



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΜΕΣΩ
ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΣΥΓΧΩΝΕΥΣΗΣ ΜΕ ΑΓΡΟΤΟΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΑ
ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟΥ ΥΨΗΛΗΣ
ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗΣ ΑΞΙΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΓΑΙΟΣΚΩΛΗΚΩΝ



ΑΥΓΕΡΗ ΑΓΓΕΛΙΝΑ
ΣΑΡΛΗ ΕΙΡΗΝΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΜΙΧΑΗΛ ΚΟΡΝΑΡΟΣ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΠΑΤΡΑ, 2016

Ευχαριστίες

Έχοντας ολοκληρώσει τη διπλωματική μας εργασία, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε όλους όσους συνέβαλαν καθοριστικά στην εκπόνησή της. Αρχικά, τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών κ. Μιχάλη Κορνάρο για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας, την εμπιστοσύνη που μας έδειξε καθώς και για την καθοδήγηση και το ενδιαφέρον του.

Ειδικές ευχαριστίες στην Διδάκτορα και επιβλέπουσα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, Μαργαρίτα Δαρειώτη, για την άψογη συνεργασία, την βοήθεια, την ενθάρρυνση, την επιστημονική υποστήριξη και τον χρόνο που μας αφιέρωσε καθ' όλη τη διάρκεια της πολύμηνης ενασχόλησης μας στο εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος.

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε επίσης, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ιωάννη Κούκο και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Χριστάκη Παρασκευά του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στα μέλη του εργαστηρίου του Τμήματος Χημικών Μηχανικών, Κωνσταντίνα Τσίγκου , Θεόδωρο Βγενή και Κωνσταντίνο Σταυρόπουλο για την ανιδιοτελή βοήθεια που μας προσέφεραν όποτε τους χρειαστήκαμε καθώς και για την άμεση στήριξή τους. Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε όλους τους συμφοιτητές μας στο εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος για την διαμόρφωση ενός κλίματος που έκανε τη δουλειά μας πιο εύκολη και εξαιρετικά ευχάριστη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παραγωγή ενέργειας αξιοποιώντας βιομάζα και απόβλητα θεωρείται ως μία από τις πλέον κυρίαρχες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας του μέλλοντος. Η αναερόβια χώνευση είναι μία διεργασία που υπάγεται στις βιοχημικές διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα. Διάφορα είδη βιομάζας μπορούν να συγχωνευτούν αναερόβια δημιουργώντας ένα ομοιογενές μίγμα, αυξάνοντας την απόδοση.

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώθηκε στην αξιοποίηση των αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων, όπως υπολείμματα φρούτων και λαχανικών, απόβλητα βουστασίου, χοιρόλυμα, απόβλητα σφαγείου κ.α. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τρία σενάρια τροφοδοσιών των οποίων οι περιεκτικότητες είναι δείγμα των ποσοστών αποβλήτων τριών διαφορετικών περιοχών.

Πειράματα αναερόβιας συγχώνευσης πραγματοποιήθηκαν με χρήση τριών διαφορετικών υποστρωμάτων, τα οποία διεξήχθησαν σε μονοβάθμιο σύστημα αντιδραστήρων συνεχούς λειτουργίας (CSTRs), με δύο διαφορετικούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής (HRT) 37 ημέρες και 25 ημέρες το καθένα. Το κάθε υπόστρωμα όπως ειπώθηκε προηγουμένως περιέχει πρώτες ύλες που παράγονται από τις γεωργικές μονάδες *Αχαΐας*, *Άρτας* και *Πρέβεζας*.

Παρατηρήθηκε ότι πιο αποτελεσματικά ήταν τα αποτελέσματα σε HRT 37 ημερών, αφού και τα τρία συστήματα παρουσίασαν τη μεγαλύτερη σταθερότητα όσον αφορά την παραγωγή σε αυτό το χρόνο. Επιπλέον, έγινε μετα-επεξεργασία του χωνευμένου υπολείμματος, χρησιμοποιώντας το υγρό κλάσμα της απορροής για διήθηση μέσω μεμβρανών νανοδιήθησης και υπερδιήθησης, με στόχο τη μείωση του οργανικού φορτίου και τελικά την ασφαλέστερη διάθεση τους στο περιβάλλον και την περεταίρω εκμετάλλευσή τους (χρήση ως εδαφοβελτιωτικό). Το στερεό κλάσμα της απορροής χρησιμοποιήθηκε για κομποστοποίηση με χρήση γαιοσκωλήκων, παρακολουθώντας την ανάπτυξη, την ωρίμανση και τη θνησιμότητα αυτών κάτω από ελεγχόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες.

I ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1.Το ενεργειακό πρόβλημα	13
1.2.Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	14
1.2.1.Γενικά	14
1.2.2.Ηλιακή ενέργεια	19
1.2.3.Αιολική ενέργεια	20
1.2.4.Γεωθερμική ενέργεια	22
1.2.5.Βιομάζα και Βιοκαύσιμα	24
1.2.5.1.Γενικά	24
1.2.5.2.Πλεονεκτήματα ενεργειακής αξιοποίησης Βιομάζας	26
1.2.5.3.Μέθοδοι και τεχνολογίες επεξεργασίας Βιομάζας	27
1.2.5.4.Βιοκαύσιμα-Βιοαέριο	29
1.3.Αγροτοκτηνοτροφικά Απόβλητα	32
1.3.1.Γενικά	32
1.3.2.Προβληματική διάθεση αποβλήτων	34
1.3.3.Διαχείριση αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων	37
1.3.4.Απόβλητα Βουστασίου	38
1.3.4.1.Χαρακτηριστικά αποβλήτων βουστασίου	38
1.3.4.2.Διαχείριση αποβλήτων βουστασίου	39
1.3.5.Απόβλητα Χοιροστασίου	39
1.3.5.1.Χαρακτηριστικά αποβλήτων χοιροστασίου	39
1.3.5.2.Διαχείριση αποβλήτων χοιροστασίου	41
1.3.6.Απόβλητα Ορνιθοτροφείου	41
1.3.6.1.Χαρακτηριστικά αποβλήτων ορνιθοτροφείου	41
1.3.6.2.Διαχείριση αποβλήτων ορνιθοτροφείου	42
1.3.7.Απόβλητα Σφαγείου	43
1.3.7.1.Χαρακτηριστικά αποβλήτων σφαγείου	43

1.3.7.2. Διαχείριση αποβλήτων σφαγείου	45
1.3.8. Γεωργικά Υπολείμματα	45
1.3.8.1. Χαρακτηριστικά γεωργικών υπολειμμάτων	45
1.3.8.2. Διαχείριση γεωργικών υπολειμμάτων	47
1.3.9. Απόβλητα Προβάτων	48
1.3.9.1. Χαρακτηριστικά αποβλήτων προβάτων	48
1.3.9.2. Διαχείριση αποβλήτων προβάτου	49
1.4. Παστερίωση	50
1.5. Αναερόβια Χώνευση	51
1.5.1. Γενικά	51
1.5.2. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα αναερόβιας χώνευσης	51
1.5.3. Στάδια αναερόβιας χώνευσης και Μικροβιολογία Διαδικασίας	52
1.5.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση	54
1.5.5. Συστήματα αναερόβιας χώνευσης	58
1.5.6. Οφέλη αναερόβιας χώνευσης	60
1.6. Μεθάνιο	63
1.6.1. Γενικά	63
1.6.2. Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες	63
1.6.3. Το Μεθάνιο ως φορέας ενέργειας	64
1.7. Διήθηση μέσω Μεμβρανών	64
1.7.1. Τύποι Μεμβρανών και ταξινόμηση	65
1.7.1.1. Μικροδιήθηση	65
1.7.1.2. Υπερδιήθηση	65
1.7.1.3. Νανοδιήθηση	66
1.7.1.4. Αντίστροφη Ώσμωση	66
1.7.2. Μηχανισμοί Διήθησης	67
1.7.2.1. Μηχανισμοί Διήθησης μέσω μεμβρανών υπερδιήθησης	67

1.7.2.2.Μηχανισμοί Διήθησης μέσω μεμβρανών νανοδιήθησης	71
1.8.Βιοσταθεροποίηση	74
1.8.1.Αερόβια βιοσταθεροποίηση	74
1.8.2.Παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία κομποστοποίησης	76
1.8.3.Διαδικασία Κομποστοποίησης	79
1.8.3.1.Μέθοδοι Κομποστοποίησης	79
1.8.3.2.Πλεονεκτήματα Κομποστοποίησης	81
1.9.Κομποστοποίηση με χρήση γαιοσκωλήκων-Vermicomposting	82
1.9.1.Γενικά	82
1.9.2.Κατάλληλα είδη υποστρωμάτων	84
1.9.3.Συνθήκες Διαβίωσης	84
1.9.4.Βιολογία Γαιοσκωλήκων	85
1.9.4.1.Εξωτερική Μορφολογία	85
1.9.4.2.Αναπνευστικό Σύστημα	87
1.9.4.3.Πεπτικό Σύστημα	87
1.9.4.4.Γεννητικό Σύστημα	89
II ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
2.1.Υλικά και Μέθοδοι	92
2.1.1.Πρώτες Ύλες	92
2.1.2.Αναλυτικές Μέθοδοι	92
2.2.Πορεία Πειραμάτων	101
2.3.Μελέτη παραγωγής Μεθανίου στο στάδιο της μεθανογένεσης	101
2.3.1.Πειραματική Διαδικασία	101
2.3.2.Πειραματική Διάταξη μεθανογόνων μονοβάθμιων συστημάτων	102
III ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	
1.Χαρακτηρισμός Αποβλήτων	104
2.Σενάρια	109

2.1.Σενάριο Αχαΐας	110
2.1.1.Χαρακτηρισμός Μίγματος	110
2.1.2.Ανάλυση Αποτελεσμάτων-Διαγράμματα	112
2.2.Σενάριο Πρέβεζας	117
2.2.1.Χαρακτηρισμός Μίγματος	117
2.2.2.Ανάλυση Αποτελεσμάτων-Διαγράμματα	118
2.3.Σενάριο Άρτας	123
2.3.1.Χαρακτηρισμός Μίγματος	123
2.3.2.Ανάλυση Αποτελεσμάτων-Διαγράμματα	124
3.Μετα-επεξεργασία χωνευμένου υπολείμματος	129
3.1.Σύστημα μεμβρανών Διήθησης	131
3.1.1.Διήθηση μέσω συστήματος μεμβρανών	132
3.1.2. Σενάριο Αχαΐας	132
3.1.3. Σενάριο Πρέβεζας	134
3.1.4. Σενάριο Άρτας	136
3.2.Κομποστοποίηση με χρήση γαιοσκωλήκων	138
3.2.1.Σενάριο Αχαΐας	140
3.2.2.Σενάριο Πρέβεζας	142
3.2.3.Σενάριο Άρτας	144
IV ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	147
V ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	151

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΕΣ ΕΙΚΟΝΕΣ

EIKONA 1.1: Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	14
EIKONA 1.2: Μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	15
EIKONA 1.3: Ηλιακή ενέργεια και τύποι ηλιακών συστημάτων	20
EIKONA 1.4: Αιολικό πάρκο	22
EIKONA 1.5: Γεωθερμική ενέργεια	23
EIKONA 1.6: Η συμμετοχή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην συνολική παραγωγή ενέργειας	24
EIKONA 1.7: Βιολογική και Θερμοχημική μετατροπή βιομάζας	28
EIKONA 1.8: Μονάδα παραγωγής βιοαερίου	30
EIKONA 1.9: Κεντρική μονάδα παραγωγής βιοαερίου	30
EIKONA 1.10: Αίτια ρύπανσης	37
EIKONA 1.11: Κοπριές αγελάδων	39
EIKONA 1.12: Κοπριά πουλερικών σε ορνιθοτροφείο	40
EIKONA 1.13: compost με γεωργικά υπολείμματα	47
EIKONA 1.14: Κοπριές προβάτων	49
EIKONA 1.15: Παστερίωση σφαγείου στους 70° C	50
EIKONA 1.16: Παραγωγή μεθανίου από τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης	64
EIKONA 1.17: Μονάδα αντίστροφης ώσμωσης	66
EIKONA 1.18: Καμπύλη θερμοκρασίας που παρατηρείται κατά τη διάρκεια των διαφόρων φάσεων της κομποστοποίησης (Tchobanoglous et al, 2010)	78
EIKONA 1.19: Θετικές(+) και αρνητικές (-) επιρροές της παρουσίας των γαιοσκωλήκων στους μικροβιακούς πληθυσμούς και στην μικροπανίδα	83
EIKONA 1.20: Ανατομία γαιοσκωλήκων	87
EIKONA 1.21: Απεικόνιση του πεπτικού σωλήνα ενός γαιοσκώληκα	88
EIKONA 1.22: Ο βιολογικός κύκλος του <i>Eisenia fetida</i>	90
EIKONA 2.1: pH-μετρο για μέτρηση του pH των δειγμάτων	93
EIKONA 2.2: Αέριος χρωματογράφος (GC)	95
EIKONA 2.3: Σύστημα μέτρησης παραγωγής βιοαερίου	95
EIKONA 2.4: Θερμαντήρας και φωτόμετρο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμού του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)	97
EIKONA 2.5: Διαδικασία προετοιμασίας μέτρησης καλίου με Kit LCK328,φωτόμετρο που χρησιμοποιείται για την μέτρηση του καλίου	99
EIKONA 2.6: Διήθηση δείγματος για την μέθοδο φωσφόρου και καλίου και μέθοδος μέτρησης φωσφόρου	100

EIKONA 2.7: Η πειραματική διάταξη αναερόβιας συγχώνευσης στο στάδιο της μεθανογένεσης περιλαμβάνει: 1. Αντιδραστήρα CSTR, 2. Υδατόλουτρο, 3. Σημείο αέριας δειγματοληψίας, 4. Συσκευή μέτρησης βιοαερίου, 5. Σωληνάκι τροφοδοσίας, 6. Αντλία τροφοδότησης, 7. Σωληνάκι δειγματοληψίας, 8. Δοχείο απορροής	102
EIKONA 3.1: Τροφοδοσίες των τριών σεναρίων	109
EIKONA 4.1: (α) Μемβράνες διήθησης 1: είσοδος, 2: συμπύκνωμα, 3: διήθημα και 4: μανόμετρο) και (β) Εργαστηριακή πειραματική διάταξη μεμβρανών	132
EIKONA 4.2: Το αρχικό δείγμα, το συμπύκνωμα και το διήθημα μετά από UF μεμβράνη	133
EIKONA 4.3: Το συμπύκνωμα και το διήθημα μετά από NF μεμβράνη	134
EIKONA 4.4: Το αρχικό δείγμα, το συμπύκνωμα και το διήθημα μετά από UF μεμβράνη	135
EIKONA 4.5: Το αρχικό δείγμα, το συμπύκνωμα και το διήθημα μετά από UF μεμβράνη	137
EIKONA 4.6: Το συμπύκνωμα και το διήθημα μετά από NF μεμβράνη	138
EIKONA 4.7: Διαδικασία κομποστοποίησης με <i>Eisenia foetida</i> γαιοσκώληκες	139

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1: Τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου του χοιροστασίου	40
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2: Τυπικές τιμές ποιοτικών χαρακτηριστικών αποβλήτων από σφαγεία (πηγή: Α. Γεννάδιος, ΕΜΠ.)	44
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά μελιτζάνας (πηγή: www.botanical-online.com)	46
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4: Θερμικά στάδια και χαρακτηριστικοί χρόνοι παραμονής	57
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5: Απόρριψη NaCl και MgSO ₄ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης τους για μεμβράνες νανοδιήθησης 100 και 400 Da	73
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6: Σύσταση στερεών απορριμάτων.	75
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.7: Συνθήκες διαβίωσης για τους γαιοσκώληκες <i>Eisenia fetida</i> , <i>Euglinus eugeniae</i> (Edwards & Bohlen, 1996)	85
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1: Χαρακτηριστικές παράμετροι υγρών αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων	105
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2: Χαρακτηριστικές παράμετροι στερεών αποβλήτων (φρούτα και λαχανικά)	107
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3: Χαρακτηριστικές παράμετροι στερεών αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων	108
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.4: Συστάσεις μγμάτων για τα τρία σενάρια (Runs) μεθανογένεσης	109
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.5: Χαρακτηρισμός Μίγματος (Run I)	110
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.6: Χαρακτηρισμός Μίγματος (Run II)	117
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.7: Χαρακτηρισμός Μίγματος (Run III)	124
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των κλασμάτων ύστερα από χρήση μεμβράνης UF	132
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των κλασμάτων ύστερα από χρήση μεμβράνης NF	134
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των κλασμάτων ύστερα από χρήση μεμβράνης UF	135
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των κλασμάτων ύστερα από χρήση μεμβράνης NF	136
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των κλασμάτων ύστερα από χρήση μεμβράνης UF	136
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των κλασμάτων ύστερα από χρήση μεμβράνης NF	138

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΑ

ΣΧΗΜΑ 1.1: Κυριότερες πηγές αερίων εκπομπών αποβλήτων χοιροστασίου	39
ΣΧΗΜΑ 1.2: Μετατροπή της οργανικής ύλης προς μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα(βιοαέριο) κατα τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης	53
ΣΧΗΜΑ 1.3: Απορριπτόμενα σωματίδια από διάφορα είδη μεμβρανών διήθησης. 5 Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	65
ΣΧΗΜΑ 1.4: Κατανομή των συγκεντρώσεων της διαλυμένης ουσίας στην μεμβράνη α. Ιδεατή κατανομή ασύμμετρης μεμβράνης b. Μεμβράνη με σταδιακή μεταβολή στο μέγεθος των πόρων.	67
ΣΧΗΜΑ 1.5: Επίδραση της επιβαλλόμενης πίεσης στην παροχή γλυκόζης και λακτόζης , μέσω μεμβρανών 100 Da και 400 Da	72
ΣΧΗΜΑ 3: (i) Παραγωγή μεθανίου και βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου, (ii) pH, (iii) Σύσταση ολικών και πτητικών στερεών.	114
ΣΧΗΜΑ 4: (iv) Η παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων, (v) Ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο κατά τη διάρκεια του πειράματος , (vi) Αποδόμηση των ολικών και διαλυτών υδατανθράκων, (vii) αλκαλικότητα στον αντιδραστήρα..	115
ΣΧΗΜΑ 5: (i) Παραγωγή μεθανίου και βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου, (ii) pH, (iii) Σύσταση ολικών και πτητικών στερεών.	121
ΣΧΗΜΑ 6: (iv) Η παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων, (v) Ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο κατά τη διάρκεια του πειράματος , (vi) Αποδόμηση των ολικών και διαλυτών υδατανθράκων, (vii) αλκαλικότητα στον αντιδραστήρα.	122
ΣΧΗΜΑ 7: (i) Παραγωγή μεθανίου και βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου, (ii) pH, (iii) Σύσταση ολικών και πτητικών στερεών.	127
ΣΧΗΜΑ 8: (iv) Η παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων, (v) Ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο κατά τη διάρκεια του πειράματος , (vi) Αποδόμηση των ολικών και διαλυτών υδατανθράκων, (vii) αλκαλικότητα στον αντιδραστήρα.	128
ΣΧΗΜΑ 9: Ροή μεμβράνης σε συνάρτηση με τον όγκο διηθήματος κατά την λειτουργία της UF μεμβράνης	133
ΣΧΗΜΑ 10: Ροή μεμβράνης σε συνάρτηση με τον όγκο διηθήματος κατά την λειτουργία της UF μεμβράνης	135
ΣΧΗΜΑ 11: Ροή μεμβράνης σε συνάρτηση με τον όγκο διηθήματος κατά την λειτουργία της UF μεμβράνης	137
ΣΧΗΜΑ 12: Τιμή PH και ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης με γαιοσκώληκες (vermicomposting)	140
ΣΧΗΜΑ 13: Ρυθμός ανάπτυξης βιομάζας γαιοσκωλήκων <i>Eisenia foetida</i> κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης και βάρος σκουληκιών	141

ΣΧΗΜΑ 14: Εξέλιξη των θρεπτικών (TK, TP, TKN) για το μίγμα του σεναρίου της Αχαΐας	142
ΣΧΗΜΑ 15: Τιμή pH και ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης με γαιοσκώληκες (vermicomposting)	143
ΣΧΗΜΑ 16: Ρυθμός ανάπτυξης βιομάζας γαιοσκωλήκων <i>Eisenia foetida</i> κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης και βάρος σκουληκιών	143
ΣΧΗΜΑ 17: Εξέλιξη των θρεπτικών (TK, TP, TKN) για το μίγμα του σεναρίου της Πρέβεζας	144
ΣΧΗΜΑ 18: Τιμή pH και ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης με γαιοσκώληκες (vermicomposting)	145
ΣΧΗΜΑ 19: Ρυθμός ανάπτυξης βιομάζας γαιοσκωλήκων <i>Eisenia foetida</i> κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης και βάρος σκουληκιών	146
ΣΧΗΜΑ 20: Εξέλιξη των θρεπτικών (TK, TP, TKN) για το μίγμα του σεναρίου της Άρτας	147

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Το Ενεργειακό πρόβλημα

Το ενεργειακό πρόβλημα έχει τις ρίζες του στις συνέπειες της ενεργειακής κρίσης και αποτελεί τη βασική συνέπεια της μετεξελικτικής πορείας που ακολούθησε. Το συγκεκριμένο ζήτημα αφορά το γεγονός ότι επί της ουσίας δεν πραγματοποιήθηκαν αλλαγές στη συσχέτιση των ενεργειακών αποθεμάτων που διαρκώς μειώνονται με τις απαιτήσεις κατανάλωσης ενέργειας που διαρκώς αυξάνονται. Αναφέρεται στην μονίμως άνιση κατανομή εκμετάλλευσης των ενεργειακών πόρων και της αδυναμίας να επανακάμψει το ενεργειακό ισοζύγιο. Χαρακτηριστικά είναι τα ποσοστά όπως αποκαλύπτει έρευνα που αφορά την κατανομή πρωτογενούς ενέργειας το 1999: το πετρέλαιο χρησιμοποιήθηκε κατά ένα συντριπτικό ποσοστό που ανέρχεται στο 81% (από το οποίο το 42% καταναλώθηκε για παραγωγή ηλεκτρισμού και το 39% για άλλες χρήσεις) η συνεισφορά του φυσικού αερίου ανήλθε μόλις στο 18%, ενώ μόνο το 1% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας προερχόταν από άλλες πηγές με κυριότερη την χρήση άνθρακα (Ν. Ανδρίτσος, Ενέργεια και Περιβάλλον).

Το ενεργειακό πρόβλημα διαρθρώνεται αναλυτικότερα στις εξής παραμέτρους:

- Την επιβολή αυξήσεων στις τιμές της ενέργειας, η οποία μεταφέρεται ως αύξηση του κόστους στο σύνολο των προϊόντων και των υπηρεσιών. Αξίζει να σημειωθεί ότι από την ενεργειακή κρίση μέχρι σήμερα οι τιμές του αργού πετρελαίου έχουν τετραπλασιασθεί, γεγονός που επιβεβαιώνει τη μονιμότητα και την εξέλιξη του ενεργειακού προβλήματος ως προς την άνοδο των τιμών.
- Τον μεγάλο βαθμό αβεβαιότητας όσον αφορά την επάρκεια και σταθερότητα της ενεργειακής τροφοδοσίας.
- Την υπερεκμετάλλευση των ενεργειακών πόρων που μοιραία οδηγούνται σε εξάντληση, έστω και αν αυτή τοποθετείται σε μακρινούς χρονικούς ορίζοντες.
- Την ατμοσφαιρική και υδάτινη ρύπανση. Η περίσσια ενέργειας επιδρά δυσμενώς στο περιβάλλον καθώς υπερφορτίζει κάθε φάση της ενεργειακής ροής, από την εξόρυξη των πρώτων υλών μέχρι την τελική χρήση τους. Ταυτόχρονα συντελείται μείωση στην επάρκεια του υδάτινου δυναμικού μέσω της ποιοτικής υποβάθμισης των αποδεκτών. Έτσι το ενεργειακό σύστημα είναι κυρίως υπεύθυνο για τη δυσμενή κλιματική αλλαγή και για την παγκόσμια κρίση του νερού.
- Το κύκλωμα διαχείρισης της ενεργειακής ροής χαρακτηρίζεται από μεγάλες απώλειες, που ανέρχονται στο 85% της πρωτογενούς ενέργειας.
- Διαπιστώνεται ως εκ τούτου ότι σημαντική συνιστώσα του ενεργειακού συστήματος είναι η μη ορθολογική διαχείρισή του ή διαφορετικά η χαμηλή αποδοτικότητά του.

1.2. Ανανεώσιμες Πηγές ενέργειας

1.2.1. Γενικά

Η εμφάνιση του ενεργειακού προβλήματος υπέδειξε ως υποχρεωτική διέξοδο την ανάπτυξη εναλλακτικών ενεργειακών πηγών. Η διαπίστωση μάλιστα που επέφερε η εμπειρία της ύπαρξης ενεργειών όπως το πετρέλαιο έστρεψε την διερεύνηση σε αυτοτροφοδοτούμενες με φυσικό τρόπο ενέργειες ως βασικό χαρακτηριστικό, που δεν είναι άλλες από τις αποκαλούμενες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

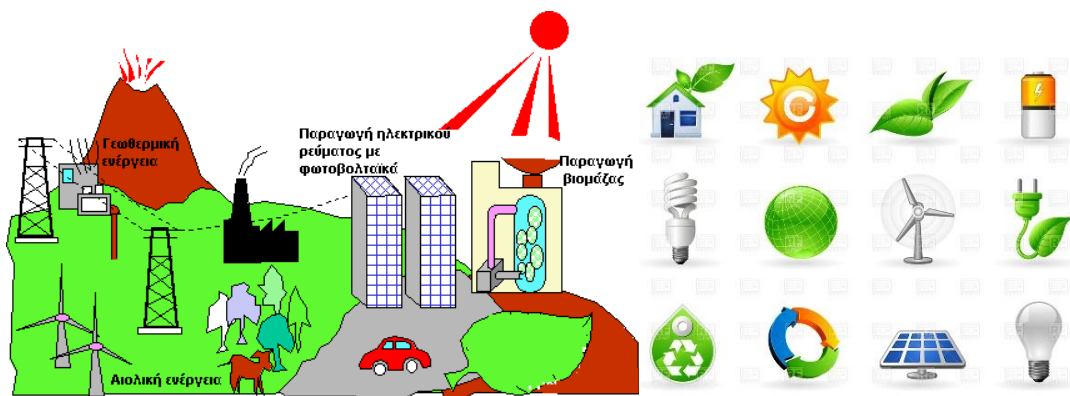
Οι εν λόγω ενεργειακές πηγές διαθέτουν το πλεονέκτημα ότι υπάρχουν σε αφθονία καθώς ο κύκλος ζωής τους ανακυκλώνεται συνεχώς. Οι περισσότερες χώρες είναι εφικτό να έχουν πρόσβαση σε αυτές λιγότερο ή περισσότερο - ανάλογα την γεωγραφική τους θέση, τον εδαφικό - κλιματικό τους χαρακτήρα και το είδος της ανανεώσιμης πηγής. Τα οφέλη προκύπτουν μέσα από τα πλεονεκτήματά τους, όπως το γεγονός ότι δεν απαιτείται εξόρυξη, η οποία αποτελεί μια δαπανηρή και ενεργοβόρα διαδικασία ενώ επιβαρύνει τόσο το ενεργειακό όσο και το οικονομικό κόστος κτήσης.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση συμμεριζόμενη τόσο τις σύγχρονες απαιτήσεις όσο και την επιβαλλόμενη συνειδητοποίηση των πλεονεκτημάτων που διέπουν τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στοχεύει:

- Στην ενίσχυση του αισθήματος ασφάλειας ενεργειακού εφοδιασμού των χωρών
- Στην εξασφάλιση ομαλής προσαρμογής στις οδηγίες περί απελευθέρωσης της ενέργειας
- Στην στήριξη και σταθεροποίηση της οικονομίας κάθε κράτους και της Ευρωπαϊκής οικονομίας εν γένει πληρώντας τους στόχους του Κιότο.

Οι βασικές εναλλακτικές - ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι:

- *Ηλιακή ενέργεια*
- *Αιολική ενέργεια*
- *Γεωθερμική ενέργεια*
- *Υδροηλεκτρική ενέργεια*
- *Βιομάζα*



Εικόνα 1.1: Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Πηγή ενέργειας ή ενεργειακή πηγή ονομάζεται κάθε φυσικός πόρος που δίνει ενέργεια. Οι πηγές αυτές χωρίζονται σε *ανανεώσιμες* και σε *μη ανανεώσιμες* πηγές ενέργειας. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας δεν εξαντλούνται ποτέ και υπάρχουν απεριόριστα μες το περιβάλλον, όπως η αιολική ενέργεια, η ηλιακή ενέργεια και άλλες. Ενώ οι μη ανανεώσιμες όπως είναι το πετρέλαιο, ο γαιάνθρακας, το φυσικό αέριο και άλλες κάποια στιγμή θα εξαντληθούν.

➤ Μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Γαιάνθρακας: Οι γαιάνθρακες δημιουργούνται στο υπέδαφος από πλούσιο οργανικό υλικό. Τα είδη των γαιανθράκων είναι: ο λιγνίτης, ο γραφίτης, ο λιθάνθρακας και η τύρφη. Η εξόρυξη του γαιάνθρακα έγινε στον 13ο αιώνα. Το μειονέκτημα του γαιάνθρακα είναι η δύσκολη εξόρυξη του και η ακριβή μεταφορά του, καθώς ταυτόχρονα ρυπαίνει το περιβάλλον.

Πετρέλαιο: Το πετρέλαιο σχηματίστηκε πριν από εκατομμύρια χρόνια από νεκρούς φυτικούς και ζωικούς μικροοργανισμούς. Μόλις ανακαλύφθηκε η σημασία και η χρήση του, αμέσως αντικατέστησε τους γαιάνθρακες και τις ατμομηχανές, γιατί είναι ευκολότερο στη μεταφορά ενώ οι μηχανές αποδίδουν περισσότερο. Σήμερα, η σημασία του πετρελαίου είναι τεράστια και γι' αυτό και συχνά αποκαλείται *χρυσό*.

Φυσικό αέριο: Το φυσικό αέριο είναι ένα καύσιμο, το οποίο βρίσκεται σε υπόγειες κοιλότητες με υψηλή πίεση. Δε χρειάζεται ιδιαίτερη επεξεργασία για να χρησιμοποιηθεί ενώ ως προς τη ρύπανση περιβάλλοντος, το φυσικό αέριο είναι φιλικότερο από τις άλλες μη ανανεώσιμες πηγές που προαναφέραμε (Ηλίας Παπαθανάσης, 1997).



Εικόνα 1.2: Μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (πηγή: <http://anoixtosxoleio.weebly.com>)

➤ **Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας**

Οι **ανανεώσιμες μορφές ενέργειας** ή *ήπιες μορφές ενέργειας*, ή *νέες πηγές ενέργειας*, ή *πράσινη ενέργεια* είναι μορφές εκμεταλλεύσιμης ενέργειας που προέρχονται από διάφορες φυσικές διαδικασίες, όπως η γεωθερμία, η κυκλοφορία του νερού και άλλες. Συγκεκριμένα σύμφωνα με την οδηγία 2009/28/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου, ως ενέργεια από ανανεώσιμες μη ορυκτές πηγές **θεωρείται η αιολική, ηλιακή, αεροθερμική, γεωθερμική, υδροθερμική και ενέργεια των ωκεανών, υδροηλεκτρική, από βιομάζα, από τα εκλυόμενα στους χώρους υγειονομικής ταφής αέρια, από αέρια μονάδων επεξεργασίας λυμάτων και από βιοαέριο.**

Ο όρος «*ήπιες*» αναφέρεται σε δυο βασικά χαρακτηριστικά τους. Καταρχάς, για την εκμετάλλευσή τους δεν απαιτείται κάποια ενεργητική παρέμβαση, όπως εξόρυξη, άντληση ή καύση, όπως με τις μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας, αλλά απλώς η εκμετάλλευση της ήδη υπάρχουσας ροής ενέργειας στη φύση. Δεύτερον, πρόκειται για «καθαρές» μορφές ενέργειας, πολύ «φιλικές» στο περιβάλλον, που δεν αποδεσμεύουν υδρογονάνθρακες, διοξείδιο του άνθρακα ή τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα, όπως οι υπόλοιπες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα. Έτσι, θεωρούνται από πολλούς μία αφετηρία για την επίλυση των οικολογικών προβλημάτων που αντιμετωπίζει η Γη.

Ως «**ανανεώσιμες πηγές**» θεωρούνται γενικά οι εναλλακτικές των παραδοσιακών πηγών ενέργειας (π.χ. του πετρελαίου ή του άνθρακα), όπως η ηλιακή και η αιολική. Ο χαρακτηρισμός «ανανεώσιμες» είναι κάπως καταχρηστικός, αφού ορισμένες από αυτές τις πηγές, όπως η γεωθερμική ενέργεια, δεν ανανεώνονται σε κλίμακα χιλιετιών. Σε κάθε περίπτωση οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) έχουν μελετηθεί ως λύση στο πρόβλημα της αναμενόμενης εξάντλησης των (μη ανανεώσιμων) αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων. Τελευταία, από την Ευρωπαϊκή Ένωση, αλλά και από πολλά μεμονωμένα κράτη, υιοθετούνται νέες πολιτικές για τη χρήση ΑΠΕ, που προάγουν τέτοιες εσωτερικές πολιτικές και για τα κράτη μέλη. Οι ΑΠΕ αποτελούν τη βάση του μοντέλου οικονομικής ανάπτυξης της πράσινης οικονομίας.

Οι ήπιες μορφές ενέργειας βασίζονται κατ' ουσίαν στην ηλιακή ακτινοβολία, με εξαίρεση τη γεωθερμική ενέργεια, η οποία είναι ροή ενέργειας από το εσωτερικό του φλοιού της γης, και την ενέργεια απ' τις παλίρροιες που εκμεταλλεύεται τη βαρύτητα. Οι βασιζόμενες στην ηλιακή ακτινοβολία ήπιες πηγές ενέργειας είναι ανανεώσιμες, μιας και δεν πρόκειται να εξαντληθούν όσο υπάρχει ο ήλιος, δηλαδή για μερικά ακόμα δισεκατομμύρια χρόνια. Ουσιαστικά είναι ηλιακή ενέργεια «συσκευασμένη» κατά τον ένα ή τον άλλο τρόπο: η βιομάζα είναι ηλιακή ενέργεια δεσμευμένη στους ιστούς των φυτών μέσω της φωτοσύνθεσης, η αιολική εκμεταλλεύεται τους ανέμους που προκαλούνται απ' τη θέρμανση του αέρα ενώ αυτές που βασίζονται στο νερό εκμεταλλεύονται τον κύκλο εξάτμισης-συμπύκνωσης του νερού και την

κυκλοφορία του. Η γεωθερμική ενέργεια δεν είναι ανανεώσιμη, καθώς τα γεωθερμικά πεδία κάποια στιγμή εξαντλούνται.

Χρησιμοποιούνται είτε άμεσα (κυρίως για θέρμανση) είτε μετατρέπομενες σε άλλες μορφές ενέργειας (κυρίως ηλεκτρισμό ή μηχανική ενέργεια). Υπολογίζεται ότι το τεχνικά εκμεταλλεύσιμο ενεργειακό δυναμικό από τις ήπιες μορφές ενέργειας είναι πολλαπλάσιο της παγκόσμιας συνολικής κατανάλωσης. Η υψηλή όμως μέχρι πρόσφατα τιμή των νέων ενεργειακών εφαρμογών, τα τεχνικά προβλήματα εφαρμογής καθώς και πολιτικές και οικονομικές σκοπιμότητες που έχουν να κάνουν με τη διατήρηση του παρόντος στάτους κβο στον ενεργειακό τομέα εμπόδισαν την εκμετάλλευση έστω και μέρους αυτού του δυναμικού.

Το ενδιαφέρον για τις ήπιες μορφές ενέργειας ανακινήθηκε τη δεκαετία του 1970, ως αποτέλεσμα κυρίως των απαντών πετρελαϊκών κρίσεων της εποχής, αλλά και της αλλοίωσης του περιβάλλοντος και της ποιότητας ζωής από τη χρήση κλασικών πηγών ενέργειας. Ιδιαίτερα ακριβές στην αρχή, ξεκίνησαν σαν πειραματικές εφαρμογές. Σήμερα όμως λαμβάνονται υπόψη στους επίσημους σχεδιασμούς των ανεπτυγμένων κρατών για την ενέργεια και, αν και αποτελούν πολύ μικρό ποσοστό της ενεργειακής παραγωγής, ετοιμάζονται βήματα για περαιτέρω αξιοποίησή τους.

Το κόστος δε των εφαρμογών ήπιων μορφών ενέργειας πέφτει συνέχεια τα τελευταία είκοσι χρόνια και ειδικά η αιολική και υδροηλεκτρική ενέργεια, αλλά και η βιομάζα, μπορούν πλέον να ανταγωνίζονται παραδοσιακές πηγές ενέργειας όπως ο άνθρακας και η πυρηνική ενέργεια. Ενδεικτικά, στις Η.Π.Α. ένα 6% της ενέργειας προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές, ενώ στην Ευρωπαϊκή Ένωση με την οδηγία 2001/77/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου επιδιώκεται το 20% των αναγκών της σε ηλεκτρική ενέργεια να καλύπτεται από εναλλακτικές πηγές μέχρι το 2020 (1997, Ηλίας Παπαθανάσης: «Ενέργεια από τη θάλασσα», *Περισκόπιο της Επιστήμης*).

Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα

Πλεονεκτήματα:

- ✓ Είναι πολύ φιλικές προς το περιβάλλον, έχοντας μηδενικά κατάλοιπα και απόβλητα.
- ✓ Δεν πρόκειται να εξαντληθούν ποτέ, σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα.
- ✓ Μπορούν να βοηθήσουν την ενεργειακή αυτάρκεια μικρών και αναπτυσσόμενων χωρών, καθώς και να αποτελέσουν την εναλλακτική πρόταση σε σχέση με την οικονομία του πετρελαίου.
- ✓ Είναι ευέλικτες εφαρμογές, που μπορούν να παράγουν ενέργεια ανάλογη με τις ανάγκες του επί τόπου πληθυσμού, καταργώντας την ανάγκη για τεράστιες μονάδες παραγωγής ενέργειας (καταρχάς για την ύπαιθρο) αλλά και για μεταφορά της ενέργειας σε μεγάλες αποστάσεις.
- ✓ Ο εξοπλισμός είναι απλός στην κατασκευή και τη συντήρηση και έχει πολύ μεγάλο χρόνο ζωής.
- ✓ Επιδοτούνται από τις περισσότερες κυβερνήσεις.

Μειονεκτήματα:

- ✓ Έχουν αρκετά μικρό συντελεστή απόδοσης, της τάξης του 30% ή και χαμηλότερο. Συνεπώς απαιτείται αρκετά μεγάλο αρχικό κόστος εφαρμογής σε μεγάλη επιφάνεια της γης. Γι' αυτό το λόγο μέχρι τώρα χρησιμοποιούνται ως συμπληρωματικές πηγές ενέργειας.
- ✓ Για τον παραπάνω λόγο προς το παρόν δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κάλυψη των αναγκών μεγάλων αστικών κέντρων.
- ✓ Η παροχή και απόδοση της αιολικής, υδροηλεκτρικής και ηλιακής ενέργειας εξαρτάται από την εποχή του έτους, αλλά και από το γεωγραφικό πλάτος και το κλίμα της περιοχής στην οποία εγκαθίστανται.
- ✓ Για τις αιολικές μηχανές υπάρχει η άποψη ότι δεν είναι κομψές αισθητικά κι ότι προκαλούν θόρυβο και θανάτους πουλιών. Με την εξέλιξη όμως της τεχνολογίας τους και την προσεκτικότερη επιλογή χώρων εγκατάστασης (π.χ. σε πλατφόρμες στην ανοιχτή θάλασσα) αυτά τα προβλήματα έχουν σχεδόν λυθεί.
- ✓ Για τα υδροηλεκτρικά έργα λέγεται ότι προκαλούν έκλυση μεθανίου από την αποσύνθεση των φυτών που βρίσκονται κάτω από το νερό κι έτσι συντελούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

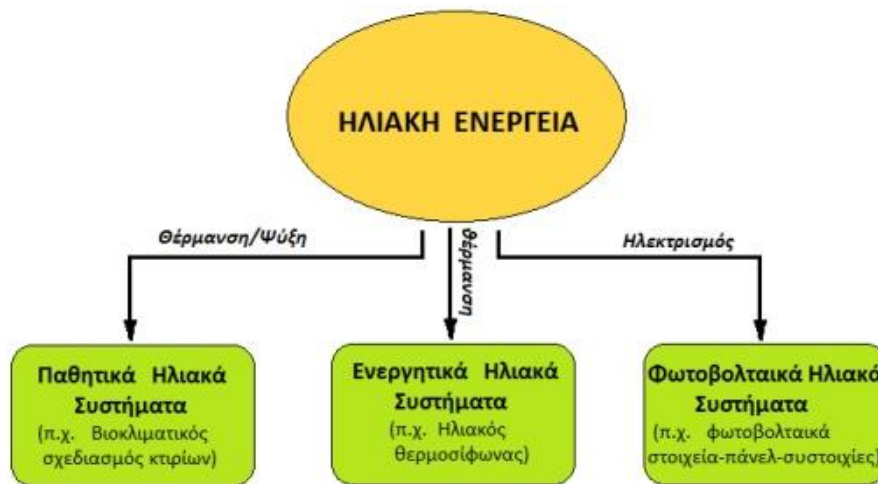
1.2.2. Ηλιακή Ενέργεια

Ηλιακή ενέργεια χαρακτηρίζεται το σύνολο των διαφόρων μορφών ενέργειας που προέρχονται από τον Ήλιο. Τέτοιες είναι το φως ή φωτεινή ενέργεια, η θερμότητα ή θερμική ενέργεια καθώς και διάφορες ακτινοβολίες ή ενέργεια ακτινοβολίας. Πρόκειται για μια καθαρή, ανεξάντλητη, ήπια και πλήρως ανανεώσιμη μορφή ενέργειας. Αποτελεί έναν ανεξάντλητο εγχώριο ενεργειακό πόρο καθώς είναι η πλέον διαδεδομένη στις χώρες της Μεσογείου λόγω μεγάλης ηλιοφάνειας. Εφόσον θεωρητικά είναι ανεξάντλητη, δεν μεσολαβούν περιορισμοί χώρου και χρόνου για την εκμετάλλευσή της όταν το κλίμα της περιοχής την υποστηρίζει. Πρόκειται επιπλέον για μια αξιόπιστη, ώριμη και δοκιμασμένη τεχνολογία.

Παρέχει αυτονομία και ελευθερία κινήσεων σε μεγάλο βαθμό καθώς αποτρέπονται από την μία πλευρά οι τεράστιες δαπάνες για εισαγωγή ενέργειας και καλύπτονται από την άλλη οι ανάγκες τροφοδοσίας περιορίζοντας το αίσθημα αβεβαιότητας μέσω της αυτονομίας που παρέχει. Με αυτό τον τρόπο όπως προαναφέρθηκε, ενισχύεται η ανάπτυξη της εγχώριας αγοράς μειώνοντας τον αριθμό εισαγωγών. Ενισχύει την αποκέντρωση καθώς η θερμική ενέργεια παράγεται στα σημεία ζήτησής της. Αποφεύγονται έτσι οι τεράστιες απώλειες μεταφοράς μέσω του ηλεκτρικού δικτύου (που στην Ελλάδα φτάνουν κατά μέσο όρο το 12%). Δημιουργούνται νέες θέσεις εργασίας και η ολοένα μεγαλύτερη ανάπτυξη της προϋποθέτει την αύξηση της ζήτησης απασχόλησης. Στην Ελλάδα αξίζει να αναφερθεί ότι απασχολούνται περισσότερα από 3500 άτομα προσφέροντας τις υπηρεσίες τους στη βιομηχανία ηλιοθερμικών συστημάτων.

Τέλος, ενδείκνυται ως απόλυτα εύχρηστη όπως αποδεικνύει η απλότητα εφαρμογής ενός ηλιακού συλλέκτη ενώ παράλληλα επιβεβαιώνονται και οι ελάχιστες απαιτήσεις σε συντήρηση. Όσον αφορά τα παρεχόμενα μέσα εκμετάλλευσής της ηλιακής ενέργειας, μπορεί κανείς να πει ότι χωρίζονται σε τρεις ευρείες κατηγορίες εφαρμογών: τα παθητικά ηλιακά συστήματα, τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα, και τα φωτοβολταϊκά συστήματα.

Τα παθητικά και τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα εκμεταλλεύονται τη θερμότητα που εκπέμπεται μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ τα φωτοβολταϊκά συστήματα στηρίζονται στη μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα μέσω του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Τέτοια συστήματα συχνά ενσωματώνονται στις στέγες. Τα φωτοβολταϊκά προσφέρουν το πρόσθετο πλεονέκτημα να μπορούν να προμηθεύσουν ενέργεια σε αραιοκατοικημένες περιοχές, οι οποίες δεν καλύπτονται από τα δίκτυα ηλεκτροδότησης, βελτιώνοντας έτσι την ποιότητα ζωής και προωθώντας την αειφόρο ανάπτυξη (Μαλαμής Β., 1999).



Εικόνα 1.3: Ηλιακή ενέργεια και τύποι ηλιακών συστημάτων (πηγή: https://el.wikipedia.org/wiki/Ηλιακή_ενέργεια).

1.2.3. Αιολική Ενέργεια

Αιολική ενέργεια καλείται η ενέργεια που παράγεται από την εκμετάλλευση του πνέοντος ανέμου. Η ενέργεια αυτή χαρακτηρίζεται "ήπια μορφή ενέργειας" και περιλαμβάνεται στις "καθαρές" πηγές όπως συνηθίζονται να λέγονται οι πηγές ενέργειας που δεν εκπέμπουν ή δεν προκαλούν ρύπους.

Η εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας χάνεται στα βάθη της ιστορίας. *Ο εγκλωβισμός των ανέμων στον ασκό του Αιόλου*, κατά τον Όμηρο, δείχνει ακριβώς την ανάγκη των ανθρώπων να ελέγχουν τους ανέμους στον τόπο και χρόνο που οι ίδιοι θα ήθελαν. Η αιολική ενέργεια αποτελεί μέχρι και σήμερα μια ελκυστική λύση στο πρόβλημα της ηλεκτροπαραγωγής. Οι άνεμοι είναι άφθονοι, αποκεντρωμένοι και δωρεάν. Δεν εκλύονται αέρια θερμοκηπίου, μονοξείδιο του άνθρακα και καρκινογόνοι ρύποι όπως συμβαίνει με τους συμβατικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης, τα οικονομικά οφέλη μιας περιοχής από την ανάπτυξη της αιολικής βιομηχανίας είναι αξιοσημείωτα.

Οι άνεμοι, δηλαδή οι μεγάλες μάζες αέρα που μετακινούνται με ταχύτητα από μία περιοχή σε κάποια άλλη, οφείλονται στην ανομοιόμορφη θέρμανση της επιφάνειας της Γης από την ηλιακή ακτινοβολία. Η κινητική ενέργεια των ανέμων είναι τόση που, με βάση τη σημερινή τεχνολογία εκμετάλλευσής της, θα μπορούσε να καλύψει πάνω από δύο φορές τις ανάγκες της ανθρωπότητας σε ηλεκτρική ενέργεια.

- **Ανεμογεννήτριες**

Τα σύγχρονα συστήματα εκμετάλλευσης της αιολικής ενέργειας αφορούν κυρίως μηχανές που μετατρέπουν την ενέργεια του ανέμου σε ηλεκτρική ενέργεια και ονομάζονται «**ανεμογεννήτριες**». Η σημαντικότερη οικονομικά εφαρμογή των ανεμογεννητριών είναι η σύνδεσή τους στο ηλεκτρικό δίκτυο μιας χώρας. Μια ανεμογεννήτρια απαρτίζεται από τα εξής μέρη :

1. Τον πύργο: Είναι κυλινδρικής γεωμετρικής μορφής κατασκευασμένος από χάλυβα και συνήθως αποτελείται από δύο ή τρία συνδεδεμένα τμήματα. Είναι παρόμοιας κατασκευής με τους πύργους που στηρίζουν τα φώτα σε γήπεδα και εθνικούς δρόμους.
2. Τον θάλαμο που περιέχει τα μηχανικά υποσυστήματα (κύριο άξονα, σύστημα πέδησης, κιβώτιο ταχυτήτων και ηλεκτρογεννήτρια).
3. Ηλεκτρονικά συστήματα ελέγχου ασφαλούς λειτουργίας. Αποτελούνται από ένα ή περισσότερα υποσυστήματα μικροελεγκτών και είναι υπεύθυνα για την εύρυθμη και ασφαλή λειτουργία της ανεμογεννήτριας σε όλες τις συνθήκες.
4. Τα περύγια είναι κατασκευασμένα από σύνθετα υλικά (υαλονήματα και ειδικές ρητίνες), παρόμοια με αυτά που κατασκευάζονται τα ιστιοπλοϊκά σκάφη. Είναι δε σχεδιασμένα για να αντέχουν σε μεγάλες καταπονήσεις.

Οι ανεμογεννήτριες διακρίνονται σε δύο είδη: τις δίπτερες και τις τρίπτερες. Οι τρίπτερες, με ρότορα μικρότερο των 10 μέτρων, έχουν τη δυνατότητα εκμετάλλευσης ασθενούς αιολικού δυναμικού. Στις μηχανές μεγάλου μεγέθους επικρατούν οι δίπτερες, με κόστος κατασκευής και συντήρησης μικρότερο απ' αυτό των τρίπτερων αντίστοιχου μεγέθους. Η σύγχρονη τεχνολογία χρήσης της αιολικής ενέργειας ξεκίνησε με μικρής δυναμικότητας 20 ως 75 KW. Σήμερα χρησιμοποιούνται δυναμικότητας 200 ως 2.000 KW. Μία συστοιχία πολλών ανεμογεννητριών αποτελεί το αιολικό πάρκο που εγκαθίσταται και λειτουργεί σε μία περιοχή με υψηλό αιολικό δυναμικό και διοχετεύει το σύνολο της παραγωγής του στο ηλεκτρικό σύστημα. Υπάρχει βέβαια και η δυνατότητα οι ανεμογεννήτριες να λειτουργούν αυτόνομα, για την παραγωγή *ηλεκτρικής ενέργειας* σε περιοχές που δεν ηλεκτροδοτούνται, *μηχανικής ενέργειας* για χρήση σε αντλιοστάσια, καθώς και *θερμότητας*. Όμως, η ισχύς που παράγεται σε εφαρμογές αυτού του είδους είναι περιορισμένη, το ίδιο και η οικονομική τους σημασία. Ενδιαφέρον, για την εκμετάλλευση του αιολικού δυναμικού τους, έχουν οι περιοχές με ικανοποιητικές μέσες ταχύτητες ανέμου. Ένα πάρκο ανεμογεννητριών, το οποίο σε ταχύτητα 8m/sec αποδίδει 1600KW, σε ταχύτητα 4m/sec αποδίδει μόνο 200 KW. Σημαντικό ρόλο έχει ο τρόπος εγκατάστασης των ανεμογεννητριών. Η ύπαρξη ανωμαλιών του εδάφους, κτιρίων, δέντρων ή εμποδίων γενικά μπορεί να δημιουργήσει στροβιλισμούς και να μειώσει την αποδοτικότητα. Πριν την επιλογή της περιοχής απαιτείται μελέτη στατιστικών μετεωρολογικών δεδομένων για

τις κατευθύνσεις των κυρίαρχων ανέμων για περίοδο ενός χρόνου. Στα νησιά του Αιγαίου, στην Κρήτη και στην Αν. Στερεά Ελλάδα οι μέσες ταχύτητες ανέμου είναι 6 - 7 m/sec, με αποτέλεσμα το κόστος της παραγόμενης ενέργειας να είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικό, γι' αυτό παρατηρείται πληθώρα έργων εκμετάλλευσης στις περιοχές αυτές. Η εγκατεστημένη αιολική ισχύς στην Ε.Ε. των «25» έφτασε το 2005 τα 40.500 MW σημειώνοντας αύξηση της τάξεως του 18% σε σχέση με το 2004. Πρώτη δύναμη στον συγκεκριμένο τομέα είναι η Γερμανία με 18.500 MW και δεύτερη η Ισπανία με 10.000 MW. Οι δύο χώρες καλύπτουν έτσι το 70% του συνόλου. Η χώρα μας κατατάσσεται στη δέκατη θέση της σχετικής κατάταξης με 573,3 MW (472,6 MW το 2004). Είναι επίσης χαρακτηριστικό ότι στην Ε.Ε. βρίσκονται εγκατεστημένα τα 2/3 της παγκόσμιας συνολικής αιολικής ενέργειας. Στις ΗΠΑ βρίσκονται εγκαταστάσεις των 9.700 MW και στην Ιαπωνία μόλις 940 MW. Σε παγκόσμια κλίμακα η συνολική εγκατεστημένη ισχύς αιολικής ενέργειας ανέρχεται σε 57.800 MW. Το νούμερο αυτό αναμένεται να ανέβει στα 150.000 MW μέχρι το 2016 (Εγχειρίδιο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, 1998).



Εικόνα 1.4: Αιολικό πάρκο (πηγή: http://energyin.gr/category/wind_power/).

1.2.4. Γεωθερμική Ενέργεια

Γεωθερμική ενέργεια καλείται η φυσική θερμότητα της γης προερχόμενη από το εσωτερικό της. Περιέχεται στα πετρώματα και στο υπόγειο νερό ή ατμό και εκτονώνεται είτε μέσω ηφαιστειακών εκροών είτε μέσω ρηγμάτων του υπεδάφους, που αναβλύζουν ατμούς και θερμό νερό. Ανάλογα με τη θερμοκρασία των ρευστών που ανέρχονται στην επιφάνεια, η γεωθερμική ενέργεια χαρακτηρίζεται ως :

- Υψηλής ενθαλπίας (για θερμοκρασίες πάνω από 150°C),
- Μέσης ενθαλπίας (για θερμοκρασίες 100 - 150°C), και
- Χαμηλής ενθαλπίας (για θερμοκρασίες μικρότερες από 100°C).

Η γεωθερμική ενέργεια βρίσκει αντίκρισμα ως εφαρμογή σε δύο τομείς: ο μὲν ἓνας εἶναι αὐτὸς τῆς θέρμανσης καὶ ὁ δεύτερος ἀφορὰ τὴν παραγωγή ηλεκτρικῆς ἐνέργειας. Ἡ γεωθερμικὴ ἐνέργεια υψηλῆς ἐνθαλπίας χρησιμοποιεῖται γιὰ παραγωγή ηλεκτρισμοῦ σ' ὅλο τὸν κόσμο. Ωστόσο γιὰ τὴν παραγωγή ηλεκτρισμοῦ μπορεῖ νὰ χρειαστοῦν ἀρκετὲς ἐκατοντάδες χρόνια γιὰ νὰ ἐπαναφορτιστεῖ μιὰ γεωθερμικὴ δεξαμενὴ ἡ ὁποία ἔχει ἀδειάσει τελείως γι' αὐτὸ βασικὴ προϋπόθεση ὀρίζεται ὁ ἐλεγχόμενος ρυθμὸς ἀντλήσης τῆς θερμότητος ποὺ δὲν θὰ πρέπει νὰ υπερβαίνει τὸν ρυθμὸ ἐπαναφόρτισης τῆς γεωθερμικῆς δεξαμενῆς ἀπὸ τὴ Γῆ. Μόνο στὴ περίπτωση αὐτὴ μπορούμε νὰ χαρακτηρίζουμε τὴν ἐνεργειακὴ αὐτὴ πηγὴ ἀνανεώσιμη.

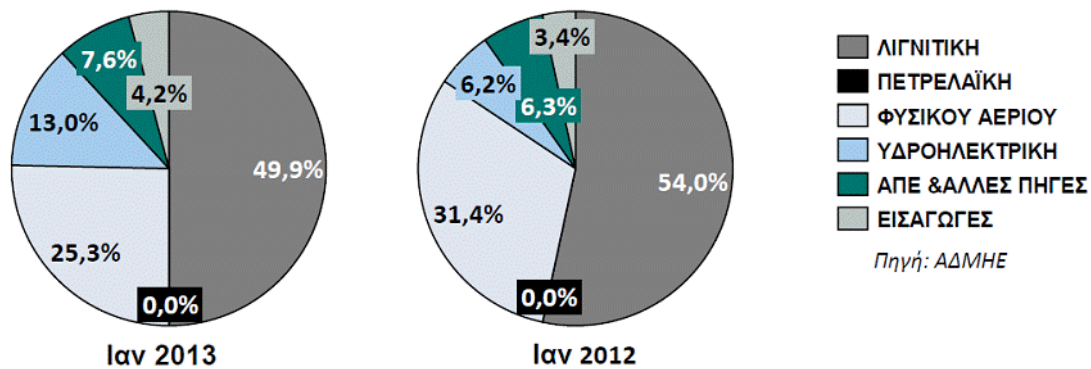
- **Γεωθερμικὴ ἀντλία**

Οἱ γεωθερμικὲς ἀντλίες χαρακτηρίζονται ἀπὸ τὶς πιο ἀποδοτικὲς ἐνεργητικὲς τεχνολογίες στὸν κόσμῳ γιὰ τὴ θέρμανση καὶ ψύξη τῶν σπιτιῶν, τῶν σχολείων, τῶν ἐπιχειρήσεων καὶ ἄλλων κτηρίων. Χρησιμοποιοῦν τὴ φυσικὴ θερμοκρασία τῆς γῆς γιὰ τὴ θέρμανση τὸ χειμῶνα καὶ τὴν ψύξη τὸ καλοκαίρι. Ἐκμεταλλεύονται τὸ πλεονέκτημα ὅτι ἡ θερμοκρασία τοῦ ἐδάφους δὲν ποικίλει ἀπὸ ἐποχὴ σὲ ἐποχὴ ὅπως ὁ ἀέρας. Λειτουργεῖ ὅπως ἓνα ψυγεῖο. Τὸ χειμῶνα μεταφέρει τὴ φυσικὴ θερμότητα τῆς γῆς στὸ κτήριο μὲ νερὸ ποὺ κυκλοφορεῖ σὲ κλειστοῦς πλαστικoὺς σωλήνες ποὺ εἰσάγονται στὸ ἐδαφος. Τὸ καλοκαίρι μεταφέρει τὴ θερμότητα τοῦ κτηρίου στὴ γῆ ψύχοντας ἔτσι τὸ σπῆτι.

Τὸ ἴδιο πλαστικὸ σύστημα χρησιμοποιεῖται τὸ καλοκαίρι ὅπως καὶ τὸ χειμῶνα, μὲ τὴν μόνη ἀλλαγὴ τῆς κατεύθυνσης τῆς κίνησης τοῦ νεροῦ. Εἶναι πιο ἀποτελεσματικὰ ἀπὸ τὰ κλιματιστικὰ ἐπειδὴ οὐσιαστικὰ "μεταφέρουν" τὴ θερμότητα ἀντὶ νὰ καταναλώνουν ἐνέργεια γιὰ νὰ τὴ δημιουργήσουν. Σημαντικὸ πλεονέκτημα εἶναι ἡ γρήγορη ἐνεργειακὴ ἐπανατροφοδότησή τῆς καθὼς, ἐνῶ τὰ περιφερειακὰ συστήματα θέρμανσης μπορεῖ νὰ πάρουν 100-200 χρόνια γιὰ νὰ ἐπαναφορτιστοῦν οἱ γεωθερμικὲς ἀντλίες ἀπαιτοῦν μὲν 30 χρόνια (Dickson, M.H. and Fanelli, M, 1995).



Εικόνα 1.5: Γεωθερμικὴ ἐνέργεια.



Εικόνα 1.6: Η συμμετοχή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην συνολική παραγωγή ενέργειας
(πηγή: <http://www.admie.gr>).

