



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

## ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΝΑΞΙΟΠΟΙΗΤΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗ ΜΟΝΑΔΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

υπό  
**ΛΕΑΝΔΡΟΥ ΜΑΚΡΙΔΗ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΜΑΡΔΑΝΗ**

**Διπλωματική Εργασία**

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για  
την απόκτηση του Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού

Βόλος, 2019



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

## **ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ**

**ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΝΑΞΙΟΠΟΙΗΤΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗ ΜΟΝΑΔΑ ΜΕΛΕΤΗΣ**

υπό

**ΛΕΑΝΔΡΟΥ ΜΑΚΡΙΔΗ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΜΑΡΔΑΝΗ**

**Διπλωματική Εργασία**

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για  
την απόκτηση του Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού

Βόλος, 2019

© 2019 Λέανδρος Μακρίδης, Γεώργιος Μαρδάνης

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

## **Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:**

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων)	Δρ Νικόλαος Ανδρίτσος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Δεύτερος Εξεταστής	Δρ Βασίλης Μποντόζογλου Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Τρίτος Εξεταστής	Δρ Νίκος Πελεκάσης Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα της διπλωματικής μας εργασίας, καθηγητή κύριο Δρ Νικόλαο Ανδρίτσο για την ευκαιρία που μας έδωσε να ασχοληθούμε με αυτό το θέμα και για την καθοδήγηση που μας παρείχε για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρεία «ΒΙΟΑΕΡΙΟ ΑΦΟΙ ΣΕΪΤΗ Α.Ε» για την δυνατότητα που μας παρείχε να χρησιμοποιήσουμε τεχνικά δεδομένα των εγκαταστάσεων της, καθώς επίσης και το Καθηγητή κύριο Δρ Παπαπολυμέρου του Τμήματος Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας για τις επιστημονικές πληροφορίες που μας παρείχε σχετικά με την λειτουργία της μονάδος καθώς και για την καθοδήγησή του.

Επίσης ήθελα να εκφράσω και τις ευχαριστίες μου στους καθηγητές του τμήματος κύριο Δρ Βασίλειο Μποντόζογλου και κύριο Δρ Νίκο Πελεκάση για την ευγένεια και την προθυμία τους να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να εκφράσω και στους γονείς μου Βασιλική και Χρήστο Μακρίδη που με στήριξαν σε κάθε στάδιο της πορείας μου καθώς και την ηθική υποστήριξη που μου προσέφεραν και την υπομονή τους.

Τέλος δεν θα μπορούσα να παραλείψω τις ευχαριστίες μου στο συνεργάτη και φίλο Μαρδάνη Γιώργο.

Αφιερώνω αυτή την εργασία στον Scott.

Μακρίδης Λέανδρος

## Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής εργασίας μας καθηγητή κ. Νικόλαο Ανδρίτσο, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του για την ολοκλήρωση της εργασίας μας.

Επίσης ήθελα να εκφράσω και τις ευχαριστίες μου στους καθηγητές του τμήματος κύριο Δρ Βασίλειο Μποντόζογλου και κύριο Δρ Νίκο Πελεκάση για την ευγένεια και την προθυμία τους να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή.

Ευχαριστώ τον συμφοιτητή, συνεργάτη και φίλο Λέανδρο Μακρίδη, που χωρίς την αγαστή σύμπνοια και συνεργασία του, η εργασία δεν θα είχε υλοποιηθεί. Ευχαριστώ τους φίλους Γεώργιο Σαμαντά, Βάϊο Θεοδωρόπουλο, Δαμιανό Λίντζο και Θανάση Μπιμπίση για την ηθική υποστήριξή τους. Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου Παναγιωτη Μαρδάνη και Μαριάννα Μπαραδάκη για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Μαρδάνης Γεώργιος

# ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

## ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΝΑΞΙΟΠΟΙΗΤΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗ ΜΟΝΑΔΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

υπό

**ΛΕΑΝΔΡΟΥ ΜΑΚΡΙΔΗ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΜΑΡΔΑΝΗ**

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2019

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ Νικόλαος Ανδρίτσος,

### Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης για την παραγωγή βιοαερίου από απόβλητα χοιροτροφικών και αγροτοβιομηχανικών μονάδων, καθώς και υπολείμματα ή προϊόντα αγροτικών καλλιεργειών από την περιοχή Τυρνάβου Λάρισας.

Στο πλαίσιο αυτής της εργασίας αναφέρονται και αναλύονται οι βιοχημικές διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα στην διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης των οργανικών υλικών, οι διάφοροι μικροοργανισμοί που εμπλέκονται στις βιοχημικές αντιδράσεις, καθώς και τα στάδια επεξεργασίας των οργανικών ουσιών για την μετατροπή της οργανικής ύλης σε ανόργανη κατά την οποία παράγεται βιοαέριο.

Η απόδοση σε βιοαέριο σε ένα κλειστό σύστημα αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν στο βιοαντιδραστήρα, καθώς και από λειτουργικές παραμέτρους, που επηρεάζουν την συμπεριφορά, τη δραστηριότητα και τον ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών.

Μεταξύ των παραγόντων που αναφέρονται, η διατήρησης της θερμοκρασίας στους 37-40 °C στο βιοαντιδραστήρα αποτέλεσε αντικείμενο διερεύνησης της εργασίας και για αυτό το σκοπό υπολογίστηκαν οι εποχιακές απώλειες θερμότητας του βιοαντιδραστήρα της μονάδας μελέτης καθώς και οι ενεργειακές ανάγκες για την θέρμανση των υποστρωμάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέγιστη τιμή της απαιτούμενης θερμικής ενέργειας για την λειτουργία του βιοαντιδραστήρα ανέρχεται στα 148.7 kW<sub>th</sub> κατά τον Ιανουάριο και Δεκέμβριο ενώ η ελάχιστη στα 67.2 kW<sub>th</sub> κατά τον Ιούλιο μήνα. Από τα παραπάνω

προκύπτει ότι κατά τους χειμερινούς μήνες περίπου το 74,4 % της παραγόμενης θερμότητας από την θερμική μονάδα Συμπαγωγής (ΣΗΘ) παραμένει αναξιοποίητη θερμότητα (περίπου  $431 kW_{th}$ ), ενώ το ποσοστό αυτό φθάνει κατά τους καλοκαιρινούς μήνες έως 88,4 % ( $513 kW_{th}$ ).

Επιπλέον στην εργασία αυτή περιγράφονται οι εφαρμογές και οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την αξιοποίηση του παραγόμενου βιοαερίου και προτείνονται τρόποι αξιοποίησης της περίσσειας θερμότητας που παράγεται από την θερμική μονάδα Συμπαγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας για την αύξηση της ενεργειακής απόδοσης της μονάδος παραγωγής βιοαερίου. Συγκεκριμένα αναφέρονται στην εργασία διάφορες τεχνολογίες αξιοποίησης της θερμότητας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας καθώς και άλλες εφαρμογές για χρήση της πλεονάζουσας θερμότητας.

**Λέξεις-κλειδιά:** Αναερόβια χώνευση, εποχιακές απώλειες θερμότητας, αναξιοποίητη θερμότητα, τεχνολογίες αξιοποίησης θερμότητας, εφαρμογές θερμότητας



# STUDY OF ANAEROBIC DIGESTION FOR BIOGAS PRODUCTION

## CALCULATION OF WASTE HEAT OF ANAEROBIC DIGESTER

Leandros Makridis and Georgios Mardanis

Department of Mechanical Engineering, University of Thessaly, 2019

Supervisor: Dr Nikolaos Andritsos

Professor of of Mechanical Engineering, University of Thessaly

### Abstract

The present thesis deals with the process of anaerobic digestion for the production of biogas from pig and agro-industrial waste, as well as waste and/or products of agricultural origin of the Tyrnavos area of Larissa.

This study reports and analyzes the biochemical processes that take place in the anaerobic digestion of organic materials, the various micro-organisms involved in biochemical reactions, as well as the steps of processing organic substances to convert organic matter into inorganic which produces biogas.

Biogas yield in a closed anaerobic digestive system is influenced by environmental conditions in the bioreactor, as well as by operating parameters that influence the behavior, activity and growth rate of the organisms.

Among the factors investigated, the maintenance of the temperature 37- 40 ° C in the bioreactor has been the subject of the current study, and for this purpose the seasonal heat losses of the bioreactor and the energetic demands of the substrate were calculated.

The results showed that the maximum value of thermal energy for the function of the bioreactor was 148.7 kW<sub>th</sub> in January and December, while the minimum was 67.2 kW<sub>th</sub> in July. From the this it is calculated that during winder approximately 74.4% of the heat produced by the thermal cogeneration unit (CHP) remains unused (approximately 431 kW<sub>th</sub>), while during summer months this percentage reaches 88.4% (513 kW<sub>th</sub>).

In addition, this study describes the applications and technologies used to utilize the produced biogas, and are suggested ways to utilize the excess heat generated by the thermal power cogeneration unit in order to optimize the energy efficiency of the biogas plant. In

particular, various heat recovery technologies for electricity generation and other applications for the use of excess heat were mentioned in this work.

**Keywords:** Anaerobic Digestion, Seasonal Heat Losses, Unused Heat, Heat Recovery Technologies, Heat Applications.

## Πίνακας Περιεχομένων

### Κεφάλαιο 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1.	Το πρόβλημα των κτηνοτροφικών αποβλήτων και η διαχείρισή τους	1
1.2.	Γνωστικό υπόβαθρο και Κίνητρο μελέτης	2
1.3	Σκοπός και διάρθρωση της Διπλωματικής εργασίας	4

### Κεφάλαιο 2. ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ

2.1.	Γενικά Στοιχεία για την Αναερόβια Χώνευση	6
2.2.	Τεχνολογικά Χαρακτηριστικά Βιοαερίου	9
2.3.	Ιστορική αναδρομή για την χρήση του Βιοαερίου	11
2.4.	Μικροβιολογία της Αναερόβιας Χώνευσης	13
2.4.1.	Γενικά χαρακτηριστικά των μικροοργανισμών	14
2.4.2.	Μικροοργανισμοί, που εμπλέκονται στην αναερόβια Χώνευση	16
2.4.2.1.	Μη μεθανογόνοι μικροοργανισμοί	16
2.4.2.2.	Μεθανογόνοι μικροοργανισμοί	17
2.5.	Βιοχημικές Αντιδράσεις στην Αναερόβια Χώνευση	18
2.5.1	Υδρόλυση	22
2.5.2.	Οξεογένεση	23
2.5.3.	Οξικογένεση	23
2.5.4.	Μεθανογένεση	24

### Κεφάλαιο 3. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

3.1	Παράμετροι συνθηκών ανάπτυξης των μικροοργανισμών	26
3.1.1.	Θερμοκρασία	26
3.1.2.	Η τιμή pH και Αλκαλικότητα	28
3.1.3.	Θρεπτικά συστατικά	29
3.1.4.	Τοξικές ουσίες	30
3.1.4.1.	Οξυγόνο	31
3.1.4.2.	Αμμωνία	31
3.1.4.3.	Υδρόθειο και θειούχα ανιόντα	32
3.1.4.4.	Βαρέα Μέταλλα	33
3.1.4.5.	Οργανικές Ενώσεις	33

3.1.4.6.	Ενδιάμεσα μεταβολικά προϊόντα	34
3.2.	Παράμετροι λειτουργίας	35
3.2.1	Είδος Υποστρώματος	36
3.2.2.	Συγχώνευση	39
3.2.3.	Οργανικό Φορτίο και Ρυθμός Οργανικής φόρτισης	40
3.2.4.	Υδραυλικός χρόνος παραμονής	41
3.2.5.	Ανάδευση	41
3.2.6.	Προεπεξεργασία οργανικών υλικών	42
<b>Κεφάλαιο 4. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΜΕΛΕΤΗΣ</b>		44
4.1.	Γενικά στοιχεία και περιγραφή της παραγωγικής διαδικασίας	46
4.2.	Λειτουργικά στοιχεία και χειρισμός των πρώτων υλών	
4.3.	Περιγραφή του βιοαντιδραστήρα	48
4.4.	Σημεία ελέγχου λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα	49
4.5.	Διαχείριση του παραγόμενου βιοαερίου	49
4.6.	Επεξεργασία του χωνευμένου υποστρώματος	50
<b>Κεφάλαιο 5. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΠΟΧΙΑΚΩΝ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΑΝΑΓΚΩΝ ΤΟΥ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ</b>		52
5.1.	Αναγκαιότητα του προβλήματος	52
5.2.	Χαρακτηριστικά του αναερόβιου Βιοαντιδραστήρα	52
5.3.	Ατμοσφαιρική θερμοκρασία της περιοχής μελέτης	53
5.4	Μοντέλο υπολογισμού των θερμικών απαιτήσεων	53
5.5.	Αποτελέσματα υπολογισμού και σχολιασμός	59
<b>Κεφάλαιο 6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ</b>		63
6.1.	Άμεση καύση και χρήση της θερμότητας	63
6.2.	Τεχνολογία Συμπαγωγής Ηλεκτρισμού και Θερμότητας	63
6.2.1.	Μηχανές αερίου Otto	64
6.2.2.	Μηχανές προέγχυσης αερίου- καυσίμου	65
6.2.3.	Μηχανές Stirling	66
6.2.4.	Μικροαεροστρόβιλοι βιοαερίου	67
6.2.5.	Κυψέλες καυσίμου	69
6.3.	Αναβάθμιση του βιοαερίου	71
6.3.1.	Τεχνολογίες αναβάθμισης του βιοαερίου	73

<b>6.5.</b>	Χρήση του βιοαερίου ως φορέας ενέργειας και εφαρμογές αξιοποίησης	
<b>6.5.</b>	Εφαρμογές της αποβαλλόμενης θερμότητας	79
<b>6.5.1.</b>	Τεχνολογίας αξιοποίησης θερμότητας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας	
<b>6.5.1.1.</b>	Συστήματα θερμοδυναμικών κύκλων Rankine (CRC)	82
<b>6.5.1.2.</b>	Θερμοδυναμικός Κύκλος Kalina	83
<b>6.5.1.3.</b>	Κινητήρας Stirling	84
<b>6.5.1.4.</b>	Τουρμπίνα καυσαερίων	84
	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ</b>	89
	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	92

## **Κατάλογος Πινάκων**

**Πίνακας 2.1.** : Χημική σύσταση Βιοαερίου

**Πίνακας 2.2.** : Φυσικές σταθερές του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα

**Πίνακας 2.3.:** Τύποι βιοχημικών αντιδράσεων με χρήση διαφορετικού αποδέκτη ηλεκτρονίων από τους μικροοργανισμούς

**Πίνακας 2.4.:** Κατάταξη των μικροοργανισμών με κριτήριο τη σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο

**Πίνακας 3.1:** Τα χαρακτηριστικά πρώτων υλών κατάλληλων για χώνευση από απόβλητα κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων

**Πίνακας 3.2.:** Γενικά χαρακτηριστικά Αγροτοβιομηχανικών απόβλητων κατάλληλα για αναερόβια χώνευση

**Πίνακας 5.1** : Μηνιαία διακύμανση Θερμοκρασιών στο Νομού Λαρίσης

**Πίνακας 5.2:** Θερμοκρασίες υποστρωμάτων σε αναερόβιο βιοαντιδραστήρα στη περιοχή Pays de Loire της Γαλλίας

**Πίνακας 5.3:** Τιμές συντελεστών μεταφοράς θερμότητας από τα επιμέρους τμήματα

**Πίνακας 5.4.:** Ηλιακή ανάκλαση και η θερμότητα που απορροφάται από το κάλυμμα για διαφορετικούς τύπους καλύμματος.

**Πίνακας 5.5:** Βέλτιστες θερμοκρασίες για την ανάπτυξη βακτηριδίων

**Πίνακας 6.1.** Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου

## Κατάλογος Σχεδιαγραμμάτων

**Σχεδιάγραμμα 2.1:** Βιογεωχημικός κύκλος του άνθρακα – Διεργασίες, περιοχές αποθήκευσης και ροές του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και του μεθανίου (CH<sub>4</sub>)

**Σχεδιάγραμμα 2.2:** Φυλογενετική ταξινόμηση αρχαίων ή αρχαιοβακτηρίων (Archaea ή Archaeobacteria) και διάκριση τους από τα Βακτήρια.

**Σχεδιάγραμμα 2.3:** Σχηματική αναπαράσταση των χημικών μετατροπών στην Αναερόβια Χώνευση [Προσαρμογή από Al Seadi, et al. (2008)].

**Σχεδιάγραμμα 2.4. :** Βιοχημικές αντιδράσεις κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (Pavlostathis and Giraldo-Gomez,1991, Khanal, S. K., (2008).

**Σχεδιάγραμμα 3.1.:** Ανάπτυξη μικροοργανισμών σε διαφορετικές περιοχές θερμοκρασιών [Schnürer and Jarvis (2010)]

**Σχεδιάγραμμα 4.1:** Αγροτική μονάδα συγχώνευσης υποστρωμάτων για παραγωγή βιοαερίου (Προσαρμογή από LORENZ 2008),

**Σχεδιάγραμμα 5.1:** Η διακύμανση της Θερμότητας που απαιτείται για την θέρμανση των υποστρωμάτων κατά τη διάρκεια του έτους

**Σχεδιάγραμμα 5.2.:** Σχηματική απεικόνιση των επιφανειακών απωλειών θερμότητας από τα επιμέρους τμήματα του αναερόβιου αντιδραστήρα

**Σχεδιάγραμμα 5.3:** Απώλειες θερμότητας από τα επιμέρους τμήματα και συνολικές απώλειες

**Σχεδιάγραμμα 5.4:** Συνολικές θερμικές ανάγκες για τη λειτουργία του βιοαντιδραστήρα ανά μήνα κατά την διάρκεια του έτους

**Σχεδιάγραμμα 5.5:** ποσοστό της παραγόμενης θερμότητας που χρησιμοποιείται για την λειτουργία του αναερόβιου βιοαντιδραστήρα.

**Σχεδιάγραμμα 6.1.:** Δομή κυψέλης καυσίμου και ροή του υδρογόνου για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και θερμότητας

**Σχεδιάγραμμα 6.2. :** Σχηματικό διάγραμμα καθαρισμού νερού

**Σχεδιάγραμμα 6.3.:** Σχηματικό διάγραμμα αναβάθμισης βιοαερίου με την τεχνική Προσρόφηση Μεταβλητής Πίεσης (Pressure Swing Adsorption, PSA)

**Σχεδιάγραμμα 6.4 :** Φυσική αρχή διαχωρισμού μέσω μεμβρανών

**Σχεδιάγραμμα 6.5:** Επισκόπηση Τεχνολογιών και Εφαρμογών αξιοποίησης του βιοαερίου

**Σχεδιάγραμμα 6.6.:** Απλοποιημένο διάγραμμα ροής θερμικής μονάδας ΣΗΘ για χρήση της πλεονάζουσας θερμότητας



## Κατάλογος Εικόνων

**Εικόνα 4.1:** Πανοραμική λήψη τις θέσης της Μονάδα παραγωγής βιοαερίου (Αφοι ΣΕΪΤΗ Α.Ε.)

**Εικόνα 4.2. :**Πανοραμική λήψη τις θέσης της Μονάδα παραγωγής βιοαερίου, όπου διακρίνονται και οι χοιροτροφικές εκμεταλλεύσεις

**Εικόνα 4.3. :** Ανάμειξη και τροφοδοσία ενσιρώματος

**Εικόνα 4.4. :** Αναερόβιος βιοαντιδραστήρας της μονάδος παραγωγής βιοαερίου

**Εικόνα 4.5. :** Θέση Αναδευτήρα και λεπτομέρεια αναδευτήρα με προπέλα

**Εικόνα 4.6.:** Άνω επιφάνεια του υποστρώματος ( χρώμα λευκό επίστρωμα Θείου )

**Εικόνα 4.7. :** Σημεία ελέγχου του βιοαντιδραστηρίου

**Εικόνα 4.8:** Σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με δύο μηχανές

**Εικόνα 4.9:** Διακρίνονται ο Πυρσός ασφαλείας και ο αναδευτήρας του υποστρώματος

**Εικόνα 6.1.:** Καυστήρας βιοαερίου για την παραγωγή θερμότητας

**Εικόνα 6.2. :** Μηχανές αερίου Otto

**Εικόνα 6.3. :** Κινητήρας διπλού καυσίμου (κινητήρας αερίου-πιλότου έγχυσης) δυναμικότητας 235 kWel με ενσωματωμένο στρόβιλο καυσαερίων

**Εικόνα 6.4. :** Κινητήρες **Stirling** για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με εξωτερική παροχή θερμότητας από καύση βιοαερίου ή Βιομαζας

**Εικόνα 6.5 :** Τομή αεροστροβίλου καύσης βιοαερίου

**Εικόνα 6.6 :** Συστοιχία μικροστροβίλων βιοαερίου

**Εικόνα 6.7. :** Συστήματα κυψελών καυσίμου τύπου MCFC

**Εικόνα 6.8.:** Παραγωγή ξηρού πάγου από CO<sub>2</sub> και εμπλουτισμό του αέρα των θερμοκηπίων με CO<sub>2</sub>, ως λίπανση των φυτών

**Εικόνα 6.9. :** Παραδείγματα απλών ξηραντήριων και τεχνική λεπτομέρεια κατασκευής τους

**Εικόνα 6.10. :** Συστήματα ORC σε Μονάδα παραγωγής βιοαερίου στην Τσεχία και Αγγλία

## **Κεφάλαιο 1. : ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

---

### **1.1. Το πρόβλημα των κτηνοτροφικών αποβλήτων και η διαχείρισή τους**

Οι μεγάλες ποσότητες οργανικών αποβλήτων που παράγονται σήμερα από τον κλάδο της κτηνοτροφίας και γενικά τα οργανικά απόβλητα, στερεά και διάφορα λύματα της ανθρώπινης δραστηριότητας, αποτελούν έναν συνεχή ρυπαντικό κίνδυνο με ενδεχόμενη αρνητική επίπτωση στο φυσικό περιβάλλον και στην δημόσια υγεία.

Είναι πλέον επιστημονικά αποδεκτό ότι τα οργανικά απόβλητα που προέρχονται από την γεωργική και κτηνοτροφική δραστηριότητα, καθώς και τα υγρά απόβλητα μονάδων επεξεργασίας αγροκτηνοτροφικών προϊόντων (ελαιοτριβείων, τυροκομείων, κλπ.) περιέχουν υψηλό οργανικό φορτίο και ότι κατά την διεργασία αποσύνθεσής τους στη φύση, αναπτύσσονται παθογόνοι οργανισμοί, που προκαλούν μόλυνση του περιβάλλοντος, καθώς και παράγονται ανόργανες και οργανικές ουσίες που μπορεί να προκαλέσουν ρύπανση των εδαφικών και υδάτινων πόρων και λόγω των εκλυόμενων αερίων ρύπων να συμβάλλουν στο φαινόμενο του 'θερμοκηπίου' του γήινου περιβάλλοντος [Johnson and Ward (2006)].

Παραδοσιακά, ο διασκορπισμός των κτηνοτροφικών αποβλήτων (ζωική κοπριά) και η ενσωμάτωσή τους στο έδαφος αποτελεί πρακτική λίπανσης για την βελτίωση των εδαφών και για τον εφοδιασμό των φυτών με τα απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία. φ

Από τα παραπάνω γίνεται εμφανές ότι η διαχείριση των οργανικών αποβλήτων πρέπει να γίνεται με ένα τέτοιο τρόπο ώστε να αποφευχθεί η έκλυση θρεπτικών ουσιών και οργανικών ουσιών στο φυσικό περιβάλλον, καθώς και οι εκπομπές αερίων που προκαλούν το φαινόμενο του 'θερμοκηπίου' του γήινου περιβάλλοντος.

Για την αντιμετώπιση του περιβαλλοντικού αυτού προβλήματος η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει νόμους και οδηγίες (ΕΕ 1999/31/ΕΚ, ΕΕ 2006/11/ΕΚ, ΕΕ 2006/12/ΕΚ) και το ισχύον νομοθετικό πλαίσιο (ΚΥΑ 125347/20.1.04) σε εθνικό επίπεδο, καθορίζουν τη διαχείριση των οργανικών αποβλήτων, που στοχεύουν στη βιώσιμη παραγωγή τροφίμων και στη διαχείριση των φυσικών πόρων, καθώς και στην λήψη διοικητικών μέτρων και δράσεων για τον περιορισμό των αιτιών της προκαλούμενης κλιματικής αλλαγής.

Συγκεκριμένα σε εθνικό επίπεδο με την ΚΥΑ 125347/20.1.04 ορίζεται ο κώδικας ορθής γεωργικής πρακτικής, στον οποίο περιλαμβάνονται γενικές οδηγίες για την ορθολογική διαχείριση των οργανικών αποβλήτων.

Εκτός των παραπάνω διοικητικών μέτρων η επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας για την επεξεργασία αυτών των αποβλήτων αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον για μια ολοκληρωμένη στρατηγικής διαχείριση των γεωργοκτηνοτροφικών αποβλήτων, που να μειώνει τόσο το ρυπαντικό τους φορτίο όσο και τον όγκο των αποβλήτων.

## **1.2. Γνωστικό υπόβαθρο και Κίνητρο μελέτης**

Μεταξύ των τεχνολογιών διαχείρισης των οργανικών αποβλήτων η αναερόβια χώνευση συνδυάζει την μείωση του όγκου των αποβλήτων και την ελεγχόμενη παραγωγή Βιοαερίου, δηλαδή αερίου πλούσιου σε μεθάνιο. Ειδικότερα, όσον αφορά τα ζωικά απόβλητα, η αναερόβια χώνευση τους σε κλειστό σύστημα θεωρείται ένας αποτελεσματικός τρόπος για την παραγωγή ενέργειας με χρήση ανανεώσιμων ενεργειακών πηγών, αλλά και για την αποφυγή της ανεξέλεγκτης εκπομπής αερίων θερμοκηπίου σε σύγκριση με τη διαχείριση των αποβλήτων αυτών σε ανοικτούς χώρους [Bernet & Beline, (2009)].

Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της αναερόβιας επεξεργασίας των οργανικών αποβλήτων είναι η παραγωγή βιοαερίου, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί με καύση για παραγωγή θερμότητας ή για συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας και να αποτελέσει μια αποτελεσματική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας [Ahring, et al. (2002)]

Επιπλέον, τα οργανικά απόβλητα ως βιομάζα αποτελούν μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, καθώς η παραγωγή τους βασίζεται στη δέσμευση της ηλιακής ενέργειας στους ιστούς των φυτών μέσω της φωτοσύνθεσης και την αποθήκευσή της ενέργειας με την μορφή χημικών ενώσεων του άνθρακα άμεσα στη φυτική ή έμμεσα τη ζωική οργανική ύλη, και ως εκ τούτου απαιτείται μόνο μια σύντομη χρονική περίοδος για να αναπληρωθεί.

Το ενδιαφέρον για τη χρήση ανανεώσιμων πηγών καυσίμων αυξήθηκε τις προηγούμενες δεκαετίες λόγω της ενεργειακής κρίσης αλλά σήμερα έχει αυξηθεί ακόμα περισσότερο για ένα ακόμα επιπρόσθετο λόγο της προκαλούμενης ρύπανσης του περιβάλλοντος από τα ορυκτά καύσιμα. [Mason, (1995)].

Σε παγκόσμια κλίμακα γίνεται προσπάθεια να περιοριστεί η χρήση των ορυκτών καυσίμων ή να αντικατασταθούν από ανανεώσιμες πηγές στη διαδικασία παραγωγής

ενέργειας, ώστε να προκύψουν οικονομικά αποδεκτές και πρακτικές μεθόδους για τη μείωση των αερίων θερμοκηπίου, που έχουν σημαντική επίδραση στην αλλαγή του κλίματος. Οι πολιτικές της ΕΕ σχετικά με την χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ ) έχουν θέσει ως στόχο τον εφοδιασμό του 20% των ευρωπαϊκών ενεργειακών αναγκών από ΑΠΕ μέχρι το έτος 2020 [ Holm-Nielsen (2009)].

Η χρήση και η αξιοποίηση των οργανικών αποβλήτων ως πηγή ενέργειας μπορεί να συμβάλλει στην επίλυση σημαντικών προβλημάτων περιβαλλοντικής ρύπανσης, ενώ παράλληλα μπορεί να ενισχύσει την βιώσιμη ανάπτυξη των αγροτικών κοινοτήτων και του γεωργικού τομέα γενικότερα. Ωστόσο η διαδικασία παραγωγής ενέργειας από την επεξεργασία των οργανικών αποβλήτων για να έχει εφαρμογή στην πράξη, πρέπει να είναι αποδοτική και οικονομικά αποδεκτή και σύμφωνη με τους κανόνες που έχουν θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή ένωση και από την εθνική νομοθεσία.

Από αυτή την άποψη η αποτελεσματικότητα ως προς το οικονομικό αποτέλεσμα αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην επεξεργασία των οργανικών αποβλήτων με την διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης για την παραγωγή βιοαερίου ως καυσίμου, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και να πωλείται στο Εθνικό Ηλεκτρικό Δίκτυο .

Για την επίτευξη οικονομικής βιωσιμότητας της μονάδας δεν είναι αρκετή μόνο η πώληση της ηλεκτρικής ενέργειας. Ένα σημαντικό ζήτημα για την ενεργειακή και την οικονομική αποδοτικότητα των εγκαταστάσεων του βιοαερίου είναι η χρήση της παραγόμενης θερμότητας. Συνήθως, ένα μέρος της θερμότητας χρησιμοποιείται για τη θέρμανση των χωνευτήρων και το υπόλοιπο της μέρος της μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διαφορετικές εφαρμογές, όμως πολλές εγκαταστάσεις βιοαερίου σχεδιάστηκαν αποκλειστικά για λόγους ηλεκτροπαραγωγής, χωρίς πρόβλεψη για χρήση της θερμότητας.

Ο απλούστερος τρόπος χρήσης της θερμότητας είναι π.χ. για τη θέρμανση των κτιρίων και την παροχή ζεστού νερού για τον χειριστή της εγκατάστασης, ειδικά αν πρόκειται για αγροτική εγκατάσταση παραγωγής βιοαερίου.

Ωστόσο, η παραγόμενη θερμότητα των γεωργικών μονάδων βιοαερίου είναι συχνά μεγαλύτερη από τη ζήτηση θερμότητας των εκμεταλλεύσεων και επιπλέον, οι εγκαταστάσεις βιοαερίου μπορεί να είναι πολύ μακριά από κτήρια οικισμών, βιομηχανικών εγκαταστάσεων, δημιουργώντας έτσι την ανάγκη για άλλες επιλογές χρήσης θερμότητας από την άμεση θέρμανση.

Σε πολλές χώρες της Ευρώπης, οι περισσότερες μονάδες παραγωγής βιοαερίου παράγουν ηλεκτρική ενέργεια στις μονάδες συνδυασμένης παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας (ΣΗΘ) και για το λόγο αυτό δίνεται κυρίως έμφαση στη βελτιστοποίηση της παραγωγής βιοαερίου και της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η χρήση θερμότητας από μονάδες ΣΗΘ συχνά δεν λαμβάνεται υπόψη και χάνεται [Rutz, et al. (2015)].

Στην προκειμένη περίπτωση για την εκμετάλλευση της θερμότητας, που παράγεται από τις μονάδες ΣΗΘ, αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον ο υπολογισμός της περίσσειας ποσότητας θερμότητας που απομένει μετά την αφαίρεση της θερμότητας που απαιτείται για τη λειτουργία του αναερόβιου βιοαντιδραστήρα.

Στο πλαίσιο αυτού του προβληματισμού η χρήση της παραγόμενης θερμότητας από τις μονάδες ΣΗΘ πρέπει να προωθηθεί περισσότερο και αποτελεί κίνητρο να διερευνηθεί το σύνολο των δυνατοτήτων χρήσης της θερμότητας για την ενεργειακή απόδοση και τη οικονομική βιωσιμότητα της μονάδος επεξεργασίας κτηνοτροφικών και άλλων οργανικών αποβλήτων.

### **1.3. Σκοποί και διάρθρωση της Διπλωματικής Εργασίας**

Ο αρχικός σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της αναερόβιας χώνευσης ώστε να προκύψει μια εμπειριστατωμένη επισκόπηση των βιοχημικών διεργασιών καθώς και των σταδίων επεξεργασίας των οργανικών ουσιών για την μετατροπή της οργανικής ύλης σε ανόργανη κατά την οποία παράγεται βιοαέριο.

Επιπλέον, ο απώτερος στόχος της παρούσας εργασίας είναι να καταδείξει το μέγεθος των εποχιακών απωλειών θερμότητας που δεν αξιοποιείται από την μονάδα Παραγωγής βιοαερίου. Επίσης, να καταγραφούν οι διαθέσιμες εφαρμογές και οι τεχνολογίες τόσο του βιοαερίου, όσο και της αποβαλλόμενης περίσσειας θερμότητας, ώστε να αξιοποιηθεί το σύνολο των δυνατοτήτων χρήσης της θερμότητας για την ενεργειακή απόδοση και τη οικονομική βιωσιμότητα της μονάδος επεξεργασίας κτηνοτροφικών και άλλων οργανικών αποβλήτων.

Η διάρθρωση της εργασίας περιλαμβάνει (7) επτά Κεφάλαια και συγκεκριμένα:

Στο 1ο κεφάλαιο πραγματοποιείται εισαγωγή στο πρόβλημα των κτηνοτροφικών αποβλήτων και αιτιολογείται η επιλογή της αναερόβιας χώνευσης για την διαχείρισή τους

για την παραγωγή ενέργειας. Παράλληλα τίθεται ο προβληματισμός χρησιμοποίησης της παραγόμενης θερμότητας από τις μονάδες παραγωγής βιοαερίου και στοιχειοθετούνται οι στόχοι της διπλωματικής εργασίας.

Στο 2ο κεφάλαιο γίνεται ανασκόπηση της αναερόβιας χώνευσης ως φυσικό φαινόμενο και ιστορική αναδρομή χρήσης του βιοαερίου. Επίσης παρατίθενται στοιχεία μικροβιολογίας της αναερόβιας χώνευσης και ακολούθως περιγράφονται οι βιοχημικές αντιδράσεις και τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης για την παραγωγή βιοαερίου.

Στο 3ο κεφάλαιο αναλύονται οι παράγοντες που επηρεάζουν την δραστηριότητα των μικροοργανισμών της αναερόβιας χώνευσης καθώς και τους λειτουργικούς παραμέτρους, που επηρεάζουν το ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών.

Το 4ο κεφάλαιο περιγράφει τα τεχνικά χαρακτηριστικά του βιοαντιδραστήρα, και της θερμικής μονάδας Συμπαγωγής ηλεκτρισμού και Θερμότητας (ΣΗΘ) της υπό μελέτης μονάδος παραγωγής βιοαερίου και ακολουθεί το 5ο κεφάλαιο, όπου υπολογίζονται οι εποχιακές απώλειες θερμότητας του βιοαντιδραστήρα και εκτιμάται η περίσσεια θερμότητα που παράγεται από την θερμική μονάδα ΣΗΘ.

Στο 6ο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι εφαρμογές και οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την αξιοποίηση του παραγόμενου βιοαερίου καθώς και εφαρμογές για χρήση της πλεονάζουσας θερμότητας και τεχνολογίες αξιοποίησης και ανάκτησης της αποβαλλόμενης θερμότητας από την θερμική μονάδα ΣΗΘ. Στο τελευταίο 7ο κεφάλαιο της διπλωματικής εργασίας διατυπώνονται τα βασικά συμπεράσματα και προτάσεις για χρήση της πλεονάζουσας θερμότητας.

