



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΕΙ ΗΠΕΙΡΟΥ



ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
"ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΑΓΡΟΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ"

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕΣΩ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ**

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΜΙΡΛΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΗΛΙΔΗΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2011



Πρόλογος

Η παρούσα διατριβή ειδίκευσης πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας του Τμήματος Βιολογικών Εφαρμογών και Τεχνολογιών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στα πλαίσια του ΔΠΜΣ “Περιβαλλοντική Αγροχημεία και Βιολογικές Καλλιέργειες”.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή του Τμήματος Βιολογικών Εφαρμογών και Τεχνολογιών κ. Πηλίδη Γεώργιο για την ευκαιρία που μου παρείχε να δουλέψω στο εργαστήριο αυτό και για την επιστημονική του καθοδήγηση σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή (ΠΔ 407/80) του Τμήματος Βιολογικών Εφαρμογών και Τεχνολογιών κ. Αλίβερτη Δημήτριο για την υπομονή και την πολύτιμη βοήθεια του.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον υποψήφιο διδάκτορα του Τμήματος Βιολογικών Εφαρμογών και Τεχνολογιών κ. Ζαρκάδα Ιωάννη, ο οποίος με την επιστημονική του κατάρτιση, την υπομονή και την υποστήριξη του, έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην περάτωση αυτής της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τους γονείς μου, Δημήτρη και Γλυκερία, και τον αδερφό μου Βαγγέλη για την αμέριστη οικονομική και κυρίως ηθική στήριξη όλα αυτά τα χρόνια.



Περιεχόμενα

I. Περίληψη	5
II. Abstract	6
III. Σκοπός της παρούσας μελέτης	7
1. Εισαγωγή	
1.1 Γενικά	8
1.2 Μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτου πτηνοτροφίας	11
1.2.1 Άμεση διάθεση	11
1.2.2 Καύση	12
1.2.3 Κομποστοποίηση	12
1.2.4 Αναερόβια χώνευση	15
1.3 Υπάρχουσα έρευνα στον τομέα της Αναερόβιας Χώνευσης	19
2. Υλικά και μέθοδοι	
2.1 Εισαγωγή	21
2.2 Μέτρηση pH	21
2.3 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών	21
2.4 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα	22
2.5 Προσδιορισμός χημικών απαιτούμενου οξυγόνου	23
2.6 Προσδιορισμός ολικού αζώτου κατά Kjeldahl	24
2.7 Απομόνωση φαιολών	24
2.8 Μέτρηση συγκέντρωσης φαιολικών	25
2.9 Μέτρηση πτητικών λιπαρών οξέων	26
2.10 Μέτρηση σύστασης σε μεθάνιο του παραγόμενου βιοαερίου	26
2.11 Πειραματικές διατάξεις	27



3. Αποτελέσματα	
3.1 Χαρακτηρισμός απόβλητου πτηνοτροφίας	29
3.2 Πειράματα χώνευσης μικρής κλίμακας	30
3.3 Πειράματα συγχώνευσης μικρής κλίμακας	
3.3.1 Πείραμα 1	33
3.3.2 Πείραμα 2	37
3.4 Πείραμα συγχώνευσης μεγάλης κλίμακας	40
4. Συμπεράσματα – Συζήτηση	45
5. Βιβλιογραφία	47



I. Περίληψη

Η πτηνοτροφία στην Ελλάδα είναι ένας από τους δυναμικότερους κλάδους της αγροτικής οικονομίας, αντιπροσωπεύει το 5% της συνολικής αξίας της αγροτικής παραγωγής και καλύπτει σχεδόν πλήρως την εγχώρια ζήτηση.

Η στροφή του καταναλωτή την τελευταία εικοσαετία προς την κατανάλωση ορνίθιου κρέατος έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη του τομέα της ορνιθοτροφίας. Η ανάπτυξη αυτή όμως έχει αυξήσει και τα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκύπτουν από την ελλιπή διαχείριση των αποβλήτων.

Οι μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διαχείριση των κτηνοτροφικών αποβλήτων είναι η άμεση διάθεση στο αγρόκτημα, η καύση των αποβλήτων, η κομποστοποίηση και η αναερόβια χώνευση των αποβλήτων.

Το απόβλητο της πτηνοτροφίας χαρακτηρίζεται από υψηλό οργανικό φορτίο, υψηλή συγκέντρωση νιτρικών και αλκαλικό pH, όπως φάνηκε και από τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας.

Η παρούσα μελέτη έδειξε ότι η αναερόβια χώνευση του αποβλήτου πτηνοτροφίας συγχωνευόμενου με άλλα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα (απόβλητο ελαιотριβείου, απόβλητο τυροκομείου) δύναται να φέρει θετικά αποτελέσματα τόσο σε ότι αφορά στη μείωση του ρυπαντικού φορτίου (86% σε πειράματα μικρής κλίμακας, 83,6% στο πείραμα μεγάλης κλίμακας), όσο και σε ότι αφορά στην παραγωγή μεθανίου (0,2 m³/Kg προστιθέμενων VS σε πειράματα μικρής κλίμακας, 0,66 m³/Kg προστιθέμενων VS στο πείραμα μεγάλης κλίμακας)

Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας καταδεικνύουν ότι η αναερόβια χώνευση μπορεί να αποτελέσει μια μέθοδο διαχείρισης των πτηνοτροφικών αποβλήτων, απαιτείται ωστόσο περαιτέρω διαχείριση των εκροών.



II. Abstract

The poultry industry in Greece is one of the most dynamic sectors of the rural economy, accounting for 5% of the total value of the agricultural production and covers fully the domestic demand.

The shift of consumers the last two decades to the consumption of poultry meat has led to the development of the rearing. This development however has increased and the environmental problems resulting from incomplete waste management.

The methods that can be used to manage livestock waste is direct disposal on the farm, waste incineration, composting and anaerobic digestion of waste.

Poultry waste is characterized by high organic load, high nitrate concentration and alkaline pH, as it shows by the results of this research.

This study showed that anaerobic digestion of poultry waste merging with other agro-industrial wastes (olive mill waste water, cheese whey) may bring positive results both in terms of reducing the organic load (86% in batch studies, 83.6% in large-scale experiment), with respect to the production of methane (0,2 m³/Kg VS added in batch studies, 0,66 m³/Kg VS added in large-scale experiment).

The results of this study show that anaerobic digestion can be a method of managing poultry waste, but it is considered necessary further management of the outflow.



III. Σκοπός της παρούσας μελέτης

Η παρούσα έρευνα διεξήχθη με κύριο σκοπό την βιβλιογραφική μελέτη των μεθόδων διαχείρισης των αποβλήτων πτηνοτροφίας στην Ελλάδα, καθώς και τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αυτών. Επιπλέον μελετήθηκε εργαστηριακά η ικανότητα χρήσης της αναερόβιας χώνευσης ως μεθόδου διαχείρισης των αποβλήτων πτηνοτροφίας. Τέλος, δόθηκε βάση στη συγχώνευση των επιθυμητών με άλλα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες στην περιοχή, ώστε από τη μία πλευρά να επιλυθούν προβλήματα διαχείρισης τους και από την άλλη να επιτευχθεί βελτιστοποίηση στην παραγωγή βιοαερίου, με απώτερο στόχο μια πιθανή μελλοντική επένδυση να αποκτήσει επιχειρηματικό ενδιαφέρον.



1.Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Η πτηνοτροφία στην Ελλάδα είναι από τους πιο δυναμικούς κλάδους της αγροτικής οικονομίας αντιπροσωπεύοντας σήμερα το 5% της συνολικής αξίας της αγροτικής παραγωγής [1]. Όταν χρησιμοποιείται ο όρος «πτηνοτροφία», γίνεται αναφορά στην εντατική και εκτατική εκτροφή των ορνίθων (*Gallus domesticus*), της πάπιας, της χήνας, της φραγκόκοτας, του φασιανού, της γαλοπούλας, των ορτυκιών, της πέρδικας, της στρουθοκαμήλου κ.α. πτηνών [2]. Το 98% της συνολικής παραγωγής πουλερικών στην Ελλάδα οφείλεται στον τομέα της ορνιθοτροφίας, της εκτροφής δηλαδή των ορνίθων *Gallus domesticus* [3].

Η ιστορία της Ελληνικής Πτηνοτροφίας έχει αφετηρία την προπολεμική περίοδο, κυρίως όσον αφορά την ωτοκία. Μεγάλη αύξηση της χωρικής κτηνοτροφίας και ιδιαίτερα της πτηνοτροφίας (κατά 113%) πραγματοποιήθηκε μετά την αποκατάσταση των ακτημόνων προσφύγων της Μικρασιατικής καταστροφής. Τα πρώτα συστηματικά βήματα πραγματοποιήθηκαν τη δεκαετία του 1950. Στις επόμενες δυο δεκαετίες σημειώνεται εκρηκτική ανάπτυξη. Την περίοδο αυτή, διαμορφώνεται το υπόβαθρο του εκσυγχρονισμού της (μηχανοποίηση και εξειδίκευση) και επιτυγχάνονται υψηλοί ρυθμοί αύξησης του όγκου παραγωγής των πτηνοτροφικών προϊόντων. Ιδιαίτερα την τελευταία εικοσαετία η πτηνοτροφία αποτελεί το δυναμικότερο τομέα παραγωγής κρέατος, ξεπερνώντας, στα μέσα της δεκαετίας του 90 σε ανάπτυξη τον κλάδο των βοοειδών [4].

Σήμερα οι οργανωμένες πτηνοτροφικές επιχειρήσεις στην Ελλάδα παράγουν ετησίως 120.000.000 κοτόπουλα και 1.500.000.000 αυγά. Η παραγωγή



καλύπτει σχεδόν πλήρως την εγχώρια ζήτηση. Στον κλάδο δραστηριοποιούνται περίπου 50 επιχειρήσεις διαφόρων μεγεθών. Στη ζωική παραγωγή δραστηριοποιούνται περίπου 2000 αγρότες πτηνοτρόφοι, οι οποίοι συνεργάζονται με τις οργανωμένες/ καθετοποιημένες επιχειρήσεις [1].

Η συνολική παραγωγή ορνίθιου κρέατος ανήλθε κατά το 2002 σε 147,9 χιλ. τόνους από 23,2 χιλ. τόνους που ήταν το 1962. Η παραγωγή δηλαδή υπερεξαπλασιάστηκε, μέσα σε 40 χρόνια, ενώ ιδιαίτερα σημαντική ήταν η αύξηση κατά την περίοδο 1962-1984 που είχε ως αποτέλεσμα να καταστεί η χώρα αυτάρκης [3].

Το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής ετήσιας παραγωγής κρέατος πουλερικών προέρχεται από την Ήπειρο και τη Στερεά Ελλάδα (μη συμπεριλαμβανομένης της Αττικής). Από κοινού οι δύο προαναφερθείσες περιφέρειες συγκέντρωναν το 61,3% της συνολικής εγχώρια παραγόμενης ποσότητας κρέατος πουλερικών το 2003, με παραγωγή 63,3 χιλ. τόνους (37%) και 40,3 χιλ. τόνους (24%), αντίστοιχα. Στην τρίτη θέση ακολουθεί η περιφέρεια της Κεντρικής Μακεδονίας με παραγωγή 21,1 χιλ. τόνων το 2003 (13%) και έπονται με διαφορά οι υπόλοιπες περιοχές. Σημαντική μείωση σημειώθηκε κατά την εξεταζόμενη περίοδο στην παραγωγή της Αττικής, η οποία από 32,9 χιλ. τόνους το 1997 μειώθηκε σε 11,5 χιλ. τόνους το 2002, αν και το 2003 διαμορφώθηκε σε 17,8 χιλ. τόνους. Αντίθετα, αύξηση παρουσιάστηκε στην παραγωγή της Κεντρικής Μακεδονίας και, ιδιαίτερα, της Ηπείρου. Στον πίνακα 1 παρουσιάζεται η διαχρονική εξέλιξη της εγχώριας παραγωγής κρέατος πουλερικών ανά περιφέρεια [3].

Την τελευταία δεκαετία έντονη είναι η στροφή του καταναλωτικού κοινού προς τα πουλερικά, γεγονός που βοήθησε ιδιαίτερα στην ραγδαία ανάπτυξη του τομέα. Συγκεκριμένα για το διάστημα 1997-2002, το χοιρινό κρέας κατατάσσεται στην πρώτη θέση των προτιμήσεων των καταναλωτών. Το



1997 για πρώτη φορά το κρέας πουλερικών αποσπά μεγαλύτερο μερίδιο κατανάλωσης από το βόειο κρέας, ενώ από το 2000 και μετά η ισορροπία μετατοπίζεται πλέον υπέρ του κρέατος των πουλερικών, το οποίο κατατάσσεται σταθερά στη δεύτερη θέση των προτιμήσεων των καταναλωτών. Ενώ το σχετικό του μερίδιο παραμένει έκτοτε στο επίπεδο του 23%, σε απόλυτα μεγέθη, η κατανάλωση μετά το 1997 αυξάνεται σταθερά. Το αιγοπρόβειο κρέας βρίσκεται σταθερά στην τελευταία θέση [5].

Πίνακας 1: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΡΕΑΤΟΣ ΠΟΥΛΕΡΙΚΩΝ ΑΝΑ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ (σε 1000 τόνους)

Περιφέρεια	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Ήπειρος	40,0	40,2	44,3	54,7	54,9	60,8	63,3
Στερεά Ελλάδα	46,7	43,6	43,6	44,0	43,7	41,9	40,3
Κεντρ. Μακεδονία	22,6	23,4	23,2	22,8	23,0	21,7	21,1
Αττική	32,9	10,1	10,9	13,6	12,1	11,5	17,8
Κρήτη	6,2	6,2	6,4	6,5	6,8	5,5	5,4
Αν.Μακεδ./Θράκη	4,7	4,7	5,8	6,0	6,3	7,5	6,1
Πελοπόννησος	8,2	8,1	8,4	5,5	4,7	4,7	4,7
Θεσσαλία	4,6	4,6	4,2	4,4	4,0	4,4	4,0
Δυτική Ελλάδα	3,1	3,3	3,3	3,2	3,2	3,2	3,3
Βόρειο Αιγαίο	1,3	1,4	1,3	1,0	1,1	0,9	0,9
Νότιο Αιγαίο	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Ιόνιοι Νήσοι	0,7	0,7	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8
Δυτ. Μακεδονία	0,7	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5
ΣΥΝΟΛΟ	172,5	147,9	153,5	163,8	162,0	164,4	169,1

Η ανάπτυξη του τομέα της ορνιθοτροφίας όμως πέρα από τα κέρδη που έχει επιφέρει, έχει δημιουργήσει και περιβαλλοντικά προβλήματα στις περιοχές που εδράζονται οι εκάστοτε επιχειρήσεις. Σε περιοχές με εντατική πτηνοτροφία δημιουργούνται σοβαρά προβλήματα ρύπανσης από νιτρικά άλατα, αλλά και έντονα προβλήματα οσμών, λόγω πλημμυούς διάθεσης των αποβλήτων. Το πρόβλημα διάθεσης των αποβλήτων αποτελεί ένα από τα κεντρικά προβλήματα για την εξεύρεση σημείων χωροθέτησης των πτηνοτροφικών μονάδων [3].



1.2 Μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτου πτηνοτροφίας

Βασικός στόχος της διαχείρισης αποβλήτων είναι η πρόληψη ή μείωση της παραγωγής τους (ποσοτική μείωση), καθώς και η μείωση της περιεκτικότητάς τους σε επικίνδυνες ουσίες (ποιοτική βελτίωση). Επίσης, επιδιώκεται η αξιοποίηση των υλικών από τα απόβλητα με μεγιστοποίηση της ανακύκλωσης και ανάκτηση ενέργειας. Στα απόβλητα που δεν υπόκεινται σε διεργασίες αξιοποίησης, τα υπολείμματα της επεξεργασίας των αποβλήτων πρέπει να διατίθενται κατά τρόπο περιβαλλοντικά αποδεκτό.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διαχείριση των γεωργικών και κτηνοτροφικών αποβλήτων οι οποίες δύναται να διαφέρουν ανάλογα με τον όγκο, αλλά και τη φύση των αποβλήτων. Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενες μέθοδοι διαχείρισης είναι η άμεση διάθεση στο αγρόκτημα, η καύση, η κομποστοποίηση και η αναερόβια χώνευση του αποβλήτου [7].

