



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Παραγωγή Βιοαερίου από Ζυμώσιμα Οικιακά Απορρίμματα μέσω Αναερόβιας Χώνευσης σε πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Χωνευτήρα με Ανακλαστήρες (PABR)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

ΓΟΥΜΕΝΟΥ ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ

Επιβλέπων: Λυμπεράτος Γεράσιμος
Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2017



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

**Παραγωγή Βιοαερίου από Ζυμώσιμα Οικιακά
Απορρίμματα μέσω Αναερόβιας Χώνευσης σε πιλοτικής
κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Χωνευτήρα με
Ανακλαστήρες (PABR)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
του
ΓΟΥΜΕΝΟΥ ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ

Επιβλέπων:
Λυμπεράτος Γεράσιμος
Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Εργαστηριακός Υπεύθυνος:
Μιχαλόπουλος Ιωάννης, Χημικός Μηχανικός MSc, PhD candidate

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 11^η Οκτωβρίου 2017

(Υπογραφή)

.....

(Υπογραφή)

.....

(Υπογραφή)

.....

Αθήνα, Οκτώβριος 2017

Ευχαριστίες

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

Κατά 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 εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον 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 όλων αυτών τον καιρό.

Επιπροσθέτως οφείλω τις ευχαριστίες μου συνολικά στους συναδέλφους από το εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας την Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, το Γιώργο Σεϊντή, το Γιώργο 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 τον κύριο Σωτήριο Τσιβιλή, καθηγητή Ε.Μ.Π. για την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην αξιολόγηση της προσπάθειάς μου καθώς και για το χρόνο που διέθεσαν στην ανάγνωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια μου, τους γονείς μου Δημήτρη και Σοφία και την αδερφή μου Θεοφανία για τη διαρκή τους στήριξη τους και την ενθάρρυνσή τους όλα αυτά τα χρόνια που ήμουν φοιτητής στη σχολή Χημικών Μηχανικών, καθώς και στους φίλους και συμφοιτητές μου για όλα όσα περάσαμε μαζί όλων αυτών τον καιρό και τις κοινές αναμνήσεις κι εμπειρίες που μοιραστήκαμε.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη της λειτουργίας ενός πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα τύπου PABR για την παραγωγή βιοαερίου μέσω της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιώντας ως απόβλητο ζυμώσιμα οικιακά απορρίμματα. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε μελέτη της απόδοσης του συστήματος μέσω μιας σειράς αλλαγών των παραμέτρων λειτουργίας του συστήματος σε μια προσπάθεια εύρεσης των βέλτιστων συνθηκών αλλά και του ελέγχου της ευστάθειας του συστήματος στις επιβαλλόμενες μεταβολές. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν η ύπαρξη ή μη σταδίου διαχωρισμού των στερεών του μίγματος τροφοδότησης, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και η συγκέντρωση υποστρώματος.

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ζυμώσιμα οικιακά απορρίμματα που συλλέχτηκαν από κατοίκους του Δήμου Χαλανδρίου (στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος Waste4think) και στη συνέχεια ξηράνθηκαν και τεμαχίστηκαν σε ξηραντήρα προς σχηματισμό του προϊόντος FORBI (Food Residue Biomass).

Μέσω της δοκιμής μεταξύ διαφορετικών χρόνων παραμονής (12,2, 10, 8.7 και 5 ημέρες), της ύπαρξης ή μη σταδίου διαχωρισμού στερεών (separation) και των διαφορετικών συγκεντρώσεων υποστρώματος (εκφρασμένο σε Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο, ΧΑΟ) ήταν δυνατός ο προσδιορισμός του βέλτιστου συνδυασμού παραμέτρων λειτουργίας για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης του συστήματος. Ως κριτήριο χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι: α) η παραγωγή βιοαερίου και β) η ποσοστιαία απομάκρυνση ΧΑΟ. Η παραγωγή του βιοαερίου κυμάνθηκε από 0,21 έως 8,18 λίτρα βιοαερίου ανά ημέρα ανά λίτρο αντιδραστήρα ενώ η ποσοστιαία απομάκρυνση ΧΑΟ που επιτεύχθηκε ήταν από 81,08% έως 93,46%.

Η μέγιστη παραγωγικότητα βιοαερίου επιτεύχθηκε χωρίς στάδιο διαχωρισμού στερεών με τροφοδοσίες που να περιέχουν έως και 20 γραμμάρια ΧΑΟ ανά λίτρο τροφοδοσίας και με πολύ μικρούς χρόνους παραμονής για δεδομένα αναερόβιας χώνευσης της τάξεως των 5 ημερών. Η βέλτιστη απόδοση ως προς την απομάκρυνση οργανικού φορτίου που επιτεύχθηκε ήταν 93,46% με την προήγηση σταδίου διαχωρισμού στερεών με χρόνους παραμονής της τάξεως των 10 ημερών. Επιπλέον η μέγιστη παραγωγικότητα βιοαερίου ανά γραμμάριο FORBI επιτεύχθηκε χωρίς στάδιο διαχωρισμού, με υδραυλικό χρόνο παραμονής 5 ημέρες και συγκέντρωση 10 γραμμάρια ΧΑΟ ανά λίτρο τροφοδοσίας.

Τέλος στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε προσομοίωση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης με τη χρήση του λογισμικού AQUASIM και του μοντέλου ADM1 για την εύρεση της παραμέτρου $t_{res,x}$, η οποία υπολογίστηκε 174,3d, και μέσω αυτής υπολογίστηκε ο χρόνος παραμονής των στερεών (Solid Retention Time, SRT) που βρέθηκε ίσος με 183d για την τρίτη πειραματική φάση 179,3d για την τέταρτη και πέμπτη πειραματική φάση.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή.....	8
1.1	Ευρωπαϊκή ενεργειακή πολιτική.....	8
1.2	Ευρωπαϊκή πολιτική για το βιοαέριο.....	8
1.3	Το βιοαέριο στην Ελλάδα.....	11
2	Οικιακά Απορρίμματα.....	12
2.1	Αστικά στερεά απόβλητα.....	12
2.2	Απόβλητα τροφίμων.....	13
3	Αναερόβια Χώνευση.....	15
3.1	Γενικά.....	15
3.2	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.....	16
3.3	Μικροβιολογία-Βιοχημεία Αναερόβιας Χώνευσης.....	17
3.3.1	Υδρόλυση.....	18
3.3.2	Οξεογένεση.....	18
3.3.3	Οξικογένεση.....	18
3.3.4	Μεθανογένεση.....	19
3.4	Κινητική και μοντελοποίηση της αναερόβιας χώνευσης.....	20
3.4.1	Φάσεις ανάπτυξης.....	20
3.4.2	Κινητική ανάπτυξης μικροοργανισμών.....	21
3.4.3	Κινητική παρεμπόδισης μικροοργανισμών.....	23
3.4.4	Anaerobic Digestion Model 1 (ADM1).....	24
3.5	Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση.....	26
3.5.1	Θερμοκρασία.....	26
3.5.2	pH.....	27
3.5.3	Χημική σύσταση του υποστρώματος.....	28
3.5.4	Πτητικά Λιπαρά Οξέα.....	29
3.5.5	Αμμωνία και τοξικές ενώσεις.....	29
3.5.6	Υδραυλικός χρόνος παραμονής.....	30
3.6	Συστήματα αναερόβιας χώνευσης.....	30
3.7	Περιοδικός Αναερόβιος Χωνευτήρας με Ανακλαστήρες (PABR, Periodic Anaerobic Baffled Reactor).....	34
4	Πειραματικό Μέρος.....	37

4.1	Το Παρόν Απόβλητο.....	37
4.1.1	Το πρόγραμμα Waste4think.....	37
4.1.2	Ξήρανση αποβλήτου και παραγωγή FORBI (Food Residue Biomass) 38	
4.2	Πειραματική Διαδικασία.....	40
4.3	Αναλυτικές Μέθοδοι.....	42
4.3.1	Μέτρηση pH.....	42
4.3.2	Μέτρηση Αλκαλικότητας (Total Alkalinity, TA).....	42
4.3.3	Προσδιορισμός Ολικών και Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS, VSS)	43
4.3.4	Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου σε υγρό δείγμα	43
4.4	Ενόργανες Μέθοδοι.....	44
4.4.1	Προσδιορισμός περιεκτικότητας μεθανίου στο βιοαέριο (%κ.ο).....	44
4.4.2	Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων (VFA).....	45
4.5	Πειραματική Διάταξη.....	46
4.5.1	Εξοπλισμός.....	47
5	Αποτελέσματα.....	51
5.1	pH και Ολική Αλκαλικότητα.....	51
5.2	Ολικά (TSS) και Πτητικά (VSS) Αιωρούμενα Στερεά.....	53
5.3	Ολικό (tCOD) και διαλυτό (dCOD) χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο.....	54
5.4	Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs).....	58
5.5	Ποσοστό Μεθανίου στο Βιοαέριο.....	61
5.6	Απόδοση του αντιδραστήρα PABR.....	62
5.6.1	Παραγωγικότητα βιοαερίου.....	62
5.6.2	Ποσοστιαία % απομάκρυνση ολικού COD.....	65
5.7	Αποτελέσματα μοντελοποίησης με το μοντέλο ADM1.....	67
6	Συμπεράσματα.....	73
7	Βιβλιογραφία.....	77
8	Παράρτημα.....	80

Περιεχόμενα εικόνων

1- 1: Κατανάλωση ενέργειας σε χιλιόγραμμα ισοδύναμου πετρελαίου ανά νοικοκυριό (πηγή Eurostat (κωδικός ηλεκτρονικών δεδομένων:tsdpc310, lfst_hhnhtych).....	11
2- 1: Ποσοστά διαφόρων τύπων απορριμμάτων που οδηγήθηκαν σε υγειονομική ταφή το 2007 στην Ευρώπη.....	13
3- 1: Διάγραμμα ροής συνολικής διεργασίας αναερόβιας χώνευσης (Agroenergy S.A.).....	16
3- 2: Διαγραμματική απεικόνιση διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης.....	17
3- 3: Διάγραμμα με τις φάσεις ανάπτυξης μικροοργανισμών.....	20
3- 4: Μοντέλο Monod για τον ειδικό ρυθμό ανάπτυξης.....	22
3- 5: Συνολική δομή του μοντέλου ADM1 (Δούναβης, 2015).....	25
3- 6: Εικόνα συμβατικού αναερόβιου χωνευτήρα.....	31
3- 7: Εικόνα αναερόβιου χωνευτήρα δύο σταδίων.....	32
3- 8: Εικόνα αναερόβιου φίλτρου.....	32
3- 9: (α) Εικόνα UASBR (β) Εικόνα EGSBR.....	33
3- 10: Εικόνα ABR.....	34
3- 11: (α) Πρόσοψη του PABR (β) κάτοψη του PABR.....	35
4- 1: Ο ξηραντήρας στον οποίο πραγματοποιείται η ξήρανση του υλικού.....	39
4- 2: Το FORBI μετά την ξήρανση.....	39
4- 3: Το FORBI μετά το κοσκίνισμα.....	40
4- 4: Συνολική εικόνα του πιλοτικής κλίμακας PABR και των ηλεκτροβανών του.....	47
4- 5: Εικόνα του κλικογράφου.....	48
4- 6: Εικόνα του πίνακα ελέγχου PLC.....	49
4- 7: Εικόνα του ψυγείου τροφοδοσίας όπου φαίνεται και ο ενσωματωμένος αναδευτήρας.....	50

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 5- 1: Διάγραμμα pH των διαμερισμάτων.....	51
Διάγραμμα 5- 2: Διάγραμμα αλκαλικότητας διαμερισμάτων.....	52
Διάγραμμα 5- 3: Διάγραμμα συγκεντρώσης ολικών αιωρούμενων στερεών(TSS) στα διαμερίσματα.....	53
Διάγραμμα 5- 4: Διάγραμμα συγκεντρώσης πτητικών αιωρούμενων στερεών(VSS) στα διαμερίσματα.....	54
Διάγραμμα 5- 5: Διάγραμμα ολικού COD (tCOD) στα διαμερίσματα.....	55
Διάγραμμα 5- 6: Διάγραμμα ολικού COD (tCOD) στην εκροή.....	55
Διάγραμμα 5- 7: Διάγραμμα διαλυτού COD (dCOD) στα διαμερίσματα.....	56
Διάγραμμα 5- 8: Διάγραμμα διαλυτού COD (dCOD) στην εκροή.....	56
Διάγραμμα 5- 9: Διάγραμμα συγκέντρωσης οξικού οξέος στα διαμερίσματα.....	58
Διάγραμμα 5- 10: Διάγραμμα συγκέντρωσης προπιονικού οξέος στα διαμερίσματα	59
Διάγραμμα 5- 11: Διάγραμμα συγκέντρωσης ισοβουτυρικού οξέος στα διαμερίσματα.....	59
Διάγραμμα 5- 12: Διάγραμμα συγκέντρωσης βουτυρικού οξέος στα διαμερίσματα	60
Διάγραμμα 5- 13: Διάγραμμα συγκέντρωσης ισοβαλερικού οξέος στα διαμερίσματα.....	60
Διάγραμμα 5- 14: Διάγραμμα συγκέντρωσης βαλερικού οξέος στα διαμερίσματα	61
Διάγραμμα 5- 15: Συνδυαστικό διάγραμμα παραγωγής βιοαερίου και ποσοστού μεθανίου.....	62
Διάγραμμα 5- 16: Διάγραμμα παραγωγής βιοαερίου ανά ημέρα.....	63
Διάγραμμα 5- 17: Διάγραμμα παραγωγικότητας βιοαερίου.....	64
Διάγραμμα 5- 18: Διάγραμμα ολικού COD στην τροφοδοσία και την εκροή.....	65
Διάγραμμα 5- 19: Διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης ολικού COD.....	66
5- 20: Διάγραμμα πειραματικού και προβλεπόμενου pH από το ADM1.....	67
5- 21: Διάγραμμα πειραματικών και προβλεπόμενων πτητικών αιωρούμενων στερεών από το ADM1.....	68
5- 22: Διάγραμμα πειραματικής και προβλεπόμενης συγκέντρωσης οξικού οξέος από το ADM1.....	68
5- 23: Διάγραμμα πειραματικής και προβλεπόμενης συγκέντρωσης προπιονικού οξέος από το ADM1.....	69
5- 24: Διάγραμμα πειραματικής και προβλεπόμενης συγκέντρωσης βουτυρικού οξέος από το ADM1.....	69
5- 25: Διάγραμμα πειραματικής και προβλεπόμενης παραγωγικότητας βιοαερίου από το ADM1.....	70
5- 26: Διάγραμμα πειραματικής και προβλεπόμενης παραγωγικότητας μεθανίου από το ADM1.....	70
5- 27: Διάγραμμα πειραματικής και προβλεπόμενης συγκέντρωσης ολικού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου από το ADM1.....	71
5- 28: Διάγραμμα πειραματικής και προβλεπόμενης συγκέντρωσης διαλυτού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου από το ADM1.....	71

Περιεχόμενα Πινάκων

3- 1: Εκφράσεις του ειδικού ρυθμού συναρτήσει της συγκέντρωσης υποστρώματος (Δούναβης, 2015).....	23
Πίνακας 3- 2: Διάκριση αναερόβιων μικροοργανισμών με βάση τη θερμοκρασία.....	27
4- 1: Συγκεντρωτικός πίνακας παραμέτρων λειτουργίας PABR και χαρακτηριστικών τροφοδοσίας.....	42
Πίνακας 4- 2: Κατ' όγκο σύσταση βιοαερίου.....	44
5- 1: Συγκεντρωτικός πίνακας για ολικό και διαλυτό COD στα διαμερίσματα του PABR.....	57
5- 2: Συγκεντρωτικός πίνακας για ολικό και διαλυτό COD στην εκροή του PABR.....	57
Πίνακας 5- 3: Πίνακας παραγωγής βιοαερίου ανά γραμμάριο FORBI για τις 5 φάσεις λειτουργίας.....	64
Πίνακας 5- 4: Πίνακας διαλυτού και ολικού COD για τις 2 πρώτες φάσεις λειτουργίας.....	65
Πίνακας 5- 5: Πίνακας μέσης ποσοστιαίας απομάκρυνσης για όλες τις φάσεις λειτουργίας.....	66
5- 6: Πίνακας χρόνου παραμονής στερεών.....	72
Πίνακας 6- 1: Συνολικός πίνακας ποσοστιαίας απομάκρυνσης.....	74
Πίνακας 6- 2: Συνολικός πίνακας παραγωγής και παραγωγικότητας βιοαερίου για όλες τις φάσεις λειτουργίας.....	75
8- 1: Πίνακας δομής #1 του μοντέλου ADM1.....	81
8- 2: Πίνακας δομής #2 του μοντέλου ADM1.....	82

1

Εισαγωγή

1.1 Ευρωπαϊκή ενεργειακή πολιτική

Τα τελευταία χρόνια λόγω της πολυμορφίας των ενεργειακών πηγών και την αυξανόμενη στήριξη των Ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η βιομάζα αποτελεί ένα πολύ σημαντικό κεφάλαιο στην Ευρωπαϊκή Ενεργειακή Πολιτική. Με την πάροδο του χρόνου και την όλο και μεγαλύτερη αύξηση της τιμής του αργού πετρελαίου αλλά και των προϊόντων του σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη εξάρτηση της Ευρώπης από εισαγωγές ενέργειας είναι φανερό ότι πλέον απειλείται η οικονομική ανάπτυξη της Ευρωπαϊκής Ένωσης(Ε.Ε). Η στρατηγική των ενεργειών της Ευρωπαϊκής Επιτροπής μέχρι το 2020 θέτει ως προτεραιότητες:

- Τον περιορισμό της χρήσης ενέργειας στην Ευρώπη
- Επέκταση της ηγετικής θέσης της Ευρώπης στην ανάπτυξη της ενεργειακής τεχνολογίας και καινοτομίας
- Οικοδόμηση μιας πανευρωπαϊκής ενοποιημένης αγοράς ενέργειας
- Ενδυνάμωση των καταναλωτών και επίτευξη του υψηλότερου δυνατού επιπέδου και ασφάλειας
- Την αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης τεχνολογιών χαμηλών εκπομπών άνθρακα ενόψει της κλιματικής αλλαγής

(Ρογκάκου, 2012)

1.2 Ευρωπαϊκή πολιτική για το βιοαέριο

Η χρήση του βιοαερίου ως εναλλακτικό καύσιμο εμφανίζει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Ικανότητα παραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας
- Εύκολη μεταφορά επομένως υπάρχει δυνατότητα εξαγωγής από ένα κράτος που παράγει αρκετό
- Ικανότητα αποθήκευσης για μεγάλο χρονικό διάστημα
- Επαρκή κάλυψη ενεργειακών αναγκών ενός κράτους που μπορεί να οδηγήσει σε ενεργειακή αυτάρκεια

Πιο αναλυτικά, το κοινό Ευρωπαϊκό Σχέδιο Δράσης (COM(2008) 781) καθορίζει ένα μελλοντικό πολιτικό πρόγραμμα προτείνοντας παράλληλα και το αντίστοιχο πλαίσιο δράσεων για την επίτευξη των κύριων ενεργειακών στόχων της Ευρωπαϊκής Κοινότητας σε ότι αφορά την αειφορία, την ανταγωνιστικότητα και την ασφάλεια ενεργειακού εφοδιασμού. Επίκεντρο του Σχεδίου Δράσης αποτελεί η μείωση των εκπομπών του αερίου του θερμοκηπίου στο 20% των αντίστοιχων επιπέδων του 1990 έως το 2020. Οι τρεις βασικοί άξονες πολιτικής, όπως περιγράφονται στο συγκεκριμένο σχέδιο δράσης αφορούν:

- i. τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης και ως εκ τούτου την εξοικονόμηση πρωτογενούς ενέργειας κατά 20%,
- ii. τη συμμετοχή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην τελική κατανάλωση ενέργειας σε ποσοστό 20%,
- iii. τη συμμετοχή των βιοκαυσίμων στο μίγμα καυσίμων που χρησιμοποιούνται στον τομέα των μεταφορών σε ποσοστό 10%

Η προώθηση των παραπάνω αξόνων επιτυγχάνεται μέσω πολιτικών που προωθούν και υλοποιούν βελτιωμένο πλαίσιο για επενδύσεις σε ενεργειακές υποδομές, ενεργειακά αποδοτικές τεχνολογίες καθώς και την υιοθέτηση νέων κανόνων για την εσωτερική αγορά. (Μαθιουδάκης, 2016)

Σε πρόσφατη μελέτη της Ευρωπαϊκής Επιτροπής προτείνονται τέσσερα πιθανά σενάρια για την εκμετάλλευση του βιοαερίου από την Ευρωπαϊκή Ένωση μέχρι το 2030. Ωστόσο για την υλοποίηση αυτών των σεναρίων, κρίνεται απαραίτητη η δημιουργία πολιτικών σχετικά με το βιοαέριο σε όλα τα επίπεδα διακυβέρνησης (κοινοτικό, εθνικό, περιφερειακό και τοπικό)

Τα τέσσερα σενάρια της Ευρωπαϊκής Επιτροπής είναι τα εξής:

1. Ανάπτυξη τοπικής παραγωγής και χρήσης ηλεκτρικής ενέργειας

Σύμφωνα με αυτό το σενάριο, η χρήση του βιοαερίου θα πραγματοποιείται για την παραγωγή συνδυασμού θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας, ικανή για κάλυψη των τοπικών αναγκών. Ταυτόχρονα αν υπάρχει πλεονάζουσα ηλεκτρική ενέργεια, αυτή θα διοχετεύεται στο ηλεκτρικό δίκτυο για κοινή χρήση. Έτσι θα υπάρχει μέγιστο όφελος σε όλο το εθνικό δίκτυο της συγκεκριμένης ανανεώσιμης μορφής ενέργειας διότι θα πραγματοποιείται χρήση των υπαρχόντων αποθεμάτων βιοαερίου χωρίς να καθίσταται αναγκαία η ύπαρξη επενδυτικών βημάτων. Η αύξηση της παραγωγής του βιοαερίου λοιπόν θα καθορίζεται μόνο από την αύξηση των πρώτων υλών με τη χρήση τεχνολογιών που ήδη υπάρχουν χωρίς την ανάγκη ιδιαίτερων καινοτομιών στον τρόπο παραγωγής

2. Ταχύρυθμη ανάπτυξη παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και της τοπικής χρήσης

Το δεύτερο σενάριο παρουσιάζει πολλές ομοιότητες σχετικά με τον τρόπο παραγωγής και τη χρήση του βιοαερίου. Η διαφορά έγκειται στη μεγαλύτερη και ταχύτερη αύξηση της παραγωγής του. Για να πραγματοποιηθεί αυτό, θα αναπτυχθούν πολιτικές μέσω των οποίων θα υπάρξει περαιτέρω προώθηση του βιοαερίου συγκριτικά με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αλλά και αύξηση των ερευνητικών προγραμμάτων και της καινοτομίας στο συγκεκριμένο τομέα. Ένα τέτοιο παράδειγμα θα ήταν η αποτελεσματικότερη χρήση απορριμμάτων ως πρώτες ύλες στη διαδικασία παραγωγής του.

3. Αύξηση χρήσης του βιομεθανίου μέσω του δικτύου φυσικού αερίου

Ο βασικός στόχος του σεναρίου αυτού είναι η εκμετάλλευση του βιοαερίου ως αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων. Έτσι, το βιοαέριο θα χρησιμοποιείται ως μέσο θέρμανσης των βιομηχανιών και των μεγάλων κτιριακών εγκαταστάσεων μέσω του ήδη υπάρχοντος δικτύου του φυσικού αερίου. Ταυτόχρονα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως υποκατάστατο καύσιμο του πετρελαίου για τις μεταφορές. Έτσι μπορεί να επιτευχθεί μείωση εξάρτησης των κρατών-μελών από τα ορυκτά καύσιμα αλλά και ενδεχομένως ενίσχυση οικονομίας μέσω της αύξησης του διασυνοριακού εμπορίου του βιομεθανίου. Ωστόσο απαραίτητη προϋπόθεση για τη σωστή λειτουργία αυτού του σεναρίου είναι η ανάπτυξη των υποδομών τροφοδοσίας βιοαερίου (και πιο συγκεκριμένα βιομεθανίου) αλλά και υγροποιημένου φυσικού αερίου

4. Ταχεία αύξηση της χρήσης του βιομεθανίου μέσω του δικτύου φυσικού αερίου

Το τέταρτο σενάριο που προβλέπεται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή θέτει ακριβώς τους ίδιους στόχους με το σενάριο 3 με τη μόνη διαφορά να έγκειται στους τρόπους πραγματοποίησής του. Πιο συγκεκριμένα προτείνεται στα κράτη-μέλη η υιοθέτηση πολιτικών που παρακινούν τους πολίτες να αντικαταστήσουν τα ορυκτά καύσιμα και να στραφούν στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως είναι το φυσικό αέριο ή το βιομεθάνιο. Η δράση αυτή θα πρέπει να υποστηριχτεί με μεγαλύτερη και ταχύτερη αύξηση της παραγωγής του βιοαερίου που θα προκύψει μέσα από επενδύσεις και καινοτόμα ερευνητικά προγράμματα.

(European Commission, 2017)

1.3 Το βιοαέριο στην Ελλάδα

Αν και στην Ελλάδα τα τελευταία χρόνια, η κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας ακολουθεί πτωτική πορεία, εξακολουθεί να είναι πολύ υψηλή σε σχέση με άλλες χώρες. Το φαινόμενο αυτό είναι φανερό αν συγκρίνουμε τους τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (ΤΠ) ανά άτομο για την Ελλάδα και τη Γερμανία. Πριν το 2009 πραγματοποιούνταν χρήση 2,7 ΤΠ/άτομο ενώ σήμερα είναι 2,1ΤΠ/άτομο. Για μια ενεργοβόρο χώρα με εξαγωγική δραστηριότητα σαν τη Γερμανία ο ίδιος δείκτης είναι 3,7ΤΠ/άτομο. Αυτά τα δεδομένα σε συνδυασμό με τη μεγάλη φορολογία η οποία ανέρχεται στο 45% του κόστους της ενέργειας, καθιστούν απαραίτητη τη στροφή στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Συγκεκριμένα για το βιοαέριο ο στόχος που έχει τεθεί μέχρι το 2020 ανέρχεται στα 250 MW



1-1: Κατανάλωση ενέργειας σε χιλιόγραμμα ισοδύναμου πετρελαίου ανά νοικοκυριό (πηγή Eurostat (κωδικός ηλεκτρονικών δεδομένων:tsdpc310, lfst_hhhhtych)

Στην Ελλάδα αυτή τη στιγμή η εγκατεστημένη ισχύς ανέρχεται σε 44MW και προέρχεται κυρίως από μονάδες ΧΥΤΑ και βιολογικών καθαρισμών μεταξύ των οποίων είναι τα ΧΥΤΑ στα Άνω Λιόσια με 23,5MW, την Ψυττάλεια με 11,4 MW και τους Ταγαράδες με 5MW. Για την τροφοδότηση μιας μονάδας του 1MW υπολογίζεται ότι απαιτούνται 60000 με 100000 τόνοι (ανάλογα με τη σύσταση και το ενεργειακό περιεχόμενο) οργανικού αποβλήτου. Την ίδια στιγμή σε μια αγροτική χώρα όπως είναι η Ελλάδα υπολογίζεται ότι παράγονται περίπου 17,5 εκατομμύρια τόνοι υποπροϊόντων και αποβλήτων τα οποία αντιστοιχούν σε περίπου 370MW ισχύος καυσίμων

Υπάρχει λοιπόν ένα πολύ μεγάλο ενεργειακό θησαυροφυλάκιο το οποίο στο μεγαλύτερο μέρος του παραμένει ανεκμετάλλευτο. Στο θησαυροφυλάκιο αυτό μπορεί να προστεθεί και η ενέργεια που μπορεί να προκύψει και από άλλες πηγές εκτός των κτηνοτροφικών αποβλήτων όπως είναι τα υπολείμματα τροφών, τα αγροτικά και τα δασικά υπολείμματα.

2

Οικιακά Απορρίμματα

2.1 Αστικά στερεά απόβλητα

Τα αστικά στερεά απόβλητα εντάσσονται στην κατηγορία των στερεών αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα απόβλητα που παράγονται από τις δραστηριότητες των νοικοκυριών (οικιακά στερεά απόβλητα), των εμπορικών δραστηριοτήτων (εμπορικά στερεά απόβλητα), των καθαρισμών οδών και άλλων κοινόχρηστων χώρων, καθώς και άλλα στερεά απόβλητα (από ιδρύματα, επιχειρήσεις κ.α.) τα οποία μπορούν από τη φύση τους ή τη σύνθεσή τους να εξομοιωθούν με τα οικιακά στερεά απόβλητα. Τα αστικά απορρίμματα αποτελούν ένα ιδιαιτέρως ετερογενές συνονθύλευμα υλικών που εξαρτάται από το βιοτικό επίπεδο, τα καταναλωτικά πρότυπα, την κινητικότητα του αστικού πληθυσμού ακόμα και από τις εποχές του έτους (Παπαγιάννης, 2015)

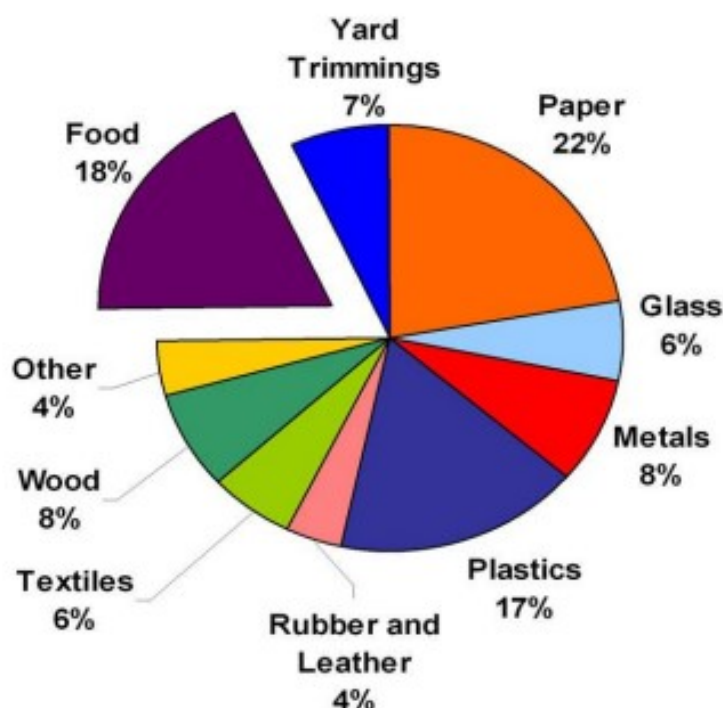
Η πιο δόκιμη κατηγοριοποίηση των αστικών στερεών αποβλήτων περιλαμβάνει τα εξής κλάσματα υλικών:

- **Ζυμώσιμα:** περιλαμβάνονται υπολείμματα κουζίνας και κήπου
- **Χαρτί:** πρόκειται για πάσης φύσεων χαρτόνια και χαρτιά τα οποία αποτελούσαν μέρος κυρίως συσκευασιών προϊόντων
- **Μέταλλα:** περιλαμβάνεται ένα σύνολο μεταλλικών υλικών τα οποία συναντώνται στα απορρίμματα και μπορεί να κατηγοριοποιηθεί επιπλέον σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα. Ο διαχωρισμός αυτός βασίζεται στις μαγνητικές ιδιότητες των πρώτων.
- **Γυαλί:** περιλαμβάνει τα κλάσματα των απορριμάτων που περιέχουν γυάλινα μπουκάλια και μπορούν να διαχωριστούν περεταίρω σε λευκό καφέ και πράσινο γυαλί καθώς όσον αφορά την ανακύκλωση των πρώτων δύο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο υαλότριμμα του ίδιου χρώματος
- **Πλαστικό:** πρόκειται για το σύνολο των πολυμερών απορριμάτων τα οποία εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία λόγω των ποικίλων χρησιμοποιούμενων πολυμερών (πχ PET, PVC, PE, PP κλπ)
- **Αδρανή:** περιλαμβάνονται τα χημικά ανενεργά υλικά που μπορεί να καταλήξουν στα οικιακά απορρίμματα όπως χώματα και πέτρες.
- **Λοιπά:** το κλάσμα αυτό περιλαμβάνει τα τλικά τα οποία δεν μπορούν να εισέλθουν σε καμία παραπάνω κατηγορία

2.2 Απόβλητα τροφίμων

Τα απορρίμματα τροφίμων (food waste) είναι η δεύτερη μεγαλύτερη κατηγορία των αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ) που αποστέλλονται σε χώρους υγειονομικής ταφής, και αντιπροσωπεύουν περίπου το 18% των αποβλήτων. Αυτά τα απόβλητα είναι πάνω από 30 εκατομμύρια τόνοι τροφίμων που οδηγούνται στις χωματερές κάθε χρόνο. (Κανέλλος, 2017)

Municipal Solid Waste Sent to Landfill, 2007



2-1: Ποσοστά διαφόρων τύπων απορριμμάτων που οδηγήθηκαν σε υγειονομική ταφή το 2007 στην Ευρώπη (Helen Williams, 2011)

Ωστόσο κατά τη διαδικασία παραγωγής αλλά και διανομής του φαγητού, ξοδεύεται μια πληθώρα πόρων και ενέργειας μέρος της οποίας θα μπορούσε να ανακτηθεί με σωστή αξιοποίηση αυτών των αποβλήτων. Αντί αυτού όμως παραμένει ανεκμετάλλευτη με την υγειονομική ταφή των απορριμμάτων αυτών. Η σπατάλη αυτή μεταφράζεται σε σπατάλη περιορισμένων του πλανήτη και με τη συσσώρευση της μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Ως εκ τούτου η σωστή διαχείριση τόσο των αποβλήτων τροφών όσο και των συσκευασιών τους κρίνεται απαραίτητη από περιβαλλοντικής αλλά και ηθικής σκοπιάς.

