



## **ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ**  
**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ: ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

### **Μεταπτυχιακή Διατριβή**

Πειραματική μελέτη βελτιστοποίησης της παραγωγής βιοαερίου με προσθήκη τυρογάλακτος σε υγρά μηχανικού διαχωρισμού αποβλήτων χοιροστασίου στη θερμόφιλη περιοχή

**ΔΡΟΥΓΑ ΜΑΡΙΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΕΩΡΓΑΚΑΚΗΣ Δ.**

#### **ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**ΓΕΩΡΓΑΚΑΚΗΣ Δ.**  
**ΚΑΛΛΙΑΝΟΥ Χ.**  
**ΚΑΡΑΝΤΟΥΝΙΑΣ Γ.**

**ΑΘΗΝΑ 2010**

## Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την μεταπτυχιακή διατριβή μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω όσες και όσους ενεπλάκησαν με τον έναν ή τον άλλο τρόπο στη διεξαγωγή του πειράματος και τη συγγραφή της μελέτης. Ιδιαίτερα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Δημήτρη Γεωργακάκη που είχε την επιμέλεια αυτής της εργασίας, για τη συνολική παρουσία και καθοδήγησή του. Καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της μελέτης αλλά και των σπουδών μου, οι επεμβάσεις και οι παρατηρήσεις του υπήρξαν εύστοχες και εποικοδομητικές. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, την κ. Καλλιάνου Χαρίκλεια και τον κ. Καραντούνια Γεώργιο που δέχτηκαν να αξιολογήσουν και να βαθμολογήσουν την παρούσα εργασία.

Και παραφράζοντας λίγο τα λόγια του Μεγάλου Αλεξάνδρου, *στους γονείς μου οφείλω το ζην και στους δασκάλους μου το ευ ζην...*

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	2
Περιεχόμενα .....	3
Εισαγωγή .....	5
ΜΕΡΟΣ I: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΟ.....	7
I.1. Αναερόβια χώνευση.....	8
I.1.1. Ιστορική ανασκόπηση.....	8
I.1.2. Γενικά για την αναερόβια χώνευση .....	10
I.1.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση .....	14
I.1.3.1. pH και αλκαλικότητα.....	14
I.1.3.2. Θερμοκρασία .....	15
I.1.3.3. Οργανική φόρτιση (Volumetric loading, Φ) .....	17
I.1.3.4. Ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου (Volumetric biogas production, $\gamma_v$ )....	19
I.1.3.5. Λόγος άνθρακα προς άζωτο (C / N) .....	20
I.1.3.6. Χρόνος παραμονής .....	20
I.1.3.7. Θρεπτικά συστατικά.....	21
I.1.3.8. Πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile fatty acids, VFA).....	21
I.1.4. Τύποι αναερόβιων χωνευτήρων .....	22
I.2. Χοιροστάσια .....	28
I.2.1. Παραγωγή χοιρείου κρέατος στην Ε.Ε. ....	28
I.2.2. Παραγωγή χοιρείου κρέατος στην Ελλάδα .....	29
I.2.3. Απόβλητα χοιροτροφείων .....	30
I.2.4. Ποσοτικές παράμετροι των πτηνο – κτηνοτροφικών αποβλήτων .....	32
I.2.5. Περιγραφή της χοιροτροφικής μονάδας.....	34
I.3. Τυροκομεία .....	36
I.3.1. Απόβλητα τυροκομείων.....	36
I.3.2. Μέθοδοι επεξεργασίας τυρογάλακτος .....	38
I.3.3. Περιγραφή τυροκομείου .....	41
ΜΕΡΟΣ II: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ .....	44
II.1. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ .....	45
II.1.1. Υγρά απόβλητα χοιροστασίου .....	45

II.1.2. Τυρόγαλα .....	46
II.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ.....	47
II.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΩΝ .....	49
II.3.1. Μέτρηση pH .....	49
II.3.2. Προσδιορισμός Ολικών Στερεών (%κβ).....	50
II.3.3. Προσδιορισμός Πτητικών Στερεών (%Ο.Σ.) .....	50
II.3.4. Προσδιορισμός Πτητικών Στερεών (%κ.β).....	51
II.3.5. Προσδιορισμός Χημικής Ζήτησης Οξυγόνου (mg/L).....	51
II.3.6. Προσδιορισμός ποσοστού μεθανίου στο βιοαέριο (% κ.ο.) .....	52
II.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	53
II.4.1. Στάδιο 1 <sup>ο</sup> .....	55
II.4.2. Στάδιο 2 <sup>ο</sup> .....	57
II.4.3. Στάδιο 3 <sup>ο</sup> .....	60
II.4.4. Στάδιο 4 <sup>ο</sup> .....	62
II.4.5. Στάδιο 5 <sup>ο</sup> .....	64
II.4.6. Στάδιο 6 <sup>ο</sup> .....	67
II.5. Επεξεργασία και ανάλυση των πειραματικών δεδομένων .....	71
II.6. Σταθερότητα χωνευτήρα – ο δείκτης β' .....	77
II.7. Σύγκριση Μεσόφιλης και Θερμόφιλης Φάσης.....	79
II.8. Συζήτηση .....	83
II.9. Συμπεράσματα .....	86
Βιβλιογραφία .....	88

## Εισαγωγή

Η υποβάθμιση του περιβάλλοντος και η εξάντληση των συμβατικών, μη ανανεώσιμων καυσίμων αποτελεί ένα από τα σοβαρότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει σήμερα ο πλανήτης μας. Το θέμα αυτό βρίσκεται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος Παγκοσμίων Οργανισμών, Κυβερνήσεων, Ερευνητικών Κέντρων, των ενδιαφερόμενων παραγωγών και χρηστών ενέργειας, αλλά και όλων των ενημερωμένων πολιτών.

Η αναζήτηση της απαραίτητης ενέργειας από τον άνθρωπο, η επάρκεια των αποθηκών/πηγών της, η βέβαιη και ταχεία εξάντληση μερικών από αυτές, οι βέλτιστοι τρόποι εκμετάλλευσης και εξοικονόμησής της, τα οικονομικά, κοινωνικά και ηθικά προβλήματα που δημιουργούνται από την ανισοβαρή, άλλοτε αλόγιστη και άλλοτε ανεπαρκή χρήση της, καθώς και η μεγάλη και αυξανόμενη τα τελευταία χρόνια επιβάρυνση του περιβάλλοντος από τους μηχανισμούς και τα συστήματα μετατροπής και μεταφοράς της ενέργειας, συνιστούν το «ενεργειακό/περιβαλλοντικό» πρόβλημα. Ένα από τα κρισιμότερα, σήμερα, προβλήματα του ανθρώπου.

Για το λόγο αυτό, έχει ξεκινήσει μια παγκόσμια προσπάθεια για τη μείωση αυτών των επιπτώσεων, με την ορθολογική χρήση ενέργειας και την εφαρμογή τεχνολογιών εξοικονόμησής της. Επίσης, με στόχο την ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων αυτών, προωθείται η εκμετάλλευση φιλικών προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, συμβάλλοντας έτσι καθοριστικά στην αειφόρο ανάπτυξη.

Στην Ελλάδα, αυτό που αποτελεί έναν από τις κυριότερους τοπικούς παράγοντες υποβάθμισης του περιβάλλοντος είναι τα ζωικά απόβλητα. Ειδικά οι εντατικές μορφές κτηνοτροφίας επιτείνουν το πρόβλημα της διάθεσης των παραγόμενων αποβλήτων και κυρίως των υγρών αποβλήτων που περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικής ουσίας και που ρυπαίνουν, κυρίως, τους υδάτινους αποδέκτες.

Η διαχείριση των αποβλήτων μέσω της αναερόβιας χώνευσης έχει διπλό όφελος. Αφενός μειώνει δραστικά το οργανικό φορτίο των αποβλήτων και αφετέρου παράγει βιοαέριο το οποίο είναι καύσιμο, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί αναλόγως. Μια οικονομικά αποδεκτή εγκατάσταση παραγωγής βιοαερίου θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από όσο το δυνατό μεγαλύτερες τιμές καθαρής ογκομετρικής παραγωγής βιοαερίου. Τέτοιες τιμές μπορούν να ληφθούν μόνο σε αυξημένη ογκομετρική φόρτιση, η οποία μπορεί να επιτευχθεί, μετά από συμπύκνωση ή μετά από ανάμιξη κατάλληλων αποβλήτων.

Αντικείμενο της παρούσας μελέτης είναι η βελτιστοποίηση της παραγωγής βιοαερίου με προσθήκη τυρογάλακτος σε υγρά μηχανικού διαχωρισμού αποβλήτων χοιροστασίου σε θερμόφιλες συνθήκες. Στόχος της μελέτης είναι ο προσδιορισμός ενός βέλτιστου μίγματος των δύο αυτών αποβλήτων που θα αποφέρει τη μέγιστη τιμή ογκομετρικής παραγωγής βιοαερίου και ταυτόχρονα, τη σταθερότητα της

αναερόβιας χώνευσης, αλλά και η σύγκριση της μεσόφιλης και θερμόφιλης αναερόβιας χώνευσης μέσω δύο πειραματικών διαδικασιών που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Γεωργικών Κατασκευών του Γ.Π.Α.

# **ΜΕΡΟΣ Ι: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΟ**

## I.1. Αναερόβια χώνευση

### I.1.1. Ιστορική ανασκόπηση

Η παραγωγή βιοαερίου είναι μια πολύ γνωστή από παλιά βιολογική διεργασία. Το 10<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ. το βιοαέριο χρησιμοποιούταν για τη θέρμανση νερού στην Ασσυρία και αργότερα, το 18<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ. στην Περσία. Ο Βενιαμίν Φραγκλίνος ήταν ο πρώτος, που ανέφερε το 1764, ότι μπορούσε να βάλει φωτιά σε μια μεγάλη επιφάνεια ρηχής λασπώδους λίμνης στο Νιού Τζέρσεϊ των Η.Π.Α. Ο Alexander Volta στην Ιταλία ήταν ο πρώτος, που το 1776 περιέγραψε επιστημονικά το σχηματισμό του βιοαερίου σε έλη και σε ιζήματα λιμνών. Τελικά ο Dalton έδωσε τον σωστό χημικό τύπο του μεθανίου το 1804. Ο Roroff το 1875 ήταν ο πρώτος, που ανέφερε ότι η σύνθεση του αερίου παραμένει σταθερή με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Οι πρώτες αναερόβιες εγκαταστάσεις εμφανίζονται στην Ινδία το 1859 και αφορούν ζωικά απόβλητα. Αργότερα, μεταξύ των ετών 1914 και 1921 οι Imhoff και Blunk δοκίμασαν μια σειρά εφαρμογών, που αφορούσαν στην θέρμανση των ίδιων των χωνευτήρων. Τελικά, το 1926 εγκαταστάθηκε στη Γερμανία ο πρώτος αναερόβιος χωνευτήρας, οποίος λειτουργούσε με συνεχή θέρμανση και σήμανε την αρχή της συστηματικής βιομηχανικής παραγωγής βιοαερίου (Γεωργακάκης, 2008).

Αρχικά, η ανάπτυξη των πρακτικών της αναερόβιας χώνευσης ωθήθηκε από δύο τάσεις: την σταθεροποίηση των λυματολάσπεων και την παραγωγή βιοαερίου από κτηνοτροφικά και οικιακά απόβλητα. Κατά την συνέχεια μόνο, δόθηκε έμφαση στα πλεονεκτήματά της όσον αφορά στην επίδρασή της στα διάφορα παθογόνα, στην απολυμαντική της ικανότητα και, εν γένει, στην υγειονομική της σημασία (Μάρκου, 2009).

Η μέθοδος της αναερόβιας χώνευσης των ζωικών αποβλήτων βρήκε μεγάλη εφαρμογή στην Ασία, εξ αιτίας της απλότητας και της σταθερότητάς της στα ζωικά απόβλητα. Στην Κίνα μόνο χρησιμοποιούνταν, μόλις πριν από λίγα χρόνια, 4 – 6 εκατομμύρια αναερόβιοι χωνευτήρες, χαμηλής βεβαίως τεχνολογίας. Το βιοαέριο που παράγεται χρησιμοποιείται για μαγείρεμα και φωτισμό σπιτιών και κοινοτήτων. Αυτός ήταν προφανώς και ο λόγος για τον οποίο ο Buswell χρησιμοποίησε το 1963 ζωικά απόβλητα, ως βασικό υπόστρωμα για την παραγωγή βιοαερίου, σε συνδυασμό με άλλα οργανικά απόβλητα. Δικαίως λοιπόν ο Buswell θεωρείται ο πατέρας της αναερόβιας χώνευσης, η οποία σήμερα ελκύει το ενδιαφέρον των επιστημόνων, λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων της.



Η πρώτη πετρελαϊκή κρίση το 1973 αποτέλεσε το έναυσμα των ερευνητικών προσπαθειών για την αναερόβια χώνευση σε όλες τις ανεπτυγμένες χώρες της Ευρώπης και της Αμερικής. Στην Ευρώπη, τα έτη 1999 – 2000 λειτούργησαν πάνω από 700 εγκαταστάσεις βιοαερίου, οι οποίες διαχειρίζονταν ζωικά και βιομηχανικά απόβλητα. Από αυτές, οι 500 περίπου, διαχειρίζονταν αποκλειστικά και μόνο ζωικά απόβλητα, ενώ οι υπόλοιπες, διαχειρίζονταν μίγματα ζωικών αποβλήτων και άλλων οργανικών υπολειμμάτων.

Ιστορικά, ο λόγος για τον οποίο αναπτύχθηκε η τεχνολογία παραγωγής βιοαερίου είναι η ανάγκη για εναλλακτικές πηγές ενέργειας. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο οι αρχικές ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώθηκαν στην μεγιστοποίηση του ρυθμού και στην απόδοση παραγωγής ενέργειας, καθώς και την οικονομικότητα της απαιτούμενης εγκατάστασης.

Το αποτέλεσμα των ερευνών αυτών ήταν ο σχεδιασμός βελτιωμένων αναερόβιων χωνευτήρων (υψηλής τεχνολογίας), στους οποίους τα απόβλητα παραμένουν για μικρό χρονικό διάστημα, διατηρώντας το μέγεθος των εγκαταστάσεων σε οικονομική κλίμακα. Όμως οι χωνευτήρες του τύπου αυτού έχουν υψηλό κόστος συντήρησης και λειτουργίας εξ αιτίας της εντατικοποίησης της διεργασίας. Έτσι, χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για βιομηχανικά υγρά απόβλητα ή σε κεντρικούς σταθμούς και γενικότερα σε περιπτώσεις όπου παράγεται μεγάλος ημερήσιος όγκος αποβλήτων και υπάρχει η ανάλογη τεχνογνωσία και υποδομή.

Όσον αφορά στα ζωικά απόβλητα η κατάσταση είναι διαφορετική. Οι κτηνοτρόφοι δε μπορούν να κατασκευάσουν εξειδικευμένες εγκαταστάσεις εξ' αιτίας της έλλειψης οικονομικής και τεχνικής υποστήριξης. Κάτω από τις σημερινές συνθήκες που επικρατούν σε μια γεωργική εγκατάσταση, μόνο μια απλή κλασική αναερόβια εγκατάσταση χώνευσης (συνεχούς ανάδευσης – CSTR plug flow ή εμβολοειδούς ροής – PF reactors) η οποία θα συνδυάζει χαμηλό κόστος λειτουργίας, κατάλληλη μείωση οργανικού φορτίου και μέγιστη παραγωγή βιοαερίου μπορεί να έχει πιθανότητα επιτυχίας. Αυτό φαίνεται κυρίως στις χώρες της νότιας Ευρώπης, όπου κυριαρχούν κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις μικρού μεγέθους και υπάρχει έλλειψη της κατάλληλης τεχνικής υποδομής και υποστήριξης (Γεωργακάκης, 2008).

Το κυριότερο εμπόδιο για τη συστηματική εξάπλωση συστημάτων αναερόβιων χωνευτήρων σε πτηνο-κτηνοτροφικές μονάδες και βιομηχανίες τροφίμων είναι το υψηλό κόστος που απαιτείται για την παραγωγή του, η έλλειψη διαθέσιμης τεχνολογίας και ο τύπος των εξειδικευμένων χωνευτήρων. Το κόστος καθώς και οι συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περιοχή καθορίζουν τον τύπο της διαδικασίας και το είδος του αναερόβιου χωνευτήρα το οποίο τελικά θα εφαρμοσθεί. Για παράδειγμα, στη Δανία το κεντρικό σύστημα εγκαταστάσεων βιοαερίου έχει

αναπτυχθεί και εφαρμόζεται σε μεγάλη κλίμακα. Οι αγροτικοί συνεταιρισμοί είναι υπεύθυνοι για τη λειτουργία των εγκαταστάσεων αυτών και έχουν για στόχο την εξυπηρέτηση των αγροτών σε συνδυασμό με την προστασία του περιβάλλοντος.

Στη Γερμανία λειτουργούσαν το 2007 πάνω από 2.500 εγκαταστάσεις παραγωγής βιοαερίου, οι οποίες ήταν ενσωματωμένες στην γεωργική εκμετάλλευση. Πολλές από αυτές, διαχειρίζονταν διαφορετικού τύπου απόβλητα βελτιώνοντας την αποτελεσματικότητα στην παραγωγή βιοαερίου και το εισόδημα των αγροτών.

Στη Σουηδία εφαρμόζεται επίσης κεντρικό σύστημα παραγωγής βιοαερίου με τη διαφορά ότι, υπεύθυνες για τη λειτουργία του είναι, κατά κανόνα, οι κοινοτικές αρχές. Το βιοαέριο χρησιμοποιείται είτε για θέρμανση, είτε για καύσιμο κίνησης (*Burton and Turner, 2003*).

Στην Ιταλία χρησιμοποιούνται εγκαταστάσεις χαμηλού κόστους, αλλά και τεχνολογίας. Αποτελούνται από οριζόντιες δεξαμενές, τύπου εμβολοειδούς ροής, οι οποίες, καλύπτονται από ειδικά σχεδιασμένα πλαστικά καλύμματα. Στην Ελλάδα, παρά τις αξιόλογες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία 25 χρόνια και τις πιλοτικές εφαρμογές, που έχουν πραγματοποιηθεί σε πολλές γεωργικές εγκαταστάσεις, καμία από αυτές δεν βρίσκεται σήμερα σε λειτουργία, πλην 3 – 4 δοκιμαστικών σε βιομηχανίες τροφίμων.

### **I.1.2. Γενικά για την αναερόβια χώνευση**

Ως αναερόβια χώνευση νοείται η διαδικασία βιολογικής αποδόμησης του οργανικού άνθρακα μέσω της δράσης μικροοργανισμών. Κύρια τελικά αέρια προϊόντα της αναερόβιας χώνευσης είναι το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) το οποίο αποτελεί την πιο ανοιγμένη (απλούστερη) οργανική μορφή του άνθρακα και το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) το οποίο αποτελεί την πιο οξειδωμένη του μορφή (*Angelidaki et al, 2003*).

Πιο συγκεκριμένα, το βιοαέριο αποτελείται από:

- CH<sub>4</sub>, σε συγκεντρώσεις, που κυμαίνονται από 60% μέχρι 90%, ανάλογα με την προέλευση των αποβλήτων. Τα υγρά απόβλητα των χοιροστασιών παράγουν βιοαέριο με περιεκτικότητα σε μεθάνιο 60 – 70%, των βουστασιών 60 – 80%, των ελαιοτριβείων 80 – 85% και το τυρόγαλα των τυροκομείων 80 – 85%. Τα τελευταία, εμφανίζουν χαμηλή ρυθμιστική ικανότητα, εξαιτίας της χαμηλής περιεκτικότητάς τους σε αμμωνία, γεγονός το οποίο έχει ως συνέπεια, να παρατηρείται δέσμευση μέρους του

παραγόμενου CO<sub>2</sub> για τις ανάγκες διατήρησης των τιμών του pH εντός των επιθυμητών ορίων, με αποτέλεσμα τη μείωσή του στο βιοαέριο.

- CO<sub>2</sub>, το ποίο απαντάται σε συγκεντρώσεις, που κυμαίνονται από 5% μέχρι 35%.
- Ίχνη άλλων αερίων, όπως υδρογόνο H<sub>2</sub> (1 – 3%), μονοξείδιο του άνθρακα CO, οξυγόνο O<sub>2</sub> (0,1 – 1%) και άζωτο N<sub>2</sub> (0,5 – 3%).
- Υδρατμοί, σε συγκεντρώσεις οι οποίες εξαρτώνται από τη θερμοκρασία των αποβλήτων.

Το βιοαέριο, σε ποσοστό 5 – 14% κατ' όγκο στον αέρα, συνιστά ένα εξαιρετικά εύφλεκτο και εκρηκτικό μίγμα. Η φλόγα που παράγεται κατά την καύση του μεθανίου είναι ωχρή, ελάχιστα φωτιστική, αλλά πολύ θερμή. Χαρακτηρίζεται όπως και οι υπόλοιποι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, από αυξημένη χημική σταθερότητα, συμμετέχοντας σε λίγες μόνο χημικές αντιδράσεις, κυρίως αντιδράσεις υποκατάστασης. Λόγω της ιδιότητάς του αυτής, είναι ασφυξιογόνο αέριο υποκαθιστώντας το οξυγόνο στο αίμα (Γεωργακάκης, 2008).

Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα εξαρτάται κυρίως από το είδος του υποστρώματος (συγκεκριμένα από το βιοαποικοδομήσιμο μέρος του) και από τις φυσικοχημικές συνθήκες του περιβάλλοντος. Από την αναερόβια μικροβιακή αποικοδόμηση της οργανικής ύλης παράγεται μεθάνιο και ανόργανος άνθρακας, ως μίγμα διαλυτών διτανθρακικών (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), ανθρακικής ρίζας (CO<sub>3</sub><sup>-</sup>) και διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>).

Η αναερόβια αποικοδόμηση της οργανικής ύλης πραγματοποιείται στη φύση ως αποτέλεσμα μικροβιακών, αλλά και ανθρωπίνων δραστηριοτήτων. Οι συνθήκες που απαιτούνται για την παραγωγή μεθανίου ενυπάρχουν σε φυσικά περιβάλλοντα, όπως έλη, λίμνες ή θαλάσσια ιζήματα. Αυτές οι φυσικές πηγές παραγωγής μεθανίου προέρχονται από παρόμοιες διαδικασίες, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν πριν από εκατομμύρια χρόνια. Η φυσική αυτή μικροβιακή διεργασία αξιοποιείται από τον άνθρωπο στις εγκαταστάσεις παραγωγής βιοαερίου.

Το βιοαέριο παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση της οργανικής ουσίας των αποβλήτων. Για να επιτευχθεί η παραγωγή του βιοαερίου απαιτείται ευνοϊκό χημικό περιβάλλον, το οποίο χαρακτηρίζεται από:

- χαμηλή συγκέντρωση κατιόντων
- ουδέτερο προς αλκαλικό pH (7,0 – 9,0)
- απουσία τοξικών ουσιών και οξυγόνου

- κατάλληλη ρυθμιστική ικανότητα και
- κατάλληλη θερμοκρασία

Ο σχηματισμός του βιοαερίου είναι μια καθαρά μικροβιακή διεργασία. Το μεθάνιο είναι η πιο οξειδωμένη μορφή της αναερόβιας αποικοδόμησης των οργανικών συστατικών των αποβλήτων και εξαρτάται από την προέλευση των αποβλήτων. Όλη σχεδόν η ηλιακή ενέργεια η οποία είναι αποθηκευμένη στους χημικούς δεσμούς των μορίων των οργανικών συστατικών των αποβλήτων καταναλώνεται για το σχηματισμό του μεθανίου.

Η αναερόβια χώνευση οργανικών ουσιών είναι μια βαθμιδωτή βιολογική διεργασία, που λαμβάνει χώρα σε τρεις κύριες φάσεις, με τη δράση ειδικών ομάδων βακτηρίων:

Στην πρώτη φάση πραγματοποιείται υδρόλυση των σύνθετων οργανικών ενώσεων σε απλούστερες με τη βοήθεια έξω-ενζύμων τα οποία παράγονται από τα οξεοπαραγωγά βακτήρια.

Στη δεύτερη φάση πραγματοποιείται ο σχηματισμός οργανικών (πτητικών) οξέων με τη βοήθεια των προαναφερθέντων βακτηρίων. Τα βακτήρια αυτά αποδομούν τα προϊόντα της υδρόλυσης της πρώτης φάσης. Επιπλέον απελευθερώνονται υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα σε μικρές ποσότητες.

Στην τρίτη φάση πραγματοποιείται ο σχηματισμός μεθανίου, κατά 67-70%, με τη δράση των οξεοτρόφων μεθανοβακτηρίων, τα οποία αποικοδομούν τα προαναφερθέντα οργανικά οξέα (κυρίως οξικό οξύ), που σχηματίστηκαν κατά την προηγούμενη φάση. Το υπόλοιπο 23-30% περίπου προέρχεται από την αναγωγή του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα, μέσω υδρογονοτρόφων μεθανοβακτηρίων.

Τα μεθανοβακτήρια χρησιμοποιούν τελικά μόνο το οξικό οξύ, το υδρογόνο, και το διοξείδιο του άνθρακα, ως υπόστρωμα για την παραγωγή μεθανίου. Ως εκ τούτου, η μετατροπή των υπόλοιπων ενδιάμεσων ενώσεων, που προκύπτουν κατά τις 2 πρώτες φάσεις, τελικά σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα διενεργείται με την επέμβαση μια άλλης κατηγορίας εξειδικευμένων αναερόβιων μικροοργανισμών, γνωστών ως μεταβατικών βακτηρίων. Μια τέτοια ομάδα βακτηρίων είναι και τα ομο-οξεοπαραγωγά βακτήρια, τα οποία μετατρέπουν ένα ευρύ φάσμα ενώσεων, όπως το υδρογόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και το μυρμηκικό οξύ προς οξικό οξύ (*Γεωργακάκης, 2008*).

Τα μεταβατικά είναι κυρίως οξεοπαραγωγά βακτήρια, τα οποία διασπών τα προϊόντα της υδρόλυσης και τα μετατρέπουν σε προϊόντα κατάλληλα για

υπόστρωμα των μεθανοβακτηρίων, όπως π.χ. τα λιπίδια, προϊόντα υδρόλυσης των λίπων, τα πεπτίδια, προϊόντα υδρόλυσης των πρωτεϊνών και τους ολιγοσακχαρίτες, προϊόντα υδρόλυσης των υδατανθράκων πολυμερών, προς οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

Σε πολλές περιπτώσεις, η αυξημένη συγκέντρωση του οξικού οξέος και υδρογόνου έχει αποδειχθεί ανασταλτική στην ανάπτυξη των μεθανοβακτηρίων, ενώ κατ' άλλους, η αύξηση αυτή είναι το αποτέλεσμα της αναστολής της δράσης των ευαίσθητων αυτών μικροοργανισμών από κάποια άλλη αιτία. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο για την ομαλή εξέλιξη της όλης διαδικασίας να διατηρούνται τα πτητικά οξέα και το υδρογόνο σε σταθερά επιθυμητά επίπεδα μέσα στο χωνευτήρα, ενδεικτικά της καλής συνεργασίας (ισορροπίας) μεταξύ των οξεοπαραγωγών βακτηρίων και των μεθανοβακτηρίων.

Η φάση της υδρόλυσης των μεγαλομοριακών οργανικών ενώσεων καθορίζει γενικά την ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση της οργανικής ύλης. Η φάση της υδρόλυσης, όσον αφορά στα απόβλητα των αγροτικών ζώων, αναμένεται να έχει αρχίσει στο πεπτικό σύστημα των ζώων αυτών. Για το λόγο αυτό, η παραγωγή βιοαερίου από τα απόβλητα αυτά είναι μια πολύ σταθερή και απλή διαδικασία.

Το οξικό οξύ είναι λοιπόν το σπουδαιότερο υπόστρωμα για την παραγωγή μεθανίου. Μετά τη φάση της υδρόλυσης, η διάσπαση του οξικού οξέος συνιστά το αμέσως κρισιμότερο στάδιο για την παραγωγή μεθανίου και επηρεάζει καθοριστικά το ρυθμό της μεθανογένεσης. Τα μεθανοβακτήρια υπεισέρχονται στην τελευταία φάση της διαδικασίας παραγωγής βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση οργανικής προέλευσης υποστρωμάτων. Το μεγαλύτερο μέρος της χημικής ενέργειας, που υπάρχει στο αρχικό οργανικό υπόστρωμα, πρακτικά διοχετεύεται στο παραγόμενο μεθάνιο, ενώ παράλληλα, προκύπτει και ένας νέος σχετικά αριθμός νέων μικροβιακών κυττάρων (*Γεωργακάκης, 2008*).

### 1.1.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Οι κυριότεροι παράγοντες που επιδρούν στην διεργασία της χώνευσης είναι (Γεωργακάκης, 2008):

- pH και Αλκαλικότητα
- Θερμοκρασία (oC)
- Οργανικό Φορτίο (mg/L)
- Χρόνος Παραμονής (d)
- Λόγος Άνθρακα προς Άζωτο (C/N)
- Θρεπτικά Συστατικά
- Πτητικά Οργανικά Οξέα

#### 1.1.3.1. pH και αλκαλικότητα

Το ευνοϊκότερο εύρος pH για την αναερόβια χώνευση είναι μεταξύ 6,8 και 7,5, αλλά η διαδικασία εξακολουθεί να λαμβάνει χώρα ικανοποιητικά ακόμα και μεταξύ 6,5 και 8,0. Πτώση του pH κάτω από 6,5 είναι περισσότερο επικίνδυνη για την ομαλή διαδικασία παραγωγής μεθανίου από ότι η άνοδος του pH πάνω από 8,0.

Το pH του χωνευτήρα είναι ένδειξη της όξινης ή βασικής φύσης των αποβλήτων. Όσο η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων αυξάνεται τόσο το pH πέφτει. Σε pH κάτω του 6 οι όξινες συνθήκες, που δημιουργούνται γίνονται τοξικές για τα μεθανοβακτήρια. Το ίδιο συμβαίνει και με τα οξεοπαραγωγά βακτήρια, όταν το pH πέσει κάτω από το 5,0. Στην ελεύθερη πτώση του pH, παρουσία οξέων, αντιστέκεται το σύστημα με την αλκαλικότητά του. Η τελευταία αυξάνεται με την παρουσία αμμωνίας και μειώνεται με την παρουσία οξέων. Η συγκέντρωση της όξινης ανθρακικής ρίζας είναι εκείνη, που συγκρατεί τελικά το pH πάνω από 7, αποτέλεσμα της συνδυασμένης χημικής δράσης των πτητικών λιπαρών οξέων και του αμμωνιακού αζώτου (*Georgakakis et al, 1982*).

Ρυθμιστικός παράγοντας του pH είναι η αλκαλικότητα του περιβάλλοντος του αντιδραστήρα. Τα κύρια συστατικά της αλκαλικότητας είναι το διτάνθρακικό ιόν, το αμμωνιακό κατιόν και τα πτητικά λιπαρά οξέα. Το διτάνθρακικό ιόν λειτουργεί ως ρυθμιστικός παράγοντας κρατώντας το pH σε υψηλές τιμές. Τα πτητικά λιπαρά οξέα αντιδρούν με το διτάνθρακικό ιόν μειώνοντας το pH. Το αμμωνιακό κατιόν, προστατεύει το διτάνθρακικό ιόν αντιδρώντας με τα λιπαρά οξέα αφήνοντας το διτάνθρακικό ιόν να λειτουργήσει ως ρυθμιστής υψηλού pH. Για την ευστάθεια της χώνευσης είναι απαραίτητη η ρύθμιση της αλκαλικότητας του διτάνθρακικού ιόντος και αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την συχνή μέτρηση της αλκαλικότητας και του pH

και την προσθήκη στοιχείων που θα κρατούν τα διτάνθρακα ιόντα σε επιθυμητά επίπεδα. Η πτώση του pH αποφεύγεται με τη διατήρηση της αλκαλικότητας του περιεχομένου του αντιδραστήρα σε υψηλά επίπεδα (2.500 – 6.000 mg/L HCO<sub>3</sub>) (Georgakakis et al, 1982)(Γεωρκακάκης, 2004).

### 1.1.3.2. Θερμοκρασία

Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών εξαρτάται από τη θερμοκρασία και μπορεί να πραγματοποιηθεί σε τρεις θερμοκρασιακές κλίμακες: α) **ψυχρόφιλη** (10-20 °C), β) **μεσόφιλη** (20-40 °C) και γ) **θερμόφιλη** (40-60 °C). Η θερμοκρασία επηρεάζει το ρυθμό διεργασίας. Όσο υψηλότερη είναι, τόσο πιο γρήγορος είναι ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου και άρα, τόσο πιο μικρός είναι ο χρόνος παραμονής των αποβλήτων στον αναερόβιο χωνευτήρα και κατά συνέπεια, το μέγεθός του. Από την άλλη όμως, οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν τη σταθερότητα του συστήματος και το κάνουν λιγότερο ευπρόσβλητο στις απότομες μεταβολές θερμοκρασίες και φόρτισης. Δυστυχώς σε χαμηλές θερμοκρασίες απαιτείται αντίστοιχα μεγάλος χρόνος παραμονής των αποβλήτων και κατά συνέπεια, μεγάλο μέγεθος αναερόβιου χωνευτήρα.

