



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας IV: Σύνθεση και Ανάπτυξη Βιομηχανικών
Διεργασιών
Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας

Αναερόβια χώνευση οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων σε ημιβιομηχανικής κλίμακας αντιδραστήρα CSTR

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ ΤΖΑΝΕΡΑΣ

Επιβλέπων Καθηγητής
Γεράσιμος Λυμπεράτος

ΑΘΗΝΑ 2019

**Η παρούσα Διπλωματική εργασία είναι αφιερωμένη
στον άνθρωπο που μου έμαθε πως
“Δεν υπάρχει δεν μπορώ, υπάρχει δεν θέλω”
Εις το επανιδειν Στέλιο, τα λέμε στην αντίπερα όχθη....**

Ευχαριστίες

Με το τέλος αυτής της εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή Γεράσιμο Λυμπεράτο για την ευκαιρία να εκπονήσω τη διπλωματική εργασία μου υπό την εποπτεία του ίδιου και της ερευνητικής του ομάδας, αλλά και για το ενδιαφέρον θέμα που μου ανέθεσε δείχνοντας έτσι την εμπιστοσύνη του.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Γιώργο Λύτρα για την αμέριστη βοήθεια που μου προσέφερε καθ'όλη την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας, τη συνεχή παρακολούθηση των πειραμάτων και την άριστη συνεργασία μας από την αρχή μέχρι και το τέλος της διπλωματικής μου εργασίας.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Δημήτρη Μαθιουδάκη και τη συμφοιτήτριά μου Στέλλα Γονίδα για την πολύτιμη βοήθειά τους.

Δεν θα μπορούσα φυσικά να μην ευχαριστήσω τον Άλκη, τον Δημήτρη, τον Παναγιώτη και τον Δημήτρη για τις εμπειρίες και τη στήριξη που μου παρείχανε καθ'όλη τη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τη μητέρα μου Έφη και τον αδερφό μου Αντρέα για την καθημερινή στήριξη που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας, αλλά και κατά τη συνολική διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί μέρος του προγράμματος Waste4Think. Στο πλαίσιο του προγράμματος Waste4Think, χορηγούμενου από την Ευρωπαϊκή Ένωση στο οποίο συμμετέχει ο Δήμος Χαλανδρίου, σε συνεργασία με τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., ερευνάται η δυνατότητα αξιοποίησης των αστικών στερεών ζυμώσιμων αποβλήτων. Προς αυτή την κατεύθυνση στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η δυνατότητα αξιοποίησης των οικιακών ζυμώσιμων αποβλήτων μέσω αναερόβιας χώνευσης.

Για την υλοποίηση των πειραμάτων της αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιήθηκε CSTR ημιβιομηχανικής κλίμακας 4m^3 και υπόστρωμα της αναερόβιας χώνευσης αποτέλεσε το FORBI, ένα προϊόν βιομάζας που προέρχεται από την ξήρανση και τον τεμαχισμό των προαναφερθέντων οικιακών απορριμμάτων. Μελετήθηκε η επίδραση τόσο του υδραυλικού χρόνου παραμονής όσο και της οργανικής φόρτισης στην αναερόβια χώνευση του FORBI με σκοπό την επίτευξη της μέγιστης παραγωγικότητας μεθανίου. Η μέγιστη παραγωγικότητα βιοαερίου που επιτεύχθηκε ήταν της τάξεως των 3500L/d για υδραυλικό χρόνο παραμονής 40 ημερών και συγκέντρωση οργανικού φορτίου ίση με 48g/L .

Επίσης, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση της λειτουργίας του αντιδραστήρα με το λογισμικό Aquasim 2.0 σύμφωνα με το μαθηματικό μοντέλο ADM1.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε εκτίμηση για τη δημιουργία μιας μονάδας παραγωγής βιοαερίου μέσω της αναερόβιας χώνευσης με πρώτη ύλη τα υπολείμματα τροφών σε επίπεδο δήμου με πληθυσμό 70000 κατοίκων.

Abstract

The present diploma thesis is part of the Waste4Think Project. In the framework of the Waste4Think project, which has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program, new alternatives for the valorization of biodegradable solid municipal wastes are being investigated. To this direction, the purpose of this diploma thesis was to explore the possibility of biogas production through anaerobic digestion of Household Food Waste (HFW).

For the implementation of anaerobic digestion experiments, a 4m³ semi-industrial CSTR was used and FORBI, a biomass product produced from the drying and shredding of the above-mentioned household waste was used as substrate for the anaerobic digestion process. The effect of both hydraulic residence time and organic load on the performance of the anaerobic digester was studied in order to achieve maximum methane productivity. The maximum biogas productivity was 3500L / d for a hydraulic residence time of 40 days and an organic load concentration equal to 48g / L.

The performance of the reactor was simulated using Aquasim 2.0 software based on the ADM1 (Anaerobic Digestion Model 1).

Finally, an estimation for the performance of a biogas plant that will treat food residues at a municipal level (70.000 residents) was performed.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	12
1.1 Απόβλητα	12
1.1.1 Αστικά στερεά απόβλητα.....	12
1.1.2 Σύσταση Αστικών στερεών αποβλήτων.....	13
1.1.3 Διαχείριση αστικών στερεών αποβλήτων	14
1.1.4 Ζυμώσιμα απόβλητα	16
1.2. Βιοκαύσιμα	17
1.3 Βιοαέριο.....	18
1.3.1 Μονάδες παραγωγής βιοαερίου στην Ευρώπη	19
1.3.2 Δυναμικότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας των μονάδων παραγωγής βιοαερίου.....	20
1.4 Κυκλική Οικονομία	22
1.5 Διαχείριση αποβλήτων στην Ελλάδα	23
1.6 Waste4Think	24
1.6.1 Γενική Περιγραφή.....	24
1.6.2 Σκοπός του προγράμματος	24
1.6.3 FORBI.....	24
1.7 Αναερόβια Χώνευση.....	25
1.7.1 Μικροβιολογία και βιοχημεία της αναερόβιας χώνευσης	25
1.7.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση.....	27
2. Συστήματα αναερόβιας χώνευσης	32
2.1 Κατηγοριοποίηση αντιδραστήρων αναερόβιας χώνευσης	33
2.1.1 Αντιδραστήρες χαμηλού ρυθμού	33
2.1.2 Αντιδραστήρες υψηλού ρυθμού	34
2.2 Αντιδραστήρας συνεχούς ροής πλήρους ανάμιξης	41
2.3 Διαστασιολόγηση του αντιδραστήρα.....	42
3. Πειραματικό Μέρος	45
3.1 Αναλυτικές Μέθοδοι	45
3.1.1 Μέτρηση pH	45
3.1.2 Μέτρηση ολικής αλκαλικότητας	46
3.1.3 Προσδιορισμός των ολικών και πτητικών στερεών	46
3.1.4 Προσδιορισμός του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου	46
3.2 Αέρια Χρωματογραφία.....	47

3.2.1 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID) ..	48
3.2.2 Προσδιορισμός συγκέντρωσης μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο	48
3.2.3 Διάγραμμα μεθόδων ανάλυσης	49
3.3 Διάταξη του ημιβιομηχανικού αντιδραστήρα CSTR.....	49
3.4 Πειραματική Διαδικασία	50
3.4.1 Σκοπός της πειραματικής Διαδικασίας.....	50
3.4.2 Αρχική κατάσταση αντιδραστήρα	50
3.4.3 Προετοιμασία τροφοδοσίας	51
3.5 Λειτουργία του αντιδραστήρα.....	51
4.Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας.....	51
4.1 Παραγωγή βιοαερίου	51
4.2 pH-Ολική αλκαλικότητα.....	54
4.2.1 pH-Ολική αλκαλικότητα στην τροφοδοσία.....	54
4.2.2 pH-Αλκαλικότητα στον αντιδραστήρα.....	57
4.3 Ολικά Στερεά – Πτητικά Στερεά	60
4.3.1 Ολικά Στερεά-Πτητικά Στερεά στην τροφοδοσία.....	60
4.3.2 Ολικά Στερεά-Πτητικά Στερεά στον αντιδραστήρα.....	60
4.4 Ολικό και Διαλυτό COD.....	62
4.4.1 Ολικό και Διαλυτό COD τροφοδοσίας	62
4.4.2 Ολικό-Διαλυτό COD στον αντιδραστήρα	63
4.5 Πτητικά Λιπαρά Οξέα	64
4.5.1 Πτητικά Λιπαρά Οξέα στην τροφοδοσία	64
4.5.2 Πτητικά Λιπαρά Οξέα στον αντιδραστήρα	65
4.6 Τροφοδοσία αντιδραστήρα	66
4.7 Μακρές αλυσίδες λιπαρών οξέων	67
4.8 Αντιδραστήρας υδρογόνου.....	68
4.8.1 Παραγωγικότητα Βιοαερίου	69
4.8.2 Διακύμανση του pH.....	71
4.8.3 Ολικά αιωρούμενα στερεά-Πτητικά αιωρούμενα στερεά	72
4.8.4 Ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο.....	73
4.8.5 Πτητικά λιπαρά οξέα στον αντιδραστήρα	73
5. Συζήτηση.....	74
5.1 Εξωτερικές παρεμβάσεις	74

5.2 Σύγκριση των δύο πειραματικών διαδικασιών πάνω στον αντιδραστήρα.....	75
5.3 Συνδυαστική επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων	77
5.3.1 Επίδραση του pH και της αλκαλικότητας στην παραγωγικότητα του αντιδραστήρα	77
5.3.2 Επίδραση των VFAs στην παραγωγικότητα του βιοαερίου	82
5.3.3 Επίδραση του HRT στην παραγωγικότητα του βιοαερίου	84
6. Μοντελοποίηση αντιδραστήρα με το λογισμικό Aquasim	85
7. Τεχνοοικονομική ανάλυση εγκατάστασης μονάδας βιοαερίου σε επίπεδο Δήμου	89
7.1 Σχεδιασμός αντιδραστήρα.....	89
7.2 Παραγωγικότητα μονάδας	89
7.3 Δυνατότητα κίνησης απορριματοφόρων	90
7.4 Εγκατάσταση συστήματος CHP (συμπαγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας). 90	
7.5 Περιβαλλοντικά - Οικονομικά - Κοινωνικά Οφέλη	91
8. Συμπεράσματα.....	91
9. Προτάσεις	92
10. Βιβλιογραφία	92

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Μέση σύσταση αστικών αποβλήτων ανά τον κόσμο.....	14
Πίνακας 2. Τυπική σύσταση βιοαερίου	18
Πίνακας 3. Διαφορετικές φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα	51
Πίνακας 4 Παραγωγικότητα βιοαερίου στις φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα	52
Πίνακας 5. Τιμές pH-ολικής αλκαλικότητας στην τροφοδοσία.....	56
Πίνακας 6. Μέσες τιμές pH και ολικής αλκαλικότητας στον αντιδραστήρα.....	59
Πίνακας 7 Τιμές ολικών και πτητικών στερεών στη διεργασία	61
Πίνακας 8 Μέσες τιμές των VFAs σε τροφοδοσία και αντιδραστήρα	66
Πίνακας 9 Παραγωγικότητα βιοαερίου και τιμές pH στις 10 πρώτες πειραματικές ημέρες συνεχόμενης τροφοδοσίας	67
Πίνακας 10 Λειτουργία του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.....	76
Πίνακας 11 Λειτουργία αντιδραστήρα πριν την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας.....	76
Πίνακας 12 Χαρακτηριστικά βιομηχανικού αντιδραστήρα.....	86

Κατάλογος Εξισώσεων

Εξίσωση 1 Μετατροπή οξικού οξέος σε μεθάνιο	27
Εξίσωση 2 Παραγωγή μεθανίου μέσω υδρογόνου	27

Εξίσωση 3 Δημιουργία υδρόθειου από υδρογόνο	30
Εξίσωση 4 Δημιουργία υδρόθειου από μεθάνιο.....	30
Εξίσωση 5 Εξίσωση απονιτροποίησης	30
Εξίσωση 6 Απομάκρυνση ουρίας.....	30
Εξίσωση 7 Μετατροπή αμμωνίας σε αμμωνιακά κατιόντα.....	31
Εξίσωση 8 Εξίσωση ολικής αλκαλικότητας	46
Εξίσωση 9 Γενικός τύπος προσδιορισμού του COD.....	47
Εξίσωση 10 Αντίδραση οξείδωσης οργανικού υλικού.....	47
Εξίσωση 11 Ρυθμός μεταβολής συγκέντρωσης της βιομάζας.....	85
Εξίσωση 12 Ρυθμός μεταβολής συγκέντρωσης του υποστρώματος.....	86
Εξίσωση 13 Κινητική Contois.....	86
Εξίσωση 14 Ισοζύγιο μάζας με βάση τα tCOD και sCOD.....	86

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 Παραγωγή Βιοαερίου στις διαφορετικές φάσεις λειτουργίας.....	52
Διάγραμμα 2 Παραγωγικότητα βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα.....	53
Διάγραμμα 3. Ποσοστό μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο.....	54
Διάγραμμα 4. pH τροφοδοσίας.....	55
Διάγραμμα 5. Ολική αλκαλικότητα τροφοδοσίας.....	56
Διάγραμμα 6 Διακύμανση pH αντιδραστήρα.....	58
Διάγραμμα 7. Διακύμανση τιμών ολικής αλκαλικότητας στον αντιδραστήρα.....	59
Διάγραμμα 8 Διακύμανση ολικών-πτητικών στερεών στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα.....	60
Διάγραμμα 9 Διακύμανση ολικών-πτητικών στερεών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.....	61
Διάγραμμα 10. Διακύμανση ολικού και διαλυτού COD στην τροφοδοσία.....	62
Διάγραμμα 11. Διακύμανση τιμών ολικού-διαλυτού COD στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.....	63
Διάγραμμα 12 Διακύμανση των VFAs στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα.....	65
Διάγραμμα 13 Διακύμανση των VFAs στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.....	70
Διάγραμμα 14 Παραγωγικότητα υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα.....	70
Διάγραμμα 15 Ποσοστά υδρογόνου στο παραγόμενο βιοαέριο.....	71
Διάγραμμα 16 Διακύμανση τιμών του pH στον υδρογονοπαραγωγό αντιδραστήρα.....	72
Διάγραμμα 17 Διακύμανση αλκαλικότητας στον αντιδραστήρα.....	72
Διάγραμμα 18 Ολικά-πτητικά αιωρούμενα στερεά στον αντιδραστήρα.....	73
Διάγραμμα 19 Διακύμανση tCOD και sCOD στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.....	74
Διάγραμμα 20 Διακύμανση των VFAs στον αντιδραστήρα.....	78
Διάγραμμα 21 Διακύμανση της παραγωγικότητας βιοαερίου και ποσοστού μεθανίου σε διάφορες τιμές pH.....	79
Διάγραμμα 22. Διάγραμμα παραγωγικότητας βιοαερίου συναρτήσει του pH.....	80
Διάγραμμα 23 Διακύμανση περιεκτικότητας μεθανίου στο βιοαέριο συναρτήσει του pH.....	81
Διάγραμμα 24 Παραγωγικότητα βιοαερίου συναρτήσει της αλκαλικότητας.....	82
Διάγραμμα 25 Ποσοστό CH ₄ συναρτήσει της αλκαλικότητας.....	83
Διάγραμμα 26 Σχέση της παραγωγικότητας βιοαερίου και της συγκέντρωσης των VFAs.....	83
Διάγραμμα 27 Σχέση συγκέντρωσης των VFAs με το ποσοστό CH ₄ στο βιοαέριο.....	83
Διάγραμμα 28 Σχέση συγκέντρωσης VFAs με pH.....	84

Διάγραμμα 29. Παραγωγικότητα βιοαερίου σε διαφορετικούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής.....	85
Διάγραμμα 30 Σύγκριση πειραματικών δεδομένων παραγωγικότητας βιοαερίου με μοντέλο προσωμοίωσης.....	86
Διάγραμμα 31 Σύγκριση πειραματικών δεδομένων παραγωγικότητας μεθανίου με μοντέλο προσωμοίωσης.....	86
Διάγραμμα 32 Σύγκριση πειραματικών μετρήσεων pH με το μοντέλο προσωμοίωσης ADM1.....	87
Διάγραμμα 33 Σύγκριση πειραματικών μετρήσεων sCOD με το μοντέλο προσωμοίωσης ADM1.....	87
Διάγραμμα 34 Σύγκριση πειραματικών δεδομένων με την καμπύλη του μοντέλου ADM1 σχετικά με τη συγκέντρωση του οξικού οξέος.....	87
Διάγραμμα 35 Σύγκριση πειραματικών δεδομένων με την καμπύλη του μοντέλου ADM1 σχετικά με τη συγκέντρωση του βουτυρικού οξέος.....	87
Διάγραμμα 36 Συγκέντρωση της βιομάζας με βάση το μοντέλο προσωμοίωσης ADM-1.....	87
Διάγραμμα 37 Συγκέντρωση των VFAs με βάση τον συνδυασμό των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου ADM-1.....	87
Διάγραμμα 38 Ρυθμοί ανάπτυξης των μικροοργανισμών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα με βάση το μοντέλο ADM-1.....	88

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1 Μέση ποιοτική σύσταση των αστικών αποβλήτων.....	13
Εικόνα 2 Ανάπτυξη του αριθμού μονάδων παραγωγής βιοαερίου στην Ευρώπη ανά 1 εκατ. Κατοίκων	19
Εικόνα 3 Αριθμός μονάδων παραγωγής βιοαερίου στις Ευρωπαϊκές χώρες, κατά φθίνουσα σειρά	20
Εικόνα 4 Πορεία της εγκατεστημένης ηλεκτρικής ισχύος από μονάδες βιοαερίου στην Ευρώπη.....	21
Εικόνα 5 Εγκατεστημένη ηλεκτρική ισχύς από τις μονάδες παραγωγής βιοαερίου ανάλογα με την προέλευση του υποστρώματος που χρησιμοποιείται	21
Εικόνα 6 Μοντέλο Κυκλικής Οικονομίας	22
Εικόνα 7 Συμμετοχή καυσίμων από απόβλητα ή ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στη συνολική παραγωγή ενέργειας (%)	23
Εικόνα 8 Σηπτική δεξαμενή	34
Εικόνα 9 Δεξαμενή Imhoff.....	34
Εικόνα 10 Αναερόβιο φίλτρο ανοδικής ροής.....	35
Εικόνα 11 Αναερόβιο φίλτρο καθοδικής ροής	35
Εικόνα 12 Αντιδραστήρας Ρευστοστερεάς Κλίνης.....	36
Εικόνα 13 Αντιδραστήρας Εκτεταμένης Κλίνης.....	37
Εικόνα 14 Αντιδραστήρας αναερόβιας κλίνης ανοδικής ροής.....	38
Εικόνα 15 Σύστημα αντιδραστήρα με ανακλαστήρες	39
Εικόνα 16 Περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (a) εμπρόςθια όψη PABR 4 διαμερισμάτων (b) κάτωψη PABR 4 διαμερισμάτων.....	40
Εικόνα 17 Διάταξη αναερόβιων χωνευτήρων σε σειρά.....	40

Εικόνα 18.Διάταξη παράλληλων αναερόβιων χωνευτήρων	41
Εικόνα 19 Διάταξη διεργασίας δύο φάσεων.....	41
Εικόνα 20 Σχηματική αναλυτική απεικόνιση αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης συνεχούς ροής.....	44
Εικόνα 21 Sanxin PHS-3D-01 Lab pH Meter	45
Εικόνα 22 Διάγραμμα μεθόδων ανάλυσης	49
Εικόνα 23 Διάγραμμα ροής της διεργασίας.....	50

1. Εισαγωγή

1.1 Απόβλητα

Ως απόβλητα ορίζονται τα αντικείμενα ή οι ουσίες οι οποίες θεωρούνται περιττά, άχρηστα, ή κάποιες φορές επικίνδυνα και οι κάτοχοί τους επιθυμούν να απαλλαγούν από αυτά. Τα απόβλητα χωρίζονται σε υγρά, στερεά και αέρια, ανάλογα με το αν βρίσκονται σε στερεά, υγρή ή αέρια κατάσταση. Τα υγρά απόβλητα, τα οποία προέρχονται κυρίως από κατοικίες, ονομάζονται οικιακά λύματα, ενώ τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από τις καθημερινές δραστηριότητες μιας πόλης ονομάζονται αστικά λύματα. Ειδικότερα, όταν στα υγρά απόβλητα ενός αστικού κέντρου εμπεριέχονται και αρκετά σημαντικές ποσότητες υγρών βιομηχανικών απορριμμάτων τότε ονομάζονται υγρά αστικά απόβλητα. (1). Αφού πρώτα επιλεγθεί η κατάλληλη μέθοδος επεξεργασίας για αυτά, έχοντας ως απώτερο σκοπό την απομάκρυνση των ρυπογόνων ουσιών, τα υγρά απόβλητα διατίθενται σε θάλασσες, ποτάμια ή λίμνες. (2).

Τα στερεά απόβλητα διαχωρίζονται σε δυο βασικές κατηγορίες: τα Αστικά Στερεά Απόβλητα (Α.Σ.Α.) και τα Ειδικά Στερεά Απόβλητα (Ε.Σ.Α.).

1.1.1 Αστικά στερεά απόβλητα

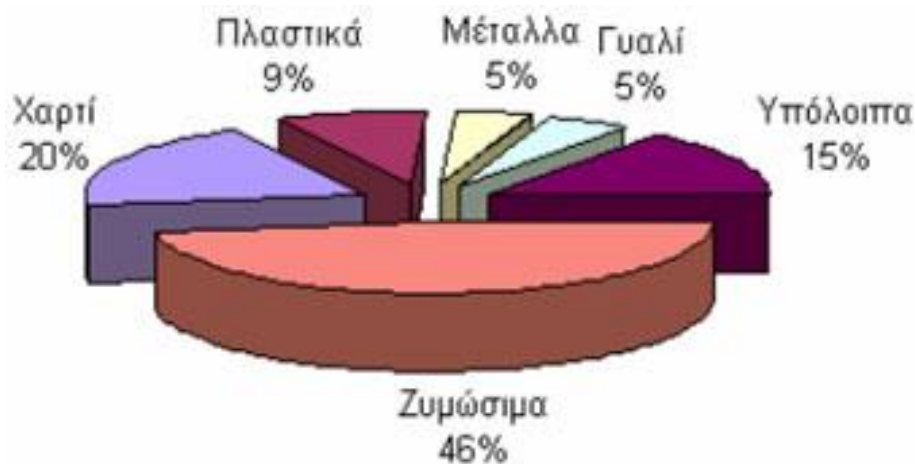
Τα αστικά στερεά απόβλητα αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία λυμάτων, τα οποία περιέχουν οικιακά απορρίμματα, καθώς επίσης και βιοτεχνικά, εμπορικά, λύματα οδοκαθαρισμού και πολλά άλλα. Ο όγκος της συγκεκριμένης ομάδας αποβλήτων οδηγεί στην κατηγοριοποίησή της, μέσω μιας μεγάλης διαδικασίας δειγματοληψιών και αναλύσεων, με σκοπό την καλύτερη διαχείριση και αξιοποίησή του.

- Ζυμώσιμα: Αποτελείται από τα υπολείμματα κουζίνας και κήπου
- Χαρτί: Εμπεριέχονται όλα τα είδη χάρτου, τα οποία προέρχονται από συσκευασίες διαφόρων προϊόντων και από έντυπο υλικό ή υλικό γραφής.
- Μέταλλα: Περιλαμβάνονται τα μεταλλικά υλικά που περιέχονται στα απορρίμματα. Διαχωρίζονται σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα μέταλλα. Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται κυρίως εξαιτίας των μαγνητικών ιδιοτήτων των υλικών της πρώτης κατηγορίας. Τα μη σιδηρούχα μέταλλα έχουν ως πιο σύνηθες στοιχείο το αργίλιο.
- Γυαλί: Σε αυτή την κατηγορία συμπεριλαμβάνονται τα γυάλινα υλικά (συσκευασίες, σκεύη κλπ.) που είναι συνήθως σπασμένα ή άχρηστα και καταλήγουν στα απορρίμματα.
- Πλαστικό: Εδώ εμπεριέχεται το σύνολο των πολυμερών που καταλήγουν στα απορρίμματα. Πρόκειται για μια πολύ μεγάλη κατηγορία των αστικών λυμάτων, καθώς είναι πολύ ευρεία η χρήση τους στην καθημερινή ζωή, και επίσης είναι έντονες οι διαφορές από πολυμερές σε πολυμερές. (διάφορα είδη χρησιμοποιούμενων πολυμερών, όπως PP, PVC, PE, PET, ABS)

- Δέρμα-Ξύλο-Λάστιχο-Ύφασμα: Πρόκειται για ένα ευρύ σύνολο αστικών απορριμμάτων, το οποίο προέρχεται από είδη ιματισμού, διάφορες κατασκευές κλπ.
- Αδρανή: Αποτελείται από υλικά χημικά ανενεργά που καταλήγουν στα οικιακά απορρίμματα (πχ. χώμα, πέτρες κ.α.)
- Λοιπά: Εμπεριέχονται όλα τα απόβλητα τα οποία δεν μπορούν να κατανεμηθούν σε καμία από τις παραπάνω κατηγορίες.
- Κάποιες αναλύσεις ξεχωρίζουν τις μπαταρίες ως αυτόνομη υποκατηγορία, εξαιτίας της πολύ υψηλής επικινδυνότητάς τους για το περιβάλλον και τον άνθρωπο σε σχέση με τα υπόλοιπα αστικά στερεά απόβλητα.

1.1.2 Σύσταση Αστικών στερεών αποβλήτων

Τα οικιακά απορρίμματα διαφέρουν ως προς τη σύσταση, αλλά και ως προς την ποσότητά τους. Διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν αυτή την ποικιλία είναι το βιοτικό επίπεδο, οι καταναλωτικές συνήθειες των πολιτών που αλλάζουν συνέχεια, οι διαφορές στις εποχικές συνήθειες των ανθρώπων, καθώς και οι πληθυσμιακές αλλαγές από περιοχή σε περιοχή. Στην Ελλάδα παράγονταν 4 εκατομμύρια τόνοι (1997) αστικών στερεών αποβλήτων και ξεπέρασαν τα 6 εκατομμύρια τόνους το 2011. Στην περιφέρεια Αττικής παράγεται περίπου το 40% της ετήσιας ποσότητας και εκτιμάται ότι σήμερα η παραγόμενη ποσότητα των αστικών στερεών αποβλήτων ξεπερνά τους 6.000 τόνους την ημέρα. (3)



Εικόνα 1 Μέση ποιοτική σύσταση των αστικών αποβλήτων (3)

Πίνακας 1. Μέση σύσταση αστικών αποβλήτων ανά τον κόσμο

	Δυτική Ευρώπη	ΗΠΑ	Μέση Ανατολή
Οργανικά	21,3	22,6	60,0
Χαρτί	27,4	45,6	25,3
Υφάσματα	3,5	4,5	1,4
Πλαστικά	3,1	2,6	5,8
Γυαλί	9,5	6,2	1,0
Μέταλλα	8,5	9,1	2,8
Σκόνη, Αδρανή	19,8	7,6	2,3
Διάφορα	6,8	1,8	1,4

1.1.3 Διαχείριση αστικών στερεών αποβλήτων

Όπως γίνεται εύκολα κατανοητό, είναι απαραίτητη η διαχείριση των αποβλήτων όλων των ειδών, καθώς είναι συνεχής η αύξηση του όγκου των απορριμμάτων από όλες τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Η συσσώρευση αυτή δημιουργεί πάρα πολλά προβλήματα στο οικοσύστημα και κατ' επέκταση και στην ανθρώπινη υγεία. (4)

Η Ευρωπαϊκή Ένωση, καθώς και παρόμοιοι φορείς, έχουν εφαρμόσει διάφορες πολιτικές διαχείρισης για τα αστικά στερεά απόβλητα, συμπεριλαμβανομένων των βιοαποικοδομήσιμων, οι οποίες βασίζονται στην ιεράρχηση των επιλογών διαχείρισης κατά σειρά προτεραιότητας (πυραμίδα ιεράρχησης). Οι αρχές αυτές κατά σειρά προτεραιότητας είναι: 1) η πρόληψη και η μείωση της ποσότητας των παραγόμενων αποβλήτων, 2) η ανάκτηση υλικών με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή τους, 3) η ανακύκλωση των υλικών, αν δεν είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίηση, 4) η ανάκτηση ενέργειας, 5) η ασφαλής διάθεση. Σαφέστατα, και δεν είναι αναγκαίο ή εφικτό να ακολουθείται σε όλα τα είδη αποβλήτων η παραπάνω διαδικασία κατά σειρά προτεραιότητας, και να μην υπάρχουν παρεκκλίσεις. Η διαχείριση των απορριμμάτων εξαρτάται συνήθως από το είδος αυτών ή από τις πρώτες ύλες που μπορεί να προέρχονται αυτά. Βέβαια, εδώ και αρκετά χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες διαχείρισης των αστικών στερεών αποβλήτων, οι οποίες όμως χρησιμοποιούνται σε ξεχωριστές περιπτώσεις και για διαφορετικά είδη αποβλήτων. Διάφορες παράμετροι που μπορεί να επηρεάζουν την επιλογή κάθε προγράμματος διαχείρισης αποβλήτων είναι το κόστος, η ποσότητα των αποβλήτων, καθώς και η ποιότητα αυτών, αλλά και η αξιοποίηση των πρώτων υλών που προκύπτουν μετά από την κάθε διεργασία. Τέτοιες τεχνολογίες διαχείρισης είναι: 1) προγράμματα πρόληψης και ελαχιστοποίησης των αποβλήτων (περιορισμό πλαστικών συσκευασιών, κ.λπ.), 2) πρόγραμμα χωριστής διαλογής αποβλήτων στην πηγή και ανακύκλωσης χρήσιμων υλικών (χαρτί, μέταλλα, πλαστικά, δοχεία αλουμίνιας, γυαλί), 3) μηχανική- βιολογική επεξεργασία του χαμηλότερης καθαρότητας οργανικού κλάσματος (κομποστοποίηση και διάθεση λιπάσματος στη γεωργία, καθώς και εξουδετέρωση υγρών τοξικών αποβλήτων, συλλογή

μεθανίου, κ.λπ.) και 4) θερμική επεξεργασία (καύση, αεριοποίηση, πυρόλυση) των σύμμεικτων στερεών αποβλήτων με αντίστοιχη παραγωγή ενέργειας.

1.1.3.1 Σταθμοί μεταμόρφωσης

Οι σταθμοί μεταμόρφωσης είναι διάφοροι χώροι, ανοιχτοί ή στεγασμένοι, στους οποίους τα απορριμματοφόρα, αφού συλλέξουν όλων των ειδών τα απορρίμματα, τα παραθέτουν σε αυτούς. Στη συνέχεια, τα απορρίμματα συμπιέζονται, με απώτερο σκοπό την δραστική μείωση του όγκου τους, με αποτέλεσμα την ευκολότερη επεξεργασία τους και τη μικρότερη έκταση που θα καταλαμβάνουν. Τελικώς, τα συμπιεσμένα απόβλητα μεταφέρονται από ειδικά ογκώδη οχήματα σε χώρους επεξεργασίας ή διάθεσης.

1.1.3.2 Διαλογή στην πηγή

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, τα υλικά διαχωρίζονται στην πηγή παραγωγής τους. Σε αυτό παίζει πολύ σημαντικό ρόλο η συμμετοχή των πολιτών, καθώς όσο βοηθούν και συμμετέχουν, μειώνεται το κόστος ανάκτησης και διαλογής των υλικών. Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες το ποσοστό των συμμετεχόντων πολιτών αυξάνεται σημαντικά, αλλά αυξάνονται σημαντικά και οι μέθοδοι πληροφόρησης και ενημέρωσης.

1.1.3.3 Μηχανική Διαλογή

Η μηχανική διαλογή είναι μια μέθοδος ανακύκλωσης, σύμφωνα με την οποία, τα ανακυκλώσιμα υλικά διαχωρίζονται από τα υπόλοιπα απόβλητα με διάφορες μηχανικές μεθόδους. Έτσι, μειώνεται ακόμη περισσότερο ο όγκος των αποβλήτων, και ανακτώνται περισσότερα υλικά για ανακύκλωση.

1.1.3.4 Θερμική Επεξεργασία

Η θερμική επεξεργασία των αποβλήτων είναι εξαιρετικά σημαντική για την διαχείριση αποβλήτων, καθώς μειώνει σε τεράστιο βαθμό τον όγκο των αποβλήτων, αλλά προσφέρει και το πλεονέκτημα της ανάκτησης ενέργειας. Μέσω της συγκεκριμένης διεργασίας, τα απόβλητα μετατρέπονται σε αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα με την απελευθέρωση σημαντικών ποσοτήτων θερμικής ενέργειας που εκλύονται από αυτή. Για να γίνει σωστά η διαδικασία της θερμικής επεξεργασίας πρέπει αρχικά, να εξατμιστεί η υγρασία των αποβλήτων, και να έχει προϋπολογιστεί η θερμογόνος δύναμή τους. Η θερμική επεξεργασία διαχωρίζεται στις παρακάτω διεργασίες:

- Αποτέφρωση ή καύση: Είναι μια αρκετά παλαιωμένη διαδικασία, κατά την οποία αναπτύσσονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες (800-1500 °C) μέσω της παρουσίας φλόγας με σκοπό την εξάτμιση, αποσύνθεση ή και καταστροφή των οργανικών στοιχείων στα απόβλητα και την μείωση του όγκου τους. Μπορεί βέβαια να μειώνεται σε πολύ υψηλό βαθμό ο όγκος των απορριμμάτων (65%-90%) και να παράγεται θερμική ή, κάποιες φορές και ηλεκτρική, ενέργεια, αλλά τα προϊόντα της καύσης είναι αρκετά επικίνδυνα για τη δημόσια υγεία (αέρια: διοξείδιο του άνθρακα, υποξείδια θείου και αζώτου κ.α., στερεά: τέφρα, σκωρία, τοξικές ουσίες κ.α.). Επομένως είναι επιτακτική ανάγκη ο σωστός σχεδιασμός του χώρου καύσης και η σωστή διαχείριση της όλης εγκατάστασης.
- Πυρόλυση: Αποτελεί μια ενδόθερμη αντίδραση και για το λόγο αυτό απαιτείται και μια εξωτερική πηγή θερμότητας. Μέσω της πυρόλυσης παράγονται ένα αέριο

μίγμα που περιέχει κυρίως τα οργανικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων, ένα υγρό κλάσμα που, υπό ειδική επεξεργασία, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συνθετική καύσιμη ύλη και ένα στερεό υπόλειμμα, το οποίο εμπεριέχει καθαρό άνθρακα και διάφορα αδρανή υλικά που έχουν απομείνει από τα απόβλητα.

- Αεριοποίηση: Είναι μια νέα σχετικά διεργασία, η οποία περιλαμβάνει τη μερική καύση των στερεών αποβλήτων, υπό την παρουσία ελάχιστης ποσότητας ατμοσφαιρικού αέρα για την παραγωγή αερίων, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, το υδρογόνο, το μεθάνιο κ.α. Ως οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας, ο οποίος κάποιες φορές είναι εμπλουτισμένος με οξυγόνο. Αναπτύσσονται θερμοκρασίες της τάξεως των 1000-1400°C. Μέσω της αεριοποίησης επιτυγχάνονται και σημαντική μείωση του όγκου των απορριμμάτων, αλλά και ανάκτηση ενέργειας. Επιπλέον το αέριο προϊόν της μερικής καύσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμη ύλη.
- Τεχνική πλάσματος: Η συγκεκριμένη μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων μετατρέπει τα απορρίμματα μέσω ηλεκτρικής ενέργειας σε εύφλεκτο αέριο και σε ένα αδρανές υπόλειμμα. Το αέριο φτάνει στην κατάσταση του πλάσματος με τη βοήθεια θερμότητας που παράγεται από ηλεκτρική αντίσταση. Η συγκεκριμένη διεργασία μας δίνει ως προϊόντα το τελικό αέριο που προκύπτει μέσα από την πλήρη αεριοποίηση όλων των πτητικών συστατικών των απορριμμάτων, ένα αδρανές υλικό υαλώδους μορφής, απαέρια που, μετά από ειδική κατεργασία, καταλήγουν στην ατμόσφαιρα και υγρά απόβλητα που προκύπτουν από την διεργασία καθαρισμού των απαερίων που προαναφέρθηκαν.

1.1.3.5 Υγειονομική Ταφή (X.Y.T.A.)

Πρόκειται για μια μέθοδο, κατά την οποία τα απορρίμματα συμπιέζονται από ειδικά μηχανήματα και στη συνέχεια καλύπτονται από ένα γαιώδες στρώμα στο οποίο πρέπει να ελαχιστοποιείται η διείσδυση του νερού στο εσωτερικό του. Το στρώμα αυτό αποτελείται από άργιλο, μίγμα άμμου μπετονίτη, συνθετικές γεωμεμβράνες, ή και συνδυασμό τους. Πρόκειται για την πιο διαδεδομένη μέθοδο διαχείρισης αποβλήτων παγκοσμίως και συνήθως συνδυάζεται με όλες τις παραπάνω μεθόδους. Υπάρχουν δύο τύποι υγειονομικής ταφής, η εκτεταμένη ταφή σε επίπεδες θέσεις και η ταφή υπό πίεση σε φυσικά ή τεχνικά έγκοιλα. (5)

1.1.4 Ζυμώσιμα απόβλητα

Για τα ζυμώσιμα απόβλητα υπάρχουν πλέον δύο μέθοδοι διαχείρισής τους. Η πρώτη μέθοδος είναι η αερόβια κομποστοποίηση, η οποία προσπαθεί για την όσο το δυνατόν καλύτερη επεξεργασία των αποβλήτων, με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή τους ως οργανικό εδαφοβελτιωτικό. Η δεύτερη μέθοδος είναι η αναερόβια χώνευση, η οποία έχει ως στόχο την ανάκτηση ενέργειας, μέσω της παραγωγής βιοαερίου. Μία βασική διαφορά ανάμεσα στα ζυμώσιμα απόβλητα και τις υπόλοιπες κατηγορίες αποβλήτων είναι η βιοαποδομησιμότητά τους. Διακρίνονται σε βραδέως και ταχέως βιοαποδομήσιμα. Αυτή η διάκριση είναι σχετικά εμπειρική, παρόλα αυτά είναι πολύ σημαντική, έτσι ώστε οι εκτιμήσεις για την παραγωγή ενέργειας να είναι ποσοτικά και ποιοτικά ακριβείς. (6)

1.1.4.1 Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας των ζυμώσιμων αστικών αποβλήτων

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας, όπως είναι φανερό από την ονομασία τους, βρίσκουν πεδίο εφαρμογής κυρίως σε βιοαποδομήσιμα και οργανικά απόβλητα. Τέτοιου είδους απόβλητα είναι τα αγροτικής και κτηνοτροφικής φύσεως απόβλητα (κοπριές, υπολείμματα καλλιιεργειών, υπολείμματα ελαιοτριβείων, κ.α.), κάθε είδους απόβλητα τροφών από βιομηχανίες τροφίμων ή χώρους εστίασης, καθώς και το βιοποδομήσιμο κλάσμα των αστικών αποβλήτων που προαναφέρθηκε.

