



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

**Αναερόβια συγχώνευση κτηνοτροφικών αποβλήτων σε
πυλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Χωνευτήρα με
Ανακλαστήρες (PABR) και μελέτη επίδρασης
λειτουργικών παραμέτρων**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

ΠΡΕΜΕΤΗ ΗΛΙΑ

Επιβλέπων: Λυμπεράτος Γεράσιμος

Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2016

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας υπήρξαν πολλοί άνθρωποι που με τη βοήθεια και τις συμβουλές τους, με οδήγησαν στην επιτυχή ολοκλήρωση της και θα ήθελα να τους αναφέρω ξεχωριστά, εκφράζοντας την ευγνωμοσύνη μου

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας Γεράσιμο Λυμπεράτο, Καθηγητή Ε.Μ.Π., τόσο για την ανάθεση ενός ιδιαίτερα ενδιαφέροντος θέματος όσο και για τις ανεκτίμητες συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω εκ βάθρων τον υποψήφιο διδάκτορα Γιάννη Μιχαλόπουλο, καθώς χωρίς την καθημερινή βοήθεια και καθοδήγηση του η πραγματοποίηση της διπλωματικής εργασίας αυτής θα ήταν αδύνατη, αλλά και διότι η πολύτιμη συνεισφορά του στην εκπόνηση της αποτέλεσε ένα μόνο κομμάτι της άριστης συνεργασίας μας όλον αυτόν τον καιρό.

Ακόμα, ευχαριστώ το Θεόφιλο Καμπερίδη για την πολύτιμη και αναγκαία βοήθειά του όλους αυτούς τους μήνες.

Ευχαριστίες οφείλω συνολικά στους συναδέλφους από το εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας το Γιώργο Σεϊντή, την Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, το Γιώργο Λύτρα, το Χρήστο Λύτρα και τη Δήμητρα Χατζηκωνσταντίνου για τη σημαντική συνεισφορά τους στην πραγματοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Ακόμη, ευχαριστώ θερμά τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον κύριο Απόστολο Βλυσίδα, καθηγητή Ε.Μ.Π. και την κυρία Αικατερίνη Χαραλάμπους, καθηγήτρια Ε.Μ.Π. για την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην αξιολόγηση της προσπάθειας μου καθώς και για το χρόνο που διέθεσαν στην ανάγνωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην αδερφή μου, Κατερίνα, τους γονείς μου, Θανάση και Σοφία και το θείο μου Μανόλη για τη διαρκή τους στήριξη και το γεγονός ότι αποτέλεσαν αστείρευτη πηγή έμπνευσης και ενθάρρυνσης όλα αυτά τα χρόνια που ήμουν φοιτητής στη σχολή Χημικών Μηχανικών, καθώς και στους φίλους μου για όλα όσα περάσαμε μαζί όλον αυτόν τον καιρό και τις κοινές αναμνήσεις που μοιραζόμαστε.

Πίνακας περιεχομένων

1	Εισαγωγή	11
1.1	Ευρωπαϊκή πολιτική για το θέμα της ενέργειας.....	12
1.2	Κυκλική οικονομία.....	13
1.3	Το βιοαέριο στην Ελλάδα	15
1.4	Οργάνωση κειμένου	19
2	Αναερόβια χώνευση	20
2.1	Γενικά.....	20
2.2	Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα Αναερόβιας Χώνευσης.....	21
2.3	Κατάλληλα υποστρώματα	22
2.4	Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση	22
2.5	Παράμετροι λειτουργίας	27
2.6	Μικροβιολογία αναερόβιας χώνευσης.....	28
2.7	Αναερόβιοι χωνευτήρες	32
2.8	PABR	36
3	Πειραματικό Μέρος	41
3.1	Αναλυτικές Μέθοδοι	41
3.1.1	Μέτρηση pH.....	41
3.1.2	Μέτρηση Ολικής Αλκαλικότητας (Total Alkalinity, TA).....	41
3.1.3	Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS, VSS) ..	42
3.1.4	Προσδιορισμός του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) σε υδαρές δείγμα.....	42
3.1.5	Προσδιορισμός αμμωνίας και ολικού αζώτου κατά Kjeldahl.....	44
3.1.6	Προσδιορισμός παροχής βιοαερίου	45
3.1.7	Προσδιορισμός Περιεκτικότητας Μεθανίου στο Βιοαέριο (% κ.ό.)	45

3.1.8	Διάγραμμα ροής αναλυτικών τεχνικών μέτρησης.....	46
3.2	Λειτουργία PABR	48
3.2.1	Θέση αντιδραστήρα	48
3.2.2	Σύνδεση με πίνακα ελέγχου (PLC)	49
3.2.3	Κλικογράφος-Μέτρηση παραγόμενου βιοαερίου	49
3.3	Πειραματική Διαδικασία	50
3.3.1	Στόχος πειραματικής διαδικασίας	50
3.3.2	Γενική Περιγραφή	51
3.4	Συγχώνευση κτηνοτροφικών αποβλήτων	51
3.4.1	Προετοιμασία διαλύματος τροφοδοσίας	53
4	Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας-Συζήτηση	56
4.1	Παρακολούθηση λειτουργίας PABR.....	56
4.1.1	2 ^η Φάση.....	56
4.1.2	3 ^η Φάση.....	61
4.1.3	4 ^η Φάση.....	66
4.2	Απόδοση PABR	70
4.2.1	Παραγωγικότητα βιοαερίου	70
4.2.2	Ποσοστιαία απομάκρυνση tCOD	72
5	Συμπεράσματα	77
6	Βιβλιογραφία	79

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1 Οι σημαντικότερες πηγές βιοαερίου στην Ελλάδα.....	18
Πίνακας 2 Φάσεις ελέγχου ευστάθειας PABR.....	19
Πίνακας 3 Φάσεις ελέγχου ευστάθειας PABR.....	51
Πίνακας 4 Χαρακτηρισμός κτηνοτροφικών αποβλήτων περιοχής Δ.Μετσόβου	52
Πίνακας 5 Αναλογίες μίγματος τροφодίας κτηνοτροφικών αποβλήτων για τις φάσεις λειτουργίας #1 και #2.....	53
Πίνακας 6 Αναλογίες μίγματος τροφодίας κτηνοτροφικών αποβλήτων κατά τις φάσεις λειτουργίας #3 και #4	54
Πίνακας 7 Χαρακτηριστικά της τροφодίας μετά την προεπεξεργασία	55
Πίνακας 8 Φάση #2	56
Πίνακας 9 Φάση #3	61
Πίνακας 10 Φάση #4	66

Περιεχόμενα διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 Καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτομέτρου.....	44
Διάγραμμα 2 Διάγραμμα ροής χαρακτηρισμού ρευμάτων αντιδραστήρα PABR πυλοτικής κλίμακας	46
Διάγραμμα 3 Φάση #2 - pH.....	57
Διάγραμμα 4 Φάση #2 - αλκαλικότητα	57
Διάγραμμα 5 Φάση #2 - TSS.....	58
Διάγραμμα 6 Φάση #2 - VSS	59
Διάγραμμα 7 Φάση #2 - tCOD	60
Διάγραμμα 8 Φάση #2 - dCOD	60
Διάγραμμα 9 Φάση #2 – ποσοστιαία απομάκρυνση	61
Διάγραμμα 10 Φάση #3 - pH.....	62
Διάγραμμα 11 Φάση #3 - αλκαλικότητα.....	62
Διάγραμμα 12 Φάση #3 -TSS.....	63
Διάγραμμα 13 Φάση #3 -VSS	64
Διάγραμμα 14 Φάση #3 -tCOD	64
Διάγραμμα 15 Φάση #3 - dCOD.....	65
Διάγραμμα 16 Φάση #3 – ποσοστιαία απομάκρυνση	66
Διάγραμμα 17 Φάση #4 -pH.....	66
Διάγραμμα 18 Φάση #4 – αλκαλικότητα	67
Διάγραμμα 19 Φάση #4 - TSS	67
Διάγραμμα 20 Φάση #4 - VSS.....	68
Διάγραμμα 21 Φάση #4 - tCOD	69
Διάγραμμα 22 Φάση #4 - dCOD.....	69
Διάγραμμα 23 Φάση #4 – ποσοστιαία απομάκρυνση	70

Διάγραμμα 24 Παραγωγικότητα βιοαερίου	71
Διάγραμμα 25 Συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση	72
Διάγραμμα 26 Συνολική παρουσίαση οργανικού φορτίου στην εισροή και στην εκροή	72
Διάγραμμα 27 dCOD - Διαμέρισμα 1 (a _q asim)	74
Διάγραμμα 28 dCOD - Διαμέρισμα 2 (a _q asim)	75
Διάγραμμα 29 dCOD - Διαμέρισμα 3 (a _q asim)	75
Διάγραμμα 30 dCOD - Διαμέρισμα 4 (a _q asim)	76

Περιεχόμενα εικόνων

Εικόνα 1 Κυκλική Οικονομία.....	15
Εικόνα 2	16
Εικόνα 3 Μονάδες βιοαερίου στην Ελλάδα.....	18
Εικόνα 4 Αναερόβια χώνευση	20
Εικόνα 5 Διάσπαση της οργανικής ύλης κατά την Αναερόβια Χώνευση.....	29
Εικόνα 6 Σύστημα CSTR.....	33
Εικόνα 7 ABR	34
Εικόνα 8 UASB	35
Εικόνα 9 Πρόσοψη PABR	37
Εικόνα 10 Κάτοψη PABR	38
Εικόνα 11 Πιλοτικής κλίμακας PABR 80L	48
Εικόνα 12 Κλικογράφος	50

Περίληψη

Ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη της λειτουργίας ενός πιλοτικής κλίμακας PABR αντιδραστήρα προς παραγωγή βιοαερίου μέσω αναερόβιας συγχώνευσης κτηνοτροφικών αποβλήτων και αποβλήτων τυροκομείου. Ο Περιοδικός Αναερόβιος Αντιδραστήρας με Ανακλαστήρες (PABR) αποτελεί έναν ταχύρρυθμο αναερόβιο σύστημα που παρουσιάζει ευελιξία στη λειτουργία του. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε έναν πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα PABR ενεργού όγκου 80 λίτρων.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί συνέχεια προηγούμενης η οποία μελετούσε την πρώτη φάση των πειραμάτων που έγιναν. Έτσι η πειραματική διαδικασία που ακολούθησε χωρίζεται σε τρεις φάσεις (φάση #2, #3, #4) κατά τις οποίες ελέγχθηκε η συμπεριφορά του συστήματος στις μεταβολές ορισμένων εκ των λειτουργικών του παραμέτρων (υδραυλικός χρόνος παραμονής, περίοδος εναλλαγής διαμερίσματος τροφοδοσίας, ρυθμός οργανικής φόρτισης). Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν μίγμα κτηνοτροφικών αποβλήτων από την περιοχή του Δήμου Μετσόβου (στα πλαίσια του προγράμματος ΑΕΝΑΟΣ) κατά τη φάση #2, ενώ στις υπόλοιπες δύο φάσεις χρησιμοποιήθηκαν απόβλητα από κτηνοτρόφους της Αττικής. Επίσης πραγματοποιήθηκε προσομοίωση της κινητικής της διεργασίας με τη χρήση του υπολογιστικού εργαλείου Aquasim 2.1 .

Βάσει των αποτελεσμάτων της πειραματικής διαδικασίας, διαπιστώθηκε ότι μέγιστη ποσοστιαία απομάκρυνση επιτυγχάνεται στη φάση #3 κατά την οποία ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ορίστηκε ίσος με $HRT=10.65$ ημέρες και ο ρυθμός οργανικής φόρτισης ήταν ίσος με 2 g/Lreactor/d . Η μέγιστη παραγωγικότητα βιοαερίου επιτυγχάνεται στην φάση #4, όπου κατά τη διάρκεια της οποίας ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ήταν ίσος με $HRT=6d$ και ο ρυθμός οργανικής φόρτισης ίσος με 2.7 g/Lreactor/d . Παρόλα αυτά στην φάση #4 η ποσοστιαία απομάκρυνση κυμάνθηκε περί του 62.2%, καθώς το σύστημα περιορίστηκε κινητικά.

Abstract

The purpose of this degree thesis was to study the operation of a pilot scale PABR reactor for the production of biogas through anaerobic digestion of manure and dairy waste. The Periodic Anaerobic Reactor (PABR) is a high-rate anaerobic system showing flexibility in its functioning. The study was conducted in a pilot-scale cylindrical reactor PABR with an active volume of 80 liters.

The present degree thesis is a continuation of prior which was studying the first phase of the experiments performed. Thus the experimental procedure that followed is divided into three phases (phase # 2, # 3, # 4) in which the behavior of the system was tested while some of the operating parameters were changed (hydraulic retention time, period catering apartment rotation, organic loading rate). The substrate used was a mixture of manure from the area of Metsovo municipality (under AENAOS project during Phase # 2, while in the remaining two phases the different types of manure were collected from farmers in the Attica region. Also a simulation of the kinetics of the process was performed using the tool Aquasim 2.1.

Based on the results of the experimental process, it was found that maximum Chemical Oxygen Demand removal was accomplished during phase# 3 in which the hydraulic residence time was set equal to $HRT = 10.65$ days and the organic loading rate was equal to $2 \text{ g / Lreactor / d}$. The maximum biogas productivity has been achieved during phase # 4, during which the hydraulic residence time was equal to $HRT = 6\text{d}$ and the organic loading rate equal to $2.7 \text{ g / Lreactor / d}$. Nevertheless during Phase# 4 the COD removal rate was ranged on the 62.2% due to kinetics limitation.

1 Εισαγωγή

Βιώνουμε το περιβάλλον ως το σύνολο των φυσικών και ανθρωπογενών παραγόντων και στοιχείων που βρίσκονται σε αλληλεπίδραση και επηρεάζουν την οικονομική ισορροπία, την ποιότητα ζωής, την υγεία των κατοίκων, την ιστορική και πολιτιστική παράδοση και τις αισθητικές αξίες. Επιτακτική μοιάζει να είναι η ανάγκη για διαχείριση του περιβάλλοντος κατά αειφόρο τρόπο. Δηλαδή κατά τρόπο, ο οποίος θα ικανοποιεί τις ανάγκες των σημερινών γενεών, χωρίς να διακυβεύει τη δυνατότητα των μελλοντικών γενεών να ικανοποιήσουν τις δικές τους ανάγκες (Ιωάννης Πρίφτης, 2009) .

Ένας από τους παράγοντες που αποτελεί σημαντική πηγή ενέργειας είναι τα κτηνοτροφικά απόβλητα, τα οποία με σωστή διαχείριση όχι μόνο δεν θα αποτελούν επιβάρυνση για το περιβάλλον, αλλά θα μπορούν να θεωρηθούν ως μια απόλυτη πηγή ενέργειας και μάλιστα σε μια εποχή που οι φυσικοί πόροι εξαντλούνται. Έτσι δίνεται λύση στην εύρεση νέων πηγών ενέργειας καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά με τις Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (πχ αιολική, ηλιακή) ,(Ιωάννης Πρίφτης, 2009)

Σε αυτό το πλαίσιο μία από τις αποδοτικότερες και πλέον διαδεδομένες μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων αποτελεί η αναερόβια χώνευση. Αναερόβια χώνευση ορίζεται η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανική ύλη μετατρέπεται κυρίως σε μεθάνιο (CH₄)σε ποσοστό έως 60%και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) σε ποσοστό 30-40% (περιέχονται επίσης σε μικρές συγκεντρώσεις άζωτο, υδρογόνο, αμμωνία και υδρόθειο) με τη συνδυασμένη δράση μικτού μικροβιακού πληθυσμού, υπό συνθήκες απουσία οξυγόνου (O₂). Μέσω της συγκεκριμένης διεργασίας δηλαδή της αναερόβιας χώνευσης, η ζωική στερεά και υδαρής κοπριά αλλά και ένα ευρύ φάσμα οργανικών αποβλήτων προσφέρει ικανοποιητικές ποσότητες ανανεώσιμης ενέργειας και μετατρέπει το υπόστρωμα σε φυσικό εδαφοβελτιωτικό για τη γεωργία. Έτσι, το σύστημα της αναερόβιας χώνευσης οδηγεί σε πλήρη και καθετοποιημένη αξιοποίηση των οργανικών αποβλήτων σε κτηνοτροφικές-αγροτικές περιοχές καθώς τόσο το κυρίως προϊόν (μεθάνιο) όσο και το παραπροϊόν (στερεό υπόλειμμα) είναι άμεσα αξιοποιήσιμο, κάτι που σημαίνει στην πραγματικότητα μηδενική παραγωγή αποβλήτων.

Σκοπός τη παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η εξέταση της απόδοσης ενός πιλοτικής κλίμακας καινοτόμου Περιοδικού Αναερόβιου Χωνευτήρα με Ανακλαστήρες κατά την αναερόβια συγχώνευση μίγματος κτηνοτροφικών αποβλήτων προς παραγωγή βιοαερίου, καθώς και ο έλεγχος της επίδρασης της μεταβολής λειτουργικών παραμέτρων στην ευστάθεια του συστήματος και της διεργασίας.

1.1 Ευρωπαϊκή πολιτική για το θέμα της ενέργειας

Οι αυξανόμενες ενδείξεις που συνηγορούν υπέρ της κλιματικής αλλαγής καθώς και η ολοένα μεγαλύτερη ενεργειακή εξάρτηση, έχουν ενισχύσει την αποφασιστικότητα της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) να καταστεί μια οικονομία χαμηλής ενέργειας καθώς και η ενέργεια που καταναλώνεται να είναι εγγυημένη, ασφαλής, ανταγωνιστική, τοπικά παραγόμενη και αειφόρος.

Η ενεργειακή πολιτική που ακολουθεί η Ευρώπη, πέρα από τη διασφάλιση της αποτελεσματικής λειτουργίας της αγοράς ενέργειας, προωθεί τη διασύνδεση ενεργειακών δικτύων καθώς και την ενεργειακή αποδοτικότητα. Ασχολείται με πηγές ενέργειας που εκτείνονται από τα ορυκτά καύσιμα, την πυρηνική ενέργεια και φτάνουν έως τις ανανεώσιμες μορφές ενέργειας (ηλιακή, αιολική, από βιομάζα, γεωθερμική, υδροηλεκτρική, παλιρροϊκή).

Η ενεργειακή τροφοδοσία, η οποία σήμερα εξαρτάται κυρίως από τις ορυκτές πηγές ενέργειας όπως είναι το αργό πετρέλαιο, ο λιγνίτης, ο λιθάνθρακας και το φυσικό αέριο πρέπει να επαναπροσδιοριστεί, επειδή οι φυσικές πηγές από τις οποίες παράγονται στο σύνολό τους τα ορυκτά καύσιμα είναι μη ανανεώσιμοι πόροι και τα αποθέματά τους μειώνονται πολύ γρηγορότερα απ' ό,τι διαμορφώνονται νέα.

Έτσι η Ευρώπη αντιμετωπίζει μια σειρά από προκλήσεις: αυξανόμενης ζήτησης για ενέργεια, αστάθειας των ενεργειακών τιμών και διαταραχές στον ενεργειακό εφοδιασμό. Πρέπει επίσης να μειωθεί το αντίκτυπο του τομέα της ενέργειας στο περιβάλλον. Εγκαινιάζονται λοιπόν, νέα σχέδια για μια ευρωπαϊκή ενεργειακή ένωση έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ασφαλή, οικονομικά προσιτή και φιλική προς το περιβάλλον ενέργεια για τους πολίτες και τις επιχειρήσεις της ΕΕ. Το μακροπρόθεσμο πλάνο είναι να μετατραπεί η Ευρώπη σε μια βιώσιμη και φιλοπεριβαλλοντική οικονομία με χαμηλές εκπομπές άνθρακα. (Ευρωπαϊκή Ένωση)

Έχουν τεθεί λοιπόν οι παρακάτω στόχοι στον τομέα της ενέργειας για να υλοποιηθεί το ευρωπαϊκό αυτό πρόγραμμα πιο συγκεκριμένα :

Στόχοι για το 2020:

- Μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά τουλάχιστον 20% σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990
- Αντληση του 20% της ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές
- Βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης κατά 20%.

Στόχοι για το 2030:

- Μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά 40%
- Αντληση τουλάχιστον του 27% της ενέργειας στην ΕΕ από ανανεώσιμες πηγές
- Αύξηση της ενεργειακής απόδοσης κατά 27-30%
- Διασύνδεση της ηλεκτρικής ενέργειας σε ποσοστό 15% (δηλαδή το 15% της ενέργειας που παράγεται στην ΕΕ πρέπει να μπορεί να μεταφέρεται και προς άλλες χώρες της ΕΕ).

Στόχος για το 2050:

- Μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά 80-95% σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990.

Οι επιδώσεις της ΕΕ μέχρι σήμερα βρίσκονται σε ικανοποιητικό επίπεδο καθώς οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου μειώθηκαν κατά 18% την περίοδο 1990–2012, το ποσοστό της ενέργειας που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές έφθασε στο 14,1% το 2012, σημείωσε δηλαδή άνοδο σε σχέση με το 8,5% που ήταν το 2005 και τέλος η ενεργειακή απόδοση αναμένεται να βελτιωθεί κατά 18–19% έως το 2020, πράγμα που αν επιτευχθεί θα είναι πολύ κοντά στην επίτευξη του στόχου για το 2020. (Ευρωπαϊκή Επιτροπή)

Επιβραδυντικός παράγοντας βέβαια στο ρυθμό αύξησης των επενδύσεων σε ΑΠΕ αποτελεί η χρηματοοικονομική κρίση και τα προβλήματα των ευρωπαϊκών οικονομιών που θέτουν σε κίνδυνο τις νέες επενδύσεις όπου θα πρέπει να παρακολουθούνται οι επιπτώσεις αυτών, ώστε να λαμβάνονται έγκαιρα διορθωτικά/αντισταθμιστικά μέτρα.

1.2 Κυκλική οικονομία

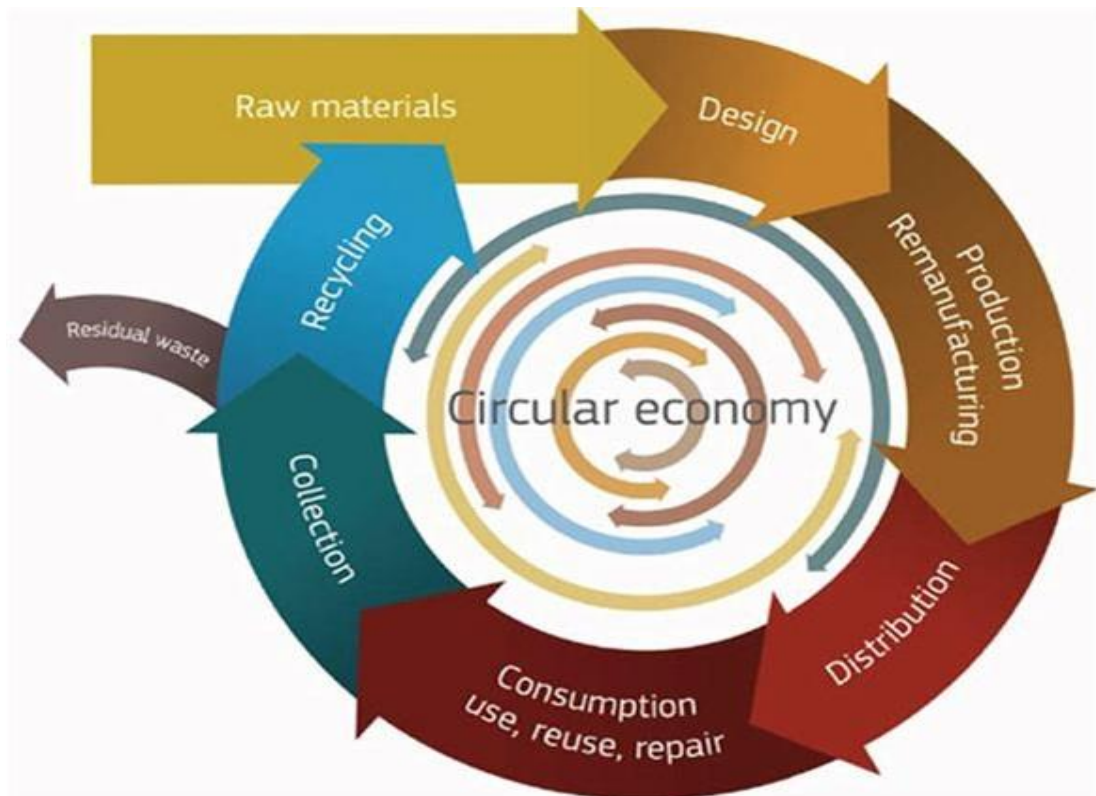
Μετά την βιομηχανική επανάσταση, τα απορρίμματα και ιδίως τα απόβλητα, προερχόμενα από τη βιομηχανική και μαζική γεωργική και κτηνοτροφική δραστηριότητα αυξάνονταν σταθερά. Αυτό οφείλονταν στο γεγονός ότι οι οικονομίες διαμόρφωσαν ένα αναπτυξιακό μοντέλο του τύπου “εξαγωγή-παραγωγή-κατανάλωση και απόρριψη” –ένα γραμμικό μοντέλο με γνώμονα ότι οι φυσικοί πόροι είναι άφθονοι, διαθέσιμοι και η διάθεση των αποβλήτων τους είναι φθηνή.

Σήμερα, με τον πληθυσμό της γης να αναμένεται να φτάσει τα 9 δισεκατομύρια τα επόμενα 10 χρόνια γίνεται όλο και περισσότερο κατανοητό από πολιτικούς και επιχειρηματίες ότι ο αυξανόμενος παγκόσμιος ανταγωνισμός έχει καταστήσει την πρόσβαση σε φυσικούς πόρους, σε προσιτές τιμές, και ότι αυτό το γραμμικό οικονομικό μοντέλο ανάπτυξης έχει φθάσει πλέον στα όριά του. (Μαθιουδακης, 2016)

Είναι ανάγκη λοιπόν η διαχείριση πόρων να γίνεται πιο αποτελεσματικά σε όλο τον κύκλο ζωής τους. Αυτό θα δημιουργήσει νέες αναπτυξιακές δυνατότητες και ευκαιρίες απασχόλησης. Κάθε χρόνο στην ΕΕ, χρησιμοποιούνται σχεδόν 15 τόνοι υλικών ανά άτομο, ενώ κάθε πολίτης της ΕΕ παράγει σχεδόν 4.5 τόνους αποβλήτων ετησίως κατά μέσο όρο, εκ των οποίων πάνω από το μισό καταλήγει σε ΧΥΤΑ.(eurostat). Για τις επιχειρήσεις στην ΕΕ, εκτιμάται ότι οι βελτιώσεις στην αποδοτική χρήση των πόρων σε όλο το μήκος των αλυσίδων αξίας, σε συνδυασμό με την πρόληψη στη δημιουργία απορριμμάτων, θα μπορούσαν να μειώσουν τις ανάγκες εισροών υλικών κατά 17 % – 24 % μέχρι το 2030. Είναι λοιπόν αναγκαία η στροφή προς ένα μοντέλο κυκλικής οικονομίας που θα φροντίζει για την παγκόσμια ευημερία, θα εξοικονομεί τις πρώτες ύλες και θα φροντίζει για την προστασία του περιβάλλοντος.

Κυκλική οικονομία, με απλά λόγια, σημαίνει την επιμήκυνση του κύκλου ζωής των προϊόντων συγχρόνως με εξοικονόμηση μη ανανεώσιμων φυσικών πόρων, περισσότερης επαναχρησιμοποίησης, ανακύκλωση και ανάκτηση ενέργειας και υλικών. (titan.gr)

Η έννοια της κυκλικής οικονομίας έρχεται να ανταποκριθεί στη φιλοδοξία για αειφόρο ανάπτυξη στα πλαίσια της αυξανόμενης πίεσης από την παραγωγή και κατανάλωση των φυσικών πόρων.



Εικόνα 1 Κυκλική Οικονομία, (Acceleratio, 2015)

Σε μια κυκλική οικονομία η ανακύκλωση ανανεώσιμων και μη ανανεώσιμων πόρων, καθώς επίσης και η χρήση ενέργειας, είναι όσο το δυνατόν αποδοτικότερες. Θρεπτικά συστατικά επιστρέφουν στο έδαφος και μη ανανεώσιμοι πόροι ανακυκλούνται χωρίς να βλάπτουν τα οικοσυστήματα. Η χρήση φυσικών πόρων γίνεται με βιώσιμο τρόπο λαμβάνοντας υπόψη την προστασία των υπηρεσιών οικοσυστημάτων.

