



**ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ**

**Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών –
Τμήμα Μηχανολογίας**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Προσθήκη οργανικών αστικών στερεών απορριμμάτων και
γλυκερίνης σε αναερόβιο αντιδραστήρα που επεξεργάζεται αστική ιλύ**



Φοιτητής

Τρυπιδάκης Κώστας

Επιβλέπων

Μανιός Θρασύβουλος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το βιοαέριο αποτελεί μια από τις πλέον διαδεδομένες ΑΠΕ στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ωστόσο στην Ελλάδα δεν παρουσιάζει προς το παρόν αντίστοιχη πρόοδο. Την ίδια στιγμή όμως, σε όλες τις μεγάλες πόλεις έχουν εγκατασταθεί στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων συστήματα παραγωγής βιοαερίου, τα οποία λειτουργούν στοχεύοντας κυρίως στην επεξεργασία της λάσπης του βιολογικού καθαρισμού (ΛΒΚ) και όχι στη βέλτιστη παραγωγή βιοαερίου.

Οι ήδη εγκαταστημένες και εν λειτουργία μονάδες θα μπορούσαν με την προσθήκη και άλλων τύπων αποβλήτων να αυξήσουν δραματικά την παραγωγή τους σε βιοαέριο, αποδίδοντας έτσι σημαντικές ποσότητες ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. Με τον τρόπο αυτό ταυτόχρονα επιτυγχάνεται η παραγωγή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας και η επεξεργασία των αποβλήτων, χωρίς να απαιτούνται επιπρόσθετες εγκαταστάσεις με ότι συνεπάγεται αυτό.

Η αναερόβια συγχώνευση/συνεπεξεργασία κατάλληλα επιλεγμένων αποβλήτων παρουσιάζει εξαιρετικό επιστημονικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, καθώς, όπως έχει αποδειχθεί, το προερχόμενο από διαφορετικές πηγές μίγμα οργανικού φορτίου επιτρέπει τα συνεργατικά αποτελέσματα στον μεταβολισμό των αναερόβιων βακτηρίων, στην ενεργειακή απόδοση, στην επεξεργασία των εναπομεινάντων στερεών και συμβάλει στην μείωση του κόστους, καθώς στην πλειονότητα των περιπτώσεων αυξάνει την απόδοση σε βιοαέριο.

Η αλματώδης αύξηση της παραγωγής βιοντίζελ, έχει σαν αποτέλεσμα την αντίστοιχη αλματώδη αύξηση της παραγόμενης ακατέργαστης γλυκερίνης. Επομένως μια από τις διαδικασίες επεξεργασίας και αξιοποίησης της γλυκερίνης θα μπορούσε να είναι και η αναερόβια χώνευση. Τέλος στη σημερινή εποχή η παραγωγή των απορριμμάτων από τον άνθρωπο αυξάνεται συνεχώς μεγεθύνοντας και τα απορρέοντα προβλήματα.

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι να γίνει μια συστηματική μελέτη της δυνατότητας παραγωγής βιοαερίου σε εργαστηριακό αναερόβιο αντιδραστήρα με προσθήκη γλυκερίνης και αστικών στερεών αποβλήτων στην αστική ιλύ.

ABSTRACT

Biogas is one of the widespreadest renewable energy sources in the countries of European Union. However, it does not present currently corresponding progress in Greece. Besides, biogas production systems have been installed in most big cities waste water treatment plants, which mainly aiming in the elaboration of sludge of biological treatment and not in the most optimal production of biogas.

Waste water treatment plants could increase dramatically their production in biogas, with the addition of other types of waste, providing large amounts of electrical and thermal energy. With this way is achieved the production of renewable energy sources and the treatment of waste as well, without requiring extra plants and all that it entails.

The anaerobic digestion/processing of appropriately selected waste is of great scientific interest recent years. As it has been proved, the organic load mixture coming from different sources allows the synergistic effects on the metabolism of anaerobic bacteria in energy output in the processing of the remaining solids and helps to reduce cost, since in most cases increases biogas output.

The rapid increase in biodiesel production has resulted in a corresponding surge in the produced crude glycerin. Therefore one of the treatment processes and utilization of glycerol could be and anaerobic digestion. Finally nowadays the production of human waste by increasing enlarging and the resulting problems.

The object of this paper is to make a systematic study of the biogas potential in laboratory anaerobic reactor by adding glycerin and municipal solid waste in urban sludge.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία με τίτλο «Προσθήκη οργανικών αστικών στερεών απορριμμάτων και γλυκερίνης σε αναερόβιο αντιδραστήρα που επεξεργάζεται αστική ύλη» πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια πτυχιακής εργασίας της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών του τμήματος Μηχανολογίας, Οι αναλύσεις διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Διαχείρισης και Επεξεργασίας Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών Αποβλήτων της Σχολής Τεχνολογίας Γεωπονίας του ΤΕΙ Κρήτης.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Θρασύβουλο Μανιό, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Τεχνολογίας Γεωπονίας του ΤΕΙ Κρήτης, υπεύθυνο του Εργαστηρίου Διαχείρισης και Επεξεργασίας Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών Αποβλήτων, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την εκπλήρωση της παρούσας εργασίας.

Στην συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Διαχείρισης και Επεξεργασίας Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών Αποβλήτων, του Τμήματος Τεχνολογίας Γεωπονίας για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και για την καθοδήγηση τους κατά την διεξαγωγή των πειραματικών διεργασιών. Συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Φουντουλάκη Μιχάλη, για την καθοδήγηση του σε θέματα χημικών αναλύσεων και την Μαραγκάκη Αγγελική για την συνεχή καθοδήγησή της κατά την διάρκεια της συνεργασίας μας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	7
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	9
ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ ΚΑΙ ΑΣΤΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ.....	9
2.1 Εισαγωγή	9
2.2 Γλυκερίνη.....	9
2.3 Οργανικό κλάσμα αστικών αποβλήτων.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	14
ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	14
3.1 Εισαγωγή	14
3.2 Μικροβιολογία Αναερόβιας Επεξεργασίας	15
3.2.1 Μικροβιολογία της μη μεθανογόνου φάσης.....	17
3.2.2 Μικροβιολογία της μεθανογόνου φάσης.....	19
3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση	20
3.3.1 Θερμοκρασία	21
3.3.2 pH.....	21
3.3.3 Αλκαλικότητα	22
3.3.4.Θρεπτικά	23
3.3.5 Τοξικές ουσίες	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	26
ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	26

4.1 Εισαγωγή	26
4.2 Μέτρηση pH	26
4.3 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD).....	27
4.4 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών.....	28
4.5 Προσδιορισμός αζώτου κατά kjeldahl.....	29
4.6 Προσδιορισμός Φωσφόρου.....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	32
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	32
5.1 Πειραματική διάταξη	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	35
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	35
6.1 Εισαγωγή	35
6.2 Προσδιορισμός του pH από την Τροφοδοσία και τον Αντιδραστήρα.....	35
6.3 Προσδιορισμός του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD).....	36
6.4 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TS – VS).....	37
6.5 Προσδιορισμός ποσότητας Βιοαερίου.....	39
6.6 Προσδιορισμός σύστασης Βιοαερίου	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	41
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	41
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το βιοαέριο αποτελεί μια από τις πλέον διαδεδομένες ΑΠΕ στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ωστόσο στην Ελλάδα δεν παρουσιάζει προς το παρόν αντίστοιχη πρόοδο. Την ίδια στιγμή όμως, σε όλες τις μεγάλες πόλεις έχουν εγκατασταθεί στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων συστήματα παραγωγής βιοαερίου, τα οποία λειτουργούν στοχεύοντας κυρίως στην επεξεργασία της λάσπης του βιολογικού καθαρισμού (ΛΒΚ) και όχι στη βέλτιστη παραγωγή βιοαερίου.

Οι ήδη εγκαταστημένες και εν λειτουργία μονάδες θα μπορούσαν με την προσθήκη και άλλων τύπων αποβλήτων να αυξήσουν δραματικά την παραγωγή τους σε βιοαέριο, αποδίδοντας έτσι σημαντικές ποσότητες ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. Με τον τρόπο αυτό ταυτόχρονα επιτυγχάνεται η παραγωγή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας και η επεξεργασία των αποβλήτων, χωρίς να απαιτούνται επιπρόσθετες εγκαταστάσεις με ότι συνεπάγεται αυτό.

Η αναερόβια συγχώνευση/συνεπεξεργασία κατάλληλα επιλεγμένων αποβλήτων παρουσιάζει εξαιρετικό επιστημονικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, καθώς, όπως έχει αποδειχθεί, το προερχόμενο από διαφορετικές πηγές μίγμα οργανικού φορτίου επιτρέπει τα συνεργατικά αποτελέσματα στον μεταβολισμό των αναερόβιων βακτηρίων, στην ενεργειακή απόδοση, στην επεξεργασία των εναπομεινάντων στερεών και συμβάλει στην μείωση του κόστους, καθώς στην πλειονότητα των περιπτώσεων αυξάνει την απόδοση σε βιοαέριο.

Από την άλλη πλευρά, η γλυκερίνη είναι μια τρισθενής αλκοόλη η οποία απαντάται στη φύση σε όλα τα ζωικά και φυτικά λίπη στη μορφή γλυκεριδίων. Όταν αυτά τα λίπη υποστούν μετεστεροποίηση με την προσθήκη αλκοόλης (συνήθως μεθανόλη) για τον σχηματισμό βιοντίζελ, η γλυκερίνη ανακτάται στην αρχική της μορφή ως παραπροϊόν της αντίδρασης.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται παγκοσμίως μια αλματώδη αύξηση στην σύνθεση βιοντίζελ. Στην Ευρώπη για παράδειγμα, η ετήσια παραγωγή του συγκεκριμένου βιοκαυσίμου, από 1.065.000 τόνους το 2002 ανήλθε στους 3.184.000 τόνους το 2005 και στους 6.069.000 τόνους το 2006. Αποτέλεσμα αυτής της αύξησης είναι να συσσωρεύονται σημαντικές ποσότητες γλυκερίνης που όπως αναφέρθηκε είναι το κύριο παραπροϊόν της παραγωγής βιοντίζελ. Υπολογίζεται ότι κάθε 9 kg βιοκαυσίμου που παράγεται δημιουργείται 1 kg γλυκερίνης

Η καθαρή γλυκερίνη έχει μεγάλο εύρος εφαρμογών στις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμακευτικών, συνθετικών και καλλυντικών. Γι' αυτό το λόγο η γλυκερίνη που παράγεται στις μονάδες σύνθεσης βιοντίζελ καθαρίζεται και διοχετεύεται στις διάφορες αυτές εφαρμογές.

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι να γίνει μια συστηματική μελέτη της δυνατότητας παραγωγής βιοαερίου σε εργαστηριακό αναερόβιο αντιδραστήρα με προσθήκη γλυκερίνης και αστικών στερεών αποβλήτων στην αστική ιλύ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ ΚΑΙ ΑΣΤΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

2.1 Εισαγωγή

Ένα από τα πλέον δύσκολα προβλήματα της χώρας μας και των χωρών της νότιας Ευρώπης είναι η διαχείριση και αξιοποίηση των αγροτοβιομηχανικών και αγροτοκτηνοτροφικών παραπροϊόντων, υπολειμμάτων και αποβλήτων.

Στο παρόν κεφάλαιο αναλύονται τα οργανικά υπολείμματα τα οποία εξετάζονται στην συγκεκριμένα εργασία.