1.2.1 Άμεση διάθεση

Κατά την άμεση διάθεση των αποβλήτων πτηνοτροφίας γίνεται εκμετάλλευση της ικανότητας του εδάφους να χρησιμοποιεί τα θρεπτικά τους στοιχεία, αλλά και η ικανότητα των αποβλήτων να δρουν ως εδαφοβελτιωτικά. Ωστόσο υπάρχουν όροι οι οποίοι επιβάλλεται να πληρούνται για να μειωθούν κατά το δυνατόν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις [7]. Βασικό πρόβλημα που προκύπτει από τη χρήση αυτής της μεθόδου είναι η οξίνιση του εδάφους, η οποία προκαλεί μείωση της βλαστικότητας των σπόρων. Συνεπώς απαιτείται στη συνέχεια η περαιτέρω παρέμβαση στον αγρό προκειμένου να υπάρχει βλαστικότητα [8].



1.2.2 Καύση

Η καύση των αποβλήτων πτηνοτροφίας μπορεί να γίνει ελεγχόμενα μέσα σε κλιβάνους ή ανεξέλεγκτα σε ανοιχτούς χώρους (περιβάλλον). Ωστόσο λόγω του μεγάλου ποσοστού περιεχόμενης υγρασίας στα απόβλητα αυτά απαιτείται αρχικά ξήρανσή τους. Αυτό μπορεί να γίνει με δύο τρόπους: είτε σε ανοιχτούς χώρους (μέσω εξάτμισης), είτε μέσα σε ειδικούς ξηραντήρες.

Η μείωση του όγκου των αποβλήτων είναι ένα από τα ελάχιστα πλεονεκτήματα της καύσης και δεν αντισταθμίζει τα πολλά μειονεκτήματα της. Η ενέργεια που απαιτείται για την ξήρανση και την καύση των αποβλήτων αυτών σε ελεγχόμενες συνθήκες δεν αντισταθμίζεται από την αντίστοιχη παραγωγή ενέργειας [8]. Επιπρόσθετα οι εκπομπές πτητικών ρύπων που παράγονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας απαιτούν τη χρήση ειδικών φίλτρων [9], τα οποία αυξάνουν το κόστος της επένδυσης. Επιπλέον, το λειτουργικό κόστος (πλύση/αντικατάσταση φίλτρων, διαχείριση τέφρας) είναι τόσο υψηλό που καθιστά την καύση μια ακριβή τεχνολογία αντιρρύπανσης.

1.2.3 Κομποστοποίηση

Η κομποστοποίηση είναι η συχνότερη χρησιμοποιούμενη μέθοδος διαχείρισης αποβλήτων στις μεγάλες πτηνοτροφικές μονάδες. Ουσιαστικά η κομποστοποίηση είναι μια φυσική διεργασία αποδόμησης του αρχικού απόβλητου σε ενώσεις χαμηλότερου μοριακού βάρους, όπου οι πτητικές εξ' αυτών εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, ενώ οι μη πτητικές συμπλοκοποιούνται σε μεγαλύτερα μόρια (χουμικά και φουλβικά οξέα). Η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε σωρούς και σ' αυτή συμμετέχουν από βακτήρια έως ασπόνδυλα.



Η κομποστοποίηση πραγματοποιείται σε τρεις φάσεις και σε κάθε φάση συμμετέχουν διαφορετικές κατηγορίες οργανισμών [10].

1. Η Μεσοφιλική φάση, η οποία ολοκληρώνεται μέσα σε λίγες ημέρες. Κατά τη φάση αυτή οι μεσόφιλοι μικροοργανισμοί προκαλούν την αρχική αποδόμηση των εύκολα βιοδιασπώμενων οργανικών ουσιών με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του σωρού.
2. Η Θερμοφιλική φάση, η οποία διαρκεί από λίγες ημέρες μέχρι και μερικούς μήνες. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί πάνω από τους 40° C, οι μεσόφιλοι μικροοργανισμοί αντικαθίστανται από θεرمόφιλους. Ο συνδυασμός υψηλών θερμοκρασιών και μικροοργανισμών επιταχύνει τη διάσπαση πρωτεϊνών, λιπών και σύμπλοκων υδατανθράκων.
3. Φάση ωριμάνσης και ψύξης του "compost", η οποία διαρκεί μερικούς μήνες. Στη συγκεκριμένη φάση μειώνεται η θερμοκρασία του σωρού και τη θέση των μικροοργανισμών παίρνουν τα ασπόνδυλα. Αυτά βοηθούν στη μετατροπή των εναπομείναντων οργανικών υλικών σε χουμικές ουσίες, ενώ ταυτόχρονα δημιουργούν μικροστοές που βοηθούν τον αερισμό.

Βασική συνθήκη για την επίτευξη άριστης ποιότητας "compost" είναι η τήρηση της ιδανικής αναλογίας C/N, η οποία οφείλεται να είναι 30:1. Στα πτηνοτροφικά απόβλητα η αναλογία αυτή είναι 8:1 [11], που σημαίνει ότι πριν την κομποστοποίηση απαιτείται παρέμβαση για την επίτευξη της επιθυμητής αναλογίας C/N.

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την κομποστοποίηση είναι το οξυγόνο. Η κομποστοποίηση είναι μια αερόβια διεργασία, συνεπώς είναι απαραίτητη η διατήρηση του οξυγόνου στο σωρό σε ποσοστό πάνω από 5%, με βέλτιστη περιεκτικότητα το 10% [12]. Σε περίπτωση που η περιεκτικότητα του οξυγόνου βρεθεί σε χαμηλότερο από το επιθυμητό



επίπεδο, η διεργασία μετατρέπεται από αερόβια σε αναερόβια με αποτέλεσμα την παραγωγή υδρόθειου (χαρακτηριστική οσμή κλούβιου αυγού).

Το pH επηρεάζει επίσης τη διεργασία κομποστοποίησης με ιδανική περιοχή pH 5,5-8,5. Όταν οι συνθήκες στο σωρό διατηρούνται αερόβιες, δεν παρουσιάζονται προβλήματα οξύτητας. Ωστόσο σε περίπτωση αναερόβιων συνθηκών είναι συχνό το φαινόμενο της αλκαλοποίησης της σωρού και παύσης της μικροβιακής δραστηριότητας [10].

Μεγάλη προσοχή κατά την κομποστοποίηση πρέπει να δίνεται και στην περιεχόμενη υγρασία. Ικανοποιητικό θεωρείται ένα ποσοστό υγρασίας 50-60%. Μεγάλη προσοχή πρέπει να δίνεται ώστε η υγρασία να μη μειωθεί κάτω από 10-15%, γιατί συχνά δημιουργείται μια ψευδής εικόνα σταθεροποίησης. Σε περίπτωση αύξησης της υγρασίας, η μικροβιακή δραστηριότητα επανακάμπτει και υπάρχει δυνατότητα να "καούν" τα φυτά ή να απελευθερωθούν δυσάρεστες οσμές [10].

Η κομποστοποίηση είναι μια διεργασία με περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη. Πρώτα απ' όλα με τη χρήση του "compost" στον αγρό επιτυγχάνεται βελτίωση της δομής του εδάφους με συνεπακόλουθη αύξηση της ανάπτυξης των φυτών. Επιπλέον, με τη μετατροπή των πτηνοτροφικών αποβλήτων σε "compost" ελαχιστοποιούνται οι ενοχλητικές πτητικές ενώσεις (οσμές) του αρχικού αποβλήτου [13]. Η χρήση του "compost" σε ρυπασμένα εδάφη θεωρείται ότι μειώνει τις επιπτώσεις της ρύπανσης, όχι μόνο στα εδάφη στα οποία χρησιμοποιείται, αλλά και στα παρακείμενα σε αυτά υπέργεια και υπόγεια ύδατα. Αυτό συμβαίνει λόγω της ικανότητας του "compost" να συγκρατεί μεγάλη ποσότητα νερού [14]. Σε ότι αφορά τα οικονομικά οφέλη της κομποστοποίησης, πρώτα απ' όλα έρχεται το κέρδος από την πώληση της κομπόστας στους γεωργούς, κυρίως όσους ασχολούνται με τη βιολογική γεωργία ή την ολοκληρωμένη διαχείριση. Λόγω του ότι στη



μέθοδο της κομποστοποίησης δεν απαιτείται ιδιαίτερη παρέμβαση πέρα από τον αερισμό σε ορισμένες περιπτώσεις (μεγάλος όγκος σωρού, υπερβολική αύξηση θερμοκρασίας σωρού κ.α.), ουσιαστικά υπάρχει κέρδος από την πώληση της κομπόστας [13].

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι εξίσου σημαντικά με τα πλεονεκτήματά της και συχνά καταδεικνύουν τη μέθοδο ως μη εφαρμόσιμη. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί ο χρόνος αναμονής για την ολοκλήρωση της διεργασίας, ο οποίος μάλιστα δύναται να αγγίξει και το ένα έτος. Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα στο οποίο πρέπει να βρεθεί λύση είναι η έκταση στην οποία θα πραγματοποιηθεί η κομποστοποίηση, η οποία συνήθως είναι αρκετά μεγάλη. Η ανάγκη προώθησης του προϊόντος στην αγορά είναι άλλο ένα μειονέκτημα, αφού από τη μία αυξάνει τα έξοδα της επένδυσης και από την άλλη αυξάνει το ρίσκο της μετατροπής της επένδυσης σε μη κερδοφόρα, ειδικά αν λάβει κανείς υπόψη και το κόστος μεταφοράς το οποίο είναι αυξημένο λόγω του μεγάλου όγκου της κομπόστας. Επιπλέον, η τιμή πώλησης της κομπόστας εξαρτάται από την ποιότητά της. Δυστυχώς σε μη ελεγχόμενη κομποστοποίηση η επίτευξη παραγωγής κομπόστας υψηλής ποιότητας είναι σχεδόν αδύνατη, με αποτέλεσμα η τιμή πώλησης του προϊόντος που παράγεται να είναι πολύ χαμηλή. Επιπλέον, σύμφωνα με τα σημερινά εμπορικά δεδομένα η πώληση της κομπόστας είναι μειωμένη με αποτέλεσμα ακόμα και το κέρδος που θα μπορούσε να υπάρξει να είναι ελάχιστο. Τέλος, λόγω του ότι πρόκειται για μια βιολογική διεργασία, υπάρχει πλήθος παραγόντων οι οποίοι είναι δυνατόν να δυσχεραίνουν ή ακόμα και να παύσουν την ολοκλήρωση της διαδικασίας [14].

1.2.4 Αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση είναι μια φυσική διεργασία, η οποία χρησιμοποιείται και ως μέθοδος διαχείρισης υγρών αποβλήτων. Αναερόβιοι



μικροοργανισμοί αναπτύσσονται καταναλώνοντας το οργανικό φορτίο ενός απόβλητου σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Κατά τη διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα ταυτόχρονη μείωση του οργανικού φορτίου και παραγωγή μίγματος αερίων, με κυριότερο το μεθάνιο, το οποίο μπορεί ανάλογα με την παραγόμενη ποσότητα, αλλά και με την αναλογική ποσότητα του εντός του μίγματος του αερίου (βιοαερίου), να χρησιμοποιηθεί αργότερα για την παραγωγή ενέργειας, είτε με άμεση καύση του (παραγωγή θερμότητας), είτε με τη χρήση του ως καύσιμο σε ηλεκτροπαραγωγά ζεύγη (παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας).

Η αναερόβια χώνευση ως διεργασία χωρίζεται σε τέσσερις φάσεις, σε καθεμία από τις οποίες συμμετέχει και διαφορετική κατηγορία μικροοργανισμών.

1. Υδρόλυση. Στην πρώτη φάση της διεργασίας, τα βακτήρια μετατρέπουν τις περίπλοκες μη υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις (πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες και νουκλεϊκά οξέα), σε απλούστερες υδατοδιαλυτές (μονοσακχαρίτες, λιπαρά οξέα, αμινοξέα και πουρίνες-πυριμιδίνες).
2. Οξεογέννεση. Τα οξεογόνα βακτήρια έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν τα προϊόντα της υδρόλυσης σε αλκοόλες, πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), υδρογόνο (H_2) και αμμωνία (NH_3).
3. Οξικογέννεση. Τα οξικογόνα βακτήρια μετατρέπουν τις αλκοόλες και τα πτητικά λιπαρά οξέα σε οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), υδρογόνο (H_2) και αμμωνία (NH_3).
4. Μεθανογέννεση. Είναι η σημαντικότερη φάση της αναερόβιας χώνευσης καθότι σ' αυτήν ουσιαστικά απελευθερώνεται όλη τη χημική ενέργεια του εισερχόμενου υλικού. Σε αυτήν τη φάση τα μεθανογόνα βακτήρια προκαλούν τη μετατροπή του οξικού οξέως σε μεθάνιο (CH_4), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό (H_2O).



Ιδιαίτερα σημαντικό είναι ότι η μεθανογέννεση ξεκινά από τη στιγμή που παράγεται οξικό οξύ. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η μεθανογέννεση είναι δυνατόν να ξεκινήσει ακόμα και μετά την ολοκλήρωση της πρώτης φάσης της διεργασίας (υδρόλυση), άρα στο μείγμα αερίων (βιοαέριο) είναι δυνατόν να περιέχεται μεθάνιο από πολύ νωρίς [15].

Τα πλεονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης είναι τόσα που την καθιστούν ιδιαίτερα συμφέρουσα, κυρίως για μεγάλες πτηνοτροφικές μονάδες. Πρώτα απ' όλα, η μέθοδος αυτή ενδείκνυται για αγροτοβιομηχανικά απόβλητα, καθότι επιτυγχάνεται υψηλή απομάκρυνση οργανικού φορτίου [16]. Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η μικρή ανάγκη ενέργειας που απαιτείται για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, η οποία μάλιστα είναι δυνατόν να εξασφαλιστεί από την καύση του παραγόμενου βιοαερίου σε ηλεκτροπαραγωγά ζεύγη. Το βιοαέριο που παράγεται από την αναερόβια χώνευση μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για παραγωγή θερμότητας [17]. Επιπλέον, το κόστος της συντήρησης της αναερόβιας λάσπης είναι χαμηλό, καθότι η καλά προσαρμοσμένη λάσπη είναι δυνατόν να διατηρηθεί ενεργή χωρίς τροφοδοσία ακόμα και έναν ολόκληρο χρόνο [18]. Σημαντικό είναι ότι τα οξικογόνα και τα μεθανογόνα βακτήρια έχουν μικρό συντελεστή απόδοσης βιομάζας. Αυτό συνεπάγεται μικρές απαιτήσεις για θρεπτικά στοιχεία [16] και ταυτόχρονα μικρή παραγωγή βιομάζας [19]. Τέλος, πρέπει να επισημανθεί ότι η αναερόβια λάσπη μετά από ένα σύντομο διάστημα αναερόβιας χώνευσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπως το "κομπόστ", εφόσον πληροί τις κατάλληλες προϋποθέσεις [20], ενώ αντίστοιχα τα υγρά απόβλητα της αναερόβιας χώνευσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατόπιν επεξεργασίας για το πότισμα του αγρού προσφέροντας του ταυτόχρονα θρεπτικά στοιχεία (λίπανση) [21].

Τα μειονεκτήματα της αναερόβιας μεθόδου είναι λίγα και κυρίως εύκολα αντιμετωπίσιμα, ώστε να μη δημιουργούνται σοβαρά προβλήματα στη



διεργασία. Βασικό πρόβλημα είναι η εξάρτηση της διεργασίας από τη θερμοκρασία. Αυτό πρακτικά σημαίνει απαίτηση ενέργειας για την διατήρηση της θερμοκρασίας [17], με αποτέλεσμα την αύξηση του λειτουργικού κόστους της επένδυσης που καθιστά την αναερόβια χώνευση μια ακριβή μέθοδο διαχείρισης. Το σημαντικότερο μειονέκτημα της μεθόδου είναι η ευαισθησία των μεθανογόνων βακτηρίων σε μεγάλο φάσμα τοξικών ουσιών [17]. Αυτό ουσιαστικά δυσχεραίνει την λήψη αποφάσεων σχετικά με τα χωνευόμενα απόβλητα. Τελευταίο, άξιο αναφοράς, μειονέκτημα είναι η μικρή ικανότητα καταστροφής των παθογόνων μικροοργανισμών σε μεσόφιλες συνθήκες [16]. Αυτό προκαλεί προβλήματα σε περίπτωση άμεσης χρήσης του χωνεύματος ή των υγρών αποβλήτων στον αγρό χωρίς πρότερη αναερόβια επεξεργασία.