## **Κεφάλαιο 2. : ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ**

---

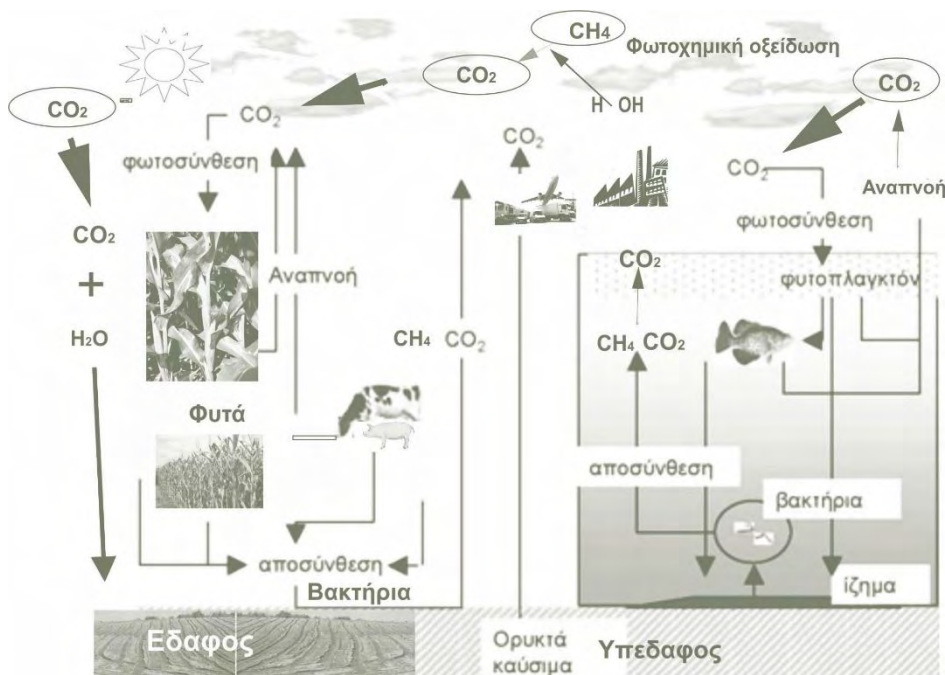
### **2.1. Γενικά Στοιχεία για την Αναερόβια Χώνευση**

Η Αναερόβια χώνευση ή Ζύμωση περιγράφει την αποσύνθεση οργανικών υλών με την συνδυασμένη δράση διαφόρων μικροοργανισμών, που ζουν σε ένα περιβάλλον όπου δεν υπάρχει αέριο οξυγόνο ( $O_2$ ). Η Αναερόβια χώνευση χαρακτηρίζεται και ως μια βιολογική διεργασία κατά την οποία οι διάφοροι μικροβιακοί πληθυσμοί σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου ( $O_2$ ) αποσυνθέτουν και μετατρέπουν τις μακρομοριακές οργανικές ενώσεις σε άλλες μορφές οργανικών και ανόργανων ενώσεων.

Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης έχει παρατηρηθεί στη φύση σε λιμναία και θαλάσσια ιζήματα, στους βάλτους και σε ελώδη εδάφη [Ehhalt, (1974); Khalil κ.α. (1983)] και απαντάται εκεί όπου επικρατούν αναερόβιες συνθήκες και εκλύεται μεθάνιο με την αποικοδόμηση της οργανικής ύλης από μικροβιακές δραστηριότητες. Επίσης η αναερόβια ζύμωση αποτελεί μια φυσιολογική λειτουργία του πεπτικού συστήματος των μηρυκαστικών ζώων, καθώς η πέψη – χώνεψη της κυτταρίνης γίνεται με την βοήθεια αναερόβιων μικροοργανισμών και παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο αποβάλλεται στην ατμόσφαιρα και αναπόφευκτα συμβάλλουν στην αύξηση των αερίων στην ατμόσφαιρα και ως εκ τούτου στο φαινόμενο του Θερμοκηπίου [Moss et al., (2000); Ξενούλης (2002)].

Η μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε άλλες μορφές οργανικών και ανόργανων χημικών ενώσεων είναι μια διεργασία της φύσης που συμβαίνει εδώ και εκατομμύρια χρόνια. Αποτελεί μια διεργασία που συμμετέχει στην αέναη ροή της ενέργειας και της ύλης στους Βιογεωχημικούς κύκλους των χημικών στοιχείων στην φύση, όπου όλα τα χημικά στοιχεία συμμετέχουν στη σύσταση της οργανικής ύλης, χρησιμοποιούνται και επαναχρησιμοποιούνται αενάως, διαγράφοντας μια επαναλαμβανόμενη κυκλική πορεία μεταξύ της οργανικής και της ανόργανης κατάστασης [Μουσιόπουλος κ.α. (2015)].

Ο Βιογεωχημικό κύκλος του άνθρακα παρουσιάζεται στο Σχ. 2.1., όπου περιλαμβάνεται τόσο η οργανική όσο και η ανόργανη του μορφή του. Με την οργανική του μορφή βρίσκεται στους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς, ενώ με την ανόργανη μορφή βρίσκεται στα πετρώματα. Επίσης, το στοιχείο του άνθρακα μπορεί να είναι και σε αέρια μορφή, κυρίως ως διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και μεθάνιο  $\text{CH}_4$  (μεθάνιο), το οποίο οξειδώνεται στην ατμόσφαιρα με την αντίδρασή του με  $\text{OH}^-$  των υδρατμών για να μετατραπεί σε ένα μόριο  $\text{CO}_2$  [Boucher et al. (2009)].



Σχ. 2.1: Βιογεωχημικός κύκλος του άνθρακα – Διεργασίες, περιοχές αποθήκευσης και ροές του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ )

Από τις βασικές διεργασίες που συμμετέχουν στον βιογεωχημικό κύκλο του άνθρακα είναι η φωτοσύνθεση και η αναπνοή των φυτικών και ζωικών οργανισμών, καθώς και διεργασία αποσύνθεσης της οργανικής ύλης (biodegradation) από μικροοργανισμούς, οι οποίοι διακρίνονται ανάλογα με την απαίτησή τους σε οξυγόνο σε αερόβιους και αναερόβιους οργανισμούς.

Σχεδόν όλες οι μορφές ζωής στη φύση εξαρτώνται από την φωτοσύνθεση, την βιοχημική δέσμευση της ηλιακής ενέργειας, κατά την οποία η ενέργεια εγκλωβίζεται από τους φυτικούς οργανισμούς, με την μορφή της χημικής ενέργειας, με την παραγωγή οργανικών ενώσεων, των σακχάρων, από το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) της ατμόσφαιρας.



Η παραγόμενη οργανική ύλη χρησιμοποιείται από τα φυτοφάγα ζώα και από διάφορους τύπους μικροοργανισμών, την οποία διασπών και αποδίδουν τον άνθρακα (C) πίσω στην ατμόσφαιρα.

Η διάσπαση των οργανικών ενώσεων μπορεί να πραγματοποιηθεί από αναερόβιους μικροοργανισμούς μέσω του μεταβολισμού τους, οι οποίοι χρησιμοποιούν την εκλυόμενη ενέργεια και τον άνθρακα για τις ανάγκες τους από την ίδια οργανική ένωση ή με συν-μεταβολισμό (co-metabolism), όταν οι μικροοργανισμοί διασπών την οργανική ένωση μόνο με την παρουσία άλλης, συνήθως εύκολα αποδομήσιμης οργανικής ένωσης, όπως γλυκόζη, αιθανόλη κλπ., που τροφοδοτούν τους μικροοργανισμούς με ενέργεια και άνθρακα για τη δημιουργία της κυτταρικής τους μάζας [Raymond (1972); Gerardi, (2003); Angelidaki - Sanders, (2004)].

Η συν-μεταβολική αναερόβια διεργασία είναι σημαντική για την αποδόμηση οργανικών ενώσεων, που ανήκουν στους περιβαλλοντικούς ρύπους, όπως είναι οι χλωριωμένοι διαλύτες κ.α., τόσο σε φυσικούς οικοτόπους όσο και σε βιολογικά συστήματα διαχείρισης των οργανικών υπολειμμάτων.

Γενικά οι βιολογικές διεργασίες μπορούν να μετασχηματίσουν τα διάφορα οργανικά μόρια σε άλλες οργανικές ενώσεις μετατρέποντας την δομή του μορίου της οργανικής ένωσης και των φυσικοχημικών, καθώς και των τοξικών ιδιοτήτων της, ή και να την διασπάσουν πλήρως σε ανόργανα συστατικά, συμβάλλοντας με αυτό τον τρόπο είτε στην ανοργανοποίηση τους είτε στην μείωση του οργανικού φορτίου με μείωση ή με αύξηση της τοξικότητας της ένωσης ως προς τον οργανισμό στον οποίο αυτή εκτίθεται.

Συγκεκριμένα, η αναερόβια χώνευση είναι μια διεργασία αποσύνθεσης των οργανικών ενώσεων και μια βιολογική διεργασία της φύσης, όπου μέσω του μεταβολισμού των μικροοργανισμών μετασχηματίζει τις οργανικές ενώσεις σε ενδιάμεσα προϊόντα χωρίς την πλήρη μετατροπή τους σε τελικά ανόργανα προϊόντα και παραμένει ένα σταθερό οργανικό υπόλειμμα με ενδιάμεσες οργανικές και ανόργανες ουσίες.

Τα τελευταία χρόνια η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιείται ευρέως για την επεξεργασία οργανικών αποβλήτων και λυμάτων για την παραγωγή καύσιμου αερίου και για μείωση του οργανικού φορτίου. Το μείγμα αερίων που παράγεται από την διαδικασία της αναερόβιας επεξεργασίας των οργανικών υλών ονομάζεται βιοαέριο και η διαδικασία συχνά ονομάζεται διαδικασία παραγωγής βιοαερίου.

Το ενεργειακό περιεχόμενο του βιοαερίου καθορίζεται κυρίως από την περιεκτικότητα σε μεθάνιο και χρησιμοποιείται συνήθως για παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Τα υπολείμματα ζύμωσης της αναερόβιας χώνευσης εξακολουθούν να είναι πλούσια σε θρεπτικά συστατικά και μπορούν να χρησιμεύσουν ως λίπανση των καλλιεργειών στη φυτική παραγωγή [Chen et al., (2008)].

## 2.2. Τεχνολογικά χαρακτηριστικά Βιοαερίου

Όπως ήδη αναφέρθηκε το βιοαέριο είναι προϊόν της αναερόβιας αποδόμησης (χώνευσης) της οργανικής ύλης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιοκαύσιμο για την παραγωγή θερμότητας με την άμεση καύση του σε λέβητες ή καυστήρες αερίου, καθώς επίσης χρησιμοποιείται ως καύσιμο για μηχανές εσωτερικής καύσης, οι οποίες συνδέονται με μια γεννήτρια ηλεκτρικού ρεύματος για την παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας (ΣΗΘ).

Το βιοαέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο  $CH_4$  και διοξείδιο του άνθρακα  $CO_2$  και μικρές ποσότητες ιχνοστοιχείων σε αέρια κατάσταση (Πιν. 2.1) [Allen et al. (1997); Rasi et al. (2007)].

Πίνακας 2.1 : Χημική σύσταση Βιοαερίου

Σύσταση Βιοαερίου	Διακύμανση	Μέσος όρος
$CH_4$	45 - 70 %	60%
$CO_2$	25 - 55 %	35%
$N_2$	0,01 - 5 %	1%
$O_2$	0,01 - 2 %	0,03%
$H_2S$	10 - 30000 mg/m <sup>3</sup>	500 mg/ m <sup>3</sup>
$NH_3$	0,01 - 2,5 mg/ m <sup>3</sup>	0,7 mg/ m <sup>3</sup>
$H_2$	< 0,1 mg/ m <sup>3</sup>	< 0,1 mg/ m <sup>3</sup>
* BTX	< 0,1 - 5 mg/ m <sup>3</sup>	< 0,1 mg/ m <sup>3</sup>
** Siloxane	< 0,1 - 5 mg/ m <sup>3</sup>	< 0,1 mg/ m <sup>3</sup>
$H_2O$	100 % σχετική υγρασία	100 %

\* BTX = Benzene, Toluene, Xylenes - μίγμα Βενζολίου, Τολουολίου και Ξυλενίων

\*\* Siloxane - Πυριτοξάνια  $R_3Si-O-SiR_3$

Το βιοαέριο, είναι εύφλεκτο λόγω της παρουσίας του CH<sub>4</sub>, και μπορεί να προκαλέσει ασφυξία σε μεγάλες συγκεντρώσεις και να δημιουργηθούν εκρηκτικά μίγματα στον αέρα όταν βρίσκεται σε συγκεντρώσεις από 5% έως 15%.

Ανάλογα από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται διαφοροποιείται η περιεκτικότητα των χημικών συστατικών του παραγόμενου Βιοαερίου. Το βιοαέριο που παράγεται από αστικά λύματα συνήθως περιέχει μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) από 55% έως 65%, διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) από 35% έως 45% διοξείδιο του άνθρακα και <1% άζωτο. Το βιοαέριο που παράγεται από κτηνοτροφικά λύματα περιέχει συνήθως μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) από 60% έως 70%, διοξείδιο (CO<sub>2</sub>) από 30% έως 40% και <1% αζώτου. Η περιεκτικότητα του μεθανίου που παράγεται στους χώρους υγειονομικής ταφής κυμαίνεται από 45% έως 55%, ενώ αυτή του διοξειδίου του άνθρακα από 30% έως 40%, και του άζωτο από 5% έως 15% . Το βιοαέριο μπορεί να περιέχει πτητικές αρωματικές και αλογομένες ενώσεις , καθώς και Πυριτοξάνες (σιλοξάνες) ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα στην αναερόβια χώνευση [Rasi et al. , (2007), Surendra et al., (2014)].

Τα κύρια φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του βιοαερίου ως μείγμα των CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub> παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2. Φυσικές σταθερές του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα

Φυσικές σταθερές	Μεθάνιο (CH <sub>4</sub> )*	Διοξείδιο του άνθρακα (CO <sub>2</sub> )*
Specific gravity, air = 1**	0-554	1-52
Specific volume C <sub>v</sub>	1-51 m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>	0-55 m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>
Heat capacity, C <sub>p</sub> @ 101 kPa	2261 J kg <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup>	858 J kg <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup>
Ratio C <sub>p</sub> /C <sub>v</sub>	1-307	1-303
Limit of inflammability	5-15% by volume	

\* Ιδιότητες των καθαρών αερίων που δίδονται στους 25 ° C και ατμοσφαιρική πίεση.

\*\* Αέρα σε 101 kPa, 15-6 ° C.

Το μεθάνιο παρουσιάζει θερμογόνο δύναμη ίση με 39,8 MJ/m<sup>3</sup>, τιμή που ισοδυναμεί με 11,06 kWh/m<sup>3</sup>. Κατά συνέπεια, το βιοαέριο το οποίο περιέχει μεθάνιο σε ποσοστό μεταξύ 50 και 70%, εμφανίζει θερμογόνο δύναμη συνήθως 21-24 MJ / m<sup>3</sup>, και ισοδυναμεί σε μια τιμή που κυμαίνεται μεταξύ 6 και 7,5 kWh/m<sup>3</sup> [Bond and Templeton (2011)]. Η

θερμογόνος δύναμη του βιοαερίου εξαρτάται από την περιεκτικότητα του μεθανίου στο μίγμα και πρέπει να λαμβάνει υπόψη όχι μόνο την ποσότητα του μεθανίου ή άλλων καυσίμων που υπάρχουν, αλλά και όλα τα μη εύφλεκτα αέρια, τα οποία επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά καύσης του βιοαερίου.

Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε υδρατμούς μπορεί επίσης να επηρεάσει τα χαρακτηριστικά καύσης του βιοαερίου. Οι υδρατμοί στο βιοαέριο έχουν μικρό αλλά αξιοσημείωτο αποτέλεσμα στη θερμοκρασία της φλόγας του βιοαερίου, στα όρια ευφλεκτότητας, στη χαμηλότερη τιμή θερμογόνου δύναμης και στον λόγο καυσίμου προς αέρα. Αυτή η χαρακτηριστική ιδιότητα, όπως και άλλες φυσικές ιδιότητες του βιοαερίου επηρεάζουν την επιλογή της τεχνολογίας που χρησιμοποιείται για καύση και η γνώση αυτών των ιδιοτήτων είναι απαραίτητη για το σχεδιασμό και τη λειτουργία των συστημάτων αξιοποίησης του βιοαερίου [Walsh et al. (1989)].

### **2.3.Ιστορική αναδρομή για την χρήση του Βιοαερίου**

Υπάρχουν ασαφείς πληροφορίες σχετικά με την πρώτη φορά που η ανθρωπότητα χρησιμοποίησε το βιοαέριο. Η πρώτη αναφορά αφορά στην χρήση βιοαερίου για τη θέρμανση του νερού λουτρού στην Ασσυρία ήδη από τον 10<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ. Επίσης, η αναερόβια χώνευση στερεών αποβλήτων μπορεί να είχε εφαρμοστεί στην αρχαία Κίνα, όπως αυτό συμπεραίνεται από ανεκδοτικές αναφορές που βρίσκονται στη αρχαία κινεζική λογοτεχνία, με περιγραφές καλυμμένων δεξαμενών αποχέτευσης πιθανώς για την παραγωγή βιοαερίου ή την επεξεργασία αποβλήτων [He, (2010), [Bond and Templeton (2011)]

Η φυσική ύπαρξη αερίου, που εκλύεται σε βαλτώδεις περιοχές ήταν ήδη γνωστή στους Ρωμαίους, οι οποίοι περιγράφουν την ύπαρξη μυστήριων χορευτικών φλογών, που τρεμοσβήνουν σε βάλτους και οι οποίες χαρακτηρίστηκαν ως "ignis fatuus", που σημαίνει "ανόητες φλόγες" [van Brakel (1990)]. Η εξήγηση αυτών των περιστατικών σε βαλτώδεις περιοχές προκάλεσαν την μυθοπλασία περί δράκων, όμως στην πραγματικότητα, αυτές οι εφήμερες φλόγες είναι το αποτέλεσμα της καύσης ενός αερίου του βάλτου, που το 1630 μ.Χ. ο van Helmont, ανακάλυψε ότι προέρχεται από την αποσυντιθέμενη οργανική ύλη και το ονόμασε το αέριο "spiritus sylvestre", περίεργο πνεύμα [Gunnerson and Stuckey (1986)].

Ο Alessandro Volta το 1776 μ.Χ. περιέγραψε για πρώτη φορά επιστημονικά τη παραγωγή εύφλεκτου αερίου από τα ιζήματα του πυθμένα μιας βαλτώδους λίμνης, καθώς συνέλεξε και απέδειξε ότι ήταν εύφλεκτο αέριο των βάλτων ή όπως επεκράτησε να λέγεται σήμερα Βιοαέριο και μόλις στις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα ανακαλύφθηκε ότι το εύφλεκτο αέριο στη σύνθεση του βιοαερίου είναι το μεθάνιο [Abbasi , (2012)].

Έκτοτε αρκετοί μελετητές, όπως οι Bechamp (1868) και Poroff (1873) Buswell και Barker (1920) κ.α. ασχολήθηκαν με την διαδικασία παραγωγής του εύφλεκτου αερίου και διαπίστωσαν ότι η αποσυντιθέμενη οργανική ύλη μετατρέπεται σε μεθάνιο και σε ένα μίγμα άλλων αερίων με την βοήθεια μικροοργανισμών σε αναερόβιες συνθήκες χωρίς την ύπαρξη μοριακού οξυγόνου (O<sub>2</sub>) [Marchaim, U. (1992)].

Αν και η χρησιμοποίηση του μεθανίου ως πηγή ενέργειας, μέσω της μετατροπής της αποσυντιθέμενης οργανική ύλης και ιδιαίτερα των ζωικών και ανθρώπινων αποβλήτων, έχει μακρά ιστορία σε πολλές περιοχές του κόσμου, ο πρώτος αναερόβιος χωνευτής για την παραγωγή αερίου από βιολογικά απόβλητα χτίστηκε το 1859 σε μια αποικία λεπρών στη Βομβάη της Ινδίας, με στόχο τη μετατροπή των αποβλήτων σε ενέργεια [Curry and Pillay (2012)]

Η αξιοποίηση της αναερόβιας χώνευσης (Anaerobic Digestion), των οργανικών αποβλήτων από τον άνθρωπο χρονολογούνται από τα μέσα του 19ου αιώνα, όταν κατασκευάστηκαν χωνευτές στη Νέα Ζηλανδία και την Ινδία, και έναν χωνευτήρα ιλύος καθαρισμού λυμάτων που χτίστηκε στο Exeter του Ηνωμένου Βασιλείου για την τροφοδοσία λαμπτήρων δρόμου στη δεκαετία του 1890 [Bond and Templeton (2011)].

Από τις αρχές του 20ού αιώνα, η Αναερόβια χώνευση έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολλά μέρη του κόσμου και αυτή η τεχνολογία χρησιμοποιήθηκε κυρίως για την επεξεργασία της ιλύος καθαρισμού λυμάτων παρά για τα βιομηχανικά απόβλητα [Cillie et al. 1969].

Η διάδοση της τεχνολογίας του βιοαερίου σημείωσε δυναμική στη δεκαετία του 1970, όταν οι υψηλές τιμές του πετρελαίου ώθησαν την έρευνα σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας. Η ταχύτερη ανάπτυξη της χρήσης βιοαερίου σε πολλές χώρες της Ασίας, της Λατινικής Αμερικής και της Αφρικής πραγματοποιήθηκε τη δεκαετία του 1970 και στο πρώτο μισό της δεκαετίας του '80 [Ni and Nyns, (1996); Bointner (2014)].

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας καλύψεως αναερόβιας ιλύος (UASB Upflow anaerobic sludge blanket reactor) αναπτύχθηκε κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1970 και εφαρμόστηκε από την ολλανδική βιομηχανία ζάχαρης [Holm-Nielsen et al. (2009)].

Η αναερόβια χώνευση χρησιμοποιείται για την επεξεργασία οργανικών αποβλήτων και τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες για την παραγωγή βιοαερίου από κτηνοτροφικά απόβλητα (ζωική κοπριά και λύματα), από τα κατάλοιπα γεωργικών βιομηχανιών επεξεργασίας τροφίμων και ποτών, από τα αστικά οργανικά απόβλητα και από την ιλύ του καθαρισμού λυμάτων, καθώς και από τα διάφορα γεωργικά υπολείμματα καλλιεργειών, όπως και από την φυτική βιομάζα καλλιεργειών, που καλλιεργούνται για αυτό το σκοπό ( ενεργειακές καλλιέργειες).

Στις αναπτυσσόμενες χώρες, το βιοαέριο παράγεται κυρίως σε μικρούς οικιακούς χωνευτές για να παράσχει καύσιμα για το μαγείρεμα ή ακόμη και για το φωτισμό σε σύγκριση με τις ανεπτυγμένες χώρες όπου οι εξελίξεις στον τομέα του βιοαερίου επικεντρώνονται σε μονάδες παραγωγής βιοαερίου μεγάλης κλίμακας για την παραγωγή θερμότητας, ηλεκτρικής ενέργειας και ως καυσίμου οχημάτων καθώς και την παραγωγή υδρογόνου ως καύσιμο για κυψέλες καυσίμου [Wellinger and Linberg (2000); Holm-Nielsen et al. (2009); Surendra et al. (2014); Scarlat et al. (2018)].

Σήμερα το βιοαέριο θεωρείται ως ένα ανανεώσιμο καύσιμο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μία ποικιλία εφαρμογών ανάλογα με την διαθέσιμη τεχνολογία (βλ. Κεφάλαιο 6. Εφαρμογές και Τεχνολογίες αξιοποίησης του Βιοαερίου) με την μετατροπή της σε μορφή που να καλύπτει την ζήτηση για μια συγκεκριμένη μορφή ενέργειας.

## **2.4. Μικροβιολογία της Αναερόβιας Χώνευσης**

Η αναερόβια χώνευση είναι μια πολύπλοκη βιοχημική διεργασία, κατά την οποία η οργανική ουσία αποσυντίθεται με τη βοήθεια μικροοργανισμών ή όπως συνήθως αναφέρεται ως φυσική διεργασία βιοαποδόμησης του οργανικού υλικού.

Γενικά διάφορα βακτήρια, μύκητες και άλλοι οργανισμοί λειτουργούν ως καταλύτες χημικών αντιδράσεων εκ των οποίων λαμβάνουν ένα μέρος της εκλυόμενης ενέργειας. Οι διάφορες βιοχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στη φύση καταλύονται από μικροοργανισμούς, όπως οι αντιδράσεις της ζύμωσης ή οξείδωσης της οργανικής ύλης σε

αερόβιες συνθήκες, όπου μετατρέπεται σε  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$  και σε αναερόβιες συνθήκες μετατρέπεται σε  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$ .

Η αναερόβια αποδόμηση των οργανικών ουσιών περιλαμβάνει τη συντονισμένη δράση πολλών μικροοργανισμών που ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες μικροοργανισμών. Για την κατανόηση του τρόπου δράσης τους και την συμβουλή τους στις βιοχημικές αντιδράσεις στην αναερόβια χώνευση για την παραγωγή βιοαερίου θα αναφερθούν στοιχεία από την μικροβιολογία και τους τρόπους λειτουργίας των μικροοργανισμών.

#### **2.4.1. Γενικά χαρακτηριστικά των Μικροοργανισμών**

Οι μικροοργανισμοί και κάθε ζωντανός οργανισμός χρειάζεται ενέργεια τόσο για την ανάπτυξη, όσο για τη λειτουργία του. Στη διαδικασία παραγωγής βιοαερίου οι διάφοροι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν χημικές ενώσεις ως πηγή ενέργειας, οι οποίες μπορεί να είναι είτε οργανικές ενώσεις όπως διάφορα σάκχαρα, λίπη και πρωτεΐνες, είτε ανόργανες ενώσεις όπως το υδρογόνο [Schnürer and Jarvis (2010)].

Στους μικροοργανισμούς, όταν η πηγή ενέργειας είναι οργανική ένωση, τότε είναι επίσης κοινή και η χρήση της και ως πηγή για τα δομικά στοιχεία των κυττάρων τους. Όταν η πηγή ενέργειας είναι ανόργανη, το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) είναι η πιο κοινή πηγή άνθρακα και η αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) είναι η πιο κοινή πηγή αζώτου. Η ενέργεια που σχηματίζεται από την οξείδωση της πηγής ενέργειας χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό νέων κυττάρων των μικροοργανισμών. [Schnürer and Jarvis (2010); Gerardi (2003)].

Όταν οι οργανισμοί χρησιμοποιούν μια χημική ένωση ως πηγή ενέργειας, η ένωση οξειδώνεται και τα ηλεκτρόνια / πρωτόνια μεταφέρονται μέσω ενός αριθμού επονομαζόμενων ενδιάμεσων φορέων σε έναν τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων και η χημική ένωση διασπάται και αποσυντίθεται. Στην αερόβια αναπνοή των μικροοργανισμών το οξυγόνο είναι ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων και σε συνθήκες έλλειψής του, στην αναερόβια αναπνοή των μικροοργανισμών, ως δέκτες ηλεκτρονίων χρησιμοποιούνται ανόργανες ενώσεις ή ιόντα, όπως για παράδειγμα, θειικό ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), σίδηρο ( $\text{Fe}^{3+}$ ), μαγγάνιο ( $\text{Mn}^{4+}$ ), νιτρικό ( $\text{NO}_3^-$ ) και διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) καθώς και οργανικές ενώσεις, οι οποίες με αυτό τον τρόπο τελικά αποσυντίθενται και σχηματίζουν κυρίως διάφορα οξέα και αλκοόλες, καθώς και υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα [Schnürer and Jarvis (2010)].

Τα διάφορα είδη μικροοργανισμών, ανάλογα με το αποδέκτη ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούν, συμμετέχουν αντίστοιχα και σε διαφορετικούς τύπους βιοχημικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα στη βιολογική αποικοδόμηση του οργανικού φορτίου (Πιν. 2.3.).

Πιν. 2.3.: Τύποι βιοχημικών αντιδράσεων με χρήση διαφορετικού αποδέκτη ηλεκτρονίων από τους μικροοργανισμούς

ΒΙΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΑΠΟΔΕΚΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ
Αερόβια οξείδωση	Οξυγόνο (O <sub>2</sub> )
Αναερόβια οξείδωση	Νιτρώδη ή Νιτρικά ιόντα
Αναερόβια, Αναγωγή θειικών ιόντων	Θειικά ιόντα
Ζύμωση (Παραγωγή οξέων και αλκοολών), αναερόβια	Οργανικές ενώσεις (CHO)
Ζύμωση (Παραγωγή μεθανίου), αναερόβια	Οργανικές ενώσεις (CHO), CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub>

Οι μικροοργανισμοί και κυρίως τα βακτήρια που απαντώνται συνήθως στις διαδικασίες επεξεργασίας οργανικών υλικών και λυμάτων χωρίζονται σε ομάδες σύμφωνα με **1)** την συμπεριφορά τους στο ελεύθερο μοριακό οξυγόνο (O<sub>2</sub>) της κυτταρικής τους λειτουργίας και **2)** την ενζυματική τους ικανότητα για την αποσύνθεση των οργανικών ουσιών σε αναερόβιες συνθήκες [Gerardi (2003)].

Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζεται η κατάταξη των μικροοργανισμών ανάλογα με την ικανότητα τους να χρησιμοποιούν - και με ποιο τρόπο - το οξυγόνο και στη βιοχημική σημασία τους. Οι υποχρεωτικά αναερόβιοι μικροοργανισμοί είναι ανενεργά παρουσία ελεύθερου μοριακού οξυγόνου και διακρίνονται σε είδη, που ανέχονται την παρουσία οξυγόνου (ανεκτικά στο οξυγόνο – Oxygen Tolerant) και σε είδη, που δεν ανέχονται καθόλου την παρουσία του οξυγόνου ή αυστηρά αναερόβια (strict anaerobes).



Πίνακας 2.4 : Κατάταξη των μικροοργανισμών με κριτήριο τη σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο (Gerardi, 2003).

Μικροοργανισμοί	Συμπεριφορά ως προς το οξυγόνο	Βιοχημική Σημασία των διαφόρων ειδών
1. Αερόβιοι (aerobes)	Ενεργά παρουσία μοριακού οξυγόνου ( $O_2$ )	Συμβάλλουν στην αποδόμηση οργανικών ενώσεων Οξειδώνουν νιτρώδη ( $NO_2^-$ ) σε νιτρικά ( $NO_3^-$ )
2. Προαιρετικά αναερόβιοι (facultative anaerobes)	Ενεργά παρουσία ή απουσία μοριακού οξυγόνου ( $O_2$ )	Συμβάλλουν στην αποδόμηση οργανικών ενώσεων
3. Υποχρεωτικά αναερόβιοι (obligate anaerobes)	Ενεργά απουσία μοριακού οξυγόνου ( $O_2$ )	Συμβάλλουν στην αναγωγή των θεικών ( $SO_4^{2-}$ ) σε υδρόθειο $H_2S$ Συμβάλλουν στην παραγωγή μεθανίου ( $CH_4$ )

## 2.4.2. Μικροοργανισμοί που εμπλέκονται στην αναερόβια χώνευση

Στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης εμπλέκονται δυο κύριες ομάδες μικροοργανισμών. Η πρώτη ομάδα αποτελούμενη από ένα σύμπλεγμα μικροοργανισμών, που μετατρέπει τις πρωτεΐνες, τους υδατάνθρακες και τα λίπη, κυρίως σε πτητικά λιπαρά οξέα, και η δεύτερη ομάδα αποτελούμενη από αυστηρώς αναερόβια βακτήρια που ονομάζονται μεθανογόνα βακτήρια, και μετατρέπει τα τελικά προϊόντα του μεταβολισμού των μικροοργανισμών της πρώτης ομάδας, σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα [Toerien και Hattingh (1969)]. Σύμφωνα με την παραπάνω διάκριση οι μικροοργανισμοί της αναερόβιας χώνευσης διακρίνονται σε Μη μεθανογόνους, που δεν παράγουν άμεσα μεθάνιο και σε Μεθανογόνους μικροοργανισμούς, οι οποίοι είναι αυστηρά αναερόβιοι και παράγουν μεθάνιο.

### 2.4.2.1. Μη μεθανογόνοι μικροοργανισμοί

Το είδος των μικροοργανισμών που έχουν απομονωθεί στην αναερόβια αποσύνθεση των οργανικών ουσιών ανήκουν στην ταξινομική μονάδα των πρωτόζων, μυκήτων και κυρίως των βακτηρίων [Schnürer and Jarvis (2010); Khalid et al., (2011); Christy et al., (2014)]. Στους μη μεθανογόνους μικροοργανισμούς ανήκουν τα προαιρετικά αναερόβια και

υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια. Τα προαιρετικά αναερόβια με την κατανάλωση των πολύ μικρών ποσοτήτων οξυγόνου που μπορεί να εισέλθει στην τροφοδοσία, έμμεσα προστατεύουν τα αυστηρώς αναερόβιους μεθανογόνους μικροοργανισμούς [Anderson, (2003)].

Από την δραστηριότητα των μη μεθανογόνων μικροοργανισμών αποδομούνται οι μεγαλομοριακές οργανικές ενώσεις προς πτητικά λιπαρά οξέα, οξικό οξύ, υδρογόνο, διοξείδιο το άνθρακα και αμμωνία. Ιδιαίτερα σημαντικός είναι ο ρόλος των βακτηρίων που οξειδώνουν πτητικά λιπαρά οξέα, καθώς τα προϊόντα αυτά δεν μπορούν να μεταβολιστούν από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς.

Στα μη μεθανογόνα αναερόβια βακτήρια ανήκουν και τα βακτήρια που ανάγουν τα θειϊκά σε υδρόθειο (sulfate-reducing bacteria), καθώς και τα ομοοξικογόνα βακτήρια που μετατρέπουν το CO<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub> σε οξικό homoacetogenic bacteria) [Anderson, (2003); Gerardi, (2003)].

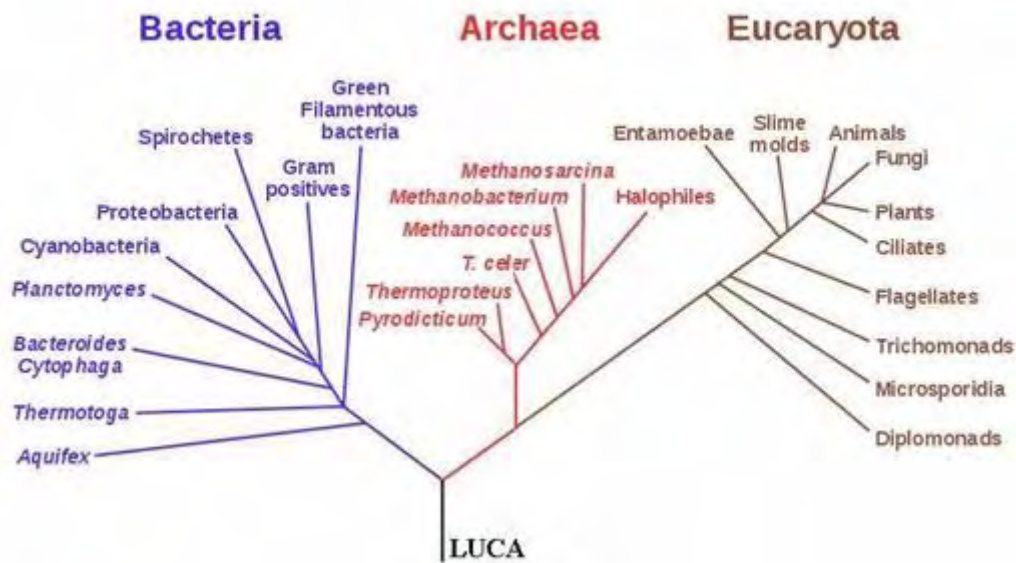
#### **2.4.2.2. Μεθανογόνοι μικροοργανισμοί**

Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί ανήκουν στους μονοκύτταρους προκαρυωτικούς οργανισμούς και σε μια ειδική κατηγορία οργανισμών, που ταξινομούνται μεταξύ των βακτηρίων και ευκαριωτικών οργανισμών (Σχ. 2.2). Στους μονοκύτταρους προκαρυωτικούς οργανισμούς ταξινομούνται δύο μεγάλες κατηγορίες τα *βακτήρια* και τα *άρχαια* ή *αρχαία* (Archaea).

Τα αρχαία ή αρχαιοβακτήρια (Archaea ή Archaeobacteria) θεωρούνται μια ξεχωριστά φυλογενετική κατηγορία που έχει εξελιχθεί παράλληλα με εκείνη των βακτηρίων και στην οποία ανήκουν οι μικροοργανισμοί που παράγουν μεθάνιο κατά την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, τα οποία ονομάζονται μεθανοβακτήρια ή μεθανογόνα [Gerardi (2003); Whitman et al., 2006)]. Ωστόσο, έχει επικρατήσει η ονομασία βακτήρια, λόγω παλαιότερης ταξινόμησης. Τα αρχαιοβακτήρια είναι υποχρεωτικά αναερόβια τα οποία καταναλώνουν υδρογόνο, οξικό οξύ, μυρμηκικό (μεθανικό) οξύ και διοξείδιο του άνθρακα, μεθανόλη και σχηματίζεται μεθάνιο.

Τα κύρια γένη των αρχαιοβακτηρίων ή μεθανογόνων βακτηρίων που έχουν προσδιοριστεί και συμβάλλουν στην μεθανογένεση είναι το *Methanobacterium* sp., *Methanobacillus* sp.,

Methanosaeta sp και Methanosarcina sp , και διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το υπόστρωμα που χρησιμοποιούν για το μεταβολισμό τους.



Σχεδιάγραμμα 2.2): Φυλογενετική ταξινόμηση αρχαίων ή αρχαιοβακτηρίων (Archaea ή Archaeobacteria) και διάκριση τους από τα Βακτήρια.