Επιπλέον το φαγητό το οποίο σπαταλάται από καταναλωτές αλλά και ιδρύματα τροφίμων μπορεί να αποτελέσει μεγάλο περιβαλλοντικό κίνδυνο και για το λόγο αυτό είναι πολύ σημαντικό να μειωθεί η ποσότητά του. Υπάρχουν ενδείξεις ότι το ποσοστό τροφίμων που σπαταλάται σε Ευρώπη και Ηνωμένες Πολιτείες ποικίλει μεταξύ 15% και 30% των συνολικά παραγόμενων. Ο λόγος για τη σπατάλη αυτή συνήθως είναι η παραγωγή περίσσειας φαγητού σε σχέση με αυτό που μπορεί να καταναλωθεί. (Helen Williams, 2011)

Για τον περιορισμό του φαινομένου αυτού κρίνεται απαραίτητη η επαρκής και διαρκής ενημέρωση των καταναλωτών τόσο για την μείωση των παραγόμενων αποβλήτων στα σπίτια τους αλλά και για την αποδοτική και αποτελεσματική χρήση τους.

3

Αναερόβια Χώνευση

3.1 Γενικά

Η Αναερόβια Χώνευση (Anaerobic Digestion) είναι μια βιοχημική διεργασία κατά τη διάρκεια της οποίας σύνθετα οργανικά στοιχεία αποσυντίθεται απουσία οξυγόνου από διάφορους τύπους αναερόβιων μικροοργανισμών. Σε μία μονάδα βιοαερίου, το αποτέλεσμα της διεργασίας της ΑΧ είναι το βιοαέριο και το χωνεμένο υπόλειμμα. Για την πραγματοποίηση της ΑΧ συμμετέχει ένα ευρύ φάσμα μικροοργανισμών τα οποία παράγουν βιοαέριο διασπώντας το υπόστρωμα. Το βιοαέριο είναι ένα αέριο καύσιμο που αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και από μικρές ποσότητες άλλων ιχνοστοιχείων. Το χωνεμένο υπόλειμμα είναι το αποδομημένο υπόστρωμα και είναι πλούσιο σε θρεπτικές ουσίες και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό για τα φυτά (Σιούλας, 2008)

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.

Η σύγχρονη κοινωνία και το μοντέλο παραγωγής που ακολουθείται παράγει τεράστιες ποσότητες αποβλήτων. Η ορθολογική διαχείριση αποτελεί μέγιστη αναγκαιότητα στην κατεύθυνση της προστασίας του περιβάλλοντος, της υγείας των ανθρώπων και των ζώων αλλά και της αξιοποίησης με όρους αειφορίας των αποβλήτων αυτών. Η αναερόβια χώνευση είναι ιδανική για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και καλύπτει πλήρως τους παραπάνω στόχους (Lettinga, 1995).

Το βιοαέριο από την ΑΧ όπως και τα άλλα βιοκαύσιμα, αποτελεί σήμερα προτεραιότητα της ευρωπαϊκής πολιτικής τόσο στους τομείς ενέργειας αλλά και μεταφορών ως μία οικονομική και ουδέτερη σε CO₂ πηγή ανανεώσιμης ενέργειας, που προσφέρει τη δυνατότητα αξιοποίησης και ανακύκλωση ενός ευρέως φάσματος υπολειμμάτων και υποπροϊόντων γεωργικής προέλευσης, ποικίλων βιολογικών αποβλήτων, υγρών οργανικών αποβλήτων από τη βιομηχανία, και της ιλύος καθαρισμού των λυμάτων με έναν αειφόρο και φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο. Συγχρόνως, παρέχει πολλά κοινωνικά αλλά και οικονομικά οφέλη συνολικά για την κοινωνία καθώς επίσης για τους εμπλεκόμενους με τις μονάδες βιοαερίου. (Σιούλας, 2008)



3- 1: Διάγραμμα ροής συνολικής διεργασίας αναερόβιας χώνευσης (Agroenergy S.A.)

3.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Η αναερόβια χώνευση είναι μια διεργασία που εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα, στην κατεύθυνση της επεξεργασίας αποβλήτων:

- 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).
- Απαιτείται μικρή δαπάνη ενέργειας για την επεξεργασία των αποβλήτων.
- Εμφανίζονται μειωμένες απαιτήσεις σε θρεπτικά σε σχέση με την αερόβια χώνευση όπου είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη της κατάλληλης καλλιέργειας.
- 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.

Σε χώρες με έντονη γεωργία όπως η Ελλάδα η ικανότητα παραγωγής λιπασμάτων με την ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας μπορεί να αποτελέσει ένα εξαιρετικό πλεονέκτημα. Η μείωση του κόστους των καλλιεργειών λόγω της παροχής υψηλής ποιότητας λιπασμάτων μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του κέρδους του γεωργικού παραγωγού

Αντίστοιχα όμως εμφανίζονται και κάποια μειονεκτήματα τα οποία συνοψίζονται παρακάτω:

- Ο εγκλιματισμός της μικροβιακής καλλιέργειας απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα και γενικά αποτελεί πιο αργή διεργασία συγκριτικά με την αερόβια επεξεργασία (Gerardi, 2003).
- Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί των καλλιεργειών εμφανίζουν σχετικά μεγάλη ευαισθησία σε ένα ευρύ φάσμα τοξικών ενώσεων.
- Απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία των εκροών, δηλαδή του υπολείμματος της διεργασίας για επιπλέον χρήση

3.3 Μικροβιολογία-Βιοχημεία Αναερόβιας Χώνευσης

Τα δύο προϊόντα της ΑΧ είναι το βιοαέριο και το χωνεμένο υπόλειμμα. Το βιοαέριο δεδομένου ότι αποτελείται από 55-75% μεθάνιο (CH_4) μπορεί να αποτελέσει καύσιμο αέριο καύσιμο ενώ το χωνεμένο υπόστρωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό σε καλλιέργειες μετά από κατάλληλη επεξεργασία.

Για να προκύψουν όμως τα τελικά προϊόντα της ΑΧ πρώτα πρέπει να λάβουν χώρα ένα σύνολο από επιμέρους διεργασίες σε στάδια, το σύνολο των οποίων αποτελούν την ΑΧ. Σε κάθε στάδιο το υπόστρωμα αποδομείται σε όλο και μικρότερα στοιχεία μέσω εξειδικευμένων ομάδων μικροοργανισμών οι οποίες χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα τα προϊόντα του προηγούμενου σταδίου μέχρι να καταλήξουμε στα δύο τελικά προϊόντα. Πιο συγκεκριμένα η ΑΧ μπορεί να κατηγοριοποιηθεί γενικά σε 4 στάδια τα οποία συνοψίζονται παρακάτω:

- 1) Υδρόλυση
- 2) Οξεογένεση
- 3) Οξικογένεση
- 4) Μεθανογένεση

Μια σύνοψη των διεργασιών φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



3-2: Διαγραμματική απεικόνιση διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης

Παρακάτω παρουσιάζονται τα επιμέρους στάδια της ΑΧ

3.3.1 Υδρόλυση

Οι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να μεταβολίσουν απευθείας το οργανικό υλικό στη μορφή των μακρομορίων καθώς είναι αδιαπέρατο από τη κυτταρική τους μεμβράνη. Κατά την υδρόλυση των οργανικών πολυμερών τα οργανικά μακρομόρια διασπώνται σε διαλυτά διμερή και μονομερή, τα οποία έτσι εισέρχονται στο εσωτερικό του κυττάρου διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης (Gerardi, 2003).

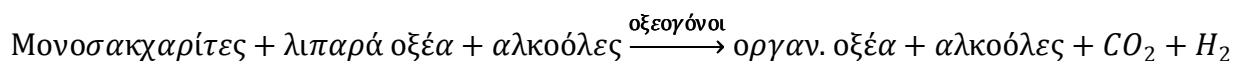
Οι σύνθετοι υδατάνθρακες υδρολύονται σε απλά σάκχαρα, τα λίπη σε λιπαρά οξέα, οι πρωτεΐνες σε αμινοξέα και τα νουκλεϊκά οξέα σε πουρίνες και πυριμιδίνες

Στο στάδιο αυτό συμμετέχουν ένζυμα που πραγματοποιούν υδρόλυση, οι λεγόμενες υδρολάσες. Ενδεικτικά μερικοί από τους υδρολάσων που συναντώνται ανάλογα με το είδος του υποστρώματος είναι: κυτταρινάσες, αμυλάσες, λακτάσες, πρωτεάσες, λιπάσες κλπ. (Κοψαχείλης, 2009)

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι η υδρόλυση είναι μια σχετικά αργή διαδικασία και μπορεί να παρεμποδιστεί από παράγοντες όπως το είδος του υποστρώματος, η τιμή του pH, το σωματιδιακό μέγεθος, προσρόφηση των ενζύμων στην επιφάνεια των σωματιδίων κ.α.

3.3.2 Οξεογένεση

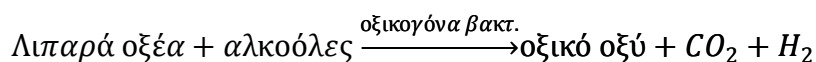
Τα οργανικά μονομερή που προκύπτουν από το στάδιο της υδρόλυσης χρησιμοποιούνται στη συνέχεια από τα οξεογόνα βακτήρια προς σχηματισμό πτητικών λιπαρών οξέων, αλκοολών CO₂ και H₂.



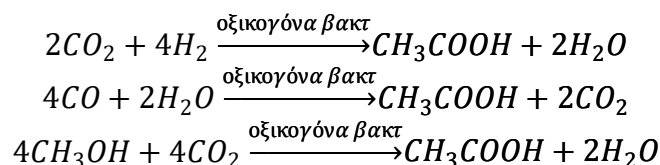
Το κύριο προϊόν της ζύμωσης των υδατανθράκων είναι το οξικό οξύ. Τα προϊόντα της οξεογένεσης μπορεί να εμφανίζουν ποικιλία ανάλογα με το τύπο των μικροοργανισμών που υπάρχουν καθώς επίσης και λόγω των συνθηκών της καλλιέργειας (θερμοκρασία, οξειδοαναγωγικό δυναμικό, pH) (Gerardi, 2003). Αξίζει επιπλέον να σημειωθεί ότι ο οξεογόνος πληθυσμός αποτελεί περίπου το 90% του συνολικού μικροβιακού πληθυσμού σε ένα αναερόβιο χωνευτήρα. (Bitton, 2005).

3.3.3 Οξικογένεση

Στο στάδιο της οξικογένεσης τα οξικογόνα βακτήρια μετατρέπουν τα λιπαρά οξέα και τις αλκοόλες που παρήχθησαν κατά την οξεογένεση σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα τα οποία με τη σειρά τους χρησιμοποιούνται από τους μεθανογόνους στο επόμενο στάδιο



Πιο συγκεκριμένα, οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί μετασχηματίζουν την αιθανόλη, το προπιονικό και το βουτυρικό σε οξικό σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



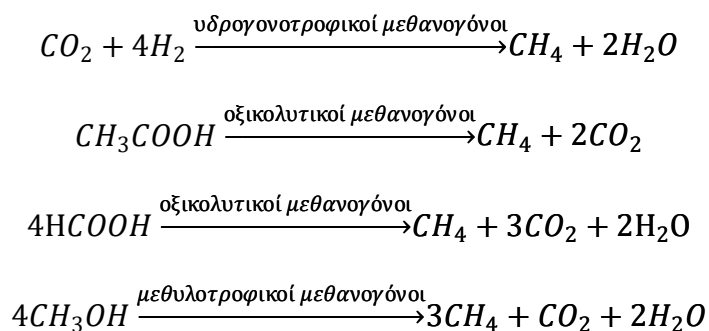
Τελος αξίζει να σημειωθεί ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί δρουν συνεργατικά επιτυγχάνοντας μείωση στη συγκέντρωση του υδρογόνου αλλά παράλληλα αναπτύσσονται 25 φορές πιο αργά σε σχέση με τους οξικογόνους. (Bitton, 2005)

3.3.4 Μεθανογένεση

Το στάδιο της μεθανογένεσης αποτελεί το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης και είναι το στάδιο κατά το οποίο παράγεται το βιοαέριο από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Πιο συγκεκριμένα διακρίνονται 3 είδη μεθανογόνων μικροοργανισμών:

- i. Οξικολυτικοί μεθανογόνοι (που καταναλώνουν οξικό οξύ)
- ii. Υδρογονοτροφικοί μεθανογόνοι (που ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα σε μεθάνιο με τη χρήση υδρογόνου)
- iii. Μεθυλοτροφικοί μεθανογόνοι (που αφαιρούν τη μεθυλομάδα $-CH_3$ από απλές ενώσεις)

Οι βιοχημικές δράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη μεθανογένεση είναι οι εξής:



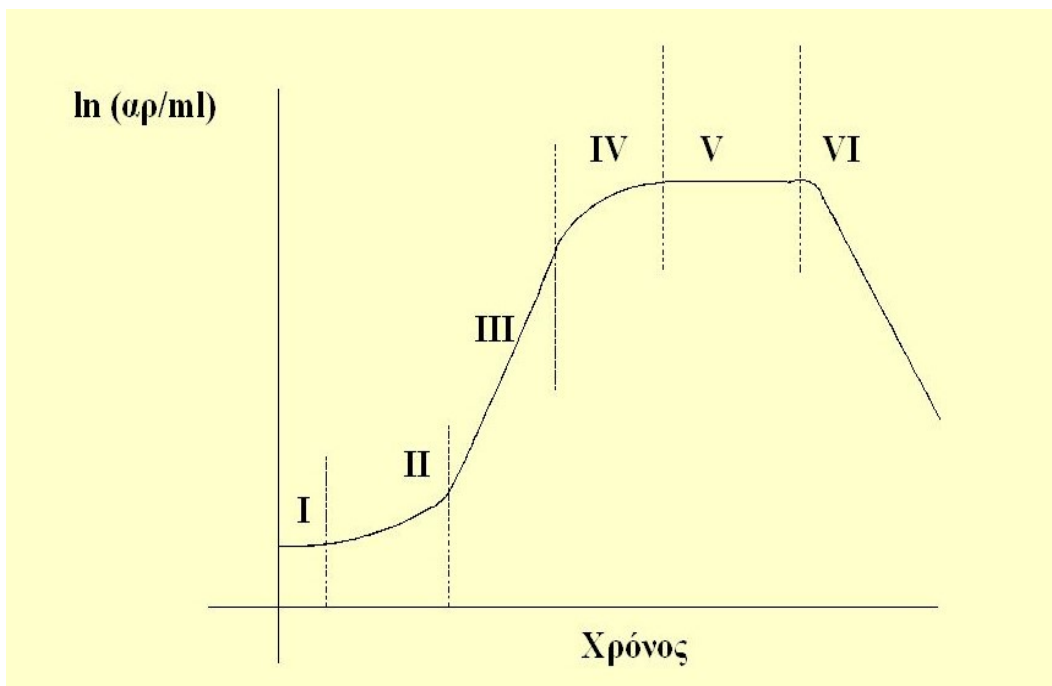
(Κοψαχείλης, 2009)

3.4 Κινητική και μοντελοποίηση της αναερόβιας χώνευσης

3.4.1 Φάσεις ανάπτυξης

Αν κάποιος μετρήσει τη συγκέντρωση του αριθμού μικροβίων συναρτήσει του χρόνου για ένα κλειστό σύστημα, θα παρατηρήσει έξι διαφορετικές φάσεις:

- I. **Φάση καθυστέρησης:** κατά την οποία οι μικροοργανισμοί προετοιμάζονται για την ανάπτυξή τους (εγκλιματίζονται)
- II. **Φάση επιτάχυνσης:** κατά την οποία οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται με επιταχυνόμενο ρυθμό
- III. **Φάση εκθετικής ανάπτυξης:** η οποία είναι η βασική φάση ανάπτυξης
- IV. **Φάση επιβράδυνσης:** κατά την οποία η ύπαρξη κάποιου παρεμποδιστή ή η εξάντληση του υποστρώματος προκαλούν επιβράδυνση της ανάπτυξης
- V. **Στάσιμη φάση:** κατά την οποία δεν παρουσιάζεται ανάπτυξη
- VI. **Φάση θανάτου:** κατά την οποία παρατηρείται μείωση του αριθμού των ζώντων μικροοργανισμών



3-3: Διάγραμμα με τις φάσεις ανάπτυξης μικροοργανισμών

3.4.2 Κινητική ανάπτυξης μικροοργανισμών

Η περιγραφή ανάπτυξης της βιομάζας μπορεί να προκύψει από την παραδοχή ότι ο ρυθμός ανάπτυξης r_x είναι συνάρτηση μόνο της συγκέντρωσης της βιομάζας. Δίνεται δηλαδή από μια εξίσωση της μορφής (Γεράσιμος Λυμπεράτος, 2010)

$$r_x = \frac{dX}{dt} = f(X) \quad (1)$$

Όπου: r_x : ο ρυθμός μικροβιακής ανάπτυξης
 X : η συγκέντρωση της βιομάζας σε ML^{-3}
 t : ο χρόνος σε T

Το πιο απλό από αυτά τα μοντέλα είναι ο νόμος του Malthus σύμφωνα με τον οποίο $f(X)=\mu X$. Σε αυτή τη σχέση το μ ονομάζεται ειδικός ρυθμός ανάπτυξης και θεωρείται σταθερός. Η επίλυση της εξίσωσης αυτής ωστόσο προβλέπει συνεχή εκθετική ανάπτυξη βιομάζας γεγονός που ισχύει μόνο στην εκθετική φάση. Επιπλέον επειδή το μ είναι σταθερό, αυτό το μοντέλο κρίνεται ανεπαρκές στην πρόβλεψη της επίδρασης στο ρυθμό άλλων παραμέτρων (όπως συγκεντρώσεις θρεπτικών συστατικών κλπ) . (Γεράσιμος Λυμπεράτος, 2010)

Ο τρόπος για να αντιμετωπιστούν αυτές οι αστοχίες είναι η έκφραση του ρυθμού με τον εξής τρόπο:

$$r_x = \frac{dX}{dt} = \mu(S,X) \cdot X \quad (2)$$

Όπου το μ με μονάδες T^{-1} εκφράζεται ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος S αλλά και της συγκέντρωσης της βιομάζας

Σε αυτή την έκφραση μπορεί να εισαχθεί και μία επιπλέον παράμετρος, η b , η οποία εκφράζει το ρυθμό θανάτου των μικροοργανισμών. Ο ρυθμός αυτός θεωρείται ότι ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση των μικροοργανισμών και έχει τη μορφή

$$r_d = - b \cdot X \quad (3)$$

Ο συνδυασμός των σχέσεων (2) και (3) δίνει

$$r_x = \frac{dX}{dt} = (\mu - b) \cdot X \quad (4)$$

Όπου: b ο ειδικός ρυθμός θανάτου των μικροοργανισμών σε T^{-1}

Επιπλέον η κατανάλωση του χρησιμοποιούμενου υποστρώματος δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{1}{Y} \frac{dX}{dt} \quad (5)$$

Όπου: S η συγκέντρωση του υποστρώματος σε ML^{-3}

Y ο συντελεστής απόδοσης της βιομάζας σε MM^{-1} (παραγόμενη βιομάζα /καταναλισκόμενο υπόστρωμα)

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (2) και (5) προκύπτει:

$$-\frac{1}{X} \frac{dS}{dt} = \frac{\mu}{Y} = k_m = U_m \quad (6)$$

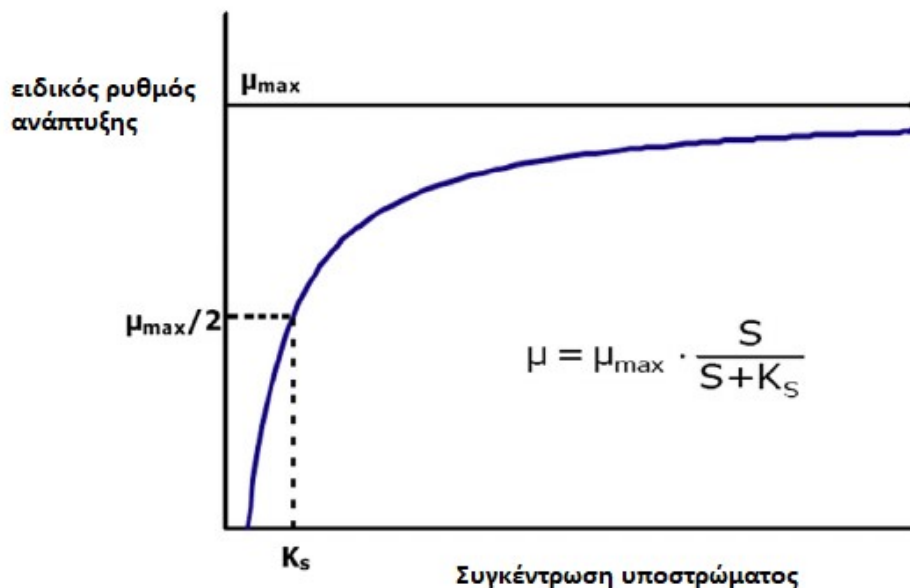
Όπου k_m ή U_m : ο ειδικός ρυθμός χρήσης υποστρώματος σε $MM^{-1}T^{-1}$

Έχει βρεθεί ότι στις περισσότερες περιπτώσεις ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης μ εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση S του υποστρώματος και όχι από τη συγκέντρωση της βιομάζας. Η πιο συνηθισμένη έκφραση του μ συναρτήσει του S είναι το μοντέλο Monod (Γεράσιμος Λυμπεράτος, 2010)

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_s + S} \quad (7)$$

Όπου : μ_{max} ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης σε T^{-1}

K_s η σταθερά κορεσμού (η οποία ισούται με τη συγκέντρωση υποστρώματος στην οποία ο ειδικός ρυθμός ισούται με το μισό του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης $\mu = \mu_{max}/2$)



3-4: Μοντέλο Monod για τον ειδικό ρυθμό ανάπτυξης

Εκτός του μοντέλου του Monod για τον ειδικό ρυθμό ανάπτυξης έχουν χρησιμοποιηθεί και εναλλακτικές εκφράσεις από τις οποίες κυριότερες είναι οι παρακάτω:

Μοντέλο	Ειδικός ρυθμός ανάπτυξης	Ρυθμός Χρήσης υποστρώματος ($-\frac{dS}{dt} =$)
Πρώτης τάξεως	$\mu = \frac{kS}{S_0 - S} - b$	kS
Grau	$\mu = \frac{\mu_{\max}S}{S_0} - b$	$\frac{\mu_{\max}S}{YS_0}$
Monod	$\mu = \frac{\mu_{\max}S}{K_S + S} - b$	$\frac{\mu_{\max}S}{Y(K_S + S)}x$
Moser	$\mu = \frac{\mu_{\max}S^n}{K_S + S^n} - b$	$\frac{\mu_{\max}S^n}{Y(K_S + S^n)}x$
Contois	$\mu = \frac{U_m S}{BX + S} - b$	$\frac{U_m S}{Y(BX + S)}x$
Όπου $U_m = \mu_{\max} / (1-\alpha)$, α : σταθερά , $B = \alpha / Y(1-\alpha)$		

3- 1: Εκφράσεις του ειδικού ρυθμού συναρτήσει της συγκέντρωσης υποστρώματος (Δούναβης, 2015)

3.4.3 Κινητική παρεμπόδισης μικροοργανισμών

Η αναερόβια χώνευση είναι μια διεργασία η οποία είναι ευαίσθητη στην παρεμπόδιση και τοξικότητα κάποιων ουσιών. Οι πιο συνηθισμένες τοξικές ουσίες που την επηρεάζουν είναι το οξυγόνο, η αμμωνία, τα βαρέα μέταλλα, τα λιπαρά οξέα,, τα κατιόντα, τα βαρέα μέταλλα, τα θειούχα και θειικά ιόντα και διάφορες ξενοβιοτικές ενώσεις. Προκειμένου να περιγραφεί μαθηματικά η επίδραση των παρεμποδιστών και τοξικών ουσιών, πραγματοποιείται χρήση κάποιων διορθωτικών σταθερών οι οποίες εισάγονται στην εξίσωση Monod. Για την περίπτωση της αντιστρέψιμης παρεμπόδισης υπάρχουν τρεις τύποι μοντέλων που χρησιμοποιούνται. (Δούναβης, 2015)

- **Ανταγωνιστικό μοντέλο:**

$$U = \frac{k \cdot S}{K_s \left(1 + \frac{I}{K_I}\right) + S} \quad (8)$$

- **Ανανταγωνιστικό μοντέλο**

$$U = \frac{k \cdot S}{K_s + S \left(1 + \frac{I}{K_I}\right)} \quad (9)$$

- **Μη ανταγωνιστικό μοντέλο**

$$U = \frac{k \cdot S}{(K_s + S) \left(1 + \frac{I}{K_I}\right)} \quad (10)$$

Όπου : U ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης του υποστρώματος
 I η συγκέντρωση του παρεμποδιστή
 K_I ο συντελεστής παρεμπόδισης
 k ο μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος
 K_s η σταθερά κορεσμού

Μια ειδική περίπτωση ανανταγωνιστικής παρεμπόδισης όπου ο παρεμποδιστής και το υπόστρωμα ταυτίζονται, είναι η εξίσωση Haldane. Αυτή προκύπτει θέτοντας I=S στην εξίσωση (9): (Δούναβης, 2015)

$$U = \frac{k}{1 + \frac{K_s}{S} + \frac{S}{K_I}} \quad (11)$$

Και τέλος υπάρχει και η γενικευμένη Haldane

$$U = \frac{k}{1 + \frac{K_s}{S} + \left(\frac{S}{K_I}\right)^n} \quad (11)$$

Όπου n σταθερά που καθορίζει την τάξη της παρεμπόδισης
 Όλα τα παραπάνω μοντέλα έχουν χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της παρεμπόδισης από τα λιπαρά οξέα ή από άλλες ουσίες τοξικές για την αναερόβια χώνευση όπως για παράδειγμα την αμμωνία (Δούναβης, 2015)

3.4.4 Anaerobic Digestion Model 1 (ADM1)

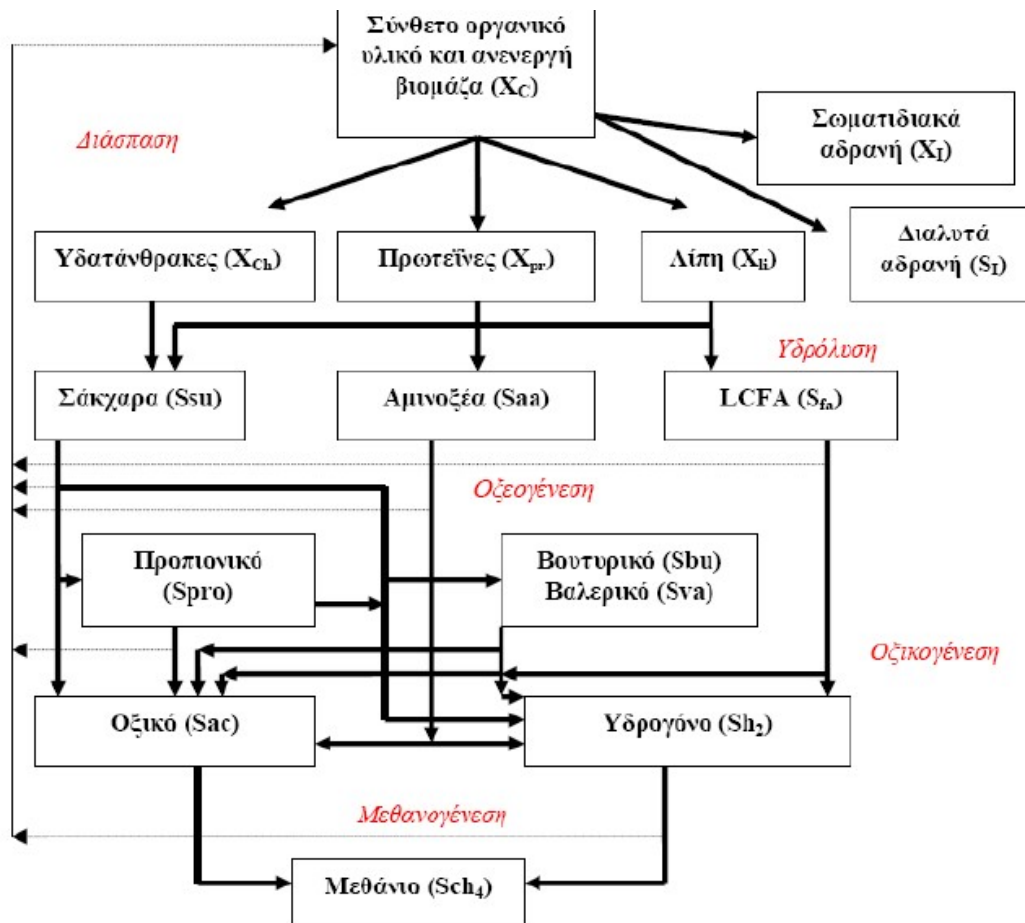
Το μαθηματικό αυτό μοντέλο περιγράφει τις κυριότερες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την αναερόβια χώνευση σύνθετων οργανικών υποστρωμάτων για την παραγωγή βιοαερίου

Το συγκεκριμένο μοντέλο πειλαμβάνει τα τέσσερα βήματα της αναερόβιας χώνευσης (υδρόλυση, οξεογένεση, οξικογένεση και μεθανογένεση) . Το πρώτο βήμα είναι φυσικοχημικής φύσεως και περιλαμβάνει τη διάσπαση του σύνθετου, σωματιδιακού, οργανικού υποστρώματος σε πρωτεΐνες, υδατάνθρακες , λιπίδια και αδρανή. Το δεύτερο βήμα είναι η ενζυμική υδρόλυσή όλων των παραπάνω σε αμινοξέα, μονοσακχαρίτες και λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους (LCFA). Αξίζει να

σημειωθεί ότι τα δύο παραπάνω στάδια περιγράφονται από το μοντέλο με κινητική πρώτης τάξεως. (Δούναβης, 2015)

Έπειτα στο στάδιο της οξεογένεσης, οι μονοσακχαρίτες και τα αμινοξέα αποικοδομούνται από δύο ξεχωριστές ομάδες οξεογόνων μικροοργανισμών προς την παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα. Επιπροσθέτως σε αυτό το στάδιο τα λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους οξειδώνονται σε αναερόβιες συνθήκες προς οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Στο στάδιο της οξικογένεσης οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν το προπιονικό, το βουτυρικό και το βαλερικό οξύ και τα μετατρέπουν σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος στο στάδιο της μεθανογένεσης δρουν τα οξικολυτικά μεθανογόνα βακτήρια που χρησιμοποιούν το οξικό οξύ για την παραγωγή μεθάνιο. Ταυτόχρονα μια άλλη ομάδα μεθανογόνων βακτηρίων καταναλώνει το υδρογόνο παράγοντας και αυτή μεθάνιο. (Δούναβης, 2015)

Όλα τα παραπάνω συνοψίζονται στην εικόνα 3.5



3- 5: Συνολική δομή του μοντέλου ADM1 (Δούναβης, 2015)

Για όλες τις βιοχημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα και περιγράφουν κατανάλωση υποστρώματος χρησιμοποιείται το μοντέλο Monod ενώ για το θάνατο της βιομάζας χρησιμοποιείται κινητική πρώτης τάξης. πρέπει να τονιστεί ότι στο συγκεκριμένο μοντέλο όλες οι διεργασίες καθορίζονται από την κατανάλωση του υποστρώματος

και όχι από τη μικροβιακή ανάπτυξη . Ταυτόχρονα υπάρχουν στο μοντέλο διάφορες παρεμποδιστικές δράσεις όπως το pH (που επιδρά σε όλες τις ομάδες μικροοργανισμών), το υδρογόνο (που επηρεάζει τις οξικογόνες ομάδες μικροοργανισμών) και την αμμωνία (που επηρεάζει τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς που διαπούν το οξικό οξύ) (Δούναβης, 2015)

Οι τρεις σημαντικότερες βιοχημικές διεργασίες που απαντώνται συχνότερα είναι οι αντιδράσεις ισορροπίας οξέος-βάσεως, οι ισορροπίες μεταξύ υγρής και αέριας φάσης και η καθίζηση στερεών. Στο μοντέλο αυτό περιλαμβάνονται όλες εκτός τις τελευταίας. (Δούναβης, 2015)

Επιπλέον στο μοντέλο υπάρχουν 32 μεταβλητές δυναμικής κατάστασης, 19 βιοχημικά κινητικές διεργασίες, 3 διεργασίες μεταφοράς υγρής αέριας φάσης και 6 διαδικασίες ισορροπίας οξέος βάσεως. Οι μεταβλητές αυτές περιγράφουν τη συμπεριφορά τόσο των διαλυτών (πρόκειται για τις μεταβλητές που μπορούν να διαπεράσουν τα κυτταρικά τοιχώματα των μικροοργανισμών και αναπαριστώνται με S) όσο και των σωματιδιακών συστατικών του συστήματος (τα οποία δεν μπορούν να διαπεράσουν τα κυτταρικά τοιχώματα και αναπαριστώνται με X. Το μοντέλο διατηρεί ισοζύγιο φορτίου ανάμεσα στα ιοντικά είδη, συμπεριλαμβανομένων ανόργανων κατιόντων και ανιόντων αλλά και κατιόντων υδρογόνου). Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα μεγέθη που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο είναι εκφρασμένα σε μονάδες Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) λόγω της ευρείας χρήσης αυτών των μονάδων στο χαρακτηρισμό αποβλήτων. Για τα συστατικά τα οποία δεν είναι δυνατό να εκφραστούν σε αυτές τις μονάδες όπως για παράδειγμα ο ανόργανος άνθρακας (με τις μορφές CO₂ και HCO³⁻) και το ανόργανο άζωτο(με τις μορφές NH₄⁺ και NH₃) εκφράζονται σε μονάδες μοριακής συγκέντρωσης kmole· m⁻³. (Δούναβης, 2015)

Οι πίνακες της δομής του ADM1 παρατίθενται σε παράρτημα στο τέλος της παρούσας διπλωματικής εργασίας

3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση όντας μια διεργασία που περιλαμβάνει μικροοργανισμούς είναι αρκετά ευαίσθητη. Η αποδοτικότητά της λοιπόν εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από μια σειρά παραμέτρων οι οποίες σχετίζονται με τις συνθήκες βέλτιστης ανάπτυξης των αναερόβιων μικροοργανισμών.

