



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**  
**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**«ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ»**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Μελέτη της διαδικασίας και χημική ανάλυση προϊόντων στερεάς χημικής  
αποδόμησης οργανικών ρύπων στην αναερόβια χώνευση**

**Study of the procedure and chemical analysis of products of solid chemical  
degradation of organic pollutant products in anaerobic digestion**

**ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ – ANNA ΟΡΦΑΝΟΥΔΑΚΗ**  
**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ - ΚΟΝΤΟΣ**  
**ΧΑΝΙΑ – ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2019**

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Μελέτη της διαδικασίας και χημική ανάλυση προϊόντων στερεάς χημικής  
αποδόμησης οργανικών ρύπων στην αναερόβια χώνευση**

**Study of the procedure and chemical analysis of products of solid chemical  
degradation of organic pollutant products in anaerobic digestion**

### **Επιβλέπων Καθηγητής**

Νικόλαος Καλλίθρακας Κοντός, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών  
Πόρων και Αντιπρύτανης Οικονομικών, Προγραμματισμού και Ανάπτυξης,  
Πολυτεχνείο Κρήτης

### **Τριμελής Επιτροπή Εξέτασης:**

Νικόλαος Καλλίθρακας Κοντός, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών  
Πόρων και Αντιπρύτανης Οικονομικών, Προγραμματισμού και Ανάπτυξης,  
Πολυτεχνείο Κρήτης

Θρασύβουλος Μανιός, Καθηγητής του Τμήματος Γεωπόνων και Αντιπρύτανης  
Οικονομικών Προγραμματισμού και Ανάπτυξης, Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο

Δέσποινα Πεντάρη, Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών  
Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης

Χανιά – Νοέμβριος 2019

## Ευχαριστίες

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία δημιουργήθηκε στο πλαίσιο ολοκλήρωσης του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον» του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και πραγματεύεται την αξιοποίηση παραπροϊόντων καφέ και χοιρολυμάτων με σκοπό την παραγωγή βιοαερίου και παράλληλα τη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Βασικός στόχος της εργασίας είναι να μελετηθεί εάν η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται περιέχει βαρέα μέταλλα ή εάν είναι ένας ακίνδυνος και οικονομικός τρόπος παραγωγής βιοενέργειας.

Για την επιτυχή ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας αυτής θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με ενίσχυσαν με τις γνώσεις, την υπομονή και την αγάπη τους. Η εργασία είναι αφιερωμένη στην οικογένειά μου, στον Επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Νικόλαο Καλλίθρακα – Κοντό, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και Αντιπρύτανη καθώς και στον κ. Θρασύβουλο Μανιό, Καθηγητή του Τμήματος Γεωπόνων του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου και Αντιπρύτανη, στο εργαστήριο του οποίου έγινε μεγάλο μέρος της πειραματικής διαδικασίας και βεβαίως στην κυρία Δέσποινα Πεντάρη, Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Εν συνεχεία, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κα. Αγγελική Μαραγκάκη ερευνήτρια – διδάκτορα του Τμήματος Γεωπόνων του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου η οποία με στήριξε με τις γνώσεις, την υπομονή και την πολύτιμη εμπειρία της επί του θέματος. Τέλος, πρέπει να ευχαριστήσω τον κ. Ιωάννη Μακριδάκη, μεταπτυχιακό φοιτητή του Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου καθώς οι διπλωματικές μας εργασίες έγιναν παράλληλα και βάσει και δικών του πειραματικών αποτελεσμάτων σύγκρινα τα δικά μου αποτελέσματα ώστε να βρεθεί η βέλτιστη μίξη τροφοδοσίας.

Υπογραμμίζεται ότι η εν λόγω εργασία είναι υπό δημοσίευση στο επιστημονικό περιοδικό Waste and Biomass Valorization, με τίτλο Anaerobic co-digestion of pig manure and spent coffee grounds for enhanced biogas production, 2019.

## Περίληψη

Η παρούσα εργασία ασχολείται με τη χημική ανάλυση και σύγκριση κατάλληλα επιλεγμένων αγροτικών και αστικών δειγμάτων, χοιρολύματα & υπολείμματα καφέ, που χρησιμοποιήθηκαν σε αναερόβιο αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης (CSTR), για να παραχθεί βιοαέριο. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, ερευνήθηκε μέσω της μεθόδου XRF (φασματοσκοπία ακτίνων X) η επικινδυνότητα των πρώτων υλών όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα. Επίσης, αναλύθηκε η ποιότητα και ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου και έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων του πειράματος από τον συνδυασμό μείγματος χοιρολυμάτων και καφέ με πείραμα τροφοδοσίας χοιρολυμάτων ώστε να αυξηθεί η παραγωγή βιοαερίου σε μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων, αποδίδοντας έτσι σημαντικά οφέλη από την πώληση ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και την συγχώνευση αστικών και αγροτικών αποβλήτων.

Στο πρώτο και θεωρητικό μέρος της εργασίας παρουσιάζεται λεπτομερώς η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, οι παράγοντες που την επηρεάζουν και τα συστήματα αναερόβιας χώνευσης και γίνεται αναφορά στις πρώτες ύλες που εισήχθησαν στον αναερόβιο αντιδραστήρα για να ολοκληρωθεί το πείραμα επιτυχούς αποδόμησης οργανικών υπολειμμάτων. Επιπροσθέτως, παρουσιάζεται η Φασματοσκοπία Ακτίνων X, και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή και τη μελέτη του βιοαερίου. Στο δεύτερο πειραματικό μέρος περιγράφονται οι διάφορες πειραματικές μετρήσεις παραγωγής βιοαερίου και οι μετρήσεις XRF. Τέλος, αναφέρονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν καθώς και προτάσεις για την εύρεση ακόμη πιο αποδοτικών υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο μέλλον.

## Λέξεις – κλειδιά:

Αγροτικά και αστικά απόβλητα, χοιρολύματα, κατακάθι καφέ, αναερόβια χώνευση, βιοαέριο, XRF

## **Abstract**

The current thesis focuses on the chemical analysis and comparison of appropriately selected agricultural and municipal waste (liquid pig manure and solid coffee grounds) used in anaerobic continuous stirring reactor (CSTR), attempting to produce biogas. During the experiment, the hazard of the heavy metals of the nutrition was investigated by the X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF). Moreover, the quality and quantity of produced biogas were analyzed by other methods and technics and the results of the experiment were compared by combining a mixture of liquid pig manure and solid coffee grounds with results of only liquid pig manure.

The first and theoretical part presents the process of anaerobic digestion and the feedstock introduced into the anaerobic reactor to complete the experiment with successful degradation of organic residues. Additionally, the first part presents the XRF and other methods and techniques which are used for biogas production. The second and experimental of the thesis describes the various experimental biogas production and XRF measurements. Finally, the third part depicts the conclusions and suggestions for finding even more efficient materials that can be used in the future.

### **Keywords:**

Agricultural and municipal waste, liquid pig manure, solid coffee grounds, anaerobic digestion, biogas, XRF

<b>Ευχαριστίες .....</b>	<b>3</b>
Περίληψη .....	4
Abstract .....	5
Συνοτομογραφίες & Ακρωνύμια: .....	9
<b>Πρώτο Μέρος – Θεωρητικό Μέρος.....</b>	<b>10</b>
<b>1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Αναερόβια Χώνευση .....</b>	<b>10</b>
Εισαγωγή.....	10
1.1 Αναερόβια χώνευση:.....	10
1.2 Αναερόβια Χώνευση & Μικροβιολογία .....	13
1.3 Στάδια Αναερόβιας Χώνευσης .....	15
1.3.1 Υδρολυτικό στάδιο .....	15
1.3.2 Στάδιο Οξεογένεσης .....	16
1.3.3 Στάδιο οξικογένεσης.....	16
1.3.4 Στάδιο Μεθανογένεσης .....	17
1.3.5 Μικροοργανισμοί αναερόβιας χώνευσης .....	18
1.4 Τι επηρεάζει την Αναερόβια Αποδόμηση.....	21
1.4.1 Οι παράγοντες: pH & αλκαλικότητα .....	21
1.4.2 Ο παράγοντας: Θερμοκρασία .....	22
1.4.3 Οι παράγοντες: Οργανική φόρτιση & Λόγος C/N .....	23
1.4.4 Οι παράγοντες: σύσταση τροφοδοσίας & τοξικότητα.....	23
1.4.5 Ο παράγοντας: υδραυλικός χρόνος παραμονής.....	24
1.4.6 Ο παράγοντας: Ανάδευση.....	25
1.5 Αντιδραστήρες αναερόβιας χώνευσης .....	25
Εισαγωγή.....	25
1.5.1 Τυπική αναερόβια χώνευση-διαδικασία .....	25
1.5.2 Αναερόβια χώνευση δύο σταδίων .....	26
1.5.3 Φίλτρα σε αναερόβιες συνθήκες .....	27
1.5.4 Αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης (CSTR) .....	27
1.5.5 Χωνευτήρας αναερόβιας επαφής.....	28
1.5.6 Αντιδραστήρας ανοδικής ροής λυμάτων & αναερόβιας στρώσης κοκκώδους λάσπης (UASB) .....	29
1.6 Διεθνής Πολιτική και κανονιστικά πλαίσια βιοκαυσίμων .....	30
Εισαγωγή.....	30

1.6.1. Η Πολιτική της Γηραιάς Ηπείρου .....	30
1.6.2 Βιωσιμότητα της βιομάζας .....	31
1.6.3 Πολιτική Ελλάδας.....	32
<b>2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Οργανικά Υπολείμματα .....</b>	<b>33</b>
Εισαγωγή.....	33
2.1 Διεργασίες Επεξεργασίας αποβλήτων .....	33
2.1.1 Φυσικές διεργασίες επεξεργασίας .....	33
2.1.2 Θερμικές διεργασίες .....	34
2.1.3 Βιολογικές διεργασίες .....	35
2.2 Απόβλητα χοιροτροφείων- «Χοιρολύματα».....	35
Εισαγωγή.....	35
2.2.1 Φυσικές διεργασίες επεξεργασίας χοιρολυμάτων .....	38
2.2.2 Βιολογικές διεργασίες επεξεργασίας χοιρολυμάτων .....	38
2.2.3 Χημικές μέθοδοι επεξεργασίας χοιρολυμάτων .....	39
2.3 Υπολείμματα Καφέ.....	39
2.3.1 Το έλαιο του καφέ .....	40
2.3.2 Τα στερεά απόβλητα καφέ .....	40
2.3.3 Η χημική σύσταση του καφέ .....	41
2.3.4 Υπολείμματα του καφέ: χρήσεις & ρύπανση .....	42
<b>3<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: XRF Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X</b>	<b>44</b>
Εισαγωγή.....	44
3.1 Βασικές αρχές της XRF .....	44
3.2 Η τεχνική ακτινοβολήσης μέσω του φασματομέτρου XRF: .....	45
3.3 XRF & Βαρέα Μέταλλα Αποβλήτων .....	47
3.3.1 Μόλυβδος (Pb) .....	48
3.3.2 Κάδμιο (Cd).....	49
3.3.3 Υδράργυρος (Hg) .....	49
3.3.4 Ανόργανος Κασσίτερος (Sn) .....	50
<b>4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Υλικά &amp; Μέθοδοι πειραμάτων .....</b>	<b>51</b>
Εισαγωγή: .....	51
4.1 pH.....	51
4.2 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο - COD .....	51
4.3 Ολικά και Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά .....	52
4.4 Μέτρηση παραγόμενου όγκου και σύστασης βιοαερίου. ....	53
<b>Δεύτερο Μέρος - Πειραματικό Μέρος.....</b>	<b>54</b>

<b>5ο Κεφάλαιο: Πειραματική διαδικασία .....</b>	<b>54</b>
5.1 Χρονοδιάγραμμα & πρώτες ύλες τροφοδοσίας .....	54
5.2 Πειραματική διάταξη .....	56
5.3 Αναλυτικές Μέθοδοι.....	57
5.4 Αναλύσεις πιλοτικών αντιδραστήρων .....	57
5.4.1 Προετοιμασία δείγματος για Total-COD .....	58
5.4.2 Προετοιμασία δείγματος για Dissolved-COD .....	58
5.4.3 Παραγωγή & σύσταση βιοαερίου.....	60
5.5 XRF.....	61
<b>6ο Κεφάλαιο: Αποτελέσματα .....</b>	<b>62</b>
6.2 Σύγκριση μίγματος χοιρολυμάτων και κατακάθι καφέ με πείραμα τροφοδοσίας χοιρολυμάτων.....	63
6.2.1 Ρυθμός παραγωγής βιοαερίου.....	63
6.2.2 Πτητικά Στερεά.....	63
6.2.3 pH.....	64
6.2.4 COD .....	65
6.3 Ανάλυση χημικής σύστασης – XRF .....	67
<b>Τρίτο Μέρος - Συμπεράσματα.....</b>	<b>72</b>
<b>7ο Κεφάλαιο: Συμπεράσματα .....</b>	<b>72</b>
7.1 Πειραματικές παρατηρήσεις .....	72
7.2 Πειραματικές παρατηρήσεις & βαρέα μέταλλα.....	72
7.4 Προτάσεις.....	73
<b>Βιβλιογραφία: .....</b>	<b>74</b>
Ξένη Βιβλιογραφία .....	74
Ελληνική βιβλιογραφία.....	77



## **Συντομογραφίες & Ακρωνύμια:**

**CCP:** Μέτρα της ΕΕ για την ενέργεια και την αλλαγή του κλίματος

**COD:** Chemical Oxygen Demand - Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

**CSTR:** Continuously Stirred Tank Reactor - Αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης

**DS:** Dissolved Solids – διαλυμένα στερεά

**FQD:** Fuel Quality Directive – ποιότητα των καυσίμων

**FS:** Fixed Solids – Σταθερά πτητικά

**ILUC:** Indirect Land Use Change – αλλαγής της χρήσης γης

**LPM:** Liquid pig manure – χοιρολύματα

**NREAP:** National Renewable Energy Action Plan – Εθνικό Σχέδιο Δράσης για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

**RED:** Οδηγίες για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

**SCG:** spent coffee grounds – Υπολείμματα καφέ

**SRT:** solids retention time – χρόνος συγκράτησης της βιομάζας

**TS:** Total Solids – Ολικά στερεά

**UASB:** Up-flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor - Αντιδραστήρας ανοδικής ροής λυμάτων μέσα από αναερόβια στρώση κοκκώδους λάσπης

**VS:** Πτητικά οξέα

**XRF:** X-Ray Fluorescence Spectroscopy - Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ

## Πρώτο Μέρος – Θεωρητικό Μέρος

### 1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Αναερόβια Χώνευση

#### Εισαγωγή

Η παραγωγή βιοαερίου από κτηνοτροφικά απόβλητα και απόβλητα αστικών περιοχών γίνεται συνεχώς σημαντικότερη και χαρίζει οφέλη για το περιβάλλον και στην οικονομία. Ταυτόχρονα, η αναερόβια χώνευση ως διαδικασία εξαπλώνεται ραγδαία και αξιοποιεί απόβλητα όπως τα χοιρολύματα και υπολείμματα του καφέ (το κατακάθι), απόβλητα που δεν δημιουργούν κίνδυνο ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Στην αγροτική επιχειρηματικότητα, οι κτηνοτροφικές μονάδες αντιπροσωπεύουν σημαντικό μέρος της παγκόσμιας οικονομίας. Εκατομμύρια τόνοι λυμάτων και άλλων υποπροϊόντων που δημιουργούνται, μένουν, πολλές φορές, εκεί μη-εκμεταλλεύσιμα ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις ελλοχεύουν και κίνδυνο για την Δημόσια Υγεία. Τα λύματα περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης, ενώ οι κοπριές είναι πλούσιες σε θρεπτικά. Τα αστικά απόβλητα στην Ελλάδα συσσωρεύονται σε χώρους χυτά ανεκμετάλλευτα, μολύνοντας ενώ θα μπορούσαν να χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ενέργειας και να παίζουν έναν καθοριστικό ρόλο στην οικονομία<sup>1</sup>.

Η αναερόβια χώνευση καθίσταται υποσχόμενη λύση στην επεξεργασία αποβλήτων και οδηγεί στην παραγωγή βιοενέργειας. Οι διάφοροι τύποι χωνευτήρων και τεχνικών που υπάρχουν και οι συνθήκες διεργασίας είναι προσαρμοσμένες στις εκάστοτε τοπικές καταστάσεις ώστε η διαχείριση των υπολειμμάτων να γίνεται στοχευμένα και αποδοτικά<sup>2</sup>.

#### 1.1 Αναερόβια χώνευση:

Κατά την αναερόβια χώνευση οργανικά υλικά αποικοδομούνται και σταθεροποιούνται αναεροβίως με τη βοήθεια μικροοργανισμών και επιφέρει τη δημιουργία μίγματος μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Αυτή η επεξεργασία που γίνεται υπό αναερόβιες συνθήκες οδηγεί στην ελάττωση της ρύπανσης που οφείλεται στην αγροτική, τη βιομηχανική και την αστική δραστηριότητα και προσφέρει πληθώρα πλεονεκτημάτων, όπως η μειωμένη παραγωγή λάσπης, η μειωμένη ενεργειακή απαίτηση και η ανάκτηση ενέργειας<sup>3</sup>.

---

<sup>1</sup> Margarita A. Dareioti, 2009

<sup>2</sup> Sotirios Karellas, 2010

<sup>3</sup> Ye Chen, 2008

Οι διαδικασίες επεξεργασίας αποβλήτων οργανικής φύσεως επιτυγχάνουν την από κοινού χρήση και αξιοποίηση οργανικών ρύπων στερεάς και υγρής κατάστασης. Εξισορροπεί την περιεκτικότητα των θρεπτικών συστατικών, ελαττώνει την δράση των τοξικών ουσιών και προσφέρει αύξηση της απόδοσης του βιομαζικού αερίου με αποτέλεσμα την καλύτερη διαχείριση στον οικονομικό τομέα, μέσω της επεξεργασίας διαφορετικής περιεκτικότητας και κατάστασης (λ.γ. στερεών αποβλήτων και λυμάτων) στον ίδιο αντιδραστήρα<sup>4</sup>.

Το βιοαέριο αποτελεί έναν ανανεώσιμο τύπο ενέργειας και χρησιμοποιείται στην δημιουργία θερμότητας και ηλεκτρισμού και με κατάλληλη επεξεργασία και αναβάθμισή μπορεί να εισαχθεί σε δίκτυο φυσικού αερίου και να αξιοποιηθεί ακόμη και στις μεταφορές. Η ειδοποιός διαφορά του έναντι των ορυκτών καυσίμων έγκειται στο γεγονός ο,τι ως «καθαρή» μορφή ενέργειας, δεν επιβαρύνει την ατμόσφαιρα καθώς συνολικά το ισοζύγιο των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου που δημιουργούνται όταν το βιοαέριο καίγεται ισοδυναμεί με εκείνο που δεσμεύεται κατά την δημιουργία<sup>5</sup>.

Η αναερόβια χώνευση είναι μία μέθοδος βιοχημείας που επιτρέπει την αποσύνθεση σύνθετων οργανικών στοιχείων από διάφορους τύπους αναερόβιων μικροοργανισμών απουσία οξυγόνου. Σε μία μονάδα παραγωγής βιοαερίου, το αποτέλεσμα της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης είναι το βιοαέριο και το χωνεμένο υπόλειμμα. Όταν το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται είναι ομοιογενές μείγμα δύο ή περισσότερων τύπων πρώτων υλών (π.χ. ζωική υγρή κοπριά και οργανικά απόβλητα από βιομηχανίες εδώδιμων προϊόντων) η διεργασία ονομάζεται «συγχώνευση-συνδυασμένη χώνευση»<sup>6</sup>.

Η σύνθεση του βιοαερίου που θα παραχθεί έχει να κάνει με τις ουσίες τροφοδοσίας αντιδραστήρα και σχετικά ποικίλει ποσοστιαία όπως περιγράφεται παρακάτω<sup>7</sup>:

Το βιοαέριο ως προϊόν αναερόβιας χώνευσης περιέχει  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$  και παράγεται από την βιολογική μετατροπή οργανικών ουσιών υπό αναερόβιες συνθήκες. (Πίνακας 1). Επιπρόσθετο συστατικό του βιοαερίου, σε ποσοστό περίπου 0 -1 %, είναι το  $\text{H}_2\text{S}$ , η παραγωγή του οποίου εξαρτάται από το υλικό τροφοδοσίας. Όγκος και σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου σχετίζονται με το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται, ενώ η ποσοστιαία σύσταση σε  $\text{CH}_4$  εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα στο υπόστρωμα. Μεγάλες αποκλίσεις σύστασης σε  $\text{CH}_4$  συνεπάγονται αύξηση του ποσοστού του  $\text{CO}_2$  και παρεμποδίσεις στο σύστημα<sup>8</sup>.

---

<sup>4</sup> Margarita A. Dareioti, 2009

<sup>5</sup> Φιλίππου, 2016

<sup>6</sup> Teodorita Al Seadi, 2008

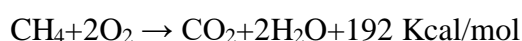
<sup>7</sup> Krzysztof Ziemiński, 2012

<sup>8</sup> Κάλφας, 2007

**Πίνακας 1:** Σύσταση Βιοαερίου<sup>9</sup>

CH <sub>4</sub>	55-75%
CO <sub>2</sub>	25-45%
CO	0-0,3%
N <sub>2</sub>	1-5%
H <sub>2</sub>	0-3%
H <sub>2</sub> S	0,1-0,5%
O <sub>2</sub>	Ίχνη %

Το CH<sub>4</sub> είναι η κύρια ένωση που δομεί το βιοαέριο ως καύσιμο και καταναλώνεται εύκολα μέσω εξώθερμης καύσης:



Η τέλεια καύση 1 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> παράγει 8.750 kcal θερμότητας και έτσι κατ' επέκταση, το βιοαέριο δύναται να καταναλωθεί σε λέβητες και να παράξει θερμότητα. Δύναται ακόμη να χρησιμοποιηθεί σε ΜΕΚ και να παράξει ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα. Με κατάλληλη επεξεργασία δύναται να μετατραπεί σε βιομεθάνιο και να πάρει μερίδιο στον τομέα των μεταφορών. Τέλος, μπορεί να πάρει τη θέση του φυσικού αερίου στον τομέα της χημικής βιομηχανίας<sup>10</sup>.

Εάν το βιοαέριο καθαριστεί σε ικανοποιητικό βαθμό δύναται να χρησιμοποιηθεί σε συσκευές που χρησιμοποιούν φυσικό αέριο. Το βιοαέριο πρέπει να καθαρίζεται ώστε να απομακρύνεται κάθε ουσία πλην του CH<sub>4</sub>. Αυτό εξυπηρετεί σε μεγάλο βαθμό καθώς απομακρύνεται το H<sub>2</sub>S που θεωρείται διαβρωτικό υλικό, μειώνεται η τοξικότητα και η δυσοσμία του και λιγοστεύουν οι κίνδυνοι που οφείλονται στο νερό, λιγοστεύουν τα παράγωγα του CO<sub>2</sub> και αποκτάται αέριο σταθερών χαρακτηριστικών.

Οι συνήθεις τρόποι με τους οποίους καθαρίζεται το βιοαέριο ως προς το H<sub>2</sub>S είναι με σίδηρο ή οξείδιο του σιδήρου, ως προς τα CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S με ανατάραξη του αερίου μέσα στο νερό & ως προς το CO<sub>2</sub> με ασβέστη<sup>11</sup>

<sup>9</sup> Sotirios Karellas, 2010

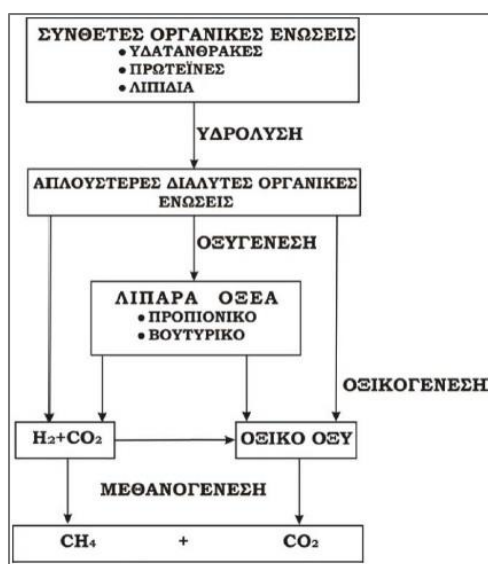
<sup>10</sup> Φουρκιώτης, 2014

<sup>11</sup> Κάλφας, 2007

## 1.2 Αναερόβια Χώνευση & Μικροβιολογία

Κατά την αποδόμηση των οργανικών αποβλήτων υπό αναερόβιες συνθήκες συμμετέχουν ποικίλες ομάδες βακτηρίων και που όλες τους αποικοδομούν διαφορετικού τύπου ενώσεις και που όλες μαζί συνεισφέρουν ώστε να παραχθούν  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$ . Τα βήματα της διαδικασίας είναι το κάθε ένα από αυτά πολύ σημαντικό και είναι στάδια υδρόλυσης, οξεογένεσης, οξικογένεσης και τέλος μεθανογένεσης<sup>12</sup>. (Εικόνα 1) Οι βασικές βακτηριδιακές ομάδες που λαμβάνουν μέρος στις εν λόγω αντιδράσεις είναι:

- 1) βακτήρια ζύμωσης,
- 2) βακτήρια που ονομάζονται οξικογόνα και προκαλούν την παραγωγή  $\text{H}_2$ ,
- 3) βακτήρια που ονομάζονται οξικογόνα και απορροφούν  $\text{H}_2$ ,
- 4) μεθανογόνα βακτήρια αναγωγής του  $\text{CO}_2$  &
- 5) οξικολυτικά μεθανογόνα βακτήρια<sup>13</sup>.



**Εικόνα 1:** Σχηματικά η αναερόβια διαδικασία<sup>14</sup>

Οι μικροοργανισμοί διαχωρίζονται με βάση την κυτταρική τους λειτουργία σε σχέση με το  $\text{O}_2$ , Πίνακας 2. Άλλος τρόπος διάκρισης γίνεται βάσει του εύρους θερμοκρασιών στο οποίο λαμβάνει χώρα η ανάπτυξή τους, Πίνακας 3<sup>15</sup>.