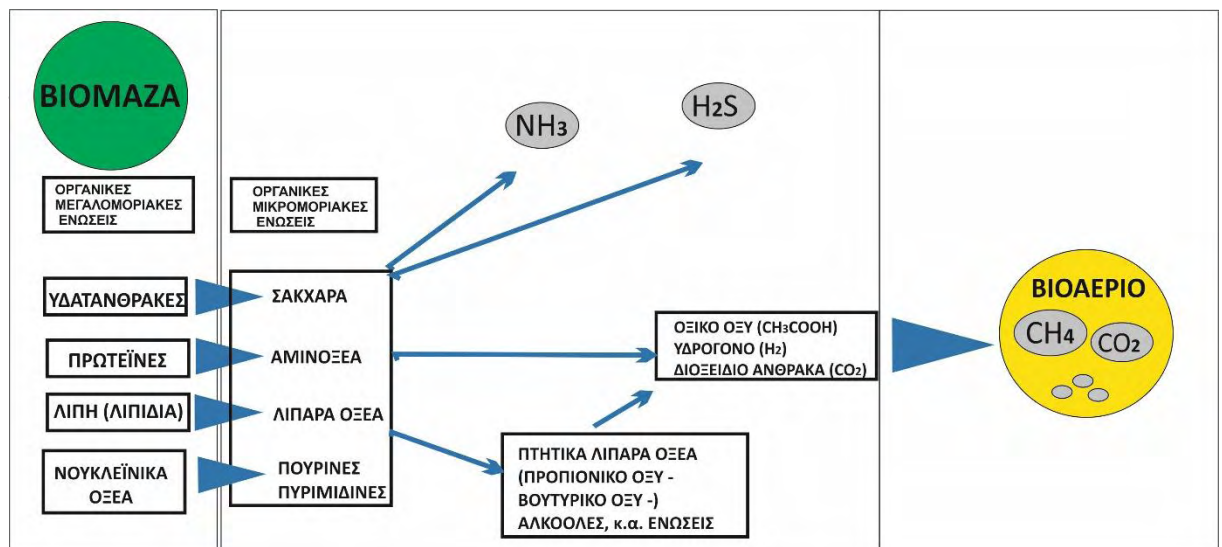
## 2.5. Βιοχημικές Αντιδράσεις στην Αναερόβια Χώνευση

Με χημικούς όρους ως αναερόβια χώνευση μπορεί να ορισθεί ως η διεργασία βιοχημικής μετατροπής του οργανικού άνθρακα, μέσω διαδοχικών οξειδώσεων και αναγωγών στην πιο οξειδωμένη μορφή (oxidation form) του διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ), και στην πιο ανηγμένη μορφή (reduction form) του μεθανίου ( $CH_4$ ), υπό την καταλυτική δράση διαφόρων μικροοργανισμών σε αναερόβιες συνθήκες χωρίς την παρουσία μοριακού οξυγόνου ( $O_2$ ) [Angelidaki and Sanders (2004)].

Σε αυτή τη βιοχημική διεργασία, οι μεγαλομοριακές χημικές ενώσεις των πρωτεϊνών, των πολυσακχαριτών και των λιπιδίων, υδρολύονται από εξωκυτταρικά ένζυμα και μετατρέπονται σε διαλυτά ενδιάμεσα προϊόντα όπως οι πρωτεΐνες σε αμινοξέα, οι πολυσακχαρίτες σε μονοσακχαρίτες, τα λίπη σε λιπαρά οξέα.

Ακολούθως αυτές οι σχετικά απλές διαλυτές ενώσεις ζυμώνονται ή οξειδώνονται αναερόβια σε πτητικά λιπαρά οξέα, αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο καθώς και αμμωνία ( $NH_3$ ), υδρόθειο ( $H_2S$ ), μοριακό άζωτο ( $N_2$ ), οξείδια του αζώτου ( $NO_x$ ), και άλλα πτητικά αέρια σε μικρές αναλογίες. 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 ( Σχ. 2.3)



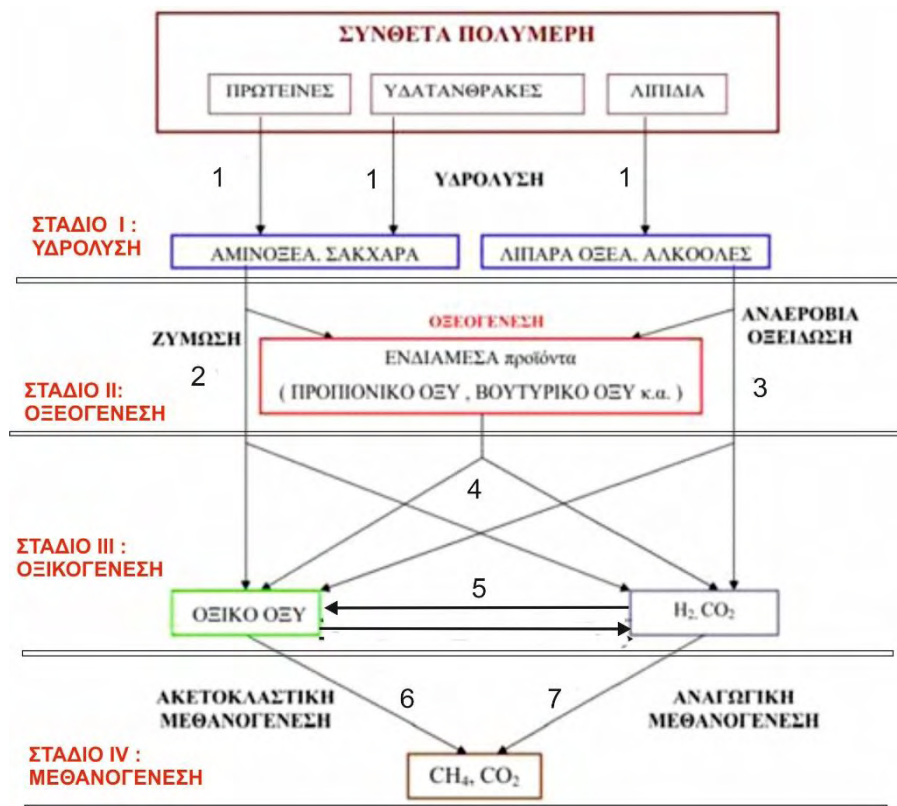
Σχεδιάγραμμα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση των χημικών μετατροπών στην Αναερόβια Χώνευση [Προσαρμογή από Al Seadi, et al. (2008)].

Οι χημικές μετατροπές που οδηγούν στην αποδόμηση των οργανικών ενώσεων και στην μετατροπή τους κυρίως σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα είναι αποτέλεσμα πολυάριθμων χημικών και βιοχημικών αντιδράσεων στο οργανικό υλικό, οι οποίες σύμφωνα με την σχετική βιβλιογραφία μπορούν να ομαδοποιηθούν σε επτά (7) επιμέρους βιοχημικές διεργασίες, για κάθε μια από τις οποίες είναι υπεύθυνη συγκεκριμένη ομάδα μικροοργανισμών [Pavlostathis and Giraldo-Gomez, (1991); Zinder (1984); Khanal, (2008)].

Σε ένα απλουστευμένο διάγραμμα αποτυπώνονται η διαδοχική ροή των βιοχημικών αντιδράσεων (Σχ. 2.4.) της διαδικασίας διάσπασης των οργανικών ενώσεων και σχηματισμού βιοαερίου, όπου η αρίθμηση υποδηλώνει την βιοχημική διεργασία.

- 1) Ενζυμική υδρόλυση των οργανικών πολυμερών
- 2) Ζύμωση των οργανικών μονομερών αμινοξέων και των σακχάρων
- 3) Αναερόβια οξείδωση των λιπαρών οξέων και των αλκοολών
- 4) Αναερόβια οξείδωση των ενδιάμεσων προϊόντων όπως των πτητικών οξέων
- 5) Συντροφική Οξείδωση του οξικού οξέος (Syntrophic acetate oxidation - SAO) και αμφίδρομη οξείδωση υδρογόνου (ομοοξικογένεση)
6. Παραγωγή μεθανίου ( $CH_4$ ) μέσω οξείδωσης του οξικού οξέος. Ακετοκλαστική ή οξικολυτική μεθανογένεση)

7. Παραγωγή μεθανίου μέσω αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα από υδρογόνο (Υδροτροφική ή αναγωγική μεθανογένεση)



Σχεδιάγραμμα 2.4.: Βιοχημικές αντιδράσεις κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. (Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991, Khanal, S. K., (2008).

Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης των οργανικών αποβλήτων ξεκινά με την υδρόλυση (1) των οργανικών πολυμερών σε ενδιάμεσα οργανικά μονομερή, όπως σάκχαρα, λιπαρά οξέα και αμινοξέα, τα οποία ζυμώνονται (2) ή οξειδώνονται (3) αντίστοιχα και παράγονται από οργανικά μόρια του οξικού οξέος ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ), διτανθρακικού οξέος ( $\text{HCO}_3^-$ ) ή διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Παράλληλα παράγονται και ενδιάμεσα οργανικά μόρια αλκοολών και πτητικών λιπαρών οξέων, όπως αιθανόλη ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), μεθανοϊκό οξύ (μυρμηκικού οξέος- $\text{HCOOH}$ ) προπιονικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ), βουτυρικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ).

Τα ενδιάμεσα προϊόντα όπως των πτητικών οξέων (βουτυρικό και προπιονικό οξύ κ.α.), που παράγονται από την Ζύμωση (2) και Αναερόβια οξείδωση (3) των παραπάνω βιοχημικών διεργασιών οξειδώνονται (4) σε αναερόβιες συνθήκες σε υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), σε διτανθρακικό οξύ ( $\text{HCO}_3^-$ ) ή διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και κυρίως σε οξικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Το οξικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και το υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), που παράγεται από της παραπάνω βιοχημικές αντιδράσεις αποτελούν κυρίως το υπόστρωμα για το σχηματισμό του μεθανίου μέσω οξείδωσης (6) του οξικού οξέος ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (Ακετοκλαστική ή οξικολυτική μεθανογένεση) και μέσω αναγωγής (7) του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) από υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ) (Υδροτροφική ή αναγωγική μεθανογένεση)

Μεταξύ του οξικού οξέος ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και του υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ) ανάλογα των συνθηκών που επικρατούν μπορεί να οξειδωθεί το μόριο του οξικού οξέος και παραχθεί διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ) (Συντροφική Οξείδωση του οξικού οξέος - Syntrophic acetate oxidation) ή αμφίδρομα να παραχθεί οξικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) από τη σύνθεση του διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου (ομοοξικογένεση).

Οι μη-μεθανογόνοι και μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, που παίρνουν μέρος στις βιοχημικές αντιδράσεις μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες [Zinder, (1984)]:

- a. Βακτήρια ζύμωσης
- b. Οξεογόνα βακτήρια που παράγουν υδρογόνο
- c. Οξικογόνα βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο
- d. Μεθανογόνα αρχαιοβακτήρια που ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα
- e. Ακετοκλαστικά (οξικολυτικά) μεθανογόνα αρχαιοβακτήρια, που διασπούν το οξικό οξύ

Όλες οι παραπάνω ομάδες των βακτηρίων συνυπάρχουν στο οργανικό υπόστρωμα. Η συμμετοχή της πρώτης ομάδας βακτηρίων (a), καθώς και άλλων μικροοργανισμών συμβάλλουν στις υδρολυτικές βιοχημικές αντιδράσεις που προκαλούν την διάσπαση των μορίων των αδιάλυτων πολυμερικών οργανικών ενώσεων. Επίσης συμμετέχουν και στις οξεογενετικές αντιδράσεις, όπου η απλές διαλυτές ενώσεις ζυμώνονται ή οξειδώνονται αναερόβια και μετατρέπονται σε υποστρώματα για την ανάπτυξη των οξικογόνων (ακετογόνων) βακτηρίων (b,c).

Τα βακτήρια αυτά χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα τις χημικές ενώσεις, που σχηματίζονται από την προηγούμενη κατηγορία βακτηρίων και τα μετατρέπουν σε οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, τα οποία χρησιμοποιούνται από τα μεθανογόνα αρχαιοβακτήρια (d,e) και σχηματίζεται μεθάνιο με την οξικολυτική (ακετοκλαστική) μεθανογένεση ή με την αναγωγική μεθανογένεση.

Η αναερόβια χώνευση, ανάλογα του είδους των μικροοργανισμών και του οργανικού ή ανόργανου υποστρώματος, που χρησιμοποιούν, μπορεί να διακριθεί στην μη-μεθανογόνο φάση και στην μεθανογόνο φάση.

Κατά τη διάρκεια της μη μεθανιογόνου φάσης στην αναερόβια χώνευση, έχει παρατηρηθεί η παρουσία διάφορων ομάδων μικροοργανισμών όπως βακτήρια, πρωτόζωα και μύκητες. Στη μη μεθανιογόνο φάση υπάρχουν είτε προαιρετικά αναερόβια είτε υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια και από την δραστηριότητά τους τα τελικά προϊόντα που παράγονται, χρησιμοποιούνται έπειτα από τους μεθανιογόνους αναερόβιους μικροοργανισμούς, για την τελική μετατροπή του σύνθετου οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα.

Οι βιοχημικές αντιδράσεις, που πραγματοποιούνται κατά την αναερόβια χώνευση μπορούν επίσης να ομαδοποιηθούν, ανάλογα των χημικών ενώσεων που παράγονται κατά την διάρκεια της διαδικασίας σχηματισμού βιοαερίου σε τέσσερα διακριτά τμήματα βιοχημικών αντιδράσεων ή στάδια επεξεργασίας των οργανικών ουσιών, στην υδρόλυση με την οποία ξεκινά η αποσύνθεση της οργανικής ουσίας σε μικρότερα συστατικά με χρήση νερού και ενζύμων, στην οξεογένεση, στην ακετογένεση ή οξικογένεση (σχηματισμός οξικού οξέος) και στη μεθανογένεση (σχηματισμός μεθανίου). [Al Seadi et al. (2008); Meegoda et al. (2018)].

### **2.5.1. Υδρόλυση**

Κατά την αναερόβια χώνευση, η υδρόλυση είναι το πρώτο βήμα κατά το οποίο οι πολύπλοκες μεγαλομοριακές οργανικές ενώσεις, διασπώνται μέσω των υδρολυτικών ενζύμων, που παράγονται από τους μικροοργανισμούς, στα ολιγομερή και μονομερή συστατικά τους. Η υδρόλυση των σύνθετων αυτών ενώσεων καταλύεται από εξωκυτταρικά ένζυμα όπως είναι οι αμυλάσες, οι πρωτεάσες, οι λιπάσες και οι κυτταρινάσες, που παράγονται από τους μικροοργανισμούς [Al Seadi et al. (2008); Cirne et al. (2007); Μαραγκάκη, (2018), κ.α].

Η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς τα σύνθετα πολυμερή οργανικά μόρια δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς και πρέπει να διασπαστούν έτσι ώστε να μπορούν να εισέλθουν στην κυτταρική μεμβράνη των αναερόβιων μικροοργανισμών [Kangle et al. (2012)].



Στο αρχικό αυτό στάδιο της υδρόλυσης δραστηριοποιούνται μη-μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, όπως είναι τα πρωτόζωα, οι μύκητες και κυρίως αναερόβια βακτήρια, που ανήκουν στα υποχρεωτικά αναερόβια (*obligate anaerobes*) και στα προαιρετικά αναερόβια (*facultative anaerobes*) βακτήρια. Τα τελευταία, ανέχονται την παρουσία του οξυγόνου και παραμένουν ενεργά σε αυτό το στάδιο της αναερόβιας χώνευσης και συμβάλλουν με αυτό τον τρόπο την πλήρη απομάκρυνση του οξυγόνου που είναι τοξικό για τους μεθανογόνους οργανισμούς. Από την ενζυματική υδρόλυση των αδιάλυτων μεγαλομοριακών ενώσεων δημιουργούνται ευδιάλυτες οργανικές ενώσεις, όπως απλά σάκχαρα π.χ γλυκόζη, αμινοξέα, λιπαρά οξέα και άλλες ενώσεις όπως πουρίνες, πυριμιδίνες και αλκοόλες, οι οποίες αποτελούν το οργανικό υπόστρωμα των οξεογόνων και των οξικογόνων αναερόβιων βακτηρίων. Τα υδρολυτικά βακτήρια δραστηριοποιούνται σε μια βέλτιστη θερμοκρασία μεταξύ 30°C - 50°C και σε μια βέλτιστη τιμή pH 5 – 7 του οργανικού υποστρώματος και η υδρολυτική τους δράση έχει μεγάλη σημασία στο ρυθμό βιοαποικοδόμησης των οργανικών υλικών [Al Seadi et al. (2008); Μαραγκάκη, (2018), κ.α].

Στην περίπτωση των μονάδων βιοαερίου όπου γίνεται επεξεργασία των φυτικών υποστρωμάτων που περιέχουν κυτταρίνη, ημι-κυτταρίνες ή λιγνίνη, η υδρόλυση είναι αυτή που καθορίζει την ταχύτητα της διεργασίας. Οι τεχνικές που εφαρμόζονται σε αυτό το στάδιο της αναερόβιας επεξεργασίας των οργανικών υλικών αποβλέπουν στη διατήρηση της θερμοκρασίας και της τιμής pH στα επιθυμητά όρια. Η επιλογή βιοαποδομήσιμων υλικών καθώς και η προεπεξεργασία με χημικές ουσίες μπορεί να γίνονται πριν την είσοδο στο χωνευτήρα (βιοαντιδραστήρα) και αποβλέπουν στην αύξηση του ρυθμού υδρόλυσης των αδιάλυτων μεγαλομοριακών οργανικών ενώσεων [Al Seadi et al. (2008); Πατώνη Μ., (2012)].

### **2.5.2. Οξεογένεση**

Τα προϊόντα της υδρόλυσης αποτελούν το υπόστρωμα δραστηριοποίησης και ανάπτυξης των ζυμωτικών οξεογόνων βακτηρίων. Τα οξεογόνα προαιρετικά και υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια μετατρέπουν το οργανικό υπόστρωμα, που αποτελείται από απλά σάκχαρα, αμινοξέα και λιπαρά οξέα και αλκοόλες, σε οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και σε ενδιάμεσες άλλες οργανικές ενώσεις, όπως αιθανόλη, γαλακτικό οξύ, λιπαρά οξέα βραχείας αλυσίδας (C3-C6). Οι ενδιάμεσες αυτές οργανικές ενώσεις δεν



μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα από τα μεθανογόνα αρχαιοβακτήρια και πρέπει πρώτα να μετασχηματιστούν μέσω της διαδικασίας της οξικογένεσης σε οξικό οξύ.

Το οξικό, το διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, καθώς και οι οργανικές ενώσεις με C1 άτομα στο μόριο τους, όπως το μυρμηκικό, οι μεθυλαμίνες, το μεθυλοσουλφίδιο, η ακετόνη και η μεθανόλη που παράγονται σε αυτή τη φάση μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας ως υπόστρωμα για τη διεργασία της μεθανογένεσης.

Σε αυτό το στάδιο σχηματίζεται υδρόθειο και αμμωνία, όταν τα οργανικά υλικά που εισάγονται στο βιοαντιδραστήρα περιέχουν πολύ θείο και άζωτο, λόγω π.χ. των πρωτεϊνών που περιέχονται στα κτηνοτροφικά απόβλητα και στα τριφύλλια [Meegoda et al. , (2018)].

Τα υπόλοιπα ενδιάμεσα προϊόντα, όπως αιθανόλη, γαλακτικό οξύ και τα πτητικά λιπαρά οξέα βραχείας αλυσίδας (C3-C6) δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα από τα μεθανογόνα βακτήρια και πρέπει πρώτα να μετασχηματιστούν μέσω της διαδικασίας της οξικογένεσης σε οξικό οξύ. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ενδιάμεσων παραγόμενων λιπαρών οξέων προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου, που οδηγεί σε πτώση του pH στο οργανικό υπόστρωμα [Al Seadi, et al. (2008); Kangle et al. (2012; Μαραγκάκη, (2018)]

### **2.5.3. Οξικογένεση**

Κατά τη διάρκεια της οξικογένεσης, τα προϊόντα της οξογένεσης του προηγούμενου σταδίου που δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα σε μεθάνιο από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς μετατρέπονται σε μεθανογενή υποστρώματα από τα οξικογόνα αναερόβια Βακτήρια.

Έτσι οι ενδιάμεσες ενώσεις, όπως αιθανόλη, γαλακτικό οξύ, πτητικά λιπαρά οξέα βραχείας αλυσίδας (C3-C6), που παράγονται κατά την διάρκεια του προηγούμενου σταδίου οξειδώνονται σε μεθανογενή υποστρώματα, όπως οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Το αέριο υδρογόνο είναι ένα σημαντικό προϊόν αυτής της διαδικασίας και η υπερβολική παραγωγή του αυξάνει την συγκέντρωση του στο οργανικό υπόστρωμα και εμποδίζεται ο μεταβολισμός των οξικογόνων βακτηρίων [Gallert and Winder (2005); Stams and Plugge (2009) ; Angelidaki et al., (2011) ; Christy et al., (2013)].

Κατά τη διάρκεια της μεθανογένεσης τα υδρογονοτροφικά μεθανογόνα αρχαιοβακτήρια καταναλώνουν το υδρογόνο, διατηρώντας σε ευνοϊκά επίπεδα την συγκέντρωση του προς όφελος των οξικογενών βακτηρίων και το μετατρέπουν σε μεθάνιο.

Η συνεργατική και συν-τροφική σχέση των οξικογόνων βακτηρίων και των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων επιτρέπει την συνέχιση της αναερόβιας χώνευσης για το σχηματισμό του μεθανίου [Schink, (1997) ; Christy et al., (2013)].

Στην συνολική διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, σημαντικός είναι και ο ρόλος δυο επιπλέον τύπων μικροοργανισμών, τα οποία συνυπάρχουν με τα αναερόβια οξικογόνων βακτήρια. Αυτά είναι τα βακτήρια που ανάγουν τα θειικά σε υδρόθειο (sulfate-reducing bacteria), καθώς και τα ομοοξικογόνα βακτήρια που μετατρέπουν το CO<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub> σε οξικό (homoacetogenic bacteria) [Anderson, et al. (2003); Gerardi, (2003)].

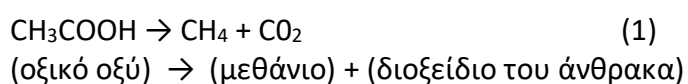
Το στάδιο της οξικογένεσης ή ακετογένεσης αποτελεί την τελευταία φάση του μη-μεθανογόνου μεταβολισμού των εμπλεκόμενων μικροοργανισμών και κυρίως βακτηρίων για την αποσύνθεση και ανοργανοποίηση των οργανικών ουσιών.

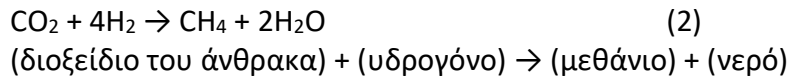
Συνοπτικά, στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο μη-μεθανογόνο μεταβολισμό των διαφόρων βακτηρίων, συμμετέχουν αρκετές αλληλεξαρτώμενες, πολύπλοκες διαδοχικές και παράλληλες βιολογικές αντιδράσεις, όπου μία ομάδα μικροοργανισμών χρησιμεύει ως υπόστρωμα για την επόμενη ομάδα και αποσυνθέτουν τις μεγαλομοριακές οργανικές ενώσεις σε οξικό οξύ, υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και σε άλλες οργανικές ενώσεις με ένα άτομο άνθρακα (C1).

#### **2.5.4. Μεθανογένεση**

Η μεθανογένεση είναι το τρίτο και τελευταίο στάδιο και συχνά είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό ολόκληρης της διαδικασίας χώνευσης, όπου τα προϊόντα των χημικών αντιδράσεων των προηγούμενων σταδίων, δηλαδή το H<sub>2</sub>, το CO<sub>2</sub> και τα άλλα προϊόντα C1 (με ένα άτομο C), όπως το οξικό οξύ, το μυρμηκικό οξύ, η μεθανόλη, οι μεθυλαμίνες καθώς και τα διμεθυλσουλφίδια, μπορούν απευθείας να μετατραπούν σε CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> μέσω της δράσης των μεθανιογόνων μικροοργανισμών [Angelidaki et al., (2011)].

Το μεθάνιο παράγεται από αρχαιοβακτήρια κυρίως με δύο τρόπους: είτε μέσω διάσπασης μορίων οξικού οξέος για την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου (ακετοτροφική – οξικοτροφική μεθανογένεση), είτε με αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα με υδρογόνο (Υδροτροφική ή αναγωγική μεθανογένεση), σύμφωνα με τις παρακάτω βιοχημικές αντιδράσεις:





Η μετατροπή του οξικού οξέος δίνει περίπου το 70% του παραγόμενου μεθανίου (αντίδραση (1)) ενώ η μετατροπή του υδρογόνου σε μεθάνιο το υπόλοιπο 30% (2) [Al Seadi et al, 2008].

Συνοπτικά ο σχηματισμός του βιοαερίου είναι αποτέλεσμα συνδυασμού των σταδίων, κατά την διάρκεια των οποίων το αρχικό υλικό διασπάται συνεχώς σε μικρότερα οργανικά συστατικά από διαφορετικές, αλληλεξαρτώμενες ομάδες μικροοργανισμών. Διαφορετικοί μικροοργανισμοί εμπλέκονται σε κάθε στάδιο και αποσυνθέτουν διαδοχικά τα προϊόντα των προηγούμενων σταδίων. Η δυναμική των διαφόρων μικροβιακών ομάδων είναι πολύπλοκη και διαδραστική και απαιτεί συγκεκριμένες φυσικές και χημικές συνθήκες, όπως η χημική σύσταση του υποστρώματος ανάπτυξής τους, η θερμοκρασία, το pH, και άλλοι περιβαλλοντικοί παράμετροι για να καλύψουν τις φυσιολογικές και θρεπτικές ανάγκες τους.

## **Κεφάλαιο 3. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ**

---

Η αναερόβια χώνευση οργανικού υλικού είναι μια περίπλοκη διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει βιοχημικές αντιδράσεις, που εκτελούνται από διαφορετικά μέλη των μικροβιακών ομάδων. Η δραστηριότητα των μικροοργανισμών αυτών επηρεάζεται σημαντικά από παράγοντες, που ικανοποιούν τις φυσιολογικές και θρεπτικές απαιτήσεις τους και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον βαθμό στον οποίο υποστηρίζεται η ανάπτυξη, ο μεταβολισμός όλων των εμπλεκόμενων μικροοργανισμών [Heeg et al. (2014)].

Μεταξύ των παραγόντων που επηρεάζουν την ανάπτυξη και τη δραστηριότητα των εμπλεκόμενων μικροοργανισμών αναφέρονται η θερμοκρασία, η τιμή του PH , η ύπαρξη θρεπτικών ουσιών καθώς η παρουσία διάφορων ανασταλτικών παραγόντων του υποστρώματος ανάπτυξή τους. Αυτοί οι παράγοντες, με τη σειρά τους, επηρεάζουν τη διαδικασία αναερόβιας χώνευσης και συνεπώς τις αποδόσεις του βιοαερίου. Η απόδοση ως εκ τούτου ενός κλειστού συστήματος αναερόβιας χώνευσης για παραγωγή βιοαερίου συνδέεται με τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν στο βιοαντιδραστήρα, καθώς και από λειτουργικές παραμέτρους, που επηρεάζουν την συμπεριφορά, τη δραστηριότητα και τον ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών [Al Seadi, et al., (2008)]

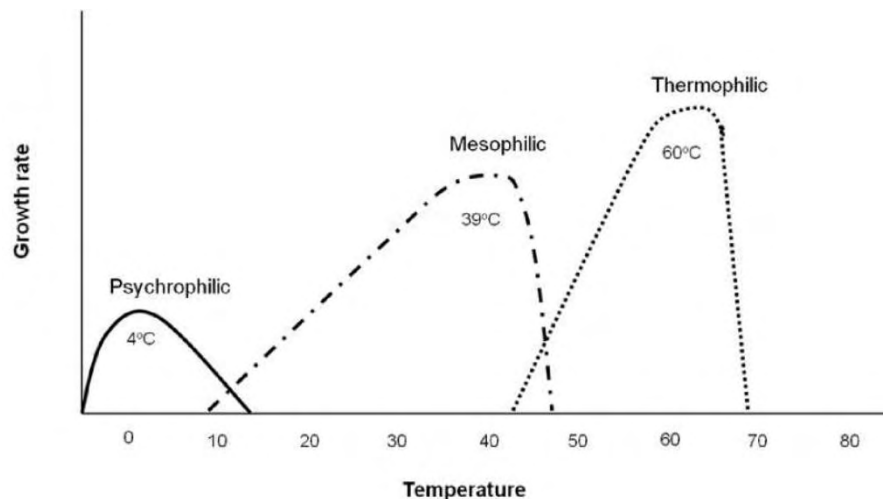
### **3.1. Παράμετροι συνθηκών ανάπτυξης των μικροοργανισμών**

#### **3.1.1 Θερμοκρασία**

Από τις βασικότερες παραμέτρους στην αναερόβια χώνευση είναι η θερμοκρασία, αφού επηρεάζει άμεσα την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Οι μικροοργανισμοί και συγκεκριμένα τα βακτήρια και τα αρχαιοβακτήρια, που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση, ανάλογα με την θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία λαμβάνει χώρα η ανάπτυξή τους, διακρίνονται (Σχ. 2.4) :

- Σε ψυχρόφιλα, τα οποία είναι ενεργά με ευνοϊκή περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 4 °C έως 15 °C
- Σε Μεσόφιλα, τα οποία είναι ενεργά με ευνοϊκή περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 20 °C έως 45 °C
- Σε Θερμόφιλα, τα οποία είναι ενεργά με ευνοϊκή περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 45 °C έως 70 °C



Σχεδιάγραμμα 3.1.: Ανάπτυξη μικροοργανισμών σε διαφορετικές περιοχές θερμοκρασιών [Schnürer and Jarvis (2010)]

Η αναερόβια χώνευση μπορεί να λάβει χώρα σε ψυχρόφιλες θερμοκρασίες κάτω από 20 ° C, αλλά οι περισσότεροι βιοαντιδραστήρες λειτουργούν σε μεσόφιλες θερμοκρασίες ή θερμόφιλες θερμοκρασίες δηλαδή στους 35 ° C και 55 ° C , αντίστοιχα [Bouallagui et al., (2003)].

Η αλλαγή από μεσόφιλες σε θερμόφιλες θερμοκρασίες (ή αντίστροφα) μπορεί να οδηγήσει σε απότομη μείωση της παραγωγής βιοαερίου μέχρι να αυξηθεί ο απαραίτητος πληθυσμός μικροοργανισμών, που αντίστοιχα επιβιώνουν στις διαμορφωμένες εκάστοτε θερμοκρασιακές συνθήκες. Ακόμα και μικρές αλλαγές στη θερμοκρασία, από 35 ° C έως 30 ° C και 30 ° C έως 32 ° C έχουν αποδειχθεί ότι μειώνουν ρυθμός παραγωγής βιοαερίου [Chae et al., (2008)]. Οι μικροοργανισμοί της αναερόβιας χώνευσης είναι πολύ ευαίσθητοι στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Η διατήρηση της θερμοκρασίας μέσα στο βιοαντιδραστήρα στις επιθυμητές θερμοκρασιακές περιοχές επιτυγχάνεται σε περιπτώσεις που θα χρειαστεί , όπου παρέχεται από ενδοδαπέδια ή επιτοίχια συστήματα θέρμανσης, που τοποθετούνται μέσα στο βιοαντιδραστήρα [Al Seadi, et al., (2008)].

Η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του ρυθμού παραγωγής των πτητικών λιπαρών οξέων, της συγκέντρωσης αμμωνίας και του μεταβολικού ρυθμού των μικροοργανισμών και των αυξημένων χρόνων έναρξης, μειώνοντας έτσι τις αποδόσεις, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας συμβάλλει στην υδρόλυση των οργανικών συστατικών, στην αύξηση του pH και στην αύξηση του παραγωγής μεθανίου και επηρεάζει την τοξικότητα της αμμωνίας [Al Seadi, et al., (2008); Bowen et al. (2014)].

### **3.1.2. Η τιμή pH και αλκαλικότητα**

Η τιμή του pH του υποστρώματος (οξύτητα) είναι μια ακόμα σημαντική παράμετρος που επηρεάζει τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών στην αναερόβια χώνευση. Οι διαφορετικές ομάδες των μικροοργανισμών που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση διαφέρουν ως προς τις απαιτήσεις τους σε όξινο περιβάλλον. Τα μεθανογενή αρχαιοβακτήρια απαιτούν μια ελάχιστη τιμή pH 6,2 και μπορούν να αποδώσουν ικανοποιητικά σε ένα εύρος τιμών pH μεταξύ 6,2 έως 8,2, ενώ τα υδρολυτικά και οξεογόνα βακτήρια, που προκαλούν την υδρόλυση και την οξεογένιση δραστηριοποιούνται σε ένα εύρος τιμών pH 5,5 και 6,5, αντίστοιχα [Al Seadi, et al., (2008); Lee et al., (2009)]

Η τιμή του pH του οργανικού υποστρώματος επηρεάζεται από την αλκαλικότητα του και από την συγκέντρωση της αμμωνίας και των πτητικών λιπαρών οξέων, που παράγονται κατά την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Η τιμή του pH του οργανικού υποστρώματος μπορεί να αυξηθεί από την αμμωνία που παράγεται κατά την διάσπαση των πρωτεϊνών ενώ η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων μειώνει την τιμή του pH.

Το σύνολο των ιόντων που υπάρχουν στο οργανικό υπόστρωμα, τα οποία αντιδρούν για την εξουδετέρωση των ιόντων υδρογόνου, ορίζεται ως αλκαλικότητα του υποστρώματος και περιγράφεται κυρίως από την περιεκτικότητα ανθρακικού, όξινου ανθρακικού και υδροξειδίου:

$$\text{Αλκαλικότητα} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Η αλκαλικότητα του οργανικού υποστρώματος μπορεί να θεωρηθεί και ως ένα μέτρο της ικανότητας των συστατικών του οργανικού υποστρώματος να εξουδετερώνει κατιόντα υδρογόνου ( $\text{H}^+$ ), ώστε να μην προκαλείτε άμεση αύξηση της συγκέντρωσης τους και ως εκ τούτου να αποφεύγονται οι απότομες αλλαγές του pH του οργανικού υποστρώματος. Η

εξουδετέρωση αυτή των υδρογονοκατιόντων οφείλεται κυρίως στην παρουσία των ανθρακικών ιόντων ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) και των διττανθρακικών ( $\text{HCO}_3^-$ ) και υδροξυλικών ( $\text{HO}^-$ ) ιόντων, τα οποία προέρχονται από την παραγωγή  $\text{CO}_2$  κατά την αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων.

Η τιμή του pH στο οργανικό υπόστρωμα εξαρτάται από την ισορροπία του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και των διττανθρακικών ιόντων ( $\text{HCO}_3^-$ ), και γενικά από τη συγκέντρωση αλκαλικών και όξινων συστατικών, που ισοσταθμίζει τις αλλαγές στο pH μέχρι ένα ορισμένο επίπεδο.

Όταν το οργανικό υπόστρωμα διαθέτει υψηλή αλκαλικότητα, η τιμή του pH αυτορυθμίζεται: (α) από τα όξινα ανθρακικά ανιόντα (διττανθρακικά  $\text{HCO}_3^-$ ), που παράγονται κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης και (β) από την κατανάλωση των παραγόμενων οξέων, από τα μεθανιογόνα αρχαιοβακτήρια.

