



## ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Διπλωματική Εργασία

της **ΦΩΤΙΟΥ ΔΑΝΑΗΣ**

*Παραγωγή ΗΥΤΗΑΝΕ από ζυμώσιμα οικιακά απορρίμματα*

Επιβλέπων καθηγητής:

Γεράσιμος Λυμπεράτος

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2018

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία δε θα μπορούσε να χαρακτηριστεί προϊόν αποκλειστικά ατομικής προσπάθειας. Πολλοί άνθρωποι συνέβαλαν με τον τρόπο τους στην εκπόνησή της και θα ήθελα να τους ευχαριστήσω ξεχωριστά.

Πρωτίστως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, κύριο Γεράσιμο Λυμπεράτο καθηγητή Ε.Μ.Π. Τον ευχαριστώ βαθύτατα για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον και επίκαιρο θέμα καθώς και για τις πολύτιμες κατευθυντήριες συμβουλές του καθ' όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

Επιπροσθέτως, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα Δημήτρη Μαθιουδάκη για την ανεκτίμητη βοήθειά του σε καθημερινή βάση. Η συμβολή του στην υλοποίηση της πειραματικής διαδικασίας και ακολούθως της διπλωματικής εργασίας είναι αδιαμφισβήτητη και τον ευχαριστώ γι' αυτό.

Ακόμα ευχαριστώ θερμά τους συμφοιτητές μου Θεοδώρα και Κωνσταντίνο για την άψογη συνεργασία μας κατά την πραγματοποίηση των αναλυτικών τεχνικών καθώς επίσης και τους συναδέλφους από το εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου και Γιώργο Λύτρα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους αγαπημένους μου φίλους μου και συγγενείς που ήταν πάντα εκεί για μένα. Από τις ευχαριστίες μου δεν θα μπορούσαν να λείπουν οι γονείς μου, Βασιλική και Μίλτος. Τους ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου για όλη την στήριξη που μου παρείχαν όλα τα χρόνια των σπουδών μου στη σχολή Χημικών Μηχανικών και κυρίως επειδή δεν σταμάτησαν ποτέ να πιστεύουν σε μένα.

## Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη και η ανάπτυξη διβάθμιου συστήματος συζευγμένων αναερόβιων βιοαντιδραστήρων με τελικό στόχο την παραγωγή αέριου βιοκαυσίμου HYTHANE, δηλαδή μίγματος υδρογόνου και μεθανίου χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το FORBI ένα προϊόν βιομάζας από υπολείμματα τροφίμων. Το FORBI παράγεται μέσω μιας διεργασίας ξήρανσης/τεμαχισμού από προδιαλεγμένα υπολείμματα τροφίμων που συλλέγονται από πόρτα σε πόρτα. Για την διεργασία χρησιμοποιείται ένα αυτοματοποιημένο και τηλεχειριζόμενο σύστημα αναερόβιας χώνευσης εργαστηριακής κλίμακας. Το σύστημα αυτό αποτελείται στη σειρά από έναν αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης(CSTR) με χωρητικότητα 4L για την παραγωγή υδρογόνου και από έναν αντιδραστήρα CSTR με χωρητικότητα 40L για την παραγωγή μεθανίου. Αρχικά ο βιοαντιδραστήρας οξεογένεσης λειτούργησε με υδραυλικό χρόνο παραμονής(HRT) 4 ώρες ενώ ο βιοαντιδραστήρας μεθανογένεσης με HRT 20 ημερών και κρίθηκε ως η πιο παραγωγική φάση πειραμάτων όσον αφορά την παραγωγικότητα του HYTHANE. Οι λειτουργικές παράμετροι άλλαξαν σε κάθε μία από τις 3 φάσεις πειραμάτων. Κατά την διάρκεια της διεργασίας διεξάγονταν συνεχώς πειραματικές μετρήσεις για pH, ολική αλκαλικότητα, ολικά-πτητικά αιωρούμενα στερεά, ολικό-διαλυτό χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο, πτητικά λιπαρά οξέα και παραγωγικότητα υδρογόνου και μεθανίου. Το διβάθμιο σύστημα που μελετήθηκε έχοντας ως πρώτη ύλη το FORBI οδηγεί σε παραγωγή τόσο HYTHANE όσο και επιπρόσθετης ποσότητας καθαρού μεθανίου. Το παραγόμενο βιοκαύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο των απορριμματοφόρων του Δήμου Χαλανδρίου, στο πλαίσιο εφαρμογής της ιδέας της κυκλικής οικονομίας.

*Λέξεις-Κλειδιά: HYTHANE, FORBI, διβάθμιο σύστημα αναερόβιας χώνευσης, κυκλική οικονομία*

## Abstract

Diploma Thesis, by D.Fotiou

**“Valorization of a Food Residue Biomass product in a two-stage anaerobic digestion system for the production of hythane”**

The scope of the present diploma thesis is to evaluate the potential of valorizing a food residue biomass product(FORBI) through a two-stage anaerobic digestion system in order to produce HYTHANE-a mixture of hydrogen and methane. FORBI is generated through a drying/shredding process of door-to-door source separated household food waste(HFW). A fully-automated and remotely controlled lab-scale anaerobic system is used. It consists of a 4L Continuous Stirred Tank Reactor(CSTR) as a hydrogen producing acidogenic step(dark fermentation) followed by a 40L CSTR used for the production of methane. At first the acidogenic bioreactor operated at a Hydraulic Retention Time(HRT) of four(4) hours, whereas the HRT of the methanogenic bioreactor was twenty(20) days and it was the most productive experimental phase in terms of HYTHANE productivity. The operational parameters changed during the three(3) experimental phases. During the whole process no pH adjustment was required and parameters of pH, alkalinity, Total Suspended Solids, Volatile Suspended Solids, total Chemical Oxygen Demands, soluble Chemical Oxygen Demand Volatile Fatty Acids, hydrogen and methane productivity. The two-stage anaerobic digestion system supplied with FORBI results in the production of both HYTHANE and an extra pure methane stream. The biogas then can be used as fuel resource in garbage disposal vehicles in the Municipality of Chalandri based on the concept of circular economy.

*Keywords: HYTHANE, FORBI, two-stage anaerobic digestion system, circular economy*

## Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες .....	i
Περίληψη.....	ii
Abstract.....	iii
Πίνακας Περιεχομένων.....	iv
Περιεχόμενα Πινάκων .....	vi
Περιεχόμενα Διαγραμμάτων.....	vii
Περιεχόμενα Σχημάτων.....	viii
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	1
1.1. Αντικείμενο Διπλωματικής Εργασίας .....	1
1.2.Κυκλική Οικονομία .....	2
1.3. Η αυξημένη παραγωγή αστικών στερεών αποβλήτων και η ανάγκη αξιοποίησής τους.....	7
1.4. Ταξινόμηση Στερεών Αποβλήτων .....	12
1.4.1. Αστικά Στερεά Απόβλητα(ΑΣΑ).....	12
1.4.2. Βιοαποδομήσιμα απόβλητα (BAA).....	13
1.4.3. Βιοαπόβλητα (BA).....	13
1.4.4. Οικιακά Ζυμώσιμα Απορρίμματα .....	14
1.5. Το ΗΥΤΗΑΝΕ ως βιοαέριο.....	14
1.5.1. Πλεονεκτήματα.....	15
1.5.2. Εφαρμογές .....	18
1.6. Waste4THINK.....	20
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....	25
2.1.Η διεργασία της Αναερόβιας Χώνευσης.....	25
2.1.1. Το FORBI ως υπόστρωμα για Αναερόβια Χώνευση .....	27
2.1.2.Παραγωγή αέριου βιοκαυσίμου ΗΥΤΗΑΝΕ από διβάθμια Αναερόβια Χώνευση.....	29
2.2. Περιβαλλοντικά, ενεργειακά, κοινωνικά και οικονομικά οφέλη από την παραγωγή και χρήση του βιοαερίου .....	30
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	37
3.1. Πειραματική Διάταξη.....	37
3.1.1. Περιγραφή αντιδραστήρων .....	37
3.1.2. Εξοπλισμός.....	38
3.1.2.1. Κλικογράφος .....	38
3.1.2.2. Αρχή Λειτουργίας.....	39
3.1.2.3. Βαθμονόμηση .....	39

3.1.2.4. Πίνακας ελέγχου PLC.....	39
3.2. Πειραματική Διαδικασία .....	41
3.3.Αναλυτικές Μέθοδοι.....	42
3.3.1.Μέτρηση pH .....	42
3.3.2.Μέτρηση Ολικής Αλκαλικότητας(TA).....	43
3.3.3.Προσδιορισμός Ολικών και Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS, VSS).....	43
3.3.4.Προσδιορισμός του Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (tCOD, sCOD) .....	44
3.3.5.Προσδιορισμός των Πτητικών Λιπαρών Οξέων(VFAs) .....	46
3.3.6.Προσδιορισμός Περιεκτικότητας Υδρογόνου και Μεθανίου(%) .....	47
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	49
4.1. pH.....	49
4.2. Ολική Αλκαλικότητα (Total Alkalinity , TA) .....	50
4.3. Ολικά και Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά(Total-Volatile Suspended Solids,TSS-VSS) .....	51
4.4. Ολικό και διαλυτό Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο(Total-Soluble Chemical Oxygen Demand, tCOD-sCOD) .....	53
4.5. Πτητικά λιπαρά οξέα(VFAs) .....	54
4.6. Παραγωγικότητα Βιοαερίου .....	56
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	59
6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	61
Βιβλιογραφία.....	62

## Περιεχόμενα Πινάκων

<i>Πίνακας 1: Παραγωγή αποβλήτων από οικονομικές δραστηριότητες και νοικοκυριά 2014. (Eurostat, 2017)</i>	8
<i>Πίνακας 2: Εξέλιξη της παραγωγής αποβλήτων στην ΕΕ με εξαίρεση τα κύρια ορυκτά απόβλητα, αναλυόμενη ανά οικονομική δραστηριότητα. (Eurostat, 2017)</i>	11
<i>Πίνακας 3: Ιδιότητες υδρογόνου και μεθανίου. (Bauer &amp; Forest, 2001)</i>	16
<i>Πίνακας 4: Λειτουργικές παράμετροι διεργασίας</i>	42
<i>Πίνακας 5: Παραγωγικότητα βιοαερίου από FORBI</i>	58

## Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Μερίδιο οικονομικών δραστηριοτήτων και νοικοκυριών στην συνολική παραγωγή αποβλήτων 2014 . (Eurostat, 2017).....	9
Διάγραμμα 2: Παραγωγή αποβλήτων, εκτός κύριων ορυκτών αποβλήτων, 2004 και 2014(kg/κάτοικο) (Eurostat, 2017).....	10
Διάγραμμα 3: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτομέτρου.....	46
Διάγραμμα 4: Τιμές pH στον βιοαντιδραστήρα οξεογένεσης.....	49
Διάγραμμα 5: Τιμές pH στον βιοαντιδραστήρα μεθανογένεσης.....	50
Διάγραμμα 6: Τιμές TSS-VSS στον βιοαντιδραστήρα οξεογένεσης.....	51
Διάγραμμα 7: Τιμές TSS-VSS στον βιοαντιδραστήρα μεθανογένεσης.....	52
Διάγραμμα 8: Τιμές tCOD-sCOD στον βιοαντιδραστήρα οξεογένεσης.....	53
Διάγραμμα 9: Τιμές tCOD-sCOD στον βιοαντιδραστήρα μεθανογένεσης.....	54
Διάγραμμα 10: Τιμές VFAs στον βιοαντιδραστήρα οξεογένεσης.....	55
Διάγραμμα 11: Τιμές VFAs στον βιοαντιδραστήρα μεθανογένεσης.....	55
Διάγραμμα 12: Τιμές παραγωγικότητας βιοαερίου στον βιοαντιδραστήρα οξεογένεσης.....	57
Διάγραμμα 13: Τιμές παραγωγικότητας βιοαερίου στον βιοαντιδραστήρα μεθανογένεσης.....	57



## Περιεχόμενα Σχημάτων

Σχήμα 1: Σύγκριση μεταξύ μοντέλου γραμμικής και κυκλικής οικονομίας (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION).....	4
Σχήμα 2: Το μοντέλο της Κυκλικής Οικονομίας (Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, 2018).....	5
Σχήμα 3: Συλλογή, Ξήρανση και Τεμαχισμός οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων στον Δήμο Χαλανδρίου. (Παπαδοπούλου, και συν., 2017) .....	22
Σχήμα 4: Μονάδα Ξήρανσης και Τεμαχισμού οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων. (Παπαδοπούλου, και συν., 2017).....	23
Σχήμα 5: Ξηραντήρας-Τεμαχιστής Δήμου Χαλανδρίου. (Παπαδοπούλου, και συν., 2017) .....	23
Σχήμα 6: FORBI. (Παπαδοπούλου, και συν., 2017) .....	24
Σχήμα 7: Διάγραμμα Ροής διεργασίας ΑΧ. (ACROENERGY).....	25
Σχήμα 8: Εναλλακτικές τεχνολογίες αξιοποίησης του FORBI (Παπαδοπούλου, και συν., 2017).....	28
Σχήμα 9: Διάγραμμα Ροής διεργασίας.....	37
Σχήμα 10: Πίνακας Ελέγχου PLC .....	40

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1. Αντικείμενο Διπλωματικής Εργασίας

Η παγκόσμια τάση αστικοποίησης και βιομηχανοποίησης οδηγεί τα τελευταία χρόνια σε ραγδαία αύξηση των αστικών στερεών απορριμμάτων. Συγκεκριμένα αναμένεται να φτάσουν τα 9.5 δις έως το 2050 (Food and Agriculture Organization, 2009) Το βιοδιασπώμενο κλάσμα τους αποτελεί και το πιο υποσχόμενο ως προς την δυνατότητα αξιοποίησής του και ταυτόχρονα το λιγότερο εκμεταλλεύσιμο. Αντιστοιχεί στο 30-50% των ολικών αστικών στερεών απορριμμάτων και το 95% αυτού καταλήγει σε Χ.Υ.Τ.Α. Σύμφωνα με την *Οδηγία 98/2008* για τα απόβλητα, τα *βιοαπόβλητα* ή *βιολογικά απόβλητα* (BA) αποτελούν υποσύνολο των *βιοαποδομήσιμων αποβλήτων* (BAA) και περιλαμβάνουν μια μεγάλη ποικιλία αποβλήτων όπως για παράδειγμα τα βιοαποδομήσιμα απόβλητα κήπων και πάρκων, τα απόβλητα τροφών των νοικοκυριών καθώς και χώρων μαζικής εστίασης. (ΕΠΠΕΡΑΑ, 2012) Αξιοσημείωτο αποτελεί το γεγονός ότι στην Ευρώπη 88 εκ. τόνοι τροφίμων σπαταλώνται με συνολικό κόστος που ανέρχεται στα 143 δις ευρώ(€) (FUSION, 2016). Όσον αφορά τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα η παραγωγή τους σε παγκόσμια κλίμακα έχει προβλεφθεί να αυξηθεί κατά 44% κατά την περίοδο 2005-2025, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες. (Capson-Tojo, Rouez, Crest, Steyer, Delgenes, & Escudie, 2016) Στην Ευρώπη, το ποσό των οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων αναμένεται να αυξηθεί από 89 εκατομμύρια τόνους το 2006 σε 126.000.000 τόνους το 2020. (bio intelligence service, 2010) Συγκεκριμένα στο Δήμο Χαλανδρίου, το 40% των αστικών στερεών απορριμμάτων αποτελείται από μη ανακυκλώσιμα, οικιακά ζυμώσιμα απόβλητα (υπολείμματα φρούτων, λαχανικών, μαγειρεμένου φαγητού κλπ). Το οργανικό ζυμώσιμο κλάσμα των οικιακών απορριμμάτων χαρακτηρίζεται ως ετερογενές υπόστρωμα με βάση τη σύνθεση και την προέλευσή του και παρουσιάζει μεγάλη ποικιλομορφία ως προς το περιεχόμενό του στην εκάστοτε χώρα. Κατά κύριο λόγο το βασικό κλάσμα των οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων συντίθεται από τις εξής τροφές: ρύζι, κρέας, φρούτα, λαχανικά και κυτταρίνη από χαρτί (Baiano, 2014). Αυτά αποτελούν οργανικά βιοαποδομήσιμα υλικά πλούσια σε υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια, γεγονός που

καθιστά τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα μια πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη για αρκετές διεργασίες όπως για παράδειγμα για την αναερόβια χώνευση. (Pleissner & Sze Ki Lin, 2013)

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μια από τις πλέον καταλληλότερες περιβαλλοντικά και οικονομικά τεχνολογίες επεξεργασίας απορριμμάτων καθώς οδηγεί στην ελαχιστοποίηση παραγωγής αποβλήτων.

Με γνώμονα τα παραπάνω δεδομένα κρίνεται επιτακτική η ανάγκη αξιοποίησης των οικιακά ζυμώσιμων απορριμμάτων προκειμένου η έως τώρα σπατάλη τους να μετατραπεί σε ενεργειακό όφελος. Το Waste4THINK αποτελεί ένα ερευνητικό σχέδιο του Horizon 2020, δηλαδή του μεγαλύτερου Ευρωπαϊκού προγράμματος Έρευνας και Καινοτομίας . Στο πλαίσιο του προτείνεται ένα εναλλακτικό σχέδιο διαχείρισης των οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων το οποίο περιλαμβάνει την ξήρανση και τον τεμαχισμό των τροφών που συλλέγονται από νοικοκυριά στον Δήμο Χαλανδρίου. Το τελικό προϊόν αυτής της διεργασίας ονομάζεται FORBI(Food Residue Biomass).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται πειραματικά και εξετάζεται η ανάπτυξη διβάθμιου συστήματος συζευγμένων αναερόβιων βιοαντιδραστήρων με τελικό στόχο την παραγωγή αερίου βιοκαυσίμου HYTHANE, δηλαδή μίγματος υδρογόνου και μεθανίου χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το FORBI. Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου «Moving towards Life Cycle Thinking by integrating Advanced Waste Management Systems-[WASTE4think]», χρηματοδοτούμενου από την Ευρωπαϊκή Ένωση (E.E), Horizon 2020. (WASTE4think, 2015).

## **1.2.Κυκλική Οικονομία**

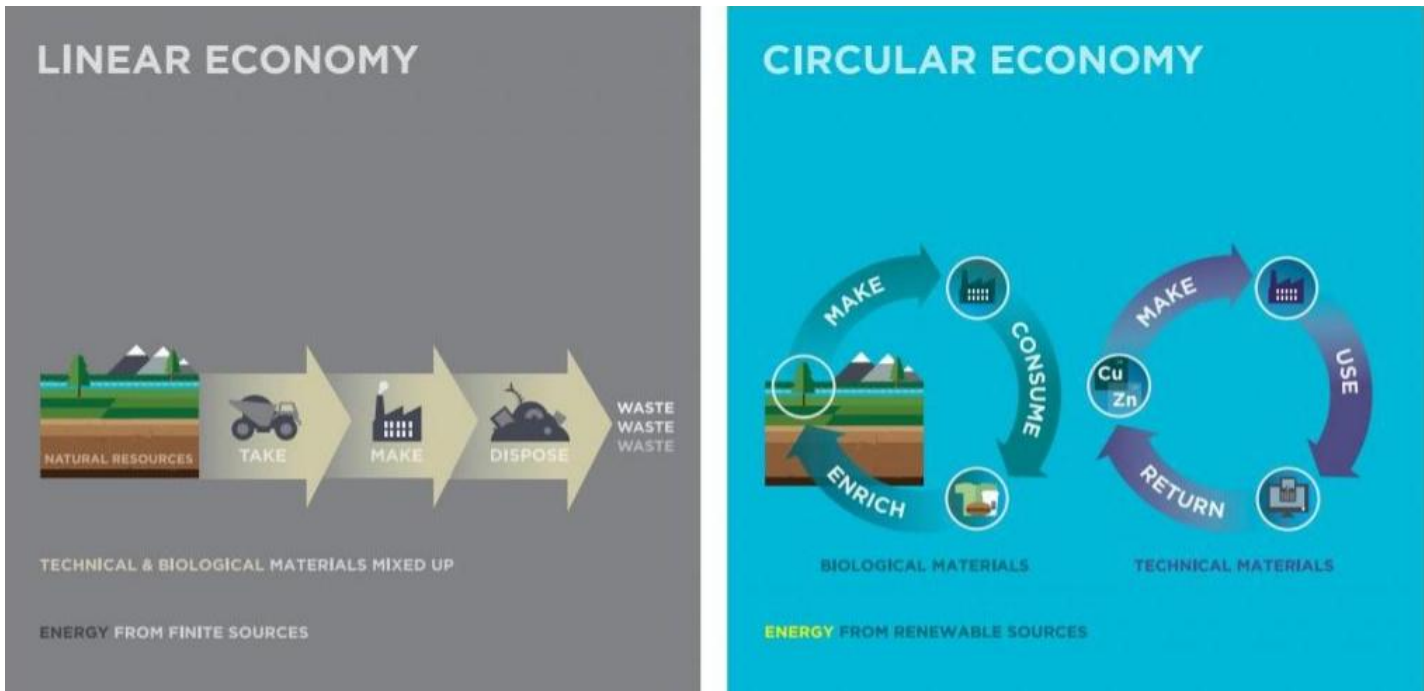
Μία από τις βασικότερες επιπτώσεις της βιομηχανικής επανάστασης αποτελεί η ραγδαία αύξηση των απορριμμάτων που προέρχονται από την βιομηχανική, γεωργική και κτηνοτροφική δραστηριότητα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η οικονομία λειτουργούσε κυρίως με βάση το μοντέλο <<παίρνω-φτιάχνω-απορρίπτω>> , ένα γραμμικό μοντέλο στο

οποίο κάθε προϊόν αναπόφευκτα φτάνει στο <<τέλος της ωφέλιμης ζωής>> του και βασίζεται στην παραδοχή ότι οι φυσικοί πόροι είναι άφθονοι.

