



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

**«Μελέτη αναερόβιας χώνευσης οργανικού κλάσματος αστικών  
στερεών αποβλήτων σε διαλείποντος έργου και ημι-συνεχείς  
συνθήκες»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κωνσταντίνα Δεμεντή

Εξεταστική επιτροπή :

Ευάγγελος Γιδαράκος (Καθηγητής, επιβλέπων)

Δανάη Βενιέρη (Επίκουρη Καθηγήτρια)

Νίκος Ξεκουκουλωτάκης (Επίκουρος Καθηγητής)

Αναπληρωματικός: Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (Καθηγητής)

Χανιά, 2015

## Ευχαριστίες

*Με αφορμή την ολοκλήρωση της Διπλωματικής μου Εργασίας στο πλαίσιο της φοίτησης μου στη Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου της Κρήτης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους στάθηκαν δίπλα μου, σε αυτή την πορεία. Εγκάρδιες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Ευάγγελο Γιδαράκο για το έναυσμα που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, την προθυμία του να με κατευθύνει και να στηρίζει κάθε μου προσπάθεια αλλά κυρίως για τα πολύτιμα μαθήματα και τις συμβουλές που μου έχει δώσει. Ευγνωμονώ βαθιά για την υποστήριξη και τη συμπαράστασή της την κ. Φρατσέσκα Πελλέρα, καθώς και για τη συμβολή της σε όλα τα στάδια της μελέτης αυτής τόσο σε θεωρητικό, όσο και σε πειραματικό επίπεδο. Ευχαριστώ ειλικρινά τους βοηθούς του Εργαστηρίου Διαχείρισης και Επεξεργασίας Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων μου. Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νίκο Ξεκουκουλωτάκη και την Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Δανάη Βενιέρη για την πρόθυμη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή μου, όπως επίσης και για την πολύτιμη επιστημονική τους καθοδήγηση κατά τη διάρκεια των προπτυχιακών μου σπουδών. Τέλος, πάντα ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου που παραμένουν, κάποιои έστω και σιωπηλά, το πιο σημαντικό μου στήριγμα.*

## Συντομογραφίες

ΑΣΑ: Αστικά στερεά απόβλητα

MBE: Μηχανική βιολογική επεξεργασία

Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Θεικός άργυρος

BMP: Βιοχημικές δοκιμές μεθανίου

CaCO<sub>3</sub>: Ανθρακικό ασβέστιο

CH<sub>4</sub> : Μεθάνιο

CO<sub>2</sub> : Διοξείδιο του άνθρακα

COD: Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

FAN: Ελεύθερη αμμωνία

FAS: σιδηρούχο θεικό αμμώνιο

HgSO<sub>4</sub>: θεικός άργυρος

HHV: Ανώτερη θερμογόνος δύναμη

H<sub>2</sub>O: Νερό

HRT: Υδραυλικός χρόνος παραμονής

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

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

KOH: Υδροξείδιο του καλίου

LHV: Κατώτερη θερμογόνος δύναμη

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

NaOH: Υδροξείδιο του νατρίου

NH<sub>4</sub>-N: Αμμωνιακό άζωτο

OLR: Ρυθμός οργανικής φόρτισης

PVC : πολυβυλινοχλωρίδιο

sCOD: Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

SIR: Λόγος υποστρώματος προς εμβόλιο

SC: Ημι-συνεχείς δοκιμές

SMY: Ειδική απόδοση μεθανίου

SOFMSW: συνθετικό οργανικό κλάσμα αστικών στερεών αποβλήτων

SRT: Χρόνος παραμονής στερεών

TA: Ολική αλκαλικότητα

TP: Ολικές φαινόλες

TS: Ολικά στερεά

URW: Απόβλητα εστιατορίου

VA: Πτητικά οξέα

VFA: Πτητικά λιπαρά οξέα

VS: Πτητικά στερεά

VSS: Πτητικά αιωρούμενα στερεά

## Περίληψη

Η διαχείριση των οργανικών αποβλήτων είναι ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που απασχολούν τις οργανωμένες κοινωνίες αφού ρυπαίνουν το περιβάλλον με επικίνδυνες ουσίες, που εκτός των άλλων είναι επιβλαβείς για τη δημόσια υγεία. Η παρούσα εργασία έχει ως αντικείμενο την μελέτη της αναερόβιας χώνευσης του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων σε διαλείποντος έργου και ημι-συνεχείς συνθήκες, προκειμένου να εκτιμηθούν οι βέλτιστες συνθήκες για την παραγωγή μεθανίου μέσω της διεργασίας αυτής.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για την αναερόβια χώνευση ένα συνθετικό μίγμα οικιακών αποβλήτων (SOFMSW) καθώς και απόβλητα από το εστιατόριο του Πολυτεχνείου της Κρήτης. Ως εμβόλιο στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιήθηκε βιολογική ιλύς που προερχόταν από τον μεσοφιλικό αναερόβιο χωνευτήρα της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων της πόλης των Χανίων, το οποίο αναμείχθηκε με τα υποστρώματα προκειμένου να υπάρξει επαρκής ποσότητα μικροβιακής μάζας. Αρχικά, έγινε εκτίμηση κάποιων βασικών παραμέτρων για τον χαρακτηρισμό των δύο υλικών και της ιλύος, όπως τα ολικά στερεά, τα πτητικά στερεά, το sCOD, το pH οι ολικές φαινόλες και το αμμωνιακό άζωτο, οι οποίες επηρεάζουν την παραγόμενη ποσότητα του βιοαερίου. Κατόπιν, έλαβαν χώρα οι δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (Biochemical Methane Potential (BMP) assays) και οι δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες (Semi-continuous (SC) assays), οι οποίες εφαρμόστηκαν με σκοπό τον προσδιορισμό της βιοαποδομησιμότητας των οργανικών υποστρωμάτων κατά την αναερόβια χώνευση και της δυνατότητας παραγωγής μεθανίου από αυτά. Οι δοκιμές BMP πραγματοποιήθηκαν σε δύο διαφορετικούς λόγους υποστρώματος προς εμβόλιο (Substrate to Inoculum Ratio, SIR) βάσει πτητικών στερεών (0.25, 0.5) για κάθε υπόστρωμα και οι δοκιμές SC σε τρεις διαφορετικούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης (Organic Loading Rate, OLR) (1.5, 3, 6 gVS/L/d).

Από την παρούσα μελέτη προέκυψε ότι οι τιμές της απόδοσης της αναερόβιας χώνευσης προερχόμενες από τις δοκιμές BMP προσεγγίζουν σε μεγάλο βαθμό τις αντίστοιχες τιμές των δοκιμών σε ημι-συνεχείς συνθήκες. Και τα δύο υποστρώματα φάνηκαν να αποδίδουν σημαντικά μεγαλύτερες ποσότητες μεθανίου με OLR= 1.5 gVS/L/d, κατά τη διάρκεια των δοκιμών SC. Σε αντίθεση, η τροφοδοσία του συστήματος με τον υψηλότερο OLR (6 gVS/L/d) πιθανότατα οδήγησε σε αναστολή της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης καθώς όπως διαπιστώθηκε παρήχθησαν μεγάλες συγκεντρώσεις πτητικών οξέων.

## Abstract

One of the most important problems that concern organized societies is the management of organic waste, since they pollute the environment with dangerous substances that are harmful for the public health. The objective of the present paper is to study anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste under batch and semi continuous mode in order to estimate the most suitable conditions for the methane production.

During the experimental procedure a synthetic mix of household kitchen waste (SOFMSW), as well as waste originated from the restaurant of Technical University of Crete. Sludge originating from a mesophilic anaerobic digester situated in the Municipal Wastewater Treatment Facility of Chania was used as inoculums. The sewage sludge was mixed with the substrates in order to provide sufficient microbial mass. Initially some key parameters for the characterization of both materials and sewage sludge were determined such as total solids, volatile solids, sCOD, pH, total phenols and ammonia nitrogen, which affect the quantity of biogas produced. Afterwards, biochemical methane potential (BMP) and semi-continuous (SC) assays took place. These assays were applied to determine the biodegradability of the organic substrates and their methane potential. The BMP assays were carried out with two different substrate to inoculums ratios (SIR) on a volatile solids basis (0.25 and 0.5) for each substrate. The SC assays were performed at three different organic loading rates (1.5, 3, 6 gVS/L/d).

The present study revealed that data regarding the performance of anaerobic digestion, obtained from the BMP assays were very close to the corresponding data observed in semi-continuous mode. During the SC assays an OLR = 1.5 gVS / L / d led to higher methane production for both substrates. On the contrary when the system's feeding occurred with the highest OLR (6 gVS / L / d), it probably led the anaerobic digestion process to inhibition due to production of high concentrations of volatile acids.

# Περιεχόμενα

|   |    |
|---|----|
| Εισαγωγή.....   | 1  |
| Κεφάλαιο 1.....   | 3  |
| 1.1 Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ) .....                                | 3  |
| 1.1.1 Οργανικό κλάσμα αστικών στερεών αποβλήτων .....                 | 7  |
| 1.1.2 Σύνθεση οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ.....                        | 7  |
| 1.1.3 Ιδιότητες οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ.....                      | 9  |
| 1.1.4 Διαχείριση και επεξεργασία του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ..... | 13 |
| Κεφάλαιο 2: Αναερόβια Χώνευση .....                                   | 16 |
| 2.1 Βασικές αρχές αναερόβιας χώνευσης .....                           | 16 |
| 2.2 Διεργασίες αναερόβιας χώνευσης.....                               | 16 |
| 2.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση.....              | 20 |
| 2.3.1 Θερμοκρασία.....  | 20 |
| 2.3.2 pH.....   | 22 |
| 2.3.3 Αλκαλικότητα .....  | 22 |
| 2.3.4 Λόγος C/N.....  | 23 |
| 2.3.5 Χρόνος παραμονής στερεών και υδραυλικός χρόνος παραμονής .....  | 23 |
| 2.3.6 Ρυθμός οργανικής φόρτισης.....                                  | 24 |
| 2.3.7 Πιθανή παρουσία τοξικών ουσιών στο υπόστρωμα.....               | 25 |
| 2.3.8 Θρεπτικά στοιχεία .....   | 26 |
| 2.3.9 Απόδοση βιοαερίου .....   | 26 |
| 2.4 Συνδυασμένη χώνευση αποβλήτων (Συγχώνευση .....                   | 26 |
| Κεφάλαιο 3: Υλικά και Μέθοδοι .....                                   | 28 |
| Εισαγωγή.....   | 28 |
| 3.1 Υποστρώματα .....   | 28 |
| 3.1.1 Συνθετικό οργανικό κλάσμα των ΑΣΑ .....                         | 28 |
| 3.1.2 Απόβλητα φοιτητικής λέσχης.....                                 | 29 |
| 3.1.3 Εμβόλιο.....  | 30 |
| 3.2 Πειραματική μεθοδολογία.....                                      | 31 |
| 3.2.1 Δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (BMP).....                | 31 |
| 3.2.2 Δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες (SC).....                      | 32 |
| 3.3 Αναλυτικές μέθοδοι .....  | 32 |
| 3.3.1 Ολικά στερεά (TS), Πτητικά στερεά (VS) .....                    | 32 |

|   |    |
|---|----|
| 3.3.2 pH, Αλκαλικότητα, Πτητικά οξέα.....                 | 33 |
| 3.3.3 Προσδιορισμός sCOD .....                            | 34 |
| 3.3.4 Ολικές Φαινόλες.....                                | 35 |
| 3.3.5 Αμμωνιακό Άζωτο .....                               | 35 |
| 3.3.6 Παραγωγή μεθανίου .....                             | 35 |
| Κεφάλαιο 4: Επεξεργασία Δεδομένων.....                    | 38 |
| 4.1 Ολικά Στερεά, Πτητικά Στερεά και Σταθερά Στερεά ..... | 38 |
| 4.2 Αλκαλικότητα .....                                    | 38 |
| 4.3 Πτητικά Οξέα .....                                    | 39 |
| 4.4 sCOD, ThOD .....                                      | 39 |
| 4.5 Ανάλυση Ολικών Φαινολών .....                         | 41 |
| 4.6 Ειδική απόδοση μεθανίου .....                         | 42 |
| 4.7 Ελεύθερη αμμωνία.....                                 | 43 |
| Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα .....                            | 44 |
| 5.1 Χαρακτηρισμός υλικών .....                            | 44 |
| 5.2 Δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (BMP).....      | 45 |
| 5.2.1 Παραγωγή μεθανίου .....                             | 45 |
| 5.2.2 Παράμετροι στο τέλος των δοκιμών BMP .....          | 48 |
| 5.3 Δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες .....                | 49 |
| 5.3.1 Παραγωγή μεθανίου .....                             | 49 |
| 5.3.2 pH .....  | 53 |
| 5.3.3 Ολική Αλκαλικότητα, Πτητικά Οξέα .....              | 54 |
| 5.3.4 Πτητικά στερεά.....                                 | 58 |
| 5.3.5 Ολικές φαινόλες .....                               | 59 |
| 5.3.6 Διαλυτό COD (sCOD).....                             | 60 |
| 5.3.7 Αμμωνιακό άζωτο, Ελεύθερη αμμωνία .....             | 61 |
| Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα .....                            | 64 |
| Κεφάλαιο 7: Προτάσεις .....                               | 66 |
| Παράρτημα.....  | 67 |
| Εργαστηριακός εξοπλισμός.....                             | 67 |
| Βιβλιογραφία .....  | 74 |
| Ελληνική βιβλιογραφία .....                               | 74 |
| Ξένη βιβλιογραφία .....                                   | 74 |



## Εισαγωγή

Είναι παγκοσμίως αποδεκτό ότι ένα από τα σοβαρότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει η ανθρωπότητα σήμερα είναι η μόλυνση και η ρύπανση του περιβάλλοντος, γεγονός που οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Το πρόβλημα της υψηλής παραγωγής αστικών αποβλήτων αναδεικνύεται ως ένας από τους βασικότερους παράγοντες περιβαλλοντικής υποβάθμισης και απασχολεί ολοένα και μεγαλύτερο αριθμό επιστημόνων.

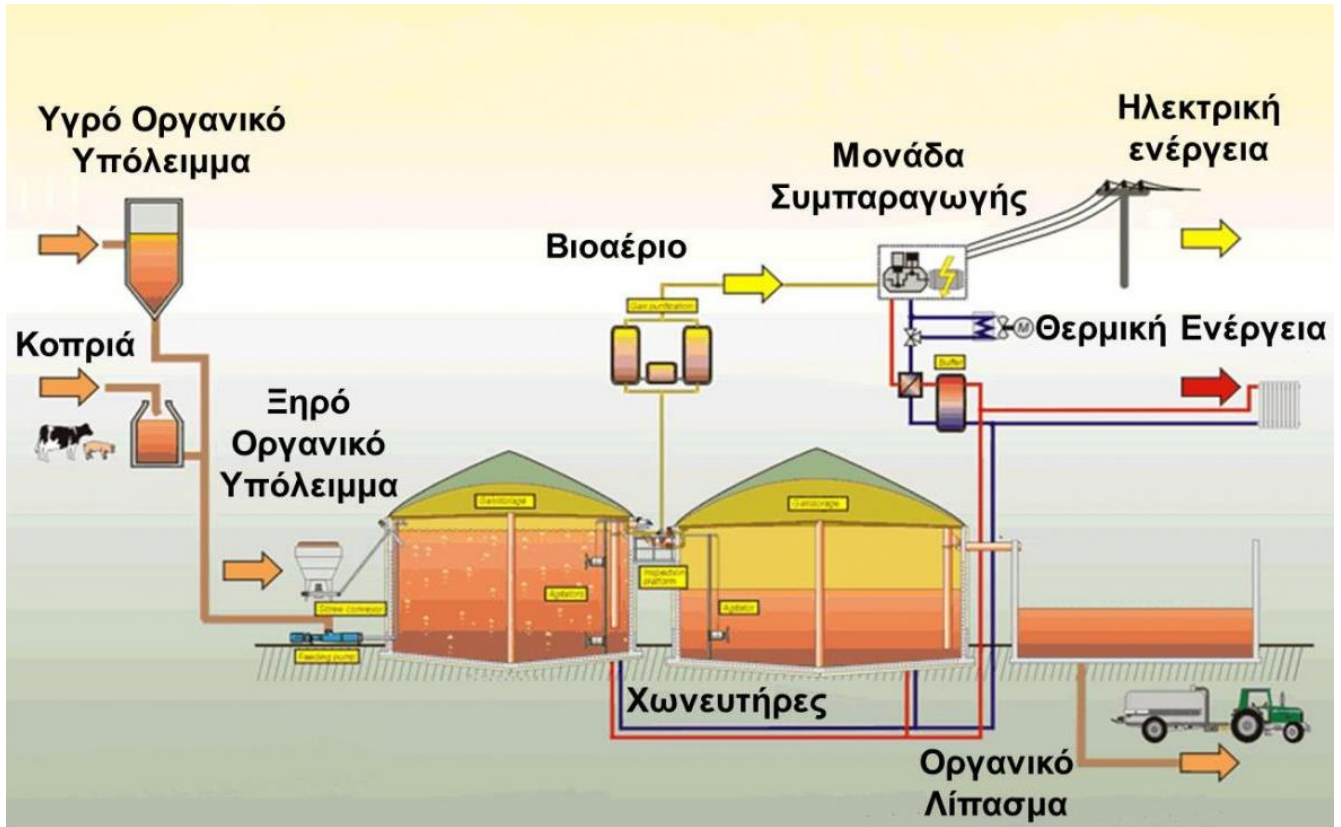
Το οργανικό κλάσμα των αστικών στερεών αποβλήτων αντιπροσωπεύει ένα σημαντικό μέρος των συνολικών παραγόμενων αστικών στερεών αποβλήτων, επιφέροντας αρνητικές επιπτώσεις στη δημόσια υγεία και στην ποιότητα του περιβάλλοντος. Σήμερα, γίνεται ολοένα και πιο προφανής η ανάγκη εύρεσης λύσεων για την αρνητική περιβαλλοντική επίδραση των αποβαλλόμενων οργανικών αποβλήτων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα όρια διάθεσής τους να γίνονται ολοένα και πιο αυστηρά, οδηγώντας σε αυξημένες απαιτήσεις στα συστήματα επεξεργασίας στερεών αποβλήτων. Μέσα σε αυτό το πλαίσιο η επιστημονική κοινότητα, τα τελευταία χρόνια, παρουσίασε αυξημένο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη καινοτόμων και βιώσιμων επιλογών διαχείρισης για την κατηγορία αυτών των αποβλήτων.

Η διαχείριση των αστικών στερεών αποβλήτων έχει υποστεί σημαντικές εξελίξεις κατά τη διάρκεια των τελευταίων 20 ετών. Στο τέλος της δεκαετίας του '80, η υγειονομική ταφή και η καύση ήταν ακόμα οι σημαντικότερες μέθοδοι με τις οποίες εφαρμοζόταν η διαχείριση των ΑΣΑ. Σημαντική πρόοδος όμως, σημειώθηκε σε όλους τους τομείς της διαχείρισης των αποβλήτων. Η εισαγωγή της αναερόβιας χώνευσης, ως μέθοδο αντιμετώπισης των ΑΣΑ είναι μία από τις πιο επιτυχημένες και καινοτόμες τεχνολογικές εξελίξεις που παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών (Hartmann & Ahring, 2005).

Η αναερόβια χώνευση έχει γίνει πλήρως αποδεκτή ως μια αποδεδειγμένη και προτιμώμενη μέθοδος για την βιοαποδόμηση του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων. Η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην αποδόμηση τέτοιων οργανικών υποστρωμάτων και οδηγεί στην παραγωγή βιοαερίου πλούσιο σε μεθάνιο και ενός τελικού προϊόντος πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα (Gou et al, 2014; Wang et al., 2014). Εάν η διαδικασία ελέγχεται κατάλληλα σε αντιδραστήρες, έτσι ώστε να εξελίσσεται 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 et al, 2012).

Παράλληλα όμως, παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες ως προς τη λειτουργία και την απόδοση των αναερόβιων χωνευτών μιας και εξαρτάται από πολύπλοκες βιοχημικές διεργασίες και πολλές παραμέτρους. Αυτές αναφέρονται όχι μόνο στο είδος των αποβλήτων και στις ιδιότητές τους, αλλά και στις συνθήκες κάτω από τις οποίες λειτουργεί το σύστημα, όπως είναι ο οργανικός ρυθμός φόρτισης (OLR), ο υδραυλικός

χρόνος παραμονής (HRT), η αναλογία C/N κ.α. Επομένως, είναι επιτακτική η ανάγκη για τον έλεγχο των παραμέτρων αυτών και την κατανόηση της μικροβιολογίας και των επιμέρους διεργασιών που επηρεάζουν την απόδοση του αναερόβιου χώνευτη.



Σχήμα 1.1- Μονάδα παραγωγής βιοαερίου (Agroenergy A.E., 2012).

Σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η μελέτη της αναερόβιας χώνευσης του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων προκειμένου να προσδιοριστούν οι καταλληλότερες συνθήκες για την παραγωγή μεθανίου από δύο διαφορετικά βιοαποδομήσιμα στερεά απόβλητα. Για το σκοπό αυτό, για κάθε υποστρώμα έλαβαν χώρα οι δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου με διαφορετικούς λόγους υποστρώματος προς εμβόλιο, καθώς και οι δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες με διαφορετικούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης, αντίστοιχα. Ως εκ τούτου, υπολογίστηκαν οι αποδόσεις παραγωγής μεθανίου και για τα δύο υποστρώματα και από τα αποτελέσματα που προέκυψαν εκτιμήθηκαν οι ιδανικότερες συνθήκες επεξεργασίας καθώς και η επίδραση ανασταλτικών παραγόντων κατά την περίοδο της χώνευσης των αποβλήτων.

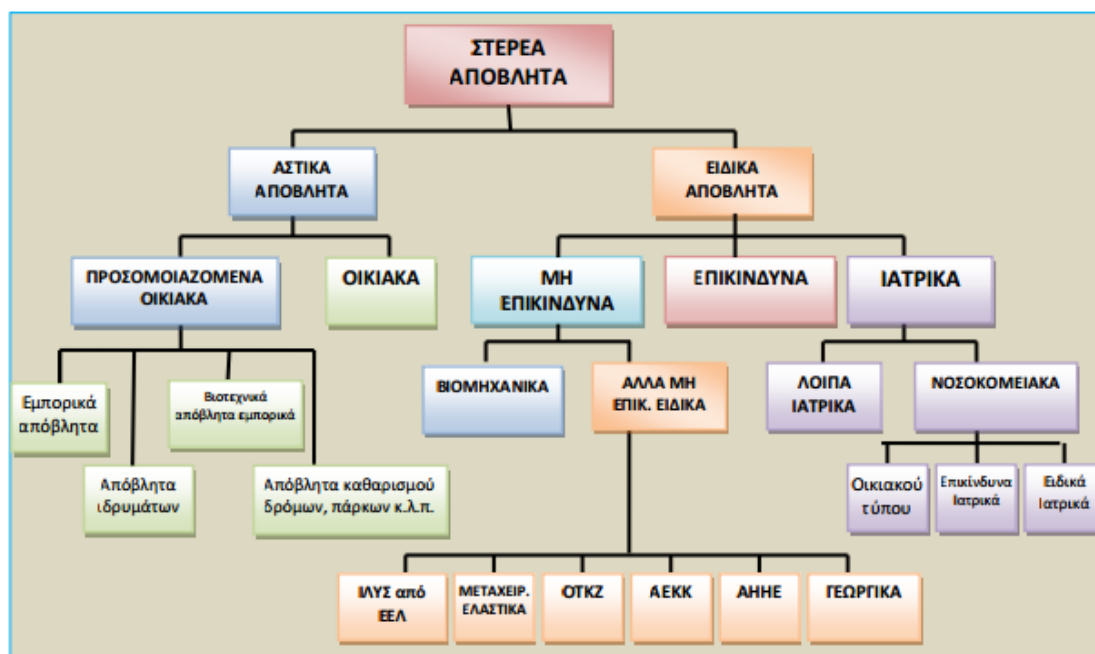
# Κεφάλαιο 1

## 1.1 Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ)

Με τον όρο στερεά απόβλητα (ΣΑ) περιγράφονται τα, ανθρωπογενούς κυρίως προέλευσης, στερεά υλικά ή υλικά με ελάχιστο υγρό περιεχόμενο, τα οποία δεν έχουν κάποια χρησιμότητα και ορισμένες φορές είναι και επικίνδυνα (Κοτσιάρης, 2014). Είναι αντικείμενα ή υλικά τα οποία στερούνται άμεσης αξίας και είναι ανεπιθύμητα για τον κάτοχό τους ο οποίος επιθυμεί ή υποχρεούται να τα απορρίψει. Περιλαμβάνουν υλικά που παράγονται όχι μόνο σε αστικές περιοχές όπως τα απόβλητα των νοικοκυριών αλλά και λόγω βιομηχανικών, εμπορικών εγκαταστάσεων και γεωργικών και εξορυκτικών δραστηριοτήτων.

Τα Στερεά Απόβλητα (ΣΑ) ομαδοποιούνται γενικά σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Αστικά απόβλητα (απορρίμματα)
- Ειδικά απόβλητα: α) Επικίνδυνα απόβλητα.  
β) Μη επικίνδυνα ειδικά.  
γ) Ιατρικά απόβλητα.



Σχήμα 1.2- Κατηγοριοποίηση των στερεών αποβλήτων (Νταρακάς, 2014)

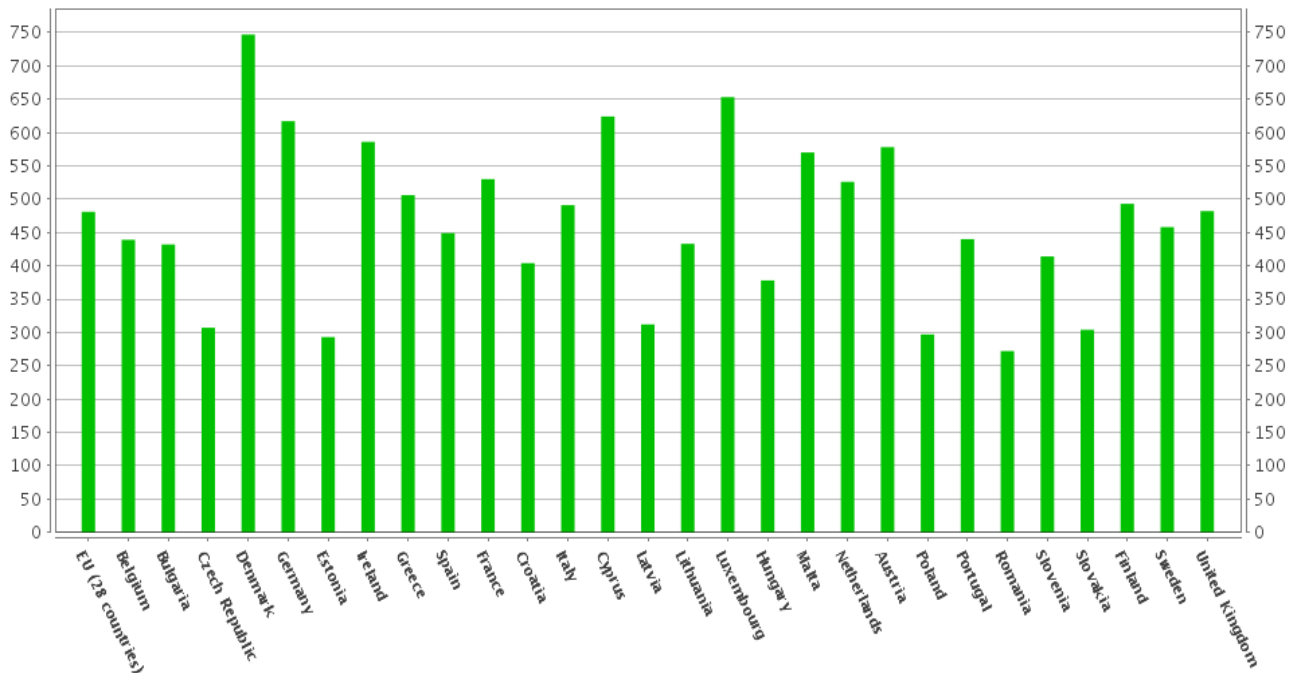
Τα Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ) είναι τα στερεά απόβλητα που παράγονται από τις δραστηριότητες των νοικοκυριών (οικιακά ΣΑ), τις εμπορικές και βιομηχανικές δραστηριότητες καθώς και από ιδρύματα και επιχειρήσεις (πάρκα, δρόμους, σφαγεία) τα οποία μπορούν να θεωρηθούν ίδιας φύσης με τα οικιακά (Chandler et al., 1997). Οι κυριότερες πηγές παραγωγής αστικών απορριμμάτων, είναι οι κατοικίες, τα εμπορικά

καταστήματα, οι αστικές δραστηριότητες (εστιατόρια, ξενοδοχεία, βιοτεχνίες, νοσοκομεία), οι κατασκευαστικές δραστηριότητες και οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού και λυμάτων (ιλύς) (Scheinberg et al., 2010).

Τα Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ) αποτελούν ένα ιδιαιτέρως ανομοιογενές μίγμα υλικών. Η ποιοτική ανάλυση των ΑΣΑ αποσκοπεί στο να προσδιορίσει βασικές ποσοστιαίες κατηγορίες υλικών σε αυτά, προκειμένου να προσδιοριστεί πληροφορία απαραίτητη για την κατάρτιση σχεδίων διαχείρισης, επεξεργασίας και αξιοποίησης τους (ανακύκλωση, ανάκτηση ενέργειας, κλπ.) (Rana et al., 2015). Η πιο δόκιμη κατηγοριοποίηση των ΑΣΑ, όπως προκύπτει από σειρά δειγματοληψιών και αναλύσεων, περιλαμβάνει τις εξής κατηγορίες (κλάσματα) υλικών (Γιδαράκος, 2008):

- **Ζυμώσιμα:** Περιλαμβάνονται τα τροφικά υπολείμματα και τα απόβλητα κήπου.
- **Χαρτί:** Περιλαμβάνονται τα πάσης φύσεως χαρτιά και χαρτόνια που προέρχονται κυρίως από έντυπο υλικό και συσκευασίες προϊόντων.
- **Μέταλλα:** Περιλαμβάνεται το σύνολο των μεταλλικών υλικών που απαντώνται στα απορρίμματα. Συνηθίζεται ένας διαχωρισμός σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα μέταλλα (κυρίως λόγω της μαγνητικής ιδιότητας των πρώτων), με τα τελευταία να έχουν ως κυριότερο αντιπρόσωπο το αλουμίνιο. Σε ορισμένες αναλύσεις έχουν εξετασθεί ως ξεχωριστή υποκατηγορία και οι μπαταρίες λόγω της σχετικά υψηλότερης επικινδυνότητάς τους.
- **Γυαλί:** Η διαχείριση αποβλήτου γυαλιού στη χώρα μας πάσχει κυρίως από την έλλειψη υαλουργιών, κυρίως σε περιοχές μακριά από την Αττική. Απαντάται ο διαχωρισμός σε λευκό, καφέ και πράσινο γυαλί, όσον αφορά στην ανακύκλωση, καθώς η παραγωγή καφέ και λευκού γυαλιού απαιτεί υαλότριμμα μόνο του ίδιου χρώματος.
- **Πλαστικό:** Περιλαμβάνεται το σύνολο των πολυμερών απορριμμάτων. Η κατηγορία αυτή γίνεται διαρκώς μεγαλύτερη κατά τα τελευταία χρόνια και στη χώρα μας ως συνέπεια της αλλαγής των καταναλωτικών συνηθειών (στροφή σε συσκευασμένα προϊόντα, κλπ.). χαρακτηριστικό της κατηγορίας αυτής είναι η έντονη ανομοιογένειά της, λόγω των πολλών χρησιμοποιούμενων πολυμερών (π.χ. PVC, PE, PP, PS, PET, ABS, κλπ.).
- **Δέρμα- Ξύλο- Ύφασμα- Λάστιχο (ΔΞΥΛ):** Χαρακτηρίζονται ως λοιπά καύσιμα.
- **Αδρανή:** Εδώ περιλαμβάνονται χημικώς ανενεργά υλικά που καταλήγουν στα οικιακά (π.χ. χώματα, πέτρες, κλπ.).
- **Λοιπά:** Στο κλάσμα αυτό καταλήγουν τα υλικά εκείνα που δεν μπορούν να ταξινομηθούν σε καμία από τις άλλες κατηγορίες (Γιδαράκος, 2008).