1.1.4.2 Αερόβια Βιολογική Επεξεργασία των ζυμώσιμων αστικών αποβλήτων

Η κύρια διεργασία που πραγματοποιείται στην αερόβια επεξεργασία, ή αλλιώς κομποστοποίηση, είναι ουσιαστικά η δράση των μικροοργανισμών στις οργανικές ενώσεις. Με λίγα λόγια οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας, διασπούν τις οργανικές ενώσεις που περιέχονται στο υλικό εισόδου. Το τελικό προϊόν της διαδικασίας είναι το κομπόστ, ένα σκούρο, θριφτό και άοσμο υλικό, το οποίο μάλιστα είναι εξαιρετικό εδαφοβελτιωτικό για τις αγροτικές εργασίες. Τελικά προϊόντα της διεργασίας, επίσης, είναι διοξείδιο του άνθρακα, νερό και θερμότητα. Η κομποστοποίηση λαμβάνει χώρα σε τρία στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι ένα μεσόφιλο στάδιο (20-40°C) που διαρκεί 5-10 ημέρες, το δεύτερο στάδιο είναι θερμοφίλο (35-65°C) το οποίο μπορεί να διαρκέσει από μέρες έως και λίγους μήνες και το τρίτο, το οποίο θεωρείται το στάδιο της ωρίμανσης του κομπόστ. Σε κάθε στάδιο αναπτύσσονται διαφορετικού είδους μικροοργανισμοί. Στα δυο πρώτα στάδια επιτυγχάνεται η βιοαποδόμηση των οργανικών ουσιών και η σύνθεση των προϊόντων. Επίσης, λόγω της έντονης παρουσίας μικροβίων, αναπτύσσονται πιο υψηλές θερμοκρασίες.

1.1.4.3 Αναερόβια Βιολογική Επεξεργασία των ζυμώσιμων αποβλήτων

Η αναερόβια βιολογική επεξεργασία ονομάζεται αλλιώς και αναερόβια χώνευση. Κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης διεργασίας πραγματοποιείται η αποδόμηση οργανικού φορτίου με τη βοήθεια μικροοργανισμών, δίχως την παρουσία οξυγόνου. Το τελικό προϊόν της διεργασίας είναι βιοαέριο με υψηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο(CH₄), ενώ παράλληλα περιέχει και διοξείδιο του άνθρακα(CO₂) και άλλες προσμίξεις αερίων σε πολύ μικρή περιεκτικότητα. Επίσης παράγεται και ένα πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά προϊόν το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό. Η αναερόβια χώνευση θα αναλυθεί περαιτέρω παρακάτω στην παρούσα εργασία.

1.2. Βιοκαύσιμα

Την κατηγορία των βιοκαυσίμων αποτελούν τα στερεά, υγρά και αέρια καύσιμα τα οποία παράγονται από βιομάζα, δηλαδή από το βιοδιασπώμενο κλάσμα των αποβλήτων. Τα βιοκαύσιμα χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες:

- Βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς: Παράγονται από καθαρά φυτικά έλαια με χαμηλή οξύτητα(<1,5%) όπως πχ. το ηλιέλαιο. Περιλαμβάνονται σε αυτά το βιοντίζελ, η βιοαιθανόλη, το βιοαέριο και διάφορα είδη πέλλετς και μπρικεττών.
- Βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς: Παράγονται από απόβλητα τροφών και υπολειμματικά φυτικά έλαια και λίπη (απόβλητα σφαγείων) ή από κутταρινούχα φυτά και πρώτες ύλες που δεν χρησιμοποιούνται ως τροφές. Κάποια από αυτά είναι το βιοντίζελ, η

βιομεθανόλη και η βιοαιθανόλη, το βιοϋδρογόνο, το βιοαέριο, το πράσινο ντίζελ και πολλά άλλα.

- Βιοκαύσιμα 3^{ης} γενιάς: Προέρχονται από μεγάλης στρεμματικής απόδοσης βιομάζα που αποτελείται κυρίως από μικροφύκη (άλγη). Όπως και στην προηγούμενη κατηγορία, εμπεριέχονται σε αυτά το βιοντίζελ, η βιοαιθανόλη, το βιοαέριο, το πράσινο ντίζελ, αλλά και το συνθετικό κ.α.
- Βιοκαύσιμα 4^{ης} γενιάς: Περιλαμβάνουν βιοϋδρογόνο, βιομεθάνιο και διάφορα άλλα συνθετικά βιοκαύσιμα και έχουν ως απώτερο σκοπό την ανάπτυξη βιομάζας με αυξημένο ποσοστό δέσμευσης CO₂

Εξαιτίας των αυξημένων εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα από την καύση των ορυκτών καυσίμων, έχει αναπτυχθεί εξαιρετικά το ενδιαφέρον για την αύξηση της παραγωγής βιοκαυσίμων, καθώς όσο CO₂ παράγεται κατά την καύση τους, τόσο απορροφάται και κατά την παραγωγή τους.(7)

Το 2015 η παγκόσμια παραγωγή βιοκαυσίμων αντιστοιχούσε στο 10% της συνολικής παραγωγής καυσίμων και στο 14% της συνολικής κατανάλωσης.(8)

1.3 Βιοαέριο

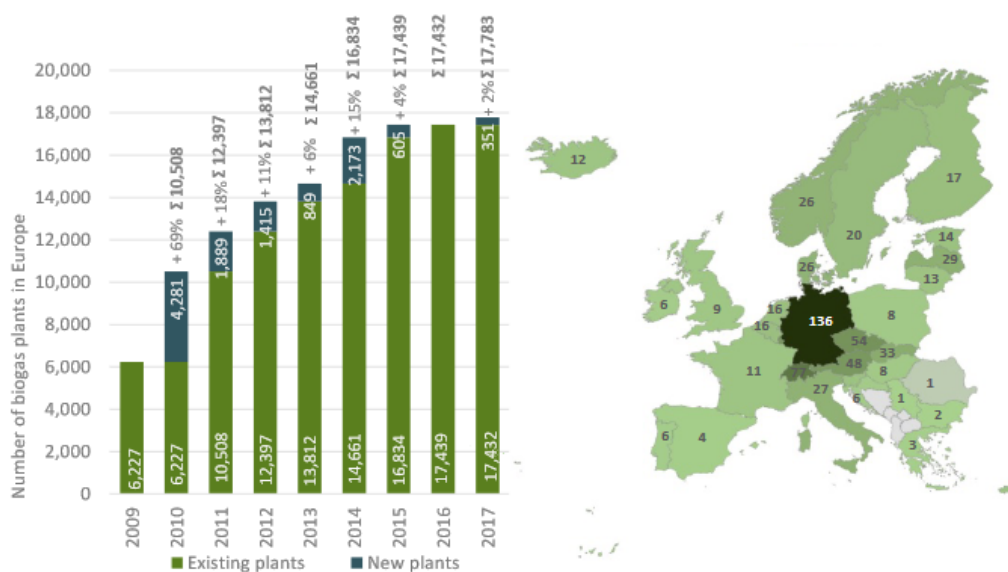
Η βιοαποδόμηση των οργανικών υλικών κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή βιοαερίου, ενός μίγματος αερίων. Το βιοαέριο είναι ένα βιοκαύσιμο το οποίο κάλλιστα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί έπειτα από ήπια επεξεργασία για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή θερμότητας. Με την κατάλληλη επεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως καύσιμο κίνησης. Τα τελευταία χρόνια ως πρώτη ύλη για την αναερόβια χώνευση, χρησιμοποιούνται απόβλητα από τη γεωργία, την κτηνοτροφία, τη βιομηχανία, καθώς και αστικά οργανικά λύματα. Οι περιεκτικότητες των αερίων μέσα στο βιοαέριο διαφέρουν ανάλογα με την πρώτη ύλη που επιλέγεται ως υπόστρωμα κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης. Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας με τη συνήθη σύσταση του βιοαερίου.(9)

Πίνακας 2. Τυπική σύσταση βιοαερίου(9)

Ένωση	Χημικός Τύπος	Περιεκτικότητα (%)		
		Αγροτικά και κτηνοτροφικά απόβλητα	Απόβλητα από χωματερές	Βιομηχανικά απόβλητα
Μεθάνιο	CH ₄	50-80	50-80	50-70
Διοξείδιο του Άνθρακα	CO ₂	20-50	20-50	30-50
Άζωτο	N ₂	0-1	0-3	0-1
Υδρογόνο	H ₂	0-2	0-5	0-2
Υδρόθειο	H ₂ S	0,7	0,1	0,8
Μονοξείδιο του Άνθρακα	CO	0-1	0-1	0-1
Αμμωνία	NH ₃	0-0,1	0-0,1	0-0,1
Υδρατμοί	H ₂ O	0-0,1	0-0,1	0-0,1
Οξυγόνο	O ₂	0-1	0-1	0-1

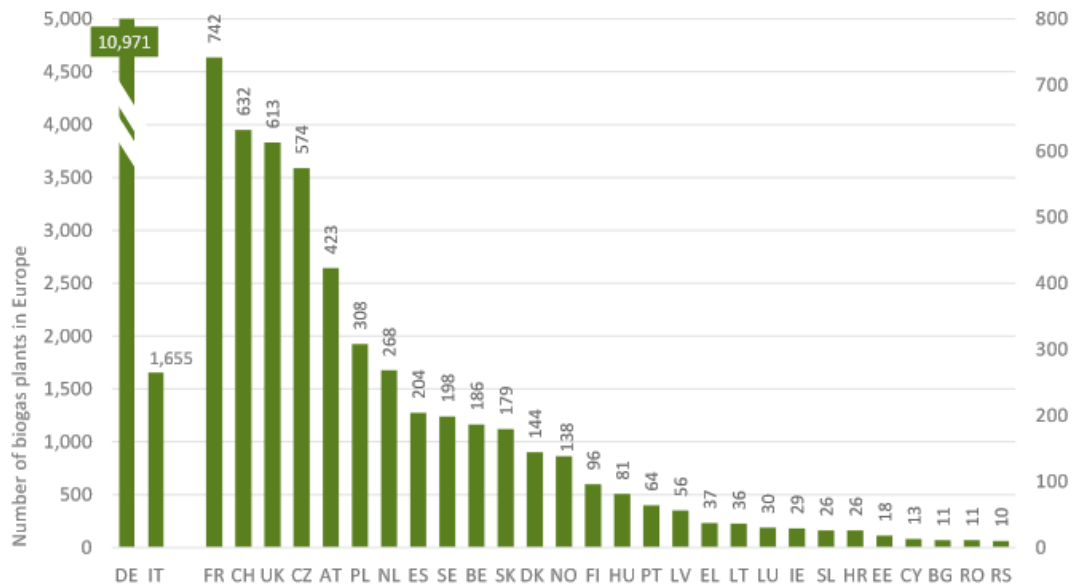
1.3.1 Μονάδες παραγωγής βιοαερίου στην Ευρώπη

Η παραγωγή βιοαερίου παρουσιάζει μεγάλη άνοδο τα τελευταία χρόνια στην Ευρώπη, εξαιτίας διαφόρων ευνοϊκών διατάξεων της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Μέχρι και το 2017 στην Ευρώπη λειτουργούσαν 17.783 μονάδες παραγωγής βιοαερίου, σηματοδοτώντας μια πολύ σημαντική δεκαετία στον συγκεκριμένο τομέα. Μόνο τα τελευταία 5 χρόνια έχουν εγκατασταθεί 3.122 μονάδες προσφέροντας αύξηση 18% και το 2017 σημειώθηκε αύξηση 2% στις μονάδες παραγωγής βιοαερίου. (8)



Εικόνα 2 Ανάπτυξη του αριθμού μονάδων παραγωγής βιοαερίου στην Ευρώπη ανά 1 εκατ. Κατοίκων (10)

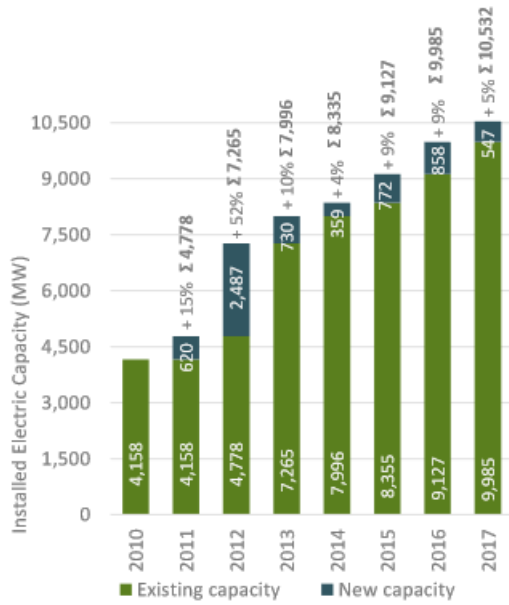
Η Γερμανία είναι πρώτη στην παραγωγή βιοαερίου εδώ και πολλά χρόνια και αυτό οφείλεται στην πληθώρα μονάδων παραγωγής βιοαερίου που υπάρχουν στη χώρα. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η διαφορά ανάμεσα στη Γερμανία και τις υπόλοιπες χώρες της Ευρώπης. (10)



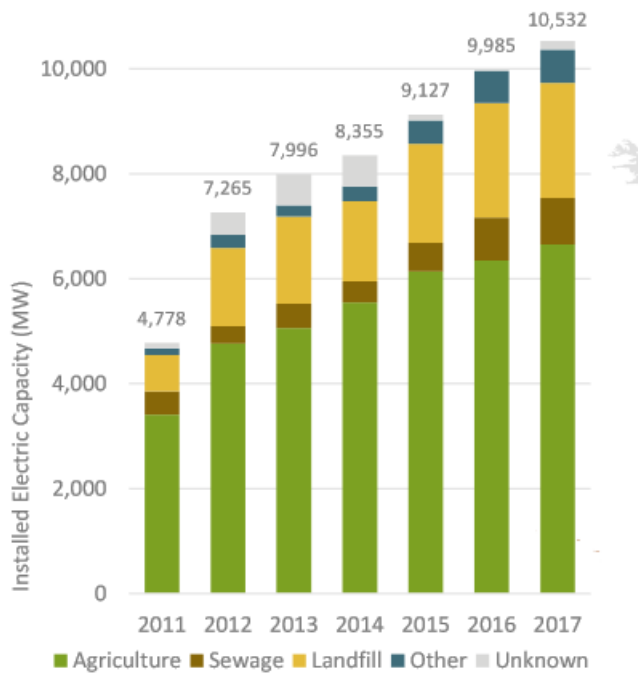
Εικόνα 3 Αριθμός μονάδων παραγωγής βιοαερίου στις Ευρωπαϊκές χώρες, κατά φθίνουσα σειρά (10)

1.3.2 Δυναμικότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας των μονάδων παραγωγής βιοαερίου

Η συνολική εγκατεστημένη ηλεκτρική ισχύς των εργοστασίων παραγωγής βιοαερίου στην Ευρώπη αυξήθηκε, μόνο το 2017, κατά 5% φτάνοντας συνολικά τα 10.532 MW. Το 2017, η αύξηση των μονάδων παραγωγής οδήγησε και στην αύξηση της βιοενέργειας. Η αύξηση αυτή οφείλεται και στην πολύ καλύτερη διαχείριση των αγροτοκτηνοτροφικών, των αστικών και των βιομηχανικών αποβλήτων από τις ευρωπαϊκές χώρες. Παρακάτω παρατίθενται δύο εικόνες που παρουσιάζουν την εγκατεστημένη ηλεκτρική ισχύ του βιοαερίου στην Ευρώπη τα τελευταία χρόνια και την εγκατεστημένη ηλεκτρική ισχύ από τις μονάδες παραγωγής βιοαερίου ανάλογα με την προέλευση του υποστρώματος που χρησιμοποιείται. (8,10)



Εικόνα 4 Πορεία της εγκατεστημένης ηλεκτρικής ισχύος από μονάδες βιοαερίου στην Ευρώπη (10)

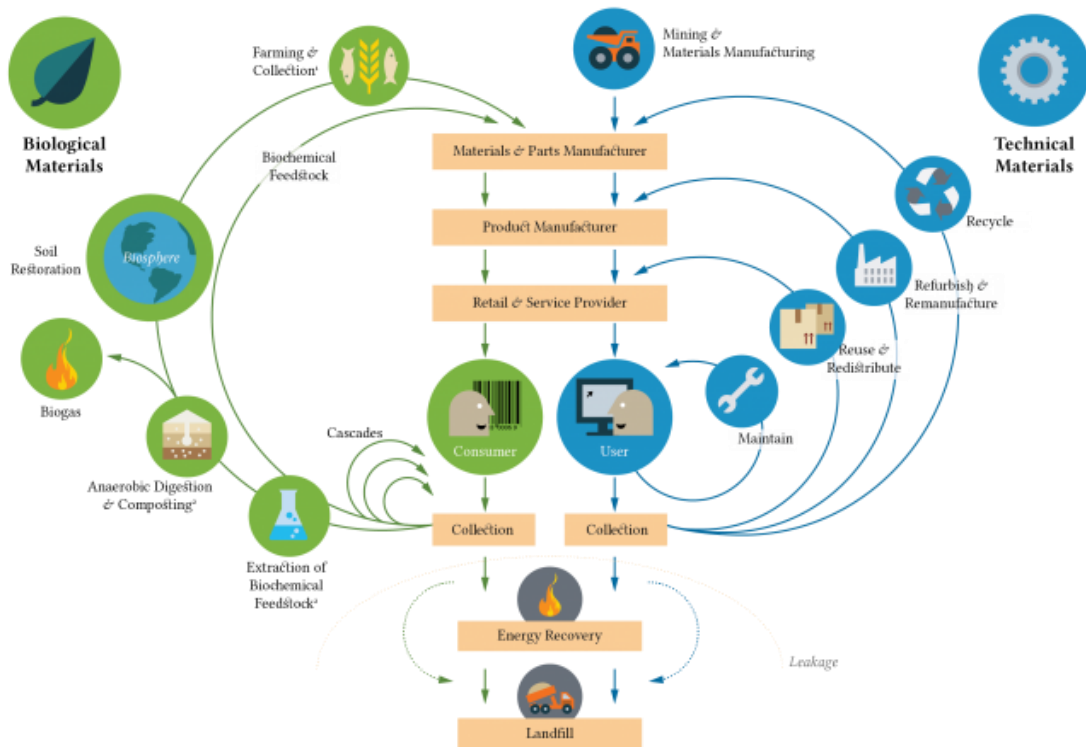


Εικόνα 5 Εγκατεστημένη ηλεκτρική ισχύς από τις μονάδες παραγωγής βιοαερίου ανάλογα με την προέλευση του υποστρώματος που χρησιμοποιείται. (10)

1.4 Κυκλική Οικονομία

Η κυκλική οικονομία αποτελεί ένα μοντέλο ανάπτυξης, το οποίο αποσκοπεί στην επαναχρησιμοποίηση των πρώτων υλών και την όσο το δυνατό καλύτερη αξιοποίησή τους. Παράλληλα αποσκοπεί και στην χρήση όσο το δυνατόν λιγότερων φυσικών πόρων. Μέχρι σήμερα η οικονομία λειτουργούσε με βάση το γραμμικό μοντέλο «παίρνω-παράγω-απορρίπτω». Με βάση αυτό το μοντέλο, κάθε προϊόν μετά το πέρας της χρήσης του, απορριπτόταν, καθώς πλέον δεν ήταν απαραίτητο. Καθώς όμως ο πληθυσμός του πλανήτη αυξάνεται και επομένως και οι ανάγκες για υλικά αγαθά, οι φυσικοί πόροι μειώνονται και κάτι τέτοιο οδηγεί αναπόφευκτα στην υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Για τον λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας.

Για το σχεδιασμό ενός τέτοιου μοντέλου είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός των υλικών σε βιολογικά και τεχνητά. Πλέον κάθε προϊόν σχεδιάζεται με σκοπό η προστιθέμενη αξία του να διατηρείται όσο το δυνατόν περισσότερο και τα υπολειμματικά απόβλητα να πλησιάζουν το μηδέν. Με λίγα λόγια η κυκλική οικονομία είναι ένα μοντέλο πολλών κύκλων που στοχεύουν στην πλήρη αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίηση πόρων.



Εικόνα 6 Μοντέλο Κυκλικής Οικονομίας

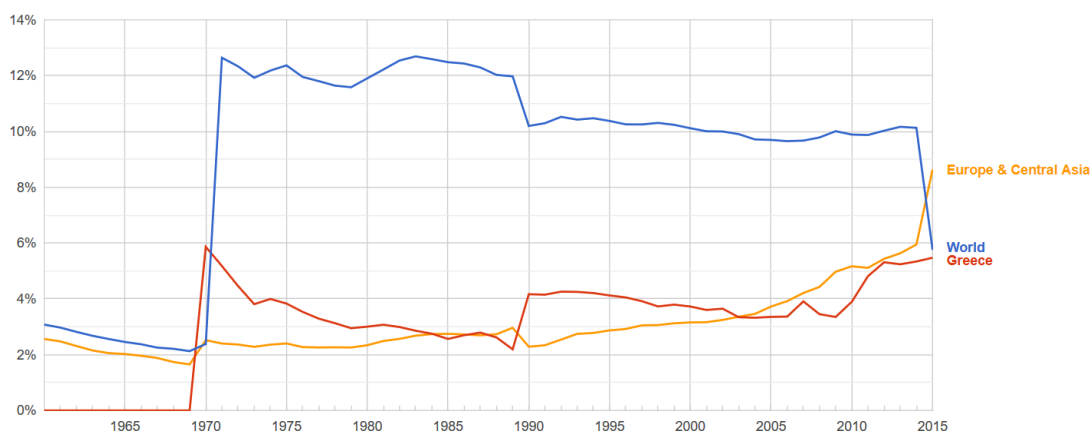
Κάθε χρόνο, μόνο στην Ευρωπαϊκή Ένωση, χρησιμοποιούνται 15 τόνοι υλικών ανά κάτοικο, ενώ κάθε πολίτης παράγει κατά μέσο όρο 4,5 τόνους απορριμμάτων, εκ των οποίων πάνω από το 50% καταλήγει σε ΧΥΤΑ. Επίσης, μέτρα όπως ένα βελτιωμένος οικολογικό μοντέλο που στοχεύει στην πλήρη επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων μπορεί να επιφέρει εξοικονόμηση έως και 600 δις. € για όλες τις επιχειρήσεις που ανήκουν στο τόξο της Ε.Ε. Επιπλέον οι εκπομπές αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου μπορούν

να μειωθούν 2-4%. Τέλος η ορθότερη διαχείριση των απορριμμάτων μπορεί να δημιουργήσει νέες θέσεις εργασίας που αντιστοιχούν στο 1% των ήδη υπαρχόντων (11)

1.5 Διαχείριση αποβλήτων στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα κάθε χρόνο, η ετήσια παραγωγή αποβλήτων από τον οικιακό και εμπορικό τομέα αγγίζει περίπου τα 5,2 εκ. τόνους. Από αυτά μόλις το 16% διατίθεται με εναλλακτικούς τρόπους. Το υπόλοιπο 84% είτε αποτίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ), είτε σε Χώρους Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων (ΧΑΔΑ). Η ανεξέλεγκτη διάθεση των αστικών αποβλήτων έχει μειωθεί, αλλά παραμένει πολύ μεγάλη. Οι προσπάθειες που γίνονται για πιο σύγχρονη διαχείριση των αποβλήτων είτε δεν ολοκληρώνονται, είτε δεν είναι σωστά ενημερωμένοι οι πολίτες για αυτές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το μεγαλύτερο μέρος των στερεών αστικών αποβλήτων συμπεριλαμβανόμενων και των ζυμώσιμων στην Ελλάδα να οδηγείται σε ΧΥΤΑ και να μην αξιοποιείται καθόλου. Κάτι τέτοιο έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή βιοαερίου στους ΧΥΤΑ, το οποίο αποβάλλεται στην ατμόσφαιρα και δυσχεραίνει την κατάσταση σχετικά με το φαινόμενο του θερμοκηπίου, την ρύπανση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων, και την ζημία πολλών χρημάτων από την αδυναμία αξιοποίησης των ζυμώσιμων αποβλήτων.

Όσον αφορά την παραγόμενη ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές ή την ανάκτηση ενέργειας από την διαχείριση των αποβλήτων, η Ελλάδα βρίσκεται πάρα πολύ πίσω και δεν καλύπτει ούτε στο ελάχιστο τους στόχους που έχουν τεθεί σε ευρωπαϊκό και παγκόσμιο επίπεδο. Παρακάτω παρατίθεται και ένα διάγραμμα που δείχνει τη διαφορά της Ελλάδας με την Ευρώπη και τον υπόλοιπο κόσμο σχετικά με το ποσοστό της καύσιμης ύλης από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στη συνολική παραγωγή ενέργειας.



Εικόνα 7 Συμμετοχή καυσίμων από απόβλητα ή ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στη συνολική παραγωγή ενέργειας (%) (12)

1.6 Waste4Think

1.6.1 Γενική Περιγραφή

Το Waste4Think είναι ένα πρόγραμμα χρηματοδοτούμενο από την Ευρωπαϊκή Ένωση μέσω του ευρύτερου προγράμματος έρευνας και καινοτομίας “Horizon 2020”. Στο πρόγραμμα αυτό συμμετέχουν 19 εταίροι (πανεπιστήμια, τοπική αυτοδιοίκηση κλπ.) από 7 κράτη-μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Ο προϋπολογισμός της συγκεκριμένης πρωτοβουλίας ανέρχεται στα 10.500.000 ευρώ και έχει διάρκεια 42 μήνες.

Εφαρμόζεται σε τέσσερις πόλεις στην Ευρώπη, το Χαλάνδρι στην Ελλάδα, το Cascais στην Πορτογαλία, το Zamudio στην Ισπανία και το Seveso στην Ιταλία. Σε κάθε πόλη εξετάζονται διαφορετικές μέθοδοι διαχείρισης των αστικών στερεών αποβλήτων με στόχο την πρόληψη και αξιοποίηση τους.

Στο Χαλάνδρι, πιο συγκεκριμένα, το πιλοτικό πρόγραμμα έχει προϋπολογισμό περίπου 455.250 ευρώ και στοχεύει στην χρήση εναλλακτικών μορφών συλλογής και αξιοποίησης οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων. (13)

1.6.2 Σκοπός του προγράμματος

Σκοπός του προγράμματος είναι η μελέτη και η πιλοτικής κλίμακας υλοποίηση διαφόρων λύσεων που θα βελτιστοποιήσουν τη διαχείριση των οικιακών ζυμώσιμων αποβλήτων, μειώνοντας έτσι τον τελικό όγκο των αστικών απορριμμάτων, αλλά παράγοντας και καύσιμη ύλη και ενέργεια. Μέσα από τη συμμετοχή περίπου 1000 πολιτών και σε συνεργασία με το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα που συλλέγονται κατά την διάρκεια του προγράμματος θα ακολουθήσουν μια προεπεξεργασία κατά την οποία θα πραγματοποιηθεί ξήρανση και τεμαχισμός τους. Η συλλογή των απορριμμάτων γίνεται σε ατομικούς καφέ κάδους χωρητικότητας 30L μέσα σε ειδικές βιοαποδομήσιμες σακούλες, φτιαγμένες από άμυλο. Στη συνέχεια οι σακούλες αυτές εναποθέτονται σε μεγαλύτερους κάδους χωρητικότητας 120L οι οποίοι κλείνουν με ειδική κλειδαριά για την ορθότερη χρήση τους μόνο από τους συμμετέχοντες του προγράμματος. Η αποκομιδή του υλικού γίνεται από την υπηρεσία καθαριότητας του δήμου με ειδικό όχημα που κινείται με φυσικό αέριο κίνησης προερχόμενη τα συλλεγόμενα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα.. (13)

1.6.3 FORBI

Το τελικό προϊόν ονομάζεται FORBI (Food Residue Biomass). Το υλικό αυτό είναι πλούσιο ενεργειακά και το βάρος του είναι ίσο με το 1/5 του βάρους των απορριμμάτων πριν την θερμική κατεργασία τους. Επιπλέον το FORBI έχει ελάχιστη υγρασία και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μπορεί να διατηρείται και να αποθηκεύεται για αρκετά μεγάλο χρονικό

διάστημα χωρίς να αποσυντίθεται. Επίσης είναι άοσμο και σχετικά ομοιογενές. Το FORBI αποτελεί ένα προϊόν βιομάζας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην ανάπτυξη διαφόρων προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας μέσω μίας σειράς καινοτόμων μεθόδων επεξεργασίας και αξιοποίησης αποβλήτων, όπως παραγωγή βιοαερίου (μεθάνιο, υδρογόνο, H₂THANE) για κίνηση οχημάτων, παραγωγή βιοαιθανόλης, χρήση στην τσιμεντοβιομηχανία ως εναλλακτικό καύσιμο, παραγωγή pellets για θέρμανση, παραγωγή compost ως εδαφοβελτιωτικό, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω της χρήσης μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου, παραγωγή προσροφητικού υλικού και παραγωγή ζωικών τροφών. Η χρήση του FORBI δύναται να αποτελέσει ένα πολύ καλό παράδειγμα κυκλικής οικονομίας, το οποίο μειώνει την εξάρτηση από τους ορυκτούς πόρους και συμβάλλει στη μείωση της εκπομπής αερίων που υποβοηθούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. (14)

1.7 Αναερόβια Χώνευση

Η αναερόβια χώνευση είναι μια διεργασία που λαμβάνει χώρα και στη φύση. Προσδιορίζεται ως μια βιολογική διεργασία κατά την οποία, όπως αναφέρθηκε και ανωτέρω, οργανικό υλικό, απουσία οξυγόνου, μετατρέπεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Πρόκειται για μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο για τη σταθεροποίηση της παραγόμενης ιλύος σε μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αστικών και υγρών βιομηχανικών λυμάτων. Επιπλέον χρησιμοποιείται και για την επεξεργασία του οργανικού μέρους των αστικών στερεών αποβλήτων, των οικιακών αποβλήτων και των υγρών και στερεών βιομηχανικών αποβλήτων.

Πρόκειται για μια πολύ σημαντική διεργασία, καθώς εκτός από τη χρήση της για την επεξεργασία της οργανικής ύλης παράγει και μεγάλες ποσότητες μεθανίου, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμη ύλη. Επίσης παράγει μικρές ποσότητες μικροβιακής μάζας με αποτέλεσμα τη μη συσσώρευση ιλύος. Η διεργασία αυτή συναντάται ευρέως στη φύση και κυρίως εκεί που επικρατούν αναερόβιες συνθήκες, καθώς και στην πέψη αρκετών μηρυκαστικών ζώων.

1.7.1 Μικροβιολογία και βιοχημεία της αναερόβιας χώνευσης

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης έχει ως απώτερο σκοπό τη σταθεροποίηση του οργανικού φορτίου το οποίο βρίσκεται προς επεξεργασία, με ταυτόχρονη μείωση των οσμών, της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών και της μάζας του οργανικού υλικού που χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία. Κάτι τέτοιο επιτυγχάνεται μέσω της βιολογικής μετατροπής του οργανικού φορτίου της διεργασίας σε βιοαέριο, δηλαδή σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα (και άλλα αέρια σε πολύ μικρές ποσότητες) υπό την απουσία οξυγόνου. Η μετατροπή αυτή γίνεται μέσα από την δραστηριότητα πολλών κατηγοριών βακτηρίων. Συνήθως η περιγραφή της διεργασίας απλουστεύεται χρησιμοποιώντας ένα σχήμα τεσσάρων σταδίων. Τα τέσσερα αυτά στάδια περιλαμβάνουν:

- διαλυτοποίηση του οργανικού υλικού (υδρόλυση)
- παραγωγή λιπαρών οργανικών οξέων (οξυγένωση ή οξεογένωση)
- παραγωγή υδρογόνου και οξικού οξέος (οξικογένωση)

- παραγωγή μεθανίου (μεθανογένεση).

Στη θεωρία, στην αναερόβια χώνευση συμμετέχουν πέντε κατηγορίες βακτηρίων, καθεμία από τις οποίες πραγματοποιεί μια συγκεκριμένη σειρά βιοχημικών αντιδράσεων. Όμως, όλες οι δράσεις των βακτηρίων είναι άμεσα αλληλεξαρτώμενες.

1.7.1.1 Υδρόλυση

Πρόκειται για το πρώτο βήμα της αναερόβιας χώνευσης. Ουσιαστικά είναι η διαλυτοποίηση οργανικών μακρομορίων σε μικρότερα συστατικά τους τα οποία πλέον μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα για τους μικροοργανισμούς που συμμετέχουν στα υπόλοιπα στάδια της αναερόβιας χώνευσης. αλληλοεπιδράσουν Πρόκειται για μια βιολογική προεργασία μέσα στην αναερόβια χώνευση. Στη διαδικασία της υδρόλυσης, τα υδρολυτικά βακτήρια μπορούν να εκκρίνουν εξωκυττάρια ένζυμα, τα οποία μπορούν να μετατρέψουν υδατάνθρακες, λιπίδια και πρωτεΐνες σε σάκχαρα, μακριές αλυσίδες λιπαρών οξέων (LCFAs) και αμινοξέα αντίστοιχα. Μετά από αυτή την ενζυμική διάσπαση, τα προϊόντα της υδρόλυσης πλέον μπορούν να διαχέονται μέσα στις κυτταρικές μεμβράνες των βακτηρίων. Παρόλα αυτά, κάποια υποστρώματα, όπως η κυτταρίνη, η λιγνίνη και η ημικυτταρίνη φέρουν σύνθετες δομές που δε δύναται να διασπαστούν εύκολα κατά το στάδιο της υδρόλυσης και απαιτούν μεγάλους χρόνους αντίδρασης. προστίθενται ένζυμα για την περαιτέρω διάσπαση τους. Η υδρόλυση είναι το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό της αναερόβιας χώνευσης λόγω της σημαντικότητας της υδρόλυσης στην κινητική της αναερόβιας χώνευσης, έχει δοθεί μεγάλη προσοχή την επιτάχυνση της διαδικασίας. Μελετώνται διάφορες τεχνικές προεπεξεργασίας αποβλήτων για τη βελτιστοποίηση της υδρόλυσης, ειδικά για διεργασίες αναερόβιας χώνευσης που περιέχουν λιγνοκυτταρικά απόβλητα. Το βέλτιστο εύρος θερμοκρασίας για την υδρόλυση είναι 30-50°C και το pH από 5-7. (15)

1.7.1.2 Οξεογένεση

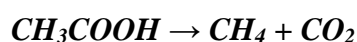
Με την απορρόφηση των προϊόντων της υδρόλυσης από τις κυτταρικές μεμβράνες, τα βακτήρια παράγουν πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) και άλλα προϊόντα. Τα VFAs αποτελούν μια κατηγορία οργανικών οξέων, όπως οξικό οξύ, και μεγαλύτερων οργανικών οξέων, όπως προπιονικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό οξύ. Οι συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων αυτών προϊόντων που παράγονται στο στάδιο της οξεογένεσης, εξαρτώνται από τις συνθήκες που επικρατούν στην αναερόβια χώνευση. Οι συγκεντρώσεις των VFAs μπορεί να αλλάζουν σημαντικά ανάλογα με τις μεταπτώσεις του pH. Η οξεογένεση είναι το ταχύτερο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης καθώς τα βακτήρια που δρουν σε αυτή, έχουν χρόνο αναγέννησης μικρότερο από 36h. Παρότι στο συγκεκριμένο στάδιο η παραγωγή των VFAs δημιουργεί πρόδρομες ουσίες για το τελικό στάδιο της μεθανογένεσης, η περαιτέρω όξυνση των VFAs μπορεί να οδηγήσει σε αποτυχία ολόκληρης της διεργασίας. Επίσης ένα σημαντικό προϊόν της διάσπασης των αμινοξέων είναι η παραγωγή αμμωνίας (NH₃) από την αποαμίνωση, η οποία σε υψηλές συγκεντρώσεις, λειτουργεί ως αναστολέας της αναερόβιας χώνευσης. (15)

1.7.1.3 Οξικογένεση

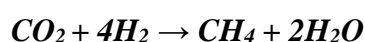
Με την παραγωγή οξικού οξέος από την οξεογένεση, ένα τμήμα του αρχικού υποστρώματος έχει μετατραπεί σε ένα υπόστρωμα κατάλληλο για οξικογένεση. Ωστόσο, άλλα παραγόμενα VFAs δεν έχουν ακόμα πρόσβαση σε μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Η οξικογένεση είναι η διεργασία με την οποία τα ανώτερα VFAs και άλλα ενδιάμεσα μετατρέπονται σε οξικό οξύ. Επίσης παράγεται και υδρογόνο. Το υδρογόνο που παράγεται κατά τη διάρκεια της οξικογένεσης μπορεί κάποιες φορές να αποδειχθεί επιβλαβές για τα οξικογόνα βακτήρια. Όμως, εξαιτίας της παρουσίας υδρογονοτροφικών μεθανογόνων μικροοργανισμών το υδρογόνο καταναλώνεται πολύ γρήγορα. Ταυτόχρονα τα λιπίδια ακολουθούν διαφορετική μέθοδο οξικογένεσης μέσω οξειδωσης και οξεογένεσης, όπου παράγονται οξικό άλας από γλυκερόλη και η οξείδωση δίνει οξικό άλας από LCFAs. (15)

1.7.1.4 Μεθανογένεση

Η παραγωγή μεθανίου είναι το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, όπου τα ενδιάμεσα προϊόντα, δηλαδή το οξικό οξύ, καταναλώνονται από μεθανογόνα βακτήρια και παράγεται μεθάνιο. Το ρόλο των μεθανοπαραγωγών μικροοργανισμών αναλαμβάνουν μια ομάδα αναερόβιων αρχαίων. Για να γίνει κατανοητή η ευαισθησία αυτών των μικροοργανισμών, έχει αποδειχθεί ότι το 99% των κυττάρων τους θανατώθηκαν σε 10h , μετά την έκθεση τους σε οξυγόνο. Επιπλέον οι μεθανοπαραγωγοί μικροοργανισμοί χαρακτηρίζονται και από το μικρό εύρος υποστρωμάτων που επιλέγουν. Ένα ακόμη προϊόν της διεργασίας είναι και το CO₂ , το οποίο είτε απομακρύνεται ως αέριο, είτε μετατρέπεται σε διττανθρακική αλκαλικότητα, ανάλογα με το pH που υπάρχει στη διεργασία. Η μεθανογένεση αποτελείται κατά τα 2/3 της από τη χρήση του οξικού οξέος ως υπόστρωμα, και το άλλο 1/3 από τη χρήση του υδρογόνου ως υπόστρωμα. Η παραγωγή μεθανίου δείχνει να απαιτεί υψηλότερο pH από τα υπόλοιπα στάδια της αναερόβιας χώνευσης. Επιπροσθέτως, οι μεταξοπαραγωγοί μικροοργανισμοί έχουν μεγαλύτερο χρόνο διπλασιασμού εν συγκρίσει με άλλα είδη μικροοργανισμών, ο οποίος είναι περίπου 5-16d. Παρακάτω παρατίθενται οι δύο εξισώσεις που δίνουν το μεθάνιο ως τελικό προϊόν. (15)



Εξίσωση 1 Μετατροπή οξικού οξέος σε μεθάνιο



Εξίσωση 2 Παραγωγή μεθανίου μέσω υδρογόνου

1.7.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

1.7.2.1 Θερμοκρασία

Αναερόβιες διεργασίες εμφανίζονται σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών που μπορεί να είναι ψυχροφιλικό (<20°C) , μεσόφιλο(25-40°C) και θερμοφιλο (45-60°C). Οι θερμοκρασίες που επικρατούν μέσα σε έναν αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης επηρεάζουν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του υποστρώματος, και εκείνο με τη σειρά του επηρεάζει τη θερμοδυναμική και κινητική αντίδραση των βιολογικών διεργασιών που εκτελούνται. Η

αύξηση της θερμοκρασίας συνήθως δίνει αρκετά πλεονεκτήματα όπως η αύξηση του διαλυτού προϊόντος κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης, το οποίο με τη σειρά του γίνεται πιο προσβάσιμο στα βακτήρια. Έτσι αυξάνεται η κινητική της αντίδρασης, μειώνεται η διάρκεια της αντίδρασης, και έτσι και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT). Επίσης, η μικρή αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ποσοστό θνησιμότητας των παθογόνων βακτηρίων, υποβοηθώντας έτσι ακόμη περισσότερο τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Ωστόσο η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει πολλά προβλήματα στη συνολική διεργασία. Με την άνοδο της θερμοκρασίας, αυξάνεται το κλάσμα της ελεύθερης αμμωνίας (NH_3) που είναι ανασταλτικός παράγοντας για τους μικροοργανισμούς. Ειδικά σε θερμοφιλικές συνθήκες η ανασταλτική λειτουργία της αμμωνίας μπορεί να προκαλέσει διαταραχή στην αναερόβια χώνευση. Επίσης με απότομη αύξηση της θερμοκρασίας οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί εισέρχονται σε λανθάνουσα φάση, έως ότου προσαρμοστούν στις νέες θερμοκρασιακές συνθήκες. (16)

1.7.2.2 pH

Το στάδιο της μεθανογένεσης είναι ιδιαίτερα ευάλωτο σε χαμηλές τιμές pH. Η μεθανογένεση αναστέλλεται γρήγορα εφόσον η τιμή του pH βρεθεί κάτω από 6,5. Είναι δυνατόν να εμφανιστεί πτώση του pH σε περίπτωση αύξησης της παραγωγής των οξέων και μείωσης του ρυθμού της απομάκρυνσής τους. Υπάρχουν τρεις τύποι βακτηρίων που εμπλέκονται στην παραγωγή βιοαερίου: τα βακτήρια που δρουν στην υδρόλυση, τα ζυμωτικά βακτήρια, και τα μεθανογόνα βακτήρια. Τα ζυμωτικά βακτήρια δρουν κάτω από μεγάλο εύρος τιμών pH, από 4-8,5 με βέλτιστη τιμή λειτουργίας 5-6. Από την άλλη πλευρά οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί δρουν σε εύρος pH 5,5-8,5 με βέλτιστη τιμή δράσης 6,5-8.