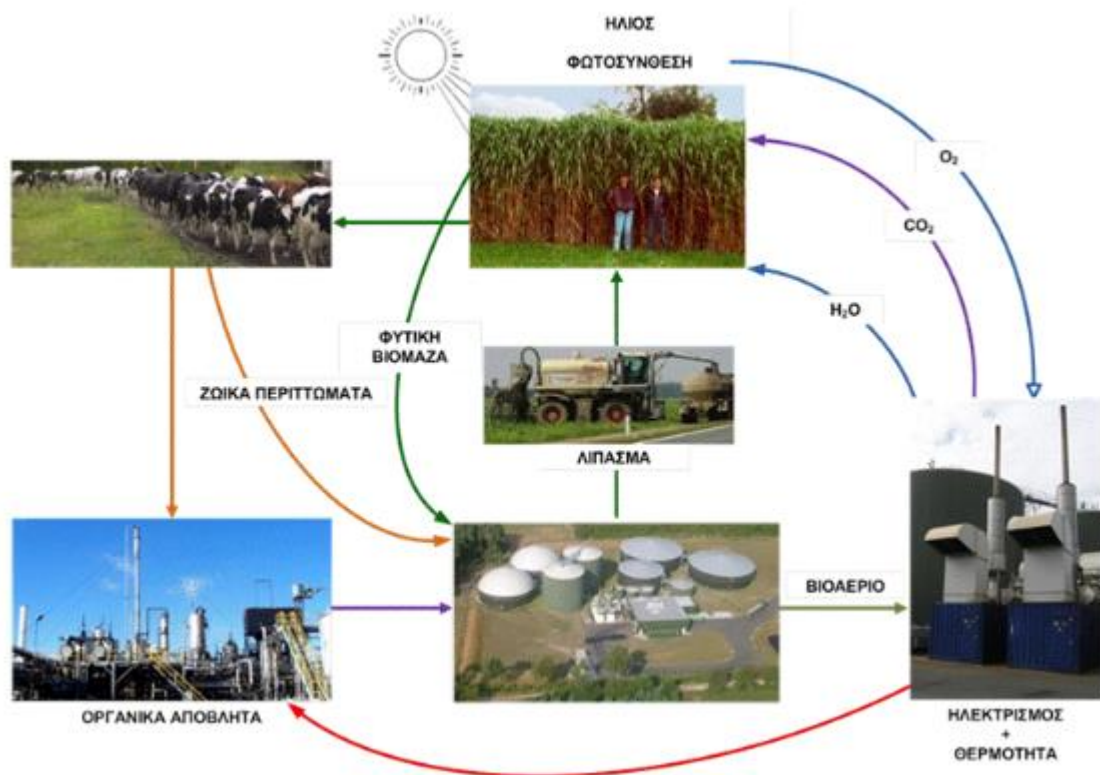
Σε μια κυκλική οικονομία ουδέτερη σε άνθρακα οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου δεν υπερβαίνουν τις φυσικές δεξαμενές άνθρακα. Βασικό τμήμα μιας κυκλικής οικονομίας ουδέτερης σε άνθρακα αποτελεί η βιώσιμη βιοοικονομία, η οποία βασίζεται στη χρήση ανανεώσιμων πόρων για την παραγωγή τροφίμων και ενέργειας, καθώς επίσης προϊόντων και υπηρεσιών. Η αναερόβια χώνευση, που μελετάται σε αυτήν την εργασία, και γενικά οι τεχνολογίες βιοαερίου θα διαδραματίσουν τα επόμενα χρόνια ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο.

1.3 Το βιοαέριο στην Ελλάδα

Στις μέρες μας υπάρχει διάσταση απόψεων μεταξύ των επιστημόνων για το πόσο θα διαρκέσει η διαθεσιμότητα των ορυκτών καυσίμων, αλλά σύμφωνα με κάποιους ερευνητές, έχει ήδη επέλθει το χρονικό σημείο κατά το οποίο έχει επιτευχθεί ο

μέγιστος ρυθμός παραγωγής τους παγκοσμίως, μετά από το σημείο αυτό ο ρυθμός παραγωγής των ορυκτών καυσίμων αρχίζει να φθίνει.

Όπως προαναφέρθηκε το βιοαέριο σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα, αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας καθώς έχει παραχθεί από βιομάζα, η οποία στην πραγματικότητα αποτελεί μία έμβια αποθήκη ηλιακής ενέργειας μέσω της φωτοσύνθεσης. Η εισαγωγή βιοαερίου στο ενεργειακό ισοζύγιο μιας χώρας δεν το βελτιώνει απλά αλλά επιπλέον συμβάλει σημαντικά στη διατήρηση των φυσικών πόρων και στην προστασία του περιβάλλοντος. (Σιούλας, 2009)



Εικόνα 2 Κύκλος βιοαερίου (agroenergy.gr)

Η χρήση των ορυκτών καυσίμων, μετατρέπει τον άνθρακα που είναι αποθηκευμένος για εκατομμύρια έτη στο φλοιό της Γης και τον απελευθερώνει ως διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα. Η αύξηση της υφιστάμενης συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα προκαλεί την παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας δεδομένου ότι το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα αέριο του φαινομένου του θερμοκηπίου (ΑΦΘ). Η καύση του βιοαερίου επίσης απελευθερώνει CO₂, αλλά η κύρια διαφορά, όταν συγκρίνεται με τα ορυκτά καύσιμα, είναι ότι ο άνθρακας στο βιοαέριο ελήφθη πρόσφατα από την ατμόσφαιρα, από τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα των φυτών.

Έτσι, ο κύκλος άνθρακα του βιοαερίου είναι κλειστός σε ένα βραχύ χρονικό διάστημα (από ένα έως λίγα έτη). Η παραγωγή βιοαερίου από την ΑΧ μειώνει επίσης τις εκπομπές του μεθανίου (CH₄) και του νιτρώδους οξειδίου (N₂O) λόγω της αποθήκευσης και χρήσης της ζωικής στερεής κοπριάς ως εδαφοβελτιωτικό. Ακόμα, με την παραγωγή βιοαερίου επιτυγχάνεται μετατροπή των αποβλήτων σε έναν πολύτιμο πόρο, με τη χρήση τους ως πρώτη ύλη. Τεράστιο πρόβλημα αποτελεί για πολλές ευρωπαϊκές χώρες, αλλά και αρκετές Ελληνικές κτηνοτροφικές περιοχές η υπερπαραγωγή οργανικών αποβλήτων. Η παραγωγή βιοαερίου αποτελεί μια αρκετά καλή λύση για την αποσυμφόρηση των αποβλήτων αυτών και τη χρησιμοποίησή τους για την παραγωγή ενέργειας. (Σιουλας, 2009)

Μέσα στο πλαίσιο αυτό έχουν υιοθετηθεί τα τελευταία χρόνια πολιτικές, κοινοτικές και εθνικές, που προωθούν την παραγωγή ενέργειας από ΑΠΕ με αποτέλεσμα το επενδυτικό ενδιαφέρον για τη δημιουργία μονάδων παραγωγής βιοαερίου στη χώρα μας. Σύμφωνα με στοιχεία της HEL.BI.O, στην Ελλάδα υπάρχουν 80,47 MW έργων βιοαερίου που έχουν λάβει όρους συνδέσεις από το ΔΕΣΜΗΕ και επιπλέον 200 MW τα οποία βρίσκονται στη διαδικασία έκδοσης άδειας παραγωγής από την ΡΑΕ (Ρυθμιστική Αρχή Ενέργειας) ή εξαίρεσης από το ΔΕΣΜΗΕ. Όλες αυτές οι μονάδες είναι αξίας περίπου 1,2 δισ. ευρώ, δεδομένου ότι η αξία της επένδυσης κάθε MW εγκατεστημένης ισχύος είναι της τάξης των 3 ή 5 εκατομμυρίων ευρώ.

Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες από τις κυριότερες μονάδες παραγωγής βιοαερίου, καθώς και στοιχεία για την παραγωγικότητα των σημαντικότερων πηγών βιοαερίου από αυτές.



Εικόνα 3 Μονάδες βιοαερίου στην Ελλάδα (σε λειτουργία το έτος 2007), (Σιουλας, 2009)

Πίνακας 1 Οι σημαντικότερες πηγές βιοαερίου στην Ελλάδα (www.cres.gr)

Πρώτη ύλη	Τοποθεσία	Παραγωγή βιοαερίου $m^3/ημέρα$	Ηλεκτρική Ισχύς MW
Απορρίμματα (ΧΥΤΑ)	Α. Λιόσια ,Αττικής	184.000	14
Απορρίμματα (ΧΥΤΑ)	Ταγαράδες, Θεσσαλονίκη	1.200	0,24
Ίλύς Βιολογικού Καθαρισμού	Ψυτάλλεια Αττικής	60.000	7,37
Ίλύς Βιολογικού Καθαρισμού	Ηράκλειο Κρήτης	2.460	0,18
Ίλύς Βιολογικού Καθαρισμού	Βόλος	2.800	0,23

1.4 Οργάνωση κειμένου

Στα κεφάλαια που ακολουθούν παρουσιάζονται το θεωρητικό υπόβαθρο για την αναερόβια χώνευση (κεφάλαιο 2) , η πειραματική διαδικασία (κεφάλαιο 3) που ακολουθήθηκε, οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα.

Πιο συγκεκριμένα αναλύονται οι παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση, το κατάλληλο υπόστρωμα και συνθήκες λειτουργίας. Ακόμα, μελετάται το πώς οι παράμετροι λειτουργίας επηρεάζουν γενικά την διεργασία. Όπως παρουσιάστηκε και σε προηγούμενη διπλωματική εργασία (Μαθιουδακης, 2016), για την διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε συλλογή και χαρακτηρισμός κτηνοτροφικών αποβλήτων από το Δ. Μετσόβου, τα οποία αποτέλεσαν τροφοδοσία σε έναν πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Ανακλαστήρα με Χωνευτήρες (PABR) ενεργού όγκου 80 λίτρων προς παραγωγή βιοαερίου για τις δυο πρώτες φάσεις της πειραματικής διαδικασίας, ενώ για τις επόμενες δύο φάσεις έγινε συλλογή αποβλήτων από κτηνοτρόφους εντός Αττικής.

Τα πειράματα είχαν σκοπό τη βελτιστοποίηση της απόδοσης του συστήματος όσον αφορά την παραγωγικότητά του σε βιοαέριο-μεθάνιο, καθώς και την ποσοστιαία απομάκρυνση του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες λειτουργίας όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2 Φάσεις ελέγχου ευστάθειας PABR

Φάση	Διάρκεια (days)	HRT (days)	T (days)	tCODτροφοδοσίας (g/L)
#1	148	15	2	13.36
#2	78	10.65	2	8.86
#3	59	10.65	2	20.64
#4	66	6	2	16.02

Από την πειραματική διαδικασία προέκυψαν συμπεράσματα ως προς την ευστάθεια του συστήματος και την ευαισθησία στη μεταβολή λειτουργικών παραμέτρων (κεφάλαιο 5).

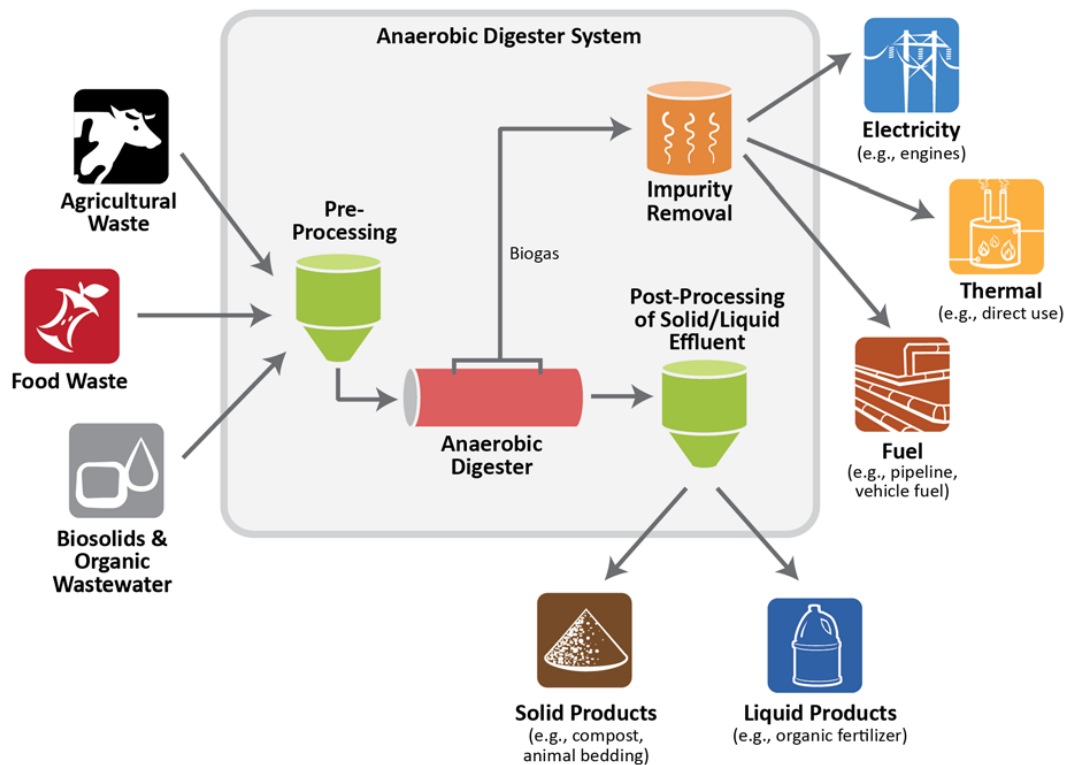
Επίσης πραγματοποιήθηκε προσομοίωση της κινητικής της διεργασίας με τη χρήση του υπολογιστικού εργαλείου Aquasim 2.1

Τέλος, στο κεφάλαιο 5.1 παρουσιάζονται προτάσεις που θα μπορούσαν να αποτελέσουν αντικείμενο μελλοντικής έρευνας και μελέτης.

2 Αναερόβια χώνευση

2.1 Γενικά

Αναερόβια χώνευση χαρακτηρίζεται η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανική ύλη μετατρέπεται κυρίως σε μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) με τη συνδυασμένη δράση μεικτού μικροβιακού πληθυσμού, υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου (O_2) (Κοψαχείλης, 2009)



Εικόνα 4 Αναερόβια χώνευση (Initiative, 2013)

Η αναερόβια χώνευση ιστορικά απαντάται από τον 10ο αιώνα, όταν οι Ασύριοι τη χρησιμοποιούσαν για να ζεσταίνουν νερό. Στη συνέχεια το 17ο αιώνα ο Alessandro Volta παρατήρησε την εκπομπή, από ιζήματα του πυθμένα μιας βαλτώδους λίμνης, αερίων τα οποία συνέλεξε και απέδειξε ότι ήταν εύφλεκτα. Αυτό οδήγησε την επιστημονική κοινότητα στο συμπέρασμα ότι είναι δυνατή η παραγωγή μεθανίου με

βιολογικές διεργασίες. Η πρώτη βιομηχανική εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης αφορά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων στην πόλη Έξετερ της Μεγάλης Βρετανίας το 1890.

Τα τελευταία χρόνια και λόγω των συνεχώς αυξανόμενων απαιτήσεων για “καθαρή” ενέργεια, διεξάγεται σημαντική έρευνα όσον αφορά την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα και το ενδιαφέρον εστιάζεται κυρίως σε α) γεωργικά παραπροϊόντα και υπολείμματα, β) κτηνοτροφικά παραπροϊόντα και απόβλητα, γ) βιομηχανικά παραπροϊόντα, δ) ενεργειακά φυτά και δέντρα. (Κοψαχείλης, 2009)

2.2 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα Αναερόβιας Χώνευσης

Τα συστήματα αναερόβιας χώνευσης έχει αποδειχτεί ότι παρέχουν πολύτιμα οικονομικά, περιβαλλοντικά και κοινωνικά οφέλη, καθώς συμβάλλουν θετικά και στην υγεία. Τα συστήματα αυτά έχουν συμβάλει στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, τον έλεγχο της ρύπανσης των υδάτων, καθώς και τη διαχείριση των αποβλήτων. Επιπλέον, οδηγούν στην παραγωγή εναλλακτικών και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας οι οποίες μπορούν να βελτιώσουν την ποιότητα ζωής σε πολλές περιοχές του κόσμου. Οι επιπρόσθετες ροές εσόδων και η εξοικονόμηση χρημάτων από την παραγωγή βιοαερίου δημιουργούν επίσης κοινωνική και οικονομική υγεία για τις τοπικές κοινωνίες. (Initiative, 2013)

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης είναι:

- Παράγεται βιοαέριο το οποίο είναι δυνατόν να καθαριστεί από τις ανεπιθύμητες προσμίξεις ή να καεί ως έχει σε ειδικούς καυστήρες δίνοντας θερμότητα και ηλεκτρική ενέργεια, και άρα μειώνοντας το κόστος επένδυσης για την εγκατάσταση (Bitton, 2005).
Σε αντίθεση λοιπόν με τα ορυκτά καύσιμα το βιοαέριο είναι μόνιμα ανανεώσιμο, έτσι θεωρούμε ότι όχι απλά βελτιώνει το ενεργειακό ισοζύγιο μιας χώρας αλλά συμβάλει σημαντικά και στη διατήρηση των φυσικών πόρων και την προστασία του περιβάλλοντος. (Παπαδιαμαντόπουλος, 2012)
- Απαιτεί μικρή δαπάνη ενέργειας για την επεξεργασία των αποβλήτων και προσφέρεται έτσι η δυνατότητα μετασχηματισμού των αποβλήτων σε πρώτη ύλη.
- Σε σχέση με την αερόβια χώνευση εμφανίζει μειωμένες απαιτήσεις σε θρεπτικά, που χρειάζονται για την ανάπτυξη της κατάλληλης καλλιέργειας, καθώς επίσης και μικρές απαιτήσεις σε νερό συγκριτικά με άλλες βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας.
- Επιτυγχάνεται υψηλή απομάκρυνση του οργανικού φορτίου (COD).

- Είναι κατάλληλη για ισχυρά αγροτοβιομηχανικά απόβλητα.
- Είναι δυνατόν μέσω της αναερόβιας χώνευσης να παραχθεί υψηλής ποιότητας κομπόστ, κατάλληλο για τη λίπανση καλλιεργήσιμων εδαφών. (Μαθιουδακης, 2016)(Initiative, 2013)

τα κυριότερα μειονεκτήματα είναι :

- Ευαισθησία σε αυξομειώσεις του οργανικού φορτίου.
- Μεγάλο διάστημα εγκλιματισμού της καλλιέργειας και βραδύτερη διεργασία από της αερόβια χώνευση (Gerardi, 2003).
- Σημαντική εξάρτηση της διεργασίας από την θερμοκρασία οπότε απαιτείται κατανάλωση ενέργειας.
- Μικρός ειδικός ρυθμός ανάπτυξης μεθανογόνων βακτηρίων (Bitton, 2005) .
- Μικρότερη ικανότητα καταστροφής των παθογόνων μικροοργανισμών από την αερόβια χώνευση. (Gray, 2004), (Κοψαχείλης 2009)

2.3 Κατάλληλα υποστρώματα

Τα πιο συνηθισμένα είδη βιομάζας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν υπόστρωμα για την παραγωγή βιοαερίου μέσω της αναερόβιας χώνευσης είναι :

- 1) Ζωικά απόβλητα
- 2) Βιομηχανικά απόβλητα :
 - a. Βιομηχανίες τροφίμων
 - b. Σφαγείων
 - c. Αγροτοβιομηχανίες
- 3) Αστικά οικιακά οργανικά απόβλητα
- 4) Λυματολάσπη
- 5) Διάφορες ενεργειακές καλλιέργειες (όπως αραβόσιτος, μίσχανθος, τριφύλλι, κ.α.) αλλά και υδάτινες καλλιέργειες. (Σπυρούδη, 2012)

2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση είναι οι εξής :

- **Θερμοκρασία**

Τα βέλτιστα θερμοκρασιακά εύρη για την αναερόβια χώνευση παρουσιάζονται παρακάτω καθώς και οι αντίστοιχοι ελάχιστοι χρόνοι παραμονής της διεργασίας που προκύπτουν.

- Ψυχρόφιλο : <20°C, 70-80 ημέρες
- Μεσόφιλο : 30-42°C, 30-40 ημέρες
- Θερμόφιλο : 43-55°C, 15-20 ημέρες

Αν και οι θερμόφιλες διεργασίες προσφέρουν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων, όπως:

- Αποτελεσματική καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών
- Υψηλότερο ποσοστό αύξησης μεθανογενών βακτηρίων
- Μειωμένος χρόνος παραμονής
- Βελτιωμένη ικανότητα χώνευσης
- Καλύτερη διάσπαση στερεών υποστρωμάτων και καλύτερη χρήση των υποστρωμάτων
- Καλύτερη δυνατότητα διαχωρισμού των υγρών και στερεών κλασμάτων

Τα μειονεκτήματα της θερμόφιλης διεργασίας είναι τόσο σημαντικά ώστε συχνά να προτιμάται η μεσόφιλη:

1. Σημαντικός βαθμός αστάθειας
2. Αυξημένη ζήτηση ενέργειας
3. Υψηλότερος κίνδυνος παρεμπόδισης της αμμωνίας (αύξηση τοξικότητας της αμμωνίας μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας)(Μαθιουδακης, 2016)

- **pH**

Η ενζυμική λειτουργία και διεργασία της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζονται από το pH. Οι ζυμωτικοί μικροοργανισμοί έχουν ικανοποιητική ενζυμική λειτουργία ακόμα και σε τιμές pH= 5, κάτι που δεν ισχύει για τους μεθανογόνους οι οποίοι

αναπτύσσονται με πολύ αργούς ρυθμούς σε τιμές pH κάτω του 6.6 (Angelidaki, 2003).

Οι περισσότεροι μεθανογόνοι αναπτύσσονται και λειτουργούν χωρίς προβλήματα, για pH μεταξύ 6.8 και 7.4, υπάρχουν όμως και αναφορές για μεθανογόνους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται σε ακραίες συνθήκες όπως σε τιμή pH = 3.5 (Kotsyurbenkoetal, 2004), (Κοψαχείλης, 2009)

Συγκεκριμένα, ο σχηματισμός του μεθανίου πραγματοποιείται μέσα σε ένα σχετικά μικρό εύρος τιμών, μεταξύ 5,5 και 8,5 (βέλτιστο εύρος είναι το 7-8) για τους

περισσότερους μεθανογενείς οργανισμούς. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι ευαίσθητοι ως προς την οξύτητα του περιβάλλοντος τους.

Για τη μεσόφιλη χώνευση το βέλτιστο όριο pH είναι 6.5-8 , αλλά η διεργασία παρεμποδίζεται αισθητά σε τιμές εκτός του εύρους 6-8.4

Είτε κατά τη διάσπαση των πρωτεϊνών που παράγεται αμμωνία, είτε από την ήδη ύπαρξη της αμμωνίας στο ρεύμα τροφοδοσίας η τιμή του pH μπορεί να αυξηθεί. Αντιθέτως η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) μειώνει την τιμή του pH. Για το λόγο αυτό καθίσταται απαραίτητο ο τακτικός έλεγχος της τιμής του pH στους αναερόβιους αντιδραστήρες.

Αυτό συμβαίνει κυρίως μέσω του συστήματος ανάσχεσης διττανθρακικών αλάτων. Έτσι, η τιμή του pH των χωνευτών βιοαερίου είναι άμεσα εξαρτημένη από τη μερική πίεση του CO₂ και τη συγκέντρωση αλκαλικών και όξινων συστατικών στην υγρή φάση.

Εάν υπάρχει συσσώρευση βάσεων ή οξέων, η ικανότητα ανάσχεσης ισοσταθμίζει τις αλλαγές στο pH μέχρι ένα ορισμένο επίπεδο. Όταν ξεπερνιέται η ικανότητα ανάσχεσης του συστήματος, εμφανίζονται δραστικές αλλαγές στις τιμές του pH, εμποδίζοντας εξ' ολοκλήρου τη διεργασία. Για το λόγο αυτό δεν μπορεί να προταθεί μια τιμή του pH ως αυτόνομη παράμετρος ελέγχου της διεργασίας. (Μαθιουδάκης, 2016)

- **Βιοδιασπασιμότητα**

Κατά την αναερόβια χώνευση απαιτείται υψηλή θερμοκρασία (T = 35°C -50°C) για την πλήρη αφαίρεση του οργανικού φορτίου. Αυτό συμβαίνει γιατί υπάρχει η πιθανότητα τα συστατικά μερικών σύνθετων υποστρωμάτων να είναι μη-βιοδιασπάσιμα, και σε αυτή την περίπτωση ελαττώνεται η δυνατότητα εφαρμογής της αναερόβιας χώνευσης με αποτέλεσμα η αφαίρεση των οργανικών να είναι ανεπαρκής. (Παπαδιαμαντόπουλος, 2012)

- **Ιχνοστοιχεία, θρεπτικές ενώσεις, τοξικές ενώσεις**

Οι ανασταλτικοί παράγοντες της μικροβιακής λειτουργίας και οι τοξικές ουσίες αποτελούν το σημαντικότερο λόγο διαταραχής ή αστοχίας στους αναερόβιους χωνευτές. Αυτές μπορούν να μεταφερθούν στο σύστημα ΑΧ μαζί με την πρώτη ύλη καθώς εμπεριέχονται σε αξιοσημείωτες ποσότητες στα αστικά λύματα και στην ιλύ αλλά μπορούν επίσης να παραχθούν κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Η μείωση του ρυθμού παραγωγής του βιοαερίου και η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων αποτελεί πιθανή ένδειξη παρουσίας κάποιου ανασταλτικού παράγοντα. Μια μεγάλη ποικιλία ενώσεων έχει παρατηρηθεί ότι δρουν δυσμενώς στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών της αναερόβιας χώνευσης όπως:

- Οξυγόνο
- Εναλλακτικοί δέκτες ηλεκτρονίων όπως νιτρικά (NO₃⁻) και θειικά (SO₄²⁻)
- Αλκαλικά κατιόντα (K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)
- Αμμωνία
- Βαρέα μέταλλα
- Υδροθείο
- Ελεύθερα λιπαρά οξέα
- Συντηρητικά τροφών
- Απορρυπαντικά και απολυμαντικά προϊόντα
- Φαρμακευτικά προϊόντα
- Οργανικές ενώσεις όπως φαινολικές ενώσεις, αλκοόλες, χλωριούχοι υδρογονάνθρακες, φορμαλδεΐδη, κυάνιο, οργανικοί διαλύτες κ.ά.

Είναι δύσκολη η εφαρμογή κατώτατων οριακών τιμών για τις τοξικές ουσίες, αφενός μεν επειδή αυτές μπορούν συχνά να δεσμευθούν με χημικές διεργασίες και αφετέρου επειδή οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί είναι σε θέση να προσαρμοστούν, εντός ορισμένων ορίων, στις περιβαλλοντικές συνθήκες, στην προκειμένη περίπτωση στην παρουσία τοξικών ενώσεων. (Σπυρούδη, 2012), (Ματζιούρας, 2010)

- **Πτητικά λιπαρά οξέα (VfAs)**

Η ευστάθεια της διεργασίας της ΑΧ επηρεάζεται από τη συγκέντρωση των ενδιάμεσων προϊόντων όπως είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα (VfAs). Τα VfAs είναι ενδιάμεσες ενώσεις (οξικά, προπιονικά, βουτυρικά, γαλακτικά άλατα), που παράγονται κατά τη διάρκεια της οξικογένεσης, με μια αλυσίδα άνθρακα από έξι ή λιγότερα άτομα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αστάθεια στη διεργασία θα οδηγήσει στη συσσώρευση VfAs μέσα στο χωνευτή, και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε πτώση της τιμής του pH. Η συσσώρευση VfAs, εντούτοις, δεν εκφράζεται πάντοτε ως πτώση του pH, λόγω της ικανότητας ανάσχεσης μερικών τύπων βιομάζας. Για παράδειγμα η ζωική στερεή κοπριά έχει ένα πλεόνασμα αλκαλικότητας, το οποίο σημαίνει ότι η συσσώρευση VfAs πρέπει να υπερβεί ένα ορισμένο επίπεδο προτού να μπορέσει να ανιχνευθεί λόγω της σημαντικής μείωσης της τιμής του pH. Σε ένα

τέτοιο σημείο, η συγκέντρωση οξέων στο χωνευτή θα είναι τόσο υψηλή ώστε η διεργασία της ΑΧ θα έχει ήδη εμποδιστεί σημαντικά.

