



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας II: Τομέας Ανάλυσης,
Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών
και Συστημάτων

Αναερόβια Χώνευση για τη παραγωγή
βιοαερίου από απόβλητα σε Περιοδικό
Αναερόβιο Αντιδραστήρα με
Ανακλαστήρες

Διπλωματική εργασία του
Αλέξανδρου Τσιμπερδώνη

Επιβλέπων καθηγητής: Γεράσιμος Λυμπεράτος

Τριμελής επιτροπή:
Απόστολος Βλυσίδης
Ελένη Γρηγοροπούλου
Γεράσιμος Λυμπεράτος

Αθήνα
24/1/2014

Περιεχόμενα

Περίληψη	4
Abstract	5
Θεωρητικό μέρος	6
1. Εισαγωγή	6
1.1. Γενικά	6
1.2. Βιομηχανικά στερεά απόβλητα.....	6
1.3 Απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων και ποτών και απόβλητα τροφίμων.....	6
1.4. Πηγές και χαρακτηριστικά αποβλήτων βιομηχανίας τροφίμων και ποτών	6
1.4.1. Απόβλητα από φρούτα και λαχανικά	6
1.4.2. Βιομηχανίες γαλακτοκομικών προϊόντων.....	7
1.4.3. Επεξεργασία κρεάτων και πουλερικών	7
1.4.4. Βιομηχανία ελαιολάδου	8
1.4.5. Βιομηχανία παρασκευής αλκοολούχων ποτών	8
1.4.6. Διάφορες άλλες πηγές	9
1.5. Βρεφικές τροφές (baby food)- Χαρακτηριστικά ως απόβλητα βιομηχανίας	9
2. Αναερόβια χώνευση	14
2.1. Γενικά για την αναερόβια χώνευση	14
2.2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης.....	15
2.3. Μικροβιολογία της αναερόβιας χώνευσης.....	16
2.3.1. Υδρόλυση	18
2.3.2. Οξεογένεση- Ζύμωση οργανικών μονομερών	18
2.3.3. Οξικογένεση	19
2.3.4. Μεθανογένεση	20
2.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση	22
2.4.1. pH.....	22
2.4.2. Θερμοκρασία	23
2.4.3. Χρόνος Παραμονής	23
2.4.4. Ιοντική ισχύς και αλμυρότητα.....	24
2.4.5. Θρεπτικά συστατικά	24
2.4.6. Τοξικές ουσίες ή παρεμποδιστές	25
2.4.6.1. Πτητικά λιπαρά οξέα	25
2.4.6.2. Αμμωνία	25

2.4.6.3. Υδροθείο.....	27
2.4.6.4. Βαρέα μέταλλα.....	28
2.5. Τύποι αντιδραστήρων και συστημάτων στην αναερόβια χώνευση	29
2.5.1. Συμβατικά συστήματα	30
2.5.1.1. Συμβατική χώνευση ενός σταδίου	30
2.5.1.2. Συμβατική χώνευση δύο σταδίων.....	31
2.5.2. Ταχύρυθμα συστήματα αναερόβιας χώνευσης	32
2.5.2.1. Αντιδραστήρας στήλης με πληρωτικό υλικό- Αναερόβιο φίλτρο (Anaerobic Filter (Packed Bed)).....	32
2.5.2.2. Αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης (Fluidized Bed Reactor, FBR)	32
2.5.2.3 Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASB).....	33
2.5.2.4. Αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR)	34
2.5.2.5. Περιοδικός Αναερόβιος Αντιδραστήρας με Ανακλαστήρες PABR (Periodic Anaerobic Baffled Reactor)	35
Πειραματικό μέρος	37
3. Αναλυτικές μέθοδοι.....	37
3.1. Προσδιορισμός της ποσότητας του βιοαερίου	37
3.2. Προσδιορισμός του Χημικά Απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD)	38
3.3. Προσδιορισμός των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (ΟΑΣ) (Total Suspended Solids, TSS).....	40
3.4. Προσδιορισμός των Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (ΠΑΣ) (Volatile Suspended Solids, VSS)	40
3.5. Προσδιορισμός του pH.....	40
4. Πειραματική διαδικασία-Παρουσίαση και ανάλυση των αποτελεσμάτων	41
4.1. Πειραματική διάταξη.....	41
4.2. Λειτουργία του αντιδραστήρα PABR.....	44
4.2.1. 1 ^η περίοδος λειτουργίας	45
4.2.2. 2 ^η περίοδος λειτουργίας	51
5. Μοντελοποίηση με χρήση του λογισμικού AQUASIM	69
5.1. Το Λογισμικό AQUASIM	69
5.2. Απλοποιημένο μοντέλο δύο καταστάσεων	69
5.3. Εκτίμηση παραμέτρων του μοντέλου από τα αποτελέσματα του PABR.....	71
5.3.1. Εκτίμηση παραμέτρων από τα δεδομένα αντιδραστήρα χωρίς κατακράτηση βιομάζας.....	75
5.3.2. Εκτίμηση παραμέτρων από τα δεδομένα αντιδραστήρα με κατακράτηση βιομάζας	79
6. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική εργασία	83
Βιβλιογραφία	85

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει θέμα την χρήση την αναερόβιας χώνευσης για τη επεξεργασία αποβλήτων με στόχο τη παραγωγή βιοαερίου σε έναν αντιδραστήρα PABR. Πρόκειται για έναν ταχύρρυθμο και καινοτόμο αντιδραστήρα που αντέχει σε υψηλές τιμές οργανικής φόρτισης και χρησιμοποιείται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Τα απόβλητα που προέρχονται από τις βιομηχανίες τροφίμων έχουν υψηλό οργανικό φορτίο και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα αναερόβιας χώνευσης. Στη συγκεκριμένη εργασία, χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία μείγμα (επιστρεφόμενων) βρεφικών τροφών σε υδατικό αιώρημα. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε σε δύο φάσεις. Στη πρώτη φάση, η οποία διήρκησε 37 ημέρες, η αρχική συγκέντρωση ολικού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (ΧΑΟ) ήταν 14 g/L ,του διαλυτού ΧΑΟ 3 g/L και η μέγιστη απομάκρυνση ΧΑΟ έφτασε το 75,7%. Σε αυτή τη φάση, οι τιμές των Ολικών και Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (ΟΑΣ, ΠΑΣ) στον αντιδραστήρα κυμάνθηκαν στα 0,34-0,6 και 0,21-0,41 g/L αντίστοιχα. Στη δεύτερη φάση, η οποία διήρκησε 35 ημέρες, στο τροφοδοτούμενο μίγμα του αντιδραστήρα προεπεξεργαζόταν θερμικά, για την βελτίωση των ρεολογικών του ιδιοτήτων με τη αύξηση της διαλυτοποίησης. Η τιμή του αρχικού ΧΑΟ ήταν 14 g/L και του αρχικού διαλυτού ΧΑΟ 11 g/L. Σε αυτή τη φάση η μέγιστη απομάκρυνση του ΧΑΟ ήταν 87% για το ολικό ΧΑΟ και 89% για το διαλυτό ΧΑΟ. Οι τιμές των ΟΑΣ, ΠΑΣ στον αντιδραστήρα κυμαίνονται στα 0,4-1,13 και 0,17-0,41 g/L αντίστοιχα.

Στη συνέχεια αναπτύχθηκε μοντέλο για τη περιγραφή της συμπεριφοράς του αντιδραστήρα στη δεύτερη φάση τροφοδοσίας. Το μοντέλο τροποποιήθηκε στη συνέχεια χρησιμοποιώντας την έννοια της κατακράτησης βιομάζας (R_b), η οποία βελτίωσε τη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων, ειδικά στις τελευταίες μέρες της 2^{ης} φάσης.

Abstract

This thesis focused on the use of the anaerobic digestion process for wastewater treatment and biogas production in a PABR reactor. This is a high-rate, innovative reactor that can withstand high organic loading rates. The PABR reactor is used for wastewater treatment.

Food industry waste has a high organic load and can be used as a substrate for the anaerobic digestion process. For the purposes of this thesis, a mixture of baby food powder, dissolved in water, was used as feed. The feeding of the reactor was conducted in two phases. In the first phase, which lasted 37 days, the initial concentration of the total Chemical Oxygen Demand (COD) was 14 g/L, the initial concentration of dissolved COD was 3 g/L and the maximum COD removal was 75.7%. In this phase, the values of total suspended solids (TSS) ranged from 0.34 to 0.6 and for volatile suspended solids (VSS) from 0.21 to 0.41 g/L. In the second phase, which lasted 35 days, the mixture was thermally pretreated, for improving its rheological properties. The value of the initial total COD was 14 g/L and the initial dissolved COD was 11 g/L. In this phase, the maximum COD removal of was 87 % for total COD, and 89 % for dissolved COD. The values of TSS, VSS in the reactor ranged from 0.4 to 1.13 and from 0.17 to 0.41 g/L respectively.

A model was developed to simulate the anaerobic digestion process in the PABR reactor. The model was modified using the concept of biomass retention (R_b), which improved the model estimation, especially the last days of the second feeding phase.

Θεωρητικό μέρος

1. Εισαγωγή

1.1. Γενικά

Απόβλητα ονομάζουμε τα «παραπροϊόντα» της ανθρώπινης δραστηριότητας, τα οποία δεν έχουν πλέον καμία άμεση χρησιμότητα στον άνθρωπο και διατίθενται άμεσα στο περιβάλλον. Τα απόβλητα διαχωρίζονται σε υγρά και στερεά, ανάλογα με κύρια φάση τους (υγρή η στερεή).

1.2. Βιομηχανικά στερεά απόβλητα

Στερεά απόβλητα (επικίνδυνα ή όχι) παράγονται, σε περιορισμένα ποσά, σχεδόν σε όλες τις βιομηχανικές δραστηριότητες. Είναι συνήθως:

- παραπροϊόντα της παραγωγικής διαδικασίας
- ακαθαρσίες της πρώτης ύλης (εμφανέστερη περίπτωση αυτή των μεταλλευτικών δραστηριοτήτων)
- λάσπες που παράγονται σε κάποιο σημείο της διεργασίας (για παράδειγμα η λάσπη κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση ή την κροκίδωση λυμάτων)

1.3 Απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων και ποτών και απόβλητα τροφίμων

Τα απόβλητα τροφίμων είναι μια μία αρκετά μεγάλη ομάδα αποβλήτων, η οποία περιλαμβάνει στερεά και υγρά απόβλητα, τα οποία είτε προέρχονται από βιομηχανίες επεξεργασίας τροφίμων ή παρασκευής έτοιμων τροφών, είτε από άλλες πηγές όπως αγορές νωπών τροφών, αστικά απόβλητα κ.α.

1.4. Πηγές και χαρακτηριστικά αποβλήτων βιομηχανίας τροφίμων και ποτών

• 1.4.1. Απόβλητα από φρούτα και λαχανικά

Τα απόβλητα από φρούτα και λαχανικά (FVWs) παράγονται σε μεγάλες ποσότητες σε αγορές τροφίμων και αποτελούν πηγή προβλημάτων σε δημοτικούς χώρους υγειονομικής ταφής, λόγω της υψηλής βιοαποικοδομησιμότητάς τους. Τα απόβλητα από βιομηχανίες μεταποίησης φρούτων και λαχανικών γενικά περιέχουν μεγάλα ποσά αιωρούμενων στερεών και χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές βιολογικά και χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BAO,

ΧΑΟ). Η αρχική συγκέντρωση στερεών στα απόβλητα είναι μεταξύ 8 και 18%, με συνολική περιεκτικότητα αιωρούμενων πτητικών στερεών περίπου 87%.

Τα υγρά απόβλητα από τις βιομηχανίες αυτές είναι κυρίως οργανικά. Μεγάλο μέρος του υλικού είναι υδατοδιαλυτό και καλό υπόστρωμα για βακτήρια. Υδατάνθρακες, όπως απλά σάκχαρα, μονο-και δισακχαρίτες, προωθούν τη διαδικασία της οξίνισης, και επομένως τη παρουσία συνθηκών χαμηλού pH. Οι διακυμάνσεις του pH των λυμάτων είναι ένα κοινό πρόβλημα στις βιομηχανίες μεταποίησης φρούτων και λαχανικών, π.χ. το ξεφλούδισμα της πατάτας με ισχυρό αλκάλι μπορεί να δημιουργήσει απόβλητα με τιμή pH που υπερβαίνει το 11. Διεργασίες πλυσίματος και ξεφλούδισματος στην κονσερβοποίηση και κατάψυξη προϊόντων φρούτων και λαχανικών παράγουν 15 – 30 m³ ανά τόνο ακατέργαστου προϊόντος με οργανικό φορτίο 8-38 kg ΧΑΟ ανά τόνο ακατέργαστου προϊόντος. Στις βιομηχανίες παρασκευής χυμών φρούτων, τα απόβλητα χαρακτηρίζονται από χαμηλό pH λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε οργανικά οξέα. Τυπικά χαρακτηριστικά λυμάτων από την επεξεργασία μήλου είναι pH: 5,5, ΒΑΟ: 2880 mg/l και ΧΑΟ: 6370 mg/l

- *1.4.2. Βιομηχανίες γαλακτοκομικών προϊόντων*

Το γάλα, ένα σημαντικό αγαθό, χρησιμοποιείται στην αγορά γάλακτος (πλήρες ή αποβουτυρωμένο, κρέμα γάλακτος), βουτύρου, παγωτών κ.α.. Το πλήρες γάλα (ΒΑΟ 100.000 mg/l) είναι περίπου 250 φορές ισχυρότερο από τα αστικά λύματα. Οι σημαντικότερες ενώσεις που συμβάλουν στο ΒΑΟ του γάλακτος είναι η λακτόζη (4,8%), το λίπος γάλακτος (3,6%), η πρωτεΐνη (3,5%), και το γαλακτικό οξύ. Η γαλακτοκομική βιομηχανία αντιπροσωπεύει ένα μεγάλο και σημαντικό μέρος της βιομηχανίας τροφίμων και συμβάλλει σημαντικά στην δημιουργία υγρών αποβλήτων.

Μερικά από χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων της γαλακτοβιομηχανίας μπορούν να συνοψιστούν ως εξής: υψηλό οργανικό φορτίο (π.χ., λιπαρά οξέα και λακτόζη), σημαντικές μεταβολές στο pH (4.2 έως 9.4), και σχετικά μεγάλο φορτίο αιωρούμενων στερεών (0,4-2 g /L). Τα γαλακτοκομικά λύματα έχουν υψηλές τιμές ΒΑΟ (έως 2500 mg/l), και υψηλές αναλογίες άνθρακα/ αζώτου (11:1 σε σύγκριση με 3:1 των αστικών λυμάτων). Οι τιμές ΒΑΟ και ΧΑΟ μπορεί να έχουν μεγάλο εύρος, αλλά τυπικοί μέσοι όροι για το ΒΑΟ 2500 mg/l και για το ΧΑΟ 4000 mg/l, και η αναλογία ΒΑΟ/ΧΑΟ κυμαίνεται από 0,45 έως 0,67.

Ο ορός γάλακτος, απόβλητο της τυροκομίας, αποτελεί μια ακόμα σημαντική πηγή ρύπανσης (BOD 34.000 mg/l, ΧΑΟ 75.000 mg/l). Παρά το γεγονός ότι ο ορός γάλακτος συχνά θεωρείται απόβλητο, υπάρχουν μέθοδοι επεξεργασίας του που το καθιστούν κατάλληλη πρώτη ύλη για την παρασκευή ζωοτροφών.

- *1.4.3. Επεξεργασία κρεάτων και πουλερικών*

Οι βιομηχανίες επεξεργασίας κρέατος και πουλερικών παράγουν τις μεγαλύτερες ποσότητες αποβλήτων στη βιομηχανία τροφίμων. Τα σφαγεία βοείου κρέατος παράγουν 1.6 - 10.2 kg BAO ανά κεφαλή και 0.4-3.4 m³ απόβλητα ανά κεφαλή.

Τα απόβλητα βιομηχανίας πουλερικών παράγουν εξίσου πλούσια σε οργανικό φορτίο απόβλητα με μέσες τιμές BAO 13-45 kg ανά 1000 πουλιά και 20-32 m³ ανά 1000 πουλιά.. Λίπη, και έλαια που παράγονται κατά την επεξεργασία επιπλέον στην επιφάνεια του νερού των αποβλήτων και αυτό οδηγεί σε υψηλές τιμές BAO.

- *1.4.4. Βιομηχανία ελαιολάδου*

Τα υγρά απόβλητα από την βιομηχανία ελαιολάδου αποτελούν ένα σκουρόχρωμο υγρό, το οποίο περιέχει οργανικές ουσίες όπως σάκχαρα, οργανικά οξέα, πολυαλκοόλες, πηκτίνες, κολλοειδή, τανίνες και λιπίδια. Η δυσκολία διάθεσης των αποβλήτων αυτών σχετίζεται κυρίως με το υψηλό BAO και XAO τους, καθώς και της υψηλής συγκέντρωσης οργανικών ουσιών π.χ. φαινολών, οι οποίες καθιστούν την χώνευση δύσκολη και δαπανηρή διεργασία. Πηγές των αποβλήτων βιομηχανιών ελαιολάδου περιλαμβάνουν διαρροές και απόβλητα από διεργασίες καθαρισμού, αν και η διεργασία ραφινάρισματος που μεταφέρει ακαθαρσίες σε νερό, δημιουργεί γαλάκτωμα νερού-ελαιολάδου. Στις σύγχρονες βιομηχανίες τα στάδια παραγωγής ελαίου, ραφινάρισματος, και πλυσίματος παράγουν 56-86 kg XAO ανά τόνο. Τα απόβλητα των βιομηχανιών έχουν τιμές BAO 500-6700 mg/1, Αιωρούμενων Στερεών (ΑΣ) 540-5850 mg/1, και συγκέντρωση λιπαρών 300-4200 mg/1. Οι τιμές BAO και ΑΣ είναι ευθέως ανάλογες προς τη συγκέντρωση λιπαρών.

- *1.4.5. Βιομηχανία παρασκευής αλκοολούχων ποτών*

Η βιομηχανία ζύμωσης χωρίζεται σε τρεις κύριες κατηγορίες: ζυθοποιία, αποστακτήρια και την παραγωγή κρασιού . Κάθε μία από αυτές τις βιομηχανίες παράγει υγρά απόβλητα με πολλά κοινά χαρακτηριστικά , όπως υψηλό XAO και BAO, αλλά διαφέρουν στη συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων, όπως τανίνες, φαινόλες , κ.α. .

Η παραγωγή ποτών από βύνη (π.χ. malt whiskey) παράγει απόβλητα με υψηλό BAO, χαμηλή συγκέντρωση ΑΣ, και στερούνται αζώτου και φωσφόρου. Η αναλογία XAO : BAO είναι γενικά μικρότερη από 2 , με τιμές XAO έως 4300 mg/1 και BAO έως και 2300 mg/1 .

Τα απόβλητα βιομηχανιών ζυθοποιίας παράγουν 2.4 - 9.0 m³ λυμάτων ανά m³ μύρας, 2,3 - 17,5 kg BAO ανά m³ μύρας, με τυπικές συγκεντρώσεις BAO 775-1622 mg/1 και XAO 1220-2944 mg /1. Ο λόγος XAO/BAO είναι συνήθως 0,67.

Απόβλητα από αποστακτήρια (distilleries) περιέχουν μαγιά και μη ζυμώσιμα υλικά και περιλαμβάνουν κυρίως απόνερα που χρησιμοποιούνται στο πλύσιμο και ψύξη του εξοπλισμού και στο καθαρισμό του προϊόντος , με συνολικές μέσες τιμές BAO μεταξύ 400 και 1600 mg/1 (έως και 10.000 mg/1 αν δεν υπάρχει ανάκτηση παραπροϊόντος).

- 1.4.6. Διάφορες άλλες πηγές

- Βιομηχανία επεξεργασίας αυγών

Απόβλητα με υψηλό ΒΑΟ (έως 10.000 mg/l) και ΑΣ λόγω απώλειας των προϊόντων (αυγά) και της διαδικασίας καθαρισμού τους.

- Ιχθυοκαλλιέργειες

Οι ιχθυοκαλλιέργειες συνεχώς αφαιρούν υψηλής ποιότητας νερό ποταμού ή γεώτρησης το οποίο επιστρέφεται στον υδροφόρο ορίζοντα μολυσμένο από περιττώματα των ψαριών και υπολείμματα τροφών για τα ψάρια. Η ρύπανση που προκαλούν τα απόβλητα αξιολογείται από τις τιμές ΒΑΟ, ΑΣ, και τη συγκέντρωση της αμμωνίας των αποβλήτων, εφαρμόζοντας αυστηρά πρότυπα (Consents to Discharge). Τα πρότυπα για τα απόβλητα ιχθυοκαλλιεργειών περιορίζουν τη μέγιστη αύξηση της τιμής ΒΑΟ, ΑΣ, και αμμωνίας μεταξύ νερού εισόδου και αποβλήτου σε 3 mg/l, 6 mg/l, και 0.4 mg/l αντίστοιχα

- Βιομηχανία έτοιμων φαγητών και τροφίμων

Τα απόβλητα αυτών των βιομηχανιών προέρχονται από τα νερά καθαρισμού της εγκατάστασης και του εξοπλισμού. Άλλες πηγές είναι από νερά που χρησιμοποιούνται για το ξέπλυμα, το ζεμάτισμα, το τηγάνισμα και το μαγείρεμα των λαχανικών καθώς και από νερό ψύξης και τυχόν απώλειες προϊόντος. Το ΒΑΟ κυμαίνεται γενικά στα 9-34 kg ανά 1000 κιλά παραγωγής με συγκεντρώσεις στα απόβλητα 600-4000 mg/l. Πιο συγκεκριμένα:

Τα απόβλητα από κατεψυγμένα προϊόντα αρτοποιίας έχουν υψηλές τιμές σε ΒΑΟ, ΑΣ, και λιπαρά. Το οργανικό φορτίο των αποβλήτων είναι 2100 -4300 mg/l, που αντιστοιχεί σε 23 kg BOD ανά 1000 kg προϊόντος.

Οι βιομηχανίες παρασκευής dressing, μαγιονέζας, μουστάρδας, παράγουν απόβλητα υψηλού οργανικού φορτίου. Οι συνήθεις τιμή ΒΑΟ είναι 2700 mg/l, αλλά η παραγωγή στερεών αποβλήτων είναι χαμηλή (8 kg ανά 1000 kg προϊόντος), με τον όγκο των υγρών αποβλήτων να είναι μόνο 0.3 m³ ανά 1000 kg προϊόντος.

Οι κονσερβοποιίες για σούπες και παιδικές τροφές παράγουν με τη σειρά τους απόβλητα που ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό σε παροχή και οργανικό φορτίο. Η τυπική παραγωγή αποβλήτων είναι 12 kg ανά 1000 kg ακατέργαστου προϊόντος, με τυπική τιμή ΒΑΟ στα 560 mg/l.

Εργοστάσια μαρμελάδας, κονσερβών και ζελέ παράγουν απόβλητα φορτίου 3-7 kg ΒΑΟ ανά 1000 kg τελικού προϊόντος με τις τιμές ΒΑΟ να κυμαίνονται μεταξύ 1100-3600 mg/l.

1.5. Βρεφικές τροφές (baby food)- Χαρακτηριστικά ως απόβλητα βιομηχανίας

Τα απόβλητα που προέρχονται από τη βιομηχανία παρασκευής βρεφικών τροφών (στην επεξεργασία των οποίων εστιάζεται η παρούσα διπλωματική εργασία) έχουν υψηλό οργανικό φορτίο και αριθμό ολικών στερεών, ΟΣ (total solids, TS). Στη παρούσα διπλωματική

εργασία χρησιμοποιήθηκαν βρεφικές τροφές. Τα προϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν ως απόβλητα της βιομηχανίας και μελετήθηκαν στη παρούσα διπλωματική εργασία ήταν έτοιμα προϊόντα φαρίν λακτέ, φαρίν λακτέ με μπισκότα, φαρίν λακτέ με μήλο και αχλάδι, κρέμα δημητριακών , άνθος ορύζης, φρουτόκρεμας, μπισκοτόκρεμα και κρέμα βανίλια. Τα βασικά συστατικά των άνωθι παιδικών τροφών περιγράφονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Συστατικά των βρεφικών τροφών ανά 100g ξηρού προϊόντος. Η τελευταία στήλη περιέχει τον μέσο όρο (Μ.Ο.) των συστατικών των τροφών, καθώς το μείγμα που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής περιέχει ίση ποσότητα από έκαστη βρεφική τροφή.

	Φαρίν λακτέ με μπισκότα	Κρέμα βανίλια	Φρουτόκρεμα	Φαρίν Λακτέ	Μπισκοτόκρεμα	Άνθος Ορύζης	ΦΛ με μηλ και αχλ	Κρέμα δημητριακών	Μ.Ο.
Ενέργεια (kcal)	413,8	414,4	406,2	406,8	410,3	389,5	406,1	408,4	406,9
Πρωτεΐνες (g)	11	11,3	11,1	11,2	11,1	7,3	10,9	11,6	10,7
Υδατάνθρακες (g)	76,1	75,1	77,2	77,3	76,7	86,1	77,7	75,9	77,8
Σάκχαρα (g)	45,1	48,2	45,94	45,8	45,5	1,3	45,1	49,9	40,9
Σακχαρόζη (g)	16,9	19,1	17,4	17,2	17,1	0	16,7	19,3	15,5
Λιπαρά (g)	6,8	7,2	5,4	5,4	6,1	1,1	5,3	6	5,4
Κορεσμένα	3,7	4,4	3,2	3,2	3,4	0,4	3,1	3,6	3,1
Εδώδιμες ίνες	2,1	2	2,2	2,1	2,1	3	2	2,2	2,2
Πρεβιοτικές	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Μέταλλα									
Νάτριο (mg)	179,5	171,7	178,9	180,3	179,9	19,8	175,5	181	158,3
Ασβέστιο (mg)	335,5	337,3	337,5	340,6	338	8,4	331,5	345,1	296,7
Σίδηρος (mg)	7,5	6,7	7,6	7,6	7,5	5	7,4	7,8	7,1
Κάλιο (mg)	608,5	538,8	612,2	617,9	613,1	66,6	601,5	637,6	537,0
Μαγνήσιο (mg)	73,1	52,7	73,5	74,2	73,6	24,4	72,2	77,5	65,2
Χαλκός (μg)	130	120	130	130	130	150	126,5	130	130,8
Ψευδάργυρος (mg)	1,6	1,3	1,6	1,6	1,6	1,1	1,6	1,6	1,5
Μαγγάνιο (mg)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	1	0,3	0,3	0,4

Επιπρόσθετα στα παραπάνω στοιχεία, από ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του ΙΕΧΜΗ/ΙΤΕ, προσδιορίστηκαν τα χαρακτηριστικά εκείνα που είναι απαραίτητα για χαρακτηρισμό ενός αποβλήτου ως υποστρώματος κατάλληλου για αναερόβια χώνευση, όπως τα ολικά στερεά ΟΣ (Total Solids, TS), τα πτητικά στερεά, ΠΣ (Volatile Solids, VS), η σχετική υγρασία, το ΧΑΟ κ.α.. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Χαρακτηρισμός των βρεφικών τροφών ως υποστρώματα αναερόβιας χώνευσης από το εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος.

Τροφές	Φαρίν λακτέ	Κρέμα δημητριακών	Κρέμα βανίλια	Φρουτόκρεμα	Μπισκοτόκρεμα	Ανθος ορύζης
Ολικά Στερεά (%)	97.9	98.6	98.8	98.8	98.9	98.2
Πτητικά Στερεά (%)	75	74	77	75.9	78.9	84.8
Σχετική Υγρασία (%)	2.1	1.4	1.2	1.2	1.1	1.8
Ολικοί Υδατάνθρακες (g/100g τροφής)	67.4±0.5	74.4±1.3	65.5±0.3	66.9±0.2	66.2±2.0	77.7±0.7
Διαλυτοί Υδατάνθρακες (g/100g τροφής)	45.6±0.2	49.3±1.3	48.4±2.7	45.4±0.7	44.2±0.4	6.42 ± 0.6
Διαλυτά σάκχαρα (g/100g τροφής)	45.8	50.1	48.2	45.94	45.5	1.3
Ολικό ΧΑΟ (g/100g τροφής)	104.8±4.9	122.0±2.1	116.8±10.6	110.5±0.4	102.5±3.7	71.8±3.3
Διαλυτό ΧΑΟ (g/100g τροφής)	63.0±0.2	65.3±0.6	68.9±1.2	62.3±0.5	63.3±0.3	11.3±0.2
Ολικό άζωτο (g/100g τροφής)	1.08±0.02	1.07±0.01	0.97±0.01	1.02±0.02	1.05±0.01	0.26 ±0.01

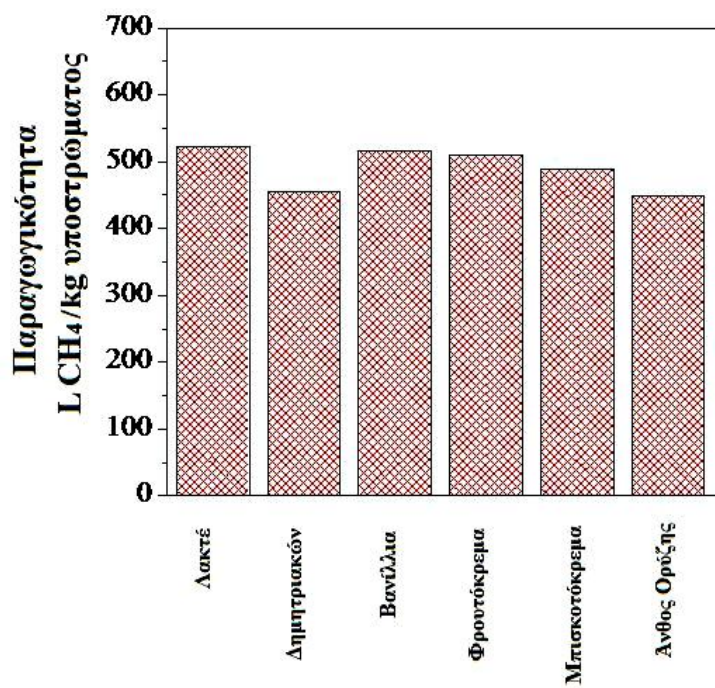
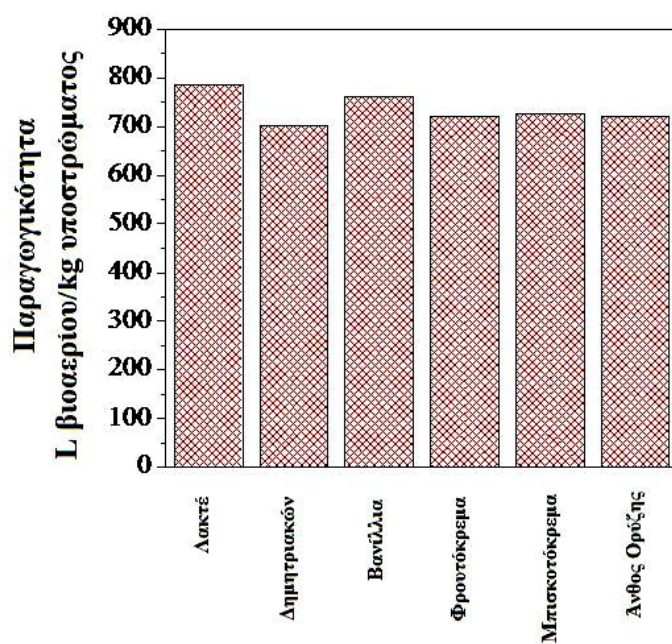
Διαλυτό άζωτο (g/100g τροφής)	0.47±0.03	0.40±0.03	0.63±0.04		0.56±0.01	
PO₄⁻³(g/100g τροφής)	0.029 ±0.0006	0.026±0.0017	0.026±0.0011	0.026±0.0003	0.026±0.0002	0.012 ±0.0008

Στα πλαίσια της ίδιας ανάλυσης, διεξήχθη και πείραμα για το προσδιορισμό της δυνατότητας παραγωγής βιομεθανίου όταν οι τροφές αυτές χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα σε αναερόβιες καλλιέργειες. Συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό της δυνατότητας παραγωγής βιομεθανίου (Bio-Methane Potential), πραγματοποιήθηκαν πειράματα batch. Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν φιαλίδια (serum vials) όγκου 160ml. Σε κάθε φιαλίδιο προστέθηκε ποσότητα 2 g Ολικών Στερεών υποστρώματος (βρεφικής τροφής) ανά λίτρο, μαζί με απαραίτητα ιχνοστοιχεία και παράλληλα πραγματοποιήθηκε εμβολιασμός (inoculation) με αναερόβια λάσπη -από αναερόβιο χωνευτήρα της μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων Πατρών- της τάξεως του 20% κατ' όγκο. Μετά από 60 ημέρες αναερόβιας χώνευσης, όπου η παραγωγή βιοαερίου σταθεροποιήθηκε, προσδιορίστηκε το μεθανογόνο δυναμικό. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Αποτελέσματα BMP test για την εκάστοτε βρεφική τροφή. Οι τιμές που παρουσιάζονται στον πίνακα είναι οι τιμές που προκύπτουν έπειτα από 60 ημέρες πειράματος.

Τροφές	Φαρίν Λακτέ	Άνθος Ορύζης	Κρέμα δημητριακών	Κρέμα Βανίλια	Μπισκοτόκρεμα	Φρουτόκρεμα
L CH₄ / kg ξηρής τροφής	534.99	457.07	461.97	523.46	493.76	514.97
L CH₄/ kg Πτητικών Στερεών	699.34	533.07	615.55	671.66	618.93	671.02
L βιοαερίου / kg τροφοδοσίας	785.21± 46.16	720.87 ± 56.17	702.14± 15.43	761.73± 62.85	726.82± 8.99	720.81± 19.45
L CH₄/ kg τροφής	523.75± 58.63	448.84± 45.99	455.50± 10.79	517.18± 12.99	488.33± 12.61	509.30± 20.57

Εικόνες 1,2: Παραγωγικότητες βιοαερίου και μεθανίου (L/kg υποστρώματος) για κάθε βρεφική τροφή.



Τα παραπάνω αποτελέσματα συνηγορούν στο γεγονός πως οι βρεφικές κρέμες αποτελούν κατάλληλα υποστρώματα για έναν αναερόβιο χωνευτήρα, όσον αφορά την παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου.

2. Αναερόβια χώνευση

2.1. Γενικά για την αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση, δηλαδή η αναερόβια μετατροπή οργανικών υποστρωμάτων σε μεθάνιο, αποτελεί μια πολύπλοκη βιοχημική διεργασία. Η αναερόβια χώνευση περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό μικροβιακών πληθυσμών, οι οποίοι συνδέονται μέσω των διάφορων υποστρωμάτων και των ιδιαίτερων προϊόντων τους. Η συνολική διεργασία μετατροπής, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3, περιλαμβάνει άμεσες και έμμεσες συμβιωτικές σχέσεις μεταξύ διαφορετικών ομάδων μικροοργανισμών. Παρόλο που αυτές οι σχέσεις έχουν αποδοθεί με πολλούς τρόπους, η συνολική διεργασία μπορεί να αποδοθεί μέσα από εννέα (9) διακριτά βήματα, για κάθε ένα από τα οποία είναι υπεύθυνη συγκεκριμένη ομάδα μικροοργανισμών και των ενζυμικών βοηθημάτων τους. Τα βήματα αυτά έχουν ως εξής:

1) Ενζυμική υδρόλυση των οργανικών πολυμερών σε ενδιάμεσα οργανικά μονομερή, όπως σάκχαρα, λιπαρά οξέα και αμινοξέα

2) Ζύμωση των οργανικών μονομερών για τη παραγωγή υδρογόνου (ή μυρμηκικού οξέος), διτανθρακικού οξέος, πυροσταφυλικού οξέος, αλκοολών, και λιπαρών οξέων χαμηλού μοριακού βάρους (οξικού, βουτυρικού και προπιονικού)

3) Οξειδωση των ανηγμένων οργανικών προϊόντων σε υδρογόνο (ή μυρμηκικό οξύ), διτανθρακικό οξύ και οξικό οξύ μέσω των οξικογόνων βακτηριών που παράγουν υδρογόνο (obligate hydrogen-producing acetogens , OHPA)

4) Οξικογόνος αναπνοή του διτανθρακικού από ομοοξικούς μικροοργανισμούς (homocetogens,HA)

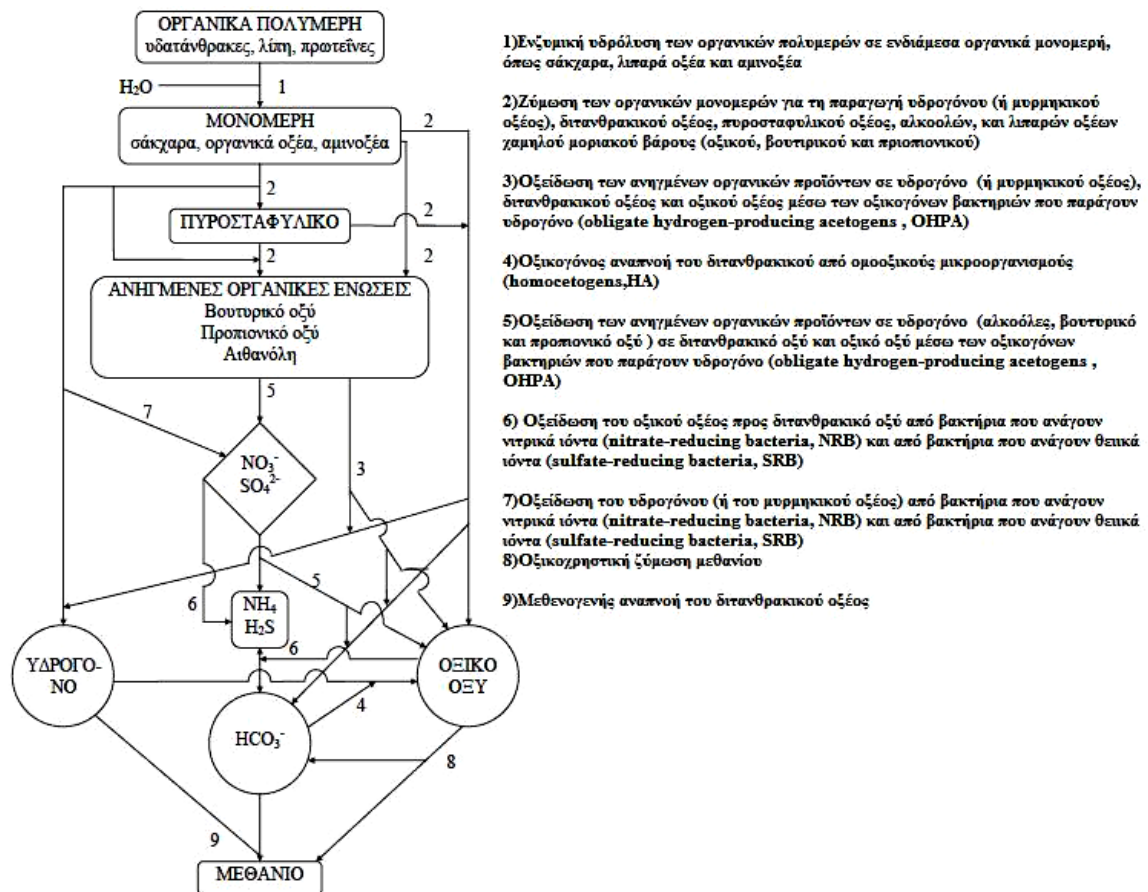
5) Οξειδωση των ανηγμένων οργανικών προϊόντων σε υδρογόνο (αλκοόλες, βουτυρικό και προπιονικό οξύ) σε διτανθρακικό οξύ και οξικό οξύ μέσω των οξικογόνων βακτηριών που παράγουν υδρογόνο (obligate hydrogen-producing acetogens , OHPA)

6) Οξείδωση του οξικού οξέος προς διτανθρακικό οξύ από βακτήρια που ανάγουν νιτρικά ιόντα (nitrate-reducing bacteria, NRB) και από βακτήρια που ανάγουν θειικά ιόντα (sulfate-reducing bacteria, SRB)

7) Οξείδωση του υδρογόνου (ή του μυρμηκικού οξέος) από βακτήρια που ανάγουν νιτρικά ιόντα (nitrate-reducing bacteria, NRB) και από βακτήρια που ανάγουν θειικά ιόντα (sulfate-reducing bacteria, SRB)

8) Οξικοχρηστική ζύμωση μεθανίου

9) Μεθενογενής αναπνοή του διτανθρακικού οξέος



Εικόνα 3: Αναλυτικό διάγραμμα για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

2.2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση, ως διεργασία επεξεργασίας αποβλήτων, έχει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Η αναερόβια χώνευση χρησιμοποιεί το άμεσα διαθέσιμο CO₂ ως δέκτη ηλεκτρονίων. Δεν απαιτείται οξυγόνο για τη πραγματοποίησή της, η τροφοδοσία του οποίου προσθέτει ένα επιπλέον κόστος στην επεξεργασία των αποβλήτων.