2.2 Γλυκερίνη

Με την εμπειρική ονομασία γλυκερίνη, (glycerin ή glycerol), φέρεται η χημική οργανική ένωση προπανοτριόλη η οποία αποτελείται από τρία άτομα άνθρακα όπου ο πρώτος και ο τελευταίος συνδέονται με 2 άτομα υδρογόνου και μια ρίζα υδροξυλίου, ενώ ο μεσαίος με ένα άτομο υδρογόνου και ένα υδροξύλιο, όπως περιγράφεται στο συντακτικό τύπο: $\text{HOCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}$. Αναφέρεται και ως γλυκερόλη.

Στα διάφορα εμπορικά παρασκευάσματα, όπου η περιεχόμενη καθαρή ουσία είναι περισσότερη του 95%. Την εμπειρική ονομασία γλυκερίνη την οφείλει στον Σεβρέλ (Chevreul) που πρώτος την ονομάτισε από τη γλυκιά γεύση της.

Η γλυκερίνη ανακαλύφθηκε από τον Σέελε (Scheele), το 1779. Πρόκειται για ουσία ημίρρευση σε κανονική θερμοκρασία με σημείο τήξης τους 17 C, και σημείο ζέσεως τους 290°C όπου και παρατηρείται ταυτόχρονη αποσύνθεση. Χαμηλότερα των 17°C βρίσκεται σε κατάσταση ιξώδους μορφής (πυκνόρρευστο) με ειδικό βάρος περίπου 1,265. Είναι μια τρισθενής αλκοόλη (τριόλη) η οποία, υπό την επίδραση ήπιων οξειδωτικών μέσων, μετατρέπεται σε γλυκερόζη, ενώ υπό την επίδραση ισχυρών

οξειδωτικών μετατρέπεται σε γλυκερινικό οξύ. Θερμαινόμενη με KHSO_4 σχηματίζει την ακόρεστη αλδεύδη ακρολεΐνη.

Η Γλυκερίνη παρέχει εστέρες, τα λεγόμενα γλυκερίδια, εκ των οποίων σημαντικότερα είναι τα λιπίδια που σχηματίζονται με τα λιπαρά οξέα. Αναμιγνύεται εύκολα με το νερό και την αιθυλική αλκοόλη και διαλύεται με ακετόνη, πλην όμως είναι αδιάλυτη στον κοινό αιθέρα.

Βιομηχανικά η γλυκερίνη παρασκευάζεται ως ακατέργαστο υποπροϊόν υδρόλυσης λιπών και ελαίων κατά την παραγωγή λιπαρών οξέων ή σαπώνων. Η προκύπτουσα "ακατέργαστη γλυκερίνη" υποβάλλεται στη συνέχεια σε καθαρισμό και στη συνέχεια σε απόσταξη, ώστε να περιοριστεί η περιεκτικότητα σε νερό μέχρι ποσοστού 3%, προκειμένου έτσι να χρησιμοποιηθεί σε φαρμακευτικά ή βιομηχανικά προϊόντα.

Επειδή, όμως, με αυτή τη διεργασία δεν καλύπτονται όλες οι ανάγκες της αγοράς, για την παρασκευή γλυκερίνης χρησιμοποιείται επίσης, ως πρώτη ύλη, και το προπένιο από το οποίο, ως ενδιάμεσο προϊόν, παράγεται γλυκιδόλη.

Η γλυκερίνη απαντάται στη φύση σε όλα τα ζωικά και φυτικά λίπη στη μορφή γλυκεριδίων. Όταν αυτά τα λίπη υποστούν μετεστεροποίηση με την προσθήκη αλκοόλης (συνήθως μεθανόλη) για τον σχηματισμό βιοντίζελ, η γλυκερίνη ανακτάται στην αρχική της μορφή ως παραπροϊόν της αντίδρασης.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείτε παγκοσμίως μια αλματώδη αύξηση στην σύνθεση βιοντίζελ. Στην Ευρώπη για παράδειγμα, η ετήσια παραγωγή του συγκεκριμένου βιοκαυσίμου, από 1.065.000 τόνους το 2002 ανήλθε στους 3.184.000 τόνους το 2005 και στους 6.069.000 τόνους το 2006 (European Biodiesel Board, 2006). Αποτέλεσμα αυτής της αύξησης είναι να συσσωρεύονται σημαντικές ποσότητες γλυκερίνης που όπως αναφέρθηκε είναι το κύριο παραπροϊόν της παραγωγής βιοντίζελ. Υπολογίζεται ότι κάθε 9 kg βιοκαυσίμου που παράγεται δημιουργείται 1 kg γλυκερίνης (Dasari et al. 2005).

Το παρόν δείγμα είναι παραπροϊόν παραγωγής βιοντίζελ το οποίο παράχθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης και Επεξεργασίας Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών Αποβλήτων για ερευνητικούς σκοπούς.



Εικόνα 2.1: Δείγμα γλυκερίνης.

2.3 Οργανικό κλάσμα αστικών αποβλήτων

Από τον καιρό των πρώτων οργανωμένων κοινωνιών τα παραπροϊόντα των δραστηριοτήτων του ανθρώπου αποτέλεσαν σημαντικό πρόβλημα. Στη σημερινή εποχή που οι δραστηριότητες αυτές γίνονται ολοένα και πιο σύνθετες η παραγωγή αυτών των παραπροϊόντων, των απορριμμάτων δηλαδή, αυξάνεται συνεχώς μεγεθύνοντας και τα απορρέοντα προβλήματα. Κάθε χρόνο από την ανθρώπινη δραστηριότητα δημιουργούνται εκατομμύρια τόνοι οικιακών απορριμμάτων που κυμαίνονται ανάλογα με τη χώρα, από 260 έως 725 kg το χρόνο για κάθε άτομο (άνδρα, γυναίκα ή παιδί).

Αστικά οργανικά απορρίμματα είναι τα ζωικής και κυρίως φυτικής προέλευσης «σκουπίδια», τα οποία παράγονται στην κουζίνα, στους κήπους, σε εμπορικά υποστατικά ή άλλους τύπους αστικών υποστατικών και σε δημόσιους χώρους, τα οποία είναι εξ' ολοκλήρου βιοαποικοδομήσιμα. Τα υπολείμματα φαγητών, είναι απορρίμματα τα οποία είναι σε θέση να υποστούν αναερόβια ή αερόβια αποσύνθεση.

Παρακάτω παρουσιάζεται το επεξεργασμένο δείγμα αστικών αποβλήτων. Ουσιαστικά το παρόν δείγμα έχει δεχθεί πολυτοποίηση ώστε να ληφθεί ένα ομογενές υλικό.



Εικόνα 2.2: Επεξεργασμένο δείγμα αστικών αποβλήτων.

Στον όρο αστικά στερεά απόβλητα ή ΑΣΑ (Municipal Solid Waste) περιλαμβάνονται τα οικιακά απόβλητα, καθώς και άλλα απόβλητα, τα οποία λόγω φύσης ή σύνθεσης, είναι παρόμοια με τα οικιακά, όπως απόβλητα από εμπορικές και συναφείς δραστηριότητες, κτίρια γραφείων και ιδρύματα (σχολεία, νοσοκομεία, κυβερνητικά κτίρια). Περιλαμβάνει επίσης ογκώδη απόβλητα (στρώματα, έπιπλα κ.α.) και απόβλητα κήπων, φύλλα, κλαδιά, κηπευτικά, καθώς και απόβλητα από καθαρισμό δρόμων.

Στα αστικά απορρίμματα που διαχειρίζονται οι φορείς αποκομιδής περιλαμβάνονται:

- Κατάλοιπα κάθε φύσης, όπως οικιακά απορρίμματα, φύλλα, χαρτιά που τοποθετούνται μέσα στις πλαστικές σακούλες.
- Κατάλοιπα από χώρους εκθέσεων αγορές, εορτές, κλπ , που συγκεντρώνονται επίσης σε μεγάλα δοχεία για την αποκομιδή τους.

Δεν περιλαμβάνονται στα αστικά απορρίμματα:

- Αδρανή και κατάλοιπα δημοσίων έργων,

- Βιομηχανικές στάχτες, σκουριές, μολυσματικά νοσοκομείων, υπολείμματα σφαγείων,
- Πολύ ογκώδη αντικείμενα που απαιτούν ειδικό τρόπο μεταφοράς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

3.1 Εισαγωγή

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης η οποία λαμβάνει χώρα και στη φύση μπορεί να προσδιοριστεί ως η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανικό υλικό, απουσία οξυγόνου, μετατρέπεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα (Toerien and Hattingh, 1969).

Ιστορικά η ύπαρξη αυτών των αερίων ήταν γνώστη από την αρχαιότητα, ωστόσο η παρατήρηση του Alessandro Volta (1776) ότι σε ιζήματα σε βαλτώδεις περιοχές παράγεται ένα εύφλεκτο αέριο οδήγησε την επιστημονική κοινότητα στην μελέτη της βιολογικής παραγωγής του μεθανίου.

Ένα αιώνα νωρίτερα ο Leeuwenhoek (1680) ήταν ο πρώτος επιστήμονας που παρατήρησε αναερόβιους μικροοργανισμούς. Ωστόσο, την εποχή εκείνη δεν ήταν ακόμη κατανοητή η ανακάλυψη του αυτή. Έτσι έπρεπε να περάσουν περίπου 200 χρόνια για να πιστοποιηθεί η ύπαρξη αναερόβιων βακτηρίων από Louis Pasteur (1862). Το 1913 ο Beijerinck επανέλαβε με ακρίβεια τα πειράματα του Leeuwenhoek και ταυτοποίησε το αναερόβιο μικροοργανισμό *Clostridium butyricum*.

Σήμερα, η αναερόβια επεξεργασία με ταυτόχρονη παραγωγή μεθανίου είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την σταθεροποίηση της παραγόμενης λάσπης στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, ενώ χρησιμοποιείται ακόμη για την επεξεργασία στερεών απορριμμάτων και αστικών λυμάτων (Metcalf and Eddy, 1991, Gunaseelan, 1977, Van Starkenburg, 1997).

Από τις αρχές του προηγούμενου αιώνα μέχρι τώρα έχουν δημοσιευθεί πολλές εργασίες για την λειτουργία αναερόβιων αντιδραστήρων. Ωστόσο, υπήρχαν δυσκολίες

στην σύγκριση των αποτελεσμάτων, λόγω του μεγάλου πλήθους υποστρωμάτων και μικροοργανισμών που λαμβάνουν μέρος στη συνολική διεργασία. Γι' αυτό το λόγο τα τελευταία χρόνια καταβλήθηκαν σημαντικές προσπάθειες για να συνδεθούν η μικροβιολογία και η βιοχημεία της αναερόβιας χώνευσης και οι θεωρητικές και πρακτικές παρατηρήσεις των αναερόβιων βιοαντιδραστήρων.

Στο κεφάλαιο αυτό σημειώνονται οι κύριες αναφορές για την μικροβιολογία και την βιοχημεία της αναερόβιας επεξεργασίας καθώς και η σημερινή τεχνολογία για την λειτουργία αναερόβιων αντιδραστήρων.