Η πτώση του pH οδηγεί σε αναστολή της διεργασίας της μεθανογένεσης και αυξάνει σημαντικά τα επίπεδα των μη διαχωρισμένων VFAs. Τα διττανθρακικά οξέα που παράγονται από τους μεθανοπαραγωγούς μικροοργανισμούς εμποδίζουν την μείωση του pH που προκαλείται από τα οξεογόνα βακτήρια. Πολύ μεγάλος κίνδυνος για την αποτυχία του συστήματος είναι η συσσώρευση οξέων που μπορεί να γίνει όταν η ποσότητα των πτητικών στερεών αυξανόταν απότομα στον αντιδραστήρα. Τα βακτήρια της οξεογένεσης θα ευδοκίμουν σε τέτοιες συνθήκες παράγοντας μεγάλο φορτίο οργανικών οξέων, με αποτέλεσμα περαιτέρω μείωση του pH κάτω από το 5, πράγμα που είναι θανατηφόρο για τα μεθανογόνα βακτήρια. Τιμές του pH άνω του 8 επίσης είναι τοξικές για τους περισσότερους αναερόβιους οργανισμούς και έχει ως αποτέλεσμα την αναστολή κάθε βιολογικής λειτουργίας. Πολύ υψηλές τιμές pH οφείλονται συνήθως σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αμμωνίας, κάτι που παρεμποδίζει την οξεογένεση. Κάτι τέτοιο μπορεί να αποφευχθεί με αύξηση του οργανικού φορτίου. (16)

1.7.2.3 Αναλογία C:N

Οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης χρειάζονται κάποια βασικά στοιχεία για την επιβίωση και ανάπτυξή τους. Ένα από τα κύρια θρεπτικά στοιχεία είναι το άζωτο που απαιτείται για τη σύνθεση αμινοξέων, πρωτεϊνών κλπ. τα οποία μπορούν να μετατραπούν σε αμμωνία, μια ρυθμιστική ένωση για την εξουδετέρωση της οξεογενετικής διεργασίας. Όλες λοιπόν οι πρώτες ύλες της αναερόβιας χώνευσης πρέπει να περιέχουν θρεπτικά στοιχεία και ιχνοστοιχεία για να την

αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Ο λόγος C:N:P ο οποίος είναι 100:3:1, προσφέρεται για υψηλή απόδοση μεθανίου. Μεγάλες αποκλίσεις από την παραπάνω αναλογία μπορεί να οδηγήσουν σε ανεπάρκεια ρυθμιστικής ικανότητας ή ανεπάρκεια σε θρεπτικά συστατικά που δρουν για την ανάπτυξη μικροοργανισμών. (16)

1.7.2.4 Οργανικό Φορτίο

Σε υψηλούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης λαμβάνει χώρα μια γρήγορη μικροβιακή ανάπτυξη, αλλά είναι πολύ εύκολο να υπάρξει δηλητηρίαση των μικροοργανισμών ή συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων και άλλων παρεμποδιστών. Σε χαμηλούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης, οι μικροοργανισμοί δεν έχουν αρκετή τροφή για να αναπτυχθούν. Σε υψηλό οργανικό φορτίο οι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να καταναλώσουν όλα τα οργανικά οξέα και έτσι προκαλείται οξύνιση της διεργασίας. Το οργανικό φορτίο προσδιορίζεται κυρίως από την πρώτη ύλη που τροφοδοτείται και τη θερμοκρασία του αντιδραστήρα.(16)

1.7.2.5 Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time) αναφέρεται στο μέσο χρόνο που παραμένει η λάσπη μέσα σε έναν αντιδραστήρα. Μπορεί να εκφρασθεί ως το πηλίκο του όγκου του αντιδραστήρα ως προς την παροχή τους. Δηλαδή: $q = \frac{V}{Q}$

q: Υδραυλικός χρόνος παραμονής

V: όγκος αντιδραστήρα

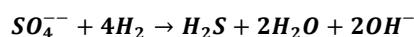
Q: παροχή αντιδραστήρα

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής σχετίζεται άμεσα με το οργανικό φορτίο. Μικρός υδραυλικός χρόνος παραμονής αντιστοιχεί σε υψηλότερο ρυθμό οργανικής φόρτισης. Οι μικρότεροι HRTs συνδέονται συνήθως με οξύνιση του περιεχομένου του αντιδραστήρα λόγω συσσώρευσης των VFAs, κάτι το οποίο φέρει ανασταλτική επίδραση στους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Εντούτοις, βραχύτεροι HRTs προσφέρονται για αυξημένες αποδόσεις και μειωμένο κόστος εγκατάστασης. Για την πέψη των λιγνοκυτταρικών αποβλήτων χρειάζονται υψηλότεροι HRTs, εξαιτίας της πιο σύνθετης δομής τους. Γενικότερα, σε αναερόβιες χωνεύσεις μεσόφιλης φάσης, οι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής κυμαίνονται από 15-30d. Ωστόσο μετά από διάφορες έρευνες πάνω σε αστικά απόβλητα, το υψηλότερο όφελος για τους αντιδραστήρες αυτούς προκύπτει από διεργασίες με χαμηλό ρυθμό οργανικής φόρτισης και υψηλό υδραυλικό χρόνο παραμονής. (15)

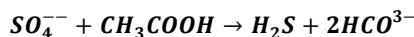
1.7.2.6 Θεϊκά άλατα

Η επίδραση των θειικών αλάτων στην αναερόβια χώνευση είναι μία σύνθετη διεργασία. Αρχικά, η μειωμένη παρουσία θειικών ενώσεων έχει ανασταλτικό χαρακτήρα στην διεργασία για όλους τους μικροοργανισμούς. Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί ανταγωνίζονται τους μικροοργανισμούς που μειώνουν τα θειικά άλατα για το οξικό οξύ, εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης θείου. Παρόλα αυτά η μείωση των θειικών ενώσεων και

αλάτων οδηγεί σε αύξηση του pH, αλλά αφήνει στο σύστημα αέριο υδρόθειο(H₂S). Αυτό απεικονίζεται στις παρακάτω εξισώσεις:



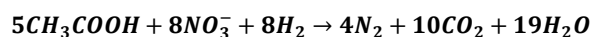
Εξίσωση 3 Δημιουργία υδρόθειου από υδρογόνο



Εξίσωση 4 Δημιουργία υδρόθειου από μεθάνιο

1.7.2.7 Απονιτροποίηση

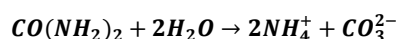
Οι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στην διεργασία της απονιτροποίησης έχουν υψηλότερη απόδοση κυτταρικής ανάπτυξης ανά μονάδα καταναλισκόμενου υποστρώματος απ' ό,τι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, και ανταγωνίζονται την ίδια πηγή άνθρακα και ηλεκτρονίων. Έτσι στην αναερόβια χώνευση η παρουσία νιτρικών λειτουργεί εξαιρετικά ανασταλτικά στη παραγωγή μεθανίου εξαιτίας του γεγονότος ότι οι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στην απονιτροποίηση δρουν ανταγωνιστικά ως προς τους μεθανογόνους για την ίδια πηγή άνθρακα. Η παρακάτω εξίσωση δείχνει την αντίδραση των νιτρικών ανιόντων με το οξικό οξύ με σκοπό την παραγωγή αζώτου:



Εξίσωση 5 Εξίσωση απονιτροποίησης

1.7.2.8 Αμμωνία

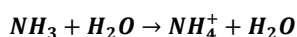
Το άζωτο με τη μορφή NH₄-N απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για τη σύνθεση της κυτταρικής τους δομής. Τέτοιας μορφής άζωτο λαμβάνεται από αζωτούχες ενώσεις που υπάρχουν μέσα στο οργανικό φορτίο, κυρίως πρωτεΐνες και ουρία. Η αμμωνία παράγεται από την υδρόλυση των πρωτεϊνών και της ουρίας. Η ουρία υδρολύεται εύκολα και δίνει αμμωνία και διοξείδιο του άνθρακα. Η αποσύνθεση της ουρίας φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση:



Εξίσωση 6 Απομάκρυνση ουρίας

Επίσης τα υδρολυτικά βακτήρια υδρολύουν αμινοξέα και τα προϊόντα της υδρόλυσης είναι αμμωνία, υδρογόνο διοξείδιο του άνθρακα και VFAs. Η απελευθέρωση της αμμωνίας από την αποσύνθεση της ουρίας και η υδρόλυση των αμινοξέων είναι η κύρια παράμετρος αύξησης του ρυθμιστικού διαλύματος διττανθρακικού αμμωνίου, δηλαδή της αλκαλικότητας. Επίσης πρόκειται για μια σημαντική παράμετρος για τον έλεγχο του pH και τη γενικότερη σταθερή κατάσταση της αναερόβιας χώνευσης. Η παρουσία των VFAs μπορεί να μειώνει την παρουσία του ρυθμιστικού διαλύματος, αλλά από τον σχηματισμό αζώτου

αυξάνει τη συγκέντρωση του διττανθρακικού άλατος και σταθεροποιείται η διεργασία. Όμως γενικά, η αμμωνία αναστέλλει τη μεθανογένεση. Υπάρχουν δύο μηχανισμοί με τους οποίους αποδεικνύεται η ανασταλτική δράση της αμμωνίας. Ο πρώτος είναι η αναστολή της λειτουργίας των μεθανογόνων βακτηρίων από την αμμωνία και ο δεύτερος είναι ότι η ελεύθερη αμμωνία εισέρχεται στα κυτταρικά τοιχώματα των βακτηρίων και μετατρέπεται σε αμμωνιακά κατιόντα όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση. (16)



Εξίσωση 7 Μετατροπή αμμωνίας σε αμμωνιακά κατιόντα

1.7.2.9 Χημική σύσταση του υποστρώματος

Η χημική σύσταση του υποστρώματος είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που διαμορφώνουν την σύσταση του πληθυσμού των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται στην αναερόβια χώνευση. Συνήθως τα βακτήρια που επικρατούν, μεταβολίζουν και ανόργανα αλλά και οργανικά συστατικά της τροφοδοσίας. Κάποια συστατικά πολυσύνθετων υποστρωμάτων, όπως η λιγνίνη, είναι δύσκολα βιοαποδομήσιμα οπότε δεν γίνεται πλήρη απομάκρυνση του οργανικού μέρους των αποβλήτων. Τα ζυμώσιμα απόβλητα πρέπει να εμφανίζουν επαρκείς ποσότητες θρεπτικών συστατικών (άζωτο, φώσφορος), ιχνοστοιχείων και θείου. Αν αυτά τα συστατικά δεν βρίσκονται σε επαρκή ποσότητα, κρίνεται αναγκαία η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας αυτών ώστε να γίνει σωστά η διεργασία. Ως βέλτιστη αναλογία θρεπτικών στοιχείων άνθρακα, αζώτου, φωσφόρου και θείου είναι: C:N:P:S → 600:15:5:1(17). Η ανεπαρκής ποσότητα θρεπτικών στοιχείων και ιχνοστοιχείων, καθώς και η πάρα πολύ υψηλή δυνατότητα χώνευσης του υποστρώματος μπορούν να προκαλέσουν παρεμπόδιση και πολλές διαταραχές στη διεργασία.

Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, λόγω του περίπλοκου ενζυμικού συστήματός τους, για την ορθή λειτουργία τους έχουν απαιτήσεις σε ιχνοστοιχεία όπως ο σίδηρος (Fe), το κοβάλτιο (Co), το νικέλιο (Ni), το βάριο (Ba), το μολυβδαίνιο (Mo), ο χαλκός (Cu), το ασβέστιο (Ca), ο ψευδάργυρος (Zn), το σελήνιο (Se). Ο ρόλος των ιχνοστοιχείων είναι πάρα πολύ σημαντικός για την ορθή ενζυμική λειτουργία, και κυρίως για τη μετατροπή του οξικού οξέος σε μεθάνιο.

1.7.2.10 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids) είναι μονοκαρβοξυλικά αλειφατικά οξέα (C₂-C₇) τα οποία έχουν χαμηλό μοριακό βάρος. Κάποια από αυτά είναι το οξικό οξύ, το προπιονικό οξύ, το βουτυρικό οξύ κ.α. Αποτελούν πολύ σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα και μεταβολίτες σε βιολογικές διεργασίες, όπως η αναερόβια χώνευση. Η παρουσία τους δηλώνει σε ένα τέτοιο σύστημα έντονη βακτηριακή δραστηριότητα.

Στην αναερόβια χώνευση, η ευστάθεια της διεργασίας κρίνεται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση των VFAs. Ωστόσο η συσσώρευσή τους οδηγεί σε πτώση του pH εντός του αντιδραστήρα, όπως προαναφέρθηκε. Η παρουσία των VFAs και η συγκέντρωσή τους μπορεί να δώσει πολύ χρήσιμα συμπεράσματα για την κατάσταση μέσα σε έναν

αντιδραστήρα στον οποίο πραγματοποιείται η αναερόβια χώνευση αλλά και για τη σταθερότητα της διεργασίας γενικότερα.

1.7.2.11 Τοξικές ενώσεις

Γενικά υπάρχουν πάρα πολλές τοξικές ενώσεις που μπορεί να αναστείλουν τη λειτουργία των μικροοργανισμών και να οδηγήσουν το σύστημα σε αποτυχία. Κάποιες από αυτές τις ενώσεις μπορεί να παραχθούν μέσα στο σύστημα ή να εισέλθουν μαζί με το οργανικό μέρος των αποβλήτων μέσω της τροφοδοσίας. Ενδεικτικά κάποιες τοξικές ουσίες είναι: οξυγόνο, θειούχα και θειικά ιόντα σε συγκεντρώσεις άνω των 200mg/L, βαρέα μέταλλα(Cu²⁺, Cd²⁺, Cr⁶⁺, Pb²⁺, Ni²⁺,Zn²⁺,Fe³⁺,Mn²⁺,Co²⁺) , χλωριωμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες με συγκεντρώσεις άνω των 18 mg/L, αρωματικές ενώσεις και φορμαλδεΐδη σε συγκεντρώσεις άνω των 100mg/L.

1.7.2.12 Μακρές αλυσίδες λιπαρών οξέων (LCFAs)

Τα LCFAs (Long Chain Fatty Acids) είναι λιπαρά οξέα, όπως τα λιπίδια, συνδεδεμένα με γλυκερόλη, διάφορες αλκοόλες ή άλλες ομάδες υδρογονανθράκων μέσω δεσμού εστέρα ή αιθέρα. Κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης, τα LCFAs αποικοδομούνται σε μικρότερα λιπαρά οξέα. Τα οξέα αυτά στη συνέχεια μετατρέπονται σε οξικό οξύ και υδρογόνο, τα οποία καταναλώνονται από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς και παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Έχει παρατηρηθεί ότι το βιοαέριο που παράγεται από LCFAs έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μεθάνιο, σε σύγκριση με το βιοαέριο που παράγεται από υδρογονάνθρακες και πρωτεΐνες. Παρόλα αυτά η παραγωγή του βιοαερίου, και γενικότερα η αναερόβια χώνευση, παρεμποδίζεται από την ύπαρξη των LCFAs στο εσωτερικό του αντιδραστήρα σε μεγάλες συγκεντρώσεις (50mg/L). Τα LCFAs, πιο συγκεκριμένα, έχουν σοβαρές παρεμποδιστικές επιδράσεις στην αναερόβια χώνευση των μικροοργανισμών, ιδιαίτερα για τους μεθανογόνους και οξικογόνους μικροοργανισμούς. (27)

2. Συστήματα αναερόβιας χώνευσης

Η επιλογή ενός αντιδραστήρα για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου, το οικονομικό κόστος κ.α.

Σύμφωνα με τον Lettinga(1995) ένα αποδοτικό σύστημα αναερόβιας χώνευσης πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Υψηλό ποσοστό κατακράτησης της ενεργής βιομάζας μέσα στον αντιδραστήρα, ώστε να γίνεται σωστά η αναερόβια χώνευση και να μην φεύγει αυτή μαζί με την εκροή του αποβλήτου.
- Ορθή επαφή μεταξύ της βιομάζας και του εισερχόμενου αποβλήτου. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγονται τα νεκρά διαστήματα στον αντιδραστήρα και είναι ενεργή η

διεργασία σε όλο τον όγκο του και υποβαθμίζεται όλη η ποσότητα των επεξεργαζόμενων αποβλήτων από τους μικροοργανισμούς.

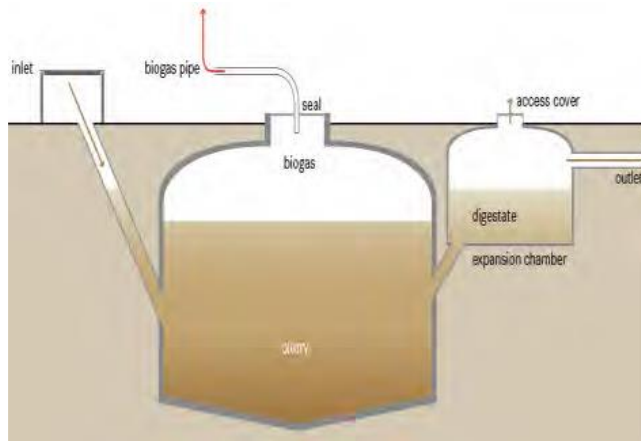
- Υψηλούς ρυθμούς αντιδράσεων και πλήρη συμμετοχή σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας ή ενέργειας.
- Ελαστικότητα της βιομάζας να καταφέρνει να προσαρμόζεται σε πολλαπλούς τύπους αποβλήτων σε μικρό χρονικό διάστημα.
- Χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις ώστε η διεργασία να είναι φιλική για το περιβάλλον και οικονομικά εφικτή. (18)

2.1 Κατηγοριοποίηση αντιδραστήρων αναερόβιας χώνευσης

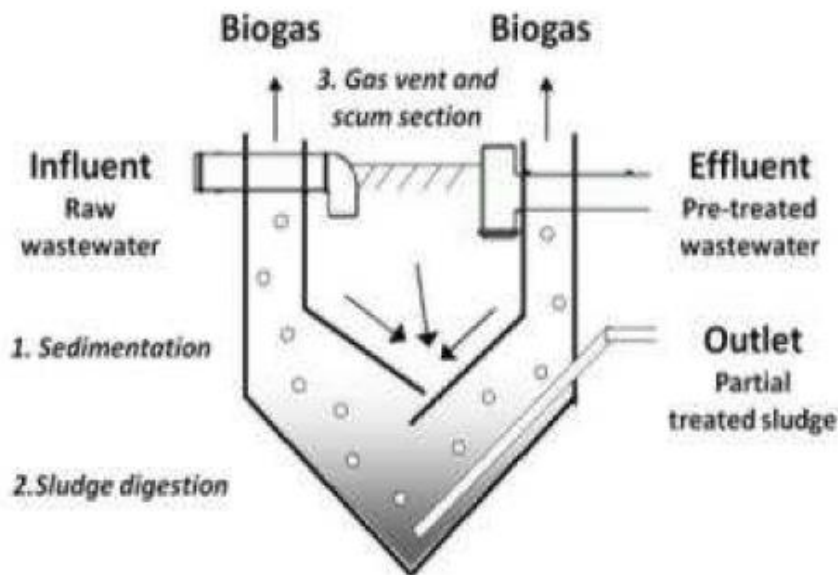
Η κατηγοριοποίηση των αναερόβιων αντιδραστήρων γίνεται με κύριο χαρακτηριστικό το ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιείται η χώνευση. Έτσι δημιουργούνται δυο μεγάλες κατηγορίες, οι αντιδραστήρες χαμηλού και υψηλού ρυθμού. Οι διαφορές μεταξύ τους είναι πολλές, και όσον αφορά το μέγεθος, αλλά και την απόδοση και την αρχή λειτουργίας τους.

2.1.1 Αντιδραστήρες χαμηλού ρυθμού

Πρόκειται για το πρώτο είδος αναερόβιων αντιδραστήρων που αναπτύχθηκαν. Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι δεν υπάρχει ανάδευση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και είναι και το κύριο σημείο διαφοράς τους με τους αντιδραστήρες υψηλού ρυθμού. Βέβαια αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει ικανοποιητική επαφή μεταξύ της βιομάζας και του εισερχόμενου αποβλήτου, επομένως δεν υπάρχει σωστή εκμετάλλευση του όγκου του αντιδραστήρα, καθώς κάποια τμήματά του καταλήγουν άχρηστα. Υπάρχουν διάφορες διατάξεις τέτοιων αντιδραστήρων όπως οι σηπτικές δεξαμενές και οι δεξαμενές Imhoff. Κοινό χαρακτηριστικό των δυο δεξαμενών είναι ότι το απόβλητο εισάγεται από το επάνω μέρος των δεξαμενών και το οργανικό μέρος, δηλαδή τα στερεά καθιζάνουν με τη βοήθεια της βαρύτητας. Έτσι αποδομείται μόνο το οργανικό μέρος των αποβλήτων και το διαλυτό μέρος, λόγω της απουσίας ανάδευσης δεν αποδομείται και εξάγεται από τη δεξαμενή πλήρως ανεκμετάλλευτο με το ποσοστό του ανεκμετάλλευτου μέρους να κυμαίνεται μεταξύ 30-50%. Επιπλέον η παραγωγή βιοαερίου στην περίπτωση των σηπτικών δεξαμενών προκαλεί προβλήματα καθιζιμότητας όπως παράγεται και έχει ανοδική ροή. Κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει στις δεξαμενές Imhoff, αφού υπάρχει η κατάλληλη διάταξη και το παραγόμενο βιοαέριο διοχετεύεται σε ξεχωριστό χώρο και δεν προκαλεί αιώρηση στο απόβλητο. Μια ακόμη διάταξη αντιδραστήρων χαμηλού ρυθμού είναι οι αναερόβιες λίμνες. Είναι μια παρόμοια διάταξη με τις άλλες δύο, όμως στη συγκεκριμένη περίπτωση υπάρχει ανάδευση εξαιτίας του παραγόμενου βιοαερίου, και θερμική ανάδευση λόγω του ηλίου και του ανέμου, λόγω του γεγονότος ότι είναι εκτεθειμένη στις καιρικές συνθήκες. Το ποσοστό απομάκρυνσης κυμαίνεται μεταξύ 50-70% για υδραυλικό χρόνο παραμονής 2-5d. το ποσοστό απομάκρυνσης μπορεί να αυξηθεί στο 80% με αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής.



Εικόνα 8 Σηπτική δεξαμενή(19)



Εικόνα 8 Δεξαμενή Imhoff(20)

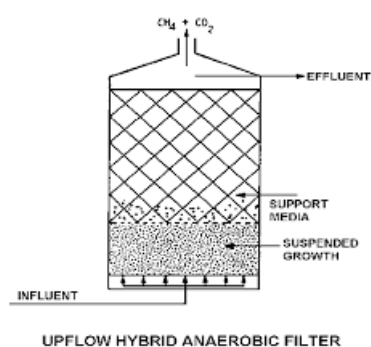
2.1.2 Αντιδραστήρες υψηλού ρυθμού

Η ταχύρυθμη αναερόβια χώνευση βασίζεται στην ανάπτυξη μικροοργανισμών προσκολλημένων σε στερεή επιφάνεια και παρουσιάζει πλεονεκτήματα στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων μέτριας οργανικής ισχύος, με ελάχιστα αιωρούμενα στερεά. Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού σχηματίζοντας έτσι βιολογικό στρώμα (biofilm) ή προσκολλώνται μεταξύ τους δημιουργώντας συσσωματώματα.(24) Ως αποτέλεσμα επιτυγχάνονται πολύ καλύτερες απομακρύνσεις οργανικού και διαλυτού φορτίου στον ίδιο ή ακόμη και σε μικρότερο υδραυλικό χρόνο παραμονής, απ' ότι αντίστοιχα στους αντιδραστήρες χαμηλού ρυθμού. Κάτι τέτοιο δίνει τη δυνατότητα για αντιδραστήρες μικρότερου όγκου και κατά συνέπεια μικρότερου κόστους κατασκευής. Μια ακόμη βασική διαφορά μεταξύ των δύο ειδών βιοαντιδραστήρων είναι ότι στους αντιδραστήρες χαμηλού ρυθμού ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ταυτίζεται με

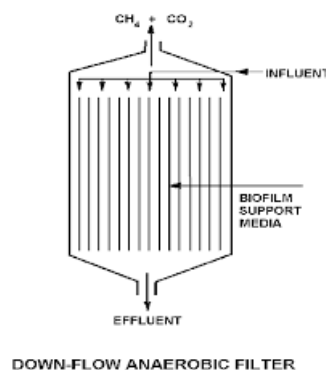
τον χρόνο παραμονής των στερεών (SRT). Κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει στους αντιδραστήρες υψηλού ρυθμού, καθώς εκείνοι έχουν ειδικούς μηχανισμούς στο εσωτερικό τους, οι οποίοι συγκρατούν τα στερεά. Τα κυριότερα είδη αντιδραστήρων υψηλού ρυθμού είναι τα αναερόβια φίλτρα, οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης, οι αντιδραστήρες εκτεταμένης κλίνης και ή κλίνη ανοδικής ροής.

2.1.2.1 Αναερόβια Φίλτρα

Τα αναερόβια φίλτρα εμφανίστηκαν τη δεκαετία του '60 και οι εφαρμογές τους ήταν περιορισμένες καθώς το κόστος τους ήταν πολύ υψηλό. Πιο συγκεκριμένα, το κόστος του πληρωτικού υλικού που χρησιμοποιούταν στα φίλτρα ήταν κάποιες φορές πολύ υψηλό έως και απαγορευτικό, καθώς οριακά άγγιζε το κόστος κατασκευής του ίδιου του αντιδραστήρα. Το πληρωτικό υλικό που χρησιμοποιείται μπορεί να είναι απλό βότσαλο έως και κάποιο σύνθετο υλικό το οποίο θα έχει υψηλό ποσοστό επιφάνειας κάλυψης ανά μονάδα όγκου τάξης μεγέθους $100\text{m}^2/\text{m}^3$. Ο συγκεκριμένος τύπος αντιδραστήρα απευθύνεται σε αστικά και βιομηχανικά απόβλητα. Τα απόβλητα πρέπει να έχουν υψηλό ποσοστό διαλυτού ρυπαντικού φορτίου, ώστε να μην φραγεί το πληρωτικό υλικό. Δυο είδη διάταξης υπάρχουν στα αναερόβια φίλτρα, τα φίλτρα ανοδικής και καθοδικής ροής. Παρακάτω παρατίθενται εικόνες και των δύο ειδών.



Εικόνα 9 Αναερόβιο φίλτρο ανοδικής ροής

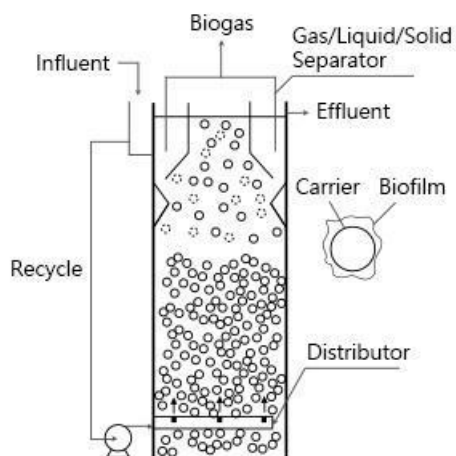


Εικόνα 11 Αναερόβιο φίλτρο καθοδικής ροής

2.1.2.2 Αντιδραστήρας Ρευστοστερεάς Κλίνης

Ο αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης (fluidized-bed reactor) περιέχει στο εσωτερικό του πληρωτικό υλικό μικρής όμως διαμέτρου κόκκων $0,3\text{mm}$, ενώ πλέον υπάρχει και πληρωτικό υλικό συνθετικής μορφής. Το απόβλητο εισάγεται στον αντιδραστήρα από τον πυθμένα της δεξαμενής και έχει ανοδική ροή. Σε αυτό το είδος αντιδραστήρων ιδιαίτερο χαρακτηριστικό είναι οι υψηλές ταχύτητες της ανοδικής αυτής ροής, που αγγίζουν τα 20m/hr , με αποτέλεσμα όλο το σύνολο του όγκου του αντιδραστήρα να είναι ενεργό. Για να υπάρξουν τέτοιες ταχύτητες στην ανοδική ροή, πρέπει να υπάρχει και ανακυκλοφορία του εξερχόμενου αποβλήτου εξωτερικά της δεξαμενής. Με την ανακυκλοφορία επιτυγχάνεται αραίωση του επεξεργασμένου αποβλήτου με νέο, κάτι που σημαίνει καλύτερη επεξεργασία της συνολικής τροφοδοσίας μέσα στην κλίση και μεγαλύτερη ευελιξία στις αλλαγές του υδραυλικού χρόνου παραμονής εφόσον είναι επιθυμητό κάτι τέτοιο. Επιπλέον εμφανίζεται μεγαλύτερη αντοχή σε πιθανή ύπαρξη τοξικών ουσιών ή κάποιου άλλου ανασταλτικού

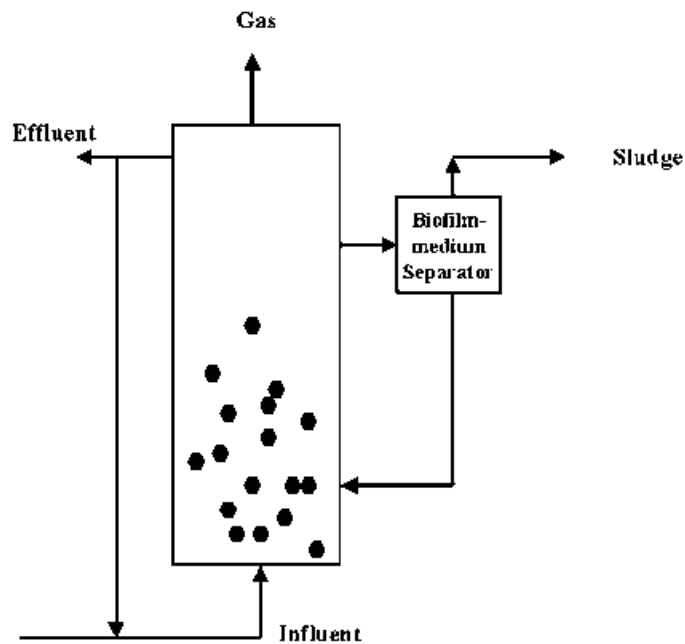
παράγοντα. Τέλος, πολύ μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η διάταξη εκροής του αντιδραστήρα, που δεν επιτρέπει την έκπλυση της βιομάζας, και η διάταξη εισροής, η οποία έχει δύο ή και περισσότερα κανάλια τροφοδοσίας τα οποία εναλλάσσονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Έτσι δεν δημιουργούνται προβλήματα προτιμητέας ροής και δεν εμφανίζονται νεκρά τμήματα στον αντιδραστήρα. Παρακάτω ακολουθεί σχετικά σχεδιάγραμμα λειτουργίας του αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης.



Εικόνα 10 Αντιδραστήρας Ρευστοστερεάς Κλίνης

2.1.2.3 Αντιδραστήρας εκτεταμένης κλίνης

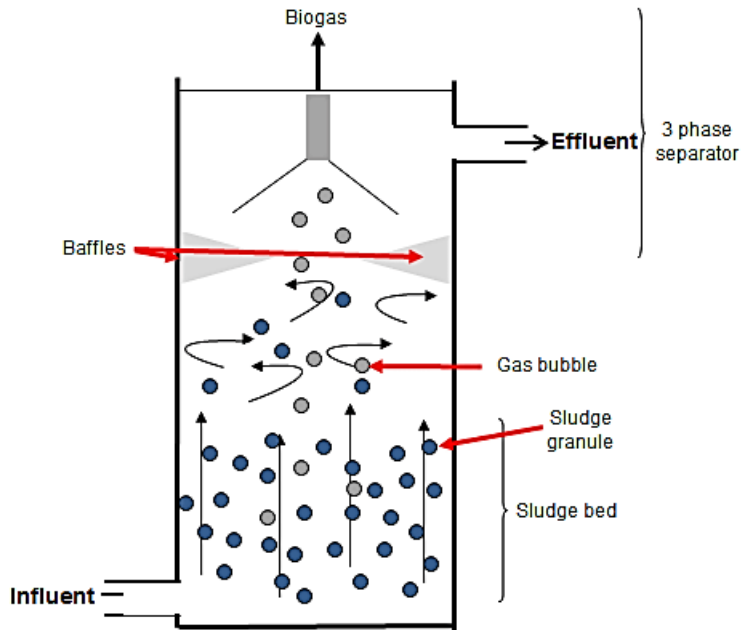
Οι αντιδραστήρες εκτεταμένης κλίνης (expanded bed reactor) δεν διαφέρουν πολύ από την παραπάνω κατηγορία αντιδραστήρων υψηλού ρυθμού. Και σε αυτή την περίπτωση αντιδραστήρα η τροφοδοσία του αποβλήτου γίνεται από τον πυθμένα και υπάρχει ανακυκλοφορία εξωτερικά με κύριο στόχο την ανάμιξη του μερικώς επεξεργασμένου αποβλήτου με νέο. Η μόνη διαφορά με τους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης είναι ότι η ταχύτητα της ανοδικής ροής είναι αρκετά χαμηλότερη, γι' αυτό και ο συγκεκριμένος τύπος αντιδραστήρα είναι περισσότερο χρήσιμος στο στάδιο της καθίζησης όπου και γίνεται επεξεργασία του οργανικού φορτίου με καθίζηση και του διαλυτού φορτίου.



