



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

**«Επίδραση θερμικής επεξεργασίας στην παραγωγή μεθανίου από  
αγροβιομηχανικά απόβλητα»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ιωάννης Αχείλας

Εξεταστική επιτροπή :

Ευάγγελος Γιδαράκος (Καθηγητής, επιβλέπων)

Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (Καθηγητής)

Νίκος Ξεκουκουλωτάκης (Επίκουρος Καθηγητής)

Χανιά, 2015

## Συντομογραφίες

BMP: Βιοχημικές δοκιμές μεθανίου

BOD: Βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο

CaCO<sub>3</sub>: Ανθρακικό ασβέστιο

CGW: Απόβλητα εκκοκκισμού βάμβακος

CH<sub>4</sub>: Μεθάνιο

CO<sub>2</sub>: Διοξείδιο του άνθρακα

COD: Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

FAS: σιδηρούχο θειικό αμμώνιο

HgSO<sub>4</sub>: θειικός άργυρος

H<sub>2</sub>O: Νερό

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Θειικό οξύ

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Διχρωμικό κάλιο

KOH: Υδροξείδιο του καλίου

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: Ανθρακικό νάτριο

NaOH: Υδροξείδιο του νατρίου

PVC : πολυβυλινοχλωρίδιο

sCOD: Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

SIR: Λόγος εμβολίου προς υπόστρωμα

SMY: Ειδική απόδοση μεθανίου

SO<sub>2</sub>: Διοξείδιο του θείου

SRB: θειικά οξειδωτικά βακτηρίων

TN: Ολικό άζωτο

TOC: Ολικός άνθρακας

TP: Ολικός φώσφορος

TS: Ολικά στερεά

VS: Πτητικά στερεά

WW: Απόβλητα οινοποιείων

# Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 :	Αγροβιομηχανικά απόβλητα .....	6
1.1	Υπολείμματα εκκοκκιστηρίων βάμβακος .....	6
1.2	Απόβλητα οινοποιείων .....	9
1.2.1	Υγρά απόβλητα οινοποιείων .....	10
1.2.2	Στερεά απόβλητα οινοποιείων.....	11
Κεφάλαιο 2 :	Αναερόβια Χώνευση .....	13
2.1	Μηχανισμός αναερόβιας χώνευσης.....	13
2.2	Κινητική της αναερόβιας χώνευσης.....	17
2.3	Παράμετροι που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση .....	19
2.3.1	Θερμοκρασία.....	19
2.3.2	pH.....	21
2.3.3	Λόγος C/N.....	22
2.3.4	Πιθανή παρουσία τοξικών ουσιών στο υπόστρωμα .....	23
2.4	Προεπεξεργασία για την ενίσχυση της παραγωγής μεθανίου .....	25
2.4.1	Προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας .....	25
2.4.2	Φυσική προεπεξεργασία.....	26
2.4.3	Φυσικοχημική προεπεξεργασία.....	27
2.4.4	Χημική προεπεξεργασία.....	28
2.4.5	Βιολογική προεπεξεργασία .....	30
2.4.6	Συγχώνευση αποβλήτων.....	31
Κεφάλαιο 3 :	Υλικά και Μέθοδοι.....	32
3.1	Υλικά.....	32
3.1.1	Απόβλητα Εκκοκκιστηρίου Βάμβακος (CGW) .....	32
3.1.2	Στερεά Απόβλητα Οινοποιείων (WW).....	32
3.1.3	Εμβόλιο .....	33
3.2	Πειραματική μεθοδολογία.....	33
3.2.1	Θερμική προεπεξεργασία .....	33
3.2.2	Προσδιορισμός άμεσα βιοδιαθέσιμου διαλυτού οργανικού υλικού στερεού κλάσματος .....	34
3.2.3	Βιοχημικές δοκιμές για τη δυνατότητα παραγωγής μεθανίου.....	34
3.3	Αναλυτικές μέθοδοι.....	35
3.3.1	Ολικά στερεά (TS), Πτητικά στερεά (VS) .....	35
3.3.2	pH, Αλκαλικότητα, Πτητικά οξέα .....	35

3.3.3	Προσδιορισμός sCOD .....	36
3.3.4	Ολικές Φαινόλες.....	37
3.3.5	Παραγωγή μεθανίου .....	37
Κεφάλαιο 4 :	Επεξεργασία Δεδομένων .....	39
4.1	Ολικά Στερεά, Πτητικά Στερεά και Σταθερά Στερεά.....	39
4.2	Αλκαλικότητα.....	40
4.3	Πτητικά Οξέα .....	40
4.4	sCOD, ThOD.....	41
4.5	Ανάλυση ολικών φαινολών .....	42
4.6	Δυναμικό μεθανίου.....	43
Κεφάλαιο 5 :	Αποτελέσματα .....	45
5.1	Χαρακτηρισμός υλικών .....	45
5.2	Θερμική προεπεξεργασία .....	46
5.2.1	Επίδραση προεπεξεργασίας στη διαλυτοποίηση των υλικών.....	46
5.2.2	Επίδραση προεπεξεργασίας σε VS και pH.....	50
5.3	Επίδραση προεπεξεργασίας στην παραγωγή μεθανίου .....	53
5.3.1	Προσδιορισμός του άμεσα βιοδιαθέσιμου οργανικού υλικού του προεπεξεργασμένου στερεού κλάσματος .....	54
5.3.2	Παραγωγή μεθανίου .....	55
5.3.3	pH.....	59
5.3.4	Ολική Αλκαλικότητα, Πτητικά Οξέα .....	61
Κεφάλαιο 6 :	Συμπεράσματα.....	63
Παράρτημα Α .....		65
Παράρτημα Β .....		76
Βιβλιογραφία.....		82

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Ευάγγελο Γιδαράκο για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του καθώς και για τις πολύτιμες γνώσεις που έλαβα κατά τη διάρκεια παρακολούθησης των μαθημάτων της «Διαχείρισης και Επεξεργασίας Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων», και της «Διαχείρισης και Σχεδιασμού Συστημάτων Στερεών Αποβλήτων». Θεωρώ τον εαυτό μου ιδιαίτερα τυχερό για την άψογη συνεργασία μου με την κ. Φραντσέσκα Πελλέρα. Θέλω να την ευχαριστήσω προσωπικά για την ενεργό βοήθειά της και τις χρήσιμες υποδείξεις της για την επιτυχή διεξαγωγή των πειραμάτων και την ολοκληρωμένη συγγραφή της παρούσας διπλωματικής. Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω και τους βοηθούς του Εργαστηρίου Διαχείρισης και Επεξεργασίας Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων, και συγκεκριμένα, την κ. Ελένη Καστανάκη, την κ. Φωτεινή Σημαντηράκη και τον κ. Γιάννη Χαχλαδάκη για την σημαντική βοήθεια που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων μου. Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νίκο Ξεκουκουλωτάκη και τον Καθηγητή κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την πρόθυμη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή μου, καθώς και για την πολύτιμη επιστημονική τους καθοδήγηση κατά τη διάρκεια των προπτυχιακών μου σπουδών.

Σας ευχαριστώ όλους θερμά!

## Περίληψη

Ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα που απασχολεί ιδιαίτερα τις Μεσογειακές χώρες, είναι η παραγωγή των στερεών αποβλήτων που προκύπτουν από τις αγροβιομηχανικές δραστηριότητες, η δε αξιοποίησή τους ως εναλλακτική πηγή ενέργειας αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη πρακτική. Η παρούσα εργασία έχει ως αντικείμενο την επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στα χαρακτηριστικά των αγροβιομηχανικών αποβλήτων προκειμένου να εκτιμηθούν οι βέλτιστες συνθήκες για την παραγωγή μεθανίου μέσω της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για την αναερόβια χώνευση τα απόβλητα οινοποιείων και μονάδων εκκοκκισμού βάμβακος. Η βιομάζα που περιέχεται σε αυτά τα απόβλητα είναι λιγνοκυτταρινούχας προέλευσης, γεγονός που τα καθιστά ιδιαίτερα ανθεκτικά στη βιοδιάσπαση από ένζυμα και μικρόβια. Συνεπώς, ήταν απαραίτητο να εφαρμοστεί θερμική επεξεργασία πριν την αναερόβια χώνευση, προκειμένου να διαλυτοποιηθεί το οργανικό φορτίο των αποβλήτων. Παράλληλα, εκτιμήθηκαν και κάποιες βασικές παράμετροι για τον χαρακτηρισμό των δύο υλικών, όπως το COD, το pH και οι ολικές φαινόλες, οι οποίες επηρεάζουν την παραγόμενη ποσότητα του βιοαερίου. Η προεπεξεργασία πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (50, 75, και 100 °C) για τέσσερα διαφορετικά χρονικά διαστήματα (30, 60, 120 και 240 min) και αφού ολοκληρώθηκε έλαβαν χώρα οι βιοχημικές δοκιμές παραγωγής μεθανίου (Biochemical Methane Potential (BMP) assays). Οι δοκιμές BMP εφαρμόστηκαν με σκοπό τον προσδιορισμό της τελικής βιοαποδομησιμότητας της αναερόβιας μεθανιογενούς χώνευσης των οργανικών υποστρωμάτων και της τελικής παραγόμενης ποσότητας μεθανίου. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα υγρά και στερεά κλάσματα που προέκυψαν από την προεπεξεργασία. Ως εμβόλιο στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιήθηκε ιλύς προερχόμενη από μεσοφιλικό αναερόβιο χωνευτήρα μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων, το οποίο αναμείχθηκε με τα υποστρώματα προκειμένου να υπάρξει επαρκής ποσότητα μικροβιακής μάζας.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι η προεπεξεργασία λειτούργησε αποτελεσματικά στη διαλυτοποίηση της οργανικής ύλης και των ολικών φαινολών που περιέχονταν στα απόβλητα. Επιπλέον, από τις αποδόσεις των βιοχημικών δοκιμών μεθανίου προέκυψε ότι τα στερεά υποστρώματα παρήγαγαν σημαντικά μεγαλύτερες ποσότητες μεθανίου συγκριτικά με τα υγρά υποστρώματα, ενώ επίσης, οι θερμοκρασίες άνω των 75 °C λειτούργησαν ανασταλικά στην όλη διεργασία καθώς όπως διαπιστώθηκε διάβρωσαν το περιεχόμενο οργανικό υλικό των αποβλήτων.

## Abstract

A major environmental concern in Mediterranean countries is the generation of solid wastes that result from agro-industrial activities, with their utilization as a renewable energy resource constituting a promising practice. The present study aims to examine the effect of thermal treatment on the characteristics of agro-industrial wastes in order to evaluate the optimal conditions for methane production by using the process of anaerobic digestion.

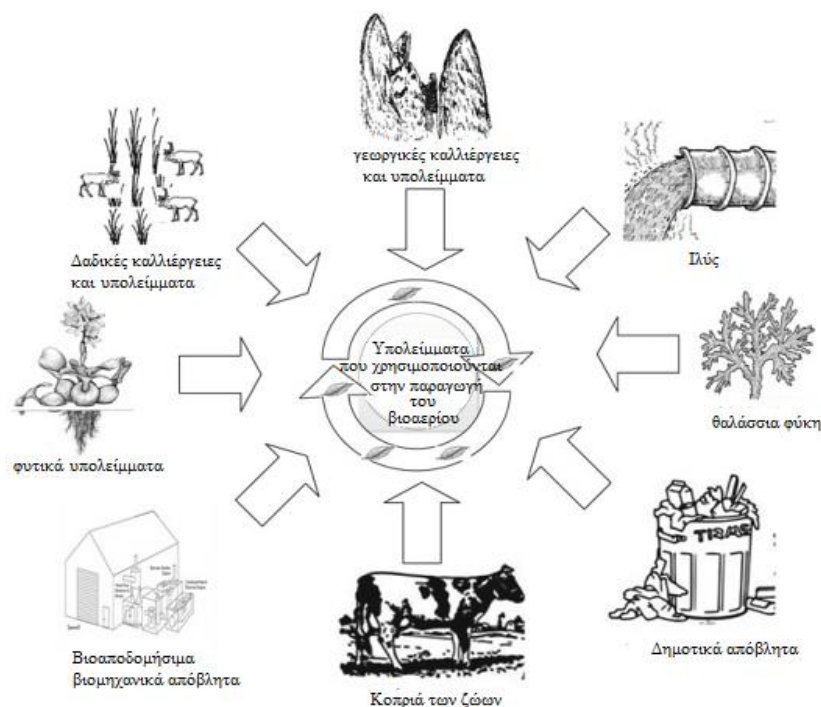
The substrates used for the process of anaerobic digestion during the experiments, were winery wastes and cotton gin waste. The biomass that is present in those wastes is consisted from lignocellulose, which makes them particularly resistant to biodegradation by enzymes and microbes. Therefore, it was necessary to apply thermal treatment prior to anaerobic digestion in order to solubilize the organic matter contained in the waste. In addition, some basic parameters for the characterization of both materials were evaluated, such as COD, pH and total phenols, which affect the quantity of biogas production. The pretreatment was performed at three different temperatures (50, 75, and 100°C) and for four different time periods (30, 60, 120 and 240 min). After the pretreatment phase, the anaerobic digestion process took place by performing Biochemical Methane Potential (BMP) assays in order to evaluate the biodegradability of the methanogenic fermentation of the substrates, as well as the final quantity of gas produced. The substrates used in the experiments were both the liquid and solid fractions derived from the pre-treatment. The inoculum used for the anaerobic digestion process was sewage sludge originating from a mesophilic anaerobic digester situated in an urban wastewater treatment facility, which was mixed with the substrates in order to ensure the presence of sufficient microbial mass.

The results revealed that thermal treatment had an effective outcome on the solubilization of the organic matter as well as the total phenols contained in the waste. Furthermore, the Biochemical Methane Potential (BMP) assays showed that the solid substrates produced significantly higher quantities of biogas in comparison to liquid substrates. However, pre-treatment temperatures higher than 75 °C had an inhibitory effect on the process as they ruined partly the organic matter of the wastes.

## Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια τα ενεργειακά προβλήματα βρίσκονται στην κορυφή του ενδιαφέροντος επηρεάζοντας άμεσα και καθοριστικά τις οικονομίες και τις πολιτικές σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι αλλαγές που παρατηρούνται στον ενεργειακό τομέα είναι ριζικές, και μοιραία επηρεάζουν μακροπρόθεσμα την παγκόσμια οικονομική πορεία. Οι ενεργειακοί κλυδωνισμοί γίνονται όλο και περισσότερο ανησυχητικοί συνδυαζόμενοι με τα διογκούμενα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκύπτουν κατά βάση από την συνεχή χρήση των ορυκτών καυσίμων, η οποία επηρέασε τις κλιματικές συνθήκες, συσσωρεύσε αέριους ρύπους στην ατμόσφαιρα, μείωσε τη βιοποικιλότητα και ρύπανε σε σημαντική έκταση τα επιφανειακά ύδατα του πλανήτη (Σαντίκος, 2014).

Η χρήση της βιομάζας ως πηγή ενέργειας είναι ένα θέμα μείζονος σημασίας, καθώς αποτελεί μέρος μιας εναλλακτικής λύσης για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων. Μολονότι, η ανεπεξέργαστη βιομάζα έχει σημαντικά λιγότερη ενέργεια από το πετρέλαιο, παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα. Η βιομάζα είναι μια ανανεώσιμη ενεργειακή πηγή με τεράστια αποθέματα σε παγκόσμιο επίπεδο. Η χρήση της βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας λύνει μέρος του προβλήματος της διαχείρισης των αποβλήτων και βρίσκει εφαρμογή μέσω της τεχνολογίας της αναερόβιας χώνευσης. Στις χώρες της ΕΕ, η έρευνα της βιομάζας έχει εξαπλωθεί σε διαφορετικές κατευθύνσεις με βάση τις διαφορετικές εθνικές προτεραιότητες. Η έρευνα στην Ελλάδα έχει κατευθυνθεί προς την αξιοποίηση των γεωργικών υπολειμμάτων που προκύπτουν από την καλλιέργεια του σιταριού, του βαμβακιού, του ελαιόλαδου, του αραβοσιτελαίου, και των φρούτων (Zabaniotou et al., 2000). Στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζονται τα συνηθέστερα υπολείμματα που χρησιμοποιούνται στις διεργασίες αναερόβιας χώνευσης.

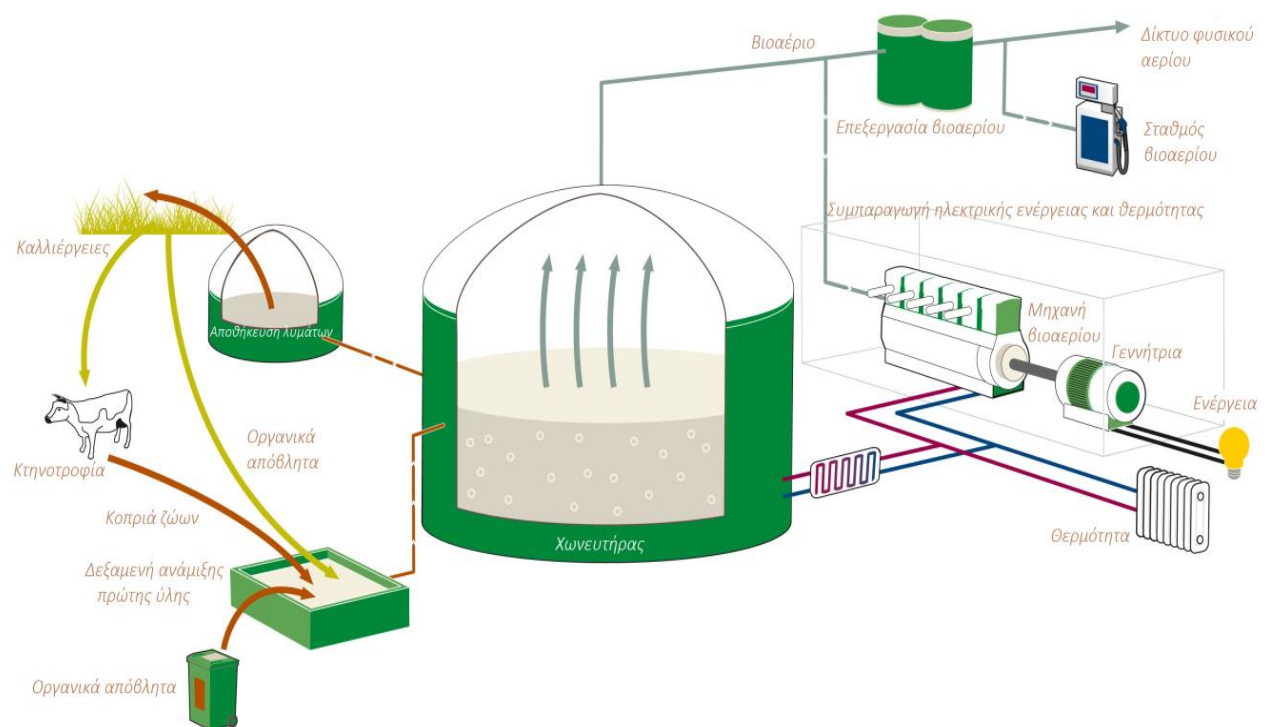


Σχήμα 1.1- Παραδείγματα υπολειμμάτων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του βιοαερίου με αναερόβια χώνευση (Abbasi et al., 2012)



Η αναερόβια χώνευση παρέχει μερικές συναρπαστικές δυνατότητες και λύσεις στις παγκόσμιες ανησυχίες και είναι η τεχνολογία που μπορεί να μετατρέψει την αλυσίδα των αγροβιομηχανικών αποβλήτων, των αστικών στερεών αποβλήτων και της ιλύος των λυμάτων σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται στις διαδικασίες βιομηχανικής παραγωγής ενέργειας (Marchaim, 1992).

Η αναερόβια χώνευση είναι η χρήση των βιολογικών διεργασιών, σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου, για την αποσύνθεση της οργανικής ύλης και τη σταθεροποίηση αυτών των υλικών, με την μετατροπή σε ένα μίγμα αερίων προϊόντων, που ονομάζεται βιοαέριο, και ενός σταθεροποιημένου υδαρούς υπολείμματος το οποίο μπορεί να διατεθεί απευθείας στο έδαφος. Εάν η διαδικασία ελέγχεται κατάλληλα σε αντιδραστήρες, έτσι ώστε να προχωρεί άριστα σύμφωνα με τα στάδια, το κύριο τελικό προϊόν, το βιοαέριο, περιέχει 40-70 % μεθάνιο, ενώ το υπόλοιπο είναι διοξείδιο του άνθρακα και ίχνη αμμωνίας, υδρόθειο και υδρογόνο (Abbasi, 2011). Το βιοαέριο μπορεί να αναβαθμιστεί σε βιομεθάνιο με την αφαίρεση του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και των υπόλοιπων αερίων και να αφήσει 97 % μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ). Το βιομεθάνιο μπορεί να σταλεί στο εθνικό δίκτυο φυσικού αερίου ή να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας (Smyth et al., 2010). Στο σχήμα 1.2 απεικονίζεται η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας των οργανικών υπολειμμάτων.



Σχήμα 1.2 - Μονάδα παραγωγής βιοαερίου (Barbero, 2013).

Σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η εκτίμηση της επίδρασης της θερμικής επεξεργασίας στη διαλυτοποίηση του βιοαποδομήσιμου οργανικού υλικού των αποβλήτων, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Κατά την εκτέλεση των πειραμάτων εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες προεπεξεργασίας (θερμοκρασία και χρονική διάρκεια) και διαχωρίστηκαν τα στερεά από τα υγρά κλάσματα προκειμένου να μελετηθεί η ποσότητα της οργανικής ύλης που διέρχεται στην υγρή φάση. Ως εκ τούτου, υπολογίστηκαν οι αποδόσεις παραγωγής μεθανίου για τα στερεά και υγρά υποστρώματα και από τα αποτελέσματα που προέκυψαν εκτιμήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας καθώς και η επίδραση ανασταλτικών παραγόντων κατά την περίοδο της χώνευσης των αποβλήτων.

# Κεφάλαιο 1 : Αγροβιομηχανικά απόβλητα

## 1.1 Υπολείμματα εκκοκκιστηρίων βάμβακος

Συνολικά 120 εκατομμύρια τόνοι συσπόρου βάμβακος παράγονται στον κόσμο κάθε χρόνο, ενώ η ελληνική παραγωγή φθάνει τους 600.000-700.000 τόνους ανά έτος. Από την εκκόκκιση ενός δέματος (227 kg) συγκομισμένου σύσπορου βάμβακος παράγονται μεταξύ 37 και 147 κιλά απόβλητα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ενέργειας (Thomasson, 1990). Τα υπολείμματα εκκοκκισμού βάμβακος παρουσιάζουν σημαντικό πλεονέκτημα ως ενεργειακή πρώτη ύλη συγκριτικά με άλλες πηγές βιομάζας επειδή δεν χρειάζεται να συλλεχθούν, καθώς συγκεντρώνονται στην περίμετρο των εκκοκκιστηρίων.

Η κλωστοϋφαντουργία είναι ένας από τους παλαιότερους βιομηχανικούς τομείς στην Ελλάδα. Το βαμβάκι είναι η κύρια πρώτη ύλη και ακολουθείται από τα συνθετικά νήματα (ρεγιόν και νάιλον) και το μαλλί προβάτου. Τα κύρια προϊόντα είναι τα νήματα και τα υφάσματα. Η εκκόκκιση είναι το πρώτο στάδιο επεξεργασίας του βαμβακιού μετά την πρωτογενή παραγωγή και την αγροτική καλλιέργεια. Πρόκειται για τον διαχωρισμό των συστατικών που περιέχονται στην κάψα του βαμβακιού, ώστε να είναι εφικτή η περαιτέρω επεξεργασία για τη παραγωγή νήματος και υφάσματος ή υποπροϊόντων, δηλαδή βαμβακέλαιου, βαμβακόπιτας και λίντερ. Συγκεκριμένα όταν η βαμβακιά καρποφορεί, οι σπόροι περιέχονται σε κάψες που περιέχουν κατ' αναλογία βάρους και κατά μέσο όρο: ίνες εκμεταλλεύσιμες για νήμα σε ποσοστό 32-33 % και βαμβακόσπορο για ζωοτροφή ή επεξεργασία 52-54 %. Υπολείπονται ίνες μικρού μήκους, φύλλα και σκόνη 14-16 % . Τα ποσοστά διαφέρουν κατά χώρα, ποικιλία, ένταση καλλιέργειας κλπ.

Το κυριότερο έργο του εκκοκκιστηρίου είναι ο διαχωρισμός των ινών από τους σπόρους με τη χρήση ειδικών πριονιών πάνω σε πριονοφόρους άξονες. Για να γίνει εφικτό αυτό πρέπει το σύσπορο βαμβάκι, που έχει μαζευτεί από τα χωράφια με μηχανές ή με το χέρι, να καθαριστεί σ'ένα ικανοποιητικό επίπεδο και να ξηρανθεί για να αποβληθεί η υπερβολική υγρασία, που εμποδίζει την αποκοπή των ινών και αντίθετα μπλέκει τις ίνες. Μετά την εκκόκκιση ακολουθούν ένα ή δύο στάδια επιπλέον καθαρισμού και στρωσίματος των ινών, ύγρανση του εκκοκκισμένου πλέον βαμβακιού για να διατηρήσει τα χαρακτηριστικά που χρειάζονται στα επόμενα στάδια επεξεργασίας και δεματοποίηση σε δέματα τυποποιημένων διαστάσεων για αποθήκευση και μεταφορά.

Από τις καλλιεργούμενες εκτάσεις με βαμβάκι και από τον όγκο της παραγωγής προκύπτει και το πρόβλημα της διαχείρισης των υπολειμμάτων της καλλιέργειας αυτής, αφού κατά την εκκόκκιση του βάμβακος ένα ποσοστό που κυμαίνεται από 4-15 % του βάρους της ολικής συγκομιδής αποτελείται από ξένες ύλες. Από πλευράς μηχανικής σύστασης οι ξένες ύλες μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κλάσματα: (1) στο κλάσμα των ινών που αποτελεί το 33,3 % κατά βάρος του συνόλου και (2) στο κλάσμα των θρυμμάτων των φύλλων, των ξυλωδών

τιμημάτων και καψών μαζί με τη σκόνη εδάφους που έχουν συμπεριληφθεί κατά τη συγκομιδή. Το κλάσμα αυτό αποτελεί το 66,2 % του συνόλου και ανάλογα με το βαθμό θρυμματισμού μπορεί να διαχωριστεί σε μικρότερα μηχανικά κλάσματα. Το κλάσμα των ινών μολονότι αποτελεί το 1/3 μόνο του ολικού βάρους κυριαρχεί ποιοτικά και προσδίδει όγκο και συμπιεστότητα συνολικά στο υλικό. Αποτελεί δηλαδή το στερεό μέσο διασποράς στο χώρο των υπόλοιπων τεμαχιδίων, οργανικών και μη. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται τα κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υπολειμμάτων εκκοκκισμού βάμβακος (Ξεζάκης, 2012).

Παράμετρος	Τιμή		
	Ίνες	Ξυλώδη Τμήματα	Σύνολο
Ολικό N (%) κατά Kjeldahl	1,03	2,48	2,01
Οργανικός C (%)	40,94	33,40	35,81
pH			6,1
Υγρασία (%)			10
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (ds/m)			22,5
Υδατοϊκανότητα			81
Πορώδες (%)			93
Πυκνότητα στερεών (g/cm <sup>3</sup> )	0,81	1,13	1,03

Πίνακας 1.1 – Κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υπολειμμάτων εκκοκκισμού βάμβακος (Ξεζάκης, 2012).

Η διαχείριση των αποβλήτων αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που αντιμετωπίζει η βιομηχανία εκκόκκισης. Τα απόβλητα αυτά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διατροφή των ζώων και των βοοειδών, διότι η θρεπτική αξία των αποβλήτων των εκκοκκιστηρίων βάμβακος είναι χαμηλή. Επιπλέον, είναι συνήθως πρακτική για τα εκκοκκιστήρια βάμβακος να απομακρύνουν τους επιπλέον σπόρους, μια διαδικασία γνωστή ως «διπλός εκκοκκισμός», η οποία έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή αποβλήτων με πολύ χαμηλή θρεπτική αξία. Η χαμηλή θρεπτική αξία οφείλεται στο υψηλό περιεχόμενο λιγνίνης και τέφρας.

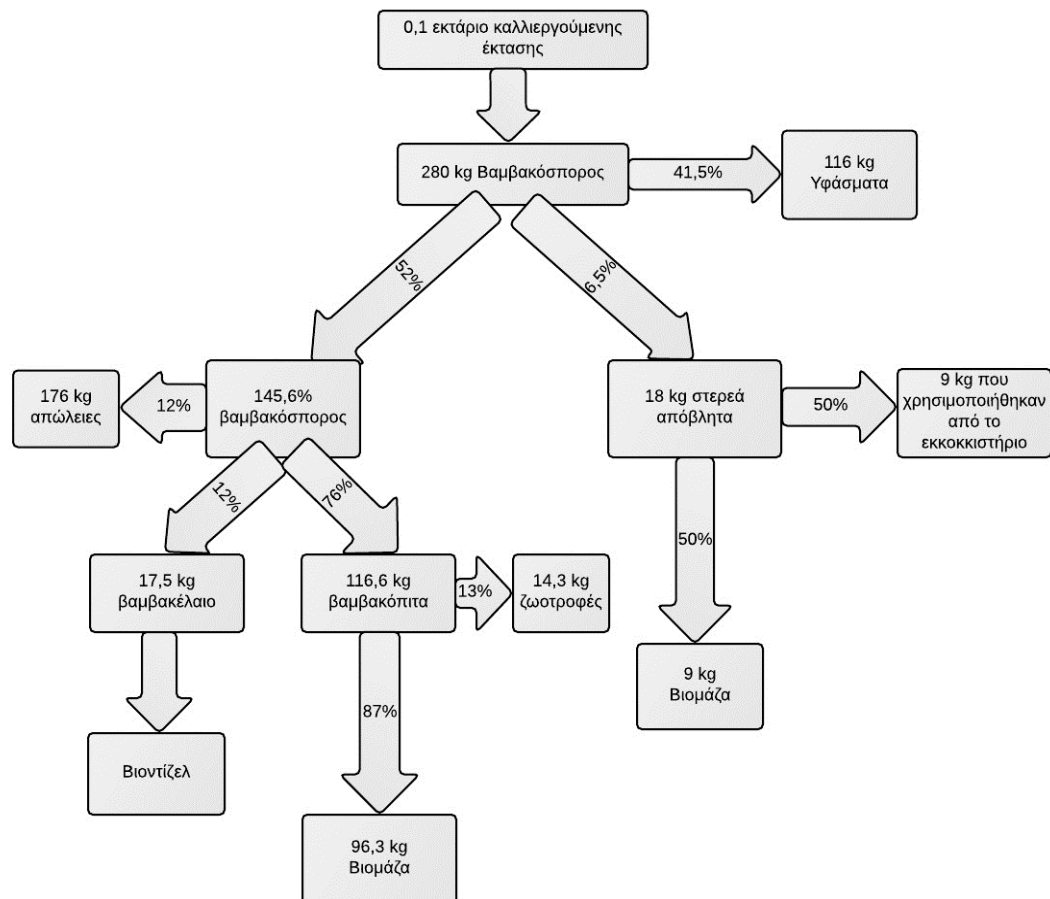
Οι πιο κοινές μέθοδοι διάθεσης των παραπάνω αποβλήτων περιλαμβάνουν την άμεση εφαρμογή στο έδαφος, την καλλιέργεια μανιταριών των γενών *Pleurotus*, *Agrocybe* και *Volvariella*, την κομποστοποίηση και την συνδυασμένη καύση με λιγνίτη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Τα υπολείμματα εκκοκκισμού βάμβακος ως υπόστρωμα κομποστοποίησης χαρακτηρίζονται από μεγάλη κατακράτηση της υγρασίας, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και υψηλό πορώδες, ενώ παράλληλα το οργανικό άζωτο διατηρείται στο τελικό προϊόν της κομποστοποίησης και απελευθερώνεται αργά στο περιβάλλον μέχρι την πλήρη ωρίμανση του υποστρώματος, συμβάλλοντας σημαντικά στη φυτική ανάπτυξη.

Η καύση των αποβλήτων αυτών είναι ευρέως διαδεδομένη στην Ελλάδα, αν και έχει ανεπιθύμητες επιπτώσεις, όπως (α) τον υψηλό κίνδυνο πυρκαγιάς και την έντονη ρύπανση, (β) την υαλοποίηση μεγάλου μέρους της τέφρας στο εσωτερικό του καυστήρα και (γ) διακοπές της λειτουργίας των μονάδων του καυστήρα στην αιχμή φόρτισης της εκκοκκιστικής περιόδου, λόγω της ανεπαρκούς συντήρησής του.

Εκτός από την παραγωγή ινών, το βαμβάκι παράγει επίσης σπόρους. Περίπου 500 κιλά σπόρων παράγονται για κάθε δέμα ινών και μπορούν να μετατραπούν σε βιοντίζελ και παραπροϊόντα ζωοτροφών. Για τυπικές αποδόσεις, η παραγωγή των σπόρων μπορεί να δώσει πάνω από 20 γαλόνια βιοντίζελ ανά στρέμμα, το οποίο χρησιμοποιείται ως άμεσο καύσιμο για την ανάπτυξη και την εκκόκκιση της καλλιέργειας.

Η παραγωγή βιοενέργειας από τα παραπάνω απόβλητα είναι μια πολλά υποσχόμενη πρακτική διαχείρισης. Ωστόσο, ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες σκοπιμότητας για την χρήση του οποιουδήποτε προϊόντος για την παραγωγή βιοενέργειας είναι η διαθεσιμότητα της καλλιέργειας. Τα απόβλητα των εκκοκκιστηρίων έχει αποδειχθεί ότι έχουν δυνατότητες ως καύσιμο στην Ελλάδα και είναι χρήσιμα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής κατά τον εκκοκκισμό του βάμβακος (Μπάλης et al., 1994).



Σχήμα 1.3 - Απόδοση παραγωγής προϊόντων βάμβακος και υπολειμμάτων(Zabaniotou et al., 2000).

## 1.2 Απόβλητα οινοποιείων

Η καλλιέργεια των σταφυλιών είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη σε όλο τον κόσμο, κυρίως στις χώρες της εύκρατης ζώνης αποτελώντας έναν δυναμικό κλάδο της οικονομίας. Η παγκόσμια συγκομιδή σταφυλιών κάθε χρόνο υπολογίζεται ότι είναι περίπου 60 εκατομμύρια τόνοι (Schieber et al., 2001). Είναι αξιοσημείωτο ότι το 80% περίπου αυτής της παραγωγής χρησιμοποιείται για οινοποίηση. Κατά τη διάρκεια του 2013 παρήχθησαν 281 εκατομμύρια εκατόλιτρα οίνου, με την Ιταλία να είναι η πρώτη παραγωγός στον κόσμο με 45 εκατομμύρια εκατόλιτρα, ενώ ακολούθησαν η Γαλλία και η Ισπανία με 44 και 40 Mhl, αντιστοίχως. Η Ελλάδα κατατάσσεται στη δωδέκατη θέση παγκοσμίως όσον αφορά τον όγκο παραγωγής οίνου με 3.7 Mhl (OIV, 2013).

Η οινοποίηση είναι μία παραδοσιακή και εποχιακή διαδικασία η οποία διαφέρει ανάλογα με το είδος του κρασιού που θα παραχθεί. Ωστόσο, συνήθως, αποτελείται κυρίως από τις ακόλουθες φάσεις: συγκομιδή, επεξεργασία με ατμό, σύνθλιψη, πίεση, ζύμωση, καθίζηση, μετάγγιση, σταθεροποίηση και εμφιάλωση. Κατά τη λειτουργία των εγκαταστάσεων καθαρισμού παράγονται απόβλητα, είτε στερεά είτε υγρά, από ουσιαστικά όλα τα στάδια της οινοποίησης (Woodard and Curran, 2011).

Τα οινοποιεία παράγουν ετησίως τεράστιες ποσότητες οργανικών υποπροϊόντων, το σύνολο των οποίων αντιστοιχεί ετησίως σε περίπου 10 εκατομμύρια τόνους, τάξης που ισοδυναμεί με το 23 % του βάρους των σταφυλιών που οινοποιούνται. Επιπλέον, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα οινοποιητικά υποπροϊόντα παράγονται μαζικά μέσα σε ελάχιστο χρονικό διάστημα, δηλαδή όσο διαρκεί ο τρυγητός και η οινοποίηση.

Τα απόβλητα που προέρχονται από τα οινοποιεία έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικές ουσίες όπως σάκχαρα, τανίνες, πολυφαινόλες, πολυαλκοόλες, πηκτίνες και λιπίδια, τα οποία αυξάνουν σημαντικά την χημική απαίτηση σε οξυγόνο (COD), και το βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD<sub>5</sub>), με αρνητικές επιπτώσεις στη χλωρίδα και την πανίδα των μη ρυπασμένων ζωνών (Lafka et al., 2007). Παγκοσμίως, τα περισσότερα οινοποιεία είναι μικρής κλίμακας επιχειρήσεις που είναι διάσπαρτες στην επαρχία και δεν διαθέτουν τα μέσα και τις δυνατότητες να διαχειριστούν κατάλληλα τα οργανικά τους απόβλητα. Έτσι είναι συνήθης πρακτική να τα εναποθέτουν σε αγρούς, με στόχο τη μετατροπή τους σε λίπασμα με αερόβια διάσπαση (βιοαποδόμηση). Τα στερεά απόβλητα κατά τη διαδικασία αυτή παραμένουν εκτεθειμένα, αποτελώντας σημαντική εστία μόλυνσης, κυρίως λόγω του όγκου και των πολλών φυσικών προϊόντων που εμπεριέχουν. Ένας επιπλέον παράγοντας που θα πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι ότι το πολυφαινολικό τους περιεχόμενο διαθέτει σημαντική αντιμικροβιακή δραστηριότητα, αναστέλλοντας με αυτόν τον τρόπο τη δράση των βακτηρίων που συμμετέχουν στη βιοαποδόμηση. Ως εκ τούτου, παραμένουν στο περιβάλλον συμβάλλοντας στην εμφάνιση φυτοτοξικών φαινομένων που επηρεάζουν την ανάπτυξη των φυτών, την υποβάθμιση της ποιότητας του πόσιμου ύδατος και το θάνατο των ευπαθών θαλάσσιων ζωικών οργανισμών. Συνεπώς, η διάθεση και επεξεργασία των αποβλήτων των οινοποιείων αποτελούν ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα και είναι απαραίτητο να υπάρξει ένας εναλλακτικός τρόπος διαχείρισής τους (Αποστόλου, 2011).

