



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΣΦΑΓΕΙΟΥ
ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

ΙΩΑΝΝΗΣ ΜΟΥΚΑΖΗΣ

Μηχανικός Περιβάλλοντος

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ευάγγελος Γιδαράκος, Καθηγητής (επιβλέπων)

Ευάγγελος Διαμαντόπουλος, Καθηγητής

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης, Επίκουρος Καθηγητής

ΧΑΝΙΑ 2017

Συντομογραφίες

ADF: (Acid Detergent Fiber) Όξινο απορρυπαντικό ινών

ADL: (Acid Detergent Lignin) Όξινο απορρυπαντικό λιγνίνης

BMP: Βιοχημικές δοκιμές μεθανίου

BOD: Βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο

C₇H₆O₅: Γαλλικό οξύ

CaCO₃: Ανθρακικό ασβέστιο

CH₃COOH: Οξικό οξύ

CH₄: Μεθάνιο

CO₂: Διοξείδιο του άνθρακα

COD: Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

FAN: Ελεύθερο αμμωνιακό άζωτο

FAS: σιδηρούχο θειικό αμμώνιο

GAE: ισοδύναμο γαλλικού οξέος

H₂O: Νερό

H₂S: Υδρόθειο

H₂SO₄: Θειικό οξύ

HCOOH: Μυρμηκικό οξύ

Hd: Υγρασία

HHV: Ανώτερη θερμογόνο δύναμη

HRT: Υδραυλικός χρόνος παραμονής

ICP-MS: Φασματομετρία μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος

K₂CO₃: Ανθρακικό κάλιο

K₂Cr₂O₇: Διχρωμικό κάλιο

K₂S: Θειούχο κάλιο

KOH: Υδροξείδιο του καλίου

LHV: Κατώτερη θερμογόνος δύναμη

LOI: Δοκιμή απώλειας πύρωσης

LW: Λιγνοκυτταρινούχα υπολείμματα
Na₂CO₃: Ανθρακικό νάτριο
NaOH: Υδροξείδιο του νατρίου
n-C₆H₁₄: Κανονικό εξάνιο
NDF: (Neutral Detergent Fiber) Ουδέτερο απορρυπαντικό ινών
OLR: Ρυθμός οργανικής φόρτισης
sCOD: Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο
SIR: Λόγος εμβολίου προς υπόστρωμα
SO₂: Διοξείδιο του θείου
STP: Κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης
SW: Υπολείμματα σφαγείου
TAN: Ολικό αμμωνιακό άζωτο
TCD: Ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας
ThOD: Θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο
TMP: Θεωρητικό δυναμικό μεθανίου
TS: Ολικά στερεά
VA: Πτητικά οξέα
VFA: Πτητικά λιπαρά οξέα
VS: Πτητικά στερεά
XRD: περίθλαση ακτινών X
XRF: Φθορισμός ακτινών X
Y: Ειδική απόδοση μεθανίου
Y_{STP}: Ειδική απόδοση μεθανίου σε κανονικές συνθήκες
AgSO₄: Θευκός άργυρος
HEM: Εξαγωγή ύλη με εξάνιο
HNO₃: Νιτρικό οξύ
ΜΣΕ: μεταδοτική σπογγώδη εγκεφαλοπάθεια
NH₃: Αμμωνία
TA: Ολική Αλκαλικότητα

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που με στήριξαν και βοήθησαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων και την ολοκλήρωση της συγγραφής.

Αρχικά οφείλω να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα Καθηγητή κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του, καθώς επίσης και για τη στήριξη και την εμπιστοσύνη που μου προσέφερε.

Τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου θα ήθελα επίσης να εκφράσω στα υπόλοιπα δύο μέλη της εξεταστικής επιτροπής Καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και Επίκουρο Καθηγητή Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη, οι οποίοι πάντα ήταν στη διάθεσή μου για ότη βοήθεια και συμβουλή χρειάστηκα.

Για την άψογη συνεργασία, την ενεργό βοήθειά και τις χρήσιμες υποδείξεις της καθ' όλη την περίοδο σχεδιασμού και διεξαγωγής των πειραμάτων, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τη Φραντσέσκα-Μαρία Πελλέρα, χωρίς τη συμβολή της οποίας δεν θα ήταν εφικτή η πραγματοποίηση της παρούσας διατριβής.

Για τη σημαντική παροχή εξοπλισμού, συμβουλών, γνώσεων και πληροφοριών οφείλω ακόμη να ευχαριστήσω:

- Το Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας – Μικρορύπανσης
- Το Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης
- Το Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης
- Το Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης
- Το Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης
- Τα Σφαγεία Χανίων ΑΕ
- Την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Πόλεως Χανίων

Στο σημείο αυτό οφείλω επίσης να ευχαριστήσω την Ελένη Καστανάκη, βοηθός του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης, καθώς και τους συναδέλφους με τους οποίους δουλέψαμε μαζί, στηρίζοντας ο ένας τον άλλον και ανταλλάσσοντας γνώσεις, απόψεις, ιδέες και συμβουλές. Ονομαστικά και με αλφαβητική σειρά αναφέρω τους: Κατερίνα Βαλουμά, Αθανασία Κουσαϊτή, Χρυσάνθη Μακρή, Βασιλική Σαββιλωτίδου και Φωτεινή Σημαντηράκη.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας μελέτης είναι η αξιολόγηση της χρήσης των υπολειμμάτων σφαγείου ως υποστρώματα για αναερόβια χώνευση με στόχο την παραγωγή μεθανίου. Για τον σκοπό αυτό, αρχικά εκτιμήθηκε το βιοχημικό δυναμικό μεθανίου διαφορετικών υπολειμμάτων σφαγείου, τα οποία σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό ΕΚ 1069/2009, κατατάσσονται στις Κατηγορίες 2 και 3. Οι παραπάνω δοκιμές, που διήρκησαν 30 ημέρες, διεξήχθησαν υπό μεσόφιλες συνθήκες (35 °C) σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου ονομαστικού όγκου 250 mL και λειτουργικού όγκου 100 mL. Ως εμβόλιο χρησιμοποιήθηκε ιλύς προερχόμενη από αναερόβιο μεσοφιλικό χωνευτήρα Εγκατάστασης Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων. Το εμβόλιο αναμείχθηκε με τα υποστρώματα διατηρώντας σταθερό το λόγο, υπόστρωμα/εμβόλιο (Substrate/Inoculum Rate, SIR) και ίσο με 0,25, βάσει πτητικών στερεών.

Οι παραπάνω δοκιμές κατέδειξαν ότι τα δείγματα μαστών και γεννητικών οργάνων (SH3), ουροδόχων κύστεων και εντέρων (SH5) και στομάχων και προστομάχων (SH1) οδήγησαν στην παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων μεθανίου με τιμές απόδοσης ίσες με 815, 787 και 759 mLCH₄STP/gVS, αντίστοιχα.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η δυνατότητα εφαρμογής της αναερόβιας συν-χώνευσης των υπολειμμάτων σφαγείου που κατέδειξαν τα υψηλότερα βιοχημικά δυναμικά μεθανίου με δύο αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα, πιο συγκεκριμένα φλούδες πορτοκαλιού και φύλλα ελιάς. Οι δοκιμές αναερόβια συν-χώνευσης διεξήχθησαν σε μεσόφιλες συνθήκες (35 °C) και σε αντιδραστήρες ημι-συνεχούς λειτουργίας. Σκοπός αυτών των δοκιμών ήταν να διερευνηθεί η επίδραση της μεταβολής του ρυθμού οργανικής φόρτισης (Organic Loading Rate, OLR) στην απόδοση της παραγωγής μεθανίου.

Η πειραματική διαδικασία, συν τοις άλλοις, προέβλεπε τον προσδιορισμό των κύριων χαρακτηριστικών των υπό μελέτη υπολειμμάτων σφαγείου, συμπεριλαμβανομένων των ολικών και πτητικών στερεών, της στοιχειακής ανάλυσης, της θερμογόνου δύναμης, της σύστασης σε μη διαλυτές ίνες και του περιεχομένου σε εξαγώγιμη ύλη με εξάνιο.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δοκιμών σε ημι-συνεχείς συνθήκες, μέγιστες ειδικές αποδόσεις μεθανίου, μεταξύ 253 - 727 mLCH₄/gVS_{fed} ελήφθησαν από τα διάφορα μίγματα αποβλήτων, όταν η τροφοδοσία πραγματοποιούνταν με OLR 0,8 gVS/L/d. Επιπλέον, η παραγωγή μεθανίου από τη συν-χώνευση των υπολειμμάτων σφαγείου με φλούδες πορτοκαλιού έδειξε καλύτερα αποτελέσματα από την αντίστοιχη συν-χώνευση με φύλλα ελιάς. Η μόνη περίπτωση στην οποία παρατηρήθηκαν φαινόμενα αναστολής

της μεθανιογένεσης λόγω αυξημένης συγκέντρωσης αμμωνίας ήταν η δοκιμή που τροφοδοτούταν με μίγμα δείγματος SH3 και φλουδών πορτοκαλιού, στο μέγιστο ρυθμό τροφοδοσίας. Η αναστολή αυτή αποδόθηκε σε ακατάλληλο λόγο C/N του υποστρώματος.

Abstract

The objective of the present study is to evaluate the use of slaughterhouse residues as substrates for anaerobic digestion, aiming at methane production. To this purpose, the biochemical methane potential of slaughterhouse residues of Category 2 and 3, according to European Regulation EC 1069/2009, was initially determined. These assays lasted 30 days and were conducted under mesophilic conditions (35 °C) in batch reactors with nominal volume of 250 mL and working volume of 100 mL. The inoculum used for these assays consisted of anaerobic sludge originating from the anaerobic digesters of the Municipal Wastewater Treatment Plant of Chania. The inoculum was mixed with the substrates, keeping a constant, Substrate/Inoculum Ratio (SIR) equal to 0,25, on volatile solid basis.

The above mentioned assays showed that using the sample containing breasts and reproductive organs (SH3), bladders and intestine (SH5) and stomach and rumen (SH1), led to the production of larger methane quantities, yielding 815, 787 and 759 mLCH₄STP/gVS, respectively.

Subsequently, the applicability of anaerobic co-digestion of the types of slaughterhouse waste which showed higher dynamic biochemical methane potentials, with two agro-residues, particularly orange peel and olive leaves was studied. Anaerobic co-digestion assays were carried out in semi-continuously operated reactors under mesophilic conditions (35°C). The effect of the variation in Organic Loading Rate (OLR) on methane production was investigated.

During the experimental procedure, the main characteristics of the collected samples, including total and volatile solids contents, elemental composition, pH, higher calorific value, fiber composition and crude fat content, were also determined.

According to the results of the semi-continuous assays, maximum methane yields between 253 - 727 mLCH₄/gVS_{fed} were obtained from different waste mixtures, when the feeding took place with an OLR of 0,8 gVS/L/d. Moreover, methane production from the co-digestion of slaughterhouse by-products with orange peels showed better results than the co-digestion with olive leaves. The only case in which methanogenesis inhibition phenomena were observed, due to increased ammonia concentrations, was the assay being fed with a mixture of SH3 and orange peels, at the highest OLR. This inhibition phenomenon was attributed to an inappropriate C/N ratio.

Περιεχόμενα

Συντομογραφίες	i
Ευχαριστίες	iii
Περίληψη	v
Abstract	vii
Περιεχόμενα	ix
Ευρετήριο εικόνων	xii
Ευρετήριο πινάκων	xii
Ευρετήριο διαγραμμάτων	xiii
Εισαγωγή	1

Κεφάλαιο 1

Υπολείμματα βιομηχανίας τροφίμων

1.1 Βιομηχανία τροφίμων	3
1.2 Υπολείμματα σφαγείων	4
1.2.1 Νομοθετικό πλαίσιο	6
1.2.2 Μέθοδοι διαχείρισης υπολειμμάτων σφαγείου	7
1.3 Υπολείμματα αγροτοβιομηχανικών δραστηριοτήτων	8
1.3.1 Υπολείμματα χυμοποίησης πορτοκαλιών	9
1.3.2 Υπολείμματα καθαρισμού ελαιοκάρπου	10

Κεφάλαιο 2

Αναερόβια χώνευση

2.1 Βασικές αρχές	13
2.2 Φάσεις της αναερόβιας χώνευσης	14
2.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση	17
2.3.1 Θερμοκρασία	17
2.3.2 pH	18
2.3.3 Οργανικός άνθρακας, άζωτο και λόγος C/N	18
2.3.4 Υγρασία	19

2.3.5 Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT).....	19
2.3.6 Ρυθμός οργανικής φόρτισης (OLR)	20
2.3.7 Ολικά στερεά (TS)	20
2.4 Τοξικότητα του περιβάλλοντος ανάπτυξης.....	20
2.4.1 Τοξικότητα του υποστρώματος.....	20
2.4.2 Τοξικότητα από παρεμποδιστές	21
2.5 Συν-χώνευση.....	22
2.6 Βιομηχανικές εφαρμογές της αναερόβιας χώνευσης	23

Κεφάλαιο 3

Υλικά και μέθοδοι

3.1 Υλικά	25
3.1.1 Προέλευση υλικών	25
3.1.2 Συλλογή και προεπεξεργασία υλικών	26
3.1.3 Χαρακτηρισμός υλικών.....	29
3.2 Πειραματική διαδικασία.....	29
3.2.1 Δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (BMP test).....	31
3.2.2 Δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες τροφοδοσίας (semi-continuous test)	31
3.3 Αναλυτικές μέθοδοι.....	32
3.3.1 Υγρασία (Hd), Ολικά στερεά (TS), Πτητικά στερεά (VS).....	32
3.3.2 pH, Ολική Αλκαλικότητα (TA), Πτητικά οξέα (VA).....	33
3.3.3 Στοιχειακή ανάλυση (CHNS/O).....	34
3.3.4 Διαλυτό Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (sCOD)	35
3.3.5 Ολικές Φαινόλες.....	36
3.3.6 Ολικό Αμμωνιακό Άζωτο (NH ₄ -N).....	36
3.3.7 Παραγωγή μεθανίου	36
3.3.8 Ολικά λιπαρά (Crude Fat) και εκχυλίσμα έλαια με εξάνιο	37
3.3.9 Θερμογόνος δύναμη (HHV).....	38
3.3.10 Μη διαλυτές ίνες (Crude Fibres).....	38
3.3.11 Κοκκομετρική ανάλυση	39
3.3.12 Όξινη χώνευση υποβοηθούμενη με μικροκύματα (Microwave assisted digestion)	39

Κεφάλαιο 4

Επεξεργασία δεδομένων

4.1 Υγρασία, Ολικά στερεά, Πτητικά στερεά	41
4.2 Ολική Αλκαλικότητα.....	41

4.3 sCOD, ThOD	42
4.4 Ολικές Φαινόλες	43
4.5 Ειδική Απόδοση Παραγωγής Μεθανίου	44
4.6 Θεωρητικό Δυναμικό Μεθανίου	44
4.7 Ελεύθερο Αμμωνιακό Άζωτο	45
4.8 Θερμογόνος δύναμη	46
4.9 Ολικά λιπαρά και εκχυλίσμα έλαια με εξάνιο	46
4.10 Μη διαλυτές ίνες	47
4.11 Κινητικά μοντέλα	47
4.12 Κοκκομετρική ανάλυση	48

Κεφάλαιο 5

Αποτελέσματα

5.1 Χαρακτηρισμός υλικών.....	49
5.1.1 Χαρακτηριστικά υποστρωμάτων	49
5.1.2 Χαρακτηριστικά μιγμάτων.....	52
5.1.3 Χαρακτηριστικά εμβολίων.....	52
5.1.4 Χαρακτηρισμός υπολειμματικής τέφρας	53
5.2 Δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (BMP).....	55
5.2.1 Παραγωγή μεθανίου.....	55
5.2.2 Διακύμανση του pH	58
5.2.3 Παράμετροι στο τέλος των δοκιμών BMP.....	59
5.2.4 Αποτελέσματα εφαρμογής κινητικών μοντέλων.....	61
5.3 Δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες	61
5.3.1 Παραγωγή μεθανίου.....	62
5.3.2 pH.....	67
5.3.3 Ολική αλκαλικότητα, πτητικά οξέα	69
5.3.4 Ολικές φαινόλες	73
5.3.5 Διαλυτό COD (sCOD)	75
5.3.6 Αμμωνιακό άζωτο, ελεύθερη αμμωνία	76
5.3.7 Παράμετροι στο τέλος των δοκιμών	79

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα και προτάσεις

6.1 Συμπεράσματα	83
------------------------	----

6.2 Προτάσεις	85
Βιβλιογραφία	87
Παράρτημα Α.....	95
Παράρτημα Β.....	96
Παράρτημα Γ	99

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1: Διάγραμμα ροής διεργασιών σφαγείου.....	5
Εικόνα 2: Γενικό σχήμα της αναερόβιας διεργασίας	16
Εικόνα 3: Διάγραμμα ροής της προεπεξεργασίας των υποστρωμάτων	27
Εικόνα 4: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας	30
Εικόνα 5: XRD σε δείγμα υπολειμματικής τέφρας μετά από ξήρανση στους 105 °C.....	95
Εικόνα 6: XRD σε δείγμα υπολειμματικής τέφρας μετά από απώλεια πύρωσης στους 1050 °C για 2 ώρες.....	95
Εικόνα 7: Υπολείμματα σφαγείου SH1, SH2, SH3, SH4, SHASH	99
Εικόνα 8: Υπόστρωμα SH1 και SH3 πριν την θερμική προεπεξεργασία α) και β), αντίστοιχα. SH1 και SH3 μετά τη θερμική προεπεξεργασία γ) και δ), αντίστοιχα. SH1 μετά την άλεση ε).....	100
Εικόνα 9: Μίγμα SW-OW πριν την αποθήκευση στην κατάψυξη.....	100
Εικόνα 10: Δοκιμή απώλειας πύρωσης (LOI) @ 1050 °C α) και προετοιμασία δείγματος για XRF β).....	101
Εικόνα 11: Αντιδραστήρες για τις δοκιμές BMP α) και για τις δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες β)	101

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1: Στατιστικά στοιχεία για τη σφαγή ζώων, όλων των ειδών, στην Ευρωπαϊκή Ένωση, για το έτος 2014.....	4
Πίνακας 2: Μέση παραγωγή υπολειμμάτων σφαγής ανά κατηγορία ζώου	6
Πίνακας 3: Χημικές αντιδράσεις και διαθέσιμη ενέργεια κατά την μεθανιογένεση.....	16
Πίνακας 4: Πρωτογενής παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας από βιοαέριο το έτος 2014	24
Πίνακας 5: Κωδικοί δειγμάτων, προεπεξεργασία και αποθήκευση	29
Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά υποστρωμάτων	51
Πίνακας 7: Χαρακτηριστικά των έξι μιγμάτων SW-LW	52
Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά εμβολίων	53
Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά τέφρας	53
Πίνακας 10: XRF υπολειμματικής τέφρας σε δείγμα μετά από δοκιμή απώλειας πύρωσης	54
Πίνακας 11: Συγκεντρώσεις μετάλλων σε ξηρό δείγμα υπολειμματικής τέφρας	55
Πίνακας 12: Παράμετροι στο τέλος των δοκιμών BMP	60
Πίνακας 13: Αποτελέσματα εφαρμογής κινητικών μοντέλων	61
Πίνακας 14: Παράμετροι στο τέλος των δοκιμών με τροφοδοσία σε ημι-συνεχείς συνθήκες ...	81

Πίνακας 15: Συγκέντρωση μετάλλων στο στερεό υπόλειμμα μετά τη χώνευση	82
---	----

Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Αριθμός εγκαταστάσεων βιοαερίου στην Ευρώπη	23
Διάγραμμα 2: Ημερήσια παραγωγή μεθανίου	56
Διάγραμμα 3: Αθροιστική παραγωγή μεθανίου	58
Διάγραμμα 4: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου	59
Διάγραμμα 5: Ημερήσια παραγωγή μεθανίου συν-χώνευσης των υποστρωμάτων SW-OW	62
Διάγραμμα 6: Ημερήσια παραγωγή μεθανίου συν-χώνευσης των υποστρωμάτων SW-OL	64
Διάγραμμα 7: Απόδοση μεθανίου ανά τροφοδοσία των υποστρωμάτων SW-OW	65
Διάγραμμα 8: Απόδοση μεθανίου ανά OLR των υποστρωμάτων SW-OW	66
Διάγραμμα 9: Απόδοση μεθανίου ανά τροφοδοσία των υποστρωμάτων SW-OL	66
Διάγραμμα 10: Απόδοση μεθανίου ανά OLR των υποστρωμάτων SW-OL	67
Διάγραμμα 11: Διακύμανση της τιμής του pH των υποστρωμάτων SW-OW	68
Διάγραμμα 12: Διακύμανση της τιμής του pH των υποστρωμάτων SW-OL	68
Διάγραμμα 13: Διακύμανση της ολικής αλκαλικότητας των υποστρωμάτων SW-OW	70
Διάγραμμα 14: Διακύμανση της ολικής αλκαλικότητας των υποστρωμάτων SW-OL	70
Διάγραμμα 15: Διακύμανση της συγκέντρωσης των πτητικών οξέων των υποστρωμάτων SW-OW	71
Διάγραμμα 16: Διακύμανση της συγκέντρωσης των πτητικών οξέων των υποστρωμάτων SW-OL	71
Διάγραμμα 17: Διακύμανση του λόγου VA/TA των υποστρωμάτων SW-OW	72
Διάγραμμα 18: Διακύμανση του λόγου VA/TA των υποστρωμάτων SW-OL	73
Διάγραμμα 19: Διακύμανση της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών των υποστρωμάτων SW-OW	74
Διάγραμμα 20: Διακύμανση της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών των υποστρωμάτων SW-OL	74
Διάγραμμα 21: Διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD των υποστρωμάτων SW-OW	75
Διάγραμμα 22: Διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD των υποστρωμάτων SW-OL	76
Διάγραμμα 23: Διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού αμμωνιακού αζώτου των υποστρωμάτων SW-OW	77
Διάγραμμα 24: Διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού αμμωνιακού αζώτου των υποστρωμάτων SW-OL	78
Διάγραμμα 25: Διακύμανση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας των υποστρωμάτων SW-OW	79
Διάγραμμα 26: Διακύμανση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας των υποστρωμάτων SW-OL	79

Εισαγωγή

Η παραγωγή αποβλήτων αποτελεί αναπόσπαστο μέρος της ανθρώπινης δραστηριότητας. Τα απόβλητα παράγονται σε όλα τα στάδια της ζωής των υλικών, από την παραγωγή, τη διανομή και την επεξεργασία, έως την τελική κατανάλωση προϊόντων και υπηρεσιών. Η δημιουργία και η συσσώρευση αποβλήτων αποτελεί εξαιρετικά σοβαρό ζήτημα με περιβαλλοντικές, υγειονομικές, οικονομικές, πολιτικές και κοινωνικές προεκτάσεις.

Στις σύγχρονες κοινωνίες, το σημαντικότερο κομμάτι των συνολικά παραγόμενων αποβλήτων αποτελείται αναμφίβολα από το οργανικό κλάσμα. Η λανθασμένη διαχείριση των οργανικών αποβλήτων οδηγεί σε πληθώρα προβλημάτων που σχετίζονται με τις επιπτώσεις τόσο του ρυπαντικού, όσο και του μικροβιακού φορτίου τους στο περιβάλλον και στη δημόσια υγεία. Αντίθετα, η εφαρμογή πρακτικών ορθής διαχείρισης των αποβλήτων αποσκοπεί στη μείωση του αντίκτυπου της ανθρώπινης δράσης στο περιβάλλον, μέσω της ανάκτησης υλικών ή/και ενέργειας. Το μεγαλύτερο ποσοστό των οργανικών αποβλήτων προέρχεται από τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την παραγωγή, επεξεργασία και μεταποίηση τροφίμων και ποτών.

Η κατανάλωση κρέατος σχετίζεται τόσο με τις κοινωνικές συνήθειες, όσο και με το βιοτικό επίπεδο του πληθυσμού. Η συνεχής πληθυσμιακή αύξηση, σε συνδυασμό με τις μεταβαλλόμενες διατροφικές προτιμήσεις των αναπτυσσόμενων χωρών έχει οδηγήσει στην αύξηση της ζήτησης των κτηνοτροφικών προϊόντων. Η μεγάλη θρεπτική αξία του κρέατος οφείλεται στην πρωτεΐνη υψηλής ποιότητας που περιέχει όλα τα απαραίτητα αμινοξέα, καθώς επίσης και στην πλούσια σύστασή του σε εξαιρετικά βιοδιαθέσιμα μέταλλα και βιταμίνες. Σύμφωνα με τη FAO, η παγκόσμια παραγωγή κρέατος αναμένεται να διπλασιαστεί μέχρι το 2050, γεγονός που αποτελεί σημαντική επαγγελματική και οικονομική ευκαιρία για τους κτηνοτρόφους και μεταποιητές κρέατος. Παράλληλα όμως, η αύξηση της ζωικής παραγωγής και η ασφαλής επεξεργασία κρέατος και προϊόντων κρέατος αποτελεί μια μεγάλη πρόκληση.

Η διαχείριση των ζωικών υποπροϊόντων στην Ευρωπαϊκή Ένωση πραγματοποιείται βάσει του Κανονισμού 1069/2009 (ΕΚ), που αποσκοπεί στην προστασία της δημόσιας υγείας και της υγείας των ζώων, προστατεύοντας ταυτόχρονα και το περιβάλλον. Ο παραπάνω Κανονισμός προβλέπει τη διαχείριση όλων των ζωικών υποπροϊόντων μέσω εγκεκριμένων μεθόδων ανάλογα με την επικινδυνότητα και την κατηγορία στην οποία εμπίπτουν.

Στο πλαίσιο αυτό, σκοπό της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η διερεύνηση της δυνατότητας επεξεργασίας των υπολειμμάτων σφαγείου με χρήση αναερόβιας χώνευσης. Παράλληλα, μελετήθηκε η δυνατότητα συν-χώνευσης των υλικών με αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες στις μεσογειακές χώρες. Για το σκοπό αυτό, έλαβαν χώρα οι δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου, καθώς και δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες τροφοδοσίας με διαφορετικούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης. Κατά τη διάρκεια των δοκιμών, παρακολουθήθηκε η παραγωγή του μεθανίου, καθώς και η διακύμανση της συγκέντρωσης των παραγόντων που επηρεάζουν την εξέλιξη της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης.

Κεφάλαιο 1

Υπολείμματα βιομηχανίας τροφίμων

1.1 Βιομηχανία τροφίμων

Η βιομηχανία τροφίμων αποτελεί μια πολυσύνθετη βιομηχανία που σχετίζεται με τη διαχείριση και την επεξεργασία των βρώσιμων ειδών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία ποτών και τροφίμων περιλαμβάνει τις μεθόδους και τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για να μετατρέψουν τις πρώτες ύλες σε τρόφιμα που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση.

Η βιομηχανία τροφίμων συνιστά έναν από τους μεγαλύτερους τομείς της μεταποιητικής βιομηχανίας στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Όσον αφορά την Ελλάδα, ο τομέας αυτός αντιπροσωπεύει περίπου το 21% της Ελληνικής μεταποιητικής βιομηχανίας. Ο κλάδος της παραγωγής και επεξεργασίας κρέατος και αλιευτικών προϊόντων, του ελαιολάδου, του κρασιού, της μπύρας και των γαλακτοκομικών προϊόντων απαρτίζουν τους κύριους τομείς δραστηριοποίησης των ελληνικών βιομηχανιών τροφίμων.

Η παραγωγική διαδικασία της βιομηχανίας τροφίμων, όπως και κάθε οικονομική δραστηριότητα, είναι μια πηγή πίεσης για το περιβάλλον λόγω της άμεσης και έμμεσης κατανάλωσης φυσικών πόρων. Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό της, με ιδιαίτερη σημασία όσον αφορά τις επιπτώσεις στο περιβάλλον, είναι η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων οργανικών αποβλήτων που προέρχονται από τα υπολείμματα των διαδικασιών επεξεργασίας των πρώτων υλών. Στην Ευρώπη υπολογίζεται ότι η παραγωγή οργανικών αποβλήτων βιομηχανικής προέλευσης διακυμαίνεται μεταξύ των 30 και των 50 εκατομμυρίων τόνων το χρόνο (EU COM 235, 2010).

Η βιομηχανία παρασκευής και επεξεργασίας κρέατος συμβάλει σημαντικά στην παραγωγή των παραπάνω ποσοτήτων οργανικών αποβλήτων. Ο Πίνακας 1 παραθέτει τα στατιστικά στοιχεία της Eurostat για την παραγωγή κρέατος με βάση τον αριθμό των σφαγών που έλαβαν χώρα το 2014 στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Όπως παρατηρείται, η συνολική ποσότητα του χοιρινού κρέατος ξεπερνά τους 22.100.000 τόνους, αντιπροσωπεύοντας το 51% της ετήσιας παραγωγής κρέατος. Ακολουθεί η παραγωγή κρέατος από πουλερικά με συνολική ποσότητα 13,0 εκατομμύρια τόνους (30%), έπειτα η παραγωγή βοείου κρέατος που ανέρχεται σε 7,3 εκατομμύρια τόνους (17%) και τέλος το κρέας από πρόβατα και κατσίκες με 0,8 εκατομμύρια τόνους που συνολικά αντιπροσωπεύει περίπου το 2% όλων των κρεάτων. Αναφορικά με τη Ελλάδα,

παρατηρείται ότι η τάση σχετικά με την παραγωγή χοιρινών και πουλερικών είναι παρόμοια με αυτήν της υπόλοιπης Ευρώπης, ενώ τα δεδομένα σχετικά με την παραγωγή αιγοπρόβειου και βοείου κρέατος σημειώνουν σημαντική διαφοροποίηση. Πιο συγκεκριμένα, προκύπτει ότι η Ελλάδα καταλαμβάνει την πρώτη θέση ως χώρα παράγωγης κατσικίσιου κρέατος, καλύπτοντας σχεδόν το 50% της Ευρωπαϊκής παραγωγής, ενώ την ίδια στιγμή σχετικά με την παραγωγή πρόβειου κρέατος βρίσκεται στην τρίτη θέση, μετά το Ηνωμένο Βασίλειο και την Ισπανία.

Από τα παραπάνω προκύπτει η σημασία της κτηνοτροφικής παραγωγής για την Ελληνική οικονομία, και κατά συνέπεια η ανάγκη για ορθή διαχείριση των υπολειμμάτων που δημιουργούνται από τις διαδικασίες παραγωγής και επεξεργασίας που είναι συνδεδεμένες με αυτήν.

Πίνακας 1: Στατιστικά στοιχεία για τη σφαγή ζώων, όλων των ειδών, στην Ευρωπαϊκή Ένωση, για το έτος 2014 (Eurostat: http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=apro_mt_pann&lang=en)

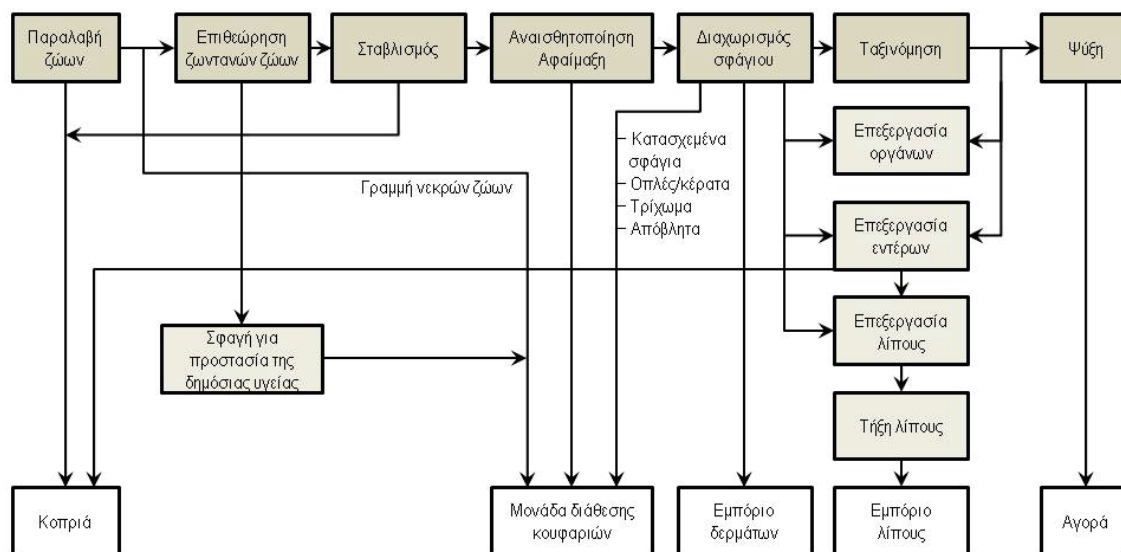
	Βοοειδή		Χοίροι		Πρόβατα		Κατσίκια		Πουλερικά (*)	
	(1000 τόνοι)	(1000 κεφαλές)	(1000 τόνοι)	(1000 κεφαλές)	(1000 τόνοι)	(1000 κεφαλές)	(1000 τόνοι)	(1000 κεφαλές)	(1000 τόνοι)	(1000 κεφαλές)
ΕΥ-28	7.326	25.267	22.136	248.648	707	43.800	46	4.803	13.000	7.200.000
Βέλγιο	258	835	1.118	11.855	2	123	0	6	433	294.711
Βουλγαρία	5	23	54	816	:	:	:	:	98	51.397
Τσεχία	66	223	236	2.640	0	12	0	0	149	105.403
Δανία	126	486	1.587	18.781	2	80	0	0	143	102.994
Γερμανία	1.128	3.553	5.507	58.730	19	986	0	22	1.527	728.791
Εσθονία	:	37	41	511	0	6	0	0	:	:
Ιρλανδία	582	1.749	254	3.043	58	2.850	0	0	:	:
Ελλάδα	46	189	96	1.596	58	5.293	24	2.378	191	114.844
Ισπανία	579	2.183	3.620	43.484	114	9.928	9	1.130	1.437	720.094
Γαλλία	1.420	4.654	1.944	23.655	80	4.231	6	719	1.678	972.890
Κροατία	44	195	69	977	1	70	:	:	59	35.731
Ιταλία	709	2.590	1.328	10.931	25	2.517	1	133	1.243	560.673
Κύπρος	5	15	43	564	3	152	2	96	22	10.772
Λετονία	17	85	28	360	0	13	0	0	29	17.258
Λιθουανία	39	157	67	851	0	5	0	0	93	49.337
Λουξεμβούργο	8	24	12	158	0	2	0	0	0	0
Ουγγαρία	23	91	369	4.078	0	21	0	0	430	177.521
Μάλτα	1	4	6	70	0	4	0	1	4	2.230
Ολλανδία	376	1.958	1.371	14.596	13	565	2	124	:	:
Αυστρία	222	676	526	5.407	7	311	1	59	:	:
Πολωνία	413	1.514	1.838	20.504	1	35	0	:	1.804	896.073
Πορτογαλία	80	341	360	5.372	10	888	1	108	295	197.678
Ρουμανία	29	136	325	3.980	5	376	:	:	346	213.302
Σλοβενία	32	108	20	239	0	9	0	1	60	33.594
Σλοβακία	9	34	34	369	1	78	0	0	:	:
Φινλανδία	82	270	186	2.055	1	52	0	0	113	64.475
Σουηδία	142	468	236	2.562	5	258	0	1	134	91.909
Ηνωμένο Βασίλειο	878	2.670	862	10.465	298	14.655	0	19	1.643	971.276
Ισλανδία	4	18	6	79	10	594	0	0	8	4.913
Μαυροβούνιο	4	23	0	10	1	40	0	0	1	311
Σερβία	37	151	151	2.031	1	72	0	0	55	36.969
Τουρκία	:	:	:	:	:	:	:	:	1.943	1.114.920

(*) ΕΥ-28 εκτίμηση.

1.2 Υπολείμματα σφαγείων

Τα υπολείμματα των διεργασιών σφαγής και καθαρισμού που πραγματοποιούνται εντός των σφαγείων, οδηγούν στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων στερεών και υγρών αποβλήτων. Στη *Εικόνα 1* αναπαρίστανται τα στάδια των διαδικασιών που λαμβάνουν

χώρα στους χώρους των σφαγείων, από τον σταβλισμό έως της τελική διάθεση του προϊόντος στην αγορά, καθώς και τα υπολείμματα που προκύπτουν.



Εικόνα 1: Διάγραμμα ροής διεργασιών σφαγείου (<http://www.fastonline.org>)

Τα χαρακτηριστικά και η σύνθεση των υπολειμμάτων ποικίλουν σημαντικά, καθώς εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό τόσο από τη λειτουργία του σφαγείου, όσο και από το βαθμό της επεξεργασίας στην οποία υπόκειται το παραγόμενο κρέας. Συν τοις άλλοις, η επεξεργασία αυτή καθαυτή είναι πολύ σημαντική παράμετρος λαμβάνοντας υπόψη ότι σε ορισμένες περιοχές υπάρχουν εξειδικευμένα σφαγεία που επεξεργάζονται μόνο ένα ή δύο είδη ζώων, ενώ σε άλλες περιοχές στην ίδια μονάδα γίνεται η επεξεργασία πολλών διαφορετικών ειδών ζώων (Alvarez & Lidén, 2008).

Τα ζωικά υποπροϊόντα αποτελούνται από τα σώματα ή μέρη ζώων, καθώς και από προϊόντα ζωικής προέλευσης που δεν προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο, είτε επειδή εκ της φύσεώς τους χαρακτηρίζονται ακατάλληλα για κατανάλωση, είτε λόγω έλλειψης αγοραστικής ζήτησης. Πιο συγκεκριμένα, όπως φανερώνει ο Πίνακας 2, ανάλογα το σφάγιο, το ποσοστό της μάζας που συνιστάται από μη βρώσιμα μέρη μπορεί να αποτελέσει έως και το 45% της συνολικής μάζας του ζωντανού ζώου. Από τα παραπάνω υπολείμματα, ένα μέρος αξιοποιείται στη διατροφή ζώων, ενώ το υπόλοιπο χρήζει περαιτέρω επεξεργασίας για την ασφαλή τελική διάθεσή του.

Πίνακας 2: Μέση παραγωγή υπολειμμάτων σφαγής ανά κατηγορία ζώου (Reale et al., 2009)

Κατηγορία	Μέσο βάρος ανά κεφαλή [kg]	Μέση απόδοση σε κρέας [%]	Μέση παραγωγή υπολειμμάτων ανά κεφαλή [kg]	Μέσο ποσοστό υπολειμμάτων [%]
Βοοειδή	486,0	55,1	218,2	44,9
Αιγοπρόβατα	16,0	55,4	7,1	44,6
Χοιρινά	146,0	80,0	29,2	20,0
Πουλερικά	3,2	69,8	1,0	30,2

Όσον αφορά τις επιπτώσεις στο οικοσύστημα, η μη ορθή διαχείριση των υπολειμμάτων προκαλεί σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα που οφείλονται τόσο στην οργανική ρύπανση που προκαλούν, όσο και στο μικροβιακό φορτίο που μεταφέρουν. Επιπλέον, πρέπει να ληφθούν υπόψη τα ολοένα αυξανόμενα ζητήματα που προκύπτουν από τις υφιστάμενες μεθόδους απομάκρυνσής τους, τους νομοθετικούς περιορισμούς, αλλά και το κόστος επεξεργασίας και διάθεσής τους (Cuetos et al., 2008).

Η εφαρμογή πρακτικών που θα επιτρέψει τη βιώσιμη διαχείριση των αποβλήτων σφαγείου αποτελεί πρόκληση για τις σύγχρονες εγκαταστάσεις παραγωγής και επεξεργασίας κρέατος. Παρόλα αυτά, η εφαρμογή εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας σε καμία περίπτωση δεν πρέπει να συνδέεται με δυνητικούς κινδύνους για την υγεία τόσο των ανθρώπων, όσο και των ζώων (Franke-Whittle & Insam, 2013).

1.2.1 Νομοθετικό πλαίσιο

Το νομοθετικό πλαίσιο που διέπει τη διαχείριση των υπολειμμάτων σφαγείου καθορίζεται από τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1069/2009 του Ευρωπαϊκού κοινοβουλίου και του συμβουλίου της 21^{ης} Οκτωβρίου 2009 περί υγειονομικών κανόνων για τα ζωικά υποπροϊόντα και παράγωγα προϊόντα που δεν προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο. Σύμφωνα με τον παραπάνω Κανονισμό τα ζωικά υποπροϊόντα που προέρχονται από τη σφαγή ζώων, από την παραγωγή προϊόντων ζωικής προέλευσης όπως τα γαλακτοκομικά, και από τη διαδικασία απόρριψης των νεκρών ζώων στα πλαίσια μέτρων ελέγχου ασθενειών, αποτελούν δυνητική απειλή για την δημόσια υγεία, την υγεία των ζώων και το περιβάλλον. Ο ίδιος Κανονισμός θεωρεί την απόρριψη των ζωικών υποπροϊόντων μη βιώσιμη και αναγνωρίζει ότι είναι προς το συμφέρον όλων των πολιτών η χρήση ενός μεγάλου φάσματος υποπροϊόντων σε διάφορες εφαρμογές, εφόσον ελαχιστοποιούνται οι κίνδυνοι για την υγεία.

Κατ' αυτόν τον τρόπο, σύμφωνα με το άρθρο 7 του τμήματος 4 τα ζωικά υποπροϊόντα και τα παράγωγα προϊόντα θα πρέπει να ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τον βαθμό κινδύνου που παρουσιάζουν για την δημόσια υγεία, βάσει εκτίμησης της επικινδυνότητας. Προϊόντα που παρουσιάζουν υψηλό κίνδυνο θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για σκοπούς που δεν επηρεάζουν την τροφική αλυσίδα και η χρήση τους θα πρέπει να επιτρέπεται υπό προϋποθέσεις ασφαλείας.

Το άρθρο 8 του εν λόγω Κανονισμού σχετίζεται με τα υλικά που κατατάσσονται στην κατηγορία 1. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει ολόκληρα πτώματα και όλα τα μέρη του σώματος συμπεριλαμβανομένων των προβιών και των δερμάτων ζώων που έχουν μολυνθεί από μεταδοτική σπογγώδη εγκεφαλοπάθεια (ΜΣΕ) ή που υπάρχει υπόνοια ότι έχουν μολυνθεί από ΜΣΕ, καθώς και μίγματα υλικών της κατηγορίας 1 με υλικά των άλλων δύο κατηγοριών.

Το άρθρο 9 ορίζει τα υλικά της κατηγορίας 2, η οποία περιλαμβάνει την κόπρο και το περιεχόμενο του πεπτικού συστήματος, ζωικά υποπροϊόντα που περιέχουν κατάλοιπα επιτρεπόμενων ή μολυσματικών ουσιών που υπερβαίνουν τα επιτρεπτά όρια, προϊόντα ζωικής προέλευσης τα οποία έχουν κριθεί ακατάλληλα για κατανάλωση από τον άνθρωπο λόγω της παρουσίας ξένων σωμάτων, καθώς και μίγματα υλικών της κατηγορίας 2 με υλικά της κατηγορίας 3.

Τέλος, το άρθρο 10 αφορά τα υλικά που κατατάσσονται στην κατηγορία 3 του Κανονισμού. Σε αυτή την κατηγορία συναντώνται τα σφάγια και μέρη σφαγμένων ζώων τα οποία είναι κατάλληλα για κατανάλωση από τον άνθρωπο, αλλά δεν προορίζονται για τον παραπάνω σκοπό για εμπορικούς λόγους.

Το κεφάλαιο 2 του ΕΚ 1069/2009 αφορά την απόρριψη και χρήση ζωικών υποπροϊόντων και παράγωγων προϊόντων της κάθε μίας από τις τρεις κατηγορίες. Έτσι, για τα υλικά της κατηγορίας 1 επιτρέπεται η αποτέφρωση και η συναποτέφρωση, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις επιτρέπεται η ταφή σε εγκεκριμένο χώρο υγειονομικής ταφής, αφού προηγηθεί η αποστείρωση υπό πίεση και η ανεξίτηλη επισήμανση του υλικού. Για την κατηγορία 2 προβλέπεται επιπλέον η λιπασματοποίηση και ο μετασχηματισμός σε βιοαέριο, καθώς και η διασπορά στο έδαφος εάν πρόκειται για κόπρο ή περιεχόμενο του πεπτικού συστήματος που έχει αποχωριστεί από το πεπτικό σύστημα. Τέλος, για τα υλικά της κατηγορίας 3, ο κανονισμός προβλέπει συν τοις άλλοις και την μεταποίησή τους για την παρασκευή ζωοτροφών για εκτρεφόμενα ζώα και για ζώα συντροφιάς.