Η αύξηση του πληθυσμού και του πλούτου οδηγεί σε υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι κάθε χρόνο στην ΕΕ χρησιμοποιούνται σχεδόν 15 τόνοι υλικών ανά άτομο, ενώ κάθε πολίτης της ΕΕ παράγει, κατά μέσο όρο, πάνω από 4,5 τόνους αποβλήτων ετησίως, εκ των οποίων πάνω από το μισό καταλήγει σε ΧΥΤΑ. (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2010)

Η προσέγγιση της γραμμικής οικονομίας θα υπονομεύσει την παγκόσμια οικονομία καθώς ο παγκόσμιος ανταγωνισμός δυσχεραίνει την πρόσβαση σε φυσικούς πόρους σε προσιτές τιμές. Επομένως είναι φανερό ότι η γραμμική οικονομία η οποία βασίζεται αποκλειστικά στην εξόρυξη φυσικών πόρων με αυξανόμενους ρυθμούς αδιαφορώντας για το περιβάλλον στο οποίο λειτουργεί και για τα φυσικά όρια του πλανήτη δεν αποτελεί πλέον βιώσιμη επιλογή.

Σε πλήρη αντίθεση με το γραμμικό μοντέλο έρχεται το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας(circular economy) καθώς στην αλυσίδα «παραγωγή-κατανάλωση- απόρριψη» το τελευταίο στάδιο αντικαθίσταται με την «επιαναχρησιμοποίηση».



**Σχήμα 1: Σύγκριση μεταξύ μοντέλου γραμμικής και κυκλικής οικονομίας**  
 (<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/>, 2018)

Πρόκειται για ένα παραγωγικό και καταναλωτικό μοντέλο που έχει ως στόχο να αυξήσει την αποδοτικότητα των πρώτων υλών μέσω της χρήσης των υλικών για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και παράλληλα ελαχιστοποιώντας την χρήση των φυσικών πόρων. Η κυκλική οικονομία (circular economy) χαρακτηρίζεται η επανορθωτική οικονομία που σχεδιάζεται για να ανταποκριθεί στην φιλοδοξία για αειφόρο ανάπτυξη στο πλαίσιο της αυξανόμενης πίεσης από την παραγωγή και κατανάλωση των πόρων και του περιβάλλοντος του πλανήτη. Σε έναν πλανήτη που έχει ήδη δεχθεί τεράστιες παρεμβάσεις και υπερεκμετάλλευση, η επαναχρησιμοποίηση των πρώτων υλών και η εξάντληση του χρόνου ζωής τους δεν μπορεί παρά να είναι κάτι θετικό. Ταυτόχρονα όμως η κυκλική οικονομία είναι και μια διέξοδος από ένα οικονομικό μοντέλο που έχει κορεσθεί.



**Σχήμα 2: Το μοντέλο της Κυκλικής Οικονομίας (Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, 2018)**

Ο στόχος είναι η αξιοποίηση των αποβλήτων ώστε να κλείσει ο κύκλος της κυκλικής οικονομίας. Δηλαδή ότι προηγουμένως θεωρούνταν απόβλητο να αποτελεί πρώτη ύλη. Προϋποθέτει αλλαγή της εστίασης στην επαναχρησιμοποίηση, επισκευή, ανανέωση και ανακύκλωση υφιστάμενων υλικών και προϊόντων έτσι ώστε η διαχείριση πόρων να γίνεται πιο αποτελεσματικά σε όλο τον κύκλο ζωής τους. Ως αποτέλεσμα θα δημιουργηθούν νέες αναπτυξιακές δυνατότητες και ευκαιρίες απασχόλησης. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, η πρόληψη της παραγωγής αποβλήτων, ο οικολογικός σχεδιασμός, η επαναχρησιμοποίηση θα μπορούσαν να αποφέρουν καθαρή εξοικονόμηση 600 δισ. ευρώ ή 8 % του ετήσιου κύκλου εργασιών για τις επιχειρήσεις στην ΕΕ, μειώνοντας παράλληλα τις συνολικές ετήσιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά 2 έως 4 %. (amec, 2013)

Η στροφή προς μια κυκλική οικονομία θα μπορούσε να αποφέρει οφέλη όπως τη μειωμένη επιβάρυνση του περιβάλλοντος, την μεγαλύτερη ασφάλεια του εφοδιασμού πρώτων υλών, την αύξηση της ανταγωνιστικότητας, την τόνωση της καινοτομίας, την προώθηση της οικονομικής ανάπτυξης και τη δημιουργία θέσεων εργασίας (580,000 θέσεις εργασίας μόνο στην ΕΕ). Εξασφαλίζει επίσης την παροχή πιο ανθεκτικών και καινοτόμων προϊόντων στους καταναλωτές, με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση σημαντικών ποσών και την βελτίωση της ποιότητας ζωής (Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, 2018).

Η διαχείριση αποβλήτων αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της κυκλικής οικονομίας. Η αυξημένη ανάγκη σε πόρους οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το έως τώρα γραμμικό μοντέλο οικονομίας με βάση το οποίο η πλειονότητα των αποβλήτων οδηγούνταν σε χώρους υγειονομικής ταφής δεν είναι βιώσιμο. Η υγειονομική ταφή των αποβλήτων δεν έχει νόημα σε μια κυκλική οικονομία και μπορεί να προκαλέσει μόλυνση του νερού, του εδάφους και του αέρα. Έως το 2035, η ποσότητα των αστικών αποβλήτων που καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής πρέπει να μειωθεί στο 10 % ή λιγότερο, της συνολικής ποσότητας των παραγόμενων αστικών αποβλήτων σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή. Κατά τις δύο τελευταίες δεκαετίες πολλά κράτη μέλη έχουν σταδιακά βελτιώσει τη διαχείριση των αποβλήτων τους, σύμφωνα με την ιεράρχηση των αποβλήτων της ΕΕ. Το 1995 το 64 % των αστικών αποβλήτων στην ΕΕ, κατά μέσο όρο, κατέληξαν σε χώρους υγειονομικής ταφής. Το 2000 το ποσοστό μειώθηκε στο 55 %, ενώ το μέσο ποσοστό ανακύκλωσης ανήλθε στο 25 %. Το 2016 η υγειονομική ταφή οικιακών αποβλήτων σε ολόκληρη την ΕΕ μειώθηκε στο 24 %, ενώ η ανακύκλωση αυξήθηκε στο 46 %. Ωστόσο, εξακολουθούν να υφίστανται προκλήσεις και μεγάλες διαφορές μεταξύ των χωρών της ΕΕ. Το 2016 δέκα κράτη μέλη εξακολουθούν να χρησιμοποιούν τους χώρους υγειονομικής ταφής για πάνω από το 50 % των οικιακών τους αποβλήτων, εκ των οποίων τα έξι αποτεφρώνουν το 40 % ή και περισσότερο από αυτά. (Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, 2018).

Καθίσταται επομένως σαφές ότι η αποτελεσματικότερη διαχείριση των αποβλήτων είναι το πρώτο βήμα για την καθιέρωση μιας κυκλικής οικονομίας, όπου τα περισσότερα αν όχι όλα τα προϊόντα και υλικά ανακυκλώνονται, επαναχρησιμοποιούνται ξανά και ξανά.

Η ανάγκη για την υλοποίηση ενός νέου οικονομικού μοντέλου εναρμονισμένου με την πρόκληση των περιορισμένων πόρων και την κλιματική αλλαγή που αυτοί επιφέρουν είναι

ευρέως αναγνωρισμένη και ήδη η Ε.Ε. διαμορφώνει στρατηγικές και σχέδια δράσης προς αυτήν την κατεύθυνση. Παρατηρείται δηλαδή ότι η ιδέα της κυκλικής οικονομίας στην οποία ανακτώνται υλικά και ενέργεια από απορριπτόμενα προϊόντα εδραιώνεται όλο και περισσότερο τόσο σε πολιτικό όσο και σε επιχειρηματικό επίπεδο.

Πράγματι, σε μια κυκλική οικονομία η χρήση φυσικών πόρων και ενέργειας γίνεται με βιώσιμες πρακτικές οι οποίες προστατεύουν τα οικοσυστήματα. Σε μια κυκλική οικονομία ουδέτερη σε άνθρακα βασικό τμήμα αποτελεί η βιώσιμη βιοοικονομία που στηρίζεται στη βιώσιμη χρήση ανανεώσιμων πόρων για την παραγωγή τροφίμων, ενέργειας, προϊόντων και υπηρεσιών.

Το οικονομικό γραμμικό μοντέλο που έχει καθιερωθεί τις τελευταίες δεκαετίες έχει οδηγήσει στην υπέρβαση των οικολογικών ορίων και στην κατακόρυφη αύξηση του κόστους των πρώτων υλών. Υπό το πρίσμα των ανωτέρω, κρίνεται επιτακτικής σημασίας η ανάγκη μορφοποίησής του και στροφής προς ένα μοντέλο κυκλικής οικονομίας το οποίο εξασφαλίζει την αειφορία στις πρώτες ύλες καθώς και την προστασία του περιβάλλοντος. Επομένως οι τεχνολογίες βιοαερίου οι οποίες μελετώνται στην παρούσα διπλωματική εργασία θα πρωταγωνιστήσουν στο περιβαλλοντικό προσκήνιο τα επόμενα χρόνια.

### **1.3. Η αυξημένη παραγωγή αστικών στερεών αποβλήτων και η ανάγκη αξιοποίησής τους**

Η διαχείριση των απορριμμάτων αποτελεί ένα από τα πλέον σύνθετα και πολυσχιδή προβλήματα που καλείται να αντιμετωπίσει κάθε σύγχρονη κοινωνία. Τα τελευταία χρόνια λόγω της ανάπτυξης των μεγάλων αστικών κέντρων, της συνεχούς αύξησης του τουριστικού ρεύματος, της ανόδου του βιοτικού επιπέδου και κατ' επέκταση της αλλαγής των καταναλωτικών συνηθειών παρατηρείται μια τάση σημαντικής αύξησης της παραγωγής των αστικών στερεών απορριμμάτων, με ταυτόχρονη αλλαγή της ποιοτικής τους σύστασης (αύξηση των επικίνδυνων και τοξικών απορριμμάτων, εμφάνιση σύνθετων υλικών συσκευασίας, κλπ), ενώ παράλληλα παρατηρείται όλο και μεγαλύτερο πρόβλημα στην εξεύρεση και αποδοχή χώρων για τη διαχείρισή τους. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το 2014 η συνολική παραγωγή αποβλήτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση από όλες τις οικονομικές



δραστηριότητες και τα νοικοκυριά ανερχόταν σε 2.503 εκατομμύρια τόνους. Αυτό ήταν το υψηλότερο ποσό που καταγράφηκε κατά την περίοδο 2004-2014. (Eurostat, 2017)

	Total		Mining and quarrying	Manufacturing	Energy (%)	Construction and demolition	Other economic activities	Households
	(million tonnes)	(kg per inhabitant)						
EU-28	2 502.9	4 931	28.1	10.2	3.7	34.7	14.9	8.3
Belgium	65.6	5 838	0.1	21.7	2.1	40.2	27.3	8.6
Bulgaria (*)	179.7	24 872	88.6	.	5.1	0.7	4.0	1.5
Czech Republic	23.4	2 223	1.0	18.8	4.3	40.2	21.8	13.9
Denmark	20.1	3 558	0.1	6.4	5.4	52.6	18.5	17.1
Germany	387.5	4 785	1.9	15.8	2.6	53.3	16.9	9.5
Estonia	21.8	16 587	36.3	20.2	32.6	3.1	5.6	2.2
Ireland (*)	15.2	3 285	17.8	.	2.1	12.4	57.6	10.0
Greece	69.8	6 404	67.9	7.0	15.6	0.7	2.3	6.5
Spain	110.5	2 378	16.9	13.4	4.8	18.5	28.3	18.3
France	324.5	4 913	0.7	6.7	0.5	70.2	13.1	8.8
Croatia (*)	3.7	879	0.1	.	3.2	16.6	48.9	31.2
Italy	159.1	2 617	0.6	16.7	2.0	32.5	29.5	18.6
Cyprus (*)	2.1	2 406	.	.	.	31.0	48.9	20.2
Latvia	2.6	1 315	0.2	9.4	27.8	17.3	18.3	27.1
Lithuania	6.2	2 114	0.4	42.1	1.6	7.0	30.1	18.7
Luxembourg	7.1	12 713	1.8	4.0	0.0	84.5	6.1	3.4
Hungary	16.7	1 688	0.5	16.2	13.9	20.7	31.0	17.7
Malta (*)	1.7	3 896	2.2	.	0.2	74.5	13.8	9.3
Netherlands	133.2	7 901	0.1	10.1	1.3	68.1	14.1	6.4
Austria	55.9	6 541	0.1	9.7	0.9	72.1	9.8	7.5
Poland	179.0	4 710	42.3	17.6	12.2	9.5	13.7	4.6
Portugal	14.6	1 402	1.9	17.9	1.2	10.3	36.3	32.3
Romania (*)	175.6	8 820	87.0	.	4.0	0.6	6.2	2.2
Slovenia	4.7	2 273	0.2	28.1	13.5	17.4	28.9	12.0
Slovakia (*)	8.9	1 636	3.2	.	6.1	15.6	55.4	19.6
Finland	98.0	17 572	65.4	10.7	1.5	17.0	3.7	1.7
Sweden	167.0	17 226	83.2	3.4	1.1	5.3	4.5	2.5
United Kingdom	251.0	3 885	10.5	3.2	1.3	48.0	26.0	11.0
Iceland (*)	4.5	1 651	0.0	17.6	0.3	2.1	36.1	44.0
Liechtenstein	0.6	14 919	1.7	2.0	0.1	0.0	0.4	95.9
Norway (*)	11.7	2 283	2.8	.	1.3	23.0	52.7	20.3
Montenegro	1.2	1 872	22.5	5.2	31.7	9.2	15.3	16.1
FYR of Macedonia	2.2	1 058	3.4	67.9	23.3	0.5	4.9	0.0
Serbia	49.1	6 890	84.5	1.8	9.1	0.6	0.7	3.3
Turkey (*)	73.1	947	4.2	.	32.8	.	20.2	42.8
Bosnia and Herzegovina (*)	0.5	1 161	1.6	27.2	71.1	0.0	0.0	0.0
Kosovo (UNSCR 1244)	1.0	574	19.3	7.0	0.0	0.3	26.3	47.0

(\*) Other economic activities includes also manufacturing.

(\*) Other economic activities includes also mining, quarrying, manufacturing and energy.

(\*) 2012.

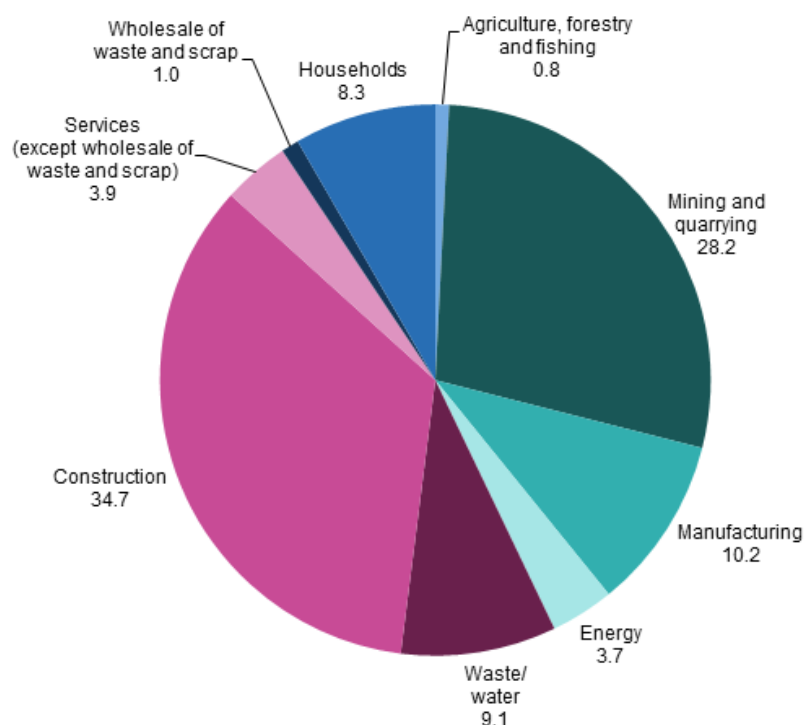
(\*) Other economic activities includes also manufacturing, construction and demolition.

Source: Eurostat (online data code: env\_wasgen)

## Πίνακας 1: Παραγωγή αποβλήτων από οικονομικές δραστηριότητες και νοικοκυριά 2014. (Eurostat, 2017)

Όπως είναι αναμενόμενο, η συνολική ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων συνδέεται σε κάποιο βαθμό με τον πληθυσμό και το οικονομικό μέγεθος μιας χώρας. Με βάση τον Πίνακα 1 παρατηρείται ότι, γενικά, τα μικρότερα κράτη μέλη της ΕΕ ανέφεραν τα χαμηλότερα επίπεδα παραγωγής αποβλήτων και τα μεγαλύτερα τα υψηλότερα.

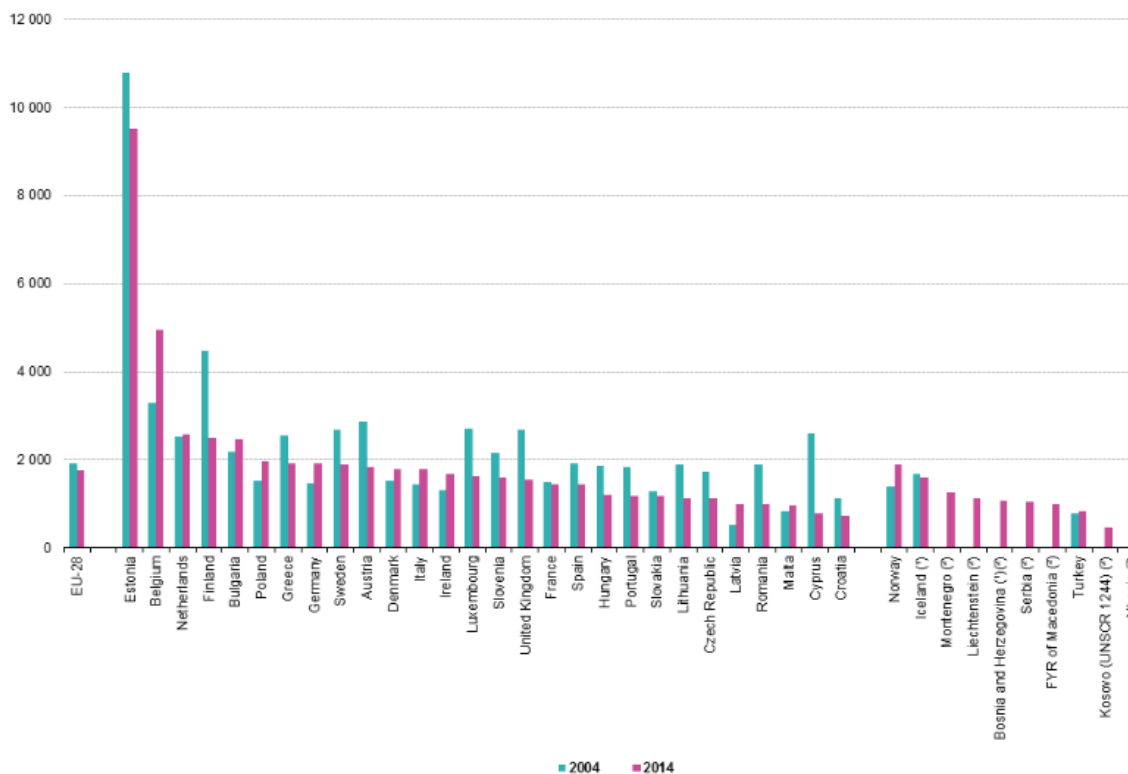
Το μερίδιο των διαφόρων οικονομικών δραστηριοτήτων και των νοικοκυριών στη συνολική παραγωγή αποβλήτων στην Ε.Ε. για το 2014 απεικονίζεται συνοπτικά στο Διάγραμμα 1.



**Διάγραμμα 1: Μερίδιο οικονομικών δραστηριοτήτων και νοικοκυριών στην συνολική παραγωγή αποβλήτων 2014 . (Eurostat, 2017)**

Στην ΕΕ, η συμβολή του τομέα των κατασκευών ήταν 34,7 % του συνόλου κατά το 2014 και ακολουθούν τα ορυχεία και τα λατομεία (28,2 %), η μεταποίηση (10,2 %), οι υπηρεσίες αποβλήτων και υδάτων (9,1 %) και τα νοικοκυριά (8,3 %). Το υπόλοιπο 9,5 % ήταν απόβλητα που προέρχονταν από άλλες οικονομικές δραστηριότητες, κυρίως τις υπηρεσίες (3,9 %) και τον ενεργειακό τομέα (3,7 %).

Το 2014 στην ΕΕ παράχθηκαν 891 εκατομμύρια τόνοι αποβλήτων εκτός των κύριων ορυκτών αποβλήτων, ποσότητα που ισοδυναμεί με 36 % του συνόλου των παραγόμενων αποβλήτων . Σε σχέση με το μέγεθος του πληθυσμού, αυτό σημαίνει ότι το 2014 κάθε κάτοικος της ΕΕ παρήγαγε, κατά μέσον όρο, 1,8 τόνους αποβλήτων εξαιρουμένων των βασικών ορυκτών αποβλήτων όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 2:



(\*) 2012 instead of 2014.  
 (\*) 2004: not available.  
 Source: Eurostat (online data code: env\_wasgen)

## Διάγραμμα 2: Παραγωγή αποβλήτων, εκτός κύριων ορυκτών αποβλήτων, 2004 και 2014(kg/κάτοικο) (Eurostat, 2017)

Στον Πίνακα 2 απεικονίζεται η εξέλιξη της παραγωγής αποβλήτων στην ΕΕ με εξαίρεση τα κύρια ορυκτά απόβλητα, αναλυόμενη ανά οικονομική δραστηριότητα. Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι το 2014, τα υψηλότερα επίπεδα παραγωγής αποβλήτων καταγράφηκαν στις υπηρεσίες ύδρευσης και αποβλήτων, στα νοικοκυριά και σε δραστηριότητες μεταποίησης (208 εκατομμύρια τόνοι, 204 εκατομμύρια τόνοι και 184 εκατομμύρια τόνοι).