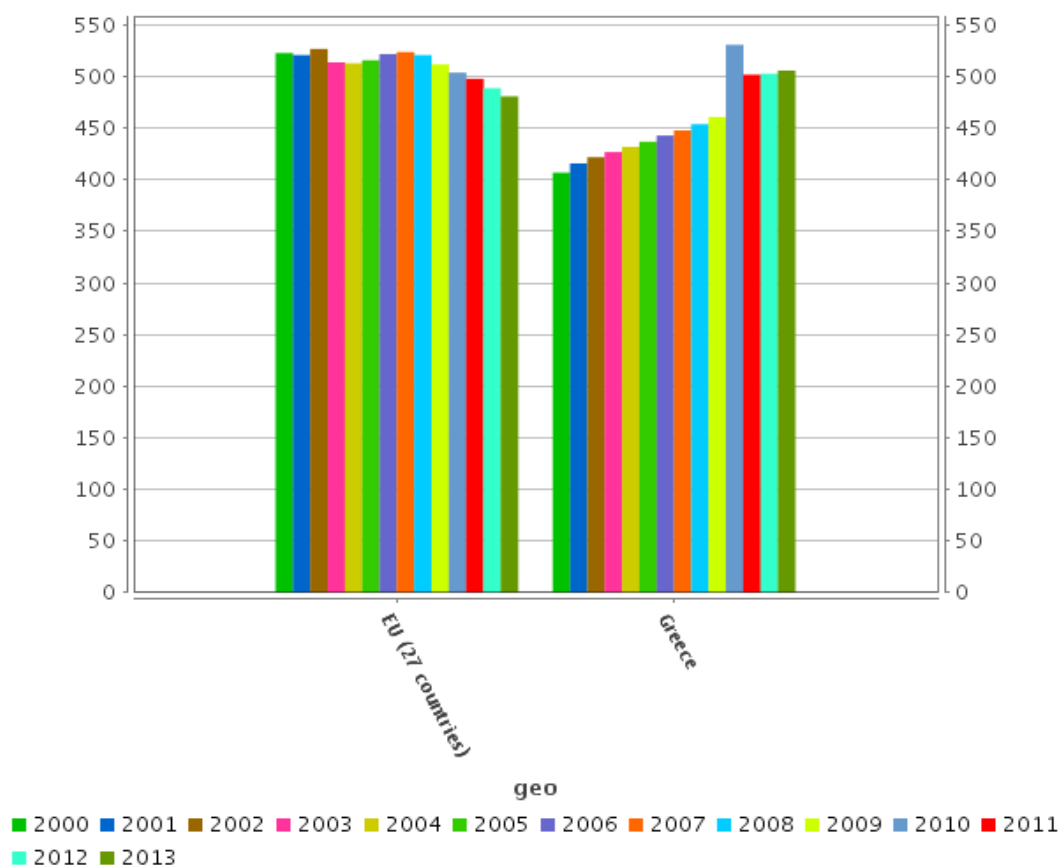
Στο Σχήμα 1.3 παρατίθενται συγκεντρωτικά στοιχεία σχετικά με τις συνολικές παραγόμενες ποσότητες των αστικών στερεών αποβλήτων σε κάθε άτομο στις χώρες της Ε.Ε. Στον κατακόρυφο άξονα του διαγράμματος αναρτώνται οι ποσότητες των αποβλήτων σε kg ανά κάτοικο, ενώ στον οριζόντιο τα μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Τα ΑΣΑ, για τα οποία έγινε η στατιστική ανάλυση αναφέρονται σε μεγάλο βαθμό στα οικιακά απορρίμματα καθώς και σε παρόμοια απόβλητα που παράγονται από μικρές επιχειρήσεις και δημόσιους οργανισμούς και συλλέγονται από τους δήμους (Eurostat, 2015).



Σχήμα 1.3- Παραγόμενες ποσότητες αστικών απορριμμάτων στις χώρες της Ε.Ε. (Eurostat, 2015)

Η συνολική παραγόμενη ποσότητα των απορριμμάτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση, το 2013 ανέρχεται στα 481kg/κάτοικο. Οι χώρες με την υψηλότερη και τη χαμηλότερη παραγωγή είναι η Δανία με 747 kg/κάτοικο και η Ρουμανία με 272 kg/κάτοικο, αντίστοιχα. Η Ελλάδα, με παραγόμενη ποσότητα 506 kg/κάτοικο βρίσκεται στην 10<sup>η</sup> θέση και με ποσοστό 5,2% πάνω από τη συνολική μέση παραγωγή της Ε.Ε.

Στο Σχήμα 1.4 απεικονίζεται η εξέλιξη των ποσοτήτων των παραγόμενων αστικών απορριμμάτων στην Ε.Ε. και στην Ελλάδα από το έτος 2000 έως και το 2013 (kg/κάτοικο).



Σχήμα 1.4- Συγκριτικές παραγόμενες ποσότητες αστικών απορριμμάτων μεταξύ Ελλάδας και Ε.Ε., (Eurostat 2013)

Συνολικά οι χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης παρουσιάζουν μία πτωτική τάση στις παραγόμενες ποσότητες των ΑΣΑ από τα έτη 2000 έως και 2013 με υψηλότερη ποσότητα να παρατηρείται το έτος 2002 (527 kg/κάτοικο) και χαμηλότερη το 2013 (481 kg/κάτοικο). Συγκεκριμένα, η Ελλάδα εμφανίζει μια ανοδική τάση τη δεκαετία μεταξύ 2000 και 2009, με τις ποσότητες να κυμαίνονται από 407 έως 461 kg/κάτοικο. Μέσα σε ένα έτος (2010) η παραγωγή οικιακών στερεών αποβλήτων αυξήθηκε κατά 15,2%, με την τιμή να φτάνει στα 531 kg/κάτοικο. Τα τελευταία τρία χρόνια, οι τιμές μειώθηκαν συγκριτικά με το 2010 αλλά διατήρησαν μία σταθερότητα με μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται σε πολλούς παράγοντες, ένας από τους οποίους είναι η αύξηση της ανακύκλωσης στη χώρα μας.

### **1.1.1 Οργανικό κλάσμα αστικών στερεών αποβλήτων**

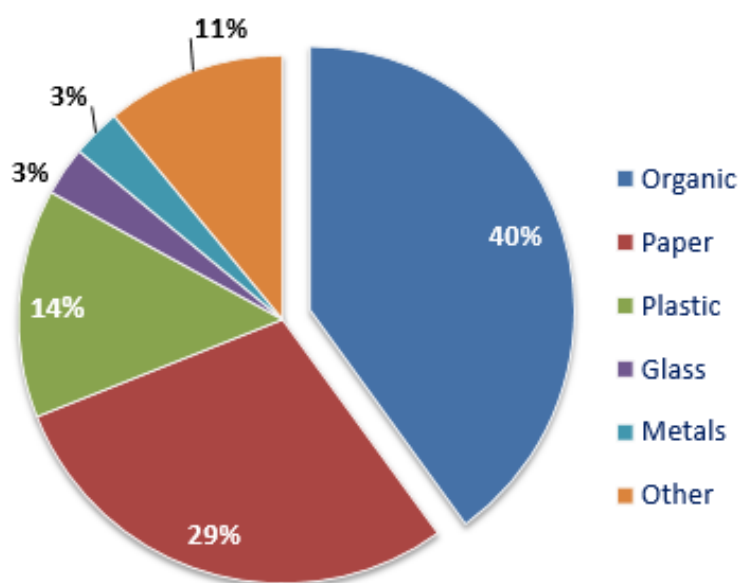
Το οργανικό κλάσμα των ΑΣΑ θεωρείται σημαντικό συστατικό, όχι μόνο γιατί αποτελεί ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό των αστικών στερεών αποβλήτων σε μια αναπτυσσόμενη χώρα, αλλά και λόγω των δυνητικά αρνητικών επιπτώσεων του στη δημόσια υγεία και την ποιότητα του περιβάλλοντος (Diaz et al., 2005). Τυπικά, το οργανικό κλάσμα αποτελείται από υλικά όπως απόβλητα τροφίμων, χαρτιού όλων των τύπων, χαρτόνι, υφάσματα, δέρμα, ξύλο, και απορρίμματα κήπων (Guangyu, 2011). Αυτό το κλάσμα μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά καθώς είναι πλούσιο σε οργανικά και θρεπτικά συστατικά, τα οποία συμβάλουν στην υψηλή βιοδιασπασιμότητα του (Elsamadony et al., 2015). Έχουν προταθεί διάφορες εναλλακτικές λύσεις σύμφωνα με τις οποίες θα ελαχιστοποιηθούν οι αρνητικές επιπτώσεις αυτού του είδους των αποβλήτων. Μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνολογίες για την επεξεργασία των οργανικών αποβλήτων είναι η αναερόβια χώνευση, η οποία αναλύεται εκτενέστερα παρακάτω (Fernández-Rodríguez et al., 2015).

### **1.1.2 Σύνθεση οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ**

Τα ΑΣΑ που απορρίπτονται χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλη ποικιλία όσον αφορά στη σύνθεση των υλικών από τα οποία αποτελούνται. Ο όρος σύνθεση αναφέρεται στη φυσική σύνθεση των απορριμμάτων (όχι στη χημική), δηλαδή στο ποσοστό κατά βάρος των διάφορων υλικών που συνθέτουν τα απορρίμματα (Γιδαράκος, 2008). Η μελέτη της σύνθεσης των αστικών στερεών αποβλήτων είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς βοηθάει στην εύρεση της καλύτερης δυνατής διαχείρισης των αποβλήτων και τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Thitame et al., 2010).

Η σύνθεση των απορριμμάτων είναι δυναμική παράμετρος που μεταβάλλεται τόσο τοπικά όσο και χρονικά. Τοπικά, η σύνθεση των απορριμμάτων μπορεί να διαφοροποιείται έντονα από χώρα σε χώρα, αλλά και μέσα στην ίδια τη χώρα από πόλη σε πόλη. Χρονικά, η σύνθεση των απορριμμάτων μπορεί, επίσης, να μεταβάλλεται διαχρονικά, από έτος σε έτος και από εποχή σε εποχή. Για παράδειγμα, τα ελληνικά απορρίμματα εμφανίζουν αύξηση του ποσοστού του ζυμώσιμου κλάσματος τους κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, λόγω της αυξημένης κατανάλωσης φρούτων και νωπών λαχανικών. Αυτή η μεταβλητότητα καθιστά τον ορισμό και τη μέτρηση της σύνθεσης των αποβλήτων πιο δύσκολη και ταυτόχρονα πιο απαραίτητη (Gidakos et al., 2006). Τα παραπάνω παρατηρούνται γιατί υπεισέρχονται πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση των απορριμμάτων όπως είναι οι λειτουργικές δραστηριότητες, οι οικονομικοί όροι, η πολιτική της κυβέρνησης, η νομοθεσία, η γεωγραφική τοποθεσία, οι καταναλωτικές συνήθειες, το βιοτικό και μορφωτικό επίπεδο, η ύπαρξη συστήματος ανακύκλωσης, κλπ. (Anand, 2010).

Ενδεικτική εικόνα της σύνθεσης των οικιακών στερεών αποβλήτων δίνεται στο Σχήμα 1.5.



Σχήμα 1.5- Τυπική σύνθεση οικιακών απορριμμάτων στην Ελλάδα (Invest in Greece Agency, 2011)

Το συνολικό οργανικό περιεχόμενο, ιδιαίτερα οι κυτταρινούχες ουσίες οι οποίες προέρχονται από το χαρτί και τα ζυμώσιμα απορρίμματα, αποτελούν το υψηλότερο ποσοστό στη σύνθεση των αστικών στερεών αποβλήτων (El-Fadel et al., 1997). Τα οργανικά απόβλητα αποτελούνται από βιοαποδομήσιμα φυτικά και ζωικά υποπροϊόντα. Η βασική πηγή των οργανικών αποβλήτων είναι τα απορρίμματα που παράγει καθημερινά κάθε νοικοκυριό ή η εκάστοτε βιομηχανία τροφίμων τα οποία αποτελούνται κυρίως από υπολείμματα φαγητού. Εκτός από αυτά όμως, υπάρχουν και άλλες μορφές βιοαποδομήσιμων οργανικών αποβλήτων όπως είναι τα πράσινα απορρίμματα (απορρίμματα κήπων) καθώς και τα κατάλοιπα χαρτιού και χαρτονιού.

Αναλυτικότερα,

- Τροφικά υπολείμματα: Χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλα ποσοστά υγρασίας λόγω της υψηλής συγκέντρωσής τους σε απορρίμματα τροφών και μαγειρειών από σπίτια, εστιατόρια καθώς και από εγκαταστάσεις μεταποίησης τροφίμων. Αυτά αποτελούνται από δύο τμήματα: το στερεό και το υγρό κλάσμα των τροφικών αποβλήτων. Το πρώτο περιλαμβάνει τα στερεά οργανικά απόβλητα (ρύζι, λαχανικά, κρέας κ.α.) ενώ το υγρό κλάσμα αποτελείται από τα υγρά απόβλητα των τροφίμων και τα απόβλητα του λαδιού (Zhang et al., 2013).
- Χαρτί - χαρτόνι: Στην πλειονότητα τους αφορούν σε ποσότητες έντυπου χαρτιού ( εφημερίδες, περιοδικά κ.α.) και σε απόβλητα συσκευασιών αντίστοιχα ( κουτιά, σακούλες κ.α.).



- Απορρίμματα κήπων: Αφορά στα υπολείμματα κηποτεχνίας όπως απανθισμένα άνθη, φρεσκοπεσμένα φύλλα, κομμένο γκαζόν και χόρτα.

### 1.1.3 Ιδιότητες οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ

Οι ακριβείς πληροφορίες σχετικά με τα φυσικά και τα χημικά χαρακτηριστικά των συστατικών των ΑΣΑ είναι σημαντικές, προκειμένου να διερευνηθούν και να αξιολογηθούν οι δυνατότητες εναλλακτικών μορφών επεξεργασίας και διάθεσης των αποβλήτων.

#### 1.1.3.1 Φυσικές ιδιότητες

##### Πυκνότητα και Ειδικό βάρος

Ως πυκνότητα ενός υλικού ορίζεται η μάζα του υλικού ανά μονάδα όγκου. Είναι χρήσιμη παράμετρος, καθώς περιέχει πληροφορίες για την πρόβλεψη του όγκου αποθήκευσης των ΑΣΑ και για το κόστος λειτουργίας. Η τιμή της πυκνότητας των ακατέργαστων αποβλήτων κυμαίνεται μεταξύ 115 και 180 kg/m<sup>3</sup>. Ο λόγος που η συγκεκριμένη τιμή είναι χαμηλή, είναι το σχήμα των συστατικών αυτών των αποβλήτων. Για παράδειγμα, μεγάλα δοχεία και κουτιά περιέχουν πολλούς κενούς χώρους, γεγονός το οποίο μειώνει την πυκνότητα τους. Αν ,όμως, αυτά συνθλιφτούν, η πυκνότητα των αποβλήτων θα αυξηθεί απότομα (Pichtel, 2005).

Ως ειδικό βάρος ενός υλικού ορίζεται το βάρος του υλικού ανά μονάδα όγκου. Το ειδικό βάρος σχετίζεται με την πυκνότητα σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο (Thulasi, 2008):

$$\gamma = \rho \cdot g \quad (1-1)$$

όπου:

$\gamma$ : το ειδικό βάρος ενός υλικού (N/m<sup>3</sup>) ,

$\rho$ : η πυκνότητα ενός υλικού (kg/m<sup>3</sup>) και

$g$ : η επιτάχυνση της βαρύτητας (m/sec<sup>2</sup>)

### Υγρασία

Το ποσό της υγρασίας των ΑΣΑ είναι χρήσιμο για την εκτίμηση της καταλληλότητάς τους για καύση, καθώς το νερό πρέπει να έχει εξατμιστεί πριν τη θερμική επεξεργασία, για κομποστοποίηση, καθώς και της συμπεριφοράς τους στις αναερόβιες συνθήκες ενός ΧΥΤΑ. Η περιεχόμενη υγρασία των απορριμμάτων εκφράζεται ως επί τοις εκατό ποσοστό του ξηρού βάρους ή του υγρού βάρους. Αυτή η υγρασία αναφέρεται στα αστικά στερεά απόβλητα όπως αυτά φτάνουν στον κάδο ή στο χώρο διάθεσης χωρίς να υπολογιστεί η τυχόν απορρόφηση υγρασίας από τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα.

### Υδροαπορροφητικότητα

Η υδροαπορροφητικότητα (field capacity) των ΑΣΑ ορίζεται ως η μέγιστη υγρασία (% επί του ξηρού βάρους) που μπορεί να κατακρατηθεί απ' αυτά σε κανονικές συνθήκες πεδίου βαρύτητας (δηλαδή, υπό την επήρεια μόνο της βαρύτητας). Η υγρασία που προστίθεται στα απορρίμματα πέρα από την υδροαπορροφητικότητά τους έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή διασταλαγμάτων.

Η υδροαπορροφητικότητα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, μεταξύ των οποίων είναι:

- η σύνθεση των ΑΣΑ,
- ο βαθμός συμπίεσης και
- η έκταση ή ο βαθμός στον οποίο έχει προχωρήσει η βιοαποδόμηση των οργανικών συστατικών.

Μία εκτίμηση για την υδροαπορροφητικότητα δίνεται από τη σχέση:

$$FC = 0.6 - 0.55 \cdot \left( \frac{W}{4500 + W} \right) \quad (1-2)$$

Όπου:

FC: ο συντελεστής υδροαπορροφητικότητας και

W: το βάρος υπερφόρτωσης υπολογισμένο στο μέσο ύψος του ταμπανιού (σε kg).

Οι τιμές της υδροαπορροφητικότητας των ασυμπίεστων αποβλήτων από κατοικίες και εμπορικές πηγές μπορεί να κυμαίνονται από 50 σε 60%, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Pichtel, 2005).

### Υδραυλική αγωγιμότητα

Η υδραυλική αγωγιμότητα των στερεών απορριμμάτων είναι η ιδιότητα που δίνει ένα μέτρο της ευκολίας κίνησης του νερού και των άλλων ρευστών μέσα από τα απορρίμματα. Είναι μία παράμετρος για την εκτίμηση της κίνησης των υγρών σε ένα χώρο υγειονομικής ταφής απορριμμάτων και για το σχεδιασμό της συλλογής των διασταλαγμάτων. Η υδραυλική αγωγιμότητα K των ΑΣΑ σχετίζεται με την ειδική διαπερατότητα των ΑΣΑ σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο (Ho and Li, 2001):

$$K = \frac{k \cdot \rho \cdot g}{\mu} \quad (1-3)$$

Όπου:

K: το μέτρο της υδραυλικής αγωγιμότητας (m/sec)

k: η ειδική διαπερατότητα του υλικού (m<sup>2</sup>)

ρ: η πυκνότητα του νερού (kg/m<sup>3</sup>)

g: η επιτάχυνση της βαρύτητας (m/sec<sup>2</sup>)

μ: το δυναμικό ιξώδες του νερού (kg/[m· sec])

Η ειδική διαπερατότητα εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των απορριμμάτων και συγκεκριμένα από το πορώδες, την κατανομή των πόρων, την κατανομή μεγεθών των ΑΣΑ και την ειδική επιφάνεια. Μέσα σε ένα ΧΥΤΑ λαμβάνει τιμές περίπου 10<sup>-12</sup> έως 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup> στην κάθετη κατεύθυνση και 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup> στην οριζόντια.

### **1.1.3.2 Βιολογικές ιδιότητες**

#### Βιοαποδομησιμότητα του οργανικού τμήματος των ΑΣΑ

Τα οργανικά συστατικά μπορούν να μετατραπούν σε βιολογικά αέρια και σχετικά αδρανή οργανικά και ανόργανα στερεά. Η μέτρηση της βιοαποδομησιμότητας του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ καθορίζεται από τα πτητικά στερεά και την περιεχόμενη λιγνίνη στα ΑΣΑ χρησιμοποιώντας την επόμενη εξίσωση (Γκούσκος, 2006).

$$BF = 0.83 - 0.028 LC \quad (1-4)$$

Όπου:

BF: το βιοαποδομήσιμο μέρος εκφρασμένο βάσει του πτητικού τμήματος,

0.83 & 0.028: εμπειρικές σταθερές και

LC: η περιεχόμενη λιγνίνη του VS τμήματος σαν επί τοις εκατό επί ξηρής βάσης.

Απόβλητα με υψηλό περιεχόμενο λιγνίνης όπως το χαρτί και το χαρτόνι, τείνουν να είναι ταχέως βιοαποδομήσιμα, ενώ συστατικά με χαμηλό περιεχόμενο λιγνίνης όπως τα τροφικά υπολείμματα και τα απορρίμματα κήπων τείνουν να είναι βραδέως βιοαποδομήσιμα.

### **1.1.3.3 Χημικές ιδιότητες**

#### Στοιχειακή Ανάλυση των ΑΣΑ

Με τη στοιχειακή ανάλυση προσδιορίζεται το ποσοστό του κάθε χημικού στοιχείου που υπάρχει στα συστατικά των ΑΣΑ. Τα πέντε κύρια στοιχεία που αφορούν στα ΑΣΑ είναι ο άνθρακας (C), το οξυγόνο (O), το υδρογόνο (H), το άζωτο (N), το θείο (S) και η τέφρα. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό της χημικής σύνθεσης του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ και για την

εκτίμηση του λόγου C/N που επηρεάζει τις βιολογικές διαδικασίες μετατροπής των ΑΣΑ, όπως είναι η κομποστοποίηση.

Η πλειονότητα των αστικών στερεών αποβλήτων απαρτίζεται από άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο. Το άζωτο εμφανίζεται κυρίως στα τροφικά υπολείμματα και στα απορρίμματα κήπων. Η τέφρα περιέχει τα υπολείμματα της καύσης. Το ποσοστό της τέφρας είναι ελάχιστο για τα οργανικά υλικά, σχεδόν μηδενικό, και πολύ μεγάλο για τα ανόργανα υλικά.

Τα συστατικά που αποτελούν την οργανική ύλη των ΑΣΑ είναι η κυτταρίνη, η λιγνίνη, τα λίπη, οι πρωτεΐνες και τα πολυμερή των υδρογονανθράκων. Η κυτταρίνη αποτελεί τη σπουδαιότερη χημική ένωση του ξύλου, του χαρτιού και των τροφικών υπολειμμάτων (Pichtel, 2005).

### Ανάλυση καταλληλότητας για καύση

Αναφέρεται στον προσδιορισμό τεσσάρων χαρακτηριστικών που είναι καθοριστικά για την καταλληλότητα των ΑΣΑ ως καύσιμο:

- Υγρασία: Καθορίζεται από την απώλεια της υγρασίας, μετά την ξήρανση στους 105 °C για 1 ώρα.
- Τέφρα: Είναι το υπόλειμμα της καύσης (στους 550 °C ) ή τα υλικά στα ΑΣΑ που δεν καίγονται.
- Πτητική Καύσιμη Ύλη (volatile combustible matter): Είναι το % κατά βάρος των ΑΣΑ που μετατρέπεται σε αέρια μετά την ανάφλεξη στους 950 °C για 7 λεπτά, σε κλειστό χωνευτήριο χωρίς την παρουσία οξυγόνου.
- Μη Πτητικός Άνθρακας (fixed carbon): Είναι η μη πτητική οργανική ύλη (άνθρακας) που απομένει μέσα στον κλίβανο μετά την καύση στους 600 με 900 °C.

### Θερμογόνος Δύναμη

Η θερμογόνος δύναμη του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ είναι η θερμότητα που εκλύεται όταν αυτό καίγεται πλήρως. Ένα ποσοστό της μάζας του υλικού παραμένει ως αδρανές υπόλειμμα (τέφρα). Διακρίνεται σε Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη (HHV) και σε Κατώτερη Θερμογόνο Δύναμη (LHV).

Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη ορίζεται ως το ποσό της θερμότητας που απελευθερώνεται από την ολική καύση ενός ζυγισμένου δείγματος σε ένα θερμιδόμετρο, όταν τα προϊόντα της καύσης βρίσκονται σε υγρή κατάσταση. Αν όμως, υποθέσουμε ότι στα προϊόντα της καύσης το νερό βρίσκεται σε αέρια κατάσταση, δηλαδή σε μορφή ατμών, τότε αναφερόμαστε στην Κατώτερη Θερμογόνο Δύναμη. Το LHV συνεπώς αντιπροσωπεύει την ενέργεια που μπορεί πραγματικά να ληφθεί από την καύση των απορριμμάτων.

Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη αναπτύσσεται σύμφωνα με την παρακάτω εμπειρική σχέση:

$$\text{HHV} = 1 - \left( \frac{\% \cdot \text{H}_2\text{O}}{100} \right) \cdot 0.339 (\% \text{C}) + 1.44 (\% \text{H}) - 0.139 (\% \text{O}) + 0.105 (\% \text{S}) \quad (1-5)$$

Όπου:

HHV: η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (MJ/kg) και  
(C), (H), (O) και είναι (S): είναι τα βάρη (ή μάζες) επί τοις εκατό άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου, άζωτο και θείο αντίστοιχα.

Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη προσδιορίζεται σύμφωνα με την επόμενη σχέση:

$$\text{LHV} = \text{HHV} (\text{MJ/kg}) - 0.0244 (W + 9H) \quad (1-6)$$

Όπου:

LHV: η κατώτερη θερμογόνος δύναμη (MJ/kg),

HHV: η ανώτερη θερμογόνος δύναμη,

W: η % μάζα της υγρασίας και

H: % η μάζα του υδρογόνου επί ξηρού (Rhyner et al., 1995).

#### Ομαδοποίηση Χημικών Ενώσεων

- Λιπίδια (λίπη, έλαια, κερία κ.α.)
- Υδατάνθρακες (σάκχαρα, άμυλο κ.α.)
- Φυσικές - Τεχνητές Ίνες (υφάσματα, δέρματα)
- Πρωτεΐνες
- Συνθετικά Οργανικά Υλικά (πλαστικά)
- Ανόργανα Υλικά (γυαλιά, μέταλλα, κεραμικά, χώμα και τέφρα)

#### **1.1.4 Διαχείριση και επεξεργασία του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ**

Η παραγωγή των ΑΣΑ στην Ελλάδα αυξάνεται συνεχώς από το 2001 κατά περίπου 75000 τόνους παραπάνω κάθε χρόνο, ή περίπου 1.5% ετησίως, έως το 2009. Η τελευταία αύξηση παρατηρήθηκε το 2010, η οποία ήταν κάπως πιο συγκρατημένη και υπολογίζεται σε 21000 τόνους. Παρά την οικονομική ύφεση και την επακόλουθη οικονομική κρίση στην Ελλάδα, το επίπεδο παραγωγής των ΑΣΑ συνεχίζει να αυξάνεται (Bakas and Milios, 2013).

Βάσει των παραπάνω, η διαχείριση των αποβλήτων έχει αναγνωριστεί ως ένα από τα πιο πιεστικά προβλήματα στην Ελλάδα, η οποία υποφέρει από ένα χαμηλό επίπεδο οργάνωσης ενώ μέχρι το τέλος του προηγούμενου αιώνα στηριζόταν κυρίως σε ημί-ελεγχόμενους χώρους υγειονομικής ταφής (Fatta et al., 2003). Ωστόσο, κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών έχει αναβαθμιστεί η διαχείριση των στερεών αποβλήτων στη χώρα μας. Παρόλο που εξακολουθεί να θεωρείται ως ένα σημαντικό πρόβλημα, έχει

παρατηρηθεί πρόοδος και εξελίσσεται σε μία καλά δομημένη, οργανωμένη και περιβαλλοντικά υπεύθυνη δράση με συγκεκριμένους στόχους, ως επί το πλείστον σε αστικές περιοχές (Bosdogianni, 2007).

Ενδεικτικά οι τρόποι διαχείρισης των αστικών στερεών αποβλήτων είναι η Διαλογή στην Πηγή, η Επαναχρησιμοποίηση υλικών, η Μηχανική Ανακύκλωση/ Κέντρα Διαλογής, η μεταφορά σε Σταθμούς Μεταμόρφωσης, οι Θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας, οι Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας, η Υγειονομική ταφή, η Μηχανική και Βιολογική επεξεργασία και η Μηχανική επεξεργασία (Sharholly et al, 2008; Rigamonti, 2004).

Στην ιεράρχηση των μεθόδων που υποστηρίζει η Ε.Ε. οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας ανέρχονται στην τρίτη θέση καθώς το παραγόμενο μεθάνιο της διαδικασίας αυτής μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για θέρμανση ή για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας είναι ηπιότερες διαδικασίες καθώς είναι φυσικές και δεν χαρακτηρίζονται από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που είναι συνυφασμένες με τις θερμικές μεθόδους επεξεργασίας (Λυμπεράτος, 2000). Συνεπώς, αποτελούν εναλλακτικούς τρόπους επεξεργασίας των βιοαποδομήσιμων στερεών αποβλήτων με τις οποίες δύναται να επιτευχθεί η επεξεργασία, η ανάκτηση και η ανακύκλωσή τους συμβάλλοντας με αυτό τον τρόπο σε πληθώρα περιβαλλοντικών, οικονομικών και κοινωνικών οφελών.

### **Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας**

Η βιολογική επεξεργασία των στερεών αποβλήτων βασίζεται στην αποδόμηση του οργανικού (ζυμώσιμου) κλάσματος των απορριμμάτων με τη βοήθεια μικροοργανισμών και στην μετατροπή του, μέσω βιοχημικών διεργασιών, σε αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα. Οι μέθοδοι αυτοί μπορούν να εφαρμοστούν μόνο σε απόβλητα που επιδέχονται τέτοια επεξεργασία, δηλαδή σε βιοαποδομήσιμα ή οργανικά απόβλητα. Διακρίνονται δύο βασικές μορφές βιοεπεξεργασίας οργανικών αποβλήτων: η αερόβια (κομποστοποίηση) και η αναερόβια χώνευση.

### **Αερόβια βιολογική επεξεργασία (κομποστοποίηση)**

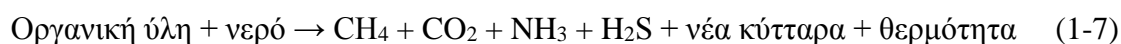
Κομποστοποίηση είναι η ελεγχόμενη βιοξείδωση ετερογενών οργανικών υλικών και πραγματοποιείται με τη βοήθεια ετερότροφων μικροοργανισμών (βακτήρια, μύκητες), οι οποίοι βιοαποδομούν τα οργανικά συστατικά παρουσία οξυγόνου. Η κομποστοποίηση οδηγεί στην παραγωγή ενός τελικού προϊόντος, το κομπόστ, το οποίο πρέπει να είναι αρκετά σταθεροποιημένο για την αποθήκευση και την εφαρμογή του στο έδαφος προκειμένου να αποφευχθούν ανεπιθύμητες περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Nathanson, 1986).