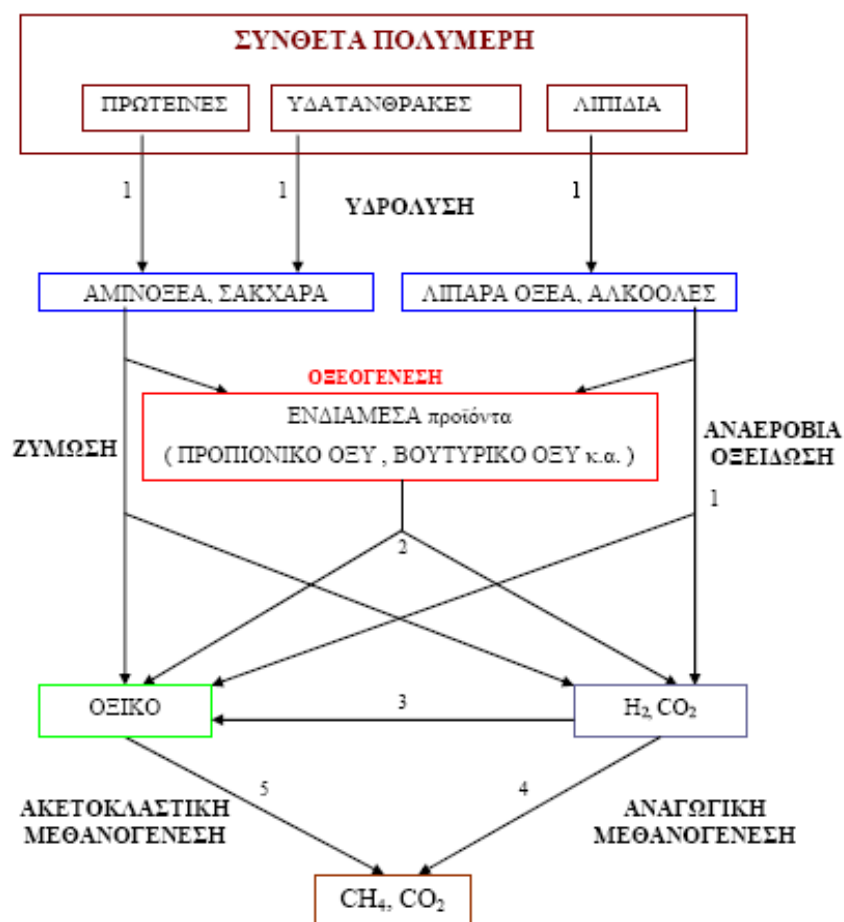
3.2 Μικροβιολογία Αναερόβιας Επεξεργασίας

Η αναερόβια βιοαποδόμηση του σύνθετου οργανικού υλικού περιγράφεται ως μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων με οριζόντιες και παράλληλες αντιδράσεις (Σχήμα 3.1) (Pavlostathis and Giraldo-Gomez,1991). Αρχικά σύνθετες πολυμερικές ενώσεις όπως είναι οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λίπη υδρολύονται από εξωτερικά ενζυμα σε διαλυτά προϊόντα μικρότερου μεγέθους έτσι ώστε να μπορούν να εισχωρήσουν διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης στο εσωτερικό του κυττάρου. Αυτές οι σχετικά απλές διαλυτές ενώσεις ζυμώνονται ή οξειδώνονται αναερόβια σε πτητικά λιπαρά οξέα, αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και αμμωνία. Τα πτητικά λιπαρά οξέα μετατρέπονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος, παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, είτε από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από το υδρογόνο είτε από το οξικό.

Η συνολική διαδικασία της μετατροπής του σύνθετου οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να υποδιαιρεθεί σε 7 στάδια ανάλογα με το σχήμα 3.1 (Pavlostathis and Giraldo-Gomez,1991):

1. Υδρόλυση του σύνθετου οργανικού υλικού,
2. Ζύμωση των αμινοξέων και των σακχάρων,
3. Αναερόβια οξείδωση των μεγάλων μήκους λιπαρών οξέων και αλκοολών,
4. Αναερόβια οξείδωση των ενδιάμεσων προϊόντων,

5. Παραγωγή οξικού από διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο,
6. Μετατροπή του οξικού σε μεθάνιο,
7. Παραγωγή μεθανίου με αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από υδρογόνο,



Σχήμα 3.1: Μετατροπή του οργανικού υλικού προς μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991).

Οι κύριες ομάδες βακτηρίων που παίρνουν μέρος σε αυτές τις αντιδράσεις χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- (1) βακτήρια ζύμωσης,
- (2) οξικογόνα βακτήρια που παράγουν υδρογόνο,
- (3) οξικογόνα βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο
- (4) μεθανογόνα βακτήρια που ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα

(5) ακετοκλαστικά μεθανογόνα βακτήρια.

Ένα γενικό κριτήριο κατάταξης των μικροοργανισμών είναι η σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζεται η κατάταξη των μικροοργανισμών ανάλογα με την ικανότητα τους να χρησιμοποιούν – και με ποιο τρόπο – το οξυγόνο.

Πίνακας 3.1: Κατάταξη των μικροοργανισμών με κριτήριο σχέση της κυτταρικής λειτουργίας με το οξυγόνο (Αγγελής, 2000)

Μικροοργανισμοί	Ιδιότητα
1. Αερόβιοι (aerobes)	Χρησιμοποιούν το μοριακό οξυγόνο
2. Προαιρετικά αναερόβιοι (facultative anaerobes)	Χρησιμοποιούν το μοριακό οξυγόνο αλλά μπορούν να ζήσουν με ζυμωτικό μεταβολισμό και σε αναερόβιες συνθήκες
3. Υποχρεωτικά αναερόβιοι (obligate anaerobes)	Δεν διαθέτουν την ικανότητα του μοριακού οξυγόνου
3α. Αδιάφοροι αναερόβιοι (indifferent anaerobes)	Μπορούν να επιβιώσουν και σε αναερόβιες συνθήκες
3β. Ανθεκτική στον αέρα Αναερόβιοι (aerotolerant anaerobes)	Έχουν κάποιο όριο ανοχής και στη συγκέντρωση οξυγόνου στο περιβάλλον τους
3γ. Αυστηρά αναερόβιοι (strict anaerobes)	Πεθαίνουν ακόμα και με ίχνη ελεύθερου οξυγόνου στο περιβάλλον τους

Γενικά στην αναερόβια χώνευση μπορούμε να πούμε ότι σε πρώτο στάδιο ένα ετερογενές σύμπλεγμα μικροοργανισμών μετατρέπει τις πρωτεΐνες, τους υδατάνθρακες και τα λίπη, κυρίως σε λιπαρά οξέα και σε ένα δεύτερο στάδιο, τα τελικά προϊόντα του μεταβολισμού των μικροοργανισμών του πρώτου σταδίου μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από μία ξεχωριστή φυσιολογικά ομάδα αυστηρώς αναερόβιων βακτηρίων που ονομάζονται μεθανογόνα βακτήρια (Toerien and Hattingh, 1969). Στη συνέχεια μελετώνται ξεχωριστά οι δύο αυτές κύριες ομάδες μικροοργανισμών που συμβάλλουν στην αναερόβια επεξεργασία.

3.2.1 Μικροβιολογία της μη μεθανογόνου φάσης

Έχει διαπιστωθεί η παρουσία διάφορων ομάδων μικροοργανισμών στο στάδιο της μη μεθανογόνου φάσης της αναερόβιας χώνευσης όπως είναι τα βακτήρια,

πρωτόζωα και οι μύκητες ενώ έχουν απομονωθεί πολλά είδη των μικροοργανισμών αυτών. Η ύπαρξη, ο αριθμός, ο τύπος και το είδος των μικροοργανισμών αυτών κάτω από αναερόβιες συνθήκες εξαρτάται από τα ποιοτικά και τα ποσοτικά χαρακτηριστικά των προς επεξεργασία αποβλήτων.

Η κύρια κατηγορία μικροοργανισμών που απαντώνται στους αναερόβιους αντιδραστήρες είναι τα βακτήρια. Στη μη μεθανογόνο φάση υπάρχουν είτε προαιρετικά αναερόβια είτε υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια. Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται διάφορα είδη μη μεθανογόνων βακτηρίων που έχουν καταγραφεί στην αναερόβια χώνευση. Όσον αφορά την υδρόλυση του σύνθετου οργανικού υλικού λαμβάνουν μέρος διάφορα βακτήρια όπως είναι τα κυτταρινολυτικά βακτήρια που παράγουν κυρίως οξικό και προπιονικό οξύ, τα ημικυτταρινολυτικά βακτήρια που παίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή αμμωνίας κατά την διάσπαση των αμινοξέων, τα αμυλολυτικά βακτήρια, τα πρωτεϊνολυτικά βακτήρια και τα λιπολυτικά βακτήρια. Έχει βρεθεί ότι τα υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια παίζουν σημαντικό ρόλο στην υδρολυτική ενεργότητα του χωνευτήρα, ιδιαίτερα όταν επεξεργάζονται αστικά λύματα. Σε παρόμοια συμπεράσματα έφτασαν και οι Toerien et al. (1967) υποστηρίζοντας ότι τα υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια είναι η κύρια ομάδα μικροοργανισμών για την παραγωγή οξέων, σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες που θεωρούσαν τα προαιρετικά αναερόβια βακτήρια ως τα σημαντικότερα για την παραγωγή οξέων.

Πίνακας 3.2: Μη μεθανογόνα βακτήρια που έχει διαπιστωθεί η παρουσία τους στην αναερόβια χώνευση

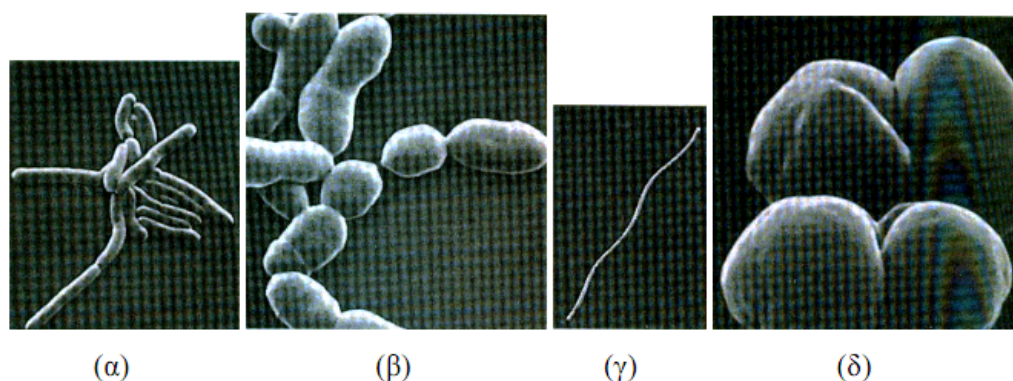
Γένος	Είδος	Αναφορά
Aerobacter	A. Aerogenes	Toerien (1967a)
Aeromonas	Aeromonas sp.	Kotze et al. (1968)
Alcaligenes	A. boykerii	Toerien (1967b)
Bacillus	B. cereus	Hattingh et al. (1967)
Bacteroides	Bacteroides sp.	Post et al (1967)
Clostridium	C. aminovalericum	Hardman and Stadman (1960)
Escherichia	E. coli	McCarty et al. (1962)
Leptospira	L. biflexa	Toerien (1967b)

Micrococcus	M. candidus	Toerien (1967a)
Neisseria	N. catarrhalis	McCarty et al. (1962)
Pseudomonas	P. denitrificans	Burbank et al. (1966)
Sarcina	S. lutea	Burbank et al. (1966)
Streptococcus	S. diploides	Buck et al. (1953)
Streptomyces	S. bikiniensis	Toerien (1967a)

3.2.2 Μικροβιολογία της μεθανογόνου φάσης

Η παραγωγή μεθανίου είναι το βασικό χαρακτηριστικό των μεθανογόνων μικροοργανισμών και αποτελεί το κύριο καταβολικό προϊόν τους. Φυλογενετικά οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί ανήκουν στα αρχαιοβακτήρια που διαφέρουν από τα κοινά βακτήρια σε ορισμένα χαρακτηριστικά, όπως είναι η θέση των λιπιδίων στην κυτταρική μεμβράνη, η έλλειψη πεπτιδογλυκάνης, διαφορές στην αλληλουχία του RNA κ.α (Ferry, 1993).