<sup>12</sup> Krzysztof Ziemiński, 2012

<sup>13</sup> Βενετσάνεας, 2012

<sup>14</sup> Τσίμας, 2012

<sup>15</sup> Βενετσάνεας, 2012

**Πίνακας 2: Μικροοργανισμοί & κατανάλωση O<sub>2</sub><sup>16</sup>**

<b>Μικροοργανισμοί</b>	<b>Ιδιότητα</b>
1. Αερόβιοι μικροοργανισμοί	Καταναλώνουν μοριακό O <sub>2</sub>
2. Προαιρετικά αναερόβιοι μικροοργανισμοί	Καταναλώνουν μοριακό O <sub>2</sub> αλλάζουν και με ζυμωτικό μεταβολισμό σε αναερόβιες συνθήκες
3. Υποχρεωτικά αναερόβιοι μικροοργανισμοί	Δεν δύνανται να καταναλώσουν μοριακό O <sub>2</sub>
3α. Αδιάφοροι αναερόβιοι μικροοργανισμοί	Μπορούν να επιζήσουν και σε αερόβιες συνθήκες
3β. Ανθεκτικοί στον αέρα αναερόβιοι μικροοργανισμοί	Δύνανται να επιζήσουν κάτω από κάποιο όριο στη συγκέντρωση του O <sub>2</sub> στο περιβάλλον τους
3γ. Αυστηρά αναερόβιοι μικροοργανισμοί	Δεν μπορούν να επιζήσουν ούτε κάτω από ίχνη ελεύθερου O <sub>2</sub> στο περιβάλλον τους

**Πίνακας 3: Μικροοργανισμοί & θερμοκρασία ανάπτυξης-επιβίωσης τους<sup>17</sup>**

<b>Κατηγορίες Μικροοργανισμών</b>	<b>Εύρος ανάπτυξης (°C)</b>
Ψυχρόφιλοι μικροοργανισμοί	7 – 20
Μεσόφιλοι μικροοργανισμοί	20 – 44
Θερμόφιλοι μικροοργανισμοί	45 – 60
Υπερθερμόφιλοι μικροοργανισμοί	65 – 110

<sup>16</sup> Βενετσανέας, 2012<sup>17</sup> Βενετσανέας, 2012

## 1.3 Στάδια Αναερόβιας Χώνευσης

### 1.3.1 Υδρολυτικό στάδιο

Το αρχικό μέρος της αποδόμησης υπό αναερόβιες συνθήκες ονομάζεται υδρόλυση και σκιαγραφείται ως η διάσπαση του σύνθετου οργανικού υποστρώματος σε πιο μικρά μέρη που εξαιτίας της μεγάλης διαλυτότητας τους εισχωρούν και χρησιμοποιούνται από τα βακτήρια που τα διασπούν περεταίρω. Αποτελεί εξωκυτταρική διαδικασία, στην οποία τα ένζυμα υδρόλυσης που εκκρίνονται από την βιομάζα έχουν τον κύριο λόγο.<sup>18</sup> Οι λιπάσες, αποδομούν τα λιπίδια σε γλυκερόλη και λιπαρά οξέα, κελουλόζη, κελοβάση, ξυλανάση και αμυλάση, τους πολυσακχαρίτες σε μονοσακχαρίτες, ενώ η πρωτεάση αποδομεί τις υπάρχουσες πρωτεΐνες σε αμινοξέα. (Πίνακας 4)<sup>19</sup>.

Η ταχύτητα του σταδίου αυτού υπόκειται στο πόσο μεγάλο ή μη είναι το μέγεθος των σωματιδίων της τροφοδοσίας, το pH μέσα στον αντιδραστήρα και τα ένζυμα που υπάρχουν. Τέλος, τα κύρια βακτήρια που παίρνουν μέρος είναι προαιρετικά αναερόβια βακτήρια.<sup>20</sup>

**Πίνακας 4:** Βασικά ένζυμα υδρόλυσης<sup>21</sup>

Ένζυμα υδρόλυσης	Υποστρώματα	Προϊόντα
<b>Υδρολύσες υδατανθράκων</b>		
Φρουκτοσιδάση	Σακχαρόζη	Φρουκτόζη + Γλυκόζη
α- γλυκοσιδάση	Μαλτόζη	Γλυκόζη
β- γλυκοσιδάση	Κελλοβιόζη	Γλυκόζη
β- γαλακτοσιδάση	Λακτόζη	Γαλακτόζη + Γλυκόζη
Αμυλάσες	Άμυλο	Μαλτόζη
Κυτταρινάση	Κυτταρίνη	Κελλοβιόζη
<b>Υδρολύσες αζωτούχων ενώσεων</b>		
Ενδοπεπτιδάσες	Μέσο πρωτεϊνών	Πεπτίδια
Εξωπεπτιδάσες	Άκρα πρωτεϊνών	Αμινοξέα
Απαμινάσες	Αμινοξέα	NH <sub>3</sub> +Οργανικά οξέα
<b>Εστεράσες</b>		
Λιπάσες	Γλυκερίδια (λίπη)	Γλυκερόλη+Λιπαρά οξέα

<sup>18</sup> Irini Angelidaki, 2004

<sup>19</sup> Teodorita Al Seadi, 2008

<sup>20</sup> Krzysztof Ziemiński, 2012

<sup>21</sup> Βενετσανέας, 2012

### 1.3.2 Στάδιο Οξεογένεσης

Οξεογόνα βακτήρια αποδομούν χημικές ενώσεις που είναι διαλυτές στο νερό, σε οξέα οργανικής φύσης, σε αλκοόλες, σε αλδεΐδες,  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2$ . Αμινοξέα και πεπτίδια που δημιουργούνται καθίστανται ως ενέργεια για τα αναερόβια βακτήρια.

Η οξεογένεση χωρίζεται σε υδρογόνωση και αφυδρογόνωση καθώς σε αυτήν συμμετέχουν ποικίλα διαφορετικά είδη βακτηριδίων. Κάποια προϊόντα της διαδικασίας είναι το  $\text{CO}_2$  και το  $\text{H}_2$ , ενώ τα άλλα προϊόντα της οξεογένεσης έχουν μη σημαντικό ρόλο. Έπειτα, τα μεθανογόνα βακτήρια χρησιμοποιούν αυτές τις νέες ουσίες που παρήχθησαν ως υπόστρωμα και ενεργειακή δεξαμενή.

Χημικές ουσίες λ.χ. το γαλακτικό οξύ και ακολούθως το προπιονικό και το βουτυρικό οξύ, η ένωση της αιθανόλης και κάποια άλλα πτητικά λιπαρά οξέα, επιφέρουν μεγάλη αύξηση των ηλεκτρονίων μέσα στον αντιδραστήρα και ως αποτέλεσμα οι βακτηριδιακοί πληθυσμοί οδηγούν σε συγκέντρωση του  $\text{H}_2$ . Οι ενώσεις που μόλις παρήχθησαν δεν δύνανται να καταναλωθούν αμέσως από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς καθώς πρέπει σε πρώτη φάση να περάσουν από το στάδιο της οξικογένεσης. Κάποια προϊόντα της οξεογένεσης είναι η  $\text{NH}_3$  και το  $\text{H}_2\text{S}$  που προκαλούν δυσάρεστη οσμή. Τα βακτήρια του σταδίου αυτού ως προαιρετικά αναερόβια χρησιμοποιούν  $\text{O}_2$  που τυχαία ή ενώ δεν θα έπρεπε έχει εισχωρήσει στις διαδικασίες και ως εκ τούτου δημιουργούνται πρόσφορες συνθήκες ανάπτυξης βακτηρίων που είναι υποχρεωτικά αναερόβια.<sup>22</sup>

### 1.3.3 Στάδιο οξικογένεσης

Τα οξικογόνα βακτήρια καταναλώνουν λιπαρά οξέα και αλκοόλες που έχουν παραχθεί στο στάδιο της οξεογένεσης; σε οξικό οξύ,  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}_2$  που εν συνεχεία τα μεθανογόνα βακτήρια θα χρησιμοποιήσουν.<sup>23</sup> Ένα ενδεικτικό παράδειγμα είναι τα Βακτήρια του γένους *Syntrophomonas* και του γένους *Syntrophobacter* που αποδομούν τα προϊόντα της οξεογένεσης σε οξικά προϊόντα και  $\text{H}_2$ .<sup>24</sup>

Η παραγωγή του  $\text{H}_2$  αυξάνει την μερική πίεση και αυτό μεταφράζεται ως «υπόλειμμα» της οξικογένεσης καθώς οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να μεταβολίσουν. Κατά τη μεθανογένεση το  $\text{H}_2$  συμβάλει στο σχηματισμό του  $\text{CH}_4$ . Οι διαδικασίες της οξικογένεσης και της παραγωγής του μεθανίου συμβαίνουν ταυτόχρονα καθώς δύο ομάδες μικροοργανισμών συνυπάρχουν και καθώς αιθανόλη,

---

<sup>22</sup> Krzysztof Ziemiński, 2012

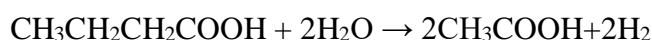
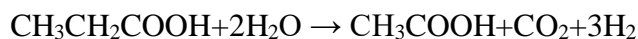
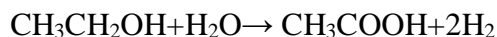
<sup>23</sup> Φουρκιώτης, 2014

<sup>24</sup> Krzysztof Ziemiński, 2012

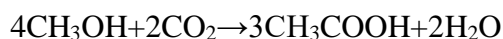


προπιονικό οξύ και βουτυρικό οξύ μετατρέπονται σε οξικό οξύ από τους οξικογόνους μικροοργανισμούς.<sup>25</sup>

#### **Οξικογόνες υδρογονώσεις:**



#### **Οξικογόνες αφυδρογονώσεις:**



Η οξικογένεση ορίζει την απόδοση του βιοαερίου καθώς όσον αφορά την όλη διαδικασία ποσοστιαία ένα 70 % του  $\text{CH}_4$  προκύπτει στο στάδιο αυτό ενώ παράλληλα παράγεται περίπου και το 11% του  $\text{H}_2$ .<sup>26</sup>

### **1.3.4 Στάδιο Μεθανογένεσης**

Εδώ, εν τέλει, παράγεται  $\text{CH}_4$  κυρίως από οξικό οξύ,  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2$  και άλλες οργανικές ενώσεις όπως μυρμηκικό οξύ και μεθανόλη.<sup>27</sup> Λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός  $\text{CH}_4$  από οξικολυτικά μεθανογόνα βακτήρια που καταναλώνουν οξικό οξύ και από μια ομάδα μεθανογόνων μικροοργανισμών που καταναλώνουν  $\text{H}_2$ .<sup>28</sup> Οξικοτροφικοί-οξικοκλαστικοί μεθανογόνοι μικροοργανισμοί καταναλώνοντας οξικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) δίνουν στο σύστημα  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$ .

Υδρογονοτροφικοί μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, μικροοργανισμοί δηλαδή που καταναλώνουν το  $\text{H}_2$  μέσω της κατανάλωσης και του  $\text{CO}_2$  παράγουν  $\text{CH}_4$  και νερό.

Περίπου το 65 % του  $\text{CH}_4$  που λαμβάνεται από στο στάδιο της μεθανογένεσης δημιουργείται λόγω οξικολυτικών μεθανογόνων μικροοργανισμών ενώ το ποσοστό που απομένει έγκειται σε υδρογονοτροφικά βακτήρια.<sup>29</sup>

Μια επιπρόσθετη ομάδα βακτηρίων είναι τα μεθυλοτροφικά, που αποσπούν τη μεθυλομάδα ( $-\text{CH}_3$ ) από ενώσεις που εμφανίζονται στην μη μεθανογόνο φάση της

---

<sup>25</sup> Φουρκιώτης, 2014

<sup>26</sup> Krzysztof Ziemiński, 2012

<sup>27</sup> Gerardi, 2003

<sup>28</sup> Βενετσανέας, 2012

<sup>29</sup> Φουρκιώτης, 2014

αναερόβιας διαδικασίας αλλά το ποσοστό CH<sub>4</sub> που παράγεται εξαιτίας του είναι πολύ χαμηλό<sup>30</sup>.

Η μεθανογένεση ως βασικό στάδιο στην αναερόβια διαδικασία καθώς είναι το πιο αργό μέρος επηρεάζεται έντονα από τη σύνθεση της πρώτης ύλης, το ρυθμό τροφοδοσίας και το pH. Υπογραμμίζεται ότι η υπερπλήρωση του χωνευτή, οι αλλαγές θερμοκρασίας ή η μεγάλη είσοδος O<sub>2</sub> οδηγούν συνήθως σε τερματισμό της παραγωγής CH<sub>4</sub>.

### 1.3.5 Μικροοργανισμοί αναερόβιας χώνευσης

Σε όλη τη διαδικασία δυο είναι οι βασικές ομάδες μικροοργανισμών που παίζουν καταλυτικό ρόλο: τα μη μεθανογόνα (Πίνακας 5) και τα μεθανογόνα βακτήρια (Πίνακας 6). Στη μη μεθανογόνο φάση παρατηρούνται μικροοργανισμοί όπως πρωτόζωα, μύκητες και βακτήρια. Αριθμός, τύπος και είδος μικροοργανισμών έχει άμεση σχέση με ποιοτικά και τα ποσοτικά χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης. Τα πρωτόζωα γίνονται εμφανή κατά βάση σε βιολογικά αναερόβια συστήματα όπου η τροφοδοσία περιέχει λύματα, θερμοκρασίας περίπου από 10 έως 20 ° C (Εικόνα 2).

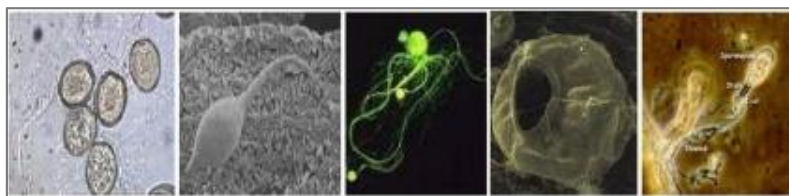


**Εικόνα 2:** Αριστερά το colpidium, στο κέντρο τα colpoda και eimeria και δεξιά το entamoeba

Μύκητες και μάλιστα αναερόβιοι παρατηρούνται ως επί τω πλείστων σε μηρυκαστικά ζώα, στα προστόμαχα τους παράγοντας ένζυμα μέσω των οποίων διασπώνται οι λιγνο-κυτταρινούχα ενώσεις. Αποδομούν σε πιο μικρά κομμάτια σκληρές και ινώδεις ενώσεις, καθιστώντας ευκολότερη τη δράση άλλων μικροοργανισμών που στόχο έχουν να μεταβολίσουν τη γλυκόζη για να παράξουν H<sub>2</sub> και βοηθήσουν στο να αποθηκευτεί η κυτταρική ενέργεια (Εικόνα 3).<sup>31</sup>

<sup>30</sup> Φωτίδης, 2001

<sup>31</sup> Κάλφας, 2007



**Εικόνα 3:** Αριστερά οι Chytridiomycetes, στο κέντρο anaeromyces, piromyces και orpinomyces κατά σειρά και δεξιά το neocallimastix

**Πίνακας 5:** Μη μεθανογόνα βακτήρια αναερόβια αποδόμησης<sup>32</sup>

Γένος	Είδος
Aerobacter	A.aerogenes
Aeromonas	Aeromonas sp.
Alcaligenes	A. boukerii
Bacillus	B. cereus
Bacteroides	Bacteroides sp.
Clostridium	C. aminovalericum
Escherichia	E. coli
Leptospira	L. biflexa
Micrococcus	M. candidus
Neisseria	N. catarrhalis
Pseudomonas	P. denitrificans
Sarcina	S. lutea
Streptococcus	S. diploides
Streptomyces	S. bikiniensis

Οι μη μεθανογόνες ομάδες σχηματίζουν κορεσμένα λιπαρά οξέα,  $H_2$ ,  $CO_2$ , και  $NH_3$ . Υπάρχουν βακτήρια οξείδωσης των λιπαρών οξέων και συντελούν στο να οξειδωθεί λ.χ. το το προπιονικό και το βουτυρικό προς οξικό οξύ. Τέλος, υπάρχουν και προϊόντα που δεν μπορούν να μεταβολιστούν από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών αυτών μέσα στην αναερόβια καλλιέργεια απαιτεί μεγάλους χρόνους παραμονής, ώστε να μην γίνεται παρεμπόδιση της μεθανογένεσης κάτι που οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων και προπιονικού οξέος μέσα στον αντιδραστήρα.

Σημαντικότερη είναι η ύπαρξη δυο ακόμη τύπων βακτηρίων, που συμβιώνουν με τα αναερόβια βακτήρια, και είναι εκείνα που ανάγουν τα θειικά σε  $H_2S$  και τα ομοοξικογόνα που μετατρέπουν το  $CO_2$  και το  $H_2$  σε οξικό.

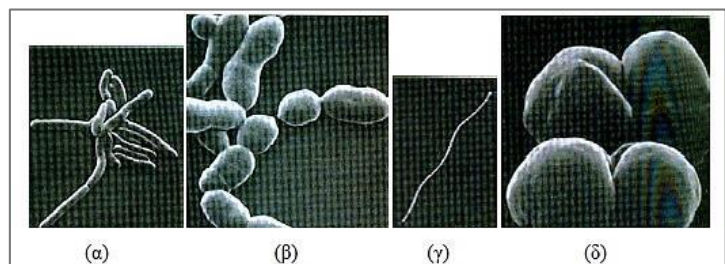
Η παραγωγή  $CH_4$  επιτυγχάνεται μέσω μεθανογόνων μικροοργανισμών και είναι το βασικό προϊόν τους (Εικόνα 4). Υπάρχει ένα ευρύ φάσμα μεθανογόνων

<sup>32</sup> Φουντουλάκης, 2005

μικροοργανισμών διαφορετικού μεγέθους και σχήματος και επιπλέον υπάρχουν θετικοί και αρνητικοί κατά Gram μεθανογόνοι μικροοργανισμοί (Πίνακας 6).

**Πίνακας 6:** Μεθανογόνοι μικροοργανισμοί στην αναερόβια χώνευση  
& τα χαρακτηριστικά τους

Γένος	Μορφή	Gram αντίδραση	Υπόστρωμα για μεθανογένεση
Methanobacterium	Ράβδος	+ ή -	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> , μυρμηγκικό
Methanobrevibacter	Ράβδος	+	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> , μυρμηγκικό
Methanosphaera	Κόκκος	+	Μεθανόλη + H <sub>2</sub>
Methanothermus	Ράβδος	+	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> , S
Methanococcus	Κόκκος	-	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> , μυρμηγκικό προσταφυλικό+CO <sub>2</sub>
Methanomicrobium	Ράβδος	-	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> , μυρμηγκικό
Methanogenium	Κόκκος	-	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> , μυρμηγκικό
methanospirillum	Σπιρίλλια	-	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> , μυρμηγκικό
Methanoplanus	Δίσκος	-	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> , μυρμηγκικό
Methanosarcina	Κόκκος	+	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> , μεθανόλη, μεθυλαμίνες, οξικό
Methanolobus	Κόκκος	-	Μεθανόλη, μεθυλαμίνες
Methanoculleus	Κόκκος	-	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> , μυρμηγκικό, αλκοόλες
Methanohallobium	Κόκκος	-	Μεθανόλη, μεθυλαμίνες
Methanococcoides	Κόκκος	-	Μεθανόλη, μεθυλαμίνες
Methanohalophilus	Κόκκος	-	Μεθανόλη, μεθυλαμίνες, μεθυλοσουλφίδια
Methanotherix	Ράβδος	-	Οξικό
Methanopyrus	Ράβδος	+	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>
Methanocorpusculum	Κόκκος	-	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> , μυρμηγκικό, αλκοόλες



**Εικόνα 4:** Μεθανογόνα βακτήρια: α)Methanobrevibacter ruminantum(κυτταρική διάμετρος 0.7μm) β)MethanobacteriumAZ (διάμετρος κυττάρου 1μm) γ)

Methanospirillum hungatii(κυτ. διάμετρος 0.4  $\mu\text{m}$ ) δ)Methanosarcina barkeri(κυτ. διάμετρος 1.7 $\mu\text{m}$ )

Κατά την ανάπτυξη τους, τα βακτήρια που παράγουν μεθάνιο χρησιμοποιούν λίγες και απλές οργανικές ενώσεις και αυτό γίνεται με αναγωγή του  $\text{CO}_2$  από  $\text{H}_2$ , ή μέσω του οξικού οξέος (οξικολυτική μεθανογένεση). Επιπρόσθετα, κάποια μεθανογόνα-μεθυλοτρόφα βακτήρια χρησιμοποιούν ενώσεις όπως το μυρμηκικό οξύ, τη μεθανόλη και τη μεθυλαμίνη ως ηλεκτρονιακό δότη.

#### 1.4 Τι επηρεάζει την Αναερόβια Αποδόμηση

Η αναερόβια αποδόμηση επηρεάζεται από ποικίλους παράγοντες. Οι ουσίες που τοποθετούνται προς αποδόμηση αποτελούν υπόστρωμα ανάπτυξης μικροοργανισμών και έχουν να κάνουν με την απόδοση της διαδικασίας. Πέραν αυτών, υπάρχουν λειτουργικοί και περιβαλλοντικοί λόγοι από τους οποίους εξαρτάται η διαδικασία και ο έλεγχος αυτών αποτελεί βήμα βαρύνουσας σημασίας καθώς όταν οι τιμές τους κυμαίνονται πέραν των επιτρεπτών ορίων η αναερόβια χώνευση δεν μπορεί να λάβει χώρα ή καθυστερεί σημαντικά και η απόδοση του βιοαερίου είναι πολύ χαμηλή. Οι βασικότεροι παράγοντες αυτοί είναι:

##### 1.4.1 Οι παράγοντες: pH & αλκαλικότητα

Το pH επιδρά σημαντικότερα στην απόδοση γιατί συμβάλει στην ανάπτυξη ή μη των μεθανογόνων μικροοργανισμών και στην πραγματοποίηση ή μη κάποιων αντιδράσεων και ως αποτέλεσμα στην ύπαρξη ή μη ενώσεων όπως η  $\text{NH}_3$ , τα οργανικά οξέα και τα σουλφίδια μέσα στον αντιδραστήρα<sup>33</sup>. Η παραγωγή  $\text{CH}_4$  επιβάλλει pH με τιμή περίπου από 6 - 8,5. Διαφορετικά επέρχεται ανισορροπία συστήματος και η παραγωγή μειώνεται. Για την ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών, οι καλύτερες τιμές pH κυμαίνονται από 6,8 - 7,5<sup>34</sup>. Αξίζει να σημειωθεί ότι όταν κατά την αποδόμηση σύνθετων οργανικών ουσιών προκύπτουν πτητικά οξέα όπως οξικό, προπιονικό και βουτυρικό, που θα έπρεπε να μειώνουν τις τιμές του pH, το pH διατηρείται στα επιτρεπτά όρια καθώς τα ίδια αυτά οξέα καταστρέφονται με την δημιουργία όξινης ανθρακικής αλυσίδας όταν παράγεται  $\text{CH}_4$ <sup>35</sup>. Για να προχωράει η διαδικασία με ικανοποιητική απόδοση, χρειάζεται τα πτητικά οξέα να βρίσκονται σε

---

<sup>33</sup>Νταλαπέρας, 016

<sup>34</sup>Teodorita Al Seadi,2008

<sup>35</sup> Τσίμας, 2012

συγκέντρωση μεταξύ 100 – 2000 ppm, εκτός αν παράγοντες όπως η τροφοδοσία ή η θερμοκρασία απαιτούν αλλαγή της τιμής του pH<sup>36</sup>.

Η ρυθμιστική ικανότητα του συστήματος όσον αφορά το pH είναι η αλκαλικότητα η οποία όταν έχει αυξημένες συγκεντρώσεις επιφέρει σταθερότητα στον αντιδραστήρα και βοηθά στην παραγωγή CH<sub>4</sub>. Η ίδια η αλκαλικότητα επηρεάζεται από τη σύσταση και τη συγκέντρωση της πρώτης ύλης. Απόβλητα μεγάλων συγκεντρώσεων σε πρωτεΐνες επιδεικνύουν αυξημένες τιμές αλκαλικότητας, διότι παράγεται NH<sub>3</sub>, ενώ απόβλητα μεγάλων συγκεντρώσεων σε υδρογονάνθρακες επιφέρουν χαμηλότερες τιμές<sup>37</sup>.

#### 1.4.2 Ο παράγοντας: Θερμοκρασία

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να λάβει χώρα σε διάφορες θερμοκρασίες δηλαδή σε τρία θερμοκρασιακά εύρη: ψυχρόφιλη (κάτω των 25 °C), μεσόφιλη (25 - 45 °C) – μεγάλης κλίμακας και θερμόφιλη (45 - 70 °C). Θερμοκρασία και υδραυλικός χρόνος παραμονής σχετίζονται άμεσα, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα, Πίνακας 7.

**Πίνακας 7:** Θερμικά εύρη και τυπικοί χρόνοι παραμονής<sup>38</sup>

Είδος μικροοργανισμών	Εύρος θερμοκρασιών αντιδράσεων	Ελάχιστος χρόνος παραμονής στο σύστημα
Ψυχρόφιλοι μικροοργανισμοί	< 20°C	70 - 80ημέρες
Μεσόφιλοι μικροοργανισμοί	30 - 42 °C	30 - 40ημέρες
Θερμόφιλοι μικροοργανισμοί	43 - 55 °C	15 - 20ημέρες

Η θερμοκρασία πρέπει να παραμένει σταθερή στο σύστημα για επιτυγχάνεται η μέγιστη απόδοση και να μην παρεμποδίζονται οι μικροοργανισμοί. Συνήθως η θερμοκρασία λειτουργίας του χωνευτήρα προσαρμόζεται βάσει της τροφοδοσίας και της επιθυμητής θερμοκρασίας που πρέπει να αναπτυχθεί για να λάβουν χώρα οι αντιδράσεις και ως επί τω πλείστον δίδεται στο σύστημα ενδοδαπέδια είτε με επιτοίχια συστήματα θέρμανσης, μέσα στον ίδιο τον αντιδραστήρα<sup>39</sup>.

Η διαδικασία παραγωγής βιοαερίου με μεσόφιλα βακτήρια είναι συνήθως πιο αργή ανά μονάδα πρώτης ύλης της τροφοδοσίας ημερησίως συγκριτικά με θερμόφιλους μικροοργανισμούς. Παρόλα αυτά, αν και οι ζυμώσεις γίνεται πιο αργά, θεωρείται ανεκτικότερη σε παραλλαγές τροφοδοσίας και ανθεκτικότερη σε διάφορες άλλες

<sup>36</sup> Τζιώτζιος, 2007

<sup>37</sup> Τσίμας, 2012

<sup>38</sup> Teodorita Al Seadi, 2008

<sup>39</sup> Teodorita Al Seadi, 2008

αποκλίσεις. Επιπλέον, σε μεσόφιλη διεργασία το σύστημα χρειάζεται λιγότερη θερμότητα για να συντηρηθεί και αφήνει πιο πολλή ενέργεια προς θερμότητα που θα πωληθεί<sup>40</sup>.