1.2.2 Μέθοδοι διαχείρισης υπολειμμάτων σφαγείου

Πολλές διαφορετικές μέθοδοι για τη διάθεση των αποβλήτων σφαγείου έχουν προταθεί, συμπεριλαμβανομένης της αποτέφρωσης, της αερόβιας επεξεργασίας, της αδρανοποίησης, της αλκαλικής υδρόλυσης και της αναερόβιας χώνευσης.

Η **αποτέφρωση και συναποτέφρωση** συχνά αποτελεί τον πιο διαδεδομένο τρόπο διαχείρισης των υπολειμμάτων σφαγείου. Πρόκειται για μια θερμική μέθοδο που επιτρέπει την επεξεργασία ζωικών υποπροϊόντων που ανήκουν στις κατηγορίες 1,2 και 3 του ΕΚ 1069/2009. Η αποτέφρωση και συναποτέφρωση ζωικών υποπροϊόντων διεξάγεται σύμφωνα με τις διατάξεις του Ευρωπαϊκού Κανονισμού 142/2011/ΕΚ, ο οποίος προβλέπει ως ελάχιστη θερμοκρασία λειτουργίας τους 850 °C.

Η **αερόβια επεξεργασία** είναι μια αερόβια διεργασία κατά την οποία η οργανική ύλη αποδομείται μέσω της δράσης αλληπάληλων ομάδων μικροοργανισμών. Ταυτόχρονα αποτελεί μια οικονομική εναλλακτική και περιβαλλοντικά αποδεκτή μέθοδο διάθεσης αποβλήτων σφαγείου. Η ορθή παρακολούθηση της εξέλιξης της διεργασίας μπορεί να μειώσει σημαντικά το παθογόνο μικροβιακό φορτίο, μειώνοντας παράλληλα και τους κινδύνους για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία.

Η **αδρανοποίηση** (rendering) αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο που χρησιμοποιείται για τη διαχείριση και τη διάθεση των υπολειμμάτων σφαγείου. Πρόκειται για την μετατροπή των ζωικών υλικών στα τρία ακόλουθα τελικά προϊόντα: τα οστεάλευρα, το λιωμένο λίπος και το νερό. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει μια σειρά μηχανικών διεργασιών όπως άλεση, ανάμειξη, συμπίεση, καθίζηση και διαχωρισμό, θερμικών διεργασιών όπως εξάτμιση και ξήρανση, καθώς και χημικών διεργασιών όπως εκχύλιση με διαλύτες. Με τον τρόπο αυτό, η αξιοποίηση των υπολειμμάτων σφαγείου πραγματοποιείται μέσω της χρήσης του λίπους για την παραγωγή νέων προϊόντων όπως σαπούνι, κεριά και βιοντίζελ, αλλά και της χρήσης των οστεάλευρων για την διατροφή ζώων.

Η **αλκαλική υδρόλυση** αποτελεί μια νέα τεχνολογία κατά την οποία γίνεται χρήση του υδροξειδίου του νατρίου ή του καλίου για την υδρόλυση βιολογικών υλικών, όπως για παράδειγμα των ζωικών υπολειμμάτων από εγκαταστάσεις σφαγείων. Η διαδικασία διεξάγεται σε θερμοκρασία 100 °C και πίεση 103 kPa για 3 ώρες, και ενδείκνυται για την επεξεργασία μολυσματικών αποβλήτων, αφού στο τέλος της διεργασίας παράγεται ένα αποστειρωμένο υδατικό διάλυμα.

Τέλος, η **αναερόβια χώνευση** αποτελεί μια βιολογική διεργασία μέσω της οποίας τα οργανικά απόβλητα αποσυντίθενται απουσία οξυγόνου, παράγοντας χωνευμένη ιλύ με γεωργική αξία, καθώς επίσης και βιοαέριο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας. Ωστόσο, οι υφιστάμενες αμφιβολίες για το αν ή όχι η παραπάνω διεργασία μπορεί να αδρανοποιήσει με επιτυχία τους παθογόνους μικροοργανισμούς, καθιστούν απαραίτητο το προκαταρτικό στάδιο της παστερίωσης. Για το λόγο αυτό, σύμφωνα με την ευρωπαϊκή νομοθεσία, ζωικά παραπροϊόντα σωματιδιακού μεγέθους < 12 mm προβλέπεται να υποβάλλονται σε θερμική προεπεξεργασία στους 70 °C για 60 min (1774/2002/EK), πριν την αξιοποίησή τους ως υποστρώματα για την παραγωγή μεθανίου.

1.3 Υπολείμματα αγροτοβιομηχανικών δραστηριοτήτων

Ο γεωργικός τομέας αποτελεί εξίσου μια από τις πιο σημαντικές ανθρώπινες δραστηριότητες, και αναπόφευκτα είναι συνδεδεμένος με την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υπολειμμάτων. Η συνεχής αύξηση του πληθυσμού συνοδεύεται από αντίστοιχη αύξηση της ζήτησης για τροφή, με αποτέλεσμα η ποσότητα των

υπολειμμάτων από τις αγροτοβιομηχανικές δραστηριότητες να ακολουθεί ανάλογη τάση (Pereda Reyes & Sárvari Horváth, 2015).

Ο όρος αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα χρησιμοποιείται για να περιγράψει τα οργανικά υλικά που παράγονται ως παραπροϊόντα της συγκομιδής και της επεξεργασίας των γεωργικών καλλιεργειών. Τα αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω σε υπολείμματα πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας αγροτοβιομηχανικής δραστηριότητας, αναλόγως με το αν παράγονται τη στιγμή της συγκομιδής ή αν παράγονται κατά την επεξεργασία των προϊόντων, αντίστοιχα. Τα αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα αποτελούνται κυρίως από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα και ως εκ τούτου χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, και συνεπώς άνθρακα.

Παράλληλα, αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη ανανεώσιμων φυσικών πόρων για την παραγωγή ενέργειας, απαραίτητη για τη λειτουργία των σύγχρονων βιομηχανικών κοινωνιών (Anwar et al., 2014). Παρόλο που η διαθεσιμότητα των πρωτογενών υπολειμμάτων για ενεργειακές εφαρμογές είναι χαμηλή λόγω της δύσκολης και ακριβής συλλογής και μεταφοράς τους, τα δευτερογενή αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα συνήθως είναι διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες στην εγκατάσταση που πραγματοποιείται η επεξεργασία, κατά συνέπεια η αξιοποίησή τους στην ίδια την βιομηχανία παραγωγής τους απαιτεί ελάχιστο κόστος χειρισμού και μεταφοράς.

Η συγκεκριμένη έρευνα επικεντρώνεται στην αξιοποίηση δυο αγροτοβιομηχανικών υπολειμμάτων που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την οικονομία των μεσογειακών χωρών. Έτσι, επιλέχθηκε η διερεύνηση της συνεισφοράς των στερεών υπολειμμάτων της χυμοποίησης των πορτοκαλιών, καθώς επίσης και του καθαρισμού του ελαιοκάρπου στη διαχείριση των υπολειμμάτων σφαγείου.

1.3.1 Υπολείμματα χυμοποίησης πορτοκαλιών

Η χυμοποίηση των περισσότερων φρούτων στηρίζεται σε διαδικασίες άλεσης και διαχωρισμού του χυμού ή της πούλπας με τεχνολογίες πίεσης ή φυγοκέντρισης. Στα εσπεριδοειδή μπορεί να γίνει και με εκχύμωση (στύψιμο) του καρπού.

Το πορτοκάλι είναι ένα εσπεριδοειδές που καταναλώνεται σε μεγάλες ποσότητες παγκοσμίως τόσο στη φυσική – αποφλοιωμένη μορφή του, όσο και ως χυμός. Η μεταποίηση των εσπεριδοειδών και κυρίως των πορτοκαλιών για την παραγωγή χυμού αποτελεί μια από τις σημαντικότερες βιομηχανίες τροφίμων του κόσμου. Η βιομηχανική επεξεργασία των πορτοκαλιών για την παραγωγή χυμού έχει επιστήσει την προσοχή όχι μόνο για τα διατροφικά οφέλη που έχει για την ανθρώπινη υγεία, αλλά και για τις μεγάλες ποσότητες υπολειμμάτων επεξεργασίας που δημιουργεί, κυρίως φλούδες πορτοκαλιού. Είναι χαρακτηριστικό ότι μόνο το 50% του βάρους του φρέσκου πορτοκαλιού μετατρέπεται σε χυμό (Rezzadori et al., 2012). Σύμφωνα με τον

Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAO) η παγκόσμια παραγωγή πορτοκαλιών το 2014 ανερχόταν στα 69 εκατομμύρια τόνους εκ των οποίων 21 εκατομμύρια τόνοι οδηγήθηκαν προς μεταποίηση για την παραγωγή χυμών. Οι ποσότητες για την Ελλάδα ήταν 970 και 135 χιλιάδες τόνοι, αντίστοιχα (FAO, 2015). Όπως προκύπτει από τα παραπάνω δεδομένα περίπου 68 χιλιάδες τόνοι υπολειμμάτων φλοιού πορτοκαλιού παρήχθησαν στην Ελλάδα το έτος 2014.

Είναι σαφές ότι αυτή η τεράστια ποσότητα υπολειμμάτων χρήζει κατάλληλης διαχείρισης. Στις περισσότερες περιπτώσεις η τακτική που εφαρμόζεται είναι η διάθεση των υπολειμμάτων πορτοκαλιού στο έδαφος σε περιοχές που γειτνιάζουν με τις τοποθεσίες παραγωγής, η χρήση τους ως ζωοτροφή και η καύση (Rezzadori et al., 2012). Στην προσπάθεια αποφυγής της ρύπανσης του περιβάλλοντος έχουν ερευνηθεί αρκετοί εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης, κάνοντας εφαρμογή διεργασιών που επιτρέπουν την ανάκτηση τόσο υλικών με εμπορική αξία για την βιομηχανία τροφίμων και φαρμάκων, όσο και ενέργειας με τη χρήση αναερόβιων βιολογικών διεργασιών.

1.3.2 Υπολείμματα καθαρισμού ελαιοκάρπου

Η ελαιοπαραγωγή αποτελεί μια από της πιο σημαντικές γεωργικές δραστηριότητες της περιοχής της Μεσογείου, καταλαμβάνοντας πρωταρχική σημασία για την οικονομία των μεσογειακών κρατών. Βασικό προϊόν της καλλιέργειας αποτελεί η παραγωγή ελαιοκάρπου που με τη σειρά του οδηγείται στην βιομηχανία τροφίμων για την περαιτέρω επεξεργασία του. Το μεγαλύτερο μέρος συνθλίβεται για την παραγωγή ελαιολάδου, ενώ ένα μικρό μέρος προορίζεται για την παρασκευή βρώσιμων επιτραπέζιων ελιών. Σύμφωνα με τη Eurostat, στην Ευρώπη το 2014 παρήχθησαν πάνω από 8814 χιλιάδες τόνοι ελαιοκάρπου, από τους οποίους 8091 χιλιάδες τόνοι κατέληξαν στην βιομηχανία παραγωγής ελαιολάδου και οι υπόλοιποι 723 χιλιάδες τόνοι για την παρασκευή επιτραπέζιων ελιών. Τα αντίστοιχα νούμερα για την Ελλάδα ήταν 1778 χιλιάδες τόνοι συνολικής παραγωγής καρπού, 1571 χιλιάδες τόνοι ελαιολάδου και 207 χιλιάδες τόνοι βρώσιμες ελιές.

Τα φύλλα ελιάς παράγονται σε μεγάλες ποσότητες ως υπόλειμμα τόσο της περιποίησης των ελαιόδεντρων, όσο και της βιομηχανίας ελαιολάδου, το οποίο αποτελεί ένα από τα κύρια προϊόντα διατροφής στη λεκάνη της Μεσογείου (Herrero et al., 2011). Σύμφωνα με τους Vlyssides et al. (2004), για κάθε 100 kg καρπού που οδηγείται στο ελαιοτριβείο 4 kg αποτελούν προσμίξεις φύλλων ελιάς που πρέπει να απομακρυνθούν. Από τα δεδομένα που αφορούν την παραγωγή ελαιοκάρπου για παραγωγή ελαιολάδου προκύπτει ότι περίπου 63 χιλιάδες τόνοι φύλλων ελιάς διαχωρίζονται στα ελαιοτριβεία.

Μετά την απομάκρυνσή τους τα παραπάνω υπολείμματα συνήθως καίγονται, ενώ σπανιότερα αποστέλλονται σε μονάδες κομποστοποίησης για την παραγωγή εδαφοβελτιωτικού. Επίσης, στη βιβλιογραφία συναντώνται εναλλακτικές μέθοδοι διαχείρισης των υπολειμμάτων αυτών που αποσκοπούν κυρίως στην ανάκτηση ουσιών που έχουν αποδείξει την αντιοξειδωτική, αντιφλεγμονώδη, αντιαθηρογόνο,

αντιμικροβιακή, αλλά και πιθανή αντικαρκινική δράση τους (Herrero et al., 2011). Παρόλα αυτά, η πολυπλοκότητα και το κόστος των διεργασιών αυτών καθιστά την βιομηχανική εφαρμογή τους σπάνια. Για τους παραπάνω λόγους, η βιολογική αποδόμηση των φύλλων ελιάς με σκοπό την παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας με τη μορφή μεθανίου, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Κεφάλαιο 2

Αναερόβια χώνευση

2.1 Βασικές αρχές

Η βιολογική αποδόμηση της οργανικής ύλης σε αναερόβιες συνθήκες, δηλαδή απουσία μοριακού ή δεσμευμένου οξυγόνου, οδηγεί στην παραγωγή ενός μίγματος αερίων που ονομάζεται βιοαέριο και ενός υδαρούς υπολείμματος που αποτελεί την χωνευμένη ιλύ (Pellera & Gidarakos, 2016). Τα πλέον άφθονα συστατικά του βιοαερίου είναι το μεθάνιο (CH_4) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), ενώ σε ίχνη συναντώνται άλλα αέρια όπως το υδρόθειο (H_2S), η αμμωνία (NH_3), το υδρογόνο (H_2) και το άζωτο (N_2). Στην παραπάνω διεργασία εμπλέκονται πολυάριθμες κοινότητες μικροοργανισμών (consortia), που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους στα διαφορετικά στάδια της αποδόμησης (Li et al., 2011). Πιο συγκεκριμένα, η δράση των βακτηρίων που πραγματοποιούν την υδρόλυση, την οξεογένεση, την οξικογένεση και την μεθανιογένεση, έχει σαν αποτέλεσμα την μετατροπή της οργανικής ύλης στο πολύτιμο, λόγω του ενεργειακού περιεχομένου, αέριο μίγμα. Όπως συμπεραίνεται, η παραπάνω διεργασία περιλαμβάνει αρκετά βήματα μετατροπής, με τα μεθανιογόνα βακτήρια να αποτελούν μόνο το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας τροφικής αλυσίδας.

Οι μηχανισμοί και οι αντιδράσεις που βιοαποδομούν το υπόστρωμα διαφέρουν ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του οργανικού υλικού, καθώς και από τα ενεργά μεταβολικά μονοπάτια που διαθέτουν οι μικροοργανισμοί. Σε γενικές γραμμές, η αναερόβια βιολογική αποδόμηση ενός υποστρώματος με εμπειρικό τύπο $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$ μπορεί να περιγραφεί συνολικά με την παρακάτω στοιχειομετρική χημική αντίδραση:



Όπου:

$$s = a - nw - m$$

$$r = c - ny - 2s$$

Η εφαρμογή της αναερόβιας διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα πραγματοποιείται σε χωνευτήρες που επιτρέπουν τον πλήρη έλεγχο των λειτουργικών συνθηκών που επικρατούν στο εσωτερικό τους και ταυτόχρονα παρέχουν τη δυνατότητα επέμβασης για την ρύθμιση τυχόν προβλημάτων. Έτσι, ανάλογα με την περιεκτικότητα του αντιδραστήρα σε ολικά στερεά (TS) διακρίνονται τρεις τύποι αναερόβιας διεργασίας, η

ξηρή (dry) με TS από 22 - 40%, η ημι-ξηρή (semi-dry) με TS από 16 - 22% και η υγρή (wet) με TS λιγότερα από 16% (Ward et al., 2008). Επιπλέον, η αναερόβια βιοαποδόμηση μπορεί να λάβει χώρα σε αρκετά μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Έτσι, ανάλογα με την θερμοκρασία δράσης των μικροοργανισμών που πραγματοποιούν την διεργασία διακρίνεται η αναερόβια χώνευση σε ψυχρόφιλες (-5 – 20 °C), μεσόφιλες (20 - 40 °C) και θερμόφιλες (40 – 70 °C) συνθήκες.

Τέλος, σχετικά με τις συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό του αναερόβιου αντιδραστήρα, τα αντιδρώντα, τα ενδιάμεσα προϊόντα και τελικά προϊόντα, μπορούν να βρίσκονται στη στερεή, στην υγρή ή στην αέρια φάση. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά τα κύρια συστατικά του βιοαερίου, το μεθάνιο λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς του στο νερό συσσωρεύεται στην αέρια φάση, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα καταμερίζεται και στις δύο φάσεις (αέρια και υγρή).

2.2 Φάσεις της αναερόβιας χώνευσης

Όπως προαναφέρθηκε, η μετατροπή των πολύπλοκων οργανικών υποστρωμάτων σε μεθάνιο επιτυγχάνεται μέσω του αναερόβιου μεταβολισμού στον οποίο συμμετέχουν τουλάχιστον τρεις ομάδες μικροοργανισμών, οι οποίες διαφοροποιούνται τόσο για τα υποστρώματα, όσο και για τα προϊόντα του μεταβολισμού τους.

Οι βιολογικές διεργασίες της αποδόμησης μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες τέσσερις διακριτές φάσεις:

- Υδρόλυση: είναι το πρώτο στάδιο της βιοαποδόμησης των οργανικών υποστρωμάτων. Σε αυτή τη φάση, οι μικροοργανισμοί μπορούν είτε να προσκολληθούν στο υπόστρωμα και να το αποδομήσουν, είτε να εκκρίνουν εξωκυτταρικά υδρολυτικά ένζυμα ικανά να διασπάσουν τα οργανικά πολυμερή σε απλούστερα ολιγομερή ή μονομερή. Έτσι, τα πολύπλοκα οργανικά σωματιδιακά ή κολλοειδή μόρια, όπως πρωτεΐνες, λιπαρά και υδατάνθρακες μετατρέπονται σε πιο απλές διαλυτές ενώσεις, όπως αμινοξέα, λιπαρά οξέα και μονοσακχαρίτες. Γενικά, σκοπός αυτού του σταδίου είναι η μετατροπή των πολυμερών μορίων που είναι πολύ μεγάλα για να διαπεράσουν την κυτταρική μεμβράνη των βακτηρίων, σε μονομερή άμεσα βιοδιαθέσιμα στους μικροοργανισμούς (Batstone et al., 2000). Κατά την αναερόβια επεξεργασία πολύπλοκων σωματιδιακών υποστρωμάτων, η υδρόλυση μπορεί να αποτελέσει το στάδιο που περιορίζει την ταχύτητα της διεργασίας (Mata-Alvarez et al., 2000).
- Οξεογένεση: είναι το στάδιο κατά το οποίο τα μονομερή και ολιγομερή οργανικά συστατικά, τα σάκχαρα, τα λιπαρά οξέα και τα αμινοξέα αποδομούνται προς πτητικά οξέα (κυρίως προπιονικό και βουτυρικό οξύ), αλκοόλες, αμμωνία, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Σε αυτή τη φάση η

παραγωγή των οξέων έχει σαν αποτέλεσμα την πτώση του pH. Αν και οι μικροοργανισμοί που δραστηριοποιούνται σε αυτό το στάδιο είναι αρκετά ανθεκτικοί στις μεταβολές του pH, είναι σημαντικό η τιμή του pH να διατηρείται σε επίπεδα που δεν θα προκληθεί αναστολή του μεταβολισμού των μικροοργανισμών που θα πραγματοποιήσουν τα επόμενα στάδια.

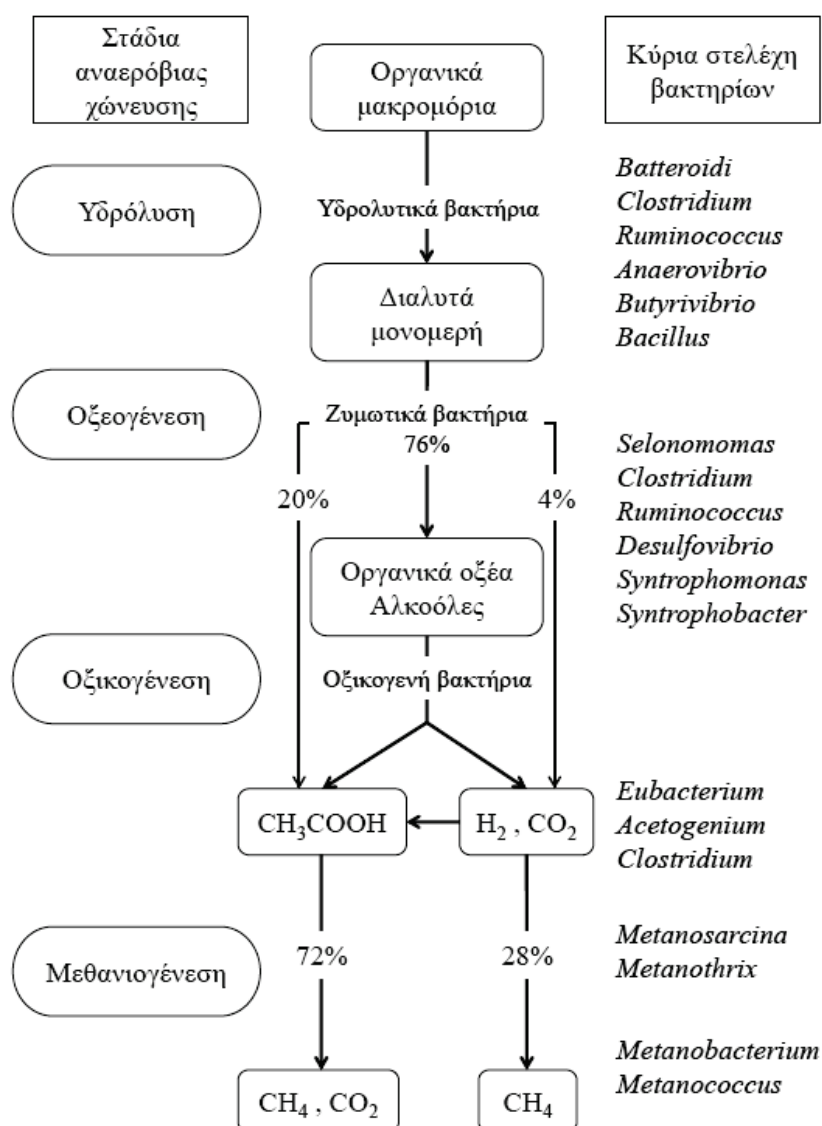
- Οξικογένεση: είναι το στάδιο στο οποίο τα οξικογενή βακτήρια ξεκινώντας από τα προϊόντα που δημιουργήθηκαν κατά την υδρόλυση και την οξεογένεση (κυρίως πτητικά οξέα, αλλά και αλκοόλες) παράγουν οξικό οξύ (CH_3COOH), μυρμηκικό οξύ (HCOOH), CO_2 και H_2 . Για την παραπάνω βιοαποδόμηση έχουν προταθεί δύο διαφορετικοί μηχανισμοί, αναλόγως αν το αρχικό υπόστρωμα αποτελείται από λιπαρά οξέα μακράς ή βραχείας αλυσίδας (Angelidaki et al., 1998). Ο σχηματισμός και η συσσώρευση H_2 στο σύστημα σε αυτή τη φάση μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα παρεμπόδισης της ομαλής διεξαγωγής των βιοχημικών αντιδράσεων. Η οξειδωτική δράση των μεθανιογενών βακτηρίων διατηρεί την συγκέντρωση του H_2 σε χαμηλά επίπεδα ευνοώντας την παραγωγή του οξικού οξέος.
- Μεθανιογένεση: είναι το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας τροφικής αλυσίδας. Σε αυτή τη φάση, η δράση των μεθανιογενών βακτηρίων οδηγεί στο σχηματισμό του μεθανίου, που αποτελεί το τελικό προϊόν της αναερόβιας χώνευσης, αφού είναι το μοναδικό μη αντιδρών προϊόν της συνολικής διεργασίας. Οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί ανήκουν στα αρχαιοβακτήρια και είναι αποκλειστικά αναερόβιοι. Η σύνθεση του μεθανίου μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω δύο βασικών οδών. Σύμφωνα με την πρώτη οδό, τα βακτήρια καταναλώνουν οξικό οξύ και το μετατρέπουν σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ κατά την δεύτερη οδό τα βακτήρια μετατρέπουν το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα σε μεθάνιο και νερό. Παρά το γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση οφείλεται στην διάσπαση του μορίου του οξικού οξέος, εξίσου σημαντική είναι και η δεύτερη οδός γιατί καταναλώνει το H_2 που σχηματίζεται κατά το στάδιο της οξικογένεσης. Η διατήρηση της συγκέντρωσης του H_2 σε χαμηλά επίπεδα αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την παραγωγή του οξικού οξέος, αφού υψηλές συγκεντρώσεις H_2 έχουν σαν αποτέλεσμα τόσο την αναστολή της παραγωγής του οξικού οξέος, όσο την προώθηση του σχηματισμού άλλων πτητικών οξέων από τα ζυμωτικά βακτήρια. Κατά συνέπεια, σημαντική μείωση στην συνολική παραγωγή μεθανίου.

Στον Πίνακα 3 συνοψίζονται οι χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό μεθανίου, καθώς και η διαθέσιμη ενέργεια στους μικροοργανισμούς από την χρήση του κάθε υποστρώματος. Επίσης, στην Εικόνα 2 απεικονίζονται οι τέσσερις φάσεις της αναερόβιας βιοαποδόμησης, οι μετατροπές του υποστρώματος που λαμβάνουν χώρα,

καθώς και τα βασικά στελέχη των βακτηρίων που πραγματοποιούν τις μετατροπές αυτές.

Πίνακας 3: Χημικές αντιδράσεις και διαθέσιμη ενέργεια κατά την μεθανιογένεση (Cecchi et al., 2005)

Χημική αντίδραση	ΔG° [kJ/mol CH ₄]
$4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135,6
$4\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{HCO}_3^- + 3\text{H}^+$	-130,4
$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-104,9
$4\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + 4\text{NH}_4^+ + \text{H}^+$	-74,8
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-32,5



Εικόνα 2: Γενικό σχήμα της αναερόβιας διεργασίας (Cecchi et al., 2005)

2.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση είναι μια πολύπλοκη διεργασία, κατά την οποία η βιοαποδόμηση των οργανικών υποστρωμάτων επιτυγχάνεται με την αλληλουχία πολλών μετασχηματισμών. Στη διαδικασία αυτή εμπλέκεται πληθώρα μικροβιακών πληθυσμών, ο καθένας από τους οποίους εξειδικεύεται στην πραγματοποίηση ορισμένων βιοχημικών αντιδράσεων. Συχνά, η δράση των μικροοργανισμών αλλά και των καταλυτικών ενζύμων τους είναι συνδεδεμένη με συγκεκριμένες περιβαλλοντικές απαιτήσεις.

2.3.1 Θερμοκρασία

Ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιούνται οι βιοχημικές αντιδράσεις είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και αποτελεί τον κυρίαρχο παράγοντα επιρροής της απόδοσης της αναερόβιας χώνευσης. Συνεπώς η ρύθμιση της θερμοκρασίας του χωνευτήρα να είναι βασική παράμετρος τόσο για την εξέλιξη, όσο και για την αποδοτικότητα της διεργασίας. Επίσης, τόσο η σύνθεση της μικροβιακής κοινότητας, όσο και ρυθμός ανάπτυξης της ποικίλουν ανάλογα με τις θερμοκρασιακές συνθήκες του μέσου. Σύμφωνα με τους Castillo et al. (2006) η βέλτιστη θερμοκρασία για την διεξαγωγή της αναερόβιας διεργασίας είναι οι 35 °C. Όσον αφορά τις εφαρμογές της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα, στην πλειονότητά τους οι αντιδραστήρες διατηρούνται σε μεσόφιλες ή θερμόφιλες συνθήκες. Έτσι, η θερμοκρασία λειτουργίας επηρεάζει καθοριστικά τη βιωσιμότητα της διεργασίας, αφού συχνά αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο λειτουργικό κόστος της μονάδας.

Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει γενικά θετική επίδραση στο μεταβολισμό των μικροοργανισμών, λόγω της ενίσχυσης της καταλυτικής δράσης των ενζύμων, παράλληλα όμως αυξάνει και τη συγκέντρωση της παραγόμενης ελεύθερης αμμωνίας. Όπως αναφέρουν αρκετοί συγγραφείς, αναστολή λόγω υψηλής συγκέντρωσης αμμωνίας, αλλά και αστάθεια του συστήματος παρουσιάζονται με μεγαλύτερη συχνότητα κατά την αναερόβια χώνευση σε θερμόφιλες παρά σε μεσόφιλες συνθήκες (Braun et al., 1981; Angelidaki & Ahring, 1994). Γενικά, η θερμόφιλη αναερόβια χώνευση παρουσιάζει πλεονεκτήματα όσον αφορά τον ρυθμό μετατροπής του υποστρώματος σε βιοαέριο, την βακτηριακή ανάπτυξη, την μείωση του ιξώδους και την καταστροφή μέρους των παθογόνων μικροοργανισμών (Lu et al., 2008). Από την άλλη πλευρά όμως, το παραγόμενο βιοαέριο ενδέχεται να περιέχει χαμηλότερα ποσοστά μεθανίου (Ecke & Lagerkvist, 2000), ενώ παράλληλα οι ενεργειακές απαιτήσεις και η αστάθεια των συστημάτων, σε αυτές τις συνθήκες, είναι σαφώς μεγαλύτερες (Zábranská et al., 2000).

Τέλος, αξίζει σημειωθεί ότι απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσουν ανεπανόρθωτη διαταραχή στο σύστημα με μοιραίες επιπτώσεις στην διεργασία. Συνεπώς, είναι απαραίτητη η διασφάλιση σταθερής θερμοκρασίας για ομαλή λειτουργία του αντιδραστήρα (Chen et al., 2008).

2.3.2 pH

Το pH του περιβάλλοντος ανάπτυξης των μικροοργανισμών αποτελεί έναν από του σημαντικότερους παράγοντες ελέγχου των βιολογικών διεργασιών. Οι περισσότεροι αναερόβιοι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται καλύτερα κάτω από συνθήκες ουδέτερου pH. Μεγάλες διακυμάνσεις στο pH του περιβάλλοντος μέσου μπορεί να επηρεάσουν τη μεταβολική διαδικασία, αφού όπως είναι γνωστό, κάθε ένζυμο είναι ενεργό σε ένα στενό εύρος τιμών pH. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η τιμή και η σταθερότητα του pH στο εσωτερικό του αναερόβιου αντιδραστήρα παίζουν καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της συνολικής διεργασίας. Η λειτουργία των μεθανιογόνων βακτηρίων θεωρείται η πιο επιρρεπής στις διακυμάνσεις του pH. Σύμφωνα με πολλούς ερευνητές, τα περισσότερα μεθανιογόνα βακτήρια αναπτύσσονται σε pH που κυμαίνεται από 6,7 – 7,4 με άριστες επιδόσεις σε pH 7,0 - 7,2, ενώ τιμές κάτω από 6,3 ή πάνω από 7,8 μπορεί να οδηγήσουν σε σημαντική μείωση της μεθανιογενούς δραστηριότητας (Lay et al. 1997). Όσον αφορά τα στάδια της υδρόλυσης και της οξεογένεσης, οι Kim et al. (2003) αναφέρουν ότι πραγματοποιούνται ικανοποιητικά σε pH 5,5 και 6,5, αντίστοιχα.

Η παραγωγή και συσσώρευση λιπαρών και πτητικών οξέων κατά την φάση της οξεογένεσης αποτελεί τον πιο σημαντικό λόγο μείωσης του pH κατά την αναερόβια χώνευση. Έτσι, υψηλές τιμές αλκαλικότητας, προσδίδουν μεγάλη ρυθμιστική ικανότητα στο σύστημα και συνεπώς εξομαλύνση των μεταβολών των τιμών του pH, ενώ παράλληλα η κατανάλωση των οργανικών πτητικών οξέων και η μετατροπή τους σε μεθάνιο βοηθάει στη διατήρηση του pH στα βέλτιστα επίπεδα (Aragaw & Gessesse, 2013).

2.3.3 Οργανικός άνθρακας, άζωτο και λόγος C/N

Ο ρυθμός και η απόδοση της αναερόβιας διεργασίας επηρεάζονται έντονα από τον τύπο, την διαθεσιμότητα και την πολυπλοκότητα του υποστρώματος (Khalid et al., 2011). Διαφορετικές πηγές άνθρακα υποστηρίζουν διαφορετικές ομάδες μικροοργανισμών, για αυτό τον λόγο κρίνεται απαραίτητος ένας καλός χαρακτηρισμός του υποστρώματος, ώστε να προσδιοριστεί το περιεχόμενό του σε υδατάνθρακες, λιπίδια, πρωτεΐνες και φυτικές ίνες (Lesteur et al., 2010). Η υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων βιοαερίου.

Το άζωτο είναι απαραίτητο για την πρωτεϊνική σύνθεση και αποτελεί στοιχειώδες θρεπτικό συστατικό κατά την αναερόβια χώνευση (Khalid et al., 2011). Οι μικροοργανισμοί αφομοιώνουν το άζωτο για την παραγωγή νέας κυτταρικής μάζας. Κατά την αναερόβια χώνευση, η αποδόμηση των αζωτούχων ενώσεων, ως επί το πλείστον των πρωτεϊνών, οδηγεί στην παραγωγή αμμωνίου. Το άζωτο σε αυτή τη μορφή συμβάλλει στην σταθερότητα του pH του βιοαντιδραστήρα (Serrano et al., 2013), ενώ στη μορφή της αμμωνίας μπορεί να οδηγήσει σε αναστολή της βιολογικής διαδικασίας και κατά συνέπεια της μεθανιογένεσης (Hansen et al., 1998).

Ο λόγος C/N εκφράσει την σχετική αναλογία των δύο στοιχείων στο οργανικό υλικό και παίζει κρίσιμο ρόλο στις βιολογικές διεργασίες. Δυσανάλογη περιεκτικότητα των παραπάνω στοιχείων θεωρείται σημαντικός παράγοντας περιορισμού της αναερόβιας χώνευσης. Έτσι, ο παραπάνω λόγος μπορεί να χρησιμοποιείται για να εκτιμηθεί η καταλληλότητα ενός υλικού για χρήση ως υπόστρωμα σε βιολογικές διεργασίες. Γενικά, σύμφωνα με πολλούς ερευνητές θεωρείται ικανοποιητικό ένα εύρος τιμών του λόγου μεταξύ 20 – 30, με βέλτιστη τιμή το 25 (Yen & Brune, 2007; Li et al., 2011; Zhang et al., 2013). Για υψηλότερες τιμές του λόγου ενδέχεται να περιοριστεί η μικροβιακή ανάπτυξη λόγω έλλειψης αζώτου, αντίθετα, για χαμηλότερους λόγους ενδέχεται να συσσωρευτεί αμμωνία στον αντιδραστήρα (Khalid et al., 2011). Κατά συνέπεια, μεγάλες αποκλίσεις του λόγου από το προτεινόμενο εύρος μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντική μείωση της απόδοσης του συστήματος.

2.3.4 Υγρασία

Υψηλά ποσοστά υγρασίας συνήθως δρουν θετικά στην αναερόβια χώνευση. Για τον λόγο αυτό συχνά προστίθεται νερό στους χωνευτήρες, ώστε να διευκολυνθεί η διαδικασία της διαλυτοποίησης και της βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης. Οι Bouallagui et al. (2003) αναφέρουν ότι υψηλά ποσοστά υγρασίας είναι συνδεδεμένα με αυξημένα ποσοστά παραγωγής μεθανίου. Έτσι, τα προτεινόμενα ποσοστά υγρασίας για την ενίσχυση της παραγωγής μεθανίου κυμαίνονται από 60 – 80% (Hernández-Berriel et al., 2008).

2.3.5 Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής περιγράφει τη σχετική διάρκεια κατά την οποία το προς επεξεργασία υλικό παραμένει στον αντιδραστήρα. Ο HRT αποτελεί μια σημαντική παράμετρο γιατί ορίζει την ποσότητα της οργανικής ύλης και των πτητικών στερεών που μπορούν να τροφοδοτήσουν τον αντιδραστήρα. Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος, ο HRT μπορεί να παρουσιάσει διακυμάνσεις από 15 – 30 ημέρες ή και περισσότερο. Σύμφωνα με τους Burton & Turner (2003) ο ρυθμός αποικοδόμησης των κύριων οργανικών συστατικών ακολουθεί την εξής σειρά: *Υδατάνθρακες* > *Λίπη* > *Πρωτεΐνες* > *Ημι-κυτταρίνη* > *Κυτταρίνη*. Ως αποτέλεσμα, υποστρώματα πλούσια σε κυτταρίνη, όπως τα αγροτικά υπολείμματα, να απαιτούν μεγαλύτερους HRT σε σχέση με υποστρώματα πλούσια σε λίπη και πρωτεΐνες, όπως τα ζωικά υπολείμματα.

Πολύ μεγάλοι χρόνοι παραμονής ενισχύουν την απομάκρυνση πτητικών στερεών και θρεπτικών, αλλά αυξάνουν σημαντικά τον απαιτούμενο όγκο του αντιδραστήρα. Αντίθετα, μικροί HRT μπορεί να οδηγήσουν σε «ξέπλυμα» (washout) των μεθανιογόνων μικροοργανισμών από τον αντιδραστήρα, αλλά και πτώση του pH (Stamatelatou et al., 2003).

2.3.6 Ρυθμός οργανικής φόρτισης (OLR)

Ο ρυθμός οργανικής φόρτισης περιγράφει την βιολογική ικανότητα μετατροπής οργανικού υλικού από ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης σε μια δεδομένη στιγμή (Chen et al., 2014). Ο OLR συσχετίζεται με τον HRT, αφού αν ο περιεχόμενος όγκος στον αντιδραστήρα παραμένει σταθερός, τότε ο OLR μεταβάλλεται με την μεταβολή του HRT. Σύμφωνα με τους Ward et al. (2008), ένας αναερόβιος βιοαντιδραστήρας για να είναι αποδοτικός θα πρέπει να λειτουργεί με υψηλή οργανική φόρτιση, μικρούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής και να παρουσιάζει υψηλή ικανότητα παραγωγής μεθανίου. Από την άλλη πλευρά όμως, ο OLR δεν μπορεί να αυξηθεί σε επίπεδα που υπερβαίνουν την ποσότητα του υποστρώματος που η εκάστοτε μικροβιακή κοινότητα μπορεί να αποδομήσει, γιατί στην περίπτωση αυτή υπάρχει κίνδυνος αστοχίας λόγω υπερφόρτισης του συστήματος (Chen et al., 2014).

2.3.7 Ολικά στερεά (TS)

Το ποσοστό των ολικών στερεών στο εσωτερικό του αναερόβιου αντιδραστήρα παίζει σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της διεργασίας. Υψηλή περιεκτικότητα σε ολικά στερεά μπορεί να επιφέρει αρνητικές συνέπειες, αφού μειώνει την επαφή του υποστρώματος με τους αναερόβιους μικροοργανισμούς και τα ένζυμά τους (Mata-Alvarez, 2003). Παράλληλα, αντιδραστήρες με υψηλές συγκεντρώσεις ολικών στερεών έχουν συνδεθεί με μεγαλύτερους HRT, χειρότερα ποσοστά ανάμιξης και λιγότερο σταθεροποιημένες ιλύες, σε σχέση με αυτούς που χαρακτηρίζονται από χαμηλές συγκεντρώσεις TS.

2.4 Τοξικότητα του περιβάλλοντος ανάπτυξης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η επιτυχία της επεξεργασίας μέσω αναερόβιας χώνευσης εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, η μελέτη των οποίων μπορεί να συμβάλει στην βελτιστοποίηση της συνολικής απόδοσης της διεργασίας. Η παρουσία τοξικών ουσιών στο υπόστρωμα, καθώς και ο σχηματισμός παρεμποδιστών κατά την βιοαποδόμηση, αποτελούν τα δύο είδη τοξικότητας που μπορεί να εμφανιστούν σε ένα αναερόβιο σύστημα επηρεάζοντας αρνητικά την παραγωγή μεθανίου. Από όλες τις μικροβιακές κοινότητες που συμμετέχουν στην βιολογική αποδόμηση, τα μεθανιογενή βακτήρια θεωρούνται η πιο ευαίσθητη ομάδα, κυρίως λόγω του αργού ρυθμού ανάπτυξής τους. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι κάθε μικροοργανισμός έχει αναπτύξει δικούς του μηχανισμούς προσαρμογής και άμυνας, καταφέροντας συχνά να μειώσει την τοξική επίδραση των ουσιών του περιβάλλοντος ανάπτυξης.

2.4.1 Τοξικότητα του υποστρώματος

Η τοξικότητα του υποστρώματος μπορεί να οφείλεται τόσο στην ίδια του την σύνθεση, όσο και στην παρουσία προσμίξεων. Στις προηγούμενες παραγράφους έχει γίνει αναφορά στο πως η σύσταση του οργανικού υλικού μπορεί να επιδράσει στο ρυθμό

πραγματοποίησης ορισμένων σταδίων του αναερόβιου μεταβολισμού. Επίσης, η παρουσία προσμίξεων όπως τοξικά μέταλλα, άλατα, υπολείμματα παρασιτοκτόνων και φυτοφαρμάκων, απορρυπαντικά και απολυμαντικά, διαλύτες κ.α. μπορεί να επιδράσει αρνητικά τον ρυθμό και την λειτουργία του αντιδραστήρα.

2.4.2 Τοξικότητα από παρεμποδιστές

Η τοξικότητα από παρεμποδιστές αφορά ενώσεις που σχηματίζονται και συσσωρεύονται στον αντιδραστήρα κατά την διαδικασία μετατροπής του οργανικού υποστρώματος σε μεθάνιο. Πολυάριθμες είναι οι ενώσεις που μπορούν να επηρεάσουν τα διάφορα στάδια της αναερόβιας χώνευσης. Οι σημαντικότερες από αυτές είναι η αμμωνία, το υδρόθειο, οι φαινόλες, καθώς και τα τοξικά μέταλλα.

2.4.2.1 Αμμωνία (NH_3)

Η αμμωνία αποτελεί ένα προϊόν υδρόλυσης που σχηματίζεται κατά την αποδόμηση αζωτούχων υλικών, κυρίως πρωτεϊνών και ουρίας. Η ελεύθερη αμμωνία είναι η μορφή του ανόργανου αζώτου που παρουσιάζει μεγαλύτερη τοξικότητα για τους μικροοργανισμούς. Η κύρια τοξική δράση της ένωσης οφείλεται στην ικανότητάς της να διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη προκαλώντας πρωτονιακή ανισορροπία και έλλειψη καλίου, διαταράσσοντας με αυτόν τον τρόπο τις φυσιολογικές λειτουργίες των κυττάρων (Appels et al., 2008). Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας στον αναερόβιο αντιδραστήρα είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου, της θερμοκρασίας και του pH. Υλικά πλούσια σε εύκολα βιοαποδομήσιμες πρωτεΐνες μπορούν να οδηγήσουν σε υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου στο εσωτερικό του βιοαντιδραστήρα. Επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας, αν και ενισχύει την μικροβιακή ανάπτυξη, παράλληλα οδηγεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας. Τέλος, σύμφωνα με την αρχή του Le Châtelier, η αύξηση του pH συνεπάγεται την αύξηση της ελεύθερης αμμωνίας, λόγω μετατόπισης της χημικής ισορροπίας. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι τα μεθανιογόνα βακτήρια μπορούν να μειώσουν την αναστολή που οφείλεται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας μέσω του εγκλιματισμού (Chen et al., 2008).