Η εμπειρία δείχνει ότι δύο διαφορετικοί χωνευτές μπορεί να συμπεριφέρονται τελείως διαφορετικά ως προς την ίδια συγκέντρωση VfAs, με την έννοια ότι η συγκεκριμένη συγκέντρωση VfAs μπορεί να είναι βέλτιστη για μία δεξαμενή χώνευσης, αλλά ανασταλτική για μία άλλη. Μια από τις πιθανές εξηγήσεις είναι το γεγονός ότι η σύνθεση των πληθυσμών μικροοργανισμών ποικίλλει από χωνευτή σε χωνευτή. Για το λόγο αυτό, όπως και στην περίπτωση του pH, η συγκέντρωση των VFA δεν μπορεί να προταθεί ως μια αυτόνομη παράμετρος ελέγχου της διεργασίας. (Σιούλας, 2009)

- **Αμμωνία (NH₃)**

Η αμμωνία στην μη ιονισμένη της μορφή είναι αρκετά τοξική για τα μεθανογόνα βακτήρια. Όταν όμως βρισκόμαστε κοντά στις ουδέτερες περιοχές του pH παρατηρείτε σχετικά μικρή τοξικότητα, ενώ όσο αυξάνεται το pH αυξάνεται και το ποσοστό μη ιονισμένης αμμωνίας. Από 1500 – 3000 mg/L και για pH > 7.4 η δράση της είναι καθαρά παρεμποδιστική, ενώ για τιμές μεγαλύτερες από 3000 mg/L η αμμωνία είναι τοξική για κάθε τιμή του pH. (Παπαδιαμαντόπουλος, 2012)

Η παρεμπόδιση της διεργασίας είναι σύνηθες φαινόμενο στην αναερόβια χώνευση της ζωικής στερεής κοπριάς, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης αμμωνίας που προέρχεται από την ουρία. Γι' αυτό το λόγο, η συγκέντρωση της αμμωνίας πρέπει να διατηρείται κάτω από 80 mg/l. Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας είναι ευθέως ανάλογη προς τη θερμοκρασία, οπότε υφίσταται αυξημένος κίνδυνος παρεμπόδισης λόγω της αμμωνίας των διεργασιών ΑΧ που λαμβάνουν χώρα στις θερμόφιλες θερμοκρασίες, σε σύγκριση με τις μεσόφιλες. Η συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$[NH_3] = \frac{[T-NH_3]}{\left(1 + \frac{H^+}{K_a}\right)}, \quad \text{όπου :}$$

- [NH₃] και [T-NH₃] : είναι οι συγκεντρώσεις της ελεύθερης και της συνολικής αμμωνίας, αντίστοιχα
- K_a είναι η σταθερά διαχωρισμού, με τιμές που αυξάνονται με τη θερμοκρασία.

Αυτό επιβεβαιώνει αυτό που αναφέρθηκε πριν, ότι το αυξανόμενο pH και η αυξανόμενη θερμοκρασία θα οδηγήσουν σε αυξανόμενη παρεμπόδιση,

δεδομένου ότι οι παράγοντες αυτοί αυξάνουν το ποσοστό της ελεύθερης αμμωνίας. Όταν μια διεργασία παρεμποδίζεται από την αμμωνία, μια αύξηση στη συγκέντρωση των VfA θα οδηγήσει σε μείωση του pH. Αυτό αλληλοαναιρεί εν μέρει την επίδραση της αμμωνίας, λόγω της μείωσης στη συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας. (Μαθιουδάκης, 2016)

2.5 Παράμετροι λειτουργίας

- **Οργανική φόρτιση**

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

- $B_r = \frac{m \cdot c}{V_r}$
- Όπου:
- B_r : οργανικό φορτίο ($kg/d \cdot m^3$)
- m : μάζα τροφοδοτούμενου υποστρώματος ανά μονάδα χρόνου (kg/d)
- c : συγκέντρωση οργανικής ουσίας (%)
- V_r : όγκος αναερόβιου χωνευτή

- **Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT, hydraulic retention time)**

Η πιο σημαντική παράμετρος για τη διαστασιολόγηση του χωνευτή είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, μία παράμετρος δηλαδή η οποία αφορά στο μέσο χρονικό διάστημα κατά το οποίο διατηρείται το υπόστρωμα μέσα στη δεξαμενή του χωνευτή.

Ο HRT σχετίζεται με τον όγκο του αναερόβιου χωνευτή (V_R) και τον όγκο του υποστρώματος που τροφοδοτείται στη μονάδα του χρόνου, σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

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

Όπου,

V_R : ο όγκος του χωνευτή (m^3)

V : ο όγκος του υποστρώματος που τροφοδοτείται στη μονάδα του χρόνου (m^3/d)

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, όσο αυξάνεται το οργανικό φορτίο θα μειώνεται το HRT.

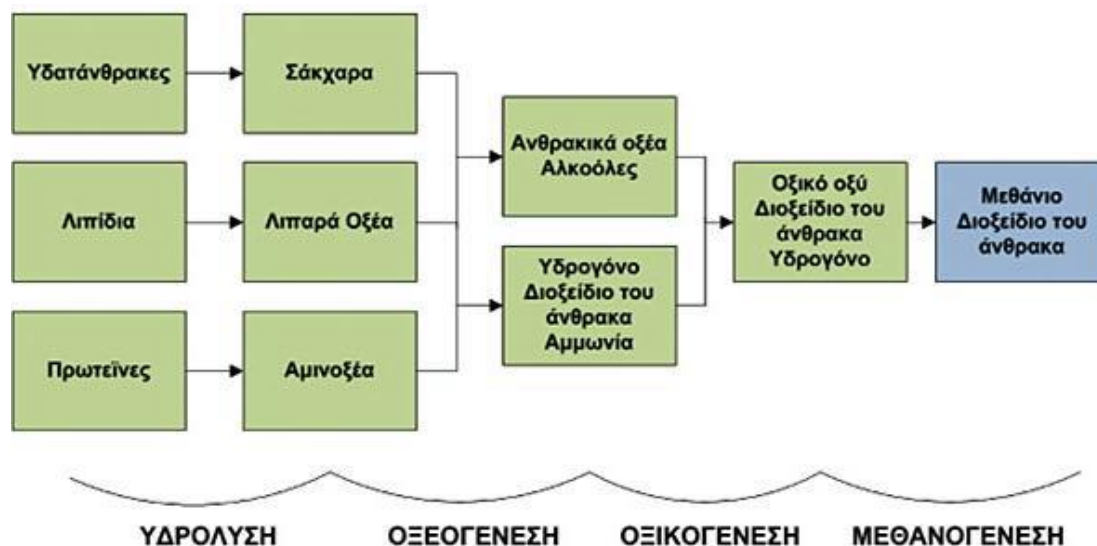
Στους περισσότερους τύπους βιοαντιδραστήρων η υψηλή υδραυλική φόρτιση μειώνει το λειτουργικό χρόνο παραμονής σε τέτοιο σημείο που οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να αναπτυχθούν αρκετά γρήγορα. (Ματζιουρας, 2010)

Ο χρόνος παραμονής πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος για να εξασφαλιστεί ότι η ποσότητα των βακτηρίων που αφαιρείται με το χωνεμένο υπόλειμμα δεν θα είναι υψηλότερη από την ποσότητα των αναπαραγόμενων βακτηρίων. Παράλληλα, ο HRT πρέπει να ρυθμίζεται με τρόπο ώστε να οδηγεί σε ικανοποιητική παραγωγικότητα βιοαερίου, η οποία μειώνεται όσο αυξάνεται ο HRT. (Σιούλας, 2009)

2.6 Μικροβιολογία αναερόβιας χώνευσης

Η ΑΧ είναι μια σειρά από χημικές αντιδράσεις κατά τις οποίες αποσυντίθεται οργανικό φορτίο μέσω των μεταβολικών οδών που φυσικά συμβαίνουν στους μικροοργανισμούς σε αναερόβιο περιβάλλον. Η ΑΧ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία οποιασδήποτε πρώτης ύλης που περιέχει άνθρακα, συμπεριλαμβανομένων των τροφίμων, του χαρτιού, των λυμάτων, τα υπολείμματα από τα κλαδέματα στους κήπους και τα στερεά απόβλητα, με διάφορους βαθμούς υποβάθμισης.

Σε αυτή την ενότητα θα περιγράψουμε λεπτομερώς τις αντιδράσεις, τα ενδιάμεσα προϊόντα που παράγονται και τέλος τα βακτήρια που εμπλέκονται. Η πλήρης διαδικασία μπορεί να θεωρηθεί ότι συμβαίνει σε τέσσερα στάδια όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 5 Διάσπαση της οργανικής ύλης κατά την Αναερόβια Χώνευση (*Bioenergy International Magazine, No 51, 3-201*)

Υδρόλυση : στο οποίο τα σύνθετα μόρια κατανέμονται σε μονομερή συστατικά

Οξεογένεση : στο οποίο σχηματίζονται τα οξέα

Οξικογένεσης : στο οποίο συμβαίνει η παραγωγή του οξικού

Μεθανογένεση : στο στάδιο στο οποίο παράγεται το μεθάνιο είτε από οξικό είτε από υδρογόνο.

Η ΑΧ δεν θεωρείται πλήρης έως ότου το υπόστρωμα έχει υποστεί όλα τα παραπάνω στάδια για τα οποία απαιτείται μοναδικός πληθυσμός βακτηρίων και διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες.

Αναλυτικότερα :

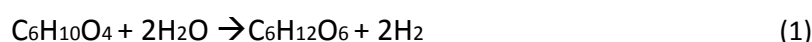
1. Υδρόλυση

Στο πρώτο στάδιο τα πολύπλοκα οργανικά υλικά διαχωρίζονται στα συστατικά τους με μια διαδικασία γνωστή ως υδρόλυση. Το αποτέλεσμα είναι μονομερή:

- Οι πρωτεΐνες μετατρέπονται σε αμινοξέα
- Τα λίπη σε λιπαρά οξέα
- Η γλυκερόλη και τα τριγλυκερίδια σύνθετον υδατάνθρακες όπως πολυσακχαρίτες, κυτταρίνη, λιγνίνη
- Το άμυλο και οι ίνες μετατρέπονται σε απλά σάκχαρα όπως γλυκόζη.

Τα βακτήρια που συμμετέχουν στην υδρόλυση ή στη ζύμωση είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία των μονομερών, τα οποία στη συνέχεια διατίθενται για την επόμενη ομάδα των βακτηρίων. Η υδρόλυση καταλύεται από τα ένζυμα τα οποία εκκρίνονται από τα βακτήρια, όπως κελλουλάση, πρωτεάση, και λιπάση. Εάν η πρώτη ύλη είναι πολύπλοκη, η υδρολυτική φάση είναι σχετικά αργή. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για

ακατέργαστα κυτταρινολυτικά απόβλητα, τα οποία περιέχουν λιγνίνη(United Tech 2003). Για το λόγο αυτό ξυλώδη απόβλητα δεν είναι μια ιδανική πρώτη ύλη για την ΑΧ. Οι υδατάνθρακες, από την άλλη πλευρά, είναι γνωστό ότι υδρολύονται ταχύτερα προς απλά σάκχαρα και εν συνεχεία, αφού έχουν ζυμωθεί, σε πτητικά λιπαρά οξέα (Mata-Alvarez, 2003). Ένας προσεγγιστικός χημικός τύπος για το μείγμα των οργανικών αποβλήτων είναι $C_6H_{10}O_4$ (Themelis και Verma 2004). Είναι μια αντίδραση υδρόλυσης όπου τα οργανικά απόβλητα είναι κατανεμημένα σε απλά σάκχαρα, σε αυτήν την περίπτωση γλυκόζη, και μπορούν να αντιπροσωπεύονται από τον ακόλουθο χημικό τύπο:

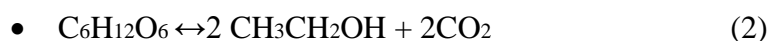


(Science & Earth, 2004)

2. Οξεογένεση

Η υδρόλυση ακολουθείται από την οξεογένεση. Σε αυτή την διαδικασία, τα οξεογόνα βακτήρια μετατρέπουν τα προϊόντα της υδρόλυσης σε απλές οργανικές ενώσεις, ως επί το πλείστον μικρής αλυσίδας (πτητικά) οξέα (π.χ. προπιονικό, μυρμηκικό, γαλακτικό, βουτυρικό, ή ηλεκτρικά οξέα), κετόνες (π.χ., αιθανόλη, μεθανόλη, γλυκερόλη, ακετόνη) και αλκοόλες.

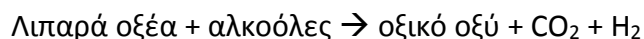
Οι συγκεντρώσεις των προϊόντων που σχηματίζονται σε αυτό το στάδιο ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο των βακτηρίων, καθώς και με τις συνθήκες που επικρατούν στην καλλιέργεια, όπως η θερμοκρασία και το pH (United Tech 2003). Οι τυπικές αντιδράσεις στα στάδια που σχηματισμού των οξέων φαίνονται παρακάτω. Στην εξίσωση 2, η γλυκόζη μετατρέπεται σε αιθανόλη και η εξίσωση 3 δείχνει τη μετατροπή της γλυκόζης σε προπιονικό.



(Science & Earth, 2004)

3. Οξικογένεση

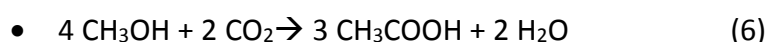
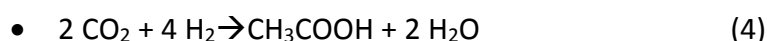
Κατά την οξεογένεση παράγονται λιπαρά οξέα και αλκοόλες, τα οποία μετατρέπουν τα οξικογόνα βακτήρια σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Τα προϊόντα αυτά χρησιμοποιούν οι μεθανογόνοι.



Οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί παρεμποδίζονται και αδυνατούν να μετατρέψουν τα πτητικά λιπαρά οξέα, λόγω της υψηλής μερικής πίεσης του υδρογόνου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση στο σχηματισμό οξικού οξέως και την εκτροπή της διεργασίας.

Η συνεργατική δράση των μεθανογόνων μικροοργανισμών πετυχαίνει μείωση στη συγκέντρωση του υδρογόνου (Bjornssonetal, 2001).

Η αιθανόλη, το προπιονικό οξύ και το βουτυρικό οξύ, μετασχηματίζονται σε οξικό οξύ από τους οξικογόνους σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

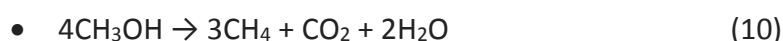
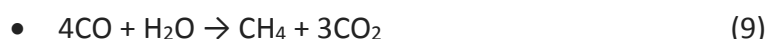


Οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί έχουν μέγιστο ειδικό ρυθμό αύξησης $\mu_{\max} = 1 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$. Αντίθετα οι μεθανογόνοι αναπτύσσονται με πολύ βραδύτερους ρυθμούς $\mu_{\max} = 0,04 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ (Bitton, 2005).

4. Μεθανογένεση

Το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης αποτελεί η μεθανογένεση, μέσω της οποίας παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται άμεσα από το ρυθμό παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων μέσω της οξεογένεσης, καθώς αυτά αποτελούν το υπόστρωμα για την αντίδραση της μεθανογένεσης. Η παραγωγή του οξικού οξέος, λόγω άμεσης διαθεσιμότητας του για την παραγωγή μεθανίου, αποτελεί το ελέγχον στάδιο της διεργασίας της μεθανογένεσης αφού ο ρυθμός παραγωγής του είναι ανάλογος με το ρυθμό παραγωγής του μεθανίου.

Το μεθάνιο παράγεται κυρίως μέσω του οξικού οξέος, του διοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου. Οι βασικές αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου κατά το στάδιο αυτό είναι:



Τέλος, κατά τη μεθανογένεση παράγεται η αλκαλικότητα μέσω του σχηματισμού αμμωνιακών αλάτων από την αμμωνία, η οποία προέρχεται από την αποικοδόμηση πρωτεϊνών και αμινοξέων σύμφωνα με όπως παρακάτω εξισώσεις.



(Ματζιούρας, 2010)

2.7 Αναερόβιοι χωνευτήρες

Η επιλογή του συστήματος αποτελεί ένα θέμα κύριας σημασίας για την αναερόβια χώνευση. Τα συστήματα αυτά χωρίζονται σε μεγάλες κατηγορίες:

1. Στα συμβατικά συστήματα, και
2. 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),(Κοψαχείλης, 2009) :

- Υψηλή κατακράτηση της ενεργού βιομάζας στον αντιδραστήρα, κατά την διάρκεια της λειτουργίας του.

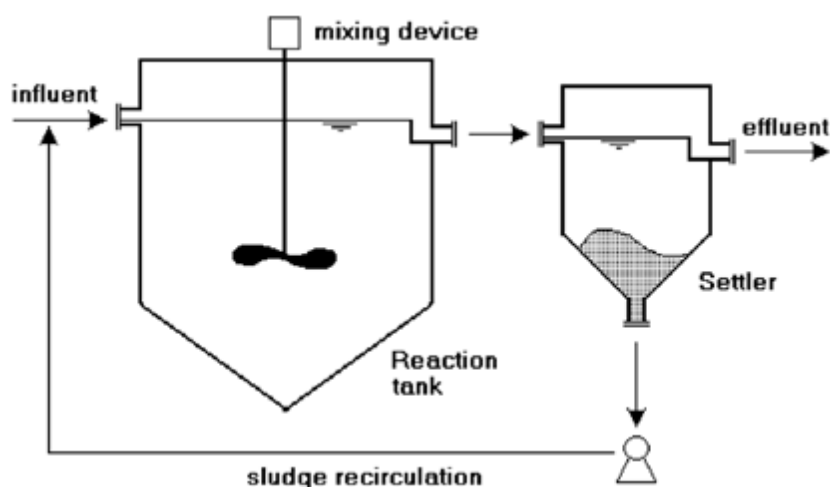
- Επαρκής επαφή μεταξύ της βιομάζας και του διαθέσιμου προς χώνευση απόβλητου.
- Υψηλούς ρυθμούς αντιδράσεων και απουσία περιορισμών από φαινόμενα μεταφοράς.
- Ικανότητα προσαρμογής της βιομάζας σε διαφορετικούς τύπους αποβλήτων.
- Επικράτηση ευνοϊκών περιβαλλοντικών συνθηκών για όλα τα είδη των μικροοργανισμών, στις επιβαλλόμενες λειτουργικές συνθήκες.

(Σειντης, 2015)

Παρακάτω παρουσιάζονται οι βασικοί τύποι αναερόβιων χωνευτήρων:

1. Αναερόβια χώνευση δύο σταδίων

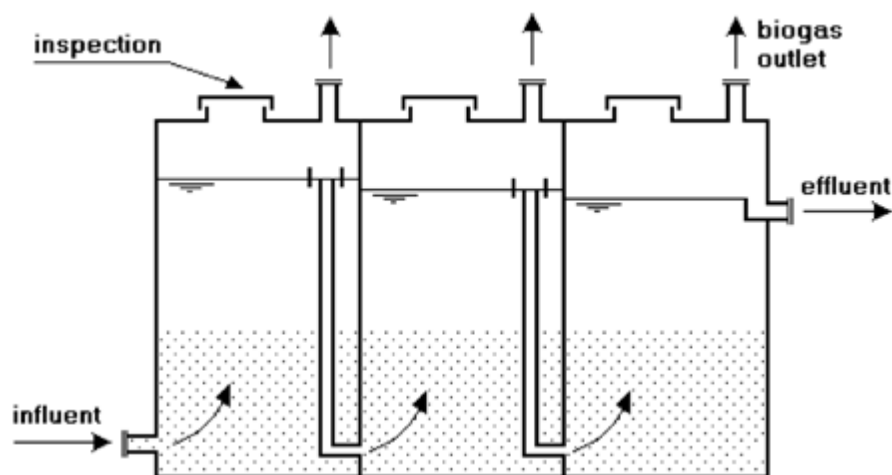
ο αναερόβιος αντιδραστήρας δύο σταδίων αναπτύχθηκε στη δεκαετία του 1950 για την επεξεργασία των βιομηχανικών λυμάτων. Το σύστημα περιλαμβάνει τη χρήση μιας δεξαμενής πλήρους ανάμειξης (CSTR), η οποία ακολουθείται από μια συσκευή για το διαχωρισμό και την επιστροφή των στερεών. Η ουσία της διαδικασίας δύο σταδίων είναι ότι η βιομάζα που κροκιδώνεται στον αντιδραστήρα, μαζί με τα στερεά που δεν έχουν χωνευτεί της εισροής που λαμβάνονται από το σύστημα, διαχωρίζονται μέσω μιας συσκευής διαχωρισμού και επιστρέφουν στον πρώτο αντιδραστήρα όπου αναμειγνύονται με το εισρέον απόβλητο. Η πρακτική δυσκολία της διαδικασίας είναι ότι ο διαχωρισμός και η συγκέντρωση εκροής των στερεών, καθώς και η παρουσία του αερίου που παράγεται οδηγεί τη βιομάζα στο να επιπλέει αντι να καθιζάνει. Αρκετές μέθοδοι έχουν προταθεί ή χρησιμοποιηθεί για την εξάλειψη αυτών των προβλημάτων, όπως χημική κροκίδωση, απαέρωση κενού, επίπλευση και φυγοκέντρωση, θερμικά σόκ, φίλτρα μεβράνης, κλπ. (Chernicharo, 2007)



Εικόνα 6 Σύστημα CSTR

2. ABR

Ο αντιδραστήρας με τους ανακλαστήρες μοιάζει με μια σηπτική δεξαμενή (καταβόθρα) με πολλαπλούς θαλάμους σε σειρά και με μια πιο αποτελεσματική διάταξη τροφοδοσίας στους θαλάμους. Για να αποκτήσει αυτή τη διάταξη, ο αντιδραστήρας είναι εξοπλισμένος με κατακόρυφα διαφράγματα που αναγκάζουν το υγρό να ακολουθεί μια διαδοχική ροή προς τα πάνω και προς τα κάτω έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη επαφή των λυμάτων με τη βιομάζα στο κάτω μέρος της μονάδας. Σύμφωνα με τον Campos (1994), αυτός ο αντιδραστήρας παρουσιάζει πολλά από τα κύρια πλεονεκτήματα των αντιδραστήρων UASB και θα μπορούσε να σχεδιαστεί χωρίς διαχωριστή αερίου, σε μικρότερα βάθη, όπου διευκολύνεται η ταφή του, επιφέροντας έτσι μικρότερα κόστη κατασκευής. Ωστόσο τα χαρακτηριστικά του έργου δεν είναι πάντα επαρκείς για την εξασφάλιση καλών συνθηκών λειτουργίας σε μονάδες μεγαλύτερου μεγέθους. Για παράδειγμα σε αυτόν τον τύπο αντιδραστήρα, μπορεί να συμβεί μια υπερβολική απώλεια στερεών και υπερβολική εισροή στην περίπτωση μεγάλων μεταβολών καθώς το σύστημα δεν έχει βοηθητικούς μηχανισμούς για διατήρηση της βιομάζας. (Chernicharo, 2007)

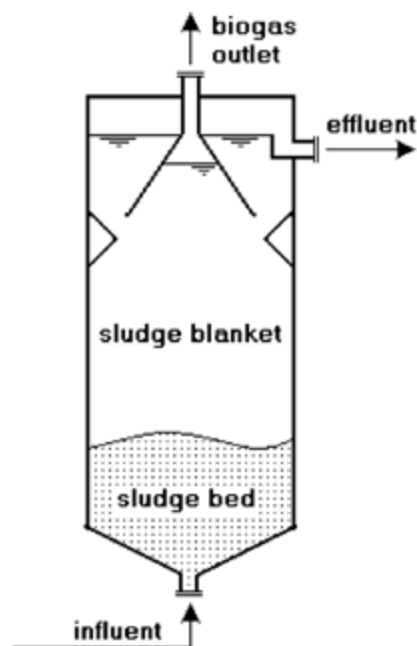


Εικόνα 7 ABR

3. UASB-Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώματος ιλύος

Ο αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώματος ιλύος αναπτύχθηκε από τον Lettinga και τους συναδέλφους του, και αρχικά εφαρμόστηκε σε μεγάλο βαθμό στην Ολλανδία. Η διαδικασία ουσιαστικά αποτελείται από ένα ανοδικής ροής ρεύμα λυμάτων μέσω μιας πυκνής κλίνης από λάσπη με υψηλή μικροβιακή δραστηριότητα. Η κατανομή των στερεών στον αντιδραστήρα κυμαίνεται από πολύ πυκνά και κοκκώδη σωματίδια με καλή δυνατότητα καθίζησης κοντά στον πυθμένα (στρώμα λάσπης) σε ένα πιο αραιή λάσπη στην κορυφή του αντιδραστήρα. Η μετατροπή του οργανικού υλικού λαμβάνει χώρα σε όλα τα μέρη του αντιδραστήρα, και η ανάμιξη του συστήματος επιτυγχάνεται από την ανοδική ροή των λυμάτων και των φυσαλίδων του αερίου. Τα λύματα εισέρχονται

στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα και η εκροή βγαίνει από τον αντιδραστήρα μέσω μιας εσωτερικής δεξαμενής καθίζησης στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα. Ένα αέριο και η συσκευή διαχωρισμού στερεών που βρίσκεται κάτω από τη δεξαμενή καθίζησης εγγυάται τις βέλτιστες συνθήκες για την καθίζηση των σωματιδίων που απομακρύνονται από το στρώμα λάσπης επιτρέποντας τους να επιστρέψουν στο σύστημα της χώνευσης αντί να εξέλθουν από το σύστημα. Παρόλα αυτά μέρος από τα ελαφρύτερα σωματίδια παρασύρεται από την εκροή, ο χρόνος παραμονής των στερεών στον αντιδραστήρα διατηρείται αρκετά υψηλός ώστε να διατηρείται η ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών παρά τον μειωμένο υδραυλικό χρόνο παραμονής. Μια από τις θεμελιώδεις αρχές της διαδικασίας είναι η ικανότητα ανάπτυξης βιομάζας υψηλής δραστηριότητας. Αυτή η βιομάζα μπορεί να είναι με τη μορφή κροκιδώσεων ή κόκκων (1- 5 mm). Η καλλιέργεια μιας καλής ποιότητας αναερόβιας ιλύς επιτυγχάνεται μέσω μιας προσεκτικής εκκίνησης της διαδικασίας, κατά την οποία η τεχνητή επιλογή της βιομάζας είναι απαραίτητη, έτσι ώστε η χαμηλής ποιότητας λάσπη να εκπλένεται από το σύστημα και να διατηρείται η καλής ποιότητας λάσπη. Τα βαρύτερα κλάσματα συνήθως αναπτύσσονται κοντά στον πυθμένα του αντιδραστήρα, παρουσιάζοντας μια συνολική συγκέντρωση στερεών της τάξης του 40 – 100 gTS/L. Συνήθως οι μηχανικές συσκευές ανάμειξης δεν χρησιμοποιούνται γιατί φαίνεται να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στη συσσωμάτωση της λάσπης και κατά συνέπεια στον σχηματισμό των κόκκων.



Εικόνα 8 UASB

Η δεύτερη βασική αρχή της μεθόδου είναι η παρουσία ενός αερίου είναι η παρουσία μιας συσκευής διαχωρισμού αερίων – στερεών η οποία βρίσκεται στο πάνω μέρος

του αντιδραστήρα. Ο κύριος σκοπός της συσκευής είναι ο διαχωρισμός των αερίων που περιέχονται στο υγρό μίγμα έτσι ώστε να δημιουργείται μια ζώνη που ευνοεί την καθίζηση στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα.