#### **1.4.3 Οι παράγοντες: Οργανική φόρτιση & Λόγος C/N**

Η ποσότητα οργανικού φορτίου που προσφέρεται στην τροφοδοσία ανά μονάδα ωφέλιμου όγκου του αντιδραστήρα και ανά μονάδα χρόνου ονομάζεται οργανική φόρτιση, COD ή VS. Αυτό ορίζει το ρυθμό με τον οποίο παράγεται το βιοαέριο και είναι ο παράγοντας που ορίζει τη σταθερότητα του συστήματος. Το είδος της τροφοδοσίας καθορίζει μια τιμή οργανικού φορτίου για την οποία προκύπτει ο maximum ρυθμός παραγωγής βιοαερίου. Εάν υπάρξει ένα βέλτιστο μίγμα τροφοδοσίας κατορθώνεται μία επιθυμητή δράση αναερόβιων μικροοργανισμών και το βιοαέριο που παράγεται μπορεί να είναι σε εντυπωσιακή ποσότητα.<sup>41</sup>

Καθώς κανείς συμπυκνώνει ή αναμιγνύει διαφορετικά είδη τροφοδοσίας μπορεί εύκολα να ελέγξει την οργανική φόρτιση του συστήματος βάσει του λόγου C/N, δηλαδή της σχετικής αναλογίας που υπάρχει ανάμεσα σε άνθρακα και άζωτο της οργανικής ύλης. Ο βέλτιστος λόγος C/N βρίσκεται από 20 έως 30 και για μεγαλύτερες τιμές, το N<sub>2</sub> δαπανάται τάχιστα από τα μεθανογόνα βακτήρια, που ικανοποιούν την ανάγκη τους για πρωτεΐνες και η παραγωγή βιοαερίου εν συνεχεία μειώνεται. Όταν, αντίθετα, ο λόγος C/N είναι σε χαμηλά επίπεδα, το N<sub>2</sub> συσσωρεύεται σε μορφή NH<sub>3</sub> και το pH αυξάνεται δραματικά. Όταν το pH ξεπεράσει το 8,5 δημιουργείται τοξικότητα στο σύστημα και αρνητική επίδραση στα μεθανογόνα βακτήρια. Για να διατηρηθεί ο λόγος C/N του υλικού του αντιδραστήρα στα βέλτιστα επίπεδα, τα υλικά υψηλού C/N πρέπει να αναμιχθούν με υλικά χαμηλού C/N.

#### **1.4.4 Οι παράγοντες: σύσταση τροφοδοσίας & τοξικότητα**

Σπουδαίος παράγοντας της αναερόβιας διαδικασίας αποδόμησης οργανικών ρύπων είναι η χημική σύσταση της πρώτης ύλης καθώς επηρεάζει την ικανότητα των μικροοργανισμών που ευδοκιμούν στο σύστημα ώστε να μεταβολίσουν ή όχι τα συστατικά της τροφοδοσίας. Η πρώτη ύλη πρέπει να φέρει επαρκή ποσότητα αζώτου (N) και φωσφόρου (P) που θεωρούνται θρεπτικά συστατικά και θείου (S).

Τα μεθανογόνα βακτήρια έχουν πολύπλοκο ενζυμικό σύστημα και για να δύνανται να αναπτυχθούν και να μεταβολίσουν χρειάζονται αρκετά ιχνοστοιχεία όπως ο σίδηρος (Fe), το νικέλιο, ο χαλκός (Cu), το σελήνιο (Se) και ο ψευδάργυρος (Zn). Τα

---

<sup>40</sup> Βάρκας, 2015

<sup>41</sup> Νταλαπέρας, 2016

ιχνοστοιχεία αυτά επιδρούν στην ενζυμική λειτουργία και ιδιαιτέρως στην μετατροπή του οξικού οξέος σε  $\text{CH}_4$ <sup>42</sup>.

Επιπρόσθετα, παράγοντας που επιδρά στην ανάπτυξη και δράση των αναερόβιων μικροοργανισμών είναι οι τοξικές ενώσεις που υπάρχουν στο σύστημα, ενώσεις που έχουν εισαχθεί στον αντιδραστήρα μέσω τροφοδοσίας ή παράγονται κατά την διαδικασία της χώνευσης. Αυτές δεσμεύονται μέσω χημικών αντιδράσεων ή παύουν να είναι επιβλαβείς για το σύστημα όταν οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί προσαρμόζονται<sup>43</sup>. Πολλές φορές όμως, η υπερβολική ποσότητα μη τοξικών ουσιών δημιουργεί τοξικότητα λόγω υψηλών φορτίσεων. Κατιόντα όπως  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  θετικής επίδρασης σε χαμηλές συγκεντρώσεις, μετατρέπονται σε παρεμποδιστές σε υψηλότερες. Το θείο, απαραίτητο για τους περισσότερους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, αποβαίνει τοξικό σε συγκεντρώσεις πάνω από τα 200 mg/L και πέφτει ίζημα με την ύπαρξη βαρέων μετάλλων<sup>44</sup>.

#### 1.4.5 Ο παράγοντας: υδραυλικός χρόνος παραμονής

Σημαντικότερος παράγοντας της διεργασίας είναι ο λεγόμενος υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT). Ορίζεται ως το μέσο χρονικό διάστημα βάσει του οποίου το υπόστρωμα παραμένει στον αναδευτήρα και επηρεάζεται από τον όγκο στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και τον όγκο που καταλαμβάνει το υπόστρωμα που εισάγεται στη μονάδα του χρόνου:

$$\text{HRT} = V_R / V$$

HRT: υδραυλικός χρόνος παραμονής (μετράται σε ημέρες),

$V_R$ : όγκος του χωνευτήρα ( $\text{m}^3$ ) &

V: ημερήσια ογκομετρική παροχή τροφοδοσίας ( $\text{m}^3/\text{ημέρες}$ ).

Συνεπώς, ελαττώνεται ο HRT όσο το οργανικό φορτίο αυξάνεται. Όσο μεγαλώνει ο υδραυλικός χρόνος παραμονής τόσο καλύτερα γίνεται η επεξεργασία της πρώτης ύλης, μειώνεται το οργανικό φορτίο και οι οσμές. Αντίθετα, μειωμένος HRT απαιτεί λιγότερο όγκο στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και ελαττώνει το κόστος που χρειάζεται η εγκατάσταση, όμως εξαιτίας της υψηλής οργανικής φόρτισης αυξάνεται η συγκέντρωση πτητικών οξέων και υπάρχει παρεμπόδιση στο σύστημα<sup>45</sup>.

---

<sup>42</sup> Φουρκιώτης, 2014

<sup>43</sup> Teodorita Al Seadi, 2008

<sup>44</sup> Τσίμας, 2012

<sup>45</sup> Νταλαπέρας, 2016



#### **1.4.6 Ο παράγοντας: Ανάδευση**

Η ανάδευση βελτιστοποιεί την ομοιομορφία αρκετών παραγόντων μέσα στο σύστημα όπως είναι η συγκέντρωση και η θερμοκρασία του υποστρώματος και ταυτόχρονα δεν επιτρέπει να δημιουργηθεί αφρός και να κατακάτσουν στερεά στον πυθμένα του χωνευτήρα. Λαμβάνει χώρα με αναδευτήρες μέσα στο χωνευτήρα και με ανακυκλοφορία του υποστρώματος και είναι ανεξάρτητη της περιεκτικότητας σε συνολικά στερεά. Η ανάδευση πρέπει να λαμβάνει χώρα πολλές φορές μέσα στη μέρα ώστε τροφοδοσία και υπόστρωμα να ανακατεύονται πλήρως. Παρ' όλα αυτά η ανάδευση, όταν γίνεται σε υπερβολικό βαθμό, δημιουργεί παρεμποδίσεις στους μεθανογόνους μικροοργανισμούς που είναι ευαίσθητοι στη γρήγορη μίξη<sup>46</sup>.

### **1.5 Αντιδραστήρες αναερόβιας χώνευσης**

#### **Εισαγωγή**

Η επιλογή του αντιδραστήρα με τη βοήθεια του οποίου θα λάβει χώρα η αναερόβια διαδικασία γίνεται βάσει του τεχνοοικονομικού κόστους και των φυσικών, χημικών και βιολογικών προδιαγραφών του προς επεξεργασία δείγματος<sup>47</sup>. Ένα αναερόβιο ολοκληρωμένο σύστημα για να καθίσταται αποδοτικό πρέπει να κατακρατά ισχυρά στο χωνευτήρα την ενεργή βιομάζα κατά την διάρκεια της λειτουργίας του, οι ρυθμοί αντίδρασης να είναι υψηλοί και οι μικροβιακοί πληθυσμοί να μπορούν να προσαρμόζονται και να μεταβολίζουν διαφορετικούς τύπους αποβλήτων. Τέλος, οι περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν να είναι ευνοϊκές για κάθε τύπο μικροοργανισμών στις εκάστοτε συνθήκες λειτουργίας.

#### **1.5.1 Τυπική αναερόβια χώνευση-διαδικασία**

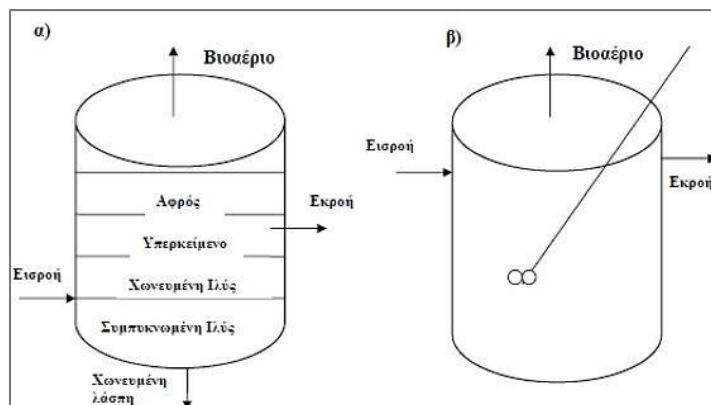
Απλούστατος σχεδιασμός αναερόβιου αντιδραστήρα όπου ο χωνευτήρας αποτελείται από μία δεξαμενής κυλίνδρου και οι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν αναπτύσσονται σε αιώρημα. (Εικόνα 5) Η ανάδευση γίνεται με μηχανικό τρόπο ή και με επανα-κυκλοφορία του βιοαερίου που παράγεται ή με επανα-κυκλοφορία του υγρού μέσα από εναλλάκτες θερμότητας. Είναι κατάλληλη για απόβλητα που έχουν μεγάλη συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών και για άλλα υγρά απόβλητα. Πραγματοποιείται

---

<sup>46</sup> Νταλαπέρας, 2016

<sup>47</sup> Φουρκιώτης, 2014

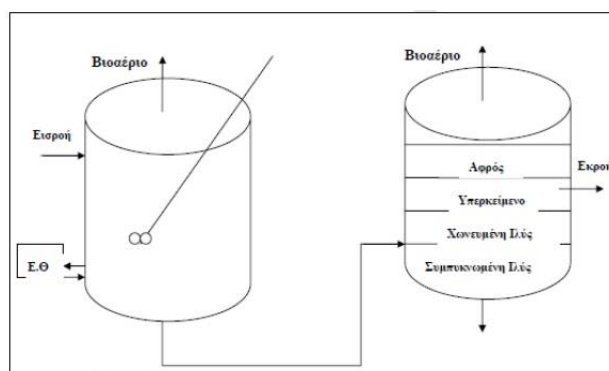
συνήθως σε μεγάλων όγκων αντιδραστήρες, με ανάδευση όμως δύσκολη των στερεών απόβλητων υψηλής συγκέντρωσης και απόδοση βιοαερίου εν τέλει ανεπαρκή<sup>48</sup>.



**Εικόνα 5:** Μορφολογία διάταξης αναερόβιας χώνευσης  
α) με μερική ανάμιξη, β) με πλήρη ανάμιξης

### 1.5.2 Αναερόβια χώνευση δύο σταδίων

Πραγματοποιείται σε δύο ξεχωριστούς χωνευτήρες ενώ η θέρμανση συμβαίνει στον πρώτο. (Εικόνα 6). Η βιολογική επεξεργασία γίνεται στον πρώτο χωνευτήρα ενώ ο ακόλουθος χωρίζει τα στερεά δηλαδή το βιομαζικό υλικό και τα στερεά που αιωρούνται και δεν πρόλαβαν να υδρολυθούν από τα υγρά. Το λασπώδες μέρος επανέρχεται στον πρώτο χωνευτήρα και αυξάνει τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών και μεθανογόνων πληθυσμών. Έτσι, ο τύπος αυτός χώνευσης είναι απλός λειτουργικά όμως χρησιμοποιείται για υγρά απόβλητα και δεν ενδείκνυται για απόβλητα υψηλής συγκέντρωσης στερεών<sup>49</sup>.



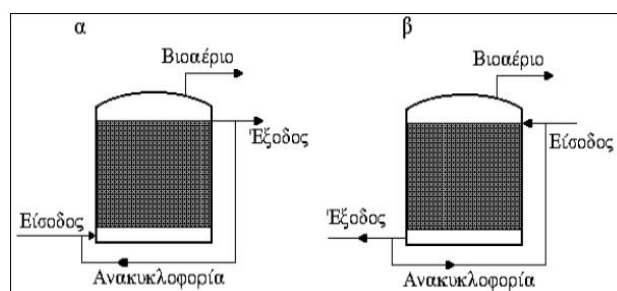
**Εικόνα 6:** Μορφολογία δύο σταδίων αναερόβιας χώνευσης

<sup>48</sup> Τσαπέκος, 2012

<sup>49</sup> Φουρκιώτης, 2014

### 1.5.3 Φίλτρα σε αναερόβιες συνθήκες

Εδώ, τα απόβλητα προστίθενται με κατακόρυφο τρόπο από πάνω προς τα κάτω ή ανάποδα σε στήλη που βρίσκεται από αδρανές στερεό υλικό λ.χ. χαλικάκια ή διάτρητο πολυεστέρα. (Εικόνα 7). Το υλικό αυτό λειτουργεί ως μία επιφάνεια όπου επικάθονται οι μικροοργανισμοί. Αρκετή από την ποσότητα του βιομαζικού υλικού εγκλωβίζεται εκεί όπου και σταδιακά αποδομείται. Τα φίλτρα αυτά ενδείκνυνται για υψηλής συγκέντρωσης βιομαζικού υλικού, οι χρόνοι παραμονής των στερεών συνήθως είναι μεγάλοι και εφαρμόζονται υψηλοί ρυθμοί οργανικής φόρτισης σε μικρού όγκου αντιδραστήρες. Επιδεικνύουν σταθερότητα σε ποικίλες διακυμάνσεις της πρώτης ύλης και δεν είναι απαραίτητη η ανάδευση με μηχανικό τρόπο. Όμως, υπερφόρτωση τους με τροφοδοσία επιφέρει δυσλειτουργία του συστήματος, δεν πρέπει να επιλέγονται όταν τα απόβλητα περιέχουν αιωρούμενα στερεά υψηλής συγκέντρωσης και πρέπει περιοδικά να απομακρύνεται η βιομάζα από το σύστημα.



Εικόνα 7: Μορφολογία φίλτρων α) ανοδικό, β) καθοδικό<sup>50</sup>

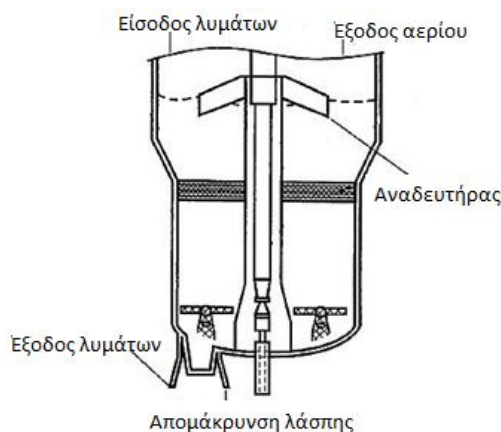
### 1.5.4 Αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης (CSTR)

Τα συστήματα αυτά (Εικόνα 8) χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην αναερόβια χώνευση απορριμμάτων που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις στερεών, λχ. οι βιολογικές λάσπες. Ο χρόνος που απαιτούν προς το μεταβολισμό τους τα απόβλητα που έχουν εισαχθεί προς επεξεργασία επηρεάζεται από το είδος των μικροοργανισμών που παρουσιάζουν τον πιο χαμηλό χρόνο ανάπτυξης. Για μία καλής απόδοσης αποδόμηση απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι παραμονής των αποβλήτων και συνήθως χρειάζονται περισσότερες από 25 ημέρες<sup>51</sup>. Σε τέτοιου τύπου αντιδραστήρες γίνεται επεξεργασία λυμάτων που περιέχουν ολικά στερεά πάνω από το 3 %. Ο χωνευτήρας συνήθως είναι θερμαινόμενος και η τροφοδοσία είναι περιοδική. Χρησιμοποιείται ανάδευση για την επαρκή ανάμειξη μικροοργανισμών και λυμάτων και ο χρόνος

<sup>50</sup> Τσαπέκος, 2012

<sup>51</sup> Φουρκιώτης, 2014

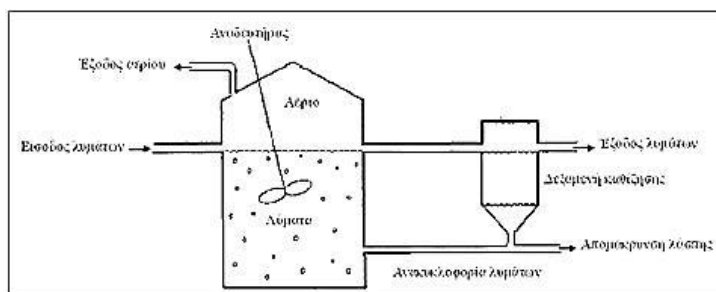
συγκράτησης της βιομάζας (SRT) σε έναν χωνευτήρα που αναδεύεται πλήρως ισούται με τον HRT και έτσι ο CSTR αντιδραστήρας δεν συγκρατεί το ενεργό βιομαζικό υλικό.



**Εικόνα 8:** Αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης<sup>52</sup>

### 1.5.5 Χωνευτήρας αναερόβιας επαφής

Ο χωνευτήρας αυτός είναι τύπου CSTR με ένα επιπρόσθετο σύστημα καθίζησης και ένα σύστημα ανακυκλοφορίας. Αυτό βοηθάει τα λύματα εκροής κατακάθονται στο σύστημα καθίζησης καθώς το ενεργό βιομαζικό επανα-τροφοδοτείται στο σύστημα (Εικόνα 9). Έτσι, αποφεύγεται η έκπλυση των μικροοργανισμών που συμμετέχουν στην αποδόμηση. Συνήθως χρησιμοποιείται για την αποδόμηση λυμάτων υψηλής συγκέντρωσης ολικών στερεών<sup>53</sup>.



**Εικόνα 9:** Χωνευτήρας αναερόβιας επαφής

<sup>52</sup> Φωτίδης, 2001

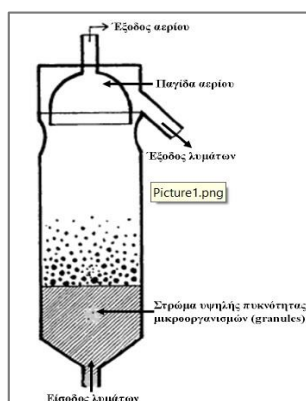
<sup>53</sup> Φωτίδης, 2001

### 1.5.6 Αντιδραστήρας ανοδικής ροής λυμάτων & αναερόβιας στρώσης κοκκώδους λάσπης (UASB)

Ο χωνευτήρας αυτός είναι αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής με τα υγρά απόβλητα να προστίθενται στον πάτο του χωνευτήρα και να εξαναγκάζονται να κινηθούν προς τα άνω μέσα από στιβάδα ιλύος που περιέχει μία καλλιέργεια μικροοργανισμών σε αιώρηση. (Εικόνα 10). Η ίλης είναι εκείνη που μετατρέπει το οργανικό υλικό σε  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$ . Η μορφολογία αυτών των χωνευτήρων δίνει το πλεονέκτημα στο εν λόγω σύστημα: ο μικροβιακός πληθυσμός να συσσωρεύεται, να γίνεται κοκκώδης ιλύς και να αποκτά μεγάλη οριακή ταχύτητα ιζηματοποίησης η οποία και λόγω βαρυτικής δύναμης πέφτει στον πάτο του χωνευτήρα.

Για να αυξηθεί ο χρόνος που το απόβλητο παραμένει στην κλίνη και να αποφύγει κανείς υπερβολική ποσότητα συμπυκνωμένης ιλύος, ένα ρεύμα αποβλήτων που ήδη έχει υποστεί επεξεργασία οδηγείται ξανά στο σημείο που λαμβάνει χώρα η χώνευση. Η ταχύτητα ροής του υγρού προς τα άνω κυμαίνεται μεταξύ 1 έως 2 m / ώρα.

Αυτός ο τύπος αντιδραστήρα αποτελεί αιχμή του δόρατος τεχνολογία για την αποδόμηση βαρέων οργανικών αποβλήτων, διότι το βιομαζικό υλικό έχει υψηλή συγκέντρωση και η μικροβιακή πυκνότητα είναι υψηλή. Η μεγάλη συγκέντρωση βιομαζικού υλικού επιφέρει με τη γρήγορη μετακίνηση των ρυπαντών την αποδόμηση απορριμμάτων μεγάλης συγκέντρωσης και μεγάλης ποσότητας σε χωνευτήρες σχετικά μικρού μεγέθους. Δυστυχώς, ο μεγάλος χρόνος ανάπτυξης των κόκκων αναερόβιας ιλύος, καθυστερεί την έναρξη της κανονικής λειτουργίας του συστήματος κατά 2 έως 8 μήνες και η ανάπτυξη των μεθανογόνων βακτηρίων αργεί όταν στον χωνευτήρα η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη των  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>54</sup>.



**Εικόνα 10:** Χωνευτήρας ανοδικής ροής λυμάτων & αναερόβιας στρώσης κοκκώδους λάσπης (UASB)

<sup>54</sup> Φωτίδης, 2001

## 1.6 Διεθνής Πολιτική και κανονιστικά πλαίσια βιοκαυσίμων

### Εισαγωγή

Αρκετές ανεπτυγμένες και αναπτυσσόμενες περιοχές ανά τον κόσμο έχουν θέσει πλαίσια και κανονισμούς που αφορούν την βιοενέργεια και τα βιοκαύσιμα, συμπεριλαμβανομένων και εντολών πρόσμειξης βιοκαυσίμων με ορυκτά καύσιμα. Επιπροσθέτως υπάρχουν επιχορηγήσεις και κινήσεις στήριξης των βιομηχανιών βιοκαυσίμων όπως κανονισμοί ανάμειξης, φορολογικές ελαφρύνσεις και κρατικές και μη πολιτικές αγορές. Αυτές οι ποικίλες πολιτικές ανά την Υφήλιο έχουν συνεισφέρει στην δημιουργία εγκαταστάσεων και νέων επιστημονικών τεχνολογιών, βοηθώντας στην ανάπτυξη της βιομηχανίας βιοκαυσίμων και τη δημιουργία μίας παγκόσμιας αγοράς βιοκαυσίμων, που έως μόνο το 2012 είχε σκαρφαλώσει σε 22,5 δισεκατομμύρια λίτρα βιοντίζελ και 83,1 δισεκατομμύρια λίτρα βιοαιθανόλης<sup>55</sup>.

#### 1.6.1. Η Πολιτική της Γηραιάς Ηπείρου

Έως και το έτος 2000, πολλές χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης είχαν θέσει τον πήχη ψηλά για την ανάδειξη των βιοκαυσίμων. Ο λόγος ήταν οι περιβαλλοντικοί και οι ενεργειακοί προβληματισμοί και βεβαίως οικονομικοί που βεβαίως υποχρέωνε την γέννηση τέτοιων πολιτικών<sup>56</sup>.

Η πρώτη άρτια πολιτική κίνηση που έλαβε χώρα ήταν η εφαρμογή της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 2003 (Οδηγία 2003/30 / ΕΚ), που έθεσε στόχο τα βιοκαύσιμα και τα υπόλοιπα ανανεώσιμα καύσιμα να ανέλθουν έως το 2005 σε 2 % και έως το 2010 στο 5,75 % στον τομέα των μεταφορών. Όμως, το ποσοστό βιοκαυσίμων στις μεταφορές το 2005 ανήλθε μόνο έως το 0,9 % και το 2010 στο 3,7 % βάσει της Ενεργειακής Στατιστικής της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (EU Commission, 2015).

Έπειτα ακολούθησε η πολιτική πράξη και οδηγία 2009 για τις ΑΠΕ (RED), των Μέτρων της ΕΕ για την ενέργεια και την αλλαγή του κλίματος (CCP) και ο Κανονισμός ότι κάθε κράτος μέλος οφείλει να εξασφαλίσει ότι το μερίδιο της ενέργειας από ΑΠΕ στον τομέα των μεταφορών το 2020 θα πρέπει να ξεπερνά το 10 % της τελικής ενεργειακής κατανάλωσης στον τομέα των μεταφορών στο ίδιο το κράτος μέλος» (Directive 2009/28/EC, 2009).

Στην έκθεση τίτλου «Η κυκλοφορία των βιοκαυσίμων στην αγορά»<sup>57</sup> που δημιουργήθηκε για λογαριασμό της Ευρωπαϊκής Επιτροπής επισημαίνεται ότι για να υπολογιστεί η ποσότητα των καυσίμων από τα οποία το 10 % πρέπει να έχει παραχθεί

<sup>55</sup> Pacini , 2014

<sup>56</sup> Muller S., 2011

<sup>57</sup> Kampman B., 2013

από ΑΠΕ έως το 2020, συνυπολογίζεται η ολική ποσότητα βενζίνης, ντίζελ, βιοκαύσιμα κλπ που καταναλώνονται στις μεταφορές καθώς και η ηλεκτρική ενέργεια.