### 1.2.1 Υγρά απόβλητα οινοποιείων

Η βιομηχανία παραγωγής οίνου παράγει μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων, και συγκεκριμένα, μεταξύ 1,3 και 1,5 λίτρων ανά λίτρο κρασιού. Τα λύματα προέρχονται κυρίως από τις εργασίες πλυσίματος των πρεσών που χρησιμοποιούνται για την σύνθλιψη των σταφυλιών και, σε μικρότερο βαθμό, από το ξέπλυμα των δεξαμενών ζύμωσης, των βαρελιών και των υπόλοιπων εξαρτημάτων του εξοπλισμού (Santos et al., 2014). Τα λύματα των οινοποιείων χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο, υψηλή αλατότητα (3000–4000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) και όξινο pH. Οι υψηλές τιμές του BOD και του COD οφείλονται στη σύνθεση των λυμάτων, η οποία περιλαμβάνει, αιωρούμενα στερεά, πολυφαινόλες, οργανικά οξέα, αλκοόλες, σάκχαρα (μαλτόζη, γλυκόζη, φρουκτόζη), αλδεΐδες, καθώς και, σαπούνια, απορρυπαντικά, αζωτούχες ενώσεις και ανόργανες ουσίες, συμπεριλαμβανομένων ορισμένων ιχνών μετάλλων (Oller et al., 2011).

Η διάθεση των ανεπεξέργαστων λυμάτων από τον τομέα του οίνου αποτελεί σημαντικό κίνδυνο για το περιβάλλον, καθώς προκαλεί ευτροφισμό στους υδάτινους πόρους, αλάτωση και καταστροφή της δομής των εδαφών με αυξημένη ευαισθησία στη διάβρωση.

Η βιομηχανία της οινοπαραγωγής αναγνωρίζει την προτεραιότητα της περιβαλλοντικής και οικονομικά βιώσιμης διαχείρισης των λυμάτων της και, ως εκ τούτου, τα μεσαίας και μεγάλης κλίμακας οινοποιεία είναι συνήθως εξοπλισμένα με συστήματα βιολογικής επεξεργασίας (αερόβια, αναερόβια ή συνδυασμό και των δύο). Ωστόσο, η εποχιακή διακύμανση της οινοποίησης προκαλεί σημαντικές διαφοροποιήσεις στην ποσότητα και την ποιότητα των εκροών. Αυτό, σε συνδυασμό με την παρουσία ανθεκτικών ενώσεων, ιδιαίτερα των πολυφαινολών, καθιστά δύσκολη την εύρεση αποτελεσματικών λύσεων που επιτυγχάνουν υψηλή μείωση του οργανικού φορτίου.

Οι τρέχουσες μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για την επεξεργασία των λυμάτων των οινοποιείων περιλαμβάνουν έναν συνδυασμό φυσικών, χημικών και βιολογικών διαδικασιών. Οι μικροοργανισμοί έχουν καθοριστικό ρόλο στη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων, εμπλέκονται είτε σε αερόβιες ή αναερόβιες επεξεργασίες, και είναι υπεύθυνοι για τη σημαντική μείωση της τιμής του COD (Santos et al., 2014). Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των λυμάτων των οινοποιείων και τα όρια απόρριψής τους.

Παράμετρος	Τιμή	Όριο απόρριψης
COD (mg/ L)	3820 ± 115	150
TPP (mg GAE/L)	190 ± 10	–
pH	4.9 ± 0.2	6.0–9.0
TOC (mg/ L)	1628 ± 17	–
TSS (mg/ L)	1215 ± 120	60
VSS (mg/ L)	960 ± 95	35
BOD (mg/ L)	2110 ± 105	40
TN (mg/ L)	198 ± 615	–
TP (mg/ L)	28 ± 2	10
K (mg/ L)	987 ± 30	–
BOD/COD	0.55 ± 0.01	–

*Πίνακας 1.2 -Χαρακτηρισμός και όρια απόρριψης λυμάτων οινοποιείων (Santos et al., 2014).*

### 1.2.2 Στερεά απόβλητα οινοποιείων

Τα στερεά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από τα κοτσάνια των σταφυλιών που προέρχονται από τον αποραγισμό των σταφυλιών, τα στέμφυλα τα οποία λαμβάνονται μετά το πάτημα σταφυλιών και τις οινολάσπες από την καθίζηση του ζυμωμένου χυμού των σταφυλιών. Τα στέμφυλα είναι το αφθονότερο απόβλητο της οινοποιίας, και αντιπροσωπεύει περίπου το 20 % (w/w) των σταφυλιών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του κρασιού (Schieber et al., 2001). Κατά τη διάρκεια του 2011, περίπου 1,1 Mt στέμφυλων παρήχθησαν στην Ιταλία (FAOSTAT, 2013). Τα στέμφυλα αποτελούνται περίπου από 8 % γίγαρτα, 10 % μίσχους, 25 % φλοιούς και 57 % πούλπα. Τα φρέσκα στέμφυλα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε κάλιο (K), άζωτο (N) και ασβέστιο (Ca), ενώ το pH είναι χαμηλό και κυμαίνεται μεταξύ 3.2-3.8 (Dillon, 2011). Η σύνθεσή τους εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, μεταξύ των οποίων η γεωγραφική περιοχή παραγωγής, το κλίμα και η διαδικασία της οινοποίησης.

Ωστόσο, είναι ένα ινώδες στερεό απόβλητο πλούσιο σε λιγνίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και πηκτίνη, λόγω της μείζονος παρουσίας της φλούδας του καρπού, που συνήθως χαρακτηρίζεται από ένα ποσοστό ολικών στερεών της τάξεως του 40 %. Μολονότι τα στέμφυλα δεν είναι πλούσια σε σάκχαρα, περιέχουν υψηλή ποσότητα σε ταννίνες και πολυφαινόλες, οι οποίες είναι ενώσεις υψηλής προστιθέμενης αξίας και είναι γνωστές για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες (Rebecchi et al., 2013). Τα στέμφυλα μπορούν να ανακυκλωθούν για την ανάκτηση των τρυγικών οξέων και των πολυφαινόλων προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία παραγωγής οίνου. Στην Ιταλία, τα στέμφυλα αποστέλλονται σε αποστακτήρια, όπου μεταποιούνται για την παραγωγή αποσταγμάτων. Εναλλακτικά, η πούλπα που περιέχεται στα στέμφυλα μπορεί να κομποστοποιηθεί, ύστερα από ανάμειξη με άλλα ανόργανα συστατικά και να χρησιμοποιηθεί σαν λίπασμα ή σαν αναβαθμισμένη ζωοτροφή, κάτι που εφαρμόζεται στη Γαλλία. Επίσης, τα υδατικά εκχυλίσματα των στέμφυλων οινοποιίας μπορούν να ζυμωθούν με ειδικές καλλιέργειες και να παραχθούν ουσίες υψηλής προστιθέμενης αξίας και καθαρότητας όπως ο πολυσακχαρίτης Pullulan (Israilides et al., 1999), ενώ τέλος, μέσω της εκμετάλλευσης των χημικών



χαρακτηριστικών τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα για την παραγωγή μεθανίου με τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης (Rebecchi et al., 2013).

Σήμερα στην Ελλάδα κάθε χρόνο από την οινοποίηση περίπου 665.000 τόνων σταφυλιών παράγονται συνολικά 30.000 τόνοι οινολάσπης (5 % κ.β.) και περίπου 85.000 τόνοι στέμφυλων (12,6 % κ.β.). Το μεγαλύτερο μέρος της ποσότητας αυτής (περίπου 80 %) προέρχεται από τα μεγάλα οργανωμένα συνεταιριστικά και ιδιωτικά οινοποιεία. Το υπόλοιπο 20 % προέρχεται από τη χωρική οινοποίηση των αμπελουργών. Από τα υποπροϊόντα αυτά στην πράξη αξιοποιούνται μόνο οι οινολάσπες (από δύο οινοπνευματοποιία Β' κατηγορίας που εδρεύουν στην Πελοπόννησο) καθώς και τα στέμφυλα που προέρχονται από τη χωρική οινοποίηση για την παραγωγή δευτερευόντων προϊόντων. Αντίθετα, ο κύριος όγκος των στέμφυλων, που προέρχεται από τα μεγάλα οινοποιεία, συνήθως αποσύρεται από την αγορά και διατίθεται ως ζωοτροφή όσο τα στέμφυλα παραμένουν φρέσκα ή ως βελτιωτικό εδάφους αργότερα αφού έχει γίνει η χώνευση (Τιτάκης, 2007).

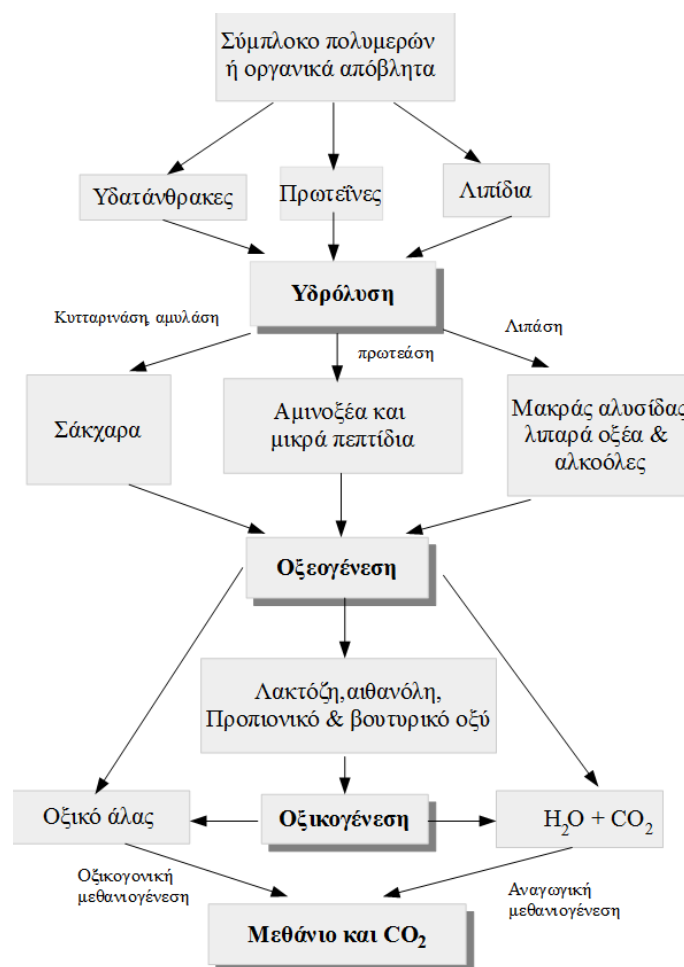
## Κεφάλαιο 2 : Αναερόβια Χώνευση

### 2.1 Μηχανισμός αναερόβιας χώνευσης

Με τον όρο αναερόβια χώνευση νοείται η ελεγχόμενη βιολογική αποδόμηση του οργανικού κλάσματος των αποβλήτων υπό την καταλυτική δράση ενός ευρέως φάσματος μικροοργανισμών σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου (αναερόβιες συνθήκες) , κατά την οποία παράγεται ένα μίγμα αέριων προϊόντων που ονομάζεται βιοαέριο αλλά και ένα υδαρές υπόλειμμα (χωνεμένη ιλύς). Τα κύρια συστατικά του βιοαερίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο, αλλά παράγονται και μικρές ποσότητες αζώτου, υδρογόνου, αμμωνίας και υδρόθειου (συνήθως λιγότερο από το 1 % του συνολικού όγκου αερίου) (Angelidaki, 2003). Το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για την συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, ενώ η χωνεμένη ιλύς, μπορεί να διατεθεί απευθείας στο έδαφος ή να υποστεί περαιτέρω αερόβια επεξεργασία για τη σταθεροποίησή της και να μετατραπεί σε κομπόστ.

Η αναερόβια χώνευση έχει χρησιμοποιηθεί παγκοσμίως για αρκετές δεκαετίες για την επεξεργασία της βιολογικής ιλύος από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων ή ρευστών αγροτικών αποβλήτων, αλλά μόνο σχετικά πρόσφατα εφαρμόζεται ως μέθοδος βιοεπεξεργασίας του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων, συχνά σε συνδυασμό με ιλύ βιολογικών καθαρισμών και/ ή κτηνοτροφικών αποβλήτων (Γιδαράκος, 2008).

Η αποσύνθεση του οργανικού υποστρώματος από οργανικές ενώσεις μακράς αλυσίδας (πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και λιπίδια) στα τελικά προϊόντα απαιτεί τη συνδυασμένη δράση πολλών μικροβιακών πληθυσμών και περιλαμβάνει βιολογικές διεργασίες που μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις διακριτές φάσεις:



Σχήμα 2.1 - Παραγωγή μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα από πολύπλοκα πολυμερή και οργανικές ενώσεις (Poornam and Ashok, 2009).

## Υδρόλυση

Κατά το στάδιο της υδρόλυσης το σύνθετο οργανικό υλικό μεταβολίζεται σε μικρότερα μόρια από τα περιβαλλοντικά ένζυμα των μικροοργανισμών (τα οποία είναι κυρίως η κυτταρινάση, η αμυλάση και η προμύση) σε αμινοξέα, σάκχαρα, πεπτίδια, αμμωνία και διοξείδιο του άνθρακα. Οι πολυσακχαρίτες μεταβολίζονται σε μόρια γλυκόζης. Η κυτταρίνη διασπάται σε μόρια γλυκόζης από την κυτταρινάση. Η ημικυτταρίνη μεταβολίζεται κυρίως σε γλυκόζη, γαλακτόζη και ξυλόζη. Τα λιπίδια μεταβολίζονται από τη λιπάση και τη φωτολιπάση σε λιπαρά οξέα μακράς και βραχείας αλυσίδας και γλυκερόλη (Parawira, 2004).

## Οξεογένεση

Κατά την οξεογένεση τα σάκχαρα, τα μακράς αλυσίδας λιπαρά οξέα και τα αμινοξέα που παρήχθησαν κατά το στάδιο της υδρόλυσης χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα για τους ξυμωτικούς οργανισμούς, οι οποίοι παράγουν άλλα οργανικά οξέα όπως το οξικό, το προπιονικό και το n-βουτυρικό οξύ, καθώς και αλκοόλες, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα (Kalyuzhnyi et al., 2000).

Κατά την αναερόβια χώνευση και το μεταβολισμό της γλυκόζης λαμβάνει χώρα η παραγωγή πυροσταφυλικού οξέος, το οποίο στη συνέχεια μεταβολίζεται σε λιπαρά οξέα C1-C4, καθώς και αλκοόλες, κετόνες και αλδεΐδες (Demirel and Yenugun, 2002).

Η οξεογένεση αποτελεί την ταχύτερη αντίδραση κατά την αναερόβια χώνευση υγρής φάσης και έχει ως τελικά προϊόντα οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, τα οποία μπορούν άμεσα να χρησιμοποιηθούν από τους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς (Schink, 1997). Οι συγκεντρώσεις των λιπαρών οξέων εντός του χωνευτή είναι πολύ σημαντική παράμετρος για την ορθή λειτουργία του συστήματος καθώς, οι μεγάλες συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων μπορούν να προκαλέσουν αναστολή των βιολογικών διεργασιών, αφού σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι τοξικά προς τους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς.

### Οξικογένεση

Κατά την οξικογένεση οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί αποδομούν περαιτέρω το προπιονικό, n-βουτυρικό και βαλερικό οξύ σε οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί είναι αρκετά ευαίσθητοι στα υψηλά οργανικά φορτία και σε μεταβολές στις περιβαλλοντικές παραμέτρους, λόγω της αργής ανάπτυξής τους και συνήθως απαιτείται αρκετός χρόνος παραμονής, όταν μεταβάλλεται το είδος του υποστρώματος, είτε κάποια άλλη περιβαλλοντική παράμετρος λειτουργίας του συστήματος.

Οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί σχηματίζουν συντροφικές σχέσεις με τους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς. Οι τελευταίοι καταναλώνουν υδρογόνο απομακρύνοντάς το από το σύστημα, επιτρέποντας έτσι στους οξικογόνους μικροοργανισμούς να λειτουργήσουν (Parawira, 2004).

Υλικό	Αντίδραση	Ενέργεια (kJ/αντίδραση)
H <sub>2</sub> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> → CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	-130,4
Προπιονικό οξύ	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH + 2H <sub>2</sub> O → CH <sub>3</sub> COOH + 3H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	+76,1
Βουτυρικό οξύ	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH + 2H <sub>2</sub> O → 2CH <sub>3</sub> COOH + 2H <sub>2</sub>	+48,1
Παλμιτικό οξύ	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 7H <sub>2</sub> O → 3CH <sub>3</sub> COOH + 3H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	+53

Πίνακας 2.1 - Χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά το στάδιο παραγωγής οξικού οξέος (Angelidaki and Schmidt, 2003).

### Μεθανιογένεση

Οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί ανήκουν στην οικογένεια των αρχαιοβακτηρίων. Αν και παρουσιάζουν παρόμοια κυτταρική δομή με τους προκαρυωτικούς οργανισμούς, εντούτοις φέρουν κοινά χαρακτηριστικά και με τους ευκαρυωτικούς μικροοργανισμούς, έχοντας κυρίως παρόμοιο rDNA και tRNA και παρόμοιο μεταβολισμό.

Οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί είναι αποκλειστικά αναερόβιοι και πολύ ευαίσθητοι στην παρουσία οξυγόνου, καθώς και στις μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών και διαχωρίζονται βάσει των διατροφικών τους συνθηκών σε: (1) αυτούς που μετατρέπουν το οξικό οξύ σε μεθάνιο (acetotrophic methanogens), (2) αυτούς που μετατρέπουν το υδρογόνο μαζί με διοξείδιο του άνθρακα σε μεθάνιο (hydrogenotrophic methanogens), (3) και αυτούς που καταναλώνουν ενώσεις, όπως η μεθανόλη και οι μεθυλαμίνες προς μεθάνιο (methylotrophs). Λόγω του ότι οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί που καταναλώνουν το οξικό οξύ για την παραγωγή βιοαερίου είναι οι πιο ευαίσθητοι στις περιβαλλοντικές συνθήκες, αποτελούν και το ρυθμιστικό παράγοντα της ταχύτητας της αναερόβιας χώνευσης στην περίπτωση υδρολυόμενων αποβλήτων (Parawira, 2004).

Χημική αντίδραση	$\Delta G^\circ$ (kJ/moleCH <sub>4</sub> )
$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-130,4
$4\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-119,5
$4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$	-185,5
$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-103
$4\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{NH}_4^+$	-74
$2(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+$	-74
$4(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 4\text{NH}_4^+$	-74
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-32,5

Πίνακας 2.2 - Χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά το στάδιο παραγωγής μεθανίου (Angelidaki and Schmidt, 2003).

Η βιολογική μάζα αποτελεί τη βάση πάνω στην οποία αναπτύσσονται οι μικροοργανισμοί και αποτελείται κυρίως από αδιάλυτα πολυμερή, τα οποία είναι απαραίτητο να μεταβολισθούν προς τα συνθετικά τους υλικά μέσω βιοχημικών διεργασιών. Στη συνέχεια τα πολυμερή αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τους μικροοργανισμούς. Τα κυριότερα και συνηθέστερα πολυμερή είναι: η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη, το άμυλο, οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια.

Όπως είναι κατανοητό καθεμία από τις παραπάνω φάσεις λαμβάνει χώρα με τη βοήθεια συγκεκριμένων ομάδων βακτηρίων, τα οποία ταξινομούνται με βάση τις τροφικές τους απαιτήσεις. Ταυτόχρονα, λαμβάνουν χώρα πολλές άλλες αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν και ομάδες βακτηρίων, ανταγωνιστικές με τα μεθανιογενή. Η όλη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης εξαρτάται από την καλή ισορροπία και συνύπαρξη των παραπάνω ομάδων μικροοργανισμών, καθώς καμία από τις ομάδες δεν μπορεί να λειτουργήσει από μόνη της (Γιδαράκος, 2008).

Σε ένα ισορροπημένο σύστημα αναερόβιας χώνευσης όλα τα προϊόντα του προηγούμενου σταδίου καταναλώνονται στο επόμενο στάδιο έως την τελική παραγωγή βιοαερίου κατά τη μεθανιογένεση χωρίς την εμφάνιση συσσώρευσης ενδιάμεσων προϊόντων. Στην περίπτωση αστοχίας κάποιου από τα ενδιάμεσα στάδια παρουσιάζονται αρχικά φαινόμενα αστάθειας, όπως στην περίπτωση αύξησης των συγκεντρώσεων των λιπαρών οξέων και υδρογόνου, κάτι το οποίο επιφέρει μείωση του pH εντός του συστήματος και αναστέλλει τη λειτουργία των μεθανιογόνων μικροοργανισμών οι οποίοι είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στη μεταβολή του. Στην περίπτωση υπερφόρτωσης του συστήματος με οργανικό υλικό πλούσιο σε πρωτεΐνες, η παραγόμενη κατά την υδρόλυση αμμωνία επιφέρει ανάλογα την αναστολή της λειτουργίας των μεθανιογόνων μικροοργανισμών με ταυτόχρονη αύξηση των συγκεντρώσεων των ενδιάμεσων προϊόντων. Για τους παραπάνω λόγους είναι πολύ σημαντική η κατανόηση της αναερόβιας χώνευσης ως ένα ενιαίο σύστημα, όπου η αποσταθεροποίηση και η αστοχία ενός σταδίου θα έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη αστοχία του συστήματος, η οποία ανάλογα με το μέγεθος και το είδος της μπορεί εύκολα ή δύσκολα να αντιστραφεί (Ζαρκάδας, 2012).

## 2.2 Κινητική της αναερόβιας χώνευσης

Η κινητική της ανάπτυξης των μικροβιακών κυττάρων και της παραγωγής προϊόντων του κυτταρικού μεταβολισμού είναι σε γενικές γραμμές ένα πολύπλοκο και δύσκολο αντικείμενο. Όλα τα κύτταρα που αναπτύσσονται σε κάποιο θρεπτικό μέσο ανταλλάσσουν μάζα και ενέργεια με το περιβάλλον τους, δηλαδή προσλαμβάνουν επιλεκτικά ορισμένα θρεπτικά συστατικά, που είναι απαραίτητα για το μεταβολισμό τους και εκβάλλουν τα μεταβολικά προϊόντα που δεν τους χρειάζονται. Επιπλέον, όταν τα κύτταρα αναπτύσσονται παράγουν θερμότητα, την οποία απελευθερώνουν, καθώς και μηχανικό έργο λόγω της αύξησης του μεγέθους και της κίνησής τους. Η αναερόβια χώνευση αποτελείται από ένα πλήθος πολύπλοκων κινητικών αντιδράσεων, στο οποίο συμμετέχει μία ποικιλία μικροοργανισμών.

Γενικά, η κινητική βιολογικής ανάπτυξης βασίζεται σε δύο θεμελιώδεις σχέσεις: τον ρυθμό ανάπτυξης βιομάζας  $r_x = \frac{dx}{dt}$  και τον ρυθμό κατανάλωσης του περιοριστικού υποστρώματος  $r_s = \frac{ds}{dt}$  (Κάλφας, 2007).

Η πιο απλή μορφή ανάπτυξης της βιομάζας διατυπώθηκε πρώτα από τον Malthus, ο οποίος υποστήριξε ότι ο ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας είναι συνάρτηση μόνο της συγκέντρωσης της (x) [=μάζα μήκος<sup>-3</sup>] (Λυμπεράτος, 1998) :

$$r_x = \frac{dx}{dt} = \mu \cdot x \quad (2-1)$$

Όπου  $\mu$  ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης και είναι σταθερός [= χρόνος<sup>-1</sup>]. Επειδή ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του περιοριστικού θρεπτικού συστατικού (S), υπάρχει μία σειρά από μαθηματικές εκφράσεις του τύπου (Λυμπεράτος, 1998):

$$r_x = \frac{dx}{dt} = \mu(S, x) \cdot x \quad (2-2)$$

Το περιοριστικό θρεπτικό συστατικό ή υπόστρωμα είναι το συστατικό που θα εκλείψει πρώτα σε περίπτωση που η ανάπτυξη της βιομάζας προχωρήσει μέχρι τέλους. Ο Monod πρότεινε την ακόλουθη έκφραση για τον ειδικό ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών (Monod, 1949):

$$\mu = \mu_{\max} \cdot S/(K_s + S) \quad (2-3)$$

Όπου  $\mu_{\max}$  [= χρόνος<sup>-1</sup>] είναι ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης και  $K_s$  [= μάζα μήκος<sup>-3</sup>] είναι η σταθερά κορεσμού. Συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω εξισώσεις προκύπτει η έκφραση Monod για τον ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών:

$$r_x = \frac{dx}{dt} = [\mu_{\max} \cdot S/(K_s + S)] \cdot x \quad (2-4)$$

Κάθε ομάδα μικροοργανισμών κάτω από τις ίδιες συνθήκες ανάπτυξης και για το ίδιο υπόστρωμα χαρακτηρίζεται από δύο σταθερούς συντελεστές (Y), τον συντελεστή απόδοσης βιομάζας ( $Y_{X/S}$ ) και τον συντελεστή απόδοσης προϊόντος  $P(Y_{P/S})$  οι οποίοι ορίζονται ως εξής (Λυμπεράτος, 1998):

$$Y_{X/S} = \Delta x / \Delta S \quad (2-5-1)$$

$$Y_{P/S} = \Delta P / \Delta S \quad (2-5-2)$$

Οι παραπάνω συντελεστές μπορούν να υπολογιστούν είτε πειραματικά είτε θεωρητικά από τη στοιχειομετρία των βιοχημικών αντιδράσεων. Με βάση αυτούς τους συντελεστές υπολογίζεται ο ρυθμός κατανάλωσης του υποστρώματος από την παρακάτω εξίσωση:

$$r_s = \frac{ds}{dt} = - \left( \frac{1}{Y_{X/S}} \right) \cdot \left[ \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \right] \cdot x \quad (2-6)$$

Ο θάνατος των βακτηρίων και η λύση των κυττάρων τους είναι διεργασία που μειώνει τη συγκέντρωσή τους και που δεν προβλέπεται από το μοντέλο του Monod. Έτσι ο McCarty ανέπτυξε ένα τροποποιημένο μοντέλο του Monod που λαμβάνει υπόψη του τον θάνατο των μικροοργανισμών:

$$r_x = \frac{dx}{dt} = [\mu_{\max} \cdot S/(K_s + S)] \cdot x - b \cdot x \quad (2-7)$$

όπου  $b$  είναι ο ειδικός ρυθμός θανάτου [= χρόνος<sup>-1</sup>]. Γενικά, ο ειδικός ρυθμός θανάτου κυμαίνεται γύρω στο 5% του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης, αλλά τα μεθανοβακτήρια έχουν χαμηλό ειδικό ρυθμό θανάτου που κυμαίνεται στο 1% του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης και μπορεί να αγνοηθεί κατά τη διαδικασία προσομοίωσης αναερόβιων χωνευτήρων, που δέχονται υψηλή οργανική φόρτιση.

Συχνά ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών παρεμποδίζεται ή ακόμη και αναστέλλεται, από διάφορες τοξικές ουσίες. Εκτός από την παρουσία τοξικών ενώσεων, παρεμποδίζεται και από ενδιάμεσα μεταβολικά προϊόντα, όπως είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα (οξικό, προπιονικό, βουτυρικό) που παράγονται κυρίως στο στάδιο της οξεογένεσης. Συνεπώς η συνήθης εξίσωση Monod τροποποιήθηκε κατάλληλα, προκειμένου να περιγραφεί η επίδραση των παρεμποδιστικών παραγόντων στη μικροβιακή ανάπτυξη. Συνηθέστεροι τύποι παρεμπόδισης, οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην αναερόβια χώνευση, είναι η **παρεμπόδιση τύπου Andrews** (παρεμπόδιση υποστρώματος) και η **μη ανταγωνιστική παρεμπόδιση**.

Ο Andrews (1969) πρότεινε την τροποποιημένη έκφραση Monod, η οποία περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\mu = \{\mu_{\max} \cdot S/(K_s + S)\} \cdot \{I/[I + (\frac{S}{K_I})]\} \quad (2-8)$$

Όπου  $I$  είναι η συγκέντρωση του παρεμποδιστή [= μάζα μήκος<sup>-3</sup>] και  $K_I$  είναι η σταθερά παρεμπόδισης [= μάζα μήκος<sup>-3</sup>]. Αυτή η εξίσωση παρεμπόδισης έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή της παρεμπόδισης είτε από αδιάστατα πτητικά λιπαρά οξέα (βουτυρικό, πτητικό, οξικό) είτε από τη συνολική συγκέντρωση πτητικών οξέων.

Άλλοι ερευνητές (Dinopoulou et al., 1998; Angelidaki et al., 1993) έχουν χρησιμοποιήσει την έκφραση μη ανταγωνιστικής παρεμπόδισης για την περιγραφή της παρεμπόδισης που προκαλείται από λιπαρά οξέα, είτε από άλλες τοξικές ενώσεις, όπως για παράδειγμα η αμμωνία. Σύμφωνα με τον Ierusalimsky (1967):

$$\mu = \left\{ \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \right\} \cdot \{K_I/(I + K_I)\} \quad (2-9)$$

Όπου  $I$  είναι η συγκέντρωση του παρεμποδιστή [= μάζα μήκος<sup>-3</sup>] και  $K_I$  είναι η σταθερά παρεμπόδισης [= μάζα μήκος<sup>-3</sup>].

Εκτός από τις παραπάνω εξισώσεις έχουν αναπτυχθεί και άλλες εξισώσεις από διάφορους ερευνητές παγκοσμίως προκειμένου να περιγράψουν την κινητική παρεμπόδισης της αναερόβιας χώνευσης από διάφορες ουσίες. Τα μοντέλα παρεμπόδισης που χρησιμοποιούνται στα αναερόβια συστήματα μπορούν να διαχωριστούν γενικά σε τρεις κατηγορίες: (α) εμπειρικά, (β) τα τύπου Monod με ρυθμισμένες κινητικές σταθερές και (γ) μοντέλα συντελεστών παρεμπόδισης (Κάλφας, 2007).

## 2.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

### 2.3.1 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι μία από τις κυριότερες παραμέτρους στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, καθώς επηρεάζει τη μικροβιακή δραστηριότητα, την απόδοση σε μεθάνιο, καθώς και την ποιότητα της εκροής (Zhang et al., 2014) ενώ αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο κόστος συντήρησης και χρήσης ενός συστήματος χώνευσης.



Η αναερόβια χώνευση μπορεί να λειτουργήσει σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, ωστόσο διακρίνονται τρεις θερμοκρασιακές περιοχές για τη βέλτιστη ανάπτυξη των μικροοργανισμών (Connaughton et al., 2006) :

(α) η ψυχρόφιλη όπου  $T < 20^{\circ}\text{C}$

(β) η μεσόφιλη με εύρος από  $20^{\circ}\text{C}$  έως  $45^{\circ}\text{C}$  με βέλτιστη θερμοκρασία τους  $35^{\circ}\text{C}$ , και

(γ) η θερμόφιλη περιοχή με εύρος από  $45^{\circ}\text{C}$  έως  $65^{\circ}\text{C}$  και βέλτιστη θερμοκρασία τους  $55^{\circ}\text{C}$ .

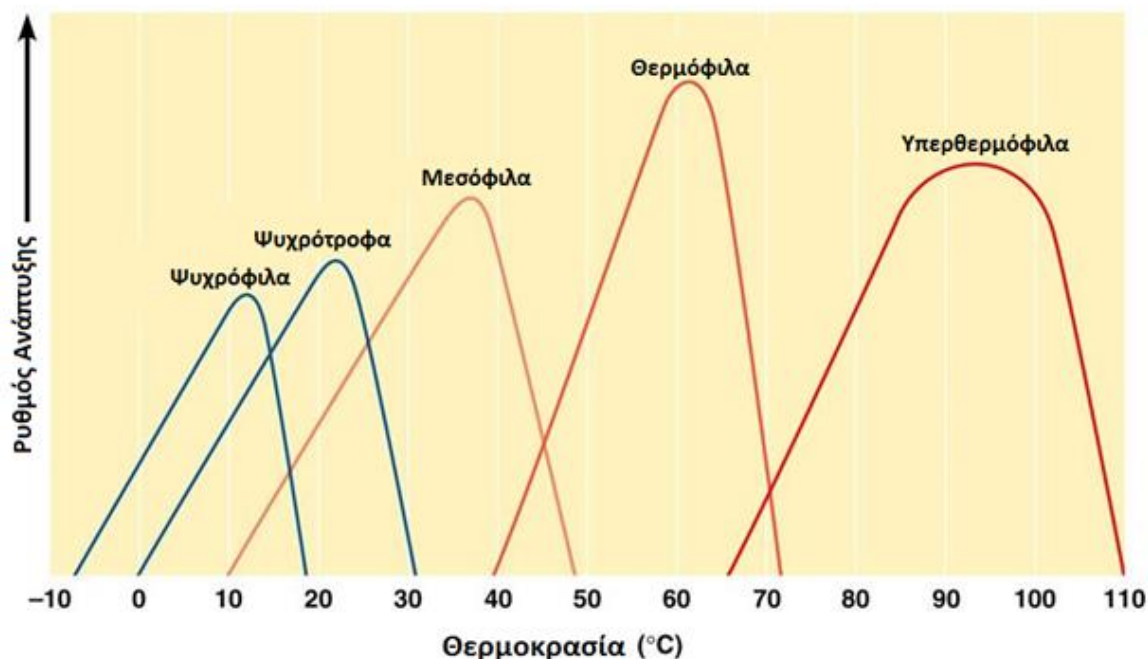
Έτσι τα βακτήρια μπορούν να χαρακτηρισθούν ως ψυχρόφιλα, μεσόφιλα ή θερμόφιλα ανάλογα με την θερμοκρασιακή περιοχή, όπου παρατηρείται η βέλτιστη ανάπτυξή τους (Sahm, 1984). Αν και στις τρεις θερμοκρασιακές περιοχές είναι δυνατή η επεξεργασία διαφορετικών αποβλήτων συνήθως επιλέγεται η μεσόφιλη ή η θερμόφιλη περιοχή για τη συντήρηση βιομηχανικών συστημάτων χώνευσης, επειδή στο παρελθόν έχουν παρατηρηθεί προβλήματα που συνδέονται με τις χαμηλές θερμοκρασίες της ψυχρόφιλης περιοχής, που οφείλονται στη μειωμένη ύπαρξη εξειδικευμένων μικροοργανισμών, στη χαμηλή ικανότητα απορρόπησης και στη μικρή παραγωγή αερίου.

Γενικά, η απόδοση των βιολογικών αντιδράσεων, από την άποψη του ρυθμού αντίδρασης, είναι υψηλότερη σε θερμά περιβάλλοντα με αποτέλεσμα να διαλυτοποιείται μεγαλύτερο ποσοστό των οργανικών στερεών όπως φαίνεται από την εξίσωση του Arrhenius (Yang et al., 2009):

$$V_T = V_0 \cdot e^{\varphi(T-T_0)} \quad (2-10)$$

όπου  $V_T$  [ $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ] είναι ο ρυθμός αντίδρασης σε θερμοκρασία  $T$  [ $^{\circ}\text{C}$ ],  $V_0$  [ $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ] είναι ο ρυθμός αντίδρασης στη θερμοκρασία αναφοράς  $T_0$  [ $^{\circ}\text{C}$ ], και  $\varphi$  είναι ένας πειραματικός συντελεστής ο οποίος σύμφωνα με τις θερμοκρασίες λειτουργίας της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να θεωρηθεί σταθερός.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Yang et al., (2009), εντός του εύρους της βέλτιστης θερμοκρασίας, ο ρυθμός αντίδρασης βελτιώνεται από 1 έως 2 φορές κάθε φορά που η θερμοκρασία αυξάνεται κατά  $10^{\circ}\text{C}$ . Η αύξηση της θερμοκρασίας δημιουργεί επίσης ευνοϊκές συνθήκες για την ταχύτερη ανάπτυξη των μικροοργανισμών καθώς ενισχύεται η δράση των ενζύμων που καταλύουν τις βιοχημικές αντιδράσεις του βακτηριακού πληθυσμού (Chae et al., 2008). Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ βακτηριακής ανάπτυξης και θερμοκρασίας. Ταυτόχρονα, παρατηρείται αύξηση του ρυθμού καταστροφής των παθογόνων μικροοργανισμών (Watanabe et al., 1997) και αυξημένη παραγωγή μεθανίου. Ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας έχει γίνει αντικείμενο μελέτης για πολλούς ερευνητές στο παρελθόν, οι οποίοι συμφωνούν ότι αυτός αυξάνει σημαντικά όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, η παραγωγή μεθανίου στους  $25^{\circ}\text{C}$  είναι κατά 25% μικρότερη από αυτή που επιτυγχάνεται στους  $60^{\circ}\text{C}$  (Maly and Fadrus, 1971).



Σχήμα 2.2 – Ρυθμός βακτηριακής ανάπτυξης συναρτήσει θερμοκρασίας (Cummings, 2007)

Συνολικά η θερμοφιλή αναερόβια χώνευση φαίνεται να αποδίδει καλύτερα έναντι της μεσόφιλης, ωστόσο οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, σε συνδυασμό με τη μεγαλύτερη ευαισθησία σε τοξικές ενώσεις, καθώς και τη μειωμένη ευστάθεια των συστημάτων αυτών σε περιβαλλοντικές αλλαγές καθιστούν συνήθως την θερμοφιλή αναερόβια χώνευση οικονομικά ασύμφορη και δύσκολα εφαρμόσιμη (Buhr and Andrews, 1977). Επιπλέον, σε μελέτες των Fang και Chung (1999), παρατηρήθηκε αυξημένη ικανότητα απομάκρυνσης του COD κάτω από μεσόφιλες συνθήκες σε σύγκριση με τις θερμοφίλες, γεγονός που αποτελεί δείκτη υψηλότερου βαθμού πληρότητας στη διαδικασία της αποδόμησης (Ward et al., 2008).

Γενικά, αξίζει να σημειωθεί, ότι ενώ οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί είναι ανθεκτικοί σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας μπορούν να έχουν μοιραίες επιπτώσεις στην διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Για παράδειγμα, η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας ενός χωνευτήρα από τους 32 στους 40 °C μπορεί να προκαλέσει σοβαρή διαταραχή με κυριότερη συνέπεια τη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων (Brown and Kinchusky, 1965). Συνεπώς, είναι απαραίτητη η επιλογή μιας συνεχούς θερμοκρασίας για την ομαλή λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης.