- Παράγει χαμηλότερα ποσά σταθεροποιημένης λάσπης (3-20 φορές λιγότερο από τις αερόβιες διεργασίες), μιας και η ενεργειακή απόδοση των αναερόβιων μικροοργανισμών είναι σχετικά χαμηλή. Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που προέρχεται από την αποδόμηση του υποστρώματος βρίσκεται στο τελικό προϊόν, το μεθάνιο.

- Έχει ως τελικό προϊόν το μεθάνιο, ένα πολύ χρήσιμο αέριο με θερμιδική αξία περίπου 9000 kcal/m³.

- Είναι κατάλληλη για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου.

- Σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα διατηρείται η δραστηριότητα των αναερόβιων μικροοργανισμών, ακόμα και αν ο χωνευτήρας δε τροφοδοτείται για μεγάλο χρονικό διάστημα.

- Τα αναερόβια συστήματα μπορούν να διασπάσουν ξενοβιοτικές ενώσεις όπως χλωριωμένους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες (π.χ., τριχλωροαιθυλένιο, τριαλογονομεθάνιο) και φυσικές ενώσεις όπως λιγνίνη.

- Η λάσπη που προκύπτει είναι σταθεροποιημένη (Lettinga, 1995)

- Ο όγκος της περίσσειας ύλης που παράγεται στην αναερόβια χώνευση είναι γενικά σημαντικά χαμηλότερη σε σύγκριση με τα αερόβια συστήματα. Η ποσότητα σε kg οργανικής ύλης είναι χαμηλή και οι ικανότητες αφυδάτωσης πολύ υψηλή.

Ορισμένα από τα μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης σε σχέση με άλλα συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων είναι:

- Πρόκειται για πιο αργή διαδικασία από την αερόβια χώνευση.
- Είναι πιο ευαίσθητη διαδικασία σε τοξικές ουσίες.
- Η εκκίνηση της διαδικασίας απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα, αν και η χρήση υψηλής ποιότητας αρχικής λάσπης (π.χ., ύλης με βιοκροκίδες) μπορεί να επιταχύνει τη διαδικασία.

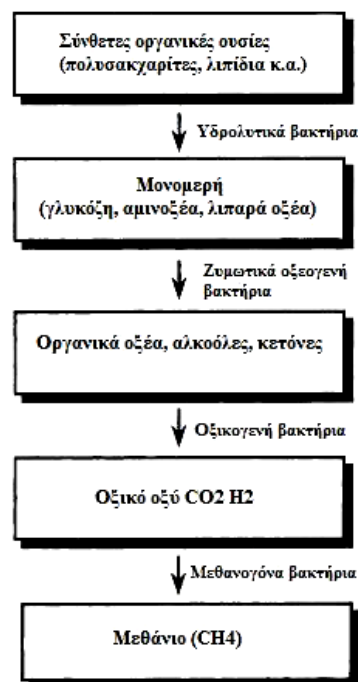
- Όσον αφορά την βιοαποικοδόμηση των ξενοβιοτικών ενώσεων μέσω συν-μεταβολισμού, οι αναερόβιες διαδικασίες απαιτούν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις των πρωτογενών υποστρωμάτων.

2.3. Μικροβιολογία της αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση συνήθως θεωρείται (Lawrence και McCarty, 1967) πως είναι μια διεργασία τριών σταδίων, δηλαδή 1) την υδρόλυση, 2) την οξεογένεση και 3) την

μεθανογένεση. Στο πρώτο στάδιο, μια ετερογενής ομάδα μικροοργανισμών μετατρέπουν τις πρωτεΐνες, τους υδατάνθρακες και τα λιπίδια, κυρίως σε μονομερή μέσω υδρόλυσης. Στο δεύτερο στάδιο τα μονομερή μετατρέπονται σε οργανικά οξέα, αλκοόλες και κετόνες μέσω ζύμωσης και έπειτα με τη βοήθεια των οξικογόνων βακτηρίων σε οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Στο τρίτο στάδιο, τα τελικά προϊόντα του μεταβολισμού των μικροοργανισμών του δεύτερου σταδίου μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από μία ομάδα αυστηρά υποχρεωτικών αναερόβιων βακτηρίων που ονομάζονται μεθανογόνα βακτηρία.

Οι συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων ομάδων των μικροοργανισμών είναι απαραίτητες στην αναερόβια χώνευση των αποβλήτων. Αν και ορισμένοι μύκητες και πρωτόζωα (αναερόβια πρωτόζωα έχουν βρεθεί σε χώρους υγειονομικής ταφής) μπορεί να βρεθούν σε αναερόβιους χωνευτήρες, τα βακτήρια και ιδιαίτερα τα μεθανογόνα βακτήρια είναι αναμφισβήτητα οι κυρίαρχοι μικροοργανισμοί. Μεγάλος αριθμός των αυστηρών και προαιρετικά αναερόβιων βακτηρίων (π.χ., *Bacteroides*, *Bifidobacterium*, *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Streptococcus*) λαμβάνουν μέρος στην υδρόλυση και ζύμωση των οργανικών ενώσεων. Τέσσερις κατηγορίες μικροοργανισμών λαμβάνουν μέρος στην αναερόβια χώνευση. Αυτές οι μικροβιακές ομάδες λειτουργούν συνεργιστικά, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.

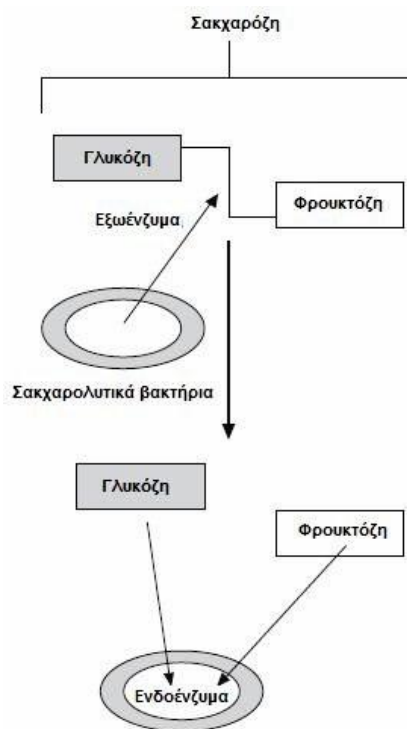


Εικόνα 4: Συνεργιστική λειτουργία των μικροβιακών ομάδων που λαμβάνουν μέρος στην αναερόβια χώνευση

Παρακάτω αναλύονται τα στάδια και οι κύριες ομάδες μικροοργανισμών της αναερόβιας χώνευσης.

2.3.1. Υδρόλυση

Στην πρώτη φάση της αναερόβιας χώνευσης (υδρόλυση), αδιάλυτες πολυμερικές ενώσεις, όπως η κυτταρίνη, οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια διασπώνται σε μονομερή (υδατοδιαλυτά) από εξωένζυμα (π.χ. υδρολάση) των υδρολυτικών, προαιρετικά αναερόβιων και υποχρεωτικά αναερόβιων βακτηρίων. Ένα παράδειγμα διάσπασης σε μονομερή φαίνεται στην Εικόνα 5. Ουσιαστικά, πραγματοποιείται σχάση ενός ομοιοπολικού δεσμού με τη χρήση μορίων νερού (αποπολυμερισμός). Οι υδατάνθρακες (κυτταρίνη, μαλτόζη, σακχαρόζη κ.α.) διασπώνται σε απλά σάκχαρα, οι πρωτεΐνες σε αμινοξέα και τα λιπίδια σε απλά λιπαρά οξέα. Η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα και η λιγνίνη αποδομούνται μόνο αργά και ατελώς.



Εικόνα 5: Παράδειγμα υδρόλυσης υδατάνθρακα (ζάχαρη): Παρά το γεγονός ότι η επιτραπέζια ζάχαρη είναι διαλυτή στο νερό, το μόριο της είναι πολύ μεγάλο και πολύπλοκο για να εισαχτεί στο βακτηριακό κύτταρο. Η ζάχαρη υδρολύεται προς τις επιμέρους μονάδες, γλυκόζη και φρουκτόζη με τη βοήθεια εξωενζύμων.

2.3.2. Οξεογένεση- Ζύμωση οργανικών μονομερών

Στο στάδιο της οξεογένεσης, τα μονομερή (διαλυτές ενώσεις) που παράγονται μέσω της υδρόλυσης που πραγματοποιείται από μια μεγάλη ποικιλία προαιρετικά αναερόβιων και αναερόβιων μικροοργανισμών (π.χ. *Clostridium*) αποικοδομούνται. Η αποικοδόμηση των

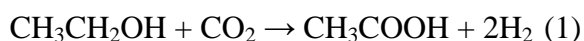
ενώσεων αυτών καταλήγει στην παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, αέριου υδρογόνου, αλκοολών, οργανικών οξέων, σε ορισμένες οργανικές ενώσεις του αζώτου, και σε ορισμένες οργανικές ενώσεις του θείου. Το πιο σημαντικό από τα οξέα είναι το οξικό. Το οξικό είναι και το κύριο οργανικό οξύ που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα από τα μεθανογόνα βακτήρια. Μερικές από τις οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε οργανικά οξέα και αλκοόλες, και ορισμένες από αυτές μετατρέπονται σε νέα βακτηριακά κύτταρα. Από τις παραπάνω ουσίες, ορισμένες (οξικό οξύ, μυρμηκικό οξύ, μεθανόλη και μεθυλαμίνη) μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα ως υπόστρωμα από τα μεθανογόνα βακτήρια και ορισμένες (αιθανόλη, βουτυρικό και προπιονικό οξύ) εφόσον αποδομηθούν σε οξικό οξύ από τα ζυμωτικά βακτήρια.

2.3.3. Οξικογένεση

Το οξικό οξύ μπορεί να παραχθεί όχι μόνο μέσα από τη ζύμωση των διαλυτών οργανικών ενώσεων αλλά και μέσω της οξικογένεσης. Σε αυτό το στάδιο πολλά από τα οξέα και τις αλκοόλες, για παράδειγμα το βουτυρικό, το προπιονικό οξύ, και η αιθανόλη, που παράγονται κατά τη διάρκεια του σταδίου της οξεογένεσης μπορούν να αποικοδομηθούν προς οξικό οξύ το οποίο με τη σειρά του μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα από τα μεθανογόνα βακτήρια. Η παραγωγή του οξικού επιτυγχάνεται μέσω της δραστηριότητας των οξικογόνων (acetogenic) βακτηρίων.

Οξικογόνα βακτήρια

Τα οξικογόνα βακτήρια, όπως για παράδειγμα τα *Syntrobacter wolinii*, και *Syntrophomonas wolfei*, αναπτύσσονται σε μια συμβιωτική σχέση με τα μεθανογόνα βακτήρια. Το οξικό οξύ χρησιμεύει ως υπόστρωμα για τα μεθανογόνα βακτήρια. Για παράδειγμα, όταν η αιθανόλη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) μετατρέπεται σε οξικό οξύ, καταναλώνεται διοξείδιο του άνθρακα και παράγονται οξικό οξύ και υδρογόνο (Εξίσωση 1).



Όταν τα οξικογόνα βακτήρια παράγουν οξικό οξύ, παράγεται επίσης υδρογόνο. Το υδρογόνο συσσωρεύεται και αυξάνεται η μερική πίεση του σημαντικά. Αυτή η αύξηση οδηγεί σε παύση της δραστηριότητας των οξικογόνων βακτηρίων και τερματισμό της παραγωγής οξικού οξέος. Ωστόσο, τα μεθανογόνα βακτήρια χρησιμοποιούν το υδρογόνο στην παραγωγή του μεθανίου (Εξίσωση 2)



και επομένως η μερική πίεση του υδρογόνου δεν αυξάνεται. Τα οξικογόνα βακτήρια παράγουν υποχρεωτικά υδρογόνο και επιβιώνουν μόνο σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου στο περιβάλλον. Μπορούν να επιβιώσουν μόνο αν απόβλητα του μεταβολισμού (υδρογόνο) απομακρύνονται συνεχώς και γι' αυτό συμβιώνουν με βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο ή με μεθανογόνους μικροοργανισμούς.

2.3.4. Μεθανογένεση

Τα μεθανογόνα βακτήρια ανήκουν στο βασίλειο των *Archaeobacteria*, μαζί με τα θερμόφιλα και τους υπερθερμόφιλα βακτήρια. Τα μεθανογόνα βακτήρια είναι ευαίσθητα στο οξυγόνο και υποχρεωτικά αναερόβια και ζουν σε χερσαία και υδατικά οικοσυστήματα. Τα μεθανογόνα βακτήρια βρίσκονται σε περιβάλλοντα τα οποία είναι πλούσια σε αποικοδομήσιμες οργανικές ενώσεις και το οξυγόνο απομακρύνεται γρήγορα μέσω της μικροβιακής δραστηριότητας. Πολλοί μεθανογόνοι ζουν συμβιωτικά στις μεταβολικές οδούς των ζώων και είναι υπεύθυνοι για την παραγωγή μεθανίου. Κανένας άλλος οργανισμός δεν παράγει μεθάνιο. Τα μεθανογόνα βακτήρια που παράγουν ενέργεια με τη αναγωγή απλών ενώσεων ή υποστρωμάτων όπως το διοξείδιο του άνθρακα και το οξικό οξύ. Τα μεθανογόνα βακτήρια ταξινομούνται ανάλογα με τη δομή τους, τα είδη των ενζύμων που παράγονται και το εύρος θερμοκρασίας ανάπτυξης τους. Υπάρχουν περίπου 50 είδη μεθανογόνων βακτηρίων που ταξινομούνται σε τρεις τάξεις και τέσσερις οικογένειες. Η κατηγοριοποίηση των μεθανογόνων μικροοργανισμών.

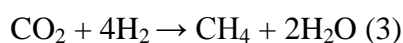
Πίνακας 4: Κατηγοριοποίηση των μεθανογόνων βακτηρίων

Τάξη	Οικογένεια	Γένος	Είδος
<i>Methanobacteriales</i>	<i>Methanobacteriaceae</i>	<i>Methanobacterium</i>	<i>M. formicicum</i>
			<i>M. bryanti</i>
			<i>M. thermoautotrophicum</i>
			<i>M. ruminantium</i>
		<i>Methanobrevibacter</i>	<i>M. arboriphilus</i>
			<i>M. smithii</i>

			<i>M. vannielli</i>
<i>Methanococcales</i>	<i>Methanococcaceae</i>	<i>Methanococcus</i>	<i>M. voltae</i>
		<i>Methanomicrobium</i>	<i>M. mobile</i>
<i>Methanomicrobiliaes</i>	<i>Methanomicrobiaceae</i>	<i>Methanogenium</i>	<i>M. cariaci</i>
			<i>M. marisnigri</i>
		<i>Methanospirillum</i>	<i>M. hungatei</i>
			<i>M. barkeri</i>
	<i>Methanosarcinaceae</i>	<i>Methanosarcina</i>	<i>M. mazei</i>

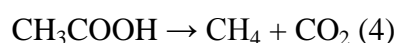
Στη μεθανογένεση, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το μεθάνιο σχηματίζεται κυρίως από οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα και αέριο υδρογόνο. Μεθάνιο σχηματίζεται επίσης και από ορισμένες οργανικές ενώσεις εκτός από το οξικό οξύ (οξικό οξύ, μυρμηκικό οξύ, μεθανόλη και μεθυλαμίνη), οι οποίες χρησιμοποιούνται από τα μεθανογόνα βακτήρια ως υπόστρωμα. Όλα αυτά τα υποστρώματα ανάγονται σε methylCoM (2 –μεθυλο-θειο –σουλφονικό αιθάνιο, CH₃-S-CoM), το οποία μετατρέπεται σε CH₄ από το ένζυμο methylCoM-αναγωγήση. Τα μεθανογόνα βακτήρια, ανάλογα με το υπόστρωμα που χρησιμοποιούν, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο υποκατηγορίες:

1) Υδρογονοτροφικά μεθανογόνα (δηλαδή, βακτήρια που χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα υδρογόνο) μετατρέπουν το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα σε μεθάνιο (Εξίσωση 3):



Τα περισσότερα από τα *Methanococcales* και τα *Methanobacteriales* είναι υδρογονοτροφικά.

2) Οξικοτροφικά μεθανογόνα, που ονομάζονται επίσης και οξικοκλαστικά (acetoclastic), μετατρέπουν οξικό σε μεθάνιο και CO₂ (Εξίσωση 4):



Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει δύο κύρια γένη: *Methanosarcina*, *Methanothrix* και *Methanosaeta*.

Οξέα, αλκοόλες, και οργανικές ενώσεις του αζώτου που δεν αποικοδομούνται από τα μεθανογόνα βακτήρια συσσωρεύονται στο υπερκείμενο υγρό της χωνευτικής ιλύος. Η συσσώρευση των ενώσεων αυτών είναι υπεύθυνη για την σχετικά υψηλή οργανική φόρτιση ή του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) του υπερκειμένου υγρού.

2.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Η διεργασία της μεθανογένεσης μέσω αναερόβιας χώνευσης, εκτός από την ανάγκη για διαθέσιμο υπόστρωμα και τον κατάλληλο μικροβιακό πληθυσμό, επηρεάζεται και από τους βασικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως το pH, η θερμοκρασία, η ιοντική ισχύς ή αλατότητα, τα ιχνοστοιχεία και από παράγοντες τοξικότητας ή παρεμποδιστικές ουσίες

2.4.1. pH

Στις περισσότερες διεργασίες αναερόβιας χώνευσης το βέλτιστο pH είναι το ουδέτερο. Τυχόν αποκλίσεις από τη βέλτιστη τιμή, εάν δεν προκαλούνται από την εισροή του υποστρώματος, συνήθως είναι αποτέλεσμα της υπερβολικής παραγωγής και συσσώρευσης του οξικού οξέος ή της παραγωγής των βασικών προϊόντων της χώνευσης, όπως π.χ. τα οργανικά λιπαρά οξέα ή αμμωνία. Η υπερβολική παραγωγή οξέων και η συσσώρευσή τους, μεταβάλλει τη τιμή του ρυθμιστικού συστήματος που δημιουργείται από το διτανθρακικό οξύ από σχεδόν ουδέτερες σε πιο όξινες περιοχές του pH. Η συσσώρευση αυτή των οξέων καθώς και το χαμηλό pH, αποτελούν περισσότερο παρεμποδιστικές συνθήκες για του μεθανογόνους μικροοργανισμούς από ότι για τα ζυμωτικά βακτήρια. Τα κατώτερα αυτά είδη μικροοργανισμών μπορούν να συνεχίσουν να παράγουν λιπαρά οξέα, παρόλο που το pH μειώνεται, επιδεινώνοντας έτσι περισσότερο τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Παρόλα αυτά, είναι γνωστό ότι η μεθανογένεση πραγματοποιείται και σε όξινα και σε αλκαλικά περιβάλλοντα, το οποίο σημαίνει πως η παραγωγή μεθανίου δεν περιορίζεται αποκλειστικά σε ουδέτερο pH. Το φαινόμενο αυτό εκδηλώνεται διαφορετικά για τους διάφορους αναερόβιους συμβιωτικούς μικροοργανισμούς, καθώς ο *Methanosarcina barkeri* και ο *Methanoscaria vacuolata*, δύο οξικοχρηστικοί μικροοργανισμοί που διασπούν το οξικό οξύ προς παραγωγή μεθανίου, είναι γνωστό πως αναπτύσσονται χωρίς προβλήματα σε χαμηλές τιμές pH με το άριστο pH (optimum) 5 όταν καλλιεργούνται σε υδρογόνο και μεθανόλη ως καταβολικά υποστρώματα. Ομοίως, οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί που οξειδώνουν το υδρογόνο και οι μεθυλοτροφικοί μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν βρεθεί να αναπτύσσονται σε υψηλές τιμές pH.

2.4.2. Θερμοκρασία

Όπως συμβαίνει με τις περισσότερες μικροβιακές διεργασίες, η μεθανογένεση εξαρτάται από τη θερμοκρασία, με τους ρυθμούς αντίδρασης γενικώς να αυξάνονται αυξανόμενης της θερμοκρασίας μέχρι τους 60°C. Υπάρχουν δύο θερμοκρασιακές περιοχές βέλτιστης ανάπτυξης: η μεσοφιλική (κοντά στους 35°C) και η θερμοφιλική (55 με 60°C) με μειωμένους ρυθμούς ανάπτυξης ανάμεσα στις δύο αυτές περιοχές βέλτιστου, κάτι που μπορεί να οφείλεται στην έλλειψη προσαρμογής στις συνθήκες αυτές. Όταν η θερμοκρασία είναι άνω των 70°C, οι ρυθμοί των μεθανογενών μικροοργανισμών μειώνονται, παρόλο που σε υψηλές θερμοκρασίες είναι διαθέσιμη μια ευρύτερη γκάμα υποστρωμάτων για μετατροπή σε μεθάνιο. Επίσης, όταν οι μικροβιακοί πληθυσμοί είναι πιο πολύπλοκοι, συμπεριλαμβανομένων των ειδών που ανάγουν τα νιτρικά και τα θειικά ιόντα, η επιρροή της θερμοκρασίας μπορεί να είναι πιο σημαντική και να ευνοεί συγκεκριμένα είδη μικροοργανισμών.

2.4.3. Χρόνος Παραμονής

Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την αναερόβια χώνευση είναι ο χρόνος παραμονής. Για να επιτευχθεί ικανοποιητική μετατροπή του σύνθετου οργανικού υποστρώματος σε CH₄ και CO₂, ο πληθυσμός των βακτηριών στο χωνευτήρα θα πρέπει να είναι επαρκής σε ποσότητα και συγκέντρωση και επίσης ο χρόνος παραμονής να είναι επαρκής για το μεταβολισμό του υποστρώματος (Βλυσίδης, Λυμπεράτος, 2011). Υπάρχουν δύο χρόνοι παραμονής σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα. Αυτοί είναι χρόνος κατακράτησης στερεών (Solids Retention Time, SRT) και υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT). Ο SRT είναι ο μέσος χρόνος όπου τα βακτήρια (στερεά) βρίσκονται στο αναερόβιο χωνευτήρα και ο ορίζεται ως ο λόγος της μάζας των στερεών που περιέχονται στον αντιδραστήρα προς τη μάζα των στερεών που εξέρχονται ή/και καταναλώνονται από το σύστημα κάθε μέρα. Ο HRT είναι ο χρόνος που τα απόβλητα ή η λάσπη παραμένουν στον χωνευτήρα. Ως κύρια παράμετρος σχεδιασμού ενός αναερόβιου χωνευτήρα είναι ο SRT. Υψηλές τιμές SRT αυξάνουν την ικανότητα απομάκρυνσης οργανικού φορτίου, μειώνουν τον απαιτούμενο όγκο χώνευσης, αυξάνουν την ρυθμιστική ικανότητα του αντιδραστήρα, κάνοντας τον πιο ανθεκτικό στις απότομες αυξήσεις του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας και στη παρουσία τοξικών ενώσεων. Αναφορικά με τον HRT, από όλες τις λειτουργικές συνθήκες ενός αναερόβιου χωνευτήρα (θερμοκρασία, συγκέντρωση στερεών, και συγκέντρωση πτητικών στερεών της ιλύος τροφοδοσίας) είναι ίσως η σημαντικότερη λειτουργική κατάσταση που επηρεάζει τη μετατροπή των πτητικών στερεών σε αέρια προϊόντα.

2.4.4. Ιοντική ισχύς και αλμυρότητα

Τα θεϊκά ιόντα παίζουν σημαντικό ρόλο στη βιωσιμότητα της μεθανογένεσης παρουσία ορισμένων υποστρωμάτων, κυρίως λόγω της ανταγωνιστικής σχέσης μεταξύ των βακτηρίων που ανάγουν τα θεϊκά ιόντα και των μεθανογόνων βακτηρίων. Η αλμυρότητα επηρεάζει τις ροές μεθανίου. Έχει παρατηρηθεί πως οι ροές αυτές είναι μεγαλύτερες σε περιοχές με γλυκό νερό, όπως τα έλη και οι εκβολές ποταμών. Έχει παρατηρηθεί ότι αλμυρότητα μέχρι και 0,2M NaCl επηρεάζει ελάχιστα τους μικτούς πληθυσμούς μεθανογόνων βακτηρίων, όμως σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το αλάτι είναι παρεμποδιστής. Γενικότερα λαμβάνεται υπ' όψιν η ολική ιοντική ισχύς του διαλύματος, καθώς και άλλες ευδιάλυτες στο νερό χημικές ενώσεις που μπορούν να αποτελέσουν παρεμποδιστές στη διεργασία της μεθανογένεσης.

2.4.5. Θρεπτικά συστατικά

Εκτός από τα απαραίτητα μακροθρεπτικά συστατικά (macronutrients) όπως ο άνθρακας και το άζωτο, είναι επίσης απαραίτητη η προσθήκη στο θρεπτικό μέσο συγκεκριμένων ιχνοστοιχείων για την ανάπτυξη και τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών, καθώς πολλοί από αυτούς δεν είναι σε θέση να συνθέσουν ορισμένες απαραίτητες βιταμίνες και αμινοξέα. Γενικότερα, το ολικό επίπεδο των απαραίτητων μικροθρεπτικών συστατικών μπορεί να υπολογιστεί, εάν είναι γνωστή η απόδοση της βιομάζας και ο λόγος άνθρακα προς άζωτο (C:N). Σε ορισμένες περιπτώσεις, η παραπάνω αναλογία αυτή επηρεάζεται από το εκάστοτε υπόστρωμα και την εξειδικευμένη λειτουργία του. Εάν η αναλογία αυτή μετρηθεί σε χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (chemical oxygen demand, COD), αναλογίες COD:N ανάμεσα σε 400:7 και 1000:7 απαιτούνται αντίστοιχα, στις υψηλές και χαμηλές φορτίσεις υποστρώματος (substrate loadings). Παρομοίως, απαιτούμενη είναι και μια αναλογία N:P περίπου ίση με 7:1., παρόλο που η ταυτόχρονη εξασφάλιση συγκεκριμένων απαιτήσεων σε θρεπτικά συστατικά σε συστήματα με πολλαπλά υποστρώματα και μικροβιακούς πληθυσμούς είναι σχεδόν αδύνατον. Γι' αυτό είναι προτιμότερο οι αναλογίες να προσδιορίζονται ξεχωριστά σε κάθε περίπτωση.

Επιπροσθέτως, άλλα ιχνοστοιχεία που είναι απαραίτητα για τις διάφορες συνθήκες της μεθανογένεσης είναι ο σίδηρος, το νικέλιο, το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το νάτριο, βάριο, το βολφράμιο, το μολυβδαίνιο, σελήνιο και το κοβάλτιο. Αναφορικά με τα σελήνιο, βολφράμιο και νικέλιο, τα στοιχεία αυτά λαμβάνουν μέρος στα ενζυμικά συστήματα των οξικογόνων και των μεθανογόνων βακτηρίων. Αυτά τα μέταλλα αποτελούν συνήθως ρύπους στα μέσα καλλιέργειας και μπορούν να ενισχύσουν ή να καθυστερήσουν την ενζυμική ενεργότητα σε συγκεκριμένες περιπτώσεις.

2.4.6. Τοξικές ουσίες ή παρεμποδιστές

2.4.6.1. Πτητικά λιπαρά οξέα

Η ύπαρξη τοξικών ουσιών ή η παρεμπόδιση των διεργασιών της μεθανογένεσης μπορεί να οφείλεται σε διάφορες περιστάσεις, όπως η δημιουργία ενδιάμεσων προϊόντων, όπως π.χ. πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), η οποία μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα δυσμενείς συνθήκες pH. Ενώ συνήθως η ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών περιορίζεται από την υπερβολική συσσώρευση πτητικών οξέων, ειδικά του προπιονικού οξέως, έχει παρατηρηθεί πως η ξαφνική αύξηση της συγκέντρωσης είτε του βουτυρικού είτε του οξικού οξέος ενισχύει την διεργασία.

Όσον αφορά τα πτητικά λιπαρά οξέα, οι επιπτώσεις τους στην αναερόβια διεργασία συχνά συνδέονται με άλλους περιβαλλοντολογικούς παράγοντες, κυρίως με το pH και την δυνατότητα του ρυθμιστικού διαλύματος να διατηρεί σταθερή την τιμή του pH ή αλλιώς την αλκαλικότητα (alkalinity ή volatile acid alkalinity) του. Επομένως, η συνολική παρεμποδιστική επίδραση των πτητικών λιπαρών οξέων καθορίζεται από το επικρατών ρυθμιστικό σύστημα, και μπορεί να περιλαμβάνει την αύξηση της συγκέντρωσης των μη ιοντισμένων και αδιάστατων ουσιών. Η αύξηση αυτή μπορεί να έχει μεγαλύτερη επίδραση στο εσωτερικό του κυττάρου, καθώς οι ουσίες αυτές διέρχονται διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης στο βακτηριακό κύτταρο. Επομένως, τα πτητικά λιπαρά οξέα μπορεί να συσσωρεύονται λόγω και άλλων καταπονήσεων που δέχεται το κύτταρο, και επομένως μπορούν όχι μόνο να λειτουργήσουν ως ρυθμιστικό διάλυμα ασθενούς οξέος και να χαμηλώσουν το pH, αλλά και να παρεμποδίσουν με αυτόν τον τρόπο την διεργασία αναερόβιας χώνευσης.

2.4.6.2. Αμμωνία

Το αμμωνιακό άζωτο (NH_4^+N^-) ή τα ιόντα αμμωνίου (NH_4^+), δύο ανηγμένες μορφές του αζώτου, εισάγονται μέσω της τροφοδοσίας στην αναερόβια ιλύ ή μπορούν να παραχθούν κατά τη διάρκεια της αναερόβιας αποικοδόμησης των αζωτούχων οργανικών ενώσεων όπως τα αμινοξέα και οι πρωτεΐνες. Το ανηγμένο άζωτο εξέρχεται της αναερόβιας ιλύος σε δύο μορφές, το ιόν αμμωνίου και τη μη ιοντισμένη αμμωνία (NH_3). Η επιδράσεις που μπορεί να έχει το αμμωνιακό άζωτο/αμμωνία σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα είναι θετικές και αρνητικές (Πίνακας 5).

Πίνακας 5: Επίδραση των ιόντων αμμωνίου/ αμμωνίας στην αναερόβια χώνευση

Ιόντα αμμωνίου(NH ₄ ⁺)/Διαλυμένη αμμωνία(NH ₃),N	Επίδραση
50-200mg/l	Ευεργετική
200-1000mg/l	Μη παρατηρούμενη
1000-3000mg/l	Παρεμποδιστική σε pH>7

Τα ιόντα αμμωνίου χρησιμοποιούνται από βακτήρια σαν θρεπτική πηγή για το άζωτο. Η αμμωνία στην ελεύθερη μορφή της είναι τοξική. Το ποσό της κάθε ανηγμένης μορφής του αζώτου σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα προσδιορίζεται από το pH, και αυτές οι μορφές βρίσκονται σε σχετικά ίσες ποσότητες σε pH 9.3 (Εξίσωση 5). Με την αύξηση του pH, η ποσότητα της ελεύθερης αμμωνίας αυξάνεται. Με τη μείωση του pH, η ποσότητα των ιόντων αμμωνίου αυξάνεται. Σε pH 7 (ουδέτερο), η ελεύθερη αμμωνία αντιπροσωπεύει περίπου το 0,5% του συνόλου των ανηγμένων μορφών του αζώτου.



Η ελεύθερη αμμωνία είναι τοξική για τα μεθανογόνα βακτήρια στη μη ιοντισμένη της μορφή. Οι τοξικές επιδράσεις της αμμωνίας προσδιορίζονται από το pH. Η επίδραση του pH στην αμμωνία είναι άμεση, δηλαδή με την αύξηση του pH παράγεται σε μεγάλες ποσότητες. Αν και τα μεθανογόνα βακτήρια μπορούν να εγκλιματιστούν στην παρουσία της ελεύθερης αμμωνίας στο περιβάλλον, ορισμένα μεθανογόνα βακτήρια που δεν έχουν εγκλιματιστεί μπορούν να αναστείλουν την μεταβολική τους δραστηριότητα, όταν η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας ξεπερνά τα 50 mg/l. Συγκεντρώσεις αμμωνίας άνω των 50 mg/l είναι ανεκτές από τα μεθανογόνα βακτήρια που έχουν εγκλιματιστεί. Οι τοξικές επιδράσεις της ελεύθερης αμμωνίας μπορούν να περιοριστούν μόνο στα μεθανογόνα βακτήρια. Η ακριβής συγκέντρωση στην οποία η ελεύθερη αμμωνία είναι τοξική παραμένει αβέβαιη. Ωστόσο, αναερόβιοι χωνευτήρες με πληθυσμούς μεθανογενών βακτηρίων που έχουν εγκλιματιστεί στην αυξημένη συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας μπορούν να ανεχθούν συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας που φτάνουν τις αρκετές εκατοντάδες κιλά ανά λίτρο. Συγκεντρώσεις αμμωνίας μεγαλύτερες των 1500 mg / l σε υψηλό pH μπορεί να οδηγήσουν σε αποτυχία της χώνευσης. Σε συγκεντρώσεις πάνω από 3000 mg / l, η ελεύθερη αμμωνία γίνεται αρκετά τοξική ώστε να προκαλέσει αποτυχία της χώνευσης. Οι διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις της τοξικότητας της ελεύθερης αμμωνίας εξαρτώνται από διάφορους λειτουργικούς

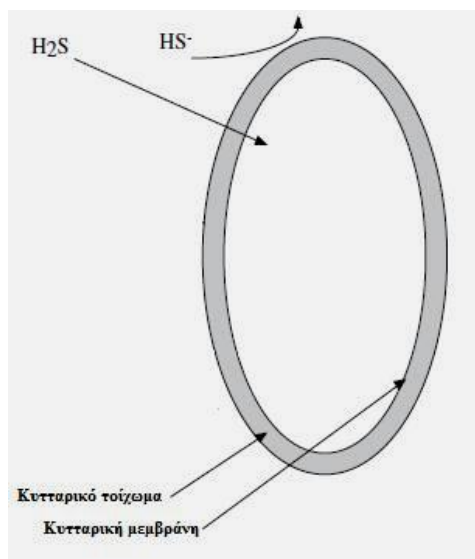
παράγοντες. Αυτοί οι παράγοντες περιλαμβάνουν την αλκαλικότητα χώνευσης, την ρυθμιστική ικανότητα, τη θερμοκρασία, και το ρυθμό τροφοδοσίας ιλύος. Έχει βρεθεί (Orhan Yenigün, Burak Demirel) πως συστήματα με υψηλό χρόνος παραμονής ιλύος (SRT=40 ημέρες) είναι περισσότερο ανεκτικά σε υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας (5000mg/l) από τα αντίστοιχα συστήματα χαμηλού SRT (25 ημέρες).