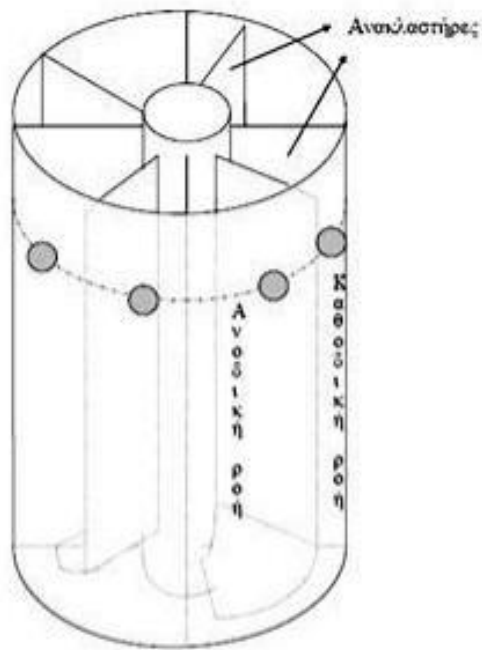
Ο σχεδιασμός των αντιδραστήρων UASB είναι πολύ απλός και δεν απαιτεί την τοποθέτηση κάποιας εξελιγμένης συσκευής ή πληρωτικού μέσου κατακράτησης της βιομάζας. (Chernicharo, 2007)

2.8 PABR

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

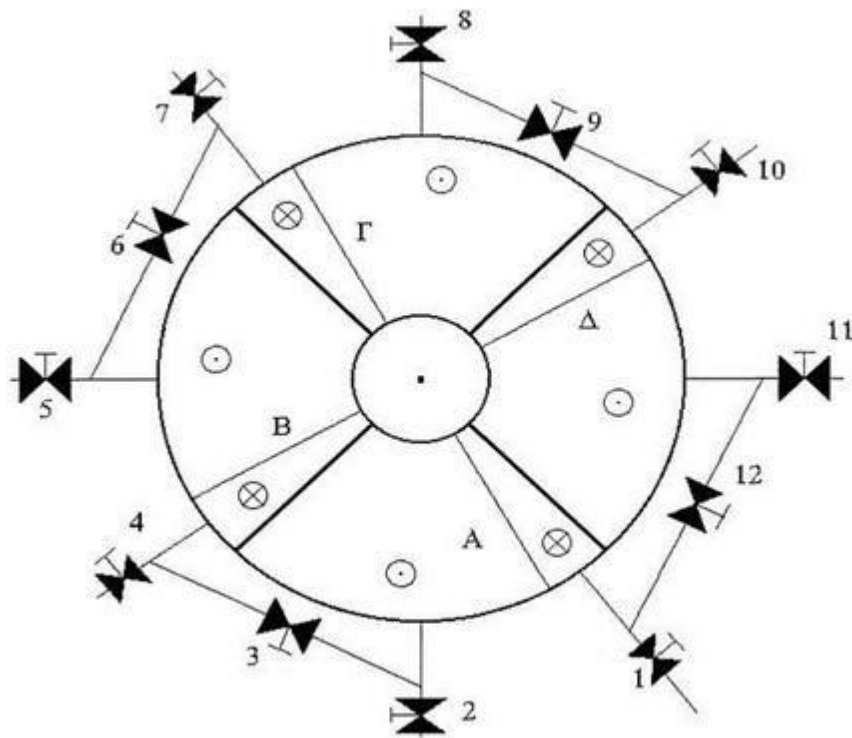
Ο PABR είναι ένας χωνευτήρας που αποτελείται από δύο ομόκεντρους κυλίνδρους με τον ενδιάμεσο χώρο μοιρασμένο σε διαμερίσματα με κατακόρυφα χωρίσματα. Το απόβλητο εισέρχεται στο χωνευτήρα, κατέρχεται στο καθοδικό τμήμα του πρώτου διαμερίσματος και ανέρχεται στο ανοδικό τμήμα απ' όπου, μέσω εξωτερικών σωληνώσεων, περνάει στο επόμενο διαμέρισμα για να επαναληφθεί η ίδια διαδικασία μέχρι την έξοδο του χωνευτήρα. Ο χωνευτήρας με αυτόν τον τρόπο λειτουργεί ως ABR του οποίου τα διαμερίσματα είναι τοποθετημένα κυκλικά.

Ο σχεδιασμός αυτός παρέχει τη δυνατότητα της περιοδικής αλλαγής των σημείων τροφοδοσίας και εκροής. Η αλλαγή αυτή γίνεται με κατάλληλο χειρισμό των βαλβίδων και των εξωτερικών σωληνώσεων. (Σκιαδάς, 1998). Η δομή του PABR εμφανίζεται σχηματικά στα παρακάτω σχήματα :



Εικόνα 9 Πρόσοψη PABR

Στο Σχήμα φαίνονται οι δύο ομόκεντροι κύλινδροι που συναποτελούν τον PABR χωνευτήρα καθώς και οι ανακλαστήρες ανάμεσα στα διαμερίσματα. Επίσης, φαίνονται τα σημεία εισόδου και εξόδου της τροφοδοσίας σε κάθε διαμέρισμα. Η είσοδος της τροφοδοσίας γίνεται από κάποιο διαμέρισμα διατρέχει με ανοδικές και καθοδικές ροές τα επόμενα και εξέρχεται από το διαμέρισμα που βρίσκεται πριν (ως προς τη φορά της ροής) από το διαμέρισμα τροφοδοσίας.



Εικόνα 10 Κάτοψη PABR

Στο Σχήμα 6 φαίνεται η κάτοψη και τα 4 διαμερίσματα του PABR καθώς επίσης και οι εξωτερικές σωληνώσεις που επιτρέπουν την περιοδική εναλλαγή του διαμερίσματος τροφοδοσίας. Ο εσωτερικός κύλινδρος χρησιμεύει ρυθμιστικά ως προς τη θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα μέσα σε αυτόν ρέει νερό σε υψηλή θερμοκρασία ώστε να διατηρεί τη θερμοκρασία του χωνευτήρα στα επιθυμητά –για την πραγματοποίηση της αναερόβιας χώνευσης επίπεδα, όπως αναλύθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Η χρήση του PABR στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα:

- Παρουσιάζει ευελιξία ως προς τη λειτουργία του ανάμεσα σε ένα εύρος διαφορετικών τύπων χωνευτήρων, ανάλογα με την περίπτωση
- Όπως αναφέρθηκε ο εσωτερικός κύλινδρος μπορεί να λειτουργεί ως εναλλάκτης θερμότητας είτε ο χωνευτήρας λειτουργεί στη μεσόφιλη είτε στη θερμόφιλη περιοχή (Σκιαδάς, 1998).
- Λόγω του κυλινδρικού του σχήματος ελαχιστοποιούνται οι θερμικές απώλειες (Σκιαδάς, 1998).

- Εμφανίζει ιδιαίτερη σταθερότητα σε απότομες αυξομειώσεις του οργανικού φορτίου, κάτι που τον καθιστά ευέλικτο στην επεξεργασία διαφορετικών αποβλήτων. (Σκιαδάς, 1998)
- Είναι ταχύρρυθμος, δηλαδή μπορεί να επεξεργάζεται μεγάλη ποσότητα αποβλήτων σε μικρό χρονικό διάστημα, κάτι που τον καθιστά ιδιαίτερα οικονομικό καθώς μειώνει τον απαιτούμενο όγκο του αντιδραστήρα.

2.9 AQUASIM

Το aquasim είναι ένα υπολογιστικό εργαλείο το οποίο επιτρέπει στους χρήστες του να καθορίζουν τη χωρική διαμόρφωση του προς διερεύνηση συστήματος, ως ένα σύνολο διαμερισμάτων, τα οποία μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους. Τα διαμερίσματα μπορούν να συνδεθούν με δύο τύπους συνδέσεων τις μεταθετικές και τις διαχυτικές συνδέσεις. Οι μεταθετικές συνδέσεις αντιπροσωπεύουν τη ροή του νερού και τη μεταφορά ουσιών μεταξύ των διαμερισμάτων, συμπεριλαμβανομένων των διακλαδώσεων και διασταυρώσεων. Οι διαχυτικές συνδέσεις αντιπροσωπεύουν τα οριακά στρώματα ή τις μεμβράνες, οι οποίες δεν μπορούν να διαπεραστούν από όλες τις ουσίες. Ο χρήστης έχει την ελευθερία να προσδιορίσει οποιοδήποτε σύνολο μεταβλητών κατάστασης και διαδικασιών σχηματισμού και να είναι ενεργές εντός των διαμερισμάτων. Τέλος το πρόγραμμα είναι σε θέση να εκτελεί προσομοιώσεις, αναλύσεις ευαισθησίας και εκτιμήσεις των παραμέτρων χρησιμοποιώντας στοιχεία μετρήσεων. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά καθιστούν το πρόγραμμα ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο έρευνας. (Reicher, 1998)

Στην παρούσα μελέτη τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από τις μετρήσεις κατά τη διάρκεια των τριών φάσεων τις οποίες μελετά η παρούσα διπλωματική και χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση ενός απλού μαθηματικού μοντέλου που βασίζεται στην κινητική Monod, για τον PABR χρησιμοποιώντας το Aquasim 2.1

Το απλό μοντέλο ήταν σε θέση να περιγράψει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά του PABR όσον αφορά την κατανάλωση του διαλυτού COD.

Όπως προαναφέρθηκε η βασική υπόθεση του μοντέλου είναι ότι η οργανική ύλη καταναλώνεται με απλή κινητική Monod, όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση :

$$r = \mu_{max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X \quad (15)$$

Όπου S είναι η συγκέντρωση του COD, μ_{max} είναι ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης [=] day⁻¹, K_s είναι η σταθερά κορεσμού [=] g/L, X είναι η συγκέντρωση της βιομάζας [=] g/L, και r είναι ο ρυθμός κατανάλωσης του COD [=] g/(L*d).

Για την παραγωγή μεθανίου υποτέθηκε ένας στοιχειομετρικός συντελεστής (απόδοση του μεθανίου στο υπόστρωμα) $Y_{meth} = 6.6901 L_{meth} * L_{reactor} / g_{COD}$, ο οποίος λαμβάνεται από Lybebratos et al, καθώς επίσης και ένας στοιχειομετρικός

συντελεστής $Y_{x/s} = 0.12 \text{ gCOD}_x / \text{gCOD}_s$ για την παραγωγή βιομάζας από COD. Η αρχική τιμή των dCOD των τεσσάρων διαμερισμάτων και της τροφοδοσίας θεωρήθηκε ίση με την πρώτη μέτρηση για το κάθε διαμέρισμα αντίστοιχα καθώς και για την τροφοδοσία, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη προσαρμογή στο μοντέλο.

Επιπλέον, για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του PABR ήταν απαραίτητο να ληφθούν υπόψη τα υψηλά επίπεδα διατήρησης βιομάζας στα τέσσερα διαμερίσματα του αντιδραστήρα (που περιγράφεται από τον υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά χρόνο κατακράτησης σε σύγκριση με την HRT) υποθέτοντας μία συγκράτηση της βιομάζας παράγοντα R_b .

Ο συντελεστής κατακράτησης R_b , η σταθερά κορεσμού K_s , ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης σε κάθε μ_{max} και η αρχική συγκέντρωση βιομάζας X_{Bini} εκτιμήθηκαν μέσω τοποθέτησης των πειραματικών δεδομένων για τις συγκεκριμένες φάσεις λειτουργίας. (Michalopoulos et al, 2016)

3 Πειραματικό Μέρος

3.1 Αναλυτικές Μέθοδοι

Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν, όπως παρουσιάζονται παρακάτω για τον χαρακτηρισμό των ρευμάτων και την παρακολούθηση της λειτουργία του συστήματος αναερόβιας χώνευσης στοχεύουν στον προσδιορισμό κρίσιμων παραμέτρων που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας..

3.1.1 Μέτρηση pH

Το pH μετριέται με τη χρήση ενός φορητού, βαθμονομημένου, ηλεκτρονικού pH-μέτρου (inoLab WTW series pH 720) εβαπτίζοντας το ηλεκτρόδιο σε δείγμα όγκου 10mL

3.1.2 Μέτρηση Ολικής Αλκαλικότητας (Total Alkalinity, TA)

Όπως έχει προαναφερθεί με μέτρηση της ολικής αλκαλικότητας, η οποία γίνεται βάση της μεθόδου στο βιβλίο: (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999) εκφράζεται η ικανότητα ενός διαλύματος να "εξουδετερώνει" οξέα και αντιστοιχεί στο άθροισμα όλων των βασικών ενώσεων στο διάλυμα. Σε ένα απόβλητο το μεγαλύτερο ποσοστό αλκαλικότητας οφείλεται συνήθως στα ανθρακικά (CO_3^{2-}), στα όξινα ανθρακικά (HCO_3^-) και στα ιόντα υδροξυλίου (OH^-). Ενώσεις που αυξάνουν την αλκαλικότητα αποτελούν επίσης τα βορικά, τα φωσφορικά και τα πυριτικά άλατα. Η διαδικασία πραγματοποιείται ως εξής :

Σε γνωστό όγκο δείγματος γίνεται τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα οξέος (στην περίπτωση μας διάλυμα θεικού οξέος κανονικότητας 0.1N) μέχρι το pH-μετρο να δείξει την τιμή 4.5. Η τιμή τότε της ολικής αλκαλικότητας δίνεται από την εξίσωση :

$$\text{Ολική Αλκαλικότητα} = \frac{A}{V} * N * 50000 \quad (16)$$

εκφρασμένη σε $\text{mg } \text{CaCO}_3/\text{L}$ όπου :

A : τα ml οξέος

V : ο όγκος του δείγματος σε ml

N : η κανονικότητα του οξέος

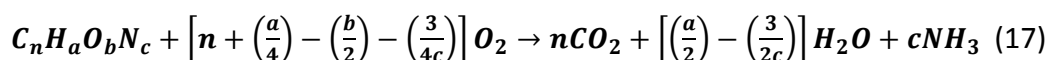
3.1.3 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS, VSS)

Ο προσδιορισμός των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο, που περιγράφεται στο βιβλίο (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999). Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα καλώς αναμεμιγμένου δείγματος διηθείται σε προζυγισμένο ηθμό ινών υάλου. Το υλικό που κατακρατείται στον ηθμό ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο στους 103–105°C. Η αύξηση του βάρους του ηθμού αντιπροσωπεύει τα ολικά αιωρούμενα στερεά. Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) αποτελούν το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών, το οποίο εξαερώνεται στους 550°C. Για τον προσδιορισμό τους, ο ηθμός στον οποίο έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά πυρακτώνεται, μέχρι σταθερού βάρους σε πυραντήριο στους 550°C. Η μείωση του βάρους του ηθμού αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά.

3.1.4 Προσδιορισμός του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) σε υδαρές

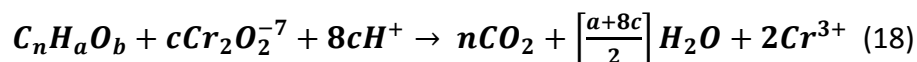
δείγμα

Για τη μέτρηση της οργανικής φόρτισης χρησιμοποιείται η μέτρηση προσδιορισμού του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD). Η μέτρηση αυτή αντιστοιχεί στη συνολική ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό σύμφωνα με την αντίδραση :



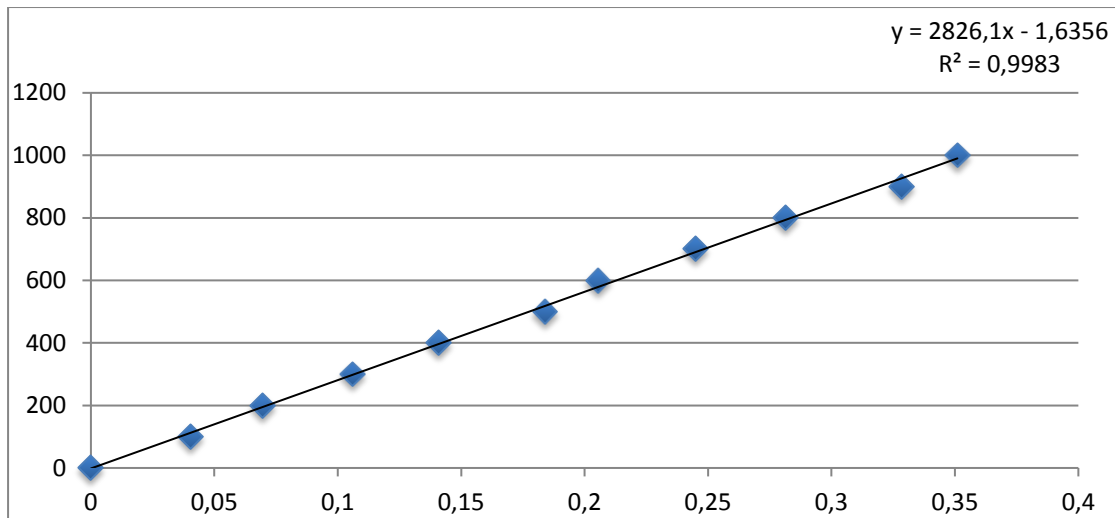
Σχεδόν όλες οι οργανικές ενώσεις, μπορούν να οξειδωθούν παρουσία κάποιου ισχυρά οξειδωτικού μέσου σε όξινο περιβάλλον. Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος (με την προϋπόθεση ότι δεν περιέχει $2\text{g } \text{Cl}^-/\text{L}$) γίνεται από

περίσσεια διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) με θέρμανση στους $141-143^\circ C$ και σε ισχυρά όξινες συνθήκες (παρουσία H^+). Ως καταλύτης, για την οξείδωση των πτητικών αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιείται θειικός άργυρος ($AgSO_4$). Η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται γενικά από την εξίσωση:



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

Ο προσδιορισμός του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Dissolved Chemical Oxygen Demand, dCOD) γίνεται με τη μέθοδο κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση στα $600nm$ σε ηλεκτρονικό φωτόμετρο (τύπου HachDR/2010), όπως περιγράφεται στο βιβλίο 'Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater'. Να σημειωθεί ότι η επαναρροή είναι απαραίτητη εξαιτίας της ύπαρξης πτητικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες κάτω από τις συνθήκες θέρμανσης μπορούν να διαφύγουν. Η μέθοδος βασίζεται στην φωτομέτρηση των ιόντων Cr^{3+} , τα οποία προκύπτουν έπειτα από την οξείδωση του οργανικού υλικού από το $K_2Cr_2O_7$ και προφανώς όσο περισσότερο διχρωμικό κάλιο έχει αντιδράσει τόσο μεγαλύτερη η απορρόφηση που λαμβάνεται κατά την φωτομέτρηση. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού COD γίνεται με την αναγωγή της απορρόφησης σε συγκέντρωση, με τη βοήθεια "πρότυπης καμπύλης" βαθμονόμησης. Η καμπύλη αυτή προκύπτει με τη φωτομέτρηση πρότυπων δειγμάτων γνωστού COD και η βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου επαναλαμβάνεται κάθε φορά που καταναλώνεται πλήρως η ποσότητα διαλύματος $K_2Cr_2O_7$. Ενδεικτικά δίνεται μία από τις καμπύλες που προέκυψαν από τη βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου στο Διάγραμμα 3.1.



Διάγραμμα 1 Καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτομέτρου HachLangeDR2800

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα η συνάρτηση απορρόφησης-COD που προκύπτει από τη βαθμονόμηση είναι:

$$y = 2826,1x - 1,6356 \quad (19)$$

3.1.5 Προσδιορισμός αμμωνίας και ολικού αζώτου κατά Kjeldahl

Ο προσδιορισμός της αμμωνίας έγινε με τη μέθοδο της απόσταξης όπως περιγράφεται στο (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999). Στο προς ανάλυση δείγμα προστίθεται ρυθμιστικό διάλυμα τετραβορικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) και υδροξειδίου του νατρίου και ρυθμίζεται το pH στο 9.5 με πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, με αποτέλεσμα να μεταφέρεται ηχημική ισορροπία των ιόντων αμμωνίου προς τα δεξιά.



Στη συνέχεια ακολουθεί απόσταξη, μέχρι να συλλεχθεί όγκος αποστάγματος ίσος με το 70-80% του αρχικού όγκου του δείγματος. Το απόσταγμα συλλέγεται μέσα σε μία κωνική φιάλη που περιέχει διάλυμα βορικού οξέος (H_3BO_3) και δείκτη. Ο δείκτης είναι διάλυμα προπανόλης με τις χρωστικές ουσίες methylblue και methylred. Το διάλυμα αυτό κατακρατεί την αμμωνία που περιέχεται στο απόσταγμα, μετατρέποντας τη σε ιόντα αμμωνίου. Στο τέλος της απόσταξης, προσδιορίζεται η ισοδύναμη ποσότητα

αμμωνίας στο διάλυμα με τιτλοδότηση του αποστάγματος με πρότυπο διάλυμα θειικού οξέος. Η μέθοδος Kjeldahl προσδιορίζει το άζωτο που βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα-3 και έγινε σύμφωνα με τις οδηγίες του (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999). Χρησιμοποιήθηκε συσκευή μικρο-Kjeldahl με φιάλες χωρητικότητας 50 ml δείγματος. Η βασική αρχή του προσδιορισμού είναι η εξής: παρουσία θειικού οξέος (H_2SO_4), θειικού καλίου (K_2SO_4) και θειικού υδραργύρου ($HgSO_4$) και κάτω από θερμοκρασία βρασμού του θειικού οξέος ($340^{\circ}C$), το οργανικό άζωτο και η ελεύθερη αμμωνία μετατρέπονται σε αμμωνιακό άλας (NH_4HSO_4), αφού προηγηθεί οξείδωση (χώνευση) του οργανικού υλικού. Μετά το τέλος της χώνευσης, προστίθεται αντιδραστήριο υδροξειδίου του νατρίου για την ανύψωση της τιμής του pH και αντιδραστήριο θειοθειικού νατρίου ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) για τη διάσπαση των συμπλόκων του υδραργύρου με τα αμμωνιόνια, και ακολουθεί απόσταξη. Η αποσταχθείσα αμμωνία κατακρατείται από διάλυμα βορικού οξέος και δείκτη. Η ποσότητα της προσδιορίζεται εν συνεχεία με τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα θειικού οξέος 0.02 N.

3.1.6 Προσδιορισμός παροχής βιοαερίου

Η ανάγκη για συνεχή μέτρηση του βιοαερίου επιτυγχάνεται με το σύστημα μέτρησης παροχής βιοαερίου, τον κλικογράφο. Ο κλικογράφος αποτελείται από ένα σωλήνα U-Type με διατομή 3.5cm και συνολικού εξωτερικού μήκους 44cm. Από την πλευρά που επικοινωνεί με τον αντιδραστήρα είναι μονωμένος ώστε η πίεσή του να ταυτίζεται με την πίεση του αερίου μέσα στον αντιδραστήρα. Διαθέτει επίσης και πλωτήρα ηλεκτρικού σήματος έτσι ώστε κάθε κλικ πραγματοποιείται μόλις προβαθμονομημένη ποσότητα ορυκτελαίου συμπιεστεί από αντίστοιχη ποσότητα βιοαερίου και πιέσει τον πλωτήρα της συσκευής. Έτσι κάθε κλικ αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρικό σήμα στον πίνακα PLC και κατά συνέπεια ανάγεται μέσω βαθμονόμησης σε ένα προκαθορισμένο όγκο βιοαερίου.

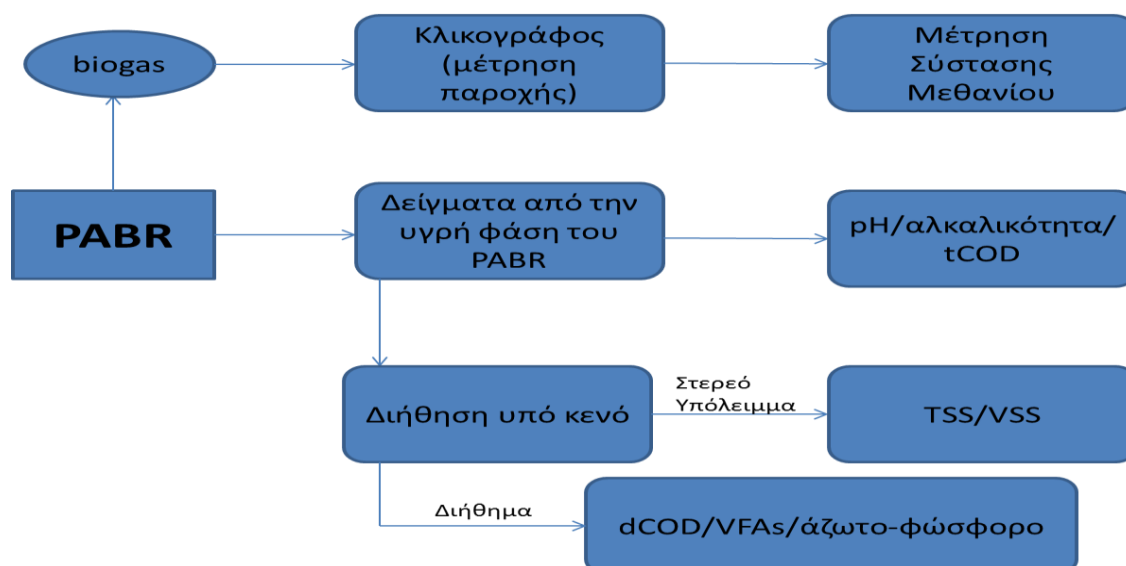
3.1.7 Προσδιορισμός Περιεκτικότητας Μεθανίου στο Βιοαέριο (% κ.ό.)

Ο προσδιορισμός του ποσοστού του μεθανίου στο βιοαέριο πραγματοποιείται με τη βοήθεια Ειδικής διάταξης η οποία έχει στηθεί στο Ημιβιομηχανικό Εργαστήριο της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Η διάταξη περιλαμβάνει πλυντρίδα όγκου 295 cm^3 στην οποία έχουν τοποθετηθεί ταμπλέτες υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) οι οποίες κατακρατούν το CO_2 και έτσι το αέριο που καταλήγει στον κλικογράφο είναι το μεθάνιο απεμπλουτισμένο από το διοξείδιο του άνθρακα. Η ογκομετρική παροχή του μεθανίου μετράται μέσω του PLC που είναι συνδεδεμένο με τον κλικογράφο, με τον ίδιο τρόπο που μετράται και η παροχή του βιοαερίου. Το ποσοστό του μεθανίου στο βιοαέριο προκύπτει από το λόγο των δύο ογκομετρικών παροχών

3.1.8 Διάγραμμα ροής αναλυτικών τεχνικών μέτρησης

Στο Διάγραμμα 2 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής των εργασιών που ακολουθούνται κάθε φορά για τον πλήρη χαρακτηρισμό των ρευμάτων του αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 2 Διάγραμμα ροής χαρακτηρισμού ρευμάτων αντιδραστήρα PABR πιλοτικής κλίμακας

Πειραματική Διάταξη

Στην παρούσα εργασία, η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απαρτίζεται από τα εξής στοιχεία:

- 1 αντιδραστήρα PABR πιλοτικής κλίμακας αποτελούμενο από δύο ομόκεντρους κυλίνδρους εκ των οποίων ο εσωτερικός λειτουργεί ως υδατόλουτρο και ο εξωτερικός αποτελεί τον ωφέλιμο όγκο του αντιδραστήρα,
- 12 αυτόματες ηλεκτρονικές,
- 1 συμβατικό ψυγείο συντήρησης της τροφοδοσίας σε χαμηλή θερμοκρασία,
- 1 περισταλτική αντλία,
- 1 κλικογράφος (διάταξη ογκομέτρησης παραγώμενου βιοαερίου)
- 1 αισθητήριο θερμοκρασίας
- 1 ηλεκτρονικό πίνακα ελέγχου (PLC), συνδεδεμένο με της αυτόματες ηλεκτρονικές βάνες, τον κλικογράφο και το αισθητήριο θερμοκρασίας

- 1 boiler
- σωληνώσεις, τρίγωνα κ.ο.κ.
- 1 συσκευή ανάδευσης της τροφοδοσίας

Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής είναι ο Περιοδικός Αναερόβιος Χωνευτήρας με Ανακλαστές PABR, που έχει αναπτυχθεί από τους Skiadas, I. και Lyberatos, G.

Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε πιλοτικής κλίμακας χωνευτήρα τύπου PABR ωφέλιμου όγκου 80L, ενώ ο όγκος της αέριας φάσης ήταν 20L. Ο αντιδραστήρας κατασκευάστηκε από ανοξείδωτο χάλυβα και οι εξωτερικές σωληνώσεις αποτελούνταν από τμήματα σκληρού PVC (3/4"), συνδεδεμένες με αυτόματες ηλεκτροβάνες. Οι ηλεκτροβάνες ήταν συνδεδεμένες με ηλεκτρονικό πίνακα ελέγχου PLC, ώστε να υπάρχει η δυνατότητα αυτόματου καθορισμού της συχνότητας εναλλαγής του διαμερίσματος εισόδου της τροφοδοσίας. Στο μέσο του ύψους των 4 διαμερισμάτων υπήρχαν χειροκίνητες βάνες δειγματοληψίας, ενώ στο πώμα του αντιδραστήρα 4 οπές συνδεδεμένες με σωλήνωση για τη συλλογή του παραγόμενου βιοαερίου. Η παροχή της τροφοδοσίας γινόταν με περισταλτική αντλία, βαθμονομημένη ώστε να καθορίζεται ο επιθυμητός κάθε φορά υδραυλικός χρόνος παραμονής. Η αναερόβια συγχώνευση πραγματοποιήθηκε σε μεσόφιλες συνθήκες (35°C), που εξασφαλίζονται από την ύπαρξη εσωτερικού λουτρού (bath) στον εσωτερικό ομόκεντρο κύλινδρο του πιλότου. (Σχήμα 2.5)



Εικόνα 11 Πιλοτικής κλίμακας PABR 80L

Η μέτρηση παροχής του βιοαερίου είναι συνεχής. Αυτό επιτυγχάνεται με το σύστημα μέτρησης παροχής βιοαερίου, τον κλικογράφο, του οποίου η λειτουργία θα περιγραφεί αναλυτικά παρακάτω.

Η τροφοδοσία βρισκόταν διαρκώς υπό ψύξη στους 4°C για τον περιορισμό της αποδόμησης του οργανικού της φορτίου και υπό μηχανική ανάδευση για την αποφυγή της καθίζησης των αιωρούμενων στερεών που πιθανόν θα μπορούσε να διακόψει την ομαλή τροφοδότηση του αντιδραστήρα και να οδηγήσει τη διεργασία σε αστοχία.

3.2 Λειτουργία PABR

3.2.1 Θέση αντιδραστήρα

Ο αντιδραστήρας είναι εγκατεστημένος σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο στο ημιβιομηχανικό εργαστήριο της σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Περιμετρικά είναι τοποθετημένες οι τριάδες ηλεκτοβανών μαζί με τα διαμορφωμένα στηρίγματα. Τα στηρίγματα αυτά στα οποία είναι προσαρμοσμένες ντίζες για να μπορεί να ρυθμίζεται το ύψος της τριάδας και άρα να επιτυγχάνονται οι κατάλληλες στάθμες

μέσα στον αντιδραστήρα έτσι ώστε η ροή μέσα στους αγωγούς που συνδέουν τις βάνες με τον αντιδραστήρα να είναι συνεχής. Ο κλικογράφος είναι τοποθετημένος σε κατάλληλη απόσταση από τον αντιδραστήρα ώστε το βιοαέριο κατά τη μεταφορά του να προλαβαίνει να ψυχθεί και να αφυγρανθεί.

3.2.2 Σύνδεση με πίνακα ελέγχου (PLC)

Κάθε ηλεκτροβάννα συνδέεται σε συγκεκριμένη υποδοχή στο PLC μέσω ειδικών καλωδιώσεων, οι οποίες επιτρέπουν στον πίνακα να δίνει τις απαιτούμενες εντολές ανοίγματος και κλεισίματος των βανών. Επιπλέον, στο PLC συνδέεται ο πλωτήρας του κλικογράφου ώστε να καταγράφονται τα κλικ. Τέλος, το αισθητήριο θερμοκρασίας συνδέεται επίσης στο PLC ώστε να καταγράφεται διαρκώς η θερμοκρασία της διεργασίας.

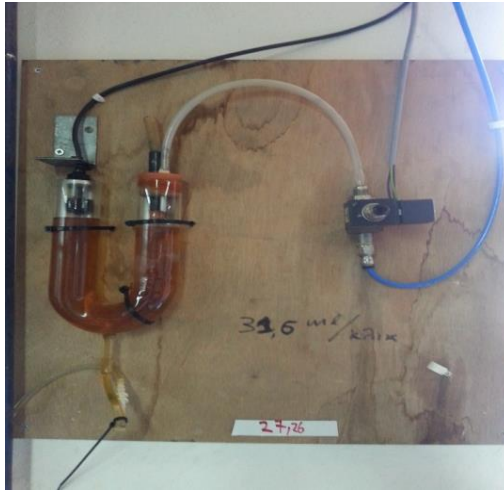
3.2.3 Κλικογράφος-Μέτρηση παραγόμενου βιοαερίου

3.2.3.1 Εξοπλισμός

1. Σωλήνας U-Type με διατομή 3.5cm και συνολικού (εξωτερικού) μήκους 44cm, μονωμένου από την πλευρά που επικοινωνεί με τον αντιδραστήρα, ώστε η πίεση να ταυτίζεται με την πίεση του αερίου μέσα στον αντιδραστήρα,
2. Πλωτήρας ηλεκτρικού σήματος, το οποίο αποστέλλεται στον πίνακα χειρισμού (PLC) του PABR και καταγράφεται.

3.2.3.2 Περιγραφή Λειτουργίας

Στην κορυφή του PABR υπάρχουν τέσσερις βάνες αερίου, μία για κάθε διαμέρισμα του PABR, από τις οποίες επιτρέπεται η έξοδος του βιοαερίου από τον αντιδραστήρα, οι τέσσερις αγωγοί συνδέονται μεταξύ τους και καταλήγουν στην μία πλευρά του U-type σωλήνα, η οποία όπως αναφέρθηκε είναι μονωμένη και άρα έχει πίεση ίση με την πίεση του αντιδραστήρα. Το αέριο συμπιέζεται και αρχίζει να εκτοπίζει το περιεχόμενο στο U-type ορυκτέλαιο προς την άλλη πλευρά του U-type. Όταν το ορυκτέλαιο φτάσει στον πλωτήρα, αυτόματα αποστέλλεται ηλεκτρικό σήμα στον πίνακα ο οποίος αφενός καταγράφει το κλικ και αφετέρου ανοίγει τη βαλβίδα εκτόνωσης που είναι συνδεδεμένη με τον αγωγό του βιοαερίου ακριβώς πριν από το U-type. Με αυτόν τον τρόπο το σύστημα αποσυμπιέζει και επιτρέπει την έξοδο του αερίου από το U-type. Η βαλβίδα, μένει ανοιχτή για 2 περίπου δευτερόλεπτα και ξανακλείνει, ούτως ώστε να συνεχιστεί η μέτρηση. (Σχήμα 3.2)



Εικόνα 12 Κλικογράφος

3.3 Πειραματική Διαδικασία

3.3.1 Στόχος πειραματικής διαδικασίας

Στόχος της πειραματικής διαδικασίας είναι ο έλεγχος της απόδοσης του πιλοτικής κλίμακας PABR κατά την αναερόβια συγχώνευση διάφορων τύπων κτηνοτροφικών αποβλήτων και η παραγωγή βιοαερίου, καθώς και η μελέτη της συμπεριφοράς της λειτουργίας υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες λειτουργίας. Οι παράμετροι που τροποποιούνται είναι :

- i. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, HRT
- ii. Η οργανική φόρτιση αντιδραστήρα, COD τροφοδοσίας

Ακόμα, μέσω της μεταβολής των παραπάνω παραμέτρων ελέγχεται η ανθεκτικότητα (robustness) του αντιδραστήρα σε απότομες μεταβολές.

Η διαδικασία του ελέγχου ευστάθειας του συστήματος αναερόβιας χώνευσης με τον πιλοτικής κλίμακας PABR αποτελείται από τρεις βασικές φάσεις ανάλογα με την οργανική φόρτιση που υφίσταται ο αντιδραστήρας και τον υδραυλικό χρόνο παραμονής. Οι φάσεις του ελέγχου ευστάθειας αποτελούν συνέχεια των πειραμάτων της προηγούμενης διπλωματικής εργασίας (Μαθιουδακης 2016) και φαίνονται στον Πίνακα 3

Πίνακας 3 Φάσεις ελέγχου ευστάθειας PABR

Φάση	Διάρκεια (days)	HRT (days)	T (days)	tCODτροφοδοσίας (g/L)
#1	148	15	2	13.36
#2	78	10.65	2	8.86
#3	59	10.65	2	20.64
#4	66	6	2	16.02

3.3.2 Γενική Περιγραφή

Στα πλαίσια του Ερευνητικού Προγράμματος ΑΕΝΑΟΣ (Ανάπτυξη πολυπαραμετρικού μαθηματικού μοντέλου για τη βελτιστοποίηση του ενεργειακού σχεδιασμού σε ορεινές περιοχές) το Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ ανέλαβε τη μελέτη και τον ολοκληρωμένο σχεδιασμό για την πλήρη, καθετοποιημένη αξιοποίηση των κτηνοτροφικών αποβλήτων της ευρύτερης περιοχής του Δ. Μετσόβου, μέσω αναερόβιας συγχώνευσης σε PABR. Μέρος των αποτελεσμάτων της έρευνας παρουσιάστηκε στη διπλωματική εργασία με τίτλο «Αναερόβια Χώνευση σε πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Χωνευτήρα με Ανακλαστήρες (PABR)- Μελέτη Περίπτωσης εγκατάστασης μονάδας βιοαερίου στην περιοχή του Δ.Μετσόβου», Μαθιουδάκης Δημήτρης 2016.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, που αποτελεί συνέχεια της έρευνας αυτής, πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων αναερόβιας συγχώνευσης κτηνοτροφικών αποβλήτων σε χαμηλότερους χρόνους παραμονής και υψηλότερες οργανικές φορτίσεις.

3.4 Συγχώνευση κτηνοτροφικών αποβλήτων

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί συνέχεια της προηγούμενης διπλωματικής εργασίας με τίτλο : «Αναερόβια Χώνευση σε πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Χωνευτήρα με Ανακλαστήρες (PABR)- Μελέτη Περίπτωσης εγκατάστασης μονάδας βιοαερίου στην περιοχή του Δ.Μετσόβου» , Μαθιουδάκης 2016 . Στην προηγούμενη εργασία για την πραγματοποίηση των πειραμάτων είχαν ακολουθηθεί οι εξής ενέργειες. Αρχικά έγινε καταγραφή της υπάρχουσας κατάστασης, αναφορικά με τον ποιοτικό και τον ποσοτικό προσδιορισμό των κτηνοτροφικών αποβλήτων στην ευρύτερη περιοχή του Δ. Μετσόβου, ακολούθησε η δειγματοληψία και ο χαρακτηρισμός των αποβλήτων και τέλος η προετοιμασία του διαλύματος τροφοδοσίας.

Η καταγραφή των δεδομένων επικεντρώθηκε στα κτηνοτροφικά απόβλητα και στα υπολείμματα τυροκομείου, καθώς κρίθηκε ότι το προς συγχώνευση μίγμα θα πρέπει να αποτελείται από συναφή απόβλητα ως προς την χημική τους σύσταση, καθώς ο ΡΑΒΡ βρίσκεται σε πιλοτικό στάδιο και οποιαδήποτε χημική «ανομοιογένεια» θα μπορούσε να οδηγήσει τη διεργασία σε αστοχία. Σε επόμενο στάδιο θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί σειρά πειραμάτων για τον έλεγχο της απόδοσης αναερόβιας συγχώνευσης αγροτικών και κτηνοτροφικών αποβλήτων.

Έτσι, με βάση την υγρασία τους, τα απόβλητα των βοοειδών κρεατοπαραγωγής, των πουλερικών και των αιγοπροβάτων χαρακτηρίζονται ως στερεά απόβλητα, αυτά των αγελάδων γαλακτοπαραγωγής και του χοιροστασίου ως υδαρή και το τυρόγαλο ως υγρό απόβλητο. Καταλήγουμε λοιπόν στον παρακάτω πίνακα όπως παρουσιάστηκε στην προηγούμενη διπλωματική εργασία.

Πίνακας 4 Χαρακτηρισμός κτηνοτροφικών αποβλήτων περιοχής Δ. Μετσόβου

Είδος	Υγρασία (%)	TS (g/g αρχ)	VS (g/g αρχ)	pH (20°C)	tCOD (g/g TS)
Βοοειδή (κρεατοπαραγωγής)	74,74	0,256	0,1198	8,47	0,748
Πουλερικά	61,94	0,3806	0,337	7,45	0,697
Αιγοπρόβατα	74,15	0,2585	0,2281	7,44	0,834
Αγελάδες (γαλακτοπαραγωγής)	87,8	0,122	0,097	8,68	1,18
Χοίροι	86,3	0,137	0,0875	7,3	1,02
Τυρόγαλο	93,02	0,0698	0,05	6,03	2,185

Το ποσοστό των πτητικών στερεών είναι αρκετά μεγάλο για όλα τα είδη αποβλήτων, με τιμές που κυμαίνονται από 65% έως και 90%. Σημειώνεται ότι τα πτητικά στερεά συνήθως θεωρείται ότι είναι τα στερεά αυτά που χωνεύονται από βακτήρια.

Τα απόβλητα των πουλερικών, των χοίρων και των αιγοπροβάτων έχουν ουδέτερο pH. Τα απόβλητα των βοοειδών χαρακτηρίζονται ελαφρώς αλκαλικά, υποδεικνύοντας αυξημένη ποσότητα αμμωνίας, γεγονός σχετικά αναμενόμενο αφού περιέχουν μεγάλο ποσοστό ουρίας λόγω του τρόπου αποθήκευσης και συλλογής τους. Τέλος, το τυρόγαλο είναι ελαφρώς όξινο, λόγω της παρουσίας γαλακτικού οξέος. (Μαθιουδάκης, 2016)

3.4.1 Προετοιμασία διαλύματος τροφοδοσίας

Όπως παρουσιάστηκε στη διπλωματική εργασία με τίτλο «Αναερόβια Χώνευση σε πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Χωνευτήρα με Ανακλαστήρες (PABR)- Μελέτη Περίπτωσης εγκατάστασης μονάδας βιοαερίου στην περιοχή του Δ.Μετσόβου», Μαθιουδάκης 2016, βασικό κριτήριο για την επιλογή των αναλογιών των τύπων κτηνοτροφικών αποβλήτων στο μίγμα της τροφοδοσίας αποτέλεσε η μέγιστη δυνατή λειτουργικότητα μιας μονάδας αναερόβιας χώνευσης σε βιομηχανική κλίμακα.

Για τη βελτιστοποίηση της μονάδας, επελέγη η αναλογία του μίγματος να σχετίζεται με τον ετήσιο όγκο παραγωγής του κάθε είδους αποβλήτου από την περιοχή του Μετσόβου, ώστε, σε πραγματικές συνθήκες, να διατηρείται η σύσταση του μίγματος σταθερή κατά τη διάρκεια της χρονιάς και να αποφεύγονται κατά το δυνατόν φαινόμενα έλλειψης κάποιου είδους αποβλήτου.

Το κριτήριο αυτό, οδήγησε στη παρασκευή μίγματος με την αναλογία που παρουσιάζεται στον Πίνακα 5

Οι αναλογίες αυτές αναφέρονται για τις φάσεις λειτουργίας #1 και #2

Πίνακας 5 Αναλογίες μίγματος τροφοδοσίας κτηνοτροφικών αποβλήτων για τις φάσεις λειτουργίας #1 και #2

Είδος	Συνολική Ετήσια Παραγωγή (tn/έτος)	Αναλογίες (%) μίγματος συγχώνευσης
Βοοειδή (Κρεατοπαραγωγής)	1792	3,93
Πουλερικά	15832	34,71
Αιγοπρόβατα	2812	6,17
Αγελάδες (γαλακτοπαραγωγής)	3663	8,03
Χοίροι	20640	45,25
Τυρόγαλο	873	1,91
Σύνολο	45612	100

Η σύσταση του μίγματος που περιγράφεται στον πίνακα αφορά τις φάσεις λειτουργίας #1 και #2. Στις φάσεις #3 και #4, λόγω έλλειψης ορισμένων τύπων αποβλήτων, η σύσταση του αρχικού μίγματος τροφοδοσίας τροποποιήθηκε ως εξής:

Πίνακας 6 Αναλογίες μίγματος τροφοδοσίας κτηνοτροφικών αποβλήτων κατά τις φάσεις λειτουργίας #3 και #4»

Είδος	Συνολική Ετήσια Παραγωγή (tn/έτος)	Αναλογίες (%) μίγματος συγχώνευσης
Βοοειδή (Κρεατοπαραγωγής)	1792	-
Πουλερικά	15832	73.82
Αιγοπρόβατα	2812	-
Αγελάδες (γαλακτοπαραγωγής)	3663	23.05
Χοίροι	20640	-
Τυρόγαλο	873	3.15
Σύνολο	45612	100

Όπως προαναφέρθηκε, ο PABR είναι ένας καινοτόμος ταχύρρυθμος χωνευτήρας που παρουσιάζει ευελιξία στη λειτουργία του και ανταποκρίνεται σε υψηλούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης. Ένα από τα χαρακτηριστικά του PABR, ωστόσο, είναι η αδυναμία του να τροφοδοτηθεί με βιοαποδομήσιμα υλικά υψηλής συγκέντρωσης σε στερεά, λόγω του ιδιαίτερου σχεδιασμού του. Τα διαμερίσματα του χωνευτήρα επικοινωνούν μεταξύ τους από συστήματα εξωτερικών σωληνώσεων, με αποτέλεσμα σε υψηλά φορτία στερεών, η διεργασία να οδηγείται σε αστοχία. Για το σκοπό αυτό, σχεδιάστηκε ένα στάδιο προεπεξεργασίας της τροφοδοσίας, με στόχο την ανάκτηση κατά το δυνατόν μεγαλύτερου οργανικού φορτίου και την ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση του ποσοστού των ολικών στερεών.

Αρχικά, το μίγμα αραιώθηκε σε νερό θερμοκρασίας 60°C (αραίωση περίπου 3.5kg μίγματος ανά 26L νερού) και τέθηκε υπό ισχυρή ανάδευση για 30min. Απεφεύχθη η ανάδευση για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, διότι είναι πιθανή η δημιουργία αναερόβιων συνθηκών με αποτέλεσμα τη βιοαποικοδόμηση του οργανικού φορτίου που δεν είναι επιθυμητή. Στη συνέχεια το υδατικό διάλυμα φιλτραρίστηκε υπό πίεση.

Με τον τρόπο αυτό διαχωρίστηκε η υγρή από τη στερεή φάση, με σκοπό η υγρή φάση, απαλλαγμένη από το μεγαλύτερο φορτίο ολικών στερεών, να οδηγηθεί στον PABR. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας μετά το στάδιο προεπεξεργασίας.

Πίνακας 7 Χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας μετά την προεπεξεργασία (Michalopoulos et al, 2016)

pH	7.46
TSS (g / L)	5.72
Αγωγιμότητα (S / cm)	3.93
VSS (g / L)	4.60
TS (g / L)	9.4
VS (g / L)	7.14
Σύνολο Υδατάνθρακες (g / L)	1.19
Διαλυτοί Υδατάνθρακες (mg / L)	0.28
Ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (mg / L)	631
Αζωτούχο αμμώνιο (mg / L)	378.8
Οργανικό άζωτο (mg / L)	252.2
Ολικό φώσφορο (mg / L)	120.4
Ορθοφωσφορικά PO ₄ -P (mg / L)	41.5
Οργανικό φωσφόρο (mg / L)	78.9

Οι τιμές των COD και των στερεών δεν παραμένουν σταθερές, αλλάζουν ανάλογα με την αραιώση ή την παρασκευή του μίγματος τροφοδοσίας ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή φόρτιση για την κάθε φάση.

Σημειώνεται ότι κατά τη λειτουργία βιομηχανικής μονάδας στην περιοχή με αντιδραστήρα τύπου PABR, το στερεό υπόλειμμα της προεπεξεργασίας μπορεί να οδηγηθεί σε ένα στάδιο κομποστοποίησης μαζί με το στερεό υπόλειμμα της εκροής του χωνευτήρα και την ποσότητα των κτηνοτροφικών αποβλήτων που υπερβαίνουν τη δυναμικότητα του αντιδραστήρα, με σκοπό το μηδενισμό των αποβλήτων της διεργασίας και τη μέγιστη δυνατή αξιοποίηση του θρεπτικού φορτίου τους για την παραγωγή εδαφοβελτιωτικού.

4 Αποτελέσματα πειραματικής

διαδικασίας-Συζήτηση

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται και επεξηγούνται τα αποτελέσματα όπως προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία η οποία είναι χωρισμένη σε 3 κύριες φάσεις (2^η, 3^η, 4^η) ανάλογα με τη φόρτιση και τον υδραυλικό χρόνο παραμονής. Η 1^η φάση, όπως προαναφέρθηκε, έχει περιγραφεί σε προηγούμενη διπλωματική εργασία.

4.1 Παρακολούθηση λειτουργίας PABR

Στην συγκεκριμένη παράγραφο παρατίθενται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας για κάθε φάση ξεχωριστά. Τέλος παρουσιάζονται τα διαγράμματα που περιγράφουν την συνολική λειτουργία του PABR.

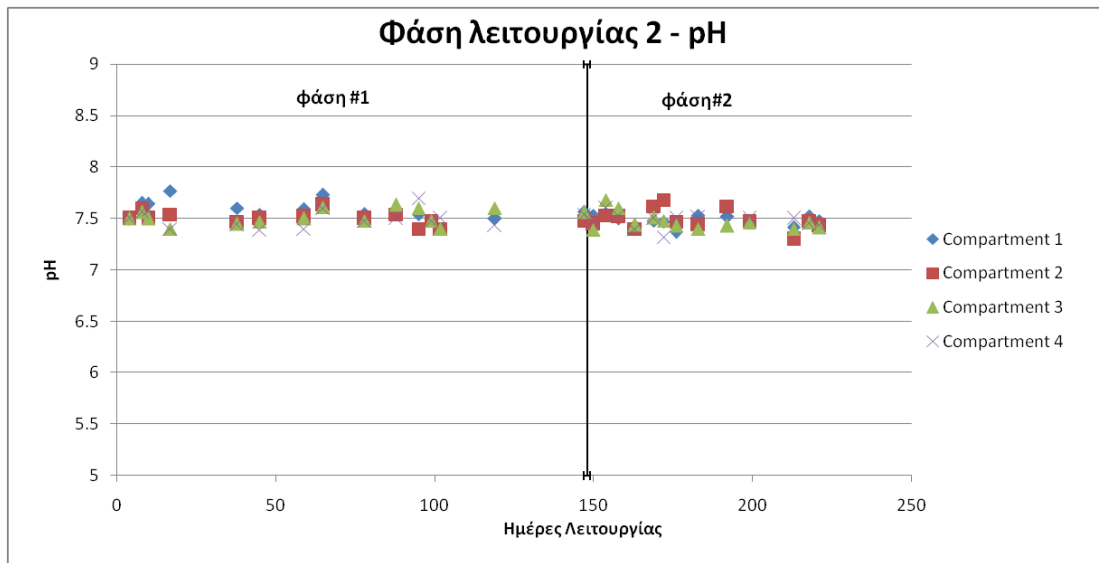
4.1.1 2^η Φάση

Παρουσιάζονται οι παράμετροι λειτουργίας του συστήματος κατά τη διάρκεια της φάσης λειτουργίας #2 με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

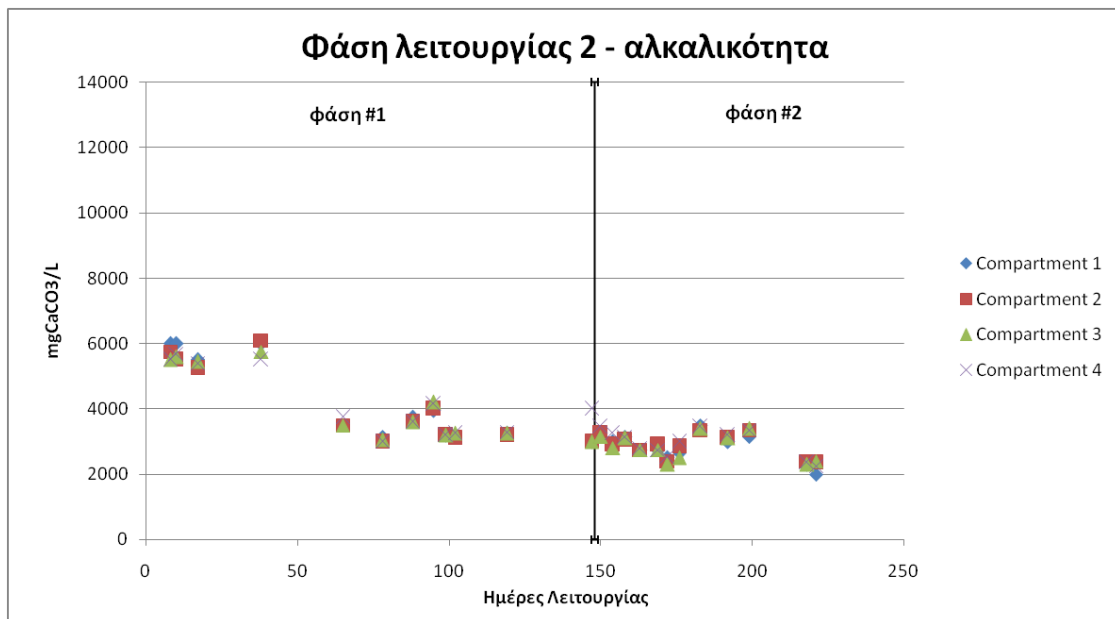
Πίνακας 8 Φάση #2

	Φάση #2
HRT (d)	10.65
Περίοδος εναλλαγής (d)	2
tCOD εισόδου (g/L)	8.86
Οργανική φόρτιση (gCOD/L _{reactor} /d)	0.8

