



**Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών**

**Τομέας IV: Σύνθεση και Ανάπτυξη Βιομηχανικών Διεργασιών
Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας**

Αστική και Βιομηχανική Συμβίωση για παραγωγή βιοαερίου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΣΑΚΑΛΙΔΟΥ ΕΙΡΗΝΗ

**Επιβλέπων Καθηγητής
Γεράσιμος Λυμπεράτος**

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2023

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή ΕΜΠ Κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο, που μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με αυτό το ιδιαίτερα ενδιαφέρον και γρήγορα εξελισσόμενο επιστημονικό θέμα, καθώς και για το χρόνο που μου αφιέρωσε και τη σημαντική βοήθεια που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια της εργασίας μου.

Έπειτα, οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ στους υποψήφιους διδάκτορες της Σχολής Χημικών Μηχανικών Χαράλαμπο Παυλόπουλο και Αχιλλέα Ζαρκαλίου για την καθημερινή τους βοήθεια, τις πολύτιμες συμβουλές τους, την συνεχή εποπτεία των πειραμάτων και την άριστη σε όλους τους τομείς συνεργασία μας.

Επιπλέον, ευχαριστώ ιδιαίτερω την Δρ. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, μέλος ΕΔΙΠ του εργαστηρίου, και συνολικά όλη την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου για την πολύτιμη βοήθειά τους, τις χρήσιμες υποδείξεις τους και την άριστη συνεργασία μας σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η δυνατότητα παραγωγής ενέργειας υπό τη μορφή βιοαερίου, μέσω αναερόβιας χώνευσης τριών αστικών και βιομηχανικών ρευμάτων: του συμπυκνώματος ξήρανσης οικιακών ζυμώσιμων αποβλήτων, του απόβλητου πυρηνελαιουργείου και των υγρών αστικών αποβλήτων.

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, έχει σκοπό τόσο να συμβάλει στην προσπάθεια διαχείρισης των αποβλήτων με παράλληλη αξιοποίησή τους για την παραγωγή ενέργειας, όσο να προάγει την καινοτομία ταυτόχρονης διαχείρισης αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων.

Για τον παραπάνω σκοπό, εγκαταστάθηκε σύστημα αναερόβιου αντιδραστήρα CSTR, όγκου 40 L, εργαστηριακής κλίμακας, ο οποίος λειτουργεί υπό μεσόφιλες συνθήκες.

Έπειτα, αφού αναλύθηκε το απόβλητο που παραλάβαμε από το πυρηνελαιουργείο, τέθηκε σε λειτουργία ο παραπάνω αντιδραστήρας, διοχετεύοντας καθημερινά μίγμα των τριών διαφορετικών αποβλήτων, αλλάζοντας κατά περιόδους διάφορες παραμέτρους της διεργασίας.

Ταυτόχρονα γινόταν καθημερινή λήψη και ανάλυση δειγμάτων από το δοχείο τροφοδοσίας και την έξοδο του αντιδραστήρα, με σκοπό τον έλεγχο και τη διαρκή παρακολούθηση της λειτουργίας της διεργασίας.

Μέσω του παραπάνω συστήματος αναερόβιας χώνευσης, επιτεύχθηκε μέση παραγωγή βιοαερίου 7.9 L την ημέρα και μέση κατανάλωση οργανικού φορτίου 96%. Η μέση περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο ήταν 78%, γεγονός που το καθιστά αξιοποιήσιμο.

Abstract

The present diploma thesis investigates the possibility of energy production in the form of biogas, through anaerobic digestion of domestic waste drying condensate, waste oil mill and municipal wastewater.

This research, aims both to contribute to the effort of managing waste while simultaneously utilizing it for energy production, as well as promoting the innovation of simultaneous urban and industrial waste management.

For this purpose, a laboratory scale system of 40L anaerobic reactor CSTR, was installed, operating under mesophilic conditions.

After analyzing the waste from the oil refinery, the anaerobic reactor started operating, being daily fed with the three-waste mixture, while we were periodically changing various parameters of the process

At the same time, samples from the feed vessel and the outlet of the reactor, were daily obtained and analyzed, in order to control and continuously monitor the operation of the process.

Through the above anaerobic digestion system, an average biogas production of 7.9 L per day was achieved, as well as an average organic load consumption of 96%. The average methane content of the biogas was 78%, which makes it usable.

Πίνακας Περιεχομένων

1. Εισαγωγή	12
1.1 Ενέργεια και ανανεώσιμες πηγές	12
1.2 Αειφόρο ανάπτυξη και κυκλική οικονομία	14
2. ΑΠΟΒΛΗΤΑ	19
2.1 ΥΓΡΑ ΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ (Municipal Waste Water).....	22
2.2 ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	28
2.2.1 Νομοθετικό πλαίσιο	30
2.2.2 Πρόγραμμα Waste4think	31
2.2.3 Πρόγραμμα DENOMINATE	31
2.3 Απόβλητα ελαιολιτριβείων και πυρηνελαιουργείων	32
2.3.1 Παραγωγή Ελαιόλαδου και τύποι ελαιολιτριβείων.....	35
2.3.2 Απόβλητα ελαιολιτριβείων.....	36
2.3.3 Επεξεργασία του στερεού υπολείμματος των ελαιολιτριβείων στα πυρηνελαιουργεία	39
2.3.4 Απόβλητα πυρηνελαιουργείων	46
2.3.5 Η πυρηνελαιουργική βιομηχανία στην Ελλάδα	50
2.4 Συνδιαχείριση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων (Πρόγραμμα SYMSITES).....	50
3. Μεθοδοι Επεξεργασίας Οργανικού Κλάσματος Αποβλήτων	51
3.1 Αερόβια Χώνευση.....	51
3.2 Αναερόβια Χώνευση.....	51
3.2.1 Μικροβιολογία και βιοχημεία της αναερόβιας χώνευσης	52
3.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία και απόδοση του αναερόβιου χωνευτήρα.....	55
4. Βιοκαύσιμα και Βιοαέριο	57
4.1 Ιδιότητες Βιοαερίου.....	57
4.2 Εφαρμογές του Βιοαερίου στην Ε.Ε.....	58
4.3 Το Βιοαέριο στη Ελλάδα	60
5. Πειραματικό Μέρος	60
5.1 Αναλυτικές Μέθοδοι	60
5.1.1 Μέτρηση pH.....	60
5.1.2 Μέτρηση Ολικής Αλκαλικότητας.....	61
5.1.3 Προσδιορισμός Ολικών και ολικών πτητικών, ολικών αιωρούμενων και πτητικών αιωρούμενων στερεών.....	62
5.1.4 Προσδιορισμός του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (tCOD, sCOD)	63
5.1.6 Υγρή χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)	66
5.1.7 Προσδιορισμός Ολικού και Διαλυτού Οργανικού Άνθρακα (TOC)	68
5.3 Διάταξη του εργαστηριακού αντιδραστήρα CSTR	68
5.3.1 Περιγραφή Αντιδραστήρα	68
5.3.2 Εξοπλισμός.....	69
5.3.3 Διάγραμμα Ροής Διεργασίας.....	71
6. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας	72

6.1 Λειτουργία αντιδραστήρα	72
6.2 Απόβλητο εργοστασίου εξαγωγής πυρηνέλαιου	73
6.2.1 Ανάλυση Αποβλήτου	77
6.3 Συμπύκνωμα από ξήρανση οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων.....	78
6.3.1 Παραγωγή και Ανάλυση συμπυκνώματος	78
6.4 Συνθετικά αστικά λύματα (synthetic municipal waste water)	81
6.5 Παραγωγή Βιοαερίου	82
6.6 pH-Ολική Αλκαλικότητα.....	84
6.6.1 pH Τροφοδοσίας και Αντιδραστήρα.....	84
6.6.2 Ολική Αλκαλικότητα Αντιδραστήρα	85
6.7 Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS,VSS).....	86
6.7.1 TSS/VSS Αντιδραστήρα	86
6.7.2 TS/VS Αντιδραστήρα.....	87
6.8 Ολικό και Διαλυτό COD.....	87
6.8.1 Διαλυτό COD σε τροφοδοσία και αναερόβιο αντιδραστήρα	88
6.8.2 Ολικό COD σε αναερόβιο αντιδραστήρα	89
4.9 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs).....	90
4.9.1 Οξικό Οξύ στην τροφοδοσία και στον αναερόβιο χωνευτήρα	90
4.9.2 Προπιονικό Οξύ στην τροφοδοσία και στον αναερόβιο χωνευτήρα	91
4.9.3 Βουτυρικό Οξύ στην τροφοδοσία και στον αναερόβιο χωνευτήρα	92
7. Συμπεράσματα.....	93
Βιβλιογραφία	95

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας και ποσοστά κατανάλωσης διαφορετικών πρωτογενών πηγών ενέργειας[2]	12
Διάγραμμα 2: Μερίδιο συνολικών εκπομπών ανά περιοχή [2]	13
Διάγραμμα 3: Ποσοστά συμβολής διαφορετικών πρωτογενών πηγών ενέργειας στη παγκόσμια ενεργειακή παραγωγή [2]	13
Διάγραμμα 4: Η εισαγωγή και εξαγωγή παρθένου ελαιόλαδου στη Ελλάδα, σε ποσότητα και αξία για τα έτη 1998 έως και 2018 [15]	33
Διάγραμμα 5: Εξέλιξη της παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας από το βιοαέριο στην Ευρώπη [30]	59
Διάγραμμα 6: Τελευταία Καμπύλη βαθμονόμησης φασματομέτρου για τον υπολογισμό του COD.....	64
Διάγραμμα 7: Διάγραμμα ρόης της διεργασίας παραγωγής μεθανίου σε αναερόβιο αντιδραστήρα CSTR [38]	71
Διάγραμμα 8 (α): Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού αζώτου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate, (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate[37]	80
Διάγραμμα 9 (α): Μεταβολή της μάζας του νωπού βιοαποβλήτου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate, (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate [37].....	80
Διάγραμμα 10: Παραγωγή Βιοαερίου και Μεθανίου ανά μέρες λειτουργίας του αντιδραστήρα	82
Διάγραμμα 11: Παραγωγικότητα Βιοαερίου και Μεθανίου ανά μέρες λειτουργίας του αντιδραστήρα.....	83
Διάγραμμα 12: pH τροφοδοσία και αντιδραστήρα.....	84
Διάγραμμα 13: Ολική αλκαλικότητα στον αναερόβιο χωνευτήρα	85
Διάγραμμα 14: TSS και VSS στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.....	86
Διάγραμμα 15: TS και VS στο εσωτερικό του αντιδραστήρα	87
Διάγραμμα 16: Διαλυτό COD στον αντιδραστήρα και στην τροφοδοσία	88
Διάγραμμα 17: Μέρος του διαλυτού COD που καταναλώθηκε στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.....	89
Διάγραμμα 18: Ολικό COD στον αναερόβιο αντιδραστήρα	89
Διάγραμμα 19: Συγκέντρωση Οξικού Οξέος στην τροφοδοσία και στον αναερόβιο αντιδραστήρα.....	90
Διάγραμμα 20: : Συγκέντρωση προπιονικού οξέος στον αντιδραστήρα	91
Διάγραμμα 21: Συγκέντρωση βουτυρικού οξέος στον αντιδραστήρα.....	92

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Ιεράρχηση διαχείρισης αποβλήτων.[4]	15
Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση αρχετύπων αλυσίδων μεταφοράς και βρόχων [5]	16
Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση κυκλικής οικονομίας.[5]	17
Εικόνα 4: Μορφές αζώτου στα αστικά λύματα [8].....	25
Εικόνα 5: Πηγές συνεισφοράς αποβλήτων στη σύσταση των αστικών αποβλήτων	28
Εικόνα 6: Κατηγορίες αστικών αποβλήτων και ανάλυση τους	29
Εικόνα 7: Συμβατική διεργασία σταθεροποίησης αστικών λυμάτων	30
Εικόνα 8: Τρόποι διαχείρισης αστικών αποβλήτων ανά κατηγορία αποβλήτου	30
Εικόνα 9: Διαχείριση Αστικών Αποβλήτων στην Ελλάδα, υπάρχουσα κατάσταση	32
Εικόνα 10: Προτεινόμενο σύστημα συνδυασμένης διαχείρισης	32
Εικόνα 11: Γεωγραφική κατανομή ελαιοτριβείων στην Ελλάδα [16]	34
Εικόνα 12: Ελαιοπυρήνας από τριφασικό ελαιοτριβείο [22]	38
Εικόνα 13: Διφασικός ελαιοπυρήνας[22]	38
Εικόνα 14: Διάγραμμα ροής πυρηνελαιουργείου [16].....	40
Εικόνα 15: Διαχωρισμός ψίχας από το ξυλάκι[23]	41
Εικόνα 16: Ξηραντήρες πυρηνελαιουργείου [16].....	41
Εικόνα 17: Εκχυλιση ελαιοπυρήνα [23]	42
Εικόνα 18: Δεξαμενές αποθήκευσης πυρηνέλαιου [23]	43
Εικόνα 19: Αποθήκευση εκχυλισμένου ελαιοπυρήνα [23]	43
Εικόνα 20: Σχηματική απεικόνιση του στόχου του προγράμματος SYMSITES.....	51
Εικόνα 21: Απλοποιημένη πορεία παραγωγής μεθανίου τεσσάρων σταδίων κατά την αναερόβια χώνευση[26]	54
Εικόνα 22: Δρόμοι παραγωγής μεθανίου από λάσπη [26]	54
Εικόνα 23: Εγκαταστάσεις βιοαερίου στην Ελλάδα το 2007 [31]	60
Εικόνα 24: Ηλεκτρονικό pH-μετρο πάγκου Sanxin PHS-3D-01 Lab pH Meter και διάταξη υπολογισμού αλκαλικότητας.....	61
Εικόνα 25: Ηλεκτρονικό φωτόμετρο Hach Lange (DR2800) για τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου.....	65
Εικόνα 26: Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2010 plus για μέτρηση πτητικών λιπαρών οξέων	65
Εικόνα 27: Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2014 για τη μέτρηση της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε μεθάνιο	66
Εικόνα 28: Διάταξη υγρής χρωματογραφίας της Agilent	67
Εικόνα 29: Όργανο SHIMADZU SSM-5000A Solid Sample Module για τη μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα (αριστερά) και Όργανο SHIMADZU TOC-L Total Organic Carbon Analyzer για τη μέτρηση του διαλυτού ολικού οργανικού άνθρακα (δεξιά) [37]	68
Εικόνα 30: Αναερόβιος Χωνευτήρας	69
Εικόνα 31: Ψυγείο Τροφοδοσίας.....	69
Εικόνα 32: Κλικογράφος.....	70
Εικόνα 33: Πίνακας Ελέγχου PLC.....	70

Εικόνα 34: Συνολικά διάταξη του συστήματος αναερόβιας χώνευσης στο ημιβιομηχανικό εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών	72
Εικόνα 35: Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας εργοστασίου των ΕΕΠ.....	76
Εικόνα 36: Απεικόνιση διάταξης του ξηραντήρα βιοαποβλήτων GAIA GC 300 [39].....	79
Εικόνα 37: Ξηραντήρας μονάδας επεξεργασίας [38]	79
Εικόνα 38: Μονάδα επεξεργασίας δήμου Χαλανδρίου[38]	79

Κατάλογος Πινάκων

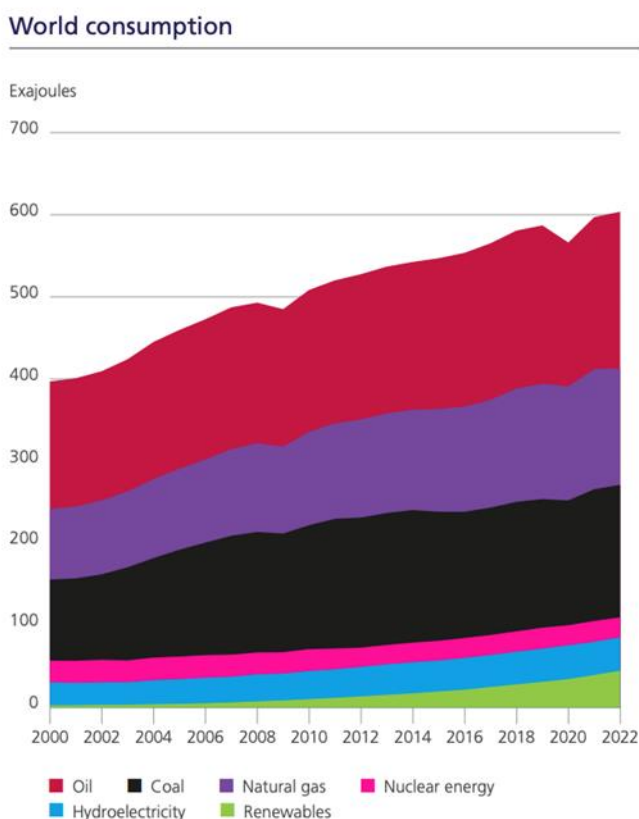
Πίνακας 1: Παγκόσμιο σενάριο ανάπτυξης συστημάτων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας έως το 2040 [3]	14
Πίνακας 2: Αστικά στερεά απόβλητα και οι πηγές τους[7]	20
Πίνακας 3: Τυπική σύσταση των αστικών στερεών αποβλήτων σε διάφορες χώρες.[7]	21
Πίνακας 4: Σύσταση (% κατά βάρος) των οικιακών απορριμμάτων στην Ελλάδα[7]	22
Πίνακας 5: Παραγωγή Ελαιόλαδου από τις κυριότερες χώρες παραγωγής	33
Πίνακας 6: Νομοί της Ελλάδας με το μεγαλύτερο αριθμό ελαιόδεντρων. [16]	34
Πίνακας 7: Ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων διαφασικού και τριφασικού ελαιοτριβείου [21].....	37
Πίνακας 8: Ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά ελαιοπυρήνα διαφασικού και τριφασικού ελαιοτριβείου [21]	39
Πίνακας 9: Σύγκριση κόστους και απόδοσης παραγωγής ενέργειας [24]	45
Πίνακας 10: Συνολική και διαλυτή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων που παρατηρούνται στους αναερόβιους χωνευτήρες. [26].....	56
Πίνακας 11: Οργανικές ενώσεις που θεωρούνται τοξικές κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. [26]	56
Πίνακας 12: Τυπική σύσταση του βιοαερίου [27]	57
Πίνακας 13: Ποσότητα και σύσταση βιοαερίου σε σχέση με το είδος της πρώτης ύλης [28].....	58
Πίνακας 14: Διαχείριση οργανικών αποβλήτων σε διάφορες κεντρικές μονάδες της Δανίας προς παραγωγή βιοαερίου [29].....	59
Πίνακας 15: Συντελεστής απόδοσης ανα τεχνολογία παραγωγής ενέργειας [33]	62
Πίνακας 16: Περιγραφή των συνθηκών των τριών φάσεων του αντιδραστήρα	73
Πίνακας 17: Παροχή υγρών αποβλήτων πυρηνελαιουργείου για επεξεργασία	75
Πίνακας 18:Χημικά Χαρακτηριστικά αποβλήτου ελαιοτριβείου	77
Πίνακας 19: Χαρακτηριστικά και απαιτήσεις λειτουργίας του ξηραντήρα βιοαποβλήτων τύπου GAIA GC 300 [37].....	79
Πίνακας 20: Χαρακτηρισμός condensate [37]	81
Πίνακας 21: Ποσότητες συστατικών σύνθετου αποβλήτου	81
Πίνακας 22: Ποσότητες συστατικών για την παρασκευή διαλύματος ιχνοστοιχείων [40]	82

1. Εισαγωγή

1.1 Ενέργεια και ανανεώσιμες πηγές

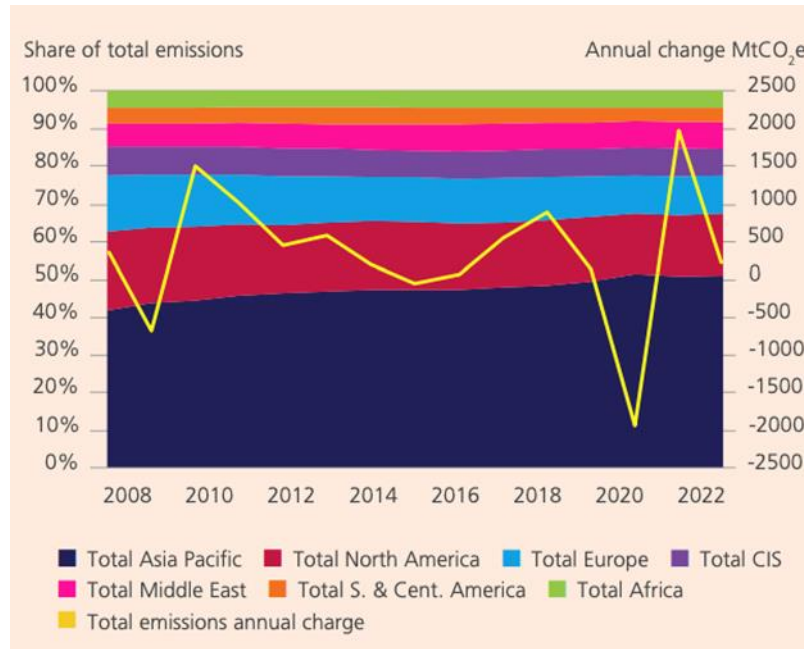
Η παγκόσμια οικονομία έχει συνεχή ανάγκη ενέργειας, η οποία τείνει να αυξάνεται με την πάροδο των χρόνων. Αυτή η ανάγκη εξακολουθεί ακόμη και σήμερα να παρέχεται κατά κύριο λόγο από πρωτογενείς πόρους όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και τα ορυκτά καύσιμα, τα οποία είναι πεπερασμένα και επιβλαβή για το περιβάλλον. [1]

Συγκεκριμένα, σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία της προηγούμενης χρονιάς, η κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας το 2022, ήταν 2.8% μεγαλύτερη σε σχέση με το 2019 με αύξηση της κατανάλωσης σε όλες τις περιοχές του κόσμου εκτός από την Ευρώπη (-3.8%) και την Κοινοπολιτεία Ανεξάρτητων Κρατών (-5.8%), γεγονός που ενδεχόμενος να οφείλεται στην τρέχουσα γεωπολιτική κατάσταση.[2]



Διάγραμμα 1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας και ποσοστά κατανάλωσης διαφορετικών πρωτογενών πηγών ενέργειας[2]

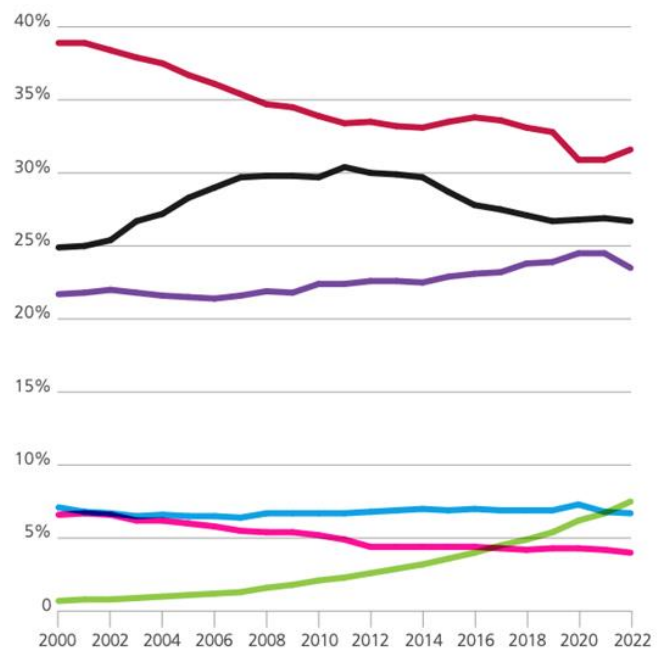
Παράλληλα, οι εκπομπές από την ενέργεια, έφτασαν στους 39.3 δισεκατομμυρίους τόνους ισοδύναμου διοξειδίου του άνθρακα, τιμή που αποτελεί ρεκόρ για τα παγκόσμια δεδομένα, παρουσιάζοντας αύξηση κατά 0.8% από το 2021. Το μερίδιο που έχει η κάθε περιοχή του πλανήτη στις συνολικές εκπομπές παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα, με τη περιοχή της Ασίας να συνεχίζει να αυξάνει το μερίδιο της στις συνολικές παγκόσμιες εκπομπές.



Διάγραμμα 2: Μερίδιο συνολικών εκπομπών ανά περιοχή [2]

Συνεπώς, με αυτά τα δεδομένα, ήταν αναπόφευκτο να αναπτυχθούν και εναλλακτικοί τρόποι εξασφάλισης των παγκόσμιων ενεργειακών απαιτήσεων, όπως οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οι οποίες παίζουν πλέον σημαντικό ρόλο στο μέλλον του κόσμου. Είναι αστείρευτες, σε αντίθεση με τις πρωτογενείς, αφού δύνανται να παράγουν συνέχεια ενέργεια, ενώ παράλληλα παρέχουν ενεργειακές υπηρεσίες με σχεδόν μηδενικές εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων. Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μπορούν να συμβάλλουν στη βελτίωση ποικίλων πραγμάτων, όπως είναι η ενεργειακή ανεξαρτησία των χωρών, η επίλυση τοπικών προβλημάτων ενεργειακού ανεφοδιασμού, η αύξηση του μέσου βιοτικού επιπέδου, η εξασφάλιση βιώσιμης ανάπτυξης των απομακρυσμένων ορεινών και ερημικών περιοχών καθώς επίσης και η προστασία του περιβάλλοντος. [3]

Όπως παρατηρούμε και από το Διάγραμμα 3, το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αυξάνεται διαρκώς



Διάγραμμα 3: Ποσοστά συμβολής διαφορετικών πρωτογενών πηγών ενέργειας στη παγκόσμια ενεργειακή παραγωγή [2]

Συνεπώς, τα επόμενα χρόνια προβλέπεται να υπάρξει ραγδαία ανάπτυξη των συστημάτων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Συγκεκριμένα, το παγκόσμιο σενάριο, έως το 2040 παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1: Παγκόσμιο σενάριο ανάπτυξης συστημάτων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας έως το 2040 [3]

	2001	2010	2020	2030	2040
Total consumption (million tons oil equivalent)	10,038	10,549	11,425	12,352	13,310
Biomass	1080	1313	1791	2483	3271
Large hydro	22.7	266	309	341	358
Geothermal	43.2	86	186	333	493
Small hydro	9.5	19	49	106	189
Wind	4.7	44	266	542	688
Solar thermal	4.1	15	66	244	480
Photovoltaic	0.1	2	24 ^m	221	784
Solar thermal electricity	0.1	0.4	3	16	68
Marine (tidal/wave/ocean)	0.05	0.1	0.4	3	20
Total RES	1,365.5	1,745.5	2,964.4	4289	6351
Renewable energy source contribution (%)	13.6	16.6	23.6	34.7	47.7

Έτσι, παρατηρούμε πως λόγω της παγκόσμιας υφιστάμενης κατάστασης, κυρίως η Ευρωπαϊκή Ένωση δεσμεύεται να διαμορφώσει μια ενεργειακή ατζέντα που θα στοχεύει στη τελική μετάβαση στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

1.2 Αειφόρο ανάπτυξη και κυκλική οικονομία

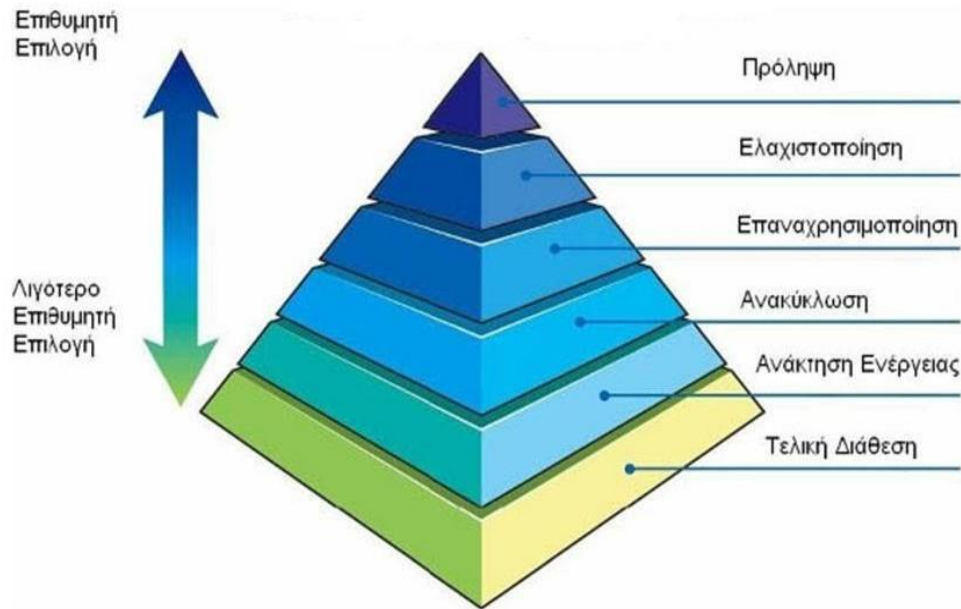
Η επίτευξη της αειφόρου ανάπτυξης έχει απασχολήσει την παγκόσμια κοινότητα και έχουν αναπτυχθεί αρκετές σχολές σκέψης για να προσεγγίσουν αυτόν το στόχο. Οι σημαντικότερες εξ αυτών παρατίθενται παρακάτω.

Reduce – Reuse – Recycle (3Rs) (Μείωση-Επαναχρησιμοποίηση- Ανακύκλωση)

Η σχολή σκέψης των 3Rs στοχεύει στη Μείωση-Επαναχρησιμοποίηση- Ανακύκλωση των αποβλήτων. Αυτή η προσέγγιση περιβαλλοντικής διαχείρισης, υιοθετήθηκε 1975 από την Ευρωπαϊκή Ένωση και ενσωματώθηκε στην Ευρωπαϊκή Οδηγία διαχείρισης αποβλήτων του ίδιου έτους. Αυτή η προσέγγιση δίνει έμφαση στα απόβλητα (waste oriented), και προτείνει ένα σύστημα ιεράρχησης της διαχείρισης των αποβλήτων (Hierarchy of Waste Management) [4]. Το σύστημα αυτό παρουσιάζεται στην Εικόνα

1

Ιεράρχηση διαχείρισης αποβλήτων



Εικόνα 1: Ιεράρχηση διαχείρισης αποβλήτων.[4]

Resource efficiency (αποδοτική χρήση πόρων)

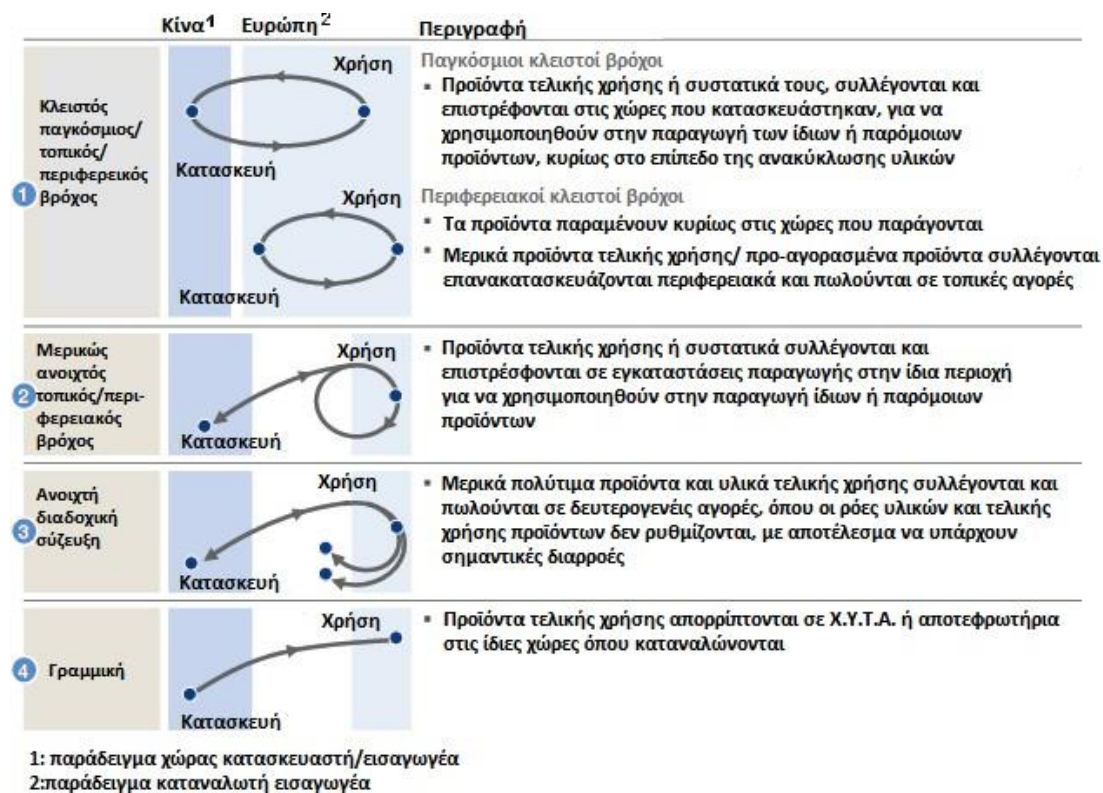
Η προσέγγιση της χρήσης πόρων με αποδοτικό τρόπο θέτει στο επίκεντρο τη χρήση των πόρων και όχι τη διαχείριση των αποβλήτων. Αυτή είναι και η ουσιαστική της διαφορά από τη σχολή σκέψης 3Rs. Η προσέγγιση αυτή εντάχθηκε στην πολιτική ανάπτυξης της Ευρωπαϊκής Ένωσης το 2011. Σύμφωνα με την έκθεση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής «Χάρτης πορείας για μία αποδοτική, από άποψη πόρων, Ευρώπη» (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2011), το όραμα για την οικονομική ανάπτυξη της Ευρώπης μέχρι το 2050 είναι: «η οικονομία της ΕΕ αναπτύσσεται σεβόμενη τους περιορισμούς από πλευράς πόρων και τα πλανητικά όρια, συμβάλλοντας έτσι στον παγκόσμιο οικονομικό μετασχηματισμό. Η οικονομία μας είναι ανταγωνιστική, χωρίς αποκλεισμούς και εξασφαλίζει υψηλό βιοτικό επίπεδο με πολύ μικρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η διαχείριση όλων των πόρων, από τις πρώτες ύλες έως την ενέργεια, το νερό, τον ατμοσφαιρικό αέρα, τη γη και το έδαφος, πραγματοποιείται κατά τρόπο βιώσιμο. Τα ορόσημα της κλιματικής αλλαγής έχουν επιτευχθεί, ενώ η βιοποικιλότητα και οι οικοσυστημικές υπηρεσίες που στηρίζει προστατεύονται και έχουν αποτιμηθεί και αποκατασταθεί σε σημαντικό βαθμό».

Κυκλική οικονομία

Θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί ότι η κυκλική οικονομία ενσωματώνει τις δύο θεωρήσεις των 3Rs και της αποδοτικής χρήσης πόρων, καθώς για την ενίσχυσή της χρειάζεται τόσο η βέλτιστη διαχείριση των αποβλήτων όσο και η αποδοτική χρήση των πόρων, (McKinsey Center for Business and Environment, 2015). Η ειδοποιός διαφορά της κυκλικής οικονομίας από άλλες προσεγγίσεις που στοχεύουν στην

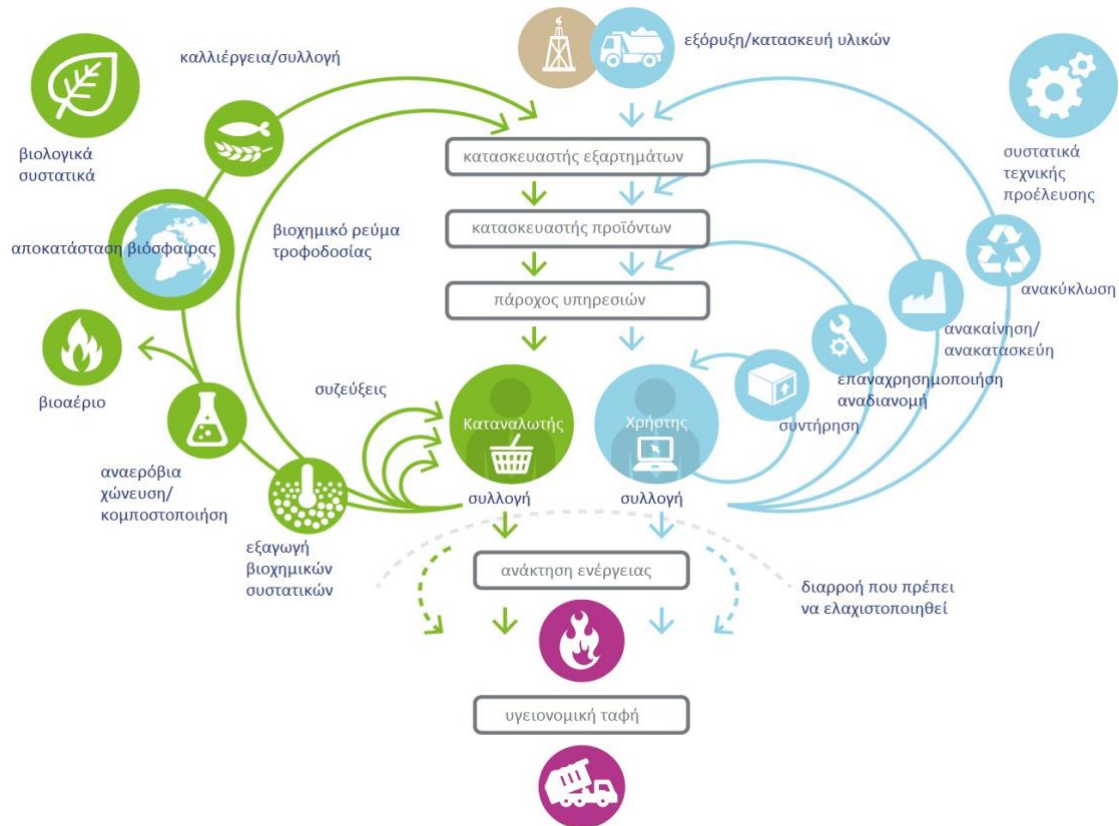
επίτευξη της αειφόρου ανάπτυξης, έγκειται στην αμφισβήτηση του κυρίαρχου μοντέλου διαχείρισης πόρων που διαμορφώθηκε μετά τη βιομηχανική επανάσταση. Το μοντέλο αυτό βασιζόταν στο τρίπτυχο «εξαγωγή-κατασκευή-κατανάλωση και διάθεση», (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2014). Με την εξάντληση των πόρων και την ένταση της ρύπανσης, έγινε σαφές πως αυτό το γραμμικό μοντέλο δεν είναι βιώσιμο. Η μετάβαση προς μία κυκλική θεώρηση της οικονομίας, που θα στοχεύει στην επανένταξη των αποβλήτων στην παραγωγική διαδικασία, θα κλείνει της ανοιχτές γραμμικές ροές (close loops) και θα αναγεννά τα φυσικά αγαθά, είναι απαραίτητη για την επίτευξη της αειφορίας [5]

Στην Εικόνα 2, παρουσιάζονται διαφορετικά αρχέτυπα βρόχων της κυκλικής οικονομίας (κλειστοί / ανοιχτοί βρόχοι), αριθμημένα σύμφωνα με την σειρά προτεραιότητας που προτείνει η κυκλική οικονομία.