2.4.2.2 Υδρόθειο (H_2S)

Τα θειικά ιόντα, κάτω από αναερόβιες συνθήκες, χρησιμοποιούνται ως αποδέκτες ηλεκτρονίων και ανάγονται σε υδρόθειο. Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται με την δράση μιας ομάδας βακτηρίων που είναι ικανά να αναγάγουν τα θειικά σε αναερόβιες συνθήκες. Στην βιβλιογραφία υπάρχει αρκετή σύγχυση σχετικά με τον μηχανισμό της τοξικής δράσης των σουλφιδίων στους μικροοργανισμούς. Έτσι, η ανασταλτική δράση μπορεί να λαμβάνει χώρα είτε λόγω ανταγωνισμού για το οργανικό υπόστρωμα μεταξύ των μεθανιογόνων βακτηρίων και αυτών που ανάγουν τα θειικά, είτε λόγω της τοξικότητας των σουλφιδίων στις διάφορες μικροβιακές κοινότητες που πραγματοποιούν την αναερόβια βιοαποδόμηση (Chen et al., 2008).

2.4.2.3 Φαινόλες

Οι φαινόλες είναι αρωματικές οργανικές ενώσεις και αποτελούν δομικό στοιχείο της λιγνίνης, που είναι βασικό συστατικό των λιγνοκυτταρινούχων υποστρωμάτων. Υψηλές συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων στον αντιδραστήρα μπορεί να προκαλέσουν αναστολή της αναερόβιας βιοαποδόμησης. Η τοξική δράση των παραπάνω ενώσεων σε πολλούς μικροοργανισμούς οφείλεται στη διατάραξη της βαθμίδωσης των πρωτονίων κατά μήκος των κυτταρικών μεμβρανών και παρεμβαίνοντας στην μεταγωγή ενέργειας των κυττάρων (Sikkema et al., 1994). Ωστόσο, χαμηλές συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων δεν έχουν παρεμποδιστική δράση, ενώ εγκλιματισμένοι μικροοργανισμοί μπορούν να τις μετατρέψουν γρήγορα σε μεθάνιο μέσω του αναερόβιου μεταβολισμού (Speece, 1983).

2.4.2.4 Μέταλλα

Διάφορα είδη μεταλλικών κατιόντων συναντώνται στους αναερόβιους αντιδραστήρες, όπως Na, K και άλλα. Η κύρια πηγή προέλευσής τους είναι τα οργανικά υποστρώματα με τα οποία τροφοδοτείται το σύστημα, αλλά και τα αντιδραστήρια που προστίθενται για τη ρύθμιση του pH. Παρόλο που πολλά από αυτά είναι απαραίτητα για την ομαλή διεξαγωγή της μικροβιακής δραστηριότητας, όταν η συγκέντρωσή τους είναι υψηλή μπορούν να οδηγήσουν σε φαινόμενα τοξικότητας ή σε παρεμπόδιση της διεργασίας. Όσον αφορά τα τοξικά μέταλλα, η τοξική επίδρασή τους αποδίδεται στη διαταραχή της δομής και της λειτουργίας των ενζύμων, λόγω της σύνδεσης των μετάλλων με τη σουλφιδρίλη ή άλλες ομάδες των μορίων πρωτεΐνης ή με την αντικατάσταση άλλων μετάλλων φυσικά παρόντων στη δομή των ενζύμων (Chen et al., 2008).

2.5 Συν-χώνευση

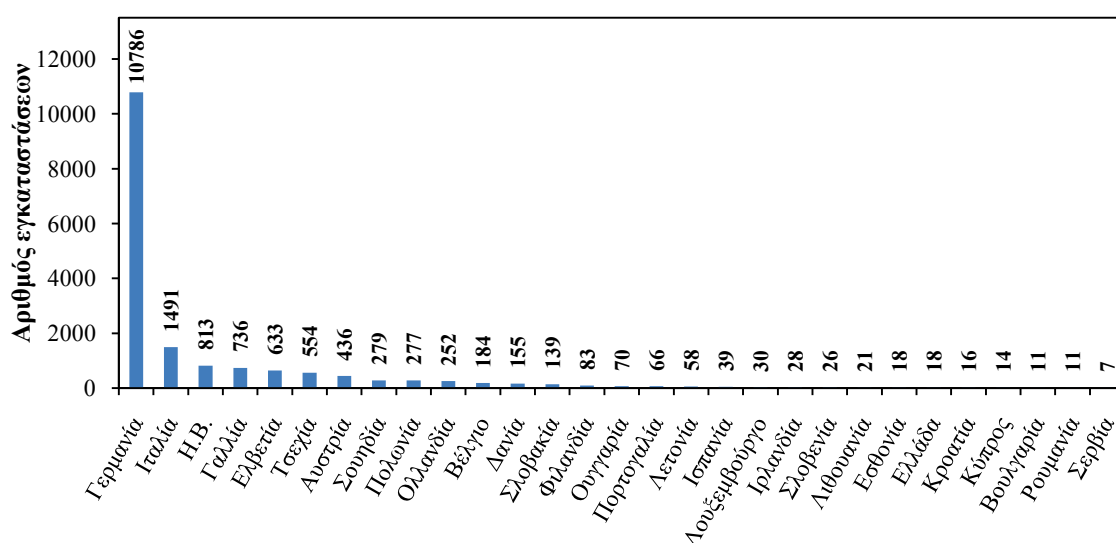
Η αναερόβια συν-χώνευση (co-digestion) αποτελεί μια μέθοδο επεξεργασίας κατά την οποία τα οργανικά υποστρώματα αναμιγνύονται και επεξεργάζονται μαζί. Η συν-χώνευση των στερεών αποβλήτων συνιστά μια ενδιαφέρουσα επιλογή για τη βελτίωση της απόδοσης της αναερόβιας επεξεργασίας. Η συνδυασμένη αντίδραση των αποβλήτων με συμπληρωματικά χαρακτηριστικά τις περισσότερες φορές αυξάνει την παραγωγή βιοαερίου. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι η συν-χώνευση των υλικών βελτιώνει το λόγο C/N στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Όπως είναι γνωστό, τα υλικά με υψηλή βιοαποδομησιμότητα παρουσιάζουν αυξημένο λόγο C/N, ενώ παράλληλα οδηγούν σε πολύ χαμηλή ρυθμιστική ικανότητα του συστήματος. Αντίθετα, υλικά με χαμηλό λόγο C/N οδηγούν σε προβλήματα που σχετίζονται με τη συσσώρευση ενδιάμεσων πτητικών ενώσεων και υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας. Η ανάμιξη, με κατάλληλη αναλογία, των παραπάνω υποστρωμάτων μπορεί να συμβάλει στην μείωση των ανεπιθύμητων φαινομένων. Επιπλέον, από τη συν-χώνευση προκύπτουν πολλαπλά οφέλη για την αναερόβια επεξεργασία όπως η αραίωση των τοξικών ενώσεων που πιθανόν να υπάρχουν σε κάποιο από τα υποστρώματα, η προσαρμογή της

περιεκτικότητας σε υγρασία και του pH στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, η αύξηση της περιεκτικότητας σε βιοαποδομήσιμο υλικό, η διεύρυνση του φάσματος των βακτηριακών στελεχών που συμμετέχουν στη διαδικασία και η βελτιωμένη αναλογία των θρεπτικών ουσιών. Τα παραπάνω οφέλη συγκλίνουν στη βελτίωση της σταθερότητας και των επιδόσεων της διεργασίας και σε ένα υψηλότερο ποσοστό παραγωγής βιοαερίου και συνεπώς ενέργειας (Tchobanoglous et al. 1993).

Η συν-χώνευση διαφορετικών βιοαποδομήσιμων αποβλήτων, όπως τα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα είναι μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση, δεδομένου ότι η διαδικασία αυτή μπορεί να αυξήσει την παραγωγή βιοαερίου, παρέχοντας επιπλέον σταθερότητα στο σύστημα, ενώ στην περίπτωση που τα απόβλητα παράγονται στην ίδια περιοχή μπορεί επιπλέον να συμβάλει στη μείωση του κόστους επεξεργασίας. Ωστόσο, ο λανθασμένος συνδυασμός των υποστρωμάτων μπορεί να επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να μελετηθεί η επίδραση της συν-χώνευσης των υλικών μέσω πειραμάτων μικρής κλίμακας πριν από την εφαρμογή σε αντιδραστήρες μεγάλης κλίμακας.

2.6 Βιομηχανικές εφαρμογές της αναερόβιας χώνευσης

Οι πρώτες βιομηχανικές εφαρμογές της αναερόβιας χώνευσης συναντώνται περίπου το 1900, σε συστήματα επεξεργασίας και σταθεροποίησης δημοτικής ή βιομηχανικής ιλύος. Τα συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας στα οποία εφαρμόζονται τεχνολογίες που επιτρέπουν τη συλλογή και την εκμετάλλευση του παραγόμενου μεθανίου για ενεργειακούς σκοπούς εμφανίζονται για πρώτη φορά γύρω στο 1920 (Gunnerson et al., 1986). Η συνεχής αύξηση του πληθυσμού σε συνδυασμό με τις ενεργειακές απαιτήσεις της σύγχρονης κοινωνίας, αλλά και η κρίση των παραδοσιακών ορυκτών καυσίμων έχουν συμβάλει καταλυτικά στη διαμόρφωση του υψηλού επιπέδου τεχνογνωσίας που υπάρχει σήμερα γύρω από την αναερόβια χώνευση.



Διάγραμμα 1: Αριθμός εγκαταστάσεων βιοαερίου στην Ευρώπη (European Biogas Association, 2014)

Όπως διακρίνεται από το *Διάγραμμα 1*, το 2014 στην Ευρώπη αριθμούνταν 17240 εγκαταστάσεις παραγωγής βιοαερίου. Σύμφωνα με τα δεδομένα της European Biogas Assossiation, είναι εμφανές ότι στη Γερμανία συναντώνται οι περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές αναερόβιας χώνευσης (10786), ενώ την ίδια στιγμή στην Ελλάδα ο αριθμός φτάνει μόλις τις 18.

Τέλος, αναφορικά με την παραγόμενη ενέργεια από βιοαέριο σε Ευρωπαϊκό επίπεδο, ο *Πίνακας 4* συνοψίζει τα δεδομένα της Eurostat για το έτος 2014, εκφρασμένα σε χιλιάδες τόνους ισοδύναμου πετρελαίου. Από τα δεδομένα προκύπτει ότι στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 28, η Γερμανία, το Ηνωμένο Βασίλειο και η Ιταλία καταλαμβάνουν τις πρώτες τρεις θέσεις, ενώ η Ελλάδα βρίσκεται στην 15^η.

Πίνακας 4: Πρωτογενής παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας από βιοαέριο το έτος 2014 (Eurostat, 2014)

Χώρα	Χιλιάδες τόνοι ισοδύναμου πετρελαίου
ΕΥ 28	14933,0
Γερμανία	7434,3
Η.Β.	2126,4
Ιταλία	1961,0
Τσεχία	608,0
Γαλλία	440,5
Ισπανία	353,3
Ολλανδία	312,7
Αυστρία	292,2
Πολωνία	207,1
Βέλγιο	206,3
Σουηδία	153,4
Δανία	122,8
Φιλανδία	99,7
Σλοβακία	96,1
Ελλάδα	86,9
Πορτογαλία	82,0
Ουγγαρία	76,0
Λετονία	74,9
Ιρλανδία	52,2
Σλοβενία	30,8
Κροατία	26,2
Λιθουανία	20,9
Ρουμανία	19,3
Λουξεμβούργο	16,7
Κύπρος	11,3
Βουλγαρία	10,4
Εσθονία	9,6

Κεφάλαιο 3

Υλικά και μέθοδοι

3.1 Υλικά

Για τη διεξαγωγή της παρούσας εργασίας συλλέχθηκαν υπολείμματα από τρεις διαφορετικές δραστηριότητες της βιομηχανίας παραγωγής και επεξεργασίας τροφίμων (σφαγεία, χυμοποιεία και ελαιοτριβεία), με σκοπό την αξιολόγηση της δυνατότητας μετατροπής τους σε βιοαέριο κάνοντας χρήση της υγρής αναερόβιας χώνευσης. Οι παραπάνω βιομηχανίες παρουσιάζουν αναπτυγμένη δραστηριότητα στο νομό Χανίων και κατά συνέπεια οδηγούν στην δημιουργία σημαντικών ποσοτήτων υπολειμμάτων. Για τον λόγο αυτό, η μελέτη τρόπων διαχείρισης αυτών των υπολειμμάτων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την οικονομία και το περιβάλλον της ευρύτερης περιοχής.

3.1.1 Προέλευση υλικών

Τα υπολείμματα σφαγείου (SW) που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από τα Δημοτικά Σφαγεία της πόλης των Χανίων, τα οποία αποτελούν μια μονάδα παραγωγής κρέατος περιορισμένου δυναμικού (< 2 t/d). Η εν λόγω εγκατάσταση, υπό κανονικές συνθήκες, λειτουργεί έξι ημέρες το μήνα, ενώ η έκδοση περιστασιακών αδειών λειτουργίας αποσκοπεί στην κάλυψη της αυξημένης εποχιακής ζήτησης κρέατος στην περιοχή. Η μονάδα αποτελείται από τρεις ξεχωριστές γραμμές που αφορούν τις διαδικασίες σφαγής και επεξεργασίας των βοοειδών, χοιροειδών και αιγοπροβάτων. Εντούτοις, λόγω των κτηνοτροφικών πρακτικών, αλλά και των διατροφικών συνηθειών των κατοίκων της περιοχής η πλειοψηφία των ζώων που οδηγούνται στη μονάδα είναι αιγοπρόβατα. Για τον παραπάνω λόγο, η συλλογή δειγμάτων πραγματοποιήθηκε από τη γραμμή που επεξεργάζεται τα συγκεκριμένα είδη κρέατος.

Τα δύο λιγνοκυτταρινούχα υπολείμματα (LW) που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν είναι οι φλούδες πορτοκαλιού (OW) και τα φύλλα ελιάς (OL). Οι φλούδες πορτοκαλιού προέρχονται από μονάδα παραγωγής χυμών της περιοχής και αποτελούν το στερεό υπόλειμμα του πορτοκαλοστίφτη τύπου πρέσας. Τα φύλλα ελιάς προέρχονται από ελαιοτριβείο της περιοχής και αποτελούν το υπόλειμμα της διεργασίας της αποφύλλωσης, δηλαδή του καθαρισμού του καρπού της ελιάς από τις προσμίξεις φύλλων πριν οδηγηθεί στην πλύση και την τελική σύνθλιψή του.

Τέλος, για τη διεξαγωγή των δοκιμών, χρησιμοποιήθηκε ως εμβόλιο (inoculum) παροχή βιολογικής ιλύος. Η χρησιμοποιημένη ιλύς προήλθε από την ανακυκλοφορία του μεσοφιλικού αναερόβιου χωνευτήρα της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων της πόλης των Χανίων.

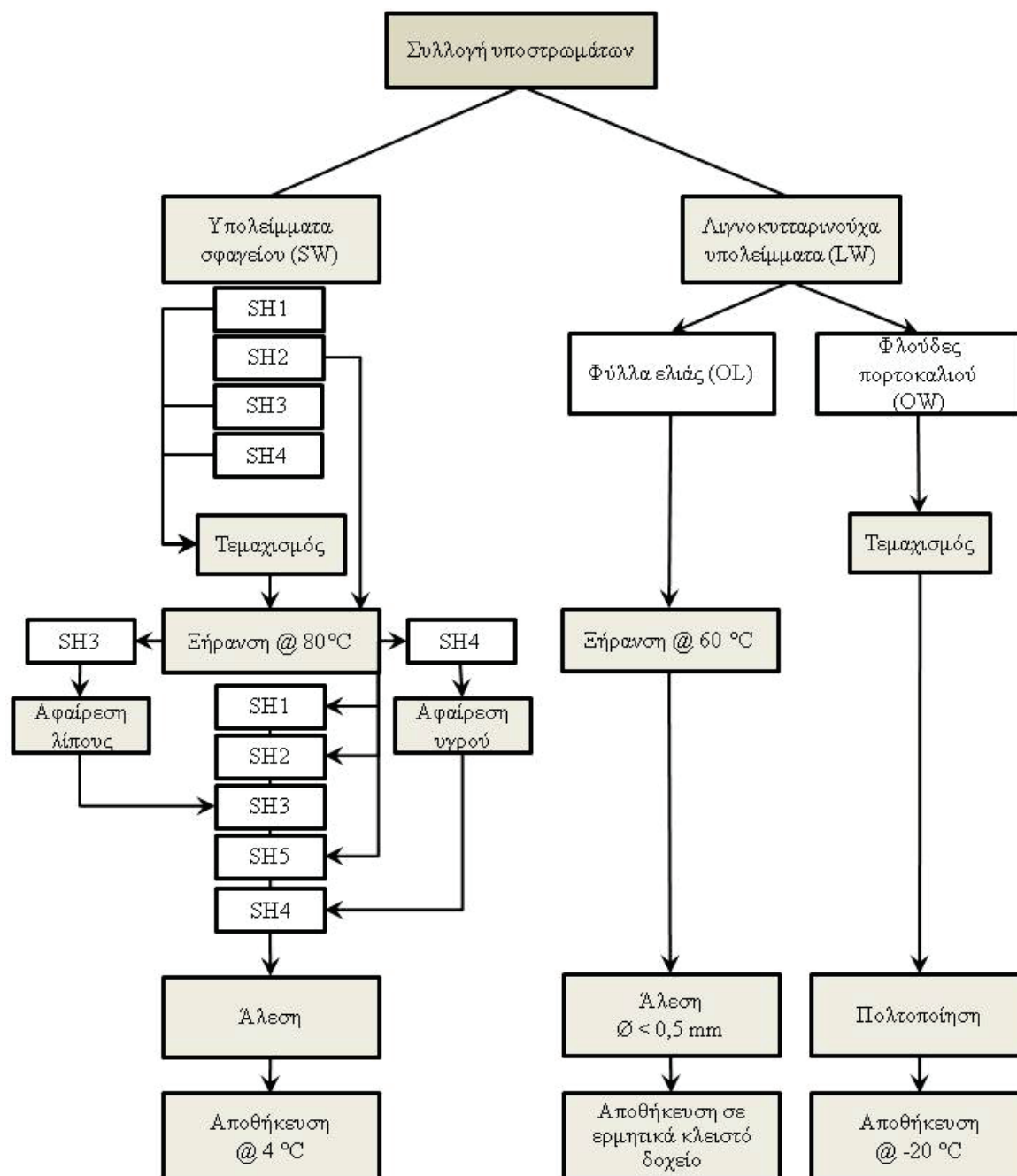
3.1.2 Συλλογή και προεπεξεργασία υλικών

Το διάγραμμα ροής της *Εικόνας 3* αναπαριστάνει τη διαδικασία που ακολουθήθηκε για την προεπεξεργασία των υποστρωμάτων. Η αναλυτική περιγραφή όλων των σταδίων που πραγματοποιήθηκαν από τη συλλογή έως την αποθήκευση των υλικών παρουσιάζεται στη συνέχεια.

Τα SW που επιλέχθηκαν για συλλογή κατατάσσονται στις Κατηγορίες 2 και 3 του Ευρωπαϊκού Κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1069/2009. Οι παραπάνω κατηγορίες περιλαμβάνουν τόσο τα υλικά που θεωρούνται ακατάλληλα για την ανθρώπινη κατανάλωση, όσο και αυτά που απορρίπτονται κατά τη σφαγή λόγω της μειωμένης ή της εποχιακής ζήτησής τους στην αγορά. Σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία οι εργαζόμενοι πρέπει να διαχωρίζουν και να τοποθετούν τα υπολείμματα της επεξεργασίας σε ειδικούς κάδους, ανάλογα με την κατηγορία κινδύνου στην οποία κατατάσσονται.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη συλλογή των δειγμάτων προέβλεπε την πραγματοποίηση της δειγματοληψίας στα διάφορα στάδια τεμαχισμού και καθαρισμού του κρέατος καθ' όλο το ωράριο λειτουργίας των σφαγείων. Τα υπολείμματα που συλλέχτηκαν από τους ειδικούς κάδους αποτελούσαν δείγματα στομάχου και προστομάχων (SH1), εσωτερικού περιεχομένου στομάχου (SH2), μαστών και οργάνων αναπαραγωγής (SH3), ουροδόχων κύστεων και εντέρων (λεπτό και παχύ) με το περιεχόμενό τους (SH4), καθώς και ποσότητας υπολειμματικής τέφρας (SHASH) από τη μονάδα καύσης που λειτουργεί περιστασιακά στην εγκατάσταση. Φωτογραφίες των παραπάνω υλικών παρατίθενται στην *Εικόνα 7* του *Παραρτήματος Γ*.

Μετά την συλλογή όλα τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικούς κάδους με καπάκι χωρητικότητας 10 L και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο για την περαιτέρω επεξεργασία τους. Για τη διευκόλυνση της πειραματικής διαδικασίας, αρχικά έλαβε χώρα ο χειρωνακτικός τεμαχισμός των υλικών. Στη συνέχεια, με σκοπό την μείωση της περιεχόμενης υγρασίας και την αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, τα υλικά τοποθετήθηκαν στο φούρνο ξήρανσης στους 80 °C μέχρι την σταθεροποίηση του βάρους τους. Κατά την προεπεξεργασία των υλικών SH3 σημαντική ποσότητα διαχωρισμένου λίπους απομακρύνθηκε από το δείγμα, λόγω των προβλημάτων που ενδεχομένως θα προκαλούσε κατά την αναερόβια επεξεργασία, και με σκοπό την μελλοντική διερεύνηση πιθανής εναλλακτικής αξιοποίησής του σε ενεργειακές εφαρμογές.



Εικόνα 3: Διάγραμμα ροής της προεπεξεργασίας των υποστρωμάτων

Επίσης, αναφορικά με το υλικό SH4, η προεπεξεργασία του πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους που περιγράφονται στη συνέχεια. Στη μισή ποσότητα δείγματος, μετά από τις πρώτες 24 ώρες θερμικής προεπεξεργασίας, αφαιρέθηκε το υγρό που διαχωρίστηκε με σκοπό τη διευκόλυνση της απομάκρυνσης της υγρασίας. Το στερεό υπόλειμμα που παρέμεινε στο τέλος της ξήρανσης, αποτέλεσε το υπόστρωμα SH4. Σύμφωνα με το δεύτερο τρόπο προεπεξεργασίας, δεν αφαιρέθηκε το διαχωρισμένο υγρό και το

υπόστρωμα που προέκυψε αποτέλεσε το δείγμα SH5. Μετά τη προεπεξεργασία των υλικών ακολούθησε η περαιτέρω μείωση του μεγέθους τους με τη χρήση ηλεκτρικού τεμαχιστή κουζίνας, η αποθήκευσή τους σε πλαστικά δοχεία με πώμα και η διατήρησή τους στη συντήρηση στους 4 °C. Ενδεικτικές φωτογραφίες των παραπάνω υποστρωμάτων παρατίθενται στο *Παράρτημα Γ Εικόνα 8*.

Τα υπολείμματα OW συλλέχθηκαν απευθείας στο τέλος της παραγωγικής διαδικασίας σε πλαστικές σακούλες. Στο εργαστήριο ακολούθησε η αρχική μείωση του μεγέθους τους που πραγματοποιήθηκε χειρωνακτικά. Στη συνέχεια το δείγμα OW πολτοποιήθηκε με τη βοήθεια ηλεκτρικού τεμαχιστή τροφίμων, τοποθετήθηκε σε πλαστικά σακουλάκια αποθήκευσης τροφίμων και αποθηκεύτηκε σε κατάψυξη στους -20 °C.

Αναφορικά με τη διαδικασία που ακολουθήθηκε για τα OL, αυτή προέβλεπε αρχικά τη συλλογή τους, την ξήρανσή τους στους 60 °C, την κονιορτοποίησή τους και τέλος την αποθήκευσή τους. Η κονιορτοποίηση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση μαχαιρόμυλου (“Pulverisette 19” της Fritsch) έως τελικής διαμέτρου $\leq 0,5$ mm και η αποθήκευσή τους έγινε σε ερμητικά κλειστό δοχείο που αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι την χρήση τους.

Τέλος, από τα παραπάνω υλικά δημιουργήθηκαν έξι μίγματα με σκοπό την χρήση τους ως υποστρώματα για την διεξαγωγή των δοκιμών αναερόβιας συν-χώνευσης σε ημισυνεχείς συνθήκες τροφοδοσίας. Τα μίγματα των υλικών παρασκευάστηκαν με σταθερή αναλογία 60% SW - 40% LW, βάσει ολικών στερεών. Η παραπάνω αναλογία επιλέχθηκε με βάση τη βέλτιστη ανάμιξη που προτείνουν οι González-González et al. (2013) σε μελέτη που διεξήγαγαν με παρόμοια υποστρώματα.

Η διαδικασία προετοιμασίας των μιγμάτων περιγράφεται ακολούθως. Αρχικά, στα ξηρά υλικά προστέθηκε η ανάλογη ποσότητα απιονισμένου νερού για την ανάκτηση της αρχικής τους υγρασίας και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η ομογενοποίηση των μιγμάτων με τη χρήση εργαστηριακού ομογενοποιητή (Micra D-8 Homogenizer) στις 26000 στροφές/min, έως ότου δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο παχύρευστο μίγμα. Για την παρασκευή των μιγμάτων SW-OL ήταν αναγκαία η προσθήκη επιπλέον ποσότητας απιονισμένου νερού, έως ότου καταστεί εφικτή η ομογενοποίησή τους. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός και ο προσδιορισμός της φαινόμενης πυκνότητας όλων των μιγμάτων, η τοποθέτησή τους σε καλούπια μικρών δόσεων με τη βοήθεια σύριγγας τροφής (*Εικόνα 9, Παράρτημα Γ*) και τέλος η αποθήκευσή τους στους -20 °C.

Ο *Πίνακας 5* συνοψίζει τους κωδικούς των υλικών, την προεπεξεργασία και την θερμοκρασία αποθήκευσης των υποστρωμάτων μετά την προετοιμασία τους.

Πίνακας 5: Κωδικοί δειγμάτων, προεπεξεργασία και αποθήκευση

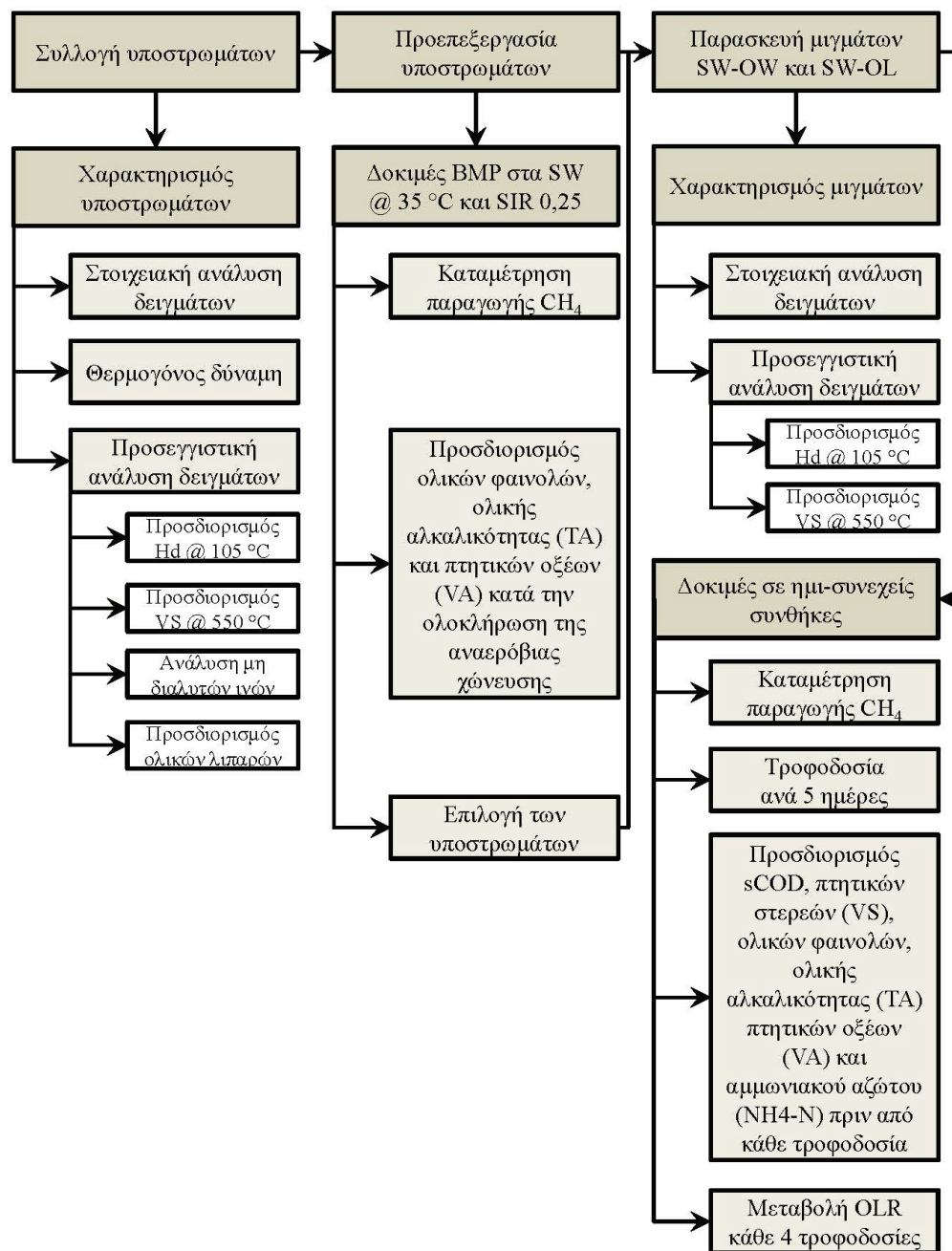
Κωδικός	Τύπος δείγματος	Προεπεξεργασία	Αποθήκευση
SH1	στομάχι και προστόμαχος	θερμική, άλεση	4 °C
SH2	περιεχομένου στομάχου	θερμική, άλεση	4 °C
SH3	μαστοί και όργανα αναπαραγωγής	απομάκρυνση διαχωρισμένου λίπους, άλεση	4 °C
SH4	ουροδόχος κύστη και έντερα	απομάκρυνση διαχωρισμένου υγρού, άλεση	4 °C
SH5	ουροδόχος κύστη και έντερα	θερμική, άλεση	4 °C
OW	φλούδες πορτοκαλιού	άλεση	-20 °C
OL	φύλλα ελιάς	ξήρανση, κονιορτοποίηση	/
SH1OW	μίγμα 60% SH1 & 40% OW	ομογενοποίηση	-20 °C
SH3OW	μίγμα 60% SH3 & 40% OW	ομογενοποίηση	-20 °C
SH5OW	μίγμα 60% SH5 & 40% OW	ομογενοποίηση	-20 °C
SH1OL	μίγμα 60% SH1 & 40% OL	ομογενοποίηση	-20 °C
SH3OL	μίγμα 60% SH3 & 40% OL	ομογενοποίηση	-20 °C
SH5OL	μίγμα 60% SH5 & 40% OL	ομογενοποίηση	-20 °C

3.1.3 Χαρακτηρισμός υλικών

Τα παραπάνω υλικά χαρακτηρίστηκαν ως προς την περιεχόμενη υγρασία, τα ολικά και πτητικά στερεά, τη σύσταση σε μη διαλυτές ίνες, καθώς και την εξαγωγή με εξάνιο (HEM). Επίσης, έγινε ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης των υλικών και παράλληλα πραγματοποιήθηκε η στοιχειακή ανάλυση όλων των δειγμάτων. Τέλος, η ιλύς που χρησιμοποιήθηκε ως εμβόλιο, χαρακτηρίστηκε ως προς την υγρασία, τα ολικά και πτητικά στερεά, το pH, τις ολικές φαινόλες και το διαλυτό COD.

3.2 Πειραματική διαδικασία

Μετά το στάδιο του χαρακτηρισμού και της προεπεξεργασίας των υποστρωμάτων ακολούθησε η πραγματοποίηση δοκιμών βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (BMP test) σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch reactors) για την αξιολόγηση της ικανότητας μετατροπής των υποστρωμάτων σε βιοαέριο μέσω αναερόβιας χώνευσης. Με βάση την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, επιλέχθηκαν τα τρία υποστρώματα SW που οδήγησαν στην παραγωγή των μεγαλύτερων ποσοτήτων μεθανίου, για την δημιουργία των μιγμάτων SW-LW. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές σε συνθήκες ημι-συνεχούς (semi-continuous) τροφοδοσίας με σταδιακά αυξανόμενο ρυθμό οργανικής φόρτισης (OLR). Στην *Εικόνα 4* απεικονίζεται το διάγραμμα ροής που συνοψίζει τα βήματα της κάθε δοκιμής, ενώ ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας.



Εικόνα 4: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας

3.2.1 Δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (BMP test)

Η ικανότητα των μικροοργανισμών να παράγουν μεθάνιο από οργανικά υποστρώματα υπό αναερόβιες συνθήκες είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος για τον σχεδιασμό των συστημάτων αναερόβιας επεξεργασίας. Η παραπάνω ικανότητα, συν τοις άλλοις, εξαρτάται από την βιοαποδομησιμότητα του υλικού. Μια τεχνική για την μέτρηση της βιοαποδομησιμότητας ενός υλικού είναι αυτή που προτάθηκε από τους Owen et al. (1979). Η μέθοδος που προτείνουν βασίζεται στην πραγματοποίηση δοκιμών σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch reactor) όπου δείγμα του εξεταζόμενου υλικού επωάζεται αναερόβια. Ο προσδιορισμός της βιοαποδομησιμότητας του υποστρώματος πραγματοποιείται παρακολουθώντας την αθροιστική παραγωγή μεθανίου στον αντιδραστήρα.

Η πραγματοποίηση των δοκιμών BMP έγινε με την χρήση κωνικών φιαλών (Erlenmeyer flask) χωρητικότητας 250 mL και λειτουργικού όγκου 100 mL, οι οποίες διέθεταν ελαστικό πώμα με τρία πλαστικά σωληνάκια από PVC που χρησίμευαν για την εκτόνωση του βιοαερίου και την πραγματοποίηση δειγματοληψιών. Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν, και η διεξαγωγή τους έγινε με τη διαδικασία όπως αυτή περιγράφεται στη συνέχεια.

Αρχικά, υπολογίστηκε ο όγκος του εμβολίου που πρέπει να προστεθεί στις φιάλες, ώστε η συγκέντρωση να διατηρηθεί σταθερή και ίση με 15 gVS/L (Raposo et al., 2006). Στη συνέχεια, τοποθετήθηκε η κατάλληλη ποσότητα υποστρώματος, ώστε να διατηρηθεί σταθερός ο λόγος υπόστρωμα/εμβόλιο (SIR) ίσος με 0,25 ως προς τα VS (Raposo et al., 2006), ενώ χρησιμοποιήθηκαν δύο φιάλες χωρίς υπόστρωμα ως δοκιμές ελέγχου (blank). Μετά την ανάμιξη του εμβολίου και του υποστρώματος ακολούθησε η ρύθμιση του pH στο 7,85 κάνοντας χρήση διαλύματος NaOH 1 M. Έπειτα, οι φιάλες σφραγίστηκαν με σιλικόνη και δημιουργήθηκαν αναερόβιες συνθήκες στον υπερκείμενο χώρο των φιαλών μέσω της διοχέτευσης ρεύματος αέριου αζώτου, από τα σωληνάκια, για τουλάχιστον 2 min. Στο τέλος της διαδικασίας, οι αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν σε επωαστικό θάλαμο στους 35 °C. Η παρακολούθηση των δοκιμών προέβλεπε την καθημερινή καταμέτρηση του μεθανίου για τις πρώτες επτά ημέρες και στη συνέχεια ανά δύο ημέρες μέχρι το τέλος των δοκιμών. Επίσης, μια φορά την εβδομάδα πραγματοποιούνταν μέτρηση του pH, ενώ στο τέλος των δοκιμών προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις της ολικής αλκαλικότητας και των πτητικών οξέων, του sCOD, του αμμωνιακού αζώτου και των ολικών φαινολών.

3.2.2 Δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες τροφοδοσίας (semi-continuous test)

Τα πειράματα σε συνθήκες ημι-συνεχούς τροφοδοσίας πραγματοποιήθηκαν σε κωνικές φιάλες χωρητικότητας 500 mL και λειτουργικού όγκου 250 mL, οι οποίες διέθεταν ελαστικό πώμα με σωληνάκια για την εκτόνωση του βιοαερίου, την δειγματοληψία και την πραγματοποίηση της τροφοδοσίας τους με νέο υπόστρωμα.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ανάλογη με αυτή των δοκιμών BMP. Αρχικά στους αντιδραστήρες τοποθετήθηκε μόνο ο απαραίτητος όγκος εμβολίου, ώστε η συγκέντρωση να διατηρηθεί στα 15 gVS/L και καθόλου υπόστρωμα. Το pH ρυθμίστηκε με διάλυμα NaOH 1 M στο 7,85 και ακολούθησε το σφράγισμα των φιαλών με σιλικόνη. Τέλος, διοχετεύτηκε ρεύμα αζώτου για 5 min, ώστε να απομακρυνθεί το οξυγόνο από τον υπερκείμενο χώρο και οι αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν σε επωαστικό θάλαμο στους 35 °C.

Στις δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της απαέρωσης (degassing) του εμβολίου, ώστε να απομακρυνθεί το υπολειμματικό βιοδιασπώμενο οργανικό φορτίο της αναερόβιας αιωρούμενης ιλύος. Για το λόγο αυτό, καταμετρούταν καθημερινά η ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου. Όταν η παραπάνω ποσότητα ήταν αμελητέα, ξεκίνησε η τροφοδοσία των συστημάτων με τα εξεταζόμενα μίγματα. Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων σε ημι-συνεχείς συνθήκες ερευνήθηκε η απόκριση των μικροοργανισμών στα διαφορετικά μίγματα υποστρωμάτων, καθώς και στη μεταβολή των ρυθμών οργανικής φόρτισης. Για τη διατήρηση του ονομαστικού όγκου στους αντιδραστήρες, πριν από κάθε τροφοδοσία νέου υλικού, πραγματοποιούνταν η απομάκρυνση αντίστοιχου όγκου από το σύστημα. Η τροφοδοσία πραγματοποιούνταν κάθε 5 ημέρες και ο OLR μεταβαλλόταν ανά τέσσερις τροφοδοσίες. Στην ποσότητα υλικού που απομακρυνόταν από τους αντιδραστήρες πραγματοποιούνταν οι απαραίτητες αναλύσεις για την παρακολούθηση της πορείας της αναερόβιας διεργασίας. Οι παραπάνω αναλύσεις προέβλεπαν τη μέτρηση του pH και τον προσδιορισμό της ολικής αλκαλικότητας, των πτητικών οξέων, του sCOD, του αμμωνιακού αζώτου και των ολικών φαινολών.

3.3 Αναλυτικές μέθοδοι

Για το χαρακτηρισμό των υλικών, αλλά και για την παρακολούθηση των διεργασιών χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες αναλυτικές μέθοδοι.

3.3.1 Υγρασία (Hd), Ολικά στερεά (TS), Πτητικά στερεά (VS)

Ο προσδιορισμός της υγρασίας (Hd), των ολικών (TS) και πτητικών στερεών (VS) διεξήχθη σύμφωνα με την τυποποιημένη μέθοδο, 2540G του Αμερικανικού Συνδέσμου Δημόσιας Υγείας (APHA). Σύμφωνα με την μέθοδο, σε προζυγισμένα κεραμικά χωνευτήρια απαλλαγμένα από υγρασία τοποθετείται γνωστή μάζα αντιπροσωπευτικού δείγματος και ακολουθεί ξήρανση σε φούρνο για 24 ώρες στους 105 ± 5 °C. Κατόπιν, τα χωνευτήρια τοποθετούνται σε περιβάλλον απαλλαγμένο από υγρασία (ξηραντήρας με silica gel), έως ότου αποκατασταθεί η θερμική ισορροπία και στη συνέχεια ζυγίζονται εκ νέου ώστε να υπολογιστούν η περιεχόμενη υγρασία και τα ολικά στερεά.

Όσον αφορά τον προσδιορισμό των πτητικών στερεών (VS), το δείγμα μετά την αφαίρεση της περιεχόμενης υγρασίας, αποτεφρώνεται σε κλίβανο σε θερμοκρασία 550 ± 25 °C για τρεις ώρες. Μετά την αποτέφρωση, το δείγμα αφήνεται σε συνθήκες απουσίας υγρασίας μέχρι την εξισορρόπηση της θερμοκρασίας με τον περιβάλλοντα χώρο και στη συνέχεια ζυγίζεται ώστε να υπολογιστεί το περιεχόμενο των ολικών στερεών σε πτητικά στερεά.

3.3.2 pH, Ολική Αλκαλικότητα (TA), Πτητικά οξέα (VA)

Η παρακολούθηση της διακύμανσης του pH, της ολικής αλκαλικότητας (TA) και των πτητικών οξέων (VA) παρέχει σημαντικές πληροφορίες όσον αφορά τη σταθερότητα του συστήματος κατά την αναερόβια επεξεργασία.

Η μέτρηση του pH πραγματοποιούνταν με τη χρήση φορητής συσκευής και ηλεκτροδίου της Crison (Crison PH25), στο οποίο γινόταν τακτική βαθμονόμηση σε τρία σημεία pH (4,01; 7,00; 9,21 @ 25 °C) με κατάλληλα ρυθμιστικά διαλύματα (buffer solutions) της ίδιας εταιρείας. Η μέτρηση γινόταν αμέσως μετά την δειγματοληψία, τοποθετώντας δείγμα, περίπου 2 mL, σε δοκιμαστικό σωλήνα. Μετά από κάθε μέτρηση ακολουθούσε το ξέπλυμα του ηλεκτροδίου με απιονισμένο νερό και το στέγνωμα του με απορροφητικό χαρτί.

Η ολική αλκαλικότητα εκφράζει την ικανότητα του συστήματος να εξουδετερώνει οξέα και μετρίεται σε ισοδύναμη συγκέντρωση mgCaCO_3/L . Ο προσδιορισμός της πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο APHA 2320, όπου προβλέπεται τιτλοδότηση με διάλυμα H_2SO_4 . Στην συγκεκριμένη περίπτωση επιλέχθηκε η χρήση θεικού οξέως πολύ χαμηλής συγκέντρωσης 0,01 N. Το διάλυμα του οξέος παρασκευαζόταν την ημέρα της διεξαγωγής των αναλύσεων και η προτυποποίησή της συγκέντρωσή του γινόταν με την χρήση υδατικού διαλύματος Na_2CO_3 συγκέντρωσης 0,05 N. Το Na_2CO_3 πριν από την παρασκευή του παραπάνω διαλύματος είχε τοποθετηθεί στον κλίβανο στους 250 °C για 4 ώρες και αποθηκευτεί σε ξηραντήρα μέχρι την χρήση του. Για τη διαδικασία της προτυποποίησης σε ποτήρι ζέσεως τοποθετούσαν 4 mL διαλύματος Na_2CO_3 0,05 N και 6 mL απιονισμένου νερού. Ακολουθούσε τιτλοδότηση του παραπάνω μίγματος μέχρι pH 5 και η θέρμανση για 5 λεπτά σε σκεπασμένο το ποτήρι ζέσεως. Το διάλυμα αφηνόταν έως ότου αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου και τιτλοδοτούσαν ξανά με θεικό οξύ μέχρι pH 5. Για τον υπολογισμό της πρότυπης συγκέντρωσης του H_2SO_4 καταγραφόταν ο όγκος οξέος που καταναλωνόταν κατά την τιτλοδότηση.

Η διαδικασία για τον προσδιορισμό της ολικής αλκαλικότητας προέβλεπε τον διαχωρισμό της υπερκείμενης φάσης από το ίζημα κατόπιν φυγοκέντρωσης του δείγματος στα 13200 rpm για 15 min. Ο προσδιορισμός πραγματοποιούνταν στην υπερκείμενη φάση τιτλοδοτώντας με θεικό οξύ στα ακόλουθα σημεία: από την αρχική

τιμή του pH έως την τιμή 4,0 και στη συνέχεια έως ότου το pH να εμπίπτει στο εύρος 3,3-3,0.