1.3 Υπάρχουσα έρευνα στον τομέα της Αναερόβιας Χώνευσης

Η αρχική έρευνα στον τομέα της Αναερόβιας Χώνευσης επικεντρώθηκε στο διαχωρισμό της διεργασίας σε στάδια, ανάλογα με τους μικροοργανισμούς που συμμετέχουν σε αυτά. Η επικρατούσα άποψη που προτάθηκε από τους αναφέρεται σε τρία στάδια (υδρόλυση, οξεογένεση και μεθανογένεση) [22], [23]. Παρόλ'αυτά, επιπλέον έρευνες έδειξαν ότι τα στάδια αυτά δύναται να διαφέρουν ανάλογα με τη φύση των χρησιμοποιούμενων αποβλήτων [24], [25], [26].

Σημαντικό μέρος των ερευνητών εστίασε στους παράγοντες παρεμπόδισης της διεργασίας, οι οποίοι ακόμα και σήμερα δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως [27]. Οι κύριοι παράγοντες που προκαλούν παρεμπόδιση είναι το pH [28], [29], η συγκέντρωση του προπιονικού οξέος [30], [31] και η συγκέντρωση της αμμωνίας [32], [33], [34], [35], [36]. Σημασία έχει δοθεί όμως και στις χημικές αναλύσεις, προκειμένου να είναι ακόμα πιο ασφαλής η εξαγωγή συμπερασμάτων [37], [38], [39].

Ένας τομέας που διχάζει τους ερευνητές είναι οι βέλτιστες θερμοκρασιακές συνθήκες για την αύξηση της παραγωγής βιοαερίου, αφού υπάρχουν ενθαρρυντικά αποτελέσματα τόσο σε θερμόφιλες, όσο και σε μεσόφιλες συνθήκες [40], [41]. Θεωρείται όμως ότι πέρα από το μειονέκτημα της διατήρησης της θερμοκρασίας, η αναερόβια χώνευση σε θερμόφιλες συνθήκες αποδίδει καλύτερα αποτελέσματα [42], [43], [44].

Στα τέλη του 20ου αιώνα εντάθηκε η συζήτηση σχετικά με τις μεθόδους προεπεξεργασίας των στερεών αποβλήτων, με σκοπό τη βελτίωση της παραγωγής βιοαερίου. Οι μέθοδοι που προτάθηκαν ήταν δύο: η μηχανική προεπεξεργασία για την αύξηση της διαλυτότητας [45], [46], [47] και η αύξηση της διαλυτότητας με άλλες μεθόδους (χημική ή θερμική επεξεργασία) [45], [46]. Ενώ για την πρώτη μέθοδο τα αποτελέσματα των



ερευνητών φαίνεται να συμφωνούν, για τη δεύτερη φαίνεται να υπάρχει διαφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων.

Μια μέθοδος που προτάθηκε για τη βελτίωση της παραγωγής βιοαερίου ήταν η συγχώνευση αποβλήτων με διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Παρότι η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε για πρώτη φορά το 1990 [22], παρέμεινε αχρησιμοποίητη μέχρι περίπου το 1997, οπότε οι ερευνητικές ομάδες ανά τον κόσμο άρχισαν να ασχολούνται διεξοδικά με αυτή τη μέθοδο [47], [48], [49], [50], [51]. Η έρευνα στο τμήμα αυτό της αναερόβιας χώνευσης συνεχίζεται μέχρι σήμερα, αφού φαίνεται ότι τα αποτελέσματα είναι περισσότερο από ενθαρρυντικά.

Οι ερευνητές την τελευταία 10ετία φαίνεται να έχουν δώσει βάση στην αναερόβια χώνευση και συγχώνευση αποβλήτων που προέρχονται από τον αγροτικό ή αγροτοβιομηχανικό τομέα. Χαρακτηριστικά απόβλητα που χρησιμοποιούνται τόσο ως κύρια απόβλητα, όσο και ως δευτερεύοντα απόβλητα στην αναερόβια συγχώνευση είναι τα απόβλητα εκτροφών [34], [52], [53], [54], τα απόβλητα ελαιοτριβείων [55], [56], απόβλητα τυροκομείων [57], [58], απόβλητα σφαγείων [59], [60], [61], [62], απόβλητα από γεωργικές δραστηριότητες (φρούτα κλπ) [63], [64].



2. Υλικά και Μέθοδοι

2.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία και γίνεται σύντομη παρουσίαση των πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

2.2 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH γίνεται με εμβάπτιση του αισθητήρα ενός φορητού, βαθμονομημένου, ηλεκτρονικού pH-μέτρου (Hanna Instruments, pH 211, Microprocessor pH meter) σε δείγμα όγκου 1-2 ml.

2.3 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Ο προσδιορισμός των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφική μέθοδο [65].

Ολικά στερεά (Total Solids, TS) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (Volatile Solids, VS) αποτελούν το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών, το οποίο εξαερώνεται στους 550°C.

Για τον προσδιορισμό των TS, γνωστή ποσότητα καλώς αναμεμειγμένου δείγματος μεταφέρεται σε προζυγισμένο σκαφίδιο πορσελάνης και τοποθετείται σε πυριαντήριο προς ξήρανση στους 103–105 °C, για 24 ώρες. Μετά το πέρας του χρόνου, εάν το σκαφίδιο έχει αποκτήσει σταθερό βάρος, ζυγίζεται. Η αύξηση του βάρους του σκαφιδίου αντιπροσωπεύει τα ολικά στερεά.

Για τον προσδιορισμό των VS το σκαφίδιο στο οποίο έχουν ξηρανθεί τα ολικά στερεά πυρακτώνεται, σε φούρνο στους 550 °C για 2 ώρες οπότε



αποκτά σταθερό βάρος. Η μείωση του βάρους του σκαφιδίου αντιστοιχεί στα πτητικά στερεά.

2.4 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα

Ο οργανικός άνθρακας στα απόβλητα είναι το σύνολο των οργανικών ενώσεων με τον άνθρακα να βρίσκεται σε διάφορες οξειδωτικές βαθμίδες. Για να προσδιοριστεί η ποσότητα του ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC), οι οργανικές ενώσεις πρέπει να αποδομηθούν προς CO₂. Η μετατροπή αυτή γίνεται με οξείδωση σε υψηλή θερμοκρασία.

Για τον προσδιορισμό του TOC αρχικά μετράται ο ολικός άνθρακας (Total Carbon, TC) και στη συνέχεια ο ανόργανος άνθρακας (Inorganic Carbon, IC).

Η ποσότητα του TOC δίνεται από τον τύπο:

$$TC - IC = TOC$$

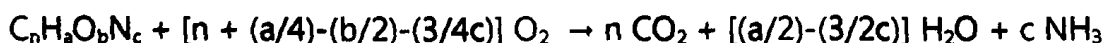
Για τον προσδιορισμό του TOC χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος που περιλαμβάνει συνδυασμό καύσης (προσδιορισμός TC) και υπέρυθρης ακτινοβολίας (προσδιορισμός IC). Για την καύση προζυγισμένο δείγμα 50 mg μεταβιβάστηκε σε σκαφίδιο πορσελάνης, το οποίο εν συνεχεία τοποθετήθηκε σε προθερμασμένο θάλαμο αντίδρασης (τύπου SSM-5000A, Shimadzu). Αντίστοιχη ποσότητα δείγματος χρησιμοποιήθηκε και για τον προσδιορισμό του IC. Μετά από προσθήκη 0.3 ml H₃PO₄ το δείγμα τοποθετήθηκε στον αντίστοιχο προθερμασμένο θάλαμο αντίδρασης.

Το CO₂ που παράγεται και στις 2 περιπτώσεις μεταφέρεται στο TOC-V csn, όπου μέσω υπέρυθρης ακτινοβολίας υπολογίζεται η ποσότητα του TC και του IC. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των TC και IC γίνεται με την βοήθεια "προτύπων καμπυλών", που έχουν προκύψει από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης άνθρακα διαφόρων αραιώσεων.



2.5 Προσδιορισμός χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου

Ο προσδιορισμός του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD) χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του οργανικού φορτίου και αντιστοιχεί στη συνολική ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση του οργανικού άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί και βασίζεται στο γεγονός ότι σχεδόν όλες οι οργανικές ενώσεις μπορούν να οξειδωθούν με τη δράση κάποιου ισχυρού οξειδωτικού μέσου σε όξινο περιβάλλον.



Ο προσδιορισμός του διαλυτού χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (Dissolved Chemical Oxygen Demand, DCOD) γίνεται με τη μέθοδο κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση στα 600 nm σε φασματοφωτόμετρο (Hach DR/2010), όπως περιγράφεται στη βιβλιογραφία [66].

Να σημειωθεί ότι η επαναρροή είναι απαραίτητη εξαιτίας της ύπαρξης πτητικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες κάτω από τις συνθήκες θέρμανσης μπορούν να διαφύγουν. Η μέθοδος βασίζεται στη φωτομέτρηση των ιόντων Cr^{3+} , τα οποία προκύπτουν από την αναγωγή του $K_2Cr_2O_7$ κατά την οξείδωση του οργανικού υλικού. Προφανώς όσο περισσότερο διχρωμικό κάλιο έχει αντιδράσει, τόσο μεγαλύτερη είναι η απορρόφηση που λαμβάνεται κατά τη φωτομέτρηση. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού COD γίνεται με αναγωγή της απορρόφησης σε συγκέντρωση, με τη βοήθεια "πρότυπης καμπύλης" βαθμονόμησης. Η καμπύλη αυτή προκύπτει με φωτομέτρηση πρότυπων δειγμάτων γνωστού διαλυτού COD.



2.6 Προσδιορισμός ολικού αζώτου κατά Kjeldahl

Η μέθοδος Kjeldahl προσδιορίζει το άζωτο που βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα -3 [67].

Για τη χώνευση χρησιμοποιήθηκε συσκευή Hach Digesdahl Digestion 23130-20 με φιάλες χωρητικότητας 100 ml. Η βασική αρχή του προσδιορισμού είναι η εξής: παρουσία θειικού οξέος (H_2SO_4), θειικού καλίου (K_2SO_4) και θειικού υδραργύρου ($HgSO_4$) σε θερμοκρασία βρασμού του θειικού οξέος ($440^\circ C$), το οργανικό άζωτο και η ελεύθερη αμμωνία μετατρέπονται σε αμμωνιακό άλας (NH_4HSO_4), αφού προηγηθεί οξείδωση (χώνευση) του οργανικού υλικού. Ως ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα αναφέρεται η οξείδωση της αλανίνης [68].



Μετά το τέλος της χώνευσης, προστίθεται υδροξείδιο του καλίου ώστε να ανέβει η τιμή pH σε αλκαλικά επίπεδα και στη συνέχεια αντιδραστήριο Nessler. Ο προσδιορισμός του ολικού αζώτου γίνεται με φωτομέτρηση στα 460 nm σε φασματοφωτόμετρο (τύπου Hach DR/2010).

2.7 Απομόνωση φαινολών

Πριν από τη μέτρηση των φαινολικών συστατικών απαιτείται μια προεπεξεργασία του δείγματος με σκοπό την απομόνωση των φαινολικών ενώσεων και τη συμπύκνωση τους. Αρχικά, 10 ml δείγματος οξινίζονται σε pH 2 με μυρμηκικό οξύ. Η οξίνιση είναι απαραίτητη για την απομόνωση των ο-φαινολών [69].

Στη συνέχεια, ακολουθεί υγρή-υγρή εκχύλιση με 20 ml *n*-εξανίου. Με τη χρήση του *n*-εξανίου απομονώνονται οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια που δύναται να επηρεάσουν το αποτέλεσμα των μετρήσεων. Επιλέγεται η υδατική φάση και η διαδικασία επαναλαμβάνεται 3 φορές. Ακολούθως



πραγματοποιείται υγρή-υγρή εκχύλιση με 10 ml οξικού αιθυλεστέρα. Συλλέγεται η οργανική φάση. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται 5 φορές. Στην οργανική φάση που έχει συλλεχθεί απομακρύνεται η τυχούσα υγρασία με προσθήκη άνυδρου χλωριούχου καλίου. Στη συνέχεια εξατμίζεται ο διαλύτης σε περιστροφικό εξατμιστήρα (Rotavapor R-200, Buchi) και το στερεό υπόλειμμα επαναδιαλύεται σε 3 ml μεθανόλης (αναλυτικής καθαρότητας).

2.8 Μέτρηση συγκέντρωσης φαινολικών

Για τον προσδιορισμό των φαινολικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Folin-Ciocalteu [70]. Η μέθοδος αυτή ανιχνεύει το σύνολο των υδροξυ-φαινολομάδων (phenolic hydroxyl groups) που υπάρχει σε ένα δείγμα χωρίς όμως διαχωρισμό μεταξύ μονομερών, διμερών και μεγαλύτερων φαινολικών συστατικών. Η μέθοδος βασίζεται στην ικανότητα των φαινολικών ενώσεων να ανάγουν τις ενώσεις του φωσφορομολυβδαινικού και του φωσφοβολφραμικού οξέος που περιέχονται στο αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, δημιουργώντας χρωμοφόρες ενώσεις (μπλε χρώματος). Από την τιμή της απορρόφησης των χρωμοφόρων αυτών ενώσεων σε φασματοφωτόμετρο (Cary 50, Varian) στα 760 nm, προσδιορίζεται η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων. Επειδή η αναγωγική δράση (μεταφορά ηλεκτρονίων) των φαινολικών ενώσεων προάγεται σε αλκαλικό περιβάλλον, κατά την εφαρμογή της μεθόδου γίνεται προσθήκη διαλύματος ανθρακικού νατρίου. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων γίνεται από την πρότυπη καμπύλη συγκέντρωσης έναντι απορρόφησης για κάθε μια συγκεκριμένη φαινολική ένωση. Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης χρησιμοποιήθηκε το γαλλικό οξύ και η τιμή της συγκέντρωσης των



φαινολικών ενώσεων κάθε δείγματος εκφράζεται σε ισοδύναμο γαλλικού οξέος και κατ' αντιστοιχία σε ml/l φαινολών.

2.9 Μέτρηση πτητικών λιπαρών οξέων

Η μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs) γίνεται σε αέριο χρωματογράφο (Shimadzu GC-17A). Η στήλη διαχωρισμού είναι τριχοειδής (Νυκoi, μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0.53 mm και φιλμ 0.5 μm) και ο ανιχνευτής είναι φλόγας ιονισμού, όπου η φλόγα εξασφαλίζεται από την καύση υδρογόνου με παροχή συνθετικού αέρα. Το φέρον αέριο είναι ήλιο με ταχύτητα ροής 10 ml/min. Όλα τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι υψηλής καθαρότητας (99.999%).

1 ml δείγματος εγχέεται με μικροσύριγγα στο θερμαινόμενο θάλαμο του χρωματογράφου. Για την ανάλυση των πτητικών λιπαρών οξέων χρησιμοποιείται θερμοκρασιακό πρόγραμμα στήλης (διάρκειας 16 λεπτών περίπου), στο οποίο αρχικά η θερμοκρασία της στήλης είναι 100 °C και αυξάνεται σταδιακά με ρυθμό 10 °C ανά λεπτό μέχρι τους 200 °C. Η θερμοκρασία στον ανιχνευτή διατηρείται σταθερή στους 200 °C. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των οξέων γίνεται με τη βοήθεια "προτύπων καμπυλών", που έχουν προκύψει από μετρήσεις διαλυμάτων οξέων πολύ υψηλής καθαρότητας σε διάφορες αραιώσεις.