3.5.1 Θερμοκρασία

Ο κύριος παράγοντας ανάπτυξης των αναερόβιων μικροοργανισμών είναι η θερμοκρασία. Για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών διακρίνονται πέντε θερμοκρασιακές περιοχές:

Κατηγορία Μικροοργανισμού	Θερμοκρασία ανάπτυξης
Υπερθερμόφιλοι	T>80°C
Θερμόφιλοι	55-75°C
Μεσόφιλοι	30-40°C
Ψυχροαυτοθεκτικοί	20-30°C
Ψυχρόφιλοι	10-20°C

Πίνακας 3- 2: Διάκριση αναερόβιων μικροοργανισμών με βάση τη θερμοκρασία

Στην αναερόβια χώνευση συγκεκριμένα, η επεξεργασία των αποβλήτων πραγματοποιείται κυρίως σε μεσόφιλες και σε θερμόφιλες συνθήκες καθώς σε αυτές εμφανίζονται οι μεγαλύτερες αποδόσεις. Ωστόσο κυρίως οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί εμφανίζουν μεγάλη ευαισθησία στη θερμοκρασία λόγω της εισόδου τους σε λανθάνουσα φάση κατά την προσαρμογή σε νέες συνθήκες. Επομένως ακόμα και κάποια μικρή θερμοκρασιακή αλλαγή κατά τη λειτουργία ενός συστήματος αναερόβιας χώνευσης μπορεί να αποβεί μοιραία και να διαταράξει την ισορροπία του . Αυτό γίνεται ακόμα πιο σημαντικό συμπεριλαμβανομένου του μικρού μέγιστου ειδικού ρυθμού αύξησης των μεθανογόνων σε σχέση με τους οξικογόνους.

Η θερμόφιλη αναερόβια χώνευση παρουσιάζει γενικά κάποια πλεονεκτήματα έναντι της μεσόφιλης:

- i. Οι εγκαταστάσεις της θερμόφιλης αναερόβιας χώνευσης απαιτούν μικρότερο όγκο ,
- ii. Πιο αποτελεσματική αποδόμηση των οργανικών και ως εκ τούτου αύξηση του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου αλλά και της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του εκάστοτε αποβλήτου ,
- iii. Ταχύτερη υδρόλυση γεγονός που αυξάνει το συνολικό ρυθμό της διεργασίας καθώς το στάδιο της υδρόλυσης αποτελεί το πιο αργό
- iv. Αποτελεσματική καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών

Στον αντίποδα όμως υπάρχουν και τα μειονεκτήματα της θερμόφιλης αναερόβιας χώνευσης και γι αυτό το λόγο ενίοτε προτιμάται η μεσόφιλη αναερόβια χώνευση. Τα μειονεκτήματα είναι τα εξής

- i. Αυξημένες ανάγκες σε ενέργεια λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται
- ii. Αυξημένη αστάθεια στο σύστημα για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω
- iii. Αυξημένη ευαισθησία σε τοξικές ενώσεις λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας (πχ αμμωνία)

(Μαθιουδάκης, 2016) (Κοψαχείλης, 2009)

3.5.2 pH

Άλλος ένα πολύ σημαντικός παράγοντας για τη σωστή διεξαγωγή της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης είναι η ρύθμιση του pH σε ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών. Από

αυτό επηρεάζεται η αύξηση των μεθανογόνων μικροοργανισμών και μπορεί να έχει επιπτώσεις στο διαχωρισμό μερικών ενώσεων που είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (αμμωνία, σουλφίδιο, οργανικά οξέα). Συγκεκριμένα, η διεργασία της μεθανογένεσης λαμβάνει χώρα μέσα σε ένα σχετικά μικρό εύρος τιμών, μεταξύ 5,5 και 8,5 για τους περισσότερους μεθανογενείς οργανισμούς. Το βέλτιστο εύρος θεωρείται ότι είναι 7-8. Λόγω του μικρού βέλτιστου εύρους οξύτητας, προκύπτει άλλη μια φορά το συμπέρασμα ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι αρκετά ευαίσθητοι ως προς το pH του περιβάλλοντος τους. Οι οξικογενείς μικροοργανισμοί σε πολλές περιπτώσεις εμφανίζουν χαμηλότερη τιμή βέλτιστου pH (Μαθιουδάκης, 2016)

Ανάλογα με το είδος της αναερόβιας χώνευσης ωστόσο μπορεί να υπάρξουν και διαφορές στην τιμή του βέλτιστου pH. Οι μεσόφιλοι μικροοργανισμοί για παράδειγμα όσον αφορά τη μεσόφιλη χώνευση, που όπως αναφέρθηκε προτιμάται συνήθως, το βέλτιστο εύρος pH είναι μεταξύ 6,5-8 και η διεργασία παρεμποδίζεται σημαντικά σε τιμές πέραν του 6 και του 8,3.

Γενικά η τιμή του pH ενδέχεται να μην παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε μια ποικιλία παραγόντων. Αφενός λόγω της αμμωνίας που παράγεται κατά τη διάσπαση των πρωτεϊνών, ή από την παρουσία αμμωνίας στο ίδιο το ρεύμα της τροφοδοσίας. Αφετέρου η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) ως μεταβολικά ενδιάμεσα προϊόντα μπορεί επίσης να μειώσει την τιμή του pH. Ως εκ τούτου είναι σημαντικό να υπάρχει μέθοδος ελέγχου της τιμής του pH στους αναερόβιους αντιδραστήρες και αυτό συμβαίνει κυρίως μέσω του συστήματος ανάσχεσης διττανθρακικών αλάτων. Επομένως, η τιμή του pH των χωνευτών βιοαερίου εξαρτάται από τη μερική πίεση του CO₂ και συνεπώς τη συγκέντρωση των ιόντων HCO₃⁻ υγρή φάση. Η ικανότητα ανάσχεσης του συστήματος μπορεί να ισοσταθμίσει τις αλλαγές του pH μέχρι ένα ορισμένο επίπεδο παρά τη συσσώρευση βάσεων ή οξέων. Ωστόσο όταν ξεπεραστεί η ικανότητα ανάσχεσης του συστήματος, μπορεί να προκύψουν δραστικές αλλαγές στις τιμές του pH, εμποδίζοντας εξ' ολοκλήρου τη διεργασία. Αυτός είναι ο λόγος που δεν μπορεί να λειτουργήσει το pH ως αυτόνομη παράμετρος ελέγχου της διεργασίας. (Μαθιουδάκης, 2016)

Για την πρόληψη δραστικών αλλαγών στο pH παρακολουθείται η παράμετρος της αλκαλικότητας, η οποία οφείλεται κυρίως στα ιόντα HCO₃⁻. Η ολική αλκαλικότητα κατά την αναερόβια χώνευση, η οποία εκφράζεται mg CaCO₃/l πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 3000-6000CaCO₃/l (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999) . Συνηθέστερα χημικά που προσθέτονται για την ρύθμιση της αλκαλικότητας σε συστήματα είναι ασβέστης [Ca(OH)₂], υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO₃), άνυδρη αμμωνία (NH₃), όξινο ανθρακικό αμμώνιο (NH₄HCO₃), όξινο ανθρακικό κάλιο (KHCO₃).

3.5.3 Χημική σύσταση του υποστρώματος

Η χημική σύσταση του υποστρώματος είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες που διαμορφώνουν τα χαρακτηριστικά του πληθυσμού των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται σε ένα αναερόβιο χωνευτήρα. Επικρατούν οι μικροοργανισμοί εκείνοι που μπορούν να μεταβολίσουν τα ανόργανα και οργανικά συστατικά της

τροφοδοσίας. Κάποια συστατικά πολυσύνθετων υποστρωμάτων όπως για παράδειγμα η λιγνίνη, μπορεί να είναι μη βιοαποδομήσιμα, οπότε δεν έχουμε πλήρη απομάκρυνση του οργανικού υλικού (Bitton, 2005)

Το απόβλητο προς ζύμωση πρέπει να εμφανίζει από μόνο του επαρκείς ποσότητες θρεπτικών συστατικών (άζωτο και φώσφορο) καθώς επίσης και θείου. Σε διαφορετική περίπτωση, κρίνεται αναγκαία η προσθήκη των παραπάνω θρεπτικών με σκοπό την εξισορρόπηση. Η βέλτιστη αναλογία των θρεπτικών στοιχείων άνθρακα, αζώτου, φωσφόρου, και θείου (C:N:P:S) είναι 600:15:5:1. (Μαθιουδάκης, 2016) Η ανεπαρκής παροχή θρεπτικών ουσιών και ιχνοστοιχείων, καθώς επίσης και η πάρα πολύ υψηλή δυνατότητα χώνευσης του υποστρώματος μπορούν να προκαλέσουν παρεμπόδιση και διαταραχές στη διεργασία της ΑΧ.

Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί λόγω του περίπλοκου ενζυμικού συστήματος τους και για τη σωστή τους λειτουργία έχουν απαιτήσεις σε ιχνοστοιχεία όπως ο σίδηρος (Fe), το κοβάλτιο (Co), το μολυβδαίνιο (Mo), το νικέλιο (Ni), το μαγνήσιο (Mg), το ασβέστιο (Ca), το νάτριο (Na), χαλκός (Cu), το βάριο (Ba), το σελήνιο (Se) και ο ψευδάργυρος (Zn). Ο ρόλος όλων των ιχνοστοιχείων είναι πολύ σημαντικός για τη σωστή ενζυμική λειτουργία και ιδιαίτερα για τη μετατροπή του οξικού οξέος σε μεθάνιο κατά τη μεθανογένεση (Gerardi, 2003)

3.5.4 Πτητικά Λιπαρά Οξέα

Τα λιπαρά πτητικά οξέα (Volatile Fatty Acids, VFAs) είναι χαμηλού μοριακού βάρους μονοκαρβοξυλικά αλειφατικά οξέα (C₂-C₇) όπως το οξικό οξύ, το προπιονικό οξύ, το βουτυρικό οξύ τα οποία αποτελούν σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα και μεταβολίτες στις βιολογικές διεργασίες. Η παρουσία τους αποτελεί σημαντική ένδειξη βακτηριακής δραστηριότητας. (Stepnowski, 2008)

Στην αναερόβια χώνευση, η ευστάθεια του συστήματος επηρεάζεται από τη συγκέντρωση των VFAs καθώς η συσσώρευσή τους μπορεί να προκαλέσει πτώση του pH εντός του αντιδραστήρα. Ωστόσο αυτό δε συμβαίνει πάντα λόγω της ικανότητας ανάσχεσης μερικών τύπων βιομάζας. Η παρουσία και η συγκέντρωση τους ωστόσο μπορεί να αποτελέσει σημαντικότερες ενδείξεις για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (Κοψαχείλης, 2009)

3.5.5 Αμμωνία και τοξικές ενώσεις

Η αμμωνία (NH₃) στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης συναντάται κυρίως στα συστήματα ως προϊόν υδρόλυσης των πρωτεϊνών. Πρόκειται για μία σημαντική θρεπτική ουσία η οποία όμως όταν βρίσκεται σε μη ιονισμένη μορφή έχει παρεμποδιστική δράση. Γενικά συγκεντρώσεις αμμωνίας άνω των 4 g/l επιφέρουν αναστολή της διεργασίας ανεξαρτήτως pH. Οι οξικολυτικοί μεθανογόνοι είναι πιο ευαίσθητοι από τους υδρογονοτροφικούς μεθανογόνους. Έρευνες έχουν δείξει ότι έπειτα από κατάλληλη προσαρμογή για κάποιο χρονικό διάστημα (έξι μήνες), οι

μικροοργανισμοί μπορούν να αντέξουν σε υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας (4-6 g/l) (Gallert, 1997)

Γενικά για την αναερόβια χώνευση υπάρχουν αρκετές τοξικές ενώσεις που μπορούν να επηρεάσουν τη λειτουργία του συστήματος αναστέλλοντας τη λειτουργία των μικροοργανισμών. Κάποιες από αυτές τις ενώσεις μπορούν να παραχθούν στο σύστημα κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης ενώ άλλες μπορεί να εισέλθουν μαζί με το διάλυμα τροφοδοσίας για παράδειγμα. Ενδεικτικά κάποιες επιπλέον τοξικές ουσίες για την αναερόβια χώνευση είναι : οξυγόνο, θειούχα και θειικά ιόντα (σε συγκεντρώσεις άνω των 200mg/L) , τα βαρέα μέταλλα (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+}), χλωριομένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (ακόμα και σε συγκεντρώσεις κάτω των 18mg/L), αρωματικές ενώσεις, φορμαλδεϋδη(σε συγκεντρώσεις άνω των 100mg/L) (Σκιαδάς, 1998), (Κοψαχειλίδης, 2009)

3.5.6 Υδραυλικός χρόνος παραμονής

Από τις σημαντικότερες παραμέτρους της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT, hydraulic retention time). Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ορίζεται ως ο χρόνος κατά τον οποίο το διαθέσιμο προς χώνευση υλικό παραμένει στον όγκο του χωνευτήρα και δίνεται από την παρακάτω μαθηματική σχέση

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

όπου: V_R είναι ο όγκος του χωνευτήρα (m^3)

F_w είναι η ογκομετρική παροχή στη μονάδα του χρόνου (m^3/d)

Από την εξίσωση φαίνεται πως όσο αυξάνεται η ογκομετρική παροχή, τόσο μειώνεται ο χρόνος παραμονής. Για τη σωστή ευστάθεια του συστήματος πρέπει να επιλέγεται υδραυλικός χρόνος παραμονής επαρκώς μεγάλος έτσι ώστε να επιτρέπεται στους αναερόβιους μικροοργανισμούς να ολοκληρώσουν τον κυτταρικό τους κύκλο. Σε διαφορετική περίπτωση μπορεί να προκληθούν φαινόμενα συσσώρευσης πτητικών λιπαρών οξέων ή άλλων παρεμποδιστών ή ακόμα μπορεί και να παρατηρηθεί έκπλυση των μικροοργανισμών. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής λοιπόν αποτελεί ένα πολύ σημαντικό κριτήριο για την ευστάθεια του συστήματος της αναερόβιας χώνευσης (Μαθιουδάκης, 2016)

3.6 Συστήματα αναερόβιας χώνευσης

Η επιλογή του κατάλληλου συστήματος για την αναερόβια χώνευση είναι μια απόφαση καθοριστική για την αποτελεσματική λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης και συνεπώς και την αποδοτικότητα της διεργασίας.

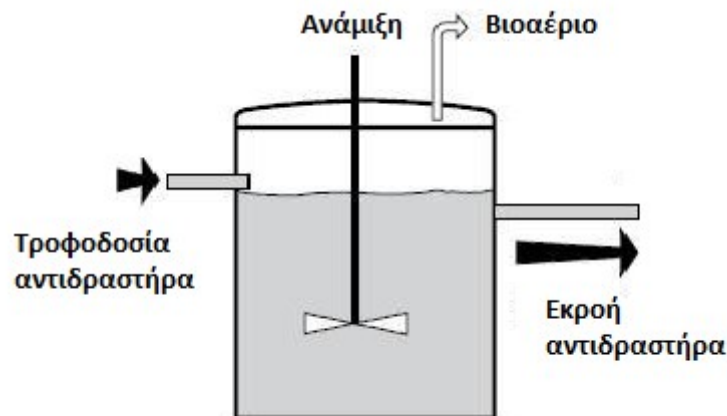
Κριτήρια για την επιλογή του κατάλληλου συστήματος είναι το τεχνοοικονομικό κόστος και τα φυσικά, χημικά, βιολογικά χαρακτηριστικά του προς επεξεργασία αποβλήτου.

- 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.

(Κοψαχείλης, 2009)

i. Συμβατική αναερόβια χώνευση

Είναι ο απλούστερος σχεδιασμός αναερόβιου χωνευτήρα και αποτελείται συνήθως από μια κυλινδρική δεξαμενή. Η λειτουργία τους βασίζεται στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών σε αιώρημα και η ανάμιξη μπορεί να είναι πλήρης ή μερική. Γίνεται είτε με μηχανικό αναδευτήρα είτε με ανακυκλοφορία του παραγόμενου βιοαερίου ή και με ανακυκλοφορία υγρού μέσα από εναλλάκτες θερμότητας. (Κοψαχείλης, 2009)

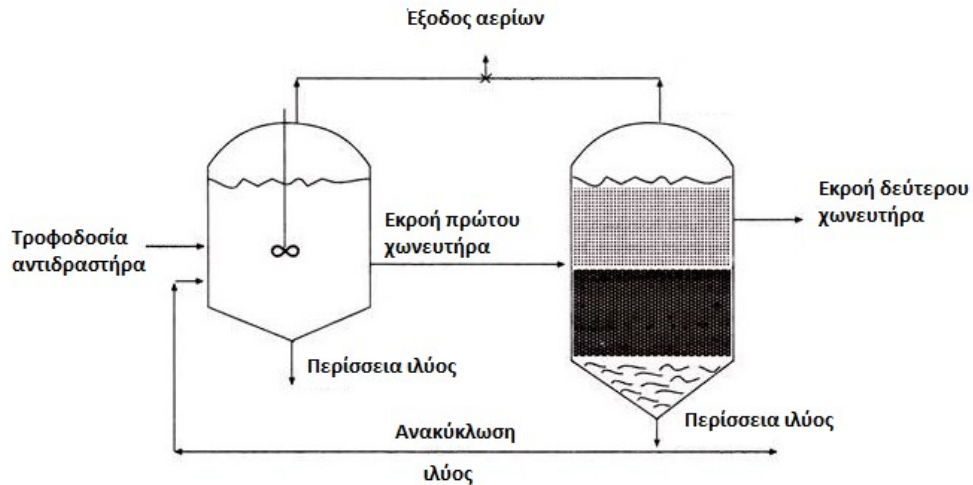


3-6: Εικόνα συμβατικού αναερόβιου χωνευτήρα

ii. Συμβατική αναερόβια χώνευση δύο σταδίων

Η συμβατική αναερόβια χώνευση των δύο σταδίων λαμβάνει χώρα σε δύο χωνευτήρες, εκ των οποίων θερμαίνεται συνήθως μόνο ο πρώτος. Το κυριότερο μέρος της βιολογικής επεξεργασίας γίνεται στον πρώτο αντιδραστήρα, ενώ ο δεύτερος διαχωρίζει τα στερεά (βιομάζα και αιωρούμενα στερεά που δεν πρόλαβαν να υδρολυθούν) από το υγρό. Η λάσπη που συγκεντρώνεται επιστρέφει στον πρώτο αντιδραστήρα, αυξάνοντας έτσι τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών και μεθανογόνων μικροοργανισμών.

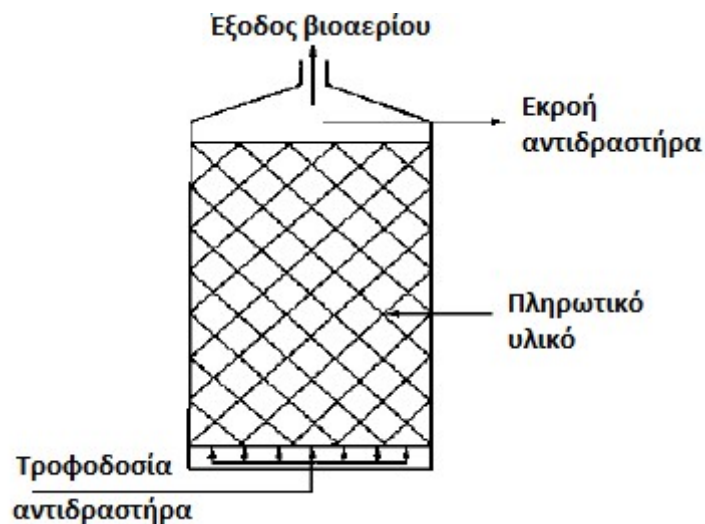
(Κοψαχείλης, 2009)



3-7: Εικόνα αναερόβιου χωνευτήρα δύο σταδίων

iii. Αναερόβια φίλτρα

Στα αναερόβια φίλτρα το προς επεξεργασία απόβλητο εισέρχεται κατακόρυφα είτε ανοδικά είτε καθοδικά σε μία στήλη που είναι γεμάτη με κάποιο αδρανές στερεό πληρωτικό υλικό όπως χαλίκι, γυάλινες χάντρες ή διάτρητο πολυεστέρα. Το πληρωτικό υλικό δρα ως μία επιφάνεια στην οποία προσκολλώνται οι μικροοργανισμοί. Μεγάλο μέρος της βιομάζας βρίσκεται στον χώρο ανάμεσα στα σωματίδια του πληρωτικού υλικού, όπου εγκλωβίζεται και συμβάλλει σε μεγάλο βαθμό στην αποδόμηση του οργανικού υλικού. (Κοψαχείλης, 2009)



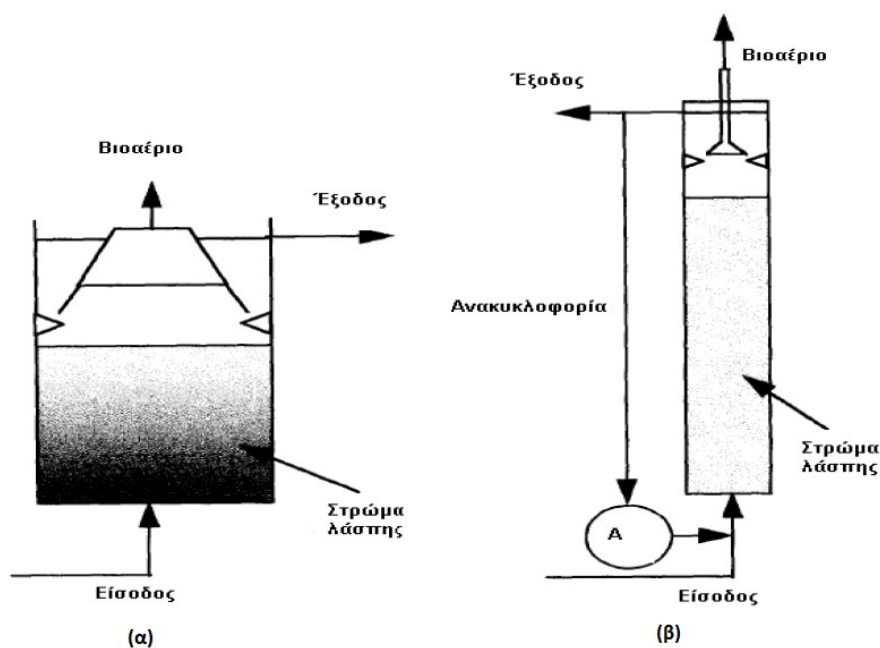
3-8: Εικόνα αναερόβιου φίλτρου

iv. Διαστελλόμενες ρευστοποιημένες κλίνες

Στις διαστελλόμενες και ρευστοποιημένες κλίνες ο μικροβιακός πληθυσμός συγκρατείται από πληρωτικό υλικό μικρής διαμέτρου και συνεπώς μεγάλης ειδικής επιφάνειας, που επιτρέπει καλύτερη μεταφορά μάζας από την υγρή φάση προς την βιολογική μεμβράνη. Το συνηθέστερο πληρωτικό υλικό είναι σφαιρικοί κόκκοι πυριτικής άμμου διαμέτρου 0.2 έως 0.5 χιλιοστών. Σε διεργασίες διαστελλόμενης κλίνης αναπτύσσονται ταχύτητες ροής, ώστε η διαστολή της κλίνης να κυμαίνεται μεταξύ 15 % και 30 %, ενώ σε διεργασίες ρευστοποιημένης κλίνης ταχύτητες, η διαστολή της κλίνης κυμαίνεται μεταξύ 25 % και 300%. (Κοψαχείλης, 2009)

ν. Χωνευτήρας ανοδικής ροής μέσω στρώματος λάσπης

Ο αντιδραστήρας ανοδικής ροής μέσω στρώματος λάσπης (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASBR) είναι ένας μη αναδευόμενος αντιδραστήρας, που επιτρέπει τη στρωτή διάχυση του υποστρώματος, το οποίο εισέρχεται από τη βάση του, στη μικροβιακή λάσπη που έχει κατακαθίσει στον αντιδραστήρα, δημιουργώντας έτσι ένα είδος κλίνης. Παρόμοιος τύπος αντιδραστήρα με τον UASBR είναι ο διασταλμένης κλίνης κοκκώδους ιλύος (Expanded Granular Sludge Bed Reactor, EGSR) όπου συγκριτικά με τον UASBR επιτυγχάνεται υψηλότερος ρυθμός οργανικής φόρτισης και καλύτερη ομογενοποίηση του υλικού. Μία σημαντική διαφορά με τον UASBR, είναι ότι λόγω της επιμήκους κατασκευής του, η υδροστατική πίεση στη λάσπη που βρίσκεται στο κάτω τμήμα είναι αυξημένη. Αυτό μπορεί να επηρεάσει αρνητικά το μικροβιακό πληθυσμό (Seghezzi et al., 1998).

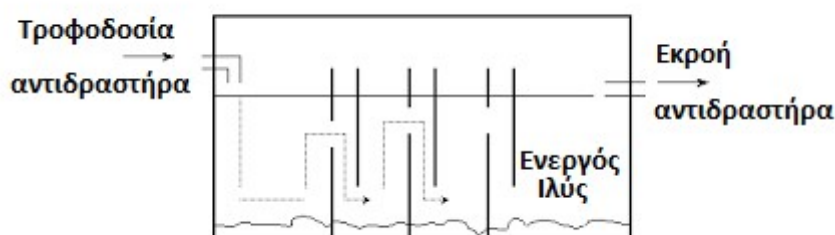


3-9: (α) Εικόνα UASBR (β) Εικόνα EGSR

vi. Αναερόβιος χωνευτήρας με ανακλαστήρες

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR), χωρίζεται σε διαμερίσματα με κατακόρυφους ανακλαστήρες και εξαναγκάζει το απόβλητο να ρέει πάνω και κάτω από αυτούς, καθώς κατευθύνεται από την είσοδο προς στην έξοδο. Οι μικροοργανισμοί ανυψώνονται και καθιζάνουν ανάλογα με τα

χαρακτηριστικά της ροής και την παραγωγή βιοαερίου, τελικά όμως τείνουν να συσσωρεύονται στο κάτω τμήμα του χωνευτήρα. Με τον τρόπο αυτό το απόβλητο έρχεται σε επαφή με μεγαλύτερη ποσότητα ενεργού λάσπης, καθώς διέρχεται μέσα από τον αντιδραστήρα. Ένας αντιδραστήρας όπου η λειτουργία του βασίζεται σε αυτή του ABR, είναι ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες διαμοιρασμένης τροφοδοσίας (splitfeed anaerobic baffled reactor, SFABR). Στον αντιδραστήρα τύπου SFABR τροφοδοτούνται ταυτόχρονα όλα τα διαμερίσματα. Έτσι εξασφαλίζεται ο καλύτερος εγκλιματισμός και η ισοκατανομή της βιομάζας στα διαμερίσματα, υψηλό ποσοστό αποδόμησης οργανικού υλικού και μείωση της ευαισθησίας του συστήματος σε τοξικές ουσίες λόγω του διαμοιρασμού της τροφοδοσίας (Sallis, 2011).