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση αρχετύπων αλυσίδων μεταφοράς και βρόχων [5]

Για την ενίσχυση της κυκλικής οικονομίας, απαιτούνται αλλαγές σε ολόκληρη την αλυσίδα παραγωγής των προϊόντων και επανεξέταση της έννοιας του αποβλήτου. Σε μία κυκλική οικονομία τα προϊόντα σχεδιάζονται με σκοπό να ενεργοποιήσουν τους κύκλους της αποσυναρμολόγησης και της επαναχρησιμοποίησης, ως εκ τούτου τα απόβλητα ελαχιστοποιούνται ή εξαλείφονται [6]. Μία σχηματική απεικόνιση της κυκλικής οικονομίας παρατίθεται στην Εικόνα 3.



Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση κυκλικής οικονομίας.[5]

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3, η κυκλική οικονομία χαρακτηρίζεται από εφαιπτόμενους κύκλους στη βάση των οποίων βρίσκεται ο καταναλωτής/χρήστης. Η γραμμική αλυσίδα δεν παύει να υφίσταται, καθώς υπάρχει ακόμα η ανάγκη εξόρυξης πρώτων υλών και κατασκευής προϊόντων. Στο τέλος της γραμμικής αλυσίδας παραμένει η υγειονομική ταφή απορριμμάτων. Πλέον όμως υπάρχουν και όλες οι ροές συμβιωτικών δράσεων, που αποσκοπούν στη μείωση της παραγωγής υλικών και εξόρυξης πρώτων υλών, αλλά και στην ελαχιστοποίηση των αποβλήτων.

Η διαχείριση των προϊόντων τεχνικής προέλευσης πρέπει να περιλαμβάνει τις ακόλουθες δράσεις κατά σειρά προτεραιότητας:

1. Συντήρηση από το χρήστη.
2. Επαναχρησιμοποίηση/αναδιανομή του προϊόντος, εφόσον διέρθει από τον πάροχο υπηρεσιών.
3. Ανακαίνιση/ανακατασκευή του προϊόντος από τον κατασκευαστή.
4. Ανακύκλωση του προϊόντος και χρήση του ως ρεύματος εισροής στον κατασκευαστή εξαρτημάτων.
5. Απόθεση σε χώρο υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α.), αφού πρώτα χρησιμοποιηθεί για πιθανή παραγωγή ενέργειας.

Αντίστοιχα, για τα προϊόντα βιολογικής προέλευσης πρέπει να επιλέγονται με σειρά προτεραιότητας οι δράσεις:

1. Βέλτιστη χρήση κατά την κατανάλωση.
2. Τροφοδοσία με βιοχημικά ρεύματα του σταδίου παραγωγής εξαρτημάτων.
3. Αναερόβια χώνευση και κομποστοποίηση των βιοδιασπώμενων ρευμάτων για την παραγωγή βιοαερίου, την αποκατάσταση της βιόσφαιρας και την επιστροφή στη βιόσφαιρα.
4. Υγειονομική ταφή των προϊόντων, αφού πρώτα χρησιμοποιηθούν για πιθανή παραγωγή ενέργειας.

Οι πέντε αρχές της κυκλικής οικονομίας, όπως προτάθηκαν από την Ellen Macarthur [5] είναι οι παρακάτω:

«Κυκλική οικονομία είναι εκείνη που έχει σχεδιαστεί ώστε να επιτυγχάνει την αποκατάσταση και να διατηρεί τα προϊόντα, τα συστατικά στοιχεία και τα υλικά στην ύψιστη δυνατή χρησιμότητα και αξία καθόλη τη διάρκεια της ζωής τους

1. *Η κυκλική οικονομία είναι ένα παγκόσμιο οικονομικό μοντέλο που αποσυνδέει την οικονομική μεγέθυνση και ανάπτυξη από την κατανάλωση πεπερασμένων πόρων.*
2. *Διακρίνει και ξεχωρίζει τα υλικά τεχνικής και βιολογικής προέλευσης επιδιώκοντας να διατηρούνται στην υψηλότερη δυνατή αξία καθόλη τη διάρκεια ζωής τους .*
3. *Δίνει έμφαση στον αποδοτικό σχεδιασμό των διεργασιών και στην αποδοτική χρήση πόρων για να βελτιστοποιούνται οι ροές και να επιτυγχάνεται η διατήρηση των τεχνικών και φυσικών αποθεμάτων πόρων.*
4. *Παρέχει νέες δυνατότητες για καινοτόμο σχεδιασμό σε πεδία όπως ο σχεδιασμός προϊόντων, υπηρεσιών και επιχειρηματικών μοντέλων, η παραγωγή τροφίμων, οι καλλιέργειες, βιολογικές πρώτες ύλες και προϊόντα.*
5. *Δημιουργεί ένα πλαίσιο και δομεί τις βάσεις για ένα ανθεκτικό σύστημα ικανό να λειτουργεί στο διηνεκές».*

Η ενίσχυση της κυκλικής οικονομίας βασίζεται σε πέντε άξονες:

Σχεδιασμός της οικονομίας με σκοπό να μην υπάρχουν απόβλητα(Design out waste)

Τα βιολογικά και τεχνικά μέρη κάθε προϊόντος θα πρέπει να είναι σχεδιασμένα για αποσυναρμολόγηση και επαναπροσδιορισμό της χρήσης τους. Τα βιολογικά μέρη είναι μη τοξικά και μπορούν απλά να κομποστοποιηθούν. Τα τεχνικά, πολυμερή, κράματα και άλλα τεχνητά υλικά, πρέπει να είναι σχεδιασμένα για να χρησιμοποιηθούν ξανά με τη μικρότερη δυνατή ενέργεια. [5]

Ενίσχυση της ελαστικότητας μέσω της ποικιλομορφίας (Buildresilience through diversity).

Σε έναν κόσμο που αλλάζει τάχιστα, με εντεινόμενη την αβεβαιότητα, οσπονδυλωτός σχεδιασμός, η ευελιξία και η προσαρμοστικότητα των συστημάτων αποκτούν ειδική βαρύτητα. Τα πολυποίκιλα συστήματα με πολλές συνδέσεις και κλίμακες είναι πιο ανθεκτικά απέναντι σε εξωτερικά πλήγματα από τα συστήματα που είναι χτισμένα με βάση τηναποδοτικότητα, η μεγιστοποίηση της όποιας τείνει να τα καταστήσει εύθραυστα. [5]

Ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές (Work towards using energy from renewable sources)

Η χρήση αποκλειστικά ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Ακόμα και ο αγροτικός τομέας, που χρησιμοποιεί ως επί το πλείστον ηλιακή ενέργεια, κάνει έμμεση χρήση ορυκτών καυσίμων στην παραγωγή λιπασμάτων και τη λειτουργία των μηχανών. Η περαιτέρω προώθηση ολοκληρωμένων συστημάτων στον αγροδιατροφικό τομέα θα μειώσει τη χρήση ορυκτών καυσίμων καθώς θα δεσμεύεται η ενέργεια από παραπροϊόντα όπως η κοπριά. Η φορολόγηση με βάση τη χρήση ενέργειας και πόρων θα λειτουργούσε προωθητικά για την εμπέδωση της κυκλικής οικονομίας καθώς η πίεση θα μεταφερόταν στις ενεργοβόρες και υπερκαταναλωτικές κοινωνίες/οικονομίες. [5]

Αντίληψη με όρους συστήματος (Think in systems)

Η κατανόηση των αλληλεξαρτήσεων διαφορετικών τμημάτων αλλά και η σχέση των τμημάτων με το σύνολο είναι σημείο κλειδί για την ενίσχυση της κυκλικής οικονομίας. Η πολυπλοκότητα και η μη γραμμικότητα του αίτιου και του αποτελέσματος στη σύγχρονη οικονομία οδηγεί αναγκαστικά στην υιοθέτηση συστημικών αντιλήψεων. Η συστημική θεώρηση δίνει έμφαση στα αποθέματα και τις ροές των πόρων. Η διατήρηση και η αναπλήρωση των αποθεμάτων είναι εγγενής σε συστήματα με ισχυρή ανατροφοδότηση, τα οποία θεωρείται πως έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής. Επίσης η συστημική θεώρηση έχει τη δυνατότητα να συμπεριλάβει την αναγέννηση και την εξέλιξη των υφιστάμενων συστημάτων. [5]

Αντίληψη με όρους διαδοχικής σύζευξης (Think in cascades)

Για υλικά βιολογικής προέλευσης η δημιουργία αξίας βασίζεται στη δυνατότητα απόσπασης επιπλέον προστιθέμενης αξίας μέσω της αξιοποίησής τους με τη μέθοδο των διαδοχικών συζεύξεων. Κατά τη βιολογική αποσύνθεση, φυσική ή ελεγχόμενη, το υλικό αποσυντίθεται σταδιακά από μικροοργανισμούς, όπως τα βακτήρια. Αυτή η σταδιακή βιο-αποικοδόμηση είναι σαφώς πιο αποδοτική από οποιαδήποτε άλλη διεργασία αποικοδόμησης. Είναι αναγκαίο πριν κάποιο ρεύμα φτάσει στο στάδιο της αποικοδόμησης να εξαχθεί από αυτό και η πιο μικρή ποσότητα χρήσιμης ενέργειας ή υλικού. Για να πραγματοποιηθεί αυτό χρειάζεται η διαδοχική σύζευξη των διαφορετικών επίπεδων επεξεργασίας. [5]

Από τα παραπάνω είναι φανερό πως σε επίπεδο βιομηχανικών περιοχών, η βιομηχανική συμβίωση είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για την ενίσχυση της κυκλικής οικονομίας, καθώς η μείωση των αποβλήτων, η ενίσχυση της ποικιλομορφίας, η μείωση της χρήσης των ορυκτών καυσίμων, η συστημική θεώρηση αλλά και η επιδίωξη της αειφορίας, υπάρχουν στη βιομηχανική οικολογία.

2. ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Ως απόβλητο ορίζεται κάθε ποσότητα ρύπων (ουσιών, θορύβου, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας) σε οποιαδήποτε φυσική κατάσταση ή αντικειμένων από τα οποία ο κάτοχός τους θέλει ή πρέπει ή υποχρεούται να απαλλαγεί, εφ' όσον είναι δυνατό να προκαλέσουν ρύπανση. (Ν. 1650/1986 (ΦΕΚ 160Α/16.10.1986)). Τα απόβλητα, ανάλογα με τη σύστασή τους, μπορεί να περιέχουν πληθώρα συστατικών, τα οποία είτε προϋπάρχουν στο περιβάλλον ως φυσικά συστατικά αλλά εισέρχονται μέσω των αποβλήτων σε επίπεδα μεγαλύτερα των φυσικών (π.χ. θρεπτικά συστατικά, μέταλλα, κ.λπ.), είτε δεν υπάρχουν σε φυσικές πηγές και εισέρχονται ως ξένα στοιχεία (υδρογονάνθρακες, διοξίνες κ.λπ.) [7].

Ο παραπάνω διαχωρισμός είναι πολύ σημαντικός, διότι στην πρώτη περίπτωση, η απόρριψη αποβλήτων με φυσικά συστατικά, που υπάρχουν ήδη στο περιβάλλον, προκαλεί σταδιακές

μεταβολές (π.χ. ευτροφισμός, φαινόμενο του θερμοκηπίου), ενώ στη δεύτερη περίπτωση, η είσοδος «ξένων» στοιχείων προκαλεί συνήθως ραγδαία υποβάθμιση του περιβάλλοντος (π.χ. τοξικές επιδράσεις). Βέβαια το πόσο σημαντικό είναι το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των δύο παραπάνω κατηγοριών αποβλήτων, καθορίζεται και από άλλους παράγοντες, οι οποίοι είναι η ποσότητα των αποβλήτων, η περιεκτικότητά τους σε διάφορα συστατικά, το σύστημα στο οποίο εισρέουν τα απόβλητα, καθώς επίσης και το είδος των αποβλήτων (αέρια, υγρά, στερεά)[7].

Ως αέρια απόβλητα (ή αερολύματα) μπορούμε γενικά να ορίσουμε τα αέρια παραπροϊόντα φυσικών ή χημικών διεργασιών, όπως για παράδειγμα της καύσης.

Όσο αφορά τα υγρά απόβλητα, αυτά αποτελούν σήμερα μια από τις κυριότερες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος. Αποτελούνται κατά 99,9% από νερό το οποίο έχει προέλθει είτε από νοικοκυριά έχοντας χρησιμοποιηθεί για οικιακή χρήση (πλύσιμο, καθαριότητα, κ.λπ.) είτε από βιομηχανίες, με αποτέλεσμα να γίνεται αποδέκτης πολλών χημικών και βιολογικών παραπροϊόντων. Έτσι υποβαθμίζεται ποιοτικά και η απόρριψή του στο περιβάλλον προκαλεί πληθώρα περιβαλλοντικών προβλημάτων[7].

Ως στερεά απόβλητα ορίζονται οι ουσίες ή τα αντικείμενα που εμφανίζονται κυρίως σε στερεά φυσική κατάσταση, από τις οποίες ο κάτοχος τους θέλει ή υποχρεούται να απαλλαγεί. Το 40% των δαπανών στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τη διαχείριση αποβλήτων αφορούν στα στερεά απόβλητα. Χωρίζονται σε 10 διαφορετικές κατηγορίες ανάλογα με τον τόπο και τον τρόπο προέλευσής τους οι οποίες είναι οι παρακάτω:[7]

1. Αστικά απορρίμματα (οικιακά, βιοτεχνικά, εμπορικά, οδοκαθαρισμού κ.λπ.)
2. Στερεά ή υδαρή (με αξιόλογο ποσοστό αιωρούμενων ουσιών) απόβλητα που δεν μπορούν να διατεθούν μαζί με τα οικιακά (ορισμένα βιομηχανικά, τοξικά ή αδρανή και απόβλητα της βιομηχανίας παραγωγής ενέργειας).
3. Πετρελαιοειδή απόβλητα (προέρχονται από την επεξεργασία του πετρελαίου, διυλιστήρια, χημικά εργοστάσια, ναυπηγεία, κ.λπ.).
4. Απόβλητα γεωργικών και κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων.
5. Απόβλητα ορυχείων και μεταλλείων.
6. Απόβλητα εκσκαφών (από ξηρά και θάλασσα).
7. Απόβλητα οικοδομικών κατεδαφίσεων.
8. Ιλύς από την επεξεργασία αστικών λυμάτων και τη βιομηχανία.
9. Ιατρικά απόβλητα.
10. Ελαστικά.

Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται τα κυριότερα είδη και οι πηγές των αστικών στερεών αποβλήτων

Πίνακας 2: Αστικά στερεά απόβλητα και οι πηγές τους[7]

Πίνακας 6: Αστικά στερεά απόβλητα και οι πηγές τους		
Κατηγορία	Πηγές	Είδη
Οικιακά Απόβλητα	Κατοικίες, πολυκατοικίες	Υπολείμματα τροφών, ζυμώσιμα, χαρτόνια, πλαστικά, υφάσματα, δέρματα, ξύλα, απόβλητα κήπων, γυαλιά, μέταλλα, ογκώδη αντικείμενα, επικίνδυνα οικιακά, ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές
Εμπορικά Απόβλητα	Καταστήματα, εστιατόρια, γραφεία, ξενοδοχεία, μικρές βιοτεχνίες, τυπογραφεία, συνεργεία	Χαρτιά, χαρτόνια, πλαστικά, ξύλα, υπολείμματα τροφών, γυαλιά, μέταλλα, ειδικά απόβλητα (π.χ. επικίνδυνα, ηλεκτρικές/ ηλεκτρονικές συσκευές)
Απόβλητα ιδρυμάτων	Σχολεία, νοσοκομεία	Χαρτιά, χαρτόνια, πλαστικά, ξύλα, υπολείμματα τροφών, γυαλιά, μέταλλα, ειδικά απόβλητα (π.χ. επικίνδυνα, ηλεκτρικές/ ηλεκτρονικές συσκευές)
Απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων	Νέες κατασκευές κτηρίων, δρόμων	Ξύλα, σκυρόδεμα, τούβλα, καλώδια, μέταλλα, χώμα, πέτρες
Απόβλητα καθαρισμού κοινόχρηστων χώρων	Καθαρισμός οδών, πάρκων, παραλιών, χώρων αναψυχής	Σκουπίδια, ξύλα, κλαδιά

Στον παρακάτω πίνακα, φαίνεται η τυπική σύσταση των αστικών στερεών αποβλήτων σε διάφορες χώρες.

Πίνακας 3: Τυπική σύσταση των αστικών στερεών αποβλήτων σε διάφορες χώρες.[7]

Πίνακας 7: Τυπική σύσταση των αστικών απορριμμάτων στο διεθνή χώρο (% κατά βάρος)			
Απορρίμματα	Δυτική Ευρώπη	ΗΠΑ	Μέση Ανατολή
Οργανικά	21,3	22,6	60,0
Χαρτί	27,4	45,6	25,3
Υφάσματα	3,5	4,5	1,4
Πλαστικά	3,1	2,6	5,8
Γυαλί	9,5	6,2	1,0
Μέταλλα	8,5	9,1	2,8
Σκόνη, Αδρανή	19,8	7,6	2,3
Διάφορα	6,8	1,8	1,4

Πηγή: Σύγχρονες τεχνολογίες ανακύκλωσης απορριμμάτων. Διαχείριση και ενεργειακή αξιοποίηση, ΤΕΙ Χαλκίδας, Μάιος 2004

Από τον παραπάνω πίνακα, παρατηρούμε ότι η περιεκτικότητα των αστικών απορριμμάτων σε οργανικά εξαρτάται από το βιοτικό επίπεδο του τόπου προέλευσής τους. Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζεται μία ενδεικτική κατανομή της σύστασης των οικιακών στερεών αποβλήτων για 13 ορισμένες πόλεις της Ελλάδας.[7]

Πίνακας 4: Σύσταση (% κατά βάρος) των οικιακών απορριμμάτων στην Ελλάδα[7]

Πίνακας 8: Σύσταση (% κατά βάρος) των οικιακών απορριμμάτων στην Ελλάδα							
Απορρίμματα	Πόλεις						
	Αθήνα	Θεσ/νίκη	Ρόδος	Χανιά	Κως	Καλαμάτα	Νάξος
Ζυμώσιμα	56	52	41	55	37	47	48
Χαρτί	20	18	15	19	25	25	22
Υφασμα, ξύλο, δέρμα	4	8	4	4	5	6	5
Μέταλλα	3	5	10	4	5	3,5	3
Πλαστικά	7	7	12	8	11	7,5	9
Γυαλί	2,5	4	16	4	12	3	6
Αδρανή και λοιπά	7,5	6	2	6	5	8	7

Πηγή: Σύγχρονες τεχνολογίες ανακύκλωσης απορριμμάτων. Διαχείριση και ενεργειακή αξιοποίηση, ΤΕΙ Χαλκίδας, Μάιος 2004

2.1 ΥΓΡΑ ΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ (Municipal Waste Water)

Κάθε ανθρώπινη κοινότητα, ως αποτέλεσμα των δραστηριοτήτων της, παράγει υγρά και στερεά απόβλητα. Ως απόβλητα χαρακτηρίζουμε τα παραπροϊόντα των δραστηριοτήτων αυτών, που δεν έχουν άμεση χρησιμότητα για τον άνθρωπο και πρέπει να διατεθούν στο περιβάλλον. Τα υγρά απόβλητα από τις κατοικίες (οικιακά λύματα), τις δραστηριότητες μια πόλης(αστικά λύματα), αλλά και αυτά που προέρχονται από την βιομηχανική δραστηριότητα είναι γνωστά ως υγρά αστικά απόβλητα[8]. Η ανάγκη για την επεξεργασία τους είναι μεγάλη, καθώς η διάθεση των ανεπεξεργαστων υγρών αποβλήτων συνδέεται άμεσα με σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα, κυρίως στους υδάτινους αποδέκτες. Λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας περιέχουν αιωρούμενες και διαλυμένες ανόργανες και οργανικές ουσίες οι οποίες προκαλούν σημαντικές επιδράσεις στο περιβάλλον αλλά και την δημόσια υγεία. Από υγειονομικής πλευράς ιδιαίτερη σημασία έχουν οι παθογόνοι μικροοργανισμοί, σαν παράγοντες ασθενειών αλλά και οι οργανικές ουσίες, οι οποίες υπό συνθήκες αναερόβιας αποδόμησης προκαλούν δυσοσμία και ανθυγιεινές καταστάσεις[9]. Συνεπώς μιλάμε για νερά τα οποία έχουν υποστεί σημαντικές αλλαγές στις φυσικές, χημικές αλλά και βιολογικές τους ιδιότητες και η επεξεργασία τους είναι άκρως απαραίτητη για να διατεθούν ακίνδυνα στο περιβάλλον. Στην Ελλάδα η Οδηγία 91/271 του Συμβουλίου της 21^{ης} Μαΐου του 1991, αφορά την διάθεση, την συλλογή και την επεξεργασία των υγρών αστικών αποβλήτων αλλά και συγκεκριμένων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων.

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των λυμάτων χωρίζονται σε φυσικά, χημικά και βιολογικά και η κατανόηση τους είναι άκρως σημαντική για τον σχεδιασμό μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων.

Φυσικά χαρακτηριστικά

Τα φυσικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων είναι τα στερεά που περιέχουν, η θερμοκρασία, το χρώμα, η οσμή, η πυκνότητα και η θολότητα.

Στερεά

Τα στερεά βρίσκονται είτε ως αιωρούμενα στερεά (Suspended Solids-SS), είτε ως διαλυμένα στερεά (Dissolved Solids-DS) στην μάζα των αποβλήτων και αποτελούνται από οργανικά και ανόργανα συστατικά. Τα ολικά στερεά (Total Solids- TS) ορίζονται ως εκείνα που παραμένουν μετά από εξάτμιση των υγρών αποβλήτων στους 105°C και μετριοούνται σε mg υπολείμματος ανά λίτρο δείγματος. Τα διαλυμένα στερεά (DS) βρίσκονται σε διαλυμένη ή κολλοειδή μορφή στην μάζα των αποβλήτων και ορίζονται ως τα στερεά του δείγματος που περνούν μέσα από ειδικό χάρτινο φίλτρο. Σ' αντίθεση τα αιωρούμενα στερεά (SS) συγκρατούνται κατά την διάρκεια διήθησης τους σε ειδικά φίλτρα. Τα ολικά στερεά ορίζονται ως το άθροισμα των αιωρούμενων στερεών και των διαλυμένων στερεών[10].

$$DS + SS = TS$$

Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία των υγρών αποβλήτων είναι συνήθως μεγαλύτερη από αυτή του πόσιμου νερού, λόγω της προσθήκης ζεστού νερού από τις κατοικιών και τις βιομηχανικές δραστηριότητες [39]. Συνήθως κυμαίνεται από 10 έως 20°C και με εξαίρεση τις ζεστές ημέρες του καλοκαιριού η θερμοκρασία τους είναι μεγαλύτερη από αυτής του περιβάλλοντος. Αποτελεί ρυθμιστικό παράγοντα του βιολογικού και χημικού χαρακτήρα των αποβλήτων και η αύξησή της επιφέρει [10]:

- ✓ Ανάπτυξη των μικροοργανισμών.
- ✓ Επιτάχυνση των βιολογικών διεργασιών.
- ✓ Μείωση του οξυγόνου.
- ✓ Επιτάχυνση των χημικών αντιδράσεων.

Χρώμα

Το χρώμα των υγρών αποβλήτων εξαρτάται από την ηλικία και την προέλευση των αποβλήτων. Απόβλητα που δεν έχουν υποστεί σήψη έχουν γκριζό χρώμα, ενώ εκείνα που έχουν υποστεί σήψη έχουν μαύρο χρώμα. Η κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς μέσω της διάσπασης των οργανικών ενώσεων στα απόβλητα είναι η κύρια αιτία αλλαγής χρώματος [16][10].

Οσμή

Η οσμή των αποβλήτων προκαλείται από αέρια που απελευθερώνονται με την διάσπαση της οργανικής ύλης και γίνεται πιο έντονη με την πάροδο του χρόνου. Συνεπώς μας φανερώνει την κατάσταση των αποβλήτων. Κάποιες από τις ενώσεις που προκαλούν δυσσομία είναι: αμίνες, αμμωνία, διαμίνες, υδρόθειο, οργανικά σουλφίδια και άλλα[8].

Πυκνότητα

Η πυκνότητα των υγρών αποβλήτων P_w , ορίζεται ως η μάζα ανά μονάδα όγκου (kg/m^3) και είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του αποβλήτου λόγω της επιρροής της στην διαδικασία καθίζησης [39]. Τα αστικά απόβλητα που δεν περιέχουν μεγάλες ποσότητες βιομηχανικών αποβλήτων έχουν πυκνότητα ίση με αυτή του νερού στη ίδια θερμοκρασία[10].

Θολότητα

Η θολότητα είναι μέτρο διαύγειας του νερού και σημαντικό χαρακτηριστικό για την ποιότητα των αποβλήτων που καταλήγουν στους φυσικούς αποδέκτες, κυρίως για την περιεκτικότητα σε κολλοειδή και αιωρούμενα σωματίδια. Η συσχέτιση μεταξύ θολότητας και ανεπεξέργαστων αποβλήτων δεν υπάρχει, όμως για απόβλητα που έχουν υποστεί δευτερογενή επεξεργασία, η συσχέτιση είναι μεγάλη[10].

Χημικά χαρακτηριστικά

Τα χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων φανερώνουν την ποιότητα τους αλλά και μια χαρακτηριστική εικόνα για τον γενικό τους χαρακτήρα, με αποτέλεσμα να καθίστανται πολύ πιο σημαντικά. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες χημικών χαρακτηριστικών που μας ενδιαφέρουν ιδιαίτερα και αυτά είναι τα εξής[10]:

- ✓ Οργανικά συστατικά
- ✓ Ανόργανα συστατικά
- ✓ Αέρια

Οργανικά συστατικά

Το 75% των αστικών υγρών αποβλήτων αποτελείται από οργανικά συστατικά, προερχόμενα από φυτά, ζώα και ανθρώπινες δραστηριότητες. Βρίσκονται υπό μορφή αιωρούμενων σωματιδίων και αποτελούνται συνήθως από άνθρακα C, υδρογόνο H, οξυγόνο O και άζωτο N [41]. Οι βασικές ομάδες που βρίσκονται στα απόβλητα είναι κυρίως πρωτεΐνες (40 με 60%), υδατάνθρακες (25 με 50 %), λίπη και έλαια(10%), και ουρία(διασπάται ταχύτατα)[8].

Η μέτρηση των οργανικών συστατικών και γενικότερα του ρυπαντικού φορτίου ενός αποβλήτου, επιτυγχάνεται με την χρήση της ποσότητας οξυγόνου που απαιτείται για να οξειδώσει πλήρως τα οργανικά συστατικά του. Για να υπολογίσουμε την απαίτηση οξυγόνου και ταυτόχρονα ως την ποσότητα των οργανικών ουσιών χρησιμοποιούμε το Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο BOD και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο COD[10].

Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο ορίζεται ως η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωση των οργανικών συστατικών ενός αποβλήτου από μικροοργανισμούς, υπό αερόβιες συνθήκες [10]. Η οξείδωση των οργανικών ουσιών είναι σχετικά μια αργή διαδικασία και πρακτικά επιτυγχάνεται σε

20 ημέρες με ποσοστό 95-99% και σε 5 ημέρες BOD5 με ποσοστό 60-70% [8]. Λόγω συντομίας, κατά την πειραματική διαδικασία συνήθως χρησιμοποιείται η μέτρηση του BOD σε 5 ημέρες. Η συνολική αντίδραση για την βιοχημική οξείδωση της οργανικής ύλης είναι [8]:



Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ορίζεται ως η πλήρη χημική οξείδωση των οργανικών συστατικών

ενός αποβλήτου σε CO₂ και H₂O από ισχυρό οξειδωτικό μέσο, υπό όξινες συνθήκες[10]. Το διχρωμικό κάλλιο (K₂Cr₂O₇) χρησιμοποιείται ως οξειδωτικός παράγοντας και ο θειικός άργυρος (AgSO₄) ως καταλύτης [39]. Κατά τον προσδιορισμό του COD οξειδώνονται σχεδόν όλες οι οργανικές ουσίες, ανεξάρτητα αν είναι βιολογικά διασπάσιμες ή όχι. Υπάρχουν όμως και αυτές που δεν προσδιορίζονται με την μέθοδο αυτή και χρειάζονται προσθήκη καταλύτη [10].

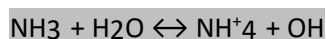
όπου CaHbOc οργανική ύλη και Cr₂O₇ ισχυρό οξειδωτικό.

Άλλοι παράμετροι μέτρησης οργανικού φορτίου που χρησιμοποιούνται είναι το συνολικά απαιτούμενο οξυγόνο (TOD), το θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο (ThOD) και ο συνολικός οργανικός άνθρακας (TOC) [10].

Ανόργανα συστατικά αποβλήτων

Άζωτο, N

Το άζωτο είναι ένα σημαντικό συστατικό για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και περιέχεται στα υγρά αστικά απόβλητα κυρίως με την μορφή αμμωνίας NH₄. Σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση παρατηρείται ότι η αμμωνία, βρίσκεται σε ισορροπία με τα ιόντα αμμωνίου NH₃ [8]:



Το ολικό άζωτο TN αποτελείται από το οργανικό (πρωτεΐνες, ουρία, αμινοξέα) και το ανόργανο άζωτο (αμμωνία, νιτρώδη, νιτρικά). Με τη μέθοδο Kjeldahl προσδιορίζεται το άθροισμα του οργανικού και του αμμωνιακού αζώτου (TKN-ολικό άζωτο Kjeldahl) [8].



Εικόνα 4: Μορφές αζώτου στα αστικά λύματα [8]

Φώσφορος, P

Η παρουσία φωσφόρου είναι επίσης σημαντική για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και συνήθως τα αστικά υγρά απόβλητα περιέχουν 4-15 mg/L φωσφόρου [8]. Στα απόβλητα περιέχεται ως ανόργανος P (με την μορφή ορθοφωσφορικών και λιγότερο ως πολυφωσφορικών), και ως οργανικός φώσφορος (σε οργανικές ενώσεις), ο οποίος συνήθως είναι ασήμαντος σε αστικά απόβλητα, με αντίθεση στις ιλύς των υγρών αποβλήτων [8]

pH

Το pH δείχνει πόσο όξινο ή βασικό είναι ένα διάλυμα και αποτελεί σημαντικό χαρακτηριστικό των αποβλήτων. Επηρεάζει όλες τις διαδικασίες επεξεργασίας και σχετίζεται με προβλήματα φθοράς σε αγωγούς και μηχανολογικούς εξοπλισμούς [41]. Συνεπώς είναι απαραίτητος ο έλεγχος της τιμής του για την σωστή λειτουργία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας. Ένα εύρος τιμών για να είναι αποτελεσματικά ενεργοί οι μικροοργανισμοί είναι από 6 έως 9 [8].

Αλκαλικότητα

Η αλκαλικότητα στα υγρά απόβλητα οφείλεται στην παρουσία υδροξειδίων, ανθρακικών και διττανθρακικών στοιχείων όπως ασβέστιο, μαγνήσιο, νάτριο, κάλιο ή αμμωνία [8]. Η παρουσία γενικότερα των ιόντων στα αστικά απόβλητα οφείλεται στο πόσιμο νερό και στις εισροές στο αποχετευτικόσύστημα [16]. Εκφράζεται σε mg/L CaCO₃ και ρυθμίζει το pH.

Άλλα ανόργανα συστατικά αποβλήτων

Σημαντικά επίσης ανόργανα συστατικά αποβλήτων είναι τα χλωριούχα, οι ενώσεις του θείου και τα τοξικά συστατικά-βαριά μέταλλα [10].

Αέρια

Διαλυμένο οξυγόνο (Dissolved oxygen, DO)

Το διαλυμένο οξυγόνο αποτελεί παράμετρο σχεδιασμού και ελέγχου της λειτουργίας των διαδικασιών, σε μια μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων και η διατήρηση του στα κατάλληλα επίπεδα είναι απαραίτητη. Είναι ποιοτικό χαρακτηριστικό του υδάτινου φορέα και η τιμή του επιβάλλεται να είναι πάνω από ορισμένα επίπεδα, σύμφωνα με τους κανονισμούς. Κατά τις αερόβιες βιολογικές διαδικασίες είναι απαραίτητο για την οξείδωση των οργανικών ενώσεων από τους μικροοργανισμούς. Η διαλυτότητα του οξυγόνου στο νερό είναι μικρή και διάφοροι εξωτερικοί παράγοντες μπορούν να συμβάλουν στην μείωση της. Αυτοί είναι η αύξηση της θερμοκρασίας, η μείωση της καθαριότητας και της ατμοσφαιρικής πίεσης [10].

Μεθάνιο (CH₄)

Το μεθάνιο είναι προϊόν της αναερόβιας αποσύνθεσης οργανικών ενώσεων από μικροοργανισμούς που υπάρχουν στα απόβλητα. Λόγω της υψηλής ενεργειακής απόδοσης του μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Δεν περιέχεται από μόνο του στα απόβλητα και λόγω ότι είναι εύφλεκτο αέριο μπορεί να προκαλέσει έκρηξη στουςαγωγούς αποχέτευσης και στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας [10].

Βιολογικά χαρακτηριστικά

Οι μικροοργανισμοί στα υγρά αστικά απόβλητα είναι άφθονοι και η παρουσία τους παίζει καθοριστικό ρόλο στις βιολογικές διαδικασίες, με σκοπό την επεξεργασία των αποβλήτων. Μπορούν να προκαλέσουν όμως και αρνητικές επιπτώσεις όπως να μεταδώσουν ασθένειες μέσω του νερού [10].

Αρχικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες [10]:

✓ Ανάλογα με την πηγή άνθρακα που χρησιμοποιούν ως τροφή σε

Αυτοτροφικούς (χρησιμοποιούν CO₂ ως τροφή).

Ετεροτροφικούς (χρησιμοποιούν οργανικό άνθρακα ως τροφή).

✓ Ανάλογα την παρουσία ή όχι οξυγόνου στο περιβάλλον που ζουν σε **Αερόβιους** (οργανισμοί που δρουν παρουσία οξυγόνου). **Αναερόβιους** (οργανισμοί που δρουν απουσία οξυγόνου). **Αερόβιοι-Αναερόβιοι** (οργανισμοί που δρουν παρουσία ή απουσία οξυγόνου).

Τα βασικότερα είδη για την επεξεργασία αποβλήτων είναι [16][10]:

✓ Βακτήρια

✓ Μύκητες

✓ Πρωτόζωα

✓ Μικροφύκη (algae)

✓ Έλμινθες-Νημοτοειδή

✓ Ιοί

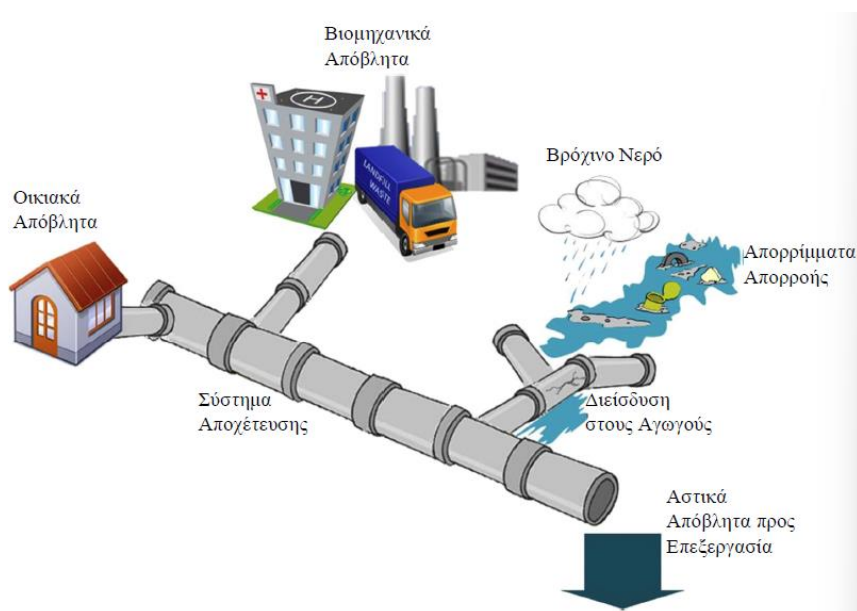
Οι μικροοργανισμοί για να πολλαπλασιάζονται, να διατηρούνται και να ζουν στα απόβλητα απαιτούν ενέργεια και τροφή. Σημαντικό ρόλο για την απόκτηση αυτών των δύο παίζουν τα ένζυμα [10]

2.2 ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

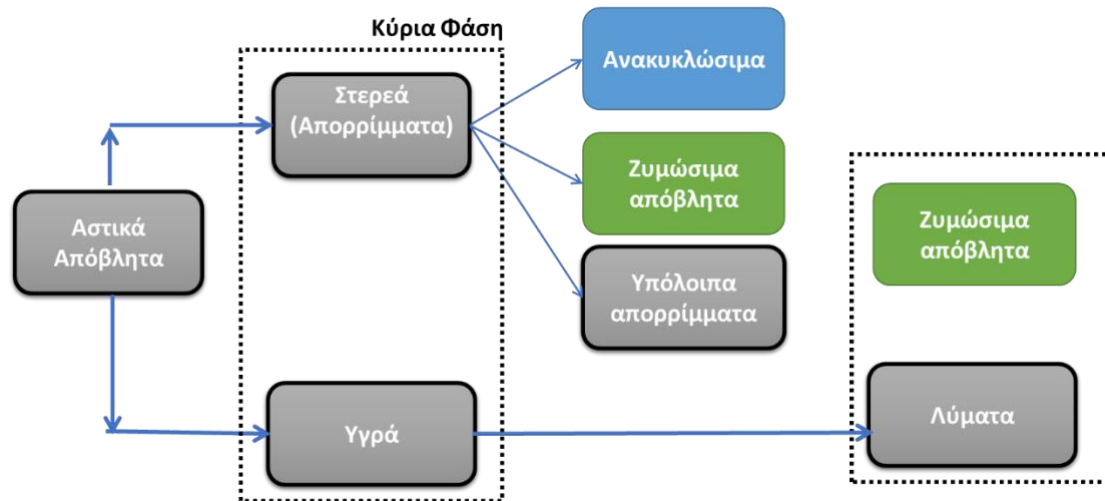
Οι ανθρώπινες κοινότητες παράγουν τόσο υγρά όσο και στερεά απόβλητα λόγω των δραστηριοτήτων τους, οι οποίες χρησιμοποιούν πρώτες ύλες και παράγουν προϊόντα ωφέλιμα για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Τα λύματα, στα οποία περιλαμβάνονται τα οικιακά λύματα και τα αστικά λύματα, είναι ένας τύπος αποβλήτων που περιλαμβάνει σημαντικές ποσότητες υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των αστικών λυμάτων είναι σε μεγάλο βαθμό προβλέψιμα από τον πληθυσμό και τον αριθμό των υπηρεσιών μιας κοινότητας.