Όταν ξεπερνιέται η ικανότητα αυτορρύθμισης, στις περιπτώσεις που η αλκαλικότητα βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα, το σύστημα χάνει την αυτορυθμιστική του ικανότητα και κατά συνέπεια με μια απότομη αύξηση στη συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων, μπορεί να προκαλέσει μείωση στο pH και παύση της βιολογικής δραστηριότητας [Al Seadi, et al., (2008); Ward et al.,(2007); Lee et al., (2009)]

### **3.1.3. Θρεπτικά συστατικά**

Οι μικροοργανισμοί που δραστηριοποιούνται στην αναερόβια χώνευση έχουν ανάγκη από θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη και των μεταβολισμό τους. Γενικά, η τροφοδοσία των βασικών θρεπτικών του άνθρακα, αζώτου, φώσφορου και θείου καθώς και των ιχνοστοιχείων όπως το σίδηρο, το νικέλιο, το κοβάλτιο, το σελήνιο, το μολυβδαίνιο ή το βολφράμιο είναι εξίσου σημαντικά για την αύξηση και την επιβίωση των μικροοργανισμών της αναερόβιας χώνευσης [Al Seadi, et al., (2008); Mathew et al., 2014]

Η αναλογία της ποσότητας άνθρακα και αζώτου (C/N) που υπάρχει στην πρώτη ύλη αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα που περιορίζει την αναερόβια χώνευση οργανικών αποβλήτων, καθώς η χαμηλή αναλογία μπορεί να προκαλέσει αναστολή της αναερόβια διαδικασίας λόγω τοξικότητας της αμμωνίας, ενώ μια υψηλή αναλογία θα οδηγήσει σε ανεπάρκεια αζώτου για την κάλυψη των αναγκών σε άζωτο των μικροοργανισμών. Ο βέλτιστος λόγος C/N για την αναερόβια αποικοδόμηση των οργανικών αποβλήτων είναι 20-35 [Lee et al., (2009); Mathew et al., (2014)]. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει τη

δραστηριότητα των αναερόβιων μικροοργανισμών είναι η παρουσία τοξικών ενώσεων. Αυτές μπορούν να μεταφερθούν στο σύστημα της αναερόβιας χώνευσης μαζί με την πρώτη ύλη, αλλά μπορούν επίσης να παραχθούν κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

#### **3.1.4. Τοξικές ουσίες**

Η διαδικασία της παραγωγής μεθανίου μπορεί να παρεμποδιστεί από διάφορες ουσίες, οι οποίες δρουν τοξικά στους μικροοργανισμούς και παρεμποδίζουν την ανάπτυξή τους ή ακόμα αναστέλλουν την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Από τους μικροοργανισμούς, τα μεθανογόνα αρχαιοβακτήρια, θεωρούνται οι περισσότερο ευαίσθητοι μικροοργανισμοί στην τοξικότητα, σε σχέση με όλα τα είδη μικροοργανισμών που εμπλέκονται στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης [Angelidaki and Sanders (2004)]

Το όριο ανοχής και τοξικότητας των μικροοργανισμών εξαρτάται από την ικανότητα εγκλιματισμού τους στην παρουσία των τοξικών ουσιών στα απόβλητα ή στα λύματα που πρόκειται να υποστούν αναερόβια χώνευση.

Ο εγκλιματισμός των μικροοργανισμών και ιδιαίτερα των μεθανογόνων λαμβάνει χώρα σταδιακά με την αύξηση της συγκέντρωσης των τοξικών ουσιών, και είναι το αποτέλεσμα προσαρμογής τους να αντιμετωπίσουν το περιβαλλοντικό στρες που δημιουργήθηκε με την παρουσία της τοξικής ουσίας. Ο εγκλιματισμός είναι η ικανότητα των μικροοργανισμών να αλλάξουν τη βιοχημική τους συμπεριφορά κατά τέτοιο ώστε να ξεπεράσουν τα μεταβολικά εμπόδια που παράγονται από τις ανασταλτικές ή τοξικές ουσίες, όταν οι συγκεντρώσεις αυτών των ουσιών αυξάνονται αργά εντός του περιβάλλοντός τους [Koster, (1986)]

Η παρεμπόδιση των μεθανογόνων αρχαιοβακτηρίων έχει ως αποτέλεσμα την μειωμένη παραγωγή μεθανίου και την αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων, που προσδίδουν οξύτητα στο οργανικό προς χώνευση υπόστρωμα και μείωση του pH, το οποίο δεν ευνοεί την ανάπτυξη και δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Έτσι, η διαδικασία της μεθανογένεσης μπορεί να παρεμποδιστεί από διάφορες ουσίες που είναι τοξικές, όπως είναι το οξυγόνο, η αμμωνία, τα λιπαρά οξέα, τα θειούχα και θειικά ιόντα, τα βαρέα μέταλλα, τα άλατα, η φορμαλδεΐδη, και διάφορες άλλες οργανικές ενώσεις.



#### **3.1.4.1. Οξυγόνο**

Το **οξυγόνο** είναι τοξικό ακόμα και σε ίχνη για τα αυστηρώς αναερόβια μεθανογόνα αρχαιοβακτήρια και αποτελεί βασική απαίτηση η εξασφάλιση αναερόβιων συνθηκών στον σχεδιασμό ενός βιοαντιδραστήρα. Το διαλυμένο οξυγόνο που εισέρχεται στον βιοαντιδραστήρα με τα λύματα, συνήθως δεν αποτελεί πρόβλημα αφού μπορεί να καταναλωθεί από κάποια από τα βακτήρια της οξεογένεσης χωρίς να επηρεάσει τα μεθανογενή, που είναι αποκλειστικά αναερόβια [Al Seadi, et al., (2008)].

#### **3.1.4.2. Αμμωνία**

Υπάρχουν δύο μορφές αμμωνίας, η μη ιονισμένη μορφή αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) και το κατιόν αμμωνίου ( $\text{NH}_4^+$ ), που προέρχονται από τα οργανικά προς χώνευση απόβλητα και κυρίως στα απόβλητα ζωικής προέλευσης, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης αμμωνίας στην ουρία, αλλά και από την αποικοδόμηση των πρωτεϊνών κατά την διάρκεια της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης.

Η αμμωνία στη μη ιονισμένη της μορφή ( $\text{NH}_3$ ), επίσης μπορεί να δράσει παρεμποδιστικά στην αναερόβια χώνευση. Το αέριο αμμωνία, δηλαδή η μη ιονισμένη μορφή αποτελεί την κύρια αιτία αναστολής της δραστηριότητας των μικροοργανισμών, καθώς είναι διαπερατή από τη κυτταρική μεμβράνη και δρα τοξικά στα κύτταρα των μικροοργανισμών [Chen, et al. (2008); Al Seadi, et al., (2008)].

Τα κατιόντα του αμμωνίου ( $\text{NH}_4^+$ ), και η μη ιονισμένη μορφή της ( $\text{NH}_3$ ) βρίσκονται σε ισορροπία ( $\text{NH}_3$ ) / ( $\text{NH}_4^+$ ) μέσα στο οργανικό υπόστρωμα. Η τοξικότητα της αμμωνίας εξαρτάται από την ισορροπία τους, η οποία επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και το pH [Al Seadi, et al., (2008); Kangle et al. (2012)]. Έτσι η επίδραση της αμμωνίας στους μικροοργανισμούς είναι σχετικά μικρή σε ουδέτερα pH και αυξάνεται με την αύξηση της. Οι συγκεντρώσεις αμμωνίας κάτω από 200 mg/l είναι ευνοϊκές για τα αναερόβιους μικροοργανισμούς, καθώς η ιονισμένη μορφή της αμμωνίας αποτελεί βασική θρεπτική ουσία τους. Όταν τα επίπεδα της συγκέντρωσης της αμμωνίας είναι μεταξύ 200-1000 mg/l δεν παρουσιάζονται δυσμενείς συνθήκες για τα αρχαιοβακτήρια, ενώ σε επίπεδα άνω των 1500 mg/l έως 3000 mg/l και σε συνδυασμό με υψηλές τιμές pH μπορεί να υπάρξει διακοπή ή παρεμπόδιση της διεργασίας της βιοαποδόμησης των οργανικών υλικών. Αντίστοιχα οι μη

μεθανογόνοι μικροοργανισμοί επηρεάζονται σε συγκεντρώσεις αμμωνίας μεγαλύτερες από 6000 mg/l [Gerald et al., (2003); Chen, et al. (2008); Khalid, et al. (2011)].

### 3.1.4.3. Υδρόθειο και θειούχα ανιόντα

Αν και το διαλυτό θείο αποτελεί θρεπτικό συστατικό των βακτηριακών κυττάρων οι υπερβολικές συγκεντρώσεις των θειούχων ανιόντων ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) ή το διαλυτό αέριο υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ) προκαλεί τοξικότητα η οποία οδηγεί σε αναστολή της μεταβολικής δραστηριότητας των αναερόβιων βακτηρίων. Η τοξικότητα του υδρόθειου, όπως και της αμμωνίας, οφείλεται στη διαπερατότητα την κυτταρικής μεμβράνης και στην γρήγορη διάχυση των μορίων της στο κυτταρόπλασμα (σώμα) των μικροοργανισμών, κάτι που δεν συμβαίνει με τα ιονισμένα μόρια των θειούχων ανιόντων ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) [Gerald et al., (2003)].

Το υδρόθειο είναι το μεταβολικό τελικό προϊόν της αποικοδόμησης των οργανικών ενώσεων, που περιέχουν θείο, όπως πρωτεΐνες και θειούχα αμινοξέων καθώς και από την αναγωγή των θειικών ανόργανων ενώσεων [Hilton et al., (1988)]. Το υδρόθειο βρίσκεται σε ισορροπία με τα θειούχα ανιόντα και η ισορροπία αυτή εξαρτάται από το pH και μετατοπίζεται προς το  $\text{H}_2\text{S}$ , το οποίο είναι το τοξικό συστατικό με την μείωση του pH. Αυτό σημαίνει ότι ο βαθμός αναστολής αυξάνεται με τη μείωση του pH [Schnürer and Jarvis (2010)].

Η παρεμποδιστική δράση του θείου (S) μπορεί να οφείλεται στο θειούχο ανιόν ( $\text{S}^{2-}$ ), αλλά υπάρχει περίπτωση να προκαλείται από το ίδιο το στοιχειακό θείο (S) και από τα θειικά ανιόντα ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) που χρησιμεύουν ως τελικοί δέκτες ηλεκτρονίων για τα θειοαναγωγικά βακτήρια (sulfate-reducing bacteria (SRB)). Τα βακτήρια αυτά ανταγωνίζονται κυρίως τα μεθανογόνα αρχαιοβακτήρια, που καταναλώνουν υδρογόνο για το σχηματισμό του μεθανίου στην υδρογονοτροφική ή αναγωγική μεθανογένεση [Gerald et al., (2003)]. Ο ανταγωνισμός αυτός μεταξύ των θειο-αναγωγικών βακτηρίων με τα μεθανογόνα αρχαιοβακτήρια για την αποδόμηση του οργανικού φορτίου μπορεί να προκαλέσει μείωση της παραγωγή μεθανίου.

Αν και μικρές συγκεντρώσεις θειικών και θειούχων ενώσεων στο προς χώνευση οργανικού απόβλητου είναι απαραίτητες για τις ανάγκες ανάπτυξης των μικροοργανισμών, οι συγκεντρώσεις που έχουν αναφερθεί ως τοξικά είναι 50-400 mg / l  $\text{H}_2\text{S}$  (Chen et al 2008).

Μια άλλη παρεμποδιστική δράση που έχουν τα θειούχα ανιόντα στην αναερόβια χώνευση είναι η συνένωση τους με διάφορα κατιόντα μετάλλων που σχηματίζουν ιζήματα

και με αυτό τον τρόπο δεν είναι προσβάσιμα σε συγκεκριμένα μέταλλα που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη και τη δραστηριότητά [Schnürer and Jarvis (2010)].

#### **3.1.4.4. Βαρέα Μέταλλα**

Η παρουσία βαρέων μετάλλων σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτές που είναι απαραίτητες για την λειτουργία των μικροοργανισμών, μπορούν να παρεμποδίσουν την αναερόβια χώνευση. Σε αντίθεση με άλλες τοξικές ουσίες, τα βαρέα μέταλλα δεν είναι βιοδιασπώμενα και μπορούν να συσσωρευτούν σε δυνητικά τοξικές συγκεντρώσεις. Στα βαρέα μέταλλα περιλαμβάνονται τα τοξικά μέταλλα όπως ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg), το κάδμιο (Cd), αλλά και τα μέταλλα όπως ο σίδηρος (Fe), ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), το χρώμιο (Cr), το μαγγάνιο (Mn), το μολυβδαίνιο (Mo), το νικέλιο (Ni) και το σελήνιο (Se). Πολλά βαρέα μέταλλα όπως το κοβάλτιο (Co), ο χαλκός (Cu), ο σίδηρος (Fe), το νικέλιο (Ni) και ο ψευδάργυρος (Zn), ενδέχεται να βρίσκονται σε βιομηχανικά λύματα και στην ιλύ (λάσπη) από το βιολογικό καθαρισμό αστικών λυμάτων. Το κοβάλτιο (Co), το μολυβδαίνιο (Mo) και το νικέλιο (Ni) είναι βαρέα μέταλλα σε συγκεντρώσεις που είναι σημαντικά για τη δραστηριότητα των παραγωγών μεθανίου και των ενζύμων τους σε χαμηλές συγκεντρώσεις [Gerald et al., (2003); Schnürer and Jarvis (2010)]

Η τοξικότητα των μετάλλων μειώνεται όταν σχηματίζονται αδιάλυτες ενώσεις με την αντίδραση τους με διάφορα ανιόντα, που οδηγούν στο σχηματισμό αδιάλυτων αλάτων ή ιζημάτων. Σε τιμές pH > 7.5 παρατηρείται σημαντική καταβύθιση των ανθρακικών αλάτων και των σουλφιδίων μετάλλων, και με αυτό τον τρόπο τα μέταλλα δεσμεύονται και δεν επηρεάζουν τους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης [Gerald et al., (2003)].

#### **3.1.4.5. Οργανικές ενώσεις**

Η αναερόβια χώνευση μπορεί να παρεμποδιστεί και από οργανικές ενώσεις, οι οποίες περιέχονται στα υπολείμματα καλλιεργειών και πιθανών να εντοπιστούν σε βιομηχανικά και αστικά απόβλητα. Οι σημαντικότερες οργανικές ουσίες οι οποίες χαρακτηρίζονται ως ρύποι της αναερόβιας χώνευσης, είναι οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, όπως χλωροφόρμιο, τετραχλωράνθρακας, κ.α., και οι κυκλικοί υδρογονάνθρακες, με κυκλικό δακτύλιο άνθρακα, όπως είναι οι φαινόλες, τουλουόλες, λιγνίνες, τανίνες και διάφορες αρωματικές ενώσεις, όπως χλωροφαινόλες, νιτροφαινόλες, [Gerald et al., (2003); Chen et al. (2008)].

Οι συγκεντρώσεις των οργανικών ενώσεων που προκαλούν αναστολή της αναερόβιας χώνευσης εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, όπως ο τύπος της ένωσης, η θερμοκρασία επεξεργασίας, η συχνότητα φόρτωσης και ο χρόνος έκθεσης και παραμονής της οργανικής ένωσης. Οι οργανικές αυτές τοξικές ενώσεις μπορούν να διασπαστούν από τους μικροοργανισμούς, μετά από περίοδο προσαρμογής και εγκλιματισμού τους, κατά την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης [Chen et al.,(2008)].

Οι οργανικές ενώσεις που δημιουργούν προβλήματα στην αναερόβια χώνευση μπορούν να αντιμετωπιστούν με την προεπεξεργασία των προς χώνευση οργανικών υλικών. Οι προκαταρκτικές επεξεργασίες στοχεύουν στην αφαίρεση του περιοριστικού παράγοντα ή στην αλλαγή της δομής και της σύνθεσης του υποστρώματος για τη βελτίωση του ποσοστού υδρόλυσης του και των συνθηκών για τους μεθανογόνους οργανισμούς [Raju (2012)] .

#### **3.1.4.6. Ενδιάμεσα μεταβολικά προϊόντα**

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης παράγει προϊόντα, που σε μεγάλες συγκεντρώσεις δρουν παρεμποδιστικά για την ομαλή λειτουργία αυτής . Η ζύμωση των οργανικών υλικών, κατά το στάδιο της οξεογένεσης, συχνά έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή αρκετών ενδιαμέσων προϊόντων, όπως το υδρογόνο και τα πτητικά λιπαρά οξέα που είναι τοξικά στους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης [Gerald et al., (2003)].

Οι υψηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου μπορεί να αναστείλουν την μετατροπή του προπιονικού και βουτυρικού οξέος σε οξικό οξύ περιορίζοντας την μεθανογένεση. Τα πτητικά λιπαρά οξέα με μια αλυσίδα από έξι ή λιγότερα άτομα άνθρακα σχηματίζονται μετά την διάσπαση των λιπαρών οξέων με μεγαλύτερο αριθμό ατόμων του άνθρακα, τα οποία οι υψηλές συγκεντρώσεις τους μπορεί να οδηγήσουν σε αναστολή της μεθανογένεσης και κατά συνέπεια όλης της διεργασίας. Η υπερβολική συγκέντρωσή τους μπορεί να οδηγήσει σε πτώση της τιμής του pH και να αναστέλλει την δραστηριότητα των αρχαιοβακτηρίων που σχηματίζουν μεθάνιο [Gerald et al., (2003); [Al Seadi, et al., (2008)].

Η αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων μπορεί να είναι ενδεικτική μιας υπερφόρτωσης του ρυθμού οργανικής φόρτωσης, που σημαίνει ότι τα μεθανογόνα δεν θα είναι σε θέση να μεταβολίζουν το οξικό οξύ που παράγεται από τους ακετογόνους οργανισμούς μέχρις ότου ο αριθμός των μεθανιογόνων οργανισμών αυξηθεί επαρκώς, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις, που για πρώτες ύλες που υδρολύονται γρήγορα [Ward et al. (2008)]

Η παρακολούθηση των πτητικών λιπαρών οξέων, ιδιαίτερα των βουτυρικών και ισοβουτυρικών, έχει αποδειχθεί ότι βοηθάει στην σταθερότητα της διεργασίας, καθώς η αύξηση της συγκέντρωσής τους μπορεί να υποδηλώνει υπερφόρτωση του οργανικού φορτίου (Ahring et al.1995).

### **3.2. Παράμετροι λειτουργίας**

Η ανάπτυξη και η δραστηριότητα των μικροοργανισμών της αναερόβιας χώνευσης παρεμποδίζεται ή αναστέλλεται από παράγοντες, που οφείλονται στη θερμοκρασία, στο pH, στην σύσταση και στα χαρακτηριστικά του προς χώνευση υποστρώματος, τα οποία καθορίζουν το περιβάλλον ανάπτυξής τους. Ο ρυθμός με τον οποίο αναπτύσσονται οι μικροοργανισμοί επηρεάζεται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος και σε ένα ελεγχόμενο σύστημα αναερόβιας αποσύνθεσης των οργανικών υλικών υπάρχει η δυνατότητα να λαμβάνονται μέτρα βελτίωσης των συνθηκών που επικρατούν σε αυτό το περιβάλλον.

Η βελτίωση των συνθηκών του περιβάλλοντος σε ένα κλειστό σύστημα αναερόβιας χώνευσης επιτυγχάνεται με διάφορα διαχειριστικά μέτρα και επεμβάσεις, που αποτελούν τους παραμέτρους λειτουργίας της διαδικασίας παραγωγής βιοαερίου. Μεταξύ των παραμέτρων που συμβάλλουν στην ομαλή λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης είναι:

- η επιλογή του υποστρώματος των οργανικών υλικών
- η επιλογή του ρυθμού της οργανικής φόρτισης (OLR) του αναερόβιου βιοαντιδραστήρα,
- ο υδραυλικός χρόνος κατακράτησης (HRT) του οργανικού υποστρώματος μέσα στο βιοαντιδραστήρα
- η μηχανική ανάδευση για την βελτίωση των συνθηκών λειτουργίας της αναερόβιας χώνευσης
- η προ-επεξεργασία των πρώτων υλικών για βελτίωση της βιοδιασπασιμότητάς τους

Οι παράμετροι λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα (χωνευτή) πρέπει να ελέγχονται με σκοπό την ενίσχυση της μικροβιακής δραστηριότητας, ώστε να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα αναερόβιας αποικοδόμησης του συστήματος και η απόδοση του στην παραγωγή βιοαερίου.

### 3.2.1. Είδος Υποστρώματος

Τα υποστρώματα ή αλλιώς η πρώτη ύλη τροφοδοσίας του αναερόβιου βιοαντιδραστήρα είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας της αναερόβιας χώνευσης, καθώς όχι μόνο επηρεάζει την παραγωγή του μεθανίου, αλλά και όλους τους υπόλοιπους παράγοντες όπως τον τύπο του βιοαντιδραστήρα, το οργανικό φορτίο και το ρυθμό οργανικής φόρτισης, τον υδραυλικό χρόνο παραμονής στο βιοαντιδραστήρα.

Οποιαδήποτε οργανική ύλη, που στην σύνθεσή της περιέχει υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λίπη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποστρώματα για την παραγωγή βιοαερίου. Η απόδοση του υποστρώματος στην παραγωγή βιοαερίου εξαρτάται από τον τύπο της πρώτης ύλης.

Οι διαφορετικοί τύποι των υποστρωμάτων, που χρησιμοποιούνται στην αναερόβια χώνευση μεταξύ άλλων είναι οι εξής:

1. Κτηνοτροφικά και πτηνοτροφικά απόβλητα όπως η στερεή και υδαρής κοπριά
1. Γεωργικά υπολείμματα και υποπροϊόντα
2. Οργανικά απόβλητα που μπορούν να υποστούν χώνευση από τρόφιμα και υπολείμματα από βιομηχανίες επεξεργασίας τροφίμων
3. Το οργανικό κλάσμα των αστικών αποβλήτων και των υπολειμμάτων εστίασης (φυτικής και ζωικής προέλευσης)
4. Λυματολάσπη
5. Ενεργειακές καλλιέργειες ειδικού προορισμού, όπως αραβόσιτο, σόργο, μίσχανθο, διάφορα άλλες καλλιέργειες για παραγωγή χορτονομής.

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαερίου χαρακτηρίζονται από την χημική τους σύσταση και από την περιεκτικότητά τους σε πτητικά στερεά υλικά (Volatile Solids (VS)). Τα πτητικά στερεά (VS) σε οργανικά απόβλητα μετρούνται ως ολικά στερεά μείον την περιεκτικότητά σε τέφρα, τα οποία περιλαμβάνουν το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των οργανικών αποβλήτων. Η γνώση των πτητικών στερεών έχει σημασία στη εκτίμηση της καταλληλότητας και αποδοτικότητας του υποστρώματος για την παραγωγή βιοαερίου και στο υπολογισμό του λόγου C/N του υποστρώματος και του ρυθμού οργανικής φόρτωσης του βιοαντιδραστήρα [Kangle et al. (2012)].

Επιπλέον, τα υποστρώματα μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με διάφορα άλλα κριτήρια, όπως την προέλευσή τους, το περιεχόμενό τους σε ξηρή ουσία (ΞΟ), την παραγωγή μεθανίου, την αναλογία C/N. Η σχέση μεταξύ της ποσότητας άνθρακα και

αζώτου που υπάρχει στην πρώτη ύλη εκφράζεται από την αναλογία C/N, η οποία είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος της αναερόβιας επεξεργασίας των οργανικών υλικών, καθώς η χαμηλή αναλογία μπορεί να προκαλέσει συσσώρευση αμμωνίας και τιμές pH που υπερβαίνουν το 8,5, το οποίο είναι τοξικό για τα μεθανογόνα αρχαιοβακτήρια, ενώ μια υψηλή αναλογία είναι μια ένδειξη έλλειψη αζώτου, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα μειωμένη παραγωγή βιοαερίου. [Kangle et al. (2012)].

Ο Πίνακας 3.1 παρέχει μια επισκόπηση των χαρακτηριστικών μερικών από τους τύπους των κατάλληλων για χώνευση πρώτων υλών. Τα υποστρώματα με περιεκτικότητα Ξηρής Ουσίας χαμηλότερη από 20% περιλαμβάνει τις ζωικές στερεές και υδαρείς κοπριές καθώς επίσης και διάφορα υγρά οργανικά απόβλητα από βιομηχανίες τροφίμων. Όταν η περιεκτικότητα σε ξηρή ουσία (ΞΟ) είναι αρκετά υψηλή (π.χ. 35%), τότε μιλάμε για ξηρή χώνευση (ξηρή ζύμωση), που είναι χαρακτηριστική για τις ενεργειακές καλλιέργειες και τις χορτονομές.

Πίνακας 3.1: Τα χαρακτηριστικά πρώτων υλών κατάλληλων για χώνευση από απόβλητα κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων [AL SEADI (2001)]

Κτηνοτροφικά Απόβλητα						
Τύπος πρώτης ύλης	Οργανικό περιεχόμενο	Αναλογία C:N	Ξηρά Ουσία %	Πτητικά Στερεά (VS) % της ΞΟ	Παραγωγή βιοαερίου m <sup>3</sup> /kg VS	Ανεπιθύμητα υλικά
Υδαρής κοπριά χοίρων	Υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια	3-10	3-8	70-80	0,25-0,50	Αντιβιοτικά, Απολυμαντικά NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Υδαρής κοπριά βοοειδών	Υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια	6-20	5-12	80	0,20-0,30	Αντιβιοτικά, Απολυμαντικά NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Υδαρής κοπριά πουλερικών	Υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια	3-10	10-30	80	0,35-0,60	Αντιβιοτικά, Απολυμαντικά NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

Γεωργικά υπολείμματα και καλλιέργειες						
Υπολείμματα καλλιεργειών Άχυρο	Υδατάνθρακες, λιπίδια	80-100	70-90	80-90	0,15-0,35	
Νωπά χόρτα	Υδατάνθρακες, λιπίδια	12-25	20-25	90	0,55	
Ενσίρωμα χορτοδοτικών φυτών	Υδατάνθρακες, λιπίδια	10-25	15-25	90	0,56	

Τα υπολείμματα των καλλιεργειών περιέχουν χαμηλά επίπεδα αζώτου και ως εκ τούτου μια υψηλή αναλογία C/N, λόγω των σακχάρων και λιπιδίων που περιέχουν και χαρακτηρίζονται ως υποστρώματα με όξινο pH, μικρή ικανότητα ρύθμισης (αλκαλικότητα) και δυνατότητα συσσώρευσης μεγάλων ποσοτήτων σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFA) κατά την διάρκεια της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης [Banks and Humphreys, (1999)]. Ενώ αντίστοιχα τα κτηνοτροφικά απόβλητα παρουσιάζουν χαμηλή αναλογία C/N λόγω της ύπαρξης των πρωτεϊνών στην σύνθεσή τους και περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας, που υπερβαίνουν εκείνες που είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και πιθανώς αναστέλλουν την αναερόβια χώνευση [Hansen et al., (1998)]. Τα χαρακτηριστικά των αγροτοβιομηχανικών απόβλητων αναφέρονται στο Πιν. 3.2.

Πίν. 3.2. Γενικά χαρακτηριστικά αγροτοβιομηχανικών απόβλητων κατάλληλα για αναερόβια χώνευση [Αναφορά από Μαραγκουδάκη ,(2018)].

Αγροτοβιομηχανική Μονάδα	Αγροτοβιομηχανικά απόβλητα	Γενικά χαρακτηριστικά	Παραγωγή βιοαερίου m <sup>3</sup> /kg VS
Ελαιοτριβείο	Υγρά απόβλητα - κασίγαρος	Υψηλό οργανικό φορτίο / Υψηλή συγκέντρωση φαινολών/	0,10 ± 0,02
Τυροκομείο	Τυρόγαλο	Υψηλό οργανικό φορτίο / Πλούσιο σε σάκχαρα	0,35 - 0,8
Σφαγείο	Υγρά απόβλητα σφαγείου (αίμα κ.α)	Πολύ υψηλό οργανικό φορτίο / Πλούσιο σε άζωτο	0,40 - 0,68
Οινοποιείο	Στέμφυλα	Υψηλό οργανικό φορτίο / Υψηλή συγκέντρωση φαινολών	0,35 ± 0,02



Τα διαφορετικά είδη πρώτων υλικών που χρησιμοποιούνται στην αναερόβια χώνευση έχουν διαφορετική βιοαποδομησιμότητα. Τα υποστρώματα που περιέχουν υψηλές ποσότητες λιγνίνης, κυτταρίνης και ημικυτταρινών επηρεάζουν τη βιοαποδόμηση μπορούν επίσης και αυτές οι οργανικές ουσίες να αφομοιωθούν, αλλά σε αυτήν την περίπτωση συνήθως εφαρμόζεται μια προ-επεξεργασία προκειμένου να ενισχυθεί η ικανότητα χώνευσής τους.

Η επιλογή του είδους και της ποσότητας της πρώτης ύλης για το μείγμα του υποστρώματος για Αναερόβια Χώνευση εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε Ξηρά Ουσία, την περιεκτικότητα σε σάκχαρα, λιπίδια και πρωτεΐνες και γενικά από την αναλογία C/N. Η ρύθμιση της αναλογίας C/N εντός της βέλτιστης περιοχής 25-30, που ικανοποιεί τις ανάγκες ανάπτυξης των μικροοργανισμών, μπορεί να επιτευχθεί μέσω της συγχώνευσης των διαφορετικών μορφών αποβλήτων [Wang et al., (2012)].

### **3.2.2. Συν-χώνευση**

Η συγχώνευση αφορά την ταυτόχρονη αναερόβια χώνευση πολλών οργανικών αποβλήτων σε έναν χωνευτήρα. Η συν-πέψη των διαφόρων οργανικών αποβλήτων εξυπηρετεί την αξιοποίηση των θρεπτικών συστατικών και την ποικιλομορφία των μικροοργανισμών, που περιέχονται σε διαφορετικά οργανικά απόβλητα. Μελέτες έχουν δείξει ότι ο συνδυασμός συγκεκριμένων πρώτων υλών βελτιώνουν την απόδοση της αναερόβιας χώνευσης καθώς αυξάνουν την παραγωγή του μεθανίου, λόγω των συνεργειών των μικροοργανισμών από διαφορετικά υποστρώματα και της προσφοράς θρεπτικών ουσιών που λείπουν από τα συν-υποστρώματα [Wang et al., (2012); Kangle et al. (2012)].

Η περιεκτικότητα των θρεπτικών ουσιών και ιδιαίτερα η αναλογία άνθρακα-αζώτου (C/N) είναι ο λόγος που η συγχώνευση είναι αποτελεσματική είναι ότι ρυθμίζει την αναλογία άνθρακα-αζώτου(C:N) των θρεπτικών ουσιών. Οι τιμές της αναλογίας C / N που αναφέρονται στη βιβλιογραφία κυμαίνονται μεταξύ 10 και 30, με τη βέλτιστη μεταξύ 15 και 25 [Ward et al. (2008); Schnürer and Jarvis (2010)].

Η επιθυμητή αυτή αναλογία C/N επιτυγχάνεται με την μίξη δύο ή περισσότερων πρώτων υλών με χαμηλή αναλογία C/N με αντίστοιχες πρώτες ύλες υψηλότερης αναλογίας C:N, ώστε να δημιουργηθεί οργανικό υπόστρωμα για συν-χώνευση.

Τα οφέλη της συν-πέψης έγκεινται στην εξισορρόπηση της αναλογίας άνθρακα-αζώτου (C/N) στο μείγμα του υποστρώματος, καθώς και των μακρο- και μικροθρεπτικών συστατικών, του pH, των αναστολέων / τοξικών ενώσεων και της ξηράς ουσίας και η αναλογία C/N είναι ένας σημαντικός δείκτης για τον έλεγχο των συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας οργανικών αποβλήτων [Hartmann and Ahring, (2005)].

### 3.2.3. Οργανικό Φορτίο και Ρυθμός Οργανικής Φόρτισης

Η συγκέντρωση των οργανικών ουσιών, που περιέχονται στα οργανικά υλικά εκφράζεται ως οργανικό φορτίο του προς χώνευση οργανικών υλικών, το οποίο προσδιορίζεται ως η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση των αποβλήτων υπό αερόβιες συνθήκες. Στην πράξη το οργανικό φορτίο ορίζεται ως Χημική Ζήτηση Οξυγόνου (COD - Chemical Oxygen Demand) και υπολογίζεται πειραματικά ο όρος με μέτρηση της ποσότητας ενός χημικού οξειδωτικού παράγοντα που απαιτείται για να οξειδώσει πλήρως ένα δείγμα των αποβλήτων.

Το ποσοστό του COD των οργανικών υλικών σχετίζεται με την αποτελεσματικότητα του συστήματος για την παραγωγή μεθανίου (CH<sub>4</sub>) και αποτελεί δείκτης ελέγχου και υπολογισμού του οργανικού φορτίου για την τροφοδοσία του αναερόβιου χωνευτήρα. [Mathew et al., (2014)].

Το οργανικό φορτίο είναι μια σημαντική παράμετρος λειτουργίας, η οποία δείχνει πόσο πολύ οργανική ξηρή ουσία μπορεί να τροφοδοτηθεί στον αντιδραστήρα, ανά όγκο και μονάδα χρόνου, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$B_R = m * c / V_R$$

όπου:

**B<sub>R</sub>**: οργανικό φορτίο [Kg/d\*m<sup>3</sup>]

**m**: μάζα τροφοδοτούμενου υποστρώματος ανά μονάδα χρόνου [Kg/d]

**c**: συγκέντρωση οργανικής ουσίας [%]

**V<sub>R</sub>**: όγκος του χωνευτήρα [m<sup>3</sup>]

Ο ρυθμός οργανικής φόρτισης (Organic LoadingRate (OLR)) με τον οποίο το οργανικό υλικό εισέρχεται σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης, είναι καθοριστικής σημασίας για τη σταθερότητα της διεργασίας. Εκφράζει τον ρυθμό με τον οποίο παρέχεται το υπόστρωμα (σε υγρή ή και στερεή μορφή) στους μικροοργανισμούς και ορίζεται ως η μάζα της οργανικής ύλης εκφρασμένη σε κιλά πτητικών αιωρούμενων στερεών (ή κιλά χημικά

απαιτούμενου οξυγόνου COD) ανά μονάδα όγκου του αντιδραστήρα ανά χρόνο. [Al Seadi, et al., (2008); Kangle et al. (2012)]

### 3.2.4. Υδραυλικός χρόνος παραμονής

Ο Υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time – HRT) είναι το χρονικό διάστημα κατά το οποίο το διαθέσιμο προς χώνευση υλικό παραμένει στον αντιδραστήρα. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$HRT = V_R / V_f$$

**HRT:** Υδραυλικός χρόνος παραμονής

**$V_R$**  : όγκος του χωνευτήρα [ $m^3$ ]

**$V_f$** : όγκος οργανικής φόρτισης στη μονάδα του χρόνου [ $m^3/d$ ]

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, όσο αυξάνεται το οργανικό φορτίο θα μειώνεται ο Υδραυλικός χρόνος παραμονής. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής πρέπει να είναι αρκετός, ώστε να επιτρέπει στα αναερόβια βακτήρια να ολοκληρώσουν το μεταβολισμό τους και να πολλαπλασιαστούν και να εξασφαλιστεί ότι η ποσότητα των βακτηρίων που αφαιρείται με το χωνεμένο υπόλειμμα δεν θα είναι υψηλότερη από την ποσότητα των αναπαραγόμενων [Al Seadi, et al., (2008)].

Ο απαιτούμενος χρόνος συγκράτησης για την ολοκλήρωση των αντιδράσεων ποικίλλει ανάλογα με τις διαφορετικές τεχνολογίες, τη θερμοκρασία επεξεργασίας και τη σύνθεση των αποβλήτων [Kangle et al. (2012)].

### 3.2.5. Ανάδευση

Η ανάδευση του υποστρώματος εντός του βιοαντιδραστήρα είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος της αναερόβιας χώνευσης καθώς συμβάλλει στην ομοιόμορφη κατανομή των μικροοργανισμών, όπως επίσης και στη μεταφορά θερμότητας. Ο ρόλος της ανάδευσης είναι σημαντικός στην αποφυγή δημιουργίας διαστρωμάτωσης εντός του βιοαντιδραστήρα, καθώς και στην αποφυγή συσσώρευσης αδρανών στερεών υλικών στον πυθμένα. Επίσης, η ανάμιξη εμποδίζει τον σχηματισμό αφρού και αποφεύγει τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας μέσα στον χωνευτήρα. Ωστόσο, η υπερβολική ανάμιξη μπορεί να διαταράξει τα μικρόβια και προτιμάται η βραδεία ανάμιξη [Ward et al. (2008)].

Με την ανάδευση αναμιγνύεται το νέο οργανικό υλικό με το υλικό, που βρίσκεται στο αντιδραστήρα και με αυτό το τρόπο πετυχαίνεται μια γρήγορη επαφή με τους μικροοργανισμούς με το νέο εισαγόμενο υλικό, ώστε να επιταχυνθεί η έναρξη της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης.

Η ανάδευση πραγματοποιείται με διάφορες μεθόδους συμπεριλαμβανομένων της μηχανικής ανάδευσης, της ανακυκλοφορίας του περιεχομένου του βιοαντιδραστήρα, καθώς και της ανακυκλοφορίας του παραγόμενου αερίου με χρήση αντλιών. Ανάλογα με το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται σε μια διεργασία χώνευσης, η ένταση και η διάρκεια της ανάδευσης διαφέρουν και αποτελούν σημαντικούς παράγοντες της διεργασίας (Karim et al., 2005).