Τα συστήματα της κομποστοποίησης κατηγοριοποιούνται σε ανοιχτά και κλειστά (De Bertoldi, 1996). Στα ανοιχτά, η κομποστοποίηση λαμβάνει χώρα στην ύπαιθρο ή σε ημίκλειστα κτήρια, ενώ στα κλειστά συστήματα πραγματοποιείται σε ειδικά σχεδιασμένους βιοαντιδραστήρες ή σε κλειστά κτήρια. Σε αυτά είναι εφικτή η απαγωγή

και η επεξεργασία των ρύπων και των οσμών που εκλύονται με σκοπό να περιοριστεί ο κίνδυνος μεταφοράς και εξάπλωσης τους.

### **Αναερόβια βιολογική επεξεργασία**

Αναερόβια χώνευση είναι μια διεργασία η οποία συναντάται ευρέως στη φύση και ορίζεται ως η βιολογική διεργασία κατά την οποία η οργανική ύλη, απουσία οξυγόνου, μετατρέπεται σε μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) και διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), μέσω μιας διεργασίας τεσσάρων σταδίων τα οποία αποτελούνται από μια σειρά συσχετιζόμενων μικροβιακών μεταβολισμών. Τα στάδια της διεργασίας αυτής, τα οποία παρατίθενται αναλυτικότερα στο επόμενο κεφάλαιο, είναι: α) η υδρόλυση, β) η οξεογένεση, γ) η οξικογένεση και τέλος δ) η μεθανιογένεση. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η συνολική αντίδραση της αναερόβιας επεξεργασίας (Λυμπεράτος, 2000).



Η αναερόβια χώνευση, για περισσότερο από έναν αιώνα, χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση στερεών και βιοστερεών καθώς και σε συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με υψηλό οργανικό φορτίο, με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας υπό μορφή βιοαερίου (Shang, 2000). Τα τελευταία χρόνια, η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης εφαρμόζεται ως εναλλακτική μέθοδος παραγωγής ενέργειας από φυτική βιομάζα.

### **Μονάδες Μηχανικής και Βιολογικής επεξεργασίας**

Οι συνδυασμένες μονάδες Μηχανικής και Βιολογικής επεξεργασίας (MBE) επιτρέπουν το διαχωρισμό των μετάλλων και του οργανικού κλάσματος από τα σύμμεικτα απορρίμματα. Ακόμα, ανάλογα με την τεχνολογία που θα εφαρμοστεί είναι δυνατή η ανάκτηση ανακυκλώσιμων υλικών (χαρτί, γυαλί κ.α.) και ανάλογα με το είδος της εγκατάστασης των μονάδων MBE μπορούν να παράγουν ως τελικό προϊόν ένα δευτερογενές καύσιμο που αποτελείται από μείγμα πλαστικών και χαρτιού (RDF-refused derived fuel) ή και οργανικού (SRF-solid recovered fuel). Τα στάδια της Μηχανικής επεξεργασίας σε συνδυασμό με τη Βιολογική επεξεργασία είναι:

- Μηχανικός ή χειρονακτικός διαχωρισμός υλικών.
- Βιολογική επεξεργασία
- Παραγωγή προϊόντων

Ο βαθμός της Μηχανικής επεξεργασίας εξαρτάται από τα είδη των εισερχόμενων αποβλήτων, το ποσοστό των ανακυκλώσιμων στα εισερχόμενα απόβλητα, την απαιτούμενη ποιότητα της εξόδου και το επιθυμητό ποσοστό ανάκτησης των ανακυκλώσιμων. Τα συστήματα MBE θεωρούνται πιο ανεπτυγμένα από ορισμένες καινοτόμες μεθόδους θερμικής επεξεργασίας.

## **Κεφάλαιο 2: Αναερόβια Χώνευση**

### **2.1 Βασικές αρχές αναερόβιας χώνευσης**

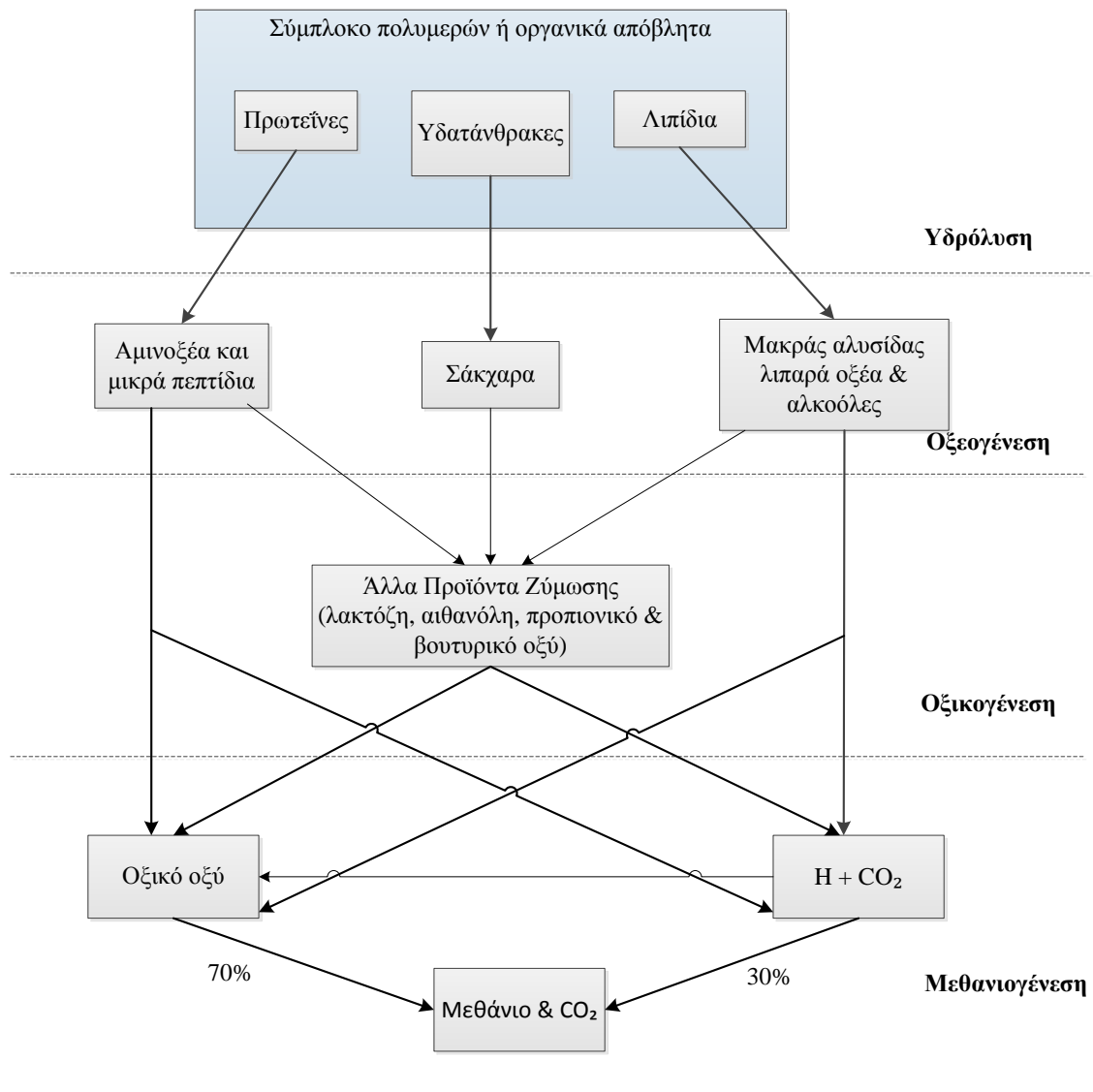
Η αναερόβια χώνευση είναι διαδικασία κατά την οποία πραγματοποιείται η ελεγχόμενη βιολογική αποδόμηση των οργανικών αποβλήτων με τη βοήθεια μικροοργανισμών σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Προϊόν αυτής της μεθόδου είναι η παραγωγή βιοαερίου και ενός υδαρούς υπολείμματος (χωνεμένη ιλύς). Τα κύρια συστατικά του βιοαερίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) ενώ ταυτόχρονα παράγονται μικρής σημασίας ποσότητες αζώτου, υδρογόνου, αμμωνίας και υδρόθειου (συνήθως λιγότερο από το 1% του συνολικού όγκου αερίου) (Angelidaki et al., 2003). Το βιοαέριο κατά τη διεργασία αυτή, μπορεί να συλλεχθεί και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, ενώ το υδαρές υπόλειμμα μπορεί να διατεθεί απευθείας στο έδαφος ή να υποστεί περαιτέρω αερόβια επεξεργασία για τη σταθεροποίηση του και να μετατραπεί σε κομπόστ, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό υλικό.

Η αναερόβια χώνευση χρησιμοποιείται σε πολλές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων για την επεξεργασία της βιολογικής ιλύος και αποτελεί την κύρια βιολογική διεργασία που λαμβάνει χώρα σε χώρους υγειονομικής ταφής. Έχει χρησιμοποιηθεί διεθνώς για δεκαετίες, στις αγροτικές περιοχές, για την παραγωγή βιοαερίου ως καύσιμο μαγειρέματος και φωτισμού αλλά πρόσφατα εφαρμόζεται ως μέθοδος βιοεπεξεργασίας του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων σε συνδυασμό με ιλύ βιολογικών καθαρισμών και / ή κτηνοτροφικά απόβλητα (Γιδαράκος, 2008).

### **2.2 Διεργασίες αναερόβιας χώνευσης**

Η αναερόβια χώνευση επιτυγχάνεται από ένα σύνολο μικροοργανισμών που λειτουργούν μαζί. 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 (Arsova, 2010)

## Υδρόλυση

Σε αυτή τη φάση πραγματοποιείται η διάσπαση με υδρόλυση των πολυμερών οργανικών ενώσεων και των κολλοειδών αποβλήτων σε υδατοδιαλυτά προϊόντα μικρότερου μοριακού βάρους όπως είναι τα αμινοξέα, τα σάκχαρα, τα πεπτίδια, η αμμωνία και το διοξείδιο του άνθρακα. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με τη βοήθεια των μεταβολικών ενζύμων των μικροοργανισμών τα οποία είναι κυρίως η κυτταρινάση, η αμυλάση και η πρωτεάση. 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 φωσφολιπάση σε λιπαρά οξέα μακράς και βραχείας αλυσίδας και γλυκερόλη (Sutaryo, 2012).

### **Οξεογένεση**

Στη δεύτερη φάση πραγματοποιείται η διαδικασία της οξεογένεσης. Κατά τη διάρκεια της φάσης αυτής, τα μονομερή που σχηματίστηκαν στο στάδιο της υδρόλυσης (σάκχαρα, μακράς αλυσίδας λιπαρά οξέα και αμινοξέα) χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα, το οποίο απορροφάται και αποδομείται από οξεογενή βακτήρια, παράγοντας άλλα οργανικά οξέα όπως είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα, το οξικό, το προπιονικό και το n-βουτυρικό οξύ, καθώς και αλκοόλες, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα (Nayono, 2010).

Η παρουσία αυτών των βακτηρίων είναι ιδιαίτερα σημαντική για την απομάκρυνση όλου του οξυγόνου που μπορεί να εισάγεται στο σύστημα, για παράδειγμα μαζί με την περίσσεια ιλύος. Τα οξεογενή βακτήρια είναι σε θέση να μεταβολίσουν το οργανικό υλικό σε συνθήκες πολύ χαμηλού pH (περίπου 4) (Gujer and Zehnder, 1983).

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 αποτελούν μεθανιογενή υποστρώματα και μπορούν να μετατραπούν άμεσα σε μεθάνιο (Schink, 1997). Αντίθετα, τα λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες πρέπει να περάσουν από το επόμενο στάδιο της ακετογένεσης καθώς, οι μεγάλες συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων μπορούν να προκαλέσουν αναστολή των βιολογικών διεργασιών, αφού σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι τοξικά προς τους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς.

### **Οξικογένεση**

Τα προϊόντα από την οξεογένεση που δεν μετατράπηκαν στο προηγούμενο στάδιο σε μεθανογενή υποστρώματα, μετατρέπονται σε αυτό το στάδιο της οξικογένεσης με την επέμβαση οξικογόνων μικροοργανισμών. Τα πτητικά λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες οξειδώνονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αισθητή πτώση του pH των λυμάτων.

Οι οξικογενείς μικροοργανισμοί είναι αρκετά ευαίσθητοι στα υψηλά οργανικά φορτία και σε μεταβολές στις περιβαλλοντικές παραμέτρους, λόγω της αργής ανάπτυξής τους και είναι πιθανό να μεσολαβήσει μεγάλο χρονικό διάστημα για να προσαρμοστούν στις νέες περιβαλλοντικές συνθήκες (Parawira, 2004).

Οι οξικογενείς μικροοργανισμοί είναι οι συνδετικοί κρίκοι μεταξύ της οξίνισης και του σχηματισμού μεθανίου. Για λόγους κινητικών αντιδράσεων και για να μην παρεμποδίζονται από το προϊόν έκκρισής τους (υδρογόνο), οι μικροοργανισμοί κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης πρέπει να συνυπάρχουν με τους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς. Κατά τη διάρκεια αυτών των αντιδράσεων οι πρώτες ύλες προετοιμάζονται για το τελευταίο βήμα της αναερόβιας αποδόμησης, τη μεθανιογένεση.

## Μεθανιογένεση

Αποτελεί το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης μέσω του οποίου παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από μία κατηγορία βακτηρίων γνωστά ως μεθανιογενή. Οι μικροοργανισμοί αυτοί χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες: i) στα βακτήρια που καταναλώνουν το οξικό οξύ για παραγωγή μεθανίου (acetoclastic), τα οποία ανήκουν στα γένη *Methanosaeta* και *Methanosarcina* και ii) στα βακτήρια που χρησιμοποιούν το υδρογόνο για να ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα προς μεθάνιο (hydrogen utilizers), τα οποία ανήκουν σε διάφορα γένη. Ορισμένα είδη βακτηρίων που ανήκουν στο γένος *Methanosarcina* μπορούν να μετασχηματίσουν, εξίσου καλά, τόσο το οξικό οξύ όσο και το υδρογόνο σε μεθάνιο (Tommasi et al., 2015).

Το 70% του παραγόμενου μεθανίου προέρχεται από οξικό οξύ, ενώ το υπόλοιπο 30% παράγεται από την αναγωγή του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα.

Τα μεθανιογενή βακτήρια παρουσιάζουν το βραδύτερο ρυθμό ανάπτυξης (περίπου το 20% του ρυθμού ανάπτυξης των οξεογενών βακτηρίων) από όλους τους αναερόβιους μικροοργανισμούς στη διεργασία. Είναι αποκλειστικά αναερόβιοι και πολύ ευαίσθητοι στις μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών. Συγκεκριμένα, οι μεθανιογενείς μικροοργανισμοί που αποικοδομούν το οξικό οξύ για παραγωγή μεθανίου είναι οι πιο ευαίσθητοι στις περιβαλλοντικές συνθήκες με αποτέλεσμα να αποτελούν περιοριστικό παράγοντα της ταχύτητας της αναερόβιας χώνευσης στην περίπτωση υδρολυόμενων αποβλήτων (Parawira, 2004).

Από τα παραπάνω παρατηρείται ότι στην αναερόβια χώνευση συμμετέχει ένας μεγάλος αριθμός ειδών μικροοργανισμών, τα οποία παράγουν και καταναλώνουν ένα μεγάλο πλήθος ενώσεων με σύνθετες αντιδράσεις ενώ παράλληλα, υπάρχουν συνεργιστικές ή ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μικροοργανισμών. 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 μόνη της.

Για τη βέλτιστη αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι ακόλουθοι παράγοντες: θερμοκρασία, pH, θρεπτικά, τοξικές ουσίες και άλλοι. Σε σχέση με τα υπόλοιπα βακτήρια, τα μεθανιογενή είναι πιο ευαίσθητα στην αλλαγή ενός από τους παραπάνω παράγοντες (Yu et al., 2002). Μια αλλαγή σε κάποια από αυτές τις συνθήκες μπορεί να οδηγήσει σε συσσώρευση των πτητικών οξέων, η οποία προκαλεί ελάττωση στην τιμή του pH και στην απόδοση της εγκατάστασης και τελικά μπορεί να σταματήσει τελείως η διεργασία της χώνευσης.

Οι μικροοργανισμοί που παράγουν μεθάνιο είναι ευαίσθητοι στις μεταβολές του pH. Η βέλτιστη τιμή του pH ισούται με 6.2, ενώ εάν το pH μειωθεί κάτω από αυτή την τιμή τότε είναι πιθανή η διακοπή της παραγωγής μεθανίου και αυξάνεται η συγκέντρωση των οξέων με αποτέλεσμα την παραγωγή ιλύος δυσάρεστης οσμής.

## 2.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Η αποτελεσματικότητα της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται από κάποιους βασικούς παράγοντες οι οποίοι ελέγχονται με προσοχή καθώς υποδηλώνουν κατά πόσο λειτουργούν ορθά και βέλτιστα οι αναερόβιοι αντιδραστήρες. Τέτοιες παράμετροι είναι η θερμοκρασία, το pH, η αλκαλικότητα, ο λόγος C/N, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, ο χρόνος παραμονής των στερεών, ο ρυθμός οργανικής φόρτισης, οι διάφορες θρεπτικές ουσίες, οι τοξικές ουσίες, ο λόγος υπόστρωμα/ μικροβιακή μάζα και άλλοι ανασταλτικοί παράγοντες. Όλες οι παράμετροι παρουσιάζουν σχέσεις αλληλεπίδρασης μεταξύ τους.

### 2.3.1 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι μία από τις κυριότερες και σημαντικότερες παραμέτρους στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης. Αποτελεί ένα από τους βασικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη των βακτηρίων. Οι ρυθμοί ανάπτυξης τους συχνά αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι ένα ορισμένο όριο, καθώς αν η θερμοκρασία πλησιάσει το επιτρεπτό αυτό, για την επιβίωση των βακτηρίων, όριο τότε η δομή των κυτταρικών συστατικών μπορεί να αλλάξει, καθιστώντας πλέον τα κύτταρα ανενεργά (Angelidaki et al., 2003) .

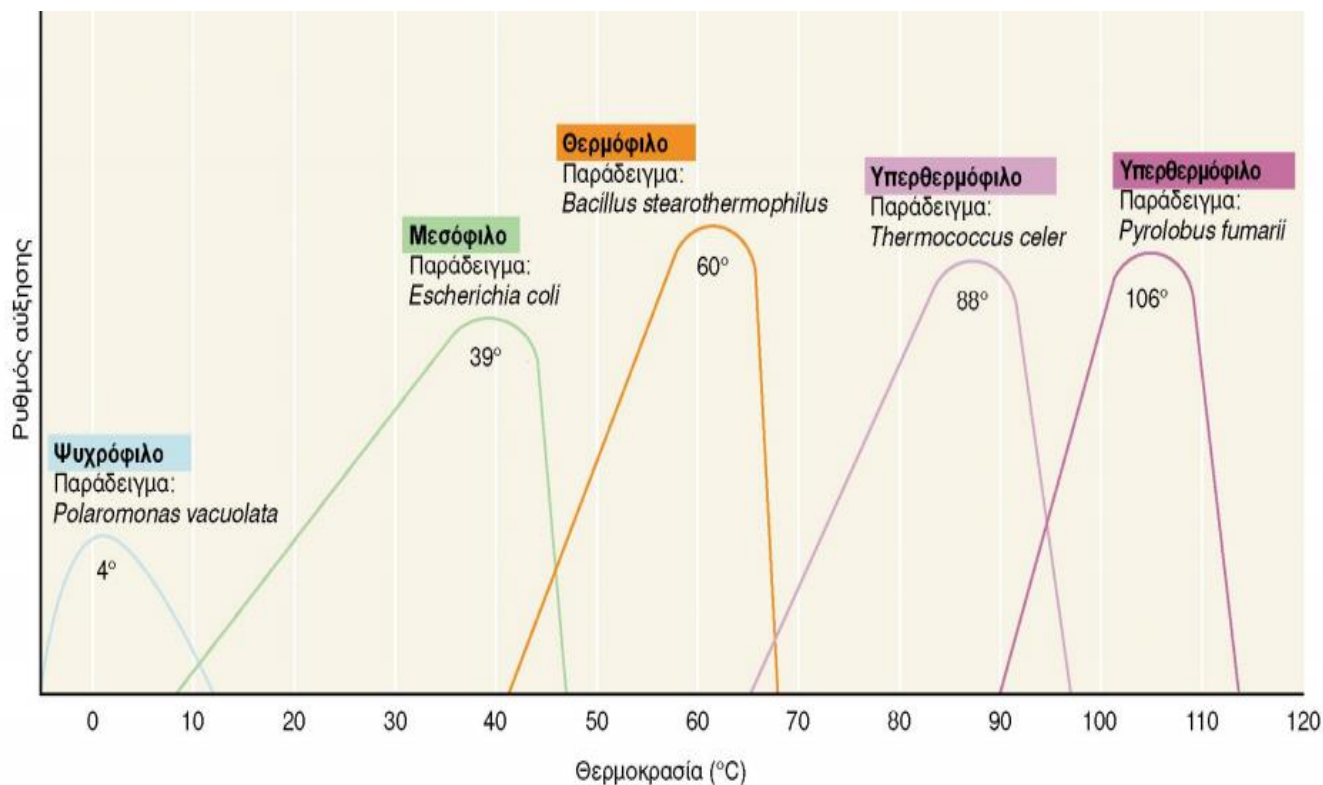
Η αναερόβια χώνευση μπορεί να λειτουργήσει σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, ωστόσο διακρίνονται τρεις θερμοκρασιακές περιοχές για τη βέλτιστη ανάπτυξη των μικροοργανισμών (Parawira, 2004):

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

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

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

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην παραγωγή μεθανίου από αναερόβια χώνευση οργανικού υλικού, υπήρξε αντικείμενο μελέτης από πολλούς ερευνητές στο παρελθόν, όπως και η βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας των αναερόβιων χωνευτηρίων. Έχει παρατηρηθεί ότι ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου αυξάνει σημαντικά με τη θερμοκρασία, συγκεκριμένα η παραγωγή μεθανίου στους  $25^{\circ}\text{C}$  είναι κατά 25% μικρότερη από αυτή που επιτυγχάνεται στους  $60^{\circ}\text{C}$  (Stronach et al., 2012). Ταυτόχρονα, παρατηρείται αύξηση του ρυθμού καταστροφής των παθογόνων μικροοργανισμών. Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ βακτηριακής ανάπτυξης και θερμοκρασίας.



Σχήμα 2.2- Ρυθμός βακτηριακής αύξησης συναρτήσει θερμοκρασίας (Madigan et al., 2007)

Πολλές σύγχρονες εγκαταστάσεις βιοαερίου λειτουργούν σε θερμοφίλες θερμοκρασίες διεργασίας, καθώς η θερμοφίλη διεργασία παρέχει αρκετά πλεονεκτήματα, έναντι της μεσόφιλης και ψυχρόφιλης διεργασίας. Η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών είναι αποτελεσματικότερη, παρατηρείται υψηλότερο ποσοστό αύξησης των μεθανιογενών βακτηρίων σε υψηλότερες θερμοκρασίες και ο χρόνος παραμονής είναι μειωμένος με αποτέλεσμα η διεργασία να καθίσταται γρηγορότερη και αποδοτικότερη.

Συνολικά η θερμοφίλη αναερόβια χώνευση φαίνεται να αποδίδει καλύτερα έναντι της μεσόφιλης, ωστόσο οι μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, σε συνδυασμό με τη μεγαλύτερη ευαισθησία σε τοξικές ενώσεις, καθώς και τη μειωμένη ευστάθεια των συστημάτων αυτών σε περιβαλλοντικές αλλαγές καθιστούν συνήθως την θερμοφίλη αναερόβια χώνευση οικονομικά ασύμφορη και δύσκολα εφαρμόσιμη (Buhr and Andrews, 1977). Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί 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 (Wu-Haan, 2008).

Η επιλογή του λειτουργικού συστήματος αναερόβιας χώνευσης ανάμεσα σε μεσόφιλα και θερμοφίλα συστήματα εξαρτάται από τις ειδικές τοπικές συνθήκες (διαθέσιμος χώρος, επιθυμητός βαθμός σταθεροποίησης, περεταίρω επεξεργασία και χρήση της χωνεμένης ιλύος, θεσμικές απαιτήσεις υγιεινοποίησης κ.α.) (Γιδαράκος, 2008). Πέρα

από την επιλογή της θερμοκρασίας στην οποία θα πραγματοποιηθεί η αναερόβια αποδόμηση και η οποία θεωρείται σημαντική, η επίτευξη σταθερής θερμοκρασίας στον αναερόβιο αντιδραστήρα θεωρείται εξίσου σημαντική, λόγω του γεγονότος ότι τα μεθανιογενή βακτήρια είναι ευαίσθητα στις θερμοκρασιακές μεταβολές (Niaounakis and Halvadakis, 2006).

### **2.3.2 pH**

Έχει αποδειχθεί ότι η αναερόβια χώνευση πραγματοποιείται σε πολύ στενό εύρος pH και αυτό γιατί τα μεθανιογενή βακτήρια είναι πολύ ευαίσθητα σε μεγάλες διαφοροποιήσεις στο pH του περιβάλλοντός τους. Τα περισσότερα βακτήρια αναπτύσσονται σε συγκεκριμένο εύρος τιμών pH που κυμαίνεται μεταξύ 6.7 και 7.4, με βέλτιστο pH από 7.0 έως 7.2, ενώ για pH μικρότερο του 6.3 ή μεγαλύτερο του 7.8 η δραστηριότητα των μεθανιογόνων μικροοργανισμών μειώνεται σημαντικά με αποτέλεσμα την ελάττωση του ρυθμού παραγωγής μεθανίου (Lay et al., 1997).

Κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης δύναται να σημειωθούν αποκλίσεις από την περιοχή του βέλτιστου pH λόγω της μεγάλης παραγωγής και συσσώρευσης των όξινων ή βασικών προϊόντων, όπως είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα και η αμμωνία, αντίστοιχα. Αυτό συμβαίνει όταν οι οξικογόνοι και οι μεθανιογενείς μικροοργανισμοί παρεμποδίζονται με αποτέλεσμα τα οξέα να μην καταναλώνονται αλλά να συσσωρεύονται στον χωνευτήρα. Αυτό προκαλεί μια σημαντική μείωση στο pH του μέσου και κατά συνέπεια η παραγωγή μεθανίου παρεμποδίζεται ή μπορεί ακόμη και να διακοπεί. Οι παράγοντες που επιδρούν στον καθορισμό της τιμής του pH ενός χωνευτήρα είναι η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων, όπως προαναφέρθηκε, και η αλκαλικότητα.

### **2.3.3 Αλκαλικότητα**

Η αλκαλικότητα είναι η ικανότητα ενός διαλύματος να εξουδετερώνει ισχυρά οξέα και να καθορίζει τη ρυθμιστική ικανότητα ενός διαλύματος, δηλαδή πόσο εύκολα ή δύσκολα μπορεί να αλλάζει το pH. Είναι σημαντικό ότι οι αντιδραστήρες παρέχουν αρκετή ρυθμιστική ικανότητα ώστε να εξουδετερώνουν οποιαδήποτε πιθανή συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων σε αυτούς με σκοπό τη διατήρηση του pH στην απαιτούμενη τιμή για μια σταθερή λειτουργία (Parawira, 2004).

Όταν η αλκαλικότητα είναι χαμηλή, το pH παρουσιάζει έντονες διακυμάνσεις, ενώ όταν η αλκαλικότητα είναι υψηλή, το pH είναι διατηρείται σε επιθυμητά όρια. Επομένως, η τιμή της αλκαλικότητας εξαρτάται από την τιμή του pH που επιλέγεται ως τελικό σημείο τιτλοδότησης με ισχυρό οξύ, συνήθως θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

### 2.3.4 Λόγος C/N

Ο λόγος C/N εκφράζει τη συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα (C) σε σχέση με αυτή του αζώτου (N) που υπάρχουν στη σύνθεση των αποβλήτων και χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της καταλληλότητας ενός είδους απορρίμματος, ως υποστρώματος για την αναερόβια χώνευση. Είναι απαραίτητο να διατηρηθεί η κατάλληλη σύνθεση της πρώτης ύλης για την αποτελεσματική λειτουργία της εγκατάστασης, ώστε η αναλογία C/N να παραμένει εντός των επιθυμητών ορίων. Οι ερευνητές Kayhanian και Rich (1995) οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι μία τιμή του λόγου C/N (βάσει βιοαποδομήσιμου οργανικού άνθρακα και αζώτου) μεταξύ 20-30 θεωρείται ότι είναι κατάλληλη για έναν αναερόβιο χωνευτήρα. Πρόσφατες μελέτες όμως, έδειξαν ότι η βέλτιστη αναλογία C/N βρίσκεται μεταξύ 15-20 (Zhang et al., 2013). Υψηλές τιμές λόγου C/N γενικά έχουν σαν αποτέλεσμα την ανεπάρκεια του αζώτου, γεγονός που οφείλεται στο ότι οι μεθανιογενείς μικροοργανισμοί καταναλώνουν γρήγορα το άζωτο για την κάλυψη των αναγκών τους σε πρωτεΐνες. Ως αποτέλεσμα, ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου και η διαδικασία αποδόμησης των στερεών μειώνονται. Σε αντίθεση, αν το αρχικό οργανικό υλικό παρουσιάζει χαμηλές τιμές λόγου C/N, τότε αυτό οδηγεί σε μεγαλύτερη εκπομπή αζώτου με τη μορφή αέριας αμμωνίας, η συγκέντρωση της οποίας μπορεί να αποβεί τοξική για τον μικροβιακό πληθυσμό. Οι βέλτιστες τιμές του λόγου C/N επιτυγχάνονται με την κατάλληλη μίξη των συστατικών των αποβλήτων, η οποία θα επιταχύνει τη διαδικασία της αποικοδόμησης.

### 2.3.5 Χρόνος παραμονής στερεών και υδραυλικός χρόνος παραμονής

Η επίτευξη ικανοποιητικών χρόνων παραμονής, σε καλά αναδευόμενους αντιδραστήρες αναερόβιας χώνευσης, εξασφαλίζει ένα σημαντικό ποσοστό διάσπασης των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS).

Σημαντική παράμετρος για τη διεργασία της ενεργού ιλύος είναι ο *μέσος χρόνος παραμονής των στερεών* (Solids Retention Time, *SRT*) στον αντιδραστήρα ή στο σύστημα χώνευσης. Ο χρόνος παραμονής των στερεών εκφράζει το μέσο χρόνο για τον οποίο τα στερεά της ενεργού ιλύος παραμένουν στο σύστημα. Παίζει σημαντικό ρόλο στον τύπο μικροοργανισμών που θα αναπτυχθούν (υδρολυτικοί, οξεογόνοι, οξικογόνοι και μεθανιογόνοι), καθώς και στην έκταση στην οποία θα συμβούν οι διάφορες αντιδράσεις (Shang, 2000). Μία αύξηση ή μείωση του SRT έχει ως αποτέλεσμα μια αύξηση ή μείωση στην έκταση της κάθε αντίδρασης. Υπάρχει ένας ελάχιστος SRT για κάθε αντίδραση και αν ο χρόνος παραμονής των στερεών είναι λιγότερος από τον ελάχιστο, τα βακτήρια δεν μπορούν να αναπτυχθούν αρκετά γρήγορα και τελικά η διεργασία της χώνευσης θα αστοχήσει. Γενικότερα, για αποδοτική επεξεργασία, για τις αναερόβιες διεργασίες στους 30 °C απαιτούνται τιμές SRT μεγαλύτερες των 20 ημερών, ενώ όσο μειώνεται η θερμοκρασία απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής των στερεών (Tchobanoglous et al., 1998).