Η ποσότητα και η ποιότητα των αποβλήτων που παράγονται στα νοικοκυριά εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, όπως η συμπεριφορά των κατοίκων, ο τύπος και η ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων, ο τρόπος ζωής και οι υποδομές που χρησιμοποιούνται για την υποστήριξη του τρόπου ζωής. Κατά συνέπεια, η παραγωγή αποβλήτων από τις ανθρώπινες δραστηριότητες είναι αναπόφευκτη, αλλά η ποσότητα και η ποιότητά τους ποικίλουν ανάλογα με διάφορους παράγοντες. Ως εκ τούτου, είναι ζωτικής σημασίας η ανακύκλωση και η ορθή διάθεση των αποβλήτων.

Τα κοινοτικά απόβλητα περιλαμβάνουν τα οικιακά απόβλητα, τα απόβλητα από τα πανεπιστήμια και τα ερευνητικά κέντρα, τα βιομηχανικά απόβλητα, τα απόβλητα από διήθηση λυμάτων, βρόχινο νερό, λύματα και απόβλητα σιπτικών δεξαμενών. Επιπλέον, διάφοροι τύποι αποβλήτων παράγονται εντός των εγκαταστάσεων επεξεργασίας, όπως το νερό που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του εξοπλισμού και το υπολειμματικό νερό από την αφυδάτωση της ιλύος. Αυτά τα απόβλητα συμβάλλουν στη συνολική περιβαλλοντική επίπτωση. Στις παρακάτω Εικόνες 5 και 6 παρουσιάζονται συνοπτικά οι πηγές συνεισφοράς για την δημιουργία των αστικών αποβλήτων καθώς και τις κατηγορίες αυτών.



Εικόνα 5: Πηγές συνεισφοράς αποβλήτων στη σύσταση των αστικών αποβλήτων

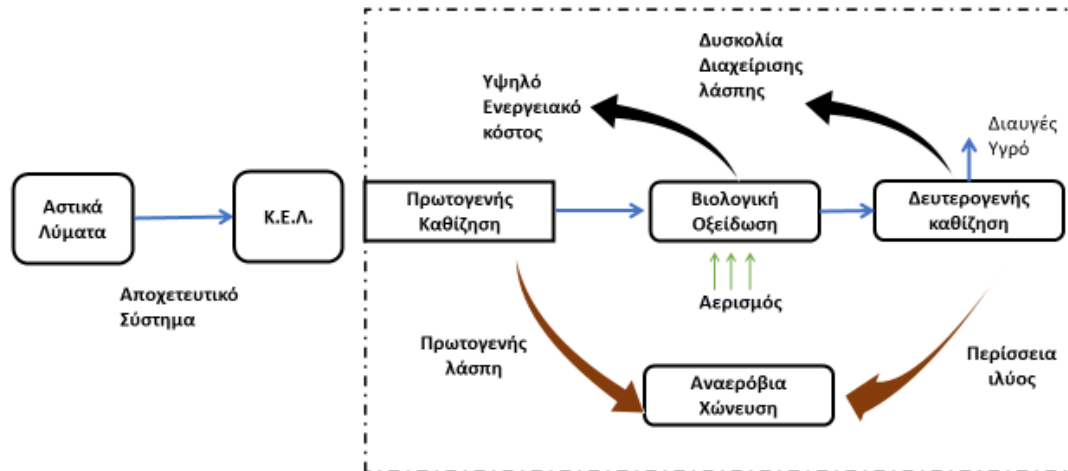


Εικόνα 6: Κατηγορίες αστικών αποβλήτων και ανάλυση τους

Διαχρονικά, η διαχείριση των στερεών και υγρών αστικών αποβλήτων έχει εξελιχθεί σε δύο ξεχωριστά ρεύματα, με βάση τη κύρια φάση του κάθε ρεύματος: υγρή και στερεή. Φυσικά, τα αστικά υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν σημαντικές ποσότητες αιωρούμενων στερεών [11], ενώ και τα ΑΣΑ, και ειδικότερα τα υπολείμματα τροφών, χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά υψηλό ποσοστό υγρασίας (70-80%) [12].

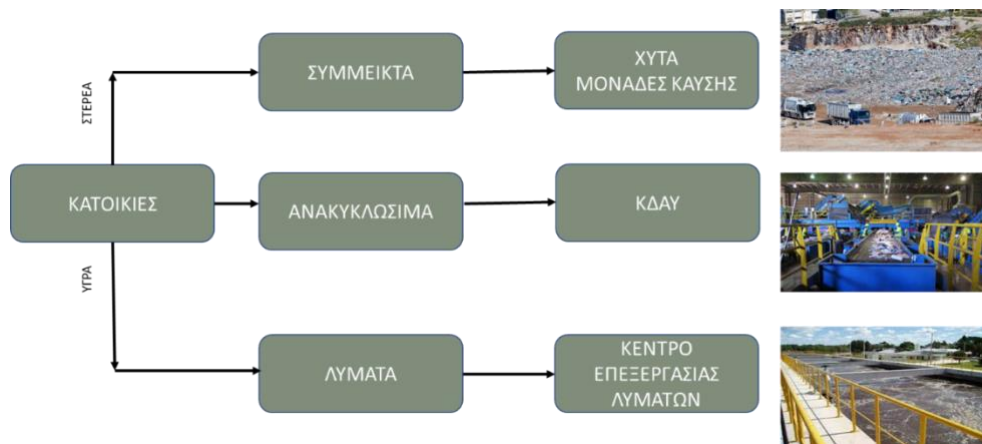
Η υφιστάμενη διαχείριση των Αστικών Υγρών Αποβλήτων αποτελείται από τη συλλογή τους, την επεξεργασία τους σε κατάλληλη μονάδα με σκοπό την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών μέσω πρωτοβάθμιας καθίζησης, τη βιολογική οξείδωση της οργανικής ύλης, την απομάκρυνση των βιολογικών θρεπτικών συστατικών (αζώτου και φωσφόρου) και την τελική διάθεση της εκροής κατόπιν απολύμανσης μέσω χλωρίωσης. Η συγκεκριμένη διαδικασία οδηγεί στην παραγωγή ενός μίγματος πρωτοβάθμιας και περίσσειας δευτεροβάθμιας ιλύος το οποίο βιοσταθεροποιείται και στη συνέχεια οδηγείται σε αφυδάτωση και τελικά σε διάθεση [11]. Το σημαντικότερο λειτουργικό κόστος προκύπτει από τις απαιτήσεις σε αερισμό καθώς και από τη διαχείριση της ιλύος.

Τα τελευταία χρόνια έχουν προταθεί μία σειρά από προσεγγίσεις, οι οποίες θα μπορούσαν να μειώσουν τις ενεργειακές απαιτήσεις της διαχείρισης των Αστικών Υγρών Αποβλήτων. Δυνατή θεωρείται η ανάκτηση ενέργειας από το διαλυτό οργανικό φορτίο που βρίσκεται σε ικανοποιητικές συγκεντρώσεις στα Αστικά Υγρά Απόβλητα, αντί για κατανάλωση ενέργειας για αερισμό, ακολουθούμενης από μερική ενεργειακής ανάκτησης υπό την μορφή βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης των βιοστερεών.



Εικόνα 7: Συμβατική διεργασία σταθεροποίησης αστικών λυμάτων

Όσον αφορά στη διαχείριση των ΑΣΑ, για πολλά χρόνια η συλλογή του βιοαποικοδομήσιμου οργανικού ρεύματος, κυρίως δηλαδή τα υπολείμματα τροφών, πραγματοποιούνταν μαζί με αυτή των ανακυκλώσιμων (πλαστικά, χαρτιά/χαρτόνια, γυαλί και μέταλλα) σε πράσινους κάδους με απευθείας διάθεση σε ΧΥΤΑ. Ο συγκεκριμένος τύπος διαχείρισης, που αντιστοιχεί σε 86% του συνόλου των ΑΣΑ στην Ελλάδα, έχει ως αποτέλεσμα (α) την απώλεια ανακυκλώσιμων υλικών, που συνεπάγεται ελλειμματική διαχείριση πόρων και (β) την παραγωγή και έκλυση βιοαερίου (κυρίως δηλαδή μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα) που συμβάλλουν στην ένταση του φαινομένου του θερμοκηπίου.



Εικόνα 8: Τρόποι διαχείρισης αστικών αποβλήτων ανά κατηγορία αποβλήτου

2.2.1 Νομοθετικό πλαίσιο

Οι κανονισμοί της ΕΕ κινούνται στην κατεύθυνση της ορθολογικής διαχείρισης των ΑΣΑ, η οποία περιλαμβάνει (α) τη διαλογή στην πηγή και ξεχωριστή συλλογή των ανακυκλώσιμων, καθώς και (β) ανάκτηση ενέργειας από τα βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα μέσω τεχνολογιών όπως η αποτέφρωση και η αναερόβια χώνευση. Οι πιο σημαντικοί κανονισμοί και στόχοι της ΕΕ σχετικά με τον τομέα της διαχείρισης των Αστικών Αποβλήτων είναι

οι στόχοι περί εκτροπής των βιοαποβλήτων από τους χώρους υγειονομικής ταφής και η οδηγία για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασίας [13].

Η διαλογή στην πηγή των υπολειμμάτων τροφών, αφενός οδηγεί στη δημιουργία ενός χωριστού ρεύματος αποβλήτων, κατάλληλου για παραγωγή ενέργειας και άλλων υψηλής προστιθέμενης αξίας προϊόντων και αφετέρου ευνοεί την αύξηση της καθαρότητας των ανακυκλώσιμων.

2.2.2 Πρόγραμμα Waste4think

Στα πλαίσια ενός προγράμματος Horizon 2020 (Waste4think) εφαρμοσμένο σε πιλοτική κλίμακα παρουσιάστηκε σχέδιο διαλογής στην πηγή και ξεχωριστής συλλογής υπολειμμάτων τροφίμων σε ένα δείγμα 1000 καλώς ενημερωμένων πολιτών. Τα υπολείμματα τροφών, στη συνέχεια, οδηγούνται σε μονάδα ξήρανσης και τεμαχισμού προς παραγωγή ενός προϊόντος βιομάζας το οποίο αποκαλούμε FORBI (food residue biomass). Το συγκεκριμένο προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί (α) για την παραγωγή αερίων βιοκαυσίμων όπως είναι το μεθάνιο, το υδρογόνο καθώς και μίγμα των δύο (hydrothane) (β) για παραγωγή βιοαιθανόλης (γ) για παραγωγή πέλλετ (δ) για παραγωγή ζωοτροφών (ε) για παραγωγή εδαφοβελτιωτικού υλικού (κόμποστ) (στ) για παραγωγή ενεργού άνθρακα και (ζ) ως εναλλακτικό καύσιμο για την τσιμεντοβιομηχανία (Waste4Think, 2015). Ως εκ τούτου μέσω του Waste4think αναπτύσσεται μέθοδος για την αποτελεσματική αξιοποίηση του οργανικού κλάσματος των στερεών αποβλήτων, κάτι το οποίο έως και σήμερα δεν γίνεται με συστηματικό τρόπο. Τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα έχουν δείξει ότι η διαδικασία ξήρανσης και τεμαχισμού των υπολειμμάτων τροφίμων απαιτεί μόνο τη μισή ποσότητα ενέργειας σε σύγκριση με αυτή που μπορεί να ανακτηθεί από το FORBI. Επιπλέον, το τελικό προϊόν βιομάζας αποτελεί το 25% περίπου του αρχικού αποβλήτου (κατά μάζα) ενώ το υπόλοιπο ανακτάται υπό τη μορφή υγρού ρεύματος (συμπυκνώματος). Τέλος, το FORBI, σε αντίθεση με το αρχικό μίγμα υπολειμμάτων τροφών, είναι απαλλαγμένο από οσμές, είναι ομογενοποιημένο και μπορεί να αποθηκευθεί για μεγάλες χρονικές περιόδους χωρίς να αλλοιωθούν τα χαρακτηριστικά του.

Οι εναλλακτικές χρήσεις του FORBI θα συγκριθούν από οικονομική και περιβαλλοντική σκοπιά ώστε να αναπτυχθεί η βέλτιστη μέθοδος αξιοποίησής του. Η συγκεκριμένη προσέγγιση έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική και μπορεί να οδηγήσει τη μετατροπή ενός Δήμου από παραγωγό αποβλήτων σε παραγωγό προϊόντων. Ως εκ τούτου, στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος Waste4think αναπτύσσεται μία μέθοδος για την διαχείριση και αξιοποίηση του στερεού κλάσματος των βιοαποικοδομήσιμων στερεών αποβλήτων.

2.2.3 Πρόγραμμα DENOMINATE

Στόχος του προγράμματος **DENOMINATE** ήταν η ανάπτυξη συστηματικής μεθόδου για την διαχείριση και αξιοποίηση του υγρού υπολείμματος του βιοαποικοδομήσιμου κλάσματος των ΑΣΑ.

Το υγρό αυτό συμπύκνωμα, ανάλογα με τις συνθήκες ξήρανσης, μπορεί να περιέχει (όπως έχει διαπιστωθεί κατόπιν εργαστηριακών αναλύσεων) σημαντικό ποσό οργανικού φορτίου. Ως εκ τούτου, προτείνεται η ανάμιξη του συμπυκνώματος με το ρεύμα των Αστικών Υγρών Αποβλήτων και η ανάπτυξη βέλτιστης μεθόδου αξιοποίησης/επεξεργασίας αυτού του νέου τύπου Υγρού Αποβλήτου. Ο σκοπός του προγράμματος DENOMINATE, επομένως, ήταν ο σχεδιασμός ενός ενεργειακά βιώσιμου συστήματος επεξεργασίας του μίγματος των Υγρών Αποβλήτων και του υγρού συμπυκνώματος των βιοαποικοδομήσιμων στερεών αποβλήτων. Στην Εικόνα 8, παρουσιάζεται συνοπτικά η υπάρχουσα κατάσταση στην επεξεργασία των Αστικών Αποβλήτων στην Ελλάδα. Το προτεινόμενο σύστημα συνδυασμένης διαχείρισης παρουσιάζεται στην **Error! Reference source not found. 9**.



Εικόνα 9: Διαχείριση Αστικών Αποβλήτων στην Ελλάδα, υπάρχουσα κατάσταση



Εικόνα 10: Προτεινόμενο σύστημα συνδυασμένης διαχείρισης

2.3 Απόβλητα ελαιοτριβείων και πυρηνελαιουργείων

Εδώ και χιλιετίες, η ελιά, έχει συνδεθεί με όλους του πολιτισμούς που αναπτύχθηκαν στα παράλια της Μεσογείου. Η ελαιοργία αποτελεί μία από τις παραδοσιακές καλλιέργειες, που ασκούνται στην περιοχή της Μεσογείου, παράλληλα με την αμπελοργία και την καλλιέργεια των δημητριακών.

Η καλλιέργεια του ελαιολάδου λαμβάνει χώρα στην περιοχή από αρχαιοτάτων χρόνων. Απολιθώματα ελιάς έχουν βρεθεί στο Λιβόρνο της Ιταλίας που χρονολογούνται 20 εκατομμύρια χρόνια πριν, ενώ η καλλιέργεια της ελιάς υπολογίζεται ότι ξεκίνησε στον ευρύτερο χώρο της Μεσογείου, πριν από περίπου 7.000 χρόνια. Όσον αφορά στην Ελλάδα, οι πρώτες μαρτυρίες για την καλλιέργειά της στον ελλαδικό χώρο, σύμφωνα με τα αρχαιολογικά ευρήματα, ξεκίνησε στην Κρήτη, πριν από 3.500 χρόνια [14].

Σήμερα σε όλη την υδρόγειο υπάρχουν περίπου 800 εκατομμύρια ελαιόδενδρα από τα οποία το 95% περίπου καλλιεργούνται στη λεκάνη της Μεσογείου η οποία διαθέτει άριστες εδαφικές και κλιματικές συνθήκες για την ανάπτυξη της ελιάς. Η μεγαλύτερη παραγωγή ελαιολάδου προέρχεται από τη νότια Ευρώπη, τη βόρειο Αφρική και την Εγγύς Ανατολή. Από την Ευρωπαϊκή παραγωγή, το 93% προέρχεται από την Ισπανία, την Ιταλία και την Ελλάδα. Η Ισπανία κατέχει την πρώτη θέση στην παραγωγή και την εξαγωγή ελιών και ελαιολάδου ενώ στο έδαφός της καλλιεργούνται περισσότερα από 300 εκατομμύρια ελαιόδεντρα. Η Ιταλία είναι η δεύτερη ελαιοπαραγωγική χώρα της Ευρώπης, με τα 2/3 της παραγωγής της να ανήκει στην κατηγορία “εξαιρετικά παρθένο”, με 37 είδη με Προστατευμένη Ονομασία Προέλευσης τα οποία παράγονται σε όλη την

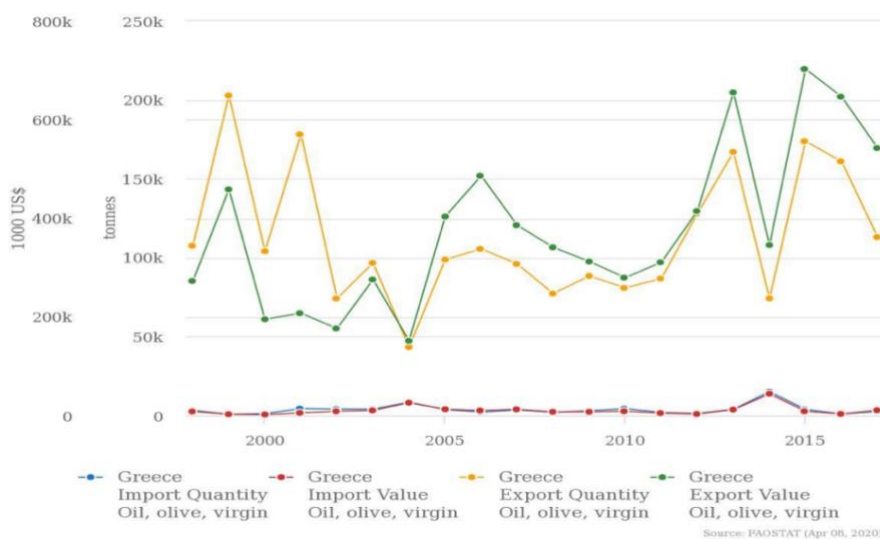
έκτασή της.

Ο ελαιοπαραγωγικός κλάδος αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους τομείς της γεωργικής παραγωγής της χώρας μας. Η Ελλάδα είναι η τρίτη ελαιοπαραγωγός χώρα σε παγκόσμιο επίπεδο, ενώ η ποιότητα του ελληνικού ελαιολάδου εκτιμάται ως ανώτερη των λοιπών ελαιοπαραγωγικών χωρών. Στο έδαφός της καλλιεργούνται περισσότερα από 132 εκατομμύρια ελαιόδεντρα, από τα οποία παράγονται περίπου 350.000 τόνοι ελαιολάδου ετησίως, εκ των οποίων το 82% ανήκει στην κατηγορία εξαιρετικά-παρθένο.

Κατάταξη (2015/16)	Χώρα	2013 ¹	2013/14 ²	2014 ¹	2014/15 ²	2015/16 ²
1	Ισπανία	1.765.248	1.781.500	1.738.600	842.200	1.401.600
2	Ιταλία	463.700	463.700	294.914	222.000	474.600
3	Ελλάδα	298.800	132.000	208.900	300.000	320.000
4	Τουρκία	187.900	135.000	73.915	160.000	143.000
5	Τυνησία	188.500	70.000	179.700	340.000	140.000
6	Μαρόκο	117.900	130.000	137.400	120.000	130.000
7	Συρία	159.595	180.000	100.638	105.000	110.000
8	Πορτογαλία	99.985	91.600	66.532	61.000	109.100
9	Αλγερία	64.700	44.000	52.400	69.500	83.000
10	Αργεντινή	21.300	30.000	28.100	30.000	19.000
	...					
	ΣΥΝΟΛΟ	3.506.814	3.252.000	3.050.390	2.458.000	3.159.500

(πηγή: <http://www.fao.org/> & <http://www.internationaloliveoil.org/>)

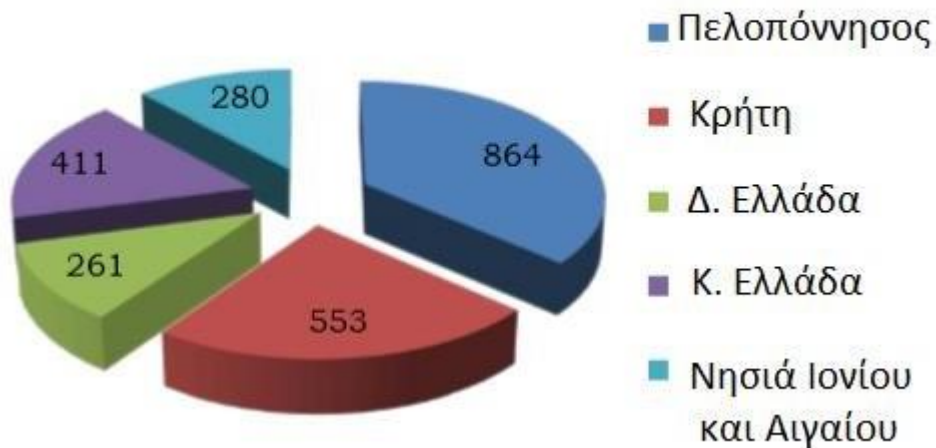
Πίνακας 5: Παραγωγή Ελαιόλαδου από τις κυριότερες χώρες παραγωγής



Διάγραμμα 4: Η εισαγωγή και εξαγωγή παρθένου ελαιόλαδου στη Ελλάδα, σε ποσότητα και αξία για τα έτη 1998 έως και 2018 [15]

Περίπου η μισή από την ετήσια ελληνική παραγωγή ελαιολάδου εξάγεται προς τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, κυρίως στην Ιταλία, η οποία απορροφά περίπου τα ¼ του συνόλου της ελληνικής εξαγωγής. Οι πιο σημαντικές ελαιοπαραγωγικές περιοχές στην Ελλάδα είναι η Πελοπόννησος, η οποία παράγει το 65% της συνολικής παραγωγής, καθώς επίσης και η Κρήτη και τα νησιά του Αιγαίου και του Ιονίου.

Γεωγραφική κατανομή ελαιοτριβείων στην Ελλάδα.



Εικόνα 11: Γεωγραφική κατανομή ελαιοτριβείων στην Ελλάδα [16]

Πίνακας 6: Νομοί της Ελλάδας με το μεγαλύτερο αριθμό ελαιόδεντρων. [16]

Νομοί	Αριθμός Ελαιόδεντρων
Μεσσηνίας	13.545.000
Ηρακλείου	13.378.000
Λακωνίας	10.936.000
Λέσβου	7.321.000
Χανίων	6.914.000
Ηλείας	6.382.000
Φθιώτιδας	5.530.000
Ευβοίας	5.106.000
Μαγνησίας	4.627.000
Αιτωλοακαρνανίας	3.718.000
Κέρκυρας	3.718.000
Αχαΐας	3.338.000

2.3.1 Παραγωγή Ελαιόλαδου και τύποι ελαιοτριβείων

Ο καρπός της ελιάς είναι δρύπη, και αποτελείται από το περικάρπιο και το ενδοκάρπιο. Το περικάρπιο αποτελείται από δύο τμήματα, την επιδερμίδα και το μεσοκάρπιο το οποίο αποτελεί το 65-83% του νωπού βάρους του καρπού. Κατά την ωρίμανση του καρπού η επιδερμίδα μετατρέπεται από ανοιχτό πράσινο σε σκούρο μαύρο χρώμα. Η μέση σύσταση του ελαιοκάρπου είναι: 50% νερό, 22% λάδι, 19% υδατάνθρακες, 1.6% πρωτεΐνες, καθώς και άλλα σημαντικά συστατικά όπως πηκτίνες, οργανικά οξέα, χρωστικές, πολυφαινόλες και ανόργανα συστατικά. Ο καρπός περνάει διάφορες φάσεις έως ότου φτάσει ένα μέγιστο βάρος από τον Οκτώβριο μέχρι τα μέσα Νοέμβρη για τις περισσότερες ποικιλίες. Από εκεί και έπειτα ο καρπός αρχίζει να χάνει υγρασία με αποτέλεσμα την αύξηση της ελαιοπεριεκτικότητάς του. Το 96-98% του λαδιού στον ελαιοκάρπο συγκεντρώνεται στο περικάρπιο [17].

Στη λεκάνη της Μεσογείου, στις ημέρες μας, δύο διαφορετικές διαδικασίες παραγωγής ελαιόλαδου χρησιμοποιούνται ευρέως, οι οποίες βασίζονται στη φυγοκέντρηση. Τα φυγοκεντρικά συστήματα διακρίνονται στα συστήματα τριών και δύο φάσεων, ανάλογα με τα προϊόντα που δίνουν στο τέλος της επεξεργασίας του ελαιοκάρπου. Επιπλέον σε κάποιες περιοχές, ανάμεσα τους και περιοχές της Ελλάδας, εφαρμόζεται ακόμα η παραδοσιακή διαδικασία, κατά την οποία το ελαιόλαδο εξάγεται με πίεση του ελαιοκάρπου στα υδραυλικά πιεστήρια. Τα τρία αυτά συστήματα διαφέρουν σημαντικά ως προς την ποσότητα των υγρών και στερεών αποβλήτων, καθώς και των παραπροϊόντων που παράγουν και λιγότερο ως προς την ποιότητα του ελαιόλαδου [18].

Η παραδοσιακή μέθοδος επεξεργασίας ελαιόλαδου είναι μια ασυνεχής (Batch) διαδικασία κατά την οποία παράγονται ελαιόλαδο, υγρά απόβλητα (κατσίγαρος) και στερεά απόβλητα (ελαιοπυρήνας). Η διαδικασία παραγωγής του ελαιόλαδου γίνεται με σταδιακή υποβολή υδραυλικής πίεσης στον ελαιοκάρπο, που φτάνει μέχρι και τα 300 – 500 kg/cm² ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του. Κατά την διάρκεια της συμπίεσης του ελαιοκάρπου, το μίγμα ελαιόλαδο – νερό κυλάει και συλλέγεται στο κέντρο των μύλων, με αποτέλεσμα τα στερεά υπολείμματα να διαχωρίζονται από το μίγμα ελαιόλαδου – νερού. Το μίγμα αυτό επεξεργάζεται περαιτέρω με την μέθοδο την καθίζησης και αργότερα με φυγοκέντρηση.[19]

Η 3-φασική διαδικασία αντικατέστησε την παραδοσιακή μέθοδο την δεκαετία του 1960-1970 και χρησιμοποιείται ευρέως μέχρι σήμερα για την εξαγωγή του. Ουσιαστικά αυτή η μέθοδος εκμεταλλεύεται την διαφορά του ειδικού βάρους ανάμεσα στο νερό και στο λάδι. Οι αλεσμένες ελιές (ελαιοζύμη) τοποθετούνται σε ένα 3-φασικό ελαιορρυγικό συγκρότημα που αποτελείται από μια σειρά φυγοκεντρικών διαχωριστών οριζόντιου άξονα (decanter), όπου διαχωρίζονται τα διάφορα κλάσματα. Ο φυγοκεντρικός αυτός διαχωριστής χωρίζει την ελαιοζύμη σε τρεις χωριστές φάσεις, τον ελαιοπυρήνα, το ελαιόλαδο και τα φυτικά υγρά και νερά. Είναι συνεχούς λειτουργίας (continuous flow), με τη λάσπη (ελαιοπυρήνα), να ωθείται συνεχώς έξω από τον ελαιοδιαχωρηστή, με τη βοήθεια κοχλίου μεταφοράς. Τα μηχανήματα είναι συνδεδεμένα υπό μορφή συνεχούς γραμμής, πλήρως αυτοματοποιημένης σε ότι αφορά τη λειτουργία.[19]

Τέλος, τα διφασικά ελαιοτριβεία αποτελούν το πιο σύγχρονο σύστημα παραγωγής ελαιόλαδου στο οποίο η ελαιοζύμη τροφοδοτείται στον φυγοκεντριτή, ο οποίος την διαχωρίζει σε δύο μέρη, παράγοντας δύο τελικά προϊόντα, το ελαιόλαδο και τον ελαιοπυρήνα στον οποίο είναι ενσωματωμένα τα απόνερα.[20]

2.3.2 Απόβλητα ελαιοτριβείων

Κατά την κατεργασία του ελαιοκάρπου στα ελαιουργεία, παράλληλα με το ελαιόλαδο παράγεται και μία σειρά παραπροϊόντων. Αυτά είναι ο ελαιοπυρήνας, που αποτελείται από τα αλεσμένα στερεά συστατικά του καρπού (κυρίως του κουκουτσιού), τα ελαιόφυλλα που έχουν μεταφερθεί με τον ελαιοκαρπο και μια σημαντική σε όγκο και οργανικό φορτίο ποσότητα υγρών αποβλήτων, που είναι γνωστά ως "λιοζύμι", "κασιγάρος" ή "μούργα", που διεθνώς είναι γνωστό με την ονομασία olive mill waste water (OMW ή OMWW).

2.3.2.1 Αέρια απόβλητα

Τα μοναδικά αέρια που παράγονται κατά την παραγωγική διαδικασία των ελαιοτριβείων είναι τα μηχανήματα εσωτερικής καύσης και τα καυσαέρια καύσης του ελαιοπυρήνα. Το γεγονός ότι τα περισσότερα ελαιοτριβεία εγκαθίστανται εκτός αστικών περιοχών, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει επιβάρυνση για τις κατοικημένες περιοχές. Για αυτούς τους αέριους ρύπους που εκπέμπονται σε σχέση με τον όγκο του ατμοσφαιρικού αποδέκτη, οδηγούμαστε στο τελικό συμπέρασμα ότι η επιβάρυνση της ατμόσφαιράς από τις αέριες εκπομπές των ελαιοτριβείων θεωρούνται αμελητέες.

2.3.2.2 Υγρά απόβλητα

Τα κύρια απόβλητα κατά την παραγωγή ελαιόλαδου είναι υγρά απόβλητα και προέρχονται από το στάδιο της έκθλιψης (εφόσον χρησιμοποιείται ως μέθοδος εξαγωγής ελαιόλαδου), το στάδιο του φυγοκεντρικού διαχωρισμού και το στάδιο της πλύσης του ελαιοκάρπου με καθαρό νερό. Υγρά απόβλητα είναι τα φυτικά υγρά του ελαιοκάρπου, αυξημένα με το νερό κατεργασίας (πλύση ελαιοκάρπου, αραιώση ελαιοζύμης, πρόσθετο νερό διαχωριστήρων, καθαρισμός ελαιοτριβείου κλπ). Τα απόβλητα είναι σκοτεινού χρώματος με χαρακτηριστική οσμή και σύμφωνα με τα περιορισμένα διαθέσιμα στοιχεία παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλούς δείκτες ρύπανσης (BOD5, COD, αιωρούμενα στερεά).

Ο όγκος των αποβλήτων για τα μικρά ελαιοτριβεία (πχ μέχρι 3 πιεστήρια), υπολογίζεται σε 1 m³/τόνο ελαιοκάρπου ή σε 5 m³/τόνο ελαιόλαδου με πιθανή διακύμανση από 3-5,5 m³/τόνο ελαιόλαδου. Το 16-20% των αποβλήτων προέρχεται από το στάδιο της πλύσης, το 76-80% από το στάδιο της έκθλιψης και διαχωρισμού και το 4% είναι υγρά απόβλητα απολάσπωσης από το στάδιο του τελικού διαχωρισμού. Στη βιβλιογραφία δίδονται οι εξής τιμές για την ποιότητα των αποβλήτων: BOD5: 42 kg/τόνο ελαιοκάρπου ή 210 kg/τόνο ελαιόλαδου, και TSS: 65 kg/τόνο ελαιοκάρπου ή 325 kg/τόνο ελαιόλαδου [16].

Για τα κλασικά φυγοκεντρικά συστήματα (3 φάσεων), τα υγρά απόβλητα υπολογίζονται σε 1.4 m³/τόνο ελαιοκάρπου [16] ή σε 7,5-8,2 m³/τόνο ελαιόλαδου [16], λόγω χρησιμοποίησης μεγαλύτερης ποσότητας νερού στην κατεργασία. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση αυτή, το 10-11% των υγρών αποβλήτων προέρχεται από το στάδιο της πλύσης, το 84-85% από το στάδιο του φυγοκεντρικού

διαχωρισμού και το 4-5% είναι υγρά απόβλητα απολάσπωσης.

Στα διφασικά ελαιοτριβεία δεν χρησιμοποιείται νερό στο decanter και τα απόνερα που παράγονται (προέρχονται από τον ελαιοδιαχωριστήρα) είναι αμελητέα σε σχέση με τα τριφασικά.

Στον Πίνακα 7, παρουσιάζονται ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των παραπροϊόντων των δύο συστημάτων.

Πίνακας 7: Ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων διαφασικού και τριφασικού ελαιοτριβείου [21]

Σύστημα	3-Φάσεων	2-Φάσεων
Υγρά απόβλητα (L/tn καρπού)	1000-1200	100-150
Φυτικά υγρά (% επι των υγρών αποβλήτων)	90	99
BOD5 υγρών αποβλήτων (g/L)	80	10
COD υγρών αποβλήτων (g/L)	220	3.5
Πολυφαινόλες στα υγρά απόβλητα (g/L)	0,5-24	0,08

Από τον παραπάνω πίνακα, αρχικά παρατηρούμε πως ο τριφασικός ελαιοπυρήνας περιέχει λιγότερη υγρασία σε σχέση με τον διφασικό. Αυτό κάνει τον τριφασικό ελαιοπυρήνα υψηλότερης ποιότητας έναντι του διφασικού, ο οποίος λόγω της υγρασίας, έχει μικρή εμπορική αξία και είναι δύσκολος στη μετέπειτα επεξεργασία του στα πυρηνελαιουργεία.[21]

Η απόρριψη μη ασφαλών λυμάτων ελαιοτριβείων στα υδάτινα συστήματα μπορεί να οδηγήσει σε ταχεία αύξηση στον αριθμό των μικροοργανισμών. Αυτοί οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες οξυγόνου στο νερό και μειώνουν επομένως το μερίδιο που είναι διαθέσιμο για τους άλλους ζωντανούς οργανισμούς. Αυτό μπορεί πολύ γρήγορα να κλυδωνίσει την ισορροπία ενός ολόκληρου οικοσυστήματος. Περαιτέρω ανησυχίες προκαλούνται από τις υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου στα λύματα ελαιοτριβείων, δεδομένου ότι εάν αυτός απελευθερωθεί στα υδάτινα ρεύματα μπορεί να ενθαρρύνει και να επιταχύνει την ανάπτυξη φυκών.

Οι έμμεσες επιπτώσεις περιλαμβάνουν τον ευτροφισμό που μπορεί να καταστρέψει την οικολογική ισορροπία τόσο στα υπόγεια όσο και στα επιφανειακά υδάτινα συστήματα. Ο φώσφορος παραμένει δύσκολος στην αποδόμηση και έχει την τάση να διασκορπίζεται μόνο σε μικρές ποσότητες με εναποθέσεις μέσω των τροφικών αλυσίδων (φυτά – ασπόνδυλα – ιχθείς – πτηνά κλπ). Η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων φωσφορικών θρεπτικών ουσιών στα λύματα ελαιοτριβείων επιτρέπει στους παθογόνους οργανισμούς να πολλαπλασιάζονται και να μολύνουν τα ύδατα. Αυτό μπορεί να έχει σοβαρές συνέπειες στην τοπική υδάτινη ζωή, καθώς και στους ανθρώπους και τα ζώα που έρχονται σε επαφή με το νερό.

2.3.2.3 Στερεά απόβλητα

Η επεξεργασία του ελαιοκαρπού στα ελαιοτριβεία δίνει σε μεγάλες ποσότητες στερεό παραπροϊόντο οποίο περιέχει την επιδερμίδα, την ψύχα και τον πυρήνα της ελιάς. Ο ελαιοπυρήνας διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του ελαιοτριβείου. Μας ενδιαφέρει κυρίως ο ελαιοπυρήνας που προκύπτει από τα τριφασικά ελαιοτριβεία και ο διφασικός ή υγρός ελαιοπυρήνας που προκύπτει από τα διφασικά ελαιοτριβεία.



Εικόνα 12: Ελαιοπυρήνας από τριφασικό ελαιοτριβείο [22]



Εικόνα 13: Διφασικός ελαιοπυρήνας[22]

Πίνακας 8: Ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά ελαιοπυρήνα διαφασικού και τριφασικού ελαιοτριβείου [21]

Σύστημα	3-Φάσεων	2-Φάσεων
Ελαιοπυρήνα (kg/tn καρπού)	500-600	800
Υγρασία (% επι της ελαιοπυρήνας)	45-55	65-75
Λάδι (% επι της ελαιοπυρήνας)	5-6.5	3-3.5
Στερεά (% επι της ελαιοπυρήνας)	40-56	24-28

Σύμφωνα με τα παραπάνω θα μπορούσαμε ενδεικτικά να πούμε πως ο ελαιοπυρήνας διαθέτει υγρασία περίπου 50% και ο υγρός (διφασικός) ελαιοπυρήνας διαθέτει υγρασία περίπου 65%. Παρακάτω δίνεται και ένας πίνακας που αναφέρει κάποια χαρακτηριστικά του ελαιοπυρήνα που προκύπτει από τις διαδικασίες δύο και τριών φάσεων.