2.10 Μέτρηση σύστασης σε μεθάνιο του παραγόμενου βιοαερίου

Η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο γίνεται επίσης σε αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC-2014), ο οποίος είναι εξοπλισμένος με πακτωμένη στήλη (60/80 Carboxen 1000, μήκους 15' x 1/8" OD) και με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD). Το φέρον αέριο είναι ήλιο και προωθεί τα δείγματα όγκου 0,15 ml, τα οποία



εισάγονται με ταχύτητα ροής 30 ml/min τη βοήθεια σύριγγας στη στήλη. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που χρησιμοποιείται στη στήλη ξεκινά από θερμοκρασία 35 °C (5 λεπτά) και αυξάνεται με ρυθμό 20 °C/min μέχρι τους 225 °C. Η θερμοκρασία στον ανιχνευτή είναι στους 180 °C, ενώ η θερμοκρασία στο σύστημα εισαγωγής του δείγματος είναι στους 70 °C. Ο προσδιορισμός της σύστασης σε μεθάνιο γίνεται, και σε αυτήν την περίπτωση, με τη βοήθεια προτύπων καμπυλών, που έχουν προκύψει από μετρήσεις αερίων δειγμάτων όγκου 1 ml γνωστής σύστασης σε μεθάνιο.

2.11 Πειραματικές διατάξεις

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων μικρής κλίμακας χρησιμοποιήθηκαν φιαλίδια όγκου 118 ml. Ο όγκος εργασίας ήταν τα 65 ml, τα οποία αποτελούνταν από 3 ml δείγματος και 62 ml εμβολίου. Στα φιαλίδια προκλήθηκαν αναερόβιες συνθήκες με τη χρήση ρεύματος αζώτου. Στη συνέχεια σφραγίστηκαν με ελαστικούς δακτυλίους από PTFE (Polytetrafluoroethylene) και επώαστηκαν για 21 ημέρες (υδραυλικός χρόνος παραμονής, Hydraulic Retention Time) σε θερμοκρασία 55 °C. Καθημερινά γινόταν μέτρηση της ποσότητας βιοαερίου που σχηματίζονταν και ανά δύο μέρες ανάλυση πτητικών λιπαρών οξέων και ποιοτικής σύστασης βιοαερίου. Στο πείραμα μεγάλης κλίμακας χρησιμοποιήθηκαν αναερόβιοι χωνευτήρες ολικής μίξης, κυλινδρικού σχήματος, συνολικού όγκου 50 l, με εξωτερική μόνωση για τη συγκράτηση της θερμοκρασίας. Εντός της δεξαμενής υπήρχε σύστημα ανάδευσης προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη επαφή βακτηρίων - απόβλητου.

Για την εισαγωγή και την εξαγωγή του απόβλητου χρησιμοποιήθηκαν λεπιδοφόρες αντλίες. Η χρήση αυτού του είδους αντλιών επελέγη για το πλεονέκτημα του τεμαχισμού του απόβλητου (αύξηση της επιφάνειας επαφής), που προσφέρει κατά τη μεταφορά του εντός του χωνευτήρα.



Η θέρμανση του απόβλητου επιτεύχθη με τη χρήση ενός κυκλοφορητή θερμού νερού, ο οποίος ελέγχεται από μικροπολογιστή. Με τον τρόπο αυτό έχουμε θέρμανση αρχικά και διατήρηση, στη συνέχεια, της θερμοκρασίας εντός των χωνευτήρων στους 55°C.

Το παραγόμενο βιοαέριο συγκεντρωνόταν στην οροφή του χωνευτήρα, από όπου διοχετευόταν σε έναν ογκομετρητή αερίου, οι μετρήσεις του οποίου καταγραφόταν ανά 8 ώρες.

Η διάρκεια του πειράματος ορίστηκε σε 42 ημέρες (2*HRT) και ο όγκος εργασίας σε 20 l. Ως ημέρα 0 ορίστηκε η ημέρα την οποία επετευχθη ο όγκος εργασίας. Καθημερινά εισαγόταν 800 ml μίγματος απόβλητου και εξαγόταν 720 ml από το επεξεργασμένο απόβλητο.

Πριν από την έναρξη εισαγωγής μίγματος καθορισμένης σύστασης, για χρονικό διάστημα μιας εβδομάδας, εισαγόταν καθημερινά περίπου 100 ml απόβλητου ώστε να υπάρχει προσαρμογή των μικροοργανισμών στη φύση των αποβλήτων και με αυτό τον τρόπο να επιτευχθεί επιτάχυνση της διεργασίας.

Το εμβόλιο που χρησιμοποιήθηκε προερχόταν από απόβλητα εκτροφείου αγελάδων γαλακτοπαραγωγής και κατά την έναρξη του πειράματος ήταν ήδη σταθεροποιημένο. Για τη βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων γινόταν τεμαχισμός του απόβλητου της πτηνοτροφίας και ομογενοποίηση του με τα άλλα απόβλητα.



3. Αποτελέσματα

3.1 Χαρακτηρισμός απόβλητου πτηνοτροφίας

Οι δειγματοληψίες του απόβλητου πτηνοτροφίας που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, έγιναν τον Μάιο του 2009, τον Δεκέμβριο του 2009 και τον Ιούνιο του 2010 σε πτηνοτροφική μονάδα που ανήκει στον Αγροτικό Πτηνοτροφικό Συνεταιρισμός Ιωαννίνων. Η συλλογή έγινε σε πλαστικά δοχεία 50 l. Στη συνέχεια, το απόβλητο μεταγγίστηκε σε δοχεία μικρότερης χωρητικότητας και κρατήθηκε σε κατάψυξη (- 21 °C) μέχρι τη χρήση του.

Οι μετρήσεις στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του απόβλητου επαναλήφθηκαν 3 φορές και στον πίνακα 2 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές αυτών των χαρακτηριστικών.

Πίνακας 2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του απόβλητου πτηνοτροφίας

pH	TS (g/g)	VS (g/g)	COD (mg/l)	Phenols (mg/l)	N (mg/l)	C/N
7.98	0.229	0.167	21780	3.9	8761.68	9:1

Όπως φαίνεται από τον πίνακα, το pH του απόβλητου είναι υψηλό και αγγίζει τα όρια της αναστολής της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης.

Τόσο στα ολικά στερεά, όσο και στα πτητικά στερεά δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διακυμάνσεις στις τιμές. Οι υψηλές τιμές που παρατηρούνται οφείλονται κυρίως στην ανάμιξη του απόβλητου με άχυρο, με σκοπό τη μείωση της υγρασίας.

Το διαλυμένο χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο, γενικά παρουσιάζει μια μικρή διακύμανση που πιθανόν να οφείλεται στην όχι απόλυτα ομοιογενή σύσταση του απόβλητου. Γενικά η συγκέντρωση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου είναι μέτρια και συνεπώς η οργανική φόρτιση του απόβλητου χαρακτηρίζεται ως μέτρια.

Το ολικό άζωτο κατά Kjeldahl εμφανίζει υψηλές τιμές, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του δείγματος σε αζωτούχες ενώσεις και κυρίως



πρωτεΐνες. Κατά την αποδόμηση των ενώσεων αυτών παράγεται κατά κύριο λόγο NH_3 , η οποία σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 2 mg/l είναι τοξική για τους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης.

Η αναλογία C/N είναι χαμηλή, με αποτέλεσμα η αναερόβια χώνευση να λαμβάνει χώρα, αλλά όχι με τα βέλτιστα δυνατά αποτελέσματα.

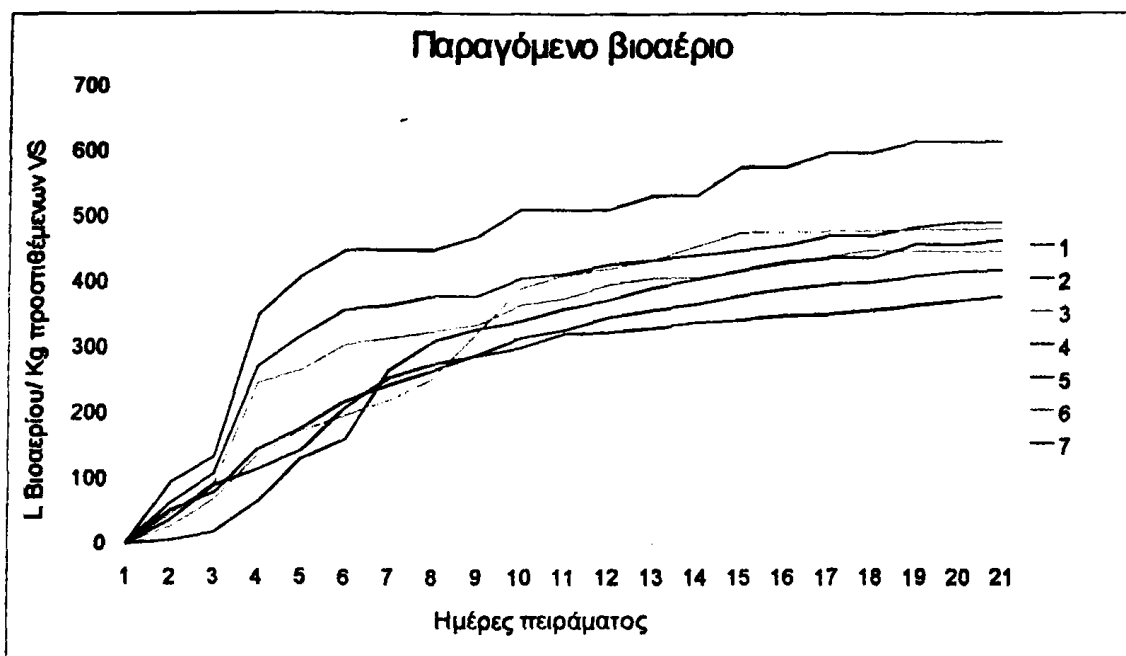
3.2 Πειράματα χώνευσης μικρής κλίμακας

Στα πειράματα μικρής κλίμακας χρησιμοποιήθηκε απόβλητο πτηνοτροφίας σε διάφορες αραιώσεις με απιονισμένο νερό. Η σύσταση των φιαλιδίων του πρώτου πειράματος εμφανίζονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3: Σύσταση φιαλιδίων πειράματος

Αριθμός Φιαλιδίου	Απόβλητο	Απιονισμένο νερό	pH
	πτηνοτροφίας (g)	(g)	
1	3	0	8.62
2	0.2	2.8	8.2
3	0.4	2.6	8.29
4	0.6	2.4	8.65
5	3	0	8.02
6	3	0	8.38
7	3	0	8.64
control	0	3	7.97

Η παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου κατά τη διάρκεια του πειράματος φαίνεται στο διάγραμμα 1.

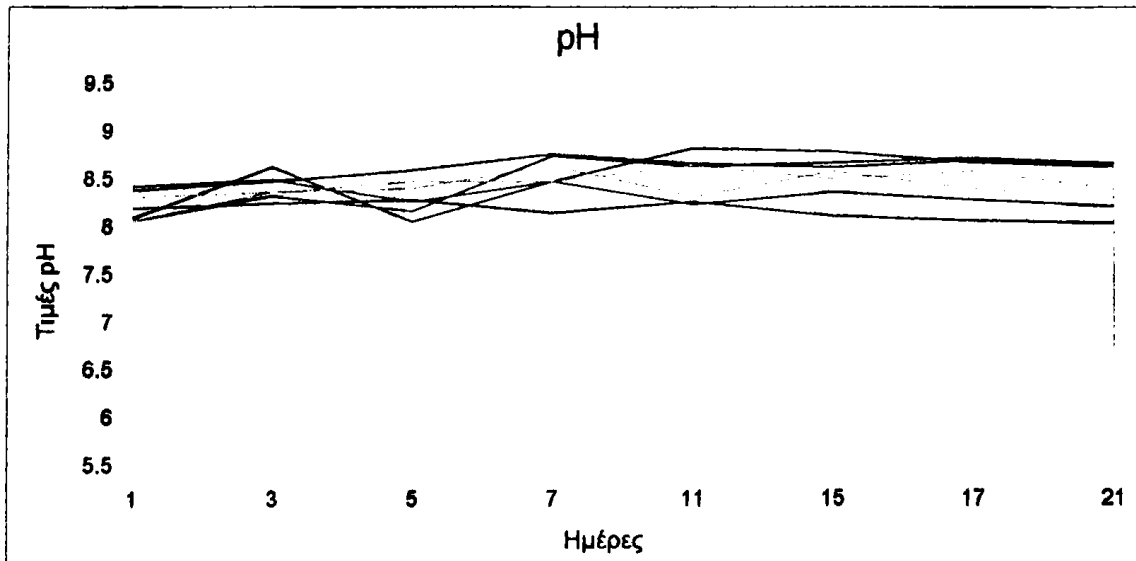


Διάγραμμα 1: Συσσωρευόμενη παραγωγή βιοαερίου

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η παραγωγή βιοαερίου στα όμοια δείγματα (δείγματα χωρίς αραίωση) δεν παρουσιάζει έντονη διακύμανση. Σημαντική ωστόσο, εμφανίζεται να είναι η διαφορά μεταξύ του δείγματος με τη μεγαλύτερη αραίωση και των υπολοίπων δειγμάτων. Το φιαλίδιο με τη μεγαλύτερη αραίωση φαίνεται να παρουσιάζει βέλτιστη παραγωγή βιοαερίου (0.6 m³ βιοαερίου/ Kg προστιθέμενων VS). Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι η αραίωση του δείγματος, δύναται να προσφέρει καλύτερα αποτελέσματα. Πιθανώς τούτο συμβαίνει επειδή με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται αραίωση των τοξικών ουσιών που προκαλούν αναστολή της διεργασίας. Επιπλέον, λόγω αραίωσης είναι δυνατή η καλύτερη μίξη και ανάδευση του δείγματος, καθώς και η αύξηση της κινητικότητας των μικροοργανισμών.

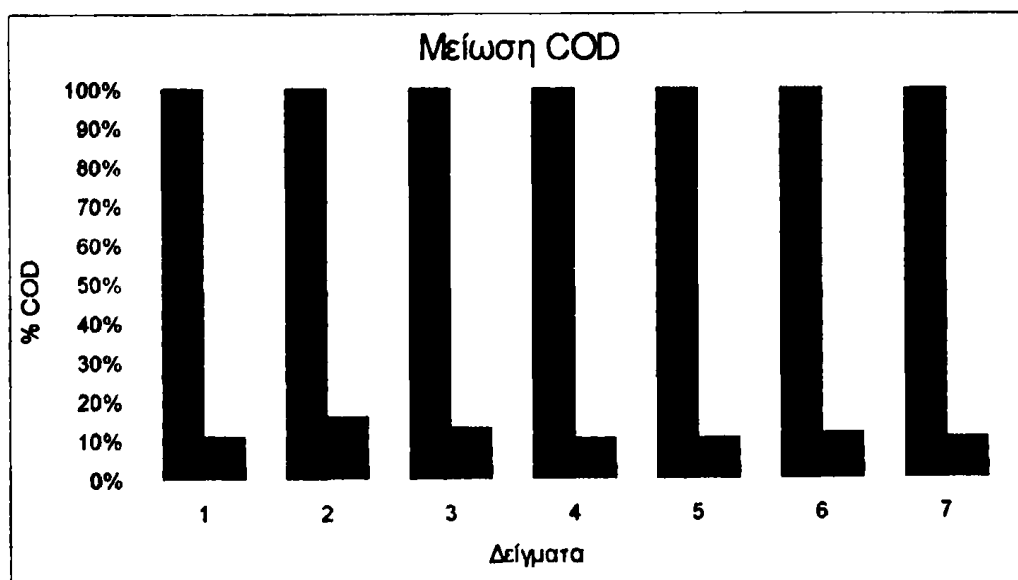
Το pH δε φαίνεται να επηρεάζεται ιδιαίτερα από την αραίωση του αποβλήτου με απιονισμένο νερό (διαγραμμα 2), με αποτέλεσμα η διεργασία της ανερόβιας χώννευσης να γίνεται σε οριακά ως προς το pH επίπεδα. Δεν παρατηρείται αναστολή της διεργασίας στα πειράματα μικρής κλίμακας, ωστόσο πιθανολογείται ότι σε μεγάλης κλίμακας πειράματα (αναερόβιοι

αντιδραστήρες 50 l) ή σε πραγματική κλίμακα, είναι δυνατόν να υπάρξει αναστολή λόγω συσσώρευσης τοξικών ενώσεων, με κυριότερη την NH_3 που είναι δεδομένο ότι θα παραχθεί και θα προκαλέσει περαιτέρω αύξηση του pH.