	2004	2006	2008	2010	2012	2014	Rate of change 2004-2014 (%)
	(million tonnes)						
<b>Total</b>	941.1	942.3	903.4	875.2	884.2	890.8	-5.3
Agriculture, forestry and fishing	63.1	57.4	46.2	21.7	22.3	19.7	-68.7
Mining and quarrying	10.4	7.1	10.1	8.0	7.8	7.9	-24.1
<b>Manufacturing</b>	271.4	250.5	236.6	202.8	190.5	184.1	-32.2
Energy	92.2	100.0	88.8	81.9	93.6	90.7	-1.6
Waste/water	110.9	110.2	130.1	149.0	178.7	208.0	87.7
Construction	39.3	45.2	38.7	50.9	60.1	61.8	57.2
Other sectors	148.8	160.9	140.6	146.5	122.0	115.0	-22.7
Households	205.0	211.0	212.3	214.4	209.3	203.5	-0.7

Source: Eurostat (online data code: env\_wasgen)

## Πίνακας 2: Εξέλιξη της παραγωγής αποβλήτων στην ΕΕ με εξαίρεση τα κύρια ορυκτά απόβλητα, αναλυόμενη ανά οικονομική δραστηριότητα. (Eurostat, 2017)

Οι σύγχρονες αντιλήψεις και πρακτικές για τη διαχείριση των αστικών στερεών αποβλήτων υπαγορεύουν πλέον σχεδιασμό και υλοποίηση ολοκληρωμένων συστημάτων, με βασικούς στόχους την αειφορία και την αποτελεσματική διαχείριση και εξοικονόμηση φυσικών πόρων και ενέργειας. Πράγματι, η αειφόρος διαχείριση, αλλά και η πρόληψη παραγωγής και η μείωση των αποβλήτων έχουν καταστεί σημαντικές προτεραιότητες περιβαλλοντικής πολιτικής σε κοινοτικό και εθνικό επίπεδο. Ο μακροπρόθεσμος στόχος των πολιτικών αυτών είναι, εφόσον η παραγωγή αποβλήτων είναι αναπόφευκτη, να προωθούνται αυτά ως πόροι και να επιτυγχάνονται υψηλότερα επίπεδα ανακύκλωσης και η ασφαλής διάθεση των αποβλήτων.

Οι πρακτικές της ανεξέλεγκτης εναπόθεσης των αποβλήτων δεν είναι πλέον αποδεκτές, καθώς πολλές έρευνες τα τελευταία χρόνια έχουν αναδείξει τα σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκύπτουν από αυτές καθώς επίσης και τα οφέλη που μπορεί να αποκομίσει η κοινωνία και η οικονομία από την ανάπτυξη και εφαρμογή μεθόδων ολοκληρωμένης διαχείρισης των απορριμμάτων. Σήμερα η ελεγχόμενη διάθεση στους χώρους ταφής απορριμμάτων αλλά και η αποτέφρωση των οργανικών αποβλήτων δεν προτιμούνται ως μέθοδοι, δεδομένου ότι τα περιβαλλοντικά πρότυπα που ισχύουν είναι πολύ πιο αυστηρά, ενώ ζητούμενο είναι η ανάκτηση της ενέργειας και η ανακύκλωση των θρεπτικών και οργανικών ουσιών.

## 1.4. Ταξινόμηση Στερεών Αποβλήτων

### 1.4.1. Αστικά Στερεά Απόβλητα(ΑΣΑ)

Ο όρος αστικά στερεά απόβλητα (κατά την αγγλική ορολογία: Municipal Solid Waste, MSW) αναφέρεται στα οικιακά απόβλητα, καθώς και σε άλλα απόβλητα τα οποία, λόγω φύσης ή σύνθεσης, είναι παρόμοια με τα οικιακά, όπως απόβλητα από εμπορικές και συναφείς δραστηριότητες, κτίρια γραφείων και ιδρύματα (σχολεία, νοσοκομεία, κυβερνητικά κτίρια). Περιλαμβάνει επίσης ογκώδη απόβλητα (στρώματα, έπιπλα κ.α.) και απόβλητα κήπων, φύλλα, κλαδιά, κηπευτικά, καθώς και απόβλητα από καθαρισμό δρόμων. (ΕΕΔΣΑ, 2014)

Στον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων (European Waste Catalogue – EWC) παρατίθεται ένας λεπτομερής ορισμός των αστικών στερεών αποβλήτων. Σύμφωνα με αυτόν, τα αστικά στερεά απόβλητα αποτελούν την κατηγορία αποβλήτων 20 00 00, δηλαδή τα «Δημοτικά απόβλητα (οικιακά απόβλητα και παρόμοια απόβλητα από εμπορικές δραστηριότητες, βιομηχανίες και ιδρύματα),περιλαμβανομένων κλασμάτων χωριστά συλλεχθέντων». Σε αυτή την κατηγορία συγκαταλέγονται τα εξής:

- 20 01: Χωριστά συλλεχθέντα κλάσματα αποβλήτων: χαρτί και χαρτόνι, γυαλί, μικρά πλαστικά, άλλα πλαστικά, μικρά μέταλλα, άλλα μέταλλα, ξύλο, οργανικά απόβλητα κουζίνας, ρούχα, υφάσματα, διάφοροι τύποι επικίνδυνων αποβλήτων (διαλύτες, οξέα, φυτοφάρμακα, κ.λ.π.).
- 20 02: Απόβλητα κήπων και πάρκων: απόβλητα δυνάμενα να λιπασματοποιηθούν, χώμα και πέτρες και άλλα μη δυνάμενα να λιπασματοποιηθούν απόβλητα.
- 20 03: Άλλα δημοτικά απόβλητα: ανάμεικτα δημοτικά απόβλητα, απόβλητα από αγορές, υπολείμματα από τον καθαρισμό δρόμων, λάσπη σηπτικής δεξαμενής, απόβλητα από τον καθαρισμό υπονόμων και ογκώδη απόβλητα.

#### 1.4.2. Βιοαποδομήσιμα απόβλητα (BAA)

Τα βιοαποδομήσιμα απόβλητα αποτελούν μέρος των Αστικών Αποβλήτων(ΑΣΑ) και σύμφωνα με την οδηγία περί υγειονομικής ταφής (99/31/EC) ορίζονται ως «οποιοδήποτε απόβλητο που μπορεί να υποστεί αναερόβια ή αερόβια αποσύνθεση», όπως είναι τα διατροφικά απόβλητα, τα απόβλητα κηπουρικής, το χαρτί-χαρτόνι και το ξύλο. (ΕΠΠΕΡΑΑ, 2012).

#### 1.4.3. Βιοαπόβλητα (BA)

Σύμφωνα με την Οδηγία 98/2008 για τα απόβλητα, τα βιολογικά απόβλητα ή βιοαπόβλητα (BA) αποτελούν υποσύνολο των βιοαποδομήσιμων αποβλήτων(BAA) και ορίζονται ως: τα βιοαποδομήσιμα απόβλητα κήπων και πάρκων, τα απορρίμματα τροφών και μαγειρειών από σπίτια, εστιατόρια, εγκαταστάσεις ομαδικής εστίασης και χώρους πωλήσεων λιανικής και τα συναφή απόβλητα από εγκαταστάσεις επεξεργασίας τροφίμων. Σε αυτά δεν περιλαμβάνονται τα δασικά ή γεωργικά κατάλοιπα, η κοπριά, η ιλύς επεξεργασίας λυμάτων ή άλλα βιοαποδομήσιμα απόβλητα (φυσικές ίνες, χαρτί ή κατεργασμένο ξύλο). (ΕΠΠΕΡΑΑ, 2012)

Τα βιοαπόβλητα είναι δυνατό να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους:

- Τα οικιακά βιοαπόβλητα
- Τα εμπορικά βιοαπόβλητα
- Τα βιομηχανικά βιοαπόβλητα

#### 1.4.4. Οικιακά Ζυμώσιμα Απορρίμματα

Τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα αποτελούν το οργανικό κλάσμα των βιοαποδομήσιμων αποβλήτων τα οποία δημιουργούνται στις οικίες και χαρακτηρίζονται ως ένα ιδιαίτερος ανομοιογενές συνονθύλευμα υλικών.

Σε παγκόσμια κλίμακα, η παραγωγή οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων έχει προβλεφθεί να αυξηθεί κατά 44% κατά την περίοδο 2005-2025, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες. Στην Ευρώπη, το ποσό των οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων αναμένεται να αυξηθεί από 89 εκατομμύρια τόνους το 2006 σε 126.000.000 τόνους το 2020 . Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι το 40% των αστικών στερεών απορριμμάτων στο Δήμο Χαλανδρίου αποτελείται από μη ανακυκλώσιμα, οικιακά ζυμώσιμα απόβλητα (υπολείμματα φρούτων, λαχανικών, μαγειρεμένου φαγητού κλπ).

Το οργανικό ζυμώσιμο κλάσμα των οικιακών απορριμμάτων είναι ετερογενές υπόστρωμα με βάση τη σύνθεση και την πηγή του. Το περιεχόμενο των οικιακών απορριμμάτων μπορεί να είναι εξαιρετικά διαφορετικό και απρόβλεπτο σε διάφορες χώρες. Τυπικά, το κύριο κλάσμα των οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων αποτελείται από τροφές όπως ρύζι, κρέατα, φρούτα, λαχανικά και κυτταρίνη από χαρτί, τα οποία είναι οργανικά βιοαποδομήσιμα υλικά πλούσια σε υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια. Η σύνθεση των πολυμερών υδατανθράκων (άμυλο, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη), πρωτεϊνών, λιπιδίων, ινών και ανόργανων υλικών καθιστά τα ζυμώσιμα οικιακά απορρίμματα μια πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη (βιομάζα) για την διεργασία που θα αναλυθεί στα παρακάτω κεφάλαια.

#### 1.5. Το HYTHANE ως βιοαέριο

Το υδρογόνο και το μεθάνιο χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη χημική βιομηχανία διότι διαθέτουν υψηλή θερμιδική αξία, 143 kJ/g και 55 kJ/g αντίστοιχα. Το υδρογόνο αναγνωρίζεται ως καθαρό ενεργειακό καύσιμο καθώς δεν εκπέμπει διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) στην ατμόσφαιρα κατά την καύση του. Σε αντίθεση με άλλα καύσιμα το μεθάνιο και

το υδρογόνο κατά την καύση δεν εκπέμπουν οξειδία του αζώτου( $\text{NO}_x$ ) και του θείου( $\text{SO}_x$ ) τα οποία αποτελούν τους βασικούς παράγοντες της αέριας ρύπανσης. Από την άλλη μεριά, η καύση του μεθανίου παράγει το αέριο του θερμοκηπίου  $\text{CO}_2$ .

Διάφορες μελέτες για μίγματα υδρογόνου και μεθανίου έχουν εκπονηθεί από τη δεκαετία του '80 ωστόσο το HYTHANE ως όρος προτάθηκε πρώτη φορά κατά την δεκαετία του '90 από την Hydrogen Component Inc, μια εταιρεία η οποία διεξήγαγε έρευνες σχετικά με την σκοπιμότητα της χρήσης ενός μίγματος CNG(Compressed Natural Gas) και υδρογόνου ως καύσιμο για μηχανές εσωτερικής καύσης. Οι μελέτες έδειξαν ότι η καύση παρουσία αέρα μίγματος υδρογόνου (7% σε ενεργειακό περιεχόμενο ή 20% σε όγκο) και CNG μπορεί να μειώσει τις εκπομπές των ρυπαντών(κυρίως  $\text{NO}_x$ ) στην ατμόσφαιρα ενώ παράλληλα να διατηρήσει την ενεργειακή απόδοση του CNG. Όσον αφορά την χρήση του μίγματος στα οχήματα δεν απαιτείται ειδικός χώρος αποθήκευσης του ούτε τροποποίηση του εξοπλισμού. Ως αποτέλεσμα, η HCl πατεντάρισε αυτό το μίγμα και το εμπορικό όνομα του καυσίμου ήταν HYTHANE® (Bolzonella, et al., 2018).

### 1.5.1. Πλεονεκτήματα

Το HYTHANE εμφανίζει κάποια αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα σε σχέση με το CNG. Τα χαρακτηριστικά του υδρογόνου και του μεθανίου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.



**Table 1**  
Properties of hydrogen and methane (modified from Bauer and forest, 2001).

	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Molecular weight	2.00	16.00
Density at standard condition (kg/m <sup>3</sup> )	0.09	0.71
Flammability limit in air (% vol.)	4–75	5–15
Minimum ignition energy (MJ)	0.02	0.20
Ignition temperature (K)	858.00	918.00
Flame temperature in air (K)	2318.00	2148.00
Burning speed (cm/s)	270.00	37.00
Mass lower heating value (MJ/kg)	120.00	50.00
Volumetric lower heating value (MJ/m <sup>3</sup> )	10.81	35.37
Octane number	>130	107.50
Laminar burning velocity in NTP air (cm/s)	265–325	37–45
Stoichiometric air-to-fuel ratio	34.20	17.19
Adiabatic exponent	1.14	1.32
Quenching distance (cm)	0.06	0.20
Summarized characteristics	Zero carbon involved leading to high clean environment, broad flammability range leading to improved fuel efficiency, faster burning speed resulting in decreased combustion duration, less quenching distance and energy required for ignition	One carbon involved, narrow flammability range, slower burning speed, relatively difficult to ignite due to stable molecule

### Πίνακας 3: Ιδιότητες υδρογόνου και μεθανίου. (Bauer & Forest, 2001)

Το μεθάνιο χαρακτηρίζεται ως ένα καθαρό καύσιμο για την λειτουργία οχημάτων σε σύγκριση με την βενζίνη ή το ντίζελ. Ωστόσο στα βασικά μειονεκτήματά του συγκαταλέγονται το στενό όριο αναφλεξιμότητας, η χαμηλή ταχύτητα καύσης και η υψηλή θερμοκρασία ανάφλεξης τα οποία προκύπτουν παρατηρώντας τον Πίνακα 3. Τα χαρακτηριστικά αυτά οδηγούν αναπόφευκτα σε χαμηλή αποδοτικότητα καύσης και σε εκτεταμένες ενεργειακές απαιτήσεις για ανάφλεξη εντός του κινητήρα. Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι το υδρογόνο συμπληρώνει άριστα τα τρωτά σημεία του μεθανίου. Πράγματι, το H<sub>2</sub> είναι καλύτερο καύσιμο οχημάτων χάρη στη παρουσία υδρογόνου το οποίο βελτιώνει την απόδοση όσον αφορά το εύρος αναφλεξιμότητας καθώς το υδρογόνο καίγεται 8 φορές γρηγορότερα από το μεθάνιο έχοντας ως αποτέλεσμα η μηχανή να ανάβει με λιγότερη ενέργεια. Το υδρογόνο βοηθάει την καύση του μεθανίου στην μηχανή, και ως άριστο αναγωγικό μέσο συνεισφέρει σε καλύτερη κατάλυση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Από περιβαλλοντική σκοπιά το H<sub>2</sub> διαθέτει το βασικό πλεονέκτημα ότι μειώνει τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα λόγω της παρουσίας υδρογόνου η οποία αυξάνει την αναλογία H/C και μειώνει το περιεχόμενο σε άνθρακα του αέριου μίγματος

Το HYTHANE μπορεί να παραχθεί από οργανικά υποστρώματα όπως απορρίμματα τροφίμων και υπολείμματα γεωργίας μέσω Αναερόβιας Χώνευσης (AX) η οποία λαμβάνει χώρα σε δύο διακριτά στάδια. Με αυτόν τον τρόπο η παραγωγή του HYTHANE σε σύγκριση με την παραγωγή του μεθανίου μέσω AX σε ένα μόνο στάδιο οδηγεί στη μείωση του συνολικού απαιτούμενου χρόνου ζύμωσης και επακολούθως του ενεργού όγκου των αντιδραστήρων. Επιπροσθέτως η παραγωγή HYTHANE μέσω διβάθμιου συστήματος αναερόβιας χώνευσης σε σύγκριση με την παραγωγή υδρογόνου είναι περισσότερο επιθυμητή διότι η παραγωγή αποκλειστικά υδρογόνου δεν είναι οικονομικά βιώσιμη εξαιτίας των χαμηλών ποσοστών παραγωγής και της χαμηλής απόδοσης. Θεωρητικά, μέσω της ζύμωσης μπορεί να παραχθεί υδρογόνο με απόδοση 4 mol/mol γλυκόζης ωστόσο στην πράξη σπάνια ξεπερνά τα 2 mol/mol γλυκόζης εξαιτίας της παραγωγής λιπαρών οξέων όπως είναι το προπιονικό και το βουτυρικό και αλκοολών που υποδηλώνει ότι μόνο το 7.5-15% της ενέργειας που εμπεριέχεται στο οργανικό υπόστρωμα μετατρέπεται σε H<sub>2</sub>.

Τα πλεονεκτήματα της παραγωγής HYTHANE είναι άρρηκτα συνδεδεμένα και εξηγούνται με βάση τα μοντέλα LCA (Life Cycle Assessment). Τα μοντέλα αυτά δίνουν έμφαση στο γεγονός ότι οι διεργασίες Αναερόβιας Χώνευσης συμβάλλουν στην μείωση των απορριμμάτων που καταλήγουν σε Χ.Υ.ΤΑ. και στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (κυρίως μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα) στην ατμόσφαιρα. Πράγματι η αναερόβια χώνευση οδηγεί σε μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα έως και 90% σε σχέση με την υπόθεση ότι το οργανικό υπόστρωμα αφήνεται σε Χ.Υ.ΤΑ. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την καύση του βιοαερίου όλο το μεθάνιο μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα ενώ αντίθετα στους Χ.Υ.ΤΑ. το μεθάνιο το οποίο είναι περί τις 20 φορές πιο δραστικό ως αέριο του θερμοκηπίου από το διοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από την αποσύνθεση των απορριμμάτων εκπέμπεται αυτούσιο στην ατμόσφαιρα. Πρόσφατες μελέτες LCA πάνω στην παραγωγή HYTHANE δείχνουν ότι η διβάθμια αναερόβια χώνευση από την οποία παράγεται παράγει ένα ποσό μεθανίου παρόμοιο με αυτό του ενός σταδίου. Ωστόσο, η ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου το οποίο δεν περιέχει άνθρακα επιτρέπει την μείωση επιπλέον 10% των ισοδύναμων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα της διεργασίας. (Bolzonella, et al., 2018)

### 1.5.2. Εφαρμογές

Όπως αναφέρθηκε το HYTHANE από οργανικό υπόστρωμα διαθέτει πολλά περιβαλλοντικά οφέλη και ως βιοκαύσιμο στις μηχανές εσωτερικής καύσης είναι εξαιρετικά αποδοτικό. Το γεγονός αυτό το καθιστά ιδιαίτερα ελκυστικό για τον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας όπου και το μίγμα αυτό έχει τις περισσότερες εφαρμογές.

Πολλοί κατασκευαστές αυτοκινήτων όπως η TOYOTA έχουν ήδη σχεδιάσει οχήματα που λειτουργούν με HYTHANE και διαθέτουν σημαντικά οφέλη στην ενεργειακή κατανάλωση. Το HYTHANE προσφέρει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ήδη υπάρχουσες μηχανές της αυτοκινητοβιομηχανικής αγοράς χωρίς να απαιτούνται σημαντικές αλλαγές στον σχεδιασμό παρά μόνο μικρές διαφοροποιήσεις στις λειτουργικές παραμέτρους και προσαρμογές στον έλεγχο καύσης. Πρόσφατες μελέτες πάνω στις επιδόσεις του HYTHANE έδειξαν την απουσία θείου και τοξικών συστατικών όπως είναι το βενζόλιο και υδρογονάνθρακες μεγαλύτερου μοριακού βάρους ή άκρως δραστικές ολεφίνες. Το χαμηλό περιεχόμενό του σε άνθρακα επιτρέπει να μειωθούν οι εκπομπές CO<sub>2</sub> από ένα μέσο όρο 3.2 kg CO<sub>2</sub>/ kg καυσίμου diesel σε 2.8 kg CO<sub>2</sub>/ kg καυσίμου diesel.

Σχετικά με τον τομέα των λεωφορείων το HYTHANE εμφανίστηκε πρώτη φορά στο Μόντρεαλ το 1995. Το έργο το οποίο ονομαζόταν Montreal Hythane Bus Project χρησιμοποιούσε HYTHANE με 10% v/v υδρογόνο και συνέβαλε σε μείωση στις εκπομπές οξειδίων του αζώτου κατά 45% σε σχέση με τα λεωφορεία που είχαν ως καύσιμο μεθάνιο. Αντίστοιχο έργο στην Καλιφόρνια (SunLine Transit Agency Project) ξεπέρασε αυτή την απόδοση και συνέβαλε σε μείωση μεγαλύτερη από 50% χρησιμοποιώντας HYTHANE με 20% v/v υδρογόνο. Παρόμοια αποτελέσματα καταγράφηκαν στην Σουηδία και στην Κίνα από αντίστοιχα προγράμματα. Στην Ιταλία τα πρώτα πειράματα για χρήση HYTHANE σε αυτοκινητοβιομηχανικές εφαρμογές διεξήχθησαν στο πλαίσιο του ευρωπαϊκού προγράμματος project BONG-HY (Blend of Natural Gas and Hydrogen in internal combustion engines). Το 2008 το ιταλικό ερευνητικό κέντρο ENEA εξέτασε ένα λεωφορείο 8 μέτρων εφοδιασμένο με βιοκαύσιμο HYTHANE και με διαφορετικές συγκεντρώσεις υδρογόνου από 5 έως 25% v/v. Το λεωφορείο εξετάστηκε στον δρόμο και εξάχθηκε το συμπέρασμα ότι οι εκπομπές υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα μειώνονται

με την αύξηση της συγκέντρωσης σε υδρογόνο. Πιο πρόσφατα στο πλαίσιο εργασίας του ευρωπαϊκού προγράμματος Life Plus το Mhybus project παρείχε τον τεχνικοοικονομικό σχεδιασμό για τα πρώτα λεωφορεία HYTHANE στους δρόμους της Ιταλίας.