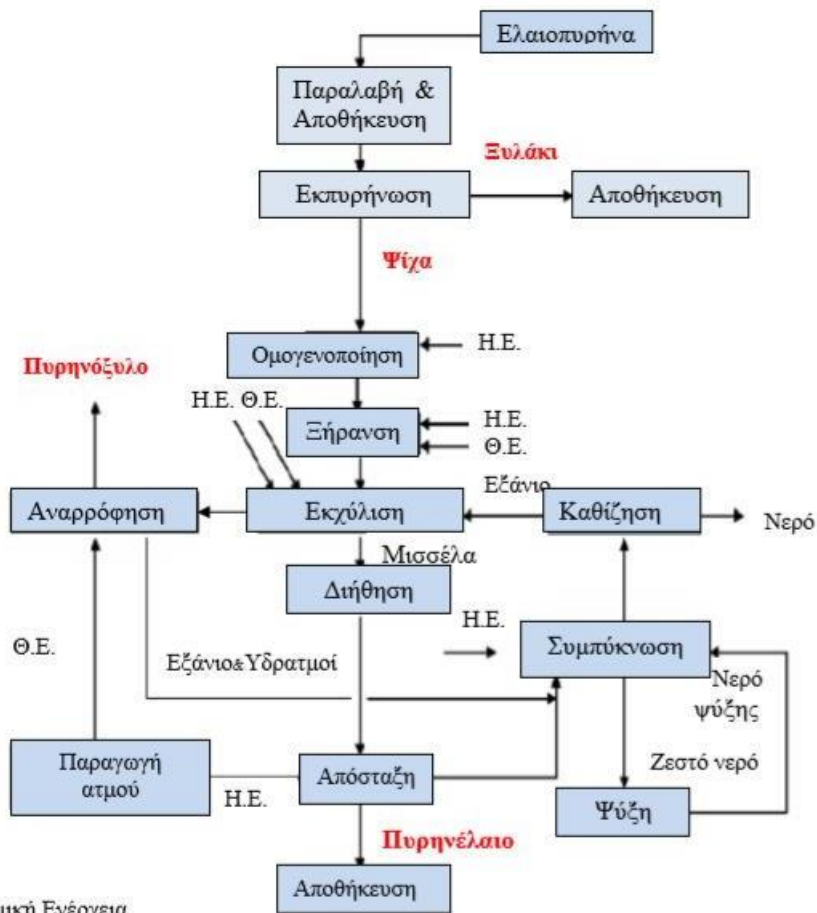
Ο παρακάτω πίνακας διαθέτει συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά των στερεών υπολειμμάτων με κάποια επιπλέον στοιχεία που αναφέρονται.

Η διαφορά περιεκτικότητας σε υγρασία μεταξύ ελαιοπυρήνα και διφασικού ελαιοπυρήνα, έχει και κάποιες προεκτάσεις σε πρακτικό επίπεδο. Αφενός ο ελαιοπυρήνας θεωρείται καλύτερης ποιότητας και έχει μεγαλύτερη αξία έναντι του διφασικού. Ο διφασικός, είναι ένα χαμηλής ποιότητας υδαρές υλικό και με μικρή εμπορική αξία.

2.3.3 Επεξεργασία του στερεού υπολείμματος των ελαιοτριβείων στα πυρηνελαιουργεία

Τα πυρηνελαιουργεία αποτελούν κέντρα διαχείρισης του στερεού υπολείμματος των ελαιοτριβείων. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το στερεό υπόλειμμα διαφέρει ανάλογα με το είδος του ελαιοτριβείου. Όμως, τόσο στο τριφασικό όσο και στο διφασικό ελαιοπυρήνα, υπάρχει κάποιο ποσοστό ελαίου, το οποίο αφού δεν δύναται να εξαχθεί με τις μεθόδους των ελαιοτριβείων, μεταφέρεται στα πυρηνελαιουργεία, τα οποία με την κατάλληλη επεξεργασία του ελαιοπυρήνα, εξαγάουν το συγκεκριμένο έλαιο το οποίο ονομάζουμε πυρηνέλαιο.

Στο ακόλουθο διάγραμμα ροής, απεικονίζονται τα κύρια στάδια επεξεργασίας ενός πυρηνελαιουργείου



Θ.Ε.: Θερμική Ενέργεια
 Η.Ε.: Ηλεκτρική Ενέργεια

Εικόνα 14: Διάγραμμα ροής πυρηνελαιουργείου [16]

Η παραγωγική διαδικασία σε γενικές γραμμές περιλαμβάνει το διαχωρισμό υγρών και στερεών με θερμική επεξεργασία, και την εκχύλιση του πυρηνέλαιου με τη χρήση εξανίου. Έπειτα από την εκχύλιση το διάλυμα πυρηνέλαιου-εξανίου διαχωρίζεται με απόσταξη. Ακολουθεί πιο αναλυτική περιγραφή των σταδίων της διαδικασίας παραγωγής που ακολουθείται στα πυρηνελαιουργεία:

Πρέπει να σημειωθεί ότι, ανάλογα με τον τύπο του ελαιοτριβείου από το οποίο προέρχεται ο ελαιοπυρήνας, υπάρχουν και οι αντίστοιχες διαφοροποιήσεις.

Στον τριφασικό ελαιοπυρήνα, σύμφωνα με τα δεδομένα του πίνακα 7, περιέχεται ποσοστό ελαίου 3-7%. Η παραγωγική διαδικασία εξαγωγής του ελαίου και δευτερευόντων προϊόντων χωρίζεται στα παρακάτω βασικά στάδια:

- Παραλαβή, αποθήκευση και ξήρανση ελαιοπυρήνα

Τα πυρηνελαιουργεία παραλαμβάνουν με φορτηγά τον ελαιοπυρήνα ο οποίος αποθηκεύεται σε ανοικτούς συνήθως χώρους. Αυτό αποτελεί πρόβλημα πολλές φορές, γιατί αυξάνεται η υγρασία του

υλικού λόγω των βροχοπτώσεων. Επίσης δημιουργούνται προβλήματα οσμών και πιθανές διαρροές από την περιεχόμενη υγρασία του ελαιοπυρήνα ή πολύ περισσότερο αν αυτός εκτεθεί στη βροχή. Σε πολλές εγκαταστάσεις πριν την ξήρανση του ελαιοπυρήνα, γίνεται διαχωρισμός του στην ψίχα (πούλπα) και στο ξυλάκι. Αυτό γίνεται γιατί το ξυλάκι έχει πολύ μικρή περιεκτικότητα σε έλαια. Έτσι η απόδοση της μονάδας ανεβαίνει καθώς διαχειρίζεται υλικό με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε έλαιο. Συνήθως όμως, ο διαχωρισμός γίνεται αμέσως μετά την ξήρανση και με χρήση ρεύματος αέρα που διαχωρίζει τα υλικά λόγω του διαφορετικού βάρους τους [23].

Η ξήρανση του ελαιοπυρήνα γίνεται σε περιστρεφόμενους, εσωτερικά θερμαινόμενους μεταλλικούς κυλίνδρους. Στο εμπρόσθιο μέρος του κυλίνδρου υπάρχει ο θάλαμος καύσης από τον οποίο εξέρχονται θερμές αέριες μάζες που κυκλοφορούν εντός του κυλίνδρου. Η θερμοκρασία των αερίων μπορεί να



Εικόνα 15: Διαχωρισμός ψίχας από το ξυλάκι[23]

ξεπεράσει ακόμα και τους 427°C και η διαδικασία γίνεται μέχρι να επιτευχθεί υγρασία περίπου 8% στο τελικό ξηραμένο υλικό. Για τη λειτουργία του θαλάμου καύσης, χρησιμοποιείται μέρος του τελικού ξηρού προϊόντος (πυρηνόξυλο). Στο τέλος του κυλίνδρου είναι εγκατεστημένο σύστημα επεξεργασίας των αερίων και των ατμών της καύσης που με τη δημιουργία και χρήση κυκλώνων απομακρύνει τα υπάρχοντα αιωρούμενα σωματίδια και καθιστά τον ατμό και τα αέρια της ξήρανσης κατάλληλα για εκπομπή στην ατμόσφαιρα. Στο στάδιο αυτό υπάρχει μεγάλη εκπομπή των προαναφερθέντων υδρατμών, που συνήθως έχουν χαρακτηριστική έντονη οσμή [23].



Εικόνα 16: Ξηραντήρες πυρηνελαιουργείου [16]



Εικόνα 17: Εκχύλιση ελαιοπυρήνα [23]

- Εκχύλιση ελαιοπυρήνα κι απόληψη πυρηνέλαιου

Ο ξηραμένος ελαιοπυρήνας οδηγείται στα εκχυλιστήρια όπου γίνεται η απόληψη του πυρηνέλαιου. Εδώ χρησιμοποιείται διαλύτης, το εξάνιο, του οποίου η χρήση είναι επικίνδυνη καθώς είναι εξαιρετικά εύφλεκτο. Από την εκχύλιση παραλαμβάνονται ο εκχυλισμένος ελαιοπυρήνας (πυρηνόξυλο) και ένα μείγμα πυρηνελαίου και εξανίου που ονομάζεται βενζινόλαδο ή μισέλα στα Ισπανικά. Η μισέλα οδηγείται για απόσταξη και διαχωρισμό σε πυρηνέλαιο και ατμούς εξανίου ενώ ο εκχυλισμένος ελαιοπυρήνας που ακόμα περιέχει εξάνιο δέχεται περεταίρω επεξεργασία για την ανάκτηση του εξανίου. Στη διαδικασία της απόσταξης λαμβάνονται ως προϊόντα κορυφής οι ατμοί εξανίου και στο κάτω μέρος του αποστακτήρα λαμβάνεται το πυρηνέλαιο. Ο εκχυλισμένος ελαιοπυρήνας δέχεται διαδικασία εξάτμισης για να απομακρυνθεί το εξάνιο [23].

- Απόσταξη και ανάκτηση εξανίου

Με το τέλος της εκχύλισης, η μισέλα διηθείται για τη συγκράτηση αιωρούμενων στερεών που πιθανόν να περιέχει και οδηγείται σε πύργους απόσταξης. Επίσης πριν την απόσταξη αφαιρούνται τα πτητικά οργανικά συστατικά της μισέλας γιατί σε υψηλές θερμοκρασίες προσδίδουν στο πυρηνέλαιο χαρακτηριστικά που υποβαθμίζουν την ποιότητά του.

Η απόσταξη γίνεται με τη βοήθεια ατμού, όπου ως προϊόντα κορυφής αποβάλλονται οι τυχόν υδρατμοί και το εξάνιο, ενώ το πυρηνέλαιο παραλαμβάνεται από τον πυθμένα του αποστακτήρα.

Το μείγμα ατμών νερού και εξανίου ψύχεται ώστε να συμπυκνωθεί και στη συνέχεια με αποθήκευση σε δεξαμενές καθίζησης, διαχωρίζεται το εξάνιο από το νερό ως πιο ελαφρύ. Για τη συμπύκνωση του ατμού αυτού, χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες νερού, με αποτέλεσμα πολλά πυρηνελαιουργεία να χρησιμοποιούν πύργους ψύξης κλειστού τύπου για να μειώσουν αυτή την

κατανάλωση [23].

- Τελική επεξεργασία προϊόντων και αποθήκευσή τους

Το πυρηνέλαιο ψύχεται και αποθηκεύεται σε δεξαμενές για να μεταφερθεί για περαιτέρω επεξεργασία στις εγκαταστάσεις εξευγενισμού του (ραφινάρισμα). Ο εκχυλισμένος ελαιοπυρήνας περιέχει ακόμα ποσότητες εξανίου οι οποίες ανακτώνται μέσω θέρμανσης του μίγματος και εξατμίσου του εξανίου. Το εξάνιο που έχει εξατμιστεί απομακρύνεται με την ώθηση ατμού που το παρασύρει. Ο εκχυλισμένος ελαιοπυρήνας από την άλλη, οδηγείται στους τελικούς χώρους αποθήκευσής του εκτός της εγκατάστασης [23].



Εικόνα 18: Δεξαμενές αποθήκευσης πυρηνέλαιου [23]

Ο διφασικός ελαιοπυρήνας όπως έχει ήδη αναφερθεί διαφέρει σημαντικά ως προς την περιεχόμενη υγρασία σε σχέση με τον τριφασικό. Αυτό σημαίνει πως η επεξεργασία του απαιτεί διαφορετικό εξοπλισμό και άλλη ακολουθία διεργασιών. Το τελικό αποτέλεσμα είναι παρόμοιο με αυτό της επεξεργασίας ελαιοπυρήνα καθώς προκύπτει πυρηνέλαιο και πυρηνόξυλο. Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των σταδίων επεξεργασίας διφασικού ελαιοπυρήνα:

- Παραλαβή, μεταφορά και αποθήκευση

Σημαντικό ζήτημα είναι η μεταφορά του η οποία πρέπει να γίνεται με ειδικά-στεγανά φορτηγά. Η διαδικασία της μεταφοράς του είναι πιο ακριβή. Πολλές φορές το κόστος της μπορεί να ξεπερνάει και την αξία της μεταφερόμενης ποσότητας, ειδικά σε περιπτώσεις απομακρυσμένων ελαιοτριβείων. Αποθηκεύεται επίσης σε στεγανές δεξαμενές. Η στεγανότητα των δεξαμενών είναι απαραίτητη λόγω της υψηλής υγρασίας του υλικού και πρέπει να ελέγχεται συνεχώς για τυχόν διαρροές που μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα ρύπανσης στη γύρω περιοχή.

- Εκπυρήνωση

Ο διφασικός ελαιοπυρήνας μεταφέρεται από τη δεξαμενή αποθήκευσής του σε φυγοκεντρικό

διαχωριστή, τον εκπυρηνωτή, ο οποίος διαχωρίζει το πυρηνόξυλο από τον υπόλοιπο διφασικό ελαιοπυρήνα. Η ίδια διαδικασία μπορεί να γίνει και με κόσκινα διαμέτρου ως 3mm διαχωρίζοντας έτσι το ξυλάκι που είναι παχύτερο από τον υπόλοιπο ελαιοπυρήνα [23].

- Απόληψη ελαίου με φυγοκέντριση

Ο εκπυρηνωμένος διφασικός ελαιοπυρήνας μαλάσσεται σε μαλακτικές και στη συνέχεια οδηγείται σε φυγοκεντρικούς διαχωριστές όπου γίνεται απόληψη σε ποσοστό 40-60% του περιεχόμενου ελαιολάδου. Το ελαιολάδο αυτό, ελαιολάδο *gerasso* ή ελαιολάδο δεύτερης φυγοκέντρισης οδηγείται σε κάθετο φυγοκεντρικό διαχωριστή για τον τελικό καθαρισμό/ διαύγασή του και τέλος αποθηκεύεται πριν τη διάθεσή του στο εμπόριο [23].

- Ξήρανση

Το υπόλειμμα της προηγούμενης διαδικασίας οδηγείται σε ξηραντήρα για αφαίρεση της υγρασίας. Το τελικό προϊόν, το πυρηνόξυλο, έχει υγρασία 15-17% σύμφωνα με τον Αυρηλιώνη αν και γενικά επιβάλλεται να έχει υγρασία ως και 8%. Ο ξηραντήρας είναι ένας θερμαινόμενος περιστρεφόμενος μεταλλικός κύλινδρος που δέχεται θερμά αέρια από το θάλαμο καύσης όπου χρησιμοποιείται ως καύσιμο μέρος του τελικού προϊόντος. Τα αέρια αυτά μέσω συστήματος κυκλώνων καθαρίζονται από αιωρούμενα στερεά. Το προϊόν της ξήρανσης μπορεί είτε να διατεθεί απευθείας ως πυρηνόξυλο, είτε να υποστεί εκ νέου διαδικασία εκχύλισης για απόληψη περεταίρω πυρηνελαίου το οποίο δε λαμβάνεται από τη φυγοκέντριση.

Τα προϊόντα των πυρηνελαιουργιών βρίσκουν διάφορες εφαρμογές τις οποίες θα δούμε παρακάτω. Συνηθέστερα απαντώνται ως προϊόντα το πυρηνέλαιο, ο εκχυλισμένος ελαιοπυρήνας και το ξυλάκι ή πυρηνόξυλο.

- **Πυρηνέλαιο:** Είναι το έλαιο που προκύπτει είτε από τη διαδικασία της εκχύλισης είτε από τη δεύτερη φυγοκέντριση (ελαιολάδο *gerasso*). Οι δύο αυτές μορφές του ελαίου διαφέρουν ποιοτικά, με το *gerasso* να είναι αρκετά καλύτερο σε σχέση με αυτό της εκχύλισης και να είναι καλό ακόμη και για κατανάλωση. Τα πυρηνέλαια ακολουθούν τη διαδικασία του ραφινάρισματος ή εξευγενισμού και αναμειγνύονται με άλλα ελαιολάδα και διατίθενται στην αγορά ως εξευγενισμένα ελαιολάδα ή απλά πυρηνέλαιο. Κυριότερα όμως χρησιμοποιείται για την κατασκευή σαπουνιών.

Πυρηνόξυλο: Το καθαρό πυρηνόξυλο είναι ένα περιβαλλοντικά φιλικό υλικό (θεωρείται βιοκαύσιμο) μιας και προκύπτει ως υπόλειμμα άλλων διαδικασιών. Συνήθως χρησιμοποιείται για θέρμανση θερμοκηπίων ή ακόμα και κτιρίων κατοικιών. Γενικά διαπιστώνεται πως πρόκειται για ένα καλό και σχετικά φτηνό καύσιμο σε σχέση με άλλα υλικά. Αυτό καθίσταται σαφές και από τον παρακάτω πίνακα που δίνει συγκριτικά στοιχεία για διάφορα καύσιμα, όπως πετρέλαιο, πέλετ, ξύλο και πυρηνόξυλο, όσον αφορά την τιμή τους, την απόδοση τους και το κόστος παραγωγής ενέργειας για κάθε υλικό.

Πίνακας 9: Σύγκριση κόστους και απόδοσης παραγωγής ενέργειας [24]

	Τιμή	Απόδοση	Κόστος ενέργειας
Πετρέλαιο	0.70 €/lt 0.06 €/kwh	85%	0.070 €/KWH
Πέλετ	0.35 €/kg 0.067 €/kwh	80%	0.084 €/KWH
Ξύλο	0.12 €/kg 0.026 €/kwh	70%	0.037 €/KWH
Πυρηνόξυλο	0.05 €/kg 0.012 €/kwh	75%	0.016 €/KWH

Ένα ερευνητικό άρθρο από το Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας του ΤΕΙ Κρήτης προτείνει την εφαρμογή της καύσης πυρηνόξυλου για τα νοσοκομεία της περιοχής. Στα πλαίσια της πρότασης αυτής αναδεικνύονται εξαιρετικά ενδιαφέροντα στοιχεία. Προτείνεται η χρήση του πυρηνόξυλου ως καύσιμου τόσο για την παραγωγή θερμού νερού χρήσης όσο και για τη θέρμανση των χώρων. Αυτό γίνεται πράξη είτε με την τοποθέτηση καυστήρων εντός των χώρων των Νοσοκομείων είτε με την μεταφορά θερμού νερού που παράγεται από πυρηνολιουργεία πλησίον των Νοσοκομείων. Σύμφωνα με το άρθρο του ερευνητικού αυτού έργου, στη Μεσσηνία παράγονται ετησίως 42.760 τόνους πυρηνόξυλο (θεωρούμε 43000tn χάριν των υπολογισμών). Αυτό σημαίνει πως η συνολική θερμογόνο δύναμη όλης αυτής της ποσότητας, ανέρχεται σε 150.500.000kcal ετησίως (θεωρώντας θερμογόνο δύναμη 3500 kcal/kg).

Θεωρώντας θερμογόνο δύναμη για το πετρέλαιο 10.200kcal/kg προκύπτει πως η πιθανή χρήση πυρηνόξυλου ως καύσιμου, οδηγεί στην εξοικονόμηση περίπου 14755tn πετρελαίου ετησίως. Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί σε 175.127MWh οι οποίες έχουν κόστος παραγωγής με πετρέλαιο 12.258.890€ και με πυρηνόξυλο 2.754.032€, δηλαδή υπάρχει ένα οικονομικό όφελος της τάξης των 9.504.858€. Τα οφέλη λοιπόν που προκύπτουν είναι τόσο περιβαλλοντικά όσο και οικονομικά.

Τέλος, το σημαντικότερο ίσως στοιχείο που το κάνει αρκετά περιβαλλοντικά φιλικό, είναι η πολύ χαμηλή περιεκτικότητά του σε θείο. Αυτό σημαίνει πως και η αντίστοιχη εκπομπή οξειδίων του θείου από την καύση του είναι σχεδόν αμελητέα.

Η βιομηχανία των πυρηνολιουργείων δε φαίνεται να ευθύνεται για πολύ σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Αφενός δεν παράγουν σημαντικές ποσότητες υγρών αποβλήτων και αφετέρου είναι μεγάλες μονάδες και λιγες σε αριθμό, οπότε οι όποιες περιβαλλοντικές επιπτώσεις και πηγές

ρύπανσης είναι λίγες σε αριθμό και σε συγκεκριμένα σημεία, πράγμα που σημαίνει πως μπορούν εύκολα να διαχειριστούν.

2.3.4 Απόβλητα πυρηνελαιουργείων

2.3.4.1 Θόρυβος

Εν γένει δεν υπάρχουν θορυβώδεις λειτουργίες εγκαταστάσεων, ωστόσο κάποιος θόρυβος δημιουργείται από την διακίνηση πρώτων υλών και από τις διεργασίες στο τμήμα συντήρησης. Η στάθμη θορύβου στα όρια του χώρου, δεν υπερβαίνει το επιτρεπόμενο όριο των 65 dBA που καθορίζεται στο Π.Δ. 1180/81 για τέτοιου είδους βιομηχανικά στοιχεία.

2.3.4.2 Ατμοσφαιρικές Εκπομπές

- Υδρατμοί

Υδρατμοί δημιουργούνται σε μεγάλες ποσότητες κατά τη ξήρανση των πυρήνων οφειλόμενοι στην απαγόμενη υγρασία των πυρήνων ιδιαίτερα όταν γίνεται επεξεργασία ξήρανσης ελαιοπυρήνων διφασικής λειτουργίας με υγρασία 65,7%. Η ποσότητα των απαγόμενων υδρατμών υπό πλήρη δυναμικότητα ανέρχεται σε 350 tn/ημέρα. Μικρές ποσότητες υδρατμών παράγονται και από την καύση του πυρηνόξυλου λόγω της περιεχόμενης σε αυτό υγρασίας στη μονάδα ατμοπαραγωγής. Οι υδρατμοί κατά την έξοδο των απαερίων από τη καμινάδα σχηματίζουν μία μορφή νέφους (λευκή λωρίδα) που παραμένει για μικρό χρονικό διάστημα στην ατμόσφαιρα με ενδεχόμενες επιπτώσεις στο περιβάλλον (επιδείνωση φαινομένου θερμοκρασιακής αναστροφής στη περιοχή, τυχόν δυσάρεστες οσμές).

- Αέρια καύσης

Από την καύση του πυρηνόξυλου δημιουργούνται εκπομπές αερίων καύσης, κυρίως διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), μικρών ποσοτήτων μονοξειδίου του άνθρακα (CO), πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) και οξειδίων του αζώτου (NO_x). Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) εκπέμπονται κατά την παραγωγική διαδικασία υπό μορφήν ατμών εξανίου, κυρίως από τη δεξαμενή συλλογής νερού των ψυγείων εξανίου όπου καταλήγει το νερό με τα υπολείμματα εξανίου και διαχωρίζεται στο διαχωριστήρα εξανίου – νερού (πλήρωση-εκκένωση-αναπνοή δεξαμενών κλπ). Η ποσότητα των εκπομπών στην δυσμενέστερη περίπτωση υπολογίζεται σε 2,10 tn/ημέρα που αντιστοιχεί σε 3,0 kg/tn πρώτης ύλης (ελαιοπυρήνα).

- Εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων από τα οχήματα μεταφοράς πρώτων υλών και προϊόντων.
- Σωματιδιακές εκπομπές
- Άκαυστα σωματίδια πυρηνόξυλου (καυσαέρια ξηραντηρίων).
- Σωματίδια τέφρας κυρίως στα καυσαέρια του ατμολέβητα.

Τα σωματίδια που εκπέμπονται από τα ξηραντήρια χαρακτηρίζονται ως χονδρόκοκκα μεταξύ 100-500 μm ενώ τα σωματίδια από την εστία του ατμολέβητα ως σχεδόν λεπτόκοκκα (κοκκομετρική σύσταση

κυρίως μεταξύ 0-100 μm).

- Οσμές

Στα πυρηνελαιουργεία εμφανίζονται εκπομπές οσμών κυρίως κατά τη διαδικασία ξήρανσης και οφείλονται σε οσμηρές πτητικές ενώσεις οι οποίες είτε δημιουργούνται κατά τη ξήρανση είτε είχαν δημιουργηθεί και απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της ξήρανσης.

- Οσμές κατά την ξήρανση:

Από θερμική διάσπαση των λιπαρών συστατικών του ελαιοπυρήνα εάν η θερμοκρασία ξήρανσης υπερβεί κάποιο όριο.

- Οσμηρές ενώσεις πριν τη ξήρανση:

Οφείλονται από την μακρόχρονη παραμονή του πυρήνα σε αποθήκες (αναπτύσσονται αναερόβιες ζυμώσεις ή αλδεϋδική τάγγιση, ανάπτυξη μικροοργανισμών ζύμωσης) δεδομένης της ευπάθειας των λιπαρών ουσιών που περιέχονται στον πυρήνα σε εξωτερικές επιδράσεις όπως: φως, νερό, αέρας, θερμοκρασία και μικροοργανισμοί.

Δεδομένης ωστόσο της μεγάλης ευαισθησίας της ανθρώπινης όσφρησης, οι οσμές είναι δυνατόν να γίνονται αντιληπτές ακόμη και σε μικρές αποστάσεις προκαλώντας αίσθημα δυσφορίας ή οχλήσεις σε περιοίκους πυρηνελαιουργείου όταν γίνεται επεξεργασία μεγάλου χρονικού διαστήματος αποθήκευσης ελαιοπυρήνα- ιδίως διφασικής λειτουργίας ελαιοτριβείων – ή γίνεται βεβιασμένη ξήρασή του σε μεγάλες θερμοκρασίες.

2.3.4.3 Υγρά Απόβλητα

Τα υγρά απόβλητα προκύπτουν από τις ακόλουθες διεργασίες:

- Νερά ψύξης

Τα νερά ψύξης προέρχονται από τα ψυγεία του εξανίου, είναι θερμοκρασίας 32°C, καθαρά, επειδή η ψύξη γίνεται σε κλειστό κύκλωμα χωρίς καμία επαφή του νερού ψύξης με τα ψυχόμενα υλικά. Τα νερά ψύξης τυπικά ανέρχονται κατά μέγιστο 1.800 m³/ημέρα και μετά τη χρήση τους απορρίπτονται σε φυσικές υδάτινες δεξαμενές.

Η τυπική θερμική επιβάρυνση του υδάτινου όγκου στη ζώνη ανάμιξης των νερών ψύξης είναι 0,6°C < 1°C, που είναι αποδεκτή σύμφωνα με την άδεια έγκρισης περιβαλλοντικών όρων (Α.Ε.Π.Ο.).

- Απόνερα από διαχωριστήρες εξανίου

Η τυπική ποσότητά τους υπολογίζεται σε 0,50 m³/ημέρα – πρόκειται για αποσταγμένο νερό με αμελητέες ποσότητες εξανίου – τα οποία οδηγούνται στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

- Συμπυκνώματα ατμού

Τα συμπυκνώματα ατού προέρχονται από τα εξής σημεία:

- Από τον ατμό έκπλυσης των εκχυλιστηρίων
- Από τη στήλη εξάντλησης.
- Από τους αποστακτήρες του εκχυλιστηρίου.
- Από τις ατμοπαγίδες του εκχυλιστηρίου και οδηγούνται στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.
- Απόβλητα Λεβητοστασίου.

Προέρχονται από την απομάστευση ατμολέβητα (περιέχουν μόνο ανόργανα άλατα) τυπικής ποσότητας 3,0 m³/ημέρα Αποσκήρυνση τυπικής ποσότητας 1,5 m³/ημέρα Τα απόβλητα λεβητοστασίου είναι επιβαρημένα κυρίως με διαλυτά άλατα, ενώ το οργανικό και χημικό φορτίο τους κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα (BOD₅: ≈ 20 mg/l, COD ≈ 40 mg/l) και οδηγούνται στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

- Απόβλητα έκπλυσης απαερίων

Τα απαέρια των ξηραντηρίων μετά τη διέλευση τους από τα συστήματα ξηρής αποκονίωσης και πριν οδηγηθούν στη κοινή καπνοδόχο, υφίσταται μέσα στη στοά απαγωγής τους διαβροχή με υδατικό διάλυμα αντισομητικών ενώσεων κυρίως για τη δέσμευση των οσμηρών ενώσεων και τη δέσμευση σωματιδιακών εκπομπών. Το νερό έκπλυσης συλλέγεται και ανακυκλοφορεί ενώ μέρος απομαστεύεται που εκτιμάται σε 18,0 m³/ημέρα και το οποίο οδηγείται στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

- Λύματα προσωπικού μονάδος

Η ημερήσια ποσότητα με βάση τις ανάγκες του ανθρώπινου δυναμικού εκτιμάται σε 2 m³/ημέρα με χαρακτηριστικά λυμάτων αστικού τύπου με μέσες τιμές: BOD₅= 220 mg/l, COD = 500 mg/l και TTS = 220 mg/l που οδηγούνται σε στεγανές δεξαμενές.

- Τυχόν ρυπασμένα όμβρια ύδατα και νερά πυρόσβεσης

Τα όμβρια ύδατα που συγκεντρώνονται στην δεξαμενή εξισορρόπησης της Μονάδος Επεξεργασίας Αποβλήτων (Μ.Ε.Α.) κατά το πρώτο δεκάλεπτο έντονης βροχόπτωσης, θεωρούνται επικίνδυνα και θα πρέπει να καταλήγουν ξανά στη Μ.Ε.Α.

2.3.4.4 Στερεά και ελαιώδη απόβλητα

Τα στερεά απόβλητα της μονάδας περιλαμβάνουν τα ακόλουθα είδη αποβλήτων:

Χρησιμοποιούμενα λιπαντικά έλαια μηχανών (εν δυνάμει επικίνδυνα αξιοποιήσιμα απόβλητα),τέφρα από τις εστίες καύσης πυρηνόξυλου, σωματιδιακή ύλη που συλλέγεται στους κυκλώνες, λάσπη επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, απορρίματα αστικού τύπου, ελαιώδης στοιβάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτωνβοθρολάσπη λυμάτων σηπτικής δεξαμενής

- Απόβλητα εν δυνάμει επικίνδυνα

Τα μόνα απόβλητα που χαρακτηρίζονται εν δυνάμει επικίνδυνα είναι τα λιπαντικά έλαια (καμένα) που χρησιμοποιούνται για τη λίπανση των μηχανών. Ταξινομούνται με τους αριθμούς 13 02 05*

– 13 02 08* του Ευρωπαϊκού Καταλόγου Αποβλήτων (ΕΚΑ) που ανέρχονται σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία της μονάδας σε 0,10 tn/έτος.

- Στερεά απόβλητα, μη επικίνδυνα

Τέφρα

Η τέφρα από τη καύση του πυρηνόξυλου ταξινομείται με τον αριθμό 10 01 01 του Ευρωπαϊκού Καταλόγου Αποβλήτων (ΕΚΑ) («Τέφρα κλιβάνου ... της σκόνης λέβητα πετρελαίου...»). Σύμφωνα με χημικές αναλύσεις σε τέφρα από την καύση του πυρηνόξυλου μονάδων πυρηνολιουργίας η σύστασή της παρουσιάζεται ως εξής: Υγρασία 10% κ.β., Ψευδάργυρος (Zn) περίπου 140 mg/kg, Ολικό χρώμιο (Cr) = 115 mg/kg και Μόλυβδος (Pb) = 25 mg/kg. Συνεπώς η τέφρα δεν περιέχει τοξικά συστατικά σε συγκέντρωση τέτοια που να χαρακτηρίζεται ως επικίνδυνο απόβλητο. Σύμφωνα με τα στοιχεία, η τέφρα που προκύπτει από την καύση πυρηνόξυλου στις εστίες καύσης των ξηραντηρίων και των ατμολέβητων ανέρχεται σε 9-11 kg/tn καιόμενου πυρηνόξυλου. Στην περίπτωση λειτουργίας υπό πλήρη δυναμικότητας της μονάδας, η ποσότητα τέφρας ανέρχεται σε 64 tn/έτος. Από στατιστικά στοιχεία η ποσότητα της τέφρας ανηγμένη στην κατανάλωση νωπού ελαιοπυρήνα υπολογίσθηκε για το έτος 2009 σε 1,35 kg/tn νωπού ελαιοπυρήνα ενώ για το έτος 2010 σε 1,20 kg/tn νωπού ελαιοπυρήνα.

Σωματιδιακή ύλη – συλλογή κυκλώνων

Η σωματιδιακή ύλη (σκόνη πυρηνόξυλου και τέφρας που συλλέγεται στους κυκλώνες των ξηραντηρίων και του ατμολέβητα ταξινομείται με τον αριθμό ΕΚΑ 10 01 19 (απόβλητα σταθμών καύσης από τον καθαρισμό τριών που δεν περιέχουν επικίνδυνες ουσίες).

Ο ατμολέβητας αποκονιώνεται με πολυκυκλωνικό σύστημα αποτελούμενο από ίσους κυκλώνες με παράλληλη διάταξη. Χαρακτηρίζεται ως μη επικίνδυνο υλικό, δεδομένου ότι αποτελείται από ξηρά σωματίδια και τέφρα καύσιμης φυτικής βιομάζας.

Λάσπη επεξεργασίας αποβλήτων

Η λάσπη είναι δυνατόν να προκύψει από τη δεξαμενή χημικής καθίζησης της Μονάδας Επεξεργασίας Αποβλήτων (Μ.Ε.Α) που ακολουθεί το στάδιο της κροκίδωσης χαρακτηρίζεται ως μη επικίνδυνο υλικό. Η λάσπη αυτή ταξινομείται με τον αριθμό ΕΚΑ 02 03 05 ανέρχεται τυπικά περίπου σε 7,38 tn/έτος και οδηγείται σε δεξαμενή συλλογής – αερόβιας σταθεροποίησης χωρητικότητας 12 m³ για προσωρινή αποθήκευση.

Διαχωριζόμενα λάδια από επίπλευση

Από τη δεξαμενή επίπλευσης της μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων (ΜΕΑ) είναι δυνατόν να προκύπτει ελαιώδης στοιβάδα (επίπαγος) η οποία αφαιρείται σε περιοδικά διαστήματα και υφίσταται διαχείριση. Ταξινομείται με τον αριθμό ΕΚΑ 02 03 99. Χαρακτηρίζεται ως μη επικίνδυνο υλικό. Η ποσότητα υπολογίζεται θεωρητικά από τους εξής παράγοντες:

- την παροχή υγρών προς επεξεργασία 25 m³/ημέρα
- τη συγκέντρωση λιπαρών συστατικών (FOG) μετά τη δεξαμενή εξισορρόπησης = 0,4kg/m³
- το φορτίο FOG στην δεξαμενή επίπλευσης
- τη δέσμευση FOG στην δεξαμενή επίπλευσης
- την ετήσια ποσότητα επιπάγου προς διαχείριση
- τον συντελεστή παραγωγής επιπάγου ανά τόνο νωπού ελαιοπυρήνα για πλήρηδυναμικότητα.

Απορρίμματα αστικού τύπου

Προέρχονται από τις χρήσεις ανθρώπινου δυναμικού – δημοτικά απόβλητα- περιλαμβάνονται στον ΕΚΑ με ΚΑ 20 03 01 και χαρακτηρίζονται ως μη επικίνδυνα απόβλητα. Η εκτιμώμενη ποσότητα είναι 1,33 tn/έτος.

Λάσπη βοθρολυμάτων

Δημιουργείται από την καθίζηση των λυμάτων ανθρώπινου δυναμικού και των αποβλήτων λεβητοστασίου στη σηπτική δεξαμενή όπου διατίθενται τα λύματα πριν από τη διοχέτευσή τους στην απορροφητική δεξαμενή. Η εκτιμώμενη ποσότητα είναι 0,9 tn/έτος ταξινομείται με τον ΚΑ20 03 04 του ΕΚΑ και χαρακτηρίζεται ως μη επικίνδυνο απόβλητο.