Έχει βρεθεί μια μεγάλη ποικιλία μεθανογόνων μικροοργανισμών που διαφέρουν σε μέγεθος και σχήμα (Εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1: Κύτταρα μεθανογόνων αρχαιοβακτηρίων που δείχνουν την μορφολογική ποικιλία των μικροοργανισμών αυτών α) *Methanobrevibacter ruminantium* (διάμετρος κυττάρου 0.7 μm) β) *Methanobacterium AZ* (διάμετρος κατάρρου 1μm) γ) *Methanospirillum hungatti* (διάμετρος κυττάρου 0.4μm) δ) *Methanosarcina barkeri* (διάμετρος κυττάρου 1.7μm).

Υπάρχουν τρεις διαφορετικές ομάδες υποστρωμάτων που μπορούν να καταναλώσουν οι οργανισμοί αυτοί παράγοντας ενέργεια για τις λειτουργίες του

κυττάρου α)τύπου διοξειδίου του άνθρακα β) μεθυλομάδες γ) οξικό. Στον πίνακα 3.3 παρουσιάζονται οι κυριότερες αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου.

Πίνακας 3.3: Κυριότερες αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου

Υπόστρωμα	Αντιδράσεις προϊόντα	ΔG^0 (KJ)
Τύπου CO ₂ →		
CO ₂ + 4H ₂ →	CH ₄ +2H ₂ O	-131
4HCOOH + 4H ⁺ →	CH ₄ +3CO ₂ +2H ₂ O	-145
4CO + 2H ₂ O →	CH ₄ +3CO ₂	-210
Μεθυλομάδες		
4CH ₃ OH →	3CH ₄ +CO ₂ +2H ₂ O	-319
4CH ₃ NH ₃ Cl + 2H ₂ O →	3CH ₄ +CO ₂ +4NH ₄ Cl	-230
Οξικό		
CH ₃ COO ⁻ + H ₂ O →	CH ₄ +3CO ₂ +2H ₂ O	-31

Όλοι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν NH₄⁺ ως πηγή αζώτου ενώ σε όλα τα είδη είναι απολύτως απαραίτητο το νικέλιο, ο σίδηρος και το κοβάλτιο ως ιχνοστοιχεία. Επίσης έχει βρεθεί ένας σημαντικός αριθμός συνενζύμων που είναι μοναδικά και τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στη λειτουργία των μικροοργανισμών αυτών.

3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Εκτός από τα απαραίτητα υποστρώματα και τους κατάλληλους μικροβιακούς πληθυσμούς υπάρχουν και ορισμένοι περιβαλλοντικοί παράγοντες, όπως είναι η θερμοκρασία, το pH, η αλκαλικότητα, τα θρεπτικά στοιχεία και οι τοξικές ουσίες που επιδρούν στην διαδικασία παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια επεξεργασία. Ο έλεγχος αυτών των παραγόντων εξασφαλίζει και την σωστή λειτουργία της αναερόβιας επεξεργασίας.

3.3.1 Θερμοκρασία

Η μεθανογένεση είναι μια διαδικασία η οποία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία. Μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν βρεθεί σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιακών περιοχών από 2⁰C σε θαλάσσια ιζήματα μέχρι πάνω από 100⁰C σε γεωθερμικές περιοχές. Γενικά οι ρυθμοί των αντιδράσεων αυξάνονται με την θερμοκρασία μέχρι τους 60⁰C. Για παράδειγμα ο χρόνος διπλασιασμού της παραγόμενης ποσότητας H₂-CO₂ στους 37⁰C για τον *Methanococcus voltae* είναι περίπου 2 ώρες ενώ ο αντίστοιχος χρόνος για τον *Methanococcus thermolithotrophicus* στους 65⁰C είναι 1 ώρα.

Για την λειτουργία των αναερόβιων αντιδραστήρων έχουν βρεθεί δύο βέλτιστες θερμοκρασιακές διαφορές, η μεσόφιλη (35⁰C) και η θερμόφιλη (55⁰C με 60⁰C), ανάμεσα στις οποίες οι ρυθμοί μειώνονται. Η μείωση αυτή θεωρείται ότι οφείλεται στην έλλειψη προσαρμογής των μικροοργανισμών (Macki and Bryant, 1981). Ωστόσο έχει αναφερθεί αναερόβια επεξεργασία λυμάτων σε χωνευτήρες που λειτουργούσαν ακόμη και στους 15⁰C (Zeeman et al, 1988).

Αυτή η θερμοφιλική τάση των μεθανογόνων μικροοργανισμών είναι κοινή σχεδόν για όλα τα αρχαιοβακτήρια. Για να προσαρμοστεί ένας μικροοργανισμός σε υψηλές θερμοκρασίες θα πρέπει να μπορεί να διατηρήσει την δομή και τις λειτουργίες των μακρομορίων του (πρωτεΐνες, νουκλεϊνικά οξέα και λιπίδια) καθώς αυξάνει η θερμοκρασία. Φαίνεται ότι οι μεθανογόνοι έχουν αυτούς τους κατάλληλους μηχανισμούς να διατηρούν σταθερές τις πρωτεΐνες τους. Επίσης, επειδή μόνο τα αρχαιοβακτήρια μπορούν να αναπτυχθούν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 90⁰ C, τα λιπίδια που σχηματίζουν την μεμβράνη θα πρέπει να έχουν ειδικά χαρακτηριστικά για να διατηρήσουν την συνοχή της. Αξιοσημείωτο είναι ότι ενώ οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αντέχουν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, απότομες μεταβολές τις θερμοκρασίας μπορούν να αποβούν μοιραίες για την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

3.3.2 pH

Οι περισσότερες διεργασίες αναερόβιας επεξεργασίας λειτουργούν σε περίπου ουδέτερο pH. Διαφοροποιήσεις από αυτήν την περιοχή παρατηρούνται εξαιτίας της συσσώρευσης όξινων ή βασικών μεταβολικών προϊόντων όπως είναι τα λιπαρά οξέα ή

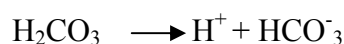
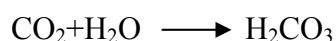
η αμμωνία αντίστοιχα. Η αύξηση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων είναι από τα πιο κοινά προβλήματα των αναερόβιων αντιδραστήρων και συμβαίνει συνήθως όταν οι οξικογόνοι και ή οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν παρεμποδιστεί με αποτέλεσμα τα οξέα να μην καταναλώνονται από αυτούς και να συσσωρεύονται στον χώνευτήρα. Η ευαισθησία στην μείωση του pH είναι μεγαλύτερη για τα μεθανογόνα βακτήρια από ότι στα ζυμωτικά βακτήρια. Κατά συνέπεια ενώ η παραγωγή των οξέων από τους ζυμωτικούς μικροοργανισμούς συνεχίζεται, η μεθανογένεση έχει παρεμποδιστεί αυξάνοντας συνεχώς το πρόβλημα της οξύτητας στον αντιδραστήρα και οδηγώντας τελικά σε αποτυχία τη διεργασία.

Ωστόσο, παραγωγή μεθανίου έστω και σε μικρές ποσότητες μπορεί να συμβεί είτε σε όξινο είτε σε βασικό περιβάλλον υποδηλώνοντας ότι η μεθανογένεση δεν περιορίζεται μόνο στα όρια του ουδετέρου pH. Η *Methanosarcina barkeri* και η *Methanosarcina vacuolata*, δύο μεθανοβακτήρια που καταναλώνουν οξικό, αναπτύσσονται και σε pH~5. Επίσης μεθανογόνοι μικροοργανισμοί σε βαλτώδη τύρφη παράγουν σημαντικές ποσότητες μεθανίου και σε pH~3 ενώ η βέλτιστη τιμή τους είναι σε pH~6. Από την άλλη μεριά, έχει παρατηρηθεί ανάπτυξη μεθανοβακτηρίων σε pH~9.

3.3.3 Αλκαλικότητα

Μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν βρεθεί σε διαφορετικής αλκαλικότητας περιβάλλοντα, από γλυκά μέχρι υπεραλατούχα νερά. Ωστόσο έχει αναφερθεί ότι αλκαλικότητες πάνω από 0.2M Na⁺ παρεμποδίζουν την παραγωγή μεθανίου (Boone, 1991).

Η επαρκής ποσότητα αλκαλικότητας είναι σημαντική για την ρύθμιση του pH. Σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα παράγεται αλκαλικότητα (κατά την διάσπαση των οργανικών υπολειμμάτων) κυρίως σε μορφή διττανθρακικών που βρίσκονται σε ισορροπία με το διοξείδιο του άνθρακα στην αέρια φάση (στο συγκεκριμένο pH). Οι εξισώσεις που αναπαριστούν την ισορροπία αυτή είναι οι εξής



Η συγκέντρωση των ιόντων $[H^+]$ και του pH του συστήματος μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση ισορροπίας:

$$[H^+] = k_1 \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}$$

Στις τιμές pH από 6.6 μέχρι 7.4 και σε τυπική σύσταση διοξειδίου του άνθρακα στην αέρια φάση 30 με 40%, η διττανθρακική αλκαλικότητα κυμαίνεται από 1000mg/l μέχρι 5000mg/l $CaCO_3$. Όταν η συγκέντρωση των πτητικών οξέων είναι μικρή σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα, η ολική αλκαλικότητα είναι σχεδόν ίση με την διττανθρακική αλκαλικότητα (Malina et al, 1991).

3.3.4. Θρεπτικά

Για να πραγματοποιηθεί η διάσπαση των οργανικών μορίων και να παραχθεί μεθάνιο χρειάζεται να υπάρχουν στον αναερόβιο αντιδραστήρα κάποια απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη και τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Γενικά τα επίπεδα στην τροφοδοσία των βασικών θρεπτικών C και N συνήθως εκφράζονται με το λόγο COD/N που πρέπει να κυμαίνεται από 400/7 έως 1000/7 (Henze and Harremoes, 1983). Παρόμοια ο βέλτιστος λόγος N/P είναι 7/1 (Stronach et al, 1986).

Επίσης διάφορα ιχνοστοιχεία είναι απαραίτητα για τη μεθανογένεση όπως είναι ο σίδηρος, το νικέλιο, το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το βάριο, το βολφράμιο, ο μόλυβδος, το σελήνιο και το κοβάλτιο. Τα στοιχεία αυτά συνήθως εμπλέκονται στο ενζυμικό σύστημα των μεθανογόνων και οξικογόνων βακτηρίων. Στις περισσότερες περιπτώσεις αναερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων τα ιχνοστοιχεία που είναι απαραίτητα βρίσκονται σε περίσσεια στην τροφοδοσία (Stronach et al, 1986).

3.3.5 Τοξικές ουσίες

Η διαδικασία παραγωγής μεθανίου μπορεί να προσδιοριστεί από διάφορες ουσίες που είναι τοξικές για την μεθανογένεση όπως είναι το οξυγόνο, η αμμωνία, τα λιπαρά οξέα, τα βαρέα μέταλλα, τα θειούχα και θειικά ιόντα και διάφορες άλλες ξενοβιοτικές ενώσεις.