Ο *υδραυλικός χρόνος παραμονής* (Hydraulic Retention Time, *HRT*) ενός αναερόβιου χωνευτήρα, ορίζεται το χρονικό διάστημα κατά το οποίο το διαθέσιμο προς χώνευση

υλικό παραμένει σε αυτόν. Σχετίζεται με τον όγκο του χωνευτήρα και τον όγκο του υποστρώματος που τροφοδοτείται στη μονάδα του χρόνου, σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση (Gerardi, 2003):

$$HRT = V_R / F_w \quad (2-1)$$

Όπου  $V_R$  είναι ο όγκος του χωνευτήρα [=μήκος<sup>3</sup>] και  $F_w$  η ημερήσια ογκομετρική παροχή του αποβλήτου [=μήκος<sup>3</sup> χρόνος<sup>-1</sup>]. Τυπικές τιμές υδραυλικού χρόνου παραμονής για χωνευτήρες που η λειτουργία τους βασίζεται στην ανάπτυξη μικροοργανισμών προσκολλημένων σε στερεή επιφάνεια (ταχύρρυθμα συστήματα), έχουν χαμηλότερο HRT (1-10 ημέρες). Τα συμβατικά συστήματα όπου αναπτύσσονται αιωρούμενοι μικροοργανισμοί λειτουργούν σε μεγαλύτερους υδραυλικούς χρόνους παραμονής (10-60 ημέρες) (Bitton, 2005).

Για συστήματα χώνευσης σε αιώρηση, δηλαδή χωρίς κάποιο υλικό προσκόλλησης της βιομάζας και χωρίς ανακυκλοφορία, ισχύει  $SRT = HRT$ . Οι χρόνοι παραμονής σχετίζονται με το μέγεθος του αντιδραστήρα, για αυτό και αποτελούν σημαντικά κριτήρια στο σχεδιασμό των αναερόβιων χωνευτήρων.

### 2.3.6 Ρυθμός οργανικής φόρτισης

Ο ρυθμός οργανικής φόρτισης (Organic Loading Rate, OLR) είναι το ποσό του οργανικού φορτίου στο περιεχόμενο ενός χωνευτήρα, εκφρασμένο σε χημική ζήτηση οξυγόνου (COD) ή πτητικά στερεά (Volatile Solids, VS) ανά κυβικό μέτρο ωφέλιμου όγκου χωνευτήρα, ανά ημέρα. Εκφράζεται μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$OLR = (Q \cdot S_0) / V \text{ ή } OLR = S_0 / HRT \quad (\text{kg COD ή VS/m}^3\text{-d}) \quad (2-2)$$

Όπου  $Q$  είναι η μέση εισερχόμενη παροχή [μέτρα<sup>3</sup> ανά ημέρα],  $S_0$  είναι η εισερχόμενη συγκέντρωση COD ή VS [κιλά COD ή VS ανά μέτρο<sup>3</sup>],  $V$  είναι ο ολικός όγκος του χωνευτήρα [μέτρο<sup>3</sup>] και  $HRT$  είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής [ημέρες]. Ο ρυθμός οργανικής φόρτισης πρέπει να ρυθμίζεται με βάση τη συγκέντρωση των πτητικών στερεών στην εισερχόμενη ιλύ και το χρόνο παραμονής, καθώς από το ρυθμό οργανικής φόρτισης που μπορεί να δεχτεί μια διεργασία χώνευσης, μπορεί να προσδιοριστεί η βέλτιστη χρήση του όγκου του βιοαντιδραστήρα. Με τις χαμηλές οργανικές φορτίσεις, παρότι περιορίζεται η πιθανότητα ανασταλτικών επιδράσεων στη λειτουργία, οι μικροοργανισμοί θα εμφανίσουν χαμηλή μικροβιακή δραστηριότητα και θα επηρεάσουν την απόδοση του χωνευτή, μειώνοντας τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, το ρυθμό καταστροφής των πτητικών στερεών και, τελικά, την παραγωγή μεθανίου (Gerardi, 2003). Εάν η οργανική φόρτιση είναι πολύ υψηλή, 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.



### 2.3.7 Πιθανή παρουσία τοξικών ουσιών στο υπόστρωμα

Η ύπαρξη τοξικών ουσιών σε ένα υπόστρωμα, όπως τα αστικά στερεά απορρίμματα, είναι ιδιαίτερα πιθανή. Αυτές παρεμποδίζουν ή ακόμα και σταματούν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, καθώς οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στις ουσίες αυτές, με αποτέλεσμα να αναστέλλουν τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Οι ουσίες αυτές μπορούν να μεταφερθούν στο σύστημα της αναερόβιας χώνευσης μαζί με την πρώτη ύλη ή παράγονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Παρακάτω παρουσιάζεται η ανασταλτική επίδραση μέρους αυτών των τοξικών ουσιών.

Οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί είναι αυστηρά αναερόβιοι και συνεπώς η δράση τους επηρεάζεται αρνητικά ακόμα και από ίχνη *οξυγόνου*. Για το λόγο αυτό απαιτείται η εξασφάλιση ερμητικά κλειστών καλυμμάτων στους αντιδραστήρες ώστε να αποφεύγεται η είσοδος του αέρα σε αυτούς.

Η *ελεύθερη αμμωνία* αποτελεί την πλέον τοξική μορφή του αζώτου για τους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης. Ωστόσο, η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας εξαρτάται από την ολική συγκέντρωση της αμμωνίας, τη θερμοκρασία και το pH. Η τοξικότητά της αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του pH, όπου σε τιμές pH κοντά στο 8 σχηματίζεται περισσότερη ελεύθερη αμμωνία, ενώ σε ουδέτερο pH (περίπου στο 7) παρατηρείται μικρή τοξικότητα (Κάλφας, 2007).

Τα *ανώτερα λιπαρά οξέα* (π.χ. καπρυλικό, καπρικό, λαουρικό, μυριστικό και ολεϊκό), παρεμποδίζουν τη δραστηριότητα των οξικοχρηστικών μεθανιογόνων βακτηρίων.

Τα *πηκτικά λιπαρά οξέα* (όπως το οξικό και βουτυρικό) σε υψηλές συγκεντρώσεις και ουδέτερο pH, εμφανίζουν μικρή τοξικότητα στους μεθανιογόνους, ενώ το προπιονικό οξύ είναι αρκετά τοξικό και για τα οξεογόνα και τα μεθανιογόνα βακτήρια.

Η παραγωγή των *σουλφιδίων* από το θείο (S) είναι από τους πιο ισχυρούς παρεμποδιστές της αναερόβιας χώνευσης, καθώς αυτά καταστρέφουν τις πρωτεΐνες των κυττάρων. Η τοξικότητα των σουλφιδίων προς τα βακτήρια είναι παρόμοια με την αμμωνία και αυξάνεται με την αύξηση του pH. Η τοξική επίδραση των σουλφιδίων στα μεθανιογόνα βακτήρια συναντάται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 150 mg/L.

Τα *βαρέα μέταλλα* (π.χ.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ) που περιέχονται κυρίως σε βιομηχανικά απόβλητα, παρεμποδίζουν τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης όταν αυτά εμφανίζονται σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τα επιθυμητά όρια, ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορούν να θεωρηθούν απαραίτητα, ως θρεπτικές ουσίες, για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Για παράδειγμα, το νικέλιο (Ni), όταν βρίσκεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητο για τους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς και ενισχύει τη διεργασία της χώνευσης. Η τοξικότητά τους με βάση το βαθμό παρεμπόδισης ακολουθεί τη σειρά:  $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Pb}$ . Η τοξικότητα των μετάλλων μπορεί να μειωθεί όταν ακολουθεί αντίδραση με υδρόθειο, κατά την οποία σχηματίζονται αδιάλυτα θειούχα άλατα.

### 2.3.8 Θρεπτικά στοιχεία

Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί προκειμένου να αναπτυχθούν είναι αναγκαία η ύπαρξη θρεπτικών συστατικών, τα οποία είναι απαραίτητα για το μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Διακρίνονται σε πρωτεύοντα συστατικά στα οποία ανήκουν ο άνθρακας, το άζωτο, ο φώσφορος και το κάλιο και σε δευτερεύοντα με το κοβάλτιο, το σίδηρο, το νικέλιο, το σελήνιο και το ψευδάργυρο να ανήκουν σε αυτή την κατηγορία. Η βέλτιστη αναλογία των πρωτευόντων θρεπτικών στοιχείων (C:N:P:S) είναι περίπου 600:15:5:1, αντίστοιχα. Ο άνθρακας (C) και το άζωτο (N) αποτελούν τα σημαντικότερα στοιχεία που εμφανίζονται στο χωνευτήρα, καθώς ο λόγος C/N καθορίζει τα επίπεδα των θρεπτικών συστατικών στο σύστημα (Σαρηγιάννης, 2015).

### 2.3.9 Απόδοση βιοαερίου

Ορίζεται ως ο όγκος του παραγόμενου βιοαερίου προς τη μάζα του υποστρώματος που εισάγεται στο χωνευτή και εκφράζεται σε [ μέτρο<sup>3</sup> αερίου ανά κιλό υποστρώματος]. Το υπόστρωμα μπορεί να είναι: α) υγρή μάζα, β) πτητικά οργανικά στερεά, γ) ολικά στερεά ή δ) COD (De Mes, 2003). Η απόδοση του βιοαερίου μας παρέχει πληροφορίες για το πόσο βιοαέριο παράγεται από την επιλεγμένη μονάδα του υποστρώματος και εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση της πρώτης ύλης καθώς και από τις συνθήκες της διεργασίας. Η απόδοση του παραγόμενου βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων, κυμαίνεται από 0.5 έως 0.8 κυβικά μέτρα ανά κιλό πτητικών στερεών [ m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> VS] (Zupančič and Grilc, 2012) . Η μέγιστη δυνατή απόδοση του βιοαερίου για ορισμένα υποστρώματα ονομάζεται δυναμικό βιοαερίου.

## 2.4 Συνδυασμένη χώνευση αποβλήτων (Συγχώνευση)

Η συγχώνευση των αποβλήτων είναι η ταυτόχρονη χώνευση ενός ομοιογενούς μίγματος δύο ή περισσότερων υποστρωμάτων. Αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας των αντιδραστήρων, ενώ παράλληλα αποφέρει και οικονομικά οφέλη (De Mes, 2003). Παραδοσιακά η αναερόβια χώνευση αφορούσε ένα ενιαίο υπόστρωμα για το οποίο γινόταν η επεξεργασία, ενώ πρόσφατα έγινε αντιληπτό ότι η συνολική διεργασία παραμένει πιο σταθερή όταν η ποικιλία των υποστρωμάτων που εφαρμόζονται ταυτόχρονα, αυξάνεται. Η πιο διαδεδομένη τεχνική συγχώνευσης είναι όταν μια σημαντική ποσότητα του βασικού υποστρώματος (π.χ. κοπριά ζώων ή βιολογική ιλύς) αναμιγνύεται και υποβάλλεται σε χώνευση μαζί με μικρές ποσότητες ενός ή μιας ποικιλίας επιπρόσθετων υποστρωμάτων (Wu-Hann, 2008). Τα κύρια πλεονεκτήματα της συγχώνευσης των οργανικών αποβλήτων είναι η αύξηση της παραγωγής του βιοαερίου, η αποτελεσματικότερη χώνευση ορισμένων οργανικών υλικών και η μετατροπή των στερεών αποβλήτων σε πολτό μετά την ανάμιξή τους με τη βιολογική ιλύ (Monnet, 2003).

ΗΛΙΟΣ

ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ

$O_2$

$CO_2$

$H_2O$

ΦΥΤΙΚΗ ΒΙΟΜΑΖΑ

ΛΙΠΑΣΜΑ

ΖΩΙΚΑ ΠΕΡΙΤΤΩΜΑΤΑ

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

ΒΙΟΑΕΡΙΟ

ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΣ + ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ

27

## **Κεφάλαιο 3: Υλικά και Μέθοδοι**

### **Εισαγωγή**

Κατά την εκπόνηση των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν οι δοκιμές για το βιοχημικό δυναμικό του μεθανίου (Biochemical Methane Potential, BMP) και οι δοκιμές αναερόβιας χώνευσης σε ημι-συνεχείς συνθήκες (Semi-continuous, SC) αξιολογώντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων κάθε φορά με απώτερο στόχο την ομαλή λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης.

### **3.1 Υποστρώματα**

#### **3.1.1 Συνθετικό οργανικό κλάσμα των ΑΣΑ**

Το πρώτο υλικό που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη ως υπόστρωμα είναι το συνθετικό οργανικό κλάσμα των ΑΣΑ (Synthetic Organic Fraction of Municipal Solid Waste, SOFMSW) το οποίο προήλθε από οικιακά απορρίμματα κουζίνας. Η σύνθεσή του υλικού αυτού παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.1. Αρχικά, κάθε ένα από τα είδη του SOFMSW τεμαχίστηκε χειροκίνητα σε μικρότερα κομμάτια ώστε να μειωθεί ο αρχικός τους όγκος και στη συνέχεια, μετρήθηκε η ποσότητα καθενός εξ αυτών, ζυγίζοντας τα. Κατόπιν, διήλθαν από ένα ηλεκτρικό τεμαχιστή τροφίμων ώστε να πολτοποιηθούν και να εξασφαλιστεί ομοιογένεια στη σύνθεση του μίγματος. Για την καλύτερη ομοιογένεια του δείγματος προστέθηκαν 1150 mL νερό. Με την ολοκλήρωση αυτής της διαδικασίας το ομοιογενές δείγμα ήταν έτοιμο να χρησιμοποιηθεί για την εκτέλεση του πειράματος.

Πίνακας 3.1- Σύνθεση οργανικών αποβλήτων

| Συστατικό          | Μάζα (g) | Σύνθεση (%) |
|--------------------|----------|-------------|
| Ζυμαρικά           | 173,46   | 3,72        |
| Ρύζι               | 168,14   | 3,60        |
| Ψωμί               | 209,04   | 4,48        |
| Τυρί               | 50,57    | 1,08        |
| Λαχανικά           |          |             |
| Μαρούλι            | 381,27   | 8,17        |
| Κολοκύθι/Μελιτζάνα | 362,23   | 7,76        |
| Κρεμμύδι           | 250,39   | 5,37        |
| Καρότο             | 173,22   | 3,71        |
| Ντομάτα            | 300,96   | 6,45        |
| Πατάτα             | 437,88   | 9,39        |
| Αγγούρι            | 236,18   | 5,06        |
| Φρούτα             |          |             |
| Μήλο/Αχλάδι        | 162,57   | 3,48        |
| Πορτοκάλι          | 654,22   | 14,02       |
| ροδάκινο           | 166,06   | 3,56        |
| Μπανάνα            | 270,51   | 5,80        |
| Κρέας              | 214,4    | 4,60        |
| Καφές              | 316,43   | 6,78        |
| Κέλυφος αυγού      | 13,53    | 0,29        |
| Χαρτί              | 123,97   | 2,66        |
| Σύνολο             | 4.665,03 | 100         |

### 3.1.2 Απόβλητα φοιτητικής λέσχης

Το δεύτερο υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα είναι τα απόβλητα φοιτητικής λέσχης (University Restaurant Waste, URW) τα οποία συλλέχθηκαν από το εστιατόριο του Πολυτεχνείου της Κρήτης. Συγκεκριμένα, το δείγμα αποτελούταν από τα τροφικά υπολείμματα που παρήχθησαν σε χρονικό διάστημα μιας ημέρας και συγκεντρώθηκαν σε δύο ξεχωριστά πλαστικά δοχεία. Το πρώτο αποτελούταν από υπολείμματα σαλάτας ( ντομάτα, καρότο, κρεμμύδι, αγγούρι, λάχανο, μαρούλι κ.α.) σε ποσότητα 4510 g και το δεύτερο περιείχε 3100 g υπολείμματα του κυρίως γεύματος (φακές, ρύζι, μακαρόνια, τυρί, κρέας κ.α.). Τα δείγματα στη συνέχεια μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο, όπου αφαιρέθηκαν τα λίπη και τα κόκαλα από το κρέας για τη διευκόλυνση της

πολτοποίησης του υλικού. Ακολούθησε η ανάμιξη των δύο δειγμάτων καθώς και η πολτοποίησή τους με τη βοήθεια ενός ηλεκτρικού τεμαχιστή τροφίμων 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.

Κατόπιν, τα δείγματα αποθηκεύτηκαν στην κατάψυξη σε θερμοκρασία  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ενώ πριν την εκτέλεση του κάθε πειράματος ήταν απαραίτητο να λαμβάνεται από την προηγούμενη ημέρα η κατάλληλη ποσότητα και των δύο υλικών στη συντήρηση σε θερμοκρασία  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  ώστε να αποψυχθούν. Την επόμενη ημέρα οι ποσότητες αυτές τοποθετούνταν σε ένα πολυκοπτικό μηχάνημα προκειμένου να ομογενοποιηθεί παραπάνω το υλικό και να μπορεί να τροφοδοτήσει το σύστημα.

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

### **3.1.3 Εμβόλιο**

Ως εμβόλιο χρησιμοποιήθηκε βιολογική ιλύς που προερχόταν από τον μεσοφιλικό αναερόβιο χωνευτήρα της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων της πόλης των Χανίων. Η ιλύς χαρακτηρίστηκε ως προς τις εξής παραμέτρους: pH, Ολικά και Πτητικά Στερεά (TS,VS), Ολικές Φαινόλες, Αλκαλικότητα και sCOD. Το εμβόλιο θεωρήθηκε ότι είναι μικροβιολογικά επαρκές για την αποδόμηση των δύο υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των δοκιμών του βιοχημικού δυναμικού μεθανίου και των δοκιμών σε ημι-συνεχείς συνθήκες. Η ποσότητα του εμβολίου που προστέθηκε στις φιάλες δοκιμής προσδιορίστηκε με βάση την ποσότητα του διαθέσιμου για αποδόμηση οργανικού υποστρώματος, δηλαδή τον λόγο του υποστρώματος προς το εμβόλιο (SIR) βάσει των πτητικών στερεών (VS) του υποστρώματος. Συνολικά, και για τα δύο πειράματα απαιτήθηκαν περίπου 3650 mL βιολογικής ιλύος. Η ιλύς διατηρήθηκε στους  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  μέχρις ότου χρησιμοποιηθεί για την τροφοδοσία της διάταξης.

## 3.2 Πειραματική μεθοδολογία

Σκοπός αυτής της μελέτης είναι να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες για τη δυνατότητα παραγωγής μεθανίου από δύο διαφορετικά βιοαποδομήσιμα στερεά απόβλητα. Επιπλέον, διερευνήθηκε η μεταβολή της οργανικής φόρτισης του κάθε αποβλήτου που εισάγεται εντός του χωνευτήρα με σκοπό την επίτευξη της υψηλότερης απόδοσης μεθανίου.

Για τον χαρακτηρισμό των δύο δειγμάτων/υποστρωμάτων, αυτά υπέστησαν διήθηση και το υγρό κλάσμα που προέκυψε, μελετήθηκε ως προς το sCOD, τις ολικές φαινόλες, την αλκαλικότητα, τα πτητικά οξέα και το αμμωνιακό άζωτο. Επιπλέον, για το κάθε δείγμα προσδιορίστηκαν τα πτητικά στερεά προκειμένου να υπολογιστεί η ποσότητα που θα χρησιμοποιούταν από αυτά στη χώνευση. Η αναερόβια χώνευση των δύο υποστρωμάτων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τις δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (BMP) και τις δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες (SC).

### 3.2.1 Δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (BMP)

Το βιοχημικό δυναμικό μεθανίου είναι μια μέτρηση της βιοαποδομησιμότητας των προς εξέταση δειγμάτων σε συνθήκες διαλείποντος έργου. Η αναερόβια χώνευση των υποστρωμάτων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας αυτές τις δοκιμές βιοχημικού δυναμικού, οι οποίες βασίζονται στις αρχές που περιγράφηκαν από τον Owen et al. (1979).

Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές BMP είναι μια κωνική φιάλη των 250 mL. Σε κάθε φιάλη προστέθηκαν αρχικά, οι ενδεικτικές ποσότητες των στερεών υποστρωμάτων, οι οποίες αναμείχθηκαν με το εμβόλιο. Η ποσότητα του εμβολίου διατηρήθηκε σταθερή στα 15 gVS/L ενώ εξετάστηκαν δύο τιμές υποστρώματος προς το εμβόλιο (Substrate to Inoculum Ratio, SIR) βάσει πτητικών στερεών ( $VS_{\text{υποστρώματος}}/VS_{\text{εμβολίου}}$ ), συγκεκριμένα 0.25 και 0.5 για κάθε υπόστρωμα. Στη συνέχεια συμπληρώθηκε ο συνολικός όγκος στα 100 mL με απιονισμένο νερό. Πραγματοποιήθηκαν δυο επαναλήψεις για το κάθε δείγμα για την καλύτερη διασφάλιση των μετρήσεων. Ακόμα, χρησιμοποιήθηκαν και δύο τυφλές δοκιμές (SIR=0), οι οποίες περιείχαν μόνο το εμβόλιο, προκειμένου να εκτιμηθεί η ποσότητα του μεθανίου που παράγεται μόνο από αυτό. Οι βέλτιστες συνθήκες pH για τους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς είναι μεταξύ των τιμών 6.7 και 8 (Wu-Haan, 2008) και προκειμένου να διασφαλιστούν οι τιμές αυτές χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH, ρυθμίζοντας το pH του μίγματος στο  $7.8 \pm 0.05$ .

Έπειτα, οι φιάλες σφραγίστηκαν με πώματα από καουτσούκ, στα οποία είχαν περαστεί νωρίτερα τρία σωληνάκια 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<sub>2</sub> σε πίεση 20 mbar για 2 min ώστε να

επιτευχθεί αδρανής ατμόσφαιρα εντός της φιάλης. Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης ξεκινάει με την εισαγωγή των αντιδραστήρων μέσα σε επωαστήρα με σταθερή θερμοκρασία στους 35 °C. Οι μετρήσεις του μεθανίου λαμβάνονταν καθημερινά την πρώτη εβδομάδα της επώασης, και εν συνεχεία κάθε δύο ημέρες.

### **3.2.2 Δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες (SC)**

Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές SC ήταν παρόμοια με εκείνη που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές BMP, με τη διαφορά ότι στην περίπτωση αυτή ο ενεργός όγκος ήταν 200 mL. Στις δοκιμές σε ημι- συνεχείς συνθήκες ερευνήθηκε η μεταβολή του οργανικού ρυθμού φόρτισης, μεταβάλλοντας την ποσότητα του υποστρώματος που τροφοδοτείται στους αντιδραστήρες. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν οι τιμές 1.5, 3 και 6 gVS/L/d. Όπως και στις δοκιμές BMP έτσι και σε αυτές, πραγματοποιήθηκαν δυο επαναλήψεις για το κάθε δείγμα και χρησιμοποιήθηκαν δύο τυφλές δοκιμές (SIR=0), οι οποίες περιείχαν μόνο το εμβόλιο για τον ίδιο σκοπό.

Οι ημι-συνεχείς συνθήκες διατηρήθηκαν εισάγοντας και αποσύροντας, κατά διαστήματα, τις ίδιες ποσότητες υποστρώματος και μίγματος της χώνευσης, αντίστοιχα, σύμφωνα με τις παραμέτρους λειτουργίας. Στη συνέχεια, τα δείγματα που λαμβάνονταν από τους αντιδραστήρες αναλύθηκαν με σκοπό να προσδιοριστούν τα ολικά στερεά (TS), τα πτητικά στερεά (VS), το pH, η ολική αλκαλικότητα (TA), τα πτητικά οξέα (VA), το sCOD, το αμμωνιακό άζωτο (NH<sub>4</sub>-N) και οι ολικές φαινόλες (TP). Η διαδικασία για τη μέτρηση του μεθανίου είναι ίδια με αυτή που πραγματοποιήθηκε στις δοκιμές BMP και τα χρονικά διαστήματα που λαμβάνονταν οι μετρήσεις αερίου, επίσης. Οι αναλύσεις των υγρών δειγμάτων γίνονταν εξαρχής κάθε δύο ημέρες.

## **3.3 Αναλυτικές μέθοδοι**

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

Ο προσδιορισμός των ολικών (TS) και πτητικών στερεών (VS) στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater του Αμερικανικού Συνδέσμου Δημόσιας Υγείας (APHA, 1997). Για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών TS τα δείγματα ζυγίστηκαν σε χωνευτήρια και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στον φούρνο για ξήρανση στους 60°C για όλη τη διάρκεια της νύχτας. Την επόμενη ημέρα, ζυγίστηκαν ξανά, αφού όμως πρώτα αφέθηκαν εκτός φούρνου έως ότου λάβουν τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Τελικά, η τιμή των TS προσδιορίστηκε από τη διαφορά μάζας των χωνευτηρίων πριν και μετά τη ξήρανση.

Για τον προσδιορισμό των πτητικών στερεών VS τα δείγματα μετά την ξήρανση ζυγίστηκαν σε χωνευτήρια και τοποθετήθηκαν σε κλίβανο με σκοπό την καύση των



οργανικών πτητικών ουσιών στους 550 °C για τρεις ώρες. Μετά την καύση τα δείγματα τοποθετούνταν στον αφυγραντήρα μέχρι να αποκτήσουν τη θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, τα δείγματα ζυγίστηκαν και από τη διαφορά αρχικής και τελικής μάζας υπολογίστηκαν τα πτητικά στερεά.

### 3.3.2 pH, Αλκαλικότητα, Πτητικά οξέα

Η μέτρηση του pH γινόταν εμβαπτίζοντας το ηλεκτρόδιο του ηλεκτρονικού φορητού πεχαμέτρου PH25 της Crison στα δείγματα, αφού πρώτα είχε ξεπλυθεί με απιονισμένο νερό. Η μέτρηση της τιμής του pH του δείγματος έπρεπε να γίνεται αμέσως μετά τη συλλογή του δείγματος, διότι η τιμή του pH μεταβαλλόταν με τη θερμοκρασία. Απαραίτητη προϋπόθεση ήταν η βαθμονόμηση του πεχάμετρου σε τακτά χρονικά διαστήματα για την εξασφάλιση των μετρήσεων με ακρίβεια.

Ο προσδιορισμός της Ολικής Αλκαλικότητας γινόταν με τιτλοδότηση γνωστού όγκου δείγματος με πρότυπο διάλυμα θεικού οξέος 0.1 N έως τελική τιμή pH 4.5 όπως περιγράφεται στο Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (APHA standard method 2320 B). Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε για τα διηθημένα δείγματα SOFMSW και URW μετά την ομογενοποίησή τους και για τα διηθήματα που προκύπταν από τις δοκιμές BMP καθώς και από τις δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες. Κατά τη διάρκεια των πρώτων δοκιμών η μέτρηση έγινε στην αρχή και στο τέλος της διεργασίας της χώνευσης, ενώ στις δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες ο προσδιορισμός της αλκαλικότητας γινόταν επίσης, κάθε εβδομάδα μέχρι την ολοκλήρωση της χώνευσης. Μέσω της μέτρησης της ποσότητας του οξέος που καταναλωνόταν για την εξουδετέρωση των δειγμάτων, προσδιοριζόταν η ολική αλκαλικότητα σε ισοδύναμη συγκέντρωση mg CaCO<sub>3</sub>/L.

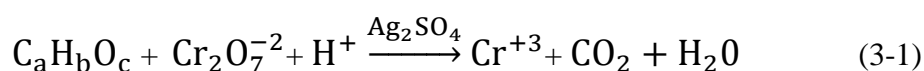
Αντίθετα, για τον προσδιορισμό των Πτητικών Οξέων μετριοίταν η ποσότητα της ισχυρής βάσης NaOH σε συγκεντρώσεις 0.1N και 0.02N που προστιθόταν στα δείγματα ώστε να εξουδετερωθούν τα όξινα ιόντα και να λάβει το pH τιμές 4 και 7. Στις δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες ο προσδιορισμός των πτητικών οξέων γινόταν μαζί με της αλκαλικότητας κάθε εβδομάδα μέχρι την ολοκλήρωση της χώνευσης.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του εκάστοτε πρότυπου διαλύματος θεικού οξέος αρχικά, παρασκευαζόταν ένα διάλυμα ανθρακικού νατρίου προσθέτοντας 0.25 g ανθρακικού νατρίου (sodium carbonate, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) σε 100 mL απιονισμένο νερό. Το ανθρακικό νάτριο προετοιμαζόταν από την προηγούμενη ημέρα τοποθετώντας στον κλίβανο 0.3 g από αυτό, στους 250 °C για 4 ώρες. Από αυτό το διάλυμα 40 mL διαλύθηκαν σε 60 mL απιονισμένο νερό και για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του πρότυπου οξέος, μετριοίταν ο όγκος του πρότυπου οξέος που καταναλωνόταν από το διάλυμα ανθρακικού νατρίου έως το pH να γίνει 5. Στη συνέχεια, αφού το διάλυμα αυτό θερμαινόταν για 5 λεπτά, γινόταν πάλι ογκομέτρηση μέχρι το pH να είναι 5 ξανά. Για την μέτρηση της Ολικής Αλκαλικότητας σημειωνόταν κάθε φορά ο όγκος του πρότυπου οξέος που καταναλωνόταν σε pH 4.5, 4 και 3.3. Κατόπιν, το δείγμα

θερμαινόταν μέχρι να φτάσει σε σημείο βρασμού και παρέμενε στο σημείο αυτό για 3 λεπτά. 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

Με τον όρο COD (Chemical Oxygen Demand) εννοούμε την ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για τη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Η οξείδωση αφορά στο σύνολο των οργανικών ενώσεων που περιέχονται σε ένα δείγμα και μπορούν να οξειδωθούν με ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Ως καταλληλότερο οξειδωτικό έχει επιλεγεί το διχρωμικό κάλιο (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), καθώς έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να οξειδώνει πλήρως τις περισσότερες από τις οργανικές ενώσεις, ενώ ως καταλύτης για την οξείδωση των αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιούταν θεικός άργυρος (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Νταρακάς, 2013). Η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται γενικά από την εξίσωση:



Οι αναλύσεις για τη μέτρηση του sCOD πραγματοποιούνταν σύμφωνα με την τυποποιημένη μέθοδο APHA 5220 D (κλειστής αναρροής, μέθοδος της τιτλοδότησης). Σε δοκιμαστικούς σωλήνες με βιδωτά καπάκια αναμιγνύονταν 2.5 mL από κάθε δείγμα, αφού πρώτα προηγούνταν η απαιτούμενη αραίωση για το καθένα, και 2.5 mL απιονισμένο νερό στην περίπτωση του τυφλού, με 1.5 mL διαλύματος διχρωμικού καλίου (potassium dichromate, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) και 3.5 mL διαλύματος θεικού αργύρου (silver sulfate, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), τοποθετώντας το σε κεκλιμένη θέση (SIGMA ALDRICH, 34629). Κατόπιν, οι δοκιμαστικοί σωλήνες ανακινούνταν καλά και τοποθετούνταν σε θερμοαντιδραστήρα για 2 ώρες στους 148°C για να γίνει η οξείδωση των δειγμάτων. Κατά τη διάρκεια των 2 ωρών προετοιμαζόταν ένα πρότυπο διάλυμα σιδηρούχου θεικού αμμωνίου (FAS) 0.1M, διαλύοντας 3.92 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)•6H<sub>2</sub>O σε 2 mL διάλυμα πυκνού θεικού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 96 % και συμπληρώνοντας με απιονισμένο νερό μέχρι τα 100 mL. Η τυποποίηση του πρότυπου διαλύματος γινόταν με την τιτλοδότηση διαλύματος 5 mL διχρωμικού (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) καλίου σε 10 mL απιονισμένο νερό. Μετά το πέρας των 2 ωρών τα δείγματα εξάγονταν από το θερμοαντιδραστήρα και αφήνονταν να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Κατά τη διαδικασία της τιτλοδότησης τα δείγματα μεταφερόντουσαν από τους δοκιμαστικούς σωλήνες σε ποτήρια ζέσεως, τα οποία τοποθετούνταν πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα. Μέσα στο πρότυπο διάλυμα, στο τυφλό και σε κάθε δείγμα προστιθόταν μαγνητάκι για να αναμιγνύονται ευκολότερα το πρότυπο διάλυμα (FAS) και οι δύο σταγόνες δείκτη φερόϊνης (SIGMA ALDRICH 76894 διάλυμα 1:4) που δεχόταν το καθένα. Το τελικό σημείο της τιτλοδότησης φαινόταν από την απότομη αλλαγή του χρώματος του δείκτη από μπλε-πράσινο σε πορτοκαλί-καφέ.

