση του εφαρμοσμένου δυναμικού στη φάση 5 προκάλεσε σημαντική αύξηση στο σωματιδιακό άζωτο αφού η μέση τιμή από 0,56 έφτασε στα 1,23 g / L. Επίσης προκάλεσε σημαντική μείωση στην ποσοστιαία κατανάλωση από 85,9% στη φάση 4 σε μόλις 68,6 στη φάση 5 (Πίνακας 14).

Συμπερασματικά, ο αντιδραστήρας φαίνεται να ήταν ικανός να διαχειριστεί το σωματιδιακό άζωτο σε όλες τις φάσεις λειτουργίας, με μικρότερη αποδοτικότητα στην κατανάλωσή του στη φάση 6 (HRT 20 μέρες, προεπεξεργασμένος ορός τυρογάλακτος, 1 Volt). Αξιοσημείωτη παρατήρηση είναι ότι το εφαρμοσμένο δυναμικό έχει μεγάλη επίδραση στη συγκέντρωση του σωματιδιακού αζώτου.

Πίνακας 13. Περικτικότητα και ποσοστιαία κατανάλωση του MEC-AD σε άζωτο κατά Kjeldahl

Φάση λειτουργίας	M.O. MEC-AD	% κατανάλωση TKN
1	0,72	82,0
2	0,83	79,3
3	0,87	-
4	0,56	85,9
5	1,23	68,6
6	1,39	65,7

5 Επίδραση παραμέτρων

Τα πειραματικά αποτελέσματα συγκλίνουν στο ότι η διάταξη της ηλεκτροζύμωσης (MEC-AD) ήταν επιτυχής στη διαχείριση ορού τυρογάλακτος. Ιδιαίτερα με απλή και χαμηλού κόστους προεπεξεργασία, το σύστημα MEC-AD φαίνεται να παρουσιάζει μεγάλη αποτελεσματικότητα και να είναι ικανό να φτάσει σε χαμηλούς χρόνους παραμονής, ενώ η απλή αναερόβια χώνευση είναι ανίκανη να διαχειριστεί το απόβλητο.

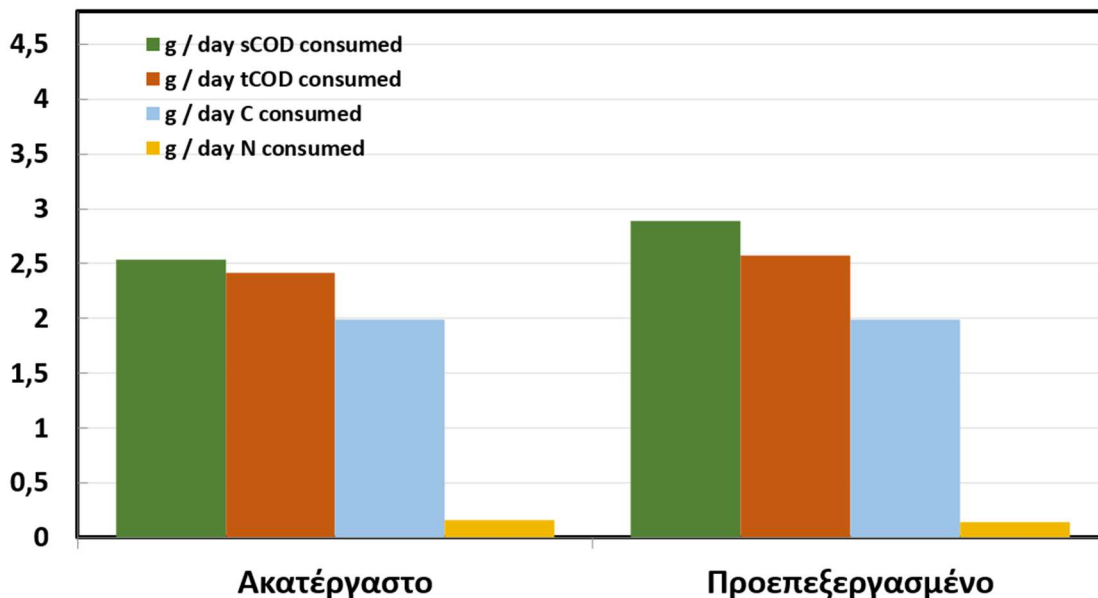
Μετά την επιτυχή επεξεργασία του ακατέργαστου ορού τυρογάλακτος σε HRT 46 ημερών με εφαρμογή τάσης 1 V ακολούθησαν κύκλοι πειραμάτων με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης ορισμένων παραμέτρων (Προεπεξεργασία αποβλήτου, HRT, Εφαρμοσμένο δυναμικό) στο σύστημα της ηλεκτροζύμωσης.