2.3.5 Η πυρηνελαιουργική βιομηχανία στην Ελλάδα

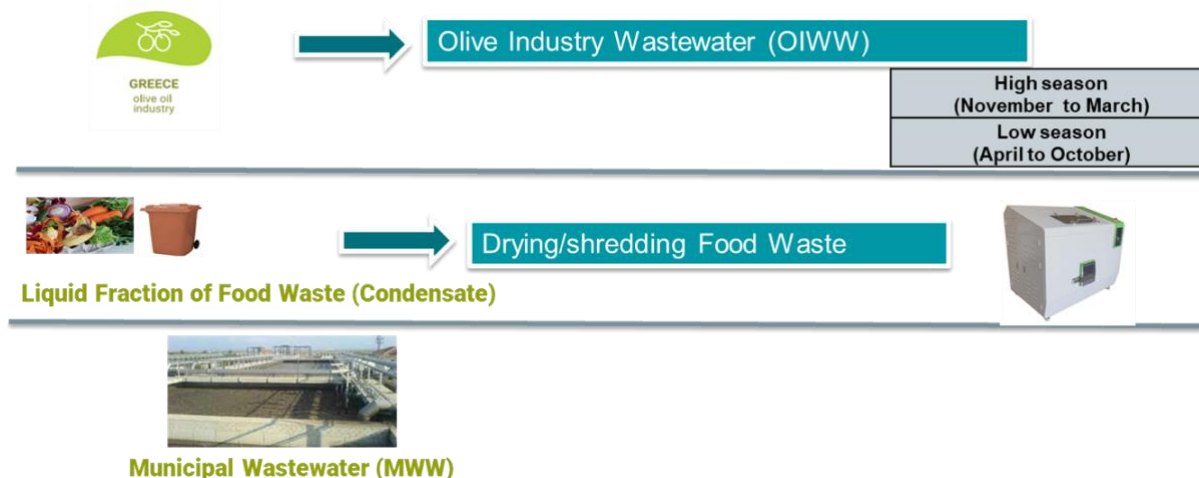
Στην Ελλάδα σήμερα, βρίσκονται περίπου 35 πυρηνελαιουργεία, τα οποία δραστηριοποιούνται κυρίως στη Πελοπόννησο και στη Κρήτη, οι οποίες κατατάσσονται στις περιοχές με τη μεγαλύτερη παραγωγή ελαιόλαδου στη χώρα. Επίσης, λειτουργούν λιγότερες από 10 ραφίναριες, οι οποίες βρίσκονται σε περιοχές της Αττικής, της Πελοποννήσου και της Κρήτης.[25]

Τα παραπάνω πυρηνελαιουργεία, τις προηγούμενες δεκαετίες, επεξεργάζονταν κυρίως ελαιοπυρήνα από τριφασικά ελαιοτριβεία, αφού αποτελούσαν την πλειοψηφία των ελαιοτριβείων στην Ελλάδα. Πλέον, το ποσοστό των διφασικών ελαιοτριβείων στη χώρα ανέρχεται περίπου στο 55%, με αποτέλεσμα τα στερεά υπολείμματα των ελαιοτριβείων να είναι σε μεγαλύτερο ποσοστό διφασικοί ελαιοπυρήνες.[25]

2.4 Συνδιαχείριση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων (Πρόγραμμα SYMSITES)

Η παρούσα διπλωματική εργασία είναι μέρος ενός Ευρωπαϊκού προγράμματος SYMSITES όπου έχει ως βασικό στόχο την συδιαχείριση τριών ρευμάτων:

1. του συμπυκνώματος (condensate), το υγρό κλάσμα που προκύπτει μετά την ξήρανση και τον τεμαχισμό τροφικών υπολειμμάτων
2. των αστικών υγρών αποβλήτων και
3. ενός βιομηχανικού αποβλήτου (απόβλητο πυρηνελαιουργείου)



Εικόνα 19: Σχηματική απεικόνιση του στόχου του προγράμματος SYMSITES

3. Μεθοδοι Επεξεργασίας Οργανικού Κλάσματος Αποβλήτων

3.1 Αερόβια Χώνευση

Είναι μία διαδικασία με σκοπό την βιολογική σταθεροποίηση των λασπών, έτσι ώστε να μπορούν να διατεθούν ακίνδυνα στο περιβάλλον. Η αερόβια χώνευση βασίζεται σε αερόβιους ή επαμφοτερίζοντες μικροοργανισμούς οι οποίοι παρουσία οξυγόνου και υπό καθεστώς έλλειψης τροφής, εξαντλούν το ενδοκυτταρικό περιεχόμενο τους ή υδρολύουν το οργανικό περιεχόμενο των νεκρών κυττάρων ή των αιωρούμενων στερεών. Τα τελικά προϊόντα της αερόβια χώνευσης είναι το διοξείδιο του άνθρακα, μη περαιτέρω αποδομήσιμα στερεά (υδατάνθρακες, κυτταρίνες και ημικυτταρίνες) και προϊόντα νιτροποίησης (νιτρώδη και νιτρικά). [26]

3.2 Αναερόβια Χώνευση

Αναερόβια χώνευση ορίζεται ως η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανικό υλικό απουσία οξυγόνου, μετατρέπεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Η συγκεκριμένη διεργασία χρησιμοποιείται κυρίως για την επεξεργασία του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων, των αστικών λυμάτων και των υγρών και στερεών βιομηχανικών αποβλήτων. Ωστόσο, τα

τελευταία χρόνια παρατηρείται έντονα η χρήση της συγκεκριμένης διεργασίας για την παραγωγή ενέργειας, λόγω της μετατροπής του οργανικού υλικού σε μεθάνιο. [26]

3.2.1 Μικροβιολογία και βιοχημεία της αναερόβιας χώνευσης

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. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της βιολογικής μετατροπής του οργανικού υλικού σε βιοαέριο, δηλαδή σε μεθάνιο (CH₄) και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) υπό αναερόβιες συνθήκες (απουσία οξυγόνου). Η μετατροπή αυτή επιτυγχάνεται μέσω της δράσης πολλών κατηγοριών βακτηρίων. Συνήθως η περιγραφή της διεργασίας απλουστεύεται χρησιμοποιώντας ένα σχήμα τεσσάρων σταδίων (βλ. Σχήμα 3.3.1). Τα τέσσερα αυτά στάδια περιλαμβάνουν: διαλυτοποίηση του οργανικού υλικού (υδρόλυση) , παραγωγή λιπαρών οργανικών οξέων (οξυγένεση ή οξεογένεση) , παραγωγή υδρογόνου και οξικού οξέος (οξικογένεση) , παραγωγή μεθανίου (μεθανογένεση). Θεωρείται ότι συμμετέχουν πέντε κατηγορίες βακτηρίων, καθεμία από τις οποίες παράγει ενέργεια μέσω ορισμένων βιοχημικών αντιδράσεων. Οι δράσεις των βακτηρίων είναι άμεσα αλληλεξαρτώμενες. [26]

3.2.1.1 Υδρόλυση και διαλυτοποίηση

Η υδρόλυση (ή αποπολυμερισμός) και η διαλυτοποίηση του σύνθετου και συνήθως αδιάλυτου οργανικού υλικού είναι απαραίτητες για τη 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. 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 μπορεί να επιβραδύνεται από το ρυθμό υδρόλυσης του σύνθετου οργανικού υλικού. Επιπλέον, πρέπει να επισημανθεί ότι δεν μπορούν όλα τα είδη των οργανικών υλικών να υδρολυθούν 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.[26]

3.2.1.2 Οξεογένεση

Κατά την υδρόλυση, το σύνθετο οργανικό υλικό διασπάται σε μακράς αλυσίδας οργανικά οξέα, σάκχαρα, αμινοξέα και τελικά σε μικρότερα οργανικά οξέα όπως οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό και βαλερικό οξύ (πηκτικά λιπαρά οξέα). Αυτή η φάση λέγεται «φάση οξεογένεσης ή ζύμωσης» και δεν επιφέρει σταθεροποίηση στο σύστημα (δεν μειώνει σημαντικά το ολικό COD). Απλά, το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού υλικού αλλάζει μορφή κι ένα πολύ μικρό μέρος του καταναλώνεται ως πηγή ενέργειας (δηλαδή σταθεροποιείται). Τα βακτήρια που προκαλούν την παραγωγή των οξέων μπορεί να είναι προαιρετικά αναερόβια (ζουν και με την παρουσία οξυγόνου) ή αυστηρά αναερόβια (το οξυγόνο είναι τοξικό γι' αυτά). Κατά την παραγωγή των οργανικών οξέων

σχηματίζονται ταυτόχρονα οξικό οξύ (και άλλα πτητικά λιπαρά οξέα όπως προπιονικό και βουτυρικό), υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα [26].

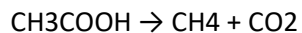
3.2.1.3 Οξικογένεση

Το οξικό οξύ εκτός από την απευθείας παραγωγή από τα ζυμωτικά βακτήρια, παράγεται επίσης από τα οξικογόνα βακτήρια που μετατρέπουν τα ανώτερα λιπαρά οξέα (βουτυρικό, προπιονικό κλπ) σε οξικό οξύ, καθώς και από τα ομοοξικογόνα που καταναλώνουν υδρογόνο [26].

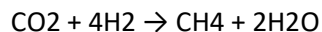
3.2.1.4 Παραγωγή Μεθανίου

Η σταθεροποίηση των οργανικών λασπών (και άλλων οργανικών) συμβαίνει κατά τη φάση της μεθανογένεσης μέσω της μετατροπής του οξικού οξέος σε μεθάνιο, το οποίο ουσιαστικά είναι αδιάλυτο στο νερό, εύκολα διαχωρίζεται από τη λάσπη και μεταφέρεται στην αέρια φάση και έτσι απομακρύνεται από το σύστημα. Επίσης παράγεται CO₂ το οποίο ή απομακρύνεται ως αέριο ή μετατρέπεται σε διττανθρακική αλκαλικότητα, ανάλογα με το pH. Τα μεθανοπαραγωγά βακτήρια είναι αυστηρά αναερόβια και το οξυγόνο είναι ισχυρά τοξικό γι' αυτά. Το οξικό οξύ και το υδρογόνο είναι τα κύρια υποστρώματα για το σχηματισμό του CH₄ κατά την αναερόβια χώνευση των οργανικών λασπών.

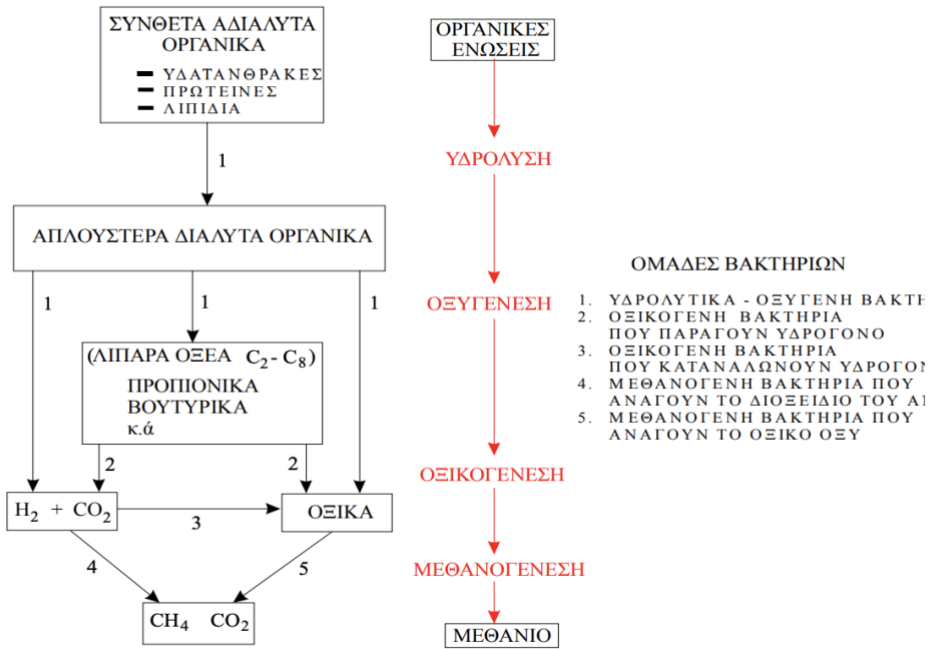
Κατά την αναερόβια χώνευση της λάσπης, ενδεικτικά το 72% του CH₄ που παράγεται, προέρχεται από τη διάσπαση του οξικού οξέος: [26]



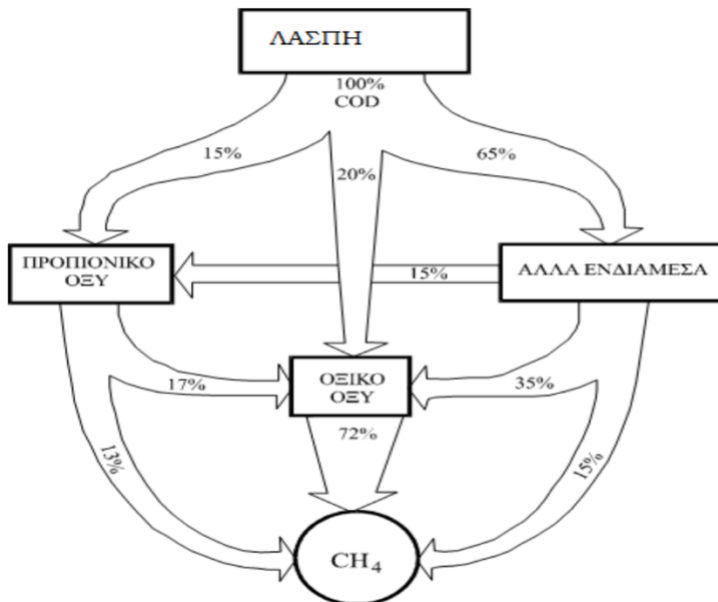
Το υπόλοιπο 28% προκύπτει από την αναγωγή του CO₂ (13% από το προπιονικό οξύ και 15% από άλλα ενδιάμεσα προϊόντα) χρησιμοποιώντας H₂ ως πηγή ενέργειας:



Οι «δρόμοι» παραγωγής CH₄ κατά την αναερόβια χώνευση παρουσιάζονται στην εικόνα 6



Εικόνα 20: Απλοποιημένη πορεία παραγωγής μεθανίου τεσσάρων σταδίων κατά την αναερόβια χώνευση [26]



Εικόνα 21: Δρόμοι παραγωγής μεθανίου από λάσπη [26]

3.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία και απόδοση του αναερόβιου χωνευτήρα

3.2.2.1 Θερμοκρασία

Η αναερόβια χώνευση μπορεί να λειτουργήσει σε δύο θερμοκρασιακά εύρη: της μεσόφιλης φάσης (30-38°C) και της θερμόφιλης φάσης (50-60°C). Τα περισσότερα συστήματα που δουλεύουν με αστικά λύματα έχουν σχεδιαστεί για τη μεσόφιλη φάση. Παρόλα αυτά η θερμόφιλη φάση έχει σημαντικά πλεονεκτήματα:

- * αυξάνει τον ρυθμό αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας.
- * βελτιώνει τα χαρακτηριστικά της αφυδάτωσης
- * αυξάνει τον ρυθμό καταστροφής των παθογόνων οργανισμών.

Η αύξηση του ρυθμού αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας μας δίνει τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσουμε μικρότερους αντιδραστήρες. Τα μειονεκτήματα της θερμόφιλης φάσης είναι:

υψηλό ενεργειακό κόστος

- * χαμηλής ποιότητας χωνευμένη λάσπη
- * λιγότερο βιοαποδομήσιμο προϊόν. [26]

3.2.2.2 Η ανάμιξη

Η επαρκής ανάμιξη του περιεχόμενου του χωνευτήρα είναι απαραίτητη για να εξασφαλίσει αποτελεσματική χρησιμοποίηση όλου του όγκου του αντιδραστήρα, να εμποδίσει τη στρωμάτωση και τις διαβαθμίσεις της θερμοκρασίας, να διασπείρει τα τελικά προϊόντα του μεταβολισμού και τα τοξικά υλικά που περιέχονται στην τροφοδοσία και να διατηρήσει άμεση επαφή μεταξύ των βακτηρίων, των βακτηριακών ενζύμων και του υποστρώματος. Η επίδραση της ανεπαρκούς ανάμιξης στην κινητική της διεργασίας εκδηλώνεται με μείωση του δραστικού όγκου του συστήματος, επομένως και μείωση του SRT και τελικά μπορεί να οδηγήσει το σύστημα σε αποτυχία. Μελέτες σε αντιδραστήρες μεγάλης κλίμακας έδειξαν ότι η ανεπαρκής ανάμιξη μπορεί να μειώσει το δραστικό όγκο του χωνευτήρα ακόμα και μέχρι 70%. [26]

3.2.2.3 Το pH

Η ιδανική περιοχή pH για αποτελεσματική χώνευση είναι μεταξύ 6,5-7,6. Παρόλο που η αναερόβια διεργασία αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας σε μεθάνιο είναι πολυσύνθετη και συμπεριλαμβάνει διάφορα είδη βακτηρίων, αυτή που είναι πιο ευαίσθητη στο pH είναι η μεθανογένεση. Κατά τη διάρκεια ενός μη σταθερού συστήματος (λόγω αλλαγής των υδραυλικών χαρακτηριστικών, της θερμοκρασίας ή των τοξικών) πτητικά οξέα είναι δυνατόν να δημιουργηθούν από οξικογενή βακτήρια. Αν το σύστημα δε δουλεύει κάτω από ικανοποιητικές συνθήκες τότε η τιμή του pH θα κατέβει πολύ χαμηλά με αποτέλεσμα να παρεμποδιστεί η διεργασία της παραγωγής του μεθανίου. [26]

3.2.2.4 Η τοξικότητα

Οι τοξικές ουσίες μπορεί να είναι είτε συνεχώς παρούσες στην τροφοδοσία και επομένως συνεχώς να διοχετεύονται στο σύστημα μαζί με το προς χώνευση υλικό ή να περιέχονται κατά διαστήματα στην τροφοδοσία (προσωρινή τοξικότητα). Η παρουσία τοξικών ουσιών μόνιμα ή παροδικά μεταβάλλει την κινητική της χώνευσης. [26]

Η αναερόβια χώνευση επηρεάζεται από την παρουσία των βαρέων μετάλλων. Στον παρακάτω πίνακα δίνεται η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του κάθε μετάλλου στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. [26]

Πίνακας 10: Συνολική και διαλυτή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων που παρατηρούνται στους αναερόβιους χωνευτήρες. [26]

Μέταλλα	Ολική συγκέντρωση (ppm)	Διαλυτή συγκέντρωση (ppm)
Cr VI	520	3,0
Cu	196	0,7
Ni	70	1,6
Zn	341	0,1

Πίνακας 11: Οργανικές ενώσεις που θεωρούνται τοξικές κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. [26]

Ένωση	Συγκέντρωση για την οποία ελαττώνεται κατά 50% η βιολογική δραστηριότητα (mM)
1- Χλωροπροπάνιο	0,1
Νιτροβενζόλιο	0,1
Acrolein	0,2
1- Χλωροπροπάνιο	1,9
Φορμαλδεΰδη	2,4
Lauric Acid	2,6
Αιθυλοβενζόλιο	3,2
Acrylonitrille	4
3 κλωρο 1,2 Propandiol	6
Crotonaldehyde	6,5
2 Χλωροπροπιονικό οξύ	8
Vinyl Acetate	8
Ακεταλδεΰδη	10
Ethyl Acetate	11
Ακρυλικό οξύ	12
Catechol	24
Φαινόλη	26
Ανιλίνη	26
Resorcinol	29
Προπανάλη	90

Επίσης, υπάρχουν και οργανικές ενώσεις οι οποίες είναι τοξικές και δρουν παρεμποδιστικά στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Στον Πίνακα 11, παρουσιάζονται κάποιες από αυτές τις ενώσεις.

4. Βιοκαύσιμα και Βιοαέριο

Το βιοαέριο παράγεται από την αναερόβια χώνευση απόβλητης βιομάζας, η οποία μπορεί να προέρχεται από ποικίλες βιομηχανικές μονάδες (κτηνοτροφικών, αγροβιομηχανικών, βιολογικών καθαρισμών), καθώς επίσης και από καλλιέργειες οι οποίες αναπτύσσονται με σκοπό την παραγωγή ενέργειας μέσω της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης. [27]

Αξίζει να σημειωθεί πως για την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται στην παραγωγή βιοαερίου σε αναερόβιο βιοαντιδραστήρα επιβάλλεται εργαστηριακός ποιοτικός έλεγχος που θα διαπιστεύει, σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό 1069/2009, εάν είναι ασφαλής η αξιοποίηση του υγρού χωνεμένου υπολείμματος της παραπάνω διαδικασίας ως λίπασμα. [27]

4.1 Ιδιότητες Βιοαερίου

Το μεθάνιο, μαζί με όση ποσότητα υδρογόνου προκύπτει από την αναερόβια χώνευση αποτελεί καύσιμο μέρος του βιοαερίου που παρουσιάζει τις παρακάτω ιδιότητες:

- Σημείο Βρασμού: $T = -162^{\circ}\text{C}$
- Πυκνότητα ($p = 1\text{atm}$, $\theta = 20^{\circ}\text{C}$): $\rho = 0,75\text{ kg/m}^3$, αλλά επειδή το διοξείδιο του άνθρακα είναι βαρύτερο, το βιοαέριο παρουσιάζει πυκνότητα $\rho = 1,15\text{ kg/m}^3$
- Θερμογόνος Δύναμη: $11,06\text{ kWh/m}^3$, επομένως το βιοαέριο που περιέχει μεθάνιο σε ποσοστό 55-70%, έχει θερμογόνο δύναμη 6-7,5 kWh/m^3
- Όρια αναφλεξιμότητας (αέρα): 6-12%
- Θερμοκρασία ανάφλεξης: $T = 650-750^{\circ}\text{C}$ [27]

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η τυπική σύσταση του βιοαερίου:

Πίνακας 12: Τυπική σύσταση του βιοαερίου [27]

Συστατικό	Χημικός τύπος	Περιεκτικότητα (Vol. %)
Μεθάνιο	CH ₄	50-75
Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	25-45
Υδρατμοί	H ₂ O	2 (20°C) -7 (40°C)
Οξυγόνο	O ₂	<2
Άζωτο	N ₂	<2
Αμμωνία	NH ₃	<1
Υδρογόνο	H ₂	<1
Υδρόθειο	H ₂ S	<1

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η ποσότητα και η σύσταση του βιοαερίου που παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση, σε σχέση με το είδος της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται:

Πίνακας 13: Ποσότητα και σύσταση βιοαερίου σε σχέση με το είδος της πρώτης ύλης [28]

Υπόστρωμα	Λίτρα αερίου / kg TS	CH4 [%]	CO2
Ακατέργαστη πρωτεΐνη	700	70 -71	29 -30
Ακατέργαστο λίπος	1.200 -1.250	67 -68	32 -33
Υδατάνθρακες	790 -800	50	50

4.2 Εφαρμογές του Βιοαερίου στην Ε.Ε

Πλέον, στη Ευρώπη υπάρχουν χιλιάδες μονάδες βιοαερίου που λειτουργούν σε εμπορική κλίμακα, φτάνοντας η συνολική παραγωγή βιοαερίου το 2020 σε ευρωπαϊκό επίπεδο να εκτιμάται σε 770 PJ/έτος.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση της Σουηδίας, όπου σύμφωνα με στοιχεία του Swedish Gas Center, το 2005 λειτουργούσαν 230 μονάδες βιοαερίου, εκ των οποίων οι 140 ήταν βιολογικοί καθαρισμοί, με συνολική παραγωγή βιοαερίου περίπου 1400 GWh. Επιπλέον, υπήρχαν 20 μονάδες αναβάθμισης βιοαερίου, 47 δημόσιοι σταθμοί διανομής βιοαερίου, 18 σταθμοί διανομής βιοαερίου ειδικά για λεωφορεία (slow filling bus) και 5298 οχήματα που κινούνται με μεθάνιο, εκ των οποίων τα 4519 ήταν επιβατικά, τα 225ω φορτηγά και τα 554 λεωφορεία. [29]

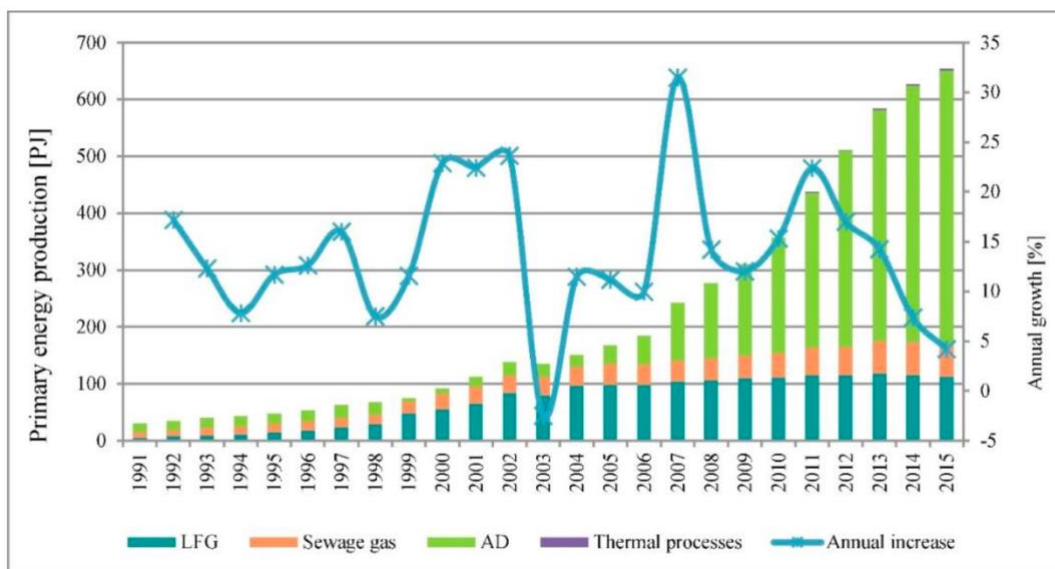
Το σύνολο των πωλήσεων αερίου στη Σουηδία το 2005 ανερχόταν σε 28.875 kNm³, εκ των οποίων το 45% (12.929 kNm³) αφορούσε το βιοαέριο και το υπόλοιπο το φυσικό αέριο. Το κόστος παραγωγής του βιοαερίου στη Σουηδία είναι 0,17-0,50 euros/m³ και η τιμή αγοράς του αναβαθμισμένου βιοαερίου και του φυσικού αερίου ανερχόταν σε 0,7-0,9 euros/m³, ενώ οι τιμές βενζίνης αντίστοιχα ανέρχονταν σε 1,1-1,2 euros/m³. [29]

Τα τελευταία χρόνια, γίνονται προσπάθειες δημιουργίας κεντρικών μονάδων αναερόβιας χώνευσης ζωικών αποβλήτων στη Δανία, ανάπτυξης μονάδων μικρής κλίμακας γεωργο-κτηνοτροφικών στη Γερμανία, την Ελβετία και την Ιταλία και της χρήσης του βιοαερίου ως καυσίμου για τις μεταφορές ή τη διοχέτευσή του στο δίκτυο του φυσικού αερίου στη Σουηδία. [29]

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η διαχείριση 1.325.000 τόνους οργανικών αποβλήτων στη Δανία, σε διαφορετικά είδη κεντρικών μονάδων (20 συνολικά) με ετήσια παραγωγή βιοαερίου 50.000.000 m³, συνεισφέροντας στο ενεργειακό σύστημα της Δανίας κατά 1 PJ περίπου [29]

Πίνακας 14: Διαχείριση οργανικών αποβλήτων σε διάφορες κεντρικές μονάδες της Δανίας προς παραγωγή βιοαερίου [29]

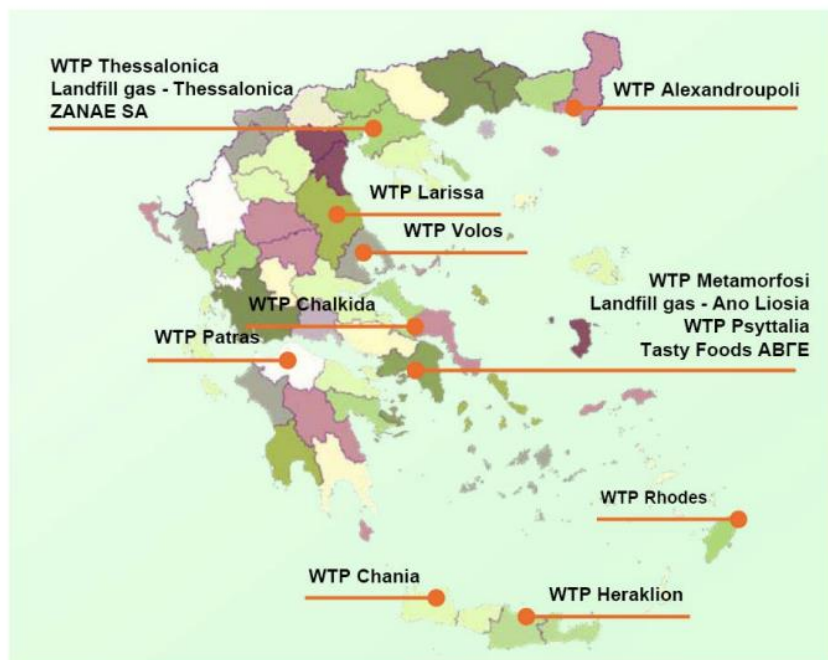
Βιομάζα	m ³	%
Απόβλητα αγελάδων (κοπριές)	448.495	33,2
Απόβλητα χοίρων (κοπριές)	529.138	39,1
Διάφορα λιπαντικά στοιχεία	49.429	3,7
Ενεργειακά φυτά	421	0,0
Απόβλητα σφαγείων	86.936	6,4
Οργανικά βιομηχανικά απόβλητα	214.212	15,8
Ιλύς βιολογικών καθαρισμών	22.415	1,7
Αστικά απορρίμματα (οργανικά)	1.500	0,1
Σύνολο	1.352.546	100
Παραγωγή βιοαερίου		50.092.000 m³
Παραγωγή ενέργειας (65% CH₄)		1.166 TJ
Παραγωγή βιοαερίου / m³ βιομάζας		37 m³



Διάγραμμα 5: Εξέλιξη της παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας από το βιοαέριο στην Ευρώπη [30]

4.3 Το Βιοαέριο στη Ελλάδα

Το βιοαέριο μπορεί να παραχθεί είτε σε αναρόβιους χωνευτήρες ή να συλλεχθεί από χώρους υγειονομικής ταφής. Σύμφωνα με στοιχεία που συλλέχθηκαν από το ΚΑΠΕ (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας), το 2007 λειτουργούσαν 15 μονάδες βιοαερίου στη Ελλάδα, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα. Οι περισσότερες από αυτές τις μονάδες καλύπτουν κυρίως τις θερμικές απαιτήσεις των φυτών. Παρόλα αυτά, στην Αθήνα, παρήχθη αρκετή ενέργεια, λόγω της λειτουργίας της Δημοτικής Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων (MWTP) της Ψυτάλλεις και των ΧΥΤΑ Άνω Λιοσίων που επεξεργάζονται υγρά και στερεά απόβλητα αντίστοιχα.[31]



Εικόνα 22: Εγκαταστάσεις βιοαερίου στην Ελλάδα το 2007 [31]

5. Πειραματικό Μέρος

5.1 Αναλυτικές Μέθοδοι

5.1.1 Μέτρηση pH

Το pH εκφράζει τη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου (H^+) ή πιο σωστά των κατιόντων υδροξωνίου (H_3O^+) σε ένα υδατικό διάλυμα, προσδιορίζοντας πόσο όξινο ή βασικό είναι. Στο συγκεκριμένο εργαστήριο για τη μέτρηση του pH των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε ένα φορητό βαθμονομημένο ηλεκτρονικό πεχάμετρο τύπου inoLab WTWseriesPHS-3DpHMeter που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα και το οποίο χρησιμοποιεί την αρχή της ποτενσιομετρικής μέτρησης του pH (ηλεκτρομετρική μέθοδος). Για μεγαλύτερη ακρίβεια διενεργείτο καθημερινή βαθμονόμηση του pH-μέτρου (calibration).

5.1.2 Μέτρηση Ολικής Αλκαλικότητας

Η Ολική Αλκαλικότητα καθορίζει την ευκολία ή την δυσκολία με την οποία έχει την δυνατότητα το pH να μεταβάλλεται. Όταν η αλκαλικότητα είναι χαμηλή, το pH εμφανίζει έντονες διακυμάνσεις, ενώ όταν η αλκαλικότητα είναι υψηλή, το pH είναι πιο σταθερό. Συγκεκριμένα, η αλκαλικότητα ενός διαλύματος οφείλεται στην παρουσία ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων (CO_3^{2-} , HCO_3^-) και στα ιόντα υδροξυλίου (OH^-). Για την μέτρηση της ολικής αλκαλικότητας στο εργαστήριο γίνεται τιτλοδότηση 10ml δείγματος με πρότυπο διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4) 0,1N με συνεχή ανάδευση και εμβαπτισμένο το πεχάμετρο μέσα στο ποτήρι ζέσεως. Μετράμε τον όγκο θειικού οξέος που χρειάστηκε το δείγμα, μέχρι να φτάσει το ισόδυναμο σημείο του, δηλαδή μέχρι το πεχάμετρο να έχει ένδειξη 4,5. Τότε η τιμή της ολικής αλκαλικότητας (mg CaCO_3/L), δίνεται από την παρακάτω εξίσωση: [34]

$$\text{Ολική Αλκαλικότητα(TA)} = \frac{A}{V} * N * 5000$$

Όπου:

A: ml θειικού οξέος που χρησιμοποιήθηκαν για τιτλοδότηση

V: οόγκος του δείγματος (ml)

N: η κανονικότητα του οξέος



Εικόνα 23: Ηλεκτρονικό pH-μετρο πάγκου Sanxin PHS-3D-01 Lab pH Meter και διάταξη υπολογισμού

5.1.3 Προσδιορισμός Ολικών και ολικών πτητικών, ολικών αιωρούμενων και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Ως στερεά υλικά στα απόβλητα, ορίζονται αυτά που είναι είτε διαλυμένα είτε αιωρούμενα στη μάζα του υγρού, επηρεάζοντας άμεσα του. Η ανάλυση και ο προσδιορισμός των στερεών στο εσωτερικό ενός αντιδραστήρα που πραγματοποιείται αναερόβια χώνευση είναι απαραίτητη, προκειμένου να παρακολουθείται η απόδοση των φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του. Πιο συγκεκριμένα, ο έλεγχος των στερεών είναι απαραίτητος πρώτον, για την εκτίμηση της ποιότητας του αποβλήτου, ελέγχοντας εάν πληρεί τις κατάλληλες προϋποθέσεις που ορίζει η νομοθεσία προκειμένου να απορριφθεί στο περιβάλλον και δεύτερον, διότι αποτελούν δείγμα της βιομάζας μικροβίων που αναπτύσσονται στο αναερόβιο σύστημα.

Στη συγκεκριμένη διπλωματική, ο προσδιορισμός των ολικών και πτητικών, αιωρούμενων και πτητικών αιωρούμενων στερεών, έγινε με βάση την αντίστοιχη μέθοδο που αναφέρεται στο βιβλίο “Standard Methods of Water and Wastewater”, 1999 [35]. Η ανάλυση έγινε κυρίως σε δείγματα από τη έξοδο του αντιδραστήρα και μερικές φορές και στην τροφοδοσία.

Τα ολικά στερεά (Total Solids, TS) είναι το σύνολο των στερεών που υπάρχουν σε ένα διάλυμα. Τα πτητικά στερεά (Volatile Solids, VS) είναι το κλάσμα των ολικών στερεών που εξαερώνονται στους 550°C. Η πειραματική διαδικασία υπολογισμού τους γίνεται με χρήση 10ml δείγματος το οποίο εναποθέτεται σε προζυγισμένη κάψα, από την οποία έχει απομακρυνθεί η υγρασία παραμένοντας σε φούρνο (TAIEFY900) στους 550°C για δέκα λεπτά. Ύστερα, το προς ανάλυση δείγμα, τοποθετείται σε φούρνο στους 105°C για 24 ώρες και στη συνέχεια ζυγίζεται. Η διαφορά του βάρους της κάψας μετά τη παραμονή της στους 105°C με το αρχικό της βάρος αποτελεί τα ολικά στερεά. Η τιμή αυτή δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$TS \left(\frac{g}{L} \right) = (m_{105} - m_{\text{κάψας}}) * \frac{1000}{V_{\text{δείγματος}}}$$

όπου:

TS: η συγκέντρωση των ολικών στερεών στο δείγμα σε g/L

m_{105} : η μάζα του φίλτρου μετά τη ξήρανση στους 105 °C

$m_{\text{κάψας}}$: η μάζα του φίλτρου ακριβώς πριν τη διήθηση

$V_{\text{δείγματος}}$: Ο όγκος του δείγματος που διηθήθηκε σε ml

Ύστερα, η κάψα τοποθετείται εντός φούρνου στους 550°C για 2 ώρες και στη συνέχεια ζυγίζεται. Η μείωση του βάρους της κάψας, αντιστοιχεί στα πτητικά στερεά (Volatile Suspended Solids), η τιμή των οποίων υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

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

όπου:

VS: η συγκέντρωση των πτητικών στερεών στο δείγμα σε g/L

m_{550} : η μάζα του φίλτρου μετά τη παραμονή στους 550°C

Ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids) είναι τα μη διηθούμενα στερεά, δηλαδή η ξηρή μάζα των σωματιδίων που παγιδεύονται από ένα φίλτρο. Η πειραματική διαδικασία υπολογισμού τους γίνεται με τη χρήση ενός φίλτρου, που κατακρατεί αιωρούμενα στερεά ελάχιστης διαμέτρου ίσης περίπου με ένα μικρό (μ), το οποίο αρχικά μπαίνει στο φούρνο (TAIEFY900) στους 550°C για 10 λεπτά, έπειτα σε ξηραντήρα, έτσι ώστε να αφαιρεθεί όλη η υγρασία που περιέχει και στη συνέχεια ζυγίζεται. Ύστερα, το προς ανάλυση δείγμα διηθείται στο προζυγισμένο φίλτρο, το οποίο έπειτα ξηραίνεται εντός φούρνου στους 105°C για 24 ώρες και στη συνέχεια ζυγίζεται. Η διαφορά του βάρους του ηθμού μετά την παραμονή του στους 105°C με το αρχικό βάρος αποτελεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids). Η τιμή αυτή δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$TSS \left(\frac{g}{L} \right) = (m_{105} - m_{\text{φίλτρου}}) * \frac{1000}{V_{\text{δείγματος}}}$$

Όπου:

TSS: η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών στο δείγμα σε g/L

m_{105} : η μάζα του φίλτρου μετά τη ξήρανση στους 105 °C

$m_{\text{φίλτρου}}$: η μάζα του φίλτρου ακριβώς πριν τη διήθηση

$V_{\text{δείγματος}}$: Ο όγκος του δείγματος που διηθήθηκε

Ύστερα, το φίλτρο τοποθετείται εντός φούρνου στους 550°C για 2 ώρες, στην συνέχεια ξανά στον ξηραντήρα και τέλος ζυγίζεται. Η μείωση του βάρους του φίλτρου, αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά (Volatile Suspended Solids), η τιμή των οποίων υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$VSS \left(\frac{g}{L} \right) = (m_{105} - m_{550}) * \frac{1000}{V_{\text{δείγματος}}}$$

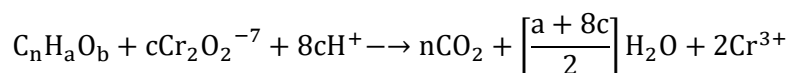
Όπου:

VSS: η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών στο δείγμα σε g/L

m_{550} : η μάζα του φίλτρου μετά τη παραμονή στους 550°C

5.1.4 Προσδιορισμός του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (tCOD, sCOD)

Σαν χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η οξείδωση πραγματοποιείται με ένα ισχυρό χημικό οξειδωτικό μέσο σε συνθήκες όξινης και υψηλής θερμοκρασία παρουσία καταλύτη όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση: Το διχρωμικό κάλιο θεωρείται πολύ κατάλληλο οξειδωτικό μέσο γι' αυτό τον σκοπό.