Ακολούθως, για τον προσδιορισμό της ολικής αλκαλικότητας τα δείγματα τοποθετούνταν σε θερμαινόμενη πλάκα και αφήνονταν να βράσουν για τουλάχιστον 3 λεπτά σκεπασμένα με ύαλο ωρολογίου. Όταν τα δείγματα αποκτούσαν ξανά θερμοκρασία περιβάλλοντος πραγματοποιούνταν η τιτλοδότησή τους με το αλκαλικό διάλυμα NaOH 0,01 N. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των πτητικών οξέων (VA) καταγραφόταν ο απαραίτητος όγκος διαλύματος για την μεταβολή του pH από την τιμή 4,0 στην τιμή 7,0.

Η ολική αλκαλικότητα, καθώς και τα πτητικά οξέα προσδιορίστηκαν στο πέρας των δοκιμών BMP, ενώ όσον αφορά τις δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες επαναλαμβανόταν ανά 5 ημέρες, δηλαδή πριν από την κάθε τροφοδοσία νέου υλικού.

3.3.3 Στοιχειακή ανάλυση (CHNS/O)

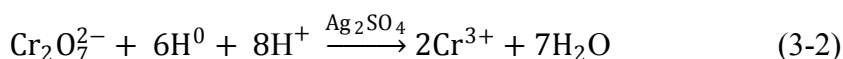
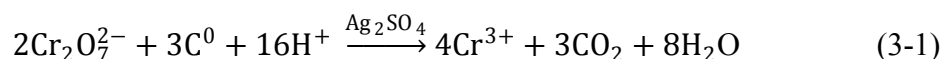
Η στοιχειακή ανάλυση (elemental analysis) αποτελεί μέθοδο ποσοτικού προσδιορισμού του άνθρακα (C), του υδρογόνου (H), του αζώτου (N) και του θείου (S) ενός δείγματος, ενώ ο προσδιορισμός του οξυγόνου (O) μπορεί να γίνει άμεσα ή έμμεσα. Η ανάλυση βασίζεται στις αρχές της αστραπιαίας καύσης του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία (flash combustion) σε περίσσεια οξυγόνου και στη διαδοχική οξείδωση και αναγωγή των απαερίων της καύσης. Μετά την καύση, γίνεται ο διαχωρισμός των απαερίων σε στήλη χρωματογραφίας και ποσοτικοποίησή τους σε ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση αυτόματου στοιχειακού αναλυτή EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O.

Παρατίθεται συνοπτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε. Τα ξηρά υλικά λειοτριβούνται σε ιγδίο αχάτη, για την μείωση του σωματιδιακού μεγέθους και την καλύτερη ομογενοποίησή τους. Έπειτα, μικρή ποσότητα υλικού τοποθετείται σε προζυγισμένη κάψουλα κασσίτερου που στη συνέχεια συμπιέζεται με τη βοήθεια λαβίδων. Τέλος, το παρασκευασμένο δείγμα ζυγίζεται και τοποθετείται στο δειγματολήπτη του οργάνου για την πραγματοποίηση της ανάλυσης. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των συγκεκριμένων υλικών σε άνθρακα, επιλέχθηκε η παρασκευή δειγμάτων με μάζα που κυμαινόταν στα 700-850 μg . Μετά το πέρας της ανάλυσης τα αποτελέσματα επεξεργάζονται με το λογισμικό Callidus 4.1 και οι περιεκτικότητες στα διάφορα στοιχεία εκφράζονται σε ποσοστό % επί ξηρού βάρους. Η στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιήθηκε στα αρχικά δείγματα μετά την θερμική προεπεξεργασία, στα μίγματα των υποστρωμάτων μετά την παρασκευή τους και στο στερεό υπόλειμμα των αντιδραστήρων μετά το πέρας τη χώνευσης.

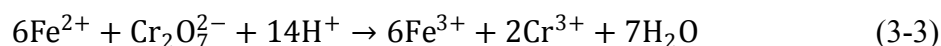
3.3.4 Διαλυτό Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (sCOD)

Ο όρος COD (Chemical Oxygen Demand) εκφράζει την ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης του εξεταζόμενου δείγματος με χρήση ισχυρών οξειδωτικών αντιδραστηρίων. Στη παρούσα διατριβή έγινε ο προσδιορισμός του sCOD, δηλαδή του διαλυτού COD. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε είναι η τυποποιημένη μέθοδος APHA 5220 C. Η προετοιμασία του δείγματος περιλάμβανε τον διαχωρισμό του ιζήματος και της υπερκείμενης φάσης τοποθετώντας τα δείγματα στη φυγόκεντρο για 15 min στα 13200 rpm. Μετά το διαχωρισμό, πραγματοποιούνταν οι απαραίτητες αραιώσεις στην υπερκείμενη φάση ώστε η συγκέντρωση του sCOD να εμπίπτει στο εύρος των ασφαλών ορίων της μεθόδου (40 - 400 mgO₂/L).

Η αντίδραση πραγματοποιείται σε φιαλίδια των 10 mL με βιδωτά καπάκια, όπου τοποθετούνται 2,5 mL του αραιωμένου δείγματος (ή απιονισμένου νερού στην περίπτωση του τυφλού δείγματος) και 1,5 mL οξειδωτικού διαλύματος διχρωμικού καλίου (K₂Cr₂O₇) 0,01667 M, το οποίο παρασκευάζεται με 4,903 g K₂Cr₂O₇ που έχει ξηρανθεί στους 150 °C για 2 ώρες, 167 mL πυκνού H₂SO₄ και 33,3 g HgSO₄. Ακολουθεί η αργή προσθήκη σε φιαλίδιο υπό κλίση 3,5 mL θεικού αργύρου (Ag₂SO₄ σε θεικό οξύ με συγκέντρωση 10 g/L) που δρα ως καταλύτης, η ανακίνηση των φιαλιδίων και η τοποθέτησή τους σε θερμοαντιδραστήρα για 2 ώρες στους 148 °C. Η οξείδωση του άνθρακα και του υδρογόνου που λαμβάνει χώρα με την χρήση του χρωμικού ιόντος ως οξειδωτικό μέσο περιγράφεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Μετά το πέρας της αντίδρασης, τα δείγματα διατηρούνται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι την εξισορρόπηση της θερμοκρασίας και τιτλοδοτούνται με διάλυμα σιδηρούχου θεικού αμμωνίου (FAS) (NH₄)₂Fe(SO₄) συγκέντρωσης 0,1 M, κατά προσέγγιση, και δείκτη φερροΐνης (C₃₆H₂₄FeN₆O₄S). Για την παρασκευή 50 mL FAS σε ογκομετρική φιάλη του αντίστοιχου όγκου διαλύονταν 1,96 g (NH₄)₂Fe(SO₄)·6H₂O σε 1 mL διάλυμα πυκνού θεικού οξέος (H₂SO₄) και προστίθεται ο απαραίτητος όγκος απιονισμένου νερού μέχρι την πλήρωση της φιάλης. Ο προσδιορισμός της ακριβούς συγκέντρωσης του FAS γίνεται με τιτλοδότηση διαλύματος που αποτελείται από 5 mL διαλύματος διχρωμικού καλίου σε 10 mL απιονισμένου νερού και δυο σταγόνες δείκτη φερροΐνης. Το τέλος της τιτλοδότησης για όλα τα διαλύματα λαμβάνει χώρα με την αλλαγή του χρώματος από γαλαζοπράσινο σε βαθύ κόκκινο. Τα κατιόντα σιδήρου (II) με τα διχρωμικά ιόντα κατά την τιτλοδότηση αντιδρούν σύμφωνα με την αντίδραση:



Στο τέλος της διαδικασίας, καταγράφεται ο όγκος του FAS που καταναλώθηκε και υπολογίζεται η συγκέντρωση του sCOD εκφρασμένο σε mgO_2/L .

3.3.5 Ολικές Φαινόλες

Οι Ολικές Φαινόλες προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu και ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στο Waterhouse (1999). Η ανάλυση πραγματοποιείται σε δείγματα κατόπιν φυγοκέντρωσης στα 13200 rpm για 15 λεπτά. Σε δοκιμαστικούς σωλήνες αναμιγνύονται 40 μL δείγματος μαζί με 3,16 mL απιονισμένου νερό και 200 μL του αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu 2 N της Sigma Aldrich (F9252), αναδεύονται καλά και αφήνονται για χρόνο από 30 sec έως 8 min. Έπειτα, προστίθενται 600 μL διαλύματος ανθρακικού νατρίου (Sodium Carbonate, Na_2CO_3) που έχει παρασκευαστεί διαλύοντας 200 g άνυδρου ανθρακικού ασβεστίου σε 800 mL απιονισμένου νερού. Το διάλυμα βράζεται και αφήνεται για 24 ώρες. Κατόπιν ακολουθεί, διήθηση και πλήρωση του διαλύματος έως το 1 L. Τα δείγματα αναδεύονται πολύ καλά με τη χρήση αναδευτήρα Vortex και αφήνονται να αντιδράσουν για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Η μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων πραγματοποιείται με χρήση φασματοφωτόμετρου στα 765 nm. Η συγκέντρωση των ολικών φαινολών στα δείγματα προσδιορίζεται με τη χρήση καμπύλης βαθμονόμησης που έχει δημιουργηθεί με διαλύματα γαλλικού οξέος ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$) γνωστών συγκεντρώσεων.

3.3.6 Ολικό Αμμωνιακό Άζωτο ($\text{NH}_4\text{-N}$)

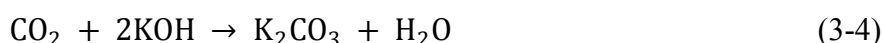
Ο προσδιορισμός του αμμωνιακού αζώτου πραγματοποιήθηκε με την χρήση δοκιμών σε κυψελίδα (kit test) της Merck που χρησιμοποιούν μέθοδο ανάλογη της EPA 350.1, του APHA 4500- NH_3 F, των προτύπων ISO 7150-1 και DIN 38406-5. Στα φυγοκεντρισμένα δείγματα πραγματοποιείται μέτρηση του pH και αν δεν συμπεριλαμβάνεται στο εύρος τιμών από 4 - 13 τότε ρυθμίζεται σε αυτό το εύρος με τη χρήση διαλύματος NaOH ή H_2SO_4 , αντίστοιχα. Επίσης, στα δείγματα πραγματοποιούνται οι κατάλληλες αραιώσεις, ώστε η τελική συγκέντρωση ολικού αμμωνιακού αζώτου να εμπίπτει στο εύρος 5 - 150 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$. Η διαδικασία που ακολουθείται προβλέπει την τοποθέτηση 5 mL αντιδραστηρίου $\text{NH}_4\text{-1}$ σε δοκιμαστικό σωλήνα, την ανάμιξη με 100 μL αραιωμένου δείγματος και στη συνέχεια την προσθήκη μιας δόσης αντιδραστηρίου $\text{NH}_4\text{-2}$. Μετά τον χρόνο αντίδρασης που αντιστοιχεί σε 15 λεπτά πραγματοποιείται η μέτρηση της συγκέντρωσης στο δείγμα χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο της Merck και την καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου για συγκεντρώσεις που κυμαίνονται στο εύρος 5 - 150 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$.

3.3.7 Παραγωγή μεθανίου

Ο προσδιορισμός της παραγωγής μεθανίου (CH_4) στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε με εκτόπιση διαλύματος υδροξειδίου του καλίου 11,2%. Κατά την μέτρηση, το παραγόμενο βιοαέριο διοχετευόταν σε φιάλη που περιείχε το παραπάνω

διάλυμα, ενώ παράλληλα συλλεγόταν ο εκτοπισμένος όγκος διαλύματος σε ογκομετρικούς κυλίνδρους των 100 mL.

Η μέτρηση αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρόθειο που αποτελούν συστατικά του βιοαερίου όταν έρχονται σε επαφή με ισχυρά αλκαλικό διάλυμα KOH εξουδετερώνονται παράγοντας ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3) και θειούχο κάλιο (K_2S). Ως επακόλουθο των παραπάνω αντιδράσεων ο εκτοπισμένος όγκος του διαλύματος KOH από το βιοαέριο να αντιστοιχεί αποκλειστικά στον όγκο του μεθανίου. Αναλυτικά οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες:



Σημαντική λεπτομέρεια για την αξιοπιστία της μεθόδου είναι η διατήρηση του pH του αλκαλικού διαλύματος σε τιμές πολύ κοντά στο 14, οι οποίες εξασφαλίζουν την υψηλή ικανότητα εξουδετέρωσης των οξέων από το διάλυμα. Τέλος, για τη διατήρηση της θερμοκρασίας των αντιδραστών, αλλά και τη διευκόλυνση της απομάκρυνσης του βιοαερίου από αυτούς, η όλη διαδικασία της εκτόνωσης του βιοαερίου πραγματοποιούνταν σε υδατόλουτρο ρυθμισμένο στους 35 °C.

3.3.8 Ολικά λιπαρά (Crude Fat) και εκχυλίσμα έλαια με εξάνιο

Ο προσδιορισμός των ολικών λιπαρών στα διάφορα κλάσματα που χρησιμοποιήθηκαν έγινε με τη χρήση συσκευής Soxhlet των 250 mL. Για την εκχύλιση των λιπαρών από το δείγμα χρησιμοποιήθηκε οργανικός διαλύτης (κανονικό εξάνιο, $n-C_6H_{14}$) και η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε τα βήματα όπως αναλύονται στη συνέχεια. Σε ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε ηθμός από καθαρή κυτταρίνη της Sigma Aldrich, ο οποίος περιβαλλόταν από εργαστηριακό υαλοβάμβακα της ίδιας εταιρίας. Στον ηθμό αναμίχθηκαν 5 g ξηρού δείγματος και 1,5 g χαλαζιακής άμμου, η οποία είχε πλυθεί 3 φορές με διάλυμα H_2SO_4 0,05 M, ξεπλυθεί τουλάχιστον 3 φορές με απιονισμένο νερό και αφεθεί στον φούρνο έως ότου ξηραθεί πλήρως. Στη συνέχεια, το ποτήρι ζέσεως με τον ηθμό τοποθετήθηκε για 5 ώρες στο φούρνο στους 100 ± 5 °C για την απομάκρυνση πιθανής υγρασίας και αφέθηκε να κρυώσει σε ξηραντήρα με silica gel. Αμέσως πριν την έναρξη της εκχύλισης, το περίβλημα από υαλοβάμβακα αφαιρέθηκε και τοποθετήθηκε στο εσωτερικό του ηθμού και ο ηθμός με τη σειρά του στον εκχυλιστήρα της συσκευής Soxhlet. Σε σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκε ο διαλύτης μαζί με 4-5 σφαίρες ζέσεως (glass boiling balls) και ακολούθησε η συναρμολόγηση των τριών τμημάτων της συσκευής εκχύλισης (σφαιρική φιάλη, εκχυλιστήρας και ψυκτήρας). Η συσκευή τοποθετήθηκε σε πλάκα θέρμανσης και αφέθηκε σε λειτουργία για τουλάχιστον 6 ώρες (όλη νύχτα). Μετά το πέρας της εκχύλισης, ακολούθησε η εξάτμιση του μεγαλύτερου μέρους του διαλύτη σε περιστροφικό εξάτμιστήρα (rotary evaporator) συνδυασμένο με αντλία κενού και συνθήκες λειτουργίας $T = 60$ °C, $P = 400$ mmHg και 90 rpm. Στη συνέχεια, τόσο το δείγμα όσο και ο επιπλέον διαλύτης που

χρησιμοποιήθηκε για την απόπλυση της σφαιρικής φιάλης μεταφέρθηκαν σε προζυγισμένο φιαλίδιο των 4 mL και ακολούθησε η πλήρης εξάτμιση του δείγματος με τη χρήση θερμαντικής συσκευής (dry bath) στους 70 °C σε ρεύμα αέριου αζώτου. Τέλος, το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα υπό κενό μέχρι την σταθεροποίηση του βάρους του.

3.3.9 Θερμογόνος δύναμη (HHV)

Η θερμογόνος δύναμη ενός δείγματος ορίζεται ως το ποσό της θερμότητας που παράγεται κατά την στοιχειομετρική του καύση. Ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε πειραματικά με τη χρήση του αυτομάτου θερμιδόμετρου οβίδας της LECO AC-350. Η παραπάνω συσκευή υπολογίζει την ανώτερη θερμογόνο δύναμη (HHV) ενός υλικού μέσω της καύσης 1 g δείγματος. Η διαδικασία διεξάγεται σε οβίδα από ατσάλι στο καπάκι της οποίας υπάρχει υποδοχή για την κάψα που περιέχει το συμπιεσμένο δείγμα και επαφές στις οποίες συνδέεται σύρμα από βολφράμιο (W) μήκους 10 cm για τη δημιουργία σπινθήρα. Μετά το κλείσιμο, η οβίδα πληρώνεται με οξυγόνο έως ότου η εσωτερική πίεση φτάσει τα 3000 kPa. Η οβίδα τοποθετείται στο αδιαβατικό δοχείο του οργάνου που περιέχει 1000 mL απιονισμένου νερού. Μετά την καύση ο προσδιορισμός της HHV γίνεται από την μέτρηση της θερμοκρασιακής διαφοράς του νερού, με ηλεκτρονικό θερμόμετρο ακρίβειας 0,0001 °C, ενώ το αποτέλεσμα της μέτρησης υπολογίζεται από το όργανο σε cal/g.

3.3.10 Μη διαλυτές ίνες (Crude Fibres)

Ο χαρακτηρισμός των ινών έγινε με την μέθοδο που προτείνεται από τους Fernández-Cegri et al. (2012) κατά την οποία γίνεται προσδιορισμός του ποσοστού μη διαλυτών ινών NDF (Neutral Detergent Fiber) και ADF (Acid Detergent Fiber), καθώς και της λιγνίνης ADL (Acid Detergent Lignin).

Το ουδέτερο απορρυπαντικό αποτελεί ένα υδατικό διάλυμα που παρασκευάζεται από 30 g/L Sodium Dodecyl Sulphate ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$), 18,6 g/L Ethylenediaminetetraacetic Acid Disodium Salt 2-hydrate ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 6,8 g/L di-Sodium tetra-Borate 10-hydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 4,6 g/L di-Sodium Hydrogen Phosphate anhydrous (Na_2HPO_4) και 10 mL/L Triethylene Glycol ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Το όξινο απορρυπαντικό αποτελείται από ένα διάλυμα συγκέντρωσης 2% N-acetyl-N,N,N-trimethyl ammonium bromide ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) σε διάλυμα H_2SO_4 1 N.

Για τον προσδιορισμό των ινών NDF 1 g ξηρού δείγματος μαζί με 100 mL ουδέτερου απορρυπαντικού διαλύματος, 1 g άνυδρου θειώδους νατρίου (Na_2SO_3) για την απομάκρυνση των πρωτεϊνών και 200 μL α -αμυλάσης (TDF-100A της Sigma-Aldrich) για την απομάκρυνση του αμύλου βράζονται για μια ώρα. Στη συνέχεια, το διάλυμα διηθείται με φίλτρο (quantitative ashless filter paper), ξεπλένεται με 100 mL

απιονισμένου νερού σε θερμοκρασία βρασμού και έπειτα με 50 mL ακετόνης. Ακολουθεί ξήρανση του φίλτρου σε φούρνο στους 105 °C για όλη τη διάρκεια της νύκτας και ζύγιση του υπολείμματος.

Για τον προσδιορισμό των ADF, 1 g δείγματος βράζεται για μια ώρα σε 100 mL όξινου απορρυπαντικού διαλύματος. Ακολουθεί διήθηση με φίλτρο (glass fiber filter) και ξέπλυμα του δείγματος πρώτα με 100 mL βραστού απιονισμένου νερού και έπειτα 50 mL ακετόνης. Ακολουθεί ξήρανση του φίλτρου σε φούρνο στους 105 °C για όλη τη διάρκεια της νύκτας και ζύγιση.

Τέλος, για τον προσδιορισμό των ADL, 250 mg δείγματος στο οποίο έχει προηγηθεί η ανάλυση των ADF, αναδεύεται για 3 ώρες με 25 mL διαλύματος H_2SO_4 συγκέντρωσης 72% v/v. Στη συνέχεια, το δείγμα ξεπλένεται με 100 mL απιονισμένου νερού, τοποθετείται στο φούρνο ξήρανσης στους 105 °C για όλη τη νύχτα και τέλος, ακολουθεί ζύγιση για τον προσδιορισμό των ινών ADL.

3.3.11 Κοκκομετρική ανάλυση

Η κοκκομετρική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με κοσκίνισμα αρκετής ποσότητας υλικού χρησιμοποιώντας πρότυπα κόσκινα με τις ακόλουθες διαμέτρους οπής: 4 mm, 2 mm, 1 mm, 500 μm , 250 μm , 125 μm , 100 μm , 75 μm και 63 μm . Για την εξασφάλιση της αντιπροσωπευτικότητας του δείγματος πραγματοποιήθηκε τεταρτομερισμός σε πολύ καλά ανακατεμένο υλικό. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον τεταρτομερισμό αναλύεται ακολούθως: σε πρώτη φάση προετοιμάζεται ένας σωρός με μορφή ισοπαχούς δίσκου, ο οποίος χωρίζεται σε τεταρτημόρια. Λαμβάνονται τα δύο διαγώνια τμήματα από τα οποία προετοιμάζεται ένας καινούργιος σωρός και επαναλαμβάνεται η προηγούμενη διαδικασία. Το υλικό που προκύπτει αποτελεί το τελικό δείγμα προς κοσκίνισμα. Η συναρμολόγηση των κοσκίνων αρχίζει τοποθετώντας ως βάση το τυφλό κόσκινο (κόσκινο χωρίς οπές για τη συλλογή της παιπάλης) και στη συνέχεια τα υπόλοιπα κόσκινα στη σειρά με αυξανόμενη διάμετρο οπής. Στην κορυφή τοποθετείται το καπάκι και αρχίζει το κοσκίνισμα το οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί χειρωνακτικά ή με τη χρήση κατάλληλης μηχανικής συσκευής δόνησης. Μετά το πέρας της διαδικασίας ζυγίζεται το περιεχόμενο που κατακρατήθηκε σε κάθε κόσκινο και υπολογίζεται η συνολική ποσότητα συγκράτησης για κάθε κόσκινο εκφρασμένη σε ποσοστό %.

3.3.12 Ώξινη χώνευση υποβοηθούμενη με μικροκύματα (Microwave assisted digestion)

Η χώνευση υποβοηθούμενη με μικροκύματα πραγματοποιήθηκε για την πλήρη διαλυτοποίηση των στερεών δειγμάτων. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε πραγματοποιήθηκε σε χωνευτήρα μικροκυμάτων (MARS 6 της CEM) κάνοντας χρήση του προβλεπόμενου προγράμματος για χώνευση ζωικών ιστών (animal tissue), κατά το οποίο σε 1 g στερεού δείγματος γίνεται προσθήκη 10 mL πυκνού HNO_3 και ακολουθεί

χώνευση για 15 min στους 200 °C. Μετά την πλήρη διαλυτοποίηση του στερεού υλικού, το περιεχόμενο του δοχείου χώνευσης φιλτράρεται με την χρήση φίλτρου Nylon Membrane Filter με διάμετρο πόρων < 0,45 μm. Το διήθημα που προκύπτει αναλύεται στη φασματομετρία μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων.

Κεφάλαιο 4

Επεξεργασία δεδομένων

4.1 Υγρασία, Ολικά στερεά, Πτητικά στερεά

Η περιεκτικότητα των υλικών σε υγρασία, ολικά και πτητικά στερεά εκφρασμένη σε ποσοστό επί τοις εκατό υπολογίστηκε με τους ακόλουθους τύπους:

$$Hd(\%) = \frac{\text{μικτ ή μάζα φυσικο ύ [g]} - \text{μικτ ή μάζα ξηρο ύ [g]}}{\text{καθαρο ή μάζα φυσικο ύ [g]}} \cdot 100 \quad (4-1)$$

$$TS(\%) = \frac{\text{καθαρο ή μάζα ξηρο ύ [g]}}{\text{καθαρο ή μάζα φυσικο ύ [g]}} \cdot 100 \quad (4-2)$$

$$VS(\%) = \frac{\text{μικτ ή μάζα ξηρο ύ [g]} - \text{μικτ ή μάζα τέφρας [g]}}{\text{καθαρο ή μάζα ξηρο ύ [g]}} \cdot 100 \quad (4-3)$$

4.2 Ολική Αλκαλικότητα

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του H_2SO_4 στο πρότυπο διάλυμα τιτλοδότησης, της ολικής αλκαλικότητας, της αλκαλικότητας πτητικών οξέων και των πτητικών οξέων χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες εξισώσεις:

$$C_{H_2SO_4} = \frac{m_{Na_2CO_3} \cdot V_{Na_2CO_3}}{53,00 \cdot V_{H_2SO_4}} \quad (4-4)$$

$$Alk = \frac{V_{H_2SO_4} \cdot C_{H_2SO_4} \cdot 50000}{V_{\text{δείγματος}}} \quad (4-5)$$

$$VA_{Alk} = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH} \cdot 50000}{V_{\text{δείγματος}}} \quad (4-6)$$

$$VA = \begin{cases} VA_{Alk} \cdot 1, & VA_{Alk} < 180 \frac{mg}{L} \\ VA_{Alk} \cdot 1,5, & VA_{Alk} \geq 180 \frac{mg}{L} \end{cases} \quad (4-7)$$

Όπου:

$C_{H_2SO_4}$ = η συγκέντρωση του θειικού οξέος στο πρότυπο διάλυμα [N]

$m_{Na_2CO_3}$ = η μάζα του ανθρακικού ασβεστίου σε 1L διάλυμα [g]

$V_{Na_2CO_3}$ = ο όγκος διαλύματος ανθρακικού ασβεστίου προς τιτλοδότηση [mL]

$V_{H_2SO_4}$ = ο όγκος του θειικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε στην τιτλοδότηση για μετάβαση του pH από την αρχική τιμή στο 4 [mL]

Alk = η ολική αλκαλικότητα [mgCaCO₃/L]

$V_{\text{δείγματος}}$ = ο όγκος του δείγματος [mL]

VA_{Alk} = η αλκαλικότητα πτητικών οξέων [mg/L]

VA = τα πτητικά οξέα [mg / L]

V_{NaOH} = ο όγκος διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου που χρησιμοποιήθηκε στην τιτλοδότηση για μετάβαση του pH από 4 σε 7 [mL]

C_{NaOH} = η συγκέντρωση του υδροξειδίου του νατρίου στο πρότυπο διάλυμα [N]

4.3 sCOD, ThOD

Για την τιμή του COD (sCOD στην προκειμένη περίπτωση) είναι απαραίτητο να προηγηθεί ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλύματος τιτλοδότησης FAS και κατόπιν ο υπολογισμός της τιμής του COD από τον όγκο του διαλύματος FAS που καταναλώθηκε τόσο για το τυφλό δείγμα όσο και για το εξεταζόμενο δείγμα. Ακολουθούν οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν.

$$M_{FAS} = \frac{V_{K_2Cr_2O_7}}{V_{FAS}} \cdot 0,1000 \quad (4-8)$$

$$COD = \frac{(A-B) \cdot M_{FAS} \cdot 8000}{V_{\text{δείγματος}}} \quad (4-9)$$

Όπου:

M_{FAS} = η συγκέντρωση του FAS [M]

$V_{K_2Cr_2O_7}$ = ο όγκος του διαλύματος διχρωμικού καλίου για τιτλοδότηση [mL]

V_{FAS} = ο όγκος του FAS που καταναλώθηκε [mL]

COD = η τιμή του COD [mgO₂/L]

A = ο όγκος του FAS που καταναλώθηκε για το τυφλό δείγμα [mL]

B = ο όγκος του FAS που καταναλώθηκε για το δείγμα [mL]

$V_{\text{δείγματος}}$ = ο όγκος του δείγματος για τιτλοδότηση [mL]

Όσον αφορά τον υπολογισμό του ThOD είναι απαραίτητη η γνώση του εμπειρικού χημικού τύπου του υλικού, ώστε να μπορεί να αποδοθεί η γενικευμένη αντίδραση που περιγράφει την πλήρη οξείδωση της οργανικής ύλης και να υπολογιστούν οι στοιχειομετρικοί συντελεστές της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Έχοντας διαθέσιμα τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης σε % επί ξηρού βάρους, για τον προσδιορισμό του εμπειρικού χημικού τύπου, αρχικά υπολογίζεται το πηλίκο του ποσοστού του κάθε στοιχείου με το μοριακό βάρος του στοιχείου και κατόπιν τα αποτελέσματα διαιρούνται με την μικρότερη τιμή που προκύπτει. Η νέα τιμή αντιστοιχεί στο δείκτη του στοιχείου στον εμπειρικό χημικό τύπο $C_aH_bO_cN_d$ της οργανική ύλης. Ακολουθεί η αντίδραση που περιγράφει την πλήρη οξείδωση:



Από τη στοιχειομετρία της παραπάνω αντίδρασης προκύπτει ότι για την οξείδωση 1 mole οργανικού υλικού $C_aH_bO_cN_d$ απαιτούνται $(a+b/4-c/2-3d/4)$ mole O_2 . Άρα, μάζα οργανικού υλικού ίση με $(12a+1b+16c+14d)$ g, απαιτεί $(a+b/4-c/2-3d/4) \cdot 32$ g οξυγόνου. Το θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο υπολογίζεται από την εξίσωση που έχει προταθεί από τους Koch et al. (2010):

$$ThOD = \frac{(a+b/4-c/2-3d/4) \cdot 32}{12a + b + 16c + 14d} \quad (4-11)$$

Όπου:

$ThOD$ = το θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο [$gO_2/gC_aH_bO_cN_d$]

a, b, c, d = οι δείκτες του C, H, O και N αντίστοιχα, στον εμπειρικό χημικό τύπο της οργανικής ύλης

4.4 Ολικές Φαινόλες

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών γίνεται με την χρήση φασματοφωτόμετρου το οποίο ρυθμίζεται να λειτουργεί σε μήκος κύματος ίσο με 765 nm. Το όργανο μετράει την απορρόφηση της ακτινοβολίας από το εξεταζόμενο δείγμα στο παραπάνω μήκος κύματος. Από τις τιμές της απορρόφησης μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση των ολικών φαινολών στο δείγμα με απλή αντικατάσταση στη συνάρτηση που προκύπτει από τη βαθμονόμηση που πραγματοποιείται με διαλύματα γαλλικού οξέος συγκεκριμένης συγκέντρωσης και τα αποτελέσματα δίδονται σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (GAE). Η συνάρτηση που συνδέει τις τιμές της απορρόφησης με αυτές της συγκέντρωσης των φαινολών είναι:

$$y = 870,66 x - 40,306 \quad (4-12)$$

Όπου:

y = η συγκέντρωση [mg/L]

x = η απορρόφηση του δείγματος στα 765 nm [ABS]

4.5 Ειδική Απόδοση Παραγωγής Μεθανίου

Ο υπολογισμός της απόδοσης παραγωγής μεθανίου των δοκιμών BMP έγινε αφαιρώντας από την αθροιστική παραγωγή μεθανίου του κάθε υποστρώματος την αθροιστική παραγωγή μεθανίου των δοκιμών ελέγχου (εμβόλιο χωρίς την προσθήκη υλικού), και διαιρώντας το αποτέλεσμα με την μάζα των πτητικών στερεών του υλικού που τοποθετήθηκε στις φιάλες κατά την προετοιμασία των δοκιμών. Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό είναι:

$$Y = \frac{A-B}{VS_{υλικο\ \acute{\upsilon}}} \quad (4-13)$$

Όπου:

Y = η ειδική απόδοση μεθανίου [mL/gVS_{added}]

A = αθροιστική παραγωγή μεθανίου δείγματος [mL]

B = αθροιστική παραγωγή μεθανίου εμβολίου [mL]

$VS_{υλικο\ \acute{\upsilon}}$ = αρχική μάζα πτητικών στερεών υλικού στη φιάλη [gVS_{added}]

Επειδή η εκτόνωση του παραγόμενου βιοαερίου πραγματοποιήθηκε στους 35 °C, έγινε η αναγωγή της απόδοσης του μεθανίου στις πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (STP @ 0°C, 100 kPa). Για την μετατροπή χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη εξίσωση:

$$Y_{STP} = Y \cdot \frac{P}{T} \cdot \frac{T_{STP}}{P_{STP}} \quad (4-14)$$

Όπου:

P_{STP} = η πίεση σε πρότυπες συνθήκες [100000 Pa]

P = η πίεση σε πειραματικές συνθήκες [101325 Pa]

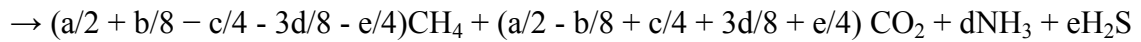
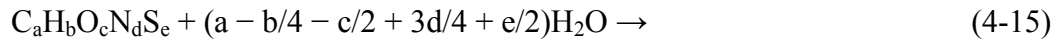
T_{STP} = η θερμοκρασία σε πρότυπες συνθήκες [273,15 K]

T = η θερμοκρασία σ πειραματικές συνθήκες [308,15 K]

4.6 Θεωρητικό Δυναμικό Μεθανίου

Ο υπολογισμός του θεωρητικού δυναμικού μεθανίου (TMP) έγινε με βάση την στοιχειομετρία της αντίδρασης της αναερόβιας αποδόμησης της οργανικής ύλης. Έχοντας διαθέσιμο τον εμπειρικό χημικό τύπο των υπό εξέταση υποστρωμάτων η

γενικευμένη αντίδραση αποδόμησης που έχει προταθεί από τους Symon & Buswell (1933) και περαιτέρω επεξεργασμένη από τον Boyle (1977) για την περιγραφή της σύνθεσης του βιοαερίου από αναερόβια χώνευση, λαμβάνει την ακόλουθη μορφή:



Για κάθε mole οργανικής ύλης παράγονται $(a/2 + b/8 - c/4 - 3d/8 - e/4)$ mole CH_4 . Άρα ο υπολογισμός του θεωρητικού δυναμικού μεθανίου προκύπτει από την εξίσωση:

$$TMP = \frac{22,41 \cdot (a/2 + b/8 - c/4 - 3d/8 - e/4)}{12a + b + 16c + 14d + 32e} \quad (4-16)$$

Όπου:

TMP = το θεωρητικό δυναμικό μεθανίου σε STP [L/gVS_{added}]

a, b, c, d, e = οι δείκτες του C, H, O, N και S, αντίστοιχα στον εμπειρικό χημικό τύπο της οργανικής ύλης

4.7 Ελεύθερο Αμμωνιακό Άζωτο

Η διαλυτότητα της αέριας αμμωνίας NH_3 (g) στο νερό είναι ανάλογη των συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης που επικρατούν. Μετά τη διάλυση της αμμωνίας στο νερό αποκαθίσταται η χημική ισορροπία μεταξύ της αμμωνίας και του κατιόντος αμμωνίου, η οποία διατηρείται όσο η θερμοκρασία και το pH του διαλύματος είναι σταθερά. Η αδιάστατη μορφή της αμμωνίας αποτελεί το ελεύθερο αμμωνιακό άζωτο (FAN), ενώ το ολικό αμμωνιακό άζωτο (TAN) είναι το άθροισμα των συγκεντρώσεων του αμμωνιακού αζώτου και του κατιόντος αμμωνίου. Γνωρίζοντας το pH του διαλύματος και το k_a της αμμωνίας στη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος η FAN μπορεί να υπολογιστεί με την ακόλουθη εξίσωση των Fotidis et al. (2013):

$$FAN = \frac{TAN}{\left(1 + \frac{10^{-pH}}{k_a}\right)} \quad (4-17)$$

Όπου:

FAN = η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας [mg/L]

TAN = η συγκέντρωση του ολικού αμμωνιακού αζώτου [mg/L]

k_a = η σταθερά ισορροπίας στους $35^\circ C = 1,12 \cdot 10^{-9}$

4.8 Θερμογόνος δύναμη

Ανάλογα με την φάση στην οποία βρίσκεται το νερό μετά την καύση μπορούν να προσδιοριστούν η ανώτερη και η κατώτερη θερμογόνος δύναμη. Το θερμιδόμετρο που χρησιμοποιήθηκε προσδιορίζει την ανώτερη θερμογόνος δύναμη (HHV) επί ξηρού δείγματος εκφράζοντας το αποτέλεσμα σε cal/g. Με βάση το αποτέλεσμα της HHV εκφρασμένα σε kJ/kg και την επί τοις εκατό κατά βάρος περιεκτικότητα του δείγματος σε υδρογόνο μπορεί να υπολογιστεί η κατώτερη θερμογόνος δύναμη (LHV) του ξηρού δείγματος με την ακόλουθη εξίσωση:

$$LHV_{dry} = HHV_{dry} - \left(9 \cdot \frac{\%H}{100}\right) \cdot 2509 \quad (4-18)$$

Όπου:

LHV_{dry} = η κατώτερη θερμογόνος δύναμη του ξηρού δείγματος [kJ/kg]

HHV_{dry} = η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του ξηρού δείγματος [kJ/kg]

$\%H$ = η % κατά βάρος περιεκτικότητα του δείγματος σε υδρογόνο

2509 = η θερμότητα εξαέρωσης του νερού σε ατμοσφαιρική πίεση [kJ/kg]

Αντίστοιχα μπορούν να υπολογιστούν η ανώτερη και η κατώτερη θερμογόνος δύναμη επί του φυσικού δείγματος, γνωρίζοντας την υγρασία του φυσικού δείγματος και την κατά βάρος περιεκτικότητά του σε υδρογόνο, κάνοντας χρήση των παρακάτω εξισώσεων:

$$HHV_{wet} = HHV_{dry} \cdot \left(1 - \frac{\%Hd}{100}\right) \quad (4-19)$$

$$LHV_{wet} = HHV_{wet} - \left(9 \cdot \frac{\%H}{100} + \frac{\%Hd}{100}\right) \cdot 2509 \quad (4-20)$$

Όπου:

HHV_{wet} = η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του φυσικού δείγματος [kJ/kg]

$\%Hd$ = η % υγρασία του φυσικού δείγματος

LHV_{wet} = η κατώτερη θερμογόνος δύναμη του φυσικού δείγματος [kJ/kg]

4.9 Ολικά λιπαρά και εκχυλίσμα έλαια με εξάνιο

Ο προσδιορισμός των εκχυλίσμων με εξάνιο, ολικών λιπαρών και ελαίων, μετά την εκχύλισή τους με συσκευή Soxhlet, έγινε βαρυτομετρικά χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$\% HEM = \frac{(B-A)}{m} \cdot 100 \quad (4-21)$$

Όπου:

$\% HEM$ = το ποσοστό των εκχυλίσμων με $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ υλικών στο δείγμα

A = η μάζα της κενής φιάλης [g]

B = η μάζα της φιάλης και των εκχυλίσμων με εξάνιο υλικών μετά την πλήρη εξάτμιση του διαλύτη [g]

m = η μάζα του δείγματος προς ανάλυση [g]

4.10 Μη διαλυτές ίνες

Για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας σε μη διαλυτές ίνες NDF, ADF και ADL χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$\%NDF = \frac{m}{m_{\text{δείγματος}}} \cdot 100 \quad (4-22)$$

$$\%ADF = \frac{m}{m_{\text{δείγματος}}} \cdot 100 \quad (4-23)$$

$$\%ADL = \frac{m}{\%ADF \cdot m_{ADF}} \cdot 100 \quad (4-24)$$

Όπου:

$\%NDF$ = το ποσοστό των μη διαλυτών ινών σε ουδέτερο απορρυπαντικό

m = η μάζα του δείγματος που παρέμεινε στο φίλτρο [g]

$m_{\text{δείγματος}}$ = η αρχική μάζα του δείγματος [g]

$\%ADF$ = το ποσοστό των μη διαλυτών ινών σε όξινο απορρυπαντικό

$\%ADL$ = το ποσοστό της μη διαλυτής λιγνίνης

m_{ADF} = η μάζα δείγματος που συλλέχτηκε μετά τον προσδιορισμό ADF [g]

4.11 Κινητικά μοντέλα

Για την μελέτη της κινητικής των συστημάτων εφαρμόστηκαν τα ακόλουθα κινητικά μοντέλα μη γραμμικής παλινδρόμησης: το 1st order exponential (Εκθετικό πρώτης τάξης), το Transference model (Μοντέλο μεταφοράς) και το Modified Gompertz model (Τροποποιημένο μοντέλο του Gompertz), η επίλυση των οποίων έγινε με τη χρήση του Microsoft Office Excel. Για την αξιολόγηση της προσαρμογής λήφθηκαν υπόψη τόσο το υπολειπόμενο άθροισμα των τετραγώνων, όσο και οι τιμές του R^2 . Ακολουθούν οι εξισώσεις που περιγράφουν τα αντίστοιχα κινητικά μοντέλα.

$$1^{\text{st}} \text{ order exponential: } B = B_{\max} [1 - \exp(-kt)] \quad (4-25)$$

$$\text{Transference model: } B = P \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{R_m(t-\lambda)}{P} \right] \right\} \quad (4-26)$$

$$\text{Modified Gompertz model: } B = P \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_m \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (4-27)$$

Όπου:

B: η αθροιστική παραγωγή μεθανίου [mL CH₄]

B_{max}: η μέγιστη παραγωγή μεθανίου [mL CH₄]

P: το δυναμικό παραγωγής μεθανίου [mL CH₄]

R_m: ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής μεθανίου [mL CH₄/d]

t: ο χρόνος [d]

k, k₁, k₂: οι κινητικές σταθερές πρώτης τάξης [d⁻¹]

λ: η λανθάνουσα φάση [d]

4.12 Κοκκομετρική ανάλυση

Για τον υπολογισμό του ποσοστού συγκράτησης του κάθε κόσκινου χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη εξίσωση.

$$\% \text{ συγκράτηση} = \frac{A-B}{m} \cdot 100 \quad (4-28)$$

Όπου:

A = η μικτή μάζα του κόσκινου μετά το κοσκίνισμα [g]

B = η καθαρή μάζα του κόσκινου [g]

m = η μάζα του υλικού για κοσκίνισμα [g]

Κεφάλαιο 5

Αποτελέσματα

5.1 Χαρακτηρισμός υλικών

5.1.1 Χαρακτηριστικά υποστρώματων

Τα χαρακτηριστικά των υλικών που χρησιμοποιηθήκαν ως υποστρώματα για την διεξαγωγή των πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6. Όπως προκύπτει, τα δείγματα καταδεικνύουν υψηλά ποσοστά υγρασίας, με τις τιμές τους να κυμαίνονται εντός των βέλτιστων βιβλιογραφικών ορίων που προτείνονται για την αναερόβια χώνευση (70 - 80%) (Khalid et al., 2011). Εξαίρεση αποτελούν τα φύλλα ελιάς, των οποίων το ποσοστό υγρασίας είναι ιδιαίτερα χαμηλό (27%). Επίσης, παρατηρείται ότι όλα τα εξεταζόμενα υλικά εμφανίζουν πολύ υψηλό ποσοστό πτητικών στερεών και παράλληλα αυξημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα, συνεπώς χαρακτηρίζονται ως υποστρώματα πλούσια σε οργανικά συστατικά και ως εκ τούτου η αναερόβια επεξεργασία τους αναμένεται να οδηγήσει στο σχηματισμό σημαντικών ποσοτήτων βιοαερίου.

Αναφορικά με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης και τον υπολογισμό του λόγου C/N, προκύπτει ότι τα δείγματα SH1, SH2 και SH3 χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα χαμηλό λόγο C/N σε σχέση με το βέλτιστο προτεινόμενο από αρκετούς συγγραφείς για την αναερόβια επεξεργασία. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για την αναερόβια χώνευση θεωρούνται ικανοποιητικοί οι λόγοι που κυμαίνονται μεταξύ του 20 και του 30, καθώς ιδανική τιμή για τη βακτηριακή ανάπτυξη είναι το 25 (Yen & Brune, 2007; Li et al., 2011; Zhang et al., 2013). Συνεπώς, η μεγάλη περιεκτικότητα των παραπάνω υποστρώματων σε άζωτο, είναι δυνατόν να αυξάνει σημαντικά την πιθανότητα εκδήλωσης προβλημάτων που σχετίζονται με τη συσσώρευση ενδιάμεσων πτητικών ενώσεων και υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνίας στον χωνευτήρα. Προφανώς, οι παραπάνω ενώσεις αποτελούν σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα της βιολογικής μετατροπής της οργανικής ύλης σε βιοαέριο, ταυτόχρονα όμως θεωρούνται δυνητικοί παρεμποδιστές της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης (Khalid et al., 2011; Li et al., 2011).