5.1 Προεπεξεργασία

Πίνακας 14. Σύγκριση παραμέτρων του αντιδραστήρα MEC-AD με προεπεξεργασμένη και ακατέργαστη τροφοδοσία ορού τυρογάλακτος αντίστοιχα. Το δυναμικό είναι 1 V, και το OLR 2 και στις δύο περιπτώσεις. (Σύγκριση φάσεων 2 και 5).

Φάση Λειτουργίας	OLR(g COD/ L / μέρα	Εφαρ- μοσμένο Δυναμικό (V)	%απομά- κρυνση sCOD	%απομάκ- ρυνση tCOD	g sCOD καταναλ. /μέρα	g tCOD καταναλ./ μέρα	g C καταναλ./ μέρα	g N καταναλ./ μέρα
2	2	1	86,1	73,1	2,54	2,41	2,00	0,16
5	2	1	97,9	77,9	2,89	2,57	2,00	0,14

Μεταξύ των 2 φάσεων παρατηρείται ότι η επεξεργασία του αποβλήτου βελτιώνει συνολικά την αποδοτικότητα της κατανάλωσης οργανικού φορτίου (Διάγραμμα 20). Η απομάκρυνση σωματιδιακού άνθρακα και αζώτου φαίνεται να μην επηρεάζεται σημαντικά, ωστόσο επιτυγχάνονται μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης sCOD (97,9 έναντι 86,1%), tCOD (77,9 έναντι 73,1%) (Πίνακας 14). Τα πειράματα έδειξαν ότι οι διαφορές αυτές δεν επηρεάζουν μόνο την αποδοτικότητα της διεργασίας, αλλά παίζουν σημαντικό ρόλο και στη λειτουργικότητα του αντιδραστήρα. Το σύστημα κατά τη λειτουργία με ακατέργαστο τυρόγαλο παρουσίασε σημαντική συσσώρευση σε sCOD, tCOD, VFAs και χαμηλή αλκαλικότητα (Διαγράμματα 7, 8, 10, 5 αντίστοιχα). Μάλιστα η συσσώρευση αυτή ήταν αρκετά μεγάλη ώστε να προκληθεί πτώση του pH και να παρεμποδιστεί σημαντικά η πρόοδος της αναερόβιας χώνευσης. Κατά τη λειτουργία με προεπεξεργασμένο τυρόγαλο, οι τιμές sCOD, tCOD και VFAs παρέμειναν σε χαμηλά επίπεδα, το pH (Διάγραμμα 4) ήταν υψηλό και το σύστημα παρέμεινε σταθερό. Επιπλέον, ενώ οι συγκεντρώσεις σωματιδιακού C και N σημείωσαν αύξηση και στις δύο περιπτώσεις, η προεπεξεργασία του αποβλήτου κατέστησε το σύστημα ικανό να προσαρμοστεί και τελικά να φτάσει σε σταθερή κατάσταση λειτουργίας.



Διάγραμμα 20. Σύγκριση των παραμέτρων COD, C και N σε ακατέργαστο και προεπεξεργασμένο ορό τυρογάλακτος αντίστοιχα, υπό σταθερό OLR και εφαρμοσμένο δυναμικό 1 V (Φάσεις 2 και 5).

5.2 Επίδραση OLR

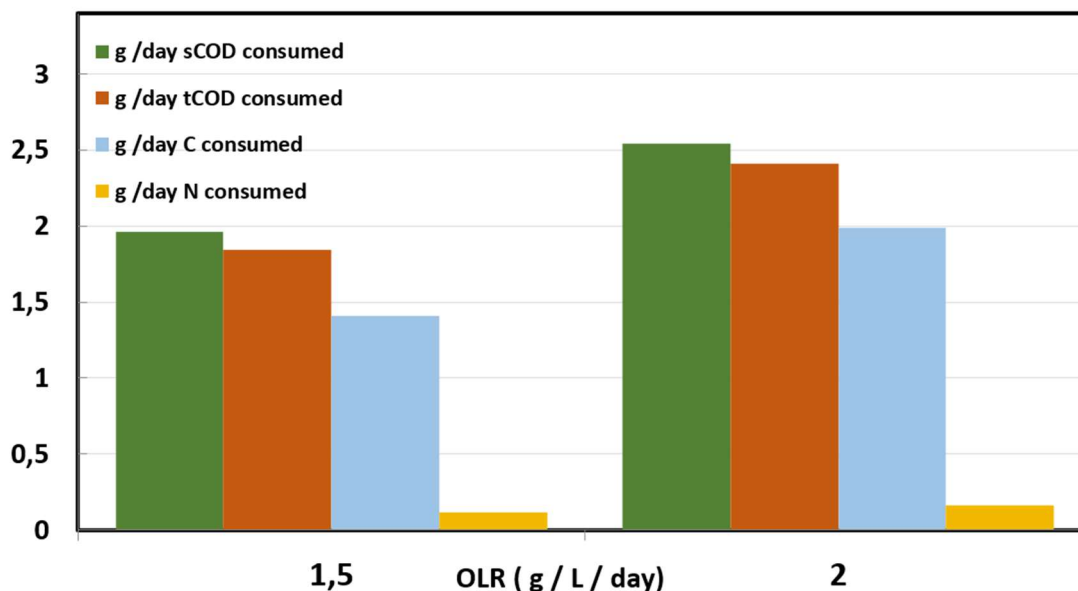
Πίνακας 15. Σύγκριση παραμέτρων του αντιδραστήρα MEC-AD με OLR 1,5 και 2, με τροφοδοσία ακατέργαστου ορού τυρογάλακτος και δυναμικό 1 V (Σύγκριση φάσεων 1 και 2).