Τα ιόντα αμμωνίου εκτελούν διάφορους σημαντικούς ρόλους στην αναερόβια χώνευση. Τα ιόντα αμμωνίου είναι η προτιμώμενη βακτηριακή θρεπτική ουσία όσον αφορά την πρόσληψη αζώτου. Παρέχουν επίσης ρυθμιστική ικανότητα σε ένα αναερόβιο χωνευτή. Ωστόσο, αν και το όξινο ανθρακικό αμμώνιο δρα ως ρυθμιστικό διάλυμα, υψηλές συγκεντρώσεις του όξινου ανθρακικού αμμωνίου που προκύπτει από αποικοδόμηση των αμινοξέων και των πρωτεϊνών μπορεί να προκαλέσουν τοξικότητα λόγω ελεύθερης αμμωνίας.

2.4.6.3. Υδρόθειο

Τα βακτηριακά κύτταρα χρειάζονται διαλυτό θείο ως θρεπτικό συστατικό και για να ικανοποιήσουν την ανάγκη αυτή χρησιμοποιούν διαλυτά ιόντα HS^- . Ωστόσο, οι υπερβολικές συγκεντρώσεις HS^- ή διαλυτού αέριου υδρόθειου (H_2S) προκαλούν τοξικότητα. Το υδρόθειο είναι μία από τις πιο τοξικές ενώσεις για την αναερόβια χώνευση. Οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί είναι αρκετά ευαίσθητοι στη παρουσία υδρόθειου. Τα μεθανογόνα βακτήρια είναι τα βακτήρια που είναι τα πιο επιρρεπή από την τοξικότητα του υδρόθειου. Τα μεθανογόνα βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο είναι ακόμα πιο ευαίσθητα στην τοξικότητα του υδρόθειου από τα αντίστοιχα οξικοχρηστικά.

Το διαλυτό υδρόθειο είναι τοξικό άνω μιας ορισμένης συγκεντρώσεως, καθώς το HS^- στη διαλυτή του μορφή αναστέλλει την μεταβολική δραστηριότητα των αναερόβιων βακτηρίων. Αν και ο μηχανισμός με τον οποίο αναστέλλει την αναερόβια χώνευση δεν είναι πλήρως κατανοητός, η τοξικότητα μπορεί να συμβεί σε συγκεντρώσεις της τάξεως των 200 mg/l σε ουδέτερο pH. Η τοξικότητα του υδρόθειου εξαρτάται από το pH, καθώς για να επιδράσει ως τοξική ουσία πρέπει να διαχυθεί στο κύτταρο μέσω της κυτταρικής μεμβράνης (Εικόνα 6).



Εικόνα 6: Όταν το υδρόθειο βρίσκεται στη μη ιονισμένη μορφή έχει την ικανότητα να εισέρχεται εύκολα στο βακτηριακό κύτταρο και να επιτίθεται στα ενζυμικά συστήματα.

Το υδρόθειο σχηματίζεται σε αναερόβιους χωνευτήρες από τη αναγωγή του θεικού και την αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων, όπως θειούχα αμινοξέα και πρωτεΐνες. Τα αμινοξέα κυστίνη, κυστεΐνη, μεθειονίνη τα οποία αποτελούν δομικά συστατικά πολλών πρωτεϊνών, περιέχουν θείο σε μια ομάδα θειόλης (-SH), που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της αποικοδόμησης των αμινοξέων αυτών.

Διάφορα γένη των αναερόβιων βακτηρίων μειώνουν τα θειικά ιόντα ή το θείο σε υδρόθειο. Το όνομα του γένους αυτών των βακτηριδίων αρχίζει με το πρόθεμα "Desulf." Τα γένη περιλαμβάνουν τα Desulfuromonas, Desulfonivibrio και Desulfomonas. Τα βακτήρια που ανάγουν θειικά ιόντα (sulfate-reducing bacteria, SRB) είναι παρόμοια με τα μεθανογόνα βακτήρια όσον αφορά τη κυτταρική μορφολογία.

Η παρουσία του υδρόθειου, επίσης, μπορεί να οφείλεται στη αναγωγή του στοιχειακού θείου. Μια πρόσθετη πηγή HS^- είναι τα θειικά άλατα που απαντώνται σε λύματα από μεταλλουργικές βιομηχανίες.

2.4.6.4. Βαρέα μέταλλα

Πολυάριθμα βαρέα μέταλλα όπως το κοβάλτιο (Co), χαλκός (Cu), σίδηρος (Fe), νικέλιο (Ni), και ψευδαργύρος (Zn) βρίσκονται στα υγρά απόβλητα και στις λάσπες. Τα μέταλλα αυτά αναφέρονται ως "βαριά", λόγω των ανεπιθύμητων επιπτώσεών τους στις διεργασίες επεξεργασίας των λυμάτων και στις λειτουργικές δαπάνες που προκαλούν συμπεριλαμβανομένης και της συσσώρευσης τους στις λάσπες. Υψηλές συγκεντρώσεις

βαρέων μετάλλων στην ιλύ επηρεάζουν επιλογές της διάθεσης της ιλύος, επομένως και το κόστος. Αν και μερικά βαρέα μέταλλα (κοβάλτιο, μολυβδαίνιο, και νικέλιο) σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (traces) χρησιμεύουν ως ενεργοποιητές που ενισχύουν την ενζυμική δραστηριότητα των μεθανογόνων βακτηρίων, τα βαρέα μέταλλα σε σχετικά μεγάλες έως υπερβολικά μεγάλες συγκεντρώσεις ενδέχεται να προκαλέσουν τοξικές συνθήκες σε δεξαμενές αναερόβιας χώνευσης. Τα διαλυτά βαρέα μέταλλα αφαιρούνται από τα απόβλητα μέσω της απορρόφησης τους στην επιφάνεια των βακτηριακών κυττάρων. Μόλις απορροφηθούν, τα βαρέα μέταλλα εκδηλώνουν τη τοξικότητά τους με το να αδρανοποιήσουν τα ενζυμικά συστήματα του κυττάρου. Αδρανοποίηση συμβαίνει όταν τα μέταλλα συνδέονται με τις ομάδες θειόλης στα ένζυμα. Η αδρανοποίηση των ενζύμων οδηγεί σε αποτυχία της χώνευσης. Η συγκέντρωση στην οποία τα βαρέα μέταλλα είναι τοξικά εξαρτάται από τη σύνθεση της ιλύος τροφοδοσίας.

2.5. Τύποι αντιδραστήρων και συστημάτων στην αναερόβια χώνευση

Στην αναερόβια χώνευση σημαντικό ρόλο παίζει και η επιλογή του συστήματος που θα χρησιμοποιηθεί. Τα συστήματα αναερόβιας χώνευσης μπορούμε να τα χωρίσουμε σε δύο μεγάλες κατηγορίες: Στα συμβατικά συστήματα και στα ταχύρρυθμα συστήματα. Η επιλογή του κατάλληλου συστήματος πραγματοποιείται με βάση συγκεκριμένα χαρακτηριστικά του συστήματος, καθώς και του αποβλήτου.

Ένα αποδοτικό αναερόβιο σύστημα πρέπει να έχει τα εξής τεχνικά χαρακτηριστικά (Lettinga, 1995)

- Υψηλή κατακράτηση της ενεργού βιομάζας στον αντιδραστήρα, κατά την διάρκεια της λειτουργίας του.
- Επαρκής επαφή μεταξύ της βιομάζας και του διαθέσιμου προς χώνευση απόβλητου.
- Υψηλούς ρυθμούς αντιδράσεων και απουσία περιορισμών από φαινόμενα μεταφοράς.
- Η βιομάζα του να προσαρμόζεται στα χαρακτηριστικά του αποβλήτου
- Επικράτηση ευνοϊκών περιβαλλοντικών συνθηκών για όλα τα είδη των μικροοργανισμών, στις επιβαλλόμενες λειτουργικές συνθήκες.

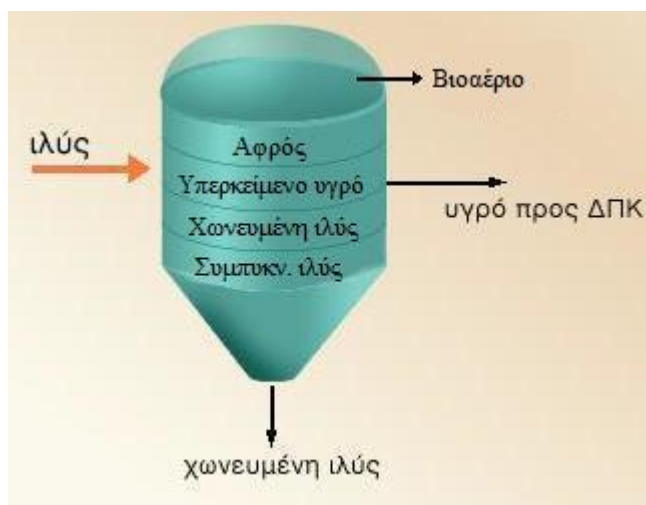
Στην επιλογή του κατάλληλου συστήματος, σημαντικό ρόλο παίζουν ορισμένα τεχνικοοικονομικά κριτήρια (κόστος, μέγεθος, υλικά κατασκευής), καθώς και ο τρόπος διάθεσης των αποβλήτων.

2.5.1. Συμβατικά συστήματα

Η συμβατική μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως για τη διαχείριση αποβλήτων όπως η πρωτοβάθμια και η δευτεροβάθμια ιλύς από μονάδα επεξεργασίας αστικών αποβλήτων.

2.5.1.1. Συμβατική χώνευση ενός σταδίου

Η συμβατική μέθοδος αποτελείται από μια απλή, θερμαινόμενη δεξαμενή χώνευσης στη οποία διοχετεύονται τα απόβλητα. Τα απόβλητα εισέρχονται στον χωνευτήρα είτε συνεχώς είτε κατά διαστήματα και κατά προτίμηση αναδεύονται μηχανικά είτε με ανακυκλοφορία παραγόμενου βιοαερίου ή υγρού (Εικόνα 7)



Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση ενός χωνευτήρα συμβατικής τεχνολογίας μερικής ανάμιξης. Το υπερκείμενο υγρό απομακρύνεται και οδηγείται προς μια Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης (ΔΠΚ)

Η διαδικασία συμβατικής χώνευσης ενός σταδίου παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, καθώς και μειονεκτήματα. Στα πλεονεκτήματα συγκαταλέγονται τα παρακάτω (Hall 1992):

- Η διαδικασία συμβατικής χώνευσης είναι κατάλληλη για την επεξεργασία αποβλήτων με υψηλό οργανικό φορτίο με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών

- Απλή λειτουργία και παρακολούθησή της
- Η πλήρης ανάδευση ελαχιστοποιεί τους νεκρούς όγκους
- Οι ιδιότητες καθίζησης της βιομάζας δεν επηρεάζουν τη διεργασία

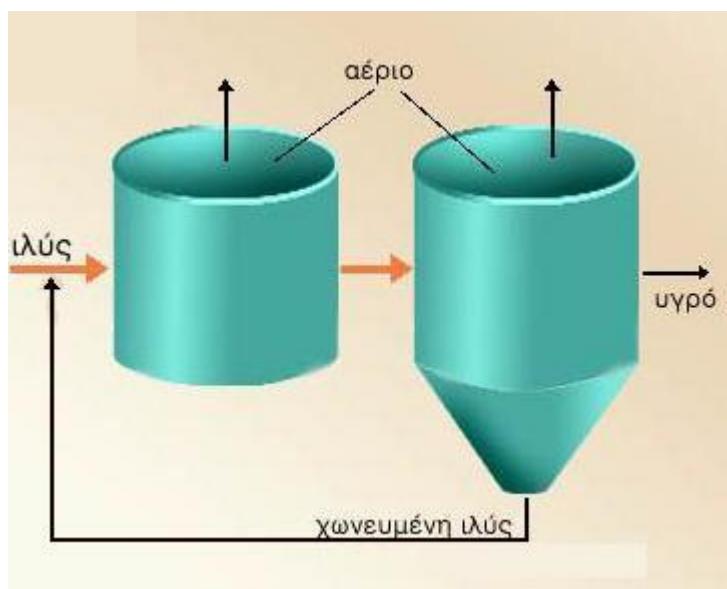
Τα μειονεκτήματα της διεργασίας είναι:

- Οι μεγάλοι όγκοι που απαιτούνται
- Δυσκολία ανάμειξης για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση ΑΣ

- Η απόδοση της μετατροπής του οργανικού φορτίου σε βιοαέριο είναι ευαίσθητη σε παρουσία τοξικών ουσιών και σε οργανικά σοκ (απότομες αλλαγές του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας)

2.5.1.2. Συμβατική χώνευση δύο σταδίων

Η συμβατική χώνευση των δύο σταδίων χρησιμοποιείται για την επεξεργασία λυμάτων με χαμηλή περιεκτικότητα σε ολικά στερεά. Το υπερκείμενο υγρό της ΔΠΚ εισάγεται σε μια δεύτερη δεξαμενή (Δεξαμενή Δευτεροβάθμιας Καθίζησης, ΔΔΚ) όπου το αιωρούμενο υλικό αφήνεται να κατακαθίσει εν συνεχεία η χωνευμένη ιλύς που συγκεντρώνεται στο κάτω μέρος της ΔΔΚ επιστρέφει στην ΔΠΚ, μαζί με την τροφοδοσία, εμπλουτίζοντας την με βιομάζα. Βιοαέριο συλλέγεται από την κορυφή και των δύο δεξαμενών (Εικόνα 8)



Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση ενός χωνευτήρα συμβατικής τεχνολογίας δύο σταδίων. Η χωνευμένη ιλύς επανεισάγεται στην δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης μαζί με την τροφοδοτούμενη ιλύ.

Η παραπάνω διάταξη παρουσιάζει τα περισσότερα από τα πλεονεκτήματα της συμβατικής διάταξης ενός σταδίου, με την διαφορά ότι σε αυτή τη περίπτωση τα χαρακτηριστικά καθίζησης επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας. Στα μειονεκτήματα της διεργασίας μπορούν να προστεθούν (Hall 1992):

- Δεν είναι σε θέση να επεξεργαστεί απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση στερεών
- Η βελτίωση των χαρακτηριστικών καθίζησης της βιομάζας ορισμένες φορές απαιτεί προεπεξεργασία της τροφοδοσίας

Στα πλεονεκτήματα της παραπάνω διεργασίας μπορούν να προστεθούν:

- Υψηλότερη απόδοση διεργασίας μετατροπής σε βιοαέριο
- Απαιτείται μικρότερος όγκος χωνευτήρων

2.5.2. Ταχύρυθμα συστήματα αναερόβιας χώνευσης

2.5.2.1. Αντιδραστήρας στήλης με πληρωτικό υλικό- Αναερόβιο φίλτρο (Anaerobic Filter (Packed Bed))

Ο αντιδραστήρας με πληρωτικό υλικό είναι ένας αντιδραστήρας στον οποίο ένα ακινητοποιημένο πλέγμα (πληρωτικό υλικό) παρέχει μια επιφάνεια στη οποία προσαρτώνται οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί για τη δημιουργία ενός βιοφίλμ. Η λειτουργία αυτού του αντιδραστήρα έχει αρκετές ομοιότητες με το χαλικοδυλιστήριο. Η επεξεργασία των λυμάτων συμβαίνει κατά την ανοδική ροή των αποβλήτων διαμέσου της κλίνης, όπου διαλυμένοι στο απόβλητο ρύποι απορροφώνται από το βιοφίλμ. Οι αντιδραστήρες αυτοί λειτουργούν σε υψηλή τιμή λόγου SRT / HRT.

Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι τύποι πληρωτικών υλικών, όπως πλαστικό, κόκκοι ενεργού άνθρακα (GAC), άμμος, γρανίτης, χαλαζίας και πέτρα. Αυτά τα υλικά έχουν εξαιρετικά υψηλή αναλογία ειδικής επιφάνειας όγκου ($400 \text{ m}^2/\text{m}^3$) και χαμηλές τιμές κενού όγκου. Η αντοχή του σε υψηλές οργανικές φορτώσεις και σε παρεμποδιστικές συνθήκες καθιστούν τον αντιδραστήρα αυτό κατάλληλο για την επεξεργασία χαμηλής και υψηλής οργανικής φόρτισης απόβλητων. Έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία λυμάτων σε εύρος XAO 375-12000 mg/l (Rittman and McCarty).

Τα μειονεκτήματα και οι περιορισμοί του αντιδραστήρα στήλης με πληρωτικό υλικό είναι κυρίως φυσικού χαρακτήρα και σχετίζονται με την αποδόμηση της κλίνης λόγω της σταδιακής συσσώρευσης των μη βιοδιασπώμενων στερεών. Αυτό οδηγεί τελικά στη φραγή των πόρων του πληρωτικού υλικού και στη δημιουργία καναλιών (channeling), καθιστώντας τον αντιδραστήρα αυτό ακατάλληλο για λύματα με υψηλή περιεκτικότητα στερεών. Επιπλέον, υπάρχει ένα σχετικά υψηλό κόστος που σχετίζεται με τα υλικά πληρώσεως.

2.5.2.2. Αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης (Fluidized Bed Reactor, FBR)

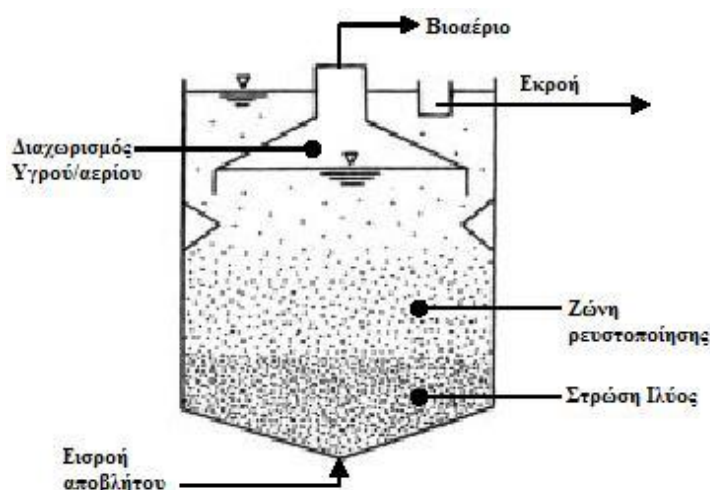
Ο αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης είναι ένας βιολογικός αντιδραστήρας που μεγιστοποιεί την διαθέσιμη επιφάνεια για προσκόλληση των μικροβίων και ελαχιστοποιεί τον

όγκο που καταλαμβάνεται από το μέσο προσκόλλησης. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνει μέγιστη ειδική ενεργότητα για τη προσκολλημένη στο μέσο βιομάζα για ένα δεδομένο όγκο αντιδραστήρα. Ένα φίλτρο που περιέχει πολύ μικρά σωματίδια (0,5 mm) παρέχει την επαρκή επιφάνεια για την επίτευξη προσκόλλησης. Η βιομάζα προσαρτάται στην επιφάνεια των λεπτόκοκκων σωματιδίων (ανθρακίτης, υψηλής πυκνότητας πλαστικά σφαιρίδια, άμμος κ.λπ.). Προκειμένου να επιτευχθεί η ρευστοποίηση των σωματιδίων βιομάζας, οι μονάδες FBR πρέπει να λειτουργούν με την παροχή από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα (ανοδική ροή). Η εκροή ανακυκλώνεται ώστε να αραιώνει τα εισερχόμενα απόβλητα και βοηθάει στην επίτευξη επαρκούς ταχύτητας ροής για τη διατήρηση των σωματιδίων σε αιώρηση. Η συγκέντρωση βιομάζας είναι συνήθως 15-40 g/l. Ο FBR μπορεί να επεξεργαστεί απόβλητα με υψηλό οργανικό φορτίο της τάξης των 100 kg XAO/m³. (Spreeche 1996)

2.5.2.3 Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASB)

Στην δεκαετία του 1970, στην Ολλανδία, ο Lettinga και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν ένα ταχύρρυθμο αντιδραστήρα που ονομάζεται UASB. Ο αντιδραστήρας UASB είναι ένας αναερόβιος αντιδραστήρας που τροφοδοτείται από τον πυθμένα. Μπορεί να διαιρεθεί σε τέσσερα μέρη (από τον πυθμένα προς την κορυφή): τη στρώση ιλύος, τη ζώνη ρευστοποίησης (fluidized zone), τον διαχωριστή υγρής/ αέριας απορροής και τη ζώνη κατακάθησης (Εικόνα 9). Στο διαμέρισμα της στρώσης ιλύος λαμβάνει χώρα το στάδιο της υδρόλυσης. Ο UASB είναι μακράν ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος ταχύρρυθμος αναερόβιος αντιδραστήρας για την επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων.

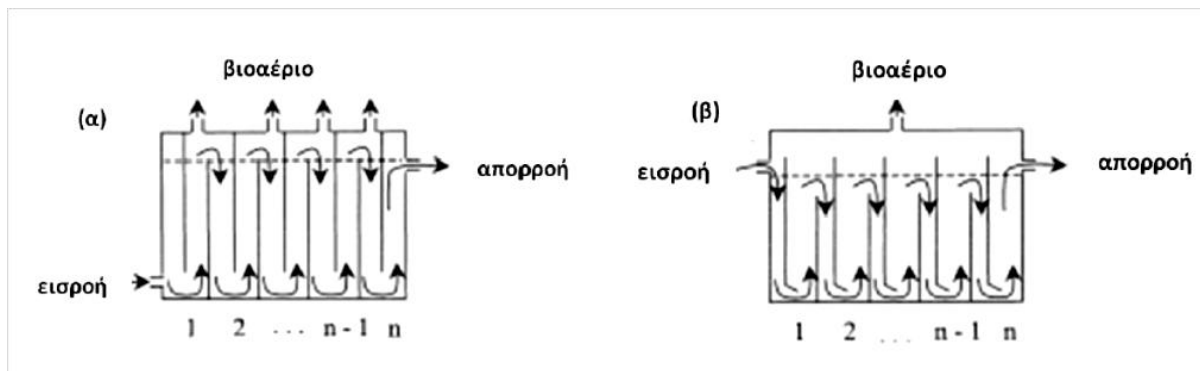
Ο UASB αντιδραστήρας βασίζεται στο ότι η αναερόβια ιλύς έχει εγγενώς καλές ιδιότητες καθίζησης, εφόσον η ιλύς δεν έχει υποστεί υψηλή μηχανική ανάδευση. Η ίση κατανομή της ροής ιλύος και η επαρκώς υψηλή ταχύτητα ανόδου (up flow velocity) παρέχουν επαρκή ανάδευση στο σύστημα, σε συνδυασμό με την ανάδευση που προκαλεί η ανοδική πορεία του βιοαερίου που παράγεται. Η βιομάζα διατηρείται ως στρώση ιλύος ή ως μήτρα κροκίδων (granule matrix) , και διατηρείται σε αιώρηση (suspension) με τον έλεγχο της ταχύτητας ανόδου.



Εικόνα 9: Αντιδραστήρας UASB. Στην άνωθι εικόνα απεικονίζονται τα διάφορα μέρη του αντιδραστήρα.

2.5.2.4. Αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR)

Ένας τύπος ταχύρυθμου αντιδραστήρα είναι ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (ABR). Αναπτύχθηκε από τον McCarty και τους συνεργάτες του στο Πανεπιστήμιο του Stanford, ο ABR αποτελεί μια σειρά αντιδραστήρων ανοδικής ροής διαμέσου στρώσεως ιλύος (UASB), επειδή χωρίζεται σε πολλά διαμερίσματα (Εικόνα 10). Ένας τυπικός ABR αντιδραστήρας αποτελείται από μια σειρά από κατακόρυφους ανακλαστήρες που κατευθύνουν τα απόβλητα αρχικά προς τα κάτω και ύστερα πάνω από τους ανακλαστήρες αυτούς καθώς το απόβλητο κατευθύνεται από την είσοδο προς την απορροή. Η ροή αυτή του αποβλήτου (ανοδική και καθοδική) μειώνει την έκπλυση των βακτηρίων, γεγονός το οποίο επιτρέπει στον ABR να διατηρεί ενεργή βιολογική λάσπη χωρίς τη χρήση οποιωνδήποτε μέσων σταθεροποίησης (fixed media). Τα βακτήρια στο εσωτερικό του αντιδραστήρα έχουν την τάση να αυξάνονται και να καθιζάνουν, και ταυτόχρονα να παραγάγουν βιοαέριο σε κάθε διαμέρισμα, αλλά συνήθως κινούνται προς την έξοδο του αντιδραστήρα με ένα σχετικά αργό ρυθμό, με αποτέλεσμα ο αντιδραστήρας συχνά να παρουσιάζει SRT 100 ημέρες με HRT 20 ώρες. Η αργή οριζόντια κίνηση των αποβλήτων δίνει χρόνο στο απόβλητο να έρθει σε επαφή με την ενεργό βιομάζα καθώς αυτό διέρχεται μέσα από ABR αντιδραστήρες, οι οποίοι συνήθως παρουσιάζουν σύντομους υδραυλικούς χρόνους παραμονής (6-20 ώρες).



Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης και τρόπου λειτουργίας ενός αντιδραστήρα ABR. Στα αριστερά της εικόνα βρίσκεται το αρχικό σχέδιο του ABR αντιδραστήρα και στα δεξιά της εικόνας το πλέον σύνηθες σχέδιο.

2.5.2.5. Περιοδικός Αναερόβιος Αντιδραστήρας με Ανακλαστήρες PABR (Periodic Anaerobic Baffled Reactor)

Ο αντιδραστήρας PABR (Periodic Anaerobic Baffled Reactor) αναπτύχθηκε από τους Γεράσιμο Λυμπεράτο και Ιωάννη Σκιαδά στο Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος (Παν/μο Πατρών, Τμ. Χημικών Μηχανικών). Είναι ένας ταχύρρυθμος, ευέλικτος αντιδραστήρας, ο οποίος μπορεί να επεξεργάζεται υψηλά οργανικά φορτία με μικρούς χρόνους παραμονής. Ο PABR αποτελείται από δύο (2) ομόκεντρα κυλινδρικά κομμάτια. Ο χώρος ανάμεσα στους δύο ομόκεντρους κυλίνδρους χωρίζεται σε τέσσερα (4) διαμερίσματα (compartments), έτσι ώστε η διάταξή του να μοιάζει με αυτή του ABR, μόνο που τα διαμερίσματα βρίσκονται σε κυκλική διάταξη, όπως φαίνεται καθαρά στην Εικόνα 11. Κάθε διαμέρισμα, όπως και στον αντιδραστήρα τύπου ABR, αποτελείται από δύο τμήματα: το τμήμα καθοδικής ροής (down flow section) και το τμήμα ανοδικής ροής (up flow section). Η τροφοδοσία εισέρχεται στο εκάστοτε διαμέρισμα μέσω μιας οπής στο πάνω μέρος του καθοδικού τμήματος, ανέρχεται στο ανοδικό τμήμα, εξέρχεται αυτού, και στη συνέχεια εισέρχεται στο επόμενο διαμέρισμα με τη βοήθεια εξωτερικών σωληνώσεων. Τέλος, εξέρχεται του αντιδραστήρα από το ανοδικό τμήμα του διαμερίσματος από όπου γίνεται η απορροή (effluent). Η ροή μεταξύ των διαμερισμάτων πραγματοποιείται σύμφωνα με τη φορά των δεικτών του ρολογιού.

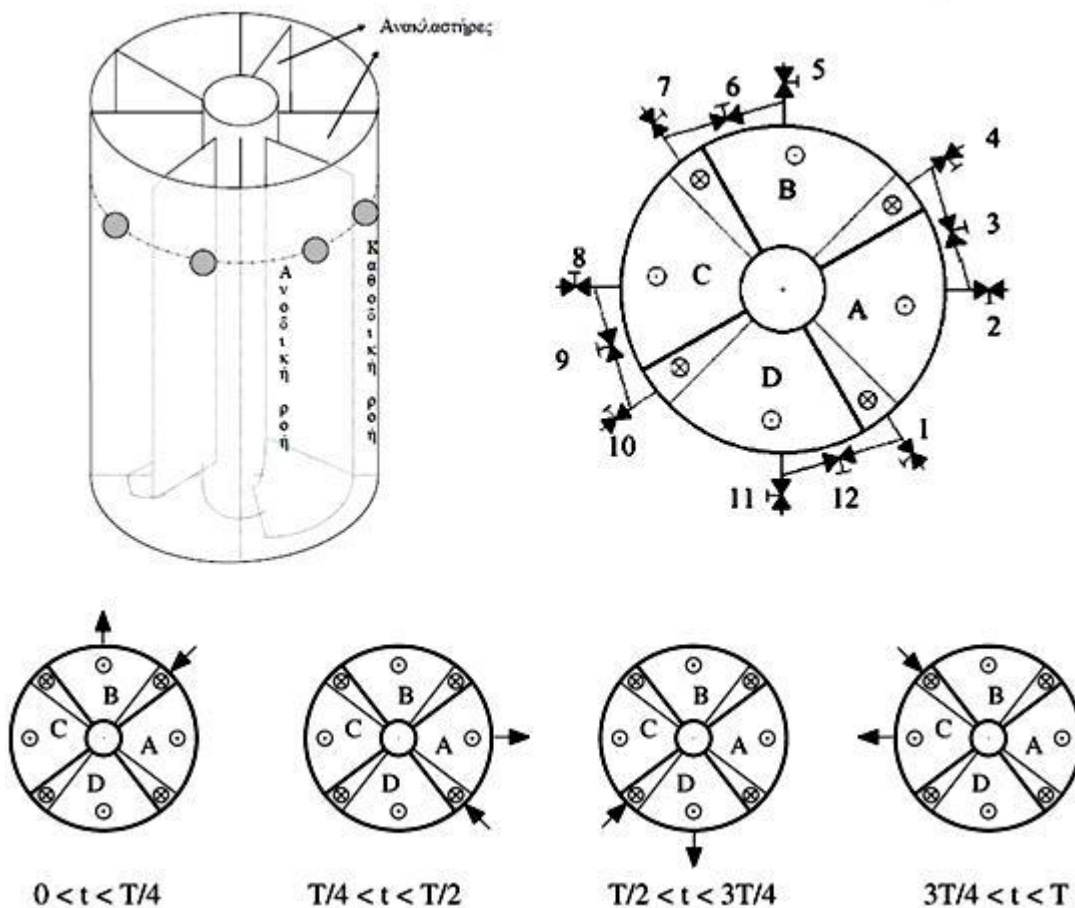
Χαρακτηριστικό του αντιδραστήρα αυτού είναι η κυκλική εναλλαγή (σύμφωνα με τη φορά των δεικτών του ρολογιού) των διαμερισμάτων που τροφοδοτούνται. Η εναλλαγή αυτή πραγματοποιείται με τη βοήθεια βανών (switching valves), οι οποίες είναι τοποθετημένες κατάλληλα στο σύστημα των εξωτερικών σωληνώσεων. Εκτρέποντας κατάλληλα τη ροή, οι βάνες ελέγχουν εάν το ρευστό που εξέρχεται από το τμήμα ανοδικής ροής ενός

διαμερίσματος θα μεταφερθεί στο επόμενο διαμέρισμα ή θα αποτελέσει απορροή. Αντίστοιχα οι βάνες ελέγχουν εάν το καθοδικό μέρος ενός διαμερίσματος θα τροφοδοτηθεί με την απορροή του προηγούμενου ή από καινούργια τροφοδοσία.

Αναλυτικότερα (Εικόνα 11) όταν το διαμέρισμα που τροφοδοτείται είναι το Α (κάτω αριστερά), τότε το διαμέρισμα από το οποίο εξέρχεται η απορροή είναι το Β, με τις βάνες 4,5,9, 12 να είναι ανοικτές και τις υπόλοιπες κλειστές. Ομοίως όταν στο διαμέρισμα D γίνεται η τροφοδοσία, η απορροή εξέρχεται από το διαμέρισμα Α κ.ο.κ. Το διαμέρισμα τροφοδοσίας αλλάζει με τη φορά των δεικτών του ρολογιού σύμφωνα με μια περίοδο εναλλαγής T_{switch} , επομένως ανά ένα τέταρτο της περιόδου αυτής αλλάζει το τροφοδοτούμενο διαμέρισμα. Έτσι εάν π.χ. το αρχικά τροφοδοτούμενο διαμέρισμα είναι το Α, τότε για $0 \leq t < T_{switch} / 4$ η σειρά των διαμερισμάτων από τη τροφοδοσία προς την απορροή είναι (Σχήμα κάτω):

- A-D-C-B, για $0 \leq t < T_{switch} / 4$
- D-C-B-A για $T_{switch} / 4 < t \leq T_{switch} / 2$
- C-B-A -D για $T_{switch} / 2 < t \leq 3 \cdot T_{switch} / 2$
- B-A-D-C για $3 \cdot T_{switch} / 4 < t \leq T_{switch}$

Η συχνότητα εναλλαγής της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα αποτελεί μία από τις κύριες παραμέτρους της λειτουργίας του αντιδραστήρα. Στην ακραία περίπτωση όπου η συχνότητα εναλλαγής είναι μηδέν, ο αντιδραστήρας συμπεριφέρεται σαν αντιδραστήρας ABR, ενώ όταν η συχνότητα εναλλαγής τείνει στο άπειρο, η λειτουργία του αντιδραστήρα προσομοιάζει τη λειτουργία ενός αντιδραστήρα UASB. Ρυθμίζοντας έτσι την συχνότητα εναλλαγής της τροφοδοσίας σε μία ενδιάμεση τιμή, ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε μια κατάσταση «ενδιάμεση» (“something between”) των δύο ακραίων καταστάσεων, γεγονός που του προσδίδει το πλεονέκτημα της ευελιξίας.



Εικόνα 11: Διάταξη ενός αντιδραστήρα PABR. Πάνω αριστερά, σε τρισδιάστατο σχήμα, αναλύεται το ανοδικό και καθωδικό τμήμα του αντιδραστήρα. Πάνω δεξιά, ο αντιδραστήρας με τις βάνες και τα διαμερίσματά του αριθμημένα. Κάτω, η περιοδική αλλαγή των διαμερισμάτων τροφοδοσίας και απορροής.

Πειραματικό μέρος

3. Αναλυτικές μέθοδοι

3.1. Προσδιορισμός της ποσότητας του βιοαερίου

Το βιοαέριο που παράγεται από τον αντιδραστήρα PABR μετρήθηκε με τη βοήθεια της διάταξης της συσκευής εκτόπισης. Η συσκευή εκτόπισης αποτελείται από ένα γυάλινο σωλήνα σε σχήμα U, από ένα πλαστικό δισκίο ή πλωτήρας (floater), ένα ψηφιακό καταμετρητή και ένα σύστημα βαλβίδων και σωληνώσεων (Εικόνα 12).



Εικόνα 12: Διάταξη της συσκευής εκτόπισης, όπου διακρίνεται ο σωλήνας τύπου U και ο πλωτήρας

Ο σωλήνας U, στον οποίο έχει προστεθεί λάδι, το οποίο κάλυπτε τον εσωτερικό χώρο του σωλήνα, με το κενό χώρο του σωλήνα ανάμεσα στην ελεύθερη επιφάνεια του λαδιού και του πλωτήρα να είναι 22,5 ml. Το βιοαέριο που εξέρχεται της διάταξης του PABR ασκεί πίεση στην ελεύθερη επιφάνεια του λαδιού, και καθώς το αέριο δεν είναι διαλυτό στο λάδι, ωθεί την ομοεπίπεδη επιφάνεια στην άλλη άκρη της μάζας του λαδιού να ανέλθει προς τον πλωτήρα. Όταν η επιφάνεια του λαδιού αγγίζει τον πλωτήρα, τότε εκείνο απελευθερώνει στον περιβάλλοντα χώρο 22,5ml βιοαερίου (ίδιος όγκος μεταξύ πλωτήρα-λαδιού και λαδιού-εισόδου του βιοαερίου, λόγω της αρχής των συγκοινωνούντων δοχείων) και το λάδι επανέρχεται στην αρχική του θέση, έτοιμο για μια άλλη παρτίδα βιοαερίου. Όταν ο πλωτήρας απελευθερώνει το βιοαέριο, ο ψηφιακός μετρητής καταγράφει αυτήν την κίνηση του πλωτήρα. Κάθε παρτίδα αντιστοιχεί σε 22,5 ml βιοαερίου. Η ποσότητα που παράγεται ανά συγκεκριμένη χρονική διάρκεια είναι ο αριθμός των παρτίδων επί τον όγκο των 22,5 ml.

3.2. Προσδιορισμός του Χημικά Απαιτούμενου οξυγόνου (*Chemical Oxygen Demand, COD*)

Ο προσδιορισμός του ΧΑΟ πραγματοποιείται σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στο Standard Methods (Standard Methods κεφ. 5220). Σε ένα φιαλίδιο των 6 ml προστίθενται 2 ml δείγματος αποβλήτου. Το δείγμα μπορεί να έχει υποστεί διήθηση (διαλυτό ΧΑΟ) και επομένως να μην περιέχει στερεά, είτε να χρησιμοποιείται αυτούσιο όπως παραλαμβάνεται από τον αντιδραστήρα (ολικό ΧΑΟ). Λόγω της ιδιαιτερότητας του δείγματος, συνήθως προστίθεται στο φιαλίδιο αντί για 2ml δείγματος ποσότητα δείγματος ίση με 0,1 ml (100 μl) η οποία αραιώνεται με 1,9 ml απιονισμένου νερού ώστε ο τελικό όγκος να είναι 2ml.

Το δείγμα προστίθεται στο φιαλίδιο το οποίο περιέχει 1,2 ml διαλύματος διχρωμικού καλίου και 2,8 ml καταλύτη. Το διάλυμα διχρωμικού καλίου περιέχει θειικό οξύ (H_2SO_4) και θειικό υδράργυρο ($HgSO_4$) και το διάλυμα καταλύτη περιέχει θειικό οξύ και χλωριούχο άργυρο ($AgCl$). Ο θειικός υδράργυρος προστίθεται στο φιαλίδιο ώστε να προστατέψει τα ιόντα αργύρου, επομένως και την απόδοση του καταλύτη, από ιόντα χλωρίου, βρωμίου και ιωδίου που μπορεί να βρίσκονται στα απόβλητα, δημιουργώντας με τα άνωθι ιόντα ίζημα. Το πρωτόκολλο αναφέρει πως 1 g $HgSO_4$ επαρκεί για 50 ml δείγματος.

Το φιαλίδιο εν συνεχεία ανακινείται έως ότου το μείγμα να γίνει ομοιογενές και στη συνέχεια τοποθετείται προς θέρμανση σε ειδικό φούρνο (HACH Lange L200- Εικόνα 13) για 120 λεπτά.