4.1.1.1 pH και αλκαλικότητα



Διάγραμμα 3 Φάση #2 - pH

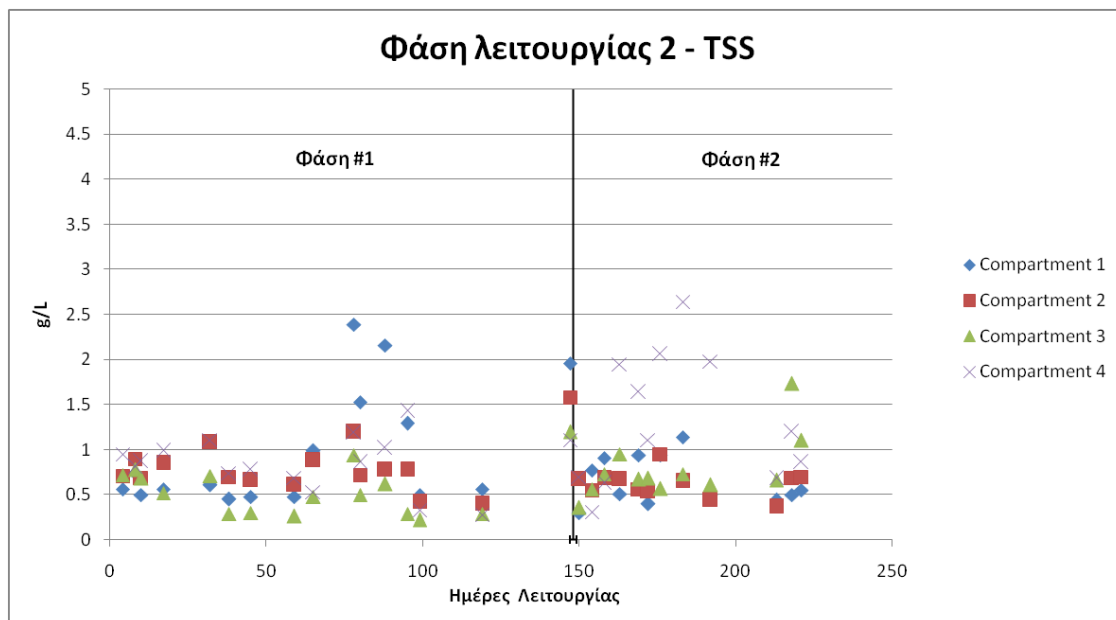


Διάγραμμα 4 Φάση #2 - αλκαλικότητα

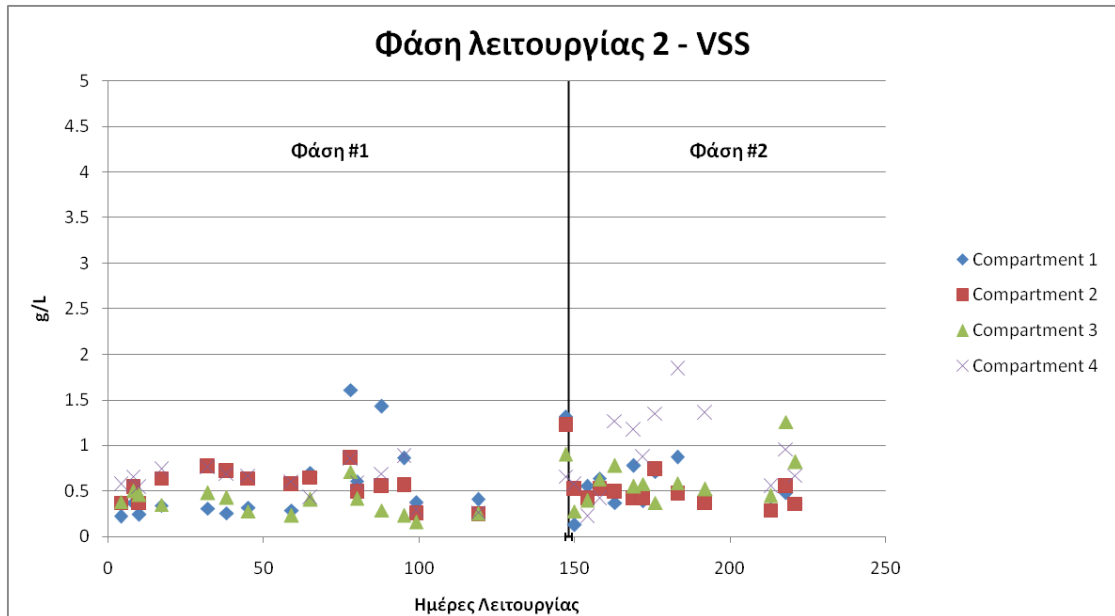
Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα οι τιμές του pH καθώς και της ολικής αλκαλικότητας παρέμειναν σε όλη τη διάρκεια της φάσης 2 εντός των βέλτιστα προβλεπόμενων για την αναερόβια χώνευση ορίων τα οποία όπως αναφέρθηκε είναι:

- για το pH: βέλτιστο εύρος θεωρείται 7-8
- για την ολική αλκαλικότητα: 2500-10000 mg/L

4.1.1.2 ολικά (TSS) και αιωρούμενα (VSS) στερεά



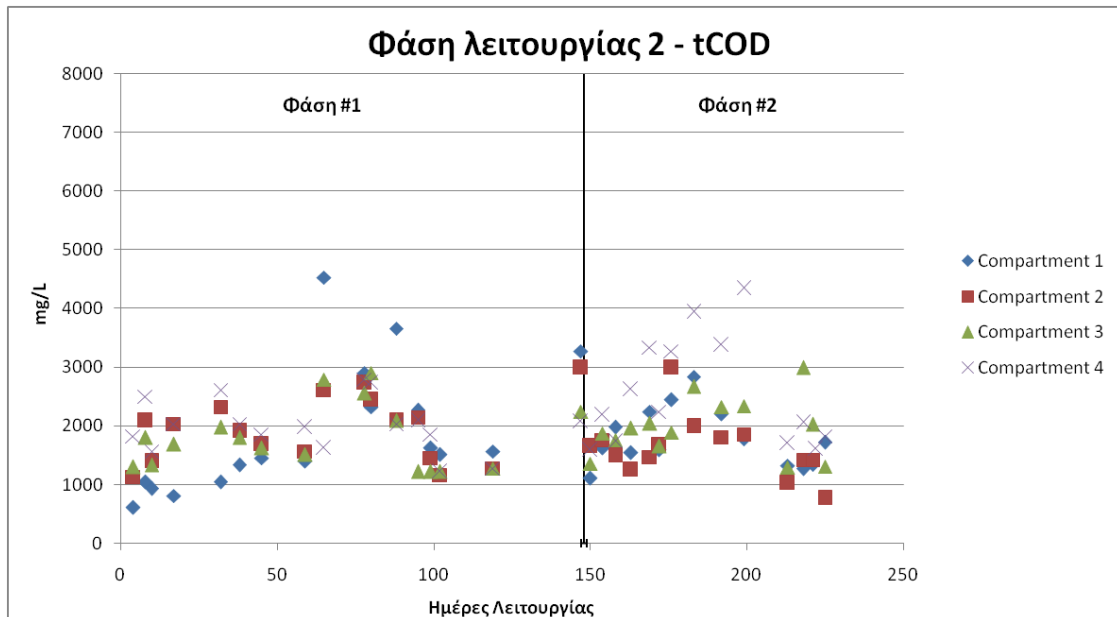
Διάγραμμα 5 Φάση #2 - TSS



Διάγραμμα 6 Φάση #2 - VSS

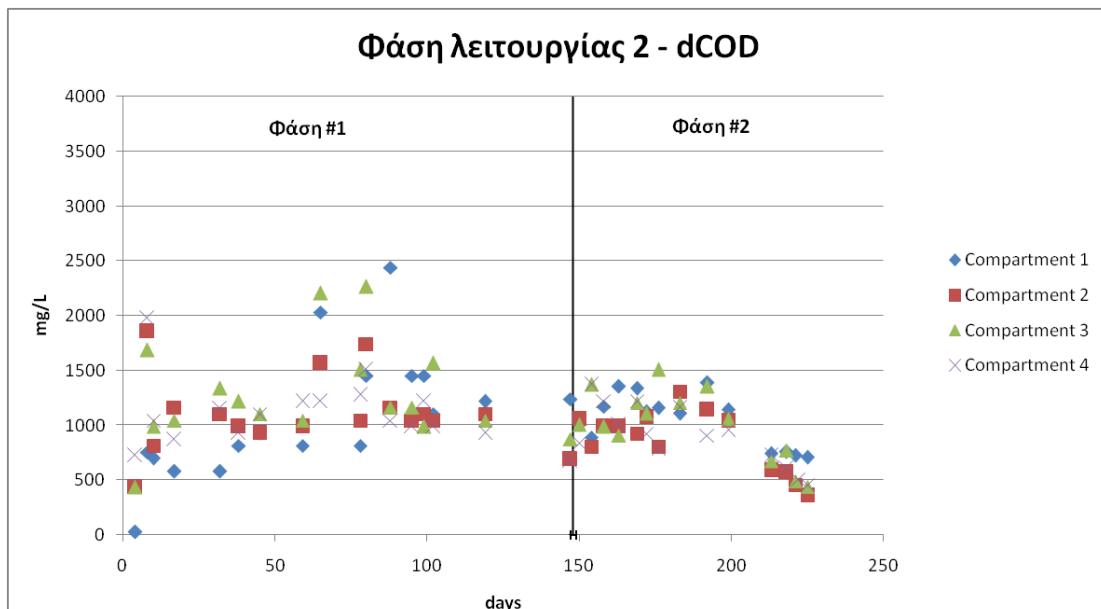
Παρατηρείται, όπως αναμενόταν, ότι η συγκέντρωση των ολικών στερεών και αντίστοιχα των αιωρούμενων παρουσιάζει σε γενικές γραμμές μια σταθερή συμπεριφορά εντός των διαμερισμάτων, έως ότου να επιτευχθούν μόνιμες συνθήκες λειτουργίας και η συγκέντρωση των ολικών στερεών να κυμανθεί μεσοσταθμικά κοντά στο 0.5g/L. Εξαίρεση αποτελούν οι τιμές των ολικών και πτητικών στερεών στο διαμέρισμα 4 κατά τις ημέρες λειτουργίας 20 έως 40, που πιθανότατα οφείλονται σε κατακράτηση βιομάζας. Παρόλα αυτά, στη συνέχεια οι τιμές αυτές ομαλοποιούνται και προσεγγίζουν τις τιμές των υπόλοιπων διαμερισμάτων.-

4.1.1.3 Ολικό (tCOD) και διαλυτό (dCOD) χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο και ποσοστιαία απομάκρυνση.



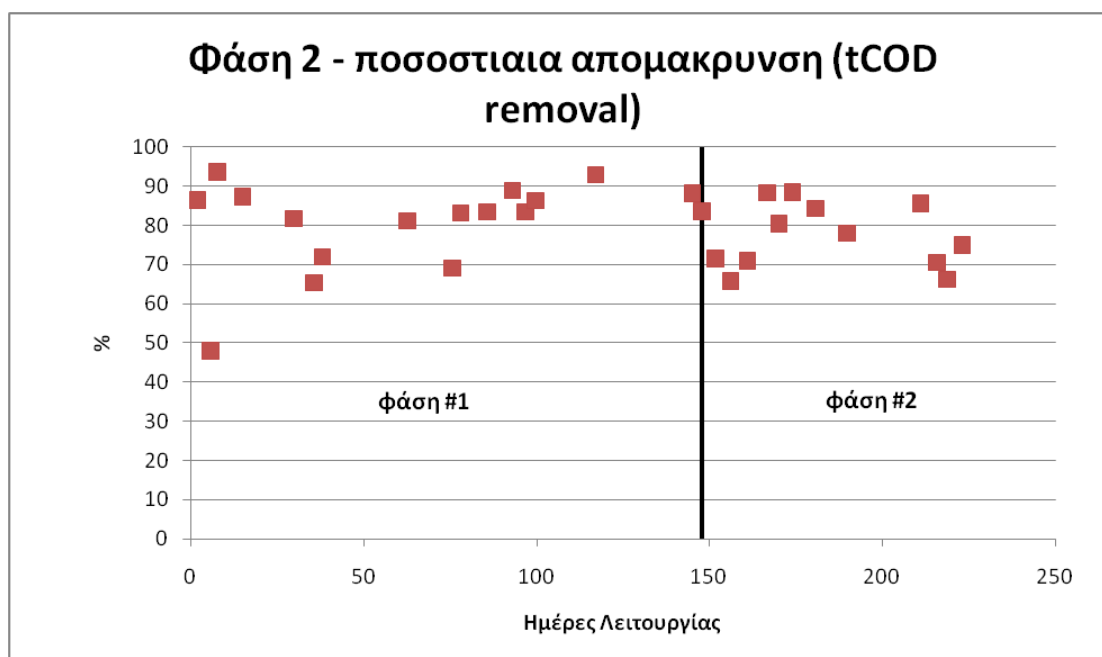
Διάγραμμα 7 Φάση #2 - tCOD

Το ολικό Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (tCOD) είναι σχετικά σταθερό και σε χαμηλά επίπεδα. Ομοίως με τα σερεά, εξαίρεση αποτελεί το διαμέρισμα 4, που φαίνεται να αποκλίνει λίγο από τα υπόλοιπα αλλά στη συνέχεια εξομαλυνεται.



Διάγραμμα 8 Φάση #2 - dCOD

Από το παραπάνω διαγράμμα φαίνεται ότι το διαλυτό Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (dCOD) είναι σχετικά σταθερό και μάλιστα σε αρκετά χαμηλά επίπεδα, με καθοδικές τάσεις όταν το σύστημα προσεγγίζει μόνιμες συνθήκες λειτουργίας.



Διάγραμμα 9 Φάση #2 – ποσοστιαία απομάκρυνση

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση tCOD και καθ'όλη τη διάρκεια της φάσης 2 και όπως φαίνεται επιτυγχάνεται ένα ικανοποιητικό ποσοστό απομάκρυνσης της τάξης του 77.5% .

4.1.2 3^η Φάση

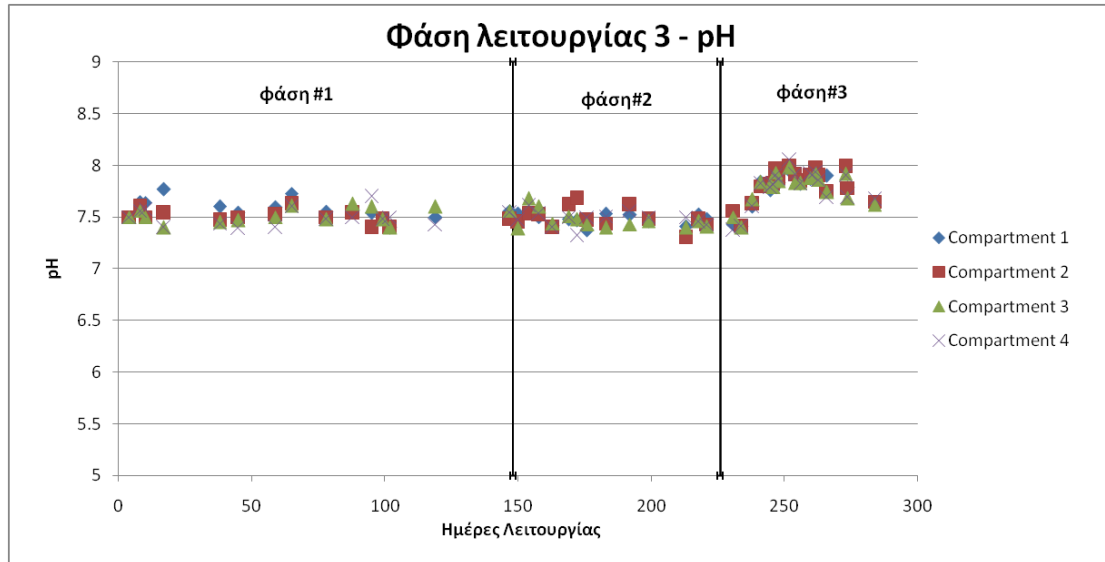
Παρουσιάζονται οι παράμετροι λειτουργίας του συστήματος κατά τη διάρκεια της φάσης λειτουργίας #3 με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

Πίνακας 9 Φάση #3

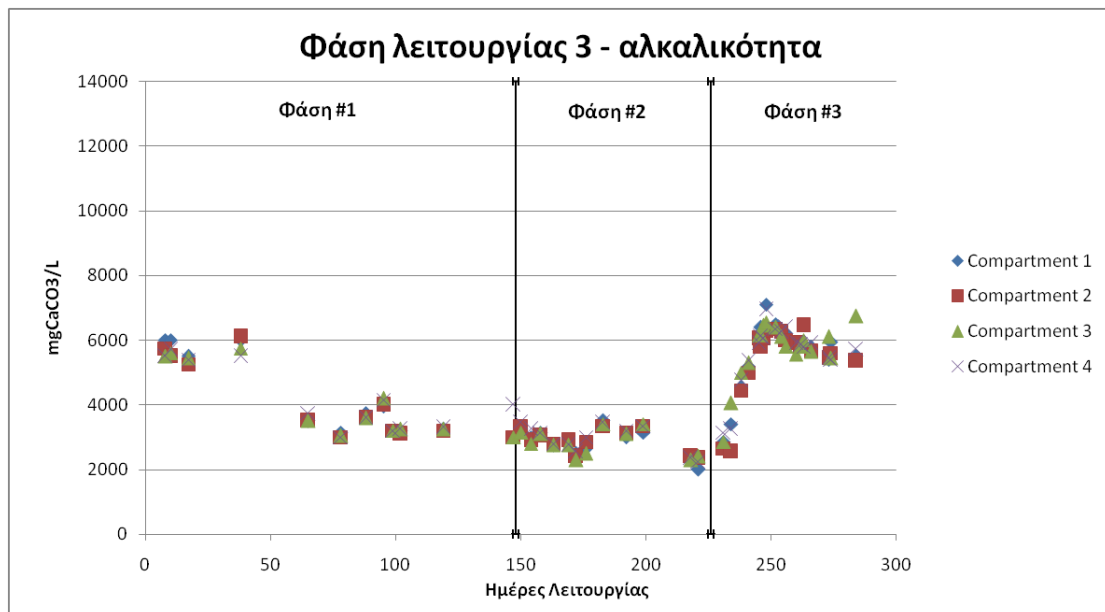
	Φάση #3
HRT (d)	10.65
Περίοδος εναλλαγής (d)	2
tCOD εισόδου (g/L)	20.64
Οργανική φόρτιση (gCOD/L_{reactor}/d)	2

Επίσης όπως ήδη έχει προαναφερθεί το μίγμα τροφοδοσίας για τις 2 τελευταίες φάσεις έχει αλλάξει λόγω έλλειψης ορισμένων τύπων αποβλήτων.

4.1.2.1 pH και αλκαλικότητα



Διάγραμμα 10 Φάση #3 - pH

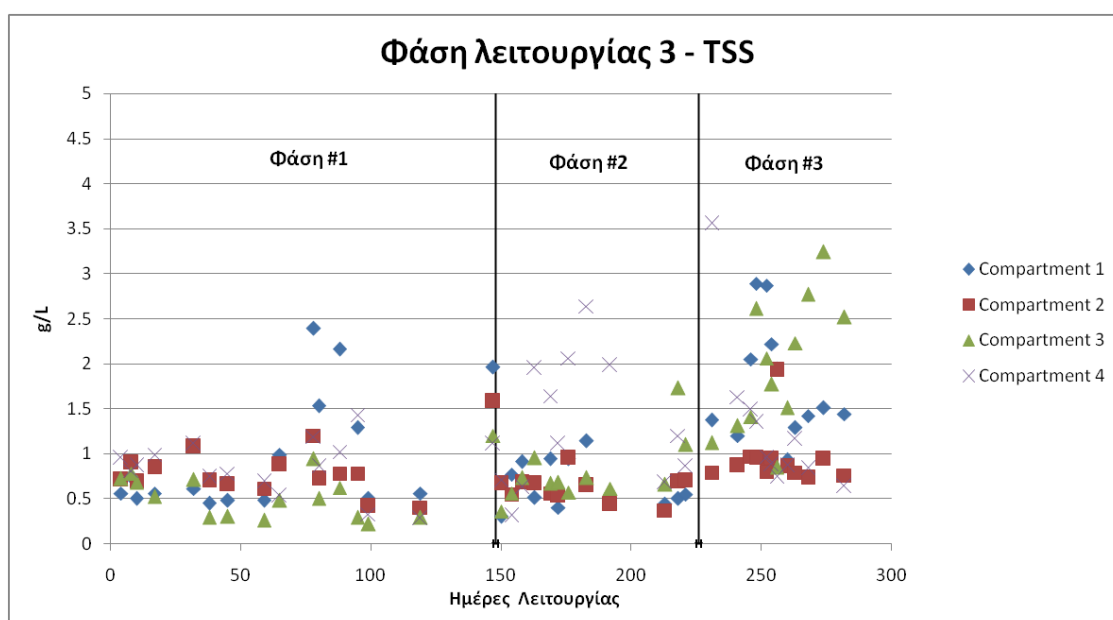


Διάγραμμα 11 Φάση #3 - αλκαλικότητα

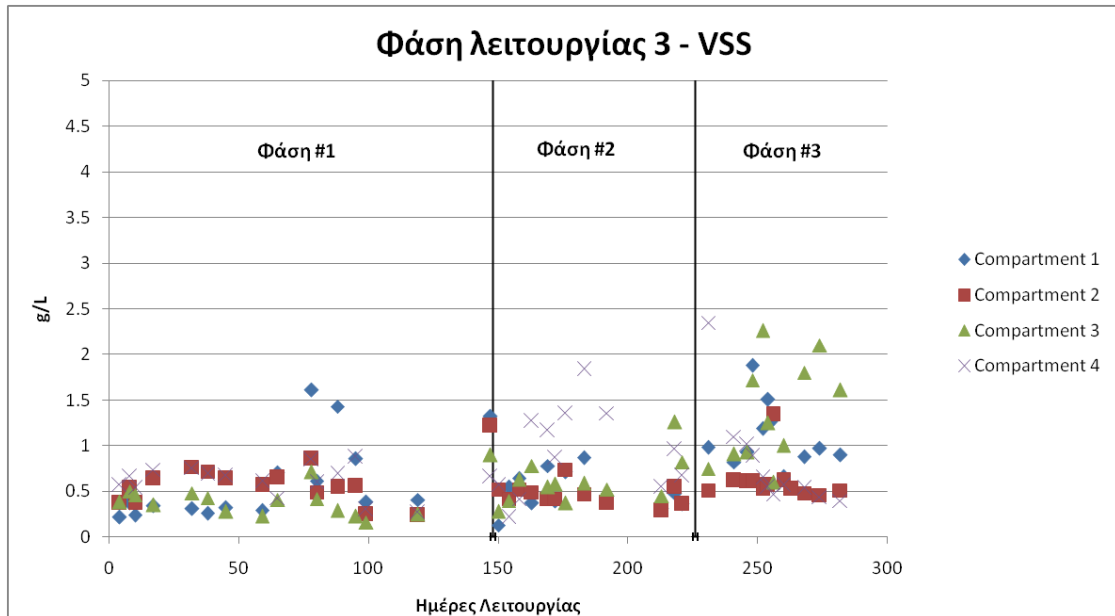
Στα παραπάνω διαγράμματα ομοίως με τη φάση 2 οι τιμές του pH καθώς και της ολικής αλκαλικότητας παρέμειναν εντός των βέλτιστα προβλεπόμενων για την αναερόβια χώνευση ορίων. Το pH όπως φαίνεται πλησιάζει την οριακή τιμή 8 και η αλκαλικότητα παρουσίασε ανοδικές τάσεις αλλά το σύστημα χωρίς την προσθήκη

ρυθμιστικού διαλύματος κατάφερε να επιτύχει μόνιμες συνθήκες. Η αυξητική τάση του pH ήταν αναμενόμενη και οφείλεται στην απότομη αύξηση της συγκέντρωσης του COD της τροφοδοσίας, που υπενθυμίζεται ότι περιέχει μεγάλο ποσοστό αποβλήτου πτηνοτροφείου, πλούσιου σε αμμωνία. Παρόλα αυτά, η αυξητική τάση του pH ανακόπηκε κοντά στην τιμή pH=8 χωρίς την προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος και στα 4 διαμερίσματα του αντιδραστήρα, γεγονός που αποτελεί ένδειξη της σταθερότητάς του σε ακραίες μεταβολές των παραμέτρων λειτουργίας του.

4.1.2.2 ολικά (TSS) και αιωρούμενα (VSS) στερεά



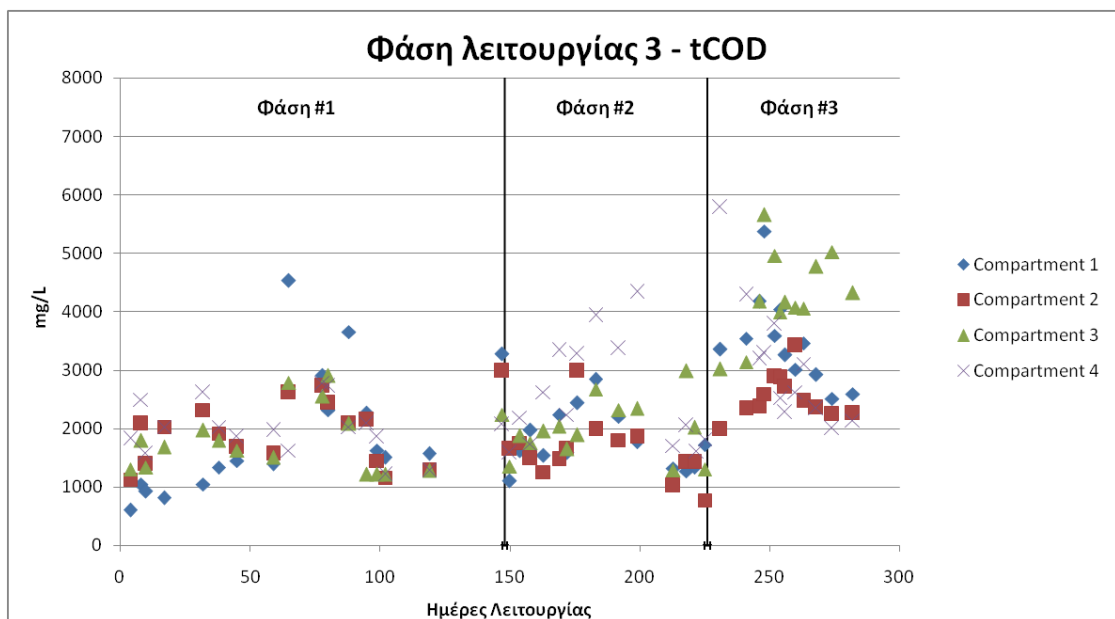
Διάγραμμα 12 Φάση #3 -TSS



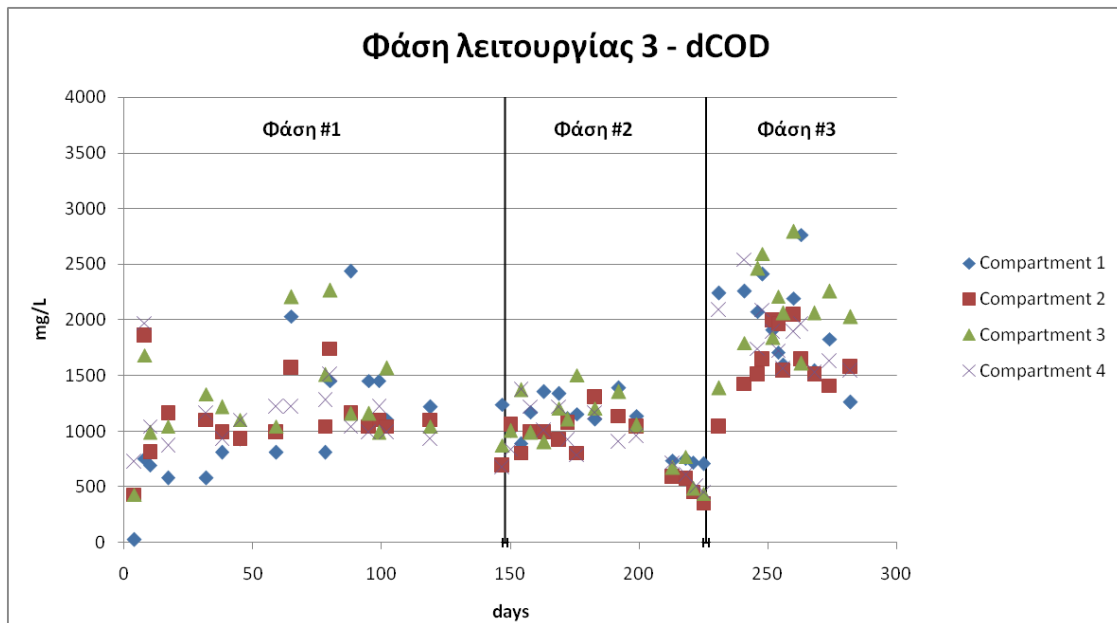
Διάγραμμα 13 Φάση #3 -VSS

Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζεται η συγκέντρωση των ολικών και των αιωρούμενων στερεών κατά τη φάση #3. Παρατηρείται σχεδόν διπλασιασμός των στερεών έως περίπου τις 40 ημέρες, όπου το σύστημα σταθεροποιείται και πάλι. Η πορεία αυτή του συστήματος είναι αναμενόμενη λαμβάνοντας υπόψη τον διπλασιασμό του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας. Εξάιρεση αποτελεί η συμπεριφορά του διαμερίσματος 3, που πιθανότατα οφείλεται σε παρεμπόδιση της εκροής του λόγω κάποιας συσσώρευσης συσσωματωμάτων στη σωλήνωση εξόδου.

