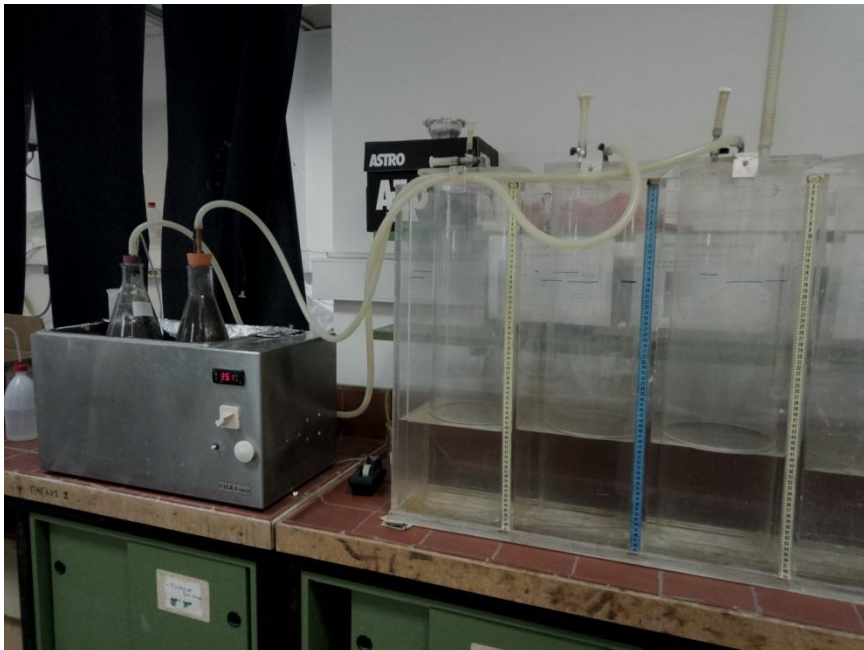




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΚΙΝΗΣΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΩΝ ΧΩΝΕΥΤΩΝ ΙΛΥΟΣ ΣΕ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ



Διπλωματική Εργασία

Εμμανουέλα Τριανταφυλλοπούλου

Επιβλέπων καθηγητής: Μαμάης Δανιήλ

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΚΙΝΗΣΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΩΝ
ΧΩΝΕΥΤΩΝ ΙΛΥΟΣ ΣΕ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ**

Διπλωματική Εργασία

Εμμανουέλα Τριανταφυλλοπούλου

Επιβλέπων καθηγητής: Μαμάης Δανιήλ

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018

Ευχαριστίες

Η ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας σηματοδοτεί και το τέλος αυτού του κύκλου σπουδών μου στη Σχολή Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Κλείνοντας ένα από τα σημαντικότερα κεφάλαια της ζωής μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Δανιήλ Μαμάη για την ανάθεση και την επίβλεψη της εργασίας μου. Η καθοδήγηση, οι γνώσεις και η εμπειρία του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας ήταν ιδιαίτερα σημαντικές.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω το κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε και για τον χρόνο που αφιέρωσε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μου.

Ιδιαίτερα ευγνώμων είμαι για τη βοήθεια που μου προσέφερε ο κ. Νικόλαος Κουρής στο σχεδιασμό και την πραγματοποίηση των πειραμάτων, χωρίς την οποία η πραγματοποίηση αυτής της εργασίας θα ήταν εξαιρετικά δύσκολη.

Θα ήθελα να εκφράσω επίσης την ευγνωμοσύνη μου στην κ. Κορνηλία Αντωνίου και τον κ. Γεράσιμο Φραγκισκάτο για την παραχώρηση των αποτελεσμάτων των VFAs.

Η ολοκλήρωση της εργασίας θα ήταν δύσκολη έως αδύνατη χωρίς την ανεκτίμητη υποστήριξη και βοήθεια φίλων και συμφοιτητών μου. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δημήτρη, τη Δέσποινα και τη Μαρία για την ιδιαίτερη συντροφιά και τη στήριξη τους κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη συμπαράσταση, τη κατανόηση, την υπομονή τους και υλική και ηθική στήριξη τους αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

Νιώθω, τέλος, την ανάγκη να ευχαριστήσω, τους υπόλοιπους φοιτητές και το προσωπικό του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας για την άσπογη συνεργασία μας και τη βοήθειά τους σε όποιο πρόβλημα παρουσιάστηκε.

Το Περιεχόμενο της ανά χείρας διπλωματικής εργασίας αποτελεί προϊόν δικής μου πνευματικής προσπάθειας. Η ενσωμάτωση σε αυτήν υλικού τρίτων, δημοσιευμένου ή μη, γίνεται με δόκιμη αναφορά στις πηγές, που δεν επιτρέπει ασάφειες ή παρερμηνείες.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η οποία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, είναι η αξιολόγηση διάφορων μεθόδων εκκίνησης των αναερόβιων χωνευτών ιλύος σε Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα για δύο διαφορετικές μεθόδους εκκίνησης, με τρία συστήματα αναερόβιας χώνευσης εργαστηριακής κλίμακας. Από τους τρεις χωνευτές, οι δύο ακολούθησαν την πρώτη μέθοδο ενώ ο τρίτος χωνευτής τη δεύτερη.