Εικόνα 13: Φούρνος χώνευσης των αντιδραστηρίων ΧΑΟ

Στη συνέχεια, όταν τα δείγματα έχουν αποκτήσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, πραγματοποιείται φωτομέτρηση στα 600 nm με τη χρήση αυτόματου φωτόμετρου.

3.3. Προσδιορισμός των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (ΟΑΣ) (Total Suspended Solids, TSS)

Ο προσδιορισμός των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών ακολουθεί την διαδικασία που περιγράφεται στα Standard Methods (APHA,1975). Λαμβάνεται δείγμα από τον αντιδραστήρα όγκου 10 ml, το οποίο διηθείται υπό κενό, με τη χρήση κατάλληλης διάταξης, μέσω προζυγισμένου φίλτρου Whatman GF-1 διαμέτρου 0,55mm. Το φίλτρο στη συνέχεια τοποθετείται σε φούρνο θερμοκρασίας 105°C για 24 ώρες. Έπειτα, το φίλτρο τοποθετείται σε ξηραντήρα έως ότου να έρθει σε θερμική ισορροπία με τον περιβάλλον αέρα χωρίς να συσσωρεύει υγρασία. Το φίλτρο κατόπιν ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό τεσσάρων ψηφίων. Η ποσότητα των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών υπολογίζεται από την Εξίσωση 6

$$TSS (g/l) = \frac{(g \text{ πριν τη διήθηση} - g \text{ μετά την απομάκρυνση υγρασίας}) \cdot 1000 \text{ ml/l}}{\text{ml δείγματος}} \quad (6)$$

Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται για κάθε διαμέρισμα του αντιδραστήρα.

Τα ΟΑΣ αποτελούν μια εκτίμηση για τα συνολικά στερεά που βρίσκονται στην υγρή φάση ενός αναερόβιου αντιδραστήρα.

3.4. Προσδιορισμός των Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (ΠΑΣ) (Volatile Suspended Solids, VSS)

Ο προσδιορισμός των Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών ακολουθεί την διαδικασία που περιγράφεται στα Standard Methods (APHA,1975). Το φίλτρο που προκύπτει από την διαδικασία προσδιορισμού των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών τοποθετείται σε φούρνο θερμοκρασίας 550°C για τουλάχιστον 30 λεπτά. Έπειτα, το φίλτρο τοποθετείται σε ξηραντήρα έως ότου να έρθει σε θερμική ισορροπία με τον περιβάλλον αέρα χωρίς να συσσωρεύει υγρασία. Το φίλτρο κατόπιν ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό τεσσάρων ψηφίων. Η ποσότητα των Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών υπολογίζεται από την Εξίσωση 7

$$VSS (g/l) = \frac{(g \text{ πριν τον φούρνο} - g \text{ μετά τον φούρνο}) \cdot 1000 \text{ ml/l}}{\text{ml δείγματος}} \quad (7)$$

Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται για κάθε διαμέρισμα του αντιδραστήρα.

Τα ΠΑΣ αποτελούν στην ουσία τα οργανικά στερεά που βρίσκονται στην υγρή φάση ενός αναερόβιου χωνευτήρα και επομένως μια πολύ καλή εκτίμηση της βιομάζας.

3.5. Προσδιορισμός του pH

Ο προσδιορισμός του pH πραγματοποιείται με χρήση ηλεκτρονικού πεχαμέτρου της εταιρίας Hach HQ440d muLi. Λαμβάνοντας δείγμα 30 ml και τοποθετώντας το ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου μέσα στο δείγμα, υπό συνεχή ανάδευση για καλύτερη ομογενοποίηση, λαμβάνεται η ένδειξη του pH. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται για κάθε διαμέρισμα του αντιδραστήρα.

4. Πειραματική διαδικασία-Παρουσίαση και ανάλυση των αποτελεσμάτων

Στη παρούσα εργασία, η κύρια πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένας αντιδραστήρας PABR εργαστηριακής κλίμακας, τέσσερις (4) αυτόματες ηλεκτρονικές βάνες, ένα υδατόλουτρο, ένας θερμοστάτης με την απαραίτητη αντίσταση, μια περισταλτική αντλία με την απαραίτητη συνδεσμολογία (σωληνώσεις, τρίγωνα κ.α.), ένας ηλεκτρικός πίνακας, μια διάταξη της μέτρησης του βιοαερίου και ένα συμβατικό ψυγείο για τη συντήρηση της τροφοδοσίας σε χαμηλές θερμοκρασίες.

4.1. Πειραματική διάταξη

Ο αντιδραστήρας PABR (όπως περιγράφεται παραπάνω) είναι ένας αντιδραστήρας με τέσσερα διαμερίσματα και πολλαπλές εισόδους. Για την εκπόνηση των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας εργαστηριακής κλίμακας κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα, ωφελίμου όγκου 15L. Ο όγκος της αέριας φάσης υπολογίστηκε στα 2L. Ο συνολικός ωφέλιμος όγκος του εκάστοτε διαμερίσματος υπολογίστηκε στα 3,75L. Ο αντιδραστήρας στεγάζονταν αεροστεγώς με τη χρήση μεταλλικού πώματος. Στο πώμα είναι ενσωματωμένοι τέσσερις δειγματοληπτικοί μεταλλικοί σωλήνες, οι οποίοι έφταναν 10 cm κάτω από την επιφάνεια της υγρής φάσης του αντιδραστήρα (Εικόνα 14).



Εικόνα 14: Πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα PABR (1). Στην άνωθι εικόνα διακρίνονται οι ηλεκτρονικές βάνες (2) και η συνδεσμολογία τους, ο θερμοστάτης (3) και το υδατόλουτρο (4) που περιβάλλει τον αντιδραστήρα

Για την εναλλαγή της τροφοδοσίας των διαμερισμάτων, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά δώδεκα (12) ηλεκτροκίνητες σφαιρικές βάνες. Οι βάνες αυτές είχαν δύο λειτουργίες: Χειροκίνητη (Manual) και Αυτόματη (Auto). Ο χειρισμός αυτών των βανών γινόταν στη θέση auto και πραγματοποιούνταν με τη χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή (Εικόνα 15). Ο υπολογιστής, στον οποίο έχει ενσωματωθεί ειδική κάρτα επικοινωνίας, μέσω ενός προγράμματος χειρισμού (Σκιαδάς 1998), ήλεγχε τις βάνες και επομένως καθιστούσε δυνατό τον έλεγχο της περιόδου εναλλαγής της τροφοδοσίας (περίοδος εναλλαγής του παρόντος πειράματος $T_{\text{switch}}=2$ ημέρες) αλλά και τον τρόπο εναλλαγής της τροφοδοσίας (σύμφωνα με τη φορά του ρολογιού, αντίθετα με τη φορά του ρολογιού, αντιδιαμετρικά. Στο παρόν πείραμα η εναλλαγή πραγματοποιήθηκε με τη φορά του ρολογιού).



Εικόνα 15: Πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα PABR. Στην εικόνα διακρίνονται η περισταλτική αντλία (5) ο ηλεκτρονικός πίνακας ελέγχου (6) ο ηλεκτρονικός υπολογιστής για τον έλεγχο των βανών (7) ο χρονοδιακόπτης για τον έλεγχο της τροφοδοσίας (8) το ψυγείο (9) για τη διατήρηση χαμηλής θερμοκρασίας στην τροφοδοσία

Για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε μια περισταλτική αντλία, η οποία ήταν συνδεδεμένη με χρονοδιακόπτη, η οποία τροφοδοτούσε ανά μισή ώρα για 30 δευτερόλεπτα. Συνολικά, η αντλία τροφοδοτεί τον αντιδραστήρα 1.5 λίτρα/ημέρα (1.5L/d)

Η τροφοδοσία διατηρούνταν σε κωνική φιάλη 5 λίτρων εντός συμβατικού ψυγείου, για την αποφυγή ανάπτυξης μικροοργανισμών στο υλικό τροφοδοσίας.

Η θερμοκρασία του υδατόλουτρου ελέγχεται από τον θερμοστάτη. Ο θερμοστάτης συνδέεται με μία ηλεκτρική αντίσταση, η οποία είναι βυθισμένη στο υδατόλουτρο, με σκοπό να διατηρεί σταθερή τη θερμοκρασία του υδατόλουτρου (και επομένως και του

αντιδραστήρα) στους 35°C (άριστη θερμοκρασία των μεσόφιλων μεθανογόνων μικροοργανισμών).

4.2. Λειτουργία του αντιδραστήρα PABR

Ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με μείγμα άνθος ορύζης, κρέμας βανίλιας, κρέμας δημητριακών, μπισκοτόκρεμας, φρουτόκρεμας, κρέμας φαρίν λακτέ σκέτη, με γεύση μήλο-αχλάδι και με γεύση μπισκότο σε αναλογία 1: 1: 1: 1: 1: 1: 1: 1 της εταιρίας ΓΙΩΤΗΣ®. Ο χρόνος παραμονής του αντιδραστήρα (HRT) ήταν σταθερός και ίσος με 10 ημέρες (10d). Η περίοδος εναλλαγής των βανών του αντιδραστήρα ήταν ίση με 2 ημέρες (2d). Η δειγματοληψία τόσο για διαλυτό και ολικό ΧΑΟ, όσο και για ΟΑΣ και ΠΑΣ πραγματοποιούνταν σε καθημερινή βάση (εκτός Σαββατοκύριακων) για το χρονικό διάστημα 2 μηνών.

Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα αποτελούνταν από το μείγμα τροφοδοσίας (παιδική κρέμα) που περιγράφηκε παραπάνω, από μείγμα θρεπτικών συστατικών και ιχνοστοιχείων και από άλας όξινου φωσφορικού αμμωνίου ((NH₄)₂HPO₄) με συγκέντρωση 10g παιδικής κρέμας/L τροφοδοσίας, $\frac{7\text{ml}}{10\text{g}} \cdot 10\text{g}$ παιδικής κρέμας/L τροφοδοσίας = 7 ml διαλύματος θρεπτικών/L τροφοδοσίας και 10 g (NH₄)₂HPO₄/L τροφοδοσίας αντίστοιχα. Η προσθήκη άλατος φωσφορικού αμμωνίου αποτελούσε την πηγή αζώτου και φωσφόρου στο διάλυμα αλλά αποσκοπούσε και την δημιουργία ρυθμιστικού διαλύματος (buffer) για την ρύθμιση του pH του αντιδραστήρα και την αποφυγή αστοχίας του. Η σύσταση του διαλύματος θρεπτικών (Stamatelatos 2003) παρουσιάζεται στο παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6: Σύσταση του διαλύματος ιχνοστοιχείων

Συστατικό	Συγκέντρωση (mg/L)
CaCl ₂ ·2H ₂ O	22,500
NH ₄ Cl	35,900
MgCl ₂ ·6H ₂ O	16,200
KCl	117
MnCl ₂ ·4H ₂ O	1,800
CoCl ₂ ·6H ₂ O	2,700
H ₃ BO ₃	513
CuCl ₂ ·2H ₂ O	243
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	230
ZnCl ₂	189
NiCl ₂ ·6H ₂ O	200
H ₂ WO ₄	10
FeSO ₄	700

Η παραπάνω τροφοδοσία παρασκευαζόταν σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια τροφοδοτούνταν στον αντιδραστήρα σε θερμοκρασία 5°C, διαρκώς αναδευόμενη και διατηρούμενη σε κωνική φιάλη των 5L.

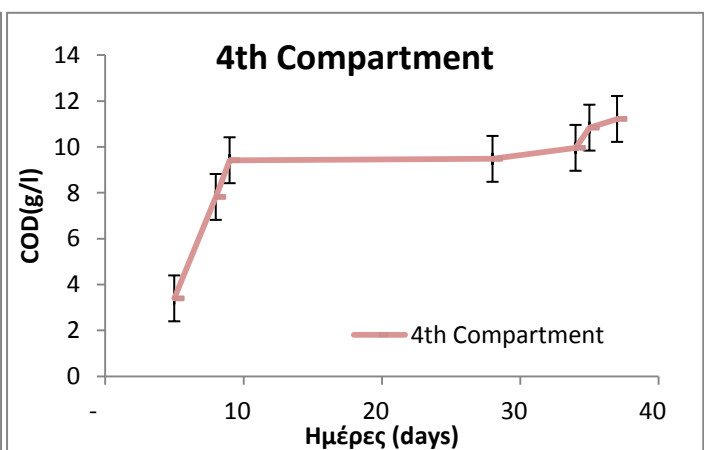
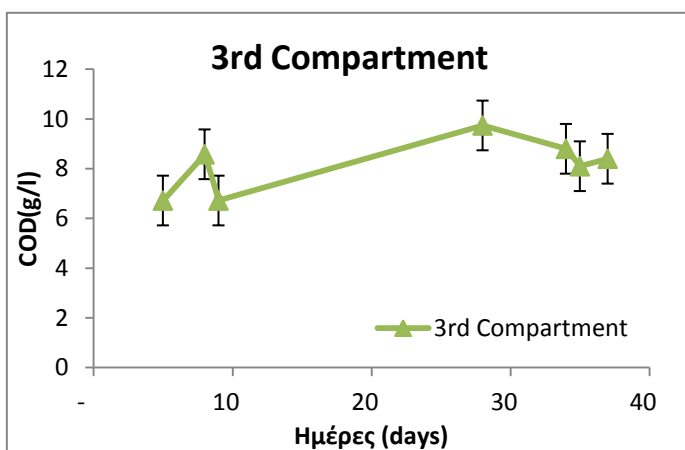
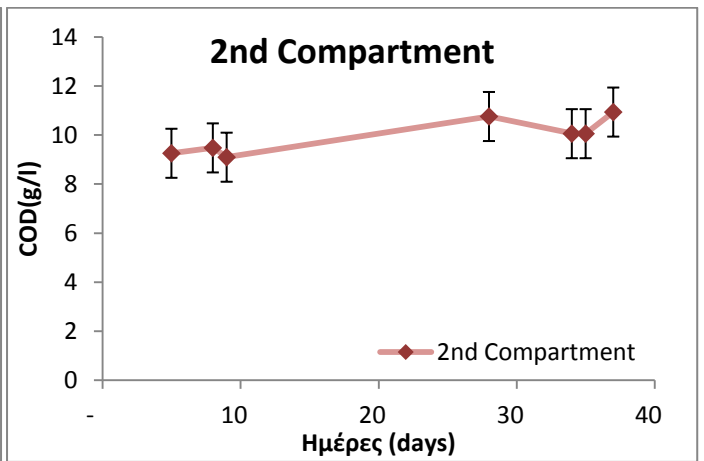
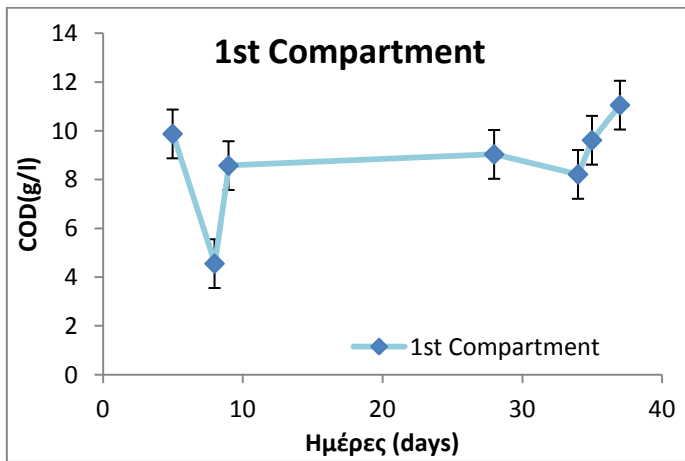
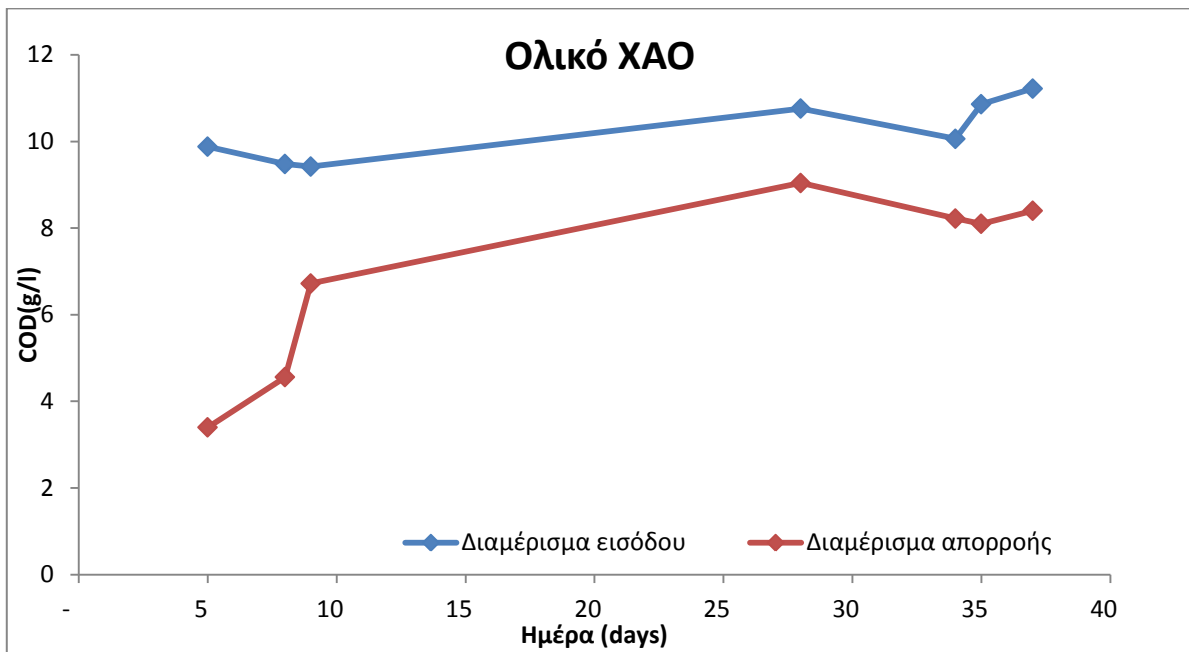
4.2.1. 1^η περίοδος λειτουργίας

Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα ξεκίνησε στις 11/12/2012 με μέσο ρυθμό τροφοδοσίας $Q_{\text{feed}}=62,5 \text{ ml/hr}= 1,5\text{lt/ημέρα}$, με αρχικό ολικό ΧΑΟ τροφοδοσίας ίσο με 14g/L και αρχικό διαλυτό ΧΑΟ 3g/L. Ως πηγή αναερόβιων μικροοργανισμών χρησιμοποιήθηκε αναερόβια μικτή καλλιέργεια προσαρμοσμένη σε αναερόβια επεξεργασμένη δευτερογενή λάσπη από βιολογικό καθαρισμό. Η δειγματοληψία τόσο για την λήψη τιμών διαλυτού και ολικού ΧΑΟ, όσο και για τη λήψη τιμών ΟΑΣ και ΠΑΣ πραγματοποιούνταν τουλάχιστον τρεις φορές την εβδομάδα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για την περίοδο 11/12/2012-17/1/2013 παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 7: Αποτελέσματα Ολικού ΧΑΟ για κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 11/12/2012-17/1/2013

Ημέρα	16-Δεκ	19-Δεκ	20-Δεκ	8-Ιαν	14-Ιαν	15-Ιαν	17-Ιαν
Διαμέρισμα	Συγκέντρωση ΧΑΟ (g/L)						
1	9,88	4,56	8,58	9,04	8,22	9,62	11,06
2	9,26	9,48	9,1	10,76	10,06	10,06	10,94
3	6,72	8,58	6,72	9,74	8,8	8,1	8,4
4	3,4	7,82	9,42	9,48	9,96	10,84	11,22
Τροφοδοσία	9,88	9,48	9,42	10,76	10,06	10,86	11,22
Απορροή	3,4	4,56	6,72	9,04	8,22	8,1	8,4

Διαγράμματα 1-5: Αποτελέσματα Ολικού ΧΑΟ για κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 11/12/2012-17/1/2013



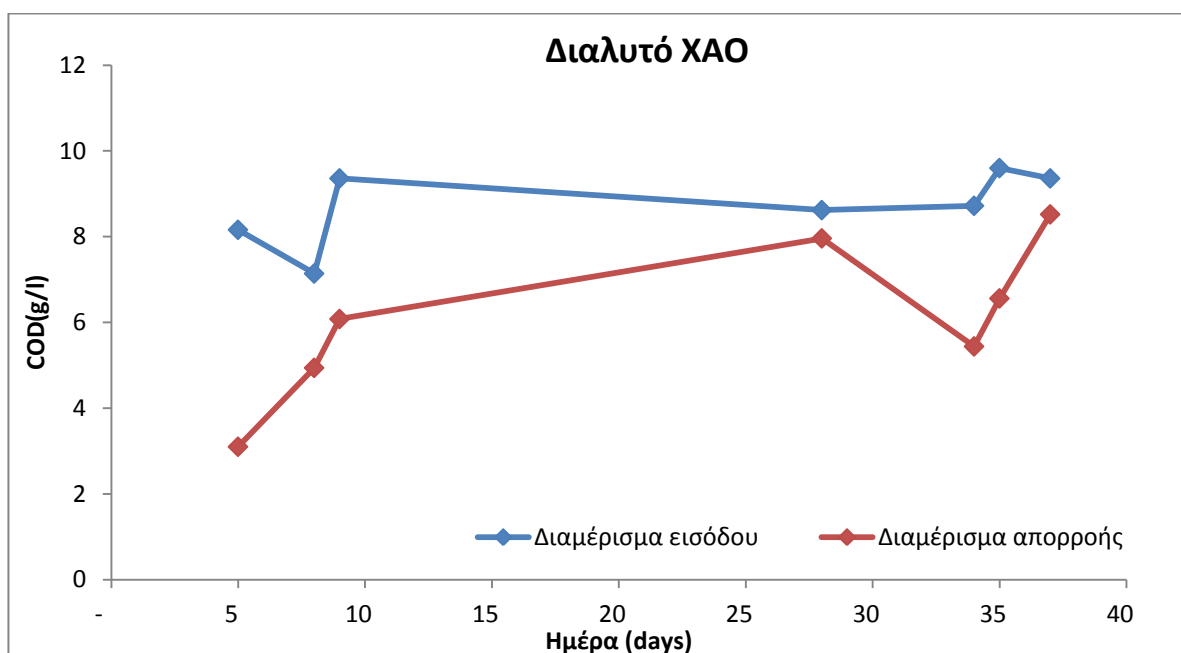
Η τιμή του ΧΑΟ στο διαμέρισμα εισόδου κυμαίνεται από 9,42 μέχρι 11,2 g/L και το ΧΑΟ στην απορροή από 3,4 έως 9,04 g/L. Σε αυτήν την φάση της οργανικής φόρτισης,

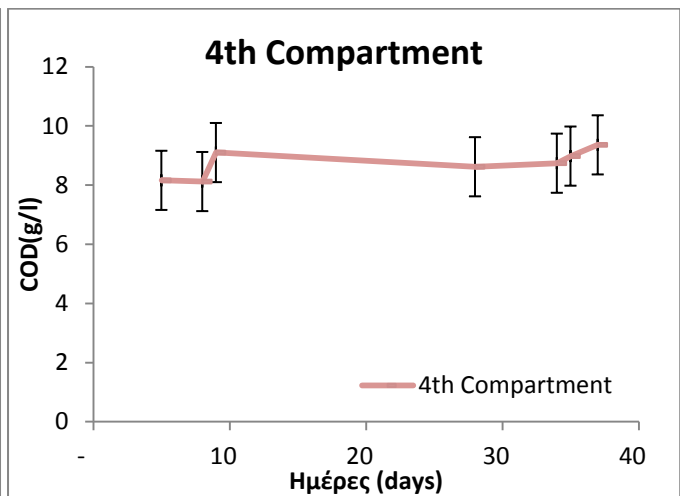
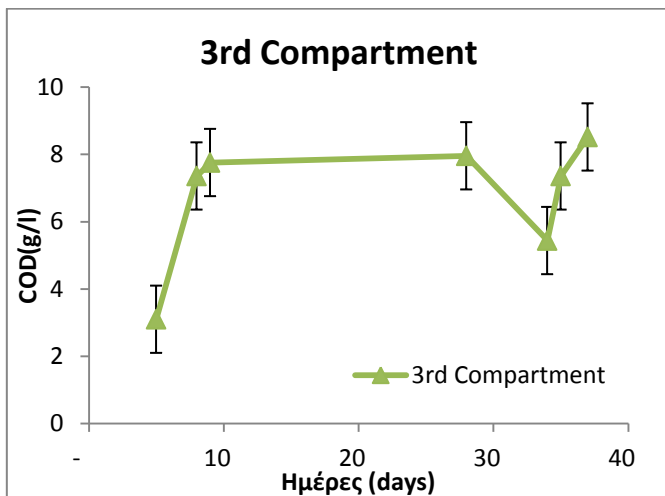
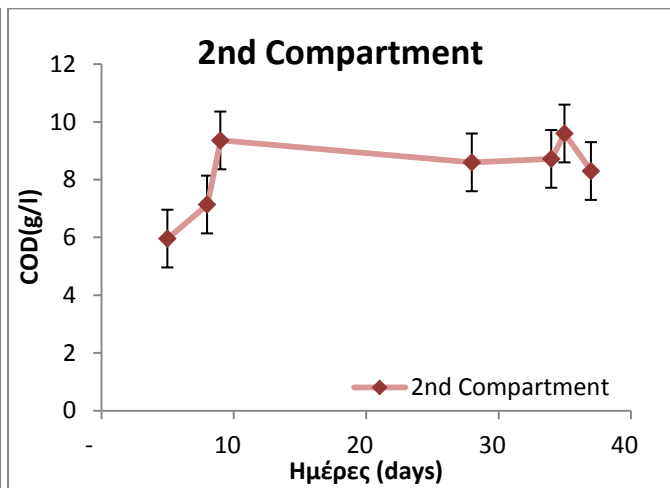
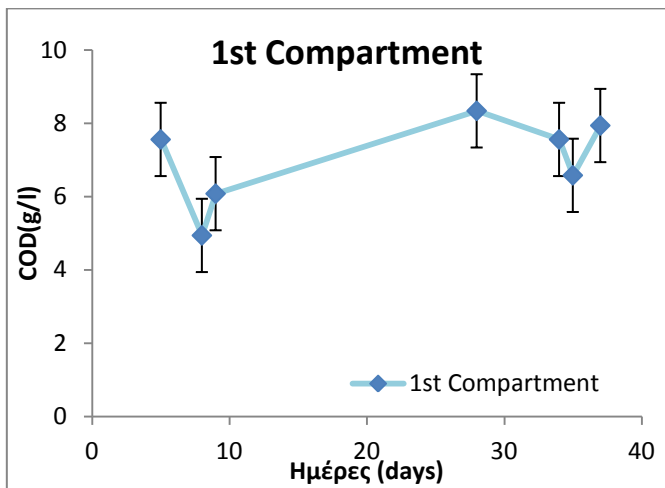
παρατηρείται ότι υπάρχει περιορισμένη απομάκρυνση ΧΑΟ, η οποία οφείλεται στην προσαρμογή του αντιδραστήρα και της μικτής καλλιέργειας στη τροφοδοσία.

Πίνακας 8: Αποτελέσματα Διαλυτού ΧΑΟ για κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 11/12/2012-17/1/2013

Ημέρα	16-Δεκ	19-Δεκ	20-Δεκ	8-Ιαν	14-Ιαν	15-Ιαν	17-Ιαν
Διαμέρισμα	Συγκέντρωση ΧΑΟ (g/L)						
1	7,56	4,94	6,08	8,34	7,56	6,58	7,94
2	5,96	7,14	9,36	8,6	8,72	9,6	8,3
3	3,1	7,36	7,76	7,96	5,44	7,36	8,52
4	8,16	8,12	9,1	8,62	8,74	8,98	9,36
Τροφοδοσία	8,16	7,14	9,36	8,62	8,72	9,6	9,36
Απορροή	3,1	4,94	6,08	7,96	5,44	6,56	8,52

Διαγράμματα 6-10: Αποτελέσματα Διαλυτού ΧΑΟ για κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 11/12/2012-17/1/2013





Οι τιμές του διαλυτού ΧΑΟ στο διαμέρισμα εισόδου κυμαίνονται από 8,16 έως 9,36 g/L ενώ στο διαμέρισμα απορροής από 3,1 έως 8,52 g/L.

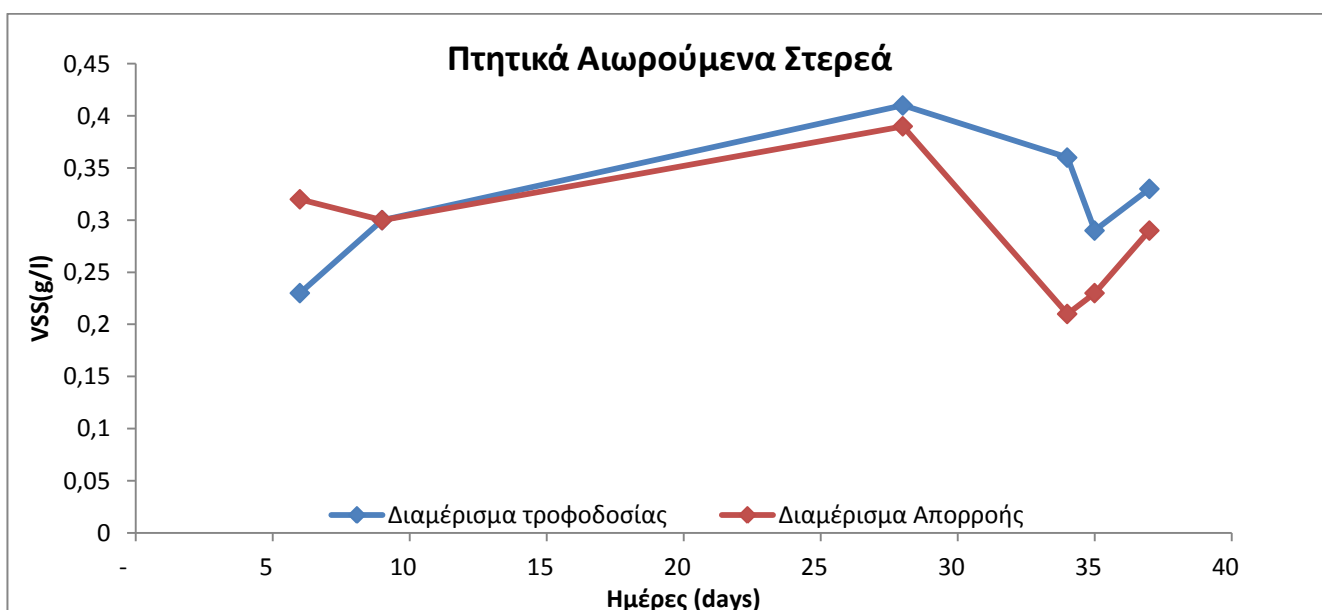
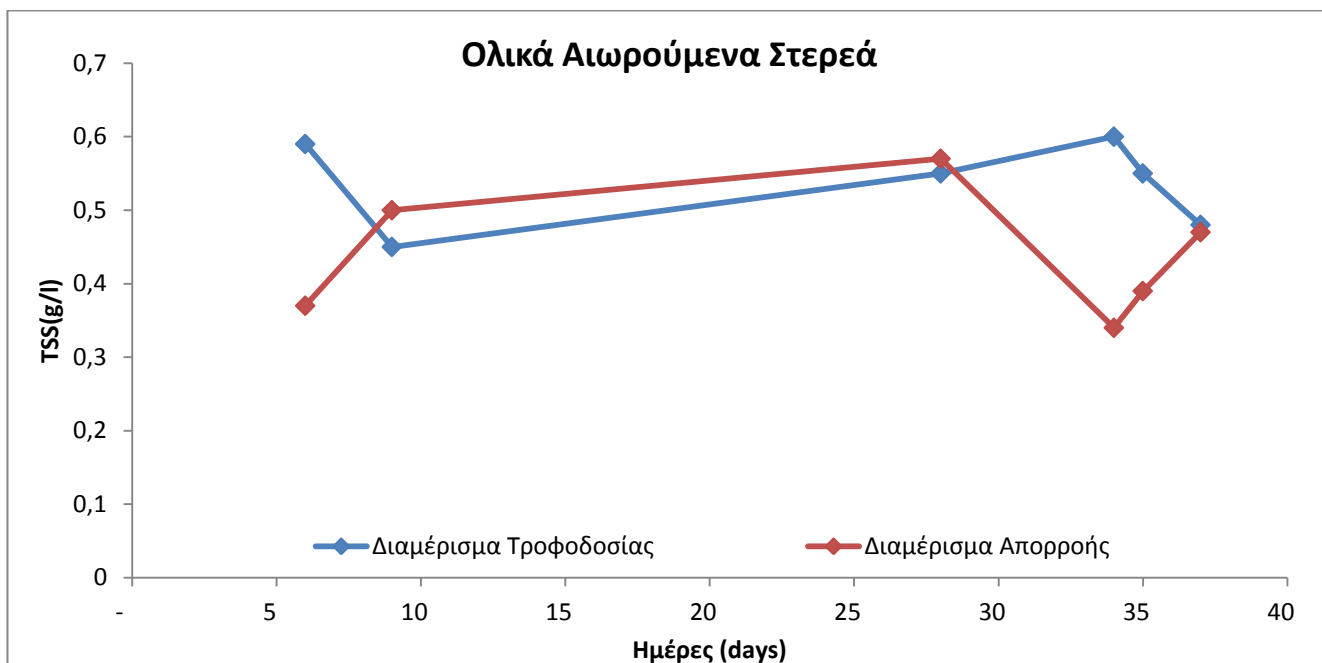
Πίνακας 9: Αποτελέσματα ΟΑΣ για κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 11/12/2012-17/1/2013

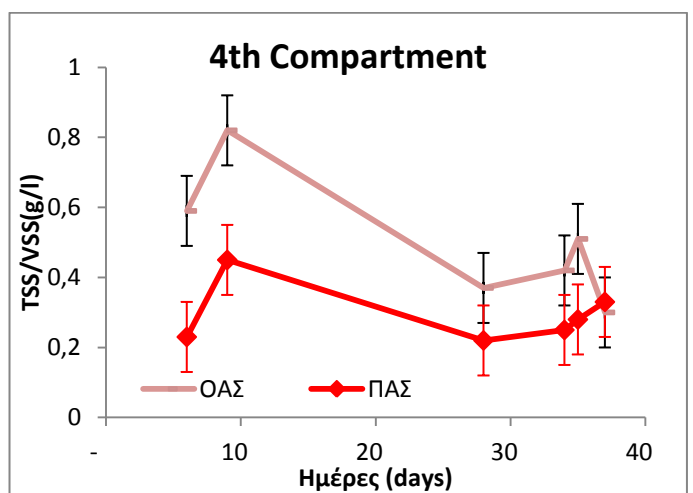
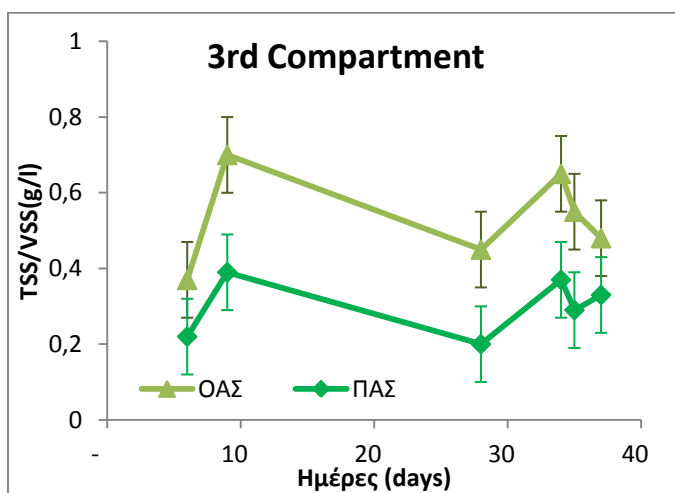
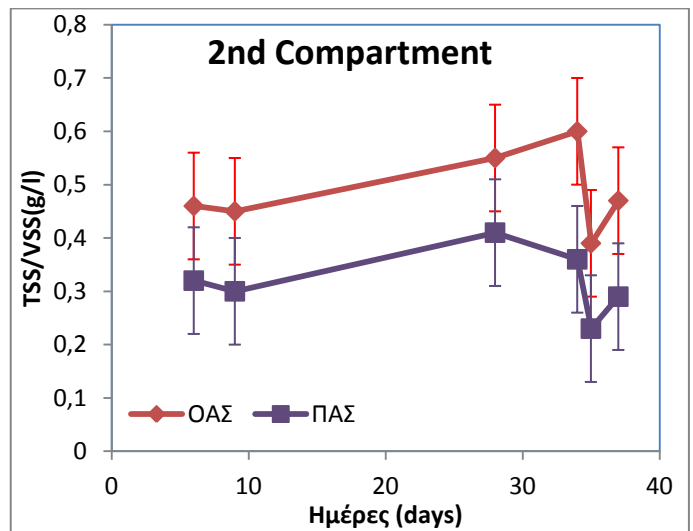
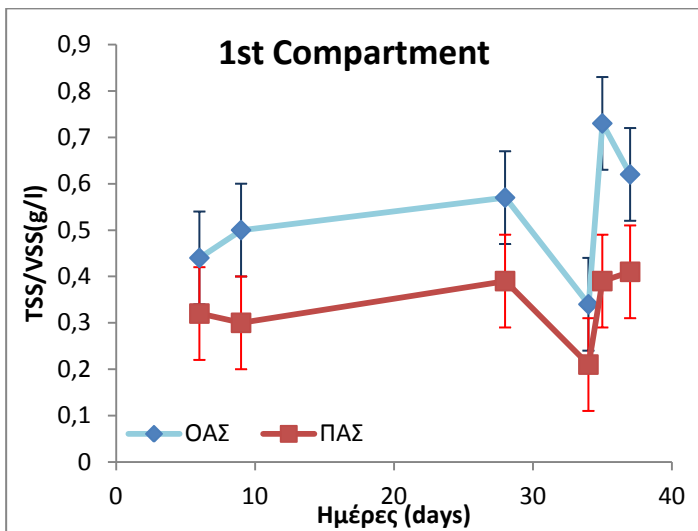
Ημέρα	17-Δεκ	20-Δεκ	8-Ιαν	14-Ιαν	15-Ιαν	17-Ιαν
Διαμέρισμα	Συγκέντρωση ΟΑΣ (g/L)					
1	0,44	0,5	0,57	0,34	0,73	0,62
2	0,46	0,45	0,55	0,6	0,39	0,47
3	0,37	0,7	0,45	0,65	0,55	0,48
4	0,59	0,82	0,37	0,42	0,51	0,3
Τροφοδοσία	0,59	0,45	0,55	0,6	0,55	0,48
Απορροή	0,37	0,5	0,57	0,34	0,39	0,47

Πίνακας 10: Αποτελέσματα ΠΑΣ για κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 11/12/2012-17/1/2013

Ημέρα	17-Δεκ	20-Δεκ	8-Ιαν	14-Ιαν	15-Ιαν	17-Ιαν
Διαμέρισμα	Συγκέντρωση ΠΑΣ (g/L)					
1	0,32	0,3	0,39	0,21	0,39	0,41
2	0,32	0,3	0,41	0,36	0,23	0,29
3	0,22	0,39	0,2	0,37	0,29	0,33
4	0,23	0,45	0,22	0,25	0,28	0,33
Τροφοδοσία	0,32	0,3	0,41	0,36	0,29	0,33
Απορροή	0,32	0,3	0,39	0,21	0,23	0,29

Διαγράμματα 11-16: Αποτελέσματα ΟΑΣ και ΠΑΣ για κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 11/12/2012-17/1/2013





Σε αυτή τη περίπτωση η τιμή των ΟΑΣ δεν ακολουθεί συγκεκριμένο μοτίβο. Τις πρώτες μέρες του πειράματος αυξάνεται, όπως ήταν φυσιολογικό, καθώς τις αρχικές μέρες στον αντιδραστήρα αρχίζουν να σχηματίζονται τα πρώτα συσσωματώματα. Οι τιμές των ΟΑΣ κυμαίνονται στο διαμέρισμα τροφοδοσίας από 0,45 έως 0,6 g/L και του διαμερίσματος απορροής 0,34 έως 0,57g/L.