Το οξυγόνο είναι τοξικό ακόμα και σε ίχνη για τα αυστηρώς αναερόβια μεθανογόνα βακτήρια. Μελέτες, ωστόσο, έδειξαν ότι ενώ οι μεθανογόνοι δεν

αναπτύσσονται και δεν παράγουν μεθάνιο, ορισμένοι από αυτούς είναι αρκετά ανθεκτικοί στο οξυγόνο. Για παράδειγμα ο *Methanobrevibacter arboriphilus* και ο *Methanobacterium thermoautotrophicum* μπορούν να συντηρηθούν για μερικές ώρες μετά την έκθεση τους στο οξυγόνο, ενώ ο *Methanosarcina barkeri* αντέχει για πάνω από 24 ώρες (Kiener and Leisinger, 1983).

Η αμμωνία επίσης μπορεί να δράσει παρεμποδιστικά στην διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης. Η τιμή της συγκέντρωσης που είναι τοξική στους μικροοργανισμούς εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως είναι το pH και η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων, καθώς και από τον τρόπο που εκτίθεται στα μεθανοβακτήρια, με την ελεύθερη μορφή να θεωρείται γενικά πιο τοξική από την ιονισμένη μορφή (Malina et al, 1991). Η συγκέντρωση αμμωνίας που παρεμποδίζει την παραγωγή μεθανίου είναι μεταξύ 1500 και 3000mg/l ενώ από 4000mg/l και πάνω επέρχεται πλήρης αναστολή της διεργασίας (Stronach et al, 1986). Από την άλλη μεριά, ο μη μεθανογόνος πληθυσμός επηρεάζεται σε συγκεντρώσεις αμμωνίας μεγαλύτερες από 6000mg/l (Cross et al, 1983).

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων παρεμποδίζει την μεθανογένεση. Οι επιπτώσεις που είχαν οι ουσίες αυτές εξαρτώνται συχνά και από άλλες περιβαλλοντικές συνθήκες (pH, αλκαλικότητα) που επικρατούν στον αναερόβιο αντιδραστήρα. Πτητικά οξέα, όπως το οξικό και το βουτυρικό, εμφανίζουν μικρή τοξικότητα όταν το pH είναι ουδέτερο. Αντίθετα το προπιονικό οξύ είναι τοξικό και για τα μεθανογόνα και για τα οξεογόνα βακτήρια. Επίσης τα ανώτερα λιπαρά οξέα (π.χ. στεατικό, παλμιτικό, λαουρικό κ.α.) παρεμποδίζουν τη δραστηριότητα των οξυκολιτικών μεθανογόνων βακτηρίων. Γενικά τα πτητικά λιπαρά οξέα αναγνωρίζονται ως τα πιο σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα της αναερόβιας διεργασίας και προτείνονται ως οι παράμετροι ελέγχου όλης της διαδικασίας (Pind et al, 1999).

Η παρουσία βαρέων σε συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων όπως είδαμε είναι απαραίτητη για την λειτουργία πολλών βακτηρίων. Ωστόσο όταν οι ουσίες αυτές βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, επιδρούν αρνητικά στην αναερόβια χώνευση. Είναι δύσκολο να προσδιοριστούν με ακρίβεια τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που αρχίζουν να είναι τοξικά, αφού εξαρτώνται από τις συνθήκες λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα, ενώ είναι πιθανό τα βακτήρια να προσαρμόζονται στην παρουσία μετάλλων και να αυξάνει σταδιακά η ανθεκτικότητα

τους σε αυτά. Γενικά η σειρά που μειώνεται η τοξικότητα των μετάλλων είναι Ni>Ca>Pb>Cr>Zn (Hayes et al, 1978).

Το υδρόθειο (H₂S) και γενικότερα τα θειούχα ανιόντα (HS⁻, S₂⁻) είναι από τους πιο ισχυρούς παρεμποδιστές της αναερόβιας χώνευσης. Μελέτες έδειξαν ότι είναι τοξικό για τα μεθανογόνα βακτήρια σε συγκεντρώσεις μεταξύ 200-1500mg/l. Η τοξικότητα του υδρόθειου όπως και των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από το pH.

Τέλος, η παρουσία διάφορων ανθρωπογενών ενώσεων στην αναερόβια διεργασία έχει αρνητικές επιπτώσεις στο σύστημα. Γενικά διάφορες οργανικές ενώσεις που περιλαμβάνουν αλκύλομάδες, αλογονοομάδες, νιτροομάδες, και θειοομάδες, παρεμποδίζουν την παραγωγή μεθανίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται όλες οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας πτυχιακής εργασίας καθώς και τα εργαστηριακά μηχανήματα.

4.2 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH στα υγρά δείγματα έγινε με την χρήση φορητού πεχαμέτρου της Crison GLP 21.

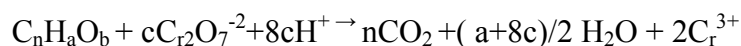


Εικόνα 4.1: Πεχάμετρο της Crison GLP 21.

4.3 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Ως Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (ΧΑΟ) ορίζεται η ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου, που απαιτείται για την οξείδωση των συστατικών ενός δείγματος από ισχυρά οξειδωτικό μέσο. Ο προσδιορισμός του ΧΑΟ βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι οργανικές ενώσεις, με ελάχιστες εξαιρέσεις μπορούν να οξειδωθούν από ισχυρά οξειδωτικά. Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) με θέρμανση και σε ισχυρά όξινες συνθήκες. Ως καταλύτης για την οξείδωση των αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιείται θειϊκός άργυρος ($AgSO_4$). Για την αποφυγή της δέσμευσης των ιόντων αργύρου από χλωριούχα, βρωμιούχα, και ιωδιούχα ιόντα, τα οποία συνήθως υπάρχουν στα απόβλητα, γίνεται προσθήκη ιόντων υδραργύρου με τη μορφή θειϊκού υδραργύρου ($HgSO_4$), τα οποία συμπλοκοποιούνται με τα ιόντα αλογόνων, οδηγώντας τα σε ίζημα.

Η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται γενικά από την εξίσωση:



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

Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου έγινε με τη μέθοδο της κλειστής επαναρροής που περιγράφεται στο Standard Methods, με φωτομέτρηση στα 600 nm των ιόντων Cr^{3+} που προκύπτουν από την οξείδωση του οργανικού υλικού.



Εικόνα 4.2: Φούρνος για την προετοιμασία των COD.

4.4 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Το σύνολο των στερεών που υπάρχουν στα ύδατα (αιρούμενα, διαλυμένα καθιζάνοντα) αποτελούν τα ολικά στερεά, η μέτρηση των οποίων παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το επίπεδο επιβάρυνσης που έχει υποστεί ο υδατικός αποδέκτης. Τόσο τα αιωρούμενα στερεά όσο και τα ολικά στερεά διακρίνονται σε πτητικά (Volatile, VS) και σταθερά (Fixed, FS). Τα πτητικά είναι αυτά που αεριοποιούνται σε θερμοκρασία 550°C και αντιπροσωπεύουν κυρίως τα οργανικά στερεά ενώ τα σταθερά είναι το υπόλειμμα της καύσης και αποτελούνται από ανόργανα στερεά.

Ο προσδιορισμός των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο, που περιγράφεται στο βιβλίο “Standard Methods for the examination of water and wastewater”.

Ολικά αιωρούμενα στερεά (ΟΑΣ) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα καλώς αναμειγμένου δείγματος τοποθετείται σε προζυγισμένη κάψα. Το υλικό ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο στους 103-105 °C. Η αύξηση του βάρους της κάψας αντιπροσωπεύει τα ολικά αιωρούμενα στερεά.

Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά αποτελούν το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών, το οποίο εξαερώνεται στους 550°C. Για τον προσδιορισμό τους, η κάψα στην οποία έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά πυρακτώνεται, μέχρι σταθερού βάρους σε πυραντήριο στους 550°C. Η μείωση του βάρους της κάψας αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά.

Παρακάτω απεικονίζεται η διαδικασία:



Εικόνα 4.3: Τοποθέτηση δειγμάτων στους 105°C για 24h.



Εικόνα 4.4: Τοποθέτηση δειγμάτων στους 550°C για 2h.

4.5 Προσδιορισμός αζώτου κατά kjeldahl

Ορισμένη ποσότητα ξηρού δείγματος τοποθετείται στον πυθμένα ενός σωλήνα καύσης. Η οργανική ουσία οξειδώνεται μεθειϊκό οξύ παρουσία καταλύτη, το άζωτο (εκτός από αυτό των νιτρικών) μετατρέπεται ποσοτικά σε αμμωνία και αυτή σεθειϊκό αμμώνιο.



Τοθειϊκό αμμώνιο σεθερμό αλκαλικό περιβάλλον διασπάται και παράγεται αμμωνία, η οποία ψύχεται και διαβιβάζεται σε διάλυμα βορικού οξέος όπου δεσμεύεται με την μορφή βορικού αμμωνίου. Ακολουθεί ογκομέτρηση μεθειϊκό οξύ. Ο όγκος του προτύπου διαλύματος 0,1N που καταναλώθηκε μετατρέπεται σε ποσότητα αζώτου. Οι αντιδράσεις παραγωγής και δέσμευσης της αμμωνίας έχουν ως εξής:



Ο υπολογισμός του Αζώτου γίνεται με βάση τις παρακάτω εξισώσεις ανάλογα σε τι μέγεθος επιθυμούμε να εκφράσουμε τη συγκέντρωση:

$$\alpha. \quad \%N = \frac{1,4 * c * (V - V_b)}{\text{Βάρος δείγματος σε g}}$$

$$\beta. \quad \text{mgN/L} = \frac{14000 * c * (V - V_b)}{\text{Όγκος δείγματος σε mL}}$$

$$\gamma. \quad \text{mgN/Kg ή ppmN} = \frac{14000 * c * (V - V_b)}{\text{Βάρος δείγματος σε g}}$$

όπου:

c: η συγκέντρωση του τιτλοδοτικού διαλύματος σε N,

V: ο όγκος του τιτλοδοτικού διαλύματος σε mL που απαιτήθηκε κατά την τιτλοδότηση του δείγματος,

V_b: ο όγκος του τιτλοδοτικού διαλύματος σε mL που απαιτήθηκε κατά τη τιτλοδότηση του τυφλού δείγματος. Παρακάτω απεικονίζεται η διαδικασία:



Εικόνα 4.5: Μηχάνημα της πέψης (Kjeldahl Digestion Instrument)



Εικόνα 4.6: Σύστημα απόσταξης Varopdest.

4.6 Προσδιορισμός Φωσφόρου

Ο φώσφορος απαντάται στα φυσικά νερά και στα υγρά απόβλητα σχεδόν αποκλειστικά σαν φωσφορικά. Τα φωσφορικά αυτά κατηγοριοποιούνται στα ορθοφωσφορικά, στα συμπυκνωμένα φωσφορικά και στα φωσφορικά που είναι δεσμευμένα με οργανικές ενώσεις. Τα φωσφορικά στα ύδατα προέρχονται από γεωργικές δραστηριότητες (κυρίως από τη χρήση λιπασμάτων), την απόρριψη αστικών λυμάτων και υγρών βιομηχανικών αποβλήτων καθώς και από βιολογικές διεργασίες.