Η διάκριση των μεθόδων εκκίνησης έγκειται στην αρχική τροφοδοσία των συστημάτων. Για τη μεν πρώτη μέθοδο χρησιμοποιήθηκε μερικώς χωνευμένη ιλύς, ενώ για τη δεύτερη μείγμα παχυμένης πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος.

Ο πρώτος χωνευτής (D₁) αρχικά θερμάνθηκε και στη συνέχεια τροφοδοτήθηκε με χαμηλή αλλά σταδιακά αυξανόμενη οργανική φόρτιση. Ο δεύτερος χωνευτής (D₂) τροφοδοτήθηκε με χαμηλή βαθμιαία αυξανόμενη οργανική φόρτιση ταυτόχρονα με τον εγκλιματισμό του. Ο τρίτος χωνευτής (D₃) άρχισε να τροφοδοτείται μετά την σταθεροποίηση των λειτουργικών του παραμέτρων.

Βασικοί δείκτες για την καλή λειτουργία των χωνευτών είναι:

- ο λόγος VFAs/αλκαλικότητα, που δεν πρέπει να ξεπερνά το 0.4,
- η συγκέντρωση των VFAs, που σε όρους COD δεν πρέπει να ξεπερνά τα 500 mg/L
- η συγκέντρωση του διαλυτού COD στον χωνευτή, που καλό είναι να κυμαίνεται σε τιμές μικρότερες των 1500-2000 mg/L.
- η καταστροφή των VS, η οποία ενδείκνυται να κυμαίνεται κοντά στο 50%
- η παραγωγή του βιοαερίου, η οποία είναι καλό να σταθεροποιείται περί τα 0.20 m³/ (m³ χωνευτή – day).
- το pH, που πρέπει να είναι άνω του 7 ώστε να διασφαλίζεται ότι ο χωνευτής λειτουργεί υπό ελαφρώς βασικές συνθήκες.

Από την εκτέλεση των πειραμάτων προέκυψε ότι σε εργαστηριακό επίπεδο είναι δυνατή η εκκίνηση αναερόβιων χωνευτών και με τις δύο μεθόδους.

Στην πρώτη μέθοδο, η συμπεριφορά των δύο χωνευτών οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν είναι απαραίτητη η αναμονή για την έναρξη της τροφοδοσίας τους για την συγκεκριμένη περίπτωση αρχικής τροφοδοσίας. Πιο αναλυτικά, το γεγονός ότι ο δεύτερος χωνευτής (D₂) τροφοδοτήθηκε εξαρχής δεν οδήγησε σε επιπλέον προβλήματα κατά τη λειτουργία του, εφόσον η αρχική τροφοδοσία ήταν μερικώς χωνευμένη ιλύς που είχε μείνει σε συνθήκες περιβάλλοντος για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αντιθέτως, αποδεικνύεται ότι η χαμηλή οργανική φόρτιση σε αρχικό στάδιο συμβάλλει στην ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών με ταχύτερο ρυθμό.

Στη δεύτερη μέθοδο, η απόδοση του τρίτου χωνευτή (D₃) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η εκκίνηση ενός χωνευτή με μικτή ιλύ είναι εφικτή υπό συνεχή παρακολούθηση. Όμως, η επιτυχής αναερόβια χώνευση είναι πιο αβέβαιη εάν χρησιμοποιηθεί παχυμένη ιλύς χωρίς αραίωση. Σημαντική βελτίωση παρατηρείται στην περίπτωση κατά την οποία η αρχική συγκέντρωση στερεών μέσω αραίωσης διατηρείται κάτω από 2.5 % και οι συγκεντρώσεις του διαλυτού COD και των VFAs είναι μικρότερες των 2000 και 1000 mg/L αντίστοιχα. Επίσης, στην περίπτωση αυτή διαφαίνεται απαραίτητη η προσθήκη αλκαλικότητας για τη διατήρηση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 7.

Abstract

The startup of anaerobic digesters is a necessary step for all waste treatment operators. This thesis provides an experimental study for the startup of several mesophilic anaerobic digesters, with very low seeding to fully seeded conditions. The study was conducted at the Sanitary Engineering Laboratory of the School of Civil Engineering at the National Technical University of Athens.

Towards this scope, two different methods of startup were examined with the use of three digesters. The first two digesters, D₁ and D₂, followed the first method, where partially digested solids were used as seed. The third digester, D₃, followed the second method, where raw sludge, a mix of primary and waste activated sludge after thickening, was used as seed.