Ο υπολογισμός του θεωρητικού δυναμικού μεθανίου (TMP) κατέδειξε ότι τα υποστρώματα από τα οποία αναμένεται η παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας βιοαερίου

είναι τα SH5 και SH4 με προβλεπόμενη παραγωγή μεθανίου ίση με 855 και 829 mL/gVS, αντίστοιχα. Ακολουθούν τα υποστρώματα SH1, SH3 και SH2 με τιμές 763, 644, 602 mL/gVS, αντίστοιχα.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα της εκχύλισης με $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, είναι εμφανές ότι τα υποστρώματα ζωικής προέλευσης εμφανίζονται πλούσια σε ολικά λιπαρά (crude fat), ενώ η περιεκτικότητα των LW σε εκχυλίσμα έλαια με το συγκεκριμένο οργανικό διαλύτη είναι περιορισμένη. Υψηλή περιεκτικότητα λιπαρών στο εσωτερικό του αναερόβιου αντιδραστήρα συχνά είναι συνδεδεμένη με λειτουργικά προβλήματα. Όπως αναφέρουν οι Cirne et al. (2007), εκτός από την απόφραξη που μπορεί να προκληθεί στον χωνευτήρα, συχνά παρουσιάζονται και προβλήματα επίπλευσης που οφείλονται στην προσκόλληση των λιπαρών στην επιφάνεια της μικροβιακής βιομάζας. Κατά συνέπεια η επίπλευση οδηγεί στην απώλεια ενεργού βιομάζας λόγω έκπλησης. Παρ' όλα αυτά, τα λιπαρά εξακολουθούν να αποτελούν ελκυστικό υπόστρωμα για αναερόβια επεξεργασία αφού είναι συνδεδεμένα με υψηλότερες αποδόσεις μεθανίου σε σύγκριση με πρωτεΐνες και υδατάνθρακες (Ahrling, 2003).

Σχετικά με το ποσοστό ινών στα δείγματα, παρατηρείται ότι τα υποστρώματα SH2 και OL είναι τα πιο πλούσια σε μη διαλυτές ίνες NDF, ακολουθούν τα SH4, SH1, SH5 και τέλος το OW. Την ίδια τάση παρουσιάζουν και τα αποτελέσματα για τις μη διαλυτές ίνες ADF, ενώ είναι φανερό ότι το μεγαλύτερο ποσοστό μη διαλυτών ινών ADL σημειώνεται από το δείγμα OL (21,7%). Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το δείγμα OL είναι πλούσιο σε μη διαλυτές ίνες και κατά συνέπεια το στάδιο της υδρόλυσης αναμένεται ιδιαίτερα αργό. Ως εκ τούτου, αναμένονται χαμηλές αποδόσεις στην παραγωγή μεθανίου λόγω της χαμηλής βιοδιαθεσιμότητας μέρους του οργανικού άνθρακα στους μικροοργανισμούς. Αντίθετα, το OW κατέδειξε το μικρότερο ποσοστό σε μη διαλυτές ίνες ADL και συνεπώς αναμένονται υψηλότερα ποσοστά διαλυτοποίησης σε σχέση με τα υπόλοιπα υποστρώματα.

Τέλος, από τα αποτελέσματα της κατώτερης θερμογόνου δύναμης των φυσικών υλικών (LHV_{wet}) συμπεραίνεται ότι η θερμική επεξεργασία των υπολειμμάτων σφαγείου και χυμοποιείου μέσω αποτέφρωσης δεν είναι βιώσιμη, αφού μόνο μια μικρή ποσότητα ενέργειας μπορεί να ανακτηθεί. Επιπλέον, όσον αφορά τα OL, αν και το ενεργειακό τους περιεχόμενο είναι υψηλότερο, σε σχέση με τα άλλα υποστρώματα, η επίσης υψηλή περιεκτικότητά τους σε τέφρα θα οδηγούσε σε προβλήματα που σχετίζονται με την διαχείριση της υπολειμματικής και αιωρούμενης τέφρας στην περίπτωση της ενδεχόμενης χρήσης τους σε μονάδα θερμικής επεξεργασίας.

Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά υποστρωμάτων

	SH1	SH2	SH3	SH4	SH5	OW	OL
Hd [%]	71,16	86,53	78,17	73,82	63,70	77,50	27,14
TS [%]	28,84	13,47	21,83	26,18	36,30	22,50	72,86
VS [%]	28,00	11,65	21,14	25,07	35,25	21,71	67,10
VS/TS [%]	97,10	86,52	96,83	95,76	97,11	96,48	92,10
ThOD[mgO ₂ /gTS]	2220	1744	1885	2408	2480	1384	1920
TMP [mLCH ₄ STP/gVS _{added}]	763	602	644	829	855	/	/
Εξαγωγή με <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ [%] d.b	56,88	/	38,33	34,00	67,12	0,39	5,90
Στοιχειακή Ανάλυση d.b.							
C [%]	64,57	50,10	59,00	64,28	66,60	44,52	48,68
H [%]	8,38	5,76	6,80	9,50	9,74	7,52	10,19
N [%]	10,07	3,62	9,37	3,17	1,87	1,24	1,85
S [%]	7,75	4,45	8,49	7,40	7,46	< DL	< DL
O [%]	6,33	22,59	13,16	11,41	11,44	43,20	31,38
C/N	6,41	13,86	6,29	20,27	35,62	35,88	26,31
Εμπειρικός χημικός τύπος	C _{22,2} H _{34,6} O _{1,6} N ₃ S	C ₃₀ H _{41,4} O _{10,2} N _{1,9} S	C _{18,5} H _{25,6} O _{3,1} N _{2,5} S	C _{23,6} H ₄₂ O _{3,1} NS	C _{41,6} H _{72,9} O _{5,4} NS _{1,7}	C _{41,9} H _{84,8} O _{30,5} N	C _{30,7} H _{77,1} O _{14,8} N
Μη διαλυτές ίνες d.b							
NDF [%]	25,6	60,9	/	30,5	25,1	3,2	42,7
ADF [%]	9,9	39,0	/	14,9	15,2	2,3	35,3
ADL [%]	8,3	19,5	/	8,2	7,5	0,3	21,7
Θερμογόνος δύναμη							
HHV _{dry} [kJ/kg]	31730	19355	28444	27149	32536	17240	20667
HHV _{wet} [kJ/kg]	9150	2607	6210	7108	11811	3879	15058
LHV _{dry} [kJ/kg]	29838	18054	26908	25003	30337	15542	18366
LHV _{wet} [kJ/kg]	5472	-865	2713	3109	8013	237	12076

d.b.: dry basis (επί ξηρού)

DL: detection limit (όριο ανίχνευσης)

5.1.2 Χαρακτηριστικά μιγμάτων

Συνδυάζοντας τα τρία διαφορετικά SW με τα δύο LW, δημιουργήθηκαν τα έξι διαφορετικά μίγματα διατηρώντας σταθερή την κατά βάρος αναλογία, βάσει των ολικών στερεών, 60% SW και 40% LW. Την παρασκευή των μιγμάτων ακολούθησε ο προσδιορισμός των βασικών χαρακτηριστικών τους. Στον Πίνακα 7 παρατίθενται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των μιγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για τις δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες τροφοδοσίας.

Πίνακας 7: Χαρακτηριστικά των έξι μιγμάτων SW-LW

	SH1OW	SH3OW	SH5OW	SH1OL	SH3OL	SH5OL
TS [%]	27,6	27,7	32,3	28,7	32,3	34,4
VS/TS [%]	97,0	96,7	96,9	93,9	93,7	94,1
ThOD [mgO ₂ /gTS]	2158	2218	2477	2234	2073	2385
C [%]	59,24	59,84	63,81	58,37	56,09	61,46
H [%]	10,13	10,75	11,61	10,11	9,44	10,51
N [%]	2,74	6,68	2,22	1,83	3,97	2,13
O [%]	24,91	19,48	19,24	23,60	24,16	19,97
C/N	21,65	8,96	28,69	31,90	14,15	28,92
Φαινόμενη πυκνότητα [g/mL]	1,038	1,063	1,034	1,047	1,072	1,087

Συγκρίνοντας τις τιμές του λόγου C/N των υποστρωμάτων πριν και μετά την ανάμιξη, είναι προφανές ότι παρατηρείται βελτίωση της σχετικής αναλογίας των δύο στοιχείων, προσεγγίζοντας σε κάποιες περιπτώσεις τη βιβλιογραφικά προτεινόμενη τιμή για αποτελεσματική αναερόβια επεξεργασία (20 - 30). Εξαίρεση αποτελούν τα μίγματα SH3OW και SH3OL στα οποία ο λόγος C/N εξακολουθεί να κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα (9 και 14, αντίστοιχα).

5.1.3 Χαρακτηριστικά εμβολίων

Το εμβόλιο που χρησιμοποιήθηκε τόσο για την διεξαγωγή των δοκιμών BMP, όσο και για την πραγματοποίηση των πειραμάτων σε συνθήκες ημι-συνεχούς τροφοδοσίας, χαρακτηρίστηκε μετά τη συλλογή του ως προς τις ακόλουθες παραμέτρους: υγρασία, ολικά και πτητικά στερεά, pH, φαινόμενη πυκνότητα, ολικές φαινόλες και sCOD. Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 8, τα χαρακτηριστικά των εμβολίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των δύο σειρών πειραμάτων δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ τους.

Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές του pH που μετρήθηκαν χαρακτηρίζουν το εμβόλιο ως ουδέτερο προς αλκαλικό και ανήκουν στο εύρος των βέλτιστων τιμών για την ομαλή διεξαγωγή των μεταβολικών δραστηριοτήτων των μεθανιογενών βακτηρίων (Mao et al., 2015). Επίσης, τα ποσοστά υγρασίας του εμβολίου είναι υψηλά με τιμές που πλησιάζουν το 98%, ενώ η συγκέντρωση των ολικών στερεών κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα. Οι παραπάνω τιμές είναι παρόμοιες με αυτές που συναντώνται στη μελέτη των Ajiunbaatar et al. (2015), αλλά και σε άλλες μελέτες στις οποίες γίνεται χρήση

εμβολίων που προέρχονται από αναερόβιους χωνευτές (Aragaw & Gessesse, 2013; Escudero et al., 2014). Όσον αφορά τις ολικές φαινόλες, η συγκέντρωσή τους στο εμβόλιο παρουσιάζει ιδιαίτερα χαμηλές τιμές. Τέλος, οι τιμές του sCOD στο εμβόλιο κυμαίνονται γύρω στα 900 mgO₂/L.

Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά εμβολίων

Παράμετρος	Εμβόλιο	
	BMP	Ημι-συνεχείς δοκιμές
Hd [%]	97,76	97,79
TS [%]	2,24	2,21
VS [%]	1,48	1,54
VS/TS	66,24	69,74
pH	7,49	7,52
Φαινόμενη πυκνότητα [g/mL]	0,97	0,99
Ολικές Φαινόλες [mgGAE/L]	18,90	19,77
sCOD [mgO ₂ /L]	952	890

5.1.4 Χαρακτηρισμός υπολειμματικής τέφρας

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της υπολειμματικής τέφρας (SHASH) που συλλέχθηκε από την μονάδα αποτέφρωσης των Δημοτικών Σφαγείων Χανίων συνοψίζονται στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά τέφρας

SHASH	
Hd [%]	0
TS [%]	100
VS [%]	5,81
ThOD [mgO ₂ /gVS]	178
Στοιχειακή Ανάλυση d.b.	
C [%]	1,92
H [%]	0,01
N [%]	0,34
S [%]	< DL
O [%]	3,55
C/N	5,68
Κοκκομετρία [%]	
> 4 mm	57,3
> 2 mm	18,5
> 1 mm	10,5
> 500 μm	7,1
> 250 μm	2,3
> 125 μm	1,9
> 100 μm	0,8
> 75 μm	0,8
> 63 μm	0,8

d.b.: dry basis (επί ξηρού)

DL: detection limit (όριο ανίχνευσης)

Η τέφρα που εξετάστηκε δεν περιείχε υγρασία και παρουσίαζε μικρό ποσοστό πτητικών στερεών, ενώ τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης κατέδειξαν ελάχιστη περιεκτικότητα σε άνθρακα. Τέλος, η κοκκομετρική ανάλυση έδειξε ότι το υψηλότερο ποσοστό συγκράτησης (57,3%) παρουσίασε το κόσκινο με διάμετρο οπών 4 mm. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στην αφθονία που παρουσίαζαν οστά μεγάλων διαστάσεων στην υπολειμματική τέφρα.

Ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε με αναλύσεις περίθλασης ακτίνων X (XRD) σε ξηρό δείγμα, καθώς και σε δείγμα που προέκυψε μετά από την πραγματοποίηση της δοκιμής απώλειας πύρωσης (LOI). Στα διαγράμματα περίθλασης, τα οποία παρατίθενται στο *Παράρτημα Α*, διακρίνονται οι κορυφές του υδροξυαπατίτη ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), του whitlockite ($\text{Ca}_9(\text{MgFe})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH}$) και του χαλαζία (SiO_2). Ο υδροξυαπατίτης είναι ένα φωσφορικό ορυκτό του ασβεστίου και αποτελεί κύριο συστατικό των οστών (Sobczak et al., 2009). Ο whitlockite αποτελεί επίσης ένα φωσφορικό ορυκτό του ασβεστίου, το οποίο συναντάται στην στοματική κοιλότητα πολλών σπονδυλωτών οργανισμών, λόγω της παρουσίας του στα δόντια (de Dios Teruel et al., 2015). Τέλος, ο χαλαζίας αποτελεί ένα πυριτικό ορυκτό με μεγάλη αφθονία στη φύση, η δε παρουσία του στην υπολειμματική τέφρα ζωικών αποβλήτων θα μπορούσε να εξηγηθεί τόσο από τα υπολείμματα διατροφής σε όργανα των ζώων, όσο και από την παρουσία σωματιδίων εδάφους που προσκολλώνται στα πέλματα των μηρυκαστικών κατά την περιήγησή τους στα βοσκοτόπια (Deydier et al., 2015). Συνεπώς, η παραπάνω ορυκτολογική σύνθεση επιβεβαιώνει τη ζωική προέλευση του δείγματος, αλλά και την αφθονία του σε ασβέστιο και φώσφορο.

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με φθορισμό ακτίνων X (XRF) στο δείγμα τέφρας μετά τη δοκιμή απώλειας πύρωσης, ώστε να προσδιοριστεί το περιεχόμενο σε κύρια στοιχεία, αλλά και σε ιχνοστοιχεία. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον *Πίνακα 10*.

Πίνακας 10: XRF υπολειμματικής τέφρας σε δείγμα μετά από δοκιμή απώλειας πύρωσης

Ποσοστά διορθωμένα ως προς LOI	
CaO (%)	63,02
P ₂ O ₅ (%)	26,65
K ₂ O (%)	1,05
SiO ₂ (%)	1,04
Br (%)	0,33
Fe ₂ O ₃ (%)	0,24
SO ₃ (%)	0,21
ZnO (%)	0,14
Cs ₂ O (%)	0,09
CuO (%)	0,07
TeO ₂ (%)	0,06
SrO (%)	0,05
LOI (%)	6,96

Το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) αποτελεί την πλέον άφθονη ένωση με ποσοστό που φτάνει το 63% και ακολουθεί το δεκαοξείδιο του τετραφωσφόρου (P₂O₅) με ποσοστό της τάξης του 27%. Σε μικρότερα ποσοστά συναντώνται τα οξείδια του καλίου (K₂O) και πυριτίου (SiO₂), ενώ σε ίχνη παρουσιάζονται οξείδια του σιδήρου (Fe₂O₃), ψευδαργύρου (ZnO), χαλκού (CuO), στροντίου (SrO) κ.α. Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι ανάλογα με αυτά που συναντώνται στη βιβλιογραφία για παρόμοιες μελέτες σε υπολειμματική τέφρα ζωικών αποβλήτων, όπως αυτή των Bahrololoom et al. (2009).

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με φασματομετρία μάζας επαγωγικός συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), ώστε να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των σημαντικότερων μετάλλων στην υπολειμματική τέφρα. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης κατέδειξαν ότι το κάλιο είναι το πλέον άφθονο μέταλλο με συγκέντρωση που πλησιάζει τα 30 mg/g_{τέφρας}, ακολουθεί το ασβέστιο και το μαγνήσιο που συναντώνται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Στον Πίνακα 11 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων εκφρασμένα σε συγκεντρώσεις επί στερεού.

Πίνακας 11: Συγκεντρώσεις μετάλλων σε ξηρό δείγμα υπολειμματικής τέφρας

Συγκέντρωση μετάλλων [mg/g _{τέφρας}]															
K	Ca	Mg	Na	Al	Fe	Zn	Ba	Mn	Cu	Cr	Ni	Hg	Pb	As	Cd
29,82	15,45	1,54	0,48	0,12	0,09	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	<DL	<DL

DL: detection limit (όριο ανίχνευσης)

5.2 Δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (BMP)

Οι δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου στα διαφορετικά κλάσματα αποβλήτων σφαγείου πραγματοποιήθηκαν για την αξιολόγηση της δυνατότητας βιομετατροπής τους σε ωφέλιμη ενέργεια μέσω επεξεργασίας με υγρή αναερόβια χώνευση. Τα οργανικά υποστρώματα, αφού πρώτα αναμίχθηκαν με βιολογική ιλύ (εμβόλιο), με σταθερό λόγο υποστρώματος/εμβολίου (SIR) ίσο με 0,25, σφραγίστηκαν σε φιάλες και διατηρήθηκαν σε μεσοφιλικές συνθήκες (35 °C) για 30 ημέρες, κατά τις οποίες λάμβανε χώρα η παρακολούθηση του ρυθμού παραγωγής μεθανίου και της διακύμανσης του pH.

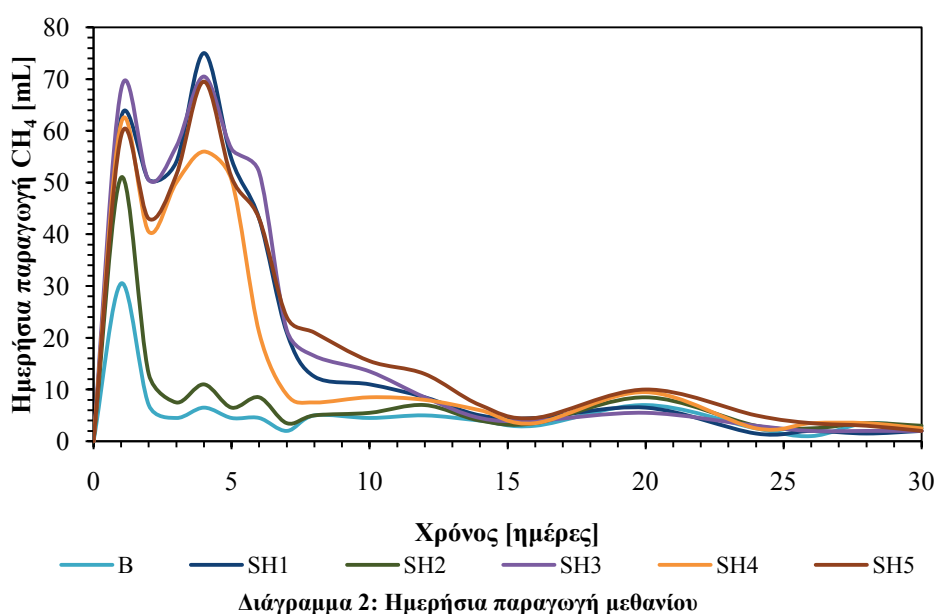
5.2.1 Παραγωγή μεθανίου

Στο Διάγραμμα 2 παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις της ημερήσιας παραγωγής μεθανίου των εξεταζόμενων υποστρωμάτων συναρτήσει του χρόνου. Είναι εμφανές ότι κατά την πρώτη ημέρα επώασης τα συστήματα αντιδρούν με έντονη παραγωγή μεθανίου, λόγω της παρουσίας του άμεσα βιοαποδομήσιμου οργανικού υλικού. Στη φάση αυτή, ο όγκος του αερίου που παράγεται σε όλους τους αντιδραστήρες είναι μεγαλύτερος σε σχέση με αυτόν του εμβολίου ελέγχου (χωρίς υπόστρωμα), γεγονός που επιβεβαιώνει την παρουσία επαρκούς μικροβιακής κοινότητας ικανής να μεταβολίσει άμεσα τα

εξεταζόμενα υλικά (Aragaw & Gessesse, 2013). Την ίδια στιγμή, η άμεση απόκριση των συστημάτων στην παρουσία του νέου υποστρώματος, επιβεβαιώνεται με την απουσία λανθάνουσας φάσης (lag-phase), γεγονός που φανερώνει το γρήγορο εγκλιματισμό της μικροβιακής κοινότητας, καθώς και την απουσία ουσιών με τοξικές και ανασταλτικές επιδράσεις στους μικροοργανισμούς (Nopharatana et al., 2007).

Στη δεύτερη φάση, παρατηρείται μια σταδιακή μείωση της παραγωγής μεθανίου που διαρκεί μέχρι την τρίτη ημέρα των δοκιμών. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην αργή διαλυτοποίηση μέρους των συστατικών των υποστρωμάτων που οδηγεί σε καθυστέρηση της αναερόβιας διεργασίας (Mata-Alvarez et al., 2000).

Στη συνέχεια, σε όλους τους αντιδραστήρες παρατηρείται ανατροπή της φθίνουσας πορείας και απότομη αύξηση της παραγωγής. Στη φάση αυτή τα υποστρώματα SH1, SH3 και SH5 παρουσιάζουν την μέγιστη παραγωγή μεθανίου (75, 71 και 70 mL, αντίστοιχα), ενώ τα υποστρώματα SH4 και SH2 εμφανίζουν μικρότερες τιμές (56 και 11 mL, αντίστοιχα). Η παρουσία της δεύτερης κορυφής που σημειώνεται από τα ζωικά υποστρώματα (SH1, SH3, SH4, SH5), υποδεικνύει κάποια καθυστέρηση της μεθανιογένεσης, η οποία μπορεί να οφείλεται στους πιο αργούς ρυθμούς υδρόλυσης που παρουσιάζουν τα συγκεκριμένα υλικά, όντας πλούσια σε λιπαρά (Vidal et al., 2000).

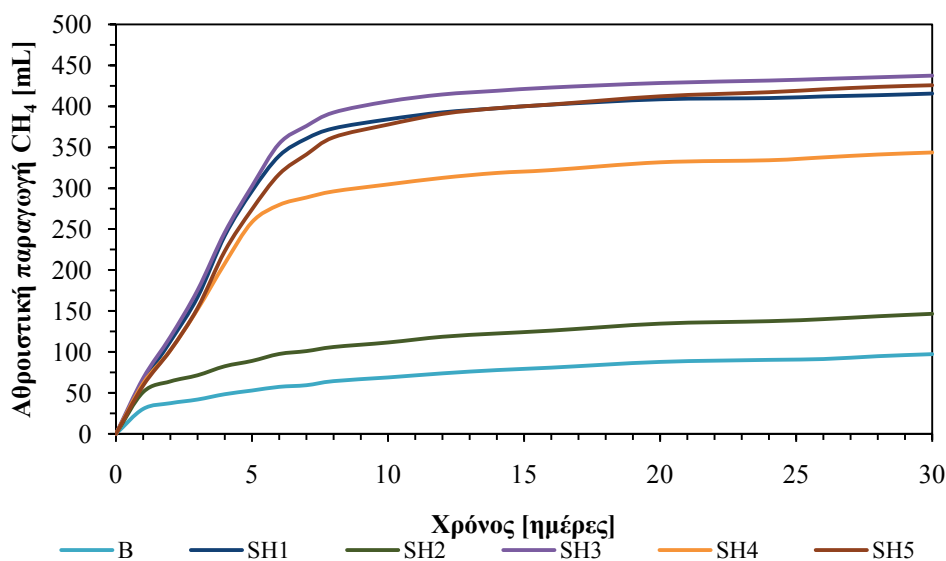


Μετά την πέμπτη ημέρα και μέχρι τη λήξη των δοκιμών, η παραγωγή μεθανίου σε όλους τους αντιδραστήρες μειώνεται σταδιακά. Κατά την 15^η ημέρα η παραγωγή μεθανίου στους αντιδραστήρες έχει ελαττωθεί σε τιμές ανάλογες με αυτές των δοκιμών ελέγχου, γεγονός που φανερώνει την κατανάλωση όλου του βιοαποδομήσιμου οργανικού υλικού από τους μικροοργανισμούς. Στις μέρες που ακολουθούν σημειώνονται μικρές διακυμάνσεις στην παραγωγή μεθανίου, καταλήγοντας σε σύγκλιση των τιμών στο πέρας των δοκιμών.

Η αθροιστική παραγωγή μεθανίου κατά την περίοδο των δοκιμών BMP παρουσιάζεται στο *Διάγραμμα 3*. Όπως παρατηρείται, καθ' όλη τη διάρκεια των δοκιμών, όλα τα εξεταζόμενα υποστρώματα σημειώνουν παρόμοια τάση. Επίσης, είναι φανερό ότι το υπόστρωμα SH3 σημείωσε την υψηλότερη παραγωγή δίνοντας συνολικά 438 mL CH₄, ακολουθούν τα υποστρώματα SH5, SH1 και SH4 με παραγόμενο όγκο μεθανίου 426, 416 και 344 mL, αντίστοιχα και τέλος, το υπόστρωμα SH2, του οποίου η παραγωγή φτάνει μόλις τα 147 mL CH₄. Από τα παραπάνω δεδομένα προκύπτει ότι υποστρώματα με υψηλό ποσοστό σε λιπαρά είναι ικανά να οδηγήσουν στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων μεθανίου, γεγονός που έχει διαπιστωθεί και σε άλλες παρόμοιες μελέτες (Cuetos et al., 2008; Palatsi et al., 2011; Pagés-Díaz et al., 2014).

Επιπλέον, από το *Διάγραμμα 3* μπορούν να διεξαχθούν εξίσου σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το ρυθμό παραγωγής μεθανίου σε κάθε εξεταζόμενο υπόστρωμα. Πιο συγκεκριμένα, η κλίση της καμπύλης σε κάθε περιοχή τιμών αντιπροσωπεύει τον ρυθμό παραγωγής μεθανίου στην αντίστοιχη φάση των διεργασιών. Όπως παρατηρείται, ο μεγαλύτερος ρυθμός παρουσιάζεται στην πρώτη φάση των πειραμάτων, γεγονός που αποδίδεται στην παρουσία νέου βιοαποδομήσιμου οργανικού υλικού άμεσα διαθέσιμου στους μικροοργανισμούς. Εξετάζοντας το κάθε υπόστρωμα ξεχωριστά, διαπιστώνεται ότι στο SH2 ο ρυθμός ελαττώνεται σημαντικά από τη δεύτερη ημέρα, πιθανότατα λόγω της λιγνοκυτταρινικής σύστασης και της μειωμένης βιοαποδομησιμότητας που παρουσιάζει. Αντίθετα, στα υποστρώματα που αποτελούνται κυρίως από ζωικούς ιστούς (SH1, SH3, SH4 και SH5) ο ρυθμός παραγωγής αρχίζει να ελαττώνεται μετά από 5 - 6 ημέρες. Η μεγαλύτερη διάρκεια της φάσης αυτής μπορεί να οφείλεται στον ανεπαρκή πληθυσμό της μικροβιακής κοινότητας για την άμεση κατανάλωση του βιοαποδομήσιμου υλικού ή την παρουσία κάποιου ενδιάμεσου πιο αργού σταδίου που περιορίζει τους ρυθμούς της όλης διαδικασίας. Όσον αφορά τη δεύτερη υπόθεση, οι Vavilin, et al. (2008) υποστηρίζουν ότι το στάδιο που περιορίζει το ρυθμό της υγρής αναερόβιας διεργασίας θεωρείται κατά κανόνα η υδρόλυση, ενώ τα άλλα στάδια μετατροπής των στερεών σε μεθάνιο (οξεογένεση, οξικογένεση και μεθανιογένεση) παρουσιάζουν μεγαλύτερους ρυθμούς. Η πλούσια σύσταση των ζωικών ιστών σε λιπαρά, που αποτελούν ουσίες με αυξημένη υδροφοβικότητα, καθιστά ακόμα πιο ισχυρή την υπόθεση της αργής υδρόλυσης των υποστρωμάτων.

Τέλος, από το *Διάγραμμα 3*, παρατηρείται ότι μετά τη δωδέκατη ημέρα των δοκιμών η καμπύλη της αθροιστικής παραγωγής μεθανίου εμφανίζει πολύ μικρές μεταβολές, αποδεικνύοντας έτσι την κατανάλωση όλου του βιοαποδομήσιμου οργανικού υποστρώματος.

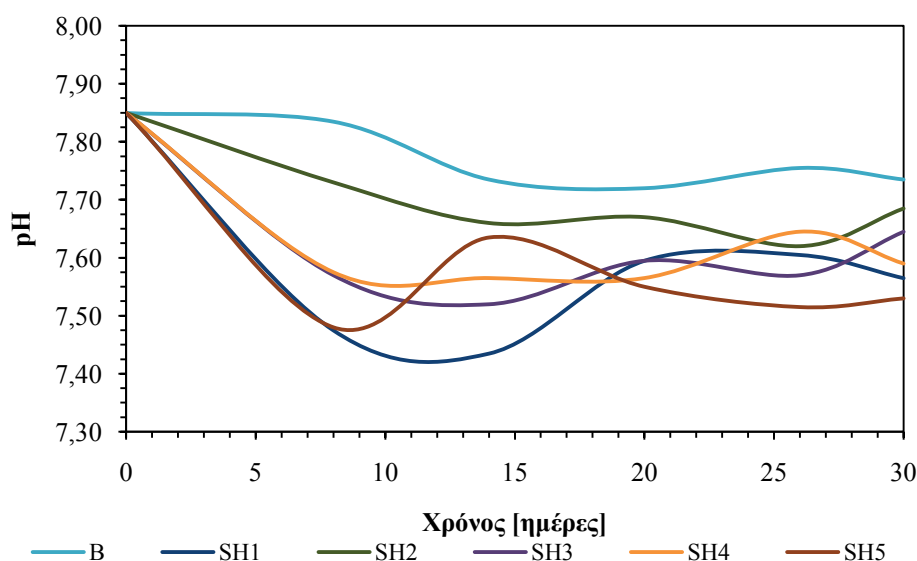


Διάγραμμα 3: Αθροιστική παραγωγή μεθανίου

5.2.2 Διακύμανση του pH

Τα αποτελέσματα της παρακολούθησης των τιμών του pH κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής των δοκιμών BMP παρουσιάζονται στο *Διάγραμμα 4*. Η αρχική τιμή του pH σε όλους τους αντιδραστήρες είχε ρυθμιστεί στο 7,85 και στη συνέχεια η μέτρηση πραγματοποιούνταν σε δείγμα που λαμβάνονταν μια φορά την εβδομάδα.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα, οι ημέρες που ακολούθησαν με την προσθήκη του οργανικού υλικού συνοδεύονται από την σταδιακή μείωση των τιμών του pH σε όλους τους αντιδραστήρες. Η χαμηλότερη τιμή pH σημειώνεται στη φιάλη με το υπόστρωμα SH1 (7,40), ακολουθεί το SH5 (7,50), τα SH3 και SH4 (~ 7,55) και τέλος το SH2 (7,65). Η ελάττωση του pH στην πρώτη φάση της αναερόβιας διεργασίας είναι αναμενόμενη και οφείλεται στην οξειδωτική δράση των μικροοργανισμών που μετατρέπουν τα οργανικά υποστρώματα σε πτητικά λιπαρά οξέα (Sanders et al., 2000). Παρόλο που ο σχηματισμός των πτητικών οξέων αποτελεί σημαντικό μεταβολικό βήμα για την μετατροπή της οργανικής ύλης σε βιοαέριο, είναι σημαντικό η συσσώρευση των ενώσεων αυτών να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, ώστε η επακόλουθη μείωση του pH να μην προκαλεί μικροβιακό στρες στους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς που θα πραγματοποιήσουν το τελευταίο στάδιο της μετατροπής αυτής (Wang et al., 1999). Παρατηρώντας το διάγραμμα της διακύμανσης του pH κατά τη διάρκεια των δοκιμών γίνεται αντιληπτό ότι το pH στους αντιδραστήρες κυμαίνεται σε εύρος τιμών όπου δεν αναμένονται επιπτώσεις στην ομαλή διεξαγωγή των βιοχημικών δραστηριοτήτων των μεθανιογενών βακτηρίων.



Διάγραμμα 4: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου

Επίσης, είναι προφανές ότι τα υποστρώματα τα οποία σημείωσαν τη μεγαλύτερη παραγωγή μεθανίου (SH3, SH5, SH1), παρουσίασαν και μεγαλύτερη ελάττωση του pH κατά την φάση της οξεογένεσης. Κατά τις ημέρες που ακολούθησαν, τα μεθανιογόνα βακτήρια μετέτρεψαν τα συσσωρευμένα πτητικά οξέα σε βιοαέριο. Έτσι, η σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης των οξέων στους αντιδραστήρες οδήγησε στην ανάκαμψη της τιμής του pH. Προς το τέλος των δοκιμών, παρατηρείται ότι η πλήρης κατανάλωση των πτητικών οξέων συνοδεύεται από μια τάση σταθεροποίησης του pH.

5.2.3 Παράμετροι στο τέλος των δοκιμών BMP

Στον Πίνακα 9 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών βιοχημικού δυναμικού μεθανίου. Από τα πέντε υποστρώματα που εξετάστηκαν το υπόστρωμα SH3 κατέδειξε την καλύτερη ειδική απόδοση παραγωγής μεθανίου (Y_{STP}) φτάνοντας τα 815 $mLCH_{4STP}/gVS_{added}$. Ακολουθεί το υπόστρωμα SH5 με απόδοση 787 $mLCH_{4STP}/gVS_{added}$ και τα SH1 και SH4 με απόδοση 759 και 587 $mLCH_{4STP}/gVS_{added}$, αντίστοιχα και τέλος το υπόστρωμα SH2 με την μικρότερη απόδοση ίση με 117 $mLCH_{4STP}/gVS_{added}$. Οι παραπάνω τιμές εκφρασμένες σε παραγόμενο όγκο μεθανίου ανά κιλό υλικού αντιστοιχούν σε 0,79 m^3/kg_{SH3} , 0,76 m^3/kg_{SH5} , 0,76 m^3/kg_{SH1} , 0,56 m^3/kg_{SH4} και 0,1 m^3/kg_{SH2} , αντίστοιχα.

Επιπλέον, στον Πίνακα 12 εμφανίζονται και τα αποτελέσματα του υπολογισμού του t_{80} για όλα τα υλικά. Ο χρόνος t_{80} έχει προταθεί ως τεχνικός χρόνος χώνευσης (Kafle et al., 2013) και εκφράζει τον απαραίτητο χρόνο για την παραγωγή του 80% της συνολικής ποσότητας μεθανίου που μπορεί να αποδώσει το κάθε υπόστρωμα. Είναι φανερό ότι τα υποστρώματα που αποτελούνται κυρίως από ζωικά υπολείμματα απέδωσαν το 80% της συνολικής παραγωγής μεθανίου μετά από 6 - 7 ημέρες. Αντίθετα, το υπόστρωμα SH2, με λιγνοκυτταρινούχα σύνθεση, παρουσιάζει αυξημένο χρόνο t_{80} που φτάνει περίπου τις

12 ημέρες. Συνεπώς, η αναερόβια χώνευση των ζωικών υποστρωμάτων απαιτεί μικρότερους υδραυλικούς χρόνους παραμονής σε σχέση με αυτούς για το λιγνοκυτταρινούχο υπόστρωμα.

Όσον αφορά τις υπόλοιπες παραμέτρους ελέγχου της διεργασίας, από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι οι ολικές φαινόλες στο τέλος του πειράματος παρουσίασαν ελαφριά αύξηση της συγκέντρωσής τους, χωρίς όμως να αναμένονται παρεμποδιστικές επιδράσεις στα συστήματα. Την ίδια στιγμή, η συγκέντρωση του ολικού αμμωνιακού αζώτου στους αντιδραστήρες κυμαίνεται από τα 800 έως τα 1140 mg/L, με την συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας να παρουσιάζει διακυμάνσεις μεταξύ 32 και 50 mg/L. Παρατηρείται λοιπόν, ότι το αμμωνιακό άζωτο συναντάται κυρίως με τη μορφή του αμμωνιακού κατιόντος, το οποίο δεν συνιστά κίνδυνο για τη μικροβιακή χλωρίδα, αλλά αποτελεί διαθέσιμη πηγή αζώτου για τα βακτήρια (Allen et al., 2013). Αντίθετα, οι τιμές της ελεύθερης αμμωνίας, που είναι αρκετά πιο τοξική, θεωρούνται ιδιαίτερα χαμηλές σε σχέση με αυτές που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε αναστολή της ανάπτυξης του μεταβολισμού των μικροοργανισμών (Chen et al., 2008). Σχετικά με την ολική αλκαλικότητα και τα πτητικά οξέα στο εσωτερικό των αντιδραστήρων στο τέλος των δοκιμών, παρουσιάζουν διακυμάνσεις μεταξύ των 3200 – 4280 mgCaCO₃/L και 330 – 443 mg/L, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τον Gerardi (2003) η συγκέντρωση της ολικής αλκαλικότητας είναι πολύ κοντά στις βέλτιστες, υποδεικνύοντας μεγάλη ρυθμιστική ικανότητα των συστημάτων στις μεταβολές του pH. Αντίθετα, η συγκέντρωση των πτητικών οξέων είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Εξετάζοντας την σταθερότητα των συστημάτων μέσω του λόγου VA/TA, διαπιστώνεται ότι δεν αναμένονται αστοχίες στη διεργασία, αφού οι τιμές του λόγου κυμαίνονται σε ιδιαίτερα χαμηλά επίπεδα, παραμένοντας σε κάθε περίπτωση αρκετά κάτω από το 0,3 που θεωρείται μια ασφαλής τιμή για την αναερόβια χώνευση (Martín et al., 2010).

Πίνακας 12: Παράμετροι στο τέλος των δοκιμών BMP

	SH1	SH2	SH3	SH4	SH5
Hd [%]	97,58	97,22	97,68	97,17	97,72
TS [%]	2,42	2,78	2,32	2,83	2,28
VS [%]	1,76	2,09	1,65	2,13	1,60
VS/TS	72,84	75,03	71,28	75,13	70,20
pH	7,57	7,69	7,65	7,59	7,53
TA [mgCaCO ₃ /L]	3275	3200	4280	3750	3545
VA [mg/L]	420	398	420	330	443
VA/TA	0,13	0,12	0,10	0,09	0,12
Ολικές Φαινόλες [mg/L]	31,09	29,35	23,25	37,18	29,78
FAN [mg/L]	32,8	41,2	50,0	47,6	31,8
TAN [mg/L]	830	800	1060	1140	870
sCOD	1680	1000	1400	1600	1600
Y _{STP} [mLCH _{4STP} /gVS _{added}]	759	117	815	587	787
t ₈₀ [ημέρες]	6	12	6	6	7

5.2.4 Αποτελέσματα εφαρμογής κινητικών μοντέλων

Για την μελέτη της κινητικής των συστημάτων εφαρμόστηκαν τα ακόλουθα κινητικά μοντέλα: το 1st order exponential, το Transference model και το Modified Gompertz model. Τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα τρία εξεταζόμενα κινητικά μοντέλα παρουσιάζονται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13: Αποτελέσματα εφαρμογής κινητικών μοντέλων

		SH1	SH2	SH3	SH4	SH5
1 st order exponential	B_{\max}	419,44	133,03	442,07	3378,31	427,88
	K	0,2252	0,2406	0,2205	0,2400	0,1952
	B_{mean}	328,794	108,114	344,853	270,059	323,382
	RSS	6174	1089	6468	2751	4889
	R^2	0,9702	0,9140	0,9720	0,9774	0,9785
Transference model	P	414	133,03	436,61	334,93	421,87
	R_m	114,56	32,00	116,71	93,70	98,86
	λ	0,64	0,00	0,61	0,45	0,61
	B_{mean}	328,794	108,114	344,853	270,059	323,382
	RSS	2915	1089	3264	1813	2340
	R^2	0,9859	0,9140	0,9859	0,9851	0,9897
Modified Gompertz model	A	407,54	129,52	429,85	329,69	413,49
	μ_m	67,60	20,71	68,51	53,41	58,84
	λ	0,34	0,00	0,28	0,00	0,23
	B_{mean}	328,794	108,114	344,853	270,059	323,382
	RSS	748	2435	711	1350	972
	R^2	0,9964	0,8077	0,9969	0,9889	0,9957

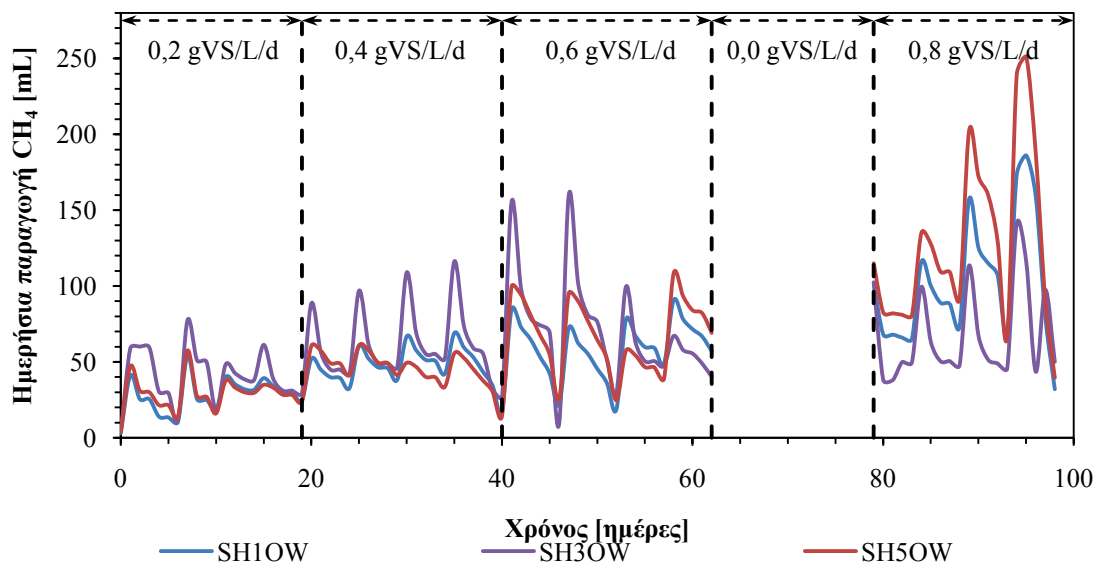
Το μοντέλο που περιέγραψε καλύτερα την κινητική για τα υποστρώματα SH1, SH3, SH4 και SH5 είναι το Modified Gompertz, ενώ για το υπόστρωμα SH2 η καλύτερη προσαρμογή έγινε από το Transference model. Αναφορικά με το 1st order exponential αν και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 είναι πολύ κοντά στη μονάδα δεν περιέγραψε ικανοποιητικά την κινητική για κανέναν από τους αντιδραστήρες. Τα διαγράμματα με τα πειραματικά δεδομένα και την προσαρμογή των τριών κινητικών μοντέλων παρατίθενται στο Παράρτημα Β.

5.3 Δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες

Τα κλάσματα αποβλήτων σφαγείου που παρουσίασαν την υψηλότερη απόδοση κατά τη διεξαγωγή των δοκιμών BMP επιλέχθηκαν για τη συν-χώνευση με τα λιγνοκυτταρινούχα υποστρώματα σε αντιδραστήρες ημι-συνεχούς τροφοδοσίας και με μεταβαλλόμενο ρυθμό οργανικής φόρτισης. Τα αποτελέσματα από τις δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες παρατίθενται και σχολιάζονται στις παραγράφους που ακολουθούν. Αξίζει να σημειωθεί ότι επειδή, δεν ήταν πάντα εφικτή η καθημερινή καταμέτρηση της παραγωγής μεθανίου έγινε διόρθωση των τιμών, ώστε τα Διαγράμματα 5 και 6 να προσεγγίζουν καλύτερα την ημερήσια παραγωγή μεθανίου.

5.3.1 Παραγωγή μεθανίου

Στο Διάγραμμα 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ημερήσιας παραγωγής μεθανίου από τη συν-χώνευση μίγματος αποβλήτων SW-OW. Επίσης, στο ίδιο διάγραμμα εμφανίζονται με διακεκομμένες γραμμές τα χρονικά σημεία στα οποία λάμβανε χώρα η μεταβολή του ρυθμού οργανικής φόρτισης (OLR).