Φάση	OLR(g COD/L / μέρα)	Εφαρμοσμένο Δυναμικό (V)	%απομάκρυνση sCOD	%απομάκρυνση tCOD	g sCOD καταναλ./μέρα	g tCOD καταναλ./μέρα	g C καταναλ./μέρα	g N καταναλ./μέρα
1	1,5	1	95,1	79,7	1,96	1,84	1,41	0,12
2	2	1	86,1	73,1	2,54	2,41	2	0,16

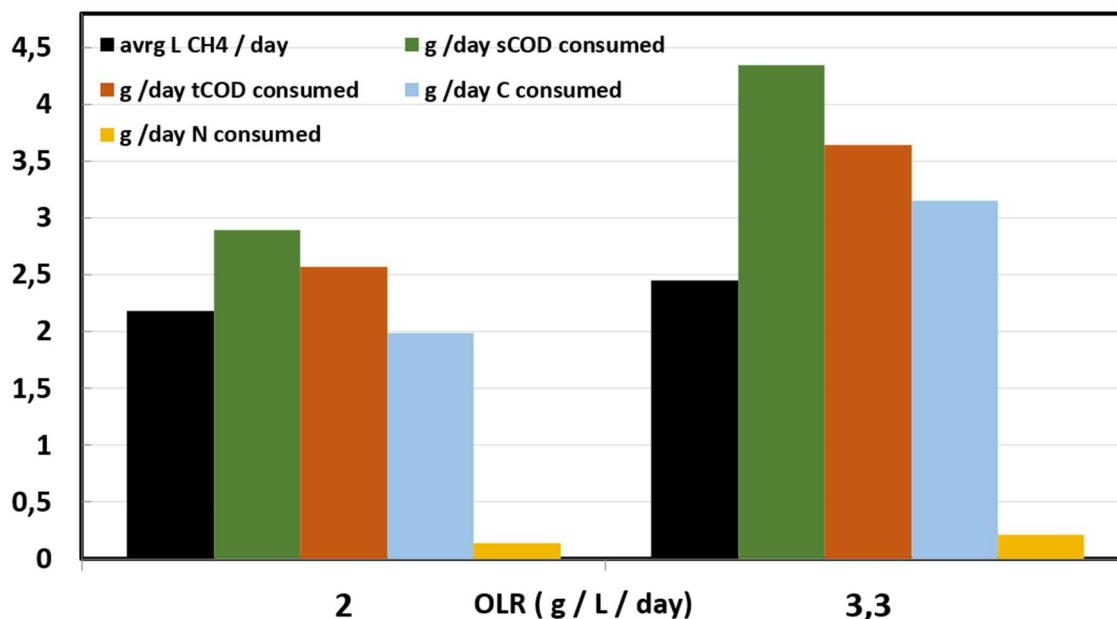
Για τη μελέτη της επίδρασης του OLR σε ανεπεξεργαστο ορό τυρογάλακτος συγκρίνονται οι φάσεις λειτουργίας 1 και 2 (Διάγραμμα 21). Στη φάση 1 ο αντιδραστήρας λειτούργησε αποτελεσματικά και έφτασε γρήγορα σε σταθερή κατάσταση, σημειώνοντας υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης. Συγκεκριμένα η απομάκρυνση sCOD και tCOD ήταν 1,96 και 1,84 g / μέρα ενώ η απομάκρυνση σωματιδιακού άνθρακα και αζώτου ήταν 1,41 και 0,12 g / μέρα (Πίνακας 15). Μετά την επιτυχημένη λειτουργία σε OLR 1,5 g COD / L / μέρα, ξεκίνησε η φάση 2 με σκοπό να μειωθεί ο χρόνος παραμονής του αποβλήτου στο βιοαντιδραστήρα.

Φαίνεται ότι ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε πιο έντονους ρυθμούς κατά τη φάση 2, καταναλώνοντας μεγαλύτερη ποσότητα οργανικού φορτίου, sCOD, tCOD και συνολικά άνθρακα και αζώτου, όμως σε χαμηλότερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις (Πίνακας 15). Ειδικότερα, η απομάκρυνση sCOD και tCOD ήταν 2,54 και 2,41 g / μέρα ενώ η απομάκρυνση σωματιδιακού άνθρακα και αζώτου ήταν 1,41 και 0,12 g / μέρα αντίστοιχα. Η συσσώρευση

οργανικού φορτίου που παρατηρήθηκε κατά τη φάση 2, προκάλεσε σημαντική αύξηση των VFAs, πτώση του pH τελικά φάνηκε ότι το σύστημα δεν κατάφερε να φτάσει σε σταθερή κατάσταση λειτουργίας σε αυτό το OLR.