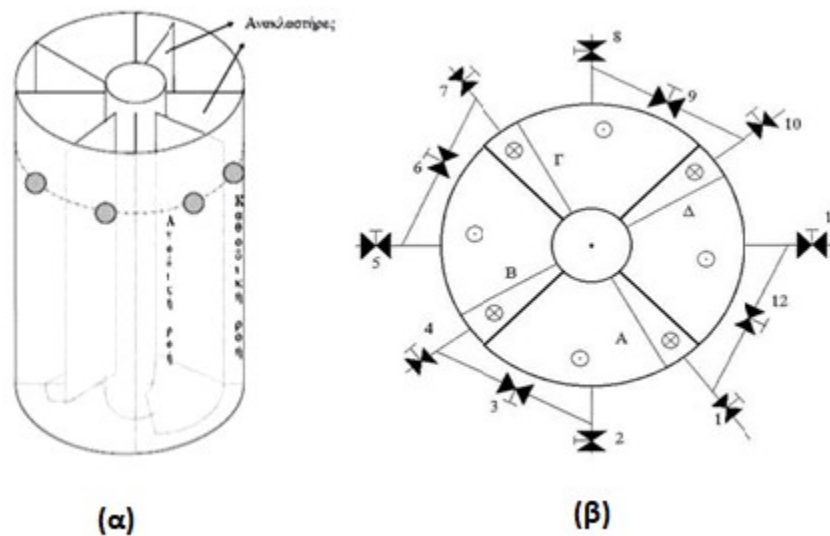
3-10: Εικόνα ABR

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η λειτουργία σε πιλοτική κλίμακα ενός καινοτόμου είδους αναερόβιου αντιδραστήρα. Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η λειτουργία του Περιοδικού Αναερόβιου Χωνευτήρα με Ανακλαστήρες, του οποίου τα χαρακτηριστικά θα περιγραφούν αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

3.7 Περιοδικός Αναερόβιος Χωνευτήρας με Ανακλαστήρες (PABR, Periodic Anaerobic Baffled Reactor)

Ο Περιοδικός Αναερόβιος Χωνευτήρας με Ανακλαστήρες (Periodic Anaerobic Baffled Reactor, PABR) έχει κατασκευαστεί από τους Skiadas I. Και Lyberatos G. Πρόκειται για έναν ταχύρρυθμο, καινοτόμο και ευέλικτο αντιδραστήρα ο οποίος μπορεί να λειτουργεί αποτελεσματικά για την επεξεργασία υψηλού οργανικού φορτίου επιτυγχάνοντας ταυτόχρονα μικρούς χρόνους παραμονής. Η καινοτομία του PABR έγκειται στο γεγονός ότι με χειρισμό των κατάλληλων παραμέτρων είναι δυνατό να λειτουργεί είτε ως USABR είτε ως ABR είτε σε οποιαδήποτε ενδιάμεση κατάσταση λειτουργίας.

Η διάταξη του PABR αποτελείται από δύο ομόκεντρους μεταλλικούς κυλίνδρους. Ο χώρος ανάμεσα στους δύο ομόκεντρους κυλίνδρους χωρίζεται σε τέσσερα διαμερίσματα (compartments). Η διάταξη αυτή μοιάζει με αυτή του ABR, ωστόσο τα διαμερίσματα βρίσκονται σε κυκλική διάταξη, όπως φαίνεται στο σχήμα



3- 11: (α) Πρόσοψη του PABR (β) κάτοψη του PABR

Το κάθε ένα από τα τέσσερα διαμερίσματα αποτελείται από ένα τμήμα καθοδικής ροής (down flow section) και ένα τμήμα ανοδικής ροής (up flow section) και η βιομάζα βρίσκεται στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Το απόβλητο λοιπόν εισέρχεται στον αντιδραστήρα από ένα διαμέρισμα και αφού διέρθει από το τμήμα καθοδικής ροής και έρθει σε επαφή με τη βιομάζα, στη συνέχεια περνάει και από το τμήμα ανοδικής ροής και εξέρχεται αυτού μέσω συστήματος εξωτερικών σωληνώσεων για να εισέλθει στο επόμενο διαμέρισμα. Ο κύκλος αυτός θα επαναληφθεί τέσσερις φορές εωσότου το απόβλητο να εξέλθει εντελώς από τον αντιδραστήρα αφού πρώτα διέλθει και από το διαμέρισμα εκροής. Να σημειωθεί ότι η ροή του αποβλήτου πραγματοποιείται σύμφωνα με τους δείκτες του ρολογιού. Λόγω της κυκλικής κατασκευής των διαμερισμάτων, όλα τα διαμερίσματα μπορούν να αποτελέσουν είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα και αυτή η δυνατότητα εναλλαγής αποτελεί ένα σημαντικό πλεονέκτημα του PABR.

Ένα άλλο πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό του αντιδραστήρα αποτελεί η κυκλική εναλλαγή των διαμερισμάτων τροφοδοσίας. Αξίζει να τονιστεί ότι η κυκλική εναλλαγή των διαμερισμάτων πραγματοποιείται αντίθετα με τη ροή του αποβλήτου, δηλαδή αντίθετα με τους δείκτες του ρολογιού. Η ιδιότητα αυτή επιτρέπει την ομαλή και σταδιακή αποφόρτιση του διαμερίσματος τροφοδοσίας. Πιο συγκεκριμένα όταν πραγματοποιηθεί εναλλαγή διαμερίσματος, το διαμέρισμα τροφοδοσίας (το οποίο υφίσταται και τη μεγαλύτερη οργανική φόρτιση από τα τέσσερα λόγω της εισαγωγής του ανεπεξέργαστου αποβλήτου) θα γίνει το δεύτερο διαμέρισμα στη σειρά λόγω της εναλλαγής αντίθετα στη ροή. Στην επόμενη εναλλαγή το ίδιο διαμέρισμα θα γίνει το τρίτο στη σειρά κ.ο.κ. Αυτό επιτρέπει στους ευαίσθητους αναερόβιους μικροοργανισμούς να προσαρμόζονται καλύτερα στις νέες συνθήκες και είναι ένα από τα χαρακτηριστικά που προσδίδουν ευελιξία στον PABR. (Μαθιουδάκης, 2016)

Η κυκλική εναλλαγή των διαμερισμάτων πραγματοποιείται με τη βοήθεια βανών (switching valves), οι οποίες είναι τοποθετημένες κατάλληλα στο σύστημα των

εξωτερικών σωληνώσεων όπως φαίνεται στην εικόνα 3-7 (β). Με το άνοιγμα ή κλείσιμό τους, οι βάνες εκτρέπουν το απόβλητο κατάλληλα και καθορίζεται αν το ρευστό που εξέρχεται από το τμήμα ανοδικής ροής ενός διαμερίσματος θα μεταφερθεί στο επόμενο διαμέρισμα ή θα αποτελέσει απορροή. Αντίστοιχα ελέγχεται αν στο τμήμα καθοδικής ροής του διαμερίσματος θα εισέλθει νέα τροφοδοσία ή αν θα εισέλθει απόβλητο από το προηγούμενο διαμέρισμα.

Η συχνότητα εναλλαγής της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα αποτελεί μία από τις κύριες παραμέτρους της λειτουργίας του αντιδραστήρα. Στην ακραία περίπτωση όπου η συχνότητα εναλλαγής είναι μηδέν, ο αντιδραστήρας συμπεριφέρεται σαν αντιδραστήρας ABR, ενώ όταν η συχνότητα εναλλαγής τείνει στο άπειρο, η λειτουργία του αντιδραστήρα προσομοιάζει τη λειτουργία ενός αντιδραστήρα UASB. Ρυθμίζοντας έτσι την συχνότητα εναλλαγής της τροφοδοσίας σε μία ενδιάμεση τιμή, ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε μια κατάσταση ενδιάμεση των δύο ακραίων καταστάσεων, γεγονός που του προσδίδει το πλεονέκτημα της ευελιξίας, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. (Μαθιουδάκης, 2016)

Όπως αναφέρει ο (Σκιαδάς, 1998) τα πλεονεκτήματα του PABR είναι:

- **Η ευελιξία λειτουργίας μεταξύ των ακραίων καταστάσεων UASBR και ABR**, η οποία κρίνεται ως ιδιαίτερα σημαντική καθώς σε μεγάλες τιμές ρυθμού οργανικής φόρτισης προτιμάται η λειτουργία του PABR σε μεγάλες συχνότητες –δηλαδή πιο κοντά στην UASBR κατάσταση, ενώ σε χαμηλές τιμές οργανική φόρτισης σε μικρές –δηλαδή πιο κοντά στην ABR κατάσταση
- **Η δυνατότητα χρήσης του εσωτερικού κυλίνδρου ως εναλλάκτη θερμότητας** στην περίπτωση που ο χωνευτήρας λειτουργεί στην μεσόφιλη ή την θερμόφιλη περιοχή
- **Η ελαχιστοποίηση των θερμικών απωλειών** αφού ο κύλινδρος είναι το σχήμα, το οποίο παρέχει την ελάχιστη επιφάνεια ανάμονάδα όγκου
- Παρουσιάζει **ιδιαίτερα μεγάλη σταθερότητα σε αιφνίδιες αυξήσεις του ρυθμού οργανικής φόρτισης (robust)** γιατί καταλήγει σε σταθερή περιοδική κατάσταση.

4

Πειραματικό Μέρος

4.1 Το Παρόν Απόβλητο

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα παραγωγής βιοαερίου σε πιλοτικής κλίμακας PABR μέσω της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης. Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ζυμώσιμα οικιακά απορρίμματα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια του ευρωπαϊκού ερευνητικού προγράμματος με τίτλο «Waste4Think». Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται το πρόγραμμα Waste4Think, η μέθοδος συλλογής και επεξεργασίας των αποβλήτων, η μέθοδος παρασκευής της τροφοδοσίας, η πειραματική διάταξη και αναλυτικά τα χαρακτηριστικά των πειραματικών κύκλων που πραγματοποιήθηκαν.

4.1.1 Το πρόγραμμα Waste4think

Τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα είναι υπολείμματα τροφών κουζίνας, δηλαδή: υπολείμματα μαγειρεμένου φαγητού (εκτός από κόκκαλα), φρούτα, λαχανικά και χρησιμοποιημένα χαρτιά κουζίνας. Υπολογίζεται ότι το 40% των απορριμμάτων στο Χαλάνδρι αποτελείται από οργανικά απόβλητα. (Δήμος Χαλανδρίου, 2016)

Στο Δήμο Χαλανδρίου, στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού προγράμματος Horizon 2020 Waste4think, θα γίνεται συλλογή και αξιοποίηση οικιακών υπολειμμάτων τροφής. Στο πρόγραμμα αυτό συμμετέχουν 18 εταίροι (πανεπιστήμια, οργανισμοί τοπικής αυτοδιοίκησης, κ.ά.) από επτά κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Οι οικολογικά καινοτόμες λύσεις περιλαμβάνουν τεχνολογικά και μη εργαλεία όπως: α) εργαλεία πληροφορικής για την υποστήριξη της καθημερινής λειτουργίας και του μακροπρόθεσμου σχεδιασμού, β) εφαρμογές για τους συμμετέχοντες για την ενδυνάμωση και την δέσμευση τους, γ) εκπαιδευτικό υλικό βασισμένο σε καινοτόμες διδακτικές ενότητες, δ) εργαλεία για την επιστήμη των πολιτών για τη συν-δημιουργία νέων λύσεων, ε) μηχανισμούς για την τόνωση και προώθηση αλλαγών στη συμπεριφορά βασισμένους σε οικονομικά μέσα και κοινωνικές δράσεις και στ) αποκεντρωμένες λύσεις για αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίηση πόρων υψηλής .

Σε τέσσερις ευρωπαϊκές πόλεις (Zamudio Ισπανίας, Χαλάνδρι, Seveso Ιταλίας, Cascais Πορτογαλίας) θα εξεταστούν διαφορετικές περιπτώσεις αξιοποίησης και διαχείρισης οικιακών απορριμμάτων σε πιλοτική βάση. Η πόλη Zamudio της Ισπανίας είναι μια ιδιαίτερα βιομηχανοποιημένη περιοχή με διάσπαρτο πληθυσμό, που χρησιμοποιεί διαχωρισμένο κράσπεδο συλλογής απορριμμάτων. Το Χαλάνδρι είναι μια μεγάλη προαστιακή πόλη με ένα ευρύ φάσμα επιχειρήσεων και χρησιμοποιεί ένα πολύ βασικό σύστημα διαχείρισης αποβλήτων. Το Seveso στην Ιταλία είναι μια μικρή κατοικημένη πόλη που χρησιμοποιεί σύστημα συλλογής απορριμμάτων από πόρτα σε πόρτα. Τέλος, το Cascais στην Πορτογαλία είναι μια μεγάλη και πολύ τουριστική παραθαλάσσια κωμόπολη που υλοποιεί ένα προηγμένο σύστημα συλλογής . (Waste4think, 2017)

Σκοπός του προγράμματος είναι να μελετηθούν και να υλοποιηθούν πιλοτικά λύσεις που θα βελτιστοποιήσουν τη διαχείριση οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων με στόχο τη μείωση του τελικού όγκου τους που παράγει η πόλη. Τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα που θα συλλεχθούν σε χρονικό διάστημα 40 μηνών θα ακολουθήσουν μια διαδικασία προ-επεξεργασίας (ξήρανσης και τεμαχισμού), ώστε το τελικό προϊόν να συμβάλει στην ανάπτυξη νέων Καινοτόμων Τεχνολογιών επεξεργασίας και αξιοποίησης, όπως παραγωγή βιοαερίων καυσίμων (μεθάνιο, υδρογόνο, HYTHANE), παραγωγή βιοαιθανόλης, χρήση στην τσιμεντοβιομηχανία ως εναλλακτικό καύσιμο, παραγωγή pellets, παραγωγή compost, παραγωγή ηλεκτρισμού με χρήση Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου, παραγωγή βιοπροσροφητικού υλικού, παραγωγή ζωικών τροφών. Απώτερος στόχος είναι να προχωρήσει ο Δήμος Χαλανδρίου σε ένα «έξυπνο», βιώσιμο και οικολογικά φιλικό σύστημα διαχείρισης/αξιοποίησης όλων των απορριμμάτων. (Κανέλλος, 2017)

Οι συμμετέχοντες στο πρόγραμμα είναι 702 κάτοικοι από 240 κατοικίες αλλά σκοπός του Δήμου Χαλανδρίου είναι να αυξάνεται ο αριθμός αυτός προοδευτικά. Στους εθελοντές κατοίκους έχουν μοιραστεί φορητοί οικιακοί κάδοι των χωρητικότητας 30L και βιοαποδομήσιμες σακούλες (από άμυλο) δωρεάν από το Δήμο. Έξω ή πολύ κοντά από τις κατοικίες που θα συμμετάσχουν στη δράση, θα τοποθετηθούν καφέ κάδοι των 120 λίτρων, στους οποίους και θα πετάγονται μόνο αυτές οι σακούλες μαζί με τα απορρίμματα που θα αποτελούνται από υπολείμματα μαγειρεμένου φαγητού, λαχανικά, φρούτα ακόμα και χαρτιά όχι όμως κόκκαλα και υγρά.. Η αποκομιδή θα πραγματοποιείται από την υπηρεσία καθαριότητας 3 φορές την εβδομάδα με ειδικό απορριμματοφόρο, κινούμενο με βιοαέριο, το οποίο θα παράγεται από τα συλλεγόμενα απόβλητα (Παπαδοπούλου, και συν., 2017)

4.1.2 Ξήρανση αποβλήτου και παραγωγή FORBI (Food Residue Biomass)

Στη συνέχεια το συλλεγόμενο απόβλητο υφίσταται τις διεργασίες της ξήρανσης και τεμαχισμού και με τον τρόπο αυτό δημιουργείται το FORBI. Οι διεργασίες αυτές λαμβάνουν χώρα σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο 24m². Το υλικό επεξεργάζεται θερμικά για 9 ώρες σε θερμοκρασία 92-98°C με 2 ώρες ψύξης σε συσκευή τύπου GAIA GC-300



4-1: Ο ξηραντήρας στον οποίο πραγματοποιείται η ξήρανση του υλικού

Με την ξήρανση επιτυγχάνονται οι εξής στόχοι:

- Μείωση όγκου έως και 90% σε σχέση με το αρχικό απόβλητο με ταυτόχρονη μείωση του βάρους του υλικού κατά 4,6 φορές
- Παράταση χρόνου διατήρησης και αποθήκευσης
- Αφαίρεση μεγάλης ποσότητας οσμών
- Επίτευξη ομοιογένειας μεταξύ του υλικού

Μετά την ξήρανση το FORBI έχει τη μορφή στερεών ενός μεγάλου φάσματος κοκκομετρίας



4-2: Το FORBI μετά την ξήρανση

(Παπαδοπούλου, και συν., 2017)

Στη συνέχεια το υλικό διατίθεται στο εργαστήριο για την περαιτέρω διαχείριση και αξιοποίηση του.

4.2 Πειραματική Διαδικασία

Αξίζει να σημειωθεί ότι για τη διεξαγωγή όλων των παρακάτω πειραματικών φάσεων, έχει προηγηθεί κοσκίνισμα με κόσκινο διαμέτρου 2mm για την αφαίρεση των μεγάλων στερεών ή των συσσωματωμάτων. Το υλικό μετά το κοσκίνισμα φαίνεται παρακάτω



4-3: Το FORBI μετά το κοσκίνισμα

Φάση #1

Αρχικά πραγματοποιούταν διαλυτοποίηση 1078g FORBI σε 54L νερού βρύσης. Στη συνέχεια ακολουθούσε φιλτράρισμα (separation) της ποσότητας του αποβλήτου που παράχθηκε με σκοπό το διαχωρισμό της στερεής από την υγρή φάση. Το στερεό υπόλειμμα διατηρούταν σε ψυγεία και τελικά χρησιμοποιούταν για κομποστοποίηση. Η υγρή φάση στη συνέχεια εισαγόταν σε βαρέλι εντός ψυγείου (3°C) για τη διατήρηση της και εισαγωγή της στον αντιδραστήρα με τη χρήση περισταλτικής αντλίας.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η παραπάνω διεργασία λάμβανε χώρα 2 φορές την εβδομάδα (539g FORBI σε 27 L νερό κάθε φορά) καθώς λόγω των υπολειμμάτων τροφών που χρησιμοποιούταν ως τροφοδοσία, παρατηρήθηκε ότι το pH της τροφοδοσίας μπορούσε να πέσει ακόμα και κάτω από 4 με την πάροδο 4 ημερών. Το γεγονός αυτό αποτελεί κίνδυνο καθώς μπορεί να επιφέρει αστάθεια στον αντιδραστήρα λόγω της απότομης πτώσης του pH. Επομένως επιλέχθηκε η συχνότερη παρασκευή μίγματος τροφοδοσίας για την επίτευξη καλύτερου ελέγχου της διεργασίας

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής της συγκεκριμένης φάσης ήταν $HRT_1 = 12.2$ days

Φάση #2

Για τη δεύτερη πειραματική φάση του αντιδραστήρα ακολουθήθηκε η ίδια προσέγγιση για την παρασκευή του μίγματος τροφοδοσίας με την πρώτη φάση . Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι διπλασιάστηκε η συγκέντρωση του FORBI στην τροφοδοσία. Εβδομαδιαίως λοιπόν πραγματοποιούνταν διαλυτοποίηση 2156 g FORBI σε 54L H₂O και διαχωρισμός της υγρής από τη στερεή φάση . Και πάλι λόγω του προβλήματος όξυνσης του μίγματος, η διαδικασία αυτή επαναλαμβανόταν 2 φορές την εβδομάδα (1078g FORBI σε 27L νερό κάθε φορά)

Σε αυτή τη φάση ο χρόνος παραμονής που επιλέχθηκε ήταν $HRT_2=10$ days με σκοπό την αύξηση της φόρτισης του αντιδραστήρα

Φάση #3

Από την τρίτη φάση κι έπειτα σταμάτησε να παρεμβάλλεται στάδιο διαχωρισμού στερεής και υγρής φάσης . Αντί αυτού η μόνη προεργασία που πραγματοποιούνταν ήταν ένα κοσκίνισμα έτσι ώστε να ληφθεί το κλάσμα του FORBI με το μικρότερο μέγεθος για την αποφυγή της φράξεως των σωληνώσεων του αντιδραστήρα. Μετά το κοσκίνισμα λοιπόν στη συγκεκριμένη φάση, πραγματοποιούνταν διαλυτοποίηση 10 g FORBI ανά λίτρο νερού βρύσης για την επίτευξη συγκέντρωσης COD 10g/L (μετά από πειράματα παρατηρήθηκε ότι με το συγκεκριμένο υλικό 1g FORBI σε 1 L νερό αντιστοιχεί σε COD περίπου 1g/L).

Επομένως για αυτή τη φάση λειτουργίας επιλέχθηκε συγκέντρωση COD 10g/L με υδραυλικό χρόνο παραμονής $HRT_3=8.7$ days

Φάση #4

Και για την τέταρτη φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία παρασκευής μίγματος τροφοδοσίας όπως στην τρίτη φάση (κοσκίνισμα και διαλυτοποίηση κατάλληλης ποσότητας FORBI σε νερό βρύσης). Στη συγκεκριμένη φάση λειτουργίας επιλέχθηκε και πάλι συγκέντρωση COD 10g/L που αντιστοιχεί σε 10 g FORBI ανά L νερού βρύσης.

Η μόνη διαφορά σε αυτή τη φάση λειτουργίας έγκειται στη μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής σε σχέση με την προηγούμενη σε $HRT_4=5$ days με σκοπό και πάλι την αύξηση της φόρτισης του αντιδραστήρα

Φάση #5

Στην πέμπτη και τελευταία φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής ακολουθήθηκε ο ίδιος τρόπος παρασκευής μίγματος τροφοδοσίας με την τρίτη και τέταρτη φάση. Η συγκέντρωση COD που επιλέχθηκε εδώ ήταν 20g/L και επιτεύχθηκε με τη διαλυτοποίηση 20 g FORBI για κάθε λίτρο νερού βρύσης.

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής διατηρήθηκε ίδιος με την προηγούμενη φάση λειτουργίας $HRT_5=HRT_4=5$ days με σκοπό την αύξηση της φόρτισης μόνο μέσω της συγκέντρωσης αυτή τη φορά αντί του χρόνου παραμονής

Στον πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά οι παράμετροι λειτουργίας και τα βασικά χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας για κάθε πειραματικό κύκλο λειτουργίας

Φάση λειτουργίας	Αριθμός ημερών	HRT (ημέρες)	Μέσο COD τροφοδοσίας (mg _{oz} /L)	Περίοδος εναλλαγής T (ημέρες)	Στάδιο Διαχωρισμού	Ρυθμός οργανικής φόρτισης (g _{oz} /d/L _{reactor})
1	86	12,2	7248	2	ναι	0,59
2	43	10	11691	2	ναι	1,17
3	67	8,7	10760	2	όχι	1,24
4	56	5	10896	2	όχι	2,18
5	24	5	22268	2	όχι	4,45

4- 1: Συγκεντρωτικός πίνακας παραμέτρων λειτουργίας PABR και χαρακτηριστικών τροφοδοσίας

4.3 Αναλυτικές Μέθοδοι

Για την εξασφάλιση της καλής λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι απαραίτητη η διαρκής παρακολούθησή του και ο έλεγχος των παραμέτρων που εξασφαλίζουν ομαλή και αποδοτική αναερόβια χώνευση. Για το λόγο αυτό πραγματοποιείται μια σειρά μετρήσεων 2-3 φορές την εβδομάδα για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων που το εξασφαλίζουν αυτό.

4.3.1 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με εμφύσηση βαθμονομημένου ηλεκτρονικού pH-μέτρου (inoLab WTW series pH 720) σε δείγμα όγκου 10 mL

4.3.2 Μέτρηση Αλκαλικότητας (Total Alkalinity, TA)

Η ολική αλκαλικότητα ενός δείγματος εκφράζει την ικανότητα ενός διαλύματος να "εξουδετερώνει" οξέα και αντιστοιχεί στο άθροισμα όλων των βασικών ενώσεων στο διάλυμα. Η μεγαλύτερη συνεισφορά στην αλκαλικότητα ενός αποβλήτου οφείλεται στα ανθρακικά (CO₃²⁻), στα όξινα ανθρακικά (HCO₃⁻) και στα ιόντα υδροξυλίου(OH⁻) ενώ μικρότερη συνεισφορά στην αύξησή της έχουν άλλες ουσίες όπως τα φωσφορικά, πυριτικά και βορικά άλατα.

Η μέτρηση της ολικής αλκαλικότητας γίνεται με βάση τη μέθοδο που παρουσιάζεται στο βιβλίο: (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999).

Δείγμα όγκου 10 mL τιτλοδοτείται υπό συνεχή ανάδευση με πρότυπο διάλυμαθειϊκού οξέος H₂SO₄ 0.1N μέχρι το ισοδύναμο σημείο στο οποίο το pH-μετρο δείχνει pH=4.5. Με βάση τον όγκο του οξέος που χρησιμοποιήθηκε υπολογίζεται η τιμή της ολικής αλκαλικότητας του δείγματος εκφρασμένη σε mg CaCO₃/L κάνοντας χρήση του τύπου:

$$\text{Ολική Αλκαλικότητα} = \frac{A}{V} * N * 50000$$

όπου: A ο όγκος του οξέος που καταναλώθηκε σε mL

V ο όγκος του δείγματος που σε mL

N η κανονικότητα του οξέος

4.3.3 Προσδιορισμός Ολικών και Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS, VSS)

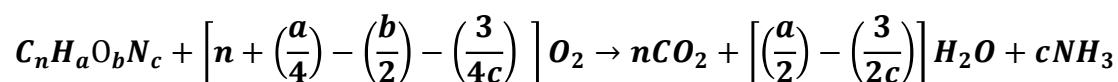
Για τον προσδιορισμό των ολικών και πτητικών αιωρούμενων σωματιδίων ακολουθείται η μέθοδος που περιγράφεται στο βιβλίο (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999).

Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά και για τον προσδιορισμό τους πραγματοποιείται διήθηση σε 10 mL καλώς αναμεμιγμένου δείγματος σε προζυγισμένο ηθμό ινών υάλου. Στη συνέχεια, το υλικό που κατακρατείται στον ηθμό εισάγεται σε φούρνο στους 105°C και πραγματοποιείται ξήρανση μέχρι σταθερού βάρους. Η διαφορά βάρους στον ηθμό αντιπροσωπεύει τα ολικά αιωρούμενα στερεά.

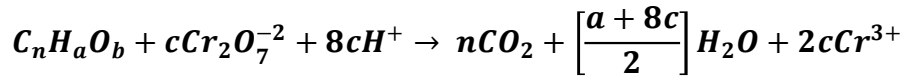
Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) αποτελούν κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών που εξαχνώνεται στους 550°C. Για τον προσδιορισμό τους, ο ηθμός στον οποίο έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά εισάγεται σε πυριατήριο στους 550°C για να πυρακτωθεί μέχρι σταθερού βάρους. Η διαφορά του βάρους εκφράζει τα πτητικά αιωρούμενα στερεά.

4.3.4 Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου σε υγρό δείγμα

Με τον όρο χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD) εκφράζεται η συνολική ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη οξειδωση του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και νερό (H₂O) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) βασίζεται στην ικανότητα των περισσότερων οργανικών ενώσεων (πλην ορισμένων εξαιρέσεων) να οξειδωθούν με τη δράση κάποιου ισχυρού οξειδωτικού μέσου σε όξινο περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, για την οξειδωση πραγματοποιείται χρήση περίσσειας διχρωμικού καλίου (K₂Cr₂O₇) με θέρμανση στους 141-143°C και σε ισχυρά όξινες συνθήκες (παρουσία H⁺). Ως καταλύτης, για την οξειδωση των πτητικών αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιείται θειικός άργυρος (AgSO₄). Η αντίδραση οξειδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



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

Πραγματοποιείται ο προσδιορισμός τόσο του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Dissolved Chemical Oxygen Demand, dCOD) στο διήθημα του δείγματος αλλά και του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Total Chemical Oxygen Demand, tCOD) σε δείγμα χωρίς διήθηση. Πιο συγκεκριμένα, ο προσδιορισμός βασίζεται στη φωτομέτρηση των ιόντων Cr^{3+} (με φωτόμετρο τύπου HachDR/2010), τα οποία προκύπτουν κατά την οξείδωση του οργανικού υλικού από το $K_2Cr_2O_7$. Η κατανάλωση του οξειδωτικού είναι αυτή που καθορίζει την τιμή της απορρόφησης κατά τη φωτομέτρηση (όσο μεγαλύτερη η κατανάλωση τόσο μεγαλύτερη η απορρόφηση). Για την αναγωγή της απορρόφησης από το φωτόμετρο σε μονάδες συγκέντρωσης ($mg\ O_2/L$) γίνεται χρήση καμπύλης βαθμονόμησης. Η καμπύλη αυτή προκύπτει από την παρασκευή και φωτομέτρηση δειγμάτων γνωστού COD και αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται κάθε φορά που καταναλώνεται πλήρως το διάλυμα του $K_2Cr_2O_7$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο προσδιορισμός του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου και του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου πραγματοποιούνται με τη μέθοδο κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση στα 600nm όπως αυτή περιγράφεται στο βιβλίο 'Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater'. Στη διαδικασία αυτή πραγματοποιείται μέτρηση με κλειστή επαναρροή καθότι τα δείγματα περιέχουν πτητικές ουσίες που μπορεί να διαφύγουν κατά τη θέρμανση.

4.4 Ενόργανες Μέθοδοι

4.4.1 Προσδιορισμός περιεκτικότητας μεθανίου στο βιοαέριο (%κ.ο)

Το βιοαέριο αποτελείται κατά μέσο όρο από:

Ουσία	Κατ' όγκο περιεκτικότητα
Μεθάνιο (CH_4),	55-75%
Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)	25-45%
Άζωτο (N_2)	1-5%
Υδρόθειο (H_2S)	0.1-0.5%
Μονοξείδιο του Άνθρακα (CO)	0-0.3%
Υδρογόνο (H_2)	0-3%

Πίνακας 4-2: Κατ' όγκο σύσταση βιοαερίου

Δεδομένου ότι η καύση του μεθανίου είναι αυτή που προσφέρει τη θερμογόνο δύναμη, είναι απαραίτητη η γνώση της % περιεκτικότητας του στο παραγόμενο από τον αντιδραστήρα βιοαέριο.

Για τον προσδιορισμό της % περιεκτικότητας του μεθανίου στο βιοαέριο που παράχθηκε, πραγματοποιήθηκε εισαγωγή δείγματος με ένεση σε αέριο χρωματογράφο της εταιρίας Shimadzu (GC-2014). Η χρωματογραφική στήλη (Carboxen 1000) είναι μήκους 5 μέτρων και εσωτερικής διαμέτρου 2.1mm. Ο θάλαμος του χρωματογράφου βρίσκεται αρχικά σε θερμοκρασία 40 °C. Για την εύρεση του ποσοστού μεθανίου χρησιμοποιείται θερμοκρασιακό πρόγραμμα στην στήλη (διάρκειας περίπου 25 λεπτών), στο οποίο αρχικά η θερμοκρασία της στήλης είναι στους 40 °C, αυξάνεται σταδιακά με ρυθμό 10 °C ανά λεπτό μέχρι τους 185 °C, και στη συνέχεια παραμένει σταθερή για 5 λεπτά. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των οξέων γίνεται με την βοήθεια “πρότυπων καμπυλών”, που έχουν προκύψει από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα οξέων πολύ υψηλής καθαρότητας, για διάφορες αραιώσεις.

4.4.2 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων (VFA)

Η μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs) της παρούσας εργασίας, γίνεται σε αέριο χρωματογράφο της εταιρίας Shimadzu (GC-2100). Η στήλη διαχωρισμού είναι τριχοειδής (Hewlett Packard FFAP, μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0.53 mm και φιλμ 1 μm) και ο ανιχνευτής είναι φλόγας ιονισμού, όπου η φλόγα εξασφαλίζεται από την καύση υδρογόνου με παροχή αέρα (αέρια υψηλής καθαρότητας). Το φέρον αέριο είναι ήλιο (επίσης υψηλής καθαρότητας), το οποίο προωθεί το δείγμα στη στήλη με ροή 15 ml λεπτό. Τα διηθημένα δείγματα, οξυνίζονται με προσθήκη διαλύματος θεικού οξέος (1 ml δείγματος + 30 μl H₂SO₄, 20 % κατά όγκο). Στη συνέχεια πραγματοποιείται φυγοκέντρηση για 10 λεπτά για διαχωρισμό των σχηματιζόμενων θεικών ιζημάτων, εγχέονται με μικροσύριγγα σε ειδικά φιαλίδια (septum vials) και εισάγονται στις υποδοχές του χρωματογράφου για την έναρξη των μετρήσεων. Ο θάλαμος του χρωματογράφου βρίσκεται σε θερμοκρασία 175 °C. Για την ανάλυση των πτητικών λιπαρών οξέων χρησιμοποιείται θερμοκρασιακό πρόγραμμα στην στήλη (διάρκειας περίπου 10 λεπτών), στο οποίο αρχικά η θερμοκρασία της στήλης είναι στους 105 °C, αυξάνεται σταδιακά με ρυθμό 15 °C ανά λεπτό μέχρι τους 160 °C, και στη συνέχεια με ρυθμό 20°C ανά λεπτό μέχρι τους 225 °C και εκεί παραμένει σταθερή για 3 λεπτά. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των οξέων γίνεται με την βοήθεια πρότυπων καμπυλών, που έχουν προκύψει από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα οξέων πολύ υψηλής καθαρότητας, για διάφορες αραιώσεις.