Αναφορικά με τα ΠΑΣ, είναι εμφανές ότι στην αρχή της λειτουργίας του αντιδραστήρα, όπως ήταν αναμενόμενο, παρουσιάζουν μια ελαφριά αύξηση, λόγω του σχηματισμού συσσωματωμάτων στον αντιδραστήρα και της ανάπτυξης της βιομάζας, ένα μέτρο της οποίας αποτελεί και η τιμή των ΠΑΣ. Στη συνέχεια η τιμή αυτή μειώνεται, πιθανότατα λόγω της σταδιακής απομάκρυνσης της νεοσυσταθείσας βιομάζας διάμεσου της απορροής. Μόλις η συσσωμάτωση της βιομάζας ολοκληρωθεί, και τα συσσωματώματα κροκιδωθούν και κατακαθίσουν στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα, η τιμή των ΠΑΣ σταθεροποιείται παρουσιάζοντας μικρές αυξομειώσεις, στα όρια του πειραματικού σφάλματος.

4.2.2. 2^η περίοδος λειτουργίας

Για το διάστημα από 12/3/2013 έως τις 18/ 4/2013 η τροφοδοσία είχε τον ίδιο ρυθμό τροφοδοσίας και την ίδια σύσταση, με τη διαφορά ότι πλέον η τροφοδοσία παρασκευάζονταν σε θερμοκρασία 100°C (θερμοκρασία βρασμού του νερού) με σκοπό η τροφοδοσία να είναι πιο ομοιογενής, να μη κροκιδώνεται (λόγω της φύσης της) και να μειωθεί το ιξώδες της. Γενικότερα, στη περίοδο αυτή ήταν αναγκαίο να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα ροής που παρουσιάζονταν λόγω της φύσης της τροφοδοσίας, τα οποία εμπόδιζαν και τη λειτουργία του αντιδραστήρα, τόσο στη ροή του, όσο και στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας.

Στη δεύτερη αυτή φάση της οργανικής φόρτισης το αρχικό ολικό ΧΑΟ ήταν 14 g/l και το αρχικό διαλυτό ΧΑΟ 11g/L. Τα αποτελέσματα της φάσης αυτής είναι τα ακόλουθα:

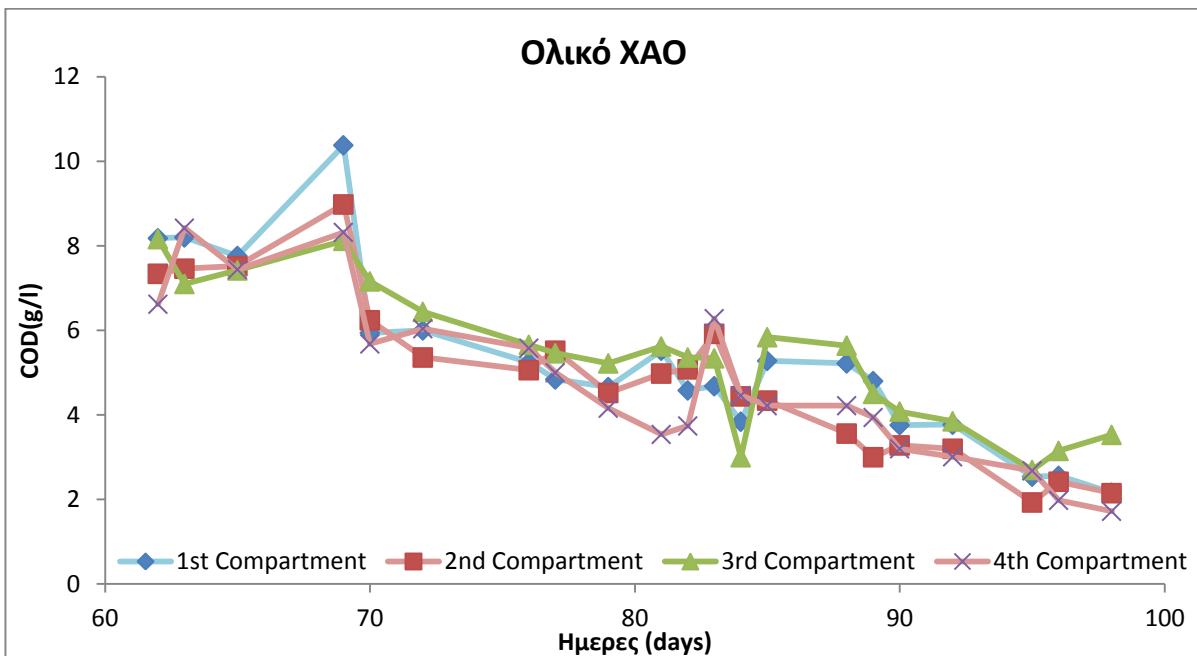
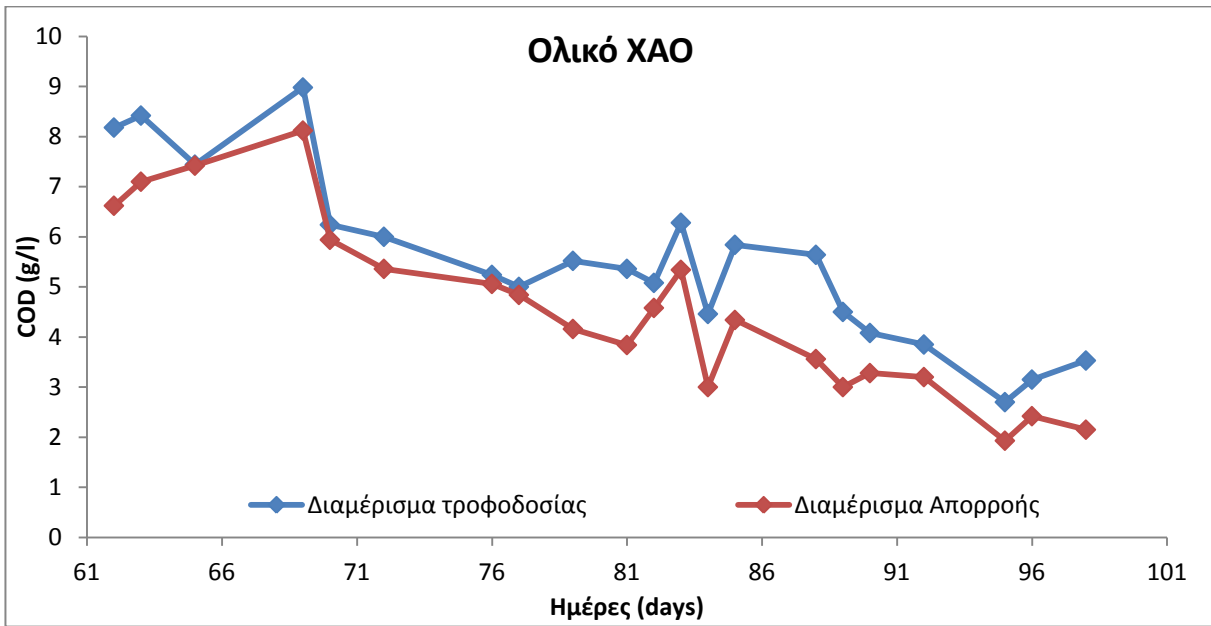
Πίνακας 11: Αποτελέσματα Ολικού ΧΑΟ για κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 12/3/2013 -18/4/2013

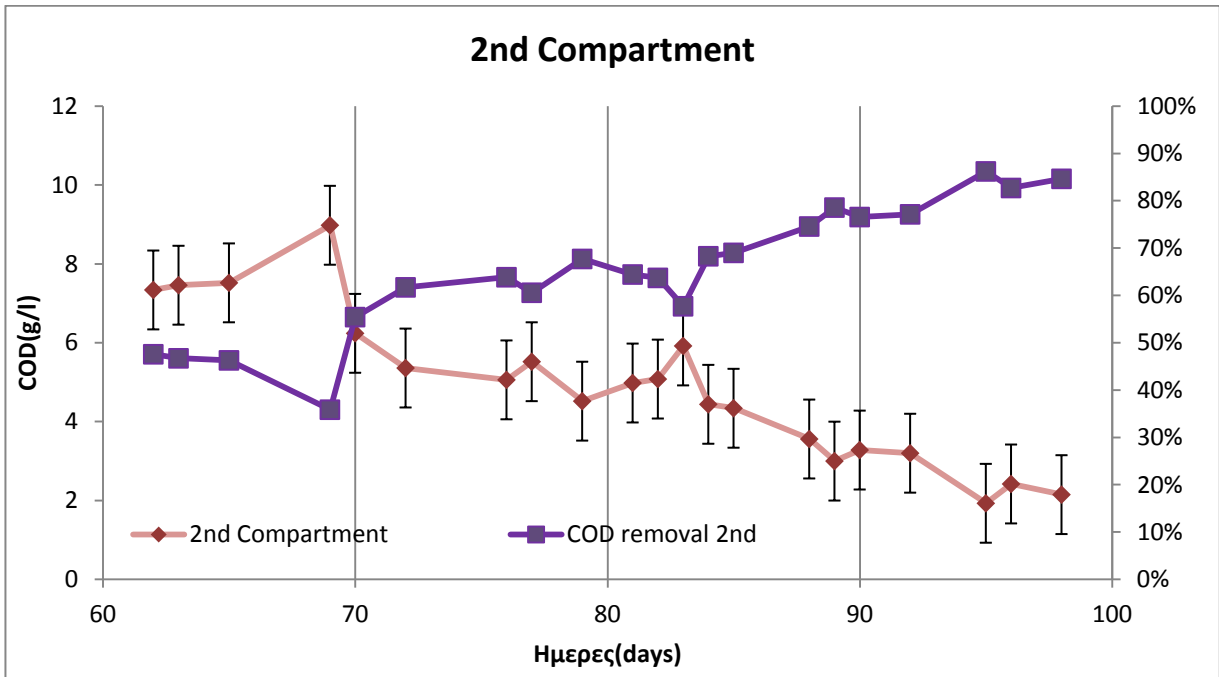
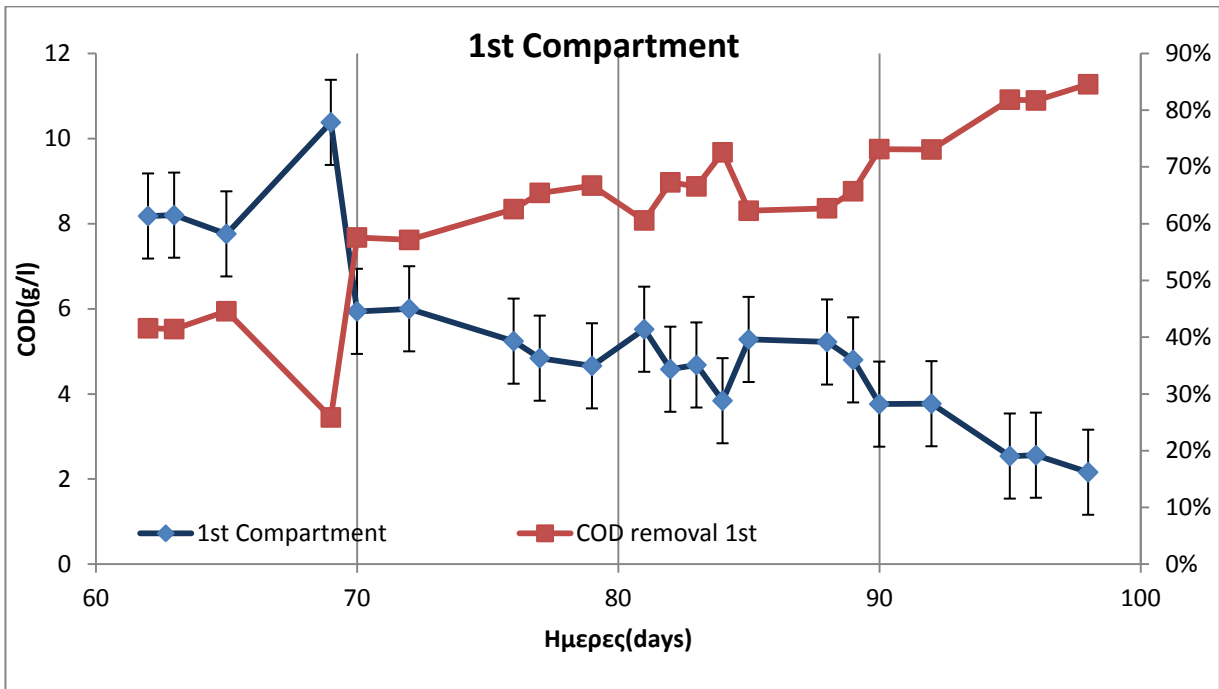
Ημέρα	12-Μαρ	13-Μαρ	15-Μαρ	19-Μαρ	20-Μαρ	22-Μαρ	26-Μαρ	27-Μαρ	29-Μαρ	1-Απρ	2-Απρ
Διαμέρισμα	Συγκέντρωση ΧΑΟ (g/L) με σφάλμα ± 1 g/L										
1	8,18	8,2	7,76	10,38	5,94	6	5,24	4,84	4,66	5,52	4,58
2	7,34	7,46	7,52	8,98	6,24	5,36	5,06	5,52	4,52	4,98	5,08
3	8,16	7,1	7,42	8,12	7,16	6,44	5,66	5,46	5,22	5,62	5,36
4	6,62	8,42	7,44	8,32	5,68	6,04	5,58	5	4,16	3,54	3,74
Τροφοδοσία	8,18	8,42	7,44	8,98	6,24	6	5,24	5	5,52	5,36	5,08
Απορροή	6,62	7,1	7,42	8,12	5,94	5,36	5,06	4,84	4,16	3,84	4,58
Ημέρα	3-Απρ	4-Απρ	5-Απρ	8-Απρ	9-Απρ	10-Απρ	12-Απρ	15-Απρ	16-Απρ	18-Απρ	

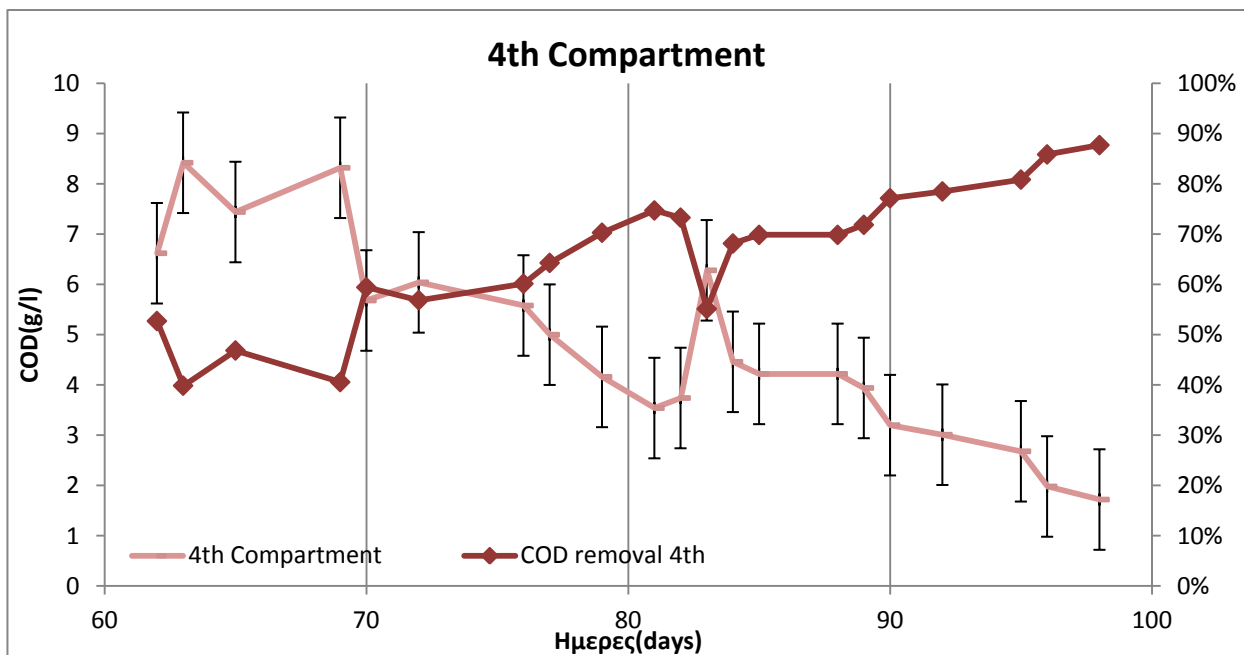
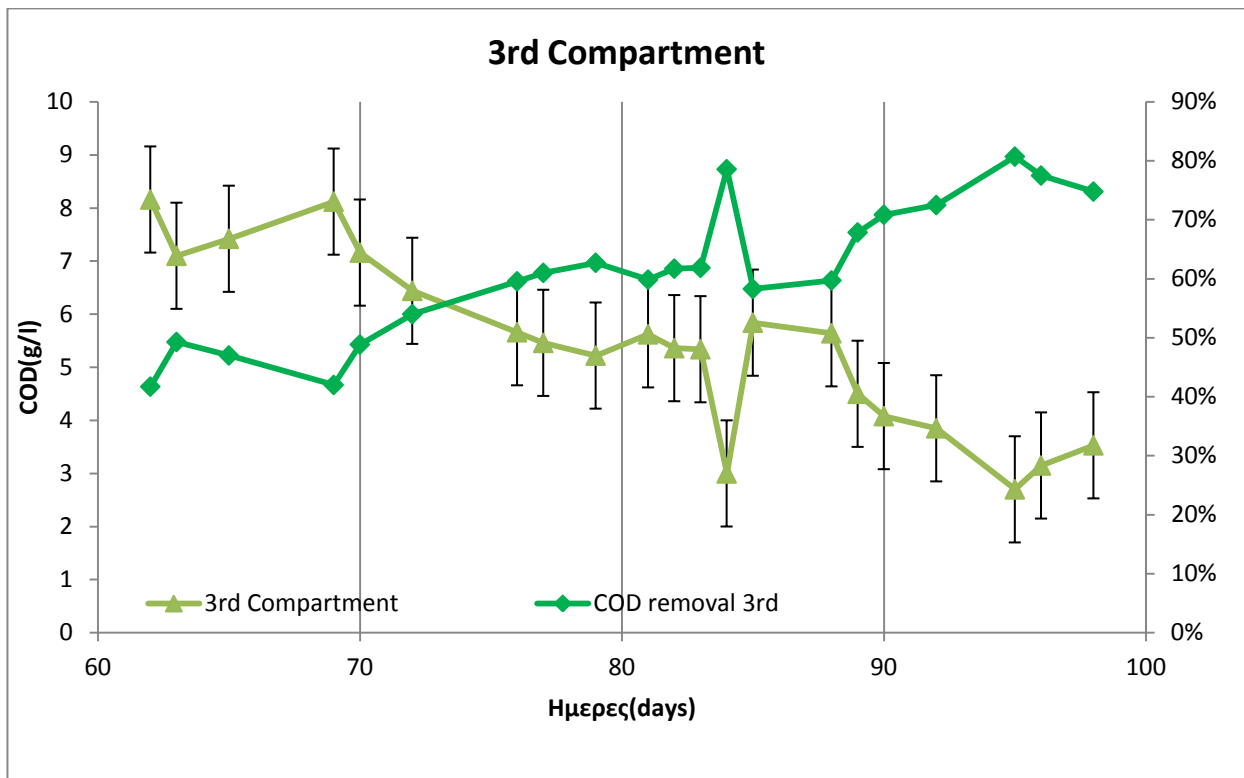
Διαμέρισμα	Συγκέντρωση ΧΑΟ (g/L) με σφάλμα ± 1 g/L									
1	4,68	3,84	5,28	5,22	4,8	3,76	3,77	2,54	2,56	2,16
2	5,92	4,44	4,34	3,56	3	3,28	3,2	1,93	2,42	2,15
3	5,34	3	5,84	5,64	4,5	4,08	3,85	2,7	3,15	3,53
4	6,28	4,46	4,22	4,22	3,94	3,2	3,01	2,68	1,98	1,72
Τροφοδοσία	6,28	4,46	5,84	5,64	4,5	4,08	3,85	2,7	3,15	3,53
Απορροή	5,34	3	4,34	3,56	3	3,28	3,2	1,93	2,42	2,15

Είναι εμφανές πως την 91^η μέρα του πειράματος (11^η Απριλίου) οι τιμές του Ολικού ΧΑΟ διαφέρουν κατά πολύ από τις αντίστοιχες τιμές των ημερών 90 και 92. Συγκεκριμένα οι τιμές της 92^{ης} ημέρας είναι κατά πολύ μικρότερες από τις χαμηλότερες τιμές εκ των ημερών 90 και 92, αφαιρούμενες κατά το τριπλάσιο του εύρους των εκάστοτε τιμών (Τιμή $-3 \cdot R$ δηλαδή 3,73, 2,96, 3,16, 2,44). Συνεπώς, οι τιμές αυτές (οι οποίες εκτός των άλλων υπερβαίνουν το πειραματικό σφάλμα) δεν λαμβάνονται υπ' όψιν ούτε στη ανάλυση της δραστηριότητας του αντιδραστήρα, ούτε στη κατάστρωση των διαγραμμάτων του ολικού ΧΑΟ συναρτήσει του χρόνου

Διαγράμματα 17-22: Αποτελέσματα Ολικού ΧΑΟ και αποτελέσματα απομάκρυνσης για κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 12/3/2013 -18/4/2013







Από τα Διαγράμματα 17-22, είναι εμφανές πως, ενώ τις τρεις πρώτες μέρες της δεύτερης περιόδου η απομάκρυνση του ΧΑΟ παραμένει σταθερή (στη τέταρτη μέρα παρουσιάζει σημειακή πτώση) στη συνέχεια ο αντιδραστήρας προσαρμόζεται στη νέα τροφοδοσία ταχύτατα. Παρατηρείται συνεχής πτώση του ολικού ΧΑΟ του αντιδραστήρα και απομάκρυνση του ολικού ΧΑΟ της τροφοδοσίας, η οποία φτάνει σε ορισμένα διαμερίσματα μέχρι και το 87% του ΧΑΟ της τροφοδοσίας. Ωστόσο δεν φτάνει σε μια σταθερή περιοδική

κατάσταση (Steady Periodic State, SPS), η οποία ως όρος χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει απόκριση του PABR όταν παραμένει ίδια από περίοδο σε περίοδο (Stamatelatos, Vavilin, Lyberatos, 2002).

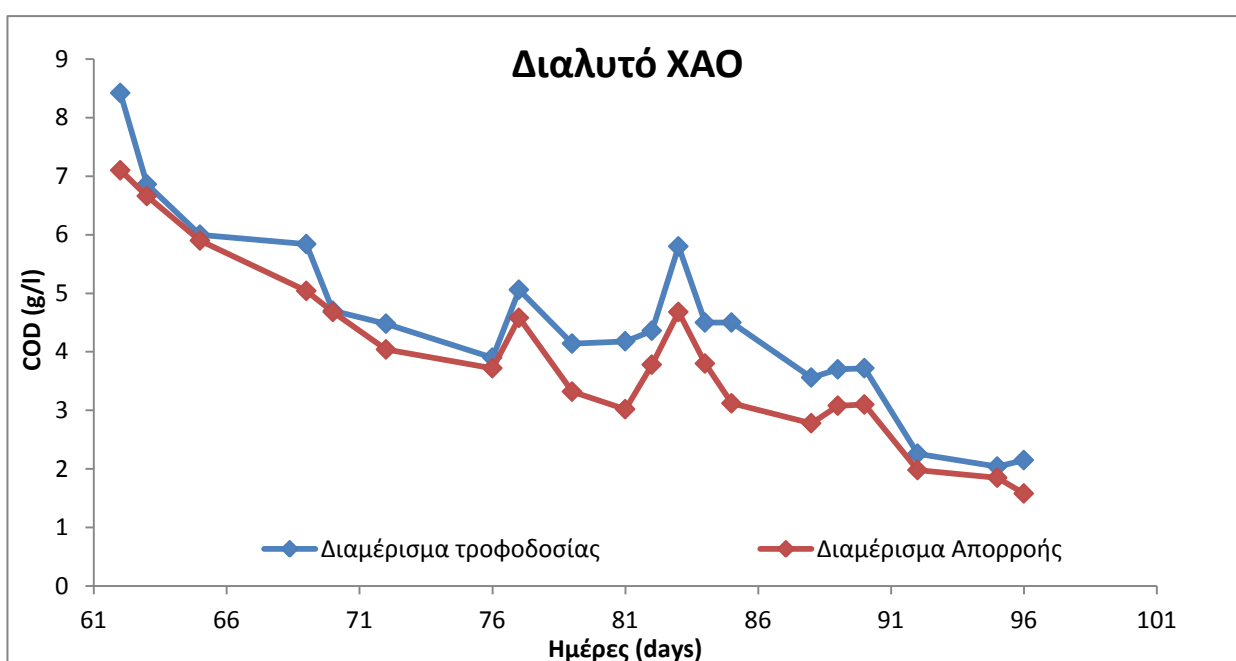
Εκτός από τα αποτελέσματα του ολικού ΧΑΟ, τα αποτελέσματα του διαλυτού ΧΑΟ δημιουργούν μια ξεκάθαρη εικόνα για τη λειτουργία και την απόκριση του αντιδραστήρα στην προθερμασμένη τροφοδοσία. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

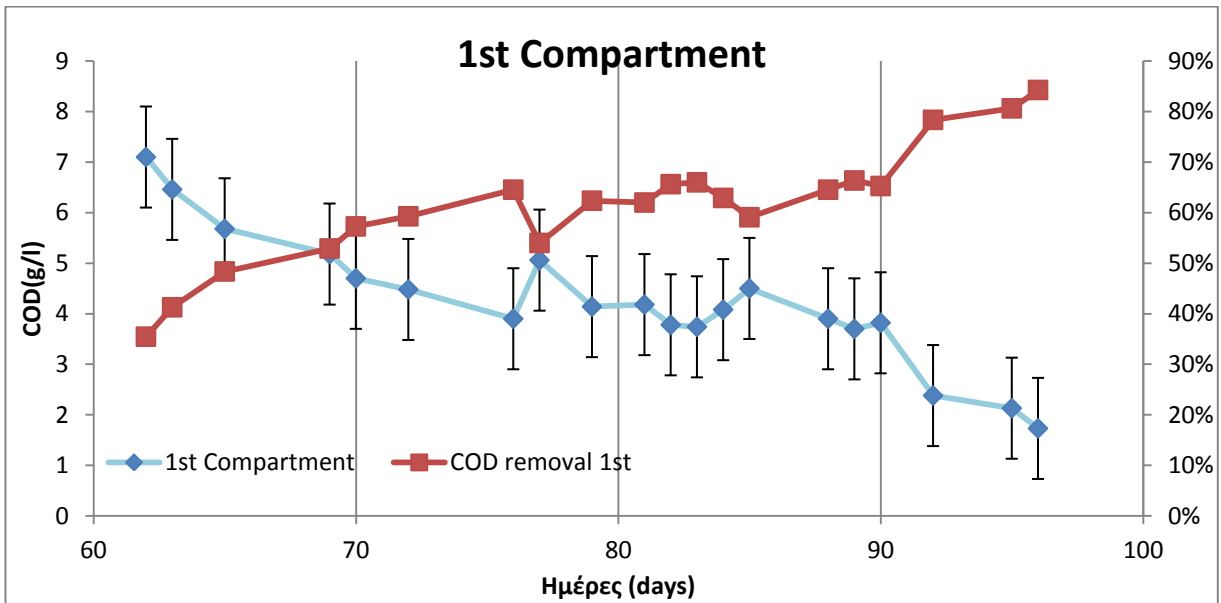
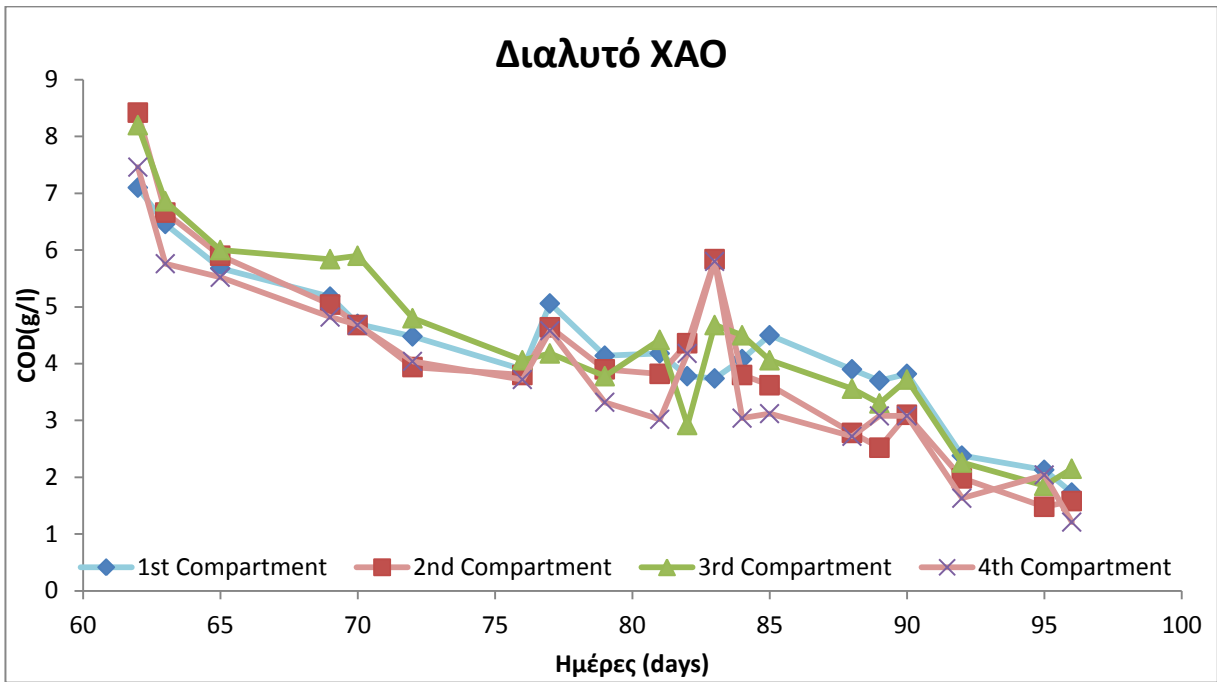
Πίνακας 12: Αποτελέσματα Διαλυτού ΧΑΟ για κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 12/3/2013 -18/4/2013

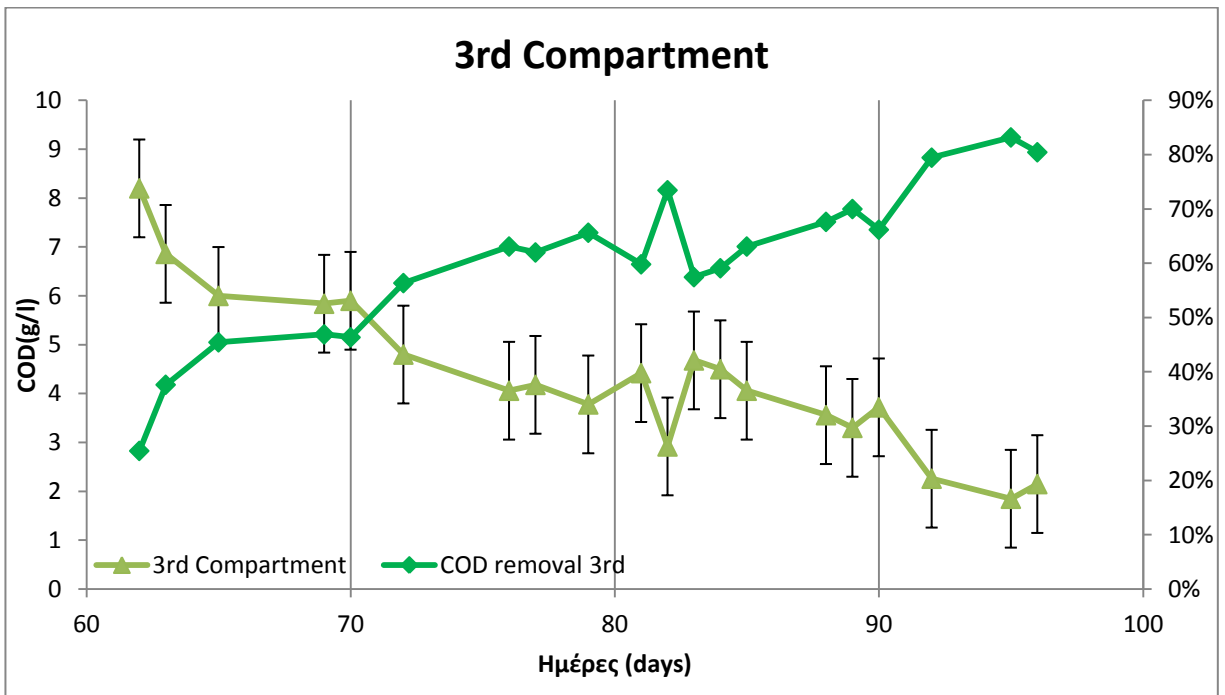
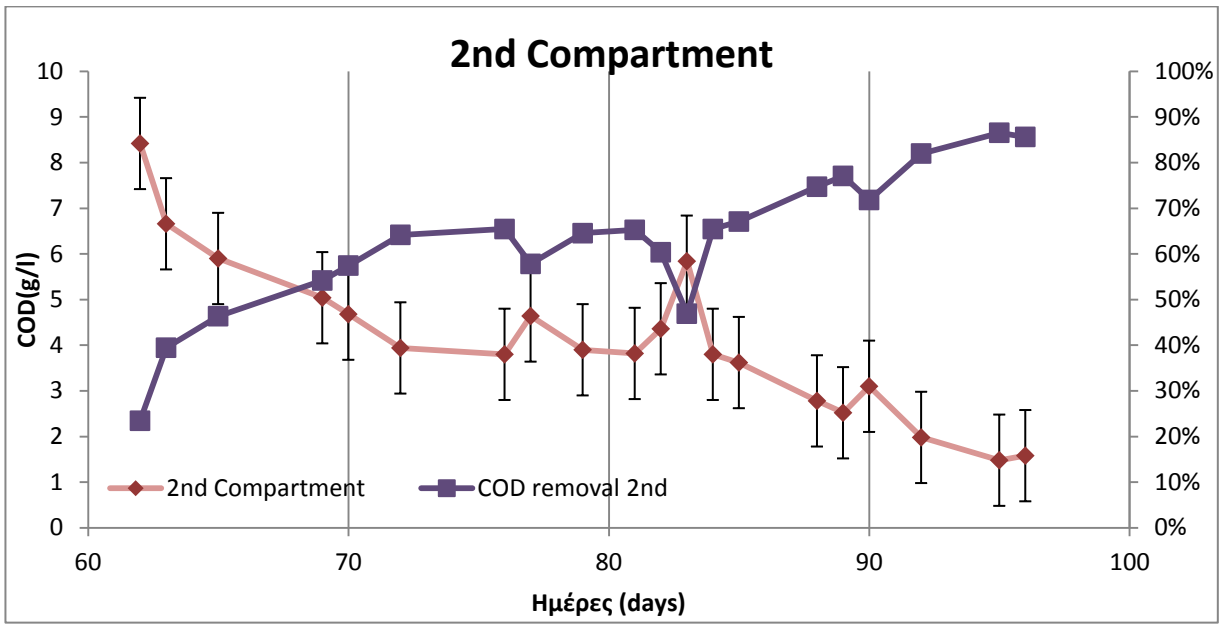
Ημέρα	12-Μαρ	13-Μαρ	15-Μαρ	19-Μαρ	20-Μαρ	22-Μαρ	26-Μαρ	27-Μαρ	29-Μαρ	1-Απρ
Διαμέρισμα	Συγκέντρωση ΧΑΟ (g/L) με σφάλμα ± 1 g/L									
1	7,1	6,46	5,68	5,18	4,7	4,48	3,9	5,06	4,14	4,18
2	8,42	6,66	5,9	5,04	4,68	3,94	3,8	4,64	3,9	3,82
3	8,2	6,86	6	5,84	5,9	4,8	4,06	4,18	3,78	4,42
4	7,46	5,76	5,52	4,82	4,68	4,04	3,72	4,58	3,32	3,02
Τροφοδοσία	8,42	6,86	6	5,84	4,7	4,48	3,9	5,06	4,14	4,18
Απορροή	7,1	6,66	5,9	5,04	4,68	4,04	3,72	4,58	3,32	3,02
Ημέρα	2-Απρ	3-Απρ	4-Απρ	5-Απρ	8-Απρ	9-Απρ	10-Απρ	12-Απρ	15-Απρ	16-Απρ
Διαμέρισμα	Συγκέντρωση ΧΑΟ (g/L) με σφάλμα ± 1 g/L									
1	3,78	3,74	4,08	4,5	3,9	3,7	3,82	2,38	2,13	1,73
2	4,36	5,84	3,8	3,62	2,78	2,52	3,1	1,98	1,48	1,58

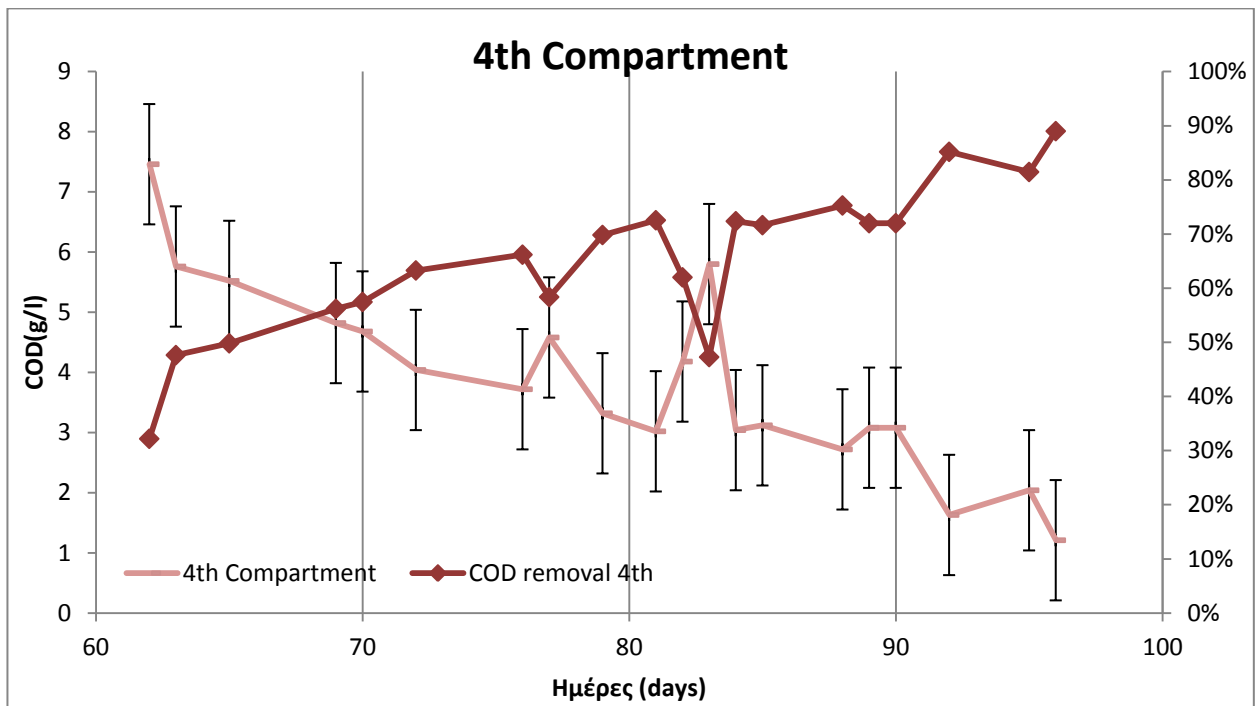
3	2,92	4,68	4,5	4,06	3,56	3,3	3,72	2,26	1,85	2,15
4	4,18	5,8	3,04	3,12	2,72	3,08	3,08	1,63	2,04	1,21
Τροφοδοσία	4,36	5,8	4,5	4,5	3,56	3,7	3,72	2,26	2,04	2,15
Απορροή	3,78	4,68	3,8	3,12	2,78	3,08	3,1	1,98	1,85	1,58

Διαγράμματα 23-28: Αποτελέσματα Διαλυτού ΧΑΟ και ποσοστό απομάκρυνσης για κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 12/3/2013 -18/4/2013









Όπως φαίνεται ξεκάθαρα από τα Διαγράμματα 23-28, στη περίπτωση του διαλυτού ΧΑΟ, η πτώση της τιμής του πραγματοποιείται συνεχώς. Επίσης, η αρχική τιμή του (11g/L) μειώνεται έως και 89% σε ορισμένα διαμερίσματα, γεγονός που σημαίνει πως η μικτή καλλιέργεια του αντιδραστήρα PABR απομακρύνει σε μεγαλύτερο ποσοστό το διαλυτό ΧΑΟ από ότι το ολικό. Η παραπάνω παρατήρηση επιβεβαιώνει πως ο ορθότερος τρόπος παρασκευής της τροφοδοσίας του PABR είναι η προθέρμανσή της στους 100°C, εφόσον αυξάνει την αναλογία διαλυτού/ολικού ΧΑΟ από 21.4% σε 78,5%, επομένως και την δυνατότητα απομάκρυνσης του ΧΑΟ.