Καθορισμένες ποσότητες φωσφορικών είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη των φυτών και των ζώων, σε μεγάλες όμως συγκεντρώσεις και σε συνδυασμό με την παρουσία νιτρικών προκαλείται το φαινόμενο του ευτροφισμού.

Η μέθοδος προσδιορισμού του ολικού φωσφόρου στα υγρά απόβλητα αποτελείται από δύο στάδια :α) μετατροπή των διαφόρων μορφών του φωσφόρου στα διαλυτά ορθοφωσφορικά β) αντίδραση του μολυβδαινικού αμμωνίου και του τρυγικού καλιοαντιμονύλιου με τα ορθοφωσφορικά σε ελαφρώς όξινο περιβάλλον και δημιουργία ενός ετεροπολικού οξέος – του φωσφομολυβδαινικού το οποίο ανάγεται σε έντονα χρωματισμένο μολυβδαινικό μπλε με το ασκορβικό οξύ.

Ο προσδιορισμός του ολικού Φωσφόρου έγινε με την μέθοδο που περιγράφεται στο Standard Methods, με φωτομέτρηση στα 890 nm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

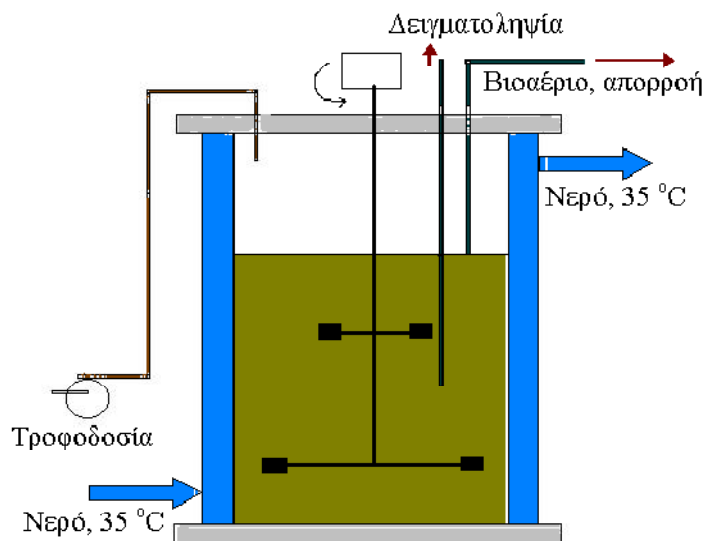
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Πειραματική διάταξη

Για τη μελέτη της αναερόβιας επεξεργασίας χρησιμοποιήθηκε ένας αναερόβιος αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας (CSTR). Ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα είναι 4 L, ενώ ο λειτουργικός όγκος ρυθμίστηκε, στα 3 L. Όπως βλέπουμε από την εικόνα 5.1, ο αντιδραστήρας έχει διπλότοιχα τοιχώματα, από τα οποία περνά θερμαινόμενο νερό στους 35 °C με την βοήθεια υδατόλουτρου. Η απορροή του αντιδραστήρα πραγματοποιείται με φυσική ροή (χωρίς αντλία) λόγω της αύξησης της πίεσης στο εσωτερικό από την παραγωγή βιοαερίου. Η ανάδευση εξασφαλίζεται από ένα αργόστροφο κινητήρα ο οποίος έχει εγκατασταθεί στην κορυφή του αντιδραστήρα. Το υλικό του αντιδραστήρα αναδεύεται περιοδικώς για δεκαπέντε λεπτά δύο φορές την ώρα.

Αρχικά, ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με αναερόβια ύλη που προέρχεται από τον Βιολογικό Καθαρισμό της πόλης του Ηρακλείου, και περιείχε 13,69 g / L TS, 9,68 g / L VS και 16.4 g / L COD. Πρώτη ύλη προστέθηκε μια φορά την ημέρα με συνολικό όγκο τροφοδοσίας του 125ml ημερησίως και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

Η τροφοδοσία του συστήματος διατηρούταν σε κλειστή φιάλη σε θερμοκρασία 4°C. Η τροφοδοσία γίνεται χειροκίνητα. Επίσης η απορροή συλλέγεται σε κλειστή φιάλη, ενώ το παραγόμενο βιοαέριο καταλήγει σε σακουλάκι αποθήκευσης όπου το βιοαέριο μετριέται με εκτόπιση νερού.



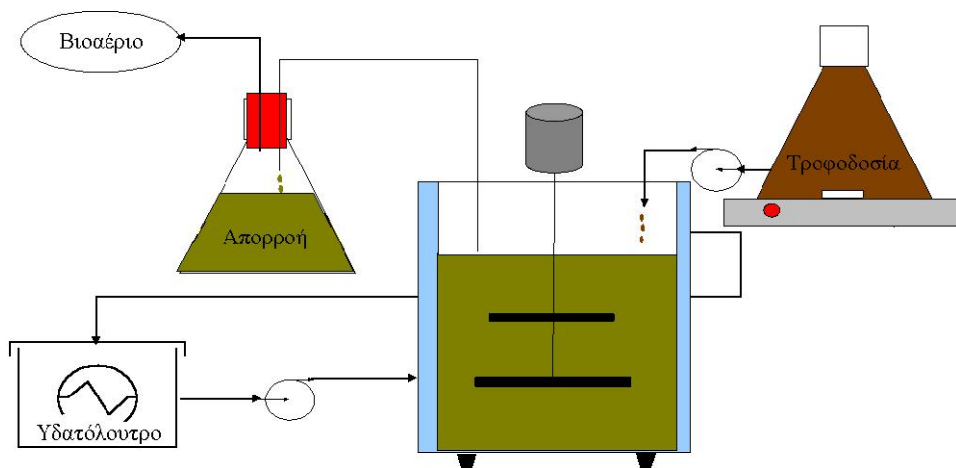
Σχήμα 5.1: Πειραματική διάταξη αναερόβιου αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας (CSTR).

Στο σχήμα 5.2 παρουσιάζεται συνολικά η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη λειτουργία του αναερόβιου CSTR.

Ο αντιδραστήρας ξεκίνησε με υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 h. Η τροφοδοσία ήταν μείγμα αστικών στερεών αποβλήτων και γλυκερίνης. Για να είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων με αστική ιλύ λειτούργησε συγχρόνως αντιδραστήρας όπου η τροφοδοσία ήταν 100% αστική ιλύ. Η λειτουργία των αντιδραστήρων κράτησε 75 μέρες από 6 Οκτωβρίου 2014 έως 19 Δεκεμβρίου 2014.

Συγκεκριμένα τα αναμίγματα είναι:

1. Ιλύ 90% και μίγμα 10% ΑΣΑ (5%) και γλυκερίνης (5%),
2. Ιλύ 100%.



Σχήμα 5.2: Πειραματική διάταξη αναερόβιας επεξεργασίας αστικών στερεών αποβλήτων σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας (CSTR).



Σχήμα 5.3: Εργαστηριακοί αντιδραστήρες εργαστηρίου Διαχείρισης Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών αποβλήτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

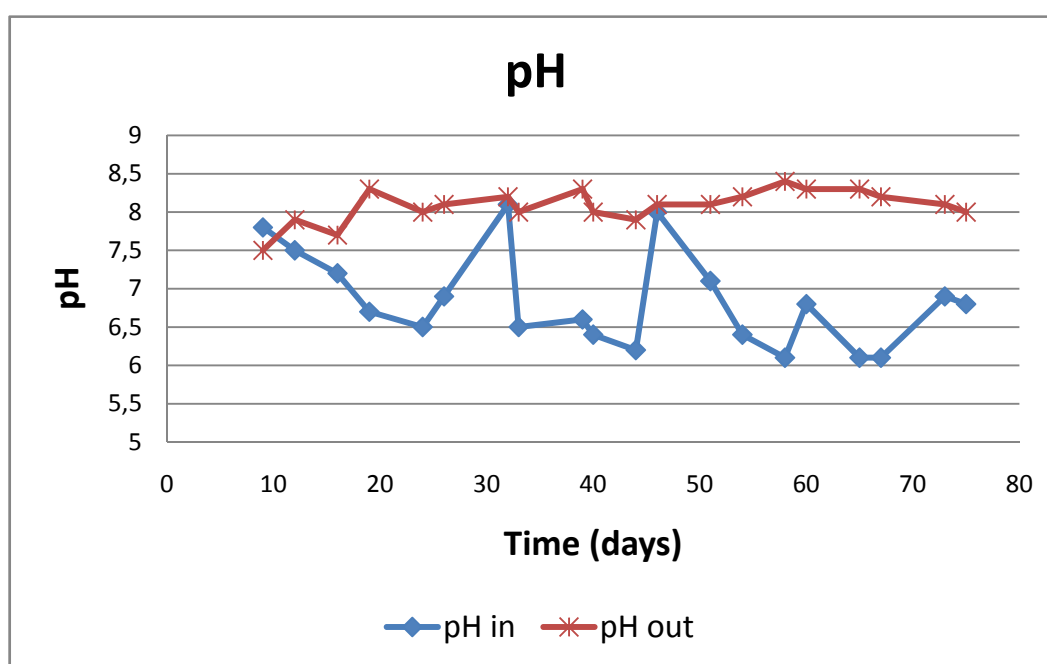
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων που έχουν γίνει από τις 6 Οκτωβρίου 2014 έως τις 19 Δεκεμβρίου 2014 καθώς και τα συμπεράσματα που προκύπτουν.

6.2 Προσδιορισμός του pH από την Τροφοδοσία και τον Αντιδραστήρα

Στο σχήμα 6.1 βλέπουμε τις τιμές του pH που πάρθηκαν από την τροφοδοσία και τον αντιδραστήρα.

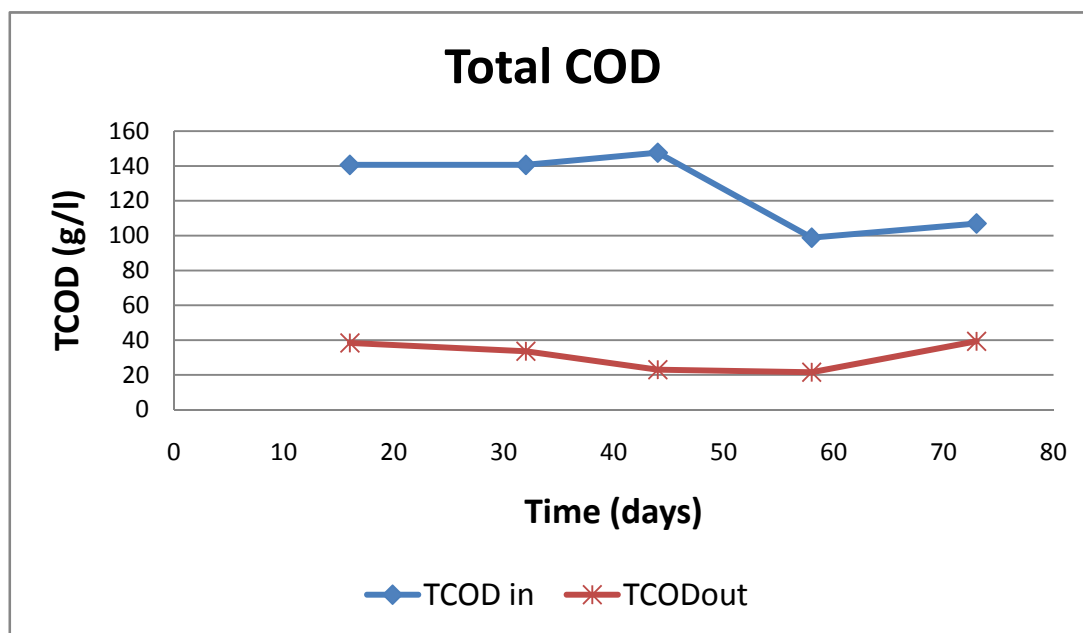


Σχήμα 6.1: Μέτρηση pH από τον Αντιδραστήρα και την Τροφοδοσία.