Εικόνα 11 Αντιδραστήρας Εκτεταμένης Κλίνης

2.1.2.4 Αντιδραστήρας αναερόβιας κλίνης ανοδικής ροής

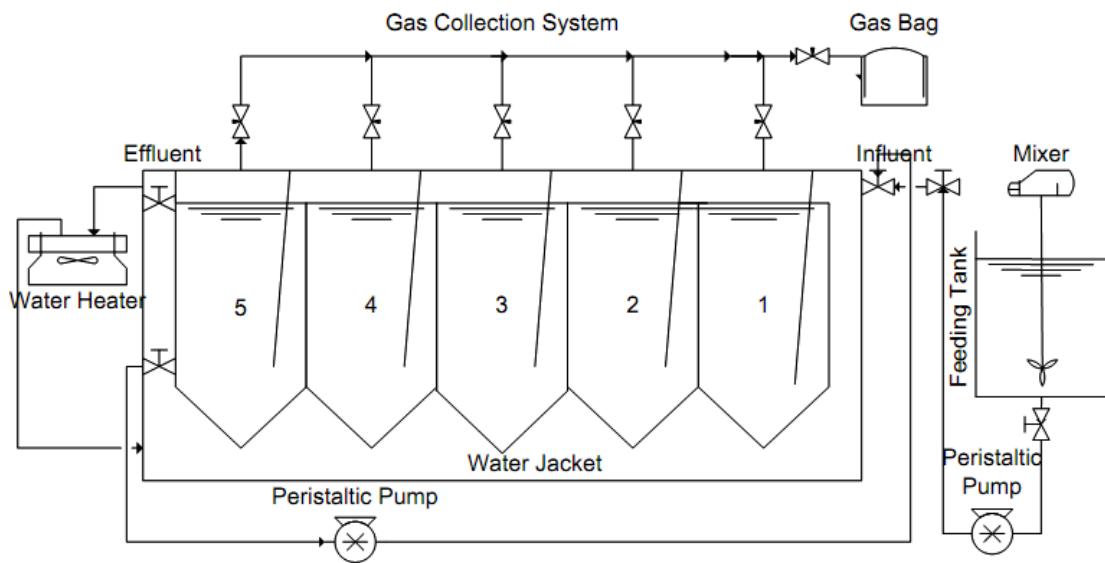
Οι αντιδραστήρες αναερόβιας κλίνης ανοδικής ροής (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors, UASBR) είναι το πιο διαδεδομένο είδος αντιδραστήρων υψηλής ροής. Οι αντιδραστήρες αυτοί χωρίζονται σε δύο τμήματα. Το πρώτο τμήμα είναι αυτό της χώνευσης. Το τμήμα της χώνευσης χωρίζεται σε δύο επιμέρους περιοχές το πρώτο στρώμα και το δεύτερο στρώμα. Στο πρώτο στρώμα πραγματοποιείται η αναερόβια χώνευση και είναι το πιο πυκνό, αφού όλο το στρώμα της βιομάζας έχει καθιζάνει στον πυθμένα της δεξαμενής. Το απόβλητο εισέρχεται στον αντιδραστήρα μέσω καναλιών όδευσης και έγχυσης, ώστε το απόβλητο να καλύπτει όλη την οριζόντια επιφάνεια του αντιδραστήρα. Η ταχύτητα της ανοδικής ροής είναι πολύ μικρή, της τάξεως των 0,7m/hr, κάτι που σημαίνει ότι δεν εμφανίζεται αιώρηση της βιομάζας. Το δεύτερο στρώμα εμφανίζεται στην περιοχή της χώνευσης και είναι λιγότερο πυκνό, εξαιτίας της ανοδικής ροής που αναφέρθηκε πιο πάνω. Η δεύτερη περιοχή, η περιοχή της καθίζησης, δημιουργείται από την ύπαρξη διάταξης του διαχωριστήρα. Εκεί εμφανίζεται ο διαχωρισμός των τριών φάσεων που συνυπάρχουν στον αντιδραστήρα, της βιομάζας (στερεή φάση), του παραγόμενου βιοαερίου (αέρια φάση), και του υγρού αποβλήτου (υγρή φάση). Το παραγόμενο βιοαέριο συλλέγεται με ειδική διάταξη που υπάρχει εντός του διαχωριστήρα, ενώ τα στερεά απόβλητα που αιωρούνται στα ανώτερα στρώματα, εξαιτίας του πολύ μικρού βάρους τους, δεν εκπλένονται λόγω του διαχωριστήρα μειώνοντας έτσι την ταχύτητα του ρευστού. Παρακάτω παρατίθεται μια εικόνα του προαναφερθέντος αντιδραστήρα.



Εικόνα 12 Αντιδραστήρας αναερόβιας κλίνης ανοδικής ροής (21)

2.1.2.5 Αντιδραστήρας με ανακλαστήρες

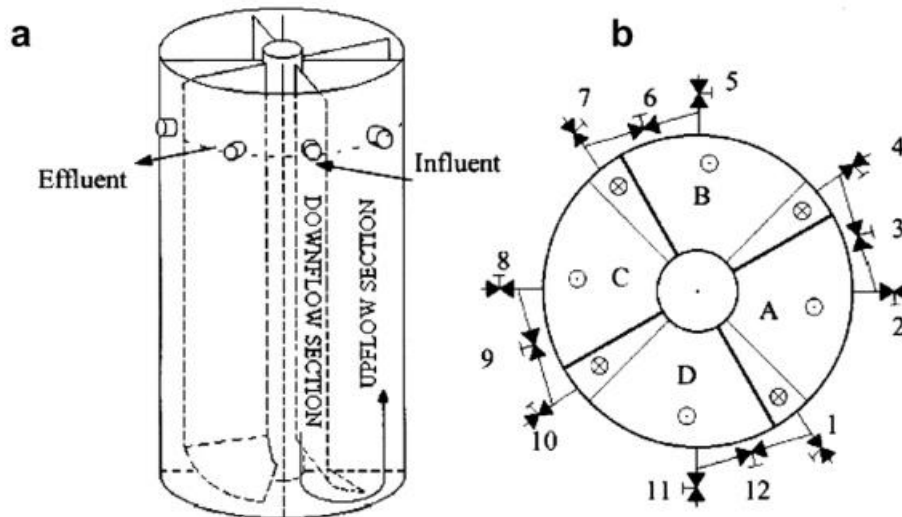
Οι αντιδραστήρες με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR), ουσιαστικά είναι ένας συνδυασμός διαφόρων αντιδραστήρων, όπως οι σηπτικές δεξαμενές και οι αντιδραστήρες αναερόβιας κλίνης ανοδικής ροής. Σε αυτή την κατηγορία αντιδραστήρων εμφανίζεται μια σειρά κατακόρυφων ανακλαστήρων που κατευθύνουν τα απόβλητα από κάτω (εισορή) προς τα πάνω (εκροή). Η ροή των αποβλήτων, ανοδική και καθοδική, δεν επιτρέπει την έκπλυση των μικροοργανισμών, πράγμα που σημαίνει ότι σε έναν ABR διατηρείται συνέχεια ενεργή βιολογική λάσπη, χωρίς περαιτέρω εξωτερικές επεμβάσεις υπό τη μορφή μέσων σταθεροποίησης. Οι μικροοργανισμοί στο εσωτερικό των επιμέρους αντιδραστήρων έχουν την τάση να αυξάνονται και να καθιζάνουν, καθώς ταυτόχρονα παράγουν βιοαέριο και έχουν την τάση να κινούνται προς την έξοδο, όμως με πολύ αργό ρυθμό. Κάτι τέτοιο σημαίνει ότι οι αντιδραστήρες με ανακλαστήρες έχουν πολύ υψηλούς χρόνους παραμονής στερεών, της τάξης των 100d, και υδραυλικούς χρόνους παραμονής περίπου στις 20h. Η αργή οριζόντια κίνηση των αποβλήτων δίνει τη δυνατότητα στο απόβλητο να έρθει εξ' ολοκλήρου σε επαφή με την ενεργό βιομάζα καθώς διέρχεται αυτό μέσα από τα επιμέρους τμήματα του ABR. Οι επιμέρους αντιδραστήρες παρουσιάζουν σύντομους HRTs, με τιμές μεταξύ 6-20h. (20)



Εικόνα 15 Σύστημα αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (22)

2.1.2.6 Περιοδικός Αναερόβιος Αντιδραστήρας με Ανακλαστήρες

Οι περιοδικοί αναερόβιοι αντιδραστήρες με ανακλαστήρες (Periodic Anaerobic Baffled Reactor, PABR) αποτελούνται από δυο ομόκεντρους κυλίνδρους και η περιοχή μεταξύ των κυλίνδρων διαχωρίζεται με παρόμοιο τρόπο όπως στους ABRs. Η διαφορά είναι ότι τα επιμέρους τμήματα είναι τοποθετημένα στο χώρο με κυκλικό τρόπο στη δακτυλοειδή περιοχή. Η τροφοδοσία εισέρχεται στο σύστημα διαμέσου ενός ανοίγματος προς το τμήμα καθοδικής ροής, φτάνει στο τμήμα ανοδικής ροής, περνά κάτω από το διάφραγμα και εισέρχεται ξανά στο επόμενο τμήμα μέσω εξωτερικών σωλήνων για να επαναληφθεί η ίδια διαδικασία. Το απόβλητο εξέρχεται από το σύστημα του PABR μέσω του τμήματος ανοδικής ροής του τελευταίου διαμερίσματος, στο τμήμα, δηλαδή, εκροής. Η παρακάτω εικόνα απεικονίζει αναλυτικά ένα σύστημα PABR τεσσάρων διαμερισμάτων. Τα τέσσερα διαμερίσματα μεταβάλλονται περιοδικά με την ενεργοποίηση και απενεργοποίηση των 12 βαλβίδων της εξωτερικής σωλήνωσης. (23)



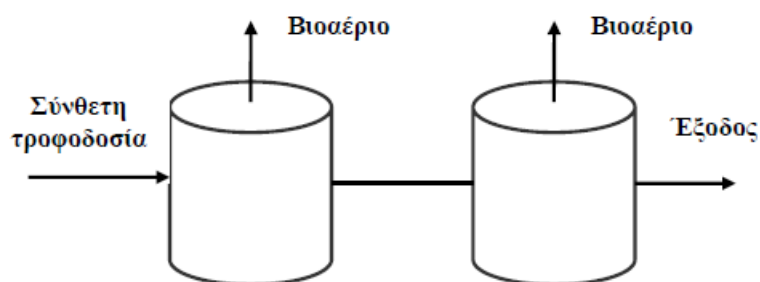
Εικόνα 16 Περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (α) εμπρόσθια όψη PABR 4 διαμερισμάτων (β) κάτοψη PABR 4 διαμερισμάτων

2.1.2.7 Συνδυασμός συστημάτων αναερόβιας χώνευσης

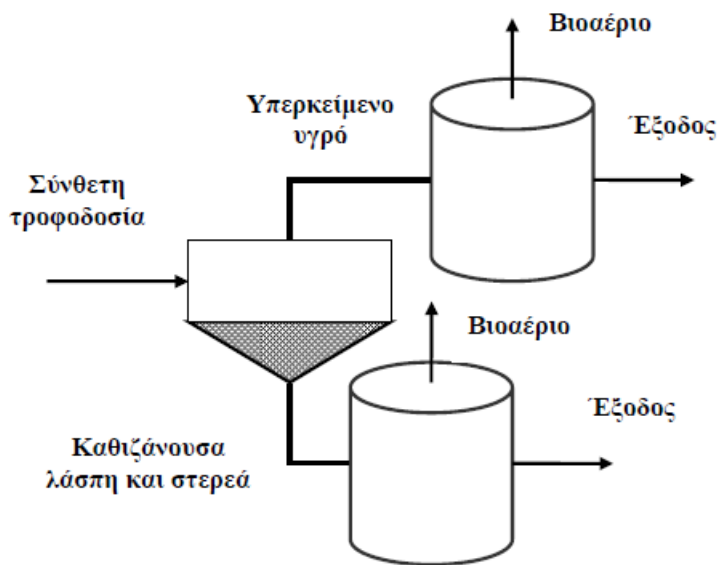
Όλα τα συστήματα αναερόβιας χώνευσης που αναφέρθηκαν παραπάνω είναι δυνατό να συνδυαστούν μεταξύ τους με σκοπό ένα καλύτερο αποτέλεσμα στη συνολική διεργασία. Ανάλογα με τη διάταξη που χρησιμοποιείται, διακρίνονται οι παρακάτω κατηγορίες διεργασιών:

- Τις διεργασίες δύο ή και περισσότερων σταδίων, οι οποίες περιλαμβάνουν αναερόβιους αντιδραστήρες οι οποίοι είναι διατεταγμένοι σε σειρά.
- Τις διεργασίες δύο ή και περισσότερων σταδίων, οι οποίες περιλαμβάνουν αναερόβιους αντιδραστήρες οι οποίοι είναι διατεταγμένοι παράλληλα.
- Τις διεργασίες δύο φάσεων, στις οποίες η ζύμωση και η παραγωγή μεθανίου γίνονται σε ξεχωριστούς αντιδραστήρες.

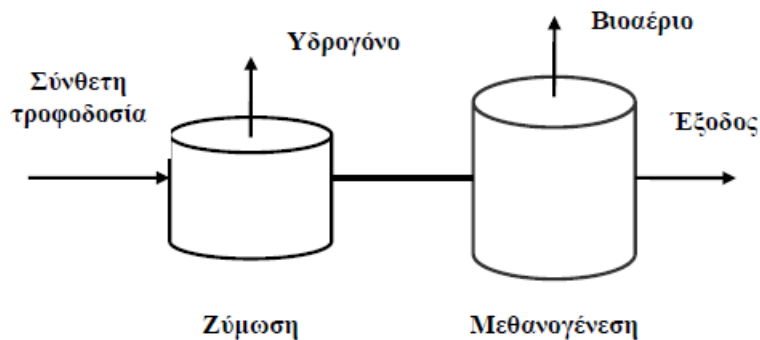
(24)



Εικόνα 13 Διάταξη αναερόβιων χωνευτήρων σε σειρά



Εικόνα 14 Διάταξη παράλληλων αναερόβιων χωνευτήρων



Εικόνα 15 Διάταξη διεργασίας δύο φάσεων

2.2 Αντιδραστήρας συνεχούς ροής πλήρους ανάμιξης

Οι αντιδραστήρες συνεχούς ροής πλήρους ανάδευσης (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) προτιμώνται αρκετά συχνά λόγω της απλότητας στο σχεδιασμό και τη λειτουργία τους, αλλά και για τα πλεονεκτήματά τους στην πραγματοποίηση πειραμάτων. Σε σύγκριση με άλλα είδη αντιδραστήρων, οι CSTR παρέχουν μεγαλύτερη ομοιομορφία στις παραμέτρους μιας αναερόβιας χώνευσης, όπως η θερμοκρασία, η ανάμιξη, το pH και η συγκέντρωση του υποστρώματος. Κατά το σχεδιασμό ενός CSTR, η βέλτιστη λειτουργία του θα εξαρτηθεί από το είδος του υποστρώματος και από την ροή της παροχής.

Οι CSTR ξεχωρίζουν για την εύκολη εγκατάστασή τους και τις ευνοϊκές συνθήκες λειτουργίας που επικρατούν μέσα σε αυτούς. Επίσης η έξοδος του αντιδραστήρα δίνει δείγμα που έχει ακριβώς τα ίδια χαρακτηριστικά με το εσωτερικό του αντιδραστήρα, εξαιτίας της ομοιογένειας μέσω της πλήρους ανάδευσης. Επιπλέον γι' αυτό το λόγο ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ταυτίζεται με τον χρόνο παραμονής στερεών.

Παρόλα αυτά οι CSTR διακρίνονται για το υψηλό κόστος κατασκευής τους. Επιπροσθέτως, οι ρυθμοί λειτουργίας τους είναι αρκετά χαμηλοί. Τέλος, οι CSTR προκρίνονται για ομογενείς αντιδράσεις σε υγρή φάση και όχι για αντιδράσεις σε αέρια φάση καθώς αχρηστεύεται τελείως η πλήρης ανάμειξη.

2.3 Διαστασιολόγηση του αντιδραστήρα

Οι CSTR έχουν κυλινδρικό σχήμα ώστε να ελαχιστοποιείται ο νεκρός όγκος του συστήματος. Ο όγκος του αντιδραστήρα δίνεται από τη σχέση:

$$V_R = R_t^2 * H_t * \pi, \text{ όπου:}$$

V_R : όγκος αντιδραστήρα (m^3)

H_t : ύψος αντιδραστήρα (m)

R_t : ακτίνα αντιδραστήρα (m)

Η αναλογία που είναι προτιμητέα για τον λόγο H_t/R_t είναι ίση με 2,5. Επομένως, συμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, προκύπτει ότι $H_t=2,15m$ και $R_t \approx 0.86m$.

Για το σύστημα ανάδευσης λήφθηκε υπόψη πως το ιξώδες του νερού σε μεσόφιλες συνθήκες είναι περίπου $cP=0,73mPa/s$. Πιο συγκεκριμένα σε θερμοκρασία $T=34^\circ C$ το ιξώδες είναι $cP=0.7337mPa/s$. Για την ανάδευση υγρών με παρόμοιο ιξώδες προτιμάται η χρήση συστήματος ανάδευσης με τάρακτρο τύπου προπέλας ή τουρμπίνας επίπεδων πτερυγίων. Στη περίπτωση του συγκεκριμένου αντιδραστήρα επιλέχθηκε ο αναδευτήρας τύπου τουρμπίνας επίπεδων πτερυγίων.

Η διάμετρος του τaráκτρου (D_t) πρέπει να είναι ίση με το $1/3$ της διαμέτρου του αντιδραστήρα ($2R_t=D_t$). Άρα $D_t=0,577m$.

2.3.1 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά CSTR

Η απόσταση του τaráκτρου από τον πυθμένα του αντιδραστήρα πρέπει να είναι ίση με τη διάμετρο του τaráκτρου. Άρα $H_t=D_t=0,577m$.

H_L : Το ύψος που αντιστοιχεί στον ενεργό όγκο του αντιδραστήρα (m)

V_L : Ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα (m^3)

W_t : Ύψος τaráκτρου (m)

W_b : Πλάτους εκτροπέα (m)

Το ενεργό ύψος του αντιδραστήρα, H_L , πρέπει να είναι ίσο με το τριπλάσιο της διαμέτρου του ταράκτρου. Δηλαδή:

$$\frac{H_L}{D_i} = 3$$

$$H_L = 3 * 0,577 = 1,73m$$

Ο αριθμός των ταράκτρων προκύπτει από την παραπάνω σχέση:

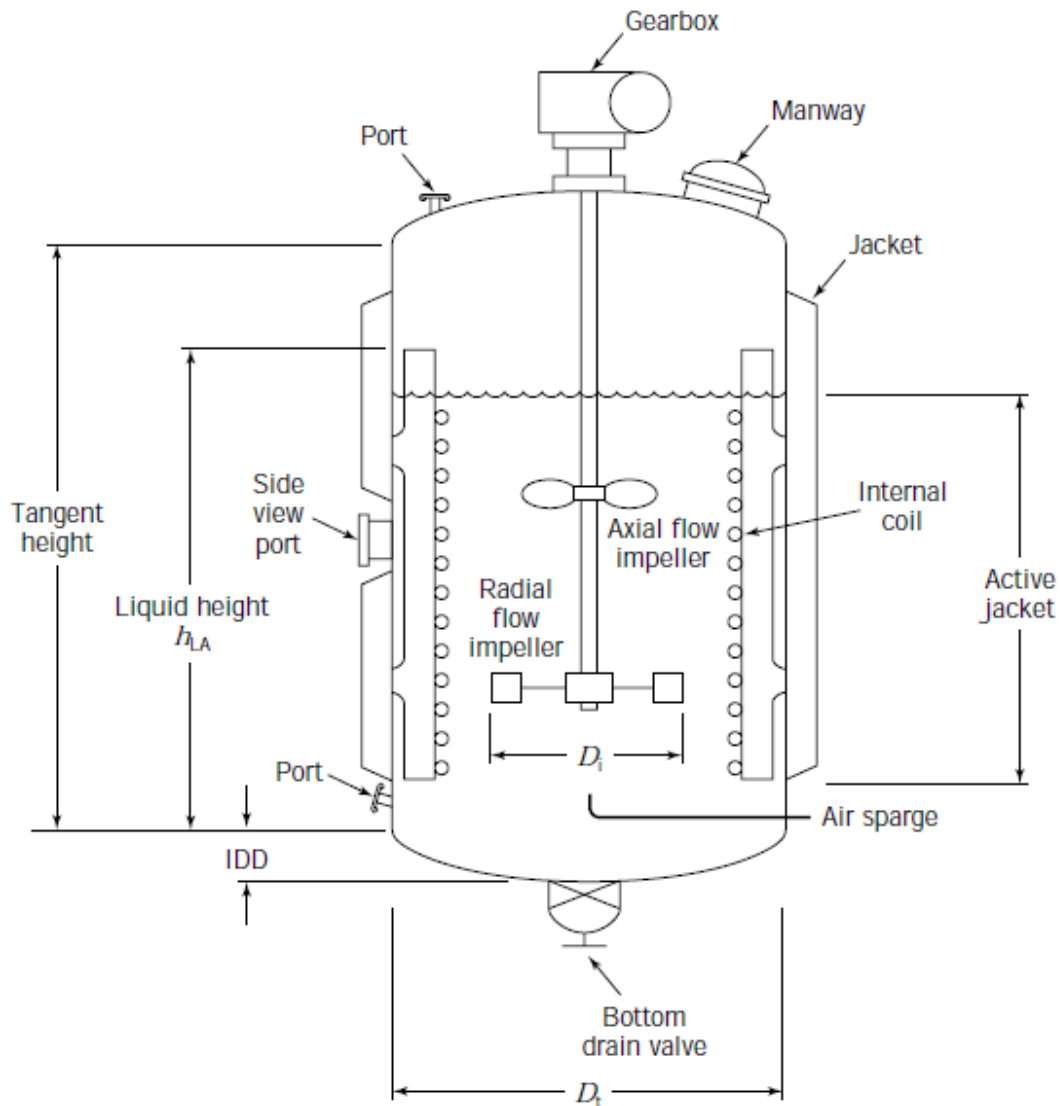
$$\frac{H_L - 2 * D_i}{D_i} < n < \frac{H_L - D_i}{D_i} \rightarrow 1 < n < 2$$

Το ύψος των ταράκτρων και το πλάτος του εκτροπέα ισούνται με το 1/10 της διαμέτρου του αντιδραστήρα. . Άρα $W_b = W_i = 0.173m$

Η απόσταση μεταξύ των 2 ταράκτρων

$$D_i < H'_i < 2 * D_i \rightarrow 0.577 < H'_i < 1.154$$

$$V_L = \pi * R^2 * H_L = 4,02m^3$$



Εικόνα 160 Σχηματική αναλυτική απεικόνιση αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης συνεχούς ροής

2.3.2 Απαιτούμενη ισχύς του αντιδραστήρα

Η ισχύς που απαιτείται από έναν αντιδραστήρα εξαρτάται από δύο βασικούς παράγοντες. Ο πρώτος είναι η ροή που θα τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα και ο δεύτερος ο τύπος του αναδευτήρα που θα τοποθετηθεί σε αυτόν. Η ισχύς που θα υπολογιστεί παρακάτω, υπολογίζεται ξεχωριστά για κάθε τάρακτρο.

N_p : 5 -6 (βρίσκεται βιβλιογραφικά)

P' : Συνολική απαιτούμενη ισχύς (HP)

μ : δυναμικό ιξώδες (Pa*s)

ρ : πυκνότητα (kg/m³)

Re: αριθμός Reynolds

Η πυκνότητα υπολογίστηκε πειραματικά στα 1013kg/m^3 ενώ ως ιξώδες, επιλέχθηκε το ιξώδες του νερού $\mu=0,7337 \cdot 10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$.

$$Re = \frac{N_i * D_i^2 * \rho}{\mu} = 61288 > 10^4$$

$$P = N_p' * \rho * N_i^3 * D_i^5 = 0,845$$

$$P' = 2 * P = 1,69$$

3. Πειραματικό Μέρος

3.1 Αναλυτικές Μέθοδοι

Για την παρακολούθηση και μελέτη της συνολικής διεργασίας χρησιμοποιήθηκαν αρκετές μέθοδοι σε καθημερινή βάση, τόσο για το χαρακτηρισμό των αντιδρώντων που εισέρχονταν στον αντιδραστήρα, όσο και για την κατάσταση του αντιδραστήρα.

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν είχαν ως σκοπό τη μέτρηση του pH και της αλκαλικότητας, της συγκέντρωσης των ολικών (TS) και πτητικών (VS) στερεών, του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), η παραγωγή του βιοαερίου, καθώς και η περιεκτικότητά του σε μεθάνιο.

3.1.1 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH των δειγμάτων που παρακολουθούταν καθημερινά από την τροφοδοσία της διεργασίας αλλά και από το εσωτερικό του αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν μέσω της εμφύσησης του ηλεκτροδίου ενός φορητού, βαθμονομημένου ηλεκτρονικού pH-μέτρου Sanxin PHS-3D-01 Lab pH Meter σε δείγμα όγκου 10mL.



Εικόνα 21 Sanxin PHS-3D-01 Lab pH Meter (25)

3.1.2 Μέτρηση ολικής αλκαλικότητας

Η μέτρηση της ολικής αλκαλικότητας γίνεται με βάση τη μέθοδο που παρουσιάζεται στο βιβλίο Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999. Η αλκαλικότητα ενός δείγματος είναι η ιδιότητα αυτού να εξουδετερώνει οξέα και αντιστοιχεί στο άθροισμα όλων των βασικών ενώσεων στο διάλυμα. Σε αντιδραστήρες στους οποίους πραγματοποιείται αναερόβια χώνευση, το μεγαλύτερο ποσοστό της αλκαλικότητας οφείλεται στα ανθρακικά (CO_3^{2-}) και στα όξινα ανθρακικά (HCO_3^-), αλλά και στα ιόντα υδροξυλίου (OH^-). Ένα μικρότερο ποσοστό της αύξησης της αλκαλικότητας του δείγματος οφείλεται σε άλλα άλατα όπως τα φωσφορικά, τα βορικά και τα πυριτικά άλατα.

Η μέτρηση της ολικής αλκαλικότητας πραγματοποιήθηκε σε δείγματα τροφοδοσίας και αντιδραστήρα, όγκου 10mL. Η τιτλοδότηση των δειγμάτων έγινε με πρότυπο διάλυμα θεικού οξέος κανονικότητας 0,1N μέχρις ότου η τιμή του pH να φτάσει στο 4,5. Η τιμή της αλκαλικότητας εκφρασμένη σε mg CaCO_3/L δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Ολική Αλκαλικότητα} = \frac{A}{V} * N * 5000$$

Εξίσωση 8 Εξίσωση ολικής αλκαλικότητας

A: τα mL του οξέος που χρησιμοποιήθηκαν για την τιτλοδότηση

V: ο όγκος του δείγματος σε mL

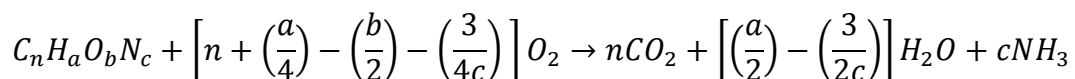
N: η κανονικότητα του οξέος

3.1.3 Προσδιορισμός των ολικών και πτητικών στερεών

Τα ολικά στερεά (TS) είναι το τμήμα των στερεών που υπάρχουν σε ένα μείγμα. Τα πτητικά στερεά (VS) είναι το μέρος των στερεών που καίγονται στους 550°C. Για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών που υπάρχουν στον αντιδραστήρα και την τροφοδοσία, δείγματα των 10mL τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινες κάψες και εισήχθησαν σε φούρνο στους 105°C για 24h. Στη συνέχεια για τον προσδιορισμό των πτητικών στερεών, τα ίδια δείγματα, εισήχθησαν σε πυραντήριο στους 550°C. Η διαφορά βάρους πριν και μετά την είσοδο των καψών στο πυραντήριο αποτελεί το κλάσμα των πτητικών στερεών, τα οποία αποτελούν και το μεγαλύτερο μέρος του ζυμώσιμου κλάσματος των αποβλήτων.

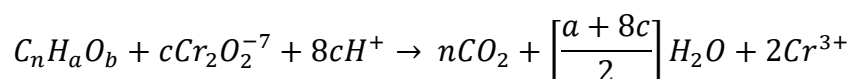
3.1.4 Προσδιορισμός του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου

Ο προσδιορισμός του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD) χρησιμοποιείται για την μέτρηση της οργανικής ισχύος και αντιστοιχεί στη συνολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη οξειδωση του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Εξίσωση 9 Γενικός τύπος προσδιορισμού του COD

Βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι οργανικές ενώσεις εκτός κάποιων εξαιρέσεων, μπορούν να οξειδωθούν με τη δράση κάποιου ισχυρά οξειδωτικού μέσου σε όξινο περιβάλλον. Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος (με την προϋπόθεση ότι δεν περιέχει $(2g^{Cl^-}/L)$) γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) με θέρμανση στους $148^\circ C$ και σε ισχυρά όξινες συνθήκες (παρουσία H^+). Ως καταλύτης, για την οξείδωση των πτητικών αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιείται θειικός άργυρος ($AgSO_4$). Η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται γενικά από την εξίσωση:



Εξίσωση 10 Αντίδραση οξείδωσης οργανικού υλικού

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

Ο προσδιορισμός του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Soluble Chemical Oxygen Demand, sCOD) γίνεται με τη μέθοδο κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση στα 600nm στο ηλεκτρονικό φωτόμετρο Hach Lange (DR6000, όπως περιγράφεται στο «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater». Να σημειωθεί ότι η επαναρροή είναι απαραίτητη εξαιτίας της ύπαρξης πτητικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες κάτω από τις συνθήκες θέρμανσης μπορούν να διαφύγουν. Η μέθοδος βασίζεται στην φωτομέτρηση των ιόντων Cr^{3+} , τα οποία προκύπτουν έπειτα από την οξείδωση του οργανικού υλικού από το $K_2Cr_2O_7$ και όσο περισσότερα ιόντα Cr^{+6} έχουν αναχθεί τόσο μεγαλύτερη η απορρόφηση που λαμβάνεται κατά την φωτομέτρηση. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού COD γίνεται με την αναγωγή της απορρόφησης σε συγκέντρωση, με τη βοήθεια «πρότυπης καμπύλης» βαθμονόμησης. Η καμπύλη αυτή προκύπτει με τη φωτομέτρηση πρότυπων δειγμάτων γνωστού COD και η βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου επαναλαμβάνεται κάθε φορά που καταναλώνεται πλήρως η ποσότητα διαλύματος $K_2Cr_2O_7$. (6)

3.2 Αέρια Χρωματογραφία

Η χρωματογραφία είναι μέθοδος διαχωρισμού χημικών ουσιών, η οποία στηρίζεται στην διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινούμενης και μια στατικής φάσης. Ανάλογα με τη φύση της κινούμενης και της στατικής φάσης, η χρωματογραφία χαρακτηρίζεται ως αέρια ή υγρή.

Στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται ως κινητή φάση ένα αέριο (φέρων αέριο), το οποίο συνήθως είναι άζωτο, αργό ή υδρογόνο, και ως σταθερή φάση είτε μία στερεή (αέρια-στερεή χρωματογραφία, Gas Solid Chromatography, GSC), είτε μία υγρή ουσία (αέρια-υγρή χρωματογραφία, Gas Liquid Chromatography, GLC). Πιο συχνή εφαρμογή

έχει η δεύτερη, δηλαδή η αέρια-υγρή χρωματογραφία. Στην τεχνική της αέριας-υγρής χρωματογραφίας ο διαχωρισμός των συστατικών βασίζεται στην κατανομή τους μεταξύ ενός μη πτητικού υγρού (στατική φάση), καθηλωμένου σε στερεό φορέα ή στα τοιχώματα ανοικτών τριχοειδών στηλών και του φέροντος αερίου (κινητή φάση). Ο διαχωρισμός οφείλεται στις διαφορετικές δυνάμεις συγκράτησης και έκλυσης μεταξύ των συστατικών του μείγματος και του υλικού πλήρωσης της στήλης κατά τη ροή του φέροντος αερίου.

Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι τύποι ανιχνευτών είναι ο ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας (FID), ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD). (26)

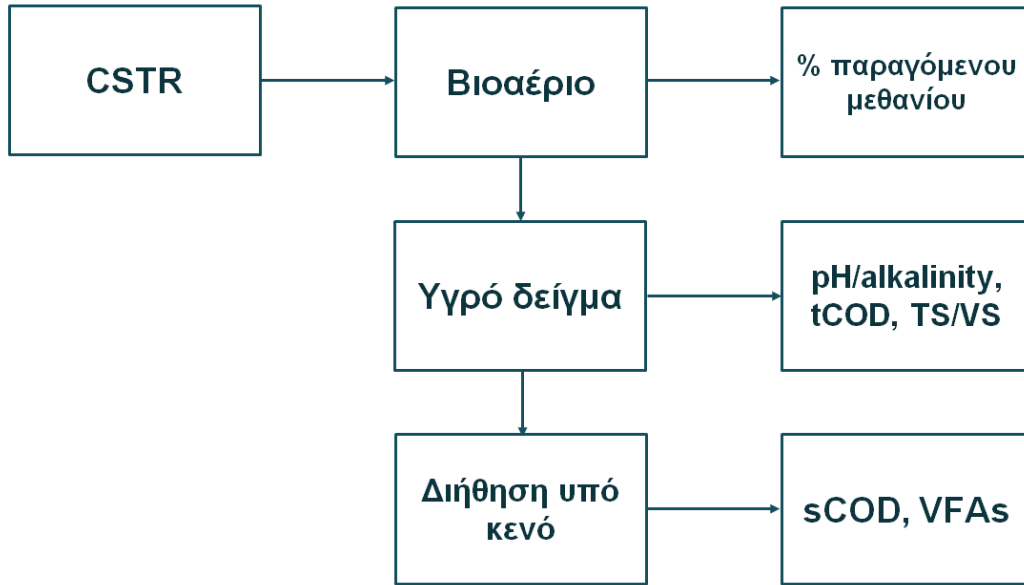
3.2.1 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων με ανιχνευτή φλόγας ιοντισμού (FID)

Για την μέτρηση των VFAs χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος SHIMADZU GC-2010 plus με ανιχνευτή φλόγας ιοντισμού (FID). Η συγκεκριμένη μέτρηση γίνεται σύμφωνα με την παρακάτω διαδικασία. Από το δείγμα του δείγματος λαμβάνεται 1ml και προστίθενται 30ml H₂SO₄, 20% κατ' όγκο. Στη συνέχεια το μίγμα φυγοκεντρείται, ακολουθεί μικροδιήθηση με φίλτρο Whatman και εισέρχεται σε ειδικό φιαλίδιο. Το δείγμα καταλήγει στον αέριο χρωματογράφο, όπου 1μl εγχέεται με ειδική μικροσύριγγα. Η στήλη διαχωρισμού είναι τριχοειδής (Agilent Technologies HP-FFAP, 30m x 0.53mm x 1μm φιλμ) και ο αυτόματος δειγματολήπτης είναι SHIMADZU AOC-20s. Αρχικά, η θερμοκρασία της στήλης είναι 105°C και θερμαίνεται με ρυθμό 15°C/min έως ότου φτάσει τους 160°C και με ρυθμό 20°C/min μέχρις ότου φτάσει τους 230°C. Στους 230°C διατηρείται για 3min. Το φέρον αέριο στη διαδικασία είναι το ήλιο (He) με παροχή 30ml/min και η θερμοκρασία παραμένει σταθερή στους 230°C. Τέλος ο χρωματογράφος παραδίδει το χρωματογράφημα που αντιστοιχεί στο δείγμα, και γίνεται, με τη χρήση πρότυπων καμπυλών, ο κατάλληλος ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός των VFAs που περιέχονται στο δείγμα (26)

3.2.2 Προσδιορισμός συγκέντρωσης μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος SHIMADZU GC-2014 με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και φέρον αέριο το ήλιο (He). Η στήλη διαχωρισμού ήταν η Carboxen 1000, μήκους 5m και εσωτερικής διαμέτρου 2,1mm. Το δείγμα λαμβάνεται από παγίδα αερίου με ειδική σύριγγα SHMADZU και τοποθετείται στον χρωματογράφο. Ο θάλαμος του χρωματογράφου βρίσκεται αρχικά σε θερμοκρασία 40°C. Για την εύρεση του ποσοστού του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο χρησιμοποιήθηκε θερμοκρασιακό πρόγραμμα στη στήλη διάρκειας περίπου 25min στο οποίο η θερμοκρασία της στήλης αυξανόταν με ρυθμό 10°C/min και έφτανε μέχρι τους 185°C όπου παρέμενε σταθερή για 5min. Τέλος το ποσοστό του παραγόμενου βιοαερίου λαμβανόταν, με τη χρήση πρότυπων καμπυλών, μέσω του διαγράμματος που εμφάνιζε ο χρωματογράφος.