1.2.5. Βιομάζα και Βιοκαύσιμα

1.2.5.1. Γενικά

Ως βιομάζα ορίζεται η ύλη που έχει βιολογική (οργανική) προέλευση. Πρακτικά περιλαμβάνεται σε αυτήν οποιοδήποτε υλικό προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από τον φυτικό κόσμο. Πιο συγκεκριμένα, στον όρο βιομάζα συμπεριλαμβάνονται:

- Τα φυτικά και δασικά υπολείμματα (καυσόξυλα, κλαδοδέματα, άχυρα, πριονίδια, ελαιοπυρήνες, κουκούτσια)
- Τα ζωικά απόβλητα (κοπριά, άχρηστα αλιεύματα)
- Τα φυτά που καλλιεργούνται στις ενεργειακές φυτείες για να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας (σακχαρούχο γλυκό σόργο, καλάμι, ευκάλυπτος κ.ά.)
- Τα αστικά απορρίμματα και τα υπολείμματα της βιομηχανίας τροφίμων, της αγροτικής βιομηχανίας καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των αστικών απορριμμάτων.

Η ενέργεια που είναι δεσμευμένη στους φυτικούς οργανισμούς προέρχεται από τον ήλιο. Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, τα φυτά μετασχηματίζουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα. Κατά τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα, η χλωροφύλλη των φυτών δεσμεύει και μεταφέρει την ενέργεια του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας μέσω μιας σειράς σύνθετων διεργασιών κατά τις οποίες ως βασικές πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα και το νερό με τα ανόργανα άλατα του εδάφους. Η ανωτέρω διεργασία μπορεί να περιγραφεί από την εξής αντίδραση:



Η βιομάζα αποτελεί την πιο παλιά και διαδεδομένη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας καθώς η θερμότητα που προέρχεται από την καύση των ξύλων χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο εδώ και αρκετούς αιώνες. Επιπλέον, αποτελεί την μόνη φυσικά ευρισκόμενη πηγή ενέργειας με άνθρακα που τα αποθέματά της είναι ικανά ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο των συνεχώς εξαντλούμενων ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, άνθρακας, φυσικό αέριο κ.ά.).

Σε παγκόσμιο επίπεδο, κάθε χρόνο υπολογίζεται ότι το ποσό της βιομάζας που παράγεται ανέρχεται στους 172 δις. τόνους ξηρού υλικού, με ενεργειακό περιεχόμενο δεκαπλάσιο της ενέργειας που καταναλώνεται στο ίδιο διάστημα. Ωστόσο, το τεράστιο αυτό ενεργειακό δυναμικό μένει κατά κύριο λόγο ανεκμετάλλευτο, καθώς σύμφωνα με πρόσφατες εκτιμήσεις μόνο το 1/7 της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας καλύπτεται από τη βιομάζα.

Στον ελληνικό χώρο μόλις το 3% περίπου των ενεργειακών αναγκών καλύπτεται με τη χρήση της διαθέσιμης βιομάζας, παρόλο που τα ετήσια διαθέσιμα γεωργικά και δασικά υπολείμματα ισοδυναμούν ενεργειακά με 3-4 εκατ. τόνους πετρελαίου και το δυναμικό των ενεργειακών καλλιεργειών μπορεί να ξεπεράσει ακόμα και το ποσό αυτό (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΚΑΠΕ))

Στην Ελλάδα, η αξιοποίηση της βιομάζας περιορίζεται στην παραγωγή θερμότητας για κατ' οίκον χρήση (θέρμανση, μαγειρική κ.ά.) καθώς και για τη θέρμανση θερμοκηπίων, σε ελαιουργία και τη βιομηχανία με τη χρήση πιο εξελιγμένων τεχνολογιών (εκκοκκιστήρια βαμβακιού, παραγωγή προϊόντων ξυλείας, ασβεστοκάμινοι κ.ά.), σε περιορισμένη ωστόσο κλίμακα. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο, υποπροϊόντα της βιομηχανίας ξύλου, ελαιοπυρηνόξυλα, κουκούτσια ροδάκινων και άλλων φρούτων, τσόφλια αμυγδάλων, βιομάζα δασικής προέλευσης, άχυρο σιτηρών, υπολείμματα εκκοκκισμού κ.ά.

Σύμφωνα με πρόσφατη απογραφή έχει εκτιμηθεί ότι το σύνολο της άμεσα διαθέσιμης βιομάζας στην Ελλάδα ανέρχεται σε 7.500.000 περίπου τόνους υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών (σιτηρών, αραβοσίτου, βαμβακιού, καπνού, ηλίανθου, κλαδοδεμάτων, κληματίδων, πυρηνόξυλου κ.ά.) και σε 2.700.000 τόνους υπολειμμάτων υλοτομίας (κλάδοι, φλοιοί κ.ά.). Παρ' όλα αυτά το μεγαλύτερο ποσοστό της διαθέσιμης αυτής βιομάζας παραμένει ανεκμετάλλευτο και αρκετές φορές αποτελεί αιτία δυσάρεστων καταστάσεων όπως πυρκαγιές, διάδοση ασθενειών, εμπόδιο στην εκτέλεση εργασιών κ.ά.

Είναι εμφανές ότι οι προοπτικές αξιοποίησης της βιομάζας στην Ελλάδα είναι εξαιρετικά ελπιδοφόρες καθώς από τις προαναφερθείσες ποσότητες βιομάζας οι πλειοψηφία τους και κυρίως το ποσοστό εκείνο που προκύπτει σε μορφή υπολειμμάτων κατά τη δευτερογενή παραγωγή προϊόντων, είναι άμεσα διαθέσιμο, δεν απαιτεί ιδιαίτερη φροντίδα συλλογής, δεν παρουσιάζει προβλήματα μεταφοράς και μπορεί να τροφοδοτήσει απευθείας διάφορα

συστήματα παραγωγής ενέργειας. Κατά συνέπεια η εκμετάλλευσή του είναι οικονομικά συμφέρουσα.

Επιπλέον, σημαντικές ποσότητες βιομάζας είναι δυνατό να ληφθούν από τις ενεργειακές καλλιέργειες καθώς έχουν ως βασικό πλεονέκτημα την υψηλότερη παραγωγή ανά μονάδα επιφάνειας και ευκολία συλλογής. Γι' αυτό άλλωστε οι ενεργειακές καλλιέργειες αποκτούν τα τελευταία χρόνια εξέχουσα θέση στις ανεπτυγμένες χώρες με απώτερο σκοπό τον περιορισμό του προβλήματος των γεωργικών τους πλεονασμάτων και τη μείωση των περιβαλλοντικών-ενεργειακών τους προβλημάτων. Σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης προβλέπεται ότι την προσεχή δεκαετία περίπου 100-150 στρέμματα γεωργικής γης θα μπορούσαν να αποδοθούν στις ενεργειακές καλλιέργειες έτσι ώστε να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα των επιδοτήσεων των γεωργικών πλεονασμάτων και της απόρριψης αυτών σε χωματερές, με ταυτόχρονη αύξηση των ευρωπαϊκών ενεργειακών πόρων.

Σε εγχώριο επίπεδο, 10 εκατομμύρια στρέμματα καλλιεργήσιμης γης έχουν περιθωριοποιηθεί ή προβλέπεται να περιθωριοποιηθούν στο άμεσο μέλλον. Εάν η έκταση αυτή χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη ενεργειακών καλλιεργειών, το καθαρό όφελος σε ενέργεια που μπορεί να παραχθεί, υπολογίζεται σε 5-6 ΜΤΙΠ (1ΜΤΙΠ=106ΤΙΠ, όπου ΤΙΠ σημαίνει: Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου), το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί στο 50-60% της ετήσιας κατανάλωσης πετρελαίου της χώρας (1994,Κοδοσάκης Ε. Δημήτρης, *Διαχείριση φυσικών πόρων και ενέργεια*, σελ. 233-240, εκδ. Α.Σταμούλη)

Στην Ελλάδα οι ενεργειακές καλλιέργειες έχουν αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Μέσω πειραμάτων και πιλοτικών εφαρμογών έχουν προκύψει τα εξής σημαντικά στοιχεία:

1. Η ποσότητα βιομάζας που μπορεί να παραχθεί ανά ποτιστικό στρέμμα ανέρχεται σε 3-4 τόνους ξηρής ουσίας (1-1,6 ΤΙΠ).
2. Η ποσότητα βιομάζας που μπορεί να παραχθεί ανά ξηρό στρέμμα ανέρχεται στους 2-3 τόνους ξηρής ουσίας (0,7-1,2 ΤΙΠ).

1.2.5.2. Πλεονεκτήματα Ενεργειακής Αξιοποίησης της Βιομάζας

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα από τη χρήση της βιομάζας ως ενεργειακή πηγή είναι τα εξής:

- ❖ Η καύση της έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και κατά συνέπεια δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Οι ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα που απελευθερώνονται κατά την καύση της βιομάζας δεσμεύονται εκ νέου από τα φυτά για τη δημιουργία της βιομάζας.
- ❖ Η μηδαμινή ύπαρξη του θείου στη βιομάζα συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό των εκπομπών του διοξειδίου του θείου (SO_2) που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή.

- ❖ Η εγχώρια ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας συμβάλλει σημαντικά στη μείωση της εξάρτησης από εισαγόμενα καύσιμα και στη βελτίωση του εμπορικού ισοζυγίου, στην εξασφάλιση του ενεργειακού εφοδιασμού και στην εξοικονόμηση του συναλλάγματος.
- ❖ Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας σε μία περιοχή αυξάνει την απασχόληση στις αγροτικές περιοχές με εναλλακτικές καλλιέργειες (διάφορα είδη ελαιοκράμβης, σόργο, καλάμι κ.ά.)
- ❖ Ενισχύει τη δημιουργία εναλλακτικών αγορών για τις παραδοσιακές καλλιέργειες.
- ❖ Ενθαρρύνει τη συγκράτηση του πληθυσμού στις εστίες τους, συμβάλλοντας έτσι στην κοινωνικό-οικονομική ανάπτυξη των αγροτικών περιοχών.
- ❖ Είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

1.2.5.3. Μέθοδοι και Τεχνολογίες Επεξεργασίας της Βιομάζας

Οι μέθοδοι επεξεργασίας της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: τις *θερμοχημικές*, τις *χημικές* και τις *βιοχημικές* τεχνολογίες. Στις θερμοχημικές μεθόδους περιλαμβάνονται, η πυρόλυση, η καύση και η αεριοποίηση της βιομάζας. Οι βιολογικές μέθοδοι αποτελούνται από την αερόβια και αναερόβια επεξεργασία και την αλκοολική ζύμωση.

Η θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας οδηγεί είτε στην απευθείας παραγωγή ενέργειας (καύση), που αποτελεί το 97% της παγκόσμιας βιοενέργειας, είτε στην παραγωγή καυσίμου, που εκ των υστέρων μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτόνομα. Εκτός από τα γνωστά καυσόξυλα, η καύση της βιομάζας μπορεί να πραγματοποιηθεί με καύση θρυμμάτων ξύλου (wood chips) ή συσσωματωμάτων (pellets) σε σύγχρονους λέβητες υψηλής τεχνολογίας.

Η πυρόλυση βασίζεται στην ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας, μετατρέποντάς τη σε χρήσιμα καύσιμα. Η βιομάζα θερμαίνεται απουσία οξυγόνου παράγοντας ένα πλούσιο σε υδρογονάνθρακες αέριο μίγμα, πλούσιο σε άνθρακα στερεό υπόλειμμα και ένα υγρό καύσιμο υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, το βιοέλαιο. Το τελευταίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του πετρελαίου σε εφαρμογές θέρμανσης (λέβητες, φούρνους κ.λπ.) αλλά και παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (μηχανές εσωτερικής καύσης κ.ά.). Επιπλέον, η πυρόλυση αποτελεί την οικονομικότερη διεργασία ηλεκτροπαραγωγής σε εγκαταστάσεις μικρής κλίμακας.

Η αεριοποίηση είναι ένα είδος πυρόλυσης που πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες και οδηγεί στην άμεση παραγωγή ενός μίγματος μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου (synthesis gas), με ταυτόχρονη παραγωγή μεθανίου, διοξειδίου του άνθρακα και αζώτου. Το μίγμα αυτό μπορεί να μετατραπεί καταλυτικά σε αμμωνία, μεθανόλη ή άλλα προϊόντα. Ωστόσο,

οι σχετικές τεχνολογίες βρίσκονται ακόμα σε πειραματικό επίπεδο και γι' αυτό η εφαρμογή τους σε ευρεία κλίμακα, δεν είναι ακόμα οικονομικά συμφέρουσα.

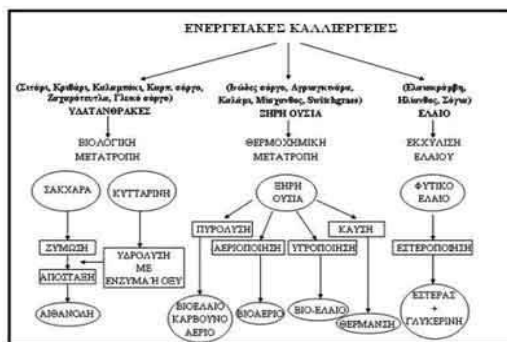
Η χημική επεξεργασία της βιομάζας, συνίσταται στην παραγωγή βιοντίζελ μέσω της αντίδρασης μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων (κύριο συστατικό των φυτικών ελαίων και των ζωικών λιπών) με κάποια αλκοόλη μικρού μοριακού βάρους. Η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε υψηλές είτε σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Κατά την βιοχημική μετατροπή της βιομάζας παράγονται υγρά ή αέρια καύσιμα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή θερμότητας, ηλεκτρισμού καθώς και στον τομέα των μεταφορών. Οι βασικές βιολογικές μέθοδοι είναι:

1. Η αναερόβια χώνευση κατά την οποία παράγεται μεθάνιο.
2. Η βιολογική παραγωγή υδρογόνου.
3. Η παραγωγή βιοαιθανόλης.
4. Η αναερόβια χώνευση κατά την οποία παράγονται εδαφοβελτιωτικά.

Στην Ελλάδα η βιομάζα αξιοποιείται κυρίως μέσω των ακόλουθων τεχνολογιών:

- ο Με τον παραδοσιακό τρόπο για παραγωγή ενέργειας σε οικιακό επίπεδο και ως καύσιμο σε κατάλληλους λέβητες για την θέρμανση θερμοκηπίων.
- ο Σε γεωργικές βιομηχανίες, στις οποίες σημαντική ποσότητα βιομάζας προκύπτει ως υπόλειμμα ή υποπροϊόν της παραγωγικής τους διαδικασίας. Η καύση υπολειμμάτων αυτών, οδηγεί στην θερμική αλλά και την εν' μέρει ηλεκτρική κάλυψη των αναγκών των βιομηχανιών.
- ο Στις βιομηχανίες ξύλου με χρήση των υπολειμμάτων της παραγωγικής διαδικασίας (πριονίδια, πούδρα, ξακρίδια κ.λπ.) για κάλυψη των θερμικών αναγκών της μονάδας και για τη θέρμανση των κτιρίων.
- ο Σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού και σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ), για παραγωγή ενέργειας και βιοκαυσίμων (βιοαιθανόλη-βιοντίζελ) που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα κυρίως στον τομέα των μεταφορών.



Εικόνα 1.7: Βιολογική και Θερμοχημική μετατροπή βιομάζας.

1.2.5.4. Βιοκαύσιμα - Βιοαέριο

Βιοκαύσιμα (biofuels) ονομάζονται τα στερεά, υγρά ή αέρια καύσιμα που προέρχονται από τη βιομάζα. Είναι δηλαδή το βιοδιασπώμενο κλάσμα προϊόντων ή αποβλήτων διαφόρων ανθρώπινων δραστηριοτήτων.

Προέρχονται από οργανικά προϊόντα και θεωρούνται ανανεώσιμα καύσιμα. Ως ανανεώσιμα καύσιμα διακρίνονται για την χαμηλότερη εκπομπή CO₂ στο συνολικό κύκλο ζωής τους σε σχέση με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα. Κατά την καύση τους εκπέμπουν περίπου ίσες ποσότητες CO₂ με τα αντίστοιχα πετρελαϊκής προέλευσης. Ωστόσο, λόγω της οργανικής τους προέλευσης ο άνθρακας που περιέχουν έχει δεσμευτεί κατά την ανάπτυξη της οργανικής ύλης από την ατμόσφαιρα στην οποία επανέρχεται μετά την καύση. Έτσι, το ισοζύγιο εκπομπών σε όλο τον κύκλο ζωής του βιοκαυσίμου είναι κατά βάση μηδενικό. Εν ολίγοις, τα βιοκαύσιμα είναι εξαιρετικά φιλικά προς το περιβάλλον.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση, σε μια προσπάθεια να προωθήσει την χρήση των βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών στην Ευρώπη, υιοθέτησε την κοινοτική οδηγία 2003/30/EK. Η κοινοτική οδηγία αυτή, προβλέπει πως τα κράτη μέλη οφείλουν να διασφαλίσουν ότι μια ελάχιστη αναλογία βιοκαυσίμων και άλλων ανανεώσιμων καυσίμων διατίθεται στις αγορές τους. Η Ελλάδα το καλοκαίρι του 2005 ενσωμάτωσε την οδηγία αυτή στην εθνική της νομοθεσία.

Κάποια από τα πιο γνωστά βιοκαύσιμα είναι: Βιοντίζελ (πετρέλαιο βιολογικής προέλευσης), βιοαιθανόλη, βιοαέριο, βιομεθανόλη, βιοδιμεθυλεθαίρας, βιο-ETBE, βιο-MTBE, συνθετικά βιοκαύσιμα, βιοϋδρογόνο και καθαρά φυτικά έλαια. Τα υγρά βιοκαύσιμα όπως το βιοντίζελ, η βιοαιθανόλη και η βιομεθανόλη, με εξαίρεση τα βιοέλαια από πυρόλυση βιομάζας, προορίζονται σχεδόν αποκλειστικά για την κίνηση οχημάτων, αρχικά με ανάμιξη σε μικρά ποσοστά με τα συμβατικά καύσιμα αντίστοιχων ιδιοτήτων. Τα ποσοστά αυτά προβλέπεται να αυξάνονται σταθερά για τα επόμενα 15 χρόνια. Ορισμένα αυτοκίνητα ντίζελ έχουν σήμερα τη δυνατότητα να κινούνται με αυτούσιο βιοντίζελ (B100), ενώ είναι ήδη διαθέσιμα σε πολλές χώρες «πλειοκαύσιμα» αυτοκίνητα. Η παγκόσμια κοινότητα προσανατολίζεται προς την ενεργειακή κυρίως χρήση των αερίων βιοκαυσίμων και ειδικότερα προς την παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας από το syngas (θερμοχημική αεριοποίηση βιομάζας), το βιοαέριο από αναερόβιους χωνευτήρες και XYTA και σε μικρότερο βαθμό σήμερα από το βιοϋδρογόνο.

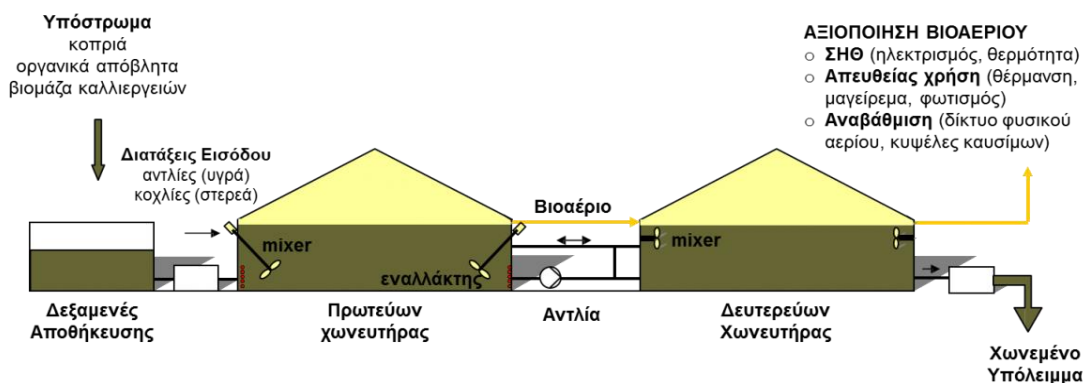
Το βιοαέριο είναι προϊόν της αναερόβιας χώνευσης κτηνοτροφικών κυρίως αποβλήτων, όπως λύματα χοιροστασίων, πτηνοτροφείων, βουστασίων καθώς και άλλων αγροτο-βιομηχανικών μονάδων, γεωργικών υπολειμμάτων, λύματα των βιολογικών καθαρισμών καθώς και από την αποσύνθεση του οργανικού κλάσματος των απορριμμάτων. Αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (CH₄) 55-70% και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) 30-45%. Περιέχει ελάχιστες ποσότητες άλλων

αερίων όπως άζωτο, υδρογόνο, αμμωνία και υδρόθειο. Η θερμογόνος δύναμή του κυμαίνεται από 20 έως 25 MJ / m³ (The Biogas Handbook: Science, Production and Applications, 2013).



Εικόνα 1.8: Μονάδα παραγωγής βιοαερίου (πηγή:<http://www.xanthipress.gr/monada-vioaerio-xanthi/>).

Μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά, μέσω της τροφοδοσίας του σε μηχανές εσωτερικής καύσης, σε καυστήρες αερίου ή σε αεροστρόβιλο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Ύστερα από κατάλληλη επεξεργασία και αναβάθμιση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως καύσιμο μεταφορών, με ιδιαίτερα ανταγωνιστική τιμή. Στη Σουηδία ήδη αρκετά οχήματα κινούνται με μεθάνιο και λειτουργούν σταθμοί διανομής βιοαερίου. Επιπλέον, το αναβαθμισμένο βιοαέριο μπορεί να διοχετευθεί στο δίκτυο του φυσικού αερίου, όπως πλέον γίνεται στην Ολλανδία, τη Σουηδία και την Ελβετία και να χρησιμοποιηθεί για ηλεκτρική και θερμική ενέργεια. Πειραματικά χρησιμοποιείται για παραγωγή υδρογόνου, με χρήση κυψελών καυσίμου (fuel cells).



Εικόνα 1.9: Κεντρική μονάδα παραγωγής βιοαερίου.

Οι υπάρχουσες τεχνικές για την αναβάθμιση του βιοαερίου είναι οι εξής: απορρόφηση νερού, Pressure Swing Absorbtion (PSA), χημική απορρόφηση, απορρόφηση με διαλύτη διμεθυλεθαίρων πολυαιθυλενικής γλυκόλης (Selexol) και διαχωρισμός με μεμβράνες. Σε στάδιο ανάπτυξης βρίσκεται η κρυογονική διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε συνθήκες πίεσης 80 bar και ψύξης -45°C . Στις συνθήκες αυτές το CO_2 συμπυκνώνεται σε υγρή μορφή σε χαμηλότερη πίεση και υψηλότερη θερμοκρασία από ότι το CH_4 και έτσι μπορεί να διαχωριστεί.

Στην Ελλάδα το μέλλον εμφανίζεται εξαιρετικά ευόωτο όσον αφορά την αξιοποίηση και χρήση του βιοαερίου καθώς ένας αριθμός έργων βιοαερίου έχουν ήδη συμπεριληφθεί σε εθνικά προγράμματα για την ενέργεια. Στα πλαίσια του επιχειρησιακού προγράμματος ενέργειας του Β' Κ.Π.Σ. (1994-1999), έχει πραγματοποιηθεί στο ΧΥΤΑ Άνω Λιοσίων μια σημαντική επένδυση συμπαραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας με αξιοποίηση του παραγόμενου από τα σκουπίδια βιοαερίου.

Ο σταθμός είναι από τους μεγαλύτερους παγκοσμίως σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο, αφού έχει εγκατεστημένη ηλεκτρική ισχύ 13.9 MWe. Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από τον σταθμό τροφοδοτεί τον υποσταθμό της ΔΕΗ στον Ασπρόπυργο. Η εκτιμώμενη παραγωγή βιοαερίου ανέρχεται κατά μέσο όρο στα 184.000 m^3 βιοαερίου ημερησίως.

Στους Ταγαράδες Θεσσαλονίκης λειτουργεί στο ΧΥΤΑ της περιοχής από το 2006 μονάδα παραγωγής βιοαερίου συνολικής ισχύος 5 Mwe. Συνολικά, στον ελλαδικό χώρο τα υπάρχοντα έργα ενεργειακής αξιοποίησης βιοαερίου έχουν εγκατεστημένη ισχύ 36 MW περίπου.

Η ανάπτυξη και η εγκατάσταση τεχνολογιών βιοαερίου, αποτελεί μία εναλλακτική λύση με σημαντικά πλεονεκτήματα καθώς προσφέρει περιβαλλοντικά φιλική ενέργεια και ταυτόχρονα επιλύει το συνεχώς διογκούμενο πρόβλημα της διάθεσης των απορριμμάτων. Εν τούτοις τα πλεονεκτήματα από την αξιοποίηση του βιοαερίου είναι πολλά περισσότερα καθώς:

- Η επιδότηση που δίνεται για την κατασκευή μονάδας παραγωγής βιοαερίου και οι εγγυημένες τιμές πώλησης της ηλεκτρικής ενέργειας, ενισχύει τη βιωσιμότητα του αγροτικού πληθυσμού.
- Συνεισφέρει στην αποκεντρωμένη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, μια τάση που εδώ και αρκετά χρόνια είναι εξαιρετικά διαδεδομένη σε όλη την Ευρώπη.
- Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στις μονάδες παραγωγής βιοαερίου αποτελούν πολλές φορές υλικά που υποβαθμίζουν την ποιότητα της περιοχής όπου παράγονται (ζωικές κοπριές, οργανικά υγρά απόβλητα κ.ά.). Η συλλογή και η ενεργειακή αξιοποίηση τέτοιων υλικών, περιορίζει τα φαινόμενα ρύπανσης, βελτιώνοντας την ποιότητα ζωής της τοπικής κοινωνίας ενώ συμβάλλει και στην αναπτυξιακή προοπτική της.

- Η ενεργειακή κατανάλωση των μονάδων αναερόβιας χώνευσης είναι μικρότερη σε σχέση με τις αντίστοιχες μονάδες αερόβιας επεξεργασίας (βιολογικοί καθαρισμοί). Επιπλέον, το παραγόμενο βιοαέριο έχει πολύ αξιόλογο ενεργειακό περιεχόμενο.
- Διευκολύνεται η διαχείριση και η τελική διάθεση των οργανικών αποβλήτων λόγω της μείωσης του όγκου τους που πραγματοποιείται στον αναερόβιο χωνευτή.
- Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται ενεργειακά φυτά για την παραγωγή βιοαερίου και το υπόλειμμα της χώνευσης ανακυκλώνεται στα χωράφια, δεν απαιτείται η χρησιμοποίηση συνθετικών λιπασμάτων. Επιτυγχάνεται κατά αυτόν τον τρόπο, ένας κλειστός κύκλος των θρεπτικών συστατικών και των πολύτιμων ιχνοστοιχείων και μειώνονται τα φαινόμενα ρύπανσης των υπόγειων υδάτων.
- Κατά την αποθήκευση του υγρού υπολείμματος της χώνευσης, εκλύονται σημαντικά λιγότερες οσμές από ότι κατά τη διάθεση ανεπεξέργαστων αποβλήτων στα χωράφια.
- Είναι εφικτή η απευθείας χρήση του υπολείμματος ως εδαφοβελτιωτικό στα χωράφια εξαιτίας της σημαντικής ελάττωσης έως και πλήρης εξαφάνισης των παθογόνων μικροοργανισμών στο υπόλειμμα.
- Αποφυγή κινδύνων επιβολής προστίμων, τόσο από την Ελλάδα όσο και από την Ευρωπαϊκή Ένωση, για ακατάλληλη διάθεση αποβλήτων.
- Η υγρή ζωική κοπριά είναι πιο αραιωμένη μετά την αναερόβια χώνευση από ότι όταν παραμένει ανεπεξέργαστη. Ως εκ τούτου εμφανίζει μεγαλύτερη δυνατότητα διεύθυνσης στο έδαφος και παρέχει καλύτερη λίπανση στο χωράφι με πιο οικολογικό τρόπο.

1.3. Αγροτοκτηνοτροφικά Απόβλητα

1.3.1. Γενικά

Ένας από τους παράγοντες που μπορεί να αποτελέσει σημαντική πηγή ενέργειας είναι τα αγροτοκτηνοτροφικά απόβλητα. Με ορθή διαχείριση όχι μόνο δεν αποτελούν επιβάρυνση για το περιβάλλον, αλλά μπορούν να θεωρηθούν ως μια πολύ σημαντική πηγή ενέργειας και μάλιστα σε μία εποχή όπου οι φυσικοί πόροι εξαντλούνται. Έτσι, δίνεται μια ελπιδοφόρα λύση στην εύρεση νέων πηγών ενέργειας καθώς τα αγροτοκτηνοτροφικά απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Γνωστές οργανικές ύλες της καθημερινότητας (βιομάζα καθαρής ύλης) έχουν την ακόλουθη δυνατότητα μεθανογένεσης:

- απόβλητα χοιροστασίων (36 m³)
- κατάλοιπα λαχανικών (65 m³)
- οργανικά αστικά κατάλοιπα (115 m³)
- μέλασα (228 m³)

- φύλλα δένδρων (270 m³)
- απόβλητα σφαγίων (460 m³)
- χρησιμοποιημένα λάδια (800 m³)

Στη Γαλλία ήδη από το 1940, οι καθηγητές Ducally και Isman, πραγματοποίησαν τις πρώτες μελέτες σχετικά με τη χώνευση των κόπρων σε εγκαταστάσεις διακεκομμένης λειτουργίας. Αργότερα, από το 1930 έως το 1960 έκαναν την εμφάνισή τους στους βιολογικούς καθαρισμούς οι πρώτοι χωνευτές ενώ, μεταξύ 1945 και 1955 έγιναν πολλές εγκαταστάσεις για παραγωγή βιοαερίου μέσω των κόπρων. Ωστόσο, έπεσαν σε αδράνεια εξαιτίας της χαμηλής τιμής των υγρών καυσίμων. Εν τούτοις, μετά την πρώτη ενεργειακή κρίση που σημειώθηκε τη δεκαετία του '70, οι έρευνες σχετικά με την ενεργειακή εκμετάλλευση των αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων έρχονται ξανά στην επιφάνεια.

Σήμερα, περισσότεροι από 36.000 αναερόβιοι χωνευτές βρίσκονται σε λειτουργία στην Ευρώπη και επεξεργάζονται το 40-50% της λυματολάσπης που παράγεται σε μονάδες βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Επίσης, το μεθάνιο που παράγεται σε ευρωπαϊκό επίπεδο μπορεί να ξεπεράσει τα 15 εκατομμύρια m³/d (Tilche and Malaspina, 1998).

Οι αγροτοκτηνοτροφικές μονάδες από τη φύση τους επηρεάζουν δυσμενώς το περιβάλλον. Εκτός από τα άμεσα προβλήματα υγείας που δημιουργούνται στους στάβλους και τις λοιπές μονάδες για τους εργαζόμενους και τα ζώα, τα ζωικά απόβλητα είναι υπεύθυνα για μια ευρύτερη σειρά προβλημάτων:

- ❖ Είναι φορείς μικροβίων που μπορούν να μεταδοθούν στον άνθρωπο μέσω του μολυσμένου νερού ή των τροφίμων.
- ❖ Οι κτηνοτροφικές μονάδες και τα απόβλητά τους δημιουργούν προβλήματα οσμών και επικίνδυνων αερίων στο περιβάλλον όπως αμμωνία (NH₃), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), υδρόθειο (H₂S) και μεθάνιο (CH₄).

Οι περισσότερες μεσογειακές χώρες τα τελευταία χρόνια, υφίστανται σημαντικές περιβαλλοντικές πιέσεις από την ανεξέλεγκτη διάθεση των ανεπεξέργαστων ή μερικής επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων από ποικίλες αγροτικές και κτηνοτροφικές δραστηριότητες (ελαιοτριβεία, τυροκομεία, χοιροστάσια κ.ά.). Ο εκσυγχρονισμός των αγροτοκτηνοτροφικών μονάδων και η αύξηση της παραγωγής τους, είχε σαν συνέπεια την αυξημένη σε όγκο παραγωγή υγρών αποβλήτων. Επομένως, είναι πλέον επιτακτική ανάγκη η Πολιτεία σε συνεργασία με τους παραγωγούς των γεωργικών και κτηνοτροφικών προϊόντων να κινηθούν προς την αντιμετώπιση του προβλήματος της διαχείρισης των αποβλήτων.

1.3.2. Προβληματική διάθεση στη Δυτική Ελλάδα

Ειδικότερα, σημαντικό πρόβλημα αντιμετωπίζεται στη Δυτική Ελλάδα. Σημαντικό μερίδιο της οικονομίας στη Δυτική Ελλάδα αποτελούν πλέον οι αγροτοβιομηχανίες όπως τα γαλακτοκομεία, τα σφαγεία, οι εγκαταστάσεις εκτροφής χοίρων, αγελάδων και πουλερικών καθώς και οι γεωργικές μονάδες. Η ανεπαρκής ή ανεξέλεγκτη διάθεση των συγκεκριμένων εξαιρετικά ρυπογόνων αποβλήτων αποτελούν άμεση απειλή για το περιβάλλον και κατά συνέπεια για τη δημόσια υγεία. Πιο συγκεκριμένα:

Δραστηριοποιούνται:

Αγαΐα

- ✓ 102 Ελαιοτριβεία (Νοέμβριος – Φεβρουάριος) (1570 tn κατσίγαρος/d)
- ✓ 813 Βουστάσια (10581 ζώα) (Συνεχής λειτουργία) (530 tn κοπριά/d)
- ✓ 10 Χοιροστάσια (403 ζώα) (Συνεχής λειτουργία)
- ✓ 18 Τυροκομεία (Νοέμβριος - Ιούνιος) (180 tn τυρόγαλο/d)²
- ✓ 8 Οινοποιεία
- ✓ 47 Επιχειρήσεις παραγωγής διάθεσης – επεξεργασίας αγροτικών προϊόντων
- ✓ 2 Σφαγεία
- ✓ 10 Επιχειρήσεις επεξεργασίας πώλησης προϊόντων κρέατος

Αιτωλοακαρνανία

- ✓ 41 Ελαιοτριβεία (Νοέμβριος – Φεβρουάριος)
- ✓ 1755 Βουστάσια (66308 ζώα) (Συνεχής λειτουργία)
- ✓ 1151 Χοιροστάσια (Συνεχής λειτουργία)
- ✓ 19 Τυροκομεία (Νοέμβριος - Ιούνιος)
- ✓ 6 Σφαγεία
- ✓ Αγροτικές εκμεταλλεύσεις που παράγουν φυτικά υπολείμματα κηπευτικών (εποχιακά όλο το χρόνο)

Ηλεία

- ✓ 131 Ελαιοτριβεία (Νοέμβριος – Φεβρουάριος)
- ✓ 1134 Βουστάσια (14800 ζώα) (Συνεχής λειτουργία)
- ✓ 4 Σφαγεία
- ✓ Αγροτικές εκμεταλλεύσεις που παράγουν φυτικά υπολείμματα κηπευτικών (εποχιακά όλο το χρόνο)

Ο όγκος των υγρών αποβλήτων των περισσότερων αγροτοκτηνοτροφικών μονάδων είναι σχετικά μικρός και εποχιακής φύσης, συγκριτικά με εκείνον των αστικών λυμάτων. Εξαίρεση αποτελούν οι μονάδες βουστασιών και χοιροστασιών που λειτουργούν καθ' όλη τη διάρκεια του έτους. Παρ' όλα αυτά, η μακροχρόνια διάθεση των αποβλήτων αυτών, στην ευρύτερη περιοχή των μονάδων, προκαλεί σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα.

Συγκεκριμένα, οι επιπτώσεις της ανεξέλεγκτης διακίνησης αποβλήτων είναι κυρίως περιβαλλοντικές, κοινωνικές αλλά και συνάμα οικονομικές. Η ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα, η όχληση των κατοίκων από οσμές καθώς κι η σημαντική επίδραση στα φυσικά οικοσυστήματα (ποτάμια, θάλασσες) αποτελούν τις σημαντικότερες. Η υποβάθμιση του εδάφους είναι μια αναπόφευκτη επίπτωση με αποτέλεσμα την υποβάθμιση των περιοχών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του τουρισμού, τον περιορισμό ανάπτυξης βιομηχανιών καθώς και γεωργικών και κτηνοτροφικών μονάδων. Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά:

Επιπτώσεις στο Περιβάλλον από τη Διάθεση των Κτηνοτροφικών Αποβλήτων

Οι ζωντανοί οργανισμοί βρίσκονται σε συνεχή επαφή με το φυσικό τους περιβάλλον, από το οποίο προσλαμβάνουν τις πρώτες ύλες (τροφές κλπ) και στο οποίο αποδίδουν ότι δεν τους χρειάζεται.

Ο άνθρωπος είναι εκείνος που κατάφερε τα τελευταία χρόνια να διαταράξει με συνεχώς αυξανόμενο ρυθμό, τις λεπτές ισορροπίες στη φύση με τις κάθε είδους δραστηριότητές του προκαλώντας υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Όπως κάθε οργανισμός, έτσι και ο άνθρωπος, πάντοτε ρύπαιναν το περιβάλλον με τα υποπροϊόντα των δραστηριοτήτων τους. Τη ρύπανση αυτή όμως ήταν σε θέση να αντιμετωπίσουν τα οικοσυστήματα μέσω των μηχανισμών που διαθέτουν. Από τη στιγμή όμως που οι δραστηριότητες του ανθρώπου απέκτησαν εντατικό χαρακτήρα, η συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων άχρηστων υλικών ή υποπροϊόντων σε μικρό χώρο δημιούργησε τα προβλήματα ρύπανσης, που είναι εντονότερα, όσο εντονότερες και πιο συγκεντρωμένες είναι οι δραστηριότητες αυτές. Μέσα σε αυτές τις δραστηριότητες υπάγεται και η πτηνοκτηνοτροφική παραγωγή που τις τελευταίες δεκαετίες απέκτησε έντονα επιχειρηματική μορφή με συγκέντρωση μεγάλου αριθμού ζώων σε μικρό χώρο.

Συνέπεια αυτής της εντατικοποίησης είναι η συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων, οργανικής προέλευσης, γύρω από τις μονάδες και η επιτακτική ανάγκη διάθεσής τους στο γύρω περιβάλλον. Το μεγάλο μέγεθος των αποβλήτων ξεπέρασε τις δυνατότητες των οικοσυστημάτων να αντεπεξέλθουν και προκλήθηκε υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Το πρόβλημα σε ορισμένες περιοχές γίνεται εντονότερο με την προσθήκη αποβλήτων κι από άλλες δραστηριότητες.

Τα προβλήματα που δημιουργούνται σε μια περιοχή από την διάθεση κτηνοτροφικών αποβλήτων (κοπριά, ούρα, νερό πλυσίματος χώρων, υπολείμματα ζωοτροφών, νερά βροχής σε ακάλυπτους χώρους διακίνησης των ζώων) οφείλονται στην προκαλούμενη μόλυνση και ρύπανση.

▪ Μόλυνση

Αφορά την ανάπτυξη και διάδοση των παθογόνων μικροοργανισμών και εξαρτάται κυρίως από την υγιή κατάσταση και την καθαριότητα των ζώων, καθώς και των χώρων διαβίωσής τους στην μονάδα. Παρά το ότι οι επιδημιολογικοί παράγοντες που είναι δυνατόν να εμφανισθούν στα απόβλητα είναι ακίνδυνοι για τον άνθρωπο, δεν είναι για τα ζώα.

Η σωστή διαχείριση των αποβλήτων τους αδρανοποιεί ή και τους καταστρέφει σε μεγάλο βαθμό. Ο κίνδυνος της μόλυνσης επιπλέον μπορεί να αντιμετωπισθεί στην πράξη με φυσική ή χημική απολύμανση. Γενικά, μπορεί να λεχθεί ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος παραμονής των αποβλήτων στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας, τόσο πιο αβλαβή γίνονται (από υγειονομικής πλευράς), ιδιαίτερα μάλιστα αν συνδυάζονται και με εδαφική διάθεση. Σε πολλές περιπτώσεις που ο τελικός αποδέκτης είναι υδάτινος, η φυσική απολύμανση είναι απαραίτητο να συμπληρώνεται με χημική απολύμανση.

▪ Ρύπανση

Στη ρύπανση υπάγονται η αισθητική υποβάθμιση, η έλκυση δυσοσμίας και η ανόργανη και οργανική ρύπανση. Η αισθητική υποβάθμιση αφορά την εμφάνιση των χώρων μέσα και γύρω από τις κτηνοτροφικές μονάδες. Η έλκυση δυσοσμίας είναι από τις συνηθέστερες αιτίες προστριβών με τους περίοικους και παρά το ότι τα αέρια που εκλύονται δεν προκαλούν ασθένειες, η ενόχληση που προκαλούν είναι ανάλογη της συγκέντρωσής τους. Σε εξαιρετικά ακραίες περιπτώσεις μπορεί να φτάσει μέχρι και στον θάνατο ανθρώπων και ζώων. Η ανόργανη ρύπανση προκαλείται από τα διάφορα ανόργανα στοιχεία των αποβλήτων. Κατά σειρά σπουδαιότητας τα συστατικά αυτά είναι το άζωτο, ο φωσφόρος, το κάλιο και ακολουθούν τα άλατα ασβεστίου, μαγνησίου και νατρίου και τέλος τα βαρέα μέταλλα χαλκού, σιδήρου, μαγγανίου, ψευδαργύρου και άλλων. Η κύρια επίπτωση αυτών είναι η εμφάνιση ευτροφισμού σε στάσιμα νερά. Επίσης μπορεί να προκληθεί αύξηση της αλατότητας στα νερά ή στο έδαφος καθώς επίσης και η εμφάνιση τοξικότητας από υπερβολική συγκέντρωση ορισμένων συστατικών π.χ. αμμωνίας. Τέλος, η οργανική ρύπανση αφορά στη διάθεση οργανικών ουσιών στον αποδέκτη, συνέπεια της οποίας είναι η ανάπτυξη κατά προτεραιότητα αερόβιων μικροοργανισμών που ενυπάρχουν σε αυτά ή στον αποδέκτη με ρυθμό ανάλογο με την ποσότητα της οργανικής ύλης και το βαθμό βιοαποικοδομησιμότητάς της.



Εικόνα 1.10: Αίτια ρύπανσης.

1.3.3. Διαχείριση αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων

Παρόλη την ανάπτυξη επιστημονικά τεκμηριωμένων μεθόδων διαχείρισης των αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων, η εφαρμογή τους σε κάθε μονάδα ξεχωριστά, είναι οικονομικά ασύμφορη και απαγορευτική. Η πιο ενδεδειγμένη και ταυτόχρονα με χαμηλό τεχνολογικό ρίσκο μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων με υψηλό οργανικό φορτίο, όπως είναι τα αγροτικά και κτηνοτροφικά, είναι η διεργασία αναερόβιας χώνευσης. Τα ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα της αναερόβιας χώνευσης (υδρογόνο, μεθάνιο κ.ά.), είναι προϊόντα υψηλής ενεργειακής αξίας και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων της μονάδας, παρέχοντας ταυτόχρονα ένα σημαντικό ενεργειακό πλεόνασμα για περαιτέρω αξιοποίηση.

Η λειτουργία μιας κεντροβαρούς, ως προς τις εξυπηρετούμενες αγροτοκτηνοτροφικές εγκαταστάσεις, μονάδας αναερόβιας χώνευσης, έχει ως πλεονεκτήματα την πιο αποτελεσματική χρήση του κόστους εξοπλισμού και την επεξεργασία πολλών αποβλήτων σε μία μόνο εγκατάσταση. Ταυτόχρονα, διασφαλίζεται η σταθερότητα της λειτουργίας της κεντρικής μονάδας καθώς η ανάμιξη των αποβλήτων μπορεί να συνεισφέρει στη δημιουργία ενός πιο «εξισορροπημένου» μίγματος κατάλληλου για χώνευση, χωρίς την προσθήκη θρεπτικών ουσιών, όπως χημικές ενώσεις που περιέχουν άζωτο και φώσφορο.

1.3.4. Απόβλητα Βουστασίου

1.3.4.1. Χαρακτηριστικά Αποβλήτων Βουστασίου

Τα απόβλητα βουστασίου αποτελούνται κυρίως από οργανικά στερεά (περιττώματα, υπολείμματα τροφών) αναμειγμένα με μικρή ποσότητα υγρών (ούρα, νερά πλύσεως). Χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο και συγκεντρώσεις θρεπτικών συστατικών, κυρίως αζώτου. Τα απόβλητα είναι ρυπαντικές ουσίες γιατί περιέχουν:

- ✓ Χημικά, όπως νιτρικά, φωσφορικά και αμμωνία
- ✓ Οργανική ύλη
- ✓ Ιζηματογενή και παθογόνους μικροοργανισμούς (*giardia*, *cryptosporidium*)
- ✓ Βαρέα μέταλλα
- ✓ Ορμόνες
- ✓ Αντιβιοτικά

Εκτός από το πρόβλημα της υποβάθμισης της ποιότητας του νερού, οι κοπριές ζώων μπορεί να συνεισφέρουν σημαντικά και στα προβλήματα μόλυνσης του αέρα, συμπεριλαμβανομένου της σκόνης, του νέφους, των αερίων του θερμοκηπίου και διάφορες οσμές. Η πρωταρχική πηγή εκπομπών μεθανίου από την αγροτοβιομηχανία είναι η εντερική ζύμωση των εκτρεφόμενων ζώων και η καύση αποβλήτων αγροτοκαλλιεργειών.

Η κοπριά εκτρεφόμενων ζώων υπολογίζεται περίπου στο 4% του συνόλου των ανθρωπογενών εκπομπών μεθανίου. Θεωρείται ότι οι αναπτυγμένες χώρες συντελούν στο μεγαλύτερο ποσοστό των συνολικών εκπομπών μεθανίου από τις εκτροφές ζώων ενώ και το ποσοστό εκπομπών μεθανίου από τις αναπτυσσόμενες χώρες αναμένεται να αυξηθεί. Όμως, αν αποθηκευτεί και αξιοποιηθεί σωστά η κοπριά από την εκτροφή ζώων μπορεί, με κατάλληλη επεξεργασία, να γίνει χρήσιμη.

Η παγκόσμια τάση οδηγεί σε πιο συμπυκνωμένη και αξιοποιήσιμη μορφή κοπριάς με στόχο την αύξηση ανάκτησης μεθανίου και σωστότερη διαχείριση αποβλήτων από εγκαταστάσεις εκτροφής ζώων. Η χρήση κοπριάς για εδαφικές καλλιέργειες μπορεί να αποτελεί φιλική προς το περιβάλλον ενέργεια αλλά πρέπει να χρησιμοποιηθεί πρώτα σε χωνευτές (οι οποίοι αποσυνθέτουν την κοπριά και έχουν ως αποτέλεσμα την εκπομπή αέριου μεθανίου) ώστε να παραχθούν ηλεκτρισμός και άλλα χρήσιμα παραπροϊόντα όπως αιθανόλη. Για να μειωθούν οι εκπομπές μεθανίου, τα απόβλητα πρέπει να αξιοποιηθούν και να αποθηκευτούν με κατάλληλο τρόπο με σκοπό να επιτευχθεί οικονομική ανάπτυξη, ενδυνάμωση της ενεργειακής ασφάλειας, βελτίωση της ποιότητας του αέρα, βελτίωση της βιομηχανικής ασφάλειας και μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.

1.3.4.2. Διαχείριση Αποβλήτων Βουστασίου

Για την επεξεργασία των αποβλήτων βουστασίου έχουν προταθεί διάφορες φυσικοχημικές (καθίζηση, κοσκίνισμα, αφυδάτωση, κροκίδωση) και βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας (αερόβιες, αεριζόμενες και αναερόβιες δεξαμενές σταθεροποίησης, αναερόβια χώνευση, λιπασματοποίηση κοπριάς). Ήδη πολλά βουστάσια είναι εφοδιασμένα με σηπτικές δεξαμενές (βόθρους). Παράλληλα, αρκετή έρευνα διεξάγεται για την αναερόβια χώνευση των χοιροτροφικών αποβλήτων μία μέθοδο η οποία παρουσιάζει το πλεονέκτημα της μείωσης των παθογόνων μικροοργανισμών καθώς και αυτό της παραγωγής μεθανίου.



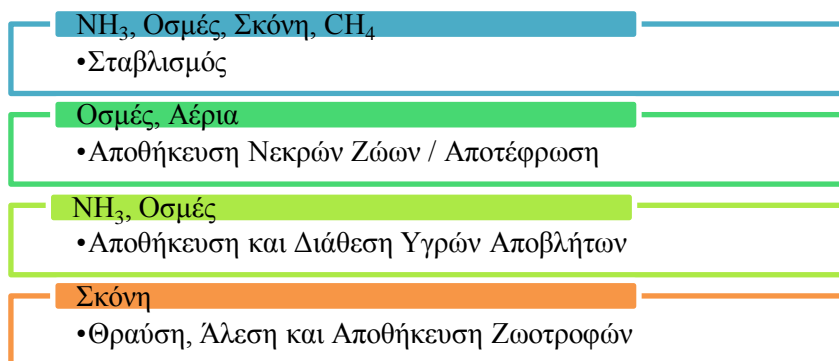
Εικόνα 1.11: Κοπριές αγελάδων.

1.3.5. Απόβλητα Χοιροστασίου

1.3.5.1. Χαρακτηριστικά Αποβλήτων Χοιροστασίου

Πηγές αερίων εκπομπών σε χοιροστάσια

Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1 οι κυριότερες πηγές αερίων εκπομπών σε χοιροστάσια είναι οι διάφοροι χώροι (στάβλοι) που βρίσκονται οι χοίροι, η αποθήκευση και διάθεση των αποβλήτων (υγρών και στερεών), η διάθεση των νεκρών ζώων και οι διεργασίες που σχετίζονται με την παραγωγή ζωοτροφών.



Σχήμα 1.1: Κυριότερες πηγές αερίων εκπομπών αποβλήτων χοιροστασίων.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων χοιροστασίου:

Πίνακας 1.1 : Τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου του χοιροστασίου.

Παράμετρος	Συμβολισμός	Ποσότητα kg/ημέρα x 1000 kg ζωντανού βάρους
Υγρά απόβλητα	TWW	51
Βιομηχανικά απαιτούμενο οξυγόνο	BOD ₅	2,2
Σχέση COD/BOD ₅	COD/BOD ₅	3,3
Ολικά στερεά	TTS	3,3
Πτητικά στερεά	TVS	6,9
Ολικό Άζωτο	N	5,7
Φώσφορος	P ₂ O ₅	0,39
Κάλιο	K ₂ O	0,17

Η οργανική ουσία προέρχεται κατά κύριο λόγο από τις ζωοτροφές που δεν αφομοιώθηκαν κατά την διέλευσή τους από το πεπτικό σύστημα των ζώων και κατά μικρότερο μέρος από τις ζωοτροφές που παρασύρθηκαν ή διασκορπίστηκαν μέσα στα αποχετευτικά κανάλια. Συνέπεια της προέλευσης αυτής είναι ο εμπλουτισμός τους με μικροοργανισμούς, κυρίως μεθανοβακτήρια από το πεπτικό σύστημα των ζώων. Αυτοί οι μικροοργανισμοί βρίσκουν άφθονο οργανικό υπόστρωμα και αναπτύσσονται σε μεγάλο ή μικρό βαθμό ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες του περιβάλλοντος (θερμοκρασία, pH). Προϊόντα της ανάπτυξης των μικροοργανισμών είναι το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα, το υδρόθειο, η αμμωνία, το μεθάνιο και διάφορες άλλες δύσοσμες ουσίες (π.χ. αμίνες). Η ένταση των οσμών αυτών εξαρτάται από τις συνθήκες διατήρησης των αποβλήτων .

Όσον αφορά τον όγκο των αποβλήτων, εξαρτάται από το είδος και την ηλικία ή το βάρος των ζώων, καθώς επίσης και από το σύστημα διατροφής. Ο τελικός όγκος όμως των αποβλήτων που προκύπτει είναι μεγαλύτερος λόγω της αραίωσης τους με νερό από πλυσίματα των χώρων, βροχοπτώσεις ή και διαρροών καθώς επίσης από την προσθήκη στρωμνής (άχυρο, υπολείμματα ζωοτροφών, φτερά, τρίχες κλπ). Στην πράξη η αραίωση αυτή φτάνει πολλές φορές ακόμα και στο δεκαπλάσιο του αρχικού όγκου, στην περίπτωση των χοιροστασίων. Το χαρακτηριστικό αυτό των αποβλήτων έχει οικονομικό αντίκτυπο στο χειρισμό και στο σχεδιασμό της επεξεργασίας τους και αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος για κάθε μονάδα οπότε και πρέπει να εξετάζεται κατά περίπτωση (Κ. Θεσσαλού- Α. Παπαθεοδώρου- Δ. Γεωργακάκη, 1988).

1.3.5.2. Διαχείριση Αποβλήτων Χοιροστασίου

Ένα σύστημα διαχείρισης του σιτηρεσίου χρειάζεται να υιοθετηθεί (nutritional management) ούτως ώστε να διασφαλίζεται ότι δεν υπάρχει πλεόνασμα πρωτεΐνης στο σιτηρέσιο που διατίθεται στα ζώα. Το επίπεδο πρωτεΐνης στο σιτηρέσιο πρέπει να είναι εκείνο που απαιτείται για τις διατροφικές ανάγκες των ζώων. Όπου είναι δυνατό και δεν επηρεάζονται οι διατροφικές ανάγκες των χοίρων, το επίπεδο πρωτεΐνης στο σιτηρέσιο πρέπει να μειωθεί ή να αντικατασταθεί από κατάλληλη ποσότητα αμινοξέων. Επίσης, το σύστημα διαχείρισης του σιτηρεσίου πρέπει να διασφαλίζει ότι χρησιμοποιούνται ουσίες (πρώτες ύλες) με υψηλή χωνευτικότητα.

Η πρακτική για προσθήκη μη αμυλούχων πολυσακχαριτών (NSP) στο σιτηρέσιο, για μείωση της αποβολής αζώτου που περιέχεται στα ούρα, να δοκιμαστεί σε πιλοτική βάση και σε περίπτωση που διαφανεί ότι δεν επηρεάζονται οι διατροφικές ανάγκες των χοίρων να χρησιμοποιηθεί σε τακτική βάση.

Τα παραπάνω μέτρα έχουν ως στόχο την μείωση της ποσότητας του αποβαλλόμενου αζώτου υπό μορφή ουρίας στα ούρα των ζώων και κατά συνέπεια τη μείωση της εκπομπής αμμωνίας στην ατμόσφαιρα.

Οι τεχνικές αυτές έχουν ως στόχο κυρίως τη μείωση των εκπομπών αερίου αμμωνίας η οποία αποτελεί το σημαντικότερο αέριο ρύπο που εκπέμπεται από τα χοιροστάσια. Η αμμωνία είναι αέριο άχρωμο το οποίο εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα από τη διάσπαση της ουρίας που αποβάλλεται από τους χοίρους. Η διάσπαση επιτυγχάνεται γρήγορα με τη βοήθεια ενός ενζύμου, της ουρεάσης (urease), η οποία βρίσκεται συνήθως μέσα στα απόβλητα που προέρχονται από τα ζώα και το έδαφος.

Η αμμωνία προκαλεί ερεθισμό στα μάτια, στο λαιμό και στις βλεννώδεις μεμβράνες και συμμετέχει στην οξίνιση του εδάφους και των νερών. Για τη μείωση των εκπομπών αμμωνίας η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει καθορίσει για κάθε κράτος μέλος της Ανώτατα Εθνικά Όρια Εκπομπής, που αναφέρονται στις συνολικές ετήσιες εκπομπές των οποίων δεν πρέπει να γίνεται υπέρβαση. Σημειώνεται ότι με τις τεχνικές που στοχεύουν στη μείωση των εκπομπών αμμωνίας μειώνονται και άλλοι ρύποι όπως το μεθάνιο και η σκόνη καθώς επίσης και οι οσμές.

1.3.6. Απόβλητα Οрниθοτροφείου

1.3.6.1. Χαρακτηριστικά Αποβλήτων Οрниθοτροφείου

Τα απόβλητα οрниθοτροφείου εμπεριέχουν οργανικό άνθρακα, μικρότερα ποσοστά αζώτου και φωσφόρου καθώς επίσης και ίχνη χλωρίου, ασβεστίου, μαγγανίου, μαγνησίου, χαλκού, σιδήρου, ψευδαργύρου και αρσενικού καθώς επίσης και διαλυτά στερεά συστατικά, όπως ανόργανα συστατικά ιόντων (άλατα, ιχνοστοιχεία), αλλά και αδιάλυτα στερεά συστατικά, όπως χονδρόκοκκα σωματίδια, οργανικές ύλες (τρίχες, υπολείμματα τροφών κτλ) και

συσσωματώματα κολλοειδών ουσιών. Το περιεχόμενο άζωτο βρίσκεται σε πολλές μορφές και η αζωτούχος σύσταση των αποβλήτων είναι ανάλογη με τη μικροβιακή δραστηριότητα, τη θερμοκρασία, το pH, την υγρασία και τη συγκέντρωση του οξυγόνου. Η μορφή του αζώτου και κυρίως η αμμωνιακή της μορφή διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην περαιτέρω διάθεση και διαχείριση των πτηνοτροφικών αποβλήτων.

Στα άμεσα απόβλητα, το άζωτο βρίσκεται σε οργανική μορφή σε ποσοστό 60-80% υπό τη μορφή ουρίας και πρωτεϊνών και μετασχηματίζεται κυρίως σε αμμωνία, αέρια ή υδατοδιαλυτή ιοντική μορφή. Το ποσοστό των αμμωνιακών ιόντων συνεισφέρει και στις υψηλές τιμές του pH, γεγονός που δημιουργεί προβλήματα διαχείρισης, διάθεσης και αποθήκευσης. Τα απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες νερού (90% κ.β.), επομένως είναι μεγαλύτερου όγκου παραγωγής, μικρότερου οργανικού φορτίου και αραιότερα σε σχέση με τα απόβλητα που παράγονται σε πτηνοτροφικές μονάδες.

Ειδικότερα, η σύσταση των πτηνοτροφικών αποβλήτων εξαρτάται από τις συνθήκες εκτροφής, το ημερήσιο σιτηρέσιο, τη χρονική διαθεσιμότητα, τη διατήρηση και τις πρακτικές καθαριότητας στις μονάδες. Σε σύγκριση με τα υπόλοιπα κτηνοτροφικά και γεωργικά απόβλητα όπου τα πτητικά στερεά, παράμετρος σημαντική για τον τρόπο διαχείρισης, εμφανίζουν παρόμοια ποσοστά, στα πτηνοτροφικά απόβλητα συναντάμε χαμηλότερες τιμές.



Εικόνα 1.12: Κοπριά πουλερικών σε ορνιθοτροφείο.

1.3.6.2. Διαχείριση Αποβλήτων Ορνιθοτροφείου

Η συνηθέστερη και έως και στις μέρες μας εφαρμοζόμενη τακτική για τη διαχείριση των ορνιθοτροφικών αποβλήτων παραμένει η απευθείας εναπόθεσή τους σε χώρους ταφής ή η καύση τους, με τις αντίστοιχες περιβαλλοντικές επιπτώσεις της μόλυνσης της ατμόσφαιρας λόγω των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα να αποτελούν δυσεπίλυτο πρόβλημα.