### **3.2.6. Προ-επεξεργασία οργανικών υλικών**

Τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην αναερόβια χώνευση περιέχουν συστατικά τα οποία δεν είναι εύκολο για τους μικροοργανισμούς να τα αποδομήσουν. Τα γεωργικά υπολείμματα, όπως το άχυρο, ο φλοιός του ρυζιού κ.α., περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις λιγνοκυτταρίνης που είναι δύσκολο να αποδομηθούν από τους μικροοργανισμούς. Από τις ζωικές κοπριές περίπου 40 έως 50% των συνολικών στερεών είναι λιγνοκυτταρινούχες φυτικές ίνες, σημαντικό μέρος των οποίων είναι ανθεκτικό στην αναερόβια χώνευση [Raju, C.S., (2015)].

Η υψηλή συγκέντρωση σε χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) και σε φαινόλες των οργανικών υλικών, όπως αυτά περιέχονται σε αγροτοβιομηχανικά απόβλητα ελαιοτριβείου κ.α., δυσχεραίνουν την απευθείας εφαρμογή της αναερόβιας επεξεργασίας τους.

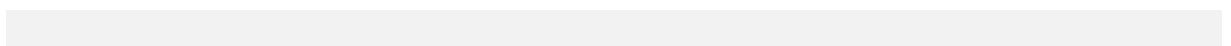
Η λιγνίνη, η κυτταρίνη και οι ημικυτταρίνες είναι οργανικές ενώσεις, που συνδέονται μεταξύ τους και σχηματίζουν σύμπλοκα και περιορίζουν την πρόσβαση των υδρολυτικών ενζύμων και επιβραδύνουν με αυτό τον τρόπο την υδρόλυσή τους.

Η προ-επεξεργασία των οργανικών υλικών πρέπει να αλλοιώνει τους δομικούς και συνθετικούς περιορισμούς και να στοχεύει:

- στη διαλυτοποίηση των ημικυτταρίνων, απελευθερώνοντας έτσι σάκχαρα,
- στη μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης,
- στην αύξηση της ειδική επιφάνειας των λιγνοκυτταρινούχων ενώσεων και
- στην ομοιόμορφο μέγεθος των σωματιδίων της πρώτης ύλης

ώστε να πετυχαίνεται αυξημένη πρόσβαση των ενζύμων για υδρόλυση, με ελάχιστο σχηματισμό αναστολέων και απώλεια υποστρώματος [Raju, C.S., (2015)].

Για την προ-επεξεργασία των οργανικών υλικών, μπορούν να εφαρμοστούν χημικές, θερμικές, μηχανικές ή ενζυματικές διεργασίες για την επιτάχυνση της διαδικασίας αποσύνθεσης, με την προϋπόθεση η οικονομικότητα τους πρέπει να εξισορροπείται με τις αντίστοιχες βελτιώσεις στην απόδοση [Ariunbaatar et al., (2014)].



## Κεφάλαιο 4: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

---

### 4.1. Γενικά στοιχεία και Περιγραφή της Παραγωγικής διαδικασίας

Η περιγραφή της μονάδας παραγωγής βιοαερίου, που επιλέχθηκε για την μελέτη της αναερόβιας χώνευσης είναι μια πρότυπη εγκατάσταση επεξεργασίας οργανικών αποβλήτων με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. Η εν λόγω μονάδα παραγωγής βιοαερίου και ο σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ισχύος 500 kW<sub>el</sub>, είναι ιδιοκτησίας της εταιρείας «ΒΙΟΑΕΡΙΟ ΑΦΟΙ ΣΕΪΤΗ Α.Ε.» και βρίσκεται κοντά στο χωριό Αργυροπούλι του Νομού Λάρισας (Εικόνα 4.1)



Εικόνα 4.1: Πανοραμική λήψη της θέσης της Μονάδας παραγωγής βιοαερίου Αφοι ΣΕΪΤΗ Α.Ε. (google map)

Πρόκειται για μια μονάδα παραγωγής βιοαερίου από αναερόβια χώνευση με την χρησιμοποίηση ως υπόστρωμα χώνευσης τα υγρά και στερεά απόβλητα που προκύπτουν κατά κύριο λόγο από τρεις χοιροτροφικές μονάδες της περιοχής και δευτερευόντως από λύματα γειτονικών κτηνοτροφικών, αγροτοβιομηχανικών μονάδων και τυροκομείων της περιοχής. Η θέση των εγκαταστάσεων παραγωγής βιοαερίου, επιτρέπει την εύκολη μετακίνηση των πρώτων υλών τροφοδοσίας από τις χοιροτροφικές μονάδες της περιοχής (Εικόνα 4.2).



Εικόνα 4.2.: Πανοραμική λήψη τις θέσης της Μονάδα παραγωγής βιοαερίου, όπου διακρίνονται και οι χοιροτροφικές εκμεταλλεύσεις (google map)

Για την επεξεργασία των υποστρωμάτων ακολουθείται η αναερόβια συν-χώνευση με την τροφοδοσία στον βιοαντιδραστήρα με βιομάζα, η οποία παράγεται από αγροτικές καλλιέργειες, όπως π.χ. ενσίρωμα καλαμποκιού κ.α.

Η μονάδα αποτελείται από :

- Τέσσερες δεξαμενές υποδοχής υγρών αποβλήτων
- Μια δεξαμενή υποδοχής - ομογενοποίησης
- Ένα βιοαντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης
- Δύο μηχανές συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας
- Πυρσό έκτακτης ανάγκης

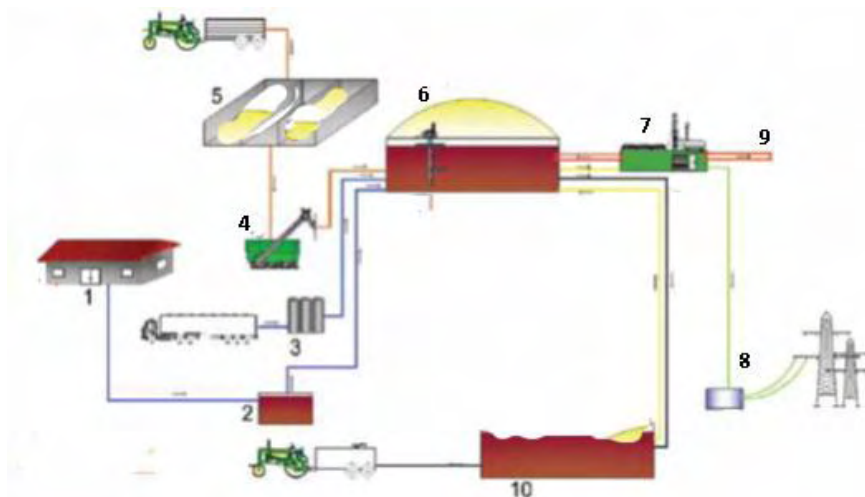


- Οικίσκο ελέγχου
- Μια φιλτροπρέσσα διαχωρισμού στερεού και υγρού υπολείμματος
- Μια δεξαμενή καθίζησης
- Τέσσερις δεξαμενές απονιτροποίησης υγρού λιπάσματος (lagoons) – εκτός γηπέδου

Η Μονάδα διακρίνεται από τέσσερα (4) βασικά τμήματα υποδομών για την παραγωγική διαδικασία, οι οποίες εξυπηρετούν την:

1. Παραλαβή των πρώτων υλών προ χώνευση
2. Αναερόβια χώνευση των πρώτων υλών
3. Συμπαγωγή ηλεκτρικής & θερμικής ενέργειας
4. Επεξεργασία χωνευμένου υποστρώματος

Στο απλοποιημένο σχεδιάγραμμα ροής (4.1.) παριστάνονται με αρίθμηση οι υποδομές της παραγωγικής διαδικασίας της υπό μελέτη Μονάδας. Η παραλαβή των πρώτων υλών περιλαμβάνει τις εγκαταστάσεις και τον εξοπλισμό για την υποδοχή, προεπεξεργασία και τροφοδοσία των πρώτων υλών. Στο τομέα αυτό ανήκουν οι δεξαμενές υποδοχής υγρών αποβλήτων (Θέση 2 και 3), ο εξοπλισμός τροφοδοσίας στερεάς πρώτης ύλης (θέση 4) και ο χώρος αποθήκευσης ενσιρώματος (Θέση 5).



Σχεδιάγραμμα 4.1: Αγροτική μονάδα συγχώνευσης υποστρωμάτων για παραγωγή βιοαερίου (Προσαρμογή από LORENZ 2008), (όπου 1. Στάβλος, 2. Δεξαμενή υγρής κοπριάς, 3. Δεξαμενή συλλογής για τα βιοαπόβλητα, 4. Σύστημα τροφοδοσίας της στερεάς πρώτης ύλης, 5. Χώρος αποθήκευσης ενσιρώματος, 6. βιοαντιδραστήρας, 7. Μονάδα ΣΗΘ, 8, ηλεκτρικό ρεύμα, 9. Θερμότητα, 10, χωνευμένο υπόλειμμα)



Στο τμήμα παραγωγής βιοαερίου περιλαμβάνεται ένας βιοαντιδραστήρα (θέση 6) και απαιτούμενος εξοπλισμός για την αναερόβια χώνευση και για το τμήμα της συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας (ΣΗΘ) περιλαμβάνονται οι υποδομές και ο μηχανολογικός εξοπλισμός (θέση 7) για την παραλαβή, συμπύκνωση καθαρισμού και καύση του βιοαερίου για την παραγωγή ηλεκτρισμού (θέση 8) και Θερμότητας (θέση 9).

Για την επεξεργασία του χωνεμένου υποστρώματος (θέση 10) περιλαμβάνονται οι υποδομές και ο εξοπλισμός διαχωρισμού του χωνευμένου υπολείμματος της αναερόβια χώνευσης σε στέρεο οργανικό υπόλειμμα και το υπόλοιπο υγρό μεταφέρεται για περαιτέρω επεξεργασία στις δεξαμενές καθίζησης και απονιτροποίησης.

#### **4.2. Λειτουργικά στοιχεία και χειρισμός των πρώτων υλών**

Τα παραγόμενα υγρά και στερεά απόβλητα από τις χοιροτροφικές μονάδες σε ποσότητες  $43.8 \text{ m}^3/d$  με περιεκτικότητα σε στερεά περίπου 10% κ.β. (1.6-13.3%)<sup>1</sup> εισέρχονται στη μονάδα με βυτιοφόρα και αποθηκεύονται προσωρινά σε τέσσερις υπόγειες τιμεντένιες δεξαμενές χωρητικότητας  $200 \text{ m}^3$  η κάθε μια, κλειστού τύπου που είναι αδιαβροχοποιημένες εσωτερικά. Η καθεμία από αυτές φέρει σύστημα τροφοδοσίας με αντλία για την μεταφορά των πρώτων υλών από τα βυτιοφόρα, αναδευτήρα καθώς και μετρητικό στάθμης με laser για την αποφυγή τυχών διαρροών.

Τα υπόλοιπα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα και τα απόβλητα τυροκομείων σε ποσότητες  $46.2 \text{ m}^3/d$  με περιεκτικότητα σε στερεά περίπου 10% κ.β (6-12%) εισέρχονται και αυτά στις υπόγειες δεξαμενές. Συνολικά οι μεταφερόμενες ποσότητες στην μονάδα ανέρχονται κατά μέσο όρο σε  $90 \text{ m}^3/d$  αναλόγως με τη διαθεσιμότητά τους. Στη συνέχεια τα απόβλητα αναμειγνύονται στην δεξαμενή ομογενοποίησης όγκου  $16 \text{ m}^3$  και κατόπιν εισέρχονται στον αναερόβιο βιοαντιδραστήρα.

Πέρα από τις πρώτες ύλες προς αναερόβια χώνευση, χρησιμοποιείται και ενσίρωμα καλαμποκιού ως επιπρόσθετο υπόστρωμα συν-χώνευσης για την βελτίωση της μεθανογένεσης στη διεργασία παραγωγής βιοαερίου.

Το ενσίρωμα τοποθετείται στην δεξαμενή ανάμιξης των στερεών οργανικών υλικών (Εικόνα 4.6.), όπου αναμειγνύεται με υλικό που έχει χωνευτεί και από εκεί μεταφέρεται στον αναερόβιο βιοαντιδραστήρα. Η τροφοδοσία του ενσιρώματος γίνεται ανά 3 ώρες. Σε

---

<sup>1</sup> Απόσπασμα Πρακτικού 6/07-03-2013 Περιφέρειας Θεσσαλίας

περιπτώσεις που παρατηρείται μείωση στην παραγωγή μεθανίου, το ενσίρωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί έκτακτα για να τονώσει την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.



Εικόνα 4.3. : Ανάμειξη και τροφοδοσία ενσίρωματος

#### 4.3. Περιγραφή του βιοαντιδραστήρα

Ο συνεχούς τροφοδοσίας, ενός σταδίου υγρός αναερόβιος βιοαντιδραστήρας (Εικ. 4.3.) είναι μεταλλικής κατασκευής, έχει κυλινδρικό σχήμα και όγκο  $4904m^3$  και λειτουργεί σε μεσόφιλες θερμοκρασίες ( $38-40^{\circ}C$ ). Στην οροφή του υπάρχει κάλυμμα για την αποθήκευση του παραγόμενου βιοαερίου.



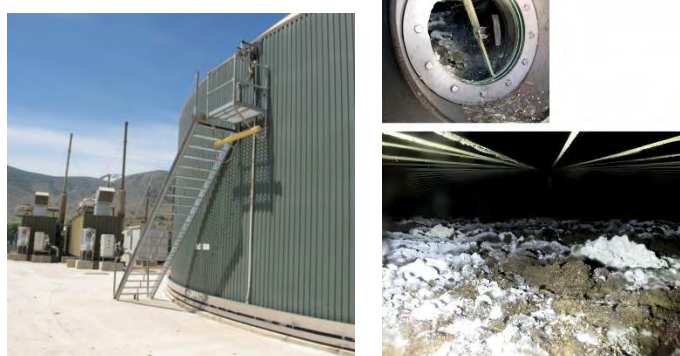
Εικόνα 4.4. : Αναερόβιος βιοαντιδραστήρας της μονάδος παραγωγής βιοαερίου (Αφοι ΣΕΪΤΗ Α.Ε.)

Επειδή η παραγωγή του βιοαερίου δεν είναι πάντα σταθερή, το κάλυμμα του βιοαντιδραστήρα αποτελείται από δύο μεμβράνες που ενδιάμεσα τους διοχετεύεται ατμοσφαιρικός αέρας. Η εξωτερική μεμβράνη παραμένει φουσκωμένη σε μια σταθερή θέση, ενώ η εσωτερική κινείται ελεύθερα αναλόγως με τη ποσότητα του βιοαερίου που έχει αποθηκευτεί. Το κάλυμμα διπλής μεμβράνης αυξάνει σημαντικά τον αποθηκευτικό χώρο βιοαερίου, καθώς και ελαχιστοποιεί τις δυσοσμίες και μειώνει σημαντικά το κόστος κατασκευής και συντήρησης του.

Η ανάδευση γίνεται με 2 αναδευτήρες με προπέλα με εξωτερικό κινητήρα (Εικ. 4.4.) και χρησιμοποιούνται επιπρόσθετοι κινητοί αναδευτήρες που έχουν τη δυνατότητα να αυξομειώνουν το ύψος τους με τη χρήση ρουλεμάν, με σκοπό να διασπούν την κρούστα από θείο που δημιουργείται στην επιφάνεια του μίγματος (Εικ. 4.5.). Η επιφάνεια του μίγματος ελέγχεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα από τους χειριστές μέσω των παραθύρων παρακολούθησης



Εικόνα 4.5. : Θέση Αναδευτήρα και επεξήγηση λειτουργίας ανάδευσης ( WELTEC GmbH)



Εικόνα 4.6.: Σημείο ελέγχου οροφής και άνω επιφάνεια του υποστρώματος ( χρώμα λευκό - επίστρωμα Θείου)

#### 4.4. Σημεία ελέγχου λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα

Ο χώρος ελέγχου βρίσκεται στον οικίσκο ελέγχου σε ένα κλειστό χώρο στον οποίο είναι εγκατεστημένη η κεντρική μονάδα ελέγχου, η οποία καταγράφει, αναλύει και ελέγχει όλες τις επί μέρους λειτουργίες της μονάδας, όπως οι συνθήκες λειτουργίας των δεξαμενών, ο έλεγχος του αντλιοστασίου για τροφοδοσία του αναερόβιου χωνευτήρα, οι μηχανικοί αναδευτήρες, η παραγωγή βιοαερίου, τυχών διαρροές κλπ.

Για την παραλαβή δειγμάτων, όπως και για διάφορους άλλους ελέγχους υπάρχουν σημεία που βρίσκονται εξωτερικά του βιοαντιδραστήρα (Εικ. 4.6.).



Εικόνα 4.7. : Σημεία ελέγχου εξωτερικά του βιοαντιδραστήρα

#### 4.5. Διαχείριση του παραγόμενου βιοαερίου

Το παραγόμενο βιοαέριο περιέχει περίπου 60% μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), 39% διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), 0.5% το πολύ οξυγόνο ( $\text{O}_2$ ), 0.5-0.7% μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) και υδροξείδιο του θείου ( $\text{H}_2\text{S}$ ) μαζί με άλλα αέρια σε αμελητέες ποσότητες.

Το βιοαέριο μετά από τη παραλαβή του από το βιοαντιδραστήρα, αφού περάσει από μηχανικό φίλτρο συμπυκνώνεται από εναλλάκτη θερμότητας. Τα συγκεντρωμένα συμπυκνώματα επιστρέφουν πίσω στον βιοαντιδραστήρα. Το βιοαέριο στη συνέχεια συμπυκνώνεται και φιλτράρεται από 2 φίλτρα ενεργού άνθρακα (ένα για κάθε μηχανή, 450lt το καθένα) για να πραγματοποιηθεί η αποθείωση.

Το βιοαέριο οδηγείται στις δύο μηχανές εσωτερικής καύσης (Εικ. 4.8), όπου και πραγματοποιείται η καύση για να παραχθεί ηλεκτρική και θερμική ενέργεια. Η ηλεκτρική ενέργεια διοχετεύεται στο δίκτυο της ΔΕΗ, ενώ μέρος της θερμικής ενέργειας ,που

προσδίδεται στο σύστημα από τα θερμά καυσαέρια καθώς και από το σύστημα ψύξης των μηχανων εσωτερικής καύσης, χρησιμοποιείται για την θέρμανση του βιοαντιδραστήρα.

Η λειτουργία των μηχανών εσωτερικής καύσης ελέγχεται από αυτόματο σύστημα και τα καυσαέρια απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα αφού ελεγχθούν από τους χειριστές, αλλά και εξωτερικούς συνεργάτες ώστε να βρίσκονται στα νόμιμα πλαίσια της Ευρωπαϊκής Ένωσης.



Εικόνα 4.8: Σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με δύο μηχανές

Στις περιπτώσεις που δεν είναι δυνατή η αποθήκευση του βιοαερίου ή προκύψει πιθανή διαρροή αερίου από τον βιοαντιδραστήρα πραγματοποιείται καύση στον πυρσό έκτακτης ανάγκης ώστε να αποτραπεί η απελευθέρωση του βιοαερίου στην ατμόσφαιρα για την εξάλειψη οποιωνδήποτε κινδύνων ασφάλειας και για την προστασία του περιβάλλοντος.



Εικόνα 4.9: Διακρίνονται ο Πυρσός ασφαλείας και ο 2ος αναδευτήρας του υποστρώματος

#### 4.6. Επεξεργασία του χωνεμένου υποστρώματος

Όπως προαναφέρθηκε η λειτουργία του αναερόβιου βιοαντιδραστήρα είναι συνεχής. Για να διατηρηθεί ο όγκος του μίγματος σταθερός πρέπει ο ρυθμός απομάκρυνσης του ήδη χωνεμένου υλικού να είναι ίσος με τον ρυθμό που εισέρχεται το υλικό προς χώνευση. Για το λόγο αυτό μέσω υπόγειων αντλιών το χωνευμένο υλικό, που είναι πλέον άοσμο και περιέχει ποσότητα αιωρούμενων στερεών, οδηγείται στη δεξαμενή καθίζησης με χωρητικότητα  $160 m^3$ .

Το υγρό του πυθμένα, πλούσιο σε στερεά, οδηγείται στην φιλτροπρέσα, ενώ το υγρό της υπερχειλίσης οδηγείται στις εδαφοδεξαμενές. Το στερεό που κατακρατείται από την φιλτροπρέσα με υγρασία 30-35% αποθηκεύεται για μελλοντική χρήση ως εδαφοβελτιωτικό, καθώς είναι πλούσιο σε άζωτο, φώσφορο, νάτριο και ιχνοστοιχεία.

Το υγρό υπόλειμμα οδηγείται σε 4 εδαφοδεξαμενές ανοιχτού τύπου (2 δεξαμενές όγκου  $1312 m^3$  και 2 δεξαμενές όγκου  $3000 m^3$ ), όπου η καθεμία χρησιμοποιείται για περίοδο 50 ημερών ώστε να πραγματοποιηθεί η απονιτροποίηση του.



## **Κεφάλαιο 5. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΠΟΧΙΑΚΩΝ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΑΝΑΓΚΩΝ ΤΟΥ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ**

---

### **5.1. Αναγκαιότητα του προβλήματος**

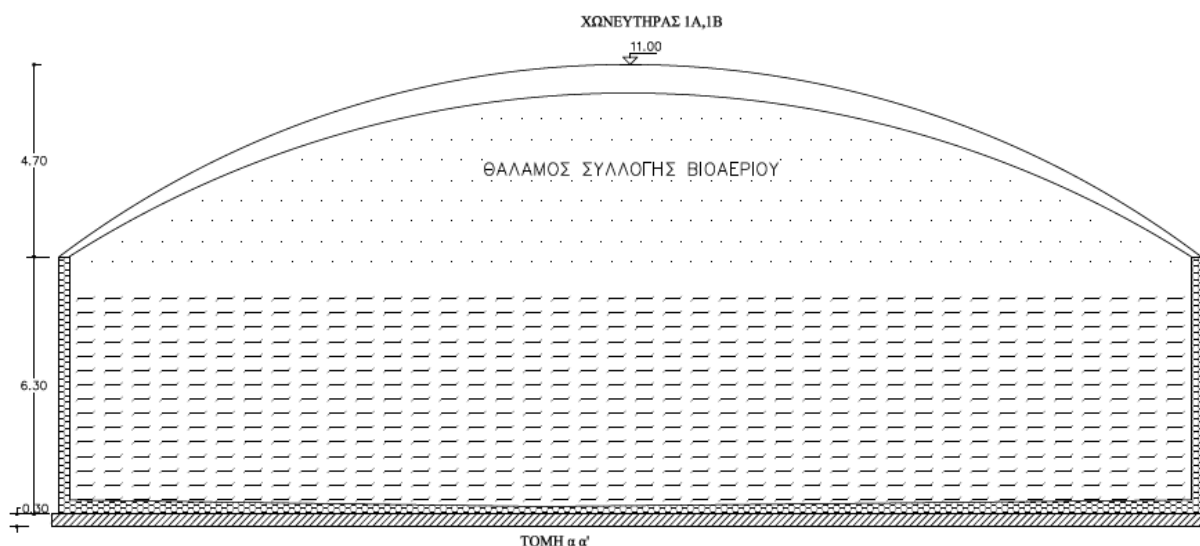
Η μονάδα παραγωγής βιοαερίου όπως προαναφέρθηκε παράγει ηλεκτρική και θερμική ενέργεια, όπου μέρος αυτής χρησιμοποιείται για τη διατήρηση του βιοαντιδραστήρα στις μεσόφιλες θερμοκρασίες, η οποία επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Η διατήρηση της εσωτερικής θερμοκρασίας στους 37-40 °C είναι υψίστης σημασίας για την ανάπτυξη των μεθανογόνων αρχαιοβακτηρίων και κατά συνέπεια και για τη παραγωγή μεθανίου, και επιπλέον για τη διατήρηση της σταθερότητας του συστήματος της αναερόβια χώνευσης [Rutz, et al. (2015)].

Το ερώτημα που προκύπτει είναι πόση θερμική ενέργεια απαιτείται για την θέρμανση του βιοαντιδραστήρα. Η θερμική ενέργεια αυτή, είναι το άθροισμα της ενέργειας που απαιτείται για την θέρμανση των υποστρωμάτων στους 40 (°C) και της ενέργειας που δίνεται στο σύστημα ώστε να εξισορροπήσει της θερμικές απώλειες του βιοαντιδραστήρα.

Οι καιρικές συνθήκες της περιοχής και κυρίως η ατμοσφαιρική θερμοκρασία όπως και η αρχική θερμοκρασία των υποστρωμάτων είναι βασικοί παράγοντες για των προσδιορισμό των θερμικών αναγκών του βιοαντιδραστήρα.

### **5.2. Χαρακτηριστικά του αναερόβιου βιοαντιδραστήρα.**

Όπως προαναφέρθηκε ο αναερόβιος βιοαντιδραστήρας, είναι κυλινδρικού σχήματος με θόλο διαμέτρου 31.48m και ύψους 11m. Ο βιοαντιδραστήρας είναι μεταλλικής κατασκευής και λειτουργεί σε μεσόφιλες θερμοκρασίες (40° C), έχει μόνωση από Styrodur πάχους 0.1 m, και το κάλυμμα του θόλου αποτελείται από διπλή μεμβράνη EPDM πάχους 0.003 m η καθεμία, όπου ανάμεσά τους διοχετεύεται ατμοσφαιρικός αέρας. Στην επαφή με το έδαφος υπάρχει μια πλάκα πάχους 0.2 m από σκυρόδεμα. (Σχ. 5.1)



(Σχ. 5.1). Πλάγια τομή αναερόβιου του βιοαντιδραστήρα

### 5.3. Ατμοσφαιρική θερμοκρασία της περιοχής μελέτης

Στον Πίνακα 5.1. παρουσιάζονται οι μέσες, οι ελάχιστες καθώς και οι μέγιστες θερμοκρασίες της ατμόσφαιρας στην περιοχή του νομού Λάρισας, σύμφωνα με την Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1 : Μηνιαία διακύμανση Θερμοκρασιών στο Νομού Λαρίσης (ΕΜΥ 2018))

Θερμοκρασία(° C)	Μέση	Μέγιστη	Ελάχιστη
Ιανουάριος	5.2	9.8	0.7
Φεβρουάριος	6.8	12	1.3
Μάρτιος	9.4	14.7	3.3
Απρίλιος	13.8	19.6	6.2
Μάιος	19.7	25	10.9
Ιούνιος	25	31	15.2
Ιούλιος	27.2	33.1	17.7
Αύγουστος	26.2	32.6	17.3
Σεπτέμβριος	21.8	28.4	14
Οκτώβριος	16.2	22.2	10
Νοέμβριος	10.8	25.8	5.8
Δεκέμβριος	5.2	11.1	2



### 5.3. Μοντέλο υπολογισμού των θερμικών απαιτήσεων

Για τον υπολογισμό των θερμικών απαιτήσεων του βιοαντιδραστήρα θεωρήθηκε ισοζύγιο ενέργειας που περιγράφεται στην εξίσωση (1) .

Η εξίσωση που περιγράφει το θερμικό ισοζύγιο του αναερόβιου βιοαντιδραστήρα προκύπτει:

$$Q_{demand} = Q_{substrate} + Q_T \quad (1)$$

Όπου

$Q_{demand}$  είναι η θερμότητα που δίνεται στο σύστημα,

$Q_{substrate}$  είναι η θερμότητα που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία του υποστρώματος στη θερμοκρασία λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα και

$Q_T$  οι ολικές απώλειες θερμότητας του βιοαντιδραστήρα.

#### Γενικές παραδοχές για τους υπολογισμούς των θερμικών απαιτήσεων:

- Θεωρήθηκαν μόνιμες συνθήκες μεταφοράς θερμότητας
- Λόγω του μικρού πάχους της τοιχοποιίας σε σχέση με τη διάμετρο του βιοαντιδραστήρα, στους υπολογισμούς θεωρήθηκε μονοδιάστατη μετάδοση θερμότητας διαμέσου επίπεδων τοίχων
- Οι φυσικές ιδιότητες των υποστρωμάτων, του ατμοσφαιρικού αέρα ,των μονωτικών υλικών και του εδάφους είναι ομοιόμορφες
- Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του βιοαντιδραστήρα είναι ομοιόμορφη και σταθερή στους 40°C
- Η εσωτερική παραγόμενη θερμότητα από τους μικροοργανισμούς θεωρείται αμελητέα
- Η μετάδοση θερμότητας λόγω ακτινοβολίας θεωρείται αμελητέα
- Οι φυσικές ιδιότητες του βιοαερίου θεωρήθηκαν ίδιες με του αέρα

Η ενέργεια που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία του υποστρώματος στις συνθήκες λειτουργίας του αναερόβιου βιοαντιδραστήρα περιγράφεται από την σχέση (2):

$$Q_{substrate} = m_i \cdot Cp_i \cdot \Delta T_i \quad (2)$$

Όπου

- $m_i$  , η μάζα του υποστρώματος  $i$  (kg)

- $Cp$  , η θερμοχωρητικότητα του υποστρώματος  $i$  ( J/K kg )
- $\Delta T_i$  Η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ της αρχικής κατάστασης του υποστρώματος  $i$  και τους 40° C (συνθήκες λειτουργίας)

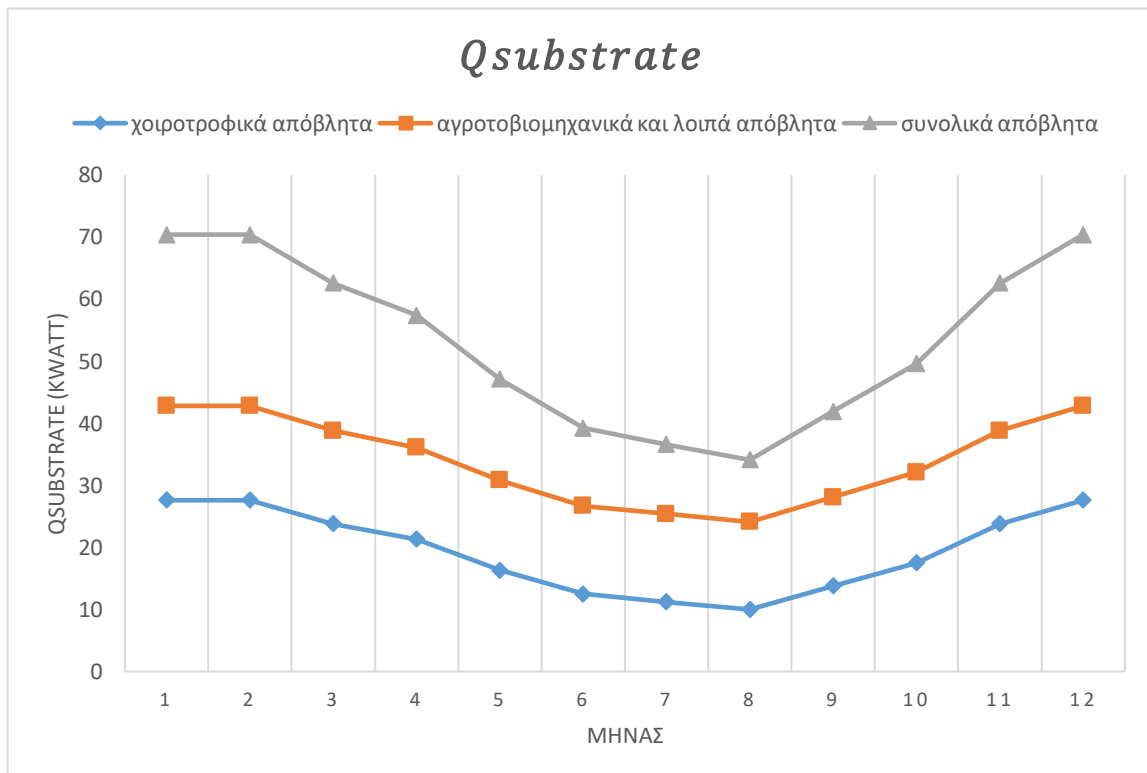
Όπως προαναφέρθηκε οι τύποι υποστρώματος που χρησιμοποιούνται είναι 48.6% υγρών και στερεών αποβλήτων χοιροτροφικών μονάδων και η υπόλοιπη πρώτη ύλη προς χώνευση σε ποσοστό 51.4% από αγροτοβιομηχανικά και λοιπά απόβλητα καθώς και ενσίρωμα καλαμποκιού. Λόγω έλλειψης μετρήσιμων δεδομένων η εκτίμηση της αρχικής θερμοκρασίας των υποστρωμάτων έγινε βάση τον πίνακα 5.2, όπου παρουσιάζονται οι αρχικές μηνιαίες θερμοκρασίες των υποστρωμάτων που έχουν καταγραφεί σε αντίστοιχο αναερόβιο βιοαντιδραστήρα στην περιοχή Pays de Loire της Γαλλίας. [Bernard, (2017)] .

Πίνακας 5.2: Θερμοκρασίες υποστρωμάτων σε αναερόβιο βιοαντιδραστήρα στη περιοχή Pays de Loire της Γαλλίας

Μήνας	Κοπριά Αγελάδων	Ενσίρωμα χορτοπαραγωγικών φυτών	Εξωτερική θερμοκρασία περιβάλλοντος
Ιανουάριος	18 °C	8 °C	6.6 °C
Φεβρουάριος	18 °C	8 °C	7.2 °C
Μάρτιος	21 °C	11 °C	9.9 °C
Απρίλιος	23 °C	13 °C	12.1 °C
Μάϊος	27 °C	17 °C	15.6 °C
Ιούνιος	30 °C	20 °C	18.7 °C
Ιούλιος	31 °C	21 °C	20.4 °C
Αύγουστος	32 °C	22 °C	20.5 °C
Σεπτέμβριος	29 °C	19 °C	17.9 °C
Οκτώβριος	26 °C	16 °C	15.0 °C
Νοέμβριος	21 °C	11 °C	10.3 °C
Δεκέμβριος	18 °C	8 °C	7.2 °C
Μέση τιμή	24 °C	14 °C	13.4 °C

Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των υποστρωμάτων σε νερό (περιεκτικότητα σε στερεά <20%) η τιμή της θερμοχωρητικότητας των υποστρωμάτων μπορεί να εκτιμηθεί

κοντά στην αντίστοιχη τιμή του νερού  $C_p = 4185 \text{ J/kg K}$  [Basrawi, (2010)]. Η εκτιμώμενη τιμή λαμβάνεται σκόπιμα υψηλότερη από την πραγματική για τη σωστή διαστασιολόγηση του συστήματος θέρμανσης. Οι πραγματικές τιμές της θερμοχωρητικότητας των χοιροτροφικών αποβλήτων είναι μεταξύ  $2000 \text{ J/kg K}$  με  $3600 \text{ J/kg K}$  [Nayyeri, (2009)]. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς η εκτιμώμενη θερμότητα που απαιτείται για την θέρμανση των υποστρωμάτων παρουσιάζεται στο σχήμα 5.2.



Σχεδιάγραμμα 5.1: Η διακύμανση της Θερμότητας που απαιτείται για την θέρμανση των υποστρωμάτων κατά τη διάρκεια του έτους

Η μέγιστη τιμή προκύπτει τους χειμερινούς μήνες (Ιανουάριο, Δεκέμβριο) στα  $70.4 \text{ kW}_{th}$ , ενώ η ελάχιστη κατά τον Αύγουστο στα  $34.1 \text{ kW}_{th}$ .