### 2.3.2 pH

Το pH του περιβάλλοντος μέσα στο οποίο λαμβάνει χώρα η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι ένας από τους σπουδαιότερους παράγοντες, ο οποίος καθορίζει κατά πολύ την τελική έκβαση και την επιτυχή διαχείριση των αποβλήτων, κυρίως λόγω της ανικανότητας και ευαισθησίας των μεθανιογόνων βακτηρίων να αποδέχονται μεγάλες διαφοροποιήσεις στο pH του περιβάλλοντός τους και στην προτίμηση που δείχνουν στο

ουδέτερο έως και ελαφρώς αλκαλικό περιβάλλον (Mu et al., 2006). Έτσι, ένα περιβάλλον με pH 8.5 θεωρείται δυσμενές για τα μεθανιογόνα μικρόβια, και τιμές pH χαμηλότερες από 5 θεωρούνται ανασταλτικές για την επιβίωσή τους (Lymberatos et al., 2003; Princic et al. 1998).

Το pH έχει άμεση σχέση με το είδος των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται, τη συγκέντρωσή τους, τη δομή της κοινωνίας διαφορετικών μικροοργανισμών που δρουν συμβιωτικά (Mu et al., 2006) και την ικανότητά τους να αποδομούν συγκεκριμένες ενώσεις από το μίγμα των εισαγομένων αποβλήτων (Hori et al., 2006). Η βέλτιστη τιμή pH για τους περισσότερες αναερόβιους μικροοργανισμούς είναι 7-7.5, με εξαίρεση τα υδρολυτικά βακτήρια των οποίων η βέλτιστη τιμή του pH είναι 5-7 (Lymberatos et al., 2003; Princic et al. 1998).

Οι διαφορετικές μικροβιακές ομάδες που εμπλέκονται στη διαδικασία της χώνευσης έχουν διαφορετικές ευαισθησίες στις περιβαλλοντικές αλλαγές. Τα οξικογόνα βακτήρια και τα μεθανιογόνα *Archaea* έχουν πιο αυστηρές απαιτήσεις (στη θερμοφιλή περιοχή με εύρος pH από 7.5 έως 8.5) και μεγαλύτερη δυσκολία να προσαρμοστούν όταν λαμβάνει χώρα μια μεταβολή στις περιβαλλοντικές συνθήκες και, ως εκ τούτου, έχουν χαμηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης από τα οξεογόνα. Ως αποτέλεσμα των μεταβολών στις περιβαλλοντικές συνθήκες του μέσου, τα οξικογενή βακτήρια αναστέλλονται προσωρινά. Εντούτοις, εξακολουθούν να παράγουν πτητικά οργανικά οξέα, τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο  $H_2$  και διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό προκαλεί μια σημαντική μείωση στο pH του μέσου (Tyagi, 1990; Soto et al., 1993). Το χαμηλό pH ως αποτέλεσμα της μεγάλης παραγωγής και συσσώρευσης λιπαρών οξέων, σε ομαλές συνθήκες, όταν δηλαδή το σύστημα διαθέτει υψηλή αλκαλικότητα, αυτορυθμίζεται: (α) από τα όξινα ανθρακικά ανιόντα ( $HCO_3^-$ ), που παράγονται κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης και (β) από την κατανάλωση των παραγόμενων οξέων, από τα οξικογόνα και μεθανιογόνα βακτήρια. Σε περίπτωση όμως που η αλκαλικότητα βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα, το σύστημα χάνει την αυτορυθμιστική του ικανότητα και κατά συνέπεια η παραγωγή μεθανίου παρεμποδίζεται ή μπορεί ακόμη και να διακοπεί (Rittmann and McCarty, 2001).

### 2.3.3 Λόγος C/N

Ο λόγος άνθρακα προς άζωτο εκφράζει τις σχετικές ποσότητες του οργανικού άνθρακα και του αζώτου που υπάρχουν στην σύνθεση των αποβλήτων και χρησιμοποιείται για να εκτιμηθεί αν ένα είδος απορρίμματος είναι κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Οι ερευνητές Kayhanian και Hardy (1995) βρήκαν ότι μία τιμή του λόγου C/N (βάσει βιοαποδομήσιμου οργανικού άνθρακα και αζώτου) μεταξύ 25-30 θεωρείται ότι είναι η βέλτιστη για έναν αναερόβιο χωνευτήρα. Εάν ο λόγος διαφοροποιηθεί από αυτές τις τιμές το σύστημα θα χάσει σε απόδοση. Ένα στερεό υπόστρωμα με υψηλή τιμή λόγου C/N δεν είναι κατάλληλο για την ανάπτυξη των βακτηρίων γεγονός που οφείλεται στην ανεπάρκεια του αζώτου. Ως αποτέλεσμα, ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου και η διαδικασία αποδόμησης των στερεών μειώνονται. Εάν η τιμή του λόγου C/N είναι χαμηλή, ενδέχεται να απελευθερωθεί το άζωτο και να συσσωρευθεί αμμωνία, η οποία είναι τοξική για τα μεθανιογόνα βακτήρια (Wu-Haan, 2008). Για να διατηρηθεί ο λόγος C/N των υλικών του χωνευτή στα βέλτιστα επίπεδα, τα υποστρώματα με υψηλή τιμή λόγου C/N

μπορούν να συν-χωνευτούν με οργανικά απόβλητα πλούσια σε θρεπτικά συστατικά (χαμηλή τιμή λόγου C/N), όπως κοπριά ζώων ή τροφικά υπολείμματα (Nayono, 2010).

#### 2.3.4 Πιθανή παρουσία τοξικών ουσιών στο υπόστρωμα

Η παρουσία τοξικών ουσιών μπορεί να προκαλέσει διαδοχικά αναστολή στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, επηρεάζοντας αρνητικά την παραγωγή βιοαερίου και την αποδόμηση του οργανικού υλικού. Αυτά τα είδη των ουσιών μπορούν να βρεθούν ως συστατικά του υποστρώματος της τροφοδοσίας (οργανικά στερεά απόβλητα) ή ως παραπροϊόντα των μεταβολικών δραστηριοτήτων των συμβιωτικών βακτηρίων στο χωνευτήρα. Προηγούμενες δημοσιεύσεις σχετικά με την αναερόβια χώνευση δείχνουν μεγάλες διακυμάνσεις στα επίπεδα αναστολής/τοξικότητας για τις περισσότερες ουσίες. Οι διακυμάνσεις αυτές οφείλονται σε διάφορους μηχανισμούς των μικροοργανισμών όπως είναι ο εγκλιματισμός, ο ανταγωνισμός, και ο συνεργισμός. Ο εγκλιματισμός είναι η ικανότητα του μικροοργανισμού να αναδιατάσσει τους μεταβολικούς του πόρους για να ξεπεράσει τα μεταβολικά εμπόδια που παράγονται από τις ανασταλτικές ή τοξικές ουσίες, όταν οι συγκεντρώσεις αυτών των ουσιών αυξάνονται αργά εντός του περιβάλλοντος. Ο ανταγωνισμός είναι η μείωση της τοξικής επίδρασης μίας ουσίας από την παρουσία μιας άλλης, ενώ ο συνεργισμός είναι μια αύξηση στην τοξική επίδραση μίας ουσίας από την παρουσία άλλης ουσίας. Μερικά από τα προβλήματα που προκαλούνται στην αναερόβια χώνευση από την ανασταλτική επίδραση των τοξικών ουσιών παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω:

**Αμμωνία.** Η αμμωνία είναι ένα προϊόν υδρόλυσης που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης των στερεών αποβλήτων όταν η ύλη που περιέχει άζωτο βιοδιασπάται στην μορφή πρωτεϊνών, φωσφολιπιδίων, αζωτούχων λιπιδίων και νουκλεϊκού οξέος. Οι μηχανισμοί αναστολής της αμμωνίας οφείλονται στην αλλαγή του ενδοκυτταρικού pH, την αύξηση της απαίτησης της ενεργειακής συντήρησης ώστε να ξεπεραστούν οι τοξικές συνθήκες, και την αναστολή συγκεκριμένων ενζυμικών αντιδράσεων. Σε ένα διάλυμα, υπάρχει αμμωνία στη μορφή ιόντος και ελεύθερας αμμωνίας. Η ελεύθερη αμμωνία έχει αναφερθεί ότι έχει πιο έντονη επίδραση αναστολής αφού η μεμβράνη της είναι ελεύθερα διαπερατή και μπορεί να διαχυθεί παθητικά εντός του κυττάρου, προκαλώντας ανισορροπία πρωτονίων ή/και έλλειψη καλίου.

**Σουλφίδια.** Ο σχηματισμός του υδρόθειου στην αναερόβια χώνευση είναι το αποτέλεσμα της μείωσης των οξειδωμένων θειούχων ενώσεων και του καταβολισμού των θειούχων αμινοξέων, όπως είναι η κυστεΐνη. Η αναγωγή πραγματοποιείται από δύο μεγάλες ομάδες θειικών ανασταλτικών βακτηρίων SRB (Sulfate Reducing Bacteria) συμπεριλαμβανομένων των ατελών οξειδωτικών, οι οποίες οξειδώνουν ενώσεις όπως το γαλακτικό σε οξικό αιθυλεστέρα, CO<sub>2</sub> και πλήρη οξειδωτικά (acetoclastic SRB), οι οποίες μετατρέπουν πλήρως τον οξικό αιθυλεστέρα σε CO<sub>2</sub> και HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Και οι δύο ομάδες χρησιμοποιούν υδρογόνο για τη θεική αναγωγή. Η παρεμπόδιση που προκαλείται από τη θεική αναγωγή μπορεί να διακριθεί σε δύο στάδια: (α) την πρωτογενή αναστολή, στην οποία υπάρχει χαμηλότερη παραγωγή μεθανίου λόγω του ανταγωνισμού των SRB με τα μεθανιογόνα βακτήρια να αποκτήσουν κοινά οργανικά και ανόργανα υποστρώματα, και (β) τη δευτερογενή αναστολή, που προκαλείται από την τοξικότητα του σουλφιδίου σε διάφορες αναερόβιες βακτηριακές ομάδες.

**Ελαφρά μεταλλικά ιόντα.** Τα ελαφρά μεταλλικά ιόντα συμπεριλαμβανομένου του νατρίου, του καλίου, του ασβεστίου, και του μαγνησίου είναι συνήθως παρόντα στα υποστρώματα των αναερόβιων αντιδραστήρων. Παράγονται από την αποδόμηση της οργανικής ύλης στο υπόστρωμα τροφοδοσίας ή από χημικές ουσίες που προστίθενται για τη ρύθμιση του pH. Η μέτρια συγκέντρωση αυτών των ιόντων είναι αναγκαία στην ανάπτυξη των μικροβίων, ωστόσο οι υψηλές συγκεντρώσεις επιβραδύνουν την ανάπτυξη.

**Βαρέα μέταλλα.** Παρόμοια με τα ελαφρά μεταλλικά ιόντα, η παρουσία των βαρέων μετάλλων σε κανονικές συγκεντρώσεις τονώνει την ανάπτυξη της χλωρίδας της αναερόβιας χώνευσης. Ωστόσο, σε αντίθεση με άλλες τοξικές ουσίες, τα βαρέα μέταλλα δεν είναι βιοδιασπώμενα και μπορούν να συσσωρευτούν σε δυνητικά τοξικές συγκεντρώσεις. Μια εκτενής μελέτη για την απόδοση των αναερόβιων αντιδραστήρων διαπίστωσε ότι η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων είναι μία από τις κύριες αιτίες αστοχίας της αναερόβιας χώνευσης.

**Οργανικές ουσίες.** Έχει αναφερθεί ότι πολλές οργανικές ενώσεις έχουν ανασταλτική δράση για τις αναερόβιες διεργασίες χώνευσης. Η συγκέντρωση της τοξικότητας των οργανικών ενώσεων ποικίλλει ευρέως και επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους, όπως τη συγκέντρωση της τοξικής ουσίας, τη συγκέντρωση βιομάζας, τον χρόνο έκθεσης, την ηλικία των κυττάρων, το διατροφικό μοτίβο, τον εγκλιματισμό και τη θερμοκρασία. Οι σημαντικότερες οργανικές ουσίες οι οποίες είναι ανασταλτικές για την αναερόβια χώνευση είναι: οι χλωροφαινόλες, οι αλογονωμένες αλειφατικές ενώσεις, οι κετόνες, οι αλδεΐδες, οι λιγνίνες κ.α. (Nayono, 2010).

## 2.4 Προεπεξεργασία για την ενίσχυση της παραγωγής μεθανίου

### 2.4.1 Προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, όπως τα γεωργικά υπολείμματα και οι ενεργειακές καλλιέργειες (π.χ. ελαιοκράμβη, ηλίανθος, μίσχανθος, ζαχαρότευτλα κλπ.), είναι μια άφθονη πηγή οργανικών πόρων. Μεγάλες ποσότητες λιγνοκυτταρινικών υπολειμμάτων συσσωρεύονται από γεωργικές (καλλιέργεια ρυζιού, αραβόσιτου, βάμβακος κλπ.), δασοκομικές (κανσόξυλα, υπολείμματα υλοτομίας κλπ.), δημοτικές (δημοτικά στερεά απόβλητα, λύματα) και βιομηχανικές (εκκοκκιστήρια βάμβακος, οινοποιεία, πυρηνελαιουργεία κλπ.) δραστηριότητες. Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελείται κυρίως από τρεις τύπους πολυμερών: την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη, και τη λιγνίνη. Τα συστατικά που αποτελούνται από υδατάνθρακες (κυτταρίνη και ημικυτταρίνη) είναι ζυμώσιμα μετά την υδρόλυση, πράγμα το οποίο καθιστά τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα μια κατάλληλη πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοενέργειας.

Η κυτταρίνη είναι το κύριο συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων της λιγνοκυτταρίνης. Είναι ένας γραμμικός πολυμερής πολυσακχαρίτης της κελλοβιόζης (δισακχαρίτης γλυκόζης) ισχυρά συνδεδεμένος μέσω β-1,4 γλυκοζιτικών δεσμών. Ένας αριθμός υδροξυλικών ομάδων υπάρχει στις αλυσίδες κυτταρίνης, οδηγώντας στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου στις ίδιες αλυσίδες ή σε γειτονικές αλυσίδες. Οι αλυσίδες κυτταρίνης διασυνδέονται με δεσμούς υδρογόνου και δυνάμεις van der Waals, καταλήγοντας σε μικροϊνίδια με υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό (Apperley et al., 2008). Τα μόρια της κυτταρίνης έχουν διαφορετικούς προσανατολισμούς σε όλη της τη δομή, με αποτέλεσμα να υπάρχουν διαφορετικά επίπεδα κρυσταλλικότητας. Έτσι, η κυτταρίνη αποτελείται από δύο περιοχές: την άμορφη (χαμηλή κρυσταλλικότητα) και την κρυσταλλική (υψηλή κρυσταλλικότητα) περιφέρεια. Η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης χαρακτηρίζεται από το δείκτη κρυσταλλικότητας. Όσο υψηλότερος είναι ο δείκτης κρυσταλλικότητας, τόσο πιο δύσκολη γίνεται η βιοδιάσπαση της κυτταρίνης.

Η λιγνίνη είναι η δεύτερη αφθονότερη οργανική ένωση στη φύση. Είναι ένα σύνθετο αρωματικό και υδρόφοβο άμορφο ετεροπολυμερές, το οποίο συνδέει εγκάρσια την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη προκειμένου να σχηματίσουν μία άκαμπτη τρισδιάστατη δομή στο κυτταρικό τοίχωμα. Αυτή η ιδιότητα της λιγνίνης την καθιστά ένα από τα πιο ανθεκτικά συστατικά του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών, και όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητά τους σε λιγνίνη, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση της βιομάζας στη χημική και βιολογική αποδόμηση. Σε αντίθεση με την κυτταρίνη και τη λιγνίνη, οι ημικυτταρίνες είναι άμορφοι, τυχαίοι και διακλαδισμένοι ετερογενείς πολυσακχαρίτες, οι οποίοι είναι εξαιρετικά ευαίσθητοι στη βιολογική, θερμική και χημική υδρόλυση των μονομερών τους ενώσεων.

Οι παραπάνω ιδιότητες της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας την καθιστούν ανθεκτική στην βιοδιάσπαση από τα ένζυμα και τα μικρόβια. Προκειμένου να αυξηθεί η παραγωγή βιοαερίου είναι απαραίτητη η εφαρμογή μιας μεθόδου προεπεξεργασίας. Ωστόσο, λόγω της πολυπλοκότητας και της μεταβλητότητας των χημικών δομών της βιομάζας, η βέλτιστη μέθοδος και οι συνθήκες προεπεξεργασίας που θα επιλεγθούν, εξαρτώνται από το είδος της λιγνοκυτταρίνης και τις διαδικασίες βιολογικής μετατροπής. Πολλές διαρθρωτικές και συνθετικές ιδιότητες βρέθηκαν να έχουν επιπτώσεις στην βιοδιασπασιμότητα της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται: η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης, η προσιτή επιφάνεια, ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης, η παρουσία

λιγνίνης και ημικυτταρίνης, και ο βαθμός ακετυλίωσης της ημικυτταρίνης. Ο στόχος της προεπεξεργασίας είναι να αλλάξει αυτές τις ιδιότητες για να βελτιώσει την τέρψη της βιομάζας σε ένζυμα και μικρόβια. Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι προεπεξεργασίας είναι οι φυσικές, οι φυσικοχημικές, οι χημικές και οι βιολογικές (Zheng et al., 2014).

#### 2.4.2 Φυσική προεπεξεργασία

Η φυσική προεπεξεργασία μπορεί να αυξήσει την προσιτή επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων, και να μειώσει την κρυσταλλικότητα και τους βαθμούς πολυμερισμού της κυτταρίνης. Διαφορετικοί τύποι φυσικών διεργασιών όπως η άλεση (άλεση με σφυρί, κολλοειδής άλεση) και η ακτινοβολία (π.χ. με ακτίνες γάμμα, δέσμη ηλεκτρονίων ή μικροκύματα) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση της ενζυματικής υδρόλυσης ή της βιοδιασπασιμότητας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών αποβλήτων.

##### 2.4.2.1 Άλεση

Η άλεση και η μείωση του μεγέθους εφαρμόζονται πριν από την ενζυματική υδρόλυση σε αρκετά λιγνοκυτταρινούχα υλικά απόβλητα, σε δημοτικά απόβλητα και στην ενεργή ιλύ. Μεταξύ των διεργασιών άλεσης διακρίνονται ο κολλοειδής μύλος και η χρήση διαλύτη, οι οποίοι είναι κατάλληλοι μόνο για υγρά υλικά, π.χ. βρεγμένο χαρτί από τον εγχώριο διαχωρισμό αποβλήτων, ενώ η χρήση εξωθητή, κυλινδρόμυλου, κρουογονικού μύλου και σφυρόμυλου υιοθετείται συνήθως για ξηρά υλικά. Η άλεση μπορεί να αυξήσει την ευαισθησία της ενζυματικής υδρόλυσης καθώς μειώνει το μέγεθος των υλικών, και μεταβάλλει τον βαθμό κρυσταλλικότητας των λιγνοκυτταρινών, συμβάλλοντας έτσι, στην ταχύτερη ενζυματική αποδόμηση αυτών των υλικών προς σχηματισμό αιθανόλης ή βιοαερίου (Zheng et al., 2014).

##### 2.4.2.2 Ακτινοβολία

Η ακτινοβολία όπως για παράδειγμα οι ακτίνες γάμμα, οι ακτίνες δέσμης ηλεκτρονίων και τα μικροκύματα μπορούν να βελτιώσουν την ενζυματική υδρόλυση των λιγνοκυτταρινών. Ο συνδυασμός της ακτινοβολίας με άλλες μεθόδους, όπως επεξεργασία με οξύ, μπορεί να επιταχύνει περαιτέρω την ενζυματική υδρόλυση. Η ακτινοβόληση αυξάνει την ενζυματική αποδόμηση της κυτταρίνης σε γλυκόζη. Ωστόσο, η προ-ακτινοβόληση είναι αποτελεσματικότερη μέθοδος σε αέριο διάλυμα παρότι σε διάλυμα οξέος. Οι Kaetsu και Kumakura μελέτησαν την επίδραση της ακτινοβολίας για την προεπεξεργασία της βαγάσσης πριν το στάδιο της ενζυματικής υδρόλυσης. Η προεπεξεργασμένη βαγάσση οδήγησε σε διπλή απόδοση της γλυκόζης κατά την υδρόλυση συγκριτικά με τη μη επεξεργασμένη. Το συστατικό της κυτταρίνης των λιγνοκυτταρινούχων υλικών αποδομείται με την εφαρμογή της ακτινοβολίας σε εύθραυστες ίνες και ολιγοσακχαρίτες χαμηλού μοριακού βάρους (Zheng et al., 2014).

### 2.4.3 Φυσικοχημική προεπεξεργασία

Η φυσικοχημική προεπεξεργασία αναφέρεται σε όλες τις μεθόδους προεπεξεργασίας που συνδυάζουν φυσικές και χημικές διεργασίες. Οι σημαντικότερες διεργασίες που εφαρμόζονται σε αυτή την κατηγορία περιγράφονται συνοπτικά παρακάτω.

#### 2.4.3.1 Έκρηξη ατμού (αυτουδρόλυση)

Η προεπεξεργασία αφαιρεί το μεγαλύτερο μέρος της ημικυτταρίνης, βελτιώνοντας έτσι την ενζυμική πέψη. Στην έκρηξη ατμού, η πίεση ελαττώνεται απότομα και υποβάλλει τα υλικά σε μια εκρηκτική αποσυμπίεση. Εφαρμόζεται υψηλή πίεση και υψηλή θερμοκρασία, τυπικά μεταξύ 160°C και 260°C, από λίγα δευτερόλεπτα μέχρι μερικά λεπτά. Είναι σημαντικό να λαμβάνεται ειδική προσοχή στην επιλογή των συνθηκών της έκρηξης ατμού, προκειμένου να αποφευχθεί η υπερβολική αποδόμηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων της κυτταρίνης. Η διεργασία της έκρηξης ατμού είναι καλά τεκμηριωμένη και ελέγχθηκε σε εργαστήρια και πιλοτικές διεργασίες από διάφορες ερευνητικές ομάδες και εταιρείες. Το ενεργειακό της κόστος είναι σχετικά μέτριο, και ικανοποιεί όλες τις απαιτήσεις της διαδικασίας προεπεξεργασίας.

Η έκρηξη ατμού και οι θερμικές προ-επεξεργασίες έχουν διερευνηθεί ευρέως για την βελτίωση της παραγωγής βιοαερίου από διαφορετικά υλικά όπως υπολείμματα δασών, ενεργό ιλύ, κοπριά βοοειδών και δημοτικά στερεά απόβλητα. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετές έρευνες σχετικά με το συνδυασμό της θερμικής προεπεξεργασίας με την προσθήκη βάσεων όπως NaOH, οι οποίες προσφέρουν συνήθως καλύτερα αποτελέσματα από μεμονωμένες θερμικές ή χημικές προεπεξεργασίες (Zheng et al., 2014).

#### 2.4.3.2 Έκρηξη ατμού με προσθήκη SO<sub>2</sub>

Η προεπεξεργασία με ατμό μπορεί να πραγματοποιηθεί με την προσθήκη διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>), ενώ ο στόχος της προσθήκης αυτής της χημικής ουσίας είναι να βελτιώσει την ανάκτηση των κλασμάτων της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης. Η επεξεργασία μπορεί να πραγματοποιείται με περιεχόμενο SO<sub>2</sub> στο υπόστρωμα από 1-4% κ.β σε αυξημένες θερμοκρασίες, π.χ. 160-230 °C, για μια περίοδο 10 λεπτών (Zheng et al., 2014).

#### 2.4.3.3 Έκρηξη ινών αμμωνίας

Η έκρηξη ινών αμμωνίας είναι μία αλκαλική φυσικοχημική διεργασία προεπεξεργασίας. Στη μέθοδο αυτή η βιομάζα εκτίθεται σε υγρή αμμωνία σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία (π.χ. 90-100 °C) για ένα χρονικό διάστημα περίπου 30 λεπτών, ακολουθούμενη με άμεση πτώση της πίεσης. Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία είναι η φόρτιση σε αμμωνία, η θερμοκρασία, το περιεχόμενο σε νερό, η πίεση, ο χρόνος, και ο αριθμός των σταδίων. Ως αποτέλεσμα παράγεται ένα προεπεξεργασμένο στερεό υλικό, ενώ κάποιες άλλες μέθοδοι προ-επεξεργασίας, όπως η έκρηξη με ατμό, παράγουν ένα πολτό που μπορεί να διαχωριστεί σε ένα στερεό και ένα υγρό κλάσμα. Η διαδικασία της έκρηξης ινών αμμωνίας μπορεί είτε να τροποποιήσει είτε να μειώσει αποτελεσματικά το κλάσμα της λιγνίνης των



λιγνοκυτταρινούχων υλικών, ενώ τα κλάσματα της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης μπορούν να παραμείνουν ανέπαφα. Σε βέλτιστες συνθήκες, οι οποίες εξαρτώνται από τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά, μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά η ενζυμική υδρόλυση (Zheng et al., 2014).

#### 2.4.3.4 Προεπεξεργασία με υγρό ζεστού νερού (υδροθερμόλυση)

Είναι μια υδροθερμική μέθοδος προεπεξεργασίας όπου νερό υπό υψηλή πίεση μπορεί να διεισδύσει μέσα στην βιομάζα, στην ένυδρη κυτταρίνη, και να αφαιρέσει την ημικυτταρίνη και μέρος της λιγνίνης. Τα κύρια πλεονεκτήματα της διαδικασίας είναι ότι δεν υπάρχει προσθήκη χημικών και δεν απαιτούνται υλικά που να είναι ανθεκτικά στη διάβρωση για τις αντιδράσεις υδρόλυσης. Επιπλέον, υπάρχει πολύ μικρότερη ανάγκη για χημικές ουσίες προκειμένου να εξουδετερωθεί το παραγόμενο προϊόν της υδρόλυσης, και παράγονται λιγότερες ποσότητες υπολειμμάτων εξουδετέρωσης σε σύγκριση με πολλές διαδικασίες, όπως η προεπεξεργασία με αραιό οξύ (Zheng et al., 2014).

### 2.4.4 Χημική προεπεξεργασία

#### 2.4.4.1 Αλκαλική υδρόλυση

Η προεπεξεργασία των αλκαλίων αναφέρεται στην εφαρμογή των αλκαλικών διαλυμάτων, όπως  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  (ασβέστης) ή αμμωνίας για την απομάκρυνση της λιγνίνης και ενός μέρους της ημικυτταρίνης, προκειμένου να αυξηθεί αποτελεσματικά η προσβασιμότητα των ενζύμων στην κυτταρίνη. Η προεπεξεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα και με υψηλή συγκέντρωση της βάσης. Για παράδειγμα, όταν το άχυρο σόγιας εμποτίστηκε με υγρό αμμωνίας (10 %) για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη μειώθηκαν κατά 41.45% και 30.16 %, αντίστοιχα. Ωστόσο, η αλκαλική προεπεξεργασία αποδείχθηκε ότι είναι περισσότερο αποτελεσματική για τα γεωργικά υπολείμματα από ότι για τα υλικά του ξύλου. Επίσης, οι Vaccarino et al. (2010) μελέτησαν τις επιδράσεις της προεπεξεργασίας με  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , και  $\text{NaOH}$  στην ενζυματική χώνευση των στέμφυλων, και η μεγαλύτερη αποδόμηση σημειώθηκε με την προεπεξεργασία με διάλυμα 1 %  $\text{NaOH}$  στους 120 °C. Σε σύγκριση με όξινα ή οξειδωτικά αντιδραστήρια, η αλκαλική επεξεργασία φαίνεται να είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος στη διάσπαση των δεσμών εστέρα μεταξύ λιγνίνης, ημικυτταρίνης και κυτταρίνης, ενώ παράλληλα, αποφεύγεται ο κατακερματισμός των πολυμερών της ημικυτταρίνης (Zheng et al., 2014).

#### 2.4.4.2 Αλκαλικό υπεροξείδιο

Σε αυτή τη μέθοδο, οι λιγνοκυτταρίνες εμποτίζονται με νερό σε προσαρμοσμένο pH (π.χ. σε pH 11-12 με τη χρήση  $\text{NaOH}$ ) που περιέχει  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε θερμοκρασίες δωματίου για μία χρονική περίοδο (π.χ. 6-24 ώρες). Η μέθοδος μπορεί να βελτιώσει την ενζυματική υδρόλυση με απομάκρυνση της λιγνίνης. Οι Saha και Cotta (2007) έδειξαν ότι το άχυρο σίτου με προεπεξεργασία με αλκαλικό υπεροξείδιο, μπορεί να μετατραπεί με ενζυματική

σακχαροποίηση σε ζυμώσιμα σάκχαρα σε μια εξαιρετική απόδοση της τάξεως του 97 % (Zheng et al., 2014) .

#### 2.4.4.3 Προεπεξεργασία με οργανικό διαλύτη

Η διεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παροχή επεξεργασμένης κυτταρίνης η οποία είναι κατάλληλη για ενζυματική υδρόλυση, χρησιμοποιώντας ένα οργανικό ή υδατικό οργανικό διαλύτη ώστε να απομακρυνθεί ή να αποσυντεθεί το δίκτυο της λιγνίνης και, ενδεχομένως, ένα τμήμα της ημικυτταρίνης. Σε αυτή τη διαδικασία, η λιγνοκυτταρίνη αναμιγνύεται με οργανικό υγρό και νερό και θερμαίνεται για να διαλυθεί η λιγνίνη και μέρος της ημικυτταρίνης, αφήνοντας την αντιδραστική κυτταρίνη στη στερεή φάση. Επιπλέον, ένας καταλύτης μπορεί να προστεθεί για τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας ή για την ενίσχυση της διαδικασίας απομάκρυνσης της λιγνίνης. Η λιγνίνη που περιέχεται στη βιομάζα μπορεί να εξαχθεί από τον διαλύτη για παραγωγή ηλεκτρισμού, θερμότητας της διεργασίας, και άλλα προϊόντα που βασίζονται στη λιγνίνη, λόγω της υψηλής καθαρότητάς της και του χαμηλού της μοριακού βάρους (Zheng et al., 2014).

#### 2.4.4.4 Υγρή οξείδωση

Σε αυτή τη διαδικασία, τα υλικά υφίστανται επεξεργασία με νερό και αέρα ή οξυγόνο σε θερμοκρασίες άνω των 120 °C (π.χ. 148-200 °C) για μια περίοδο 30 λεπτών. Η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης και η πίεση του οξυγόνου, είναι οι πιο σημαντικές παράμετροι στην υγρή οξείδωση. Η διαδικασία είναι εξώθερμη, και ως εκ τούτου, συντηρείται από μόνη της λόγω της θερμότητας, ενώ η αντίδραση αρχίζει. Η υγρή οξείδωση του κλάσματος της ημικυτταρίνης είναι μια ισορροπία μεταξύ της διαλυτοποίησης και της αποδόμησης. Η διεργασία αυτή είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για τον διαχωρισμό του κλάσματος της κυτταρίνης από τη λιγνίνη και την ημικυτταρίνη. Το οξυγόνο συμμετέχει στις αντιδράσεις με την ενίσχυση της παραγωγής των οργανικών οξέων αποδόμησης, και επιτρέπει τη λειτουργία σε σχετικά μειωμένες θερμοκρασίες. Ωστόσο, ο έλεγχος της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα είναι μία κρίσιμη παράμετρος λόγω των γρήγορων ρυθμών της αντίδρασης και της παραγωγής θερμότητας. Οι κύριες αντιδράσεις της προεπεξεργασίας υγρής οξείδωσης είναι ο σχηματισμός οξέων από υδρολυτικές διεργασίες, καθώς και οι οξειδωτικές αντιδράσεις. Και τα τρία κλάσματα των λιγνοκυτταρινικών υλικών επηρεάζονται σε αυτή τη διαδικασία. Οι ημικυτταρίνες διασπώνται εκτενώς σε μονομερή σάκχαρα, οι λιγνίνες υφίστανται διάσπαση και οξείδωση και η κυτταρίνη διασπάται μερικώς. Η κυτταρίνη γίνεται ιδιαίτερα ευαίσθητη στην ενζυματική υδρόλυση (Zheng et al., 2014).

#### 2.4.4.5 Οζονόλυση

Η προεπεξεργασία των λιγνοκυτταρινικών υλικών μπορεί να πραγματοποιηθεί με επεξεργασία με όζον. Η μέθοδος αυτή μπορεί να διαλυτοποιήσει αποτελεσματικά τη λιγνίνη και μέρος της ημικυτταρίνης. Η προεπεξεργασία διεξάγεται συνήθως σε θερμοκρασία δωματίου, και δεν οδηγεί σε ανασταλτικές ενώσεις. Ωστόσο, η οζονόλυση έχει αυξημένο κόστος καθώς απαιτείται μεγάλη ποσότητα όζοντος. Οι κύριες παράμετροι της προεπεξεργασίας οζονόλυσης είναι το περιεχόμενο υγρασίας του δείγματος, το μέγεθος των σωματιδίων, και η συγκέντρωση του όζοντος στη ροή του αερίου. Μεταξύ αυτών των

παραμέτρων, ένας σημαντικός παράγοντας είναι το ποσοστό του νερού στην τροφοδοσία, και έχει την πιο σημαντική επίδραση στην διαδικασία διαλυτοποίησης. Το βέλτιστο περιεχόμενο νερού βρέθηκε να είναι περίπου 30 %, ποσοστό που αντιστοιχεί στο σημείο κορεσμού των ινών. Αυτή η μέθοδος προεπεξεργασίας είναι ελκυστική, δεδομένου ότι δεν αφήνει όξινα, βασικά, ή τοξικά υπολείμματα στο επεξεργασμένο υλικό (Zheng et al., 2014).

#### 2.4.4.6 Οξίνη υδρόλυση

Η επεξεργασία των λιγνοκυτταρινικών υλικών με οξύ σε υψηλή θερμοκρασία μπορεί να βελτιώσει αποτελεσματικά την ενζυματική υδρόλυση. Το θειικό οξύ είναι το πιο εφαρμοσμένο οξύ, ενώ έχουν αναφερθεί επίσης άλλα οξέα όπως το υδροχλωρικό και το νιτρικό οξύ. Η οξίνη προεπεξεργασία μπορεί να λειτουργήσει είτε κάτω από υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή συγκέντρωση οξέος (προεπεξεργασία με αραιό οξύ) ή υπό χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή συγκέντρωση οξέος (προεπεξεργασία με πυκνό οξύ). Στη δεύτερη περίπτωση, η χαμηλή θερμοκρασία (π.χ. 40 °C) είναι ένα σαφές πλεονέκτημα σε σύγκριση με τις διεργασίες με αραιά οξέα. Ωστόσο, η υψηλή συγκέντρωση οξέος (π.χ. 30-70 %) στη προεπεξεργασία πυκνού οξέος την καθιστά εξαιρετικά διαβρωτική και επικίνδυνη. Συνεπώς, η μέθοδος αυτή απαιτεί είτε εξειδικευμένες μη μεταλλικές κατασκευές είτε ακριβά κράματα. Η ανάκτηση του οξέος, η οποία είναι απαραίτητη στη διεργασία συγκέντρωσης-οξέος για οικονομικούς λόγους, είναι μια ενεργειακά απαιτητική διαδικασία. Από την άλλη πλευρά, η διαδικασία εξουδετέρωσης παράγει μεγάλες ποσότητες γύψου. Το υψηλό κόστος επένδυσης και συντήρησης μειώνει επίσης το εμπορικό ενδιαφέρον σε αυτή τη διαδικασία ως επιλογή.

Η οξίνη υδρόλυση με αραιό οξύ είναι πιθανότατα η πιο συχνά εφαρμοζόμενη μέθοδος μεταξύ των μεθόδων χημικής προεπεξεργασίας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρίνης για ενζυματική υδρόλυση, είτε ως μέθοδος της υδρόλυσης σε ζυμώσιμα σάκχαρα. Σε αυξημένη θερμοκρασία (π.χ. 140-190 °C) και χαμηλή συγκέντρωση οξέος (π.χ. 0,1-1 % θειικό οξύ), η προεπεξεργασία με αραιό οξύ μπορεί να επιτύχει υψηλά ποσοστά αντίδρασης και να βελτιώσει σημαντικά την υδρόλυση της κυτταρίνης. Επιπλέον, η απομάκρυνση της ημικυτταρίνης είναι δυνατό να επιτευχθεί σχεδόν εξ ολοκλήρου. Η προεπεξεργασία αυτή ωστόσο, παρότι δεν είναι αποτελεσματική στη διάλυση της λιγνίνης, μπορεί να τη διασπάσει μερικώς και να αυξήσει την επιδεκτικότητα της κυτταρίνης στην ενζυματική υδρόλυση (Zheng et al., 2014).

#### 2.4.5 Βιολογική προεπεξεργασία

Οι μικροοργανισμοί μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη επεξεργασία των λιγνοκυτταρινών και την ενίσχυση της ενζυματικής υδρόλυσης. Οι μικροοργανισμοί συνήθως διασπούν τη λιγνίνη και την ημικυτταρίνη, αλλά ένα πολύ μικρό μέρος της κυτταρίνης, δεδομένου ότι η κυτταρίνη παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση από ότι τα άλλα μέρη των λιγνοκυτταρινών.

Διάφοροι μύκητες όπως, καφέ, λευκοί και μαλακής σήψης μύκητες, έχουν χρησιμοποιηθεί για αυτόν τον σκοπό. Οι μύκητες λευκής σήψης ανήκουν στους πλέον αποτελεσματικούς μικροοργανισμούς για τη βιολογική προεπεξεργασία των λιγνοκυτταρινών. Οι Taniguchi et al. (1999) αξιολόγησαν τη βιολογική επεξεργασία του άχυρου ρυζιού, χρησιμοποιώντας τέσσερις μύκητες λευκής σήψης (*Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*,

*Ceriporiopsis subvermispora* και *Pleurotus ostreatus*) βάσει των ποσοτικών και διαρθρωτικών αλλαγών στα συστατικά του προεπεξεργασμένου άχυρου ρυζιού καθώς και της επιδεκτικότητάς του στην ενζυματική υδρόλυση. Η προεπεξεργασία με τον μύκητα *Pleurotus ostreatus* οδήγησε σε επιλεκτική αποδόμηση της λιγνίνης παρά τα συστατικά της ολοκυτταρίνης, και αύξησε την επιδεκτικότητα του άχυρου ρυζιού στην ενζυματική υδρόλυση. Μερικά βακτήρια μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την βιολογική προεπεξεργασία των λιγνοκυτταρινούχων υλικών.