Τα γεωργικά, κτηνοτροφικά και πτηνοτροφικά απόβλητα θεωρούνται δύσκολα προς επεξεργασία με τη μέθοδο της αναερόβιας χώνευσης λόγω των υψηλών ποσοστών σε πρωτεΐνες και λίπη, τα οποία οδηγούν στη δημιουργία αμμωνίας, επιπλεόντων υγρών και λιπαρών οξέων, παράγοντες οι οποίοι σε υψηλές συγκεντρώσεις θεωρούνται τοξικοί και συνεπώς περιοριστικοί για τη λειτουργία των αναερόβιων μικροοργανισμών. Σε αντίθεση, οι θερμικές μέθοδοι

αποδείχτηκαν εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισής τους και συνέβαλλαν στην αξιοποίησή τους ως ανανεώσιμα καύσιμα. Παρόλα αυτά, προβλήματα παρουσιάζονται και σ' αυτό το σημείο όπως αποδεικνύουν μελέτες, λόγω κυρίως του υψηλού ποσοστού σε υγρασία (>70%) και της αναγκαιότητας προεπεξεργασίας ξήρανσης, ώστε τα πτηνοτροφικά απόβλητα να καθίστανται αξιοποιήσιμα.

1.3.7. Απόβλητα Σφαγείου

1.3.7.1. Χαρακτηριστικά Αποβλήτων Σφαγείων

Ο όγκος και τα φορτία των αποβλήτων που παράγονται στα σφαγεία ποικίλουν ανάλογα με την πρώτη ύλη (είδος ζώου), την έκταση των εγκαταστάσεων που περιλαμβάνει η κάθε μονάδα (από απλά σφαγεία ζώων μέχρι μικτής επεξεργασίας που περιλαμβάνουν σφαγεία, επεξεργασία κρέατος, συσκευασία και κονσερβοποίηση τελικού προϊόντος), καθώς και τις μεθόδους καθαρισμού που ακολουθούνται. Σε κάθε περίπτωση όμως τα απόβλητα χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων όπως:

- ✓ οργανικός άνθρακας
- ✓ αιωρούμενα στερεά
- ✓ παθογόνοι μικροοργανισμοί
- ✓ άζωτο/αμμωνία
- ✓ φώσφορος
- ✓ άλατα λιπών και ελαίων.

Τα υγρά απόβλητα των σφαγείων προέρχονται από τις εξής διεργασίες:

- Απώλεια αίματος κατά τη σφαγή και αποστράγγιση των ζώων/πουλερικών
- Πλύσιμο των σφαγείων
- Καθαρισμός του στάβλου αναμονής των ζώων/πουλερικών
- Πλύσιμο των φορτηγών μεταφοράς των ζώων/πουλερικών
- Απόνερα ψύξης των συμπυκνωτών και των ψυκτικών μηχανών
- Πλύσιμο και καθαρισμός των εγκαταστάσεων

Ο όγκος των αποβλήτων σε μεγάλα σφαγεία έχει βρεθεί 7-9 m³/τόνο ζωντανού βάρους ενώ σε μεγάλα πτηνοσφαγεία υπολογίζεται σε 22.50 L/πτηνό.

Ως στερεά απόβλητα στα σφαγεία χαρακτηρίζονται τα παραπροϊόντα σφαγής τα οποία μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα αν δεν διαχειριστούν σωστά. Τα παραπροϊόντα υπόκεινται σε σήψη πολύ γρήγορα και μπορεί να προκαλέσουν οσμές αν δεν κατεργασθούν θερμικά ή δεν απομακρυνθούν εγκαίρως από τη μονάδα. Νεκρά ζώα ή ακατάλληλα σφάγια πρέπει να διατεθούν με τέτοιο τρόπο, κατόπιν έγκρισης από τις αρμόδιες

υπηρεσίες, ώστε να διασφαλιστεί η καταστροφή όλων των παθογόνων μικροοργανισμών (παστερίωση υπολειμμάτων). Συχνά χρησιμοποιούνται σαν τροφοδοσία σε μονάδα επεξεργασίας για την παραγωγή ζωοτροφών.

Στερεά απόβλητα επίσης θεωρούνται τα φτερά από τη διαδικασία αποπτίλωσης των πουλερικών. Τα μη εδώδιμα υποπροϊόντα των κτηνοσφαγείων είναι συνήθως σε ποσοστό 20-30% ανά ζώο, ενώ στα πτηνοσφαγεία κυμαίνεται σε ποσοστό 20-25% ανά πτηνό.

Στερεά απόβλητα προκύπτουν επίσης από την εσχάρωση. Τα στερεά αυτά μπορεί να οδηγηθούν είτε στη μονάδα επεξεργασίας υποπροϊόντων είτε σε ΧΥΤΑ. Στα στερεά απόβλητα συγκαταλέγονται και οι λάσπες που προκύπτουν από τα διάφορα στάδια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και οι οποίες έχουν συνήθως περιεκτικότητα 95-98% περιεκτικότητα σε νερό.

Πίνακας 1.2: Τυπικές τιμές ποιοτικών χαρακτηριστικών αποβλήτων από σφαγεία.

Παράμετρος	Τιμή (mg/L)
Καθιζάνοντα στερεά	10
pH	7
Μη διαλυτά συστατικά	580
Υπόλειμμα καύσης	81
Απώλεια καύσης	498
Αδιάλυτα συστατικά	1206
Αλκαλικότητα	271
Υπόλειμμα καύσης	934
Απώλεια καύσης	7
Λίπη	108
Άζωτο	145
Φώσφορος (P_2O_5)	19
Κάλιο (K_2O)	29
Ασβέστιο	131
Κατανάλωση $KMnO_4$	154
BOD_5	838

1.3.7.2. Διαχείριση Αποβλήτων Σφαγείου

- **Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων**

Η αναερόβια αποσύνθεση πραγματοποιείται σε θερμαινόμενες διατάξεις για 2-3 μέρες. Στη συνέχεια τροφοδοτούνται σε μια εγκατάσταση αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας που μπορεί να λάβει χώρα με διάφορες τεχνικές σε βιολογικά φίλτρα, δεξαμενές αερισμού με χρόνο αερισμού 54 ώρες και χρόνο παραμονής 8 ώρες στις δεξαμενές καθίζησης, σε οξειδωτικές τάφρους, σε εδαφικά φίλτρα κτλ. Τα απόβλητα είναι απαραίτητο να έχουν προηγουμένως υποστεί απολύμανση με προσθήκη χλωρίου.

Η λάσπη που παράγεται από την επεξεργασία υγρών αποβλήτων υφίσταται πλέον επεξεργασία με αναερόβια αποσύνθεση σε θερμαινόμενους χωνευτές. Με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιείται η περιβαλλοντική επιβάρυνση από τη διάθεση αυτών των αποβλήτων.

- **Επεξεργασία Στερεών Αποβλήτων**

Τα στερεά μη εδώδιμα παραπροϊόντα που προκύπτουν από τα σφαγεία θα πρέπει να οδηγούνται σε μονάδα επεξεργασίας παραπροϊόντων σφαγείου για την παραγωγή ζωοτροφών. Η λάσπη που παράγεται από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων μπορεί είτε να σταθεροποιηθεί και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί σαν βελτιωτικό εδάφους, είτε να διατεθεί σε χώρους υγειονομικής ταφής. Επίσης τα στερεά απόβλητα μπορούν να υποστούν χώνευση σε μια εγκατάσταση αναερόβιας χώνευσης στους 30 °C για 25 μέρες. Στην εγκατάσταση αυτή μπορούν να διοχετευθούν επίσης και άλλα υλικά όπως κοπριά, λάσπη από τους λιποδιαχωριστές και λάσπη από δεξαμενές καθίζησης. Μια άλλη εναλλακτική μέθοδος είναι η λιπασματοποίηση.

1.3.8. Γεωργικά Υπολείμματα

1.3.8.1. Χαρακτηριστικά γεωργικών υπολειμμάτων

Οι γεωργικές μονάδες στη Δυτική Ελλάδα καθώς και σε όλη τη χώρα αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό μερίδιο της οικονομίας. Μεγάλες ποσότητες γεωργικών υπολειμμάτων (όπως φρούτα, λαχανικά) είναι “διαθέσιμες”.

Συγκεκριμένα, η παραγωγή πορτοκαλιών και των αχλαδιών στην Ε.Ε συγκεντρώνεται στη Μεσογειακή λεκάνη. Όσον αφορά την παραγωγή πορτοκαλιού, η Ισπανία κι η Ιταλία είναι οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή σε πορτοκάλια και αντιπροσωπεύουν το 80% της συνολικής παραγωγής της Ε.Ε. Το υπόλοιπο 20% της παραγωγής αφορά την Ελλάδα, την Κύπρο και την Πορτογαλία. Παράλληλα, η συνολική παραγωγή αχλαδιού στην χώρα μας κυμαίνεται στους 50.000 τόνους το έτος 2010. Στη χώρα μας, οι κυριότερες περιοχές παραγωγής πορτοκαλιών είναι η Πελοπόννησος κι η Δυτική Ελλάδα (Αιτωλοακαρνανία, Άρτα), ενώ η παραγωγή αχλαδιού

επικεντρώνεται σε μικρότερο ποσοστό βέβαια στις περιοχές της Λάρισας, του Τύρναβου, της Λακωνίας και της Κορίνθου.

Τα γεωργικά υπολείμματα είναι πλούσια σε ζυμώσιμους υδατάνθρακες. Η φρουκτόζη αποτελεί ένα ζυμώσιμο υδατάνθρακα που βρίσκεται σε πολλά φρούτα και λαχανικά όπως και οι πολυόλες (polyols) γνωστές ως αλκοόλες των σακχάρων βρίσκονται σε φρούτα (αχλάδια, κεράσια, βερίκοκα, ροδάκινα, δαμάσκηνα και μήλα).

Τα απόβλητα των γεωργικών μονάδων αποτελούν εποχιακά απόβλητα καθώς χαρακτηρίζονται από:

- ✓ Μεγάλους εποχιακούς όγκους
- ✓ Διακυμάνσεις στη “δύναμη” και στον όγκο των λυμάτων
- ✓ Υψηλής βιοαποικοδόμησης λύματα
- ✓ Υψηλό οργανικό φορτίο ικανό να αποικοδομηθεί από μικροοργανισμούς

Έτσι, τα γεωργικά υπολείμματα εμπεριέχοντας μεγάλες ποσότητες υδατανθράκων, όπως και ποσότητες φωσφόρου καλίου κι αζώτου αποτελούν μία ενδεχόμενη πηγή ενέργειας και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα για βιολογική μετατροπή σε μεθάνιο (παραγωγή βιοαερίου).

Παρακάτω στον **Πίνακα 1.3** παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ενός γεωργικού προϊόντος:

Ένα παράδειγμα είναι η μελιτζάνα, που ως εδώδιμο λαχανικό έχει περιεκτικότητα σε φώσφορο, σίδηρο, ασβέστιο, νάτριο και κάλιο, βιταμίνες C, A, B1, B2.

Πίνακας 1.3: φυσικοχημικά χαρακτηριστικά μελιτζάνας (Πηγή: www.botanical-online.com)

Παράμετρος	Σε 100 gr μελιτζάνας
Νερό	92
Λίπη	0,18
Πρωτεΐνες	1,02
Υδατάνθρακες	6,07



Εικόνα 1.13: Εδαφοβελτιωτικό με γεωργικά υπολείμματα.

1.3.8.2. Διαχείριση γεωργικών υπολειμμάτων

Τα απόβλητα γεωργικής εκμετάλλευσης συνίσταται σε στερεή βιομάζα που αποβάλλεται μετά την συγκομιδή, σε φρούτα, λαχανικά και άλλα που δεν μπορούν να αξιοποιηθούν οπότε σαπίζουν. Οι ποσότητες του βιοαερίου που μπορούν να παραχθούν από τα συγκεκριμένα απόβλητα είναι πολύ μεγάλες και τα αντίστοιχα κέρδη είναι επίσης μεγάλα, αφού το κόστος κτήσης τους είναι μηδενικό (κανονικά θα έπρεπε να είναι αρνητικό, δηλαδή το εργοστάσιο θα έπρεπε να πληρώνεται από τον αγρότη για να τα διαχειρίζεται και να μην μολύνεται έτσι ο υδροφόρος ορίζοντας και το περιβάλλον).

Τα απόβλητα των γεωργικών υπολειμμάτων αποτελούν ένα μεγάλο μέρος των απορριμμάτων που καταλήγουν στους Χώρους Υγειονομικής Ταφής (ΧΥΤΑ). Εφόσον δεν υφίστανται κάποια επεξεργασία οξύνουν το πρόβλημα της διαχείρισης των στερεών απορριμμάτων, καθώς επίσης αυξάνουν τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου και τη ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα.

Πιο συγκεκριμένα, το πρόβλημα εμφανίζεται κυρίως στη διαχείριση στερεών αποβλήτων των εσπεριδοειδών που έχουν προέλθει από απόσυρση, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο. Οι μεγαλύτερες ποσότητες καταλήγουν έως τώρα σε ΧΥΤΑ. Ύστερα από την απόσυρση σε ΧΥΤΑ των εσπεριδοειδών (κυρίως πορτοκάλια, αχλάδια) που δεν μπορούν να διατεθούν στην αγορά, η ρύπανση είναι έντονη κι οξύνεται ακόμη περισσότερο με αποτέλεσμα την απότομη αλλαγή της μορφολογίας του εδάφους καθώς πολλές φορές παρατηρείται χυμός στον υδροφόρο ορίζοντα.

Στις Χώρες της Νότιας Ευρώπης (Ελλάδα, Ιταλία, Ισπανία, Πορτογαλία) παράγονται κάθε χρόνο κατά μέσο όρο 1.000.000 τόνοι αποβλήτων από βιομηχανίες επεξεργασίας εσπεριδοειδών. Οι υπέρογκες αυτές ποσότητες οδηγούνται ανεπεξέργαστες σε κοντινούς αποδέκτες ή χωματερές. Η αντιμετώπιση αυτή όχι μόνο επιβαρύνει τον υδροφόρο ορίζοντα αλλά μειώνει παράλληλα και τον διαθέσιμο όγκο των ΧΥΤΑ.

Η Ευρωπαϊκή οδηγία για τους ΧΥΤΑ προωθεί την μείωση της ποσότητας του οργανικού φορτίου με αύξηση της χρήσης της αναερόβιας χώνευσης η οποία αποτελεί μία εναλλακτική και ασφαλή μέθοδο για την απομάκρυνση των οργανικών αποβλήτων και την παράλληλη παραγωγή βιοαερίου.

Η ορθολογική διαχείριση των συγκεκριμένων αποβλήτων έχει ως στόχο τη μείωση των ποσοτήτων που καταλήγουν στους χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ), την ανάκτηση πολύ μεγαλύτερων ποσοτήτων ενέργειας (βιοαέριο) από αυτά καθώς και την πραγματοποίηση μεγάλης κλίμακας κομποστοποίησης. Η κομποστοποίηση είναι ένας από τους πιο αποτελεσματικούς τρόπους για την μείωση των αποτυπωμάτων του ανθρώπου στο περιβάλλον. Ένα μέσο νοικοκυριό μπορεί να εξαλείψει κατά το ήμισυ την ποσότητα των σκουπιδιών του απλά και μόνο με την κομποστοποίηση των οργανικών της αποβλήτων.

1.3.9. Απόβλητα Προβάτων

1.3.9.1. Χαρακτηριστικά Αποβλήτων Προβάτων

Τα απόβλητα προβάτων εμπεριέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικού άνθρακα σε σχέση με τα απόβλητα ορνιθοτροφείου, λίγο χαμηλότερα ποσοστά αζώτου και φωσφόρου καθώς επίσης και ίχνη χλωρίου, ασβεστίου, μαγγανίου, μαγνησίου, χαλκού, σιδήρου, ψευδαργύρου και αρσενικού καθώς επίσης και διαλυτά στερεά συστατικά, όπως ανόργανα συστατικά ιόντων (άλατα, ιχνοστοιχεία), αλλά και αδιάλυτα στερεά συστατικά, όπως χονδρόκοκκα σωματίδια, οργανικές ύλες (τρίχες, υπολείμματα τροφών κτλ) και συσσωματώματα κολλοειδών ουσιών. Το περιεχόμενο άζωτο βρίσκεται σε πολλές μορφές και η αζωτούχος σύσταση των αποβλήτων είναι ανάλογη με τη μικροβιακή δραστηριότητα, τη θερμοκρασία, το pH, την υγρασία και τη συγκέντρωση του οξυγόνου. Η μορφή του αζώτου και κυρίως η αμμωνιακή της μορφή διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην περαιτέρω διάθεση και διαχείριση των πτηνοτροφικών αποβλήτων. Η κοπριά των προβάτων και των αλόγων περιέχει λιγότερο νερό και περισσότερο άζωτο και χωνεύεται γρήγορα από τους μικροοργανισμούς.

Στα άμεσα απόβλητα, το άζωτο βρίσκεται σε οργανική μορφή σε ποσοστό 60-80% υπό τη μορφή ουρίας και πρωτεϊνών και μετασχηματίζεται κυρίως σε αμμωνία, αέρια ή υδατοδιαλυτή ιοντική μορφή. Το ποσοστό των αμμωνιακών ιόντων συνεισφέρει και στις υψηλές τιμές του pH, γεγονός που δημιουργεί προβλήματα διαχείρισης, διάθεσης και αποθήκευσης. Τα απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες νερού (90% κ.β.), επομένως είναι μεγαλύτερου όγκου παραγωγής, μικρότερου οργανικού φορτίου και αραιότερα σε σχέση με τα απόβλητα που παράγονται σε πτηνοτροφικές μονάδες. Ειδικότερα, η σύσταση των αποβλήτων των προβάτων εξαρτάται από τις συνθήκες εκτροφής, το ημερήσιο σιτηρέσιο, τη χρονική διαθεσιμότητα, τη διατήρηση και τις πρακτικές καθαριότητας στις μονάδες.



Εικόνα 1.14:Κοπριές Προβάτων

1.3.9.2. Διαχείριση Αποβλήτων Προβάτων

Η συνηθέστερη και έως και στις μέρες μας εφαρμοζόμενη τακτική για τη διαχείριση των αποβλήτων προβάτων (κοπριές προβάτων) παραμένει η απευθείας εναπόθεσή τους σε χώρους ταφής ή η καύση τους, με τις αντίστοιχες περιβαλλοντικές επιπτώσεις της μόλυνσης της ατμόσφαιρας λόγω των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα να αποτελούν δυσεπίλυτο πρόβλημα. Για τεχνικούς και οικονομικούς λόγους η κοπριά δεν αφήνεται εκτεθειμένη στον ήλιο και στην βροχή. Οι απώλειες σε οργανική ουσία και σε άζωτο, όταν η φύλαξη της κοπριάς δεν γίνει σωστά ξεπερνούν το 50%.

Τα γεωργικά και κτηνοτροφικά απόβλητα θεωρούνται δύσκολα προς επεξεργασία με τη μέθοδο της αναερόβιας χώνευσης λόγω των υψηλών ποσοστών σε πρωτεΐνες και λίπη, τα οποία οδηγούν στη δημιουργία αμμωνίας, επιπλεόντων υγρών και λιπαρών οξέων, παράγοντες οι οποίοι σε υψηλές συγκεντρώσεις θεωρούνται τοξικοί και συνεπώς περιοριστικοί για τη λειτουργία των αναερόβιων μικροοργανισμών. Σε αντίθεση, οι θερμικές μέθοδοι αποδείχτηκαν εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισής τους και συνέβαλλαν στην αξιοποίησή τους ως ανανεώσιμα καύσιμα.

Παρόλα αυτά, προβλήματα παρουσιάζονται και σ' αυτό το σημείο όπως αποδεικνύουν μελέτες, λόγω κυρίως του υψηλού ποσοστού σε υγρασία ($\geq 70\%$) και της αναγκαιότητας προεπεξεργασίας ξήρανσης, ώστε τα κτηνοτροφικά απόβλητα να καθίστανται αξιοποιήσιμα (Βιολογική γεωργία", Πρόγραμμα Γενικής Γραμματείας Νέας Γενιάς - ΑΤΕΙ Πειραιά).

1.4. Παστερίωση

Η παστερίωση είναι η διαδικασία κατά την οποία γίνεται χρήση ήπιας θερμότητας για την καταστροφή ή ελάττωση των βλαστικών μορφών των μικροοργανισμών. Βρίσκει εφαρμογή κυρίως σε βιομηχανίες τροφίμων και γάλακτος. Επινόηθηκε από τον Γάλλο χημικό Λουί Παστέρ, από τον οποίο πήρε και το όνομά της.

Η παστερίωση επίσης έχει σκοπό την επιμήκυνση της διάρκειας ζωής του προϊόντος, ελαττώνοντας τον αριθμό των παθογόνων μικροοργανισμών που προκαλούν αλλοιώσεις σε αυτά. Το προϊόν αμέσως μετά την θερμική επεξεργασία πρέπει να ψύχεται και να συσκευάζεται. Η παστερίωση γίνεται με θέρμανση στους 72 βαθμούς για 16-20 δευτερόλεπτα ή στους 60 βαθμούς για 30 λεπτά, ενώ η υπερπαστερίωση με θέρμανση στους 132 βαθμούς για τουλάχιστον 1 δευτερόλεπτο.

Η παστερίωση είναι ήπια θερμική κατεργασία που στοχεύει στην καταστροφή μέρους των μικροοργανισμών (συχνά των παθογόνων) που υπάρχουν στο τρόφιμο, και επομένως η περαιτέρω επεξεργασία και οι συνθήκες αποθήκευσης πρέπει να ελαχιστοποιούν τη μικροβιακή ανάπτυξη.



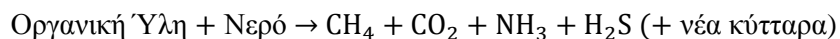
Εικόνα 1.15: Παστερίωση αποβλήτων σφαγείου στους 70° C.

1.5. Αναερόβια Χώνευση

1.5.1. Γενικά

Η αναερόβια χώνευση μπορεί να προσδιοριστεί ως η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανική ύλη, απουσία οξυγόνου, μετατρέπεται σε μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) [Toerien and Hattingh, 1969], που συνιστούν το γνωστό βιοαέριο. Τα τελευταία χρόνια, είναι η πλέον ενδεδειγμένη και ταυτόχρονα με ελάχιστο τεχνολογικό ρίσκο μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων με υψηλό οργανικό φορτίο.

Κατά την αναερόβια χώνευση, τα ηλεκτρόνια που παράγονται από τη διάσπαση της οργανικής ύλης, χρησιμοποιούνται ώστε να ανάγουν τον άνθρακα στην πιο ανηγμένη οξειδωτική του κατάσταση (-4 στο CH_4). Στην περίπτωση αυτή, οι οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:



Είναι εμφανές από την αντίδραση ότι η ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου αέριου μίγματος (βιοαέριο) σε μεθάνιο, εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα στο υπόστρωμα. Έτσι, οι υδατάνθρακες μετατρέπονται σε ίσες ποσότητες μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, η μεθανόλη και τα λιπίδια σε περισσότερο μεθάνιο από διοξείδιο του άνθρακα, το μυρμηκικό οξύ και το οξαλικό οξύ δίνουν μεγαλύτερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα από μεθάνιο, ενώ δεν παράγεται καθόλου μεθάνιο από την υδρόλυση της ουρίας [Schink, 1988].

Το βιοαέριο ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας αποτελείται από: 40-70% κ.ο. μεθάνιο, 30-60% κ.ο. διοξείδιο του άνθρακα και 1-5% κ.ο. άλλα αέρια, περιλαμβανομένων του H_2 (0-1%) και του H_2S (0-3%). Η θερμιδική αξία του βιοαερίου είναι περίπου 6 kWh/m³. Το βιοαέριο που παράγεται από έναν αναερόβιο χωνευτήρα μπορεί να καεί επιτόπου σε καυστήρες για παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Επιπλέον, το χωνευμένο υπόλειμμα είναι πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά και κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό.

1.5.2. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Αναερόβιας Χώνευσης

Η αναερόβια επεξεργασία παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα έναντι της συμβατικής αερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων (διεργασία ενεργού ιλύος) [Lettinga et al., 1979]. Κάποια από αυτά είναι τα ακόλουθα:

- Παράγεται ενέργεια υπό τη μορφή βιοαερίου.
- Μπορεί να επεξεργαστεί υγρά απόβλητα με υψηλό οργανικό φορτίο (αγροτοβιομηχανικά- γεωργικά υπολείμματα).

- Παράγεται μικρή περίσσεια σταθεροποιημένης λάσπης.
- Οι απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά (όπως N και P) είναι μικρές.
- Καταναλώνεται ελάχιστη σχετικά ενέργεια, κυρίως για θέρμανση.
- Εξοικονομείται το κόστος αερισμού.
- Η παραγόμενη λάσπη είναι κατάλληλη για εδαφοβελτιωτικό.
- Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί μπορούν να διατηρηθούν χωρίς τροφοδοσία για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, χωρίς σημαντική μείωση της ενεργότητάς τους.

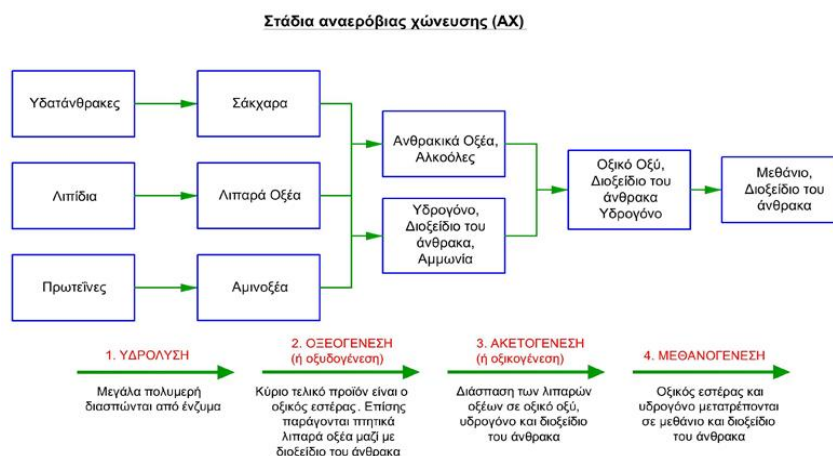
Τα κυριότερα μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης είναι τα εξής:

- Απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα εγκλιματισμού των μεθανογόνων βακτηριδίων και είναι πιο αργή διεργασία σε σχέση με την αερόβια επεξεργασία. Εξαιτίας αυτού, απαιτούνται μεγαλύτεροι βιοαντιδραστήρες με αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους.
- Απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα για την εκκίνηση της διεργασίας, που μπορεί να διαρκέσει από 8 έως 12 εβδομάδες. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με λειτουργία σε ετήσια βάση των μονάδων αναερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων, ώστε να υπάρχουν μεγάλες ποσότητες αναερόβιων μικροοργανισμών που είναι διαθέσιμες να αποτελέσουν τη «μαγιά» σε νέους αντιδραστήρες [Gavala et al., 1996].
- Έχει μικρό ειδικό ρυθμό ανάπτυξης των μεθανογόνων βακτηρίων [Bitton, 2005].
- Μεγάλη ευαισθησία σε τοξικές ενώσεις [Lettinga et al., 1979].
- Παράγεται υδρόθειο που προκαλεί δυσοσμία.

1.5.3. Στάδια Αναερόβιας Χώνευσης και Μικροβιολογία της Διαδικασίας

Η αναερόβια χώνευση του σύνθετου οργανικού υλικού μπορεί να υποδιαιρεθεί σε επτά βασικές διεργασίες:

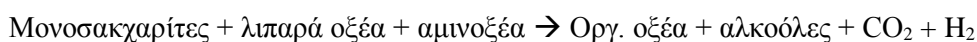
1. Υδρόλυση των σύνθετων οργανικών υλικών
2. Ζύμωση των αμινοξέων και των σακχάρων
3. Αναερόβια οξείδωση των λιπαρών οξέων μεγάλου μήκους και των αλκοολών
4. Αναερόβια οξείδωση των ενδιάμεσων προϊόντων, όπως τα πτητικά λιπαρά οξέα
5. Παραγωγή οξικού οξέος από διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (ομοοξικογένεση)
6. Μετατροπή του οξικού οξέος σε μεθάνιο (οξικολυτική μεθανογένεση)
7. Παραγωγή μεθανίου μέσω αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα από υδρογόνο



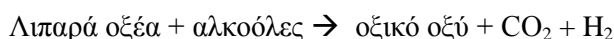
Σχήμα 1.2: Μετατροπή της οργανικής ύλης προς μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα(βιοαέριο) κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

Στο ανωτέρω σχήμα παρουσιάζονται τα βήματα που ακολουθούνται κατά την αναερόβια χώνευση, με ιδιαίτερη έμφαση στα τέσσερα βασικά στάδια:

- 1. Υδρόλυση:** Κατά το πρώτο στάδιο σύνθετες πολυμερικές ενώσεις υδρολύονται από εξωκυτταρικά ένζυμα σε διαλυτά προϊόντα μικρού μεγέθους.
- 2. Οξεογένεση:** οι απλές διαλυτές ενώσεις που δημιουργήθηκαν ζυμώνονται ή οξειδώνονται αναερόβια σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και αμμωνία.



- 3. Οξικογένεση:** τα πτητικά λιπαρά οξέα εκτός του οξικού οξέος, μετατρέπονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.



- 4. Μεθανογένεση:** τα μεθανογόνα βακτήρια παράγουν μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, είτε από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από το υδρογόνο είτε από οξικολυτική διάσπαση του οξικού οξέος .

Οι κύριες ομάδες βακτηρίων που παίρνουν μέρος στις αντιδράσεις αυτές είναι οι εξής [Zinder, 1984]:

- ο Βακτήρια ζύμωσης
- ο Οξικογόνα βακτήρια που παράγουν υδρογόνο
- ο Οξικογόνα βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο
- ο Μεθανογόνα βακτήρια που ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα
- ο Οξικολυτικά μεθανογόνα βακτήρια.

Οι Toerien και Hattingh το 1969 θεώρησαν ότι στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης εμπλέκονται δυο κύριες ομάδες μικροοργανισμών. Η πρώτη ομάδα αποτελείται από ένα ετερογενές σύμπλεγμα μικροοργανισμών και μετατρέπει τις πρωτεΐνες, τους υδατάνθρακες και τα λίπη, κυρίως σε λιπαρά οξέα. Η δεύτερη ομάδα αποτελείται από αυστηρώς αναερόβια βακτήρια που ονομάζονται μεθανογόνα βακτήρια και μετατρέπει τα τελικά προϊόντα του μεταβολισμού των μικροοργανισμών του πρώτου σταδίου, σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα.

Στο στάδιο της μη μεθανογόνου φάσης, εμπλέκονται διάφορες ομάδες μικροοργανισμών όπως είναι τα βακτήρια, τα πρωτόζωα και οι μύκητες. Η ύπαρξη, ο αριθμός, ο τύπος και το είδος των μικροοργανισμών αυτών, εξαρτάται από τα ποιοτικά και τα ποσοτικά χαρακτηριστικά των χρησιμοποιούμενων υποστρωμάτων [Hobson et al., 1974]. Μεταξύ των μη μεθανογόνων μικροοργανισμών που έχουν απομονωθεί στους αναερόβιους χωνευτήρες είναι το είδος *Clostridium spp*, *Peptococcus anaerobicus*, *Desulphovibrio spp*, *Corynebacterium spp*, *Lactobacillus*, *Staphylococcus* και *Escherichia coli*. Στη μη μεθανογόνο φάση μπορούν να υπάρχουν είτε προαιρετικά αναερόβια είτε υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια. Οι διεργασίες που ελέγχονται από μη μεθανογόνα βακτήρια είναι η υδρόλυση της σύνθετης οργανικής ύλης, η οξεογένεση και η οξικογένεση.

Η παραγωγή μεθανίου είναι το βασικό χαρακτηριστικό των μεθανογόνων μικροοργανισμών και αποτελεί το κύριο καταβολικό προϊόν τους. Τα μεθανογόνα βακτήρια είναι αυστηρά αναερόβιοι μικροοργανισμοί, που μπορούν να ζουν στο στομάχι των μηρυκαστικών αλλά και άλλων ζώων, σε λάσπες αποχετεύσεων, απόνερα και γενικά απαντώνται στη φύση σε ανοξικά περιβάλλοντα. Επιπλέον, έχουν απομονωθεί ενεργά είδη μεθανογόνων βακτηριδίων από θερμόφιλα [Oremland, 1988] ή αρκετά αλατούχα περιβάλλοντα [Kotzé et al., 1969]. Τα κύρια γένη μικροοργανισμών που έχουν προσδιοριστεί για μεθανογένεση είναι το *Methanobacterium*, ο *Methanobacillus* και οι κόκκοι *Methanosarcina*.

1.5.4. Παράγοντες που Επηρεάζουν την Αναερόβια Χώνευση

Η αναερόβια χώνευση είναι μία σύνθετη βιολογική διεργασία. Επηρεάζεται σημαντικά από περιβαλλοντικούς παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την απόδοσή της και ελέγχουν το ρυθμό μετατροπής της βιομάζας σε βιοαέριο. Οι παράγοντες αυτοί μπορεί να είναι παρεμποδιστικοί ή ανασταλτικοί για την διεργασία, αν κι εφόσον οι τιμές τους ξεπεράσουν τα επιτρεπόμενα όρια.

Οι παράγοντες αυτοί είναι:

❖ Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία αποτελεί τον κύριο περιβαλλοντικό παράγοντα που επηρεάζει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Οι Malina et al. (1992) αναφέρουν δύο βέλτιστες θερμοκρασιακές

περιοχές για την λειτουργία αναερόβιων συστημάτων, τη μεσόφιλη κοντά στους 35 °C και τη θερμοφιλή μεταξύ 55 και 60 °C. Αν και η θερμοφιλή αναερόβια χώνευση επιτυγχάνει υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης και κατά συνέπεια μεγαλύτερο ποσοστό αποδόμησης των οργανικών στερεών, οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, η δημιουργία έντονων οσμών και η μειωμένη ευστάθεια της διεργασίας, την καθιστούν οικονομικά ασύμφορη και δύσκολα εφαρμόσιμη.

Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι ενώ οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αντέχουν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, οι απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την διαδικασία αναερόβιας χώνευσης.

❖ pH και αλκαλικότητα

Τα διάφορα βακτηριακά είδη που βρίσκονται σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα έχουν από μία βέλτιστη περιοχή τιμών pH στην οποία λαμβάνει χώρα η βέλτιστη ανάπτυξή τους. Στην αναερόβια χώνευση η βέλτιστη περιοχή τιμών pH είναι αποτέλεσμα της συνεισφοράς των διαφορετικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα [Kotzé et al., 1969]. Ο Barker (1992) αναφέρει ότι η περιοχή τιμών pH μεταξύ 6.4 και 7.2 είναι η πιο αποτελεσματική για την παραγωγή μεθανίου ενώ κάτω από pH=6 και πάνω από pH=8, η παραγωγή μειώνεται σημαντικά. Στο στάδιο της οξεογένεσης οι αντίστοιχες τιμές pH κυμαίνονται από 4.5 έως 6. Δύο παράγοντες επιδρούν στην τιμή του pH σε ένα χωνευτήρα, η αλκαλικότητα του συστήματος και η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων. Η αλκαλικότητα οφείλεται κυρίως στα ιόντα HCO_3^- που προέρχονται από την παραγωγή CO_2 κατά τη βιολογική αποδόμηση των οργανικών ενώσεων. Οι αντίστοιχες εξισώσεις είναι οι εξής:



Η αλκαλικότητα αποτελεί μέτρο της ρυθμιστικής ικανότητας των συστατικών ενός αναερόβιου αντιδραστήρα. Έτσι, υψηλές τιμές αλκαλικότητας αποτελούν ένδειξη ενός καλά ασφαλισμένου συστήματος στις διακυμάνσεις του pH. Χαμηλές τιμές αλκαλικότητας υποδεικνύουν ότι μια απότομη αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων μπορεί να προκαλέσει μείωση του pH και παύση της βιολογικής δραστηριότητας.

Στο στάδιο της οξεογένεσης παράγονται λιπαρά οξέα που τείνουν να μειώσουν το pH μέσα στον αντιδραστήρα. Η αύξηση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων είναι από τα πιο κοινά προβλήματα των αναερόβιων αντιδραστήρων. Είναι γενικά αποδεκτό ότι τα πτητικά λιπαρά οξέα που συσσωρεύονται σε συγκεντρώσεις μεταξύ 2000 και 3000 mg/L ή και μεγαλύτερες

μπορούν να προκαλέσουν παρεμπόδιση στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης [Schlenz, 1944, 1947; Schulze and Raju, 1958; Hindin and Dunstan, 1959, 1960; Mueller et al., 1959].

Μία μέθοδος για τη διαφύλαξη της τιμής του pH μέσα στα όρια της επιθυμητής περιοχής, είναι η αύξηση της αλκαλικότητας του συστήματος προσθέτοντας υλικά όπως υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), υδροξείδιο του καλίου (KOH), υδροξείδιο του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), όξινο ανθρακικό ή ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3 , Na_2CO_3) ή αμμωνία (NH_3). Η αναλογία των πτητικών λιπαρών οξέων (ως mg οξικού οξέος ανά L) και της ολικής αλκαλικότητας (σε mg CaCO_3 ανά L) πρέπει να είναι χαμηλότερη του 0.1 σε ένα χωνευτήρα [Sahm, 1984].

❖ Θρεπτικά

Για την άρτια πραγματοποίηση μιας βιολογικής διεργασίας, όπως η αναερόβια χώνευση, είναι απαραίτητη η τροφοδότηση των μικροοργανισμών με ποικίλα θρεπτικά συστατικά, απαραίτητα για την ανάπτυξη και τον μεταβολισμό τους. Τα επίπεδα στην τροφοδοσία των βασικών συστατικών, του άνθρακα (C) και του αζώτου (N), εκφράζονται συνήθως με τον λόγο ΧΑΟ:N (όπου ΧΑΟ το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο). Ο λόγος αυτός πρέπει να κυμαίνεται στην περιοχή 400:7 [Henze and Harremoës, 1983]. Αντίστοιχα, ο βέλτιστος προτεινόμενος λόγος N:P είναι 7:1 [Stronach et al., 1986].

Για το στάδιο της μεθανογένεσης είναι απαραίτητα διάφορα ιχνοστοιχεία. Μερικά από αυτά είναι: το θείο (S), το κάλιο (K), ο σίδηρος (Fe), το νικέλιο (Ni), το μαγνήσιο (Mg), το ασβέστιο (Ca), το νάτριο (Na), το βάριο (B), ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn), ο μόλυβδος (Pb), το σελήνιο (Se) και το κοβάλτιο (Co). Τα στοιχεία αυτά συνήθως εμπλέκονται στο ενζυμικό σύστημα των μεθανογόνων και οξικογόνων βακτηρίων [Stronach et al., 1986]. Παρά το γεγονός ότι απαιτούνται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, η έλλειψή τους έχει αρνητική επίδραση στη μικροβιακή ανάπτυξη. Τα μεθανογόνα βακτήρια έχουν υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου, νικελίου και κοβαλτίου στα κύτταρά τους. Τα συστατικά αυτά είναι απαραίτητα για τη μετατροπή του οξικού οξέος σε μεθάνιο [Speece, 1983; Diekert et al., 1981; Hoban and vandenBerg, 1979]. Ωστόσο, δεν περιέχονται σε ικανοποιητικές συγκεντρώσεις σε αγροτοβιομηχανικά απόβλητα ή ενεργειακά φυτά. Σε αυτές τις περιπτώσεις κρίνεται αναγκαία η προσθήκη των ιχνοστοιχείων αυτών στην τροφοδοσία, πριν την επεξεργασία.

❖ Υδραυλικός χρόνος παραμονής

Ως υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT), ορίζεται το χρονικό διάστημα κατά το οποίο το διαθέσιμο προς χώνευση παραμένει στο χωνευτήρα και δίνεται από τη σχέση:

$$HRT = V_R / F_W \quad (\text{Εξ. 1.4})$$

Όπου V_R είναι ο όγκος του χωνευτήρα και F_W η ημερήσια ογκομετρική παροχή αποβλήτου.

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης. Ανάλογα με τη θερμοκρασία συνιστώνται και διαφορετικοί χρόνοι παραμονής.

Πίνακας 1.4: Θερμικά στάδια και χαρακτηριστικοί χρόνοι παραμονής.

Θερμικό Στάδιο	Θερμοκρασίες Διεργασίας	Ελάχιστος χρόνος παραμονής
Ψυχρόφιλη	< 20°C	70 έως 80 ημέρες
Μεσόφιλη	30 έως 42 °C	30 έως 40 ημέρες
Θερμόφιλη	43 έως 55 °C	15 έως 20 ημέρες

Γενικά, υπάρχει ένας βέλτιστος χρόνος παραμονής όσον αφορά είτε την απομάκρυνση των στερεών, είτε την παραγωγή μεθανίου. Ο χρόνος αυτός είναι συνήθως κοντά στον ελάχιστο χρόνο παραμονής με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος έκπλυσης των μεθανοβακτηρίων. Στους συμβατικούς βιοαντιδραστήρες όπου οι χρόνοι παραμονής είναι μεγαλύτεροι, ο κίνδυνος της έκπλυσης αυξάνεται. Έτσι, τα ταχύρρυθμα συστήματα που επιτρέπουν την προσκόλληση της βιομάζας στα τοιχώματά τους, έχουν το πλεονέκτημα της μεγαλύτερης σταθερότητας σε σύγκριση με τα συμβατικά. Επιπλέον, έχουν μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου, ακόμα και σε πολύ μικρούς χρόνους παραμονής.

❖ Τοξικότητα και παρεμπόδιση

Πολλές ενώσεις και στοιχεία εκδηλώνουν τοξικότητα στην αναερόβια χώνευση. Η τοξικότητα μιας ουσίας μπορεί να εμφανιστεί γρήγορα ή με πιο αργούς ρυθμούς, αυτό εξαρτάται από το είδος της τοξικής ουσίας, τη συγκέντρωσή της, την ύπαρξη άλλης παρεμποδιστικής ουσίας που δρουν συνεργατικά και την προσαρμοστικότητα των μικροοργανισμών. Μερικές ουσίες που παρουσιάζουν τοξικότητα για αναερόβια κυρίως συστήματα είναι:

1. Το οξυγόνο, είναι τοξικό ακόμα και σε ίχνη για τα αυστηρώς αναερόβια μεθανογόνα βακτήρια.
2. Η αμμωνία, στη μη ιονισμένη της μορφή (NH_3) μπορεί να δράσει παρεμποδιστικά στην αναερόβια χώνευση. Η τοξικότητά της είναι σχετικά μικρή σε ουδέτερα pH αλλά αυξάνεται με την αύξησή του.
3. Τα πτητικά λιπαρά οξέα, με τη συσσώρευση τους παρεμποδίζεται η ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών, παρόλο που είναι τα πιο σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα της αναερόβιας διαδικασίας. Οι επιπτώσεις από την αύξησή τους εξαρτώνται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν στο αναερόβιο σύστημα, όπως το pH και η αλκαλικότητα. Πτητικά οξέα όπως το βουτυρικό και το οξικό, εμφανίζουν μικρή τοξικότητα

όταν το pH είναι ουδέτερο ενώ, το προπιονικό οξύ είναι τοξικό και για τα μεθανογόνα και για τα οξεογόνα βακτήρια [McCarty and Brosseau, 1963; Hobson and Shaw, 1976; Iannotti and Fischer, 1984].

4. Τα βαρέα μέταλλα, η παρουσία τους σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτές που θεωρούνται απαραίτητες για τη λειτουργία των μικροοργανισμών, θεωρείται παρεμποδιστική για την αναερόβια χώνευση. Γενικά, η σειρά με την οποία μειώνεται η τοξικότητα των μετάλλων είναι: $Ni > Ca > Pb > Cr > Zn$ [Hayes et al., 1978]. Η τοξικότητά του μειώνεται μέσω της αντίδρασής τους με υδρόθειο και το σχηματισμό αδιάλυτων θειούχων ιζημάτων.

5. Τα άλατα, το κατιονικό μέρος κάποιων αλάτων όπως το νάτριο μπορεί να προκαλέσει παρεμπόδιση. Το νάτριο μπορεί να περιέχεται σε κάποια βιομηχανικά απόβλητα ή να προστίθεται προκειμένου να διορθωθεί η αλκαλικότητα ενός αναερόβιου αντιδραστήρα. Η διεργασία παρεμποδίζεται μερικώς για συγκεντρώσεις νατρίου $\cong 3.5 - 5.5$ g/L και πλήρως για συγκεντρώσεις $\cong 8$ g/L [McCarty, 1964β].

6. Η φορμαλδεΐδη, ακόμα και πολύ μικρές συγκεντρώσεις (100 mg/L) επαρκούν για να προκαλέσουν σημαντική παρεμπόδιση στα μεθανογόνα βακτήρια.

7. Το υδρόθειο και γενικότερα τα θειούχα ανιόντα (HS^- , S^{2-}), είναι από τους πιο ισχυρούς παρεμποδιστές της αναερόβιας χώνευσης. η τοξικότητά του εξαρτάται από την τιμή του pH και είναι τοξικό για τα μεθανογόνα βακτήρια σε συγκεντρώσεις μεταξύ 200 – 1500 mg/L.

8. Οι οργανικές ενώσεις, η παρουσία τους σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στο σύστημα. Αντίθετα, κάποιες από αυτές τις ενώσεις σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορούν να λειτουργήσουν ως τροφή για τους μικροοργανισμούς. Μερικές από αυτές τις ενώσεις είναι: κάποιοι υδρογονάνθρακες όπως, το οκτάνιο, οι αλκοόλες, η μεθανόλη, οι φαινόλες, κάποιες αλογονομάδες και αρωματικές ενώσεις.

1.5.5. Συστήματα Αναερόβιας Χώνευσης

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες για την αποτελεσματικότερη λειτουργία της αναερόβιας διεργασίας ενός αποβλήτου, είναι η επιλογή της καταλληλότερης διάταξης ή του βιοαντιδραστήρα που θα χρησιμοποιηθεί για τη χώνευσή του. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί διάφοροι τύποι χωνευτών και διατάξεων αναερόβιας επεξεργασίας βιολογικής λάσπης αλλά και άλλων αποβλήτων. Το ποιο σύστημα θα επιλεγεί την εκάστοτε φορά εξαρτάται αφ' ενός από οικονομικά κριτήρια (κόστη κατασκευής και λειτουργίας του αναερόβιου συστήματος) και αφ' ετέρου, από τα χαρακτηριστικά του προς χώνευση υλικού (οργανικό φορτίο, συγκέντρωση στερεών, πιθανή παρουσία τοξικών ουσιών).

Ο Lettinga, προσδιόρισε τα πέντε βασικά χαρακτηριστικά ενός αποδοτικού αναερόβιου συστήματος [Lettinga, 1995]:

1. Υψηλή κατακράτηση της ενεργού βιομάζας στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του.
2. Επαρκής επαφή μεταξύ της βιομάζας και του διαθέσιμου προς χώνευση αποβλήτου.
3. Υψηλοί ρυθμοί αντιδράσεων και απουσία περιορισμών από φαινόμενα μεταφοράς.
4. Ικανότητα προσαρμογής της βιομάζας σε διαφορετικούς τύπους αποβλήτων.
5. Επικράτηση ευνοϊκών περιβαλλοντικών συνθηκών για όλα τα είδη των μικροοργανισμών στις επιβαλλόμενες συνθήκες λειτουργίας.

Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες συστημάτων αναερόβιας χώνευσης [Sutton, 1990]:

A. **Συμβατική Αναερόβια Χώνευση:** Συστήματα που η λειτουργία τους βασίζεται στην ανάπτυξη αιωρούμενων μικροοργανισμών σε υγρό μέσο.

B. **Ταχύρρυθμη Αναερόβια Χώνευση:** Συστήματα στα οποία οι μικροοργανισμοί προσκολλώνται σε κάποιο στερεό πληρωτικό υλικό.

C. **Υβριδικοί Αναερόβιοι Χωνευτές:** Τα συστήματα αυτά είναι συνδυασμός των δύο προηγούμενων περιπτώσεων ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός κοκκώδους λάσπης στο εσωτερικό τους.

Η **συμβατική αναερόβια χώνευση** βασίζεται στην ανάπτυξη αιωρούμενων μικροοργανισμών σε υγρό μέσο και παρουσιάζει πλεονεκτήματα στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση βιοαποδομήσιμων ή όχι αιωρούμενων στερεών. Υπάρχουν δύο τύποι αναερόβιας χώνευσης συμβατικού τύπου, αυτός του ενός σταδίου και αυτός των δύο σταδίων.

Η **ταχύρρυθμη αναερόβια χώνευση** βασίζεται στην ανάπτυξη μικροοργανισμών προσκολλημένων σε πληρωτικό υλικό και παρουσιάζει πλεονεκτήματα στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων μέτριας οργανικής ισχύος, με ελάχιστα αιωρούμενα στερεά. Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού σχηματίζοντας ένα βιολογικό στρώμα κι έτσι δεν παρασύρονται προς την εκροή του χωνευτή, ακόμη και για υψηλές τιμές υδραυλικής φόρτισης.

Συνεπώς, οι χωνευτές με πληρωτικό υλικό μπορούν να λειτουργούν σε υψηλές ταχύτητες ροής διατηρώντας ταυτόχρονα υψηλές τιμές συγκέντρωσης βιομάζας και χρόνου παραμονής στερεών, με αποτέλεσμα την αποδοτικότερη αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Το πληρωτικό υλικό μπορεί είτε να σχηματίζει σταθερή κλίνη (αναερόβιο φίλτρο) ή σε πολύ μεγάλες ταχύτητες ροής να αιωρείται (διαστελλόμενη και ρευστοποιημένη κλίνη).

Ο σχεδιασμός και οι συνθήκες λειτουργίας των **υβριδικών αναερόβιων χωνευτών** ευνοούν την καθίζηση των μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα να μπορούν να λειτουργούν σε σχετικά μεγάλες ταχύτητες ροής, διατηρώντας ταυτόχρονα υψηλές τιμές συγκέντρωσης βιομάζας και χρόνου παραμονής στερεών. Συνήθως χρησιμοποιούνται για απόβλητα με χαμηλή συγκέντρωση στερεών, όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση αυτή τόσο μεγαλύτερη απόδοση έχουν.

1.5.6. Αναερόβια χώνευση και οφέλη

Το βιοαέριο, παράγεται από την αναερόβια χώνευση αποβλήτων (λύματα από χοιροστάσια, βουστάσια, κτηνοτροφικές μονάδες προβάτων, ελαιουργεία, τυροκομεία, σφαγεία κλπ), όπως και ενεργειακών φυτών και των υπολειμμάτων αυτών. Η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, θερμότητας, φυσικού αερίου και οργανικού λιπάσματος από τα παραπάνω αρνητικής αξίας απόβλητα και υπολείμματα, έχει το μοναδικό αποτέλεσμα της παραγωγής αυξημένης αξίας προϊόντων, τόσο για την τοπική κοινωνία όσο και για την συνολική οικονομία.

Για την κτηνοτροφία: Η λειτουργία μιας μονάδας βιοαερίου σε μια αγροτοκτηνοτροφική περιοχή, έχει τα εξής άμεσα αποτελέσματα για την τοπική οικονομία και κυρίως για τις κτηνοτροφικές μονάδες:

- Απαλλάσσει τις κτηνοτροφικές μονάδες από επιπλέον κόστη επένδυσης και λειτουργίας, αναποτελεσματικών στην πράξη, βιολογικών καθαρισμών.
- Απαλλάσσει τις κτηνοτροφικές μονάδες από το υπάρχον κόστος διαχείρισης των αποβλήτων.
- Δίνει την δυνατότητα στις κτηνοτροφικές μονάδες της απόκτησης αδειάς λειτουργίας χωρίς καμία επιπλέον επένδυση.
- Μείωση του κόστους της διατροφής των ζώων μέσω μειωμένου κόστους λίπασμα για τα σιτηρέσια.
- Απελευθέρωση χώρου στις κτηνοτροφικές μονάδες και δυνατότητα επέκτασης τους

Για την γεωργία και την ελληνική οικονομία:

- Επιπλέον σταθερό εισόδημα για τους αγρότες μέσω της συμβολαιακής γεωργίας.
- Αυξημένη απόδοση λίπανσης: Μέσω της νιτροποίησης που λαμβάνει χώρα κατά την αναερόβια χώνευση των ζωικών υποπροϊόντων/λυμάτων, οργανικά συσσωματώματα με ισχυρούς χημικούς δεσμούς διασπώνται σε ανόργανες ενώσεις που είναι άμεσα απολήψιμες από τα φυτά. Αυτό έχει σαν άμεση συνέπεια, την αύξηση της γεωργικής παραγωγής με ταυτόχρονη μείωση του κόστους καλλιέργειας.
- Οργανικό-εδαφοβελτιωτικό λίπασμα. Εξοικονόμηση χρημάτων για τους αγρότες και του κτηνοτρόφους: Το συγκεκριμένο πλεονέκτημα των μονάδων βιοαερίου, αποτελεί ίσως το μεγαλύτερο όφελος για την ελληνική γεωργία και κτηνοτροφία, εξασφαλίζοντας μειωμένο κόστος του σιτηρέσιου. Όπως είναι γνωστό, το σημαντικό κόστος των καλλιεργειών είναι το λίπασμα, και των κτηνοτρόφων το κόστος διατροφής των ζώων, το οποίο συνεχώς αυξάνεται. Ανάλογα με το μείγμα των οργανικών ζωικών υποπροϊόντων/λυμάτων και των αγροτικών υπολειμμάτων και ενσιρωμάτων σε μια περιοχή (π.χ. αγελαδοτροφεία, άλλες κτηνοτροφικές μονάδες), η περιεκτικότητα του χωνευμένου υπολείμματος σε ανόργανα στοιχεία μπορεί να είναι περισσότερο κατάλληλη για χρήση στη γεωργία. Κάτι τέτοιο έχει

ως επακόλουθο τη μείωση των αναγκών σε λιπάνσεις με χημικά σκευάσματα και επομένως στην εξοικονόμηση χρημάτων των αγροτών. Με εκτιμήσεις του Δανικού Ινστιτούτου Γεωργικών Ερευνών (Danish Institute of Agricultural Sciences), η εφαρμογή επεξεργασμένων αποβλήτων ως εδαφοβελτιωτικό σε ένα εκτάριο αγρωστωδών εξασφαλίζει κέρδος 20 € από την εξοικονόμηση 34 κιλών αζωτούχου λιπάσματος. Μία μικρή μονάδα βιοαερίου παράγει ποσότητα υγρού ή στερεού βιολογικού λιπάσματος (σαν δωρεάν παραπροϊόν), αρκετή ώστε να καλύψει την οργανική λίπανση 5.000 – 10.000 στρεμμάτων, η οποία μπορεί να χορηγηθεί δωρεάν στους αγρότες. Είναι γνωστό ότι τα εδάφη στην Ελλάδα, μετά από την αλόγιστη χρήση επί σειρά ετών, χημικών λιπασμάτων έχουν σοβαρό πρόβλημα λίπανσης. Επίσης σημαντικό είναι ότι με την χρήση του λιπάσματος από την μονάδα βιοαερίου, το κόστος λίπανσης για τον μέσο Έλληνα αγρότη, μειώνεται κατά 40%.

- Δημιουργία παράπλευρων επιχειρήσεων:
- Οι μονάδες βιοαερίου, εξαιτίας της φθηνής θερμότητας και του δωρεάν οργανικού λιπάσματος που παράγουν, μπορούν να αποτελέσουν την βάση για την ανάπτυξη του πρωτογενούς τομέα στην Ελλάδα. Η εμπειρία του εξωτερικού έχει δείξει ότι σε περιοχή που λειτουργεί μια μονάδα βιοαερίου, αυξάνεται η κτηνοτροφική δραστηριότητα, επειδή ο κτηνοτρόφος έχει λύσει από την αρχή, και μάλιστα δωρεάν, το μεγάλο πρόβλημα της εναπόθεσης των αποβλήτων της μονάδας του.
- Θερμοκήπια: Μια άλλη σημαντική παράμετρος της λειτουργίας των μονάδων βιοαερίου είναι η ανάπτυξη θερμοκηπίων στην ευρύτερη περιοχή. Όπως είναι γνωστό, το μεγαλύτερο κόστος ενός θερμοκηπίου είναι η θερμότητα και το λίπασμα. Και τα δύο παράγονται σε μεγάλες ποσότητες από την μονάδα βιοαερίου. Με τον τρόπο αυτό τα ελληνικά προϊόντα θερμοκηπίου μπορούν να γίνουν πιο ανταγωνιστικά.
- Ελαιοτριβεία: Είναι γνωστό το μεγάλο πρόβλημα που αντιμετωπίζει ο κλάδος της επεξεργασίας ελαιόλαδου με την διαχείριση του κασιόγαρου, (το απόβλητο από την επεξεργασία της ελιάς.) Οι τεχνολογία των μονάδων βιοαερίου, αποτελεί την μοναδική δοκιμασμένη λύση, η οποία μετατρέπει το συγκεκριμένο απόβλητο σε ρεύμα, θερμότητα, και λίπασμα.

Για το κράτος, τις υποδομές:

- Έχει σαν έμμεση συνέπεια την αποφυγή προστίμων από το κράτος προς τους κτηνοτρόφους αλλά και από την Ευρωπαϊκή Ένωση προς το κράτος, εξασφαλίζοντας την περαιτέρω άδεια λειτουργίας τους.
- Τεράστια κοινωνικά και οικονομικά οφέλη, εφόσον είναι η μόνη επένδυση ΑΠΕ η οποία επιδρά άμεσα στην μικροοικονομία της περιοχής εγκατάστασης της μονάδας.
- Απασχόληση εργατικού δυναμικού: Μια επένδυση βιοαερίου, εκτός από το μόνιμο προσωπικό, το οποίο είναι συνήθως 20-25 άτομα μέσης και ανώτερης μόρφωσης

(ειδικευμένοι επιστήμονες όπως βιολόγοι, μηχανολόγοι κλπ), δημιουργεί μόνιμες θέσεις εργασίας προερχόμενες από τον τόπο εγκατάστασης, και επιστρέφει χρήματα στην τοπική κοινωνία μέσω της αγοράς των ενεργειακών καλλιεργειών από ντόπιους παραγωγούς.

- Το 65% περίπου του κόστους κατασκευής γίνεται από ελληνικές τεχνικές εταιρείες. Άρα η επένδυση επιστρέφει κατά το μεγαλύτερο μέρος στην χώρα.
- Οι μονάδες βιοαερίου, παράγουν 8.000 ώρες το χρόνο ηλεκτρικό ρεύμα, αποτελώντας έτσι μονάδες βάσης σταθεροποίησης του ηλεκτρικού δικτύου.

Για το περιβάλλον:

- Καθαρίζει κυριολεκτικά ολόκληρες περιοχές από ότι οργανικό απόβλητο παράγεται.
- Αναβαθμίζει άμεσα την ποιότητα ζωής και την υγεία των κατοίκων.
- Εξοικονόμηση CO₂ με τεράστιο περιβαλλοντικό όφελος: Εκτός από την παραγωγή ρεύματος από ΑΠΕ, πλήθος οργανικών αποβλήτων (κοπριές ζώων, τυρόγαλα, κατσίγαρος, υπολείμματα αγροτικών και βιομηχανικών επεξεργασιών), θα μετατραπούν σε χρήσιμες πρώτες ύλες αυξάνοντας την περιβαλλοντική συνεισφορά της πιο πάνω τεχνολογίας.
- Συνεισφέρει στη μείωση των παθογόνων οργανισμών (προερχόμενων από οργανικά υποπροϊόντα), καθώς και στη μείωση των οσμών και της οπτικής ρύπανσης που προκαλούν. Δυστυχώς, απουσία επιστημονικών μελετών, δεν είναι γνωστό στην Ελλάδα, πόσο πολύ επιβαρύνεται η υγεία των κατοίκων της επαρχίας, εξαιτίας της μη διάθεσης των οργανικών υποπροϊόντων/αποβλήτων.
- Μείωση εκπομπών αερίων θερμοκηπίου έτσι ώστε να επιτευχθούν οι στόχοι του πρωτοκόλλου του Κιότο για τη μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα και των άλλων αερίων του θερμοκηπίου. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για κάθε τόνο επεξεργασμένων αποβλήτων εξοικονομούνται 0,090 τόνοι ισοδυνάμου CO₂ (RISO, 2005).
- Μείωση των οργανικών αποβλήτων και της ρύπανσης που αυτά προκαλούν: Η χρήση των οργανικών αποβλήτων ως πρώτες ύλες στην μονάδα βιοαερίου συμβάλει στην μείωση ποσοτήτων αποβλήτων πτηνοτροφείων, βουστασιών και χοιροτροφείων της ευρύτερης περιοχής, τα οποία σε συνήθεις διαδικασίες διατίθενται ανεξέλεγκτα στο περιβάλλον, συμβάλλοντας στην αύξηση εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.
- Μείωση οσμών και οπτικής ρύπανσης: Με την αναερόβια χώνευση μειώνονται δραστικά οι οσμές των κτηνοτροφικών αποβλήτων έως και κατά 80%. Ενώσεις που χαρακτηρίζονται από δυσάρεστες οσμές, όπως τα πτητικά λιπαρά οξέα και οι μερκαπτάνες διασπώνται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από αναερόβια βακτήρια (Epa, 2005).