Η ψυχρόφιλη χώνευση, κατ' ουσία, γίνεται σε συνθήκες περιβάλλοντος. Απαιτεί μεγάλους χρόνους παραμονής για την αποδόμηση της οργανικής ύλης και η παραγωγή μεθανίου είναι βραδύτερη, γεγονός που, για δεδομένη ποσότητα αποβλήτων, αυξάνει τον όγκο των αντιδραστήρων και της όλης εγκατάστασης. Τα λειτουργικά έξοδα είναι αισθητά χαμηλότερα σε σχέση με την μεσόφιλη και θερμόφιλη και προσιδιάζει καλύτερα σε σύστημα λειτουργίας με μεγάλης διάρκειας αποθήκευσης πρώτης ύλης (απόβλητα)(Μάρκου, 2008).

Η μεσόφιλη και θερμόφιλη χώνευση επιτυγχάνονται με την εξωτερική προσθήκη θερμότητας. Στην μεσόφιλη περιοχή η optimum θερμοκρασία είναι οι 35-37 °C. Πτώση της θερμοκρασίας κάτω από τους 32 °C έχει σαν αποτέλεσμα την επιβράδυνση της δράσης των μεθανοβακτηρίων ενώ η δράση των οξεοπαραγωγών βακτηρίων δεν επηρεάζεται το ίδιο. Αυτό οδηγεί στην συγκέντρωση οξέων στον αντιδραστήρα ρίχνοντας το pH σε επίπεδα τέτοια που η όλη διαδικασία αποσταθεροποιείται (Gerardi, 2003).

Στην θερμόφιλη περιοχή, η παραγωγή βιοαερίου γίνεται σε μικρούς χρόνους, αλλά απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας για την θέρμανση του αντιδραστήρα. Επίσης, στις θερμοκρασίες της περιοχής αυτής, αναπτύσσονται θερμοφιλικά βακτήρια τα οποία είναι ευαίσθητα στις μεταβολές της θερμοκρασίας, πράγμα που σημαίνει πως με μικρές μεταβολές στην θερμοκρασία η όλη διαδικασία μπορεί να αποτύχει και να σταματήσει η παραγωγή βιοαερίου. Η αύξηση ή πτώση 3° C ή περισσότερο

κατά τη διάρκεια ενός σχετικά σύντομου χρονικού διαστήματος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη θερμοφιλή διαδικασία και θα μπορούσε να προκαλέσει μια προσωρινή διαταραχή στην δραστηριότητα της χώνευσης (*Buhr and Andrews, 1977*). Επίσης, στις θερμοκρασίες αυτές, μειώνεται η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στο νερό, αυξάνοντας έτσι την συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας η οποία είναι τοξική για τα μεθανοβακτήρια. Η θερμοκρασία στην θερμοφιλή περιοχή, όμως, δεν πρέπει να είναι κάτω των 50°C, γιατί θερμοκρασίες από 40-50°C επιδρούν ανασταλτικά στα μεθανοβακτήρια. Συνεπώς η θερμοφιλή χώνευση είναι πιο σταθερή στους 50-60 °C με optimum θερμοκρασία αυτή των 55°C (*Angelidaki et al., 2003*). Νέες έρευνες όμως δείχνουν ότι από θερμοκρασίες 35-50°C, η παραγωγή βιοαερίου είναι σταθερή και δεν επηρεάζεται από την θερμοκρασία αυτή καθ' αυτή αλλά από άλλους παράγοντες (*Μάρκου, 2009*).

Γενικά πιο σταθερή χώνευση πραγματοποιείται στην μεσόφιλη περιοχή και γι' αυτό προτιμάται. Επίσης προτιμάται επειδή το ενεργειακό ισοζύγιο είναι μεγαλύτερο λόγω των μικρότερων ενεργειακών καταναλώσεων για την θέρμανση των αντιδραστήρων, παρόλο που ο χρόνος παραμονής των στερεών επιμηκύνεται. Στις βόρειες χώρες της Ευρώπης, εντούτοις, χρησιμοποιούν την θερμοφιλή περιοχή για την ταυτόχρονη απολύμανση των αστικών λυμάτων.

Η μεγαλύτερη εμπειρία, σχετικά με την αναερόβια χώνευση, έχει συσσωρευτεί σήμερα για τη μεσόφιλη περιοχή. Τα τελευταία χρόνια όμως, η λειτουργία αναερόβιων χωνευτήρων στη θερμοφιλή περιοχή κερδίζει συνεχώς έδαφος, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις μεγάλων κεντρικών μονάδων παραγωγής βιοαερίου, όπως στη Δανία, Σουηδία κλπ. Πολύ σπάνια συναντιούνται εγκαταστάσεις που να λειτουργούν σε συνθήκες φυσικού περιβάλλοντος.

Το 2003, από τους 1.500 και περισσότερους αναερόβιους χωνευτήρες παραγωγής βιοαερίου που λειτουργούσαν συνολικά στην Ε.Ε., το 5% λειτουργούσε στη ψυχρόφιλη, το 8% στη θερμοφιλή και το 87% στη μεσόφιλη περιοχή. Η Δανία είναι η μόνη χώρα της Ε.Ε., στην οποία ο αριθμός των θερμοφίλων χωνευτήρων ξεπερνά εκείνο των μεσόφιλων, ενώ η Ελβετία και η Ιταλία είναι οι μόνες χώρες, στις οποίες λειτουργούν ψυχρόφιλοι αναερόβιοι χωνευτήρες (*Γεωργακάκης, 2008*).

Στα συγκριτικά πλεονεκτήματα της θερμοφίλης αναερόβιας χώνευσης περιλαμβάνονται:

- Ο χρόνος παραμονής των αποβλήτων και, ως εκ τούτου, το μέγεθος του αναερόβιου χωνευτήρα είναι μικρότερο, λόγω της ταχύτερης βιοαποικοδόμησης του εισερχομένου οργανικού φορτίου.



- Ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου είναι μεγαλύτερος ανά μονάδα όγκου χωνευτήρα και συνεπώς, είναι δυνατή η λήψη της ίδιας ποσότητας βιοαερίου από μικρότερο μέγεθος εγκατάστασης ή η λήψη μεγαλύτερης ποσότητας βιοαερίου από ένα ίδιου μεγέθους μεσόφιλο χωνευτήρα. Το πλεονέκτημα αυτό θα πρέπει να εξετάζεται πάντα σε συνάρτηση με την 'καθαρή' παραγωγή βιοαερίου και όχι τη 'συνολική', αφού αφαιρεθεί δηλαδή η ποσότητα που απαιτείται για τη διατήρηση των υγρών μέσα στο χωνευτήρα στη θερμοφιλή φάση.
- Η καταστροφή τυχόν παθογόνων μικροοργανισμών είναι πολύ πιο αποτελεσματική (Γεωργακάκης, 2008) (Buhr and Andrews, 1977).
- Τα υγρά εκροής παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά στην εφαρμογή μεθόδων διαχωρισμού στερεών – υγρών.
- Η βιοαποικοδόμηση των πτητικών λιπαρών οξέων μεγάλου μοριακού βάρους είναι πιο αποτελεσματική.
- Χρειάζεται μικρότερη ποσότητα βιομάζας για τη λήψη συγκεκριμένης ποσότητας βιοαερίου (μεθανίου) (Γεωργακάκης, 2008).

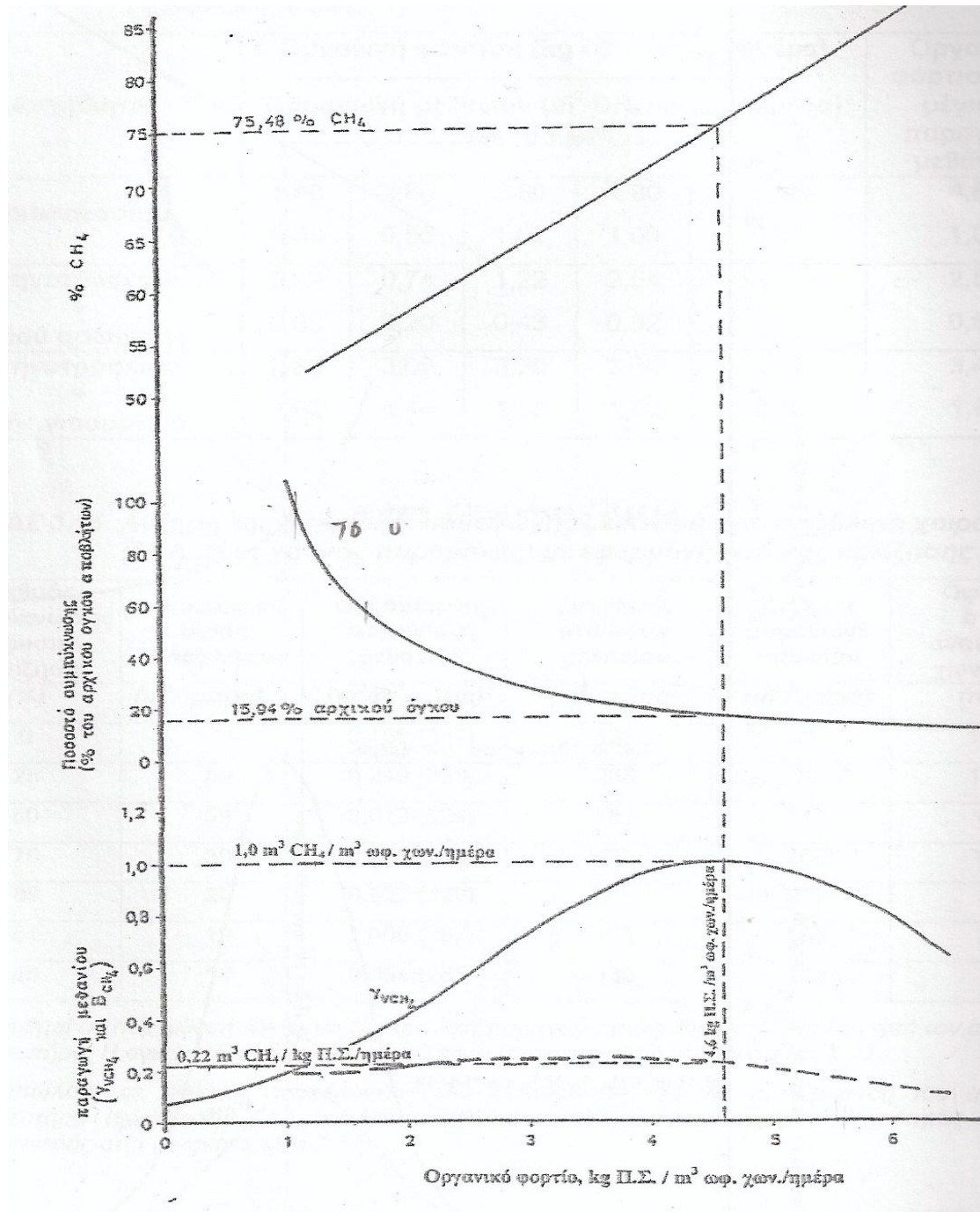
Στα κυριότερα μειονεκτήματα περιλαμβάνονται:

- Η απαιτούμενη περισσότερη θερμική ενέργεια, για διατήρηση των θερμοφίλων συνθηκών μέσα στον αναερόβιο χωνευτήρα, άρα και μεγαλύτερο κόστος λειτουργίας της εγκατάστασης.
- Ο κίνδυνος τοξικότητας, λόγω της αυξημένης παρουσίας του αμμωνιακού αζώτου με τη μορφή αμμωνίας.
- Η μεγαλύτερη ευαισθησία της διαδικασίας σε απότομες αλλαγές οργανικής φόρτισης, θερμοκρασίας ή χημικού περιβάλλοντος των αναερόβιων μικροοργανισμών

### 1.1.3.3. Οργανική φόρτιση (Volumetric loading, $\Phi$ )

Η ογκομετρική ή οργανική φόρτιση είναι το ημερήσιο ποσό οργανικού φορτίου, εκφρασμένο σε χημική ζήτηση οξυγόνου (COD) ή πτητικά στερεά (ΠΣ), που αντιστοιχεί στο  $1\text{m}^3$  ωφέλιμου (ενεργού) όγκου χωνευτήρα. Είναι υποπολλαπλάσιο του οργανικού φορτίου των εισερχομένων υγρών ( $S_0$ ) κατά τον χρόνο παραμονής:  $\Phi = S_0 / \text{HRT}$ . Θεωρείται πολύ σημαντική παράμετρος γιατί καθορίζει το ρυθμό

παραγωγής του βιοαερίου και τη σταθερότητα του συστήματος. Θα πρέπει να διατηρείται, όσο το δυνατό περισσότερο σταθερή στο χρόνο. Ανάλογα με την προέλευση των αποβλήτων υπάρχει μια βέλτιστη τιμή για την οποία προκύπτει ένας μέγιστος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου. Στην πράξη μπορεί να ρυθμιστεί η ογκομετρική φόρτιση για μεγιστοποίηση παραγωγής βιοαερίου με συμπύκνωση ή ανάμιξη διαφόρων αποβλήτων (ρύθμιση του λόγου C / N) (Γεωργακάκης, 2008).



**Διάγραμμα 1.1.** Συσχέτιση της παραγωγής βιοαερίου με την περιεκτικότητα σε μεθάνιο και το βαθμό συμπύκνωσης με φυσική καθίζηση των υγρών αποβλήτων χοιροστασίου (Πηγή: Γεωργακάκης, 2008)

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει μια μέγιστη ογκομετρική παραγωγή μεθανίου της τάξης του  $1,0 \text{ m}^3/\text{m}^3_{\text{χων-ημέρα}}$  για οργανική (ογκομετρική) φόρτιση  $4,6 \text{ kg ΠΣ}/\text{m}^3_{\text{χων-ημέρα}}$ .

#### 1.1.3.4. Ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου (Volumetric biogas production, $\gamma_v$ )

Η ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου είναι η ημερήσια παραγωγή βιοαερίου, που αντιστοιχεί σε  $1 \text{ m}^3$  ωφέλιμου (ενεργού) όγκου χωνευτήρα,  $\text{m}^3/\text{m}^3_{\text{χων-ημέρα}}$ . Είναι πολλαπλάσιο της παραγωγής βιοαερίου ( $B_v$ ) από το αρχικό φορτίο ( $S_0$ ) των εισερχομένων υγρών, κατά το χρόνο παραμονής (HRT) :  $\gamma_v = B_v \times \text{HRT}$ .

Από την ερευνητική εμπειρία του Εργαστηρίου Γεωργικών Κατασκευών του Γ.Π.Α. και τη διεθνή βιβλιογραφία προκύπτει πως οι τιμές ογκομετρικής παραγωγής βιοαερίου κυμαίνονται από 0,8 μέχρι και  $2,4 \text{ m}^3/\text{m}^3_{\text{χων-ημέρα}}$ , ανάλογα με το είδος και τη σύσταση των εισερχομένων υγρών στον αναερόβιο χωνευτήρα. Πολλές φορές η ογκομετρική παραγωγή εκφράζεται σε μονάδες μεθανίου (Γεωργακάκης, 2008).

**Πίνακας 1.1.** Πραγματικό δυναμικό παραγωγής μεθανίου από επιλεγμένα μίγματα βιομηχανικών, οικιακών και ζωικών αποβλήτων (Γεωργακάκης, 2008)

Παραγωγή	Μίγμα αποβλήτων	Ο.Σ. (% κ.β.)	Π.Σ. (% ο.σ.)	$\text{Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{kg Π.Σ.}$
Καλλυντικών	Λίπος – Αλκοόλη	95,0	100	0,685
Οινοπνεύματος	Αλκοόλη	95,0	100	0,618
Αλλαντικών	Επιπλέουσα Ιλύς	7,6	100	0,512
Τυροκομικών	Τυρόγαλα	7,5	100	0,694
Κοινοτικών αποβλήτων	Οικιακά οργανικά απόβλητα	35,0	100	0,279
Αποβλήτων εστιατορίων	Λίπος από σύστημα επίπλευσης	50,0 – 52,0	100	0,124 – 0,130
Αποβλήτων ζυθοποιιών	Διάλυμα ζύμης	12,0	100	0,426
Απόβλητα κτηνοτροφείων	Χοιροστασίων - Βουστασίων	6,0	100	0,239

### 1.1.3.5. Λόγος άνθρακα προς άζωτο (C / N)

Η σχέση C / N επηρεάζει την απόδοση στην παραγωγή μεθανίου. Τιμές C / N = 16/1 – 18/1 (εύρος 13/1 – 24/1) θεωρούνται ως άριστες (optimum), καθόσον επιτυγχάνουν υψηλή απόδοση σε μεθάνιο και επαρκή σταθερότητα των βιολογικών διεργασιών. Για τιμές πάνω από 10/1 επιτυγχάνεται σταθερότητα του συστήματος ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης της αμμωνίας. Αυτό ισχύει για τιμές αλκαλικότητας που οφείλονται στην όξινη ανθρακική ρίζα, μεγαλύτερες από 6.000 mg/L ως CaCO<sub>3</sub> και τιμές pH μεγαλύτερες από 7,1. Μικρός λόγος C / N οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας που οδηγεί το pH σε τιμές πάνω από 8,5.

Η σωστή αναλογία C / N εξασφαλίζει σταθερότητα και επιτρέπει μέγιστη και συνεχή παραγωγή βιοαερίου. Τα απόβλητα χοιροστασιών είναι πλούσια σε αμμωνία και ως εκ τούτου έχουν μεγάλη ρυθμιστική ικανότητα και συγκέντρωση όξινης ανθρακικής ρίζας με λόγο C / N της τάξης του 11 – 13/1. Σε σύγκριση με το βέλτιστο λόγο C / N, προκύπτει πως τα απόβλητα αυτά έχουν χαμηλή συγκέντρωση οργανικού άνθρακα και άρα απαιτείται προσθήκη νέας ποσότητας, ώστε να επιτευχθούν τιμές της τάξης του 16 – 18/1 (Γεωργακάκης, 2008).

### 1.1.3.6. Χρόνος παραμονής

Ο χρόνος παραμονής αναφέρεται στη διάρκεια παραμονής της πρώτης ύλης μέσα στον αντιδραστήρα. Είναι καθοριστικός παράγοντας γιατί από αυτόν εξαρτάται το ποσό της οργανικής ύλης που θα βιοαποδομηθεί και κατά επέκταση η ποσότητα του βιοαερίου που θα παραχθεί. Επίσης επηρεάζει τον όγκο του αντιδραστήρα και την οικονομικότητά του. Μεγάλος χρόνος παραμονής έχει ως αποτέλεσμα την σχεδόν πλήρη βιοποδόμηση της οργανικής ύλης και την απολαβή μεγαλύτερης ποσότητας βιοαερίου. Μεγάλος χρόνος παραμονής όμως σημαίνει και μεγάλος όγκος αντιδραστήρα και άρα μεγαλύτερο κόστος εγκατάστασης. Δεδομένου όμως ότι ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου μειώνεται από ένα χρονικό σημείο και έπειτα, ο βέλτιστος χρόνος παραμονής σε σχέση με την οικονομικότητα του όγκου του αντιδραστήρα, είναι πάντα μικρότερος από τον χρόνο παραμονής για την πλήρη βιοαποδόμηση της ύλης.

Μικρός χρόνος παραμονής, μειώνει μεν τον όγκο του αντιδραστήρα, αλλά έχει ως αποτέλεσμα αφενός την χαμηλή απολαβή σε βιοαέριο και αφετέρου την λειτουργική αστάθεια του αντιδραστήρα λόγω της ανεπαρκούς εγκλιμάτισης και ανάπτυξης των μεθανοβακτηρίων. Υπάρχουν διατάξεις αντιδραστήρων που επιτρέπουν μεγαλύτερο χρόνο παραμονής των μικροβιακών στερεών σε σχέση με τον χρόνο παραμονής των υγρών ή με την ανακύκλωση των εξερχόμενων στερεών,

επιτρέποντας την μείωση του χρόνου παραμονής για τα μεν υγρά και την ταυτόχρονη επαναχρησιμοποίηση ήδη εγκλιματισμένων μικροοργανισμών (Μάρκου, 2009).

Ο χρόνος παραμονής των υγρών στο χωνευτήρα επηρεάζεται και από την θερμοκρασία της αναερόβιας χώνευσης. Για παράδειγμα, σε ψυχρόφιλες συνθήκες (κάτω από 20 °C), επιτυγχάνεται μεγάλη σταθερότητα στη λειτουργία του συστήματος, αλλά απαιτείται ένας χρόνος παραμονής πάνω από 100 ημέρες. Σε μεσόφιλες συνθήκες (20 - 45 °C), η διαδικασία είναι επίσης αρκετά σταθερή με ένα χρόνο παραμονής μειωμένο στις 15 - 30 ημέρες. Σε θερμόφιλες συνθήκες (45 - 65 °C), η διεργασία καθίσταται πολύ ευαίσθητη στις μεταβολές θερμοκρασίας και φόρτισης, αλλά απαιτείται ένας χρόνος παραμονής, κάτω από 10 ημέρες (Γεωργακάκης, 2008).

#### **I.1.3.7. Θρεπτικά συστατικά**

Για την απρόσκοπτη ανάπτυξη των μικροοργανισμών που συμμετέχουν στην διαδικασία της χώνευσης, είναι αναγκαία αρκετά θρεπτικά στοιχεία. Τα θρεπτικά στοιχεία κατατάσσονται σε 2 κατηγορίες. Τα μακροστοιχεία και τα ιχνοστοιχεία. Στα μακροστοιχεία ανήκουν το N και ο φώσφορος (P). Τα στοιχεία αυτά είναι διαθέσιμα στους μικροοργανισμούς, κυρίως υπό την μορφή του αμμωνιακού αζώτου ( $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ) και του ορθοφωσφορικού φωσφόρου ( $\text{HPO}_4^- - \text{P}$ ). Η ποσότητα των θρεπτικών αυτών στοιχείων εξαρτάται από το οργανικό φορτίο της πρώτης ύλης και θα πρέπει να αντιστοιχεί στον optimum λόγο C/N.

#### **I.1.3.8. Πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile fatty acids, VFA)**

Τα πτητικά λιπαρά οξέα συνιστούν βασική παράμετρο για την ομαλή λειτουργία και τον έλεγχο της αναερόβιας χώνευσης. Τα σημαντικότερα για την αναερόβια χώνευση πτητικά λιπαρά οξέα είναι κυρίως το οξικό και δευτερευόντως τα προπιονικό, βουτυρικό, βαλερικό και ισοβαλερικό. Η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων στο υγρό περιεχόμενο ενός αναερόβιου χωνευτήρα μπορεί να έχει αρνητική επίδραση στην αναερόβια χώνευση, αν η ρυθμιστική ικανότητα του συστήματος δεν επαρκεί και το pH δεν μπορέσει να κρατηθεί στα επιθυμητά επίπεδα.

Κάτω από σταθερές συνθήκες λειτουργίας, η περιεκτικότητα σε πτητικά λιπαρά οξέα του περιεχομένου του αναερόβιου χωνευτήρα κυμαίνεται συνήθως από 50 – 250 mg/L, ως οξικό οξύ. Κάτω από ασταθείς συνθήκες, η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων συνεχίζει να αυξάνει σε τιμές, που κυμαίνονται από 2.000 – 6.000mg/L ή και περισσότερο, ανάλογα με την περιεκτικότητα των αποβλήτων σε

οργανικό φορτίο. Το οξικό οξύ αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό μεταξύ των πτητικών οξέων και παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση όλων των οργανικών συστατικών. Περίπου το 72% της οργανικής ουσίας μετατρέπεται απ' ευθείας σε οξικό οξύ, πριν το τελευταίο μετατραπεί τελικά σε μεθάνιο (Γεωργακάκης, 2008) (Rubio-Loza and Noyola, 2010).

#### **I.1.4. Τύποι αναερόβιων χωνευτήρων**

Οι αναερόβιοι χωνευτήρες είναι κλειστές αεροστεγείς κατασκευές από μέταλλο ή οπλισμένο σκυρόδεμα συνήθως, μέσα στις οποίες, τα απόβλητα παραμένουν για 15 – 20 μέρες περίπου. Κατά τη διάρκεια της παραμονής των αποβλήτων στους χωνευτήρες παράγεται βιοαέριο με τη συνέργεια εξειδικευμένων ομάδων μικροοργανισμών, κάτω από ευνοϊκές συνθήκες θερμοκρασίας και χημικού περιβάλλοντος, που διατηρούνται μέσα σε αυτούς.

Μια τυπική κλειστή εγκατάσταση παραγωγής βιοαερίου αποτελείται από:

- Τον αναερόβιο χωνευτήρα
- Το δωμάτιο ελέγχου
- Την προσωρινή αποθήκη βιοαερίου
- Τη δεξαμενή προετοιμασίας των υγρών τροφοδοσίας και τη δεξαμενή υποδοχής των υγρών εκροής

Η εγκατάσταση συμπληρώνεται από μια μονάδα καύσης του βιοαερίου για παραγωγή θερμικής ενέργειας ή από μια μονάδα συμπαραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής.

Στο εσωτερικό ενός αναερόβιου χωνευτήρα διακρίνονται τέσσερις ζώνες:

I. Η ζώνη αναερόβιας χώνευσης και παραγωγής βιοαερίου

Στο χώρο αυτό οι μικροοργανισμοί αποσυνθέτουν το βιοαποικοδομήσιμο μέρος των αποβλήτων και βρίσκονται στην ενεργητική τους φάση.

II. Η ζώνη της λάσπης στον πυθμένα του χωνευτήρα

Στο χώρο αυτό κατακάθονται τα υλικά, που δεν βιοαποικοδομούνται και είναι αδιάλυτα και βαρύτερα του νερού, καθώς επίσης και ζώντα ή νεκρά συσσωματώματα μικροβιακών κυττάρων.

III. Η ζώνη της επιπλέουσας στρώσης (κρούστας) στην επιφάνεια των υγρών του χωνευτήρα

Σχηματίζεται από υλικά αδιάλυτα και ελαφρύτερα του νερού ή από υλικά, που παρασύρονται από τις φυσαλίδες του ανερχόμενου βιοαερίου.

#### IV. Η ζώνη συγκέντρωση του βιοαερίου

Είναι ο κενός χώρος, πάνω από τη στάθμη των υγρών, στο πάνω μέρος του χωνευτήρα, που χρησιμεύει ως προσωρινή αποθήκη του βιοαερίου και ως ασφάλεια για την αντιμετώπιση τυχόν αυξομειώσεων του όγκου των υγρών του χωνευτήρα (Γεωργακάκης, 2008).

Μια πλήρης τυπική εγκατάσταση παραγωγής βιοαερίου, περιλαμβάνει τον αναερόβιο χωνευτήρα και τους βοηθητικούς χώρους, απαραίτητους για την ομαλή λειτουργία του και την αξιοποίηση του βιοαερίου. Οι χώροι αυτοί είναι:

##### - Ο χώρος προετοιμασίας των υγρών τροφοδοσίας

Αποτελείται από τη δεξαμενή συγκέντρωσης, όπου τα υγρά απόβλητα προετοιμάζονται και ομογενοποιούνται, πριν από την είσοδό τους στον αναερόβιο χωνευτήρα. Ο όγκος της δεξαμενής συγκέντρωσης εξαρτάται από τον όγκο και τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων, τον τρόπο αποκομιδής τους, καθώς και από το χειρισμό, που πρέπει να υποστούν.

##### - Ο χώρος υποδοχής των επεξεργασμένων εκροών

Αποτελείται από τη δεξαμενή υποδοχής των επεξεργασμένων εκροών, που απομακρύνονται κάθε μέρα από το χωνευτήρα, εκτοπιζόμενα από τα εισερχόμενα απόβλητα. Το μέγεθος της δεξαμενής εξαρτάται από τον τρόπο επεξεργασίας και διαχείρισης των εξερχομένων υγρών. Στην περίπτωση υγρών κτηνοτροφικών αποβλήτων, ως δεξαμενή υποδοχής των εκροών χρησιμοποιείται το σύστημα των ανοιχτών αναερόβιων δεξαμενών, που έτσι κι αλλιώς προβλέπεται στις μονάδες αυτές.

##### - Ο χώρος των οργάνων ελέγχου

Περιλαμβάνει μετρητές αερίου, μανόμετρα, θερμοστάτες, βαλβίδες ασφαλείας, φίλτρα καθαρισμού του βιοαερίου, διάφορους αυτοματισμούς, καθώς επίσης και καυστήρα βιοαερίου για τη θέρμανση του χωνευτήρα με ζεστό νερό ή γεννήτρια παραγωγής ρεύματος από βιοαέριο κλπ.

Οι αναερόβιοι χωνευτήρες διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τον τρόπο κατασκευής και λειτουργίας:

#### A. Ανάλογα με τον τρόπο κατασκευής διακρίνονται σε:

- μονούς χωνευτήρες : όταν αποτελούνται από μια ενιαία μονάδα

- πολλαπλούς χωνευτήρες: όταν αποτελούνται από δυο ή περισσότερους διαδοχικούς αναερόβιους χωνευτήρες, που συνδέονται μεταξύ τους

B. Ανάλογα με τον τρόπο λειτουργίας διακρίνονται σε:

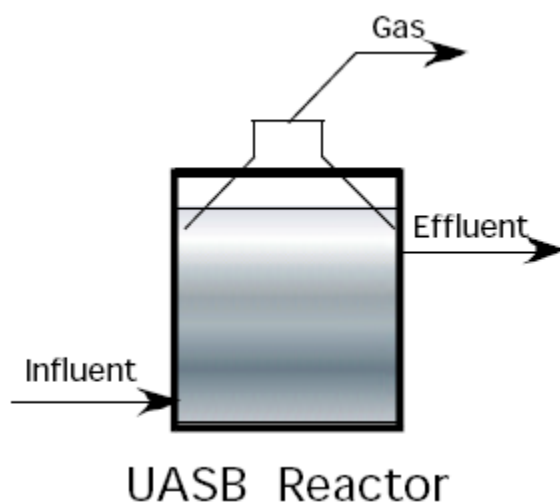
- συνεχούς λειτουργίας (CFSTR, PFR κλπ): ο αναερόβιος χωνευτήρας τροφοδοτείται συνεχώς με απόβλητα σε κανονικά χρονικά διαστήματα, ενώ συγχρόνως αποβάλλεται από την έξοδο, ίση ποσότητα επεξεργασμένων εκροών.
- ασυνεχούς λειτουργίας (batch type): ο αναερόβιος χωνευτήρας τροφοδοτείται μια φορά μόνο στην αρχή με ορισμένη ποσότητα αποβλήτων, σφραγίζεται και εκκενώνεται, όταν ολοκληρωθεί η διαδικασία.

Γενικά μια εγκατάσταση αναερόβιου χωνευτήρα θα πρέπει να σχεδιάζεται έτσι ώστε να επιτυγχάνονται: μέγιστος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου, σταθερότητα της αναερόβιας χώνευσης, οικονομία στην κατανάλωση ενέργειας κατά τη λειτουργία του και τέλος ελάχιστο κόστος λειτουργίας και συντήρησης.

Η πιο διαδεδομένη διεθνώς μορφή αναερόβιου χωνευτήρα συνεχούς λειτουργίας, στο χώρο της επεξεργασίας υγρών αστικών και γεωργο- βιομηχανικών αποβλήτων είναι ο χωνευτήρας συνεχούς ροής και ανάδευσης (CFSTR, continuous flow stirred reactor). Τα απόβλητα εισέρχονται καθημερινά στο χωνευτήρα από το στόμιο τροφοδοσίας, υφίστανται συνεχή ανάδευση για ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας και καλή επαφή με τους μικροοργανισμούς και παράλληλα, εξέρχεται αντίστοιχη ποσότητα επεξεργασμένων εκροών από στόμιο εξόδου.