Διάγραμμα 21. Σύγκριση των παραμέτρων COD, C και N με τροφοδοσία 1,5 και 2 g COD / L / μέρα, σε ακατέργαστο ορό τυρογάλακτος και δυναμικό 1 V (Φάσεις 1 και 2).



Διάγραμμα 22. Σύγκριση των παραμέτρων CH₄, COD, C και N με τροφοδοσία 1,5 και 2 g COD / L / μέρα, σε προεπεξεργασμένο ορό τυρογάλακτος και δυναμικό 1 V (Φάσεις 5 και 6).

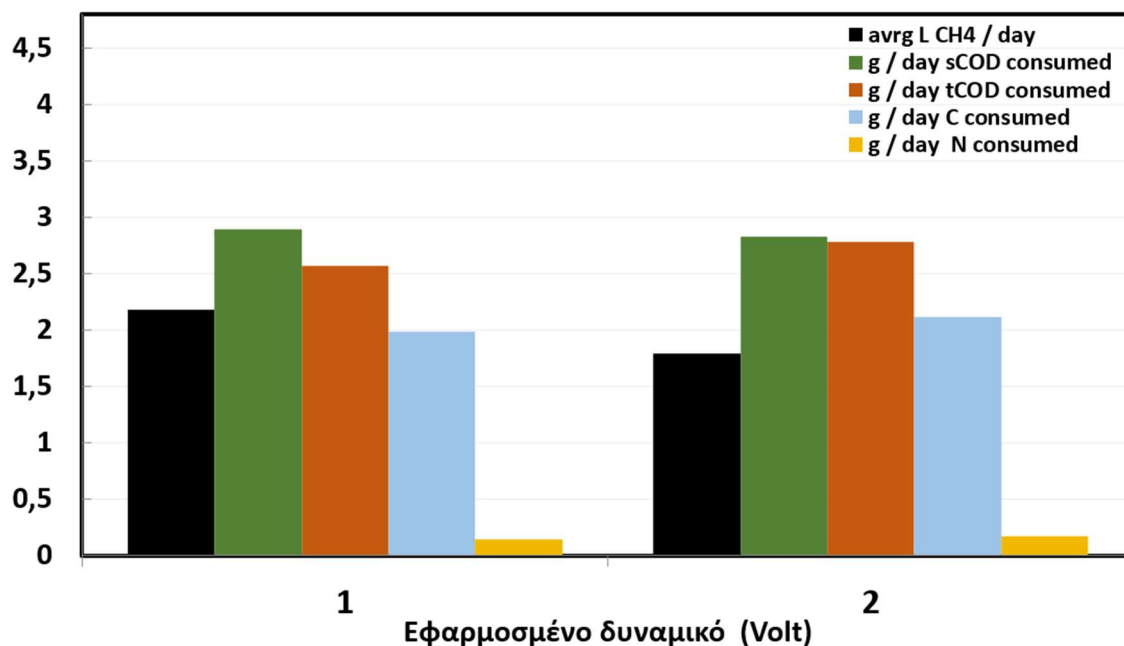
Για τη μελέτη της επίδρασης του OLR σε προεπεξεργασμένο ορό τυρογάλακτος, συγκρίνονται οι φάσεις 5 και 6. Με αύξηση του OLR στα 3,3 g COD/ L / μέρα σημειώνεται σημαντική αύξηση στην κατανάλωση COD, σωματιδιακού άνθρακα και αζώτου, καθώς και στην παραγωγή μεθανίου (Διάγραμμα 22). Η κατανάλωση sCOD από 2,89 g / μέρα ανέβηκε στα 4,35 g/ μέρα, η κατανάλωση tCOD από 2,57 g/ μέρα έφτασε στα 3,64 g/ μέρα, η κατανάλωση C από 1,99 g/ μέρα έφτασε στα 3,15 g/ μέρα και η κατανάλωση N εμφάνισε άνοδο από 0,14 g/ μέρα σε 0,21 g/ μέρα (Πίνακας 16). Η παραγωγή μεθανίου επίσης παρουσίασε αύξηση από τα 2,18 L / μέρα στα 2,45 L / μέρα. Η αύξηση στο OLR ωθεί το σύστημα σε εντατικότερη λειτουργία με αποτέλεσμα να μειώνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης οργανικής ύλης, ωστόσο το σύστημα φαίνεται να είναι ικανό να διαχειριστεί με αποτελεσματικότητα τη μεταβολή, επιτυγχάνοντας υψηλές τιμές απομάκρυνσης οργανικής ύλης. Συνολικά, παρατηρείται ότι η προεπεξεργασία του ορού τυρογάλακτος βελτίωσε σημαντικά την απόκριση και τη λειτουργικότητα του συστήματος κατά αύξηση του OLR.