4.1.2.3 Ολικό (tCOD) και διαλυτό (dCOD) χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο

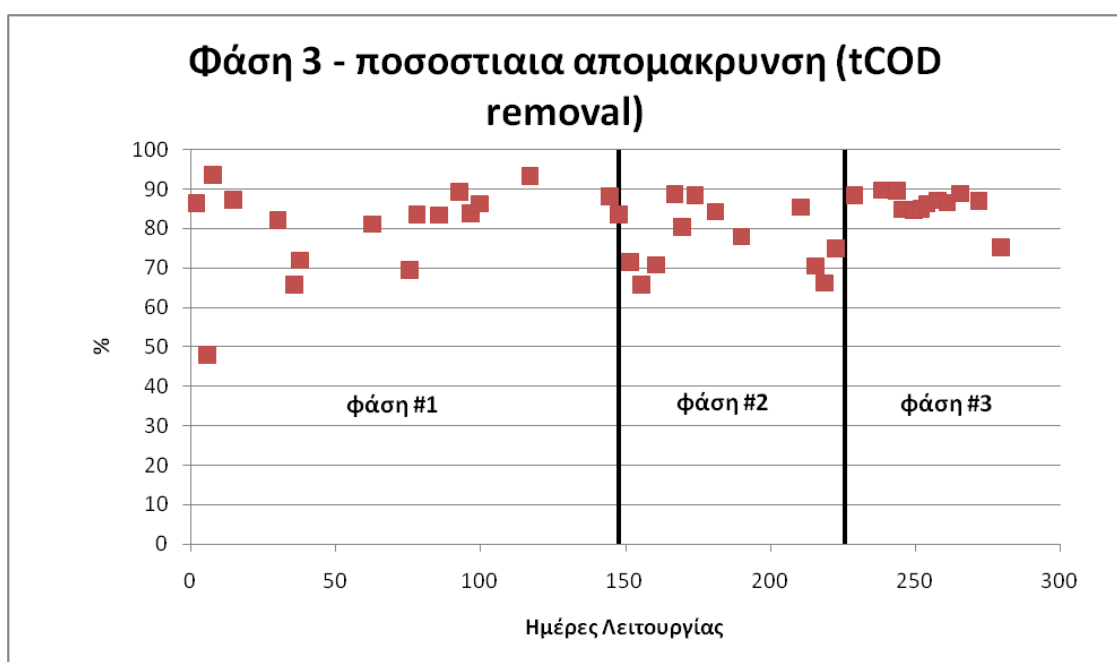


Διάγραμμα 14 Φάση #3 -tCOD



Διάγραμμα 15 Φάση #3 - dCOD

Όπως παρατηρείται το ολικό (tCOD) και αντίστοιχα το διαλυτό (dCOD) Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο διπλασιάζεται στις πρώτες μέρες λειτουργίας της φάσης #3, ενώ κατά την πορεία ολοκλήρωσής της, οι τιμές των COD εμφανίζουν τάσεις σταθεροποίησης γύρω από την τιμή 1883.3 mg/L . Η αύξηση της συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου στο εσωτερικό των διαμερισμάτων δικαιολογείται από την απότομη αύξηση της φόρτισης στην τροφοδοσία. Το σύστημα πάντως επιβεβαιώνει τη σταθερότητά του και την αντοχή του σε απότομες αλλαγές στην τροφοδοσία.



Διάγραμμα 16 Φάση #3 – ποσοστιαία απομάκρυνση

Στην φάση 3 παρατηρούνται υψηλότερα ποσοστά ποσοστιαίας απομάκρυνσης της τάξης του 86%. Επομένως, συμπεραίνεται ότι με υψηλότερους ρυθμούς οργανικής φόρτισης η αποδόμηση του tCOD είναι υψηλότερη, κάτι το οποίο ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι η υψηλότερη οργανική φόρτιση επιτυγχάνει καλύτερες συνθήκες πολλαπλασιασμού των αναερόβιων μικροοργανισμών.

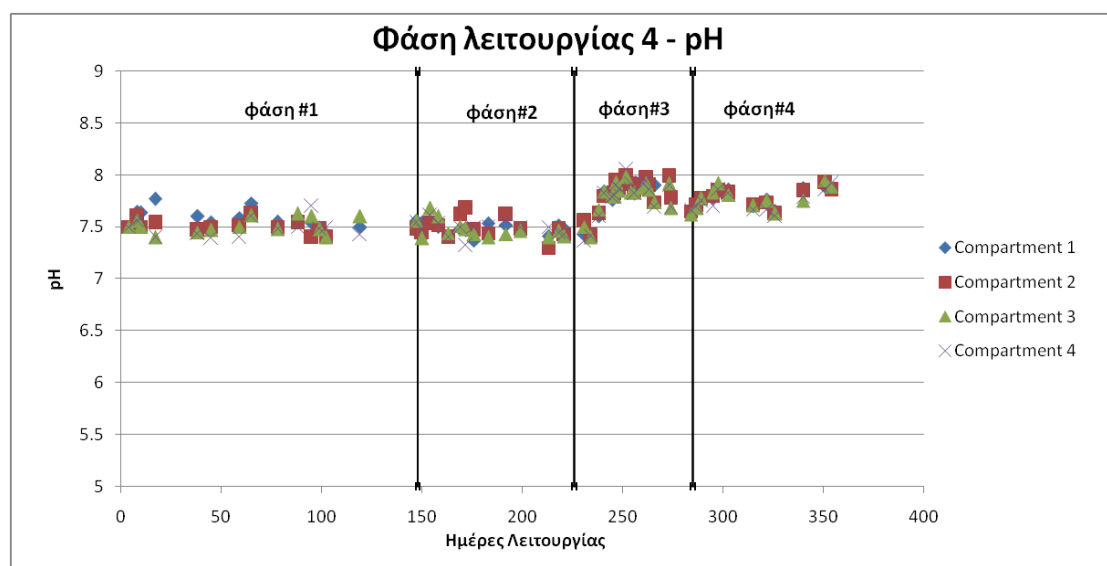
4.1.3 4^η Φάση

Παρουσιάζονται οι παράμετροι λειτουργίας του συστήματος κατά τη διάρκεια της φάσης λειτουργίας #4 με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

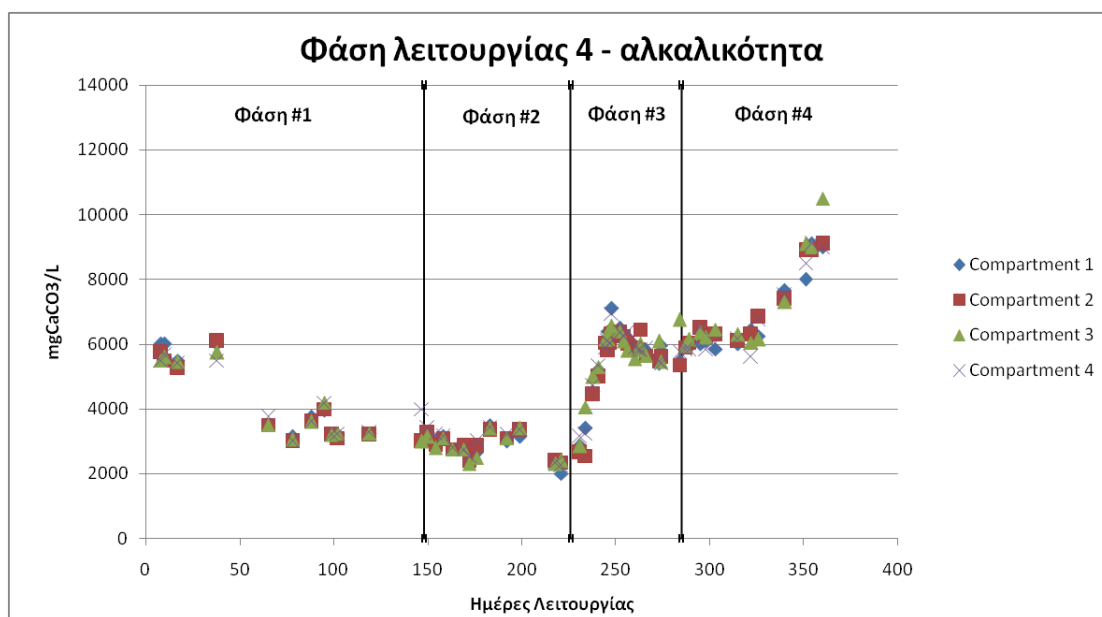
Πίνακας 10 Φάση #4

	Φάση #4
HRT (d)	6
Περίοδος εναλλαγής (d)	2
tCOD εισόδου (g/L)	16.02
Οργανική φόρτιση (gCOD/L _{reactor} /d)	2.7

4.1.3.1 pH και αλκαλικότητα



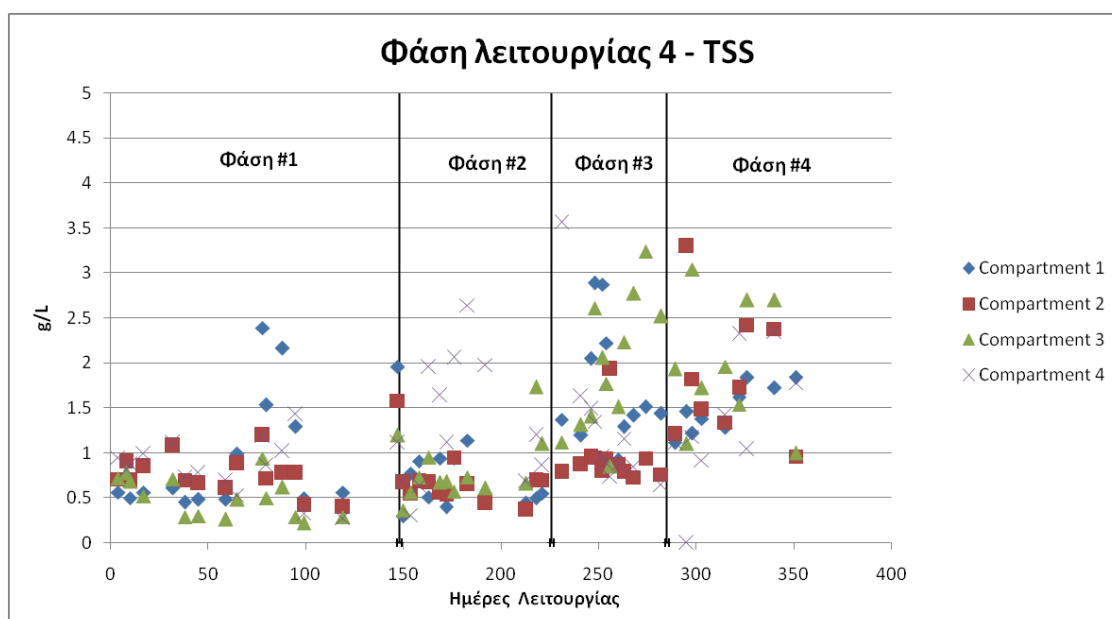
Διάγραμμα 17 Φάση #4 -pH



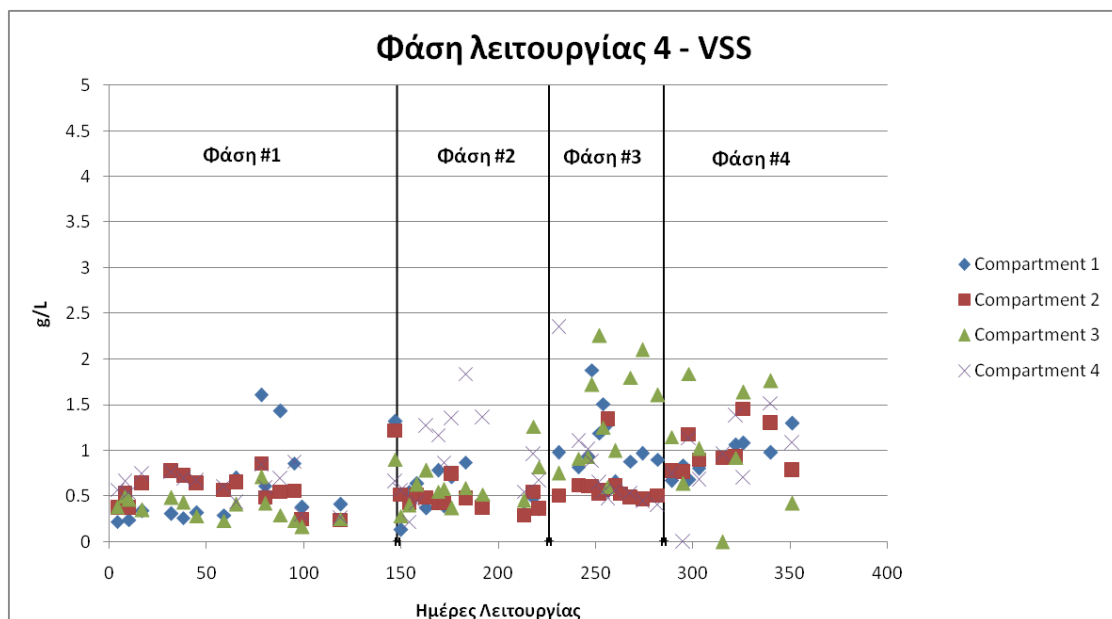
Διάγραμμα 18 Φάση #4 – αλκαλικότητα

Στα παραπάνω διαγράμματα ομοίως με τη φάση 2 και 3 οι τιμές του pH καθώς και της ολικής αλκαλικότητας παραμένουν εντός των ορίων. Το pH όπως φαίνεται προσεγγίζει την οριακή τιμή 8 χωρίς όμως να την ξεπερνά ενώ η αλκαλικότητα σημειώνει ανοδική τάση παρατηρώντας μια σχετική σταθεροποίηση κοντά στο άνω όριο.

4.1.3.2 ολικά (TSS) και αιωρούμενα (VSS) στερεά



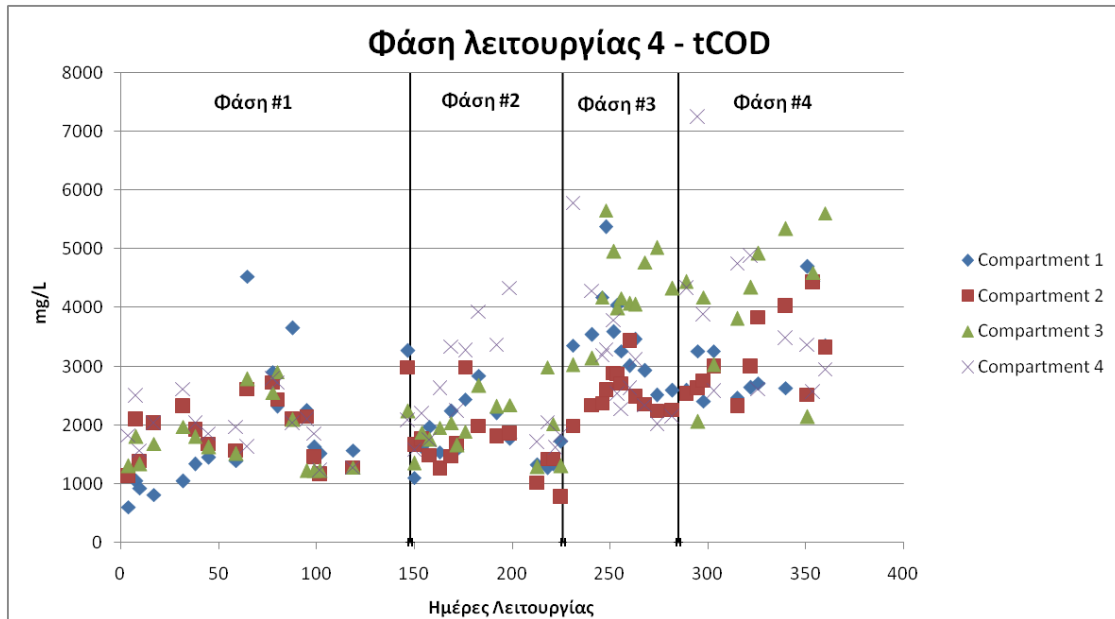
Διάγραμμα 19 Φάση #4 - TSS



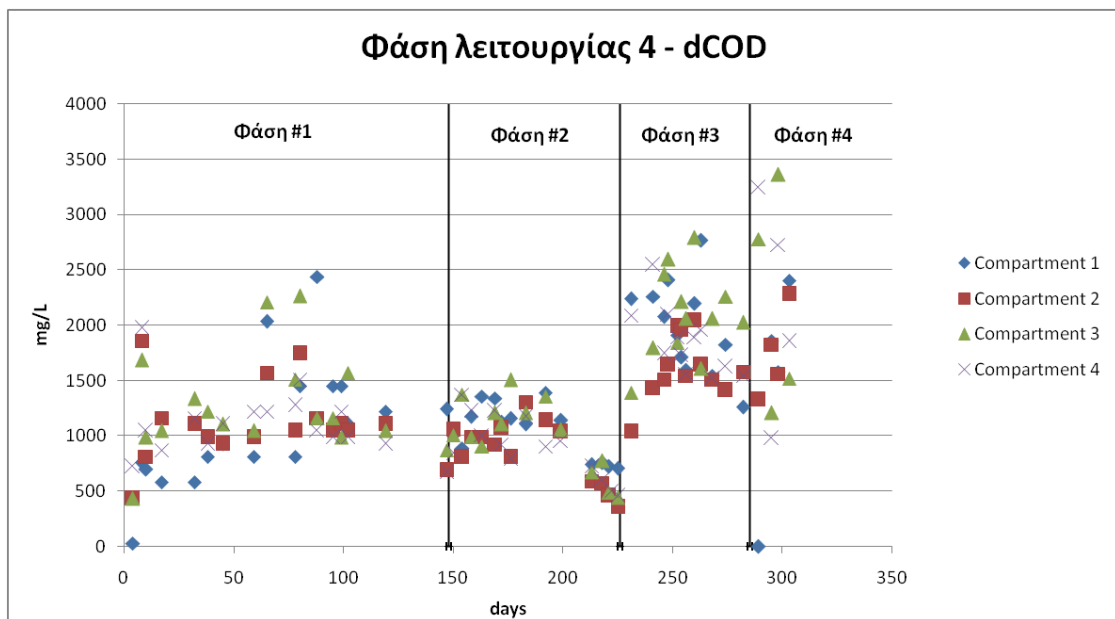
Διάγραμμα 20 Φάση #4 - VSS

Με την μείωση του χρόνου παραμονής στις 6 ημέρες παρατηρείται σημαντική αύξηση από 1.49 σε 1,66 g/L των ολικών (TSS) και από 0.96 σε 1.03 g/L πτητικών (VSS) στερεών. Το σύστημα, παρόλα αυτά, παρουσιάζει σταθεροποίηση κατά τη διάρκεια της φάσης λειτουργίας #4, χωρίς να εμφανίζει ακραίες τιμές συγκέντρωσης στερεών σε κάποιο διαμέρισμα.

4.1.3.3 Ολικό (*tCOD*) και διαλυτό (*dCOD*) χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο

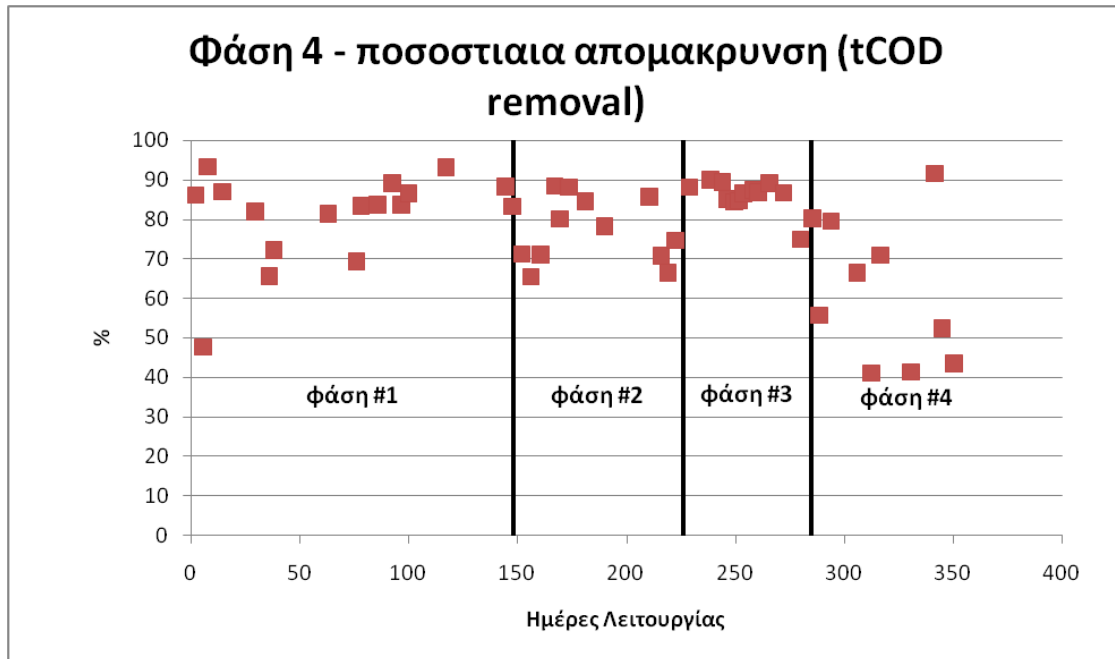


Διάγραμμα 21 Φάση #4 - tCOD



Διάγραμμα 22 Φάση #4 - dCOD

Το ολικό (tCOD) καθώς και το διαλυτό (dCOD) Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο εξακολουθεί να παρουσιάζει αυξητική τάση. Η διακύμανση στις τιμές είναι αρκετά μεγάλη και παρατηρείται δυσκολία του συστήματος να επιτύχει μόνιμες συνθήκες λειτουργίας. Η μείωση του χρόνου παραμονής στις 6 ημέρες πιθανότατα συντελεί στον κινητικό περιορισμό του συστήματος.



Διάγραμμα 23 Φάση #4 – ποσοστιαία απομάκρυνση

Ο κινητικός περιορισμός του συστήματος επιβεβαιώνεται και από την ποσοστιαία απομάκρυνση του ολικού Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου, που κυμαίνεται στο 62.23% .

4.2 Απόδοση PABR

Για τον έλεγχο της απόδοσης του αντιδραστήρα χρησιμοποιούνται κυρίως τρία κριτήρια:

- Η παραγωγικότητα βιοαερίου
- Το ποσοστό του μεθανίου στο βιοαέριο
- Η συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση tCOD και dCOD

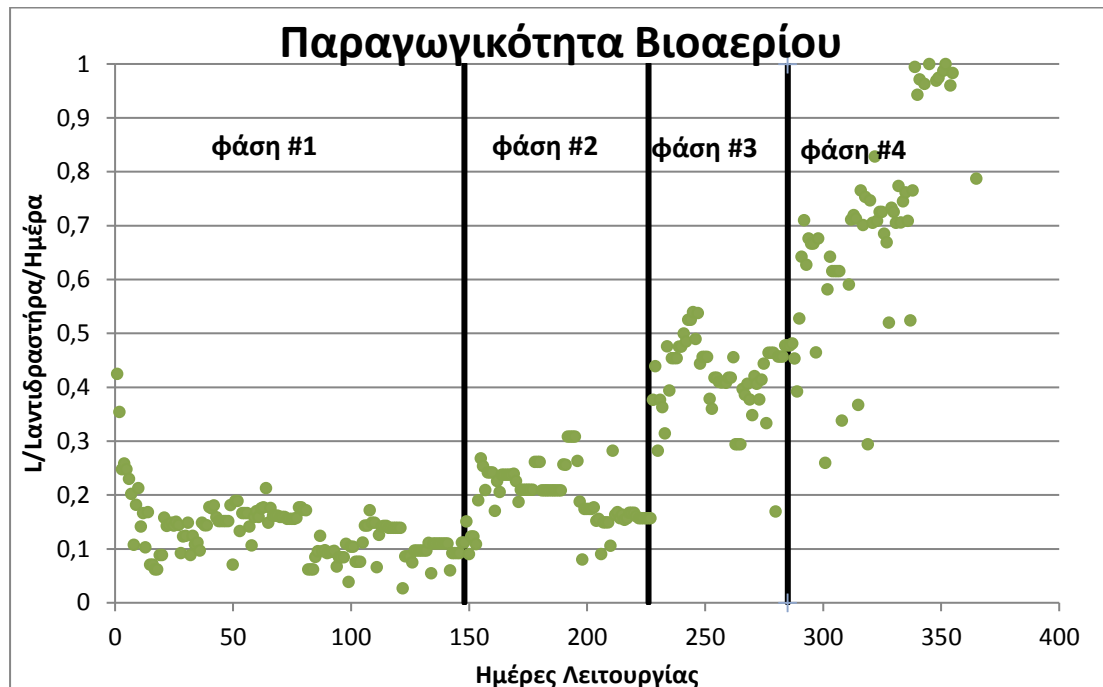
4.2.1 Παραγωγικότητα βιοαερίου

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας σχετικά με την παραγωγικότητα βιοαερίου στις διάφορες φάσεις της πειραματικής διαδικασίας. Αρχικά υπολογίζεται ο παραγόμενος όγκος βιοαερίου ανα kg τροφοδοσίας για τις 3 φάσεις. Υπολογίζεται :

- Για την φάση #2 : 0.24 m³βιοαερίου/kgCODin
- Για την φάση #3 : 0.21 m³βιοαερίου/kgCODin

- Για την φάση #4 : $0.28 \text{ m}^3 \text{ βιοαερίου/kgCODin}$

Παρατηρείτε λοιπόν ότι στην φάση #4 έχουμε τη μεγαλύτερη παραγωγικότητα βιοαερίου ανά kg οργανικού φορτίου εισόδου



Διάγραμμα 24 Παραγωγικότητα βιοαερίου

Η παραγωγικότητα του βιοαερίου παρουσιάζει αναλογικότητα σε σχέση με το ρυθμό οργανικής φόρτισης.

Στη φάση #2, ο ρυθμός οργανικής φόρτισης διπλασιάστηκε μέσω του υποδιπλασιασμού του χρόνου παραμονής, με αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγικότητας του βιοαερίου από 0.13 σε 0.19 L/Λαντιδραστήρα/Ημέρα .

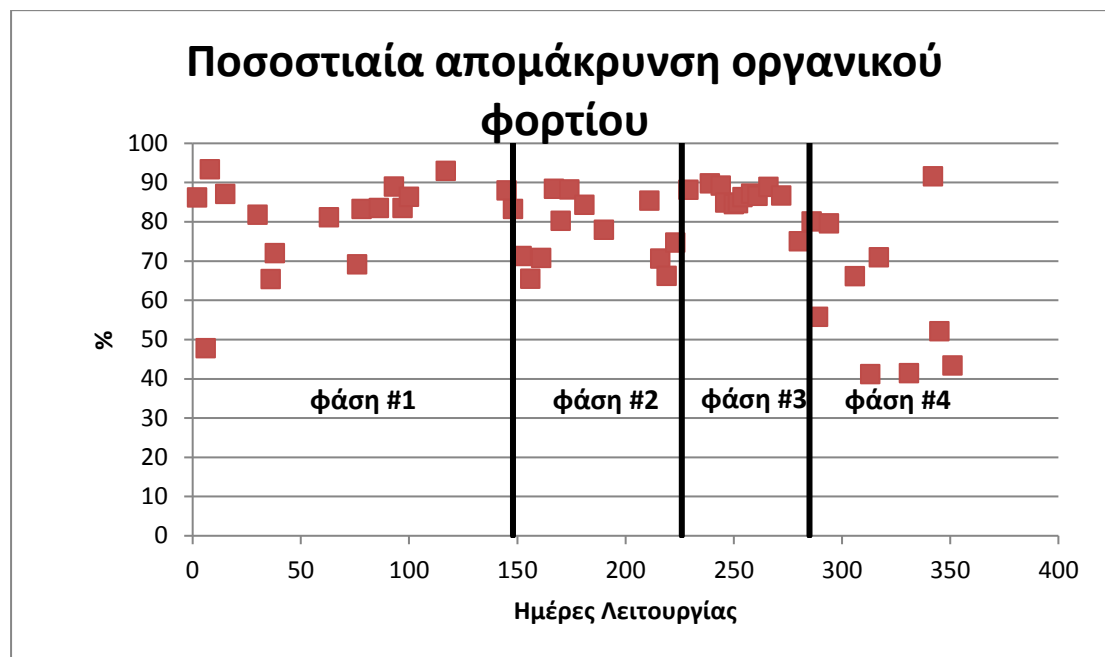
Από την φάση 2 στη φάση 3 με την αύξηση του tCOD της τροφοδοσίας παρατηρείται αντίστοιχη αύξηση του παραγόμενου βιοαερίου. Συγκεκριμένα, όταν το tCOD της τροφοδοσίας αυξάνεται από τα 8.889 στα 20.714g/L η παραγωγικότητα του βιοαερίου επίσης αυξάνεται από τα 0.2 L/L_{reactor}/day κατά μέσο όρο στα 0.45 L/L_{reactor}/day.