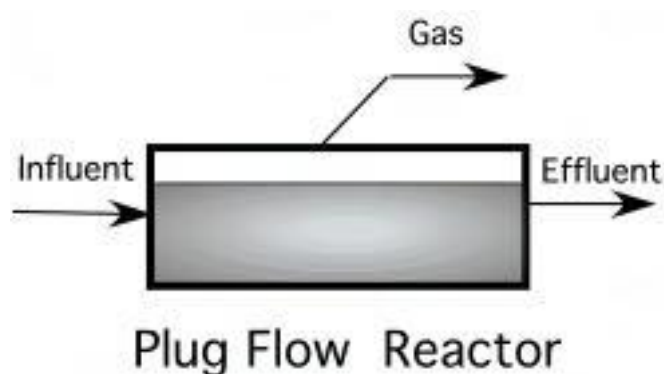
Τα τελευταία χρόνια βρίσκει ολοένα και περισσότερη εφαρμογή, ιδιαίτερα στο χώρο των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, ο χωνευτήρας ανοδικής ροής αναερόβιας ιλύος (UASB, upflow anaerobic sludge blanket). Στον τύπο αυτό επιτυγχάνεται μεγαλύτερος χρόνος παραμονής των μικροβιακών κυττάρων, σε σχέση με το χρόνο παραμονής των υγρών. λόγω της συσσωμάτωσής τους σε μορφή σφαιριδίων, βαρύτερων του νερού. Έτσι κατά την ανοδική ροή των υγρών διαμέσου των σφαιριδίων αυτών, αυτά δεν απομακρύνονται μαζί με τα υγρά, αλλά απλά ανασηκώνονται και ξανακάθονται πάλι, λόγω του βάρους τους (Γεωργακάκης, 2008).





**Εικόνα 1.1.** Χωνευτήρας ανοδικής ροής αναερόβιας ιλύος (Πηγή: Burke, 2001)

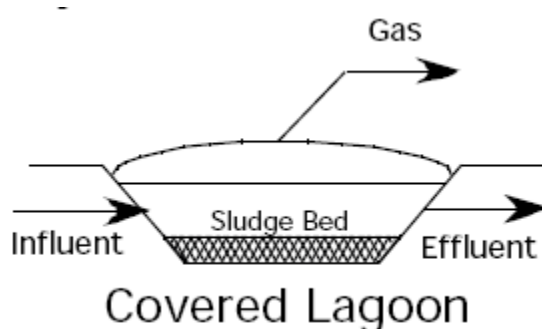
Μια απλουστευμένη μορφή αναερόβιου χωνευτήρα συνεχούς λειτουργίας, χωρίς όμως συνεχή ανάδευση, είναι ο χωνευτήρας εμβολοειδούς ροής (PFR, plug – flow reactor), ο οποίος δέχεται τα απόβλητα από το ένα άκρο και αποβάλλει ισοδύναμη ποσότητα επεξεργασμένων υγρών από το αντίθετο άκρο του. Λόγω της απουσίας συστηματικής ανάδευσης του περιεχομένου της εγκατάστασης του τύπου αυτού, επέρχεται φυσικός διαχωρισμός των αιωρούμενων και καθιζήσιμων στερεών με καθίζηση και ως εκ τούτου, τα τελευταία παραμένουν περισσότερο χρόνο από ότι τα υγρά. Κατά συνέπεια, για αποφυγή υπερβολικής συσσώρευσης στερεών μέσα στο χωνευτήρα και μείωσης του χρόνου παραμονής των υγρών, θα πρέπει να απομακρύνεται η περίσσεια του ιζήματος, σε τακτά χρονικά διαστήματα, για να μην επηρεαστεί δυσμενώς η λειτουργία της εγκατάστασης.



**Εικόνα 1.2.** Χωνευτήρας εμβολοειδούς ροής (Πηγή: Burke, 2001)

Στην πράξη, οι χωνευτήρες οριζόντιου τύπου (εμβολοειδούς ροής) είναι τσιμεντένιες ή χωμάτινες δεξαμενές ορθογωνίου σχήματος οι οποίες είναι καλυμμένες αεροστεγώς με ειδικά πλαστικά φύλλα. Είναι εγκαταστάσεις χαμηλού

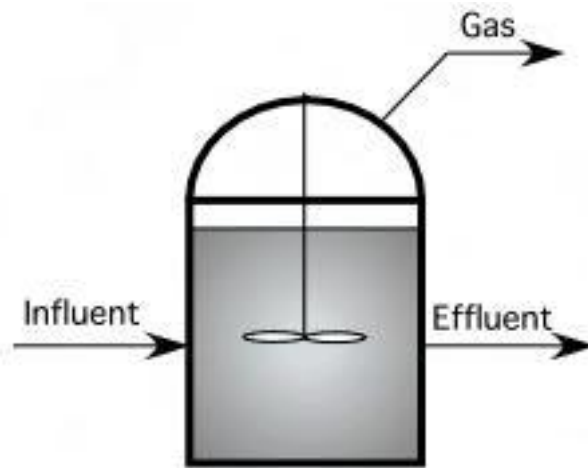
κόστους, οι οποίες μπορεί να διαθέτουν και σύστημα θέρμανσης των υγρών. Είναι εγκαταστάσεις σχετικά ελεγχόμενων συνθηκών, αλλά απλής κατασκευής και λειτουργίας και γι' αυτό ταιριάζουν περισσότερο σε περιπτώσεις μικρών ή μεσαίου μεγέθους κτηνοτροφικών μονάδων και γεωργικών βιομηχανιών (Γεωργακάκης, 2008). Σε αυτού του τύπου τους χωνευτήρες τα στερεά κατακάθονται στον πυθμένα και δημιουργούν ένα στρώμα ιλύος. Επειδή συνήθως επεξεργάζονται τα υγρά σε ψυχρόφιλες θερμοκρασίες ή θερμοκρασίες του εδάφους, ο ρυθμός ογκομετρικής παραγωγής βιοαερίου είναι χαμηλός και έντονα μεταβαλλόμενος εποχιακά (Burke, 2001).



**Εικόνα 1.3.** Δεξαμενή καλυμμένη αεροστεγώς με πλαστικά φύλλα (Πηγή: Burke, 2001)

Οι κατακόρυφοι χωνευτήρες, τύπου σιλό, κατασκευάζονται από τσιμέντο ή μέταλλο, είναι εφοδιασμένοι με σύστημα ανάδευσης και θέρμανσης και γενικά είναι εγκαταστάσεις απόλυτα ελεγχόμενων συνθηκών, με δυνατότητα σταθερής παραγωγής βιοαερίου. Είναι ιδιαίτερα κατάλληλοι για περιπτώσεις μεγάλων κτηνοτροφικών μονάδων και γεωργικών βιομηχανιών, που διαθέτουν επαρκή επιστημονικο- τεχνική υποδομή. Είναι πιο ακριβοί και πολύπλοκοι από τους χωνευτήρες οριζόντιου τύπου, αλλά πιο αξιόπιστοι και αποδοτικοί (Γεωργακάκης, 2008).

Μεταξύ των διαφόρων χωνευτήρων κατακόρυφου τύπου, ο χωνευτήρας συνεχούς ροής και ανάδευσης (CFSTR) είναι ο λιγότερο πολύπλοκος, δεν απαιτεί ιδιαίτερη συντήρηση και είναι κατάλληλος για απόβλητα αυξημένης πυκνότητας και οργανικού φορτίου. Μειονέκτημά του είναι το μεγάλο κόστος εγκατάστασης και η ενέργεια που απαιτείται για την συνεχή ανάδευση (Burke, 2001).



## Completely Mixed Reactor

*Εικόνα 1.4. Κατακόρυφος χωνευτήρας συνεχούς ροής και ανάδευσης (Πηγή: Burke, 2001)*

## I.2. Χοιροστάσια

### I.2.1. Παραγωγή χοιρείου κρέατος στην Ε.Ε.

Η παραγωγή χοιρείου κρέατος στην ΕΕ στηρίζεται κατ' αποκλειστικότητα στην σταβλισμένη διαχείριση των ζώων και στη διατροφή τους με κατάλληλα μίγματα ζωοτροφών. Επομένως, αποτελεί «βιολογική μεταποιητική δραστηριότητα» που μετατρέπει σε κρέας, κυρίως, φυτικής προέλευσης πρώτες ύλες. Είναι αυτός ο λόγος για τον οποίον η χοιροτροφία, ως παραγωγική δραστηριότητα: α) χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι το κόστος διατροφής των ζώων συνιστά το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού κόστους παραγωγής, β) δεν υποστηρίζεται από τα συνήθη μέτρα Κοινής Αγροτικής Πολιτικής και γ) τα προβλήματα που αντιμετωπίζει συνδέονται λιγότερο με την Κοινή αγροτική Πολιτική και περισσότερο με την ανταγωνιστικότητα, δηλαδή με την ποιότητα του κρέατος, την παραγωγικότητα και την περιβαλλοντική προσαρμογή των χοιροτροφικών μονάδων.

Η Ε.Ε. με ετήσια παραγωγή 21,6 εκατ. τόνων χοιρείου κρέατος (2006), είναι ο δεύτερος μεγαλύτερος παραγωγός στον κόσμο μετά την Κίνα. Οι κυριότερες χώρες παραγωγής χοιρείου κρέατος είναι: Γερμανία (23,1%), Ισπανία (17,5%), Γαλλία (13,2%), Κάτω Χώρες (7,7%) και Δανία (9,9%). Η ετήσια κατά κεφαλή κατανάλωση στην Ε.Ε. ανέρχεται κατά μέσο όρο σε 43kg και παρουσιάζει σημαντική διακύμανση μεταξύ των κρατών – μελών (*Βακάκης, 2008*).

Η υποστήριξη των παραγωγών χοιρείου κρέατος από την Ε.Ε. είναι περιορισμένη: αφορά στην περιστασιακή ενίσχυση ιδιωτικής αποθεματοποίησης και σε επιστροφές από εξαγωγές όταν οι συνθήκες της αγοράς το απαιτούν. Άλλα μέτρα δεν προβλέπονται. Επομένως, τα εισοδήματα των παραγωγών εξαρτώνται μόνο από την ανταγωνιστικότητα των χοιροτροφικών επιχειρήσεων. Η παραγωγή χοιρείου κρέατος επωφελήθηκε από μέτρα που μειώνουν τις τιμές των σιτηρών και άλλων ζωοτροφών. Ως εκ τούτου, οι επάλληλες μεταρρυθμίσεις της ΚΑΠ, συνέβαλαν στη βελτίωση της ανταγωνιστικότητας της παραγωγής χοιρείου κρέατος. Η βελτίωση αυτή αναμένεται να συνεχιστεί στο πλαίσιο περαιτέρω μεταρρυθμίσεων που επιφέρουν μείωση της τιμής των ζωοτροφών αν και η παρούσα συγκυρία ανατρέπει την πρόβλεψη αυτή.

Η διεύρυνση της Ε.Ε. αποτελεί σημαντικό γεγονός για τον κλάδο της χοιροτροφίας στην Ε.Ε. Προβλέπεται να προκαλέσει αύξηση της παραγωγής στα νέα κράτη μέλη. Οι μεγαλύτεροι παραγωγοί και καταναλωτές χοιρείου κρέατος θα εξακολουθήσουν να βρίσκονται στην Πολωνία, όπου υπάρχει ακόμα δυνατότητα επέκτασης της παραγωγής. Οι ετήσιες εισαγωγές της Ε.Ε. που είναι της τάξεως των 50.000τόνων, δεν αποτελούν σοβαρό παράγοντα διατήρησης της ισορροπίας στην αγορά, δεδομένου ότι η ετήσια παραγωγή της Ε.Ε. για το 2006 ανέρχεται σε 21,6 εκατ.

τόνους. Οι ετήσιες εξαγωγές σε τρίτες χώρες είναι σημαντικές και εκτιμώνται, για το 2006 και 2007, σε 1,2 και 1,3 εκατ. τόνους αντίστοιχα (Βακάκης, 2008).

### **I.2.2. Παραγωγή χοιρείου κρέατος στην Ελλάδα**

Η χοιροτροφία στην Ελλάδα θεωρείται από τους δυναμικούς κλάδους της κτηνοτροφίας και της αγροτικής οικονομίας. Η συμμετοχή του κλάδου στην Ακαθάριστη Αξία της Ζωικής παραγωγής εκτιμάται στο 10%. Εξάλλου, η χοιροτροφία παράγει το 25% της εγχώρια παραγωγής κρέατος και καλύπτει ποσοστό 33% των αναγκών της συνολικής κατανάλωσης χοιρινού κρέατος στην Ελλάδα. Ο τρόπος εκτροφής χαρακτηρίζεται εντατικός και παρέχει απασχόληση σε 30.000 άτομα. Η προσπάθεια ανάπτυξης της χοιροτροφίας άρχισε τη δεκαετία του 1970, με στόχο την κάλυψη των αναγκών της εσωτερικής αγοράς σε χοιρείο κρέας. Η προσπάθεια αυτή, σε συνδυασμό με την εντυπωσιακή, τότε αύξηση των αποδόσεων της εγχώριας παραγωγής καλαμποκιού, συνέβαλε αποτελεσματικά στην υποκατάσταση εισαγωγών κρέατος.

Από τη διαχρονική εξέλιξη των στοιχείων της παραγωγής, της κατανάλωσης κρέατος όλων των κατηγοριών και του ισοζυγίου παραγωγής και κατανάλωσης κρέατος προκύπτουν ότι: α) η προσφορά εγχώριου χοιρινού κρέατος δεν καλύπτει την ελληνική αγορά, με αποτέλεσμα την αύξηση των εισαγωγών, οι οποίες υπερκαλύπτουν της εγχώρια παραγωγή. Η εξαγωγική επίδοση του κλάδου κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα, κυμαινόμενη από 200 τόνους το 1990, έως 8.900 τόνους το 2006, β) ο βαθμός επάρκειας της χώρας σε χοιρινό κρέας, προενταξιακά, έφτασε ακόμα και στο επίπεδο του 85% και έκτοτε παρουσίασε σταδιακή μείωση και, από 72,4% το 1991 μειώθηκε στο 37,5 το 2006 γ) η παραγωγή κρέατος σε επίπεδο χώρας, παρουσίασε αυξομειώσεις. Ειδικότερα από 146.000 τόνους το 1990 μειώθηκε στους 142.000 τόνους το 1998 και σε 118.600 τόνους το 2006. Η τάση παραγωγής και κατανάλωσης χοιρινού κρέατος δηλώνει η αυτάρκεια της χώρας αναμένεται να μειωθεί, λόγω της αυξητικής τάσης της κατανάλωσης και της πτωτικής τάσης της παραγωγής (Βακάκης, 2008).

Στο χρονικό διάστημα από το Μάιο του 1993 μέχρι τον Φεβρουάριο του 1994, πραγματοποιήθηκε απογραφή των συστηματικών χοιροτροφικών μονάδων όλης της χώρας, δυναμικότητας μεγαλύτερης ή ίσης των 20 χοιρομητέρων, με ταυτόχρονη καταγραφή στοιχείων σχετικών με την υπάρχουσα υποδομή και το ζωικό κεφάλαιο. Η έρευνα πραγματοποιήθηκε για λογαριασμό του Υπουργείου Γεωργίας με ευθύνη των γεωπόνων της Κεντρικής Υπηρεσίας του Υπουργείου, κ. Θαν. Παπαθεοδώρου και Δημ. Παπαβασιλείου. Η συγκέντρωση των στοιχείων, κατά νομό, έγινε από τους γεωπόνους κτηνοτροφίας των αντίστοιχων Διευθύνσεων Γεωργίας, με την καθοδήγηση των υπεύθυνων της έρευνας. Σκοπός της έρευνας αυτής ήταν αφενός η

δημιουργία ενός αρχικού μητρώου των χοιροτροφικών εκμεταλλεύσεων, και αφετέρου η εκτίμηση της κατάστασης που επικρατούσε στον κλάδο την παραπάνω περίοδο. Από τα στοιχεία που συγκεντρώθηκαν, προέκυψε ότι σε όλη τη χώρα, υπάρχουν 920 χοιροτροφικές μονάδες με δυναμικότητα ίση ή μεγαλύτερη από 20 χοιρομητέρες. Ο νομός Τρικάλων έχει τις περισσότερες (110), ενώ στους νομούς Λέσβου, Χίου και Σάμου δεν υπάρχουν καθόλου χοιροτροφικές μονάδες με την παραπάνω δυναμικότητα (Αθανασίου Χαρτσά, 2007).

### 1.2.3. Απόβλητα χοιροτροφείων

Κατά την διατήρηση των αγροτικών ζώων μέσα στους στάβλους παράγονται υγρά ή στερεά απόβλητα, αποτέλεσμα του μεταβολισμού των τροφών που παρέχονται σε αυτά, αλλά και των διαφυγών κατά την διάρκεια διανομής της τροφής και του νερού, συνήθως μέσα ή κοντά στους χώρους εκτροφής. Η ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων είναι ανάλογη του βαθμού εντατικοποίησης της εκτροφής και της πυκνότητας των εκτρεφόμενων ζώων. Αποτέλεσμα της παραγωγής των αποβλήτων είναι η έκλυση ενοχλητικών οσμών και η μεταφορά προς το περιβάλλον οργανικής και ανόργανης μορφής ρύπων, που μπορούν να υποβαθμίσουν την ποιότητα του τελικού τους αποδέκτη, υδάτινου ή εδαφικού (Γεωργακάκης, 1998).

Η διαχείριση των πτηνοκτηνοτροφικών αποβλήτων, εν γένει, αφορά στις ενέργειες και διαδικασίες, που θα πρέπει να εφαρμοσθούν σε κάθε περίπτωση για την ελαχιστοποίηση ή και ακόμα την πλήρη εξουδετέρωση των δυσμενών επιπτώσεων από την παραγωγή και διάθεση των αποβλήτων αυτών. Τα χαρακτηριστικά των πτηνοκτηνοτροφικών αποβλήτων είναι η οργανική τους προέλευση, ο μικρός σχετικά όγκος τους, συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα απόβλητα των βιομηχανιών τροφίμων και πολύ περισσότερο με τα λύματα αστικών και περιαστικών περιοχών και η μεγάλη τους πυκνότητα. Η κατηγορία αυτή των αποβλήτων περιέχει μικρή ποσότητα νερού και ως εκ τούτου εμφανίζονται με πολύ μεγάλες τιμές ρυπαντικών φορτίων ανά μονάδα όγκου.

Αναλυτικά, τα κτηνοτροφικά απόβλητα χαρακτηρίζονται από μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανικές ουσίες, ποσοστό μεγαλύτερο του 70% είναι οργανικής σύστασης. 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, κύρια 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 κύρια, θερμοκρασίας και 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. Τα εκλυόμενα αυτά προϊόντα είναι οι γνωστές μας δυσάρεστες οσμές και προκαλούν ανεπιθύμητες καταστάσεις διάφορης έντασης στο περιβάλλον και ιδιαίτερα στον αποδέκτη. Η ένταση των οσμών αυτών εξαρτάται από τις συνθήκες διατήρησης των αποβλήτων (Θεσσαλός *et al*, 1988).

Ο όγκος 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 χοιροστασιών. 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 (Θεσσαλός *et al*, 1988).

Με βάση την ποσότητα του νερού που περιέχεται στα πτηνο – κτηνοτροφικά, τα τελευταία μπορούν να καταταγούν σε μία ή περισσότερες από τις παρακάτω κατηγορίες υδαρότητας (ρευστότητας):

**Στερεά:** Περιέχουν υγρασία λιγότερη από 80 % ή Ολικά Στερεά (ΟΣ) περισσότερα από 20%.

- Κοπριά αιγοπροβάτων και κοτόπουλων κρεοπαραγωγής.
- Κοπριά βουστασιών και χοιροστασιών αναμιγμένη με στρωμνή.
- Στερεά μηχανικού διαχωρισμού υγρών αποβλήτων χοιροστασιών μετά από φυσική ξήρανση σε κοπροσωρό.

**Ημιστερεά:** Με υγρασία 80-85% ή Ολικά Στερεά (ΟΣ) περισσότερα από 15-20%.

- Τα νωπά στερεά απόβλητα των βουστασιών.
- Τα νωπά στερεά μηχανικού διαχωρισμού υγρών αποβλήτων χοιροστασιών.
- Απόβλητα στερεής μορφής μετά από διαβροχή τους με νερό (π.χ. νερό βροχής).
- Νωπή κοπριά ορνίθων αυγοπαραγωγής.

**Ημιυγρά:** Με υγρασία 85-90% ή Ολικά Στερεά (ΟΣ) περισσότερα από 5-15%.

- Απόβλητα χοιροστασιών και βουστασιών, όπως παράγονται από τα ζώα (κοπριά και ούρα).
- Απόβλητα χοιροστασιών, όπως βγαίνουν από τους στάβλους, μετά την αραίωσή τους με νερά πλυσίματος.

- Ιζήματα (κατακάθια) των δεξαμενών συλλογής, επεξεργασίας και αποθήκευσης αποβλήτων (Γεωργακάκης, 2008).

**Υγρό:** Με υγρασία πάνω από 95% ή Ολικά Στερεά (ΟΣ) λιγότερα από 5%.

- Απορροές υγρών από τους χώρους εκτροφής και προαύλια άσκησης χοιρινών και αγελάδων.
- Υγρά, που προέρχονται από τη στράγγιση κοπροσωρών (χοιροστασίων και βουστασίων).
- Υγρά εκροής των εγκαταστάσεων επεξεργασίας των αποβλήτων πριν τη διάθεσή τους στον τελικό αποδέκτη (Γεωργακάκης, 2008).

Ο τρόπος λοιπόν παραγωγής των αποβλήτων επιτρέπει τον χειρισμό τους με τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι δυνατή η πλήρης αξιοποίηση τους με ανακύκλωση των τελικών υγρών και στερεών στο έδαφος για λίπανση – άρδευση αυτοφυών ή καλλιεργούμενων φυτών μετά από επαρκή αποθήκευση και επεξεργασία σε ειδικές προς τούτο εγκαταστάσεις. Επιτρέπει κατ' επέκταση την εφαρμογή της αειφορικής ανάπτυξης την οποία προωθεί τελευταία η Ευρωπαϊκή Ένωση και η οποία εφόσον γίνει δυνατό να γενικευθεί και σε άλλους τομείς της παραγωγής μπορεί να δώσει διέξοδο στα μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα της ανθρωπότητας συνδυάζοντας συνέχιση της ανάπτυξης με την προστασία του περιβάλλοντος (Αθανασίου Χαρτσά, 2007).

Προϋπόθεση για την επίτευξη αυτού του στόχου είναι η διαχείριση των αποβλήτων με τέτοιο τρόπο, που να μην προκαλούνται ενοχλήσεις ή αντιαισθητικές καταστάσεις στην περιοχή λειτουργίας των μονάδων αυτών. Η χωροταξική κατανομή κτηνοτροφικών μονάδων, με τέτοιες προδιαγραφές, μέσα ή γύρω από καλλιεργούμενες εκτάσεις, θα προωθούσε την υποκατάσταση των χημικών λιπασμάτων, το οποίο είναι προς το συμφέρον των αγροτών γιατί θα έχουν όφελος από την αύξηση της γονιμότητας των εδαφών τους, αντίστοιχη μείωση της δαπάνης αγοράς των χημικών λιπασμάτων και φυσικά την διατήρηση της ποιότητας του περιβάλλοντος (Γεωργακάκης, 1998).

#### **I.2.4. Ποσοτικές παράμετροι των πτηνο – κτηνοτροφικών αποβλήτων**

Στις ποσοτικές παραμέτρους περιλαμβάνονται ο όγκος και το βάρος των παραγόμενων αποβλήτων εκφρασμένες σε ωριαία, ημερήσια, εποχιακή ή ετήσια βάση, ανάλογα με τις προδιαγραφές λειτουργίας της μονάδας. Τα απόβλητα των πτηνο – κτηνοτροφικών μονάδων, καθώς επίσης και των βιομηχανιών τροφίμων, παράγονται καθημερινά σε ποσότητες, ανάλογες με το μέγεθος της εκμετάλλευσης και το βαθμό εντατικοποίησης της παραγωγικής διαδικασίας.



Η ωριαία παραγωγή αποβλήτων από τις πτηνο – κτηνοτροφικές μονάδες είναι ανομοιόμορφη, καθόσον προκύπτουν από τα ζώα ή τα πτηνά όλο το 24ωρο. Συνήθως απομακρύνονται από τους χώρους εκτροφής των ζώων και των πτηνών σε καθημερινή βάση, είτε με μηχανικό διαχωρισμό (στα στερεής και ημιστερεής μορφής απόβλητα), είτε με φυσική ροή (στα υγρές και ημίυγρης μορφής απόβλητα) προς τις εγκαταστάσεις συλλογής και επεξεργασίας. Ως εκ τούτου η παραγωγή των αποβλήτων στις μονάδες αυτές υπολογίζεται σε ημερήσια βάση και διαρκεί, χωρίς διακοπή όλο το χρόνο.

Τα πτηνο – κτηνοτροφικά απόβλητα συνίστανται από κοπριά, ούρα και νερό. Το νερό προέρχεται από μία ή περισσότερες από τις παρακάτω πηγές: βροχοπτώσεις, πλύσιμο των χώρων εκτροφής και τυχόν διαρροές του συστήματος ύδρευσης. Σήμερα, με τη γενίκευση της εφαρμογής εντατικών εκτροφών, τα σιτηρέσια και οι φυλές των εκτρεφόμενων ζώων έχουν τυποποιηθεί και εξομοιωθεί σε τέτοιο βαθμό, που να μπορεί να γίνει πρακτικά αποδεκτό, πως η παραγόμενη κοπριά και τα ούρα είναι ποσοτικά ίδια σε όλες τις ομοειδείς πτηνο – κτηνοτροφικές μονάδες (Γεωργακάκης, 2008).

**Πίνακας 1.2.** Παράμετροι προσδιορισμού του οργανικού φορτίου των πτηνο-κτηνοτροφικών αποβλήτων (Πηγή: Γεωργακάκης, 2008)

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΖΩΟΥ	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ				
	Ο.Σ. % αρχικού όγκου αποβλήτων	Π.Σ. % αρχικού όγκου αποβλήτων	BOD <sub>5</sub> % αρχικού όγκου αποβλήτων	COD % αρχικού όγκου αποβλήτων	COD/BOD <sub>5</sub>
Αγελάδες	12	9,9	2,2	10,8	5,0/1
Μοσχάρια	14	11,5	2,8	13,0	4,7/1
Χοίροι	10	8,0	3,1	9,6	3,0/1
Πτηνά	27	20,0	6,8	25,1	3,7/1
Αιγοπρόβατα	25	21,3	2,3	29,5	13,1/1
Κουνέλια	43	37,2	-	-	-

Στην περίπτωση των χοιροστασίων, βάση την εμπειρία του Εργαστηρίου Γεωργικών Κατασκευών του Γ.Π.Α. προτείνεται μια μέση τιμή Ο.Σ. 3,5% με εύρος 2,0 – 4,0%, ανάλογα το μέγεθος της μονάδας (μικρότερες τιμές σε μεγαλύτερες μονάδες με πολλές διαφυγές νερού ύδρευσης ή/ και χρήση πολλών νερών πλυσίματος) για τις συνθήκες της χώρας μας αρχικού (Γεωργακάκης, 2008).

## 1.2.5. Περιγραφή της χοιροτροφικής μονάδας

Η μονάδα εκτροφής χοίρων από την οποία γίνονταν η προμήθεια των αποβλήτων, με τα οποία τροφοδοτούνταν οι χώνευτήρες, βρίσκεται στην Τανάγρα Βοιωτίας σε απόσταση 1600 μέτρων από το χωριό. Έχει εγκατασταθεί σε οικόπεδο έκτασης περίπου 55 στρεμάτων.

Ο πληθυσμός των ζώων έχει ως εξής:

- Χοιρομητέρες: 470
- Κάπροι: 2
- Χοιρίδια α) μικρά: 1400, β) μεσαία:1100 , γ) μεγάλα:2500

Τα κτήρια είναι τα εξής:

- I. Κτήρια ξηράς περιόδου
- II. Θάλαμοι τοκετών
- III. Απογαλακτισμού
- IV. Προπάχυνσης
- V. Τελικής πάχυνσης
- VI. Αποθήκες

Η διαχείριση των αποβλήτων περιλαμβάνει την δεξαμενή συλλογής-εξισορρόπησης, τον διαχωριστή (τύπου βούρτσας), την δεξαμενή στερεών, την Α'χωμάτινη δεξαμενή καθίζησης και την Β'χωμάτινη δεξαμενή αποθήκευσης (χώνευσης). Τα απόβλητα στο τέλος διατίθενται στο έδαφος, σε ιδιόκτητο κτήμα το οποίο βρίσκεται κοντά στην μονάδα (Κακούρος, 2009).



**Εικόνα 1.5.** Χωμάτινη δεξαμενή (πηγή: Φραγκουδάκης Α.)



*Εικόνα 1.6. Διαχωριστής και δεξαμενή διαχωρισμένων υγρών. (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)*



*Εικόνα 1.7. Χώρος διαχείρισης νωπών (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)*

## **I.3. Τυροκομεία**

Στην Ελλάδα τυροκομείται περίπου το 50% της παραγωγής γάλακτος. Τα τυροκομικά προϊόντα παράγονται παραδοσιακά από πρόβειο κυρίως γάλα που ζυγίζεται, προθερμαίνεται, διηθείται, παστεριώνεται και ψύχεται. Μετά τοποθετείται σε δοχεία τυριού με προσθήκη πυτιάς, οξέος ή άλλου όξινου παράγοντα, που διαχωρίζει την καζεΐνη (τυρίνη) και σχηματίζει το τυρόπηγμα. Το τυρόγαλα απομακρύνεται, ενώ το τυρί ξεπλένεται με νερό και υποβάλλεται στην τελική επεξεργασία με τυχόν προσθήκη άλλων συστατικών, διαμορφώνεται και συσκευάζεται για διάθεση.

### **I.3.1. Απόβλητα τυροκομείων**

Τα απόβλητα των βιομηχανιών γάλακτος προέρχονται από τις διάφορες διεργασίες παρασκευής και διακίνησης γαλακτοκομικών προϊόντων, μετά τη συγκέντρωση του γάλακτος σε κάποιο κεντρικό σταθμό υποδοχής. Συνίσταται κυρίως από νερά πλυσίματος των σκευών, του εξοπλισμού και των εγκαταστάσεων διακίνησης και επεξεργασίας του νωπού γάλακτος και των προϊόντων τους, από νερό πλυσίματος των δαπέδων και τέλος, από διαφυγές γάλακτος ή και των παρασκευαζόμενων προϊόντων.

Κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας παράγονται υποπροϊόντα, τα οποία περιέχουν υψηλό βιολογικό φορτίο και θα πρέπει να διαχωρίζονται εξαρχής από το κύκλωμα των λοιπών αποβλήτων (απόνερα πλυσίματος, δαπέδων και σκευών) και τα οποία αν δεν διαχειριστούν σωστά προκαλούν σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα όταν αυτά διατίθενται σε εδαφικούς και υδάτινους αποδέκτες. Τα προβλήματα αυτά περιλαμβάνουν:

- Ρύπανση και αποοξυγόνωση ποταμών και ρεμάτων με απ' ευθείας διάθεση μη επεξεργασμένων αποβλήτων.
- Υψηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών στοιχείων όπως αζώτου και φωσφόρου σε επιφανειακά και υπόγεια νερά (το γεγονός αυτό παίζει σημαντικό ρόλο στον ευτροφισμό των υδάτων).
- Υποβάθμιση του εδάφους και ζημιές σε καλλιέργειες. Επιπλέον, έχει μακροπρόθεσμες συνέπειες στην παραγωγικότητα του εδάφους, όπως υψηλή αλατότητα, συσσώρευση θρεπτικών στοιχείων.
- Δημιουργία κρούστας στο έδαφος λόγω των στερεών (λιπαρών) από τα απόνερα και το τυρόγαλα των τυροκομείων. Το γεγονός αυτό μπορεί να μειώσει τη διηθητικότητα του εδάφους, με αποτέλεσμα την εμφάνιση λιμναζόντων νερών και οσμών. Στην περίπτωση που ο ρυθμός εφαρμογής

των υγρών του τυροκομείου ξεπεράσει το ρυθμό εξάτμισης στο έδαφος και τη διηθητικότητα, το πρόβλημα αυξάνεται.

Τα απόβλητα τυροκομείων αποτελούν σημαντικό παράγοντα ρύπανσης στις περιοχές που βρίσκονται τυροκομεία και ειδικότερα για τα μικρά τυροκομεία που βρίσκονται διάσπαρτα σε όλες τις περιοχές της Ελλάδας και είναι δύσκολη η επεξεργασία τους σε ένα κεντρικό σταθμό.

Τα υγρά απόβλητα ενός τυροκομείου έχουν τιμή BOD<sub>5</sub> 2.000mg/L ενώ η συγκέντρωση των διαλυτών στερεών είναι 1.800mg/L. Το τυρόγαλα έχει τιμή BOD<sub>5</sub> 40.000 – 50.000mg/L σε σχέση με το γάλα που έχει τιμή BOD<sub>5</sub> 100.000mg/L. Στην περίπτωση που το τυρόγαλα δε χρησιμοποιείται σαν παραπροϊόν και αποβάλλεται μαζί με τα υπόλοιπα υγρά του τυροκομείου, αυξάνει την τιμή BOD<sub>5</sub>, δηλαδή το οργανικό φορτίο των αποβλήτων αυτών.

Προκύπτει λοιπόν ότι η σοβαρότερη πηγή ρύπανσης του περιβάλλοντος από τα τυροκομεία είναι η διάθεση του τυρογάλακτος. Από τις παραπάνω εκτιμήσεις γίνεται φανερό ότι για να ελαττωθεί ουσιαστικά το οργανικό φορτίο των αποβλήτων, πρέπει το τυρόγαλα να μην απορρίπτεται αλλά να αξιοποιείται.