Η βιολογική προεπεξεργασία με μικροοργανισμούς ή ένζυμα βελτιώνει τις διεργασίες χώνευσης για την παραγωγή βιοαερίου. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί όχι μόνο για την απομάκρυνση της λιγνίνης, αλλά επίσης και για τη βιολογική απομάκρυνση συγκεκριμένων συστατικών όπως αντιμικροβιακές ουσίες. Η χώνευση φλούδων πορτοκαλιού σε ξηρό σύστημα από μύκητες των στελεχών, *Sporotrichum*, *Aspergillus*, *Fusarium* και *Penicillium*, ενίσχυσε τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών και μείωσε το επίπεδο των αντιμικροβιακών ουσιών. Τα κύρια πλεονεκτήματα της βιολογικής προεπεξεργασίας είναι η χαμηλή απαίτηση σε ενέργεια, η απουσία χημικής απαίτησης, και οι ήπιες περιβαλλοντικές συνθήκες. Ωστόσο, ο ρυθμός επεξεργασίας είναι πολύ χαμηλός στις περισσότερες βιολογικές διεργασίες προεπεξεργασίας (Zheng et al., 2014).

#### 2.4.6 Συγχώνευση αποβλήτων

Η συγχώνευση αποβλήτων είναι η ταυτόχρονη χώνευση ενός ομοιογενούς μίγματος δύο ή περισσότερων υποστρωμάτων. Παραδοσιακά, η αναερόβια χώνευση αφορούσε ένα ενιαίο υπόστρωμα για το οποίο γινόταν η επεξεργασία. Πρόσφατα έγινε αντιληπτό ότι η συνολική διεργασία γίνεται πιο σταθερή όταν η ποικιλία των υποστρωμάτων που εφαρμόζονται ταυτοχρόνως αυξάνεται. Η πιο διαδεδομένη τεχνική συγχώνευσης είναι η ανάμειξη μιας μεγάλης ποσότητας του κύριου βασικού υποστρώματος (βιολογική ιλύς ή κοπριά ζώων) με μικρές ποσότητες ενός ή μιας ποικιλίας υποστρωμάτων (Wu-Haan, 2008).

## Κεφάλαιο 3 : Υλικά και Μέθοδοι

### 3.1 Υλικά

#### 3.1.1 Απόβλητα Εκκοκκιστηρίου Βάμβακος (CGW)

Το πρώτο υλικό που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη ως υπόστρωμα είναι ένα στερεό αγροβιομηχανικό απόβλητο της βιομηχανίας εκκοκκισμού βάμβακος (Cotton Gin Waste (CGW)), το οποίο προέρχεται από ένα Εκκοκκιστήριο Βάμβακος που βρίσκεται στη Θεσσαλία. Το υλικό CGW ήταν αρχικά σε σωματιδιακή μορφή και αποθηκεύτηκε σε μια καλά σφραγισμένη φιάλη που βρισκόταν σε θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν, διήλθε από μηχανή άλεσης προκειμένου να υπάρξει ομοιογένεια στη σύνθεσή του, η οποία είναι απαραίτητη για τις μετρήσεις της στοιχειακής ανάλυσης καθώς και για τη συνολική διαδικασία του πειράματος. Στη συνέχεια το υλικό ήταν έτοιμο για χρήση και λαμβάνονταν δείγματα για κάθε επανάληψη.

#### 3.1.2 Στερεά Απόβλητα Οινοποιείων (WW)

Το δεύτερο υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα είναι τα στερεά απόβλητα που προήλθαν από Οινοποιείο της περιοχής των Χανίων, τα οποία περιείχαν κυρίως τα στέμφυλα του σταφυλιού, και κάποιες μικρές ποσότητες από κοτσάνια και σπόρους (Winery Waste (WW)). Το υλικό WW αποθηκεύτηκε αρχικά στην κατάψυξη σε θερμοκρασία  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ενώ πριν την εκτέλεση κάθε πειράματος λαμβανόταν από την προηγούμενη ημέρα η κατάλληλη ποσότητα και τοποθετούταν στη συντήρηση σε θερμοκρασία  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  ώστε να αποψυχθεί. Την επόμενη ημέρα η ποσότητα αυτή τοποθετούταν σε πολυκοπτικό μηχάνημα προκειμένου να ομογενοποιηθεί το υλικό.

Και για τα δύο υλικά που χρησιμοποιήθηκαν πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση και προσδιορισμός των παραμέτρων του pH και των Ολικών και Πτητικών Στερεών (TS,VS).

### 3.1.3 Εμβόλιο

Ως εμβόλιο χρησιμοποιήθηκε ιλύς που προερχόταν από τον μεσοφιλικό αναερόβιο χωνευτήρα της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων της πόλης των Χανίων. Το δείγμα χαρακτηρίστηκε ως προς τις παραμέτρους pH, TS και VS. Το εμβόλιο θεωρήθηκε ότι είναι μικροβιολογικά επαρκές για την αποδόμηση των δύο υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των βιοχημικών δοκιμών παραγωγής μεθανίου. Η ποσότητα του εμβολίου που προστέθηκε στις φιάλες δοκιμής προσδιορίστηκε με βάση την ποσότητα του διαθέσιμου για αποδόμηση οργανικού υποστρώματος, δηλαδή τον λόγο εμβολίου προς υπόστρωμα (SIR) βάσει των πτητικών στερεών (VS) του υποστρώματος.

## 3.2 Πειραματική μεθοδολογία

Σκοπός αυτής της μελέτης είναι να προσδιοριστεί πως οι διαφορετικές συνθήκες προεπεξεργασίας (θερμοκρασία, και χρόνος προεπεξεργασίας) μπορούν να επηρεάσουν τα χαρακτηριστικά των δύο αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν. Επιπλέον, αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η εξέταση της συνεισφοράς στην αναερόβια χώνευση του στερεού και υγρού κλάσματος των δειγμάτων, που διαχωρίζονται μετά το στάδιο της προεπεξεργασίας με διήθηση, προκειμένου να αξιολογηθεί η δυνατότητα παραγωγής μεθανίου.

### 3.2.1 Θερμική προεπεξεργασία

Η προεπεξεργασία πραγματοποιήθηκε για τα δύο είδη υλικών αποβλήτων σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, συγκεκριμένα, 50, 75 και 100 °C, καθώς και για τέσσερις χρόνους (0.5, 1, 2, και 4 h). Για την κάθε περίοδο προεπεξεργασίας πραγματοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές επαναλήψεις στην εκάστοτε θερμοκρασία. Από το κάθε στερεό απόβλητο ζυγίζονταν 5 g υλικού μέσα σε κωνική φιάλη χωρητικότητας 250 mL, και σε αυτήν προστίθονταν 100 mL απιονισμένο νερό. Έπειτα, τα δείγματα τοποθετούνταν για 5 min σε τράπεζα ανάδευσης στα 200-250 rpm, με σκοπό να εξασφαλιστεί ομογενοποίηση των δειγμάτων. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετούνταν σε κλίβανο ο οποίος είχε ρυθμιστεί στην εκάστοτε θερμοκρασία και παρέμεναν εκεί για το κατάλληλο χρονικό διάστημα. Έτσι, όταν ολοκληρωνόταν η χρονική περίοδος του κάθε δείγματος, αυτό αφαιρούταν από τον κλίβανο και γινόταν μέτρηση της θερμοκρασίας και του pH του αιωρήματος. Ακολούθως, τα δείγματα οδηγούνταν για φυγοκέντριση στις 3900 rpm για 15 λεπτά και αφού ολοκληρωνόταν αυτή η διαδικασία, το υπερκείμενο υγρό του δείγματος διηθούνταν μέσω μεμβράνης φιλτραρίσματος με διάμετρο πόρων 0,45  $\mu\text{m}$ . Στο κάθε διήθημα προστίθεντο 60  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95 %) και τέλος αυτά αποθηκεύονταν στο ψυγείο στους 4 °C, ώστε να εξασφαλιστούν οι κατάλληλες συνθήκες συντήρησης. Την επόμενη μέρα γινόταν προσδιορισμός του sCOD και των ολικών φαινολών στο υγρό κλάσμα. Τα στερεά κλάσματα που απέμεναν μετά τη φυγοκέντριση, τοποθετούνταν για ξήρανση στους  $60 \pm 3$  °C και

αποθηκεύονταν σε ειδικές συσκευασίες, προκειμένου να μετρηθούν τα πτητικά τους στερεά και να υποστούν περαιτέρω προεπεξεργασία για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών τους.

### 3.2.2 Προσδιορισμός άμεσα βιοδιαθέσιμου διαλυτού οργανικού υλικού στερεού κλάσματος

Σκοπός αυτής της διαδικασίας ήταν να προσδιοριστεί η ποσότητα οργανικού υλικού που απελευθερώνεται από το εκάστοτε στερεό προεπεξεργασμένο απόβλητο, μετά από χρονικό διάστημα δύο ωρών (άμεσα βιοδιαθέσιμο) σε συνθήκες (ποσότητα υποστρώματος, pH και θερμοκρασία) παρόμοιες με αυτές στις οποίες πραγματοποιούνται οι δοκιμές αναερόβιας χώνευσης. Για την πραγματοποίηση αυτής της διαδικασίας, ήταν απαραίτητος ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας πτητικών στερεών (VS) του στερεού κλάσματος των προεπεξεργασμένων δειγμάτων. Σε κωνική φιάλη των 250 mL ζυγιζόταν η εκάστοτε ποσότητα υλικών και σε αυτήν προστίθονταν 100 mL απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια, πραγματοποιούνταν μέτρηση του pH των διαλυμάτων και προστιθόταν μικρή ποσότητα ισχυρής βάσης NaOH (0.1 M) προκειμένου να ρυθμιστεί η τιμή στο 7.8. Ακολούθως, τα διαλύματα τοποθετούνταν για 2 h σε επωαστήρα ρυθμισμένο στους 35 °C και ομοίως με τη θερμική προεπεξεργασία, φυγοκεντρώνταν και διηθούνταν ώστε να προσδιοριστεί η τιμή του sCOD την επόμενη ημέρα.

### 3.2.3 Βιοχημικές δοκιμές για τη δυνατότητα παραγωγής μεθανίου.

Οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες επιλέχθηκαν από τον προσδιορισμό της τάσης των κυρίων παραμέτρων των υλικών, και ιδιαίτερα από τις τιμές του sCOD. Έτσι, επαναλήφθηκε η θερμική προεπεξεργασία για τις τρεις θερμοκρασίες (50, 75 και 100 °C), μόνο για το χρονικό διάστημα των 2 h, και με δύο επαναλήψεις αυτή τη φορά για το κάθε δείγμα. Ως υπόστρωμα για την αναερόβια χώνευση χρησιμοποιήθηκαν τόσο το στερεό όσο και το υγρό κλάσμα της προεπεξεργασίας. Από τη διήθηση που προέκυψε, μετρήθηκαν τα πτητικά στερεά του στερεού κλάσματος κάθε δείγματος, προκειμένου να υπολογιστεί η ποσότητα που θα χρησιμοποιούταν από το καθένα. Μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους για τον σχεδιασμό ενός συστήματος είναι η ποσότητα του στερεού υποστρώματος που εισάγεται εντός του χωνευτήρα. Εάν το φορτίο είναι πολύ χαμηλό, παρότι περιορίζεται η πιθανότητα ανασταλτικών επιδράσεων στη λειτουργία, οι μικροοργανισμοί θα εμφανίσουν χαμηλή μικροβιακή δραστηριότητα και θα παραχθούν πολύ χαμηλές ποσότητες βιοαερίου. Εάν το φορτίο είναι πολύ υψηλό, οι μετρήσεις του βιοαερίου να μην μπορεί να είναι αξιόπιστες, ωστόσο όμως μπορεί να δημιουργηθούν ενδιάμεσα πτητικά λιπαρά οξέα (VFA), με συνέπεια την αναστολή της παραγωγής του βιοαερίου (Yamamoto et al., 2014). Η αναερόβια χώνευση των υποστρωμάτων αυτών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τις βιοχημικές δοκιμές για τη δυνατότητα παραγωγής μεθανίου (BMP), οι οποίες βασίζονται στις αρχές που περιγράφηκαν από τον Owen et al. (1979).

Σε κωνικές φιάλες των 250 mL προστέθηκαν αρχικά, οι ενδεικτικές ποσότητες του στερεού και υγρού κλάσματος και αναμείχθηκαν τα υποστρώματα με το εμβόλιο. Για τα υγρά υποστρώματα, η ποσότητα του εμβολίου διατηρήθηκε σταθερή στα 25 mL, ενώ για τα στερεά υποστρώματα η αντίστοιχη ποσότητα ήταν 49 mL. Ο λόγος του εμβολίου προς το υπόστρωμα (Substrate to Inoculum Ratio, SIR) βάσει πτητικών στερεών ( $VS_{\text{υποστρώματος}}/VS_{\text{εμβολίου}}$ ) ήταν 0.5 για το πρώτο υπόστρωμα (WW) και για το δεύτερο (CGW) ήταν 0.25. Αυτές οι βέλτιστες τιμές έχουν προσδιοριστεί σε προηγούμενη μελέτη (Pellera and Gidarakos, 2014). Το pH ρυθμίστηκε στην τιμή  $7.8 \pm 0.05$  χρησιμοποιώντας διάλυμα NaOH. Ο λόγος που προστίθεται το ρυθμιστικό διάλυμα είναι ότι οι βέλτιστες συνθήκες pH για τους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς είναι μεταξύ των τιμών 7 και 8. Εάν το pH των αποβλήτων είναι εκτός του βέλτιστου εύρους και αν δεν υπάρχει επαρκής ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος, η αναερόβια χώνευση θα ανασταλεί.

Οι φιάλες σφραγίστηκαν με πώματα από καουτσούκ, στα οποία είχαν περαστεί νωρίτερα τρία σωληνάρια κατασκευασμένα από PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο). Το πρώτο επέτρεπε την λήψη υγρού δείγματος σε εβδομαδιαία βάση για την μέτρηση του pH, το δεύτερο ήταν σχεδιασμένο για την άντληση του μεθανίου, ενώ το τρίτο χρησιμοποιήθηκε για την εισαγωγή του  $N_2$  σε πίεση 20 mbar για 2 min ώστε να επιτευχθεί αδρανής ατμόσφαιρα εντός της φιάλης. Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης πραγματοποιήθηκε με την εισαγωγή των αντιδραστήρων μέσα σε επωαστήρα με σταθερή θερμοκρασία στους 35 °C. Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν και δύο τυφλές δοκιμές (SIR=0), οι οποίες περιείχαν μόνο το εμβόλιο, προκειμένου να εκτιμηθεί η παραγωγή του μεθανίου που παράγεται μόνο από αυτό.

### 3.3 Αναλυτικές μέθοδοι

#### 3.3.1 Ολικά στερεά (TS), Πτητικά στερεά (VS)

Ο προσδιορισμός των ολικών (TS) και πτητικών στερεών (VS) διεξήχθη σύμφωνα με την τυποποιημένη μέθοδο, 2540 G του Αμερικανικού Συνδέσμου Δημόσιας Υγείας (APHA). Για τον προσδιορισμό των TS τα δείγματα ζυγίστηκαν σε χωνευτήρια, και ακολούθως τοποθετήθηκαν στο φούρνο στους  $100 \pm 2$  °C για τη διάρκεια της νυκτός. Την επομένη, αφού αφέθηκαν να ψυχθούν σε θερμοκρασία δωματίου, ζυγίστηκαν εκ νέου και από τη διαφορά μάζας των χωνευτηρίων υπολογίστηκε η τιμή των TS. Για τον προσδιορισμό των VS, ποσότητα των δειγμάτων που είχαν ξηρανθεί, ζυγίστηκαν σε χωνευτήρια και τοποθετήθηκαν σε κλίβανο στους 550 °C. Μετά την πάροδο τριών ωρών τα χωνευτήρια αφέθηκαν ώστε να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ζυγίστηκαν και από τη διαφορά αρχικής και τελικής μάζας υπολογίστηκαν τα πτητικά στερεά.

#### 3.3.2 pH, Αλκαλικότητα, Πτητικά οξέα

Για τη μέτρηση του pH των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε φορητή συσκευή pH-μετρου (Crison pH25). Η βαθμονόμηση του πεχάμετρου γινόταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Πριν από



κάθε μέτρηση, τα ηλεκτρόδια ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό και σκουπίζονταν με απορροφητικό χαρτί.

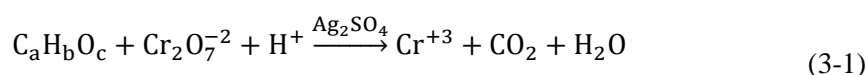
Η Ολική Αλκαλικότητα προσδιορίστηκε μέσω τιτλοδότησης με οξύ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  συγκέντρωσης 0.1 N σε pH 4.5 (APHA standard method 2320 B). Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε για τα διηθήματα που προέκυψαν από τις δοκιμές BMP κατά την αποσφράγισή τους μετά το πέρας της επώασης. Μετρήθηκε η ποσότητα του οξέος που καταναλώθηκε για την εξουδετέρωση των δειγμάτων, η οποία αντιστοιχεί στην ισοδύναμη συγκέντρωση  $\text{CaCO}_3$  σε mg/L.

Αντιστρόφως, για τον προσδιορισμό των Πτητικών Οξέων μετρήθηκε η ποσότητα της ισχυρής βάσης NaOH που προστέθηκε στα δείγματα ώστε να εξουδετερωθούν τα όξινα ιόντα και να λάβει το pH τιμές 4 και 7.

Η μέτρηση του όγκου των προτύπων διαλυμάτων που καταναλώθηκαν από τα δείγματα πραγματοποιήθηκε με ογκομέτρηση. Για την μέτρηση της Ολικής Αλκαλικότητας σημειωνόταν ο όγκος του πρότυπου οξέος που καταναλωνόταν σε pH 4, 3.5 και 3. Κατόπιν, το δείγμα θερμαινόταν μέχρι να φτάσει σε σημείο βρασμού και παρέμενε στο σημείο αυτό για 3 min. Έπειτα, όταν έφτανε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ξεκινούσε η διαδικασία ογκομέτρησης με το πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης σε τιμές pH 4 και 7 προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των Πτητικών Οξέων.

### 3.3.3 Προσδιορισμός sCOD

Για τον προσδιορισμό του sCOD πρέπει να μετρηθεί το οξυγόνο που καταναλώνεται από τη χημική οξείδωση του δείγματος. Η οξείδωση αυτή γίνεται με ισχυρό οξειδωτικό, σε όξινο περιβάλλον, παρουσία καταλύτη και σε υψηλή θερμοκρασία. Ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται διάλυμα διχρωμικού καλίου ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) και ως καταλύτης χρησιμοποιείται ο θειικός άργυρος ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ). Τα οξειδώσιμα οργανικά συστατικά του δείγματος αντιδρούν, ανάγοντας το διχρωμικό ιόν ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) σε χρωμικό ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Η συντελούμενη αντίδραση είναι η ακόλουθη:



Οι αναλύσεις για τη μέτρηση του sCOD πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την τυποποιημένη μέθοδο APHA 5220 D (κλειστής αναρροής, μέθοδος της τιτλοδότησης). Εν ολίγοις, σε δοκιμαστικούς σωλήνες με βιδωτά καπάκια αναμειχθηκαν 2.5 mL από κάθε δείγμα με 1.5 mL διαλύματος διχρωμικού καλίου ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) και 3.5 mL διαλύματος θειικού αργύρου ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) (SIGMA ALDRICH, 34629). Παράλληλα, ετοιμαζόταν και ένα τυφλό για κάθε ομάδα δειγμάτων, το οποίο στη θέση του δείγματος περιείχε απιονισμένο νερό. Αφού ανακινήθηκαν καλά οι δοκιμαστικοί σωλήνες, τοποθετήθηκαν στον θερμοαντιδραστήρα στους 148 °C για 2 ώρες. Ακολούθως, δημιουργήθηκε ένα πρότυπο διάλυμα σιδηρούχου θειικού αμμωνίου (FAS) 0.1 M, διαλύοντας 3.92 g  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  σε 2 mL διάλυμα πυκνού θειικού οξέος  $\text{H}_2\text{SO}_4$  96 % και συμπληρώνοντας με απιονισμένο νερό μέχρι τα 100 mL. Η τυποποίηση του πρότυπου διαλύματος γινόταν με την τιτλοδότηση διαλύματος 5 mL διχρωμικού καλίου σε 10 mL απιονισμένο νερό. Όταν ολοκληρώθηκε η οξείδωση των δειγμάτων, αφέθηκαν να επανέλθουν σε θερμοκρασία δωματίου και ξεκίνησε η διαδικασία τιτλοδότησης. Σε κάθε δείγμα προστίθονταν δύο σταγόνες δείκτη φερόινης (SIGMA

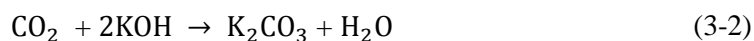
ALDRICH 76894 διάλυμα 1:4) και ένα μαγνητάκι για διευκόλυνση της παρατήρησης του τελικού σημείου της τιτλοδότησης. Τα διαλύματα τοποθετούνταν πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα. Το τελικό σημείο της τιτλοδότησης φαινόταν από την απότομη αλλαγή του χρώματος του δείκτη από μπλέ-πράσινο σε πορτοκαλί-καφέ.

### 3.3.4 Ολικές Φαινόλες

Ο προσδιορισμός των ολικών φαινολών έγινε με την εφαρμογή της μεθόδου Folin-Ciocalteu (προσαρμοσμένο από τη μέθοδο που αναφέρεται ως “Total Phenol Analysis: Automation and Comparison with Manual Methods” των Slinkard και Singleton (1977)). Σε δοκιμαστικούς σωλήνες διαλύθηκαν 40  $\mu\text{L}$  δείγματος σε 3.16 mL απιονισμένο νερό και προστέθηκαν 200  $\mu\text{L}$  του αντιδραστήριου Folin-Ciocalteu (SIGMA ALDRICH, F9252). Αφού αναδεύτηκαν και μετά από 4 min αναμονής, προστέθηκαν 600  $\mu\text{L}$  διαλύματος ανθρακικού νατρίου ( $\text{NaCO}_3$ ) και το διάλυμα αναδεύτηκε ξανά. Στη συνέχεια, τα διαλύματα αφέθηκαν για 2 h σε θερμοκρασία δωματίου και προσδιορίστηκε η απορρόφηση του καθενός στα 765 nm, με χρήση φασματοφωτομέτρου.

### 3.3.5 Παραγωγή μεθανίου

Ο προσδιορισμός του παραγόμενου μεθανίου των αναερόβιων αντιδραστήρων έγινε με χρήση πυκνού διαλύματος  $\text{KOH}$  11.2 %. Οι μετρήσεις λαμβάνονταν καθημερινά την πρώτη εβδομάδα της επώασης, και εν συνεχεία κάθε δύο ημέρες. Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο, μετράται με τη διοχέτευση συγκεκριμένου όγκου αερίου μέσα από ισχυρά αλκαλικό διάλυμα, ώστε να εξουδετερωθούν το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και το υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ) και να μετρηθεί ο εναπομένον όγκος αερίου που αντιστοιχεί στο μεθάνιο (Sawyer et al., 1994). Η εξουδετέρωση του  $\text{CO}_2$  με το υδροξείδιο του καλίου πραγματοποιείται σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

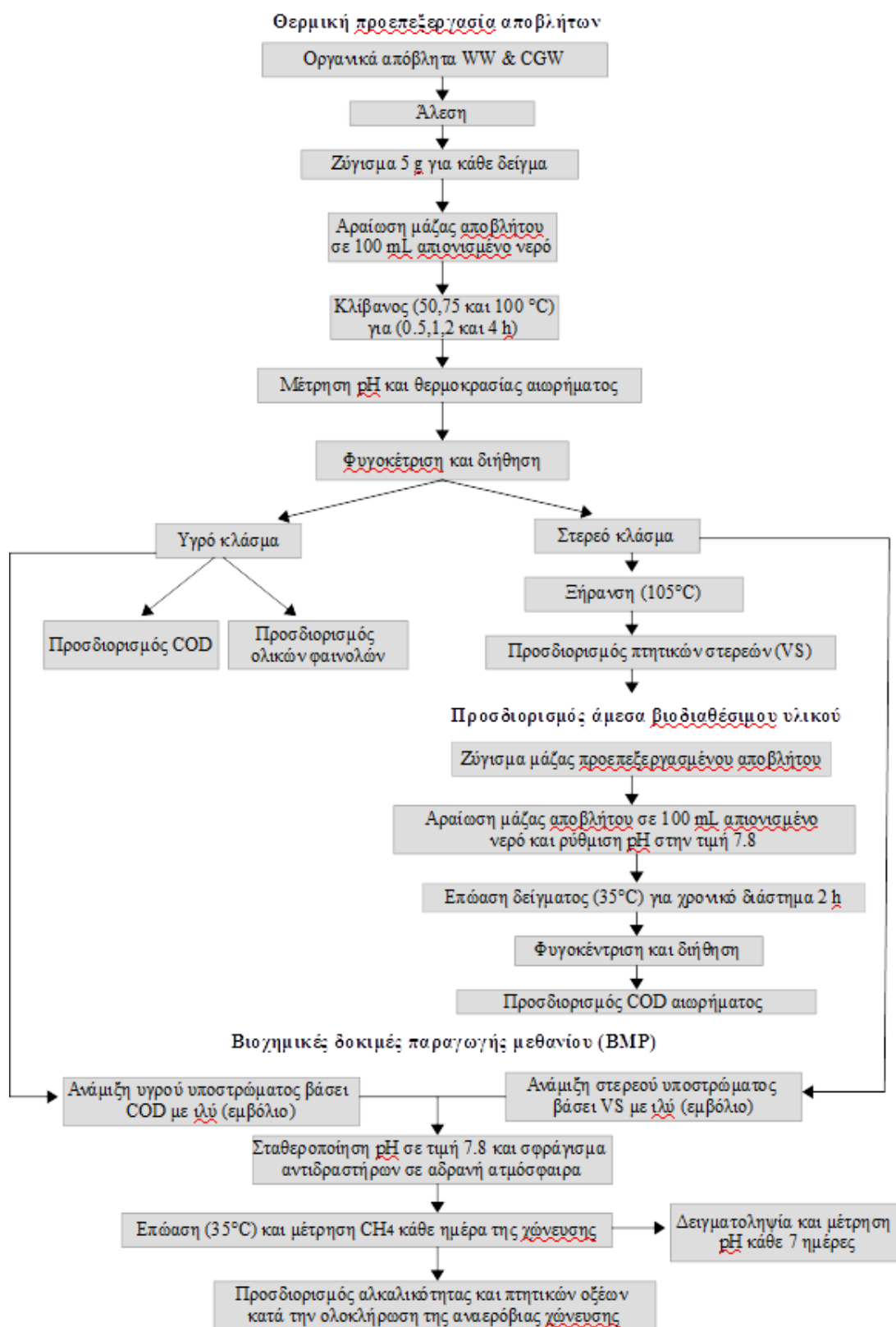


Αντίστοιχα, η εξουδετέρωση του  $\text{H}_2\text{S}$  μέσα στο διάλυμα υδροξειδίου του καλίου λαμβάνει χώρα σύμφωνα με την αντίδραση:



Η μέτρηση πραγματοποιούνταν με τους αντιδραστήρες βυθισμένους μέσα σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 35  $^{\circ}\text{C}$ , και για την ογκομέτρηση του αερίου χρησιμοποιούνταν ογκομετρικοί κύλινδροι. Το διάλυμα του  $\text{KOH}$  ανανεωνόταν κάθε φορά που η τιμή του pH παρουσίαζε σημαντικές αποκλίσεις από την αρχική.

Στο Διάγραμμα 3.1 παρατίθεται η ροή της συνολικής διαδικασίας εκτέλεσης των πειραμάτων.



Διάγραμμα 3.1 – Ροή πειραματικής διαδικασίας.

## Κεφάλαιο 4 : Επεξεργασία Δεδομένων

### 4.1 Ολικά Στερεά, Πτητικά Στερεά και Σταθερά Στερεά

Η ποσοστιαία περιεκτικότητα των αποβλήτων σε στερεά υπολογίστηκε από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$TS = \frac{(A - B) \times 100}{C - B} \quad (4-1)$$

$$VS = \frac{(A - D) \times 100}{A - B} \quad (4-2)$$

$$FS = \frac{(D - B) \times 100}{A - B} \quad (4-3)$$

Όπου:

TS= Ολικά στερεά (%)

VS=Πτητικά στερεά (%)

FS=Σταθερά στερεά (%)

A= Μάζα αποξηραμένου υπολείμματος + χωνευτηρίου (g)

B= Μάζα χωνευτηρίου (g)

C= Μάζα νωπού δείγματος + χωνευτηρίου (g)

D= Μάζα υπολείμματος + χωνευτηρίου μετά την αποτέφρωση (g)

## 4.2 Αλκαλικότητα

Η ολική αλκαλικότητα υπολογίστηκε βάσει της ακόλουθης εξίσωσης :

$$\text{Alk} = \frac{A \times N \times 50000}{V_{\text{sample}}} \quad (4-4)$$

Όπου:

Alk= Αλκαλικότητα (mg CaCO<sub>3</sub>/L)

A= Όγκος πρότυπου οξέος που χρησιμοποιήθηκε (mL)

N= Συγκέντρωση πρότυπου οξέος (N)

V<sub>sample</sub> = Όγκος δείγματος (mL)

## 4.3 Πτητικά Οξέα

Για τον υπολογισμό των πτητικών οξέων χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση:

$$\text{VA} = \frac{A \times N \times 5000}{V_{\text{sample}}} \quad (4-5)$$

Όπου:

VA= Πτητικά Οξέα (mg/L)

A= Όγκος πρότυπης βάσης που χρησιμοποιήθηκε (mL)

N= Συγκέντρωση πρότυπης βάσης (N)

V<sub>sample</sub> = Όγκος δείγματος (mL)

#### 4.4 sCOD, ThOD

Σύμφωνα με την τυποποιημένη μέθοδο, η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε (FAS) υπολογίστηκε από την ακόλουθη εξίσωση:

$$M_{FAS} = \frac{V \text{ διαλύματος τιτλοδότησης (mL)} \times 0.1}{V_{FAS}} \quad (4-6)$$

Όπου:

$M_{FAS}$ = Συγκέντρωση πρότυπου διαλύματος που καταναλώθηκε (mL)

$V_{FAS}$ = Όγκος πρότυπου διαλύματος που καταναλώθηκε (mL)

Η τιμή του sCOD (mg O<sub>2</sub>/L) υπολογίστηκε σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$COD = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{\text{mL δείγματος}} \quad (4-7)$$

Όπου:

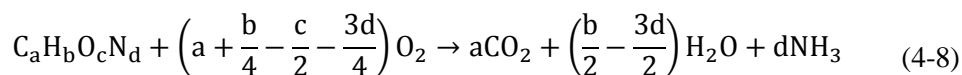
A= Όγκος του FAS που καταναλώθηκε για το τυφλό δείγμα (mL)

B= Όγκος του FAS που καταναλώθηκε για το δείγμα (mL)

M= Συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος (FAS) (M)

και ο αριθμός 8.000 είναι το χιλιοστοϊσοδύναμο βάρος του οξυγόνου ·1000 mL/L

Το θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο (ThOD) προσδιορίστηκε από την αντίδραση οξείδωσης των υλικών (Raposo et al., 2008), χρησιμοποιώντας τον εμπειρικό χημικό τύπο CaH<sub>b</sub>O<sub>c</sub>N<sub>d</sub>:



Το ThOD ενός mole μίας ένωσης CaH<sub>b</sub>O<sub>c</sub>N<sub>d</sub> αντιστοιχεί σε ¼(4a+b-2c-3d) moles O<sub>2</sub>. Εφόσον η μοριακή μάζα του CaH<sub>b</sub>O<sub>c</sub>N<sub>d</sub> μπορεί να εκφραστεί ως (12a+b+16c+14d) g/mol και η μοριακή μάζα του οξυγόνου είναι 32 g/mol, το COD των (12a+b+16c+14d) γραμμαρίων αυτής της ένωσης ισούται με ¼(4a+b-2c-3d)·32. Το ThOD ανά μονάδα μάζας του CaH<sub>b</sub>O<sub>c</sub>N<sub>d</sub> είναι:

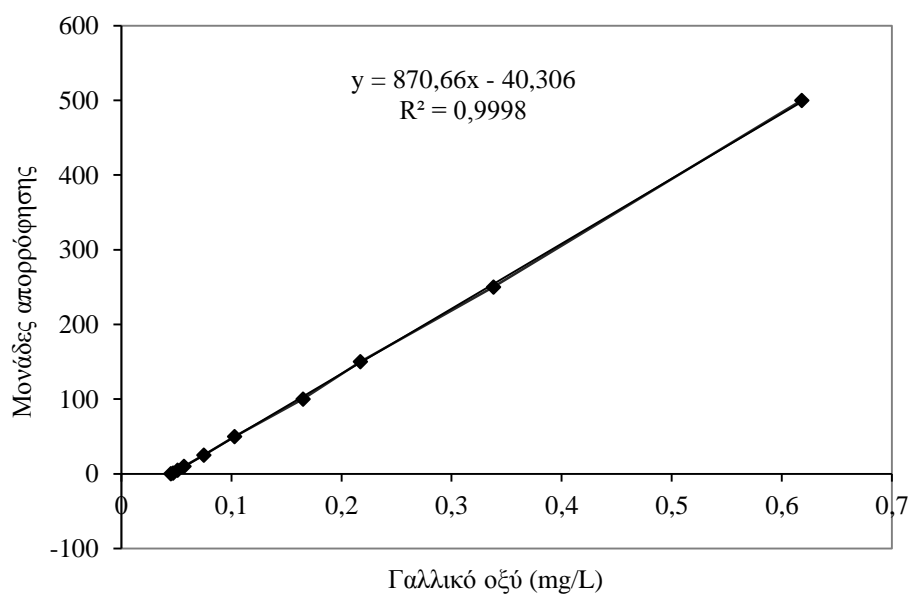
$$ThOD = 8 \cdot \frac{4a + b - 2c - 3d}{12a + b + 16c + 14d} \text{ gCOD/gC}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d \quad (4-9)$$

#### 4.5 Ανάλυση ολικών φαινολών

Για την ανάλυση των ολικών φαινολών προετοιμάστηκε μία καμπύλη βαθμονόμησης, χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα με διαφορετικές συγκεντρώσεις και προσδιορίστηκε η απορρόφηση της ακτινοβολίας κάθε δείγματος σε μήκος κύματος 765 nm:

Std	ABS @ 765 nm
0	0,045
1	0,047
5	0,051
10	0,057
25	0,075
50	0,103
100	0,165
150	0,217
250	0,338
500	0,618

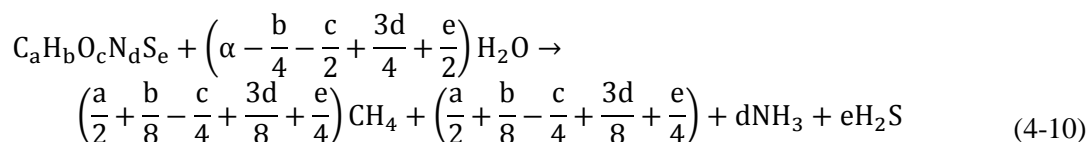
Πίνακας 4.1 - Απορρόφηση ακτινοβολίας στα 765 nm για κάθε πρότυπο διάλυμα.



Σχήμα 4.1 - Καμπύλη βαθμονόμησης για την ανάλυση των ολικών φαινολών.

## 4.6 Δυναμικό μεθανίου

Το θεωρητικό δυναμικό του μεθανίου (TMP) εκτιμήθηκε μέσω της στοιχειακής σύνθεσης και στοιχειομετρίας της αντίδρασης αποικοδόμησης, χρησιμοποιώντας τον τύπο του Buswell (Kim et al., 2012):



$$TMP = 22.4 \cdot \left[ \frac{\frac{4a+b-2c-ed-2e}{8}}{12a+b+16c+14d+32e} \right] \cdot 1000 = \left[ \frac{ml\ CH_{4,STP}}{gVS_{προστιθέμενα}} \right] \quad (4-11)$$

Η ειδική απόδοση του μεθανίου (SMY), ορισμένη ως ο συνολικός όγκος του μεθανίου (mL) που παράχθηκε κατά την περίοδο χώνευσης προς την ποσότητα του υποστρώματος που προστέθηκε αρχικά (gVS), υπολογίστηκε από την διαφορά της απόδοσης παραγωγής μεθανίου του δείγματος από την απόδοση παραγωγής μεθανίου του εμβολίου:

$$SMY = \frac{V_{\text{δείγματος}} - V_{\text{εμβολίου}}}{VS_{\text{προστιθέμενα}}} \quad (4-12)$$

Όπου:

$V_{\text{δείγματος}}$  = Όγκος της παραγωγής μεθανίου του δείγματος (mL)

$V_{\text{εμβολίου}}$  = Όγκος της παραγωγής μεθανίου του εμβολίου (mL)

$VS_{\text{προστιθέμενα}}$  = Μάζα των πτητικών στερεών που προστέθηκαν από το υπόστρωμα (gVS · 0.375)

Η ειδική απόδοση του μεθανίου (SMY) αναφέρθηκε σε τυπικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (STP):

$$SMY_{STP} = SMY \cdot \frac{P \cdot T_S}{P_S \cdot T} = \left[ \frac{mL}{gVS_{προστιθέμενα}} \right] \quad (4-13)$$



Όπου:

SMY= Ειδική απόδοση του μεθανίου (mL)

P= Σταθερή πίεση (100.000 Pa)

T= Σταθερή θερμοκρασία (0 °C)

P<sub>S</sub>= Πειραματική πίεση (101.325 Pa)

T<sub>S</sub>= Πειραματική θερμοκρασία (35 °C)

## Κεφάλαιο 5 : Αποτελέσματα

### 5.1 Χαρακτηρισμός υλικών

Στη παρούσα εργασία εξετάστηκε η επίδραση της υδροθερμικής επεξεργασίας στη διαλυτοποίηση των δύο υλικών, δηλαδή των αποβλήτων εκκοκκιστηρίων βάμβακος (CGW) και των στερεών αποβλήτων οινοποιείων (WW). Η προεπεξεργασία εφαρμόστηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (50, 75 και 100 °C) για τις οποίες προσδιορίστηκε η σχέση με τις παραμέτρους των αποβλήτων καθώς και η αποτελεσματικότητα στο δυναμικό της παραγωγής μεθανίου.