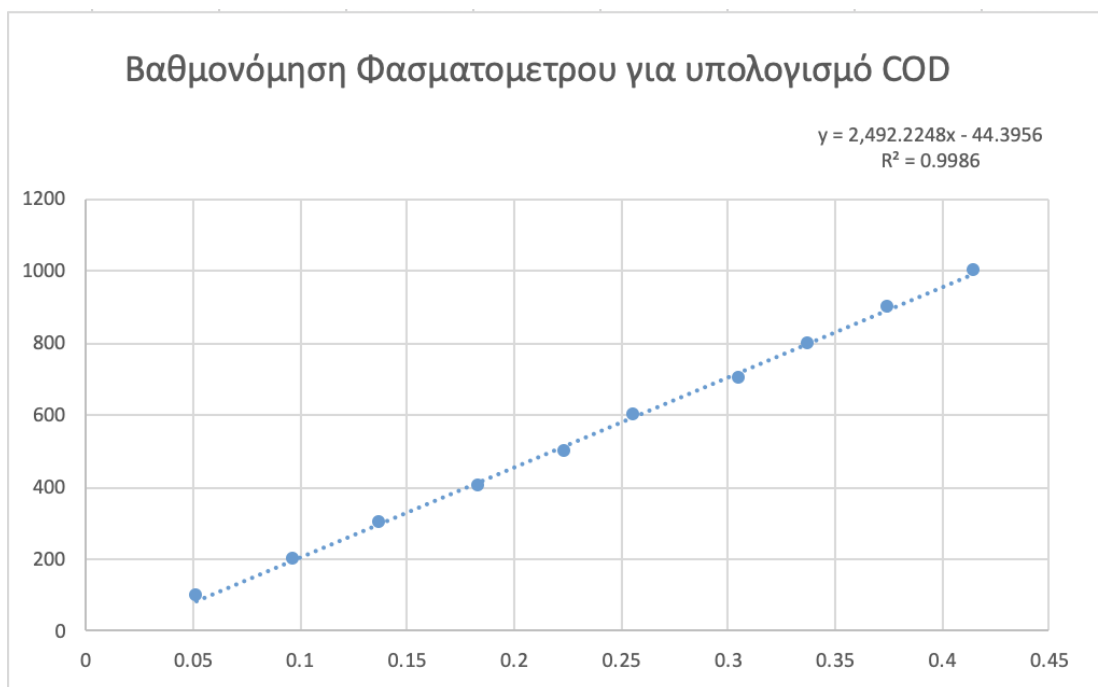
Όπου: $c = \frac{2}{3} n + \frac{1}{6} a - \frac{1}{3} b$

Ο προσδιορισμός του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Total Chemical Oxygen Demand, tCOD) και του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Soluble Chemical Oxygen Demand, sCOD) πραγματοποιείται με φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 600nm σε ηλεκτρονικό φωτόμετρο (Hach DR/2010).

Η μέθοδος βασίζεται στην φωτομέτρηση των ιόντων Cr³⁺ τα οποία προέρχονται από την οξείδωση του οργανικού υλικού από το K₂Cr₂O₇ σε όξινο περιβάλλον και επομένως ανάλογα με το διχρωμικό κάλιο που έχει αντιδράσει μεταβάλλεται η απορρόφηση που λαμβάνεται κατά την φωτομέτρηση.

Συγκεκριμένα, ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού και του διαλυτού COD γίνεται με τη χρήση πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης όπου η απορρόφηση ανάγεται σε συγκέντρωση. Προκειμένου να κατασκευαστεί η καμπύλη αυτή φωτομετρούνται πρότυπα δείγματα με γνωστό COD. Η βαθμονόμηση του φασματοφωτόμετρου πρέπει να επαναλαμβάνεται κάθε φορά που παρασκευάζεται καινούριο διάλυμα K₂Cr₂O₇.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται μία από τις πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.



Διάγραμμα 6: Τελευταία Καμπύλη βαθμονόμησης φασματομέτρου για τον υπολογισμό του COD



Εικόνα 24: Ηλεκτρονικό φωτόμετρο Hach Lange (DR2800) για τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου

5.1.5 Αέρια Χρωματογραφία

5.1.5.1 Προσδιορισμός Πτητικών Λιπαρών Οξέων (VFAs)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα είναι ενδιάμεσες ενώσεις (οξικά, προπιονικά, βουτυρικά, βαλερικά και γαλακτικά οξέα), τα οποία παράγονται κατά το στάδιο της ακετογένεσης και είναι σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την καλή εξέλιξη της μεθανογένεσης. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωσή τους επηρεάζει τη φόρτωση, την αποτελεσματικότητα και τη λειτουργική σταθερότητα της διεργασίας. [36]

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων η μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids) πραγματοποιείται σε αέριο χρωματογράφο της εταιρείας Shimadzu (GC-2010). Η στήλη διαχωρισμού είναι τριχοειδής (Hewlett Packard FFAP, μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0.53 mm και φιλμ 1 μm) και ο ανιχνευτής είναι φλόγας ιονισμού. Το φέρον αέριο είναι ήλιον υψηλής καθαρότητας.



Εικόνα 25: Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2010 plus για μέτρηση πτητικών λιπαρών οξέων

Για τον προσδιορισμό των VFAs, χρησιμοποιείται αρχικά 1ml διηθημένου δείγματος, στο οποίο προστίθενται 30ml H₂SO₄ 20% v/v, στη συνέχεια το μίγμα αναδεύεται για να διαχωριστούν τα σχηματιζόμενα θειικά ιζήματα και έπειτα περνάει διηθείται με παρεμποδίσουν την ομαλή λειτουργία της διάταξης GC. Ύστερα, εγχέεται με μικροσύριγγα σε ειδικό φιαλίδιο (septum vial) το οποίο τοποθετείται στην υποδοχή του χρωματογράφου. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των οξέων γίνεται με την χρήση πρότυπων καμπυλών, οι οποίες προκύπτουν από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα οξέων υψηλής καθαρότητας για διάφορες αραιώσεις.

Όταν υπάρχει πρόβλημα στην μεθανογένεση παρατηρείται συσσώρευση VFA κυρίως οξικού οξέως (acetic acid) μέσα στον χωνευτή, που έχει ως άμεσο αποτέλεσμα τη πτώση της τιμής του pH.

5.1.5.2 Προσδιορισμός Περιεκτικότητας Μεθανίου(%)

Το μεθάνιο είναι το αέριο που καθορίζει τη θερμογόνο δύναμη του βιοαερίου, συνεπώς είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της % περιεκτικότητας μεθανίου στο βιοαέριο.

Το ποσοστό του μεθανίου που περιέχεται στο βιοαέριο μετράται με εισαγωγή δείγματος με ένεση στον χρωματογράφο Shimadzu(GC-2014) με φέρον αέριο το Ήλιο. Η χρωματογραφική στήλη Carboxen 1000 είναι μήκους 5 μέτρων και εσωτερικής διαμέτρου 2,1mm. Για τον προσδιορισμό του ποσοστού μεθανίου χρησιμοποιείται θερμοκρασιακό πρόγραμμα στο οποίο αρχικά η θερμοκρασία της στήλης είναι στους 40°C ,αυξάνεται σταδιακά με ρυθμό 10°C ανά λεπτό μέχρι τους 185°C και στη συνέχεια παραμένει σταθερή για 5 λεπτά. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των αερίων γίνεται με την βοήθεια πρότυπων καμπυλών, που έχουν προκύψει από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα αερίων με διαφορετικές συγκεντρώσεις μεθανίου.



Εικόνα 26: Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2014 για τη μέτρηση της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε μεθάνιο

5.1.6 Υγρή χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)

Η τεχνική διαχωρισμού της Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography - HPLC) δεν χρησιμοποιήθηκε σε καθημερινή βάση, όμως χρειάστηκε στον χαρακτηρισμό του αποβλήτου ελαιοτριβείου και μερικές φορές στο δείγμα από την έξοδο του αντιδραστήρα, για τον προσδιορισμό αλκοολών, οργανικών οξέων και σακχάρων κυρίως γλυκόζης. Για τον προσδιορισμό των παραπάνω χημικών ενώσεων γίνεται χρήση 1mL διηθημένου δείγματος, το οποίο διηθείται ακόμα μία φορά με φίλτρο Whatman πορώδους 0,2μm, για την απομάκρυνση τυχόν μικροστερεών, τα οποία δύνανται να εμποδίσουν την ομαλή λειτουργία της διάταξης HPLC. Ύστερα, το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό φιαλίδιο το οποίο μπαίνει στην υποδοχή του χρωματογράφου.

Η HPLC βασίζεται στη χρήση αντλιών υψηλής πίεσης (ως 6000 psi ή 400 bar) που εξασφαλίζουν σταθερή παροχή χωρίς διακυμάνσεις στη ροή. Η στήλη πληρώνεται με κατάλληλο υλικό (πχ. σίλικα, αλούμινα, ρητίνες ή πολυμερή) του οποίου το είδος και το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτάται από το διαχωριζόμενο μίγμα. Υπάρχει ένας διαλύτης (κινητή φάση) που ρέει συνεχώς προωθώντας το δείγμα μέσα στη στήλη με το πληρωτικό υλικό (στατική φάση). Το μίγμα κατανέμεται μεταξύ στατικής και κινητής φάσης και μετακινείται με ρυθμό που εξαρτάται από τη σχετική αλληλεπίδραση του κάθε ουσίας με τις δυο φάσεις. Έτσι κάθε ουσία μεταναστεύει με διαφορετική ταχύτητα κατά μήκος της στήλης. Ο χρόνος ανάσχεσης (retention time), δηλαδή ο χρόνος έκλουσης μίας ουσίας από τη στήλη, είναι η βάση του ποιοτικού προσδιορισμού του μίγματος [27] Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των οργανικών οξέων χρησιμοποιείται ανιχνευτής UV-Vis που ρυθμίζεται στα 210 nm, ενώ για τον προσδιορισμών των αλκοολών και των σακχάρων, χρησιμοποιείται ανιχνευτής δείκτη διάθλασης (Refractive Index Detector).

Στην Εικόνα 28, φαίνεται η διάταξη της υγρής χρωματογραφίας που βρίσκεται στο εργαστήριο της σχολής.



Εικόνα 27: Διάταξη υγρής χρωματογραφίας της Agilent

5.1.7 Προσδιορισμός Ολικού και Διαλυτού Οργανικού Άνθρακα (TOC)

Για το διαλυτό TOC πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό του δείγματος με φίλτρο και εναπόθεση του διηθήματος στον αναλυτή τύπου SHIMADZU TOC-L Total Organic Carbon Analyzer, Εικόνα 5.8. Στο συγκεκριμένο διηθημένο δείγμα προσδιορίζεται και το διαλυτό άζωτο μέσω του αναλυτή τύπου SHIMADZU TNM-L Total Nitrogen Measuring Unit.



Εικόνα 28: Όργανο SHIMADZU SSM-5000A Solid Sample Module για τη μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα (αριστερά) και Όργανο SHIMADZU TOC-L Total Organic Carbon Analyzer για τη μέτρηση του διαλυτού ολικού οργανικού άνθρακα (δεξιά) [37]

5.3 Διάταξη του εργαστηριακού αντιδραστήρα CSTR

5.3.1 Περιγραφή Αντιδραστήρα

Στην Ημιοβιομηχανική Μονάδα Χημικής Μηχανικής της Σχολής, εγκαταστάθηκε ένα αυτοματοποιημένο απομακρυσμένης παρακολούθησης μονοβάθμιο σύστημα αναερόβιας χώνευσης. Το συγκεκριμένο σύστημα αποτελείται αρχικά από ένα ψυγείο τροφοδοσίας χωρητικότητας 10L με θερμοκρασία λειτουργίας τους 4°C και στη συνέχεια εγκατεστημένο σε σειρά έναν αναερόβιο χωνευτήρα πλήρους ανάδευσης CSTR με όγκο 40L που λειτουργεί σε μεσόφιλες συνθήκες (θερμοκρασία 35°C) για την παραγωγή μεθανίου.

Στο ψυγείο τροφοδοσίας, εισάγεται πάντα από το πάνω μέρος το μίγμα τροφοδοσίας και στη συνέχεια μέσω αντλίας θετικής εκτόπισης το μίγμα τροφοδοτείται στον αναερόβιο χωνευτήρα. Η αντλία βαθμονομείται σύμφωνα με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) που θέλουμε να πετύχουμε. Τέλος στον αναερόβιο χωνευτήρα, ο οποίος βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση για την αποφυγή τυχόν

καθίζησης αιωρούμενων στερεών, το αέριο που παράγεται διοχετεύεται στον κλικογράφο όπου καταγράφεται η μέτρηση της παροχής του και το υγρό υπόλοιπο λαμβάνεται ως εκροή με υπερχειλίση.



Εικόνα 29: Αναερόβιος Χωνευτήρας



Εικόνα 30: Ψυγείο Τροφοδοσίας

5.3.2 Εξοπλισμός

5.3.2.1 Κλικογράφος

Ο κλικογράφος είναι όργανο που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της παροχής βιοαερίου από τον αντιδραστήρα και αποτελείται από σωλήνα U-Τυρε μονωμένο από την πλευρά που επικοινωνεί με τον αντιδραστήρα, ώστε η πίεση να ταυτίζεται με την πίεση του αερίου μέσα στον αντιδραστήρα και από φωτοκύτταρο ηλεκτρικού σήματος, το οποίο αποστέλλεται στον πίνακα χειρισμού PLC και καταγράφεται.

5.3.2.2 Αρχή Λειτουργίας

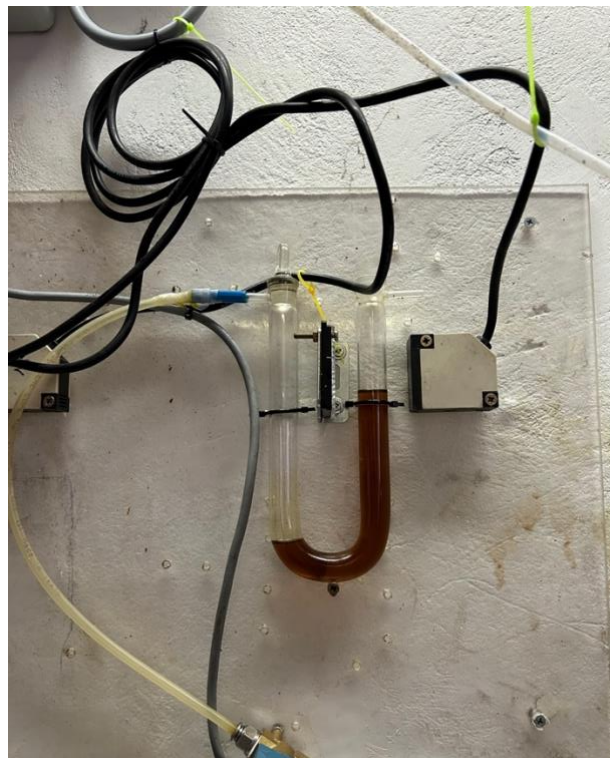
Η αρχή λειτουργίας του κλικογράφου έγκειται στην αποστολή ηλεκτρικού σήματος από αυτόν προς τον πίνακα ελέγχου. Κάθε κλικ (ηλεκτρικό σήμα) ανάγεται μέσω βαθμονόμησης σε ένα προκαθορισμένο όγκο βιοαερίου. Συγκεκριμένα μια προβαθμονομημένη ποσότητα ορυκτελαίου συμπιέζεται από αντίστοιχη ποσότητα βιοαερίου, διεγείρει το φωτοκύτταρο της συσκευής και αποστέλλεται το ηλεκτρικό σήμα στο PLC. Το ηλεκτρικό σήμα που στέλνεται στο PLC οδηγεί σε δύο εντολές: πρώτον καταγράφεται ένα κλικ και δεύτερον ανοίγει στιγμιαία η ηλεκτροβάννα που είναι τοποθετημένη στη μία πλευρά του U-tyre ώστε να αποσυμπιεστεί το λάδι, να ξαναϊσορροπηθεί στην αρχική θέση και να επαναληφθεί η διαδικασία.

5.3.2.3 Βαθμονόμηση

Η βαθμονόμηση του κλικογράφου επαναλαμβάνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα κατά την περίοδο λειτουργίας του συστήματος έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ότι η μέτρηση του παραγόμενου βιοαερίου είναι όσο το δυνατόν πιο ακριβής.

5.3.2.4 Πίνακας Ελέγχου PLC

Όλο το σύστημα είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό πίνακα ελέγχου PLC έτσι ώστε να υπάρχει η δυνατότητα αυτοματισμού στη διεργασία. Ένα σύστημα PLC αποτελείται από μία μονάδα επεξεργασίας που εσωτερικά μοιάζει αρκετά με έναν απλό υπολογιστή ωστόσο έχει τη δική του ξεχωριστή γλώσσα προγραμματισμού, τις μονάδες εισόδου που δέχονται εντολές καθώς επίσης και τις μονάδες εξόδου που αναλόγως με το σήμα που δέχονται οι μονάδες εισόδου πραγματοποιούν προκαθορισμένες ενέργειες. Όσον αφορά τις μονάδες εισόδου αυτές μπορούν να δεχθούν σήματα με ποικίλους τρόπους όπως για παράδειγμα με αισθητήρες ή διακόπτες. Στην πειραματική διάταξη της παρούσας διπλωματικής εργασίας το σήμα που δέχεται είναι χρονικό. Αυτό σημαίνει ότι ο χειριστής ρυθμίζει στον πίνακα ένα χρονικό όριο, το οποίο όταν ολοκληρωθεί δίνει την εντολή στο σύστημα PLC να δράσει. Οι μονάδες εξόδου από την άλλη μπορούν να ελέγχουν διάφορα μηχανικά μέρη της πειραματικής διάταξης όπως για παράδειγμα κάποιο μοτέρ ή κάποια βαλβίδα. Συγκεκριμένα κάθε ηλεκτροβάννα συνδέεται σε καθορισμένη υποδοχή στο PLC και με αυτόν τον τρόπο ο χειριστής δίνει στον πίνακα τις απαιτούμενες εντολές ανοίγματος και κλεισίματος των βανών ρυθμίζοντας



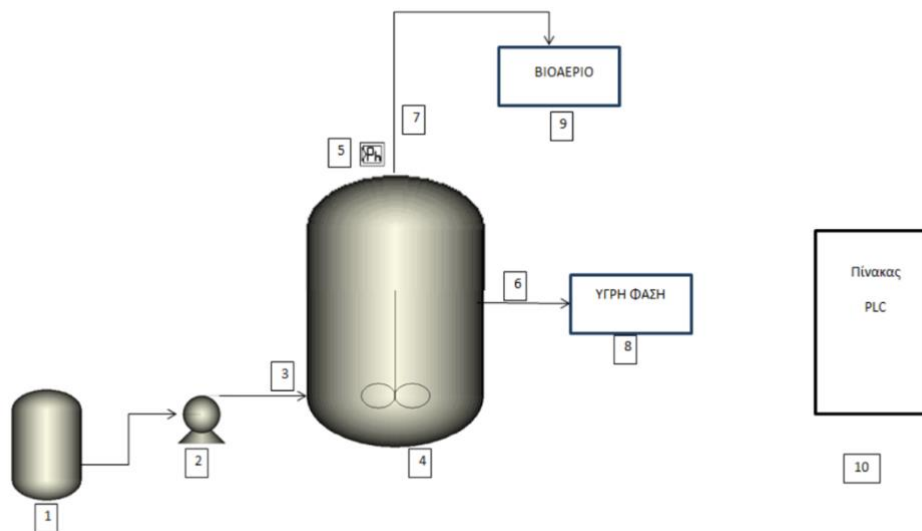
Εικόνα 31: Κλικογράφος



Εικόνα 32: Πίνακας Ελέγχου PLC

έτσι τις παροχές των ρευμάτων. Επιπλέον στο PLC συνδέονται με ειδικές καλωδιώσεις, όχι μόνο οι ηλεκτροβάνες, αλλά και ένας αισθητήρας θερμοκρασίας και ο κλικόγραφος που αναφέρθηκε παραπάνω. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται μία φωτογραφία του πίνακα ελέγχου PLC που χρησιμοποιήθηκε για τη διεργασία:[38]

5.3.3 Διάγραμμα Ροής Διεργασίας



Διάγραμμα 7: Διάγραμμα ροής της διεργασίας παραγωγής μεθανίου σε αναερόβιο αντιδραστήρα CSTR [38]

1. Ψυγείο Τροφοδοσίας θερμοκρασίας 4⁰C
2. Αντλία θετικής εκτόπισης
3. Είσοδος τροφοδοσίας σε αντιδραστήρα
4. CSTR αναερόβιος χωνευτήρας παραγωγής βιοαερίου με συνεχή μηχανική ανάδευση
5. Μετρητής pH του αντιδραστήρα
6. Έξοδος υγρής φάσης αναερόβιου χωνευτήρα με υπερχειλίση
7. Έξοδος βιοαερίου
8. Δοχείο απόρριψης υγρής φάσης
9. Κλικογράφος μέτρησης ποσότητας βιοαερίου
10. Απομακρυσμένης παρακολούθησης πίνακας ελέγχου PLC



Εικόνα 33: Συνολικά διάταξη του συστήματος αναερόβιας χώνευσης στο ημιβιομηχανικό εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών

6. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας

6.1 Λειτουργία αντιδραστήρα

Οι συνολικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, που αφορούν το απόβλητο από το εργοστάσιο παραγωγής πυρηνέλαιου της Πάτρας, το συμπύκνωμα από ξύραση οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων (real condensate) και τα αστικά λύματα (mww) αναλύονται παρακάτω. Επίσης παρουσιάζονται οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο παραγόμενο βιοαέριο, καθώς επίσης και σε δείγμα που αντλήθηκε από την έξοδο του αναερόβιου χωνευτήρα.

Η συνολική λειτουργία του αντιδραστήρα υπό μεσόφιλες συνθήκες χωρίζεται σε τρεις φάσεις. Σε κάθε φάση οι παράμετροι που μπορεί να διαφοροποιούνται είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT), που αλλάζει με ρύθμιση της παροχής της τροφοδοσίας μέσω της αντλίας θετικής εκτόπισης και η σύνθεση της τροφοδοσίας.

Αρχικά στη Φάση 1, έγινε τροφοδοσία 90% synthetic mww και 5% synthetic condensate και 5% synthetic oil waste με τον αντιδραστήρα να μένει τις πρώτες τρεις ημέρες σε λειτουργία διαλείποντος έργου (batch), προκειμένου να γίνει σταδιακή προσαρμογή των μικροοργανισμών στο αναερόβιο σύστημα. Η αρχική χρήση συνθετικού αποβλήτου έγινε προκειμένου να εξασφαλιστεί πως οι μικροοργανισμοί δύνανται να το καταναλώσουν, χωρίς να υπάρχουν τυχόν ουσίες στη τροφοδοσία που δρουν παρεμποδιστικά. Την 4^η μέρα, η παροχή ρυθμίστηκε στα 2.67 L/day (HRT=15 d) χρησιμοποιώντας ίδια σύνθεση τροφοδοσίας με χημικά απαιτούμενο οξυγόνο sCOD_{in}=8 g/L. Την 17^η μέρα, η παροχή ρυθμίστηκε στα 2 L/d (HRT= 20 d) διατηρώντας ίδια τροφοδοσία.

Τη 71^η μέρα ξεκίνησε η Φάση 2, όπου ο άρχισε η τροφοδοσία του αντιδραστήρα με 16.7% real olive waste, 3.3% synthetic condensate και 80% synthetic mww, που είχε χημικά απαιτούμενο οξυγόνο sCOD=26 g/L.

Την 84^η μέρα (Φάση 3), αφού η παραγωγή βιοαερίου είχε φτάσει να είναι ελάχιστη, ο αντιδραστήρας άρχισε να λειτουργεί ως διαλείποντος έργου (batch) μέχρι την ημέρα 93, έχοντας προσθέσει 20 L καινούργιας λάσπης, προκειμένου να μπορέσει να καταναλώσει το οργανικό φορτίο που είχε συσσωρευτεί στον αντιδραστήρα και να ξαναρχίσει η ομαλή του λειτουργία. Την ημέρα 94, η παροχή ρυθμίστηκε στο 1 L/d (HRT=40) και ο αντιδραστήρας άρχισε να τροφοδοτείται με 5% real olive waste, 3.3% real condensate και 91.7% synthetic mww, έχοντας χημικά απαιτούμενο οξυγόνο sCOD=10 g/L. Την ημέρα 103, η παροχή ρυθμίστηκε στα 1.337 L/d (HRT=30), διατηρώντας ίδια τροφοδοσία και από την 106^η μέρα η παροχή ρυθμίστηκε στα 2 L/d (HRT=20 d) λειτουργώντας για συνολικά δύο HRT.

Συνοπτική περιγραφή των φάσεων του αντιδραστήρα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 15: Περιγραφή των συνθηκών των τριών φάσεων του αντιδραστήρα

Experimental Phase	HRT	Operation Days	Feed Composition			sCOD _{in} (g/L)
1	batch	0 to 3	-			-
	15	4 to 16	90% synth.mww	5% real condensate	5% oil waste	8
	20	17 to 70				
2	20	71 to 84	80% synth.mww	3.3% synth.condensate	16.6% oil waste	26
3	batch	85 to 93	-			-
	40	94 to 102	91.7% synth.mww	3.3% real condensate	5% oil waste	10
	30	103 to 116				
	20	116+				

6.2 Απόβλητο εργοστασίου εξαγωγής πυρηνέλαιου

Το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε για στην συγκεκριμένη διπλωματική, προέρχεται από εργοστάσιο εξαγωγής Πυρηνέλαιου, το οποίο λειτουργείται από τις Ελαιουργικές Επιχειρήσεις Πατρών και βρίσκεται στη ΒΙ.ΠΕ. Πάτρας. Επεξεργάζεται 1.000 τόνους πυρήνα ελιάς την ημέρα, παράγει 5.000 τόνους ακατέργαστου πυρηνέλαιου το χρόνο και λειτουργεί 24/7 από Οκτώβριο έως Μάρτιο.[23] Η δυναμικότητα του πυρηνελαιουργείου είναι περίπου 100.000 τόνοι διφασικού και τριφασικού ελαιοπυρήνα ανά περίοδο.

Σύμφωνα με τη απόφαση έγκρισης περιβαλλοντικών όρων (Α.Π.Ο) για το συγκεκριμένο πυρηνελαιουργείο, μας δίνονται οι παρακάτω πληροφορίες σχετικά με τις βασικές λειτουργίες του, καθώς επίσης και σχετικά με τα προϊόντα του εργοστασίου και τα απόβλητα των αντίστοιχων σταδίων της παραγωγικής διαδικασίας.

Βασικές λειτουργίες πυρηνελαιουργείου

Αρχικά γίνεται παραλαβή του ελαιοπυρήνα από τα ελαιοτριβεία και μεταφορά στο εργοστάσιο με φορτηγά. Ύστερα, αποθηκεύεται σε δύο δεξαμενές, μία υπόγεια συνολικού όγκου 150 m³ και μία υπέργεια όγκου 4.500 m³ πριν μεταφερθεί μέσω κοχλίων και μεταφορικών ταινιών στα ξηραντήρια.

Ύστερα, ο ελαιοπυρήνας μπαίνει στα περιστροφικά κυλινδρικά ξηραντήρια, όπου γίνεται απομάκρυνση της υγρασίας του με τη βοήθεια θερμών καυσαερίων που προέρχονται από τη καύση του πυρηνόξυλου. Το ένα εκ των 5 ξηραντήριων χρησιμοποιείται για παραγωγή υλικού με υγρασία 40% το οποίο αναμιγνύεται με τον ελαιοπυρήνα δύο φάσεων προς παραγωγή νέου μίγματος πρώτης ύλης με υγρασία μέχρι 60%, το οποίο θα υποστεί στη συνέχεια παραγωγική επεξεργασία στο εργοστάσιο.

Στη συνέχεια, γίνεται μεταφορά του στεγνού ελαιοπυρήνα σε συστοιχία 14 εκχυλιστήρων, δυναμικότητας καθενός 20 tn/24ωρο και συνολικής δυναμικότητας 280 tn/24ωρο. Πραγματοποιείται εκχύλιση του ελαιοπυρήνα σε πίεση 1,5 bar και προκύπτει στερεό υπόλειμμα (πυρηνόξυλο) και μίγμα λαδιού-εξανίου-νερού (μισέλλα) που απομακρύνεται και οδηγείται στον προθερμαντήρα. Ύστερα διοχετεύεται ατμός στον εκχυλιστήρα για την απογύμνωση του εναπομείναντος πυρηνόξυλου από τυχόν υπολείμματα ελεύθερου λαδιού. Μέρος του ατμού προσροφάται στο πυρηνόξυλο, το οποίο εκκενώνεται από τον εκχυλιστήρα, ενώ ο υπόλοιπος συμπυκνώνεται και οδηγείται στον διαχωριστήρα νερού εξανίου που περιγράφεται παρακάτω, απ' όπου απομακρύνεται με τα απόνερα του διαχωριστήρα.

Η μισέλλα οδηγείται στον προθερμαντήρα και μετά στους πύργους απόσταξης, όπου με τη βοήθεια ατμού λαμβάνεται ως προϊόν κορυφής το εξάνιο μαζί με τυχόν περιεχόμενο νερό και ως προϊόν πυθμένα το λάδι, το οποίο οδηγείται προς αποθήκευση.

Το μίγμα εξανίου νερού ύστερα συμπυκνώνεται και στη συνέχεια διαχωρίζεται σε απλό δοχείο όπου λόγω τις μικρής τους διαλυτότητας, το εξάνιο ως ελαφρύ συλλέγεται από την κορυφή του δοχείου και το νερό του πυθμένα χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία στο κύκλωμα ψύξης.

Προϊόντα

Στο συγκεκριμένο εργοστάσιο παράγεται πυρηνέλαιο 2800 tn/έτος και πυρηνόξυλο 24.000 tn/έτος, το οποίο αποτελεί καύσιμο αξιόλογης ποιότητας με θερμογόνο δύναμη 3.200 kcal/kg. Έτσι, από την παραπάνω ποσότητα, 14.000 tn/έτος χρησιμοποιούνται ως ιδιοκατανάλωση και 10.000 tn/έτος διατίθενται προς πώληση.

Υγρά απόβλητα

Τα υγρά απόβλητα που παράγονται στο πυρηνελαιουργείο είναι:

Υγρά απόβλητα από παραγωγικές διαδικασίες και από καθαρισμούς δαπέδων και εξοπλισμού. Πρόκειται για απόνερα που προκύπτουν από το διαχωριστή εξανίου, λαδιού και νερού (μισέλλας) στο εκχυλιστήριο, που προέρχονται από απεσταγμένο νερό (συμπύκνωμα) και μικρές ποσότητες από την απονέρωση του ελαίου (νερόλαδα), καθώς και υγρά απόβλητα που προέρχονται από πλυσίματα δεξαμενών, μηχανημάτων και δαπέδων. Τα απόβλητα αυτά είναι σχετικά υψηλού βιολογικού και χαμηλού υδραυλικού φορτίου.

Υγρά απόβλητα νερών ψύξης. Πρόκειται για νερά ψύξης κατά την ψύξη εξανίου και τη συμπύκνωση του ατμού απογύμνωσης (stripping) των εκχυλιστήρων και την απομάστευση των πύργων ψύξης (περιέχουν ανόργανα άλατα).

Υγρά απόβλητα από το λεβητοστάσιο. Τα απόβλητα αυτά προέρχονται από τους ατμολέβητες των ξηραντήριων κατά τη διαδικασία καθαρισμού του πυθμένα από τις κατακρημνίσεις αλάτων. Είναι πολύ χαμηλού βιολογικού και υδραυλικού φορτίου (περιέχουν ανόργανα άλατα).

Υγρά απόβλητα από διεργασίες καθαρισμού αερίων αποβλήτων. Τέτοιου είδους απόβλητα είναι τα απόνερα πλυντηρίων έκπλυσης. Παράγονται, όταν χρησιμοποιούνται οι πλυντηρίδες έκπλυσης των απαερίων των ξηραντήριων.

Στραγγίσματα προερχόμενα από την προσωρινή αποθήκευση της ά ύλης - ελαιοπυρήνα. Η πρώτη ύλη (ελαιοπυρήνες) αποθηκεύεται μόνο σε κλειστούς χώρους, ούτως ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία στραγγισμάτων και η συμπαράσυρσή τους προς το δίκτυο ομβρίων ή/και αποβλήτων σε περιόδους βροχόπτωσης. Έτσι τα στραγγίσματα περιορίζονται στα προερχόμενα από διαβροχή νωπού ελαιοπυρήνα που κατά τη διακίνηση μπορεί να βρεθεί εκτός στεγάστρων.

Στραγγίσματα προερχόμενα από διαβροχή μη στεγασμένου ελαιοπυρήνα ή πυρηνόξυλου με όμβρια ύδατα

Λύματα προσωπικού

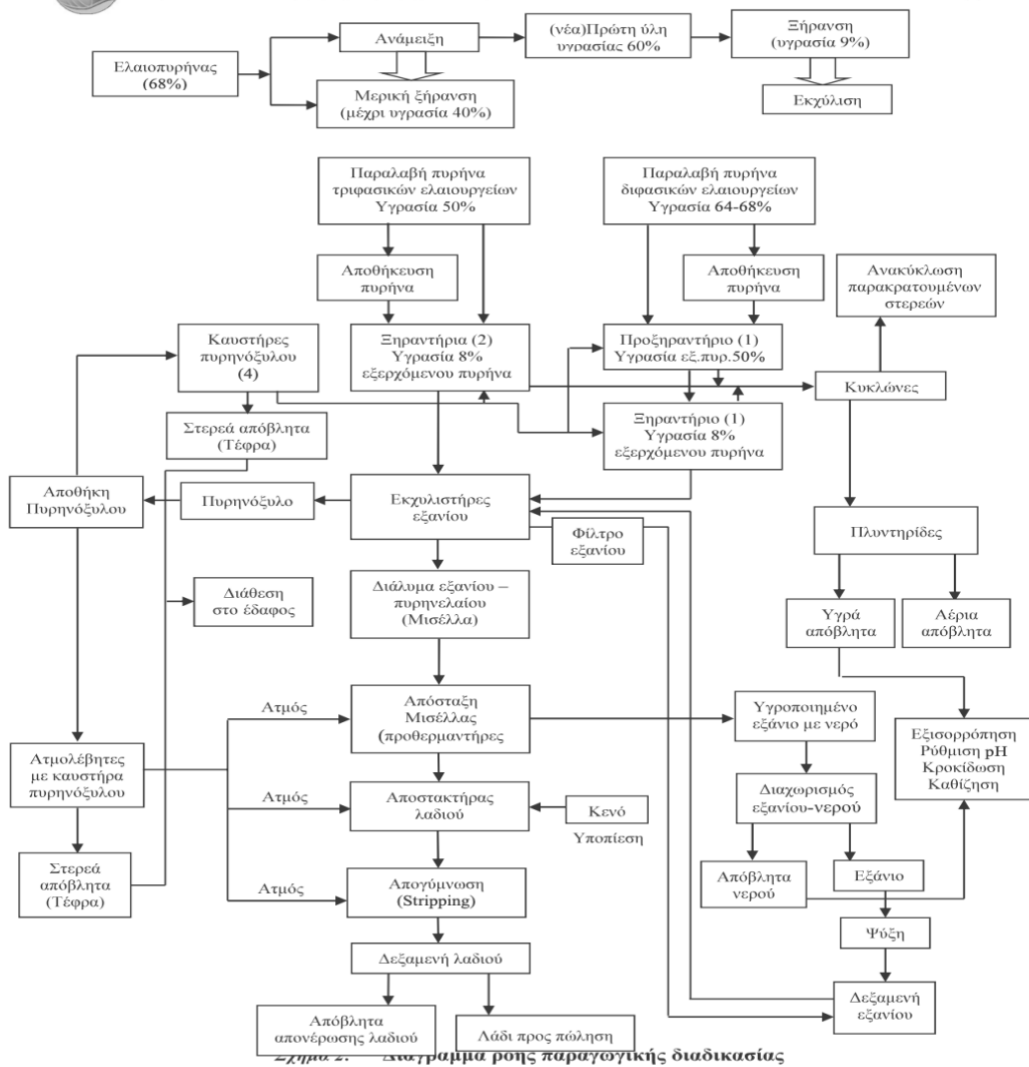
Πίνακας 16: Παροχή υγρών αποβλήτων πυρηνελαιουργείου για επεξεργασία

Πηγή Υγρών Αποβλήτων	Μέση ημερήσια παροχή σε m ³	Μέγιστη ωριαία παροχή σε m ³
Λύματα προσωπικού	4	-
Έκπλυση αερίων ξηραντηρίου	66	4
Παραγωγικές διαδικασίες και καθαρισμοί	30	5
Εξαγωγές ατμολέβητα	4,3	0,5

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι ο μεγαλύτερος όγκος υγρών αποβλήτων προέρχεται από τις πλυντηρίδες έκπλυσης των απαερίων των ξηραντήριων. Τα απόβλητα που αποτελούνται από τις στρατσώνες των λεβήτων, τις αναγεννήσεις των αποσκληρυντών και τα λύματα των εργαζομένων οδηγούνται απευθείας στη μονάδα βιολογικού καθαρισμού της ΒΙ.ΠΕ.

Τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από την παραγωγική διαδικασία ήτοι την έκπλυση των αερίων αποβλήτων, απόνερα που προκύπτουν από το διαχωριστή εξανίου, λαδιού και νερού (μισέλλας) στο εκχυλιστήριο και από τους καθαρισμούς των δαπέδων οδηγούνται στη μονάδα φυσικοχημικής επεξεργασίας και στη συνέχεια στη μονάδα βιολογικής επεξεργασίας των αποβλήτων της ΒΙ.ΠΕ. Πατρών, όπου υφίστανται βιολογικό καθαρισμό και στη συνέχεια διατίθενται μέσω υποθαλάσσιου αγωγού μήκους 2.000 m στον Πατραϊκό Κόλπο. Το απόβλητό που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διπλωματική, αντλήθηκε από το τέλος της παραγωγικής διαδικασίας, πριν τον βιολογικό καθαρισμό.

Στην εικόνα 35, παρουσιάζεται αναλυτικά η διαδικασία παραγωγής πυρηνέλαιου στο εργοστάσιο των ΕΕΠ.