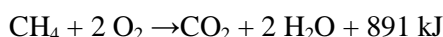
1.6. Μεθάνιο

1.6.1. Γενικά

Το μεθάνιο είναι το απλούστερο αλκάνιο, δηλαδή άκυκλος κορεσμένος υδρογονάνθρακας. Έχει χημικό τύπο CH_4 και είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου (70-90%). Το μόριο του έχει τη δομή κανονικού τετραέδρου, με το άτομο άνθρακα στο κέντρο και τα τέσσερα άτομα άνθρακα στις κορυφές. Είναι άχρωμο, άοσμο αέριο και είναι ελαφρύτερο από τον αέρα. Σχηματίζεται από την αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων υπό αναερόβιες συνθήκες και βρίσκεται συνήθως μέσα ή κοντά σε βάλτους και υδροβιότοπους, ή σε χώρους υγειονομικής ταφής.

Ο ρυθμός και η ταχύτητα της παραγωγής μεθανίου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων της οργανικής ύλης, της θερμοκρασίας, και το είδος των οργανικών υλικών. Αλλαγές σε αυτές τις συνθήκες, μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές αλλαγές στο ρυθμό παραγωγής μεθανίου.

Η τέλεια καύση του αποδίδεται από την ακόλουθη στοιχειομετρική και θερμοδυναμική εξίσωση:



1.6.2. Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες του Μεθανίου

Οι φυσικές του ιδιότητες είναι οι εξής:

- Είναι ένα άοσμο, άχρωμο και άγευστο αέριο.
- Το μοριακό βάρος του είναι 16.043 g/ mol και είναι ελαφρύτερο από τον αέρα.
- Πρόκειται για ένα μη πολικό μόριο, αδιάλυτο στο νερό.
- Διαλύεται σε μη πολικούς διαλύτες, όπως ο τετραχλωράνθρακας και αποτελεί μια ανανεώσιμη πηγή φυσικού αερίου, δεδομένου ότι προέρχεται από σκουπίδια.
- Το σημείο τήξης του είναι -182.5°C , η κρίσιμη θερμοκρασία του -115.8°F και η κρίσιμη πίεση του 45.8 atm.

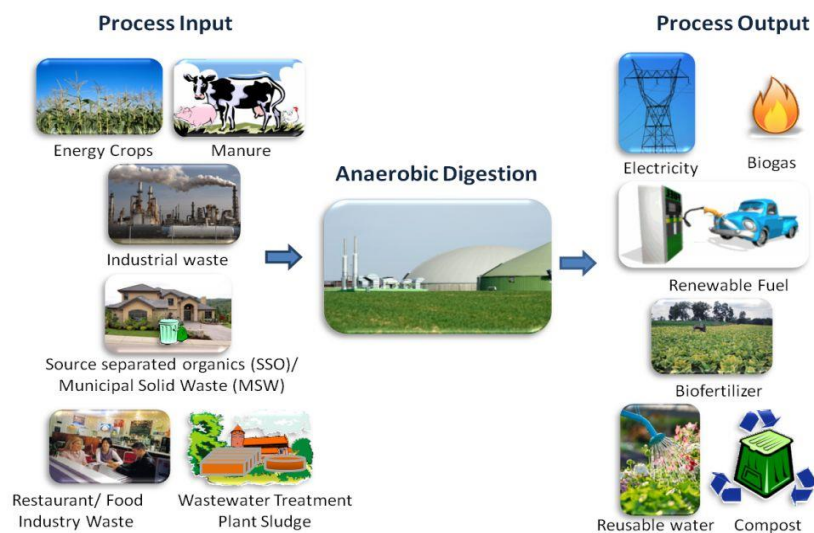
Ενώ, οι βασικότερες χημικές του ιδιότητες είναι:

- Η καύση του στον αέρα σχηματίζει μπλε φλόγα.
- Σε επαρκή ποσότητα οξυγόνου, καύση μεθανίου μπορεί να δώσει διοξείδιο του άνθρακα και νερό.
- Σε μικρές ποσότητες οξυγόνου δίνει μονοξείδιο του άνθρακα.
- Μπορεί να θεωρηθεί ως σημαντικός φορέας ενέργειας καθώς, όταν καίγεται, παράγει ικανοποιητικά ποσά θερμότητας.
- Γενικά είναι χημικά αδρανές, και αντιδρά μόνο με αλογόνα σε αντιδράσεις υποκατάστασης.
- Συμμετέχει σε αντιδράσεις πυρόλυσης με τελικό προϊόν το μονοξείδιο του άνθρακα.

1.6.3. Το Μεθάνιο ως Φορέας Ενέργειας

Η σχετικά μεγάλη ενεργειακή απόδοση, η σχετικά καθαρή καύση του και η σχετικά χαμηλή του τιμή το κάνουν ένα πολύ ελκυστικό καύσιμο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και οικιακή θέρμανση. Το γεγονός ότι είναι μη υγροποιήσιμο αέριο, (υγροποιείται μόνο με συμπίεση όπως τα υγραέρια προπάνιο (C_3H_8), βουτάνιο (C_4H_{10}), ισοβουτάνιο $[(CH_3)_3CH]$ και νεοπεντάνιο $[(CH_3)_4C]$) το κάνει δύσχρηστο ως καύσιμο κίνησης. Για τον ίδιο λόγο είναι σχετικά δύσκολη και η μεταφορά του. Συχνά χρησιμοποιούνται ειδικοί αγωγοί για τη μεταφορά του (συνήθως με τη μορφή του φυσικού αερίου) ή ειδικά πλοία (μεταφορικά υγροποιημένου φυσικού αερίου, LNG carriers) που το μεταφέρουν σε υγρή μορφή υπό ψύξη κάτω από την θερμοκρασία ζέσης του ($-163\text{ }^{\circ}\text{C}$), οπότε και μπορεί πλέον να υγροποιηθεί το μεθάνιο και τα βαρύτερα συστατικά του φυσικού αερίου.

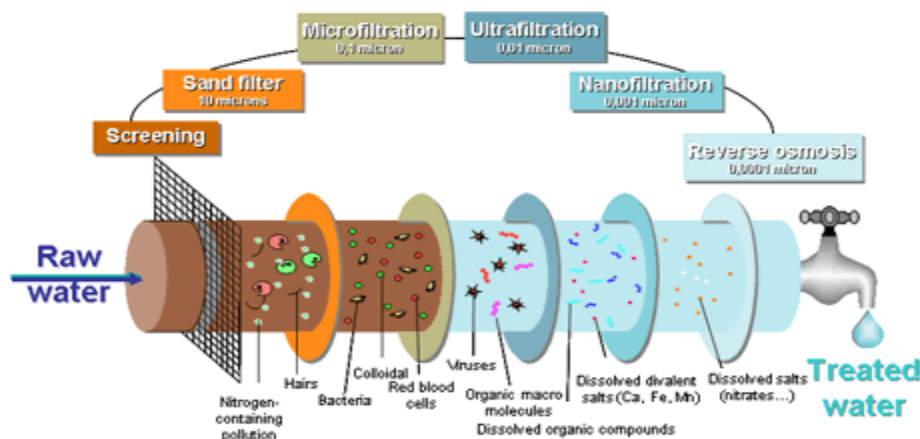
Anaerobic Digestion Solution



Εικόνα 1.16: Παραγωγή μεθανίου από τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

1.7. Διήθηση μέσω μεμβρανών

Η διήθηση μέσω μεμβρανών μπορεί να είναι ένας πολύ αποτελεσματικός και οικονομικός τρόπος διαχωρισμού συστατικών που αιωρούνται ή είναι διαλυμένα σε ένα διαλύτη. Μία μεμβράνη διήθησης είναι ένα φυσικό εμπόδιο που επιτρέπει σε ορισμένες μόνο ενώσεις να περάσουν, ανάλογα με τη φυσικές και/ή τις χημικές τους ιδιότητες. Οι μεμβράνες συνήθως αποτελούνται από ένα πορώδες υπόστρωμα με μια λεπτή στιβάδα ενός πυκνού στρώματος στην επιφάνεια, όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός. Ακολουθούν οι τύποι διήθησης με βάση το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης που χρησιμοποιείται (Sabani et al., 2001).



Σχήμα 1.3 : Απορριπτόμενα σωματίδια από διάφορα είδη μεμβρανών διήθησης. 5 Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (πηγή: <http://waterwerx.com.au/ultrafiltration.htm>).

1.7.1. Τύποι μεμβρανών και ταξινόμηση

1.7.1.1. Μικροδιήθηση

Η μικροδιήθηση (Microfiltration, MF) είναι η διαδικασία αφαίρεσης σωματιδίων ή μικροοργανισμών με μέγεθος στα 0.025 μm με 10.0 μm από ρευστά, μέσω μεμβρανών διήθησης. Μεμβράνες μικροδιήθησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προδιήθηση για την παράταση της ζωής των μεμβρανών μικρότερου πορώδους (νανοδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση) ή για την τελική διήθηση ανάλογα με το μέγεθος των διαχωριζόμενων ενώσεων. Τυπικές εφαρμογές της μικροδιήθησης είναι η αφαίρεση βακτηρίων, λιπαρών και μυκήτων.

1.7.1.2. Υπερδιήθηση

Υπερδιήθηση (Ultrafiltration, UF) είναι η διαδικασία διαχωρισμού εξαιρετικά μικρών σωματιδίων και διαλυμένων μορίων μεγάλου μοριακού βάρους από ρευστά. Η κύρια βάση για τον διαχωρισμό είναι το μοριακό μέγεθος, αν και σε όλες τις εφαρμογές διήθησης, η διαπερατότητα ενός στοιχείου διήθησης μπορεί να επηρεάζεται από τις χημικές, μοριακές ή ηλεκτροστατικές ιδιότητες του δείγματος. Η υπερδιήθηση αποτελεί μέθοδο διαχωρισμού μόνο των μορίων τα οποία διαφέρουν κατά το μέγεθός τους κατά τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους. Μόρια με παρόμοιο μέγεθος δεν μπορούν να διαχωριστούν μέσω υπερδιήθησης. Υλικά που κυμαίνονται στο μέγεθος από 1K έως 1000K μοριακό βάρος (MW) κατακρατούνται από ορισμένες μεμβράνες υπερδιήθησης, ενώ τα άλατα και το νερό διέρχονται ελεύθερα. Επίσης είναι δυνατό να κατακρατηθούν κolloειδή αιωρήματα. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για τον καθαρισμό των ενώσεων που περνούν στο διήθημα αλλά και τη συλλογή των ενώσεων που κατακρατούνται από τη μεμβράνη, στο συμπύκνωμα. Ενώσεις σημαντικά μικρότερες από τη διάμετρο των πόρων περνούν στο διήθημα της μεμβράνης και μπορούν να διαχωριστούν από τις μεγάλους μοριακού βάρους ενώσεις. Υλικά μεγαλύτερα από

το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης κατακρατούνται και είναι δυνατό να συμπυκνωθούν και να διαχωριστούν από τις μικρού μοριακού βάρους ενώσεις. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης εφαρμόζονται για διαλύγηση διαλυμάτων, την αφαίρεση κολλοειδών και αιωρούμενων σωματιδίων.

1.7.1.3. Νανοδιήθηση

Η νανοδιήθηση (Nanofiltration, NF) είναι μια διεργασία παρόμοια με την αντίστροφη ώσμωση και εφαρμόζεται στην περιοχή ανάμεσα στην αντίστροφη ώσμωση και την υπερδιήθηση. Τα μονοσθενή ιόντα και οι χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις διέρχονται στο διήθημα, ενώ μεγαλύτερες ενώσεις απορρίπτονται. Το κατώφλι των μεμβρανών νανοδιήθησης είναι συνήθως ανάμεσα στα 150-500 Dalton και τυπικές εφαρμογές τους είναι για την παρασκευή φαρμακευτικών προϊόντων, την αφαίρεση του χρώματος και της σκληρότητας του νερού. Ανάμεσα στην υπερδιήθηση και την αντίστροφη ώσμωση, οι μεμβράνες νανοδιήθησης μπορούν να διαχωρίσουν εξαιρετικά μικρές ενώσεις με σημαντικά μεγαλύτερες παροχές από τις μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης.

1.7.1.4. Αντίστροφη ώσμωση

Η αντίστροφη ώσμωση (Reverse Osmosis, RO) διαχωρίζει άλατα και μικρά μόρια από χαμηλού μοριακού βάρους διαλύτες (συνήθως λιγότερο από 100 daltons) σε σχετικά υψηλές πιέσεις. Οι μεμβράνες RO συνήθως χαρακτηρίζονται από την απόρριψη τους σε χλωριούχο νάτριο, ενώ οι μεμβράνες υπερδιήθησης χαρακτηρίζονται σύμφωνα με το μοριακό βάρος των απορριπτόμενων διαλυμένων ουσιών. Η χρήση αντίστροφης ώσμωσης είναι εξαιρετικά αποτελεσματική για τον καθαρισμό του νερού. Το νερό που προκύπτει ως διήθημα, πριν χρησιμοποιηθεί, συνήθως χρειάζεται επεξεργασία ώστε να επανέλθουν στα φυσιολογικά επίπεδα οι συγκεντρώσεις των αλάτων που έχουν απορριφθεί από την μεμβράνη. Η πολύ υψηλή απόρριψη των μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης για χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις έχουν ως κόστος πολύ χαμηλές παροχές διηθήματος, κάνοντας αναγκαία την παράλληλη λειτουργία πολλών μεμβρανών για μια μονάδα επεξεργασίας, και αρκετά υψηλή κατανάλωση ενέργειας.



Εικόνα 1.17: Μονάδα αντίστροφης ώσμωσης. (πηγή: <http://mesogeos.gr>)

1.7.2. Μηχανισμοί διήθησης

1.7.2.1. Μηχανισμοί διήθησης μέσω μεμβρανών υπερδιήθησης

Υπερδιήθηση μέσω ηλεκτρικά ουδέτερων μεμβρανών

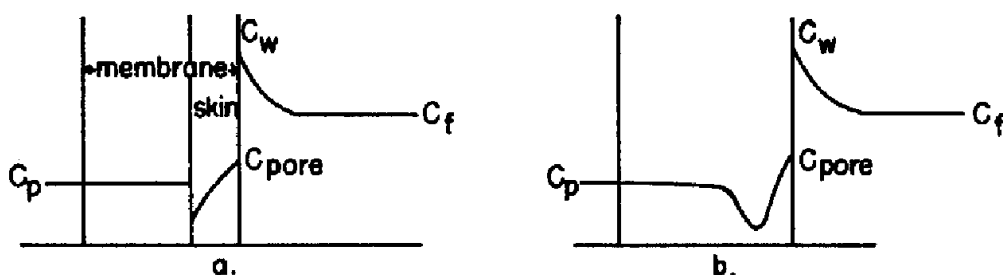
Η χρήση ηλεκτρικά ουδέτερων μεμβρανών υπερδιήθησης είναι πιο διαδεδομένη σε σχέση με τις φορτισμένες μεμβράνες. Σε αυτές τις μεμβράνες ο διαχωρισμός βασίζεται στο μέγεθος των σωματιδίων σε σχέση με τη διάμετρο των πόρων. Λόγω της κατανομής του μεγέθους των πόρων μιας μεμβράνης, δεν υπάρχει ένα σαφώς ορισμένο κατώφλι πέρα από το οποίο μόρια μεγαλύτερου μεγέθους απορρίπτονται 100%. Αντίθετα η απόρριψη αυξάνεται σταδιακά για μεγάλο εύρος μεγεθών των μορίων.

Στην ανάλυση που ακολουθεί η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας μέσα στους πόρους της ενεργούς επιφάνειας (skin) της μεμβράνης βασίζεται στον όγκο του διαλύματος που περιέχουν οι πόροι (Harriot et al., 1973):

$$C_{\text{pore}} = KC_w$$

Με $K < 1$, συντελεστής κατανομής

Ως ενεργός επιφάνεια περιγράφεται το πρώτο στρώμα της μεμβράνης, με τη μικρότερη διάμετρο πόρων που ουσιαστικά εκτελεί το διαχωρισμό. Η κατανομή της συγκέντρωσης φαίνεται στο **Σχήμα 1.4**.



Σχήμα 1.4: Κατανομή των συγκεντρώσεων της διαλυμένης ουσίας στην μεμβράνη α. Ιδεατή κατανομή ασύμμετρης μεμβράνης β. Μεμβράνη με σταδιακή μεταβολή στο μέγεθος των πόρων.

Όπου: K : συντελεστής κατανομής, C_{pore}/C_w

C_f : συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στην τροφοδοσία

C_{pore} : συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας, μάζα ανά μονάδα όγκου πόρων

C_p : συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στο διήθημα

C_w : συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στην πλευρά υψηλής πίεσης της μεμβράνης

Η παροχή της διαλυμένης ουσίας περιγράφεται από δύο όρους: τη ροή του διαλύματος μέσα από τους πόρους και τη μοριακή διάχυση (νόμος του Fick).

$$F = uC_{pore} - De \frac{dC_{pore}}{dy}$$

F: παροχή διαλυμένης ουσίας, μάζα/(συνολική επιφάνεια, χρόνο)

u: παροχή διηθήματος, όγκος/(συνολική επιφάνεια, χρόνο)

D_e : αποτελεσματική διαχυτότητα, $D_{pore} \epsilon/\tau$

ϵ : πορώδες

τ : δαιδαλώδες

y: απόσταση από την επιφάνεια της μεμβράνης

Με ολοκλήρωση της παραπάνω σχέσης και θεωρώντας το K σταθερό και για τις δύο πλευρές της μεμβράνης, προκύπτει:

$$\frac{C_p}{C_w} = \frac{K \exp(\frac{uL}{De})}{K - 1 + \exp(\frac{uL}{De})}$$

C_p : συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στο διήθημα

C_w : συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στην πλευρά υψηλής πίεσης της μεμβράνης

K: συντελεστής κατανομής, C_{pore}/C_w

u: παροχή διηθήματος, όγκος/συνολική επιφάνεια, χρόνο

L: πάχος ενεργούς επιφάνειας της μεμβράνης

D_e : αποτελεσματική διαχυτότητα, $D_{pore} \epsilon/\tau$

Η πραγματική απόρριψη (rejection) τείνει στο μηδέν σε χαμηλή παροχή καθώς η μοριακή διάχυση τείνει να εξισορροπήσει την συγκέντρωση και από τις δυο πλευρές της μεμβράνης.

$$R_o = \frac{C_w - C_p}{C_w}$$

R_o : πραγματική απόρριψη

C_p : συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στο διήθημα

C_w : συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στην πλευρά υψηλής πίεσης της μεμβράνης

Ενώ για υψηλή παροχή τείνει σε ένα μέγιστο, ίσο με 1-K. Ακολουθεί η γραφική παράσταση της εξίσωσης με κάποιες ενδεικτικές τιμές για τις παραμέτρους.

Καθώς το φαινόμενο concentration polarization, δηλαδή η δημιουργία ενός στρώματος υψηλής συγκέντρωσης στην πλευρά υψηλής πίεσης της μεμβράνης, εντείνεται όσο μεγαλώνει η παροχή, από ένα σημείο και πέρα, η φαινόμενη απόρριψη μειώνεται αυξανόμενης της ροής, δίνοντας ένα μέγιστο στο διάγραμμα απόρριψης-παροχή διηθήματος. Αυτό συμβαίνει γιατί η επίδραση της μοριακής διάχυσης αρχίζει να γίνεται σημαντική λόγω της μεγάλης διαφοράς στην συγκέντρωση ανάμεσα στις δυο πλευρές της μεμβράνης. Στις περισσότερες εφαρμογές υπερδιήθησης, η φαινόμενη απόρριψη δείχνει να μειώνεται όσο αυξάνεται η παροχή. Αυτό συμβαίνει γιατί οι μετρήσεις γίνονται σε αρκετά υψηλές τιμές της παροχής, όπου το μέγιστο της απόρριψης έχει ήδη ξεπεραστεί.

Φαινόμενη απόρριψη:

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f}$$

R: φαινόμενη απόρριψη

C_f : συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στην τροφοδοσία

C_p : συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στο διήθημα

Μια αδυναμία της προηγούμενης θεωρίας είναι πως η συγκέντρωση εξαρτάται μόνο από την απόσταση από την επιφάνεια της μεμβράνης. Στην πραγματικότητα όμως, καθώς η διαλυμένη ουσία έχει μέγεθος κοντά στην διάμετρο του πόρου, για αραιά διαλύματα μόνο ένα μέρος των πόρων θα περιέχουν μόρια της διαλυμένης ουσίας, ενώ οι περισσότεροι θα περιέχουν μόνο διαλύτη. Έτσι το πρώτο μέρος της εξίσωσης που παρουσιάστηκε νωρίτερα θα πρέπει να τροποποιηθεί. Η ροή μέσα από τους ‘κενούς’ (που περιέχουν μόνο μόρια διαλύτη) πόρους δεν συνεισφέρει στη παροχή της διαλυμένης ουσίας λόγω συναγωγής, έτσι αυτό θα είναι μικρότερο από $u C_{\text{pore}}$.

Μόρια πολυμερών

Ένα πολυμερές δημιουργεί μια περιοχή υψηλού ιξώδους στον πόρο που καταλαμβάνει. Η ροή του ρευστού θεωρείται αντιστρόφως ανάλογη του αποτελεσματικού μέσου ιξώδους του πόρου. Για ένα αραιό διάλυμα, όπου a ποσοστό των πόρων είναι κατειλημμένοι από μόρια πολυμερούς, η συνολική ροή του ρευστού εκφράζεται με δυο όρους. Έναν για τους ‘κενούς’ πόρους και ένα για τους κατειλημμένους.

$$u = u(1 - a) + ua \frac{\mu_0}{\mu}$$

a : κλάσμα πόρων που περιέχουν ένα μόριο διαλυμένης ουσίας

μ_0 : ιξώδες διαλύτη

μ : ιξώδες του διαλύματος μέσα σε ένα πόρο

Η διαλυμένη ουσία μεταφέρεται μόνο μέσα από τους κατειλημμένους πόρους με τοπική συγκέντρωση C_{pore}/α .

Μεταφερόμενη ουσία:

$$\left(u\alpha \frac{\mu_o}{\mu}\right) \left(\frac{C_{\text{pore}}}{\alpha}\right) = \frac{u}{1 - \alpha + \alpha \frac{\mu_o}{\mu}} C_{\text{pore}}$$

Για πολύ αραιά διαλύματα το α τείνει στο μηδέν, άρα:

$$F = u \frac{\mu_o}{\mu} C_{\text{pore}} - De \frac{dC_{\text{pore}}}{dy}$$

Και μετά από ολοκλήρωση:

$$\frac{C_p}{C_w} = \frac{K \frac{\mu_o}{\mu} \exp(\varphi)}{K \frac{\mu_o}{\mu} - 1 + \exp(\varphi)}$$

Όπου $\varphi: uL/D_e (\mu_o/\mu)$

Μια σημαντική διαφορά από την προηγούμενη θεωρία είναι πως η μέγιστη απόρριψη είναι ίση με $1 - K(\mu_o/\mu)$ αντί για $1 - K$.

Σφαιρικά μόρια

Η σημαντικότερη επίπτωση ενός σφαιρικού μορίου που έχει σχεδόν την ίδια διάμετρο με τον πόρο, είναι πως μειώνει την ροή για δεδομένη διαφορά πίεσης. Έτσι, η ταχύτητα στους κατειλημμένους πόρους θα είναι μικρότερη. Αυτός ο όρος u/u^* θα αντικαταστήσει το μ_o/μ .

Ένα δεύτερο φαινόμενο παρουσία μιας άκαμπτης σφαίρας είναι πως αυτή τείνει να κινείται με μια ταχύτητα μεγαλύτερη από την μέση ταχύτητα του ρευστού, καθώς κινείται σε μια περιοχή κοντά στο κέντρο του πόρου, όπου η ταχύτητα είναι μεγαλύτερη. Για την περίπτωση που το μόριο σχεδόν γεμίζει τον πόρο αυτό είναι αμελητέο (Harriot et al., 1973).

Υπερδιήθηση μέσω αρνητικά φορτισμένων μεμβρανών

Επαρκής απόρριψη ανόργανων ιόντων και υψηλή παροχή μπορεί να προκύψει από τη χρήση φορτισμένων μεμβρανών υπερδιήθησης. Αυτές οι μεμβράνες απορρίπτουν ανόργανους ηλεκτρολύτες χαμηλού μοριακού βάρους λόγω του μηχανισμού απόρριψης Donnan. Για μια αρνητικά φορτισμένη μεμβράνη, η επίδραση του δυναμικού Donnan είναι η άπωση των ανιόντων από την μεμβράνη και λόγω της ανάγκης για ηλεκτρική ουδετερότητα του διαλύματος, απορρίπτονται και τα κατιόντα. Σε διαφορετική περίπτωση, αν τα κατιόντα δεν απωθούνταν, θα εμφανιζόταν μια διαφορά δυναμικού που θα προκαλούσε ροή κατιόντων

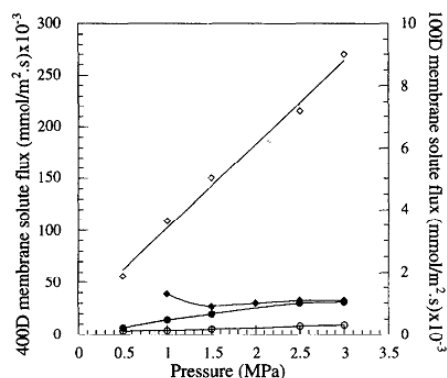
αντιτιθέμενη στη ροή τους λόγω συναγωγής και διάχυσης μέσα από τη μεμβράνη. Η απόρριψη μιας ουσίας εξαρτάται από την πυκνότητα του φορτίου του ανιόντος (σχετίζεται με την αποτελεσματική ακτίνα και το σθένος των ιόντων), από τον βαθμό αλληλεπίδρασης των αρνητικά φορτισμένων ομάδων της μεμβράνης με τα κατιόντα του διαλύματος και από την συγκέντρωση των ιόντων. Ανιόντα υψηλού σθένους και κατιόντα χαμηλού σθένους, απορρίπτονται καλύτερα. Κατιόντα υψηλού σθένους και μικρής αποτελεσματικής ακτίνας αλληλεπιδρούν με τις αρνητικά φορτισμένες ομάδες της μεμβράνης και μπορεί ακόμα και να προκαλέσουν μόνιμη αλλαγή στο φορτίο της μεμβράνης επηρεάζοντας σημαντικά τον μηχανισμό απόρριψης. Επίσης, η απόρριψη μέσω του μηχανισμού Donnan μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας λόγω της αυξημένης τάσης των ιόντων να εξουδετερώσουν την διαφορά συγκέντρωσης μέσω μοριακής διάχυσης. Συνολικά μπορούμε να πούμε πως η παροχή ενός ιόντος μέσω της μεμβράνης είναι το άθροισμα των παροχών λόγω συναγωγής, διάχυσης και ηλεκτρικού δυναμικού. Μέσω αρνητικά φορτισμένων μεμβρανών υπερδιήθησης μπορεί να επιτευχθεί απόρριψη δισθενών κατιόντων (Ca^{2+} , Mg^{2+}) μεγαλύτερη από 76%, κάτι που δείχνει πιθανή εφαρμογή για τη μείωση της σκληρότητας στο νερό (Harriot et al., 1973; Bhattacharyya et al., 1974).

1.7.2.2. Μηχανισμοί διήθησης μέσω μεμβρανών νανοδιήθησης

Ουδέτερες ενώσεις

Οι μεμβράνες νανοδιήθησης έχουν διάμετρο πόρων 0.001-0.0001 μm , ανάμεσα σε αυτές των μεμβρανών υπερδιήθησης (0.01-0.001 μm) και αντίστροφης ώσμωσης ($<0.0001 \mu\text{m}$). Οι μεμβράνες υπερδιήθησης, λόγω της μεγάλης διαμέτρου των πόρων τους έχουν ως κυρίαρχο μηχανισμό μεταφοράς μάζας τη συναγωγή, ενώ οι μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης, αντίθετα, τη μοριακή διάχυση. Είναι λογικό λοιπόν στις μεμβράνες νανοδιήθησης να είναι σημαντικοί και οι δυο μηχανισμοί. Μάλιστα όσο μικρότερο κατώφλι (cut off) έχουν οι μεμβράνες αυτές τόσο πλησιάζουν τη συμπεριφορά των μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης και η διάχυση κυριαρχεί, ενώ όσο μεγαλώνει το κατώφλι και προσεγγίζουν την υπερδιήθηση, αρχίζει και κυριαρχεί η συναγωγή. Φυσικά σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και το μέγεθος της ένωσης προς απόρριψη, οπότε ίσως είναι σωστότερο να ειπωθεί ότι για πολύ μικρότερα μόρια από τη διάμετρο των πόρων η συμπεριφορά της μεμβράνης περιγράφεται καλύτερα από τη συναγωγή, ενώ όσο πιο κοντά είναι το μέγεθος των μορίων στη διάμετρο των πόρων, περιγράφεται καλύτερα από τη διάχυση. Καθώς η μοριακή διάχυση δεν επηρεάζεται από την αύξηση της διαφοράς πίεσης στις δυο πλευρές της μεμβράνης, ενώ η συναγωγή επηρεάζεται σημαντικά καθώς αυτή είναι η οδηγούσα δύναμή της, με τη βοήθεια ενός διαγράμματος της παροχής της διαλυμένης ένωσης συναρτήσει της διαφοράς πίεσης μπορούν να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα για τον κυρίαρχο

μηχανισμό. Έτσι για μια ένωση, της οποίας η παροχή εμφανίζεται ότι είναι ανεξάρτητη από την διαφορά πίεσης που εφαρμόζεται, η μεταφορά της μέσα από την μεμβράνη φαίνεται, να καθορίζεται από την μοριακή διάχυση. Αντίθετα, αν η παροχή της αυξάνεται, αυξανόμενης της διαφοράς πίεσης, ο κυρίαρχος μηχανισμός μεταφοράς φαίνεται, ότι είναι η συναγωγή. Ως εξαίρεση αυτού του κανόνα μπορούμε να σημειώσουμε την περίπτωση κατά την οποία, λόγω της αύξησης της πίεσης αυξάνεται κατά πολύ η συγκέντρωση της ένωσης στην πλευρά υψηλής πίεσης της μεμβράνης, λόγω του φαινομένου πόλωσης συγκέντρωσης (concentration polarization). Στην περίπτωση αυτή θα εμφανιστεί μια εξάρτηση της παροχής από την διαφορά πίεσης, ακόμα και αν ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η διάχυση. Στο **Σχήμα 1.5** παρουσιάζονται πειραματικά αποτελέσματα για την διήθηση γλυκόζης και γαλακτόζης μέσω μεμβρανών νανοδιήθησης 100 και 400 Da. Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται η εξάρτηση της παροχής αυτών των ουσιών συναρτήσει της επιβαλλόμενης πίεσης. Η γαλακτόζη έχει μοριακό βάρος 342 g/mol και η γλυκόζη 180 g/mol. Όπως ήταν αναμενόμενο, ο κυρίαρχος μηχανισμός για τη γαλακτόζη και στις δυο μεμβράνες φαίνεται ότι είναι η διάχυση, καθώς τα μόρια της είναι αρκετά μεγάλα και δεν μπορούν να περάσουν εύκολα μέσω συναγωγής ούτε από τη μεμβράνη των 100 Da ούτε από τη μεμβράνη των 400 Da. Αντίθετα, η γλυκόζη φαίνεται ότι μεταφέρεται κυρίως μέσω συναγωγής στην μεμβράνη των 400 Da, καθώς τα μόρια της είναι αρκετά μικρότερα από τη διάμετρο των πόρων, ενώ δυσκολεύεται στην μεμβράνη των 100 Da, στην οποία και αυτή μεταφέρεται κυρίως μέσω διάχυσης.



Σχήμα 1.5: Επίδραση της επιβαλλόμενης πίεσης στην παροχή γλυκόζης και λακτόζης , μέσω μεμβρανών 100 Da και 400 Da.

Ηλεκτρολυτικά διαλύματα

Τα ιόντα, αν και μικρού μεγέθους, συνήθως μικρότερου των πόρων της μεμβράνης, είναι δυνατόν να απορριφθούν μέσω διαχωρισμού βάσει του μεγέθους τους (sieving). Αυτό οφείλεται στο ένυδρο στρώμα που τα περιβάλλει καθώς σε υδατικά διαλύματα, τα ιόντα ενυδατώνονται

αναλόγως της πυκνότητας του φορτίου τους. Έτσι, το Na^+ για παράδειγμα, έχει μια ιοντική ακτίνα 0.095 nm ενώ με τη σφαίρα ενυδάτωσης έχει μέγεθος 0.276 nm. Η ενέργεια ενυδάτωσης μπορεί να θεωρηθεί ως μια δύναμη αντιτιθέμενη στην απόσπαση της διαλυμένης ουσίας από το διάλυμα, όταν για να χωρέσει στον πόρο το ιόν πρέπει να απομακρυνθούν τα μόρια νερού που το περιβάλλουν. Έτσι ένα ιόν με μέγεθος μεγαλύτερο από τη διάμετρο του πόρου, διέρχεται τόσο δυσκολότερα όσο μεγαλύτερη η ενέργεια ενυδάτωσής του.

Οι περισσότερες μεμβράνες νανοδιήθησης είναι αρνητικά φορτισμένες. Αυτό το φορτίο, όπως είναι λογικό, επηρεάζει την απόρριψη των ιόντων, καθώς αναπτύσσονται ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Όταν η συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα είναι μεγάλη, το φορτίο της μεμβράνης ‘καλύπτεται’ από το φορτίο των ιόντων που υπάρχουν άφθονα στο διάλυμα και έτσι αυτά μπορούν να περάσουν ευκολότερα. Ένας τρόπος λοιπόν να καθοριστεί αν κυριαρχεί ο μηχανισμός απόρριψης λόγω διαχωρισμού μεγέθους (sieving) ή λόγω του φορτίου των ιόντων στηρίζεται σε ένα διάγραμμα απόρριψης-συγκέντρωσης. Αν αυξανόμενη της συγκέντρωσης η απόρριψη μειώνεται σημαντικά, κυρίαρχος μηχανισμός φαίνεται ότι είναι η απόρριψη λόγω του φορτίου, ενώ σε αντίθετη περίπτωση, η απόρριψη λόγω διαφοράς μεγέθους. Στον **Πίνακα 1.5** παρουσιάζονται πειραματικά δεδομένα για την απόρριψη NaCl και MgSO_4 σαν συναρτήσει της συγκέντρωσής τους (Pontalier et al., 1997).

Πίνακας 1.5 : Απόρριψη NaCl και MgSO_4 σαν συνάρτηση της συγκέντρωσής τους για μεμβράνες νανοδιήθησης 100 και 400 Da.

Solute	Concentration (mM)	Membrane rejection rate (%)	
		100 Da membrane	400 Da membrane
NaCl	20	99.2	20.4
	150	96.0	12.6
MgSO ₄	20	99.2	99.1
	150	99.0	98.7

Παρατηρείται ότι στα πειράματα με τη μεμβράνη των 400 Da η απόρριψη επηρεάζεται πολύ περισσότερο από τη συγκέντρωση απ’ ότι στα πειράματα με τη μεμβράνη των 100 Da, ειδικά για το NaCl . Αυτό υποδεικνύει, ότι κυρίαρχος μηχανισμός για το NaCl στην μεμβράνη των 400 Da είναι η απόρριψη λόγω του φορτίου των ιόντων. Η μεταφορά του MgSO_4 φαίνεται και στις δυο περιπτώσεις ότι καθορίζεται κυρίως από το μηχανισμό διαχωρισμού μεγεθών. Αυτό ίσως οφείλεται στο ότι το SO_4^{2-} έχει πολύ μεγαλύτερη ενέργεια ενυδάτωσης σε σύγκριση με το Cl^- (1100 kJ/mol και 274 kJ/mol αντίστοιχα). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για να χωρέσει στους πόρους της μεμβράνης.

Φαινόμενο Donnan

Όταν ο μηχανισμός απόρριψης λόγω φορτίου είναι ο κυρίαρχος, σε μια αρνητικά φορτισμένη μεμβράνη, τα ανιόντα είναι αυτά που απωθούνται. Μάλιστα, όσο μεγαλύτερο το σθένος του ανιόντος, τόσο ισχυρότερες είναι οι δυνάμεις που δεν το αφήνουν να πλησιάσει την μεμβράνη. Τα κατιόντα απορρίπτονται λόγω του φαινομένου Donnan. Το φαινόμενο Donnan εμφανίζεται όταν μια αδιαπέραστη ως προς τουλάχιστον ένα ιόν, μεμβράνη διαχωρίζει δυο ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Αν λοιπόν τα κατιόντα περνούσαν ελεύθερα μέσα από την μεμβράνη ενώ τα ανιόντα όχι, θα εμφανιζόταν μια διαφορά δυναμικού που θα προκαλούσε μια αντίρροπη ροή ιόντων. Έτσι έκτος από τα ανιόντα απορρίπτονται και τα κατιόντα ώστε να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα. Όπως είναι λογικό, σε κάθε περίπτωση δεν υπάρχει μόνο ένας μηχανισμός μεταφοράς. Μπορούμε να πούμε όμως, ότι η παροχή κάθε ένωσης μέσα από την μεμβράνη είναι το άθροισμα των παροχών όλων των μηχανισμών που αναφέρθηκαν, με κάποιους φυσικά να παίζουν σημαντικότερο ρόλο από κάποιους άλλους (Pontalier et al., 1997).

1.8. Βιοσταθεροποίηση (Λιπασματοποίηση)

Η Βιοσταθεροποίηση διακρίνεται σε δύο τύπους: την αερόβια και την αναερόβια. Κατά την αερόβια παράγονται διοξείδιο του άνθρακα, νερό, θερμότητα ενώ κατά την αναερόβια παράγεται λιγότερη θερμότητα και σημαντικές ποσότητες μεθανίου (ημιτελής οξείδωση). Κατά την αναερόβια βιοσταθεροποίηση δημιουργούνται αρκετές οσμές και η διαδικασία πραγματοποιείται με πιο αργούς ρυθμούς. Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε αερόβια βιοσταθεροποίηση.

1.8.1. Αερόβια βιοσταθεροποίηση

Η αερόβια βιοσταθεροποίηση (ή λιπασματοποίηση ή χουμοποίηση ή composting) αποτελεί μια αρκετά βιώσιμη τεχνική διαχείρισης στερεάς βιομάζας (λόγω χαμηλού κόστους) και είναι μια ελεγχόμενη βιοξείδωση ετερογενών οργανικών που πραγματοποιείται με την βοήθεια ετερότροφων μικροοργανισμών. Με αυτή την φυσική διαδικασία τα οργανικά υλικά, παρουσία οξυγόνου, μετατρέπονται σε μια ουσία που λέγεται κομπόστ ή εδαφοβελτιωτικό. Το κομπόστ, το οποίο αποτελεί οργανικό λίπασμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εδαφοβελτιωτικό, λίπασμα για το γκαζόν, συμπλήρωμα στο χώμα των γλαστρών και μαγιά για κομποστοποίηση.

Η βιολογική αυτή αποδόμηση αποτελεί σταθεροποίηση των οργανικών με την βοήθεια διαφόρων μικροοργανισμών κάτω από ειδικές συνθήκες υγρασίας και αερισμού προς επίτευξη θερμοφιλικών θερμοκρασιών (50- 60 °C). Η θερμοκρασιακή αυτή περιοχή διασφαλίζεται από βιολογικά παραγόμενη θερμότητα. Οι μικροβιακοί πληθυσμοί μπορούν να ταξινομηθούν σε έξι ομάδες. Οι ομάδες ανάλογα με τη σειρά μειούμενης αφθονίας, είναι βακτήρια, ακτινομύκητες, μύκητες, πρωτόζωα, σκώληκες και μερικές προνύμφες (Tchobanoglous et al., 2010). Το τελικό προϊόν της βιοαποδόμησης αυτής είναι σταθεροποιημένο και έτοιμο για αποθήκευση και χρήση ως εδαφοβελτιωτικό χωρίς περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται σταθεροποίηση αποβλήτων (κατά κύριο λόγο της οργανικής ύλης). Έχει υπολογιστεί ότι το 35% των οικιακών απορριμμάτων μπορούν να κομποστοποιηθούν.

Η μέση υγρασία των στερεών απορριμμάτων στην χώρα μας έχει προσδιοριστεί σε 40%. Η σύσταση του ξηρού βάρους δίνεται στον **Πίνακα 1.6** . Επίσης από τον παρακάτω πίνακα προκύπτει ότι το πτητικό κλάσμα είναι 78.5%. Πρέπει να τονισθεί ότι τα αστικά στερεά απορρίμματα δεν θα έπρεπε να είναι σύμμεικτα αλλά είναι αναγκαία η διαλογή στην πηγή.

Πίνακας 1.6: Σύσταση στερεών απορριμμάτων.

Οργανικά	57.35%
Αδρανή	0.70%
Γυαλί	3.00%
Πλαστικά	7.50%
Μέταλλα	4.00%
Υ-Ξ-Δ-Λ*	3.45%
Χαρτί	20.00%
Λοιπά	4.00%

*Υφασμα-Ξύλο-Δέρμα-Λάστιχο

Τα βακτήρια, οι μύκητες και τα άλλα μικρόβια είναι οι 'εργάτες' της κομποστοποίησης, οι οποίοι υποβοηθούνται κι από άλλους μεγαλύτερους οργανισμούς. Οι δύο τύποι μικροβίων που διέπουν αυτήν την διαδικασία είναι υπεύθυνοι για την διάσπαση των οργανικών. Τα βακτήρια ευθύνονται για την διάσπαση των λιπιδίων και των πρωτεϊνών ενώ οι μύκητες ευθύνονται για την αποσύνθεση των πολύπλοκων οργανικών και της κυτταρίνης.

Κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης, αυτά τα μικρόβια μετατρέπουν το 20-30% των αιωρούμενων στερεών σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) , θερμότητα, νερό και χούμους (πλούσιο, σκούρο, θριφτό και άοσμο).

1.8.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της κομποστοποίησης

Η καταλληλότητα ενός υποστρώματος για βιοσταθεροποίηση εξαρτάται κυρίως από τις παραμέτρους: λόγος άνθρακα-αζώτου (C/ N), θερμοκρασία, αερισμός, υγρασία, οργανικό κλάσμα, pH. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την σταθεροποίηση διαφόρων υποστρωμάτων όπως αστικά στερεά απόβλητα, λάσπη από βιολογικούς καθαρισμούς, βιομηχανικά και αγροτικά απόβλητα καθώς και κοπριά. Οι παράμετροι που συντελούν στη σωστή διαδικασία κομποστοποίησης είναι οι κάτωθι:

- *Αναλογία C: N*

Το σωστό μίγμα κομποστοποίησης αποτελείται από C και N διότι τα μικρόβια της κομποστοποίησης χρησιμοποιούν το άζωτο για να αναπτύσσονται και τον άνθρακα για ενέργεια. Τα περισσότερα υλικά που χρησιμοποιούνται για κομποστοποίηση δεν έχουν από μόνα τους τη σωστή αναλογία άνθρακα/ αζώτου (C/ N) για αυτό τον λόγο χρησιμοποιείται ποικιλία οργανικών υλικών, (πράσινα και καφετιά). Γενικά, τα φρέσκα "πράσινα" υλικά είναι πλούσια σε άζωτο και τα ξερά "καφέ" υλικά είναι πλούσια σε άνθρακα. Η σωστή τους αναλογία επιτρέπει στα μικρόβια να κάνουν σωστά τη δουλειά τους και να κρατούν το σωρό άοσμο. Ο γενικός κανόνας για να διατηρείται σωστή η αναλογία αυτών των υλικών είναι: 1 μέρος πράσινα υλικά προς 3 μέρη καφέ. Τα καφέ υλικά (φύλλα, άχυρα, πριονίδι) αποτελούνται από μεγάλα ποσοστά άνθρακα και λίγο άζωτο για αυτό αργούν αρκετά να αποσυντεθούν. Τα πράσινα υλικά (γκαζόν, χόρτα, απορρίμματα κουζίνας και κοπριά) χαρακτηρίζονται από μεγάλες ποσότητες αζώτου και σχετικά λίγο άνθρακα για αυτό και αποικοδομούνται γρήγορα καθώς επίσης παρέχουν το άζωτο που χρειάζεται για να παραχθεί η απαιτούμενη θερμότητα. Η ενέργεια η οποία απαιτείται για την ανύψωση της θερμοκρασίας κατά την λιπασματοποίηση και για την εξάτμιση της υγρασίας, εξασφαλίζεται από την απελευθερωμένη ενέργεια κατά την βιοαποδόμηση. Η ανεβασμένη θερμοκρασία του σωρού είναι ένδειξη ότι η διαδικασία προχωράει πολύ αποδοτικά.

- *Θερμοκρασία*

Καθώς οι μικροοργανισμοί αρχίζουν τη δουλειά τους, αρχίζει να παράγεται και θερμότητα. Η δράση των μικροβιακών πληθυσμών οδηγεί σε τέσσερις διακριτές φάσεις εξαρτώμενες από την διακύμανση της θερμοκρασίας (Evans , 2001).

Ι.Φάση Υστέρησης (Θερμοκρασία: μέχρι 22 °C)

Κατά τη φάση αυτή τα μικρόβια των αποβλήτων, εγκλιματίζονται στις παρούσες συνθήκες και αρχίζουν να πολλαπλασιάζονται χρησιμοποιώντας ως τροφή το άμυλο, τα σάκχαρα και τα αμινοξέα που βρίσκονται στα απόβλητα. Οι μικροοργανισμοί που απαντώνται σε μεγάλο βαθμό είναι τα βακτήρια ενώ διακρίνονται επίσης μύκητες και πρωτόζωα. Όταν τα απόβλητα

αποτελούνται από υψηλής σηπτικότητας υλικά και ποώδη απορρίμματα κήπων, η φάση αυτή είναι πολύ σύντομη χρονικά.

II. Φάση ανάπτυξης (Θερμοκρασία: από 22 έως 40 °C)

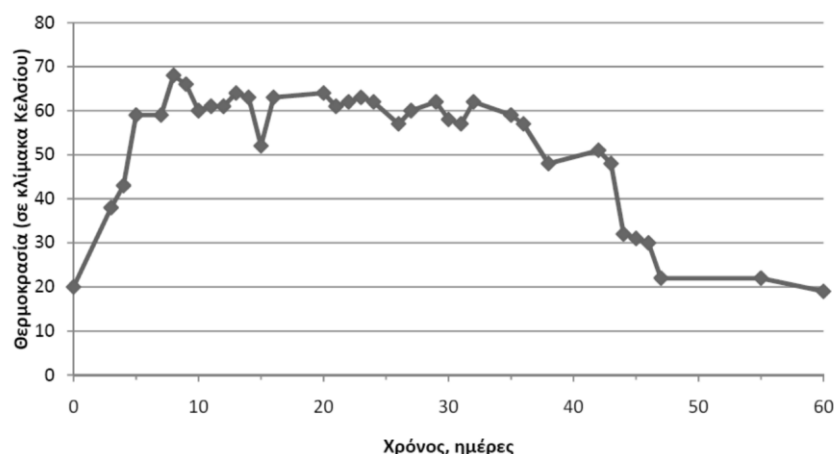
Στη φάση αυτή οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται και πολλαπλασιάζονται με γοργούς ρυθμούς προκαλώντας άνοδο της θερμοκρασίας σε μεσοφιλικά επίπεδα. Καθώς η συγκέντρωση των εύκολα αποικοδομήσιμων αποβλήτων είναι ακόμη μεγάλη, η μικροβιακή δραστηριότητα οδηγεί στην θερμοφιλική φάση

III. Θερμοφιλική φάση (Θερμοκρασία: από 40 έως 60+ °C)

Κατά τη διάρκεια της θερμοφιλικής φάσης οι ενεργοί μικροοργανισμοί ανεβάζουν τη θερμοκρασία στη μέγιστη δυνατή, η οποία αν δεν ληφθούν μέτρα μπορεί να φτάσει ακόμα και στους 70 °C. Τα επιθυμητά όρια θερμοκρασίας του σωρού είναι μέχρι και 60°C (Finstein, 1992). Έτσι είναι πολύ πιθανό από την κορυφή του σωρού να απομακρύνονται ατμοί. Οι θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 65 °C πρέπει να αποφεύγονται γιατί μπορεί να είναι επιβλαβείς για τους ίδιους τους μικροοργανισμούς που επιτελούν την κομποστοποίηση καθώς επίσης και για την διαδικασία που μπορεί να επιβραδυνθεί. Με το ανακάτεμα μπορεί να μειωθεί η θερμοκρασία του σωρού. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της θερμοφιλικής φάσης είναι η αποστείρωση καθώς οι σπόροι των ζιζανίων και τα περισσότερα παθογόνα μικρόβια δεν μπορούν να αντέξουν την έκθεση σε αυτές τις θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να καταστρέφονται. Με την πάροδο του χρόνου, η παροχή των διαθέσιμων θρεπτικών συστατικών μειώνεται με παράλληλη μείωση της μικροβιακής δραστηριότητας. Αποτέλεσμα αυτού είναι η σταθεροποίηση της θερμοκρασίας η οποία μπορεί να κρατήσει από μερικές μέρες έως και εβδομάδες αναλόγως τη συγκέντρωση των ανθεκτικών υλικών. Στο τέλος της φάσης αυτής η θερμοκρασία θα μειωθεί γύρω στους 40 °C. Σε όλη τη διάρκεια της φάσης αυτής εάν παρατηρηθεί απότομη μείωση της θερμοκρασίας, είναι ένδειξη δυσλειτουργίας και απαιτείται άμεση προσοχή.

IV. Φάση ωρίμανσης (Θερμοκρασία: από 40 °C έως θερμοκρασία δωματίου)

Πρόκειται για μια αργή, δευτερεύουσα μεσοφιλική φάση κατά την οποία η θερμοκρασία εμφανίζει μια πτώση μέχρι να επιτευχθεί η θερμοκρασία δωματίου. Η πτώση αυτή οφείλεται στην παύση της μικροβιακής δραστηριότητας.



Εικόνα 1.18: Καμπύλη θερμοκρασίας που παρατηρείται κατά τη διάρκεια των διαφόρων φάσεων της κομποστοποίησης (Tchobanoglous et al, 2010).

Η κομποστοποίηση πραγματοποιείται ανεξάρτητα από την εποχή λόγω της παραγόμενης θερμότητας από την ίδια την διαδικασία. Την άνοιξη και το καλοκαίρι επειδή τα φρεσκοκομμένα χόρτα και άλλα πράσινα υλικά υπάρχουν σε αφθονία (τα οποία και αποικοδομούνται πιο γρήγορα από τα “ξηρα”, καφέ) η διαδικασία της κομποστοποίησης γίνεται πιο γρήγορα απ’ ό,τι τον χειμώνα, παρ’ όλα αυτά σε ψυχρά κλίματα η αποσύνθεση δεν θα σταματήσει. Με τη σωστή αναλογία άνθρακα/αζώτου και το ανακάτωμα (σωστός αερισμός), οι μικροοργανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την αποσύνθεση θα παράγουν θερμότητα και έτσι θα προχωράει η αποσύνθεση ασχέτως από τις εξωτερικές θερμοκρασίες.

• **Αερισμός**

Ο αερισμός κατά την λιπασματοποίηση εξυπηρετεί δύο κυρίως σκοπούς: την παροχή επαρκούς οξυγόνου για την βιολογική οξείδωση και την ξήρανση του προς λιπασματοποίηση μείγματος. Κατά τη διαδικασία της αερόβιας βιοσταθεροποίησης, τα μικρόβια χρησιμοποιούν το οξυγόνο μέσα στο σωρό, για αυτό τον λόγο ο αερισμός είναι απαραίτητος.

Για την ύπαρξη του σωστού αερισμού εκτός από την πορώδη δομή, που επιτυγχάνεται με την χρήση υλικών όπως κλαδάκια, πριονίδι, άχυρα, απαιτείται και το συχνό ανακάτωμα του σωρού για αποφυγή συμπίεσης (πατίκωμα) των υλικών ή ανομοιόμορφης κατανομής της υγρασίας. Η συμπίεση και η τοπική αύξηση της υγρασίας (δηλαδή όταν οι πόροι του σωρού γεμίσουν με νερό) αποτελούν πρόβλημα γιατί εμποδίζουν την κυκλοφορία του αέρα με αποτέλεσμα την έναρξη της αναερόβιας αποσύνθεσης. Τα αναερόβια μικρόβια αποσυνθέτουν με ζυμώσεις και αυτού του είδους η αποσύνθεση εκλύει δυσάρεστες οσμές καθώς επίσης παράγει οξέα και αλκοόλες που είναι επικίνδυνα για τα φυτά. Το ανακάτωμα του σωρού εξασφαλίζει την απουσία δυσάρεστων οσμών ώστε οι μικροοργανισμοί που ζουν παρουσία οξυγόνου (αερόβιοι) να μην παράγουν δυσάρεστες οσμές.

- **Υγρασία**

Η επάρκεια υγρασίας στο προς λιπασματοποίηση μείγμα είναι απαραίτητη προκειμένου να διασφαλιστεί επαρκής ρυθμός βιολογικής οξείδωσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι μικροοργανισμοί μπορούν να αποσυνθέσουν μόνο υγρά υλικά. Αν αυτά είναι ξηρά οι μικροοργανισμοί πέφτουν σε αδράνεια και η κομποστοποίηση επιβραδύνεται σημαντικά. Ούτε όμως τα υψηλά ποσοστά υγρασίας είναι επιθυμητά γιατί χάνονται οι θρεπτικές για τους μικροοργανισμούς ουσίες, ο αερισμός περιορίζεται, παράγονται δυσάρεστες οσμές και εντέλει η όλη διαδικασία της κομποστοποίησης επιβραδύνεται και πάλι. Τα υλικά του σωρού πρέπει να είναι μουσκεμένα αλλά να μην έχουν υπερβολική υγρασία. Η υγρασία 55% στο οργανικό μέρος των στερεών απορριμμάτων κρίνεται επαρκής ενώ η χαμηλότερη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε υγρασία είναι 45% .

- **pH**

Η ιδανική τιμή pH για τα βακτήρια είναι μεταξύ 6 και 7.5 ενώ για τους μύκητες από 5.5 έως 8 (Boyd, 1984). Εάν το pH μειωθεί (<6) τότε τα βακτήρια πεθαίνουν και αναστέλλεται η διαδικασία της κομποστοποίησης. Εάν το pH υπερβεί την τιμή του 9, το άζωτο μετατρέπεται σε αμμωνία (NH₃) η οποία δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τους μικροοργανισμούς για την δημιουργία κομπόστ (Rynk et al., 1992).

1.8.3. Διαδικασία κομποστοποίησης

Αφού έχει δημιουργηθεί ο σωρός με τα κατάλληλα υποστρώματα και τις επιθυμητές συνθήκες και αφού έχει ξεκινήσει η διαδικασία της αποσύνθεσης παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας του σωρού και συρρίκνωση αυτού όσο οι μικροοργανισμοί δρουν. Καθώς η διαδικασία ολοκληρώνεται η θερμοκρασία αρχίζει να πέφτει και τα περισσότερα υλικά δεν έχουν πια την αρχική τους μορφή. Στη συνέχεια το κομπόστ αφήνεται να ωριμάσει για έναν ή περισσότερους μήνες μέχρι να είναι έτοιμο για αποθήκευση και χρήση. Το τελικό προϊόν είναι σκούρο στο χρώμα και έχει τη γήινη μυρωδιά του χώματος.

1.8.3.1. Μέθοδοι κομποστοποίησης

Υπάρχουν τρεις μέθοδοι κομποστοποίησης που καθορίζονται από τις ποσότητες οργανικών που διατίθενται, ανάλογα με τις ανάγκες σε κομπόστ και από τον επιθυμητό χρόνο ολοκλήρωσης της διαδικασίας.

Απλή μέθοδος: Η απλή μέθοδος συνίσταται στην περίπτωση που υπάρχει ποικιλία υλικών. Αυτή η μέθοδος παράγει κομπόστ σε έξι με οκτώ εβδομάδες κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού και περισσότερο χρόνο αν πραγματοποιείται το φθινόπωρο ή το χειμώνα. Ο σωρός δημιουργείται με στρώσεις πράσινων και καφετιών υλικών σε αναλογία 1:3.

Προσθέτοντας χώμα ή μαγιά κομπόστ επιταχύνεται η αποικοδόμηση των υλικών λόγω προσθήκης μικροοργανισμών.

Αργή μέθοδος: Η αργή μέθοδος συνίσταται στην περίπτωση που δεν είναι δυνατή η σταθερή παραγωγή οργανικών. Αυτή η μέθοδος απαιτεί από έξι μήνες, έως και δύο χρόνια για να ολοκληρωθεί. Ο αποθηκευτικός χώρος δεν είναι απαραίτητος μια και τα υλικά τοποθετούνται στο σωρό όταν προκύπτουν. Η αργή διαδικασία είναι παρόμοια με την απλή με κάποιες παραλλαγές. Δεν χρειάζεται έλεγχος για σωστό μίγμα και υγρασία και τα υλικά κουζίνας τοποθετούνται στον πυρήνα του σωρού.

Γρήγορη μέθοδος: Αυτή η μέθοδος χρειάζεται ενασχόληση αλλά το τελικό προϊόν παράγεται με γρήγορους ρυθμούς. Η γρήγορη μέθοδος είναι διαφορετική από την απλή. Απαιτείται περισσότερος χώρος για συγκέντρωση και αποθήκευση οργανικών και όλα τα οργανικά υλικά θρυμματίζονται πριν προστεθούν στο σωρό. Με αυτή τη μέθοδο πολύ υψηλές θερμοκρασίες (60 °C) μπορούν να επιτευχθούν σε μικρό χρονικό διάστημα. Αυτές οι θερμοκρασίες είναι αρκετά ψηλές για να σκοτώσουν τους περισσότερους ζιζανόσπορους και παθογόνους οργανισμούς. Μπορούν όμως να σκοτώσουν και κάποιους μικροοργανισμούς που επιτελούν την κομποστοποίηση.

Ανάλογα με τον τρόπο δημιουργίας και λειτουργίας του σωρού υπάρχουν τρεις βασικοί τύποι αερόβιας βιοσταθεροποίησης:

α. **Το σύστημα σειραδίων (ανοικτό σύστημα με στατικές συνθήκες).** Το σύστημα σειραδίων συνίσταται στην τοποθέτηση των απορριμμάτων σε παράλληλους σωρούς τριγωνικής, τραπεζοειδούς ή ορθογώνιας διατομής. Αναδεύονται σε τακτά χρονικά διαστήματα με μηχανικό τρόπο για επίτευξη επαρκούς αερισμού και ομοιογένειας στον σωρό. Συχνά προστίθενται ανακυκλοφορούμενο προϊόν ή και κάποιο προσθετικό παράγοντες για αύξηση των αεροκενών και βελτίωση της σύστασης του υποστρώματος σε υγρασία, οργανικά, άλλα θρεπτικά συστατικά και κατ' επέκταση και σε μικροοργανισμούς απαραίτητους για την διεργασία της κομποστοποίησης. Επίσης πολλές φορές προστίθεται και κάποιο διογκωτικό υλικό (οργανικό ή ανόργανο) με στόχο την παροχή δομικής στήριξης και την αύξηση του πορώδους του προς λιπασματοποίηση μείγματος. Ακόμα οι σωροί μπορούν να αερίζονται πρόσθετα από φυσητήρες, προκειμένου να εξασφαλίζεται αρκετό οξυγόνο, ρύθμιση της θερμοκρασίας και να επιτυγχάνεται εξάτμιση της πρόσθετης υγρασίας. Τα παραγόμενα νερά απομακρύνονται μέσω κατάλληλων σωληνώσεων. Σε αυτή την περίπτωση η λιπασματοποίηση (μεσοφιλικό, θερμοφιλικό και στάδιο ψύξης) διαρκεί 20 μέρες και έπεται το στάδιο ωρίμανσης του *compost* άλλες 30 ημέρες, κατά το οποίο οξειδώνονται τα διάφορα οργανικά οξέα που παρήχθησαν στο πρώτο στάδιο και βελτιώνεται η τελική σύσταση .