Διάγραμμα 2: Εξέλιξη του pH κατά τη διάρκεια του πειράματος

Σημαντικό είναι ότι η μείωση του ρυπαντικού φορτίου (μείωση COD), ακόμα και σε περιπτώσεις που η διεργασία κινείται στα όρια της αναστολής, αγγίζει το 87% (διάγραμμα 3). Η μείωση αυτή θεωρείται ικανοποιητική. Αντίστοιχο είναι και το ποσοστό μείωσης των VS, λόγω κατανάλωσής τους από τους μικροοργανισμούς που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση.



Διάγραμμα 3: Μείωση του COD



3.3 Πειράματα συγχώνευσης μικρής κλίμακας

3.3.1 Πείραμα 1

Από τα πρώτα πειράματα που διεξήχθησαν αποδείχθηκε ότι η αραίωση του απόβλητου πτηνοτροφίας αποφέρει καλύτερα αποτελέσματα. Για το λόγο αυτό αποφασίστηκε η συγχώνευση του απόβλητου πτηνοτροφίας με άλλα απόβλητα με υψηλά ποσοστά υγρασίας, χαμηλή συγκέντρωση ολικών στερεών, καθώς και υψηλή αναλογία C/N. Τα απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων τριών φάσεων (Olive mill waste water, OMWW) και τα απόβλητα τυροκομείου (Cheese Whey, CW). Η επιλογή των συγκεκριμένων δευτερευόντων αποβλήτων έγινε βάσει των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών (πίνακας 3) και της διαθεσιμότητάς τους στην περιοχή.

Πίνακας 3: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά δευτερευόντων αποβλήτων

Είδος απόβλητου	pH	TS (g/g)	VS (g/g)	COD (mg/l)	Phenols (mg/l)	N (mg/l)	C/N
OMWW	4.94	0.0420	0.0341	71480	3000	169	141:1
CW	7.83	0.0031	0.0004	1710	1.7	37	210:1

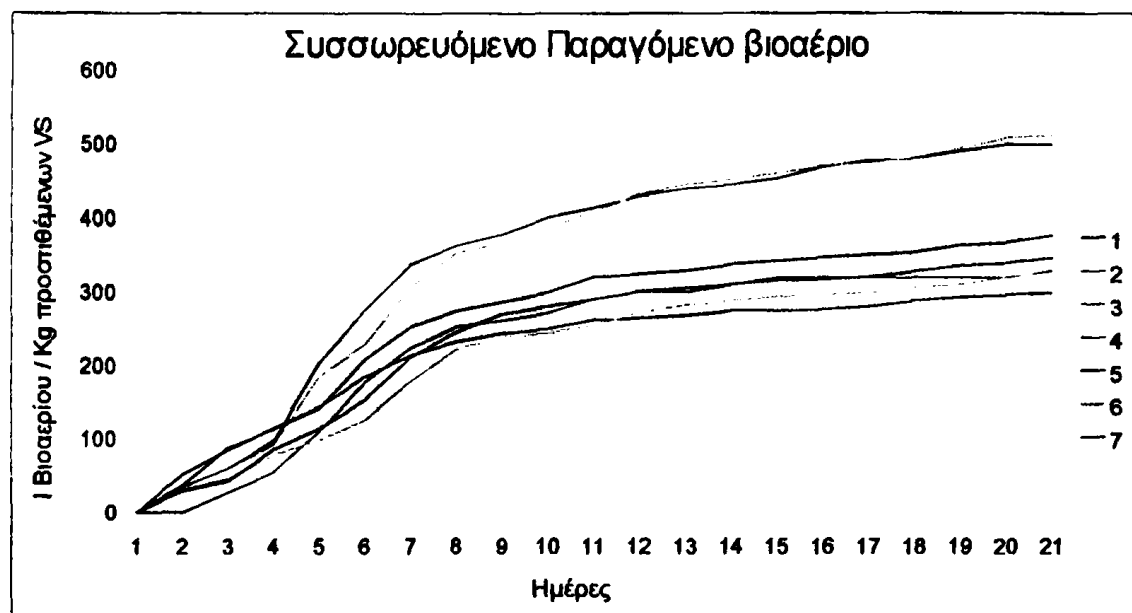
Για τη διεξαγωγή του πειράματος συγχωνεύτηκαν τα επιθυμητά απόβλητα στις αναλογίες που παρουσιάζονται στον πίνακα 4. Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν από τα δευτερεύοντα απόβλητα αντιπροσωπεύουν τις μέγιστες αναλογίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αντιδραστήρες μεγάλης χωρητικότητας. Το αρχικό pH των δειγμάτων παρουσιάζεται επίσης στον ίδιο πίνακα.



Πίνακας 4: Σύσταση φιαλιδίων πειράματος 1

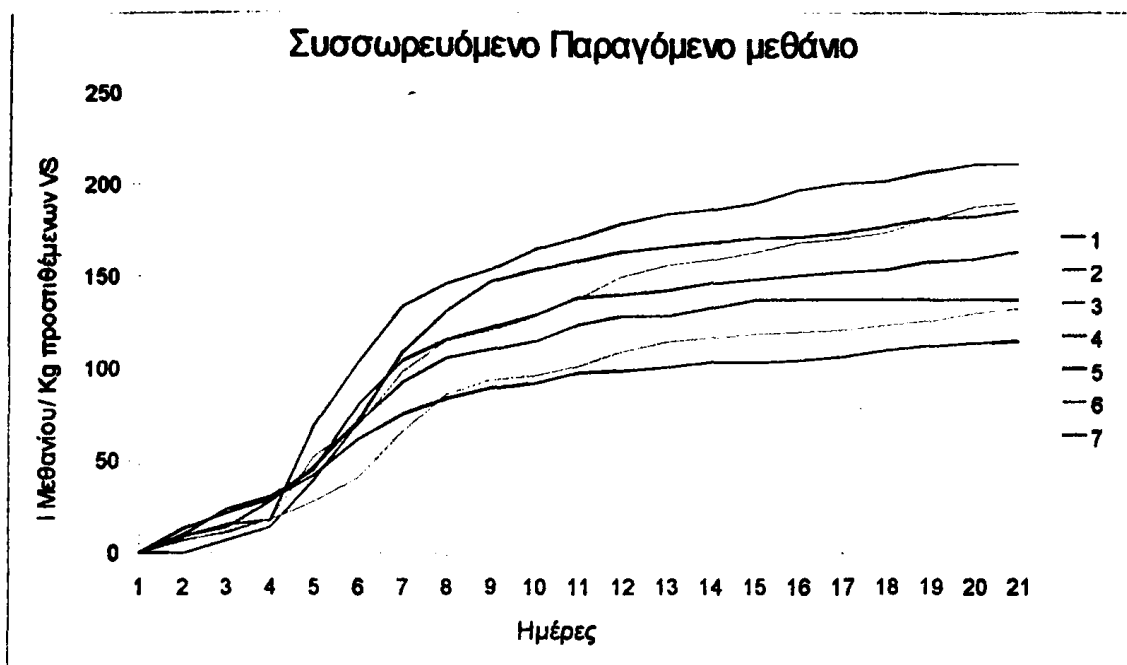
Αριθμός Φιαλιδίου	Απόβλητο πτηνοτροφίας (g)	Απόβλητο ελαιοτριβείου (g)	Απόβλητο τυροκομείου (g)	pH
1	3	0	0	8.05
2	1.6	0	1.4	6.94
3	2	0	1	7.02
4	1.3	1	0.7	7.13
5	1.2	1.2	0.6	7.03
6	1.5	1.5	0	7.22
7	2	1	0	7.23
control	0	0	0	7.97

Η παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου κατά τη διάρκεια του πειράματος φαίνεται στο διάγραμμα 4.



Διάγραμμα 4: Συσσωρευόμενη παραγωγή βιοαερίου

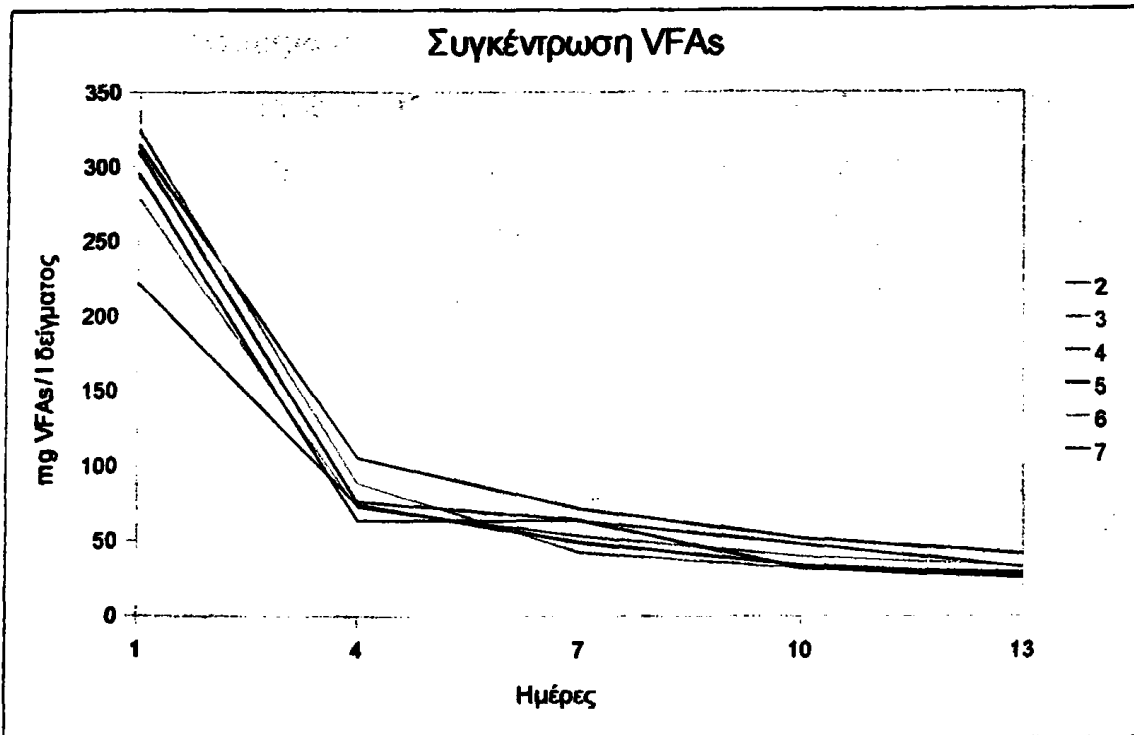
Όπως φαίνεται στο γράφημα, η αραίωση με απόβλητα ελαιοτριβείου δεν αποδίδει, όπως αναμενόταν, περισσότερο βιοαέριο παρά την αραίωση που προκαλεί στο αρχικό απόβλητο. Αυτό πιθανόν να συμβαίνει λόγω της υψηλής συγκέντρωσης φαινολών που υπάρχουν στο απόβλητο των ελαιοτριβείων. Συγκέντρωση φαινολών πάνω από 1g/l εμφανίζει παρεμποδιστική δράση στην αναερόβια χώνευση [28].



Διάγραμμα 5: Συσσωρευόμενη παραγωγή μεθανίου

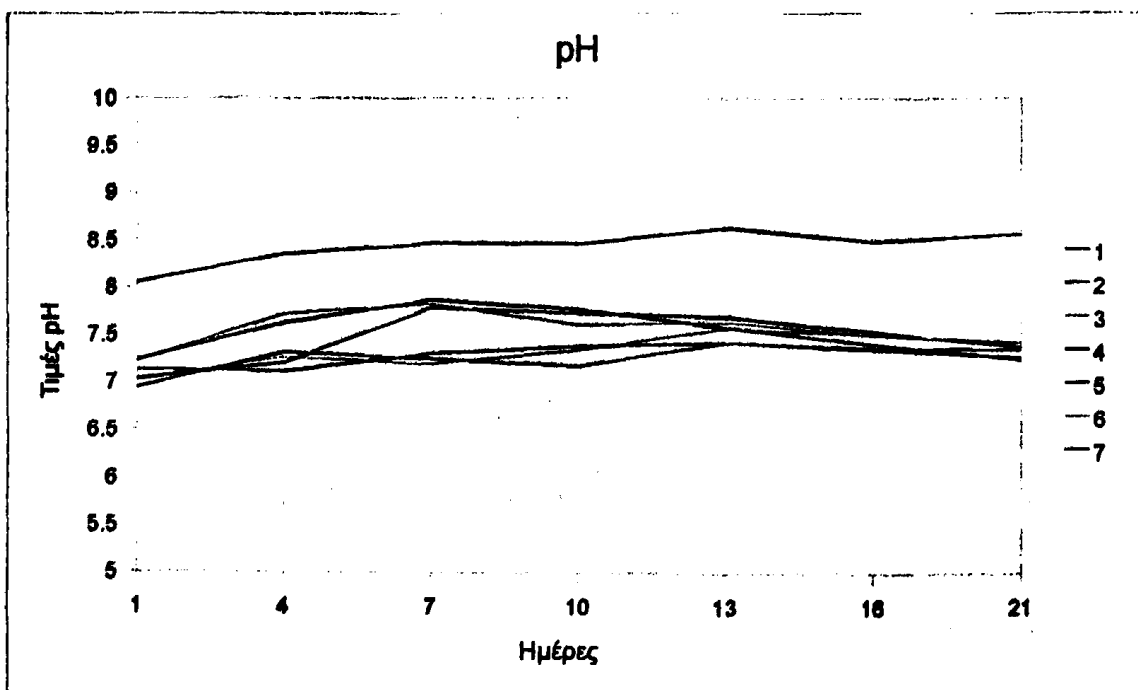
Όπως φαίνεται από το γράφημα παραγωγής μεθανίου (διάγραμμα 5), τα δείγματα που έχουν συγχωνευτεί με το απόβλητο του τυροκομείου συνεχίζουν να υπερτερούν έναντι των υπολοίπων στην παραγωγή μεθανίου. Σημαντικό είναι όμως ότι το δείγμα που περιέχει απόβλητο ελαιολιπιδίου (φιαλίδιο 7), προσεγγίζει την παραγωγή των δειγμάτων που περιέχουν απόβλητο τυροκομείου. Γίνεται εμφανές ότι παρ' ότι η ποσότητα του βιοαερίου που παράγεται από το δείγμα αυτό είναι χαμηλή, η περιεκτικότητά του σε μεθάνιο είναι μεγαλύτερη (αγγίζει το 65%).

Στο γράφημα που ακολουθεί (διάγραμμα 6) παρουσιάζεται η μείωση των VFAs κατά τη διάρκεια του πειράματος. Είναι εμφανές ότι τα δείγματά περιέχουν περίπου την ίδια ποσότητα VFAs, η οποία καταναλώνεται περίπου με τον ίδιο ρυθμό τις πρώτες 5 περίπου μέρες του πειράματος. Οι μετρήσεις μετά την 15η ημέρα παρουσίαζαν συγκεντρώσεις VFAs χαμηλότερες των ορίων μέτρησης του μηχανήματος και γι αυτό δεν παρουσιάζονται στο γράφημα. Γίνεται λοιπόν εύκολα αντιληπτό ότι οι συγκεντρώσεις των VFAs δεν είναι αυτές που παίζουν σημαίνοντα ρόλο στη διαφορετική παραγωγή βιοαερίου στα δείγματα.



Διάγραμμα 6: Μείωση συγκέντρωσης VFAs κατά τη διάρκεια του πειράματος

Το pH φαίνεται να επηρεάζει την παραγωγή βιοαερίου (διάγραμμα 7). Η εξασφάλιση pH χαμηλότερου του 8 βελτιώνει την απόδοση των μικροοργανισμών. Παρατηρείται μάλιστα ότι τα δείγματα με τη βέλτιστη παραγωγή βιοαερίου, έχουν μικρότερες τιμές pH από τα υπόλοιπα.



Διάγραμμα 7: Εξέλιξη pH κατά τη διάρκεια του πειράματος



3.3.2 Πείραμα 2

Η συγχώνευση αποβλήτων επαναλήφθηκε με διαφορετικές αναλογίες, με σκοπό να ελεγχθεί η υπόθεση ότι η συγχώνευση του απόβλητου πτηνοτροφίας με απόβλητο τυροκομείου παρέχει καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά την παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου. Οι συνθέσεις των δειγμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 5.