Εικόνα 34: Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας εργοστασίου των ΕΕΠ

6.2.1 Ανάλυση Αποβλήτου

Το απόβλητο που παραλάβαμε από το εργοστάσιο της Πάτρας, υποβλήθηκε σε μία σειρά αναλύσεων στο εργαστήριο της σχολής που προαναφέρθηκαν παραπάνω και έγινε ένας πλήρης χαρακτηρισμός του, ο οποίος παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 17: Χημικά Χαρακτηριστικά αποβλήτου ελαιοτριβείου

Χαρακτηρισμός Αποβλήτου	
Density (g/L)	988.4
Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	494
Total COD (g O ₂ /L)	140
Soluble COD (g O ₂ /L)	140
Total Carbon (g/L)	46.9
Total Nitrogen (mg/L)	65.1
TS (g/L)	0.09
VS (g/L)	88.2
TSS (g/L)	0.07
VSS (g/L)	0.04
Acetic acid (mg/L)	4409
Propionic acid (mg/L)	426
Butyric acid (mg/L)	409
Ethanol (g/L)	29
Phenols (mg/L)	145
pH	3.75

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε πως το απόβλητο έχει μικρή τιμή pH, μεγάλη ποσότητα αιθανόλης και μικρή συγκέντρωση αζώτου. Η μεγάλη ποσότητα αιθανόλης μπορεί να οφείλεται σε ζύμωση κάποιων ζακχάρων που βρέθηκαν μέσα στο απόβλητο κατά την παραγωγική διαδικασία. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε πως το απόβλητο θα δρούσε παρεμποδιστικά στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, εάν αποτελούσε το 100% της τροφοδοσίας. Επίσης από τα δύο παραπάνω δεδομένα γίνεται σαφές πως είναι απαραίτητη η προσθήκη ενός βασικού συστατικού στο μίγμα της τροφοδοσίας με μεγάλη περιεκτικότητα σε άζωτο. Τέλος, παρατηρούμε πως είναι αρκετά υψηλές οι τιμές του ολικού και του διαλυτού COD (περίπου 14 φορές από αυτές του συμπυκνώματος) και οι τιμές συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων (περίπου 4 φορές από αυτές του συμπυκνώματος).

6.3 Συμπύκνωμα από ξήρανση οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων

Ένα από τα τρία συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας του αντιδραστήρα είναι το συμπύκνωμα από την ξήρανση οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων (condensate), που δημιουργήθηκε σε ειδική μονάδα επεξεργασίας στον Δήμο Χαλανδρίου. Όλες οι παρακάτω αναφορές και αναλύσεις για το συμπύκνωμα εκπονήθηκαν από προηγούμενη διπλωματική εργασία στο εργαστήριο μας.

6.3.1 Παραγωγή και Ανάλυση συμπυκνώματος

Τα οικιακά ζυμώσιμα απορίμματα, συλλέγονται με τα απορριμματοφόρα και μεταφέρονται σε έναν ειδικά διαμορφωμένο χώρο στο δήμο Χαλανδρίου, στον οποίο αναμιγνύονται και τροφοδοτούνται σε ξηραντήρα και τεμαχιστή τύπου GAIA GC-300. Τα βιοαπόβλητα υπόκεινται σε ξήρανση και τεμαχισμό για 9 ώρες σε θερμοκρασία 92-98 °C και ύστερα ψύχονται για 2 ώρες. Ο όγκος των απορριμμάτων μπορεί να μειωθεί μέχρι και 90 % μέσω της ξήρανσης, κατά την οποία εξατμίζεται η περιεχόμενη υγρασία των βιοαποβλήτων με την εφαρμογή θέρμανσης και ανάδευσης. Η μεγάλη μείωση του όγκου των απορριμμάτων κατά την ξήρανσή τους οφείλεται στο υψηλό περιεχόμενο υγρασίας στα τρόφιμα που μπορεί να φτάσει έως και το 98 %. Το υπόλειμμα των βιοαποβλήτων μετά τον τεμαχισμό και την ξήρανση είναι μία ομογενοποιημένη στερεή βιομάζα, που ονομάζεται FORBI (Food Residue Biomass). Η μέση υγρασία του FORBI κυμαίνεται στο 10 %, αφού έχει αφαιρεθεί το 75-80 % της αρχικής περιεχόμενης υγρασίας των απορριμμάτων. Η υγρασία που αφαιρείται με τη μορφή υδρατμών συλλέγεται από ένα συμπυκνωτή, όπου μέσω συμπύκνωσης παράγεται το συμπύκνωμα (condensate) των οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων.

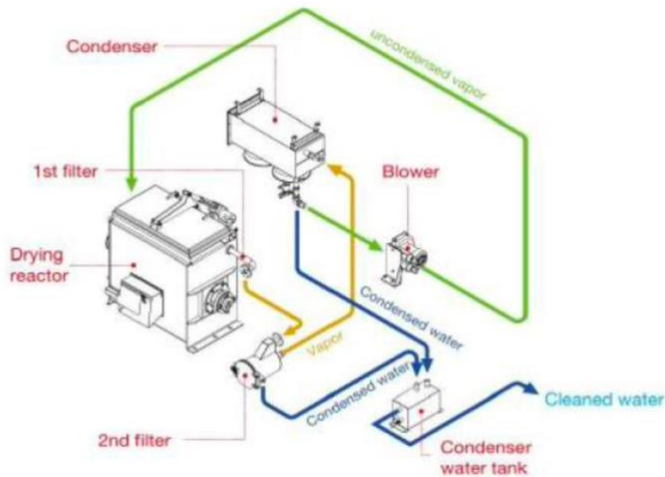
Το FORBI είναι πλούσιο σε άνθρακα και άζωτο και περιέχει την ιδανική αναλογία C:N με αποτέλεσμα να αποτελεί το ιδανικό υπόστρωμα για αρκετές βιολογικές διεργασίες χώνευσης, όπως η αναερόβια χώνευση, η παραγωγή βιοϋδρογόνου μέσω «σκοτεινής» ζύμωσης (dark fermentation), η κομποστοποίηση και η ηλεκτροπαραγωγή καυσίμου μέσω μικροβιακών κυψελίδων. Το συμπύκνωμα που παράγεται έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα αλλά είναι φτωχό σε άζωτο, γεγονός που περιορίζει τη βιολογική του επεξεργασία.

Οι ξηραντήρες GAIA διαθέτουν μονάδες που μπορούν να επεξεργαστούν ημερησίως απόβλητα από μόλις 30 κιλά μέχρι και 200 τόνους (για βιομηχανική κλίμακα). Η τροφοδότησή τους γίνεται με ηλεκτρικό ρεύμα και η θέρμανση πραγματοποιείται μέσω αερίου, ατμών, ηλεκτρικών αντιστάσεων ή θερμοαγωγίμων λαδιών. Ο χρόνος και το κόστος για την επεξεργασία των αποβλήτων διαφοροποιούνται ανάλογα με τον τύπο των αποβλήτων και την περιεκτικότητά τους σε νερό. Συνήθως, ο χρόνος της διεργασίας κυμαίνεται από 5 έως 7 ώρες και η κατανάλωση ενέργειας από 0,28 μέχρι 0,9 kW/kg. Στον Πίνακα 16, συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά και οι απαιτήσεις λειτουργίας του GC 300, ενώ στην Εικόνα 8 απεικονίζεται η εσωτερική διάταξη του ξηραντήρα.

Πίνακας 18: Χαρακτηριστικά και απαιτήσεις λειτουργίας του ξηραντήρα βιοαποβλήτων τύπου GAIA GC 300 [37]

MODEL	VOLT-AGE (V)	SIZE (L*D*H)	MOTOR	BLOWER	T-HEATER	C.FAN	ELECTRIC CAPACITY	CURRENT (A)
GC-300	380	1820*1200*1662	0.75 Kw	0.5 Kw	21 Kw	0.2 Kw	22.5kW	34.1
300 KG PER DAY IN 2 CYCLES		WEIGHT 1250 KG	GEAR RATIO 1/200		(1.4kW*15ea)	(100W*2ea)	ELECTRIC CONSUMPTION 240 kWh/DAY	
		REACTOR VOLUME 380 LITERS	R.P.M 8 rpm		THERM OIL 105 KG			
		HEAT TRANSFER AREA 1.06 SQ.M.						

Εικόνα 35: Απεικόνιση διάταξης του ξηραντήρα βιοαποβλήτων GAIA GC 300 [39]

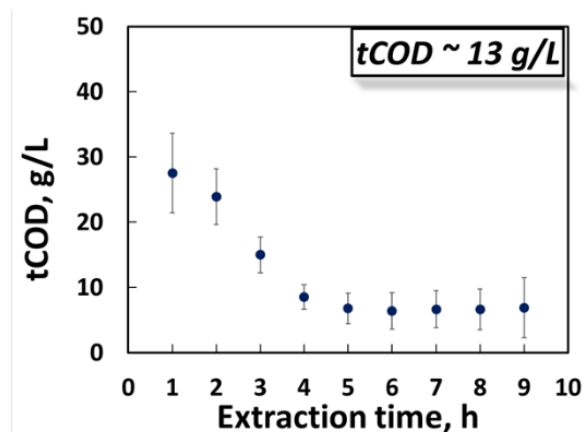
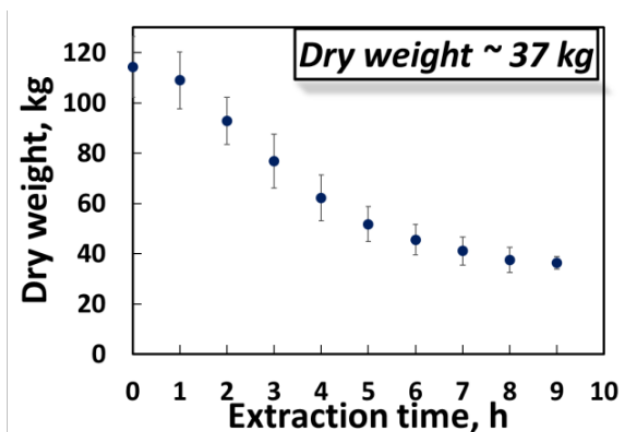


Εικόνα 36: Ξηραντήρας μονάδας επεξεργασίας [38]

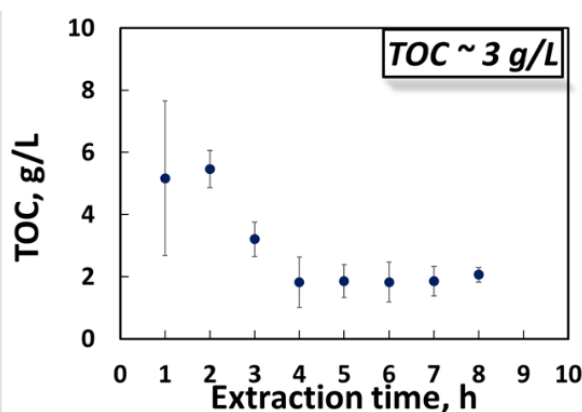
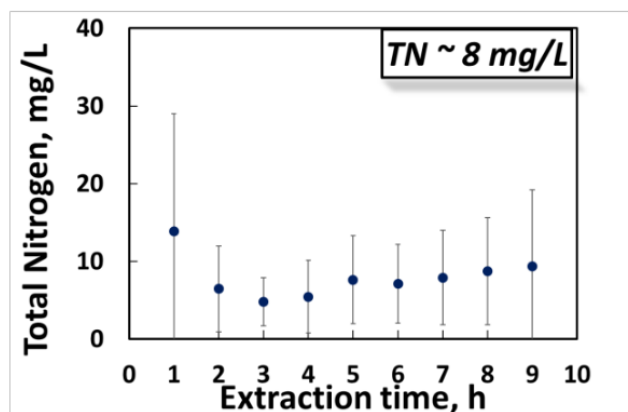


Εικόνα 37: Μονάδα επεξεργασίας δήμου Χαλανδρίου[38]

Κατά τη διάρκεια των περίπου 9 ωρών της ξήρανσης των βιοαποβλήτων πραγματοποιούνται μετρήσεις ανά μία ώρα στη μάζα των αποβλήτων και στο condensate. Συγκεκριμένα, σε κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με συμπύκνωμα προσδιορίζονται οι ωριαίες μεταβολές της μάζας των βιοαποβλήτων που υπόκεινται σε ξήρανση, Διάγραμμα 9(α), των συγκεντρώσεων του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, Διάγραμμα 9(β), του ολικού αζώτου, Διάγραμμα 8(α), και του ολικού οργανικού άνθρακα, Διάγραμμα 8(β), του condensate κατά την εξαγωγή του. Στον Πίνακα 16 δίνεται ο πλήρης χαρακτηρισμός του condensate



Διάγραμμα 9 (α): Μεταβολή της μάζας του ναπού βιοαποβλήτου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate, (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate [37]



Διάγραμμα 8 (α): Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού αζώτου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate, (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate [37]

Ο χαρακτηρισμός του συμπυκνώματος έγινε στα πλαίσια εκπόνησης προηγούμενης διπλωματικής εργασίας [37], μέσα από αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 19: Χαρακτηρισμός condensate [37]

Παράμετρος	Condensate
pH	3,5
Ολική αλκαλικότητα (mg CaCO ₃ /L)	-
TS (g/L)	0.01
VS (g/L)	0
TSS (g/L)	0.05
VSS (g/L)	0
sCOD (g/L)	13
tCOD (g/L)	13
Οξικό οξύ (mg/L)	1340
Προπιονικό οξύ (mg/L)	780
Ισο-βουτυρικό οξύ (mg/L)	73
Βουτυρικό οξύ (mg/L)	198
Ισο-βαλερικό οξύ (mg/L)	24
Βαλερικό οξύ (mg/L)	5
Αιθανόλη (mg/L)	2100
TKN (mg/L)	10
TOC (mg/L)	3000

Από τον παραπάνω πίνακα, παρατηρούμε πως αντίστοιχα με το απόβλητο του ελαιοτριβείου, το pH του συμπυκνώματος είναι χαμηλό και η συγκέντρωση σε άζωτο αρκετά χαμηλή. Έτσι, συμπεραίνουμε πως και το συμπύκνωμα δρα παρεμποδιστικά για την αναερόβια χώνευση εάν βρίσκεται σε μεγάλο ποσοστό μέσα στη τροφοδοσία, συνεπώς πρέπει να προστεθεί ένα τρίτο βασικό συστατικό στο μίγμα τροφοδοσίας, το οποίο θα προσφέρει την απαραίτητη ποσότητα αζώτου.

Για την παρασκευή συνθετικού αποβλήτου που προσομοιάζε τη σύσταση του condensate, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα γλυκόζης 12,34 g/L, για την εξασφάλιση του ανάλογου οργανικού φορτίου.

6.4 Συνθετικά αστικά λύματα (synthetic municipal waste water)

Το τρίτο από τα συστατικά της τροφοδοσίας, είναι ένα συνθετικό απόβλητο που προσομοιάζει τη σύσταση των αστικών λυμάτων (municipal waste water). Η αποφυγή χρήσης πραγματικών αστικών λυμάτων έγινε ξεκάθαρα για λόγους υγιεινής. Η σύσταση του βασίζεται σε βιβλιογραφικά δεδομένα και διαφοροποιείται από αυτά μόνο όσον αφορά το οργανικό φορτίο και το άζωτο, προκειμένου να ευνοηθεί η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Επίσης, έγινε και προσθήκη NaHCO₃, προκειμένου να σταθεροποιείται η αλκαλικότητα.

Συγκεκριμένα, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ποσότητες γλυκόζης, χλωριούχου αμμωνίου και NaHCO₃.

Πίνακας 20: Ποσότητες συστατικών σύνθετου αποβλήτου

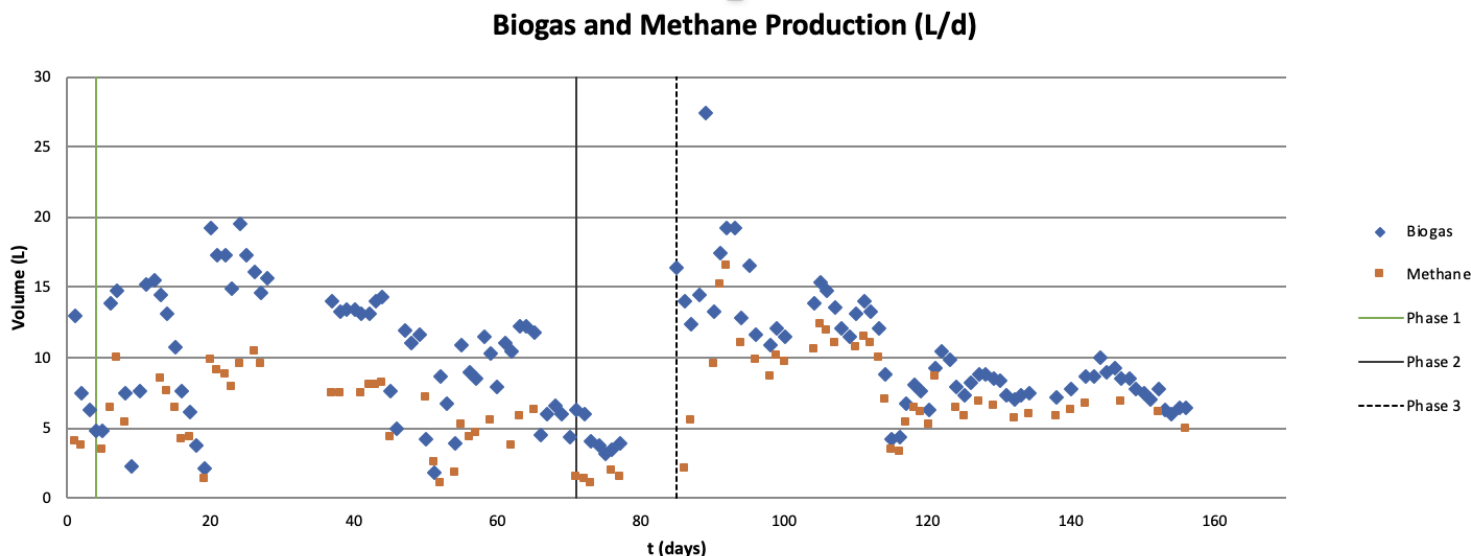
Γλυκόζη (mg/L)	700
Χλωριούχο Αμμώνιο (mg/L)	11.4
NaHCO ₃ (mg/L)	3.2

Εκτός από τα παραπάνω συστατικά, υπάρχουν και άλλα, τα οποία είναι απαραίτητα για την επίτευξη της ακριβούς σύστασης του συνθετικού αποβλήτου, τα οποία απαιτούνται σε πολύ μικρές ποσότητες και γι' αυτό παρασκευάζεται ένα διάλυμα, που τα περιέχει. Έτσι, κατά την παρασκευή του συνθετικού αποβλήτου, εισάγεται και 1 mL/L από αυτό το διάλυμα, του οποίου η σύσταση δίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 21: Ποσότητες συστατικών για την παρασκευή διαλύματος ιχνοστοιχείων [40]

Συστατικό	Συγκέντρωση (g/L)
FeCl ₃	1,875
KI	0,225
MnSO ₄	0,15
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,15
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0,0375
H ₃ BO ₃	0,1875
EDTA	12,5

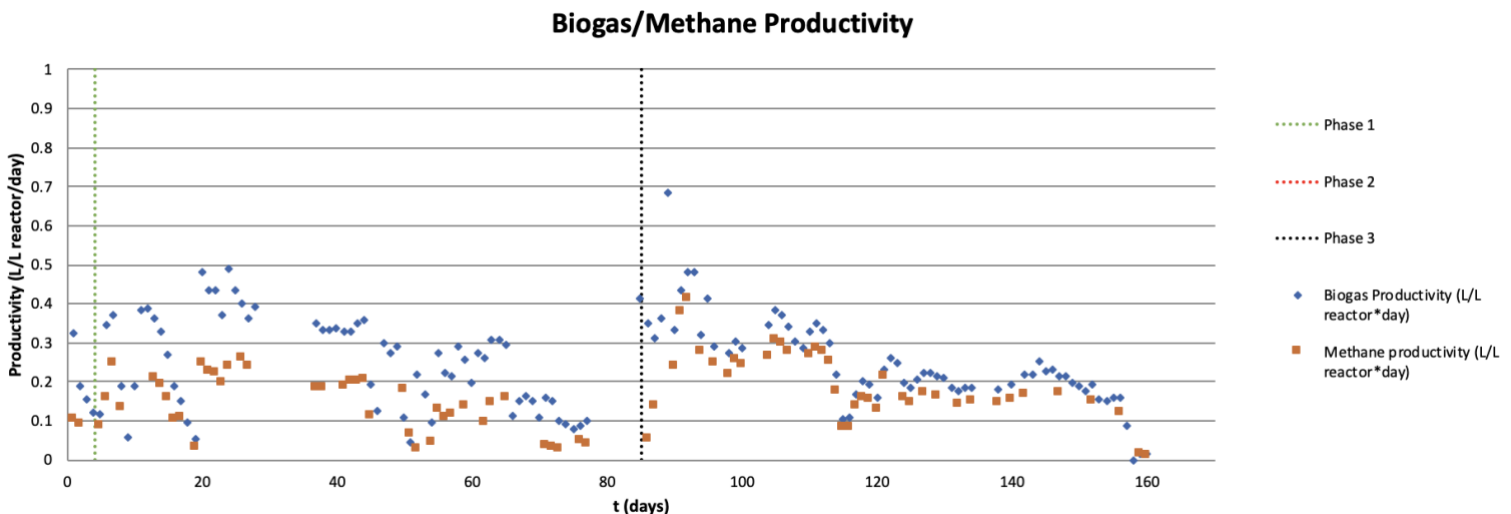
6.5 Παραγωγή Βιοαερίου



Διάγραμμα 10: Παραγωγή Βιοαερίου και Μεθανίου ανά μέρες λειτουργίας του αντιδραστήρα

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, ο αντιδραστήρας αρχικά παρέμεινε 4 μέρες batch και ύστερα άρχισε να λειτουργεί ως CSTR, με υδραυλικό χρόνο παραμονής HRT=15 μέρες. Παρατηρούμε πως μέχρι την μέρα 77 η παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου δεν ήταν ιδιαίτερα σταθερή, αλλά ειδικά από την ημέρα 44, άρχισε να μειώνεται μέχρι τα 1.6 L CH₄/d. Η τροφοδοσία real olive waste άρχισε την ημέρα

71, συνεπώς συμπεραίνουμε πως η πιθανότητα να αποτελεί τον εν γενή λόγω μη αποτελεσματικής πραγματοποίησης της μεθανογένεσης, λόγω τοξικών παραγόντων του αποβλήτου που προκαλούσαν θάνατο των μικροοργανισμών είναι σχετικά μικρή. Όμως, είναι πιθανό η τροφοδοσία αληθινού αποβλήτου να συνέβαλλε στο ταχύτερο θάνατο των μικροοργανισμών, λόγω τοξικών παραγόντων που περιέχει, με αποτέλεσμα να οδηγήσει στην απότομη μείωση την παραγωγή του βιοαερίου και κατά συνέπεια στον “θάνατο” του συστήματος. Πιθανότατα πρωταρχικός λόγος αποτυχίας της ομαλής λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα, να ήταν η εφαρμογή, σε πολύ πρώιμο στάδιο, σχετικά μικρού υδραυλικού χρόνου παραμονής (HRT=15 ημέρες), με αποτέλεσμα να επήλθε έκπλυση των μικροοργανισμών, αφού μη έχοντας ίσως τον απαραίτητο χρόνο να εγκλιματιστούν στο σύστημα, κατέληξαν να μην μπορούν να αναπτυχθούν στον αντιδραστήρα, αφού αφαιρούνταν με ρυθμό μεγαλύτερο απ’ ό,τι μπορούσαν να αναπτυχθούν. Την ημέρα 85 έγινε αλλαγή του αντιδραστήρα σε λειτουργία batch αρχίζοντας να παράγει προοδευτικά όλο και μεγαλύτερη ποσότητα βιοαερίου με ένα spike την ημέρα 89, το οποίο συνοδεύεται με την έναρξη μείωσης των συσσωρευμένων οργανικών και αύξηση του pH (βλ. COD, VFAs, pH). Το σύστημα όπως φαίνεται λειτούργησε batch για άλλες 4 ημέρες, έως ότου ήμασταν σίγουροι πως καταναλώνεται το COD και κυρίως το acetic acid που είχε συσσωρευτεί κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα με χρήση 16.7%v/v αποβλήτου πυρηνελαιουργείου, 3.3% synthetic condensate και 80% synthetic mww. Την ημέρα 93 έγινε αλλαγή του αντιδραστήρα σε λειτουργία CSTR με HRT=40 ημέρες, ενώ άρχισε να τροφοδοτείται το σύστημα με 3.3% real condensate και 5% αποβλήτου πυρηνελαιουργείου. Με βάση το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρούμε ότι μέχρι την ημέρα 125, η παραγωγή βιοαερίου ήταν ασταθής και ύστερα, μέχρι την ημέρα 156 σταθεροποιήθηκε σε μία μέση παραγωγή βιοαερίου 7.9 L/d και μεθανίου 6.16 L/d. Αυτό σημαίνει πως ο αντιδραστήρας επήλθε σε μόνιμη κατάσταση.



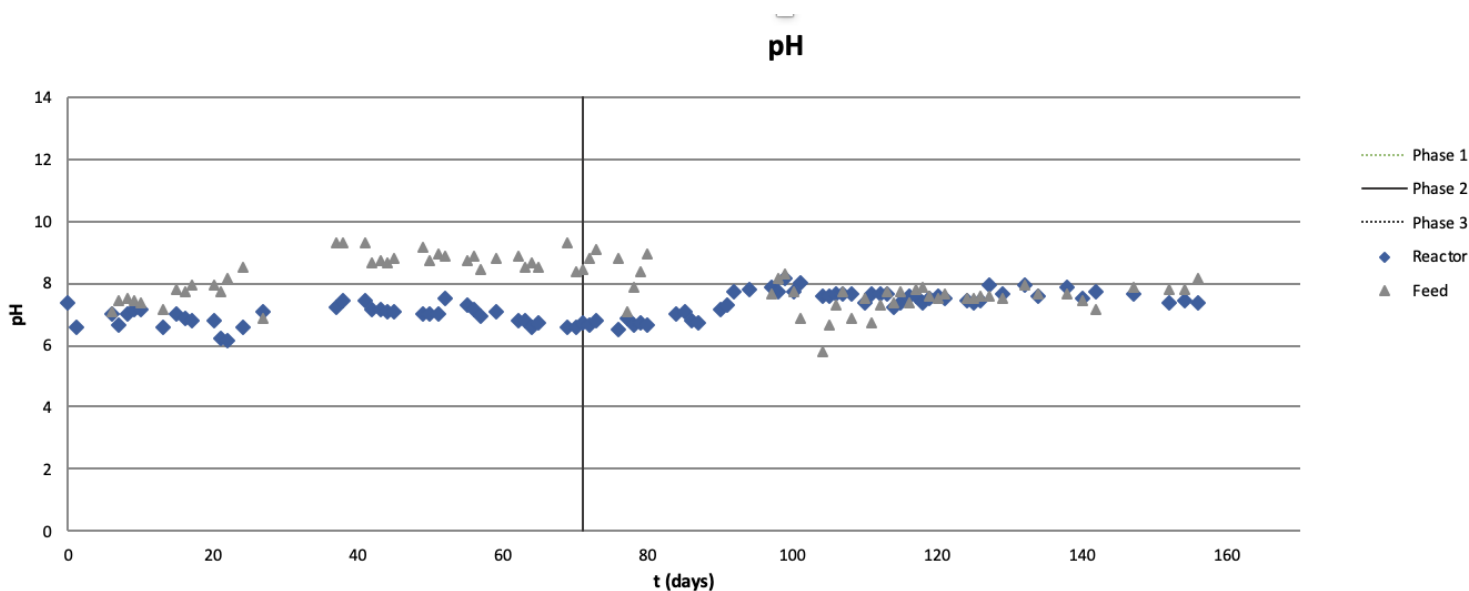
Διάγραμμα 11: Παραγωγικότητα Βιοαερίου και Μεθανίου ανά μέρες λειτουργίας του αντιδραστήρα

6.6 pH-Ολική Αλκαλικότητα

Το pH αποτελεί σημαντική παράμετρος της συνολικής διεργασίας όντας κύριος δείκτης που προβλέπει την ομαλή λειτουργία της, αφού τα μεθανογόνα βακτήρια είναι πολύ ευαίσθητα στη μεταβολή του. Γι' αυτό το λόγο, μετρούνταν σε καθημερινή βάση το pH και η ολική αλκαλικότητα, τόσο της τροφοδοσίας του συστήματος, όσο και του αντιδραστήρα.

6.6.1 pH Τροφοδοσίας και Αντιδραστήρα

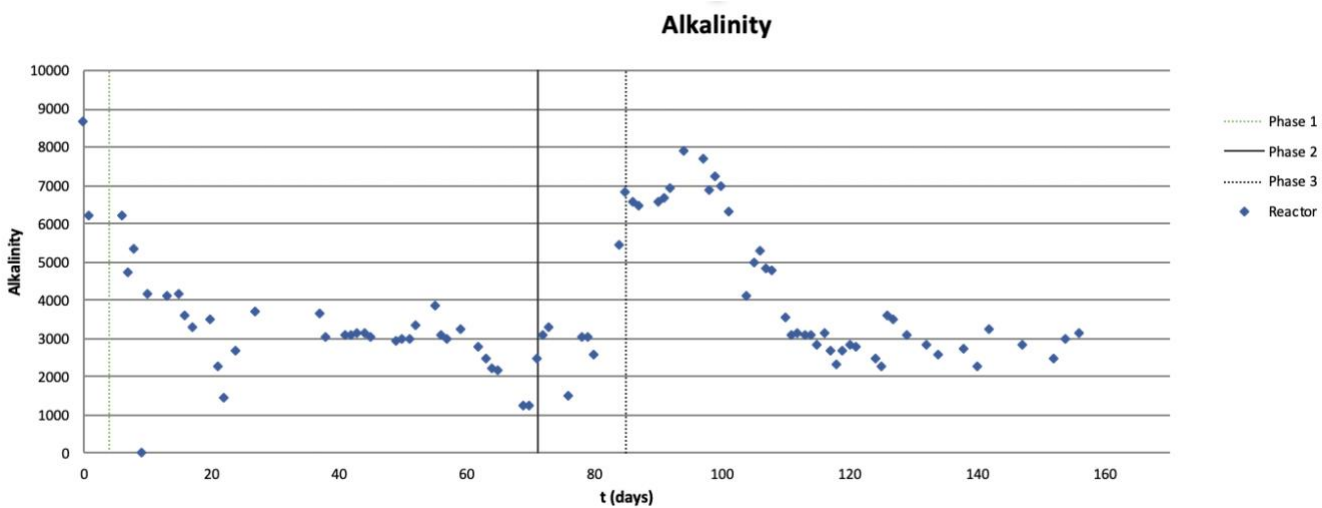
Από το ακόλουθο διάγραμμα, παρατηρούμε ότι περίπου από τη μέρα 64, έως τη μέρα 85 (Phase 3) παρουσίαζε ένα χαμηλό επίπεδο τιμών γύρω στο 6.5. Αυτό είναι λογικό όπως θα διαπιστώσουμε και παρακάτω σύμφωνα με τα αποτελέσματα των υπόλοιπων παραμέτρων του αντιδραστήρα, αφού εκείνες τις μέρες η αναερόβια χώνευση δεν πραγματοποιιούνταν αποτελεσματικά. Ειδικότερα, σύμφωνα με το διάγραμμα, τις παραπάνω ημέρες η συγκέντρωση του acetic acid. Ήταν αρκετά υψηλή, συνεπώς η πτώση του pH ήταν κάτι αναμενόμενο. Από την ημέρα 85 (Phase 3), το pH του αντιδραστήρα άρχισε να αυξάνεται προοδευτικά μέχρι την ημέρα 99, ενώ ύστερα σταθεροποιήθηκε σχετικά, κυμαινόμενο σε τιμές 7.12-7.96. Όπως προαναφέρθηκε οι ιδανικές τιμές pH για την αναερόβια χώνευση είναι μεταξύ 6.5-7.6, άρα, με κάποιες εξαιρέσεις, οι τιμές pH του αντιδραστήρα επιβεβαίωναν την ομαλή λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης.



Διάγραμμα 12: pH τροφοδοσία και αντιδραστήρα

6.6.2 Ολική Αλκαλικότητα Αντιδραστήρα

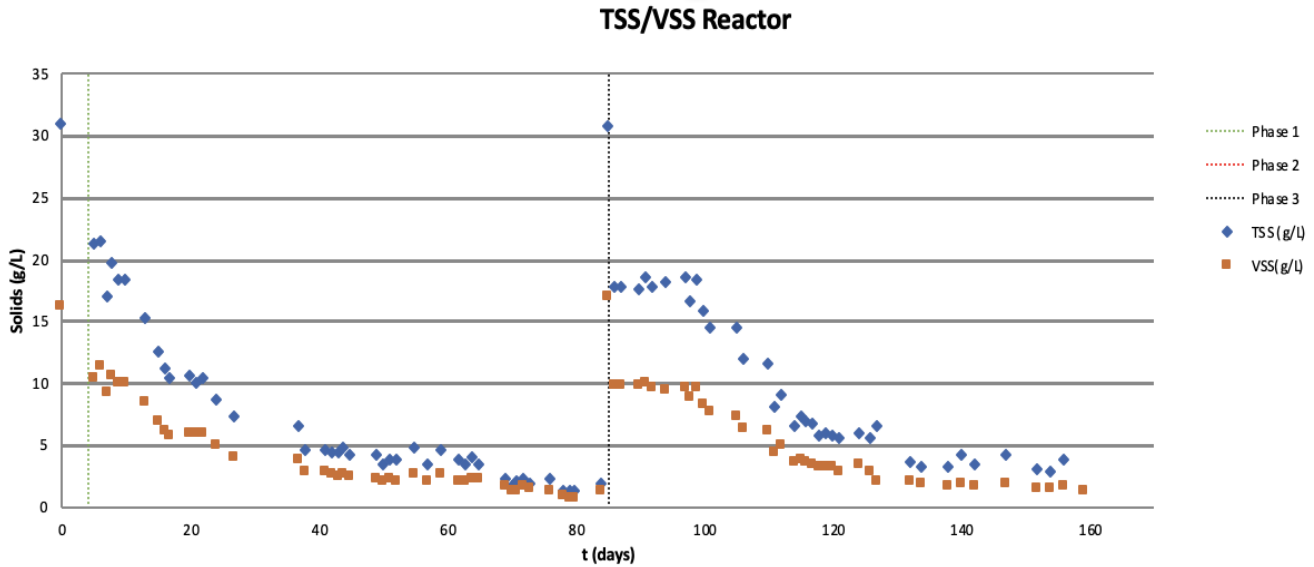
Η αλκαλικότητα του αντιδραστήρα είναι δείκτης της αντίστασης του στη μεταβολή του pH. Στο παρακάτω διάγραμμα, βλέπουμε πως οι τιμές αλκαλικότητας άρχισαν να πέφτουν από τη μέρα 64, μέχρι τη μέρα 85. Το γεγονός αυτό συνδέεται άμεσα και με την πτώση του pH το αντίστοιχο διάστημα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Από τη μέρα 85 (Phase 3) παρατηρούμε πως η αλκαλικότητα άρχισε να σταθεροποιείται παρόμοια με τη σταθεροποίηση του pH σε μία μέση τιμή 2955 mg CaCO₃/L. Βέβαια πρέπει να αναφερθεί, πως βοήθεια για τη σταθεροποίηση της αλκαλικότητας υπήρξε η προσθήκη σόδας στον αντιδραστήρα ανά περίπου 10 μέρες. Αυτό φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρώντας την μεταβολή της αλκαλικότητας προς το τέλος της Φάσης 3.



Διάγραμμα 13: Ολική αλκαλικότητα στον αναερόβιο χωνευτήρα

6.7 Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS,VSS)

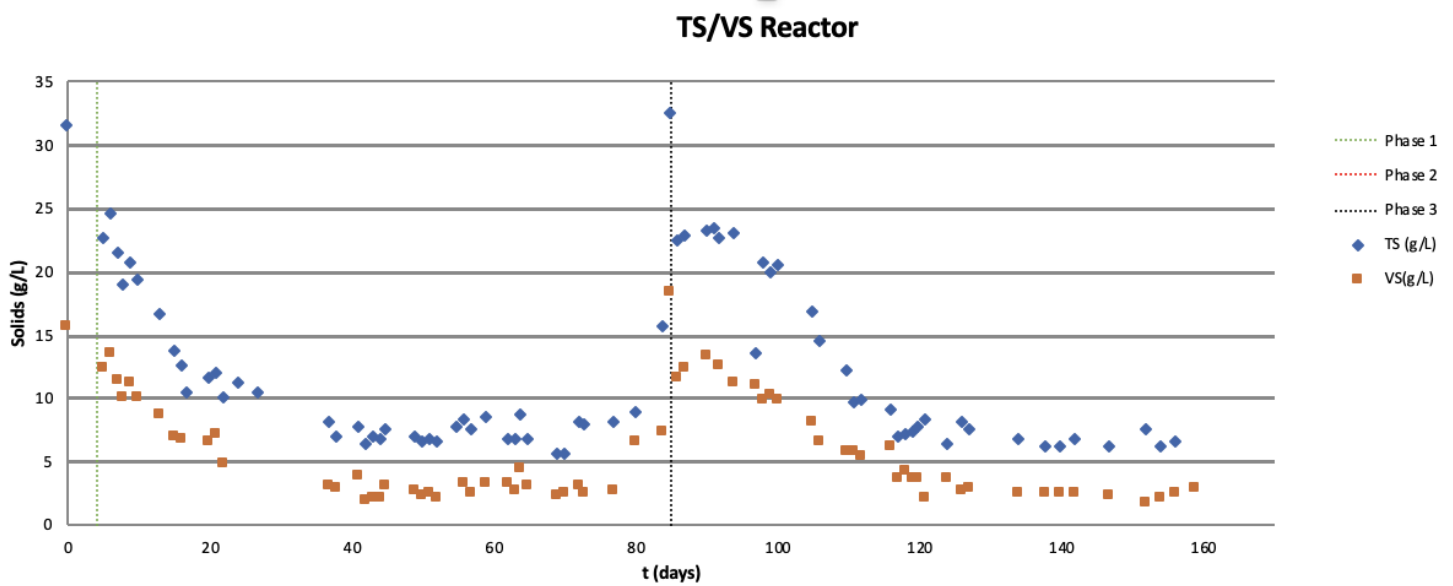
6.7.1 TSS/VSS Αντιδραστήρα



Διάγραμμα 14: TSS και VSS στο εσωτερικό του αντιδραστήρα

Η παρακολούθηση των TSS/VSS μέσα στον αντιδραστήρα είναι πολύ σημαντική αφού αποτελούν βασική ένδειξη της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών. Στο παραπάνω διάγραμμα, παρατηρούμε πως στην αρχή της πρώτης και της τρίτης φάσης (Phase 1, Phase 3) έχουμε υψηλές τιμές TSS και VSS του αντιδραστήρα. Αυτό είναι αναμενόμενο, αφού και στις δύο αυτές χρονικές στιγμές, προστέθηκε λάσπη από το ΚΕΛ Μεταμόρφωσης για την εξασφάλιση των απαραίτητων μικροοργανισμών για την αναερόβια χώνευση. Μέχρι την μέρα 85, παρατηρούμε πως τα TSS και VSS μειώνονται σχεδόν εκθετικά με τον λόγο τους προς το τέλος να μεγαλώνει προσεγγίζοντας την μονάδα $(VSS/TSS)_{max}=0.795$ και ελάχιστη τιμή $VSS_{min}=0.8$ g/L. Από τη φάση 3 και μετά, παρατηρούμε πως επήλθε μία αναμενόμενη μείωση των αιωρούμενων στερεών η οποία κατέληξε σε μία περίπου σταθερή τιμή $VSS=1.7$ g/L και έναν σταθερό λόγο περίπου $VSS/TSS=0.48$.