3.2.3 Διάγραμμα μεθόδων ανάλυσης

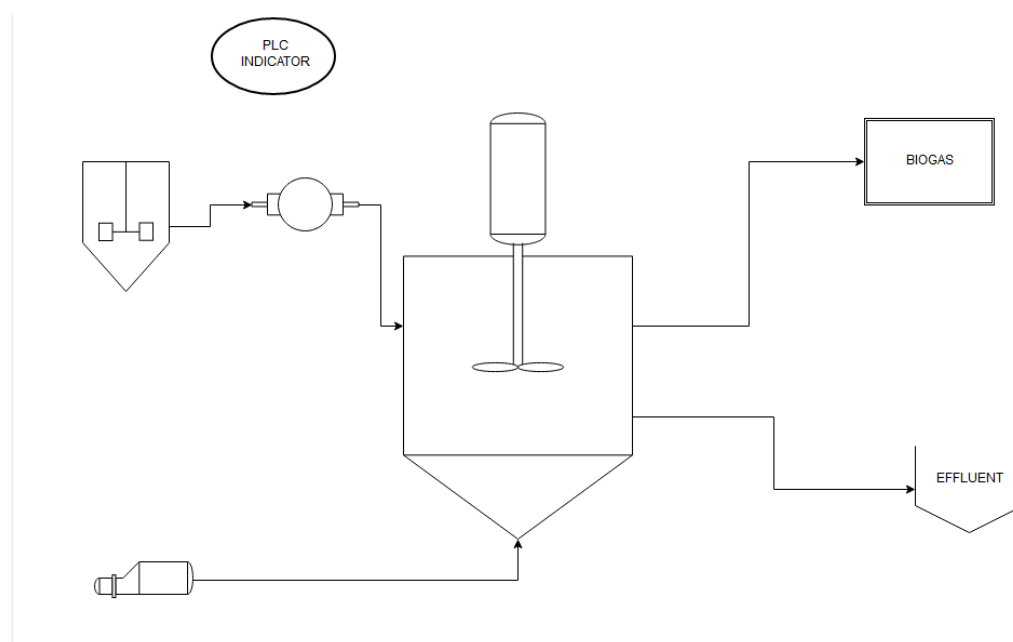


Εικόνα 22 Διάγραμμα μεθόδων ανάλυσης

3.3 Διάταξη του ημιβιομηχανικού αντιδραστήρα CSTR

Η διάταξη του αντιδραστήρα CSTR άλλαξε κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας. Αρχικά για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε ψυχόμενο δοχείο χωρητικότητας 125 L με ανάδευση. Στη συνέχεια το ψυχόμενο δοχείο αντικαταστάθηκε από αναδεδυόμενο δοχείο στο οποίο τοποθετήθηκε σιλό για την προσωρινή αποθήκευση του FORBI. Το σιλό τοποθετήθηκε σε δυναμοκουψέλες για την μέτρηση του βάρους. Προκειμένου να γίνεται ελεγχόμενη προσθήκη του FORBI στο δοχείο τροφοδοσίας στο σιλό τοποθετήθηκε ατέρμονας κοχλίας ο οποίος τίθεται σε λειτουργία μέσω του PLC και λειτουργεί έως ότου αδειάσει η προ-ρυθμισμένη ποσότητα. Στο δοχείο προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα νερού ανά τακτά χρονικά διαστήματα με τη χρήση υδρομετρητή με παλμό και ηλεκτροβάνας. Η ανάδευση του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με τριφασικό μοτέρ που έχει εγκατεστημένο μειωτήρα, ο οποίος είναι υπεύθυνος για την κίνηση του ταράκτρου. Για να παραμείνει το σύστημα σε μεσόφιλες συνθήκες (35°C), στο εσωτερικό του αντιδραστήρα έχει τοποθετηθεί σπείρα, μέσω της οποίας ανακυκλοφορείται γύρω από τον αντιδραστήρα ζεστό νερό από ένα boiler. Στην επιφάνεια του αντιδραστήρα έχουν τοποθετηθεί τέσσερις βάνες δειγματοληψίας σε διαφορετικά ύψη. Για τον πλήρη έλεγχο της θερμοκρασίας, τοποθετήθηκαν τρία θερμοστοιχεία PT100 στον αντιδραστήρα σε διαφορετικά σημεία. Η μέτρηση του pH γίνεται μέσω ενός βιομηχανικού pH-μέτρου που τοποθετήθηκε στην κορυφή του αντιδραστήρα. Η τροφοδοσία πραγματοποιούνταν μέσω αεραντλίας διπλού διαφράγματος. Η αεραντλία ήταν συνδεδεμένη με έναν συμπιεστή αέρα με μέγιστη πίεση τα 7 bar και έπαιρνε από εκείνον την απαιτούμενη διαφορά πίεσης για να

τεθεί σε λειτουργία. Η εκροή του αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν υπερχειλιστικά. Η μέτρηση του παραγόμενου βιοαερίου γίνεται με τη βοήθεια διαφραγματικού μετρητή. Οι αυτοματισμοί στο σύστημα, όπως η αποθήκευση του pH, η αυτόματη ζύγιση και τροφοδότηση μέσα στη διάρκεια μια μέρας, η αποθήκευση της τιμής του παραγόμενου αερίου, η απεικόνιση της θερμοκρασίας και άλλες πολλές λειτουργίες, επιτεύχθηκαν μέσω του Programmable Logic Controller (PLC).



Εικόνα 17 Διάγραμμα ροής της διεργασίας

3.4 Πειραματική Διαδικασία

3.4.1 Σκοπός της πειραματικής Διαδικασίας

Η παρούσα πειραματική διαδικασία έχει ως σκοπό την παραγωγή βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης του FORBI σε αντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας 4 m³. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ελέγχθηκε η επίδραση του HRT και του OLR(Organic Load Rate) στη λειτουργία του χωνευτήρα.

3.4.2 Αρχική κατάσταση αντιδραστήρα

Ο πιλοτικής κλίμακας αναερόβιος χωνευτήρας έχει εγκατασταθεί στο Ημιβιομηχανικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Η εκκίνηση του αντιδραστήρα είχε πραγματοποιηθεί στα πλαίσια προηγούμενης διπλωματικής εργασίας και ο αντιδραστήρας είχε λειτουργήσει συνολικά για 200 ημέρες. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα κατά τις 200 αυτές ημέρες λειτουργίας όπως και κατά τους πρώτους κύκλους λειτουργίας στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιούνταν μία φορά την ημέρα. Ο

αντιδραστήρας λειτουργούσε με ένα HRT 20 ημερών και η συγκέντρωση της τροφοδοσίας ήταν ίση με 15g FORBI/ L τροφοδοσίας.

3.4.3 Προετοιμασία τροφοδοσίας

Τα οργανικά απόβλητα που συλλέγονται από τους πολίτες του Δήμου Χαλανδρίου υφίστανται προεπεξεργασία με τις διαδικασίες της ξήρανσης και του τεμαχισμού. Η ξήρανση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 98°C. Από την όλη διεργασία προκύπτει ένα όπως προαναφέρθηκε το FORBI. Πριν τη χρήση του ως υπόστρωμα στον πιλοτικής κλίμακας αναερόβιο χωνευτήρα το FORBI περνά και από ένα τελευταίο στάδιο επεξεργασίας που περιλαμβάνει το κοσκίνισμα του υλικού από κόσκινο. Αυτό γίνεται για να αποφευχθούν μεγάλης διαμέτρου στερεά αντικείμενα, όπως κόκαλα, για να μην δημιουργηθεί πρόβλημα στην αντλία τροφοδοσίας και να μην δημιουργηθεί πρόβλημα στην αναερόβια χώνευση, σε περίπτωση που περάσουν από την αντλία. Αρχικά αυτή η διαδικασία γινόταν χειροκίνητα με κόσκινο με οπές διαμέτρου 4.0mm. Στη συνέχεια όμως, το εργαστήριο προμηθεύτηκε δονητικό κόσκινο με οπές διαμέτρου 2.0mm.

3.5 Λειτουργία του αντιδραστήρα

Όπως έχει προαναφερθεί, ο αντιδραστήρας τροφοδοτούταν με αιώρημα FORBI συγκέντρωσης 15g/L. Από τη στιγμή που ο αντιδραστήρας έχει όγκο 4m³, και ημερήσια παροχή 200L/d, τότε βάση του τύπου $HRT=V_R/Q$, προκύπτει ότι $HRT=20d$. Όμως, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, άλλαξαν και το οργανικό φορτίο, αλλά και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής. Το οργανικό φορτίο που εισερχόταν στον αντιδραστήρα σταδιακά ανέβηκε στα 4,8kg/d, η παροχή του αντιδραστήρα έπεσε στα 100L/d, άρα και ο HRT ανέβηκε στις 40d.

Πίνακας 3. Διαφορετικές φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα

Φάση Λειτουργίας	HRT(d)	Όγκος τροφοδοσίας (L)	Συγκέντρωση FORBI στην τροφοδοσία (kg/L)	Συνολική ποσότητα FORBI στην τροφοδοσία (kg)
A	20	200	0,015	3
B	20	200	0,0175	3,5
C	20	200	0,02	4
D	40	100	0,04	4
E	40	100	0,048	4,8

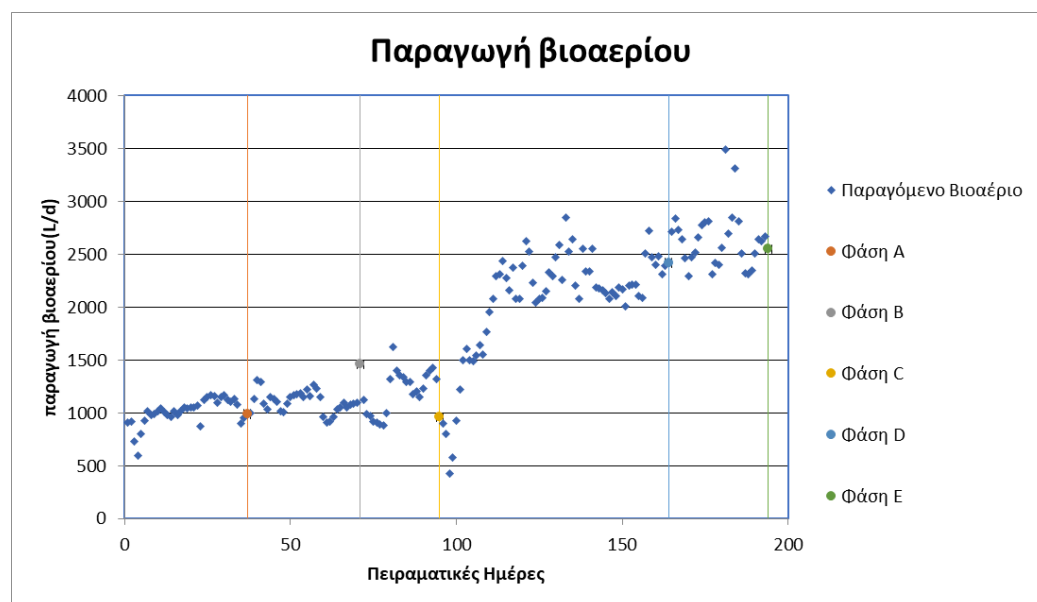
4.Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας

4.1 Παραγωγή βιοαερίου

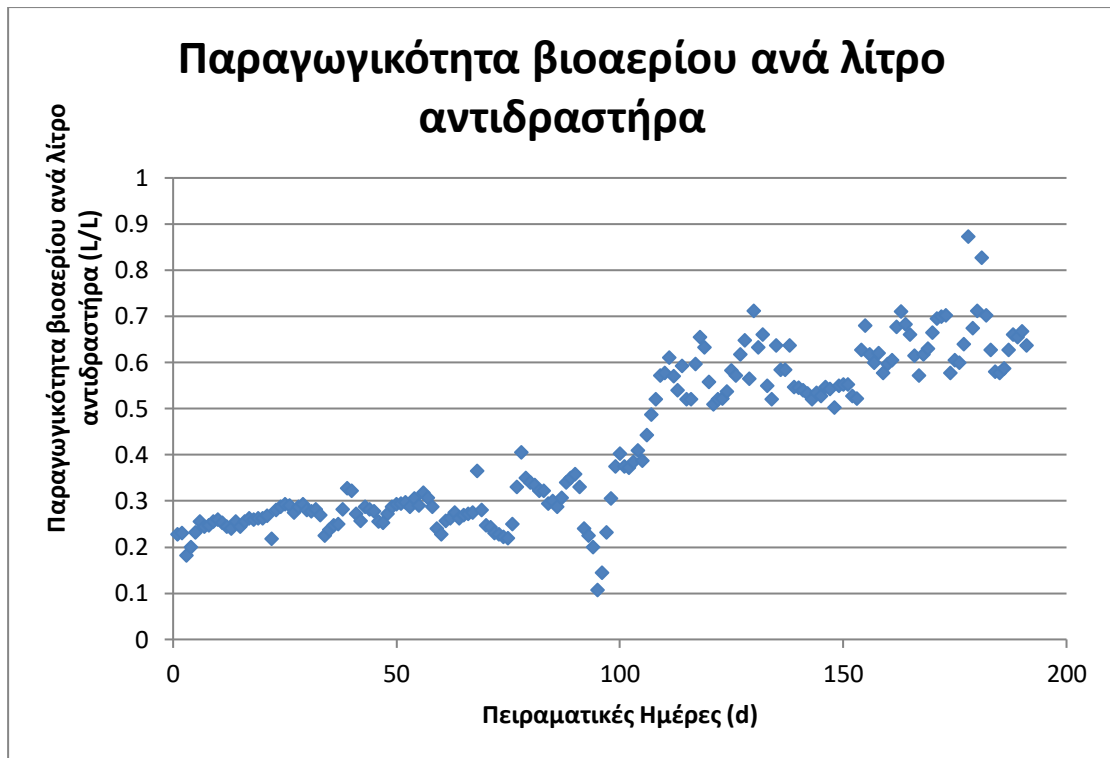
Η μέση παραγωγικότητα του μεθανίου όλο τον χρόνο λειτουργίας του αντιδραστήρα ήταν 1685,7L/d.

Πίνακας 4 Παραγωγικότητα βιοαερίου στις φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα

Φάση Λειτουργίας	HRT (d)	Όγκος Τροφοδοσίας (L)	Συγκέντρωση FORBI (kg/L)	Ολικό βάρος του FORBI (kg)	Μέση ημερήσια παραγωγή βιοαερίου (L*d ⁻¹)	Μέση ημερήσια παραγωγή μεθανίου (L*d ⁻¹)	Ποσοστό μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο (%)
A	20	200	0,015	3	1009,189	576,1668	59,33314
B	20	200	0,018	3,6	1115,882	637,4892	57,12871
C	20	200	0,02	4	1186	636,5393	53,67111
D	40	100	0,04	4	2075,162	1299,37	62,61537
E	40	100	0,048	4,8	2627,742	1584,906	60,31436



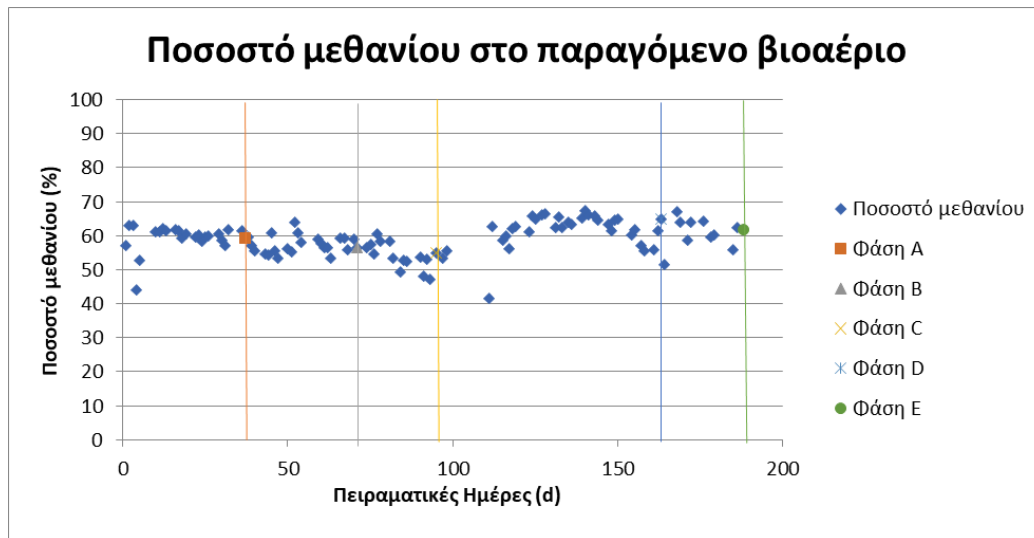
Διάγραμμα 1 Παραγωγή βιοαερίου στις διαφορετικές φάσεις λειτουργίας



Διάγραμμα 2 Παραγωγικότητα βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα 1 και 2 και τον πίνακα 4, η αύξηση της συγκέντρωσης του FORBI οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγικότητα βιοαερίου στη διεργασία. Σημαντικότερη όμως επίδραση στην παραγωγικότητα του βιοαερίου αλλά και το ποσοστό του μεθανίου εμφανίζει ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και συγκεκριμένα η αύξηση του από 20d σε 40d. Από το διάγραμμα είναι εύκολα αντιληπτό ότι η παραγωγικότητα του αερίου δεν παραμένει σταθερή αλλά μεταβάλλεται συνεχώς. Η αύξηση του HRT δίνει στο σύστημα τη δυνατότητα μεταβολισμού του COD τόσο του συσσωρευμένου όσο και του προστιθέμενου COD. Η μείωση του όγκου τροφοδοσίας, επίσης οδηγεί στη μειωμένη απομάκρυνση της μικροβιακής βιομάζας. Η σταδιακή αύξηση της οργανικής φόρτισης κατάφερε να επιτύχει μικρή άνοδο της παραγωγικότητας και βελτίωση του ποσοστού μεθανίου στον αντιδραστήρα. Επίσης οι συνεχείς διακυμάνσεις στην ημερήσια παραγωγή βιοαερίου της τάξεως του +/- 10% οφείλονται και στο διαφορετικό είδος οργανικού φορτίου που περιέχει το FORBI. Πρέπει να τονιστεί ότι το FORBI δημιουργείται από ζυμώσιμα απορρίμματα κουζίνας, κάτι το οποίο σημαίνει ότι εξαρτάται άμεσα από τις εποχιακές διατροφικές συνήθειες των πολιτών.

Το ποσοστό του μεθανίου, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3 παρουσιάζει κάποια άνοδο με την αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής, και σταθεροποιείται ένα εύρος 60-67%. Η αύξηση της συγκέντρωσης του FORBI φαίνεται ότι επηρεάζει σε μικρό αλλά αξιοσημείωτο βαθμό το ποσοστό του CH₄, καθώς παρατηρείται μικρή πτώση με κάθε αύξησή της. Λεπτομέρειες φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 3. Ποσοστό μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο

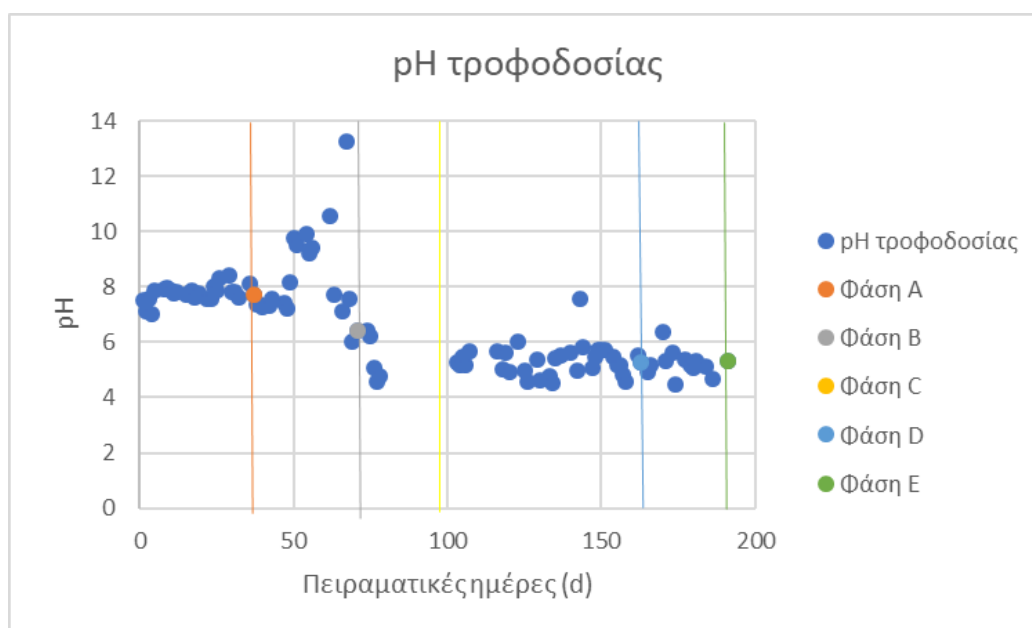
4.2 pH-Ολική αλκαλικότητα

Το pH όπως προαναφέρθηκε αποτελεί έναν εξαιρετικά σημαντικό παράγοντα για την συνολική διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Σε καθημερινή βάση μελετιούνται το pH, αλλά και η ολική αλκαλικότητα, τόσο της τροφοδοσίας του συστήματος, όσο και του αντιδραστήρα.

4.2.1 pH-Ολική αλκαλικότητα στην τροφοδοσία

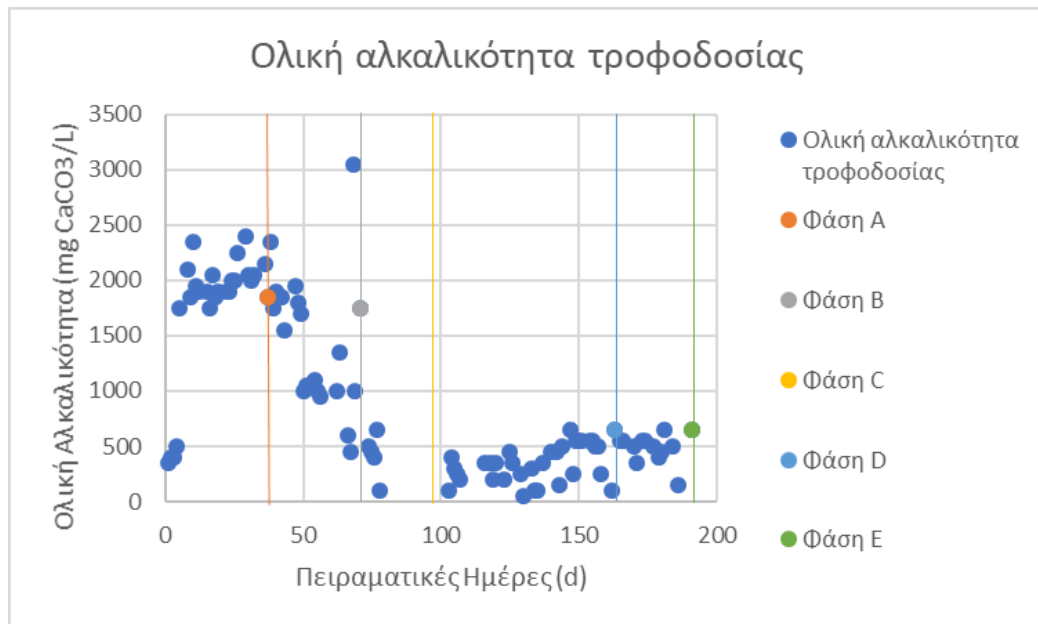
Στις τρεις πρώτες φάσεις της διεργασίας, το pH της τροφοδοσίας είναι σε τιμές πάνω από το 7 (Διάγραμμα 4). Αυτό συμβαίνει επειδή στις αρχικές φάσεις χρησιμοποιήθηκε το NaHCO_3 ως ρυθμιστικό διάλυμα για το pH του αντιδραστήρα. Η συνήθης ποσότητα που προστίθεται στην τροφοδοσία ήταν 0,5 kg NaHCO_3 ανά μέρα εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων που ο αντιδραστήρας εμφάνιζε απότομη πτώση του pH οπότε και προστίθεται 1kg ανά μέρα. Στη συνέχεια, προτιμήθηκε η ύπαρξη στην τροφοδοσία ισχυρών βάσεων σε μικρότερες ποσότητες, όπως το NaOH και το KOH , οπότε και προστίθεται στην τροφοδοσία κάποια από τις δύο βάσεις σε ποσότητες της τάξεως του 0,1-0,4kg. Κάτι τέτοιο είχε ως αποτέλεσμα τις υψηλότερες τιμές του pH της τροφοδοσίας που εμφανίστηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Η ρύθμιση του pH με την προσθήκη είτε NaHCO_3 είτε κάποιας ισχυρής βάσης διήρκεσε συνολικά 20d. Έπειτα δοκιμάστηκε η ανάμειξη της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα με DAP (Diammonium Phosphate) με σκοπό τη ρύθμιση του pH της τροφοδοσίας μέσω προσθήκη αμμωνιακών ιόντων. Οι τιμές του pH της τροφοδοσίας παρουσίασαν μια μικρή πτώση. Τόσο με την προσθήκη των βάσεων όσο και με την προσθήκη του DAP δεν κατέστη δυνατή η διατήρηση του pH στο 7 που αποτελεί το βέλτιστο για τη διεργασία. Στη διάρκεια της τρίτης φάσης, ο αντιδραστήρας εμβολιάστηκε εκ νέου με 120L αναερόβιας λάσπης από τη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων της Μεταμόρφωσης δύο φορές σε διάστημα μίας εβδομάδας (συνολικά 240L αναερόβιας λάσπης) και λειτούργησε ως batch αντιδραστήρας, στο τέλος της τρίτης φάσης. Ως φυσικό

επακόλουθο ήταν να μην υπάρχει τροφοδοσία. Στην φάση D αποφασίστηκε η αύξηση του HRT από 20 σε 40d και η τροφοδοσία του αντιδραστήρα χωρίς ρυθμιστικό διάλυμα. Απουσία κάποιου ρυθμιστικού διαλύματος το pH της τροφοδοσίας παρουσιάζει ένα εύρος τιμών 4,5-6 το οποίο εμφανίζει διακύμανση ανάλογα με την πρώτη ύλη του FORBI. Η τροφοδοσία συνεχίστηκε να εισάγεται στον αντιδραστήρα χωρίς ρυθμιστικό διάλυμα μέχρι και το τέλος της πειραματικής διαδικασίας. Στην φάση E, λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης του FORBI στην τροφοδοσία, το pH της τροφοδοσίας παρουσίασε μια ανεπαίσθητη πτώση, η οποία μάλιστα δύσκολα γίνεται αντιληπτή.



Διάγραμμα 4. pH τροφοδοσίας

Όπως είναι λογικό η αλκαλικότητα ακολουθεί παρόμοια πορεία με το pH της τροφοδοσίας, καθώς εμφανίζεται πολύ μικρότερη αλκαλικότητα στα δείγματα όταν πλέον σταματά η προσθήκη ρυθμιστικών διαλυμάτων. Οι υψηλότερες τιμές αλκαλικότητας παρουσιάζονται όταν προστίθεται υψηλές βάσεις στην τροφοδοσία, όπως το NaOH και το KOH.



Διάγραμμα 5. Ολική αλκαλικότητα τροφοδοσίας

Πίνακας 5. Τιμές pH-ολικής αλκαλικότητας στην τροφοδοσία

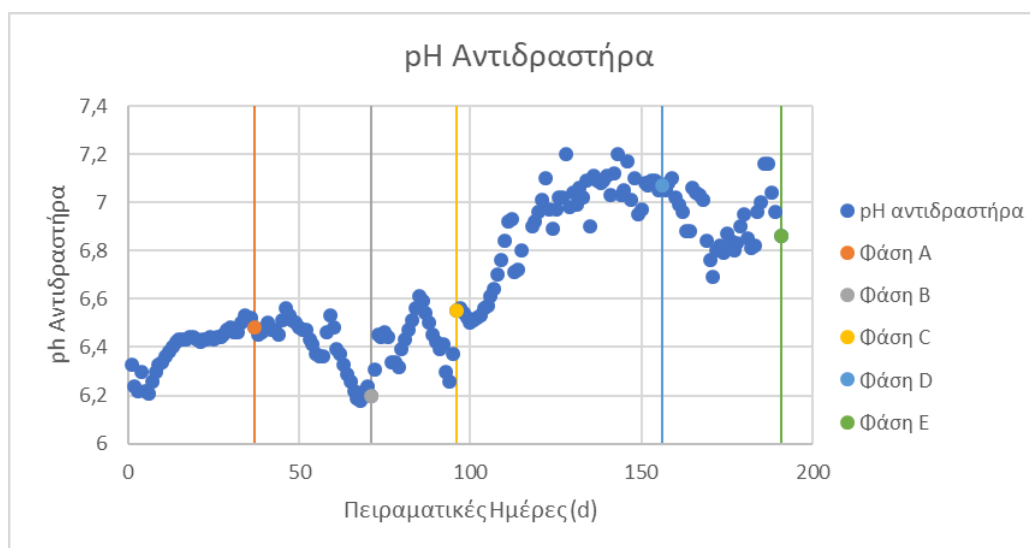
Φάση Λειτουργίας	HRT (d)	Όγκος Τροφοδοσίας (L)	Συγκέντρωση FORBI (kg/L)	Ολικό βάρος του FORBI (kg)	Μέση τιμή pH στην τροφοδοσία	Μέση ολική αλκαλικότητα τροφοδοσίας (mg CaCO ₃ /L)
A	20	200	0,015	3	7,772308	1751,923
B	20	200	0,018	3,6	8,316	1457,5
C	20	200	0,02	4	5,404	420
D	40	100	0,04	4	5,337576	339,3939
E	40	100	0,048	4,8	5,23	500

4.2.2 pH-Αλκαλικότητα στον αντιδραστήρα

Το pH στον αντιδραστήρα είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες για μια επιτυχημένη αναερόβια χώνευση. Αρχικά το pH του αντιδραστήρα ελεγχόταν μέσω ρυθμιστικού διαλύματος NaHCO_3 , όπως έχει προαναφερθεί στην προηγούμενη ενότητα. Όμως δεν είχε τα αναμενόμενα αποτελέσματα, καθώς η επίδρασή του ήταν καθαρά προσωρινή. Επίσης το pH, υπό την επίδραση του συγκεκριμένου ρυθμιστικού διαλύματος, δεν είχε την αναμενόμενη άνοδο. Οι τιμές του pH υπό την πρώτη φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα κυμαίνονταν ανάμεσα στο 6,2 και το 6,5. Στη δεύτερη φάση λειτουργίας, όπου αρχικά προστέθηκαν μέσω της τροφοδοσίας μικροποσότητες ισχυρών βάσεων όπως το NaOH και το KOH , υπήρχε αρχικά μια άνοδος του pH, αλλά αυτή ήταν εξαιρετικά στιγμιαία, με αποτέλεσμα προς το τέλος αυτής της επιλογής να μην μπορεί να σταθεροποιηθεί το pH του αντιδραστήρα και να δημιουργείται πρόβλημα στην αναερόβια χώνευση, καθώς η παραγωγικότητα του βιοαερίου έπεφτε αισθητά. Και σε αυτή την περίπτωση, το pH κυμαινόταν ανάμεσα στο 6,2 με 6,5, αλλά με τάση οι τιμές του να κινούνται κυρίως προς το κάτω άκρο. Κατά τη διάρκεια της φάσης C, όπου το ρυθμιστικό διάλυμα της διεργασίας ήταν το DAP (Diammonium Phosphate), υπήρξε αισθητή άνοδος του pH στις πρώτες μέρες προσθήκης του από 6,2 σε 6,6, συνοδευόμενη από αύξηση της παραγωγικότητας του βιοαερίου. Όμως στη συνέχεια, το pH του αντιδραστήρα έκανε κατακόρυφη πτώση και πλέον υπήρχε πρόβλημα στη λειτουργία του. Η αδυναμία ρύθμισης του pH της διεργασίας οδηγεί σε αποτυχία της διεργασίας. Προκειμένου να καταστεί δυνατή η ρύθμιση του pH πραγματοποιήθηκαν δύο σημαντικές αλλαγές. Η πρώτη αλλαγή σχετίζεται με την άρση της παρεμπόδισης που οφείλεται στα LCFA's τα οποία είχαν συσσωρευτεί στον αντιδραστήρα. Τα LCFA's είχαν συγκεντρωθεί σε τη μορφή συσσωματωμάτων λίπους στη διεπιφάνεια υγρού αερίου του αντιδραστήρα οπότε και αφαιρέθηκαν με μηχανικό τρόπο και συγκεκριμένα με την άντληση του στρώματος αυτού με αντλία. Επιπλέον σημαντικό ρόλο στην άρση της παρεμπόδισης έπαιξε η προσθήκη 240L αναερόβιας λάσπης σε δύο δόσεις και η αύξηση του HRT από 20d σε 40d, όπως και προαναφέρθηκε. Οι ανωτέρω δράσεις είχαν άμεσες συνέπειες στην διακύμανση του pH του αντιδραστήρα και κατ' επέκταση στην συνολική διεργασία..

Από την αρχή της φάσης D υπήρξε εμφανής αύξηση του pH. Μάλιστα η τροφοδοσία πλέον δεν περιείχε κάποιο ρυθμιστικό διάλυμα, καθώς πλέον στο εσωτερικό του αντιδραστήρα επικρατούσαν ιδανικές συνθήκες για την αναερόβια χώνευση. Η παραγωγικότητα του βιοαερίου πλέον είχε ανέβει εξαιρετικά. Οι τιμές που εμφανίστηκαν αρχικά ήταν περίπου στο 6,5 και στη συνέχεια κυμαίνονταν ανάμεσα στο 7-7,2. Πλέον, απουσία οργανικής φόρτισης ο αντιδραστήρας είχε την τάση να ανεβάσει το pH σε τιμές μεγαλύτερες του 7,2 που είναι χαρακτηριστικό της αναερόβιας χώνευσης. Στην τελευταία φάση λειτουργίας, εξαιτίας της αύξησης της συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου στην τροφοδοσία, εμφανίστηκε μικρή πτώση του pH, πράγμα που βέβαια ήταν αναμενόμενο. Ακόμα και σε περίπτωση παρεμπόδισης της διεργασίας (π.χ. λόγω της ύπαρξης κάποιου παρεμποδιστικού παράγοντα στην τροφοδοσία, όπως υψηλές ποσότητες NaCl) οπότε και υπήρχε μικρή πτώση του pH, αυτή γρήγορα ανέκαμπτε. Οι τιμές του pH κυμαίνονταν από 6,8-7,2. Γενικά, σε όλες τις φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα εμφανίστηκαν μετρήσεις οι οποίες έδειξαν απότομες στιγμιαίες πτώσεις ή ανόδους του pH, και αυτό οφείλεται σε

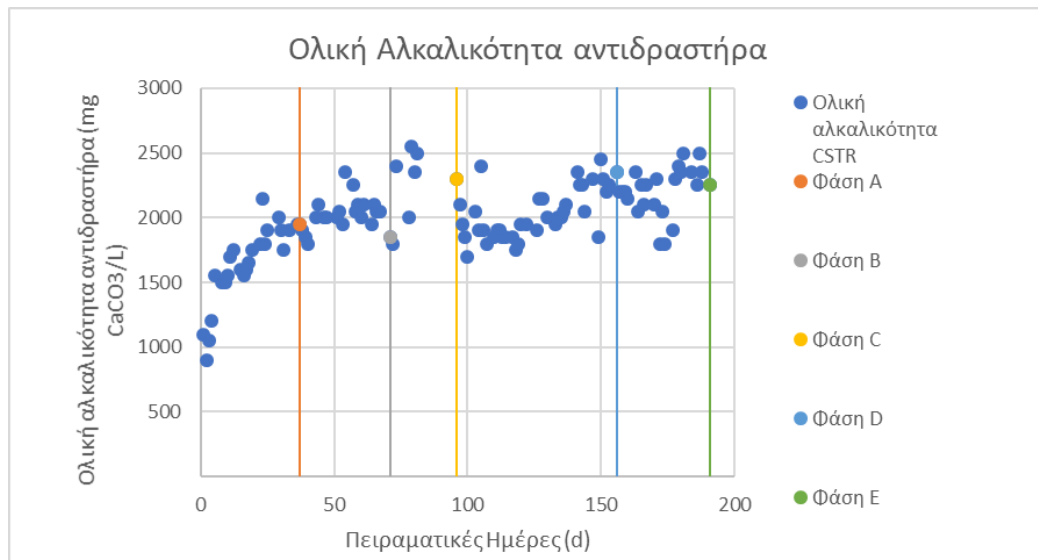
αρκετά μεγάλο βαθμό και στο είδος του FORBI που αιωρείται στο νερό ώστε να τροφοδοτηθεί. Συμπερασματικά, το pH του αντιδραστήρα πρέπει να κυμαίνεται σε τιμές από 6,8 έως 7,2 ώστε να υπάρχουν οι κατάλληλες συνθήκες για τη σωστή και ομαλή πραγματοποίηση των σταδίων της αναερόβιας χώνευσης.



Διάγραμμα 6 Διακύμανση pH αντιδραστήρα

Η ολική αλκαλικότητα του αντιδραστήρα εμφανίζει αρκετές διακυμάνσεις καθημερινά κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Στην πρώτη φάση, η αλκαλικότητα του αντιδραστήρα κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα, όπως και το pH. Με την πάροδο του χρόνου παρουσίασε ικανοποιητική αύξηση. Στη δεύτερη φάση η αλκαλικότητα συνέχισε, με μικρότερο βαθμό βέβαια, την αυξητική της τάση, εξαιτίας της συνεχούς τροφοδοσίας του αντιδραστήρα με ισχυρές βάσεις, δηλαδή το NaOH και το KOH. Στην τρίτη φάση λειτουργίας, αν και το ρυθμιστικό διάλυμα άλλαξε, η αλκαλικότητα παρέμεινε στα ίδια επίπεδα, αλλά με μεγάλες καθημερινές διακυμάνσεις. Αυτό το φαινόμενο βρίσκει εξήγηση στην ύπαρξη αρκετών LCFAs στον αντιδραστήρα και στη γενικότερη μη ομαλή λειτουργία του αντιδραστήρα εκείνη την περίοδο.

Η αλκαλικότητα του αντιδραστήρα σταθεροποιήθηκε σε γενικές γραμμές στην τέταρτη και πέμπτη φάση λειτουργίας, πράγμα λογικό, αφού η τροφοδοσία παρέμεινε σταθερή χωρίς κάποιο ρυθμιστικό διάλυμα να προκαλεί απότομες διακυμάνσεις στο pH του αντιδραστήρα. Γενικότερα, παρότι δεν υπάρχει άμεση συσχέτιση της πτώσης της αλκαλικότητας με την πτώση της παραγωγικότητας ενδέχεται η χαμηλή αλκαλικότητα να επηρεάζει μακροπρόθεσμα τη διεργασία. Άλλωστε πρόκειται για μία μέτρηση η οποία δηλώνει κατά κύριο λόγο αντοχή στις απότομες αλλαγές ή στη συσσώρευση οξέων. Επιπλέον, η αλκαλικότητα συσχετίζεται άμεσα και με τις τιμές του pH που επικρατούν στο σύστημα. Παρακάτω παρατίθεται και το διάγραμμα της πορείας της ολικής αλκαλικότητας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.