4.5 Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, αποτελείται 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 βάνες,
- 1 ψυγείο συντήρησης της τροφοδοσίας σε χαμηλή θερμοκρασία με ενσωματωμένο αναδευτήρα,
- 1 περισταλτική αντλία,
- 1 κλικογράφος (διάταξη ογκομετρησης παραγόμενου 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.
- timer περιοδικής λειτουργίας συνδεδεμένο σε σειρά με την περισταλτική αντλία

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, με όγκο αέριας φάσης 20L. Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και οι εξωτερικές σωληνώσεις απαρτίζονται από τμήματα σκληρού PVC (3/4''), συνδεδεμένες με αυτόματες ηλεκτροβάνες. Οι ηλεκτροβάνες είναι 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 υπάρχουν χειροκίνητες βάνες δειγματοληψίας της υγρής φάσης, ενώ στο πάμα του αντιδραστήρα 4 οπές συνδεδεμένες με σωλήνωση που καταλήγει στον κλικογράφο για τη συλλογή και μέτρηση του παραγόμενου βιοαερίου. Η παροχή της τροφοδοσίας πραγματοποιείται με timer το οποίο λειτουργεί περιοδικά συνδεδεμένο με την περισταλτική αντλία, και η λειτουργία του θα περιγραφεί παρακάτω. Η αναερόβια συγχώνευση πραγματοποιήθηκε σε μεσόφιλες συνθήκες (35°C), που εξασφαλίζονται από την ύπαρξη εσωτερικού λουτρού (bath) στον εσωτερικό ομόκεντρο κύλινδρο του πιλότου.



4-4: Συνολική εικόνα του πιλοτικής κλίμακας PABR και των ηλεκτροβανών του

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

Η τροφοδοσία βρισκόταν διαρκώς υπό ψύξη στους 3°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.

4.5.1 Εξοπλισμός

4.5.1.1 Κλικογράφος

Ο κλικογράφος αποτελείται από:

- i. Ένα U-type σωλήνα με διατομή 3,5 cm και συνολικού εξωτερικού μήκους 44cm ο οποίος είναι μονωμένος από την πλευρά επικοινωνίας με τον αντιδραστήρα με σκοπό την εξίσωση της πίεσης της μιας πλευράς του σωλήνα με την πίεση του αντιδραστήρα
- ii. Ένα πλωτήρα ηλεκτρικού σήματος το οποίο αποστέλλεται στον πίνακα χειρισμού (PLC) του PABR και καταγράφεται.

- iii. Βαλβίδα 3 κατευθύνσεων που επιτρέπει εκτόνωση του αερίου σε άξονα κάθετο της ροής

Το αέριο που εξέρχεται από τις τέσσερις οπές του αντιδραστήρα (μια για κάθε διαμέρισμα) καταλήγει σε ένα σωλήνα ο οποίος το διοχετεύει στον κλικογράφο. Εκεί το αέριο, συμπιέζει την ποσότητα ορυκτελαίου στο μονωμένου άκρου του U-type σωλήνα και η στάθμη ανεβαίνει στο άλλο άκρο (το οποίο είναι ανοιχτό στην ατμόσφαιρα). Όταν το λάδι φτάσει στο ύψος του πλωτήρα, στέλνεται ηλεκτρικό σήμα στον πίνακα ελέγχου (κλικ) και ταυτόχρονα το αέριο εκτονώνεται στην βαλβίδα 3 κατευθύνσεων και το ορυκτέλαιο ευθυγραμμίζεται μέσα στο U-type σωλήνα για να ξεκινήσει και πάλι ο κύκλος μέτρησης. Το κάθε κλικ ανάγεται μέσω βαθμονόμησης σε συγκεκριμένο όγκο αερίου και στον πίνακα ελέγχου καταγράφεται ο συνολικός αριθμός ηλεκτρικών σημάτων που έχουν λάβει χώρα

Για τη βαθμονόμηση του κλικογράφου γίνεται χρήση αντλίας γνωστής ογκομετρικής παροχής. Η είσοδος της διάταξης ενώνεται με την έξοδο της βοηθητικής αντλίας και πραγματοποιείται χρονομέτρηση μέχρι ένα συγκεκριμένο αριθμό κλικ. Με αυτόν τον τρόπο γνωρίζοντας την παροχή της αντλίας, μπορεί να γίνει αναγωγή του όγκου του αερίου ανά κλικ

Η βαθμονόμηση του κλικογράφου επαναλαμβάνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα κατά την περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα, ώστε να είμαστε βέβαιοι ότι σε κάθε χρονική περίοδο η μέτρηση του παραγόμενου βιοαερίου είναι όσο το δυνατόν ακριβής.

Παρακάτω δίνονται οι φωτογραφίες του κλικογράφου και του PLC



4-5: Εικόνα του κλικογράφου



4- 6: Εικόνα του πίνακα ελέγχου PLC

4.5.1.2 Timer

Για την εισαγωγή του επιθυμητού όγκου τροφοδοσίας ανά μονάδα χρόνου γίνεται χρήση timer συνδεδεμένου στην περισταλτική αντλία. Η χρήση του timer είναι απαραίτητη για τον έλεγχο της παροχής της περισταλτικής αντλίας και ο σωστός υδραυλικός χρόνος παραμονής ρυθμίζεται με τον έλεγχο δύο παραμέτρων: το χρόνο εισαγωγής τροφοδοσίας(ουσιαστικά το χρόνο λειτουργίας της περισταλτικής αντλίας) και το χρόνο που μεσολαβεί ανάμεσα σε δυο διαδοχικές λειτουργίες της περισταλτικής αντλίας)

4.5.1.3 Ψυγείο

Η ψύξη είναι απαραίτητη για το μίγμα τροφοδοσίας καθώς λόγω της φύσης του FORBI, τα συστατικά του μίγματος αποδομούνται από μόνα τους και πολλές φορές υπάρχει όξυνση του μίγματος. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε πτώση του pH και σε σοβαρή διαταραχή της διεργασίας. Για την αποφυγή όλων αυτών επιλέγεται η ψύξη του μίγματος σε θερμοκρασία 3°C. Αξίζει να σημειωθεί ότι το ψυγείο περιέχει ενσωματωμένο αναδευτήρα για την αποφυγή καθίζησης των στερεών του μίγματος αλλά και τη διεξασφάλιση της σωστής λειτουργίας της περισταλτικής αντλίας αλλά

και της αποφυγής φράξεως των σωληνώσεων λόγω της ανομοιογενούς συγκέντρωσης στερεών στην τροφοδοσία.



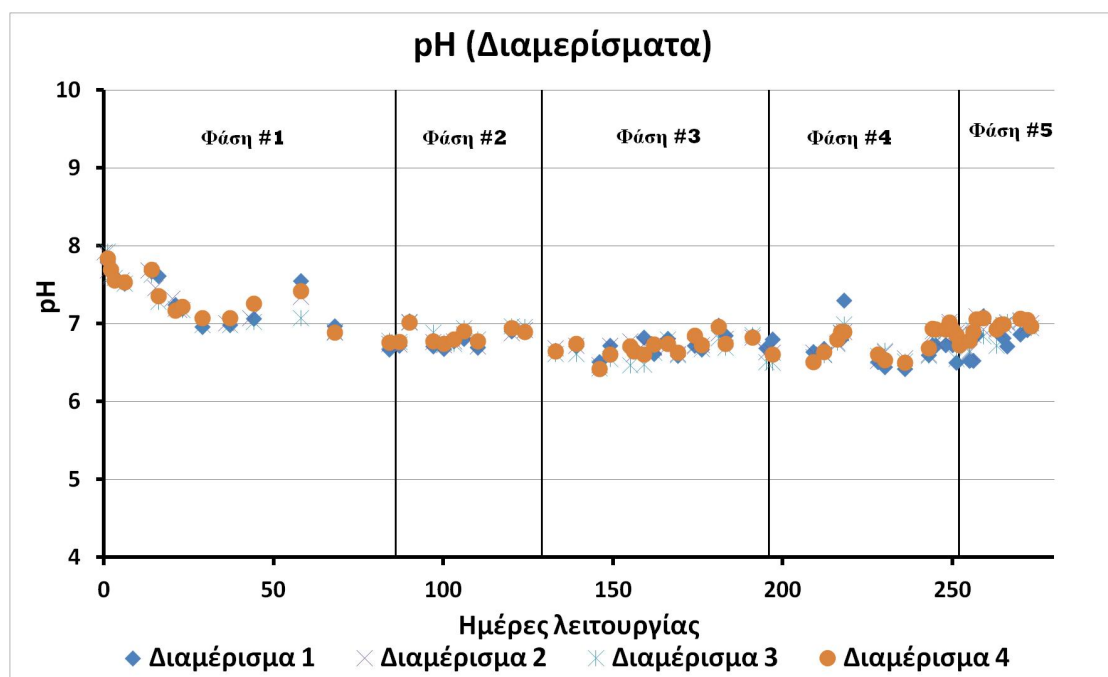
4-7: Εικόνα του ψυγείου τροφοδοσίας όπου φαίνεται και ο ενσωματωμένος αναδευτήρα

5

Αποτελέσματα

5.1 pH και Ολική Αλκαλικότητα

Παρακάτω παρουσιάζονται τα συνολικά διαγράμματα για τις 5 φάσεις του αντιδραστήρα.



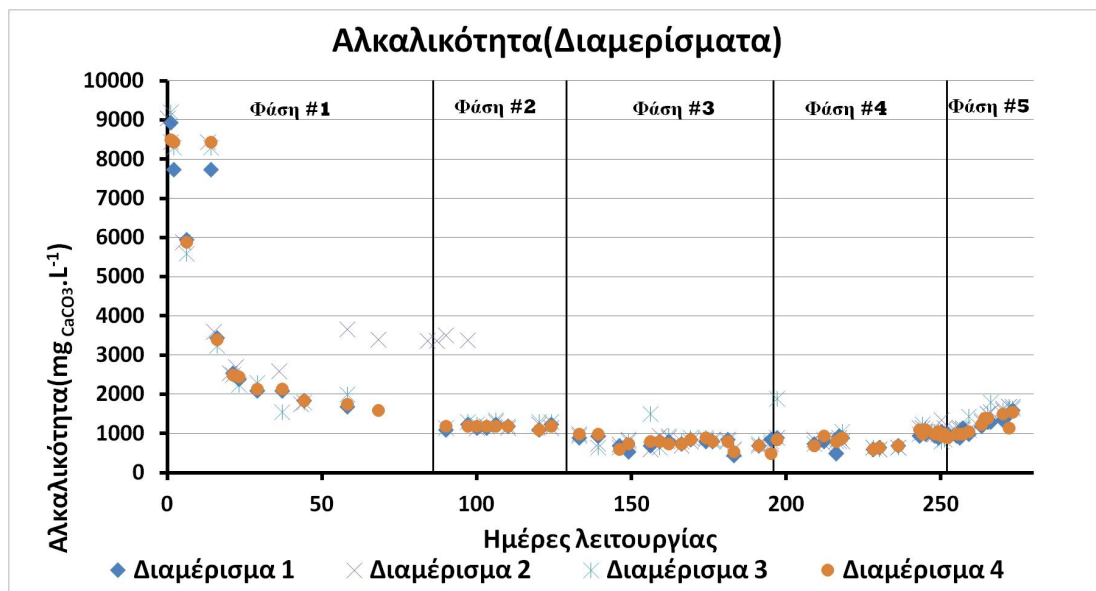
Διάγραμμα 5-1: Διάγραμμα pH των διαμερισμάτων

Τις πρώτες ημέρες λειτουργίας παρατηρείται πτώση της τιμής του pH λόγω της διακοπής τροφοδότησης του αντιδραστήρα με κτηνοτροφικά απόβλητα. Η πτώση αυτή δικαιολογείται λόγω της φύσης του νέου αποβλήτου (ζυμώσιμα οικιακά απορρίμματα) το οποίο περιέχει συστατικά τα οποία αφενός προσδίδουν μικρότερο pH στο διάλυμα τροφοδοσίας και κατ' επέκταση στα διαμερίσματα του αντιδραστήρα και αφετέρου προσδίδουν στο απόβλητο μεγαλύτερη τάση για οξίνιση γεγονός που μπορεί να διαπιστωθεί και από την πτώση της αλκαλικότητας όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 5-2.

Πιο συγκεκριμένα κατά την πρώτη φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα ο μέσος όρος της τιμής του pH για τα τέσσερα διαμερίσματα βρίσκεται στο 7,2 ενώ για τις επόμενες τέσσερις φάσεις κυμαίνεται στο 6,8 με 6,9 γεγονός που είναι δείγμα σταθεροποίησης της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι το pH και στις 5 φάσεις του αντιδραστήρα διατηρήθηκε σε σχετικά σταθερά επίπεδα και εντός των ορίων για την αναερόβια

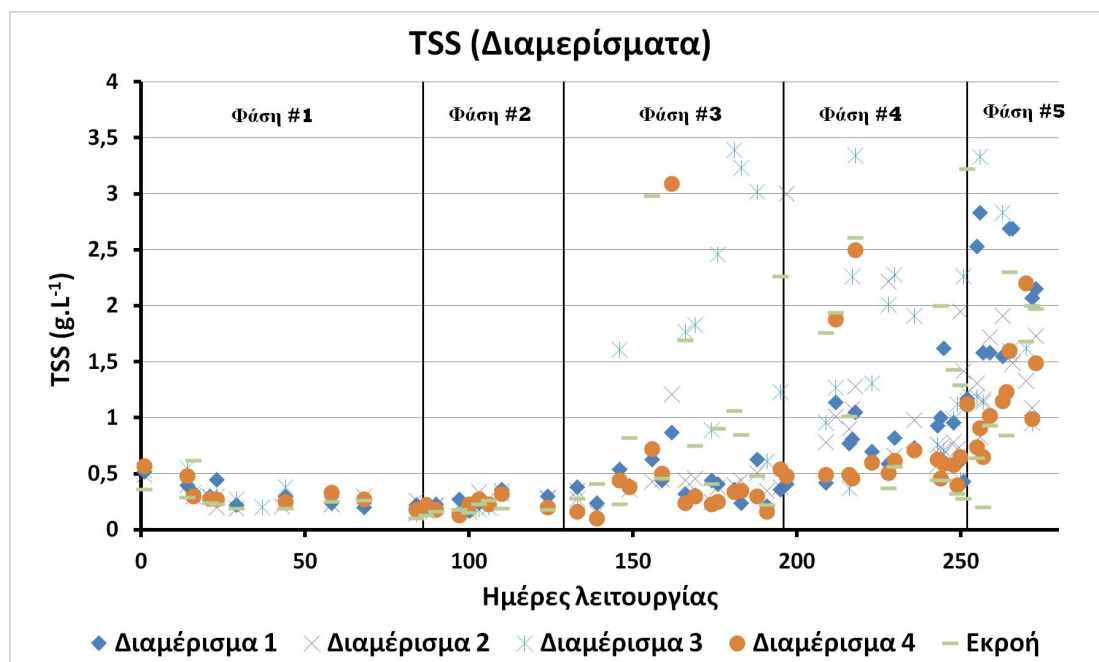
χώνευση (6,5-7,5). Αυτό πραγματοποιήθηκε χωρίς τη χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων γεγονός που υποδεικνύει πως η ρύθμιση του pH προέρχεται από τη διεργασία της χώνευσης του FORBI και επομένως δεν χρειάζεται η προσθήκη διαλυμάτων που θα διατηρούσαν το pH σε σταθερά επίπεδα παρά την πτώση της τιμής της αλκαλικότητας όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 5- 2: Διάγραμμα αλκαλικότητας διαμερισμάτων

Από το διάγραμμα είναι φανερό πως με την εισαγωγή του νέου αποβλήτου η αλκαλικότητα στα 4 διαμερίσματα μειώθηκε σχεδόν κατά μια τάξη μεγέθους (μεταβολή από 9000 mg_{CaCO₃}/L σε τιμή 950mg_{CaCO₃}/L) . Μετά την αρχική πτώση της αλκαλικότητας κατά την πρώτη φάση λειτουργίας, παρατηρείται σταθεροποίηση στη δεύτερη φάση με μέσο όρο 1150mg_{CaCO₃}/L. Για τις επόμενες δυο φάσεις λειτουργίας η τιμή της αλκαλικότητας φαίνεται να κυμαίνεται στα 850-900 mg_{CaCO₃}/L ενώ στην πέμπτη φάση παρατηρείται μικρή άνοδος και πάλι με μέση τιμή 1200mg_{CaCO₃}/L. Η αύξηση της αλκαλικότητας στην τελευταία φάση λειτουργίας πιθανότατα οφείλεται στην αύξηση της οργανικής φόρτισης του αντιδραστήρα χωρίς όμως να αποτελεί δείγμα μη σωστής λειτουργίας καθώς βρίσκεται ακόμα σε χαμηλά επίπεδα. Τέλος από τα διαγράμματα παρατηρούνται κάποιες σποραδικές άνοδοι της τιμής της αλκαλικότητας του διαμερίσματος 2. Αυτό οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα σε διάφορα προβλήματα φράξεως των σωληνώσεων δειγματοληψίας κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

5.2 Ολικά (TSS) και Πτητικά (VSS) Αιωρούμενα Στερεά



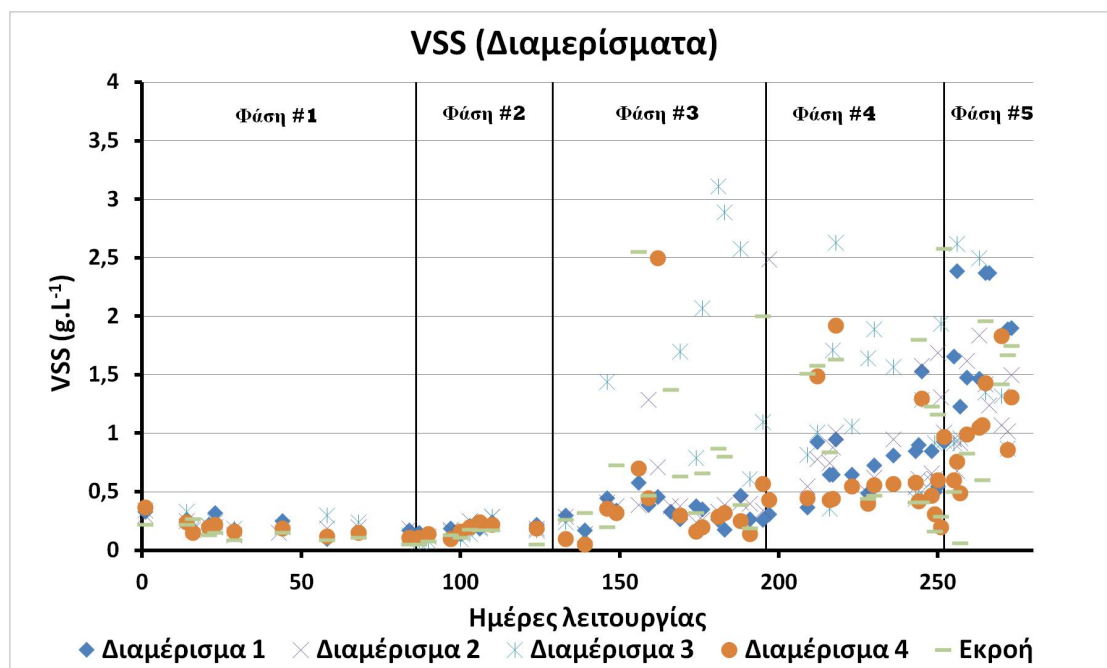
Διάγραμμα 5-3: Διάγραμμα συγκέντρωσης ολικών αιωρούμενων στερεών(TSS) στα διαμερίσματα

Όπως παρατηρείται στο παραπάνω διάγραμμα, στις πρώτες δυο φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα κατά τις οποίες υπήρχε στάδιο διαχωρισμού πριν την εισαγωγή της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα, τα στερεά σε όλα τα διαμερίσματα και στην εκροή κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα της τάξεως των 0,2-0,3 g/L.

Από την τρίτη φάση κι έπειτα όμως παρατηρείται άνοδος στην τιμή των ολικών αιωρούμενων στερεών, γεγονός που δικαιολογείται από την έλλειψη του σταδίου διαχωρισμού και την εισαγωγή τροφοδοσίας με στερεά στον αντιδραστήρα. Όσο αυξάνεται μάλιστα η συγκέντρωση του COD στην τροφοδοσία (10g/L στις φάσεις 3 και 4 και 20g/L στη φάση 5), παρατηρείται πως η τιμή των στερεών έχει ανοδική πορεία. Πιο συγκεκριμένα, ο μέσος όρος των μετρήσεων υπολογίζεται στα 0,5- 6g/L για την φάση 3, στα 0,75-0,8g/L για τη φάση 4 και περίπου στο 1,2g/L για τη φάση 5. Το γεγονός αυτό είναι πολύ λογικό δεδομένου ότι για την αύξηση της συγκέντρωσης του COD, πραγματοποιείται αύξηση της συγκέντρωσης του FORBI στην τροφοδοσία και επομένως και αύξηση των συνολικών στερεών τόσο στα επιμέρους διαμερίσματα όσο και στην εκροή του αντιδραστήρα.

Τέλος παρατηρείται ότι στο διαμέρισμα 3 παρατηρείται μεγαλύτερη διασπορά των μετρήσεων από τη στιγμή που σταμάτησε να παρεμβάλλεται στάδιο διαχωρισμού κι έπειτα. Αυτό οφείλεται στη συσσώρευση συσσωματωμάτων στη βάνια δειγματοληψίας γεγονός που προκλήθηκε ενδεχομένως από την αύξηση της συγκέντρωσης στερεών στον αντιδραστήρα.

Ομοίως δίνεται και το διάγραμμα των VSS στα 4 διαμερίσματα του αντιδραστήρα αλλά και την εκροή

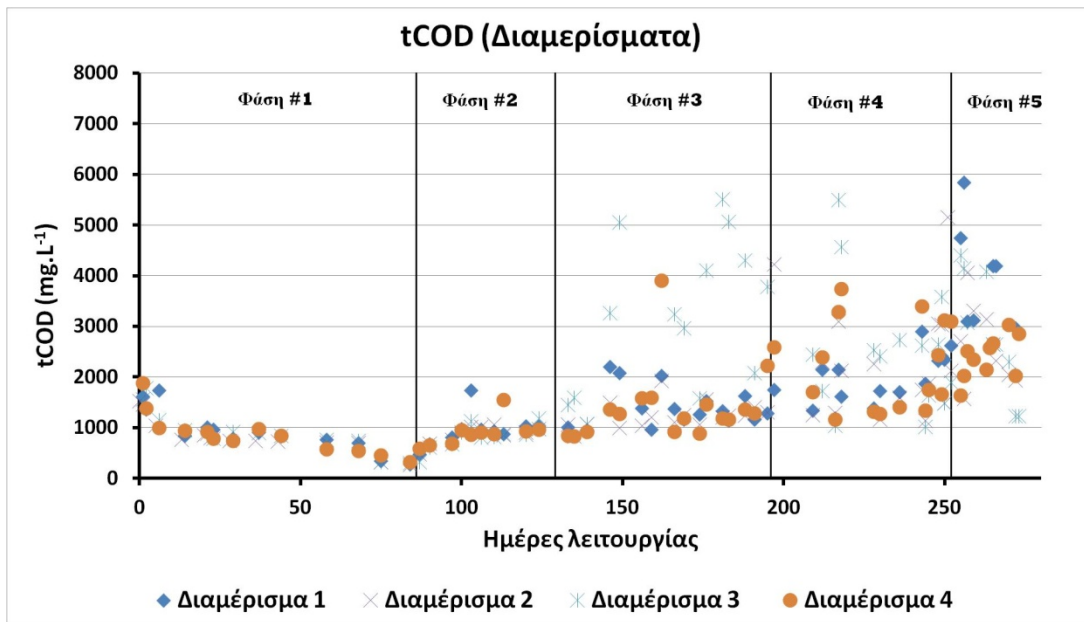


Διάγραμμα 5-4: Διάγραμμα συγκέντρωσης πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) στα διαμερίσματα

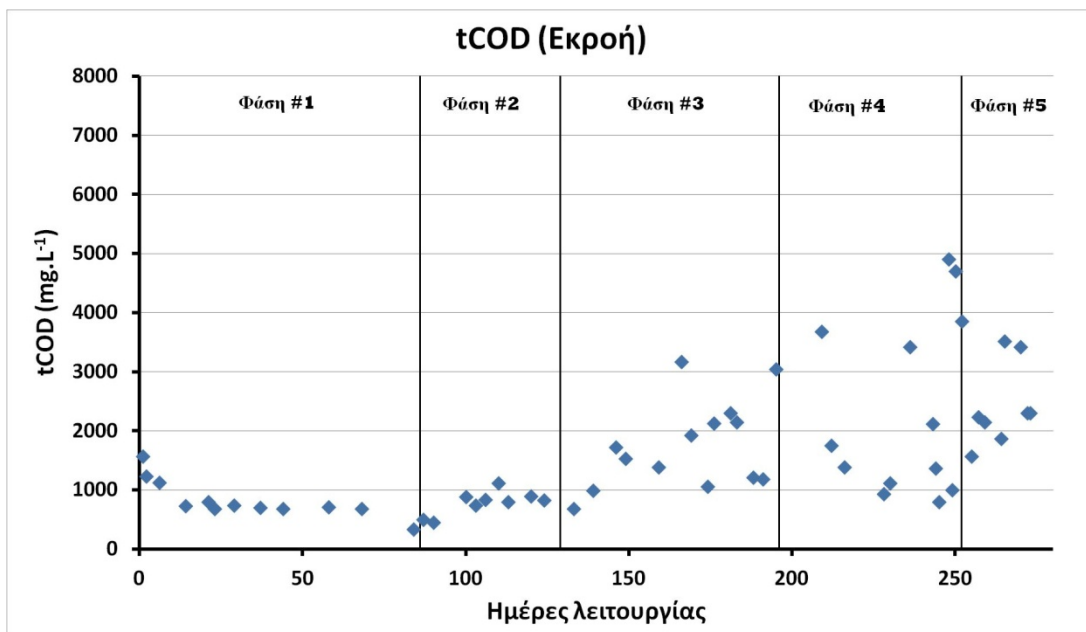
Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των πτητικών αιωρούμενων στερεών ακολουθούν το ίδιο προφίλ με τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών. Στις πρώτες δύο φάσεις παρατηρείται χαμηλή συγκέντρωση σε όλα τα διαμερίσματα και την εκροή της τάξεως του 0,2-0,3 g/L. Από την τρίτη φάση κι έπειτα οι μετρήσεις που λαμβάνονται εμφανίζουν μεγαλύτερη διασπορά και πάλι λόγω της έλλειψης σταδίου διαχωρισμού. Συγκεκριμένα για την φάση 3 ο μέσος όρος είναι περίπου στα 0,4-0,5 g/L, για τη φάση 4 είναι περίπου στα 0,7 g/L και τέλος για την φάση 5 κυμαίνεται μεταξύ 1-1,5 g/L

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

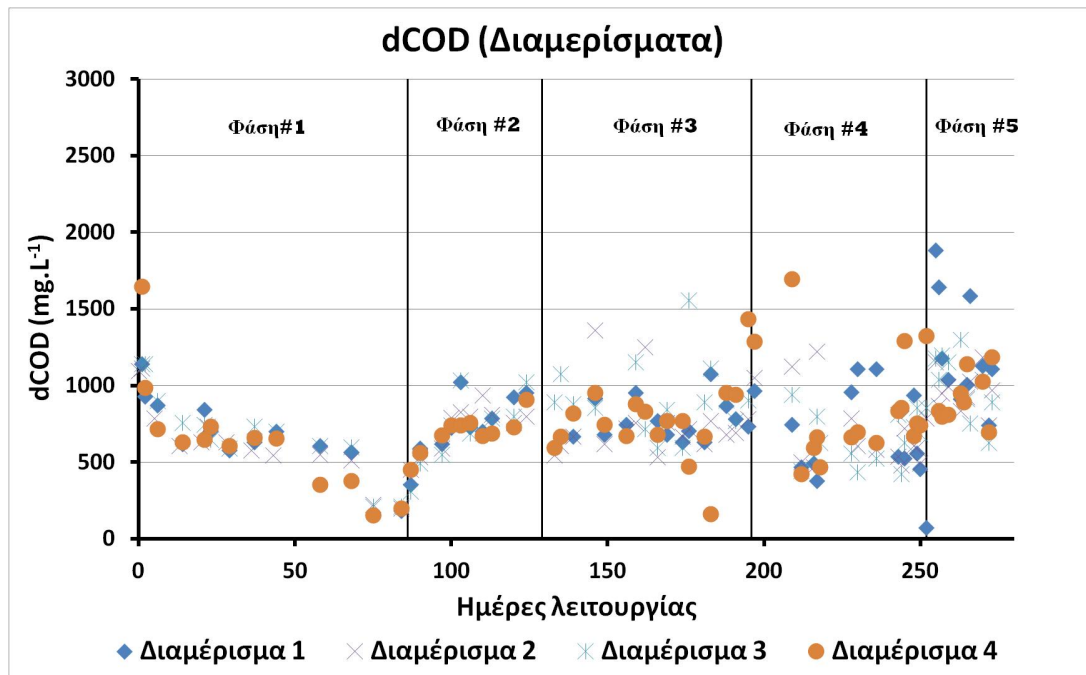
Στα διαγράμματα που ακολουθούν, παρουσιάζεται το ολικό (tCOD) και διαλυτό (dCOD) χημικά απαιτούμενο οξυγόνο στα τέσσερα διαμερίσματα του αντιδραστήρα και στην εκροή:



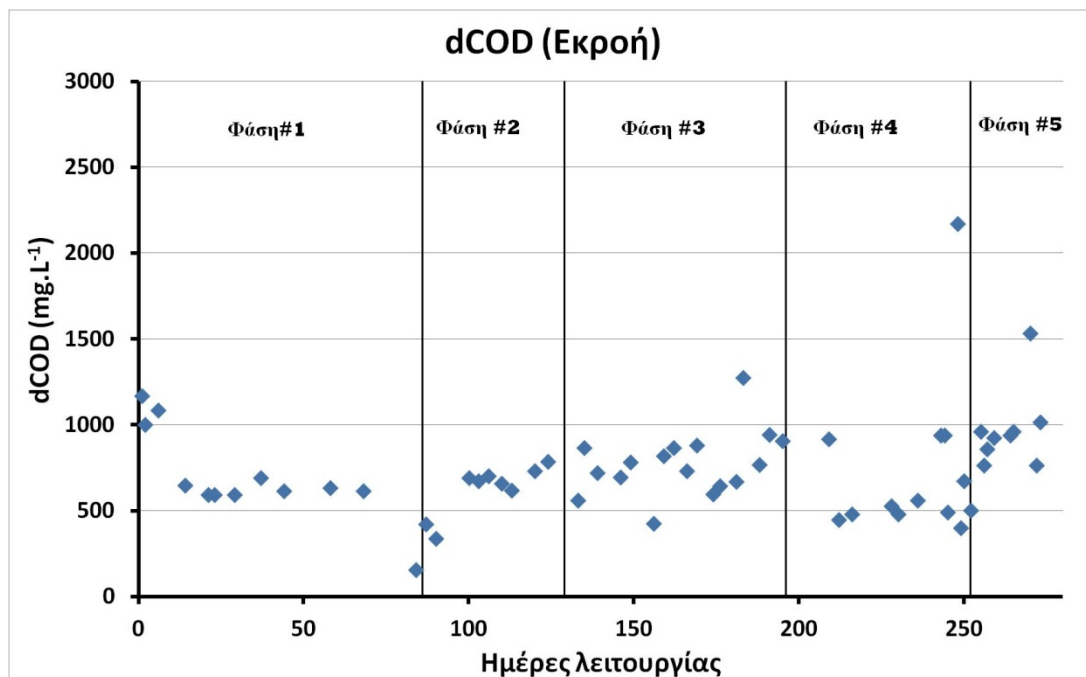
Διάγραμμα 5-5: Διάγραμμα ολικού COD (tCOD) στα διαμερίσματα



Διάγραμμα 5-6: Διάγραμμα ολικού COD (tCOD) στην εκροή



Διάγραμμα 5-7: Διάγραμμα διαλυτού COD (dCOD) στα διαμερίσματα



Διάγραμμα 5-8: Διάγραμμα διαλυτού COD (dCOD) στην εκροή

Στα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρείται ότι κατά τις πρώτες δύο φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα οι μετρήσεις της ίδιας ημέρας του ολικού και διαλυτού COD εμφανίζουν μικρές και σχεδόν σταθερές διαφορές μεταξύ τους τόσο στα τέσσερα διαμερίσματα όσο και στην εκροή. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο στάδιο διαχωρισμού των στερεών της τροφοδοσίας. Δεδομένου ότι τα στερεά επηρεάζουν το ολικό COD, είναι λογικό κατά την απομάκρυνσή τους να εμφανίζονται μικρές

διαφορές ανάμεσα στο tCOD και το dCOD όπως ακριβώς φαίνεται και στα διαγράμματα. Από την τρίτη φάση λειτουργίας κι έπειτα, παρατηρείται ότι η διαφορά μεταξύ των μετρήσεων tCOD και dCOD παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανομοιογένεια μεταξύ τους γεγονός που δικαιολογείται από την έλλειψη του σταδίου διαχωρισμού Όπως είναι αναμενόμενο, οι μετρήσεις ολικού COD και διαλυτού COD εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά γεγονός που προκύπτει συγκρίνοντας τα διαγράμματα 5-5 έως και 5-8.

Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας που συνοψίζει τα δεδομένα για το ολικό και διαλυτό COD για όλες τις φάσεις λειτουργίας στα διαμερίσματα:

	Μέσο Ολικό COD(mg_{o2}/L)	Μέσο Διαλυτό COD(mg_{o2}/L)
Φάση 1	903	655
Φάση 2	901	731
Φάση 3	2516	788
Φάση 4	2079	726
Φάση 5	2800	927

5- 1: Συγκεντρωτικός πίνακας για ολικό και διαλυτό COD στα διαμερίσματα του PABR

Ομοίως δίνεται και ο πίνακας για την εκροή του αντιδραστήρα:

	Μέσο Ολικό COD(mg_{o2}/L)	Μέσο Διαλυτό COD(mg_{o2}/L)
Φάση 1	836	697
Φάση 2	806	659
Φάση 3	1652	764
Φάση 4	2131	770
Φάση 5	3318	899

5- 2: Συγκεντρωτικός πίνακας για ολικό και διαλυτό COD στην εκροή του PABR

Από τους παραπάνω πίνακες προκύπτει ότι για τις πρώτες δύο φάσεις λειτουργίας το ολικό COD παραμένει σταθερό ενώ παρατηρείται αύξηση περίπου 12% του διαλυτού COD με το διπλασιασμό της συγκέντρωσης του FORBI στο μίγμα τροφοδότησης. Το γεγονός ότι το ολικό COD παραμένει σταθερό, δεν προκαλεί έκπληξη, δεδομένου ότι το μεγαλύτερο μέρος του κατακρατείται στο στερεό κλάσμα.

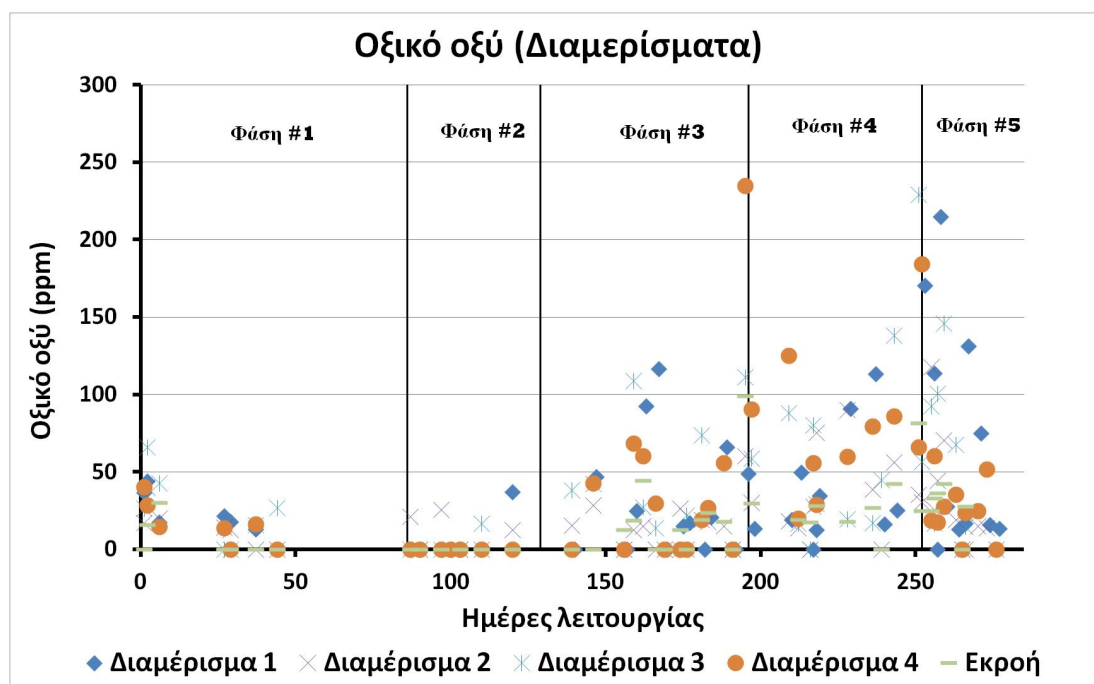
Για την τρίτη φάση λειτουργίας αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές του COD παρατηρούνται αυξημένες σε σχέση με τις τιμές της τέταρτης φάσης παρά το γεγονός ότι ο αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν με ίδια συγκέντρωση FORBI. Όπως παρατηρείται όμως και στο διάγραμμα 5-5, οι τιμές του COD για το διαμέρισμα 3 εμφανίζονται αρκετά αυξημένες σε σχέση με αυτές των υπόλοιπων διαμερισμάτων. Σε συνδυασμό με τα δεδομένα των διαγραμμάτων 5-3 και 5-4 στα οποία οι τιμές των TSS και VSS εμφανίζονται αυξημένες στο συγκεκριμένο διαμέρισμα, εξάγεται το συμπέρασμα ότι υπάρχει συσσώρευση βιομάζας (ενδεχομένως λόγω της κατακράτησης στερεών) στη βάνα δειγματοληψίας. Για το λόγο αυτό οι μετρήσεις τόσο των TSS όσο και του ολικού και διαλυτού COD εμφανίζονται αυξημένες.

Επιπροσθέτως αξίζει να αναφερθεί ότι αντίθετα με τις δυο πρώτες φάσεις λειτουργίας, στις δύο τελευταίες, όπου υπήρχε και πάλι διπλασιασμός της συγκέντρωσης του FORBI στο μίγμα τροφοδοσίας, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη αύξηση του διαλυτού COD. Πιο συγκεκριμένα για αύξηση περίπου 34,7% του ολικού COD παρατηρήθηκε αύξηση της τάξεως του 27,7% στο διαλυτό COD σε αντίθεση με το 12% που έλαβε χώρα από το πρώτο στο δεύτερο στάδιο.

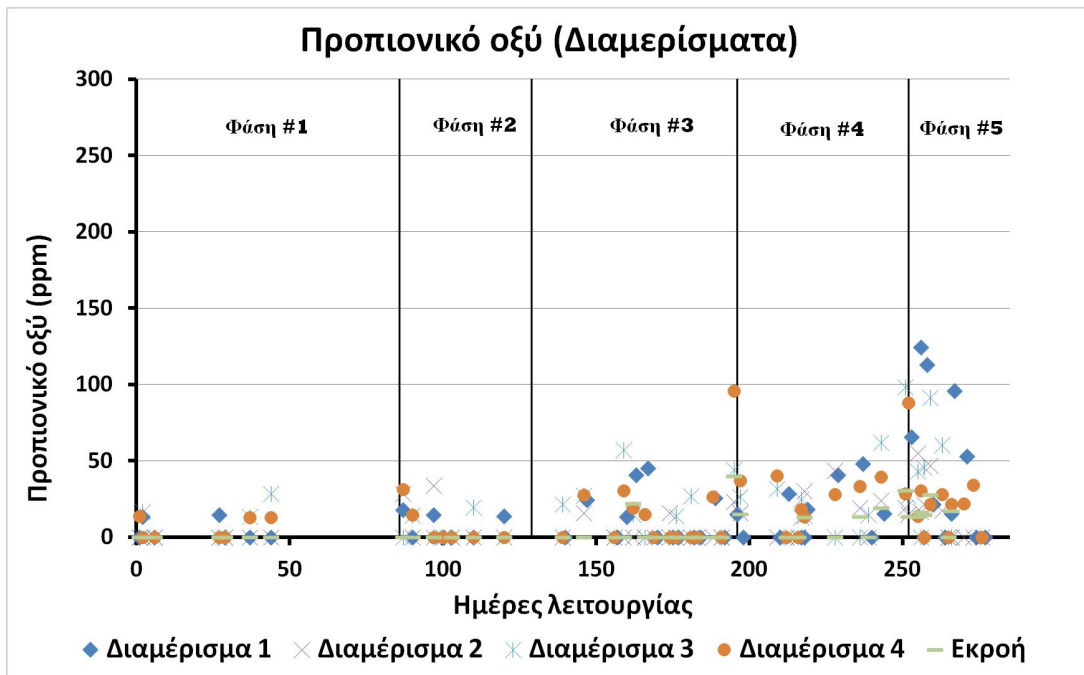
Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλες τις φάσεις, το COD της εκροής κυμαίνεται σε χαμηλές τιμές συγκριτικά με την τιμή του COD της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα γεγονός που καθιστά το ποσοστό απομάκρυνσης του COD σε πολύ καλά επίπεδα όπως διαπιστώνεται και παρακάτω.

5.4 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs)

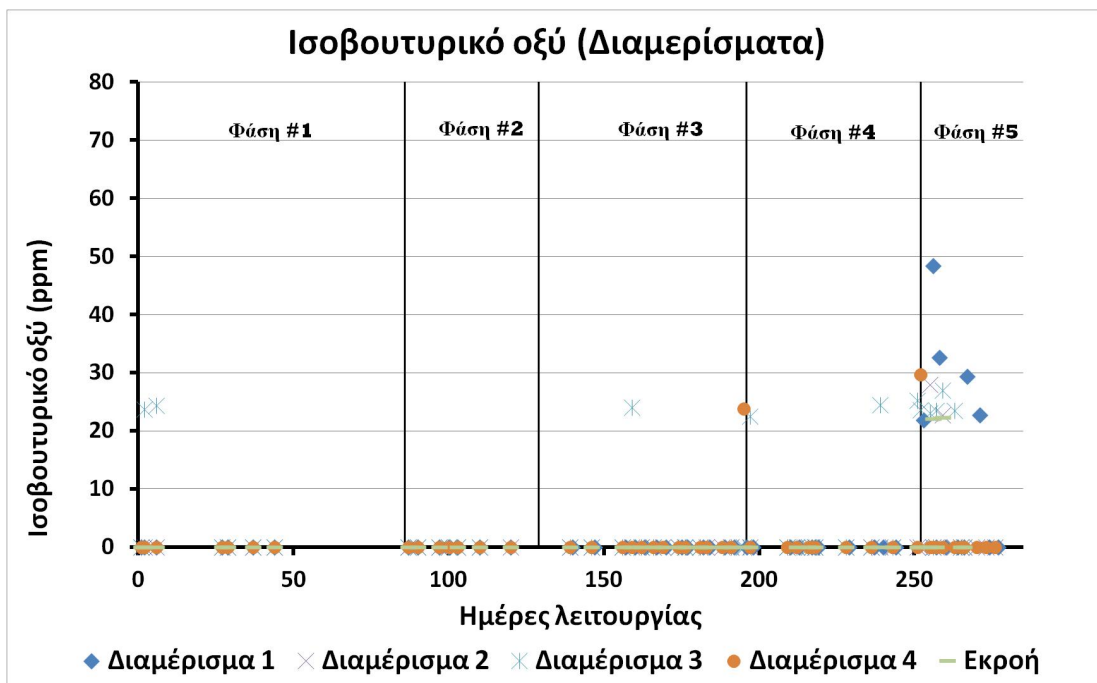
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις σε ppm των παρακάτω 6 πτητικών λιπαρών οξέων: οξικό, προπιονικό, ισοβουτυρικό, βουτυρικό, βαλερικό και ισοβαλερικό οξύ. Τα διαγράμματα περιλαμβάνουν μετρήσεις για όλα τα διαμερίσματα του αντιδραστήρα όπως επίσης και την εκροή συναρτήσει του χρόνου



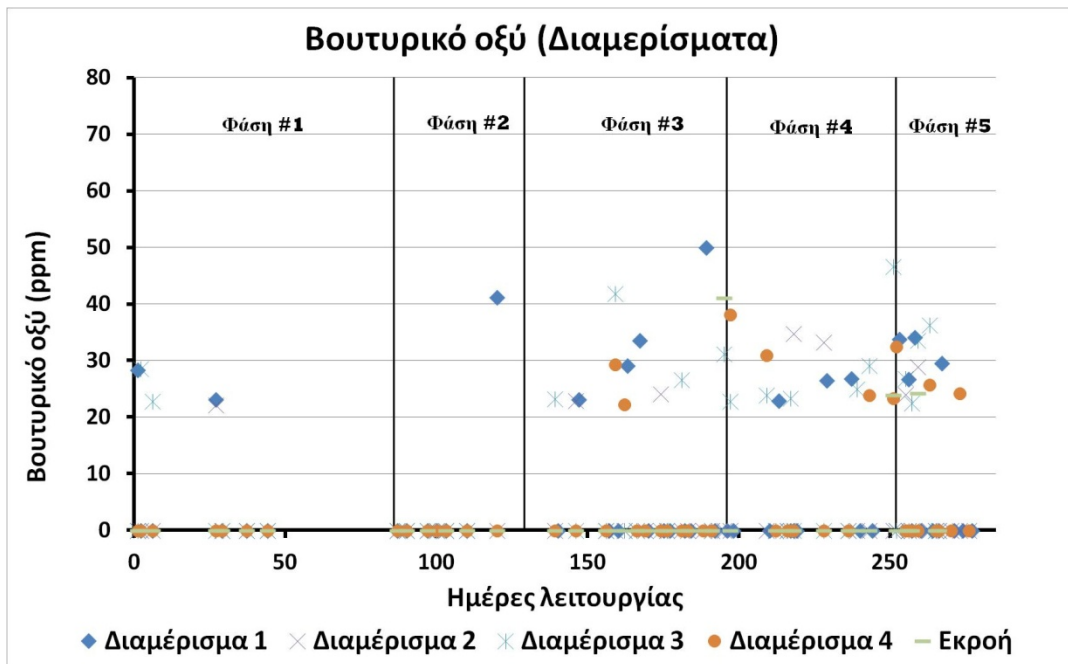
Διάγραμμα 5-9: Διάγραμμα συγκέντρωσης οξικού οξέος στα διαμερίσματα



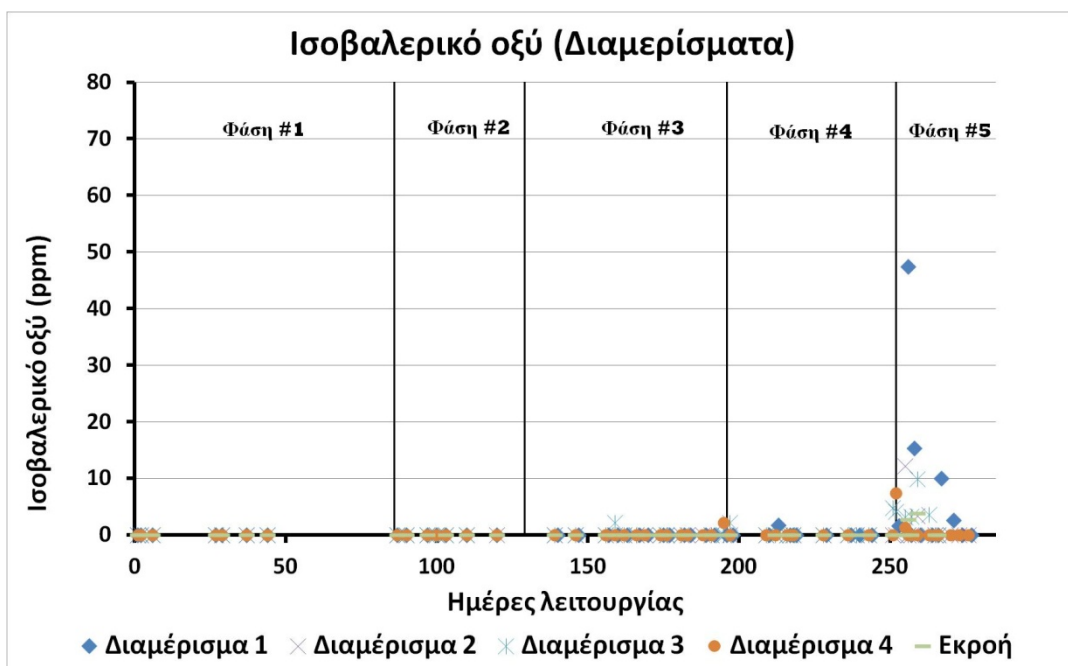
Διάγραμμα 5-10: Διάγραμμα συγκέντρωσης προπιονικού οξέος στα διαμερίσματα



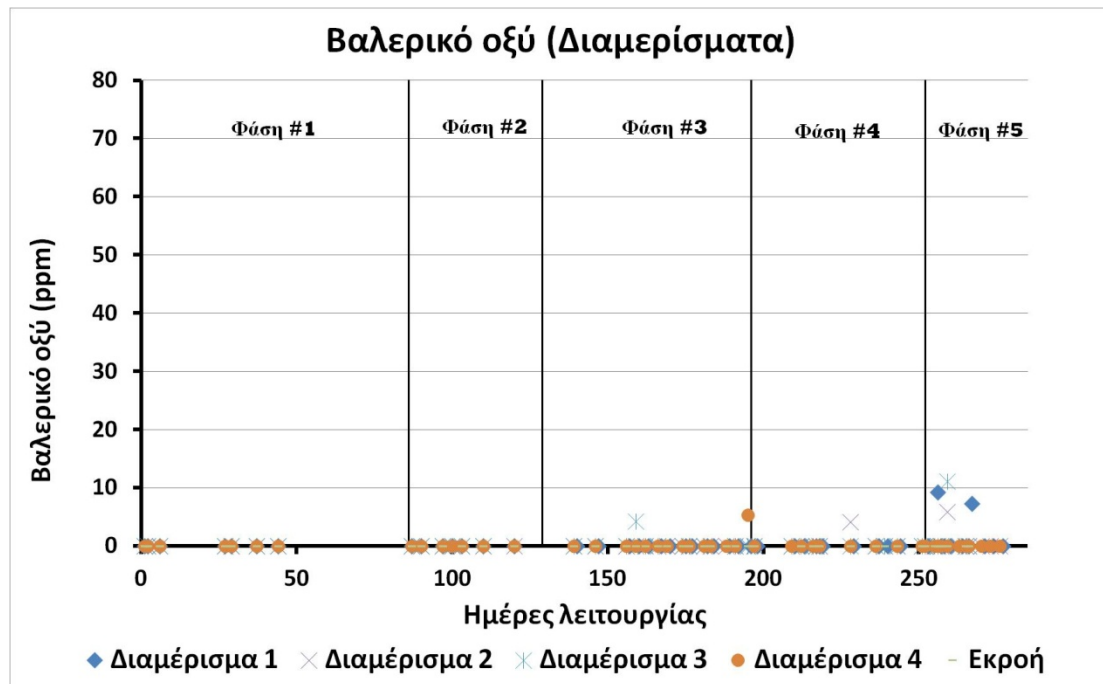
Διάγραμμα 5-11: Διάγραμμα συγκέντρωσης ισοβουτυρικού οξέος στα διαμερίσματα



Διάγραμμα 5-12: Διάγραμμα συγκέντρωσης βουτυρικού οξέος στα διαμερίσματα



Διάγραμμα 5-13: Διάγραμμα συγκέντρωσης ισοβαλερικού οξέος στα διαμερίσματα



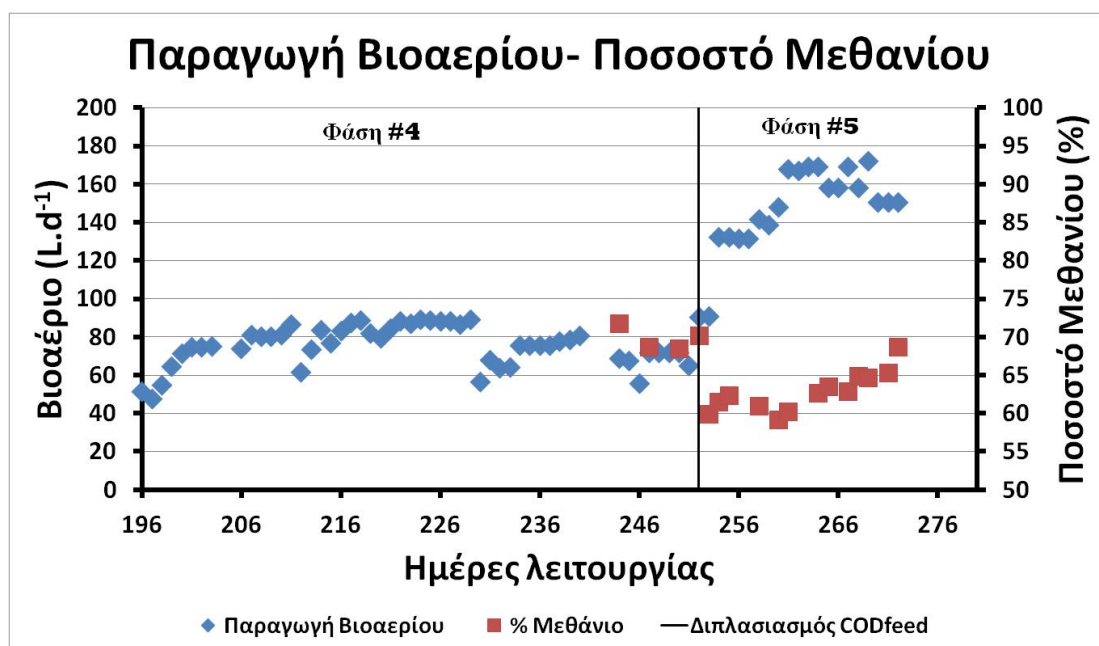
Διάγραμμα 5-14: Διάγραμμα συγκέντρωσης βαλερικού οξέος στα διαμερίσματα

Όπως παρατηρείται στα παραπάνω διαγράμματα, οι συγκεντρώσεις των VFAs βρίσκονται γενικά σε αρκετά χαμηλά επίπεδα, γεγονός που αποτελεί στοιχείο για καλή διεξαγωγή της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται ότι κατά βάση οι συγκεντρώσεις των VFAs αυξάνονται στις αλλαγές της φάσης του αντιδραστήρα κάτι που είναι φυσιολογικό εφόσον οι μικροοργανισμοί χρειάζονται ένα χρονικό διάστημα για την προσαρμογή τους στις νέες συνθήκες. Ως εκ τούτου, τα VFAs παρατηρούνται αυξημένα στην αρχή της εκάστοτε νέας φάσης και στη συνέχεια φαίνονται να μειώνονται καθώς το σύστημα προσαρμόζεται στις μεταβολές που επιβλήθηκαν και έπειτα αρχίζουν να πραγματοποιούνται μόνιμες συνθήκες.

Κατά τον κύκλο 5 όπου ο ρυθμός οργανικής φόρτισης ήταν ο μέγιστος που επιβλήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, παρατηρείται ότι το σύστημα περιορίζεται κινητικά. Η μέση συγκέντρωση του οξικού οξέος στα διαμερίσματα ήταν 52,09ppm, του προπιονικού 29,96, του ισοβουτυρικού 8,23, του βουτυρικού 9,58, του ισοβαλερικού 2,85 και του βαλερικού 0,73

5.5 Ποσοστό Μεθανίου στο Βιοαέριο

Κατά την τελευταία φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα παρατηρείται κινητική παρεμπόδιση του συστήματος. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται λόγω της παρατήρησης αύξησης των πτητικών λιπαρών οξέων στα διαμερίσματα του συστήματος. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιείται μέτρηση του μεθανίου λίγο πριν την αλλαγή από την τέταρτη στην πέμπτη φάση. Το συνδυαστικό διάγραμμα του ποσοστού του μεθανίου αλλά και του βιοαερίου για τις 2 τελευταίες φάσεις λειτουργίας δίνεται παρακάτω:



Διάγραμμα 5- 15: Συνδυαστικό διάγραμμα παραγωγής βιοαερίου και ποσοστού μεθανίου

Να σημειωθεί ότι ο μέσος όρος των μετρήσεων για το μεθάνιο στην 5^η φάση λειτουργίας είναι 63,87%. Το ποσοστό αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με το θεωρητικά υπολογισμένο ποσοστό μεθανίου, με βάση την παρατηρούμενη ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού COD.

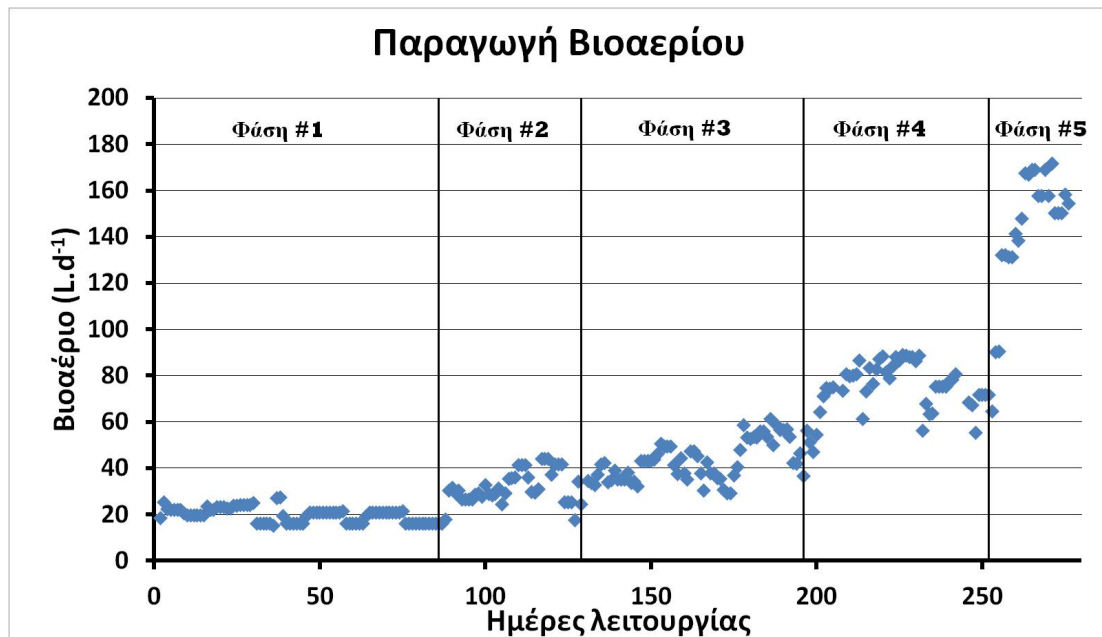
5.6 Απόδοση του αντιδραστήρα PABR

Για την εύρεση της απόδοσης του PABR πραγματοποιείται χρήση δύο κριτηρίων

- Παραγωγικότητα βιοαερίου
- Ποσοστιαία απομάκρυνση του ολικού COD

5.6.1 Παραγωγικότητα βιοαερίου

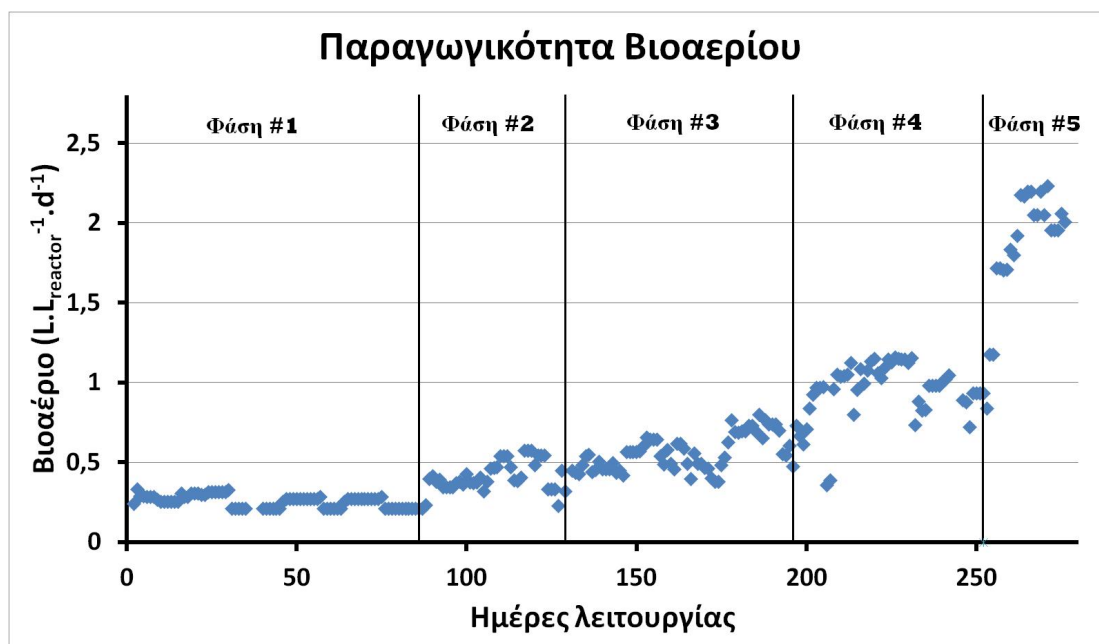
Τόσο η παραγωγή όσο και η παραγωγικότητα βιοαερίου αποτελούν σημαντικότερο κριτήριο για τον έλεγχο της απόδοσης του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα που παρουσιάζουν την παραγωγικότητα του βιοαερίου για τις 5 φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα ως λίτρα βιοαερίου ανά ημέρα αλλά και ως λίτρα βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα ανά ημέρα.



Διάγραμμα 5-16: Διάγραμμα παραγωγής βιοαερίου ανά ημέρα

Με βάση τις πειραματικές μετρήσεις υπολογίζεται πως ο μέσος όγκος βιοαερίου ανά ημέρα για όλες τις ημέρες ανέρχεται στα 50 L/d. Πιο συγκεκριμένα όμως παρατηρείται πως στην πέμπτη φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα η παραγωγή του βιοαερίου ανά ημέρα διπλασιάζεται σε σχέση με την τέταρτη φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα (από 73,6L γίνεται 147,1L) . Ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του COD της τροφοδοσίας (από 10g/L έγινε 20 g/L) ακόμα και με έναν υδραυλικό χρόνο παραμονής 5 ημερών, φαίνεται πως δεν δημιουργεί εμπόδιο στους μικροοργανισμούς ως προς την παραγωγή του βιοαερίου.

Επιπλέον παρατηρείται και στα δύο διαγράμματα πως με υποδιπλασιασμό του υδραυλικού χρόνου παραμονής (από τη φάση #3 στη φάση #4) η μέση παραγωγικότητα διπλασιάζεται επίσης και συγκεκριμένα από 43,4L γίνεται 73,6L



Διάγραμμα 5-17: Διάγραμμα παραγωγικότητας βιοαερίου

Ο μέσος όρος των μετρήσεων της παραγωγικότητας του βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα ανά ημέρα για όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, είναι $0,733 \text{ L}_{\text{βιοαερίου}} \cdot (\text{L}_{\text{αντιδραστήρα}} \cdot \text{d})^{-1}$. Και πάλι παρατηρείται διπλασιασμός της παραγωγικότητας κατά την πέμπτη φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα σε σχέση με την τέταρτη φάση αλλά και στην τέταρτη φάση σε σχέση με την τρίτη. Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν πλήρως με αυτά της ημερήσιας παραγωγικότητας παραπάνω.