### 3.3.4 Ολικές Φαινόλες

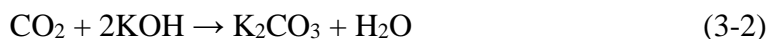
Οι Ολικές Φαινόλες προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu, η οποία αναφέρεται από τους Slinkard και Singleton (1977) ως “Total Phenol Analysis: Automation and Comparison with Manual Methods”. Σε δοκιμαστικούς σωλήνες αναμιγνύονταν 40  $\mu\text{L}$  από το κάθε δείγμα μαζί με 3.16 mL απιονισμένο νερό και 200  $\mu\text{L}$  του αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu. Μετά από καλή ανάδευση των διαλυμάτων, προστίθονταν σε αυτό 600  $\mu\text{L}$  διαλύματος ανθρακικού νατρίου (Sodium Carbonate,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) και τα διαλύματα αναδεύονταν ξανά. Στη συνέχεια, τα διαλύματα αφήνονταν για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και τέλος με τη χρήση φασματοφωτόμετρου προσδιοριζόταν η απορρόφηση του καθενός στα 765 nm.

### 3.3.5 Αμμωνιακό Άζωτο

Η μέθοδος προσδιορισμού του αμμωνιακού αζώτου που χρησιμοποιήθηκε είναι ανάλογη της EPA 350.1, του APHA 4500-NH<sub>3</sub> F, του ISO 7150-1 και του DIN 38406-5 της εταιρείας Merck (1.00683.0001). Η μορφή του αμμωνιακού αζώτου στο διάλυμα εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα το αμμωνιακό άζωτο βρίσκεται σχεδόν εξ ολοκλήρου σε μορφή αμμωνίας, ενώ σε όξινα διαλύματα εμφανίζεται ως αμμώνιο. Σε δοκιμαστικούς σωλήνες διαλύθηκαν 100 $\mu\text{L}$  από το κάθε δείγμα, αφού είχαν υποστεί τις απαιτούμενες αραιώσεις, σε 5 mL ενός αντιδραστηρίου NH<sub>4</sub>-1 και σε μια ποσότητα που αντιστοιχεί σε ένα ειδικό κουταλάκι ενός άλλου αντιδραστηρίου NH<sub>4</sub>-2. Κατόπιν, τα δείγματα αφήνονταν για 15 λεπτά σκεπασμένα με παραφίλμ, ώστε να αποφεύγονται οι οσμές, και στη συνέχεια πραγματοποιούνταν φασματοφωτομετρική μέτρηση του προς ανάλυση δείγματος.

### 3.3.6 Παραγωγή μεθανίου

Ο προσδιορισμός του παραγόμενου μεθανίου των αναερόβιων αντιδραστήρων έγινε με χρήση πυκνού διαλύματος KOH 11.2 %. Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο μετράται με τη διοχέτευση συγκεκριμένου όγκου αερίου μέσα από ισχυρά αλκαλικό διάλυμα KOH (pH  $\approx$  14), ώστε να εξουδετερωθεί 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 τιμή του pH του διαλύματος KOH ελεγχόταν συχνά και όποτε παρατηρούνταν αποκλίσεις, το διάλυμα έπρεπε να ανανεωθεί ώστε να διατηρήσει την αλκαλική του δράση. Η εξουδετέρωση του  $\text{CO}_2$  με το υδροξείδιο του καλίου πραγματοποιείται σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

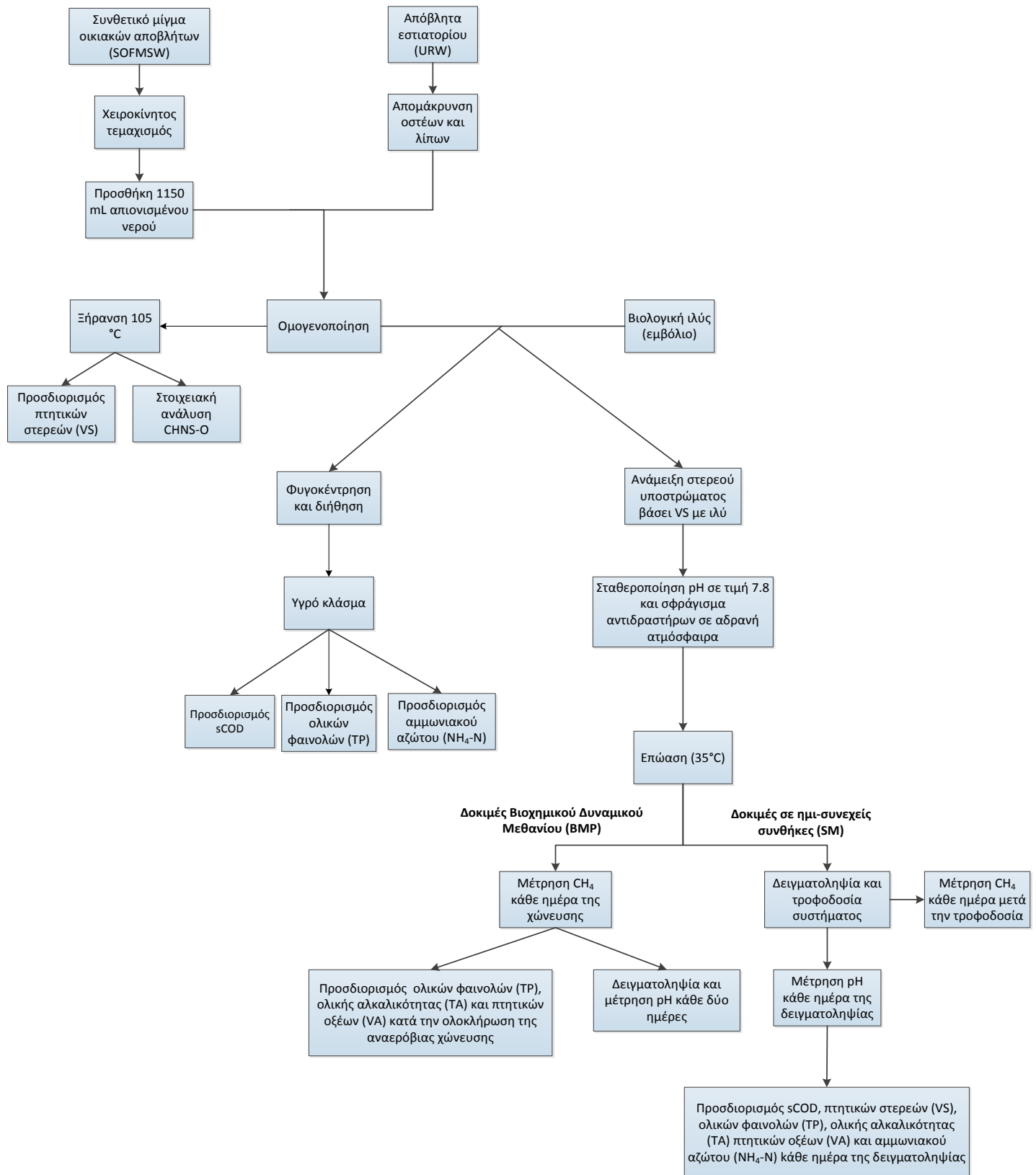


Αντίστοιχα, η εξουδετέρωση του  $\text{H}_2\text{S}$  μέσα στο διάλυμα υδροξειδίου του καλίου λαμβάνει χώρα σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι μετρήσεις του μεθανίου στις δοκιμές BMP γινόντουσαν καθημερινά από την ημέρα της επώασης και για επτά μέρες, ενώ μετά συνεχίστηκαν ανά δύο μέρες. Στις δοκιμές SC οι μετρήσεις λαμβάνονταν καθημερινά την πρώτη εβδομάδα της επώασης, και εν συνεχεία κάθε δύο ημέρες. Για να συνεχίσουν να επικρατούν οι συνθήκες θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια μέτρησης του μεθανίου, οι αντιδραστήρες τοποθετούνταν σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 35 °C. Για την ογκομέτρηση του μεθανίου χρησιμοποιούνταν ογκομετρικοί κύλινδροι 100 και 50mL.

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 νοπού δείγματος + χωνευτηρίου (g)

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

### 4.2 Αλκαλικότητα

Η ολική αλκαλικότητα υπολογίστηκε σύμφωνα με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$N = \frac{A \times B}{53.00 \times C} \quad (4 - 4)$$

Όπου:

N= Συγκέντρωση πρότυπου οξέος (N)

A= Μάζα του  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  σε 100 mL (g)

B= Όγκος του Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> που χρησιμοποιήθηκε στην τιτλοδότηση (mL)

C= Όγκος οξέος που καταναλώθηκε από το πρότυπο διάλυμα (mL)

$$\text{Total Alkalinity} = \frac{A \times N \times 50000}{V_{\text{sample}}} \quad (4 - 5)$$

Όπου:

Total Alkalinity= 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:

$$VA = \frac{A \times N \times 50000}{V_{\text{sample}}} \quad (4 - 6)$$

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

Για τον υπολογισμό του sCOD είναι απαραίτητη η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε (FAS), η οποία υπολογίστηκε από την ακόλουθη εξίσωση:

$$M_{\text{FAS}} = \frac{V_{\delta/\text{τος}} \times 0.1}{V_{\text{FAS}}} \quad (4 - 7)$$

Όπου:

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

$V_{\delta/to\varsigma}$ = Όγκος διαλύματος για την τιτλοδότηση (mL)

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

Η τιμή του sCOD (mg  $O_2$ /L) υπολογίστηκε σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$COD = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{V_{sample}} \quad (4 - 8)$$

Όπου:

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

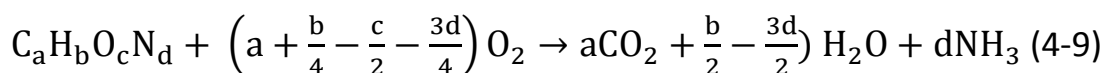
B= Όγκος του FAS που καταναλώθηκε για το δείγμα (mL)

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

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

$V_{sample}$  = Όγκος δείγματος (mL)

Το θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο (Theoretical Oxygen Demand, ThOD) είναι ένας εξειδικευμένος υπολογιστικός δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης οργανικών συστατικών αποβλήτων χρησιμοποιούμενος στις περιπτώσεις όπου η χημική σύσταση είναι προσδιορισμένη (Μπατζιάς, 2006). Προσδιορίστηκε από την αντίδραση οξείδωσης των υλικών (Raposo et al., 2008), χρησιμοποιώντας τον εμπειρικό χημικό τύπο  $C_aH_bO_cN_d$ :



Το ThOD ενός mole μίας ένωσης  $C_aH_bO_cN_d$  αντιστοιχεί σε  $\frac{1}{4}(4a+b-2c-3d)$  moles  $O_2$ . Εφόσον η μοριακή μάζα του  $C_aH_bO_cN_d$  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  $\frac{1}{4}(4a+b-2c-3d) \cdot 32$ . Το ThOD ανά μονάδα μάζας του  $C_aH_bO_cN_d$  είναι:

$$ThOD = 8 \frac{4a + b - 2c - 3d}{12a + b + 16c + 14d} \quad (4 - 10)$$

Το ThOD μετριέται σε (gCOD/g ξηρού  $C_aH_bO_cN_d$ )

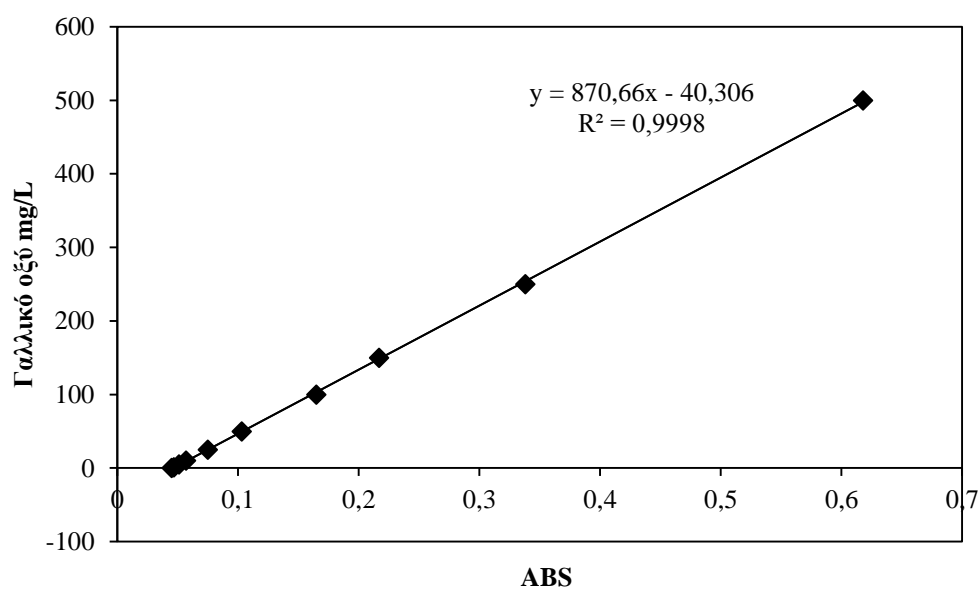


#### 4.5 Ανάλυση Ολικών Φαινολών

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:

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

| Std  | ABS @ 765nm |
|------|-------------|
| 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       |
| 750  | 1.774       |
| 1000 | 2.135       |



Σχήμα 4. 1- Καμπύλη βαθμονόμησης για την ανάλυση των ολικών φαινολών

#### 4.6 Ειδική απόδοση μεθανίου

Η ειδική απόδοση του μεθανίου (Specific Methane Yields, 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 τελικής αθροιστικής παραγωγής μεθανίου από κάθε δοκιμή από την τελική αθροιστική παραγωγή μεθανίου του εμβολίου και διαιρώντας αυτή τη διαφορά με τις ποσότητες των πτητικών στερεών που προστέθηκαν από το υπόστρωμα:

$$SMY = \frac{V_{\text{δείγματος}} - V_{\text{εμβολίου}}}{VS_{\text{προστιθέμενα}}} \quad (4 - 11)$$

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 (g VS· 0.375)

Οι τιμές της ειδικής απόδοσης μεθανίου (SMY) στη συνέχεια αναφέρονται σε τυπικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (STP) εφαρμόζοντας την παρακάτω εξίσωση:

$$SMY_{STP} = SMY \frac{P \cdot T_s}{P_s \cdot T} \quad (4 - 12)$$

Όπου:

$SMY$  = Ειδική απόδοση του μεθανίου (mL CH<sub>4</sub> /g VS  $_{\text{προστιθέμενα}}$ )

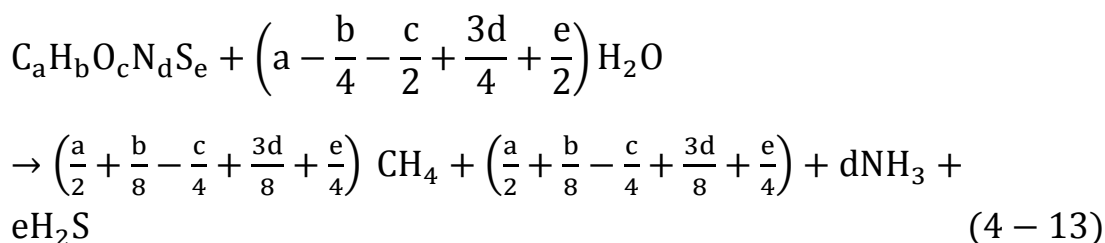
$P$  = Σταθερή πίεση (100.000 Pa)

$T$  = Σταθερή θερμοκρασία (0 °C)

$P_s$  = Πειραματική πίεση (101.325 Pa)

$T_s$  = Πειραματική θερμοκρασία (35 °C)

Το θεωρητικό δυναμικό του μεθανίου (Theoretical Methane Potential, TMP) εκτιμήθηκε μέσω της στοιχειακής σύνθεσης και στοιχειομετρίας της αντίδρασης αποικοδόμησης, χρησιμοποιώντας τον τύπο του Buswell (Nielfa et al., 2015):



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

#### 4.7 Ελεύθερη αμμωνία

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (Free ammonia nitrogen, FAN) είναι ευθέως ανάλογη προς τη θερμοκρασία, οπότε υφίσταται αυξημένος κίνδυνος παρεμπόδισης λόγω της αμμωνίας των διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης που λαμβάνουν χώρα στις θερμόφιλες θερμοκρασίες, σε σύγκριση με τις μεσόφιλες. Η συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$FAN = \frac{TAN}{1 + \frac{H^+}{K_a}} \quad (4 - 15)$$

Όπου:

FAN= Συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας

TAN= Συγκέντρωση συνολικής ελεύθερης αμμωνίας

K<sub>a</sub>= Σταθερά διαχωρισμού, με τιμή 1.12·10<sup>-9</sup> στους 35 °C

## Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα

### 5.1 Χαρακτηρισμός υλικών

Τα χαρακτηριστικά των δύο ειδών αποβλήτων, και της αιωρούμενης μικροβιακής μάζας (εμβόλιο) που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. Το εμβόλιο χαρακτηρίζεται από χαμηλή συγκέντρωση στερεών TS και VS και στις δυο δοκιμές που έγιναν, ενώ στα υποστρώματα η περιεκτικότητα σε στερεά είναι μεγαλύτερη, ιδιαίτερα του δεύτερου (URW). Το pH των υποστρωμάτων παρατηρείται όξινο ενώ του εμβολίου σε κάθε δοκιμή, ουδέτερο προς βασικό. Επίσης, οι τιμές του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου sCOD παρατηρούνται ιδιαίτερα υψηλές, κυρίως του πρώτου υποστρώματος. Από αυτές τις τιμές προκύπτει ότι και τα δύο υλικά είναι πλούσια σε οργανικά συστατικά και επομένως αναμένεται να αποδώσουν υψηλές ποσότητες μεθανίου.

Και στα δύο υποστρώματα παρατηρείται ότι οι ποσότητες άνθρακα C και υδρογόνου H καθώς και το sCOD των δειγμάτων είναι υψηλά σε σύγκριση με άλλα υποστρώματα που έχουν μελετηθεί (Pellera and Gidarakos, 2014). Το URW διαπιστώθηκε ότι είναι πλούσιο σε άνθρακα και υδρογόνο, ενώ το SOFMSW σημείωσε χαμηλότερα ποσοστά. Επίσης, το pH του URW είναι μεγαλύτερο από αυτό του SOFMSW, όχι όμως σε μεγάλο βαθμό. Όπως έχει αποδειχθεί και από μελέτες των Zhang et al. (2011), από αυτά τα χαρακτηριστικά φαίνεται ότι το URW θα έχει μεγαλύτερη απόδοση βιοαερίου με υψηλότερη συγκέντρωση μεθανίου από το υπόστρωμα SOFMSW. Ο λόγος άνθρακα προς άζωτο (C/N), για το SOFMSW ήταν ίσος με 23.3 και για το URW ίσος με 18.2. Σύμφωνα με τον Γιδάρακος (2008) μία τιμή του λόγου C/N 20-30 θεωρείται κατάλληλη για την αναερόβια χώνευση, ωστόσο, πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι η βέλτιστη αναλογία C/N βρίσκεται μεταξύ 15-20 (Zhang et al., 2013). Επομένως, οι τιμές της παρούσας μελέτης είναι εντός του κατάλληλου εύρους προκειμένου να μην υπάρξει παρεμπόδιση στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης και αναστολή της ανάπτυξης της μικροβιακής μάζας. Συγκεκριμένα η τιμή 18.2, λόγω του ότι βρίσκεται εντός του βέλτιστου εύρους, χαρακτηρίστηκε από παλαιότερες μελέτες (Aboudi et al., 2015), ως η καλύτερη δυνατή αναλογία μίγματος.

Πίνακας 5. 1- Χαρακτηριστικά εμβολίου και υποστρωμάτων (SOFMSW, URW)

| Παράμετρος                                       | Εμβόλιο |                  | SOFMSW  | URW   |
|--|---------|------------------|---|---|
|  | BMP     | Ημι-συνεχές (SC) |   |   |
| TS (%)   | 2.25    | 2.57             | 16.3  | 26.2  |
| VS (%)   | 1.59    | 18.6             | 15.3  | 25.1  |
| VS/TS (%)  | 70.5    | 63.9             | 94.1  | 95.8  |
| pH ( $\pm 0.05$ )                                | 7.26    | 7.43             | 4.76  | 5.26  |
| ThCOD (mgO <sub>2</sub> /gTS)                    | -       | -                | 1062  | 1566  |
| sCOD (mgO <sub>2</sub> /L)                       | -       | 592.59           | 79027   | 75072   |
| TP (mg/L)  | -       | 18.9             | 659.15  | 87711   |
| NH <sub>4</sub> -N (mg/L)                        | -       | 113              | 23  | 44  |
| FAN (mg/L)                                       | -       | 3.32             | $1.49 \cdot 10^{-3}$                                    | $9 \cdot 10^{-3}$                                       |
| Φαινόμενη πυκνότητα (kg/L)                       | 0.96    | 1.00             | 1.09  | 1.07  |
| Στοιχειακή Ανάλυση:                              |         |                  |   |   |
| C (%)  | -       | -                | 40.2  | 52.0  |
| H (%)  | -       | -                | 5.3   | 6.4   |
| N (%)  | -       | -                | 1.7   | 2.8   |
| S (%)  | -       | -                | *<DL  | *<DL  |
| O (%)  | -       | -                | 46.8  | 34.6  |
| C/N  | -       | -                | 23.3  | 18.2  |
| Εμπειρικός χημικός τύπος                         | -       | -                | C <sub>27.2</sub> H <sub>43.1</sub> O <sub>23.7</sub> N | C <sub>21.3</sub> H <sub>31.2</sub> O <sub>10.6</sub> N |
| TMP (NmL CH <sub>4</sub> /gVS <sub>added</sub> ) | -       | -                | 371.63  | 548.08  |

\*χαμηλότερο από το όριο ανίχνευσης (Detection Limit, DL)

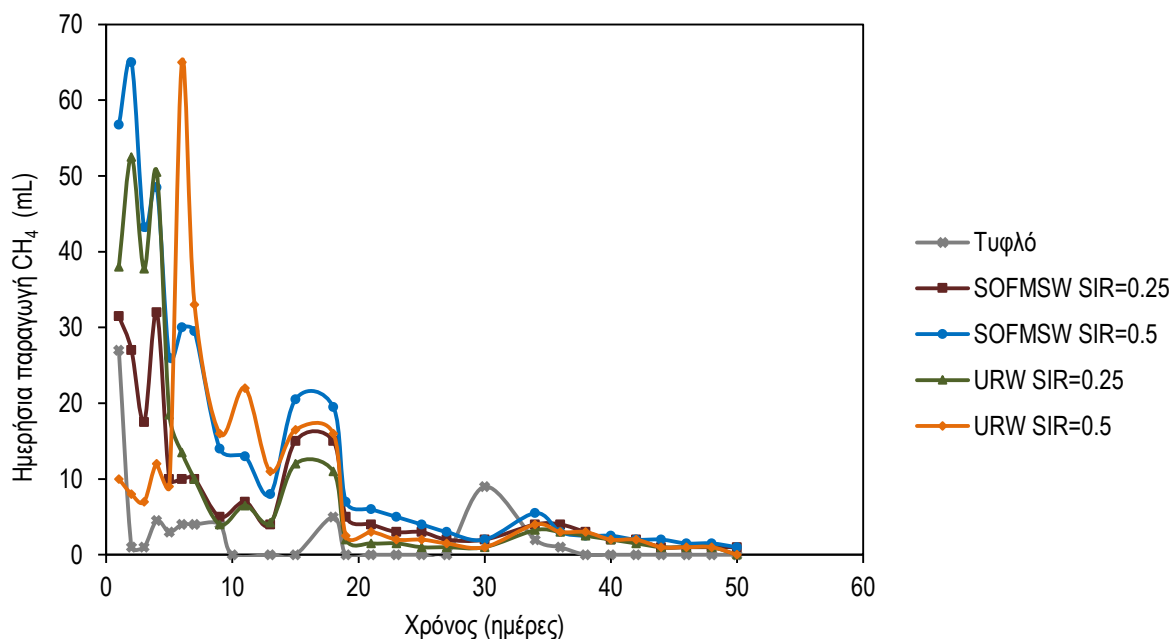
## 5.2 Δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (BMP)

### 5.2.1 Παραγωγή μεθανίου

Στα πειράματα προσδιορισμού του βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (BMP) προσδιορίζεται η δυνατότητα ενός υποστρώματος να αποδώσει βιοαέριο (Owen et al., 1979), δηλαδή προσδιορίζεται το κλάσμα του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) του αποβλήτου που απομακρύνεται αναερόβια και ο όγκος του μεθανίου που παράγεται με την απομάκρυνση αυτή. Σε αυτή τη μελέτη, τα πειράματα BMP χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των διαφορών στην παραγωγή μεθανίου μεταξύ δύο διαφορετικών αποβλήτων επεξεργασίας τροφίμων, όταν συνδυάζονται με βιολογική ιλύ προερχόμενη από μεσοφιλικό αναερόβιο χωνευτήρα Εγκατάστασης Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων.

Στο σχήμα 5.1 αναπαρίσταται ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου των δύο υποστρωμάτων σε δύο διαφορετικούς λόγους υποστρώματος/εμβόλιο (substrate to inoculums ratios, SIR), συναρτήσει του χρόνου. 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 μεθανιογόνων 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. Επίσης, αυτό πιθανώς οφείλεται στις ενδιάμεσες ενώσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης των πρωτεϊνών, των αζωτούχων λιπιδίων και των νουκλεϊκών οξέων που αποτελούνται από αμινοξέα, τα οποία λειτουργούν ανασταλτικά για την ανάπτυξη των μεθανιογόνων βακτηρίων και κατά συνέπεια για την παραγωγή του μεθανίου (Kayhanian, 1999). Έχει παρατηρηθεί ότι η υψηλότερη παραγωγή μεθανίου λαμβάνεται σε SIR ίσο με 0.5 για το υπόστρωμα SOFMSW, ενώ για το URW, σε SIR ίσο με 0.25. Για το τελευταίο δείγμα, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μεγαλύτερη ποσότητα υποστρώματος στο εσωτερικό των αντιδραστήρων θα μπορούσε να προκαλέσει αναστολή της αναερόβιας χώνευσης λόγω υπερφόρτωσης του συστήματος (Eskicioglu and Ghorbani 2010; Feng et al, 2013). Ακόμα, μια μεγάλη ποσότητα υποστρώματος μπορεί να οδηγήσει σε συσσώρευση αμμωνίας και συνεπώς σε χαμηλότερη παραγωγή CH<sub>4</sub> (Cavaleiro et al., 2013; Mata-Alvarez et al., 2011). Η αμμωνία παράγεται από τη βιολογική αποδόμηση της αζωτούχας ύλης που βρίσκεται στο υπό εξέταση απόβλητο (Mou et al., 2014).

Τα ευρήματα αυτά υποδηλώνουν ότι οι πειραματικές συνθήκες για τη βέλτιστη λειτουργία και τη μέγιστη παραγωγή μεθανίου μπορεί να διαφέρουν για τα δύο υποστρώματα.

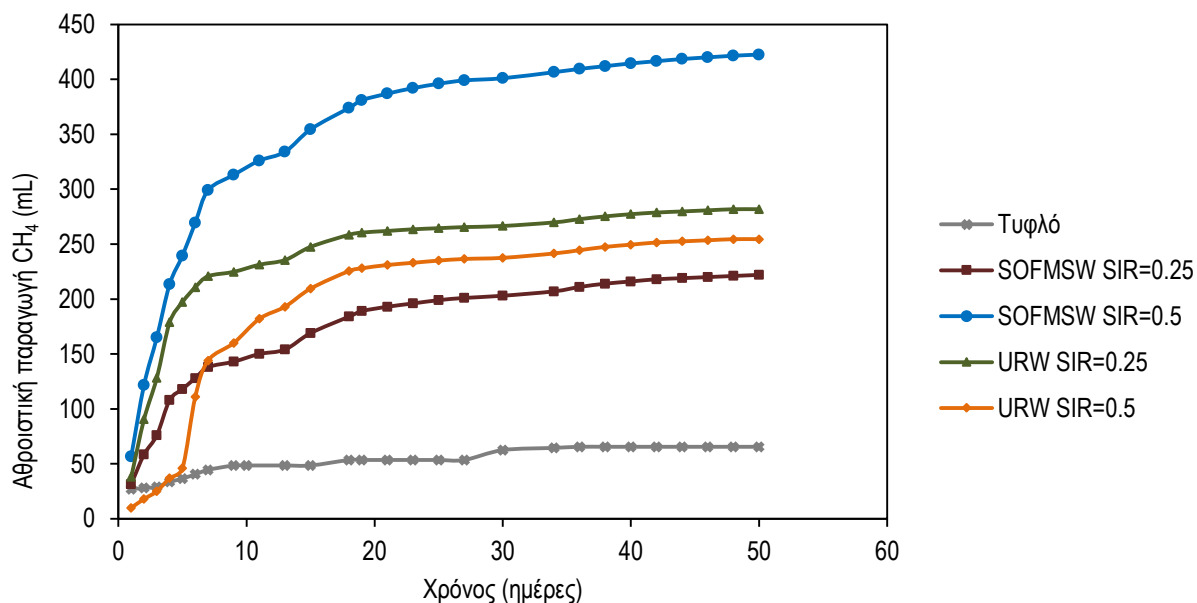


Σχήμα 5. 1- Ημερήσια παραγωγή  $\text{CH}_4$  (mL) κατά τη διάρκεια των BMP δοκιμών

Το Σχήμα 5.2 απεικονίζει την αθροιστική απόδοση μεθανίου των δύο υποστρωμάτων σε SIR 0.25 και 0.5 για το καθένα, συναρτήσει του χρόνου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέγιστη συνολική παραγωγή μεθανίου παρατηρήθηκε στο υπόστρωμα SOFMSW με SIR 0.5, η οποία κυμαινόταν σε ένα εύρος από 401 έως 422.50 mL  $\text{CH}_4$  μετά από 50 ημέρες χώνευσης. Από την άλλη, η ελάχιστη συνολική παραγωγή μεθανίου εντοπίζεται στο ίδιο υπόστρωμα αλλά με SIR 0.25. Οι τιμές αυτές παρατηρούνται από 203 έως 222 mL  $\text{CH}_4$ .