Τα χαρακτηριστικά των δύο ειδών αποβλήτων, και της αιωρούμενης μικροβιακής μάζας (εμβόλιο) που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.1 και 5.2. Το εμβόλιο χαρακτηρίζεται από χαμηλή συγκέντρωση στερεών TS και VS, έναν λόγο  $VS/TS = 0.62$  και βασικό pH. Το πρώτο υπόστρωμα (WW) περιέχει χαμηλή συγκέντρωση ολικών στερεών TS και ιδιαίτερα όξινο pH, ενώ το δεύτερο υπόστρωμα (CGW) έχει μεγάλη περιεκτικότητα ολικών στερεών TS και ένα πιο ουδέτερο pH (Πίνακας 5.1). Και στα δύο υποστρώματα παρατηρείται ότι οι ποσότητες άνθρακα C και υδρογόνου H (Πίνακας 5.2) είναι υψηλές σε σύγκριση με άλλα υποστρώματα που έχουν μελετηθεί (Pellera και Gidarakos, 2014). Οι τιμές του οργανικού φορτίου των δύο υλικών, εκφρασμένες ως η συγκέντρωση του θεωρητικά χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ThOD, ήταν 1398 mg O<sub>2</sub>/gVS και 1120 mg O<sub>2</sub>/gVS, αντίστοιχα.

Παράμετρος	Εμβόλιο	Υπόστρωμα 1 (WW)	Υπόστρωμα 2 (CGW)
TS (%)	2.7	28.1	70.6
VS (%)	1.7	25.8	52.9
VS/TS	0.62	0.92	0.75
pH	7.8	3.7	6.9
ThOD (mg O <sub>2</sub> /gVS)	-	1398	1120

Πίνακας 5.1 – Χαρακτηριστικές τιμές εμβολίου και υποστρωμάτων (WW και CGW).

Στον Πίνακα 5.2 παρατίθεται η στοιχειακή ανάλυση των δύο υποστρωμάτων. Ο εμπειρικός χημικός τύπος του πρώτου υποστρώματος (WW) ήταν C<sub>29.8</sub>H<sub>46.4</sub>O<sub>18.7</sub>N και του δεύτερου υποστρώματος (CGW), C<sub>27.4</sub>H<sub>44.2</sub>O<sub>22.8</sub>N. Ο λόγος άνθρακα προς άζωτο (C/N), ήταν ίσος με 25.49 για το πρώτο υπόστρωμα και 23.44 για το δεύτερο, τιμές οι οποίες είναι εντός του

βέλτιστου εύρους (20-30) (Γιδαράκος, 2008) προκειμένου να μην υπάρξει παρεμπόδιση στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης και αναστολή της ανάπτυξης της μικροβιακής μάζας.

Στοιχείο	Υπόστρωμα 1 (WW)	Υπόστρωμα 2 (CGW)
C (%)	45.88	32.81
H (%)	5.95	4.40
N (%)	1.80	1.40
O (%)	38.34	36.35
C/N	25.49	23.44

Πίνακας 5.2 – Στοιχειακή ανάλυση υποστρωμάτων (WW και CGW).

## 5.2 Θερμική προεπεξεργασία

### 5.2.1 Επίδραση προεπεξεργασίας στη διαλυτοποίηση των υλικών

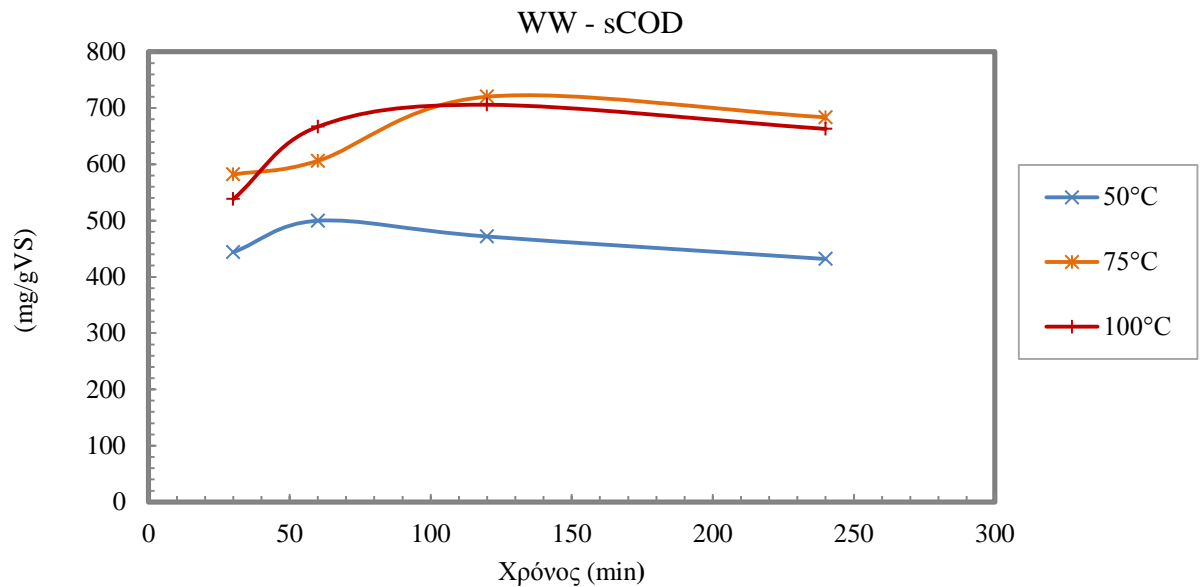
#### 5.2.1.1 Διαλυτό COD

Οι θερμικές διαδικασίες αποτελούν αποτελεσματικές μεθόδους προεπεξεργασίας για την αύξηση της διαλυτότητας της οργανικής ύλης. Ο κύριος σκοπός της θερμικής προεπεξεργασίας είναι να διαφοροποιηθεί το υγρό οργανικό υλικό από το στερεό οργανικό υλικό και να διασπάσει την κυτταρική δομή των υπόλοιπων στερεών σωματιδίων.

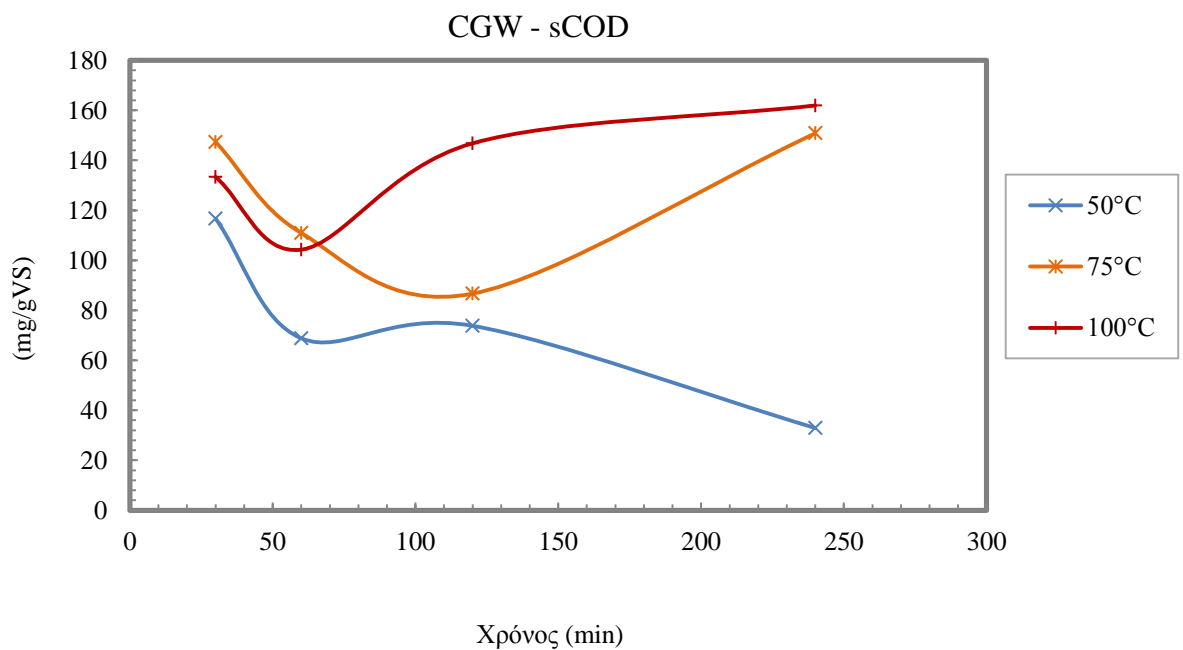
Στο Σχήμα 5.1 και Σχήμα 5.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου εκφρασμένο ως sCOD σε μονάδες mg O<sub>2</sub>/gVS. Οι τιμές προκύπτουν ως συνάρτηση των τριών διαφορετικών θερμοκρασιών στις οποίες έλαβαν χώρα τα πειράματα, και της χρονικής διάρκειας προεπεξεργασίας.

Όπως προκύπτει και από τα διαγράμματα, οι τιμές του διαλυτού COD που λήφθηκαν μετά την αύξηση της θερμοκρασίας ήταν υψηλότερες. Έτσι, η θερμοκρασία είχε θετική επίδραση στην υδρόλυση των οργανικών ουσιών. Αυτό συμβαίνει επειδή τέτοιου είδους προεπεξεργασία προκαλεί τη διάσπαση των χημικών δεσμών στα κυτταρικά τοιχώματα και τις μεμβράνες, στην οποία οφείλεται η διαλυτοποίηση των οργανικών ενώσεων. Ως εκ τούτου, απελευθερώνεται το ενδοκυτταρικό οργανικό υλικό. Επιπλέον, οι εξωκυτταρικές πολυμερείς ουσίες, συμπεριλαμβανομένων των πολυσακχαριτών, των πρωτεϊνών, των νουκλεϊκών οξέων και των χουμικών οξέων, διασπώνται και απελευθερώνονται από τα κυτταρικά τοιχώματα (Appels et al., 2010). Ωστόσο, στη θερμοκρασία των 50 °C ο βαθμός διαλυτοποίησης και των δυο υλικών φαίνεται να είναι περιορισμένος συγκριτικά με τις μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Όπως αποκαλύπτουν και τα δύο σχήματα αυτή η θερμοκρασία δεν ενδείκνυται για την αποτελεσματική διαλυτοποίηση των υλικών, δεδομένου ότι ακόμη

και μετά από ένα χρόνο προεπεξεργασίας 2 h, οι τιμές του sCOD είτε κινούνται σταθερά (Σχήμα 5.1), είτε παρουσιάζουν μεγάλη πτώση (Σχήμα 5.2) γεγονός που υποδηλώνει ότι ο βαθμός διαλυτοποίησης ήταν πολύ μικρός.



Σχήμα 5.1 - Προφίλ sCOD ( $\text{mgO}_2/\text{gVS}$ ) των αποβλήτων οινοποιείων (WW) συναρτήσει της χρονικής διάρκειας προεπεξεργασίας.



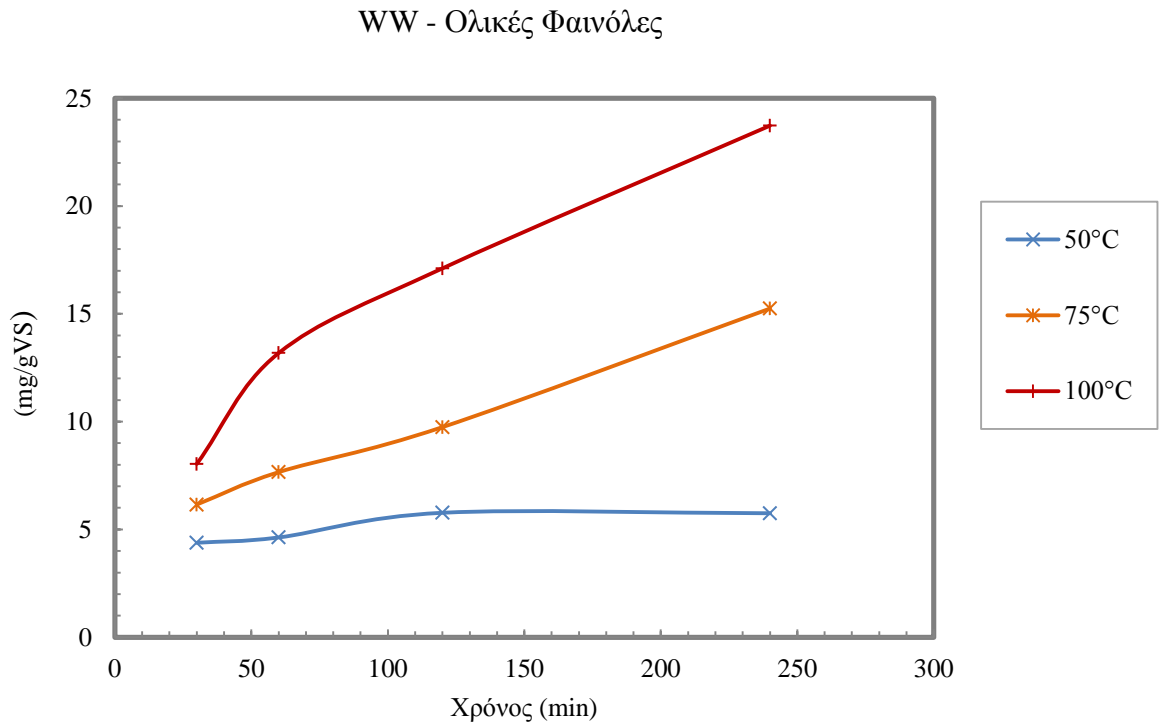
Σχήμα 5.2 - Προφίλ sCOD ( $\text{mgO}_2/\text{gVS}$ ) των αποβλήτων εκκοκκιστηρίων βάμβακος (CGW) συναρτήσει της χρονικής διάρκειας προεπεξεργασίας.

Οι συγκεντρώσεις του sCOD και για τις τρεις θερμοκρασίες του πρώτου υλικού (WW) παρουσιάζουν μια απότομη αύξηση στο διάστημα μεταξύ των πρώτων 30 και 60 min, ενώ στη συνέχεια, είτε μειώνονται ελαφρώς είτε παρουσιάζουν σχετικά σταθερή πορεία μέχρι και το τελικό διάστημα των 4 h. Η προεπεξεργασία σε χαμηλές θερμοκρασίες (<100 °C) επιφέρει αρχικά μία ταχεία απελευθέρωση του COD, η οποία ακολούθως γίνεται πιο ομαλή σε μακροπρόθεσμο διάστημα 24 ωρών. Αυτό πιθανότατα σχετίζεται με τους διαφορετικούς μηχανισμούς διαλυτοποίησης του COD, όπως είναι η βιοχημική θήρευση και η διαρθρωτική αποδόμηση (Etienne and Liu, 2012).

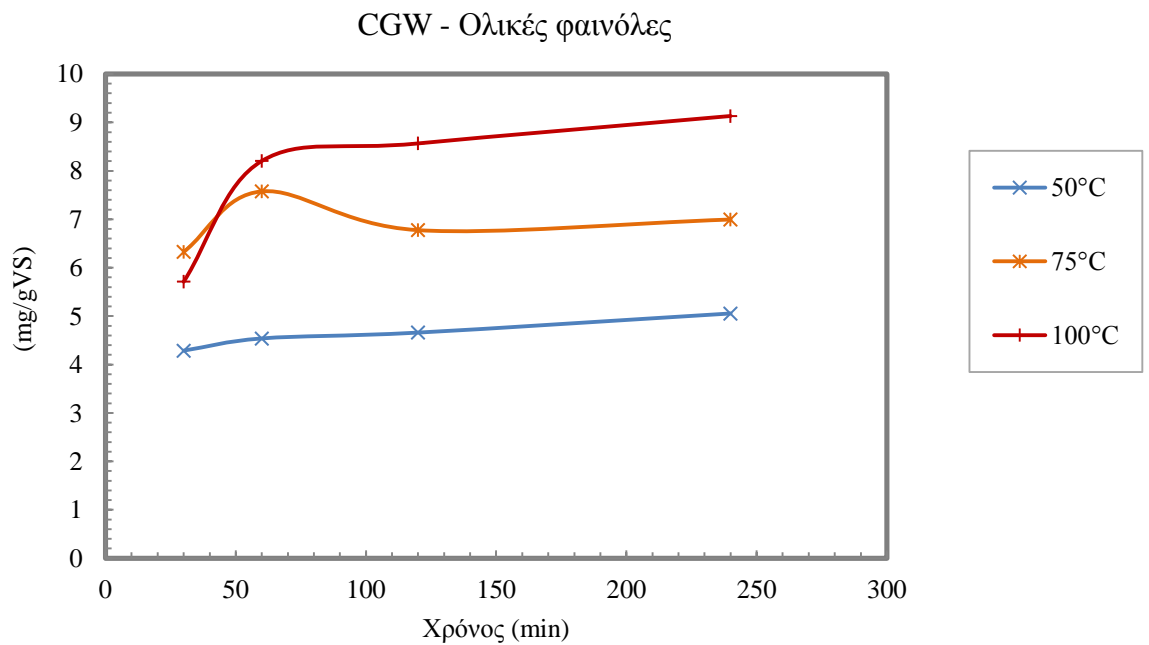
Αντιθέτως, η διαλυτοποίηση του δεύτερου υλικού (CGW) εκφρασμένη ως sCOD, μειώνεται στο πρώτο χρονικό διάστημα μεταξύ των 30 και 60 min και για τις τρεις θερμοκρασίες, ενώ αργότερα, στο διάστημα μεταξύ της δεύτερης και της τέταρτης ώρας αυξάνεται για τις θερμοκρασίες των 75 °C και 100 °C, ενώ εξακολουθεί να μειώνεται για τους 50 °C. Η αρχική μείωση της διαλυτοποίησης που παρατηρείται ενδεχομένως να οφείλεται στην ανθεκτική δομή του συγκεκριμένου υλικού. Επίσης, σύμφωνα με μελέτες των Wang et al. (2004) σε θερμοκρασίες περίπου 70 °C διαπιστώθηκε ότι η απόδοση της διαλυτότητας αυξάνεται όσο μεγαλώνει η διάρκεια της επεξεργασίας. Όπως προαναφέρθηκε, στη θερμοκρασία των 50 °C ο βαθμός διαλυτοποίησης του COD ήταν περιορισμένος και στα δύο υλικά, και κατά συνέπεια δεν θεωρείται αξιόπιστη θερμοκρασία προεπεξεργασίας για την αύξηση της διαλυτότητας των οργανικών που εμπεριέχονται στα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.

#### 5.2.1.2 Ολικές φαινόλες

Η υδροθερμική επεξεργασία, πέραν της διαλυτοποίησης των οργανικών ενώσεων, αυξάνει τη συγκέντρωση του περιεχομένου σε ολικές φαινόλες, οι οποίες μπορεί να λειτουργήσουν ανασταλτικά στη παραγωγή μεθανίου και να έχουν τοξικές επιπτώσεις στη δράση των βακτηρίων που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση. Η πιο αποδεκτή εξήγηση αυτού του φαινομένου, θα μπορούσε να είναι η συσσώρευση των οργανικών οξέων μακράς αλυσίδας στους χωνευτήρες καθώς και η θερμική διαλυτοποίηση διάφορων ενώσεων, όπως οι πολυφαινόλες, οι μελανοϊδίνες και οι ταννίνες, οι οποίες θεωρείται ότι έχουν συνεργική συμπεριφορά ως αναστολείς της αναερόβιας χώνευσης (Etienne and Liu, 2012). Παρόλα αυτά, αυτές οι ενώσεις είναι βιοαποικοδομήσιμες και μπορούν να αποδομηθούν αναερόβια όταν το σύστημα τροφοδοτείται σωστά και η συγκέντρωση των τοξικών ουσιών διατηρείται κάτω από το όριο της αναστολής (Gianico et al., 2013). Τα αποτελέσματα, τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3 και στο Σχήμα 5.4, αποκαλύπτουν ότι η αύξηση του περιεχομένου σε ολικές φαινόλες του υγρού κλάσματος των προεπεξεργασμένων αποβλήτων, είναι ανάλογη της αύξησης της θερμοκρασίας του συστήματος. Η μέγιστη συγκέντρωση των ολικών φαινολών σημειώνεται και στα δύο υλικά στη θερμοκρασία των 100 °C, και η τιμή για τα απόβλητα οиноποιείων (WW) είναι ίση με 23,73 mg/gVS, ενώ για τα απόβλητα εκκοκκιστηρίου βάμβακος (CGW) η μέγιστη τιμή είναι 6,65 mg/gVS.



Σχήμα 5.3 - Ολικές φαινόλες αποβλήτων οινοποιείων (WW) συναρτήσει χρονικής διάρκειας προεπεξεργασίας.



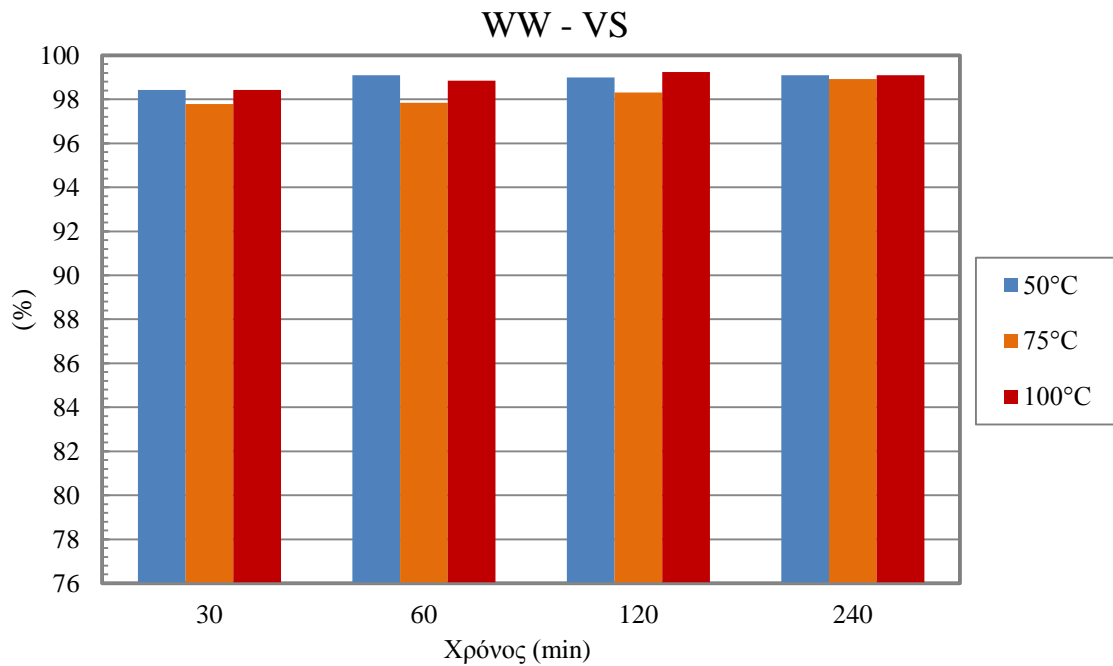
Σχήμα 5.4 - Ολικές φαινόλες αποβλήτων εκκοκκιστηρίων βάμβακος (CGW) συναρτήσει χρονικής διάρκειας προεπεξεργασίας.

Επιπλέον, παρατηρείται ότι η χρονική διάρκεια προεπεξεργασίας διαδραματίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην αύξηση της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών στις θερμοκρασίες των 75 και 100 °C, καθώς όσο περνάει ο χρόνος διαλυτοποιούνται θερμικά περισσότερες ενώσεις. Τέλος, στη θερμοκρασία των 50 °C η συγκέντρωση παραμένει σχετικά σταθερή μετά από κάποιο χρονικό σημείο (περίπου 2 h), πιθανότατα επειδή σε αυτή τη θερμοκρασία δεν διαλυτοποιούνται επιπλέον ενώσεις με πολυφαινολικό περιεχόμενο.

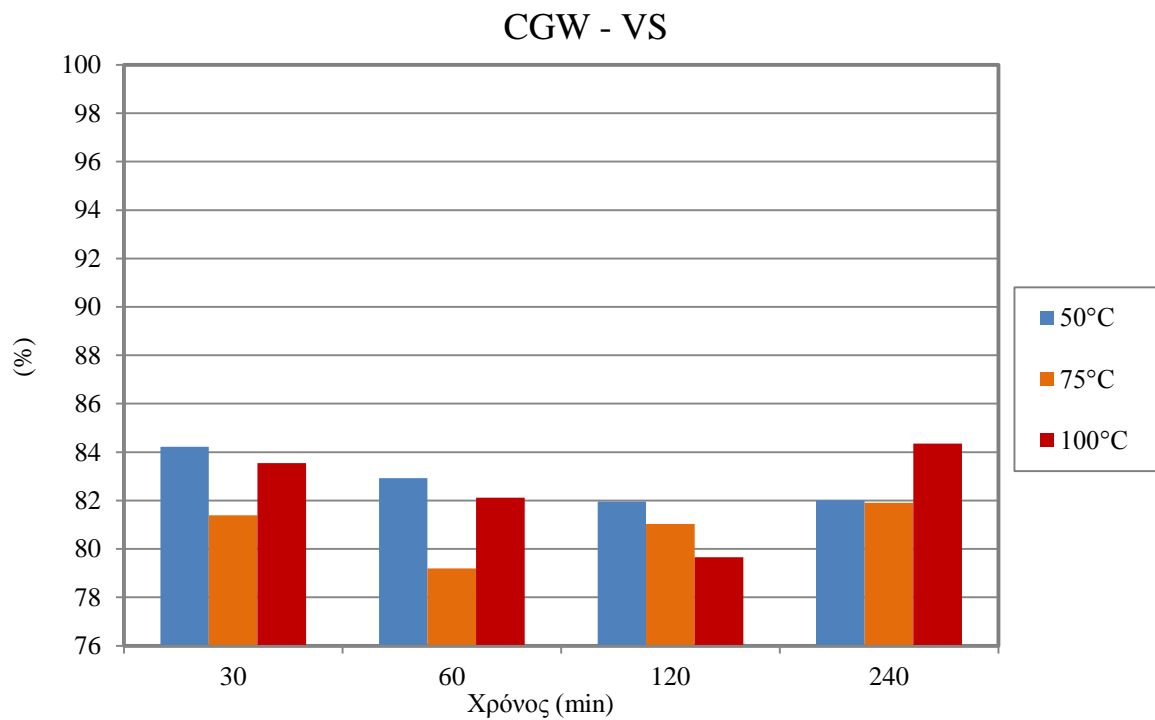
## 5.2.2 Επίδραση προεπεξεργασίας σε VS και pH

### 5.2.2.1 Πτητικά Στερεά VS

Μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους για την αποτελεσματική λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης είναι το φορτίο του στερεού υποστρώματος που εισάγεται εντός του χωνευτήρα. Στην περίπτωση που το φορτίο είναι πολύ χαμηλό, μολονότι περιορίζεται η πιθανότητα εμφάνισης ανασταλτικών επιδράσεων, οι μικροοργανισμοί θα εμφανίζουν χαμηλή μεταβολική δραστηριότητα και οι παραγόμενες ποσότητες μεθανίου θα είναι πολύ χαμηλές. Εάν το φορτίο είναι πολύ υψηλό, η μέτρηση του βιοαερίου θα είναι πιο αξιόπιστη, ωστόσο όμως, υπάρχει περίπτωση σχηματισμού ενδιάμεσων πτητικών λιπαρών οξέων (VFA) τα οποία θα αναστείλουν την παραγωγή βιοαερίου (Raposo et al., 2012). Όπως γίνεται αντιληπτό λοιπόν, η ποσότητα του υποστρώματος που θα χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να είναι συγκεκριμένη, και προκύπτει από τις μετρήσεις των πτητικών του στερεού κλάσματος των στερεών αποβλήτων. Σε αυτή την παράγραφο οι μεταβολές των τιμών του περιεχομένου σε VS παρατίθενται ως συνάρτηση των θερμοκρασιών επεξεργασίας και της διάρκειας επεξεργασίας. Οι τιμές VS που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.5 και Σχήμα 5.6, αφορούν τις ποσότητες που περιείχαν τα στερεά κλάσματα των δύο αποβλήτων, όπως προέκυψαν κατά το διαχωρισμό από τα υγρά κλάσματα μέσω φυγοκέντρισης και διήθησης (όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 3.2 της Πειραματικής Διαδικασίας).



Σχήμα 5.5 - Πτητικά στερεά αποβλήτων οиноποιείων (WW) σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους προεπεξεργασίας.



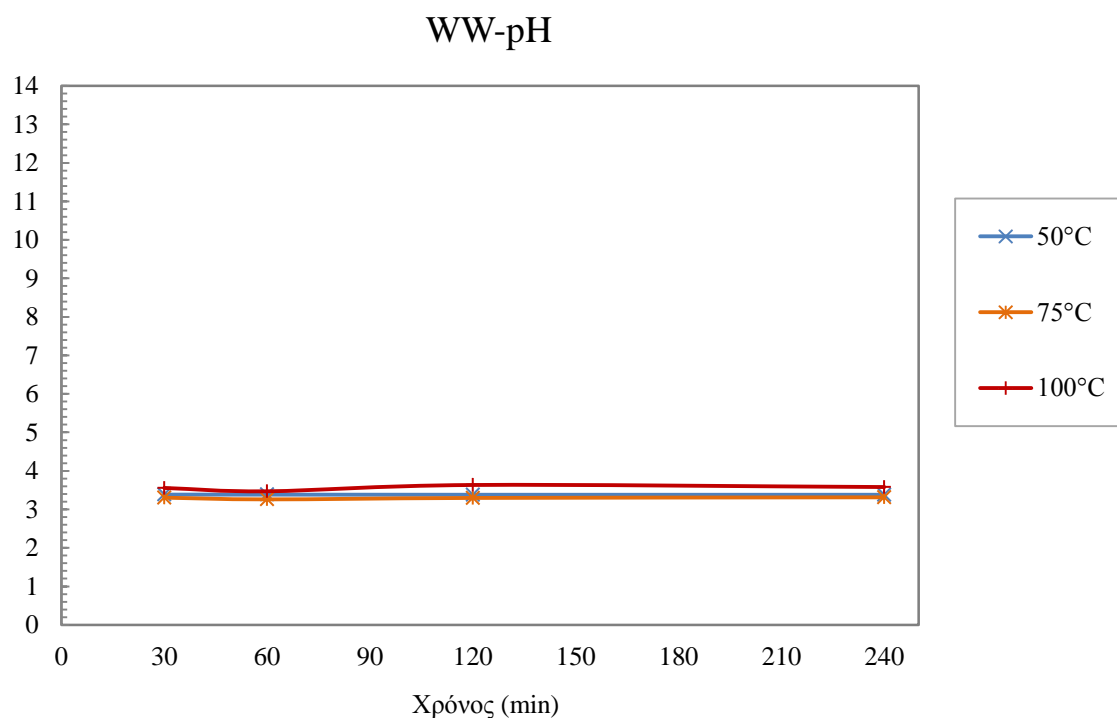
Σχήμα 5.6 - Πτητικά στερεά αποβλήτων εκκοκκιστηρίων βάμβακος (CGW) σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους προεπεξεργασίας.



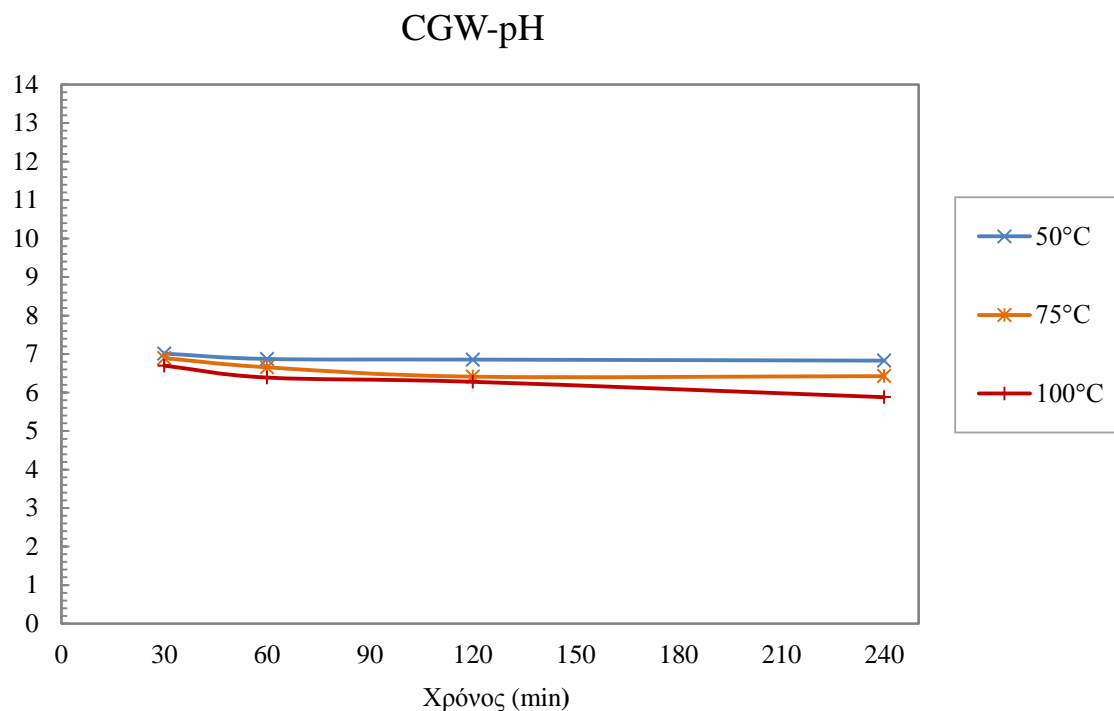
Όπως προκύπτει και από τα διαγράμματα, η διάρκεια της προεπεξεργασίας δεν επηρεάζει την διαλυτοποίηση των πτητικών στερεών. Επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας δεν φαίνεται να έχει μια καθορισμένη επίδραση στην περιεκτικότητα των υλικών σε πτητικά στερεά. Αυτό παρατηρήθηκε και από άλλους συγγραφείς (Βλησίδης και Καρλής, 2004), οι οποίοι διαπίστωσαν ότι κατά τη μετάβαση από χαμηλότερες θερμοκρασίες σε αυτήν των 90 °C, μόνο μία μεταβολή της αλκαλικότητας επηρέασε το ποσοστό των VS/TS %. Άλλοι ερευνητές (Tanaka et al., 1997) παρατήρησαν κάποια αύξηση του περιεχομένου σε VS, λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας προεπεξεργασίας, όμως τα συγκρινόμενα αποτελέσματα τους αφορούσαν συνθήκες θερμοκρασίας της τάξεως των 115 μέχρι τους 180 °C, οι οποίες είναι πολύ υψηλότερες από τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν σε αυτή τη μελέτη.

#### 5.2.2.2 pH

Στα Σχήματα 5.7 και 5.8 αναπαριστάται η διακύμανση των τιμών του pH των δύο υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της προεπεξεργασίας.



*Σχήμα 5.7- Διακύμανση των τιμών του pH των στερεών αποβλήτων οινοποιείων (WW) συναρτήσει της χρονικής περιόδου προεπεξεργασίας.*



*Σχήμα 5.8 - Διακύμανση των τιμών του pH των αποβλήτων εκκοκκιστηρίων βάμβακος (CGW) συναρτήσει της χρονικής περιόδου προεπεξεργασίας.*

Όπως παρουσιάζεται και στα διαγράμματα η θερμική προεπεξεργασία προκάλεσε μια ελάχιστη μείωση του pH, η οποία ήταν ανάλογη με τη θερμοκρασία. Αυτό το φαινόμενο προκαλείται από την παρουσία των οξέων μεταξύ των προϊόντων των ημικυτταρινών, την αποδόμηση της λιγνίνης (όπως το βανιλλικό, το υδροξυβενζοϊκό, το κουμαρικό, το συριγγικό και το φερουλικό οξύ) και τις αυξημένες συγκεντρώσεις των πτητικών λιπαρών οξέων στα προϊόντα της υδρόλυσης (Zieminski et al., 2014). Επιπλέον, στο Σχήμα 5.4 διαπιστώνεται ότι οι τιμές του pH για το πρώτο υλικό μετά τις 2 ώρες προεπεξεργασίας παραμένουν σχεδόν σταθερές, καθώς το αρχικό pH ήταν ήδη όξινο και δεν επηρεάστηκε από την απελευθέρωση των οξέων που προέκυψαν κατά την υδρόλυση. Για το δεύτερο υλικό, όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.5, το pH είναι αρχικά ουδέτερο καθώς δεν έχουν προλάβει να διαλυτοποιηθούν τα στερεά μέσα στο νερό, ενώ στη συνέχεια όσο αυξάνεται η διάρκεια προεπεξεργασίας το pH μειώνεται σταθερά.