β. *Το σύστημα του αεριζόμενου στατικού σωρού (ανοικτό σύστημα με δυναμικές συνθήκες αερισμού).* Σ' αυτό το σύστημα δεν πραγματοποιείται ανάδευση και ο αερισμός των σωρών επιτυγχάνεται με συνεχή παροχή αέρα μέσα στον σωρό. Επίσης δεν χρησιμοποιείται ανακυκλοφορία κομπόστας.

γ. *Οι κλειστοί βιοαντιδραστήρες (κλειστό σύστημα).* Υπάρχουν πολλοί τύποι κλειστών βιοαντιδραστήρων για αερόβια βιοσταθεροποίηση με ή χωρίς ανάδευση. Τέτοιοι είναι: τύπου κινούμενης αναδευόμενης κλίνης, κινούμενης στερεάς κλίνης, περιστρεφόμενου τυμπάνου και αναδευόμενης στερεάς κλίνης.

δ. *Μικτά συστήματα.* Αποτελούν συνδυασμό κλειστών και ανοικτών συστημάτων, κατά κύριο λόγο σε βιομηχανικά κτήρια και δεν απαιτούν ιδιαίτερα υψηλό κόστος.

Η οικονομικότερη επιλογή από τα παραπάνω συστήματα είναι το σύστημα σειραδίων (Λυμπεράτος & Τσιλιγιάννης, 2002).

Μια τυπική μονάδα βιοσταθεροποίησης περιλαμβάνει τα εξής τρία βασικά στάδια:

α) *Προεπεξεργασία.* Ο βασικός στόχος είναι η προετοιμασία των στερεών απορριμμάτων για την κυρίως επεξεργασία.

β) *Βιοδιάσπαση.* Η παραμονή στα σειράδια για βιοδιάσπαση διαρκεί 18 ημέρες.

γ) *Σταθεροποίηση/ Ωρίμανση.* Κάθε τρίτη ημέρα πραγματοποιείται αερισμός των σειραδίων και απομάκρυνση του ώριμου προϊόντος στην περιοχή ωρίμανσης για τρεις μήνες.

δ) *Ραφινάρισμα/ Βελτίωση προϊόντος.* Στην μονάδα εξευγενισμού γίνεται ο καθαρισμός του κομπόστ από ξένες προσμίξεις.

1.8.3.2. Πλεονεκτήματα κομποστοποίησης

Η κομποστοποίηση αποτελεί έναν τρόπο ανακύκλωσης οργανικών υλικών, τα οποία σε κάθε άλλη περίπτωση θα επιβάρυναν το περιβάλλον. Επίσης, μπορεί να σταθεί και ως ένας τρόπος εξοικονόμησης χρημάτων καθώς μειώνει τις ανάγκες σε χημικά λιπάσματα και τα έξοδα συγκομιδής των απορριμμάτων των τοπικών φορέων. Οι οργανικές ουσίες μέσα στο κομπόστ βοηθούν το χώμα να συγκρατεί θρεπτικές ουσίες και νερό, ωφελώντας τα φυτά και μειώνοντας τον κίνδυνο μόλυνσης. Η επιλογή της κομποστοποίησης μειώνει την ανάγκη για καύση ή ταφή των οργανικών αποβλήτων και βελτιώνει την ποιότητα των επιφανειακών εδαφών. Τέλος αποτελεί μια πολύ εύκολη και αξιόπιστη διαδικασία.

1.9. Κομποστοποίηση με χρήση γαιοσκωλήκων – Vermicomposting

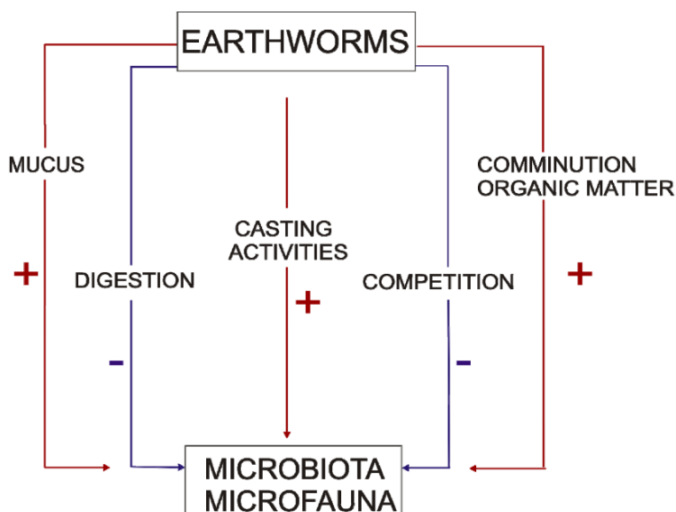
1.9.1. Γενικά

Η σύγχρονη μορφή της κομποστοποίησης είναι μια μέθοδος η οποία αναπτύχθηκε συστηματικά στις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Στην πραγματικότητα όμως αυτή η μέθοδος έχει τις ρίζες της στην αρχαιότητα. Ξεκινώντας οι άνθρωποι να καλλιεργούν τη γη, ανακάλυψαν τη σπουδαιότητα της λίπανσης του εδάφους με χρήση κοπριάς.

Η αρχαιότερη ίσως αναφορά στη λίπανση του εδάφους με χρήση κοπριάς βρέθηκε να είναι το 2300 π.Χ. Μια πιο αναλυτική αναφορά προέρχεται από ένα Ρωμαίο πολιτικό, τον *Marcus Porcius Cato* (234 - 149 π.Χ.) ο οποίος έγραψε το βιβλίο "*De Agri Cultura*" στο οποίο και εξηγεί τη διαδικασία της κομποστοποίησης. Αργότερα, η Κλεοπάτρα (69 - 30 π.Χ.) ανακάλυψε τη συνεισφορά των γαιοσκωλήκων ως μέσο για τη βελτίωση του εδάφους και τα διακήρυξε ιερά (Ballios, 2011).

Σήμερα η κομποστοποίηση με χρήση γαιοσκωλήκων ονομάζεται *vermicomposting* και συνιστά διεθνώς μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική τεχνολογία επεξεργασίας οργανικών αποβλήτων και παραγωγής οργανικών υλικών υψηλής ποιότητας και συγκριτικά μεγάλης προστιθέμενης αξίας, χρήσιμων για καλλιέργειες. Σε αυτή την μέθοδο πραγματοποιείται βιοδιάσπαση οργανικών υλικών με την βοήθεια των γαιοσκωλήκων και παράγεται ένα νέο προϊόν, το *vermicompost* (πλούσιο σε χουμικό οξύ και σε οργανικά). Έτσι επιτυγχάνεται βιομετατροπή των αποβλήτων σε 2 χρήσιμα προϊόντα το *vermicompost* (το οποίο έχει την επιθυμητή αισθητική, μειώνει τα επίπεδα των ρύπων και έχει τάση να κρατάει περισσότερες θρεπτικές ουσίες για περισσότερο χρονικό διάστημα χωρίς αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον) και την βιομάζα των γαιοσκωλήκων (πρωτεΐνη, που κάνει τους γαιοσκώληκες κατάλληλη τροφή για ψάρια κτλ.). Εκτός από τα παραπάνω το *vermicompost* λειτουργεί και σαν ρυθμιστής ανάπτυξης φυτών λόγω των βιολογικά δραστικών ουσιών που περιέχει (Garg et al., 2005). Στην διαδικασία του *vermicomposting* ενεργούν διάφοροι μικροοργανισμοί, οι γαιοσκώληκες και λοιπή πανίδα με στόχο την σταθεροποίηση της οργανικής ύλης (Domínguez et al., 2004). Οι κύριοι εργάτες της είναι οι μικροοργανισμοί (όπως και στην συμβατική κομποστοποίηση) όμως και η παρουσία των γαιοσκωλήκων είναι ζωτικής σημασίας καθώς αυτοί λειτουργούν σαν οδηγοί της διαδικασίας (Aira et al., 2007). Οι γαιοσκώληκες παράγουν μεγάλες ποσότητες περιττωμάτων οι οποίες είναι δύσκολο να διαχωριστούν από το ήδη υπάρχων υπόστρωμα (Domínguez et al., 2010). Η συνύπαρξη του αρχικού υποστρώματος με τα περιττώματα των γαιοσκωλήκων μπορεί να επηρεάσει τα επίπεδα διάσπασης (Aira & Domínguez, 2011) λόγω της παρουσίας επιπλέον μικροβιακών πληθυσμών στα περιττώματα των γαιοσκωλήκων (Brandón et al., 2011). Ακόμα το θρεπτικό περιεχόμενο των περιττωμάτων είναι πολύ διαφορετικό από αυτό του αρχικού υποστρώματος με αποτέλεσμα την καλύτερη αξιοποίηση των πηγών, λόγω της ύπαρξης άφθονων αφομοιώσιμων στοιχείων στα περιττώματα (Aira et al., 2008). Οι γαιοσκώληκες

μπορούν να επηρεάσουν την μικροβιακή δραστηριότητα καθώς και με την αύξηση της διαθέσιμης επιφάνειας για μικροβιακή επίθεση μετά από κατακερματισμό των οργανικών (Domínguez et al., 2010). Ακόμα οι γαιοσκώληκες έχουν την δυνατότητα να επηρεάζουν και την πανίδα μέσω της πρόσληψης μικροπανιδικών ομάδων (πρωτόζωα, νηματώδη) (Monroy et al., 2008) ή και την αλλαγή της διαθεσιμότητας αυτών (Monroy et al., 2011).



Εικόνα 1.19: Θετικές(+) και αρνητικές (-) επιρροές της παρουσίας των γαιοσκωλήκων στους μικροβιακούς πληθυσμούς και στην μικροπανίδα.

Η χρήση των γαιοσκωλήκων επιταχύνει τη διαδικασία της κομποστοποίησης καθώς επίσης ενισχύει και κάποια ποιοτικά χαρακτηριστικά. Επιτυγχάνεται αύξηση της υδατοϊκανότητας και της απορρόφησης φωσφόρου και καλίου, η μείωση του λόγου C: N, η ταχύτερη εξαφάνιση των οσμών, η αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών κ.λ.π. Η μέθοδος του *vermicomposting* παρά το αυξημένο της κόστος συγκριτικά με τη συμβατική κομποστοποίηση παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα όπως υψηλή ποιότητα και προστιθέμενη αξία προϊόντος (*vermicompost*). Ακόμα μπορεί να θεωρηθεί ως συμπληρωματική μέθοδος της συμβατικής κομποστοποίησης δεδομένου ότι συνήθως στη γεωργία χρησιμοποιούνται μίγματα συμβατικού κομπόστ και *vermicompost* σε αναλογία 3:1 στο πλαίσιο της οικολογικά αποδεκτής διαχείρισης της ιλύος (Κουλουμπής, 2005). Για το *vermicomposting* χρησιμοποιούνται οργανικά υλικά ως υπόστρωμα όπως και στη συμβατική κομποστοποίηση με την προϋπόθεση τα οργανικά πρέπει να μην αποτελούν κίνδυνο για την επιβίωση και την ανάπτυξη των γαιοσκωλήκων.

1.9.2. Κατάλληλα είδη υποστρωμάτων

Οι γαιοσκώληκες ανήκουν στην κατηγορία των αποικοδομητών, δηλαδή τρέφονται με οργανική ύλη υπό αποσύνθεση και κυρίως με νεκρά φυτά ή ρίζες. Ειδικά το είδος των *Eisenia fetida* συναντάται συχνά στην κοπριά από άλογα ή βοοειδή όταν αυτή βρίσκεται ήδη σε κάποιο βαθμό αποσύνθεσης. Επομένως, για να κρίνεται κατάλληλη η χρήση του εκάστοτε υποστρώματος δεν αρκεί αυτό απλά να αποτελεί πηγή οργανικού υλικού αλλά πρέπει να πληροί και κάποιες άλλες βασικές προϋποθέσεις. Καταρχήν, πρέπει το υπόστρωμα να διαθέτει μεγάλη αναλογία σε άνθρακα, να στερείται τοξικότητας και να είναι στην κατάλληλη φάση αποδόμησης.

Οι κυριότερες πηγές που πληρούν τις ως άνω προϋποθέσεις είναι:

A) ζωικά απορρίμματα (πτηνοτροφεία, χοιροστάσια κλπ)

B) φυτικά υπολείμματα

Γ) λάσπη από μονάδες βιολογικού καθαρισμού με ανεκτά βέβαια χαρακτηριστικά (με εξαίρεση λάσπη με υπερβολική αλατότητα ή οξύτητα ή με βαρέα μέταλλα) και

Δ) αστικά απορρίμματα (μετά από κατάλληλη διαλογή).

1.9.3. Συνθήκες διαβίωσης

Τα διάφορα είδη γαιοσκωλήκων έχουν διαφορετικές ανάγκες και αντοχές όσον αφορά τις συνθήκες διαβίωσης τους. Οι κύριοι παράγοντες που πρέπει να ελέγχονται επιμελώς για την σωστή ανάπτυξη των γαιοσκωλήκων είναι οι ακόλουθοι:

- Υγρασία: Τα βέλτιστα επίπεδα υγρασίας βρίσκονται μεταξύ του εύρους 65-80% ενώ τα ανεκτά όρια για την υγρασία είναι από 60-90%. Η παρακολούθηση και διόρθωση της υγρασίας είναι ύψιστης σημασίας εφόσον οι γαιοσκώληκες πραγματοποιούν μόνο δερμική αναπνοή και συνεπώς η επιβίωση τους απαιτεί υγρό περιβάλλον.
- Θερμοκρασία: Συνήθως η υγρασία και η θερμοκρασία είναι έννοιες αντιστρόφως συνδεδεμένες (Nordstrom & Rundgren, 1974). Η θερμοκρασία, όπως και η υγρασία μπορεί να επηρεάσει πολλούς παράγοντες όσον αφορά την επιβίωση των γαιοσκωλήκων. Παρόλα αυτά οι γαιοσκώληκες μπορούν να αντέξουν και δυσμενείς συνθήκες όπως από 5-40 °C. Η βέλτιστη θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ των 18-25 °C.

- **pH:** Το βέλτιστο pH για την ομαλή ανάπτυξη των γαιοσκωλήκων είναι ανάμεσα $6.5 \leq \text{pH} \leq 7.5$ ενώ μπορεί να αντέξει και σε εύρος τιμών $5 \leq \text{pH} \leq 9$. Για την διατήρηση του pH σε ουδέτερες τιμές συνιστάται προσοχή σε όξινα απόβλητα.

Πίνακας 1.7: Συνθήκες διαβίωσης για τους γαιοσκώληκες *Eisenia fetida*, *Euglinus eugeniae* (Edwards & Bohlen, 1996).

	Θερμοκρασία (°C)	Υγρασία (%)	pH
Min	5	60	5
Max	35	90	9
Optimum	18-25	70-80	6.5-7.5

1.9.4. Βιολογία γαιοσκωλήκων

1.9.4.1. Εξωτερική μορφολογία

Η φυσική δομή των γαιοσκωλήκων διαφέρει σε κάποιο μικρό βαθμό από είδος σε είδος, αλλά μπορεί να υπάρξει μια πιο γενική περιγραφή ως βασική δομή που θα ισχύει στα περισσότερα σημεία.

Ο γαιοσκώληκας παρόλο που θεωρείται πρωτόγονος οργανισμός έχει ανεπτυγμένο νευρικό, κυκλοφορικό, πεπτικό, αναπαραγωγικό σύστημα καθώς και απεκκρίσεως και μυών. Το πιο αξιοσημείωτο εξωτερικό χαρακτηριστικό είναι η κατάτμηση του σώματος, η οποία δεν είναι μόνο εξωτερική αλλά περιλαμβάνει σχεδόν όλη την εσωτερική δομή τους. Η κατάτμηση εντός του σώματος των γαιοσκωλήκων εξυπηρετεί την ίδια γενική λειτουργία με τη διαίρεση του σώματος των ζώων στα όργανα (δηλαδή διαφορετικά τμήματα εκτελούν διαφορετικές λειτουργίες).

Το σώμα των γαιοσκωλήκων είναι κυλινδρικό, στερείται σπονδύλου κι αποτελείται από δακτυλοειδή τμήματα τοποθετημένα μεταμερώς. Για αυτόν τον λόγο και οι γαιοσκώληκες ταξινομούνται στο φύλλο *Annelida* που προέρχεται από την λατινική λέξη *Anellus* που σημαίνει μικροί δακτύλιοι. Το πρώτο ή/ και το δεύτερο τμήμα αποτελούν την κεφαλή όπου βρίσκεται το στόμα και το *prostomium*. Το *prostomium* είναι ένας λοβός που χρησιμεύει ως κάλυμμα για το στόμα και ως σφήνα για να δίνει την δυνατότητα στον γαιοσκώληκα να ανοίγει ρωγμές στο έδαφος. Το τελευταίο τμήμα ονομάζεται πυγίδιο. Το τοίχωμα του σώματος αποτελείται από το μυόδερμα, το οποίο και συνενώνει την επιδερμίδα με τον κάτω από αυτήν μυϊκό ιστό. Η επιδερμίδα αποτελείται από το μονόστιβο επιθήλιο το οποίο εκκρίνει προς τα έξω το επιδερμίδιο. Κάτω από την επιδερμίδα υπάρχει μια στιβάδα από δακτυλοειδείς μυς και κάτω

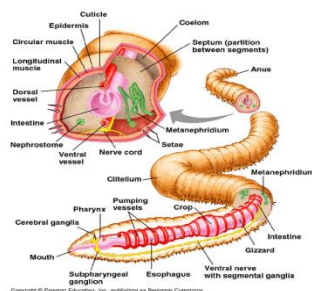
από αυτούς μια δεύτερη από επιμήκεις μυς. Με την συνδυασμένη κίνηση των δύο αυτών μυϊκών στιβάδων επιτυγχάνεται η χαρακτηριστική κίνηση των γαιοσκωλήκων (Οντρια, 1994). Ακόμα σε κάθε τμήμα βρίσκονται τρίχες, πού ονομάζονται ακίδες, των οποίων η κύρια λειτουργία είναι η ενίσχυση της κίνησης των γαιοσκωλήκων. Επιπλέον, η κίνηση τους υποβοηθείται και από διάφορους αδένες του δέρματος οι οποίοι εκκρίνουν βλέννα λίπανσης και έτσι επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση των γαιοσκωλήκων σε λαγούμια και γενικότερα μέσα στο έδαφος.

Γενικά οι γαιοσκώληκες έχουν ένα απλό κλειστό κυκλοφοριακό σύστημα. Υπάρχουν δύο κύρια αιμοφόρα αγγεία που εκτείνονται σε όλο το μήκος του σώματός τους: ένα αιμοφόρο αγγείο στην κοιλιακή περιοχή που οδηγεί το αίμα στο οπίσθιο άκρο και ένα αιμοφόρο αγγείο στην ραχιαία περιοχή που οδηγεί στο πρόσθιο άκρο. Αυτό που χαρακτηρίζεται και ως ραχιαίο αποτελεί αντλία αίματος προς τα εμπρός, και έτσι διοχετεύεται αίμα αντίστοιχα στο κοιλιακό από μια σειρά "καρδιές" (αορτικές καμάρες) (Hickman et al, 2005). Το αίμα διανέμεται από την κοιλιακή περιοχή σε τριχοειδή αγγεία στο τοίχωμα του σώματος και σε άλλα όργανα και σε ένα αγγειακό κόλπο του τοιχώματος του εντέρου, όπου γίνεται η ανταλλαγή αερίων και των θρεπτικών συστατικών. Η ρύθμιση αυτή μπορεί να είναι περίπλοκη στις διάφορες ομάδες αλλά η βασική διάταξη ισχύει σε όλους τους γαιοσκώληκες.

Όσον αφορά το νευρικό σύστημα αποτελείται από εγκεφαλικά γάγγλια, τα οποία αποτελούν τον εγκέφαλο του ζώου ενώ περιβάλλονται από παχύ στρώμα κολλαγόνου και μυς. Το νευρικό σχοινίο εκτείνεται έως το τέλος του σώματος του ζώου και νευρώνει όλο το σώμα (Edwards & Bohlen, 1996).

Το χρώμα των γαιοσκωλήκων εξαρτάται αποκλειστικά από την ύπαρξη ή μη χρωστικής ουσίας, είτε στην μορφή κόκκων είτε μέσω της χρώσης των κυττάρων στο υποδόριο στρώμα των μυών. Οι χρωστικές αυτές ουσίες είναι συνήθως πορφυρίνες (Edwards & Bohlen, 1996).

Η εμφάνιση της μεταμέρειας είναι πολύ σημαντική, όχι μόνο επειδή επιτρέπει την ανάπτυξη μεγαλύτερης πολυπλοκότητας στη δομή και στη λειτουργία των γαιοσκωλήκων ούτε μόνο επειδή αυξάνει την αποτελεσματικότητα της διείσδυσης και επιτρέπει ανεξάρτητες κινήσεις των διαφορετικών μεταμερών αλλά κι επειδή αν το ένα μεταμερές παύσει να λειτουργεί, τα άλλα θα συνεχίσουν. Έτσι κάποιος τραυματισμός δεν θα απέβαινε μοιραίος. Δηλαδή, οι γαιοσκώληκες έχουν την ικανότητα να αναγεννούν τμήματα του σώματος τους που έχουν χάσει. Η ικανότητα αυτή ποικίλλει μεταξύ των ειδών και εξαρτάται από την έκταση των ζημιών. Στην **Εικόνα 1.20** παρουσιάζεται η ανατομία των γαιοσκωλήκων.



Εικόνα 1.20: Ανατομία γαιοσκωλήκων (πηγή:<http://www.sas.upenn.edu/~rlnet/Earthworms.html>).

1.9.4.2. Αναπνευστικό σύστημα

Εξειδικευμένα όργανα για την διαδικασία της αναπνοής δεν υπάρχουν στους γαιοσκώληκες. Η αναπνοή πραγματοποιείται δερμικά και για το λόγο αυτό το σώμα τους πρέπει να είναι συνεχώς υγρό (Hickman et al, 2005). Πιο συγκεκριμένα η ανταλλαγή αερίων γίνεται διαμέσου της εφυμενίδας του υγρού σώματος και η πρόσληψη του οξυγόνου πραγματοποιείται λόγω της ύπαρξης της αιμογλοβίνης του πλάσματος του αίματος. Η αιμογλοβίνη διαπερνά τα τριχοειδή αιμοφόρα αγγεία καθώς και την εφυμενίδα και με αυτόν τον τρόπο το οξυγόνο διαφεύγει στο περιβάλλον (Τζώρτζη, 2010). Συνεπώς η διατήρηση ενός κατάλληλου επιπέδου υγρασίας κατά τη διάρκεια του πειράματος είναι σημαντική.

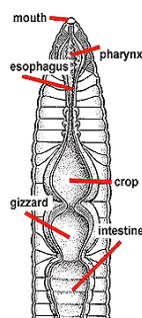
1.9.4.3. Πεπτικό σύστημα

Το πεπτικό σύστημα των γαιοσκωλήκων παρουσιάζει κάποιες διαφορές από είδος σε είδος γαιοσκώληκα. Η βασική δομή του αποτυπώνεται στην **Εικόνα 1.20**. Το απεκκριτικό σύστημα αποτελείται από τα νεφρίδια. Ο πεπτικός σωλήνας αποτελείται από τη στοματική περιοχή ακολουθούμενη από φάρυγγα, οισοφάγο, πρόλοβο, στόμαχο, και έντερο. Στην στοματική περιοχή υπάρχει μυϊκό σύστημα που της επιτρέπει να εκτείνεται προς τα έξω έτσι ώστε να είναι σε θέση να φτάσει την τροφή. Ο φάρυγγας εκτείνεται προς τα πίσω έως το έκτο μεταμερές και χρησιμοποιείται ως αντλία αναρρόφησης. Έτσι με τις συσπάσεις των τοιχωμάτων του φάρυγγα να τραβούν σωματίδια από την στοματική περιοχή η τροφή προσλαμβάνεται και καταπίνεται διαμέσου του φάρυγγα και μέσω αυτού περνά στον οισοφάγο, ο οποίος διαθέτει ασβεστούχους αδένες που εκκρίνουν ανθρακικό ασβέστιο με αποτέλεσμα την απελευθέρωση του πλεονάζοντος ασβεστίου για το σώμα του γαιοσκώληκα. Ο εντερικός σωλήνας ευρύνεται μετά τον οισοφάγο και σχηματίζει τον πρόλοβο, την συνέχεια του οποίου αποτελεί ο στόμαχος, που φέρει σκληρά μυϊκά τοιχώματα για την λειοτριβίση της τροφής. Ακολουθεί ο μεσεντερικός

πεπτικός σωλήνας όπου και ολοκληρώνεται η πέψη και γίνεται η απορρόφηση των τροφών. Η κοιλότητα του εντέρου επενδύεται από επιθηλιακή στιβάδα κυλινδρικών κυττάρων που απορροφούν τις θρεπτικές ουσίες, γύρω από την οποία υπάρχει στιβάδα κυκλικών μυών και στη συνέχεια προς τα έξω στιβάδα από επιμήκεις μύες. Αυτοί περιβάλλονται από ευμεγέθη κύτταρα που καλούνται χλωραγωγά και έχουν ρόλο ανάλογο με αυτόν του ήπατος στα σπονδυλωτά (Hickman et al, 2005). Το τελευταίο τμήμα του εντέρου, το ορθό καταλήγει στην έδρα, από όπου και πραγματοποιείται η αποβολή των προϊόντων της πέψης (Edwards & Flecher, 1998).

Κατά την πορεία της τροφής μέσα στο πεπτικό σύστημα των γαιοσκωλήκων, παρατηρείται αύξηση του αριθμού των μικροοργανισμών (1000 φορές αύξηση). Οι μικροοργανισμοί μπορούν μάλιστα να αποτελέσουν τροφή για τους γαιοσκώληκες. Τα πρωτόζωα και οι μύκητες αποτελούν αξιοσημείωτη πηγή θρεπτικών. Τα υγρά πέψης απελευθερώνουν αμινοξέα, σάκχαρα και άλλα μικρότερα οργανικά μόρια από τα οργανικά υπολείμματα (τα οποία περιλαμβάνουν πρωτόζωα, νηματώδεις, βακτήρια, μύκητες κτλ, καθώς και μερική αποσύνθεση φυτικών υλικών και ζώων). Τα απλούστερα μόρια απορροφώνται μέσω της εντερικής μεμβράνης και χρησιμοποιούνται για την σύνθεση της ενέργειας και των κυττάρων.

Η συμβιωτική αλληλεπίδραση γαιοσκωλήκων και μικροοργανισμών συντελεί στην κλασματοποίηση και διάσπαση της οργανικής ύλης με αποτέλεσμα την μετατροπή της ύλης σε ένα βιοσταθεροποιημένο προϊόν, το οποίο μπορεί να διατεθεί σε φυτά ως εδαφοβελτιωτικό. Αποδεικνύεται μάλιστα ότι η αλληλεπίδραση αυτή όχι μόνο παρέχει τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη των φυτών, αλλά και την ενισχύει (Edwards & Flecher, 1998).



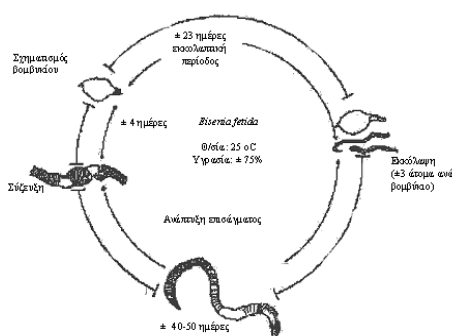
Εικόνα 1.21 : Απεικόνιση του πεπτικού σωλήνα ενός γαιοσκώληκα.

1.9.4.4. Γεννητικό σύστημα

Οι γαιοσκώληκες είναι ερμαφρόδιτοι δηλαδή φέρουν τόσο θηλυκά χαρακτηριστικά όσο και αρσενικά. Όργανα αναπαραγωγής είναι το επίσαγμα και τα ηβικά φύματα (Edwards, 1988). Τα περισσότερα είδη έχουν 2 ζεύγη όρχεων με εξαίρεση κάποια είδη που έχουν ένα ζεύγος και τα οποία ζεύγη περιβάλλονται από σάκους. Οι όρχεις των γαιοσκωλήκων είναι λοβοειδή όργανα (Edwards & Bohlen, 1996). Υπάρχουν 2 ή 4 ζεύγη σπερματοδόχων κύστεων που παράγουν, αποθηκεύουν και απελευθερώνουν το σπέρμα μέσω των ανδρικών πόρων και μέσω των ωοθηκών απελευθερώνονται τα αυγά τους μέσω των γυναικείων πόρων. Ωστόσο, τα περισσότερα έχουν επίσης ένα ή περισσότερα ζεύγη σπερματοθηκών (ανάλογα με το είδος), οι οποίοι είναι εσωτερικοί σάκοι που λαμβάνουν και αποθηκεύουν το σπέρμα από τον άλλον γαιοσκώληκα. Μερικά είδη χρησιμοποιούν εξωτερικούς σπερματοθηκικούς πόρους για τη μεταφορά. Επομένως οι γαιοσκώληκες έχουν την δυνατότητα αυτογονιμοποίησης, αλλά συνήθως προτιμούν την σύζευξη με άλλους γαιοσκώληκες. Η σύζευξη γίνεται πολλές φορές το χρόνο συνήθως σε υγρές και θερμές εποχές κατά κύριο λόγο κατά την διάρκεια της νύχτας και διαρκεί από λίγα λεπτά (30 min) έως και 5 ώρες.

Κατά τη σύζευξη οι 2 γαιοσκώληκες ζευγαρώνουν ακουμπώντας τα επισάγματα τους, ανταλλάσσοντας σπέρμα και μετά χωρίζουν. Το σπέρμα που δέχονται οι γαιοσκώληκες, όπως ήδη αναφέρθηκε, αποθηκεύεται προσωρινά στους σπερματοθηκικούς πόρους ενώ τα ωάρια από τις ωοθήκες απελευθερώνονται στην περιτοναϊκή κοιλότητα και αφού παραμείνουν για κάποιο χρονικό διάστημα στους ωόσακους, μεταφέρονται με τους ωαγωγούς και εκλύονται στο βομβύκιο με σημαντική ποσότητα αλβουμίνης κι έτσι το επίσαγμα εκκρίνει ένα βλεννώδες κουκούλι (Hickman et al., 2005). Τα ωάρια και το σπέρμα εναποτίθενται εντός μιας κάψας (βομβύκιο) όπου και γονιμοποιούνται ένα ή περισσότερα ωάρια ενώ ένα πρωτεϊνούχο υλικό αποτελεί τροφή των παραγόμενων εμβρύων. Σε κάθε βομβύκιο υπάρχουν έως και 20 αυγά αλλά δεν εκκολάπτονται όλα (Τζώρτζη, 2010). Το βομβύκιο σχηματίζεται λίγες μέρες μετά τη σύζευξη και μετά την γονιμοποίηση αποβάλλεται από το πρόσθιο άκρο του γαιοσκώληκα, μετασχηματίζεται σε κάψα και εναποτίθεται στο έδαφος. Ο νεαρός γαιοσκώληκας εγκαταλείπει το βομβύκιο μετά από δύο ή τρεις εβδομάδες και αναπτύσσεται σε ώριμο άτομο (Hickman et al, 2005). Στην **Εικόνα 1.22** παρουσιάζεται ο βιολογικός κύκλος του *Eisenia fetida*. Η ανάπτυξη

αυτή είναι η φυσιολογική που παρατηρείται σε βέλτιστες συνθήκες, όπως φαίνεται και στο σχήμα, και έχει την ίδια μορφή και για το *Eudrilus eugeniae*.



Εικόνα 1.22: Ο βιολογικός κύκλος του *Eisenia fetida*.

Παράδειγμα υπολογισμού λίπανσης με compost:

Έστω 6 μονάδες/στρέμμα οι απαιτήσεις μιας καλλιέργειας σε άζωτο (N) που είναι και ο περιοριστικός παράγων της όλης λίπανσης μιας βιολογικής καλλιέργειας με compost. Το άμεσα διαθέσιμο N του compost είναι χαμηλής συγκέντρωσης σε αντίθεση με τη μεγάλη συγκέντρωση οργανικής ουσίας ($C_5H_7NO_2$) που περιέχει N βραδείας αποδέσμευσης με βαθμό αποδέσμευσης ~10%/έτος. Περιγράφεται στη συνέχεια το ισοζύγιο N στο έδαφος σε σχέση με τις ποσότητες λίπανσης με compost. Με δεδομένο ότι το compost παρέχει το 2% N άμεσα και 38% οργανική ουσία τουλάχιστον, από τον απλουστευμένο τύπο της οργανικής ουσίας $C_5H_7NO_2$ παρέχονται επίσης και 4,7kg N βραδείας αποδέσμευσης/100kg compost.

1^ο Έτος: Με 300kg/στρ.compost προσφέρω 6N άμεσα και $(4,73 \times 3)=14,1N$ βραδείας αποδέσμευσης.

2^ο Έτος: Με 250kg/στρ.compost προσφέρω 5N+1,41 (από 1^ο έτος)=6,41N άμεσα και $(4,7 \times 2,5)=11,75+12,7$ (περίσσευμα από 1^ο και 2^ο έτος)=24,45N βραδείας αποδέσμευσης.

3^ο Έτος: Με 200kg/στρ.compost προσφέρω 4N+2,44 (από 1^ο έτος, 2^ο έτος)=6,44N άμεσα και $(4,7 \times 2)=9,4+22N$ (περίσσευμα από 1^ο και 2^ο έτος)=31,4N βραδείας αποδέσμευσης.

4^ο Έτος: Με 150kg/στρ.compost προσφέρω 3N+3,14 (από 1^ο έτος, 2^ο έτος, 3^ο έτος)=6,14N άμεσα και $(4,7 \times 1,5)=7,05+28,26N$ (περίσσευμα από 1^ο, 2^ο, 3^ο έτος)=35,31N βραδείας αποδέσμευσης.

5^ο Έτος: Με 130kg/στρ.compost προσφέρω 2,6N+3,53 (από 1^ο έτος,2^ο έτος,3^ο έτος,4^ο έτος)=6,13N άμεσα και (4,7 x 1,3)=6,11+31,78N (περίσσευμα από 1^ο, 2^ο,3^ο,4^ο έτος)=37,89N βραδείας αποδέσμευσης.

6^ο Έτος: Με 110kg/στρ.compost προσφέρω 2,2N+3,79 (από 1^ο έτος,2^ο έτος,3^ο έτος,4^ο,5^ο έτος)=6N άμεσα και (4,7 x 1,1)=5,11+34,1N (περίσσευμα από 1^ο, 2^ο,3^ο,4^ο,5^ο έτος)=39,27N βραδείας αποδέσμευσης, και ούτω καθεξής.

Φαίνεται ότι από το 1^ο έτος η ποσότητα λίπανσης μειώνεται προοδευτικά και από το 6^ο έτος και μετά σταθεροποιείται μόνο στα 110kg/στρ.compost γαιοσκώληκα για προσθήκη 6N μονάδων στην καλλιέργεια. Το έδαφος με το compost έχοντας συσσωρεύσει ενεργούς μικροοργανισμούς και βραδείας αποδέσμευσης άζωτο μέσω της οργανικής ουσίας διαθέτει τις απαραίτητες ποσότητες N σταδιακά στην καλλιέργεια. Μετά τα 5 έτη είναι λοιπόν προφανής η οικονομία στο κόστος λίπανσης, πέραν της αναμφισβήτητης ποιότητας της οργανικής λίπανσης με το compost του γαιοσκώληκα και της προστασίας του οικοσυστήματος και του περιβάλλοντος γενικότερα.

Το παραπάνω θεωρητικό μοντέλο επιβεβαιώθηκε πειραματικά με τις απαραίτητες αναλύσεις σύστασης εδάφους στο πρότυπο βιολογικό θερμοκήπιο ‘ΚΤΗΜΑ ΜΗΛΙΟΣ’ Δράμας, όπου μετά από εφαρμογή 5 ετών του compost γαιοσκώληκα της ‘BIOOPAMA’ οι αναλύσεις επιβεβαιώνουν, ότι δεν υπάρχουν ανάγκες βασικής λίπανσης, επειδή αυτές έχουν καλυφθεί από την 5-ετή χρήση του βραδέως αποικοδομούμενου compost γαιοσκώληκα της ‘BIOOPAMA’ όπως περιγράφηκε και στο παράδειγμα. (<http://bioorama.gr/fertilizers.html>)

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Υλικά και Μέθοδοι

2.1.1. Πρώτες Ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία περιλαμβάνουν γεωργικά υπολείμματα (φρούτα και λαχανικά), που παράγονται από τις γεωργικές μονάδες *Αχαΐας*, *Άρτας* και *Πρέβεζας*, και τα ακόλουθα αγροτοκτηνοτροφικά απόβλητα: Απόβλητα Χοιροστασίου (**PM**), Απόβλητα Βουστασίου (**CM**), Απόβλητα από πρόβατα (**SM**), Απόβλητα Σφαγείου (**SW1**) και Απόβλητα Ορνιθοτροφείου (**PW**).

Τα παραπάνω απόβλητα παράγονται όλο το χρόνο, με εξαίρεση κάποια από τα απόβλητα γεωργικών μονάδων (αχλάδι) που είναι εποχικής παραγωγής (παράγονται κατά την περίοδο Ιουνίου – Δεκεμβρίου). Τα απόβλητα βουστασίου συλλέχθηκαν από μικρές τοπικές μονάδες στην περιοχή της Πάτρας Αχαΐας. Πιο συγκεκριμένα, τα απόβλητα βουστασίου συλλέχθηκαν από μία φάρμα 230 αγελάδων για γαλακτοπαραγωγή. Η εγκατάσταση αυτή είναι πλήρως αυτοματοποιημένη και τα παραγόμενα απόβλητα βουστασίου συλλέγονται αφού φυγοκεντρηθούν για να διαχωριστούν τα υγρά απόβλητα από την στερεή κοπριά της αγελάδας. Τα απόβλητα χοιροστασίου συλλέχθηκαν από χοιροτροφική μονάδα 300 χοιρομητέρων που βρίσκεται στο Αιτωλικό Αιτωλοακαρνανίας. Τα απόβλητα σφαγείου προέρχονται από τα Δημοτικά Σφαγεία Αιτωλικού, τα οποία υπόκεινται σε σφαγείο “Κατηγορίας 3” και έχουν παραγωγικότητα αποβλήτου 490 tn/χρόνο και αίματος 55 tn/χρόνο. Επιπλέον, τα απόβλητα ορνιθοτροφείου προέρχονται από την περιοχή Ανέζας Άρτας και η παραγωγικότητα αποβλήτου ανέρχεται σε 35 - 40 m³/μήνα.

Τέλος, τα γεωργικά υπολείμματα (φρούτα και λαχανικά) προήλθαν από εγκαταστάσεις παραγωγής της Πρέβεζας, Άρτας και Αχαΐας. Το πορτοκάλι συλλέχθηκε από την περιοχή της Άρτας, οι μελιτζάνες, τα κολοκύθια, αχλάδια, πατάτα από την περιφέρεια Πρεβέζης και Αχαΐας. Όλα τα απόβλητα αποθηκεύτηκαν και συντηρήθηκαν σε κατάψυξη -18 °C με σκοπό να διατηρηθούν αναλλοίωτα τα χαρακτηριστικά τους καθ’ όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκαν τρεις αντιδραστήρες τύπου CSTR για μεθανογένεση.

2.1.2. Αναλυτικές μέθοδοι

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν καθ’ όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Οι μέθοδοι αυτές, χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό παραμέτρων σε δείγματα που ελήφθησαν είτε από τους αντιδραστήρες είτε από τις αντίστοιχες τροφοδοσίες τους, κατόπιν πολύ καλής ανάδευσης καθώς και στο χαρακτηρισμό των πρώτων υλών. Συγκεκριμένα, η φυσικοχημική ανάλυση των δειγμάτων και ο

χαρακτηρισμός των EoL-DPs και του μίγματος αυτών, καθώς και των υπόλοιπων αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων περιελάμβανε τον προσδιορισμό των ακόλουθων παραμέτρων: pH, ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD και dCOD αντίστοιχα), ολικά (TS) και πτητικά (VS) στερεά, ολικά (TSS) και πτητικά (VSS), πτητικά λιπαρά οξέα (VFA), ολικούς (CH) και διαλυτούς (dCH) υδατάνθρακες, ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TKN), αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) και ολικό φώσφορο. Όλες οι παραπάνω αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το *Standard Methods*.

▪ *Μέτρηση pH*

Η μέτρηση του pH γίνεται με χρήση pH-μέτρου (Thermo Electron Corporation, pH Bench Orion3 Star) και με εμβάπτιση του βαθμονομημένου, ηλεκτρονικού ηλεκτροδίου μέσα σε δείγμα όγκου 10-20 ml.



Εικόνα 2.1 : pH-μετρο για μέτρηση του pH των δειγμάτων.

▪ *Μέτρηση των Ολικών και των Πτητικών Στερεών (TS-VS)*

Ο προσδιορισμός των ολικών στερεών (TS) και των πτητικών στερεών (VS) ενός δείγματος πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο που περιγράφεται στο βιβλίο “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [method 2540, A,B,E,]. Τα ολικά στερεά (Total solids, TS), ορίζονται ως η ύλη που απομένει μετά από εξάτμιση στους 103-105°C. Για τον προσδιορισμό τους γνωστή ποσότητα δείγματος ξηραίνεται σε φούρνο στους 103-105°C, πάνω σε προζυγισμένη κάψα. Η αύξηση του βάρους της κάψας, μετά την ξήρανση αντιστοιχεί στα ολικά στερεά. Τα πτητικά στερεά (Volatile Solids, VS), ορίζονται ως η ύλη που αφαιρείται μετά από καύση του δείγματος στους 550°C. Για τον προσδιορισμό τους, η κάψα στην οποία έχουν κατακρατηθεί τα ολικά στερεά πυρακτώνεται, μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο που λειτουργεί στους 550°C. Η μείωση του βάρους της κάψας αντιστοιχεί στα πτητικά στερεά.

▪ *Μέτρηση Ολικών και Διαλυτών Υδατανθράκων*

Ο προσδιορισμός των υδατανθράκων γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται από τον Josefsson (Josefsson, 1983). Η μέθοδος περιλαμβάνει αντίδραση των υδατανθράκων με L-τρυπτοφάνη παρουσία βορικού οξέος (H_3BO_3) και θειϊκού οξέος (H_2SO_4) για 20 λεπτά, μέσα σε υδατόλουτρο υπό βρασμό. Στη συνέχεια πραγματοποιείται φωτομέτρηση των δειγμάτων στα 520 nm. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των υδατανθράκων γίνεται με τη χρήση “πρότυπης” καμπύλης της οπτικής απορρόφησης στα 520 nm συναρτήσει της συγκέντρωσης πρότυπων διαλυμάτων D-γλυκόζης.

▪ *Μέτρηση Πτητικών Λιπαρών Οξέων*

Πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids, VFAs) ονομάζονται τα οξέα που είναι διαλυτά στο νερό και μπορούν να αποσταχθούν σε ατμοσφαιρική πίεση. Την συμπεριφορά αυτή παρουσιάζουν τα λιπαρά οξέα που έχουν έως έξι άτομα άνθρακα (οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό, βαλερικό και ισοβαλερικό οξύ). Τα οξέα αυτά έχουν την ικανότητα να αποστάζονται με το νερό, έτσι είναι δυνατή η απομάκρυνσή τους από υδατικά διαλύματα παρά το υψηλό σημείο ζέσεώς τους.

Η μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων και της αιθανόλης πραγματοποιήθηκε σε αέριο χρωματογράφο της εταιρίας Agilent Technologies 7890A. Η στήλη διαχωρισμού ήταν τριχοειδής (DB – FFAP, μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0.25 mm και φιλμ 0.25 μ m) και ο ανιχνευτής ήταν φλόγας ιονισμού (FID). Η φλόγα εξασφαλίζεται από την καύση υδρογόνου με παροχή αέρα (αέρια υψηλής καθαρότητας). Το φέρον αέριο ήταν ήλιο επίσης υψηλής καθαρότητας και προωθούσε το δείγμα στη στήλη με ροή 15 mL/min. Τα διηθημένα δείγματα, οξυνίστηκαν με προσθήκη διαλύματος θειϊκού οξέος (1 mL δείγματος + 30 mL H_2SO_4 , 20% κ.ο.) και φυγοκεντρήθηκαν (4900 rpm) για 10 min. Στη συνέχεια 10 mL οξυνισμένου δείγματος εγχέονταν με μικροσύριγγα στο σύστημα υποδοχής του χρωματογράφου. Για την ανάλυση των πτητικών λιπαρών οξέων χρησιμοποιείται θερμοκρασιακό πρόγραμμα στην στήλη διάρκειας 20.33 λεπτών περίπου.

Αρχικά η θερμοκρασία της στήλης είναι στους 110°C και παραμένει για 5 λεπτά, στη συνέχεια αυξάνεται σταδιακά με ρυθμό 15°C ανά λεπτό μέχρι τους 250°C και εκεί παραμένει σταθερή για άλλα 5 λεπτά. Η θερμοκρασία στον ανιχνευτή είναι σταθερή συνεχώς στους 300°C. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των οξέων γίνεται με την βοήθεια “πρότυπων καμπυλών” που έχουν προκύψει από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα οξέων πολύ υψηλής καθαρότητας, για διάφορες αραιώσεις.



Εικόνα 2.2: Αέριος χρωματογράφος (GC).

▪ *Μέτρηση Παραγόμενου Βιοαερίου*

Το παραγόμενο βιοαέριο μετριέται μέσω ενός κατάλληλου συστήματος που αποτελείται από μια τρίοδη ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα, έναν γυάλινο σωλήνα διαμέτρου 30 mm διαμορφωμένο σε σχήμα U με σκέλη ύψους 200 mm που περιέχει έως τη μέση του ύψους ορυκτέλαιο, ένα διακόπτη τύπου πλωτήρα, ένα χρονοδιακόπτη ακρίβειας δευτερολέπτου, έναν ηλεκτρονόμο δύο επαφών τύπου λυχνίας και ένα καταγραφικό του πλήθους ενεργοποίησης του διακόπτη. Το βιοαέριο διοχετεύεται μέσω της τρίοδης βαλβίδας στο δεξιό σκέλος του σωλήνα το οποίο είναι κλεισμένο αεροστεγώς με ελαστικό πώμα. Η διαφορά πίεσης που ασκείται στο δεξιό σκέλος ωθεί το ορυκτέλαιο προς τα κάτω και η ελεύθερη επιφάνειά του πλησιάζει τον πλωτήρα στο αριστερό σκέλος.

Όταν το ορυκτέλαιο σπρώχνει τον πλωτήρα, ο διακόπτης του κλείνει κι έτσι ενεργοποιείται ο χρονοδιακόπτης που θέτει σε λειτουργία τον ηλεκτρονόμο. Τότε, για τρία δευτερόλεπτα οι επαφές κλείνουν με αποτέλεσμα την ενεργοποίηση του σπλισμού της ηλεκτρομαγνητικής βαλβίδας και τη δημιουργία ψηφιακού σήματος προς την κάρτα. Η ενεργοποίηση της βαλβίδας επιτρέπει την εκτόνωση του συσσωρευμένου βιοαερίου προς την ατμόσφαιρα και την επιστροφή του ορυκτέλαιου στο σημείο ισορροπίας του. Το ψηφιακό σήμα αναγνωρίζεται από το καταγραφικό και αυξάνεται κατά ένα το πλήθος σημάτων.



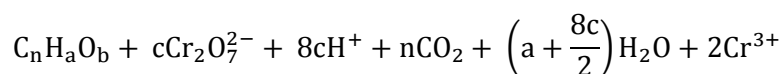
Εικόνα 2.3: Σύστημα μέτρησης παραγωγής βιοαερίου.

▪ **Μέτρηση της Σύστασης του Παραγόμενου Βιοαερίου**

Η σύσταση του βιοαερίου αναλύθηκε με αέριο χρωματογράφο (Agilent Technologies 7890A) που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 2.2**. Χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και τριχοειδής στήλη (HP-PLOT/Q, 30 m in length, 0.53 mm I.D. end 40 μm packing film) για την ανίχνευση H₂, CH₄ και CO₂ με χρόνους έκλουσης 3.1, 3.6 και 4.5 min αντίστοιχα. Η έναρξη λειτουργίας του φούρνου πραγματοποιήθηκε στους 40°C για 5 λεπτά και στη συνέχεια αυξήθηκε στους 200°C με ρυθμό 50°C/min όπου και παρέμενε για 1 λεπτό. Αέριο άζωτο (N₂) χρησιμοποιήθηκε ως φέρον αέριο ενώ ο εισαγωγέας και ο ανιχνευτής βρισκόταν σε θερμοκρασία 250°C.

▪ **Μέτρηση του Ολικού και Διαλυτού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)**

Ως χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (ΧΑΟ) (Chemical Oxygen Demand, COD) ορίζεται η ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου, που απαιτείται για την οξείδωση των συστατικών ενός δείγματος, από ένα ισχυρά οξειδωτικό μέσο. Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο προσδιορίζεται σε mg/L ως τα mg του καταναλισκόμενου οξυγόνου ανά λίτρο δείγματος. Ο προσδιορισμός του COD βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι οργανικές ενώσεις, με ελάχιστες εξαιρέσεις, μπορούν να οξειδωθούν από ισχυρά οξειδωτικά. Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου (K₂Cr₂O₇) με θέρμανση και σε ισχυρά όξινες συνθήκες. Ως καταλύτης για την οξείδωση των αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιείται θειικός άργυρος (AgSO₄). Για την αποφυγή της δέσμευσης των ιόντων αργύρου από χλωριούχα, βρωμιούχα και ιωδιούχα ιόντα, που συνήθως υπάρχουν στα απόβλητα, γίνεται προσθήκη ιόντων υδραργύρου με τη μορφή θειικού υδραργύρου (HgSO₄) και τα οποία συμπλοκοποιούνται με τα ιόντα αλογόνων, μετατρέποντάς τα σε ίζημα. Η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται γενικά από την εξίσωση (Sawyerend McCarty, 1978^a):



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

Ο προσδιορισμός του διαλυτού και ολικά χημικά απαιτούμενου οξυγόνου έγινε με τη μέθοδο της κλειστής επαναρροής που περιγράφεται στο βιβλίο Standard Methods [APHA, 1975], με φωτομέτρηση στα 600 nm. Η μέθοδος βασίζεται στη φωτομέτρηση των ιόντων Cr³⁺ που προκύπτουν από την οξείδωση του οργανικού υλικού.



Εικόνα 2.4: Θερμαντήρας και φωτόμετρο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμού του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).

▪ Προσδιορισμός Ολικού Φωσφόρου

Η μέτρηση του ολικού φωσφόρου (TotalPhosphorus, TP) γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στο βιβλίο “Standard Methods for examination of water and wastewater” [persulfate digestion method].

Ο φώσφορος στα δείγματα βρίσκεται:

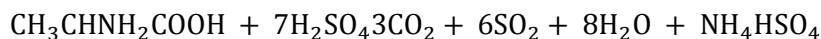
1. με τη μορφή ορθοφωσφορικών ιόντων (PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$),
2. με τη μορφή πολυφωσφορικών ιόντων ($(\text{PO}_3)_6^{-}$, $(\text{P}_3\text{O}_{10})^{5-}$, $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$) και
3. εμπεριέχεται σε οργανικές ενώσεις.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού φωσφόρου σε ένα δείγμα πρέπει να προηγηθεί μετατροπή όλων των μορφών του, σε ορθοφωσφορικά ιόντα και ακολούθως ο προσδιορισμός τους. Για την μετατροπή των πολυφωσφορικών ιόντων αρκεί η υδρόλυσή τους σε όξινες συνθήκες και σε θερμοκρασία 100°C . Ωστόσο, η μετατροπή του οργανικού φωσφόρου σε ορθοφωσφορικά ιόντα απαιτεί οξείδωση (χώνευση) του οργανικού υλικού. Η μέθοδος χώνευσης που χρησιμοποιήθηκε βασίζεται στις οξειδωτικές ιδιότητες των υπερθειικών ιόντων και έγινε σύμφωνα με τις οδηγίες του “Standard Methods” [persulfate digestion method]. Στο προς ανάλυση δείγμα προστίθεται διάλυμα θειικού οξέος και αντιδραστήριο υπερθειικού αμμωνίου $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ και ακολουθεί θέρμανση για 30 λεπτά σε χύτρα ταχύτητας. Στη συνέχεια, το χαμηλό pH των δειγμάτων εξουδετερώνεται με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου. Ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών ιόντων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος όπως περιγράφεται στο “Standard Methods” [ascorbic acid method]. Το

μολυβδαινικό-αμμώνιο $((\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3)$ και το τρυγικό-αντιμμονιακό κάλιο $(\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O})$ αντιδρούν κάτω από όξινες συνθήκες με τα ορθοφωσφορικά ιόντα και σχηματίζουν φωσφομολυβδαινικό οξύ $((\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3)$ το οποίο ανάγεται από τοασκορβικό οξύ και δίνει μια έγχρωμη ένωση που αναφέρεται ως “molybdenum blue” και έχει μέγιστο απορρόφησης στα 880 nm. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών ιόντων και συνεπώς και της συγκέντρωσης του ολικού φωσφόρου στο δείγμα γίνεται με καμπύλη βαθμονόμησης που έχει προκύψει από απορροφήσεις προτύπων διαλυμάτων δισόξινου φωσφορικού καλίου (KH_2PO_4) .

▪ Προσδιορισμός Ολικού Αζώτου κατά Kjeldahl (TKN) και αμμωνίας

Για τον προσδιορισμό του ολικού αζώτου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Kjeldahl και έγινε σύμφωνα με τις οδηγίες του “Standard Methods” [APHA, 1975]. Χρησιμοποιήθηκε συσκευή μικρο-Kjeldahl με φιάλες χωρητικότητας 50 ml δείγματος. Η βασική αρχή του προσδιορισμού είναι η εξής: Παρουσίαθειϊκού οξέος (H_2SO_4) ,θειϊκού καλίου (K_2SO_4) καιθειϊκού υδραργύρου (HgSO_4) και κάτω από τη θερμοκρασία βρασμού τουθειϊκού οξέος (340°C) , το οργανικό άζωτο και η ελεύθερη αμμωνία μετατρέπονται σε αμμωνιακό άλας $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)$, αφού προηγηθεί οξείδωση (χώνευση) του οργανικού υλικού. Ως παράδειγμα της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα, είναι η οξείδωση της αλανίνης (Sawyer and McCarty, 1978β):



Μετά το τέλος της χώνευσης, προστίθεται αντιδραστήριο υδροξειδίου του νατρίου για την ανύψωση της τιμής του pH και αντιδραστήριοθειοθειϊκού νατρίου $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$, για τη διάσπαση των συμπλόκων του υδραργύρου με τα αμμωνιόντα και ακολουθεί απόσταξη. Η αποσταχθείσα αμμωνία κατακρατείται από διάλυμα βορικού οξέος και δείκτη. Η ποσότητά της, προσδιορίζεται εν συνεχεία, με τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμαθειϊκού οξέος 0.02 N. Η συγκέντρωση του αζώτου (ή της αμμωνίας) (σε mg N ανά L δείγματος) υπολογίζεται από τη σχέση :

$$\text{TKN} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A - B) \cdot 280}{V}$$

Όπου: A ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση του δείγματος σε ml, B ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε κατά την

τιτλοδότηση του τυφλού δείγματος (blank) σε ml και V ο όγκος του προς ανάλυση δείγματος που είναι ίσος με 50 ml.

▪ **Προσδιορισμός αγωγιμότητας**

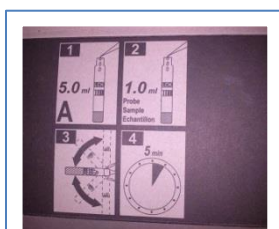
Η μέτρηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου φορητού, βαθμονομημένου, ηλεκτρονικού αγωγιμόμετρου (τύπου Vernier). Για την επίτευξη της μέτρησης αυτής, όπως και στον προσδιορισμό του pH στα στερεά δείγματα η αναλογία ήταν 2: 20 (στερεού: νερού) υπό ανάδευση (Garg et al., 2005).

Μέθοδοι μέτρησης προϊόντων κομποστοποίησης

▪ **Μέθοδος Μέτρησης Καλίου (K^+)**

Πριν την έναρξη της μέτρησης του καλίου πραγματοποιήθηκε προετοιμασία του δείγματος μέτρησης. Πάρθηκε δείγμα από τα δοχεία κομποστοποίησης το οποίο κάηκε στους $550^{\circ}C$ κι από αυτό κρατήθηκε ποσότητα 0,03 gr στάχτης. Στην στάχτη προστέθηκαν 5 ml πυκνό νιτρικό οξύ και τοποθετήθηκε σε μία μεγάλη κάψα. Παρέμεινε 1'-2' κι ύστερα υπέστη διήθηση με σκοπό να κρατηθεί το διαλυτό μέρος του (χρώμα κίτρινο). Το διαλυτό δείγμα που προέκυψε αναμείχθηκε με 50 ml 3D νερό τελικό όγκο και φυλάχθηκε σε ογκομετρική φιάλη. Για τον προσδιορισμό του K πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH με καυστικό νάτριο (NaOH) 6N (μεταξύ του 3-10). Η ίδια διαδικασία προετοιμασίας πραγματοποιήθηκε και για τη μέτρηση του φωσφόρου.

Για την μέτρηση του καλίου χρησιμοποιήθηκε Kit LCK328 της εταιρείας HACK .Το Kit περιείχε 24 φιαλίδια συμπεριλαμβανομένου κι ενός τυφλού (blank). Η μέθοδος ήταν η *Kalignost* και αποτελεί φωτομετρική μέθοδο μέτρησης για τον προσδιορισμού του καλίου. Η διάρκεια ζωής του Kit είναι 24 μήνες από την ημερομηνία παρασκευής του και οι συνθήκες αποθήκευσής του $15-25^{\circ}C$. Το εύρος μέτρησης είναι 8-50 mg/L K^+ . Σε κάθε φιαλίδιο προστέθηκε μία ποσότητα διαλυτού δείγματος και φωτομετρήθηκε στο φωτόμετρο.



**Kit-διαδικασία
προετοιμασίας**



**Συσκευασία με 24
φιαλίδια**



Φωτόμετρο

Εικόνα 2.5: Διαδικασία προετοιμασίας μέτρησης καλίου με Kit LCK328, φωτόμετρο που χρησιμοποιείται για την μέτρηση του καλίου.

▪ Μέθοδος Μέτρησης Φωσφόρου (P)

Πραγματοποιήθηκε προετοιμασία του δείγματος όπως αναφέρθηκε και για την διαδικασία μέτρησης του καλίου. Με την επιλογή της διαδικασίας αυτής παραλείφθηκε η διαδικασία χώνευσης του δείγματος για τη μέτρηση του φωσφόρου. Στη συνέχεια, όλα τα βήματα για τον προσδιορισμό παρέμειναν ίδια. Όλες οι παραπάνω αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το “Standard Methods” (for examination of water and wastewater-DryAshing).



Διήθηση με HNO₃



Μέθοδος μέτρησης φωσφόρου

Εικόνα2.6: Διήθηση δείγματος για την μέθοδο φωσφόρου και καλίου και μέθοδος μέτρησης φωσφόρου.