Τελικά τον Σεπτέμβριο του 2007 η Fiat παρουσίασε το Fiat Panda Aria ένα αμάξι εξοπλισμένο με μηχανή 900cc διπλού κυλίνδρου το οποίο χρησιμοποιεί μίγμα μεθανίου και υδρογόνου(30%) με εκπομπές CO<sub>2</sub> 69 g/km. Η καινοτομία αυτής της τεχνολογίας έγκειται στο ότι υπάρχει η δυνατότητα επιστροφής στην βενζίνη.

Ωστόσο , το βασικό τροχοπέδη στην ευρεία χρήση του HYTHANE ως βιοκαύσιμο στην αυτοκινητοβιομηχανία βρίσκεται στο σύστημα διανομής καυσίμου. Το σύστημα διανομής μεθανίου χρησιμοποιείται ευρύτατα σε πολυάριθμες χώρες και περί τα 12 εκ. οχήματα μεθανίου ήδη βρίσκονται σε κυκλοφορία ανά τον κόσμο. Η παρουσία υδρογόνου στο HYTHANE απαιτεί κάποιες τροποποιήσεις στις σωληνώσεις. Για παράδειγμα είναι απαραίτητη η χρήση χάλυβα που είναι λιγότερο επιρρεπής στην θλίψη υπό πίεση. Η τροποποίηση του συστήματος διανομής από φυσικό αέριο σε HYTHANE απαιτεί σημαντικό κόστος για αλλαγή της υποδομής σε βάθος χρόνου. Επομένως το HYTHANE ως βιοκαύσιμο θα πρέπει να προσαρμόσει το σύστημα διανομής ώστε να γίνει εφικτή η μετάβαση της αυτοκίνησης από ορυκτά σε ανανεώσιμα καύσιμα.

Το HYTHANE παρόλο που έχει άμεση εφαρμογή ως καύσιμο αυτοκινητοβιομηχανίας μπορεί επίσης να θεωρηθεί ένα ενδιαφέρον ενδιάμεσο προϊόν για υγρά καύσιμα. Το μεθάνιο συμβατικά χρησιμοποιείται για την σύνθεση της μεθανόλης που αποτελεί την βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή φορμαλδεΐδης και μεθυλοβουτυλαιθέρα. Η αναβάθμιση του μεθανίου σε μεθανόλη περιορίζεται από το υψηλό κόστος του μεθανίου και από άλλους παράγοντες της διεργασίας. Η πρόσφατη πρόκληση είναι η βελτίωση της σύνθεσης μεθανόλης μέσω του HYTHANE σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υδρογόνου. Οι μελέτες έδειξαν ότι η παραγωγή της μεθανόλης σχεδόν διπλασιάστηκε με την χρήση HYTHANE αντί για αμιγές μεθάνιο. Συγκεκριμένα η βέλτιστη αναλογία CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> για την μετατροπή του HYTHANE σε μεθανόλη κυμαίνεται στο εύρος 7:1-4:1.

Μια πιο καινοτόμα χρήση του HYTHANE αποτελεί η παραγωγή πολυεστέρων. Οι αντιδράσεις βασίστηκαν στο μεταβολισμό του βακτηρίου Rhodospirillum rubrum που

χρησιμοποιεί το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) που παράγεται από την αναμόρφωση του HYTHANE υπό αναερόβιες συνθήκες. Βασικός περιορισμός της διεργασίας είναι η περιορισμένη διαλυτότητα του CO στο μέσο καλλιέργειας το οποίο μπορεί να επιλυθεί λειτουργώντας σε υψηλή πίεση(10 bar). (Bolzonella, et al., 2018)

## 1.6. Waste4THINK

Η παρούσα διπλωματική εργασία βασίζεται στη συλλογή οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού προγράμματος Waste4THINK , HORIZON 2020 στο Δήμο Χαλανδρίου.



Το πρόγραμμα Waste4THINK επιδιώκει να σχεδιάσει λύσεις βασιζόμενο στην μετάδοση πληροφοριών και στην χρήση τεχνολογιών επικοινωνίας οι οποίες θα συμβάλλουν στην βελτίωση της διαχείρισης των απορριμμάτων σε όλα τα στάδια διαμορφώνοντας με αυτόν τον τρόπο μια παγκόσμια προσέγγιση και επικεντρώνοντας ιδιαίτερα στην συμμετοχή των πολιτών με απώτερο σκοπό να διαμορφωθούν περισσότερο βιώσιμες και φιλικές προς το περιβάλλον πόλεις. Ο βασικός στόχος του προγράμματος είναι να αντικατασταθούν οι ισχύουσες πρακτικές διαχείρισης απορριμμάτων και να εφαρμοστεί μεθοδολογία εναρμονισμένη με την έννοια της κυκλικής οικονομίας. Τα οφέλη από αυτές τις οικολογικές καινοτόμες λύσεις θα ενισχυθούν από μια ολιστική μεθοδολογία διαχείρισης των απορριμμάτων η οποία θα εφαρμοστεί σε 4 αστικές περιοχές της Ευρώπης(Zamudio,Halandri,Seveso,Cascais). (WASTE4think, 2015) Οι λύσεις αυτές περιλαμβάνουν τεχνικά και μη τεχνικά εργαλεία όπως για παράδειγμα:

- Ηλεκτρονικά εργαλεία στον υπολογιστή για να υποστηρίξουν την καθημερινή λειτουργία και τον μακροπρόθεσμο σχεδιασμό
- Εφαρμογές για τους πολίτες έτσι ώστε να συμμετάσχουν

- Εκπαιδευτικό υλικό
- Εργαλεία για τους πολίτες ώστε να δημιουργηθούν καινούριες λύσεις
- Μηχανισμοί για να ενισχύσουν αλλαγές στην νοοτροπία βασισμένοι σε οικονομικά εργαλεία και κοινωνικές δράσεις
- Αποκεντρωμένες λύσεις για αποτίμηση και επαναχρησιμοποίηση πόρων υψηλής αξίας

Συγκεκριμένα για τον Δήμο Χαλανδρίου σκοπός του προγράμματος Waste4THINK είναι να παραχθεί ένα προϊόν βιομάζας από το μόνο μη ανακυκλούμενο σήμερα, σημαντικό σε ποσότητα, κλάσμα απορριμμάτων και να μελετηθούν και να αξιολογηθούν πιλοτικές λύσεις που θα οδηγήσουν στην βέλτιστη διαχείριση των οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων από οικονομική και περιβαλλοντική σκοπιά, ταυτόχρονα επιτυγχάνοντας τον στόχο της μείωσης της τελικής ποσότητας των που οδηγούνται σε ταφή.

#### *Συλλογή, Ξήρανση και Τεμαχισμός Οικιακών Ζυμώσιμων Απορριμμάτων στο Δήμο Χαλανδρίου*

Τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα του Δήμου Χαλανδρίου συλλέγονται από 702 κατοίκους, 240 νοικοκυριά, δυο φορές την εβδομάδα. Στους συμμετέχοντες έχουν μοιραστεί φορητοί οικιακοί κάδοι των 30 λίτρων και βιοαποδομήσιμες σακούλες από άμυλο, ενώ σε κοντινό σημείο έχουν τοποθετηθεί κλειδωνόμενοι κάδοι των 120 λίτρων όπου αποθέτουν τις γεμάτες σακούλες. Οι κάτοικοι με αυτό τον τρόπο διαθέτουν μόνο υπολείμματα τροφών κουζίνας, όπως υπολείμματα μαγειρεμένου φαγητού, φρούτα, λαχανικά, χρησιμοποιημένα χαρτιά κουζίνας (κυτταρίνη), εκτός από κόκαλα και υγρά. Η αποκομιδή από τους κάδους των 120 λίτρων γίνεται κάθε τρεις μέρες από ειδικό απορριμματοφόρο, το οποίο μελλοντικά θα κινείται με βιοαέριο παραγόμενο από τα συλλεγόμενα απόβλητα. Η διαδικασία απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



**Σχήμα 3: Συλλογή, Ξήρανση και Τεμαχισμός οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων στον Δήμο Χαλανδρίου. (Παπαδοπούλου, και συν., 2017)**

Το συλλεγόμενο υλικό στη συνέχεια οδηγείται για ξήρανση και τεμαχισμό σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο 24m<sup>2</sup>. Το υλικό επεξεργάζεται θερμικά (92-98<sup>0</sup>C) και μηχανικά (τεμαχισμός) με σκοπό την δημιουργία ενός καινοτόμου προϊόντος που ονομάζεται FORBI (Food Residue Biomass product), βιομάζα από υπολείμματα οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων σε συσκευή τύπου GAIA GC-300. Ο χρόνος επεξεργασίας είναι 9 ώρες στους 92-98<sup>0</sup>C και 2 ώρες χρόνος ψύξης με μέγιστη απορρόφηση ισχύος 23,8 kW. Οι χρόνοι επεξεργασίας και το κόστος χρήσης ποικίλουν και εξαρτώνται κυρίως από το αρχικό ποσοστό υγρασίας των απορριμμάτων. Το σύστημα ξήρανσης μειώνει τον όγκο των ζυμώσιμων απορριμμάτων σε ποσοστό που φτάνει μέχρι και το 90%. Τα ποσοστά υγρασίας στα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα είναι υψηλά (60-80%). Τα πλεονεκτήματα της ξήρανσης είναι η μείωση του τελικού όγκου και βάρους και του όγκου του υλικού, η αφαίρεση μεγάλου ποσοστού οσμών καθώς, η παράταση του δυνατού χρόνου αποθήκευσης καθώς και η επίτευξη ομοιογένειας. (Παπαδοπούλου, και συν., 2017)

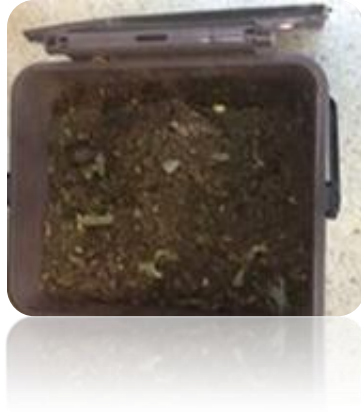


*Σχήμα 4: Μονάδα Ξήρανσης και Τεμαχισμού οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων. (Παπαδοπούλου, και συν., 2017)*



*Σχήμα 5: Ξηραντήρας-Τεμαχιστής Δήμου Χαλανδρίου. (Παπαδοπούλου, και συν., 2017)*





**Σχήμα 6: FORBI. (Παπαδοπούλου, και συν., 2017)**

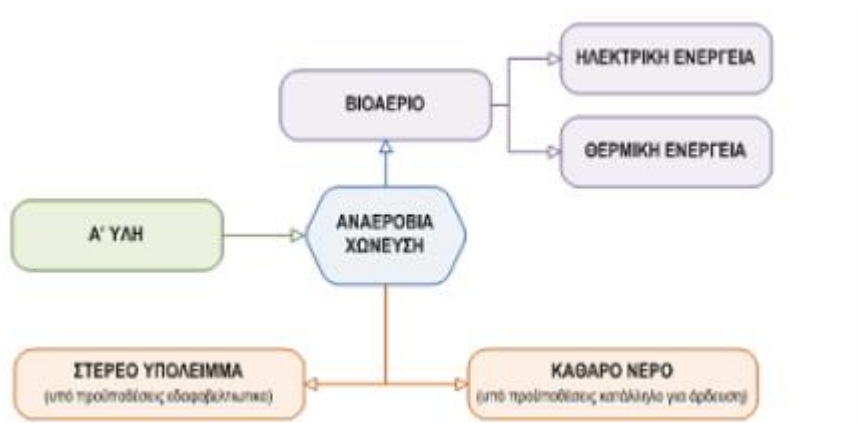
Το πρόγραμμα πράγματι είχε ικανοποιητική απήχηση στους δημότες Χαλανδρίου. Σε ερωτηματολόγιο το οποίο διανεμήθηκε τον Μάρτιο 2017 και συμπληρώθηκε από τους συμμετέχοντες/ουσες στο πρόγραμμα (42 νοικοκυριά), το ποσοστό ικανοποίησης από την συχνότητα αποκομιδής των οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων ανήλθε στο 34% αρκετά ικανοποιημένοι και 66% πολύ ικανοποιημένοι. Παράλληλα μεγάλος αριθμός πολιτών έχει δηλώσει επιθυμία να συμπεριληφθεί στο πρόγραμμα.

Με την διαδικασία της ξήρανσης, τα βιοαπόβλητα μετατρέπονται σε εν δυνάμει αξιοποιήσιμο υλικό βιομάζας (FORBI από Food Residue Biomass).

## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

### 2.1. Η διεργασία της Αναερόβιας Χώνευσης

Η Αναερόβια Χώνευση (Anaerobic Digestion) είναι μια βιοχημική διεργασία κατά τη διάρκεια της οποίας σύνθετα οργανικά στοιχεία αποσυντίθενται απουσία οξυγόνου από διάφορους τύπους αναερόβιων μικροοργανισμών. Η διεργασία της ΑΧ είναι κοινή σε πολλά φυσικά περιβάλλοντα όπως τα ιζήματα θαλάσσιου ύδατος, το στομάχι των μηρυκαστικών ή τα έλη τύρφης. Σε μια μονάδα βιοαερίου, το αποτέλεσμα της διεργασίας αυτής είναι το βιοαέριο και το χωνεμένο υπόλειμμα. Όταν το υπόστρωμα για την ΑΧ είναι ένα ομοιογενές μείγμα από δύο ή περισσότερους τύπους πρώτων υλών (για παράδειγμα ζωικές υδαρείς κοπριές και οργανικά απόβλητα από τις βιομηχανίες τροφίμων) τότε η διεργασία καλείται «συγχώνευση» ή «συνδυασμένη χώνευση», η οποία είναι συνήθης σε πολλές από τις εφαρμογές του βιοαερίου σήμερα. (Σιούλας, 2008)



**Σχήμα 7: Διάγραμμα Ροής διεργασίας ΑΧ. (ACROENERGY)**

Η πλήρης βιολογική αποδόμηση της οργανικής ύλης προς βιοαέριο σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου (αναερόβιες συνθήκες), αποτελεί μια σύνθετη διεργασία που συνίσταται στην αλληλεπίδραση διαφορετικών ομάδων μικροοργανισμών. Κάθε μία από αυτές τις ομάδες ευθύνεται για την πραγματοποίηση διαφορετικού μέρους της συνολικής διεργασίας. Με αυτόν τον τρόπο, το υλικό που μπορεί να αποτελεί απόβλητο για μια ομάδα μικροοργανισμών μπορεί να αποτελέσει υπόστρωμα (τροφή των μικροοργανισμών) για

κάποια άλλη ομάδα τους. Βασικό χαρακτηριστικό της αναερόβιας χώνευσης είναι η σημαντική μείωση του τελικού όγκου που επιτυγχάνεται γεγονός που την καθιστά ιδιαίτερα ελκυστική ως μέθοδο επεξεργασίας οργανικών αποβλήτων. (ACROENERGY)

Κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης παράγεται πολύ λίγη θερμότητα. Η ενέργεια η οποία είναι χημικά δεσμευμένη μέσα στο υπόστρωμα, παραμένει κυρίως στο παραγόμενο βιοαέριο με τη μορφή μεθανίου. Η διεργασία σχηματισμού του βιοαερίου είναι ένα αποτέλεσμα συνδυαστικών βημάτων, στα οποία το αρχικό υλικό συνεχώς διασπάται σε μικρότερα στοιχεία. Η διεργασία της ΑΧ παρουσιάζει τέσσερα κύρια διακριτά στάδια:

- Υδρόλυση
- Οξειογένεση
- Ακετογένεση (οξικοποίηση)
- Μεθανογένεση

Διαφορετικά είδη μικροοργανισμών είναι υπεύθυνα για την ομαλή ολοκλήρωση κάθε ενός από τα παραπάνω στάδια. Τα στάδια αυτά λαμβάνουν χώρα παράλληλα στη δεξαμενή χώνευσης. Η ταχύτητα της συνολικής διεργασίας αποδόμησης καθορίζεται από τα πιο αργά στάδια των διαφορετικών φάσεων.

Αναφορικά με την παραγωγή βιοαερίου η κατασκευή των αντίστοιχων μονάδων απαιτεί ένα συνδυασμό οικονομικών και τεχνικών εκτιμήσεων. Η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου που λαμβάνεται από την πλήρη χώνευση του υποστρώματος θα απαιτούσε ένα μεγάλο υδραυλικό χρόνο παραμονής (ΥΧΠ) και ένα αντίστοιχο μέγεθος χωνευτή. Στην πράξη, η επιλογή του συστήματος (π.χ. το μέγεθος και ο τύπος του χωνευτή) βασίζεται σε έναν συμβιβασμό μεταξύ της μέγιστης παραγωγής βιοαερίου και της οικονομικής βιωσιμότητας της μονάδας. Από αυτή την άποψη, το οργανικό φορτίο είναι μια σημαντική παράμετρος λειτουργίας, η οποία δείχνει πόση οργανική ξηρή ουσία μπορεί να τροφοδοτηθεί στον χωνευτή, ανά  $m^3$  όγκου και μονάδα χρόνου, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$B_r = \frac{m * c}{V_r}$$

Όπου:

$B_r$ : οργανικό φορτίο ( $\text{kg/d}\cdot\text{m}^3$ )

$m$ : μάζα τροφοδοτούμενου υποστρώματος ανά μονάδα χρόνου ( $\text{kg/d}$ )

$c$ : συγκέντρωση οργανικής ουσίας (%)

$V_R$ : όγκος αναερόβιου χωνευτή

Η πιο σημαντική παράμετρος για τη διαστασιολόγηση του χωνευτή είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, μία παράμετρος δηλαδή η οποία αφορά στο μέσο χρονικό διάστημα κατά το οποίο διατηρείται το υπόστρωμα μέσα στη δεξαμενή του χωνευτή. Ο HRT σχετίζεται με τον όγκο του αναερόβιου χωνευτή ( $V_R$ ) και τον όγκο του υποστρώματος που τροφοδοτείται στη μονάδα του χρόνου, σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$\text{HRT} = \frac{V_R}{V}$$

Όπου,

$V_R$ : ο όγκος του χωνευτή ( $\text{m}^3$ )

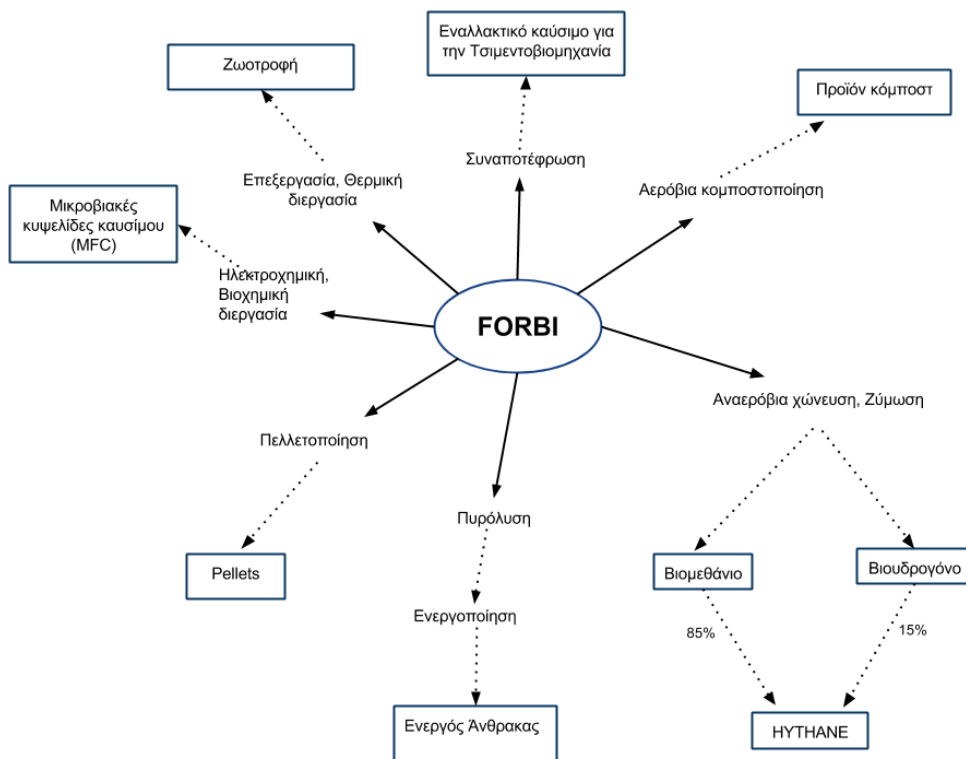
$V$ : ο όγκος του υποστρώματος που τροφοδοτείται στη μονάδα του χρόνου ( $\text{m}^3/\text{d}$ )

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, όσο αυξάνεται το οργανικό φορτίο θα μειώνεται το HRT. Ο χρόνος παραμονής πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος για να εξασφαλιστεί ότι η ποσότητα των βακτηρίων που αφαιρείται με το χωνεμένο υπόλειμμα δεν θα είναι υψηλότερη από την ποσότητα των αναπαραγόμενων βακτηρίων. Παράλληλα, ο HRT πρέπει να ρυθμίζεται με τρόπο ώστε να οδηγεί σε ικανοποιητική παραγωγικότητα βιοαερίου, η οποία μειώνεται όσο αυξάνεται ο HRT.

### 2.1.1. Το FORBI ως υπόστρωμα για Αναερόβια Χώνευση

Το FORBI (Food Residue Biomass) ως προϊόν προέρχεται από τα προδιαλεγμένα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα. Συγκεκριμένα παράγεται έπειτα από μια διεργασία ξήρανσης και τεμαχισμού των οικιακών απορριμμάτων τροφίμων τα οποία συλλέγονται από πόρτα σε πόρτα στον Δήμο Χαλανδρίου και αποτελεί ένα πολύτιμο υλικό.