Πίνακας 16. Σύγκριση παραμέτρων του αντιδραστήρα MEC-AD σε OLR 2 και 3,3, με τροφοδοσία επεξεργασμένου ορού τυρογάλακτος και δυναμικό 1 V (Σύγκριση φάσεων 5 και 6).

Φάση Λειτουργίας	OLR(g COD/ L / μέρα)	Εφαρ-μοσμένο Δυναμικό (V)	%απομάκρυνση sCOD	%απομάκρυνση tCOD
5	2	1	97,9	77,9
6	3,3	1	92,1	68,9

M.O. CH ₄ (L / μέρα)	g sCOD καταναλ./μέρα	g tCOD καταναλ./μέρα	g C καταναλ./μέρα	g N καταναλ./μέρα
2,18	2,89	2,57	1,99	0,14
2,45	4,35	3,64	3,15	0,21

5.3 Επίδραση δυναμικού



Διάγραμμα 23. Σύγκριση των παραμέτρων CH₄, COD, C και N με εφαρμοσμένο δυναμικό 1 και 2 V αντίστοιχα, με τροφοδοσία προεπεξεργασμένου ορό τυρογάλακτος και OLR 2 (Φάσεις 4 και 5).

Εξετάζοντας τις φάσεις 4 και 5, φαίνεται ότι με τη μείωση του δυναμικού από 2 V σε 1 V σημειώθηκε μείωση στην κατανάλωση tCOD (από 2,78 g/ μέρα σε 2,57 g/ μέρα) και σωματιδιακού άνθρακα (από 2,11 g/ μέρα σε 1,99 g/ μέρα) και αζώτου (από 0,17 g/ μέρα σε 0,14 g/ μέρα) (Πίνακας 17). Η κατανάλωση διαλυτού COD παρέμεινε σχεδόν σταθερή (από 2,83 σε 2,89 g/ μέρα). Παράλληλα, με τη μείωση του δυναμικού σημειώθηκε σημαντική αύξηση του παραγόμενου μεθανίου, από 1,79 σε 2,18 L / μέρα (Πίνακας 17).

Συνολικά, φαίνεται ότι σε εφαρμοσμένο δυναμικό 2 V το σύστημα διασπά ταχύτερα την οργανική ύλη, επιτυγχάνοντας μεγαλύτερες απομακρύνσεις. Αυτό διαφαίνεται και από τα Διαγράμματα 5 και 6, όπου ο μεγαλύτερος ρυθμός διάσπασης προκαλεί αυξημένη συγκέντρωση ιόντων και διαλυτού CO₂, που με τη σειρά τους αυξάνουν τις τιμές αγωγιμότητας και αλκαλικότητας αντίστοιχα. Η μειωμένη παραγωγή μεθανίου, παρά το μεγαλύτερο ρυθμό κατανάλωσης οργανικής ύλης, μπορεί να αποδοθεί σε αδρανή που σχηματίζονται λόγω της μεγάλης ποσότητας ενέργειας που εισέρχεται στο σύστημα μέσω της σχετικά υψηλής εφαρμοσμένης τάσης.

Πίνακας 17. Σύγκριση παραμέτρων του αντιδραστήρα MEC-AD σε εφαρμοσμένο δυναμικό 1 και 2 V, σε προπεξεργασμένο ορό τυρογάλακτος και OLR 2 (φάσεις 4 και 5).

Φάση Λειτουργίας	OLR(g COD/ L / μέρα)	Εφαρμοσμένο Δυναμικό (V)	%απομάκρυνση sCOD	%απομάκρυνση tCOD
4	2	2 V	95,9	84,1
5	2	1 V	97,9	77,9

M.O. CH ₄ (L / μέρα)	g sCOD καταναλ./μέρα	g tCOD καταναλ./μέρα	g C καταναλ./μέρα	g N καταναλ./μέρα
1,79	2,83	2,78	2,11	0,17
2,18	2,89	2,57	1,99	0,14