Διάγραμμα 5: Ημερήσια παραγωγή μεθανίου συν-χώνευσης των υποστρωμάτων SW-OW

Είναι προφανές, ότι κατά την περίοδο της χαμηλότερης φόρτισης (0,2 gVS/L/d), η μεγαλύτερη ποσότητα μεθανίου παράχθηκε από το υπόστρωμα SH3OW, ενώ η αντίστοιχη ποσότητα από τα άλλα δύο μίγματα δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες διακυμάνσεις. Σε όλους τους αντιδραστήρες, η υψηλότερη κορυφή στην παραγωγή μεθανίου παρουσιάστηκε κατά την δεύτερη τροφοδοσία, όπου τα υποστρώματα SH3OW, SH5OW και SH1OW σημείωσαν τιμές ίσες με 78, 58 και 54 mL, αντίστοιχα.

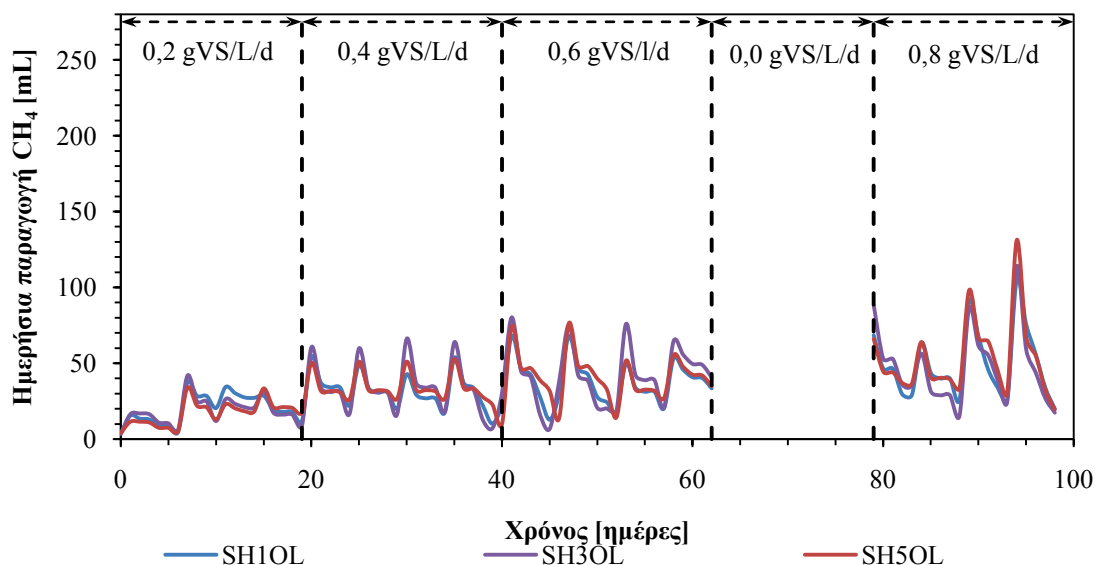
Στη συνέχεια, με τη μεταβολή του OLR από 0,2 σε 0,4 gVS/L/d, παρατηρείται ότι ο διπλασιασμός της οργανικής φόρτισης συνοδεύεται και από αύξηση της παραγόμενης ποσότητας μεθανίου σε όλους τους αντιδραστήρες. Παράλληλα, διαπιστώνεται η αυξητική τάση στην παραγωγή μεθανίου από τα υποστρώματα SH1OW και SH3OW, για τα οποία καταγράφεται η μέγιστη κορυφή κατά την τέταρτη τροφοδοσία με τιμές 116 και 69 mL, αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, οι αντιδραστήρες με το υπόστρωμα SH5OW δεν εμφανίζουν ιδιαίτερες διακυμάνσεις στην παραγωγή μεθανίου, με τη μέγιστη τιμή να σημειώνεται την 7^η ημέρα των πειραμάτων και να ισούται με 61 mL CH₄.

Η περαιτέρω αύξηση του ρυθμού φόρτισης στα 0,6 gVS/L/d οδηγεί σε σημαντική αύξηση της παραγωγής μεθανίου σε όλους τους αντιδραστήρες κατά τις δύο πρώτες τροφοδοσίες, ενώ παρατηρείται δραστική μείωση της παραγωγής στους αντιδραστήρες

με τα μίγματα SH3OW και SH5OW κατά την τρίτη τροφοδοσία. Στην τελευταία τροφοδοσία των συστημάτων με 0,6 gVS/L/d τα υποστρώματα SH1OW και SH5OW βελτιώνουν την παραγωγή τους, σε αντίθεση με το SH3OW που συνεχίζει τη φθίνουσα τάση. Μέγιστη κορυφή για το υπόστρωμα SH3OW παρατηρείται κατά την 47^η ημέρα των δοκιμών με παράγωγή 160 mL CH₄. Παρομοίως για τα υποστρώματα SH5OW και SH1OW, οι κορυφές παρατηρούνται κατά την 58^η ημέρα με τιμές 108 και 91 mL CH₄, αντίστοιχα.

Η αύξηση του OLR στα 0,8 gVS/L/d οδήγησε στην παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων βιοαερίου που αύξησαν την εσωτερική πίεση στις φιάλες. Άμεση συνέπεια του φαινομένου αυτού ήταν η υποχώρηση των ελαστικών πωμάτων και η αυθόρμητη εκτόνωση των αερίων από τους αντιδραστήρες. Για το λόγο αυτό, οι φιάλες σφραγίστηκαν ξανά και διακόπηκε η τροφοδοσία νέου υλικού με σκοπό την αποκατάσταση της ισορροπίας στα συστήματα. Την 78^η ημέρα των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε εκ νέου τροφοδοσία με OLR 0,8 gVS/L/d. Σε αυτές τις συνθήκες, είναι εμφανής η αυξητική τάση που παρουσιάζει η παραγωγή μεθανίου σε όλα τα υποστρώματα. Η μέγιστη κορυφή σημειώνεται κατά την 95^η ημέρα των πειραμάτων, με τα υποστρώματα SH5OW, SH1OW και SH3OW να παρουσιάζουν κορυφές με τιμές 251, 186 και 116 mL CH₄, αντίστοιχα.

Στο *Διάγραμμα 6* παρουσιάζονται τα δεδομένα που αφορούν την παρακολούθηση της παραγωγής μεθανίου σε ημι-συνεχείς συνθήκες τροφοδοσίας των μιγμάτων SW-OL. Είναι εμφανές ότι η αναερόβια επεξεργασία των παραπάνω υποστρωμάτων οδήγησε στο σχηματισμό μικρότερων όγκων μεθανίου σε σύγκριση με αυτούς που καταμετρήθηκαν από τα μίγματα SW-OW. Όπως παρατηρείται, οι διακυμάνσεις που επιφέρουν στην παραγωγή μεθανίου τόσο η μεταβολή του OLR, όσο και του SW, είναι περιορισμένες. Ωστόσο, διακρίνεται μια τάση του υποστρώματος SH5OL να σχηματίζει ελαφρώς μεγαλύτερους όγκους μεθανίου κατά την τροφοδοσία με OLR 0,8 gVS/L/d.



Διάγραμμα 6: Ημερήσια παραγωγή μεθανίου συν-χώνευσης των υποστρωμάτων SW-OL

Πιο αναλυτικά, για τις πρώτες τέσσερις τροφοδοσίες, όπου ο OLR ήταν 0,2 gVS/L/d, η μέγιστη παραγωγή μεθανίου σημειώθηκε κατά την 7^η ημέρα, με τα υποστρώματα SH3OL, SH1OL και SH5OL να παρουσιάζουν κορυφές στα 42, 38 και 34 mL CH₄, αντίστοιχα.

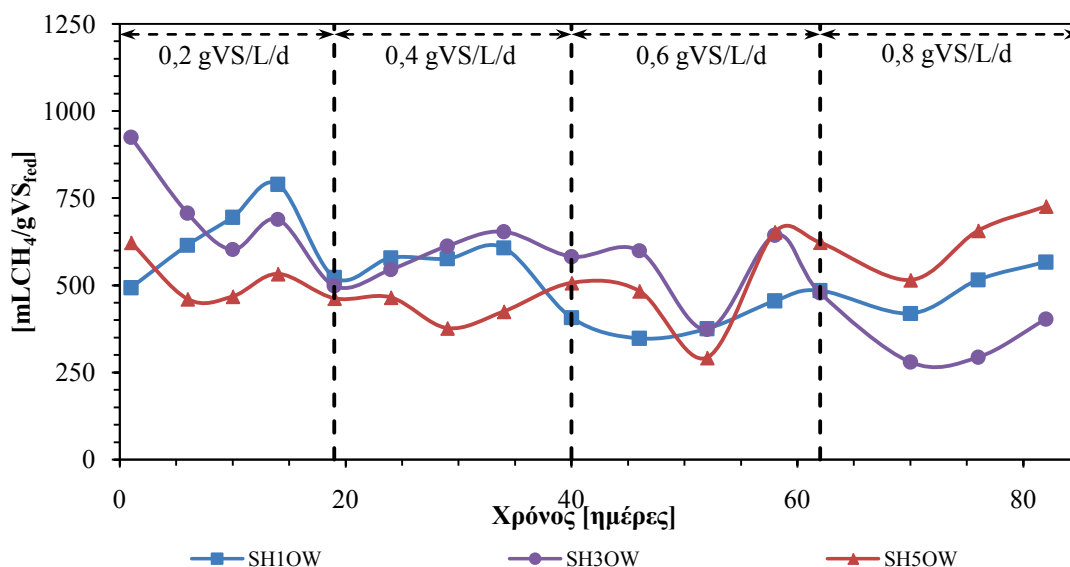
Για τις ημέρες που η τροφοδοσία λάμβανε χώρα με OLR 0,4 gVS/L/d δεν παρατηρούνται σημαντικές διακυμάνσεις στην παραγωγή μεθανίου κατά τις διαφορετικές τροφοδοσίες. Σε αυτές τις συνθήκες, τη μεγαλύτερη παραγωγή σημειώνουν οι αντιδραστήρες με το υπόστρωμα SH3OL, κατά την 30^η ημέρα των δοκιμών και με κορυφή στα 66 mL CH₄. Την ίδια περίοδο από τα υποστρώματα SH1OL και SH5OL η μέγιστη παραγωγή μεθανίου ισούται με 54 mL CH₄ και καταγράφεται κατά την 20^η και 35^η ημέρα των δοκιμών, αντίστοιχα.

Η μεταβολή του OLR στα 0,6 gVS/L/d προκάλεσε μικρή αύξηση στην παραγωγή μεθανίου. Για το μίγμα SH3OL δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες μεταβολές μεταξύ των διαφορετικών τροφοδοσιών. Η μέγιστη παραγωγή μεθανίου για τα υποστρώματα SH3OL και SH1OL καταγράφεται μετά την πρώτη τροφοδοσία με αυτό τον OLR με τιμές ίσες με 80 και 68 mL CH₄, αντίστοιχα. Όσον αφορά το υπόστρωμα SH5OL, η παραγωγή μεθανίου παρουσιάζει κορυφή μετά τη δεύτερη τροφοδοσία, με τιμή ίση με 76 mL.

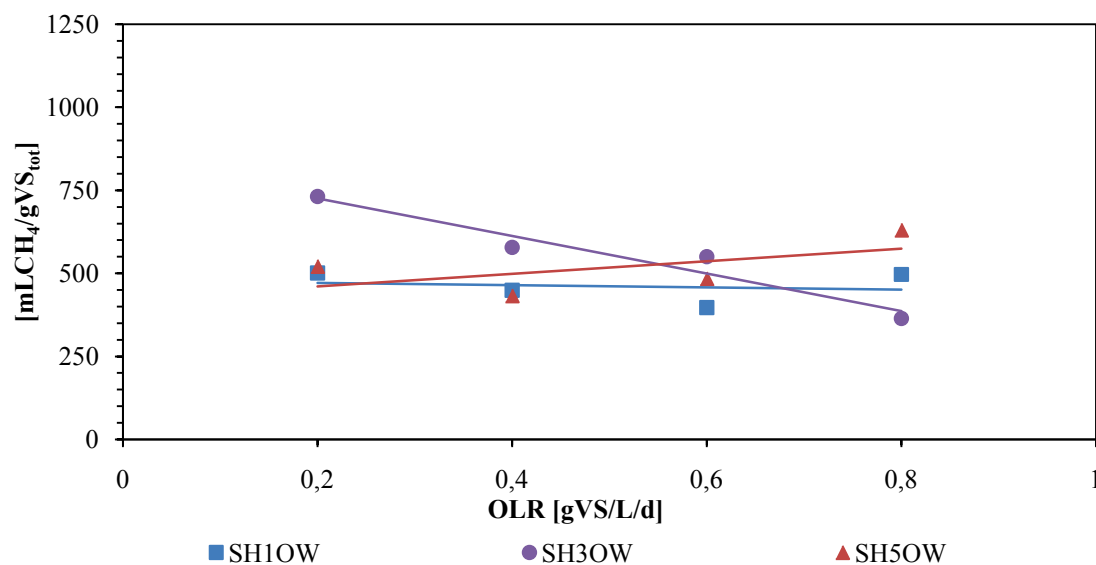
Τέλος, στην τελευταία μεταβολή του ρυθμού τροφοδοσίας καταγράφεται σταδιακή αύξηση την ποσότητας μεθανίου που σχηματίζεται στους αντιδραστήρες. Επίσης, παρατηρείται ότι κατά τις τρεις τελευταίες τροφοδοσίες το υπόστρωμα με την υψηλότερη παραγωγή μεθανίου είναι το SH5OL και ακολουθούν τα SH3OL και SH1OL με τιμές που κατά την τελευταία τροφοδοσία αγγίζουν τα 131, 114 και 105 mL CH₄.

Για να διεξαχθούν συμπεράσματα όσον αφορά την επίδραση του OLR στην απόδοση της παραγωγής μεθανίου κατασκευάστηκαν τα *Διαγράμματα 7 - 10* τα οποία απεικονίζουν την απόδοση μεθανίου για κάθε τροφοδοσία, καθώς και τη συνολική απόδοση παραγωγής μεθανίου για κάθε εξεταζόμενο ρυθμό οργανικής φόρτισης.

Το *Διάγραμμα 7* παριστάνει τη μεταβολή της απόδοσης μεθανίου των υποστρωμάτων SW-OW για κάθε τροφοδοσία σε όλους τους εξεταζόμενους OLR. Όπως διαπιστώνεται για τα μίγματα SH3OW και SH1OW, η υψηλότερη απόδοση ανά γραμμάριο πτητικών στερεών τροφοδοσίας σημειώνεται στους χαμηλότερους OLR. Αντίθετα το μίγμα SH5OW παρουσιάζει υψηλότερες τιμές για OLR 0,8 gVS/L/d. Αντίστοιχα, από το *Διάγραμμα 8* που δείχνει τη μεταβολή της μέσης απόδοσης μεθανίου των υποστρωμάτων SW-OW για κάθε OLR, γίνεται σαφές ότι το υπόστρωμα SH3OW σημειώνει σταδιακή ελάττωση της απόδοσης καθώς αυξάνεται ο ρυθμός οργανικής φόρτισης, ενώ η απόδοση για τα SH1OW και SH5OW παρουσιάζει αρχικά φθίνουσα τάση και στη συνέχεια βαθμιαία βελτίωση.

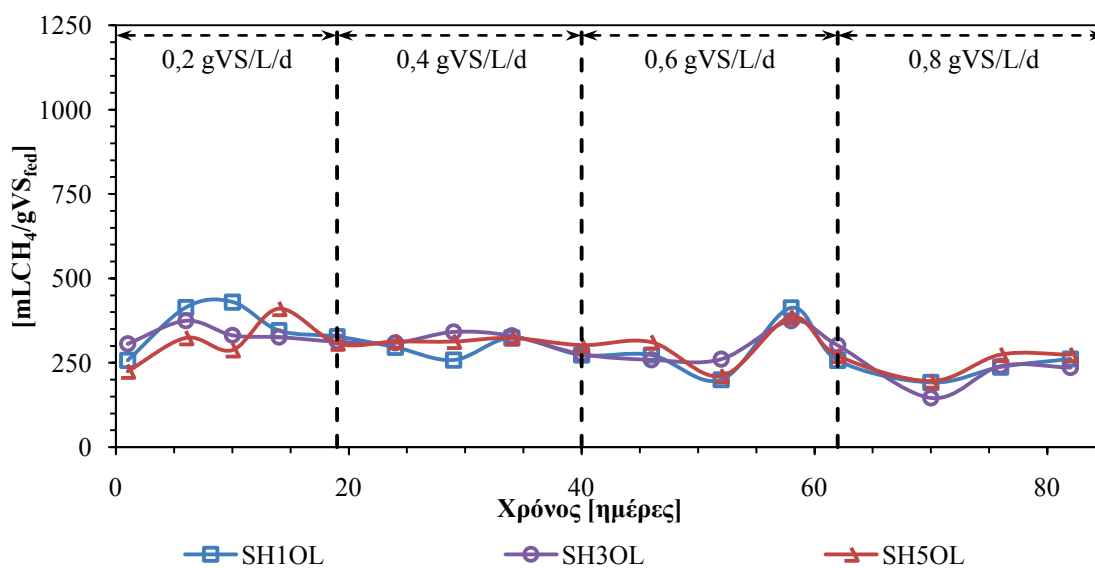


Διάγραμμα 7: Απόδοση μεθανίου ανά τροφοδοσία των υποστρωμάτων SW-OW

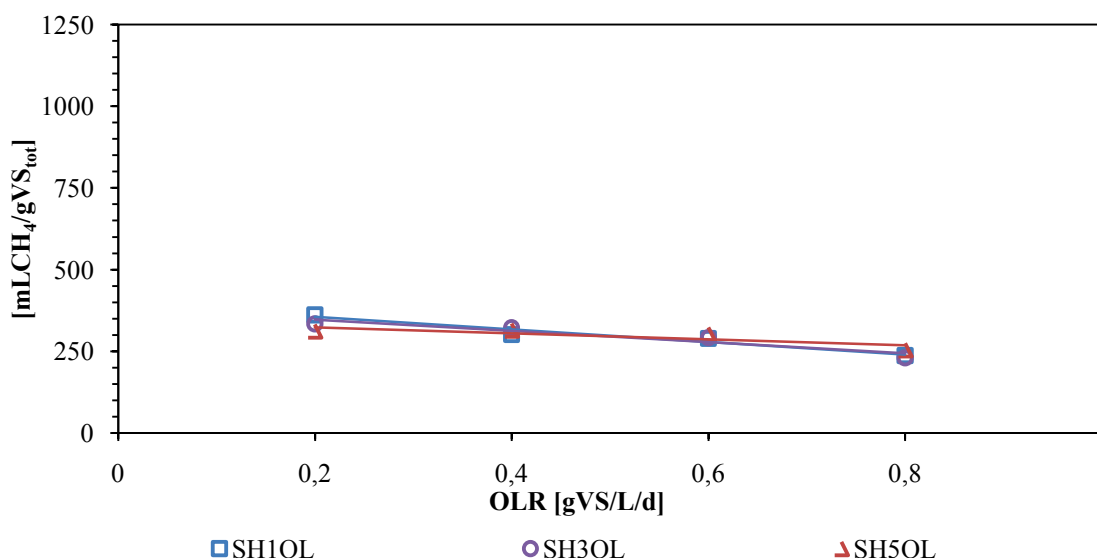


Διάγραμμα 8: Απόδοση μεθανίου ανά OLR των υποστρωμάτων SW-OW

Παρομοίως, τα Διαγράμματα 9 - 10 απεικονίζουν τη συμπεριφορά της απόδοσης μεθανίου των μιγμάτων SW-OL. Σε αυτή την περίπτωση είναι σαφές ότι οι διακυμάνσεις στην απόδοση κάθε τροφοδοσίας είναι μικρότερες σε σχέση με αυτές των μιγμάτων SW-OW. Επίσης, όπως διαπιστώνεται και από το Διάγραμμα 10, η αύξηση του OLR προκαλεί μικρή μείωση στην απόδοση σε όλα τα υποστρώματα.



Διάγραμμα 9: Απόδοση μεθανίου ανά τροφοδοσία των υποστρωμάτων SW-OL

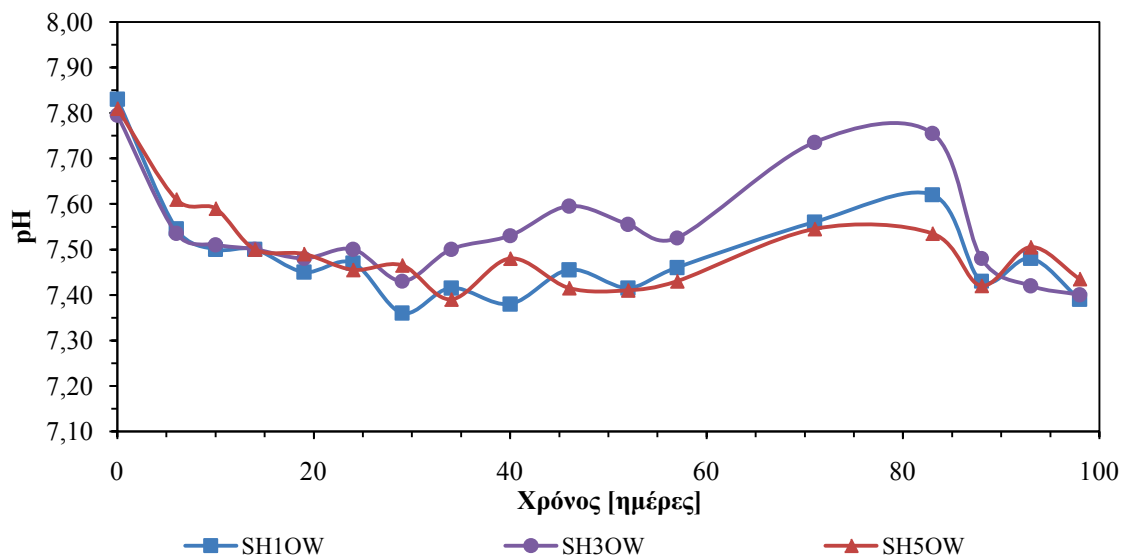


Διάγραμμα 10: Απόδοση μεθανίου ανά OLR των υποστρωμάτων SW-OL

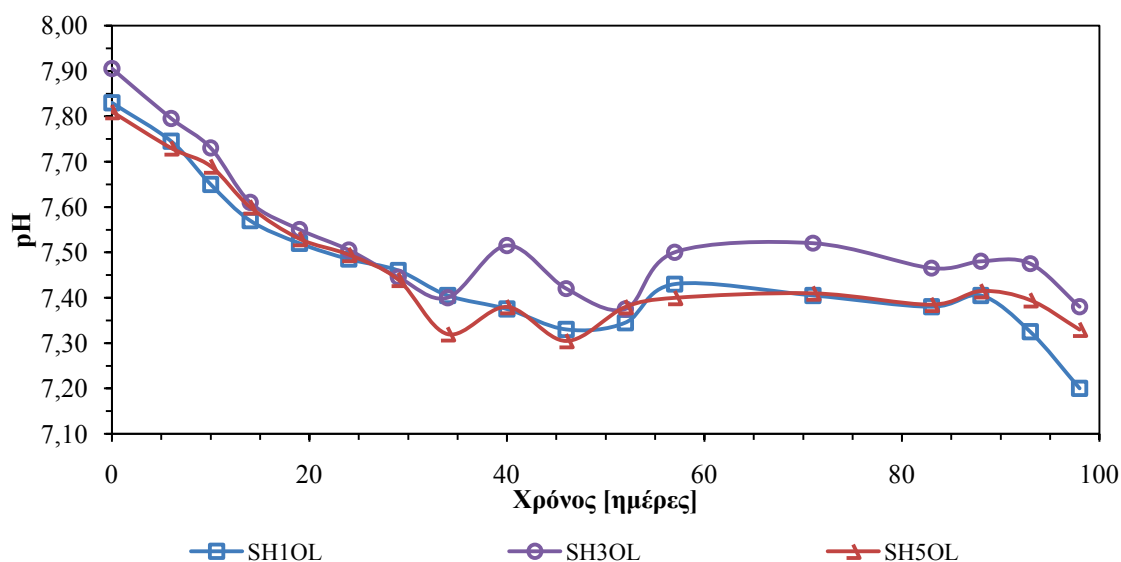
5.3.2 pH

Το pH είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους παρακολούθησης της αναερόβιας χώνευσης. Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται σε pH μεταξύ 6 και 8, με ευνοϊκότερη τιμή 7. Το ιδανικό pH για την αναερόβια χώνευση αποβλήτων σφαγείου κυμαίνεται σε λίγο υψηλότερες τιμές μεταξύ 7 και 8 (Cuetos et al., 2008) με βέλτιστη τιμή το 7,6 (Escudero et al., 2014).

Οι διακυμάνσεις του pH που σημειώθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρουσιάζονται στα *Διαγράμματα 11 και 12*. Παρατηρείται ότι μετά την πρώτη τροφοδοσία νέου υποστρώματος η τιμή του pH ελαττώνεται σε όλους τους αντιδραστήρες. Επίσης, είναι εμφανές ότι στα μίγματα SH-OW, μετά την αρχική μείωση, οι τιμές pH παρουσιάζουν μικρές διακυμάνσεις. Αντιθέτως, στα μίγματα SH-OL η μείωση του pH λαμβάνει χώρα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Η ελάττωση του pH στην αρχική φάση οφείλεται προφανώς στη συσσώρευση των πτητικών λιπαρών οξέων στο σύστημα (Bayr et al., 2012), τα οποία παρήχθησαν από την υδρόλυση του εύκολα βιοαποδομήσιμου οργανικού υποστρώματος (Dong et al., 2010).



Διάγραμμα 11: Διακύμανση της τιμής του pH των υποστρωμάτων SW-OW



Διάγραμμα 12: Διακύμανση της τιμής του pH των υποστρωμάτων SW-OL

Στην συνέχεια, τα μίγματα SH-OW παρουσιάζουν μια σχετική σταθεροποίηση των τιμών pH, ενώ οι τιμές στα μίγματα SH-OL εξακολουθούν να ακολουθούν φθίνουσα πορεία. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι στη φάση αυτή έχει ήδη μεταβληθεί ο ρυθμός φόρτισης σε όλα τα υποστρώματα και ενώ θα αναμενόταν περαιτέρω μείωση του pH, λόγω παρουσίας περισσότερης οργανικής ύλης, όλα τα συστήματα παρουσιάζουν (σε διαφορετικό βαθμό το καθένα) τάση σταθεροποίησης. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται λόγω της ισορροπίας που έχει επέλθει στους αντιδραστήρες μεταξύ υδρόλυσης-οξεογένεσης-μεθανιογένεσης. Παρά το γεγονός ότι τα δυο πρώτα μεταβολικά στάδια βρίσκονται ακόμα σε εξέλιξη, τα επίπεδα των VFA διατηρούνται σε σταθερά επίπεδα λόγω της δράσης των μεθανιογόνων βακτηρίων, που

βρίσκονται σε φάση εκθετικής ανάπτυξης (Dong et al., 2010). Το φαινόμενο αυτό έχει άμεση επίδραση στις τιμές του pH.

Μετά τη βίαιη αυθόρμητη εκτόνωση των πωμάτων, στα μίγματα SH-OW παρατηρείται ελαφριά ανάκαμψη του pH. Η εξήγηση είναι ότι η διακοπή τροφοδοσίας προκάλεσε μείωση της παραγωγής VFA και κατανάλωση των ήδη υπαρχόντων στους αντιδραστήρες. Η επανεκκίνηση της τροφοδοσίας στα συστήματα προκάλεσε εκ νέου πτώση του pH.

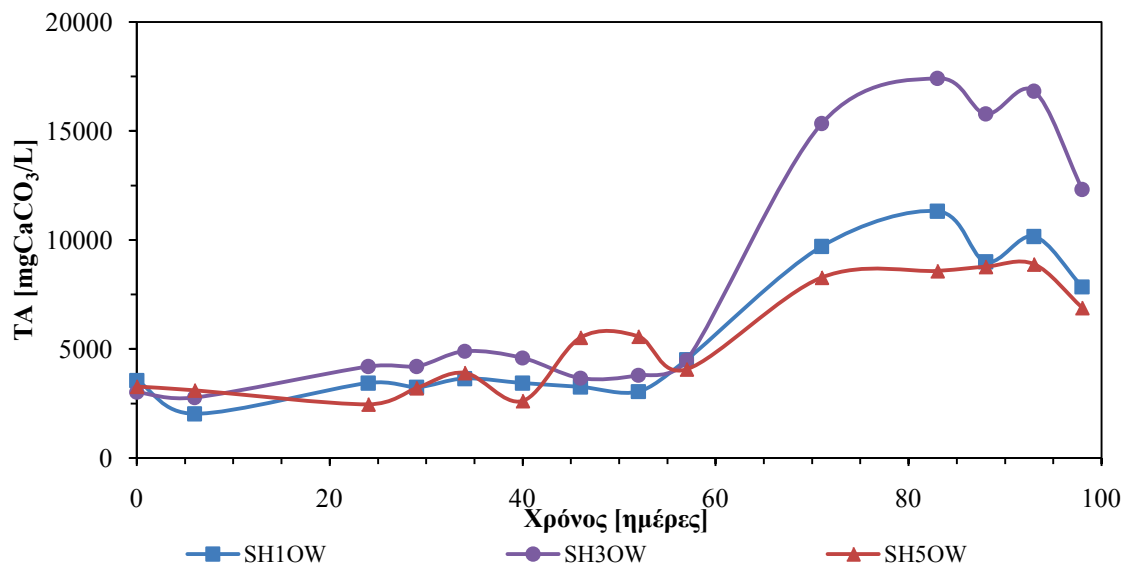
Τέλος, η άνοδος του pH στα μίγματα με το υπόστρωμα SH3OW πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης της NH_3 (Angelidaki et al., 2003), γεγονός που δικαιολογεί και τη μειωμένη παραγωγή μεθανίου παρά τη διατήρηση των τιμών του pH εντός των ασφαλών ορίων για τη μεθανιογένεση.

5.3.3 Ολική αλκαλικότητα, πτητικά οξέα

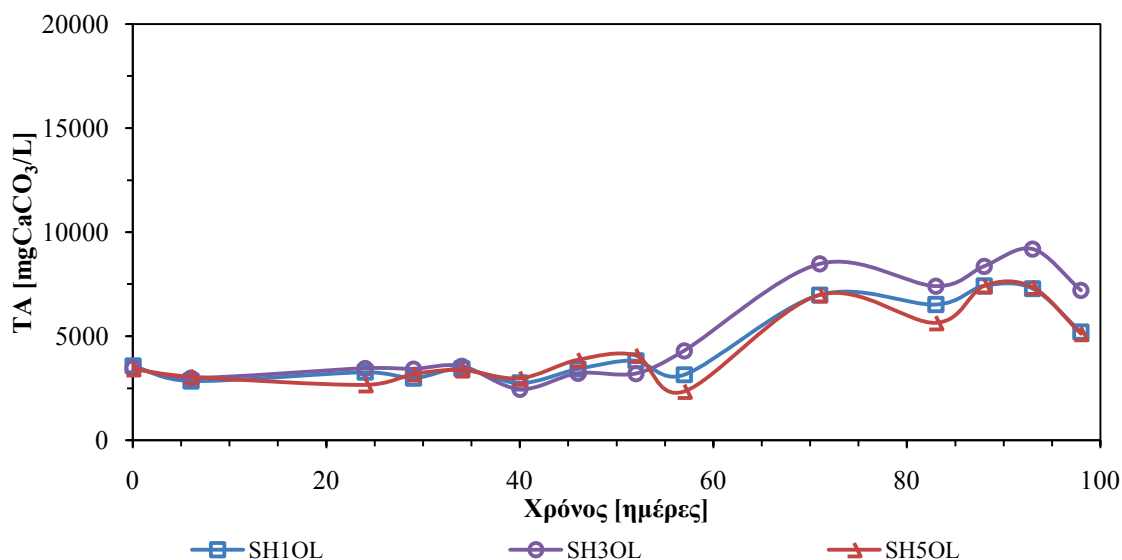
Η αλκαλικότητα είναι η ικανότητα ενός συστήματος να εξουδετερώσει τα πρωτόνια και συνήθως εκφράζεται σε όρους συγκέντρωσης ανθρακικού ασβεστίου. Η παράμετρος αυτή είναι θεμελιώδους σημασίας για τις αναερόβιες διεργασίες, αφού αντισταθμίζει τις μεταβολές του pH προσδίδοντας σταθερότητα στο σύστημα. Η αλκαλικότητα σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα προσδιορίζεται από την παρουσία ενός ρυθμιστικού συστήματος που αποτελείται από το κατιόν αμμωνίου και το όξινο ανθρακικό ανιόν, τα οποία προέρχονται από την αποδόμηση των πρωτεϊνών και τη διαλυτοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα στο μέσο, αντίστοιχα.

Όταν σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα αυξηθεί το οργανικό φορτίο μπορεί να παρουσιαστεί συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων, λόγω της συνεργικής δράσης των υδρολυτικών και οξεογενετικών βακτηρίων προκαλώντας τη μείωση του pH. Σε τέτοιες περιπτώσεις είναι επιθυμητές υψηλές συγκεντρώσεις αλκαλικότητας, ώστε να διατηρηθεί σταθερή η τιμή του pH. Οι χαρακτηριστικές τιμές αλκαλικότητας που παρουσιάζουν οι αναερόβιοι χωνευτές σύμφωνα με τον Gerardi (2003) είναι της τάξης των 3000-5000 mg CaCO_3/L .

Τα Διαγράμματα 13 - 14 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της ολικής αλκαλικότητας στους αντιδραστήρες συναρτήσει του χρόνου. Παρατηρείται ότι οι τιμές παρουσιάζουν μικρές διακυμάνσεις με συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούν τα 5000 mg CaCO_3/L . Κατά την 60^η ημέρα που διακόπηκε η τροφοδοσία για να επέλθει η ισορροπία στα συστήματα, διαπιστώνεται κατακόρυφη αύξηση της ολικής αλκαλικότητας που ξεπερνά κατά πολύ τα βέλτιστα όρια (1500 – 3000 mg CaCO_3/L) για αναερόβιους αντιδραστήρες (Gerardi, 2003). Παρόλα αυτά, οι Cuertos et al. (2008) στη μελέτη τους αναφέρουν παρόμοιες τιμές αλκαλικότητας, χωρίς όμως να παραθέτουν προβλήματα αστάθειας. Τέλος, συγκρίνοντας τα διαγράμματα 11 - 12 και 13 - 14 είναι προφανές ότι κατά την ίδια περίοδο που σημειώνεται αύξηση της αλκαλικότητας παρατηρείται και αντίστοιχη αύξηση της τιμής του pH.



Διάγραμμα 13: Διακύμανση της ολικής αλκαλικότητας των υποστρωμάτων SW-OW

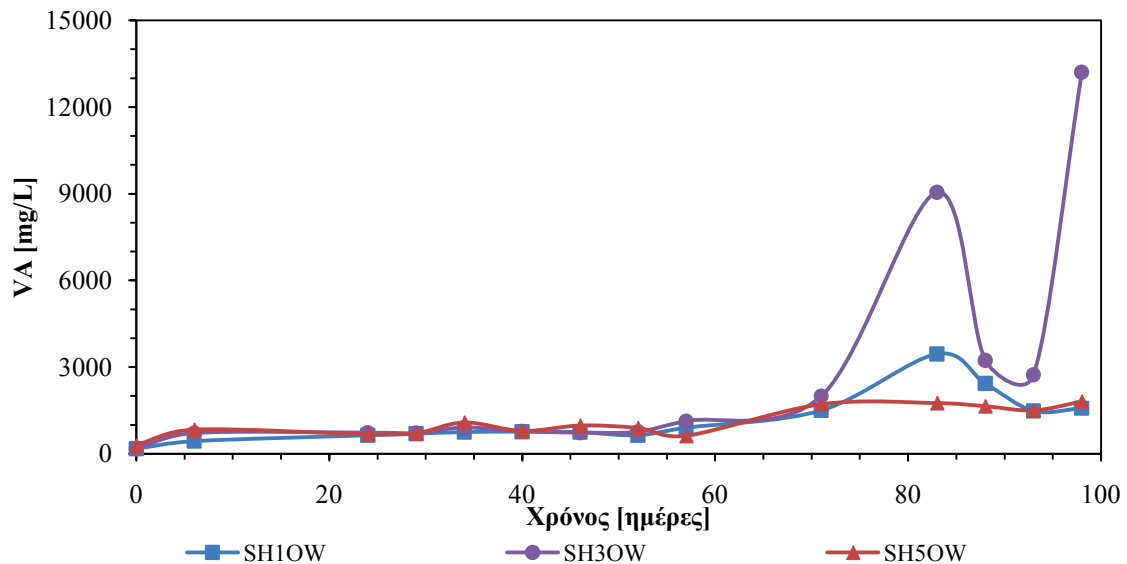


Διάγραμμα 14: Διακύμανση της ολικής αλκαλικότητας των υποστρωμάτων SW-OL

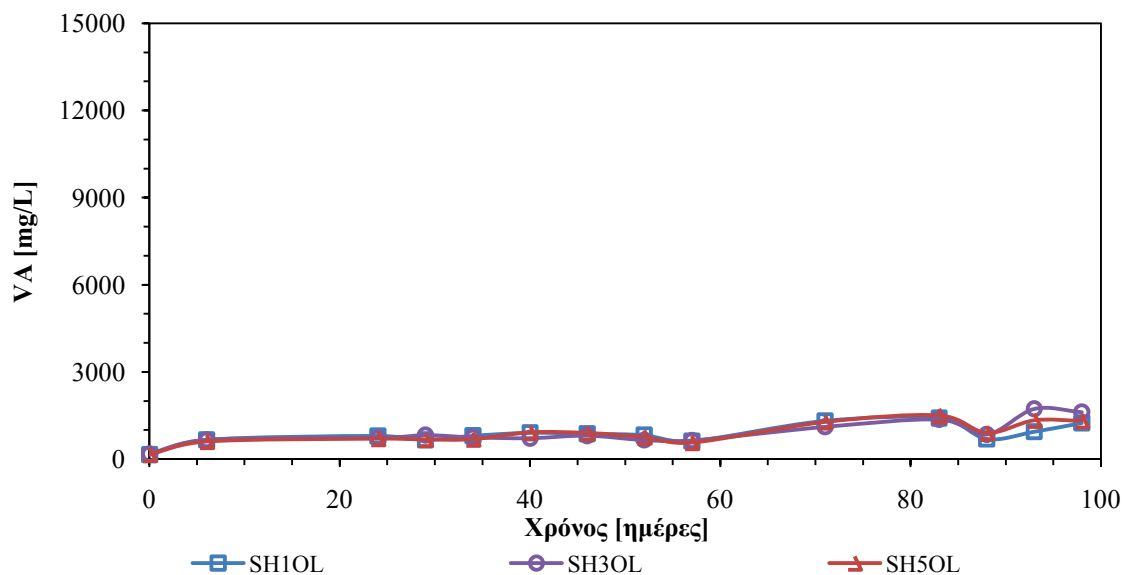
Τα πτητικά οξέα αποτελούν τα προϊόντα της οξικογένεσης και αντιστοιχούν σε οργανικά οξέα με μικρό αριθμό μορίων άνθρακα στην αλυσίδα τους (1 - 4). Επίσης, τα πτητικά οξέα είναι οι ουσίες που θα χρησιμοποιήσουν ως υπόστρωμα οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί για την παραγωγή μεθανίου. Υψηλές συγκεντρώσεις πτητικών οξέων οφείλονται σε υπερφόρτιση του συστήματος σε βιοδιασπώμενη οργανική ύλη που μπορεί να οδηγήσει σε οξύνιση του χωνευτή. Συνεπώς, ενώ η παρουσία τους είναι απαραίτητη για την μεθανιογένεση, η συγκέντρωσή τους πρέπει να είναι ελεγχόμενη για την εξασφάλιση της σταθερότητας.

Στα Διαγράμματα 15 - 16 παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις της συγκέντρωσης των πτητικών οξέων στα διαφορετικά υποστρώματα συναρτήσει του χρόνου. Κατά την

πρώτη περίοδο οι τιμές των πτητικών οξέων κυμαίνονται στα 1000 mg/L για όλα τα υποστρώματα. Μετά την πρώτη τροφοδοσία του συστήματος με OLR 0,8 gVS/L/d τα υποστρώματα SH3OW και SH1OW εμφανίζουν σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης πτητικών οξέων.



Διάγραμμα 15: Διακύμανση της συγκέντρωσης των πτητικών οξέων των υποστρωμάτων SW-OW



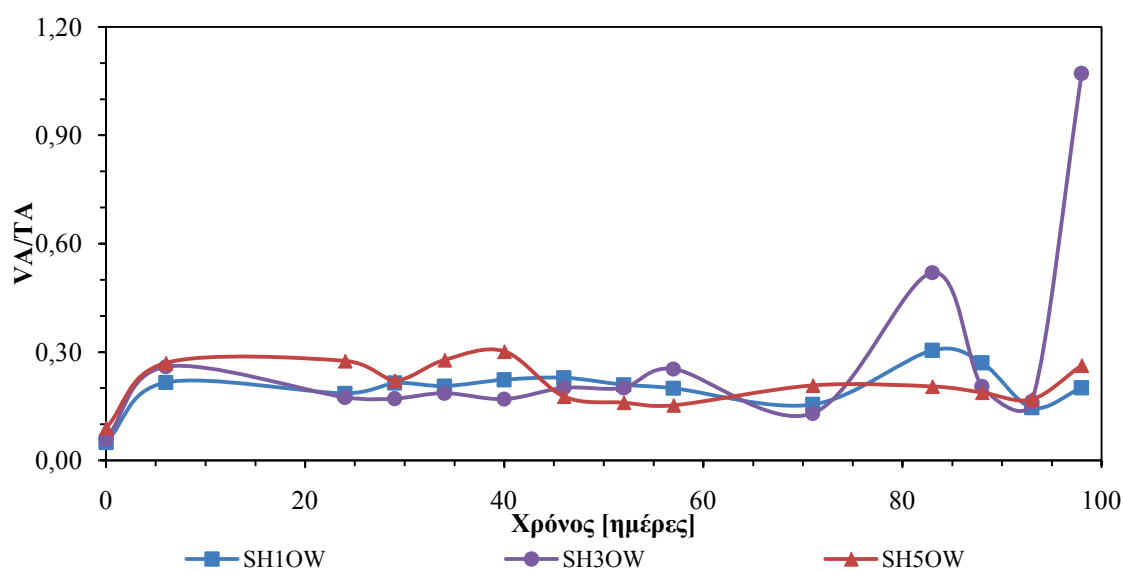
Διάγραμμα 16: Διακύμανση της συγκέντρωσης των πτητικών οξέων των υποστρωμάτων SW-OL

Πιο συγκεκριμένα, για το υπόστρωμα SH3OW η αύξηση του ρυθμού τροφοδοσίας συνεπάγεται τη συσσώρευση μεγάλης ποσότητας πτητικών οξέων, η οποία οφείλεται στους αυξημένους ρυθμούς των μεταβολικών σταδίων που προηγούνται την μεθανιογένεση, αλλά και στη μείωση της κατανάλωσης των πτητικών οξέων, λόγω της φθίνουσας τάσης της παραγωγής μεθανίου από το συγκεκριμένο υπόστρωμα. Επομένως, η ελάττωση της ποσότητας μεθανίου πιθανώς οφείλεται στην παρουσία

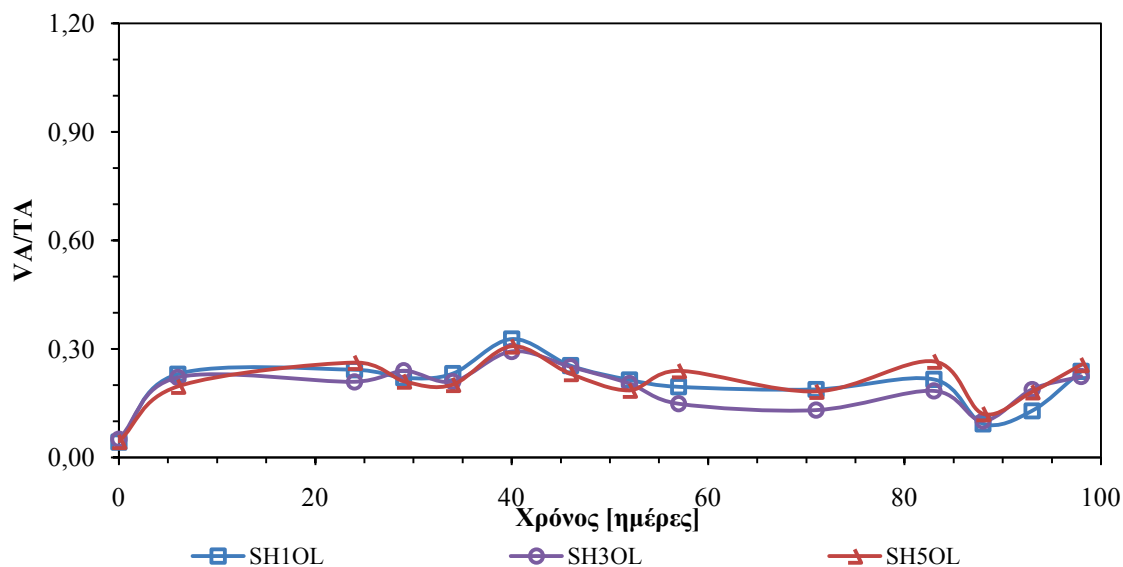
κάποιον παρεμποδιστή της μεθανιογένεσης, αφού το pH στη φάση αυτή κυμαίνεται εντός των αποδεκτών ορίων και η συγκέντρωση των πτητικών οξέων δηλώνει την ύπαρξη υποστρώματος ικανού να μετατραπεί σε μεθάνιο από τα μεθανιογενή βακτήρια.