Επιπροσθέτως, για να υπολογιστεί το ποσοστό των ΑΠΕ στις μεταφορές, συνυπολογίζονται όλες οι μορφές ΑΠΕ που καταναλώνονται σε όλους τους τρόπους μεταφοράς και υπογραμμίζεται ο,τι βιοκαύσιμα από απόβλητα, υπολειμματικές βιομαζικές μορφές, μη εδωδιμα μέρη και λιγνοκυτταρινούχο υλικό θεωρούνται ότι είναι διπλάσια από τα βιοκαύσιμα παραγόμενα από άλλα βιοκαύσιμα. Επίσης, ορίστηκαν δείκτες βιωσιμότητας βιοκαυσίμων που υποδεικνύουν εάν το βιοκαύσιμο ανέρχεται στόχο του 10 %. Τα κριτήρια αυτά υποδεικνύουν τον τρόπο υπολογισμού των εκπομπών των αερίων θερμοκηπίου από βιοκαύσιμα, τα minimum επίπεδα ελάττωσης των αερίων του θερμοκηπίου και δεν συμπεριλαμβάνουν τα βιοκαύσιμα στα οποία το βιομαζικό υλικό έχει καλλιεργηθεί σε τόπους αυξημένης ή/και περιεκτικότητας σε οργανικές ενώσεις στο έδαφος<sup>58</sup>.

Η έμμεση τροποποίηση της χρήσης γης (Indirect Land Use Change- ILUC) για τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου οδήγησε σε μία νέα οδηγία αναφορικά με την απελευθέρωση περισσότερων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα λόγω αλλαγών στη χρήση της γης παγκοσμίως που προήλθε από την αύξηση των εκτάσεων που καλλιεργούνται προς δημιουργία αιθανόλης ή βιοντίζελ. Στόχος ήταν η εύρεση μιας «νέας και απτής μεθόδου για την εκθετική μείωση των εκπομπών που δημιουργούνται από τις μη-άμεσες αλλαγές στη χρήση γης.

### **1.6.2 Βιωσιμότητα της βιομάζας**

Παρά το γεγονός ότι η RED απαίτησε από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή να εκτιμήσει τα κριτήρια βιωσιμότητας για την στερεά και την αέρια βιομάζα το Μάιο του 2014, η ΕΚ δήλωσε ότι δεν μπορούν να υπάρξουν Ευρωπαϊκά κριτήρια αειφορίας βιομάζας πριν 2020. Η απόφαση αυτή στηρίχτηκε στο ότι έως τότε οι εθνικές, ευρωπαϊκές και διεθνές νομοθεσίες έκαναν χρήση κατάλληλων βιώσιμων πρακτικών. Ωστόσο, η ΕΚ οικοδομεί σταθερά μία βιομαζική πολιτική για την μεγιστοποίηση των συνολικών πλεονεκτημάτων της βιομάζας κλίματος και περιβάλλοντος και προσπαθεί να συμβάλει στη εξοικονόμηση εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου για το 2020 έως το 2030<sup>59</sup>. Όσον αφορά την εμπορική πολιτική της ΕΕ για τα βιοκαύσιμα, από το 2006 υπάρχουν δασμοί, που στόχο έχουν την προστασία της εγχώριας αγοράς και την προώθηση κινήτρων ή εξουδετέρωσης εισαγωγών από ορισμένες αγορές κατά περίπτωση<sup>60</sup>.

---

<sup>58</sup> Flach, R., 2013

<sup>59</sup> Flach, R, 2015

<sup>60</sup> Pacini, H, 2014

### 1.6.3 Πολιτική Ελλάδας

Ως κράτος-μέλος των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων από το 1981, η Ελλάδα υιοθετεί τη νομοθεσία και τους κανονισμούς της ΕΕ με περιορισμένες διαφοροποιήσεις όπου και αν επιτρέπεται και ζητείται. Η Ευρωπαϊκή Οδηγία (Οδηγία 2003/30 / ΕΚ) εγκρίθηκε με την τροποποίηση και συμπλήρωση του Ν. 3054/2002 (Οργάνωση της αγοράς πετρελαίου και διάφορων διατάξεων) με τον Ν. 3423/2005 (Εισαγωγή βιοκαυσίμων και άλλων ανανεώσιμων καυσίμων στην ελληνική αγορά). Το 2012, οι νόμοι 4062/2012 θεσπίστηκαν στο τμήμα Γ και κεφάλαια Α (Πρώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές - ενσωμάτωση της ευρωπαϊκής οδηγίας 2009/28 / ΕΚ και 2009/30 / ΕΚ) στις ευρωπαϊκές οδηγίες για τα βιοκαύσιμα, 28 / ΕΚ) και Β (Κριτήρια αειφορίας για τα βιοκαύσιμα και τα βιορευστά - ενσωμάτωση της ευρωπαϊκής οδηγίας 2009/30 / ΕΚ), όπως δημοσιεύθηκε στις 30 Μαρτίου 2012.

Στο πλαίσιο εφαρμογής της Οδηγίας 2009/28 / ΕΚ, η Ελλάδα επεξεργάστηκε και υπέβαλε το Εθνικό Σχέδιο Δράσης για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (NREAP) τον Ιούνιο του 2010. Σύμφωνα με το NREAP, το 20% του μεριδίου της ανανεώσιμης ενέργειας στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας το 2020 θα επιτευχθεί μέσω του συνδυασμού μέτρων για ενεργειακή απόδοση καθώς και για την ενισχυμένη διείσδυση των τεχνολογιών ΑΠΕ στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, στην παροχή θερμότητας και στις μεταφορές.



## **2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Οργανικά Υπολείμματα**

### **Εισαγωγή**

Τα αγροτο-κτηνοτροφικά απόβλητα είναι υποπροϊόντα παραγωγής κάθε μορφής γεωργικής δραστηριότητας που δεν έχουν οικονομική αξία για την επιχείρηση ή η μετέπειτα επεξεργασία τους κρίνεται οικονομικά ασύμφορη. Θεωρούνται «άχρηστα» και απομακρύνονται σε στερεή ή υγρή μορφή.

Στις κατηγορίες γεωργικών αποβλήτων κατατάσσονται τα απόβλητα στερεής και υγρής κατάστασης που προκύπτουν από δραστηριότητες γεωργικών βιομηχανιών, βιομηχανιών τροφίμων και επεξεργασίας γάλακτος, σφαγείων και χοιροστασίων. Τα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα περιέχουν οργανικό φορτίο συγκεντρώσεων ανάλογων της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται και του είδους του παραγόμενου προϊόντος. Αρκετές φορές, οι αγροτο-βιομηχανίες λειτουργούν περιοδικά μέσα στο έτος και η εποχιακή παραγωγή αποβλήτων καθιστά δύσκολη τη βιολογική τους επεξεργασία. Στην ελληνική κτηνοτροφία, όπου αυτή είναι αναπτυγμένη, παράγεται αξιοσημείωτη ποσότητα αποβλήτων. Βάσει μετριοπαθών υπολογισμών, παράγονται περίπου 4.500 m<sup>3</sup> κοπριάς από χοίρους, βοοειδή και πουλικά σε καθημερινή βάση, αριθμός που οδηγεί σε ετήσια αποτελέσματα της τάξης των 1.660.000m<sup>3</sup> κοπριάς ως απόθεμα.

### **2.1 Διεργασίες Επεξεργασίας αποβλήτων**

#### **2.1.1 Φυσικές διεργασίες επεξεργασίας**

Οι φυσικές διαδικασίες περιλαμβάνουν το χωρισμό διαφορετικών φάσεων μέσω μηχανικών διεργασιών. Διαχωρισμός στερεού– υγρού και υγρού-υγρού κλπ. Οι κύριες φυσικές διαδικασίες είναι η αραίωση, η ιζηματοποίηση – καθίζηση, η διήθηση, η φυγοκέντριση και η τεχνολογία μεμβρανών.

Η αραίωση είναι μία απλή διαδικασία ελάττωσης του οργανικού φορτίου των αποβλήτων. Ως μέσο αραίωσης χρησιμοποιείται νερό από φρεάτια ποτίσματος ή απόβλητα χαμηλού οργανικού φορτίου.

Η καθίζηση είναι απλούστατη και πλέον συνήθης φυσικοχημική μέθοδος επεξεργασίας. Τα περισσότερα οργανικά συστατικά υγρών αποβλήτων βρίσκονται ως αιωρούμενα στερεά και η απομάκρυνσή τους με τεχνικές καθίζησης μειώνουν σημαντικά το COD στη διαλυτή φάση του αποβλήτου.

Η ιζηματοποίηση είναι φυσική διεργασία κατά την οποία τα υγρά απόβλητα μετά από κάποιο χρόνο σε ηρεμία δημιουργούν δύο υγρές στιβάδες, την υπερκείμενη με χαμηλό COD και την «λασπώδη» υψηλού COD. Η διαδικασία της ιζηματοποίησης είναι αργή και για να ολοκληρωθεί πρέπει να υπάρξει κροκίδωση και συσσωμάτωση

των αιωρούμενων σωματιδίων με κροκιδωτικά ανεβάζοντας όμως έτσι σημαντικά το κόστος καθίζησης. Η διήθηση έχει ίδιο σκοπό με την ιζηματοποίηση όπου τα αιωρούμενα σωματίδια και οι κολλοειδείς διασπορές απομακρύνονται με διήθηση.

Η φυγοκέντριση προκαλεί δημιουργία τριών στιβάδων: την επιφανειακή, την ενδιάμεση υδατική που περιέχει διαλυτά υλικά και την λασπώδη που περιέχει αιωρούμενα στερεά και κολλοειδή υλικά. Μειώνει κατά 70 %, στην υδατική στιβάδα, το αρχικό COD και είναι περισσότερο ικανοποιητική από ότι η καθίζηση επειδή λαμβάνεται περισσότερη και πιο συνεκτική λασπώδης ύλη. Τα σωματίδια διαχωρίζονται στην ίδια φάση βάσει μεγέθους. Έτσι ένα υγρής φάσης αιώρημα στερεών προσφέρει στο σύστημα δύο αιωρήματα ίδιας φάσεως, διαφορετικών μεγεθών σωματιδίων. Οι μεμβράνες που τοποθετούνται για αυτή τη χρήση τελούν το διαχωρισμό βάσει του μεγέθους των στερεών και η μέθοδος ως απόρροια ονομάζεται μικροδιήθηση, υπερδιήθησης και αντίστροφη ώσμωση.

### **2.1.2 Θερμικές διεργασίες**

Οι θερμικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για επεξεργασία υγρών αποβλήτων συμπυκνώνουν τα απόβλητα, απομακρύνοντας το νερό και διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες. Η πρώτη βασίζεται σε φυσικοθερμικές διεργασίες και περιλαμβάνει εξάτμιση και απόσταξη. Η δεύτερη βασίζεται σε ανεπίστροφες φυσικοχημικές διεργασίες και περιλαμβάνει καύση και πυρόλυση – αεριοποίηση. Η τρίτη βασίζεται σε συνδυασμό φυσικών-βιολογικών διεργασιών και περιλαμβάνει την φυσική εξάτμιση σε ανοικτές αβαθείς δεξαμενές.

Η εξάτμιση διαφέρει από την απόσταξη στο ότι το πτητικό ρεύμα που παράγεται αποτελείται από περισσότερα του ενός πτητικά συστατικά για τα οποία καμία προσπάθεια δεν γίνεται για τον διαχωρισμό τους. Κατά την εξάτμιση τα υγρά απόβλητα διαχωρίζονται σε δύο προϊόντα, ένα υπόλειμμα αποτελούμενο από μη πτητικές οργανικές ενώσεις και ανόργανα άλατα και ένα συμπύκνωμα αποτελούμενο από νερό και πτητικές ενώσεις. Η εξάτμιση ελαττώνει κατά 70-75% τον όγκο των υγρών αποβλήτων και το COD κατά 90%.

Η καύση και η πυρόλυση αποτελούν τερματικές τεχνικές που σταματούν την περαιτέρω αξιοποίηση των αποβλήτων και προκαλούν προβλήματα περιβαλλοντικά εκπομπής τοξικών ρύπων, έχουν μεγάλη κατανάλωση ενέργειας και θεωρούνται ακριβά συστήματα.

### 2.1.3 Βιολογικές διεργασίες

Οι βιολογικές διεργασίες χρησιμοποιούν μικροοργανισμούς για να αποικοδομήσουν τις οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα. Το είδος των μικροοργανισμών εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις  $O_2$ . Η αναερόβια χώνευση αποικοδομεί υψηλών συγκεντρώσεων οργανική ύλη αντίθετα η αερόβια για πιο αραιά διαλύματα ή σε διαδικασίες τελικού σταδίου επεξεργασίας, πριν τα απόβλητα διατεθούν στο περιβάλλον. Τα υγρά απόβλητα έχουν ενώσεις που παρεμποδίζουν την ανάπτυξη των μικροβιακών πληθυσμών. Έτσι, για μία πιο ικανοποιητική βιολογική αποικοδόμηση των υγρών πρέπει να επιλέγονται μικρόβια που αντέχουν στην τοξικότητα των εκάστοτε υποστρωμάτων. Συνήθως, οι βιολογικές διαδικασίες χώνευσης, και δη οι αναερόβιες, είναι οικονομικότερες από τις αντίστοιχες φυσικοχημικές.

## 2.2 Απόβλητα χοιροτροφείων- «Χοιρολύματα»

### Εισαγωγή

Η ελληνική χοιροτροφία αποτελεί δυναμικό βιομηχανικό κλάδο διότι παράγει περίπου 1.180.000 χοιρίδια/έτος με συνολικό πληθυσμό χοιρομητέρων περίπου 65.500. Στην Ευρώπη συνολικά παράγονται περίπου 185.000.000 χοιρίδια/έτος. Η σημερινή κάλυψη της ζήτησης κυμαίνεται στο 30% και αυτή η αύξηση της παραγωγής των χοίρων οδηγεί σε αύξηση του όγκου των χοιρολυμάτων και σε εντονότερο πρόβλημα. Η εκτροφή χοίρων πριν πολλά χρόνια γινόταν σε μικρές μονάδες διάσπαρτες στις αγροτικές περιοχές και τα χοιρολύματα διατίθεντο ως λίπασμα στις γύρω περιοχές. Αυτό άλλαξε με την αυξημένη ζήτηση της αγοράς σε χοιρινό κρέας που είχε ως αποτέλεσμα την εντατικοποίηση της παραγωγής.

Τα απόβλητα των χοιροτροφικών μονάδων είναι κυρίως υγρής και ημι-υγρής μορφής (55% ούρα και 45% κόπρανα) και περιλαμβάνουν περιττώματα και ούρα ζώων, τρίχες, υπολείμματα ζωοτροφών και νερά πλυσίματος και καθαρισμού. Η κοπριά που συλλέγεται μηχανικά διαχωρίζοντας την από τα υπόλοιπα μέρη φτάνει στο 5-7 % των αποβλήτων κατ' όγκο και περιλαμβάνει 15 - 20 % στερεά ουσίες και 80 - 85 % υγρά μέρη. Τα υγρά και ημι-υγρού τύπου απόβλητα συνήθως μαζεύονται σε αποχετεύσεις με σχάρες δαπέδου και με ροή απομακρύνονται προς δεξαμενές συλλογής με υπερχειλίση ή σιφόνια εκκένωσης. Η εκτίμηση για το φορτίο ρύπανσης των αποβλήτων λαμβάνει χώρα με μετρήσεις των:  $BOD_5$ , το COD, το ολικό  $N_2$ , το ολικό φώσφορο και το κάλιο. (Πίνακας 8)

**Πίνακας 8:** Χαρακτηριστικά αποβλήτων χοιροτροφείου

Παράμετρος	Συμβολισμός	Ποσότητα
		(Kg/ημ × 1000kg Z.B.)
Υγρά απόβλητα	TWW	51
Βιοχημικά απαιτούμενο O <sub>2</sub>	BOD <sub>5</sub>	2.2
I.Π (άτομα/1000kg Z.B.)	PE	41
Σχέση COD/BOD <sub>5</sub>		3.3
Ολικά στερεά	TTS	3,3
Πτητικά στερεά	TVS	6.9
Ολικό N <sub>2</sub>	N	5,7
Φώσφορος	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,39
Κάλιο	K <sub>2</sub> O	0,17

Σε Ελλάδα και Ευρώπη, η επεξεργασία των υγρών εκροών αποτελεί σημαντικότατο περιβαλλοντικό πρόβλημα. Παρά την κατασκευή σύγχρονων εγκαταστάσεων επεξεργασίας των χοιρολυμάτων σε αρκετές χοιροτροφικές μονάδες δεν πραγματοποιείται επεξεργασία λόγω υψηλού κόστους λειτουργίας των εγκαταστάσεων επεξεργασίας, μη επιδιόρθωσης βλαβών στον εξοπλισμό των εγκαταστάσεων και αδυναμίας διάθεσης των επεξεργασμένων υγρών αλλά και στερεών αποβλήτων.

Υπάρχουν χοιροτροφικές μονάδες που αποθέτουν ανεξέλεγκτα τα υγρά τους απόβλητα. Μετά από λίγο και όταν μέρος των υγρών εξατμιστεί, μεταφέρουν και αποθέτουν τα στερεά υπολείμματα σε δικές τους ή μη εκτάσεις. Έτσι, προκύπτουν προβλήματα χλωρίδας και πανίδας, αισθητική υποβάθμιση της περιοχής, κίνδυνοι για τους έμβιους οργανισμούς και υποβάθμιση της ποιότητας των υπόγειων και των επιφανειακών υδάτων. Η διάθεση αποβλήτων υψηλής περιεκτικότητας σε N<sub>2</sub> και φώσφορο προκαλεί ζημιά σε έδαφος, υπόγεια και επιφανειακά νερά και τα φυτά. Τέλος, προκαλούνται δυσάρεστες οσμές και παρουσιάζονται έντομα, τρωκτικά και άλλοι φορείς μεταδοτικών ασθενειών. Όλα αυτά έχουν οδηγήσει την βέλτιστη επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των χοιροτροφικών μονάδων πριν της διάθεσης τους στο περιβάλλον να γίνει μία αναγκαιότητα. Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί που είναι επικίνδυνοι για τον άνθρωπο και τους χοίρους αναφέρονται στον Πίνακα 9.

**Πίνακας 9:** Ασθένειες και μικροοργανισμοί οφειλόμενες σε ζωικά λύματα<sup>61</sup>

Ασθένεια	Υπεύθυνος Οργανισμός
<b>Βακτήρια</b>	
Σαλμονέλα	Salmonella sp
Λεπτοσπείρωση	Leptospira Pomona
Ανθρακας	Bacillus anthrakis
Φυματίωση	Mycobacterium tuberculosis
	Mycobacterium avium
Εντερίτιδα Βοοειδών	Mycobacterium paratuberculosis
Βρουκέλωση	Brucella abortus
	Brucella melitensis
	Brucella suis
Λιστερίωση	Listeria monocytogenes
Τέτανος	Clostridium tetani
Τουλαραιμία	Pasteurella tularensis
Ερυσίπελας	Erysipelothrix rhusiopathiae
Κολιβακίλωσις	Escherichia coli
Τύφος	Coxiella burnetti
Ψιττακίωση	Chlamydia spp
<b>Ιοί</b>	
New Castle	Ιός
Χολέρα των γουρουνιών	Ιός
<b>Μύκητες</b>	
Κοκκιδιομύκωση	Coccidoides immitus
Ιστοπλάσμωση	Histoplasma capsulatum
Λειχήνες	Microsporum & Trichophyton
<b>Πρωτόζωα</b>	
Κοκκιδίωση	Eimeria spp
Βαλαντιδίαση	Balatidium coli
Τοξοπλάσμωση	Toxoplasma spp
<b>Παράσιτα</b>	
Ασκαριδίαση	Ascaris lumricoides
Σαρκοκυστίωση	Sarcocystis spp

Ένα σύστημα διαχείρισης αποβλήτων που σκοπό έχει την περιβαλλοντική προστασία επιτυγχάνεται όταν συνδυάζεται ένα αποδεκτό επίπεδο ποιότητας περιβάλλοντος, οικονομικό και απλό στη λειτουργία και την συντήρηση των εγκαταστάσεων. Για τον καθαρισμό των ζωικών απορριμμάτων πραγματοποιούνται φυσικές, βιολογικές αλλά και χημικές διαδικασίες με δυνατή την χρησιμοποίηση ακόμη και των παραπροϊόντων<sup>62</sup>.

<sup>61</sup> USDA, 2009

<sup>62</sup> Παναγιώτου, 2008

### 2.2.1 Φυσικές διεργασίες επεξεργασίας χοιρολυμάτων

Μηχανικός διαχωρισμός αιωρούμενων στερεών από τα υγρά. Ο καθαρισμός των αποβλήτων που οφείλετε σε ζωικές διαδικασίες δεν γίνεται σε ικανοποιητικό βαθμό όμως είναι σημαντικός διότι βοηθά να μην φράζουν οι διάφορες σωληνώσεις στις βιομηχανίες, ελαττώνει κατά πολύ τον όγκος των στερεών που αιωρούνται και ελαττώνει το ποσοστό το BOD. Οι βασικότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό είναι η καθίζηση, το κοσκίνισμα, η φυγοκέντριση και η εξάτμιση<sup>63</sup>.

### 2.2.2 Βιολογικές διεργασίες επεξεργασίας χοιρολυμάτων

Τα ζωικά απόβλητα μπορούν να υποστούν εξίσου και αερόβια αλλά και αναερόβια βιολογική κατεργασία, καθώς βρίθουν από καλά ισοζυγισμένα θρεπτικά υλικά. Όταν η θερμοκρασία αλλά και οι υπόλοιποι περιβαλλοντικοί παράγοντες το ευνοούν αποικοδομούνται σχετικά αργά αλλά εύκολα και καταφέρνουν να σταθεροποιηθούν χρόνο.

Η αναερόβια διεργασία γίνεται υπό φυσικές περιβαλλοντικές συνθήκες είτε σε ανοιχτά αναερόβια μέρη είτε και σε κλειστούς ελεγχόμενου περιβάλλοντος χωνευτήρες υγρών με διατηρώντας τη θερμοκρασία από 35 - 55 °C.

Σε αντιδιαστολή, η αερόβια χώνευση αποτελείται από ένα σύστημα στο οποίο η επεξεργασία των αποβλήτων είναι μικρού οργανικού φορτίου (λ.χ. λύματα αστικών περιοχών και υγρά παραπροϊόντα των βιομηχανιών γεωργικής εκμετάλλευσης. Υπογραμμίζεται ότι η επεξεργασία των χοιροτροφικών δειγμάτων δεν καθίσταται δυνατή να ελαττώσει το οργανικό φορτίο καθώς τα δείγματα αυτά περιέχουν υψηλό οργανικό φορτίο, μη ομοιογένεια στα συστατικά τους και οι χοιροτροφικές βιοτεχνίες και βιομηχανίες είναι συνήθως μικρής οικονομικής δυναμικής και υποδομής κ.α.

Συγκριτικά η αερόβια επεξεργασία είναι δαπανηρή λόγω του μεγάλου ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων, απαιτεί στενή παρακολούθηση και καλή συντήρηση των εγκαταστάσεων. Αντιθέτως, η αναερόβια είναι απλή φυσική διαδικασία, που αποδίδει τα μέγιστα όταν τα απόβλητα διατηρούνται στην κατάλληλη αραίωση και δεν απαιτεί εντατική παρακολούθηση και ενεργοβόρες εγκαταστάσεις. Και τα δύο προαναφερθέντα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας δεν είναι σε θέση από μόνα τους, παρά μόνο αν συνδυαστούν μαζί, να ελαττώσουν πρακτικά το ρυπαντικό φορτίο των αποβλήτων σε επίπεδο BOD<sub>5</sub> ώστε να προσεγγίζουν εκείνα που συνήθως απαιτούνται στην πράξη για την διάθεσή τους σε υδάτινο αποδέκτη. Η επιλογή του καταλληλότερου συστήματος επεξεργασίας κατά περίπτωση εξαρτάται από το είδος

---

<sup>63</sup> Παναγιώτου, 2008

και τις συνθήκες του αποδέκτη των αποβλήτων, σε συνδυασμό με τη θέση και το μέγεθος της κτηνοτροφικής μονάδας.<sup>64</sup>

Μια άλλη επιλογή είναι η διάθεση των λυμάτων στο έδαφος, η οποία αποτελεί συνήθη τρόπο διαχείρισης αυτών με πολλά πλεονεκτήματα, κυρίως οικονομικά. Τα ζωικά λύματα είναι πλούσια σε θρεπτικά συστατικά και βελτιώνουν σημαντικά τη δομή και την γονιμότητα του εδάφους απομακρύνοντας τον κίνδυνο μόλυνσης από τα λύματα. Η αξία των λυμάτων ως εδαφο-βελτιωτικό υλικό εξαρτάται από το είδος των εκτρεφόμενων ζώων τις συνθήκες εκτροφής, την περίοδο εφαρμογής των ζωικών λυμάτων στη γεωργική γη, τα κλιματολογικά στοιχεία, την τοπογραφία της περιοχής και το διάστημα αποθήκευσης των λυμάτων.

Η διάθεση των λυμάτων σε γεωργικές εκτάσεις δεν αποτελεί απλή διαδικασία. Απαιτείται γνώση των χαρακτηριστικών του εδάφους, των ποιοτικών χαρακτηριστικών των λυμάτων και τήρηση κανόνων υγιεινής ώστε να μη προκληθεί ρύπανση του περιβάλλοντος και προβλήματα υγείας. Οι τρόποι εφαρμογής των ζωικών λυμάτων σε γεωργικές εκτάσεις γίνεται με επιφανειακή άρδευση με αυλάκια ή αναχώματα και με ενσωμάτωση στο έδαφος με μηχανήματα. Γίνεται επίσης με τεχνητή βροχή και με άρδευση με σταγόνες, μετά από διαχωρισμό των στερεών από τα υγρά λύματα.<sup>65</sup>

### **2.2.3 Χημικές μέθοδοι επεξεργασίας χοιρολυμάτων**

Χημικά, η αποδόμηση των ζωικών μερών των απορριμμάτων μπορεί να λάβει χώρα με κατακρήμνιση-κροκίδωση, η υδρογόνωση αλλά και καύση και με απομάκρυνση των παραγόντων ευτροφισμού, εάν αυτό πραγματοποιηθεί με χημικούς τρόπους<sup>66</sup>.

## **2.3 Υπολείμματα Καφέ**

Τα παραπροϊόντα του καφέ μπορούν να προσφέρουν στερεά αλλά και υγρά βιοκαύσιμα ως ένας αρκετά ευφυής και ασφαλής τρόπος παραγωγής βιοενέργειας ασφαλής προς το περιβάλλον. Ο καφές ως ένα από τα πολυπληθέστερα γεωργικού τύπου προϊόντα αξιοποιείται συνήθως ροφήματα. Σύμφωνα με το Τμήμα Γεωργίας των Η.Π.Α. η παραγωγή καφέ παγκοσμίως είναι 7,35 δισεκατομμύρια kg ετησίως.