Το οργανικό ζυμώσιμο κλάσμα των οικιακών απορριμμάτων χαρακτηρίζεται ως ετερογενές υπόστρωμα με βάση τη σύνθεση και την προέλευσή του. Πράγματι, το περιεχόμενο των οικιακών απορριμμάτων μπορεί να διαφοροποιείται εντελώς σε διάφορες χώρες. Τυπικά το κύριο κλάσμα των οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων αποτελείται από τροφές όπως ρύζι, φρούτα, λαχανικά, κρέας και κυτταρίνη από χαρτί. Αυτές οι τροφές είναι οργανικά βιοαποδομήσιμα υλικά πλούσια σε υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια. Η σύνθεση των πολυμερών υδατανθράκων (άμυλο, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη), πρωτεϊνών, λιπιδίων, ινών και ανόργανων υλικών καθιστά τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα, από τα οποία προέρχεται το FORBI, μια πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Επίσης το FORBI διαθέτει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να αποθηκευτεί για παρατεταμένο χρονικό διάστημα χωρίς να αλλοιώνεται. Είναι σχετικά ομογενές και με δεδομένα χαρακτηριστικά. Δεδομένου ότι μπορεί να παραχθεί σε εγγυημένη ποσότητα σε ετήσια βάση μπορεί αποτελέσει πρώτη ύλη για πληθώρα καινοτόμων τεχνολογιών. Ενδεικτικά αναφέρονται οι παρακάτω στο σχήμα που ακολουθεί:



**Σχήμα 8: Εναλλακτικές τεχνολογίες αξιοποίησης του FORBI (Παπαδοπούλου, και συν., 2017)**

### 2.1.2. Παραγωγή αέριου βιοκαυσίμου HYTHANE από διβάθμια Αναερόβια Χώνευση

Η Αναερόβια Χώνευση για την παραγωγή βιοαερίου μπορεί να διεξαχθεί σε έναν αντιδραστήρα( Α.Χ. ενός σταδίου) ή σε δύο ξεχωριστούς (διβάθμια Α.Χ.) Η παραγωγή HYTHANE μπορεί να λάβει χώρα σε διεργασία διβάθμιας Αναερόβιας Χώνευσης. Περίπου 17.000 εγκαταστάσεις πλήρους κλίμακας Αναερόβιας Χώνευσης βρίσκονται στην Ευρώπη εκ των οποίων οι 10.000 στην Γερμανία και αντιστοιχούν σε συνολική παραγωγή περίπου 8.293 MWeI με υψηλό κόστος κεφαλαίου.

Η διβάθμια ΑΧ προκύπτει από τον φυσικό διαχωρισμό της υδρόλυσης και της ζύμωσης που επιτρέπουν την απόκτηση βιοαερίου πλούσιου σε υδρογόνο από την φάση ακετογένεσης και πλούσιο σε μεθάνιο από την μεθανογένεση. Αυτά τα δύο στάδια χαρακτηρίζονται από την επικράτηση διαφορετικών μικροοργανισμών οι οποίοι χρειάζονται συγκεκριμένες λειτουργικές παραμέτρους για να δράσουν. Η παραγωγή υδρογόνου μέσω της ζύμωσης διεξάγεται με τη βοήθεια από διάφορα αναερόβια βακτήρια όπως για παράδειγμα το *Clostridium* spp., το *Thermoanaerobacterium* spp., το *Enterobacter* και το *Bacillus* με την προϋπόθεση ότι οι περιβαλλοντικές συνθήκες όπως το pH και η θερμοκρασία είναι ευνοϊκές. Αντιθέτως η παραγωγή μεθανίου ενισχύεται με περισσότερο ευαίσθητους μικροοργανισμούς όπως είναι το *Methanosarcina barkeri* και ο *Methanococcus* τα οποία χαρακτηρίζονται από μία λιγότερο πυκνή κυτταρική μεμβράνη και ακολούθως χρειάζονται περισσότερο σταθερές συνθήκες pH και θερμοκρασίας και ήπια ανάδευση. Μια άλλη διαφορά βρίσκεται στην κινητική ανάπτυξής τους. Συγκεκριμένα τα βακτήρια μεθανογένεσης έχουν ρυθμό ανάπτυξης 4-5 φορές μικρότερο από αυτόν των μικροοργανισμών ακετογένεσης. Αυτό σημαίνει ότι η φάση μεθανογένεσης είναι το ελέγχον στάδιο της διεργασίας διβάθμιας Α.Χ. στην περίπτωση βέβαια που δεν είναι η υδρόλυση.

Υπάρχει μια συμπληρωματική δράση ανάμεσα στα δύο είδη μικροοργανισμών. Οι μικροοργανισμοί της μεθανογένεσης χρησιμοποιούν το υδρογόνο το οποίο παράγεται στη φάση ακετογένεσης κρατώντας την συγκέντρωση του χαμηλή. Τότε ο σχηματισμός του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα λαμβάνει χώρα σε αυστηρά αναερόβιες συνθήκες. Πρόσφατη έρευνα ανέλυσε τους διαφορετικούς πληθυσμούς μικροοργανισμών που σχετίζονται με την παραγωγή HYTHANE δίνοντας έμφαση στην διαφορά μεταξύ της

ΑΧ ενός και δύο σταδίων. Σε σύγκριση με το μονοβάθμιο σύστημα η διεργασία παραγωγής HYTHANE είχε υψηλότερη απομάκρυνση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου COD και ανάκτηση ενέργειας.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η παραγωγή HYTHANE περιλαμβάνει ζύμωση και τις φάσεις ακετογένεσης-μεθανογένεσης η κάθε μία από τις οποίες διεξάγεται από συγκεκριμένους μικροοργανισμούς που χρειάζονται διαφορετικές βέλτιστες συνθήκες. Ως εκ τούτου η παραγωγή HYTHANE απαιτεί μια ευαίσθητη ισορροπία μεταξύ pH, θερμοκρασίας, μερικής πίεσης, υδραυλικού χρόνου παραμονής και θρεπτικών συστατικών.

Μετά την παραγωγή τους, το υδρογόνο και το μεθάνιο χρειάζεται να περάσουν από διεργασίες καθαρισμού και αναβάθμισης προκειμένου να απομακρυνθούν από το βιοαέριο το διοξείδιο του άνθρακα, όξινες ενώσεις, νερό, αμμωνία και σιλοξάνες. Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές είναι το scrubbing με νερό(41%) στη συνέχεια χημικό scrubbing(22%) και προσρόφηση υπό πίεση(21%). Ενδιαφέρουσα επιλογή αποτελεί ο διαχωρισμός με μεμβράνες που μελετάται όλο και περισσότερο τα τελευταία χρόνια και εφαρμόζεται στο 10% των μονάδων αναβάθμισης. (Bolzonella, και συν., 2018).

## **2.2. Περιβαλλοντικά, ενεργειακά, κοινωνικά και οικονομικά οφέλη από την παραγωγή και χρήση του βιοαερίου**

Η παραγωγή και αξιοποίηση του βιοαερίου από την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης προσφέρει πολυάριθμα περιβαλλοντικά, ενεργειακά, κοινωνικά καθώς και οικονομικά οφέλη για το σύνολο της κοινωνίας και για τους απασχολούμενους με τον πρωτογενή τομέα παραγωγής. Οι τεχνολογίες βιοαερίου βελτιώνουν το βιοτικό επίπεδο και συμβάλλουν στην οικονομική άνθηση. Πράγματι, οι τοπικές οικονομίες ενισχύονται, δημιουργούνται νέες θέσεις εργασίας, αυξάνεται η αγοραστική δύναμη ενώ παράλληλα μειώνονται τα αέρια του θερμοκηπίου και οι οχλήσεις από τη μη ορθολογική διαχείριση των αποβλήτων.

Παρακάτω αναλύονται τα οφέλη που προκύπτουν από αυτές τις τεχνολογίες σε τοπικό, εθνικό και διεθνές επίπεδο.

## Περιβαλλοντικά οφέλη

### ➤ Μείωση των αποβλήτων

Ένα από τα βασικά οφέλη της παραγωγής και χρήσης βιοαερίου είναι η μείωση του όγκου των αποβλήτων που παράγεται και οδηγείται σε Χ.Υ.ΤΑ. καθώς και των δαπανών για την διάθεσή τους. Συγκεκριμένα, τα απόβλητα που μέχρι πρότινος δεν είχαν καμία χρησιμότητα αξιοποιούνται και μετατρέπονται σε πολύτιμη πρώτη ύλη για την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Είναι γεγονός ότι μεγάλο μέρος των ευρωπαϊκών χωρών αντιμετωπίζει μεγάλο πρόβλημα το οποίο προέρχεται από την ανεξέλεγκτη παραγωγή οργανικών αποβλήτων τόσο από τον βιομηχανικό-γεωργικό κλάδο όσο και από τα νοικοκυριά. Οι εκάστοτε κυβερνήσεις και αρμόδιοι φορείς λαμβάνουν όλο και περισσότερο αυστηρά μέτρα και αναζητούν επικερδείς τρόπους αξιοποίησής τους. Η παραγωγή βιοαερίου χαρακτηρίζεται ως βέλτιστος τρόπος συμμόρφωσης με την εθνική και ευρωπαϊκή νομοθεσία που αφορά τον τομέα αξιοποίησης οργανικών αποβλήτων για την παραγωγή ενέργειας. Επιπροσθέτως το χωνευμένο υπόστρωμα ανακυκλώνεται και χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό.

### ➤ Συμβολή στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι φυσικό ωστόσο ενισχύεται από την ανθρώπινη δραστηριότητα η οποία συμβάλλει στην αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου όπως είναι το διοξείδιο του άνθρακα( $\text{CO}_2$ ) και ακολούθως στην παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας. Το μεγαλύτερο μέρος της ανθρωπογενούς παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα οφείλεται σε χρήση ορυκτών καυσίμων όπως είναι ο λιγνίτης, ο λιθάνθρακας, το αργό πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Η καύση του βιοαερίου επίσης απελευθερώνει διοξείδιο του άνθρακα. Η βασική διαφορά σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα έγκειται στο γεγονός ότι ο άνθρακας στο βιοαέριο ελήφθη πρόσφατα από την ατμόσφαιρα μέσω της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των αυτότροφων οργανισμών. Με αυτόν τον τρόπο, ο κύκλος άνθρακα του βιοαερίου είναι κλειστός σε ένα μικρό χρονικό διάστημα ,από ένα έως λίγα έτη. Η παραγωγή βιοαερίου από την αναερόβια χώνευση συντελεί επίσης στην μείωση των εκπομπών μεθανίου( $\text{CH}_4$ ) και νιτρώδους οξειδίου( $\text{N}_2\text{O}$ ) λόγω της αποθήκευσης και χρήσης των ζωικών αποβλήτων ως εδαφοβελτιωτικό.



Επιπροσθέτως, η χρήση του βιοαερίου υποκαθιστά τα ορυκτά καύσιμα από την παραγωγή ενέργειας και τις μεταφορές μειώνοντας έτσι τις εκπομπές του CO<sub>2</sub>, του CH<sub>4</sub> και του N<sub>2</sub>O συμβάλλοντας έτσι στην αντιμετώπιση των κλιματικών αλλαγών. (Σιούλας, 2008)

➤ Χρήση του χωνεμένου υπολείμματος ως εδαφοβελτιωτικού

Μια εγκατάσταση βιοαερίου δεν λειτουργεί αποκλειστικά ως πάροχος ενέργειας. Το χωνεμένο υπόλειμμα αποτελεί ένα πολύτιμο εδαφοβελτιωτικό εδάφους το οποίο είναι πλούσιο σε άζωτο, φώσφορο, κάλιο και άλλα θρεπτικά στοιχεία. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα εδάφη με τον συνηθισμένο εξοπλισμό χωρίς να απαιτεί περαιτέρω πάγια έξοδα. Συγκριτικά με τα ακατέργαστα ζωικά απόβλητα, το εδαφοβελτιωτικό χαρακτηρίζεται από βελτιωμένη αποδοτικότητα λίπανσης η οποία προκύπτει από την ομοιογένειά του, από την υψηλότερη διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών, από την καλύτερη αναλογία C/N και από την σχεδόν ολοκληρωτική απουσία οσμών. Η χρήση των κτηνοτροφικών αποβλήτων ως εδαφοβελτιωτικά χωρίς κατεργασία κρίνεται ως απαγορευτική καθώς αυτά περιέχουν υψηλή συγκέντρωση σε οργανικές ουσίες και φωσφονιτρικά τα οποία καθιστούν το έδαφος ακατάλληλο για καλλιέργεια. Η διοχέτευσή τους στον υδροφόρο ορίζοντα εγκυμονεί πληθώρα κινδύνων για το περιβάλλον.

➤ Κλειστός κύκλος θρεπτικών

Από την παραγωγή της πρώτης ύλης έως την εφαρμογή του εδαφοβελτιωτικού ως λίπασμα, το βιοαέριο που παράγεται από την αναερόβια χώνευση παρέχει ένα κλειστό κύκλο θρεπτικών συστατικών και άνθρακα. Συγκεκριμένα, το μεθάνιο(CH<sub>4</sub>) χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας και το διοξείδιο του άνθρακα(CO<sub>2</sub>) απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα και ξαναδεσμεύεται από τους αυτότροφους οργανισμούς κατά την διεργασία της φωτοσύνθεσης. Ορισμένες από τις ενώσεις άνθρακα παραμένουν στο εδαφοβελτιωτικό βελτιώνοντας έτσι την περιεκτικότητα σε άνθρακα του εδάφους. Η παραγωγή βιοαερίου μπορεί να ενσωματωθεί στη συμβατική και οργανική καλλιέργεια, όπου το εδαφοβελτιωτικό αντικαθιστά τα συμβατικά λιπάσματα που παράγονται με την κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. (Σιούλας, 2008)

*Ενεργειακά οφέλη*

➤ **Ανανεώσιμη πηγή ενέργειας**

Σε παγκόσμιο επίπεδο η ενεργειακή τροφοδοσία βασίζεται κυρίως στις ορυκτές πηγές ενέργειας όπως είναι το αργό πετρέλαιο, ο λιγνίτης, ο λιθάνθρακας και το φυσικό αέριο. Τα ορυκτά αυτά καύσιμα στο σύνολό τους χαρακτηρίζονται ως μη ανανεώσιμοι πόροι καθώς προέρχονται από φυσικές πηγές και τα αποθέματά τους μειώνονται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό απότι διαμορφώνονται. Σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα , το βιοαέριο αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας καθώς παράγεται από βιομάζα, η οποία στην πραγματικότητα αποτελεί μια έμβια αποθήκη ηλιακής ενέργειας μέσω της φωτοσύνθεσης. Το βιοαέριο που παράγεται από την αναερόβια χώνευση όχι μόνο βελτιώνει το ενεργειακό ισοζύγιο μιας χώρας αλλά συντελεί σε μεγάλο βαθμό στη διατήρηση των φυσικών πόρων και στην προστασία του περιβάλλοντος.

➤ **Μείωση εξάρτησης από τα εισαγόμενα ορυκτά καύσιμα**

Η πλειονότητα των χωρών της Ευρώπης εξαρτάται άμεσα από τις εισαγωγές ορυκτών καυσίμων καθώς τα κοιτάσματα είναι περιορισμένα και κατανέμονται σε ελάχιστες περιοχές του πλανήτη όπως είναι η Ρωσία και η Μέση Ανατολή. Ακόμα και σε τοπικό επίπεδο η διακίνηση καυσίμων σε περιοχές με ιδιαίτερη γεωμορφολογία συχνά καθίσταται ακριβή και επιφέρει επιβαρύνσεις στην εκάστοτε τοπική οικονομία. Επομένως, η ανάπτυξη και εγκατάσταση μονάδων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας , όπως είναι το βιοαέριο από αναερόβια χώνευση στηριζόμενη κυρίως σε εθνικούς και περιφερειακούς πόρους οδηγεί σε αύξηση της αειφορίας και μείωση του κόστους της ενέργειας εξασφαλίζοντας εθνική ενεργειακή αυτάρκεια.

➤ **Συμβολή στην επίτευξη των στόχων της ΕΕ για την ενέργεια και την προστασία του περιβάλλοντος**

Η Ευρώπη αντιμετωπίζει μια σειρά από προκλήσεις: αυξανόμενη ζήτηση για ενέργεια, αστάθεια των ενεργειακών τιμών και διαταραχές στον ενεργειακό εφοδιασμό. Ένας από τους βασικούς στόχους της ενεργειακής και περιβαλλοντικής πολιτικής της Ε.Ε. είναι η αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής του πλανήτη με την μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου και η άντληση ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές. Συγκεκριμένα οι ενεργειακοί και κλιματικοί στόχοι για το 2020 είναι οι εξής (EUROPA, 2018):

- ✓ μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά τουλάχιστον 20% σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990
- ✓ άντληση του 20% της ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές

Η παραγωγή και χρήση του βιοαερίου από αναερόβια χώνευση εξασφαλίζει την βιωσιμότητα αυτών των στόχων. Για αυτόν τον λόγο τα έργα εγκατάστασης μονάδων παραγωγής βιοαερίου χρηματοδοτούνται από ευρωπαϊκά προγράμματα και αποτελούν αρκετά ελκυστικές επενδύσεις.

#### ➤ Ευελιξία στη χρήση

Το βιοαέριο ως ενεργειακή πηγή κρίνεται ως αρκετά ευέλικτη καθώς είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα εφαρμογών τόσο στον οικιακό όσο και στον βιομηχανικό τομέα. Το βασικό του πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα που παρέχει για συνδυασμένη παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας (ΣΗΘ). Επίσης μπορεί να αναβαθμιστεί και να τροφοδοτηθεί στα δίκτυα φυσικού αερίου, να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο οχημάτων ή σε κυψέλες καυσίμου (fuel cells).

#### *Κοινωνικά οφέλη*

#### ➤ Δημιουργία θέσεων εργασίας

Η παραγωγή, συλλογή και μεταφορά της πρώτης ύλης για την αναερόβια χώνευση καθώς επίσης και η εγκατάσταση, λειτουργία και συντήρηση των μονάδων της διεργασίας απαιτεί εργατικό δυναμικό που απορροφάται από τις τοπικές κοινωνίες. Ως άμεσο επακόλουθο μειώνεται το κόστος διάθεσης και διαχείρισης των αποβλήτων και τα έξοδα για την αγορά εδαφοβελτιωτικού. Τα εισοδήματα στις αγροτικές περιοχές αυξάνονται με την ίδρυση καινούριων επιχειρήσεων σημαντικού οικονομικού δυναμικού οι οποίες λειτουργούν στο πλαίσιο της ανάπτυξης ενός εθνικού τομέα βιοαερίου.

#### ➤ Κτηνιατρική ασφάλεια

Η χρήση του χωνεμένου υπολείμματος ως λίπασμα βελτιώνει την κτηνιατρική ασφάλεια σε σύγκριση με τα μη επεξεργασμένα περιττώματα ζώων και τους πολτούς. Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης υπονοεί την ελεγχόμενη υγιεινή του χωνεμένου υπολείμματος προκειμένου να είναι κατάλληλο για χρήση του ως εδαφοβελτιωτικό. Συγκεκριμένα η

υγιεινή του επιτυγχάνεται μέσω της παραμονής στη θερμοφιλή θερμοκρασία χώνευσης, την παστερίωση ή την αποστείρωση υπό πίεση ανάλογα με τον τύπο της χρησιμοποιούμενης πρώτης ύλης. Σε όλες τις περιπτώσεις ο βασικός στόχος είναι να αδρανοποιηθούν τα παθογόνα, να καθαριστούν οι σπόροι και οι άλλοι βιολογικοί κίνδυνοι και να αποφευχθεί η μετάδοση ασθενειών μέσω της εφαρμογής του χωνεμένου υπολείμματος ως εδαφοβελτιωτικό.

#### *Οικονομικά οφέλη*

##### ➤ Χαμηλές απαιτήσεις σε νερό

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης από την οποία παράγεται το βιοαέριο στο σύνολό της έχει ελάχιστες απαιτήσεις σε νερό, γεγονός το οποίο μειώνει το κόστος παραγωγής του σε σχέση με άλλα καύσιμα καθώς επίσης δεν απομυζά τους πολύτιμους και ακριβοθώρητους υδάτινους πόρους του πλανήτη.

##### ➤ Πρόσθετη πηγή εσόδων για τους άμεσα εμπλεκόμενους

Η παραγωγή της βιομάζας η οποία αποτελεί και την πρώτη ύλη της διεργασίας παραγωγής βιοαερίου καθιστά τις τεχνολογίες βιοαερίου οικονομικά ελκυστικές για τους απασχολούμενους με τον πρωτογενή τομέα. Οι κτηνοτρόφοι και αγρότες αποκτούν σημαντικό ρόλο ως προμηθευτές ενέργειας και ως υπεύθυνοι για την επεξεργασία των απορριμμάτων.