Ένας σημαντικός παράγοντας για την παρακολούθηση της σταθερότητας ενός συστήματος αναερόβιας χώνευσης είναι ο λόγος πτητικών οξέων/αλκαλικότητας (VA/TA). Σύμφωνα με πολλούς συγγραφείς, ένας αντιδραστήρας με λόγο VA/TA 0,4 ή μικρότερο παρουσιάζει μια ικανοποιητική σταθερότητα (Ripley et al., 1986; Balaguer, et al., 1992; Serrano et al., 2013), ενώ τιμές του λόγου μεγαλύτερες του 0,5 δηλώνουν αστάθεια του αντιδραστήρα και κίνδυνο μετάβασης σε όξινες συνθήκες (Massart et al., 2008). Στα *Διαγράμματα 17-18* παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις του λόγου VA/TA στους αντιδραστήρες κατά την διάρκεια των πειραμάτων.

Όπως παρατηρείται, σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων ο λόγος VA/TA φανερώνει σταθερότητα του συστήματος, παρουσιάζοντας μικρές μεταβολές από την τιμή 0,3. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το υπόστρωμα SH3OW, για το οποίο παρατηρείται ότι η αύξηση του OLR οδηγεί σε αύξηση του λόγου VA/TA και συνεπώς στη μετάβαση του συστήματος σε μια κατάσταση με μειωμένη σταθερότητα. Το παραπάνω γεγονός δίνει επαρκή εξήγηση στη φθίνουσα παραγωγή μεθανίου που παρατηρείται στον αντιδραστήρα SH3OW στους υψηλούς ρυθμούς τροφοδοσίας.



Διάγραμμα 17: Διακύμανση του λόγου VA/TA των υποστρωμάτων SW-OW



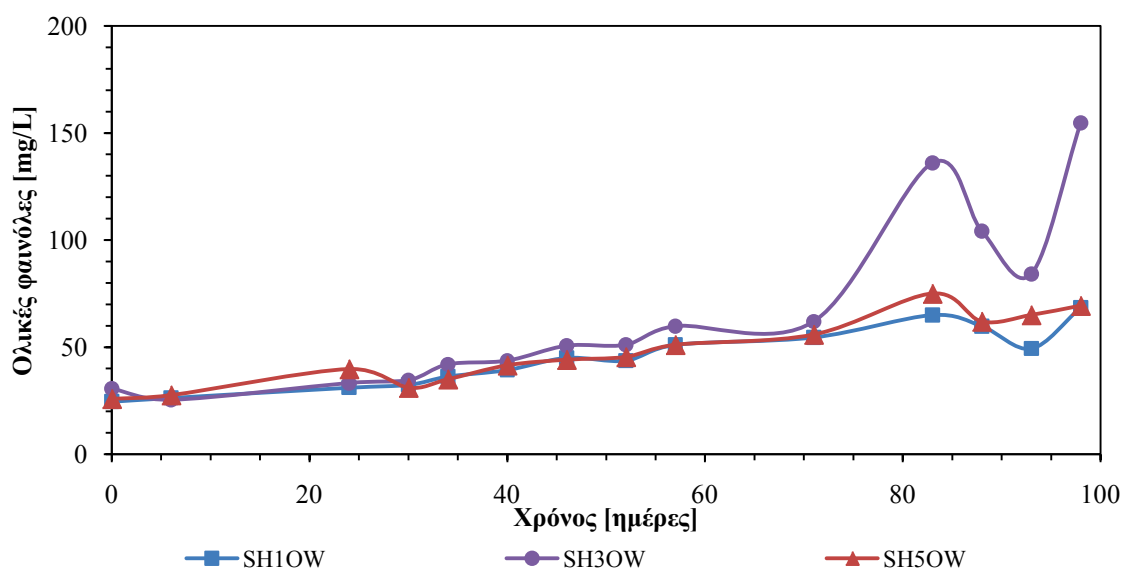
Διάγραμμα 18: Διακύμανση του λόγου VA/TA των υποστρωμάτων SW-OL

5.3.4 Ολικές φαινόλες

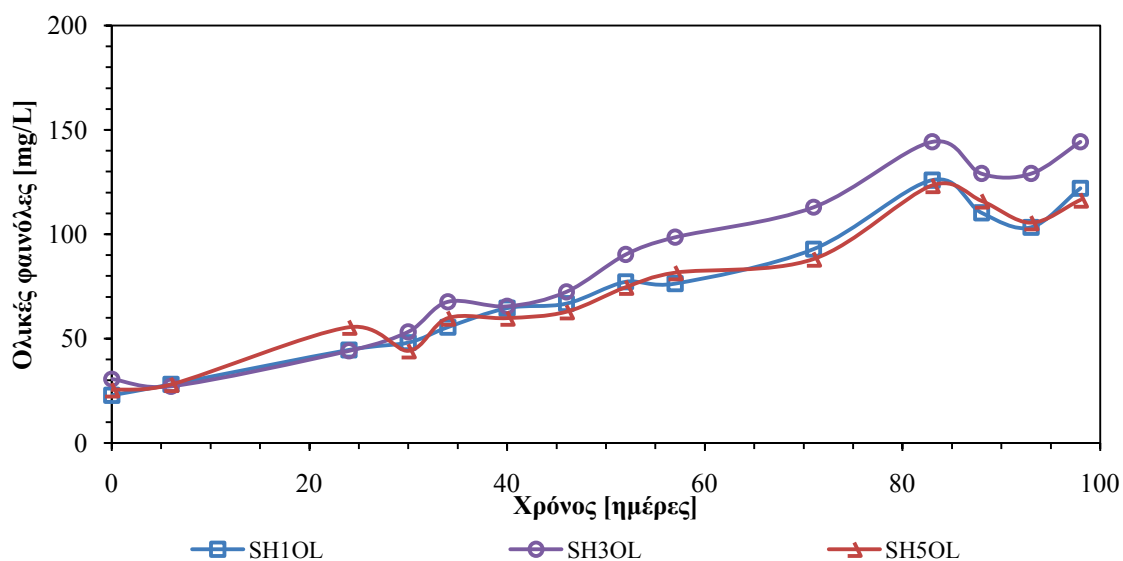
Οι φαινόλες είναι αρωματικές οργανικές ενώσεις που συχνά συναντώνται στο χωνευμένο υπόλειμμα πολλών οργανικών αποβλήτων, όπως τα απόβλητα σφαγείων, ζωικής κοπριάς και τροφικά απόβλητα (Levén et al., 2012). Η εμφάνιση των φαινολών στο αναερόβια χωνευμένο υπόλειμμα μπορεί να οφείλεται σε ενδιάμεσες ενώσεις που δημιουργούνται κατά την βιοαποδόμηση φυσικών πολυμερών που περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους, όπως λιγνίνες και ταννίνες, αλλά και σε πρόδρομες ενώσεις των αρωματικών αμινοξέων. Επιπλέον, σχηματίζονται ως ενδιάμεσα προϊόντα της βιοαποδόμησης ξενοβιοτικών ενώσεων, όπως τα φυτοφάρμακα (van Schie and Young, 1998). Η συγκέντρωση των φαινολών συνήθως εκφράζεται σε mgGAE/L.

Οι φαινόλες παρουσιάζουν μεγάλη τοξικότητα στους μικροοργανισμούς και για αυτό το λόγο μπορεί να προκαλέσουν αναστολή στη χώνευση. Οι περιοχές αναστολής παρουσιάζουν μεγάλο εύρος, αφού η τοξικότητά τους επηρεάζεται από παραμέτρους όπως τη συγκέντρωση της τοξικής ουσίας, τη συγκέντρωση της βιομάζας, τον χρόνο έκθεσης στην τοξική ουσία, την ηλικία των κυττάρων, την πρότυπη διατροφή, τον εγκλιματισμό και την θερμοκρασία (Chen et al., 2008). Έχει προταθεί ότι οι φαινολικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους παρουσιάζουν μεγαλύτερη τοξικότητα στους μικροοργανισμούς (Palmqvist & Hahn-Hägerdal, 2000). Επίσης, η αυξημένη συγκέντρωσή τους μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την μικροβιακή δραστηριότητα και κατά συνέπεια την απόδοση της παραγωγής μεθανίου (Hernandez & Edyvean, 2008), ενώ σε αντίθετες περιπτώσεις, όπου η συγκέντρωσή τους είναι χαμηλή, αποτελούν ενώσεις ικανές να μετατραπούν γρήγορα σε μεθάνιο μέσω της αναερόβιας οδού (Speece, 1983).

Οι διακυμάνσεις της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζονται στα *Διαγράμματα 19 - 20*. Είναι εμφανές, ότι η συγκέντρωση των ολικών φαινολών παρουσιάζει αυξητική τάση σε όλους τους αντιδραστήρες, με τις μεγαλύτερες τιμές να σημειώνονται κατά την περίοδο όπου η τροφοδοσία νέου υποστρώματος πραγματοποιούνταν με OLR 0,8 gVS/L/d. Συγκρίνοντας τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι τα μίγματα SW-OL εμφανίζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα μίγματα SW-OW. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η απότομη αυξομείωση που εμφανίζει η συγκέντρωση των ολικών φαινολών στο υπόστρωμα SH3OW κατά τις τελευταίες μέρες του πειράματος, όπου η τροφοδοσία πραγματοποιείται με OLR 0,8 gVS/L/d.



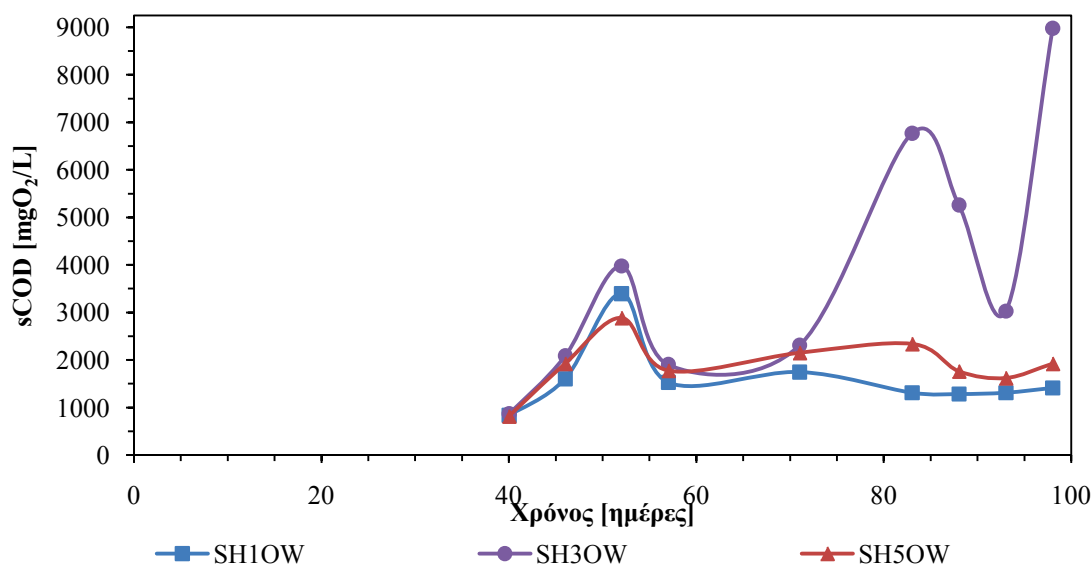
Διάγραμμα 19: Διακύμανση της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών των υποστρωμάτων SW-OW



Διάγραμμα 20: Διακύμανση της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών των υποστρωμάτων SW-OL

5.3.5 Διαλυτό COD (sCOD)

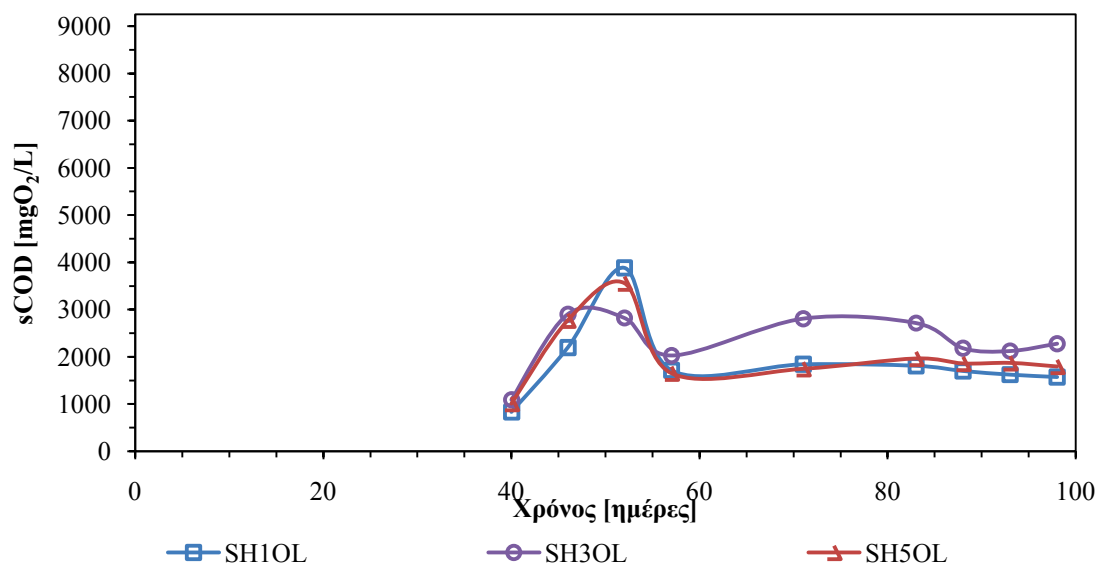
Το διαλυτό COD αποτελεί σημαντική παράμετρο παρακολούθησης των συστημάτων γιατί παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τη διαλυτοποίηση του νέου υλικού στους αντιδραστήρες, αλλά και τη μετατροπή του σε βιοαέριο. Στα *Διαγράμματα 21 και 22* παρατίθενται οι διακυμάνσεις του διαλυτού COD στους αντιδραστήρες συναρτήσει του χρόνου. Η παρακολούθηση της διακύμανσης της συγκέντρωσης του sCOD στους αντιδραστήρες δεν ήταν εφικτή για τις δύο πρώτες μεταβολές του ORL.



Διάγραμμα 21: Διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD των υποστρωμάτων SW-OW

Όπως παρατηρείται στο *Διάγραμμα 21* από την 40^η – 52^η ημέρα των δοκιμών η συγκέντρωση του sCOD, για τα μίγματα SW-OW, παρουσιάζει σημαντική αύξηση. Οι τιμές του sCOD μεταβάλλονται από τα 800 mgO₂/L στα 2886 – 3976 mgO₂/L, με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να συναντώνται στον αντιδραστήρα με το υπόστρωμα SH3OW. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει καλή διαλυτοποίηση των υποστρωμάτων. Στην συνέχεια, παρατηρείται μείωση του sCOD σε όλα τα δείγματα με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ των 1780 – 1900 mgO₂/L. Είναι χαρακτηριστικό ότι στην περίοδο που θα ακολουθήσει η συγκέντρωση του sCOD στους αντιδραστήρες με τα υποστρώματα SH5OW και SH1OW δεν θα σημειώσει αξιόλογες μεταβολές. Αντιθέτως, είναι εμφανής η συνεχής αυξομείωση του sCOD για το υπόστρωμα SH3OW, γεγονός που αποδίδεται στην αστάθεια του συστήματος στην τελευταία φάση των δοκιμών.

Αντίστοιχα, στο *Διάγραμμα 22*, παρουσιάζονται οι χρονικές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης του sCOD στους αντιδραστήρες με τα μίγματα SW-OL. Παρατηρείται ότι όλα τα υποστρώματα εμφανίζουν την ίδια τάση. Επίσης, εξαιρώντας την περίπτωση του SH3OW, οι τιμές του sCOD κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με αυτές των μιγμάτων SW-OW.



Διάγραμμα 22: Διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD των υποστρωμάτων SW-OL

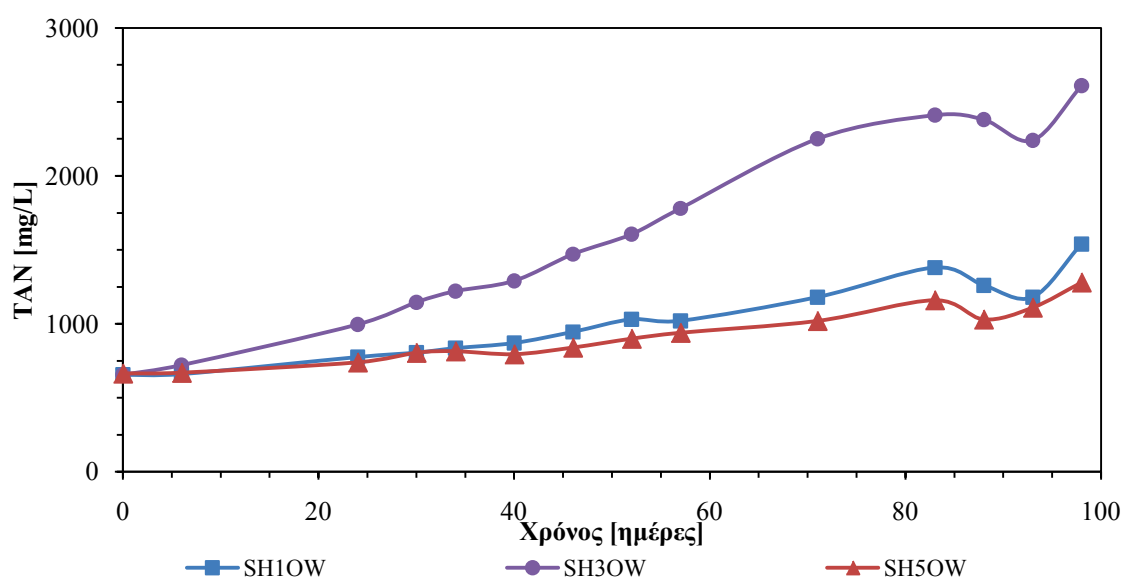
5.3.6 Αμμωνιακό άζωτο, ελεύθερη αμμωνία

Το αμμωνιακό άζωτο κατά την αναερόβια χώνευση παράγεται από την βιολογική αποδόμηση των αζωτούχων ενώσεων, που παρουσιάζονται στα υποστρώματα κυρίως με τη μορφή πρωτεϊνών και ουρίας. Παρότι η αμμωνία αποτελεί ένα απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τους αναερόβιους μικροοργανισμούς, θεωρείται ότι συγκεντρώσεις κάτω από τα 200 mg/L είναι ευεργετικές για την αναερόβια διαδικασία, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να αποτελέσει ανασταλτικό παράγοντα για την μεθανιογένεση (Chen et al., 2008). Το ανόργανο αμμωνιακό άζωτο σε αυτές τις διεργασίες συναντάται κυρίως με τη μορφή του κατιόντος αμμωνίου (NH_4^+) και της ελεύθερης αμμωνίας (NH_3). Και οι δύο μορφές σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν άμεσα ή/και έμμεσα αναστολή σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης (Yenigün & Demirel, 2013). Τα όρια των συγκεντρώσεων για την ανασταλτική δράση του αμμωνιακού αζώτου σε έναν αναερόβιο χωνευτή σχετίζονται με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του υποστρώματος προς χώνευση, το pH, τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η διεργασία, τον τύπο και τον εγκλιματισμό του εμβολίου. Αντίστοιχα, η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας εξαρτάται κυρίως από το συνολικό αμμωνιακό άζωτο, τη συγκέντρωση, τη θερμοκρασία και το pH (Angelidaki et al., 2003).

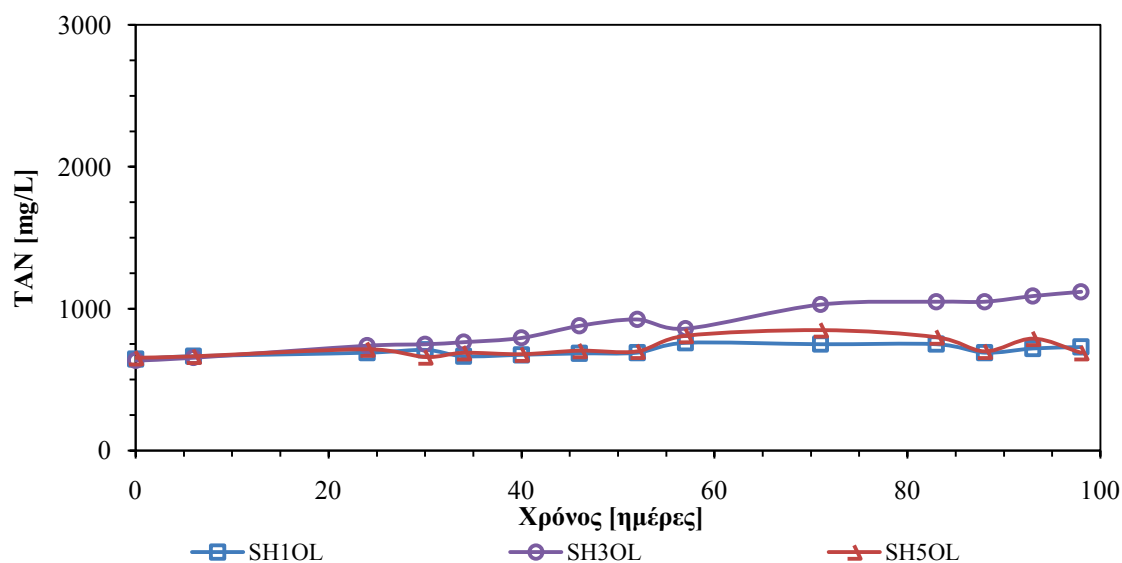
Από τα παραπάνω προκύπτει η σπουδαιότητα παρακολούθησης της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου κατά την αναερόβια διεργασία. Στα Διαγράμματα 23 και 24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διακύμανσης των συγκεντρώσεων του ολικού αμμωνιακού αζώτου κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων. Παρατηρείται ότι τα μίγματα SW-OW και SH-OL εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά. Τα υποστρώματα SW-OW ακολουθούν μια ανοδική τάση στις τιμές των συγκεντρώσεων, η οποία γίνεται πιο έντονη όσο αυξάνεται ο OLR. Το μίγμα SH3OW σημειώνει ιδιαίτερα αυξημένες

τιμές προς το τέλος των δοκιμών φτάνοντας τα 2610 mg/L ολικού αμμωνιακού αζώτου. Οι παραπάνω συγκεντρώσεις δικαιολογούν τη σταδιακή ελάττωση της παραγωγής μεθανίου από το υπόστρωμα SH3OW, αφού σύμφωνα με τις περισσότερες μελέτες που συναντώνται στη βιβλιογραφία είναι γενικά αποδεκτό ότι σε μεσόφιλους αντιδραστήρες με μη εγκλιματισμένους μικροοργανισμούς συγκεντρώσεις ολικού αμμωνιακού αζώτου (TAN) της τάξης των 1700 - 1800 mg/L ενδέχεται να προκαλέσουν αστοχία στη διεργασία (Yenigün & Demirel, 2013). Αντίθετα, για τα υποστρώματα SW-OL η διακύμανση των συγκεντρώσεων TAN είναι αρκετά περιορισμένη και το υλικό που παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές είναι το SH3OL. Η μέγιστη συγκέντρωση για το παραπάνω υπόστρωμα είναι 1120 mg/L, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν αναμένεται παρεμπόδιση της αναερόβιας διεργασίας λόγω της συγκέντρωσης του ολικού αμμωνιακού αζώτου.

Επίσης, από τα παραπάνω αποτελέσματα θα μπορούσε να αιτιολογηθεί μερικώς και η απότομη αύξηση της αλκαλικότητας που παρουσιάζουν οι αντιδραστήρες με τα υποστρώματα SW-OW, αφού όπως έχει ήδη αναφερθεί η ρυθμιστική ικανότητα των αναερόβιων συστημάτων οφείλεται στη συνύπαρξη αμμωνιακών και ανθρακικών ιόντων.

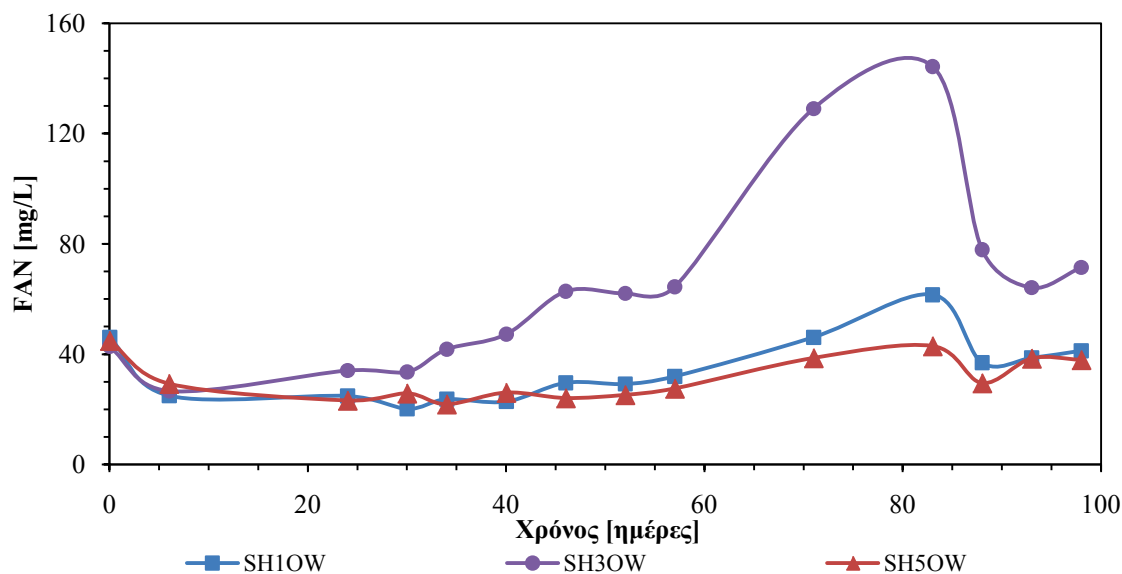


Διάγραμμα 23: Διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού αμμωνιακού αζώτου των υποστρωμάτων SW-OW



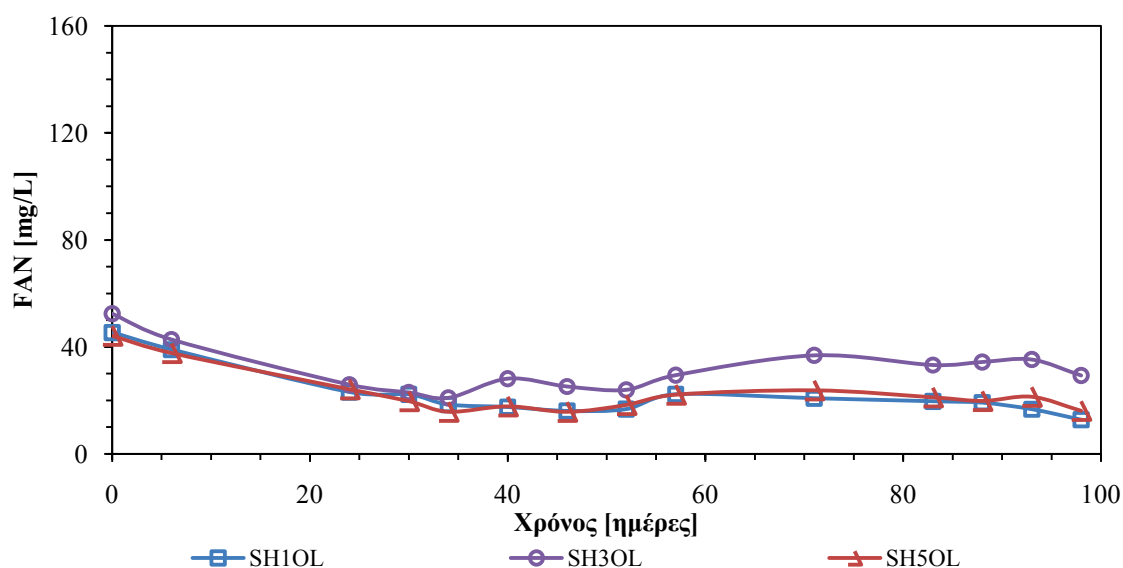
Διάγραμμα 24: Διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού αμμωνιακού αζώτου των υποστρωμάτων SW-OL

Επειδή το ελεύθερο αμμωνιακό άζωτο παρουσιάζει μεγαλύτερη τοξικότητα για τα μεθανιογενή βακτήρια και κατά συνέπεια επηρεάζει σημαντικά την παραγωγή μεθανίου κατασκευάστηκαν τα Διαγράμματα 25 και 26 με τις υπολογισμένες τιμές των συγκεντρώσεων του ελεύθερου αμμωνιακού αζώτου συναρτήσει του χρόνου. Παρατηρώντας τα διαγράμματα προκύπτει ότι η συγκέντρωση της FAN κυμαίνεται κάτω από τα 60 mg/L με εξαίρεση το υπόστρωμα SH3OW που παρουσίασε ιδιαίτερα υψηλές τιμές στην περίοδο που η τροφοδοσία πραγματοποιούνταν με OLR 0,8 gVS/L/d. Τα αποτελέσματα αυτά εξηγούν ικανοποιητικά τη φθίνουσα τάση της παραγωγής μεθανίου κατά την περίοδο αυτή, αφού συγκεντρώσεις FAN της τάξης των 150 mg/L δρουν ανασταλτικά για την αναερόβια χώνευση σε μη εγκλιματισμένους μικροοργανισμούς (Yenigün & Demirel, 2013).



Διάγραμμα 25: Διακύμανση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας των υποστρωμάτων SW-OW

Αντιθέτως, η διακύμανση της συγκέντρωσης της FAN στους αντιδραστήρες με τα υποστρώματα SW-OL παρουσιάζει σταδιακή μείωση κατά τις πρώτες 35 ημέρες, ενώ στη συνέχεια δεν παρατηρούνται σημαντικές διακυμάνσεις. Στη φάση που είναι εμφανής η τάση σταθεροποίησης και η συγκέντρωση της FAN δεν ξεπερνά τα 37 mg/L.



Διάγραμμα 26: Διακύμανση της συγκέντρωσης της ελεύθερης αμμωνίας των υποστρωμάτων SW-OL

5.3.7 Παράμετροι στο τέλος των δοκιμών

Μετά το τέλος των πειραματικών δοκιμών συν-χώνευσης αποβλήτων σφαγείου με αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα σε ημι-συνεχείς συνθήκες προσδιορίστηκαν τα χαρακτηριστικά που συνοψίζονται στον Πίνακα 11.

Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα της χωνευμένης ιλύος, παρατηρείται ότι σε όλα τα συστήματα η απομάκρυνση του άνθρακα είναι μεγαλύτερη από αυτή του αζώτου. Το παραπάνω αποτέλεσμα γίνεται άμεσα αντιληπτό παρατηρώντας την σημαντική μείωση του λόγου C/N και μάλιστα σε όλα τα υποστρώματα. Επιπλέον, είναι χαρακτηριστικό ότι η ολική αλκαλικότητα στο εσωτερικό όλων των αντιδραστήρων εμφανίζει ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις με τιμές που ξεπερνούν τα 5000 mgCaCO₃/L. Οι τιμές που λαμβάνει ο λόγος VA/TA κυμαίνονται στο εύρος 0,20 – 0,26, δηλαδή σε ασφαλή επίπεδα για τη σταθερότητα των συστημάτων. Εξαίρεση αποτελεί ο αντιδραστήρας SH3OW, για τον οποίο ο παραπάνω λόγος υπολογίστηκε ίσος με 1,07, γεγονός που υποδεικνύει υψηλή αστάθεια του συστήματος.

Πίνακας 14: Παράμετροι στο τέλος των δοκιμών με τροφοδοσία σε ημι-συνεχείς συνθήκες

	SH1OW	SH3OW	SH5OW	SH1OL	SH3OL	SH5OL
Hd [%]	97,73	95,68	97,43	95,93	96,96	96,68
TS [%]	2,27	4,32	2,57	4,07	3,04	3,32
VS [%]	1,76	3,70	2,02	3,29	2,45	2,72
VS/TS [%]	77,38	85,73	78,53	80,81	80,72	81,78
pH	7,39	7,40	7,44	7,20	7,38	7,33
C [%]	41,69	28,00	37,31	39,87	45,21	21,08
H [%]	6,34	7,28	6,75	7,16	7,89	5,65
N [%]	4,13	4,91	3,24	3,10	3,34	1,66
S [%]	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
O [%]	25,23	45,55	31,24	30,66	24,29	53,40
C/N	10,09	5,70	11,52	12,86	13,54	12,70
Εμπειρικός χημικός τύπος	C _{11,6} H _{21,1} O _{5,3} N	C _{6,7} H _{20,8} O _{8,1} N	C _{13,5} H _{29,4} O _{8,5} N	C _{15,1} H _{32,7} O _{8,7} N	C _{15,7} H _{32,9} O _{6,3} N	C _{14,7} H _{47,1} O _{27,8} N
TA [mgCaCO ₃ /L]	7848	12320	6887	5199	7207	5125
VA [mg/L]	1575	13200	1809	1238	1613	1313
VA/TA	0,20	1,07	0,26	0,24	0,22	0,26
Ολικές Φαινόλες [mgGAE/L]	68,53	154,72	69,40	122,07	144,27	116,41
sCOD [mgO ₂ /L]	1411	8978	1924	1571	2277	1796
FAN [mg/L]	41,21	71,42	37,88	12,73	29,30	16,14
TAN [mg/L]	1540	2610	1280	730	1120	690

Τέλος, για την αξιολόγηση της δυνατότητας σχετικά με τη χρήση του υπολείμματος της αναερόβιας διεργασίας ως βελτιωτικό εδάφους σε καλλιέργειες πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των σημαντικότερων μετάλλων. Στον Πίνακα 15 παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων εκφρασμένα σε mg/g_{υλικού}, καθώς και τα νομοθετικά όρια που προβλέπονται από την ΚΥΑ 8056/4225/1991 όσον αφορά την διάθεση βιολογικής ιλύς σε εδάφη που χρησιμοποιούνται στη γεωργία.

Πίνακας 15: Συγκέντρωση μετάλλων στο στερεό υπόλειμμα μετά τη χώνευση

	Συγκέντρωση μετάλλων [mg/g _{υλικού}]						Όρια ΚΥΑ 8056/4225/1991
	SH1OW	SH3OW	SH5OW	SH1OL	SH3OL	SH5OL	
Na	8,80	6,62	5,55	4,93	4,62	3,16	/
Mg	5,72	4,50	4,15	3,73	2,80	2,46	/
Al	8,62	8,04	7,44	6,60	4,22	4,29	/
K	18,44	13,27	12,33	10,53	9,98	6,65	/
Ca	103,69	92,14	90,12	78,60	49,27	50,75	/
Cr	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	/
Mn	0,18	0,19	0,21	0,17	0,07	0,13	/
Fe	12,48	5,45	3,65	3,52	7,66	6,55	/
Ni	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,30-0,40
Cu	0,26	0,28	0,23	0,21	0,14	0,13	1,00-1,75
Zn	1,18	1,27	1,07	0,94	0,66	0,59	2,50-4,00
As	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	/
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02-0,04
Ba	1,30	1,51	1,33	1,11	0,74	0,72	/
Hg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,016-0,025
Pb	0,39	0,44	0,37	0,31	0,22	0,20	0,75-1,20

Είναι εμφανές ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων, για τα οποία προβλέπονται μέγιστες οριακές συγκεντρώσεις από την εθνική νομοθεσία, δεν ξεπερνούν σε καμία περίπτωση τα ανώτατα θεσπισμένα όρια, και κατά συνέπεια η χρήση τους στην γεωργία δεν αναμένεται να προκαλέσει αρνητικές συνέπειες στο περιβάλλον και τον άνθρωπο.

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα και προτάσεις

6.1 Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η αξιολόγηση της δυνατότητας επεξεργασίας των στερεών υπολειμμάτων σφαγείου κάνοντας χρήση της αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας.

Από τον χαρακτηρισμό των υλικών προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Η θερμογόνος δύναμη των υπολειμμάτων σφαγείου κατέδειξε ότι η θερμική επεξεργασία, που συνήθως εφαρμόζεται, δεν αποτελεί κατάλληλη επιλογή για την βιώσιμη διαχείριση των υπολειμμάτων που κατατάσσονται στις κατηγορίες 2 και 3 του ΕΚ 1069/2009, λόγω της χαμηλής θερμογόνου δύναμης.
- Η σύσταση της υπολειμματικής τέφρας καταδεικνύει πλούσια περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά όπως K, Ca και P, καθώς επίσης και ιδιαίτερα χαμηλή συγκέντρωση των δυνητικά τοξικών μετάλλων. Ως εκ τούτου, το συγκεκριμένο απόβλητο δεν χρήζει περαιτέρω επεξεργασίας πριν από την τελική διάθεσή του.

Από τις δοκιμές σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου για την εκτίμηση του βιοχημικού δυναμικού μεθανίου προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Κατά τη διάρκεια των δοκιμών BMP σε υπολείμματα σφαγείου δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διακυμάνσεις του pH στο εσωτερικό των αντιδραστήρων, συνεπώς δεν σημειώθηκε παρεμπόδιση του σταδίου της μεθανιογένεσης λόγω αναστολής που προκλήθηκε από ακατάλληλο pH του περιβάλλοντος.
- Εξακριβώθηκε ότι όλα τα εξεταζόμενα υποστρώματα χαρακτηρίζονται από υψηλή βιοαποδομησιμότητα. Η μέγιστη παραγωγή μεθανίου καταγράφεται κατά τις πρώτες πέντε ημέρες. Από το γεγονός αυτό συμπεραίνεται ότι η βιομετατροπή του υποστρώματος λαμβάνει χώρα με γρήγορους ρυθμούς και συνεπώς οι απαιτούμενοι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής των υποστρωμάτων στους αντιδραστήρες σε συνεχείς και ημι-συνεχείς συνθήκες λειτουργίας αναμένονται περιορισμένοι.

- Τα υποστρώματα που εξετάστηκαν απέδωσαν διαφορετικά δυναμικά μεθανίου. Από τα δεδομένα προκύπτει ότι τα δείγματα μαστών και γεννητικών οργάνων (SH3), ουροδόχων κύστεων και εντέρων (SH5) και στομάχων και προστομάχων (SH1) οδήγησαν στην παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων μεθανίου με τιμές απόδοσης ίσες με 815, 787 και 759 mLCH₄STP/gVS, αντίστοιχα.
- Τα αποτελέσματα σχετικά με την αθροιστική παραγωγή μεθανίου των δειγμάτων ουροδόχων κύστεων και εντέρων, τα οποία υποβλήθηκαν σε δύο διαφορετικούς τρόπους παρασκευής, καταδεικνύουν ότι η θερμική προεπεξεργασία χωρίς την απομάκρυνση του διαχωρισμένου υγρού ήταν πιο επιτυχής. Για το λόγο αυτό κρίνεται ως καταλληλότερη για την επίτευξη υψηλής παραγωγής ποσοτήτων μεθανίου.

Αναφορικά με τις δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες τροφοδοσίας και σταδιακά αυξανόμενου ρυθμού οργανικής φόρτισης (OLR), τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι τα ακόλουθα:

- Η αναερόβια συν-χώνευση, σε μεσόφιλες συνθήκες, των υπολειμμάτων σφαγείου (SW) με φλούδες πορτοκαλιού (OW) και φύλλα ελιάς (OL) είναι εφικτή. Παρόλα αυτά η συν-χώνευση των SW με OL δεν αποτελεί την καλύτερη επιλογή για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων παραγωγής μεθανίου, δεδομένου ότι βέλτιστα αποτελέσματα αφορούν τα μίγματα SW-OW και πιο συγκεκριμένα η συν-χώνευση του μίγματος SH5OW.
- Η μεταβολή του ρυθμού οργανικής φόρτισης στο εύρος 0,2 - 0,8 gVS/L/d επηρέασε με διαφορετικό τρόπο την ειδική απόδοση της παραγωγής μεθανίου των συστημάτων. Πιο συγκεκριμένα, για τα υποστρώματα SW-OL, οι μεγάλοι OLR προκάλεσαν χαμηλότερες αποδόσεις βιομετατροπής, ενώ για τα υποστρώματα SW-OW η συμπεριφορά διαφέρει ανάλογα με το εξεταζόμενο μίγμα. Εκτιμάται ότι η εν λόγω διαφορά προκύπτει λόγω υπερφόρτισης του συστήματος παρεμποδίζοντας την υδρολυτική δράση των βακτηρίων.
- Η παρασκευή μιγμάτων με σταθερή αναλογία ολικών στερεών 60% SW - 40% LW δεν ενδείκνυται για τα υλικά SH3, αφού ο λόγος C/N δεν σημείωσε σημαντική βελτίωση και οδήγησε σε φαινόμενα αναστολής της μεθανιογένεσης στους αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκε το μίγμα SH3OW.
- Οι ποσότητες του παραγόμενου μεθανίου στους βέλτιστους ρυθμούς οργανικής φόρτισης για τα εξεταζόμενα υποστρώματα παρουσίασαν μέσες τιμές που κυμαίνονται στο εύρος 311,2 – 629,3 mLCH₄STP/gVS. Πιο συγκεκριμένα, εκφράζοντας τις παραπάνω ποσότητες σε παραγόμενο όγκο μεθανίου ανά γραμμάριο ολικών στερεών, συμπεραίνεται ότι το μίγμα SH5OW αποτελεί την καλύτερη επιλογή για την παραγωγή υψηλών ποσοτήτων μεθανίου, αφού οδηγεί στο σχηματισμό 610 mLCH₄STP/gTS. Ακολουθούν τα μίγματα SH1OW και SH3OW με τιμές 479 και 352 mLCH₄STP/gTS, αντίστοιχα. Τέλος, τα μίγματα

SW-OL για τα οποία η παραγωγή μεθανίου δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις, οδηγούν σε ένα μέσο σχηματισμό 330 mLCH₄STP/gTS.

6.2 Προτάσεις

Οι προτάσεις για περαιτέρω μελέτη συνοψίζονται ακολούθως:

- Όσον αφορά τη δημιουργία των μιγμάτων θα ήταν ενδιαφέρον να μελετηθεί η βελτιστοποίηση της αναλογίας SW/LW, ώστε να προσδιοριστεί η επίδρασή της σε σταθερή αναλογία C/N.
- Θα ήταν χρήσιμη η διεξαγωγή δοκιμών φυτοτοξικότητας, για τον προσδιορισμό της δυνατότητας εφαρμογής της χωνευμένης ιλύος στο έδαφος, καθώς και της υπολειμματικής τέφρας στις καλλιέργειες με σκοπό τη βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους.
- Αναφορικά με την ενίσχυση της παραγωγής μεθανίου, θα ήταν σημαντική η αξιολόγηση της επίδρασης των διαφορετικών μεθόδων προεπεξεργασίας (φυσικών, χημικών και βιολογικών) στην υδρόλυση των εξεταζόμενων υποστρωμάτων. Η ενισχυμένη υδρόλυση να βελτιώσει το ποσοστό βιομετατροπής των υλικών από τους μικροοργανισμούς.
- Τέλος, η ταυτοποίηση των μικροβιακών κοινοτήτων, που δρουν στα διάφορα στάδια της βιομετατροπής, μπορεί να προσφέρει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τους πιθανούς τρόπους επέμβασης στο σύστημα με σκοπό την ενίσχυση των διεργασιών. Επίσης, η ταυτοποίηση θα επιτρέψει τη διεξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με ανθεκτικότητα και την παρουσία των παθογόνων μικροοργανισμών στο στερεό υπόλειμμα της επεξεργασίας. Οι πληροφορίες αυτές είναι απαραίτητες για την αξιολόγηση των επιπτώσεων στο περιβάλλον και στη δημόσια υγεία που μπορεί να επιφέρει η εφαρμογή του παραπάνω υλικού στο έδαφος.