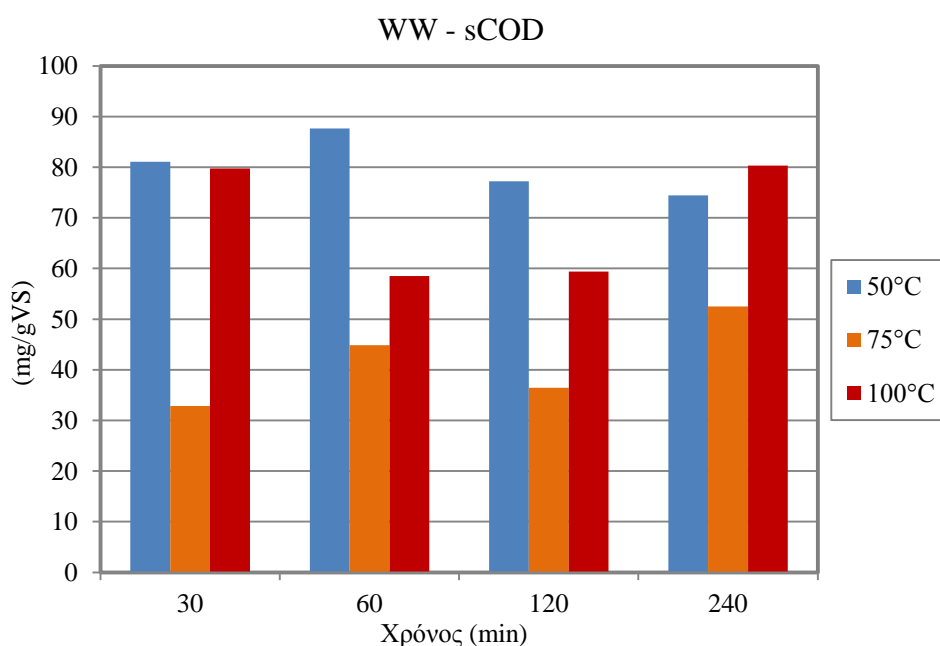
### 5.3 Επίδραση προεπεξεργασίας στην παραγωγή μεθανίου

Ο προσδιορισμός του παραγόμενου μεθανίου μέσω βιοχημικών δοκιμών καθιερώθηκε για πρώτη φορά από τον Owen et al. (1979) ως μια απλή μέθοδος για την αξιολόγηση της αναερόβιας βιοαποδομησιμότητας της πρώτης ύλης με την παρακολούθηση της αθροιστικής παραγωγής μεθανίου από ένα δείγμα το οποίο επωάζεται αναερόβια σε ένα καθορισμένο θρεπτικό μέσο (εμβόλιο) (Wu-Haan, 2008). Το ποσοστό και η ποσότητα της παραγωγής μεθανίου μεγιστοποιούνται όταν οι κατάλληλες ομάδες μικροοργανισμών και ενζύμων για

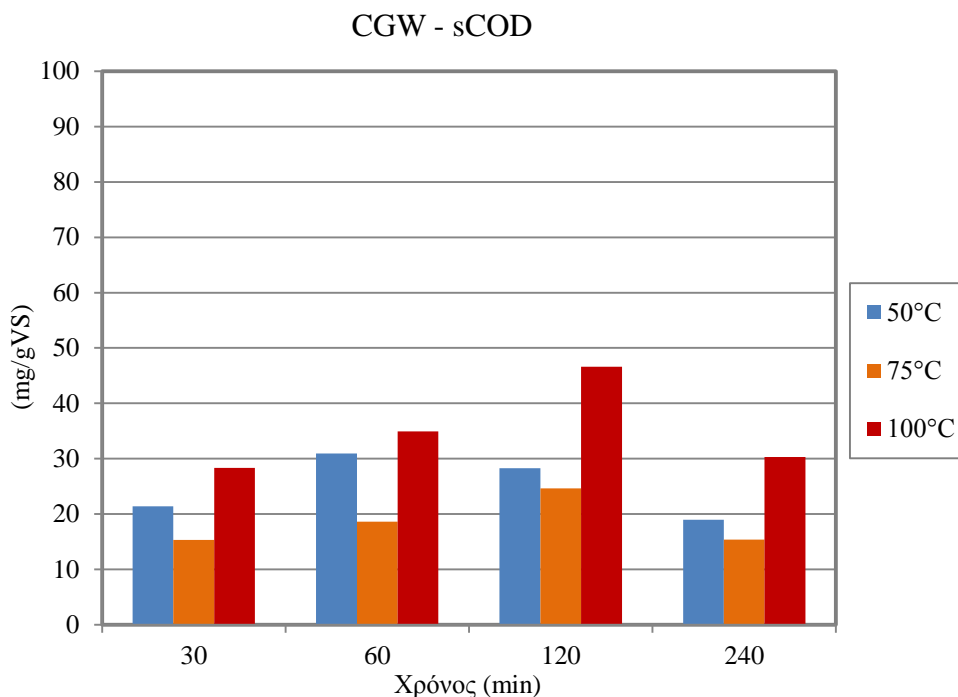
την αποδόμηση ενός συγκεκριμένου υποστρώματος βρίσκονται στο μέσον σε επαρκείς συγκεντρώσεις (Labatut et al., 2011).

### 5.3.1 Προσδιορισμός του άμεσα βιοδιαθέσιμου οργανικού υλικού του προεπεξεργασμένου στερεού κλάσματος

Τα Σχήματα 5.9 και 5.10 δείχνουν τις τιμές του COD των δύο υλικών για τον προσδιορισμό του άμεσα βιοδιαθέσιμου οργανικού υλικού που περιέχεται στα στερεά υποστρώματα σε συνθήκες παρόμοιες με αυτές που πραγματοποιούνται οι δοκιμές (θερμοκρασία 35 °C, pH 7.8). Σκοπός της προσομοίωσης αυτής ήταν να εξάγουμε κάποια συμπεράσματα μεταξύ της παραγόμενης ποσότητας του μεθανίου της πρώτης ημέρας της χώνευσης και του άμεσα βιοδιαθέσιμου οργανικού υλικού που απελευθερώνεται από τα προεπεξεργασμένα απόβλητα, καθώς τα δύο αυτά μεγέθη είναι ανάλογα μεταξύ τους. Ωστόσο, συγκρίνοντας τα παρακάτω γραφήματα με τις καμπύλες της ημερήσιας παραγωγής μεθανίου των δοκιμών (Σχήμα 5.11 και 5.12) δεν προκύπτει κάποια συσχέτιση μεταξύ τους. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στο γεγονός ότι τα προεπεξεργασμένα στερεά υποστρώματα αναμειχθηκαν με την ιλύ (εμβόλιο) κατά την προετοιμασία των δοκιμών, η οποία περιείχε μεγάλη ποσότητα οργανικών ενώσεων. Συνεπώς, οι συνθήκες που πραγματοποιήθηκε η προσομοίωση δεν ήταν απολύτως ίδιες και πιθανότατα η απελευθέρωση του οργανικού υλικού να επηρεάστηκε από την ανάμιξη υποστρώματος-εμβολίου. Μία επίσης σημαντική διαφοροποίηση ανάμεσα στις συνθήκες που πραγματοποιήθηκαν τα δύο πειράματα, είναι ότι διέφεραν σημαντικά στο χρονικό διάστημα παραμονής των δοκιμών εντός του επωαστήρα. Στην πρώτη περίπτωση οι δοκιμές παρέμειναν μόνο για διάστημα 2 h, ενώ αντίθετα στις βιοχημικές δοκιμές παραγωγής μεθανίου οι αντιδραστήρες παρέμειναν για 24 h. Ως εκ τούτου, συμπεραίνεται ότι η απελευθέρωση του άμεσα βιοδιαθέσιμου οργανικού υλικού των δειγμάτων έλαβε χώρα σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από αυτό των 2 h.



Σχήμα 5.9 – Τιμές διαλυτότητας COD για τον προσδιορισμό του άμεσα βιοδιαθέσιμου οργανικού υλικού του προεπεξεργασμένου στερεού κλάσματος WW (35 °C).



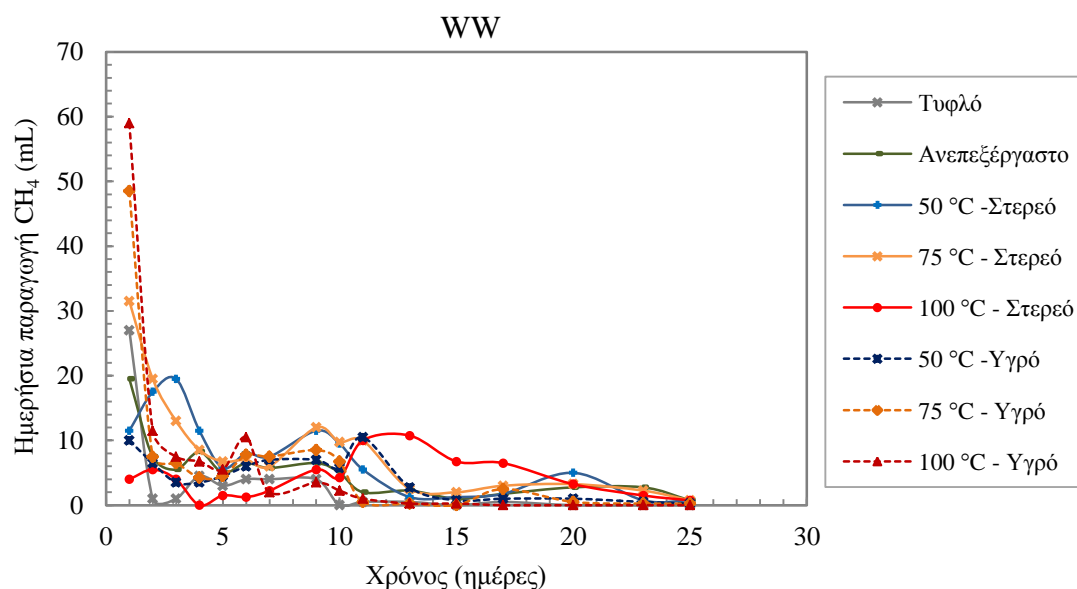
Σχήμα 5.9 – Τιμές διαλυτότητας COD για τον προσδιορισμό του άμεσα βιοδιαθέσιμου οργανικού υλικού του προεπεξεργασμένου στερεού κλάσματος CGW (35 °C).

### 5.3.2 Παραγωγή μεθανίου

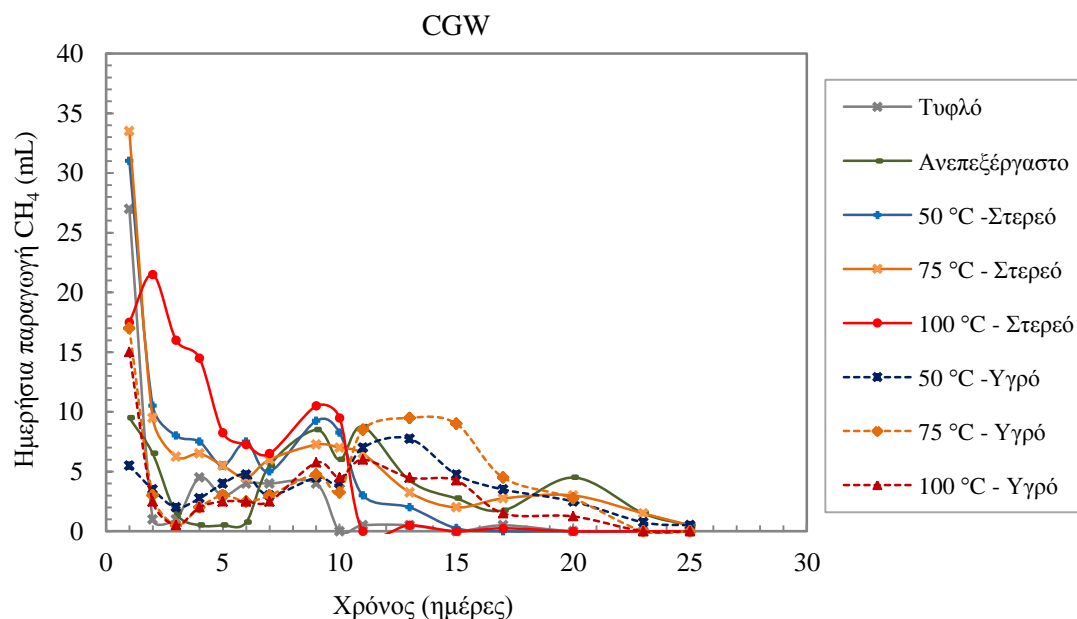
Σε αυτή τη μελέτη, οι δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (BMP) πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα για όλες τις θερμοκρασίες προεπεξεργασίας (50, 75 και 100 °C) για τα υγρά και στερεά κλάσματα που προήλθαν από την προεπεξεργασία των δύο αρχικών υλικών. Η βέλτιστη χρονική διάρκεια προεπεξεργασίας ορίστηκε στις 2 h για όλα τα δείγματα, επειδή οι μέγιστες τιμές του διαλυτού COD παρουσιάστηκαν κυρίως σε αυτό το χρονικό διάστημα και για τα δύο υλικά. Το δυναμικό παραγωγής μεθανίου του προεπεξεργασμένου υποστρώματος εκτιμήθηκε με βάση την ειδική απόδοση μεθανίου (SMY), η οποία αναφέρεται στον συνολικό όγκο του παραγόμενου μεθανίου κατά τη διάρκεια χώνευσης ανά γραμμάριο πτητικών στερεών υποστρώματος (mL/gVS).

Στο Σχήμα 5.11 και Σχήμα 5.12 αναπαρίσταται ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου για τα δύο είδη αποβλήτων (CGW και WW) για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Όπως παρατηρείται από τα Σχήματα 5.11 και 5.12, η ημερήσια παραγωγή μεθανίου αυξήθηκε ραγδαία κατά τις πρώτες ημέρες της χώνευσης σημειώνοντας τη μέγιστη απόδοση σχεδόν σε όλες τις δοκιμές. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην διαθεσιμότητα της εύκολα βιοαποδομήσιμης οργανικής ύλης των υποστρωμάτων, στην παρουσία υψηλού περιεχομένου μεθανιογενών βακτηρίων και στην ταχεία ανάπτυξή τους (Aragaw et al., 2013). Στις

επόμενες ημέρες παρατηρείται σημαντική πτώση του ρυθμού παραγωγής η οποία δικαιολογείται από την αρχική ταχεία βιοδιάσπαση του οργανικού υλικού. Από τις μετρήσεις των δοκιμών προκύπτει για τα στερεά υποστρώματα των WW, ότι η μέγιστη απόδοση κυμαινόταν σε ένα εύρος από 10.75 έως 19.5 mL CH<sub>4</sub>, ενώ για τα υγρά από 10.5 έως 59 mL CH<sub>4</sub>. Αντίστοιχα, για τα στερεά υποστρώματα των CGW οι μέγιστες ημερήσιες τιμές κυμαίνονταν από 21.5 έως 31 mL CH<sub>4</sub> και για τα υγρά από 7.75 μέχρι 17 mL CH<sub>4</sub>.



Σχήμα 5.11 - Ημερήσια παραγωγή CH<sub>4</sub> (mL) του αποβλήτου WW για τις 25 ημέρες χώνευσης.



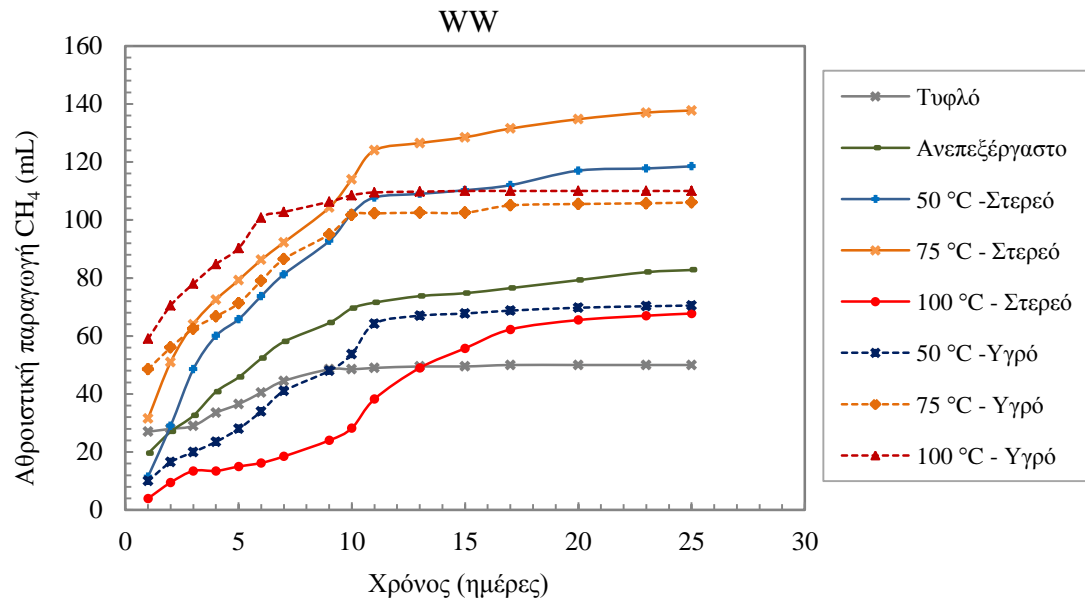
Σχήμα 5.12 - Ημερήσια παραγωγή CH<sub>4</sub> (mL) του αποβλήτου CGW για τις 25 ημέρες χώνευσης.

Τα Σχήματα 5.13 και 5.14 απεικονίζουν την αθροιστική απόδοση μεθανίου και στον Πίνακα 5.3.1 συνοψίζονται οι συνολικές αποδόσεις παραγωγής μεθανίου για όλα τα παραπάνω δείγματα μετά το πέρας των 25 ημερών της χώνευσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέγιστη συνολική παραγωγή μεθανίου και για τα δύο υλικά παρατηρήθηκε στη θερμοκρασία προεπεξεργασίας των 75 °C. Συγκεκριμένα, για τα WW ήταν 204.28 NmL CH<sub>4</sub>/ gVS ενώ για τα CGW η μέγιστη συνολική απόδοση ήταν 244.13 NmL CH<sub>4</sub>/ gVS για τα στερεά υποστρώματα. Από τα διαγράμματα συμπεραίνεται ότι η παραγωγή μεθανίου μειώθηκε μετά τη 15<sup>η</sup> ημέρα της χώνευσης για τις περισσότερες δοκιμές.

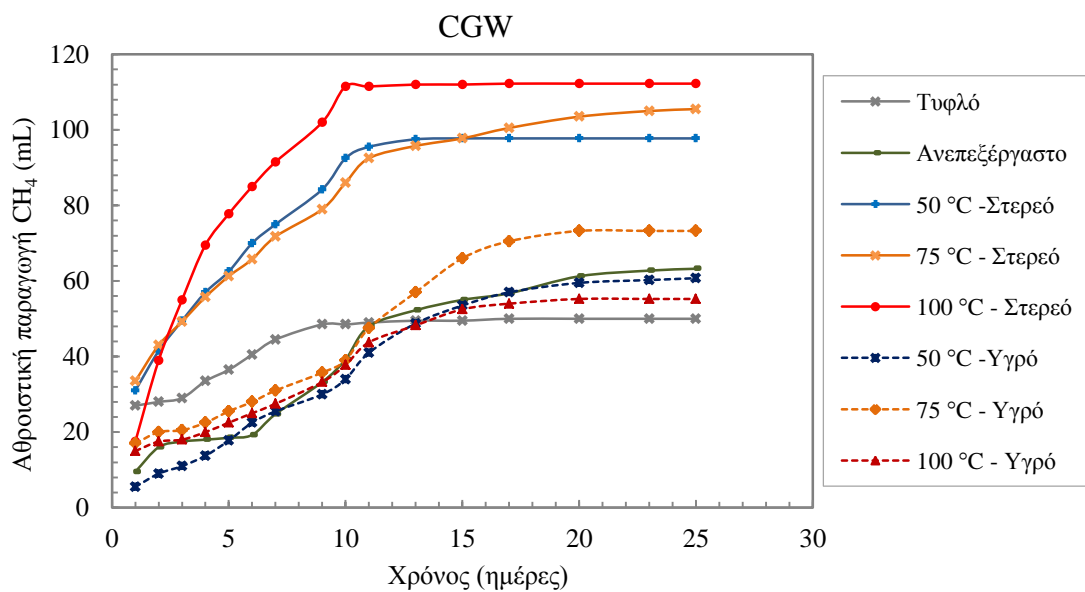
Επίσης, συγκριτικά με τα ανεπεξέργαστα υποστρώματα των δύο αποβλήτων σχεδόν όλα τα υποστρώματα παρήγαγαν περισσότερο όγκο μεθανίου. Αυτό υποδηλώνει ότι η θερμική επεξεργασία συνέβαλε αποτελεσματικά στην διαλυτοποίηση της οργανικής ύλης. Παράλληλα, οι υψηλές αποδόσεις παραγωγής μεθανίου μπορεί να οφείλονται στην ισορροπημένη σύνθεση θρεπτικών συστατικών και μικροοργανισμών, στην επίτευξη σταθερού pH αλλά και στην σωστή αναλογία μεταξύ υποστρώματος και εμβολίου.

Όσον αφορά την σχέση μεταξύ υγρών και στερεών υποστρωμάτων στις ίδιες θερμοκρασίες προεπεξεργασίας, παρατηρείται ότι τα στερεά υποστρώματα απέδωσαν πολύ μεγαλύτερες ποσότητες μεθανίου. Αυτό συνέβη επειδή η ποσότητα του βιοαποδομήσιμου οργανικού κλάσματος που απελευθερώθηκε στην υγρή φάση κατά την προεπεξεργασία ήταν πολύ μικρότερη από αυτήν που παρέμεινε στα στερεά σωματίδια. Κατά συνέπεια, τα υγρά υποστρώματα περιείχαν λιγότερη ποσότητα οργανικής ύλης για την μικροβιακή αποδόμηση γεγονός που συνεπάγεται χαμηλότερες αποδόσεις παραγωγής μεθανίου.

Ωστόσο, εξαίρεση αποτέλεσε το προεπεξεργασμένο στερεό υπόστρωμα των 100 °C των WW η συνολική παραγωγή του οποίου ήταν μόλις 34.18 NmL CH<sub>4</sub>/ gVS. Χαμηλή ήταν επίσης και η συνολική παραγωγή CH<sub>4</sub> του στερεού υποστρώματος των CGW στην ίδια θερμοκρασία συγκριτικά με τις άλλες δύο θερμοκρασίες προεπεξεργασίας. Αυτό πιθανότατα συνέβη λόγω της καταστροφής του βιοαποδομήσιμου κλάσματος των δύο υλικών κατά τη διάρκεια προεπεξεργασίας στη θερμοκρασία των 100 °C. Ενδεχομένως βέβαια, η χαμηλή απόδοσή τους να οφείλεται στην παραγωγή πτητικών οξέων από τους μικροοργανισμούς τα οποία εμποδίζουν την παραγωγή βιοαερίου. Σε μελέτες των Budiyo et al. (2010) παρατηρήθηκαν επίσης πολύ χαμηλές αποδόσεις εξ αιτίας της πολύ αργής ανάπτυξης των μικροοργανισμών κατά το στάδιο της χώνευσης. Ένας επίσης σημαντικός δείκτης αναστολής της παραγωγής μεθανίου είναι το pH, το οποίο για το υπόστρωμα των WW όπως θα αναφερθεί και παρακάτω ήταν μόλις 6.60 τις πρώτες ημέρες της χώνευσης στις οποίες αναμενόταν αυξημένη απόδοση από όλες τις δοκιμές, και πιθανότατα να επηρέασε τη μικροβιακή δραστηριότητα.



Σχήμα 5.13 – Αθροιστική παραγωγή  $\text{CH}_4$  (mL) για το απόβλητο WW μετά από 25 ημέρες χώνευσης.



Σχήμα 5.14 - Αθροιστική παραγωγή  $\text{CH}_4$  (mL) του αποβλήτου CGW για τις 25 ημέρες χώνευσης.

Ειδική απόδοση μεθανίου (SMY)							
Υπόστρωμα	Ανεπεξέργαστο	50 °C Στερεό	75 °C Στερεό	100 °C Στερεό	50 °C Υγρό	75 °C Υγρό	100 °C Υγρό
WW	78.40	157.70	204.28	34.18	54.49	97.00	100.59
CGW	87.92	238.36	244.13	157.81	39.82	57.48	33.23

Πίνακας 5.3.1 – Συνολική ειδική απόδοση μεθανίου (NmL/ gVS) για όλα τα υποστρώματα

Η αναγωγή της απόδοσης μεθανίου έγινε ανά γραμμάριο πτητικών στερεών για όλα τα υποστρώματα. Σε βιομηχανική κλίμακα ωστόσο, για τον σχεδιασμό ενός συστήματος αναερόβιας χώνευσης των στερεών υποστρωμάτων των δύο αυτών αποβλήτων και την πρόβλεψη του δυναμικού της συνολικής ποσότητας μεθανίου που θα μπορούσε να παραχθεί, η αναγωγή θα ήταν σκόπιμο να γίνει ανά γραμμάριο φρέσκου ανεπεξέργαστου υλικού (Πίνακας 5.3.2).

Υπόστρωμα	50 °C Στερεό	75 °C Στερεό	100 °C Στερεό
WW	16,09	18,50	6,66
CGW	30,36	44,88	32,00

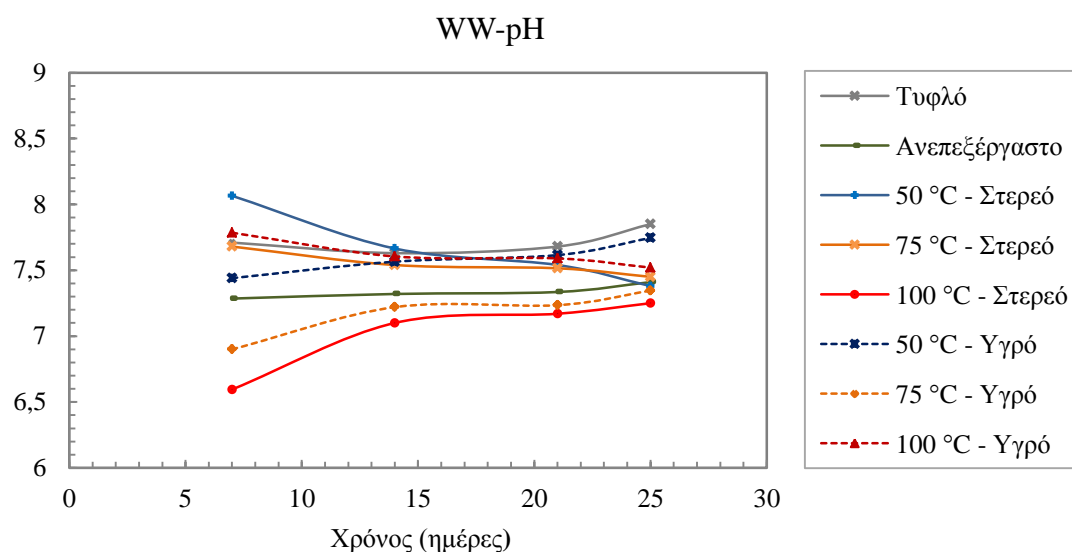
Πίνακας 5.3.2 – Συνολική ειδική απόδοση μεθανίου (NmL/ g ανεπεξέργαστου υλικού) για όλα τα υποστρώματα

### 5.3.3 pH

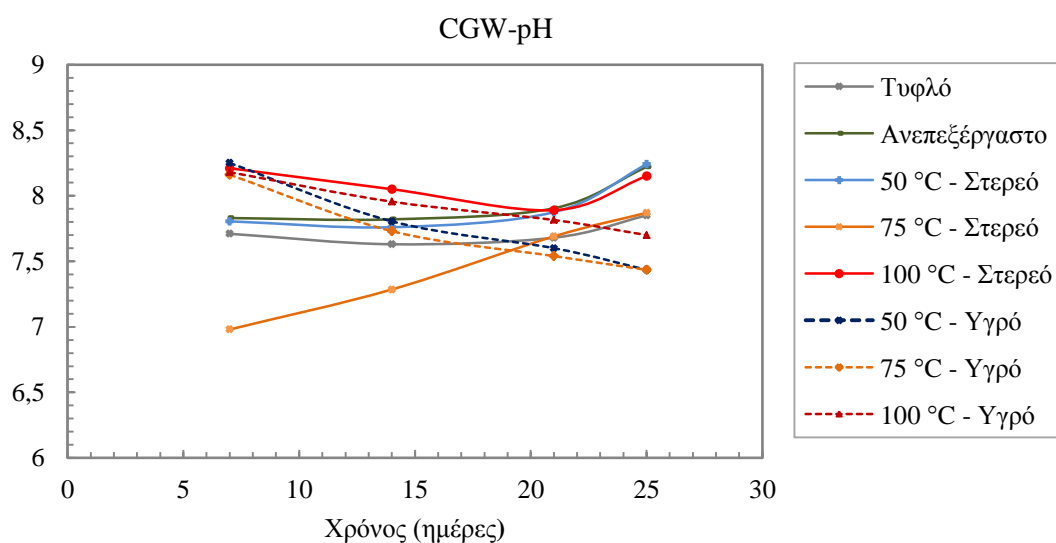
Το pH είναι το μέτρο της οξύτητας ή αλκαλικότητας του υγρού περιεχομένου του αντιδραστήρα. Οι περισσότεροι μεθανιογενείς μικροοργανισμοί έχουν ένα βέλτιστο εύρος pH μεταξύ των τιμών 6.5 και 8 (Cheng, 2010), ενώ το βέλτιστο εύρος του pH των οξεογενών βακτηρίων είναι συνήθως χαμηλότερο. Στην περίπτωση που η τιμή του pH των υπό εξέταση αποβλήτων είναι εκτός του βέλτιστου εύρους και δεν υπάρχει επαρκής ρυθμιστική ικανότητα, η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης θα ανασταλεί (Raposo et al., 2012).



Τα Σχήματα 5.15 και 5.16 δείχνουν την διακύμανση των τιμών του pH κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης, για τα δείγματα που περιείχαν τα υγρά και στερεά υποστρώματα των δύο αποβλήτων, δηλαδή των CGW και WW, αντίστοιχα. Τα διαγράμματα παρουσιάζουν μια υψηλή ρυθμιστική ικανότητα του συστήματος, καθώς το pH κυμαίνεται από 6.6 έως 8.18 καθόλη τη διάρκεια της διαδικασίας της χώνευσης. Οι τιμές αυτές αποκλίνουν ελάχιστα από το βέλτιστο εύρος, ωστόσο όμως παρουσιάζονται μόνο τις πρώτες 7 ημέρες και στη συνέχεια προσαρμόζονται εντός των βέλτιστων συνθηκών. Συνεπώς, αυτή η μικρή απόκλιση δεν φαίνεται να λειτούργησε ανασταλτικά για τους μεθανιογενείς μικροοργανισμούς, καθώς συνήθως οι μεθανιογενείς δραστηριότητες διακόπτονται όταν το pH είναι χαμηλότερο του 6 (Cheng, 2010).



Σχήμα 5.15 – Προφίλ του pH για τα WW κατά τη διάρκεια χώνευσης.



Σχήμα 5.16 – Προφίλ του pH για τα CGW κατά τη διάρκεια χώνευσης.

### 5.3.4 Ολική Αλκαλικότητα, Πτητικά Οξέα

Η αλκαλικότητα του συστήματος είναι η ικανότητα του διαλύματος να προβάλλει αντίσταση στις απότομες μεταβολές του pH όσο προστίθενται οξέα μέσω της εξουδετέρωσης τους. Ως εκ τούτου, βοηθά στη σταθεροποίηση του pH στο βέλτιστο εύρος για τη δράση των μεθανιογενών βακτηρίων. Είναι επίσης γνωστή ως ρυθμιστική ικανότητα και οφείλεται στην παρουσία διαφόρων ενώσεων, κυρίως διττανθρακικών, ανθρακικών και υδροξειδίων.

Στην παρούσα εργασία η αλκαλικότητα μετρήθηκε μόνο στο τέλος του πειράματος. Στον Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αλκαλικότητας για τις διαφορετικές συνθήκες προεπεξεργασίας του κάθε δείγματος των δύο αποβλήτων μετά την αναερόβια χώνευση. Οι τιμές της αλκαλικότητας κυμαίνονταν μεταξύ 2635 και 2985 mg CaCO<sub>3</sub>/L για τα απόβλητα CGW, ενώ για τα απόβλητα WW τα επίπεδα ήταν ελάχιστα χαμηλότερα και έλαβαν τιμές από 1950 έως 4030 mg CaCO<sub>3</sub>/L.

Η επιθυμητή περιοχή για να έχουμε υψηλή ρυθμιστική ικανότητα εντός του αντιδραστήρα κυμαίνεται μεταξύ 2500-5000 mg CaCO<sub>3</sub>/L, εντός της οποίας μια σημαντική αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων συνεπάγεται με μια ελάχιστη πτώση της τιμής του pH (Raposo et al., 2012). Σε βιομηχανική κλίμακα, η αλκαλικότητα λαμβάνει τιμές από 1000-5000 mg CaCO<sub>3</sub>/L σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα ώστε το pH να παραμένει εντός του βέλτιστου εύρους (Cheng, 2010).

Υπόστρωμα	50°C Στερεό	75°C Στερεό	100°C Στερεό	50°C Υγρό	75°C Υγρό	100°C Υγρό	Τυφλό	Ανεπεξέργαστο
CGW	2985	3485	2920	3670	3560	2635	3900	2940
WW	1950	2050	2310	2440	4030	2235		2660

*Πίνακας 5.4 - Τιμές αλκαλικότητας (mg CaCO<sub>3</sub>/L) για τα δείγματα των δύο αποβλήτων μετά την αναερόβια χώνευση.*

Τα πτητικά οξέα, είναι τα βραχείας αλυσίδας οργανικά οξέα τα οποία είναι ενδιάμεσα προϊόντα της αναερόβιας διάσπασης των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών και των λιπιδίων. Τα συνηθέστερα πτητικά οξέα είναι το οξικό, το προπιονικό και το βουτυρικό οξύ. Η υπερφόρτωση του συστήματος με αυτά τα οξέα μπορεί να έχει ανασταλτική επίδραση για την αναερόβια χώνευση, στην περίπτωση της υπέρβασης της ρυθμιστικής ικανότητας του χωνευτήρα. Καθώς η τιμή του pH μειώνεται, αναστέλλεται η δράση όλων των βακτηρίων με

άμεσο επακόλουθο την ελάττωση της παραγωγής του βιοαερίου, το οποίο περιέχει περισσότερο CO<sub>2</sub> από ότι μεθάνιο. Πρέπει λοιπόν να υπάρχει μια ισορροπία μεταξύ των διαφορετικών πληθυσμών στον χωνευτήρα. Ο λόγος Πτητικών Οξέων προς την Ολική Αλκαλικότητα είναι ένας σημαντικός δείκτης για τον έλεγχο της ομαλής λειτουργίας ενός χωνευτήρα και παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τυχόν προβλήματα τα οποία το pH δεν μπορεί να υποδείξει.

Ο λόγος Πτητικά Οξέα/Ολική Αλκαλικότητα υπολογίστηκε στην παρούσα εργασία με την μεμονωμένη μέτρηση των δύο παραμέτρων για όλα τα διαλύματα που προέκυψαν μετά το τέλος της αναερόβιας χώνευσης. Η αποτελεσματική λειτουργία ενός αναερόβιου χωνευτήρα θα πρέπει να έχει λόγο Πτητικά Οξέα/Ολική Αλκαλικότητα περίπου ίσο με 1:10. Μια συνεχώς αυξανόμενη συγκέντρωση της αλκαλικότητας διασφαλίζει ότι υπάρχει επαρκής ρυθμιστική ικανότητα στο διάλυμα (Hauser, 1996). Στον Πίνακα 5.5 αποτυπώνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των Πτητικών Οξέων του κάθε δείγματος των δύο αποβλήτων μετά την αναερόβια χώνευση, ενώ στον Πίνακα 5.6 αναπαρίστανται οι τιμές του λόγου Πτητικά Οξέα/Ολική Αλκαλικότητα οι οποίες είναι κοντά στην τιμή 0.1.

Υπόστρωμα	50°C Στερεό	75°C Στερεό	100°C Στερεό	50°C Υγρό	75°C Υγρό	100°C Υγρό	Τυφλό	Ανεπεξέργαστο
CGW	245,5	259,5	327,5	209,5	257	278,5		217
							279,5	
WW	209,5	257	278,5	91	318,5	244,5		162,5

*Πίνακας 5.5 - Τιμές Πτητικών Οξέων (mg CaCO<sub>3</sub>/L) για τα δείγματα των δύο αποβλήτων μετά την αναερόβια χώνευση.*

Υπόστρωμα	50°C Στερεό	75°C Στερεό	100°C Στερεό	50°C Υγρό	75°C Υγρό	100°C Υγρό	Τυφλό	Ανεπεξέργαστο
CGW	0.082	0.074	0.112	0.057	0.072	0.105		0.074
							0.072	
WW	0.100	0.120	0.110	0.037	0.079	0.109		0.062

*Πίνακας 5.6 - Τιμές λόγου Πτητικών Οξέων/Ολική Αλκαλικότητα για τα δείγματα των δύο αποβλήτων μετά την αναερόβια χώνευση.*

## Κεφάλαιο 6 : Συμπεράσματα

Η αναερόβια χώνευση είναι μία σημαντική διεργασία αξιοποίησης του οργανικού κλάσματος των αγροβιομηχανικών αποβλήτων, ιδίως όσον αφορά τα υπολείμματα εκκοκκισμού βάμβακος και τα στερεά απόβλητα των οινοποιείων, λόγω της υψηλής παραγωγής τους στις μεσογειακές χώρες και του δυναμικού αυτών των υλικών ως εναλλακτικών πηγών ενέργειας.

Όπως έχει ήδη σημειωθεί, αντικείμενο της πειραματικής μελέτης ήταν να εκτιμηθεί η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στα χαρακτηριστικά των δύο υλικών και στην παραγωγή του μεθανίου, κάτω υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και χρονικής διάρκειας προεπεξεργασίας. Επιπλέον, από την προεπεξεργασία που πραγματοποιήθηκε διαχωρίστηκε με διήθηση το στερεό από το υγρό κλάσμα του κάθε υλικού προκειμένου να χρησιμοποιηθούν και τα δύο ως υποστρώματα για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Σκοπός του παραπάνω διαχωρισμού ήταν να εκτιμηθεί η ποσότητα του οργανικού φορτίου που διέρχεται από την στερεή στην υγρή φάση, η οποία υποδηλώνεται από την ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου συναρτήσει του διαλυτού COD και των ολικών φαινολών. Όπως ήταν αναμενόμενο, τα στερεά υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν παρήγαγαν μεγαλύτερη ποσότητα μεθανίου συγκριτικά με τα υγρά, καθώς περιείχαν πολύ μεγαλύτερη ποσότητα οργανικής ύλης για την βιολογική διεργασία αποικοδόμησης από τους μικροοργανισμούς.

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα, η προεπεξεργασία προκαλεί μια αποτελεσματική διαλυτοποίηση της οργανικής ύλης και των ολικών φαινολών. Η τιμή του διαλυτού COD (sCOD) μεγιστοποιείται στη θερμοκρασία των 75 °C για τα WW για το χρονικό διάστημα των 2 h, ενώ για τα CGW η μέγιστη διαλυτότητα παρατηρείται μετά από 4 h επεξεργασίας στη θερμοκρασία των 100 °C. Ανάλογα κινούνται και οι καμπύλες των ολικών φαινολών οι οποίες κορυφώνονται μετά από το χρονικό διάστημα προεπεξεργασίας των 4 h σε όλες τις θερμοκρασίες, ενώ οι μέγιστες τιμές για αυτήν την παράμετρο και για τα δύο υλικά είναι στη θερμοκρασία των 100 °C. Βάσει αυτών των δεδομένων, και στα δύο αυτά χρονικά διαστήματα, δηλαδή των 2 και 4 h, η διαλυτοποίηση των υλικών ήταν πολύ αποτελεσματική και επειδή δεν παρουσίαζαν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους, επιλέχθηκε το χρονικό διάστημα των 2 h προεπεξεργασίας για τις βιοχημικές δοκιμές παραγωγής μεθανίου.