##### ➤ Ευελιξία χρήσης διαφορετικών πρώτων υλών

Για την παραγωγή βιοαερίου είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν πολλοί διαφορετικοί τύποι πρώτης ύλης που προέρχονται από την βιομηχανική-γεωργική δραστηριότητα καθώς και από τα νοικοκυριά. Σε αυτούς συγκαταλέγονται: στερεή ζωική και υδαρής κοπριά, υπολείμματα καλλιεργειών, οργανικά απόβλητα από βιομηχανίες, νοικοκυριά και επιχειρήσεις εστίασης, ιλύς υγρών αποβλήτων, ενεργειακές καλλιέργειες. Βασικό πλεονέκτημα της παραγωγής βιοαερίου είναι η δυνατότητα χρήσης διάφορων τύπων “υγρής βιομάζας” ως πρώτη ύλη που χαρακτηρίζονται από περιεχόμενο υγρασίας μεγαλύτερο από 60-70% όπως λόγω χάρη ιλύς από επεξεργασία λυμάτων, ζωική υδαρής κοπριά, ιλύς επίπλευσης από επεξεργασία τροφίμων. Ακόμα στις μονάδες βιοαερίου είναι δυνατόν να υποβληθούν σε επεξεργασία ζωικά υποπροϊόντα ακατάλληλα για κατανάλωση

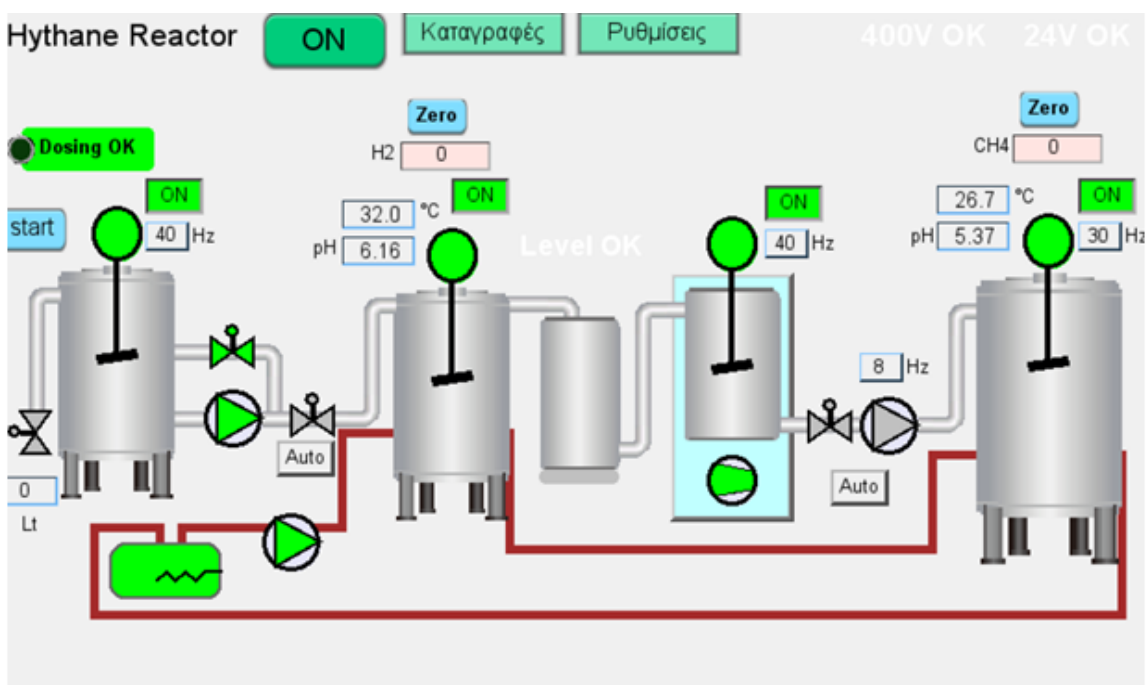
από ανθρώπους. Επομένως το σύστημα αναερόβιας χώνευσης μπορεί να λειτουργεί ομαλά χωρίς η παραγωγή να εξαρτάται άμεσα από τις τυχόν εναλλαγές στο παραγωγικό μοντέλο. (ACROENERGY)

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1. Πειραματική Διάταξη

##### 3.1.1. Περιγραφή αντιδραστήρων

Το διάγραμμα ροής του διβάθμιου συστήματος αναερόβιας χώνευσης αποτυπώνεται ως εξής:



Σχήμα 9: Διάγραμμα Ροής διεργασίας

Στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας εγκαταστάθηκε ένα αυτοματοποιημένο και τηλεχειριζόμενο σύστημα αναερόβιας χώνευσης. Το σύστημα αυτό αποτελείται στη σειρά από έναν αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης(CSTR) με χωρητικότητα 4L για την παραγωγή υδρογόνου και από έναν αντιδραστήρα CSTR με χωρητικότητα 40L για την παραγωγή μεθανίου.

Στο δοχείο τροφοδοσίας που εντοπίζεται πρώτος παρατηρώντας στην εικόνα 1 το διάγραμμα ροής από αριστερά προς τα δεξιά, εισάγεται το FORBI μέσω του αυτόματου

ζυγιστικού συστήματος καθώς και νερό τα οποία αναμιγνύονται. Στη συνέχεια μέσω μιας αντλίας το μίγμα τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα παραγωγής υδρογόνου ο οποίος λειτουργεί με υπερχειλίση. Η αντλία αυτή βαθμονομείται κάθε φορά κατάλληλα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ο επιθυμητός υδραυλικός χρόνος παραμονής. Όταν ο αντιδραστήρας πληρωθεί ένα μέρος του μίγματος μεταφέρεται σε ένα δοχείο διαχωρισμού ενώ το υπόλοιπο αποβάλλεται ως εκροή. Στο δοχείο διαχωρισμού διαχωρίζεται το υγρό κλάσμα από το αέριο που έχει παραχθεί. Το αέριο διοχετεύεται στον κλικογράφο και καταγράφεται η μέτρηση που είναι αντιπροσωπευτική της παροχής του βιοαερίου που παράχθηκε. Το υγρό μίγμα αντίστοιχα μεταφέρεται στο αμέσως επόμενο στη σειρά δοχείο το οποίο αποτελεί και την τροφοδοσία του αντιδραστήρα παραγωγής μεθανίου μέσω αντλίας. Ομοίως η αντλία αυτή βαθμονομείται έτσι ώστε ο μεθανοπαραγωγός να λειτουργεί με τον επιθυμητό υδραυλικό χρόνο παραμονής. Τέλος στον μεθανοπαραγωγό το αέριο που παράγεται διοχετεύεται στον κλικογράφο και καταγράφεται η μέτρηση και το υγρό υπόλοιπο λαμβάνεται ως εκροή. Οι αντιδραστήρες βρίσκονται υπό συνεχή μηχανική ανάδευση έτσι ώστε να αποφευχθεί η τυχόν καθίζηση των αιωρούμενων στερεών που θα οδηγούσε την διεργασία σε αστοχία.

### **3.1.2. Εξοπλισμός**

#### **3.1.2.1. Κλικογράφος**

Ο κλικογράφος αποτελείται από:

- Σωλήνα U-Type μονωμένο από την πλευρά που επικοινωνεί με τον αντιδραστήρα, ώστε η πίεση να ταυτίζεται με την πίεση του αερίου μέσα στον αντιδραστήρα
- Φωτοκύτταρο ηλεκτρικού σήματος, το οποίο αποστέλλεται στον πίνακα χειρισμού PLC και καταγράφεται

### 3.1.2.2. Αρχή Λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας του κλικογράφου έγκειται στην αποστολή ηλεκτρικού σήματος από αυτόν προς τον πίνακα ελέγχου. Κάθε κλικ(ηλεκτρικό σήμα) ανάγεται μέσω βαθμονόμησης σε ένα προκαθορισμένο όγκο βιοαερίου. Συγκεκριμένα μια προβαθμονομημένη ποσότητα ορυκτελαίου συμπιέζεται από αντίστοιχη ποσότητα βιοαερίου, πιέζει το φωτοκύτταρο της συσκευής και αποστέλλεται το ηλεκτρικό σήμα στον PLC. Το ηλεκτρικό σήμα που στέλνεται στο PLC οδηγεί σε δύο εντολές: 1<sup>ο</sup> καταγράφεται ένα κλικ και 2<sup>ο</sup> ανοίγει στιγμιαία η ηλεκτροβάννα που είναι τοποθετημένη στη μία πλευρά του U-type ώστε να αποσυμπιεστεί το λάδι και να ξαναισορροπήσει στην αρχική θέση και να επαναληφθεί η διαδικασία.

### 3.1.2.3. Βαθμονόμηση

Η βαθμονόμηση του κλικογράφου επαναλαμβάνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα κατά την περίοδο λειτουργίας του συστήματος έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ότι η μέτρηση του παραγόμενου βιοαερίου είναι όσο το δυνατόν ακριβής.

### 3.1.2.4. Πίνακας ελέγχου PLC

Όλο το σύστημα είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό πίνακα ελέγχου PLC έτσι ώστε να υπάρχει η δυνατότητα αυτοματισμού στη διεργασία. Ένα σύστημα PLC αποτελείται από μία μονάδα επεξεργασίας που εσωτερικά μοιάζει αρκετά με έναν απλό οικιακό υπολογιστή ωστόσο έχει τη δική του ξεχωριστή γλώσσα προγραμματισμού, τις μονάδες εισόδου που δέχονται εντολές καθώς επίσης και τις μονάδες εξόδου που αναλόγως με το σήμα που δέχονται οι μονάδες εισόδου πραγματοποιούν προκαθορισμένες εντολές. Όσον αφορά τις μονάδες εισόδου αυτές μπορούν να δεχθούν σήματα με ποικίλους τρόπους όπως για παράδειγμα με αισθητήρες ή διακόπτες. Στην πειραματική διάταξη της παρούσας



διπλωματικής εργασίας το σήμα που δέχεται είναι χρονικό. Αυτό σημαίνει ότι ο χειριστής ρυθμίζει στον πίνακα ένα χρονικό όριο το οποίο όταν ολοκληρωθεί δίνει την εντολή στο σύστημα PLC να δράσει. Οι μονάδες εξόδου από την άλλη μπορεί να δίνουν εντολές σε διάφορα μηχανικά μέρη της πειραματικής διάταξης όπως για παράδειγμα σε κάποιο μοτέρ ή κάποια βαλβίδα. Συγκεκριμένα κάθε ηλεκτροβάνα συνδέεται σε συγκεκριμένη υποδοχή στο PLC και με αυτόν τον τρόπο ο χειριστής δίνει στον πίνακα τις απαιτούμενες εντολές ανοίγματος και κλεισίματος των βανών ρυθμίζοντας έτσι τις παροχές των ρευμάτων. Επιπλέον στον πίνακα PLC συνδέονται με ειδικές καλωδιώσεις, όχι μόνο οι ηλεκτροβάνες, αλλά και ένας αισθητήρας θερμοκρασίας και το όργανο μέτρησης της παραγωγής βιοαερίου. Η εικόνα που ακολουθεί αποτελεί φωτογραφία του πίνακα ελέγχου PLC που χρησιμοποιείται για τη διεργασία:



**Σχήμα 10: Πίνακας Ελέγχου PLC**

### 3.2. Πειραματική Διαδικασία

Στόχος της πειραματικής διαδικασίας αποτελεί η παραγωγή αέριων ρευμάτων υδρογόνου και μεθανίου τα οποία μετά από ανάμιξη θα συναποτελέσουν το βιοκαύσιμο HYTHANE έχοντας ως πρώτη ύλη FORBI μέσω διβάθμιου συστήματος συζευγμένων αναερόβιων βιοαντιδραστήρων.

Κατά την εκκίνηση των αντιδραστήρων ο υδρογονοπαραγωγός τροφοδοτείται με αερόβια λάσπη η οποία πρώτα έχει υποστεί βρασμό. Ο μεθανοπαραγωγός αντίστοιχα τροφοδοτείται με αναερόβια λάσπη σε batch συνθήκες. Η φόρτιση έφτασε σταδιακά τον υδραυλικό χρόνο παραμονής των 20 ημερών ώστε να γίνει ομαλά ο εγκλιματισμός. Οι λάσπες προήλθαν από το κέντρο επεξεργασίας λυμάτων Μεταμόρφωσης(ΚΕΛΜ).

Το FORBI το οποίο παράγεται στον Δήμο Χαλανδρίου κοσκινίζεται σε ένα ειδικά διαμορφωμένο κόσκινο έτσι ώστε να τροφοδοτηθεί στο ζυγιστικό με συγκεκριμένη κοκκομετρία.

Η πειραματική διαδικασία αποτελείται από τρεις διακριτές φάσεις.

Κατά την 1<sup>η</sup> φάση η οποία διαρκεί 77 μέρες από την έναρξη των πειραμάτων ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ορίζεται στις 4 ώρες στον υδρογονοπαραγωγό και στις 20 μέρες στον μεθανοπαραγωγό. Το ολικό COD της τροφοδοσίας κατά μέσο όρο στον υδρογονοπαραγωγό είναι 21,2 g/L και στον μεθανοπαραγωγό 18,6 g/L.

Αντίστοιχα και για τις υπόλοιπες φάσεις τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

	1 <sup>η</sup> φάση πειραμάτων		2 <sup>η</sup> φάση πειραμάτων		3 <sup>η</sup> φάση πειραμάτων	
Στάδιο διεργασίας	οξεογένεση	μεθανογένεση	οξεογένεση	μεθανογένεση	οξεογένεση	μεθανογένεση
HRT(υδραυλικός χρόνος παραμονής)	4 ώρες	20 ημέρες	4 ώρες	15 ημέρες	6 ώρες	15 ημέρες

Διάρκεια (ημέρες)	0-77		77-88		88-107	
Μέσο tCOD(g/L)	21.2	18.6	20.5	18.1	25.4	21.5

**Πίνακας 4: Λειτουργικές παράμετροι διεργασίας**

### 3.3.Αναλυτικές Μέθοδοι

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας , πραγματοποιήθηκε σειρά αναλυτικών τεχνικών προκειμένου να χαρακτηρισθούν τα ρεύματα τροφοδοσίας και εκροής καθώς και να ελεγχθεί η λειτουργία του διβάθμιου συστήματος αναερόβιων βιοαντιδραστήρων. Οι πειραματικές μετρήσεις έγιναν με βάση τις μεθόδους που παρουσιάζονται στο βιβλίο (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999) . Οι τεχνικές αναλύονται παρακάτω.

#### 3.3.1.Μέτρηση pH

Η ενεργός οξύτητα ή pH είναι ένας εύχρηστος τρόπος έκφρασης της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου πιο σωστά των κατιόντων υδροξωνίου ( $H_3O^+$ ) σε ένα υδατικό διάλυμα. Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων το pH των δειγμάτων μετρήθηκε με τη χρήση πεχάμετρου το οποίο χρησιμοποιεί την αρχή της ποτενσιομετρικής μέτρησης του pH(ηλεκτρομετρική μέθοδος).

Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ένα φορητό βαθμονομημένο ηλεκτρονικό pH-μετρο(inoLab WTWseriesPHS-3DpHMeter). Το ηλεκτρόδιό του εμβαπτίζεται σε δείγμα όγκου περίπου 20mL και καταγράφεται η αναγραφόμενη ένδειξη.

### 3.3.2.Μέτρηση Ολικής Αλκαλικότητας(TA)

Η ολική αλκαλικότητα(Total Alkalinity) εκφράζει την ικανότητα ενός διαλύματος να “εξουδετερώνει” οξέα και αντιστοιχεί στο άθροισμα όλων των βασικών ενώσεων στο διάλυμα. Το μεγαλύτερο ποσοστό της αλκαλικότητας ενός αποβλήτου οφείλεται στα ανθρακικά ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), στα όξινα ανθρακικά ( $\text{HCO}_3^-$ ) και στα ιόντα υδροξυλίου( $\text{OH}^-$ ). Άλλες ενώσεις οι οποίες συνεισφέρουν στην αύξηση της αλκαλικότητας είναι τα βορικά, τα φωσφορικά και τα πυριτικά άλατα.

Συγκεκριμένα για την μέτρηση της ολικής αλκαλικότητας πραγματοποιείται τιτλοδότηση 10ml από το δείγμα με πρότυπο διάλυμα θειικού οξέος 0,1N. Το δείγμα αναδεύεται συνεχώς μέχρι να φτάσει το ισοδύναμο σημείο του όπου το pH μετρο που είναι εμβατισμένο μέσα του λάβει την τιμή 4.5. Η τιμή της ολικής αλκαλικότητας ( $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ )

τότε δίνεται απο την εξίσωση:

$$TA = \frac{A}{V} * N * 50000$$

Όπου:

- A: τα ml του οξέος που χρησιμοποιήθηκαν για την τιτλοδότηση
- V: ο όγκος του δείγματος σε ml(V=10)
- N: η κανονικότητα του οξέος(N=0,1)

### 3.3.3.Προσδιορισμός Ολικών και Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS, VSS)

Ολικά αιωρούμενα στερεά(Total Suspended Solids) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά που περιέχονται στο δείγμα.

Αρχικά ο ηθμός τοποθετείται σε πυριατήριο(TAIEFY900) στους 550°C για 20 λεπτά και έπειτα σε ξηραντήρα για 10 λεπτά , έτσι ώστε να αφαιρεθεί όλη η υγρασία που περιέχει και στη συνέχεια ζυγίζεται.

Το δείγμα αναμιγνύεται καλά και στη συνέχεια διηθείται στον προζυγισμένο ηθμό. Ο ηθμός με το υλικό που έχει κατακρατηθεί ξηραίνεται εντός φούρνου στους 105 °C για 24 ώρες και στη συνέχεια ζυγίζεται. Η αύξηση του βάρους του ηθμού αποτελεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids). Πιο συγκεκριμένα:

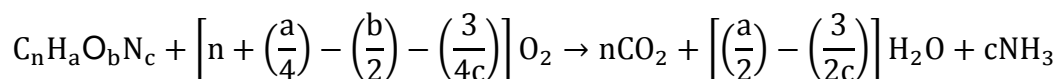
$$TSS \left( \frac{g}{L} \right) = (\text{βάρους ηθμού μετά την διήθηση}(g) - \text{βάρους ηθμού πριν την διήθηση}(g)) \times 100$$

Εν συνεχεία, ο ηθμός με τα ολικά αιωρούμενα στερεά τοποθετείται εντός πυριατηρίου στους 550 °C για 20 λεπτά, έπειτα στον ξηραντήρα για 10 λεπτά και τέλος ζυγίζεται. Η μείωση του βάρους του ηθμού λόγω εξαέρωσης του κλάσματος των ολικών αιωρούμενων στερεών αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά (Volatile Suspended Solids). Αντίστοιχα ισχύει:

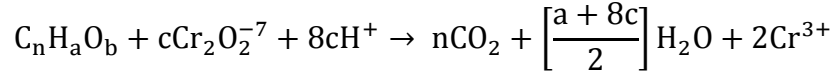
$$VSS \left( \frac{g}{L} \right) = (\text{βάρους ηθμού μετά την εξαέρωση}(g) - \text{βάρους ηθμού μετά την διήθηση}(g)) \times 100$$

### 3.3.4. Προσδιορισμός του Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (tCOD, sCOD)

Σαν χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand) ορίζεται η συνολική ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξειδωση της οργανικής ύλης σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Ο προσδιορισμός του χρησιμοποιείται για την μέτρηση της οργανικής ισχύος του δείγματος. Η αντίδραση είναι η εξής:



Η οξειδωση πραγματοποιείται με ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο σε όξινο περιβάλλον, δηλαδή από περίσσεια διχρωμικού καλίου ( $K_2Cr_2O_7$ ) με θέρμανση στους 141-143°C (σε ειδικό φούρνο HACHCODREACTOR) και σε ισχυρά όξινες συνθήκες (παρουσία  $H^+$ ). Ως καταλύτης, για την οξειδωση των πτητικών αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιείται θειικός άργυρος ( $AgSO_4$ ). Η αντίδραση οξειδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα είναι η εξής:



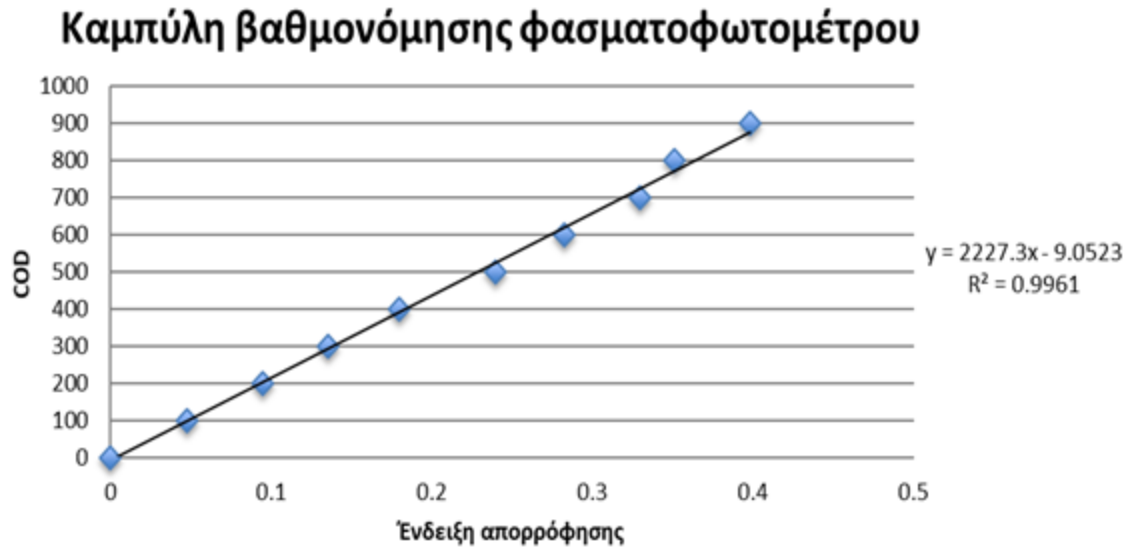
$$\text{Όπου, } c = \frac{2}{3}n + \frac{1}{6}n - \frac{1}{3}b$$

Ο προσδιορισμός του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Soluble Chemical Oxygen Demand, sCOD) πραγματοποιείται με τη μέθοδο κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση στα 600nm σε ηλεκτρονικό φωτόμετρο (Hach DR/2010)

Η μέθοδος βασίζεται στην φωτομέτρηση των ιόντων  $Cr^{3+}$  τα οποία προέρχονται από την οξείδωση του οργανικού υλικού από το  $K_2Cr_2O_7$  και επομένως όσο περισσότερο διχρωμικό κάλιο έχει αντιδράσει τόσο μεγαλύτερη η απορρόφηση που λαμβάνεται κατά την φωτομέτρηση.

Συγκεκριμένα, ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού COD γίνεται με τη χρήση πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης όπου η απορρόφηση ανάγεται σε συγκέντρωση. Προκειμένου να κατασκευαστεί η καμπύλη αυτή φωτομετρούνται πρότυπα δείγματα με γνωστό COD. Η βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου πρέπει να επαναλαμβάνεται κάθε φορά που παρασκευάζεται καινούριο διάλυμα  $K_2Cr_2O_7$ .