Στο προς ανάλυση δείγμα προστίθεται διάλυμα θειϊκού οξέος και αντιδραστήριο υπερθειϊκού αμμωνίου ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) και ακολουθεί θέρμανση για 30 λεπτά σε χύτρα ταχύτητας. Στη συνέχεια, το χαμηλό pH των δειγμάτων εξουδετερώνεται με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου. Ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών ιόντων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος όπως περιγράφεται στο “Standard Methods” [ascorbic acid method]. Το μολυβδαινικό-αμμώνιο ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$) και το τρυγικό-αντιμωνιακό κάλιο ($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) αντιδρούν κάτω από όξινες συνθήκες με τα ορθοφωσφορικά ιόντα και σχηματίζουν φωσφομολυβδαινικό οξύ ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$) το οποίο ανάγεται από το ασκορβικό οξύ και δίνει μια έγχρωμη ένωση που αναφέρεται ως “molybdenum blue” και έχει μέγιστο απορρόφησης στα 880 nm. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών ιόντων και συνεπώς και της συγκέντρωσης του ολικού φωσφόρου στο δείγμα γίνεται με καμπύλη βαθμονόμησης που έχει προκύψει από απορροφήσεις προτύπων διαλυμάτων δισόξιου φωσφορικού καλίου (KH_2PO_4).

2.2. Πορεία Πειραμάτων

Στη παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε η μελέτη της αναερόβιας συγχώνευσης αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων με την παράλληλη χρήση γεωργικών υπολειμμάτων (φρούτων και λαχανικών). Σκοπός ήταν η αξιοποίηση τους για παραγωγή μεθανίου και στη συνέχεια για περαιτέρω εκμετάλλευση. Ξεκίνησε η παράλληλη λειτουργία τριών συστημάτων σε CSTR αντιδραστήρες. Το μονοβάθμιο σύστημα περιλάμβανε τρεις μεθανογόνους αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας και πλήρης ανάδευσης όπου επεξεργάζονταν μίγμα γεωργικών υπολειμμάτων και αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων προς παραγωγή μεθανίου. Τέλος, καθώς οι μεθανογόνες απορροές δεν ήταν ικανές προς διάθεση στο περιβάλλον ή χρήση τους ως επανακυκλοφορία στα συστήματα έλαβαν χώρα πειράματα μετεπεξεργασίας τους μέσω συστήματος μεμβρανών διήθησης και της διαδικασίας λιπασματοποίησης.

2.3. Μελέτη Παραγωγής Μεθανίου στο Στάδιο της Μεθανογένεσης

2.3.1. Πειραματική Διαδικασία

Για την έναρξη λειτουργίας των μεθανογόνων αντιδραστήρων χρησιμοποιήθηκε λάσπη από το Βιολογικό Καθαρισμό Πάτρας. Οι αντιδραστήρες του μονοβάθμιου συστήματος επεξεργάζονταν μίγμα γεωργικών υπολειμμάτων (φρούτα και λαχανικά) και αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων (απόβλητα χοιροστασίου, βουστασίου, σφαγείου, ορνιθοτροφείου και προβάτων). Λειτουργήσαν σε δύο υδραυλικούς χρόνους παραμονής **HRT=37d** και **HRT=25d**, εκτός από τον 1^ο αντιδραστήρα που πραγματευόταν το σενάριο της Αχαΐας ο οποίος λειτουργήσε και σε τρίτο υδραυλικό χρόνο παραμονής **HRT=37d**. Έτσι, σύμφωνα με τον ενεργό όγκο και τον υδραυλικό χρόνο παραμονής υπολογίστηκε η τροφοδοσία των συστημάτων. Στη συνέχεια πριν την έναρξη των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε παστερίωση του αποβλήτου του σφαγείου. Η παστερίωση έγινε με εμβάπτιση του σε λουτρό σταθερής θερμοκρασίας 70°C για 1h.

Στα αντιπροσωπευτικά δείγματα που λαμβάνονταν από τον αντιδραστήρα προσδιορίζονταν οι εξής παράμετροι:

- pH
- Το παραγόμενο βιοαέριο
- Η σύσταση του βιοαερίου σε CH₄ και CO₂
- Τα πτητικά λιπαρά οξέα
- Τα ολικά και πτητικά στερεά
- Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD και d-COD)
- Η συγκέντρωση σε ολικούς και διαλυτούς υδατάνθρακες (CH και d-CH)
- Η συγκέντρωση ολικού και αμμωνιακού αζώτου
- Ο ολικός και διαλυτός φώσφορος.

2.3.2 Πειραματική Διάταξη Μεθανογόνου Αντιδραστήρα Μονοβάθμιου Συστήματος

Για την μελέτη της παραγωγής μεθανίου χρησιμοποιήθηκαν τρεις αναερόβιοι αντιδραστήρες (1) τύπου CH_4 -CSTR. Ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα ήταν 1 L και ο ενεργός όγκος του ήταν 500 mL. Πρόκειται για διπλότοιχους κυλινδρικούς αντιδραστήρες οι οποίοι λειτουργούν υπό συνεχή ανάδευση. Στο εσωτερικό τους ρέει νερό, το οποίο προέρχεται από το συνδεδεμένο υδατόλουτρο (2) με ανακυκλοφορία, εξασφαλίζοντας έτσι τις μεσόφιλες συνθήκες (37°C). Στην πάνω εξωτερική επιφάνεια του υπάρχει σωλήνας που επιτρέπει τη δειγματοληψία αερίου (3) για την μελέτη της σύστασης του. Εκτός από το τρίτο σύστημα που η δειγματοληψία του αερίου γίνεται μέσω μίας συσκευής παραγωγής βιοαερίου Ritter η οποία δίνει κατευθείαν τον όγκο σε mL. Από την έξοδο του αντιδραστήρα το αέριο μεταφέρεται με σωλήνα στην συσκευή μέτρησης της παραγωγής του βιοαερίου (4). Η τροφοδοσία εισέρχεται στον αντιδραστήρα χειροκίνητα από ένα σωλήνα που βρίσκεται στη μέση του αντιδραστήρα (7), καθώς η πυκνότητα των μιγμάτων τροφοδοσίας δεν επιτρέπει τη χρήση αντλίας για αυτό τον λόγο δεν ήταν δυνατή η χρήση αντλίας (6). Η δειγματοληψία του υγρού μίγματος γίνεται από τον σωλήνα που τροφοδοτείται (5). Η απορροή εξέρχεται από το πάνω μέρος και συλλέγεται σε γυάλινη, κωνική φιάλη όγκου 1 L (8). Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται αναλυτικά στην **Εικόνα 2.7** που ακολουθεί.



Εικόνα 2.7 : Η πειραματική διάταξη αναερόβιας συγχώνευσης στο στάδιο της μεθανογένεσης περιλαμβάνει: **1.** Αντιδραστήρας CSTR, **2.** Υδατόλουτρο, **3.** Σημείο αέριας δειγματοληψίας, **4.** Συσκευή μέτρησης βιοαερίου, **5.** Σωληνάκι τροφοδοσίας, **6.** Αντλία τροφοδότησης, **7.** Σωληνάκι δειγματοληψίας, **8.** Δοχείο απορροής.

Όπως αναφέρθηκε, η τροφοδοσία του αντιδραστήρα γινόταν χειροκίνητα, μια φορά τη μέρα τρεις φορές την εβδομάδα σε συγκεκριμένο χρόνο. Το μίγμα της τροφοδοσίας διατηρούνταν στο

ψυγείο για να μην αλλοιωθούν τα χαρακτηριστικά του. Ταυτόχρονα με την τροφοδοσία του αντιδραστήρα λάμβανε χώρα η απορροή του λόγω υπερχειλίσσης και έτσι ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα διατηρούνταν σταθερός. Η απορροή συλλεγόταν σε κωνική φιάλη 1 L, η οποία ήταν πωματισμένη αεροστεγώς με ελαστικό πώμα, που διέθετε 2 σωληνάκια. Το ένα συνδεόταν με την απορροή του μεθανογόνου αντιδραστήρα και το άλλο ήταν προσαρμοσμένο σε κατάλληλο σύστημα μέτρησης του παραγόμενου βιοαερίου ή αντίστοιχα για το τρίτο σύστημα της συσκευής **Ritter**.



Εικόνα 2.8: Συσκευή μέτρησης βιοαερίου **Ritter**.

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. Χαρακτηρισμός αποβλήτων

Διαφορετικά περιφερειακά αγροτοβιομηχανικά υποστρώματα, όπως απόβλητα σφαγείων βοοειδών, αγελάδων, χοίρων, προβάτων και πουλερικών, υπολείμματα φρούτων και λαχανικών μελετήθηκαν.

Κατά τη διαδικασία του χαρακτηρισμού προσδιορίστηκαν οι εξής παράμετροι: pH, ολικά στερεά (TS), ολικά πτητικά στερεά (VS), αιωρούμενα στερεά (TSS-VSS), ολικοί και διαλυτοί υδατάνθρακες (T-CH, d-CH), ολικό και διαλυτό COD (T-COD, d-COD), ολικό και διαλυτό οργανικό άνθρακα (TOC, d-OC), ολικό και αμμωνιακό άζωτο (TKN, NH₃-N), ολικός και διαλυτός φώσφορος (P, d-P), πτητικά λιπαρά οξέα (VFA's).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διαδικασία του χαρακτηρισμού των υλικών - αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων παρουσιάζονται στους **Πίνακες 3.1- 3.2- 3.3**.

Τα χαρακτηριστικά διαφόρων τυπικών αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων από την Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας μελετήθηκαν και καταγράφηκαν. Η επιλογή των υποστρωμάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη διαθεσιμότητά τους στην Περιφέρεια. Πιο συγκεκριμένα, στη Δυτική Ελλάδα, πιθανά υποστρώματα για την παραγωγή βιοαερίου υπήρξαν τα αγροτοβιομηχανικού τύπου απόβλητα, όπως οι κοπριές των ζώων (βοοειδών και χοίρων). Πρόσθετα υποστρώματα, δηλαδή απόβλητα σφαγείων και γεωργικά υπολείμματα (όπως φρούτα και λαχανικά) επιλέχθηκαν να αναλυθούν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους με σκοπό τη συμμετοχή τους ως συν-υποστρώματα στη διαδικασία της αναερόβιας συγχώνευσης .

Απόβλητα σφαγείων (περιεχόμενο εντέρων και αίμα ζώων) συλλέχθηκαν από σφαγεία βοοειδών και χοίρων που βρίσκονται στην Περιφερειακή Ενότητα (πρώην Νομαρχία) της Πρέβεζας (SW1). Τα συγκεκριμένα απόβλητα πολτοποιήθηκαν και ομογενοποιήθηκαν με μπλέντερ κουζίνας (Izzy E450 Multi Plus με διπλό "Quad Blade"). Η υγρή κοπριά χοίρων (LPM1) συλλέχθηκε από την Περιφέρεια της Πρέβεζας. Πρόσθετοι τύποι κοπριάς που περιλαμβάνουν αυτές των αγελάδων (CM), χοίρων (PM), προβάτων (SM), και πουλερικών (PoM2) συγκεντρώθηκαν από την Περιφερειακή Ενότητα Άρτας. Η κοπριά ξηράνθηκε στους 55°C κι αλέστηκε με γουδί από αχάτη και γουδοχέρι, και κοσκινίστηκε (με μέγεθος 125-315μm).

Απόβλητα πατάτας και λύματα επεξεργασίας πατάτας παραχωρήθηκαν από ένα εργοστάσιο επεξεργασίας πατάτας που βρίσκεται στην Περιφέρεια Αχαΐας. Στερεά απόβλητα φρούτων και λαχανικών που περιλαμβάνουν τα πορτοκάλια (OR) από την Περιφέρεια Άρτας, μελιτζάνες (EG), κολοκυθάκια (ZU), αγγούρια (PE) και πατάτες (PO) από την Περιφέρεια Πρέβεζας. Όπως και τα υπόλοιπα απόβλητα, τεμαχίστηκαν κι ομογενοποιήθηκαν με μπλέντερ κουζίνας (Izzy

E450 Multi Plus με διπλό ‘‘Quad Blade’’). Η ανάλυση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων πραγματοποιήθηκε με βάση τις αναλυτικές μεθόδους.

▪ Αναλυτικές Μέθοδοι

Οι μετρήσεις του pH διεξήχθησαν με τη βοήθεια ηλεκτροδίου (Orion 3-Star), ενώ τα ολικά και τα διαλυτά στερεά TS-VS, το συνολικό COD, TKN, αμμωνιακό άζωτο, φωσφορικά κι αλκαλικότητα προσδιορίστηκαν σύμφωνα με πρότυπες μεθόδους (APHA, 1995).

Ο προσδιορισμός των υδατανθράκων έγινε με την προσθήκη L-tryptophan, θειικού και βορικού οξέος καθώς μετρήθηκαν φασματοφωτομετρικά στα 520nm.

Οι φαινολικές ενώσεις προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu στα 760nm (Dareioti et al., 2009).

Εν κατακλείδι, τα απόβλητα με σκοπό να μελετηθούν χωρίστηκαν σε υγρά και στερεά. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται αναλυτικά οι παράμετροι που μετρήθηκαν.

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικές παράμετροι υγρών αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων που μελετήθηκαν.

Τύποι αποβλήτων Παράμετροι	Μονάδες	Βουστάσιο	Σφαγείο(SW1)	Χοιρόλυμα(LPM1)
pH	-	7.26	7.77	8.10
Ειδικό Βάρος	g/mL	-	-	1.03
TSS	g/L	48.60	-	-
VSS	g/L	35.80	-	-
TS	g/L	52.40	191.77	156.23
VS	g/L	35.83	183.68	113.41
Διαλυτό COD	g/L	23.02	285.12	11.64
Ολικό COD	g/L	62.50	327.64	150.83
Ολικός Οργανικός C	g/L	24.19	-	-
Ολικοί Υδατάνθρακες	g/L	8.12	2.67	21.94
Διαλυτοί Υδατάνθρακες	g/L	1.20	2.02	0.59

Ολικό N (TKN)	g/L	3.36	19.79	3.99
Αμμωνιακό N (NH₃ -N)	g/L	2.39	11.77	2.46
Ολικός P	mg/L	863.50	111.00	4080
Διαλυτός P	mg/L	21.68	40.00	70
Λίπη και Έλαια	g/L	2.87	-	-
Αλκαλικότητα	g CaCO ₃ /L	12.38	4.96	18.49
VFA's	mg/L	7241.8	-	-

“Συντομογραφίες: **SW1:** Παστεριωμένο απόβλητο σφαγείου από σφαγείο βοοειδών, **LPM1:** Υγρό χοιρόλυμα από την Περιφερειακή Ενότητα Πρέβεζας.

Τα απόβλητα σφαγείου (SW1) χαρακτηρίστηκαν από μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης καθώς ήταν πλούσια σε πρωτεΐνες και λιπίδια. Σημαντικά υψηλή ποσότητα τόσο αζώτου όσο και φωσφόρου (2.46 και 4.08 g/L, αντίστοιχα) παρατηρήθηκε στο υγρό χοιρόλυμα (LPM1) του δείγματος. Τέλος, η συνολική αλκαλικότητα του όξινου LPM1 παρατηρήθηκε υψηλή σε σχέση με όλους τους άλλους τύπους αποβλήτων (18.49 g CaCO₃/L).

Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικές παράμετροι στερεών αποβλήτων που μελετήθηκαν (φρούτα και λαχανικά).

Τύποι αποβλήτων Παράμετροι	Μονάδες	OR	ZU	PO	PE	EG
pH	-	3.56	7.77	4.74	5.93	4.06
Ειδικό Βάρος	g/mL	1.08	1.01	0.92	1.03	1.02
TSS	-	-	-	-	-	-
VSS	-	-	-	-	-	-
TS	% ^b WW	16.54	6.41	16.95	14.83	8.18
VS	% WW	15.89	5.44	18.47	14.29	7.63
Διαλυτό COD	g/g	68.28	36.94	18.47	67.14	43.91
Ολικό COD	g/g	106.7	101.06	103.13	113.82	110.76
Ολικοί Υδατάνθρακες	g/g	73.48	56.94	66.44	68.02	34.13
Διαλυτοί Υδατάνθρακες	g/g	63.05	27.75	6.31	63.52	27.68
Ολικό N (TKN)	g/g	0.70	2.42	0.88	0.59	1.54
Αμμωνιακό N (NH ₃ -N)	g/g	0.07	0.58	0.17	0.08	0.16
Ολικός P	g/g	0.17	0.11	0.23	0.08	0.42
Διαλυτός P	g/g	0.14	0.86	0.18	0.07	0.37
Φαινόλες	g/g	1.70	0.92	0.58	-	1.0
Αλκαλικότητα	g CaCO ₃ /L	-	0.19	0.17	0.01	-

^aΣυντομογραφίες: OR: πορτοκάλι, PE: αχλάδι, PO: πατάτα, ZU: κολοκυθάκι, EG: μελιτζάνα, ^b Wet weight(WW): νωπό βάρος.

Με σκοπό να διατηρηθούν εν δυνάμει αναλλοίωτα τα χαρακτηριστικά τους, τα απόβλητα αφού δειγματολήφθηκαν, αποθηκεύτηκαν ξεχωριστά στους -18°C μέχρι τη στιγμή της χρήσης τους στα εν λόγω πειράματα. Τα μίγματα που χρησιμοποιήθηκαν ως τροφοδοσία στον κάθε αντιδραστήρα, διατηρήθηκαν σε ψυγείο με σταθερή θερμοκρασία τους 4°C.

Πίνακας 3.3: Χαρακτηριστικές παράμετροι στερεών αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων που μετρήθηκαν.

Τύποι αποβλήτων Παράμετροι	Μονάδες	CM	PM	SM	PoM2
pH	-	7.37	8.24	8.59	8.79
Ειδικό Βάρος	g/mL	0.69	0.199	0.627	0.721
TSS	-	-	-	-	-
VSS	-	-	-	-	-
TS	% ^b WW	30.99	73.43	35.32	61.59
VS	% WW	27.91	56.19	28.56	45.11
Διαλυτό COD	g/g ^z DW	2.82	4.81	5.49	9.05
Ολικό COD	g/g DW	59.92	70.79	96.74	80.38
Ολικοί Υδατάνθρακες	g/g DW	27.17	22.05	36.63	22.48
Διαλυτοί Υδατάνθρακες	g/g DW	0.82	1.06	27.75	0.95
Ολικό N (TKN)	g/g DW	1.23	1.23	1.05	1.68
Αμμωνιακό N (NH₃ -N)	g/g DW	0.14	0.21	0.07	0.68
Ολικός P	g/g DW	0.55	2.08	0.32	2.03
Διαλυτός P	g/g DW	0.27	0.36	0.09	0.53
Φαινόλες	g/g DW	0.13	0.39	0.34	0.63
Αλκαλικότητα	g CaCO ₃ /L	0.11	0.67	0.34	0.87

^a Συντομογραφίες: **CM**:βουστάσιο, **PM**:χοιρόλυμα, **SM**:κοπριά προβάτων, **PoM2**:κοπριά πουλερικών από την Περιφέρεια Άρτας, ^z **Dry weight(DW)**: ξηρό βάρος, ^b **Wet weight(WW)**: νωπό βάρος.

2. Σενάρια

Η μελέτη της μεθανογένεσης αφορούσε μίγμα αποτελούμενο από αγροτοκτηνοτροφικά απόβλητα και μίγμα γεωργικών υπολειμμάτων (πορτοκάλι, κολοκύθι, πατάτα, αχλάδι, μελιτζάνα). Συγκεκριμένα, τα αγροτοκτηνοτροφικά απόβλητα αφορούσαν απόβλητα μονάδων χοιροστασίου, βουστασίου, σφαγείου και ορνιθοτροφείου. Λειτουργήσαν τρεις μεθανογόνοι αντιδραστήρες. Στον πρώτο, έγινε χρήση αποβλήτων βουστασίου και μίγματος γεωργικών υπολειμμάτων, στον δεύτερο μίγμα παστεριωμένου σφαγείου, βουστασίου, χοιρολύματος και μίγματος αποβλήτων λαχανικών και φρούτων και στον τρίτο μίγμα πορτοκαλιού, βουστασίου, χοιροστασίου, αποβλήτων προβάτων και ορνιθοτροφείου.

Στην συνέχεια, η απορροή που προέκυψε από τους μεθανογόνους αντιδραστήρες συλλέχθηκε και φυγοκεντρήθηκε με σκοπό την μετεπεξεργασία της με κομποστοποίηση και για να λάβει μέρος στη διήθηση μέσω μεμβρανών. Έτσι προέκυψαν τρία σενάρια – **Runs** , τα μίγματα των οποίων απεικονίζονται στον **Πίνακα 3.4**.



Εικόνα 3.1:Τροφοδοσίες των τριών σεναρίων.

Πίνακας 3.4: Συστάσεις μιγμάτων για τα τρία σενάρια (Runs) μεθανογένεσης.

Σενάριο	Σύσταση Μίγματος
Run I (Αχάϊα)	32% Πορτοκ. -32% Κολοκ. -31% Πατ.- 5% Βουστ.
Run II (Πρέβεζα)	33% Παστ.Σφαγ. -17% Βουστ. -17% Χοιρ. -9%Αχλ. -8%Κολοκ. -8%Μελιτζ. -8%Πατ.
Run III (Άρτα)	50% Πορτοκ. -12,5%Βουστ. -12,5%Χοιρ. -12,5%Προβ. -12,5%ορνιθ.

Πριν την διεξαγωγή των πειραμάτων έλαβε χώρα ο χαρακτηρισμός όλων των αποβλήτων αλλά και των μιγμάτων τους που επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν στα εν λόγω πειράματα. Έπειτα, στα

πειράματα που ακολούθησαν έγινε η μελέτη της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης των παραπάνω πρώτων υλών σε μεσόφιλες συνθήκες (37°C).

2.1. Σενάριο Αχαΐας

2.1.1. Χαρακτηρισμός Μίγματος

Run I (Αχαΐα)	32% Πορτοκ.-32% Κολοκ.-31% Πατ.-5% Βουστ.
----------------------	---

Η επιλογή των υποστρωμάτων του πρώτου σεναρίου που αφορά την περιοχή της Αχαΐας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη διαθεσιμότητά τους στην Περιφέρεια της Δυτικής Ελλάδας. Το συγκεκριμένο μίγμα αποτελείται κατά 95% από φρούτα και λαχανικά, ενώ μόνο το 5% είναι Βουστάσιο. Πρόκειται για ένα πολλά υποσχόμενο σενάριο καθώς τα αποτελούμενα συστατικά του παράγονται όλο τον χρόνο και σε αρκετά μεγάλες ποσότητες καθώς είναι πλούσια σε θρεπτικά για τους μικροοργανισμούς και χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο.

Στη συνέχεια, παρατίθεται ο σχετικός πίνακας που αφορά τον χαρακτηρισμό που πραγματοποιήθηκε. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του μίγματος καταγράφηκαν στον **Πίνακα 3.5**.

Πίνακας 3.5: Χαρακτηρισμός Μίγματος (**Run I**).

Παράμετροι	Run I (Αχαΐα)
pH	4.57
Ειδικό βάρος (g/mL)	1.0202
Αλκαλικότητα (mg CaCO ₃ / L)	-
TS (%)	7.80
VS (%)	7.26
TS (g/ L)	79.59
VS (g/ L)	74.13
Ολικό COD (g/ L)	76
Διαλυτό COD (g/ L)	44.4
Ολικοί Υδατάνθρακες (g/ L)	87.75
Διαλυτοί Υδατάνθρακες (g/ L)	21.5
Ολικό Άζωτο (g/ L)	1.44
Αμμωνιακό Άζωτο (g/ L)	0.24

Ολικός Φώσφορος (g/ L)	0.72
Διαλυτός Φώσφορος (g/ L)	0.37
Οξέα(mg/L)	
<i>Acetic</i>	1017.99
<i>Propionic</i>	-
<i>Isobutyric</i>	-
<i>Butyric</i>	-
<i>Isovaleric</i>	-
<i>Valeric</i>	-
<i>Caproic</i>	-

Σύμφωνα με την ανάλυση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του μίγματος παρατηρήθηκε φυσιολογική τιμή του PH για τη λειτουργία του αντιδραστήρα μας. Το μίγμα χαρακτηρίστηκε από υψηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες, υψηλό οργανικό φορτίο, μειωμένο ποσότητα οξέων και μηδενική αλκαλικότητα γεγονός που αποτέλεσα θετικό βήμα προς την υλοποίηση του σεναρίου μας.

2.1.2. Ανάλυση αποτελεσμάτων μίγματος αποβλήτων φρούτων, λαχανικών και βουστασίου σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας (CH₄-CSTR).

Για την εκτέλεση του εν λόγω πειράματος χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας τύπου CH₄ – CSTR προκειμένου να πραγματοποιηθεί μελέτη του σταδίου της μεθανογένεσης. Η μελέτη αφορούσε μίγμα βουστασίου, φρούτων και λαχανικών (95 : 5). Ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε τρεις χρόνους παραμονής συνολικά HRT=37d, HRT=25d και HRT=37d. Ο μεθανογόνος αντιδραστήρας χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή μεθανίου.

Αρχικά, ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε HRT=37d. Κατά τις πρώτες ημέρες λειτουργίας του παρουσιάστηκε πρόβλημα διαρροής με αποτέλεσμα να καθυστερήσει η ομαλή έναρξη του πειράματος. Στο **σχήμα 3 (i)** παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του βιοαερίου και μεθανίου στον μεθανογόνο αντιδραστήρα. Ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου είχε, τις πρώτες 14 ημέρες λειτουργίας, αρκετές αυξομειώσεις γεγονός που προκλήθηκε από την διαρροή που υπέστη ο αντιδραστήρας. Χρειάστηκε ένα χρονικό διάστημα περίπου 37 ημερών για να σταθεροποιηθεί το βιοαέριο σε 1.39 L/ L_r/ d, ενώ το μεθάνιο σε 0.82 L CH₄/ L_r/ d. Κατά τη διάρκεια του πρώτου υδραυλικού χρόνου παραμονής, συσσωρεύθηκαν σχετικά μικρές ποσότητες οξικού και προπιονικού οξέος και τελικά μετά από 24 ημέρες αποδομήθηκαν εντελώς (**σχήμα 4 (iv)**). Το pH του αντιδραστήρα διατηρήθηκε, με αρχικά μικρές αυξομειώσεις, σε σταθερή τιμή 7.36 (μέση τιμή), (**σχήμα 3 (ii)**), όπως και η αλκαλικότητα σε 6709.2mg CaCO₃/L (**σχήμα 4 (vii)**).

Στη συνέχεια, οι συγκεντρώσεις ολικού και διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (T-COD και d-COD) στον αντιδραστήρα αυξήθηκαν σαν αποτέλεσμα της αστάθειας του συστήματος λόγω διαρροής όμως γρήγορα αποκαταστάθηκαν. Παρατηρήθηκε από την 30^η ημέρα λειτουργίας του αντιδραστήρα σχετική μείωση του ολικού και διαλυτού ΧΑΟ (**σχήμα 4 (v)**). Η μείωση του ΧΑΟ σε συνδυασμό με την παραγωγή βιοαερίου στους αναερόβιους αντιδραστήρες είναι ένδειξη μικροβιακής δραστηριότητας και συγκεκριμένα μεθανογόνων βακτηρίων.

Παρατηρήθηκε μία σημαντική μείωση των ολικών στερεών (ΟΣ-TS) κατά 29.37% από 28.60 g/L σε 20.20 g/L ενώ τα πτητικά στερεά (ΠΣ-VS) μειώθηκαν κατά 23.89% από 16.95 g/L σε 12.90 g/L (**σχήμα 3 (iii)**). Τέλος, οι ολικοί υδατάνθρακες (T-CH) παρουσίασαν, αρχικά, αρκετές αυξομειώσεις όμως από την 40^η ημέρα λειτουργίας διατηρήθηκαν σχετικά σταθεροί (**σχήμα 4 (vi)**). Όπως αντίστοιχα και οι διαλυτοί υδατάνθρακες (d-CH) διατηρήθηκαν σταθεροί καθόλη τη διάρκεια του **HRT=37d**.

Στη συνέχεια, ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε υδραυλικό χρόνο παραμονής HRT=25d. Η ποσότητα τροφοδοσίας ήταν 20ml/d. Στο **σχήμα 3 (i)** παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου στον μεθανογόνο αντιδραστήρα. Ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου, τις πρώτες 40 ημέρες περίπου μετά την αλλαγή του HRT, ήταν αρκετά υψηλός, όπως κι η παραγωγή του CH₄ αρκετά ικανοποιητική με αποτέλεσμα να σταθεροποιηθεί το βιοαέριο σε

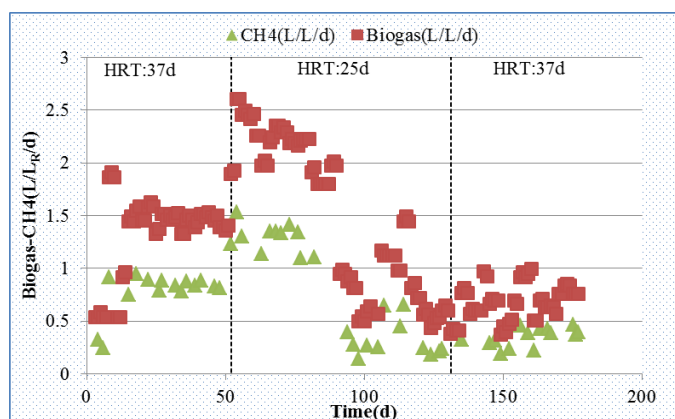
2.23 L/ L_T/ d ενώ το μεθάνιο σε 1.1 L CH₄/ L_T/ d. Όμως, η εμφάνιση κάποιων δυσλειτουργιών (διακοπή ανάδευσης-ανακυκλοφορίας) αποσταθεροποίησαν το σύστημα με αποτέλεσμα να συσσωρευθούν σημαντικές ποσότητες οξέων (**σχήμα 4 (iv)**) και η παραγωγή να διαταραχθεί και σαφώς να μειωθεί σημαντικά. Την 105^η ημέρα λειτουργίας τροφοδοτήθηκε ο αντιδραστήρας με 250 mL απορροής με σκοπό την μείωση των οξέων και την επαναφορά της ευστάθειας του συστήματος. Πάρθηκε δείγμα από την απορροή, όπου μετρήθηκαν τα οξέα καθώς η ποσότητά τους ήταν ελάχιστη. Η παραγωγή με την πάροδο των ημερών λόγω της αστάθειας στην οποία είχε επέλθει το σύστημα, συνεχώς μειωνόταν. Κρίθηκε αναγκαία η αλλαγή του χρόνου παραμονής σε 37d. Έτσι, 51 ημέρες μετά την αλλαγή του υδραυλικού χρόνου παραμονής το βιοαέριο σταθεροποιήθηκε σε 0.756 L/ L_T/ d και το μεθάνιο σε 0.396 L CH₄/ L_T/ d (**σχήμα 3 (i)**).

Μετά την 98^η ημέρα λειτουργίας (46 ημέρες μετά την αλλαγή του δεύτερου HRT) παρουσιάστηκε συσσώρευση οξικού και προπιονικού οξέος με αποτέλεσμα το pH στον αντιδραστήρα να μειωθεί από 7.74 (μέση τιμή) που κυμαινόταν σε χαμηλά επίπεδα προκαλώντας αστάθεια στο σύστημα (**σχήμα 3 (ii)**). Καθημερινά ρυθμιζόταν με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων (2mL) KOH ή NaOH με σκοπό την σταθεροποίησή του στην τιμή του pH λειτουργίας του αντιδραστήρα. Τελικά, μετά από την αλλαγή του χρόνου παραμονής και 177 ημέρες λειτουργίας του αντιδραστήρα όλα τα οξέα καταναλώθηκαν σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό και η παραγωγή σταθεροποιήθηκε αν και σε χαμηλά επίπεδα.

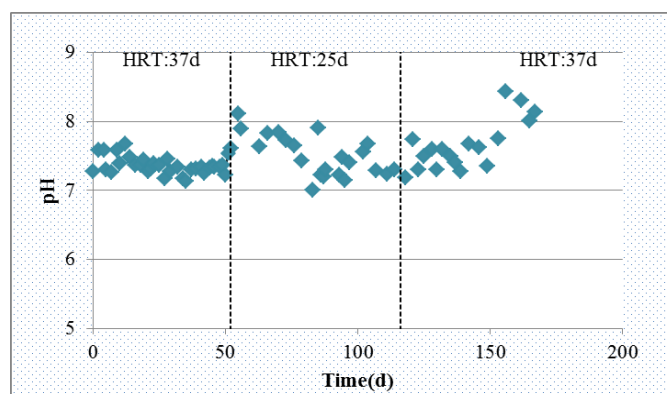
Παρατηρήθηκε μείωση των ολικών στερεών (ΟΣ-TS) μέχρι και την 98^η ημέρα λειτουργίας κατά 32.5% από 42 g/L σε 28.35 g/L, ενώ τα πτητικά στερεά (ΠΣ-VS) παρέμειναν σε σχετικά σταθερά επίπεδα. Μετά την συσσώρευση των οξέων, υπήρξαν αρκετές αυξομειώσεις στην σύσταση των στερεών στο σύστημα με αποτέλεσμα τελικά να αποδομηθούν κατά 36.91% από 48.35 g/L σε 30.5 g/L και να αποκατασταθεί η ισορροπία του συστήματος ύστερα από 173 ημέρες λειτουργίας (**σχήμα 3 (iii)**).

Αρκετές ήταν οι αυξομειώσεις και στη σύσταση του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου μέχρι και την 91^η ημέρα λειτουργίας του αντιδραστήρα. Τις επόμενες 16 ημέρες (107^η ημέρα λειτουργίας) το COD μειώθηκε κατά 21.05% από 37.49 g/L σε 29.6 g/L (**σχήμα 4 (v)**). Σε αντίθεση με το διαλυτό ΧΑΟ που παρέμεινε σε σχετικά σταθερά επίπεδα με μικρές αυξομειώσεις. Μετά την αλλαγή του HRT σε 37d, το ολικό και το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (T-COD και d-COD) αυξήθηκαν αρκετά γεγονός που αποδεικνύει την αστάθεια που είχε επέλθει το σύστημα. Τέλος, οι ολικοί και διαλυτοί υδατάνθρακες (T-CH, d-CH) παρουσίασαν αρκετές αυξομειώσεις καθόλη τη διάρκεια του δεύτερου και του τρίτου HRT (25d και 37d) με αποτέλεσμα εν τέλει να μην αποδομηθούν και να καταλήξουν σε τιμές 3.76 g/L T-CH και 0.39 g/L d-CH (**σχήμα 4 (vi)**).

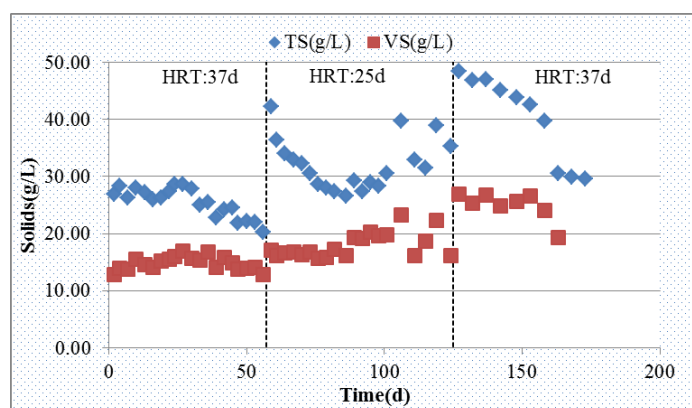
Μέχρι και την 108^η ημέρα λειτουργίας το COD της τροφοδοσίας είχε την τιμή 76 g/L, ενώ στη συνέχεια μετρήθηκε και μέχρι την 177^η ημέρα λειτουργίας αυξήθηκε κατά 19.57% σε 94.5 g/L. Η αλλαγή είναι πιθανό να πραγματοποιήθηκε λόγω της δημιουργίας νέας τροφοδοσίας εν μέσω του πειράματος. Το ποσοστό αφαίρεσης COD για τις πρώτες 108 ημέρες βρέθηκε 65% ενώ των επόμενων ημερών μόλις 42% .



(i)

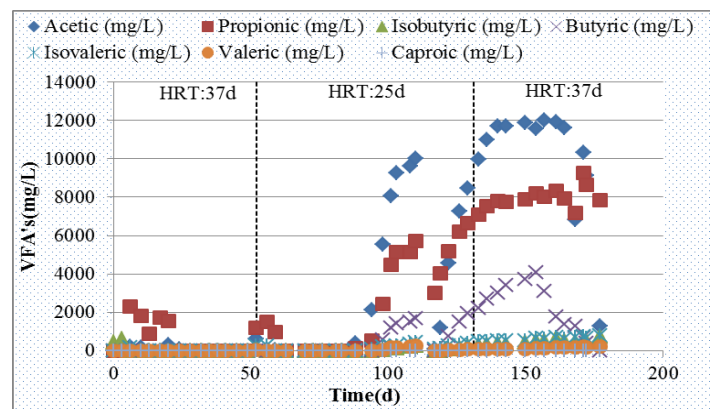


(ii)

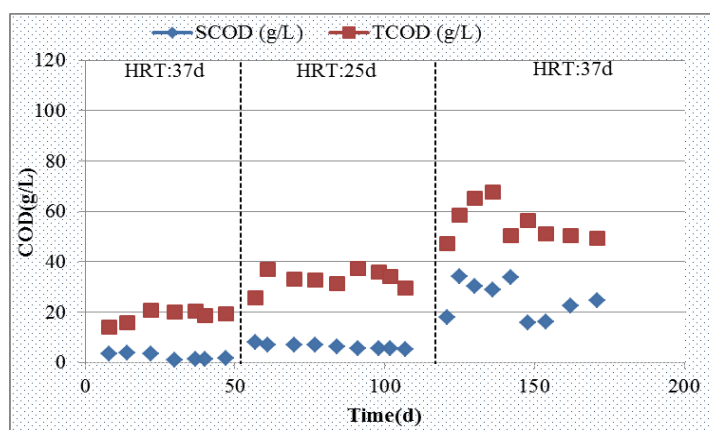


(iii)

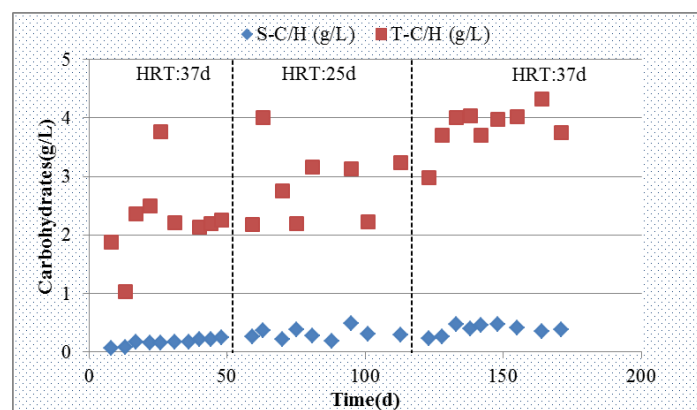
Σχήμα 3: (i) Παραγωγή μεθανίου και βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου, (ii) pH, (iii) Σύσταση ολικών και πτητικών στερεών.



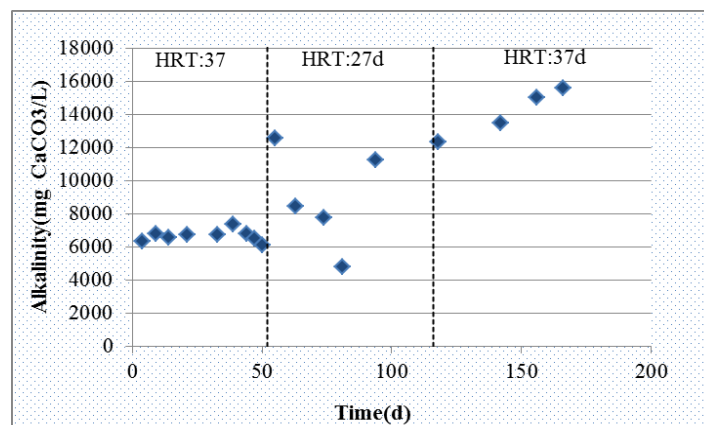
(iv)



(v)



(vi)



(vii)

Σχήμα 4: (iv) Η παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων, (v) Ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο κατά τη διάρκεια του πειράματος, (vi) Αποδόμηση των ολικών και διαλυτών υδατανθράκων, (vii) αλκαλικότητα στον αντιδραστήρα.

2.2. Σενάριο Πρέβεζας

2.2.1. Χαρακτηρισμός Μίγματος

Run II (Πρέβεζα)	33%Παστ.Σφαγ.-17%Βουστ.-17%Χοιρ.-9%Αχλ.-8%Κολοκ.- 8%Μελιτζ.-8%Πατ.
-----------------------------------	---

Η επιλογή των υποστρωμάτων του δεύτερου σεναρίου που αφορά την περιοχή της Πρέβεζας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη διαθεσιμότητά τους στην περιοχή. Λόγω του μεγάλου αριθμού σφαγείων και της μεγάλης ποσότητας αποβλήτων από αυτά καθορίστηκε το 33% του μίγματός να είναι το σφαγείο, ως κατάλληλο υπόστρωμα. Στη συνέχεια, λόγω της αυξημένης αγροτικής παραγωγής, το υπόλοιπο 33% περιλαμβάνει φρούτα (αχλάδι) και λαχανικά (πατάτα, μελιτζάνα, κολοκύθι) και το 34% περιλαμβάνει υγρά απόβλητα βουστασίου και χοιροστασίου. Η υψηλή περιεκτικότητα του σφαγείου σε οργανικό φορτίο (327.64g/l TCOD) κυρίως αλλά και των υπολοίπων υποστρωμάτων καθώς κι η πλούσια ποσότητα σε θρεπτικά όπως άζωτο και φώσφορο καθιστά το σενάριο κατάλληλο για ικανοποιητική παραγωγή βιοαερίου. Τέλος, ένα πλεονέκτημα του συγκεκριμένου σεναρίου είναι ότι σχεδόν όλα τα υποστρώματα από τα οποία αποτελείται είναι διαθέσιμα όλο το χρόνο, γεγονός που διευκολύνει τη διαδικασία.

Στη συνέχεια, παρατίθεται ο σχετικός πίνακας (**Πίνακα 3.6.**) που αφορά τον χαρακτηρισμό που πραγματοποιήθηκε.

Πίνακας 3.6: Χαρακτηρισμός Μίγματος (**Run II**).

Παράμετροι	Run II (Πρέβεζα)
pH	6.15
Ειδικό βάρος (g/mL)	0.9846
Αλκαλικότητα (mg CaCO ₃ / L)	2387.5
TS (%)	7.239
VS (%)	6.56
TS (g/ L)	70.95
VS (g/ L)	64.58
Ολικό COD (g/ L)	61.1
Διαλυτό COD (g/ L)	16.2
Ολικοί Υδατάνθρακες (g/ L)	6.66
Διαλυτοί Υδατάνθρακες (g/ L)	2.95
Ολικό Άζωτο (g/ L)	9.315
Αμμωνιακό Άζωτο (g/ L)	2.366
Ολικός Φώσφορος (g/ L)	0.9438

Διαλυτός Φώσφορος (g/ L)	0.414
Οξέα(mg/L)	
<i>Acetic</i>	350.03
<i>Propionic</i>	2297.36
<i>Isobutyric</i>	321.59
<i>Butyric</i>	1118.53
<i>Isovaleric</i>	455.37
<i>Valeric</i>	19.13
<i>Caproic</i>	-

Σύμφωνα με την ανάλυση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του μίγματος παρατηρήθηκε πιο υψηλό από τη φυσιολογική τιμή του PH για τη λειτουργία του αντιδραστήρα μας με αποτέλεσμα να ρυθμίζεται συχνά ώστε να παραμένει στα επιθυμητά πλαίσια. Το μίγμα χαρακτηρίστηκε από χαμηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες, αρκετά υψηλό οργανικό φορτίο, φυσιολογική ποσότητα οξέων και υψηλή αλκαλικότητα (λόγω της υψηλής τιμής του PH).

2.2.2. Ανάλυση αποτελεσμάτων μίγματος αποβλήτων φρούτων, λαχανικών, βουστασίου, παστεριωμένου σφαγείου και χοιρολύματος σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας (CH₄-CSTR).

Για την εκτέλεση του εν λόγω πειράματος χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας τύπου CH₄ – CSTR προκειμένου να πραγματοποιηθεί μελέτη του σταδίου της μεθανογένεσης. Η μελέτη ήταν για το μίγμα αποτελούμενο από 33% παστεριωμένο σφαγείο, 17% βουστάσιο, 17% υγρό χοιρόλυμα, 8% κολοκύθι, 8% μελιτζάνα και 8% πατάτα. Είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι πραγματοποιήθηκε παστερίωση του εν λόγω σφαγείου στους 70°C για 1 ώρα υπό συνεχή ανάδευση με σκοπό την μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε δύο χρόνους παραμονής συνολικά HRT=37d και HRT=25d. Ο μεθανογόνος αντιδραστήρας χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή μεθανίου. Ο αντιδραστήρας αρχικά λειτούργησε σε υδραυλικό χρόνο παραμονής HRT=37d.

Η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων (VFA's) στον αντιδραστήρα από την έναρξη του πειράματος ήταν μικρή. Χρειάστηκαν περίπου 20 ημέρες για να καταναλωθούν. Το pH καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος διατηρήθηκε στο 7.75 (μέση τιμή). Παρουσίασε μία τάση αύξησης όμως συνεχώς ρυθμιζόταν με προσθήκη μικρής ποσότητας ασθενούς υδροχλωρικού οξέος (HCl 6N-2ml). Χρειάστηκε ένα χρονικό διάστημα 30 ημερών για να σταθεροποιηθεί το pH σε μέση τιμή 7.5 (**σχήμα 5 (i)**) με αποτέλεσμα να μειωθεί και η αλκαλικότητα στον αντιδραστήρα σε 8500 mg CaCO₃/L (**σχήμα 6 (vii)**). Στο σχήμα 5 (i) παρουσιάζεται ο ρυθμός

παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου στον μεθανογόνο αντιδραστήρα. Ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου είχε αρκετές αυξομειώσεις κατά τη διάρκεια του πρώτου υδραυλικού χρόνου παραμονής $HRT=37d$. Μέχρι και την 25^η ημέρα λειτουργίας το βιοαέριο κυμαινόταν σε υψηλά επίπεδα της κλίμακας του $1\text{ L/L}_r/d$. Ύστερα, άρχισε να μειώνεται και εν τέλει σταθεροποιήθηκε το βιοαέριο σε $0.63\text{ L/L}_r/d$ ενώ το μεθάνιο σε $0.37\text{ L CH}_4/\text{L}_r/d$, όπως φαίνεται στο **σχήμα 5 (i)**.

Παρατηρήθηκε μείωση του ολικού και διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (T-COD και d-COD) μέχρι την 45^η ημέρα λειτουργίας κατά 20.56%. Η μείωση του ΧΑΟ σε συνδυασμό με την παραγωγή βιοαερίου στους αναερόβιους αντιδραστήρες είναι ένδειξη μικροβιακής δραστηριότητας και συγκεκριμένα μεθανογόνων βακτηρίων (**σχήμα 6 (v)**).

Στη συνέχεια, παρατηρήθηκε μέχρι και την 19^η ημέρα λειτουργίας μία σημαντική μείωση των ολικών στερεών (ΟΣ-TS) κατά 36.52% από 35.60 g/L σε 22.60 g/L ενώ τα πτητικά στερεά (ΠΣ-TS) μειώθηκαν κατά 48.78% από 26.65 g/L σε 13.65 g/L παρόλο τις αρκετές αυξομειώσεις που υπήρξαν. Από την 20^η ημέρα λειτουργίας και έπειτα άρχισαν να συσσωρεύονται και πάλι οξέα και σε συνδυασμό με την αύξηση του pH επήλθε αστάθεια στο σύστημα με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της παραγωγής (**σχήμα 6 (iv)**).

Τέλος, η αποδόμηση των ολικών υδατανθράκων μέχρι και την 25^η ημέρα ήταν 38.14% από 5.9 g/L σε 3.65 g/L , ενώ στη συνέχεια παρουσιάστηκε άνοδος και στους διαλυτούς υδατάνθρακες γεγονός που υποδηλώνει την αστάθεια που βρισκόταν το σύστημα (**σχήμα 6 (vi)**).

Ο μεθανογόνος αντιδραστήρας λειτούργησε από την 45^η ημέρα με υδραυλικό χρόνο παραμονής **$HRT=25d$** . Η τροφοδοσία πλέον ήταν 20 mL/d . Στο σχήμα 5 (i) παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου στον μεθανογόνο αντιδραστήρα. Τις πρώτες 10 ημέρες μετά την αλλαγή του HRT (μέχρι και την 53^η ημέρα) ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου αυξήθηκε αρκετά. Η παραγωγή βιοαερίου άρχισε να μειώνεται σημαντικά τις επόμενες 7 ημέρες. Πραγματοποιήθηκε έλεγχος και διαπιστώθηκε πώς ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα είχε μειωθεί αρκετά. Έτσι, τροφοδοτήθηκε με ολόκληρη την ποσότητα της απορροής και για μια εβδομάδα δεν πάρθηκε δείγμα με σκοπό την επανάκαμψη του συστήματος. Χρειάστηκε ένα χρονικό διάστημα 25 ημερών για να επανέλθει η παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου (**σχήμα 5 (i)**). Εν τέλει, μετά από αυξομειώσεις την 110^η ημέρα λειτουργίας σταθεροποιήθηκε το βιοαέριο σε $1.28\text{ L/L}_r/d$ και το μεθάνιο σε $0.75\text{ L CH}_4/\text{L}_r/d$. Η μέγιστη τιμή του βιοαερίου παρουσιάστηκε την 153^η ημέρα λειτουργίας με τιμή $2.12\text{ L/L}_r/d$ και το μεθάνιο με τιμή $1.24\text{ L CH}_4/\text{L}_r/d$. Στο **σχήμα 5 (ii)** απεικονίζεται το pH το οποίο διατηρήθηκε σε υψηλά επίπεδα με μέση τιμή 7.77. Κατά τη διάρκεια του πειράματος παρουσίαζε μία τάση αύξησης, με αποτέλεσμα να ρυθμίζεται συνεχώς με την προσθήκη μικρής ποσότητας υδροχλωρικού οξέος (2 mL περίπου), όπως αντίστοιχα και η αλκαλικότητα παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα με μέση τιμή

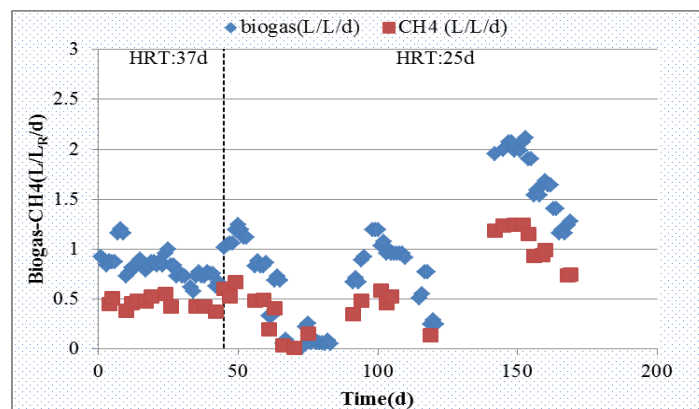
12000 mg CaCO₃/L (λόγω υψηλού pH) **(σχήμα 6 (vii))**. Όσον αφορά τα πτητικά λιπαρά οξέα, η σύστασή τους αρχικά παρέμενε ασήμαντη όμως προς το τέλος της λειτουργίας του αντιδραστήρα συσσωρεύθηκαν ποσότητες οξικού οξέος όμως γρήγορα η μεγαλύτερη ποσότητα τους καταναλώθηκε **(σχήμα 6 (iv))**.

Παρατηρήθηκε μία μείωση του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (T-COD) μέχρι και την 118^η ημέρα λειτουργίας. Στη συνέχεια, παρουσιάστηκε σημαντική αύξηση γεγονός που οφείλεται στην αστάθεια που είχε επέλθει το σύστημα. Παράλληλα, το διαλυτό ΧΑΟ (d-COD) κυμάνθηκε σε σταθερά επίπεδα μέχρι και την 118^η ημέρα, παρουσιάζοντας προς το τέλος μία αύξηση της τάξης του 27.76% **(σχήμα 6 (v))**.

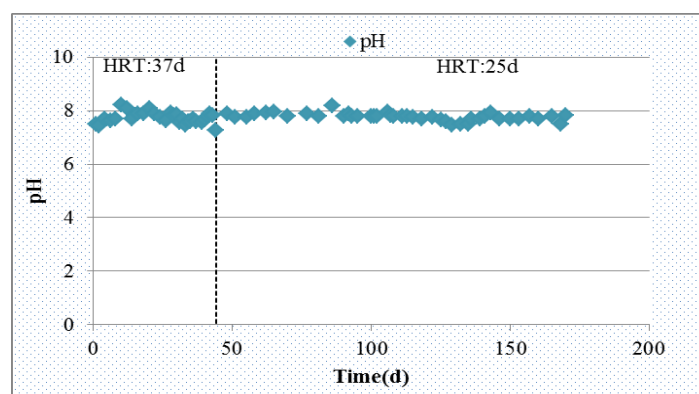
Παρατηρήθηκε μία σημαντική μείωση των ολικών στερεών (ΟΣ-TS) κατά 37.72% από 45.2 g/L σε 28.15 g/L ενώ σημαντική ήταν και η μείωση των πτητικών στερεών (ΠΣ-TS) κατά 37.63% από 29.1 g/L σε 18.15 g/L **(σχήμα 5 (iii))**.

Τέλος, όσον αφορά τους ολικούς υδατάνθρακες, μετά την αλλαγή του HRT μέχρι και την 93^η ημέρα λειτουργίας με μικρές αυξομειώσεις κατέληξε στην τιμή των 4.99 g/L. Τις επόμενες ημέρες η σύσταση των ολικών υδατανθράκων αυξήθηκε σημαντικά με την 109^η ημέρα να λάβουν την υψηλότερη τιμή 8.29 g/L από όπου αποδομήθηκαν έως το τέλος των πειραμάτων κατά 32.56%. Αντίστοιχα, και οι διαλυτοί υδατάνθρακες με υψηλότερη τιμή τους την 109^η ημέρα (0.74 g/L) αποδομήθηκαν κατά 37.23 % σε τιμή 0.46 g/L **(σχήμα 6 (vi))**.

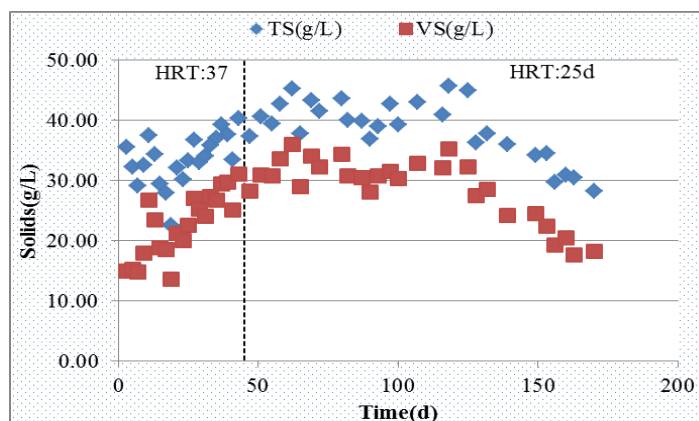
Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος πραγματοποιήθηκε μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου της τροφοδοσίας. Μέχρι και την 45^η ημέρα λειτουργίας το COD της τροφοδοσίας είχε την τιμή 61.1 g/L, ενώ στη συνέχεια μετρήθηκε και μέχρι την 170^η ημέρα λειτουργίας αυξήθηκε κατά 19.93% σε 76.31 g/L. Το ποσοστό αφαίρεσης COD για τις πρώτες 45 ημέρες βρέθηκε 49.22% ενώ των επόμενων ημερών μόλις 8.41%. Το μικρό ποσοστό αφαίρεσης μέχρι και την 170^η ημέρα λειτουργίας οφείλεται στην αστάθεια του συστήματος καθώς το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο παρουσίασε αρκετές αυξομειώσεις με αποτέλεσμα το ποσοστό αφαίρεσης εν τέλει να είναι ελάχιστο.



(i)

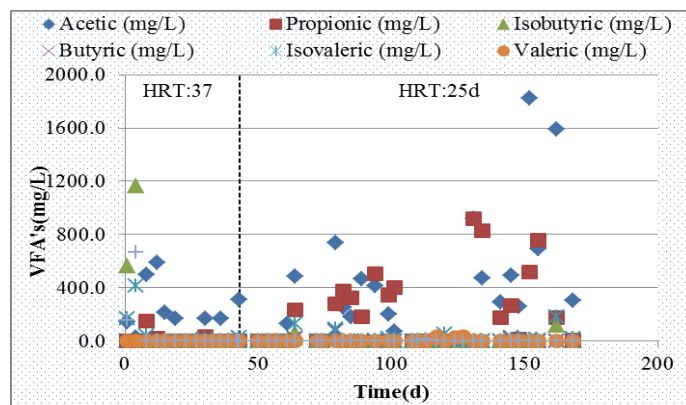


(ii)

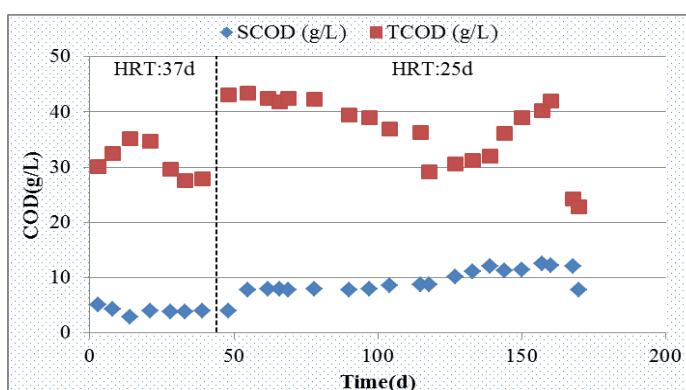


(iii)

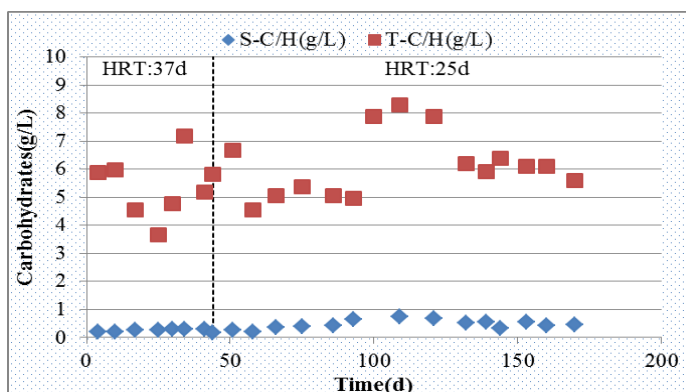
Σχήμα 5: (i) Παραγωγή μεθανίου και βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου, (ii) pH, (iii) Σύσταση ολικών και πτητικών στερεών.



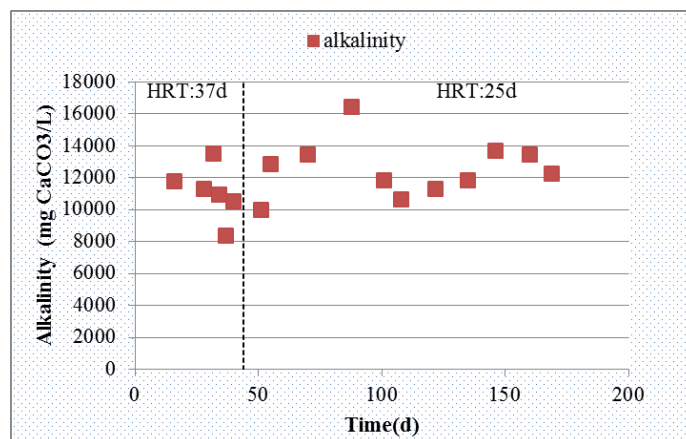
(iv)



(v)



(vi)



(vii)

Σχήμα 6: (iv) Η παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων, (v) Ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο κατά τη διάρκεια του πειράματος, (vi) Αποδόμηση των ολικών και διαλυτών υδατανθράκων, (vii) αλκαλικότητα στον αντιδραστήρα.