Πίνακας 5: Σύσταση φιαλιδίων πειράματος 2

Αριθμός Φιαλιδίου	Απόβλητο πτηνοτροφίας (g)	Απόβλητο ελαιοτριβείου (g)	Απόβλητο τυροκομείου (g)	pH
1	3	0	0	8.06
2	2.4	0.6	0	7.85
3	1.8	0.6	0.6	7.57
4	1.5	0.9	0.6	7.61
5	2.25	0	0.75	7.86
6	1.8	0	1.2	7.76
7	2	0	1	7.94
control	0	0	0	7.62

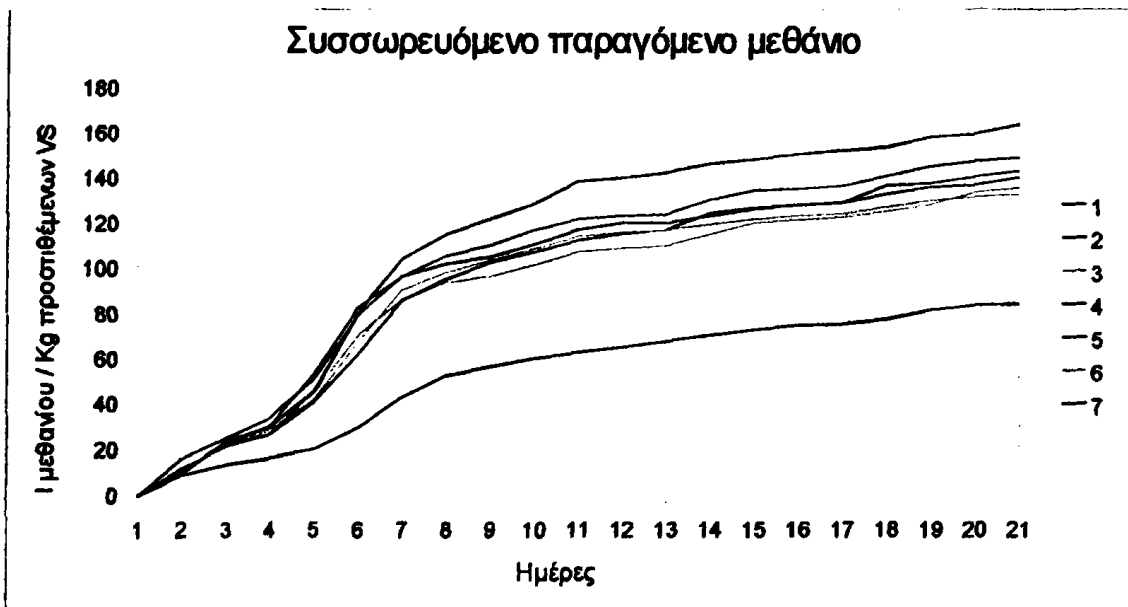


Διάγραμμα 8: Συσσωρευμένη παραγωγή βιοαερίου



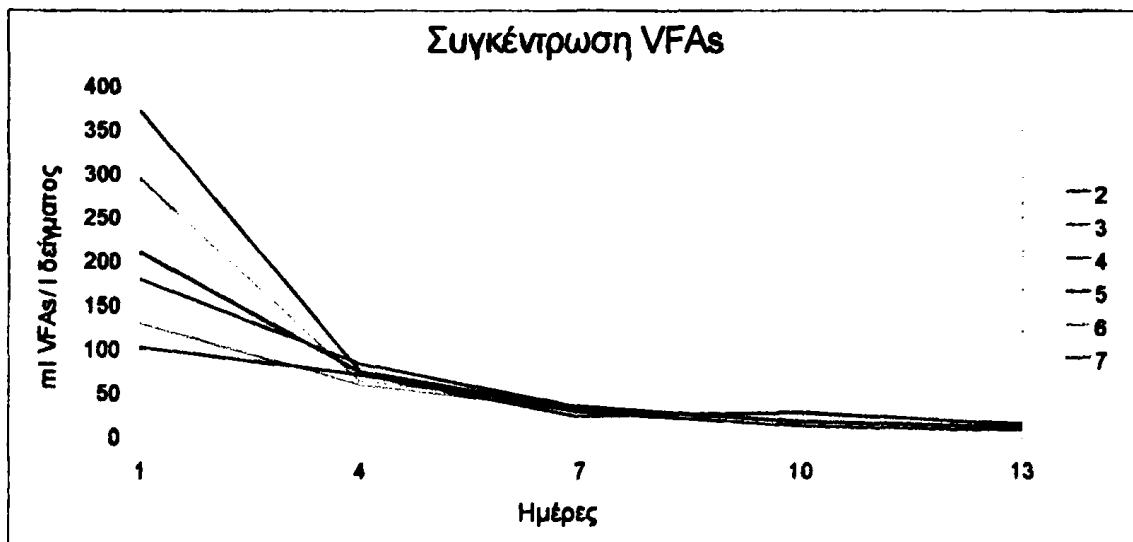
Στο διάγραμμα 8 φαίνεται όλα τα δείγματα να έχουν παράγει σχεδόν όμοια ποσότητα βιοαερίου. Ωστόσο και σε αυτήν την περίπτωση, το δείγμα που έχει συγχωνευτεί με απόβλητο τυροκομείου, παρουσιάζει μεγαλύτερη παραγωγή σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.

Όμοια εικόνα παρουσιάζουν τα δείγματα αναφορικά με την παραγωγή μεθανίου (διάγραμμα 9)



Διάγραμμα 9: Συσσωρευόμενη παραγωγή μεθανίου

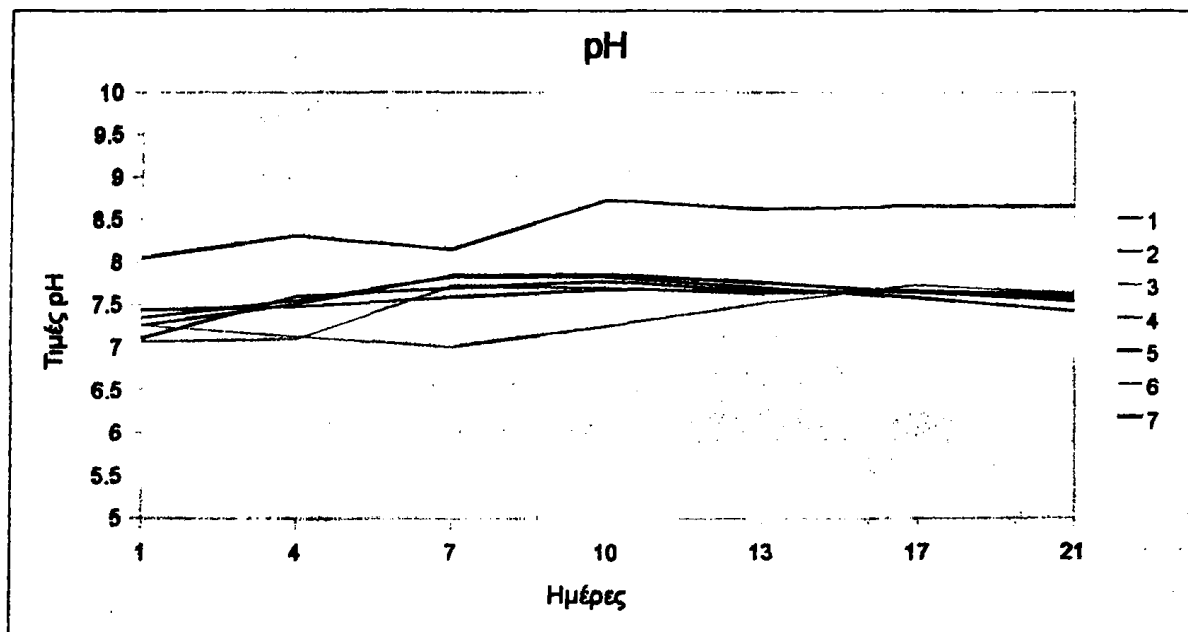
Η εικόνα της κατανάλωσης των VFAs δε φαίνεται να διαφέρει ιδιαίτερα από αυτήν του πειράματος 1 (διάγραμμα 10). Η κατανάλωση των VFAs γίνεται μέσα στις πρώτες 7 ημέρες και συνεχίζεται με αργούς ρυθμούς.



Διάγραμμα 10: Μείωση συγκέντρωσης VFAs κατά τη διάρκεια του πειράματος



Στο συγκεκριμένο πείραμα παρατηρούνται ελαφρώς υψηλότερες τιμές pH και αυτό φαίνεται να επηρεάζει άμεσα την παραγωγή βιοαερίου, καθώς η παραγωγή εμφανίζεται σαφώς μειωμένη. Ωστόσο, τα δείγματα βρίσκονται εντός του επιθυμητής περιοχής τιμών του pH και δεν παρουσιάζεται αναστολή στη διεργασία.



Διάγραμμα 11: Εξέλιξη pH κατά τη διάρκεια του πειράματος

3.4 Πειράμα συγχώνευσης μεγάλης κλίμακας

Για τη διεξαγωγή του πειράματος μεγάλης κλίμακας συγχωνεύτηκαν τα επιθυμητά απόβλητα στις αναλογίες που φαίνονται στον πίνακα 6. Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν ορίστηκαν έτσι ώστε τα ολικά στερεά να μη ξεπερνούν το 10.3%. Αυτή η συνθήκη τέθηκε ώστε να λειτουργούν ανεμπόδιστα οι αντλίες εισόδου και εξόδου και επιπλέον λόγω της χρήσης χωνευτήρων χαμηλής συγκέντρωσης στερεών. Ως δείγμα ελέγχου (control) επελέγη το απόβλητο από εκτροφή αγελάδων γαλακτοπαραγωγής. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζεται και το αρχικό pH των μιγμάτων.

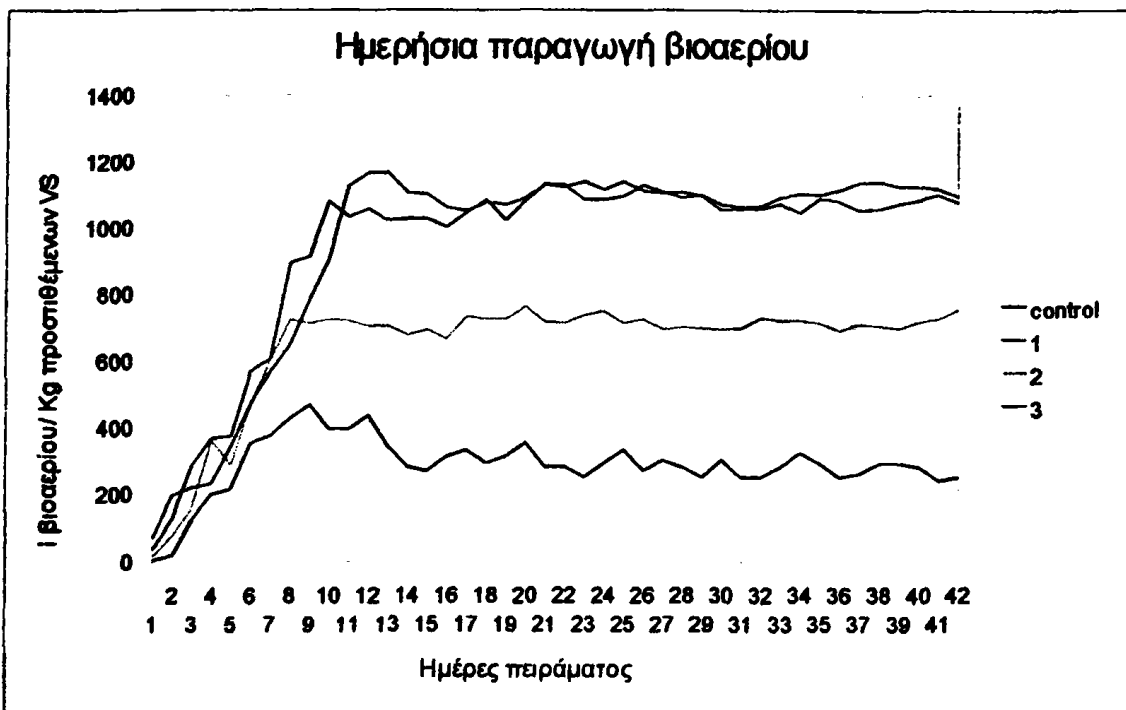
Πίνακας 6: Σύσταση μιγμάτων αντιδραστήρων μεγάλης κλίμακας

Αντιδραστήρας	Απόβλητο πηνοτροφείου (g)	Απόβλητο ελαιοτριβείου (g)	Απόβλητο τυροκομείου (g)	Απόβλητο αγελάδων (g)	Νερό βρύσης (g)	pH	C:N
Control	0	0	0	480	320	7,29	18/1
1	250	290	260	0	0	7,2	28/1
2	300	0	500	0	0	7,27	22/1
3	225	500	0	0	75	7,14	35/1

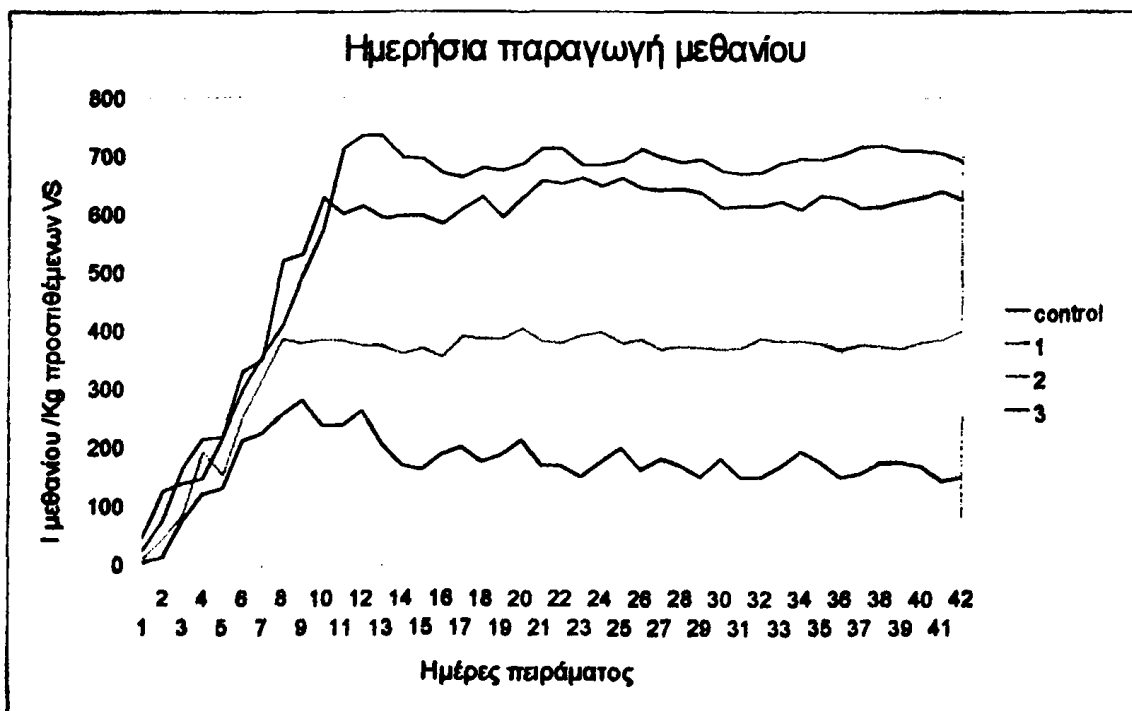
Στα γραφήματα 12 και 13, εμφανίζεται η ημερήσια παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του πειράματος. Παρατηρείται ότι από τη στιγμή της σταθεροποίησης της παραγωγής βιοαερίου (9η ημέρα διεξαγωγής του πειράματος) δεν υπάρχουν ιδιαίτερες διακυμάνσεις αυτής. Αυτό σημαίνει ότι η προσαρμογή των βακτηρίων λαμβάνει χώρα γρήγορα και δε φαίνεται να υπάρχει συσσώρευση τοξικών παραπροϊόντων, τα οποία θα προκαλούσαν παρεμπόδιση της διεργασίας. Σημαντικό επίσης είναι ότι ενώ στα πειράματα μικρής κλίμακας το μίγμα με απόβλητο τυροκομείου παρουσίαζε μεγαλύτερη παραγωγή από το αντίστοιχο με απόβλητο ελαιοτριβείου, στο πείραμα αυτό είναι αισθητή η διαφορά στην παραγωγή βιοαερίου υπέρ του μίγματος του ελαιοτριβείου. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην εβδομάδα προσαρμογής των αντιδραστήρων που προηγήθηκε του πειράματος. Η εβδομάδα αυτή έδωσε τη δυνατότητα στους μικροοργανισμούς να προσαρμοστούν καλύτερα στη φύση των αποβλήτων, καθώς και βοήθησε στην αύξηση του πληθυσμού των



κατάλληλων μικροοργανισμών που είναι ανθεκτικοί στις φαινόλες, κάτι που δε θα μπορούσε να συμβεί στα πειράματα μικρής κλίμακας. Εν αντιθέσει, μικρή φαίνεται να είναι η διαφορά μεταξύ του μίγματος που περιέχει ως δευτερεύον απόβλητο μόνο αυτό του ελαιοτριβείου και αυτού που περιέχει και τα δύο δευτερεύοντα απόβλητα.