Οι ολικές απώλειες θερμότητας του αναερόβιου βιοαντιδραστήρα είναι το άθροισμα των επιμέρους απωλειών:

$$Q_T = Q_W + Q_{W-a} + Q_C + Q_F \quad (3)$$

Όπου:

- $Q_W$  οι απώλειες διαμέσου της τοιχοποιίας (υπόστρωμα-αέρας)

- $Q_{W-a}$  οι απώλειες διαμέσου της τοιχοποιίας (βιοαέριο-αέρας)
- $Q_C$  οι απώλειες διαμέσου του καλύμματος
- $Q_F$  οι απώλειες διαμέσου του δαπέδου

Οι απώλειες θερμότητας με συναγωγή διαμέσου των επίπεδων τοίχων περιγράφεται από τη σχέση:

$$Q = U \cdot A \cdot (T_i - T_e) \quad (4)$$

Όπου:

- $U$  ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας ( $W/(m^2 K)$ )
- $A$  είναι η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας ( $m^2$ )
- $T_i$  η εσωτερική θερμοκρασία του αναερόβιου βιοαντιδραστήρα ( $^{\circ}C$ )
- $T_e$  η εξωτερική θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $^{\circ}C$ )

Για τον προσδιορισμό του συντελεστή μεταφοράς θερμότητας της τοιχοποιίας χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

$$U = \frac{1}{R_{si} + \sum_{i=1}^n \frac{d_i}{k_i} + R_{se}} \quad (W/m^2 K) \quad (5)$$

Όπου:

- $k_i$  ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του υλικού  $i$  ( $W/(m \cdot K)$ ).
- $d_i$  πάχος του υλικού  $i$  (m)
- $R_{si}$  η αντίσταση στη μετάδοση θερμότητας της εσωτερικής επιφάνειας της τοιχοποιίας
- $R_{se}$  η αντίσταση στη μετάδοση θερμότητας της εξωτερικής επιφάνειας της τοιχοποιίας

Οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

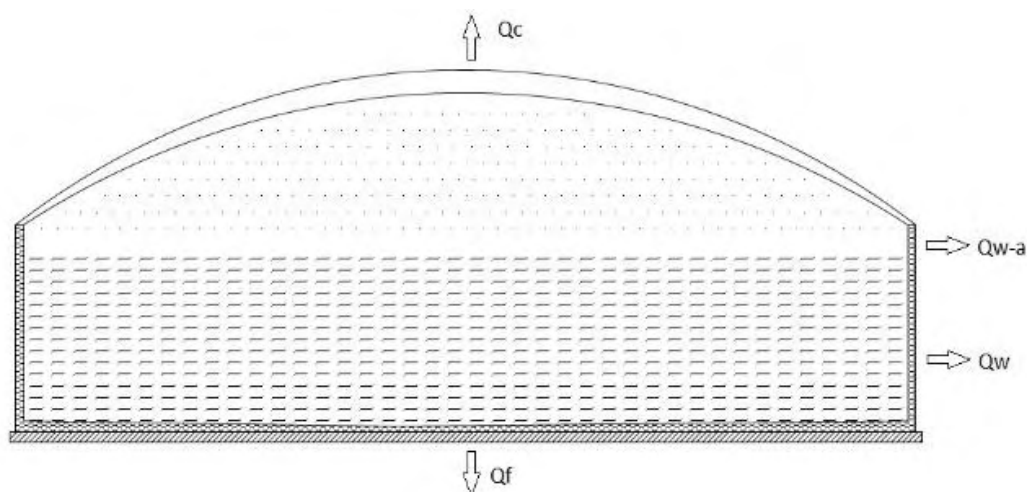
- Για τις εκτιμήσεις των τιμών  $R_{si}$  και  $R_{se}$  χρησιμοποιήθηκε ο τύπος  $R = 1/h$ , όπου  $h$  ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας ( $W/m^2 K$ )
- Ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας ( $h$ ) του υποστρώματος θεωρήθηκε 500 ( $W/(m^2 K)$ ) [Dewil et al.(2007)]
- Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας καθώς και το πάχος του κάθε υλικού προσδιορίστηκαν βάση τον κατασκευαστή

Οι τιμές των συντελεστών μεταφοράς θερμότητας από τα επιμέρους τμήματα προκύπτουν από την εξίσωση (5) και παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3:

Πίνακας 5.3: Τιμές συντελεστών μεταφοράς θερμότητας από τα επιμέρους τμήματα

Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	$W/(m^2K)$
Καλύμματος ( $U_C$ )	2.08
Τοιχοποιίας (βιοαέριο-ατμοσφαιρικός αέρας) ( $U_{W-a}$ )	0.38
Τοιχοποιίας (υπόστρωμα-ατμοσφαιρικός αέρας) ( $U_W$ )	0.39
Δαπέδου ( $U_F$ )	0.15

Στο σχεδιάγραμμα 5.3. αποτυπώνονται οι επιφανειακές απώλειες θερμότητας από τα επιμέρους τμήματα του αναερόβιου αντιδραστήρα

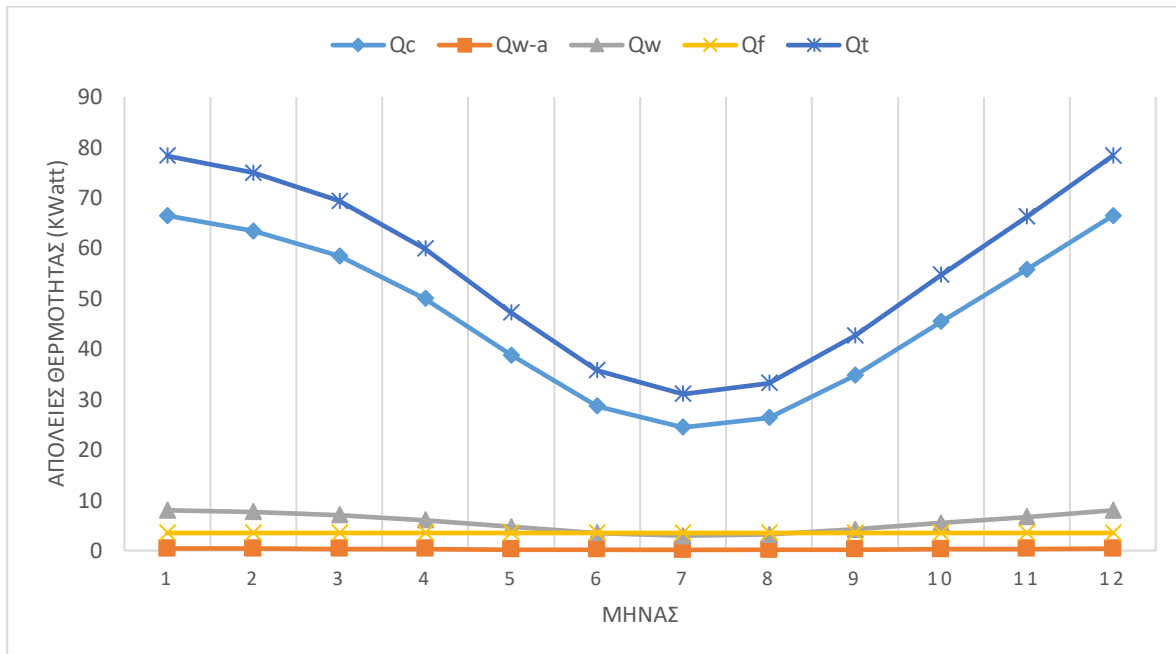


Σχεδιάγραμμα 5.2.: Σχηματική απεικόνιση των επιφανειακών απωλειών θερμότητας από τα επιμέρους τμήματα του αναερόβιου αντιδραστήρα

Βάση των παραπάνω συντελεστών μεταφοράς θερμότητας (Πίν. 5.3) με την χρήση της εξίσωσης (4) προκύπτουν οι απώλειες θερμότητας για της διαφορετικές επιφάνειες του βιοαντιδραστήρα, καθώς και οι συνολικές απώλειες για τις μέσες θερμοκρασίες του κάθε μήνα (Πιν. 5.1), για μεσόφιλες θερμοκρασίες λειτουργίας του, τα οποία παρουσιάζονται στο σχήμα 5.3. .

Η μέγιστη τιμή των απωλειών ( $78.3 \text{ kW}_{th}$ ) κατά τον Ιανουάριο και Δεκέμβριο ενώ η ελάχιστη ( $31 \text{ kW}_{th}$ ) κατά τον Ιούλιο. Το μεγαλύτερο ποσοστό απωλειών συμβαίνει διαμέσου

του καλύμματος, περίπου 85% (κατά τους χειμερινούς μήνες) των συνολικών απωλειών και ακολουθούν οι απώλειες διαμέσου της τοιχοποιίας σε επαφή με τα υποστρώματα, με ποσοστό 10%.



Σχεδιάγραμμα 5.3: Απώλειες θερμότητας από τα επιμέρους τμήματα και συνολικές απώλειες

## 5.5. Αποτελέσματα υπολογισμού και σχολιασμός





Η βασική παράμετρος για τον καθορισμό της απαιτούμενης ενέργειας για την θέρμανση των υποστρωμάτων ( $Q_{substrate}$ ) είναι η αρχική τους θερμοκρασία καθώς και η παροχή τους στο βιοαντιδραστήρα. Για τον καθορισμό των απωλειών θερμότητας ( $Q_T$ ) του αναερόβιου βιοαντιδραστήρα η βασική παράμετρος είναι η ατμοσφαιρική θερμοκρασία.

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του βιοαντιδραστήρα καθώς και τα υλικά κατασκευής του συμβάλουν στην ελαχιστοποίηση των απωλειών. Ο κυλινδρικός βιοαντιδραστήρας με επίπεδο κάλυμμα είναι η βέλτιστη γεωμετρία για την ελαχιστοποίηση των απωλειών [Gebremedhin et al.(2005)], όμως μειώνει σημαντικά τον αποθηκευτικό χώρο του παραγόμενου βιοαερίου, καθιστώντας έτσι αναγκαία την χρήση ελλειψοειδούς καλύμματος.

Η μεταλλική τοιχοποιία αυξάνει τις απώλειες σε σύγκριση με τους αντίστοιχους βιοαντιδραστήρες ενισχυμένους με οπλισμένο σκυρόδεμα, που χρησιμοποιούνται σε πιο ψυχρά κλίματα, όμως κατά μικρό ποσοστό. Οι θερμογέφυρες, δηλαδή σημεία ή επιφάνειες

του κελύφους που παρατηρούνται έντονες μεταβολές της ροής θερμότητας από το εσωτερικό προς το εξωτερικό περιβάλλον, συνεισφέρουν στην αύξηση των απωλειών. Ο κύριος λόγος που δημιουργούνται θερμογέφυρες είναι από σφάλματα κατά τη συναρμολόγηση του βιοαντιδραστήρα. Οι πιο κοινές περιπτώσεις από θερμογέφυρες είναι μεταξύ άλλων, τυχών ασυνέχειες στο μονωτικό υλικό, μείωση του πάχους του και σφάλματα κατά τη συνδεσμολογία των σωληνώσεων. Στους υπολογισμούς δεν συνυπολογίστηκε η θέρμανση του βιοαντιδραστήρα λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας, που μπορεί να φτάσει σε σημαντικά ποσοστά κατά τους θερινούς μήνες.

Οι υπολογισμοί που έγιναν σε παρόμοιο βιοαντιδραστήρα έδειξαν ότι η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας, κατά τον πιο θερμό μήνα, είναι διαφορετική ανάλογα με το χρώμα του καλύμματος της οροφής, όπως φαίνονται στο Πιν. 5.4. [Bavutti et al. (2014)].

	Dome color	Solar reflectance [%]	$Q_{in, hottest\ day}$ [kW]
	Black	4.8	75.4
	Dark green	10.3	70.4
	White	77.6	39.3
	Cool roof white	85	5.5

Πίνακας 5.4.: Ηλιακή ανάκλαση και η θερμότητα που απορροφάται από το κάλυμμα για διαφορετικούς τύπους καλύμματος.

Η θερμότητα που απορροφάται από το άσπρο κάλυμμα κατά τους θερινούς μήνες δεν μπορεί να αγνωγηθεί στους πρακτικούς υπολογισμούς του ισοζυγίου θερμότητας. Ο λόγος είναι ότι αν οι απώλειες του βιοαντιδραστήρα ( $Q_T$ ) είναι μικρότερες από την θερμότητα που απορροφάται από την ηλιακή ακτινοβολία, η εσωτερική θερμοκρασία του αναερόβιου βιοαντιδραστήρα αυξάνεται σε επικίνδυνα επίπεδα για να πραγματοποιηθεί αποδοτικά η φυσική διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

Έχει αποδειχθεί ότι η βέλτιστη θερμοκρασία για τη μέγιστη ανάπτυξη βακτηριδίων (Πιν. 5.5) και συνεπώς η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου είναι μεταξύ 37 ° C και 40 ° C, μια περιοχή που περιλαμβάνει όλα τα είδη των μεθανογώνων αρχαιοβακτηριδίων [Gerardi. (2003)].

Η έλειψη συστήματος ψύξης του βιοαντιδραστήρα καθιστά αναγκαία την χρήση συστήματος αυτόματου ελέγχου για τον καθορισμό της απαιτούμενης θερμότητας για την θέρμανσή του.

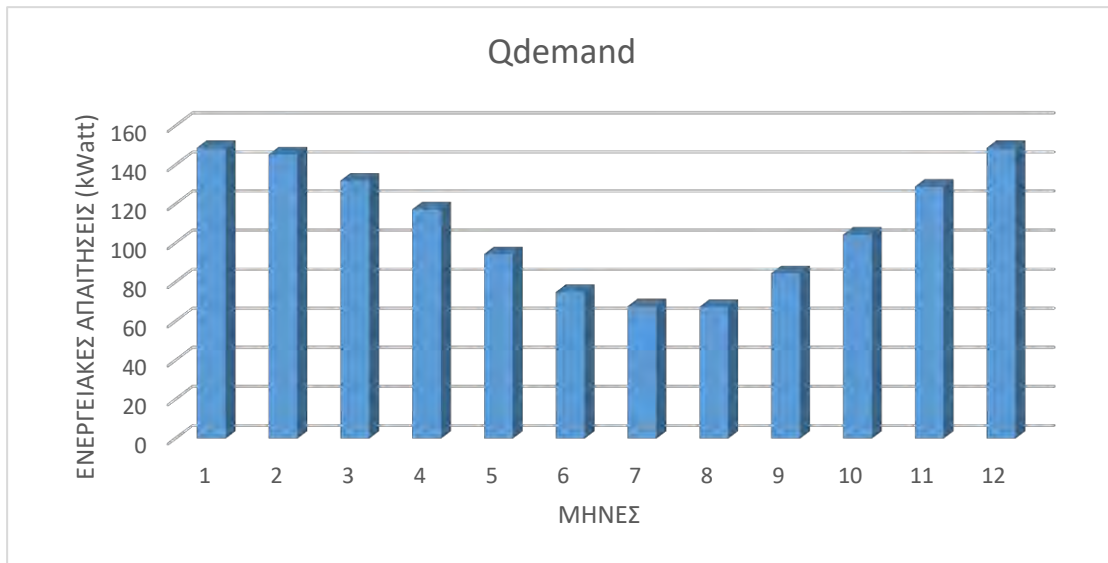
Πίνακας 5.5: Βέλτιστες θερμοκρασίες για την ανάπτυξη βακτηριδίων [Gerardi. (2003)]

	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
<i>Methanobacterium</i>					■	■	
<i>Methanobrevibacter</i>					■	■	
<i>Methanosphaera</i>				■	■	■	
<i>Methanolobus</i>				■	■	■	
<i>Methanococcus</i>				■	■	■	
<i>Methanosarcina</i>			■	■	■	■	
<i>Methanocorpusculum</i>			■	■	■	■	
<i>Methanoculleus</i>				■	■	■	
<i>Methanogenium</i>	■	■	■	■	■	■	
<i>Methanoplanus</i>			■	■	■	■	
<i>Methanospirillum</i>				■	■	■	
<i>Methanococcoides</i>			■	■	■	■	
<i>Methanohalophilus</i>				■	■	■	
<i>Methanohalobium</i>						■	■
<i>Methanosarcina</i>						■	■

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών των συνολικών ενεργειακών απαιτήσεων για τη λειτουργία του υπό μελέτη αναερόβιου βιοαντιδραστήρα προκύπτουν από τη σχέση (1) και παρουσιάζονται στο σχήμα 5.4 . Η μέγιστη τιμή ανέρχεται σε 148.7 kW<sub>th</sub> ενώ η ελάχιστη 67.2 kW<sub>th</sub>.

Δεδομένου ότι η μονάδα λειτουργεί στην πλήρη δυναμικότητά της (δύο μηχανές 250 kW<sub>el</sub> έκστη), η παραγόμενη θερμότητα προκύπτει βάση στοιχεία του κατασκευαστή των μηχανών συμπαραγωγής θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας, σε 580 kW<sub>th</sub> .





Σχεδιάγραμμα 5.4: Συνολικές θερμικές ανάγκες για τη λειτουργία του βιοαντιδραστήρα ανά μήνα κατά την διάρκεια του έτους

Το ποσοστό της παραγόμενης θερμότητας που χρησιμοποιείται για την αναθέρμανση του αναερόβιου βιοαντιδραστήρα παρουσιάζεται στο σχεδιάγραμμα 5.5.



Σχεδιάγραμμα 5.5: ποσοστό της παραγόμενης θερμότητας που χρησιμοποιείται για την λειτουργία του αναερόβιου βιοαντιδραστήρα.

Βάση των παραπάνω υπολογισμών προκύπτει ότι κατά τους χειμερινούς μήνες περίπου το 74.4% ( $431.3 \text{ kW}_{th}$ ) της παραγόμενης θερμότητας παραμένει αναξιοποίητη ενώ το ποσοστό αυτό φτάνει κατά τους καλοκαιρινούς μήνες μέχρι το 88.4% ( $512.8 \text{ kW}_{th}$ ).

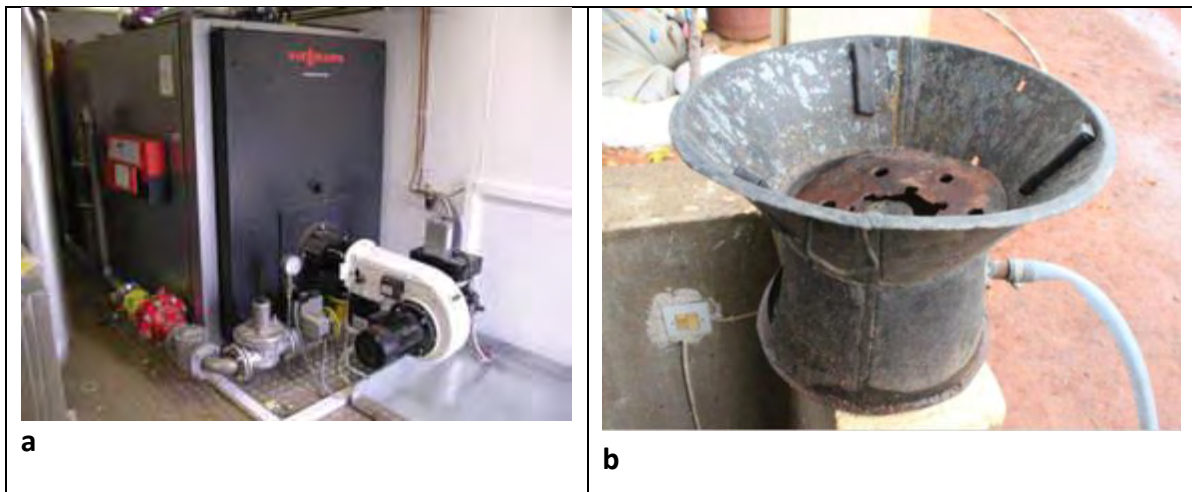
Τα εκτιμώμενα ποσοστά που προκύπτουν, συμφωνούν με τα δεδομένα τις σχετικής βιβλιογραφίας [Rutz et al., (2015)], όπου αναφέρεται πως στις μονάδες συμπαραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας δυναμικότητας  $500 \text{ kW}_{el}$  στην κεντρική Ευρώπη, περίπου το 25% της παραγόμενης θερμότητας χρησιμοποιείται για την αναθέρμανση του βιοαντιδραστήρα, επομένως περίπου  $500 \text{ kW}_{th}$  είναι διαθέσιμα για περεταίρω χρήση.

## Κεφάλαιο 6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

### 6.1. Άμεση καύση και χρήση της θερμότητας

Η πιο απλή τεχνολογία αξιοποίησης του βιοαερίου είναι η άμεση καύση του σε λέβητες ή καυστήρες (Εικόνα 6.1a) για την παραγωγή θερμότητας. Αυτοί οι λέβητες ή καυστήρες χρησιμοποιούνται συνήθως για την καύση του βιοαερίου που παράγεται από μικρούς οικιακούς χωνευτήρες.

Διάφορες απλές τεχνολογίες επιτρέπουν εύκολα τη χρήση βιοαερίου με την καύση του σε σόμπες αερίου για το μαγείρεμα (Εικόνα 6.1b) ή σε λαμπτήρες αερίου για φωτισμό. Αυτό χρησιμοποιείται συχνά σε μονάδες βιοαερίου οικιακής κλίμακας στις αναπτυσσόμενες χώρες.



Εικόνα 6.1.: Καυστήρας βιοαερίου για την παραγωγή θερμότητας [Rutz, et al. (2015)].

### 6.2. Τεχνολογία Συμπαγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας (ΣΗΘ)

Η κύρια χρήση του βιοαερίου στις περισσότερες μονάδες παραγωγής βιοαερίου είναι η Συμπαγωγή ή Συνδυασμένη παραγωγή Ηλεκτρισμού και Θερμότητας (ΣΗΘ-CHP/Combined Heat and Power), κατά την οποία παράγεται ταυτόχρονα ηλεκτρική και

θερμική ενέργεια σε ένα ενιαίο, ολοκληρωμένο σύστημα θερμικών εγκαταστάσεων ηλεκτροπαραγωγής.

Οι θερμικές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής συνήθως διαθέτουν μηχανές εσωτερικής καύσης του βιοαερίου που συνδέονται με μια γεννήτρια ηλεκτρικού ρεύματος. Οι κινητήρες μπορεί να είναι μηχανές αερίου Otto (Gas-Otto) ή μηχανές προέγχυσης καυσίμου (Gas-Pilot Injection). Οι εναλλακτικές τεχνολογίες για την αξιοποίηση του βιοαερίου που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις θερμικές εγκαταστάσεις ηλεκτροπαραγωγής ΣΗΘ είναι οι μικροί αεριοστροβίλοι, οι μηχανές Stirling και οι κυψέλες καυσίμου (fuel cells), οι οποίες είναι ακόμα σε στάδιο ανάπτυξης [Al Seadi, et al., (2008)].

Η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια διατίθεται κυρίως στο εθνικό δίκτυο ηλεκτροδότησης (ΔΕΗ) ή ένα μέρος της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενέργεια διεργασίας για τον ηλεκτρικό εξοπλισμό, όπως είναι οι αντλίες, τα συστήματα ελέγχου και οι αναδευτήρες. Ενώ ένα μέρος της παραγόμενης θερμότητα από την θερμική εγκατάσταση ΣΗΘ, χρησιμοποιείται για τη θέρμανση των χωνευτών (θερμότητα διεργασίας) το υπόλοιπο μπορεί να αξιοποιηθεί για άλλες χρήσεις [Al Seadi, et al., (2008)],

Οι τεχνολογίες αξιοποίησης του βιοαερίου που χρησιμοποιούνται στις μονάδες Συμπαραγωγής Ηλεκτρισμού και Θερμότητας (ΣΗΘ ) αναφέρονται παρακάτω.

### **6.2.1. Μηχανές αερίου Otto**

Οι μονάδες ΣΗΘ περιλαμβάνουν συνήθως Μηχανές Εσωτερικής Καύσης (ΜΕΚ), όπως Μηχανές αερίου Otto (Gas-Otto) με σπινθήρα (κύκλος Otto) ή μηχανές ανάφλεξης με συμπίεση (κύκλος Diesel). Οι μηχανές Gas-Otto είναι ειδικά σχεδιασμένοι κινητήρες για τη χρήση βιοαερίου, ως καύσιμο υλικό. Βασίζονται στην αρχή του Otto και συνήθως λειτουργούν με πλεόνασμα αέρα, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα. Οι μηχανές αερίου Otto απαιτούν βιοαέριο με περιεκτικότητα σε μεθάνιο υψηλότερη από 45%. Η ηλεκτρική ισχύς των κινητήρων Gas-Otto κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 100 kWel και 1 MWel. Για υψηλότερη ηλεκτρική απόδοση, χρησιμοποιούνται μηχανές Ντίζελ. Και οι δύο μηχανές αναφέρονται ως Μηχανές Αερίου Otto δεδομένου ότι η βασική λειτουργία τους είναι βασισμένη στην αρχή του Otto και η ηλεκτρική απόδοση των κυμαίνεται μεταξύ 34 και 40% [Al Seadi, et al., (2008); Rutz, et al. (2015)].

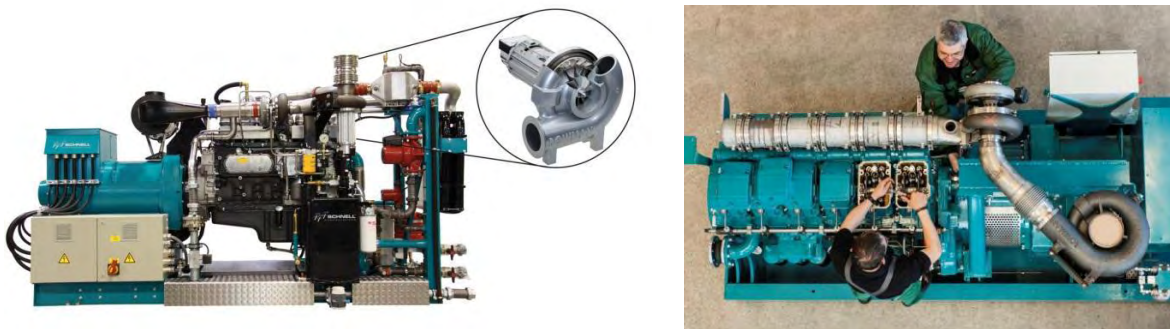
Οι μηχανές Otto (Εικόνα 6.2.) μπορούν να λειτουργούν με βιοαέριο ή φυσικό αέριο. Αυτό είναι χρήσιμο κατά την φάση της εκκίνησης των εγκαταστάσεων βιοαερίου, όταν η θερμότητα χρησιμοποιείται για να θερμάνει τους χωνευτήρες [Al Seadi, et al., (2008)].



Εικόνα 6.2. Μηχανές αερίου Otto ( πηγή RUTZ 2007)

### 6.2.2. Μηχανή προέγχυσης αερίου - καυσίμου

Η Μηχανή **προέγχυσης** Καυσίμου (Εικόνα 6.3.), η οποία αναφέρεται και ως μηχανή αερίου πιλοτικής έγχυσης (Gas-Pilot Injection) ή μηχανή διπλού καυσίμου, είναι βασισμένη στην αρχή της μηχανής ντίζελ.



Εικόνα 6.3. Κινητήρας διπλού καυσίμου (κινητήρας αερίου-πιλότου έγχυσης) δυναμικότητας 235 kWel με ενσωματωμένο στρόβιλο καυσαερίων (πηγή: Schnell Motoren AG/ αναφορά από Rutz, et al. (2015)].)

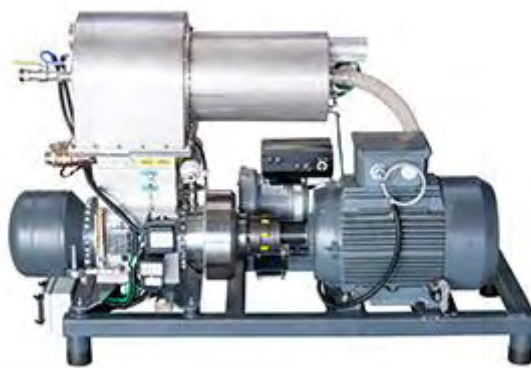
Αυτές οι μηχανές χρησιμοποιούνται συχνά στα βαρέα οχήματα. Σε σύγκριση με τις Μηχανές αερίου Otto, οι κινητήρες αερίου-πιλότου έγχυσης λειτουργούν με υψηλότερο πλεόνασμα αέρα. Για τη λειτουργία τους απαιτείται πετρέλαιο ή λάδι ανάφλεξης μέχρι και

10%, το οποίο εισάγεται απευθείας στο θάλαμο καύσης ενώ το βιοαέριο εισάγεται μαζί με τον αέρα [Al Seadi, et al., (2008)].

Το βιοαέριο αναμιγνύεται με τον αέρα καύσης σε έναν αναμίκτη αερίου. Αυτό το μίγμα περνά μέσω ενός συστήματος έγχυσης στον θάλαμο καύσης όπου αναφλέγεται από το εγχέομενο πετρέλαιο. Στην περίπτωση διακοπής της τροφοδοσίας ανεφοδιασμού με βιοαέριο, οι μηχανές πιλοτικής έγχυσης μπορούν επίσης να λειτουργήσουν με καθαρό έλαιο ανάφλεξης ή ντίζελ χωρίς οποιοδήποτε πρόβλημα. Οι τυπικοί κινητήρες αερίου-πλότου έγχυσης έχουν ισχύ μέχρι 250 kWel και μπορεί να αυξηθεί με ένα ενσωματωμένο στρόβιλο καυσαερίων κατά 30 kWel, που συμβάλλει στην ανάκτηση της θερμότητας των καυσαερίων. [Rutz, et al. (2015)].

### 6.2.3. Μηχανές Stirling

Η μηχανή Stirling είναι μια θερμική μηχανή εξωτερικής καύσης (Εικόνα 6.4), η οποία λειτουργεί με τη συμπίεση και τη διαστολή του αέρα που κυκλοφορεί μέσα σε μια κλειστή διαδρομή και γι αυτό αναφέρεται και ως μηχανή αέρος κλειστού κύκλου (closed cycle air engine). Τα έμβολα της μηχανής κινούνται από την διαστολή ενός εσώκλειστου αερίου, το οποίο θερμαίνεται από μία εξωτερική πηγή ενέργειας. Η θερμική αυτή ενέργεια μετατρέπεται σε κινητική και ακολούθως μπορεί να συνδέεται με μια γεννήτρια για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.



Εικόνα 6.4. Κινητήρες Stirling για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με εξωτερική παροχή θερμότητας από καύση βιοαερίου ή Βιομάζας (πηγή: Frauscher thermal Motor GmbH)

Η απαραίτητη θερμότητα για την λειτουργία της μηχανής παρέχεται από διάφορες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως από την καύση βιομάζας ή από ένα καυστήρα αερίου που λειτουργεί με βιοαέριο. Οι μηχανές Stirling, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την



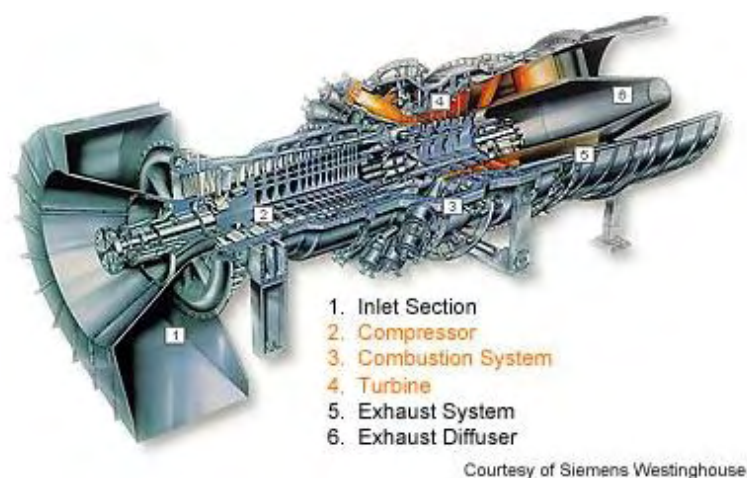
ανάκτηση της πλεονάζουσας θερμότητας των μονάδων ΣΗΘ (βλ. Ενότητα 6.5.1. Τεχνολογίες αξιοποίησης θερμότητας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας), αυξάνοντας την απόδοση της μονάδας παραγωγής σε ηλεκτρική ενέργεια [Rutz, et al. (2015)].

Λόγω της εξωτερικής καύσης, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί βιοαέριο με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε μεθάνιο και η συνεχής διαδικασία καύσης στη μηχανή Stirling καταστρέφει σχεδόν το 100% των υδρογονανθράκων και παράγει πολύ χαμηλές εκπομπές NOx και CO<sub>2</sub> χωρίς να μετεπεξεργαστούν τα καυσαέρια [(Roumouahed et al, (2011)].

Η ηλεκτρική απόδοση τους κυμαίνεται μεταξύ 24 και 28%, που είναι χαμηλότερη από την απόδοση των μηχανών αερίου Otto. Οι θερμοκρασίες των καυσαερίων είναι μεταξύ 250 και 300°C. Η δυναμικότητα των μηχανών Stirling είναι συνήθως χαμηλότερη από 50 kWel [Al Seadi, et al., (2008)].

#### 6.2.4. Μικροαεροστρόβιλοι βιοαερίου

Στους μικροαεροστροβίλους βιοαερίου, ο αέρας πιέζεται σε έναν θάλαμο καύσης, σε υψηλή πίεση και αναμιγνύεται με το βιοαέριο. Το μίγμα αέρα-βιοαερίου καίγεται και λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας, το αέριο μίγμα διαστέλλεται. Τα καυτά αέρια απελευθερώνονται μέσω ενός στροβίλου, ο οποίος συνδέεται με τη γεννήτρια ηλεκτρικής ενέργειας. Οι μικροαεροστροβίλοι έχουν την ανάλογη λειτουργία με αυτήν των μεγάλων αεροστροβίλων. Σε μια τομή αεροστροβίλου καύσης βιοαερίου (Εικόνα 6.5) περιγράφεται η λειτουργία συνοπτικά:



Εικόνα 6.5 : Τομή αεροστροβίλου καύσης βιοαερίου

Ο αέρας εισέρχεται από την εισαγωγή (Inlet), και συμπιέζεται στο συμπιεστή (compressor) σε υψηλή πίεση. Στο θάλαμο καύσης (Combustion Chamber ή Burner), όπου οδηγείται ο συμπιεσμένος αέρας, προστίθεται καύσιμο, πχ. Βιοαέριο, το οποίο αναφλέγεται και εκρήγνυται. Μέρος της εκτόνωσης που ακολουθεί κινεί το στρόβιλο (Compressor Turbine) που με τη σειρά του περιστρέφει το συμπιεστή μέσω ενός άξονα (Shaft) που υλοποιεί τη μηχανική σύνδεση. Το υπόλοιπο μέρος της εκτόνωσης αποτελεί το ωφέλιμο έργο εξόδου του κινητήρα. Το έργο αυτό, στους αεροπορικούς κινητήρες παίρνει τη μορφή προωθητικής ενέργειας με τη βοήθεια προωθητικού ακροφυσίου εξαγωγής, ενώ στους βιομηχανικής χρήσης αεριοστρόβιλους μετατρέπεται σε μηχανική ενέργεια (περιστροφική κίνηση) συνήθως με τη βοήθεια πρόσθετου στρόβιλου ισχύος (Power Turbine).

Οι Μικροστρόβιλοι βιοαερίου (Εικόνα 6.6) χρησιμοποιούνται για την συμπαραγωγή Ηλεκτρισμού και Θερμότητας, παράλληλα είναι αρκετά ακριβοί κάτι που δεν τους καθιστά ανταγωνιστικούς οικονομικά [Al Seadi et al, (2008)].



Εικόνα 6.6 : Συστοιχία μικροστρόβιλων βιοαερίου

<https://www.waterworld.com/home/article/16189793/microturbines-turn-digester-gas-into-power>

Η ηλεκτρική ισχύς των μικροστρόβιλων είναι σε γενικές γραμμές μικρότερη από 200 kWel, η οποία μπορεί να αυξηθεί με ένα ενσωματωμένο εναλλάκτη θερμότητας, ο οποίος είναι προσκολλημένος στην εξάτμιση. Πολλά μοντέλα χρησιμοποιούν έναν ή περισσότερους εναλλάκτες θερμότητας, οι οποίοι εκμεταλλεύονται τη θερμότητα των καυσαερίων προκειμένου να αυξήσουν τη θερμοκρασία του αέρα εισαγωγής, μειώνοντας κατά αυτό το τρόπο την κατανάλωση καυσίμου, καθώς επίσης ανακτούν την πλεονάζουσα

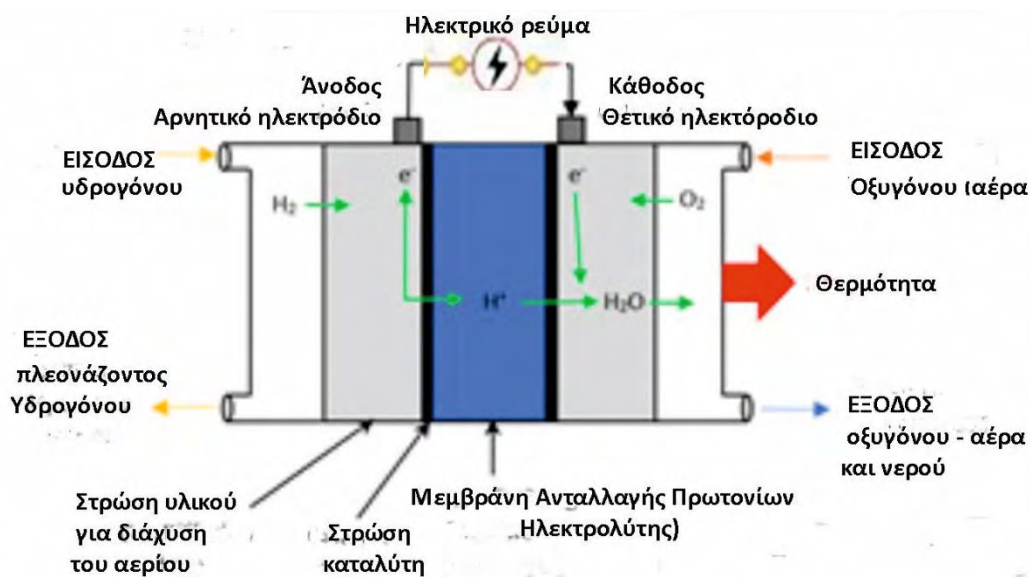


θερμότητα των μονάδων ΣΗΘ (βλ. Ενότητα 6.5.1. Τεχνολογίες αξιοποίησης της θερμότητας για παραγωγή ηλεκτρική ενέργειας).