2.3. Σενάριο Άρτας

2.3.1. Χαρακτηρισμός Μίγματος

Run III (Άρτα)	50%Πορτοκ.-12,5%Βουστ.-12,5%Χοιρ.-12,5%Προβ.-12,5%ορνιθ.
-----------------------	--

Η επιλογή των υποστρωμάτων του τρίτου σεναρίου που αφορά την περιοχή της Άρτας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη διαθεσιμότητά τους στην Περιφέρεια. Το συγκεκριμένο μίγμα αποτελείται κατά το ήμισυ από φρούτα (πορτοκάλι), ενώ το υπόλοιπο από στερεά απόβλητα βουστασίου, χοιροστασίου, προβάτων και ορνιθοτροφείου. Πρόκειται για ένα υποσχόμενο σενάριο καθώς τα αποτελούμενα υποστρώματα παράγονται όλο τον χρόνο και σε αρκετά μεγάλες ποσότητες καθώς είναι πλούσια σε θρεπτικά συστατικά και χαρακτηρίζονται από σχετικά υψηλό οργανικό φορτίο.

Στη συνέχεια, παρατίθεται ο σχετικός πίνακας που αφορά τον χαρακτηρισμό που πραγματοποιήθηκε. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του μίγματος καταγράφηκαν στον **Πίνακα 3.7.**

Πίνακας 3.7: Χαρακτηρισμός Μίγματος (**Run III**).

Παράμετροι	Run III (Αρτα)
pH	6.71
Ειδικό βάρος (g/mL)	1.0088
Αλκαλικότητα (mg CaCO ₃ / L)	1262.5
TS (%)	5.08
VS (%)	4.17
TS (g/ L)	51.26
VS (g/ L)	42.1
Ολικό COD (g/ L)	39.8
Διαλυτό COD (g/ L)	20.3
Ολικοί Υδατάνθρακες (g/ L)	14.25
Διαλυτοί Υδατάνθρακες (g/ L)	8.05
Ολικό Άζωτο (g/ L)	1.3
Αμμωνιακό Άζωτο (g/ L)	0.23
Ολικός Φώσφορος (g/ L)	0.838
Διαλυτός Φώσφορος (g/ L)	0.49
Οξέα(mg/L)	
<i>Acetic</i>	1147.69
<i>Propionic</i>	-
<i>Isobutyric</i>	-
<i>Butyric</i>	-
<i>Isovaleric</i>	-
<i>Valeric</i>	-
<i>Caproic</i>	-

Σύμφωνα με την ανάλυση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του μίγματος παρατηρήθηκε υψηλότερη τιμή του pH από την επιθυμητή, γεγονός που δεν προκάλεσε πρόβλημα αργότερα. Το μίγμα χαρακτηρίστηκε για το περιεχόμενό του σε υδατάνθρακες, οργανικό φορτίο, ποσότητα οξέων και τιμή αλκαλικότητας. Η τελευταία κινήθηκε σε φυσιολογικές τιμές, γεγονός που αποτέλεσε θετικό βήμα προς την υλοποίηση του σεναρίου.

2.3.2. Παραγωγή μεθανίου από μίγμα αγροτοκτηνοτροφικών και γεωργικών υπολειμμάτων σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας (CH₄-CSTR).

Για την εκτέλεση του εν λόγω πειράματος χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας τύπου CH₄ – CSTR προκειμένου να πραγματοποιηθεί μελέτη του σταδίου της μεθανογένεσης. Η μελέτη

ήταν σε μίγμα στερεών αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων (απόβλητα χοιροστασίου, προβάτων, πουλερικών και βοοειδών) και γεωργικών υπολειμμάτων (πορτοκάλι) με ποσοστό (50 : 50). Ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε δύο υδραυλικούς χρόνους παραμονής (HRT:37d και 25d). Ο μεθανογόνος αντιδραστήρας χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή μεθανίου.

Αρχικά, ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε HRT=37d. Η ποσότητα της καθημερινής τροφοδοσίας ήταν 14ml/d. Η τροφοδοσία του μεθανογόνου αντιδραστήρα περιείχε μηδενικές ποσότητες πτητικών λιπαρών οξέων γεγονός το οποίο ήταν θετικό για την πορεία του πειράματος. Όπως φαίνεται και στο **σχήμα 8 (iv)** μικρές ποσότητες οξικού και προπιονικού οξέος εμφανίστηκαν, όμως γρήγορα καταναλώθηκαν μέχρι και την 66^η ημέρα λειτουργίας. Στην πορεία του πειράματος, το pH διατηρήθηκε στα επιθυμητά επίπεδα (**σχήμα 7 (i)**) με τιμή 7.34 (μέση τιμή), όπως και η αλκαλικότητα παρέμεινε σχεδόν σε σταθερά επίπεδα με μέση τιμή 4552.08 mg CaCO₃/L (**σχήμα 8 (vii)**). Στο **σχήμα 7 (i)** παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου στον μεθανογόνο αντιδραστήρα. Ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου είχε αρκετές αυξομειώσεις κατά τη διάρκεια του πειράματος. Χρειάστηκε ένα χρονικό διάστημα 65 ημερών ώστε το βιοαέριο τελικά να σταθεροποιηθεί σε 0.3857 L/ L_r/ d και το μεθάνιο σε 0.21L CH₄/ L_r/ d. Η σύσταση του βιοαερίου ανιχνεύτηκε στη μέγιστη τιμή της την 45^η ημέρα με 0.473 L/ L_r/ d αν και στην πορεία μειώθηκε κατά 7.7% και τελικά σταθεροποιήθηκε την 65^η ημέρα με σύσταση 0.3857 L/ L_r/ d.

Παρατηρήθηκε μείωση του ολικού και διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (T-COD και d-COD) από την 24^η ημέρα μέχρι και 56^η ημέρα λειτουργίας κατά 19.4% από 37.87 g/L σε 30.52 g/L και κατά 63.32% από 2.25 g/L σε 0.83 g/L αντίστοιχα. Τις πρώτες ημέρες λειτουργίας παρουσιάστηκε μία σχετική αύξηση του d-COD και T-COD, που ενδεχομένως να οφείλεται στο διάστημα που χρειάστηκαν οι μικροοργανισμοί για να εγκλιματιστούν στο συνθήκες και στις διάφορες δυσλειτουργίες του συστήματος (διαρροή, χαλασμένο ritter μέτρησης). Εν τέλει, η μείωση του ΧΑΟ σε συνδυασμό με την παραγωγή βιοαερίου στους αναερόβιους αντιδραστήρες είναι ένδειξη μικροβιακής δραστηριότητας και συγκεκριμένα μεθανογόνων βακτηρίων (**σχήμα 8 (v)**).

Η ποσότητα των στερεών αυξήθηκε την πρώτη εβδομάδα λειτουργίας καθώς η τροφοδοσία του αντιδραστήρα για το σενάριο της Άρτας περιείχε μεγάλες ποσότητες στερεών. Παρατηρήθηκε μία μείωση των ολικών στερεών (ΟΣ-TS) κατά 24.28% από 38.5 g/L σε 29.15 g/L και των πτητικών λιπαρών οξέων (ΠΣ-VS) κατά 23.92% από 25.5 g/L σε 19.4 g/L. Γενικά, παρόλη τη μείωση που παρατηρήθηκε υπήρξαν πολλές αυξομειώσεις κατά τη διάρκεια του πειράματος γεγονός που οφείλεται στη φύση της τροφοδοσίας όπως αναφέρθηκε παραπάνω (**σχήμα 7 (iii)**).

Τέλος, οι ολικοί και διαλυτοί υδατάνθρακες (T-CH, d-CH) παρέμειναν σχετικά σταθεροί. Οι ολικοί υδατάνθρακες αρχικά παρουσίασαν μία αύξηση γεγονός που οφείλεται στη μεγάλη

ποσότητα των στερεών της τροφοδοσίας. Ενώ στη συνέχεια διατηρήθηκαν σε σχετικά σταθερά επίπεδα. Εν τέλει σταθεροποιήθηκαν στα 5.28 g/L T-CH και 0.09 g/L d-CH (σχήμα 8 (vi)).

Στη συνέχεια, ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε χρόνο παραμονής HRT=25d. Η ποσότητα της καθημερινής τροφοδοσίας αυξήθηκε στα 20.1ml/d. Στο σχήμα 7 (i) παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου και βιοαερίου στον μεθανογόνο αντιδραστήρα. Ο ρυθμός παραγωγής του βιοαερίου παρουσίασε αρκετές αυξομειώσεις κατά τη διάρκεια του 2^{ου} HRT, όμως 120 ημέρες μετά την αλλαγή σταθεροποιήθηκε τελικά σε βιοαέριο 1.09 L/ L_r/ d και μεθάνιο 0.57 L CH₄/ L_r/ d. Η χαμηλότερη σύσταση βιοαερίου και μεθανίου εμφανίστηκε την 121^η ημέρα λειτουργίας (0.675 L/ L_r/ d και 0.352 L CH₄/ L_r/ d). Το βιοαέριο παρουσίασε τη μέγιστη τιμή του την 143^η ημέρα, 78 ημέρες μετά την αλλαγή του χρόνου παραμονής, με τιμή 1.354 L/ L_r/ d. Τα πτητικά λιπαρά οξέα από την 86^η ημέρα λειτουργίας και έπειτα παρουσίασαν μία τάση αύξησης. Συσσωρεύθηκαν ποσότητες οξικού και προπιονικού οξέος που από την 101^η ημέρα άρχισαν να μειώνονται και να επανέρχονται και πάλι σε χαμηλά επίπεδα (σχήμα 8 (iv)).

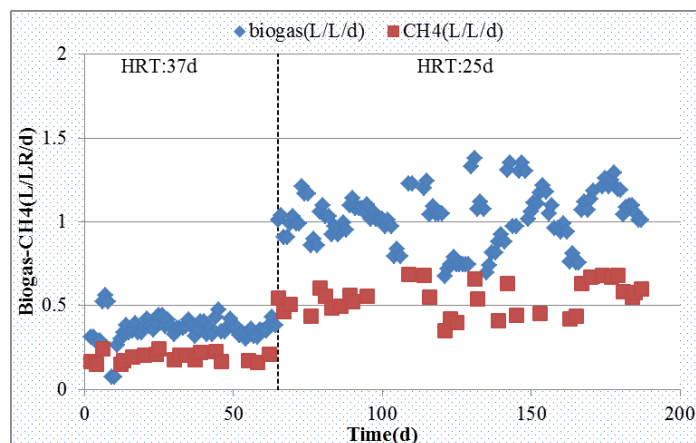
Παρατηρήθηκε τις πρώτες 20 ημέρες του HRT=25d, το ολικό XAO (T-COD) μειώθηκε κατά 14.81% από 19.38 g/L σε 16.51 g/L όπως και το διαλυτό XAO (d-COD) κατά 46.19% από 3.55 g/L σε 1.93 g/L. Στη συνέχεια, μετά την 87^η ημέρα λειτουργίας το ολικό και διαλυτό XAO ξεκίνησαν να αυξάνονται αρκετά γεγονός που προκλήθηκε από συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων. Εν τέλει, δε μειώθηκε αρκετά και σταθεροποιήθηκε σε αρκετά υψηλά επίπεδα σε σχέση με το αρχικό γεγονός που ενδεχομένως να οφείλεται στην μεγάλη ποσότητα των στερεών και την αδυναμία κατανάλωσής τους από τους μικροοργανισμούς (σχήμα 8 (v)).

Παρατηρήθηκε μία σημαντική μείωση των ολικών στερεών (ΟΣ-TS) κατά 27.92% από 42.87 g/L σε 30.90 g/L από την 85^η μέχρι την 106^η ημέρα, ενώ τα πτητικά στερεά (ΠΣ-VS) μειώθηκαν αρκετά κατά 45.34% από 32.2 g/L σε 17.6 g/L στο ίδιο χρονικό διάστημα. Στη συνέχεια, υπήρξαν αρκετές αυξομειώσεις των στερεών με μεγάλη τάση αύξησης μέχρι και το τέλος του πειράματος όπου κατέληξαν σε 38.9 g/L ΟΣ και 28 g/L ΠΣ (σχήμα 7 (iii)). Συμπερασματικά, οι ποσότητες των στερεών καθόλη τη διάρκεια του πειράματος εμπόδιζαν την ομαλή λειτουργία γεγονός το οποίο προκάλεσε αύξηση σε όλους τις υπό μέτρηση παραμέτρους.

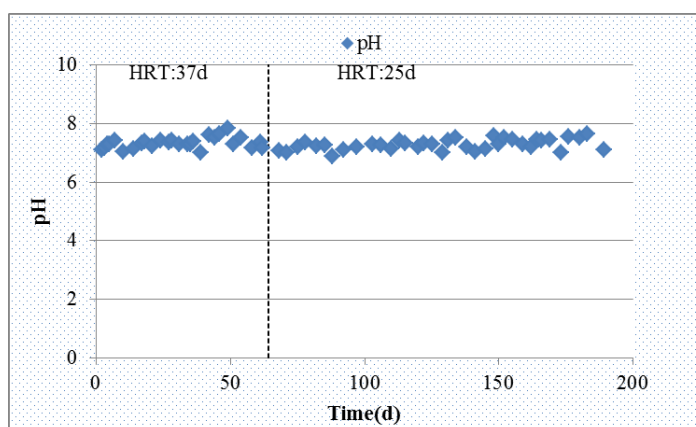
Εν κατακλείδι, οι διαλυτοί και οι ολικοί υδατάνθρακες (T-CH, d-CH) καθόλη τη διάρκεια του δεύτερου χρόνου παραμονής παρουσίασαν αύξηση με τελική τιμή την 184^η ημέρα λειτουργίας να είναι 7.66 g/L T-CH και 0.35 g/L d-CH (σχήμα 8 (vi)).

Καθόλη τη διάρκεια του πειράματος πραγματοποιήθηκε μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου της τροφοδοσίας. Μέχρι και την 65^η ημέρα λειτουργίας το COD της τροφοδοσίας είχε την τιμή 39.8 g/L, ενώ στη συνέχεια μετρήθηκε άλλες δυο φορές και βρέθηκε στην τιμή των 54.03 g/L μέχρι και την 120^η ημέρα ενώ αυξήθηκε σε 82.42 g/L έως και το πέρας του πειράματος. Το ποσοστό αφαίρεσης COD για τις πρώτες 65 ημέρες βρέθηκε 26.43% ενώ των

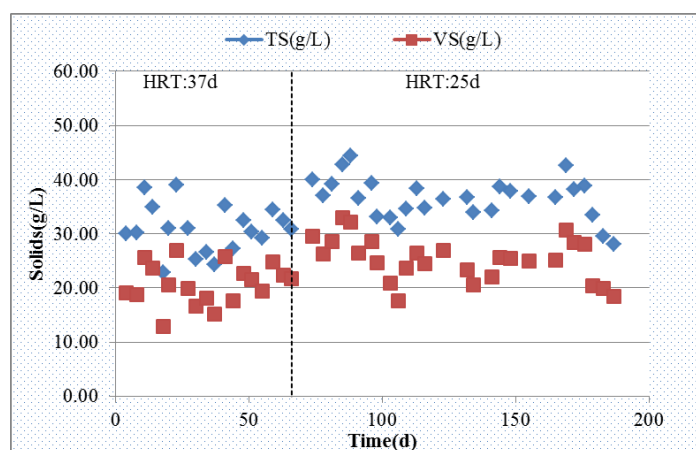
επόμενων ημερών μόλις 36.35% και 26.54% αντίστοιχα. Η τροφοδοσία κρίθηκε αναγκαίο να σχηματιστεί από την αρχή και να ομογενοποιηθεί καλύτερα καθώς η φύση της λόγω της μεγάλης ποσότητας στερεών δεν βοηθούσε την κατανάλωση τους από τους μικροοργανισμούς με αποτέλεσμα να υπάρχουν αρκετές αυξομειώσεις στις υπό μέτρηση παραμέτρους.



(i)

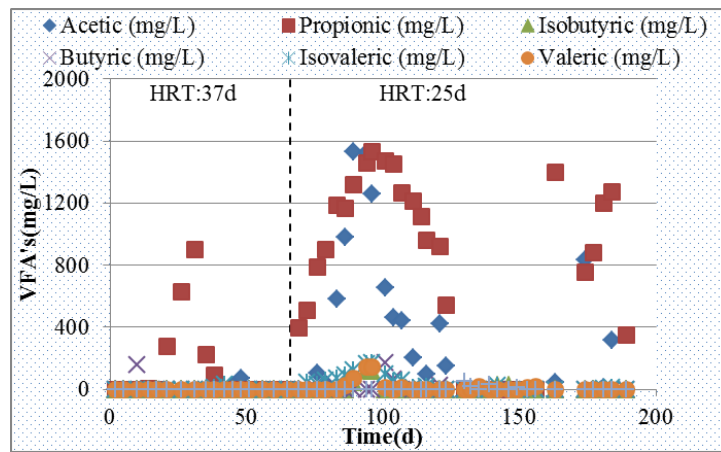


(ii)

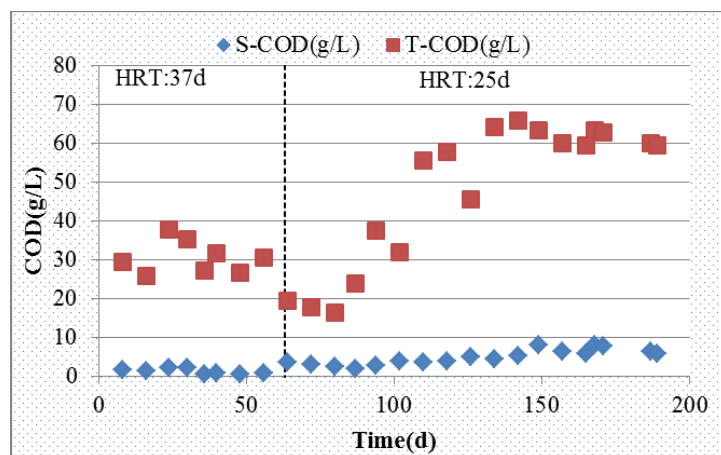


(iii)

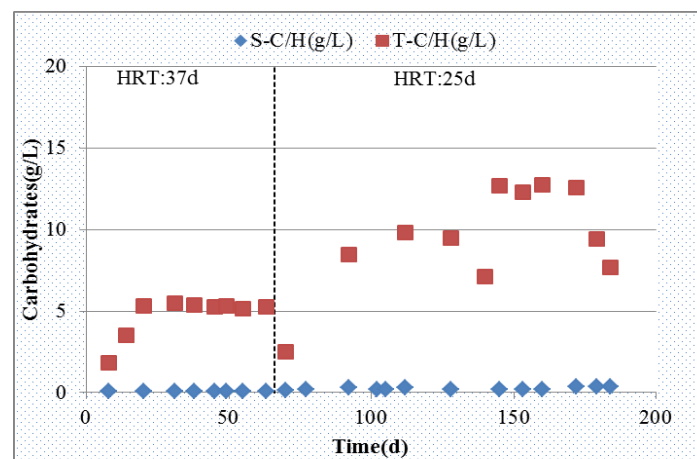
Σχήμα 7: (i) Παραγωγή μεθανίου και βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου, (ii) pH, (iii) Σύσταση ολικών και πτητικών στερεών.



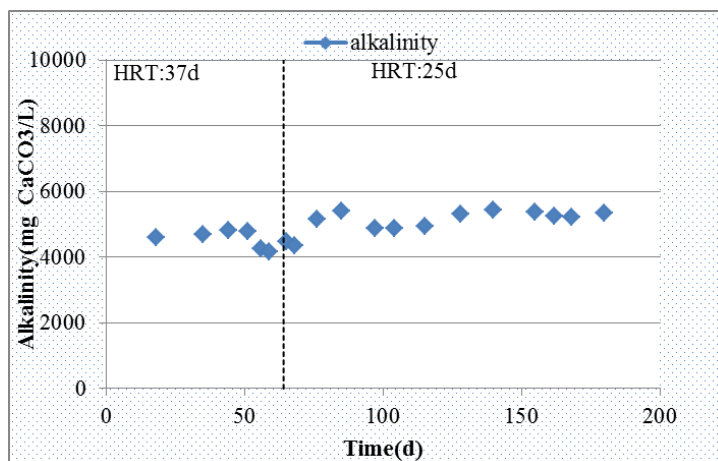
(iv)



(v)



(vi)



(vii)

Σχήμα 8: (iv) Η παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων, (v) Ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο κατά τη διάρκεια του πειράματος, (vi) Αποδόμηση των ολικών και διαλυτών υδατανθράκων, (vii) αλκαλικότητα στον αντιδραστήρα.

3. Μετα-επεξεργασία χωνευμένου υπολείμματος

Τα τελευταία χρόνια, το βιοαέριο αποκτά όλο και μεγαλύτερη σημασία και ενδιαφέρον ως πηγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. Η αναερόβια συγχώνευση, η συνδυασμένη δηλαδή αναερόβια χώνευση (AX) δύο ή περισσότερων υποστρωμάτων, είναι μια ιδανική επιλογή που επικεντρώνεται στην ανάμειξη υποστρωμάτων με σκοπό την εκμετάλλευση των επιθυμητών χαρακτηριστικών τους ώστε να ξεπεραστούν τα μειονεκτήματα της απλής αναερόβιας χώνευσης και να βελτιωθεί η οικονομική βιωσιμότητα των μονάδων παραγωγής ενέργειας, λόγω της υψηλότερης παραγωγής μεθανίου. Παρόλο που οι τεχνικές και οι λύσεις για την επεξεργασία τέτοιου είδους αποβλήτων υπάρχουν, η εφαρμογή τους εξακολουθεί να υστερεί λόγω της αυξημένης χωρικής διασποράς των μονάδων παραγωγής τους, του μικρού μεγέθους τους και επίσης του εποχικού χαρακτήρα των αποβλήτων αυτών. Ως εκ τούτου, οι περισσότερες ποσότητες εξακολουθούν να διατίθενται σε νόμιμες και παράνομες χωματερές με αποτέλεσμα να ρυπαίνουν το έδαφος και τον αέρα μέσω της ανεξέλεγκτης αναερόβιας χώνευσης, την οποία υφίστανται.

Παράλληλα όμως, η αύξηση του αριθμού των μονάδων παραγωγής βιοαερίου σε Μεσογειακές χώρες όπως η Ελλάδα, απαιτεί μια νέα προσπάθεια και μελέτη σχετικά με τη διαχείριση της απορροής που παράγεται από τους αναερόβιους χωνευτήρες. Στην παρούσα κατάσταση οι εκροές της αναερόβιας χώνευσης διατίθενται, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία σε εδαφικούς αποδέκτες. Όμως, υπάρχει μια πληθώρα επιλογών επεξεργασίας της αναερόβιας απορροής και το είδος της τεχνολογίας που επιλέγεται τελικά εξαρτάται κυρίως από τον βαθμό του επιθυμητού καθαρισμού. Μια τεχνολογία επεξεργασίας που χρησιμοποιείται ευρέως για τον

καθαρισμό αποβλήτων και αστικών λυμάτων είναι η διήθηση μέσω συστήματος μεμβρανών (Waeger F. et al., 2010) η οποία χαρακτηρίζεται ως ένας πολύ αποτελεσματικός και οικονομικός τρόπος διαχωρισμού αιωρούμενων ή διαλυμένων συστατικών σε έναν διαλύτη. Πρόκειται επίσης για μια μέθοδο που παρέχει τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του επεξεργασμένου υγρού και της ανάκτησης πολύτιμων συστατικών (Scholz W. et al., 2003). Πολλές μελέτες με χρήση μεμβρανών διήθησης έχουν λάβει χώρα, με τελικό στόχο τη μείωση του οργανικού φορτίου των αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων (Garcia-Castello E. et al., 2010). Η διήθηση μέσω μεμβρανών επιτρέπει σε ορισμένες μόνο ενώσεις να διέλθουν μέσα από αυτές, ανάλογα με τις φυσικές και / ή χημικές ιδιότητές τους. Οι μεμβράνες τυπικά αποτελούνται από ένα πορώδες υπόστρωμα με ένα λεπτό στρώμα στοιβάδας στην επιφάνεια του οποίου λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός. Υπάρχουν διάφοροι τύποι διήθησης ανάλογα με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης που χρησιμοποιείται. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι μεμβρανών: υπερδιήθησης (UF) και νανοδιήθησης (NF), οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε διεργασίες διαχωρισμού και συμπύκνωσης μακρομορίων και κolloειδών που εμπεριέχονται σε λύματα.

Ταυτόχρονα, το στερεό κλάσμα της αναερόβιας απορροής από τη χώνευση των αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων μπορεί να αποτελέσει μια εναλλακτική πηγή οργανικής ύλης για το έδαφος (Catroux G. et al., 1983), (Lue-Hing C. et al., 1992), ενώ αντίθετα οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τις ανεξέλεγκτη και υπερβολική διάθεσή του σε χώρους υγειονομικής ταφής είναι σημαντικές (Angelidaki I. et al., 2003). Επιπλέον, η χρήση του χωρίς κάποια προεπεξεργασία ενέχει κινδύνους λόγω των πιθανών φυτοτοξικών ή παθογόνων ουσιών που μπορεί να περιέχει (Chazirakis P. et al., 2011), (Ahmad R. et al., 2007). Ως εκ τούτου, αποκτά μεγάλη σημασία και οικολογική ανάγκη η εύρεση μιας οικονομικά αποδοτικής και βιώσιμης τεχνολογίας για την επεξεργασία του. Η κομποστοποίηση αποτελεί μια τέτοια λύση, δεδομένου ότι όχι μόνο βοηθά στην επίλυση του προβλήματος της διάθεσής του, αλλά παράγει επίσης ένα χρήσιμο τελικό προϊόν (κομπόστ). Κατά τη λιπασματοποίηση, οι οργανικές ενώσεις μετασχηματίζονται μέσω διαδοχικών βιοχημικών και φυσικοχημικών αντιδράσεων σε πιο πολύπλοκο και σταθερές οργανικό υλικό (Pare T, et al., 1998), (Garcia C., et al., 1993), ενώ ο ρυθμός των ανωτέρω αντιδράσεων εξαρτάται από τη φύση των υλικών που χρησιμοποιούνται και τις συνθήκες της διεργασίας κομποστοποίησης. Η φύση της ύλης, το είδος και η αναλογία των μιγμάτων αποβλήτων που θα χρησιμοποιηθούν για κομποστοποίηση θα επηρεάσει την ταχύτητα της αντίδρασης λιπασματοποίησης και την τελική ποιότητα του κομπόστ. Στη συγκεκριμένη εργασία, η κομποστοποίηση του στερεού κλάσματος της αναερόβιας απορροής ενισχύθηκε με τη χρήση γαιοσκωλήκων του είδους *Eisenia foetida* για τα οποία έχουν γίνει αρκετές μελέτες σχετικά με την δυνατότητα τους να μετατρέπουν τις αναερόβιες λάσπες σε προϊόντα προστιθέμενης αξίας ((Elvira C, et al., 1998), (Kaushik P, et al., 2004), (Gupta R, et

al.,2008)). Ωστόσο περιορισμένες είναι οι μελέτες για κομποστοποίηση με τη χρήση γαιοσκωλήκων που σχετίζονται με την σταθεροποίηση της αναερόβιας ιλύος.

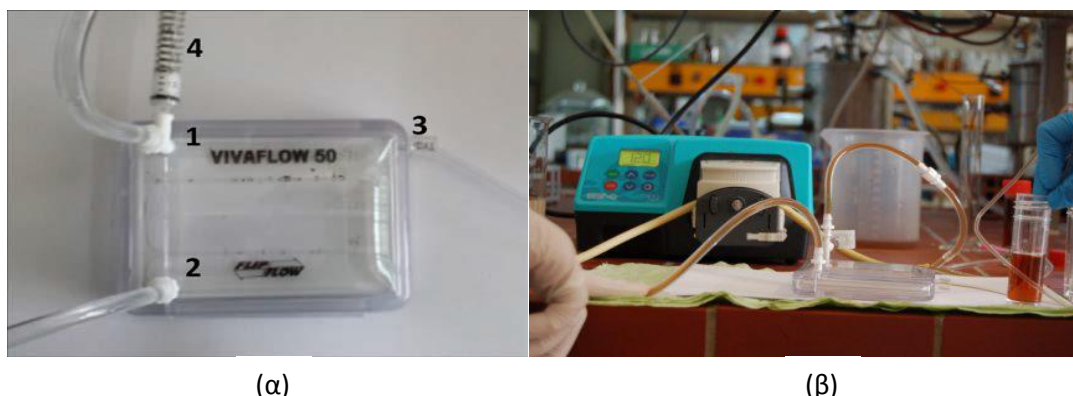
Ο κύριος στόχος αυτής της μελέτης ήταν να αξιολογηθεί η εκμετάλλευση και περαιτέρω διαχείριση της απορροής από τρεις αναερόβιους μεθανογόνους αντιδραστήρες που επεξεργάζονταν μίγμα αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων και γεωργικών υπολειμμάτων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η εκροή που συλλέχθηκε από τους μεθανογόνους αντιδραστήρες που αφορούσαν τα σενάρια της Αχαΐας, Πρέβεζας και Άρτας. Οι αντιδραστήρες λειτούργησαν σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, σε υδραυλικό χρόνο παραμονής 37 ημερών και 25 ημερών και κάτω από μεσόφιλες συνθήκες (37°C). Η μεθανογόνος απορροή που προήλθε από το σενάριο της Αχαΐας προέκυψε ύστερα από αναερόβια συγχώνευση μίγματος με σύσταση 5% Βουστάσιο – 32% Πορτοκάλι - 32% κολοκύθι – 31% Πατάτα. Η μεθανογόνος απορροή που προήλθε από το σενάριο της Πρέβεζας προέκυψε ύστερα από αναερόβια συγχώνευση μίγματος με σύσταση 33% παστεριωμένο σφαγείο-17% βουστάσιο-17%υγρό χοιρόλυμα-9%αχλάδι-8%κολοκύθι-8%μελιτζάνα-8%Πατάτα.Τέλος,η μεθανογόνος απορροή που προήλθε από το σενάριο της Άρτας προέκυψε ύστερα από αναερόβια συγχώνευση μίγματος με σύσταση 50%πορτοκάλι-12.5%χοιρόλυμα-12.5%βουστάσιο-12.5%απόβλητα προβάτου-12.5%απόβλητα πουλερικών.

Η επιλογή των συγκεκριμένων σεναρίου για περαιτέρω επεξεργασία έγινε επειδή η σύσταση των μιγμάτων αντιστοιχεί σε μια τυπική διαθεσιμότητα του κάθε αποβλήτου για μια ευρύτερη περιοχή. Επίσης κρίθηκε σκόπιμη να επεξεργαστεί περαιτέρω η απορροή των τριών σεναρίων λόγω του γεγονότος ότι δεν ήταν κατάλληλη για ανακύκλωση της ή απόρριψη της στο περιβάλλον. Επίσης, μετρήθηκαν τα στερεά των μεθανογόνων απορροών: Αχαΐα-9.17%(TS)- Πρέβεζα-17.4%(TS)- Άρτα-12%(TS).

3.1. Σύστημα Μεμβρανών Διήθησης

Οι μεμβράνες υπερδιήθησης (UF) και νανοδιήθησης (NF) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τύπου Sartorius Vivaflow 50 με έλεγχο της πίεσης μέσω μανομέτρου. Οι μεμβράνες είναι κατασκευασμένες από polyethersulfone (PES) με 100.000 και 3000 MWCO για την UF και NF αντίστοιχα και με ενεργή επιφάνεια 50 cm². Το λεπτό κανάλι επανακυκλοφορίας παρέχει υψηλές ταχύτητες εγκάρσιας ροής με ελάχιστες απαιτήσεις σε άντληση. Γνωστή ποσότητα αρχικού δείγματος για το 1^ο σενάριο ήταν 125ml,για το 2^ο 250ml και για το 3^ο 400ml από την αναερόβια απορροή του μεθανογόνου αντιδραστήρα (φυγοκεντρημένου 2 φορές στις 4000 rpm, με εξαίρεση του 2^{ου} σεναρίου που φυγοκεντρήθηκε 4 φορές) χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα που διεξάχθηκαν. Το συμπύκνωμα που παραγόταν από τη διήθηση του υγρού τροφοδοσίας επιστρεφόταν στο δοχείο που περιείχε το αρχικό δείγμα, ενώ το διήθημα συλλεγόταν σε ξεχωριστό ποτήρι ζέσεως.

Στην **Εικόνα 4.1** παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη του συστήματος μεμβρανών που αποτελείται από τις μεμβράνες διήθησης, μια περισταλτική αντλία και ένα μανόμετρο.



Εικόνα 4.1: (α) Μεμβράνες διήθησης (1: είσοδος, 2: συμπύκνωμα, 3: διήθημα και 4: μανόμετρο) και (β) Εργαστηριακή πειραματική διάταξη μεμβρανών.

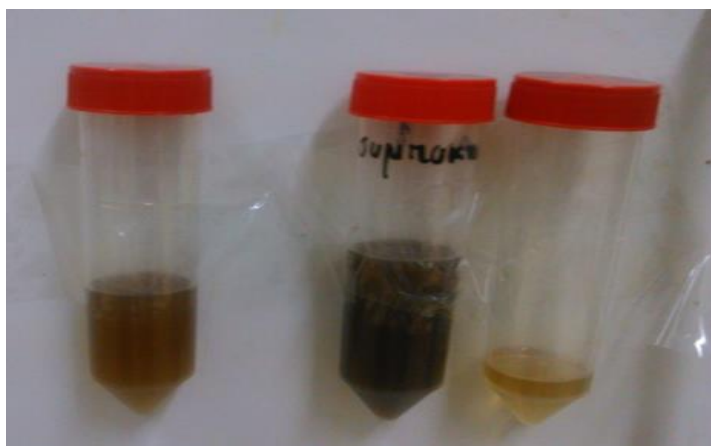
3.1.1. Διήθηση μέσω συστήματος μεμβρανών

3.1.2. Σενάριο Αχαΐας

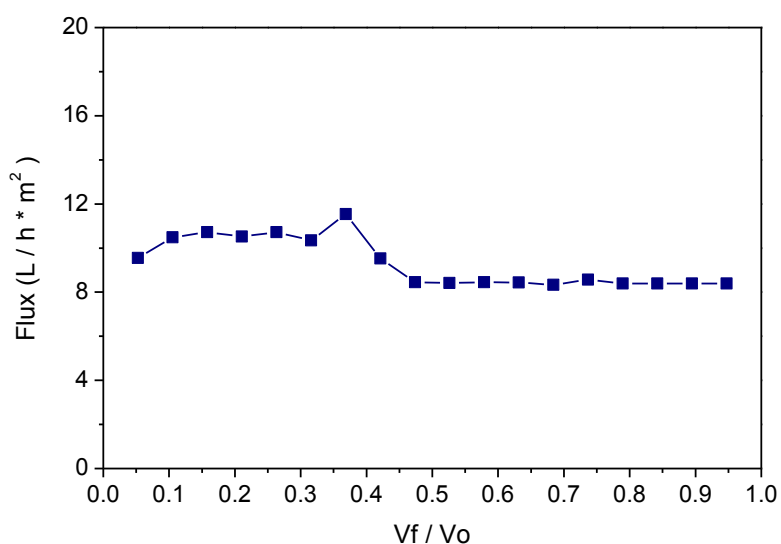
Το υγρό κλάσμα της απορροής του 1^{ου} μεθανογόνου αντιδραστήρα (βουστάσιο (LCM) , πορτοκαλί (OR) , κολοκυθάκια (ZU) και πατάτα (PO) σε αναλογία 5:32:32:31 (v / v / v / v)), μετά από διπλή φυγοκέντρωση σε 4000 rpm υποβλήθηκε σε δοκιμή υπερδιήθησης (UF) ακολουθούμενη από νανοδιήθηση (NF). Όπως και οι Turano et al. (2002) είχαν προτείνει σύστημα αποτελούμενο από φυγοκέντρωση και υπερδιήθηση με σκοπό να αφαιρεθούν στερεά κατά τη φυγοκέντρωση ώστε να μειώνεται η ρύπανση της μεμβράνης (fouling) και να αυξάνεται η απόδοσή της. Ο **Πίνακας 4.1** δείχνει τα κυριότερα αποτελέσματα - χαρακτηριστικά του διηθήματος και του συμπυκνώματος ύστερα από διήθηση με χρήση της UF μεμβράνης, συγκριτικά με το αρχικό δείγμα, ενώ η **Εικόνα 4.2** παρουσιάζει κατά σειρά το αρχικό δείγμα, το συμπύκνωμα και το διήθημα. Η τιμή της συγκέντρωσης του **COD** μειώθηκε κατά **37.52%**, ενώ τα ολικά στερεά κατά **7.1%**. Τέλος, με τη χρήση της UF μεμβράνης έγινε ανάκτηση, ως διήθημα, το **84%** του αρχικού δείγματος.

Πίνακας 4.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των κλασμάτων έπειτα από χρήση μεμβράνης UF.

	Αρχικά	Διήθημα	Συμπύκνωμα
COD (g/L)	5.81 ± 0.46	3.63 ± 0.07	12.80 ± 0.27
TS (g/L)	18.20 ± 0.35	16.90 ± 0.20	26.65 ± 0.01



Εικόνα 4.2: Το αρχικό δείγμα, το συμπύκνωμα και το διήθημα μετά από UF μεμβράνη.



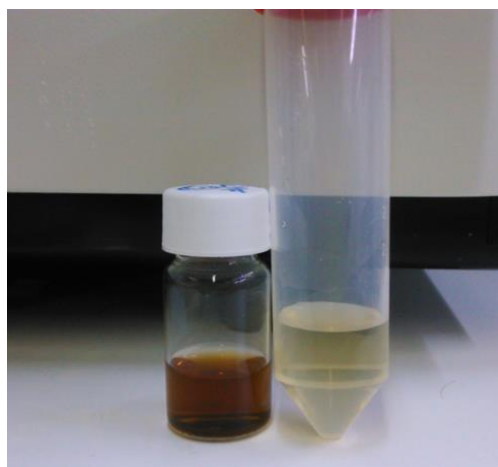
Σχήμα 9: Ροή μεμβράνης σε συνάρτηση με τον όγκο διηθήματος κατά την λειτουργία της UF μεμβράνης.

Η ροή καθ' όλη την διάρκεια της λειτουργίας της μεμβράνης μειώθηκε. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην απόφραξη των πόρων της μεμβράνης λόγω του μεγέθους του σωματιδιακού υλικού το οποίο πλησιάζει το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης. Το **Σχήμα 9** παρουσιάζει την ροή μέσα από τη μεμβράνη ανά όγκο διηθήματος που λαμβάνεται. Τα διαγράμματα ροής της μεμβράνης παρουσιάζουν αρχικά μια απότομη πτώση ύστερα από ροή νερού, η οποία συνεχίζεται ως ότου επιτευχθεί μόνιμη κατάσταση. Τέτοιου είδους προφίλ ροής συναρτήσει του χρόνου μπορεί να οφείλονται τόσο σε συγκέντρωση πόλωσης, όσο και ρύπανσης (fouling) (Turano et al., 2002). Το ρεύμα διηθήματος από την μεμβράνη UF αποτέλεσε την τροφοδοσία της NF μεμβράνης.

Στη συνέχεια, κατά τη δοκιμή της νανοδιήθησης, η συγκέντρωση του COD μειώθηκε περαιτέρω (σε σύγκριση με το διήθημα από την UF) κατά 2.5%, ενώ σημειώθηκε και επιπλέον απομάκρυνση των ολικών στερεών κατά 4.14%. Ο **Πίνακας 4.2** συνοψίζει τα κυριότερα αποτελέσματα του διηθήματος και του συμπυκνώματος μετά τη χρήση NF μεμβράνης σε σύγκριση με το αρχικό δείγμα (διήθημα από UF), ενώ η **Εικόνα 4.3** απεικονίζει το συμπύκνωμα και το διήθημα αντίστοιχα που προέκυψαν. Η ροή της νανοδιήθησης διατηρήθηκε σταθερή σε αντίθεση με την αντίστοιχη της υπερδιήθησης, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι πόροι της μεμβράνης δεν επηρεάστηκαν αισθητά από την παρουσία αιωρούμενων ή κολλοειδών σωματιδίων.

Πίνακας 4.2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των κλασμάτων ύστερα από χρήση μεμβράνης NF.

	Αρχικά	Διήθημα	Συμπύκνωμα
COD (g/L)	3.63 ± 0.07	3.54 ± 0.30	3.75 ± 0.31
TS (g/L)	16.90 ± 0.20	16.20 ± 0.13	23.55 ± 0.07



Εικόνα 4.3: Το συμπύκνωμα και το διήθημα μετά από NF μεμβράνη.

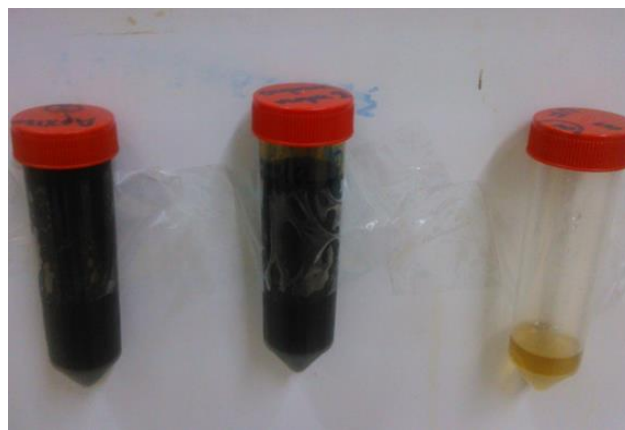
3.1.3. Σενάριο Πρέβεζας

Το υγρό κλάσμα της απορροής του 2^{ου} μεθανογόνου αντιδραστήρα (33% παστεριωμένο σφαγείο(SW)- 17% υγρή κοπριά αγελάδων(LCM)- 17% κοπριά χοίρων(PM)- 9% αχλάδι(PE)-8% κολοκύθι(ZU)- 8% μελιτζάνα(EG)- 8% πατάτα(PO)), μετά από διπλή φυγοκέντρωση σε 4000 rpm υποβλήθηκε σε δοκιμή υπερδιήθησης (UF) ακολουθούμενη από νανοδιήθηση (NF). Όπως και οι Turano et al. (2002) είχαν προτείνει σύστημα αποτελούμενο από φυγοκέντρωση και υπερδιήθηση με σκοπό να αφαιρεθούν στερεά κατά τη φυγοκέντρωση ώστε να μειώνεται η ρύπανση της μεμβράνης (fouling) και να αυξάνεται η απόδοσή της. Ο **Πίνακας 4.3** δείχνει τα

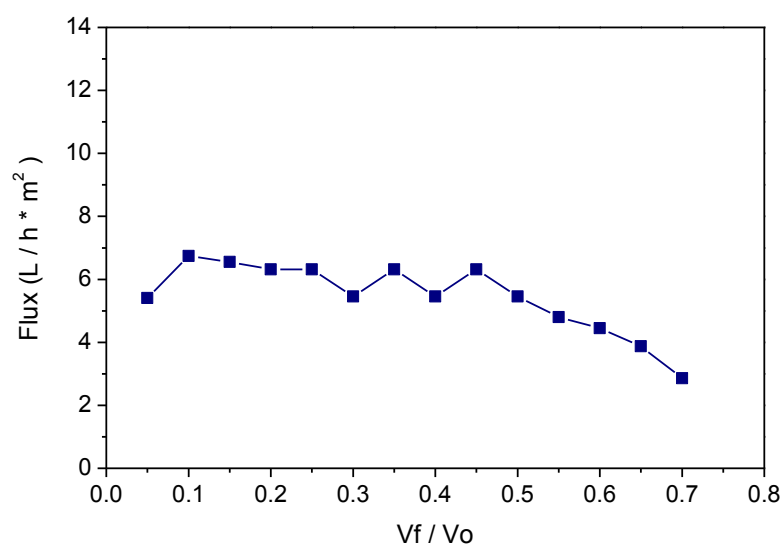
κυριότερα αποτελέσματα - χαρακτηριστικά του διηθήματος και του συμπυκνώματος ύστερα από διήθηση με χρήση της UF μεμβράνης, συγκριτικά με το αρχικό δείγμα, ενώ η **Εικόνα 4.4** παρουσιάζει κατά σειρά το αρχικό δείγμα, το συμπύκνωμα και το διήθημα. Η τιμή της συγκέντρωσης του COD μειώθηκε κατά 74.04%, ενώ τα ολικά στερεά κατά 57.25 %. Τέλος, με τη χρήση της UF μεμβράνης έγινε ανάκτηση, ως διήθημα, το 70 % του αρχικού δείγματος.

Πίνακας4.3: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των κλασμάτων ύστερα από χρήση μεμβράνης UF.

	Αρχικά	Διήθημα	Συμπύκνωμα
COD (g/L)	15.18 ± 0.08	3.94 ± 0.04	29.05 ± 0.13
TS (g/L)	16.14 ± 0.20	6.90 ± 0.11	26.50 ± 0.23



Εικόνα 4.4: Το αρχικό δείγμα, το συμπύκνωμα και το διήθημα μετά από UF μεμβράνη.



Σχήμα 10: Ροή μεμβράνης σε συνάρτηση με τον όγκο διηθήματος κατά την λειτουργία της UF μεμβράνης.

Η ροή καθ' όλη την διάρκεια της λειτουργίας της μεμβράνης μειώθηκε. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην απόφραξη των πόρων της μεμβράνης λόγω του μεγέθους του σωματιδιακού υλικού το οποίο πλησιάζει το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης. Το **Σχήμα 10** παρουσιάζει την ροή μέσα από τη μεμβράνη ανά όγκο διηθήματος που λαμβάνεται. Με την χρήση της νανοδιήθησης το COD δεν άλλαξε σημαντικά (σε σύγκριση με το διήθημα της υπερδιήθησης). Ο **Πίνακας 4.4** συνοψίζει τα κυριότερα αποτελέσματα του διηθήματος και του συμπυκνώματος μετά τη χρήση NF μεμβράνης σε σύγκριση με το αρχικό δείγμα (διήθημα από UF).

Πίνακας 4.4: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των κλασμάτων ύστερα από χρήση μεμβράνης NF.

	Αρχικά	Διήθημα	Συμπύκνωμα
COD (g/L)	3.94 ± 0.04	3.74 ± 0.08	4.02 ± 0.03
TS (g/L)	6.90 ± 0.11	6.87 ± 0.03	6.80 ± 0.07

3.1.4. Σενάριο Άρτας

Το υγρό κλάσμα της απορροής του 3^{ου} μεθανογόνου αντιδραστήρα (50% πορτοκάλι-12.5% βουστάσιο(CM)- 12.% απόβλητα πουλερικών(PoM)- 12.5% απόβλητα προβάτων(SM)-12.5% απόβλητα χοιροστασίου), μετά από διπλή φυγοκέντρηση σε 4000 rpm υποβλήθηκε σε δοκιμή υπερδιήθησης (UF) ακολουθούμενη από νανοδιήθηση (NF). Όπως και οι Turano et al. (2002) είχαν προτείνει σύστημα αποτελούμενο από φυγοκέντρηση και υπερδιήθηση με σκοπό να αφαιρεθούν στερεά κατά τη φυγοκέντρηση ώστε να μειώνεται η ρύπανση της μεμβράνης (fouling) και να αυξάνεται η απόδοσή της. Ο **Πίνακας 4.5** δείχνει τα κυριότερα αποτελέσματα - χαρακτηριστικά του διηθήματος και του συμπυκνώματος ύστερα από διήθηση με χρήση της UF μεμβράνης, συγκριτικά με το αρχικό δείγμα, ενώ η **Εικόνα 4.5** παρουσιάζει κατά σειρά το αρχικό δείγμα, το συμπύκνωμα και το διήθημα. Η τιμή της συγκέντρωσης του COD μειώθηκε κατά 90.39%, ενώ τα ολικά στερεά κατά 18.25 %. Τέλος, με τη χρήση της UF μεμβράνης έγινε ανάκτηση, ως διήθημα, το 50 % του αρχικού δείγματος.

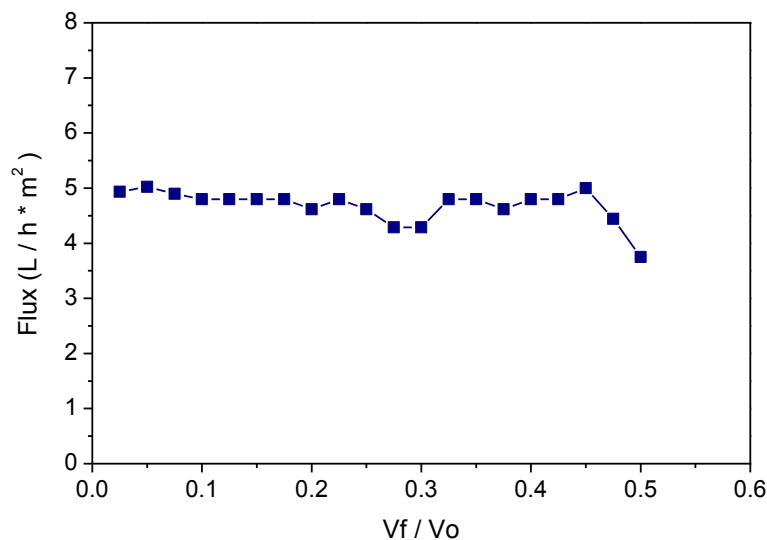
Πίνακας 4.5: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των κλασμάτων ύστερα από χρήση μεμβράνης UF.

	Αρχικά	Διήθημα	Συμπύκνωμα
COD (g/L)	14.25 ± 0.01	1.37 ± 0.12	11.49 ± 2.74
TS (g/L)	6.85 ± 0.10	5.60 ± 0.17	7.35 ± 0.21



Εικόνα 4.5: Το αρχικό δείγμα, το συμπύκνωμα και το διήθημα μετά από UF μεμβράνη.

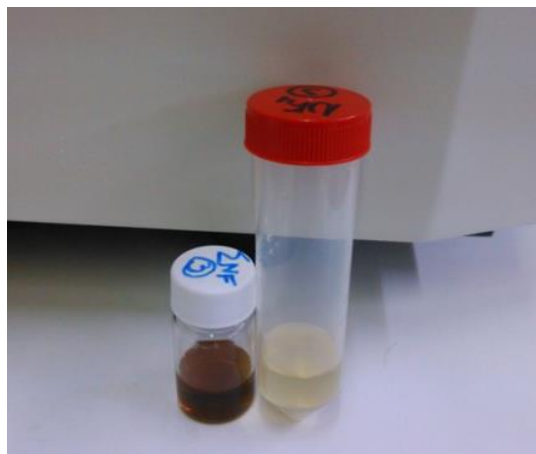
Η ροή άρχισε να μειώνεται μετά τη λήψη του 45% του αρχικού δείγματος. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην απόφραξη των πόρων της μεμβράνης λόγω του μεγέθους του σωματιδιακού υλικού το οποίο πλησιάζει το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης. Το **Σχήμα 11** παρουσιάζει την ροή μέσα από τη μεμβράνη ανά όγκο διηθήματος που λαμβάνεται. Το προϊόν που διαπέρασε την υπερδιήθηση (UF) τροφοδότησε την νανοδιήθηση(NF). Με την χρήση της νανοδιήθησης το COD μειώθηκε περαιτέρω (σε σύγκριση με το διήθημα της υπερδιήθησης) σε 18.98% ενώ παρατηρήθηκε αμελητέα απομάκρυνση στερεών. Ο **Πίνακας 4.6** συνοψίζει τα κυριότερα αποτελέσματα του διηθήματος και του συμπυκνώματος μετά τη χρήση NF μεμβράνης σε σύγκριση με το αρχικό δείγμα (διήθημα από UF), ενώ η **Εικόνα 4.6** παρουσιάζει το συμπύκνωμα και το διήθημα μετά τη χρήση της NF.



Σχήμα 11: Ροή μεμβράνης συναρτήσει του όγκου διηθήματος κατά την λειτουργία της UF μεμβράνης.

Πίνακας 4.6: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των κλασμάτων ύστερα από χρήση μεμβράνης NF.

	Αρχικά	Διήθημα	Συμπύκνωμα
COD (g/L)	1.37 ± 0.12	1.11 ± 0.27	3.90 ± 0.39
TS (g/L)	5.60 ± 0.17	5.88 ± 0.30	5.75 ± 0.11



Εικόνα 4.6: Το συμπύκνωμα και το διήθημα μετά από NF μεμβράνη.

3.2. Κομποστοποίηση με χρήση γαιοσκωλήκων

Μολυσμένο έδαφος προκαλείται από την παρουσία ξενοβιοτικών σαν αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας (όπως η χρήση χημικών λιπασμάτων). Οι υπερβολικά μεγάλες ποσότητες κατάθεσης αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής καθώς και η αποτέφρωση των βιοαποβλήτων δηλαδή αστικών λασπών, γεωργικών και βιομηχανικών οργανικών αποβλήτων οδηγούν στη ρύπανση των υδάτων αποτελώντας μία από τις σοβαρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Angelidaki et al., 2003).

Ανεκμετάλλευτες λάσπες υψηλής οργανικής φόρτισης αστικών και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων π.χ. τυροκομικών και κοπριών αγελάδων είναι πλούσιες σε θρεπτικά συστατικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ανάπτυξη των φυτών και τη γονιμότητα του εδάφους.

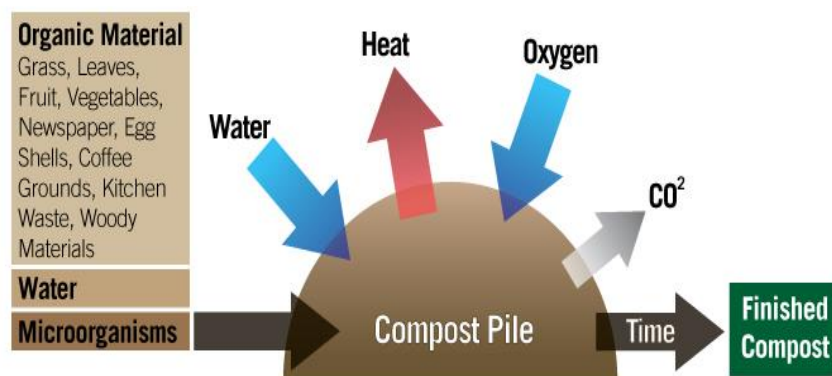
Για τη διεργασία της κομποστοποίησης, συλλέχθηκε φρέσκια κοπριά βουστασίου από μια τοπική γαλακτοκομική μονάδα της περιοχής Πατρών, η οποία εκτρέφει 230 αγελάδες. Στη συνέχεια, αφού πραγματοποιήθηκε αερισμός της κοπριάς για διάστημα 15 ημερών (Masciandaro et al., 2000) έγινε προσθήκη φρέσκιας λάσπης από την αναερόβια απορροή (στερεό κλάσμα) των μεθανογόνων αντιδραστήρων που επεξεργαζόταν τα αγροτοκτηνοτροφικά απόβλητα και γεωργικά υπολείμματα (*σενάριο Αχαΐας-Πρέβεζας-Άρτας*).

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δοχεία τύπου can-o-worms® (**Εικόνα 4.7**). Μέσω του αρχικού αερισμού της κοπριάς μειώθηκε η χαρακτηριστική οσμή και τα σχηματιζόμενα κάτω

από αναερόβιες συνθήκες πιθανά βιοτοξικά συστατικά (π.χ. υδρόθειο). Σε κάθε ανοιχτό δοχείο όγκου 4L τοποθετήθηκε το μίγμα αναερόβιας λάσπης και κοπριάς (1:10 w/w), έγινε ανάμειξη και ομογενοποίηση αυτών και στη συνέχεια προστέθηκαν οι γαιοσκώληκες (*Eisenia foetida*).

Ο αριθμός των γαιοσκωλήκων ήταν για το σενάριο της Αχαΐας 3 γαιοσκώληκες/132.6g μίγματος, για το σενάριο της Πρέβεζας 5 γαιοσκώληκες/189g μίγματος και τέλος για το σενάριο της Άρτας 14 γαιοσκώληκες/571g μίγματος. Η ανάπτυξη, η ωρίμανση και η θνησιμότητα των γαιοσκωλήκων παρακολουθήθηκαν κάτω από ελεγχόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες (σταθερή θερμοκρασία στους $20\pm 2^{\circ}\text{C}$).

Η υγρασία του επεξεργασμένου υλικού διατηρήθηκε στο 70% μέσω ψεκασμών με νερό στην επιφάνεια του μίγματος κάθε 2η μέρα, εξασφαλίζοντας τα επιθυμητά επίπεδα υγρασίας για την ανάπτυξη των γαιοσκωλήκων. Οι παράμετροι που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης, λαμβάνοντας δείγματα μια φορά εβδομαδιαίως, ήταν η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EK), το pH, τα πτητικά στερεά καθώς και N, P, K.



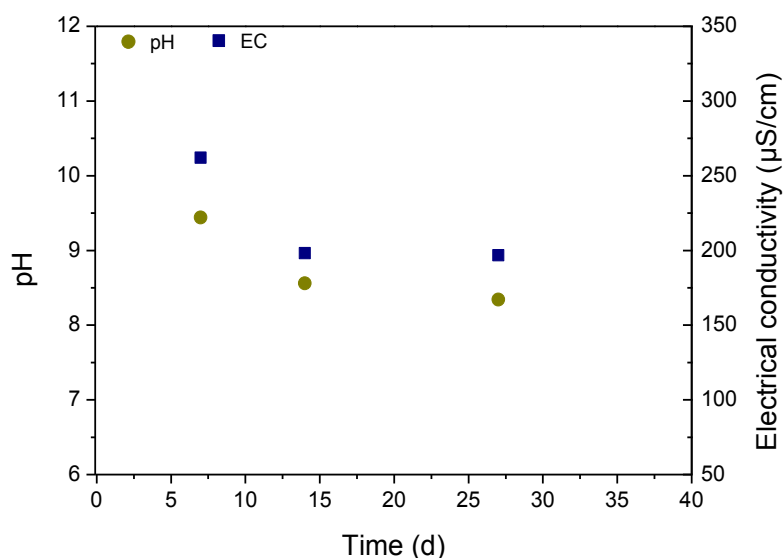
Εικόνα 4.7: Διαδικασία κομποστοποίησης με *Eisenia foetida* γαιοσκώληκες.

3.2.1. Σενάριο Αχαΐας

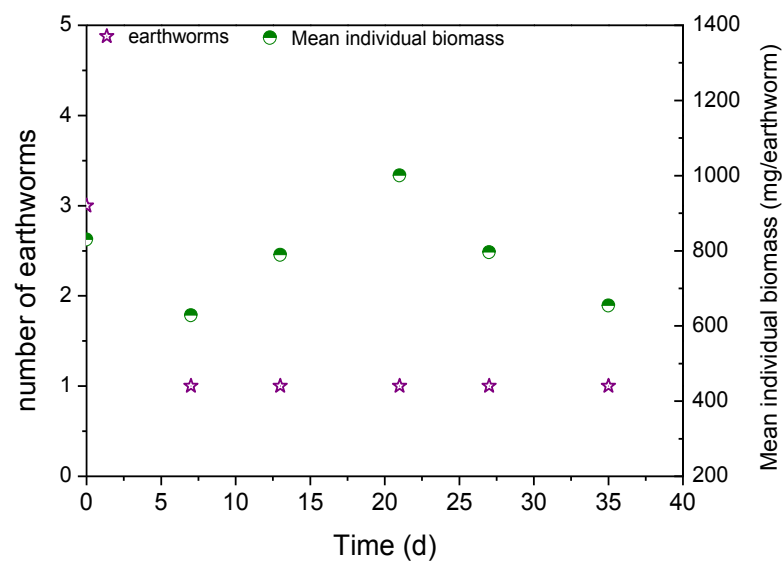
Ύστερα από μία πιλοτικής κλίμακας επεξεργασία του μίγματος της περιοχής της Αχαΐας με υποστρώματα κοπριά αγελάδων (LCM), πορτοκάλι (OR), κολοκυθάκι (ZU) και πατάτα (PO) σε αναλογία 5:32:32:31 (v/v/v/v), το στερεό κλάσμα των μεθανογόνων λυμάτων αναμίχθηκε με κοπριά αγελάδων προκειμένου να αξιολογηθεί η απόδοση της διαδικασίας μετασχηματισμού της λάσπης με τη χρήση γαιοσκωλήκων *Eisenia foetida*.