Διάγραμμα 7. Διακύμανση τιμών ολικής αλκαλικότητας στον αντιδραστήρα

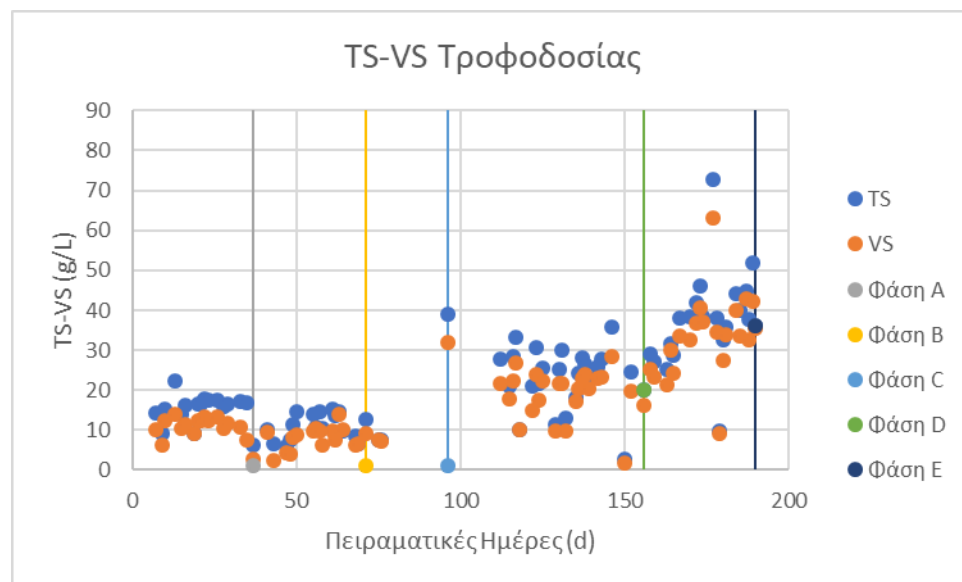
Πίνακας 6. Μέσες τιμές pH και ολικής αλκαλικότητας στον αντιδραστήρα

Φάση Λειτουργίας	HRT (d)	Όγκος Τροφοδοσίας (L)	Συγκέντρωση FORBI (kg/L)	Ολικό βάρος του FORBI (kg)	Μέση τιμή pH στον αντιδραστήρα	Μέση ολική αλκαλικότητα αντιδραστήρα (mg CaCO ₃ /L)
A	20	200	0,015	3	6,40027	1642
B	20	200	0,018	3,6	6,4	2024
C	20	200	0,02	4	6,434	2271
D	40	100	0,04	4	6,914483	2031
E	40	100	0,048	4,8	6,929706	2206

4.3 Ολικά Στερεά – Πτητικά Στερεά

4.3.1 Ολικά Στερεά-Πτητικά Στερεά στην τροφοδοσία

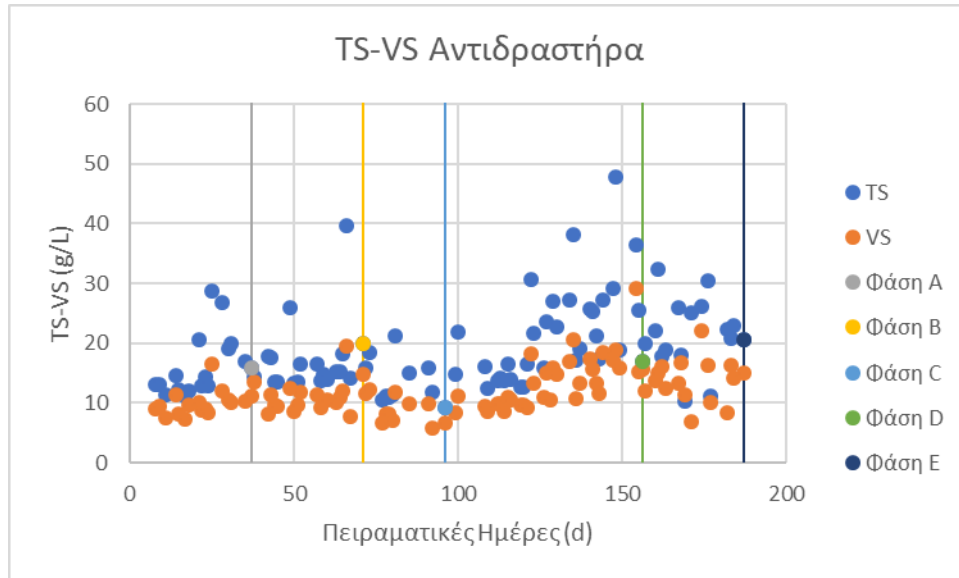
Η πορεία των ολικών και πτητικών στερεών στην τροφοδοσία ακολουθεί ανοδική πορεία με την αύξηση της οργανικής φόρτισης.



Διάγραμμα 8 Διακύμανση ολικών-πτητικών στερεών στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα

4.3.2 Ολικά Στερεά-Πτητικά Στερεά στον αντιδραστήρα

Στον αντιδραστήρα η διαφορά των ολικών και πτητικών στερεών ανάμεσα στις διάφορες φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι πιο μικρές από αυτές της τροφοδοσίας. Γενικότερα η διακύμανση, ακόμη και από μέρα σε μέρα είναι αρκετά μεγάλη, ειδικότερα στα ολικά στερεά. Όμως παρατηρήθηκε ότι σε γενικές γραμμές τα στερεά, ολικά και πτητικά, αυξήθηκαν μετά την αύξηση της οργανικής φόρτισης και του HRT. Η αύξηση αυτή αποδίδεται ως ένα βαθμό και στην αύξηση της συγκέντρωσης της βιομάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 9 Διακύμανση ολικών-πηκτικών στερεών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα

Πίνακας 7 Τιμές ολικών και πηκτικών στερεών στη διεργασία

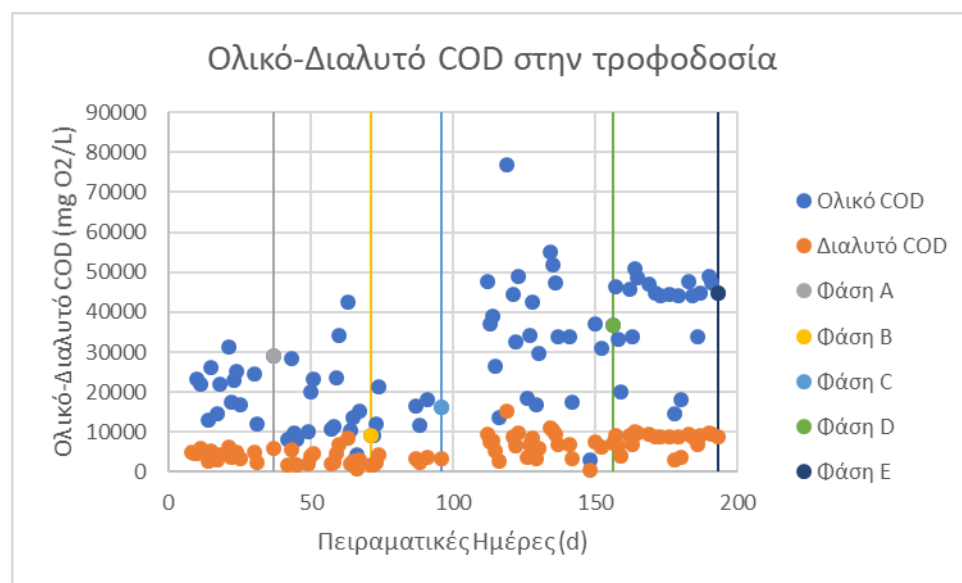
Φάση Λειτουργίας	Μέση τιμή ολικών στερεών στην τροφοδοσία (g/L)	Μέση τιμή πηκτικών στερεών στην τροφοδοσία (g/L)	Μέση τιμή ολικών στερεών στον αντιδραστήρα (g/L)	Μέση τιμή πηκτικών στερεών στον αντιδραστήρα (g/L)	Ποσοστό πηκτικών στερεών στα ολικά στην τροφοδοσία (%)	Ποσοστό πηκτικών στερεών στα ολικά στον αντιδραστήρα (%)
A	15,21059	10,65265	16,21794	9,971765	0,700344	0,61486
B	11,02647	8,04	17,24526	11,13632	0,729154	0,645761
C	17,97333	15,49167	13,79136	8,928636	0,861925	0,647408
D	23,16833	19,07563	21,46559	13,67838	0,823349	0,637224
E	37,54524	33,33405	21,56594	13,72719	0,887837	0,636522

4.4 Ολικό και Διαλυτό COD

Για τον έλεγχο της σωστής λειτουργίας του αντιδραστήρα μετρούνταν σε σχεδόν καθημερινή βάση το ολικό και το διαλυτό COD της τροφοδοσίας και του αντιδραστήρα. Οι μετρήσεις του ολικού COD δεν είναι ακριβείς και στερούνται επαναληψιμότητας, καθώς το δείγμα που λαμβανόταν κάθε φορά δεν ήταν αντιπροσωπευτικό του αντιδραστήρα ή της τροφοδοσίας. Επίσης, οι μεγάλες αραιώσεις με νερό στα δείγματα του ολικού COD προκειμένου να μετρηθούν αυτά με τη μέθοδο της κλειστής επαναρροής οδηγούσαν σε σφάλματα μετρήσεων. Αντιθέτως, το διαλυτό COD έδινε πολύ πιο ξεκάθαρη εικόνα για την κινητική του αντιδραστήρα, και οι μετρήσεις αυτού ήταν ακριβείς, συμβάδίζαν με την παραγωγικότητα του βιοαερίου και βοηθούσαν στη λήψη αποφάσεων κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

4.4.1 Ολικό και Διαλυτό COD τροφοδοσίας

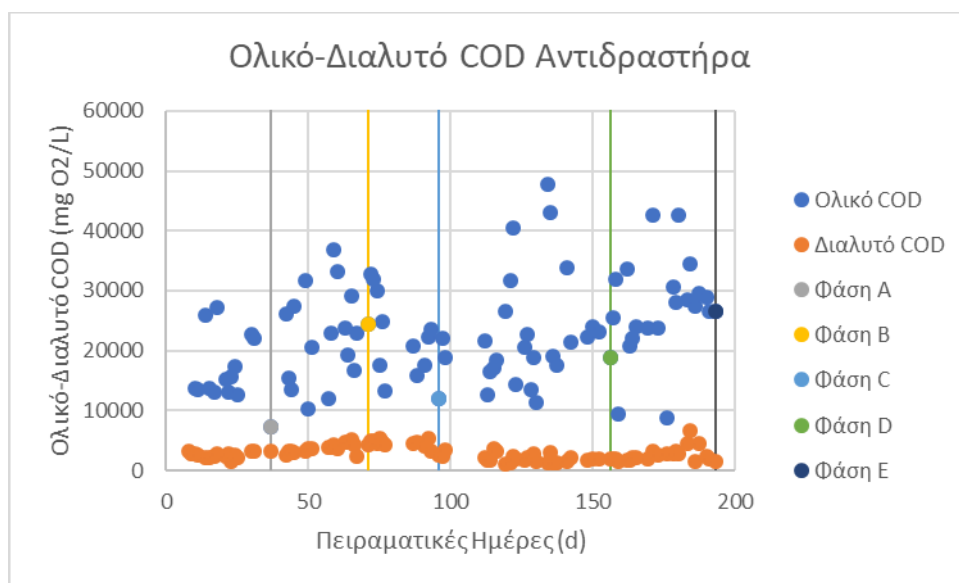
Στην τροφοδοσία το διαλυτό COD παραμένει σε παρόμοια επίπεδα καθόλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Μετά την τρίτη φάση λειτουργίας και την αύξηση του HRT, όπου στην τροφοδοσία δεν υπάρχει ρυθμιστικό διάλυμα, παρουσιάζεται μια μικρή αύξηση στις τιμές του διαλυτού COD. Καθόλη την πειραματική διαδικασία κυμαίνεται από 2-15g/L Το ολικό COD στην τροφοδοσία από την άλλη πλευρά, παρουσιάζει πολύ μεγάλες διακυμάνσεις, οι οποίες παρουσιάζονται σχεδόν καθημερινά. Με αρκετή επιφύλαξη παρατηρείται ότι κατά τις δύο τελευταίες φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα, το ολικό COD παρουσιάζει αυξητικές τάσεις λόγω της απουσίας ρυθμιστικού διαλύματος, ενώ μάλιστα για πρώτη φορά κατά τη διάρκεια των μετρήσεων στη φάση E παρατηρείται μια σταθεροποίηση των μετρήσεων του ολικού COD ανάμεσα στα 44-50g/L. Οι μετρήσεις που αποκλίνουν σε αυτή τη φάση είναι αισθητά λιγότερες.



Διάγραμμα 10. Διακύμανση ολικού και διαλυτού COD στην τροφοδοσία

4.4.2 Ολικό-Διαλυτό COD στον αντιδραστήρα

Οι τιμές του COD μας δίνουν ουσιαστικά πληροφορίες για την απόδοση του αντιδραστήρα. Πρόκειται για μια απλή σχετικά μέτρηση για να παρατηρηθεί η κατανάλωση του οργανικού φορτίου στον αντιδραστήρα, σε περιπτώσεις όπου είναι δύσκολο να χαρακτηριστεί το υλικό που τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα, όπως δηλαδή το υδρολυμένο FORBI. Μπορεί η διακύμανση των τιμών του ολικού COD να είναι πολύ μεγάλη και η μέτρηση τελείως ανακριβής ώστε να δίνει ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με την κατανάλωση του οργανικού φορτίου στον αντιδραστήρα, αλλά οι μετρήσεις του διαλυτού COD εμφανίζουν μεγάλη ακρίβεια και επαναληψιμότητα, ώστε να ερμηνευθούν ορθότερα τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Οι τιμές του διαλυτού COD στον αντιδραστήρα αυξάνονται ανά φάση λειτουργίας, καθώς ο HRT=20d και η συγκέντρωση του FORBI στην τροφοδοσία αυξάνεται ανά φάση. Αυτό το φαινόμενο γίνεται περισσότερο διακριτό αν παρατηρήσει κανείς τις μέσες τιμές του διαλυτού COD στις τρεις πρώτες φάσεις λειτουργίας. Οι τιμές του COD, εμφανίζουν μια πτώση κατά την τέταρτη φάση λειτουργίας, εξαιτίας της αύξησης του υδραυλικού χρόνου παραμονής, καθώς το οργανικό φορτίο παραμένει κατά κύριο λόγο περισσότερο καιρό μέσα στον αντιδραστήρα και αξιοποιείται καλύτερα. Αυτό άλλωστε αποδεικνύεται και από την αύξηση της παραγωγικότητας του βιοαερίου. Η μέση τιμή πλέον του διαλυτού COD μετά βίας ξεπερνά τα 2g/L.



Διάγραμμα 11. Διακύμανση τιμών ολικού-διαλυτού COD στο εσωτερικό του αντιδραστήρα

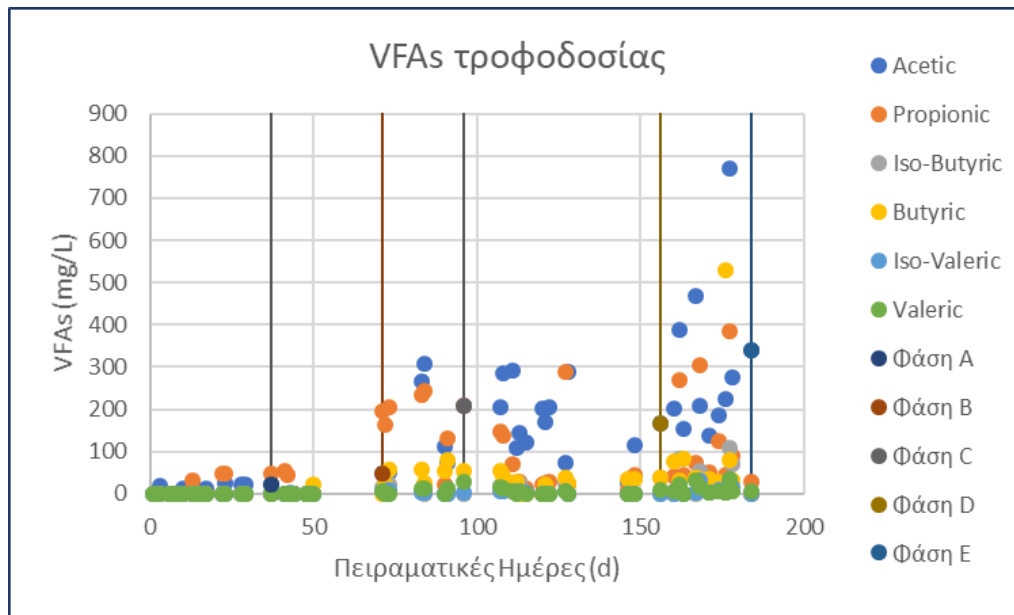
Πίνακας 8 Μέσες τιμές ολικού-διαλυτού COD σε τροφοδοσία και αντιδραστήρα

Φάση Λειτουργίας	Μέση τιμή ολικού COD στην τροφοδοσία (mg O ₂ /L)	Μέση τιμή διαλυτού COD στην τροφοδοσία (mg O ₂ /L)	Μέση τιμή ολικού COD στον αντιδραστήρα (mg O ₂ /L)	Μέση τιμή διαλυτού COD στον αντιδραστήρα (mg O ₂ /L)
A	21481,03	4453,59	16666,67	2616,956
B	16644,83	3328,966	22712,58	3725,782
C	14950,5	2990,099	21866,06	4451,183
D	35616,75	7123,351	23009,33	2047,728
E	40360,29	8072,058	27135,82	2628,163

4.5 Πτητικά Λιπαρά Οξέα

4.5.1 Πτητικά Λιπαρά Οξέα στην τροφοδοσία

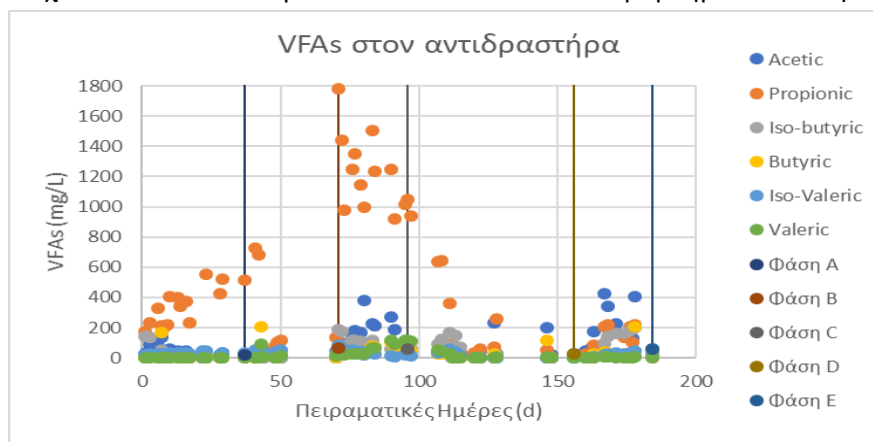
Τα πτητικά λιπαρά οξέα στην τροφοδοσία βρίσκονται σε πολύ χαμηλές τιμές στις πρώτες δυο φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα. Στη συνέχεια το οξικό και το προπιονικό οξύ αυξάνουν απότομα τις συγκεντρώσεις τους στις επόμενες δύο φάσεις. Αυτό λογικά οφείλεται στην αλλαγή του ρυθμιστικού διαλύματος στην τροφοδοσία στην τρίτη φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα, με το NaOH και το KOH, αλλά και στην απουσία αυτού με την εκκίνηση της τέταρτης φάσης. Μικρή άνοδο σημειώνει και το βουτυρικό οξύ. Στην τελευταία φάση λειτουργίας το οργανικό φορτίο αυξάνεται και το οξικό οξύ εμφανίζει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις. Το ίδιο παρατηρείται και με τις μετρήσεις της συγκέντρωσης του προπιονικού οξέος. Επίσης μικρή άνοδο παρουσιάζουν και τα υπόλοιπα πτητικά λιπαρά οξέα της τροφοδοσίας. Τέλος πρέπει να τονιστεί ότι οι πολλές διαφορετικές τιμές των VFAs εξηγούνται λόγω της διαφορετικής και τυχαίας σύστασης του FORBI. Οι διακυμάνσεις όλων των VFAs στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της πειραματικής λειτουργίας παρουσιάζονται αναλυτικά στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 12 Διακύμανση των VFAs στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα

4.5.2 Πτητικά Λιπαρά Οξέα στον αντιδραστήρα

Κατά τις πρώτες δύο φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα οι συγκεντρώσεις του προπιονικού οξέος βρίσκονται σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις. Στην επόμενη φάση λειτουργίας η συγκέντρωσή τους αυξάνεται ακόμη περισσότερο, σε ανησυχητικά μάλιστα επίπεδα. Επίσης παρατηρείται αύξηση του οξικού οξέος σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις, αλλά και των υπόλοιπων VFAs. Με αυτό τον τρόπο εξηγείται και η δημιουργία LCFAs στην κορυφή του αντιδραστήρα με τη μορφή λίπους. Με την αλλαγή του HRT σε 40d η συγκέντρωση του προπιονικού οξέος πέφτει στα επιθυμητά επίπεδα, όπως και των υπόλοιπων VFAs. Η μόνη παρατήρηση έχει να κάνει με τις αυξημένες συγκεντρώσεις οξικού οξέος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα στην τελευταία φάση λειτουργίας, που όμως δεν δείχνει να προκαλεί κάποιο πρόβλημα στην μεθανογένεση.



Διάγραμμα 13 Διακύμανση των VFAs στο εσωτερικό του αντιδραστήρα

Φάση Λειτουργία	Μέση τιμή Οξικού οξέος (mg/L)		Μέση τιμή Προπιονικό ύ οξέος (mg/L)		Μέση τιμή Ισοβουτυρικό ού οξέος (mg/L)		Μέση τιμή Βουτυρικού οξέος (mg/L)		Μέση τιμή Ισοβαλερικού οξέος (mg/L)		Μέση τιμή Βαλερικού οξέος (mg/L)	
	Τρο φοδο σσία	Αντι δρα στήρα ς	Τρο φοδο σσία	Αντι δρα στήρα ς	Τρο φοδο σσία	Αντι δρα στήρα ς	Τρο φοδο σσία	Αντιδρ αστήρα ς	Τροφο δοσσία	Αντι δρα στήρα ς	Τροφοδο σσία	Αντι δρασ τήρα ς
A	9,93	92,6 0	70,5 8	435, 29	9,83	57,2 2	29,2 5	31,23	3,15	28,2 5	4,52	18,1 9
B	5,99	13,6 6	36,6 8	415, 40	2,11	21,0 9	2,83	34,14	1,09	52,1 2	0,89	19,7 1
C	150, 91	171, 62	172, 37	1177 ,26	6,01	89,7 9	49,4 0	62,78	3,24	32,5 1	9,17	60,6 9
D	171, 60	58,2 2	63,8 1	205, 94	9,72	47,8 6	23,5 5	17,11	2,59	14,7 1	3,81	15,7 6
E	304, 58	200, 96	132, 32	128, 54	33,1 8	110, 09	88,0 9	38,26	10,16	21,7 8	12,11	2,23

Πίνακας 8 Μέσες τιμές των VFAs σε τροφοδοσία και αντιδραστήρα

4.6 Τροφοδοσία αντιδραστήρα

Κατά το τέλος της δεύτερης φάσης λειτουργίας του αντιδραστήρα το εργαστήριο προμηθεύτηκε ζυγιστικό μηχάνημα, το οποίο επέτρεψε την αυτόματη τροφοδοσία του συστήματος χωρίς ανθρώπινη παρέμβαση. Μέχρι τότε ο αντιδραστήρας τροφοδοτούταν χειροκίνητα μία φορά τη μέρα. Με τη βοήθεια του ζυγιστικού μηχανήματος η ημερήσια τροφοδοσία χωρίστηκε σε 8 ισάξια μέρη. Κάτι τέτοιο είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγικότητας, και την σταθεροποίηση του pH. Πλέον η τροφοδοσία ήταν αυτόματη, αποφεύγονταν όποια ανθρώπινα λάθη μπορεί να συνέβαιναν κατά τη διάρκεια αυτής και ο αντιδραστήρας λειτουργούσε πλέον ουσιαστικά ως CSTR. Αυτό οφείλεται στην πιο ομαλή τροφοδοσία του οργανικού φορτίου στον αντιδραστήρα, που πλέον δίνει τη δυνατότητα στους μικροοργανισμούς να καταναλώσουν πιο σωστά το οργανικό φορτίο σε μικρότερες δόσεις και στην μεγαλύτερη ακρίβεια του συστήματος τροφοδοσίας. Παρακάτω παρατείνονται σε πίνακα οι τιμές του pH και της παραγωγικότητας του βιοαερίου τις δέκα πρώτες πειραματικές ημέρες λειτουργίας της συνεχόμενης τροφοδοσίας.

Πίνακας 9 Παραγωγικότητα βιοαερίου και τιμές pH στις 10 πρώτες πειραματικές ημέρες συνεχόμενης τροφοδοσίας

Πειραματική Ημέρα (d)	Παραγωγικότητα Βιοαερίου (L)	pH
74	920	6,44
75	910	6,46
76	890	6,44
77	880	6,34
78	1000	6,34
79	1320	6,32
80	1620	6,39
81	1400	6,43
82	1360	6,47
83	1340	6,51

4.7 Μακρές αλυσίδες λιπαρών οξέων

Στην περίπτωση του CSTR αντιδραστήρα, τα LCFAs αναπτύσσονταν στο εσωτερικό του με την μορφή παχύρρευστου λίπους. Πρέπει να τονιστεί επίσης το γεγονός ότι τα LCFAs δημιουργούνται από την ένωση πολλών VFAs τα οποία δεν συμμετέχουν στην οξικογένεση και ενώνονται μεταξύ τους μέσω δεσμού εστέρα ή αιθέρα, όπως προαναφέρθηκε. Το λίπος είχε στρωματοποιηθεί στο άνω μέρος του αντιδραστήρα καθώς η πυκνότητα του είναι μικρότερη από αυτή του νερού. Το στρώμα αυτό διατηρήθηκε παρά την ανάδευση και το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η ανάδευση του αντιδραστήρα έχει μεγάλες φτερωτές χαμηλά. Αυτή η τοποθέτηση των φτερωτών έχει ως αποτέλεσμα η ανάδευση είναι πιο ισχυρή στο κάτω μέρος του εσωτερικού του αντιδραστήρα δημιουργώντας μία ανοδική τάση.

Κατά τη διάρκεια της τρίτης φάσης λειτουργίας του αντιδραστήρα, μεγάλο μέρος του λίπους του αντιδραστήρα αφαιρέθηκε με τη χρήση αντλίας. Τα LCFAs δεν κατέστη δυνατό να αφαιρεθούν στο σύνολό τους και επομένως με την καταστροφή του στρώματος λίπους και επομένως της διεπιφάνειας λίπος-νερού τα εναπομείναντα LCFAs διαχύθηκαν στο σώμα του υγρού. Τα εναπομείναντα LCFAs λειτούργησαν σε πολύ μεγάλο βαθμό ανασταλτικά στην διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

Για να μην οδηγηθεί σε αποτυχία το σύστημα, προστέθηκαν 240L αναερόβιας λάσπης. Επίσης ο αντιδραστήρας λειτούργησε ως Batchγια χρονικό διάστημα 3 ημερών προκειμένου να αναπτύξει επαρκή βιομάζα. Έπειτα συνεχίστηκε η τροφοδοσία του κανονικά με αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής στις 40d και ακολούθησε η ορθή λειτουργία του και η αύξηση της παραγωγικότητας.

Μετά από 25d παρατηρήθηκε ανεξήγητη μικρή, αλλά καθημερινή πτώση της παραγωγικότητας του βιοαερίου η οποία ταυτίστηκε με τον εκ νέου σχηματισμό στρώματος λίπους. Αυτή τη φορά το στρώμα του λίπους ήταν εξαιρετικά πιο λεπτό και έπειτα από μηχανική αφαίρεση η παραγωγικότητα του αντιδραστήρα ανέκαμψε. Τις επόμενες ημέρες λειτουργίας η παραγωγικότητα του αντιδραστήρα παρέμεινε σταθερή και δεν παρατηρήθηκε στρώμα λίπους. Το λίπος αυτό προέρχεται από την πρώτη ύλη επομένως δείχνει να υπάρχει έντονη εποχιακή διακύμανση στη συγκέντρωση λίπους στην χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη (FORBI). Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να δικαιολογήσει την έντονη ύπαρξη στρώματος λίπους στον αντιδραστήρα κατά τους χειμερινούς μήνες και την απουσία του κατά τους θερινούς.

4.8 Αντιδραστήρας υδρογόνου

Η ζύμωση αποτελεί μια αναερόβια διαδικασία, η οποία διεξάγεται υπό την απουσία φωτός και αποτελεί μέρος της αναερόβιας χώνευσης (γνωστή και ως οξεογένεση). Αποτελεί μια μέθοδο παραγωγής υδρογόνου. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου σε σχέση με άλλες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου είναι ότι επιτρέπει τη συνεχή παραγωγή υδρογόνου χωρίς την απαίτηση ηλιακής ενέργειας, με αποτέλεσμα να έχει πολύ μικρότερο κόστος από το αντίστοιχο μιας φωτοσυνθετικής διαδικασίας. Πολλά είδη οργανικών ενώσεων όπως υδατάνθρακες, λίπη, και αμινοξέα έχουν χρησιμοποιηθεί ως πηγές για την ετεροτροφική παραγωγή υδρογόνου. Όμως η βασική πηγή άνθρακα για αυτές τις διεργασίες αποτελούν οι υδατάνθρακες, επομένως απόβλητα ή αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα, ενεργειακά φυτά και γενικά κάθε υλικό πλούσιο σε υδατάνθρακες μπορούν να θεωρηθούν ως πηγή για την παραγωγή υδρογόνου. Βασικές παράμετροι για την επιλογή του υποστρώματος με σκοπό την παραγωγή υδρογόνου, είναι η διαθεσιμότητα, το κόστος, η ικανότητα για βιοαποδόμηση του υποψήφιου υλικού και η περιεκτικότητά του σε υδατάνθρακες. Έτσι, απλά σάκχαρα όπως η γλυκόζη, η σακχαρόζη και η λακτόζη είναι εύκολα βιοαποδομήσιμα υποστρώματα και για το λόγο αυτό προτιμώνται περισσότερο για τη μελέτη της ζυμωτικής παραγωγής του υδρογόνου σε εργαστηριακή κλίμακα. Όμως, τα καθαρά αυτά υποστρώματα μειονεκτούν ως προς το κόστος τους για διεργασίες πιλοτικής ή βιομηχανικής κλίμακας. Για διεργασίες τέτοιας κλίμακας, ιδανικά φαντάζουν τα, χαμηλού κόστους, απόβλητα και υπολείμματα ή γενικά τα ανανεώσιμα φτηνά υλικά, με μεγάλη περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες. Τα ενεργειακά φυτά με μεγάλη περιεκτικότητα σε σάκχαρα π.χ το ζαχαρότευτλο, το ζαχαροκάλαμο και το γλυκό σόργο και οι ενεργειακοί καρποί με μεγάλη περιεκτικότητα σε άμυλο π.χ το καλαμπόκι και το σιτάρι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα, για τη βιολογική παραγωγή υδρογόνου. (28)

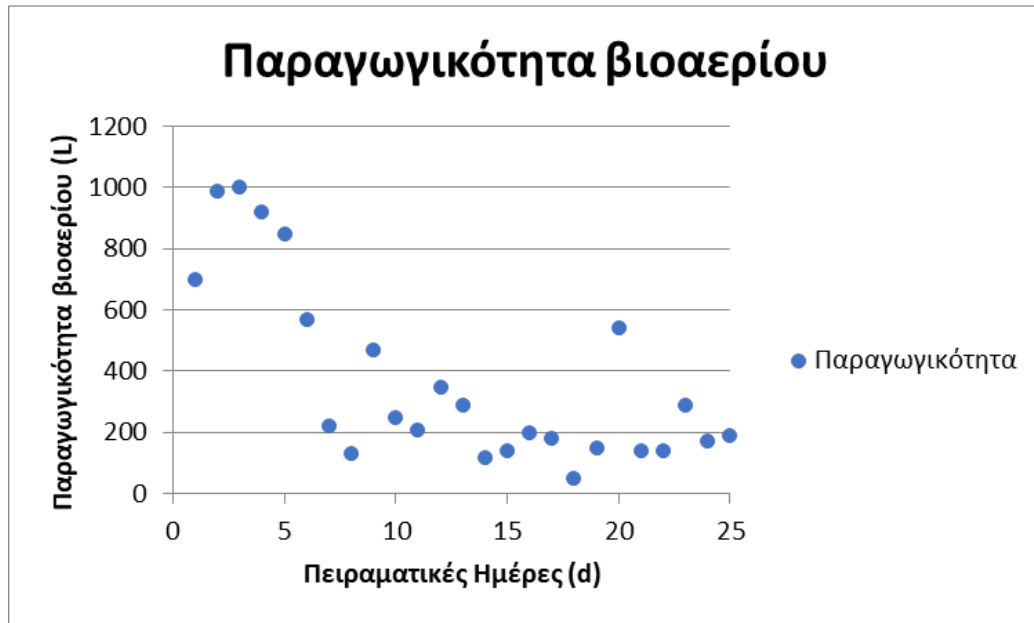
Προκειμένου να ελεγχθεί και η ικανότητα παραγωγής βιοϋδρογόνου από το FORBI τέθηκε σε λειτουργία ένας ακόμη αντιδραστήρας CSTR 500L ο οποίος λειτούργησε για χρονικό διάστημα 25d. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε υπό θερμοφίλες συνθήκες (50°C) και με χρόνο παραμονής ίσο με 10,5 d . Ο σκοπός όπου μελετήθηκε η εκκίνηση λειτουργίας του αντιδραστήρα αυτού ήταν η παραγωγή H₂ και η σύνδεσή του με τον μεθανοπαραγωγό αντιδραστήρα, κάτι βέβαιο που θα συμβεί στο άμεσο μέλλον και δεν έχει κάποια σχέση με την παρούσα διπλωματική εργασία. Ο αντιδραστήρας βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση για να μην υπάρξει καθίζηση των αιωρούμενων στερεών.

Ο HRT ήταν ρυθμισμένος στις 10,5d και Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα αντιστοιχούσε σε 47,6L/d και η συγκέντρωση του FORBI ήταν ίση με 50 g/L. Η λειτουργία του αντιδραστήρα ελεγχόταν μέσω ενός Programmable Logic Controller (PLC).

4.8.1 Παραγωγικότητα Βιοαερίου

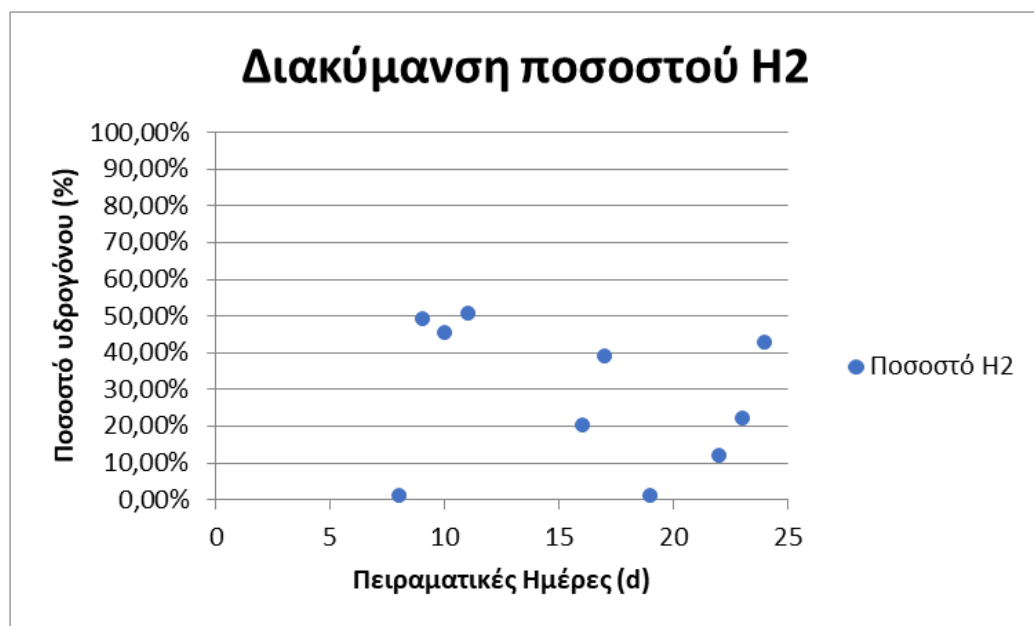
Προκειμένου να επιτευχθεί η παραγωγή του βιοϋδρογόνου είναι αναγκαία η έκλυση των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Αρχικά ο αντιδραστήρας πληρώθηκε με θερμοφιλή αναερόβια λάσπη που προήλθε από αναερόβιο χωνευτήρα που χρησιμοποιούσε ως υπόστρωμα FORBI. Προκειμένου να απομακρυνθούν οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί ο αντιδραστήρας λειτούργησε απευθείας ως CSTR με HRT 10 ημερών.

Η πρώτη εβδομάδα λειτουργίας του αντιδραστήρα χαρακτηρίζεται από υψηλή παραγωγικότητα βιοαερίου. Όμως αυτό συμβαίνει επειδή ο αντιδραστήρας συμπεριφέρεται ακόμη ως μεθανογόνος. Συνεπώς στις πρώτες 7 ημέρες λειτουργίας το βιοαέριο δεν περιέχει στη σύστασή του καθόλου υδρογόνο, παρά μόνο διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο. Μέτα από τις 7 αυτές ημέρες, η παραγωγικότητα του βιοαερίου πέφτει, όμως εμφανίζεται υδρογόνο μέσα σε αυτό. Αυτό συμβαίνει γιατί έχουν εκπλυθεί τελείως οι μεθανοπαραγωγοί και στο εσωτερικό του αντιδραστήρα υπάρχουν μόνο υδρογονοπαραγωγοί μικροοργανισμοί. Στη διάρκεια των υπόλοιπων πειραματικών ημερών ο αντιδραστήρας προσπαθεί να αποκτήσει σταθερή κατάσταση, και αυτό φαίνεται από τις διακυμάνσεις στην παραγωγικότητά του.