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται και κατά τη μετάβαση από τη φάση #3 στη φάση #4, όπου ο χρόνος παραμονής μειώνεται από τις 10 στις 6 ημέρες, με την παραγωγικότητα του βιοαερίου να αυξάνεται από 0.45 σε 0.77 κατά μέσο όρο..

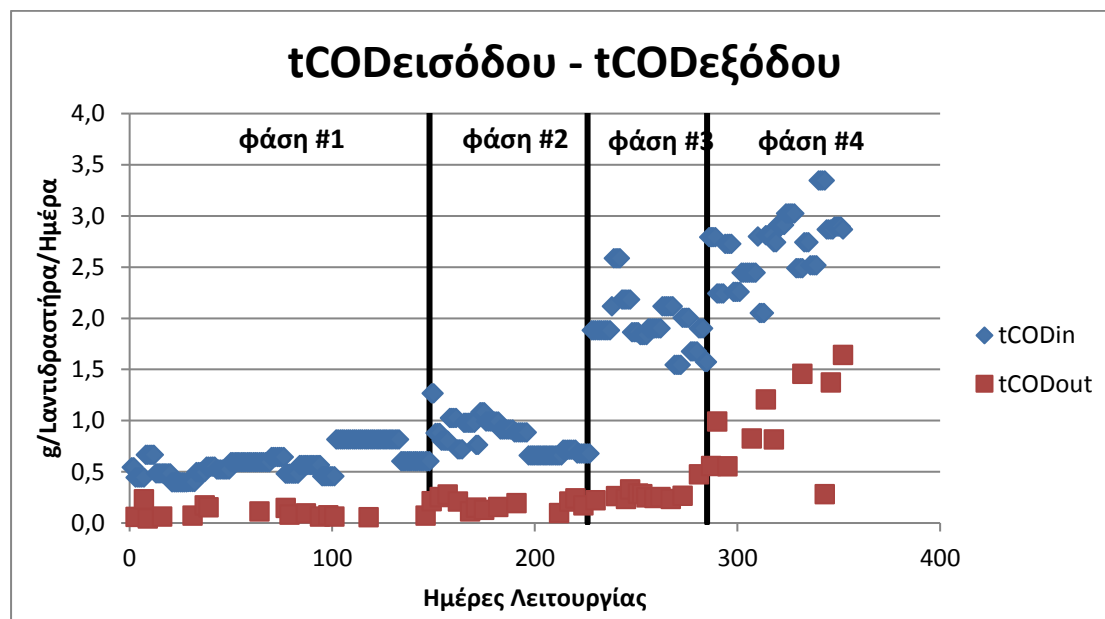
το ποσοστό του μεθανίου στο βιοαέριο μετρήθηκε για την φάση #1 και #2 70.3%. ενώ για την φάση #3 μετρήθηκε 67.5 % και στην φάση #4 64.52%.

4.2.2 Ποσοστιαία απομάκρυνση tCOD

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση tCOD καθ' όλη τη διάρκεια πραγματοποίησης της πειραματικής διαδικασίας καθώς και η σχέση του ρυθμού οργανικής φόρτισης με τη συγκέντρωση του tCOD στην εκροή του αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 25 Συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση



Διάγραμμα 26 Συνολική παρουσίαση οργανικού φορτίου στην εισροή και στην εκροή

Όπως προαναφέρθηκε, το σύστημα εμφάνισε την υψηλότερη απόδοση κατά τη διάρκεια της φάσης #3, όπου το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου κυμάνθηκε στο 86%. Κατά τη διάρκεια της φάσης #4, το σύστημα εμφάνισε κινητικό περιορισμό, καθώς η ποσοστιαία απομάκρυνση του οργανικού φορτίου δεν ξεπέρασε μεσοσταθμικά το 62.3%.

4.3 AQUASIM

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

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.
- 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, όπως έχουμε προαναφέρει ακολουθεί κινητική τύπου Monod

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. Η εναλλαγή των ρευμάτων, καθώς και η εναλλαγή του ρεύματος 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 και θεωρείται ότι τροφοδοτείται το συγκεκριμένο διαμέρισμα, όλες οι άλλες λαμβάνουν τη τιμή 0.

Όμως το μοντέλο των αντιδραστήρων πλήρους ανάμειξης δεν λαμβάνει υπ' όψιν του την υψηλή κατακράτηση βιομάζας (biomass retention) στα διαμερίσματα του PABR (I.V.Skiadas, Gavala, Lympreatos). 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.

Θέτοντας τη μεταβλητή $R_b = 0.1$, έχοντας όπως έχει προαναφερθεί

$$Y_{meth} = 6.6901 L_{meth} * L_{reactor} / gCOD,$$

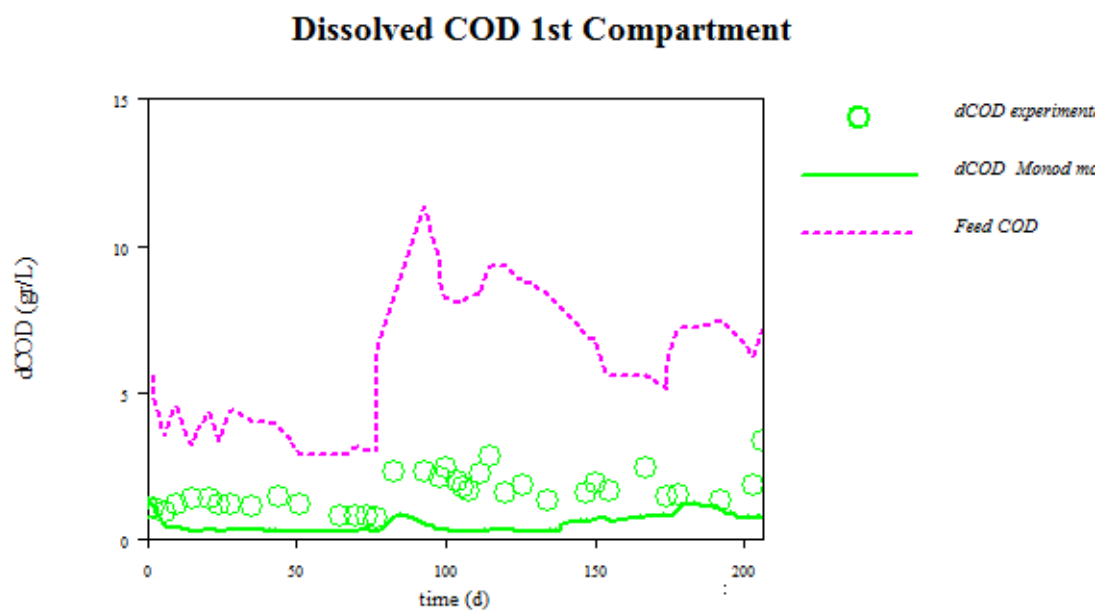
$Y_{x/s} = 0.12 gCOD_x / gCOD_s$ και $T_r = 2$ ημέρες μέσω της εύρεσης των βέλτιστων παραμέτρων (parameter estimation) του Aquasim υπολογίζονται οι :

$$K_s = 0.99946 gCOD/L$$

$$\mu_{ue}(=\mu_{max}) = 0.41828 (\text{ημέρες})^{-1}$$

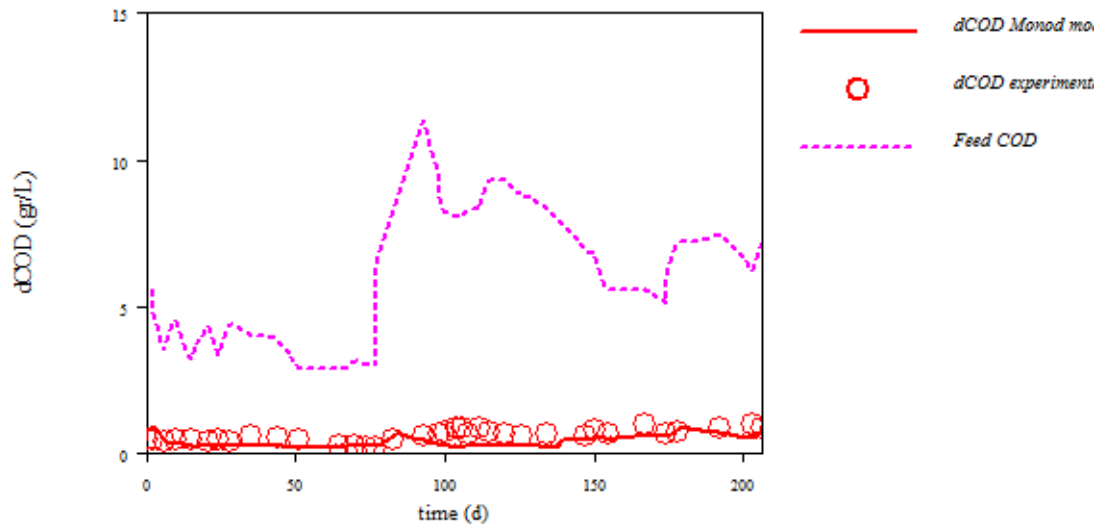
$$X_{BINI} = 0.21018$$

Παρακάτω παρουσιάζεται η προσομοίωση του μοντέλου στα 4 διαμερίσματα:



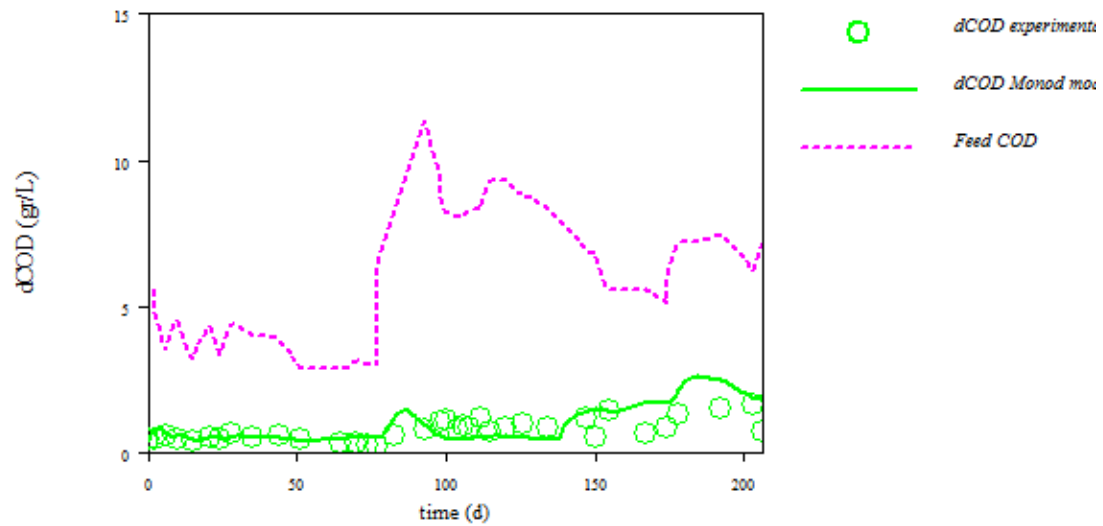
Διάγραμμα 27 dCOD - Διαμέρισμα 1 (aquasim)

Dissolved COD 2nd Compartment



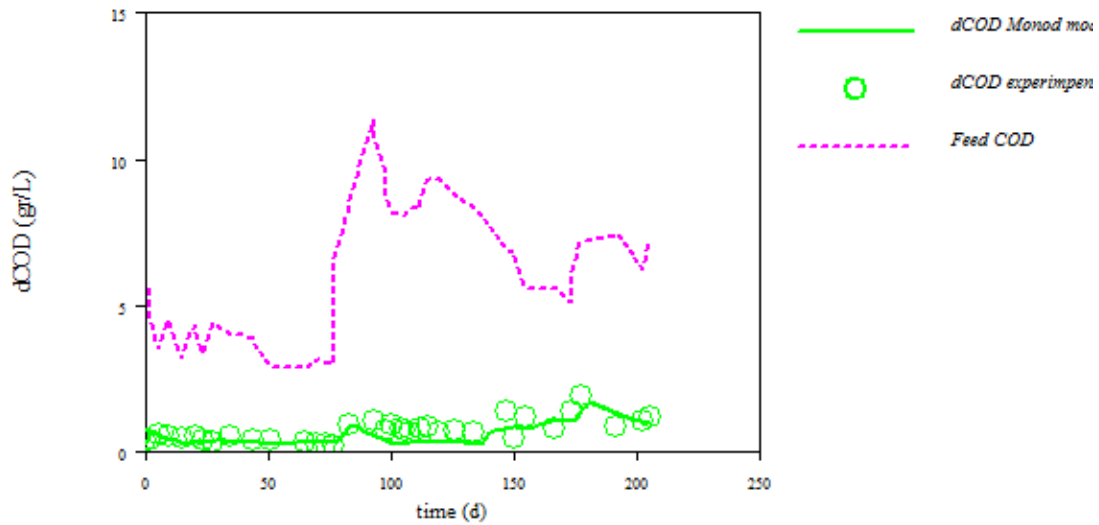
Διάγραμμα 28 dCOD - Διαμέρισμα 2 (aquasim)

Dissolved COD 3rd Compartment



Διάγραμμα 29 dCOD - Διαμέρισμα 3 (aquasim)

Dissolved COD 4th Compartment



Διάγραμμα 30 dCOD - Διαμέρισμα 4 (aquasim)

Στα παραπάνω διαγράμματα με πράσινους κύκλους παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα ενώ με την πράσινη γραμμή η συμπεριφορά του μοντέλου, τα οποία όπως φαίνεται συγκλίνουν σε ικανοποιητικό βαθμό. Στην φάση #2 (0 -78 ημέρες λειτουργίας), οι τιμές του dCOD στα τέσσερα διαμερίσματα καθώς και οι τιμές που προβλέπει το μοντέλο παρουσιάζουν μικρή απόκλιση. Στην φάση #3 (79 – 137 ημέρες λειτουργίας) παρουσιάζεται μια ανοδική πορεία στις τιμές του dCOD και των τεσσάρων διαμερισμάτων καθώς αυξήθηκε η οργανική φόρτιση της τροφοδοσίας. Τέλος στην φάση #4 (138 – 206 ημέρες λειτουργίας), όπως φαίνεται και για τα τέσσερα διαμερίσματα παρουσιάζεται ακόμα μεγαλύτερη αύξηση των τιμών dCOD, πράγμα που δικαιολογείται από την μείωση του HRT, αλλά παρατηρείται και μεγάλη διασπορά συγκριτικά με τις προηγούμενες φάσεις επαληθεύοντας έτσι την παραπάνω παρατήρηση ότι το σύστημα έχει αρχίσει να περιορίζεται κινητικά. Γενικά οι προβλέψεις του μοντέλου συγκλίνουν σε ικανοποιητικό βαθμό με τα πειραματικά δεδομένα έχοντας παρόμοια συμπεριφορά σε καθεμία από τις φάσεις λειτουργίας.

5 Συμπεράσματα

Η ενεργειακή αξιοποίηση κτηνοτροφικών αποβλήτων μέσω αναερόβιας χώνευσης προς παραγωγή καυσίμου (βιοαερίου) και εδαφοβελτιωτικού υλικού (λίπασμα) είναι μια ευρέως διαδεδομένη διαδικασία ανά τον κόσμο. Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης και συγχώνευσης τελεί υπό διαρκή βελτιστοποίηση όσον αφορά τις παραμέτρους λειτουργίας αλλά και τον χρησιμοποιούμενο εξοπλισμό.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά τη μελέτη για τη δυνατότητα της παραγωγής βιοαερίου από κτηνοτροφικά απόβλητα και απόβλητα τυροκομείου αρχικά από την ευρύτερη περιοχή του Μετσόβου (φάση #2) και στη συνέχεια από κτηνοτρόφους εντός Αττικής (φάση #3 και #4), σε έναν πιλοτικής κλίμακας καινοτόμο ταχύρρυθμο βιοαντιδραστήρα (PABR).

Ο PABR παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα αναερόβιας χώνευσης λόγω της δυνατότητάς του να εναλλάσσει το διαμέρισμα τροφοδοσίας, προσδίδοντάς του έτσι μεγαλύτερη ευελιξία σε σχέση με τα άλλα συστήματα αναερόβιας χώνευσης

Όπως αποδεικνύεται και από τα αποτελέσματα ο PABR παρουσιάζει αρκετά καλή δυνατότητα προσαρμογής σε απότομες μεταβολές οργανικού φορτίου τροφοδοσίας και του HRT, πράγμα που δηλώνει την ανθεκτικότητα του συστήματος σε βίαιες μεταβολές των παραμέτρων λειτουργίας του. Επίσης η αυτόματη προσαρμογή του pH κατά τη διάρκεια των πειραμάτων υποδηλώνει ότι δεν χρειάζεται παρέμβαση για ρύθμιση του pH με ρυθμιστικό διάλυμα, παρά το γεγονός ότι η τροφοδοσία χαρακτηριζόταν από υψηλή περιεκτικότητα σε αμμωνία, η ύπαρξη της οποίας αυξάνει το pH του συστήματος.

Η βέλτιστη ποσοστιαία απομάκρυνση παρατηρείται στη φάση λειτουργίας #3 για HRT = 10.65 ημέρες με ρυθμό οργανικής φόρτισης 2.7 g/lreactor/d. Σε αυτές τις συνθήκες το σύστημα παρουσιάζει τη μέγιστη ποσοστιαία απομάκρυνση. Όμως η μέγιστη παραγωγικότητα βιοαερίου παρουσιάζεται στη φάση #4 με HRT = 6 ημέρες και ρυθμό οργανικής φόρτισης 2 g/lreactor/d, πράγμα που δικαιολογείται από την υψηλή φόρτιση που δέχεται το σύστημα.

Το σύστημα περιορίζεται κινητικά, γιατί ενώ στη φάση #4 έχουμε μεγαλύτερη παραγωγικότητα βιοαερίου, η τιμή της ποσοστιαίας απομάκρυνσης μειώνονται.

Ο PABR έχει τη δυνατότητα να επεξεργαστεί μίγμα κτηνοτροφικών αποβλήτων και αποβλήτων τυροκομείου με εξαιρετικά χαμηλούς χρόνους παραμονής (έως και 6 ημέρες) σε σχέση με συμβατικούς χωνευτήρες προς παραγωγή βιοαερίου. Συνεπώς, μειώνεται σημαντικά ο απαιτούμενος ενεργός όγκος αντιδραστήρα για την

επεξεργασία της ίδιας ποσότητας αποβλήτου σε σχέση με τον απαιτούμενο ενεργό όγκο συμβατικών συστημάτων αναερόβιας χώνευσης και προσφέρεται η δυνατότητα μείωσης του κόστους επένδυσης.

Τέλος από την προσομοίωση των τριών πειραματικών φάσεων σε μαθηματικό μοντέλο (AQUASIM 2.1) προκύπτει ότι η συμπεριφορά του συστήματος χαρακτηρίζεται σε ικανοποιητικό βαθμό από την κινητική Monod.

5.1 Προτάσεις για μελλοντική εργασία:

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετάει τη συμπεριφορά ενός πιλοτικής κλίμακας PABR κατά την αναερόβια συγχώνευση μίγματος κτηνοτροφικών αποβλήτων και αποβλήτων τυροκομείου. Παράλληλα, οι προγενέστερες μελέτες επικεντρώθηκαν κυρίως σε εργαστηριακής κλίμακας συστήματα PABR. Κρίνεται απαραίτητο οι μελλοντικές εργασίες να επικεντρωθούν στην κλιμάκωση μεγέθους του PABR και στη μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την διεργασία με την αύξηση του ενεργού όγκου και των σωληνώσεων.

Επιθυμητή θα ήταν η παραπάνω μελέτη να διεξαχθεί στα πλαίσια σχεδιασμού ενός PABR βιομηχανικής κλίμακας που θα έχει σαν αποτέλεσμα την πρόληψη αστοχιών που προκαλούνται στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης και στις συνθήκες λειτουργίας από την κλιμάκωση μεγέθους. Σε αυτό το στόχο θα μπορούσε να συνεισφέρει η διαστατική ανάλυση ομοιότητας που θα επιτυγχάνει τη διατήρηση των επιθυμητών γεωμετρικών, υδραυλικών και βιοχημικών παραμέτρων.

Επίσης, συνίσταται η ανάπτυξη μοντέλου σε υπολογιστικό εργαλείο προσομοίωσης της πλήρους λειτουργίας του PABR συνδιάζοντας τη ρεολογική συμπεριφορά του με την κινητική της αναερόβιας χώνευσης.

Χρήσιμη θα ήταν η μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς κατά τη διάρκεια μιας περιόδου εναλλαγής, εν μέσω πειράματος αναερόβιας χώνευσης, με απώτερο σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της περιόδου εναλλαγής με σκοπό την περαιτέρω βελτιστοποίηση της διεργασίας.

Ακόμα, προτείνεται η ανάπτυξη ενός λεπτομερέστερου μαθηματικού μοντέλου με βάση τα πειραματικά αλλά και τα βιβλιογραφικά δεδομένα, το οποίο να περιγράφει σε ικανοποιητικό βαθμό την κινητική της διεργασίας, με σκοπό την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος.

Τέλος χρήσιμη θα ήταν η βελτιστοποίηση του συστήματος με σκοπό τη μείωση του κόστους κατασκευής του. Για παράδειγμα η ύπαρξη 12 ηλεκτροβανών καθιστά αναγκαία την περαιτέρω μελέτη για την εύρεση πιο οικονομικών, αλλά εξίσου αποδοτικών λύσεων για την εναλλαγή του διαμερίσματος εισόδου της τροφοδοσίας.

6 Βιβλιογραφία

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία :

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

American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Standard Methods, 541.

Angelidaki, I., Ellegaard, L., Ahring, K.B., *Applications of the Anaerobic Digestion Process*, In: *Biomethanation, Volume II*, Ed. Ahring K.B., Springer, 2003.

Bitton Gabriel, *Wastewater microbiology*, Third edition, John Wiley & Sons, 2005

Bioenergy International Magazine, No 51, 3-201

Bjornsson, L., Murto, M., Jantsch, G., Mattiasson, B., Evaluation of New Methods for the Monitoring of Alkalinity, Dissolved Hydrogen and the Microbial Community in Anaerobic Digestion, *Water Research*, 35, 2833-2840, 2001.

Campos, J.R. (1994) Alternativas para tratamento de esgotos – Pr'e-tratamento de 'aguas para abastecimento. Cons'orcio Intermunicipal das Bacias dos Rios Piracicaba e Capivari, no. 9, 112 p. (in Portuguese).

Chernicharo, C. (2007). *Anaerobic Reactors. Biological Wastewater Treatment*(Vol.4).

Gerardi, H. Michael, *Microbiology of Anaerobic Digesters*, John Wiley & Sons, 2003.

Gray, F.N., *Biology of Wastewater Treatment*, Second Edition, Imperial College Press, 2004.

Initiative, G. M. (2013). *Successful Applications of Anaerobic Digestion From Across the World*, (September).

Kotsyurbenko, R.O., Chin, K.J., Glagolev, M.V., Stubner, S., Simankova, V.M., Nozhevnikova, A.N., Conrad, R., Acetoclastic and hydrogenotrophic methane production and methanogenic populations in an acidic West-Siberian peat bog, *Environmental Microbiology*, 6 (11), 1159–1173, 2004.

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

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

Mata-Alvarez J., (2002), The biomethanization of the organic fraction of municipal solid waste, *Water* 21, 59-61

I Michalopoulos, D. Chatzikostantinou, D. Mathioudakis, I.Vaiopoulos, A.Tremouli, M. Georgiopoulou, K. Papadopoulou and G. Lympieratos, « *Valorization of the liquid fraction of a mixture of livestock waste and cheese whey for biogas production through high-rate anaerobic co-digestion and for electricity production in a Microbial Fuel Cell (MFC)* » , 4th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Limassol, 23–25 June 2016

Reicher, P.: User Manual of Aquasim for the Identification and Simulation of Aquatic Systems. Dubendorf: Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (1998)

Science, A., & Earth, T. (2004). GREENING WASTE : ANAEROBIC DIGESTION FOR TREATING THE ORGANIC FRACTION OF MUNICIPAL SOLID WASTES Karena Ostrem GREENING WASTE : ANAEROBIC DIGESTION FOR TREATING THE ORGANIC FRACTION OF MUNICIPAL, (May).

Skiadas, I. V., & Lyberatos, G. (1998). The periodic anaerobic baffled reactor. In *Water Science and Technology* (Vol. 38, pp. 401–408). [http://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00717-3](http://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00717-3)

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999

Themelis, N.j. and S. Verma (2004), The better option - Anaerobic digestion progress for converting waste to energy.

United Tech 2003

Ελληνική βιβλιογραφία :

Ιωάννης Πρίφτης, ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ – ΒΙΟΔΙΥΛΙΣΗ >2 προϊόντα – ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ – ΨΥΞΗΣ,(Κεντρο & Ερευνασ, 2013)

Κεντρο, Μ., & Ερευνασ, Δ. (2013). Εθνικο μετσοβιο πολυτεχνειο.

Κοφαχείλης Αλέξανδρος, Αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ένα περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR) και κλασματοποίηση των εκροών , Πάτρα Ιούνιος 2009.

Μλίκας Θεόδωρος , Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από λύματα και απορρίματα, 14/5/2012

Μαθιουδάκης Δημήτριος, Αναερόβια Χώνευση σε πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Χωνευτήρα με Ανακλαστήρες (PABR)- Μελέτη Περίπτωσης εγκατάστασης μονάδας βιοαερίου στην περιοχή του Δ.Μετσόβου ,18/2/2016

Ματζιούρας Ηλίας, Βελτιστοποίηση διβάθμιων συστημάτων αναερόβιας χώνευσης υλός με προσθήκη μετάλλων, Αθήνα Οκτώβριος 2010

ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΚΕΝΤΡΟ ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ (ΜΕ.Κ.Δ.Ε.), «Τεχνική βοήθεια στο Δήμο Μετσόβου για τη δημιουργία μονάδας ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας», Νοέμβριος 2013

Ολοκληρωμένη Περιβαλλοντική Διαχείριση Κτηνοτροφικών Αποβλήτων « Αναλύσεις κτηνοτροφικών αποβλήτων σε κτηνοτροφικές μονάδες του Δήμου Αραδίππου ». (n.d.).

Παπαδιαμαντόπουλος Μάριος, Σχεδιασμός και τεχνοοικονομική βελτιστοποίηση μονάδας ενεργειακής αξιοποίησης αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων, Πάτρα Ιούλιος 2012.

Σαβογλίδης Γεώργιος, Αλγόριθμοι αυτόματου ελέγχου και βελτιστοποίησης με εφαρμογή σε αναερόβιους αντιδραστήρες, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2010.

Σειντής Γεώργιος, Υδραυλικά χαρακτηριστικά και κλιμάκωση μεγέθους περιοδικού αναερόβιου αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR), Αθήνα 2015

Σιούλας Κ, Teodorita A.S., Dominik R, Heinz P., Kottner M., Tobias F., Silke V, Rainer J. (2009). Εγχειρίδιο βιοαερίου. ΚΑΠΕ.

Σπυρούδη Αγγελική, Παραγωγή βιοαερίου από εκχύλισμα ημι-κομποστοποιημένων στερεών πτηνοτροφικών αποβλήτων με τυρόγαλα στη μεσόφιλη περιοχή. Τεχνικο-οικονομική διερεύνηση εφαρμογής των αποτεεσμάτων σε τυροκομείο στην Αργολίδα, Αθήνα 2012 Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Τσιμπερδόνης Αλέξανδρος, Αναερόβια χώνευση για την παραγωγή βιοαερίου από απόβλητα σε Περιοδικό Αναερόβιο Αντιδραστήρα με Ανακλαστήρες, 20/1/2014

Ιστοσελίδες :

<http://www.agroenergy.gr/categories/%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%B1%CE%AD%CF%81%CE%B9%CE%BF>

<http://www.cres.gr/kape/news/deltia/images/biogas.jpg>

<https://europa.eu/>

https://europa.eu/european-union/topics/energy_el

<http://epp.eurostat.ec.europa.eu>).