---

<sup>64</sup> Παναγιώτου, 2008

<sup>65</sup> Πλιάτσικας, 2016

<sup>66</sup> Παναγιώτου, 2008

### 2.3.1 Το έλαιο του καφέ

Ο καφές μπορεί να προσφέρει ένα ποσοστό ποσότητας ελαίου από τον 11 - 20 % αναλόγως της περιοχής παραγωγής του και του είδους του. Κατά μέσο όρο οι χρησιμοποιημένοι κόκκοι καφέ περιέχουν περίπου 12 % έλαιο, το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε ανάλογη ποσότητα βιοντίζελ μέσω μεθόδων στεροποίησης, πληροφορία σημαντικότερη αφού άλλες πρώτες ύλες του βιοντίζελ αποφέρουν διαφορετικά ποσοστά, όπως το λάδι ελαιοκράμβης (37-50 %), το φοινικέλαιο (20 %) και το σογιέλαιο (20 %) και δύναται να προσθέσει περίπου 340 εκατομμύρια γαλόνια στον παγκόσμιο εφοδιασμό καυσίμου. Το βιοντίζελ που παράγεται από τον καφέ θεωρείται πολύ σταθερότερο συγκριτικά με το βιοντίζελ από διάφορες άλλες πηγές, λόγω υψηλών αντιοξειδωτικών. Τα υπόλοιπα στερεά απόβλητα χρησιμοποιούνται ως λίπασμα, ως πρώτη ύλη για παραγωγή αιθανόλης ή μεθανίου και ως παλέτες καυσίμων.

Η συνολική ποσότητα καφέ που παράγεται εκτιμάται σε περίπου  $8,6 \times 10^9$  kg κατά την περίοδο 2014 - 2015<sup>67</sup>. Η υψηλή παραγωγή μαζί με τα επίπεδα κατανάλωσης και την αναποτελεσματικότητα της διαδικασίας παραγωγής καφέ έχουν οδηγήσει σε εκατομμύρια τόνους αποβλήτων κάθε έτος<sup>68</sup>. Η καφεΐνη στα υπολείμματα αυτά μπορεί να έχει επιζήμιες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Τα υγρά απόβλητα χαρακτηρίζονται από υψηλή βιολογική και χημική ζήτηση οξυγόνου και, ως απόρροια, υποβάλλονται σε διαδικασία οξυγόνωσης πριν αφεθούν στο περιβάλλον. Τα στερεά απόβλητα καίγονται, κομποστοποιούνται, ή χρησιμοποιούνται ως λίπασμα.

### 2.3.2 Τα στερεά απόβλητα καφέ

Τα στερεά απόβλητα καφέ υπολογίζονται πάνω από το 50 % του καρπού του καφέ<sup>69</sup>. Η παραγωγή υπολειμμάτων καφέ ξεκινάει με τη συγκομιδή και την επεξεργασία των καρπών για να αφαιρεθεί το κέλυφος και το λεπτόκοκκο τμήμα από τους κόκκους καφέ. Το κέλυφος του καρπού καφέ αποτελείται από επικάρπιο (φλοιό), μεσοκάρπιο (πολτό) και ενδοκάρπιο (περγαμηνή)<sup>70</sup>. Για να διαχωριστούν οι καρποί από το κέλυφος, ο καφές μπορεί να υποβληθεί σε επεξεργασία με ξηρές, υγρές ή ημικυκλικές υγρές μεθόδους (Εικόνα 11).

Η απομάκρυνση του κελύφους δημιουργεί τους πράσινους καρπούς καφέ και τα απόβλητα όπως ο πολτός καφέ (CP) εάν υποστούν υγρή επεξεργασία (29% του καρπού καφέ) ή ο φλοιός καφέ (CH) μετά το ξηρό στάδιο (12% του καρπού καφέ)<sup>71</sup>. Οι

<sup>67</sup> [http://www.ico.org/new\\_coffee\\_trade\\_stats.asp](http://www.ico.org/new_coffee_trade_stats.asp)

<sup>68</sup> Summers, 2014

<sup>69</sup> Campos-Vega, 2015

<sup>70</sup> Acchar W, Dultra, 2015

<sup>71</sup> Murthy and Naidu, 2012a



πράσινου χρώματος καρποί του καφέ υποβάλλονται περαιτέρω σε καβούρδισμα δημιουργώντας άλλα είδη αποβλήτων καφέ (CS, 4,2 % καρπού καφέ)<sup>72</sup> και υπολείμματα καφέ (SCG), αντίστοιχα. Τα υπολείμματα αυτά παράγονται σε μεγάλη ποσότητα, από τον φλοιό σε κόκκους παράγεται με ρυθμό 1:1<sup>73</sup> και από τα υγρά υπολείμματα καφέ σε παρασκευασμένο στιγμιαίο καφέ παράγεται με ρυθμό 4:1<sup>74</sup>. Τα υπολείμματα αυτά δομούνται από λιγνοκυτταρινικό υλικό, δηλαδή κυτταρίνη και ημικυτταρίνη, λιγνίνη και εκχυλίσιμες ενώσεις σημαντικής βιοτεχνολογικής αξίας. Όμως, η δομή των ενώσεων λιγνοκυτταρινικών υλικών είναι καλά οργανωμένη και ανθεκτική επιφέρει μια ανθεκτική μικροβιακή αποικοδόμηση που δυσκολεύει την άμεση εφαρμογή λ.χ. ζωοτροφής καθώς και τη βιοτεχνολογική μετατροπή της. Μια πρώτη επεξεργασία για τη διακοπή αυτής συμβάλει άμεσα στη διευκόλυνση της μετατροπής των πολυσακχαριτών μέσω ενζύμων ή / και μικροοργανισμών<sup>75</sup>.

### 2.3.3 Η χημική σύσταση του καφέ

Περίπου το 50 % του παραγόμενου καφέ κατευθύνεται για την παραγωγή διαλυτού καφέ που παράγει κυρίως υπολείμματα καφέ ως υποπροϊόν. Το SCG έχει σύνθετη δομή κυρίως πλούσια σε υδατάνθρακες, αλλά περιέχει επίσης πρωτεΐνες, λιπίδια και βιοδραστικά μόρια. Ως κύρια συστατικά του υπολείμματος καφέ (SCG) είναι οι πολυσακχαρίτες, οι οποίοι παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον ως πρώτη ύλη. Οι πολυσακχαρίτες διαφέρουν ως προς το περιεχόμενο και την ποικιλομορφία. Γενικά, η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη εμφανίζονται σε λιγνοκυτταρινικά υλικά και η ξυλάνη είναι η κύρια κατηγορία ημικυτταρίνης σε χόρτα όπως το ζαχαροκάλαμο<sup>76</sup>. Ωστόσο, οι πολυσακχαρίτες SCG περιλαμβάνουν σάκχαρα μαννόζης, γαλακτόζης και αραβινόζης<sup>77</sup>, διατεταγμένα κυρίως ως γαλακτομαννάνη και αραβινογαλακτάνη<sup>78</sup>. Άλλα συστατικά στην ομάδα των μη υδατανθράκων εμφανίζονται σε ποσοστό 45%<sup>79</sup> και περιλαμβάνουν λιγνίνη (25 %), τέφρα (1 %), πρωτεΐνη (17 %) και λίπος (2 %)<sup>80</sup>.

Η οργάνωση και η αλληλεπίδραση ή η σύνδεση μεταξύ συστατικών στη δομή SCG δεν είναι πολύ γνωστή, συμπεριλαμβανομένης της αλληλεπίδρασης πρωτεΐνης με τους υδατάνθρακες<sup>81</sup>. Οι μεταβολές στη χημική σύνθεση της SCG παρέχουν αρκετές

---

<sup>72</sup> Ballesterow, 2014

<sup>73</sup> Rocha, 2006

<sup>74</sup> Punnett, 1958

<sup>75</sup> Sant'Anna, 2014

<sup>76</sup> Brienzo, 2009

<sup>77</sup> Chianzu, 2013

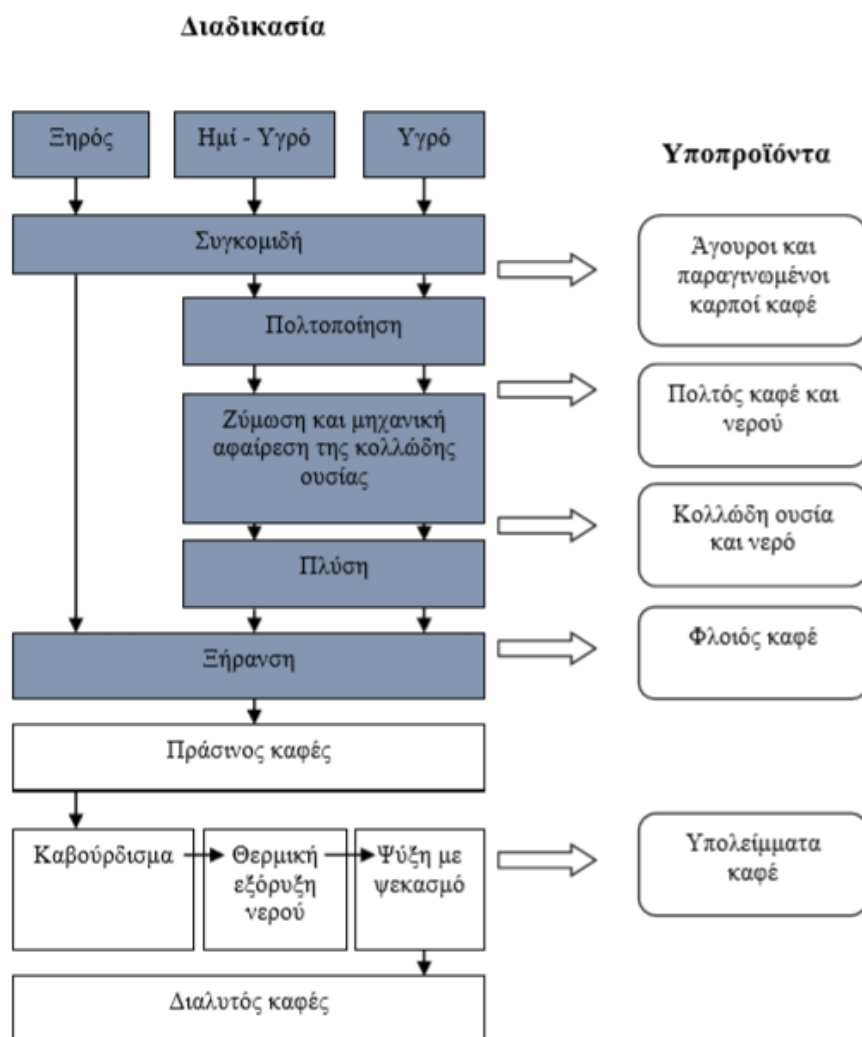
<sup>78</sup> Arya and Rao, 2007

<sup>79</sup> Chianzu, 2013

<sup>80</sup> Ballesteros, 2014

<sup>81</sup> Redgwell, 2005

εναλλακτικές για την ανάπτυξη εφαρμογών, αν και η δομική πολυπλοκότητα απαιτεί ένα ευρύ κοκτέιλ ενζυματικών δραστηριοτήτων για την υδρόλυση της.



**Εικόνα 11.** Διάταξη των σταδίων επεξεργασίας για την παραγωγή διαλυτού καφέ καθώς και των υποπροϊόντων που παράγονται σε κάθε στάδιο<sup>82</sup>.

### 2.3.4 Υπολείμματα του καφέ: χρήσεις & ρύπανση

Όσον αφορά τα υπολείμματα του καφέ (SCG), πρέπει κανείς να προσέξει τυχόν περιβαλλοντικά προβλήματα ρύπανσης λόγω μη κατάλληλης διάθεσης του υλικού, λ.χ. σε ποτάμια και λίμνες και η ατμοσφαιρική ρύπανση εξαιτίας μη επαρκούς καύσης. Εν συνεχεία, η πρώτη ύλη για εκχύλιση ενώσεων και οι χημικές ουσίες κατά τη ζύμωση είναι ένας άλλος παράγοντας που πρέπει κανείς λάβει υπόψιν του. Πιο συγκεκριμένα, η ποικιλία της χημικής σύνθεσης των SCG και η χρήση τους στην παραγωγή καυσίμων δηλαδή το πρόβλημα που δημιουργείται κατά τη μετατροπή σακχάρων σε βιοαιθανόλη,

<sup>82</sup> Michel Brienzo, 2016

την εκχύλιση πετρελαίου για βιοντίζελ και την αναερόβια χώνευση για παραγωγή βιοαερίου.

Τέλος, τα SCG από την εκχύλιση των πρωτεϊνών τους, των φαινολικών οξέων, των πολυφαινολών, λιπαρών οξέων, τερπενίων και αρωματικών ενώσεων, ως συστατικό για λειτουργική τροφή (μαννολιγοςακχαρίτες), έως τα στερεά καύσιμα για άμεση καύση ή προετοιμασία τούβλων, υπόστρωμα σε λιπάσματα, ως ζύμωση ατόμων ζάχαρης για την παραγωγή αλκοολών, ως οργανικών οξέων και πολύ-υδροξυαλκανοϊκών έχουν ένα μεγάλο εύρος οικονομικών ωφελειών για τον άνθρωπο. Όμως η κάθε διαδικασία πρέπει να γίνεται βάσει ευρωπαϊκών και μη προτύπων και ο στόχος θα πρέπει να είναι η μη ρύπανση του περιβάλλοντος. Εστιάζοντας στο SCG ως πρώτη ύλη βιομάζας για βιοτεχνολογικές εφαρμογές, πρέπει να λαμβάνει κανείς υπόψιν τη χημική σύνθεση και τις ιδιότητες του υλικού και τα σχετικά ένζυμα που απαιτούνται για τη μετατροπή του υλικού.

### 3<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: XRF Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X

#### Εισαγωγή

Η Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X αποτελεί βασική παράμετρο χημικής ανάλυσης προϊόντων στερεάς χημικής αποδόμησης οργανικών ρύπων. Οι πρώτες ύλες παραγωγής βιοαερίου από αγροτο-κτηνοτροφικά βιομηχανικά και αστικά απόβλητα πρέπει να είναι ακίνδυνες για τον ανθρώπινο παράγοντα ως προς την ύπαρξη ή μη βαρέων μετάλλων. Η μέθοδος της φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X (XRF) σε δείγματα χοιρολυμάτων και χοιρολυμάτων – καφέ που χρησιμοποιήθηκαν σε αναερόβια χώνευση για την παραγωγή βιοαερίου αναδεικνύει εάν τέτοιου είδους δείγματα περιέχουν βαρέα μέταλλα ώστε να δύνανται χωρίς κίνδυνο να χρησιμοποιούνται σε μεγάλης κλίμακας παραγωγή βιοαερίου.

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X είναι μία οργανική αναλυτική μέθοδος, που στηρίζεται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης και είναι ευρύτατα χρησιμοποιούμενη και αρκετά ευέλικτη.

#### 3.1 Βασικές αρχές της XRF

Ένα φασματόμετρο XRF (Εικόνα 12) εκπέμπει πρωτογενή ακτινοβολία υψηλής ενέργειας από έναν σωλήνα ακτίνων X, μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων. Τα άτομα του δείγματος βομβαρδίζονται και προκαλείται δευτερογενής εκπομπή ακτίνων X εκπεμπόμενη από το ίδιο το δείγμα.



**Εικόνα 12:** φασματόμετρο XRF

Πιο συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από εσωτερικές σε εξωτερικές στοιβάδες και δημιουργούνται κενές θέσεις που καλύπτονται από άλλα ηλεκτρόνια εξωτερικών στοιβάδων. Όταν τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από τις εξωτερικές

στιβάδες προς τις εσωτερικές εκπέμπουν ακτίνες X, την ονομαζόμενη δευτερογενή ακτινοβολία.

Η ακτινοβολία που αναδύεται από το δείγμα περιλαμβάνει τις κορυφές ακτίνων X κύριων στοιχείων αλλά και ιχνοστοιχείων του δείγματος. Το φάσμα εκπομπής κάθε ατόμου είναι χαρακτηριστικό για κάθε ουσία και με την ταυτοποίηση αυτού του φάσματος προκύπτει η ποιοτική σύσταση του δείγματος. Εν συνεχεία, πληροφορίες μπορούν να αντληθούν επίσης από την ένταση των δευτερογενών ακτίνων X κάθε ανάκλασης που είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του αντίστοιχου στοιχείου στο δείγμα και συνεπώς επιτυγχάνεται ποσοτική ανάλυση των στοιχείων<sup>83</sup>. Η διασπορά αυτών των δευτερογενών ακτίνων X σε ένα φάσμα, συνήθως με περίθλαση ακτίνων X, επιτρέπει την ταυτοποίηση των στοιχείων που υπάρχουν στο εν λόγω δείγμα. Το ύψος κάθε χαρακτηριστικής κορυφής σχετίζεται με τη συγκέντρωση του αντίστοιχου στοιχείου στο δείγμα, επιτρέποντας την ποσοτική ανάλυση για τα περισσότερα στοιχεία στην περιοχή συγκέντρωσης από 1 ppm έως 100 %.

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με ( $\lambda$ ) μήκη κύματος στην περιοχή από 0,003 - 3 nm που παράγεται όταν τα ηλεκτρόνια των ατόμων μεταπηδούν μεταξύ των εσωτερικών στιβάδων πρωτίστως στις K, L και M. Έτσι, τα φάσματα των ακτίνων X ερμηνεύονται απλά και εύκολα καθώς η μη-ευαισθησία των ακτίνων X σε χημικούς δεσμούς και επιδράσεις σθένους επιτρέπει την άμεση ανάλυση στερεών δειγμάτων χωρίς την ανάγκη διάλυσης ή/και άλλης χημικής προεπεξεργασίας.

### 3.2 Η τεχνική ακτινοβολήσης μέσω του φασματομέτρου XRF:

Το δείγμα συνήθως σε μορφή στερεού δίσκου, ακτινοβολείται με μια έντονη δέσμη πρωτογενών ακτίνων X και εκπέμπει δευτερεύουσες φθορίζουσες ακτίνες X. Ένα μικρό ποσοστό από αυτές εναλλάσσεται σε μια παράλληλη δέσμη και διασκορπίζεται σε ένα φάσμα μέσω διάθλασης με τη βοήθεια ενός συνθετικού κρυστάλλου ανάλυσης. Οι διαθλώμενες ακτίνες X ευθυγραμμίζονται περαιτέρω και περνούν σε ένα ανιχνευτή ακτίνων X.

Ο αναλυτικός κρύσταλλος μπορεί να περιστρέφεται γύρω από έναν άξονα στην επιφάνεια του και ο ανιχνευτής και δευτερέων ευθυγραμμιστής συνδέονται μηχανικά με τον κρύσταλλο έτσι ώστε να κινούνται σε ένα τόξο γύρω από τον άξονα περιστροφής του κρυστάλλου.

---

<sup>83</sup> Περδικάκης, 2008

Ο μηχανισμός μέσω του οποίου ο κρύσταλλος, ανιχνευτής και δευτερεύων ευθυγραμμιστής περιστρέφεται και ο οποίος επιτρέπει ακριβείς μετρήσεις της γωνίας περιστροφής, καλείται γωνιόμετρο. Ο ανιχνευτής και δευτερεύων ευθυγραμμιστής περιστρέφονται κατά το διπλάσιο της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του κρυστάλλου, ώστε να διατηρείται η γωνία πρόσπτωσης ίση με τη γωνία ανάκλασης ( $\theta$ ).

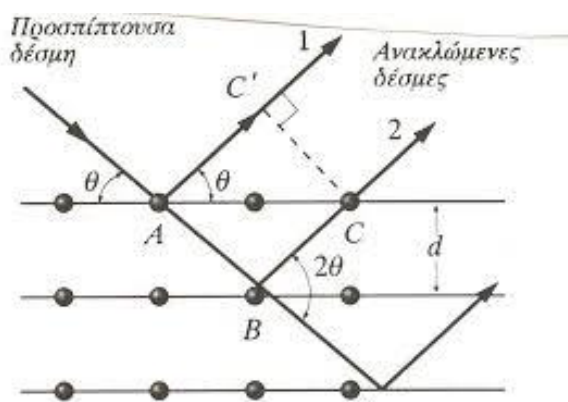
Το φασματόμετρο XRF παράγει ένα φάσμα στο οποίο η ένταση της διαθλασμένης δέσμης σχετίζεται με τη γωνία αντανάκλασης (Εικόνα 13). Η γωνία  $\theta$  σχετίζεται με το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) μέσω της εξίσωσης Bragg:

$$\text{Εξίσωση Bragg: } n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Όπου:

$n$ : ένας ακέραιος αριθμός και

$d$ : η απόσταση μεταξύ των πλεγμάτων του κρυστάλλου ανάλυσης.



**Εικόνα 13:** Ανάκλαση ακτίνων από άτομα γειτονικών ατομικών επιπέδων

Επειδή οι ακτίνες X μεγάλου μήκους κύματος απορροφώνται από τον αέρα, είναι συνηθισμένο να εκκενώνεται ο θάλαμος φασματόμετρου XRF με μια περιστροφική αντλία. Στις περιπτώσεις όπου δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί κενό, όπως για παράδειγμα, όταν αναλύονται υγρά δείγματα, το φασματόμετρο μπορεί να γεμίσει με ήλιο το οποίο έχει χαμηλότερο συντελεστή απορρόφησης ακτίνων X από τον αέρα. Η ένταση των επιμέρους χαρακτηριστικών κορυφών ακτίνων X μπορεί να μετρηθεί ρυθμίζοντας το γωνιόμετρο στην κατάλληλη γωνία  $2\theta$  και μετρώντας τα φωτόνια ακτίνων X για αρκετό χρονικό διάστημα (τυπικά 4-500 s) για να επιτευχθεί η απαιτούμενη ακρίβεια στον ρυθμό μέτρησης. Τα ποσοστά καταμέτρησης καταγράφονται γενικά σε μονάδες χιλιάδων μετρήσεων ανά δευτερόλεπτο ( $\text{kc s}^{-1}$ ).

Επειδή οι χαρακτηριστικές κορυφές των ακτίνων X υπερτίθενται σε ένα υπόβαθρο της ακτινοβολίας σκέδασης από τον σωλήνα ακτίνων X, είναι επίσης απαραίτητο να μετρηθεί η ένταση αυτής της ακτινοβολίας υποβάθρου μετρώντας σε γωνίες  $2\theta$  που ελαττώνουν ελαφρώς την κορυφή. Ο καθαρός (μέγιστος βαθμός υπολογισμού υποβάθρου υποβάθρου) μπορεί στη συνέχεια να σχετίζεται με τη συγκέντρωση σε σύγκριση με τα πρότυπα αναφοράς. Το κατώτερο όριο ανίχνευσης για ένα στοιχείο καθορίζεται από την ακρίβεια με την οποία μπορεί να μετρηθεί η κατάλληλη ένταση υποβάθρου.

### 3.3 XRF & Βαρέα Μέταλλα Αποβλήτων

Τα απόβλητα περιέχουν εν γένει υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, διοξινών και φουρανίων, συγκεντρώσεις πολλές φορές υψηλότερες από τα επιτρεπτά όρια του περιβάλλοντος<sup>84</sup>. Για αυτό τον λόγο απαιτείται ειδική διαχείριση κατά την επεξεργασία τους.

Το είδος των βαρέων μετάλλων διαφέρει μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων κάτι που οφείλεται στην σύσταση τους.<sup>85</sup> Πιο συγκεκριμένα, οργανικά υπολείμματα ελαιουργείων, τυροκομείων, χοιροστασιών και πτηνοτροφείων δεν παρουσιάζουν την ίδια σύσταση.

Η σύσταση των αποβλήτων επηρεάζει επίσης παραμέτρους όπως η θερμογόνος δύναμη, η υγρασία και η πυκνότητα κάτι που επιδρά και στην ποσότητα αλλά και στην ποιότητα του βιοαερίου που θα παραχθεί.<sup>86</sup>

Τα βαρέα μέταλλα όπως το αρσενικό, το κάδμιο, ο μόλυβδος, το νικέλιο, ο χαλκός, το χρώμιο και ψευδάργυρος σε αυξημένες συγκεντρώσεις είναι βλαβερά. Η περιεκτικότητα του πόσιμου νερού σε βαρέα μέταλλα καθώς και το είδος τους ποικίλει από περιοχή σε περιοχή, στα διάφορα πετρώματα του εδάφους, τη ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα, από αστικά σε βιομηχανικά απόβλητα. Επίσης η κατακράτηση ενός ή περισσότερων από τα βαρέα μέταλλα επηρεάζεται από την παρουσία κάποιου άλλου. Τα όρια περιεκτικότητας βαρέων μετάλλων στο πόσιμο νερό στην Ευρωπαϊκή Ένωση είναι της τάξης των μερικών mg/L.

Στα απόβλητα του καφέ και των χοιρολυμάτων ανιχνεύονται βαρέα μέταλλα οι συγκεντρώσεις των οποίων είναι πολλές φορές υψηλότερες από τα επιτρεπτά όρια του

<sup>84</sup> Zhao, 2009; Thompson, 1995; Kuol, 1999

<sup>85</sup> Thompson, 1995

<sup>86</sup> Πετραντωνάκη, 2007

περιβάλλοντος και η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ είναι μία κατάλληλη μέθοδος ελέγχου των δειγμάτων αυτών.