Το τυρόγαλα είναι το υγρό που απομένει όταν μετά την πήξη του γάλακτος προβαίνουμε στον τεμαχισμό του τυροπήγματος. Η σύστασή του διαφέρει ανάλογα με το είδος του τυριού που παρασκευάζεται και το είδος του γάλακτος. Ακόμα επηρεάζεται αν γίνεται αποβουτύρωση πριν ή μετά την πήξη του γάλακτος ή αν παρασκευάζεται μυζήθρα. Το τυρόγαλα είναι πλούσιο σε λακτόζη, η οποία αποτελεί και το κύριο συστατικό του τυρογάλακτος και πρωτεΐνη. Μεταβολίζεται πολύ εύκολα (σε ποσοστό 99%) από τους μικροοργανισμούς και ειδικότερα από τα βακτήρια *Kluyveromyces lactis* και *Kluyveromyces fragilis*. *S. Cerevisiae*, έχει υψηλό οργανικό φορτίο και η αλκαλικότητά του ανέρχεται σε 2.500mg/L ως CaCO<sub>3</sub>.

Σύμφωνα με παλαιότερα στοιχεία του Εργαστηρίου Γαλακτοκομίας του Γ.Π.Α., η ολική απόρριψη τυρογάλακτος στα απόβλητα ενός τυροκομείου προσθέτει ένα φορτίο της τάξης των 46,5kg BOD<sub>5</sub>/tn. Η επιβάρυνση αυτή μειώνεται στα 37,0kg BOD<sub>5</sub>/tn ή ποσοστό 80% του αρχικού αν το τυρόγαλα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή τυριών τυρογάλακτος και στα 9,0kg BOD<sub>5</sub>/tn ή 19,4% του αρχικού, αν γίνει πλήρης αξιοποίηση του τυρογάλακτος, πριν την απόρριψή του στα απόβλητα (Μανιάτη, 2005).

Το τυρόγαλα μπορεί να αξιοποιηθεί ολικά με την ανάκτηση των χρήσιμων συστατικών (κυρίως υδατοδιαλυτές πρωτεΐνες 0,9 – 1,6%). Σημειώνεται ότι η μερική αξιοποίηση του τυρογάλακτος με παραγωγή μυζήθρας και άλλων προϊόντων

μειώνει το οργανικό φορτίο (κατά 9,5kg BOD<sub>5</sub>/m<sup>3</sup> γάλακτος) αλλά δεν είναι στην πράξη πάντα ευεργετική, γιατί ενώ το τυρόγαλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ολικά ως ζωοτροφή χοίρων, ο ορός λακτόζης («βρασμένο» τυρόγαλα) απορρίπτεται, επειδή η λακτόζη προκαλεί εντερικές διαταραχές στα χοιρινά (Μαρκαντωνάτος, 1990).

Το τυρόγαλα, λόγω της προέλευσής του, είναι πλούσιο σε οργανικές ύλες και θρεπτικά στοιχεία, κυρίως υδατάνθρακες και πρωτεΐνες εύκολα διασπώμενους από τους μικροοργανισμούς. Δοκιμές έχουν δείξει ότι η κατηγορία αυτή των οργανικής προέλευσης υγρών, βιοαποικοδομούνται πολύ εύκολα προς μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και νερό, αρκεί να επιτευχθούν οι επιθυμητές συνθήκες για την ανάπτυξη και δράση των μικροοργανισμών.

Παρόλο που η σύστασή του το καθιστά ένα υλικό με μεγάλο δυναμικό παραγωγής ενέργειας και μια καλή πηγή άνθρακα για τους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης, το τυρόγαλα παρουσιάζει χαμηλές τιμές pH, αφού δεν περιέχει την απαραίτητη αναλογία αζώτου και άρα αποτελεί ένα δύσκολο προϊόν προς ζύμωση. Επομένως, η αναερόβια χώνευση με αποκλειστική χρήση τυρογάλακτος ως πρώτη ύλη για παραγωγή βιοαερίου είναι ασταθής και θα οδηγήσει σε αποτυχία, εκτός αν προστεθεί η απαραίτητη ποσότητα αζώτου, ώστε να διορθωθεί η τιμή του pH. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να συνδυαστεί με κάποιο άλλο υλικό που θα παίζει το ρόλο της πηγής του αζώτου.

### **I.3.2. Μέθοδοι επεξεργασίας τυρογάλακτος**

Υπάρχουν διάφορες επιλογές για την επεξεργασία του τυρογάλακτος πλην της αναερόβιας χώνευσης και τα προϊόντα είναι διαφορετικά σε κάθε μέθοδο.

- Αερόβια επεξεργασία

Κάποια τυροκομεία, κυρίως οι μονάδες που παράγουν πάνω από 500 tn τυρί κάθε χρόνο, διαθέτουν βιολογικό καθαρισμό όπου γίνεται αερόβια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Το ποσοστό αυτών των τυροκομείων αντιπροσωπεύει το 20 % του σύνολο. Οι περισσότερες από αυτές εγκατάστησαν τον βιολογικό καθαρισμό εκμεταλλευόμενοι επιδοτήσεις από την Ε.Ε. με κύριο σκοπό να «φαίνονται» νομότυποι και όχι για την προστασία του περιβάλλοντος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα μεγάλο ποσοστό εγκατεστημένων βιολογικών καθαρισμών να λειτουργεί ελαττωματικά χωρίς να καθαρίζει τα απόβλητα ή ακόμη και να μη λειτουργεί καθόλου (Κακούρος, 2009).

Θεωρητικά, ο βιολογικός καθαρισμός με αερόβια επεξεργασία μπορεί να επεξεργαστεί το τυρόγαλα. Πρακτικά όμως είναι αδύνατον γιατί απαιτούνται μεγάλες εγκαταστάσεις υψηλού κόστους. Για παράδειγμα ένα τυροκομείο που

παράγει 40 m<sup>3</sup> τυρόγαλα την ημέρα θα πρέπει να εγκαταστήσει ένα βιολογικό σταθμό τέτοιου μεγέθους όσο μια πόλη με 2.000 κατοίκους για να γίνει σωστή επεξεργασία. Κάτι τέτοιο είναι οικονομικώς αδύνατον για μια μικρή επιχείρηση όπως ένα τυροκομείο.

Επομένως, μόνο τα ξηπλύματα του τυροκομείου τα οποία έχουν χαμηλό οργανικό φορτίο (BOD<sub>5</sub><2.000 mg/L) μπορούν να επεξεργαστούν από τον βιολογικό καθαρισμό. Αντίθετα το τυρόγαλα, δεν μπορεί να επεξεργαστεί λόγω του μεγάλου οργανικού του φορτίου (BOD<sub>5</sub> 20.000 – 40.000 mg/L). Σε πολλές περιπτώσεις οι τυροκόμοι, από άγνοια, διοχετεύουν το τυρόγαλα στον βιολογικό της μονάδας με συνέπεια να διακόπτεται η λειτουργία του και μια έντονη δυσσομία να διαχέεται στην ατμόσφαιρα (Κακούρος, 2009). Συνεπώς, ακόμη και τα τυροκομεία που διαθέτουν βιολογικό καθαρισμό έχουν πρόβλημα με τη διάθεση του τυρογάλακτος.

- Χρήση για ζωοτροφή

Χρησιμοποιείται σε υγρή μορφή ή συμπυκνωμένη για τροφή κυρίως χοίρων και ενδεχομένως βοοειδών. Απαιτείται παστερίωση για να αποφύγουμε προβλήματα υγιεινής. Είναι η πιο συνηθισμένη και η πιο εύκολη χρήση για τους τυροκόμους. Αυτή η μέθοδος αναφέρεται από όλα σχεδόν τα τυροκομεία στη μελέτη επεξεργασίας και διάθεσης αποβλήτων την οποία καταθέτουν στην Νομαρχία για να πάρουν άδεια ιδρύσεως και λειτουργίας. Η πραγματικότητα όμως διαφέρει καθώς όλο και λιγότερα χοιροτροφεία χρησιμοποιούν το τυρόγαλα ως χοιροτροφή εξαιτίας των εντερικών διαταραχών που προκαλεί στα ζώα (*Μαρκαντωνάτος, 1990*). Το ποσοστό του συνολικού παραγομένου τυρογάλακτος που καταλήγει στα χοιροτροφεία είναι της τάξης του 12% και είναι συνεχώς μειούμενο.

- Διαχωρισμός των συστατικών του τυρογάλακτος με μεμβράνες

Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, το τυρόγαλα διαπερνά με πίεση μέσα από διάφορα φίλτρα με διαφορετικό μέγεθος πόρων. Έχουμε δηλαδή διαχωρισμό των συστατικών του τυρογάλακτος με βάση το μέγεθος τους. Τα φίλτρα είναι ειδικές μεμβράνες ημιπερατές από λεπτή επιφάνεια συνθετικής ύλης μέσα από την οποία μπορούν να περάσουν ορισμένα συστατικά και να κατακρατηθούν άλλα. Οι τύποι μεμβρανών που χρησιμοποιούνται σε κάθε διαδικασία και τα συστατικά που κατακρατούνται είναι:

Μικροδιήθηση (Micro Filtration MF): Συγκρατούνται τα λίπη και η καζεΐνη.

Υπερδιήθηση (Ultra Filtration UF): Συγκρατούνται οι πρωτεΐνες.

Αντίστροφη Όσμωση (Reverse Osmosis RO): Συγκρατείται η λακτόζη.

Νανοδιήθηση (Nano Filtration NF): Συγκρατούνται τα άλατα.

Τα συστατικά του τυρογάλακτος που συγκρατούνται από τις μεμβράνες είναι σε μορφή υδατικού διαλύματος. Όλα τα προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη διατροφή των ζώων. Οι πρωτεΐνες μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν στην παρασκευή τυριού κ.α.. Γενικά η χρήση των προϊόντων εξαρτάται κυρίως από την ύπαρξη αντίστοιχης αγοράς για την διάθεσή τους.

Η έλλειψη αγοράς για τη διάθεση των προϊόντων (πρωτεΐνες, λακτόζη κ.α.) έχει ως αποτέλεσμα αφενός να μην υπάρχει η δυνατότητα εσόδων από την πώλησή τους, αφετέρου να απορρίπτονται στο περιβάλλον δημιουργώντας βέβαια μικρότερο πρόβλημα σε σχέση με το αρχικό τυρόγαλα. Επομένως η παραπάνω μέθοδος με τον τρόπο που εφαρμόζεται μειώνει μεν το πρόβλημα, αλλά δεν το επιλύει.

- Μετατροπή σε σκόνη

Αυτή η διαδικασία είναι συνέχεια της προηγούμενης μεθόδου. Τα υδατικά διαλύματα των συστατικών που κατακρατούνται από τα φίλτρα μετατρέπονται σε μορφή σκόνης μετά από ξήρανση σε εξειδικευμένο εξοπλισμό. Τα παραγόμενα προϊόντα είναι σε μορφή σκόνης κατάλληλα για χρήση από τη βιομηχανία τροφίμων και τη φαρμακευτική βιομηχανία.

Η παραπάνω μέθοδος εφαρμόζεται στη χώρα μας από όμιλο που παράγει πρωτεΐνες. Ο όμιλος σήμερα διαθέτει 4 εργοστάσια. Αυτά είναι : Στα Ιωάννινα (δυναμικότητας 50.000tn τυρογάλακτος ετησίως), στην Καρδίτσα (δυναμικότητας 20.000tn τυρογάλακτος ετησίως), στο Κιλκίς και στα Καλάβρυτα (κέντρο συλλογής και προσυμπύκνωσης του τυρογάλακτος το οποίο προωθείται στα άλλα εργοστάσια του ομίλου προς περαιτέρω επεξεργασία).

Η διαδικασία παραγωγής που ακολουθείται στα εργοστάσια αυτά, περιλαμβάνει παστερίωση, υπερδιήθηση, εξάτμιση, κρυστάλλωση, ξήρανση και συσκευασία. Τα προϊόντα που παράγονται είναι σε μορφή σκόνης. Αυτά είναι : γλυκός ορρός γάλακτος, πρωτεϊνικό συμπύκνωμα ορρού γάλακτος, διήθημα ορρού γάλακτος, ορρός γάλακτος κ.α. Τα προϊόντα αυτά χρησιμοποιούνται στην γαλακτοκομία, αρτοποιία, ζαχαροπλαστική, στα επιδόρπια, στις σαλάτες, στις σάλτσες, στις ζωοτροφές, στη σοκαλατοποιία, μπισκοτοποιία, αλλαντοποιία, στα λειτουργικά τρόφιμα και στα αναψυκτικά.

Είναι σημαντικό να τονιστεί, ότι η πρώτη ύλη παραγωγής (τυρόγαλα) πρέπει να συλλέγεται, παστεριώνεται και ψύχεται αμέσως μετά την έξοδο του από τις γραμμές τυροκόμησης, ώστε να εξασφαλίζεται η άριστη ποιότητα της πρώτης ύλης προς επεξεργασία.

Η εταιρία επεξεργάζεται κυρίως το τυρόγαλα που προέρχεται από την παρασκευή της φέτας, το οποίο είναι πλούσιο σε πρωτεΐνες. Αντίθετα, η επεξεργασία του τυρογάλακτος από παρασκευή τυριών τυρογάλακτος (μανούρι, μυζήθρα κ.α.), είναι



οικονομικά ασύμφορη λόγω της μικρής περιεκτικότητας του σε πρωτεΐνες. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η εταιρία χρεώνει τον τυροκόμο για κάθε L τυρόγαλα που του επεξεργάζεται (Κακούρος, 2009).

### 1.3.3. Περιγραφή τυροκομείου

Το τυροκομείο από το οποίο γινόταν η προμήθεια του τυρογάλακτος για την τροφοδοσία των αντιδραστήρων βρίσκεται στις Λίμνες Αργολίδας. Είναι ένα «νέο» (2005) τυροκομείο μικρής δυναμικότητας, επεξεργάζεται κυρίως πρόβειο γάλα και μικρή ποσότητα γιδινού γάλακτος. Παράγει κυρίως Κεφαλογραβιέρα και τους τελευταίους μήνες της παραγωγικής χρονιάς (Ιούνιο-Ιούλιο) και μικρή ποσότητα φέτας. Η παραγωγική διαδικασία καθώς και ορισμένα χαρακτηριστικά, του τυροκομείου από το οποίο γίνονταν προμήθεια σε τυρόγαλα, όπως περιγράφηκε από τον ιδιοκτήτη, αναλύεται παρακάτω.

#### **Τυροκομείο Λιμνών -Τσούμπα Βασιλείου:**

Δυναμικό: 400-1800 Kg./ημ. (γάλακτος)

ΕΤΗΣΙΟ: 283 tn. (240 tn πρόβειο και 43 tn γιδινό)

Είδος: 99% πρόβειο έως τον Γενάρη

Επεξεργασία αποβλήτων: Αερόβιος Βιολογικός καθαρισμός

#### **ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**

1. Παραλαβή- Ζύγισμα γάλακτος.
2. Αποθήκευση σε παγολεκάνες για μια ημέρα στους 4 °C.
3. Παστερίωση στους 71 °C για 17 sec.
4. Διοχέτευση στον Κορφολόγο.
5. Πήξη στους 36-37 °C.
6. Αδράνεια 10 min για να γίνει ομογενοποίηση.
7. Προσθήκη «καλλιέργειας» και CaCl<sub>2</sub> για κατακάθιση στερεών.
8. «Ανάπαυση» 35-40 min για την πήξη, (ανάλογα με την «δυναμική» της καλλιέργειας).
9. Διαίρεση σε μέγεθος «ρεβιθιού» (με μηχανικό κόφτη- αναδευτήρα).
10. Θέρμανση τυροπήγματος ως τους 48 °C ή 49 °C τον χειμώνα και προσθήκη 5% αλατιού.
11. Αναμονή για 25 min και ανάδευση ώστε να έχουμε διαίρεση σε μέγεθος «φασολιού-ρεβιθιού».

12. Μετά από 30 min, εξέταση «αμυγδάλου», (εμπειρική).
13. Διοχέτευση μέσω χοάνης σε μήτρες.
14. Άντληση του τυρογάλακτος (85% περίπου του αρχικού όγκου του γάλακτος) και παρασκευή της Μυζήθρας
15. Τυρόγαλο + Γάλα (7%) θέρμανση (78-80<sup>0</sup>C) +5% αλάτι → Κορυφολόγηση Μυζήθρας.
16. Εξαγωγή τυρογάλαου (92 <sup>0</sup>C, pH=5,6).



*Εικόνα 1.8. Μέρος εξοπλισμού τυροκομείου (Πηγή: Κακούρος, 2009)*

#### **ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

Η μονάδα διαθέτει το τυρόγαλα σε κτηνοτροφικές μονάδες και για τα υπόλοιπα απόβλητα (ξεπλύματα), χρησιμοποιεί αερόβιο βιολογικό καθαρισμό με ανακυκλοφορία της ιλύος, με δύο δεξαμενές αερισμού και δύο δεξαμενές καθίζησης, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Ο σχεδιασμός της παραπάνω μονάδας επιτρέπει μέγιστη διαχείριση των υγρών αποβλήτων (ξεπλύματα) 7-8 m<sup>3</sup>/ημέρα.



*Εικόνα 1.9. Εγκατάσταση “βιολογικού καθαρισμού” του τυροκομείου - Δεξαμενή αερισμού*



*Εικόνα 1.10. Εγκατάσταση “βιολογικού καθαρισμού” του τυροκομείου - Δεξαμενή καθίζησης*

## **ΜΕΡΟΣ ΙΙ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ**

## II.1. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ

Οι πρώτες ύλες για τη πραγματοποίηση του πειράματος ήταν υγρά απόβλητα χοιροστασίου και τυρόγαλα. Μεταφέρονταν στο εργαστήριο σε δοχεία με ρυθμό που απαιτούσε κάθε φορά το πείραμα.

### II.1.1. Υγρά απόβλητα χοιροστασίου

Τα υγρά απόβλητα χοιροστασίου μεταφέρονταν από μια χοιροτροφική μονάδα εγκατεστημένη στην Τανάγρα Βοιωτίας. Σε κάθε μεταφορά γινόταν μια αρχική ανάλυση των υγρών σε ολικά στερεά (Ο.Σ.) και πτητικά στερεά (Π.Σ.), ώστε να καθοριστεί το επίπεδο αραίωσης ή μη, στην επιθυμητή περιεκτικότητα ολικών στερεών. Η περιεκτικότητα αυτή ήταν της τάξης του 2% περίπου, όση είναι των εξερχομένων υγρών ενός μηχανικού διαχωριστή.

Τα απόβλητα αποθηκεύονταν στην κατάψυξη (-5 °C) και στη συνέχεια αποψύχονταν τμηματικά και αραιώνονταν ή όχι, πριν την εισαγωγή τους στους χωνευτήρες. Κατά τακτά χρονικά διαστήματα (κάθε εβδομάδα) λαμβάνονταν δείγματα των υγρών αποβλήτων για την επιθυμητή διατήρηση της περιεκτικότητάς τους σε στερεά. Τέλος, γινόταν επαλήθευση των ολικών και πτητικών στερεών αλλά προσδιορισμός της χημικής ζήτησης οξυγόνου (COD) (Πίνακας II.1).

**Πίνακας II.1.** Ολικά στερεά, πτητικά στερεά και COD των υγρών αποβλήτων χοιροστασίου πριν την είσοδό τους στους χωνευτήρες.

Ημερομηνία	Ολικά Στερεά (%)	Πτητικά Στερεά (%κ.β.)	Πτητικά Στερεά (% Ο.Σ.)	COD (mg/L)
28/1/2009	2,52	1,70	67,66	25.920
15/2/2009	1,9	1,30	68,27	
23/2/2009	1,97	1,21	61,18	
5/3/2009	1,66	1,04	62,87	24.727
13/3/2009	1,78	1,14	63,8	
19/3/2009	2,08	1,30	62,42	
23/3/2009	1,99	1,31	65,76	
2/4/2009	2,02	1,29	63,81	
8/4/2009	2,25	1,47	65,21	
10/4/2009				33.793
18/4/2009	1,85	1,20	65,08	
2/5/2009	2,43	1,54	63,44	
16/5/2009	1,26	0,82	64,88	
20/5/2009	2,97	1,90	64,12	
29/5/2009	1,98	1,28	64,8	22.069
<b>Μ.Ο.</b>	<b>2,05</b>	<b>1,32</b>	<b>64,52</b>	<b>26.627</b>

## II.1.2. Τυρόγαλα

Η προμήθεια του τυρογάλακτος γινόταν από ένα τυροκομείο στις Λίμνες Αργολίδας. Σε κάθε μεταφορά γινόταν ανάλυση σε ολικά και πτητικά στερεά όπως και στα υγρά απόβλητα του χοιροστασίου. Και στη περίπτωση του τυρογάλακτος γίνονταν οι εβδομαδιαίες μετρήσεις για τυχόν διακυμάνσεις στα ολικά και πτητικά στερεά αλλά και προσδιορισμός της χημικής ζήτησης οξυγόνου (Πίνακας II.2). Το τυρόγαλα αποθηκευόταν στην κατάψυξη (-5 °C) και αποψυχόταν τμηματικά πριν την εισαγωγή του στους χωνευτήρες.

**Πίνακας II.2.** Ολικά στερεά, πτητικά στερεά και COD του τυρογάλακτος πριν την είσοδό του στους χωνευτήρες.

Ημερομηνία	Ολικά Στερεά (%)	Πτητικά Στερεά (%κ.β.)	Πτητικά Στερεά (% Ο.Σ.)	COD (mg/L)
28/1/2009	5,38	4,63	85,97	60.480
15/2/2009	5,65	4,90	86,77	
17/2/2009	5,46	4,83	88,34	
23/2/2009	5,33	4,70	88,1	57.024
1/3/2009	5,37	4,79	89,21	
5/3/2009				57.000
13/3/2009	5,24	4,57	87,16	
23/3/2009	5,19	4,59	88,58	55.200
29/3/2009	6,1	5,31	87,14	64.980
28/4/2009				63.984
2/5/1900	5,82	5,21	89,41	49.536
19/5/2009	5,73	5,06	88,23	55.978
26/5/2009	5,8	5,29	91,19	
<b>Μ.Ο.</b>	5,55	4,90	88,19	58.023

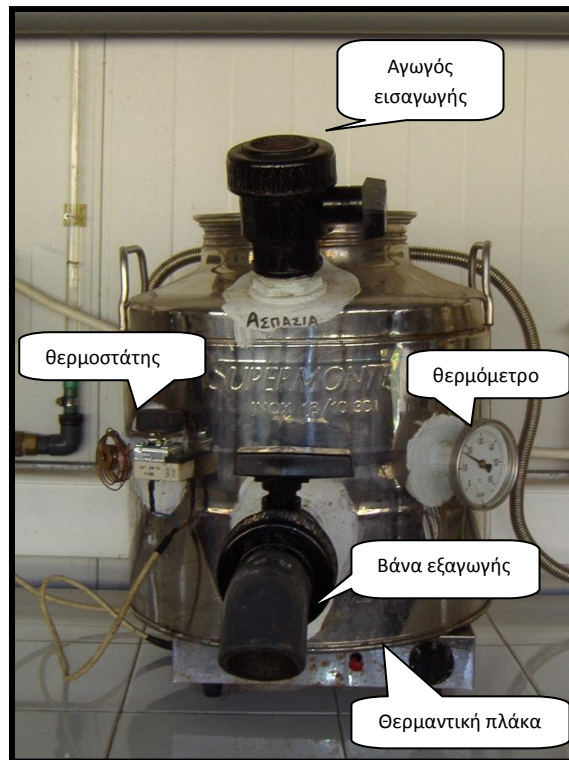
## II.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

Για την πραγματοποίηση του πειράματος στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκαν 4 κυλινδρικοί μεταλλικοί αναερόβιοι χωνευτήρες (Α, Β, Γ, Δ) ύψους 30 cm και διαμέτρου 36 cm με συνολική χωρητικότητα κάθε χωνευτήρα 30 λίτρων και ωφέλιμο όγκο 25,6 L. Κάθε αναερόβιος χωνευτήρας διέθετε υποδοχή τροφοδοσίας στο ανώτερο τμήμα του και μια βάνα για λήψη δείγματος από το εσωτερικό του, στο κατώτερο τμήμα του.



*Εικόνα II.1. Άποψη του εργαστηρίου και της πειραματικής διάταξης*

Επειδή, η αναερόβια χώνευση που εφαρμόστηκε αναφερόταν στην θερμοφιλή περιοχή (50 - 55 °C), ο κάθε χωνευτήρας θερμαινόταν στην βάση του, με την βοήθεια θερμαντικού σώματος το οποίο συνδεόταν με ένα θερμοστάτη, ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία του περιεχόμενου στους 50 °C με απόκλιση  $\pm$  (2-3) °C. Η θερμοκρασία μετρούταν από ενσωματωμένο στο χωνευτήρα θερμομέτρο, βάσει της ενδείξεως του οποίου, ο θερμοστάτης ρύθμιζε την λειτουργία του θερμαντικού σώματος. Κάθε χωνευτήρας διέθετε επίσης και μια διέξοδο ασφαλείας (σιφόνι νερού), ώστε σε περίπτωση δυσλειτουργίας, η πίεση του αερίου να εκτονώνεται προς την ατμόσφαιρα και να μη δημιουργείται πρόβλημα στη εγκατάσταση.



**Εικόνα II.2.** Φωτογραφία αντιδραστήρα



**Εικόνα II.3.** Φωτογραφία βαρελιού για την έμμεση μέτρηση της παραγωγής βιοαερίου

Ο κάθε χωνευτήρας συνδεόταν με ένα μεταλλικό βαρέλι ύψους 84 cm και διάμετρο 44 cm. Το κάθε βαρέλι περιείχε νερό μέχρι το ύψος των 65 cm και ήταν



χωρητικότητας 130 L. Ο ρόλος του μεταλλικού βαρελιού ήταν να δέχεται το παραγόμενο βιοαέριο και αυτό με τη σειρά του να εκτοπίζει τον αντίστοιχο όγκο νερού. Αποτελούσε δηλαδή μια «αποθήκη» της καθημερινά παραγόμενης ποσότητας βιοαερίου. Το εκτοπιζόμενο νερό συλλεγόταν σε πλαστικά δοχεία και ζυγίζονταν με ηλεκτρονικό ζυγό έτσι ώστε να προσδιορίζεται ογκομετρικά η 48ωρη παραγωγή βιοαερίου.

Με τη σύνδεση του περιεχομένου του βαρελιού με ένα εξωτερικό πλαστικό διαφανή σωλήνα (αρχή συγκοινωνούντων δοχείων) ήταν δυνατή η παρακολούθηση της μεταβολής στάθμης του νερού στο βαρέλι. Μετά από κάθε μέτρηση του παραγόμενου βιοαερίου συμπληρωνόταν η στάθμη στο βαρέλι και στο συνδεδεμένο σωληνάκι με νερό βρύσης μέχρι το αρχικό της ύψος και άρχιζε ξανά η μέτρηση για το επόμενο 48ωρο.

## II.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΩΝ

Κατά τη διάρκεια του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όργανα και μέθοδοι για τον υπολογισμό διαφόρων παραμέτρων και μεγεθών με σκοπό τη μελέτη και σύγκριση αποτελεσμάτων.

### II.3.1. Μέτρηση pH

Οι μετρήσεις των τιμών του pH των υγρών αποβλήτων χοιροστασίου, του τυρογάλακτος αλλά και των υγρών εξόδου του χωνευτήρα έγιναν με πεχάμετρο τύπου CyberScan PC 500. Στα υγρά εξαγωγής η μέτρηση της τιμής του pH και της θερμοκρασίας γινόταν κάθε 2 μέρες.



**Εικόνα II.4.** Πεχάμετρο

### II.3.2. Προσδιορισμός Ολικών Στερεών (%κβ)

Για τον υπολογισμό των Ολικών Στερεών (Ο.Σ) χρησιμοποιήθηκαν κάψες πορσελάνης, οι οποίες ζυγίζονταν κενές και αφού έχουν προθερμανθεί στους 105°C. Κατόπιν, προστεθόταν σε αυτές το δείγμα κάθε φορά, σε ποσότητα περίπου 10 ml ανά κάψα και ξαναζυγίζονταν. Η ξήρανση των δειγμάτων γινόταν σε φούρνο ξήρανσης Memmert (Type U15) σε θερμοκρασία 103 - 105 °C για 24 ώρες. Στη συνέχεια, ζυγίζονταν πάλι οι κάψες με το ξηρό πια δείγμα, αφού πρώτα είχαν αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου, σε ειδικό γυάλινο κλίβανο, το οποίο περιείχε υλικό (silica gel) που κατακρατεί την υγρασία, ώστε να εμποδιστεί η απορρόφηση υγρασίας από τα δείγματα. Οι ζυγίσεις πραγματοποιούνταν με ηλεκτρικό ζυγό τύπου Explorer® Pro, ακρίβειας  $\pm 0,0001$  gr.

Τα Ολικά Στερεά υπολογίσθηκαν σύμφωνα με τον τύπο :

$$\text{Ο.Σ.} = (\text{ξηρό δείγμα} / \text{αρχικό δείγμα}) \times 100$$

### II.3.3. Προσδιορισμός Πτητικών Στερεών (%Ο.Σ.)

Για τον προσδιορισμό των Πτητικών Στερεών (Π.Σ.) οι κάψες με τα ξηρά δείγματα που είχαν χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστούν τα Ολικά Στερεά του δείγματος, τοποθετούνταν σε αποτεφρωτήρα Thermolyne Sybron (Type 1400 Furnace) για την καύση των οργανικών (πτητικών) ουσιών στους 550 °C για 12 – 16 ώρες. Μετά την αποτέφρωση, οι κάψες με την τέφρα ζυγίζονταν στο ζυγό ακριβείας, αφού πρώτα είχαν αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου.

Τα Πτητικά Στερεά (%Ο.Σ.) υπολογίσθηκαν σύμφωνα με τον τύπο:

$$\text{Π.Σ.}(\% \text{ ο.σ.}) = (\text{ξηρό δείγμα-τέφρα} / \text{ξηρό δείγμα}) \times 100$$



Εικόνα II.5 & II.6. Φούρνος ξήρανσης και αποτεφρωτήρας

### II.3.4. Προσδιορισμός Πτητικών Στερεών (%κ.β)

Τα Πτητικά Στερεά (%κ.β.) υπολογίστηκαν σύμφωνα με τον τύπο:

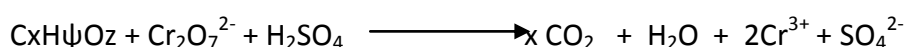
$$Π.Σ. (\% κ.β) = ( \text{ξηρό δείγμα} - \text{τέφρα} / \text{αρχικό δείγμα} ) \times 100$$

### II.3.5. Προσδιορισμός Χημικής Ζήτησης Οξυγόνου (mg/L)

Η Χημική Ζήτηση Οξυγόνου (COD) είναι παράμετρος που δείχνει την ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για να οξειδωθεί όλη η οργανική ουσία των αποβλήτων με χημικά μέσα. Ο προσδιορισμός της COD βασίζεται στο γεγονός ότι όλη η οργανική ουσία, εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων, μπορεί να οξειδωθεί με τη βοήθεια ισχυρών οξειδωτικών μέσων προς CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O κάτω από όξινες συνθήκες, παρουσία καταλυτών και υψηλής θερμοκρασίας.

Το οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται για τη μέθοδο αυτή είναι το διχρωμικό κάλιο (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), παρουσία πυκνού θειικού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και θειικού αργύρου (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ως καταλύτη :

Η οξείδωση της οργανικής ύλης μπορεί να παρασταθεί γενικά ως εξής :



Ο προσδιορισμός της ποσότητας του οξυγόνου που απαιτήθηκε για την οξείδωση των οργανικών ουσιών των δειγμάτων των αποβλήτων, γίνεται έμμεσα με ογκομέτρηση της περίσσειας του οξειδωτικού (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) που απέμεινε μετά την οξείδωση, με αναγωγικό μέσο τον ένυδρο εναμμώνιο θειικό σίδηρο (FAS) Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*6(H<sub>2</sub>O).

Η χημική οξείδωση του δείγματος γίνεται σε θερμοκρασία 150°C για δύο ώρες, παρουσία Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, που δρα ως καταλύτης για ορισμένες ουσίες, που οξειδώνονται δύσκολα και HgSO<sub>4</sub> που δεσμεύει τα χλωριόντα (Cl<sup>-</sup>) του δείγματος τα οποία δρουν παρεμποδιστικά.

Ο βρασμός γίνεται σε συσκευή COD CR 2200. Στη συνέχεια, τα δείγματα αφήνονται να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου και το μη καταναλωθέν οξειδωτικό μέσο (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) προσδιορίζεται με ογκομέτρηση. Η ποσότητα του K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> που καταναλώθηκε, αντιστοιχεί στην ποσότητα της οργανικής ύλης του δείγματος.