Ενδεικτικά παρουσιάζεται μία από τις πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης κατά την διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων:



**Διάγραμμα 3: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτομέτρου**

Και η αντίστοιχη συνάρτηση απορρόφησης-COD που προκύπτει όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα είναι η εξής:

$$y = 2227.3x - 9.0523$$

### 3.3.5. Προσδιορισμός των Πτητικών Λιπαρών Οξέων(VFAs)

Η ευστάθεια της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται από την συγκέντρωση των ενδιάμεσων προϊόντων όπως είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα(VFA). Η παρουσία τους αποτελεί σημαντική ένδειξη βακτηριακής δραστηριότητας. Τα πτητικά λιπαρά οξέα αποτελούν ενδιάμεσες ενώσεις(οξικά, προπιονικά, βουτυρικά, γαλακτικά οξέα) που παράγονται κατά τη διάρκεια της ακετογένεσης, με μια αλυσίδα άνθρακα από έξι ή λιγότερα άτομα. Εντός του μεθανοπαραγωγού αστάθεια στη διεργασία οδηγεί στη συσσώρευση VFA μέσα στον χωνευτήρα και επακολούθως σε πτώση της τιμής του pH. Στον υδρογονοπαραγωγό αντίθετα, η συσσώρευση VFAs είναι επιθυμητή καθώς υποδεικνύει ότι λαμβάνει χώρα η διεργασία της ακετογένεσης.

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων η μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids) πραγματοποιείται σε αέριο χρωματογράφο της εταιρείας Shimadzu (GC2010). Η στήλη διαχωρισμού είναι τριχοειδής (Hewlett Packard FFAP, μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0.53 mm και φιλμ 1 μm) και ο ανιχνευτής είναι φλόγας ιονισμού. Το φέρον αέριο είναι ήλιον υψηλής καθαρότητας.

Από το διήθημα του εκάστοτε δείγματος λαμβάνεται 1ml στο οποίο προστίθενται 30μl H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% v/v. Στη συνέχεια πραγματοποιείται ανάδευση για να διαχωριστούν τα σχηματιζόμενα θειικά ιζήματα και το μίγμα εγχέεται με μικροσύριγγα σε ειδικό φιαλίδιο (septum vials) το οποίο τοποθετείται στην υποδοχή του χρωματογράφου. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των οξέων γίνεται με την χρήση πρότυπων καμπυλών οι οποίες προκύπτουν από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα οξέων υψηλής καθαρότητας για διάφορες αραιώσεις.

### 3.3.6. Προσδιορισμός Περιεκτικότητας Υδρογόνου και Μεθανίου(%)

Για τη μέτρηση της περιεκτικότητας του υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος Shimadzu(GC-2014) με φέρον αέριο το αργό. Η χρωματογραφική στήλη Carboxen 1000 είναι μήκους 5 μέτρων και εσωτερικής διαμέτρου 2,1mm. Η χρήση αργού αντί ηλίου ως φέρον αέριο έγινε λόγω του γεγονότος ότι ήλιο και το υδρογόνο έχουν παραπλήσιες θερμικές αγωγιμότητες κάνοντας την απόκριση του υδρογόνου να συμπίπτει με την γραμμή βάσης του οργάνου. Για τη μέτρηση του υδρογόνου η θερμοκρασία της στήλης παρέμεινε σταθερή και ίση με 40°C, ενώ η θερμοκρασία του injector ορίστηκε στους 140°C. Σε κάθε μέτρηση εντέθηκε 1ml αερίου δείγματος.

Η καύση του μεθανίου είναι αυτή που προσφέρει τη θερμογόνο δύναμη επομένως είναι αναγκαίος ο προσδιορισμός της % περιεκτικότητας του στο παραγόμενο βιοαέριο.

Το ποσοστό του μεθανίου που περιέχεται στο βιοαέριο μετράται με εισαγωγή δείγματος με ένεση στον ίδιο χρωματογράφο. Για τον προσδιορισμό του ποσοστού μεθανίου χρησιμοποιείται θερμοκρασιακό πρόγραμμα στο οποίο αρχικά η θερμοκρασία της στήλης είναι στους 40°C ,αυξάνεται σταδιακά με ρυθμό 10 °C ανά λεπτό μέχρι τους 185 °C και στη



συνέχεια παραμένει σταθερή για 5 λεπτά. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των αερίων γίνεται με την βοήθεια “πρότυπων καμπυλών”, που έχουν προκύψει από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα αερίων με διαφορετικές συγκεντρώσεις μεθανίου/υδρογόνου.

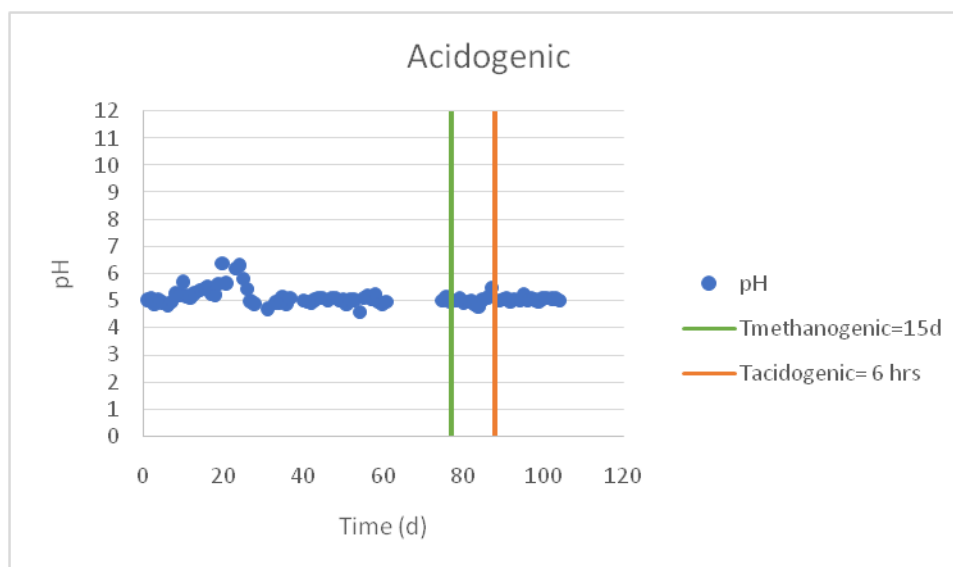
## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εκπόνηση της πειραματικής διαδικασίας. Τα πειραματικά αποτελέσματα απεικονίζονται στο σύνολο του χρονικού διαστήματος λειτουργίας της πειραματικής διάταξης και όχι σε κάθε φάση ξεχωριστά έτσι ώστε να διευκολυνθεί μια γενικευμένη αποτίμηση και εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς την σταθερότητα και την αποτελεσματικότητα της διεργασίας.

### 4.1. pH

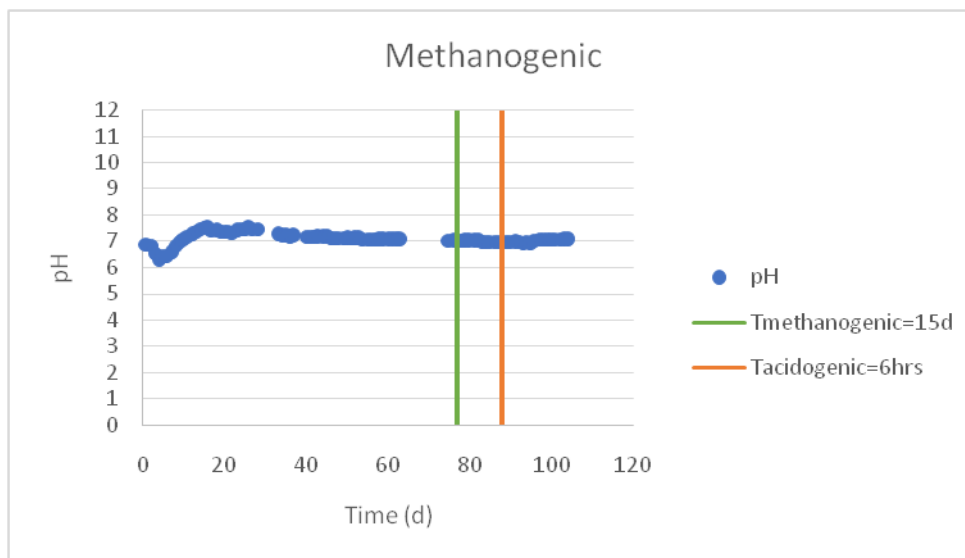
Οι μετρήσεις του pH συνοψίζονται στα παρακάτω διαγράμματα:

- Βιοαντιδραστήρας παραγωγής υδρογόνου (Acidogenic Bioreactor)



**Διάγραμμα 4: Τιμές pH στον βιοαντιδραστήρα οξεογένεσης**

➤ Βιοαντιδραστήρας παραγωγής μεθανίου(Methanogenic Bioreactor)



**Διάγραμμα 5: Τιμές pH στον βιοαντιδραστήρα μεθανογένεσης**

Όπως φαίνεται από τα Διαγράμματα 4 και 5 τόσο το pH του υδρογονοπαραγωγού όσο και του μεθανοπαραγωγού παρέμεινε σε σταθερό εύρος με ελαφρές διακυμάνσεις καθόλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Αυτή η σταθεροποίηση της τιμής του pH πραγματοποιήθηκε από την διεργασία της χώνευσης του FORBI χωρίς την χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων Συγκεκριμένα το pH του υδρογονοπαραγωγού στις μόνιμες συνθήκες κυμαίνεται μόνιμα μεταξύ των τιμών 4.8-5.2 και του μεθανοπαραγωγού αντίστοιχα 6.9-7.1. Οι μετρήσεις του pH που πραγματοποιήθηκαν με αναλυτική μέθοδο συμβάδισαν με τις αντίστοιχες που αποτυπώνονταν στον πίνακα ελέγχου PLC.

#### 4.2. Ολική Αλκαλικότητα (Total Alkalinity , TA)

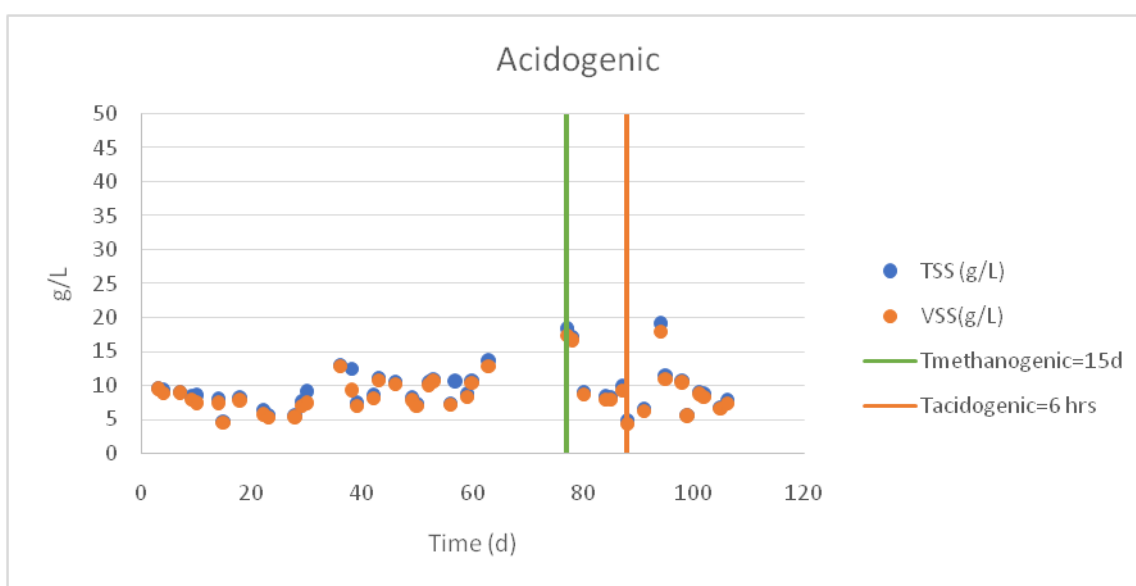
Όσον αφορά την μέτρηση της αλκαλικότητας δεν υπάρχει λόγος να εξαχθεί συμπέρασμα ως προς την σταθερότητά της κατά την διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων και ως εκ τούτου δεν κατασκευάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα. Η μέτρηση αυτή γινόταν παράλληλα με την μέτρηση του pH. Στόχος ήταν να ελεγχθεί κάποια απότομη μεταβολή

στις μετρήσεις της η οποία θα σήμαινε αυτόματα απότομη μεταβολή του pH η οποία είναι και ανεπιθύμητη.

#### 4.3. Ολικά και Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά(Total-Volatile Suspended Solids,TSS-VSS)

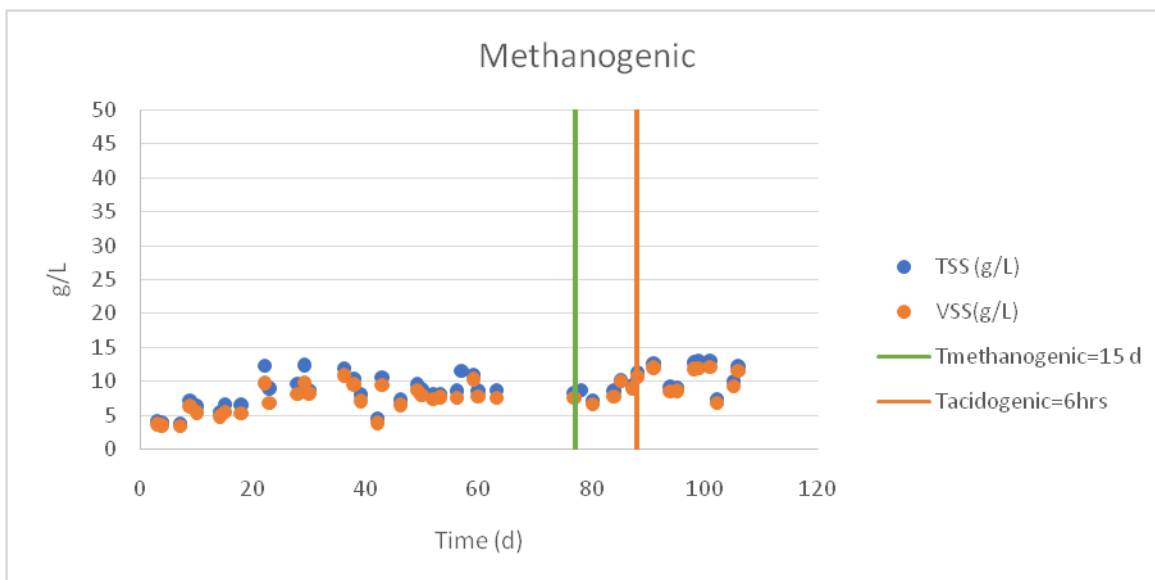
Οι μετρήσεις των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών συνοψίζονται στα παρακάτω διαγράμματα:

- Βιοαντιδραστήρας παραγωγής υδρογόνου(Acidogenic Bioreactor)



Διάγραμμα 6: Τιμές TSS-VSS στον βιοαντιδραστήρα οξεογένεσης

- Βιοαντιδραστήρας παραγωγής μεθανίου(Methanogenic Bioreactor)



**Διάγραμμα 7: Τιμές TSS-VSS στον βιοαντιδραστήρα μεθανογένεσης**

Από την παρατήρηση των Διαγραμμάτων 6 και 7 εξάγεται άμεσα το συμπέρασμα ότι η διακύμανση της συγκέντρωσης των TSS ακολουθεί παρεμφερή συμπεριφορά με την συγκέντρωση των VSS τόσο στον υδρογονοπαραγωγό όσο και στον μεθανοπαραγωγό. Επίσης παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο μέρος των TSS είναι VSS. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το υπόστρωμα της αναερόβιας χώνευσης είναι πλούσιο σε οργανικό φορτίο.

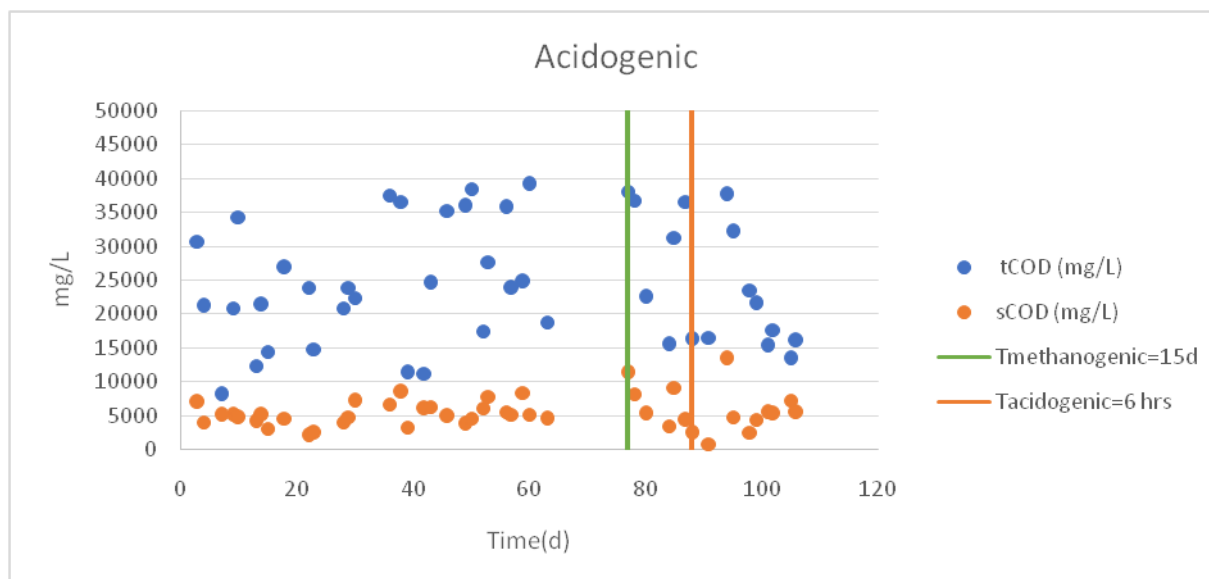
Στον υδρονοπαραγωγό κατά την 1<sup>η</sup> φάση πειραμάτων οι τιμές των TSS-VSS κυμαίνονται μεταξύ 5-15g/L, στην 2<sup>η</sup> φάση γύρω στα 10g/L και στην 3<sup>η</sup> και τελευταία 5-10g/L.

Στον μεθανοπαραγωγό αντίστοιχα κατά την 1<sup>η</sup> φάση πειραμάτων οι τιμές κυμαίνονται σταθερά μεταξύ 5-10g/L, στην 2<sup>η</sup> φάση γύρω στα 10g/L και στην 3<sup>η</sup> και τελευταία εμφανίζουν μια μικρή άνοδο πάνω από τα 10g/L.

#### 4.4. Ολικό και διαλυτό Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο(Total-Soluble Chemical Oxygen Demand, tCOD-sCOD)

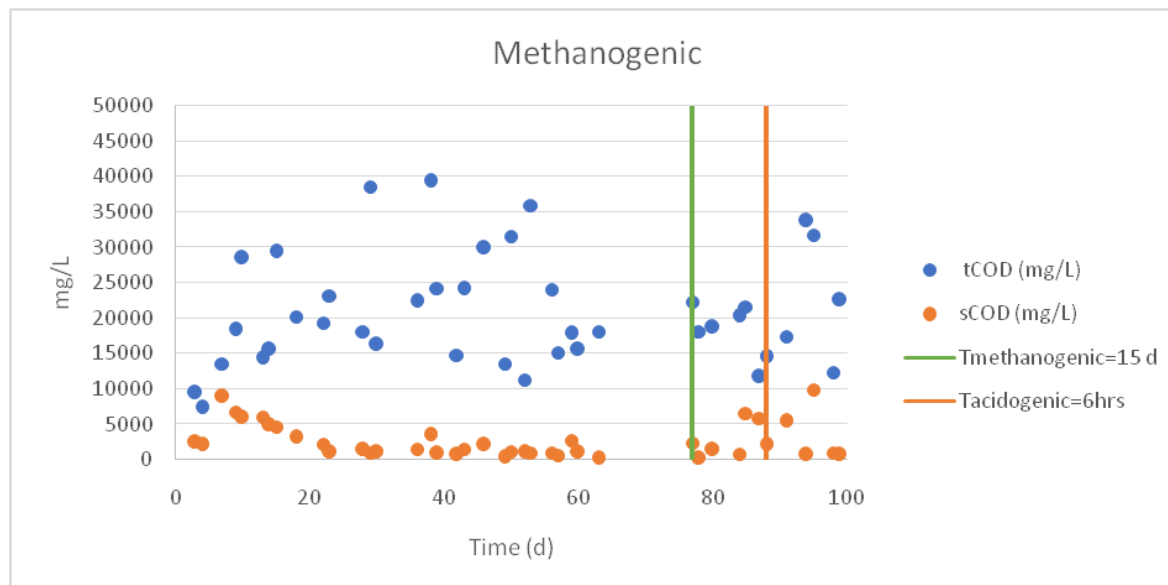
Οι μετρήσεις του ολικού και διαλυτού χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα:

- Βιοαντιδραστήρας παραγωγής υδρογόνου(Acidogenic Bioreactor)



Διάγραμμα 8: Τιμές tCOD-sCOD στον βιοαντιδραστήρα οξεογένεσης

➤ Βιοαντιδραστήρας παραγωγής μεθανίου(Methanogenic Bioreactor)



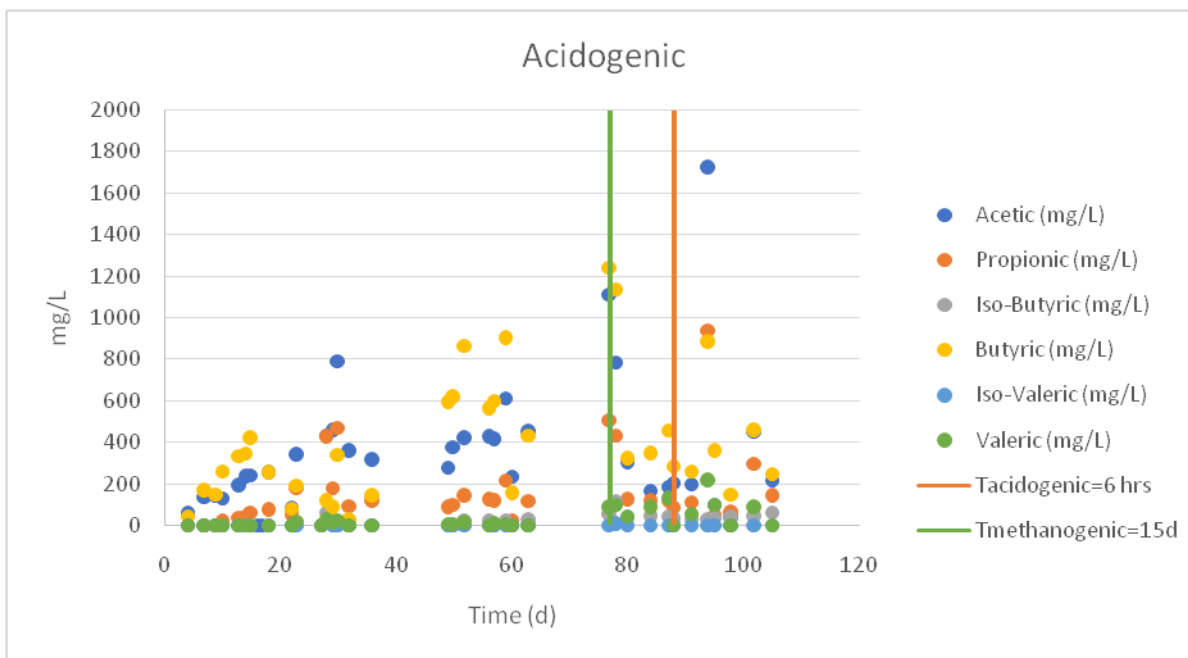
**Διάγραμμα 9: Τιμές tCOD-sCOD στον βιοαντιδραστήρα μεθανογένεσης**

Από τα Διαγράμματα 8 και 9 φαίνεται ότι το ολικό COD και στους δύο αντιδραστήρες εμφανίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και δεν ακολουθεί κάποια συγκεκριμένη διακύμανση καθόλη την διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων. Η μεγάλη αστάθεια στις μετρήσεις του ολικού COD που παρατηρείται μπορεί να οφείλεται σε ένα μεγάλο εύρος αιτιών. Η πιο πιθανή εξ αυτών είναι η μεγάλη ευαισθησία που εμφανίζει ο προσδιορισμός του ολικού COD σε μικρές διαφοροποιήσεις των δειγμάτων που λαμβάνονται. Γενικά, το ολικό COD δε θεωρείται αξιόπιστη μέθοδος χαρακτηρισμού της λειτουργίας ενός βιοαντιδραστήρα και γι αυτό προτιμάται το διαλυτό COD, ως πιο ακριβές. Το διαλυτό COD βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και συγκεκριμένα στον μεθανοπαραγωγό εμφανίζει μικρές διακυμάνσεις.