Τέλος παρατίθεται ο πίνακας που παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου ανά g FORBI για τις πέντε φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα

Φάση λειτουργίας	Βιοαέριο ανά γραμμάριο FORBI
1 ^η	0,158 L/g
2 ^η	0,108 L/g
3 ^η	0,466 L/g
4 ^η	0,50 L/g
5 ^η	0,496 L/g

Πίνακας 5-3: Πίνακας παραγωγής βιοαερίου ανά γραμμάριο FORBI για τις 5 φάσεις λειτουργίας

Με μία πρώτη ματιά παρατηρεί κανείς πως στη δεύτερη φάση λειτουργίας παρά τον διπλασιασμό της συγκέντρωσης του COD στο μίγμα τροφοδοσίας, η παραγωγή του βιοαερίου ανά γραμμάριο FORBI μειώθηκε περίπου στα 2/3 σε σχέση με την αρχική. Το γεγονός αυτό δεν προκαλεί έκπληξη καθώς με το στάδιο του διαχωρισμού των στερεών απομακρύνεται μεγάλο μέρος του ολικού COD του μίγματος. Το κλάσμα του υγρού που διέρχεται περιλαμβάνει όλο το διαλυτό COD της τροφοδοσίας, το οποίο όμως είναι περιορισμένο και εξαρτάται μόνο από τη διαλυτότητα του FORBI στο νερό. Το γεγονός αυτό παρατηρείται και στα διαγράμματα ολικού και διαλυτού COD όπου οι συγκεντρώσεις για τις 2 πρώτες φάσεις τόσο στο tCOD όσο και στο

dCOD δεν εμφανίζουν μεγάλες διαφορές. Συγκεκριμένα οι μέσοι όροι συγκέντρωσης tCOD και dCOD στην πρώτη φάση και δεύτερη φάση παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Φάση λειτουργίας	tCOD (mg O ₂ /L)	dCOD(mg O ₂ /L)
1 ^η	889	674
2 ^η	898	744

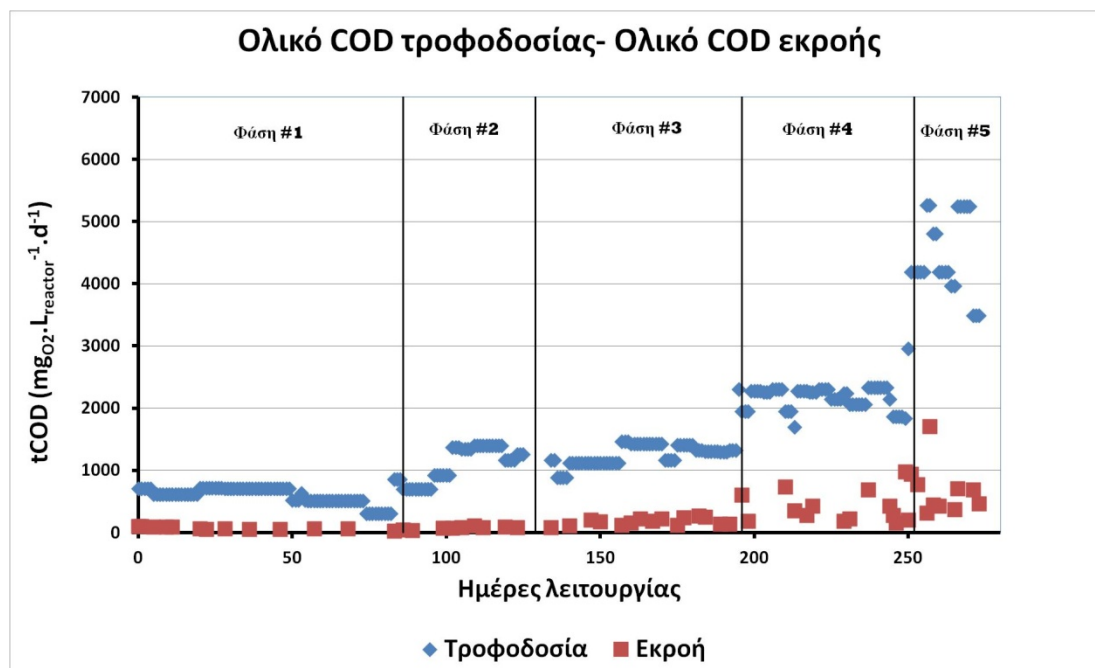
Πίνακας 5- 4: Πίνακας διαλυτού και ολικού COD για τις 2 πρώτες φάσεις λειτουργίας

Επομένως οι μικροοργανισμοί επεξεργάζονταν ουσιαστικά την ίδια συγκέντρωση αποβλήτου κι έτσι είναι λογικό η παραγωγή βιοαερίου ανηγμένη ανά γραμμάριο FORBI να είναι πολύ μικρότερη στη δεύτερη φάση

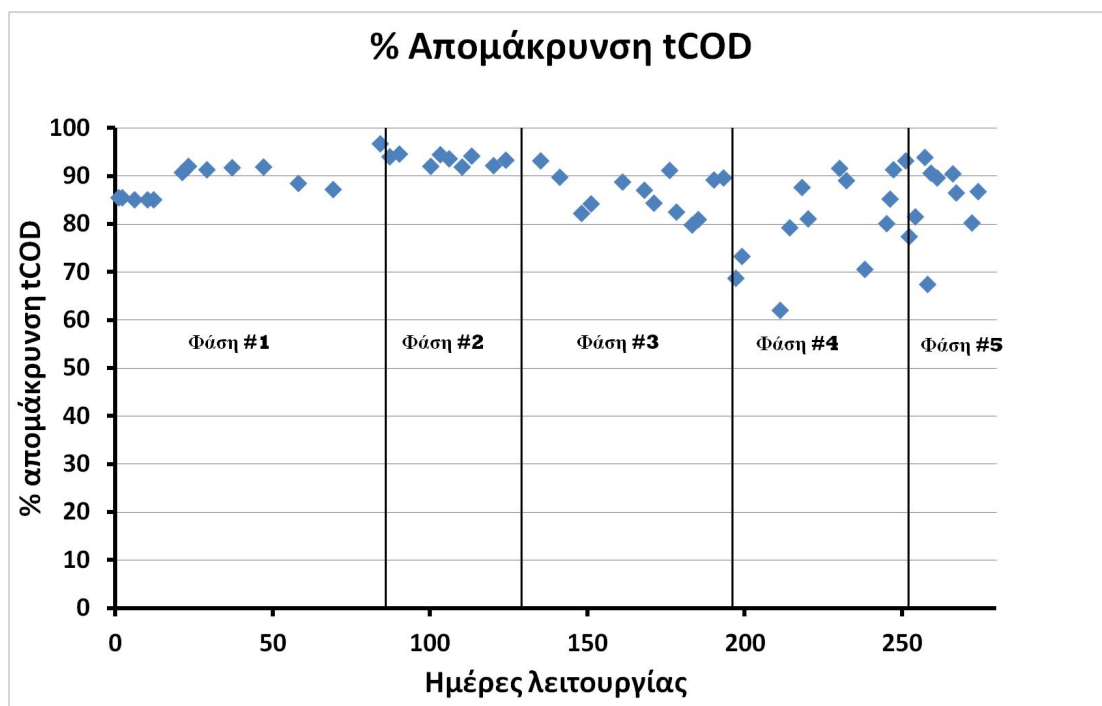
Στις επόμενες τρεις φάσεις λειτουργίας παρατηρείται ότι η ανηγμένη παραγωγή βιοαερίου ανά γραμμάριο FORBI αυξάνεται σημαντικά μετά τη διακοπή του σταδίου διαχωρισμού των στερεών, καθιστώντας τη μη ύπαρξή του πολύ πιο αποδοτική

5.6.2 Ποσοστιαία % απομάκρυνση ολικού COD

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται αρχικά η σχέση μεταξύ του ολικού COD της τροφοδοσίας και της εκροής για όλες τις φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα. Στη συνέχεια απεικονίζεται η % απομάκρυνση του tCOD για τον αντιδραστήρα με βάση τα δεδομένα του προηγούμενου διαγράμματος.



Διάγραμμα 5- 18: Διάγραμμα ολικού COD στην τροφοδοσία και την εκροή



Διάγραμμα 5-19: Διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης ολικού COD

Συνοπτικά τα στοιχεία του διαγράμματος φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πειραματική Φάση	Μέσος όρος απομάκρυνσης %
1 ^η	89,02
2 ^η	93,46
3 ^η	86,44
4 ^η	81,08
5 ^η	84,53

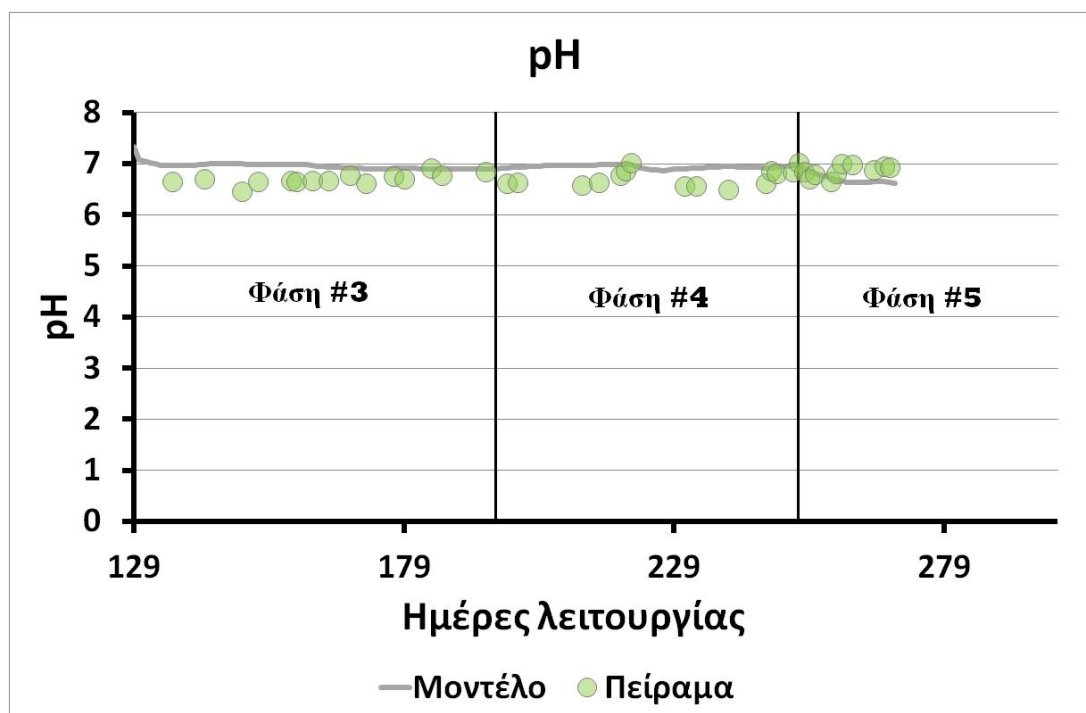
Πίνακας 5-5: Πίνακας μέσης ποσοστιαίας απομάκρυνσης για όλες τις φάσεις λειτουργίας

Γενικά στο διάγραμμα παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του COD ήταν μεγαλύτερη κατά μέσο όρο στις πρώτες δυο φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα. Το γεγονός αυτό δεν προκαλεί ιδιαίτερη έκπληξη εφόσον η επεξεργασία του αποβλήτου από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς ήταν πολύ πιο εύκολη καθώς δεν υπήρχαν στερεά στο μίγμα τροφοδοσίας. Η ύπαρξη στερεών μπορεί να δυσκολέψει την χώνευση του αποβλήτου από τους μικροοργανισμούς διότι πρέπει πρώτα να προηγηθεί και ένα στάδιο διάχυσης του COD από τα στερεά στο υγρό. Οι μικροοργανισμοί στη συνέχεια θα προχωρήσουν στη χώνευση του COD που είναι διαλυμένο στο υγρό. Για το λόγο αυτό στις τρεις τελευταίες φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα παρατηρούνται μειωμένες κατά μέσο όρο απομακρύνσεις COD.

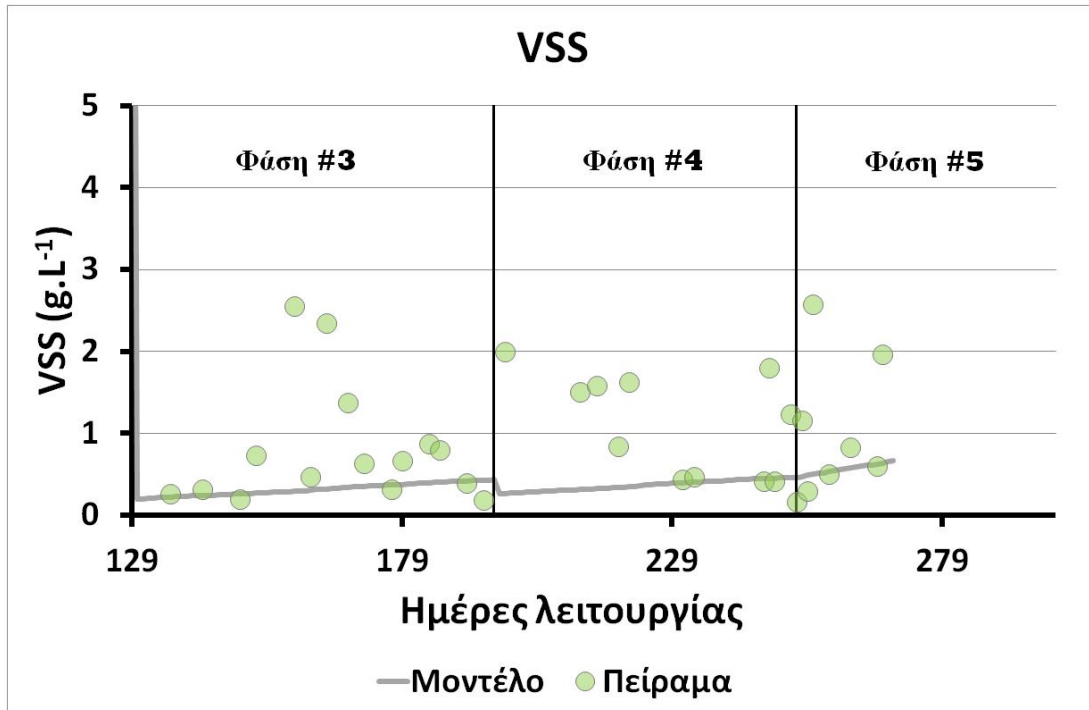
5.7 Αποτελέσματα μοντελοποίησης με το μοντέλο ADM1

Το μοντέλο ADM1 αναπτύχθηκε με βάση τα δεδομένα των τριών τελευταίων φάσεων λειτουργίας (3,4 και 5) του PABR. Τα δεδομένα μοντελοποιήθηκαν με συνεχή τρόπο, δηλαδή οι πειραματικοί κύκλοι προσομοιώθηκαν ως ενιαίο και συνεχές πείραμα και όχι ο καθένας ξεχωριστά με σκοπό την προσομοίωση της συμπεριφοράς του συστήματος τόσο κατά τη διάρκεια του κάθε κύκλου όσο και για την προσομοίωση της απόκρισης του μετά από την αλλαγή του ρυθμού της οργανικής φόρτισης. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι πρώτες δύο φάσεις εξαιρέθηκαν από τη διαδικασία μοντελοποίησης λόγω της χρήσης εκχυλίσματος FORBI καθώς η απουσία στερεών διαφοροποιεί σημαντικά την κινητική των αντιδράσεων.

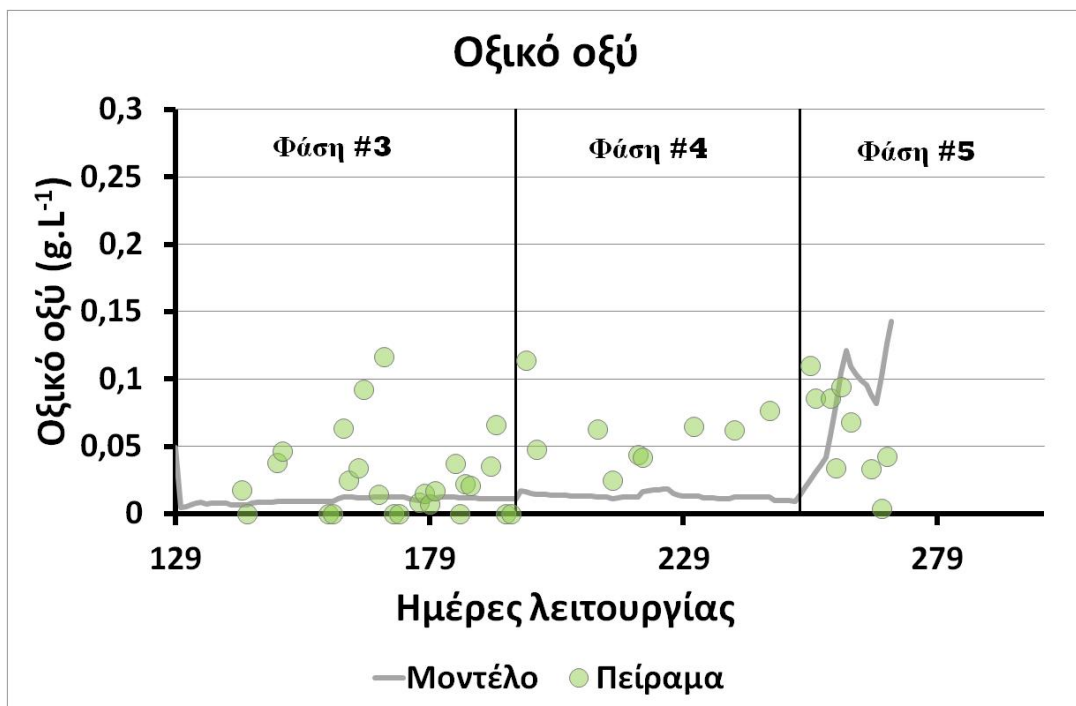
Στο συγκεκριμένο μοντέλο, ο αντιδραστήρας αντιμετωπίζεται σαν συνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης (CSTR) και έτσι υπολογίστηκαν οι μέσες τιμές των παραμέτρων στα τέσσερα διαμερίσματα του αντιδραστήρα για τις ημέρες λειτουργίας στις οποίες πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και επιχειρήθηκε η προσομοίωση του μοντέλου σε αυτές τις τιμές. Στα διαγράμματα δίνονται οι μέσες τιμές των μετρήσεων των pH, VSS, COD, VFAs και της παραγωγικότητας του βιοαερίου σε σύγκριση με την πρόβλεψη του μοντέλου για κάθε μία από τις συγκεκριμένες παραμέτρους.



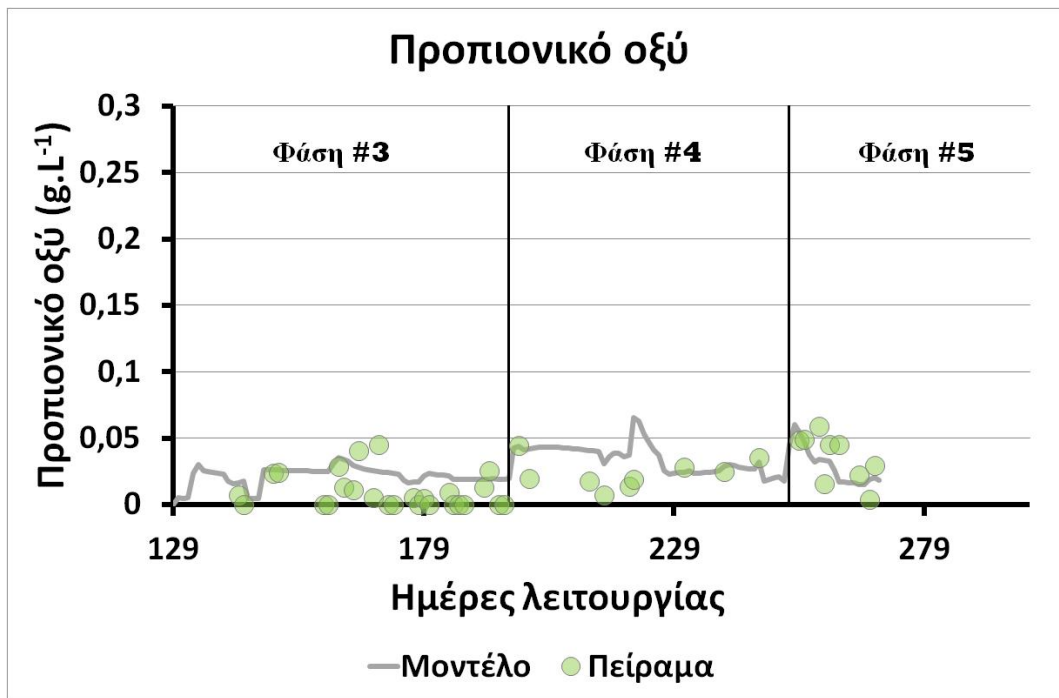
5- 20: Διάγραμμα πειραματικού και προβλεπόμενου pH από το ADM1



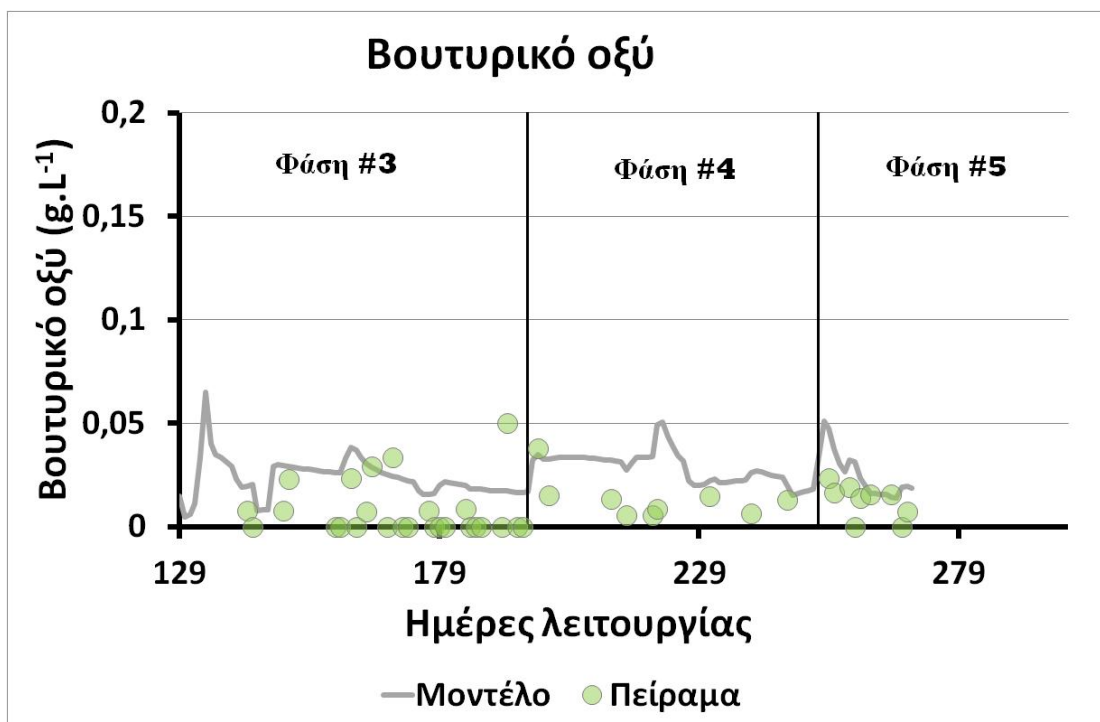
5-21: Διάγραμμα πειραματικών και προβλεπόμενων πτητικών αιωρούμενων στερεών από το ADM1



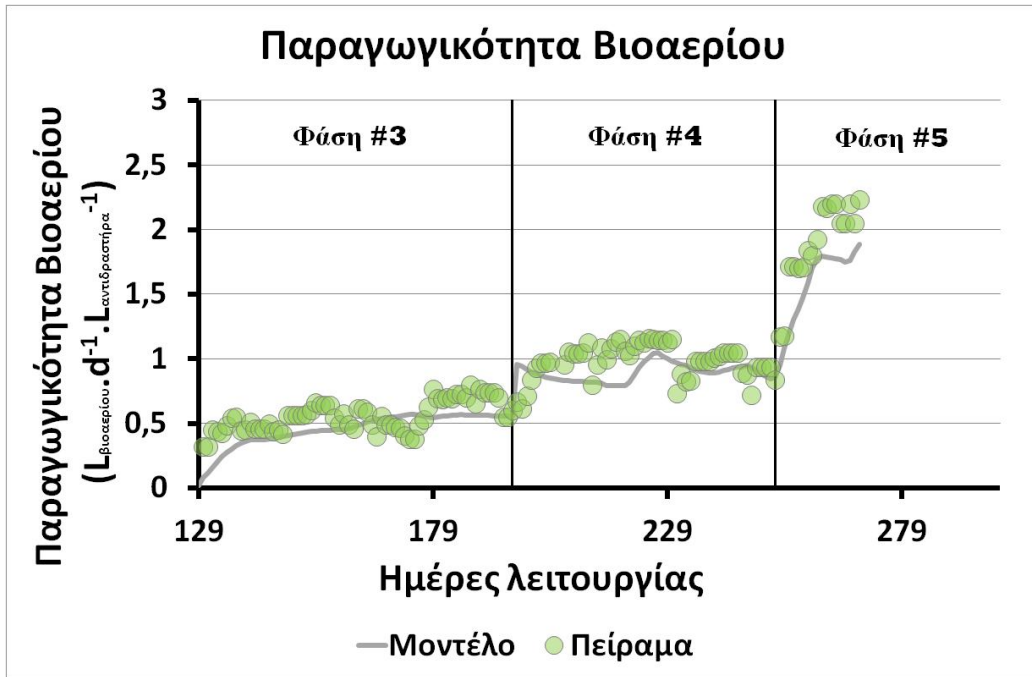
5-22: Διάγραμμα πειραματικής και προβλεπόμενης συγκέντρωσης οξικού οξέος από το ADM1



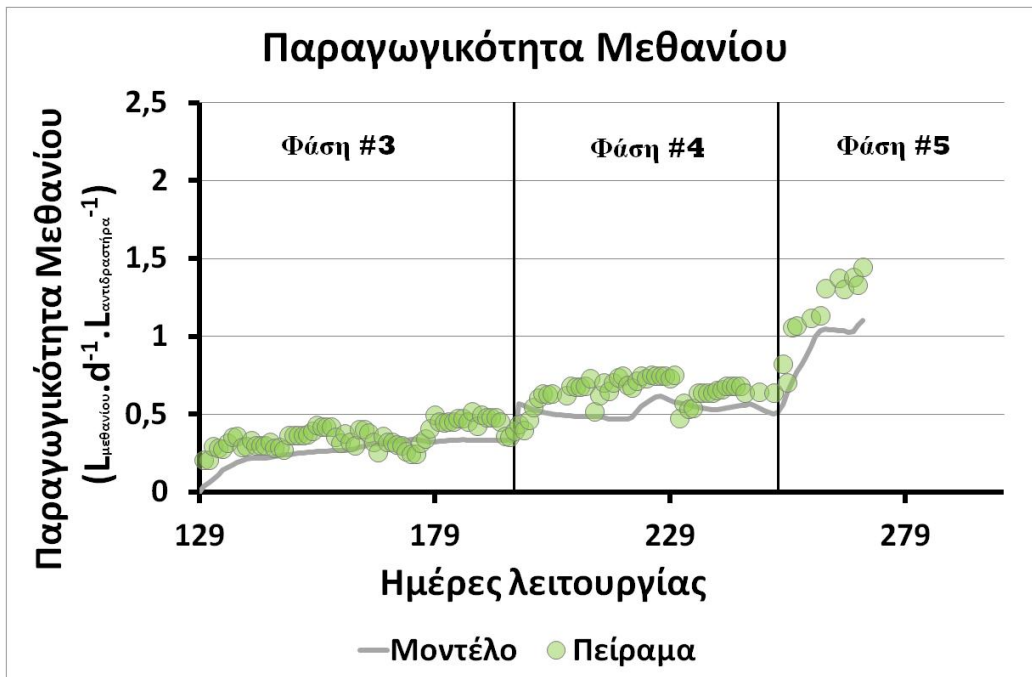
5-23: Διάγραμμα πειραματικής και προβλεπόμενης συγκέντρωσης προπιονικού οξέος από το ADM1



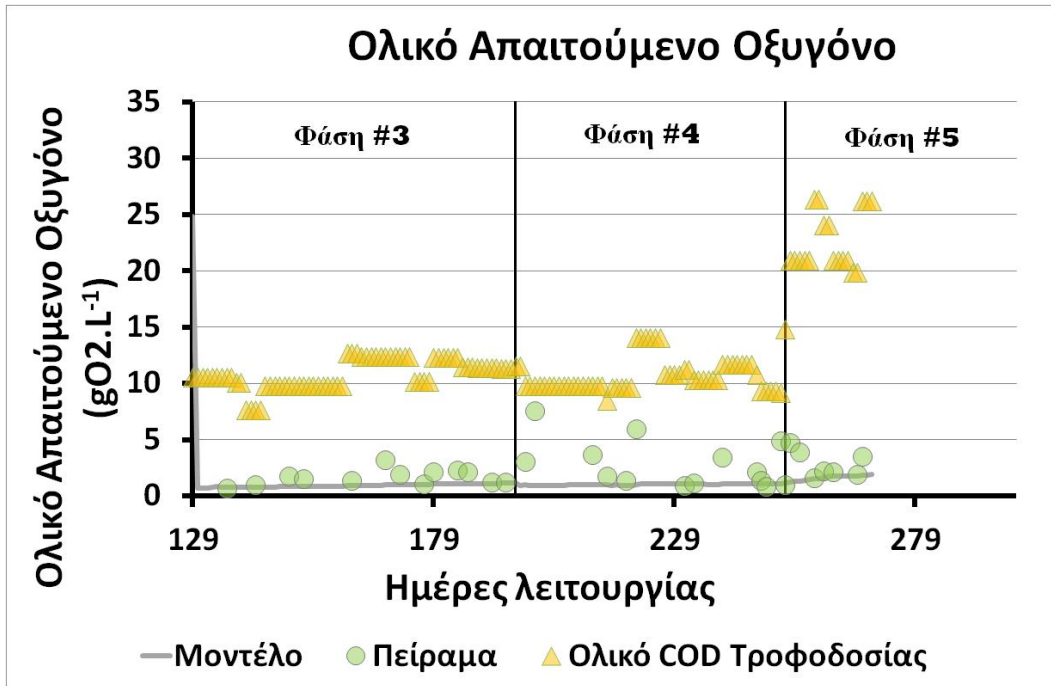
5-24: Διάγραμμα πειραματικής και προβλεπόμενης συγκέντρωσης βουτυρικού οξέος από το ADM1



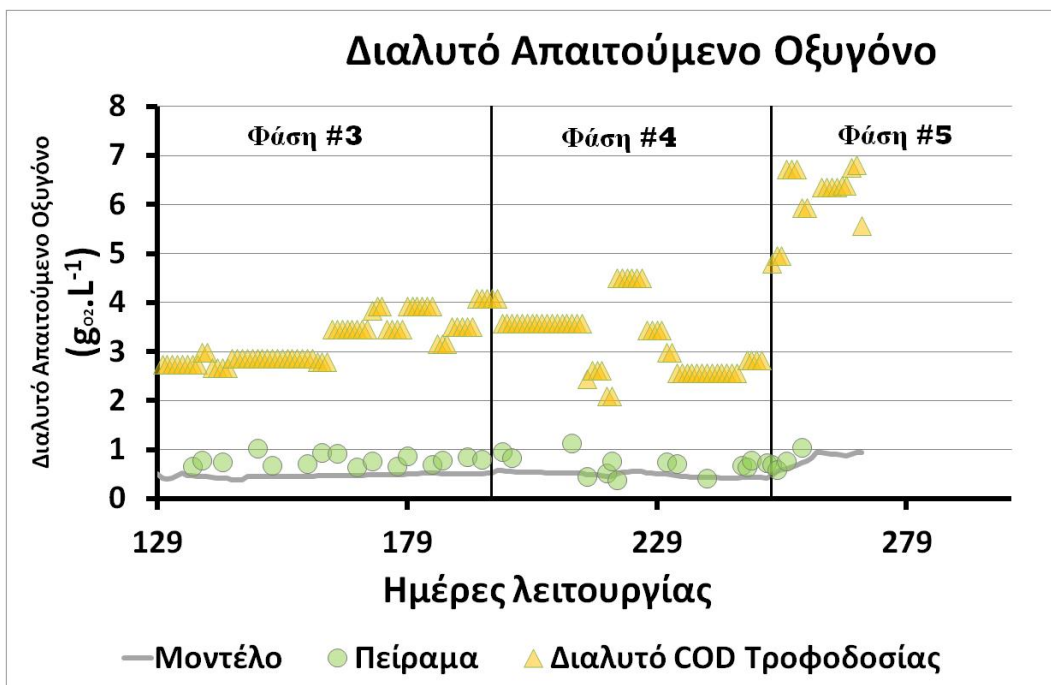
5- 25: Διάγραμμα πειραματικής και προβλεπόμενης παραγωγικότητας βιοαερίου από το ADM1



5- 26: Διάγραμμα πειραματικής και προβλεπόμενης παραγωγικότητας μεθανίου από το ADM1



5- 27: Διάγραμμα πειραματικής και προβλεπόμενης συγκέντρωσης ολικού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου από το ADM1



5- 28: Διάγραμμα πειραματικής και προβλεπόμενης συγκέντρωσης διαλυτού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου από το ADM1

Από τα δεδομένα των παραπάνω διαγραμμάτων προκύπτει ότι το μοντέλο έχει την ικανότητα να προσομοιώσει αρκετά ικανοποιητικά τη συμπεριφορά του pH στο εσωτερικό των τεσσάρων διαμερισμάτων του PABR (Διάγραμμα 5-20) καθώς και τις διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των τριών VFAs, οξικού (Διάγραμμα 5-22) , προπιονικού (Διάγραμμα 5-23) και βουτυρικού οξέος (Διάγραμμα 5-24). Το ίδιο συμβαίνει και για τις συγκεντρώσεις του ολικού και διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Διαγράμματα 5-27 και 5-28 αντίστοιχα) όπως και για τις παραγωγικότητες βιοαερίου και μεθανίου (Διαγράμματα 5-25 και 5-26 αντίστοιχα)

Τέλος η παράμετρος t_{res_x} υπολογίστηκε από το μοντέλο ίση με $174,3 \pm 7,3$ days κατά μέσο όρο στις τρεις πειραματικές φάσεις. Η παράμετρος αυτή εκφράζει τη διαφορά μεταξύ του χρόνου παραμονής των στερεών (SRT) και του υδραυλικού χρόνου παραμονής (HRT). Έτσι λοιπόν καθίσταται δυνατό να υπολογιστεί ο χρόνος παραμονής των στερεών για τις τρεις αυτές πειραματικές φάσεις. Οι τιμές του SRT για αυτές δίνονται στον παρακάτω πίνακα

Πειραματική Φάση	HRT (ημέρες)	SRT (ημέρες)
3	8,7	183
4	5	179,3
5	5	179,3

5- 6: Πίνακας χρόνου παραμονής στερεών

6

Συμπεράσματα

Η εκμετάλλευση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης με σκοπό την παραγωγή ενέργειας στη μορφή καυσίμου βιοαερίου και εδαφοβελτιωτικού από το χωνεμένο υπόστρωμα είναι μια διαδικασία διαδεδομένη τα τελευταία χρόνια. Ωστόσο υπάρχουν παράμετροι που χρήζουν βελτιστοποίησης με σκοπό την όλο και πιο αποτελεσματική αξιοποίηση της συγκεκριμένης διεργασίας.