### 6.2.5. Κυψέλες καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές, οι οποίες μετατρέπουν τη χημική ενέργεια μιας αντίδρασης άμεσα σε ηλεκτρική ενέργεια. Μια κυψέλη καυσίμου υδρογόνου είναι μια συσκευή που μετατρέπει τη χημική ενέργεια από το υδρογόνο, το οποίο αποτελεί το καύσιμο σε ηλεκτρισμό μέσω μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης μεταξύ αυτού και του οξυγόνου (οξειδωτικού).

Κατασκευάζεται με παρόμοιο τρόπο, όπως μια συμβατική μπαταρία. Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούνται από δυο ηλεκτρόδια, το αρνητικό ηλεκτρόδιο, την άνοδο και το θετικό ηλεκτρόδιο, την κάθοδο, τα οποία διαχωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη (Σχ. 6.1).



Σχεδιάγραμμα 6.1.: Δομή κυψέλης καυσίμου και ροή του υδρογόνου για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και θερμότητας (Marschal (2018) <https://www.rs-online.com/designspark/home>)

Ένα καύσιμο που περιέχει υδρογόνο (π.χ. Βιοαέριο) εισάγεται από την πλευρά της ανόδου, όπου τα ηλεκτρόνια του υδρογόνου ελευθερώνονται με τη βοήθεια ενός καταλύτη και κινούνται σε ένα εξωτερικό κύκλωμα δίδοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου ( $H^+$ ) διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη και φτάνουν στην κάθοδο, όπου

ενώνονται με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ( $e^-$ ) και το οξυγόνο ( $O_2$ ), παράγοντας νερό και απελευθερώνουν θερμότητα. Για να επιταχυνθεί η διαδικασία του ιονισμού του υδρογόνου χρησιμοποιείται ένας καταλύτης υψηλής αγωγιμότητας στα ηλεκτρόδια.

Οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου ονομάζονται ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν και μπορούν να είναι χαμηλής, μέσης ή υψηλής θερμοκρασίας. Ο πίνακας 6.1 απαριθμεί τους βασικούς τύπους που χρησιμοποιούνται σήμερα μαζί με τα ουσιώδη χαρακτηριστικά τους:

**Πίνακας 6.1. Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου Marschal (2018)** <https://www.rs-online.com/designspark/home>

Χαρακτηριστικά Κυψελών καυσίμου	PEMFC <sup>1</sup>	PAFC <sup>2</sup>	AFC <sup>3</sup>	MCFC <sup>4</sup>	SOFC <sup>5</sup>
Ηλεκτρολύτης	Πολυμερισμένη μεμβράνη	Διάλυμα $H_3PO_4$	Διάλυμα KOH	Στερεά ανθρακικά	Στερεά οξειδία
Φορέας φόρτισης	$H^+$	$H^+$	$OH^-$	$CO_3^{-2}$	$O^{-2}$
Θερμοκρασία	80 °C	200 °C	60 - 200 °C	650 °C	600 -1000 °C
Καύσιμο	$H_2$ , μεθανόλη	$H_2$	$H_2$	$H_2$ , $CH_4$	$H_2$ , $CH_4$ , CO

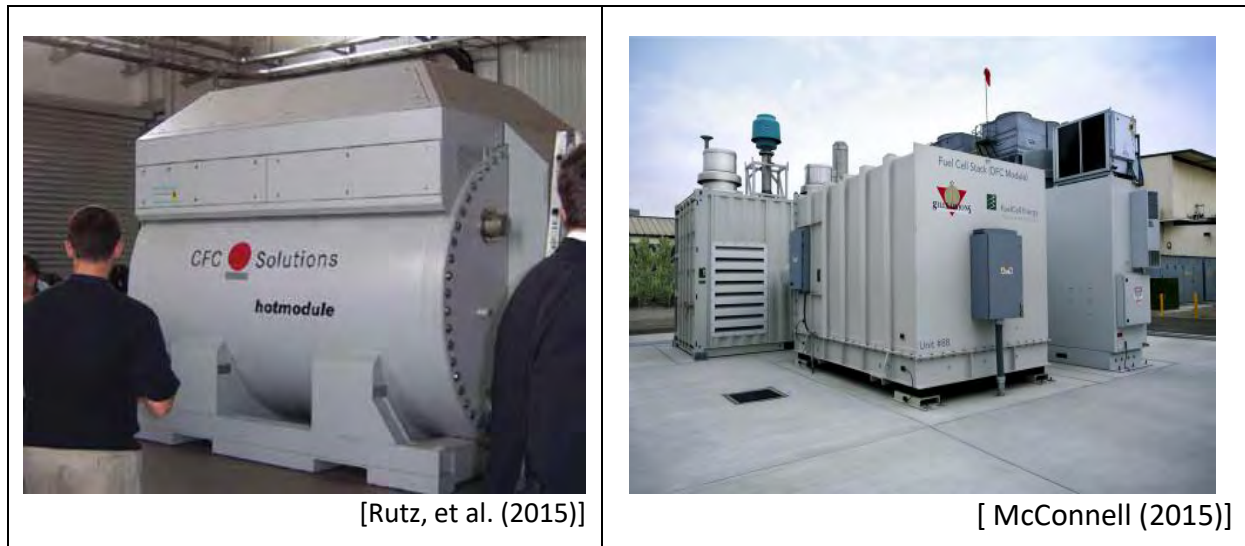
1. PEMFC / (Proton Exchange Membrane Cells) , 2. PAFC / Phosphoric Acid fuel cells , 3. AFC<sup>3</sup> / Alkali fuel cells

4. MCFC/ Molten Carbonate fuel cells, 5. SOFC/ Solid Oxide fuel cells

Η επιλογή του τύπου της εξαρτάται από το είδος του αερίου εισαγωγής και τη χρήση θερμότητας. Στους περισσότερους τύπους κυψελών καυσίμου το μεθάνιο πρέπει να καθαρισθεί από το υδρόθειο και άλλα επιβλαβή συστατικά από ένα μηχανισμό με κατάλληλο εξοπλισμό καθαρισμού αερίων, ο οποίος μετατρέπει το μεθάνιο σε ένα αέριο πλούσιο σε υδρογόνο το οποίο και χρησιμοποιείται από το κύτταρο της κυψέλης καυσίμου. Οι κυψέλες καυσίμου, που οι ηλεκτρολύτες τους αποτελούνται από τηγμένα ανθρακικά άλατα (MCFC) και στερεά οξειδία (SOFC) αναφέρονται ότι μπορούν να τροφοδοτηθούν με βιοαέριο, χωρίς μετατροπή του μεθανίου σε υδρογόνο, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσα στην κυψέλη.

Τα συστήματα κυψελών καυσίμου συνδυασμένης θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας (ΣΗΘ) χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας και έχουν τη δυνατότητα να εξοικονομήσουν επιπλέον ενέργεια, καθώς μπορούν να χρησιμοποιήσουν την απορριπτόμενη θερμότητα .

Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας από τη χρήση του βιοαερίου (Εικόνα 6.7.), όπως και στην περίπτωση των μικροστροβίλων βιοαερίου, η έρευνα και τεχνολογική ανάπτυξη σε αυτόν τον τομέα έχει ως στόχο την επίτευξη ανταγωνιστικών τιμών για τα μελλοντικά μοντέλα [Al Seadi et al, (2008)].



Εικόνα 6.7. Συστήματα κυψελών καυσίμου τύπου MCFC

### 6.3. Αναβάθμιση του βιοαερίου

Η αναβάθμιση του βιοαερίου αποτελεί έναν αποτελεσματικό τρόπο ενσωμάτωσης του στον ενεργειακό τομέα, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο οχημάτων ή να εγχυθεί στο δίκτυο του φυσικού αερίου.

Το ακατέργαστο βιοαέριο περιέχει τα δύο κύρια συστατικά μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), καθώς άλλα ανεπιθύμητα αέρια, όπως το άζωτο ( $\text{N}_2$ ), το οξυγόνο ( $\text{O}_2$ ), το υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ), αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ), Οργανικές ενώσεις πυριτίου (π.χ. σιλοξάνες) και διάφορα άλλα αερολύματα.

Το παραγόμενο ακατέργαστο βιοαέριο, κατά την έξοδο από τον βιοαντιδραστήρα (χωνευτήρα) είναι κορεσμένο με υδρατμούς, οι οποίοι πρέπει να απομακρυνθούν από το βιοαέριο πριν από την καύση του όπως και άλλα ανεπιθύμητα αέρια σύμφωνα με τις απαιτήσεις των κινητήρων και τα μέγιστα τους όρια για την περιεκτικότητα σε υδρόθειο( $\text{H}_2\text{S}$ ), αλογονωμένους υδρογονάνθρακες και σιλοξάνια (Πυριτοξάνια).

Γενικά, οι ανεπιθύμητες ουσίες, που περιέχονται στο βιοαέριο πρέπει να απομακρυνθούν για να αποφευχθεί η διάβρωση και η μηχανική φθορά του εξοπλισμού στον οποίο χρησιμοποιείται το βιοαέριο, όπως το υδρόθειο ( $H_2S$ ) που είναι τοξικό και διαβρωτικό. Επίσης η αμμωνία ( $NH_3$ ) κατά την καύση της παράγει επικίνδυνα οξείδια του αζώτου ( $NO_x$ ) και γενικά οι υδρατμοί (νερό) με την παρουσία των  $NH_3$ ,  $CO_2$  και  $H_2S$  είναι πιθανό να διευκολύνει την διάβρωση των αγωγών σωλήνων. Ενώ τα σιλοξάνια μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό επιχρίσματος οξειδίων του πυριτίου (Si), το οποίο μπορεί να εναποτεθεί σε επιφάνειες και να προκαλέσει προβλήματα απόφραξης των αγωγών αερίων [Al Seadi et al, (2008); Petersson, and Wellinger (2008)].

Η αναβάθμιση του βιοαερίου σημαίνει ότι απομακρύνεται το διοξείδιο του άνθρακα για να αυξηθεί η ενεργειακή πυκνότητα του δηλαδή να αυξηθεί η περιεκτικότητά του σε μεθάνιο ( $CH_4$ ) και τα περισσότερα από τα ανεπιθύμητα αέρια πρέπει να αφαιρεθούν ή να μειωθούν οι συγκεντρώσεις τους στα ανεκτά επιτρεπτά όρια. Το αναβαθμισμένο βιοαέριο ονομάζεται βιομεθάνιο και ουσιαστικά μετατρέπεται κατά τα πρότυπα του φυσικού αερίου, μέσω της αναβάθμισης με την απομάκρυνση του  $CO_2$  και του καθαρισμού του βιοαερίου των άλλων ανεπιθύμητων ουσιών που προκαλούν τεχνικά και ενδεχομένως περιβαλλοντικά προβλήματα [Petersson, and Wellinger (2008)].

Το βιομεθάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλες τις εφαρμογές όπου χρησιμοποιείται φυσικό αέριο. Μπορεί να διανεμηθεί μέσω των υπάρχοντων δικτύων φυσικού αερίου και να χρησιμοποιηθεί για τους ίδιους σκοπούς με το φυσικό αέριο ή μπορεί να συμπιεστεί και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο οχημάτων [Al Seadi et al, (2008) ; Petersson, and Wellinger (2008)].

Οι περισσότερες εφαρμογές του βιομεθανίου, όπως το συμπιεσμένο βιομεθάνιο για χρήση καυσίμου οχημάτων (bioCNG- bioCompressed **Natural Gas**) απαιτούν το βιοαέριο να έχει μεγαλύτερη από 97% περιεκτικότητα σε μεθάνιο ( $CH_4$ ), ενώ για το υγροποιημένο βιομεθάνιο (bio-CNG bio – Liquefied **Natural Gas**) το βιοαέριο πρέπει να καθαριστεί έως ότου περιέχει λιγότερο από 25 ppm  $CO_2$ , λιγότερο από 4 ppm  $H_2S$  και λιγότερο από 1ppm  $H_2O$ , για να αποφευχθεί ο σχηματισμός ξηρού πάγου και η διάβρωση του υλικού αποθήκευσης [Yang L. and Li, Y. (2014)].

Η επεξεργασία του ακατέργαστου βιοαερίου για την παραγωγή βιομεθανίου προσφέρει επίσης και τη δυνατότητα ανάπτυξης διάφορων καινοτόμων εφαρμογών μεταξύ των οποίων αναφέρονται η χρήση του  $CO_2$  στην παραγωγή ξηρού πάγου και ως αέριο

λίπανσης των φυτών με εμπλουτισμό του αέρα στα θερμοκήπια (Εικόνα 6.8.), καθώς και παραγωγή υδρογόνου, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμου, έτσι ώστε η αποθηκευμένη ενέργεια να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια ή να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο οχημάτων [UNITED (2016)]



**Εικόνα 6.8.:** Παραγωγή ξηρού πάγου από CO<sub>2</sub> και εμπλουτισμό του αέρα των θερμοκηπίων με CO<sub>2</sub>, ως λίπανση των φυτών [UNITED (2016)]

Ο ξηρός πάγος παράγεται από αέριο διοξείδιο του άνθρακα σε θερμοκρασία -78,5 ° C. Η διαφορά με τον συμβατικό πάγο, ωστόσο, είναι ότι ο ξηρός πάγος δεν τήκεται κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, αλλά εξατμίζεται χωρίς υπολείμματα. Αυτό το καθιστά ελκυστική εναλλακτική λύση για ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών.

### 6.3.1. Τεχνολογίες αναβάθμισης του βιοαερίου

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την αναβάθμιση του βιοαερίου βασίζονται στο διαχωρισμό των αερίων με απορρόφηση (φυσική και χημική), με προσρόφηση και με τη χρήση μεμβρανών και με εφαρμογή ψύξης του βιοαερίου.

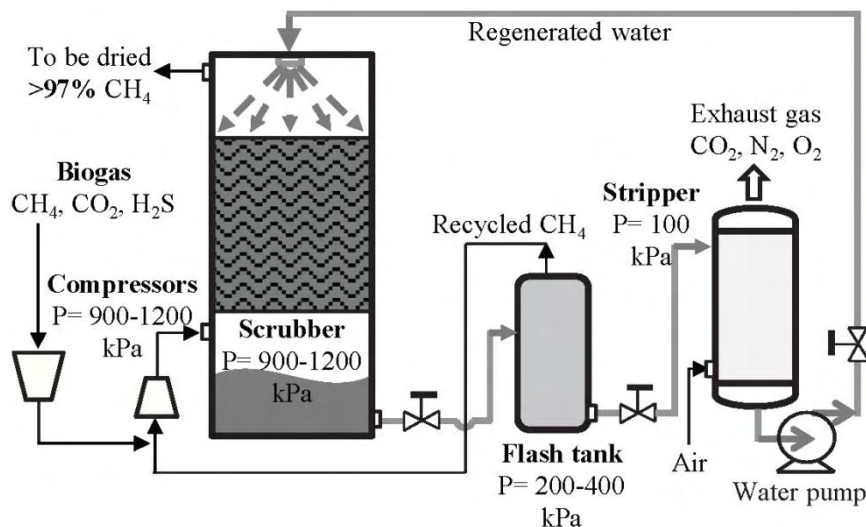
Πριν την είσοδο του βιοαερίου στη διεργασία της αναβάθμισής του επιβάλλεται η προεπεξεργασία καθαρισμού των διαφόρων προσμίξεων, ώστε να μειωθούν οι υψηλές συγκεντρώσεις ακαθαρσιών όπως είναι οι υδρατμοί (H<sub>2</sub>O), το υδρόθειο (H<sub>2</sub>S), η αμμωνία (NH<sub>3</sub>), τα σιλοξάνια και άλλα σωματίδια [Petersson, and Wellinger (2008)].

Οι τεχνολογίες αναβάθμισης του βιοαερίου μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

1. Τεχνολογίες καθαρισμού (Scrubbing technologies)
2. Τεχνολογία προσρόφησης με εναλλαγή πίεσης (Pressure swing adsorption -- PSA);
3. Τεχνολογία μεμβρανών.

#### 4. Κρυογονική τεχνολογία

1. Οι **τεχνολογίες καθαρισμού** συνίσταται στην απομάκρυνση των διαφόρων προσμείξεων του βιοαερίου και βασίζονται στην διαλυτότητα των ανεπιθύμητων προς απομάκρυνση συστατικών του βιοαερίου και διακρίνεται σε φυσική και χημική [Petersson, and Wellinger (2008)]. Ο καθαρισμός με καταιονισμό του νερού (Σχ. 6.2) αφαιρεί ταυτόχρονα το  $\text{CO}_2$  και το  $\text{H}_2\text{S}$  εκμεταλλευόμενος τη μεγαλύτερη υδατοδιαλυτότητα τους σε σύγκριση με το  $\text{CH}_4$ . Για να ενισχυθεί η απορρόφηση, το βιοαέριο συνήθως συμπιέζεται (φυσική) ή χρησιμοποιούνται χημικές απορροφητικές ουσίες (χημική). Το καθαρισμένο βιοαέριο, το οποίο περιέχει περισσότερο από 97%  $\text{CH}_4$ , συλλέγεται από την κορυφή της συσκευής καθαρισμού, ενώ τα υγρά απόβλητα που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις  $\text{CO}_2$  και μια ασήμαντη ποσότητα  $\text{CH}_4$  υφίστανται κατεργασία σε μια δευτεροβάθμια δεξαμενή έκπλυσης (Flash tank) για την ανάκτηση του εναπομείναντος  $\text{CH}_4$ . Το νερό μεταφέρει το  $\text{CO}_2$  μαζί και με άλλα ανεπιθύμητα αέρια στην δεξαμενή διαχωρισμού, τα οποία από την κορυφή διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα και το νερό επιστρέφει στην δεξαμενή καθαρισμού.



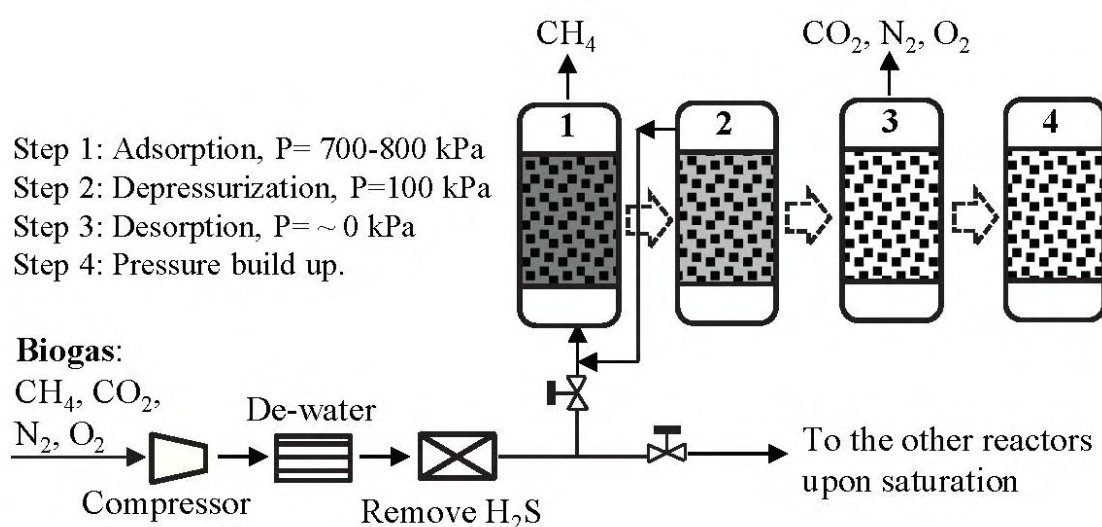
Σχεδιάγραμμα 6.2. : Σχηματικό διάγραμμα καθαρισμού νερού [Yang L. and Li, Y. (2014)],.

Η φυσική απορρόφηση μπορεί να γίνει είτε με χρήση νερού υψηλής πίεσης (High pressure water scrubbing, HPWS) ή με οργανικό φυσικό καθαρισμό (Organic physical scrubbing, OPS). Ενώ ο καθαρισμός του βιοαερίου με αμίνες (amine scrubbing, AS) ή ανόργανους διαλύτες (inorganic solvent scrubbing, ISS) ανήκει στους τύπους χημικής απορρόφησης [Petersson, and Wellinger (2008)]



2. Στην προσρόφηση μεταβλητής πίεσης (Pressure Swing Adsorption, PSA) το διοξείδιο του άνθρακα και οι άλλες ανεπιθύμητες προσμίξεις διαχωρίζονται από το βιοαέριο με την προσρόφηση τους σε μια επιφάνεια υπό υψηλή πίεση.

Το υλικό προσρόφησης με το οποίο πληρούται η στήλη προσρόφησης, συνήθως είναι ενεργοποιημένος άνθρακας ή ζεόλιθοι ή άλλο υλικό, συγκρατεί τα μη επιθυμητά αέρια όπως το CO<sub>2</sub> σε συνθήκες υψηλής πίεσης, ενώ η εναλλαγή σε συνθήκες μειωμένης πίεσης τα απελευθερώνει και αποβάλλονται, όπως περιγράφεται στο παρακάτω σχηματικό διάγραμμα (Σχ. 6.3.).

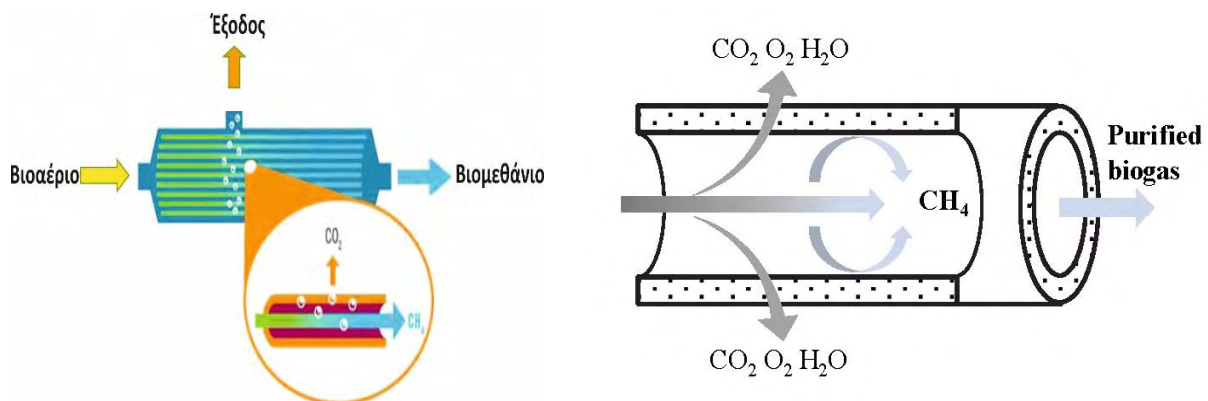


Σχεδιάγραμμα 6.3.: Σχηματικό διάγραμμα αναβάθμισης βιοαερίου με την τεχνική Προσρόφηση Μεταβλητής Πίεσης (Pressure Swing Adsorption, PSA) [Yang L. and Li, Y. (2014)].

Το βιοαέριο πρέπει να καθαριστεί πριν εισέλθει στο σύστημα αναβάθμισης και να απομακρυνθεί το H<sub>2</sub>S διότι είναι τοξικό για την διαδικασία της προσρόφησης. Ακολούθως να εισέλθει στην στήλη προσρόφησης, όπου εφαρμόζεται υψηλή πίεση (στάδιο 1) και προσροφούνται το διοξείδιο του άνθρακα και οι άλλες ανεπιθύμητες προσμίξεις που έχουν υψηλές ταχύτητες προσρόφησης αερίου (high gas adsorption rates) στα υλικά πλήρωσης της στήλης, ενώ το εμπλουτισμένο CH<sub>4</sub> συλλέγεται από την κορυφή της στήλης. Η κορεσμένη στήλη, από τις ανεπιθύμητες ουσίες, στη συνέχεια αποσυμπιέζεται σε ατμοσφαιρική πίεση (στάδιο 2) για την εκρόφηση τους ξανά στην αέρια κατάσταση. Καθώς το αέριο που απελευθερώνεται σε αυτό το στάδιο που περιέχει τόσο ακαθαρσίες όσο και μικρή ποσότητα CH<sub>4</sub>, ανακυκλώνεται. Η πίεση μειώνεται περαιτέρω σε συνθήκες κενού στο

στάδιο 3, το οποίο απορροφά τα συλληφθέντα αέρια, κυρίως από  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  και  $\text{O}_2$ , τα οποία απελευθερώνονται στη ατμόσφαιρα και αναγεννά τα προσροφητικά υλικά, και η στήλη προσρόφησης είναι έτοιμη για τον επόμενο κύκλο [Yang L. and Li, Y. (2014)]

3. Η χρησιμοποίηση μεμβρανών για την αναβάθμιση του βιοαερίου βασίζεται στην αρχή ότι τα αέρια διέρχονται μέσω ενός πορώδους υλικού ανάλογα του μεγέθους των μορίων των αερίων. Μια καλή μεμβράνη είναι εξαιρετικά διαπερατή σε μικρότερα μόρια όπως το  $\text{CO}_2$  και αδιαπέραστη από μεγαλύτερα μοριακά σώματα όπως το  $\text{CH}_4$ . Οι μεμβράνες κατασκευάζονται συνήθως από πολυμερή υλικά και διαμορφώνονται σε κοίλες ίνες, τα οποία συνδυάζονται σε δέσμη σωλήνων για να παρέχουν μέγιστη επιφάνεια (Σχ. 6.4). Όταν διοχετεύεται ακατέργαστο βιοαέριο μέσα στο σωλήνα, τα συστατικά του αερίου όπως το  $\text{CO}_2$ , το  $\text{O}_2$ , το  $\text{H}_2\text{O}$  και το  $\text{H}_2\text{S}$  διαπερνούν το τοίχωμα των ινών και αποβάλλονται έξω από την κοίλη ίνα, ενώ το  $\text{CH}_4$  και  $\text{N}_2$  παραμένουν στο εσωτερικό τους και συλλέγεται στο άκρο της κοίλης στήλης [Petersson and Wellinger (2008) ; Yang L. and Li, Y. (2014)]



Σχεδιάγραμμα 6.4 : Φυσική αρχή διαχωρισμού μέσω μεμβρανών [UNITED (2016) ; Yang L. and Li, Y. (2014)]

4. Η κρυογονική αναβάθμιση χρησιμοποιεί τα διαφορετικά σημεία βρασμού / εξάχνωσης των διαφόρων αερίων, ιδίως για τον διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου. Το ακατέργαστο βιοαέριο ψύχεται στις θερμοκρασίες όπου το διοξείδιο του άνθρακα στο αέριο συμπυκνώνεται ή εξατμίζεται και μπορεί να διαχωριστεί ως υγρό ή στερεό κλάσμα, ενώ το μεθάνιο συσσωρεύεται στην αέρια φάση. Νερό και σιλοξάνια αφαιρούνται επίσης κατά την ψύξη του αερίου [Petersson and Wellinger (2008)]. Οι περισσότερες ακαθαρσίες μπορούν να συμπυκνωθούν στους  $-25^\circ\text{C}$  και το  $\text{CO}_2$  μπορεί



να καταψυχθεί και να διαχωριστεί από το ρεύμα αερίου στους  $-78,5^{\circ}\text{C}$  [Yang L. and Li, Y. (2014)].

#### **6.4. Χρήση του βιοαερίου ως φορέας ενέργειας και εφαρμογές αξιοποίησης**

Το βιοαέριο μπορεί να μετατραπεί σε μηχανική ενέργεια, σε θερμότητα και σε ηλεκτρομαγνητική ενέργεια. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές επιλογές για τη χρήση του, από πολύ μικρές εφαρμογές έως και σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, για την κάλυψη των αναγκών σε ενέργεια. Το βιοαέριο έχει πολλές ενεργειακές χρήσεις, ανάλογα με τη φύση της πηγής και την τοπική ζήτηση για μια συγκεκριμένη μορφή ενέργειας για την κάλυψη αναγκών, όπως :

- Ηλεκτρικής ενέργειας
- Φωτισμού
- Θέρμανσης
- Ξήρανσης
- Ψύξης
- Μεταφοράς και μετακίνησης
- Αποθήκευσης ενέργειας

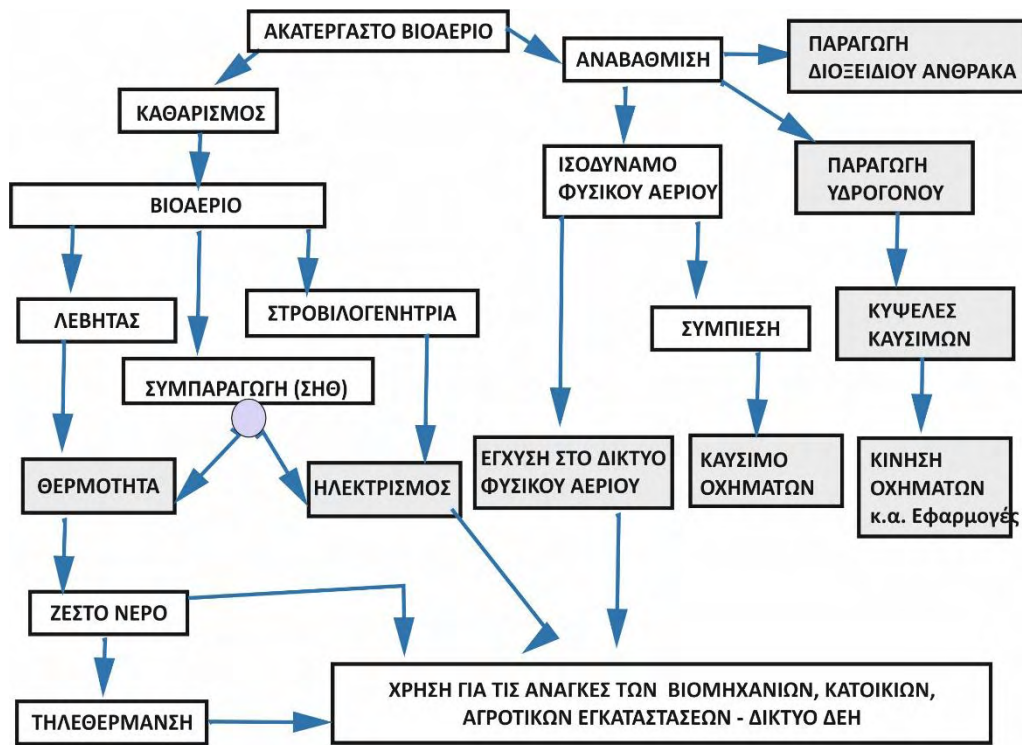
Το παραγόμενο βιοαέριο από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας οργανικών αποβλήτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διάφορους τρόπους. είτε ακατέργαστο με την απομάκρυνση κυρίως του υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ) είτε αναβαθμισμένο και μπορεί να μετατραπεί σε θερμότητα, σε μηχανική ενέργεια και σε ηλεκτρομαγνητική ενέργεια και να αξιοποιηθεί για την

- παραγωγή θερμότητας,
- συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού (CHP/ Combined Heat and Power),
- παραγωγή μεθανίου μετά την αναβάθμιση του και την αξιοποίησή του ως καυσίμου οχημάτων και την έγχυσή του στα δίκτυα φυσικού αερίου,
- την παραγωγή υδρογόνου ως καύσιμο για κυψέλες καυσίμου.

Επιπλέον η παραγωγή καθαρού μεθανίου και  $\text{CO}_2$  από το βιοαέριο αποτελεί μια άλλη βιώσιμη εναλλακτική λύση για την παραγωγή τους καθώς και οι δύο αυτές ουσίες είναι σημαντικές για τη χημική βιομηχανία. Το καθαρό  $\text{CO}_2$  χρησιμοποιείται για την παραγωγή πολυανθράκων, ξηρού πάγου ή για την επεξεργασία των επιφανειών (αμμοβολή με  $\text{CO}_2$ )

και επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη γεωργία, ως λίπασμα στα θερμοκήπια [Rutz, et al. (2015)].

Στο σχεδιάγραμμα 6.5. παρουσιάζονται μια επισκόπηση των τεχνολογιών και των εφαρμογών αξιοποίησης του βιοαερίου



Σχεδιάγραμμα 6.5: Επισκόπηση Τεχνολογιών και Εφαρμογών αξιοποίησης του βιοαερίου (προσαρμογή από Al Seadi, et al. (2008)

Η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια από την χρήση του βιοαερίου στις μονάδες Συνδυασμένης παραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας (ΣΗΘ) διατίθεται κυρίως στο εθνικό δίκτυο ηλεκτροδότησης (ΔΕΗ) και με αυτό τον τρόπο αξιοποιείται η ενέργεια του βιοαερίου, που προέρχεται από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.

Ένας άλλος αποτελεσματικός τρόπος ενσωμάτωσης του βιοαερίου στον ενεργειακό τομέα είναι η αναβάθμιση του βιοαερίου στην ποιότητα του φυσικού αερίου (βιομεθάνιο) και η έγχυσή του στο υφιστάμενο δίκτυο φυσικού αερίου [Petersson and Wellinger (2008) κ.α.].

Καθώς το βιοαέριο δεν μπορεί πάντοτε να χρησιμοποιείται κοντά στις εγκαταστάσεις παραγωγής, στις αγροτικές περιοχές, η έγχυση αναβαθμισμένου βιοαερίου ως βιομεθανίου στα δίκτυα φυσικού αερίου διευρύνει τις δυνατότητες μεταφοράς και αξιοποίησης του

βιοαερίου στις περιοχές μεγάλης κατανάλωσης ενέργειας όπου βρίσκεται η συγκέντρωση του πληθυσμού. Το αναβαθμισμένο βιοαέριο μπορεί να συμπιεστεί και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο οχημάτων, όπως και από την επεξεργασία αναβάθμισης του βιοαερίου μπορεί να παραχθεί υδρογόνο, το οποίο χρησιμοποιείται στις κυψέλες καυσίμου για την κίνηση των οχημάτων [ Holm-Nielsen et al. (2009) κ.α.] .

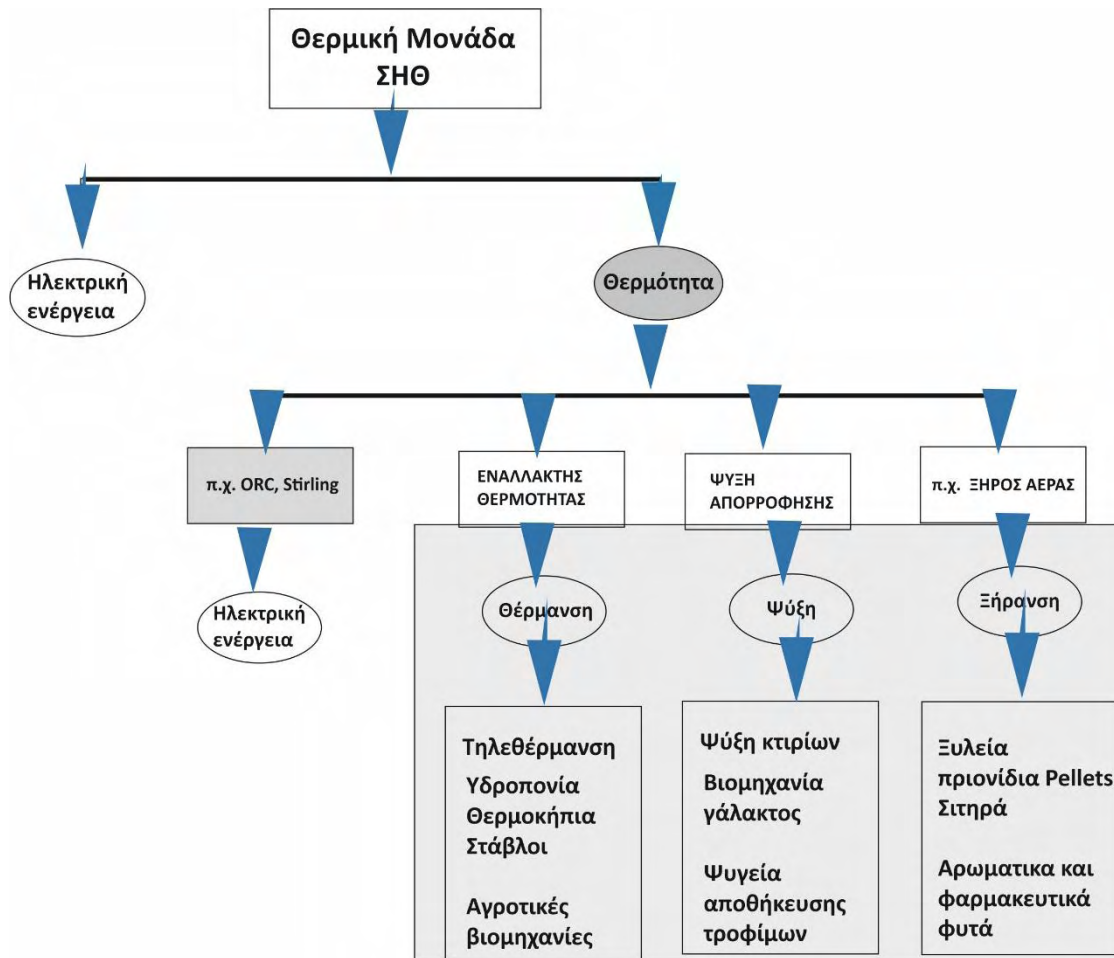
Η παραγωγή θερμότητας από την χρήση του βιοαερίου ως καύσιμο υλικό στους καυστήρες (Λέβητες), όπως και στις τις μονάδες συμπαραγωγής ΣΗΘ με μηχανές εσωτερικής καύσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άμεση θέρμανση, μέσω ενός δικτύου τηλεθέρμανσης, αστικών κατοικιών, σταβλικών εγκαταστάσεων, θερμοκηπίων, βιομηχανιών και για άλλες εφαρμογές [Rutz, et al. (2015), όπως αναφέρονται αναλυτικά και στο σχεδιάγραμμα (Σχ. 5.6) για την αξιοποίηση της παραγόμενης θερμότητας από την θερμική μονάδα παραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας (ΣΗΘ) .