Διάγραμμα 14 Παραγωγικότητα υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα

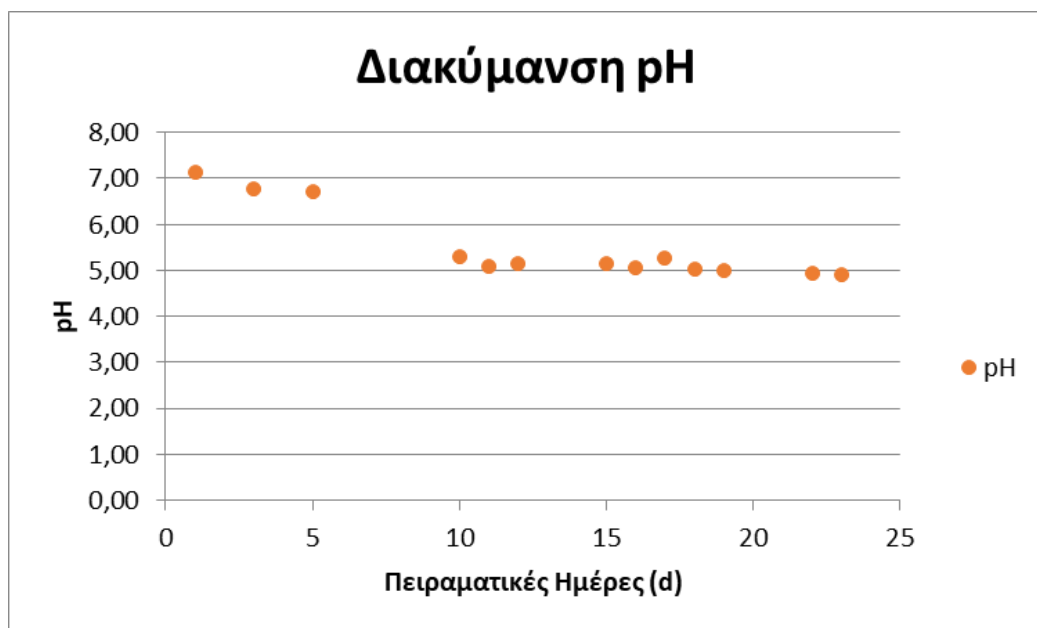
Η αύξηση της παραγωγικότητας του βιοαερίου δεν ταυτίζεται με την αύξηση στην περιεκτικότητα σε H_2 . Παρατηρούνται μέρες με χαμηλότερη παραγωγικότητα βιοαερίου αλλά με πολύ υψηλότερη περιεκτικότητα σε υδρογόνο. Γενικά, η παραγωγικότητα στον αντιδραστήρα, αλλά και το ποσοστό του H_2 στο βιοαέριο εμφανίζουν μεγάλες διακυμάνσεις, κάτι απόλυτα λογικό για έναν αντιδραστήρα που δεν βρίσκεται σε steady-state. Απαιτείται πολύ μεγαλύτερη μελέτη όσον αφορά τις συνθήκες με τις οποίες θα λειτουργεί και ειδικά μεγαλύτερη μελέτη στον υδραυλικό χρόνο παραμονής του.



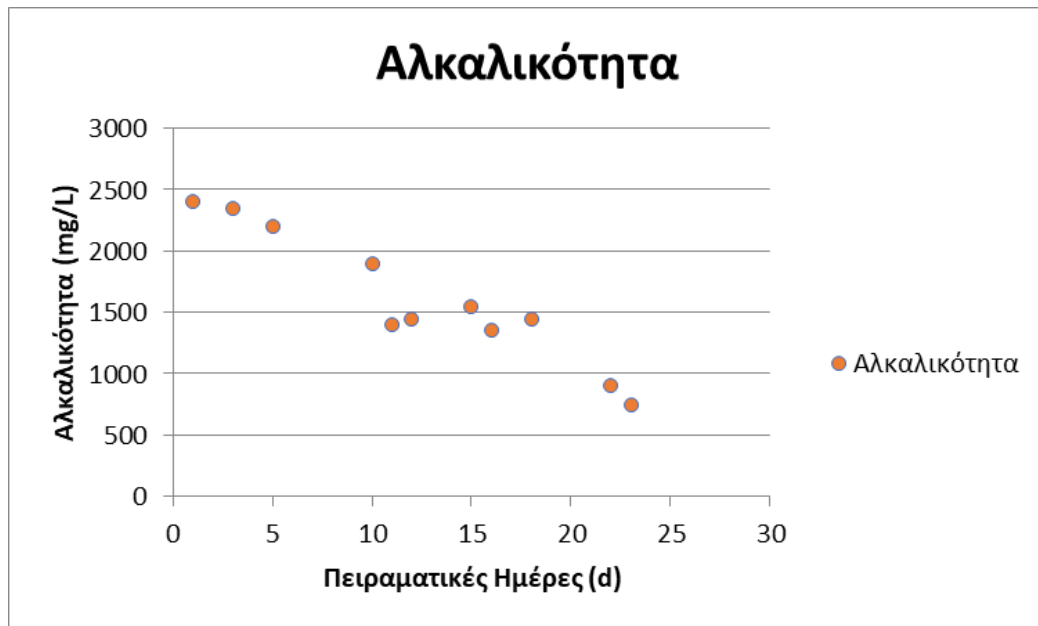
Διάγραμμα 15 Ποσοστά υδρογόνου στο παραγόμενο βιοαέριο

4.8.2 Διακύμανση του pH

Όπως έχει προαναφερθεί, ο αντιδραστήρας χρησιμοποιούνταν ως μεθανοπαραγωγός. Για αυτό το λόγο ακόμα και μετά την έκπλυση των μεθανοπαραγωγών μικροοργανισμών, το pH τις πρώτες μέρες λειτουργίας του, εμφάνιζε υψηλές τιμές. Σταδιακά οι συνθήκες μέσα στον αντιδραστήρα ξεκίνησαν να αλλάζουν και η τιμή του pH έπεφτε με γοργούς ρυθμούς έως ότου τη σταθεροποίησή του σε εύρος 4,9-5,3. Η αλκαλικότητα παρουσιάζει αρκετά υψηλές τιμές σε σχέση με τις τιμές pH που εμφανίζονται στον αντιδραστήρα.



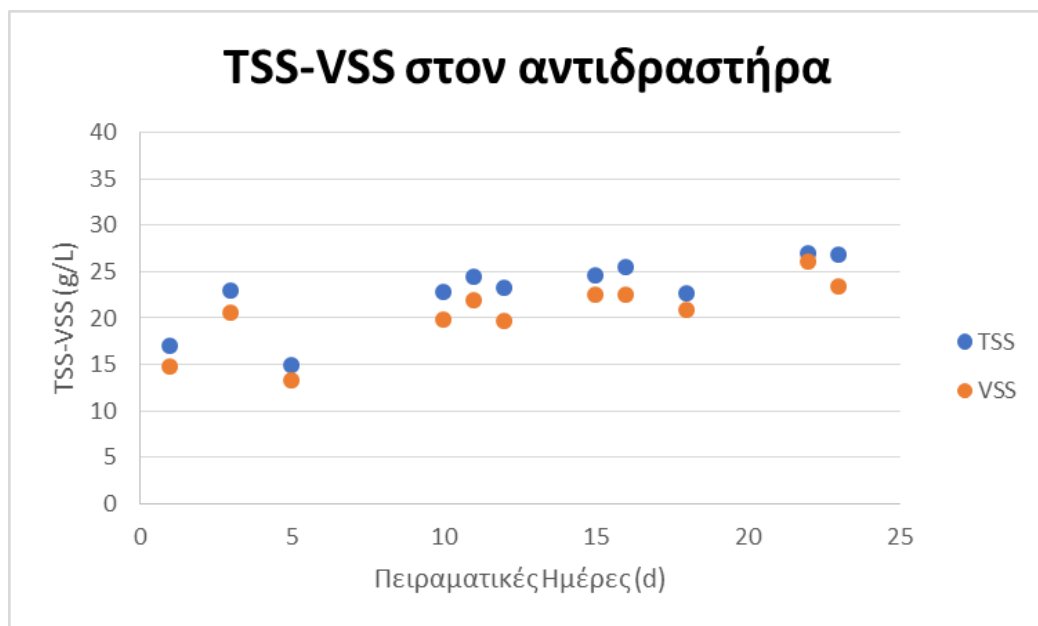
Διάγραμμα 16 Διακύμανση τιμών του pH στον υδρογονοπαραγωγό αντιδραστήρα



Διάγραμμα 17 Διακύμανση αλκαλικότητας στον αντιδραστήρα

4.8.3 Ολικά αιωρούμενα στερεά-Πτητικά αιωρούμενα στερεά

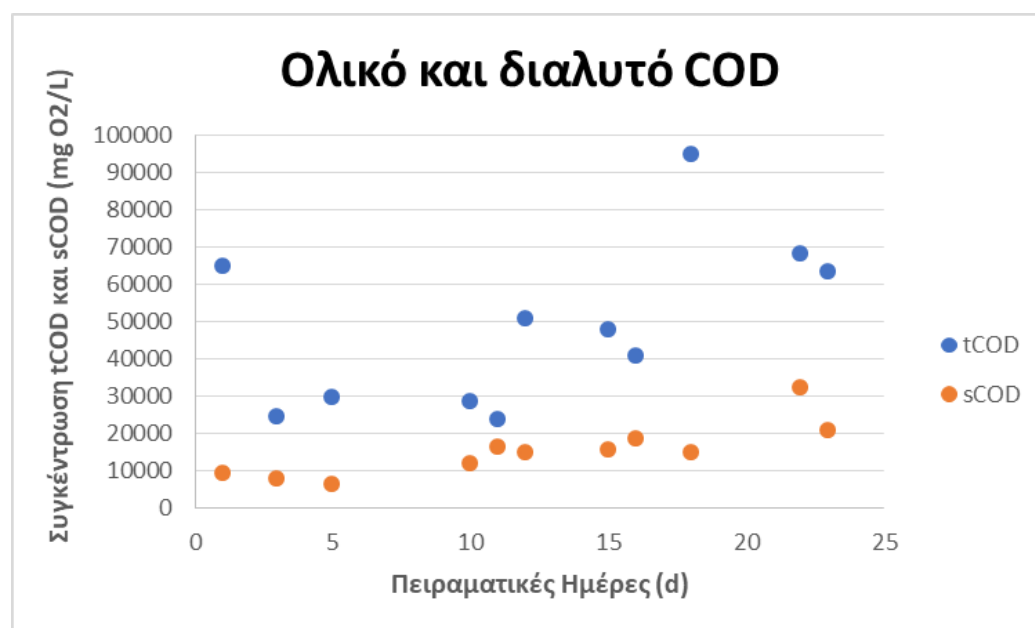
Οι τιμές των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών στον αντιδραστήρα εμφανίζουν πολύ σταθερές τιμές. Μάλιστα η διαφορά μεταξύ τους κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα καθημερινά. Από αυτές τις μετρήσεις δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ουσιαστικό συμπέρασμα, αλλά είναι ένα πρώτο βήμα για την σταθεροποίηση της κατάστασης του αντιδραστήρα, καθώς η συγκέντρωση των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών παραμένει σε κοινά επίπεδα. Αυτό απεικονίζεται και στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 18 Ολικά-πτητικά αιωρούμενα στερεά στον αντιδραστήρα

4.8.4 Ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

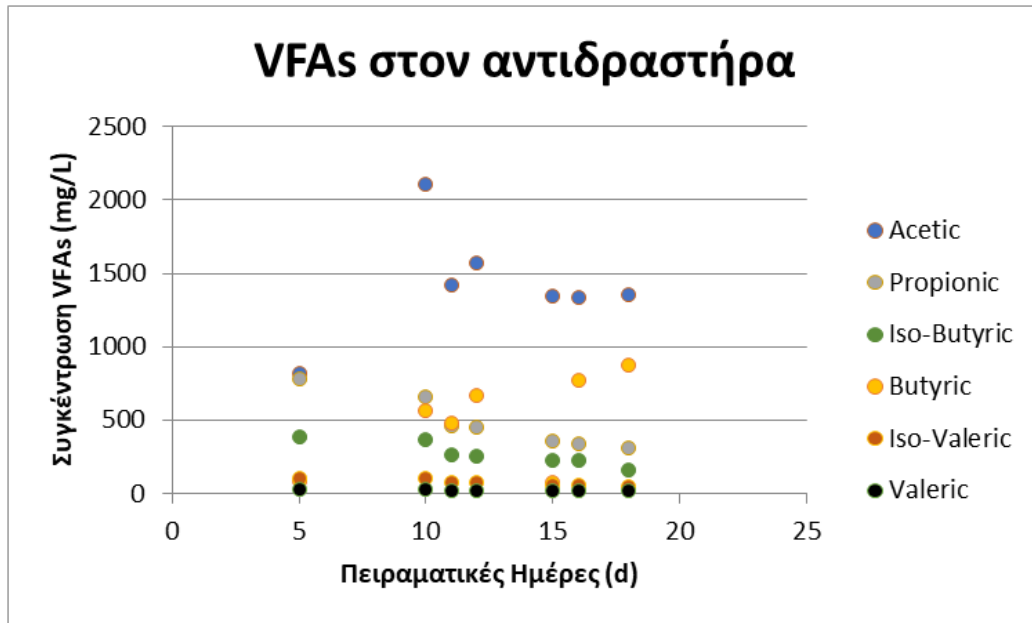
Το ολικό COD παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις καθημερινά. Βέβαια αυτό δεν οφείλεται μόνο στην αστάθεια λειτουργίας του αντιδραστήρα, αλλά και στην ανακρίβεια των μετρήσεων, εξαιτίας της μεγάλης αραιώσης που γινόταν στο δείγμα. Το διαλυτό COD παρουσιάζει σχετικές αποκλίσεις καθημερινά. Κάτι που είναι απόλυτα λογικό, καθώς ο αντιδραστήρας δεν βρίσκεται σε steady-state. Επίσης έτσι φαίνεται το μεγάλο ποσοστό του οργανικού φορτίου που δεν καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς που είναι χαρακτηριστικό για έναν υδρογονοπαραγωγό αντιδραστήρα..



Διάγραμμα 19 Διακύμανση tCOD και sCOD στο εσωτερικό του αντιδραστήρα

4.8.5 Πτητικά λιπαρά οξέα στον αντιδραστήρα

Οι μετρήσεις των VFAs δεν ήταν αρκετές για να εξαχθεί κάποιο σημαντικό συμπέρασμα, αλλά είναι ενδεικτικές για την ορθή λειτουργία του αντιδραστήρα. Όπως ήταν αναμενόμενο σε έναν υδρογονοπαραγωγό αντιδραστήρα, οι συγκεντρώσεις του οξικού οξέος εμφανίστηκαν σε υψηλά επίπεδα. Με την πάροδο των ημερών, παρουσιάζεται πτώση της συγκέντρωσης του προπιονικού και του ισοβουτυρικού οξέος και άνοδος αυτής του βουτυρικού οξέος. Το βαλερικό και το ισοβαλερικό οξύ εμφανίζουν από κοινού πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.



Διάγραμμα 20 Διακύμανση των VFAs στον αντιδραστήρα

Πρέπει να επισημανθεί ξανά πως ο αντιδραστήρας αυτός βρίσκεται στις πρώτες μέρες λειτουργίας του και ο χρόνος που μελετήθηκε ήταν αρκετά λίγος. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν δεν είχαν σκοπό την μελέτη παραγωγής υδρογόνου αλλά την παρακολούθηση της εκκίνησής του.

5. Συζήτηση

5.1 Εξωτερικές παρεμβάσεις

Αρχικά πρέπει να σαφηνιστεί το γεγονός ότι σε ένα εργαστήριο είναι σχεδόν αδύνατο να υπάρχουν ιδανικές συνθήκες ή κάποια πλήρως σταθερή κατάσταση. Ο πρώτος παράγοντας που επηρεάζει το σύστημα της αναερόβιας χώνευσης είναι το περιβάλλον. Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο διάστημα 14/01/2019-25/07/2019. Κάτι τέτοιο σημαίνει ότι υπήρχαν πολύ μεγάλες αποκλίσεις στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Αυτό επηρεάζει σημαντικά την θερμοκρασία του προστιθέμενου στην τροφοδοσία νερού και κατ' επέκταση τη θερμοκρασία της τροφοδοσίας. Επιπλέον, ειδικά τους θερινούς μήνες, ο αντιδραστήρας, λόγω της μόνωσης του και των κινούμενων μεταλλικών του εξαρτημάτων, ανέπτυξε υψηλότερες θερμοκρασίες από αυτές των 35°C και έφτανε έως και τους 42°C, καθώς δεν διέθετε σύστημα ψύξης. Αυτό φυσικά οφείλεται στις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στην Αθήνα τον Ιούνιο και τον Ιούλιο. Αυτή η άνοδος έχει ως αποτέλεσμα τη μη ορθή λειτουργία του αντιδραστήρα και τη μείωση της παραγωγικότητας του βιοαερίου.

Κατά τη διάρκεια των τριών πρώτων φάσεων δεν επιτεύχθηκε η steady-state λειτουργία του αντιδραστήρα. Παρατηρείται ότι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι ένας εξαιρετικά σημαντικός παράγοντας για τη σταθεροποίηση της διεργασίας. Άλλωστε δεν είναι τυχαίο ότι μετά την αλλαγή του HRT σε 40d η διεργασία απέκτησε σταθερά αυξανόμενη παραγωγή βιοαερίου και παρουσίασε σταθερό pH το οποίο ήταν ικανοποιητικό για την αναερόβια χώνευση. Οι όποιες μεταβολές στις συνθήκες του αντιδραστήρα οφείλονται και σε μεγάλο βαθμό στη μεταβλητότητα του FORBI. Το διαφορετικό δείγμα FORBI που τροφοδοτούταν σε καθημερινή βάση στο εσωτερικό του CSTR δεν επέτρεπε σταθερότητα σε μεγάλο βαθμό στις αναερόβιες συνθήκες. Επιπλέον οι περιβαλλοντικές συνθήκες επηρέαζαν τη λειτουργία του αντιδραστήρα. Ειδικά κατά τη διάρκεια του θέρους, ο αντιδραστήρας ανέπτυξε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και, υπό την απουσία συστήματος ψύξης, οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονταν στο εσωτερικό του δεν ήταν οι κατάλληλες για ένα μεσόφιλο περιβάλλον, με αποτέλεσμα να υπάρχει μικρή πτώση της παραγωγικότητας του βιοαερίου. Τέλος, όπως έχει προαναφερθεί, στο τέλος της τρίτης φάσης λειτουργίας του αντιδραστήρα προστέθηκαν 240L αναερόβιας λάσπης, ώστε να μην υπάξει αστοχία του συστήματος, μετά την αφαίρεση LCFAs υπό τη μορφή λίπους.

Πίνακας 9 Εξωτερικές ρυθμίσεις

Λόγος παρέμβασης	Ημέρα	Παρέμβαση
Απότομη πτώση του pH	40	Προσθήκη 750g KOH
Συνεχής πτώση του pH	53	Προσθήκη 1kg NaOH
Απότομη πτώση του pH	63-64	Προσθήκη 1,2kg NaH ₂ PO ₄
Αστάθεια του pH	79-80	Προσθήκη 400g NaOH
Πτώση παραγωγικότητας	87	Αφαίρεση LCFAs με τη μορφή λίπους
Σημαντική δυσλειτουργία του αντιδραστήρα	89-92	Προσθήκη 240L αναερόβιας λάσπης και μετατροπή CSTR σε Batch
Πτώση παραγωγικότητας	106	Αφαίρεση λίπους
Αποσυντεθειμένο τροφοδοτημένο FORBI	158	Εκροή 350L αντί για 100L υπό τον κίνδυνο δηλητηρίασης του υποστρώματος
Πρόβλημα με το μοτέρ της ανάδευσης	171-173	Επισκευή του μοτέρ του αντιδραστήρα και ορθότερη τοποθέτηση, καθώς υπήρχαν μικρές διαρροές

5.2 Σύγκριση των δύο πειραματικών διαδικασιών πάνω στον αντιδραστήρα

Παρακάτω στους πίνακες 10 και 11 φαίνεται η λειτουργία του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της εκκίνησης λειτουργίας του (πρώτη πειραματική διαδικασία) και της συνέχειάς του (δεύτερη πειραματική διαδικασία).

Πίνακας 10 Λειτουργία του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας

Φάση Λειτουργίας	HRT (d)	Όγκος Τροφοδοσίας (L)	Συγκέντρωση FORBI (kg/L)	Ολικό βάρος του FORBI (kg)	Μέση ημερήσια παραγωγή βιοαερίου ανά kg FORBI(L*d ⁻¹ *kg ⁻¹)	Μέση ημερήσια παραγωγή μεθανίου ανά kg FORBI(L*d ⁻¹ *kg ⁻¹)
A	20	200	0,015	3	336,4	199,5945
B	20	200	0,018	3,6	310,1	177,0803
C	20	200	0,02	4	296,5	159,1348
D	40	100	0,04	4	518,8	324,8426
E	40	100	0,048	4,8	547,4	330,1887

Πίνακας 11 Λειτουργία αντιδραστήρα πριν την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας

Φάση λειτουργίας	HRT (d)	Όγκος τροφοδοσίας (L)	Συγκέντρωση FORBI (kg/L)	Ολικό βάρος του FORBI (kg)	Μέση ημερήσια παραγωγή βιοαερίου ανά kg FORBI (L*d ⁻¹ *kg ⁻¹)	Μέση ημερήσια παραγωγή μεθανίου ανά kg FORBI(L*d ⁻¹ *kg ⁻¹)
A	30	133	0.015	1.995	369.4	226.1
B	20	200		3	378.0	241.0
C	40	100		1.5	422.2	292.3
D	22.22	180		2.7	323.2	205.2
E	20	200		3	311.6	188.2

Όπως προκύπτει από τη σύγκριση των δύο πινάκων, η απόδοση του αντιδραστήρα αυξήθηκε πολύ όσον αφορά την ημερήσια παραγωγή βιοαερίου. Η μέση τιμή παραγωγής βιοαερίου ήταν στα 890L/d και έφτασε στα 1685,7L/d. Βέβαια οι αντιδραστήρες έχουν παρόμοιες παραγωγικότητες βιοαερίου ανά kg FORBI, όπως επίσης και παραπλήσιες

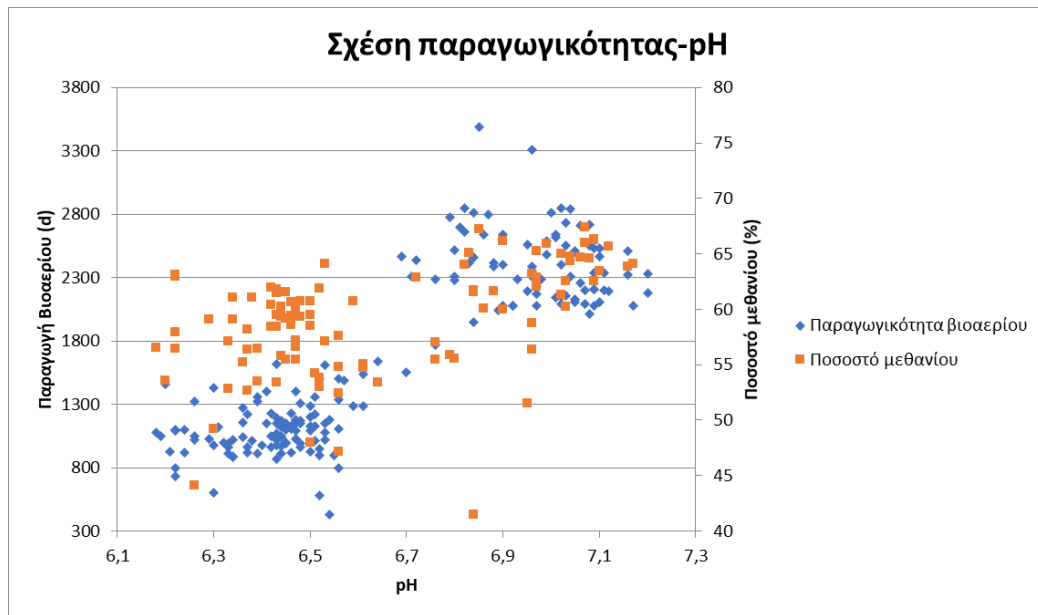
παραγωγικότητες μεθανίου ανά kg FORBI. Βέβαια παρατηρείται ότι κατά την αύξηση του οργανικού φορτίου σε HRT=20d η παραγωγικότητα του βιοαερίου μπορεί να ανεβαίνει, αλλά η μέση παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου ανά kg FORBI μειώνεται σε αξιοσημείωτο βαθμό. Επίσης είναι ξεκάθαρη η διαφορά λειτουργίας του αντιδραστήρα σε δύο διαφορετικούς HRTs, 20d και 40d. Η αναερόβια χώνευση σε μεσόφιλες συνθήκες με πρώτη ύλη το FORBI είναι ξεκάθαρο ότι λειτουργεί ορθότερα σε HRT=40d, σε ημιβιομηχανική κλίμακα. Επιπλέον η μεγαλύτερη παραγωγικότητα του αντιδραστήρα στην δεύτερη πειραματική λειτουργία απ' ότι στην πρώτη με HRT=40d μπορεί να οφείλεται στην αφαίρεση του λίπους που πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά, αλλά και στον καταμερισμό της τροφοδοσίας σε 8 ίσα μέρη, καθώς στην πρώτη πειραματική διαδικασία η τροφοδοσία προστίθετο μία φορά την ημέρα στο σύνολό της. Πλέον, με την προσθήκη των συμπερασμάτων της δεύτερης πειραματικής διαδικασίας, που κινούνται αρκετά στο εύρος αυτών της πρώτης, μπορούν αυτά πλέον να ληφθούν σοβαρά υπόψη για ένα scale-up της διεργασίας.

5.3 Συνδυαστική επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων

Σε αυτή την παράγραφο θα συνδυαστούν τα αποτελέσματα διάφορων μετρήσεων και αναλύσεων, με απώτερο σκοπό πρωτίστως να εξαχθούν ακόμη περισσότερα συμπεράσματα και δευτερευόντως να γίνει περισσότερο κατανοητή η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης.

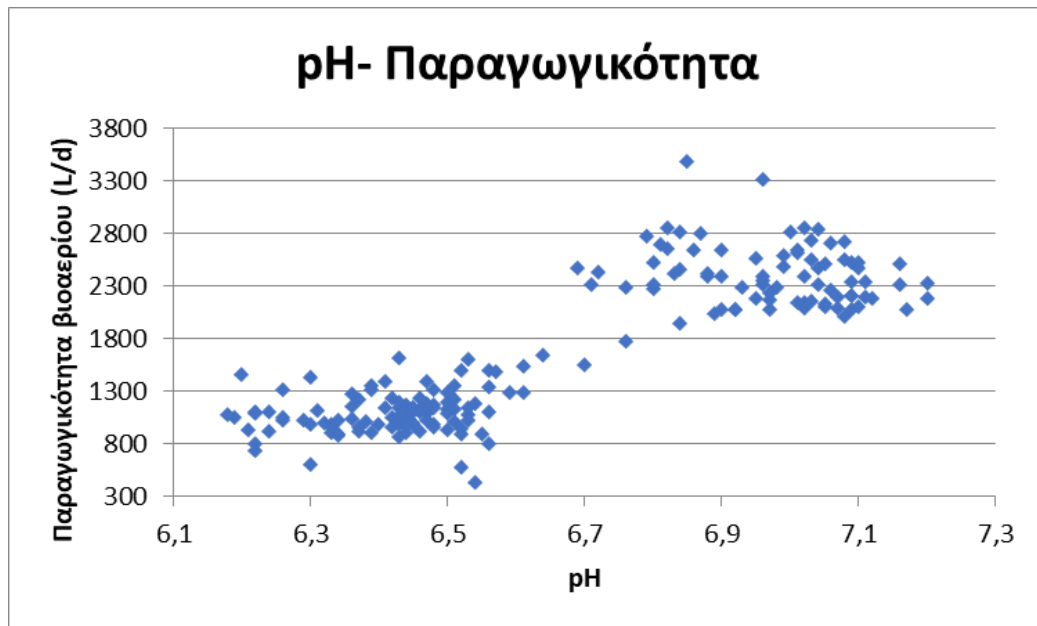
5.3.1 Επίδραση του pH και της αλκαλικότητας στην παραγωγικότητα του αντιδραστήρα

Στο παρακάτω διάγραμμα ουσιαστικά επαληθεύονται τα βιβλιογραφικά δεδομένα και γίνεται εμφανές ότι η παραγωγικότητα του βιοαερίου είναι αρκετά αυξημένη σε τιμές pH 6,7-7,2. Αυτό σημαίνει ότι το pH που πρέπει να επικρατεί στο εσωτερικό του αντιδραστήρα πρέπει να βρίσκεται ανάμεσα στο παραπάνω εύρος τιμών ώστε να συντελείται σωστά η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.



Διάγραμμα 21 Διακύμανση της παραγωγικότητας βιοαερίου και ποσοστού μεθανίου σε διάφορες τιμές pH

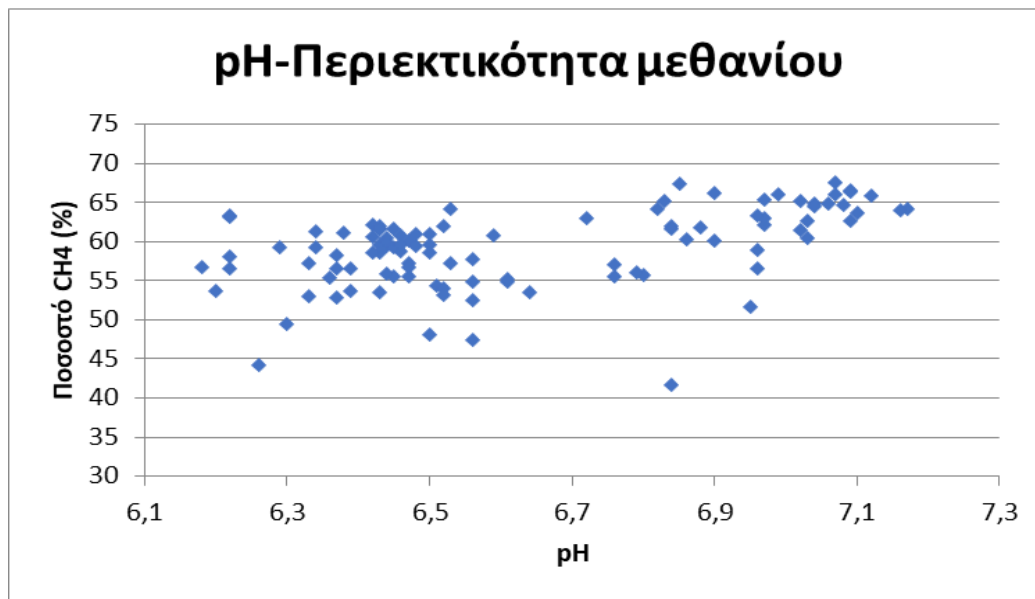
Από την άλλη το ποσοστό του μεθανίου διαφέρει αρκετά, ακόμη και σε ίδιες τιμές pH. Βέβαια πρέπει να τονιστεί πως κατά κύριο λόγο η περιεκτικότητα του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο αυξάνεται στο εύρος τιμών pH 6,8-7,2, τιμές που είναι ίδιες με τις τιμές στις οποίες η παραγωγικότητα του βιοαερίου ήταν υψηλή. Αυτό σημαίνει πως η ρύθμιση του pH στο εσωτερικό του αντιδραστήρα επηρεάζει πρωτίστως την παραγωγικότητα του βιοαερίου και σε δεύτερο βαθμό την περιεκτικότητα του μεθανίου μέσα σε αυτό. Παρόλα αυτά το παραγόμενο βιοαέριο εμφανίζει υψηλά ποσοστά μεθανίου στο περιεχόμενό του και για πιο χαμηλές τιμές pH. Απλώς, η συχνότητα εμφάνισης αυτών των ποσοστών είναι αρκετά πιο σπάνια σε χαμηλές τιμές pH.



Διάγραμμα 22. Διάγραμμα παραγωγικότητας βιοαερίου συναρτήσει του pH

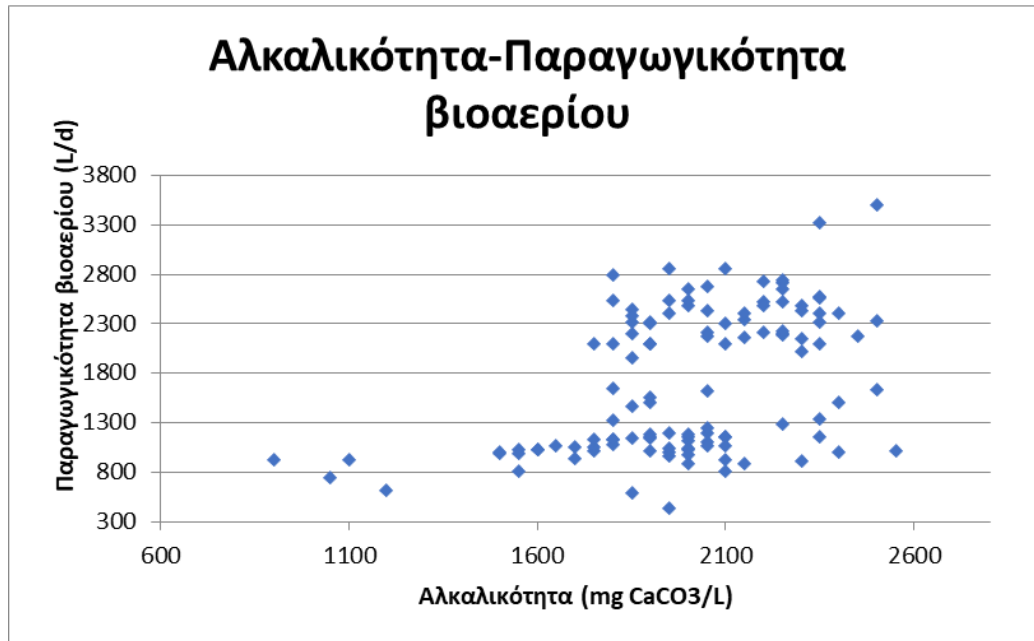
Από το παραπάνω διάγραμμα επιβεβαιώνεται ότι σε τιμές pH 6,7-7,2 η παραγωγικότητα του βιοαερίου ξεπερνά τα 1500L/d και ότι οι συνθήκες αυτές είναι πιο ευνοϊκές για την αναερόβια χώνευση. Σε τιμές pH χαμηλότερες του 6,7 είναι εμφανής η πτώση της παραγωγικότητας στον αντιδραστήρα.

Παρόλα αυτά δεν μπορεί να βγει κάποιο ασφαλές συμπέρασμα σχετικά με την επίδραση του pH στην περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο. Κατά κύριο λόγο μπορεί να εμφανίζονται πιο υψηλά ποσοστά CH₄ σε πιο υψηλές τιμές pH, όμως όπως φαίνεται και από το παρακάτω διάγραμμα, η τιμή του pH δεν μπορεί να είναι εγγύηση για την περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο. Μάλιστα ακόμη και σε χαμηλές τιμές pH εμφανίζονται αρκετά ικανοποιητικά ποσοστά μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο. Πιο καθαρά φαίνεται στο επόμενο διάγραμμα.



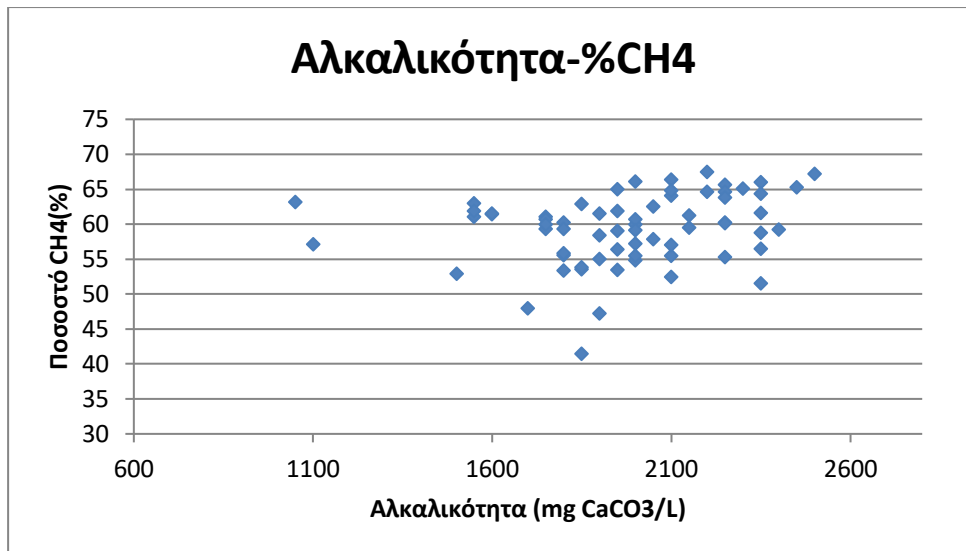
Διάγραμμα 23 Διακύμανση περιεκτικότητας μεθανίου στο βιοαέριο συναρτήσει του pH

Κάτι αντίστοιχο παρατηρείται και στη σχέση της αλκαλικότητας με την ημερήσια παραγωγή μεθανίου. Βέβαια οι υψηλότερες ημερήσιες παραγωγικότητες βιοαερίου στον αντιδραστήρα συνοδεύονται και από υψηλές τιμές αλκαλικότητας στο εσωτερικό του. Για τιμές αλκαλικότητας ανώτερες των 2000mg CaCO₃/L παρατηρούνται υψηλότερες παραγωγικότητες. Κάτι τέτοιο όμως δεν είναι βέβαιο, καθώς και σε υψηλές τιμές αλκαλικότητας – ιδιαίτερα όταν αυτή προέρχεται από την εξωτερική προσθήκη αλκαλικότητας- αντιστοιχούν αρκετές χαμηλές ημερήσιες παραγωγικότητες βιοαερίου. Έτσι είναι εύκολα αντιληπτό ότι δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα σχετικά με τη σχέση αλκαλικότητας και παραγωγικότητας βιοαερίου σε μια αναερόβια χώνευση. Βέβαια οι χαμηλές τιμές της αλκαλικότητας κάνουν εύκολα αντιληπτό ότι οδηγούν και σε χαμηλές παραγωγικότητες.



Διάγραμμα 24 Παραγωγικότητα βιοαερίου συναρτήσει της αλκαλικότητας

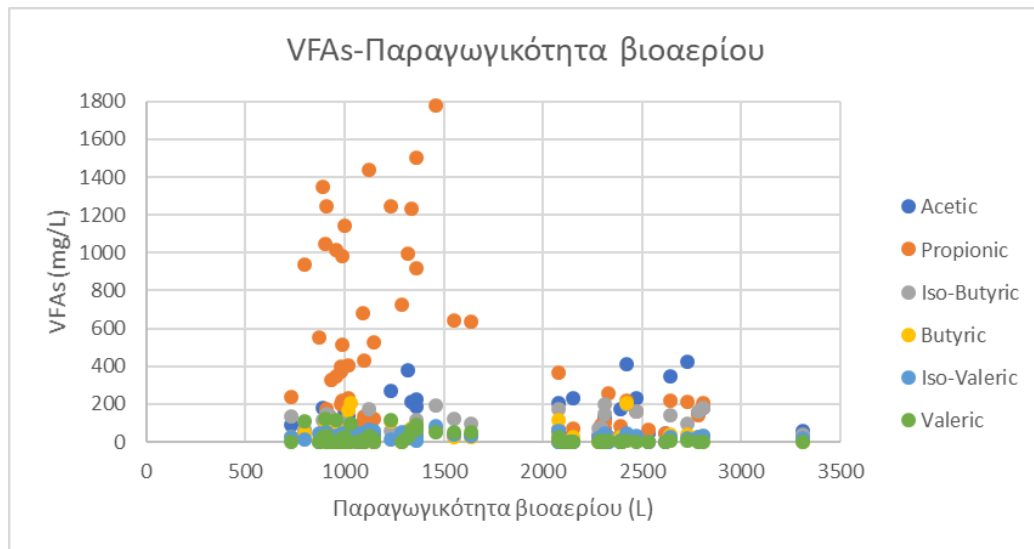
Οι υψηλές τιμές αλκαλικότητας παρουσιάζουν αρκετά ικανοποιητικά ποσοστά μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο. Βέβαια και εδώ παρατηρούνται αποκλίσεις, με χαμηλά ποσοστά CH_4 , αλλά είναι αρκετά λιγότερες σχετικά με τις υψηλές περιεκτικότητες μεθανίου στο βιοαέριο. Μέσα από το παρακάτω διάγραμμα παρατηρείται ότι για τιμές άνω των 2000mg CaCO_3/L εμφανίζεται ποσοστό μεθανίου άνω του 50% στο βιοαέριο και στα περισσότερα δείγματα, άνω του 60%. Όμως πρέπει να μελετηθεί περαιτέρω η παρούσα συσχέτιση για να μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την επίδραση της αλκαλικότητας στην περιεκτικότητα CH_4 στο βιοαέριο.