6 Συμπεράσματα

Τα πειραματικά αποτελέσματα συγκλίνουν στο ότι η διάταξη της ηλεκτροζύμωσης ήταν επιτυχής στην επεξεργασία του ορού τυρογάλακτος, με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου. Η αναερόβια χώνευση από την άλλη, απέτυχε στην επεξεργασία του αποβλήτου. Ο αντιδραστήρας MEC-AD ήταν ικανός να διαχειριστεί μεγάλη ποσότητα οργανικού φορτίου (έως και OLR 3,3 g COD / L /μέρα) καθώς και να προσαρμοστεί γρήγορα σε μεταβολές των παραμέτρων λειτουργίας. Κατά τη λειτουργία του με ακατέργαστο ορό τυρογάλακτος σε HRT 46 μέρες, ο MEC-AD ήταν ικανός να ρυθμίσει το pH στο 7,57 παρά το γεγονός ότι το pH της τροφοδοσίας ήταν 4,91. Αξιοσημείωτο είναι ότι παρά την απότομη πτώση του pH μετά τη μέρα 41, το μικροβίωμα του αντιδραστήρα διατηρήθηκε ενεργό, και κατά τη λειτουργία διαλείποντος έργου το pH σημείωσε απότομη άνοδο. Παρατηρείται επίσης ότι ο αντιδραστήρας έφτασε σε υψηλές τιμές αγωγιμότητας. Το γεγονός αυτό αποδίδεται σε άλατα που περιέχονται στο απόβλητο. Οι παράμετροι των οποίων η επίδραση εξετάστηκε ήταν η προεπεξεργασία του αποβλήτου, το εφαρμοζόμενο δυναμικό και η μεταβολή του HRT.

Ο αντιδραστήρας MEC-AD είναι ικανός να επεξεργαστεί ακατέργαστο ορό τυρογάλακτος σε HRT 46 μέρες, όμως για επίτευξη HRT 32 ημερών απαιτείται προεπεξεργασία του αποβλήτου. Στα πειράματα φάνηκε ότι η προεπεξεργασία επιφέρει αύξηση της ημερήσιας κατανάλωσης sCOD και tCOD από 86,1% και 73,1% σε 97,9% και 77,9% αντίστοιχα.

Κατά τη λειτουργία σε HRT 32 ημέρες, παρατηρήθηκε ότι η μείωση του δυναμικού από 2 V σε 1 V επέφερε μείωση στην κατανάλωση οργανικού φορτίου από 2,78 g tCOD / μέρα, 2,11 g C /μέρα, 0,17 g N / μέρα σε 2,57 g tCOD / μέρα , 1,99 g C / μέρα και 0,14 g N / μέρα. Επιπλέον, η μείωση του δυναμικού από 2 V σε 1 V προκάλεσε αύξηση του παραγόμενου βιοαερίου από 2,51 L / μέρα σε 3,26 L / μέρα. Ωστόσο, κατά τη λειτουργία σε 2 V η περιεκτικότητα σε μεθάνιο ήταν 71,5% ενώ κατά τη λειτουργία σε 1 V η περιεκτικότητα ήταν 66,7%. Σημειώνεται επίσης ότι το εφαρμοζόμενο δυναμικό επιδρά σημαντικά και στην αλκαλικότητα, αφού κατά τη λειτουργία σε 2 V σημειώθηκε η μέγιστη μέση τιμή αλκαλικότητας στα 7,4 g CaCO₃ / L. Φαίνεται ότι μέσω του εφαρμοζόμενου δυναμικού, μπορεί να ρυθμιστεί το παραγόμενο βιοαέριο και ο ρυθμός κατανάλωσης του οργανικού φορτίου του βιοαντιδραστήρα.

Ο MEC-AD ήταν λειτουργικός σε HRT 20 ημερών, καταναλώνοντας 4,35 g sCOD / μέρα, 3,64 g tCOD / μέρα, 3,15 g C / μέρα 0,21 g N / μέρα και με παραγωγή 3,7 L βιοαερίου / μέρα περιεκτικότητας 66,1% σε μεθάνιο. Φαίνεται ωστόσο, ότι με μεγάλη μείωση του HRT υπάρχει συσσώρευση COD και μείωση στην απόδοση της διεργασίας.

Από τα αποτελέσματα, προκύπτει ότι ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες, μπορεί να γίνει κατάλληλη επιλογή λειτουργικών παραμέτρων. Χρησιμοποιώντας τον ίδιο εξοπλισμό, το σύστημα μέσω ρύθμισης του χρόνου παραμονής μπορεί να προσανατολιστεί σε διατήρηση υψηλής απόδοσης ή μεγιστοποίηση του OLR. Επίσης μέσω της ρύθμισης του δυναμικού μπορεί να δοθεί προτεραιότητα στην κατανάλωση οργανικού φορτίου ή στην παραγωγή βιοαερίου. Η διεργασία της ηλεκτροζύμωσης έχει προοπτική να γίνει πιο αποτελεσματική σε βελτιστοποιημένες διατάξεις, μέσω αύξησης της επιφάνειας ηλεκτροδίων, μείωσης της απόστασης ηλεκτροδίων και περιορισμού των αέριων διαρροών. Συμπερασματικά, μέσω της

ηλεκτροζύμωσης γίνεται δυνατή η επεξεργασία ενός αποβλήτου του οποίου η μέχρι τώρα διαχείριση αποτελεί πρόκληση. Η επεξεργασία με ηλεκτροζύμωση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε υπάρχουσες δομές χωρίς σημαντικές τροποποιήσεις, έχει χαμηλό κόστος λειτουργίας, ενώ λόγω της παραγωγής βιοαερίου είναι ενεργειακά ωφέλιμη.