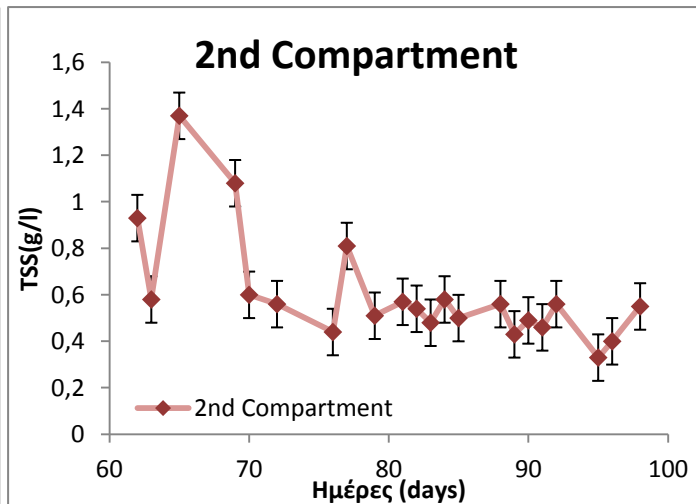
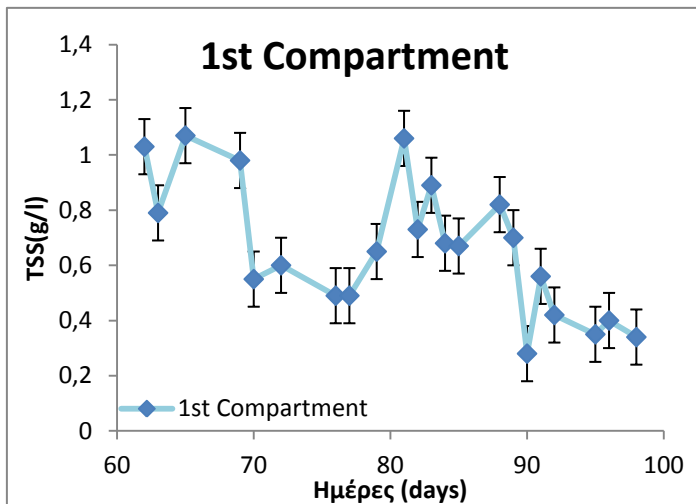
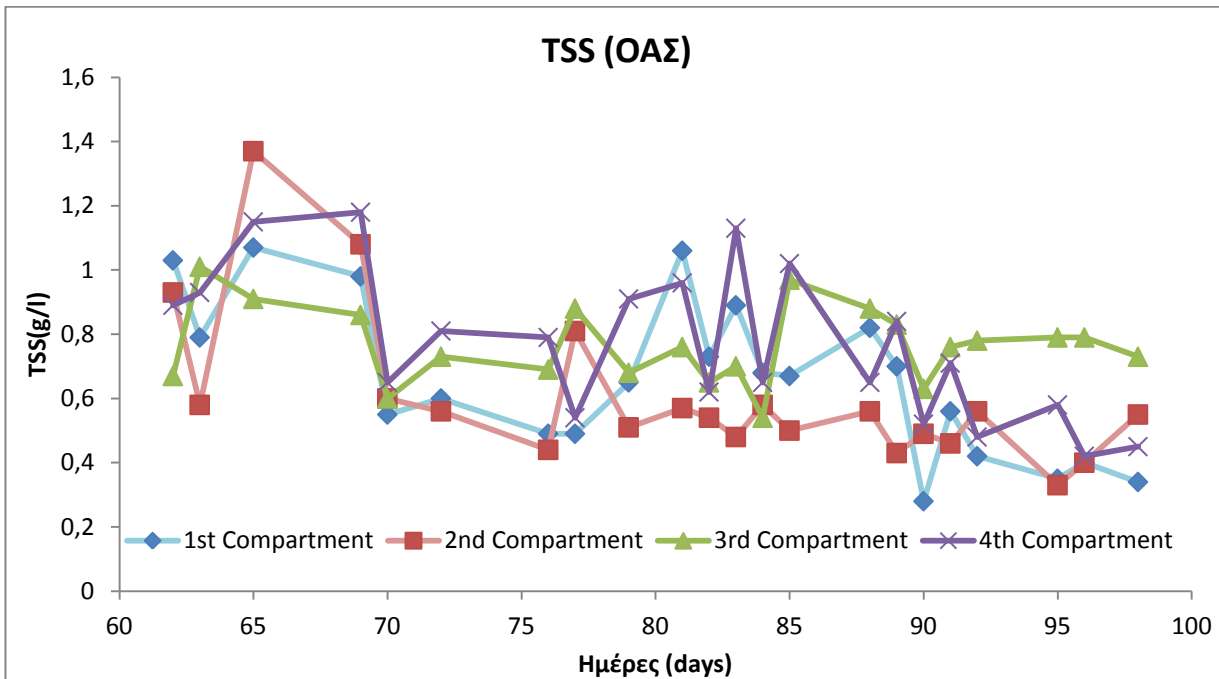
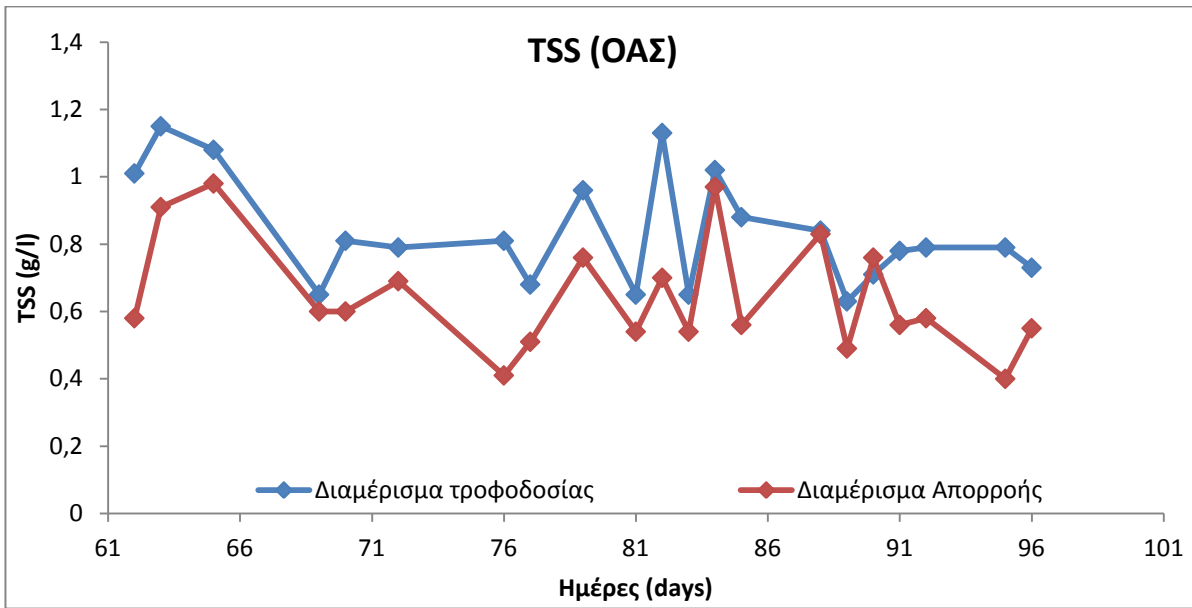
Αναφορικά με τα ΟΑΣ της συγκεκριμένης περιόδου, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω:

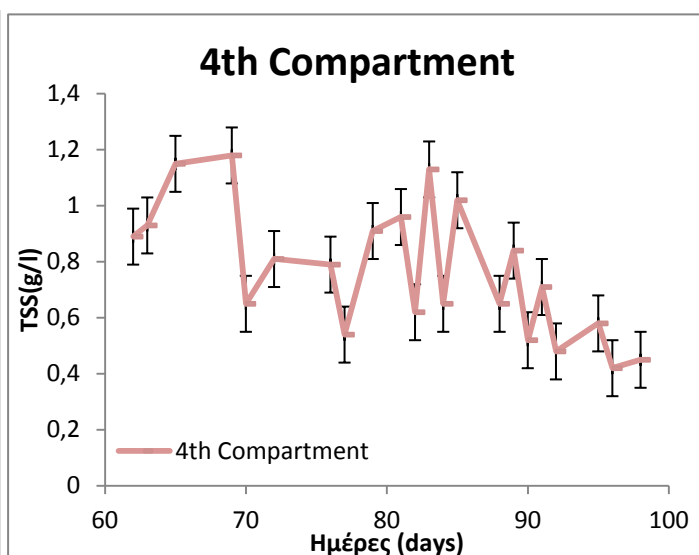
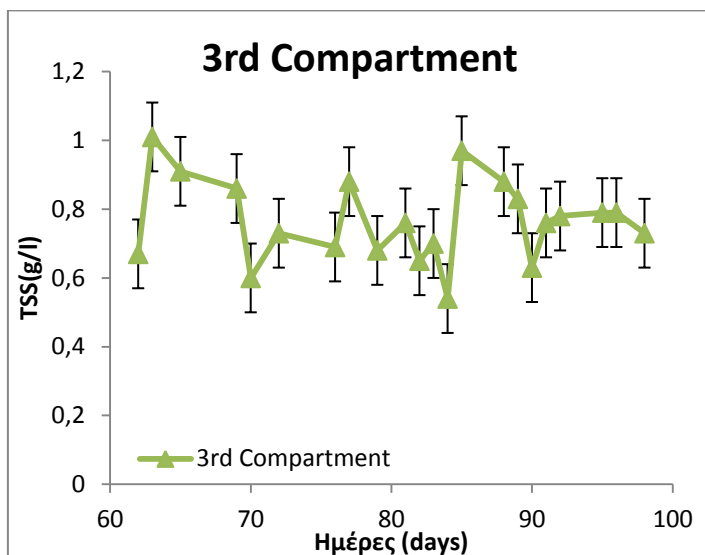
Πίνακας 13: Αποτελέσματα ΟΑΣ για κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 12/3/2013 - 18/4/2013

Ημέρα	12-Μαρ	13-Μαρ	15-Μαρ	19-Μαρ	20-Μαρ	22-Μαρ	26-Μαρ	27-Μαρ	29-Μαρ	1-Απρ	2-Απρ
Διαμέρισμα	Συγκέντρωση ΟΑΣ (g/L) με σφάλμα $\pm 0,1$ g/L										
1	1,03	0,79	1,07	0,98	0,55	0,6	0,49	0,49	0,65	1,06	0,73
2	0,93	0,58	1,37	1,08	0,6	0,56	0,44	0,81	0,51	0,57	0,54

3	0,67	1,01	0,91	0,86	0,6	0,73	0,69	0,88	0,68	0,76	0,65
4	0,89	0,93	1,15	1,18	0,65	0,81	0,79	0,54	0,91	0,96	0,62
Τροφοδοσία	1,03	1,01	1,15	1,08	0,65	0,81	0,79	0,81	0,68	0,96	0,65
Απορροή	0,89	0,58	0,91	0,98	0,6	0,6	0,69	0,41	0,51	0,76	0,54
Ημέρα	3-Απρ	4-Απρ	5-Απρ	8-Απρ	9-Απρ	10-Απρ	11-Απρ	12-Απρ	15-Απρ	16-Απρ	18-Απρ
Διαμέρισμα	Συγκέντρωση ΟΑΣ (g/L) με σφάλμα $\pm 0,1$ g/L										
1	0,89	0,68	0,67	0,82	0,7	0,28	0,56	0,42	0,35	0,4	0,34
2	0,48	0,58	0,5	0,56	0,43	0,49	0,46	0,56	0,33	0,4	0,55
3	0,7	0,54	0,97	0,88	0,83	0,63	0,76	0,78	0,79	0,79	0,73
4	1,13	0,65	1,02	0,65	0,84	0,52	0,71	0,48	0,58	0,42	0,45
Τροφοδοσία	1,13	0,65	1,02	0,88	0,84	0,63	0,71	0,78	0,58	0,79	0,73
Απορροή	0,7	0,54	0,97	0,56	0,83	0,49	0,76	0,56	0,79	0,4	0,55

Διαγράμματα 29-34: Αποτελέσματα ΟΑΣ για κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 12/3/2013 -18/4/2013





Παρατηρώντας τα άνωθι διαγράμματα, προκύπτει εύλογα πως η τιμή των ΟΑΣ αρχικά παρουσιάζει αύξηση. Εν συνεχεία, στα διαμερίσματα 1 και 2 παρουσιάζεται σταδιακή πτώση (με ελάχιστες αυξομειώσεις) και έπειτα από μια χρονική περίοδο παρουσιάζει σταθεροποίηση (προσαρμογή του αντιδραστήρα στις νέες συνθήκες τροφοδοσίας). Αναφορικά με τα διαμερίσματα 3 και 4, παρατηρείται πτώση αλλά δεν παρατηρείται σταθεροποίηση, μόνο προς τα τελευταία σημεία. Η απόκριση αυτή ίσως να οφείλεται στο γεγονός ότι η παράσυρση των βιοκροκίδων που βρίσκονται στην κλίνη των στερεών στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα στο 3^ο και 4^ο διαμέρισμα δεν επιτρέπει την πλήρη σταθεροποίηση της τιμής των ΟΑΣ στα διαμερίσματα αυτά.

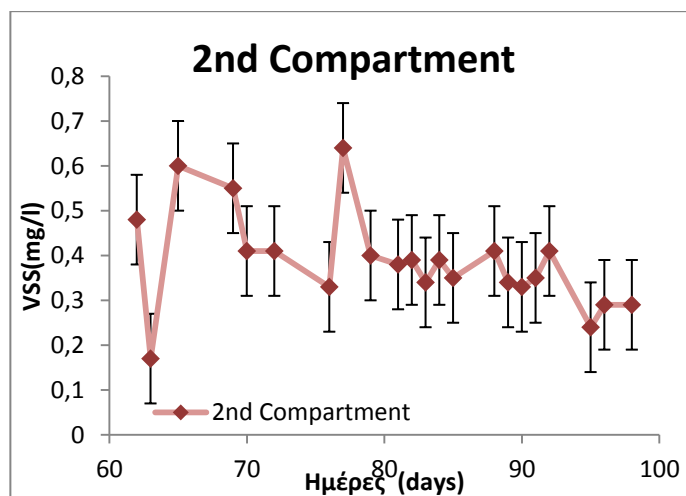
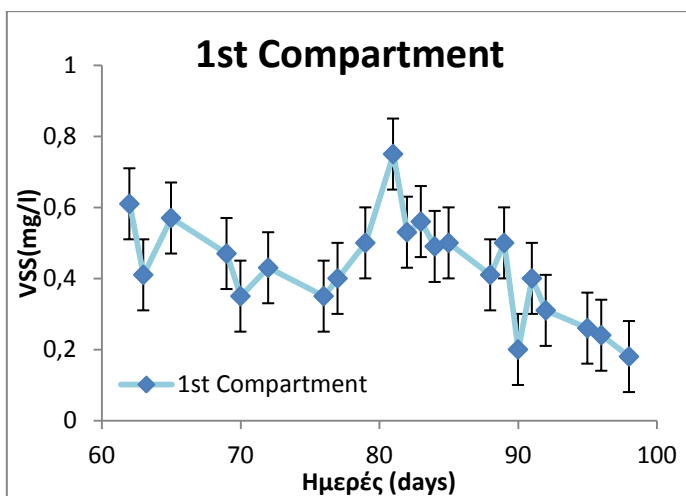
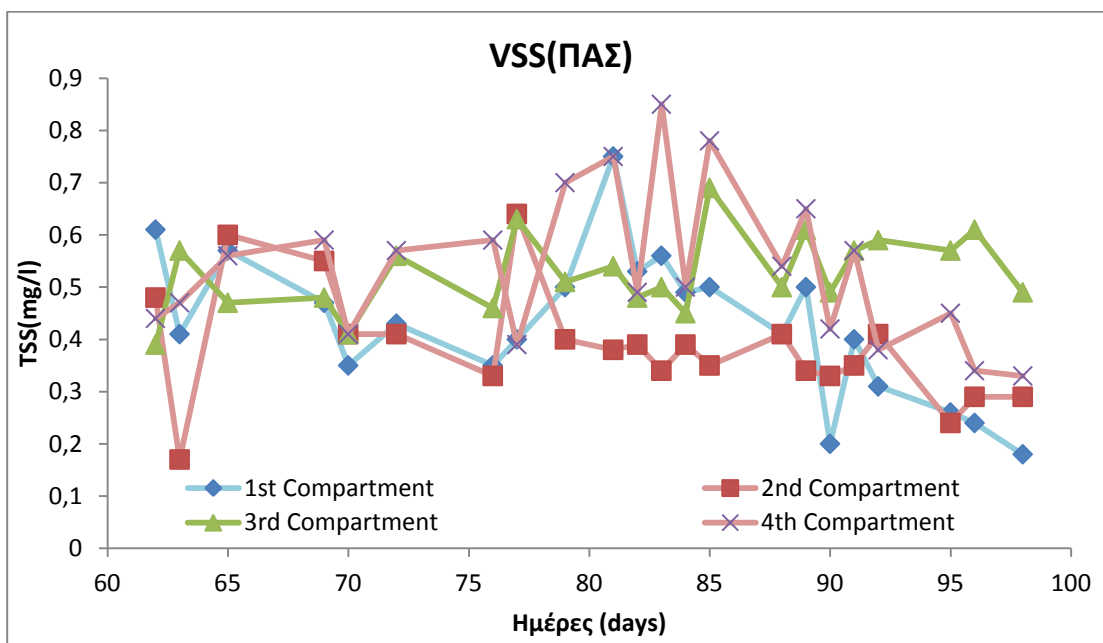
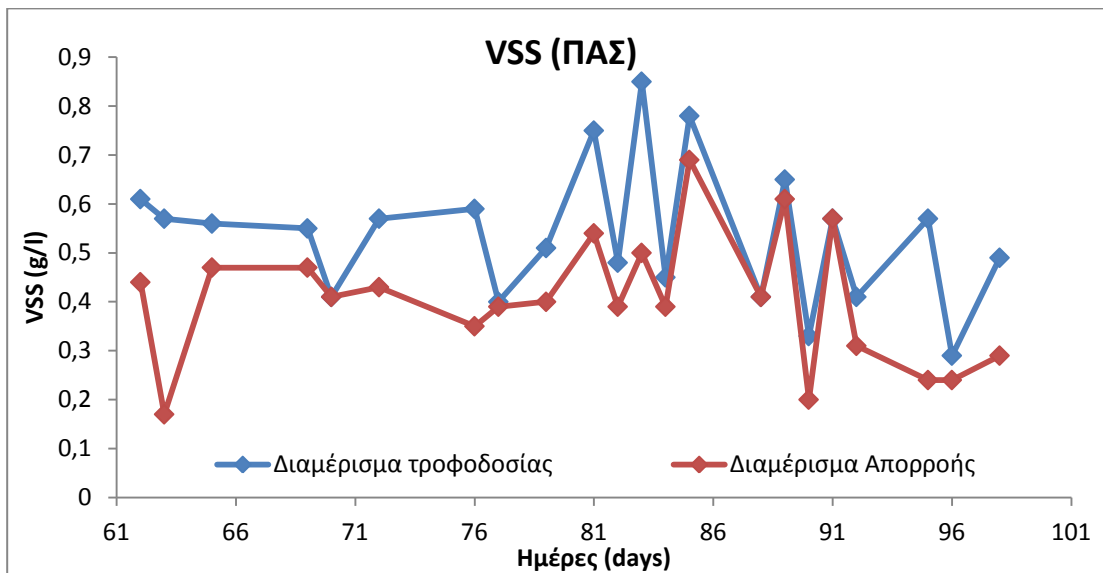
Τα αποτελέσματα των ΠΑΣ παρουσιάζονται παρακάτω:

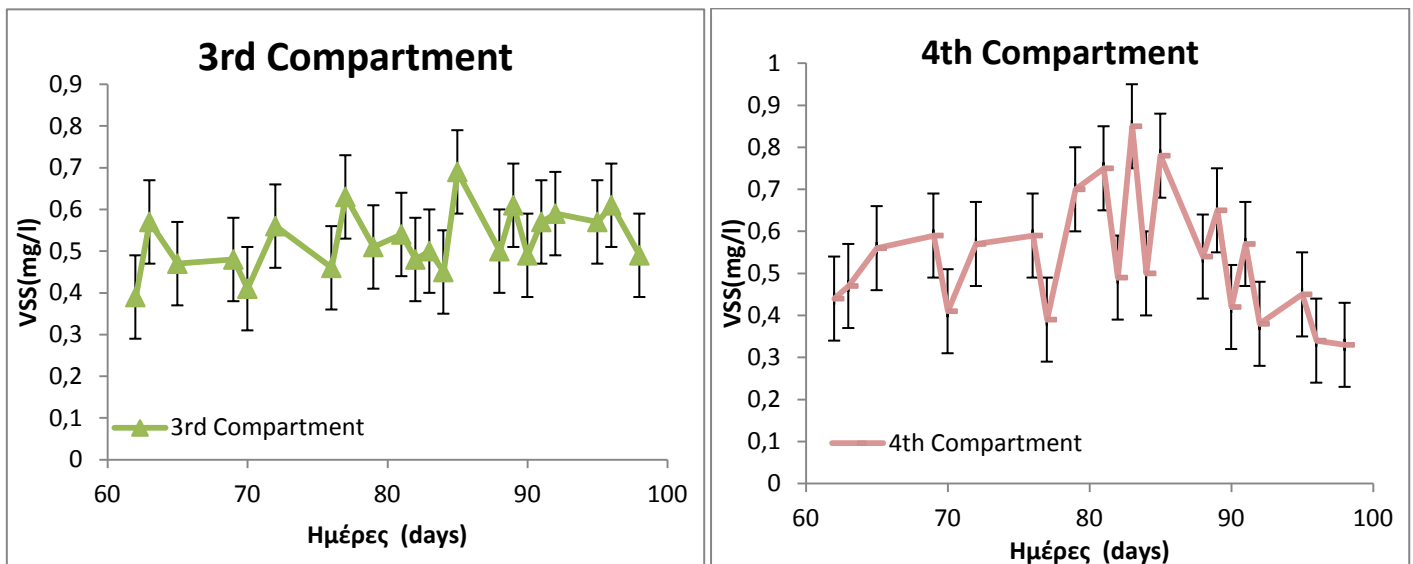
Πίνακας 14: Αποτελέσματα ΠΑΣ για κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 12/3/2013 - 18/4/2013

Ημέρα	12-Μαρ	13-Μαρ	15-Μαρ	19-Μαρ	20-Μαρ	22-Μαρ	26-Μαρ	27-Μαρ	29-Μαρ	1-Απρ	2-Απρ
Διαμέρισμα	Συγκέντρωση ΠΑΣ (g/L) με σφάλμα $\pm 0,1$ g/L										
1	0,61	0,41	0,57	0,47	0,35	0,43	0,35	0,4	0,5	0,75	0,53
2	0,48	0,17	0,6	0,55	0,41	0,41	0,33	0,64	0,4	0,38	0,39
3	0,39	0,57	0,47	0,48	0,41	0,56	0,46	0,63	0,51	0,54	0,48

4	0,44	0,47	0,56	0,59	0,41	0,57	0,59	0,39	0,7	0,75	0,49
Τροφοδοσία	0,61	0,57	0,56	0,55	0,41	0,57	0,59	0,4	0,51	0,75	0,48
Απορροή	0,44	0,17	0,47	0,47	0,41	0,43	0,35	0,39	0,4	0,54	0,39
Ημέρα	3-Απρ	4-Απρ	5-Απρ	8-Απρ	9-Απρ	10-Απρ	11-Απρ	12-Απρ	15-Απρ	16-Απρ	18-Απρ
Διαμέρισμα	Συγκέντρωση ΠΑΣ (g/L) με σφάλμα $\pm 0,1$ g/L										
1	0,56	0,49	0,5	0,41	0,5	0,2	0,4	0,31	0,26	0,24	0,18
2	0,34	0,39	0,35	0,41	0,34	0,33	0,35	0,41	0,24	0,29	0,29
3	0,5	0,45	0,69	0,5	0,61	0,49	0,57	0,59	0,57	0,61	0,49
4	0,85	0,5	0,78	0,54	0,65	0,42	0,57	0,38	0,45	0,34	0,33
Τροφοδοσία	0,85	0,45	0,78	0,41	0,65	0,33	0,57	0,41	0,57	0,29	0,49
Απορροή	0,5	0,39	0,69	0,41	0,61	0,2	0,57	0,31	0,24	0,24	0,29

Διαγράμματα 35-40: Αποτελέσματα ΠΑΣ για κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 12/3/2013 -18/4/2013

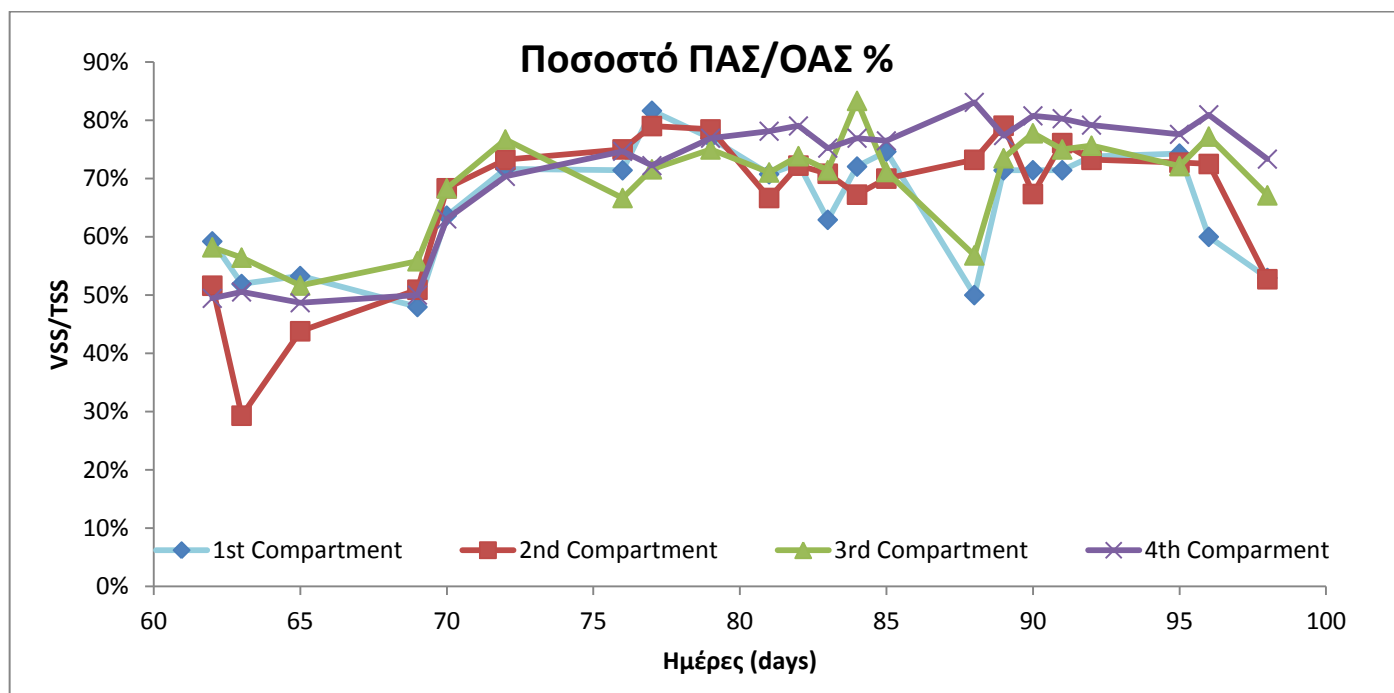




Τα διαγράμματα 35-40 παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά με τα αντίστοιχα διαγράμματα 29-34. Όμως, στην περίπτωση των ΠΑΣ, στα αρχικά στάδια δεν παρατηρείται αύξηση και σε όλα τα διαμερίσματα (ίσως το 4^ο διαμέρισμα παρουσιάζει μερικές αυξομειώσεις) η τιμή σταθεροποιείται τις τελευταίες μέρες δειγματοληψίας. Η σταθεροποίηση αυτή οφείλεται ίσως στο γεγονός πως τα ΠΑΣ αποτελούν ένα μέτρο των οργανικών στερεών, δηλαδή της βιομάζας. Η βιομάζα οργανώνεται με το πέρασ ορισμένης χρονικής περιόδου σε βιοκροκίδες, οι οποίες καθιζάνουν στο πυθμένα του αντιδραστήρα. Κατά την ανοδική ροή της τροφοδοσίας διάμεσου της κλίνης στερεών που έχει σχηματιστεί στο πυθμένα, πιο εύκολο είναι να παρασυρθούν τα ανόργανα στερεά (μη πτητικά στερεά, τα οποία αποτελούν μέρος των ΟΑΣ) παρά τα συσσωματωμένα ΠΑΣ (οργανικά στερεά). Επομένως, έπειτα από μια συγκεκριμένη περίοδο σταθεροποίησης, η συγκέντρωση των οργανικών στερεών (δηλαδή των ΠΑΣ) παραμένει σταθερή.

Την παραπάνω ανάλυση επιβεβαιώνουν τα διαγράμματα όπου παρουσιάζεται το ποσοστό των ΠΑΣ συναρτήσει των ΟΑΣ για κάθε διαμέρισμα συναρτήσει του χρόνου.

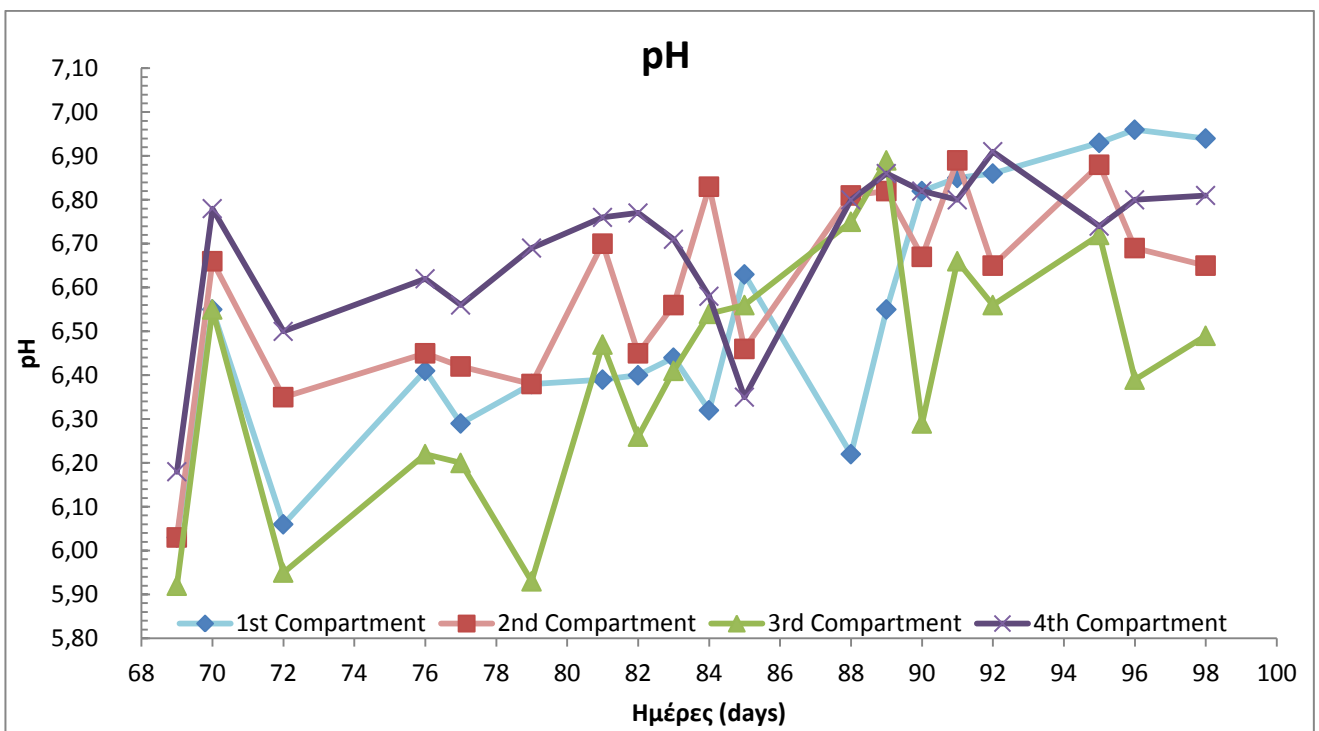
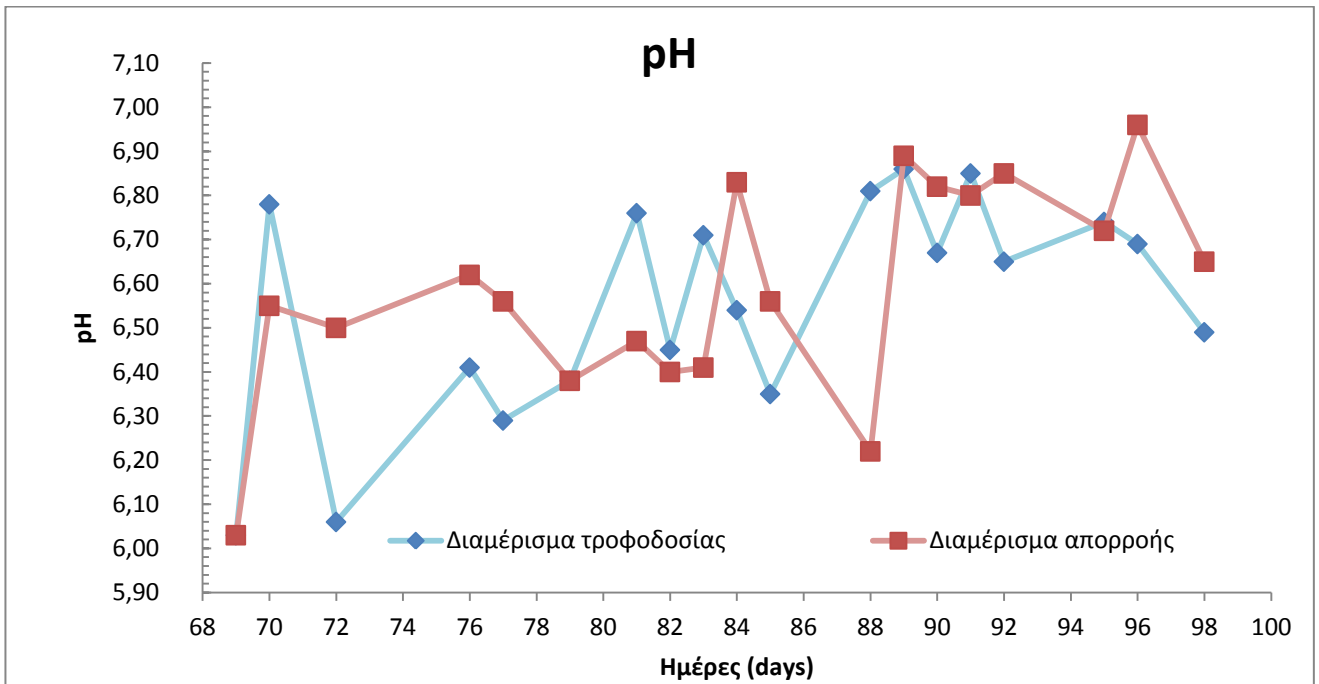
Διαγράμματα 41: Ποσοστό των ΠΑΣ συναρτήσει των ΟΑΣ για κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 12/3/2013 -18/4/2013



Στο παραπάνω διάγραμμα είναι εμφανής η αύξηση του ποσοστού ΠΑΣ/ΟΑΣ από την 69^η ημέρα του πειράματος και έπειτα. Η αύξηση αυτή του ποσοστού σημαίνει την αύξηση του ποσοστού του κύριου όγκου των οργανικών στερεών σε σχέση με τα ανόργανα, δηλαδή του ποσοστού βιομάζας στην υγρή φάση του αντιδραστήρα. Αρχικά το ποσοστό λάμβανε χαμηλές τιμές, καθώς ο αντιδραστήρας βρισκόταν ακόμα σε φάση προσαρμογής σε τροφοδοσία με σχεδόν τετραπλάσιο διαλυτό ΧΑΟ. Από το παραπάνω διάγραμμα εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο αντιδραστήρας ολοκληρώνει την προσαρμογή του και την ολοκλήρωση του σχηματισμού του κύριου όγκου των συσσωματωμάτων την 72^η μέρα, ημέρα όπου η τιμή του ποσοστού διατηρεί την υψηλή τιμή της (εκτός από σημειακές πτώσεις, που πιθανώς οφείλονται σε πειραματικά σφάλματα).