Διάγραμμα 25 Ποσοστό CH₄ συναρτήσει της αλκαλικότητας

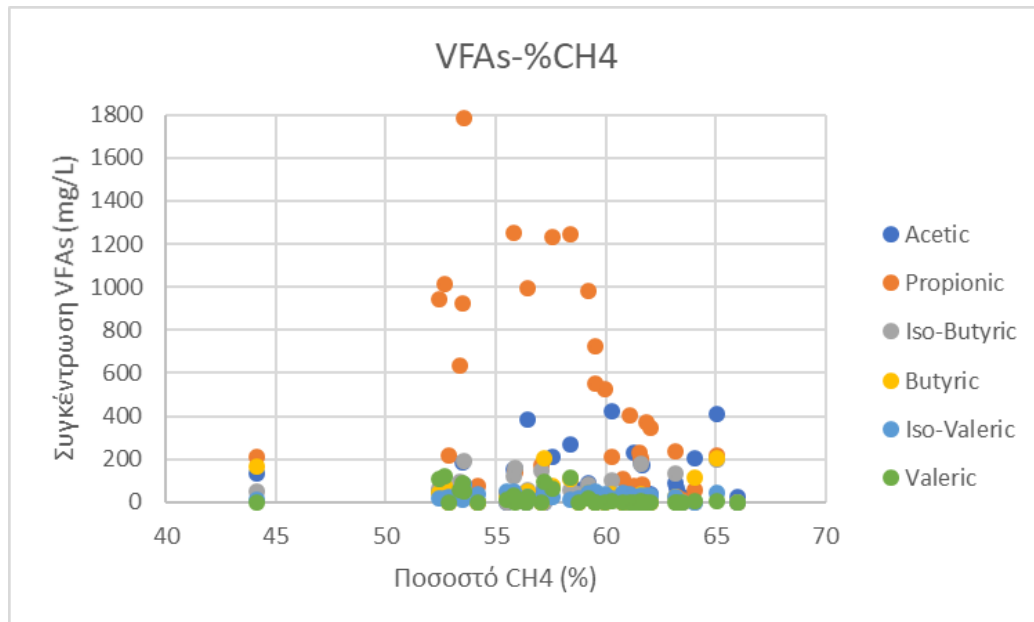
5.3.2 Επίδραση των VFAs στην παραγωγικότητα του βιοαερίου

Από το παρακάτω διάγραμμα φαίνεται πως σε χαμηλές παραγωγικότητες υπάρχει πολύ υψηλή συγκέντρωση προπιονικού οξέος. Αυτή πέφτει αρκετά σε υψηλότερες παραγωγικότητες. Επιπλέον παρατηρείται μικρή πτώση του βαλερικού οξέος σε υψηλότερες παραγωγικότητες. Γενικότερα σε πιο υψηλές τιμές παραγωγικότητας βιοαερίου, εμφανίζονται συγκεντρώσεις VFAs σε πιο επιθυμητά επίπεδα. Οι υψηλές τιμές προπιονικού οξέος επηρεάζουν την παραγωγικότητα του αντιδραστήρα και δεν επιτρέπουν τη σωστή λειτουργία του, καθώς εμποδίζουν τη μεθανογένεση.



Διάγραμμα 26 Σχέση της παραγωγικότητας βιοαερίου και της συγκέντρωσης των VFAs

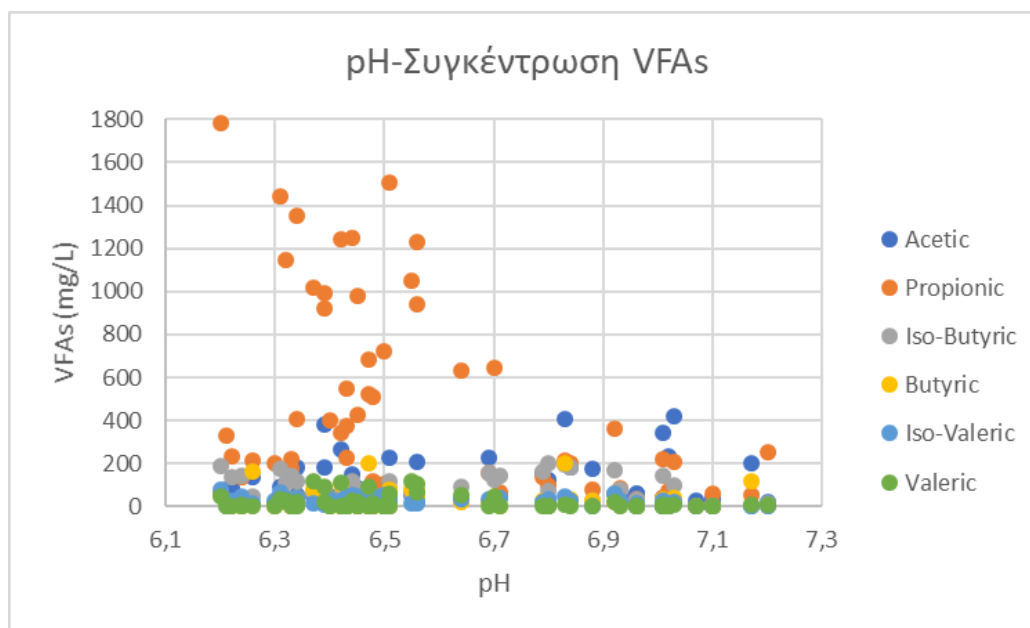
Παρόμοια φαινόμενα παρατηρούνται και στη συσχέτιση των VFAs με το ποσοστό μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο. Σε επιθυμητά επίπεδα συγκέντρωσης VFAs στον αντιδραστήρα εμφανίζονται υψηλότερες συστάσεις μεθανίου στο βιοαέριο. Αντιθέτως, σε χαμηλά ποσοστά CH_4 υπάρχουν υψηλές συγκεντρώσεις VFAs, και ειδικότερα, εξαιρετικά υψηλές τιμές προπιονικού οξέος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 27 Σχέση συγκέντρωσης των VFAs με το ποσοστό CH_4 στο βιοαέριο

Παρόμοια εικόνα έχουμε και στην διακύμανση των VFAs ανάλογα με την τιμή pH που επικρατεί στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Οι εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις

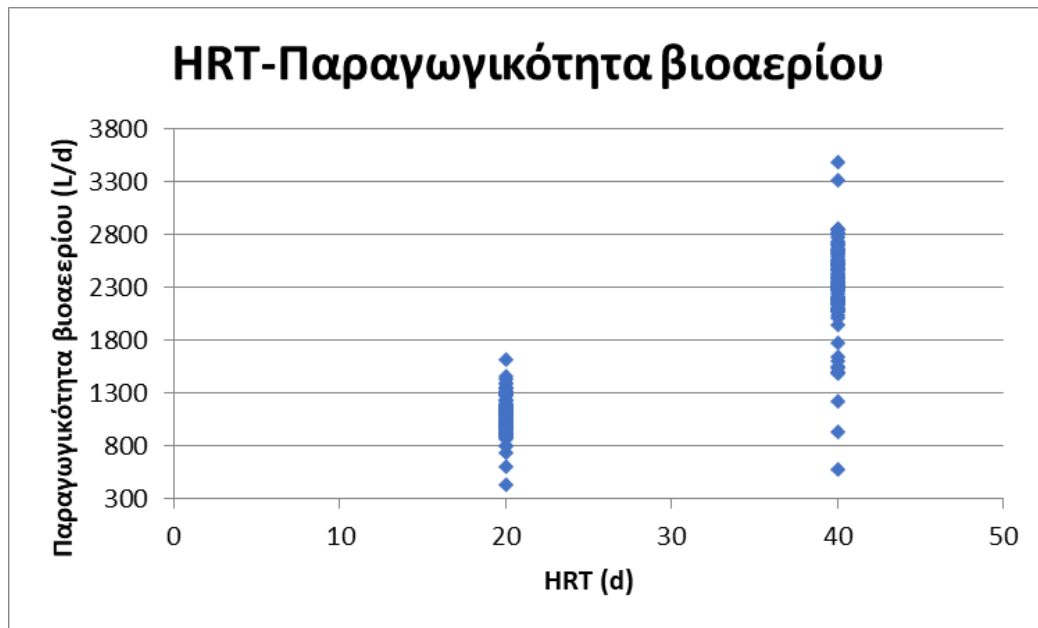
προπιονικού οξέος δημιουργούν προβλήματα στην αναερόβια χώνευση και προκαλούν μείωση του pH του αντιδραστήρα. Το παραπάνω συμπέρασμα φαίνεται πιο καθαρά στο διάγραμμα 28.



Διάγραμμα 28 Σχέση συγκέντρωσης VFAs με pH

5.3.3 Επίδραση του HRT στην παραγωγικότητα του βιοαερίου

Η αλλαγή του υδραυλικού χρόνου παραμονής από 20d σε 40d δείχνει την ξεκάθαρη επίδρασή του στην παραγωγικότητα του αντιδραστήρα. Παρατηρείται πολύ μεγάλη αύξηση της παραγωγικότητας και με μεγαλύτερη συχνότητα σε υψηλές ποσότητες παραγόμενου βιοαερίου. Οι μέγιστες τιμές των δυο HRTs έχουν σχεδόν διπλάσια διαφορά, κάτι που κάνει ξεκάθαρη την προτίμηση του HRT=40d. Επιπλέον όπως έχει προαναφερθεί, ο HRT=40d δίνει ουσιαστικά steady-state κατάσταση στον συγκεκριμένο CSTR με σταθερές συνθήκες, που παρουσιάζουν πολύ μικρές καθημερινές αποκλίσεις, και αυτό φυσικά αντικατοπτρίζεται στην πολύ αυξημένη παραγωγικότητα του βιοαερίου, που είναι και ο απώτερος σκοπός της διεργασίας.



Διάγραμμα 29. Παραγωγικότητα βιοαερίου σε διαφορετικούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής

6. Μοντελοποίηση αντιδραστήρα με το λογισμικό Aquasim

Για τη μοντελοποίηση του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Aquasim 2.0, και το μοντέλο ADM1 (Anaerobic Digestion Model 1). Οι φάσεις λειτουργίας που επιλέχθηκαν ήταν οι φάσεις D και E, καθώς ο αντιδραστήρας σε αυτές τις φάσεις βρισκόταν όσο το δυνατόν πιο κοντά σε σταθερή κατάσταση και τα πειραματικά δεδομένα θα ευνοούσαν την δημιουργία ενός πιο ορθολογικού μοντέλου. Στην προσομοίωση του αντιδραστήρα παρατέθηκαν τα πειραματικά δεδομένα του pH, του sCOD, των VFAs, του tCOD, των VS σε τροφοδοσία και εσωτερικό αντιδραστήρα, της παραγωγικότητας του βιοαερίου και της σύστασής του σε μεθάνιο. Πρέπει να τονιστεί μια παραδοχή του μοντέλου, η οποία είναι πως τα διαλυτά στοιχεία της εκροής ταυτίζονται με αυτά στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ενώ τα μη διαλυτά διαφέρουν λόγω της διαφοράς του υδραυλικού χρόνου παραμονής με τον χρόνο παραμονής των στερεών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Το μοντέλο ADM1 χρησιμοποιεί τις παρακάτω εξισώσεις

$$\frac{dX}{dt} = \mu * X - \frac{X}{\theta}$$

Εξίσωση 11 Ρυθμός μεταβολής συγκέντρωσης της βιομάζας

$$\frac{dS}{dt} = -\left(\mu * \frac{X}{Y}\right) + \frac{(S_0 - S)}{\theta}$$

Εξίσωση 12 Ρυθμός μεταβολής συγκέντρωσης του υποστρώματος

Όπου X και S οι συγκεντρώσεις βιομάζας και υποστρώματος αντίστοιχα, S₀ η συγκέντρωση του υποστρώματος στην είσοδο του αντιδραστήρα, θ ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, Y ο στοιχειομετρικός συντελεστής παραγωγής βιομάζας και μ ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης. Για τον μ χρησιμοποιείται η κινητική Contois, η οποία δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\mu = \frac{\mu_{max} * S}{\beta * X + S}$$

Εξίσωση 13 Κινητική Contois

Όπου μ_{max} ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης και β μια αδιάστατη κινητική παράμετρος.

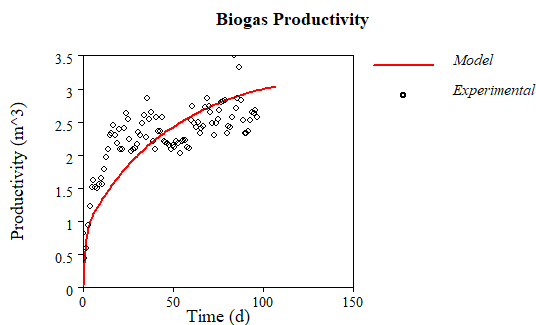
Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν εξισώσεις Michaelis-Menten για τον υπολογισμό της κατανάλωσης υποστρώματος και παραγωγής μεθανίου. Η συγκέντρωση του ολικού και διαλυτού COD σχετίζεται με τις δύο παραπάνω παραμέτρους. Έτσι προκύπτει το παρακάτω ισοζύγιο:

$$q(tCOD_0 - tCOD) = a * r_{CH_4} * V_R + b * q + (tCOD - sCOD) + c * (tCOD - sCOD) * V_R$$

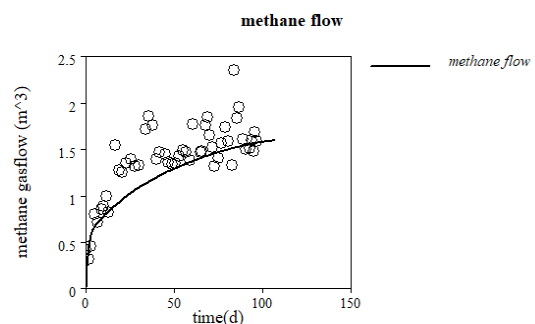
Εξίσωση 14 Ισοζύγιο μάζας με βάση τα tCOD και sCOD

Όπου tCOD και sCOD το ολικό και διαλυτό COD αντίστοιχα, q η παροχή, r_{CH₄} η παραγωγή του μεθανίου, V_R ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα και a,b,c παράμετροι που εκφράζουν την παραγωγή μεθανίου ανά καταναλισκόμενο COD, την παραγωγή βιομάζας και την διατήρηση των κυττάρων αντίστοιχα.(2)

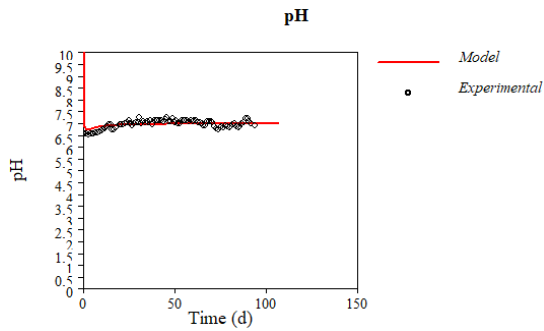
Παρατηρείται πως η παραγωγικότητα του βιοαερίου, αλλά και οι τιμές του pH που προβλέπει το μοντέλο βρίσκονται σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Μικρότερη ταύτιση υπάρχει ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα της παραγωγικότητας του μεθανίου και του διαλυτού COD, αλλά και των συγκεντρώσεων του οξικού και του βουτυρικού οξέος σχετικά με τις αντίστοιχες καμπύλες του μοντέλου που προέκυψε, όμως αυτή παραμένει αρκετά ικανοποιητική. Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται οι καμπύλες του μοντέλου ADM1 και των πειραματικών δεδομένων.



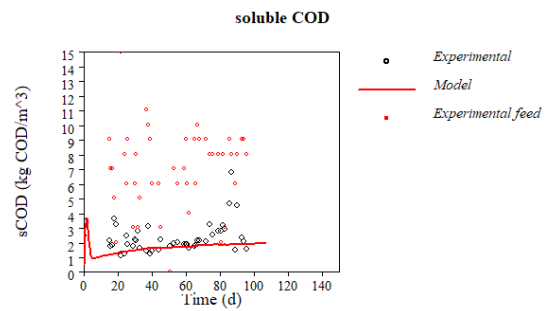
Διάγραμμα 30 Σύγκριση πειραματικών δεδομένων παραγωγικότητας βιοαερίου με μοντέλο προσωμοίωσης



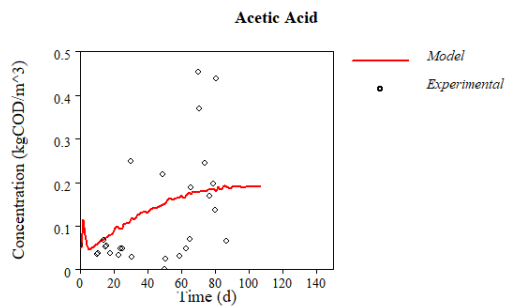
Διάγραμμα 31 Σύγκριση πειραματικών δεδομένων παραγωγικότητας μεθανίου με μοντέλο προσωμοίωσης



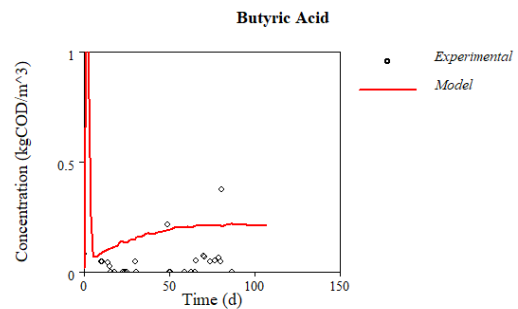
Διάγραμμα 32 Σύγκριση πειραματικών μετρήσεων pH με το μοντέλο προσωμοίωσης ADM1



Διάγραμμα 33 Σύγκριση πειραματικών μετρήσεων sCOD με το μοντέλο προσωμοίωσης ADM1

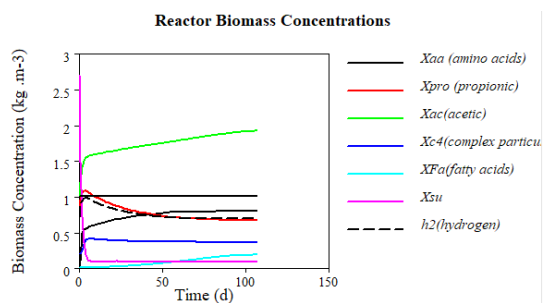


Διάγραμμα 34 Σύγκριση πειραματικών δεδομένων με την καμπύλη του μοντέλου ADM1 σχετικά με τη συγκέντρωση του οξικού οξέος

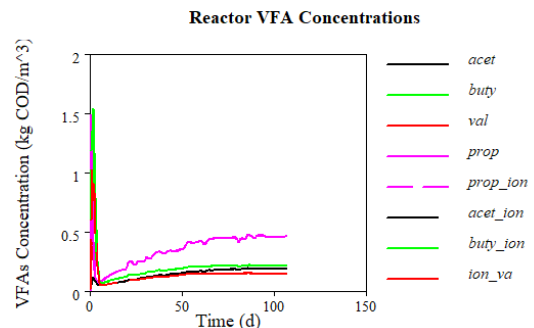


Διάγραμμα 35 Σύγκριση πειραματικών δεδομένων με την καμπύλη του μοντέλου ADM1 σχετικά με τη συγκέντρωση του βουτυρικού οξέος

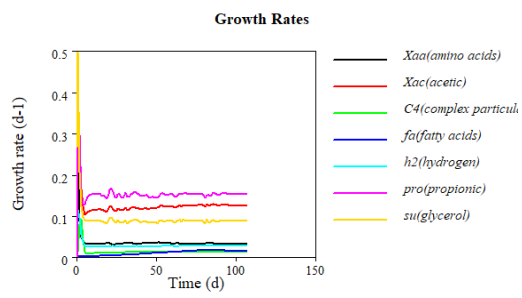
Επίσης παρατίθενται τα διαγράμματα του ρυθμού ανάπτυξης των μικροοργανισμών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και η συγκέντρωση της βιομάζας σε αυτό κατά τη διάρκεια των πειραματικών ημερών. Πρέπει να τονιστεί ότι οι ρυθμοί ανάπτυξης και η συγκέντρωση της βιομάζας είναι μια πρόβλεψη του μοντέλου ADM1 ανάλογα με τα πειραματικά δεδομένα που εισήχθησαν. Παρακάτω παρατείθενται και τα αντίστοιχα διαγράμματα.



Διάγραμμα 36 Συγκέντρωση της βιομάζας με βάση το μοντέλο προσωμοίωσης ADM-1



Διάγραμμα 37 Συγκέντρωση των VFAs με βάση τον συνδυασμό των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου ADM-1



Διάγραμμα 38 Ρυθμοί ανάπτυξης των μικροοργανισμών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα με βάση το μοντέλο ADM-1

7. Τεχνοοικονομική ανάλυση εγκατάστασης μονάδας βιοαερίου σε επίπεδο Δήμου

7.1 Σχεδιασμός αντιδραστήρα

Αρχικά, πρέπει να προσδιοριστεί το μέγεθος των αποβλήτων το οποίο είναι προς χρήση για μια αναερόβια χώνευση. Σύμφωνα με τον Δήμο Χαλανδρίου που συμμετέχει στο Waste4Think παράγονται 0,2kg υπολειμμάτων τροφών ανά κάτοικο την ημέρα. Οπότε συμπεραίνεται ότι σε έναν δήμο 70.000 κατοίκων το σύνολο των απορριμμάτων κουζίνας θα ανέρχεται στους 14tn/d. όπως έχει προαναφερθεί, μετά την ξήρανση και τον τεμαχισμό των αποβλήτων εμφανίζεται μείωση 80%, άρα παράγονται 2,8tn FORBI/d. Με βάση τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από την παρούσα εργασία, επιλέγονται ως βέλτιστες συνθήκες αναερόβιας χώνευσης, 35°C, HRT=40d και συγκέντρωση FORBI ίση με 0.048kg/L. Επιπλέον πρέπει να υπολογιστεί πως μόνο το 30% του παραγόμενου FORBI χρησιμοποιείται για αναερόβια χώνευση, καθώς το υπόλοιπο χρησιμοποιείται για άλλες διεργασίες (αερόβια χώνευση, παραγωγή pellet κλπ). Άρα προκύπτουν τα παρακάτω δεδομένα.

Πίνακας 12 Χαρακτηριστικά βιομηχανικού αντιδραστήρα

Ημερήσια ποσότητα επεξεργασμένων αποβλήτων (tn)	0.84
Ημερήσιος όγκος μίγματος τροφοδοσίας (m ³ /ημέρα)	17,5
HRT (days)	40
Συντελεστής ασφαλείας	2,5
Τελικός όγκος αντιδραστήρα (m ³)	1750

7.2 Παραγωγικότητα μονάδας

Για την παραγωγικότητα της μονάδας θα ληφθούν υπόψη τα πειραματικά δεδομένα που εξήχθησαν κατά την πειραματική διαδικασία. Μέση ημερήσια παραγωγικότητα βιοαερίου ήταν 1685,7L/d και το μέσο ποσοστό μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο ήταν 59,1%.

Βέβαια πρέπει να τονιστεί ότι στους υπολογισμούς συμπεριλαμβάνονται λάθη στην διαχείριση του αντιδραστήρα και επίσης ότι οι μισές μετρήσεις παραγωγικότητας βιοαερίου και ποσοστού μεθανίου πραγματοποιήθηκαν με HRT=20d. Κάτι τέτοιο έχει ως αποτέλεσμα να προστεθούν στις δύο μέσες τιμές και μετρήσεις με χαμηλότερες τιμές. Αναλογικά υπολογίζεται ότι η ημερήσια παραγωγή βιοαερίου στη μονάδα εγκατάστασης θα είναι 737493,75L/d και η ποσότητα του CH₄ σε αυτό θα είναι 435858,81L/d. Αν ληφθεί υπόψη η πυκνότητα του μεθανίου ($\rho=0,656\text{kg/m}^3$) τότε η παραγόμενη ποσότητα θα αντιστοιχεί σε 285,92tn CH₄/d και η ετήσια παραγωγή θα είναι 102931,2tn/yr.

7.3 Δυνατότητα κίνησης απορριματοφόρων

Πρέπει να υπενθυμιστεί ότι ο πρώτος στόχος του Waste4Think είναι να κινούνται τα απορριμματοφόρα του δήμου από το παραγόμενο βιοαέριο. Τα απορριμματοφόρα αυτά κινούνται με CNG. Βάση στοιχείων που συλλέχθηκαν από τον ΣΒΑΠ (Σύνδεσμος για την Βιώσιμη Ανάπτυξη των Πόλεων) κατά μέσο όρο ένα απορριμματοφόρο κινούμενο με CNG καταναλώνει 11.813 tn CNG/year. Επομένως μια δημοτική μονάδα θα καλύπτει τις ανάγκες 8-9 απορριμματοφόρων.

7.4 Εγκατάσταση συστήματος CHP (συμπαράγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας)

Στην προηγούμενη παράγραφο παρατηρήθηκε ότι η κίνηση των απορριμματοφόρων από το παραγόμενο βιοαέριο δεν είναι αρκετά συμφέρουσα, καθώς απαιτείται καθαρισμός και συμπίεση. Ένας εναλλακτικός τρόπος εκμετάλλευσης του παραγόμενου βιοαερίου είναι η καύση του για παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας. Εν αντιθέσει με την μετατροπή του βιοαερίου σε καύσιμο κίνησης, η συγκεκριμένη χρήση του δεν απαιτεί τον καθαρισμό σε επίπεδα άνω του 98% CH₄ και τη συμπίεσή του. Η καύση του βιοαερίου γίνεται σε Μηχανές Εσωτερικής Καύσης.

Με βάση δεδομένα που λήφθηκαν από εταιρείες που εμπορεύονται παρόμοιο εξοπλισμό το ποσοστό βιοαερίου που καταναλώνεται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αγγίζει το 40%, και το υπόλοιπο χρησιμοποιείται για την παραγωγή θερμικής ενέργειας. Η ετήσια παραγωγή βιοαερίου ανέρχεται στα 265497,75 m³/yr. Βιβλιογραφικά, 1m³ βιοαερίου αντιστοιχεί σε παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας της τάξης των 2kWh και θερμικής ενέργειας της τάξης των 6kWh. Επομένως σε μια Μηχανή Εσωτερικής Καύσης, αντιστοιχεί το 40%, δηλαδή 212398,2 kWh σε ηλεκτρική ενέργεια, και 955791,9 kWh σε θερμική ενέργεια. Το 30-35% της παραγόμενης θερμικής ενέργειας συνήθως μπορεί να καλύψει τις ανάγκες του εργοστασίου σε θερμότητα. Η ηλεκτρική ενέργεια και η υπολειπόμενη θερμική ενέργεια μπορεί να πωληθεί ή να βοηθήσει σημαντικά σε ενεργειακές απαιτήσεις του δήμου.

7.5 Περιβαλλοντικά - Οικονομικά - Κοινωνικά Οφέλη

Με την εγκατάσταση μιας τέτοιας μονάδας σε έναν δήμο θα είναι ξεκάθαρη η αλλαγή στην καθημερινότητα των δημοτών. Καταρχάς η εκκίνηση λειτουργίας μιας τέτοιας μονάδας θα δώσει νέες θέσεις εργασίας στους άνεργους δημότες. Επίσης θα μειωθεί ο όγκος των απορριμμάτων που οδηγούνται προς καύση και ταφή και έτσι θα μειωθούν αρκετά οι αέριοι ρύποι αλλά και γενικότερα το βιοτικό επίπεδο των πολιτών. Επιπλέον θα απελευθερωθούν οικονομικοί πόροι που χρησιμοποιούνταν για την διαχείριση αυτών των αποβλήτων και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε άλλους τομείς προς όφελος του δήμου και των πολιτών. Ακόμη, το χωνεμένο υπόλειμμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό. Τέλος όσον αφορά το θέμα των αέριων ρύπων, η καύση του βιοαερίου απελευθερώνει έως και 96% λιγότερους ρύπους σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα. Βέβαια δεν συνυπολογίζεται σε αυτό το ποσοστό η δημιουργία ρύπων από την διάθεση των υπολειμμάτων της διεργασίας παραγωγής.

8. Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η αναερόβια χώνευση σε ημιβιομηχανικό αντιδραστήρα με σκοπό την παραγωγή βιοαερίου και την καλύτερη συνολική κατανόηση και μελέτη της αναερόβιας χώνευσης, με πρώτη ύλη ξηραμένα και τεμαχισμένα απορρίματα κουζίνας.

Ο αντιδραστήρας αρχικά λειτουργούσε με τροφοδοσία οργανικού φορτίου 15g/L και HRT=20d. Με το πέρας των πειραματικών ημερών ο HRT αυξήθηκε στις 40 ημέρες και η οργανική φόρτιση αυξήθηκε στα 48g/L. Κάτι τέτοιο είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγικότητας του βιοαερίου έως και δυο φορές περισσότερο σε σχέση με τις παλαιότερες συνθήκες λειτουργίας που είχαν επιλεχθεί.

Με την αύξηση του HRT παρατηρήθηκε σταθεροποίηση του pH σε πολύ ικανοποιητικές τιμές για την αναερόβια χώνευση και σταθεροποίηση της περιεκτικότητας του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο. Το σημαντικότερο δεν ήταν όμως η αύξηση των τιμών του pH ή του παραγόμενου βιοαερίου, αλλά η σταθεροποίηση των συνθηκών λειτουργίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, που εγγυάται και για τις υψηλές τιμές των δύο προηγούμενων μεταβλητών, όπως και πολλών άλλων(πχ. των επιθυμητών τιμών των VFAs).

Το μόνο φαινόμενο που παρατηρήθηκε και δεν ερμηνεύεται θετικά ήταν η αύξηση των ολικών και πτητικών στερεών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Πρόκειται για ένα αποτέλεσμα όμως που ήταν αναμενόμενο και επαληθεύεται και βιβλιογραφικά, καθώς η

αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής και της οργανικής φόρτισης οδηγούν στην αύξηση των ολικών και πτητικών στερεών.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκε μαθηματική μοντελοποίηση της λειτουργίας του αντιδραστήρα με το λογισμικό Aquasim 2.0. Προέκυψε ένα μοντέλο που προέβλεψε σε εξαιρετικό βαθμό τις διάφορες παραμέτρους και συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και έδωσε μια κινητική προσέγγιση του αντιδραστήρα σύμφωνα με το μοντέλο ADM1.

Τέλος πραγματοποιήθηκαν κάποιες προσεγγίσεις σχετικά με την αναβάθμιση του βιοαερίου σε καύσιμο κίνησης, που είναι και ο κύριος στόχος του προγράμματος Waste4Think.

9. Προτάσεις

- Η εγκατάσταση συστήματος υδρόλυσης, με σκοπό η υδρόλυση να επιτυγχάνεται σε υψηλότερο βαθμό, καθώς πρόκειται για το πρώτο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης.
- Η μελέτη και η αξιοποίηση των LCFAs που συσσωρεύονται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και αφαιρούνται από αυτόν. Μια πολύ καλή πρόταση που αναφέρθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ήταν η μελέτη του με σκοπό την παραγωγή βιοντίζελ
- Η εγκατάσταση ανακυκλοφορίας μικρού μέρους της εκροής, που μπορεί αυξήσει το SRT και να οδηγήσει σε υψηλότερες αποδόσεις
- Η εγκατάσταση συστήματος ψύξης του αντιδραστήρα, ειδικά για τους θερινούς μήνες που η θερμοκρασία του περιβάλλοντος ανεβαίνει και επηρεάζει αρνητικά τις μεσόφιλες συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό του.
- Η μελέτη περαιτέρω αύξησης του οργανικού φορτίου που τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα, καθώς υπάρχει πιθανότητα να δίνει ακόμη υψηλότερη παραγωγή βιοαερίου.
- Η αξιοποίηση του μεγαλύτερου μέρους της εκροής (παραγωγή εδαφοβελτιωτικών, παραγωγή pellet κλπ.)

10. Βιβλιογραφία

1. **Λυμπεράτος, Γεράσιμος.** *Αναερόβια χώνευση-Κομποστοποίηση Απαραίτητος συνδυασμός για ολοκληρωμένη ενεργειακή αξιοποίηση οργανικών αποβλήτων.* Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Χημικών Μηχανικών : s.n., 2014.

2. **Κάλφας, Χ.** *Παραγωγή βιοαερίου από αναερόβια χώνευση προεπεξεργασμένου και μη ελαιοπολτού.* Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών. Τμήμα Χημικών Μηχανικών. : s.n., 2007.

3. **Ελληνική Εταιρία Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων** . 6 Σεπτεμβρίου 2018.
<http://www.eedsa.gr/>.
4. **Σταματέλου, Α.** *Βελτιστοποίηση Συστημάτων Αναερόβιας Χώνευσης*. . Πάτρα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών. : s.n., 2000.
5. **Παπαγιάννης, Π.** *Μέθοδοι διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων και εντοπισμός τους στον Ευρωπαϊκό Χώρο*. Θεσσαλονίκη: Τμήμα Μηχανικών Χωροταξίας και Ανάπτυξης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης : s.n., 2015
6. **Α.Βλυσσίδης, Ε.Γρηγοροπούλου ,Γ.Λυμπεράτος.** . *Περιβαλλοντική μηχανική* . Αθήνα:Ε.Μ.Π : s.n., 2013.
7. **Δρακόπουλος, Χ.** *Μελέτη όξινης και θερμικής προεπεξεργασίας λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας για την παραγωγή βιοκαυσίμων*. Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. : s.n., 2016.
8. **Nicolae Scarlat, Jean-François Dallemand, Fernando Fahl.** *Biogas: developments and perspectives in Europe*. 2018.
9. **Xiao Yuan Chen, Hoang Vinh-Thang, Antonio Avalos Ramirez, Denis Rodrigue, Serge Kaliaguine.** *Membrane gas separation technologies for biogas upgrading*, Shawinigan, Canada, 2015
10. **EBA 2018.** “*Statistical Report of the European Biogas Association 2018.*” Brussels, Belgium, December 2018.
11. **Ευρωπαϊκή Επιτροπή.** *Η ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ: Συνδέοντας, δημιουργώντας και διατηρώντας την αξία*. 2010.
12. **World Bank.** *World Banks data indicators*. . s.l.: Ανάκτηση από <http://www.google.com/publicdata>, 2015.
13. **Waste4Think.** *Moving towards Life Cycle Thinking by integrating Advanced Waste Management Systems*. 2015.
14. <https://waste4think.eu/el/halandri-shows-way-alternative-waste-management>
15. **Jay N. Meegoda, Brian Li, Kush Patel, Lily B. Wang..** *A Review of the Processes, Parameters, and Optimization of Anaerobic Digestion*. New Jersey Institute of Technology, Newark, USA, 2018
16. **Sunil P. Lohani and Jouni Havukainen.** *Anaerobic Digestion: Factors Affecting Anaerobic Digestion Process*, School of Engineering, Kathmandu University, Nepal 2017
17. **Μαθιουδάκης Δ.** *Αναερόβια Χώνευση σε πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Χωνευτήρα με Ανακλαστήρες (PABR)- Μελέτη Περίπτωσης εγκατάστασης μονάδας βιοαερίου στην περιοχή του Δ. Μετσόβου*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2016

18. **G. Lettinga, J. Field, J. van Lier, G. Zeeman, L. W. Hulshoff Pol.** *Advanced Anaerobic wastewater treatment in the near future*, Department of Environmental Technology, Wageningen, The Netherlands
19. **Ψύχος Α.** *ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ*, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βολος 2015
20. <https://sswm.info/factsheet/anaerobic-baffled-reactor-%28abr%29>
21. **Anijiofor Sandra C., Nor Azreen Mohd Jamil, Sarah Jabbar, Saad Sakyat, Chandima Gomes .** *Aerobic and Anaerobic Sewage Biodegradable Processes: The Gap Analysis*, Department of Civil Engineering, Selangor, Malaysia 2017
22. **Haider M. Zwain, Irvan Dahlan.** *Biological Treatment of Recycled Paper Mill Wastewater Using Modified Anaerobic Inclining-Baffled Bioreactor (MAIB)*, School of Civil Engineering, Pulau Pinang, Malaysia 2014
23. **Xiaolei Liu, Nanqi Ren, Yixing Yuan.** *Performance of a periodic anaerobic baffled reactor fed on chinese traditional medicine industrial wastewater*, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin, China 2009
24. **Κοψαχείλης Α.** *Αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων ελαιολιβερίου σε ένα περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR) και κλασματοποίηση των εκροών*, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Βιολογίας και Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πάτρα 2009
25. <http://www.shsan-xin.com/en/productq.asp?s1=148&s2=163>
26. **Α.Παππά.** *Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης : Χρωματογραφικές , Θερμικές ,Ηλεκτρομετρικές Μέθοδοι , Φασματομετρία Μάζας.* Αθηνά : Ε.Μ.Π, 2004.
27. **Kris Triwulan Dasa, Supansa Y. Westman, Ria Millati, Muhammad Nur Cahyanto, Mohammad J. Taherzadeh, Claes Niklasson.** *Inhibitory Effect of Long-Chain Fatty Acids on Biogas Production and the Protective Effect of Membrane Bioreactor.* Department of Food and Agricultural Product Technology, Yogyakarta, Indonesia
28. **Λυμπεράτος Γ., Παπαδοπούλου Κ., Λύτρας Γ.Μ., Μαθιουδάκης Δ., Παυλόπουλος Χ.** *Παραγωγή Υθανίου/Hythane από οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα*, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π. Αθήνα 2018