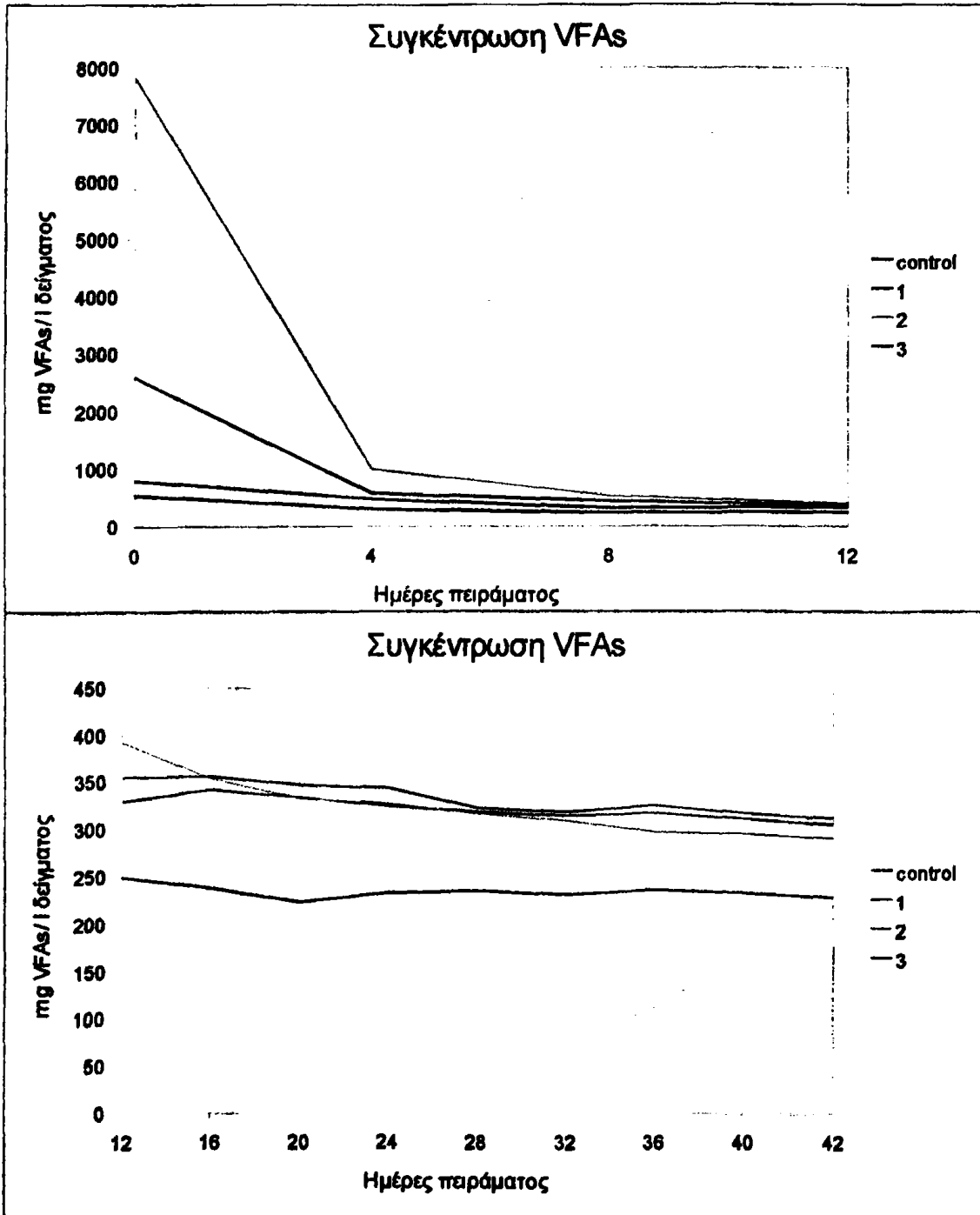
Διάγραμμα 12: Ημερήσια παραγωγή βιοαερίου



Διάγραμμα 13: Ημερήσια παραγωγή μεθανίου



Οι διαφορές μεταξύ των μιγμάτων στην παραγωγή μεθανίου φαίνεται να είναι αυξημένες σε σχέση με αυτές του βιοαερίου. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο σε κάθε περίπτωση. Τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα παρουσιάζει το μίγμα που περιέχει μόνο ελαιοτριβείο ως δευτερεύον απόβλητο (64%). Συμπεραίνεται ότι το μίγμα αυτό υπερτερεί τόσο σε ποσότητα βιοαερίου, όσο και σε ποιότητα.



Διάγραμμα 14: Μείωση συγκέντρωσης VFAs κατά τη διάρκεια του πειράματος

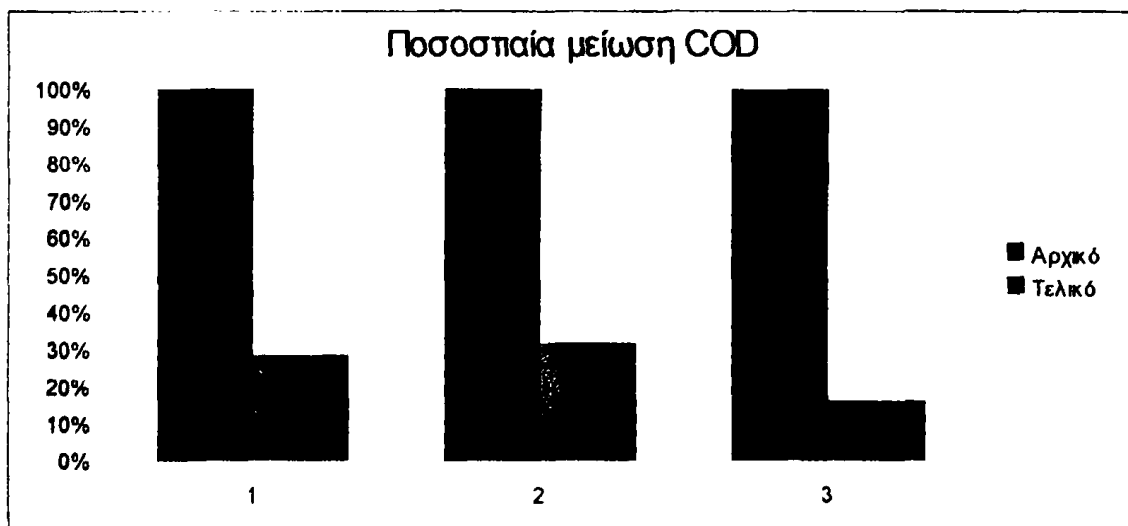


Στο διάγραμμα 14 παρουσιάζεται η μείωση των VFAs κατά τη διάρκεια του πειράματος. Είναι εμφανές ότι η αρχική συγκέντρωση VFAs διαφέρει αισθητά μεταξύ των δειγμάτων. Παρόλα αυτά, η εικόνα κατανάλωσης των VFAs παρουσιάζει όμοια εικόνα. Τις πρώτες 7 του πειράματος υπάρχει και η μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσής τους. Μετά της 9η ημέρα που έχουμε και τη σταθεροποίηση της παραγωγής του βιοαερίου, έχουμε και σταθεροποίηση της συγκέντρωσης των VFAs σε 330 mg VFAs/ l δείγματος. Γίνεται λοιπόν εύκολα αντιληπτό ότι οι συγκεντρώσεις των VFAs, παίζουν σημαίνοντα ρόλο στη παραγωγή βιοαερίου αφού η σταθεροποίηση της συγκέντρωσής τους γίνεται ταυτόχρονα με τη σταθεροποίηση της παραγωγής βιοαερίου.

Η μείωση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου κατά τη διάρκεια του πειράματος αγγίζει το 83.6% (διάγραμμα 15). Είναι σημαντικό ότι παρότι η μέγιστη μείωση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου λαμβάνει χώρα στο μίγμα 3, σε απόλυτες τιμές το εξερχόμενο απόβλητο και των τριών μιγμάτων παρουσιάζει παρόμοιες τιμές (πίνακας 7).

Πίνακας 7: Αρχικές και τελικές τιμές χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου

Αντιδραστήρας	Αρχικές τιμές COD (g/l)	Τελικές τιμές COD (g/l)
1	35,2	10
2	31,7	10,1
3	58	9,5

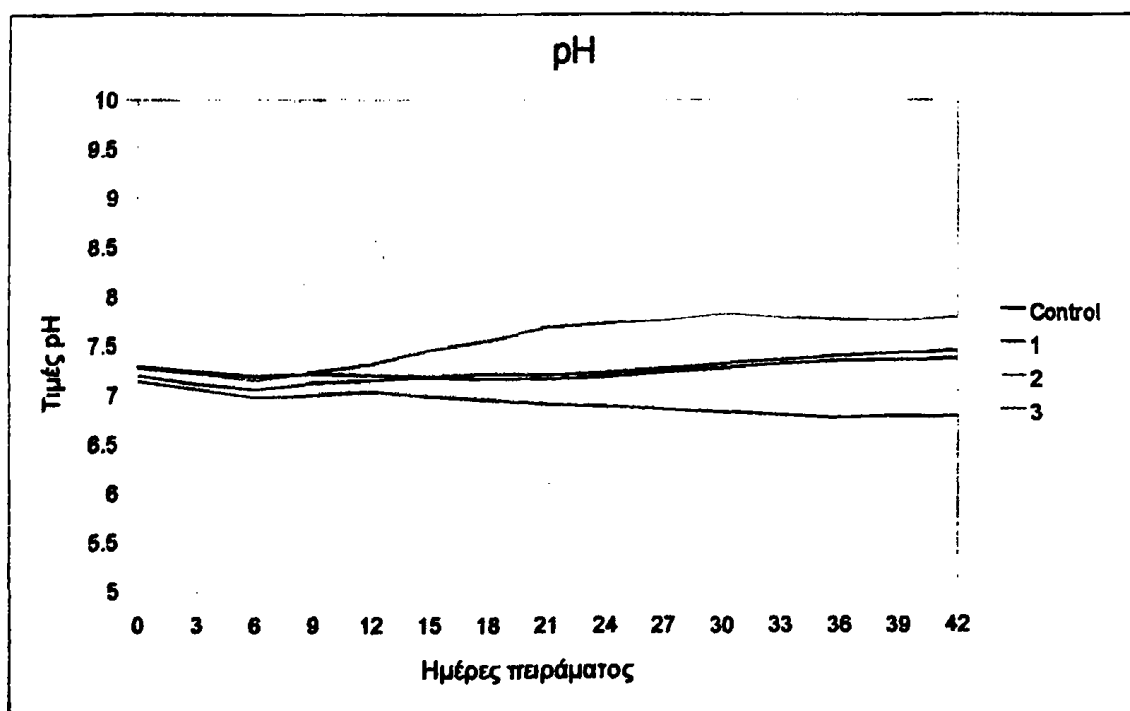


Διάγραμμα 15: Ποσοστιαία μείωση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου



Πιθανόν αυτή η μείωση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου στο μίγμα 3 να οφείλεται στη μεγαλύτερη αρχική του συγκέντρωση. Η διεργασία φαίνεται να μην είναι ικανή να μειώσει το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο σε τιμές αρκετά χαμηλότερες από τα 10 g/l.

Όπως είναι εμφανές στο διάγραμμα 16, η εξέλιξη του pH είναι ομαλή. Οι τιμές του pH είναι εμφανές ότι κινούνται εντός του επιτρεπτού ορίου και δεν προκαλούν αναστολή στη διεργασία. Σημαντικό είναι ότι το δείγμα που παρουσιάζει μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου (δείγμα 3), παρουσιάζει ταυτόχρονα και μικρότερες τιμές pH.



Διάγραμμα 16: Εξέλιξη pH κατά τη διάρκεια του πειράματος

4. Συμπεράσματα – Συζήτηση

Το εργαστηριακό μέρος της παρούσας έρευνας είχε ως στόχο τη μελέτη της ικανότητας χρήσης της αναερόβιας χώνευσης ως μεθόδου διαχείρισης πτηνοτροφικών αποβλήτων με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας. Επιπλέον, μελετήθηκε η συγχώνευση αποβλήτων με σκοπό την επίλυση προβλημάτων που παρατηρήθηκαν κατά την αναερόβια χώνευση και την επίτευξη βέλτιστων αποτελεσμάτων στην παραγωγή βιοαερίου.

Στα πειράματα μικρής κλίμακας παρατηρήθηκε μείωση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου κατά 87%, με υδραυλικό χρόνο παραμονής 21 ημέρες. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με την υπάρχουσα βιβλιογραφία σε αντίστοιχες έρευνες [58] [71] [72].

Στο πείραμα μεγάλης κλίμακας παρατηρείται ότι η μείωση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου δε ξεπερνά το 84%. Πιθανολογούμε ότι η μείωσή του εξαρτάται από τις αρχικές τιμές χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου, αφού τελικά καταλήγουμε σε ίδιες περίπου τιμές και στις 3 περιπτώσεις (πίνακας 7) Σε κάθε περίπτωση, σημαντικό είναι να τονιστεί ότι τα αποτελέσματα συμφωνούν με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [73][74]. Απαραίτητη ωστόσο κρίνεται η περαιτέρω επεξεργασία του εξερχόμενου απόβλητου, ώστε να επιτευχθούν οι επιτρεπτές τιμές χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου για τη διάθεση του απόβλητου στο περιβάλλον (επιφανειακά ύδατα) ή τη χρήση του ως νερό για άρδευση (1000 mg COD/l).

Τα πειράματα αναερόβιας συγχώνευσης αποβλήτων φαίνεται να οδηγούν σε καλύτερα αποτελέσματα αναφορικά με την παραγωγή βιοαερίου. Τα μη αραιωμένα δείγματα απόβλητου πτηνοτροφίας παρουσιάζουν παραγωγή βιοαερίου ίση με $0.3 \text{ m}^3 / \text{Kg}$ προστιθέμενων VS. Στα συγχωνευμένα απόβλητα η παραγωγή βιοαερίου είναι ίση με $0.43 \text{ m}^3 / \text{Kg}$ προστιθέμενων VS και μεθανίου ίση με $0.2 \text{ m}^3 / \text{Kg}$ προστιθέμενων VS. Αυτό αποδεικνύει ότι



η συγχώνευση αποβλήτων δύναται να προσφέρει μείωση ρυπαντικού φορτίου με ικανοποιητική παραγωγή βιοαερίου. Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας παρουσιάζονται βελτιωμένα σε σχέση με αυτά προηγούμενων ερευνών [56] [75].

Στο πείραμα μεγάλης κλίμακας τα αποτελέσματα είναι ακόμα πιο ενθαρρυντικά. Η παραγωγή βιοαερίου αυξάνεται σε σχέση με τα πειράματα μικρής κλίμακας και αγγίζει το $1.1 \text{ m}^3/\text{Kg}$ προστιθέμενων VS, ενώ αυτή του μεθανίου είναι $0.66 \text{ m}^3/\text{Kg}$ προστιθέμενων VS. Τα αποτελέσματα αυτά είναι όμοια με αυτά που αναφέρουν άλλες έρευνες [55] [62].

Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων, τόσο σε ότι αφορά τη διεξαγωγή πειραμάτων μεγάλης κλίμακας, ελέγχοντας ακόμα περισσότερο τις συνθήκες που δύναται να προκαλέσουν παρεμπόδιση, όσο και το σχεδιασμό μιας πειραματικής διάταξης, η οποία να μπορεί να χρησιμοποιηθεί αρχικά σε πιλοτικά προγράμματα και στη συνέχεια να μεταφερθεί σε βιομηχανική κλίμακα.

Επιτακτική θεωρείται η ανάγκη για έρευνα σχετική με τη διαχείριση των εκροών. Όπως έχει προαναφερθεί, η υψηλή συγκέντρωση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου δεν επιτρέπει την άμεση διάθεση του στο περιβάλλον. Ως πιθανή μέθοδος διαχείρισης προτείνεται η ανακύκλωση του υγρού κλάσματος με σκοπό τη θέρμανση των αντιδραστήρων ή κατόπιν αερόβιας επεξεργασίας η χρήση του για πότισμα παρακείμενων αγρών. Για την πολτώδη φάση των εκροών προτείνεται η αερόβια επεξεργασία και εν συνεχεία η διάθεση της στον αγρό για λίπανση αυτού.



5. Βιβλιογραφία

- (1) <http://www.ptinotrofia.gr/wwwgreek/today.asp>
- (2) Γιαννακόπουλος, Α.Λ. και Τσερβένη- Γούση, Α.Σ. 2001. *Ορνιθοτροφία, Εκτροφή μονογαστρικών*. Εκδόσεις Σύγχρονη Παιδεία. Αθήνα.
- (3) «ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΤΟΜΕΑ ΠΤΗΝΟΤΡΟΦΙΑΣ», Υπ.Α.Α.Τ, 2007
- (4) Φωτόπουλος, Χ., Τζουβελέκας Β. και Ε. Παπαναγιώτου (2000). *Η εξέλιξη της κτηνοτροφίας στην Ελλάδα*. Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης. Αθήνα.
- (5) EUROSTAT: « Agricultural Statistics, Quarterly Bulletin 4-2003, Theme 5:Agriculture and Fisheries, European Commission»
- (6) Δαουτόπουλος Γ., "Κομποστοποίηση ή χώνεμα των οργανικών υλικών φυτικής προέλευσης", 1988, "Φυτά και Σπίτι"
- (7) http://www.itr.si/javno/youth_farm/el/agriculture1.html
- (8) Burton, C.H, 1997. *Manure management-Treatment strategies for sustainable agriculture*. Silsoe Research Institute, Bedford, UK, pp. 181
- (9) Fott, P., Pretel, J., Neuzil, V. and Blaha, J., 2002. *National Greenhouse gas emission inventory report of the Czech Republic*. Czech Hydrometeorological Institute, Dpt of Climate Change, Dept. of Emissions and Sources, Prague.
- (10) Haug, R.T. 1993. *The Practical Handbook of Compost Engineering*. Lewis Publishers, Boca Raton, Fl. 717 pp.
- (11) Kayhanian, M. and Tchobanoglous, G. 1992. *Computation of C/N ratios for various organic fractions*. BioCycle 33 (5):58-60 pp.
- (12) Grethelin, H.E. 1985. *The effect of pore size distribution on the rate of enzymatic hydrolysis of cellulosic substrates*. Bio/Technology 3:155-160 pp.



- (13) Risse M. and Britt F. 2000. *Food waste composting, institutional and industrial application*. Cooperative Extension Service, the University of Georgia College of Agricultural and Environmental Sciences.
- (14) Κατσίρη Α. 2000. *Διαχείριση στερεών αποβλήτων και ιλύος*. Διεπιστημονικό - Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών ΕΜΠ.
- (15) Ferry, J. (editor) 1993. *Methanogenesis: Ecology, Physiology, Biochemistry, & Genetics*. Chapman & Hall Inc, New York.
- (16) Gray, F.N. 2004. *Biology of Wastewater Treatment, Second Edition*, Imperial College Press.
- (17) Bitton G. 2005. *Wastewater microbiology*, Third edition, John Wiley & Sons,
- (18) Lettinga, G. 1995. *Anaerobic digestion and wastewater treatment systems*, Antonie van Leeuwenhoek 67, 3-28
- (19) Gerardi, H. M. 2003. *Microbiology of Anaerobic Digesters*. John Wiley & Sons.
- (20) Richards, B. 1994. "In situ methane enrichment in methanogenic energy crop digesters". *Biomass and Bioenergy* 6: 275-274.
- (21) Dagnall, S. 1995. *UK strategy for centralised anaerobic digestion*. *Bioresource Technology*, Volume 52, Number 3, 1995 , pp. 275-280(6)
- (22) Mata-Alvarez, J., Cecchi, F., 1990. *A review of kinetic models applied to the anaerobic bio-degradation of complex organic matter. Kinetics of the biometahnization of organic fractions of municipal solid waste*. *Biotechnology and Biodegradation*. Portfolio Publ. Comp., pp. 27-54.



- (23) Costello, D.J., Greenfield, P.F., Lee, P.L., 1991. *Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor. I Model derivation*. Water Res. 25 (7), 847-855.
- (24) Kiely, G., Tayfur, G., Dolan, C., Tanji, K., 1997. *Physical and mathematical-modelling of anaerobic-digestion of organic wastes*. Water Res. 31 (3), 534-540.
- (25) Pavlosthathis, S.G., Giraldo-Gomez, E., 1991. *Kinetics of anaerobic treatment*. Water Sci. Technol. 25 (8), 35-61.
- (26) Vavilin, V.A., Rytov, S.V., Lokshina, L.Y., 1997. *A balance between hydrolysis and methanogenesis during the anaerobic-digestion of organic-matter*. Microbiol. 66 (6), 712-717.
- (27) Sakar Suleyman , Kaan Yetilmezsoy and Emel Kocak, 2009. *Anaerobic digestion technology in poultry and livestock waste treatment – a literature review*. Waste Manag Res 2009 27: 3
- (28) Christ, O., Faulstich, M., Wilderer, P., 1999. *Mathematical modelling of the hydrolysis of anaerobic processes*. Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 2. Grafiques 92, 15-18 June, pp. 5-8.
- (29) Zeeman, G., Palenzuela, A.R., Sanders, W., Miron, Y., Lettinga, G. 1999. *Anaerobic hydrolysis and acidification of lipids, proteins and carbohydrates under methanogenic and acidogenic conditions*. Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 2. Grafiques 92, 15-18 June, pp. 21-24.
- (30) Salminen, E., Rintala, J., Lokshina, L.Ya., Vavilin, V.A., 1999. *Anaerobic batch degradation of solid poultry slaughterhouse waste*. Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 1. Grafiques 92, 15-18 June, pp. 41-48.



- (31) Broughton, M.J., Thiele, J.H., Birch, E., J., , Cohen, A., 1998. *Anaerobic batch digestion of sheep tallow*. *Water Res.* 32, 1423-1428.
- (32) Fujishima, S., Miyahara, T., Noike, T., 1999. *Effect of moisture content on anaerobic digestion of dewatered sludge: ammonia inhibition to carbohydrate removal and methane production*. *Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 1. Grafiques 92, 15-18 June, pp. 348-355.*
- (33) Angelidaki, I., Ahring, B., 1993. *Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 38 (4), 560-564 pp.
- (34) Hansen, K.H., Angelidaki, I., Ahring, B.K., 1998. *Anaerobic-digestion of swine manure - inhibition by ammonia*. *Water Res.* 32 (1), 5-12.
- (35) De Baere, L., Devocht, M., Assche, P., Verstraete, W., 1984. *Influence of high sodium chloride and ammonium chloride salt levels on methanogenic association*. *Water Res.* 18 (5), 543-548.
- (36) Hobson, P.N., Bousfield, S., Summers, R., 1981. *Methane Production from Agricultural and Domestic Wastes*. *Energy from Wastes Series*. Applied Science Publishers, London.
- (37) Ahring, B., Angelidaki, I., 1997a. *Monitoring and controlling the biogas process*. *Proceedings of the Eighth International Conference on Anaerobic Digestion, vol. 1, pp. 40-50.*
- (38) Nordberg, A., Hansson, M., Sundh, I., Nordkvist, E., Carlsson, H., Mathisen, B., 1999. *Monitoring of a biogas process using electronic gas sensors and near-infrared spectroscopy (NIR)*. *Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 1. Grafiques 92, 15-18 June, pp. 1-8.*



- (39) Sundh, I., Carlsson, H., 1999. *Effects of substrate overloading on the microbial community of a laboratory-scale mesophilic biogas reactor.* Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 2. Grafiques 92, 15-18 June, pp. 37-40
- (40) Madokoro, T., Ueno, M., Moro, M., Yamamoto, T., Shibata, T., 1999. *Anaerobic digestion system with micro-filtration membrane for kitchen refuse.* Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 2. Grafiques 92, 15-18 June, pp. 105-108.
- (41) Nimmrichter, R., Kuebler, H., 1999. *Biogas yield of thermophilic and mesophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste.* Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 2. Grafiques 92, 15-18 June, pp. 369-374
- (42) Moonil Kim, Young-Ho Ahn and R. E. Speece, 2002. *Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic.* Water Research Volume 36, Issue 17, Pages 4369-4385
- (43) Palmowski, L., Muller, J., 1999b. *Influence of comminution of biogenic materials on their bioavailability.* Muell Abfall 31 (6), 368-372.
- (44) Engelhart, M., Kruger, M., Kopp, J., Dicht, N., 1999. *Effects of disintegration on anaerobic degradation of sewage excess sludge in downflow stationary fixed film digesters.* Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 1. Grafiques 92, 15-18 June, pp. 153-160.
- (45) Hartmann, H., Angelidaki, I., Ahring, B. K., 1999. *Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration.* Proceedings of the Second International Symposium



on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 1. Grafiques 92, 15-18 June, pp. 129-136.

(46) Delgenes, J.P., Penaud, V., Torrijos, M., Moletta, R., 1999. *Thermochemical pre-treatment of an industrial microbial biomass: effect of sodium hydroxide addition on COD solubilization, anaerobic biodegradability and generation of soluble inhibitory compounds*. Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 1. Grafiques 92, 15-18 June, pp. 121-128.

(47) Schieder, D., Schneider, R., Bischof, F., 1999. *Thermal hydrolysis (TDH) as a pre-treatment method for the digestion of organic waste*. Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 1. Grafiques 92, 15-18 June, pp. 169-174.

(48) Demirekler, E., Anderson, G.K., 1998. *Effect of sewage-sludge addition on the startup of the anaerobic-digestion of OFMSW*. Environ. Technol. 19 (8), 837-843.

(49) Converti, A., Drago, F., Ghiazza, G., Delborghi, M., Macchiavello, A., 1997. *Co-digestion of municipal sewage sludges and prehydrolyzed woody agricultural wastes*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 69 (2), 231-239.

(50) Di Palma, L., Medici, F., Merli, C., Petrucci, E., 1999. *Optimizing gas production in the anaerobic co-digestion of the organic fraction of market solid waste from markets*. Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 1. Grafiques 92, 15-18 June, pp. 183-189.

(51) Ahring, B., Angelidaki, I., 1997b. *Co-digestion of olive oil mill wastewaters with manure household waste or sewage sludge*. Biodegradation 8 (4) 221-226.



- (52) Magbanua Benjamin S., Thomas T. Adams, Phillip Johnston., 2001. *Anaerobic co-digestion of hog and poultry waste*. *Bioresource Technology* 76, 165-168
- (53) Zarkadas Ioannis S., and George A. Pilidis, 2011. *Anaerobic Co-Digestion of table olive debittering & washing Effluent, cattle manure and pig manure in batch and high volume laboratory anaerobic digesters: Effect of temperature*. *Bioresource Technology*, Article in Press
- (54) Yetilmezsoy Kaan and Suleyman Sakar, 2008. *Development of empirical models for performance evaluation of UASB reactors treating poultry manure wastewater under different operational conditions*. *Journal of Hazardous Materials* 153, 532–543
- (55) Azbar Nuri, Tugba Keskin, Aysegul Yuruyen, 2008. *Enhancement of biogas production from olive-mill effluent (OME) by co-digestion*. *Biomass and Bioenergy* 32, 1195–1201
- (56) Gelegenis, J., Georgakakis, D., Angelidaki, I., Christopoulou, N., Goumenaki, M. 2007. *Optimization of biogas production from olive-oil mill wastewater, by co-digesting with diluted poultry manure*. *Applied Energy* 84: 646-663 pp.
- (57) Desai Manik and Datta Madamwar, 1994. *Anaerobic digestion of a mixture of cheese whey, poultry waste and cattle dung: a study of the use of adsorbents to improve digester performance*. *Environmental Pollution* 86, 337-340 pp.
- (58) Gelegenis, J., Georgakakis, D., Angelidaki, I., Mavris, V. 2007. *Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure*. *Renewable Energy* 32: 2147-2160 pp.
- (59) Cuetos María José, Xiomar Gómez, Marta Otero and Antonio Morán, 2008. *Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory*



scale: Influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). Biochemical Engineering Journal, Volume 40, Issue 1, 99-106

(60) Alvarez René and Gunnar Lidén, 2008. *Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, and fruit and vegetable waste.* Renewable Energy Volume 33, Issue 4, 726-734 pp.

(61) Hejnfelt Anette and Irimi Angelidaki, 2009. *Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products.* Biomass and Bioenergy, Volume 33, Issue 8, 1046-1054 pp.

(62) Fountoulakis M.S., S. Drakopoulou, S. Terzakis, E. Georgaki, T. Manios, 2008. *Potential for methane production from typical Mediterranean agro-industrial by-products.* Biomass and Bioenergy 32, 155 – 161

(63) Gunaseelan V. Nallathambi, 1997. *Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review.* Biomass and Bioenergy Vol. 13, Nos. 1/2, 83-114

(64) Ward Alastair J. , Phil J. Hobbs, Peter J. Holliman and David L. Jones, 2008. *Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources.* Bioresource Technology 99, 7928–7940

(65) Clenseri L.S., Greenberg A.E., Rhodes Trussel R., 1989. *Standard Methods for the examination of water and wastewater.* APHA-AWWA-WPCF. 5_69-5_72 pp.

(66) Clenseri L.S., Greenberg A.E., Rhodes Trussel R., 1989. *Standard Methods for the examination of water and wastewater.* APHA-AWWA-WPCF. 5_10-5_16 pp.

(67) Clenseri L.S., Greenberg A.E., Rhodes Trussel R., 1989. *Standard Methods for the examination of water and wastewater.* APHA-AWWA-WPCF. 4_143-4_149 pp.



- (68) Sawyer, C. N. and McCarty P. L. 1978. *Basic concepts from biochemistry*. In: *Chemistry for Environmental Engineering*. McGraw-Hill, New York, NY.
- (69) Anesini, C., Ferraro, G.E., Filip, R., 2008. *Total Polyphenol Content and Antioxidant Capacity of Commercially Available Tea (Camellia sinensis) in Argentina*. *J. Agric. Food Chem.* 56: 9225–9229 pp.
- (70) Waterhouse A.L., 2002. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry* I1.1.1-I1.1.8. John Wiley & Sons, Inc
- (71) Yetilmezsoy, K., Sakar, S. 2008. *Improvement of COD and color removal from UASB treated poultry manure wastewater using Fenton's oxidation*. *Journal of Hazardous Materials* 151(2-3): 547-558. pp.
- (72) Mata-Alvarez, J., Macé S., Llabrés P., 2000. *Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives*. *Bioresource Technology* 74 (1): 3-16 pp.
- (73) Rajeshwari K. V., M. Balakrishnan, A. Kansal, Kusum Lata and V. V. N. Kishore, 2000. *State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 4, Issue 2, Pages 135-156*
- (74) Paraskeva Panagiota and Evan Diamadopoulos, 2006. *Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Bioremediation Special Issue, Volume 81, Issue 9, 1475–1485*
- (75) Webb, A.R. and Hawkest, F.R., 1985. *The Anaerobic Digestion of Poultry Manure: Variation of Gas Yield With Influent Concentration and Ammonium-Nitrogen Levels*. *Agricultural Wastes* 14 (35) 156 pp.