Το αποτέλεσμα του τεστ εκφράζονται τελικά σε mg οξυγόνου/L αποβλήτων, με τη βοήθεια της σχέσης :

$$COD = 8.000 * (ml \text{ μάρτυρα} - ml \text{ δείγματος}) * (Αραίωση) * M_{(FAS)} / ml \text{ δείγματος}$$

Όπου:

- COD (mg/L)
- $M_{(FAS)}$ : Κανονικότητα FAS:  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6(H_2O)$  είναι το αναγωγικό μέσο, που χρησιμοποιήθηκε στην ογκομέτρηση
- Μάρτυρας και δείγμα είναι η ποσότητα του αναγωγικού σε ml, που χρησιμοποιήθηκε για την εξουδετέρωση του  $K_2Cr_2O_7$  στο μάρτυρα και στο δείγμα αντίστοιχα.

### II.3.6. Προσδιορισμός ποσοστού μεθανίου στο βιοαέριο (% κ.ο.)

Το βιοαέριο όπως είναι γνωστό είναι ένα μίγμα διαφόρων αερίων, κυρίως όμως μεθανίου ( $CH_4$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ). Ενεργειακά αξιοποιήσιμο είναι το μεθάνιο. Για το λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμο να προσδιοριστεί το ποσοστό του μεθανίου στο παραγόμενο αέριο.



**Εικόνα II.7.** Διάταξη οργάνων για τη μέτρηση περιεκτικότητας μεθανίου στο βιοαέριο

Ο προσδιορισμός του ποσοστού του μεθανίου στο βιοαέριο πραγματοποιούνται με μια συσκευή, που κατασκευάστηκε στο Εργαστήριο Γεωργικών Κατασκευών και βασίστηκε σε γαλλική βιβλιογραφία (Lagrange, 1977).

Η λειτουργία της συσκευής είχε ως εξής:

Από το παραγόμενο βιοαέριο διοχετευόταν μια μικρή ποσότητα σε ένα γυάλινο βαθμονομημένο δοχείο εκτοπίζοντας ίσο όγκο νερού. Στη συνέχεια αυτή η ποσότητα του αερίου περνούσε από κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του Νατρίου (NaOH) και κατέληγε σε δεύτερο βαθμονομημένο με την ίδια κλίμακα, επίσης γυάλινο δοχείο. Το διάλυμα υδροξειδίου του Νατρίου (NaOH) παρακρατεί το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ), με την μορφή ανθρακικού άλατος  $Na_2CO_3$  και έτσι

κατέληγε στο δεύτερο δοχείο μόνο το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>). Συγκρίνοντας τους δύο όγκους στα γυάλινα δοχεία προέκυπτε κάθε φορά το ποσοστό μεθανίου στο βιοαέριο (Χριστοπούλου, 2004).

Για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε μεθάνιο επί τοις % χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος:

$$\%CH_4 = (\text{Όγκος Δοχείου B}) / (\text{Όγκος Δοχείου A}) \times 100$$

## II.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για την παραγωγή βιοαερίου απαιτείται ένα σταθερό φυσικοχημικό περιβάλλον στο εσωτερικό του αναερόβιου χωνευτήρα. Ένας παράγοντας που παίζει σημαντικό ρόλο είναι το pH. Το pH εξαρτάται από τη ρυθμιστική ικανότητα του διαλύματος το οποίο διαμορφώνεται κυρίως από τα περιεχόμενα πτητικά οξέα, την αμμωνία και το όξινο ανθρακικό οξύ. Τα υγρά απόβλητα χοιροστασίων περιέχουν αρκετή αμμωνία διατηρώντας τιμές pH σταθερά πάνω από 7. Αντιθέτως, τα υγρά απόβλητα των τυροκομείων στερούνται επαρκούς ποσότητας αμμωνίας με αποτέλεσμα το pH τους να κυμαίνεται γύρω στο 4 με 5. Επομένως η αναερόβια χώνευση αποκλειστικά με χρήση τυρογάλακτος για παραγωγή βιοαερίου δε θα ήταν εφικτή. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να συνδυαστούν με κάποιο άλλο υλικό, που θα παίζει το ρόλο της πηγής αζώτου και θα αυξάνει την τιμή του pH στο εσωτερικό του χωνευτήρα.

Ο ρυθμός παραγωγής του βιοαερίου σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία καθορίζεται από την ημερήσια ογκομετρική φόρτιση (kg COD ή ΠΣ/m<sup>3</sup>χων-ημέρα). Διαφορετικές τιμές ογκομετρικής φόρτισης αποδίδουν και διαφορετική ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου (Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>χων-ημέρα).

Ο ωφέλιμος όγκος του αναερόβιου χωνευτήρα καθώς και η ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου επηρεάζονται από το βαθμό αραιώσης των αποβλήτων. Υπερμεγέθεις χωνευτήρες, λόγω αραιωμένων αποβλήτων, με δεδομένο χρόνο παραμονής, αποδίδουν μικρή 'καθαρή' ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου. Με τον όρο 'καθαρή' παραγωγή νοείται η ποσότητα βιοαερίου που είναι διαθέσιμη για αξιοποίηση, μετά την αφαίρεση της ποσότητας που απαιτείται για τη θέρμανση του χωνευτήρα. Σε μια τέτοια περίπτωση, η μεγαλύτερη ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου απορροφάται στη θέρμανση του περιεχομένου του, αποτελούμενου κυρίως από νερό, το οποίο δεν μπορεί να παράγει φυσικά βιοαέριο και, ως εκ τούτου, συνιστά παθητικό για την όλη διαδικασία.

Κατά συνέπεια, μια οικονομικά αποδεκτή εγκατάσταση παραγωγής βιοαερίου θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από όσο το δυνατό μεγαλύτερες τιμές καθαρής ογκομετρικής παραγωγής βιοαερίου. Τέτοιες τιμές μπορούν να ληφθούν μόνο σε

αυξημένη ογκομετρική φόρτιση, η οποία μπορεί να επιτευχθεί, μετά από συμπύκνωση (‘πάχυνση’ αποβλήτων με καθίζηση) ή μετά από ανάμιξη κατάλληλων αποβλήτων.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η ανάμιξη υγρών αποβλήτων χοιροστασίου με τυρόγαλα σε διαφορετικούς συνδυασμούς στις εγκαταστάσεις του Εργαστηρίου Γεωργικών Κατασκευών σε μια προσπάθεια αριστοποίησης της παραγωγής βιοαερίου και παρακολούθησής του στη θερμοφιλή φάση. Η πειραματική διαδικασία διεξήχθη σε 6 στάδια και διήρκησε συνολικά 5 μήνες. Ουσιαστικά τα στάδια ήταν η βαθμιαία αύξηση του τυρογάλακτος σε σχέση με αντίστοιχη μείωση των υγρών χοιροστασίου μέσα στον αναερόβιο χωνευτήρα. Ξεκινώντας από το 1<sup>ο</sup> στάδιο με αποκλειστική χρήση υγρών αποβλήτων χοιροστασίου καταλήξαμε διαδοχικά στο 6<sup>ο</sup> στάδιο με ανάμειξη 75% τυρογάλακτος και 25% υγρών χοιροστασίου.

Ο κάθε αναερόβιος χωνευτήρας, για την παραγωγή βιοαερίου σε θερμοκρασία 50°C (θερμοφιλή φάση), τροφοδοτήθηκε αρχικά με 25,6 L υγρά μηχανικού διαχωρισμού αποβλήτων χοιροστασίου και στην συνέχεια τροφοδοτούνταν κάθε 48 ώρες με 3.200 mL αποβλήτων. Με την ποσότητα των 3.200 mL διατηρήθηκε ο επιθυμητός χρόνος παραμονής των 16 ημερών των αποβλήτων μέσα στους χωνευτήρες. Κατά διαστήματα, το περιεχόμενο κάθε χωνευτήρα συμπληρωνόταν με νερό (400-500mL), για συμπλήρωση της, που μειωνόταν λόγω εξάτμισης. Ο χρόνος παραμονής αυτός είναι συνήθης για την παραγωγή βιοαερίου από απόβλητα χοιροστασίων, όπως προκύπτει από τη σχετική βιβλιογραφία (*Burton and Turner, 2003*).

Στην αρχή κάθε σταδίου υπήρχε ένα διάστημα προσαρμογής στην αλλαγή που ακολουθούσε την σταθεροποίηση της παραγωγής βιοαερίου και τιμών pH κατά το προηγούμενο στάδιο. Στη συνέχεια, ακολουθούσε η κύρια φάση κάθε σταδίου κατά την οποία μετριόνταν η ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου, η περιεκτικότητά του σε μεθάνιο, καθώς και το pH, τα ολικά και πτητικά στερεά και η χημική ζήτηση οξυγόνου στα υγρά εισόδου και εξόδου των χωνευτήρων. Κάθε στάδιο διαρκούσε περίπου 20 ημέρες και μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων περνούσαμε στο επόμενο, στην αλλαγή δηλαδή της σχέσης ανάμιξης. Οι μετρήσεις που αναγράφονται στα διαγράμματα και τους πίνακες των σταδίων που ακολουθούν, αναφέρονται στις τελευταίες μέρες των σταδίων, όπου παρουσιάζεται σταθερότητα των χωνευτήρων. Συνολικά, καταγράφηκαν πάνω από 100 μετρήσεις τιμών pH και ογκομετρικής παραγωγής βιοαερίου κατά τη διάρκεια του πειράματος, οι οποίες φαίνονται στα διαγράμματα II.13 και II.14.

### II.4.1. Στάδιο 1<sup>ο</sup>

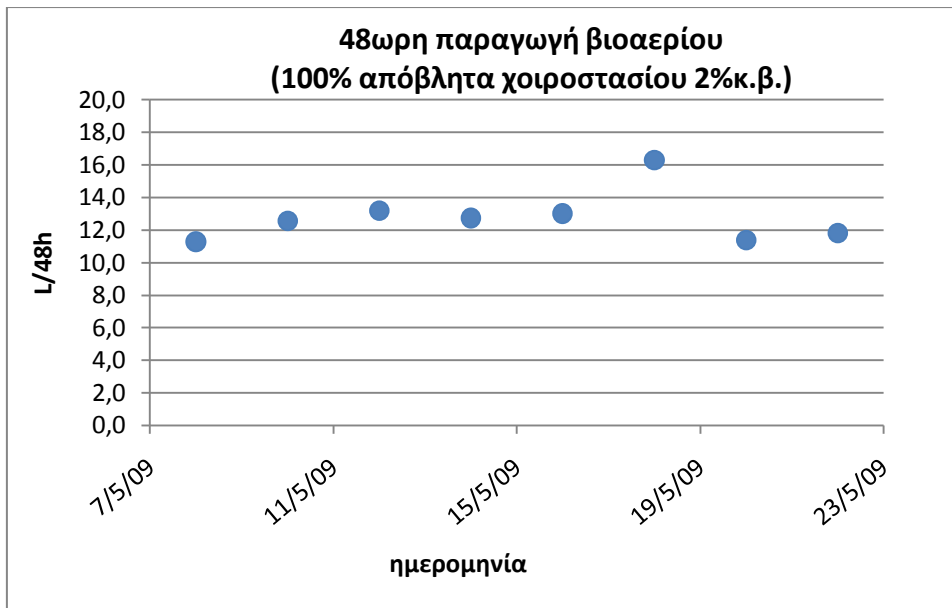
Στο στάδιο αυτό χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά υγρά μηχανικού διαχωρισμού χοιροστασίου με περιεκτικότητα σε Ολικά Στερεά περίπου 2%. Η διαδικασία αυτή διεξήχθη με σκοπό, εκτός από τα δεδομένα των μετρήσεων ως προς την παραγωγή του βιοαερίου, να δημιουργηθεί το κατάλληλο υπόστρωμα, έτσι ώστε να έχουμε σταθερότητα των χωνευτήρων, λόγω του σταθερού buffer που δημιουργείται από τα πλούσια σε NH<sub>3</sub> απόβλητα χοιροστασίων. Θα μπορούσε να ονομαστεί φάση προσαρμογής του συστήματος, η οποία είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη μεθανοβακτηρίων μέσα στους χωνευτήρες.

Στον Πίνακα II.3. που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των πειραματικών μετρήσεων του σταδίου αυτού μετά τη σταθεροποίησή του.

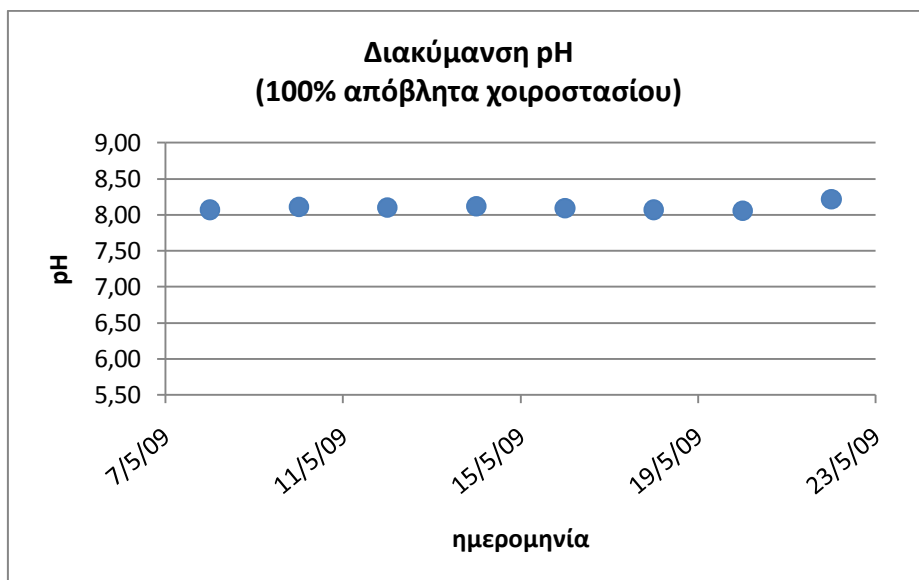
**Πίνακας II.3.** Παραγωγή βιοαερίου και τιμές pH του 1<sup>ου</sup> σταδίου.

<b>100% Απόβλητα Χοιροστασίου</b>			
<b>Ημερομηνία</b>	<b>Όγκος Βιοαερίου (L/48h)</b>	<b>pH</b>	<b>Βιοαέριο (Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup><sub>χων</sub>/48h)</b>
8/5/09	11,3	8,07	0,44
10/5/09	12,6	8,11	0,49
12/5/09	13,2	8,10	0,52
14/5/09	12,7	8,12	0,50
16/5/09	13,0	8,09	0,51
18/5/09	16,3	8,07	0,64
20/5/09	11,4	8,06	0,44
22/5/09	11,8	8,22	0,46
<b>M.O.</b>	<b>12,8</b>	<b>8,11</b>	<b>0,50</b>

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές βιοαερίου που μετρήθηκαν μετά τη σταθεροποίηση του χωνευτήρα. Ο μέσος όρος ειδικής παραγωγής βιοαερίου αυτού του σταδίου κυμάνθηκε στα **0,29 Nm<sup>3</sup>/kg Π.Σ.** Με την πληροφορία ότι το ποσοστό μεθανίου του σταδίου στο βιοαέριο έφτασε το 79%, η ειδική παραγωγή μεθανίου στο στάδιο αυτό, επιβεβαιώνεται από τα στοιχεία της βιβλιογραφίας που δίνουν παραγωγή μεθανίου για τα απόβλητα κτηνοτροφείων, 0,239 Nm<sup>3</sup>/kg Π.Σ (Πίνακας I.1).



**Γράφημα II.1.** 48ωρη απεικόνιση παραγωγής Βιοαερίου 1<sup>ου</sup> σταδίου.



**Γράφημα II.2.** 48ωρη διακύμανση pH 1<sup>ου</sup> σταδίου.

Οι τιμές του pH στο στάδιο αυτό διατηρήθηκαν σταθερές με πολύ μικρές διακυμάνσεις γύρω από το 8. Στον Πίνακα II.4., φαίνονται περιληπτικά οι μέσοι όροι των μετρήσεων για τα υγρά εισόδου και εξόδου του 1<sup>ου</sup> σταδίου. Χαρακτηριστική είναι η μείωση του COD, που φτάνει το 74,67% και των Π.Σ. στο 65% περίπου.



**Πίνακας 4. Μέσοι όροι των μετρήσεων του 1<sup>ου</sup> σταδίου.**

ΣΤΑΔΙΟ 1 <sup>ο</sup>					
ΕΙΣΕΡΧΟΜΕΝΑ					
Μίγμα αποβλήτων	Ο.Σ <sub>χοιρ.</sub> (% κ.β)	Π.Σ. <sub>χοιρ.</sub> (%Ο.Σ κ.β)	Π.Σ <sub>χοιρ.</sub> (% κ.β)	COD <sub>χοιρ.</sub> (mg/L)	Π.Σ. <sub>εισερχ.</sub> (kg/m <sup>3</sup> <sub>χων</sub> )
100% Χοιρινό	2,13	64,38	1,37	33.793	1,71
ΕΞΕΡΧΟΜΕΝΑ					
Μίγμα αποβλήτων	Βιοαέριο (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> <sub>χων.-</sub> 48ωρο)	Μεθάνιο (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> <sub>χων.-</sub> 48ωρο)	pH	Ελάττωση % Π.Σ. COD	
100% Χοιρινό	0,50	0,39 (78,78%)	8,11	64,23	74,67

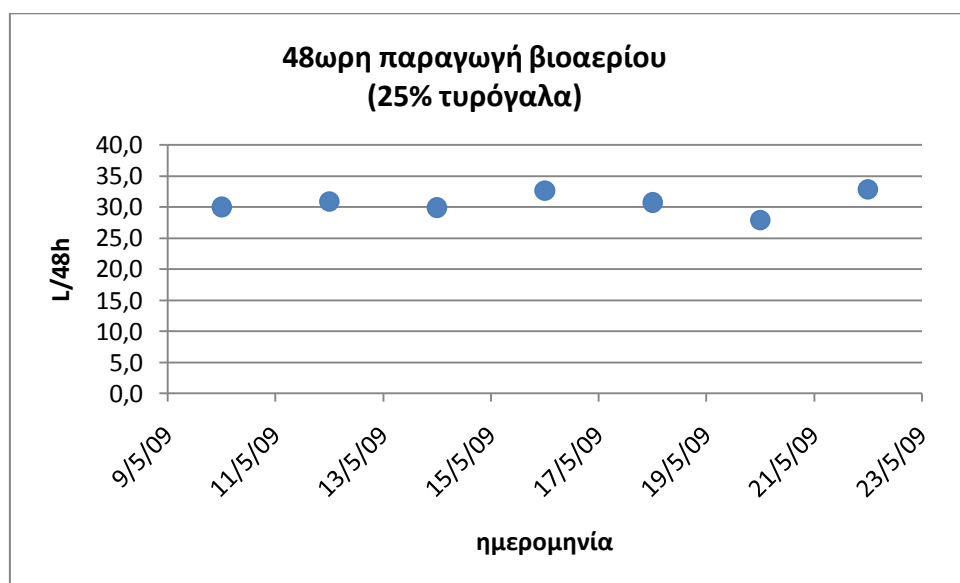
#### Π.4.2. Στάδιο 2<sup>ο</sup>

Στο δεύτερο στάδιο του πειράματος άρχισε η τροφοδοσία του χωνευτήρα με μίγμα υγρών αποβλήτων χοιροστασίου και τυρόγαλα. Η προσθήκη του τυρογάλακτος, όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, αυξάνει με κάθε αλλαγή σταδίου. Στο στάδιο αυτό η προγραμματισμένη ανάμιξη ήταν σε αναλογία:  $V_{\text{τυρ}}/V_{\text{χοιρ}}$ : 0,33/1 ή διαφορετικά 25% κ.ό. τυρόγαλα. Η διαδικασία ξεκίνησε αρχικά με την προσθήκη μιας μικρότερης ποσότητας τυρογάλακτος (400 mL) για 4 μέρες και στη συνέχεια προστέθηκε η προγραμματισμένη δόση. Η τροφοδοσία με 3.200 ml μίγματος (800 mL τυρογάλακτος + 2.400 mL χοιρινού) γίνονταν κάθε 48 ώρες και ταυτόχρονα λαμβάνονταν μετρήσεις pH και παραγόμενου βιοαερίου. Μετά από ένα μήνα περίπου, λήφθηκαν μετρήσεις των χαρακτηριστικών των εξερχόμενων υγρών του χωνευτήρα, αλλά και της εισερχόμενης πρώτης ύλης για την απαραίτητη σύγκριση.

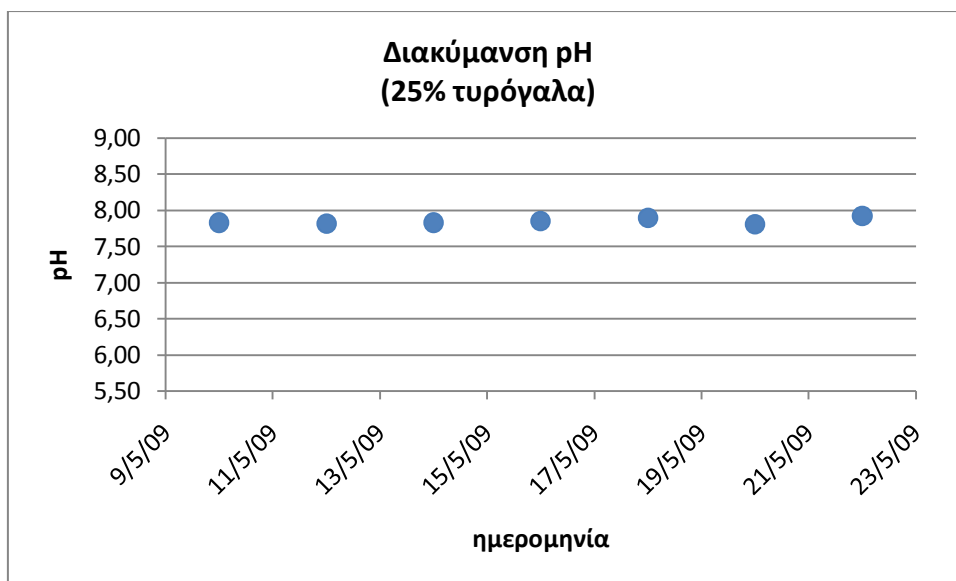
**Πίνακας II.5.** Παραγωγή βιοαερίου και τιμές pH του 2<sup>ου</sup> σταδίου.

25% Τυρόγαλα			
Ημερομηνία	Όγκος Βιοαερίου (L/48h)	pH	Βιοαέριο (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> <sub>χων</sub> /48h)
10/5/09	30,0	7,83	1,17
12/5/09	30,9	7,82	1,21
14/5/09	29,9	7,83	1,17
16/5/09	32,7	7,85	1,28
18/5/09	30,8	7,90	1,20
20/5/09	27,9	7,81	1,09
22/5/09	32,9	7,92	1,28
<b>Μ.Ο.</b>	<b>30,7</b>	<b>7,85</b>	<b>1,20</b>

Στο γράφημα που ακολουθεί απεικονίζεται η παραγωγή του Βιοαερίου σε L μετά την σταθεροποίηση του χωνευτήρα.



**Γράφημα II.3.** 48ωρη απεικόνιση παραγωγής βιοαερίου 2<sup>ου</sup> σταδίου.



**Γράφημα II.4.** 48ωρη διακύμανση pH του 2<sup>ου</sup> σταδίου.

Παρατηρείται ότι η τιμή του pH μειώθηκε λίγο όπως αναμενόταν, μετά την προσθήκη του τυρογάλακτος, χωρίς όμως να παρουσιάζει σημαντικές διαφορές, αφού διατηρήθηκε μεταξύ των τιμών 7,5 και 8,0.

**Πίνακας II.6.** Μέσοι όροι των μετρήσεων του 2<sup>ου</sup> σταδίου.

ΣΤΑΔΙΟ 2 <sup>ο</sup>						
ΕΙΣΕΡΧΟΜΕΝΑ						
Μίγμα αποβλήτων	Ο.Σ χοιρ. (% κ.β)	Π.Σ.χοιρ. (%Ο.Σ κ.β)	Π.Σ χοιρ. (% κ.β)	Ο.Σ τυρ. (% κ.β)	Π.Σ τυρ. (%Ο.Σ κ.β)	Π.Σ τυρ. (% κ.β)
25% τυρόγαλα	2,13	64,38	1,37	5,88	5,19	88,26
			COD <sub>χοιρ.</sub> (mg/L)	COD <sub>τυρ.</sub> (mg/L)	Π.Σ.εισερχ. (kg/m <sup>3</sup> χων)	Σχέση Π.Σ.(Γ)/ΠΣ(X)
			33.793	56.499	2,9	1,25
ΕΞΕΡΧΟΜΕΝΑ						
Μίγμα αποβλήτων	Βιοαέριο (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> χων.- 48ωρο)	Μεθάνιο (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> χων.- 48ωρο)	pH	Ελάττωση % Π.Σ. COD		
25% τυρόγαλα	1,20	0,95 (79,08%)	7,85	70,75	79,16	

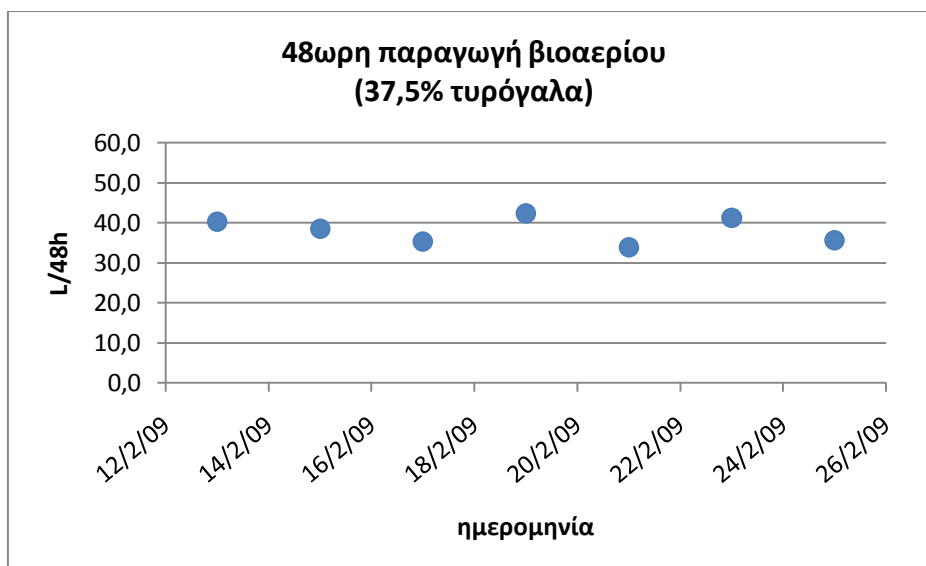
Στο στάδιο αυτό παρατηρείται διπλασιασμός σχεδόν της παραγωγής του παραγόμενου βιοαερίου που οφείλεται στην προσθήκη τυρογάλακτος και την αύξηση των εισερχομένων πτητικών στερεών στο χωνευτήρα. Η ελάττωση των Π.Σ. στα εξερχόμενα υγρά είναι 70,75% και του COD 79,16%. Η ειδική παραγωγή του βιοαερίου κυμάνθηκε στα **0,41 Nm<sup>3</sup>/kg Π.Σ.**

### II.4.3. Στάδιο 3<sup>ο</sup>

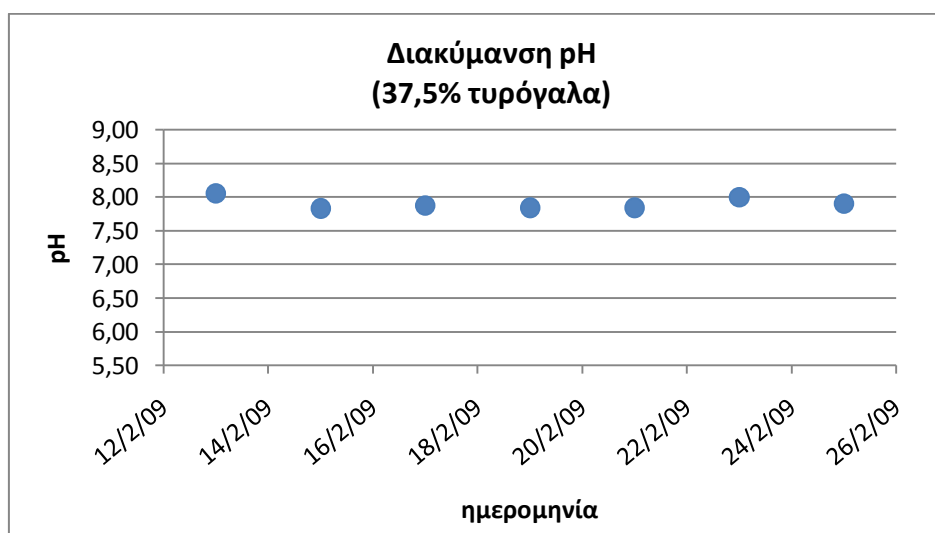
Στο 3<sup>ο</sup> στάδιο του πειράματος συνεχίζεται η τροφοδοσία του χωνευτήρα με μείγμα αποβλήτων χοιρινού και τυρογάλακτος και αλλάζει η αναλογία του μίγματος, αυξάνοντας τον όγκο του τυρογάλακτος. Η σχεδιασμένη αναλογία τροφοδοσίας του σταδίου αυτού ήταν  $V_{\text{τυρ}}/V_{\text{χοιρ}}$ : 0,6/1 ή 37,5 % κ.ο τυρόγαλα. Η τροφοδοσία με 3.200 mL μίγματος (1.200 mL τυρογάλακτος + 2.000 mL χοιρινών) γίνονταν και σε αυτό το στάδιο κάθε 48 ώρες και ταυτόχρονα λαμβάνονταν μετρήσεις pH και παραγόμενου βιοαερίου. Στο τέλος του σταδίου, που διήρκησε 25 μέρες, λήφθηκαν μετρήσεις των χαρακτηριστικών των εξερχόμενων υγρών από τον χωνευτήρα, αλλά και της εισερχόμενης πρώτης ύλης (Ο.Σ, Π.Σ, COD, περιεκτικότητα βιοαερίου σε CH<sub>4</sub>, καθώς και μείωση του οργανικού φορτίου).

**Πίνακας II.7.** Παραγωγή βιοαερίου και τιμές pH του 3<sup>ου</sup> σταδίου.

<b>37,5% Τυρόγαλα</b>			
<b>Ημερομηνία</b>	<b>Όγκος Βιοαερίου (L/48h)</b>	<b>pH</b>	<b>Βιοαέριο (Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup><sub>χων</sub>/48h)</b>
13/2/09	40,3	8,05	1,57
15/2/09	38,5	7,83	1,50
17/2/09	35,3	7,87	1,38
19/2/09	42,4	7,84	1,66
21/2/09	33,9	7,84	1,32
23/2/09	41,2	8,00	1,61
25/2/09	35,7	7,90	1,39
<b>Μ.Ο.</b>	<b>38,2</b>	<b>7,90</b>	<b>1,49</b>



**Γράφημα II.5.** 48ωρη απεικόνιση παραγωγής βιοαερίου 3<sup>ου</sup> σταδίου.



**Γράφημα II.6.** 48ωρη διακύμανση pH του 3<sup>ου</sup> σταδίου.

Στα παραπάνω γραφήματα παρατηρούμε την αύξηση της παραγωγής του βιοαερίου, που ο μέσος όρος του έφτασε τα  $1,49 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{\text{χων.}}$ - 48ωρο και είναι τριπλάσιος του πρώτου σταδίου, που η τροφοδοσία του χωνευτήρα γινόταν αποκλειστικά με υγρά απόβλητα χοιροστασίου. Ο μέσος όρος ειδικής παραγωγής βιοαερίου αυτού του σταδίου έφτασε τα  **$0,47 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  Π.Σ.** Παρατηρήθηκε επίσης αντίδραση του pH στην προσθήκη του επιπλέον όγκου τυρογάλακτος, που ενώ αρχικά πέφτει στην τιμή του 7,5, κατά τη διάρκεια του σταδίου αυτού σταθεροποιείται κοντά στο 8,0.