Υπάρχουν συγκεκριμένοι κανονισμοί συμμόρφωσης για την υγεία των καταναλωτών ένας από αυτούς είναι ο Κανονισμός (ΕΚ) με αριθ. 1881/2006 και αφορά τα επίπεδα του μολύβδου, του καδμίου, του υδραργύρου και του ανόργανου κασσιτέρου σε ορισμένα είδη τροφίμων. Οι κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία από την παρουσία αυτών των παραγόντων κινδύνου στα τρόφιμα συνοπτικά αναφέρονται κατωτέρω:

### **3.3.1 Μόλυβδος (Pb)**

Ο μόλυβδος είναι ένας φυσικός περιβαλλοντικός ρυπαντής. Η χρήση του στο παρελθόν σε σωλήνες νερού, χρώματα και στην βενζίνη αύξησε περισσότερο την εγγενή παρουσία του. Η διατροφή είναι η κύρια πηγή έκθεσης του ανθρώπου στο μόλυβδο. Ο μόλυβδος συσσωρεύεται στο σώμα και ιδιαίτερα επηρεάζει σοβαρά την ανάπτυξη του κεντρικού νευρικού συστήματος στα μικρά παιδιά. Καθώς δεν υπάρχει καμία απόδειξη των κατώτατων ορίων για μια σειρά από κρίσιμες επιπτώσεις στην υγεία, δεν υπάρχει συνιστώμενο ανεκτό επίπεδο πρόσληψης. Η πιο πρόσφατη μελέτη της ΕΑΑΤ<sup>87</sup> εξέτασε 144.206 αναλυτικά αποτελέσματα για την παρουσία μολύβδου στα τρόφιμα που συγκεντρώθηκαν κατά τη διάρκεια εννέα ετών. Περισσότερο από το μισά δείγματα που εξετάστηκαν είχαν επίπεδα μολύβδου μικρότερα από τα όρια ανίχνευσης ή ποσοτικοποίησης. Τα επίπεδα μολύβδου στα τρόφιμα φαίνεται ότι μειώθηκαν κατά περίπου 23% μεταξύ του 2003 και του 2010, αν και αυτό θα πρέπει να ερμηνεύεται με προσοχή. Στις κατηγορίες τροφίμων που συνεισφέρουν σημαντικά στην πρόσληψη ανήκουν το ψωμί και τα αρτοσκευάσματα (8,5%), το τσάι (6,2%), το νερό της βρύσης (6,1%), οι πατάτες και τα προϊόντα τους (4,9%), τα γαλακτοκομικά προϊόντα (4,2%) καθώς και η μύρα και ανάλογα ποτά (4,1%), αν και αυτό ποικίλλει μεταξύ των ηλικιακών ομάδων και των μελετών.

---

<sup>87</sup> Journal 2012;10(7):2831



### 3.3.2 Κάδμιο (Cd)

Το κάδμιο μπορεί να προκαλέσει νεφρική ανεπάρκεια και σχετίζεται στατιστικά με αυξημένο κίνδυνο για καρκίνο. Η διατροφή είναι η κυρίαρχη πηγή έκθεσης των ανθρώπων που ανήκουν στους μη-καπνιστές. Η κοινή επιτροπή εμπειρογνομόνων του FAO/WHO για τα πρόσθετα τροφίμων καθόρισε ως προσωρινή ανεκτή μηνιαία πρόσληψη τα 25  $\mu\text{g/kg}$  σωματικού βάρους, ενώ η ομάδα της EAAT για τις προσμείξεις στην διατροφική αλυσίδα όρισε ως ανεκτό όριο εβδομαδιαίας πρόσληψης τα 2,5  $\mu\text{g/kg}$  σωματικού βάρους για να διασφαλίσει την επαρκή προστασία όλων των καταναλωτών. Σύμφωνα με την πιο πρόσφατη αναφορά της EAAT για το κάδμιο<sup>88</sup>, υψηλά επίπεδα καδμίου βρέθηκαν σε φύκια και σκευάσματά τους, προϊόντα με βάση το κακάο, μαλακόστρακα, βρώσιμα εντόσθια, μύκητες, ελαιούχους σπόρους, και μαλάκια.

Ωστόσο, τρόφιμα που καταναλώνονται σε μεγαλύτερες ποσότητες είχαν τον μεγαλύτερο αντίκτυπο στη διατροφική έκθεση στο κάδμιο. Έτσι, τη μεγαλύτερη συμμετοχή στην πρόσληψη έχουν τα δημητριακά και προϊόντων δημητριακών (26,9%), τα λαχανικά και προϊόντα τους (16,0%) και οι αμυλώδεις ρίζες και κόνδυλοι (13,2%). Κοιτάζοντας τις κατηγορίες τροφίμων με περισσότερες λεπτομέρειες, οι πατάτες (13,2%), το ψωμί (11,7%), τα αρτοσκευάσματα (5,1%), τα προϊόντα σοκολάτας (4,3%), τα φυλλώδη λαχανικά (3,9%) και τα μαλάκια (3,2%) συμβάλλουν τα μέγιστα στην έκθεση μέσω της διατροφής σε κάδμιο για όλες τις ηλικιακές ομάδες.

### 3.3.3 Υδράργυρος (Hg)

Ο υδράργυρος είναι ένα μέταλλο που απελευθερώνεται στο περιβάλλον τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Υπάρχουν τρεις μορφές του υδραργύρου: (i) ο στοιχειακός ή μεταλλικός υδράργυρος ( $\text{Hg}^0$ ), (ii) ο ανόργανος υδράργυρος ( $\text{Hg}^{2+}$  και  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) και (iii) ο οργανικός υδράργυρος (γνωστότερη μορφή του είναι ο μεθυλhydrάργυρος  $\text{MeHg}$ ). Ο μεθυλhydrάργυρος είναι η χημική μορφή με την οποία κυρίως απαντάται ο Hg στα τρόφιμα και προκαλεί τη μεγαλύτερη ανησυχία. Μπορεί να αποτελεί ποσοστό μεγαλύτερο του 90% του ολικού υδραργύρου στα ψάρια και στα θαλασσινά. Η τοξικότητα του ανόργανου υδραργύρου αφορά στον νεφρό, ενώ άλλοι στόχοι περιλαμβάνουν το ήπαρ, το νευρικό σύστημα, το ανοσοποιητικό και αναπαραγωγικό σύστημα. Η ομάδα της EAAT για τις προσμείξεις στην διατροφική αλυσίδα όρισε ως ανεκτό όριο εβδομαδιαίας πρόσληψης για τον ανόργανο υδράργυρο τα 4  $\mu\text{g/kg}$  σωματικού βάρους (ως υδράργυρο)<sup>89</sup>. Για τον μεθυλhydrάργυρο, το

<sup>88</sup> EFSA Journal 2012;10(1):2551

<sup>89</sup> EFSA Journal 2012;10(12):2985

αντίστοιχο όριο θεσπίστηκε στα 1,3 μg/kg σωματικού βάρους (ως υδράργυρος). Νεότερες επιδημιολογικές μελέτες σε παιδιά έχουν δείξει ότι τα ω-3 μακράς αλυσίδας πολυακόρεστα λιπαρά οξέα των ψαριών μπορεί να αντισταθμίσουν τις αρνητικές επιπτώσεις από την έκθεση στον μεθυλδράργυρο. Η παροχή επικεντρωμένων συμβουλών στους καταναλωτές αποτελεί κατάλληλη προσέγγιση στην περίπτωση του μεθυλδραργύρου προκειμένου να προστατευθούν οι ευάλωτες ομάδες του πληθυσμού.

### **3.3.4 Ανόργανος Κασσίτερος (Sn)**

Τα επίπεδα του ανόργανου κασσίτερου 150 mg/kg στα ποτά και 250 mg/kg στα άλλα τρόφιμα μπορούν να προκαλέσουν στομαχικό ερεθισμό σε αρκετούς ανθρώπους. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να γίνεται έλεγχος σε όλα τα προϊόντα για την παρουσία του ανόργανου κασσιτέρου.

Η σχετική νομοθεσία που αναγράφει τα σχετικά όρια έχει να κάνει συγκεκριμένα με το νομοθετικό πλαίσιο που διέπει τον έλεγχο και την ανάλυση για τον προσδιορισμό των επιπέδων του μολύβδου, του καδμίου και του ανόργανου κασσιτέρου και είναι ο κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1881/2006 της Επιτροπής της 19ης Δεκεμβρίου 2006 που καθορίζει τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα για ορισμένες ουσίες οι οποίες επιμολύνουν τα τρόφιμα, όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει, και τον κανονισμό (ΕΚ) 333/2007 της Επιτροπής της 28ης Μαρτίου 2007 που καθορίζει τις μεθόδους δειγματοληψίας και ανάλυσης για τον επίσημο έλεγχο των επιπέδων μολύβδου, καδμίου, υδραργύρου, ανόργανου κασσιτέρου, 3μονοχλωροπροπανοδιόλης και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στα τρόφιμα, όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει.

## 4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Υλικά & Μέθοδοι πειραμάτων

### Εισαγωγή:

Κατά την διάρκεια του πειράματος μετρήθηκαν η ποσότητα και η ποιότητα του παραγόμενου βιοαερίου και οι παράμετροι: pH, χημικά απαιτούμενο οξυγόνο-COD (total και dissolved), ολικά στερεά-TS, πτητικά στερεά-VS και με XRF μελετήθηκε η ύπαρξη η μη βαρέων μετάλλων στο δείγμα. Οι μέθοδοι, τα όργανα και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των παραπάνω ήταν τα εξής:

### 4.1 pH

Για την μέτρηση του pH των υγρών δειγμάτων (μίγματος χοιρολυμάτων με καφέ ως υλικά τροφοδοσίας και δείγματα από τον αντιδραστήρα) χρησιμοποιήθηκε φορητό πεχάμετρο, το Grison GLP 21 και για την μέτρηση χρησιμοποιήσαμε ποτήρι ζέσεως των 100ml. (Εικόνα 14)



Εικόνα 14: Μέτρηση τιμής pH δείγματος.

### 4.2 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο - COD

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) βοηθά στον προσδιορισμό του οργανικού φορτίου που υπάρχει συνολικά στο δείγμα των αποβλήτων που εξετάζουμε, βιοαποικοδομήσιμων και μη. Προσδιορίζει το απαιτούμενο οξυγόνο πλήρους διάσπασης – οξείδωσης του συνολικού οργανικού φορτίου προς νερό και CO<sub>2</sub>. Η οξείδωση λαμβάνει χώρα με ισχυρά οξειδωτικά, υπό όξινες συνθήκες και παρουσία καταλύτη καθώς ορισμένες οργανικές ενώσεις είναι ιδιαίτερα ανθεκτικές στις διαδικασίες πλήρους οξείδωσης τους.

### 4.3 Ολικά και Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά

Τα αιωρούμενα στερεά μαζί με τα διαλυμένα στερεά (Dissolved Solids, DS) αποτελούν τα ολικά (Total Solids, TS). Αιωρούμενα και ολικά στερεά διακρίνονται σε πτητικά (Volatile Solids, VS) και σταθερά (Fixed Solids, FS). Τα πτητικά στερεά περνούν στην αέρια φάση στους 550°C και είναι ως επί το πλείστον οργανικά στερεά ενώ τα σταθερά είναι υπολείμματα καύσης και αποτελούνται από ανόργανα στερεά.<sup>90</sup>

Για την μέτρηση των ολικών (Total Solids, TS) και των πτητικών στερεών (Volatile Solids, VS) η δειγματοληψία πραγματοποιείται τρεις φορές εβδομαδιαίως από το υλικό τροφοδοσίας και από τον αντιδραστήρα. Αυτό συνέβαινε με κάψες πορσελάνης που αρχικά τοποθετούντο σε αποτεφρωτήρα στους 550°C για 1h και αποθηκεύονταν σε φούρνο ξήρανσης στους 104°C. Πριν την χρήση τους τοποθετούνταν σε αφυγραντήρα, που περιείχε silica gel, προκειμένου να φθάσουν και πάλι σε θερμοκρασία δωματίου και να αποφευχθεί τυχόν υγρασία. (Εικόνα 15, β)

Για την μέτρηση των **ολικών στερεών (TS)**, οι κάψες ζυγίζονταν σε αναλυτική ζυγαριά ακρίβειας 4 ψηφίων. (Εικόνα 15, α) Στην συνέχεια σε κάθε μία προστίθετο ποσότητα όγκου 5ml από τα συλλεγμένα δείγματα και τοποθετούνταν σε φούρνο ξήρανσης στους 104 ° C για 24h. (Εικόνα 16, α) Εν συνεχεία, και αφού πρώτα κρύωναν στον αφυγραντήρα, ζυγίζονταν και πάλι στην ζυγαριά ακρίβειας 4 ψηφίων. Τα **ολικά στερεά** του δείγματος λαμβάνονται σε mg/L βάσει του τύπου:

$$TS \text{ (mg/L)} = \frac{(B - A) \times 1000 \times 1000}{C}$$

όπου

A: Βάρος κάψας σε g.

B: μικτό βάρος μετά την ξήρανση σε g (Βάρος ξηρού υπολείμματος + βάρος κάψας μετά από 24h στους 105°C).

C: Όγκος δείγματος σε mL.

Για τη μέτρηση των **πτητικών στερεών (VS)** οι κάψες, που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των ολικών στερεών, τοποθετούνταν σε αποτεφρωτήρα στους 550°C για 24h. (Εικόνα 16, β) Μετά αφήνονταν στον αφυγραντήρα ώστε η θερμοκρασία τους να επανέλθει στην θερμοκρασία δωματίου και ζυγίζονταν με ακρίβεια 4 ψηφίων. Τα **πτητικά στερεά** κάθε δείγματος λαμβάνονται σε mg/L βάσει του τύπου:

---

<sup>90</sup>Λοιζίδου, 2006.

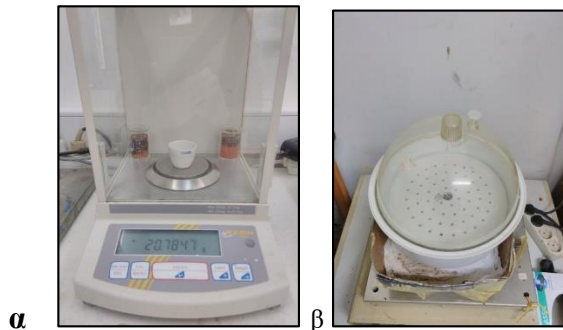
$$VS \text{ (mg/L)} = \frac{(B - D) \times 1000 \times 1000}{C}$$

όπου

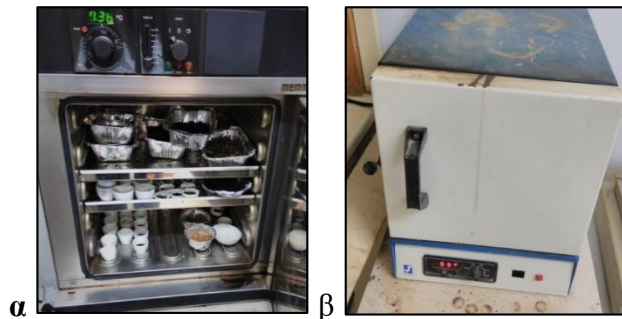
D: μικτό βάρος μετά την καύση σε g (Βάρος ξηρού υπολείμματος + βάρος κάψας μετά τους 550°C).

B: μικτό βάρος μετά την ξήρανση σε g (Βάρος ξηρού υπολείμματος + βάρος κάψας μετά από 24h στους 105°C).

C: Όγκος δείγματος σε mL.



**Εικόνα 15:** α. Ζύγισμα κάψας με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων β. Αφυγραντήρας



**Εικόνα 16:** α. Φούρνος ξήρανσης 104 °C β. Αποτεφρωτήρας 550 °C

#### 4.4 Μέτρηση παραγόμενου όγκου και σύστασης βιοαερίου.

Ο παραγόμενος όγκος βιοαερίου που παραγόταν στον αντιδραστήρα μετριόταν με φορητό μετρητή αερίου τύπου τυμπάνου υγρού τύπου της εταιρίας Ritter, Εικόνα 17.



**Εικόνα 17:** Φορητός μετρητής αερίου τύπου τυμπάνου της εταιρίας Ritter

## Δεύτερο Μέρος - Πειραματικό Μέρος

### 5<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Πειραματική διαδικασία

Έγινε πείραμα σε αναερόβιο αντιδραστήρα με μίγμα χοιρολυμάτων και υπολείμματα (κατακάθι) καφέ και μετρήθηκε ποιοτικά και ποσοτικά η απόδοση παραγωγής βιοαερίου<sup>91</sup>. Παρακάτω γίνεται μία λεπτομερής αναφορά της πειραματικής διάταξης του αναερόβιου αντιδραστήρα και η φυσικοχημική ανάλυση και περιγραφή των υλικών της τροφοδοσίας και της απορροής του αντιδραστήρα (COD, TS, VS, pH).

Τα πειράματα και οι αναλύσεις διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και στο Εργαστήριο Διαχείρισης και Επεξεργασίας Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών Αποβλήτων της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Τμήματος Γεωπονίας του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου. Τα πειράματα αυτά αποτέλεσμα είχαν να αποδειχθεί ότι όταν η τροφοδοσία του αντιδραστήρα αποτελείται από μίγμα χοιρολυμάτων και υπολειμμάτων καφέ υπάρχει αλματώδης αύξηση της παραγωγής του βιοαερίου σε σχέση με προηγούμενα πειράματα<sup>92</sup> που η τροφοδοσία περιείχε μόνο χοιρολύματα και αποδείχτηκε η δυναμική βελτίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των δειγμάτων και κατά την είσοδο αλλά και κατά την έξοδο από τον αντιδραστήρα.

#### 5.1 Χρονοδιάγραμμα & πρώτες ύλες τροφοδοσίας

Μελετήθηκε η αύξηση της παραγωγής του βιοαερίου με την προσθήκη υπολειμμάτων καφέ σε χοιρολύματα σε πιλοτικό αναερόβιο αντιδραστήρα χωρητικότητας 220 L CSTR με λειτουργικό όγκο 180 L (Εικόνα 18). Αρχικά, στον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε αναερόβια λάσπη προερχόμενη από αναερόβιο χωνευτήρα του βιολογικού καθαρισμού της πόλης του Ηρακλείου. Η πρώτη ύλη προστίθετο μία φορά την ημέρα, με συνολικό όγκο τροφοδοσίας 7,5 L ημερησίως και υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) 24 ημερών, σε σταθερή θερμοκρασία  $37 \pm 2$  °C. Η αρχική τροφοδοσία<sup>93</sup> ήταν υγρά χοιρολύματα (εικόνα 19) και ο βιοαντιδραστήρας λειτουργούσε χρησιμοποιώντας αυτήν την τροφοδοσία για 60 ημέρες. Το κατακάθι του καφέ εν συνεχεία προστέθηκε στην τροφοδοσία έτσι ώστε ο αντιδραστήρας να τροφοδοτείται συνεχώς με ένα μίγμα χοιρολυμάτων και κατακάθι καφέ σε περίπου 7

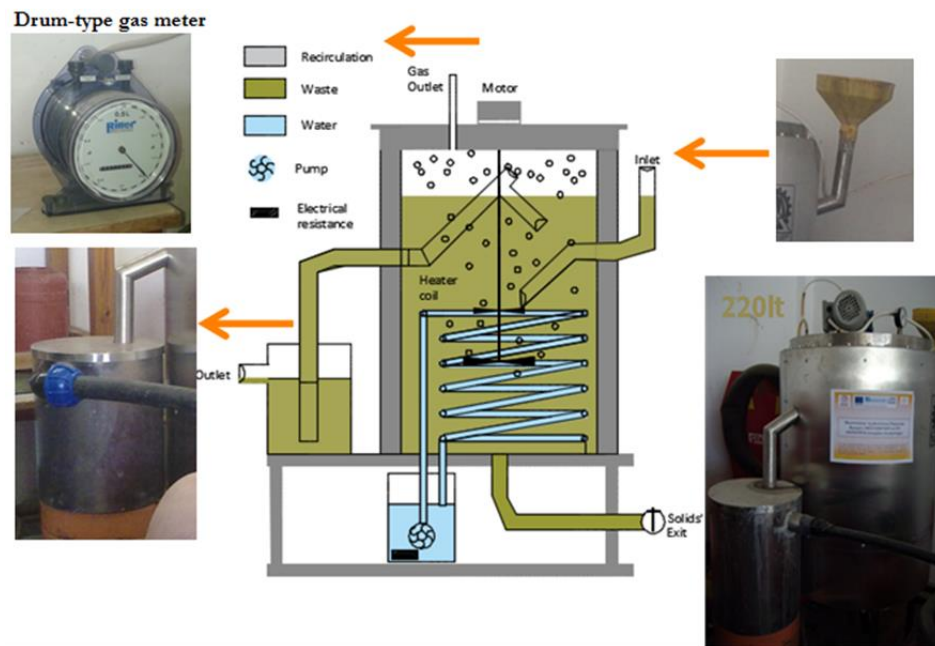
---

<sup>91</sup> Μακριδάκης, 2019

<sup>88</sup> Μακριδάκης, 2019

<sup>93</sup> Μακριδάκης, 2019

% ολικών στερεών (TS). Ο βιοαντιδραστήρας λειτουργούσε με την χρήση αυτής της τροφοδοσίας για 65 ημέρες.



**Εικόνα 18.** Πυλτικός αναερόβιος αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα συνεχούς ανάδευσης



**Εικόνα 19:** Χοιrolύματα αναερόβιο χωνευτήρα του Νομού Ηρακλείου.

Οι φυσικοχημικές αναλύσεις των διάφορων παραμέτρων του μίγματος τροφοδοσίας και της απορροής του αντιδραστήρα ξεκίνησαν ταυτόχρονα με την έναρξη της αναερόβιας χώνευσης για κάθε φάση.

## 5.2 Πειραματική διάταξη

Χρησιμοποιήθηκε ένας αναερόβιος αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας (CSTR) με διπλότοιχα τοιχώματα ώστε να διατηρεί σταθερή η θερμοκρασία στο εσωτερικό του. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα διατηρείτο στη μεσόφιλη περιοχή καθώς υδατόλουτρο που διέθετε αντλία θέρμαινε το νερό και το ανακύκλωνε στον αντιδραστήρα. Η έλικα θέρμανσης βρισκόταν στο εσωτερικό του διπλότοιχου τοιχώματος του αντιδραστήρα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 20.

Η εκροή του «χωνέματος» λάμβανε χώρα με φυσικό τρόπο δηλαδή άνευ αντλίας. Αυτό συνέβη διότι η πίεση στο εσωτερικό ήταν σχετικά μεγάλη εξαιτίας της παραγωγής βιοαερίου. Η ανάδευση εξασφαλιζόταν από ένα μοτέρ το οποίο είχε εγκατασταθεί στην κορυφή του αντιδραστήρα. (Εικόνα 21) και η ανάδευση διαρκούσε 15 min με παύση όμως 60 min. Η έξοδος του βιοαερίου, στη κορυφή του αντιδραστήρα, ήταν συνδεδεμένη με ένα φορητό μετρητή αερίου τύπου τυμπάνου (υγρού τύπου) της εταιρίας Ritter προκειμένου να γίνεται η μέτρηση του όγκου του.



**Εικόνα 20:** Διάταξη έλικας θέρμανσης στον ενδιάμεσο χώρο του διπλότοιχου τοιχώματος του αντιδραστήρα



**Εικόνα 21:** Αντιδραστήρας CSTR, όπου διακρίνεται το μοτέρ ανάδευσης και ο μετρητής του παραγόμενου όγκου βιοαερίου (αριστερά) και το υδατόλουτρο με αντλία (δεξιά)



### 5.3 Αναλυτικές Μέθοδοι

Το pH μετρήθηκε με πεχάμετρο (μοντέλο GLP21, Crison). Το COD καθορίστηκε φασματοσκοπικά με τη την βοήθεια standard test kits (Hach). Τα TS & VS μετρήθηκαν μέσω APHA (2005). Η μέτρηση της σύστασης του βιοαερίου, για μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, γινόταν με φορητό αναλυτή αερίων υπέρυθρων Geotech GA2000.

### 5.4 Αναλύσεις πιλοτικών αντιδραστήρων

Στο πείραμα μετρήθηκαν το pH, τα ολικά και τα πτητικά στερεά το total και το dissolved COD και στο υλικό τροφοδοσίας και στο υλικό του αντιδραστήρα. Οι αναλύσεις των παραμέτρων αυτών και η περιοδικότητα τους φαίνονται στον Πίνακα 10.

**Πίνακας 10:** Παράμετροι ανάλυσης, υλικό ανάλυσης και περιοδικότητα αναλύσεων

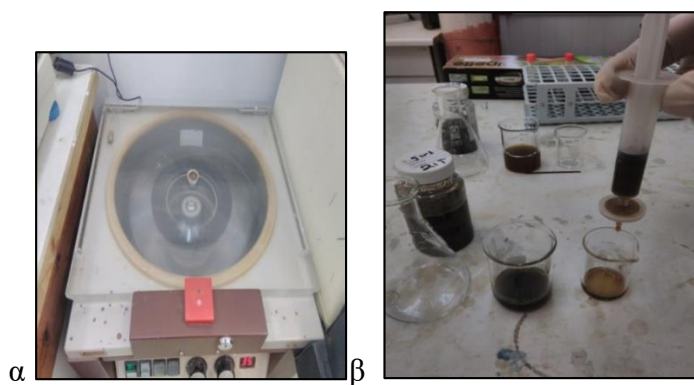
Παράμετρος	Τροφοδοσία (είσοδος)	Υλικό αντιδραστήρα (έξοδος)	Ανάλυση δείγματος
pH	+	+	Εβδομαδιαία 3 φορές
Παραγωγή Βιοαερίου	-	+	Εβδομαδιαία 3 φορές
Σύσταση Βιοαερίου	-	+	Εβδομαδιαία 3 φορές
Ολικά στερεά (TS)	+	+	Εβδομαδιαία 3 φορές
Πτητικά στερεά (VS)	+	+	Εβδομαδιαία 3 φορές
Total- COD	+	+	1 φορά/ 15 ημέρες
Dissolved- COD	+	+	Εβδομαδιαία 1 φορά

#### 5.4.1 Προετοιμασία δείγματος για Total-COD

Η συλλογή δείγματος γινόταν μια φορά κάθε 15 ημέρες λαμβάνοντας δείγμα από την τροφοδοσία και από τον αντιδραστήρα. Σε κωνικές φιάλες των 100 ml τοποθετείτο 1ml από το κάθε δείγμα και γινόταν αραίωση με 99 ml απιονισμένου νερού προκειμένου να πετύχουμε αραίωση της τάξης 1/100. Στην συνέχεια αναδεύαμε και με πιπέτα τοποθετούσαμε στο φιαλίδιο του αντιδραστηρίου 2ml. Έπειτα ακολουθούσαμε τα βήματα που περιγράφονται παραπάνω προκειμένου να κάνουμε την μέτρηση.