Οι βιοχημικές δοκιμές παραγωγής μεθανίου έδειξαν ότι η βέλτιστη αποδοτικότητα βιοαερίου ήταν 204.28 NmL CH<sub>4</sub>/gVS για τα WW και 244.13 NmL CH<sub>4</sub>/gVS για τα CGW, οι οποίες σημειώθηκαν από τα στερεά υποστρώματα στη θερμοκρασία προεπεξεργασίας των 75 °C. Υψηλές ήταν επίσης και οι αποδόσεις στη θερμοκρασία προεπεξεργασίας των 50 °C συγκεντρώνοντας συνολικά 157.70 NmL CH<sub>4</sub>/gVS για τα WW και 238.36 NmL CH<sub>4</sub>/gVS για τα CGW.

Επιπλέον, μετά από σύγκριση μεταξύ των αποδόσεων υγρών και στερεών υποστρωμάτων συμπεραίνεται ότι τα στερεά υποστρώματα αποδίδουν πολύ μεγαλύτερες ποσότητες μεθανίου, αποτέλεσμα που είναι λογικό εάν ληφθεί υπόψη ότι το περιεχόμενο του οργανικού

υλικού που διέρχεται στην υγρή φάση από τη διήθηση είναι πολύ μικρότερο σε σχέση με αυτήν που περιέχεται στα στερεά σωματίδια. Παρατηρείται ωστόσο, ότι στα υγρά υποστρώματα κατά τις πρώτες μέρες της χώνευσης η παραγωγή του μεθανίου ήταν αυξημένη σε σχέση με τα στερεά, καθώς το εύκολα βιοαποδομήσιμο κλάσμα ήταν πιο άμεσα διαθέσιμο ενώ στα στερεά χρειάστηκε κάποιο χρονικό διάστημα για την διάσπαση της κυτταρικής τους δομής και την αποδόμηση του οργανικού τους περιεχομένου από τους μικροοργανισμούς.

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα διαπιστώνεται ότι η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 75 °C μεταβάλλουν τη χημική σύνθεση των στερεών και υγρών κλασμάτων των υλικών που εξετάστηκαν με συνέπεια η παραγωγή του μεθανίου με τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης να μειώνεται. Ως εκ τούτου, η θερμοκρασία των 75 °C ήταν η βέλτιστη μεταξύ των θερμοκρασιών που δοκιμάστηκαν. Επίσης, το χρονικό διάστημα των 2 h ήταν αυτό στο οποίο κορυφώθηκε η διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων και εν κατακλείδι αποτέλεσε το ιδανικό χρονικό διάστημα προεπεξεργασίας.

Τα παραπάνω συμπεράσματα θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν για μια πιο ολοκληρωμένη μελλοντική εργασία. Η θερμική μέθοδος προεπεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκε είναι μια φυσική μέθοδος προεπεξεργασίας και έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα συμφέρουσα από οικονομική άποψη καθώς πραγματοποιείται συνήθως σε χαμηλές θερμοκρασίες και δεν απαιτεί την δαπάνη μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας. Απώτερος σκοπός της θερμικής επεξεργασίας είναι η αποτελεσματική υδρόλυση των πολυμερών οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα προκειμένου να απελευθερωθούν από την ανθεκτική δομή των στερεών σωματιδίων και να είναι άμεσα βιοδιαθέσιμα για την αποδόμηση από τους μικροοργανισμούς. Για αυτό τον λόγο σε μελλοντικές μελέτες θα μπορούσαν να εφαρμοστούν διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας (διάρκεια, θερμοκρασία) στις οποίες ενδεχομένως να επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερη διαλυτοποίηση του οργανικού υλικού. Παράλληλα, θα ήταν σκόπιμο να εξεταστεί η δυνατότητα προεπεξεργασίας των αποβλήτων οινοποιείων και εκκοκκισμού βάμβακος με κάποια άλλη μέθοδο προεπεξεργασίας (χημική ή φυσικοχημική προεπεξεργασία) η οποία θα συνέβαλε πιθανότατα στην περαιτέρω ικανότητα βιοαποδομησιμότητας των δύο υλικών. Επίσης, θα ήταν σκόπιμο να λαμβάνονται περισσότερες μετρήσεις, όπως ανάλυση των ινών των αποβλήτων (λιγνίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη κλπ) καθώς και των υπόλοιπων συστατικών (υδατάνθρακες, λιπίδια, αμινοξέα, αδρανή κλπ), αφού η σύσταση της τροφοδοσίας παίζει αποφασιστικό ρόλο στη δομή της αναερόβιας χώνευσης. Επιπρόσθετα, θα μπορούσε να εξεταστεί η προσθήκη θρεπτικών συστατικών στην τροφοδοσία κατά τον υδραυλικό χρόνο παραμονής των δοκιμών στις μεσοφιλικές συνθήκες προκειμένου να διασφαλιστεί η ομαλή λειτουργία της αναερόβιας διεργασίας. Τέλος, να σημειωθεί ότι απαραίτητη προϋπόθεση όλων των παραπάνω υποδείξεων προτού σχεδιαστεί οποιαδήποτε μελέτη, είναι μια ολοκληρωμένη τεχνοοικονομική μελέτη της αναερόβιας διεργασίας των δύο αποβλήτων συνολικά. Δεδομένου ότι τα οικονομικά μεγέθη διαδραματίζουν τον σημαντικότερο ρόλο στην επιλογή της πιο συμφέρουσας διεργασίας που μπορεί να εφαρμοστεί στην πράξη, τα συμπεράσματα που προέκυψαν στο εργαστήριο από την εφαρμογή της θερμικής προεπεξεργασίας ενδεχομένως να διαφοροποιούνται σημαντικά σε βιομηχανική κλίμακα.

# Παράρτημα Α

Δείγμα	Παράμετρος	Τιμή		g Ανεπεξεργάστου			g TS			g VS			
WW	Διάρκεια επεξεργασίας (min) & Θερμοκρασία (°C)	50 °C		1	2	3	1	2	3	1	2	3	
VS 92			30	5,0003	5,0004	5,0002	1,4051	1,4051	1,4051	1,2927	1,2927	1,2927	
			60	5,0009	5,0001	5,0006	1,4053	1,4050	1,4052	1,2928	1,2926	1,2928	
			120	5,0002	5,0000	5,0005	1,4051	1,4050	1,4051	1,2927	1,2926	1,2927	
TS 28,1			240	5,0000	5,0008	5,0002	1,4050	1,4052	1,4051	1,2926	1,2928	1,2927	
			30	5,0005	5,0006	5,0003	1,4051	1,4052	1,4051	1,2927	1,2928	1,2927	
		75 °C	60	5,0008	5,0004	5,0007	1,4052	1,4051	1,4052	1,2928	1,2927	1,2928	
			120	5,0001	5,0006	5,0009	1,4050	1,4052	1,4053	1,2926	1,2928	1,2928	
			240	5,0001	5,0000	5,0009	1,4050	1,4050	1,4053	1,2926	1,2926	1,2928	
		100 °C	30	5,0007	5,0008	5,0008	1,4052	1,4052	1,4052	1,2928	1,2928	1,2928	
			60	5,0001	5,0005	5,0005	1,4050	1,4051	1,4051	1,2926	1,2927	1,2927	
			120	5,0002	5,0000	5,0001	1,4051	1,4050	1,4050	1,2927	1,2926	1,2926	
			240	5,0012	5,0004	5,0001	1,4053	1,4051	1,4050	1,2929	1,2927	1,2926	
			CGW	Διάρκεια επεξεργασίας (min) & Θερμοκρασία (°C)	50 °C	30	5,0007	5,0003	5,0004	3,5305	3,5302	3,5303	2,6479
60	5,0004	5,0002	5,0005			3,5303	3,5301	3,5304	2,6477	2,6476	2,6478		
120	5,0000	5,0002	5,0005			3,5300	3,5301	3,5304	2,6475	2,6476	2,6478		
VS 75	240	5,0001	5,0002			5,0002	3,5301	3,5301	3,5301	2,6476	2,6476	2,6476	
	TS 70,6	30	5,0012			5,0002	5,0007	3,5308	3,5301	3,5305	2,6481	2,6476	2,6479
		60	5,0004			5,0005	5,0000	3,5303	3,5304	3,5300	2,6477	2,6478	2,6475
		75 °C	120		5,0005	5,0008	5,0008	3,5304	3,5306	3,5306	2,6478	2,6479	2,6479
	240		5,0001		5,0000	5,0006	3,5301	3,5300	3,5304	2,6476	2,6475	2,6478	
	100 °C		30		5,0002	5,0000	5,0004	3,5301	3,5300	3,5303	2,6476	2,6475	2,6477
		60	5,0009		5,0009	5,0005	3,5306	3,5306	3,5304	2,6480	2,6480	2,6478	
		120	5,0009		5,0003	5,0001	3,5306	3,5302	3,5301	2,6480	2,6477	2,6476	
	240	5,0001	5,0005		5,0003	3,5301	3,5304	3,5302	2,6476	2,6478	2,6477		

Πίνακας Α.1 – Μάζα αποβλήτων και τιμές VS και TS.

Θερμοκρασία °C				Μέσος όρος	pH			Μέσος όρος
1	2	3			1	2	3	
66,4	67,2	64,0	65,9	3,38	3,39	3,38	3,38	
73,6	75,0	78,0	75,5	3,39	3,37	3,39	3,38	
75,8	80,1	78,2	78,0	3,37	3,38	3,39	3,38	
78,0	72,0	82,7	77,6	3,38	3,41	3,35	3,38	
50,4	53,5	56,6	53,5	3,25	3,33	3,33	3,30	
58,6	60,9	61,2	60,2	3,25	3,31	3,22	3,26	
58,9	63,6	63,0	61,8	3,20	3,37	3,32	3,30	
67,7	70,5	68,9	69,0	3,26	3,40	3,28	3,31	
37,1	38,7	39,2	38,3	3,67	3,43	3,57	3,56	
39,8	41,6	43,2	41,5	3,60	3,33	3,48	3,47	
44,8	46,3	46,8	46,0	3,45	3,60	3,85	3,63	
47,6	49,7	50,7	49,3	3,52	3,60	3,62	3,58	
31,4	33,5	37,5	34,1	7,03	7,00	7,01	7,01	
36,9	37,6	43,1	39,2	6,84	6,92	6,86	6,87	
40,5	41,3	40,3	40,7	6,86	6,86	6,85	6,86	
39,1	41,5	41,4	40,7	6,82	6,86	6,81	6,83	
71,3	67,8	69,7	69,6	6,40	6,44	6,40	6,41	
60,8	61,8	59,5	60,7	6,43	6,45	6,40	6,43	
60,6	66,8	70,8	66,1	5,72	5,80	5,84	5,79	
68,8	60,7	63,6	64,4	5,70	5,89	5,85	5,81	
76,4	73,6	71,3	73,8	6,36	6,45	6,03	6,28	
64,5	67,9	65,7	66,0	5,77	5,92	5,95	5,88	
46,3	52,3	50,4	49,7	6,88	6,87	6,94	6,90	
54,7	53,4	60,1	56,1	6,63	6,62	6,72	6,66	

Πίνακας Α.2 – Τιμές pH και θερμοκρασίας μετά από την προεπεξεργασία.

VS												
Χονευτήρι (g)			Υπόλειμμα (g)			Χονευτήρι + Υπόλειμμα (g) 3h 550°C			VS (%)			
1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	Μέσος όρος
36,2855	31,6522	12,9511	0,5005	0,5001	0,5000	36,2932	31,6621	12,9604	98,46	98,02	98,14	98,21
37,3124	51,6579	47,0181	0,5000	0,5007	0,5001	37,3185	51,6592	47,0211	98,78	99,74	99,40	99,31
32,5767	37,5236	32,7064	0,5003	0,5002	0,5009	32,5828	37,5275	32,7162	98,78	99,22	98,04	98,68
31,9913	32,7251	39,9071	0,5007	0,5009	0,5006	31,9992	32,7330	39,9120	98,42	98,42	99,02	98,62
13,6538	12,4597	13,1892	0,5009	0,5008	0,5008	13,6643	12,4705	13,2012	97,90	97,84	97,60	97,78
12,5522	12,5587	12,1751	0,5009	0,5007	0,5006	12,5631	12,5700	12,1853	97,82	97,74	97,96	97,84
12,9515	82,7716	81,2167	0,5005	0,5009	0,5002	12,9604	82,7792	81,2255	98,22	98,48	98,24	98,32
12,5519	13,1891	12,1754	0,5004	0,5008	0,5002	12,5525	13,1958	12,1843	99,88	98,66	98,22	98,92
13,6542	12,5583	12,4598	0,5009	0,5007	0,5007	13,6604	12,5671	12,4685	98,76	98,24	98,26	98,42
32,7275	31,6535	32,7067	0,5009	0,5008	0,5001	32,7332	31,6585	32,7134	98,86	99,00	98,66	98,84
51,6573	31,9909	32,5777	0,5001	0,5002	0,5007	51,6605	31,9962	32,5806	99,36	98,94	99,42	99,24
39,9065	37,3119	47,0188	0,5009	0,5000	0,5009	39,9119	37,3167	47,0221	98,92	99,04	99,34	99,10
51,6554	51,6554	81,7633	1,0000	1,0000	1,0002	51,8081	51,8081	81,9315	84,73	84,73	83,18	84,21
80,7927	82,7941	39,2992	1,0000	1,0007	1,0007	80,9407	82,9576	39,5002	85,20	83,66	79,91	82,93
80,0907	69,3751	47,0194	1,0005	1,0000	1,0001	80,2858	69,5550	47,1856	80,50	82,01	83,38	81,96
33,6827	37,3098	32,7099	1,0001	1,0005	1,0004	33,8746	37,4712	32,8966	80,81	83,87	81,34	82,01
32,6995	33,6726	31,6697	1,0001	1,0005	1,0007	32,8858	33,8596	31,8551	81,37	81,31	81,47	81,38
37,5131	39,8943	47,0072	1,0007	1,0008	1,0000	37,7051	40,1284	47,2057	80,81	76,61	80,15	79,19
36,2737	34,9779	39,2869	1,0006	1,0006	1,0006	36,4836	35,1444	39,4800	79,02	83,36	80,70	81,03
12,5466	13,1842	37,2997	1,0006	1,0006	1,0006	12,7224	13,3796	37,4718	82,43	80,47	82,80	81,90
32,6069	31,9882	32,7360	1,0005	1,0003	1,0000	32,7849	32,1475	32,8925	82,21	84,07	84,35	83,54
12,0702	12,4590	31,6629	1,0003	1,0008	1,0005	12,2578	12,6498	31,8213	81,25	80,94	84,17	82,12
12,5525	13,6531	12,1751	1,0005	1,0006	1,0001	12,7527	13,8300	12,4083	79,99	82,32	76,68	79,66
13,1892	12,5577	12,9499	1,0004	1,0002	1,0000	13,3595	12,7421	13,0648	82,98	81,56	88,51	84,35

Πίνακας Α.3 – Ποσοστό πτητικών στερεών στερεού κλάσματος μετά τον διαχωρισμό με διήθηση.

Απορρόφηση @765 nm			Ολικές φαινόλες							
			Συγκέντρωση (mg/L)				Συγκέντρωση (mg/g VS)			
1	2	3	1	2	3	Μέσος όρος	1	2	3	Μέσος όρος
0,110	0,116	0,108	55,47	60,69	53,73	56,63	4,29	4,69	4,16	4,38
0,111	0,114	0,120	56,34	58,95	64,17	59,82	4,36	4,56	4,96	4,63
0,129	0,125	0,142	72,01	68,53	83,33	74,62	5,57	5,30	6,45	5,77
0,135	0,130	0,130	77,23	72,88	72,88	74,33	5,98	5,64	5,64	5,75
0,135	0,131	0,147	77,23	73,75	87,68	79,55	5,97	5,70	6,78	6,15
0,158	0,159	0,163	97,26	98,13	101,61	99,00	7,52	7,59	7,86	7,66
0,205	0,193	0,175	138,18	127,73	112,06	125,99	10,69	9,88	8,67	9,75
0,273	0,265	0,280	197,38	190,42	203,48	197,09	15,27	14,73	15,74	15,25
0,170	0,173	0,154	107,71	110,32	93,78	103,93	8,33	8,53	7,25	8,04
0,239	0,269	0,218	167,78	193,90	149,50	170,39	12,98	15,00	11,56	13,18
0,290	0,253	0,358	212,19	179,97	271,39	221,18	16,41	13,92	21,00	17,11
0,431	0,351	0,414	334,95	265,30	320,15	306,80	25,91	20,52	24,77	23,73
0,187	0,173	0,170	122,51	110,32	107,71	113,51	4,63	4,17	4,07	4,29
0,182	0,182	0,189	118,15	118,15	124,25	120,19	4,46	4,46	4,69	4,54
0,184	0,188	0,192	119,90	123,38	126,86	123,38	4,53	4,66	4,79	4,66
0,207	0,197	0,196	139,92	131,21	130,34	133,83	5,28	4,96	4,92	5,05
0,207	0,240	0,269	139,92	168,65	193,90	167,49	5,28	6,37	7,32	6,33
0,362	0,220	0,248	274,87	151,24	175,62	200,58	10,38	5,71	6,63	7,58
0,240	0,252	0,265	168,65	179,10	190,42	179,39	6,37	6,76	7,19	6,77
0,259	0,260	0,258	185,19	186,07	184,32	185,19	6,99	7,03	6,96	6,99
0,199	0,229	0,232	132,96	159,08	161,69	151,24	5,02	6,01	6,11	5,71
0,315	0,280	0,293	233,95	203,48	214,80	217,41	8,84	7,68	8,11	8,21
0,316	0,282	0,323	234,82	205,22	240,92	226,99	8,87	7,75	9,10	8,57
0,329	0,329	0,314	246,14	246,14	233,08	241,79	9,30	9,30	8,80	9,13

Πίνακας Α.4 – Απορρόφηση ακτινοβολίας των δειγμάτων μετά από ανάλυση φαινολών και υπολογισμός αντίστοιχης συγκέντρωσης ολικών φαινολών.

sCOD									
Δείγμα 1			Δείγμα 2			Δείγμα 3			
Αρχικό σημείο	Τελικό σημείο	Όγκος (mL)	Αρχικό σημείο	Τελικό σημείο	Όγκος (mL)	Αρχικό σημείο	Τελικό σημείο	Όγκος (mL)	Αραίωση
17,03	18,01	0,98	18,01	19,08	1,07	19,08	20,09	1,01	50,00
14,11	15,09	0,98	15,09	16,02	0,93	16,02	17,03	1,01	50,00
11,12	12,12	1,00	12,12	13,10	0,98	13,10	14,11	1,01	50,00
8,03	9,02	0,99	9,02	10,13	1,11	10,13	11,12	0,99	50,00
17,03	18,00	0,97	18,00	18,91	0,91	18,91	20,01	1,10	50,00
14,11	15,15	1,04	15,15	16,02	0,87	16,02	17,03	1,01	50,00
11,47	12,23	0,76	12,23	13,19	0,96	13,19	14,11	0,92	50,00
8,74	9,61	0,87	9,61	10,52	0,91	10,52	11,47	0,95	50,00
18,30	19,41	1,11	19,41	20,43	1,02	20,43	21,48	1,05	50,00
15,49	16,40	0,91	16,40	17,43	1,03	14,58	15,49	0,91	50,00
12,70	13,69	0,99	13,69	14,58	0,89	17,43	18,30	0,87	50,00
9,84	10,80	0,96	10,80	11,88	1,08	11,88	12,70	0,82	50,00
6,69	8,01	1,32	8,01	9,16	1,15	6,71	8,22	1,51	50,00
2,50	3,81	1,31	3,84	5,29	1,45	5,39	6,71	1,32	50,00
7,95	9,21	1,26	0,22	1,48	1,26	5,29	6,69	1,40	50,00
5,20	6,59	1,39	6,59	7,95	1,36	1,48	2,50	1,02	50,00
4,14	5,46	1,32	5,46	6,72	1,26	8,06	9,40	1,34	50,00
5,52	6,92	1,40	6,92	8,31	1,39	6,72	8,06	1,34	50,00
1,29	2,74	1,45	2,74	4,22	1,48	8,31	9,65	1,34	50,00
8,31	9,69	1,38	0,07	1,29	1,22	4,22	5,52	1,30	50,00
7,12	8,49	1,37	8,49	9,77	1,28	5,12	6,46	1,34	50,00
2,04	3,62	1,58	3,62	5,10	1,48	7,81	9,09	1,28	50,00
5,10	6,42	1,32	6,42	7,81	1,39	3,91	5,12	1,21	50,00
6,44	7,70	1,26	7,75	9,04	1,29	6,93	8,24	1,31	50,00

Πίνακας Α.5 – Ανάλυση διαλυτού COD. Αποτελέσματα ογκομέτρησης των δειγμάτων μετά την προεπεξεργασία με πρότυπο διάλυμα FAS.

FAS				Τυφλό		
Αρχικό σημείο	Τελικό σημείο	Όγκος (mL)	C <sub>FAS</sub> (M)	Αρχικό σημείο	Τελικό σημείο	Όγκος (mL)
1,48	6,64	5,16	0,0969	6,64	8,03	1,39
1,48	6,64	5,16	0,0969	6,64	8,03	1,39
1,48	6,64	5,16	0,0969	6,64	8,03	1,39
1,48	6,64	5,16	0,0969	6,64	8,03	1,39
2,20	7,27	5,07	0,0986	7,27	8,74	1,47
2,20	7,27	5,07	0,0986	7,27	8,74	1,47
2,20	7,27	5,07	0,0986	7,27	8,74	1,47
2,20	7,27	5,07	0,0986	7,27	8,74	1,47
3,03	8,32	5,29	0,0945	8,32	9,84	1,52
3,03	8,32	5,29	0,0945	8,32	9,84	1,52
3,03	8,32	5,29	0,0945	8,32	9,84	1,52
3,03	8,32	5,29	0,0945	8,32	9,84	1,52
0,15	5,20	5,05	0,0990	8,22	9,65	1,43
0,15	5,20	5,05	0,0990	8,22	9,65	1,43
0,15	5,20	5,05	0,0990	8,22	9,65	1,43
0,15	5,20	5,05	0,0990	8,22	9,65	1,43
0,79	6,60	5,81	0,0861	6,72	8,31	1,59
0,79	6,60	5,81	0,0861	6,72	8,31	1,59
0,79	6,60	5,81	0,0861	6,72	8,31	1,59
0,79	6,60	5,81	0,0861	6,72	8,31	1,59
0,35	5,56	5,21	0,0960	5,56	7,12	1,56
0,35	5,56	5,21	0,0960	5,56	7,12	1,56
0,35	5,56	5,21	0,0960	5,56	7,12	1,56
0,22	5,32	5,10	0,0980	5,32	6,88	1,56

Πίνακας Α.6 – Αποτελέσματα ογκομέτρησης του διαλύματος τιτλοδότησης και του τυφλού, και υπολογισμός συγκέντρωσης πρότυπου διαλύματος FAS.



Συγκέντρωση (mg O <sub>2</sub> / L)				Συγκέντρωση (mg O <sub>2</sub> / g VS)			
Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Μέσος όρος	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Μέσος όρος
6356,59	4961,24	5891,47	5736,43	491,74	383,79	455,77	443,76
6356,59	7131,78	5891,47	6459,95	491,68	551,73	455,73	499,71
6046,51	6356,59	5891,47	6098,19	467,76	491,77	455,74	471,76
6201,55	4341,09	6201,55	5581,40	479,77	335,79	479,75	431,77
7889,55	8836,29	5838,26	7521,37	610,30	683,52	451,64	581,82
6785,01	9467,46	7258,38	7836,95	524,83	732,38	561,45	606,22
11203,16	8047,34	8678,50	9309,66	866,70	622,50	671,28	720,16
9467,46	8836,29	8205,13	8836,29	732,42	683,61	634,66	683,56
6200,38	7561,44	7107,75	6956,52	479,62	584,89	549,79	538,10
9224,95	7410,21	9224,95	8620,04	713,66	573,22	713,60	666,83
8015,12	9527,41	9829,87	9124,13	620,05	737,07	760,46	705,86
8468,81	6654,06	10586,01	8569,63	655,02	514,74	818,95	662,90
1742,57	4435,64	-	3089,11	65,81	167,53	-	116,67
1900,99	-	1742,57	1821,78	71,80	-	65,81	68,81
2693,07	2693,07	475,25	1953,80	101,72	101,72	17,95	73,80
633,66	1108,91	6495,05	2745,87	23,93	41,88	245,32	103,71
3717,73	4543,89	3442,34	3901,32	140,39	171,62	130,00	147,34
2616,18	2753,87	3442,34	2937,46	98,81	104,01	130,02	110,95
1927,71	1514,63	3442,34	2294,89	72,81	57,20	130,00	86,67
2891,57	5094,66	3993,12	3993,12	109,22	192,43	150,81	150,82
2917,47	4299,42	3378,12	3531,67	110,19	162,40	127,59	133,39
-	1228,41	4299,42	2763,92	-	46,39	162,38	104,38
3685,22	2610,36	5374,28	3889,96	139,17	98,59	202,99	146,92
4705,88	4235,29	3921,57	4287,58	177,74	159,96	148,11	161,94

Πίνακας Α.7 – Υπολογισμός συγκέντρωσης διαλυτού COD για όλα τα δείγματα.

Ολικά στερεά (105 °C, 24 h)					Πτητικά στερεά, Σταθερά στερεά (550 °C, 3 h)				
Δείγμα		Μάζα χωνευτηρίου	Αρχική μάζα (g)	Ξηρή μάζα (χωνευτήρι+δείγμα) (g)	Ολικά στερεά (%)	Ξηρή μάζα (g)	Αποτεφρομένη μάζα (χωνευτήρι+δείγμα) (g)	Πτητικά στερεά (%)	Σταθερά στερεά (%)
Εμβόλιο	1	81,1955	13,3729	81,4888	2,19	0,2933	81,2810	70,85	29,15
	2	82,7561	16,3118	83,1321	2,31	0,3760	82,8680	70,24	29,76
WW	50 °C	1	32,7036	0,5116	32,7562	10,28	0,0526	32,7040	99,24
		2	39,3042	0,5185	39,3521	9,24	0,0479	39,3048	98,75
	75 °C	1	37,3145	0,5272	37,3753	11,53	0,0608	37,3136	-
		2	47,0148	0,5347	47,0724	10,77	0,0576	47,0166	96,88
	100 °C	1	12,4646	0,5193	12,5918	24,49	0,1272	12,4907	79,48
		2	12,5375	0,5176	12,6889	29,25	0,1514	12,5916	64,27
CGW	50 °C	1	39,9073	0,5332	40,0026	17,87	0,0953	39,9347	71,25
		2	51,6554	0,5227	51,7481	17,73	0,0927	51,6753	78,53
	75 °C	1	31,9129	0,5064	32,0136	19,89	0,1007	31,9325	80,54
		2	36,2944	0,5113	36,4014	20,93	0,1070	36,3074	87,85
	100 °C	1	31,6260	0,5389	31,6609	6,48	0,0349	31,6310	85,67
		2	32,7234	0,5194	32,7600	7,05	0,0366	32,7254	94,54

Πίνακας Α.8 – Ολικά, Πτητικά και Σταθερά στερεά των στερεών υποστρωμάτων πριν από την αναερόβια χώνευση.

Δείγμα		VS (%)	TS (%)	SIR= 0.5 & 0.25					
				gVS/L	gTS/L	gRaw/L	g/100mL	g/50mL	mL/50mL
Εμβόλιο		70,54	2,25	15,0000	21,2633	945,3872	94,5387		
WW	Στερεό υπόστρωμα								49
	50 °C	1	99,2	10,3	7,5000	7,5575	73,5057	7,3506	3,6753
		2	98,7	9,2	7,5000	7,5951	82,2146	8,2215	4,1107
	75 °C	1	78,5	11,5	7,5000	9,5493	82,8023	8,2802	4,1401
		2	78,5	10,8	7,5000	9,5493	88,6458	8,8646	4,4323
	100 °C	1	79,5	24,5	7,5000	9,4362	38,5237	3,8524	1,9262
		2	64,3	29,3	7,5000	11,6701	39,8972	3,9897	1,9949
	Στερεό υπόστρωμα								49
CGW	50 °C	1	71,2	17,9	3,7500	5,2633	29,4477	2,9448	1,4724
		2	78,5	17,7	3,7500	4,7751	26,9248	2,6925	1,3462
	75 °C	1	80,5	19,9	3,7500	4,6563	23,4155	2,3416	1,1708
		2	87,9	20,9	3,7500	4,2686	20,3976	2,0398	1,0199
	100 °C	1	85,7	6,5	3,7500	4,3771	67,5878	6,7588	3,3794
		2	94,5	7,0	3,7500	3,9668	56,2934	5,6293	2,8147
									-
									-

Πίνακας Α.9 – Ποσοστά VS και TS του εμβολίου και των προεπεξεργασμένων στερεών υποστρωμάτων πριν από την αναερόβια χώνευση.

Δείγμα		SIR= 0.5 & 0.25				
		gTS/L	gRaw/L	g/100mL	mL/100mL	mL/50mL
Εμβόλιο		10,6316	472,6936	47,2694	49,3746	24,6873
WW	Υγρό υπόστρωμα					
			g COD (g/L)	L/L	L/100mL	mL/100mL
	50 °C	1	3,7500	0,3972	0,0397	39,7246
		2	3,7500	0,6334	0,0633	63,3446
	75 °C	1	3,7500	0,4340	0,0434	43,4028
		2	3,7500	0,5208	0,0521	52,0833
	100 °C	1	3,7500	0,9766	0,0977	97,6563
		2	3,7500	0,8082	0,0808	80,8190
CGW	Υγρό υπόστρωμα					
	50 °C	1	1,8750	2,3438	0,2344	234,3750
		2	1,8750	-1,6741	-0,1674	-167,4107
	75 °C	1	1,8750	0,4340	0,0434	43,4028
		2	1,8750	11,7188	1,1719	1171,8750
	100 °C	1	1,8750	0,9766	0,0977	97,6562
		2	1,8750	1,4648	0,1465	146,4844
						73,2422

Πίνακας Α.10 - Ποσοστά TS του εμβολίου και των προεπεξεργασμένων υγρών υποστρωμάτων πριν από την αναερόβια χώνευση.

Αλκαλικότητα											
Δοκιμή			Αρχικό pH	Αρχικό σημείο	pH=8.3	pH=4.5	pH=4	pH=3.5-3	C H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (N)	Συγκέντρωση (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	
Τυφλό			7,71	1,4	2,61	5,1	5,18	5,3	0,1	3900	
WW	Ανεπεξέργαστο		1	7,24	0,82	0,91	2,77	3,08	3,33	0,1	2660
			2	7,33	3,33	3,62	5,41	5,74	6,14	0,1	
	Στερεό	50 °C	1	8,03	18,44	18,44	20,13	20,22	20,39	0,1	1950
			2	8,1	20,39	31,85	34,93	35,31	35,52	0,1	
		75 °C	1	7,68	1,82	14,46	17,41	17,82	18,13	0,1	2050
			2	7,68	18,13	18,13	19,89	20,07	20,18	0,1	
		100 °C	1	7,81	20,18	20,18	22,07	22,24	22,49	0,1	2310
			2	7,76	22,49	29,74	32,97	33,34	33,63	0,1	
	Υγρό	50 °C	1	7,5	6,14	6,29	8,4	8,61	8,89	0,1	2440
			2	7,38	8,89	8,89	10,91	10,95	11,02	0,1	
		75 °C	1	6,87	11,02	14,62	17,02	17,33	17,69	0,1	4030
			2	6,93	17,69	17,98	21,4	21,52	21,72	0,1	
		100 °C	1	6,71	21,72	22,15	23,89	24,12	24,44	0,1	2235
			2	6,48	24,44	24,44	25,58	25,74	26,19	0,1	
CGW	Ανεπεξέργαστο		1	8,21	16,86	16,97	19,34	19,51	19,68	0,1	2940
			2	8,15	19,68	19,99	22,27	22,48	22,74	0,1	
	Στερεό	50 °C	1	8,24	33,63	33,76	35,91	36,09	36,29	0,1	2985
			2	8,18	0,74	1,02	3,49	3,81	4,05	0,1	
		75 °C	1	8,2	4,05	4,05	6,96	7,08	7,21	0,1	3485
			2	8,3	7,21	7,51	10,69	10,83	11,02	0,1	
		100 °C	1	8,1	11,02	11,02	13,85	14,18	14,5	0,1	2920
			2	8,22	14,5	14,5	16,72	16,78	16,86	0,1	
	Υγρό	50 °C	1	7,84	26,19	26,19	28,15	28,31	28,46	0,1	3670
			2	7,82	28,46	30,31	33,14	33,32	33,53	0,1	
		75 °C	1	7,9	33,53	33,85	36,66	36,82	37,09	0,1	3560
			2	7,71	1,22	9,11	12,56	12,95	13,17	0,1	
		100 °C	1	6,73	13,17	13,17	15,12	15,23	15,49	0,1	2635
			2	6,62	15,49	15,61	18,04	18,18	18,44	0,1	

Πίνακας Α.11 – Συγκεντρώσεις αλκαλικότητας των δειγμάτων μετά την αναερόβια χώνευση.

Πτητικά Οξέα							
Δοκιμή			Αρχικό σημείο	pH=4	pH=7	C NaOH (N)	Συγκέντρωση (mg/L)
Τυφλό			3,42	4,05	5,55	0,01	279,5
WW	Ανεπεξέργαστο	1	9,28	10,02	10,31	0,01	162,5
		2	10,72	12,68	12,94	0,01	
	Στερεό	50 °C	1	4,78	5,53	6,18	0,01
			2	6,18	7,13	8,68	0,01
		75 °C	1	8,68	9,73	12,05	0,01
			2	12,05	12,53	13,79	0,01
		100 °C	1	13,79	14,5	15,34	0,01
			2	15,34	16,45	19,13	0,01
	Υγρό	50 °C	1	13,11	13,53	13,89	0,01
			2	13,89	14,61	14,93	0,01
		75 °C	1	14,93	15,89	19,51	0,01
			2	19,51	20,44	21,3	0,01
		100 °C	1	21,3	21,74	23,43	0,01
			2	23,43	23,98	26,19	0,01
CGW	Ανεπεξέργαστο	1	35,78	36,65	38,05	0,01	217
		2	38,05	38,93	40,12	0,01	
	Στερεό	50 °C	1	19,13	19,71	22,92	0,01
			2	22,92	23,66	24,04	0,01
		75 °C	1	24,04	24,93	26,57	0,01
			2	26,57	27,22	29,23	0,01
		100 °C	1	29,23	29,55	30,96	0,01
			2	30,96	32,36	35,78	0,01
	Υγρό	50 °C	1	26,19	26,92	28,13	0,01
			2	28,13	28,77	30,38	0,01
		75 °C	1	30,38	30,87	31,99	0,01
			2	31,99	33,27	35,52	0,01
		100 °C	1	35,52	36,2	38,52	0,01
			2	2,21	3,12	4,78	0,01

Πίνακας Α.12 – Συγκεντρώσεις πτητικών οξέων των δειγμάτων μετά την αναερόβια χώνευση.

pH											
Δοκιμή				7		14		21		25	
Τυφλό				7,71		7,63		7,68		7,85	
WW	Ανεπεξέργαστο		1	7,24	7,285	7,26	7,32	7,23	7,335	7,31	7,41
			2	7,33		7,38		7,44		7,51	
	Στερεό	50 °C	1	8,03	8,065	7,51	7,665	7,62	7,54	7,38	7,38
			2	8,1		7,82		7,46		7,38	
		75 °C	1	7,68	7,68	7,57	7,54	7,49	7,515	7,45	7,45
			2	7,68		7,51		7,54		7,45	
		100 °C	1	7,81	7,785	7,62	7,605	7,65	7,59	7,52	7,52
			2	7,76		7,59		7,53		7,52	
	Υγρό	50 °C	1	7,5	7,44	7,56	7,565	7,71	7,615	7,87	7,745
			2	7,38		7,57		7,52		7,62	
		75 °C	1	6,87	6,9	7,09	7,22	7,18	7,235	7,28	7,345
			2	6,93		7,35		7,29		7,41	
		100 °C	1	6,71	6,595	7,29	7,1	7,26	7,17	7,35	7,25
			2	6,48		6,91		7,08		7,15	
CGW	Ανεπεξέργαστο		1	8,21	8,18	8,02	7,955	7,84	7,815	7,67	7,7
			2	8,15		7,89		7,79		7,73	
	Στερεό	50 °C	1	8,24	8,21	8,09	8,05	7,8	7,89	7,95	8,15
			2	8,18		8,01		7,98		8,35	
		75 °C	1	8,2	8,25	7,84	7,805	7,56	7,6	7,38	7,435
			2	8,3		7,77		7,64		7,49	
		100 °C	1	8,1	8,16	7,62	7,73	7,34	7,54	7,29	7,435
			2	8,22		7,84		7,74		7,58	
	Υγρό	50 °C	1	7,84	7,83	7,79	7,82	7,9	7,905	8,22	8,22
			2	7,82		7,85		7,91		8,22	
		75 °C	1	7,9	7,805	7,83	7,805	7,89	7,875	8,37	8,24
			2	7,71		7,78		7,86		8,11	
		100 °C	1	6,73	6,675	7,25	7,285	7,57	7,69	7,87	7,87
			2	6,62		7,32		7,81		7,87	

Πίνακας Α.13 – Τιμές pH των δειγμάτων ανά εβδομάδα κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης.

Ημέρα	WW				CGW				Τυφλό	
	Ανεπεξέργαστο				Ανεπεξέργαστο				Τυφλό	
	Εκτοπισμένος όγκος (mL)				Εκτοπισμένος όγκος (mL)				Εκτοπισμένος όγκος (mL)	
	1	2	Μέσος όρος	Αθροιστικό	1	2	Μέσος όρος	Αθροιστικό		Αθροιστικό
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	6,00	33,00	19,50	19,50	9,00	10,00	9,50	9,50	27,00	27,00
2	4,00	11,00	7,50	27,00	8,00	5,00	6,50	16,00	1,00	28,00
3	6,00	5,00	5,50	32,50	2,00	1,00	1,50	17,50	1,00	29,00
4	8,50	8,00	8,25	40,75	0,50	0,50	0,50	18,00	4,50	33,50
5	5,00	5,00	5,00	45,75		0,50	0,50	18,50	3,00	36,50
6	7,00	6,00	6,50	52,25	0,50	1,00	0,75	19,25	4,00	40,50
7	5,50	6,00	5,75	58,00	8,00	3,00	5,50	24,75	4,00	44,50
9	7,00	6,00	6,50	64,50	12,00	5,00	8,50	33,25	4,00	48,50
10	7,00	3,00	5,00	69,50	8,00	4,00	6,00	39,25	0,00	48,50
11	3,00	1,00	2,00	71,50	2,50	15,00	8,75	48,00	0,50	49,00
13	4,00	0,50	2,25	73,75	0,50	8,00	4,25	52,25	0,50	49,50
15	1,00	1,00	1,00	74,75	0,50	5,00	2,75	55,00	0,00	49,50
17	3,00	0,50	1,75	76,50	0,00	3,50	1,75	56,75	0,50	50,00
20	5,00	0,50	2,75	79,25	0,00	9,00	4,50	61,25	0,00	50,00
23	4,50	1,00	2,75	82,00	0,00	3,00	1,50	62,75	0,00	50,00
25	1,00	0,50	0,75	82,75	0,00	1,00	0,50	63,25	0,00	50,00

Πίνακας Α.14 – Τιμές βιοχημικών δοκιμών μεθανίου για τα ανεπεξέργαστα δείγματα και για το τυφλό.