#### 4.5. Πτητικά λιπαρά οξέα(VFAs)

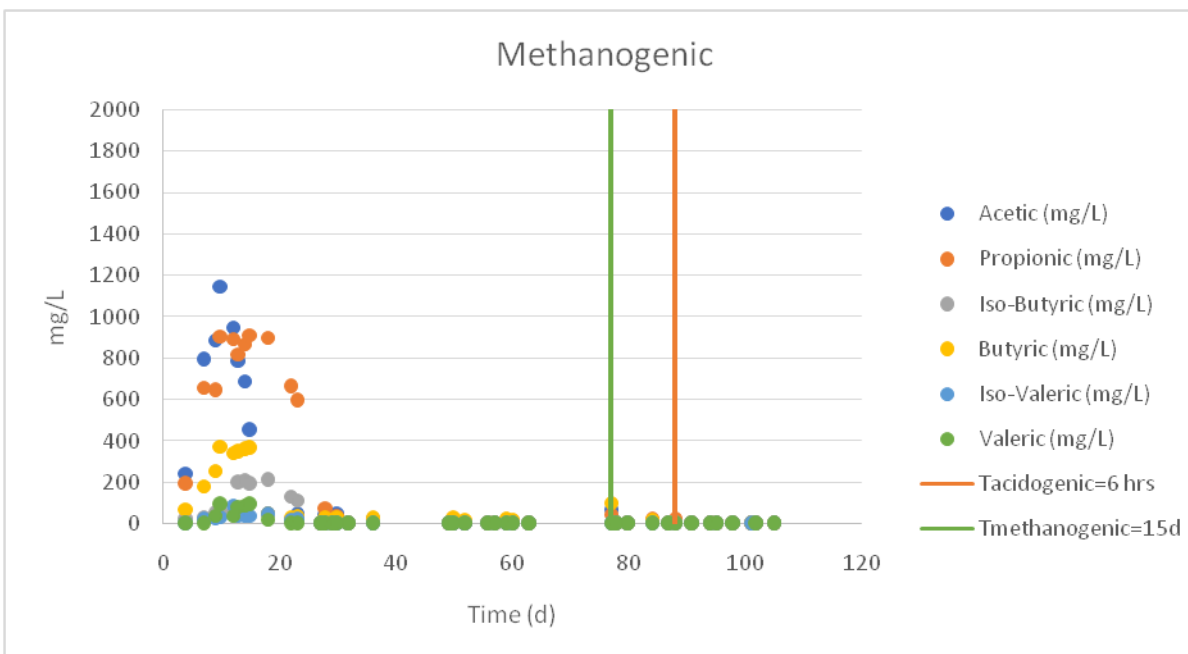
Οι μετρήσεις των πτητικών λιπαρών οξέων συνοψίζονται στα παρακάτω διαγράμματα:

➤ Βιοαντιδραστήρας παραγωγής υδρογόνου(Acidogenic Bioreactor)



Διάγραμμα 10: Τιμές VFAs στον βιοαντιδραστήρα οξεογένεσης

➤ Βιοαντιδραστήρας παραγωγής μεθανίου(Methanogenic Bioreactor)



Διάγραμμα 11: Τιμές VFAs στον βιοαντιδραστήρα μεθανογένεσης



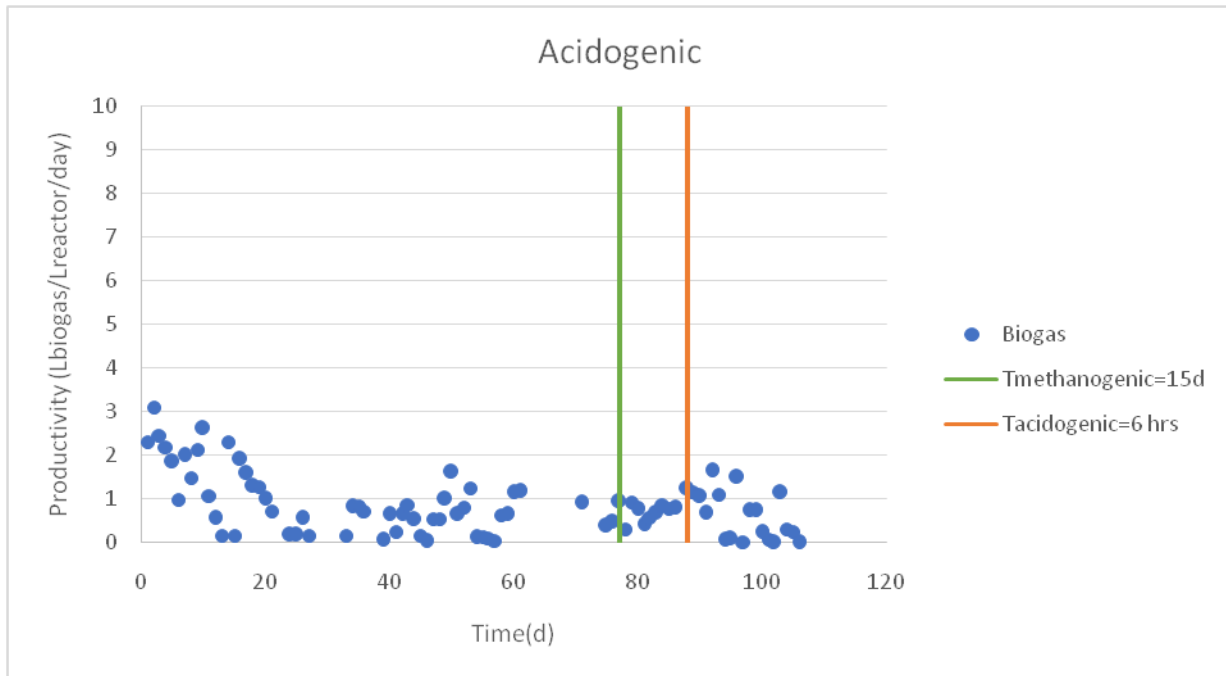
Όπως προκύπτει από την παρατήρηση του διαγράμματος 10 στον υδρογονοπαραγωγό υπάρχει πληθώρα VFAs το οποίο είναι και επιθυμητό καθώς υποδηλώνει ότι λαμβάνει χώρα η διεργασία της ακετογένεσης. Συγκεκριμένα στην 1<sup>η</sup> φάση πειραμάτων ο μέσος όρος των VFAs είναι 272 mg/L , στην 2<sup>η</sup> 516 mg/L και στην 3<sup>η</sup> 434 mg/L. Παρατηρείται επίσης ότι το οξικό και το βουτυρικό οξύ εμφανίζονται σε μεγαλύτερη ποσότητα. Στην 1<sup>η</sup> φάση πειραμάτων το οξικό και το βουτυρικό βρίσκονται κατά μέσο όρο σε ποσότητα 226 mg/L, στην 2<sup>η</sup> σε 381 mg/L και στην 3<sup>η</sup> σε 299 mg/L.

Με βάση το διάγραμμα 11 προκύπτει άμεσα το συμπέρασμα ότι στον μεθανοπαραγωγό μετά από μια περίοδο προσαρμογής 20 περίπου ημερών τα VFAs μηδενίζονται. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο υπό το πρίσμα της αναερόβιας χώνευσης.

#### 4.6. Παραγωγικότητα Βιοαερίου

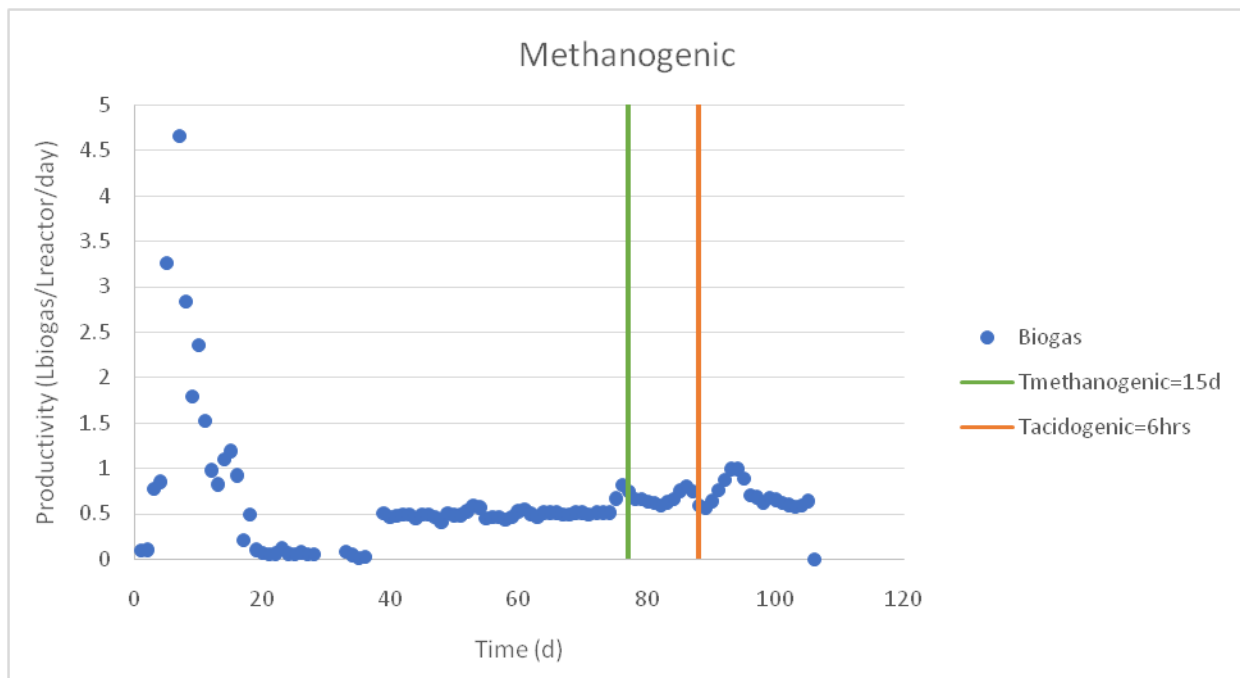
Οι μετρήσεις της παραγωγικότητας του βιοαερίου συνοψίζονται στα παρακάτω διαγράμματα:

- Βιοαντιδραστήρας παραγωγής υδρογόνου(Acidogenic Bioreactor)



**Διάγραμμα 12: Τιμές παραγωγικότητας βιοαερίου στον βιοαντιδραστήρα οξεογένεσης**

➤ Βιοαντιδραστήρας παραγωγής μεθανίου (Methanogenic Bioreactor)



**Διάγραμμα 13: Τιμές παραγωγικότητας βιοαερίου στον βιοαντιδραστήρα μεθανογένεσης**

Σχετικά με την παραγωγικότητα του βιοαερίου η οποία απεικονίζεται στα Διαγράμματα 12 και 13 διαμορφώνεται ο εξής πίνακας:

	1 <sup>η</sup> φάση πειραμάτων	2 <sup>η</sup> φάση πειραμάτων	3 <sup>η</sup> φάση πειραμάτων
<b>Υδρογόνο(L/kgFORBI)</b>	2.48	2.07	1.55
<b>Μεθάνιο(L/kgFORBI)</b>	475	436.5	470
<b>HYTHANE(L/kgFORBI)</b>	16.5	13.8	10.3
<b>Υπόλοιπο μεθάνιο ως ιπλέον ρεύμα(L/kgFORB</b>	451	424.7	461.3

**Πίνακας 5: Παραγωγικότητα βιοαερίου από FORBI**

Για την σύνθεση του HYTHANE θεωρείται η εξής αναλογία:

$$\frac{H_2}{CH_4} = \frac{18}{85}$$

Επομένως για την 1<sup>η</sup> πειραματική φάση θα ισχύει:

$$HYTHANE \left( \frac{L}{kgFORBI} \right) = 0.15 * 16.5L H_2 + 0.85 * 16.5L CH_4$$

$$475L CH_4 - 14L(\text{για παραγωγή HYTHANE}) = 451L$$

Το εναπομένον μεθάνιο χρησιμοποιείται ως ξεχωριστό ρεύμα βιοαερίου.

Ομοίως και για τις υπόλοιπες 2 πειραματικές φάσεις.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν και παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της παραγωγής αέριων βιοκαυσίμων για την σύνθεση βιοαερίου HYTHANE μέσω συστήματος διβάθμιας αναερόβιας χώνευσης η οποία χαρακτηρίζεται ως εναλλακτική τεχνολογία που προκύπτει από την επεξεργασία του προξηραμένου και τεμαχισμένου υλικού το οποίο προέρχεται από τα διαλεγμένα στην πηγή οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα (FORBI).

Τα άμεσα συμπεράσματα που προκύπτουν ως απότοκο της επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων είναι τα εξής:

- Τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα για την παραγωγή HYTHANE σε διεργασία διβάθμιου συστήματος αναερόβιας χώνευσης. Πράγματι, το FORBI το οποίο παράγεται από αυτά αποτελεί ένα άμεσα βιοαποικοδομήσιμο υπόστρωμα και πληροί τις προϋποθέσεις ώστε να καθίσταται τεχνολογικά εφικτή η διεργασία.
- Το FORBI ως πρώτη ύλη προσφέρει την δυνατότητα μεταβάλλοντας την διεργασία και τις συνθήκες λειτουργίας να παραχθούν δύο ξεχωριστά αέρια ρεύματα βιοκαυσίμων- ένα ρεύμα υδρογόνου και ένα σημαντικά μεγαλύτερο σε ποσότητα ρεύμα μεθανίου.
- Ως εκ τούτου το διβάθμιο σύστημα που μελετήθηκε οδηγεί σε παραγωγή τόσο HYTHANE όσο και επιπρόσθετης ποσότητας καθαρού μεθανίου.
- Όσον αφορά την παραγωγικότητα του HYTHANE κρίνεται ότι η πρώτη φάση πειραμάτων είναι η πιο παραγωγική. Κατά την πρώτη φάση ο υδραυλικός χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα παραγωγής υδρογόνου είναι 4 ώρες και στον αντιδραστήρα παραγωγής μεθανίου είναι 20 ημέρες.
- Η μέθοδος διαχείρισης των οικιακών ζυμώσιμων αποβλήτων που προτείνεται από τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αξιοποίηση τους μέσω ξήρανσης/τεμαχισμού και στη συνέχεια η παραγωγή βιοκαυσίμων υψηλής ποιότητας και χαμηλού περιβαλλοντικού αποτυπώματος, όπως είναι το HYTHANE.

➤ Το παραγόμενο βιοκαύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο των απορριμματοφόρων του Δήμου Χαλανδρίου, δημιουργώντας έτσι ένα πραγματικό παράδειγμα εφαρμογής της ιδέας της κυκλικής οικονομίας.

## 6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Στο πλαίσιο εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας προέκυψαν σκέψεις και προβληματισμοί επιστημονικού ενδιαφέροντος όπου και προτείνονται να διερευνηθούν περαιτέρω.

Αρχικά κρίνεται απαραίτητο να επικεντρωθεί η έρευνα στην κλιμάκωση μεγέθους του διβάθμιου συστήματος αναερόβιων βιοαντιδραστήρων σε βιομηχανική κλίμακα. Η έρευνα αυτή θα πρέπει να περιλαμβάνει μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την αποδοτικότητα της διεργασίας κατά την αύξηση του ενεργού όγκου των αντιδραστήρων. Για τον σκοπό αυτό συνιστάται η χρήση υπολογιστικών εργαλείων για την προσομοίωση της διεργασίας καθώς και η ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου το οποίο περιγράφει ικανοποιητικά την κινητική της.

Επιπροσθέτως, προτείνεται να διερευνηθεί η ανάμιξη των αέριων ρευμάτων που παράγονται από την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης και η αναλογία τους για την παραγωγή HYTHANE με συγκεκριμένες προδιαγραφές. Ενδιαφέρον αποτελεί επίσης η μελέτη του συστήματος σε θερμόφιλες συνθήκες και οι αντίστοιχες αποδόσεις.

Τέλος, όσον αφορά τον οικονομοτεχνικό σχεδιασμό της διεργασίας σκόπιμη κρίνεται η μελέτη μιας ενδεχόμενης ενσωμάτωσης και υιοθέτησης του μοντέλου LCA(Life Cycle Assessment) προκειμένου να αξιολογηθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την παραγωγή και χρήση HYTHANE στον Δήμο Χαλανδρίου.

## Βιβλιογραφία

(2018). Ανάκτηση από Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο.

*Acceleratio*. (2015). Ανάκτηση από <http://www.acceleratio.eu/>

ACROENERGY. (n.d.). *Παραγωγή βιοαερίου-αναερόβια χώνευση*. Ανάκτηση από ACROENERGY A.E. Ανανεώσιμες και Εναλλακτικές Πηγές Ενέργειας.

amec. (2013). *The opportunities to business of improving resource efficiency*. European Commission.

Baiano, A. (2014). Recovery of Biomolecules from Food Wastes-A Review. *Molecules* , 14821-14842.

Bauer, C., & Forest, T. (2001). Effect of hydrogen addition on the performance of methane-fueled vehicles Part I. *Hydrogen Energy* , 55-70.

bio intelligence service. (2010). *Preparatory Study on Food Waste across EU 27*. European Commission.

Bolzonella, D., Battista, F., Cavinato, C., Gottardo, M., Micolucci, F., Lyberatos, G., και συν. (2018). Recent developments in biohythane production from household food wastes: a review. *Bioresource Technology* .

Capson-Tojo, G., Rouez, M., Crest, M., Steyer, J. P., Delgenes, J. P., & Escudie, R. (2016). Food waste valorization via anaerobic processes: a review. *Rev Environ Sci Biotechnol* , 499-547.

Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Eaton, A. D. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

(2016). *Estimates of European food waste levels*. Stockholm: FUSION.

EUROPA. (2018). *Τομείς Πολιτικής της Ευρωπαϊκής Ένωσης*. Ανάκτηση από Ευρωπαϊκή Ένωση.

Eurostat. (2017). *Στατιστικές αποβλήτων*. Ανάκτηση από Eurostat statistics explained.

Food and Agriculture Organization. (2009). *How to Feed the World in 2050*. FAO-Food and Agriculture Organization.

FUSION. (2016). *Estimates of European food waste levels*. Stockholm.

(2009). *How to Feed the World in 2050*. FAO-Food and Agriculture Organization.

<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/>. (2018). Ανάκτηση από ELLEN MACARTHUR FOUNDATION.

International Energy Agency. (2014). [www.iea.org](http://www.iea.org).

Lettinga. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie van Leeuwenhoek*.

Pleissner, D., & Sze Ki Lin, C. (2013). Valorisation of food waste in biotechnological processes. *Sustainable Chemical Processes*.

Sachs, J. (2015). *The age of Sustainable Development*. Columbia University Press.

WASTE4think. (2015). *WASTE4think: Moving towards Life cycle Thinking by integrating Advanced Waste Management Systems*. Ανάκτηση από WASTE4think.

ΕΕΔΣΑ. (2014). *Ορισμοί Αστικών Αποβλήτων*. Ανάκτηση από Ελληνική Εταιρεία Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων.

Ευρωπαϊκή Επιτροπή. (2010). *Η ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ-Συνδέοντας, δημιουργώντας και διατηρώντας την Αξία*. Ευρωπαϊκή Επιτροπή.

Οδηγός εφαρμογής προγραμμάτων Διαλογή στη Πηγή & συστημάτων διαχείρισης των βιοαποβλήτων. (2012). Ανάκτηση από Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Περιβάλλον και Αειφόρος Ανάπτυξη(ΕΠΠΕΡΑΑ): <http://www.ypeka.gr>

Παπαδοπούλου, Κ., Λύτρας, χ., Νιάκας, Σ., Μελανίτου, Ε., Παπανικόλα, Κ., Λύτρας, Γ., και συν. (2017). Παραγωγή και αξιοποίηση προϊόντος βιομάζας από οικιακά ζυμώσιμα απόβλητα. *11ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής*. Θεσσαλονίκη.

Σιούλας, Κ. (2008). *Εγχειρίδιο βιοαερίου*. Biogas for Eastern Europe.