Παρατηρείται ότι η μέγιστη τιμή του pH στην τροφοδοσία είναι 8.1 και ο μέσος όρος της τιμής του pH είναι 6.8. Όσον αφορά τον αντιδραστήρα η μέγιστη τιμή του pH είναι 8.4 και ο μέσος όρος είναι 8.1.

6.3 Προσδιορισμός του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

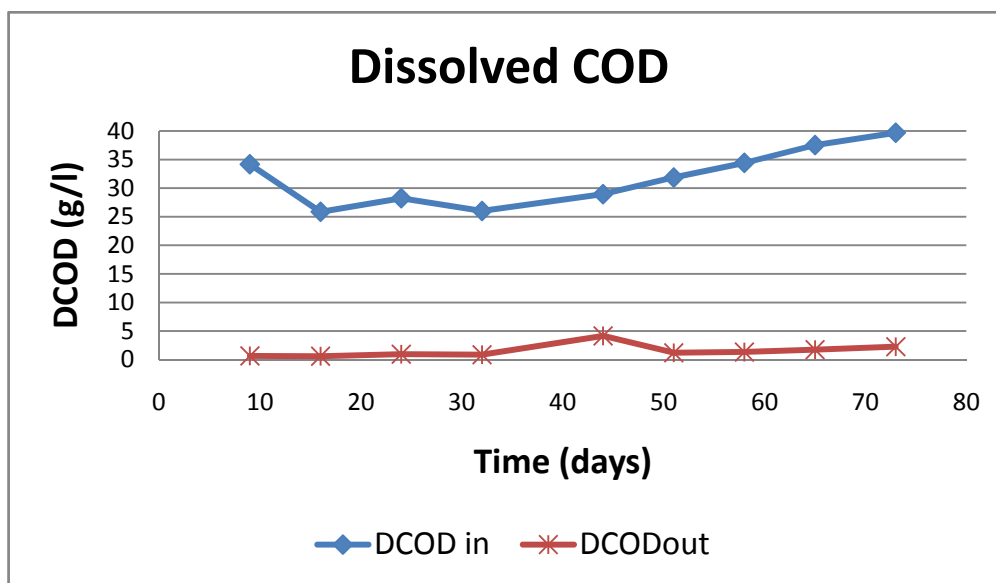
Στο σχήμα 6.2 βλέπουμε τις τιμές του T-COD από τις μετρήσεις που πήραμε από την τροφοδοσία και τον αντιδραστήρα.



Σχήμα 6.2 Μέτρηση T-COD από την Τροφοδοσία και τον αντιδραστήρα.

Παρατηρείται μείωση του T-COD από μέση τιμή της τροφοδοσίας 127g/l σε μέση τιμή 31g/l στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Στο σχήμα 6.3 βλέπουμε τον προσδιορισμό του D-COD από την Τροφοδοσία και τον αντιδραστήρα.

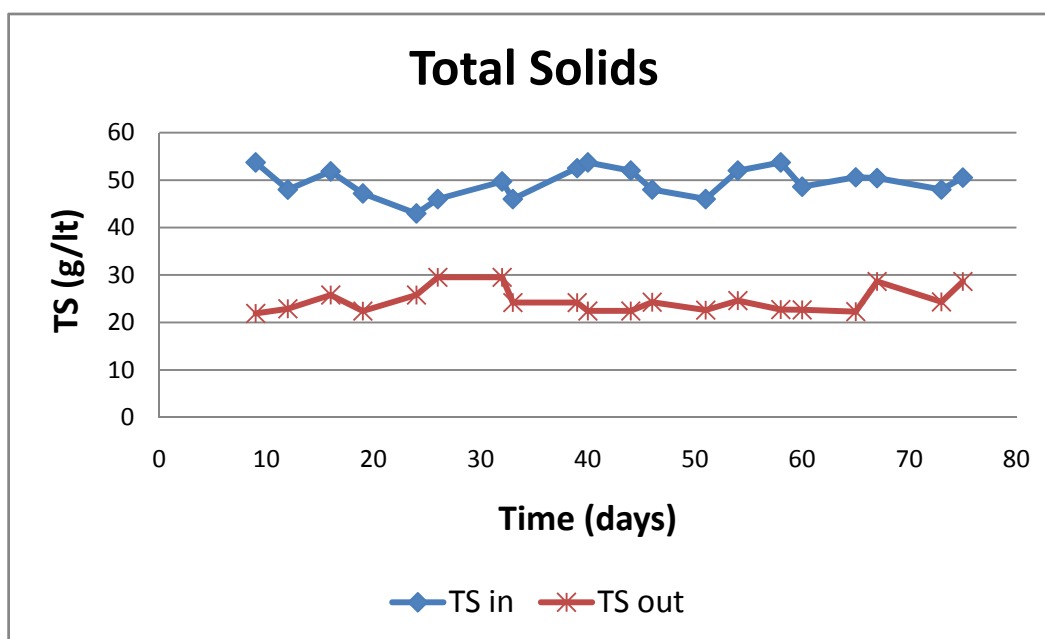


Σχήμα 6.3: Μέτρηση D-COD από την Τροφοδοσία και τον αντιδραστήρα.

Στην Τροφοδοσία οι τιμές του D-COD σε g/l είχαν κατά μέσο όρο 31.85 ενώ στον αντιδραστήρα οι τιμές του D-COD σε g/l είχαν κατά μέσο όρο 1.50.

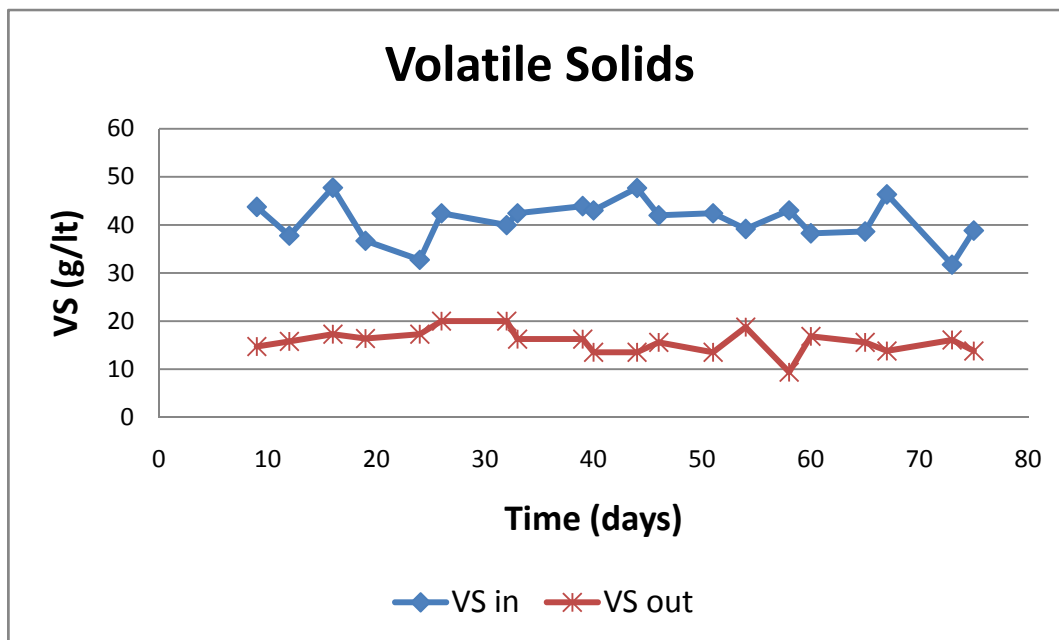
6.4 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TS – VS)

Στο σχήμα 6.4 θα δούμε τον προσδιορισμό των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TS) από τον Αντιδραστήρα και την Τροφοδοσία.



Σχήμα 6.4: Προσδιορισμός Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TS) από τον Αντιδραστήρα και την Τροφοδοσία.

Η μέση τιμή των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TS), στην Τροφοδοσία σε g/lit είναι 49.60. Η μέση τιμή των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TS), στον Αντιδραστήρα σε g/lit είναι 24.6.

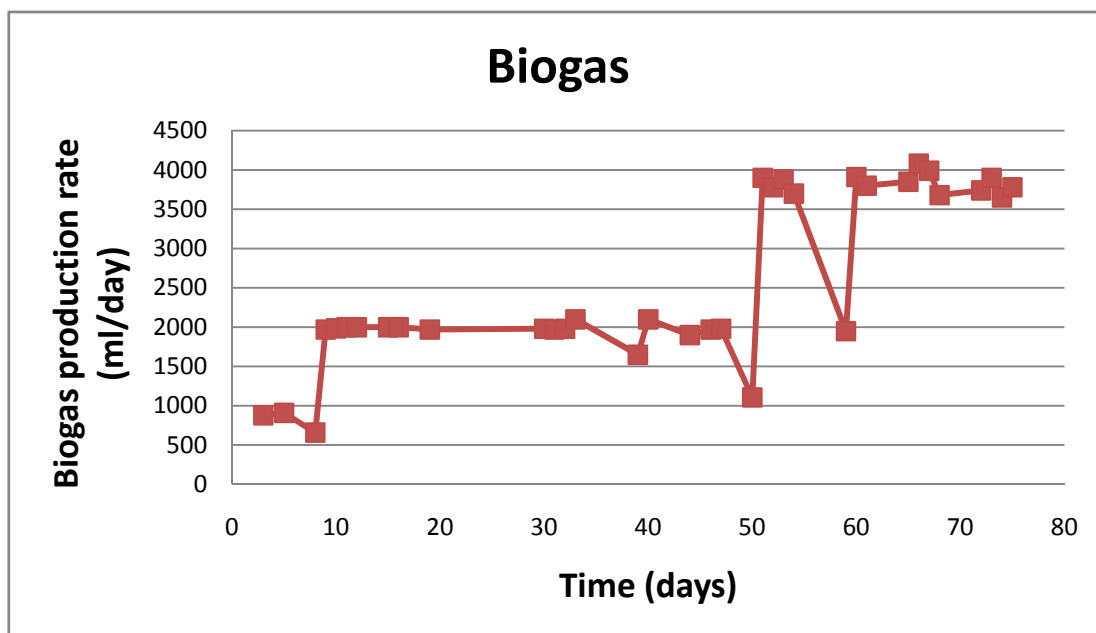


Σχήμα 6.5: Προσδιορισμός Πτητικών Στερεών (VS) από τον Αντιδραστήρα και την Τροφοδοσία.