Όσον αφορά την σχέση μεταξύ του SOFMSW και του URW με την ίδια ποσότητα υποστρώματος (SIR=0.25) στους αντιδραστήρες, παρατηρείται ότι το δεύτερο υπόστρωμα απέδωσε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες μεθανίου. Αυτό συνέβη επειδή η ποσότητα του βιοαποδομήσιμου οργανικού κλάσματος του URW που απελευθερώθηκε ήταν μεγαλύτερη από αυτήν του SOFMSW. Το ακριβώς αντίθετο συμβαίνει όταν η ποσότητα των υποστρωμάτων είναι 0.5, δηλαδή, το URW σε υψηλές δόσεις τροφοδοσίας προκαλεί υπερφόρτωση του συστήματος με αποτέλεσμα χαμηλότερες αποδόσεις μεθανίου. Κατά συνέπεια, οι βέλτιστες συνθήκες για την παραγωγή μεθανίου για το SOFMSW εντοπίστηκαν σε SIR ίσο με 0.5, ενώ για το URW σε 0.25, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την αθροιστική παροχή μεθανίου (Σχήμα 5.1).

Από τα διαγράμματα συμπεραίνεται ότι η παραγωγή μεθανίου μειώθηκε μετά τη 20ή ημέρα της χώνευσης για τις περισσότερες δοκιμές, φαινόμενο που παρατηρήθηκε και σε παλαιότερες μελέτες (Elbeshbishy et al., 2012).



Σχήμα 5. 2- Αθροιστική παραγωγή CH<sub>4</sub> (mL) κατά τη διάρκεια των BMP δοκιμών

### 5.2.2 Παράμετροι στο τέλος των δοκιμών BMP

Οι παράμετροι που προσδιορίζονται στο τέλος των δοκιμών BMP φαίνονται στον Πίνακα 5.2. Είναι σαφές ότι οι VA, TA, καθώς και ο λόγος τους (VA / TA) αυξάνει με την αύξηση του SIR, με τις τιμές που καθορίζονται για το URW να είναι υψηλότερες από εκείνες για το SOFMSW. Οι συγκεντρώσεις TP, από την άλλη πλευρά, φαίνεται να μειώνονται σε υψηλότερες τιμές SIR και στις δύο περιπτώσεις, με τις τιμές που αντιστοιχούν στο URW να εντοπίζονται και πάλι υψηλότερες. Στον Πίνακα 5.2 συνοψίζονται οι συνολικές αποδόσεις παραγωγής μεθανίου για τα δείγματα μετά το πέρας των 50 ημερών της χώνευσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέγιστη συνολική παραγωγή μεθανίου παρατηρήθηκε στο URW με SIR 0.25 και ήταν 517.49 NmL CH<sub>4</sub>/ gVS ενώ για το SOFMSW η μέγιστη συνολική απόδοση ήταν 427.40 NmL CH<sub>4</sub>/ gVS με SIR 0.5. Σύμφωνα με μία προηγούμενη μελέτη (Cabbai et al., 2013) για δοκιμές BMP, η υψηλότερη απόδοση μεθανίου σημειώθηκε από τα απόβλητα του εστιατορίου (URW), η οποία ήταν 430 NmL CH<sub>4</sub>/ gVS, άρα στην παρούσα μελέτη η απόδοση μεθανίου από το URW είναι ακόμα υψηλότερη. Τέλος, οι τιμές SMY επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.1 και 5.2, αν και η διαφορά που παρατηρείται μεταξύ των δύο αποδόσεων για το SOFMSW δεν είναι σημαντική. Η ίδια παρατήρηση ισχύει και για τις TP. Αυτό δείχνει ότι οι ποσότητες των SOFMSW που χρησιμοποιούνται στην παρούσα μελέτη, δεν φαίνεται να αποτέλεσαν ανασταλτικό παράγοντα της χώνευσης, σε αντίθεση με του υποστρώματος URW.



Πίνακας 5. 2- Παράμετροι στο τέλος των δοκιμών BMP

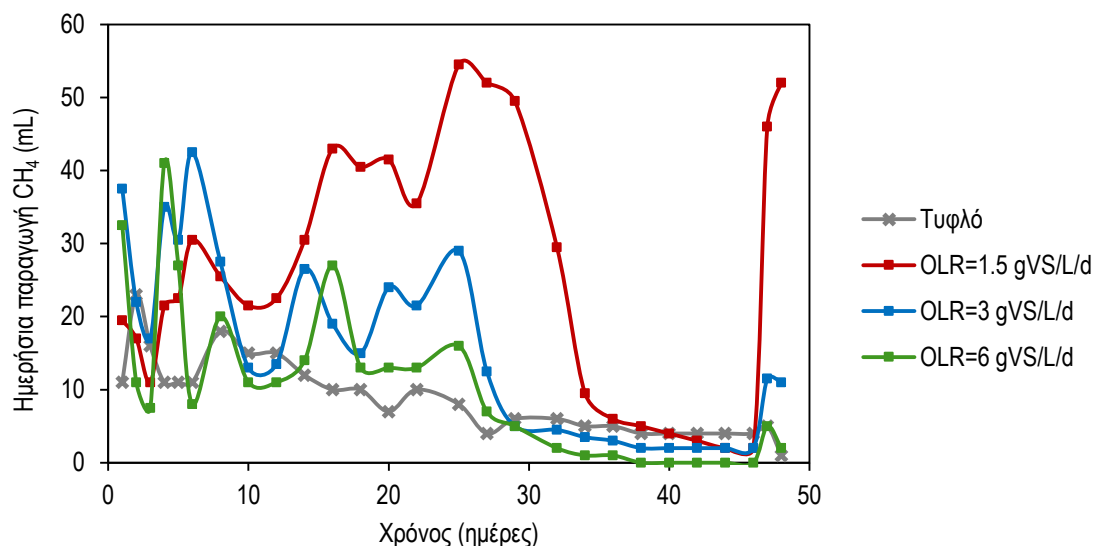
| Παράμετροι                                       | SOFMSW   |         | URW      |         |
|--|----------|---------|----------|---------|
|  | SIR=0.25 | SIR=0.5 | SIR=0.25 | SIR=0.5 |
| VS/TS (%)  | 65.0     | 65.2    | 64.6     | 64.7    |
| pH ( $\pm 0.05$ )                                | 7.38     | 7.43    | 7.49     | 7.61    |
| VA (mg/L)  | 20.0     | 40.0    | 40.0     | 70.0    |
| TA (mg CaCO <sub>3</sub> /L)                     | 257.8    | 327.4   | 368.6    | 394.4   |
| VA/TA  | 0.08     | 0.12    | 0.11     | 0.18    |
| TP (mg/L)  | 22.38    | 21.95   | 32.83    | 22.82   |
| SMY (NmL CH <sub>4</sub> /gVS <sub>added</sub> ) | 426.16   | 427.40  | 517.49   | 171.22  |

### 5.3 Δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες

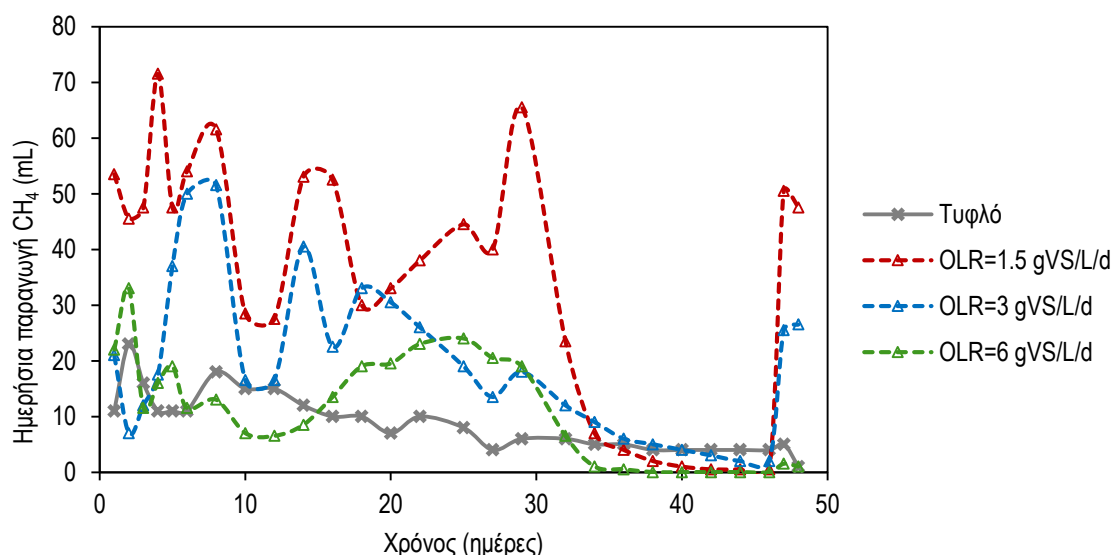
#### 5.3.1 Παραγωγή μεθανίου

Τα δεδομένα σχετικά με την παραγωγή μεθανίου των αποβλήτων SOFMSW και URW κατά τη διάρκεια των ημι-συνεχών δοκιμών απεικονίζονται στα Σχήματα 5.3 και 5.4, αντίστοιχα. Είναι προφανές ότι και για τα δύο υποστρώματα, η υψηλότερη παραγωγή μεθανίου παρατηρείται όταν τα συστήματα τροφοδοτούνται με ένα ρυθμό οργανικής φόρτισης που αντιστοιχεί σε 1.5 gVS /L /d, ενώ η χαμηλότερη εντοπίζεται στο μεγαλύτερο ρυθμό οργανικής φόρτισης, ο οποίος είναι 6 gVS /L /d. Είναι σαφές ότι καθώς αυξάνεται ο ρυθμός οργανικής φόρτισης, η απόδοση του μεθανίου μειώνεται και ενδεχομένως αυτό να προκαλέσει αστοχία στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Το φαινόμενο αυτό, έχει αποδειχτεί και σε πολλές προηγούμενες μελέτες (Gou et al, 2014; Zhang et al., 2013). Ένας από τους λόγους που συμβαίνει αυτό πιθανόν είναι ότι σε υψηλές δόσεις τροφοδοσίας το σύστημα υπερφορτώνεται με αποτέλεσμα την αποτυχία της διαδικασίας (Zhang et al., 2013).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η διαδικασία της τροφοδοσίας σταμάτησε την 29<sup>η</sup> ημέρα της επώασης καθώς επίσης, την 46<sup>η</sup> ημέρα συνέβη η τελευταία τροφοδοσία του συστήματος, προκειμένου να εξακριβωθεί η ανταπόκριση των συστημάτων. Ως εκ τούτου, οι τιμές που αντιστοιχούν τη 47<sup>η</sup> και 48<sup>η</sup> ημέρα είναι ιδιαίτερα αυξημένες (Σχήματα 5.3 και 5.4) και αυτό πιθανότατα να οφείλεται σε αυτή την τελευταία τροφοδοσία που δέχτηκε το σύστημα.



Σχήμα 5.3- Ημερήσια παραγωγή  $\text{CH}_4$  (mL) του αποβλήτου SOFMSW κατά τη διάρκεια των δοκιμών σε ημι-συνεχείς συνθήκες

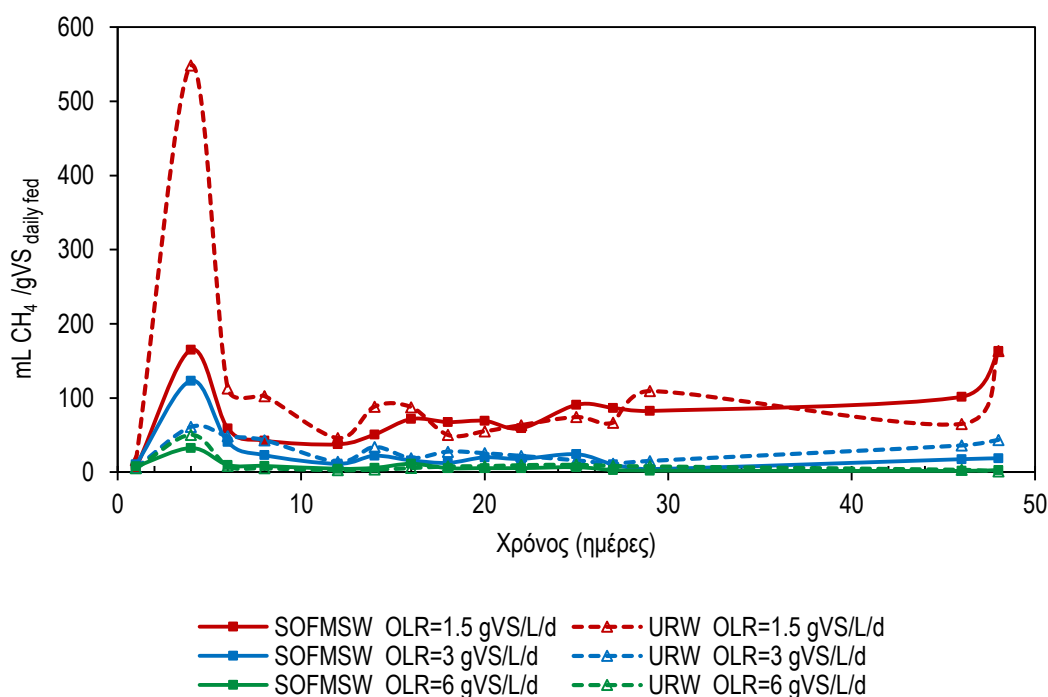


Σχήμα 5.4- Ημερήσια παραγωγή  $\text{CH}_4$  (mL) του αποβλήτου URW κατά τη διάρκεια των δοκιμών σε ημι-συνεχείς συνθήκες

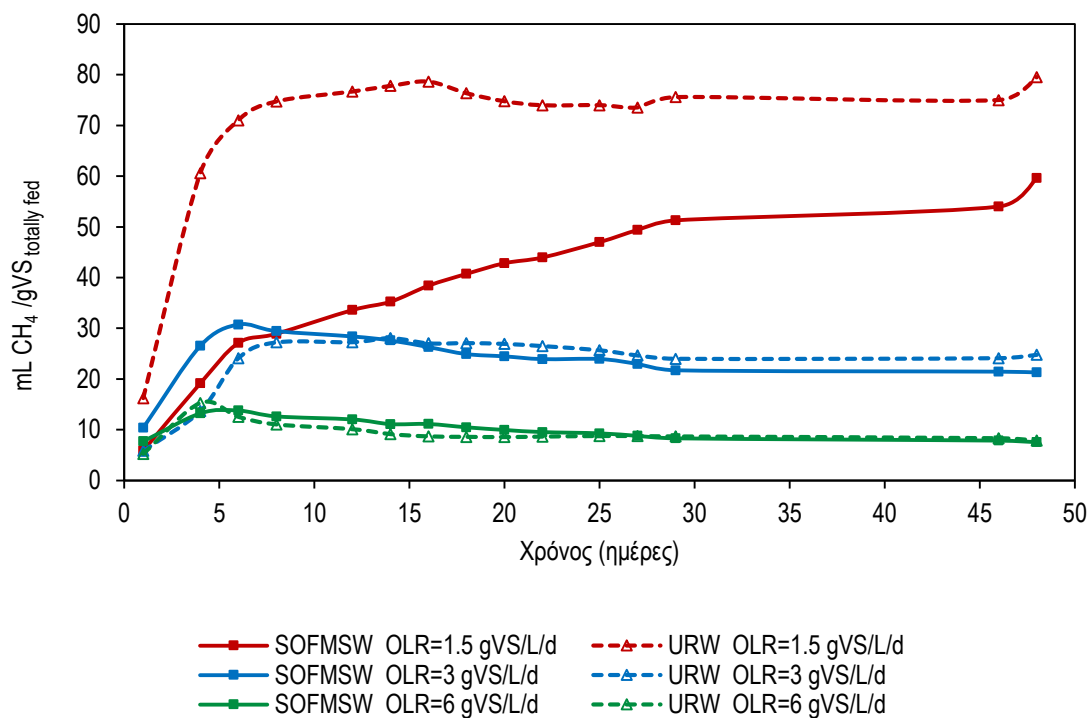
Τα αποτελέσματα γίνονται πιο σαφή υπολογίζοντας την απόδοση του μεθανίου, όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.5 και Σχήμα 5.6, η οποία βασίζεται σε ημερήσια και ολική τροφοδοσία, αντίστοιχα. Για τον υπολογισμό της απόδοσης του μεθανίου σύμφωνα με την ημερήσια τροφοδοσία, έχουν ληφθεί υπόψη η ημερήσια παραγόμενη ποσότητα μεθανίου για την κάθε δοκιμή, καθώς και τα πτητικά στερεά που τροφοδοτούσαν το σύστημα καθημερινά. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται, εκτός των στερεών των δύο αποβλήτων, και τα στερεά τα οποία προέρχονται από το εμβόλιο. Από την άλλη, η ολική απόδοση του μεθανίου στηρίζεται στην αθροιστική παραγόμενη ποσότητα αυτού και στα συνολικά πτητικά στερεά που τροφοδοτήθηκαν στον εκάστοτε αντιδραστήρα από την ημέρα της επώασης μέχρι και την εκάστοτε μέτρηση.

Σύμφωνα με τα Σχήματα 5.5 και 5.6 παρατηρείται ότι οι τιμές της απόδοσης του μεθανίου και για τα δυο υποστρώματα αρχίζουν να σταθεροποιούνται μετά την πρώτη εβδομάδα της επώασης. Γενικότερα, οι τιμές παρουσιάζουν μία σταθερότητα με μικρές διακυμάνσεις. Ωστόσο, παρατηρείται μία σημαντική διαφορά στην απόδοση μεθανίου σε διαφορετικούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης, η οποία εντοπίζεται τις πρώτες έξι ημέρες. Συγκεκριμένα, το URW και σε μικρότερο βαθμό το SOFMSW με OLR= 1.5 gVS/L/d εμφανίζουν μια αυξητική τάση, γεγονός που φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 5.5.

Το γεγονός ότι η αύξηση της παραγωγής μεθανίου επετεύχθη για URW πιθανώς σχετίζεται με την χαμηλότερη αναλογία C/N του δείγματος αυτού. Ο λόγος C/N είναι μία από τις σημαντικές παραμέτρους που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση των τροφικών υπολειμμάτων. Σε γενικές γραμμές, μία τιμή του λόγου C/N 20-30 θεωρείται κατάλληλη για την αναερόβια χώνευση (Nielfa et al., 2015). Ωστόσο, πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι η βέλτιστη αναλογία C/N βρίσκεται μεταξύ 15-20 (Zhang et al., 2013). Ο Zhu (2007) διαπίστωσε ότι τα οργανικά υποστρώματα μπορούν να αφομοιωθούν αποτελεσματικά σε χαμηλότερη αναλογία C/N (20) από ό, τι σε υψηλότερη αναλογία C/N (25). Από τον Πίνακα 5.1, ο λόγος C/N του SOFMSW και του URW ήταν 23.3 και 18.2, αντίστοιχα. Προφανώς, η τιμή 23.3 είναι υψηλότερη από την βέλτιστη αναλογία C/N που αναφέρθηκε προηγουμένως, επομένως μπορεί να είναι η αιτία για την μικρότερη παραγωγή μεθανίου του SOFMSW από το URW (Angeriz-Campoy et al., 2015). Αντίθετα, ο λόγος C/N του URW είναι εντός του βέλτιστου εύρους 15-20, γεγονός που θα μπορούσε να εξηγήσει την υψηλή παραγωγή μεθανίου.



Σχήμα 5.5- Χρονική διακύμανση της απόδοσης μεθανίου με βάση την ημερήσια τροφοδοσία



Σχήμα 5.6- Χρονική διακύμανση της απόδοσης μεθανίου με βάση την ολική τροφοδοσία

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι για να επιτυγχάνεται υψηλή παραγωγή μεθανίου από τα συγκεκριμένα απόβλητα, θα πρέπει ο ρυθμός οργανικής φόρτισης που εισέρχεται στο χωνευτή να είναι χαμηλός. Επομένως, το βέλτιστο OLR και για τα δύο απόβλητα αποδείχτηκε ότι είναι το 1.5 gVS/L/d. Σύμφωνα με το Σχήμα 5.7, οι υψηλότερες αποδόσεις σε μεθάνιο, με βάση την ημερήσια τροφοδοσία, για το SOFMSW είναι 165 mL CH<sub>4</sub>/gVS και για το URW είναι 548.33 mL CH<sub>4</sub>/gVS, αντίστοιχα.

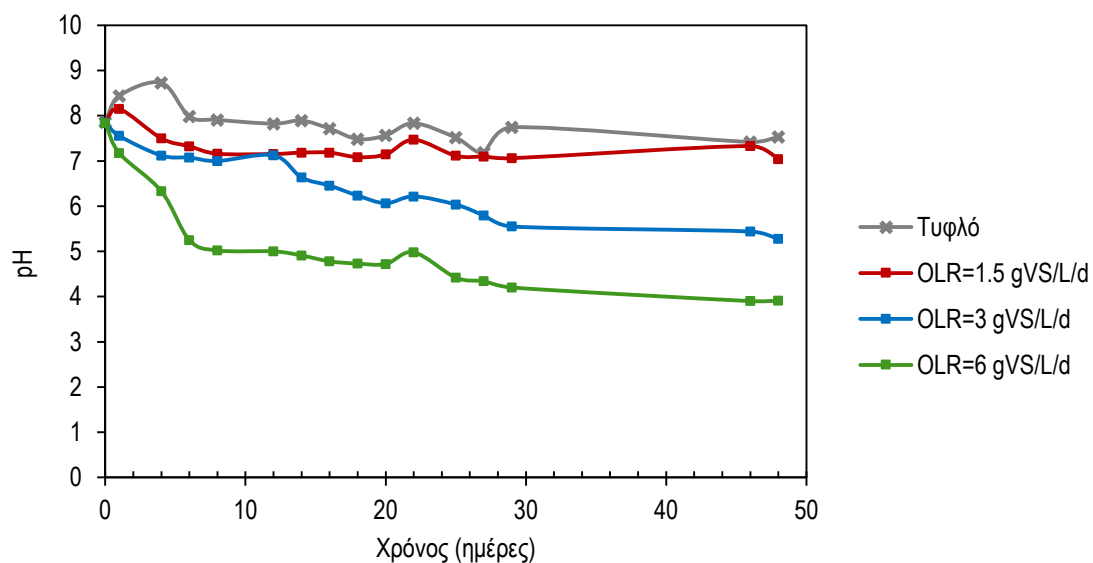
Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι στις δοκιμές BMP η τάση που παρατηρήθηκε για την παραγωγή του μεθανίου από τα δύο υποστρώματα, αντικατοπτρίζεται στις δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες. Με άλλα λόγια, ήταν μία καλή εκτίμηση για τα αποτελέσματα των δοκιμών σε ημι-συνεχείς συνθήκες. Για παράδειγμα, θεωρώντας ότι στις δοκιμές SC το OLR 1.5, 3 και 6 gVS/L /d αντιστοιχεί σε SIR ίσο με 0.1, 0.2 και 0.4, αντίστοιχα, συμπεραίνεται ότι η μείωση της παραγωγής μεθανίου σε SIR = 0.5, που παρατηρήθηκε στις δοκιμές BMP για το URW, θα μπορούσε να προβλέψει τη μειωμένη απόδοση μεθανίου σε OLR = 6 gVS /L /d.

### 5.3.2 pH

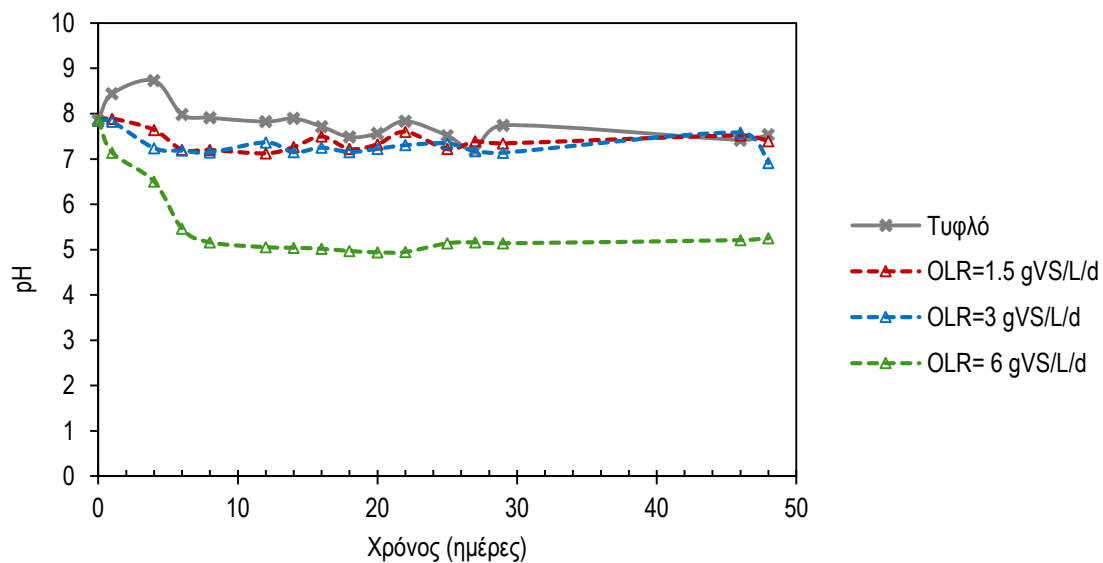
Το pH παίζει σημαντικό ρόλο στην αναερόβια βιοδιάσπαση καθώς επηρεάζει τη δραστηριότητα των υδρόλυτικών ενζύμων και τους μικροοργανισμούς, οι οποίοι είναι ενεργοί σε στενό εύρος pH. Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης λαμβάνει χώρα σε pH εύρους 6.0 – 8.3. Οι περισσότεροι μεθανιογενείς μικροοργανισμοί έχουν ένα βέλτιστο εύρος pH μεταξύ 6.7 και 8, ενώ τα οξεογενή βακτήρια έχουν συχνά χαμηλότερο βέλτιστο εύρος pH (Angelidaki and Ahring, 1994). Εάν το pH των αποβλήτων που πρόκειται να εξεταστεί είναι εκτός του βέλτιστου πεδίου τιμών και δεν υπάρχει επαρκής ρυθμιστική ικανότητα, η αναερόβια διαδικασία θα ανασταλεί. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την υποτίμηση του δυναμικού μεθανίου (Raposo et al., 2012).

Η χρονική διακύμανση του pH στο εσωτερικό των αντιδραστήρων φαίνεται στα Σχήματα 5.7 και 5.8 για τα δείγματα SOFMSW και URW, αντίστοιχα. Ξεκινώντας από μια ρυθμισμένη αρχική τιμή του pH ίση με  $7.8 \pm 0.05$ , παρατηρείται ότι σχεδόν αμέσως η τιμή αυτή μειώνεται σε όλες τις δοκιμές και στα δυο υλικά. Αυτό πιθανότατα συμβαίνει λόγω της υψηλής παραγωγής πτητικών οξέων από τα τροφικά υπολείμματα κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης (Angeriz-Campoy et al., 2015).

Από τα Σχήματα 5.7 και 5.8 συμπεραίνεται ότι η συμπεριφορά των δυο αποβλήτων γίνεται πιο ξεκάθαρη μετά την πρώτη εβδομάδα της επώασης, με ελαφρώς διαφορετικές συμπεριφορές μεταξύ τους. Για το SOFMSW, το pH τείνει να μειώνεται με την αύξηση του OLR και συγκεκριμένα για OLR ίσο με 3 και 6 gVS/L/d το pH μειώνεται με το χρόνο, ως αποτέλεσμα της διαδικασίας της τροφοδοσίας. Ο αντιδραστήρας με OLR ίσο με 1.5 gVS/L/d παρουσιάζει υψηλή ρυθμιστική ικανότητα αφού οι τιμές του pH κυμαίνονται πάνω από 7 σε όλη τη διάρκεια της χώνευσης, σε αντίθεση με το OLR=3 και OLR=6 gVS/L/d τα οποία πέφτουν κάτω από 7 πιο σύντομα. Δηλαδή, την 7<sup>η</sup> και την 14<sup>η</sup> ημέρα, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα το OLR=6 gVS/L/d πλησιάζει σε πολύ όξινο περιβάλλον με τιμή 3.9 στο τέλος του πειράματος. Όσον αφορά το URW, οι δοκιμές με OLR=1.5 και OLR=3 gVS/L/d παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά καθ' όλη τη διάρκεια της χώνευσης διατηρώντας τις τιμές του pH πάνω από 7. Αυτή η σταθερότητα στις τιμές του pH έδειξε ότι σε κάθε αντιδραστήριο επικρατούσαν οι καλύτερες δυνατές συνθήκες για την παραγωγή του μεθανίου (Aboudi et al., 2015). Από την άλλη, το OLR=6 gVS/L/d χαρακτηρίζεται από μια γρήγορη πτώση την 4<sup>η</sup> ημέρα της επώασης, η οποία συνεχίζεται μέχρι να φτάσει στη χαμηλότερη τιμή μεταξύ της 20<sup>ης</sup> και 22<sup>ης</sup> ημέρας, ενώ στη συνέχεια ακολουθεί μια ελαφριά αύξηση μέχρι το τέλος του πειράματος.