Ημέρα	WW											
	50 °C -Στερεό				75 °C - Στερεό				100 °C - Στερεό			
	Εκτοπισμένος όγκος (mL)				Εκτοπισμένος όγκος (mL)				Εκτοπισμένος όγκος (mL)			
	1	2	Μέσος όρος	Αθροιστικό	1	2	Μέσος όρος	Αθροιστικό	1	2	Μέσος όρος	Αθροιστικό
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	15,00	8,00	11,50	11,50	43,00	20,00	31,50	31,50	4,00		4,00	4,00
2	25,00	10,00	17,50	29,00	26,00	13,00	19,50	51,00	1,00	10,00	5,50	9,50
3	18,00	21,00	19,50	48,50	17,00	9,00	13,00	64,00	1,00	7,00	4,00	13,50
4	11,00	12,00	11,50	60,00	12,00	5,00	8,50	72,50	-	-	-	13,50
5	4,00	7,50	5,75	65,75	9,50	4,00	6,75	79,25		1,50	1,50	15,00
6	8,00	8,00	8,00	73,75	9,00	5,00	7,00	86,25	0,50	2,00	1,25	16,25
7	7,00	8,00	7,50	81,25	7,00	5,00	6,00	92,25	0,50	4,00	2,25	18,50
9	11,00	12,00	11,50	92,75	15,00	9,00	12,00	104,25	4,00	7,00	5,50	24,00
10	10,00	9,00	9,50	102,25	12,00	7,50	9,75	114,00	2,50	6,00	4,25	28,25
11	10,00	1,00	5,50	107,75	0,00	20,00	10,00	124,00	20,00	0,00	10,00	38,25
13	2,00	0,50	1,25	109,00	0,00	5,00	2,50	126,50	13,00	8,50	10,75	49,00
15	1,50	1,00	1,25	110,25	0,00	4,00	2,00	128,50	6,50	7,00	6,75	55,75
17	2,50	1,00	1,75	112,00	0,00	6,00	3,00	131,50	7,00	6,00	6,50	62,25
20	10,00	0,00	5,00	117,00	0,50	6,00	3,25	134,75	4,50	2,00	3,25	65,50
23	1,00	0,50	0,75	117,75	0,50	4,00	2,25	137,00	2,00	1,00	1,50	67,00
25	1,00	0,50	0,75	118,50	0,00	1,50	0,75	137,75	1,00	0,50	0,75	67,75
Ημέρα	CGW											
	50 °C -Στερεό				75 °C - Στερεό				100 °C - Στερεό			
	Εκτοπισμένος όγκος (mL)				Εκτοπισμένος όγκος (mL)				Εκτοπισμένος όγκος (mL)			
	1	2	Μέσος όρος	Αθροιστικό	1	2	Μέσος όρος	Αθροιστικό	1	2	Μέσος όρος	Αθροιστικό
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	40,00	22,00	31,00	31,00	38,00	29,00	33,50	33,50	14,00	21,00	17,50	17,50
2	12,00	9,00	10,50	41,50	11,00	8,00	9,50	43,00	24,00	19,00	21,50	39,00
3	10,00	6,00	8,00	49,50	7,50	5,00	6,25	49,25	17,00	15,00	16,00	55,00
4	8,00	7,00	7,50	57,00	7,00	6,00	6,50	55,75	18,00	11,00	14,50	69,50
5	7,00	4,00	5,50	62,50	7,00	4,00	5,50	61,25	9,00	7,50	8,25	77,75
6	3,00	12,00	7,50	70,00	4,00	5,00	4,50	65,75	8,00	6,50	7,25	85,00
7	4,00	6,00	5,00	75,00	6,00	6,00	6,00	71,75	7,00	6,00	6,50	91,50
9	9,50	9,00	9,25	84,25	8,50	6,00	7,25	79,00	10,00	11,00	10,50	102,00
10	8,00	8,50	8,25	92,50	7,00	7,00	7,00	86,00	9,00	10,00	9,50	111,50
11	0,00	6,00	3,00	95,50	4,00	9,00	6,50	92,50	0,00	0,00	0,00	111,50
13	0,50	3,50	2,00	97,50	2,00	4,50	3,25	95,75	0,5	0,50	0,50	112,00
15	0,00	0,50	0,25	97,75	2,50	1,50	2,00	97,75	0,00	0,00	0,00	112,00
17	0,00	0,00	0,00	97,75	5,00	0,50	2,75	100,50	0,00	0,50	0,25	112,25
20	0,00	0,00	0,00	97,75	6,00	0,00	3,00	103,50	0,00	0,00	0,00	112,25
23	0,00	0,00	0,00	97,75	3,00	0,00	1,50	105,00	0,00	0,00	0,00	112,25
25	0,00	0,00	0,00	97,75	1,00	0,00	0,50	105,50	0,00	0,00	0,00	112,25

Πίνακας Α.15 – Τιμές βιοχημικών δοκιμών μεθανίου για τα στερεά υποστρώματα των δύο αποβλήτων.

Ημέρα	WW											
	50 °C -Υγρό				75 °C -Υγρό				100 °C -Υγρό			
	Εκτοπισμένος όγκος (mL)				Εκτοπισμένος όγκος (mL)				Εκτοπισμένος όγκος (mL)			
	1	2	Μέσος όρος	Αθροιστικό	1	2	Μέσος όρος	Αθροιστικό	1	2	Μέσος όρος	Αθροιστικό
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	13,00	7,00	10,00	10,00	46,00	51,00	48,50	48,50	46,00	72,00	59,00	59,00
2	8,00	5,00	6,50	16,50	7,00	8,00	7,50	56,00	8,00	15,00	11,50	70,50
3	5,00	2,00	3,50	20,00	5,00	8,00	6,50	62,50	6,00	9,00	7,50	78,00
4	5,00	2,00	3,50	23,50	2,50	6,00	4,25	66,75	6,00	7,50	6,75	84,75
5	7,00	2,00	4,50	28,00	2,00	7,00	4,50	71,25	5,00	6,00	5,50	90,25
6	9,00	3,00	6,00	34,00	4,00	11,50	7,75	79,00	9,00	12,00	10,50	100,75
7	11,00	3,00	7,00	41,00	2,00	13,00	7,50	86,50	2,00	0,00	2,00	102,75
9	9,00	5,00	7,00	48,00	4,00	13,00	8,50	95,00	4,00	3,00	3,50	106,25
10	8,50	3,00	5,75	53,75	3,00	10,50	6,75	101,75	2,50	2,00	2,25	108,50
11	0,00	21,00	10,50	64,25	0,50	0,50	0,50	102,25	1,50	0,50	1,00	109,50
13	0,50	5,00	2,75	67,00	0,50	0,00	0,25	102,50	0,50	0,00	0,25	109,75
15	1,00	0,50	0,75	67,75	0,00	0,00	0,00	102,50	0,00	0,50	0,25	110,00
17	0,50	1,50	1,00	68,75	5,00	0,00	2,50	105,00	0,00	0,00	0,00	110,00
20	0,00	2,00	1,00	69,75	1,00	0,00	0,50	105,50	0,00	0,00	0,00	110,00
23	0,00	1,00	0,50	70,25	0,50	0,00	0,25	105,75	0,00	0,00	0,00	110,00
25	0,00	0,50	0,25	70,50	0,50	0,00	0,25	106,00	0,00	0,00	0,00	110,00
Ημέρα	CGW											
	50 °C -Υγρό				75 °C -Υγρό				100 °C -Υγρό			
	Εκτοπισμένος όγκος (mL)				Εκτοπισμένος όγκος (mL)				Εκτοπισμένος όγκος (mL)			
	1	2	Μέσος όρος	Αθροιστικό	1	2	Μέσος όρος	Αθροιστικό	1	2	Μέσος όρος	Αθροιστικό
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	8,00	3,00	5,50	5,50	2,00	32,00	17,00	17,00	1,00	29,00	15,00	15,00
2	5,00	2,00	3,50	9,00	1,00	5,00	3,00	20,00	3,00	2,00	2,50	17,50
3	2,00	-	2,00	11,00	0,50	-	0,50	20,50	-	0,50	0,50	18,00
4	5,00	0,50	2,75	13,75	1,00	3,00	2,00	22,50	2,00	-	2,00	20,00
5	7,00	1,00	4,00	17,75	3,00	3,00	3,00	25,50	2,50	-	2,50	22,50
6	6,50	3,00	4,75	22,50	4,00	1,00	2,50	28,00	3,00	2,00	2,50	25,00
7	3,00	-	3,00	25,50	5,00	1,00	3,00	31,00	1,00	4,00	2,50	27,50
9	3,00	6,00	4,50	30,00	6,50	3,00	4,75	35,75	3,50	8,00	5,75	33,25
10	3,00	5,00	4,00	34,00	4,00	2,50	3,25	39,00	3,00	6,00	4,50	37,75
11	6,00	8,00	7,00	41,00	10,00	7,00	8,50	47,50	7,00	5,00	6,00	43,75
13	7,00	8,50	7,75	48,75	13,00	6,00	9,50	57,00	8,00	1,00	4,50	48,25
15	0,50	9,00	4,75	53,50	10,50	7,50	9,00	66,00	8,00	0,50	4,25	52,50
17	1,00	6,00	3,50	57,00	5,00	4,00	4,50	70,50	3,00	0,00	1,50	54,00
20	0,50	4,50	2,50	59,50	2,00	3,50	2,75	73,25	2,50	0,00	1,25	55,25
23	1,00	0,50	0,75	60,25	0,00	0,00	0,00	73,25	0,00	0,00	0,00	55,25
25	0,50	0,50	0,50	60,75	0,00	0,00	0,00	73,25	0,00	0,00	0,00	55,25

Πίνακας Α.16 – Τιμές βιοχημικών δοκιμών μεθανίου για τα υγρά υποστρώματα των δύο αποβλήτων.

Δείγμα	Παράμετρος	Τιμή	g VS			Προεπεξεργασμένη μάζα (g)			sCOD (35°C)									
			1	2	3	1	2	3	Δείγμα 1			Δείγμα 2			Δείγμα 3			
WW									Αρχικό σημείο	Τελικό σημείο	Όγκος (mL)	Αρχικό σημείο	Τελικό σημείο	Όγκος (mL)	Αρχικό σημείο	Τελικό σημείο	Όγκος (mL)	
VS 92	Διάρκεια επεξεργασίας (min) & Θερμοκρασία (°C)	50 °C	30	0,4943	0,4913	0,4913	0,3809	0,3830	0,3822	42,22	43,24	1,02	43,24	44,20	0,96	44,20	45,16	0,96
			60	0,4943	0,4957	0,4972	0,3798	0,3762	0,3775	39,41	40,38	0,97	40,38	41,42	1,04	41,42	42,22	0,80
120			0,4971	0,4949	0,4942	0,3805	0,3781	0,3828	36,41	37,22	0,81	37,22	38,28	1,06	38,28	39,41	1,13	
75 °C		240	0,4953	0,4961	0,4973	0,3811	0,3815	0,3820	33,36	34,38	1,02	34,38	35,47	1,09	35,47	36,41	0,94	
		30	0,4904	0,4900	0,4888	0,3831	0,3835	0,3849	45,42	46,78	1,36	46,78	47,95	1,17	47,95	49,17	1,22	
		60	0,4900	0,4894	0,4904	0,3838	0,3841	0,3828	41,89	43,14	1,25	43,14	44,11	0,97	44,11	45,42	1,31	
100 °C		120	0,4916	0,4933	0,4914	0,3818	0,3809	0,3818	38,21	39,49	1,28	39,49	40,72	1,23	40,72	41,89	1,17	
		240	0,4998	0,4941	0,4913	0,3755	0,3806	0,3788	34,83	35,98	1,15	35,98	37,12	1,14	37,12	38,21	1,09	
		30	0,4947	0,4919	0,4920	0,3803	0,3815	0,3826	32,52	33,51	0,99	33,51	34,58	1,07	34,58	35,51	0,93	
		60	0,4952	0,4958	0,4934	0,3798	0,3788	0,3775	29,14	30,27	1,13	30,27	31,42	1,15	31,42	32,52	1,10	
		120	0,4969	0,4949	0,4978	0,3775	0,3789	0,3808	25,78	26,89	1,11	26,89	27,98	1,09	27,98	29,14	1,16	
		240	0,4955	0,4952	0,4976	0,3794	0,3790	0,3777	22,81	23,79	0,98	23,79	24,72	0,93	24,72	25,78	1,06	
CGW																		
VS 75	Διάρκεια επεξεργασίας (min) & Θερμοκρασία (°C)	50 °C	30	0,8473	0,8473	0,8320	0,4566	0,4461	0,4451	18,65	20,01	1,36	20,01	21,49	1,48	22,88	24,31	1,43
			60	0,8520	0,8372	0,7997	0,4617	0,4630	0,4458	20,34	21,67	1,33	21,67	23,07	1,40	21,49	22,88	1,39
			120	0,8054	0,8201	0,8339	0,4694	0,4560	0,4892	16,14	17,49	1,35	17,49	18,95	1,46	17,29	18,65	1,36
75 °C		240	0,8082	0,8391	0,8137	0,4520	0,4602	0,4237	22,06	23,43	1,37	23,43	24,81	1,38	18,95	20,34	1,39	
		30	0,8138	0,8135	0,8153	0,4747	0,4498	0,4647	20,98	22,36	1,38	22,36	23,73	1,37	20,70	22,06	1,36	
		60	0,8087	0,7667	0,8015	0,4544	0,4662	0,4536	19,35	20,76	1,41	20,76	22,13	1,37	19,31	20,70	1,39	
100 °C		120	0,7907	0,8341	0,8075	0,4540	0,4595	0,4556	15,16	16,52	1,36	16,52	17,92	1,40	22,13	23,49	1,36	
		240	0,8248	0,8052	0,8285	0,4672	0,4753	0,4535	12,33	13,77	1,44	13,77	15,16	1,39	17,92	19,35	1,43	
		30	0,8225	0,8410	0,8435	0,0000	0,4425	0,4503	0,00	0,00	0,00	14,93	16,29	1,36	13,49	14,88	1,39	
		60	0,8127	0,8100	0,8421	0,4508	0,4402	0,4580	16,29	17,62	1,33	17,62	18,99	1,37	21,65	23,03	1,38	
		120	0,8003	0,8237	0,7669	0,4660	0,4658	0,4695	18,99	20,31	1,32	20,31	21,65	1,34	23,03	24,37	1,34	
		240	0,8301	0,8158	0,8851	0,4645	0,4480	0,4610	14,88	16,21	1,33	16,21	17,60	1,39	17,60	18,99	1,39	

Πίνακας Α.17 – Ανάλυση διαλυτού COD για τα προεπεξεργασμένα δείγματα σε συνθήκες επώασης (35 °C).

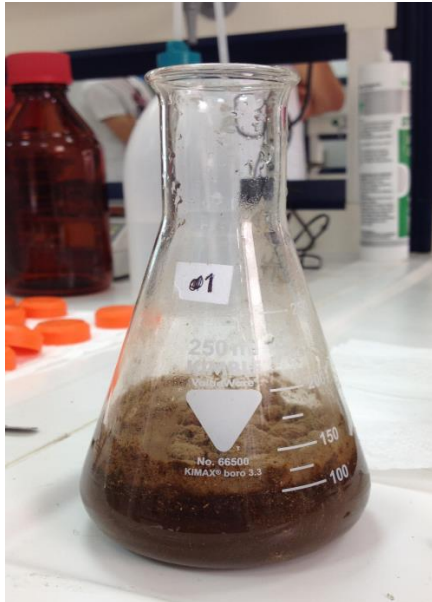
	FAS				Τυφλό			Συγκέντρωση (mg O <sub>2</sub> / L)				Συγκέντρωση (mg O <sub>2</sub> / g VS)			
	Αρχικό σημείο	Τελικό σημείο	Όγκος (mL)	C <sub>FAS</sub> (M)	Αρχικό σημείο	Τελικό σημείο	Όγκος (mL)	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Μέσος όρος	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Μέσος όρος
50	26,98	31,89	4,91	0,1018	31,89	33,36	1,47	733,20	830,96	830,96	798,37	74,16	84,57	84,57	81,10
50	26,98	31,89	4,91	0,1018	31,89	33,36	1,47	814,66	700,61	1091,65	868,97	82,40	70,67	109,78	87,62
50	26,98	31,89	4,91	0,1018	31,89	33,36	1,47	1075,36	668,02	553,97	765,78	108,16	67,49	56,05	77,23
50	26,98	31,89	4,91	0,1018	31,89	33,36	1,47	733,20	619,14	863,54	738,63	74,02	62,40	86,82	74,41
50	28,31	33,29	4,98	0,1004	33,38	34,83	1,45	144,58	449,80	369,48	321,29	14,74	45,90	37,79	32,81
50	28,31	33,29	4,98	0,1004	33,38	34,83	1,45	321,29	771,08	224,90	439,09	32,78	78,78	22,93	44,83
50	28,31	33,29	4,98	0,1004	33,38	34,83	1,45	273,09	353,41	449,80	358,77	27,78	35,82	45,77	36,45
50	28,31	33,29	4,98	0,1004	33,38	34,83	1,45	481,93	497,99	578,31	519,41	48,21	50,39	58,86	52,49
50	16,30	21,32	5,02	0,0996	21,32	22,81	1,49	796,81	669,32	892,43	786,19	80,53	68,03	90,69	79,75
50	16,30	21,32	5,02	0,0996	21,32	22,81	1,49	573,71	541,83	621,51	579,02	57,93	54,64	62,98	58,52
50	16,30	21,32	5,02	0,0996	21,32	22,81	1,49	605,58	637,45	525,90	589,64	60,94	64,40	52,82	59,39
50	16,30	21,32	5,02	0,0996	21,32	22,81	1,49	812,75	892,43	685,26	796,81	82,01	90,11	68,86	80,33
50	9,42	14,60	5,18	0,0965	14,60	16,14	1,54	277,99	92,66	169,88	180,18	32,81	10,94	20,42	21,39
50	9,42	14,60	5,18	0,0965	14,60	16,14	1,54	324,32	216,22	231,66	257,40	38,07	25,83	28,97	30,95
50	9,42	14,60	5,18	0,0965	14,60	16,14	1,54	293,44	123,55	277,99	231,66	36,43	15,07	33,34	28,28
50	13,68	18,81	5,13	0,0975	19,53	20,98	1,45	124,76	109,16	231,66	155,19	15,44	13,01	28,47	18,97
50	13,68	18,81	5,13	0,0975	19,53	20,98	1,45	109,16	124,76	140,35	124,76	13,41	15,34	17,21	15,32
50	5,74	10,83	5,09	0,0982	10,83	12,33	1,50	141,45	204,32	93,57	146,45	17,49	26,65	11,67	18,61
50	5,74	10,83	5,09	0,0982	10,83	12,33	1,50	220,04	157,17	220,04	199,08	27,83	18,84	27,25	24,64
50	5,74	10,83	5,09	0,0982	10,83	12,33	1,50	94,30	172,89	110,02	125,74	11,43	21,47	13,28	15,39
100	8,45	13,48	5,03	0,0994	13,48	14,93	1,45	-	286,28	190,85	238,57	-	34,04	22,63	28,33
100	8,45	13,48	5,03	0,0994	13,48	14,93	1,45	381,71	254,47	222,66	286,28	46,97	31,42	26,44	34,94
100	8,45	13,48	5,03	0,0994	13,48	14,93	1,45	413,52	349,90	349,90	371,11	51,67	42,48	45,63	46,59
100	8,45	13,48	5,03	0,0994	13,48	14,93	1,45	381,71	190,85	190,85	254,47	45,98	23,39	21,56	30,31

Πίνακας Α.18 – Ανάλυση διαλυτού COD για το διάλυμα τιτλοδότησης και των τυφλών δειγμάτων και υπολογισμός συγκέντρωσης COD για όλα τα δείγματα σε συνθήκες επώασης (35 °C).

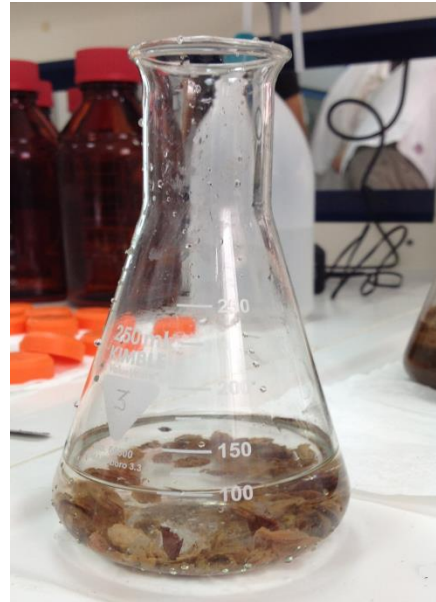


## Παράρτημα Β

### Εργαστηριακός εξοπλισμός



Εικόνα Β.1 – Προεπεξεργασία δείγματος αποβλήτων CGW.



Εικόνα Β.2 - Προεπεξεργασία δείγματος αποβλήτων WW.



Εικόνα Β.3 – Ζυγαριά ακριβείας HR 200.



Εικόνα Β.4 – Μύλος άλεσης αποβλήτων



Εικόνα Β.5 – Αναερόβια χώνευση των αντιδραστήρων εντός του επωαστήρα.



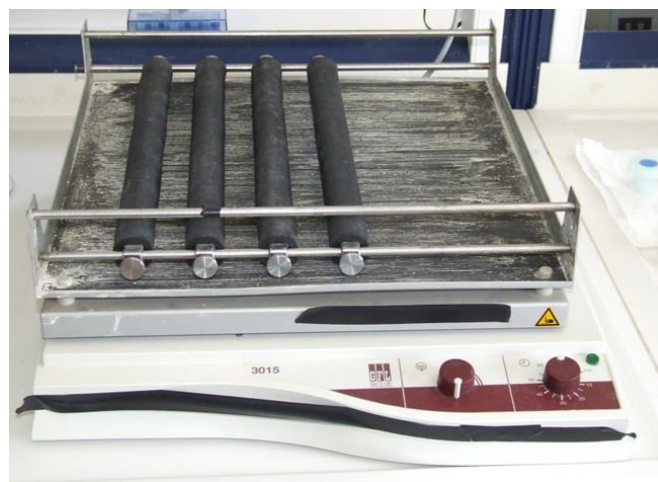
Εικόνα Β.6 – Βύθιση αντιδραστήρων σε υδατόλουτρο και ογκομέτρηση μεθανίου με διάλυμα KOH.



Εικόνα Β.7 – Στοιχειακός αναλυτής CHNS-  
Ο EA3000 (EuroVector)



Εικόνα Β.8 – Θερμοαντιδραστήρας TR 420  
(Merck)



Εικόνα Β.9 – Τράπεζα ανάδευσης 3015  
(GFL)



Εικόνα Β.10 – Φορητή συσκευή μέτρησης  
pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής PH25  
(CRISON)



Εικόνα Β.11 – Μαγνητικός αναδευτήρας  
(MR Mei Standard)



Εικόνα Β.12 – Φούρνος θέρμανσης και ξήρανσης (Jouan)



Εικόνα Β.13 – Κλίβανος (Nabertherm)





*Εικόνα Β.14 – Φασματοφωτόμετρο UVmini 1240 (Shimadzu)*



*Εικόνα Β.15 – Υδατόλουτρο WB (Mettler)*



*Β. 16 – Θάλαμος επώασης*

## Βιβλιογραφία

### Ελληνική βιβλιογραφία

Αποστόλου Σ. Άννα, 2011. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Μεταπτυχιακή Διατριβή: Διερεύνηση των βοστρύχων της αμπέλου (*Vitis vinifera*) ως πλούσιας πηγής βιοδραστικών πολυφαινόλων και μελέτη της βιολογικής δράσης των εκχυλισμάτων τους.

Βάμβουκα Δέσποινα. BIOMAZA Βιοενέργεια & Περιβάλλον. Εκδόσεις Τζιόλα.

Γιδαράκος Ευάγγελος, 2008. Επιστημονικές Σημειώσεις, Στερεά Απόβλητα: Διαχείριση και Σχεδιασμός Συστημάτων.

Εκκοκκιστήρια Λιβαδειάς Μίχας Α.Ε.Β.Ε.

Ευθυμίου Αικατερίνη, 2012. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Μεταπτυχιακή διατριβή. Μικροβιακή ποικιλομορφία κατά τη συγκομποστοποίηση υπολειμμάτων εκκοκκισμού βάμβακος και υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων.

Ζάρκαδας Ιωάννης, 2012. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων - Τμήμα βιολογικών εφαρμογών και τεχνολογιών. Διδακτορική διατριβή: Επεξεργασία Αγροτοβιομηχανικών Αποβλήτων με Αναερόβια Χώνευση στην περιοχή της Ηπείρου.

Κάλφας Χαράλαμπος, 2007. Τμήμα Χημικών Μηχανικών. Πανεπιστήμιο Πατρών. Διδακτορική διατριβή: Παραγωγή βιοαερίου με αναερόβια χώνευση προεπεξεργασμένου και μη ελαιοπολτού.

Λυμπεράτος Γ., 1998. Εισαγωγή στη Βιοχημική Μηχανική. Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών. 119-148.

Μπάλης Κ., Φλουρή Φ., Σέρβης Δ. & Κλειδωνά Α. (1994). Κομποστοποίηση υπολειμμάτων βάμβακος για την παραγωγή λιπάσματος. Ερευνητικό πρόγραμμα Γ.Γ.Ε.Τ Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Ξεζάκης Γ. Κωνσταντίνος, 2012. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Τμήμα Γεωπονικής Βιοτεχνολογίας-Εργαστήριο Γενικής και Γεωργικής Μικροβιολογίας. Μεταπτυχιακή Διατριβή: Μικροβιακή Ποικιλομορφία κατά την Κομποστοποίηση Υπολειμμάτων Εκκοκκισμού Βάμβακος.

Παπάζογλου Δάφνη-Ιωάννα, 2011. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Τμήμα Γεωγραφίας. Αναερόβια χώνευση στερεών αποβλήτων.

Σαντίκος Σ. Γεώργιος, 2014. Αθήνα, Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών υπολογιστών. Διπλωματική εργασία: Μελέτη για εφαρμογή αυτόνομων υβριδικών συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στις υποσαχάριες χώρες της Αφρικής.

Τιτάκης-Καρτσωνάκης Γεώργιος, 2007. Πανεπιστήμιο Πειραιώς-Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας & Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο- Τμήμα Χημικών Μηχανικών. Διπλωματική Εργασία: Αξιοποίηση των στεμφύλων (στερεά υπολείμματα οινοποίησης) σε μονάδες παραγωγής εκχυλισμάτων σταφύλης πλούσιων σε πολυφαινόλες.

## Ξένη βιβλιογραφία

Abbasi Tasneem, Tauseef S.M., Abbasi S.A., 2012. Springer Science & Business Media. Biogas Energy. Activity of phenolic compounds from winery wastes. Food Chem. 104, 1206–1214.

Ademark P, Varga A, Medve J, Harjunpaa V, Drakenberg T, Tjerneld F, et al. Softwood hemicellulose-degrading enzymes from *Aspergillus niger*: purification and properties of a beta-mannanase. J Biotechnol 1998;63:199-210.

Angelidaki Irini, Ellegaard Lars, Birgitte Kicer, 2003. Applications of the Anaerobic Digestion Process. 82, 1-33.

APHA (American Public Health Association), 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. APHA, Washington, DC, USA.

Appels Lise, Degreuve Jan, Van der Bruggen Bart, Van Impe Jan, Dewil Raf, 2010. Bioresource technology. Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion. 101, 5743-8.

Apperley DC, Evans BW, Huxham IM, Jardine WG, Ha MA, Viëtor RJ, et al., 1998. Fine structure in cellulose microfibrils: NMR evidence from onion and quince. Plant J; 16:183-90.

Aragaw Tamrat, Andargie Mebeaselassie and Gessesse Amare, 2013. Co-digestion of cattle manure with organic kitchen waste to increase biogas production using rumen fluids inoculums.

Atalla RH, VanderHart DL. Native cellulose. A composite of two distinct crystalline forms. Science 1984; 223:283-5.

Barakat, A., Monlau, F., Steyer, J.-P., Carrère, H., 2012. Effect of lignin-derived and furan compounds found in lignocellulosic hydrolysates on biomethane production. Bioresour. Technol. 104, 90–99.

Brown Dan, Jian Shi, Yebo Li, 2012. Bioresource technology. Comparison of solid-state to liquid anaerobic digestion of lignocellulosic feedstocks for biogas production. 124, 379-86.

Cheng Jay, 2009. CRC Press. Biomass to Renewable Energy Processes. 163-167.



Cheng Fang, 2010. Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark. Biogas Production from Food-processing Industrial Wastes by Anaerobic Digestion.

Da Ros C., Cavinato C., Pavan P., Bolzonella D., 2014. Waste management (New York, N.Y.). Winery waste recycling through anaerobic co-digestion with waste activated sludge. 34, 2028-35.

Demirel B. and Yenigun O. 2002 Two-phase anaerobic digestion processes: A Review. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77, 743-755.

Dillon Catherine, 2011. Waste Management in the South African Wine Industry.

Etienne Paul, Yu Liu, John Wiley & Sons, 2012. Biological Sludge Minimization and Biomaterials/Bioenergy Recovery Technologies.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Fengel D, Wegener G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. 1st ed. Berlin: Walter de Gruyter; 1984.

Fernandes TV, Klaasse Bos GJ, Zeeman G, Sanders JPM, Lier JBV. Effects of thermo-chemical pre-treatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass. Bioresour Technol 2009; 100:2575-9.

Fernández-Cegrí Victoria, De la Rubia M. Angeles, Raposo Francisco, Borja Rafael, 2012. Bioresource technology. Effect of hydrothermal pretreatment of sunflower oil cake on biomethane potential focusing on fibre composition. 123, 424-9.

Garrote G, Domínguez H, Parajó JC. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. Holz Roh Werkst 1999;57:191-202.

Gianico A., Braguglia C.M., Mescia D., Mininni G., 2013. Ultrasonic and thermal pretreatments to enhance the anaerobic bioconversion of olive husks. Bioresource Technology. 147, 623–626.

Gonzalez L., Lopez M., Vervaeren H. b, Reyes I.P., Dumoulin A., Romero O. R., Dewulf J., 2013. Thermo-chemical pre-treatment to solubilize and improve anaerobic biodegradability of press mud Bioresource Technology. 131, 250–257.

Hanwu Lei, Biwon Cybulskaa, Julson James, 2013. 2013, 250-259.

Hauser Barbara, 2009. CRC Press. Practical Manual of Wastewater Chemistry. 13, 111-113.

Ierusalimsky N.D., 1967. Bottle-necks in metabolism as growth rate controlling factors.

Imamović N., Goletić Š., 2014. Testing the Biomethane Yield of Degradable Wastes of Meat Industry by BMP Test. 28, 153-159.

- Israilides, J.C., A. Smith, B. Scanlon and C. Barnett (1999). Pullulan from agroindustrial wastes. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*. Vol 16, pp. 309-324.
- Johansson Magnus, 2012. Department of Energy and Environment. Division of Energy Technology. CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. Potential for Biogas at Wineries in Moldova-A case study based techno-economic analysis.
- Kalyuzhnyi S., Veeken A. and Hamelers B, 2000. Two-particle model of anaerobic solid-state fermentation. *Water Science Technology*, 41, 43 - 50.
- Labatut, R.A., L.T. Angenent and N.R. Scott, 2011. Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. *Bioresource Technol.*, 102: 2255-2264.
- Laftka, T.I., Sinanoglou, V., Lazos, E.S., 2007. On the extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from winery wastes. *Food Chem.* 104, 1206–1214.
- Liew LN, Shi J, Li Y. Methane production from solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. *Biomass Bioenergy* 2012;46:125-32.
- Xiao WP, Clarkson WW. Acid solubilization of lignin and bioconversion of treated newsprint to methane. *Biodegradation* 1997;8:61-6.
- Long Lin, Liangche Yangng, Fuqing Xu, Frederick C. Michel, Yebo Li, 2014. *Bioresource technology*. Comparison of solid-state anaerobic digestion and composting of yard trimmings with effluent from liquid anaerobic digestion. 169, 439-46.
- Longworth John, 2008. *Bioresource technology*. Anaerobic digestion of municipal solid waste and agricultural waste and the effect of co-digestion with dairy cow manure. 99, 8288-93.
- Macias-Corral Maritza, Samani Zohrab. Hanson Adrian, Smith Geoffrey, Funk Paul, Hui Yu, 2008. *Bioresource technology*. Anaerobic digestion of municipal solid waste and agricultural waste and the effect of co-digestion with dairy cow manure. 99, 8288-93.
- Marchaim Uri, 1992. Food and Agricultural Organization of the United Nations. Biogas processes for sustainable development. 95-96.
- Mata-Alvarez, 2003. Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes. *Microbial Physiology and Continuous Culture*, 3rd International Symposium.
- Mitchell Ralph, Ji-Dong Gu, John Wiley & Sons, 2010. *Environmental Microbiology*. 261-264.
- Mohammad J Taherzadeh, Keikhosro Karimi, 2008. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. 1621-51.
- Mohee Romeela, Mudhoo Ackmez, John Wiley & Sons, 2012. *Bioremediation and Sustainability: Research and Applications*.
- Moletta R., 2005. *Water Science & Technology*. Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion. 137-144.

- Monod J., 1949. The growth of bacterial cultures. *Ann. Rev. Microbiology*. 3, 371-376.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M., 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 96, 673–686.
- Mudhoo Ackmez, John Wiley & Sons, 2012. *Biogas Production: Pretreatment Methods in Anaerobic Digestion*.
- Nayono S. E. , 2010. KIT Scientific Publishing. *Anaerobic Digestion of Organic Solid Waste for Energy Production*. 11-15.
- OIV. International Organization of Vine and Wine. Intergovernmental organization.
- Oller, I. , Malato S. , Sánchez-Pérez J., 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--a review. 409, 53-8.
- Parawira W., 2004. Department of Biotechnology. *Anaerobic treatment of agricultural residues and wastewater. Application of High-Rate Reactors*. 9-14.
- Pellera F.-M., Gidarakos E., 2014. Effect of microwave pretreatment on methane potential of lignocellulosic materials.
- Poonam Singh-Nee Nigam, Ashok Pandey, 2009. Springer Science & Business Media. *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation: Utilisation of Agro-Residues*. 3-13.
- Raposo, F., De la Rubia, M. A., Borja, R., Alaiz, M., 2008. *Talanta*. Assessment of a modified and optimised method for determining chemical oxygen demand of solid substrates and solutions with high suspended solid content. 76, 448-453.
- Raposo F., De la Rubia M., Fernández-Cegri V., Borja R., 2012. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. 16, 861-877.
- Rebecchi Stefano, Bertin Lorenzo, Vallini Veronica, Bucchi Giacomo, Bartocci Fabrizio, Fava Fabio, 2013. *BIOMETHANE PRODUCTION FROM GRAPE POMACES* : Extended abstract. 12, 105-108.
- Santori Sofia, 2014. Effect of Alkaline pretreatment on methane potential of olive mill solid waste.
- Santos Cátia, Lucas Marco S., Dias Albino, Bezerra Rui M F, Peres José, Sampaio Ana, 2014. Winery wastewater treatment by combination of *Cryptococcus laurentii* and Fenton's reagent. 117, 53-8.
- Schieber A., Stintzing F.C., Carle R., 2001. By-products of plant food processing as a source of functional compounds: recent developments, *Trends in Food Science & Technology*, **12**, 401–413.
- Schink, B., 1997. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 61, 262-280.

Smyth B., O' Gallachoir B. P., Korres N. E. and Murphy J. D. , 2010. Can we meet targets for biofuels and renewable energy in transport given the constraints imposed by policy in agriculture and energy? *Journal of Cleaner Production* 18, 1671-1685.

Stamatelatou K, Antonopoulou G, Ntaikou I, Lyberatos G, 2012. The effect of physical, chemical, and biological pretreatments of biomass on its anaerobic digestibility and biogas production. In: Mudhoo A, editor. *Biogas production: pretreatment methods in anaerobic digestion*. NJ, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. pp. 55-90.

Thomasson J.A, 1990. A summary of research in cotton gin trash disposal. *Cotton Gin and Oil Mill Press* 91:8-9.

Van Haandel Adrianus, van der Lubbe Jeroen, 2007. *Webshop Wastewater Handbook. Handbook Biological Waste Water Treatment - Design and Optimisation of Activated Sludge Systems*. 342-344.

Woodard & Curran, Inc, 2011. *Industrial Waste Treatment Handbook*. Second edition.

Wu-Haan Wei, 2008. Evaluation of Ultrasonic Pretreatment on Anaerobic Digestion of Biomass for Methane Production.

Yonggang Xue, Huajie Liu, Sisi Chen, Norbert Dichtl, Xiaohu Dai, Ning Li, 2014. *Chemical Engineering Journal*. Effects of thermal hydrolysis on organic matter solubilization and anaerobic digestion of high-solid sludge. 264, 174-180.

Zabaniotou A., Andreou K., 2010. *Journal of Cleaner Production*. Development of alternative energy sources for GHG emissions reduction in the textile industry by energy recovery from cotton ginning waste. 18, 784–790.

Zabaniotou A.a, Roussos A.I, Koroneos C.J, 2000. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. A laboratory study of cotton gin waste pyrolysis. 56, 47-59.

Zheng Yi, Zhao Jia, Fuqing Xu, Yebo Li, 2014. *Progress in Energy and Combustion Science*. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. 42, 35-53.

Zhu, L., O'Dwyer, J.P., Chang, V.S., Granda, C.B., Holtzapple, M.T., 2008. Structural features affecting biomass enzymatic digestibility. *Bioresour. Technol.* 99, 3817–3828.

Ziemiński K, Romanowska I., Kowalska-Wentel M., Cyran M., 2014. *Bioresource technology*. Effects of hydrothermal pretreatment of sugar beet pulp for methane production. 166, 187-93.