Οι τιμές του pH του *vermicompost* μειώθηκαν από 9.44 σε 8.34 κατά την λιπασματοποίηση (Σχήμα 12), λαμβάνοντας υπόψη ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) επίσης μειώθηκε σημαντικά. Η μείωση του PH θεωρείται ότι σχετίζεται άμεσα με τη μείωση των πτητικών στερεών και την αύξηση της βιομάζας των γαιοσκωλήκων (Gupta and Garg, 2008). Παρατηρήθηκε μία εξαιρετική μείωση των πτητικών στερεών (45.73%). Κατά τη διάρκεια της *vermicomposting* η παραγωγή βιομάζας από τον *Eisenia foetida* μετρήθηκε και ο ρυθμός ανάπτυξης των γαιοσκωλήκων καταγράφηκε από άποψη βιομάζας κατά την περίοδο παρατήρησης (Σχήμα 13). Αρχικά, 3 γαιοσκώληκες προστέθηκαν οι οποίοι μειώθηκαν σε 1 γαιοσκώληκα μέχρι και την 35η ημέρα της κομποστοποίησης.

Η μέση ατομική βιομάζα ήταν 654.3 mg / γαιοσκώληκα μετά την 35η ημέρα. Η απώλεια βιομάζας που παρατηρήθηκε μπορεί να αποδοθεί στην εξάντληση του μίγματος τροφής. Η απώλεια βάρους εξαρτάται από την ποσότητα και τη φύση των προσλαμβανόμενων υποστρωμάτων υλός του (Gupta και Garg, 2008).

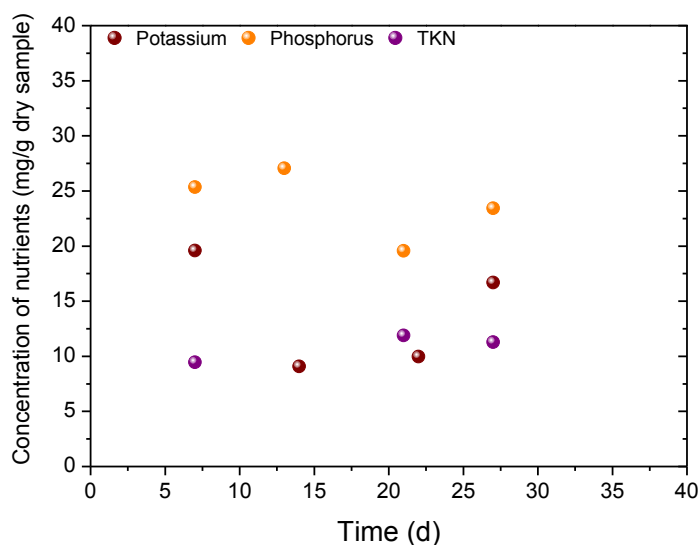


Σχήμα 12: Τιμή PH και ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης με γαιοσκώληκες (vermicomposting).



Σχήμα 13: Ρυθμός ανάπτυξης βιομάζας γαιοσκωλήκων *Eisenia foetida* κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης και βάρος σκουληκιών.

Καθ' όλη τη διάρκεια της κομποστοποίησης έλαβαν χώρα αναλύσεις των θρεπτικών συστατικών, όπως άζωτο, φώσφορο και κάλιο (**Σχήμα 14**). Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε αύξηση (19.38%) στην περιεκτικότητα του εδαφοβελτιωτικού σε άζωτο (TKN). Πιο αναλυτικά το TKN αυξήθηκε από 9.45 σε 11.29 mg / g ξηρού δείγματος, ενώ παρέμεινε σταθερό μέχρι τέλους της διεργασίας. Παρόμοια μελέτες έδειξαν παρόμοια τάση στην αύξηση του TKN σε μείγμα κοπριάς αγελάδων (Atiyeh et al., 2000). Τα αποτελέσματα αναλύσεων του ολικού φωσφόρου (TP) έδειξαν μια μικρή αύξηση της τάξης του 6.76% τις πρώτες 14 ημέρες της κομποστοποίησης. Αυτό επιβεβαιώνει τις διαπιστώσεις των Kaushik και Garg (2004), όπου ο TP σε μίγματα κοπριάς αγελάδων αυξήθηκε κατά 48% μετά από 77 ημέρες. Η αύξηση TP συνδέεται άμεσα με την δράση των εντερικών ενζύμων των σκουληκιών και έμμεσα με διέγερση της μικροχλωρίδας (Garg V.K., et al., 2006). Τα επίπεδα του καλίου (TK) κυμάνθηκαν σε εύρος από 19.6 έως 9.07 mg / g ξηρού δείγματος ,σε αντίθεση με (Kaushik P., et al., 2004) όπου είχε παρατηρηθεί μείωση, λόγω έκπλυσης των διαλυτών στοιχείων.



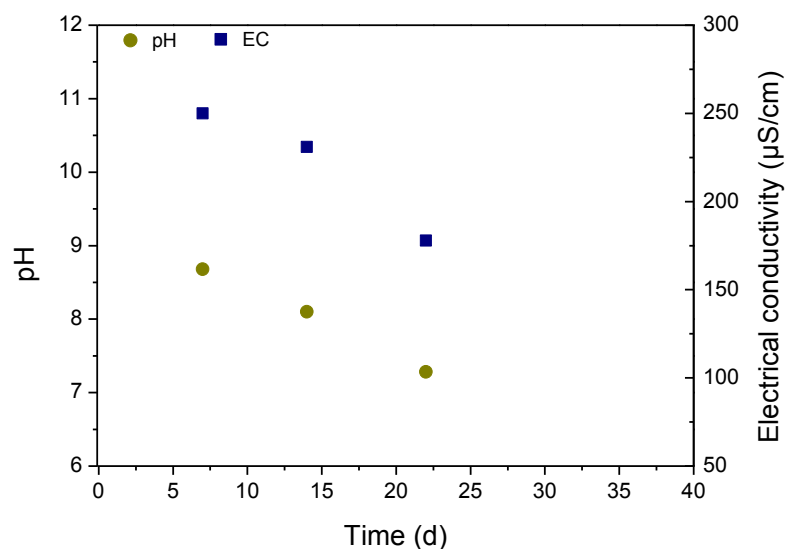
Σχήμα 14: Εξέλιξη των θρεπτικών (TK, TP, TKN) που αφορά το μίγμα για το σενάριο της Αχαΐας.

3.2.2. Σενάριο Πρέβεζας

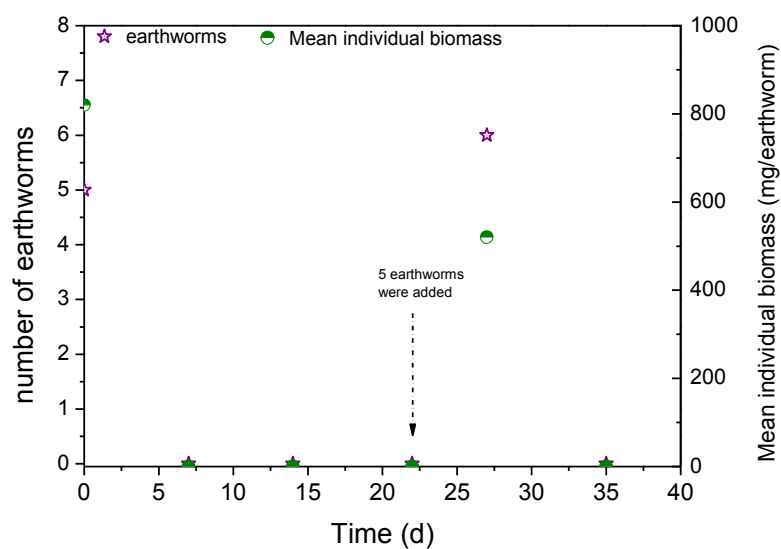
Ύστερα από μία πιλοτικής κλίμακας επεξεργασία του μίγματος της περιοχής της Πρέβεζας με υποστρώματα 33% παστεριωμένο σφαγείο (SW1), 17% υγρή κοπριά αγελάδων (LCM), 9% αχλάδι (PE), 8% κολοκυθάκι (ZU) , 8%μελιτζάνα (EG) και 8% πατάτα (PO). Το στερεό κλάσμα των μεθανογόνων λυμάτων αναμίχθηκε με κοπριά αγελάδων προκειμένου να αξιολογηθεί η απόδοση της διαδικασίας μετασχηματισμού της λάσπης με τη χρήση γαιοσκωλήκων *Eisenia foetida*. .

Οι τιμές του pH του *vermicompost* μειώθηκαν από 8.68 σε 7.28 κατά την λιπασματοποίηση (Σχήμα 15), λαμβάνοντας υπόψη ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) επίσης μειώθηκε σημαντικά. Η μείωση του PH θεωρείται ότι σχετίζεται άμεσα με τη μείωση των πτητικών στερεών και την αύξηση της βιομάζας των γαιοσκωλήκων (Gupta and Garg, 2008). Παρατηρήθηκε μία μείωση των πτητικών στερεών (26.17%). Κατά τη διάρκεια της *vermicomposting* η παραγωγή βιομάζας από τον *Eisenia foetida* μετρήθηκε και ο ρυθμός ανάπτυξης των γαιοσκωλήκων καταγράφηκε από άποψη βιομάζας κατά την περίοδο παρατήρησης (Σχήμα 16).

Αρχικά, 5 γαιοσκώληκες προστέθηκαν οι οποίοι μειώθηκαν οπότε κρίθηκε αναγκαίο να προστεθούν και άλλοι. Ωστόσο, γαιοσκώληκες δεν ανιχνεύθηκαν τελικά. Η απώλεια βάρους εξαρτάται από την ποσότητα και τη φύση των προσλαμβανόμενων υποστρωμάτων υλός του (Gupta και Garg, 2008).



Σχήμα 15: Τιμή PH και ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης με γαιοσκώληκες (vermicomposting).

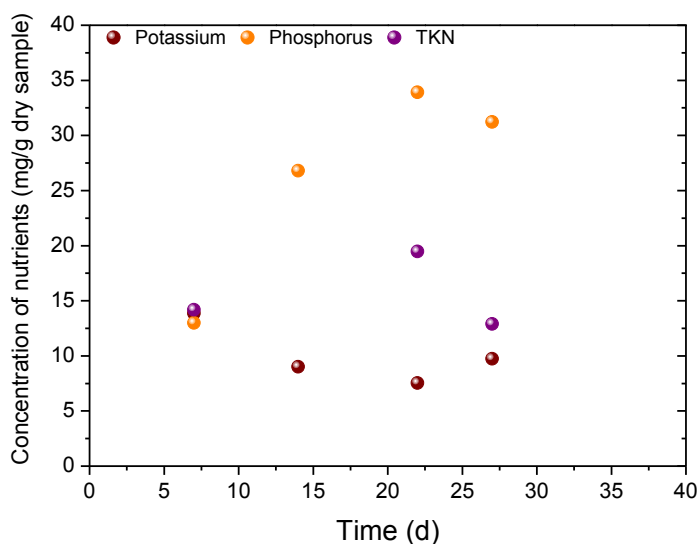


Σχήμα 16: Ρυθμός ανάπτυξης βιομάζας γαιοσκωλήκων *Eisenia foetida* κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης και βάρος σκουληκιών.

Καθ' όλη τη διάρκεια της κομποστοποίησης έλαβαν χώρα αναλύσεις των θρεπτικών συστατικών, όπως άζωτο, φώσφορο και κάλιο (**Σχήμα 17**). Καμία διαφορά της περιεκτικότητας σε άζωτο (TKN) παρατηρήθηκε. Ειδικότερα, TKN παρέμεινε σταθερό σε 15,52 mg / g ξηρού δείγματος. Συνολικές αλλαγές αζώτου στη διαδικασία της κομποστοποίησης με γαιοσκώληκες

διαφορετικών αποβλήτων οφείλεται κυρίως στην ποσότητα της φυσικοχημικής σύνθεσης των υποστρωμάτων που δοκιμάστηκαν ως τροφή των γαιοσκωλήκων οι οποίες επηρεάζουν έντονα την ανοργανοποίηση των αζωτούχων χημικών ενώσεων και το ποσό του αζώτου που απελευθερώνεται από τις ενώσεις (Bohlen et al., 1999).

Αποτελέσματα της ανάλυσης ολικού φωσφόρου (TP) παρουσίασαν σημαντική αύξηση του **140,56%** (από 12,98 να 31,23 mg / g ξηρού δείγματος). Αυτή επιβεβαιώνει τα ευρήματα των Kaushik και Garg (2004), όπου το TP σε μίγμα κοπριάς αγελάδων αυξήθηκε κατά 48% μετά από 77 ημέρες. Η αύξηση TP συνδέεται άμεσα με την δράση των ενζύμων του εντέρου του σκουληκιού και είναι έμμεσα συνδεδεμένη με τη διέγερση της μικροχλωρίδας (Garg et al., 2006). Η συνολική συγκέντρωση του καλίου ήταν χαμηλότερη στο τελικό προϊόν σε σύγκριση με το αρχικό μίγμα τροφοδοσίας. Το ολικό κάλιο (TK) μειωθεί κατά 29,68% (από 13,85 να 9,74 mg / g ξηρού δείγματος).



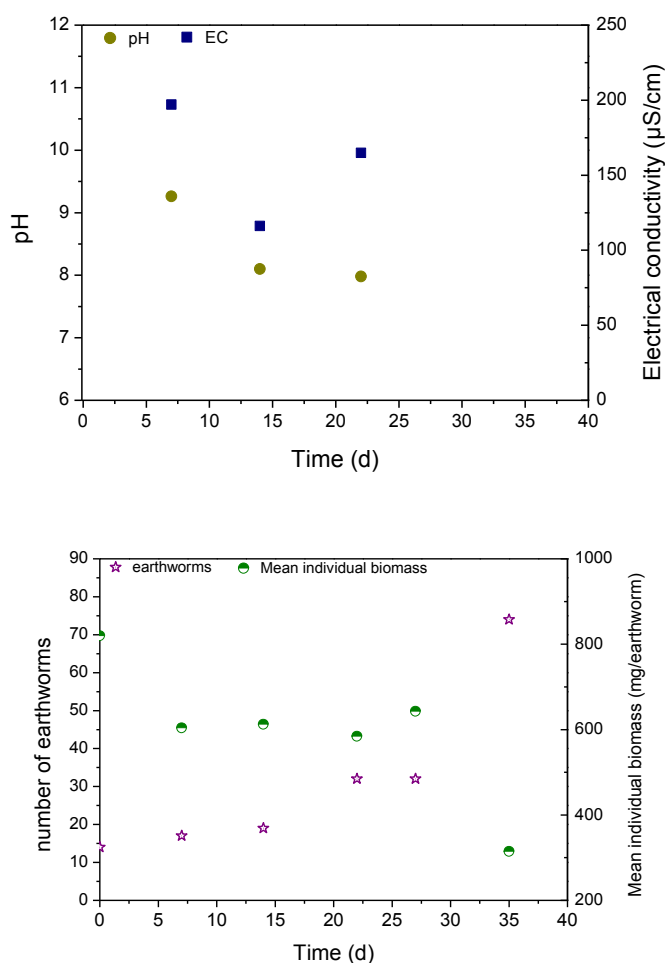
Σχήμα 17: Εξέλιξη των θρεπτικών (TK, TP, TKN) που αφορά το μίγμα για το σενάριο της Πρέβεζας.

3.2.3. Σενάριο Άρτας

Ύστερα από μία πιλοτικής κλίμακας επεξεργασία του μίγματος της περιοχής της Άρτας με υποστρώματα πορτοκάλι(OR),κοπριά αγελάδων(CM),χοίρων(PM),πουλερικών(PoM) και προβάτων(SM) με ποσοστιαία αναλογία 50:12.5:12.5:12.5:12.5 (v/v/v/v/v). Το στερεό κλάσμα των μεθανογόνων λυμάτων αναμίχθηκε με κοπριά αγελάδων προκειμένου να αξιολογηθεί η απόδοση της διαδικασίας μετασχηματισμού της λάσπης με τη χρήση γαιοσκωλήκων *Eisenia foetida*.

Οι τιμές του pH του *vermicompost* μειώθηκαν από 9.26 σε 7.98 κατά την λιπασματοποίηση (Σχήμα 18), λαμβάνοντας υπόψη ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) επίσης μειώθηκε σημαντικά. Η μείωση του PH θεωρείται ότι σχετίζεται άμεσα με τη μείωση των πτητικών στερεών και την αύξηση της βιομάζας των γαιοσκωλήκων (Gupta and Garg, 2008). Παρατηρήθηκε μία μείωση των πτητικών στερεών (31.06%). Κατά τη διάρκεια της *vermicomposting* η παραγωγή βιομάζας από τον *Eisenia foetida* μετρήθηκε και ο ρυθμός ανάπτυξης των γαιοσκωλήκων καταγράφηκε από άποψη βιομάζας κατά την περίοδο παρατήρησης (Σχήμα 19).

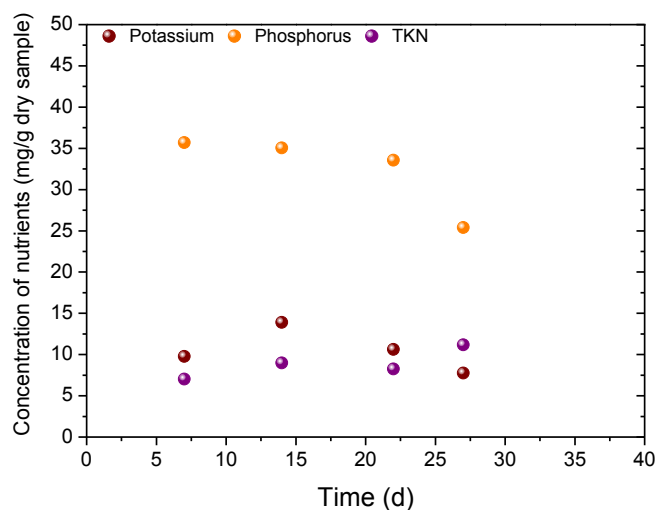
Αρχικά, 14 γαιοσκώληκες προστέθηκαν οι οποίοι αυξήθηκαν στους 74 μέχρι και την 35^η ημέρα της κομποστοποίησης. Η μέση ατομική βιομάζα ήταν 314.6 mg / γαιοσκώληκα μέχρι και την 35^η ημέρα. Η απώλεια βιομάζας οφείλεται στην εξάντληση της προσλαμβανόμενης τροφής. Η απώλεια βάρους εξαρτάται από την ποσότητα και τη φύση των προσλαμβανόμενων υποστρωμάτων υλός του (Gupta και Garg, 2008).



Σχήμα 18: Τιμή PH και ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης με γαιοσκώληκες (*vermicomposting*). **Σχήμα 19:** Ρυθμός ανάπτυξης βιομάζας γαιοσκωλήκων *Eisenia foetida* κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης και βάρος σκουληκιών.

Καθ' όλη τη διάρκεια της κομποστοποίησης έλαβαν χώρα αναλύσεις των θρεπτικών συστατικών, όπως άζωτο, φώσφορο και κάλιο (Σχήμα 20). Μία αύξηση της τάξης του 58.99% του ολικού αζώτου (TKN) παρατηρήθηκε. Ειδικότερα, αύξηση του TKN παρατηρήθηκε από 7,03 να 11,17 mg / g ξηρού δείγματος. Αποτελέσματα της ανάλυσης του ολικού φωσφόρου (TP) έδειξε σταθερότητα τις πρώτες ημέρες (περίπου 35,37 mg / g ξηρού δείγματος).

Ωστόσο, η μείωση έγινε αντιληπτή μετά την 14 ημέρα της κομποστοποίησης σε 25,41 mg / g ξηρού δείγματος. Αυτή η μείωση έρχεται σε αντιπαράθεση με τα ευρήματα των Kaushik και Garg (2004), όπου TP στο μείγμα κοπριάς αγελάδων αυξήθηκε κατά 48% μετά από 77 ημέρες. Η αύξηση TP συνδέεται άμεσα με την δράση των ενζύμων του εντέρου του σκουληκιού και είναι έμμεσα συνδεδεμένη με τη διέγερση της μικροχλωρίδας (Garg et al., 2006). Η συνολική συγκέντρωση καλίου αυξήθηκε κατά 42.17% τις πρώτες ημέρες της κομποστοποίησης και στη συνέχεια μειώθηκε 13,89 - 7,74 mg / g ξηρού δείγματος.



Σχήμα 20: Εξέλιξη των θρεπτικών (TK, TP, TKN) που αφορά το μίγμα για το σενάριο της Άρτας.

IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκε η αναερόβια χώνευση αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων, όπως είναι απόβλητα βουστασίου, χοιροστασίου, σφαγείου, ορνιθοτροφείου, αλλά και γεωργικών υπολειμμάτων όπως τα απόβλητα φρούτων και λαχανικών (μελιτζάνα, κολοκύθι, πατάτα, αχλάδι, πορτοκάλι). Τα συγκεκριμένα απόβλητα χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο το οποίο καθιστά ακατάλληλη την απευθείας διάθεσή τους στο περιβάλλον. Χαρακτηρίζονται επίσης από υψηλές ποσότητες αζώτου, φωσφόρου αλλά και υδατανθράκων.

Μελετήθηκε αναερόβια συγχώνευση τριών διαφορετικών σεναρίων (μίγμα 32% Πορτοκάλι-32% Κολοκύθι-31% Πατάτα -5% Βουστάσιο, μίγμα 33% Παστεριωμένο Σφαγείο -17% Βουστάσιο - 17% Χοιρόλυμα -9%Αχλάδι - 8% Κολοκύθι - 8%Μελιτζάνα - 8%Πατάτα, μίγμα 50% Πορτοκάλι - 12,5% Βουστάσιο - 12,5% Χοιρόλυμα - 12,5% κοπριά προβάτων-12,5% ορνιθοτροφείο). Και τα τρία σενάρια λειτούργησαν σε δύο διαφορετικούς χρόνους παραμονής (HRT), σε HRT 37 d και σε HRT 25 d. Ως συμπέρασμα προέκυψε ότι και τα τρία σενάρια λειτούργησαν καλύτερα σε HRT 37d απ'ότι σε HRT 25 d, αφού παρουσίασαν μεγαλύτερη σταθερότητα όσον αναφορά την παραγωγή. Πιο συγκεκριμένα, το σενάριο που αφορούσε την περιοχή της Αχαΐας κατά τη διάρκεια του HRT=37d παρουσίασε ρυθμό παραγωγής βιοαερίου 1.39 L/LR/d και 0.82 L CH₄/LR/d σε μεθάνιο. Το ποσοστό αφαίρεσης COD ανήλθε στο 75.73% σε σχέση με το COD της εισερχόμενης τροφοδοσίας. Σε HRT 37d, με εξαίρεση ορισμένων αυξομειώσεων που συνέβησαν είτε λόγω αστάθειας του συστήματος είτε αρχικά λόγω εγκλιματισμού, η συνολική εξέλιξη και των τριών σεναρίων ήταν περίπου η ίδια. Πιο συγκεκριμένα, η παραγωγή βιοαερίου σταθεροποιήθηκε έπειτα από κάποιες αυξομειώσεις και στα τρία σενάρια, το COD στο πρώτο αρχικά παρουσίασε αύξηση λόγω αστάθειας και στη συνέχεια σταθεροποιήθηκε, στο δεύτερο παρουσιάστηκε μείωση κατά 20,56% και στο τρίτο παρατηρήθηκε μία αύξηση αρχικά λόγω εγκλιματισμού αλλά τελικά μειώθηκε. Όσον αφορά τα οξέα και τους ολικούς υδατάνθρακες, τα οξέα και στα τρία σενάρια καταναλώθηκαν τελικά ενώ οι ολικοί υδατάνθρακες στο πρώτο σενάριο σταθεροποιήθηκαν έπειτα από αυξομειώσεις, στο δεύτερο παρουσίασαν μείωση κατά 38,14 % και στο τρίτο παρέμειναν σχετικά σταθεροί. Τέλος, τα στερεά παρουσίασαν μείωση και στα τρία σενάρια, στο πρώτο κατά 29,37 %, στο δεύτερο κατά 36,52 % και στο τρίτο κατά 24,28 %.

Όσο για τον δεύτερο HRT (25 d), το κάθε σενάριο συμπεριφέρθηκε διαφορετικά αλλά και τα τρία παρουσίασαν αστάθεια. Το πρώτο παρουσίασε μεγάλη συσσώρευση οξέων με αποτέλεσμα τη μείωση της παραγωγής και τελικά την αναγκαστική επιστροφή του στον αρχικό HRT (37 d). Έπειτα από μέρες λειτουργίας παρατηρήθηκε τελικά η κατανάλωση των συσσωρευμένων οξέων, η αποδόμηση των στερεών κατά 36,91% και η διατήρηση σταθερής παραγωγής, αν και σε χαμηλά επίπεδα. Αντιθέτως, οι υδατάνθρακες όπως και το COD παρουσίασαν αρχικά

αυξομειώσεις, με το COD να παραμένει ασταθές και να παρουσιάζει μια αύξηση και τους υδατάνθρακες να μην αποδομούνται τελικά. Το δεύτερο σενάριο, ενώ αρχικά λειτουργούσε αποτελεσματικά έπειτα από κάποιο πρόβλημα που παρουσίασε παρατηρήθηκε αστάθεια. Τελικά, τα οξέα του καταναλώθηκαν έπειτα από παρατηρούμενη συσσώρευση οξικού, τα ολικά στερεά του μειώθηκαν κατά 37,72 % και οι υδατάνθρακες αποδομήθηκαν κατά 32,56%. Το COD παρόλο που αρχικά παρουσίαζε μείωση ,τελικά δεν σταθεροποιήθηκε. Στο τρίτο σενάριο, το βιοαέριο σταθεροποιήθηκε τελικά μετά από αυξομειώσεις, τα οξέα μειώθηκαν έπειτα από συσσώρευση οξικού και προπιονικού και το COD αν και αυξήθηκε αρχικά λόγω της συσσώρευσης οξέων τελικά σταθεροποιήθηκε αν και σε υψηλές ποσότητες. Τα στερεά μετά από αυξομειώσεις παρουσίασαν μεγάλη τάση αύξησης και οι υδατάνθρακες αυξήθηκαν επίσης. Τέλος, αξιοσημείωτη είναι η ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου στις τροφοδοσίες των τριών σεναρίων που επεξεργάστηκαν. Συγκεντρωτικά, οι ποσότητες ήταν για το 1ο σενάριο 0.24 g/L ,για το 2ο 2.36 g/L και για το 3ο 0.23 g/L. Οι ποσότητες σε αμμωνιακό άζωτο που κυμαίνονται σε τιμές 50-200 mg/L θεωρούνται αρκετά ευεργετικές για την διαδικασία της αναερόβιας συγχώνευσης, ενώ οι τιμές 200-300 mg/L όχι αρνητικές [Gallert et al.,1997]. Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι ποσότητες αμμωνιακού αζώτου των σεναρίων ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικές για την συνολική λειτουργία της διεργασίας.

Αξίζει να αναφερθεί ότι τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας έδωσαν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα αν συγκριθούν και με άλλες έρευνες που χρησιμοποίησαν κάποια από τα εν λόγω υποστρώματα ή συνδυασμό υποστρωμάτων. Σε μία πρόσφατη έρευνα των Gelgenis et al. (2007) υπολογίστηκε ρυθμός παραγωγής μεθανίου ίσος με 0.99 L/LR/d από τη συγχώνευση διαλυμένης κοπριάς ορνιθοτροφείων και κατσίγαρου σε αναλογία 50:50 υπό μεσοφιλικές συνθήκες και υδραυλικό χρόνο παραμονής 18 ημερών. Εδώ στην περίπτωση μας η αναερόβια συγχώνευση της κοπριάς ορνιθοτροφείων με τα υπόλοιπα υποστρώματα σε υδραυλικό χρόνο 37 ημερών έδωσε ρυθμό παραγωγής μεθανίου στο τελευταίο σενάριο του μονοβάθμιου συστήματος (0.21 L/LR/d). Γεγονός το οποίο καθιστά το ρυθμό αυτό πολύ ικανοποιητικό καθώς το ποσοστό ύπαρξης του αποβλήτου ορνιθοτροφείου στην τροφοδοσία ήταν μόλις 12.5% της συνολικής περιεκτικότητας. Επιπλέον στο εργαστήριο που εκπονήθηκε η παρούσα εργασία παλιότερα είχε υπολογιστεί παραγωγή ίση με 1.35 L CH₄/LR/d κατά την επεξεργασία μίγματος αποβλήτων ελαιοτριβείου, τυροκομείου και βουστασίου σε διβάθμιο σύστημα (Dareioti et al. 2009). Επίσης, ακόμη μία εργασία που έλαβε χώρα στο εργαστήριο ήταν αυτή της μελέτης ληγμένων γαλακτοκομικών προϊόντων σε συνδυασμό με άλλα υποστρώματα όπως αυτά της παρούσας διπλωματικής (βουστάσιο, χοιροστάσιο, παστεριωμένο σφαγείο) σε διβάθμιο σύστημα [Σταυρόπουλος Κωνσταντίνος,20..] όπου είχε υπολογιστεί παραγωγή ίση με 0.629 L CH₄/LR/d. Παρατηρώντας τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου πειράματος σε σύγκριση με το σενάριο που αφορά την περιοχή της Πρέβεζας είναι αρκετά

ικανοποιητικά καθώς η παραγωγή μεθανίου για τον υδραυλικό χρόνο παραμονής 37 ημερών ήταν 0.37 L CH₄/ Lr/ d. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το μίγμα αποτελούνταν από ποσότητες βουστασίου, παστεριωμένου σφαγείου, χοιροστασίου και διαφόρων γεωργικών υπολειμμάτων το οποίο καθιστά ενδεχομένως την παραγωγή χαμηλότερη καθώς και το γεγονός ότι πραγματοποιήθηκε σε μονοβάθμιο σύστημα.

Τυχόν συσσώρευση των οξέων καθώς και διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις τους κατά την πειραματική διάρκεια οφείλονται στις διακυμάνσεις των πτητικών λιπαρών οξέων στην τροφοδοσία. Συγκεκριμένα, όσον αφορά τους μονοβάθμιους μεθανογόνους αντιδραστήρες, ένας άλλος λόγος για την παραπάνω παρατήρηση είναι το γεγονός ότι τα στάδια της αναερόβια χώνευσης πραγματοποιούνται παράλληλα. Έτσι η δράση των οξεογόνων μικροοργανισμών παρεμποδίζει τη δράση των μεθανογόνων μικροβιακών πληθυσμών. Πολλές φορές μάλιστα σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία ο ρυθμός παραγωγής οξέων από τους οξεογόνους μικροοργανισμούς είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό κατανάλωσης τους από τους μεθανογόνους με αποτέλεσμα την μειωμένη παραγωγικότητα σε μεθάνιο ή και την κατάρρευση του συστήματος. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τους Bertin et al. (2013) που ομοίως απέδειξαν την αρκετά καλύτερη συμπεριφορά ενός διβάθμιου συστήματος συν-επεξεργασίας αποβλήτων τυροκομείου και βουστασίου έναντι του αντίστοιχου μονοβάθμιου. Με βάση τα παραπάνω, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ένα διβάθμιο σύστημα ίσως ήταν πιο αποδοτικό και ασφαλές κυρίως για τον αντιδραστήρα που αφορούσε το σενάριο της Αχαΐας, καθώς έτσι οι ποσότητες των οξέων που συσσωρεύθηκαν κατά τη διάρκεια θα ήταν πιο εύκολο να καταναλωθούν με αποτέλεσμα το σύστημα να έχει μεγαλύτερη παραγωγή και καλύτερη αποδοτικότητα. Η υψηλή περιεκτικότητα των υπολειμμάτων εσπεριδοειδών (πορτοκάλι) σε διαλυτούς και μη διαλυτούς υδατάνθρακες τα καθιστά ιδανικά για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Ωστόσο, η παρουσία λιμονένιου και άλλων αρωματικών ενώσεων έχει ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της μικροβιακής δράσης. Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη είτε η προεπεξεργασία του υλικού ώστε να απομακρυνθούν τα αιθέρια έλαια, κάτι που γίνεται ως επί τω πλείστον σε μεγάλες βιομηχανικές μονάδες λόγω οικονομικού κέρδους από την πώλησή τους ή η επεξεργασία τους με άλλα οργανικά απόβλητα π.χ. κοπριές έτσι ώστε να μειωθεί η συγκέντρωση των τοξικών ενώσεων όπως ακριβώς πραγματοποιήθηκε και στο πείραμά μας.

Επιπλέον, έγινε μετά-επεξεργασία του χωνευμένου υπολείμματος καθώς οι εκροές της αναερόβιας χώνευσης διατίθενται, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία σε εδαφικούς αποδέκτες. Το υγρό κλάσμα της απορροής διηθήθηκε μέσω μεμβρανών υπερδιήθησης (UF) και νανοδιήθησης (NF) , με τελικό στόχο τη μείωση του οργανικού φορτίου των αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Όσον αναφορά το πρώτο σενάριο, ύστερα από διήθηση με χρήση της UF μεμβράνης, η τιμή της συγκέντρωσης του COD μειώθηκε κατά 37.52 %, ενώ τα ολικά στερεά κατά 7.1 %, ενώ έγινε ανάκτηση ως διήθημα το 84% του αρχικού δείγματος. Στη συνέχεια, κατά τη δοκιμή της

νανοδιήθησης, η συγκέντρωση του COD μειώθηκε περαιτέρω (σε σύγκριση με το διήθημα από την UF) κατά 2.5%, ενώ σημειώθηκε και επιπλέον απομάκρυνση των ολικών στερεών κατά 4.14 %. Στο δεύτερο σενάριο, ύστερα από διήθηση με χρήση της UF μεμβράνης, η τιμή της συγκέντρωσης του COD μειώθηκε κατά 74.04%, ενώ τα ολικά στερεά κατά 57.25 %. Έγινε ανάκτηση ως διήθημα, το 70 % του αρχικού δείγματος. Με την χρήση της νανοδιήθησης το COD δεν άλλαξε σημαντικά (σε σύγκριση με το διήθημα της υπερδιήθησης). Στο τρίτο σενάριο, με τη χρήση της UF μεμβράνης η τιμή της συγκέντρωσης του COD μειώθηκε κατά 90.39 %, ενώ τα ολικά στερεά κατά 18.25 % και έγινε ανάκτηση ως διήθημα το 50 % του αρχικού δείγματος. Το προϊόν που διαπέρασε την υπερδιήθηση (UF) τροφοδότησε την νανοδιήθηση (NF). Με την χρήση της νανοδιήθησης το COD μειώθηκε περαιτέρω (σε σύγκριση με το διήθημα της υπερδιήθησης) σε 18.98% ενώ παρατηρήθηκε αμελητέα απομάκρυνση στερεών. Οι μειώσεις όμως που προέκυψαν, δεν θεωρήθηκαν αρκετά σημαντικές, ιδιαίτερα σε σχέση με το κόστος του εξοπλισμού. Το στερεό κλάσμα της απορροής χρησιμοποιήθηκε για κομποστοποίηση με χρήση γαιοσκωλήκων. Και στα τρία σενάρια κατά τη λιπασματοποίηση παρατηρήθηκε μείωση του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, καθώς και μία εξαιρετική μείωση των πτητικών στερεών. Στο πρώτο σενάριο, η βιομάζα μετρήθηκε και μειώθηκε από τρεις αρχικά γαιοσκώληκες σε έναν. Η μείωση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην εξάντληση του μίγματος τροφής. Παρατηρήθηκε αύξηση (19.38%) στην περιεκτικότητα του εδαφοβελτιωτικού σε άζωτο (TKN), μια μικρή αύξηση της τάξης του 6.76% του ολικού φωσφόρου (TP) και τα επίπεδα του καλίου (TK) κυμάνθηκαν σε εύρος από 19.6 έως 9.07 mg / g ξηρού δείγματος. Στο δεύτερο σενάριο, όσον αναφορά τη βιομάζα, τελικά δεν ανιχνεύθηκαν γαιοσκώληκες. Δεν παρατηρήθηκε τελικά καμία διαφορά της περιεκτικότητας σε άζωτο (TKN), ενώ παρουσιάστηκε σημαντική αύξηση 140.56% του ολικού φωσφόρου (TP). Η συνολική συγκέντρωση του καλίου ήταν χαμηλότερη στο τελικό προϊόν σε σύγκριση με το αρχικό μίγμα τροφοδοσίας. Στο τρίτο σενάριο, η βιομάζα παρουσίασε σημαντική αύξηση με τον αριθμό των γαιοσκωλήκων να φτάνει τους 74, ενώ αρχικά είχαν προστεθεί 14. Παρατηρήθηκε μια αύξηση της τάξης του 58.99% του ολικού αζώτου (TKN), η ανάλυση του ολικού φωσφόρου έδειξε αρχικά σταθερότητα και τελικά μείωση, ενώ τα επίπεδα καλίου παρουσίασαν αυξομειώσεις.

Ως μελλοντικές προτάσεις για περαιτέρω έρευνα προτείνονται:

- Η διεξαγωγή του πειράματος με διαφορετική επεξεργασία των αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν στην τροφοδοσία, με στόχο την μείωση των στερεών αυτής και καλύτερη ομοιογένεια του μίγματος.
- Μελέτη διβάθμιου συστήματος για την επεξεργασία μίγματος αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων και γεωργικών υπολειμμάτων.
- Μελέτη και δοκιμή των αναλογιών αγροτικών-κτηνοτροφικών αποβλήτων στην τροφοδοσία, με στόχο την επίτευξη μέγιστης απόδοσης ενέργειας.

V. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

- Ahmad, R., Jilani, G., Arshad, M., Zahir, Z.A., Khalid, A. Bio-conversion of organic wastes for their recycling in agriculture: An overview of perspectives and prospects. *Annals Microbiol.* 57, 471–479, (2007)
- Alais, C., 1984. *Science du lait - principes des techniques laitières*. Ed. Sepaic, Paris.
- Angelidaki, I., Ahring, B.K., 1993. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 38, 560-564.
- Angelidaki, I., Ahring, B.K., 1997. Co-digesting of olive mill wastewaters with manure, household waste or sewage sludge. *Biodegradation* 84, 221–226.
- Angelidaki, I., Ellegaard, L., Ahring, B.K. Applications of the anaerobic digestion process. *Advances Biochem. Engin. Biotechn.* 82, 1–33, (2003)
- Antonopoulou, G., Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Angelopoulos, K., Lyberatos, G., 2008. Biofuels generation from sweet sorghum: Fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass. *Bioresour. Technol.* 99, 110-119.
- Atiyeh, R.M., Domínguez, J., Subler, S., Edwards, C.A., 2000. Changes in biochemical properties of cow manure during processing by earthworms (*Eisenia Andrei*, Bouché) and the effects on seedling growth. *Pedobiol.* 44, 709–724.
- Benabdallah El Hadj T., Astals S., Galí A., Mace S. and Mata-Álvarez J.: Ammonia influence in anaerobic digestion of OFMSW. *Water Science & Technology*, 59 (6), 1153–1158 (2009)
- Bhattacharyya, D., J.M. McCarthy, and R.B. Grives, *Charged membrane ultrafiltration of inorganic ions in single and multi-salt systems*. *AIChE Journal*, 1974. 20(6): p. 1206-1212.
- Blaut M., Müller V., Gottschalk G. (1986), Mechanism of ATP synthesis and role of sodium ions in *Methanosarcina barkeri* growing on methanol, *Systematic and Applied Microbiology, Volume 7, Issues 2–3, Pages 354-357*.
- Cantrell K.B., Ducey T., Ro K.S., Hunt P.G.: Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities. *Bioresource Technology*, 99 (17) 7941-7953 (2008)
- Casper M.S. (1978) *Hydrogen manufacture by electrolysis, thermal decomposition and unusual techniques*. Park Ridge, NJ: Naves Data Corp. Chapman & Hall Microbiology Series.
- Catroux, G., Hermite, P., Suess, E. The influence of sewage sludge application on physical and biological properties of soil. In: *Proceedings of a Seminar Held in Munich 1981*. D. Reidel Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands, p. 253, 1983
- Chazirakis P., Giannis A., Gidaracos E., Wang J-Y, Stegmann R. Application of sludge, Organic solid wastes and yard trimmings in aerobic compost piles. *Global NEST Journal*, 13 (4), 405-411, (2011)

- Chen S-X. et al. (2001), Synthesis of galacto-oligosaccharides in AOT/isooctane reverse micelles by β -galactosidase, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 16, Pages: 109-114.
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour. Technol.* 99, 4044-4064.
- Chynoweth, D.P., Turick, C.E., Owens, J.M., Jerger, D.E., Peck, M.W., 1993. Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. *Biomass Bioenerg.*
- Claassen P.A.M., de Vrije T., Budde M.A.W. (2004), Biological hydrogen production from sweet sorghum by thermophilic bacteria.^{2nd} World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 10-14 May, Rome, Italy.
- Cox K.E, Williamson Jr K.D (1979), Hydrogen: its technology and implications. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Cruwys J.A, R.M Dinsdale, F.R Hawkes, D.L Hawkes (2002), Development of a static headspace gas chromatographic procedure for the routine analysis of volatile fatty acids in wastewaters, *Journal of Chromatography A, Volume 945, Issues 1–2, Pages 195-209*
- Dareioti, M.A., Dokianakis, S.N., Stamatelatou, K., Zafiri, C., Kornaros, M., 2009. Biogas production from anaerobic co-digestion of agroindustrial wastewaters under mesophilic conditions in a two-stage process. *Desalination* 248, 891–906.
- Dareioti, M.A., Dokianakis, S.N., Stamatelatou, K., Zafiri, C., Kornaros, M., 2010. Exploitation of olive mill wastewater and liquid cow manure for biogas production. *Waste Manage.* 30, 1841-1848.
- Davila-Vazquez, G., Alatraste-Mondragón, F., de León-Rodríguez, A., Razo-Flores, E., 2008. Fermentative hydrogen production in batch experiments using lactose, cheese whey and glucose: Influence of initial substrate concentration and pH. *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 4989-4997.
- Demirel B., Yenigun O., Onay T.T.: Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a Review Article. *Process Biochemistry*, 40 (8), 2583-2595 (2005)
- Dosta J., A. Galí, T. Benabdallah El-Hadj, S. Macé, J. Mata-Álvarez, (2007), Operation and model description of a sequencing batch reactor treating reject water for biological nitrogen removal via nitrite Original Research Article, *Bioresource Technology, Volume 98, Issue 11, Pages 2065-2075.*
- Edström, M., Norberg, A., Thyselius, L.: Anaerobic treatment of animal byproducts from slaughterhouses at laboratory and pilot scale. *Applied Biochemical and Biotechnology* 109, 127-38 (2003)
- Elefsiniotis, P., Oldham, W.K., 1994. Anaerobic acidogenesis of primary sludge: The role of solids retention time. *Biotechnol. Bioeng.* 44, 7-13.

- Elvira, C., Sampedro, L., Benftez, E., Nogales, R. Vermicomposting of sludges from paper mill and dairy industries with *Eisenia Andrei*: A pilot-scale study. *Biores. Technol.* 63, 205–211. (1998)
- Fang, H.H.P., Liu, H., 2002. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresour. Technol.* 82, 87-93.
- Ferchichi, M., Crabbe, E., Gil, G.H., Hintz, W., Almadidy, A., 2005. Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey. *J. Biotechnol.* 120, 402-409.
- Fountoulakis, M.S., Drakopoulou, S., Terzakis, S., Georgaki, E., Manios, T., 2008. Potential for methane production from typical Mediterranean agroindustrial by-products. *Biomass Bioenerg.* 32, 155–161.
- Garcia C., Hernandez T. and Costa F., Evaluation of the organic matter composition of raw and composted municipal wastes, *Soil Science and Plant Nutrition*, 39, 99-108. (1993)
- M.A. Dareioti, T.T Vgenis, A.I. Vavouraki and M. Kornaros, Assessment of methane production from typical western Greece agro-industrial wastes (2013).
- Garcia-Castello E., Cassano A., Criscuoli A., Conidi C., Drioli E.. Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system. *Water Research* 44, 3883-3892 (2010)
- Garg V.K., Kaushik P., Dilbaghi N. Vermiconversion of wastewater sludge from textile mill mixed with anaerobically digested biogas plant slurry employing *Eisenia foetida*. *Ecotoxicol. Environm. Safety* 65, 412–419. (2006)
- Gavala H. N., I.V. Skiadas, Nikolaos A. Bozinis, G. Lyberatos, (1996), Anaerobic codigestion of agricultural industries' wastewaters , *Water Science and Technology, Volume 34, Issue 11, Pages 67-75*.
- Gelegenis, J., Georgakakis, D., Angelidaki, I., Christopoulou, N., Goumenaki, M., 2007. Optimization of biogas production from olive-oil mill wastewater, by codigesting with diluted poultry-manure. *Appl. Energy* 84, 646-663.
- Gerardi, H. Michael. (2003), *Microbiology of Anaerobic Digesters*, John Wiley & Sons.
- Gunaseelan, V.N., 2004. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass Bioenerg.* 26, 389-399.
- Gupta, R., Garg, V.K. Stabilization of primary sewage sludge during vermicomposting. *J. Hazard. Mater.* 153, 1023–1030. (2008)
- Hansen K.H., Angelidaki I., Ahring B.K. Anaerobic Digestion of Swine Manure: Inhibition by ammonia. *Water Research*, 32 (1), 5-12 (1998)
- Harriott, P., *The Mechanism of Partial Rejection by Ultrafiltration Membranes*. *Separation Science*, 1973. 8(3): p. 291-302.
- Hindin E. και Dustain G.H. (1959), Some aspects of sludge digestion. *Water Sewage Wks.* 106:457-460.

- Hindin E. και Dustain G.H. (1960), Effect of detection time on anaerobic digestion. *Water Pollut. Control Fed. J.* 32: 930.
- Hoban D.J και van den Berg L. (1979), *Appl Bacteriol.* 47: 153-159.
- Hobson P. N. and Shaw B. J. (1976), Inhibition of methane production by *Methanobacterium formicium*. *Water Research*, 10: 849-852.
- Hobson P.N., Shaw B.G., (1974), The bacterial population of piggery-waste anaerobic digesters, *Water Research, Volume 8, Issue 8, Pages 507-516*.
- Holm-Nielsen, J.B., Al Seadi, T., Oleskowicz-Popiel, P., 2009. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresour. Technol.* 100, 5478-5484.
- Hussy, I., Hawkes, F.R., Dinsdale, R., Hawkes, D.L., 2003. Continuous fermentative hydrogen production from a wheat starch co-product by mixed Microflora. *Biotechnol. Bioeng.* 84, 619-626.
- Iannotti E.L. και Fischer J.R. (1984), Effects of ammonia, volatile acids, pH and sodium on the growth bacteria isolated from a swine manure digester. In: developments in industrial microbiology, vol.25, C.H. Nash III και L.A. Underkofler, eds., Society of industrial microbiology, pp: 741-747.
- Jiang, J., Zhang, Y., Li, K., Wang, Q., Gong, C., Li, M., 2013. Volatile fatty acids production from food waste: Effects of pH, temperature, and organic loading rate. *Bioresour. Technol.* 143, 525-530.
- Jones W.J. (1991), Diversity and Physiology of methanogens. In: *Microbial Production and consumption of greenhouse gases: methane, nitrogen oxides and halomethanes*, J.E. Rogers and W.B Williams, eds., American Society of Microbiology. pp: 39-55.
- Joseffson B. Rapid spectrophotometric determination of total carbohydrates. In: *Methods of Seawater Analysis*. Grasshoff, K., Ehrhardt, M., Kremling, K. (eds.), Verlag Chemie GmbH, 340–342 (1983)
- Kapdan I. K. και Kargi F. (2006), Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial.*
- Kaushik, P., Garg, V.K. Dynamics of biological and chemical parameters during vermicomposting of solid textile mill sludge mixed with cow dung and agricultural residues. *Biores. Technology* 94, 203–209. (2004)
- Kavacik, B., Topaloglu, B., 2010. Biogas production from co-digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure. *Biomass Bioenerg.* 34, 1321-1329.
- Kaviraj, Sharma, S.: Municipal solid waste management through vermicomposting employing exotic and local species of earthworms. *Biores. Technol.* 90 169–173. (2003)
- Kim, S.-H., Han, S.-K., Shin, H.-S., 2006. Effect of substrate concentration on hydrogen production and 16S rDNA-based analysis of the microbial community in a continuous fermenter. *Process Biochem.* 41, 199-207.

- Kotzé J.P., Thiel P.G., Hattingh W.H.J. (1969), Review paper: Anaerobic Digestion II. The characterization and control of anaerobic digestion. *Water Research*.3:459-493.
- Labatut, R.A., Angenent, L.T., Scott, N.R., 2011. Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. *Bioresour. Technol.* 102, 2255-2264.
- Lay J., Modelling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen, *Biotechnol. Bioeng.* Volume 68, Issue 3, Pages: 269- 278. (2000)
- Lettinga, G. (1995), Anaerobic digestion and wastewater treatment systems, *Antonie van Leeuwenhoek* 67, 3-28.
- Lodhi M.A.K (1987), Hydrogen production from renewable sources of energy. *Int J Hydrogen Energy* 12: 461-468.
- Lue-Hing, C., Zenz, D.R., Kuchenrither, R.. Municipal sewage sludge management. In: *Proceedings of Utilization and Disposal*. Technomic Publ. Co. Inc., Lancaster, 1992
- Martinez-Garcia, G., Johnson, A.C., Bachmann, R.T., Williams, C.J., Burgoyne, A., Edyvean, R.G.J., 2007. Two-stage biological treatment of olive mill wastewater with whey as co-substrate. *Int. Biodeter. Biodegr.* 59, 273-282.
- Masciandaro, G., Ceccantia, B., Garcia, C., 2000. “In situ” vermicomposting of biological sludges and impacts on soil quality. *Soil Biology Biochem.* 32, 1015–1024.
- Matsumoto, M., Nishimura, Y., 2007. Hydrogen production by fermentation using acetic acid and lactic acid. *J. Biosci. Bioeng.* 103, 236-241.
- McCarty P.L. (1968), Anaerobic Treatment of Soluble Wastes. In: *Advances in Water Quality Improvement*. Gloyna E.F., and Eckenfelder W.W Jr. (eds.). University of Texas Press, Austin, 1968.
- McCarty P.L., Jeris J.S., McKinney R.E., Reed K., Vath C.A. (1962), Microbiology of anaerobic digestion. Report No. R62-29. Sedgwick laboratories of Saitary Science, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts.
- Moody, L.B., Burns, R.T., Bishop, G., Sell, S.T., Spajic, R., 2011. Using biochemical methane potential assays to aid in co-substrate selection for co-digestion. *Appl. Eng. Agr.* 27, 433-439.
- Morimoto M. (2002), Why is the anaerobic fermentation in the production of the biohydrogen attractive? In: *The proceedings of conversion of biomass into bioenergy*. Organized by New energy and Industrial Technology Development Organization (NEPO), Japan and Malaysian Palm oil Board (MPOP).
- Nakamura M., Kanbe H., Matsumoto J. (1993), Fundamental studies on hydrogen production in the acid forming phase and its bacteria in anaerobic treatment processes-the effect of solids retention time. *Water Sci Technol.* 28(7): 81-88.
- Ni M., Leung D.Y.C., Leung M. K.H, Sumathy K. (2006), An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology* 87: 461-472.

- Oremland R.S. (1988), Biogeochemistry of methanogenic bacteria. In: Biology of anaerobic microorganisms. Zehnder A.J.B (eds) John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Owen, W.F., Stuckey, D.C., Healy Jr., J.B., 1979. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. Water Res. 13, 485-492.
- Pain, B. F. & Hephherd, R. Q.: Anaerobic digestion of livestock wastes. Anaerobic Digestion of Farm Waste, NIRD Technical Bulletins, 9–14 (1985)
- Parawira, W., Murto, M., Read, J.S., Mattiasson, B., 2004. Volatile fatty acid production during anaerobic mesophilic digestion of solid potato waste. J. Chem. Technol. Biot. 79, 673–677.
- Pare T, Dinel H, Schnitzer M, Dumontet S. Transformations of carbon and nitrogen during composting of animal manure and shredded paper. Biol Fert Soils, 26, 173-8. (1998)
- Pind F.P., Angelidaki I., Ahring B.K. (1999), The use of VFA measurements as process indicators in anaerobic reactors treating manure. II, 41-44. IAWQ II International symposium on anaerobic digestion of solid waste. Barcelona 15-17 June.
- Pitk P., Kaparaju P., Vilu R.: Methane potential of sterilized solid slaughterhouse wastes. Bioresource Technology, 116, 42-46 (2012)
- Pontalier, P.-Y., A. Ismail, and M. Ghoul, *Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes*. Separation and Purification Technology, 1997. **12**(2): p. 175-181.
- Rosen M. A., Scott D.S (1998). Comparative efficiency assessments for a range of hydrogen production processes. Int J Hydrogen Energy 23: 653-659
- Sablani, S.S., et al., *Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review*. Desalination, 2001. **141**(3): p. 269-289.
- Sahm H. (1984)., Anaerobic wastewater treatment. Adv. Biochem. Eng. Biotechnol. 29: 84-115.
- Sastri M.V.C (1989), India's hydrogen energy program - a status report. Int J Hydrogen Energy 14: 507-513.
- Schievano A., Tenca A., Scaglia B., Merlino G., Rizzi A., Daffonchio D., Oberti R., Adani F. Two-stage vs single-stage thermophilic anaerobic digestion: comparison of energy production and biodegradation efficiencies. Environmental Science and Technology, 46 (15), 8502-8510 (2012)
- Schlenz H. E. (1944), Controlled digestion. Sewage Wks J. 16: 504-526.
- Scholz W., Lucas M., Techno-economic evaluation of membrane filtration for the recovery and reuse of tanning chemicals, Water Res. 37, 1859–1867 (2003)
- Schulze K.L. και Raju B.N. (1958), Studies on sludge digestion and methane fermentation- II. Methane fermentation of organic acids. Sewage ind. Wastes. 30: 164-184.

- Scoma A., Bertin L., Fava F.: Effect of hydraulic retention time on biohydrogen and volatile fatty acids production during acidogenic digestion of dephenolized olive mill wastewaters. *Biomass and Bioenergy*, 48, 51-58 (2013)
- Sparling R. et al., (1997), *Int J. Hydrogen Energy*. 22, Pages: 563-566.
- Speece R.E. (1983*a*), *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*. Nashville: Archae Press Diekert G., Konheiser U., Peichulla K., Thauer R.K. (1981) *J Bacteriol.* 148: 459-464.
- *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 19th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA (1995)
- Sträuber, H., Schröder, M., Kleinsteuber, S., 2012. Metabolic and microbial community dynamics during the hydrolytic and acidogenic fermentation in a leach-bed process. *Energy Sustain. Soc.* 2, 13 (Open Access article).
- Stronach S.M., Rudd T., Lester J.N. (1986), *Anaerobic digestion processes*. In: *industrial wastewater treatment*, Springer-Verlag: 21-38.
- Tiche A. και Malaspina F. (1998), 10th European Conference Biomass for Energy and Industry, Würzburg, Germany.
- Van Ginkel, S., Sung, S., Lay, J.-J., 2001. Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4726-4730.
- Venetsaneas, N., Antonopoulou, G., Stamatelatou, K., Kornaros, M., Lyberatos, G., 2009. Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches. *Bioresour. Technol.* 100, 3713-3717.
- Waeger F., Delhaye T., Fuchs W.. The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents. *Separation and Purification Technology* 73, 271–278 (2010)
- Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.L., 2008. Review: optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresour. Technol.* 99, 7928–7940.
- 1995, Dickson, M.H. and Fanelli, M. (Editors), *Geothermal Energy*, Wiley, John & Sons).

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Θεσσαλού Κ., Παπαθεοδώρου Α., Γεωργακάκης Δ. (1988), 'Γεωργοκτηνοτροφικές Εφαρμογές' σε συνεργασία των Εργαστηρίου Γεωργικών Κατασκευών (Γ.Π.Α.) και Δ/σης Μονόπλων και Μυρηκαστικών του Υπουργείου Γεωργίας.
- Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΚΑΠΕ).
- Ν. Ανδρίτσος: «Ενέργεια και Περιβάλλον».
- Ηλίας Παπαθανάσης (1997), «Ενέργεια από τη θάλασσα», *Περισκόπιο της Επιστήμης*.
- Ιωαννίδης Θεόδωρος, Μπαλντζώης Ηλίας. (2009), Παπαθανασίου Κωνσταντίνος, Πτυχιακή Εργασία τμήμα Τεχνολογιών Αντιρρύπανσης, ΤΕΙ Κοζάνης.
- Κ.Α.Π.Ε., 1998, "Αιολική Ενέργεια", Εγχειρίδιο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας.
- Μαλαμής Β., 1999, "Αυτόνομες εφαρμογές Ηλιακής ενέργειας μικρού & μεσαίου μεγέθους", Εκδόσεις ΙΩΝ.
- Κουτρώσιος Γεώργιος. (2009), Μεταπτυχιακή Διατριβή τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου.
- Κυριτσάκη Όλγα, Πτυχιακή Εργασία τμήμα Διοίκησης Επιχειρήσεων, ΤΕΙ Κοζάνης.
- Αρβανιτάκης Ανδρέας (2012), Μεταπτυχιακή Εργασία, τμήμα Μεταλλειολόγων, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο.
- Τσιμπερδώνης Αλέξανδρος (2014), Διπλωματική Εργασία, τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο.
- Λυμπεράτος (1998), Τύχη και επίδραση ξενοβιοτικών ουσιών στην αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων και ιλύος.
- Πρωιμάκη Σπυριδούλα. (2007), Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο – Πανεπιστήμιο Πειραιά.
- Σμέτη Χριστίνα, Διπλωματική Εργασία τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο.
- Σταράμος Αθανάσιος. (2009), Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο.
- Ταξειδης Ευστράτιος. (2009) , Εξαμηνιαία Εργασία, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο.
- Τσίμας Σ. Εμμανουήλ. (2012), Διδακτορική Διατριβή τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο.
- Χαρτσά Αθανασίου Ασυνούλα (2007), Μεταπτυχιακή Διατριβή τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου.
- Κοκκόλη Δανάη, Κορνηλίου Σοφία (2013), Διπλωματική Εργασία, τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Τόλη Βασιλική (2013), Διπλωματική Εργασία, τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Σταυρόπουλος Κωνσταντίνος (2015), Μεταπτυχιακή Εργασία, τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Λιαδικτυακές πηγές

- <http://www.cres.gr>
- <http://agroenergy.gr/>
- http://www.chemeng.ntua.gr/BIOENERGY_2013_presentations/
- <http://www.eco-terra.gr>
- <http://alternativefuels.about.com/>
- <http://courseware.mech.ntua.gr/>
- <http://renewablegreece.wikispaces.com/Οι+ΑΠΕ+στην+Ελλάδα+σήμερα>
- https://el.wikipedia.org/wiki/Ανανεώσιμες_πηγές_ενέργειας
- <http://el.wikipedia.org/wiki/Μεθάνιο>
- http://ktimabioma.blogspot.gr/2013/09/blog-post_5084.html
- <http://www.biomassenergy.gr/>
- <http://www.econews.gr>
- <http://www.eurofrost.gr/el/συστηματα-απε>
- http://www.wastereuse.eu/gr/?page_id=21
- <http://bioorama.gr/fertilizers.html>
- <http://www.customcompostbins.com/why-compost/>
- http://www.chemeng.upatras.gr/sites/default/files/users/takisp/Membrane%20filtration%20of%20agro_industrial%20wastewaters.pdf