Η χρησιμοποίηση της παραγόμενης θερμότητας από τις θερμικές μονάδες ΣΗΘ αποτελεί βασικό παράγοντα για την οικονομική και περιβαλλοντική απόδοση των μονάδων παραγωγής βιοαερίου, ωστόσο πρέπει να διερευνηθεί αν είναι οικονομικά και τεχνικά εφικτό η εκμετάλλευση της παραγόμενης θερμότητας.

## **6.5. Εφαρμογές της αποβαλλόμενης θερμότητας**

Οι θερμικές μονάδες παραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας (ΣΗΘ) με κινητήρες ΜΕΚ, όπως αναφέρεται στην σχετική βιβλιογραφία έχουν μια απόδοση μέχρι 90% και παράγεται περίπου 35% ηλεκτρική ενέργεια και 65% θερμότητα. Στις περισσότερες εγκαταστάσεις χρειάζεται ένα μικρότερο κλάσμα της παραγόμενης θερμότητας (20-40%) για το σύστημα θέρμανσης του βιοαντιδραστήρα, και το μεγαλύτερο μέρος (60-80%) συνήθως δεν αξιοποιείται και θεωρείται θερμότητα "απόβλητο" [Poeschl, et al. (2010); Rutz, et al. (2015)].

Η εξωτερική χρήση της περίσσειας θερμότητας μέσω των δικτύων τηλεθέρμανσης περιλαμβάνει τη θέρμανση χώρων και αναγκών σε ζεστό νερό, όπως κατοικιών, στάβλων ζώων, θερμοκηπίων, αγροτικών βιομηχανιών, τα οποία συνήθως είναι κοντά στο σύστημα παραγωγής βιοαερίου συνήθως μικρότερη από 4km [Rutz, et al. (2015) ] (Σχ. 6.6).



Σχεδιάγραμμα 6.6.: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής θερμικής μονάδας ΣΗΘ για χρήση της πλεονάζουσας θερμότητας (προσαρμογή από Rutz, et al. (2015)).

Η ζήτηση θερμότητας, η οποία παράγεται από μια μονάδα παραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας (ΣΗΘ), εξαρτάται από την ύπαρξη καταναλωτών θερμότητας. Η ποσότητα της παραγόμενης θερμότητας συχνά δεν επαρκεί για τις βιομηχανίες ή οι μονάδες βρίσκονται σε απομακρυσμένες περιοχές, όπου δεν υπάρχει ζήτηση από καταναλωτές θερμότητας. Επιπλέον, ορισμένες εφαρμογές θέρμανσης, π.χ. των κτιρίων, θερμοκηπίων κ.α. χρειάζονται μόνο το χειμώνα και παράλληλα ο βιοαντιδραστήρας κατά την διάρκεια του καλοκαιριού απαιτεί λιγότερη θερμότητα για την διεργασία της αναερόβιας χώνευση με αποτέλεσμα να υπάρχει πλεόνασμα θερμότητας, η οποία προστίθεται στο ποσοστό θερμότητας, που συνήθως δεν αξιοποιείται [Rutz, et al. (2015)].

Οι επιλογές που υπάρχουν για την αξιοποίηση της πλεονάζουσας θερμότητας είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα σε διάφορους τομείς (Σχ.5.6.), όπως για τη θέρμανση των κτιρίων και την παροχή ζεστού νερού για τον χειριστή της εγκατάστασης, και γενικά στις αγροτικές δραστηριότητες (κτηνοτροφία, υδροπονία, θερμοκήπια), με την προϋπόθεση ότι

πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η ζήτηση έχει έντονες εποχιακές διακυμάνσεις [Al Seadi et al, (2008)].

Η άμεση χρήση της θερμότητας στην βιομηχανία και ειδικά στις αγροτικές βιομηχανίες είναι μια άλλη επιλογή με την προϋπόθεση η ζήτηση θερμότητας καλύπτεται από την ποσότητα ενέργειας, που παράγεται. όμως η παραγόμενη θερμότητα των μεσαίων γεωργικών μονάδων βιοαερίου είναι μεγαλύτερη από τη ζήτηση θερμότητας των εκμεταλλεύσεων. Επιπλέον, οι εγκαταστάσεις βιοαερίου μπορεί να είναι πολύ μακριά από τις εγκαταστάσεις, δημιουργώντας έτσι την ανάγκη για άλλες επιλογές χρήσης θερμότητας από την άμεση θέρμανση [Rutz, et al. (2015)].

Ένας άλλος τρόπος χρήσης της θερμότητας που παράγεται από το βιοαέριο είναι στην ξήρανση προϊόντων ξύλου, ξήρανση σιτηρών, βοτάνων και άλλων αγροτικών προϊόντων,



Εικόνα 6.9. Παραδείγματα απλών ξηραντήριων και τεχνική λεπτομέρεια κατασκευής τους ( photo Rutz)

Η τεχνολογία των ψυκτών απορρόφησης μπορεί να παρέχει πρόσθετη δυνατότητα χρήσης της θερμότητας. Οι ψύκτες μετασχηματίζουν την απορριπτόμενη θερμότητα σε ενέργεια ψύξης για εφαρμογές κλιματισμού κτιρίων, γαλακτοβιομηχανιών και ψυγείων αποθήκευση τροφίμων [Poeschl et al. (2010); [Rutz, et al. (2015)].

Οι περισσότερες μονάδες παραγωγής βιοαερίου παράγουν ηλεκτρική ενέργεια στις μονάδες συνδυασμένης παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας (ΣΗΘ), παρέχοντας την δυνατότητα ποικίλων εφαρμογών για την αξιοποίησή του (Σχ.6) Ωστόσο, η χρήση θερμότητας από μονάδες ΣΗΘ συχνά δεν λαμβάνεται υπόψη και χάνεται.

Οι θερμικές μονάδες παραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας (ΣΗΘ) κατά την λειτουργία τους, παράγουν μεγάλη ποσότητα θερμότητας η οποία θεωρείται ότι είναι πολύ λιγότερο πολύτιμη, καθώς είναι πιο δύσκολη η μετατροπή της σε άλλες μορφές ενέργειας.

Ωστόσο, υπάρχουν τεχνικές λύσεις για τη μετατροπή της απόβλητης θερμότητας σε πρόσθετη ηλεκτρική ενέργεια και ως εκ τούτου την απόκτηση εσόδων από τις υψηλές τιμές ηλεκτρικής ενέργειας [Rutz, et al. (2015)].

### **6.5.1. Τεχνολογίες αξιοποίησης θερμότητας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας**

Οι τεχνολογίες για τη χρήση της απορριπτόμενης στο περιβάλλον ή όπως επικράτησε να χαρακτηρίζεται ως απόβλητης θερμότητας, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε παθητικές και σε ενεργές τεχνολογίες. Οι εναλλάκτες θερμότητας και οι αποθήκες θερμικής ενέργειας είναι οι δύο κυρίαρχες παθητικές τεχνολογίες, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανακύκλωση ή την επαναχρησιμοποίηση της απόβλητης θερμότητας για τη θέρμανση ή την προθέρμανση άλλων διαδικασιών. Η τεχνολογία απορρόφησης (ψύξη), οι αντλίες θερμότητας με μηχανική κίνηση (Θέρμανση) και οι βιολογικοί κύκλοι Rankine (ORC Organic Rankine Cycles) χαρακτηρίζονται ως ενεργές τεχνολογίες [Brueckner et al. (2015)].

Μεταξύ των τεχνολογιών ανάκτησης και μετατροπής της θερμότητας σε ηλεκτρική ενέργεια αναφέρονται διεργασίες θερμοδυναμικών κύκλων, οι οποίοι μετατρέπουν κάποια εισροή θερμότητας σε μηχανική και ακολούθως σε ηλεκτρική ενέργεια και που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την πλεονάζουσα θερμότητα από μονάδες βιοαερίου.

#### **6.5.1.1. Συστήματα θερμοδυναμικών κύκλων Rankine (CRC)**

Η θερμότητα μπορεί να μετατραπεί σε μηχανική ενέργεια και στη συνέχεια σε ηλεκτρική ενέργεια από κύκλους Rankine (Clausius Rankine Cycle, CRC). Σε κλειστό κύκλωμα - βρόχο, συνήθως το νερό θερμαίνεται, εξατμίζεται και διέρχεται από έναν στρόβιλο που κινεί τη γεννήτρια για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτός ο κύκλος χρησιμοποιείται στα περισσότερα παραδοσιακά και νέα συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, συμπεριλαμβανομένων των συστημάτων ηλιακής θερμικής ενέργειας, βιομάζας, άνθρακα και πυρηνικής ενέργειας. Ως ειδική μορφή του κύκλου Rankine είναι ο κύκλος Organic Rankine (ORC) (Εικόνα 6.10) που χρησιμοποιεί ένα οργανικό υγρό αντί του νερού και τον υδρατμών. Αυτό επιτρέπει τη χρήση πηγών θερμότητας χαμηλότερης θερμοκρασίας, όπως



η απόβλητη θερμότητα από εγκαταστάσεις βιοαερίου με θερμοκρασίες 70-90 ° C. [Rutz, et al. (2015)].



Εικόνα 6.10. Συστήματα ORC σε Μονάδα παραγωγής βιοαερίου στην Τσεχία και Αγγλία (Αναφορά Rutz, et al. (2015))

Η διαδικασία του οργανικού κύκλου Rankine (ORC) μετατρέπει τη θερμική ενέργεια από πηγές θερμότητας χαμηλής θερμοκρασίας σε ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιώντας οργανικά υγρά υψηλής μοριακής μάζας. Η εφαρμογή συνιστάται σε εγκαταστάσεις παραγωγής βιοαερίου με ισχύ μεγαλύτερη από 300 kWth και όπου δεν υπάρχει ζήτηση θερμότητας [Poeschl, et al. (2010)].

#### 6.5.1.2. Θερμοδυναμικός Κύκλος Kalina

Ως εναλλακτική λύση του συστήματος ORC, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί μια διαδικασία Kalina για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από απόβλητα θερμότητας από μονάδες βιοαερίου. Σε αντίθεση με τη διαδικασία ORC, χρησιμοποιείται ένα ρευστό μίγμα αμμωνίας και νερού. Αν και η ενεργειακή απόδοση είναι υψηλότερη από μια μονάδα οργανικού κύκλου Rankine (ORC) δεν χρησιμοποιείται ευρέως, λόγω του υψηλού δυναμικού διάβρωσης της αμμωνίας, που οδηγεί σε μεγαλύτερη φθορά και απαιτεί ειδικό εξοπλισμό και το συνολικό επενδυτικό κόστος είναι υψηλότερο από ό, τι για τις μονάδες οργανικού κύκλου Rankine (ORC) [Rutz, et al. (2015)].

### **6.5.1.3. Κινητήρας Stirling**

Ένας κινητήρας Stirling είναι ένας θερμικός κινητήρας που λειτουργεί με κυκλική συμπίεση και διαστολή αέρα ή άλλου αερίου σε διαφορετικά επίπεδα θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας μια εξωτερική πηγή θερμότητας, όπως η θερμότητα που απορρίπτεται από μονάδες βιοαερίου. Στον κινητήρα Stirling, η ενέργεια θερμότητας μετατρέπεται σε μηχανική εργασία, ενώ μια γεννήτρια μπορεί να λειτουργήσει για να παράγει επιπλέον ηλεκτρισμό. Οι μηχανές Stirling, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις μονάδες Συμπαραγωγής Ηλεκτρισμού και Θερμότητας (ΣΗΘ ) ως τεχνολογία αξιοποίησης του βιοαερίου. (βλ. ενότητα 6.2. Τεχνολογία Συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας) [Rutz, et al. (2015)].

### **6.5.1.4. Τουρμπίνα καυσαερίων**

Μια άλλη ευκαιρία αύξησης της συνολικής ηλεκτρικής ισχύος μιας μονάδας παραγωγής βιοαερίου είναι να συμπεριληφθεί ένας στρόβιλος καυσαερίων στο ρεύμα καυσαερίων μετά τον κινητήρα αερίου. Η υπάρχουσα θερμική ενέργεια στα καυσαέρια μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιώντας αυτόν τον στρόβιλο και τη συζευγμένη με μια περιστρεφόμενη ηλεκτρογεννήτρια.



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

---

Από την παρούσα διερευνητική μελέτη της αναερόβιας χώνευσης για την παραγωγή βιοαερίου συμπεραίνεται ότι:

1. Τα τελευταία χρόνια συνιστάται και επιλέγεται και στην χώρα μας η ενεργειακή αξιοποίηση ιδιαίτερα των κτηνοτροφικών και των αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και για τη μείωση του ρυπαντικού φορτίου τους.
2. Η αναερόβια χώνευση για παραγωγή βιοαερίου από οργανικά απόβλητα παρουσιάζει σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη, που επιτυγχάνεται με την μείωση του ρυπαντικού φορτίου καθώς και με τις λιγότερες εκπομπές αερίων ρύπων ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_x$ ), που επηρεάζουν το 'φαινόμενο' του θερμοκηπίου. Επιπλέον το χωνευμένο οργανικό στερεό υπόλειμμα που παραμένει μετά την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βελτιωτικό των εδαφών και ως λίπασμα των καλλιεργειών.
3. Η αναερόβια χώνευση είναι μια πολύπλοκη βιολογική διεργασία και περιλαμβάνει διάφορα στάδια βιοχημικών αντιδράσεων, στις οποίες συμμετέχουν διαφορετικές ομάδες αλληλοεξαρτώμενων μικροοργανισμών που αναπτύσσονται σε διαφορετικές συνθήκες περιβάλλοντος. Η διατήρηση της θερμοκρασίας σε μεσόφιλες θερμοκρασίες ( $40^\circ \text{C}$ ) καθορίζει την λειτουργικότητα της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης. Επίσης, η τιμή του pH του υποστρώματος πρέπει να βρίσκεται στα επιθυμητά όρια τιμών, τόσο για τα μεθανογόνα αρχαιοβακτήρια, που δραστηριοποιούνται σε εύρος τιμών μεταξύ pH 6,2 έως 8,2, όσο και των μη μεθανογενών βακτηρίων, που δραστηριοποιούνται σε ένα εύρος τιμών pH 5,5 και 6,5.
4. Η απόδοση στη παραγωγή βιοαερίου σε ένα κλειστό σύστημα αναερόβιας χώνευσης των οργανικών αποβλήτων επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες, όπως είναι η ύπαρξη θρεπτικών ουσιών, η παρουσία διάφορων ανασταλτικών παραγόντων του υποστρώματος, και οι λειτουργικοί παράγοντες που επηρεάζουν την συμπεριφορά, τη

δραστηριότητα και τον ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Ο έλεγχος των πρώτων υλών και η προ-επεξεργασία πριν την είσοδό τους στο βιοαντιδραστήρα αποβλέπουν στην βελτίωση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευση και πρέπει να αποτελεί βασική επιδίωξη για την αύξηση της παραγωγής βιοαερίου.

5. Η περιεκτικότητα των θρεπτικών ουσιών και ιδιαίτερα η αναλογία άνθρακα-αζώτου (C/N) των οργανικών υλών είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος της αναερόβιας χώνευσης. Η χαμηλή αναλογία μπορεί να προκαλέσει συσσώρευση αμμωνίας, η οποία είναι τοξική για τα μεθανογόνα αρχαιοβακτήρια, ενώ μια υψηλή αναλογία είναι μια ένδειξη έλλειψης αζώτου, η οποία επιφέρει μειωμένη παραγωγή βιοαερίου. Η δημιουργία οργανικού υποστρώματος για συν-χώνευση με μίξη δύο ή περισσότερων πρώτων υλών χαμηλής αναλογίας C/N με αντίστοιχες πρώτες ύλες υψηλότερης αναλογίας C/N, βελτιώνει την απόδοση της αναερόβιας χώνευσης. Για το λόγο αυτό η δημιουργία συνταγών από τους χειριστές της διαδικασίας παραγωγής βιοαερίου πρέπει να αποτελεί βασική επιδίωξή τους.
6. Το παραγόμενο βιοαέριο μπορεί να αναβαθμισθεί ως καύσιμο οχημάτων με δυνατότητα να αποθηκευθεί και μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα με καύση για παραγωγή θερμότητας ή για συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας, και να αποτελέσει μια αποτελεσματική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

### **Προτάσεις αξιοποίησης της περίσσιας θερμότητας**

Ένα σημαντικό ζήτημα για την ενεργειακή και την οικονομική αποδοτικότητα των εγκαταστάσεων του βιοαερίου είναι η χρήση της παραχθείσας θερμότητας. Συνήθως, ένα μέρος της θερμότητας χρησιμοποιείται για τη θέρμανση των βιοαντιδραστήρων και το υπόλοιπο για διαφορετικές εφαρμογές, όμως πολλές εγκαταστάσεις βιοαερίου σχεδιάστηκαν αποκλειστικά για λόγους ηλεκτροπαραγωγής, χωρίς πρόβλεψη για χρήση της θερμότητας.

Από αποτελέσματα των υπολογισμών στην υπό μελέτη μονάδα προκύπτει ότι κατά τους χειμερινούς μήνες περίπου το 74.4% ( $431.3 \text{ kW}_{th}$ ) της παραγόμενης θερμότητας παραμένει αναξιοποίητη ενώ το ποσοστό αυτό φτάνει κατά τους καλοκαιρινούς μήνες μέχρι το 88.4% ( $512.8 \text{ kW}_{th}$ ).

Η χρήση της περίσσιας θερμότητας για τις αγροκτηνοτροφικές μονάδες παραγωγής βιοαερίου πρέπει να αποτελεί προτεραιότητα για άμεση χρήση της θερμότητας για την

κάλυψη των αναγκών θέρμανσης και ζεστού νερού των κτηνοτροφικών εγκαταστάσεων (οικία, στάβλοι).

Ορισμένες μονάδες χρησιμοποιούν την θερμότητα αυτή για την ξήρανση προϊόντων ξύλου ή σιτηρών, που αποτελεί μια σχετικά οικονομική και αποδοτική εγκατάσταση, κάτι που μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στην παρούσα μονάδα.

Κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, όπου η ζήτηση για θέρμανση είναι ελάχιστη και σημαντικό μέρος της παραγόμενης θερμότητας παραμένει αναξιοποίητο η αξιοποίηση της θερμότητας μέσω ψυκτών απορρόφησης για τον κλιματισμό εγκαταστάσεων και ψυγείων αποθήκευσης τροφίμων είναι μια βιώσιμη επιλογή.

Οι τεχνολογίες ανάκτησης της αποβαλλόμενης θερμότητας από τις θερμικές εγκαταστάσεις των μονάδων Συμπαραγωγής Ηλεκτρισμού και Θερμότητας αποκτά μια άλλη προοπτική για επιπλέον παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και αυξάνει την απόδοση της μονάδος σε ηλεκτρική ενέργεια και ως εκ τούτου συμβάλει τόσο στην ενεργειακή όσο και στην οικονομική αποδοτικότητα των μονάδων παραγωγής βιοαερίου.

## Βιβλιογραφία

---

**Abbasi, T., S.M. Tauseef, S.A. Abbasi (2012):** Anaerobic digestion for global warming control and energy generation-An overview, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 16 3228– 3242.

**Ahring, B.K., Sandberg, M., Angelidaki, I., (1995).** Volatile fatty-acids as indicators of process imbalance in anaerobic digesters. *Applied Microbiology and Biotechnology* 43, 559–565.

**Ahring, B. K., Z. Mladenovska, R. Iranpour, P. Westermann (2002):** State of the art and future perspectives of thermophilic anaerobic digestion, *Water Sci. Technol.* 45 (2002), pp. 298-308

**Al Seadi, T. (2001):** Good practice in quality management of AD residues from biogas production. Task 24- Energy from Biological Conversion of Organic Waste. Published by IEA Bioenergy and AEA Technology Environment, Oxfordshire, U. K.

**Al Seadi, T.; Rutz, D., Prassl, H. , Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Janssen, R., Sioulas K. (2008) :** Εγχειρίδιο βιοαερίου , Έκδοση ΚΕΠΕ, Αθήνα 2008

**Allen MR, Braithwaite A, Hills CC. ( 1997) :** Trace organic compounds in landfill gas at seven UK waste disposal sites. *Environ Sci Technol* 1997;31:1054-61.

**Anderson, K., Sallis, P., Uyanik, S. (2003):** Anaerobic treatment processes. In "Handbook of Water and Wastewater Microbiology" Academic Press, Elsevier

**Angelidaki I. and Sanders W. (2004):** Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 3: 117–129, 2004.

**Angelidaki, I., Karakashev, D., Batstone, D.J., Plugge, C.M. & Stams, A.J.M. (2011):** Biomethane and its potential. *Methods in Enzymology* 494, 327–351.

**Ariunbaatar J., Panico A., Esposito G., Pirozzi Fr., Lens P., (2014):** Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Applied Energy* volume 123, page 143-156

**Banks, C.J., Humphreys, P.N., (1998).** The anaerobic treatment of a ligno-cellulosic substrate offering little natural pH buffering capacity. *Water Sci. Technol.* 38, 29–35.

**Basrawi, F. Y. T. & N. K., (2010):** Effect of ambient temperature on the energy balance of anaerobic digestion plants. *Journal of environment and engineering*, 5(3), pp. 526-538.

**Bavutti M. , Guidetti L. , Allesina G. , Libbra A. , Muscio A. , Pedrazzi S. (2014):**

Thermal stabilization of digesters of biogas plants by means of optimization of the surface radiative properties of the gasometer domes , *Energy Procedia* 45 ( 2014 ) 1344 – 1353.

**Bernard P, (2017):** Modeling, analysis and optimization of thermal energy balance in anaerobic digestion. *KTH Industrial Engineering and Management*

**Bernet, N., Beline, F., (2009):** Challenges and innovations on biological treatment of livestock effluents. *Bioresour. Technol.* 100, 5431-5436.

**Bointner, R., (2014):** Innovation in the energy sector: Lessons learnt from R&D expenditures and patents in selected IEA countries, *Energy Policy* 73 (2014) 733–747

**Bond T. and M. R. Templeton (2011):** History and future of domestic biogas plants in the developing world, *Energy for Sustainable Development* 15 (2011) 28-354

**Bouallagui, H., Ben Cheikh, R., Marouani, L., Hamdi, M., (2003):** Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. *Bioresource Technology* 86, 85–89

**Boucher, Olivier, Pierre Friedlingstein, Bill Collins and Keith P Shine (2009) ;,** The indirect global warming potential and global temperature change potential due to methane oxidation, *Environ. Res. Lett.* 4 (2009) doi:10.1088/1748-9326/4/4/044007

**Bowen E.J., Dolfing J., Davenport R. J., Read F.L. ,Curtis T.P. (2014);** Low-temperature limitation of bioreactor sludge in anaerobic treatment of domestic waste- water. *Water Sci. Technol.* 69: 1004–13.

**Brueckner, S., Liu, S., Miro, L., Radspieler, M., Cabeza L.F., Laevemann, E. (2015)**Industrial waste heat recovery technologies: An economic analysis of heat transformation technologies. *Applied Energy*, 151, 157-167.

**Chae, K.J., Jang, A., Yim, S.K., Kim, I.S., (2008):** The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. *Bioresource Technology* 99, 1–6

**Chen Y, Cheng JJ, Creamer KS (2008):** Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour Technol* 99(10):4044–4064. doi:10.1016/j.biortech.2007.01.057.

**Christy E. Manyi-Loh, Sampson N. Mamphweli, E. Meyer, A. I. Okoh, G.Makaka and M. Simson (2013):** Microbial Anaerobic Digestion as an Approach to the Decontamination of Animal Wastes in Pollution Control and the Generation of Renewable Energy, *Int J. Env. Res Public Health* 10 (9) : 4390– 4417

**Christy M.P., L.R. Gopinath, D.Divya (2014):** A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms. *Renewable and Sustain. Energy Reviews* 34 (2014)167–173

**Cillie, G. , M. Henzen, G. Stander, R. Baillie (1969):** Anaerobic digestion—IV. The application of the process in waste purification, *Water Res.* 3 (9) (1969) 623– 643.

**Cirne DG, Lehtomaki A, Bjornsson L, Blackall LL. (2007):** Hydrolysis and microbial community analyses in two-stage anaerobic digestion of energy crops. *J Appl Microbiol* 2007; 103: 516–27.

**Curry, N., P. Pillay (2012):** Biogas prediction and design of a food waste to energy

system for the urban environment, *Renewable Energy* 41 (2012) 200–209.

**Dewil R., Appels L., Baeyens J. (2007):** Improving the heat transfer properties of waste activated sludge by advanced oxidation processes. Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6) Copenhagen, 16–20 September 2007.

**ΕΕ ΕΚ (1999):** Οδηγία 1999/31/ΕΚ για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων

**ΕΕ ΕΚ (2006):** Οδηγία 2006/11/ΕΚ για τη ρύπανση που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον της Κοινότητας

**ΕΕ ΕΚ (2006):** Οδηγία 2006/12/ΕΚ περί στερεών αποβλήτων

**Ehhalt, D. H., (1974) :** The atmospheric cycle of methane, *Tellus*, 26, 58-70, 1974.

**Gallert, C. and Winder, J. (2005):** Bacterial Metabolism in Wastewater Treatment System, *Environmental Biotechnology*: <https://doi.org/10.1002/3527604286.ch1>

**Gebremedhin K.G., Wu B., Gooch C., Wright P., Inglis S. (2005):** Heat transfer model for plug-flow anaerobic digesters. *Trans. ASAE*, 48 (2), 777–785.

**Gerardi, M.H. (2003) :** The microbiology of anaerobic digesters. In: *Wastewater microbiology series*, John Wiley & Sons Inc. New Jersey, USA.

**Gunnerson C. G. and D.C. Stuckey (1986):** Anaerobic Digestion Principles and Practices for Biogas Systems, WTP 49, UNDP Project Management Report Number 5

**Hansen, K.H., Angelidaki, I., Ahring, B.K., 1998.** Anaerobic digestion of swine manure: Inhibition by ammonia. *Water Res.* 32, 5–12.

**Hartmann, H., Ahring, B.K., (2005):** Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of co-digestion with manure. *Water Res.* 39, 1543–1552.

**He PJ. (2010):** Anaerobic digestion: an intriguing long history in China. *Waste Management* 2010;30(4):549-50.

**Heeg , K, Pohl M., Mumme J, Klocke M., Nettmann E. (2014)** Microbial communities involved in biogas .. *Syst Appl Microbiol* 37:590–600

**Hilton, B. L., and Oleszkiewicz, J. A., 1988.** Sulfide-Induced Inhibition of Anaerobic Digestion, *Journal of Environmental Engineering* 116, 1007-1007

**Holm-Nielsen, J.B. , T. Al Seadi , P. Oleskowicz-Popiel (2009):** The future of anaerobic digestion and biogas utilization, *Bioresource Technology* 100 , 5478–5484

**IEE/11/025 - BiogasHeat Project :(2013):** Development of sustainable heat markets for biogas plants in Europe /European Strategy Paper on Heat Use from Biogas Plants, Report No. WP 2 - Task 2.5 / D 2.5

**Johnson DE, Ward GM (2006):** Estimates of animal methane emissions , *Environmental Monitoring and Assessment*, 42:133-141,

**Kangle K. M., Kore S. V., Kore V. S., Kulkarni G. S. (2012): Recent Trends in Anaerobic Codigestion: A Review** *Universal Journal of Environmental Research and*

Technology Volume 2, Issue 4: 210-219

**Karim, K., Hoffmann, R., Klasson, K.T., Al-Dahhan, M.H., (2005):** Anaerobic digestion of animal waste: effect of mode of mixing. *Water Research* 39, 3597–3606.

**Khalid, A., M. Arshad, M. Anjum, T. Mahmood and L. Dawson (2011):** The anaerobic digestion of solid organic waste, *Waste Management* 31 (2011) 1737–1744

**Khalil, M. A. K. and R.A. Rasmussen (1983) :** Sources, Sinks, and Seasonal Cycles of Atmospheric Methane, *Journal of geophysical research*, VOL. 88, NO. 9, P. 5131-5144

**Khanal, S. K., (2008).** Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production. Principles and Applications, John Wiley & Sons, USA.

**Koster, I.W., 1989.** Toxicity in anaerobic digestion with emphasis on the effect of ammonia, sulfide and long-chain fatty acids on methanogenesis. Ph.D. Thesis, Wageningen Agricultural University

**Lee DH, Behera SK, Kim J, Park HS (2009):** Methane production potential of leachate generated from Korean food waste recycling facilities: a lab scale study. *Waste Manag* 29:876–882

**McConnell V.P. (2015),** Article - The economics of waste to energy, Part I. <http://www.renewableenergyfocus.com>

**Maity S. K. (2015):** Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 43, P. 1427-1445

**Marchaim, U. (1992):** Biogas processes for sustainable development, [http://www.wcasfmra.org/biogas\\_docs/www.fao.org/docrep.pdf](http://www.wcasfmra.org/biogas_docs/www.fao.org/docrep.pdf).

**Mason, J. (1995):** Predictions of climate changes caused by man-made emissions of greenhouse gases: a critical assessment', *Cont. Phys.*, 36, 2990319, 1995

**Mathew AK, Bhui I, Banerjee SN, Goswami R, Shome A, Chakraborty AK, Balachandran S, Chaudhury S (2014):** Biogas production from locally available aquatic weeds of Santiniketan through anaerobic digestion. *Clean Technol Environ Policy*. doi:10.1007/s10098-014-0877-6

**Meegoda, J.N., Li, B., Patel, K. and Wang, L.B. (2018):** A Review of the Processes, Parameters, and Optimization of Anaerobic Digestion. *International Journal of Envir. Research and Public Health* , 15, 2224. <https://doi.org/10.3390/ijerph15102224>

**Moos, A. R. , J.P. Jouany, J. Newbold (2000):** Methane production by ruminants: its contribution to global warming, *Ann. Zootechnica* 49 , 231–253,

**Nayyeri M.A., M. K. A. A. S. H.-B., (2009):** Thermal properties of dairy cattle manure. *Int. Agrophysics*, Volume 23, pp. 359-366.

**Ni JQ , Nyns EJ. (1996):** New concept for the evaluation of rural biogas management in develop–ing countries. *Energy Conversion and Management* 1996;37(10):1525-34.

**Pavlostathis, S. G. and Giraldo-Gomez, E., (1991):** Kinetics of anaerobic treatment: A critical review, *Critical Reviews in Environmental Control* 21(5-6) 411-490.

**Persson, M., Jönsson, O., Wellinger, A., 2006.** Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection. IEA Bioenergy, Task 37 – Energy from Biogas and Landfill

Gas, 2006.

**Petersson, A. & Wellinger, A. (2009)** : Biogas upgrading technologies - developments and innovations: IEA Bioenergy., 2009

**Poeschl, M. Ward Sh, Philip Owende Ph. (2010)**, Evaluation of energy efficiency of various biogas production and utilization pathways , Applied Energy 87 (2010) 3305-3321

**Raju, C.S., (2015)** : Optimization of the anaerobic digestion process by substrate pre-treatment and the application of NIRS. Technical report BCE-TR-1. Department of Engineering, Aarhus University., Denmark, pp. 96

**Rasi S., A. Veijanen, J. Rintala (2007)** Trace compounds of biogas from different biogas production plants (Energy 32 (2007) 1375-1380

**Raymond S. Horvath (1972)**: Microbial Co-Metabolism and the Degradation of Organic Compounds in Nature, Bacteriological Reviews 1972, Vol.36, No. 2 p. 146-155

**Rutz D., P. Mergner and R. Janssen (2015)**: Sustainable Heat Use of Biogas Plants, A Handbook by WIP Renewable Energies, Munich, Germany.

[http://www.biogasheat.org/wp-content/uploads/2015/03/Handbook-2ed\\_2015-02-20-clearsion.pdf](http://www.biogasheat.org/wp-content/uploads/2015/03/Handbook-2ed_2015-02-20-clearsion.pdf)

**Scarlat N., J.F. Dallemand, F. Fahl (2018)**: Biogas: Developments and perspectives in Europe, Renewable Energy 129 (2018) 457-472

**Schink, B. (1997)**. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. Microbiology and Molecular Biology Reviews 61, 262-280.

**Schnürer A. and A. Jarvis (2010)**: Microbiological Handbook for Biogas Plants, Swedish Waste Management U2009:03 Swedish Gas Centre Report 207

**Stams, A.J.M. and Plugge, C.M. (2009)**: Electron Transfer in Syntrophic Communities of Anaerobic Bacteria and Archaea. Nature Reviews Microbiology , 7, 568-577.

<https://doi.org/10.1038/nrmicro2166>

**Surendra, K.C., Takara, D., Hashimoto, A.G., Khanal, S.K., (2014)**: Biogas as a sustainable energy source for developing countries: opportunities and challenges. Renewable Sustainable Energy Reviews, 31: 846-859.

**van Brakel, J. (1980)**: The Ignis Fatuus of Biogas Small-Scale Anaerobic Digesters ("Biogas Plants"): A Critical Review of the Pre-1970 Literature, Delft University Press.

**Walsh, J. L. , C. C. Ross, M. S. Smith & S. R. Harper (1989)**, Utilization of Biogas, Biomass 20 (1989) 277-290

**Wang, X.J., Yang, G.H., Feng, Y.Z., Ren, G.X., 2012**. Potential for biogas production from anaerobic co-digestion of dairy and chicken manure with corn stalks. Adv. Mat. Res. 347, 2484–2492.

**Ward A.J., P.J. Hobbs, P.J. Holliman, D.L. Jones ( 2008)**: Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources, Biores. Techn.99 (2008) 7928–7940

**Wellinger A, Linberg A., (2000)**: Biogas upgrading and utilization—IEA Bioenergy Task, vol. 24. Paris, France: International Energy Association

**Whitman W. B, Bowen Σ L. and Boone D.R (2006)**: The Methanogenic Bacteria, Prokaryotes, 3, 165–207.

**Zinder, S.H. & Koch, M. (1984)**: Non-aceticlastic methanogenesis from acetate:



acetate oxidation by a thermophilic syntrophic coculture. *Archives Microbiology* 138, 263-272

**Μαραγκάκη Α.Ε. (2018):** Αναερόβια συν-χώνευση αστικής ιλύος και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων για τη βέλτιστη παραγωγή βιοαερίου, Διδακτορική Διατριβή, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο

**Μουσιόπουλος, Ν., Λ. Ντζιαχρήστος και Θ. Σλίνη (2015):** Βιογεωχημικοί κύκλοι, Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα [www.kallipos.gr](http://www.kallipos.gr)

**Ξενούλης Π. (2002):** Φυσιολογία Αγροτικών Ζώων, Εκδόσεις Ίων, Αθήνα

**Πατώνη Μ., (2012) :** Μελέτη αναερόβιας βιοαποδόμησης υγρών αποβλήτων υψηλού COD με ηλεκτρολυτική προεπεξεργασία, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

**ΦΕΚ 142/ 2004 :** ΚΥΑ. 125347/568 Κώδικες Ορθής Γεωργικής Πρακτικής