#### 5.4.2 Προετοιμασία δείγματος για Dissolved-COD

Η συλλογή δείγματος γινόταν μια φορά την εβδομάδα και από την τροφοδοσία και από τον αντιδραστήρα. Τοποθετούνταν ίσες ποσότητες από το καθένα, περίπου 30 g, αντικριστά σε φυγόκεντρο και γινόταν φυγοκέντρωση για 5 min στις 400 στροφές/min. (Εικόνα 22, α) Μετά την φυγοκέντρωση τα υπερκείμενα υγρά τοποθετούνταν σε ποτήρια ζέσεως και φιλτράρονταν με φίλτρο σε άλλα ποτήρια ζέσεως. (Εικόνα 22, β). Στην συνέχεια τοποθετούνταν σε κωνικές φιάλες των 50ml από 1ml και αραιώνονταν με 29ml αποσταγμένο νερό, ώστε να επιτευχθεί αραίωση 1/30. (Εικόνα 23) Μετά, ακολουθούνταν τα βήματα που περιγράφονται παραπάνω ώστε να γίνει η εκάστοτε μέτρηση.



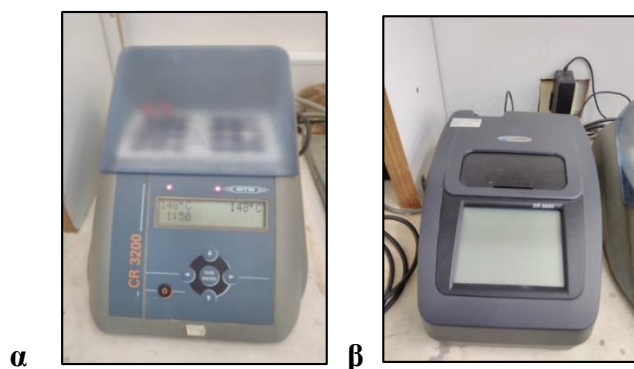
**Εικόνα 22:** α. Διαδικασία φυγοκέντρωσης. β. Φιλτράρισμα υπερκείμενου δείγματος.



**Εικόνα 23:** Αραίωση δείγματος σε κωνική φιάλη

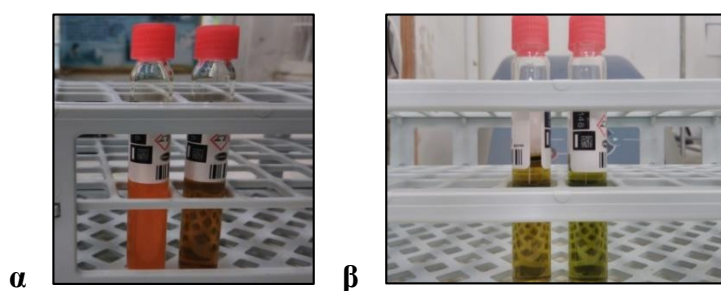
Το COD μετρήθηκε μέσω χρωματομετρίας βάσει της πρότυπης μεθόδου ανάλυσης 5220-D. Κατάλληλη ποσότητα δείγματος εισαγόταν σε εμπορικά διαθέσιμα διαλύματα της εταιρείας Hach σε φιαλίδια 100-2000 mg/L, σύμφωνα με τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις COD, των προς ανάλυση δειγμάτων της τροφοδοσίας και του αντιδραστήρα. Οι ουσίες που μπορούν να οξειδωθούν αντιδρούν με διάλυμα θεικού οξέος - διχρωμικού καλίου, παρουσία καταλύτη (θεικός άργυρος). Τα χλωριόντα δεσμεύονται από θεικό υδράργυρο και μετράται η αλλαγή χρώματος στο πράσινο του  $\text{Cr}^{3+}$ .

Πιο συγκεκριμένα, προκαλείται εναέρωση στο ίζημα αναστρέφοντας το μερικές φορές. Εν συνεχεία γίνεται χορήγηση 2,0 ml δείγματος με τη βοήθεια πιπέτας στα εμπορικά διαθέσιμα διαλύματα της εταιρείας Hach. Τα φιαλίδια κλείνονται καλά, καθαρίζονται εξωτερικά (Εικόνα 25, α) και αναστρέφονται μία φορά. Τοποθετούνται για θέρμανση σε θερμοαντιδραστήρα CR 3200 της εταιρείας WTW (Εικόνα 24, α) για 2 ώρες στους 148°C. Το ζεστό φιαλίδιο αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. (Εικόνα 25, β). Καθαρισμός εκ νέου του εξωτερικού φιαλιδίου και μέτρηση σε φασματοφωτόμετρο DR 2800 της εταιρείας Hach, στα 605 nm. (Εικόνα 24, β)



**Εικόνα 24:** α. Θερμοαντιδραστήρας CR 3200. β. Φασματοφωτόμετρο DR 2800

Για την προετοιμασία των προς ανάλυση δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν δυο διαδικασίες μια για τα Total-COD και μια για τα Dissolved- COD.



**Εικόνα 25:** α. Δείγματα πριν την τοποθέτηση στον θερμοαντιδραστήρα. β. Δείγματα μετά τον θερμοαντιδραστήρα

#### 5.4.3 Παραγωγή & σύσταση βιοαερίου

Η μέτρηση του όγκου γινόταν καθημερινά (εκτός σαββατοκύριακου) κατά την περίοδο που διαρκούσε το πείραμα. Δείγμα βιοαερίου από τον αντιδραστήρα λαμβανόταν τρεις φορές την βδομάδα με ουροσυλλέκτη latex με βαλβίδα και κάνουλα για την μέτρηση της σύστασης του βιοαερίου. (Εικόνα 26). Η μέτρηση της σύστασης του βιοαερίου, για CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub>, γινόταν με φορητό αναλυτή αερίων Geotech GA2000. (Εικόνα 27).



**Εικόνα 26:** Συλλογή βιοαερίου από τον βιοαντιδραστήρα



**Εικόνα 27:** Μέτρηση σύστασης βιοαερίου για CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub>

## 5.5 XRF

Με την μέθοδο αυτή προσδιορίζονται τα κύρια στοιχεία των δειγμάτων. Αρχικά τα δείγματα τοποθετούνται σε φούρνο στους  $105 \pm 3$  °C μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος τους, με στόχο να χαθεί η υγρασία τους. Στη συνέχεια, λειοτριβονται 3 g του κάθε υλικού, ώστε να έχουν διάμετρο κόκκων μικρότερο από 60 μm και αναμιγνύονται με 0.5 g ειδικής ρητίνης. Με το πέρας της ανάμιξης, φτιάχνουμε δισκία, που είναι ανθεκτικά, με λεία επιφάνεια από βορικό οξύ με πίεση περίπου ~150 atm, 20 ton των δειγμάτων μέσα σε χαλύβδινο εκμαγείο.

Τέλος, τα δισκία αυτά οδηγούνται στο όργανο ανάλυσης XRF (X-ray Fluorescence Energy Dispersive). Τα συγκεκριμένα πειράματα που αφορούν στην τεχνική XRF πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Αναλυτικής & Περιβαλλοντικής Χημείας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

## 6<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Αποτελέσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα μέτρησης των φυσικοχημικών παραμέτρων για τα υλικά τροφοδοσίας όσο και για τα υλικά απορροής του πιλοτικού αντιδραστήρα.

Η αρχική αναερόβια λάσπη που τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα περιείχε  $13 \pm 4,1$  g / L ολικών στερεών (TS),  $8,9 \pm 3,7$  g / L πτητικών στερεών (VS) και  $15,3 \pm 2,5$  g / L με χημική απαίτηση οξυγόνου (COD).

Τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 11. Η μέτρηση της παραγωγής του βιοαερίου γινόταν σε καθημερινή βάση με τη χρήση μετρητή αερίου τυμπάνου (πιεσόμετρου (Ritter, Γερμανία). Η είσοδος και η έξοδος δειγματολήθηκαν τακτικά κατά τη διάρκεια του πειράματος και αναλύθηκαν για το pH, TS, VS και ολικό COD, πίνακας 12.

**Πίνακας 11:** Χαρακτηριστικά των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στην παρούσα μελέτη (μίγμα χοιρολυμάτων καφέ συγκριτικά με πείραμα χοιρολυμάτων<sup>94</sup>)

Παράμετροι	Χοιρολύματα	Μίγμα χοιρολυμάτων & Κατακάθι καφέ
pH	$8.2 \pm 0.3$	$7.3 \pm 0.2$
TS (g/l)	$26.5 \pm 5.3$	$70.5 \pm 11.8$
VS (g/l)	$18.6 \pm 4.3$	$57.1 \pm 9.0$
Total COD (g/L)	$24.6 \pm 4.0$	$74.3 \pm 12.3$
Dissolved COD (g/L)	$2.2 \pm 0.2$	$8.6 \pm 1.1$

**Πίνακας 12:** Πειραματικές Τιμές Χοιρολυμάτων και Καφέ

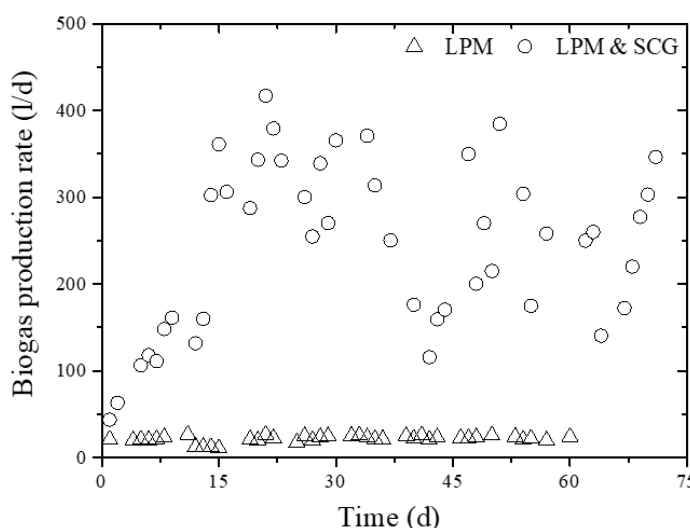
Αντιδραστήρας					
	TS [g/l]	VS [g/l]	pH	T-COD [mg/l]	D-COD [mg/l]
min	51,0	45,2	7,0	61150,0	6920,0
max	94,7	75,6	7,8	97350,0	11160,0
Πλήθος Τιμών	26,0	26,0	26,0	10,0	6,0
Μέση Τιμή	70,5	57,1	7,3	74260,0	8733,3
Τυπική Απόκ.	11,8	9,0	0,2	12326,7	1398,9

<sup>94</sup> Μακριδάκης, 2019

## 6.2 Σύγκριση μίγματος χοιρολυμάτων και κατακάθι καφέ με πείραμα τροφοδοσίας χοιρολυμάτων

### 6.2.1 Ρυθμός παραγωγής βιοαερίου

Ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου κατά την λειτουργία του αντιδραστήρα με υγρά χοιρολύματα και μίγματος χοιρολυμάτων με κατακάθι του καφέ φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Παρατηρήθηκε δραματική αύξηση του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου. Συγκεκριμένα, ο αντιδραστήρας που επεξεργάζεται τα χοιρολύματα παρήγαγε περίπου 22 L βιοαερίου ημερησίως πριν από την προσθήκη του κατακάθι του καφέ και 240 L βιοαερίου ημερησίως μετά την προσθήκη και του κατακάθι του καφέ.



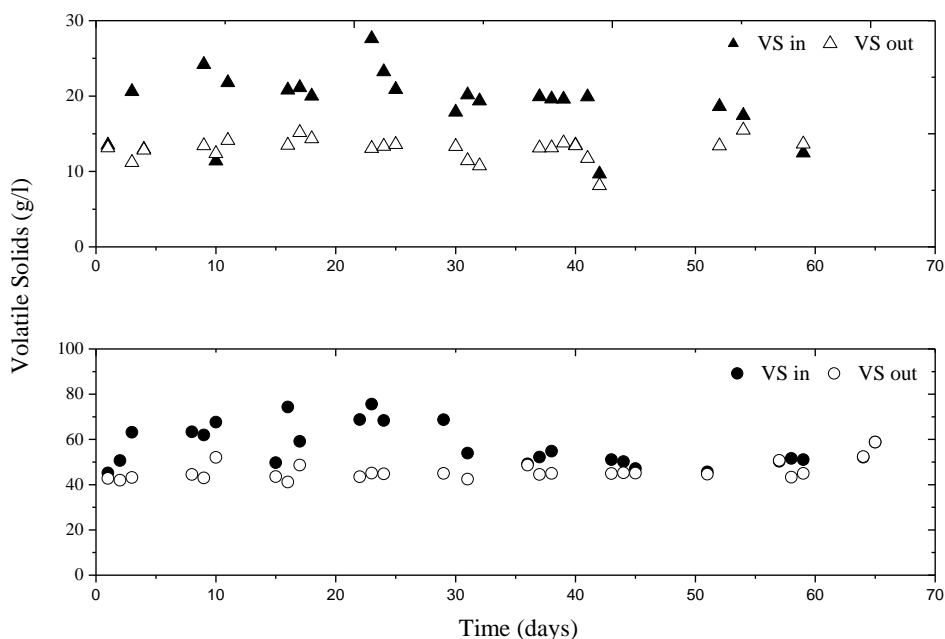
**Διάγραμμα 1.** Ποσοστό παραγωγής βιοαερίου κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου. α) LPM: χοιρολύματα β) LPM & SCG: χοιρολύματα & κατακάθι καφέ

### 6.2.2 Πτητικά Στερεά

Η διακύμανση των VS στην είσοδο και την έξοδο του χωνευτήρα και για τις δύο πειραματικές περιόδους (χωρίς ή με την προσθήκη από κατακάθι καφέ) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.

Η συγκέντρωση των VS που προστίθεντο κάθε ημέρα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του χωνευτήρα με υγρά χοιρολύματα ως το μοναδικό υπόστρωμα ήταν  $18,6 \pm 4,3$  g / L, ενώ η ποσότητα των VS που προστέθηκε μετά την προσθήκη του κατακάθι καφέ ήταν  $57,1 \pm 9,0$  g / L. Η μέση συγκέντρωση VS στην έξοδο βρέθηκε να είναι  $13,0 \pm 1,5$  g / L κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα με μόνο

χοιρολύματα και  $45,8 \pm 4,0$  g / L κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα με το μίγμα υγρών χοιρολυμάτων και κατακάθι καφέ.



**Διάγραμμα 2.** Διακύμανση περιεχομένου VS κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου (Πάνω διάγραμμα: χοιρολύματα, Κάτω διάγραμμα: μίγμα χοιρολυμάτων & κατακάθι καφέ)

### 6.2.3 pH

Οι τιμές pH στις πρώτες ύλες τροφοδοσίας και στον αντιδραστήρα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3. Η τιμή pH του νωπού SCG ήταν  $6,2 \pm 0,2$ . Κατά συνέπεια, η προσθήκη SCG στην υγρή κοπριά χοίρου μείωσε το pH στην τροφοδοσία από  $8,2 \pm 0,3$  σε  $7,3 \pm 0,2$ . Η μέση τιμή pH στον χωνευτήρα που τροφοδοτήθηκε με υγρή κοπριά χοίρων ως μοναδικό υπόστρωμα ήταν  $8,0 \pm 0,2$ . Αντιθέτως, το pH στον αντιδραστήρα που λειτουργεί με το μίγμα υγρής κόπρου χοίρου και SCG ήταν  $6,9 \pm 0,3$ . Η τιμή του pH παίζει σημαντικό ρόλο στην αναερόβια χώνευση καθώς επηρεάζει τη διαδικασία διαλυτοποίησης<sup>95</sup>, δημιουργώντας ένα ευνοϊκό περιβάλλον για τα μικρόβια<sup>96</sup> και επηρεάζοντας τις ενζυματικές αντιδράσεις<sup>97</sup>. Το βέλτιστο pH για μέγιστη παραγωγή μεθανίου πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 6,8 και 7,2<sup>98</sup>. Η προσθήκη του SCG βελτιώνει

<sup>95</sup> Feng, 2015

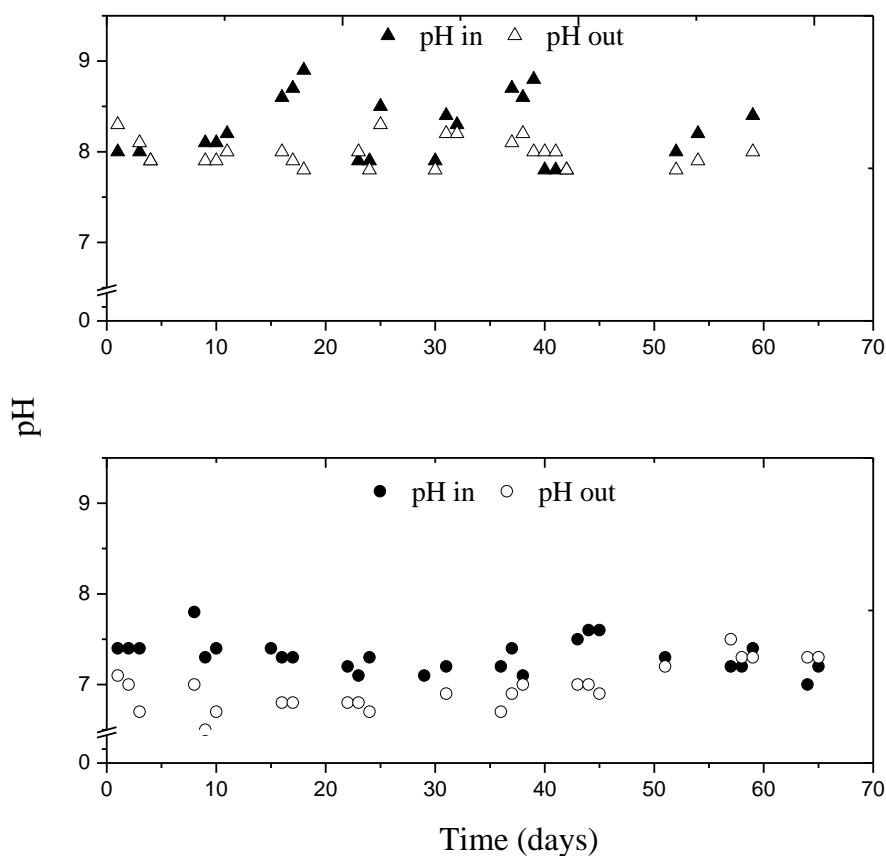
<sup>96</sup> Dai, X., 2017.

<sup>97</sup> Nagao, N., 2012

<sup>98</sup> Siddique, 2018



την τιμή pH της πρώτης ύλης και του αναερόβιου αντιδραστήρα. Η τιμή του pH στο χωνευτή μειώθηκε τόσο όσο και χωρίς την προσθήκη SCG. Ωστόσο, η μείωση με την προσθήκη SCG ήταν λίγο μεγαλύτερη. Αυτή η παρατήρηση θα μπορούσε να σχετίζεται με την αύξηση του ρυθμού οργανικής φόρτωσης<sup>99</sup>.



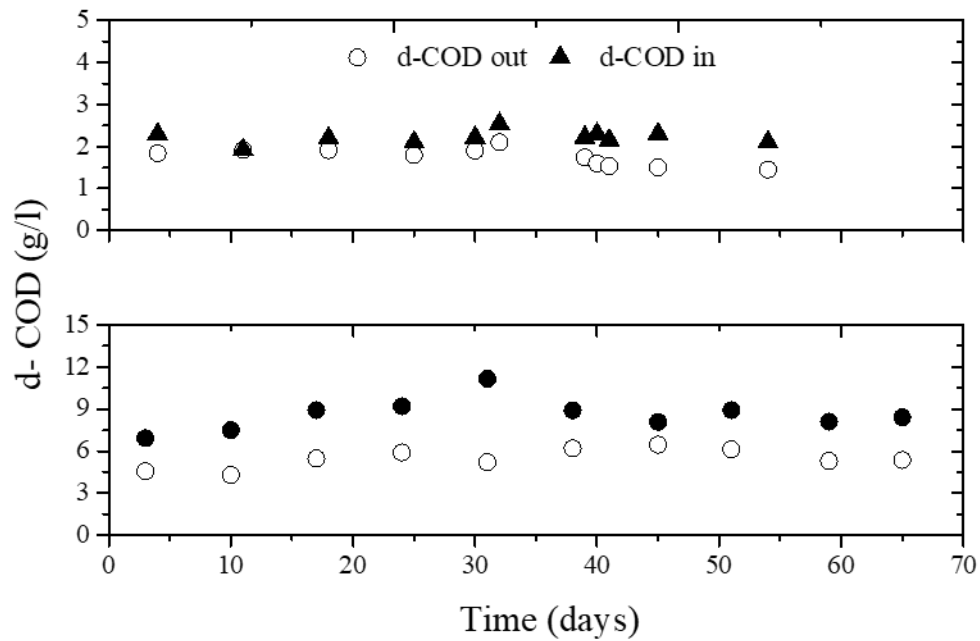
**Διάγραμμα 3:** Διακύμανση του pH κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου (πάνω διάγραμμα: κοπριά υγρού χοιριδίου, κάτω διάγραμμα: κοπριά υγρού χοιρινού κρέατος και μίγμα αλεσμένου καφέ)

#### 6.2.4 COD

Η απομάκρυνση του διαλυμένου COD σχεδόν διπλασιάστηκε μετά την προσθήκη του SCG (Διάγραμμα 4). Συγκεκριμένα, η μέση απομάκρυνση του d-COD στον χωνευτή που λειτουργούσε με το μίγμα υγρής κοπριάς και SCG ήταν περίπου 40 %.

<sup>99</sup> Anggarini, S., 2015

Αντίθετα, η μέση απομάκρυνση του d-COD ήταν 20 % όταν χρησιμοποιήθηκε μόνο χοιρολύματα. Και πάλι, η προσθήκη του SCG βελτιώνει τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης, καθώς αυξάνει τη συγκέντρωση βιοαποικοδομήσιμης οργανικής ύλης. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι τα υψηλότερα οργανικά φορτία ενισχύουν διαφορετικά μικροβιακά είδη<sup>100</sup>. Είναι επίσης γνωστό ότι η διαλελυμένη οργανική ύλη ζυμώνεται σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)<sup>101</sup>.



**Διάγραμμα 4:** Διαλυτό COD κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου (Πάνω διάγραμμα: υγρή κοπριά χοίρων, κάτω διάγραμμα: κοπριά υγρού χοιριδίου και μίγμα αλεσμένου καφέ)

<sup>100</sup> Nagao, 2012.

<sup>101</sup> Appels, L., 2008

### 6.3 Ανάλυση χημικής σύστασης – XRF

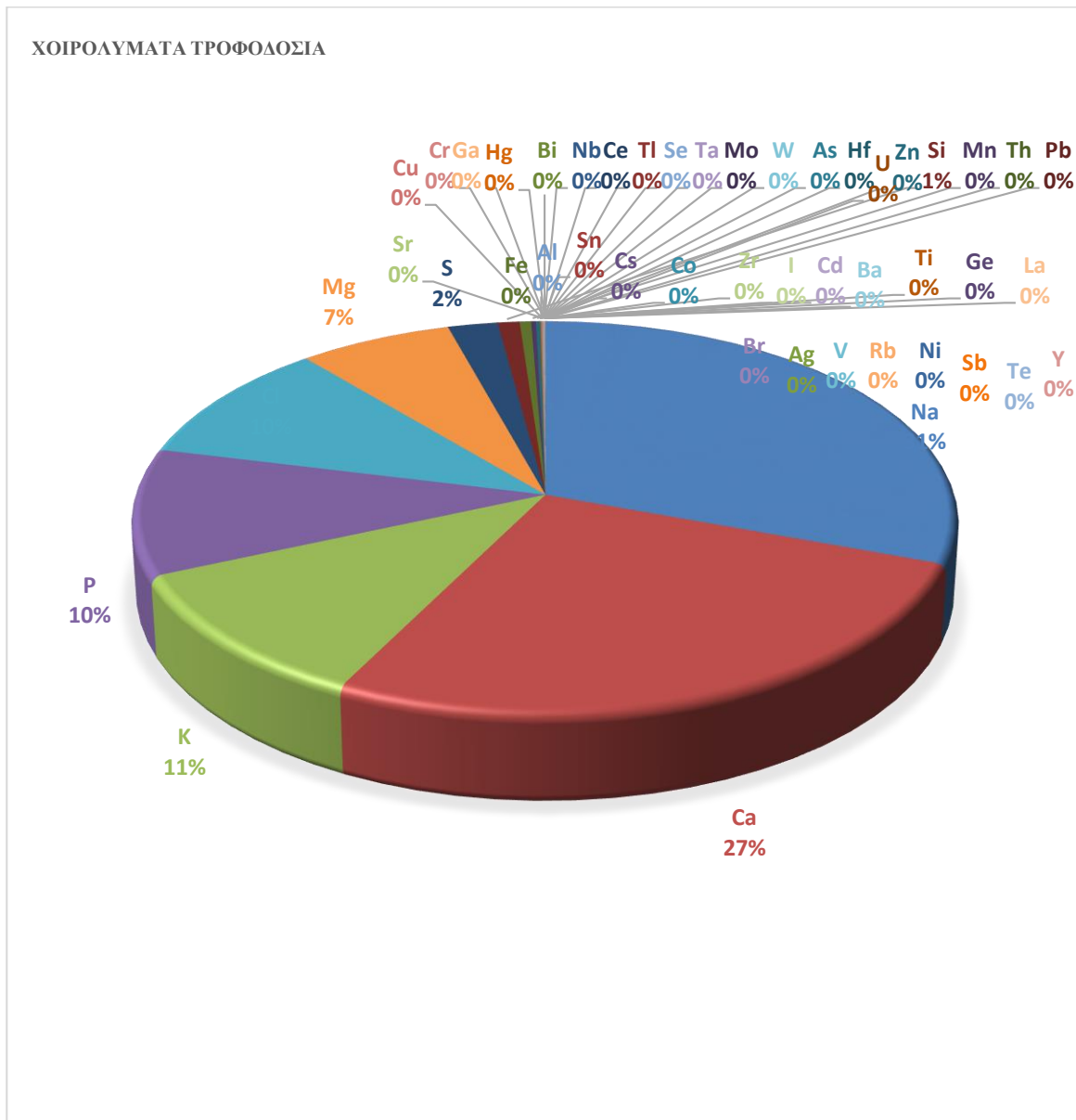
Από όλη την μάζα των χοιρολυμάτων και των χοιρολυμάτων – καφέ συλλέχθηκαν δείγματα από την τροφοδοσία (στην αρχή της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης) αλλά και από τον αντιδραστήρα (στο τέλος της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης) ποσότητα 3 g η οποία αφού λειοτριβήθηκε μετατράπηκε σε ανθεκτική ταμπλέτα, σύμφωνα με την παραπάνω μεθοδολογία. Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της φασματομετρίας ακτίνων X φθορισμού χοιρολυμάτων και χοιρολυμάτων – καφέ παρουσιάζονται παρακάτω:

**Πίνακας 13:** Αποτελέσματα στοιχειακής (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυσης – XRF χοιρολυμάτων τροφοδοσίας.