7 Βιβλιογραφία

- [1] N. Panwar et al., «Role of renewable energy sources in environmental protection: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 2011.
- [2] M. O. M. W. J. Friedlingstein P., «Global Carbon Budget 2022,» *Earth System Science Data*, 11 November 2022.
- [3] International Energy Agency, «Global Energy Review:CO2 Emissions in 2021,» 2021. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/c3086240-732b-4f6a-89d7-db01be018f5e/GlobalEnergyReviewCO2Emissionsin2021>
- [4] Renewables, «Global Status Report,» *Renewables 2022*, 2022.
- [5] «European Communities, Council of the: Council directive of 21 may 1991 concerning urban waste water treatment (91/271/eec),» 1991. [Ηλεκτρονικό]. Available: . <https://eur-lex.europa.eu/>.
- [6] «bp Statistical Review of World Energy 2021,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf>.
- [7] Powley, H. R., Dürr, H. H., Lima, A. T., Krom, M. D., & van Cappellen, P. (2016). Direct Discharges of Domestic Wastewater are a Major Source of Phosphorus and Nitrogen to the Mediterranean Sea. *Environmental Science and Technology*, 50(16), 8722–8730. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01742>
- [8] George, D. A. R., Lin, B. C. ang, & Chen, Y. (2015). A circular economy model of economic growth. *Environmental Modelling and Software*, 73, 60–63. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2015.06.014>
- [9] Βλυσίδης, Απόστολος, Ελένη Γρηγοροπούλου, και Γεράσιμος Λυμπεράτος: Περιβαλλοντική Μηχανική Σημειώσεις Παραδόσεων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2019
- [10] T. M. Letcher, ed. (2020). "Chapter1: Introduction With a Focus on Atmospheric Carbon Dioxide and Climate Change". *Future energy : improved, sustainable and clean options for our planet* (3rd ed.). Amsterdam, Netherlands. ""Special:BookSources/978-0-08-102887-2" 978-0-08-102887-2.
- [11] HYPERLINK "<https://www.eia.gov/energyexplained/biofuels/>" "Biofuels explained - U.S. Energy Information Administration (EIA)" . www.eia.gov. Retrieved 24 January 2023.
- [12] "BIOGAS: No bull, manure can power your farm." *Farmers Guardian* (25 September 2009): 12. General OneFile. Gale.

- [13] Park, J., Lee, B., Tian, D., & Jun, H. (2018). Bioelectrochemical enhancement of methane production from highly concentrated food waste in a combined anaerobic digester and microbial electrolysis cell. *Bioresource Technology*, 247, 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.021>
- [14] Wang, X. T., Zhang, Y. F., Wang, B., Wang, S., Xing, X., Xu, X. J., Liu, W. Z., Ren, N. Q., Lee, D. J., & Chen, C. (2022). Enhancement of methane production from waste activated sludge using hybrid microbial electrolysis cells-anaerobic digestion (MEC-AD) process – A review. In *Bioresource Technology* (Vol. 346). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126641>
- [15] Liu, S., Deng, Z., Li, H., & Feng, K. (2019). Contribution of electrodes and electric current to process stability and methane production during the electro-fermentation of food waste. *Bioresource Technology*, 288. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121536>
- [16] Choi, K. S., Kondaveeti, S., & Min, B. (2017). Bioelectrochemical methane (CH₄) production in anaerobic digestion at different supplemental voltages. *Bioresource Technology*, 245, 826–832. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.057>
- [17] Liu, S., Deng, Z., Li, H., & Feng, K. (2019). Contribution of electrodes and electric current to process stability and methane production during the electro-fermentation of food waste. *Bioresource Technology*, 288. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121536>
- [18] Stamatelatou, K., G. Antonopoulou, and G. lyberatos: 12 - production of biogas via anaerobic digestion. In Luque, Rafael, Juan Campelo, and James Clark (editors): *Handbook of Biofuels Production*, Woodhead Publishing Series in Energy, pages 266304. Woodhead Publishing, 2011, ISBN 978-1-84569-679-5. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696795500127>.
- [19] Chen, D. M. C., Bodirsky, B. L., Krueger, T., Mishra, A., & Popp, A. (2020). The world's growing municipal solid waste: trends and impacts. *Environmental Research Letters*, 15(7). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab8659>
- [20] Du, Z.W., Li, H.R., Gu, T.Y., 2007. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology Advances* 25, 464–482.
- [21] Rabaey, K., Lissens, G., Verstraete, W., 2005. *Microbial fuel cells: performances and perspectives*. Biofuels for fuel cells: biomass fermentation towards usage in fuel cells. 1st ed. London, IWA Publishing.
- [22] Logan, B.E., 2008. *Microbial Fuel Cells*. John Wiley & Sons, New Jersey.
- [23] Schröder, U., 2007. *Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells*

and their energy efficiency. *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (21), 2619-2629.