**Πίνακας II.8. Μέσοι όροι των μετρήσεων του 3<sup>ου</sup> σταδίου.**

ΣΤΑΔΙΟ 3 <sup>ο</sup>						
ΕΙΣΕΡΧΟΜΕΝΑ						
Μίγμα αποβλήτων	Ο.Σ χοιρ. (% κ.β)	Π.Σ.χοιρ. (%Ο.Σ κ.β)	Π.Σ χοιρ. (%κ.β)	Ο.Σ τυρ. (%κ.β)	Π.Σ τυρ. (%Ο.Σ κ.β)	Π.Σ τυρ. (%κ.β)
37,5% τυρόγαλα	2,13	65,70	1,40	5,46	87,30	4,40
			COD <sub>χοιρ.</sub> (mg/L)	COD <sub>τυρ.</sub> (mg/L)	Π.Σ.εισερχ. kg/m <sup>3</sup> <sub>χων</sub>	Σχέση Π.Σ.(Τ)/ΠΣ(Χ)
			25.324	58.752	3,16	1,88
ΕΞΕΡΧΟΜΕΝΑ						
Μίγμα αποβλήτων	Βιοαέριο (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> <sub>χων.</sub> - 48ωρο)	Μεθάνιο (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> <sub>χων.</sub> - 48ωρο)	pH	Ελάττωση % Π.Σ. COD		
37,5% τυρόγαλα	1,49	1,19 (79,88%)	7,90	77,03	73,08	

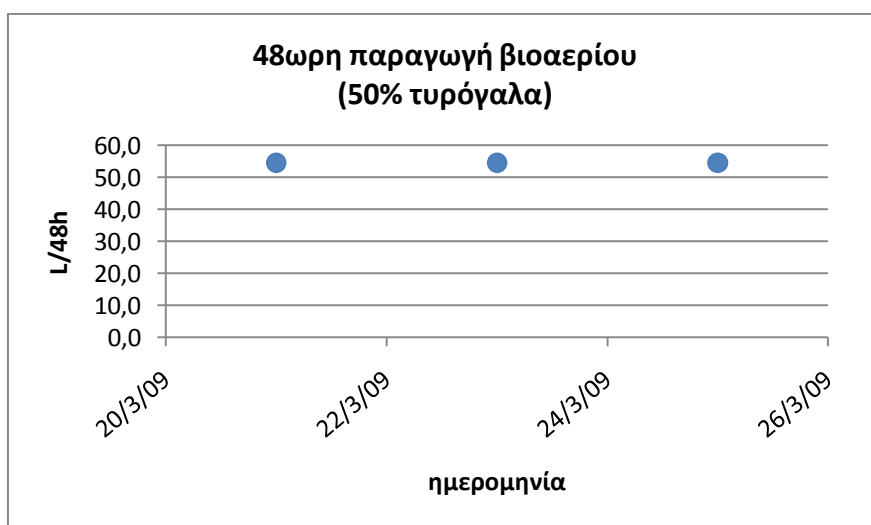
Η ελάττωση των Π.Σ. και του COD σε αυτό το στάδιο μετρήθηκε ίση με 77% και 73% αντίστοιχα.

#### II.4.4. Στάδιο 4<sup>ο</sup>

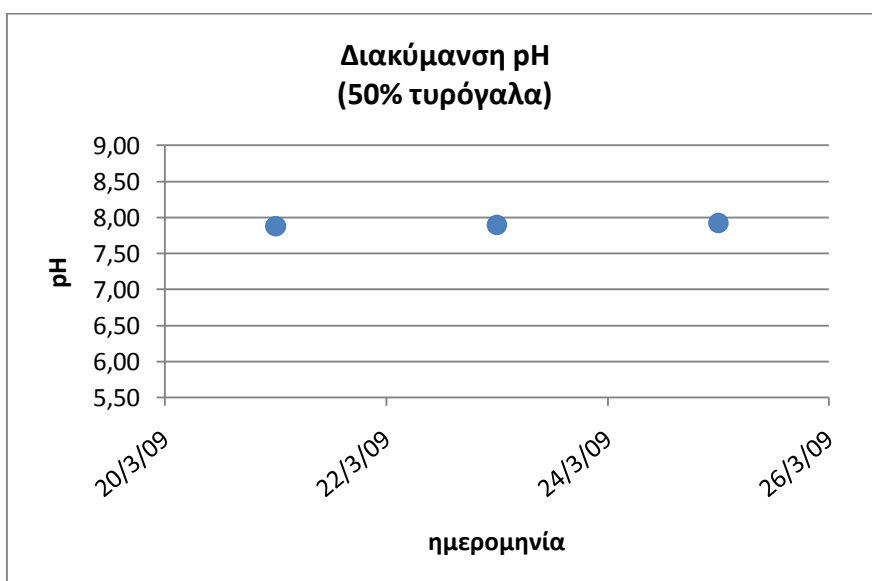
Στο τέταρτο στάδιο και πάλι χωρίς να διακοπεί η διαδικασία της χώνευσης, ξεκινά η προσθήκη νέου μίγματος τροφοδοσίας του χωνευτήρα με αναλογία όγκων  $V_{\text{τυρ}}/V_{\text{χοιρ}}$ : 1/1 ή 50 % κ.ό. τυρογάλακτος (1.600 ml τυρ. + 1.600 ml χοιρ.). Η τροφοδοσία των συνολικά 3.200ml συνεχίζει να γίνεται κάθε 48ωρο και να λαμβάνονται μετρήσεις pH και παραγόμενου βιοαερίου. Η χρονική διάρκεια του σταδίου είναι 25 μέρες και μετά το τέλος του λήφθηκαν οι μετρήσεις των χαρακτηριστικών των εξερχόμενων υγρών από τον χωνευτήρα αλλά και της εισερχόμενης πρώτης ύλης.

**Πίνακας II.9.** Παραγωγή βιοαερίου και τιμές pH του 4<sup>ου</sup> σταδίου.

50% Τυρόγαλα			
Ημερομηνία	Όγκος Βιοαερίου (L/48h)	pH	Βιοαέριο (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> <sub>χων</sub> /48h)
21/3/09	54,5	7,88	2,13
23/3/09	54,5	7,90	2,13
25/3/09	54,5	7,92	2,13
<b>Μ.Ο.</b>	<b>54,5</b>	<b>7,90</b>	<b>2,13</b>



**Γράφημα II.7.** 48ωρη απεικόνιση παραγωγής βιοαερίου 4<sup>ου</sup> σταδίου.



**Γράφημα II.8.** 48ωρη διακύμανση pH του 4<sup>ου</sup> σταδίου.

Στο στάδιο αυτό παρατηρούμε μια ακόμα μεγαλύτερη αύξηση του παραγόμενου βιοαερίου που φτάνει τα  $2,25 \text{ m}^3/\text{m}^3_{\text{χων}}-48\text{h}$  και τα  **$0,56 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  Π.Σ.**, γεγονός που οφείλεται στην αύξηση του όγκου του τυρογάλακτος στην αναλογία τροφοδοσίας του χωνευτήρα. Η τιμή του pH καταγράφει μια μικρή πτώση που σταθεροποιείται όμως κατά τη διάρκεια του σταδίου σε τιμές πάνω από το 7,5 με μέσο όρο την τιμή 7,9.

**Πίνακας II.10. Μέσοι όροι των μετρήσεων του 4<sup>ου</sup> σταδίου.**

ΣΤΑΔΙΟ 4 <sup>ο</sup>						
<b>ΕΙΣΕΡΧΟΜΕΝΑ</b>						
Μίγμα αποβλήτων	Ο.Σ <sub>χοιρ.</sub> (% κ.β)	Π.Σ. <sub>χοιρ.</sub> (%Ο.Σ κ.β)	Π.Σ <sub>χοιρ.</sub> (% κ.β)	Ο.Σ <sub>τυρ.</sub> (% κ.β)	Π.Σ <sub>τυρ.</sub> (%Ο.Σ κ.β)	Π.Σ <sub>τυρ.</sub> (% κ.β)
50% τυρόγαλα	1,88	63,71	1,47	5,27	88,32	4,65
			COD <sub>χοιρ.</sub> (mg/L)	COD <sub>τυρ.</sub> (mg/L)	Π.Σ. <sub>εισερχ.</sub> (kg/m <sup>3</sup> <sub>χων</sub> )	Σχέση Π.Σ. <sub>(Τ)</sub> /ΠΣ <sub>(Χ)</sub>
			24.724	56.100	3,83	3,16
<b>ΕΞΕΡΧΟΜΕΝΑ</b>						
Μίγμα αποβλήτων	Βιοαέριο (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> <sub>χων.</sub> - 48ωρο)	Μεθάνιο (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> <sub>χων.</sub> - 48ωρο)	pH	Ελάττωση % Π.Σ. COD		
50% τυρόγαλα	2,13	1,68 (78,97%)	7,90	75,82	67,25	

Από τους μέσους όρους των μετρήσεων του 4<sup>ου</sup> σταδίου σημειώνεται ότι η ελάττωση του οργανικού φορτίου είναι 75,82% για τα Π.Σ. και 67,25% για το COD.

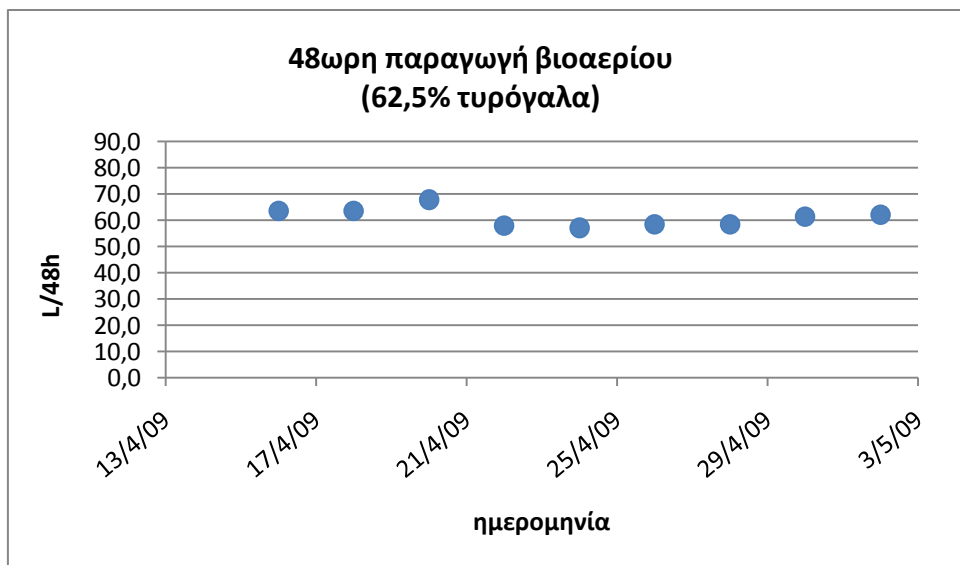
#### II.4.5. Στάδιο 5<sup>ο</sup>

Κατά το πέμπτο στάδιο του πειράματος συνεχίστηκε η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης με αλλαγή ξανά της αναλογίας των όγκων του μίγματος τροφοδοσίας, αυξάνοντας ακόμα μια φορά τον όγκο του τυρογάλακτος στο μίγμα. Η αναλογία των όγκων ήταν  $V_{\text{τυρ}}/V_{\text{χοιρ.}}$ : 1,67/1 ή 62,5 % κ.ό τυρόγαλα. Και σε αυτό το στάδιο η τροφοδοσία του μίγματος (2.000 mL τυρ. + 1.200 mL χοιρ.) των 3.200mL γινόταν κάθε 48 ώρες και συνεχίστηκε η λήψη μετρήσεων pH και παραγόμενου βιοαερίου. Συνολικά διήρκησε ένα μήνα και όπως και στα προηγούμενα στάδια, λήφθηκαν οι μετρήσεις των χαρακτηριστικών των εξερχόμενων υγρών από τον χωνευτήρα, αλλά και της εισερχόμενης πρώτης ύλης.



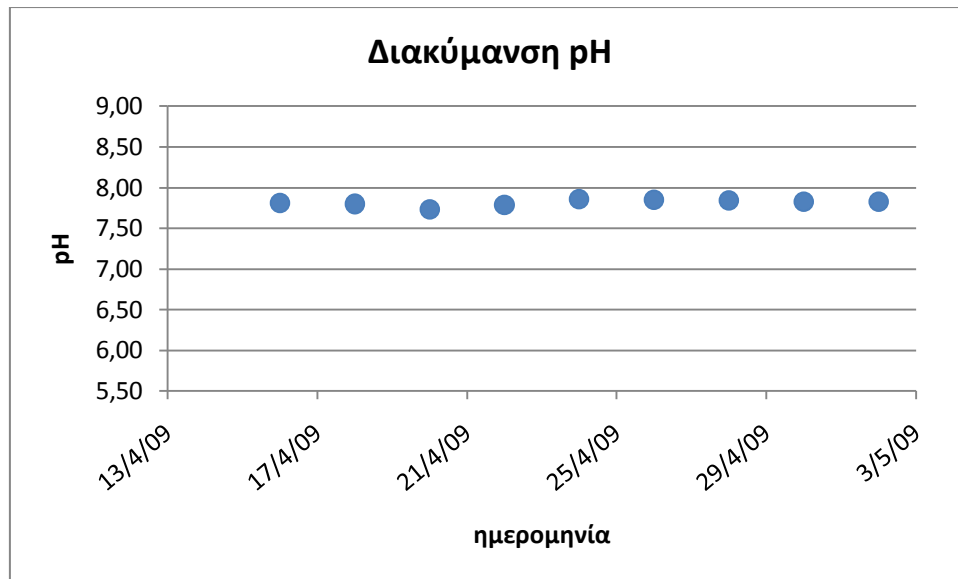
**Πίνακας II.11.** Παραγωγή βιοαερίου και τιμές pH του 5<sup>ου</sup> σταδίου.

<b>62,5% Τυρόγαλα</b>			
<b>Ημερομηνία</b>	<b>Όγκος Βιοαερίου (L/48h)</b>	<b>pH</b>	<b>Βιοαέριο (Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup><sub>χων</sub>/48h)</b>
16/4/09	63,5	7,81	2,48
18/4/09	63,6	7,80	2,48
20/4/09	67,9	7,73	2,65
22/4/09	58,1	7,79	2,27
24/4/09	57,1	7,86	2,23
26/4/09	58,4	7,85	2,28
28/4/09	58,4	7,84	2,28
30/4/09	61,4	7,83	2,40
2/5/09	62,1	7,83	2,42
<b>Μ.Ο.</b>	<b>61,2</b>	<b>7,82</b>	<b>2,39</b>



**Γράφημα II.9.** 48ωρη απεικόνιση παραγωγής βιοαερίου 5<sup>ου</sup> σταδίου.

Η ειδική παραγωγή του Βιοαερίου σε αυτό το στάδιο κυμάνθηκε σε **0,52 Nm<sup>3</sup>/kg Π.Σ.**



**Γράφημα II.10.** 48ωρη διακύμανση pH του 5<sup>ου</sup> σταδίου.

Από τις μετρήσεις που απεικονίζονται ομαδοποιημένες στα γραφήματα είναι αξιοσημείωτη η αύξηση του παραγόμενου βιοαερίου σε σχέση με τον ωφέλιμο όγκο του χωνευτήρα ( $2,39 \text{ m}^3/\text{m}^3_{\text{χων.}} - 48\text{h}$ ) και σε σύγκριση με τα προηγούμενα στάδια. Οι τιμές του pH εξακολουθούν να παραμένουν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια του σταδίου αυτού και πάνω από το 7,5, με μέσο όρο την τιμή 7,82.

**Πίνακας 12.** Μέσοι όροι των μετρήσεων του 5<sup>ου</sup> σταδίου.

ΣΤΑΔΙΟ 5 <sup>ο</sup>						
ΕΙΣΕΡΧΟΜΕΝΑ						
Μίγμα αποβλήτων	Ο.Σ χοιρ. (% κ.β)	Π.Σ.χοιρ. (%Ο.Σ κ.β)	Π.Σ χοιρ. (% κ.β)	Ο.Σ τυρ. (% κ.β)	Π.Σ τυρ. (%Ο.Σ κ.β)	Π.Σ τυρ. (% κ.β)
62,5% τυρόγαλα	2,11	64,66	1,36	5,70	88,38	5,04
			COD <sub>χοιρ.</sub> (mg/L)	COD <sub>τυρ.</sub> (mg/L)	Π.Σ.εισερχ. kg/m <sup>3</sup> <sub>χων</sub>	Σχέση Π.Σ.(Τ)/ΠΣ(Χ)
			33.793	58.425	4,58	6,18
ΕΞΕΡΧΟΜΕΝΑ						
Μίγμα αποβλήτων	Βιοαέριο (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> <sub>χων.</sub> -48ωρο)	Μεθάνιο (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> <sub>χων.</sub> -48ωρο)	pH	Ελάττωση % Π.Σ. COD		
62,5% τυρόγαλα	2,39	2,09 (87,45%)	7,82	81,97	88,11	

Σε αυτό το στάδιο η ελάττωση του οργανικού φορτίου έφτασε το 81,97% για τα Π.Σ. και το 88,11% για το COD.

## II.4.6. Στάδιο 6<sup>ο</sup>

Στο έκτο και τελευταίο στάδιο του πειράματος και χωρίς να διακοπεί η λειτουργία του χωνευτήρα προχωρήσαμε στην επόμενη προγραμματισμένη αναλογία τροφοδοσίας του μίγματος των εισερχομένων υγρών με επιπρόσθετη αύξηση του τυρογάλακτος. Η αναλογία των όγκων ήταν  $V_{\text{τυρ}}/V_{\text{χοιρ}}$ : 3/1 ή 75 % κ.ο τυρογάλα. Και σε αυτό το στάδιο ο όγκος των 3.200mL (2.400 mL τυρ. + 800 mL χοιρ.) του μίγματος διατηρήθηκε στην τροφοδοσία του χωνευτήρα κάθε 48 ώρες. Επιπλέον, λαμβάνονταν μετρήσεις των τιμών του pH και της ογκομετρικής παραγωγής βιοαερίου. Το στάδιο διήρκησε σχεδόν ένα μήνα και στο τέλος του έγιναν οι καθιερωμένες μετρήσεις των χαρακτηριστικών των εξερχόμενων υγρών από τον χωνευτήρα, αλλά και της εισερχόμενης πρώτης ύλης.

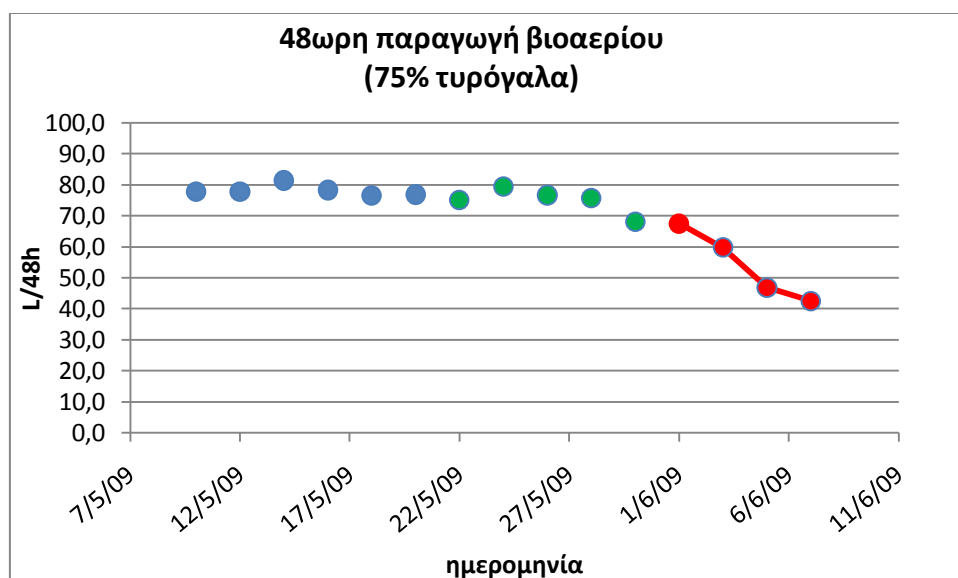
**Πίνακας II.13.** Παραγωγή βιοαερίου και τιμές pH του 6<sup>ου</sup> σταδίου.

75% Τυρογάλα			
Ημερομηνία	Όγκος Βιοαερίου (L/48h)	pH	Βιοαέριο ( $\text{Nm}^3/\text{m}^3_{\text{χωρ}}/48\text{h}$ )
10/5/09	77,7	7,65	3,04
12/5/09	77,8	7,63	3,04
14/5/09	81,4	7,60	3,18
16/5/09	78,3	7,62	3,06
18/5/09	76,5	7,60	2,99
20/5/09	76,8	<b>7,62</b>	3,00
22/5/09	75,0	7,47	2,93
24/5/09	79,4	7,43	3,10
26/5/09	76,6	7,37	2,99
28/5/09	75,6	7,26	2,95
<b>M.O.</b>	<b>77,5</b>	7,19	<b>3,03</b>
30/5/09	68,0	7,14	2,66
1/6/09	67,4	6,67	2,63
3/6/09	59,8	6,52	2,34
5/6/09	46,9	6,23	1,83
7/6/09	42,5	5,91	1,66

Στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας II.13.) καταγράφονται οι μετρήσεις pH και παραγωγής βιοαερίου του έκτου σταδίου. Οι τιμές που έχουν επισημανθεί με κόκκινο χρώμα γραμματοσειράς αναφέρονται στην προσπάθεια συνέχισης του πειράματος, μετά τις μετρήσεις των χαρακτηριστικών και την ολοκλήρωση του σταδίου, με επιπλέον ποσότητα τυρογάλακτος. Στόχος ήταν ένα ακόμα στάδιο με την προσθήκη 300mL ακόμα τυρογάλακτος, αλλά με την πρώτη κιόλας δοκιμή καταγράφηκε μια πτωτική πορεία των μετρήσεων δίνοντας μας μια εικόνα της

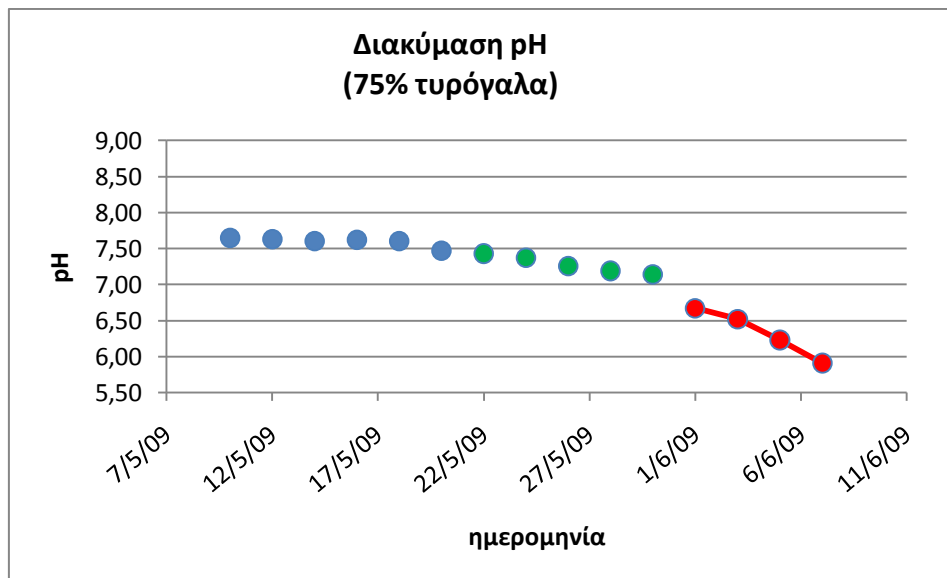
ευαισθησίας αυτού του σταδίου. Συνεχίζοντας με την αναλογία του μίγματος τροφοδοσίας του έκτου σταδίου, καταγράφηκαν οι αλλαγές που παρατηρήθηκαν στα χαρακτηριστικά των υγρών του χωνευτήρα σε σχέση με το χρόνο. Οι επιπλέον αυτές μετρήσεις για ευκολία σύγκρισης και διαχωρισμού από το ήδη ολοκληρωμένο έκτο στάδιο σημειώνονται με κόκκινα χαρακτηριστικά.

Ενδιαφέρον έχει επίσης η παρατήρηση των χαρακτηριστικών του 6<sup>ου</sup> σταδίου μετά την συγκέντρωσή τους σε πίνακα (Πίνακας II.13). Παρατηρείται ότι μετά τις πρώτες μετρήσεις, και πιο συγκεκριμένα μετά την 20/05/09, δημιουργείται μια αστάθεια στις τιμές του pH με γενικά πτωτική πορεία που φτάνει ως το τέλος του σταδίου (28/05/09) αλλά δεν επηρεάζει την ειδική παραγωγή βιοαερίου. Καθ' όλη τη διάρκεια του σταδίου η ειδική παραγωγή βιοαερίου παραμένει σχετικά σταθερή δείχνοντας ότι δεν επηρεάζεται από άμεσα από τις διακυμάνσεις και την αστάθεια του pH. Το ίδιο όμως δε συμβαίνει και στη συνέχεια, αφού όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω, η προσπάθεια συνέχισης του πειράματος διατάραξε την ήδη ευαίσθητη αναερόβια χώνευση. Οι λεπτομέρειες αυτές του σταδίου, δείχνουν ότι μεταξύ των μετρήσεων που λαμβάνονται κάθε φορά, το pH είναι σημαντική ένδειξη της σταθερότητας ενός χωνευτήρα ενώ η ειδική παραγωγή βιοαερίου ακολουθεί. Θα μπορούσε λοιπόν, να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ήδη η συγκεκριμένη αναλογία μίγματος, με 75% τυρόγαλα, είναι ανεπαρκής για μια σταθερή αναερόβια χώνευση στη θερμόφιλη περιοχή. Για καλύτερο διαχωρισμό των όσων γράφηκαν, στον πίνακα αλλά και στα διαγράμματα που ακολουθούν, οι μετρήσεις για τις οποίες παρατηρήθηκε αυτό το φαινόμενο, φαίνονται με πράσινη γραμματοσειρά.



**Γράφημα II.11.** 48ωρη απεικόνιση παραγωγής βιοαερίου 6<sup>ου</sup> σταδίου.

Η παραγωγή του βιοαερίου κυμάνθηκε σε **0,57 Nm<sup>3</sup>/kg Π.Σ.**



**Γράφημα II.12.** 48ωρη διακύμανση pH του 6<sup>ου</sup> σταδίου.

Στο έκτο στάδιο υπάρχει μια αύξηση του παραγόμενου βιοαερίου σε σχέση με τα προηγούμενα στάδια που δείχνει όμως να μειώνεται μετά την ολοκλήρωση του σταδίου. Το διάγραμμα του pH είναι αυτό που μας δείχνει την πραγματική εικόνα της ευαισθησίας του σταδίου αυτού, αφού από την αρχή και μετά από κάθε μέτρηση παρατηρείται να μειώνεται σταδιακά η τιμή του. Είναι χαρακτηριστική η καθοδική του πορεία με σημαντική στιγμή τη μικρή αλλαγή του μίγματος της τροφοδοσίας που δείχνει να το επιβαρύνει ακόμα περισσότερο και να είναι αδύνατη η σταθεροποίησή του ή έστω η διατήρηση του χαμηλού ρυθμού μείωσης. Ο μέσος όρος των τιμών του pH που φαίνεται στον πίνακα, προκύπτει από τις 5 πρώτες μετρήσεις όπου οι τιμές είναι σταθερές. Παρατηρείται επίσης πως η παραγωγή βιοαερίου άρχισε να μειώνεται με την προσθήκη νέου τυρογάλακτος και όχι όσο το pH ήταν πάνω από 7,00.

Οι μετρήσεις των χαρακτηριστικών των εισερχομένων και εξερχομένων υγρών του πίνακα αφορούν το έκτο στάδιο που ολοκληρώθηκε σύμφωνα με το σχεδιασμό του πειράματος. Σε αυτό το στάδιο παρατηρούμε ότι η μείωση του οργανικού φορτίου ήταν 80,85% και 73,33% για τα Π.Σ. και το COD αντίστοιχα.

**Πίνακας II.14. Μέσοι όροι των μετρήσεων του 6<sup>ου</sup> σταδίου.**

ΣΤΑΔΙΟ 6 <sup>ο</sup>						
<b>ΕΙΣΕΡΧΟΜΕΝΑ</b>						
Μίγμα αποβλήτων	Ο.Σ <sub>χοιρ.</sub> (% κ.β)	Π.Σ. <sub>χοιρ.</sub> (%Ο.Σ κ.β)	Π.Σ <sub>χοιρ.</sub> (% κ.β)	Ο.Σ <sub>τυρ.</sub> (% κ.β)	Π.Σ <sub>τυρ.</sub> (%Ο.Σ κ.β)	Π.Σ <sub>τυρ.</sub> (% κ.β)
75% τυρόγαλα	2,16	64,31	1,39	5,78	89,61	5,18
			COD <sub>χοιρ.</sub> (mg/L)	COD <sub>τυρ.</sub> (mg/L)	Π.Σ. <sub>εισερχ.</sub> (kg/m <sup>3</sup> <sub>χων</sub> )	Σχέση Π.Σ. <sub>(Τ)</sub> /ΠΣ <sub>(Χ)</sub>
			27.931	58.023	5,29	11,18
<b>ΕΞΕΡΧΟΜΕΝΑ</b>						
Μίγμα αποβλήτων	Βιοαέριο (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> <sub>χων.</sub> - 48ωρο)	Μεθάνιο (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> <sub>χων.</sub> - 48ωρο)	pH	Ελάττωση % Π.Σ. COD		
75% τυρόγαλα	3,03	2,64 (87,13%)	7,62	80,85	73,33	

## II.5. Επεξεργασία και ανάλυση των πειραματικών δεδομένων

Στη συνέχεια ακολουθούν συγκεντρωτικοί πίνακες των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος σε όλα τα στάδια που θα διευκολύνουν τη σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των σταδίων.

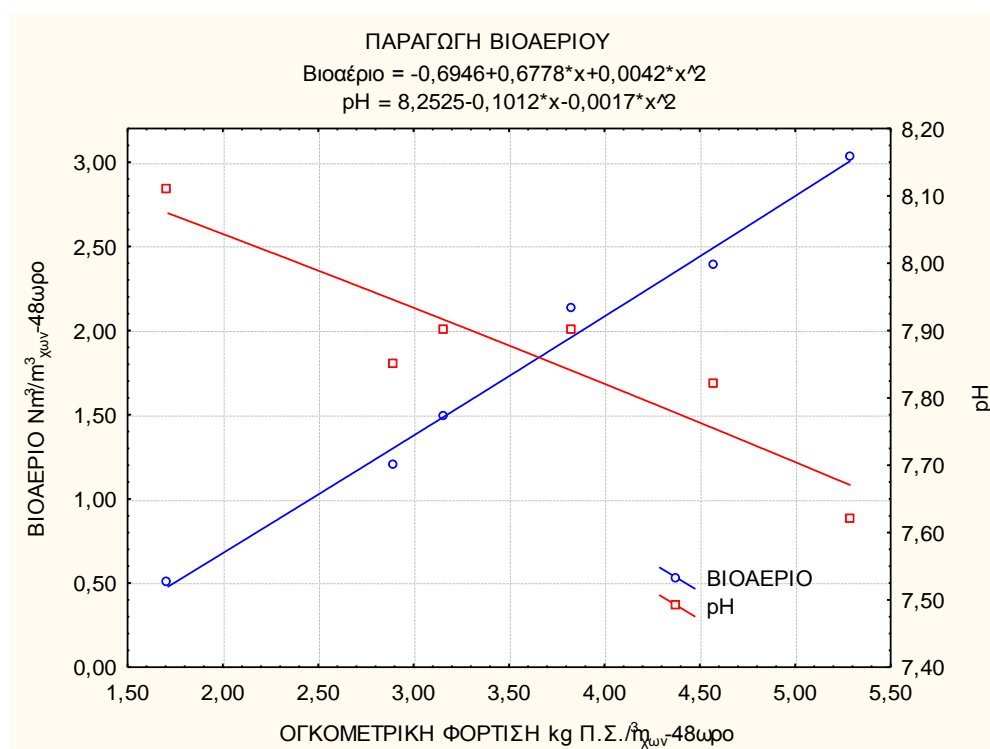
**Πίνακας II.15.** Αποτελέσματα προσδιορισμού ολικών στερεών (Ο.Σ.), πτητικών στερεών (Π.Σ.) και χημικής ζήτησης οξυγόνου (COD) των πρώτων υλών των μιγμάτων τροφοδοσίας των αναερόβιων χωνευτήρων

Μίγμα τροφοδοσίας ( $V_{\text{τυρ}}/V_{\text{χοιρ}}$ )	Ο.Σ. χοιρ. (%κ.β)	Π.Σ. χοιρ. (%Ο.Σ κ.β)	Π.Σ. χοιρ. (%κ.β)	Ο.Σ. τυρ. (%κ.β)	Π.Σ. τυρ. (%Ο.Σ κ.β)	Π.Σ. τυρ. (%κ.β)	COD <sub>χοιρ.</sub> (mg/L)	COD <sub>τυρ.</sub> (mg/L)
100% Χοιρινό (2% Ο.Σ.)	2,13	64,38	1,37	-	-	-	33.793	-
25% τυρόγαλα (0,33/1)	2,13	64,38	1,37	5,88	88,26	5,19	33.793	56.499
37,5% τυρόγαλα (0,6/1)	2,13	65,70	1,40	5,46	87,30	4,40	25.324	58.752
50% τυρόγαλα (1/1)	1,88	63,71	1,47	5,27	88,32	4,65	24.724	56.100
62,5% τυρόγαλα (1,67/1)	2,11	64,66	1,36	5,70	88,38	5,04	33.793	58.425
75% τυρόγαλα (3/1)	2,16	64,31	1,39	5,78	89,61	5,18	27.931	58.023
<b>Μ.Ο.</b>	<b>2,09</b>	<b>64,52</b>	<b>1,39</b>	<b>5,62</b>	<b>88,37</b>	<b>4,89</b>	<b>29.893</b>	<b>57.560</b>

**Πίνακας II.16.** Ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου, pH και ογκομετρική φόρτιση των αναερόβιων χωνευτήρων

Μίγμα τροφοδοσίας ( $V_{\text{τυρ}}/V_{\text{χοιρ}}$ )	Βιοαέριο ( $\text{Nm}^3/\text{m}^3_{\text{χοιν.}} \cdot 48\omega\rho\omicron$ )	Μεθάνιο ( $\text{Nm}^3/\text{m}^3_{\text{χοιν.}} \cdot 48\omega\rho\omicron$ )	pH	Π.Σ.·εισερχ. ( $\text{kg}/\text{m}^3_{\text{χοιν.}}$ )	COD μίγματος (mg/L)	Σχέση Π.Σ.(Τ)/ΠΣ(Χ)
100% Χοιρινό (2% Ο.Σ.)	0,50	0,39 (78,78%)	8,11	1,71	33.793	-
25% τυρόγαλα (0,33/1)	1,20	0,95 (79,08%)	7,85	2,90	39.470	1,25
37,5% τυρόγαλα (0,6/1)	1,49	1,19 (79,88%)	7,90	3,16	37.860	1,88
50% τυρόγαλα (1/1)	2,13	1,68 (78,97%)	7,90	3,83	40.414	3,16
62,5% τυρόγαλα (1,67/1)	2,39	2,09 (87,45%)	7,82	4,58	49.188	6,18
75% τυρόγαλα (3/1)	3,03	2,64 (87,13%)	7,62	5,29	50.500	11,18

Οι τιμές της περιεκτικότητας σε μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) κυμάνθηκαν από 75% έως 90%. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων και προσδιορισμών που καταγράφονται στους πίνακες II.15 και II.16 είναι οι μέσοι όροι των μετρήσεων, που ακολούθησαν μετά τη σταθεροποίηση της λειτουργίας των αναερόβιων χωνευτήρων με κάθε μίγμα τροφοδοσίας. Σε αυτό το σημείο να παρατηρήσουμε ότι τα ποσοστά μεθανίου στο βιοαέριο που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος είναι αυξημένα σε σχέση με τις τιμές που δίνονται στη βιβλιογραφία (60 - 65%). Αυτό πιθανά να συμβαίνει λόγω του τρόπου μέτρησης της παραγωγής βιοαερίου, την απορρόφηση δηλαδή μέρους του CO<sub>2</sub> από το νερό των βαρελιών.