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε και μέτρηση και παρακολούθηση της εξέλιξης της τιμής του pH για το εκάστοτε διαμέρισμα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο παρακάτω διάγραμμα:

Διαγράμματα 42-43: Τιμές pH για το κάθε διαμέρισμα για την περίοδο 19/3/2013-18/4/13



Στο άνωθι διάγραμμα παρατηρείται μια αυξητική τάση της τιμής του pH προς τις τιμές ουδέτερου pH, δηλαδή τις άριστες συνθήκες ανάπτυξης των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Αρχικά η τιμή του pH ήταν χαμηλή, λόγω του χαμηλού pH της τροφοδοσίας και της μη προσαρμογής του αντιδραστήρα στην αλλαγή. Στη συνέχεια, όταν η μικτή καλλιέργεια μεθανογόνων μικροοργανισμών άρχισε να προσαρμόζεται και να επηρεάζει το περιβάλλον

του αντιδραστήρα, ανεβάζοντας την τιμή του pH κοντά στο 7. Η συνεχής προσθήκη τροφοδοσίας και τα μεταβολικά και ενδιάμεσα προϊόντα της μεταβολικής δραστηριότητας των μεθανογόνων μικροοργανισμών (πτητικά λιπαρά οξέα, διτανθρακικό οξύ, οξικό οξύ) κατέβαζε τη τιμή του pH. Η τάση αυτή αντισταθμίστηκε με τη προσθήκη ορισμένων γραμμαρίων $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Η προσθήκη $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ πραγματοποιήθηκε σε μικρές ποσότητες, για την αποφυγή τυχόν φαινομένων παρεμπόδισης της χώνευσης από ιόντα αμμωνίου.

5. Μοντελοποίηση με χρήση του λογισμικού AQUASIM

Για τη μοντελοποίηση της διεργασίας του PABR χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο δύο καταστάσεων μέσω του λογισμικού AQUASIM.

5.1. Το Λογισμικό AQUASIM

Το λογισμικό AQUASIM αναπτύχθηκε στο Ομοσπονδιακό Πολυτεχνείο της Ζυρίχης, Ελβετία (Eidgenössische Technische Hochschule, ETH, Zürich) και συγκεκριμένα στο Ομοσπονδιακό Ινστιτούτο της Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Ελβετία (EAWAG). Το πρόγραμμα αυτό αναπτύχθηκε από τους Reichert και συνεργάτες (Reichert 1994,1995,1998) και η χρήση του αφορά την προσομοίωση υδατικών συστημάτων. Η πρώτη έκδοση του λογισμικού (AQUASIM 1.0.) χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά για τους σκοπούς του Ινστιτούτου. Η δεύτερη έκδοση (AQUASIM 1.0.0.1.) είναι διαθέσιμη για το ευρύ κοινό μέσω της ιστοσελίδας του ινστιτούτου.

Το λογισμικό περιέχει ένα σύστημα συνήθων διαφορικών, μερικών διαφορικών και αλγεβρικών εξισώσεων. Η επίλυση των εξισώσεων πραγματοποιείται με τη χρήση του αλγορίθμου DASSL (Petzold 1983).

5.2. Απλοποιημένο μοντέλο δύο καταστάσεων

Τα τελευταία 30 χρόνια έχουν αναπτυχθεί αρκετά μαθηματικά μοντέλα για την περιγραφή της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης. Στην προσπάθεια αυτή, αναπτύχθηκαν μαθηματικά μοντέλα τα οποία ήταν απλά είτε πιο πολύπλοκα. Ένα από τα πιο αξιόπιστα μοντέλα που περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι το Anaerobic Digestion Model No1 (ADM1) (IWA 2002) Το μοντέλο αυτό όμως, έχει ένα αρκετά μεγάλο αριθμό διαφορικών και αλγεβρικών εξισώσεων και είναι πολύπλοκο στην χρήση του. Για το

λόγο αυτό, στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε ένα απλοποιημένο μοντέλο δύο καταστάσεων.

Για την ανάπτυξη του απλοποιημένου μοντέλου έγιναν οι παρακάτω υποθέσεις (Σαβογλίδης, 2010):

- Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από ένα μοντέλο δύο καταστάσεων, το οποίο υποθέτει κατανάλωση ενός θρεπτικού υποστρώματος για την παραγωγή βιομάζας.

- Τα βήματα της διάσπασης της σωματιδιακής οργανικής ύλης και της υδρόλυσης των μακρομορίων στα αντίστοιχα μονομερή τους, παρακάμπτονται λόγω χρήσης συνθετικού αποβλήτου γλυκόζης.

- Ως υπόστρωμα θεωρείται το συνολικό διαλυτό COD, s .

- Κατά τη διεργασία καταναλώνεται το θρεπτικό υπόστρωμα (διαλυτό COD) για την ανάπτυξη της βιομάζας και την ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου.

- Η ανάπτυξη της βιομάζας ακολουθεί κινητική τύπου Monod, που περιγράφεται από τους μαθηματικούς τύπους της Εξίσωσης 8

Εξίσωση 8: Κινητική Monod

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S} \quad (8)$$

μ : ρυθμός ανάπτυξης μικροοργανισμών (g βιομάζας/L · h⁻¹)

μ_{\max} : μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης (h⁻¹)

K_s : σταθερά κορεσμού (g υποστρώματος/L)

S : υπόστρωμα (g υποστρώματος/L)

- Η συγκέντρωση της βιομάζας x συμπίπτει με την συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών στον αντιδραστήρα.

Βασικές εξισώσεις μοντέλου

Για μοντέλο που δε λαμβάνει υπόψη του το θάνατο της βιομάζας οι δύο βασικοί ρυθμοί (κινητική Monod) είναι οι εξής (Εξισώσεις 9-10):

Εξισώσεις 9-10: Ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος και ρυθμός ανάπτυξης βιομάζας για την αναερόβια χώνευση (κινητική Monod).

$$r_x = \mu \cdot X = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S} \cdot X \quad (9)$$

$$r_s = \frac{-\mu \cdot X}{Y_{x/s}} = \frac{-1}{Y_{x/s}} \cdot \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S} \cdot X \quad (10)$$

x: Συγκέντρωση βιομάζας στον αντιδραστήρα PABR (g/L)

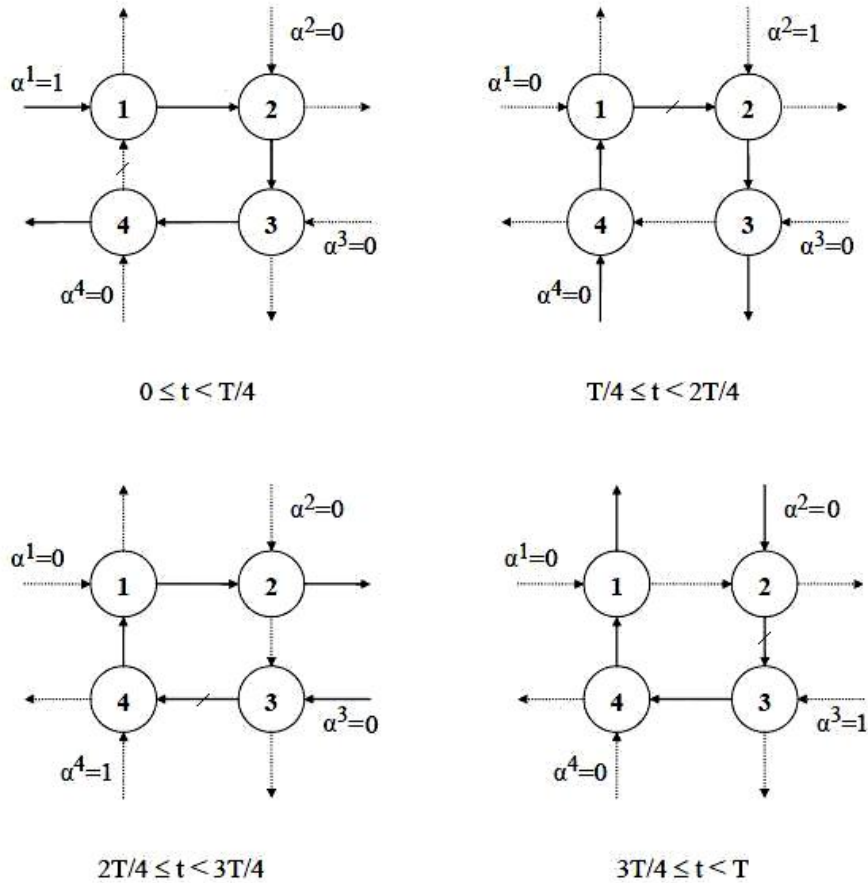
5.3. Εκτίμηση παραμέτρων του μοντέλου από τα αποτελέσματα του PABR

Με τη χρήση του λογισμικού AQUASIM, κατασκευάζεται το μοντέλο προσομοίωσης του αντιδραστήρα PABR. Σε αυτό το μοντέλο, οι χρησιμοποιήθηκαν διαφόρων τύπων μεταβλητές. Οι μεταβλητές-σταθερές (constant variables) ήταν: η συγκέντρωση του διαλυτού ΧΑΟ, ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης μ_{\max} , η σταθερά κορεσμού K_s , η εισροή αποβλήτου Q_{in} , η περίοδος εναλλαγής T_p , η αρχική συγκέντρωση της βιομάζας σε κάθε διαμέρισμα του αντιδραστήρα $x_{αρχικό}$ και η σταθερά παραγωγής βιομάζας $Y_{x/s}$. Οι ρυθμοί παραγωγής βιομάζας και κατανάλωσης ΧΑΟ περιγράφονται στο μοντέλο κατ' αντιστοιχία με τις Εξισώσεις 9-10.

Η προσομοίωση της διάταξης και λειτουργίας του αντιδραστήρα PABR περιγράφεται στο μοντέλο χρησιμοποιώντας εικονικά διαμερίσματα, τα οποία περιγράφουν συστήματα που μπορούν να προσεγγιστούν από μια διάταξη αντιδραστήρων πλήρους ανάμειξης (Mixed Reactor Compartments). Τα διαμερίσματα αυτά είναι τέσσερα (4) ανοδικής ροής και τέσσερα (4) καθοδικής ροής, σύνολο οκτώ. Τα διαμερίσματα καθοδικής ροής, σύμφωνα με το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε θεωρούνται αμελητέου όγκου (0.01 L) και εντός τους δε πραγματοποιείται καμία μεταβολική δραστηριότητα. Αντίθετα, στα διαμερίσματα ανοδικής ροής πραγματοποιείται η αποικοδόμηση του ΧΑΟ και η παραγωγή βιομάζας. Τα διαμερίσματα αυτά έχουν όγκο ίσο με το ένα τέταρτο του ωφέλιμου όγκου του PABR (3,3 L). Στο μοντέλο συμπεριλαμβάνονται διαμερίσματα αμελητέου όγκου τα οποία χρησιμοποιούνται στο μοντέλο για να προσομοιώσουν την τροφοδοσία (4), την σύνδεση της εξόδου του ενός διαμερίσματος με τη τροφοδοσία του επόμενου (4). Η απορροή από όλα τα διαμερίσματα συγκεντρώνεται στο διαμέρισμα συνολικής απορροής του αντιδραστήρα, αμελητέου όγκου.

Τα άνωθι διαμερίσματα συνδέονται στο μοντέλο με τη χρήση εικονικών συνδέσεων (links). Η συνδεσμολογία του PABR προσομοιώθηκε με τον εξής τρόπο: Στο διαμέρισμα αμελητέου όγκου που προηγείται της εισόδου κάθε βασικού διαμερίσματος του PABR, εισάγεται η τροφοδοσία. Εν συνεχεία, η τροφοδοσία προωθείται στο τμήμα καθοδικής ροής του εκάστοτε διαμερίσματος, το οποίο είναι συνδεδεμένο με το αντίστοιχο τμήμα ανοδικής ροής. Το ρεύμα εξόδου του διαμερίσματος (το οποίο εξέρχεται του τμήματος ανοδικής ροής) στη συνέχεια εισέρχεται στο διαμέρισμα αμελητέου όγκου που συνδέει την έξοδο του διαμερίσματος με το διαμέρισμα συνολικής απορροής του αντιδραστήρα. Με τη χρήση διακλάδωσης (bifurcation), το ρεύμα εξόδου από το διαμέρισμα χωρίζεται σε δύο ρεύματα: το ένα μέρος προς το διαμέρισμα αμελητέου όγκου που προηγείται της εισόδου του επόμενου (κατά φορά των δεικτών του ρολογιού) διαμερίσματος του αντιδραστήρα και το άλλο μέρος προς το διαμέρισμα συνολικής απορροής. Εάν το διαμέρισμα του PABR είναι και το διαμέρισμα απορροής, μόνο το ρεύμα προς το διαμέρισμα συνολικής απορροής είναι ενεργό και το ρεύμα προς το επόμενο διαμέρισμα ανενεργό. Σε διαφορετική περίπτωση, συμβαίνει το αντίθετο: το ρεύμα προς την συνολική απορροή είναι ανενεργό και το ρεύμα προς το επόμενο διαμέρισμα του αντιδραστήρα ενεργό. Ποτέ δεν είναι ενεργά και τα δύο ρεύματα· μόνο το ένα κάθε φορά.

Η εναλλαγή των παραπάνω ρευμάτων, καθώς και η εναλλαγή των ρευμάτων τροφοδοσίας, πραγματοποιούνται με τη χρήση τεσσάρων μεταβλητών ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$). Οι μεταβλητές αυτές λαμβάνουν την τιμή 0 ή 1, είναι περιοδικά μεταβαλλόμενες και μεταβάλλονται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε όταν μία μεταβλητή παίρνει την τιμή 1, όλες οι άλλες λαμβάνουν τη τιμή 0. Η μεταβλητή α_1 λαμβάνει την τιμή 1 όταν $0 \leq t/T < T/4$ (όπου $T = T_{\text{switch}}$, δηλαδή η περίοδος εναλλαγής του PABR) και την τιμή μηδέν τον υπόλοιπο χρόνο. Αντίστοιχα η α_2 λαμβάνει την τιμή 1 όταν $T/4 < t/T \leq T/2$, η α_3 όταν $T/2 < t/T \leq 3 \cdot T/4$ και η α_4 όταν $3 \cdot T/4 < t/T \leq T$. Οι μεταβλητές αυτές χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο ως «διακόπτες» των ρευμάτων τροφοδοσίας και απορροής. Στο μοντέλο, τα ρεύματα τροφοδοσίας ορίζονται ως $\alpha \cdot Q_{\text{in}}$, όπου α το η αντίστοιχη μεταβλητή α για το εκάστοτε διαμέρισμα και Q_{in} ο ρυθμός τροφοδοσίας. Αντίστοιχα τα ρεύματα απορροής ορίζονται ως $\alpha \cdot Q_{\text{out}}$, όπου α εδώ η μεταβλητή α για το προηγούμενο (κατά τη φορά των δεικτών του ρολογιού) διαμέρισμα και Q_{out} ο ρυθμός απορροής. Η Εικόνα 16 εξηγεί αναλυτικά τη συνδεσμολογία του αντιδραστήρα κατά το μοντέλο.



Εικόνα 16: Συνδεσμολογία και εναλλαγή διαμερισμάτων τροφοδοσίας κατά τη διάρκεια μιας περιόδου στον PABR. Οι συνδέσεις μεταξύ των διαμερισμάτων που τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο δεν είναι ενεργές σημαίνονται με πλάγια γραμμή.

Οι μεταβλητές $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ είναι μεταβλητές που περιοδικά λαμβάνουν μια σταθερή τιμή για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Οι μεταβλητές αυτές μπορούν να αποδοθούν στο μοντέλο με τη βοήθεια είτε εντολών προγραμματισμού (εντολές if...then) είτε με τη βοήθεια έτοιμων συναρτήσεων που έχουν ενσωματωθεί στο λογισμικό του AQUASIM. Για λόγους προγραμματιστικής λογικής, η πρώτη λύση δεν ήταν εφικτή, καθώς κατά τη πραγματοποίηση της προσομοίωσης το λογισμικό παρουσίαζε δυσκολίες. Η δεύτερη λύση ήταν η χρησιμοποίηση περιοδικών εξισώσεων (όπως sin, cos, arctan) και η χρήση μετρητών. Η λύση αυτή προσφέρει μια προσέγγιση της συμπεριφοράς των μεταβλητών α . Οι εξισώσεις των μεταβλητών α είναι οι εξής:

Εξισώσεις 11-14: Εξισώσεις των μεταβλητών α

$$\alpha_1 = | 0.5 \cdot (\tanh(k_a \cdot (\text{modulo}_1 - 1) \cdot 4) + \tanh(k_a \cdot (2 - (\text{modulo}_1 - 1) \cdot 4))) |$$

$$\alpha_2 = | 0.5 \cdot (\tanh(k_a \cdot (\text{modulo}_2 - 1) \cdot 4) + \tanh(k_a \cdot (2 - (\text{modulo}_2 - 1) \cdot 4))) |$$

$$\alpha_3 = | 0.5 \cdot (\tanh(k_a \cdot (\text{modulo}_2 - 0.5) \cdot 4) + \tanh(k_a \cdot (2 - (\text{modulo}_2 - 0.5) \cdot 4))) |$$

$$\alpha_4 = | 0.5 \cdot (\tanh(k_a \cdot (\text{modulo} - 0.5) \cdot 4) + \tanh(k_a \cdot (2 - (\text{modulo} - 0.5) \cdot 4))) |$$

όπου

k_a : Παράγοντας που ρυθμίζει τη καμπυλότητα της tanh

$$\text{modulo} = t - (\theta_1 - 1) \cdot b_2 - (\theta_2 - 1) \cdot b_1$$

$$\text{modulo}_2 = t - (\theta_3 - 1.5) \cdot b_4 - (\theta_4 - 0.5) \cdot b_3$$

όπου ακόλουθα οι b_1, b_2, b_3, b_4 περιέχουν συναρτήσεις όπου επιστρέφουν μία τιμή ανάλογα με το πρόσημο της παράστασης που εισάγεται στη συνάρτηση (συναρτήσεις sign). Οι τιμές αυτών των συναρτήσεων είναι +1 (για θετικές τιμές), -1 (για αρνητικές τιμές) και 0 (για μηδενικές τιμές). Οι παραστάσεις των μεταβλητών b είναι:

Εξισώσεις 15-18: Εξισώσεις των μεταβλητών b

$$b_1 = 0.5 \cdot (\text{sign}(\sin(\pi \cdot t)) + 1)$$

$$b_2 = 0.5 \cdot (\text{sign}(\sin(\pi \cdot (t - 1))) + 1)$$

$$b_3 = 0.5 \cdot (\text{sign}(\sin(\pi \cdot (t - 1.5))) + 1)$$

$$b_4 = 0.5 \cdot (\text{sign}(\sin(\pi \cdot (t - 0.5))) + 1)$$

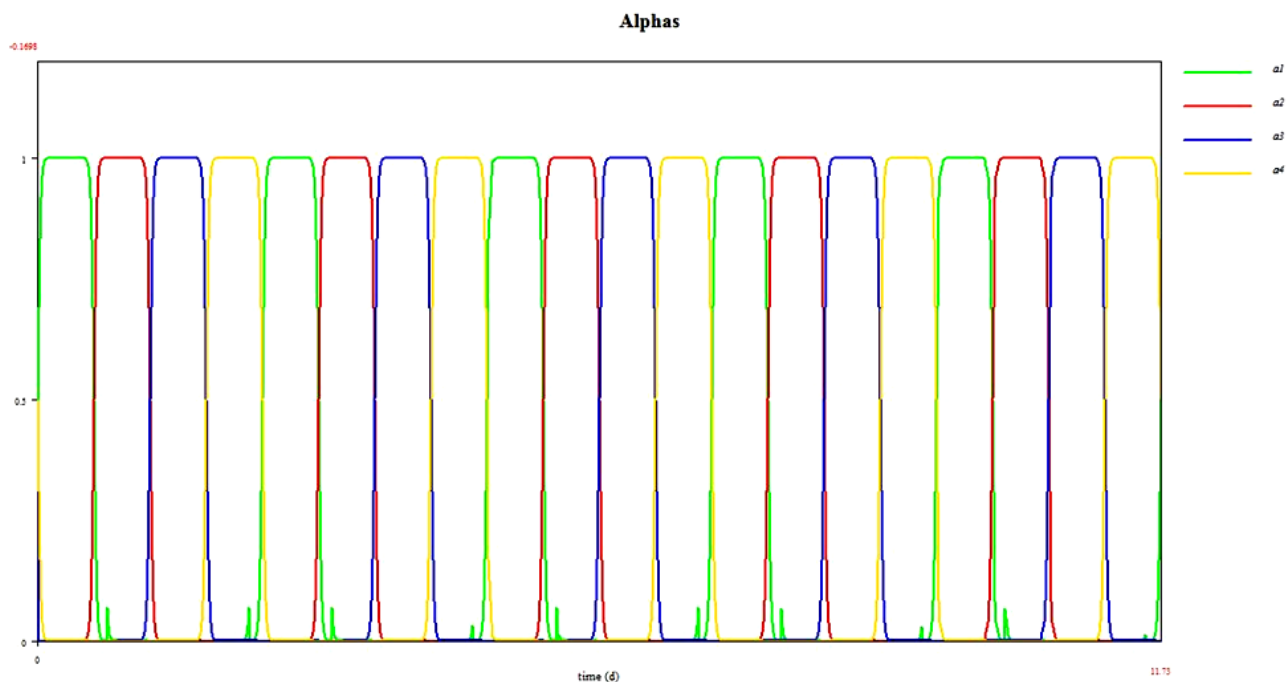
Επίσης οι μεταβλητές $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4$ είναι μεταβλητές όπου ο ρυθμός τους ορίζεται από τις παρακάτω εξισώσεις

Εξισώσεις 19-22: Ρυθμοί των μεταβλητών θ

$$\frac{d\theta_1}{dt} = 2 \cdot b_1, \quad \frac{d\theta_2}{dt} = 2 \cdot b_2, \quad \frac{d\theta_3}{dt} = 2 \cdot b_3, \quad \frac{d\theta_4}{dt} = 2 \cdot b_4$$

Οι μεταβλητές $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ απεικονίζονται στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 44)

Διάγραμμα 44: Τιμές των μεταβλητών $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ για τη διάρκεια ενός χρόνου παραμονής (10 ημέρες). Με πράσινο χρώμα απεικονίζονται οι τιμές της μεταβλητής α_1 , με κόκκινο χρώμα της α_2 , με μπλέ χρώμα της α_3 και με κίτρινο χρώμα της α_4



Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 44, οι μεταβλητές α δεν μεταπίπτουν ακαριαία από τη τιμή 1 στη τιμή 0 και αντιστρόφως, αλλά μεσολαβεί ένα ορισμένο χρονικό διάστημα όπου οι μεταβλητές α λαμβάνουν ενδιάμεσες τιμές.

5.3.1. Εκτίμηση παραμέτρων από τα δεδομένα αντιδραστήρα χωρίς κατακράτηση βιομάζας

Στο μοντέλο αυτό, χρησιμοποιούνται ως δεδομένα εισόδου τα δεδομένα του διαλυτού ΧΑΟ στη δεύτερη περίοδο λειτουργίας και τα δεδομένα του διαλυτού ΧΑΟ στη έναρξη της τροφοδοσίας. Ο ρυθμός ανάπτυξης βιομάζας, που περιγράφεται στην Εξίσωση 10, χρησιμοποιείται στο παραπάνω μοντέλο AQUASIM με τη μορφή της Εξίσωσης 23

Εξίσωση 23: Ρυθμός κατανάλωσης ΧΑΟ για την αναερόβια χώνευση με χρήση κινητικής Monod

$$r_s = \frac{-\mu \cdot X}{Y_{x/s}} = \frac{-1}{Y_{x/s}} \cdot \frac{\mu_{\max} \cdot d\text{COD}}{K_s + d\text{COD}} \cdot X \quad (23)$$

όπου dCOD: η τιμή του διαλυτού ΧΑΟ στο εκάστοτε διαμέρισμα (gΧΑΟ/L)

Για τις ανάγκες του παραπάνω μοντέλου χρειάστηκε να οριστεί μια αρχική τιμή της συγκέντρωσης της βιομάζας, $X_{\text{αρχικό}}$, που υπήρχε στον αντιδραστήρα πριν την έναρξη της δεύτερης περιόδου. Η τιμή αυτή, μαζί με τις παραμέτρους του ρυθμού ανάπτυξης της βιομάζας ($Y_{x/s}$, K_s , μ_{\max}) χρησιμοποιηθήκαν ως μεταβλητές της εκτίμησης παραμέτρων.

Αρχικά, για τις τιμές των παραμέτρων $Y_{x/s}$, K_s , μ_{max} , $x_{αρχικό}$ χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από βιβλιογραφία (Α. Dounavis, G.Savoglidis, C. Kravaris G. Lyberatos). Εν συνεχεία, κάνοντας χρήση της μεθόδου Secant (η δεύτερη επιλογή ήταν η μέθοδος Simplex), έγινε εκτίμηση παραμέτρων των άνωθι μεταβλητών και τα αποτελέσματα ήταν τα εξής:

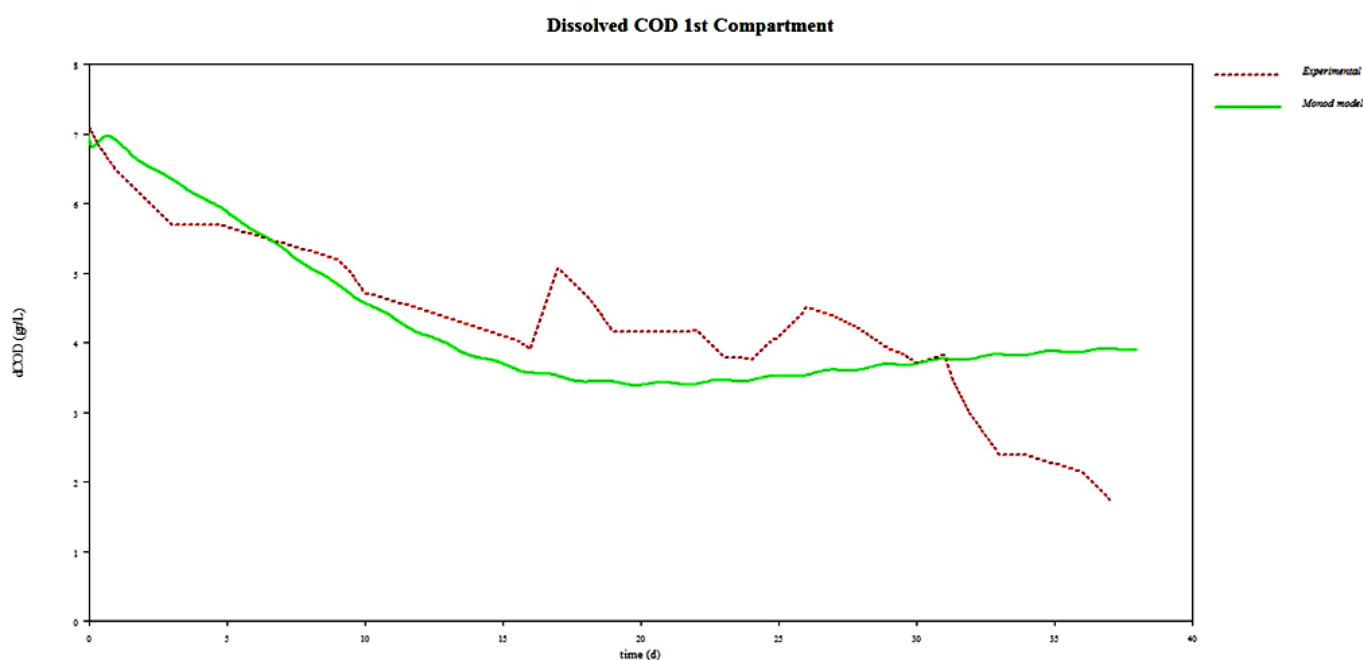
μ_{max} : 0,637 g XAO υποστρώματος $\cdot d^{-1}/g$ XAO βιομάζας

K_s : 1,54 g XAO/L

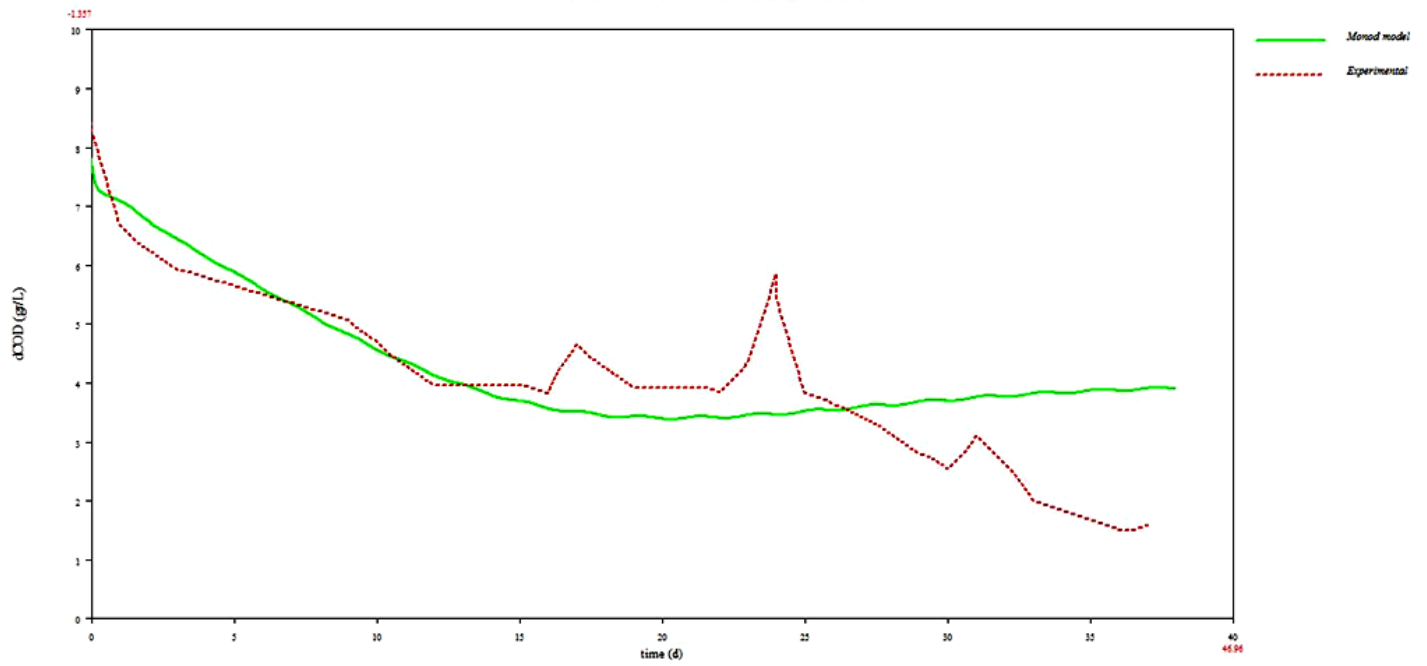
$Y_{x/s}$: 0,175 g XAO βιομάζας/g XAO υποστρώματος

$x_{αρχικό}$: 0,22 g βιομάζας/L

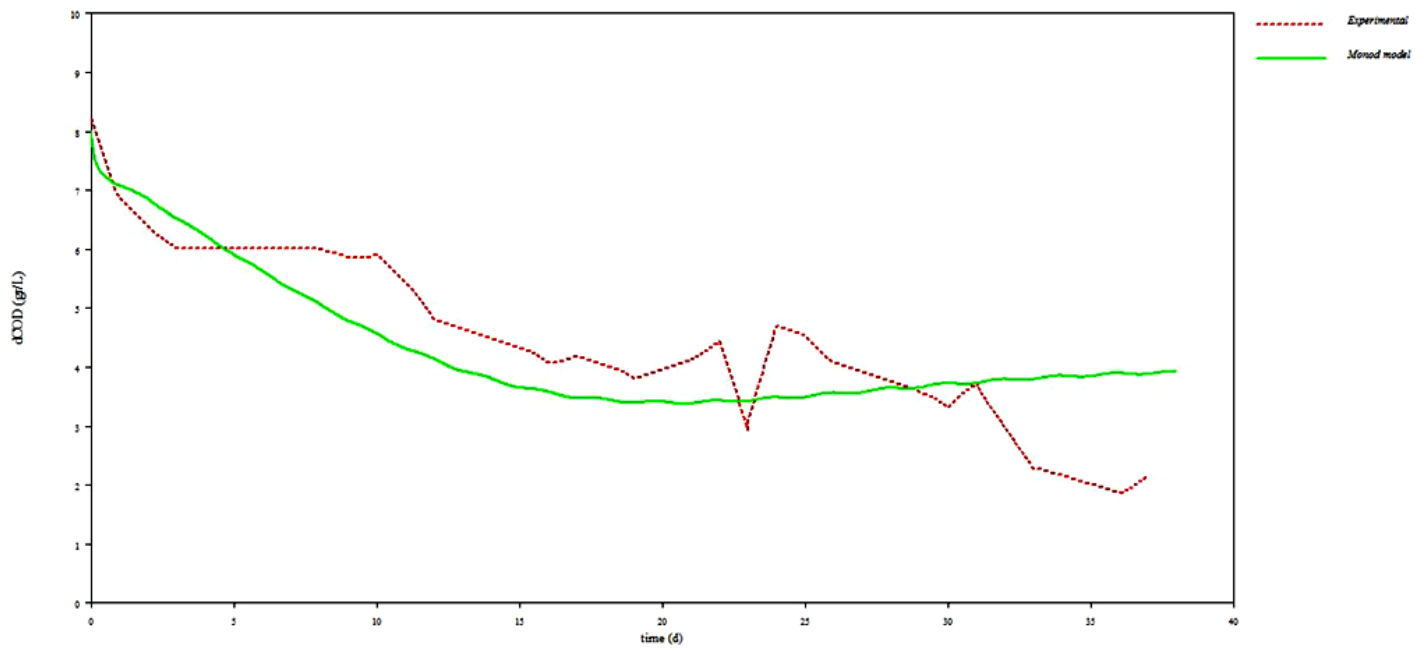
Διαγράμματα 45-48: Προσομοίωση των δεδομένων διαλυτού XAO στον αντιδραστήρα PABR για το εκάστοτε διαμέρισμα. Με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα και με πράσινη γραμμή το αποτέλεσμα της προσομοίωσης με τη χρήση του λογισμικού AQUASIM.