	<b>Χοιρολύματα Τροφοδοσία (Συγκέντρωση %)</b>
Na	9,98200
Ca	8,76300
K	3,57800
P	3,40000
Cl	3,29400
Mg	2,21200
S	0,71710
Si	0,31430
Fe	0,16290
Mn	0,06940
Zn	0,05765
Ti	0,01888
Al	0,01540
Cu	0,01289
Sr	0,00751
Br	0,00704
V	0,00535
Rb	0,00345
Ni	0,00163
Sn	0,00115
Ag	0,00047
Cs	0,00040

Co	0,00030
Sb	0,00030
Te	0,00030
Y	0,00028
I	0,00028
Cd	0,00020
Ba	0,00020
La	0,00020
Ce	0,00020
Pb	0,00020
Th	0,00020
Mo	0,00018
Hf	0,00018
U	0,00018
Se	0,00015
Cr	0,00010
Zr	0,00010
Ta	0,00010
W	0,00010
Ga	0,00007
Nb	0,00007
Tl	0,00006
Bi	0,00006
Ge	0,00005
As	0,00005
Hg	0,00004

Από τον πίνακα 13 προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα:



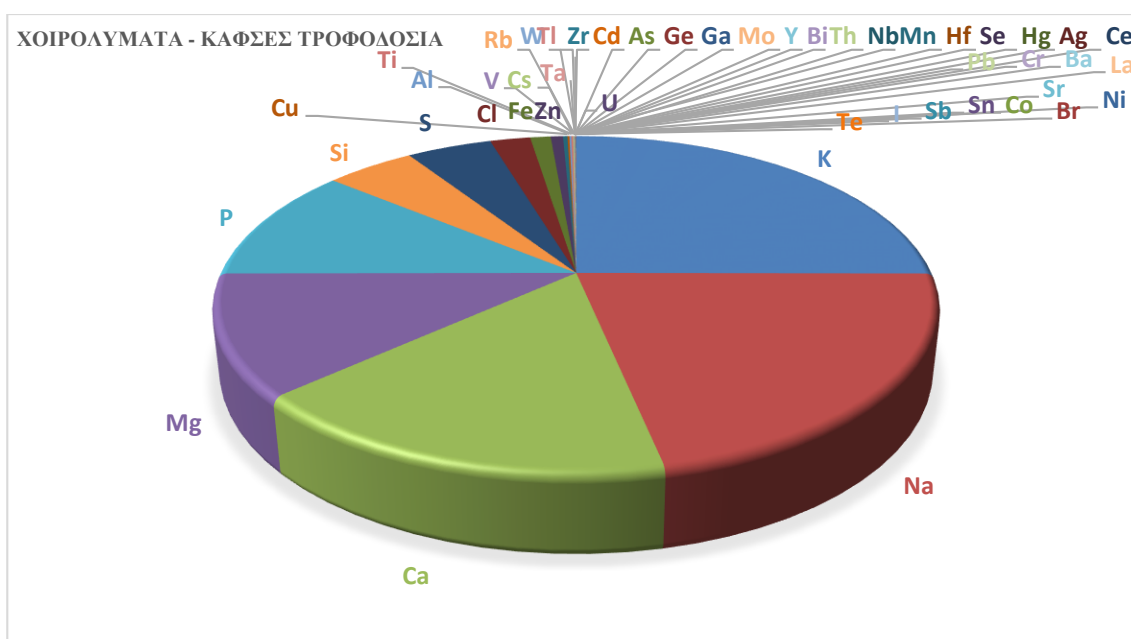
**Διάγραμμα 5:** Αποτελέσματα στοιχειακής ποιοτικής ανάλυσης – XRF χοιρολυμάτων τροφοδοσίας

**Πίνακας 14:** Αποτελέσματα στοιχειακής (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυσης – XRF  
χοιρολύματων – καφέ αντιδραστήρα.

	<b>Χοιρολύματα – Καφές Τροφοδοσία (Συγκέντρωση %)</b>
K	2,286
Na	1,975
Ca	1,516
Mg	1,06
P	1,009
Si	0,4375
S	0,4166
Cl	0,1975
Fe	0,1001
Zn	0,06022
Mn	0,02164
Cu	0,00969
Al	0,00935
Ti	0,00865
Cs	0,00495
V	0,00167
Sr	0,00166
Rb	0,00154
Ni	0,00078
Br	0,00071
Co	0,00033
Sn	0,0003
Sb	0,0003
Te	0,0003
I	0,0003
Ta	0,00024
Pb	0,00021
Cr	0,0002
Ba	0,0002
La	0,0002

Ce	0,0002
Ag	0,00016
Hg	0,00012
Se	0,0001
Nb	0,0001
Hf	0,0001
W	0,0001
Tl	0,00008
Th	0,00008
Bi	0,00007
Y	0,00006
Mo	0,00006
Ga	0,00005
Ge	0,00005
As	0,00005
U	0,00005
Zr	0,00003
Cd	0,00001

Από τον πίνακα 14 προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα:



**Διάγραμμα 6:** Αποτελέσματα στοιχειακής ποιοτικής ανάλυσης – XRF χοιρολυμάτων  
– καφέ τροφοδοσίας

## **Τρίτο Μέρος - Συμπεράσματα**

### **7<sup>ο</sup> Κεφάλαιο: Συμπεράσματα**

#### **7.1 Πειραματικές παρατηρήσεις**

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, που παρουσιάστηκαν παραπάνω, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

Η τρέχουσα μελέτη εξετάζει την εκμετάλλευση του καφέ για παραγωγή βιοαερίου σε αντιδραστήρα CSTR. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την αναερόβια συγχώνευση χοιρολυμάτων και υπολειμμάτων καφέ (SCG) ήταν αρκετά εντυπωσιακά.

- Η συνολική παραγωγή βιοαερίου αυξήθηκε από 22 L / d σε 240 L / d μετά την προσθήκη SCG λόγω της συγχώνευσης.
- Η προσθήκη του SCG βελτιώνει τον λόγο C / N και την τιμή του pH των χοιρολυμάτων. Το SCG είναι ένα πλούσιο σε άνθρακα στερεό παραπροϊόν με τιμή pH περίπου 6.2.
- Αυτά τα χαρακτηριστικά φαίνεται να βελτιώνουν τα χαρακτηριστικά των πλούσια σε άζωτο υλικά, τα χοιρολύματα με τιμή pH κοντά στο 8,0.
- Το μίγμα τους βελτιώνει τη σταθεροποίηση της διαδικασίας, την ισορροπία των θρεπτικών ουσιών και τις συνεργατικές επιδράσεις των μικροοργανισμών.

Συνολικά, τα SCG είναι ένα εύκολα διαθέσιμο απόβλητο, το οποίο συλλέγεται ήδη χωριστά σε καφετέριες και εστιατόρια και παράγεται σε μεγάλες ποσότητες σε όλο τον κόσμο. Η εκμετάλλευσή τους ως συν-υπόστρωμα σε αναερόβιους χωνευτές χοιρολυμάτων φαίνεται μια πολύ ελκυστική επιλογή, βελτιώνοντας σημαντικά την παραγωγή βιοαερίου.

#### **7.2 Πειραματικές παρατηρήσεις & βαρέα μέταλλα**

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα και τις τιμές στους πίνακες των αποτελεσμάτων των μετρήσεων της XRF, τα δείγματα μας περιέχουν βαρέα μέταλλα σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις συγκριτικά με την χρήση ορυκτών καυσίμων όπως είναι λ.χ. ο λιγνίτης. Έτσι, τα χοιρολύματα καθώς και το κατακάθι του καφέ δεν μπορούν να θεωρηθούν ύποπτα για την ρύπανση του περιβάλλοντος ούτε για την δημόσια υγεία και μπορούν να χρησιμοποιηθούν άφοβα στην παραγωγή βιοαερίου



## 7.4 Προτάσεις

Συμπερασματικά, γίνεται εμφανές ότι καθώς τα ορυκτά καύσιμα εξαντλούνται αφήνοντας το περιβάλλον σε δυσμενή κατάσταση οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και μάλιστα η βιομάζα αποτελεί μία σωτήρια λύση.

Τα βιομαζικά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας είναι ποικίλα δίνοντας κάθε ένα από αυτά ή μίγματα αυτών συχνά υψηλές αποδόσεις παραγωγής βιοαερίου ως προς την ποσότητα αλλά και ως προς την σύσταση.

Συνοπτικά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τροφοδοσία σε αναερόβιο αντιδραστήρα για παραγωγή βιοαερίου είναι όλα τα κηπευτικά απόβλητα και υπολείμματα, φλούδες από αλόη και εσπεριδοειδή, αστικά βιολογικά απόβλητα και γενικότερα πάσης φύσεως οργανικά απόβλητα που υπάρχουν ανά περιοχή και μέχρι τώρα έμεναν ανεκμετάλλευτα.

## Βιβλιογραφία:

### Ξένη Βιβλιογραφία

**A. Hilkih M.J.** Ayotamuno, C.L. Eze, S.O.T. Ogaji, S.D. Probert, Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste [Άρθρο] // Applied Energy. - [s.l.] : Elsevier, 2008. - Τόμ. 85. - σσ. 430-438.

Anggarini, S., Hidayat, N., Sunyoto, N.M.S., Wulandari, P.S.: Optimization of hydraulic retention time (HRT) and inoculums addition in wastewater treatment using anaerobic digestion system. Agric. Agric. Sci. Prog. 3, 95-101, 2015

Appels, L., Baeyens, J., Degreve, J., Dewil, R.: Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. Prog. Energ. Combust. 34(6), 755-781, 2008

**Beatriz Diez Carlos Pedrros-Alio, Terence L. Marsh and Ramon Massana** Application of Denaturing Gradient Gel Electrophoresis (DGGE) To Study the Diversity of Marine Picoeukaryotic Assemblages and Comparison of DGGE with Other Molecular Techniques [Άρθρο] // Applied and Environmental Microbiology. - [s.l.] : American Society for Microbiology, 2001. - 7 : Τόμ. 67. - σσ. 2942-2951.

**Clesceri L.S Greenberg A. E., Trussell R.R** Standard methods for the examination of water and wastewater [Βιβλίο]. - Washington : APHA, 1999. - 20.

**D Georgacakis D Dalis** Controlled anaerobic digestion of settled olive-oil wastewater [Άρθρο] // Bioresource technology. - [s.l.] : Elsevier, 1993. - 3 : Τόμ. 46. - σσ. 221-226.  
Dai, X., Hu, C., Zhang, D., Chen, Y.: A new method for the simultaneous enhancement of methane yield and reduction of hydrogen sulfide production in the anaerobic digestion of waste activated sludge. Bioresour. Technol. 243, 914-921 (2017)

**E. Athanasoulia P. Melidis, A. Aivasidis** Anaerobic waste activated sludge co-digestion with olive mill wastewater [Άρθρο] // Water Science Technology. - 2012. - 12 : Τόμ. 65. - σσ. 2251-2257.

Feng, L., Luo, J., Chen, Y.: Dilemma of Sewage Sludge Treatment and Disposal in China. ACS Publications 2015

**G Boari IM Mancini** Combined treatments of urban and olive mill effluents in Apulia, Italy [Άρθρο] // Water Science and Technology. - [s.l.] : Pergamon- Elsevier Science LTD, 1990. - 9 : Τόμ. 22. - σσ. 235-240.

**Gerardi Michael H.** The Microbiology of Anaerobic Digesters [Βιβλίο]. - [s.l.] : John Wiley & Sons, 2003. - ISBN 0-471-20693-8.

**Hach** LCK 350 2.0–20.0 mg/L PO<sub>4</sub>-P / 6.0–60.0 mg/L PO<sub>4</sub> [Ηλεκτρονικό]. - 2017. - file:///C:/Users/Thanos/Downloads/14795482\_AD\_350\_N\_Druckf\_blau%20.pdf.

- HACH LCK 514** 100–2000 mg/L [Ηλεκτρονικό]. - 2017. - <http://gr.hach.com/cod-100-2000-mg-l-o-sub-2-sub/product-downloads?id=26370285724&callback=qs>.
- I. Angelidaki B.K. Ahring** Codigestion of olive oil mill wastewaters with manure, household waste or sewage sludge [Άρθρο] // *Biodegradation*. - 2007. - 4 : Τόμ. 8. - σσ. 221-226.
- Irini Angelidaki Wendy Sanders** Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants [Άρθρο] // *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. - [s.l.] : Kluwer Academic Publishers, 2004. - Τόμ. 3. - σσ. 117-129.
- John Gelegenis Dimitris Georgakakis, Irini Angelidaki, Nicholetta Christopoulou, MariaGoumenaki** Optimization of biogas production from olive-oil mill wastewater, by codigesting with diluted poultry-manure [Άρθρο] // *Applied Energy*. - [s.l.] : Elsevier, 2007. - 84. - Τόμ. 6. - σσ. 646-663.
- Jose L. Sanz Thorsten Kochling** Molecular biology techniques used in wastewater treatment: An overview [Άρθρο] // *Process Biochemistry*. - [s.l.] : Elsevier, 2007. - Τόμ. 42. - σσ. 119-133.
- Krzysztof Ziemiński Magdalena Frąc** Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms [Άρθρο] // *African Journal of Biotechnology*. - [s.l.] : Academic Journals, 2012. - 18 : Τόμ. 11. - σσ. 40127-4139. - ISSN 1684–5315.
- L. Rodríguez J. Villaseñor, V. Sánchez, F. J. Fernández, I. M. Buendía** Anaerobic codigestion of biowastes generated in Castilla-La Mancha (Spain): batch studies [Άρθρο] // *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. - 2006. - Τόμ. 92. - ISSN 1743-3541 (on-line).
- Lettinga G.** Anaerobic digestion and wastewater treatment systems [Άρθρο] // *Antonie van Leeuwenhoek*. - [s.l.] : Springer, 2005. - 1 : Τόμ. 67. - σσ. 3-28.
- M.S.Fountoulakis S.Drakopoulou, S.Terzakis, E.Georgaki, T.Manios** Potential for methane production from typical Mediterranean agro-industrial by-products [Άρθρο] // *Biomass and Bioenergy*. - [s.l.] : Elsevier, 2008. - 2 : Τόμ. 32. - σσ. 155-161.
- Margarita A. Dareioti Spyros N. Dokianakis, Katerina Stamatelatou, Constantina Zafiri, Michael Kornaros** Biogas production from anaerobic co-digestion of agroindustrial wastewaters under mesophilic conditions in a two-stage process [Άρθρο] // *Desalination*. - [s.l.] : Elsevier, 2009. - Τόμ. 248. - σσ. 891-906.
- Mitrakas M., Papageorgiou, G., Docoslis, A., Sakellaropoulos, G.** Evaluation of various pretreatment methods for olive oil mill wastewaters [Άρθρο] // *European Water Pollution Control*. - [s.l.] : Elsevier, 1996. - 6 : Τόμ. 6. - σσ. 10-16.

Nagao, N., Tajima, N., Kawai, M., Niwa, C., Kurosawa, N., Matsuyama, T., Yusoff, F.M., Toda, T.: Maximum organic loading rate for the single-stage wet anaerobic digestion of food waste. *Bioresour. Technol.* 118, 210-218, 2012

Siddique, M.N.I., Wahid, Z.A.: Achievements and perspectives of anaerobic co-digestion: A review. *J. Cleaner Product.* 194, 359-371, 2018

**Seung Gu Shin Gyuseong Han, Juntaek Lim, Changsoo Lee, Seokhwan Hwang** A comprehensive microbial insight into two-stage anaerobic digestion of food waste-recycling wastewater [Άρθρο] // *Water Research.* - [s.l.] : Elsevier. - 44. - σσ. 4838-4849.

**Snehasish Mishra S.K. Barik, S. Ayyappan, B.C. Mohapatra** Fish bioassays for evaluation of raw and bioremediated dairy effluent [Άρθρο] // *Bioresource Technology.* - [s.l.] : Elsevier, 2000. - σσ. 213-218.

**Sotirios Karellas Ioannis Boukis, Georgios Kontopoulos** Development of an investment decision tool for biogas production from agricultural waste [Άρθρο] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* - [s.l.] : Elsevier, 2010. - Τόμ. 14. - σσ. 1273-1282.

**Teodorita Al Seadi Dominik Rutz, Heinz Prassl, Michael Köttner, Tobias Finsterwalder, Silke Volk, Rainer Janssen, Κωνσταντίνος Σιούλας** Εγχειρίδιο Βιοαερίου. - [s.l.] : Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας (ΚΑΠΕ), 2008. - ISBN 978-87-992962-3-1.

**Traian Brad Martin Braster, Boris M. van Breukelen, Nico M. van Straalen and Wilfred F. M. Roling** [Άρθρο] // *Applied and Environmental Microbiology.* - [s.l.] : American Society for Microbiology, 2008. - Τόμ. 74. - σσ. 3959-3968.

**USDA USDA United States Department of Agriculture-** Agricultural Wastes and Water, Air, and Animal Resources [Ενότητα βιβλίου] // *Agricultural Waste Management Field Handbook.* - 2009.

**Xuemei Wang Zifu Li, Xiaoqin Zhou, Qiqi Wang, Yanga Wu, Mayiani Saino, Xue Bai** Study on the bio-methane yield and microbial community structure in enzyme enhanced anaerobic co-digestion of cow manure and corn straw [Άρθρο] // *Bioresource Technology.* - [s.l.] : Elsevier, 2016. - Τόμ. 219. - σσ. 150-157.

**Ye Chen Jay J. Cheng, Kurt S. Creamer** Inhibition of anaerobic digestion process: A review [Άρθρο] // *Bioresource Technology.* - [s.l.] : Elsevier, 2008. - Τόμ. 99. - σσ. 4044-4064.

## Ελληνική βιβλιογραφία

**Αναστασοπούλου Ευαγγελία** Μελέτη της Επίδρασης των Αποβλήτων Ελαιουργείων στο Παράκτιο Οικοσύστημα του Μεσσηνιακού Κόλπου. - [s.l.] : Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών Τμήμα Χημείας, 2012. - Διδακτορική διατριβή.

**Ασημακόπουλος Θεόδωρος** Διαχείριση αποβλήτων μεταποίησης τροφίμων- Εφαρμογή για τον κλάδο της χυμοποιείας. - Μυτιλήνη : Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος, 2010. - Μεταπτυχιακή διατριβή.

**Βάρκας Αργύριος** Συνδιαχείριση των αγροτικών και κτηνοτροφικών αποβλήτων με στόχο την ενεργειακή αξιοποίηση: η περίπτωση της Λέσβου. - [s.l.] : ΕΑΠ , 2015. - Μεταπτυχιακή εργασία.

**Βενετσανέας Νικόλαος** Ανάπτυξη διβάθμιου συστήματος βιοτεχνολογικής παραγωγής υδρογόνου και μεθανίου απο απόβλητα τυροκομείου. - [s.l.] : Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 2012. - Διδακτορική Διατριβή.

**Δημητρόπουλος Κωσταντίνος** Διαχείριση Αποβλήτων Οινοποιείων στην Περιφερειακή Ενότητα Ηλείας με στόχο την παραγωγή φυσικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας και οργανικού λιπάσματος. - [s.l.] : ΕΑΠ, 2016. - Μεταπτυχιακή διατριβή.

**Διαμάντω Νικολιδάκη Χριστίνα Αναστασοπούλου** Μηχανολογικός εξοπλισμός σύγχρονου πτηνοτροφείου. - Μεσολόγγι : ΤΕΙ Μεσολογγίου Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, 2011. - Πτυχιακή εργασία.

**Θεοδωρακόπουλος Μάριος** Επίδραση ελαιουργικών αποβλήτων στην επεξεργασία αστικών αποβλήτων με συστήματα ενεργού ιλύος- Biocarriers. - [s.l.] : Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Βιολογίας, 2011. - Μεταπτυχιακή διατριβή.

**Κάλφας Χαράλαμπος** Παραγωγή βιοαερίου απο αναερόβια χώνευση προεπεξεργασμένου και μη ελαιοπολτού.. - [s.l.] : Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 2007. - Διδακτορική διατριβή.

**Καραδήμα Κωνσταντίνα** Εκτίμηση της τοξικότητας διαφόρων σταδίων επεξεργασίας αποβλήτων τυροκομικών μονάδων με χρήση βιοδεικτών. - Πάτρα : Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Βιολογίας, 2009. - Διδακτορική Διατριβή.

**Καττή Παναγιώτα** Πειραματική διερεύνηση παραγωγής βιοαερίου απο μίγματα τυρογάλακτος με υγρά μηχανικού διαχωρισμού αποβλήτων χοιροστασίου διαφορετικής πυκνότητας στη μεσόφιλη περιοχή. - Αθήνα : Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2010. - Μεταπτυχιακή διατριβή.

**Κοτλιδά Παρασκευή** Αξιοποίηση υγρών αποβλήτων τυροκομείου για κάλυψη αναγκών λίπανσης και άρδευσης ενεργειακών φυτών στο Ν. Γρεβενών. - Πάτρα : ΕΑΠ, 2015. - Μεταπτυχιακή Διατριβή.

**Κούτσουρης Παναγιώτης** Αριστοποίηση της παραγωγής βιοαερίου απο αραιό μίγμα τυρογάλακτος και υγρών αποβλήτων βουστασίου γαλακτοπαραγωγής μετα απο μηχανικό διαχωρισμό και σχεδιασμός του μεγέθους των εγκαταστάσεων διαχείρισης των εκροών.. - Αθήνα : Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2015. - Μεταπτυχιακή διατριβή.

**Λοϊζίδης Μιχάλης** Επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων με τη μέθοδο της συγχυμοποίησης τους με πυρηνόξυλο. - [s.l.] : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Χημικών Μηχανικών, 2009. - Διδακτορική διατριβή.

**Λοιζίδου Μαρία** Σημειώσεις: Υγρά Απόβλητα. - Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, 2006.

**Λουκάκης Χαράλαμπος** Αποτοξικοποίηση αποβλήτων ελαιοτριβείων με οξειδωτικές διαδικασίες Fenton. - [s.l.] : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Χημικών Μηχανικών, 2010. - Διδακτορική διατριβή.

**Μακρυδάκης Ιωάννης** Μελέτη αύξησης παραγωγής βιοαερίου πυλοτικού αναερόβιου αντιδραστήρα με μίγμα χοιρολυμάτων και άλλων οργανικών υπολοιμάτων, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο, 2019, Μεταπτυχιακή εργασία

**Μουντζογιάννη Αργινή** Ηλεκτροχημική οξείδωση αποβλήτων τυροκομείου και μονάδων επεξεργασίας βρώσιμης ελιάς. - Πάτρα : Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 2016. - Μεταπτυχιακή διατριβή.

**Νταλαπέρας Γεωργιος** Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με καύση βιοαερίου απο αναερόβια χώνευση οργανικών αποβλήτων. - [s.l.] : ΕΑΠ, 2016. - Μεταπτυχιακή εργασία.

**Παναγιώτου Θάλεια** Διαχείριση των αποβλήτων στις χοιροτροφικές μονάδες της Κύπρου. - Μυτιλήνη : Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος, 2008. - Πτυχιακή εργασία.

**Παπαγεωργίου Νικολέτα** Εφαρμογή μοριακών τεχνικών στον έλεγχο βιολογικών διεργασιών κατα την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. - Πάτρα : ΕΑΠ, 2012. - Μεταπτυχιακή διατριβή.

**Παπαδάκης Παντελής** Στρατηγικό σχέδιο για την διαχείριση αποβλήτων τυροκομείων στο Νομό Ρεθύμνου. - Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2014. - Διπλωματική εργασία.

**Πλιάτσικας Θεοφάνης** Διαχείριση και επεξεργασία υγρών αποβλήτων χοιροτροφικών μονάδων στο νομό Λάρισας. - Πάτρα : ΕΑΠ, 2016. - Μεταπτυχιακή εργασία.

**Σπυρούδη Αγγελική** Παραγωγή βιοαερίου απο εκχύλισμα ημικομποστοποιημένων στερεών πτηνοτροφικών αποβλήτων με τυρόγαλα στη μεσόφιλη περιοχή. Τεχνικο-οικονομική διερεύνηση εφαρμογής των αποτελεσμάτων σε τυροκομείο στην Αργολίδα. - Αθήνα : Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2012. - Μεταπτυχιακή διατριβή.

**Σταυρόπουλος Κωσταντίνος** Ενεργειακή αξιοποίηση ληγμένων γαλακτοκομικών προϊόντων μέσω αναερόβιας συγχώνευσης με αγροτοκτηνοτροφικά απόβλητα και παραγωγή εδαφοβελτιωτικού υψηλής προστιθέμενης αξίας με χρήση γαιοσκώληκων. - Πάτρα : Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 2015. - Μεταπτυχιακή διατριβή.

**Τζιώτζιος Γεώργιος** Βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. - [s.l.] : Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, 2007. - Διδακτορική Διατριβή.

**Τσαπέκος Παναγιώτης** Αναερόβια επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. - 2012. - Μεταπτυχιακή εργασία.

**Τσικαλός Π.** Σημειώσεις εργαστηρίων φυλλοδιαγνωστικής [Βιβλίο]. - Ηράκλειο : ΤΕΙ Κρήτης Σχολή Γεωπονίας, 1992.

**Τσίμας Εμμανουήλ** Παραγωγή ενέργειας απο υγρά απόβλητα τυροκομείων. - [s.l.] : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Χημικών Μηχανικών, 2012. - Διδακτορική Διατριβή.

**Φιλίππου Ευανθία** Διαχείριση αποβλήτων κτηνοτροφικής μονάδας στην Καρδίτσα. - [s.l.] : ΕΑΠ, 2016. - Μεταπτυχιακή Εργασία.

**Φουντουλάκης Μιχαήλ** Τύχη και επίδραση ξеноβιοτικών ουσιών στην αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων και ιλύος. - [s.l.] : Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 2005. - Διδακτορική διατριβή.

**Φουρκιώτης Ηλίας** Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας μέσω της αναερόβιας χώνευσης κτηνοτροφικών απορριμάτων/ υπολειμμάτων. - [s.l.] : Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, 2014. - Διπλωματική εργασία.

**Φωτίδης Ιωάννης** Επίδραση οξικού οξέος και αμμωνίας στους μεθανογόνους πληθυσμούς- Βιολογική αντιμετώπιση της ανασταλτικής δράσης της αμμωνίας. - Θεσσαλονίκη : Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2001. - Διδακτορική Διατριβή.

**Χρήστου Ιωάννα** Διαχείριση αποβλήτων βιομηχανίας τυροκομείων. - [s.l.] : ΕΑΠ,  
2011. - Μεταπτυχιακή εργασία.