6.7.2 TS/VS Αντιδραστήρα



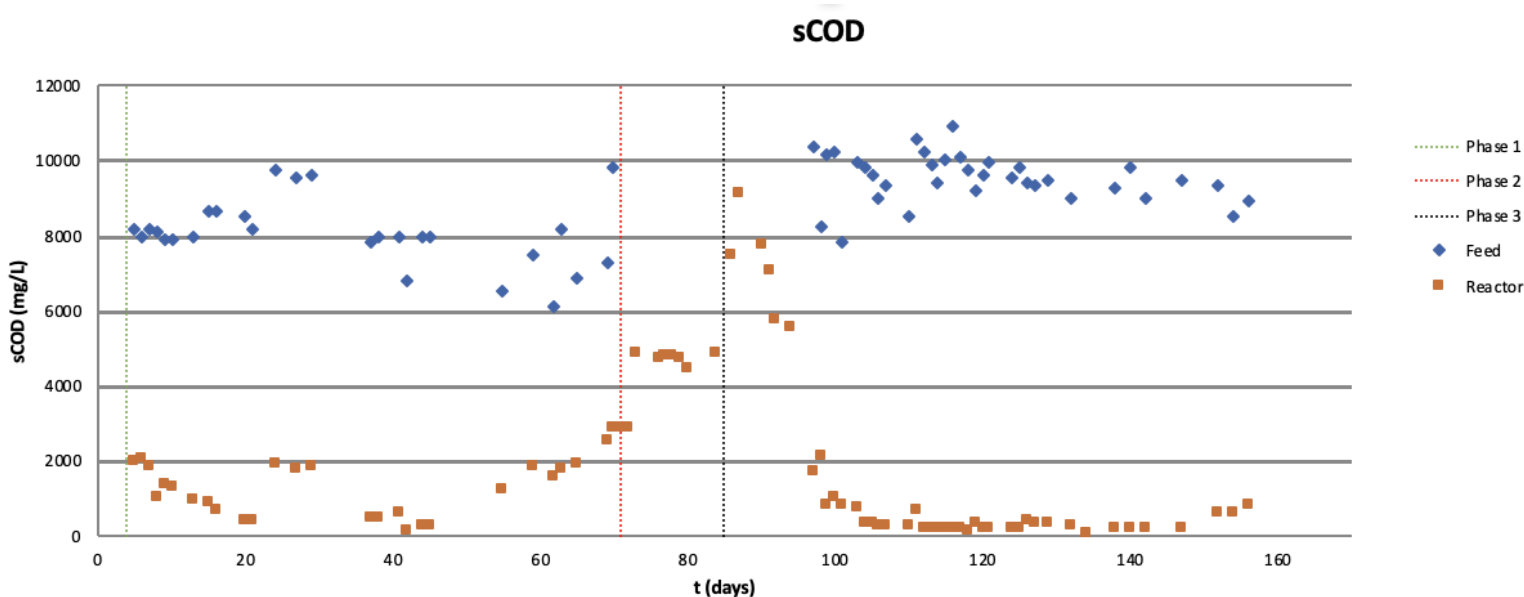
Διάγραμμα 15: TS και VS στο εσωτερικό του αντιδραστήρα

Όσον αφορά τα ολικά στερεά του αντιδραστήρα, από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε πως έχουν μία ανάλογη παρόμοια με τα αιωρούμενα στερεά.

6.8 Ολικό και Διαλυτό COD

Προκειμένου να ελέγχεται σε καθημερινή βάση η σωστή και ομαλή λειτουργία του αντιδραστήρα, μετριόταν καθημερινά το ολικό και διαλυτό COD της τροφοδοσίας και του αντιδραστήρα. Η συλλογή του δείγματος του αντιδραστήρα γινόταν από μία σπή που βρίσκεται περίπου στη μέση του αντιδραστήρα προκειμένου να είναι όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτικό το δείγμα.

6.8.1 Διαλυτό COD σε τροφοδοσία και αναερόβιο αντιδραστήρα



Διάγραμμα 16: Διαλυτό COD στον αντιδραστήρα και στην τροφοδοσία

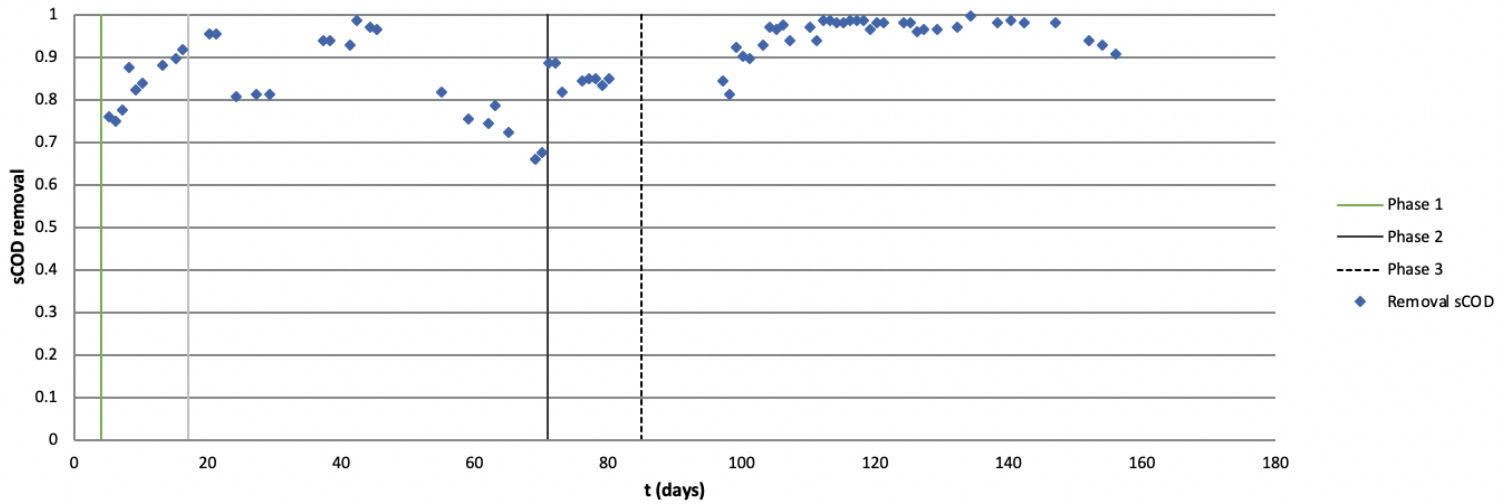
Από το παραπάνω διάγραμμα αρχικά επιβεβαιώνεται η κατανάλωση οργανικού φορτίου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, αφού η τροφοδοσία είχε κατά μέσο όρο $sCOD=10699 \text{ mg O}_2/\text{L}$, ενώ ο αντιδραστήρας είχε κατά μέσο όρο $sCOD=1752 \text{ mg O}_2/\text{L}$. Το διαλυτό COD του αντιδραστήρα στη Φάση 1 και 2, μειώνεται σταδιακά και σταθεροποιείται μέχρι την ημέρα 45 σχετικά χαμηλά και ύστερα αρχίζει να αυξάνεται. Αυτό υποδηλώνει πως έχουμε σταδιακή συσσώρευση οργανικού φορτίου στον αντιδραστήρα, το οποίο δεν καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς, συνεπώς δεν πραγματοποιείται αποτελεσματικά η αναερόβια χώνευση. Την ημέρα 71 (Phase 2) που άρχισε να γίνεται τροφοδοσία αποβλήτου πυρηνελαιουργείου σε ποσοστό 16.7% παρατηρήσαμε απότομη αύξηση του διαλυτού COD του αντιδραστήρα, πράγμα αναμενόμενο, αφού λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου του αποβλήτου, η τροφοδοσία έφτασε να έχει $sCOD=26 \text{ g/L}$.

Το παραπάνω πόρισμα επιβεβαιώνεται και από την παραγωγή βιοαερίου που παρατηρείται τις αντίστοιχες ημέρες (Διάγραμμα 10), η οποία διαρκώς μειώνεται. Στη Φάση 3, παρατηρούμε πως το διαλυτό COD του αντιδραστήρα αυξήθηκε απότομα κατά πολύ, πράγμα λογικό αφού προστέθηκαν στο σύστημα 20L λάσπης για την εξασφάλιση των απαραίτητων μικροοργανισμών. Από την 89^η μέρα, που όπως παρατηρήθηκε στο Διάγραμμα 10 είχαμε ένα spike στο παραγόμενο βιοαέριο, το διαλυτό COD του αντιδραστήρα παρουσίασε μία εκθετική πτώση φτάνοντας τις μέρες 106-147 σε μία χαμηλή μέση τιμή $sCOD=259 \text{ mg/L}$, προσεγγίζοντας μέση κατανάλωση οργανικού φορτίου 97%, σε αντίθεση με το διάστημα που αυξανόταν το διαλυτό COD στον αντιδραστήρα, όπου είχαμε μέση κατανάλωση οργανικού φορτίου 80%. Συνεπώς, συμπεραίνουμε ότι ο αντιδραστήρας από την 106^η μέρα βρέθηκε σε μόνιμη κατάσταση λειτουργίας, πραγματοποιώντας μία αποτελεσματική αναερόβια χώνευση.

Η κατανάλωση οργανικού φορτίου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, επιβεβαιώνεται και από το παρακάτω διάγραμμα καταναλωμένου sCOD στο εσωτερικό του αντιδραστήρα όπου:

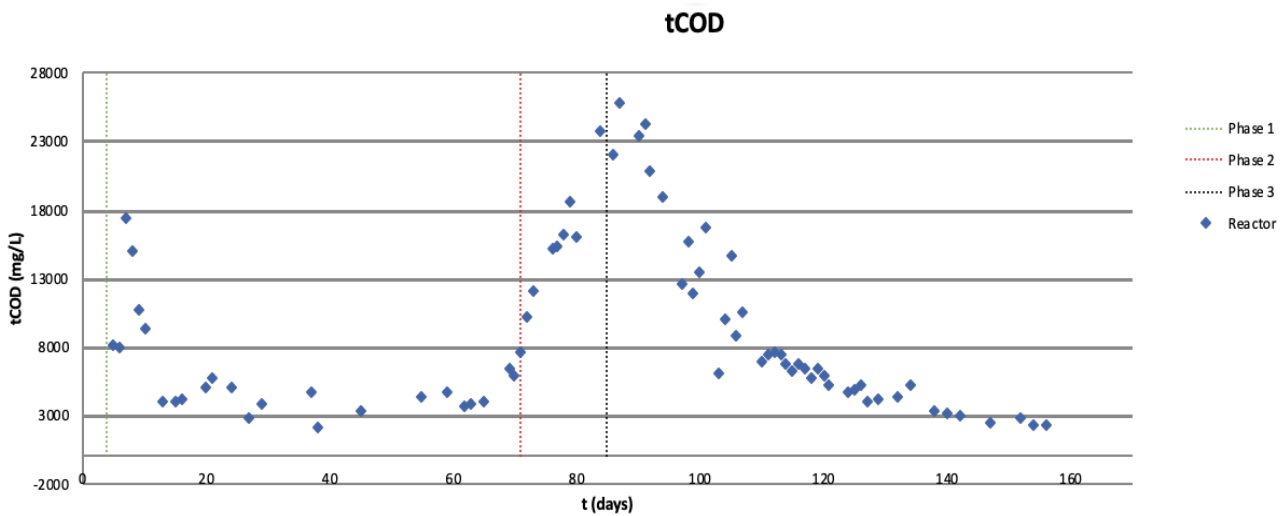
$$sCOD_{\text{removal}} = \frac{sCOD_{\text{feed}} - sCOD_{\text{reavtor}}}{sCOD_{\text{feed}}}$$

sCOD removal



Διάγραμμα 17: Μέρος του διαλυτού COD που καταναλώθηκε στο εσωτερικό του αντιδραστήρα

6.8.2 Ολικό COD σε αναερόβιο αντιδραστήρα

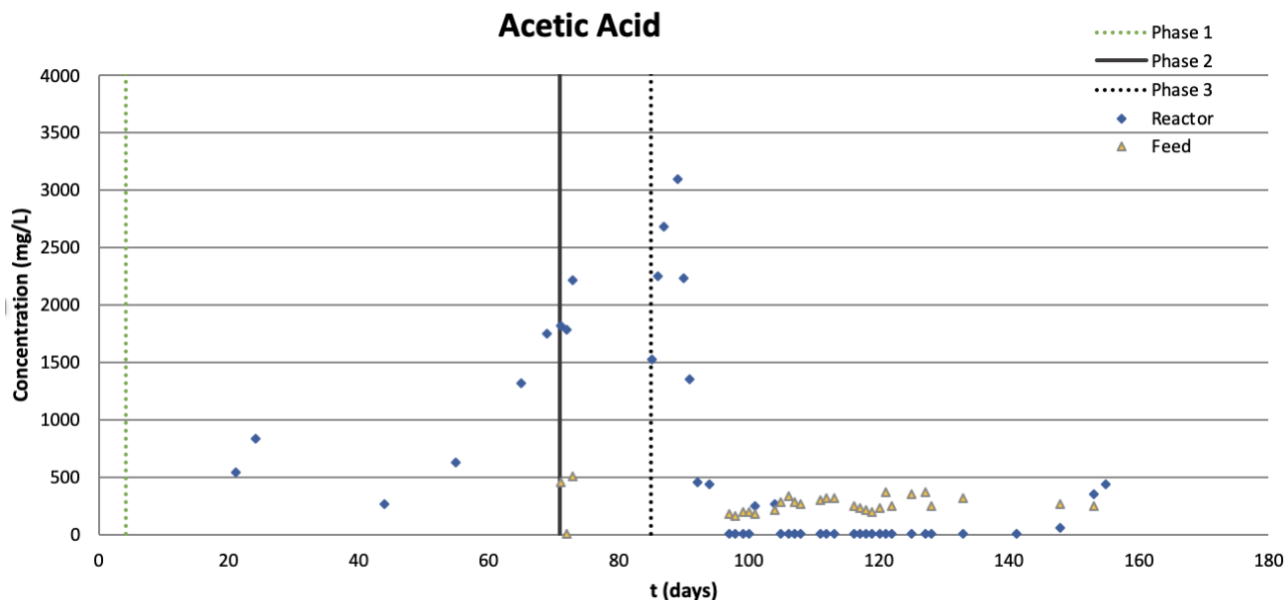


Διάγραμμα 18: Ολικό COD στον αναερόβιο αντιδραστήρα

Από το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρούμε πως το ολικό COD παρουσιάζει ανάλογη πορεία με αυτή του διαλυτού.

4.9 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs)

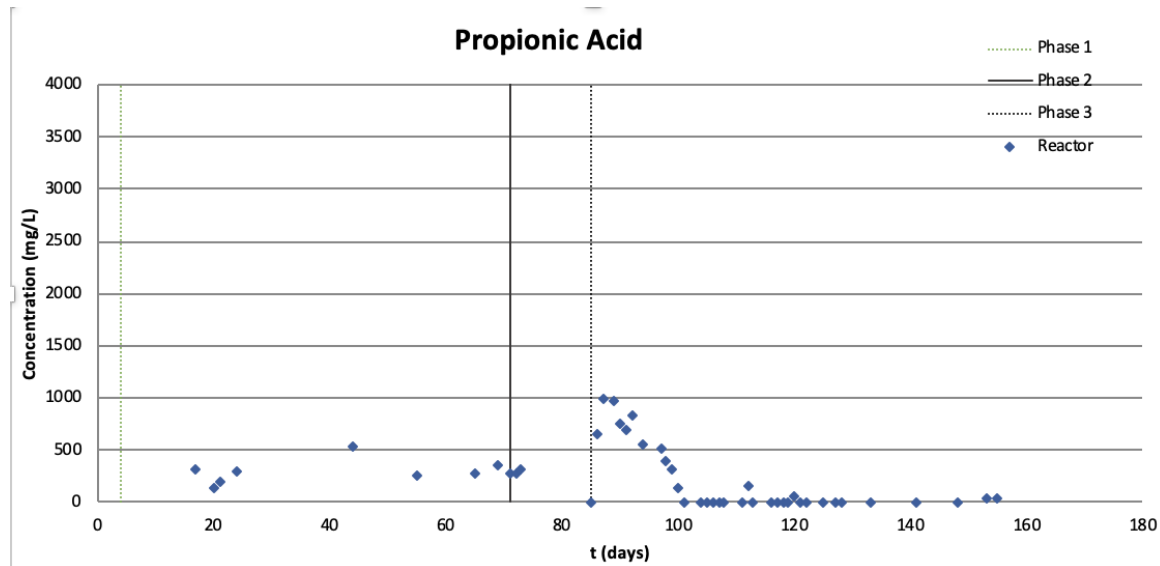
4.9.1 Οξικό Οξύ στην τροφοδοσία και στον αναερόβιο χωνευτήρα



Διάγραμμα 19: Συγκέντρωση Οξικού Οξέος στην τροφοδοσία και στον αναερόβιο αντιδραστήρα

Στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζονται τα επίπεδα οξικού οξέος στην τροφοδοσία και στον αναερόβιο αντιδραστήρα. Παρατηρούμε ότι από την 44^η μέρα, τα επίπεδα οξικού οξέος αρχίζουν να ανεβαίνουν απότομα και συνεπώς να υπάρχει συσσώρευση του οξέος στον αντιδραστήρα. Αυτό σημαίνει πως το οξικό οξύ δεν καταναλώνεται από τα βακτήρια και συνεπώς δεν πραγματοποιούνται το στάδιο της μεθανογένεσης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από την πτώση του pH και την αύξηση του διαλυτού COD στον αντιδραστήρα (Διαγράμματα 11,15) Στη συνέχεια, από την 94^η μέρα, καθώς η διεργασία της μεθανογένεσης αρχίζει να επέρχεται σε μία ισορροπία, τα επίπεδα οξικού οξέος στον αντιδραστήρα αρχίζουν να σταθεροποιούνται σε μία χαμηλή συγκέντρωση. Επίσης, παρατηρείται πως τα επίπεδα οξικού οξέος στην τροφοδοσία παραμένουν σε μία σταθερή τιμή λίγο υψηλότερη από αυτή στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

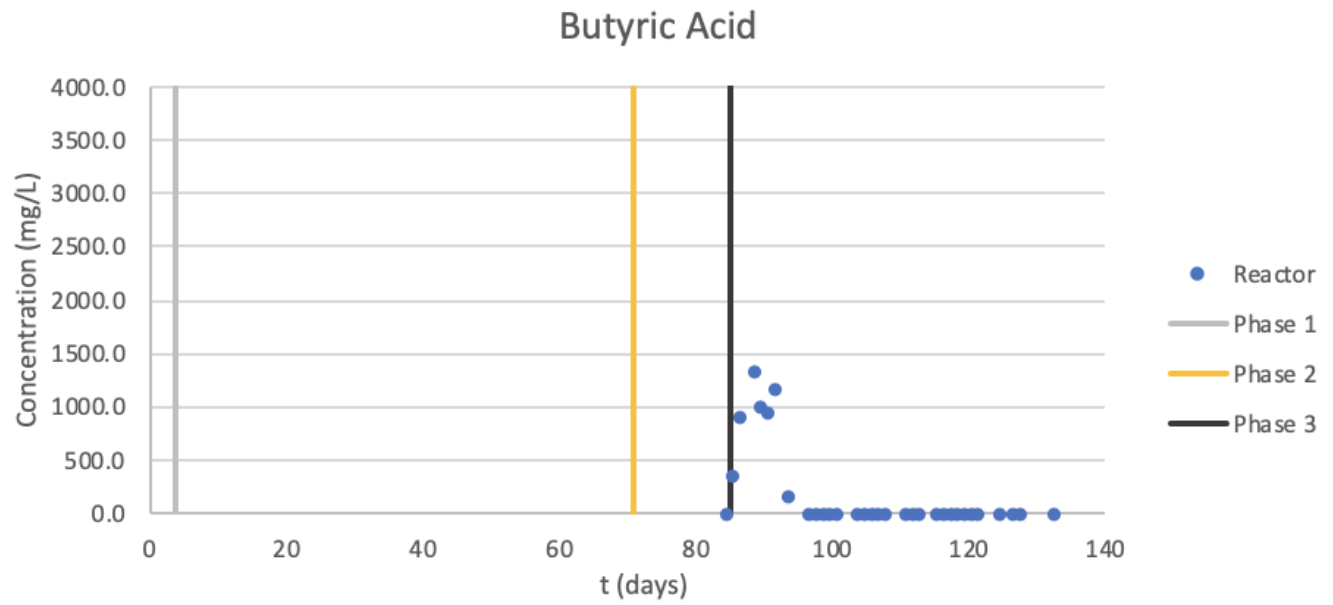
4.9.2 Προπιονικό Οξύ στην τροφοδοσία και στον αναερόβιο χωνευτήρα



Διάγραμμα 20: : Συγκέντρωση προπιονικού οξέος στον αντιδραστήρα

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε πως μέχρι τη Φάση 3 υπάρχει συσσώρευση προπιονικού οξέος στον αντιδραστήρα, που σημαίνει ότι δεν πραγματοποιείται η αντίδραση της οξικογένεσης για τη παραγωγή οξικού οξέος. Αυτό είναι λογικό αφού η ισορροπία της αντίδρασης έχει μετατοπιστεί προς τα αριστερά, λόγω της μεγάλης συσσώρευσης οξικού οξέος το οποίο δεν μπορεί να καταναλωθεί από τα βακτήρια. Από τη Φάση 3 αρχίζει η πτώση της συγκέντρωσης προπιονικού, καταλήγοντας από την ημέρα 101 και μετά να υπάρχει μηδενική συγκέντρωση για όλες σχεδόν τις υπόλοιπες ημέρες.

4.9.3 Βουτυρικό Οξύ στην τροφοδοσία και στον αναερόβιο χωνευτήρα



Διάγραμμα 21: Συγκέντρωση βουτυρικού οξέος στον αντιδραστήρα

7. Συμπεράσματα

Από τη μελέτη της συνεπεξεργασίας αποβλήτου από το εργοστάσιο της Πάτρας, συμπυκνώματος (condensate) από τη ξήρανση οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων και αστικών λυμάτων (municipal waste water) σε CSTR αναερόβιο χωνευτήρα, συμπεραίνεται πως με σύσταση τροφοδοσίας 91.3% synthetic mww, 3.3% real condensate, 5% real olive waste, το μίγμα των τριών αποβλήτων, μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή βιοαερίου, αφού έφτασε να βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση, για περίπου δύο υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT=20 ημέρες, παράγοντας κατά μέσο όρο 7.9L βιοαερίου/μέρα, με ποσοστό μεθανίου περίπου 78%.

Αρχικά χαρακτηρίστηκε το απόβλητο που προμηθευτήκαμε από το εργοστάσιο εξαγωγής πυρηνέλαιου της Πάτρας και βρέθηκε να περιέχει μεγάλο οργανικό φορτίο, χαμηλό pH και μεγάλη ποσότητα αιθανόλης, η οποία δρα παρεμποδιστικά στην πραγματοποίηση της αναερόβιας χώνευσης. Η μεγάλη ποσότητα αιθανόλης μπορεί να οφείλεται σε ζύμωση κάποιων ζακχάρων που βρέθηκαν μέσα στο απόβλητο κατά την παραγωγική διαδικασία. Έτσι, αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί μικρό ποσοστό του αποβλήτου στην τροφοδοσία προκειμένου να μην παρεμποδιστεί η αναερόβια χώνευση.

Ύστερα, έγινε λειτουργία του CSTR αναερόβιου χωνευτήρα με HRT=15d και τροφοδοσία 90% synthetic mww και 10% synthetic condensate. Με αυτές τις συνθήκες τα βακτήρια δεν πρόλαβαν να εγκλιματιστούν και να αρχίσουν να αναπτύσσονται με ρυθμό μεγαλύτερο από αυτόν που απομακρύνονταν, με αποτέλεσμα με το πέρασμα των ημερών να παράγεται όλο και λιγότερο βιοαέριο, το διαλυτό COD να αυξάνεται και το pH να μειώνεται. Στο θάνατο του συστήματος συνέβαλλε και η μετέπειτα προσθήκη του αποβλήτου πυρηνελαιουργείου σε ποσοστό 16.7%, το οποίο λόγω υψηλού COD, υψηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη και άλλων τοξικών παραγόντων, προκάλεσε θάνατο των μικροοργανισμών και συσσώρευση μεγάλου οργανικού φορτίου στον αντιδραστήρα. Συνεπώς, στις 09/06 έγινε ένα δεύτερο start up του συστήματος, αρχικά σε λειτουργία batch για να αρχίσει να καταναλώνεται το οργανικό φορτίο του αντιδραστήρα και ύστερα σε CSTR ξεκινώντας με χαμηλότερο υδραυλικό χρόνο παραμονής HRT=40d και τροφοδοσία 5% real olive waste, 3.3% real condensate και 91.7% synthetic mww. Με αυτές τις συνθήκες, το σύστημα κατάφερε μέσα σε διάστημα 20 περίπου ημερών να επέλθει σε μόνιμη κατάσταση, παράγοντας κατά μέσο όρο ποσότητα βιοαερίου 7.9 L/d και μεθανίου 6.16 L /d.

Η τιμές του pH αποτελούσαν βασική ένδειξη για την ομαλή πορεία της όλης διεργασίας. Ήταν χαμηλές, περίπου στο 6.5, στο τέλος της 1^{ης} Φάσης του αντιδραστήρα, το οποίο είναι λογικό από τη στιγμή που το μεθάνιο δεν καταναλωνόταν από τους μικροοργανισμούς και υπήρχε μεγάλη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων που μείωναν την τιμή του pH. Στο τέλος της Φάσης 3, όπου ο αντιδραστήρας επήλθε σε μόνιμη κατάσταση το pH της διεργασίας κυμαινόταν σε τιμές 7.12-7.96 οι οποίες βρίσκονται μέσα στα όρια τιμών που ζουν οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί. Ανάλογη πορεία παρουσίασε και η ολική αλκαλικότητα στον αντιδραστήρα, όπου για την σταθεροποίηση της γινόταν προσθήκη σόδας.

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των TSS και VSS είναι πολύ σημαντικές αφού αποτελούν ενδείξεις για την παρουσία μεθανογόνων μικροοργανισμών μέσα στο σύστημα. Στην αρχή της Φάσης 1 όπου έγινε προσθήκη λάσπης από τα ΚΕΛ Μεταμόρφωσης, υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση TSS και VSS, καθώς περνάει ο χρόνος σταδιακά μειώνονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις ($VSS_{min}=0.8$ g/L), κάτι το οποίο υποδηλώνει το σταδιακό θάνατο των μικροοργανισμών μέσα στον αντιδραστήρα. Στη αρχή της Φάσης 3 ξανά έγινε προσθήκη λάσπης, με αποτέλεσμα να ανέβει απότομα η συγκέντρωση των στερεών και κατά το τέλος της Φάσης 3 όπου επήλθε μόνιμη κατάσταση στον αντιδραστήρα, η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών ήταν σχεδόν σταθερή με μέση τιμή $VSS=1.7$ g/L και ο λόγος TSS/VSS παρέμεινε περίπου σταθερός και ίσος με $TSS/VSS=0.48$.

Το διαλυτό COD είναι επίσης μία βασική ένδειξη ομαλής πορείας της αναερόβιας χώνευσης. Αρχικά επιβεβαιώνεται η κατανάλωση οργανικού φορτίου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, αφού η τροφοδοσία είχε κατά μέσο όρο sCOD=10699 mg O₂/L, ενώ η έξοδος του αντιδραστήρα είχε κατά μέσο όρο sCOD=1752 mg O₂/L. Το διαλυτό COD του αντιδραστήρα, στο τέλος της Φάσης 1, αφού έφτασε να είναι σταθερό σε μία σχετικά χαμηλή τιμή, υπήρξε απότομη αύξηση που υποδηλώνει συσσώρευση οργανικού φορτίου, άρα μη κατανάλωσή του προς παραγωγή μεθανίου. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την χαμηλή παραγωγή βιοαερίου το αντίστοιχο διάστημα. Υπήρξε μία απότομη αύξηση της συγκέντρωσης sCOD στην αρχή της Φάσης 3, λόγω των 20L λάσπης που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα, και ύστερα άρχισε να μειώνεται εκθετικά μέχρι που έφτασε σε ένα χαμηλό σταθερό επίπεδο για περίπου 40 ημέρες με μία μέση τιμή sCOD=259 mg/L. Αυτό επιβεβαιώνει πως ο αντιδραστήρας έφτασε σε μόνιμη κατάσταση, φτάνοντας σε μία κατανάλωση οργανικού φορτίου κατά μέσο όρο 98%.

Μία τελευταία σημαντική παράμετρος που έπρεπε να μετριέται καθημερινά ήταν η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων και κυρίως του οξικού οξέος. Κατά τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα, όπως ήταν αναμενόμενο, σύμφωνα με τις ενδείξεις των παραπάνω παραμέτρων, στο τέλος της Φάσης 1, η συγκέντρωση οξικού οξέος ήταν αρκετά αυξημένη το οποίο υποδηλώνει αδυναμία των βακτηρίων να το καταναλώσουν προς την παραγωγή μεθανίου. Ύστερα περίπου από την ημέρα 94 που το σύστημα άρχισε να επέρχεται σε ισορροπία τα επίπεδα οξικού οξέος σχεδόν εκμηδενίστηκαν.

Συμπερασματικά λοιπόν, αποδεικνύεται από τα πορίσματα της εν λόγω διπλωματικής, ότι μέσω της αναερόβιας χώνευσης 3.3% αποβλήτου του εργοστασίου της Πάτρας, 5% συμπυκνώματος (condensate) από τη ξήρανση οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων και 91.7% αστικών λυμάτων, παράγονται μεγάλες ποσότητες βιοαερίου με ικανοποιητική περιεκτικότητα μεθανίου, γεγονός που το καθιστά αξιοποιήσιμο.

Βιβλιογραφία

- [1] "Air Pollution Control Technologies for Energy-from-waste Plants." ANDRITZ. Accessed 10 Sept. 2023.
- [2] "Bp Statistical Review of World Energy." Petroleum, British, 2023. Accessed 11 Sept. 2023.
- [3] Panwar, N., Kaushikb, S., & Kotharia, S. (2021). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. Elsevier.
- [4] Hansen, W., Christopher, M., & Verbuecheln, M. (2002). EU Waste Policy and Challenges for Regional and Local Authorities. Berlin: Ecologic, Institute for International and European Environmental Policy.
- [5] Ellen MacArthur Foundation. (2014). Towards the Circular Economy 3. Ellen MacArthur Foundation.
- [6] Nguyen, H., Stuchtey, M., & Zils, M. (2014). Remaking the industrial economy. Zurich: McKinsey.
- [7] "Ε-μαθηματα εκπαίδευσης για την αειφορία." Κέντρο Εκπαιδευτικής Έρευνας, www.kee.gr/perivallontiki/teacher8_3.html. Accessed 3 Sept. 2023.
- [8] Λυμπεράτος Γ. και Βαγενάς Δ. (2012), Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- [9] Αλμπάνης Τ. (2009), Ρύπανση και Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 26-42, 111-227.
- [10] Κούγκολος Α. (2007), Εισαγωγή στην Περιβαλλοντική Μηχανική, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 117-187.
- [11] Chan, Y.J., Chong, M.F., Law, C.L. and Hassell, D.G. (2009) A Review on Anaerobic-Aerobic Treatment of Industrial and Municipal Wastewater. Chemical Engineering Journal, 155, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.041>
- [12] Ruihong Zhang, Hamed M. El-Mashad, Karl Hartman, Fengyu Wang, Guangqing Liu, Chris Choate, Paul Gamble, Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion, Bioresource Technology, Volume 98, Issue 4, 2007, Pages 929-935
- [13] (European Environment Agency., N.D.; Managing Municipal Solid Waste - a Review of Achievements in 32 European Countries. European Environment Agency, 2013.
- [14] Κυριτσάκης Α. (2007). Το ελαιόλαδο. Θεσσαλονίκη
- [15] Μαραντίδου, Μαρία. Εξέλιξη της ελαιοκαλλιέργειας και παραγωγής στην Ελλάδα. 2020. Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο
- [16] Κωτσάκης, Παναγιώτης, and Παναγιώτης Καπόρης. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΠΥΡΗΝΕΛΛΙΟΥΡΓΕΙΟΥ. 2020. Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου, Repository.Library.
- [17] Ποντίκης Κ. (2000). Ελαιοκομία. Εκδόσεις: Σταμούλη Α.Ε., Αθήνα.
- [18] Μπλικά Π. (2009). Βιοτεχνολογικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

- [19] "Τύποι Ελαιοτριβείων." *Κυθηραϊκά*, 3 Oct. 2022, www.kythiraika.gr/typoi-elaiotriveion/. Accessed 3 Sept. 2023.
- [20] "Φυγοκεντρικό σύστημα ελαιοτριβείου δύο φάσεων." *Gaiapedia*, www.gaiapedia.gr/gaiapedia/index.php/Φυγοκεντρικό_σύστημα_ελαιοτριβείου_δύο_φάσεων. Accessed 3 Sept. 2023.
- [21] Μουρτζανός, Αλέξιος. *Η ΜΕΤΑΒΑΣΗ ΑΠΟ ΤΟ ΤΡΙΦΑΣΙΚΟ ΣΤΟ ΔΙΦΑΣΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΚΑΙ ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΙΚΗ ΚΑΙ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟΥΡΓΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ*. 2020. ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, *Dspace.Lib.Ntua*.
- [22] Κάλφας Χ. (2007). Πραγωγή βιοαερίου από αναερόβια χώνευση προεπεξεργασμένου και μη ελαιοπολτού, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών
- [23] EUBIONET2 (2007). Olive cake supply chain in Andalusia, Spain, Intelligent Energy Europe
- [24] Regional Energy Agency of Central Macedonia (2008). Market of Olive Residues for Energy, Intelligent Energy Europe
- [25] Μουρτζανός, Αλέξιος. *Η ΜΕΤΑΒΑΣΗ ΑΠΟ ΤΟ ΤΡΙΦΑΣΙΚΟ ΣΤΟ ΔΙΦΑΣΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΚΑΙ ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΙΚΗ ΚΑΙ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟΥΡΓΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ*. 2020. ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, *Dspace.Lib.Ntua*.
- [26] Βλυσίδης, Α., Γρηγοροπούλου, Ε., & Λυμπεράτος, Γ. (2019). ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ Σημειώσεις Παραδόσεων. ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ.
- [27]"Βιοαέριο." Agro Energy, www.agroenergy.gr/categories/βιοαέριο. Accessed 3 Sept. 2023.
- [28] "Ιδιότητες του Βιοαερίου." Agro Energy, www.agroenergy.gr/content/ιδιότητες-του-βιοαερίου. Accessed 3 Sept. 2023.
- [29] "Εφαρμογές του Βιοαερίου στην Ε.Ε." Agro Energy, www.agroenergy.gr/content/εφαρμογές-του-βιοαερίου-στην-εε. Accessed 3 Sept. 2023.
- [30] Scarlat, N., Dallemand, J. F., & Fahl, F. (2018). Biogas: Developments and perspectives in Europe (pp. 457-472). *Renewable Energy*.
- [31] Sioulas, Konstantinos. Biogas Potential in Greece Summary Report. 2009. Big-east.
- [32]"ΝΟΜΟΣ ΥΠ' ΑΡΙΘΜ. 4819." ΕΦΗΜΕΡΙΔΑ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ, 23 Jul. 2021.
- [33]"ΝΟΜΟΣ ΥΠ' ΑΡΙΘΜ. 5037." ΕΦΗΜΕΡΙΔΑ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ, 28 Mar. 2023.

[34] "Έλεγχος αλάτων νερού (φυσικοχημικός)." Science Shop, www.scienceshop.gr/analysis.php?id=1041. Accessed 3 Sept. 2023.

[35] Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Eaton, A. D. (1999). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th ed.). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

[36] "Αναλυτές πτητικών λιπαρών οξέων EZ Series." Hach, gr.hach.com/ez-series-analysers/ez-series/family?productCategoryId=55068025934. Accessed 3 Sept. 2023.

[37] Κονδύλης, Αντώνιος. Συνεπεξεργασία υγρού κλάσματος τροφικών αποβλήτων με λυματολάσπη για παραγωγή αερίων βιοκαυσίμων σε αντιδραστήρα CSTR. 2021. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Dspace.Lib.Ntua.

[38] Μαραγκού, Ιωάννα. Συνεπεξεργασία του συμπυκνώματος από την ξήρανση τροφικών αποβλήτων με διήθημα ΧΥΤΑ για παραγωγή βιοαερίου. 2020. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

[39] "Ξήρανση Βιοαποβλήτων GAIA," ecoVRS, Vekkos Recycling Solutions, <http://www.ecovrs.com/products/food-waste-dryers-gaia/>. Accessed 3 Sept. 2023.

[40] ΜΩΚΟΥ, ANNA. Επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων σε ταχύρρυθμο βιοαντιδραστήρα (PABR), με λειτουργία (ABR). 2021. ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ.