[24] Badwal, SPS (2014). "Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies". *Frontiers in Chemistry*. 2: 79. Bibcode:2014FrCh....2...79B. doi:10.3389/fchem.2014.00079. PMC 4174133. PMID 25309898.

[25] Stamatelatou, K., et al. 'Production of Biogas via Anaerobic Digestion'. *Handbook of Biofuels Production*, Elsevier, 2011, σσ. 266–304. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1533/9780857090492.2.266>

[26] Angelidaki, I., Treu, L., Tsapekos, P., Luo, G., Campanaro, S., Wenzel, H., & Kougias, P. G. (2018). Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. In *Biotechnology Advances* (Vol. 36, Issue 2, pp. 452–466). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.01.011>

[27] Pires, A. F., Marnotes, N. G., Rubio, O. D., Garcia, A. C., & Pereira, C. D. (2021). Dairy by-products: A review on the valorization of whey and second cheese whey. In *Foods* (Vol. 10, Issue 5). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/foods10051067>

[28] Osorio-González, C. S., Gómez-Falcon, N., Brar, S. K., & Ramírez, A. A. (2022). Cheese Whey as a Potential Feedstock for Producing Renewable Biofuels: A Review. In *Energies* (Vol. 15, Issue 18). MDPI. <https://doi.org/10.3390/en15186828>

[29] Logan, Bruce E: *Microbial fuel cells*. John Wiley & Sons, 2008

[30] Chen, X., Xiao, B., Tang, X., Bian, C., Liu, J., & Li, L. (2023). Microbial electrolysis cell simultaneously enhancing methanization and reducing hydrogen sulfide production in anaerobic digestion of sewage sludge. *Chemosphere*, 337. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139445>

[31] Tartakovsky, B., Mehta, P., Bourque, J. S., & Guiot, S. R. (2011). Electrolysis-enhanced anaerobic digestion of wastewater. *Bioresource Technology*, 102(10), 5685–5691. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.097>

[32] Xiao, B., Chen, X., Han, Y., Liu, J., & Guo, X. (2018). Bioelectrochemical enhancement of the anaerobic digestion of thermal-alkaline pretreated sludge in microbial electrolysis cells. *Renewable Energy*, 115, 1177–1183. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.043>

[33] Eaton, Andrew D and Mary Ann H Franson (editors): *Standard methods for the examination of water & wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC, 21st edition, 2005, ISBN 0-87553-047-8

[34] 2 Sawyer, Clair N., Perry L. McCarty, and Gene F. Parkin: Chemistry for Environmental Engineering. McGraw-Hill International Editions, 4th edition, 1994, ISBN 0-07-054978-8.

[35] What is renewable energy?- United Nations Climate Action. Available: <https://www.un.org/en/climatechange/what-is-renewable-energy>

[36] Renewable energy explained - U.S. Energy Information Administration (EIA).[Online]. Available: <https://www.eia.gov/energyexplained/renewable-sources/>

[37] Darby, Thomas. "What Is Biomass Renewable Energy"(2014). Real World Energy.

[38] I. Μιχαλόπουλος, "Ολοκληρωμένη αξιοποίηση στερεών οργανικών αποβλήτων προς παραγωγή βιοαερίου σε πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Χωνευτήρα με Ανακλαστήρες (PABR) και παραγωγή εδαφοβελτιωτικού," Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2017

[39] K. Σιούλας, T. A. Seadi, D. Rutz, H. Prassl, M. Kottner, T. Finsterwalder, S. Volk and R. Janssen, Εγχειρίδιο βιοαερίου, Αθήνα: Κέντρο Ανανεώσιμων πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας, 2010.

[40] GHARBI, R., et al. Mathematical model of a microbial electrosynthesis cell for the conversion of carbon dioxide into methane and acetate. Journal of CO2 Utilization, 2022, 59: 101956.

[41] Horváth-Gönczi, N. N., Bagi, Z., Szuhaj, M., Rákhely, G., & Kovács, K. L. (2023). Bioelectrochemical Systems (BES) for Biomethane Production—Review. Fermentation, 9(7), 610. <https://doi.org/10.3390/fermentation9070610>

[42] Srikanth, S., Kumar, M., & Puri, S. K. (2018). Bio-electrochemical system (BES) as an innovative approach for sustainable waste management in petroleum industry. Bioresource Technology, 265, 506–518. doi:10.1016/j.biortech.2018.02.05

[43] Xu, Suyun & Zhang, Yuchen & Liwen, Luo & Liu, Hongbo. (2018). Startup performance of microbial electrolysis cell assisted anaerobic digester (MEC-AD) with pre-acclimated activated carbon. Bioresource Technology Reports. 5. 10.1016/j.biteb.2018.12.007.

[44] High-quality whey proteins for foodstuffs - Fraunhofer-Gesellschaft (2014). Available: <https://phys.org/news/2014-01-high-quality-whey-proteins-foodstuffs.html>