**Σχήμα II.1.** Ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου και pH σε σχέση με την ογκομετρική φόρτιση

Στο Σχήμα II.1 απεικονίζονται η ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου και το pH σε σχέση με την ογκομετρική φόρτιση, με βάση τα στοιχεία του Πίνακα II.16. Οι τιμές ογκομετρικής φόρτισης των μιγμάτων τροφοδοσίας είναι σύνθετες αποτελούμενες από το άθροισμα των πτητικών στερεών του τυρογάλακτος και των υγρών διαχωρισμού των αποβλήτων του χοιροστασίου, με συγκεκριμένη κάθε φορά σχέση μεταξύ τους που ορίζεται από την αναλογία του μίγματος. Η ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου εμφανίζει μέγιστη τιμή την 3,00 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup><sub>χων</sub> - 48ωρο στο επίπεδο ογκομετρικής φόρτισης 5,80 kg Π.Σ./m<sup>3</sup><sub>χων</sub> - 48ωρο. Σε αυτό το σημείο, η φόρτιση των πτητικών στερεών προέρχεται κατά τα ¾ από το τυρόγαλα καθώς είναι το μίγμα με το μεγαλύτερο όγκο τυρογάλακτος με τα υγρά απόβλητα χοιροστασίου να έχουν βαθμιαία μειωθεί. Το σημείο αυτό αποτελεί και το όριο έναρξης της αστάθειας της



αναερόβιας χώνευσης. Θα μπορούσε να σημειωθεί ότι γενικότερα η καμπύλη παραγωγής βιοαερίου, σχηματικά έχει μια ανοδική πορεία, φτάνει σε ένα μέγιστο σημείο και από εκεί ξεκινά μια ελαφρά πτώση. Πιθανά στην περίπτωσή μας, το στάδιο που σχηματίζεται αυτή η 'κορυφή' δεν διαμορφώνεται στην καμπύλη, διότι η αναερόβια χώνευση διαταράχθηκε και διακόπηκε πριν από αυτό.

Από το ίδιο σχήμα προκύπτει, πως με τη βαθμιαία αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών στερεών του τυρογάλακτος και την ελάττωση των πτητικών στερεών των αποβλήτων χοιροστασίου στο μίγμα τροφοδοσίας, αυξάνει γραμμικά σχεδόν μέχρι τη μέγιστη τιμή της η παραγωγή βιοαερίου, αλλά η αναερόβια χώνευση σταθεροποιείται σε ολοένα και χαμηλότερες τιμές pH. Αυτό είναι ενδεικτικό της βαθμιαίας μείωσης της ρυθμιστικής ικανότητας του υγρού περιεχομένου των αναερόβιων χωνευτήρων και εξ αυτής, της σταθερότητας της αναερόβιας χώνευσης (Georgakakis and Sievers, 1979) (Handajani, 2007).

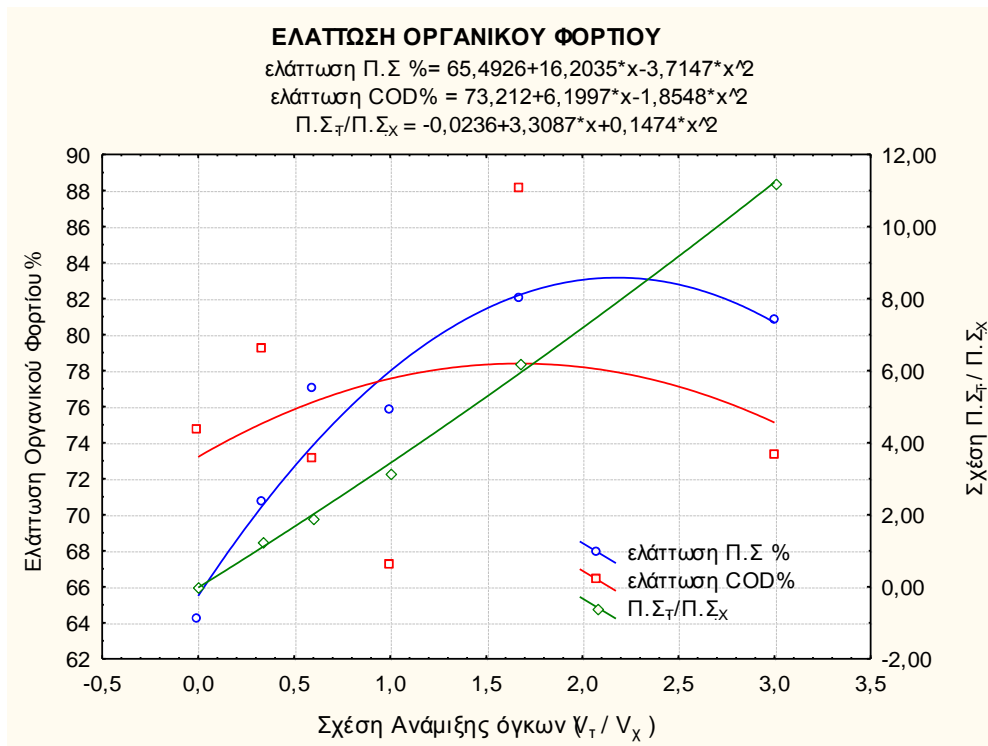
Ο Πίνακας II.17 που ακολουθεί δείχνει την μείωση του οργανικού φορτίου. Η μείωση του οργανικού φορτίου είναι σημαντικός παράγοντας που πρέπει να συνυπολογιστεί, αφού στόχος της διαδικασίας δεν είναι απλά η επίτευξη της μέγιστης παραγωγής βιοαερίου, αλλά με τις καλύτερες δυνατές συνθήκες σταθερότητας και αποτελεσματικότητας της αναερόβιας χώνευσης στη μείωση του οργανικού φορτίου (πτητικών στερεών και COD).

**Πίνακας II.17. Συγκεντρωτικά στοιχεία ελάττωσης του οργανικού φορτίου των υγρών**

Αραίωση- Ανάμιξη	Εισερχόμενα Χωνευτήρα		Εξερχόμενα Χωνευτήρα		Ελάττωση Οργανικού Φορτίου %	
	COD(mg/L)	Π.Σ %	COD(mg/L)	Π.Σ %	Π.Σ.	COD
100% Χοιρινό (0,00/1)	33.793	1,37	8.558	0,49	64,23	74,67
25% τυρόγαλα (0.33/1)	39.470	2,33	8.225	0,68	70,75	79,16
37,5% τυρόγαλα (0,6/1)	-	2,53	10.192	0,58	77,03	73,08
50% τυρόγαλα (1/1)	40.414	3,06	13.235	0,74	75,82	67,25
62,5% τυρόγαλα (1.67/1)	49.188	3,66	-	0,66	81,97	88,11
75% τυρόγαλα (3/1)	50.500	4,23	13.468	0,81	80,85	73,33

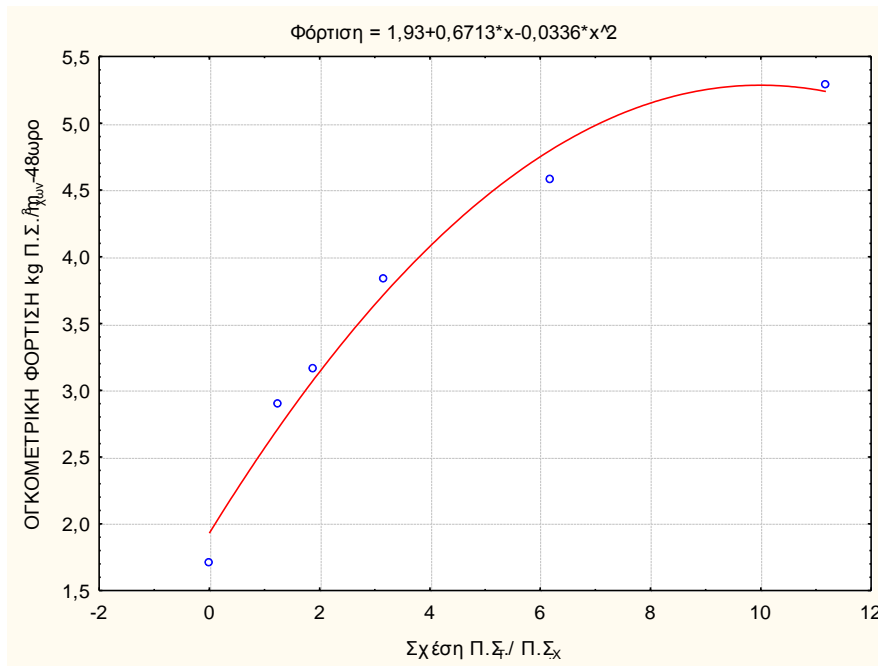
Στο σχήμα II.2 παρουσιάζεται ο βαθμός μείωσης του οργανικού φορτίου και ο λόγος Π.Σ.τ/Π.Σ.χ σε σχέση με το λόγο ανάμιξης τυρογάλακτος και χοιρινού. Ως ζώνη

αυξημένου ποσοστού μείωσης οργανικού φορτίου προσδιορίζεται αυτή μεταξύ των τιμών 1,5 και 2,5 της σχέσης ανάμιξης όγκων. Οι ίδιες τιμές αντιστοιχούν σε ένα εύρος σχέσης Π.Σ.<sub>τ</sub>/Π.Σ.<sub>χ</sub> = 5/1 - 8,5/1.



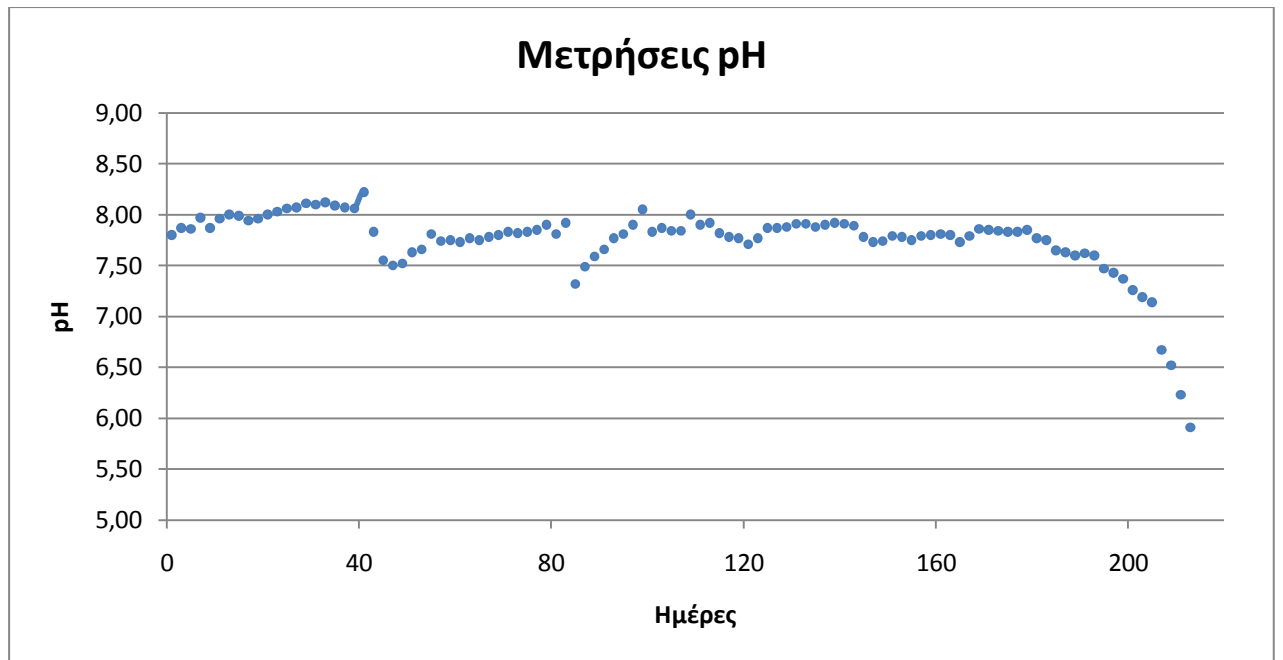
**Σχήμα II.2.** Ελάττωση οργανικού φορτίου

Οι τιμές του λόγου των πτητικών στερεών 5/1 - 8,5/1 αντιστοιχούν σε ένα εύρος ογκομετρικής φόρτισης 4,40 - 5,20 kg Π.Σ./m<sup>3</sup><sub>χων</sub> - 48ωρο (Σχήμα II.3) και παραγωγής βιοαερίου 2,4 - 2,9 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup><sub>χων</sub> - 48ωρο (Σχήμα II.1). Από αυτό το εύρος τιμών μπορούμε να επιλέξουμε την τροφοδοσία του χωνευτήρα έτσι ώστε να έχουμε μια ομαλή και αποδοτική αξιοποίηση των συγκεκριμένων αποβλήτων. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν στα μίγματα με αναλογίες όγκων V<sub>τυρ</sub>/V<sub>χοιρ</sub>: 1,76/1 ή 62,5% κ.ο τυρόγαλα και V<sub>τυρ</sub>/V<sub>χοιρ</sub>: 3/1 ή 75 % κ.ό τυρόγαλα.

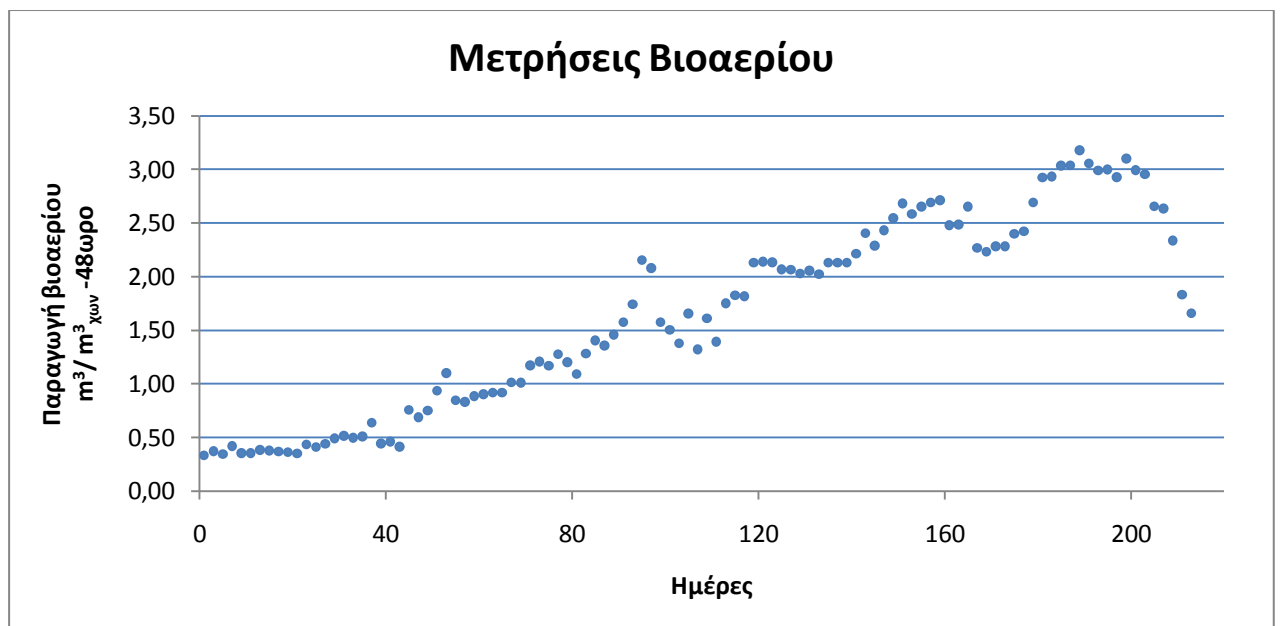


**Σχήμα II.3.** Συσχέτιση ογκομετρικής φόρτισης με το λόγο Π.Σ.τ/Π.Σ.χ

Στη συνέχεια ακολουθούν όλες οι μετρήσεις των τιμών του pH και της ογκομετρικής παραγωγής βιοαερίου που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος (Διαγράμματα II.13 και II.14). Αυτή η ολοκληρωμένη εικόνα όλων των τιμών μας βοηθά να παρατηρήσουμε τη διακύμανση του pH και της ογκομετρικής παραγωγής βιοαερίου σε συνάρτηση με το χρόνο.



**Γράφημα II.13.** Η διακύμανση των τιμών pH καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος



**Γράφημα II.14.** Η διακύμανση της παραγωγής βιοαερίου καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος

Από τα παραπάνω γραφήματα και κυρίως από το διάγραμμα διακύμανσης των τιμών του pH, παρατηρούμε ότι μεταξύ των ημερών 125 με 180 είναι οι μέρες που ο χωνευτήρας παραμένει σταθερός όσον αφορά τη διακύμανση του pH. Οι αντίστοιχες μέρες στο διάγραμμα της ογκομετρικής παραγωγής βιοαερίου

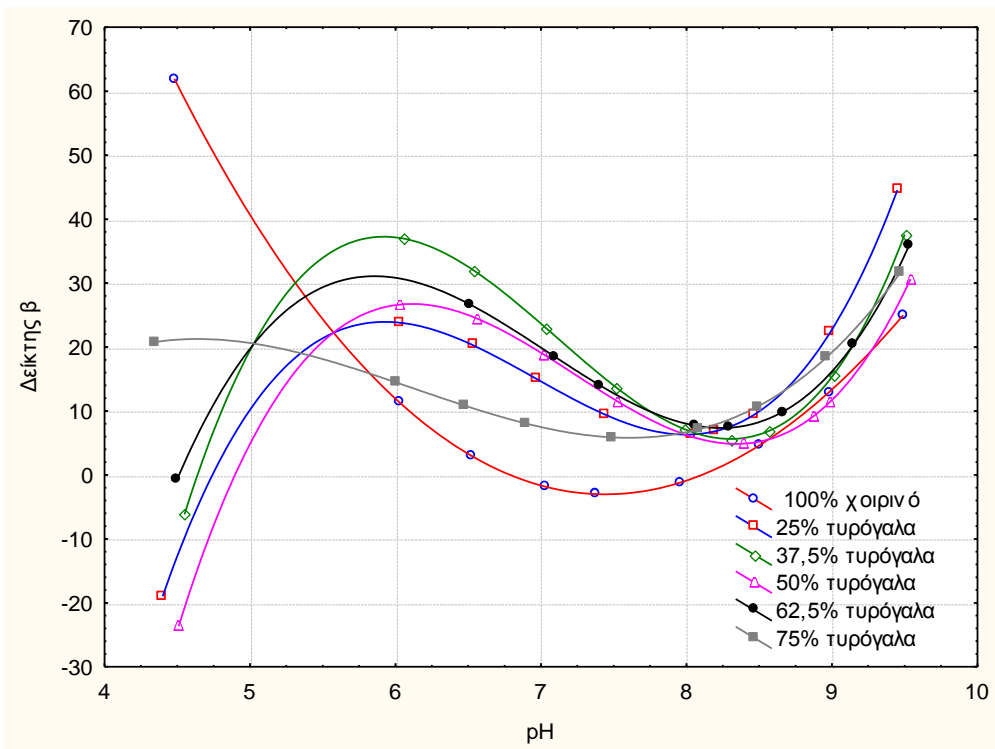
παρουσιάζουν μια σχεδόν ημιτονοειδή μορφή με μέσο όρο που φτάνει τα  $2,5 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{\text{χων}} - 48\omega\rho\omicron$ . Αυτό το εύρος μετρήσεων συμπίπτει με το εύρος τιμών που επιλέχθηκε στην προηγούμενη διαδικασία μέσω των καμπυλών της ογκομετρικής φόρτισης και αυτής του λόγου των πτητικών στερεών, και που τελικά κατέληξαν στα μίγματα με αναλογίες όγκων  $V_{\text{τυρ}}/V_{\text{χοιρ}}$ : 1,76/1 ή 62,5% κ.ο τυρόγαλα και  $V_{\text{τυρ}}/V_{\text{χοιρ}}$ : 3/1 ή 75 % κ.ό τυρόγαλα.

## II.6. Σταθερότητα χωνευτήρα – ο δείκτης β'

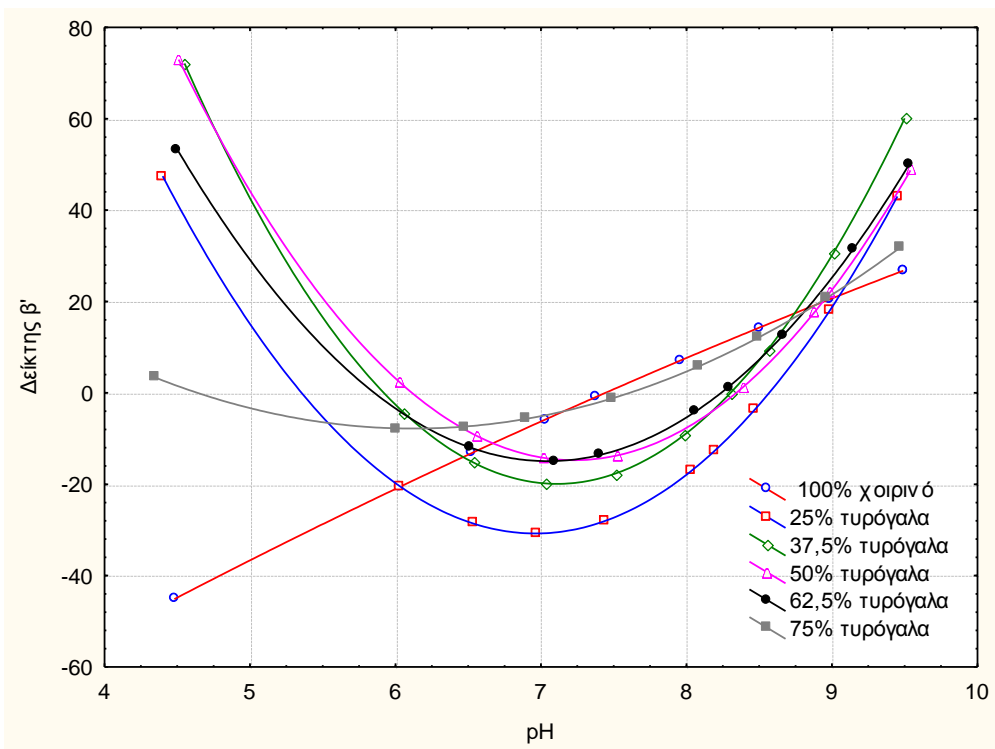
Ο δείκτης ρυθμιστικής ικανότητας β (b value) είναι η ποσότητα του ισχυρού οξέος ή της ισχυρής βάσης που απαιτείται για αλλαγή της τιμής του pH κατά μία μονάδα. Όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η ποσότητα, τόσο ισχυρότερο είναι το ρυθμιστικό διάλυμα και τόσο μεγαλύτερος ο δείκτης β. Μαθηματικά ο δείκτης β ορίζεται ως η πρώτη παράγωγος της καμπύλης τιτλοδότησης του ρυθμιστικού διαλύματος με ισχυρό οξύ και βάση. Ο δείκτης β χρησιμοποιήθηκε από παλιά ως μέσο πρόβλεψης της καλής ή κακής πορείας της αναερόβιας χώνευσης (Γεωργακάκης, 2008).

Ο δείκτης β' είναι το αποτέλεσμα της α' παραγωγής της μαθηματικής σχέσης που εκφράζει την καμπύλη του δείκτη β (ή της β' παραγωγής της μαθηματικής σχέσης που εκφράζει την καμπύλη τιτλοδότησης οξύτητας – αλκαλικότητας). Η γνώση της μεταβολής των τιμών του δείκτη β', σε σχέση με το pH, φαίνεται να δίνει πιο πιστά από το δείκτη β, πληροφορίες για την πορεία της αναερόβιας χώνευσης σε ένα χωνευτήρα.

Η καμπύλη του δείκτη β' σχηματίζει μια 'κοιλιά' στο χαμηλότερο σημείο της οποίας η τιμή του δείκτη β' παίρνει μια ελάχιστη τιμή και δυο κορυφές όπου παίρνει τις μέγιστες τιμές της. Έχει αποδειχθεί ότι σε σταθερές συνθήκες οι τιμές του pH βρίσκονται στην 'κοιλιά' όπου η τιμή του δείκτη β' είναι ελάχιστη. Η αριστερή κορυφή στη καμπύλη οφείλεται κυρίως στη συγκέντρωση διττανθρακικών ιόντων, ενώ η δεξιά κορυφή στη συγκέντρωση αμμωνίας. Αν η αριστερή κορυφή είναι χαμηλή, λόγω υψηλής συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων ή χαμηλής συγκέντρωσης αμμωνίας, τότε εμφανίζεται μια νέα κορυφή πιο μακριά όμως προς τα αριστερά. Στην περίπτωση αυτή, οι συνθήκες δεν είναι σταθερές και η παραγωγή βιοαερίου μειώνεται και στο τέλος σταματά. Δηλαδή, η παρουσία της αμμωνίας στο χωνευτήρα είναι απαραίτητη για την ενίσχυση της ρυθμιστικής δράσης των διττανθρακικών ιόντων, ώστε να σταθεροποιηθεί η παραγωγή του βιοαερίου και να επιτευχθούν σταθεροί ρυθμοί παραγωγής (Georgakakis et al, 2002).



**Σχήμα II.4.** Οι καμπύλες του δείκτη β όλων των σταδίων



**Σχήμα II.5.** Οι καμπύλες του δείκτη β' όλων των σταδίων

Στο διαγράμματα των σχημάτων II.4 και II.5 φαίνονται οι καμπύλες των δεικτών β και β' των έξι σταδίων του πειράματος. Στο σχήμα II.5, παρατηρούμε ότι η χαρακτηριστική 'κοιλιά' παρουσιάζεται στα πρώτα στάδια του πειράματος ενώ στο τελευταίο δε συμβαίνει. Η καμπύλες και των δυο σχημάτων που απεικονίζουν το

πρώτο στάδιο του πειράματος παρουσιάζουν μια διαφορά με τις καμπύλες των επομένων, που οφείλεται στην αποκλειστική χρήση αποβλήτων χοιροστασίου και τη μικρή οργανική φόρτιση του χωνευτήρα. Για τις υπόλοιπες καμπύλες, παρατηρούμε μια γενική ομοιομορφία που διαταράσσεται μόνο κατά το τελευταίο στάδιο. Όσο δηλαδή αυξάνει ο λόγος της σχέσης των όγκων τυρογάλακτος και χοιρινού, πέρα του λόγου  $V_T/V_X = 1,67/1$ , μειώνεται η σταθερότητα του χωνευτήρα. Η σταθερότητα αυξάνει σταδιακά και φτάνει στο μέγιστο επίπεδο στο στάδιο 5 ( $V_T/V_X = 1,67/1$ ). Μετά αρχίζει να μειώνεται μέχρι και το τελευταίο στάδιο. Σύμφωνα με τα στοιχεία αυτά οι καλύτεροι συνδυασμοί εμφανίζονται στο στάδιο 4 (50% τυρόγαλα) έστω και αν η μείωση φορτίου είναι σχετικά μικρότερη, και στο στάδιο 5 (62,5% τυρόγαλα) με μεγαλύτερη μείωση φορτίου. Για λόγους ασφάλειας επιλέγουμε ως βέλτιστο μίγμα ανάμιξης αυτό της σχέσης  $V_T/V_X = 1/1$  (50% τυρόγαλα). Είναι ιδιαίτερα σημαντική η πληροφορία που λαμβάνουμε από το δείκτη  $\beta'$ , αφού μας προειδοποιεί για την αστάθεια του χωνευτήρα νωρίτερα σε σχέση με άλλα χαρακτηριστικά της αναερόβιας χώνευσης.

## II.7. Σύγκριση Μεσόφιλης και Θερμόφιλης Φάσης

Σε αυτό το σημείο θα προσπαθήσουμε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα του παρόντος πειράματος με ένα αντίστοιχο που ολοκληρώθηκε στο Εργαστήριο Γεωργικών Κατασκευών νωρίτερα και πραγματοποιήθηκε στη μεσόφιλη φάση. Το σενάριο της πειραματικής διαδικασίας του πειράματος της μεσόφιλης φάσης είναι παρόμοιο με αυτό της θερμόφιλης, πράγμα που μας δίνει τη δυνατότητα να συγκρίνουμε ορισμένα στοιχεία. Και τα δύο σενάρια ξεκινούν με αρχικό υλικό των χωνευτήρων τα διαχωρισμένα υγρά απόβλητα χοιροστασίου και σταδιακά γίνεται προσθήκη τυρογάλακτος, που κάθε φορά δημιουργεί μια διαφορετική σχέση όγκων χοιρινού και τυρογάλακτος.

Στον Πίνακα II.18 είναι συγκεντρωμένα ορισμένα χαρακτηριστικά των υγρών εισόδου των δυο φάσεων στα διαφορετικά μίγματα, αλλά και στοιχεία παραγωγής βιοαερίου και ελάττωσης του οργανικού φορτίου. Συγκρίνοντας τις 2 φάσεις παρατηρούμε τις διαφορετικές τιμές COD των υγρών εισόδου στο πρώτο στάδιο με αυτές της μεσόφιλης φάσης να είναι σημαντικά μικρότερες. Οι διαφορές αυτές οφείλονται στα διαφορετικές τιμές COD, που μετρήθηκαν για τα υγρά χοιροστασίου των 2 πειραμάτων. Μια πιθανή αιτιολόγηση αυτού του φαινομένου είναι η ποιότητα των υγρών, που επηρεάζεται με την πάροδο του χρόνου, αλλά και η διαφορετική συγκέντρωση των στερεών, που παρατηρείται ανάμεσα στα 2 απόβλητα. Η διαφορά στη COD των υγρών εισόδου των χωνευτήρων μειώνεται με την αύξηση του τυρογάλακτος στο μίγμα αφού με τις υψηλές τιμές του, επηρεάζει

το συνολικό COD του μίγματος. Φτάνοντας στις τελευταίες σχέσεις όγκων μιγμάτων η διαφορά μειώνεται σημαντικά σε σχέση με τις υψηλές τιμές COD, που κυμαίνονται αυτά τα απόβλητα και ιδιαίτερα το τυρόγαλα.