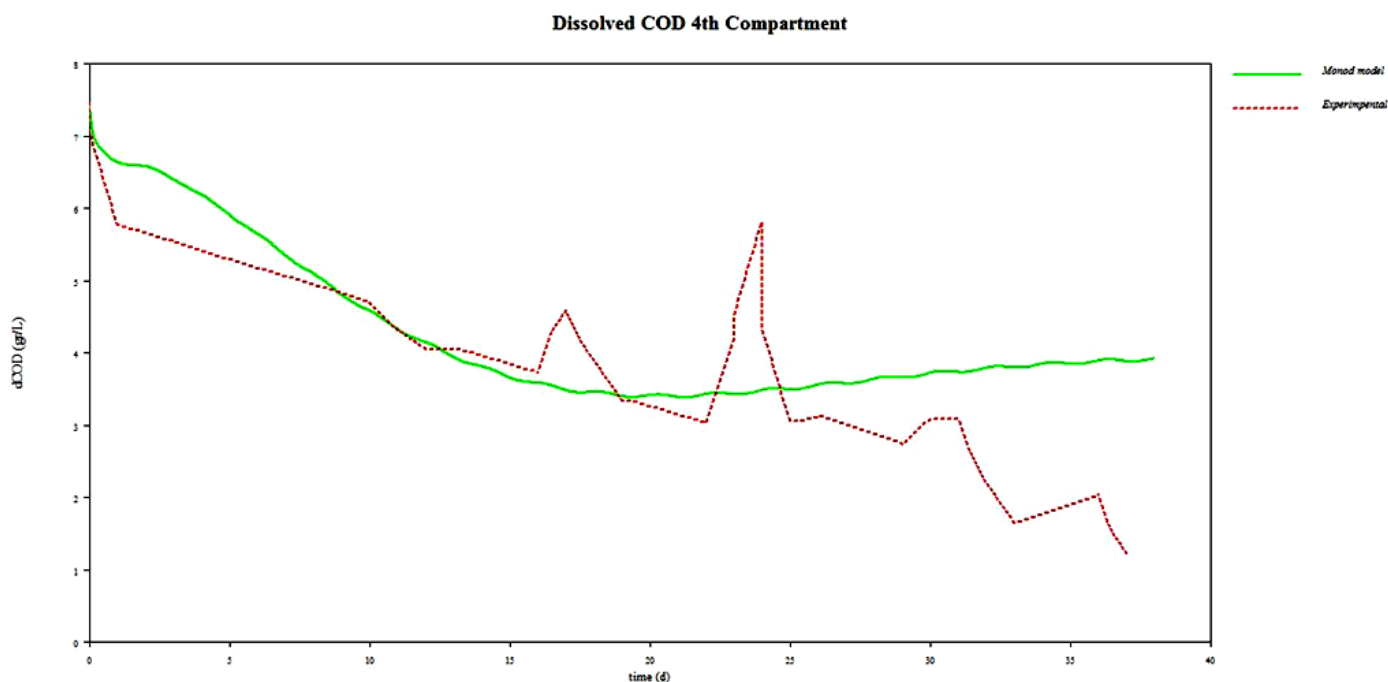


Dissolved COD 2nd Compartment



Dissolved COD 3rd Compartment





Τα παραπάνω διαγράμματα απεικονίζουν τη προσπάθεια προσαρμογής των δεδομένων του αντιδραστήρα με τη χρήση του μοντέλου δύο καταστάσεων. Όμως, η χρήση απλώς του μοντέλου δύο καταστάσεων για τη προσαρμογή των δεδομένων παρουσιάζει αστοχία, κάτι που είναι εμφανές στις τελικές τιμές των δεδομένων διαλυτού ΧΑΟ. Παρατηρώντας τα άνωθι διαγράμματα, εύλογα προκύπτει πως η τιμή του διαλυτού ΧΑΟ, σύμφωνα πάντα με το μοντέλο δύο καταστάσεων, από μία χρονική στιγμή και έπειτα (περίπου στις 17 ημέρες), διακόπτει τη πτωτική πορεία και εμφανίζει μια μικρή αυξητική τάση, ενώ η τιμή του διαλυτού ΧΑΟ σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα συνεχίζει τη πτωτική της πορεία μετά τις 17 ημέρες. Η αύξηση του διαλυτού ΧΑΟ μπορεί να οφείλεται στο γεγονός πως σύμφωνα με το μοντέλο η μεταβολική δραστηριότητα των μεθανογόνων επιβραδύνεται μετά τις 17 ημέρες, ενώ ταυτόχρονα ο αντιδραστήρας συνεχίζει να τροφοδοτείται με ΧΑΟ.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα παραπάνω διαγράμματα και τα δεδομένα, είναι εμφανές πως η χρήση του μοντέλου δύο καταστάσεων δεν επαρκεί για μια ικανοποιητική προσαρμογή των δεδομένων.

5.3.2. Εκτίμηση παραμέτρων από τα δεδομένα αντιδραστήρα με κατακράτηση βιομάζας

Η απόκλιση του μοντέλου από τα πειραματικά δεδομένα οφείλεται στο γεγονός ότι το μοντέλο του CSTR το οποίο χρησιμοποιείται δεν λαμβάνει υπ' όψιν του την υψηλή κατακράτηση βιομάζας (biomass retention) στα διαμερίσματα του PABR (I.V.Skiadas, Gavala, Lympferatos). Το ελάττωμα αυτό διορθώνεται περιλαμβάνοντας στο μοντέλο μια μεταβλητή κατακράτησης βιομάζας R_b . Η μεταβλητή αυτή χρησιμοποιήθηκε στο μοντέλο για να περιγράψει το γεγονός ότι λόγω της δημιουργίας βιοκροκίδων, ένα ποσοστό της βιομάζας κατακρατείται στον αντιδραστήρα PABR. Με αυτό τον τρόπο ο χρόνος παραμονής των στερεών υπερβαίνει κατά πολύ τον υδραυλικό χρόνο παραμονής. Στο πλαίσιο του Aquasim, σε κάθε διαμέρισμα του αντιδραστήρα δημιουργείται μια διακλάδωση (bifurcation) η οποία επέστρεφε εικονικά ένα ποσοστό της βιομάζας που εξέρχεται από την απορροή του κάθε διαμερίσματος πίσω στο διαμέρισμα. Χρησιμοποιώντας την μεταβλητή R_b ως επιπλέον μεταβλητή προσομοίωσης τα αποτελέσματα για την προσαρμογή των δεδομένων διαλυτού ΧΑΟ στο μοντέλο δύο καταστάσεων ήταν τα εξής:

$$\mu_{max}: 0,187 \text{ g ΧΑΟ υποστρώματος} \cdot \text{d}^{-1}/\text{g ΧΑΟ βιομάζας}$$

$$K_s: 0,27 \text{ gΧΑΟ/L}$$

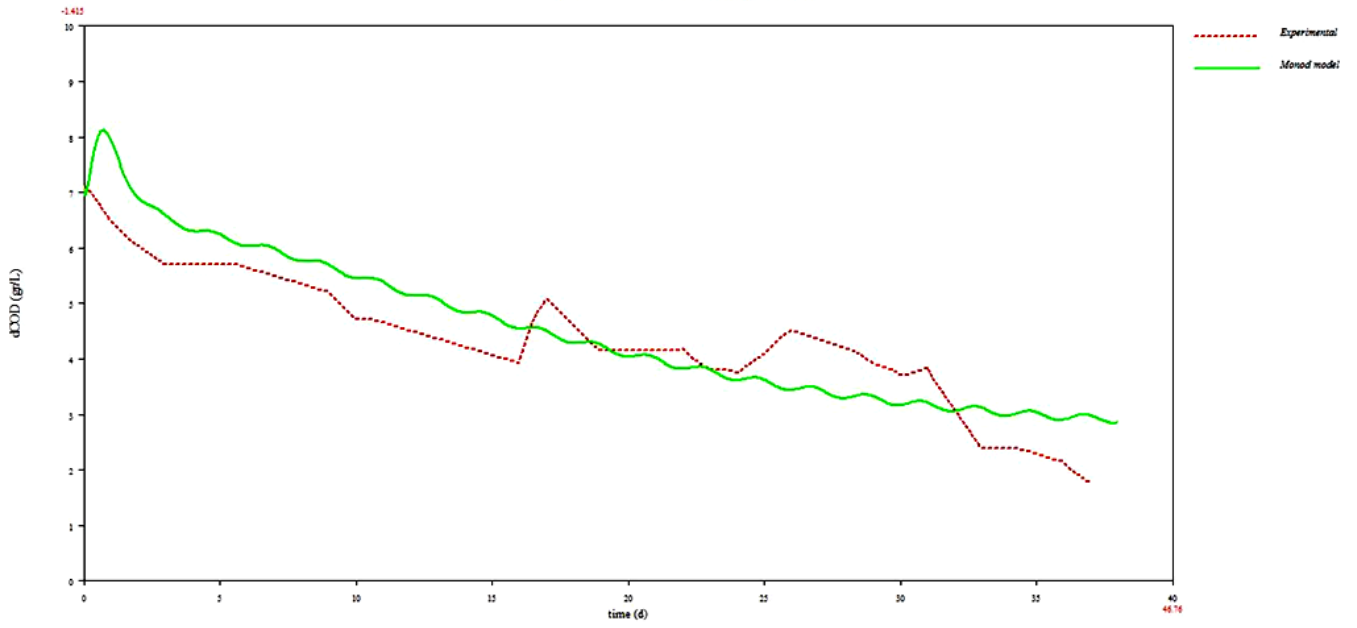
$$Y_{x/s}: 0,231 \text{ g ΧΑΟ βιομάζας/g ΧΑΟ υποστρώματος}$$

$$x_{αρχικό}: 2,85 \text{ g βιομάζας/L}$$

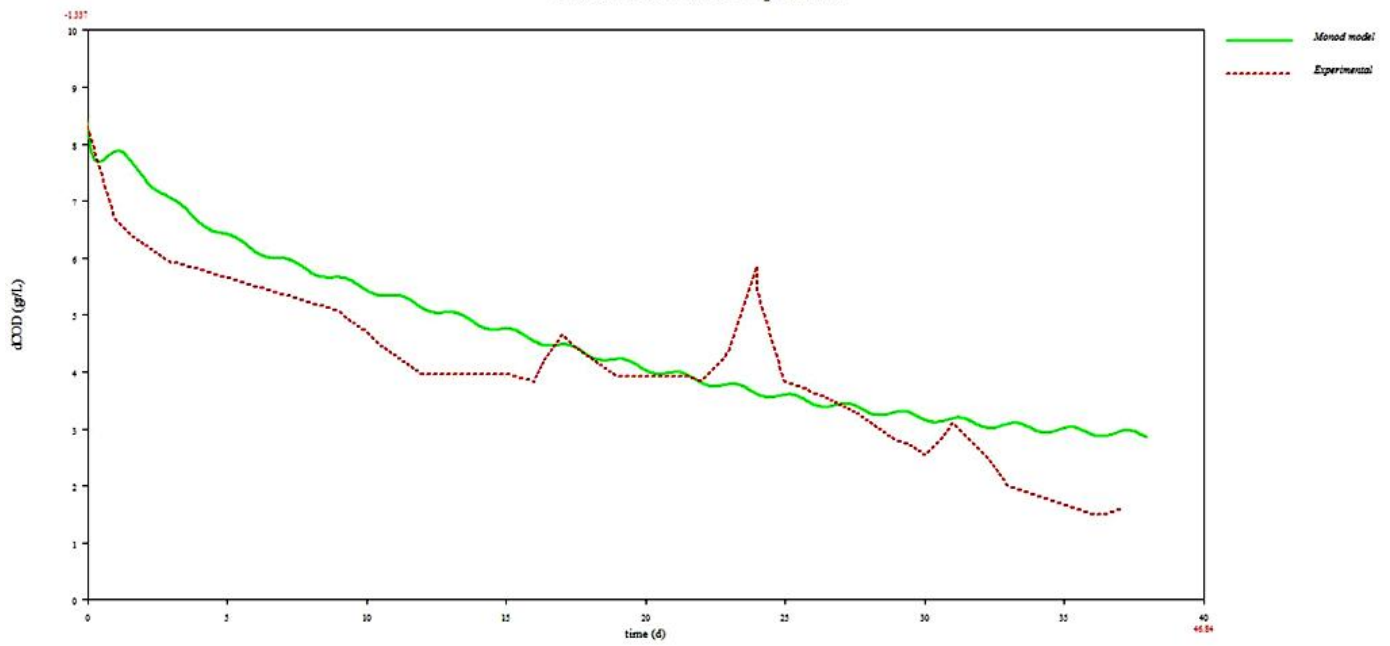
$$R_b: 0,06$$

Διαγράμματα 49-52: Προσομοίωση των δεδομένων διαλυτού ΧΑΟ στον αντιδραστήρα PABR για το εκάστοτε διαμέρισμα με την επιπλέον χρήση της μεταβλητής R_b . Με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα και με πράσινη γραμμή το αποτέλεσμα της προσομοίωσης με τη χρήση του λογισμικού AQUASIM.

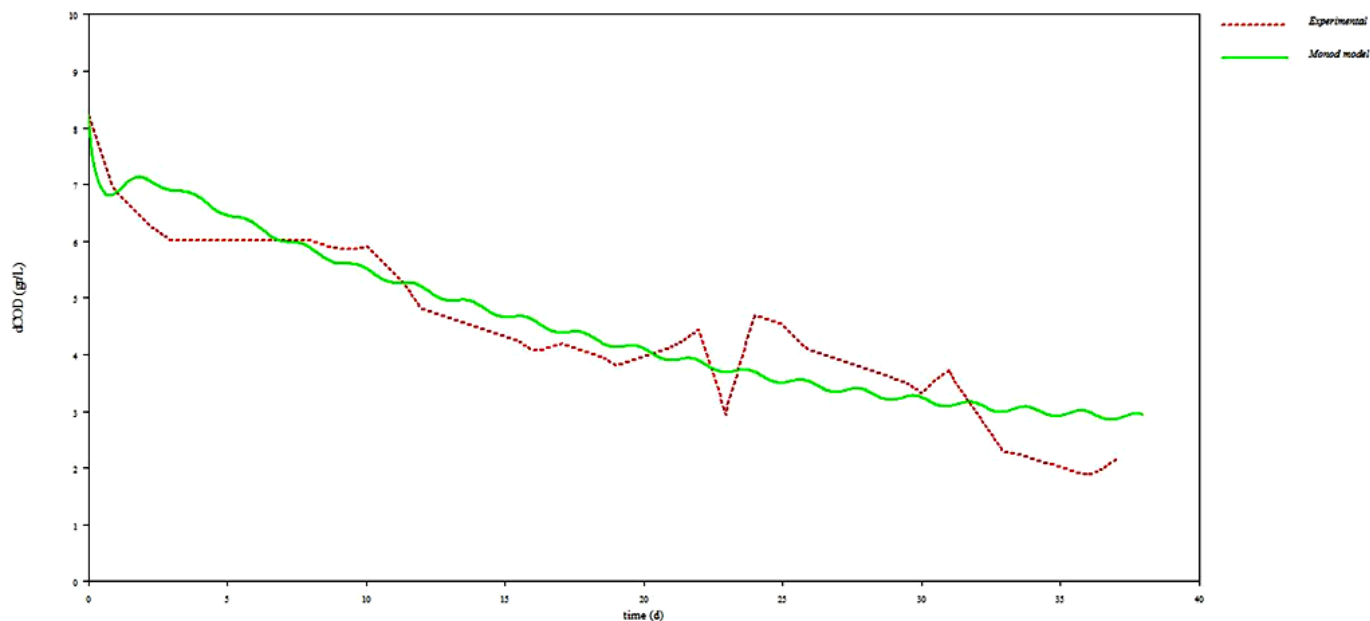
Dissolved COD 1st Compartment



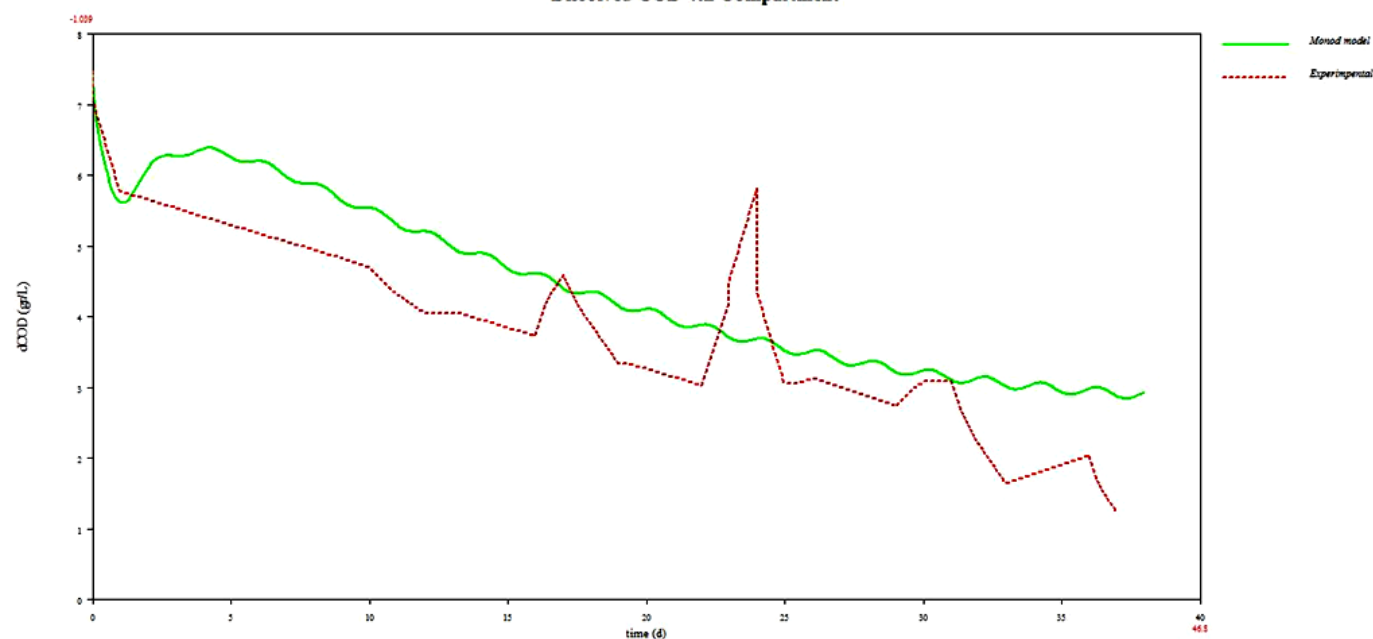
Dissolved COD 2nd Compartment



Dissolved COD 3rd Compartment



Dissolved COD 4th Compartment



Είναι εμφανές από τα παραπάνω διαγράμματα πως η προσθήκη της μεταβλητής R_b στο μοντέλο, δηλαδή η κατακράτηση της βιομάζας, βελτιώνει αισθητά την προσαρμογή των δεδομένων, και η εξίσωση που προβλέπεται από το βελτιωμένο μοντέλο προσεγγίζει τις πειραματικές τιμές με μεγαλύτερη ακρίβεια. Επίσης, το βελτιωμένο μοντέλο δεν παρουσιάζει αυξητική τάση, ακολουθώντας την συνεχή πτωτική τάση που εμφανίζουν τα πειραματικά δεδομένα. Όσον αφορά τις τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν από τη εκτίμηση παραμέτρων, είναι εμφανές πως με κατακράτηση της βιομάζας:

Ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης που προκύπτει από την εκτίμηση παραμέτρων του βελτιωμένου μοντέλου είναι μικρότερος κατά δύο φορές από τον αντίστοιχο που προκύπτει από τη εκτίμηση παραμέτρων μέσω του απλούστερου μοντέλου και πολύ πιο λογικός σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Το γεγονός αυτό δε σημαίνει πως με τη την κατακράτηση της πλειοψηφίας της εξερχόμενης μέσω της απορροής βιομάζας (94%) αλλάζει το μ_{\max} της μικτής καλλιέργειας, καθώς τη τιμή του εξαρτάται μόνο από το είδος των μικροοργανισμών και τη θερμοκρασία της, αλλά πως η κατακράτηση της βιομάζας αυξάνει τον χρόνο παραμονής των στερεών, αυξάνοντας συνάμα και τη συγκέντρωση της βιομάζας στον αντιδραστήρα. Επομένως, κατά την εκτίμηση παραμέτρων, το λογισμικό AQUASIM λαμβάνει υπ' όψιν την παραμονή της βιομάζας στον αντιδραστήρα και υπολογίζει πως θεωρητικά μια μικτή καλλιέργεια με μεγαλύτερο SRT μπορεί να αποικοδομήσει με τον ίδιο τρόπο την δεδομένη οργανική φόρτιση, ακόμα και με μικρότερη τιμή μ_{\max} .

Το $Y_{x/s}$, η σταθερά παραγωγής βιομάζας, είναι ο συντελεστής που συνδέει τον ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών με το ρυθμό κατανάλωσης του υποστρώματος. Εφόσον ο ρυθμός κατανάλωσης του υποστρώματος ($\mu \cdot X$) στο βελτιωμένο μοντέλο έχει μικρότερη τιμή, το $Y_{x/s}$ μειώνεται ώστε ο ρυθμός παραγωγής βιομάζας ($\mu \cdot X / Y_{x/s}$) να είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους. Είναι εμφανές πως η τιμή του $Y_{x/s}$ μειώνεται περίπου στο μισό, απότοκος της κατακράτησης βιομάζας. Όπως αναφέρθηκε, η τιμή του $Y_{x/s}$ δεν αλλάζει για την μικτή καλλιέργεια, καθώς εξαρτάται μόνο από την στοιχειομετρία της μικροβιακής μετατροπής, καθώς όμως έχει τεθεί ως μεταβλητή διαθέσιμη για εκτίμηση παραμέτρων, το λογισμικό αυτόματα προσαρμόζει την τιμή για να προσεγγίσει όσο το δυνατόν καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Εδώ η μικρότερη τιμή του $Y_{x/s}$ υποδηλώνει ότι η τιμή του κλάσματος των ηλεκτροϊσοδύναμων του υποστρώματος που χρησιμοποιούνται για τη κυτταρική σύνθεση (f_s), είναι πολύ μικρό, μιας και όπως αναφέρθηκε η ανάγκη για βιομάζα καλύπτεται από την κατακράτησή της.

Η τιμή της K_s σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή που προκύπτει από το μοντέλο χωρίς κατακράτηση βιομάζας είναι αρκετά χαμηλότερη. Το γεγονός αυτό συμβαίνει διότι ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης μ_{\max} , που προκύπτει από την εκτίμηση παραμέτρων είναι μικρότερος. Η K_s ορίζεται ως η συγκέντρωση του ρυθμο-καθοριστικού υποστρώματος (ολικό διαλυτό ΧΑΟ) όπου $\mu = \mu_{\max}/2$ (Shuler, Kargi, 2005). Καθώς, η τιμή του μ_{\max} είναι χαμηλότερη, η συγκέντρωση του ΧΑΟ όπου $\mu = \mu_{\max}/2$ είναι μικρότερη από εκείνη του προηγούμενου μοντέλου, και επομένως και η K_s θα είναι αντίστοιχα χαμηλότερη.

Αναφορικά με την αρχική συγκέντρωση της βιομάζας στα διαμερίσματα του αντιδραστήρα, $X_{αρχικό}$, η τιμή που προβλέπεται από το βελτιωμένο μοντέλο είναι φυσιολογικά υψηλότερη, καθώς το 94% της βιομάζας κατακρατείται στον αντιδραστήρα.

6. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική εργασία

Σκοπός της παρούσης διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της λειτουργίας (απομάκρυνση διαλυτού και ολικού ΧΑΟ, συγκέντρωση ΟΑΣ και ΠΑΣ) του περιοδικού αναερόβιου αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR), όταν χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα μείγμα από απόβλητα βιομηχανίας βρεφικών τροφών. Επίσης, μέρος της εργασίας ήταν και η κατάστρωση μοντέλου για την προσομοίωση των δεδομένων που ελήφθησαν από την λειτουργία του αντιδραστήρα.

Η τροφοδοσία που εισήχθη στον αντιδραστήρα κατά τη 1^η φάση του τιμή αρχικού ολικού ΧΑΟ 14 ± 1 g/L και αρχικού διαλυτού ΧΑΟ 3 ± 1 g/L και στο εκάστοτε διαμέρισμα απορροής παρουσιάζει ελάχιστη τιμή ολικού ΧΑΟ $3,4 \pm 1$ g/L (ποσοστό απομάκρυνσης ΧΑΟ 75,7%) και διαλυτού ΧΑΟ $3,1 \pm 1$ g/L. Σε αυτή τη φάση η απομάκρυνση του ΧΑΟ δεν είναι σημαντική και οι τιμές του ΧΑΟ στα διαμερίσματα παρουσίαζαν αυξομείωση, καθώς ο αντιδραστήρας βρίσκεται σε φάση προσαρμογής. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνουν και τα αποτελέσματα των ΠΑΣ, ΟΑΣ όπου η μέγιστη συγκέντρωση στα διαμερίσματα ήταν 0,21 και 0,49 αντίστοιχα.

Στη 2^η φάση, η συγκέντρωση του αρχικού ολικού ΧΑΟ παρέμεινε 14 ± 1 g/L και αρχικού διαλυτού ΧΑΟ ανέβηκε στα 11 ± 1 g/L. Σε αυτή τη φάση επιτεύχθηκε αρκετά μεγαλύτερη απομάκρυνση ΧΑΟ, που έφτανε στο 87% για το ολικό ΧΑΟ και στο 89% για το διαλυτό ΧΑΟ σε ορισμένα διαμερίσματα. Παρ' όλη την αύξηση της απομάκρυνσης του ΧΑΟ, η απομάκρυνση ποτέ δεν ξεπερνάει το 90%, ούτε φτάνει τα επιθυμητά επίπεδα του 98-99% (Stamatelatos, Skiadas, Lyberatos, 2002). Επιπρόσθετα, οι τιμές του ΧΑΟ στην αρχή κάθε περιόδου εναλλαγής (περίοδος εναλλαγής ίση με 2 ημέρες) δε συμπίπτουν με τις αντίστοιχες του τέλους της ίδιας περιόδου, επομένως ο αντιδραστήρας δεν έχει φτάσει σε Σταθερή Περιοδική Κατάσταση (SPS, Stable Periodic State, Skiadas and Lyberatos). Επομένως, ο αντιδραστήρας PABR, στη διάρκεια των τριών αυτών μηνών, δεν είχε φτάσει σε μια λειτουργική κατάσταση όπου η απομάκρυνση του ΧΑΟ να παραμένει σταθερή και γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τη λειτουργία του αντιδραστήρα.

Αναφορικά με τη μοντελοποίηση, στη παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα απλοποιημένο μοντέλο, βασισμένο στο μοντέλο δύο καταστάσεων (Σαβογλίδης, 2010), για την εκτίμηση παραμέτρων των μεταβλητών του μοντέλου και τη συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων του ολικού διαλυτού ΧΑΟ. Τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά, παρόλο που το μοντέλο δεν ακολουθούσε τη πορεία των πειραματικών δεδομένων τις τελευταίες μέρες της 2^{ης} φάσης. Η προσθήκη μιας ακόμα παραμέτρου, της R_b , η οποία αντιπροσώπευε το ποσοστό της βιομάζας που δεν κατακρατείται στον PABR, βελτίωσε αισθητά τα αποτελέσματα, ιδιαίτερα της τελευταίας μέρες του πειράματος. Η προσθήκη της R_b στο μοντέλο αντιπροσώπευε το γεγονός που το μοντέλο αντιδραστήρα τύπου CSTR αγνοούσε: τη παρακράτηση βιομάζας στα διαμερίσματα του PABR.

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία προσπάθησε να αναλύσει τη πολύπλοκη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης αποβλήτων με τη χρήση αντιδραστήρα PABR. Ο PABR είναι ένας ταχύρρυθμος αντιδραστήρας με πολλές προοπτικές στη χρήση επεξεργασίας αποβλήτων και παραγωγής βιοαερίου. Στο μέλλον θα μπορούσε να μελετηθεί η ικανότητα παραγωγής βιοαερίου ή απόδοση σε μεθάνιο του PABR με χρήση των βρεφικών τροφών ως τροφοδοσίας, που λόγω τεχνικών προβλημάτων δεν μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία. Ένα ενδιαφέρον κομμάτι έρευνας είναι και η παρακολούθηση (monitoring) της παραγωγής ενδιάμεσων μεταβολικών προϊόντων, όπως τα οξικό, βουτυρικό και προπιονικό οξύ (Stamatelatos, Vavilin, Lyberatos), προϊόντα που επηρεάζουν τόσο τη λειτουργία του αντιδραστήρα όσο και τη παραγωγή βιοαερίου. Τέλος, μια ενδιαφέρουσα προοπτική για την αναερόβια χώνευση με τη χρήση του αντιδραστήρα PABR θα ήταν η χρήση ως τροφοδοσίας αποβλήτων από άλλες πηγές εκτός αυτών που έχουν μελετηθεί (π.χ. αποβλήτων ελαιοτριβείου, απόβλητα τυροκομείου) όπως απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανίες επεξεργασίας κρεάτων και πουλερικών, βιομηχανίες παρασκευής έτοιμων τροφών κ.α.

Βιβλιογραφία

Ahring Birgitte K. (2003), *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, Biomethanion I*, Springer, 60-90

Appels Lise, Jan Baeyens, Jan Degève, Raf Dewil (2008), Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, *Progress in Energy and Combustion Science* Vol. 34 ,755–781

Arvanitoyannis Ioannis S. (2008), Potential and Representatives for Application of Environmental Management System (EMS) to Food Industries, *Waste Management for the Food Industries*, 6-12

Batstone D.J., J. Keller, I. Angelidaki, S.V. Kalyuzhnyi, S.G. Pavlostathis, A. Rozzi, W.T.M. Sanders, H. Siegrist and V.A. Vavilin (2002), The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1), *Water Science and Technology* Vol 45 No 10, 65–69

Bitton Gabriel (2005), *Wastewater microbiology-3rd edition*, John Wiley & Sons, Inc., 345-371

Βλυσίδης Α. και Γ.Λυμπεράτος (2011), *Περιβαλλοντική Μηχανική Μέρος III: Επεξεργασία στερεών και ημιστερεών αποβλήτων*, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα

Butcher G. J. (1989), *Experiences with Anaerobic Digestion of Wheat Starch Processing Waste*, *International Biodeterioration*

Γρηγοροπούλου Ε. και Γ.Λυμπεράτος (2011), *Περιβαλλοντική Μηχανική Μέρος II: Επεξεργασία υγρών αποβλήτων*, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα

Deublein Dieter ,Angelika Steinhauser (2008), *Biogas from Waste and Renewable Resources*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 66,74, 93-127,129-137

Foresti Eugenio, Marcelo Zaiat and Marcus Vallero (2006), Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: Consolidated applications, new trends, perspectives, and challenges, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* Vol. 5, 3–19

Foxon K.M., S Pillay, T. Lalbahadur, N. Rodda, F. Holder and CA Buckley (2004), The anaerobic baffled reactor (ABR): An appropriate technology for on-site sanitation, *Water SA* Vol. 30 No. 5

Gerardi, Michael H. (2003). *The microbiology of anaerobic digesters*, John Wiley & Sons, Inc, 3-59, 85-117

Ghosh S. , J. P. Ombergt and P. Pipyn (1985), Methane production from industrial wastes by two-face anaerobic digestion, *Water Research*. Vol. 19, No. 9., 1083-1088

Habeeb S. A., AB. Aziz Bin Abdul Latiff , Zulkifli Bin Ahmad (2010), A Review on Properties of the Digestion Process in the Up-Flow Anaerobic Sludge Bed (UASB) Reactor, *Canadian Journal on Environmental, Construction and Civil Engineering* Vol. 1, No. 3, 58-61

Hall E.R. (1992), Anaerobic treatment of wastewaters in suspended growth and fixed film processes, In: *Water Quality Management Library*, Ed. Malina, J.F. and Pohland, F.G., Technomic Publishing Company

Husain A (1998), Mathematical models of the kinetics of anaerobic digestion-a selected review *Biomass and Bioenergy*, Vol. 14, Nos. 5/6, 561-571

Kosseva Maria R. (2009), *Advances in Food and Nutrition Research*, *Advances in Food and Nutrition Research*, Volume 58, 58-69

Lauwers Joost, Lise Appels, Ian P. Thompson, Jan Degrève, Jan F. Van Impe, Raf Dewil (2013), Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations, *Progress in Energy and Combustion Science* 39,383-402

Lawrence A. W. , McCarty P. L. (1967) Kinetics of methane fermentation in anaerobic wastetreatment. Technical Report No. 75, Stanford University, Stanford, California.

Lettinga, G. (1995), Anaerobic digestion and wastewater treatment systems, *Antonie van Leeuwenhoek* 67, 3-28,.

Lettinga G. and Hulshoff P. L. W. (1991). UASB-process design for various types of wastewaters. *Water Science and Technology*, 24, 87-107.

Lyberatos G. L, H.N. Gavala and A. Stamatelatou (1997), An integrated approach for management of agricultural industries wastewaters, *NonlinearAnalysis, Theoq Methods & Applications*, Vol. 30, No. 4, 2341-2351.

Malina Joseph F., Jr. Frederick G. Pohland (1992), Design of Anaerobic Processes for the treatment of Industrial and Municipal Wastes, *Water Quality Management Library*, Volume 7, 107-111

Maya-Altamira L., A. Baun, I. Angelidaki, J.E. Schmidt (2008), Influence of wastewater characteristics on methane potential in food-processing industry wastewaters, *Water Research* Vol. 42 ,2195 – 2203

Metcalf & Eddy, Inc. (2006), “Μηχανική υγρών αποβλήτων, Επεξεργασία & Επαναχρησιμοποίηση”, 4η έκδοση, Τόμος Α, Εκδόσεις Τζιόλα

Mudrack Klaus, Sabine Kunst (1988), Biologie die Abwassereinigung, 2nd edition, Gustav Fisher Verlag, Stuttgart

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

Νταρακάς Ευθύμιος (2010), Διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Pavlostathis Spyros and James M. Gossett (1998), A Kinetic Model for Anaerobic Digestion of Biological Sludge, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 28, 1519-1530

Rittman B. E. and McCarty P. L. (2001). Environmental Biotechnology: Principles and applications, McGraw-Hill.

Tarbox.M (1993), EFFLUENTS FROM FOOD PROCESSING/Composition and Analysis, Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition, 1991-1994

Torkian, A., Eqbali, A., and Hashemian, S. J. (2003). The effect of organic loading rate on the performance of UASB reactor treating slaughterhouse effluent

Toerien D. F. and W. H. J. Hattingh (1969), Anaerobic digestion I. The microbiology of anaerobic digestion, Water Research Pergamon Press. Vol. 3, 385-416

Petzold, L. (1983). A description of DASSL: A differential/algebraic system solver. In Stepleman, R. e., editor, Scientific Computing, pages 65{68. IMACS / North-Holland, Amsterdam

Σαβογλίδης Γεώργιος (2010) “Αλγόριθμοι αυτόματου ελέγχου και βελτιστοποίησης με εφαρμογή σε αναερόβιους αντιδραστήρες”, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών

Shuler Michael L., Fikret Kargi (2005), Μηχανική Βιοδιεργασιών Βασικές Έννοιες, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα

Skiadas I.V, K. Stamatelatos, G.Lyberatos (2000), Modeling of the Periodic Anaerobic Baffled Reactor (PABR) based on the retaining factor concept, water research. Vol. 34, No. 15, 3725-3736,

Skiadas I.V, G.Lyberatos (1998), The Periodic Anaerobic Baffled Reactor, Water Research Pergamon Press. Vol. 38, 401-408

Speece, R.E. (1983), *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater Treatment*, Environmental Science Technology, 17, 416A-426A

Stamatelatou Katerina, Georgia Antonopoulou, Asimina Tremouli, Gerasimos Lyberatos (2011), *Production of Gaseous Biofuels and Electricity from Cheese Whey*, American Chemical Society, Vol. 50, 639–644

Stamatelatou K., I.V Skiadas, G.Lyberatos (2003), *On the behavior of the periodic anaerobic baffled reactor (PABR) during the transition from carbohydrate to protein-based feedings*, Bioresource Technology Vol.32, 321–326

Stamatelatou K, V.Vavilin, G.Lyberatos (2002), *Performance of a glucose fed periodic anaerobic baffled reactor under increasing organic loading conditions: 1. Experimental results*, Bioresource Technology Vol.88, 131-136

Stamatelatou K, V.Vavilin, G.Lyberatos (2002), *Performance of a glucose fed periodic anaerobic baffled reactor under increasing organic loading conditions: 2. Model prediction*, Bioresource Technology Vol.88, 137-142

Σταματελάτου, Κ. (1999), “Βελτιστοποίηση Συστημάτων Αναερόβιας Χώνευσης”, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών,.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1997), American Public Health Association/American Water Works Association/ Water Environment Federation, Washington DC, USA

Vlasis T., K. Stamatelatou, G. Antonopoulou, G. Lyberatos (2013), *Methane production via anaerobic digestion of glycerol: a comparison of conventional (CSTR) and high-rate (PABR) digesters*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology

Βλάσσης Θεόφιλος (2011), *Διεργασίες ενεργειακής αξιοποίησης γλυκερόλης με παραγωγή βιοαερίου, βιοϋδρογόνου η/και ηλεκτρικού ρεύματος με μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου*, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών

Wilkie Ann C. (2005), *Anaerobic Digestion: Biology and Benefits, Dairy Manure Management*, NRAES-176, 63-72

Xiao-lei Liu, Ren Nan-qi., Wan Chun-li (2007), *Hydrodynamic characteristics of a four-compartment periodic anaerobic baffled reactor* Journal of Environmental Sciences Vol 19, 1159–1165

Xiao-lei Liu, Nan-qi Ren, Yixing Yuan (2009), Performance of a periodic anaerobic baffled reactor fed on Chinese traditional medicine industrial wastewater, *Bioresource Technology* Vol. 100,104–110

Yenigün Orhan, Burak Demirel (2013), Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review, *Process Biochemistry*, Vol.48, 901–911

Yi Jing Chan, Mei Fong Chong, Chung Lim Law, D.G. Hassell (2009), A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater, *Chemical Engineering Journal* Vol. 155, 1–18