Σχήμα 5. 7- Προφίλ του pH για το SOFMSW κατά τη διάρκεια της χώνευσης



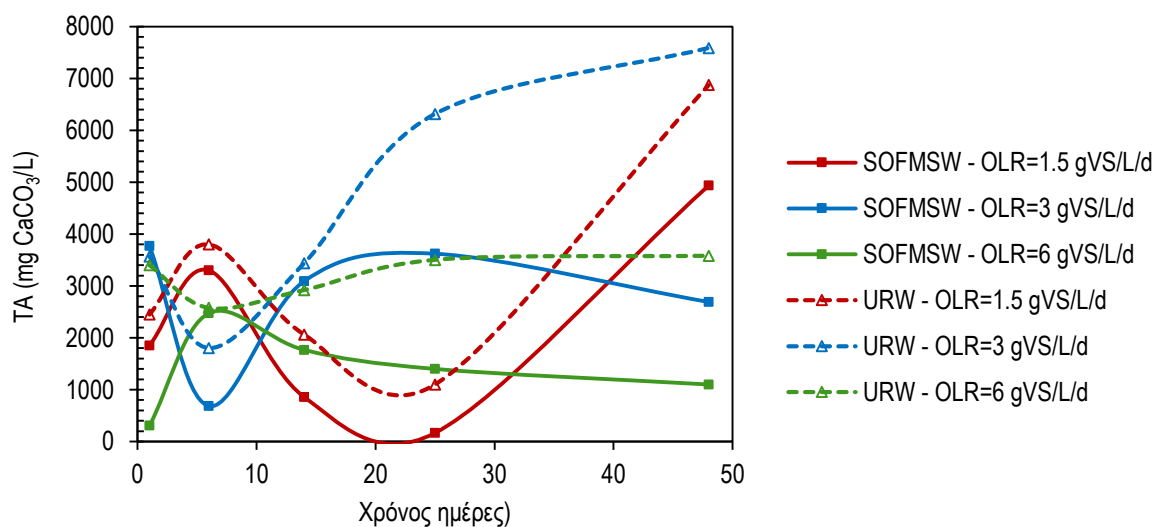
Σχήμα 5. 8- Προφίλ του pH για το SOFMSW κατά τη διάρκεια της χώνευσης

### 5.3.3 Ολική Αλκαλικότητα, Πτητικά Οξέα

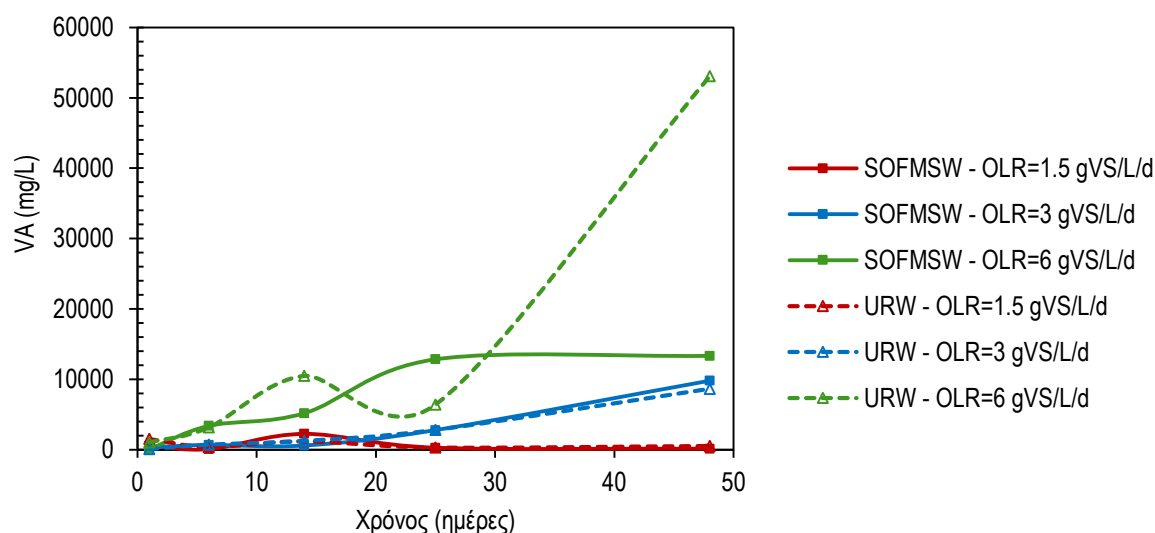
Η αλκαλικότητα εκφράζει την ικανότητα ενός διαλύματος να εξουδετερώνει ισχυρά οξέα και καθορίζει την ευκολία ή την δυσκολία με την οποία μπορεί να αλλάξει το pH δηλαδή, τη ρυθμιστική ικανότητα ενός διαλύματος. Στην ουσία παίζει το ρόλο του σταθεροποιητή ως προς τις αλλαγές του pH (Marchaim et al., 1992). Για το λόγο αυτό, η σταθερότητα ενός χωνευτήρα ενισχύεται από υψηλές συγκεντρώσεις αλκαλικότητας, καθώς αυτή δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες για τη μετατροπή του υποστρώματος σε

μεθάνιο αφού παρέχει τα απαραίτητα ηλεκτρόνια στην αλυσίδα μεταφοράς. Όταν η ολική αλκαλικότητα είναι χαμηλή, το pH παρουσιάζει έντονες διακυμάνσεις. Αντίθετα, όταν η ολική αλκαλικότητα είναι υψηλή, το pH είναι πιο σταθερό. Εκφράζεται σε χλιοστόγραμμα  $\text{CaCO}_3$  ανά λίτρο ( $\text{mg/L}$ ). Σε βιομηχανική κλίμακα, η αλκαλικότητα λαμβάνει τιμές από 1000-5000  $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$  σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα ώστε το pH να παραμένει σταθερό (Hing et al., 1998; Malina, 1992). Η επιθυμητή όμως, περιοχή για να έχουμε υψηλή ρυθμιστική ικανότητα εντός του αντιδραστήρα κυμαίνεται μεταξύ 2500-5000  $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$  (Mata- Alvarez, 2003).

Τα Σχήματα 5.9 και 5.10 απεικονίζουν τη μεταβολή στην Ολική Αλκαλικότητα (TA) και στα Πτητικά Οξέα (VA) κατά τη διάρκεια των ημι-συνεχών δοκιμών. Οι τιμές της αλκαλικότητας για τα απόβλητα με ίδιο OLR έχουν παρόμοια συμπεριφορά ως συνάρτηση του χρόνου. Πιο συγκεκριμένα όσον αφορά στο  $\text{OLR} = 1.5 \text{ gVS} / \text{L} / \text{d}$ , η αλκαλικότητα αυξάνεται την πρώτη εβδομάδα της επώασης, ενώ στη συνέχεια μειώνεται μέχρι την 25<sup>η</sup> ημέρα και τελικά αυξάνεται απότομα μέχρι το τέλος του πειράματος. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην τελευταία τροφοδοσία που έγινε την 46<sup>η</sup> ημέρα. Αντίθετα, οι δοκιμές με  $\text{OLR} = 3 \text{ gVS} / \text{L} / \text{d}$  παρουσιάζουν μείωση στις τιμές της αλκαλικότητας από την πρώτη εβδομάδα, η οποία ακολουθείται από μια συνεχή αύξηση με μια τάση σταθεροποίησης μέχρι το τέλος του πειράματος. Τέλος, οι δύο δοκιμές με  $\text{OLR} = 6 \text{ gVS} / \text{L} / \text{d}$  δείχνουν αντίθετα αποτελέσματα. Αναλυτικότερα, στο Σχήμα 5.9 η καμπύλη που αντιστοιχεί στο SOFMSW παρουσιάζει μια σχετικά υψηλή αύξηση στην αρχή, ενώ στο υπόλοιπο διάστημα οι τιμές αρχίζουν να μειώνονται. Από την άλλη πλευρά, οι τιμές της αλκαλικότητας για το URW διατηρούνται περίπου στο ίδιο επίπεδο για το μεγαλύτερο μέρος του πειράματος, με μια μικρή μείωση τις πρώτες ημέρες, δηλαδή την 6<sup>η</sup> και την 14<sup>η</sup>. Γενικά, παρατηρείται ότι οι αναλύσεις που αναφέρονται στο απόβλητο URW εμφανίζουν υψηλότερα επίπεδα αλκαλικότητας σε σύγκριση με το SOFMSW.



Σχήμα 5. 9- Χρονική μεταβολής της ολικής αλκαλικότητας κατά τη διάρκεια της χώνευσης



Σχήμα 5. 10- Χρονική μεταβολή των πτητικών οξέων κατά τη διάρκεια της χώνευσης

Τα πτητικά οξέα αντιπροσωπεύουν ενδιάμεσες ενώσεις από τις οποίες παράγεται το μεγαλύτερο μέρος του μεθανίου μέσω της μετατροπής εκ μέρους των μεθανιογόνων μικροοργανισμών (De Lemos Chernicharo, 2007). 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 (Hauser, 1996).

Στο Σχήμα 5.10 παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των VA αυξάνονται με την αύξηση του OLR, όπως έχει παρατηρηθεί και σε μελέτη των Zhang et al. (2013) και συγκεκριμένα τα OLR= 1.5 και OLR=3 gVS /L /d παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς το χρόνο. Κυμαινόμενες παρατηρήθηκαν οι τιμές για τις δοκιμές που τροφοδοτήθηκαν με 1.5 gVS /L /d, ενώ μια αυξανόμενη τάση εκδηλώνεται για τα άλλα δυο OLR, με τις δοκιμές με το υψηλότερο OLR να έχουν τις πιο αυξημένες τιμές. Παρατηρώντας τα Σχήματα 5.9 και 5.10 σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα προφίλ του pH (Σχήματα 5.7 και 5.8) επιβεβαιώνεται η υπόθεση ότι η αύξηση της οξύτητας του συστήματος οφείλεται στη συσσώρευση οξέων (Zhang et al., 2013). Η μη αναστρέψιμη αύξηση της οξύτητας που προκαλείται από τη συσσώρευση των πτητικών οξέων επηρεάζει την παραγωγή μεθανίου (Alkaya and Demirer, 2011; Cho et al., 1995). Ένας αντιδραστήρας όμως, μπορεί να λειτουργήσει σε υψηλότερες συγκεντρώσεις πτητικών οξέων, αρκεί αυτές να συνοδεύονται και από ανάλογες συγκεντρώσεις ολικής αλκαλικότητας. Αυτό σημαίνει ότι ο λόγος Πτητικά Οξέα/ Ολική Αλκαλικότητα (VA/TA) είναι ιδιαίτερα σημαντικός.



Έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές (Paulo Paula et al., 2004) ότι ο λόγος Πτητικών Οξέων προς την Ολική Αλκαλικότητα είναι εκείνος που αποτελεί το βασικό παράγοντα σταθερότητας κάθε αναερόβιου συστήματος και εκφράζει την ρυθμιστική ικανότητα του αντιδραστήρα. Όσο μικρότερος ο λόγος αυτός, τόσο πιο αποτελεσματικό το ισοζύγιο των οξεογενών και μεθανιογενών βακτηρίων. Στην πράξη, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία (Gou et al., 2014) , ο λόγος αυτός πρέπει να διατηρείται κάτω από 0.4 ώστε να εξασφαλίζεται μια πολύ καλή λειτουργία του αντιδραστήρα.

Στο Πίνακα 5.3 αναφέρονται οι τιμές του λόγου Πτητικά Οξέα/Ολική Αλκαλικότητα για το SOFMSW και στον Πίνακα 5.4 οι αντίστοιχες τιμές για το URW. Οι δοκιμές που τροφοδοτήθηκαν με  $OLR = 1.5 \text{ gVS/L/d}$  λειτουργούν υπό σχετικά σταθερές συνθήκες καθ' όλη τη διάρκεια της περιόδου της χώνευσης, δεδομένου ότι οι περισσότερες από τις τιμές VA/TA διατηρούνται, στην πλειοψηφία τους, σε επίπεδο κάτω από 0.4. Παρατηρούμε όμως, ότι για το SOFMSW την 16<sup>η</sup> και 25<sup>η</sup> ημέρα οι τιμές υπερβαίνουν το όριο λόγω της αυξημένης συσσώρευσης τους με πτητικά οξέα, γεγονός το οποίο παρατηρείται και από το Σχήμα 5.10. Όσον αφορά τις δοκιμές με  $OLR = 3 \text{ gVS/L/d}$ , παρατηρείται μια ικανοποιητική κατάσταση και στα δυο απόβλητα, με τις τιμές να βρίσκονται κυρίως κάτω από το 0.4, ενώ κάποιες κυμαίνονται μεταξύ 0.4 και 0.8, δημιουργώντας έτσι κάποια αστάθεια (Fonoll et al., 2015). Εξαίρεση αποτελεί η 48<sup>η</sup> ημέρα κατά την οποία οι τιμές του SOFMSW και του URW είναι αρκετά αυξημένες δηλαδή, 3.65 και 1.14, αντίστοιχα. Και σε αυτή την περίπτωση η αιτία οφείλεται στην αυξημένη παραγωγή πτητικών οξέων (Σχήμα 5.10). Από την άλλη πλευρά, για τις δοκιμές με  $OLR = 6 \text{ gVS/L/d}$  προκύπτει ότι οι τιμές του λόγου VA/TA πολύ σύντομα ανέβηκαν πάνω από το 0.8, μόλις την 6<sup>η</sup> ημέρα μετά την έναρξη του πειράματος φτάνοντας στην υψηλότερη τιμή για το SOFMSW, 12.1 την 48<sup>η</sup> ημέρα. Αυτή η ασταθής κατάσταση συνεπάγεται ότι μεγάλες ποσότητες οξέος δεν είχαν ακόμη μετασχηματισθεί αποτελεσματικά όπως αποδεικνύεται και από τους Gou et al., (2014).

Επιπλέον, στους Πίνακες 5.3 και 5.4 αποτυπώνονται και τα δεδομένα για τα Πτητικά Στερεά, ως ποσοστό των Ολικών Στερεών. Αυτά μπορούν να δώσουν κάποια εξήγηση σχετικά με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα, δεδομένου ότι η εμφανής αύξηση της περιεκτικότητας σε VS ως συνάρτηση του χρόνου της χώνευσης επιβεβαιώνει την υπόθεση σχετικά με την υπερφόρτωση του συστήματος, γεγονός το οποίο προκαλεί αδυναμία στη διαλυτοποίηση του οργανικού υλικού.

Πίνακας 5.3- Τιμές λόγου VA/ TA και VS (% TS) για τα δείγματα του SOFMSW κατά τη διάρκεια των ημι-συνεχών δοκιμών

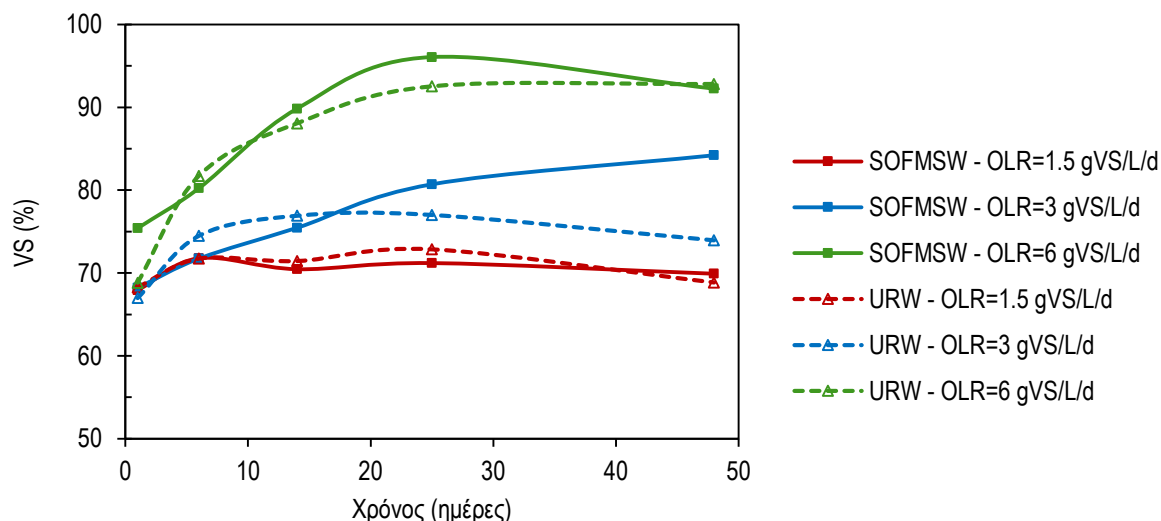
| OLR (gVS/L/d)  |       |      |      |       |       |       |
|----------------|-------|------|------|-------|-------|-------|
|                | VA/TA |      |      | VS    |       |       |
| Χρόνος(ημέρες) | 1.5   | 3    | 6    | 1.5   | 3     | 6     |
| 1              | 0.29  | 0.09 | 0.26 | 67.92 | 68.22 | 75.41 |
| 6              | 0.02  | 1.00 | 1.37 | 71.78 | 71.74 | 80.23 |
| 14             | 2.62  | 0.19 | 2.93 | 70.46 | 75.46 | 89.83 |
| 25             | 1.72  | 0.77 | 9.17 | 71.20 | 80.71 | 96.06 |
| 48             | 0.03  | 3.65 | 12.1 | 69.91 | 84.21 | 92.25 |

Πίνακας 5.4- Τιμές λόγου VA/ TA και VS (% TS) για τα δείγματα του URW κατά τη διάρκεια των ημι-συνεχών δοκιμών

| OLR (gVS/L/d)  | VA/TA |      |      | VS    |       |       |
|----------------|-------|------|------|-------|-------|-------|
|                | 1.5   | 3    | 6    | 1.5   | 3     | 6     |
| Χρόνος(ημέρες) |       |      |      |       |       |       |
| 1              | 0.63  | 0.03 | 0.30 | 68.28 | 66.99 | 68.81 |
| 6              | 0.10  | 0.39 | 1.24 | 71.74 | 74.50 | 81.73 |
| 14             | 0.58  | 0.36 | 3.59 | 71.45 | 76.92 | 88.06 |
| 25             | 0.27  | 0.45 | 1.84 | 72.87 | 77.02 | 92.53 |
| 48             | 0.08  | 1.14 | 14.8 | 68.85 | 73.96 | 92.81 |

### 5.3.4 Πτητικά στερεά

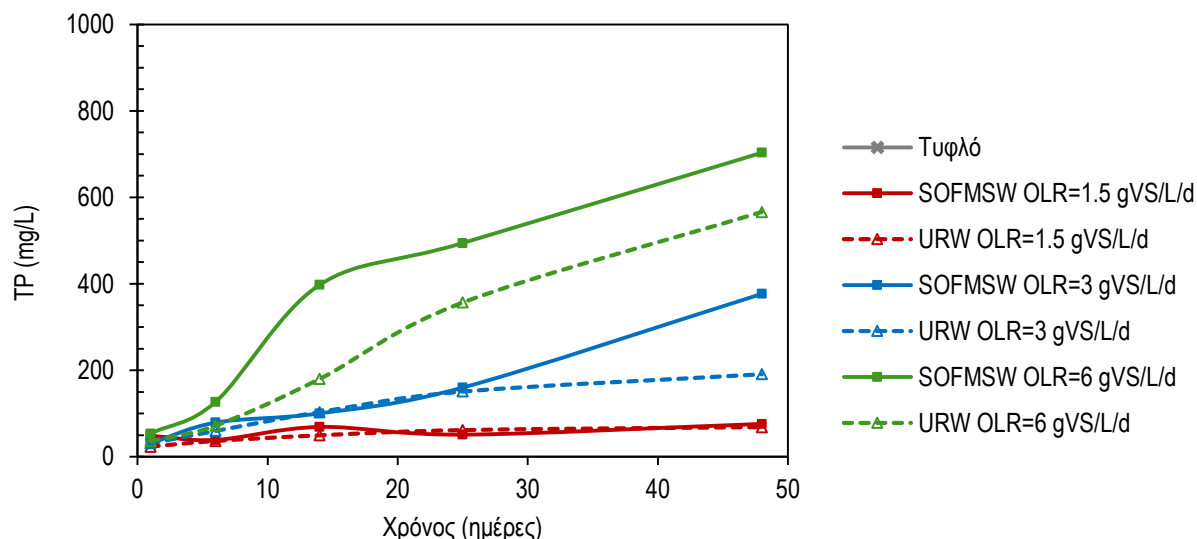
Ένας από τους σημαντικότερους δείκτες για την αποτελεσματικότητα της διεργασίας της χώνευσης είναι η περιεκτικότητα σε Πτητικά Στερεά (Price, 1991). Κατέχει σημαντικό ρόλο στη μικροβιακή δράση των μικροοργανισμών, επομένως, η ποσότητα του υποστρώματος που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να είναι συγκεκριμένη. Αυτή προκύπτει από τις τιμές πτητικών στερεών των αποβλήτων. Στο Σχήμα 5.11 αναπαρίσταται η σχηματική απεικόνιση των δεδομένων των Πτητικών Στερεών που βρίσκονται στον Πίνακες 5.3 και 5.4. Από το διάγραμμα γίνεται εμφανές πως από την 14<sup>η</sup> ημέρα και μέχρι το τέλος του πειράματος, οι τιμές VS των δοκιμών αυξάνονται καθώς αυξάνεται το OLR και επίσης, οι καμπύλες με ίδιο OLR εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά μεταξύ τους. Αναλυτικότερα, τα απόβλητα με OLR= 1.5 gVS/L/d και OLR=3 gVS/L/d λειτουργούν υπό σταθερές συνθήκες με τιμές μεταξύ 70-80%, όπως έχει αποδειχθεί στο παρελθόν από άλλους μελετητές για παρόμοια απόβλητα (Zhang et al., 2012; Gou et al., 2014). Από την άλλη, οι δοκιμές με OLR= 6 gVS/L/d παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές VS από την 14<sup>η</sup> ημέρα και μέχρι το τέλος του πειράματος. Οι τιμές των VS συνδέονται με τις τιμές του λόγου VA/TA, σύμφωνα με τους Yamamoto et al. (2006), καθώς αν το φορτίο του στερεού υποστρώματος που εισάγεται στο χωνευτήρα 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. Αν όμως, 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. Επομένως, η ποσότητα του υποστρώματος θα πρέπει να ορίζεται με ιδιαίτερη προσοχή.



Σχήμα 5.11- Πτητικά Στερά των αποβλήτων SOFMSW και URW κατά τη διάρκεια των ημισεχνών δοκιμών

### 5.3.5 Ολικές φαινόλες

Η απελευθέρωση των TP στο εσωτερικό των αντιδραστήρων φαίνεται να εξαρτάται ιδιαίτερα από τον ρυθμό οργανικής φόρτισης. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.12 παρατηρείται πως οι συγκεντρώσεις των ολικών φαινόλων των δοκιμών με το χαμηλότερο OLR, δηλαδή, 1.5 gVS /L /d, κυμαίνονται περίπου στο ίδιο επίπεδο σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το ίδιο όμως, δεν ισχύει για το OLR= 3 gVS /L /d καθώς σε αυτό σημειώνεται αύξηση των συγκεντρώσεων σε TP κατά τη διάρκεια της χώνευσης, ιδιαίτερα στα απόβλητα SOFMSW. Αυτό ενδεχομένως να μπορεί να αποδοθεί στην τελευταία τροφοδοσία που πραγματοποιήθηκε την 46<sup>η</sup> ημέρα κατά την ολοκλήρωση του πειράματος. Ιδιαίτερη εντύπωση προκαλούν οι συγκεντρώσεις των TP των δοκιμών με το υψηλότερο OLR, καθώς αυτές φαίνεται να αυξάνονται αμέσως μετά το πέρας της πρώτης εβδομάδας της επώασης, σημειώνοντας τη μέγιστη τιμή για το απόβλητο SOFMSW στα 703.24 mg/L και για το URW στα 566.11 mg/L. Η πιο αποδεκτή εξήγηση αυτού του φαινομένου, θα μπορούσε να είναι η συσσώρευση των οργανικών οξέων μακράς αλυσίδας στους χωνευτήρες (Paul and Liu, 2012). Οι αυξημένες αυτές συγκεντρώσεις του περιεχομένου σε ολικές φαινόλες, μπορεί να λειτουργήσουν ανασταλτικά στη παραγωγή μεθανίου και να έχουν τοξικές επιπτώσεις στη δράση των βακτηρίων που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση. Παρόλα αυτά, αυτές οι ενώσεις είναι βιοαποδομήσιμες 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).



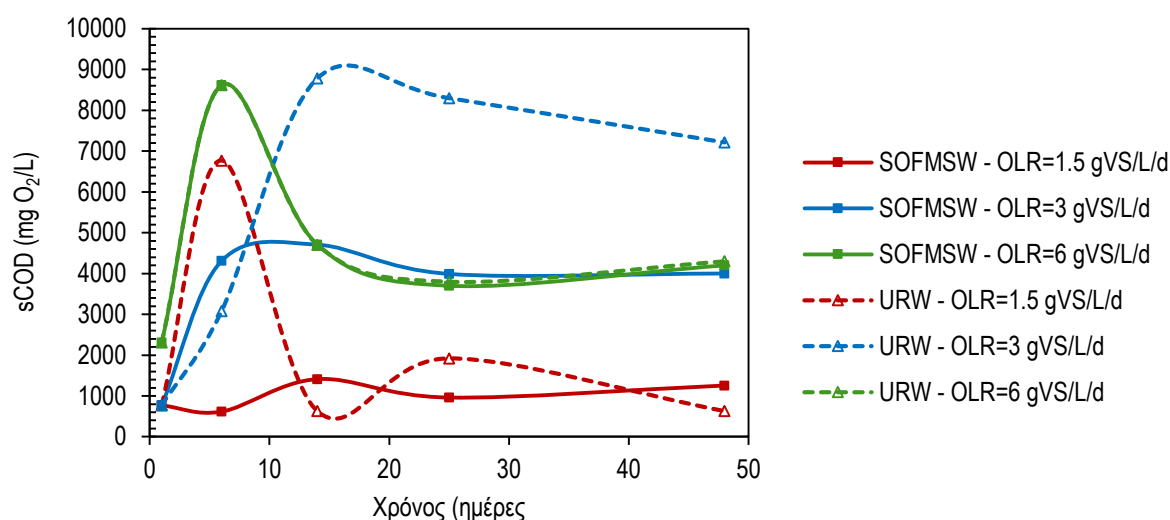
Σχήμα 5.12- Ολικές Φαινόλες των αποβλήτων SOFMSW και URW κατά τη διάρκεια των ημι-συνεχών δοκιμών

### 5.3.6 Διαλυτό COD (sCOD)

Μία σημαντική παράμετρος, η οποία προσδιοριζόταν συχνά κατά τη διάρκεια του πειράματος, είναι το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο του αντιδραστήρα, αλλά και της τροφοδοσίας αυτού. Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου εκφρασμένο ως sCOD σε μονάδες  $\text{mg O}_2/\text{L}$ . Οι τιμές προκύπτουν ως συνάρτηση των τριών διαφορετικών OLR και της χρονικής διάρκειας της χώνευσης.

Όπως διακρίνεται από το διάγραμμα, το sCOD της κάθε δοκιμής που εξετάστηκε παρουσιάζει έντονες διακυμάνσεις, το οποίο πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι η τροφοδοσία των αντιδραστήρων παρασκευαζόταν από διαφορετικές παρτίδες αποβλήτου. Επίσης, μερικές φορές η τροφοδοσία που παρασκευαζόταν, συντηρούνταν στο ψυγείο για περισσότερο από μία ημέρα, ένα διάστημα το οποίο είναι αρκετό για να λάβει χώρα μερική υδρόλυση των στερεών της τροφοδοσίας, η οποία θα μπορούσε να μεταβάλλει ελάχιστα το sCOD (Μπλίκας, 2009). Αναλυτικότερα, οι συγκεντρώσεις του sCOD για το SOFMSW με  $\text{OLR}=3 \text{ gVS/L/d}$  και  $\text{OLR}=6 \text{ gVS/L/d}$  παρουσιάζουν μια απότομη αύξηση μέχρι την 6<sup>η</sup> ημέρα, ενώ το  $\text{OLR}=1.5 \text{ gVS/L/d}$  αυξάνεται ελαφρώς στο διάστημα μεταξύ της 6<sup>ης</sup> και 14<sup>ης</sup> ημέρας. Στη συνέχεια, είτε μειώνονται ελαφρώς είτε παρουσιάζουν σχετικά σταθερή πορεία μέχρι το τέλος του πειράματος. Ακόμα, παρατηρείται ότι τα δύο απόβλητα με ίδιο OLR ίσο με  $6 \text{ gVS/L/d}$  έχουν παρόμοια συμπεριφορά καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, ενώ τα άλλα δύο διαφέρουν αρκετά με τα αντίστοιχα του SOFMSW. Γενικά, παρατηρείται ότι οι δοκιμές που εξετάστηκαν για το απόβλητο URW και για τους τρεις οργανικούς ρυθμούς φόρτισης σημείωσαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις του διαλυτού COD σε σύγκριση με το SOFMSW, φαινόμενο το οποίο παρατηρήθηκε και από τους Angeriz-Campoy et al. (2015). Οι ίδιοι

επισημάναν πως αυτό το προβάδισμα υποδηλώνει ότι το URW αποτελεί ένα καλό υπόστρωμα για την παραγωγή μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση.



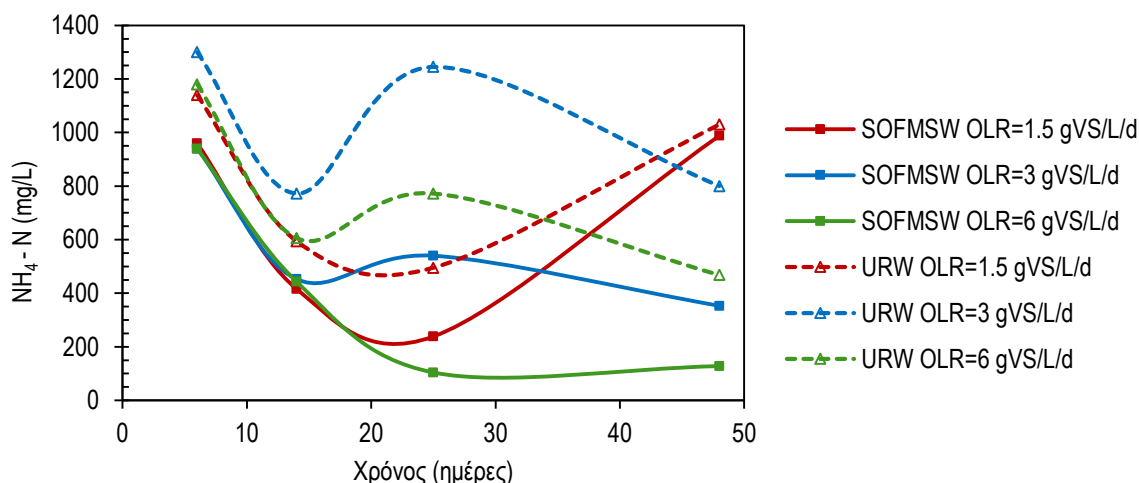
Σχήμα 5.13- Χρονική διακύμανση διαλυτού COD των αποβλήτων SOFMSW και URW κατά τη διάρκεια των ημι-συνεχών δοκιμών

### 5.3.7 Αμμωνιακό άζωτο, Ελεύθερη αμμωνία

Το αμμωνιακό άζωτο απαντάται στα απόβλητα είτε υπό μορφή αμμωνιακού ιόντος είτε υπό μορφή αμμωνίας. Η επικρατούσα μορφή εξαρτάται κυρίως από την τιμή του pH και τη θερμοκρασία (Yang, 2011). Όταν αυξάνεται το pH (τιμές κοντά στο 8) σχηματίζεται περισσότερη ελεύθερη αμμωνία, ενώ σε πιο ουδέτερο pH το αμμωνιακό άζωτο εμφανίζεται υπό μορφή αμμωνιακού ιόντος (Τσώνης, 2004). Στην παρούσα μελέτη, αποδεικνύεται ότι το αμμωνιακό άζωτο κατά τη διεργασία της χώνευσης εμφανίζεται κυρίως σε μορφή αμμωνιακού ιόντος ( $\text{NH}_4^+$ ) και όχι σε ελεύθερη αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ), καθώς παρατηρώντας το προφίλ του pH στα Σχήματα 5.7 και 5.8 διαπιστώνουμε ότι οι τιμές του βρίσκονται κάτω από το 8. Παρότι το αμμωνιακό ιόν είναι γνωστή πηγή θρεπτικών συστατικών για τα περισσότερα βακτήρια, όταν βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις εντός του αντιδραστήρα μπορεί να γίνει τοξικό και να αναστείλει την ανάπτυξη και το μεταβολισμό των βακτηρίων (Wiren and Merrick, 2004).

Η χρονική διακύμανση του αμμωνιακού αζώτου ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) και οι συγκεντρώσεις της ελεύθερης αμμωνίας (FAN) κατά τη διάρκεια των δοκιμών προβάλλονται στα Σχήματα 5.14 και 5.15, αντίστοιχα. Όσον αφορά στο πρώτο διάγραμμα, παρατηρείται ότι οι δοκιμές με ίδιο OLR συμπεριφέρονται παρόμοια σε όλη τη διάρκεια του πειράματος, ιδιαίτερα αυτές με  $\text{OLR}=1.5 \text{ gVS/L/d}$ . Ακόμα, διαπιστώνεται πως οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου προέρχονται από το SOFMSW με την ελάχιστη να εντοπίζεται στο  $\text{OLR}=6 \text{ gVS/L/d}$ , η οποία μάλιστα είναι  $104 \text{ mg/L}$ . Αντίθετα, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις διακρίνονται από το URW και συγκεκριμένα η μέγιστη

βρίσκεται στο  $OLR=3 \text{ gVS/L/d}$  και είναι  $1300 \text{ mg/L}$ . Το άζωτο στην αναερόβια χώνευση θα μπορούσε να ενισχύσει αυτή τη διεργασία, ωστόσο, αν η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου έφτανε στα  $2000 \text{ mg/L}$ , η δράση των μεθανιογόνων βακτηρίων θα καταστέλλονταν σημαντικά (Yuan et al., 2015). Συνεπώς, οι συγκεντρώσεις του αμμωνιακού αζώτου δε λειτούργησαν ανασταλτικά για τους μεθανιογενείς μικροοργανισμούς.