**Πίνακας II.18:** Συγκεντρωτικά στοιχεία των χαρακτηριστικών των δύο φάσεων

Μίγμα τροφοδοσίας [Όγκος(Τ)/Όγκος(Χ)]		COD (mg/L)	Π.Σ %	pH	Σχέση Π.Σ.(Τ)/ΠΣ(Χ)	Π.Σ.-εισερχ. kg/m <sup>3</sup> χων	Βιοαέριο (Nm <sup>3</sup> /kg Π.Σ.)	Ελάττωση Οργανικού Φορτίου% Π.Σ. COD	
100% Χοιρινό (2% Ο.Σ.)	Μεσόφιλο	8.350	0,96	8,12	–	1,66	0,19	74,23	59,29
	Θερμόφιλο	33.793	1,37	8,11	–	1,71	0,29	64,23	74,67
37,5% τυρόγαλα (0,6/1)	Μεσόφιλο	26.000	2,45	7,58	3,36	3,07	0,56	82,45	73,13
	Θερμόφιλο	37.860	2,53	7,90	1,88	2,90	0,47	77,03	73,08
50% τυρόγαλα (1/1)	Μεσόφιλο	39.300	3,02	7,58	3,91	3,77	0,62	79,05	77,58
	Θερμόφιλο	40.414	3,06	7,90	3,16	3,83	0,56	75,82	67,25
62,5% τυρόγαλα (1,67/1)	Μεσόφιλο	38.650	3,38	7,39	6,51	4,22	0,61	81,91	72,07
	Θερμόφιλο	49.188	3,66	7,82	6,18	4,58	0,52	81,97	88,11
75% τυρόγαλα (3/1)	Μεσόφιλο	48.350	3,96	7,36	11,05	4,95	0,60	86,65	89,08
	Θερμόφιλο	50.500	4,23	7,62	11,18	5,29	0,57	80,85	73,33

Σημαντικό χαρακτηριστικό σύγκρισης είναι οι τιμές του pH που φαίνεται ότι στις ίδιες αναλογίες μιγμάτων, οι τιμές αυξάνουν με τη θερμοκρασία, αφού σε όλα τα στάδια η θερμοφιλή υπερτερεί της μεσόφιλης στις τιμές pH εκτός τις τιμές του πρώτου σταδίου, που είναι στα ίδια επίπεδα.

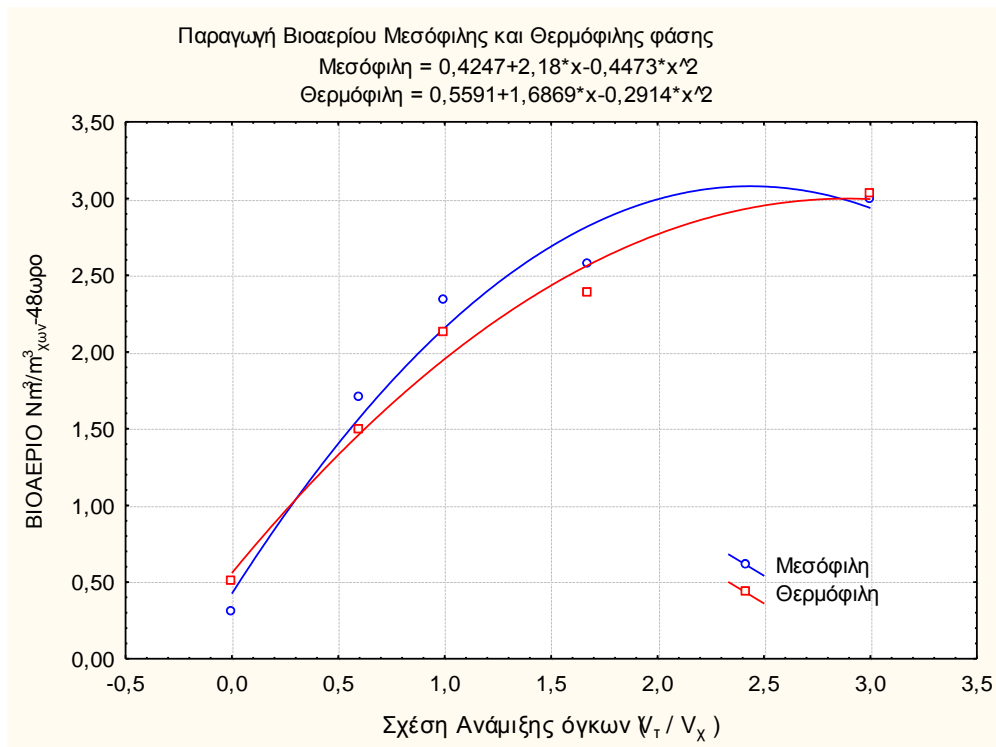
Ο λόγος Π.Σ.Τ/Π.Σ.Χ επηρεάζεται επίσης από τα πτητικά στερεά των υγρών και συγκρίνοντας τα μίγματα εισόδου βλέπουμε μια διαφορά στα πρώτα στάδια, που μειώνεται με την αλλαγή των αναλογιών στους όγκους των υλικών.

Η παραγωγή βιοαερίου δεν παρουσιάζει πολύ σημαντικές διαφορές. Συγκρίνοντας τη γενική εικόνα των δύο πειραμάτων, όπως φαίνεται και στο σχήμα II.6 που ακολουθεί, οι καμπύλες παραγωγής βιοαερίου φαίνονται να ακολουθούν παρόμοια πορεία με το μεσόφιλο να υπερτερεί, με μικρή διαφορά, του θερμοφιλου των 3 ενδιάμεσων σταδίων. Αξιοσημείωτη είναι όμως η διαφορά παραγωγής αερίου μεταξύ των δύο φάσεων, που σύμφωνα με τις μετρήσεις κυμαίνονται στο 73% και 83% (με απόκλιση ±9 και για τις δυο τιμές) του βιοαερίου για τη μεσόφιλη και τη θερμοφιλή φάση αντίστοιχα.

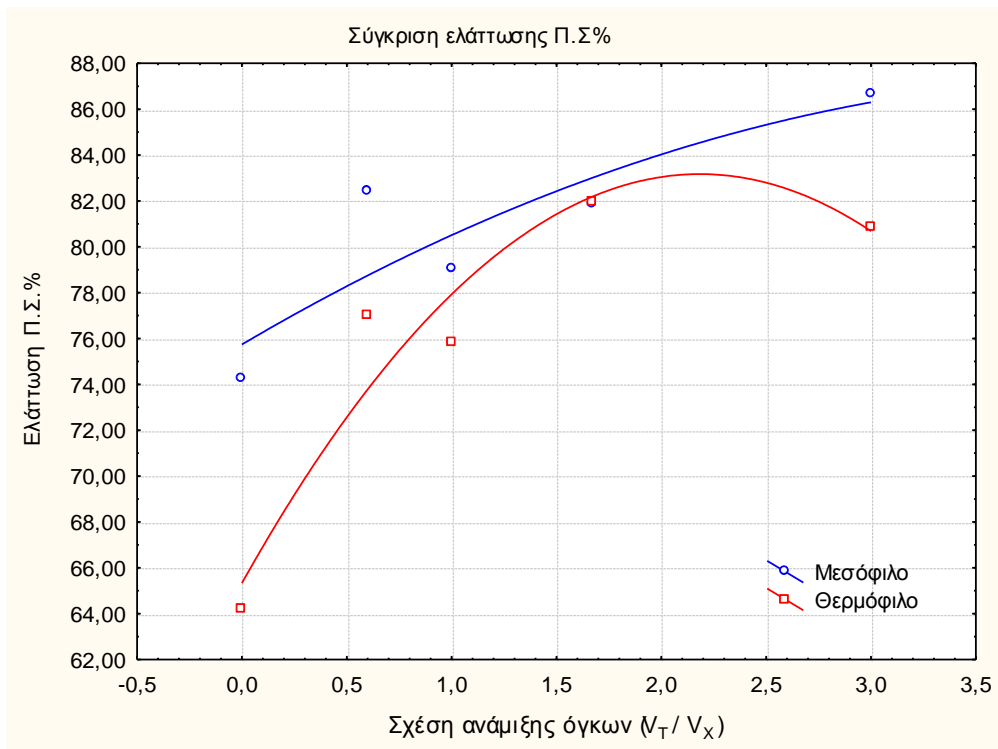
Ένα ακόμα μέγεθος σύγκρισης είναι η ελάττωση του οργανικού φορτίου που μετρήθηκε στο τέλος κάθε σταδίου. Η επί τοις εκατό μείωση των Π.Σ., αλλά και των τιμών COD απεικονίζονται διαγραμματικά στα σχήματα II.7 και II.8 αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι η μείωση των πτητικών στερεών είναι μεγαλύτερη στη μεσόφιλη φάση που ακολουθεί μια σχεδόν γραμμικά ανοδική πορεία σε αντίθεση με τη



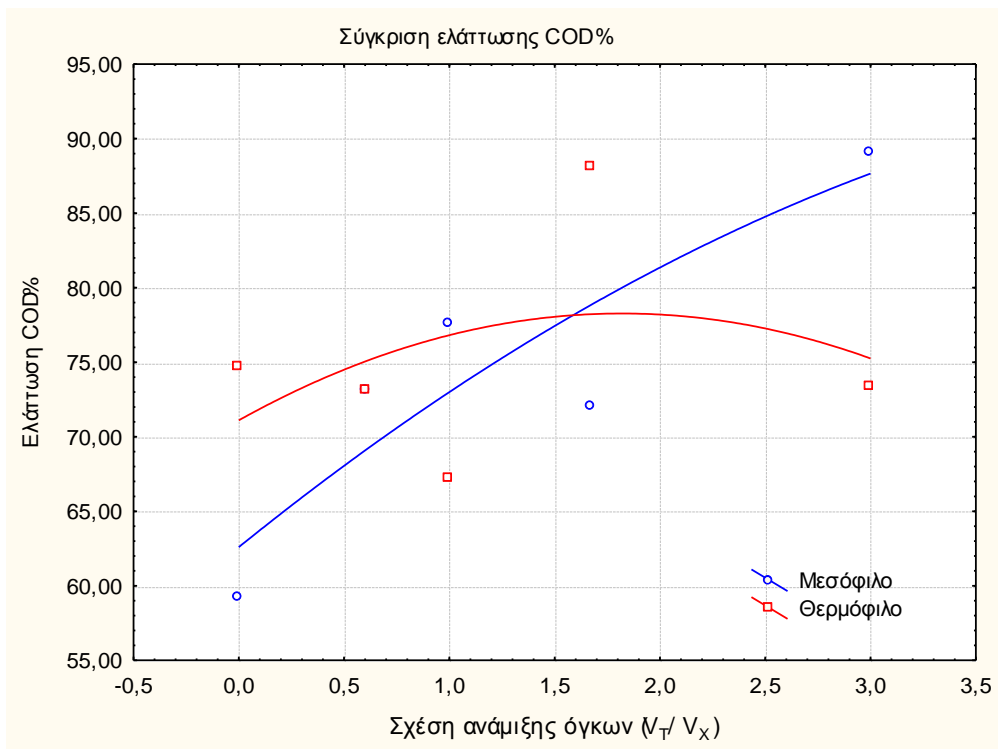
θερμόφιλη, που η μείωση των πτητικών στερεών αυξάνεται αρχικά, παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια μειώνεται. Η ελάττωση του ποσοστού των τιμών COD στη μεσόφιλη φάση ακολουθεί την πορεία της ελάττωσης των πτητικών στερεών. Στη θερμόφιλη φάση αρχικά παρατηρούμε μια μεγαλύτερη της μεσόφιλης μείωση των τιμών COD, που μειώνεται με την αύξηση του λόγου των όγκων τυρογάλακτος προς χοιρινού και καταλήγει να μειονεκτεί της μεσόφιλης στα τελευταία στάδια.



Σχήμα II.6. Διάγραμμα συγκριτικής παραγωγής βιοαερίου των 2 φάσεων



**Σχήμα II.7.** Συγκριτικό διάγραμμα ελάττωσης των Π.Σ.



**Σχήμα II.8.** Συγκριτικό διάγραμμα ελάττωσης της COD

Ένα επίσης σημαντικό στοιχείο σύγκρισης των 2 πειραμάτων είναι η σταθερότητα των αναερόβιων χωνευτήρων. Στη θερμόφιλη φάση φτάσαμε μέχρι το λόγο

ανάμιξης  $V_T/V_X = 3/1$  (75% τυρόγαλα), αφού στη συνέχεια ο αναερόβιος χωνευτήρας παρουσίασε αστάθεια και διακόπηκε η αναερόβια χώνευση. Αντίθετα όμως, στη μεσόφιλη φάση ο ίδιος λόγος έφτασε μέχρι  $V_T/V_X = 7/1$  (87,5% τυρόγαλα) και συνεχίστηκε με αποκλειστική τροφοδοσία του χωνευτήρα με τυρόγαλα, έως ότου παρουσίασε αστάθεια και διακόπηκε η αναερόβια χώνευση. Στις αντίστοιχες χαρακτηριστικές καμπύλες του δείκτη β' της θερμοφίλης φάσης, η αστάθεια παρουσιάζεται μετά το λόγο  $V_T/V_X = 3/1$ . Παρατηρούμε ότι στη μεσόφιλη φάση η αναερόβια χώνευση παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα με βάση τα δεδομένα των δύο πειραμάτων.

## II.8. Συζήτηση

Για την επίτευξη μιας άριστης αναερόβιας χώνευσης είναι πολλοί οι φυσικοί και χημικοί παράγοντες, που πρέπει να εξεταστούν. Ο πιο σημαντικός φυσικός παράγοντας είναι η θερμοκρασία. Στην αναερόβια χώνευση δύο είναι τα σημαντικά εύρη θερμοκρασιών· το πιο διαδεδομένο που αντιστοιχεί στη μεσόφιλη (35 °C) και το λιγότερο σύνηθες που αντιστοιχεί στη θερμοφίλη φάση (55 °C). Σημαντική προϋπόθεση μιας επιτυχημένης αναερόβιας χώνευσης είναι η θερμοκρασία των αντιδραστήρων να παραμένει σταθερή. Άλλοι φυσικοί παράγοντες όπως η ανάδευση, η οργανική φόρτιση και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι επίσης σημαντικοί (*Vindis et al, 2009*).

Μειονεκτήματα της θερμοφίλης αναερόβιας διαδικασίας είναι η μειωμένη σταθερότητα της διαδικασίας και οι υψηλές απαιτήσεις θερμικής ενέργειας για διατήρηση των θερμοφίλων συνθηκών (*Γεωργακάκης, 2008*)(*Vindis et al, 2009*). Έχει καταγραφεί, ότι η σχέση που συνδέει τη βέλτιστη θερμοκρασία για τη μέγιστη μείωση των πτητικών οξέων με τη μέγιστη σταθερότητα σε ορισμένο χρόνο παραμονής, είναι αντιστρόφως ανάλογη. Αυτή η βέλτιστη θερμοκρασία αυξάνεται όσο μειώνεται ο χρόνος παραμονής (*Buhr and Andrews, 1976*). Η γενικότερη παραδοχή είναι ότι στο εύρος της θερμοφίλης φάσης, η αναερόβια χώνευση είναι πιο ευαίσθητη στην κατάρρευση, από ότι σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες, που διενεργείται η μεσόφιλη ή ψυχρόφιλη φάση (*Fernandez and Forster, 1993*).

Από την άλλη μεριά, η καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών σε υψηλές θερμοκρασίες, η πιο αποτελεσματική βιοαποικοδόμηση πτητικών λιπαρών οξέων μεγάλου μοριακού βάρους (*Γεωργακάκης, 2008*), οι αυξημένες τιμές pH που παρουσιάζονται, το μεγαλύτερο ποσοστό μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο (*Vindis et al, 2009*)(*Cavinato et al, 2009*) και οι μεγαλύτερες ταχύτητες βιοαποικοδόμησης του οργανικού φορτίου, που φτάνουν τις 2,5 - 4 φορές αυτής

μεσόφιλης (*Hegde and Pullammanappallil, 2006*) (*Vindis et al, 2009*) (*Kosseva et al, 2003*), είναι πλεονεκτήματα, που κάνουν τη θερμόφιλη φάση να ξεχωρίζει.

Σε σύγκριση με τις συνθήκες της μεσόφιλης αναερόβιας ζύμωσης, σε υψηλότερες θερμοκρασίες το pH αυξάνεται μέσω της μειωμένης διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα και οδηγεί σε μια μεγαλύτερη αναλογία της ελεύθερης αμμωνίας (*Vindis et al, 2009*). Αλλάζοντας τη θερμοκρασιακή διαδικασία δυο είναι οι κύριοι μηχανισμοί αντίθετης επίδρασης που επηρεάζονται: η αλλαγή του ποσοστού ανάπτυξης των βακτηρίων με τη θερμοκρασία και η επίδραση της αμμωνίας ως ανασταλτικού μέσου. Το αποτέλεσμα της αλλαγής της θερμοκρασίας έγκειται στην κατάσταση της διαδικασίας. Εάν η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας είναι πάνω από ένα κρίσιμο επίπεδο μια μείωση της θερμοκρασίας κάτω από τους 55 °C θα έχει θετικό τελικό αποτέλεσμα στην παραγωγή του βιοαερίου και τη σταθερότητα της διαδικασίας, λόγω της απαλλαγής της αναστολής που προκαλείται από την αμμωνία. Ωστόσο, εάν η συγκέντρωση της αμμωνίας είναι κάτω από ένα κρίσιμο επίπεδο, το αποτέλεσμα στην απόδοση βιοαερίου, λόγω της επίδρασης της αύξησης της θερμοκρασίας στους ρυθμούς ανάπτυξης θα είναι αρνητικό (*Angelidaki and Ahring, 1993*).

Για την παραγωγή του βιοαερίου και του αντίστοιχου μεθανίου μέσω της θερμόφιλης διαδικασίας υπάρχουν διάφορες αναφορές. Από τη μια ότι η απόλυτη παραγωγή μεθανίου από οργανική ουσία, μεταξύ των θερμοκρασιών 30 και 60 °C δεν έχει σημαντικές διαφορές (*Angelidaki and Ahring, 1993*) και από την άλλη ότι η θερμόφιλη χώνευση είναι πιο παραγωγική σε βιοαέριο και η σταθεροποίηση της διαδικασίας στους 55 °C είναι συγκριτικά πιο οικονομική αφού παράγεται περισσότερο βιοαέριο (*Vindis et al, 2009*), όπως και ότι ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου είναι μεγαλύτερος ανά μονάδα όγκου χωνευτήρα (*Γεωργακάκης, 2008*) (*Kosseva et al, 2003*). Υπάρχει ακόμα και η αναφορά ότι σε αναερόβια χώνευση αποβλήτων τροφίμων, η μεσόφιλη διαδικασία απέδωσε μεγαλύτερες ποσότητες βιοαερίου στις θερμοκρασίες 35°C και 45°C σε αντίθεση με τη θερμόφιλη, που η παραγωγή βιοαερίου ήταν πολύ μικρή (*Komemoto et al, 2009*).

Στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε και περιγράφηκε νωρίτερα και κυρίως στη σύγκριση των αποτελεσμάτων και των χαρακτηριστικών με αυτά του πειράματος της μεσόφιλης φάσης μπορούμε να διακρίνουμε αρκετά στοιχεία, που σύμφωνα με τα παραπάνω φέρνουν τη θερμόφιλη φάση να πλεονεκτεί έναντι της μεσόφιλης στο εν λόγω πειραματικό σενάριο. Δύο είναι τα μειονεκτήματα της θερμόφιλης διαδικασίας που θα μπορούσαν να προκύψουν στην παρούσα μελέτη. Αρχικά η σταθερότητα του χωνευτήρα σε υψηλές αναλογίες όγκων τυρογάλακτος / χοιρινού που δείχνει να μειονεκτεί έναντι της μεσόφιλης διαδικασίας. Δείξαμε ότι ο χωνευτήρας παραμένει σταθερός σε χαμηλές σχέσεις όγκων με βέλτιστη αυτή της

σχέσης  $V_T/V_X : 1/1$  και να ακολουθεί η σχέση  $V_T/V_X : 1,67/1$ , ενώ στη μεσόφιλη φάση η σχέση σταθεροποίησης του χωνευτήρα έφτασε το  $V_T/V_X : 3/1$  και  $7/1$ , με αποτέλεσμα να μπορεί να επεξεργαστεί μεγαλύτερες ποσότητες τυρογάλακτος στους ίδιους χρόνους παραμονής των υγρών στο χωνευτήρα.

Το δεύτερο σημείο που θα μπορούσαμε να σταθούμε είναι η παραγωγή βιοαερίου, που δεν έφτασε τα αναμενόμενα αποτελέσματα, να ξεπεράσει δηλαδή την παραγωγή βιοαερίου της μεσόφιλης διαδικασίας, πιθανά λόγω της διατήρησης των ίδιων χρόνων παραμονής, αλλά εδώ πλεονεκτεί η θερμόφιλη με τα μεγαλύτερα ποσοστά μεθανίου. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές της περιεκτικότητας σε μεθάνιο στη μεσόφιλη φάση κυμάνθηκε από 67% έως 84%, ενώ στη θερμόφιλη από 79% έως 88%. Το σπουδαιότερο μειονέκτημα της θερμόφιλης φάσης, που φαίνεται να είναι η μεγάλη κατανάλωση θερμικής ενέργειας για θέρμανση των υγρών του χωνευτήρα, στην συγκεκριμένη περίπτωση δείχνει ότι μπορεί να ξεπεραστεί αν αναλογιστεί κανείς ότι η θερμοκρασία του τυρογάλακτος μετά την έξοδό του από το τυροκομείο ξεπερνά τους 90 °C και η ανάμιξή του με τα υγρά μηχανικού διαχωρισμού του χοιροστασίου θα μειώσει τη θερμοκρασία του μίγματος στα επιθυμητά για μια θερμόφιλη αναερόβια χώνευση επίπεδα.

Η μείωση του οργανικού φορτίου στις 2 φάσεις διαφέρει, όπως περιγράφηκε και στα διαγράμματα (σχήματα II.7 και II.8), αλλά με την προϋπόθεση ότι το βέλτιστο και τελικά επιλεγόμενο μίγμα ανάμιξης της θερμόφιλης είναι αυτό της σχέσης  $V_T/V_X : 1/1$ , τότε πλεονεκτεί η θερμόφιλη διαδικασία αφού έχει μεγαλύτερο ποσοστό μείωσης COD και σχεδόν ίδια μείωση πτητικών στερεών.

Δεδομένου ότι οι ταχύτητες βιοαποικοδόμησης του εισερχομένου οργανικού φορτίου είναι 2,5 με 4 φορές μεγαλύτερες στις θερμόφιλες διαδικασίες και επομένως ο χρόνος παραμονής των αποβλήτων μπορεί να είναι μικρότερος, η θερμόφιλη αναερόβια χώνευση πλεονεκτεί αφού απαιτεί μικρότερα μεγέθη αναερόβιων χωνευτήρων ή μικρότερους χρόνους παραμονής συγκριτικά με τη μεσόφιλη αναερόβια χώνευση. Αυτό σημαίνει ότι οι τιμές ογκομετρικής παραγωγής βιοαερίου στο πείραμα θα ήταν αναλογικά μεγαλύτερες από τη μεσόφιλη φάση, όσο μικρότερος θα ήταν ο χρόνος παραμονής.

Στο σημείο αυτό θα μπορούσαμε να πούμε ότι από το επιλεγόμενο εύρος τιμών 1,5 - 2,5 της σχέσης ανάμιξης όγκων, που αντιστοιχεί στα μίγματα  $V_T/V_X : 1/1$  και  $V_T/V_X : 1,76/1$  θα μπορούσε να επιλεχθεί το μίγμα  $V_T/V_X : 1,76/1$  ή κάποιο ενδιάμεσο, με την απαραίτητη προσοχή και μια μείωση του χρόνου παραμονής των υγρών στο χωνευτήρα.

## II.9. Συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, κατά την οποία μελετήθηκε η παραγωγή βιοαερίου μέσω της θερμοφίλης αναερόβιας χώνευσης διαφορετικών μιγμάτων τυρογάλακτος και υγρών αποβλήτων χοιροστασίου αλλά και με τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτά της μεσόφιλης αναερόβιας χώνευσης, μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η προσθήκη τυρογάλακτος αυξάνει σημαντικά την παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου στους χωνευτήρες στους οποίους γίνεται αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων χοιροστασίου.
- Με βάση τη σταθερότητα της θερμοφίλης αναερόβιας χώνευσης επιλέγεται ως βέλτιστο μίγμα ανάμιξης αυτό της σχέσης  $V_T/V_X = 1/1$  με οργανική φόρτιση  $3,83 \text{ kg/m}^3_{\text{χων}}$  Π.Σ. εισερχ., ειδική ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου  $0,56 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  Π.Σ. ή  $2,13 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{\text{χων}}$  - 48ωρο και ογκομετρική παραγωγή μεθανίου  $1,68 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{\text{χων}}$  - 48ωρο. Η μείωση του οργανικού φορτίου στο επιλεγόμενο μίγμα ανάμιξης κυμάνθηκε στο 76% για τα πτητικά στερεά και στο 67% για το COD.
- Στη μεσόφιλη διαδικασία επιλέχθηκε ως βέλτιστο μίγμα αυτό της σχέσης όγκων  $V_T/V_X = 3/1$  με ειδική ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου  $0,60 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  Π.Σ. ή  $2,99 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{\text{χων}}$  - 48ωρο και ογκομετρική παραγωγή μεθανίου  $2,30 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{\text{χων}}$  - 48ωρο με αποτέλεσμα η μεσόφιλη διαδικασία να έχει τη δυνατότητα επεξεργασίας μεγαλύτερου όγκου τυρογάλακτος αλλά και μεγαλύτερη ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου στους ίδιους χρόνους παραμονής των αποβλήτων στο χωνευτήρα.
- Οι τιμές της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε μεθάνιο στη μεσόφιλη φάση κυμάνθηκε από 67% έως 84%, ενώ στη θερμοφίλη από 79% έως 88%.
- Το γεγονός της υψηλής θερμοκρασίας εξόδου του τυρογάλακτος από το τυροκομείο ελαχιστοποιεί τις απαιτήσεις θέρμανσης του αναερόβιου χωνευτήρα για τη λειτουργία του στη θερμοφίλη φάση.
- Η ταχύτητα βιοαποικοδόμησης του εισερχομένου οργανικού φορτίου στη θερμοφίλη φάση είναι μεγαλύτερη από αυτή της μεσόφιλης με αποτέλεσμα να μειώνεται ο χρόνος παραμονής των υγρών στον χωνευτήρα. Αυτό συνεπάγεται μικρότερο μέγεθος χωνευτήρα και επομένως μικρότερο κόστος κατασκευής και λειτουργίας για τον ίδιο όγκο αποβλήτων ή πιο γρήγορη διαχείριση/αξιοποίηση των αποβλήτων στον ίδιο μεγέθους μεσόφιλο χωνευτήρα και μεγαλύτερη ογκομετρική παραγωγή βιοαερίου.

- Το προτεινόμενο σενάριο αναερόβιας χώνευσης, αποτελεί αποτελεσματική διαχείριση του τυρογάλακτος, ένα απόβλητο με σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

## Βιβλιογραφία

- **Angelidaki I. and Ahring B.K. (1993)**, Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature, *Water Research* 28, No3, 727 – 731
- **Angelidaki I. and Ahring B.K. (1993)**, Thermophilic digestion of livestock waste: the effect of ammonia, *Microbiology Biotechnology* 38 560-564
- **Angelidaki I. Ellegaard L. and Ahring B.K. (2003)**, Applications of the Anaerobic Digestion Process, *Biomethanation II, Advanced in Biomechanical Engineering/Biotechnology*, Vol.82, edit., Ahring B.K., Springer.
- **Buhr H.O. and Andrews J.F. (1977)**, The thermophilic anaerobic digestion process, *Water Research* 11, 129 -143
- **Burke D. (2001)**, *Dairy Waste Anaerobic Digestion Handbook*, Options for Recovering Beneficial Products From Dairy Manure, Environmental Energy Company
- **Burton C. H. and Turner C. (2003)**, Manure management Treatment strategies for sustainable agriculture, 2<sup>nd</sup> edition, Silsoe Research Institute, Wrest Park, Silsoe, Bedford, U.K.
- **Cavinato C., Fatone F., Bolzonella D., Pavan P. (2010)**, Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: Comparison of pilot and full scale experiences, *Bioresource Technology* 101, 545 – 550
- **Fernandez N. and Forster C.E. (1993)**, A study of the operation of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a synthetic coffee waste, *Bioresource Technology*. 45, 223 -227
- **Georgakakis D. and Sievers D. (1979)**, *Bacterial Response to Salts in an Anaerobic Dairy Lagoon*, Transactions of the ASAE, vol.22, No 1, pp 162 -168, USA.
- **Georgakakis D., Sievers D. M., Iannotti E. L. (1982)**, Buffer stability in manure digesters, *Agricultural Wastes*, Volume 4:6 (1982) 427-441.
- **Gerardi M.H., 2003**, *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, Wastewater Microbiology Series, John Willey & Sons Inc.
- **Handagani M. (2007)**, *Degradation of whey in an Anaerobic Fixed Bed Reactor*, University of Karlsruhe.
- **Hegde G., Pullammanappallil P. (2007)**, Comparison of thermophilic and mesophilic one stage, batch, high-solids anaerobic digestion, *Environmental Technology*, Vol. 28. pp 361-369
- **Komemoto K., Lim Y.G., Nagao N., Onoue Y., Niwa C., Toda T. (2009)**, Effect of temperature on VFA's and biogas production in anaerobic solubilization of food waste, *Waste Management* 29, 2950 – 2955



- **Kosseva M.R., Kent C.A., D.R. Lloyd D.R. (2003)**, Thermophilic bioremediation strategies for a dairy waste, *Biochemical Engineering Journal* 15, 125–130
- **Lagrange B. (1977)**, *Biomethane. Principes – techniques– utilisations*, Edisud, Aix-en-Provence
- **Rubio-Loza L.A. and Noyola A. (2010)**, Two-phase (acidogenic–methanogenic) anaerobic thermophilic/mesophilic digestion system for producing Class A biosolids from municipal sludge, *Bioresource Technology* 101, 576 – 585
- **Vindis P., Mursec B., Janzekovic M., Cus F. (2009)**, The impact of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion on biogas production, *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering* 36, Issue 2, 192 – 198
- **Αθανασίου Χαρτσά Α. (2007)**, *Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις Χοιροτροφικών εκμεταλλεύσεων Νομού Ευβοίας*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη
- **Βακάκης Φ. (2008)**, Ελληνική χοιροτροφία: Υφιστάμενη κατάσταση και προοπτικές, *Γεωργία – Κτηνοτροφία*, τεύχος 1, 62 - 75
- **Γεωργακάκης Δ. (2004)**, *Ενεργειακή Αξιοποίηση Γεωργο-κτηνοτροφικών Αποβλήτων*, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Αθήνα, 2004.
- **Γεωργακάκης Δ. (2008)**, *Αναερόβιες Διεργασίες, Διαχείριση αποβλήτων*, Τεύχος 3ο, Μέρος Α', Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Αθήνα, 2008.
- **Γεωργακάκης Δ. (2008)**, *Περιβάλλον και Γεωργο - Πτηνο - Κτηνοτροφικές Εγκαταστάσεις, Διαχείριση αποβλήτων*, Τεύχος 1ο, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Αθήνα, 2008.
- **Γεωργακάκης Δ., (1998)**, Σημειώσεις Εργαστηρίου «Οργάνωση και Σχεδιασμός Κτηνοτροφικών Μονάδων», Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
- **Θεσσαλός Κ., Παπαθεοδώρου Α., Γεωργακάκης Δ., (1998)** *Γεωργοκτηνοτροφικές Εφαρμογές σε συνεργασία των Εργαστηρίου Γεωργικών Κατασκευών (Γ.Π.Α.) και Δ/σης Μονόπλων και Μηρυκαστικών του Υπουργείου Γεωργίας*
- **Κακούρος Αν. (2009)**, Πειραματική μελέτη βελτιστοποίησης της παραγωγής βιοαερίου με προσθήκη τυρογάλακτος σε υγρά μηχανικού διαχωρισμού αποβλήτων χοιροστασίου στη μεσόφιλη περιοχή, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
- **Μανιάτη Β. (2005)**, *Βελτιστοποίηση παραγωγής βιοαερίου από μίγματα υγρών αποβλήτων βουστασίου μετά από μηχανικό διαχωρισμό και υγρών γεωργοβιομηχανικών εκρών*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
- **Μαρκαντωνάτος Γρ. (1990)**, *Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων*, Β' Έκδοση, Αθήνα

- **Μάρκου Γ. (2009)**, *Παραγωγή βιοαερίου από ενσίρωμα αραβόσιτου εμπλουτισμένου με υγρά απόβλητα χοιροστασίου*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
- **Χριστοπούλου Ν. (2004)**, *Παραγωγή βιοαερίου από απόβλητα βουστασίων γαλακτοπαραγωγής*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.