Βιβλιογραφία

- Ahring, B. K. (2003). Perspectives for anaerobic digestion. In *Biomethanation I* (pp. 1-30). Springer Berlin Heidelberg.
- Allen, E., Browne, J. D., & Murphy, J. D. (2013). Evaluation of the biomethane yield from anaerobic co-digestion of nitrogenous substrates. *Environmental technology*, 34(13-14), 2059-2068.
- Alvarez, R., & Lidén, G. (2008). Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, and fruit and vegetable waste. *Renewable Energy*, 33(4), 726-734.
- 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, I., Schmidt, J. E., Ellegaard, L., & Ahring, B. K. (1998). An automatic system for simultaneous monitoring of gas evolution in multiple closed vessels. *Journal of Microbiological Methods*, 33(1), 93-100.
- Anwar, Z., Gulfraz, M., & Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: a brief review. *Journal of radiation research and applied sciences*, 7(2), 163-173.
- Appels, L., Baeyens, J., Degève, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in energy and combustion science*, 34(6), 755-781.
- Aragaw, T., & Gessesse, A. (2013). Co-digestion of cattle manure with organic kitchen waste to increase biogas production using rumen fluid as inoculums. *International Journal of Physical Sciences*, 8(11), 443-450.
- Ariunbaatar, J., Di Perta, E. S., Panico, A., Frunzo, L., Esposito, G., Lens, P. N., & Pirozzi, F. (2015). Effect of ammoniacal nitrogen on one-stage and two-stage anaerobic digestion of food waste. *Waste Management*, 38, 388-398.
- Bahrololoom, M. E., Javidi, M., Javadpour, S., & Ma, J. (2009). Characterisation of natural hydroxyapatite extracted from bovine cortical bone ash. *J. Ceram. Process. Res*, 10, 129-138.
- Balaguer, M. D., Vicent, M. T., & Paris, J. M. (1992). Anaerobic fluidized bed reactor with sepiolite as support for anaerobic treatment of vinasse. *Biotechnology letters*, 14(5), 433-438.
- Batstone, D. J., Keller, J., Newell, R. B., & Newland, M. (2000). Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. II: parameter estimation and validation using slaughterhouse effluent. *Bioresource technology*, 75(1), 75-85.

- Bayr, S., Rantanen, M., Kaparaju, P., & Rintala, J. (2012). Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of rendering plant and slaughterhouse wastes. *Bioresource technology*, 104, 28-36.
- Bouallagui, H., Cheikh, R. B., Marouani, L., & Hamdi, M. (2003). Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. *Bioresource Technology*, 86(1), 85-89.
- Boyle, W. C. (1976). Energy recovery from sanitary landfills—a review. *Microbial Energy Conversion (Ed. HG Schlegel and J. Barnea)*. Pergamon Press, Oxford, UK, 119-138.
- Braun, R., Huber, P., & Meyrath, J. (1981). Ammonia toxicity in liquid piggery manure digestion. *Biotechnology Letters*, 3(4), 159-164.
- Burton, C. H., & Turner, C. (2003). *Manure management: Treatment strategies for sustainable agriculture*. Editions Quae.
- Castillo, E.F.M., Cristancho, D.E., Arellano, V.A., 2006. Study of the operational conditions for anaerobic digestion of urban solid wastes. *Waste Manage.* 26(5), 546–556.
- Cecchi, F., Battistoni, P., Pavan, P., Bolzonella, D., & Innocenti, L. (2005). Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi. *Manuali e linee guida*, 13.
- Chen, Y., Cheng, J. J., & Creamer, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource technology*, 99(10), 4044-4064.
- Chen, Y., Rößler, B., Zielonka, S., Wonneberger, A. M., & Lemmer, A. (2014). Effects of organic loading rate on the performance of a pressurized anaerobic filter in two-phase anaerobic digestion. *Energies*, 7(2), 736-750.
- Cirne, D. G., Paloumet, X., Björnsson, L., Alves, M. M., & Mattiasson, B. (2007). Anaerobic digestion of lipid-rich waste—effects of lipid concentration. *Renewable energy*, 32(6), 965-975.
- Cuetos, M. J., Gómez, X., Otero, M., & Morán, A. (2008). Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Biochemical Engineering Journal*, 40(1), 99-106.
- de Dios Teruel, J., Alcolea, A., Hernández, A., & Ruiz, A. J. O. (2015). Comparison of chemical composition of enamel and dentine in human, bovine, porcine and ovine teeth. *Archives of oral biology*, 60(5), 768-775.
- Deydier, E., Guilet, R., Sarda, S., & Sharrock, P. (2005). Physical and chemical characterisation of crude meat and bone meal combustion residue: “waste or raw material?”. *Journal of hazardous materials*, 121(1), 141-148.
- Dong, L., Zhenhong, Y., & Yongming, S. (2010). Semi-dry mesophilic anaerobic digestion of water sorted organic fraction of municipal solid waste (WS-OFMSW). *Bioresource Technology*, 101(8), 2722-2728.
- Ecke, H., & Lagerkvist, A. (2000). Anaerobic treatment of putrescible refuse (ATPR). *Luleå: The Division of Waste Science & Technology of Luleå University of Technology*, 47.

- Escudero, A., Lacalle, A., Blanco, F., Pinto, M., Díaz, I., & Domínguez, A. (2014). Semi-continuous anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 819-825.
- EU COM 235 (2010). Communication from the Commission to the Council and the European Parliament on future steps in Bio-Waste Management. Available at <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:52010DC0235&from=EN>
- FAO, (2015). Citrus Fruit Statistics 2015. Available at <http://www.fao.org/3/a-i5558e.pdf>
- Fotidis, I. A., Karakashev, D., Kotsopoulos, T. A., Martzopoulos, G. G., & Angelidaki, I. (2013). Effect of ammonium and acetate on methanogenic pathway and methanogenic community composition. *FEMS microbiology ecology*, 83(1), 38-48.
- Franke-Whittle, I. H., & Insam, H. (2013). Treatment alternatives of slaughterhouse wastes, and their effect on the inactivation of different pathogens: A review. *Critical reviews in microbiology*, 39(2), 139-151.
- Gerardi, M. H. (2003). *The microbiology of anaerobic digesters*. John Wiley & Sons.
- González-González, A., Cuadros, F., Ruiz-Celma, A., & López-Rodríguez, F. (2013). Energy-environmental benefits and economic feasibility of anaerobic codigestion of Iberian pig slaughterhouse and tomato industry wastes in Extremadura (Spain). *Bioresource technology*, 136, 109-116.
- Gunnerson, C. G., Stuckey, D. C., Greeley, M., & Skrinde, R. T. (1986). Anaerobic digestion: Principles and practices for biogas systems.
- Hansen, K. H., Angelidaki, I., & Ahring, B. K. (1998). Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water research*, 32(1), 5-12.
- Hernandez, J. E., & Edyvean, R. G. J. (2008). Inhibition of biogas production and biodegradability by substituted phenolic compounds in anaerobic sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 160(1), 20-28.
- Hernández-Berriel, M. C., Márquez-Benavides, L., González-Pérez, D. J., & Buenrostro-Delgado, O. (2008). The effect of moisture regimes on the anaerobic degradation of municipal solid waste from Metepec (Mexico). *Waste Management*, 28, S14-S20.
- Herrero, M., Temirzoda, T. N., Segura-Carretero, A., Quirantes, R., Plaza, M., & Ibañez, E. (2011). New possibilities for the valorization of olive oil by-products. *Journal of chromatography A*, 1218(42), 7511-7520.
- Kafle, G. K., Kim, S. H., & Sung, K. I. (2013). Ensiling of fish industry waste for biogas production: a lab scale evaluation of biochemical methane potential (BMP) and kinetics. *Bioresource technology*, 127, 326-336.
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., & Dawson, L. (2011). The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, 31(8), 1737-1744.
- Kim, J., Park, C., Kim, T. H., Lee, M., Kim, S., Kim, S. W., & Lee, J. (2003). Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *Journal of bioscience and bioengineering*, 95(3), 271-275.

- Koch, K., Lübken, M., Gehring, T., Wichern, M., & Horn, H. (2010). Biogas from grass silage—measurements and modeling with ADM1. *Bioresource Technology*, 101(21), 8158-8165.
- 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.
- Lesteur, M., Bellon-Maurel, V., Gonzalez, C., Latrille, E., Roger, J. M., Junqua, G., & Steyer, J. P. (2010). Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: a review. *Process Biochemistry*, 45(4), 431-440.
- Leván, L., Nyberg, K., & Schnürer, A. (2012). Conversion of phenols during anaerobic digestion of organic solid waste—a review of important microorganisms and impact of temperature. *Journal of environmental management*, 95, S99-S103.
- Li, Y., Park, S. Y., & Zhu, J. (2011). Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(1), 821-826.
- Lu, J., Gavala, H. N., Skiadas, I. V., Mladenovska, Z., & Ahring, B. K. (2008). Improving anaerobic sewage sludge digestion by implementation of a hyper-thermophilic prehydrolysis step. *Journal of Environmental Management*, 88(4), 881-889.
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., & Ren, G. (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 540-555.
- Martín, M. A., Siles, J. A., Chica, A. F., & Martín, A. (2010). Biomethanization of orange peel waste. *Bioresource technology*, 101(23), 8993-8999.
- Massart, N., Doyle, J., Jenkins, J., Rowan, J., & Lage, C. W. (2008). Anaerobic digestion-improving energy efficiency with mixing. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2008(17), 554-568.
- Mata-Alvarez, J. (Ed.). (2003). *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*. IWA publishing.
- Mata-Alvarez, J., Mace, S., & Llabres, P. (2000). Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource technology*, 74(1), 3-16.
- Nopharatana, A., Pullammanappallil, P. C., & Clarke, W. P. (2007). Kinetics and dynamic modelling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor. *Waste management*, 27(5), 595-603.
- 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.
- Pagés-Díaz, J., Pereda-Reyes, I., Taherzadeh, M. J., Sárvári-Horváth, I., & Lundin, M. (2014). Anaerobic co-digestion of solid slaughterhouse wastes with agro-residues: synergistic and antagonistic interactions determined in batch digestion assays. *Chemical Engineering Journal*, 245, 89-98.

- Palatsi, J., Viñas, M., Guivernau, M., Fernandez, B., & Flotats, X. (2011). Anaerobic digestion of slaughterhouse waste: main process limitations and microbial community interactions. *Bioresource Technology*, 102(3), 2219-2227.
- Palmqvist, E., & Hahn-Hägerdal, B. (2000). Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresource technology*, 74(1), 25-33.
- Pellera, F. M., & Gidarakos, E. (2016). Effect of substrate to inoculum ratio and inoculum type on the biochemical methane potential of solid agroindustrial waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 3217-3229.
- Pereda Reyes, I., & Sárvári Horváth, I. (2015). Anaerobic Biodegradation of Solid Substrates from Agroindustrial Activities—Slaughterhouse Wastes and Agrowastes.
- Raposo, F., Banks, C. J., Siegert, I., Heaven, S., & Borja, R. (2006). Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. *Process Biochemistry*, 41(6), 1444-1450.
- Reale, F., Stolica, R., Gaeta, M., Ferri, M., Sarnataro, M., & Vitale, V. (2009). Analisi e stima quantitativa della potenzialità di produzione energetica da biomassa digeribile a livello regionale. Studio e sviluppo di un modello per unità energetiche Parte 4- Studio di un modello energetico.
- Rezzadori, K., Benedetti, S., & Amante, E. R. (2012). Proposals for the residues recovery: orange waste as raw material for new products. *Food and bioproducts processing*, 90(4), 606-614.
- Ripley, L. E., Boyle, W. C., & Converse, J. C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 406-411.
- Sanders, W. T. M., Geerink, M., Zeeman, G., & Lettinga, G. (2000). Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. *Water Science and Technology*, 41(3), 17-24.
- Serrano, A., Siles, J. A., Chica, A. F., & Martín, M. Á. (2013). Agri-food waste valorization through anaerobic co-digestion: fish and strawberry residues. *Journal of Cleaner Production*, 54, 125-132.
- Sikkema, J., De Bont, J. A., & Poolman, B. (1994). Interactions of cyclic hydrocarbons with biological membranes. *Journal of Biological Chemistry*, 269(11), 8022-8028.
- Sobczak, A., Kowalski, Z., & Wzorek, Z. (2009). Preparation of hydroxyapatite from animal bones. *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, 11(4), 23-28.
- Speece, R. E. (1983). Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environmental science & technology*, 17(9), 416A-427A.
- Stamatelatou, K., Vavilin, V., & Lyberatos, G. (2003). Performance of a glucose fed periodic anaerobic baffled reactor under increasing organic loading conditions: 1. Experimental results. *Bioresource technology*, 88(2), 131-136.
- Symons, G. E., & Buswell, A. M. (1933). The methane fermentation of carbohydrates1, 2. *Journal of the American Chemical Society*, 55(5), 2028-2036.

- van Schie, P. M., & Young, L. Y. (1998). Isolation and characterization of phenol-degrading denitrifying bacteria. *Applied and environmental microbiology*, 64(7), 2432-2438.
- Vavilin, V. A., Fernandez, B., Palatsi, J., & Flotats, X. (2008). Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: an overview. *Waste management*, 28(6), 939-951.
- Vidal, G., Carvalho, A., Mendez, R., & Lema, J. M. (2000). Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters. *Bioresource Technology*, 74(3), 231-239.
- Vlyssides, A. G., Loizides, M., & Karlis, P. K. (2004). Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products. *Journal of Cleaner Production*, 12(6), 603-611.
- Wang, Q., Kuninobu, M., Ogawa, H. I., & Kato, Y. (1999). Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. *Biomass and Bioenergy*, 16(6), 407-416.
- Ward, A. J., Hobbs, P. J., Holliman, P. J., & Jones, D. L. (2008). Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource technology*, 99(17), 7928-7940.
- Yen, H. W., & Brune, D. E. (2007). Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane. *Bioresource technology*, 98(1), 130-134.
- Yenigün, O., & Demirel, B. (2013). Ammonia inhibition in anaerobic digestion: a review. *Process Biochemistry*, 48(5), 901-911.
- Zábranská, J., Štěpová, J., Wachtl, R., Jeníček, P., & Dohányos, M. (2000). The activity of anaerobic biomass in thermophilic and mesophilic digesters at different loading rates. *Water Science and Technology*, 42(9), 49-56.
- Zhang, T., Liu, L., Song, Z., Ren, G., Feng, Y., Han, X., & Yang, G. (2013). Biogas production by co-digestion of goat manure with three crop residues. *PloS one*, 8(6), e66845.

Θεσμικό πλαίσιο

- EK 1774/2002/EK. Κανονισμός (ΕΚ) αριθ.1774/2002 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 3^{ης} Οκτωβρίου 2002 για τον καθορισμό υγειονομικών κανόνων σχετικά με τα ζωικά υποπροϊόντα που δεν προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο.
- EK 1069/2009. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1069/2009 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 21^{ης} Οκτωβρίου 2009 περί υγειονομικών κανόνων για ζωικά υποπροϊόντα και παράγωγα προϊόντα που δεν προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο και για την κατάργηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ.1774/2002 (κανονισμός για τα ζωικά υποπροϊόντα).
- EK 142/2011/EK. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΕ) αριθ. 142/2011 της Επιτροπής της 25^{ης} Φεβρουαρίου 2011 για την εφαρμογή του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1069/2009 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου περί υγειονομικών κανόνων για ζωικά υποπροϊόντα και παράγωγα προϊόντα που δεν προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο και για την εφαρμογή της οδηγίας 97/78/ ΕΚ του Συμβουλίου

όσον αφορά ορισμένα δείγματα και τεμάχια που εξαιρούνται από κτηνιατρικούς ελέγχους στα σύνορα οι οποίοι αναφέρονται στην εν λόγω οδηγία.
 Κ.Υ.Α 80568/4225/1991. Μέθοδοι, όροι και περιορισμοί για την χρησιμοποίηση στη γεωργία της ιλύος που προέρχεται από επεξεργασία οικιακών και αστικών λυμάτων (ΦΕΚ 641/Β/7-08-1991).

Διαδίκτυο

http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=apro_mt_pann&lang=en

http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Meat_production_statistics#Meat_from_sheep_and_goats

<http://ec.europa.eu/eurostat/tgm/graphDownload.do?tab=graph&language=en&plugin=1&pcode=ten00081>

<http://ec.europa.eu/eurostat/tgm/table.do?tab=table&plugin=1&language=en&pcode=tag00122>

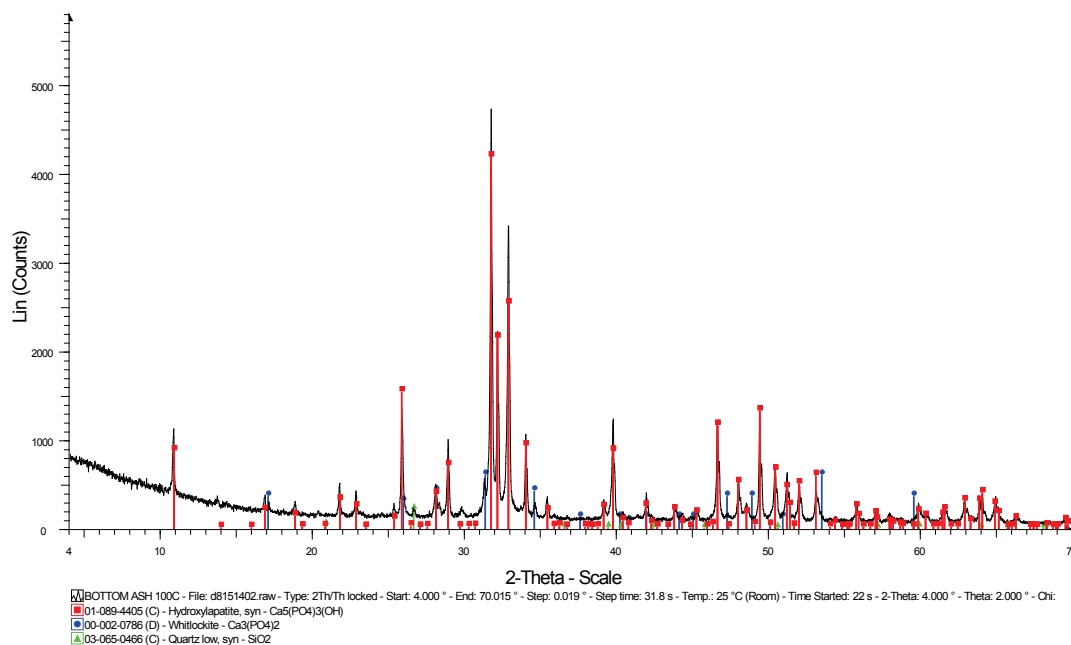
<http://european-biogas.eu/2015/12/16/biogasreport2015/>

<http://www.fao.org/Ag/againfo/themes/en/meat/home.html>

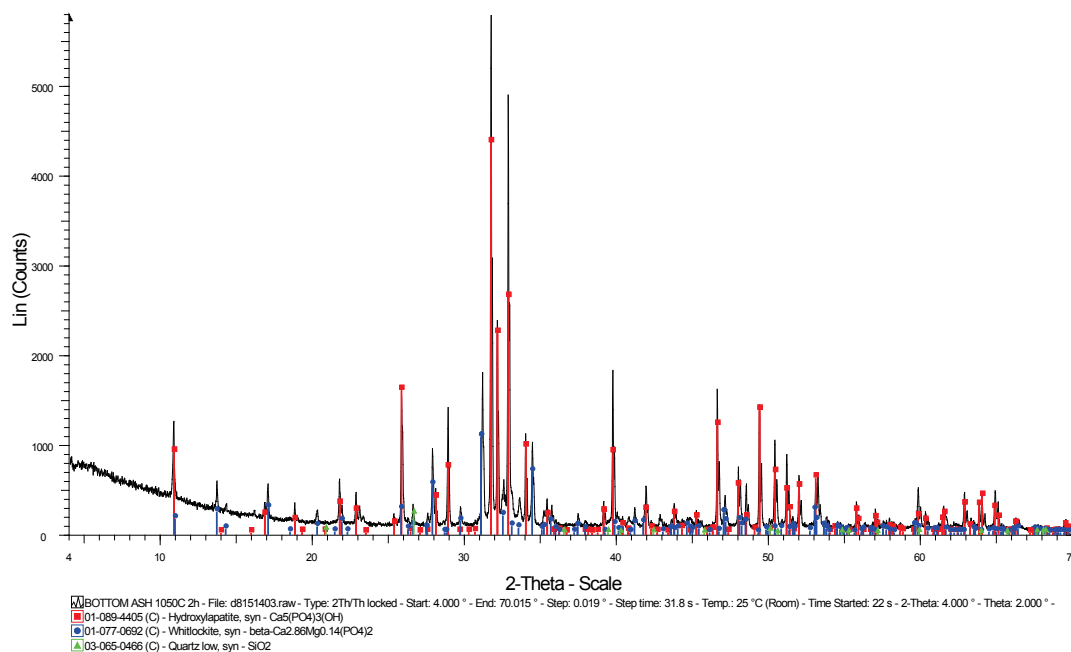
http://www.fastonline.org/CD3WD_40/HDLHTML/ENVMANL/EN/VOL236.HTM

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:52010DC0235&from=EN>

Παράρτημα Α

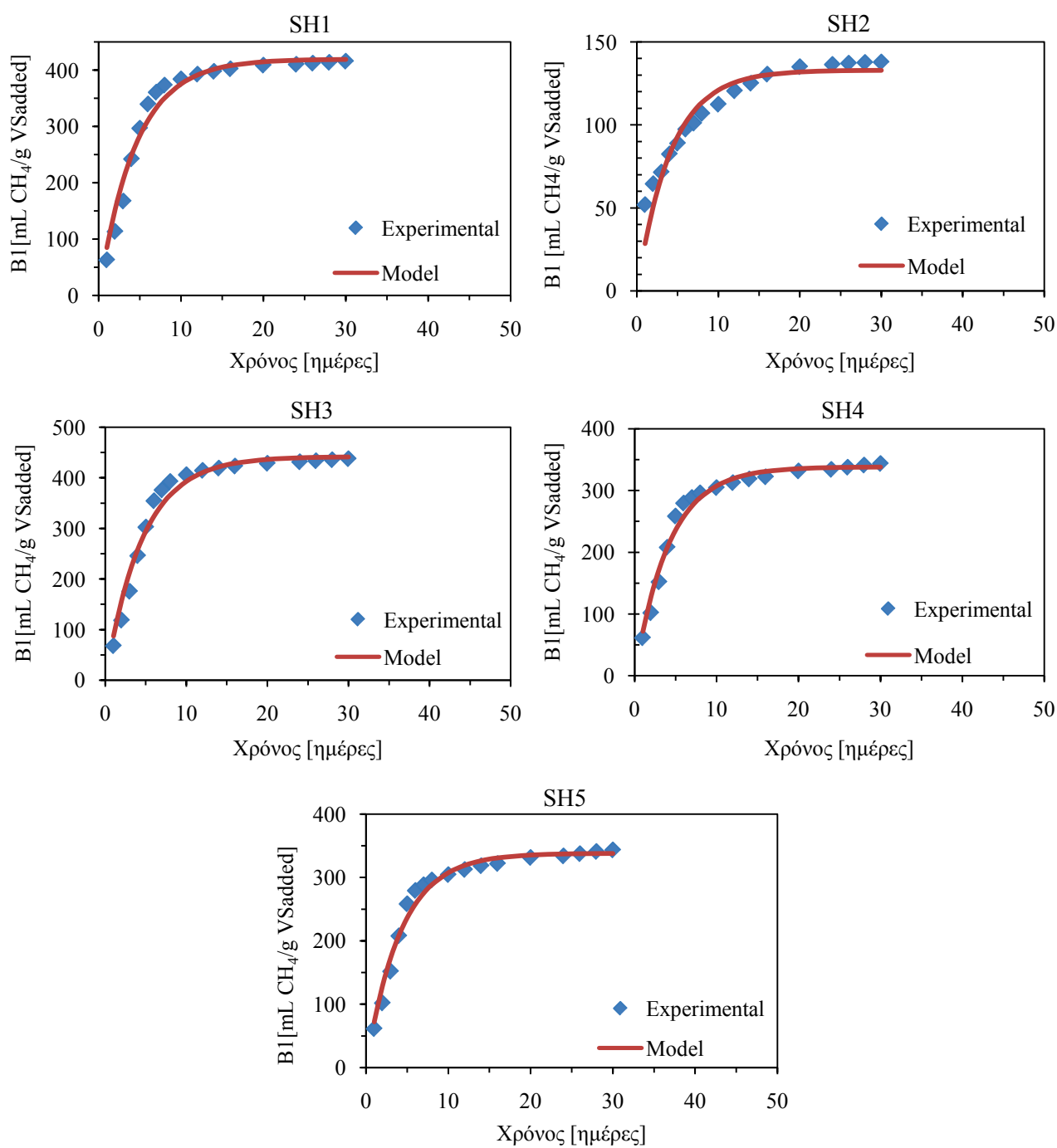


Εικόνα 5: XRD σε δείγμα υπολειμματικής τέφρας μετά από ξήρανση στους 105 °C

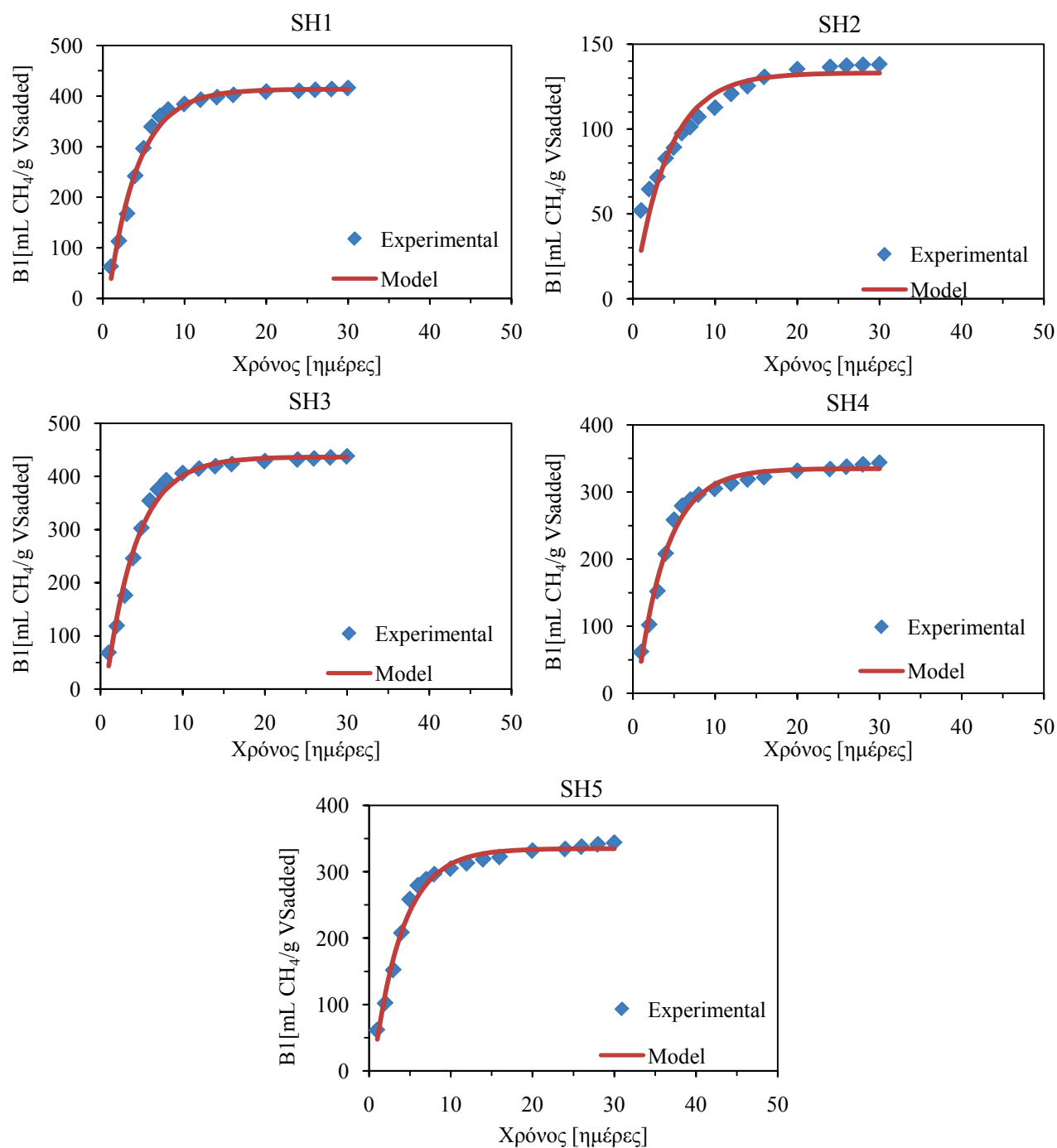


Εικόνα 6: XRD σε δείγμα υπολειμματικής τέφρας μετά από απώλεια πύρωσης στους 1050 °C για 2 ώρες

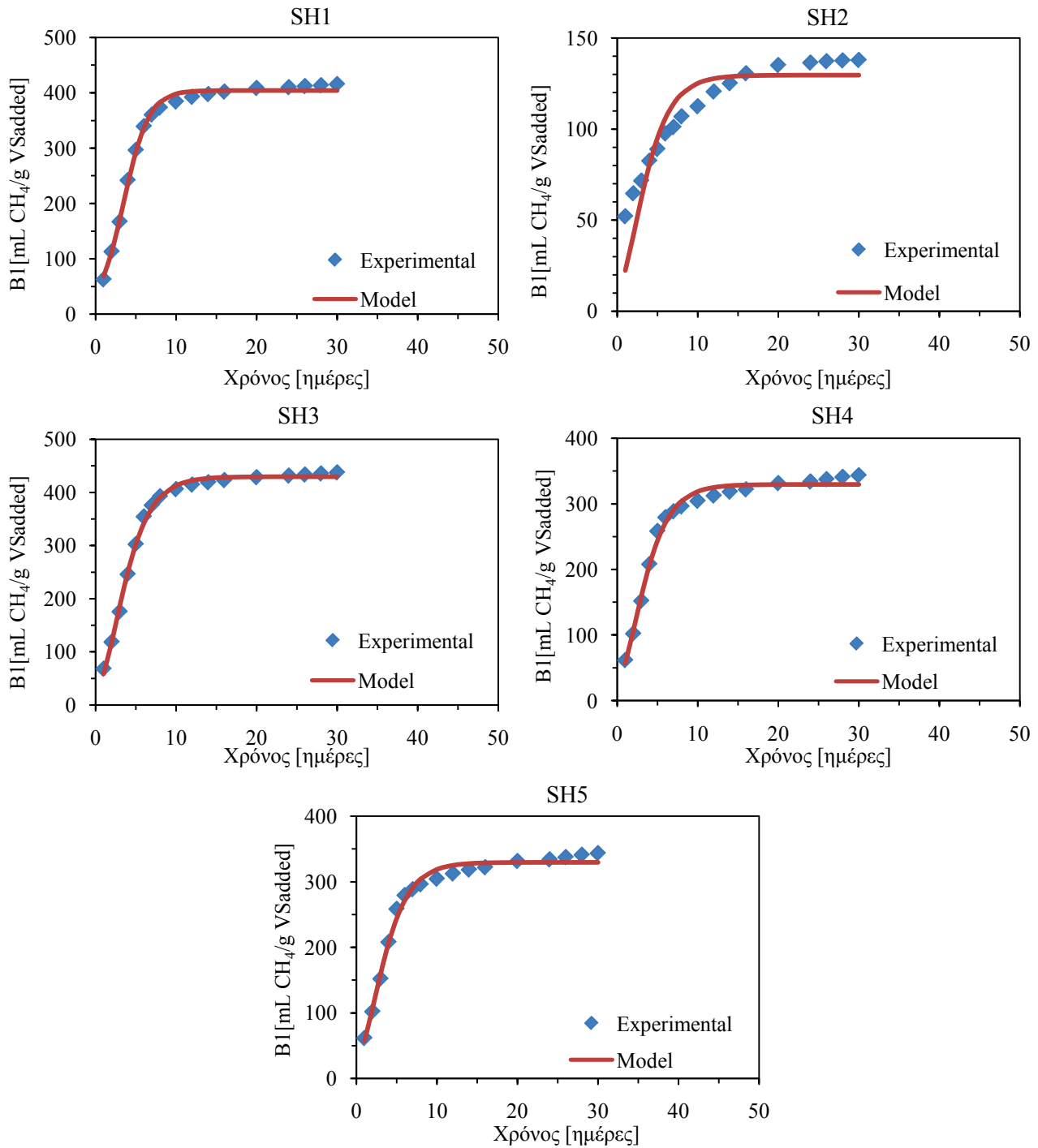
Παράρτημα Β



Διαγράμματα 1-5: Προσομοιώσεις με το κινητικό μοντέλο 1st order exponential

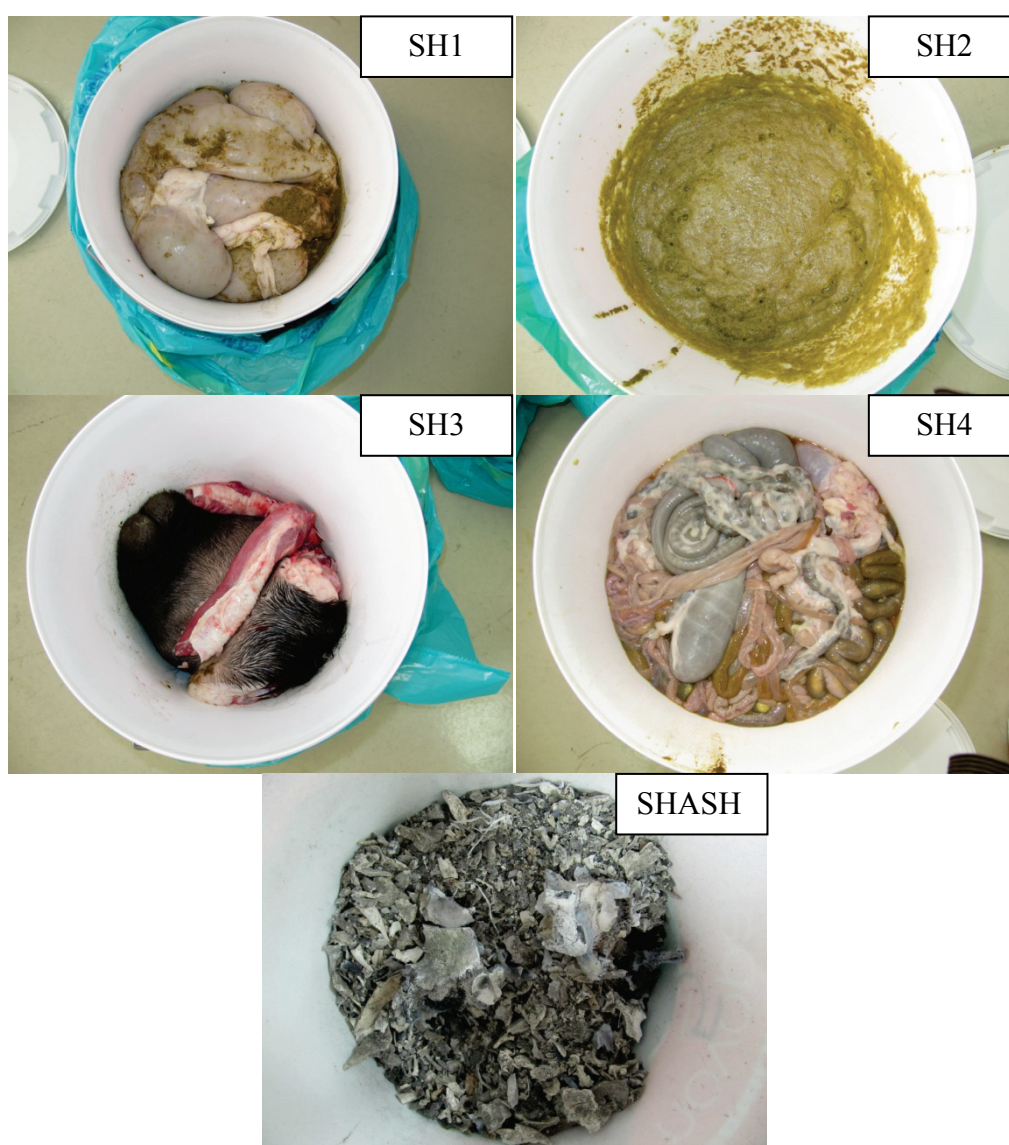


Διαγράμματα 6-10: Προσομοιώσεις με το κινητικό μοντέλο Transference model

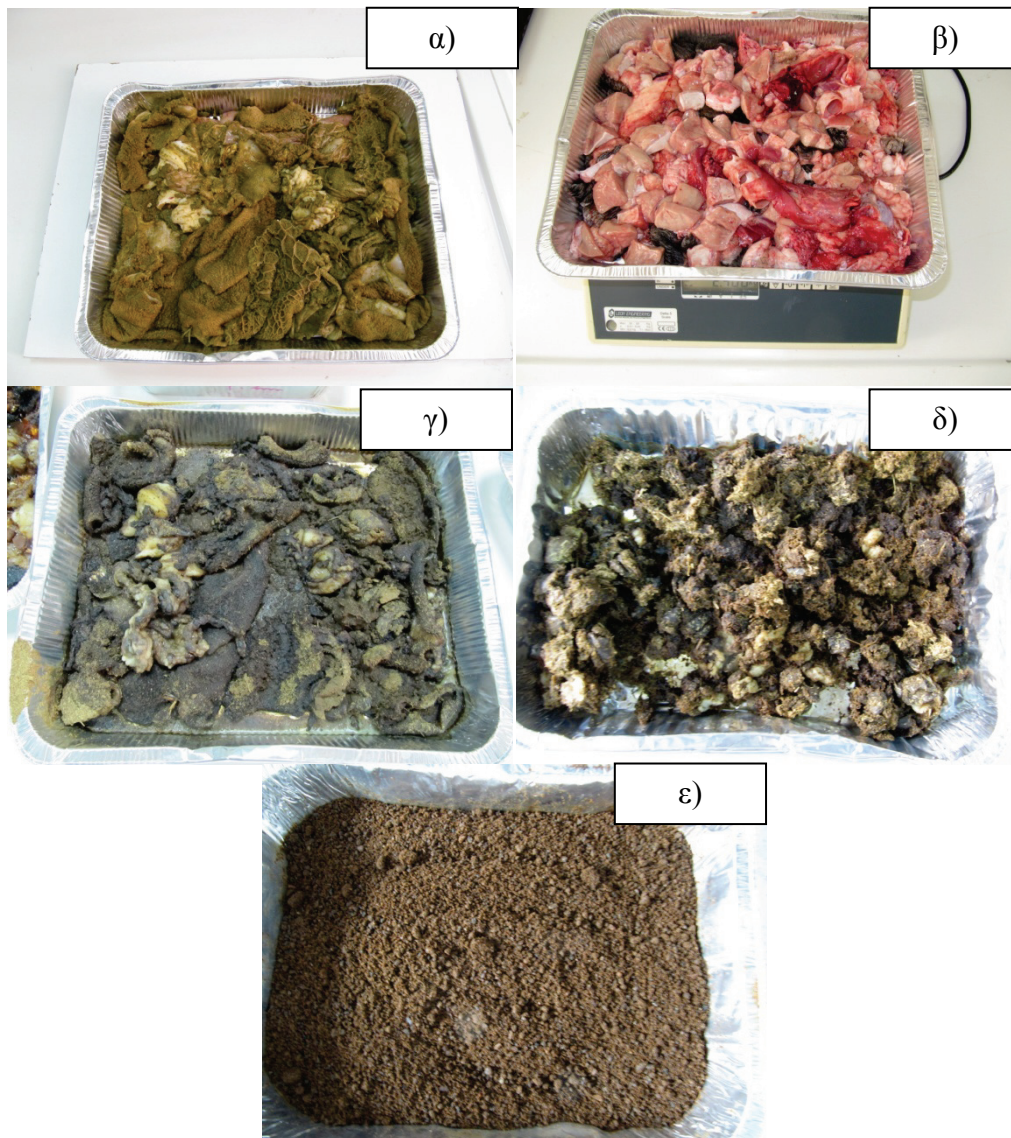


Διαγράμματα 11-15: Προσομοιώσεις με το κινητικό μοντέλο Modified Gompertz model

Παράρτημα Γ



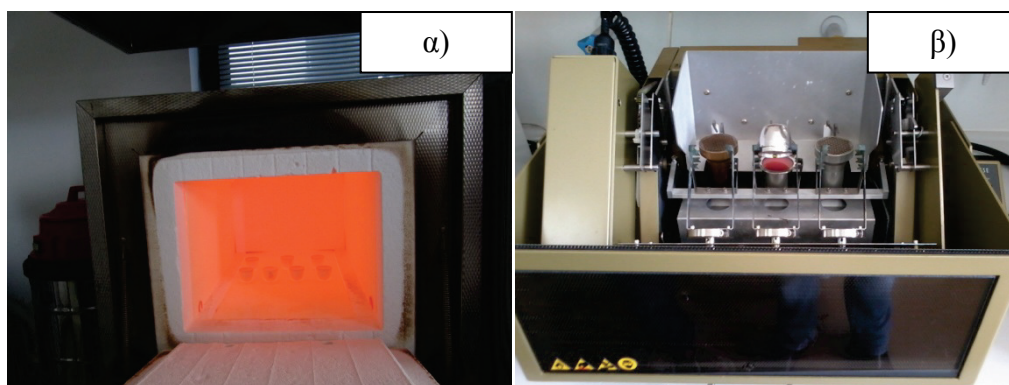
Εικόνα 7: Υπολείμματα σφαγείου SH1, SH2, SH3, SH4, SHASH



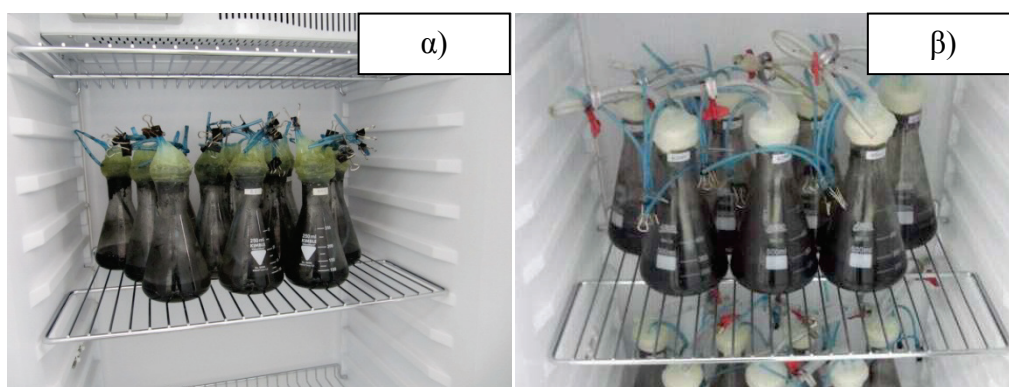
Εικόνα 8: Υπόστρωμα SH1 και SH3 πριν την θερμική προεπεξεργασία α) και β), αντίστοιχα. SH1 και SH3 μετά τη θερμική προεπεξεργασία γ) και δ), αντίστοιχα. SH1 μετά την άλεση ε)



Εικόνα 9: Μίγμα SW-OW πριν την αποθήκευση στην κατάψυξη



Εικόνα 10: Δοκιμή απώλειας πύρωσης (LOI) @ 1050 °C α) και προετοιμασία δείγματος για XRF β)



Εικόνα 11: Αντιδραστήρες για τις δοκιμές BMP α) και για τις δοκιμές σε ημι-συνεχείς συνθήκες β)