Όντας ένα θέμα που μελετάται τα τελευταία χρόνια, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για τη παραγωγή βιοαερίου σε εργαστηριακής κλίμακας PABR αλλά και σε πιλοτική κλίμακα, μελετώντας ως υπόστρωμα ληγμένες βρεφικές κρέμες αλλά και κτηνοτροφικά απόβλητα και απόβλητα τυροκομείου. Επιπλέον έχει πραγματοποιηθεί μελέτη μέσω πειραμάτων κατανομής χρόνου παραμονής για την εύρεση των υδραυλικών χαρακτηριστικών σε PABR εργαστηριακής και πιλοτικής κλίμακας.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, μελετήθηκε η δυνατότητα παραγωγής βιοαερίου από ζυμώσιμα οικιακά απορρίμματα. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε πειραματική μελέτη για την εύρεση βέλτιστων συνθηκών σε 5 φάσεις λειτουργίας μεταβάλλοντας κάθε φορά κάποια πειραματική παράμετρο. Ταυτόχρονα γίνεται και έλεγχος της ευελιξίας του αντιδραστήρα με τις απότομες αλλαγές των παραμέτρων και τον έλεγχο απόκρισης του αντιδραστήρα σε αυτές. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αυτών, ο PABR επαλήθευσε το γεγονός ότι εμφανίζει πολλαπλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους συμβατικούς χωνευτήρες CSTR αν και βρίσκεται ακόμα σε πειραματικό στάδιο. Η ικανότητα του να επεξεργάζεται απόβλητα με μεγάλο οργανικό φορτίο σε εξαιρετικά χαμηλούς χρόνους παραμονής για δεδομένα αναερόβιας χώνευσης (έως και 5 ημέρες στην παρούσα διπλωματική εργασία) τον καθιστά έναν πολύ αποτελεσματικό αντιδραστήρα. Επιπλέον ο PABR λόγω της ευελιξίας που εμφανίζει με τον έλεγχο της συχνότητας εναλλαγής του διαμερίσματος τροφοδοσίας, επιτρέπει την αποτελεσματική επεξεργασία μιας πληθώρας τύπων αποβλήτων χωρίς την ανάγκη επανεκκίνησης του κάθε φορά που αλλάζει κάποιο χαρακτηριστικό τους ή ακόμα και αν αλλάζει το ίδιο το απόβλητο.

Στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε PABR πιλοτικής κλίμακας με ωφέλιμο όγκο 80L στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν είναι η εναλλαγή των χρόνων παραμονής, η συγκέντρωση του αποβλήτου και η παρεμβολή ή μη σταδίου διαχωρισμού. Τα πειράματα διενεργήθηκαν σε 5 φάσεις λειτουργίας και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

	Ημέρες	Ημερομηνίες	Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής (ημέρες)	Μέσο ολικό COD τροφοδοσίας (mg/L)	Μέση απομάκρυνση tCOD %	Στάδιο Διαχωρισμού
Φάση 1	86	27/7/16 έως 20/10/16	12,2	7248	89,02	ναι
Φάση 2	43	21/10/16 έως 1/2/17	10	11691	93,46	ναι
Φάση 3	65	2/2/17 έως 10/4/17	8,7	10760	86,44	όχι
Φάση 4	57	10/4/17 έως 20/6/17	5	10896	81,08	όχι
Φάση 5	24	21/6/17 έως 14/7/17	5	22268	84,53	όχι

Πίνακας 6- 1: Συνολικός πίνακας ποσοστιαίας απομάκρυνσης

Για τον έλεγχο της ευελιξίας του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε μια σειρά απότομων αλλαγών:

- 1) **Αλλαγή τύπου του αποβλήτου:** πριν την εισαγωγή του μίγματος τροφοδοσίας με οικιακά υπολείμματα φαγητού, πραγματοποιούταν εισαγωγή κτηνοτροφικών αποβλήτων και αποβλήτων τυροκομείου. Η αλλαγή που εφαρμόστηκε ήταν απότομη (διακοπή τροφοδότησης με κτηνοτροφικά απόβλητα και έναρξη τροφοδότησης με οικιακά απορρίμματα) με σκοπό τον έλεγχο της ανταπόκρισης του αντιδραστήρα
- 2) **Αλλαγή χρόνων παραμονής:** Στον πίνακα 6-1 παρουσιάζονται όλες οι αλλαγές του υδραυλικού χρόνου παραγωγής που πραγματοποιήθηκαν στις διάφορες φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα
- 3) **Αλλαγή συγκέντρωσης COD στην τροφοδοσία:** Και πάλι μπορεί να παρατηρήσει κάποιος τις αλλαγές συγκέντρωσης του COD στα δεδομένα του πίνακα 6-2 στο μίγμα τροφοδοσίας

Η απόκριση του αντιδραστήρα σε όλες αυτές τις απότομες αλλαγές ήταν πολύ καλή. Σε όλες τις περιπτώσεις ο PABR λειτούργησε όπως ήταν αναμενόμενο είτε μετά από ένα μικρό διάστημα προσαρμογής είτε καμιά φορά και άμεσα.

Πιο αναλυτικά η απόκριση του αντιδραστήρα μπορεί να παρατηρηθεί και στα διαγράμματα του κεφαλαίου 5. Οι πιο έντονες μεταβολές που παρατηρούνται στα συγκεκριμένα διαγράμματα είναι:

- Στο διάγραμμα του pH (Διάγραμμα 5-1): Παρατηρείται μία πτώση του pH από την τιμή του 8 που επικρατούσε προηγουμένως σε μία τιμή που προσεγγίζει κατά μέσο όρο το 7. Η μεταβολή αυτή ενδεχομένως να οφείλεται στη φύση του μίγματος τροφοδοσίας (από κτηνοτροφικά απόβλητα σε οικιακά υπολείμματα φαγητού) λόγω της ύπαρξης περισσότερων όξινων συστατικών ή συστατικών που οξινίζουν ευκολότερα με την πάροδο των ημερών

- Στο διάγραμμα της αλκαλικότητας (Διάγραμμα 5-2): Εδώ παρατηρείται πτώση της τιμής της αλκαλικότητας κατά μια τάξη μεγέθους περίπου (από 10000 mg_{CaCO3}/L σε μια μέση τιμή κοντά στα 1000mg_{CaCO3}/L). Και πάλι αυτή η αλλαγή οφείλεται στην αλλαγή του τύπου του αποβλήτου καθώς όπως παρατηρείται σε βάθος χρόνου υπάρχει μια σταθεροποίηση της τιμής της αλκαλικότητας.
- Στα διαγράμματα TSS και VSS (Διαγράμματα 5-3 και 5-4): Όπως είναι αναμενόμενο παρατηρείται μια μεγάλη αύξηση των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών από την τρίτη φάση λειτουργίας και έπειτα. Αυτό συμβαίνει λόγω της διακοπής παρεμβολής σταδίου διαχωρισμού και εισαγωγής του μίγματος τροφοδοσίας με στερεά.

Ως προς την αποτελεσματικότητα του αντιδραστήρα , εξετάζονται δύο παράμετροι:

- α) η παραγωγή βιοαερίου στον αντιδραστήρα
- β) η ποσοστιαία απομάκρυνση COD στον αντιδραστήρα

Τα συνολικά δεδομένα για τις παραπάνω παραμέτρους συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

	Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά ημέρα (L/d)	Μέση παραγωγικότητα βιοαερίου (L·L _{αντιδραστήρα} ⁻¹ ·d ⁻¹)	Παραγωγή βιοαερίου ανά γραμμάριο FORBI (L/g)	Μέση απομάκρυνση tCOD %
Φάση 1	20,03	0,556	0,158	89,02
Φάση 2	30,94	0,402	0,108	93,46
Φάση 3	43,36	0,563	0,466	86,44
Φάση 4	74,45	0,946	0,500	81,08
Φάση 5	149,08	1,963	0,496	84,53

Πίνακας 6-2: Συνολικός πίνακας παραγωγής και παραγωγικότητας βιοαερίου για όλες τις φάσεις λειτουργίας

Από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα είναι φανερό πως όσον αφορά την παραγωγή του βιοαερίου, η 3^η, 4^η, και 5^η φάση εμφανίζουν τη μέγιστη αποδοτικότητα. Συγκεκριμένα ιδιαίτερα στις δυο τελευταίες φάσεις λειτουργίας η παραγωγή βιοαερίου ανά γραμμάριο FORBI αλλά και η ημερήσια παραγωγή βιοαερίου εμφανίζουν μέγιστο. Αξίζει μάλιστα να σημειωθεί πως αυτό συμβαίνει με υδραυλικό χρόνο παραμονής μόλις 5 ημέρες.

Ωστόσο στις πρώτες δύο φάσεις λειτουργίας παρατηρείται ότι η ποσοστιαία απομάκρυνση COD είναι υψηλότερη σε σχέση με τις υπόλοιπες τρεις φάσεις. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στη μεγαλύτερη ευκολία που παρουσιάζουν οι μικροοργανισμοί να χωνεύσουν το απόβλητο χωρίς την παρουσία των στερεών. Η ύπαρξη των στερεών δημιουργεί μια επιπλέον αντίσταση στην αναερόβια χώνευση

καθώς τα χωνεύσιμα συστατικά πρέπει να διαχυθούν στο υγρό και στη συνέχεια να μεταβολιστούν από τους μικροοργανισμούς

Συνοψίζοντας, ως αποτελεσματικότερη φάση λειτουργίας κρίνεται η πέμπτη φάση καθώς εμφανίζει επαρκή απομάκρυνση και ταυτόχρονα πολύ μεγάλη παραγωγή βιοαερίου (περίπου 150 λίτρα ανά ημέρα). Ωστόσο αν ο πρωταρχικός στόχος της αναερόβιας χώνευσης είναι η απομάκρυνση του COD του αποβλήτου, τότε ενδεχομένως να συμφέρει περισσότερο να προηγείται ένα στάδιο διαχωρισμού στερεών πριν την εισαγωγή του αποβλήτου στον αντιδραστήρα. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι με την ύπαρξη του σταδίου διαχωρισμού θα υπάρχει πάντα ένα κλάσμα στερεών το οποίο μάλιστα θα είναι και συμπυκνωμένο απόβλητο. Επομένως στην περίπτωση επιλογής αυτής της διαδικασίας κρίνεται απαραίτητος ο συνδυασμός της με κάποια διεργασία κομποστοποίησης με σκοπό την αξιοποίηση και του στερεού κλάσματος του αποβλήτου.

Τέλος παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο ADM1 που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση των τριών τελευταίων πειραματικών κύκλων μπορεί να προβλέψει με ικανοποιητική ακρίβεια τη συμπεριφορά των διαφόρων παραμέτρων όπως pH, VSS, χημικά απαιτούμενο οξυγόνο και παραγωγικότητα βιοαερίου και μεθανίου

7

Βιβλιογραφία

- Acceleratio*. (2015). Retrieved from <http://www.acceleratio.eu/>
- Agroenergy S.A.* (n.d.). Retrieved from <https://www.agroenergy.gr/categories/%CE%AD%CF%81%CE%B3%CE%B1-%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%B1%CE%B5%CF%81%CE%AF%CE%BF%CF%85>
- American Biogas Council. (2015). *americanbiogascouncil.org*. Retrieved from https://www.americanbiogascouncil.org/biogas_questions.asp
- ASAE. (2003). *Manure Production and Characteristics*. American Society of Agricultural Engineers.
- Bitton, G. (2005). *Wastewater Microbiology, Third Edition*.
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Eaton, A. D. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.
- European Biogas Association. (2014). *european-biogas.eu*. Retrieved from <http://european-biogas.eu/>
- European Commission. (2017). *Optimal use of biogas from waste streams- an assessment of the potential of biogas from digestion in the EU beyond 2020*.
- Gallert, W. J. (1997). Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: effect of ammonia on glucose degradation and methane production. *Applied Microbiology and Biotechnology* .
- Gerardi, M. H. (2003). *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. John Wiley & Sons.
- Helen Williams, F. W. (2011). *Reasons for Household food waste with special attention to packaging*. Oslo: Etsevier.
- International Energy Agency. (2014). *www.iea.org*.
- Lettinga. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie van leeuwenhoek* .
- OECD. (2008). *Material Resources, Productivity and the Environment*. OECD.
- Sachs, J. (2015). *The age of Sustainable Development*. Columbia University Press.
- Sallis, P. (2011). Effect of hydraulic retention time on up-flow anaerobic stage reactor performance at constant loading in the presence of antibiotic tylosin. *Braz. J. Chem. Eng. vol.28* , no. 1.
- Seghezzi et al., L. (1998). *The effect of sludge discharges and upflow velocity on the removal of suspended solids in a UASB reactor treating settled sewage at moderate temperatures*.
- Stepnowski, S. K. (2008). Determination of Volatile Fatty Acids in Environmental Aqueous Samples.
- Sustainable Europe Resource Institute. (2015). *material flows database*. Retrieved from <https://sustainableelectronics.org/>
- Waste4think. (2017). *Moving towards Life Cycle Thinking by integrating Advanced Waste Management Systems*. Retrieved from http://cordis.europa.eu/project/rcn/203385_en.html
- World Bank. (2015). *World Banks data indicators*. Retrieved from http://www.google.com/publicdata/explore?ds=d5bncppjof8f9_

- Άρθρο 24. (2013). *Συντελεστές απόσβεσης πάγιων στοιχείων*. Αθήνα: Ν. 4172/2013.
- Γενική Διεύθυνση Ενέργειας και Μεταφορών. (2010). *ΟΔΗΓΟΣ Συστημάτων Συμπαράγωγης Ηλεκτρισμού & Θερμότητας*. Ευρωπαϊκή Επιτροπή.
- Δήμος Χαλανδρίου. (2016). *Δήμος Χαλανδρίου- Επίσημος Διαδουκτιακός Τόπος*. Retrieved from <http://www.halandri.gr/default.aspx?lang=el-GR&page=386&newsid=5785>
- Ελληνικός Κώδικας Γεωργικής Πρακτικής. (2005).
- Ευρωπαϊκή Επιτροπή. (2010). *Η κυκλική οικονομία: Συνδέοντας, δημιουργώντας και διατηρώντας την αξία*. Υπηρεσία Εκδόσεων.
- Καλιαμπάκος, Δ. (2013). *Τεχνική βοήθεια στο Δήμο Μετσόβου για τη δημιουργία μονάδας ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας*. Αθήνα: Μετσόβιο Κέντρο Διεπιστημονικής Έρευνας (ΜΕ.Κ.Δ.Ε.).
- Καλιαμπάκος, Δ., & Δαμίγος, Δ. (2008). *Χρηματοοικονομική και Κοινωνικοοικονομική Αξιολόγηση Επενδύσεων*. Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ.
- Κάλφας, Χ. (2007). *Παραγωγή βιοαερίου από αναερόβια χώνευση προεπεξεργασμένου και μη ελαιοπολτού*. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών. Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
- Κανέλλος, Γ. (2017). *Αξιοποίηση προδιαλεγμένων στην πηγή οικιακών βιοαποβλήτων για την παραγωγή ηλεκτρισμού σε μικροβιακό κελί καυσίμου δύο θαλάμων (MFC)*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
- Κοψαχείλης, Α. (2009). *Αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ένα περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR) και κλασματοποίηση των εκροών*. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Βιολογίας και Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
- Λυμπεράτος, Γ. (2014). *Αναερόβια χώνευση-Κομποστοποίηση Απαραίτητος συνδυασμός για ολοκληρωμένη ενεργειακή αξιοποίηση οργανικών αποβλήτων*.
- Μαθιουδάκης, Δ. (2016). *Αναερόβια Χώνευση σε πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Χωνευτήρα με Ανακλαστήρες (PABR)-Μελέτη περίπτωσης εγκατάστασης μονάδας βιοαερίου στην περιοχή του Δ. Μετσόβου*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
- Παπαγιάννης, Π. (2015). *Μέθοδοι διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων και εντοπισμός τους στον Ευρωπαϊκό Χώρο*. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Παπαδόπουλος, Α. (2002). *Οικονομική Ανάλυση Ενεργειακών Συστημάτων*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις ΑΠΘ.
- Παπαδοπούλου, Κ., Λύτρας, Χ., Νιάκας, Σ., Μελανίτου, Ε., Παπανικόλα, Κ., Λύτρας, Γ., et al. (2017). *Παραγωγή και αξιοποίηση προϊόντος βιομάζας από οικιακά ζυμώσιμα απόβλητα*. Θεσσαλονίκη: 11ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής.
- Ρογκάκου. (2012). *Αξιοποίηση Βιοαερίου για Παραγωγή Ενέργειας και Δυνατότητα Ανατροφοδότησης στο Δίκτυο του Φυσικού Αερίου*. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Σεϊντής, Γ. (2015). *Υδραυλικά Χαρακτηριστικά και Κλιμάκωση Μεγέθους Περιοδικού Αναερόβιου Αντιδραστήρα με Ανακλαστήρες (PABR)*. Αθήνα.
- Σιούλας, Κ. (2008). *Εγχειρίδιο βιοαερίου*. Biogas for Eastern Europe.
- Σκιαδάς, Ι. (1998). *Περιοδικός Αναερόβιος Χωνευτήρας εναλλασσόμενης καθοδικής και ανοδικής ροής*. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

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

8 Παράρτημα

Στο παρόν παράρτημα δίνονται οι πίνακες δομής του μοντέλου αναερόβιας χώνευσης ADM1

Συστατικό	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Ρυθμός (ρ _i , KgCOD m ⁻³ d ⁻¹)
Διεργασία	S _{na}	S _{na}	S _{fa}	S _{na}	S _{na}	S _{hna}	S _{hu}	S _{mpo}	S _{pro}	S _{ac}	S _{ac}	S _{h1}	S _{h4}	S _{ca2}	S _{hna3}	
1 Υδρόλυση στερεών																$k_{d1} \cdot X_{c1}$
2 Υδρόλυση υδατ/κών	1															$K_{hd1} \cdot X_{c1}$
3 Υδρόλυση πρωτ.		1														$K_{hd2} \cdot X_{c2}$
4 Υδρόλυση λιπιδίων	1-f _{na,1}		f _{na,1}													$K_{hd3} \cdot X_{c3}$
5 Κατανάλωση σακχάρων	-1						(1-Y _{na})*f _{na,1}		(1-Y _{na})*f _{pro,1}		(1-Y _{na})*f _{ac,1}	(1-Y _{na})*f _{h1,1}				$k_{m,1} \cdot \frac{S_{na}}{K_d + S_{na}} \cdot X_{na} \cdot I_1$
6 Κατανάλωση αμινοξέων		-1			(1-Y _{na})*f _{na,2}		(1-Y _{na})*f _{na,2}		(1-Y _{na})*f _{pro,2}		(1-Y _{na})*f _{ac,2}	(1-Y _{na})*f _{h2,2}				$k_{m,2} \cdot \frac{S_{na}}{K_d + S_{na}} \cdot X_{na} \cdot I_1$
7 Κατανάλωση LCFA			-1								(1-Y _{na})*0.7	(1-Y _{na})*0.3				$k_{m,3} \cdot \frac{S_{na}}{K_d + S_{na}} \cdot X_{na} \cdot I_2$
8 Κατανάλωση βαλερικού					-1		(1-Y _{ca})*0.54		(1-Y _{ca})*0.54		(1-Y _{ca})*0.31	(1-Y _{ca})*0.15				$k_{m,4} \cdot \frac{(S_{na} + S_{hna})}{K_d + (S_{na} + S_{hna})} \cdot X_{ca} \cdot \frac{1}{1 + (S_{na} + S_{hna}) / (S_{na} + S_{hna})} \cdot I_1$
9 Κατανάλωση βουτυρικού							-1		(1-Y _{ca})*0.8		(1-Y _{ca})*0.2					$k_{m,4} \cdot \frac{(S_{na} + S_{hna})}{K_d + (S_{na} + S_{hna})} \cdot X_{ca} \cdot \frac{1}{1 + (S_{na} + S_{hna}) / (S_{na} + S_{hna})} \cdot I_1$
10 Κατανάλωση Προπιονικού								-1	(1-Y _{pro})*0.57		(1-Y _{pro})*0.43					$k_{m,pro} \cdot \frac{(S_{pro} + S_{hpro})}{K_d + (S_{pro} + S_{hpro})} \cdot X_{pro} \cdot I_2$
11 Κατανάλωση οξικού											-1		(1-Y _{ac})			$k_{m,ac} \cdot \frac{(S_{ac} + S_{hac})}{K_d + (S_{ac} + S_{hac})} \cdot X_{ac} \cdot I_3$
12 Κατανάλωση υδρογόνου												-1	(1-Y _{h2})			$k_{m,h2} \cdot \frac{S_{h2}}{K_d + S_{h2}} \cdot X_{h2} \cdot I_4$
13 Θάνατος των X _{na}																$K_{dec,na} \cdot X_{na}$
14 Θάνατος των X _{na}																$K_{dec,na} \cdot X_{na}$
15 Θάνατος των X _{na}																$K_{dec,na} \cdot X_{na}$
16 Θάνατος των X _{ca}																$K_{dec,ca} \cdot X_{ca}$
17 Θάνατος των X _{pro}																$K_{dec,pro} \cdot X_{pro}$
18 Θάνατος των X _{ac}																$K_{dec,ac} \cdot X_{ac}$
19 Θάνατος των X _{h2}																$K_{dec,h2} \cdot X_{h2}$
A4 Βαλερικό οξύ-βάση				1	-1											$K_{A,B1} (S_{ca} \cdot S_{H} - K_{A,B1} S_{hna})$
A5 Βουτυρικό οξύ-βάση						1	-1									$K_{A,B2} (S_{ca} \cdot S_{H} - K_{A,B2} S_{hna})$
A6 Προπιον. οξύ-βάση								1	-1							$K_{A,B3} (S_{pro} \cdot S_{H} - K_{A,B3} S_{hpro})$
A7 Οξικό οξύ-βάση										1	-1					$K_{A,B4} (S_{ac} \cdot S_{H} - K_{A,B4} S_{hac})$
A10 Ανόργ. C οξύ-βάση													1	-1		$K_{A,B5} (S_{h2} \cdot S_{H} - K_{A,B5} S_{h2})$

8- 1: Πίνακας δομής #1 του μοντέλου ADM1

Ευστατικά →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Ρυθμός (ρ _i , KgCOD m ⁻³ d ⁻¹)	
Διεργασία	S _{ca}	S _{ca}	S _{fa}	S _{ca}	S _{ca}	S _{hca}	S _{ha}	S _{ca}	S _{ca}	S _{ca}	S _{ca}	S _{ca}	S _{ca}	S _{ca}	S _{ca}		
1 Υδρόλυση στερεών																$k_{d1} \cdot X_{c1}$	
2 Υδρόλυση υδατ/κών	1															$K_{hyd,ca} \cdot X_{ca}$	
3 Υδρόλυση πρωτ.		1														$K_{hyd,pr} \cdot X_{pr}$	
4 Υδρόλυση λιπιδίων	1 - f _{h,li}		f _{h,li}													$K_{hyd,li} \cdot X_{li}$	
5 Κατανάλωση σακχαρών	-1					(1-Y _{su})*f _{su,ca}	(1-Y _{su})*f _{su,pr}	(1-Y _{su})*f _{su,ca}	(1-Y _{su})*f _{su,pr}	(1-Y _{su})*f _{su,ca}	(1-Y _{su})*f _{su,pr}					$-\sum_{i=1-13,16-30} C_i V_{i,5}$	$k_{m,ca} \cdot \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_1$
6 Κατανάλωση αμινοξέων		-1			(1-Y _{aa})*f _{aa,ca}	(1-Y _{aa})*f _{aa,ca}	(1-Y _{aa})*f _{aa,ca}	(1-Y _{aa})*f _{aa,ca}	(1-Y _{aa})*f _{aa,ca}	(1-Y _{aa})*f _{aa,ca}	(1-Y _{aa})*f _{aa,ca}					$-\sum_{i=1-13,16-30} C_i V_{i,6}$	$k_{m,ca} \cdot \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} \cdot X_{su} \cdot I_1$
7 Κατανάλωση LCFA			-1								(1-Y _{la})*0.7	(1-Y _{la})*0.3				$k_{m,ca} \cdot \frac{S_{la}}{K_s + S_{la}} \cdot X_{su} \cdot I_2$	
8 Κατανάλωση βαλερικού					-1				(1-Y _{ca})*0.54	(1-Y _{ca})*0.31	(1-Y _{ca})*0.15					$k_{m,ca} \cdot \frac{(S_{va} + S_{hva})}{K_s + (S_{va} + S_{hva})} \cdot X_{ca} \cdot \frac{1}{1 + (S_{ha} + S_{hha}) / (S_{va} + S_{hva})} \cdot I_2$	
9 Κατανάλωση βουτυρικού							-1		(1-Y _{ca})*0.8	(1-Y _{ca})*0.8	(1-Y _{ca})*0.2					$k_{m,ca} \cdot \frac{(S_{ba} + S_{hba})}{K_s + (S_{ba} + S_{hba})} \cdot X_{ca} \cdot \frac{1}{1 + (S_{va} + S_{hva}) / (S_{ba} + S_{hba})} \cdot I_2$	
10 Κατανάλωση Προπιονικού									-1	(1-Y _{pro})*0.57	(1-Y _{pro})*0.43					$-\sum_{i=1-13,16-30} C_i V_{i,10}$	$k_{m,pro} \cdot \frac{(S_{pro} + S_{hpro})}{K_s + (S_{pro} + S_{hpro})} \cdot X_{pro} \cdot I_2$
11 Κατανάλωση οξικού											-1		(1-Y _{ac})			$-\sum_{i=1-13,16-30} C_i V_{i,11}$	$k_{m,ac} \cdot \frac{(S_{ac} + S_{hac})}{K_s + (S_{ac} + S_{hac})} \cdot X_{ac} \cdot I_3$
12 Κατανάλωση υδρογόνου													-1	(1-Y _{h2})		$-\sum_{i=1-13,16-30} C_i V_{i,12}$	$k_{m,h2} \cdot \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} \cdot X_{h2} \cdot I_4$
13 Θάνατος των X _m																$-\sum_{i=16-27-29} C_i V_{i,13}$	$K_{dec,Xm} \cdot X_{su}$
14 Θάνατος των X _{la}																$-\sum_{i=16-27-29} C_i V_{i,14}$	$K_{dec,Xla} \cdot X_{ca}$
15 Θάνατος των X _{ca}																$-\sum_{i=16-27-29} C_i V_{i,15}$	$K_{dec,Xca} \cdot X_{ca}$
16 Θάνατος των X _{ca}																$-\sum_{i=16-27-29} C_i V_{i,16}$	$K_{dec,Xc4} \cdot X_{c4}$
17 Θάνατος των X _{pro}																$-\sum_{i=16-27-29} C_i V_{i,17}$	$K_{dec,Xpro} \cdot X_{pro}$
18 Θάνατος των X _{ac}																$-\sum_{i=16-27-29} C_i V_{i,18}$	$K_{dec,Xac} \cdot X_{ac}$
19 Θάνατος των X _{h2}																$-\sum_{i=16-27-29} C_i V_{i,19}$	$K_{dec,Xh2} \cdot X_{h2}$
A4 Βαλερικό οξύ-βάση				1	-1											$K_{A,B,ca} (S_{ca} \cdot S_{pr} - K_{A,B,ca} S_{hca})$	
A5 Βουτυρικό οξύ-βάση						1	-1									$K_{A,B,ca} (S_{ba} \cdot S_{pr} - K_{A,B,ca} S_{hba})$	
A6 Προπιον οξύ-βάση								1	-1							$K_{A,B,ca} (S_{pro} \cdot S_{pr} - K_{A,B,ca} S_{hpro})$	
A7 Οξικό οξύ-βάση										1	-1					$K_{A,B,ca} (S_{ac} \cdot S_{pr} - K_{A,B,ca} S_{hac})$	
A10 Ανόργ. C οξύ-βάση														1	-1	$K_{A,B,C} (S_{ca} \cdot S_{pr} - K_{A,B,C} S_{hca})$	
	Μονοσακχαρί ες (KgCOD m ⁻³)	Αμινοξέα (KgCOD m ⁻³)	Λιπαρά οξέα (KgCOD m ⁻³)	Βαλερικό οξύ (KgCOD m ⁻³)	Βαλερικό (KgCOD m ⁻³)	Βουτυρικό οξύ (KgCOD m ⁻³)	Βουτυρικό (KgCOD m ⁻³)	Προπιονικό οξύ (KgCOD m ⁻³)	Προπιονικό (KgCOD m ⁻³)	Οξικό οξύ (KgCOD m ⁻³)	Οξικό (KgCOD m ⁻³)	Διαμεταλλμένο H ₂ (KgCOD m ⁻³)	Διαμετ. CH ₄ (KgCOD m ⁻³)	Διαμετ. CO ₂ (KgCOD m ⁻³)	Υδατανόργανα Cα (Kg mol C m ⁻³)	Συντελεστές Παρεμπόδισης I ₁ = I _{pr, bic} + I _{pr, ha} I ₂ = I _{pr, bac} + I _{pr, im} + I _{pr, im} + I _{pr, im} + I _{pr, im} + I _{pr, im} I ₃ = I _{pr, bac} + I _{pr, im} + I _{pr, im} + I _{pr, im} + I _{pr, im} I ₄ = I _{pr, h2} + I _{pr, ha}	

8- 2: Πίνακας δομής #2 του μοντέλου ADM1