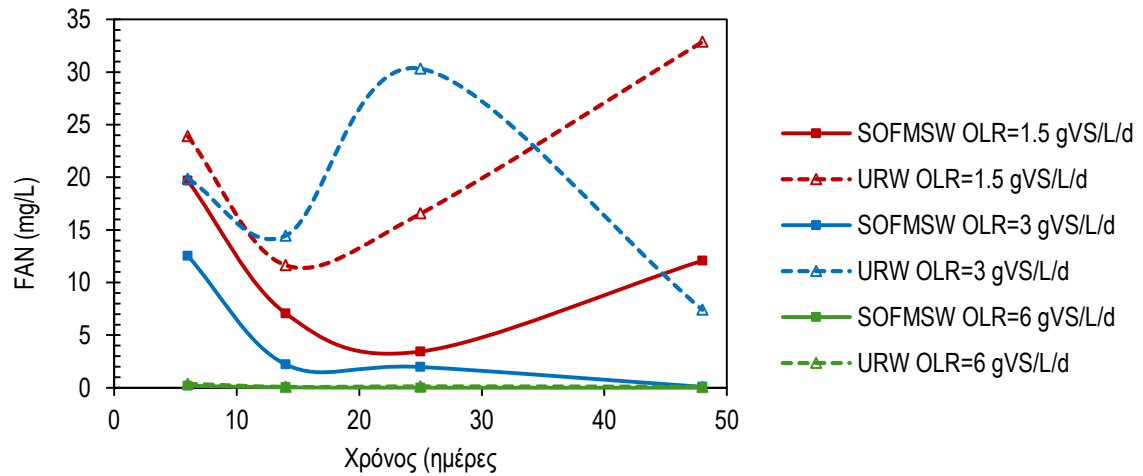


Σχήμα 5.14- Χρονική διακύμανση αμμωνιακού αζώτου των αποβλήτων SOFMSW και URW κατά τη διάρκεια των ημι-συνεχών δοκιμών

Η Ελεύθερη Αμμωνία (FAN) αποτελεί την πλέον τοξική μορφή του αζώτου για τους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης. 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 (Elbeshbishy et al., 2012; Angelidaki and Ahring, 1993). Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας εξαρτάται κυρίως από τρεις παραμέτρους: την ολική συγκέντρωση της αμμωνίας, τη θερμοκρασία και το pH. Η τιμή του pH αυξάνεται κατά τη διάρκεια της χώνευσης στα απόβλητα με  $OLR=1.5 \text{ gVS/L/d}$  καθώς και στο URW με  $OLR=3 \text{ gVS/L/d}$  (Σχήματα 5.7 και 5.8). Δεδομένου ότι η ελεύθερη αμμωνία είναι ανάλογη με το pH, παρατηρείται μία αύξηση των συγκεντρώσεων της FAN σε αυτές τις δοκιμές, η οποία ταιριάζει χρονικά με τις αυξήσεις στις τιμές του pH. Μάλιστα, σε προηγούμενες μελέτες (Hansen et al., 1998), έχει αποδειχθεί ότι μία αύξηση της τιμής του pH από 7 σε 8 μπορεί να οδηγήσει πράγματι σε οκταπλάσια αύξηση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας.

Επίσης, σύμφωνα με το Σχήμα 5.15 συμπεραίνεται ότι η συγκέντρωση της FAN αυξάνεται, όσο μειώνεται το OLR, γεγονός το οποίο είναι εμφανές στο SOFMSW. Από την άλλη πλευρά, για το URW τα υψηλότερα επίπεδα της FAN παρατηρούνται για  $OLR = 3 \text{ gVS/L/d}$  για το μεγαλύτερο μέρος του πειράματος. Η μέγιστη συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας κυμάνθηκε μεταξύ  $30.31 - 32.87 \text{ mg/L}$ , ενώ η ελάχιστη μεταξύ  $0.07 - 0.09 \text{ mg/L}$ . Οι τιμές αυτές χαρακτηρίζονται χαμηλές αν ληφθεί υπόψη ότι οι

οριακές τιμές για τις συγκεντρώσεις της ελεύθερης αμμωνίας στην αναερόβια χώνευση, πριν αυτή δράσει τοξικά για τα αναερόβια βακτήρια κυμαίνονται από 560 – 700 mg/L σε pH μεγαλύτερο από 7.4 (Koster and Lettinga, 1988; Angelidaki and Ahring, 1993).



Σχήμα 5.15- Χρονική διακύμανση ελεύθερης αμμωνίας των αποβλήτων SOFMSW και URW κατά τη διάρκεια των ημι-συνεχών δοκιμών

## Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια τάση σημαντικής αύξησης της παραγωγής των αστικών απορριμμάτων, με ταυτόχρονη αλλαγή της ποιοτικής τους σύστασης και δημιουργία προβλημάτων στην εύρεση και αποδοχή χώρων για τη διαχείρισή τους. Σήμερα στην Ελλάδα παράγονται περίπου 4.6 εκατομμύρια τόνοι ΑΣΑ ετησίως, που περιλαμβάνουν κυρίως τα απορρίμματα που προέρχονται από κατοικίες, καθώς και ένα μέρος των στερεών αποβλήτων που παράγονται από εμπορικές δραστηριότητες. Μέχρι και σήμερα, η διαχείριση των στερεών αποβλήτων δεν έχει αντιμετωπιστεί επαρκώς από τους έχοντες την ευθύνη φορείς της Πολιτείας και εξακολουθεί να αποτελεί ένα από τα δύσκολα προβλήματα που καλείται να αντιμετωπίσει κάθε σύγχρονη κοινωνία.

Γνωρίζοντας το σημαντικό πρόβλημα που αντιμετωπίζει η χώρα μας με τα αστικά απορρίμματα, η παρούσα διπλωματική εργασία προτείνει μια ολοκληρωμένη λύση για τη διαχείριση του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων μέσω αναερόβιας χώνευσης προς παραγωγή μεθανίου. Η διεργασία της Αναερόβιας Χώνευσης είναι μία αρκετά γνωστή και δοκιμασμένη τεχνολογία για την επεξεργασία των οργανικών αποβλήτων, καθώς συμβάλει στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Αντικείμενο της παρούσας μελέτης ήταν να διερευνηθούν οι λειτουργικές παράμετροι κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων, χρησιμοποιώντας ως υποστρώματα δύο διαφορετικά δείγματα, δηλαδή ένα συνθετικό μείγμα οικιακών αποβλήτων (SOFMSW) και ένα δείγμα με τροφικά απόβλητα από το εστιατόριο του Πολυτεχνείου (URW). Επιπλέον, εκτιμήθηκε αρχικά η παραγωγή μεθανίου σε δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (BMP) και στη συνέχεια σε δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες (SC). Τα αποτελέσματα από τις δοκιμές BMP αποτέλεσαν μία καλή εκτίμηση της απόδοσης του συστήματος της αναερόβιας χώνευσης των δύο υποστρωμάτων για τις δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες, καθώς παρατηρήθηκε ένα παρόμοιο προφίλ μεταξύ τους στις τιμές των παραμέτρων.

Οι δοκιμές βιοχημικού μεθανίου έδειξαν ότι η βέλτιστη αποδοτικότητα μεθανίου ήταν 427.40 για τα SOFMSW και 517.49 NmL CH<sub>4</sub>/gVS για τα URW, οι οποίες σημειώθηκαν σε SIR 0.5 και 0.25, αντίστοιχα. Όσον αφορά στις δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες, η υψηλότερη απόδοση ανέρχεται στα 165 για τα SOFMSW και στα 548.33 mL CH<sub>4</sub>/gVS για τα URW, οι οποίες εντοπίζονται σε OLR= 1.5 gVS/L/d. Παρατηρείται, λοιπόν, ότι και τα δύο υποστρώματα έχουν καλύτερη ανταπόκριση με OLR 1.5 g VS/ L/d, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται και από τις τιμές του pH στο συγκεκριμένο ρυθμό οργανικής φόρτισης, οι οποίες διατηρούνται στο βέλτιστο εύρος (7-8) σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Αντίθετα, η τροφοδοσία του συστήματος με OLR= 6 gVS /L /d δε λειτούργησε αποτελεσματικά και πιθανότατα προκάλεσε αναστολή της αναερόβιας χώνευσης και τελικά αποτυχία του συστήματος.



Αξίζει να σημειωθεί ότι οι πειραματικές τιμές της απόδοσης του μεθανίου στις δοκιμές SC διαφέρουν ελαφρώς από τις θεωρητικές. Παρά το γεγονός ότι αυτές οι δύο παράμετροι δεν είναι άμεσα συγκρίσιμες, η απόκλιση αυτή ενδεχομένως να οφείλεται στην υπερφόρτωση του συστήματος με υψηλό ρυθμό οργανικού υποστρώματος. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι ακόμη και χαμηλότερα OLR, από αυτά που εξετάστηκαν στη μελέτη αυτή, θα μπορούσαν ενδεχομένως να επιφέρουν θετικά αποτελέσματα, φαινόμενο το οποίο αξίζει να διερευνηθεί. Μία επιπλέον πιθανή εξήγηση της απόκλισης των αποδόσεων μπορεί να αποδοθεί στο ότι ένα μέρος ενός οργανικού υλικού από τα απόβλητα δεν ήταν άμεσα διαθέσιμο για τους μικροοργανισμούς ώστε να αποδομηθεί και ενδεχομένως να χρειαζόταν προεπεξεργασία ώστε να είναι άμεσα βιοδιαθέσιμο.

Παρατηρώντας τη συνολική συμπεριφορά των δύο αποβλήτων καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος συμπεραίνεται ότι, τα απόβλητα του εστιατορίου (URW) παράγουν περισσότερες ποσότητες μεθανίου σε σχέση με τα συνθετικά απόβλητα (SOFMSW). Αυτό είναι λογικό αν ληφθεί υπόψη ότι ένα μέρος του URW ήταν προεπεξεργασμένο, δεδομένου ότι προήλθε από το εστιατόριο όπου είχε ήδη μαγειρευτεί, ενώ τα συστατικά του SOFMSW ήταν κυρίως ωμά. Μία άλλη σημαντική παράμετρος που πιθανότατα να συνετέλεσε είναι η σύνθεση του SOFMSW. Τα συνθετικά απόβλητα αποτελούταν από χαρτί και κόκκους καφέ, τα οποία πιθανώς να παρεμπόδισαν την ικανότητα του αποβλήτου να βιοδιασπαστεί.

## Κεφάλαιο 7: Προτάσεις

Τα παραπάνω συμπεράσματα θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν για μια πιο ολοκληρωμένη μελλοντική εργασία. Καταρχήν σε πρώτη βάση, ίσως θα ήταν σκόπιμο να εξεταστεί η δυνατότητα προεπεξεργασίας των οργανικών αποβλήτων (μηχανική ή φυσικοχημική επεξεργασία) η οποία θα συνέβαλε πιθανότατα στην περαιτέρω ικανότητα βιοαποδομησιμότητας των δύο υλικών, προκειμένου να αυξηθεί η παραγωγή μεθανίου. 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 συμβάλλει στη δομή της αναερόβιας χώνευσης. Επιπλέον, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μία διαδικασία με σκοπό τη συνεχή ανάμιξη των υλικών για την καλύτερη επαφή των μικροοργανισμών με το υπόστρωμα και τη διατήρηση της επιθυμητής θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. 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.

Ακόμη, η διεξαγωγή των πειραμάτων θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας μεγαλύτερους αντιδραστήρες ώστε να υπάρχει επαρκής χώρος για τις αντιδράσεις μεταξύ των υποστρωμάτων. Παράλληλα, θα ήταν σκόπιμο να τοποθετηθούν μεγαλύτερα σωληνάρια εντός του αντιδραστήρα με σκοπό τη διευκόλυνση της δειγματοληψίας και της τροφοδοσίας του συστήματος. Τέλος, να σημειωθεί ότι απαραίτητη προϋπόθεση όλων των παραπάνω υποδείξεων προτού σχεδιαστεί οποιαδήποτε μελέτη, είναι μια ολοκληρωμένη τεchnοοικονομική μελέτη της αναερόβιας διεργασίας των δύο αποβλήτων συνολικά. Τα οικονομικά μεγέθη μπορούν να ανατρέψουν τα συμπεράσματα για το ποια διεργασία είναι τελικά η πιο συμφέρουσα που μπορεί να εφαρμοστεί στην πράξη, δεδομένου ότι υφίσταται μεγάλη διαφορά μεταξύ εργαστηριακής και βιομηχανικής κλίμακας.

## Παράρτημα

### Εργαστηριακός εξοπλισμός



Εικόνα 1- Προετοιμασία συνθετικού δείγματος (SOFMSW)



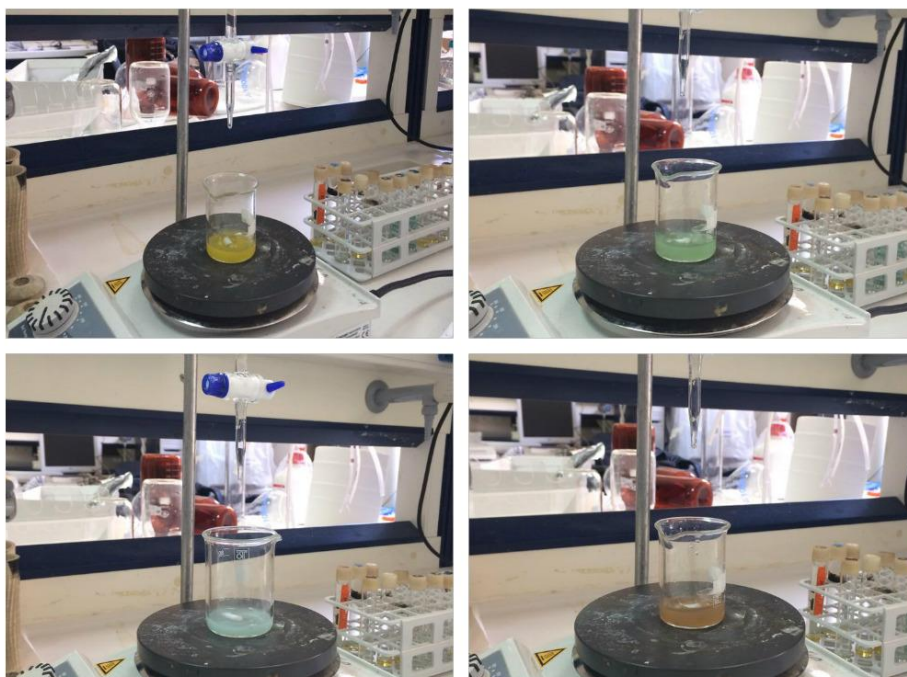
Εικόνα 2- Απόβλητα εστιατορίου (URW)



Εικόνα 3- Αναερόβια χώνευση των αντιδραστών εντός του επωαστήρα



Εικόνα 4- Βύθιση αντιδραστήρων σε υδατόλουτρο και ογκομέτρηση μεθανίου με διάλυμα KOH



Εικόνα 2- Προσδιορισμός sCOD





Εικόνα 3- Μαγνητικός αναδευτήρας (MR Mei Standard)



Εικόνα 4- Φορητή συσκευή μέτρησης pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής PH25 (CRISON)



Εικόνα 5- Θερμοαντιδραστήρας TR 420 (Merck)



Εικόνα 9- Ζυγαριά ακριβείας HR 200



Εικόνα 10- Θάλαμος επώασης



Εικόνα 11- Φασματοφωτόμετρο UVmini 1240 (Shimadzu)



Εικόνα 12- Υδατόλουτρο WB (Memmert)



Εικόνα 13- Φούρνος θέρμανσης και ξήρανσης (Jouan).





Εικόνα 14- Κλίβανος (Nabertherm)

## **Βιβλιογραφία**

### **Ελληνική βιβλιογραφία**

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

Γκούσκος Ζαχαρίας, (2006). Χανιά, Πολυτεχνείο Κρήτης. Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος. Μεταπτυχιακή Διατριβή: Εκτίμηση ιδιοτήτων αστικών απορριμμάτων και ποσότητας διασταλλαγμάτων που προκύπτουν από χώρο υγειονομικής ταφής.

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

Κοτσιάρης Νικόλαος, (2014). Αθήνα, Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Πολιτικών Μηχανικών. Διπλωματική εργασία: Εναλλακτική διαχείριση αστικών στερεών αποβλήτων και συστήματα εναλλακτικής διαχείρισης.

Λυμπεράτος Γ., (2000\_α). Διαχείριση στερεών αποβλήτων. Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών. 105-113.

Μπατζιάς Φραγκίσκος, (2006). Πανεπιστήμιο Πειραιώς. Σημειώσεις, Σχεδιασμός Συστημάτων Προστασίας Περιβάλλοντος.

Μπλίκας, Π. (2009). Βιοτεχνολογικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (Doctoral dissertation).

Νταρακάς Ευθύμιος, (2013). Διαχείριση ΑΣΑ στην Ελλάδα, Σημειώσεις Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Σαρηγιάννης Δημοσθένης, (2015). Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Τμήμα Χημικών Μηχανικών. Επιστημονικές σημειώσεις, Διαχείριση υγρών αποβλήτων-Αναερόβια χώνευση.

Τσώνης Σ., (2004). Επεξεργασία λυμάτων. Τμήμα εκτυπώσεων Πανεπιστημίου Πατρών.

### **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.

- Aboudi, K., Álvarez-Gallego, C. J., & Romero-García, L. I. (2015). Semi-continuous anaerobic co-digestion of sugar beet byproduct and pig manure: Effect of the organic loading rate (OLR) on process performance. *Bioresource technology*, 194, 283-290.
- Adekunle, K. F., & Okolie, J. A. (2015). A Review of Biochemical Process of Anaerobic Digestion. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 6(03), 205.
- Alkaya, E., & Demirer, G. N. (2011). Anaerobic acidification of sugar-beet processing wastes: effect of operational parameters. *biomass and bioenergy*, 35(1), 32-39.
- Anand, S. (2010). Solid waste management. Mittal Publications.
- Angelidaki, I., & Ahring, B. K. (1994). Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature. *Water Research*, 28(3), 727-731.
- Angelidaki, I., Ellegaard, L., & Ahring, B. K. (2003). Applications of the anaerobic digestion process. In *Biomethanation II* (pp. 1-33). Springer Berlin Heidelberg.
- Angelidaki Irini, Ellegaard Lars, Birgitte Kioer, (2003). Applications of the Anaerobic Digestion Process. 82, 1-33.
- Angeriz-Campoy, R., Álvarez-Gallego, C. J., & Romero-García, L. I. (2015). Thermophilic anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) with food waste (FW): Enhancement of bio-hydrogen production. *Bioresource technology*, 194, 291-296.
- APHA (American Public Health Association), (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. APHA, Washington, DC, USA.
- 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.
- Arsova, L. (2010). Anaerobic digestion of food waste: Current status, problems and an alternative product (Doctoral dissertation, Columbia University).
- Bakas, Ioannis, Milios, Leonidas και Reichel, Almut. (2013). Municipal Waste Management in Greece. s.l. : European Environmental Agency, ETC/SCP, 2013.
- Bitton, G. (2005). Wastewater microbiology. John Wiley & Sons.
- Bosdogianni, A. (2007). Municipal solid waste management in Greece—Legislation—Implementation problems. In *Proceedings Sardinia*.
- Buhr, H. O., & Andrews, J. F. (1977). The thermophilic anaerobic digestion process. *Water Research*, 11(2), 129-143.

- Cabbai, V., Ballico, M., Aneggi, E., & Goi, D. (2013). BMP tests of source selected OFMSW to evaluate anaerobic codigestion with sewage sludge. *Waste management*, 33(7), 1626-1632.
- Chandler, A. J., Eighmy, T. T., Hjelmar, O., Kosson, D. S., Sawell, S. E., Vehlow, J., ... & Hartlén, J. (1997). *Municipal solid waste incinerator residues*. Elsevier.
- Cho, J. K., Park, S. C., & Chang, H. N. (1995). Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean food wastes. *Bioresource Technology*, 52(3), 245-253.
- De Bertoldi, M. (1996). *Science of Composting*. Springer Science & Business Media.
- De Lemos Chernicharo, C. A. (2007). *Anaerobic reactors (Vol. 4)*. IWA publishing.
- De Mes, T. Z. D., Stams, A. J. M., Reith, J. H., & Zeeman, G. (2003). Methane production by anaerobic digestion of wastewater and solid wastes. *Bio-methane & Bio-hydrogen*.
- Diaz, L. F., Savage, G. M., Eggerth, L. L., & Golueke, C. G. (2005). *Solid waste management*. ISWA.
- Elbeshbishy, E., Nakhla, G., & Hafez, H. (2012). Biochemical methane potential (BMP) of food waste and primary sludge: influence of inoculum pre-incubation and inoculum source. *Bioresource technology*, 110, 18-25.
- El-Fadel, M., Findikakis, A. N., & Leckie, J. O. (1997). Environmental impacts of solid waste landfilling. *Journal of environmental management*, 50(1), 1-25.
- Elsamadony, M., Tawfik, A., & Suzuki, M. (2015). Surfactant-enhanced biohydrogen production from organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) via dry anaerobic digestion. *Applied Energy*, 149, 272-282.
- Eskicioglu, C., & Ghorbani, M. (2011). Effect of inoculum/substrate ratio on mesophilic anaerobic digestion of bioethanol plant whole stillage in batch mode. *Process Biochemistry*, 46(8), 1682-1687.
- Eurostat (2015). *Environmental statistics and accounts in Europe*. Eurostat, 2015 edition.
- Fatta, D., Papadopoulos, A., Avramikos, E., Sgourou, E., Moustakas, K., Kourmoussis, F., ... & Loizidou, M. (2003). Generation and management of construction and demolition waste in Greece—an existing challenge. *Resources, Conservation and Recycling*, 40(1), 81-91.
- Feng L., Li Y., Chen C., Liu X., Xiao X., Ma X., Zhang R., He Y. and Liu G. (2013). Biochemical methane potential (BMP) of vinegar residue and the influence of feed to inoculums rations on biogas production. *BioResources*, vol. 8, n. 2, 2487-2498.

Fernández-Rodríguez, J., Pérez, M., & Romero, L. I. (2015). Temperature-phased anaerobic digestion of Industrial Organic Fraction of Municipal Solid Waste: A batch study. *Chemical Engineering Journal*, 270, 597-604.

Fonoll X., Astals S., Dosta J. and Mata-Alvarez J. (2015). Anaerobic co-digestion of sewage sludge and fruit wastes: Evaluation of the transitory states when the co-substrate is changed. *Chem. Eng. J.*, vol. 262, 1268-1274.

Gerardi, M. H. (2003). *The microbiology of anaerobic digesters*. John Wiley & Sons.

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

Gidarakos, E., Havas, G., & Ntzamilis, P. (2006). Municipal solid waste composition determination supporting the integrated solid waste management system in the island of Crete. *Waste management*, 26(6), 668-679.

Gou, C., Yang, Z., Huang, J., Wang, H., Xu, H., & Wang, L. (2014). Effects of temperature and organic loading rate on the performance and microbial community of anaerobic co-digestion of waste activated sludge and food waste. *Chemosphere*, 105, 146-151.

Guangyu, Y. (2011). Amounts and composition of municipal solid wastes. Point sources of pollution local effects and its controls. < [http://www.eolss.net/Sample-Chapters C, 9](http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C/9).

Gujer, W., & Zehnder, A. J. B. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science & Technology*, 15(8-9), 127-167.

Hansen, K. H., Angelidaki, I., & Ahring, B. K. (1998). Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water research*, 32(1), 5-12.

Hartmann, H., & Ahring, B. K. (2005). Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: influence of co-digestion with manure. *Water research*, 39(8), 1543-1552.

Hauser, B. (1996). *Practical manual of wastewater chemistry*. CRC Press.

Ho, K.K.S. and Li, K.S. (2001). *Geotechnical Engineering Meeting Societ (3-Volume Set)*. 0 Edition. CRC Press

Invest in Greece Agency (2011). *Waste management. A promising and upcoming service sector*.

Kayhanian, M. (1999). Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions. *Environmental Technology*, 20(4), 355-365.

- Kayhanian, M., & Rich, D. (1995). Pilot-scale high solids thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste with an emphasis on nutrient requirements. *Biomass and bioenergy*, 8(6), 433-444.
- Koster, I. W., & Lettinga, G. (1988). Anaerobic digestion at extreme ammonia concentrations. *Biological Wastes*, 25(1), 51-59.
- Lay, J. J., Li, Y. Y., & Noike, T. (1997). Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion. *Water Research*, 31(6), 1518-1524.
- Lue-Hing, C., Zenz, D. R., & Kuchenrither, R. (1992). *Municipal Sewage Sludge Management: Processing, Utilization and Disposal*, Water Quality Management Library, USA, 663.
- Madigan, M. T., Martinko, J. M., & Parker, J. (2007). *Biology of microorganisms*.
- Malina, J. (1992). *Design of anaerobic processes for treatment of industrial and municipal waste (Vol. 7)*. CRC Press.
- Marchaim, U; Krause, Carsten. Propionic to acetic acid ratios in overloaded anaerobic digestion. *Bioresource Technology* (1992), Volume Date 1993, 43(3), 195-203.
- Mata-Alvarez, J. (Ed.). (2003). *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*. IWA publishing.
- Monnet, F. (2003). *An introduction to anaerobic digestion of organic wastes*. Remade Scotland, 1-48.
- Mou, Z., Scheutz, C., & Kjeldsen, P. (2014). Evaluating the biochemical methane potential (BMP) of low-organic waste at Danish landfills. *Waste Management*, 34(11), 2251-2259.
- Nathanson, J. A. (1986). *Basic environmental technology: Water supply, waste disposal, pollution control*.
- Nayono, S. E. (2010). *Anaerobic digestion of organic solid waste for energy production (Vol. 46)*. KIT scientific Publishing.
- Niaounakis, M., & Halvadakis, C. P. (2006). *Olive Processing Waste Management: Literature Review and Patent Survey 2nd Edition (Vol. 5)*. Elsevier.
- Nielfa, A., Cano, R., & Fdz-Polanco, M. (2015). Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge. *Biotechnology Reports*, 5, 14-21.
- Owen, W. F., Stuckey, D. C., Healy, J. B., Young, L. Y., & McCarty, P. L. (1979). Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water research*, 13(6), 485-492.

- Parawira, W. (2004). *Anaerobic Treatment of Agricultural Residues and Wastewater-Application of High-Rate Reactors*. Lund University.
- Paul, E., & Liu, Y. (Eds.). (2012). *Biological sludge minimization and biomaterials/bioenergy recovery technologies*. John Wiley & Sons.
- Paulo Paula L; Jiang Bo; Cysneiros Denise; Stams Alfons J M; Lettinga Gatzke, (2004). Effect of cobalt on the anaerobic thermophilic conversion of methanol. *Biotechnology and bioengineering* 85(4), 434-41.
- Pellera F.-M., Gidarakos E., (2014). Effect of microwave pretreatment on methane potential of lignocellulosic materials.
- Pichtel, J. (2005). *Waste management practices: municipal, hazardous, and industrial*. CRC Press.
- Price, J. K. (1998). *Applied math for wastewater plant operators*. CRC Press.
- Rana, R., Ganguly, R., & Gupta, A. K. (2015). An Assessment of Solid Waste Management System in Chandigarh City, India.
- 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.
- Rigamonti, L. (2004). *Municipal solid waste management in Italy*. Population.
- Rhyner, C. R., Schwartz, L. J., Wenger, R. B., & Kohrell, M. G. (1995). *Waste management and resource recovery*. CRC Press.
- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., & Parkin, G. F. (1994). *Chemistry for environmental engineering*. New York: McGraw-Hill (Vol. 643).
- Scheinberg, A., Wilson, D. C., & Rodic, L. (2010). *Solid waste management in the world's cities*. UN-Habitat's State of Water and Sanitation in the World's Cities Series, Earthscan for UN-Habitat, London and Washington DC.
- Schink, B. (1997). Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 61(2), 262-280.
- Shang, Y. (2000). Cellulose mineralization in two-stage anaerobic digestion systems.
- Sharholy, M., Ahmad, K., Mahmood, G., & Trivedi, R. C. (2008). Municipal solid waste management in Indian cities—A review. *Waste management*, 28(2), 459-467.

Stronach, S. M., Rudd, T., & Lester, J. N. (2012). Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment (Vol. 2). Springer Science & Business Media.

Sutaryo, S. (2012). Optimisation and inhibition of anaerobic digestion of livestock manure (Doctoral dissertation, Aarhus UniversitetAarhus University, Science and TechnologyScience and Technology, Institut for IngeniørvidenskabDepartment of Engineering).

Tchobanoglous, G. E. O. R. G. E., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (1998). Metcalf & Eddy, Inc. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse.

Thitame, S. N., Pondhe, G. M., & Meshram, D. C. (2010). Characterisation and composition of municipal solid waste (MSW) generated in Sangamner city, District Ahmednagar, Maharashtra, India. Environmental monitoring and assessment, 170(1-4), 1-5.

Thulasi, J. G. (2008). Effects of leachate recirculation on geotechnical properties of municipal solid waste in landfills. ProQuest.

Tommasi, T., & Sanfilippo, S. (2015). BioH<sub>2</sub> & BioCH<sub>4</sub> Through Anaerobic Digestion.

Wang, M., Sun, X., Li, P., Yin, L., Liu, D., Zhang, Y., & Zheng, G. (2014). A novel alternate feeding mode for semi-continuous anaerobic co-digestion of food waste with chicken manure. Bioresource technology, 164, 309-314.

Wirén, N., & Merrick, M. (2004). Regulation and function of ammonium carriers in bacteria, fungi, and plants. In Molecular mechanisms controlling transmembrane transport (pp. 95-120). Springer Berlin Heidelberg.

Wu-Haan, W. (2008). Evaluation of ultrasonic pretreatment on anaerobic digestion of biomass for methane production. ProQuest.

Yamamoto, T., Takaki, K., Koyama, T., & Furukawa, K. (2006). Novel partial nitrification treatment for anaerobic digestion liquor of swine wastewater using swim-bed technology. Journal of bioscience and bioengineering, 102(6), 497-503.

Yang, F. (2011). Mesophilic anaerobic digestion conducted in single unit reactor at increasing ammonia concentrations.

Yu, H. W., Samani, Z., Hanson, A., & Smith, G. (2002). Energy recovery from grass using two-phase anaerobic digestion. Waste management, 22(1), 1-5.

Yuan, H., Li, R., Zhang, Y., Li, X., Liu, C., Meng, Y., & Yang, Z. (2015). Anaerobic digestion of ammonia-pretreated corn stover. Biosystems Engineering, 129, 142-148.

Zhang, C., Su, H., & Tan, T. (2013). Batch and semi-continuous anaerobic digestion of food waste in a dual solid-liquid system. Bioresource technology, 145, 10-16.



Zhang, L., Lee, Y. W., & Jahng, D. (2011). Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: focusing on the role of trace elements. *Bioresource technology*, 102(8), 5048-5059.

Zhang, Y., Banks, C. J., & Heaven, S. (2012). Anaerobic digestion of two biodegradable municipal waste streams. *Journal of environmental management*, 104, 166-174.

Zhang, L., Lee, Y. W., & Jahng, D. (2011). Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: focusing on the role of trace elements. *Bioresource technology*, 102(8), 5048-5059.

Zhu, N. (2007). Effect of low initial C/N ratio on aerobic composting of swine manure with rice straw. *Bioresource Technology*, 98(1), 9-13.

Zupančič, G. D., & Grilc, V. (2012). Anaerobic treatment and biogas production from organic waste. *Management of Organic Waste*, 1-28.