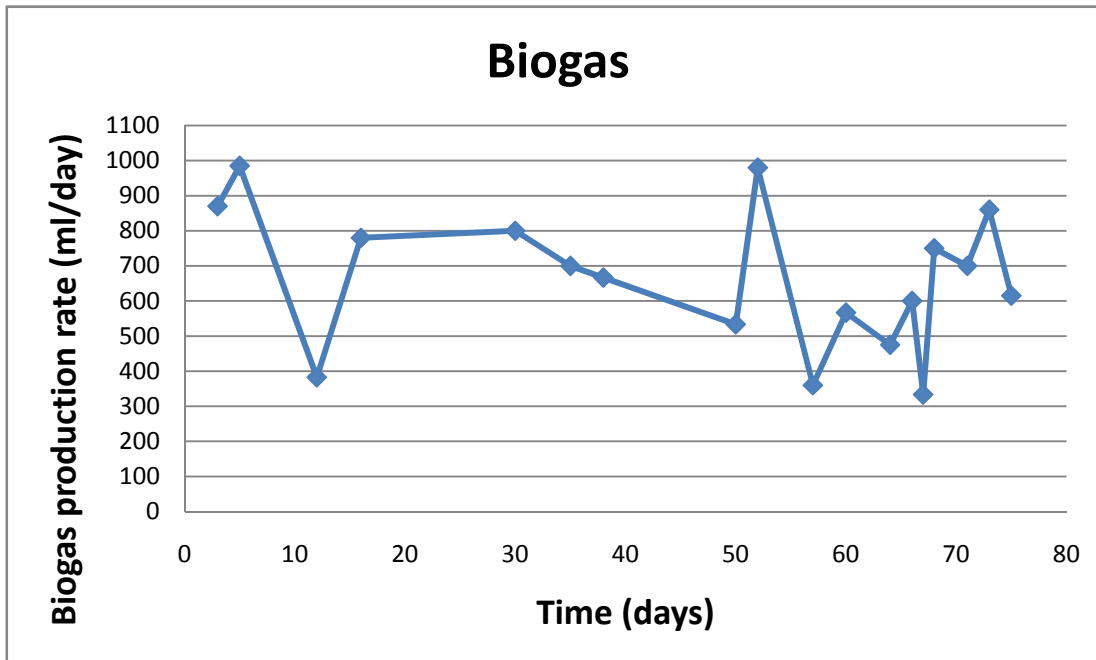
Η μέση τιμή των Πτητικών Στερεών (VS), στην Τροφοδοσία σε g/lit είναι 41. Η μέση τιμή των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TS), στον Αντιδραστήρα σε g/lit είναι 16.

6.5 Προσδιορισμός ποσότητας Βιοαερίου

Στο παρακάτω σχήμα 6.6 θα δούμε την ποσότητα του Βιοαερίου που παράχθηκε από τον αντιδραστήρα με ΑΣΑ και γλυκερίνη.



Σχήμα 6.6 Προσδιορισμός ποσότητας Βιοαερίου ΑΣΑ και γλυκερίνης.

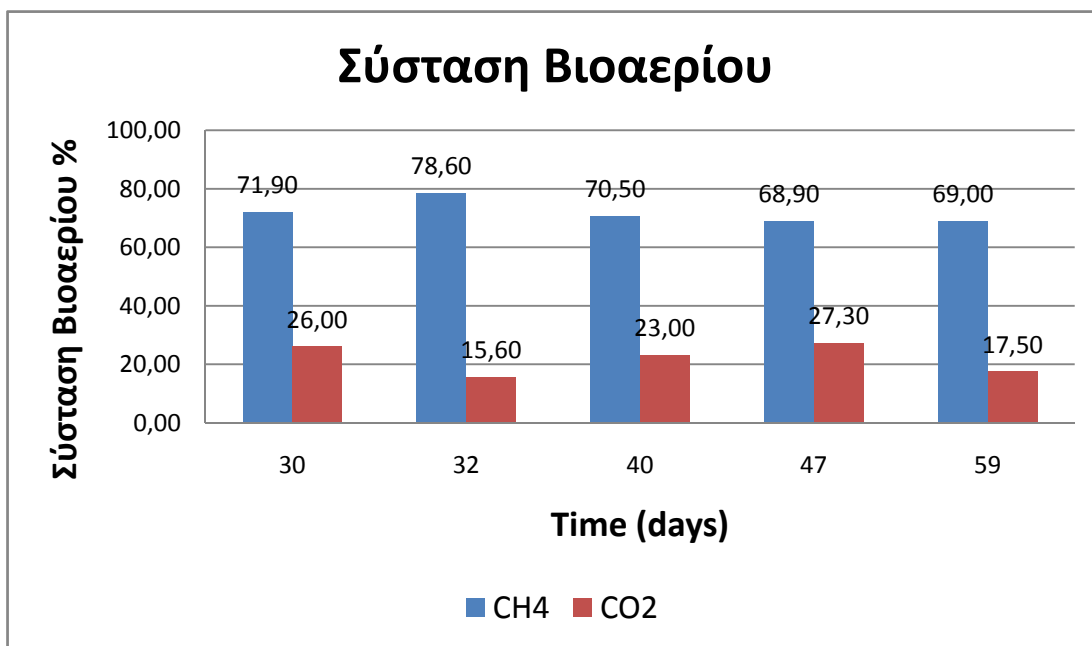


Σχήμα 6.7 Προσδιορισμός ποσότητας Βιοαερίου αστικής ιλύς.

Ο μέσος όρος της τιμής του Βιοαερίου για ΑΣΑ και γλυκερίνης είναι 2.590ml/ημέρα. Ενώ η μέγιστη τιμή του παραγόμενου Βιοαερίου είναι 4.080ml/ημέρα. Για τον αντιδραστήρα της αστικής ιλύς μετρήθηκε μέση τιμή 680ml/day.

6.6 Προσδιορισμός σύστασης Βιοαερίου

Στο σχήμα 6.8 παρατηρείται η σύσταση του βιοαερίου.



Σχήμα 6.8 Προσδιορισμός σύστασης Βιοαερίου.

Παρατηρείται μέση τιμή 71.8% CH₄ και 21.9% CO₂.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βάσει των αποτελεσμάτων στο παραπάνω κεφάλαιο αναφέρονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά τα πειράματα:

- Παρατηρείται ότι η μέση τιμή του pH στον αντιδραστήρα αυξήθηκε κατά 19% από τη μέση τιμή της τροφοδοσίας.
- Παρατηρείται ότι η μέση τιμή του T-COD στον αντιδραστήρα μειώθηκε κατά 76% από τη μέση τιμή της τροφοδοσίας.
- Παρατηρείται ότι η μέση τιμή του D-COD στον αντιδραστήρα μειώθηκε κατά 95% από τη μέση τιμή της τροφοδοσίας.
- Παρατηρείται ότι η μέση τιμή του TS στον αντιδραστήρα μειώθηκε κατά 50% από τη μέση τιμή της τροφοδοσίας.
- Παρατηρείται ότι η μέση τιμή του VS στον αντιδραστήρα μειώθηκε κατά 61% από τη μέση τιμή της τροφοδοσίας.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, το pH στον αντιδραστήρα ήταν μεταξύ 7.5 και 8.4, ενώ η τιμή της τροφοδοσίας ήταν 6.8. Η συνολική απομάκρυνση COD κατά την διάρκεια του πειράματος ήταν 76 % (μέση τιμή) (Διάγραμμα 6.2). Η απομάκρυνση των VS ήταν 61 % (Διάγραμμα 6.5). Σε σταθερές συνθήκες, η παραγωγή βιοαερίου χωρίς και με προσθήκη ΑΣΑ και γλυκερίνης ήταν 680 ml/d και 2590 ml/d αντίστοιχα. Ως εκ τούτου, η προσθήκη ΑΣΑ και γλυκερίνης ενίσχυσε την παραγωγή βιοαερίου περίπου 1910 ml/d. Η ταχεία αύξηση της παραγωγής βιοαερίου υποστηρίχθηκε από ταυτόχρονη μείωση του συνολικού COD (Διάγραμμα 6.2). Συμπερασματικά η χρήση των αστικών στερεών αποβλήτων σε συνδυασμό με την γλυκερίνη ως συν-υποστρώματος στην αναερόβια χώνευση παρουσιάζει μεγάλη βελτίωση στην απόδοση του βιοαερίου, επομένως αυτά τα οργανικά υπολείμματα είναι πολύ ελπιδοφόρα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Borges, M., Díaz, L., Gavín, J., Brito, A. (2011). "Estimation of the content of fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel samples from dynamic viscosity measurements". *Fuel Processing Technology*, Volume 92, pp. 597–599.
2. Δημητριάδης, Σ., Μιχιώτης, Α. (2007), «Διοίκηση Παραγωγικών Συστημάτων – Βασικές θεωρητικές αρχές και εφαρμογές στη λήψη επιχειρηματικών αποφάσεων», Εκδ. «Κριτική» Αθήνα.
3. <http://www.aenaon.net>.
4. <http://www.agroenergy.gr>.
5. Boone, D. (1991). "Strain GP6 is proposed as the neotype strain of *Methanothrix soehngeni* pro synonym. *Methanothrix cocillii* and *Methanosaeta concillii*". Request for an opinion. *Int. J. Syst. Bacteriol.* 41, 588-589.
6. Cross, W., Chian, S., Pohland, F., Harper, S., Kharkar, S., Cheng, S. and Lu, F. (1983) "Anaerobic Biological Treatment of Coal Gasifier Effluent", in *Biotechnology and Bioengineering Symposium No 12*, Scott, C.D. editor., John Wiley & Sons, 349-36.
7. Draaijer, H., Maas, J.A.W., Schaapman, J.E. and Khan, A. (1991). "Performance of the 5 mld UASB Reactor for Sewage Treatment at Kanpur, India" 6th Int. Symp. Anaerobic Digestion, May, Sao Paulo, Brazil, 115-124.
8. Gunaseelan V.N. (1997). "Anaerobic digestion of biomass for methane production: a review. *Biomass and Bioenergy*". 13, 83-114.
9. Kiener A. and Leisinger T. (1983). "Oxygen sensitivity of methanogenic bacteria. *Syst. Appl. Microbiol.*". 150, 249-253.

10. Pavlostathis S.G. and Giraldo-Gomez E. (1991). "Kinetics of anaerobic Treatment: a critical review. Critical reviews in Environ Control". 21(5-6), 411-490.
11. Pind, F.P., Angelidaki, I., Ahring, B.K. (1999). "The use of VFA measurements as process indicators in anaerobic reactors treating manure". II, 41-44. IAWQ. II International symposium on anaerobic digestion of solid waste. Barcelona 15-17 June.
12. Stronach, S.M., Rudd, T. and Lester, J.N. (1986). "Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment, Springer-Verlag". 21-38.
13. Toerien D.F. and Hattingh W.H.J. (1969). "Anaerobic digestion I. The microbiology of anaerobic digestion. Water Res". 3, 385-416.
14. Zeeman, G., Vens, T.J.M., Koster-Treffers, M.E. and Lettinga, G. (1988). "Start-up of low temperature digestion of manure". In Anaerobic Digestion 1988, Hall E.R. and Hobson P.N. Ed., Pergamon Press, Oxford, 397-406.
15. Αγγελής Γ. (2000). "Ολοκληρωμένη διαχείριση αποβλήτων ελαιουργείων με χρήση αυτόνομων και συνδυασμένων βιοτεχνολογικών μεθόδων επεξεργασίας". Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών. Σχολή Πολυτεχνική. Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
16. Φουντουλάκης Μ. (2005). "Τύχη και επιπτώσεις ξενοβιοτικών ουσιών κατά την αναερόβια χώνευση στερεών και υγρών αποβλήτων". Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών. Σχολή Πολυτεχνική. Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
17. Σφακιανάκη Μ. (2012). "Αναερόβια χώνευση υπολειμμάτων κίτρου για την παραγωγή βιοαερίου". Πτυχιακή εργασία. ΤΕΙ Κρήτης.
18. Κωνστάντος Γ. (2010). "Αναερόβια χώνευση γλυκερίνης για την παραγωγή βιοαερίου". Πτυχιακή εργασία. ΤΕΙ Κρήτης.
19. APHA, 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed. American Public Health Association, Washington DC, USA.