Accordingly, D₁ was originally brought to mesophilic temperatures and was consequently seeded with a low and steadily increasing feed. Seeding for D₂ started immediately as well as the adaptation of mesophilic state. For D₃, initial stabilization was necessary before starting seeding the digester.

It was proven that the basic factors for good digester function are:

- the VFAs to alkalinity ratio, that must not overcome 0.4.
- VFAs concentration needs to be kept under 500 mg/L
- digester COD concentration should not surpass 1500-2000 mg/L
- percent VS reduction needs to be kept at high levels (between 40 and 60%)
- digester biogas production needs to be maintained in appropriate levels 0.20 m³/ (m³ dig.– day)
- digester pH is recommended to remain over 7, as slightly basic conditions are important for acceptable digester operation.

Both methods were proven successful in implementation. The first method showed that, for partially digested solids that have remained under environmental conditions for a long time period, it is not crucial to wait for the stabilization of mesophilic conditions before seeding. The second method proved that startup of a mesophilic digester with raw sludge is possible under strict observation. The method is improved greatly if the starting seed is diluted with water in order that solid concentration is maintained under 2.5% and COD and VFAs concentrations do not surpass 2000 and 1000 mg/L accordingly. In addition to the above, rising the pH over 7 requires inserting external alkalinity to the digester system.

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αναερόβιας χώνευσης	7
Πίνακας 2.2: Παράμετροι λειτουργίας της αναερόβιας χώνευσης	13
Πίνακας 2.3: Αποδεκτό εύρος παραμέτρων λειτουργίας	13
Πίνακας 2.4: Βέλτιστο εύρος παραμέτρων λειτουργίας	14
Πίνακας 2.5: Θετικές και αναχαιτιστικές συγκεντρώσεις ουσιών για την αναερόβια χώνευση	22
Πίνακας 2.6: Καταστάσεις υπεύθυνες για τις διαταραχές και την αστάθεια των χωνευτών ...	29
Πίνακας 3.1: Φάσεις λειτουργίας ανά μέθοδο εκκίνησης.....	41
Πίνακας 3.2: Πρόγραμμα εργαστηριακών μετρήσεων	42
Πίνακας 4.1: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων πρώτης φάσης.....	51
Πίνακας 4.2: Στοιχεία τροφοδοσίας για τον χωνευτή D1	52
Πίνακας 4.3: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων D2	63
Πίνακας 4.4: Στοιχεία τροφοδοσίας D2 για τις διάφορες φάσεις λειτουργίας του.....	64
Πίνακας 4.5: Προσδιορισμός δόσεων όξινου ανθρακικού καλίου	76
Πίνακας 4.6: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων χωνευτή D3.....	77
Πίνακας 4.7: Προγραμματισμός φόρτισης 2 ^{ης} φάσης λειτουργίας του D3.....	77
Πίνακας 4.8: Στοιχεία τροφοδοσίας για το χωνευτή D3.....	78

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 4.1: pH για τη λειτουργία του D1.....	53
Διάγραμμα 4.2: Καταστροφή VS κατά τη λειτουργία του D1.....	55
Διάγραμμα 4.3: Παραχθέν βιοαέριο (προτυποποιημένο σε όρους m^3/m^3 χωνευτή* d) για τη λειτουργία του D1	56
Διάγραμμα 4.4: COD και VFAs σε όρους COD κατά τη λειτουργία του D1.....	58
Διάγραμμα 4.5: Λόγος VFAs / αλκαλικότητα (ολική, μερική και ενδιάμεση) κατά τη λειτουργία του D1	60
Διάγραμμα 4.6: Λόγος IA/PA για τον D1	62
Διάγραμμα 4.7: pH κατά τη λειτουργία του D2.....	65
Διάγραμμα 4.8: Καταστροφή VS κατά τη λειτουργία του D2.....	67
Διάγραμμα 4.9: Παραχθέν βιοαέριο (προτυποποιημένο σε όρους m^3/m^3 χωνευτή*d) κατά τη λειτουργία του D2	68
Διάγραμμα 4.10: COD και VFAs σε όρους COD κατά τη λειτουργία του D2.....	70
Διάγραμμα 4.11: Λόγος VFAs / αλκαλικότητα (ολική, μερική και ενδιάμεση) κατά τη λειτουργία του D2	72
Διάγραμμα 4.12: Λόγος IA/PA για τον D2.....	74
Διάγραμμα 4.13: pH για κατά τη λειτουργία του D3.....	79
Διάγραμμα 4.14: Καταστροφή VS κατά τη λειτουργία του D3.....	80
Διάγραμμα 4.15: Παραχθέν βιοαέριο (προτυποποιημένο σε όρους m^3/m^3 χωνευτή*d) κατά τη λειτουργία του D3	81
Διάγραμμα 4.16: COD και VFAs σε όρους COD κατά τη λειτουργία του D3.....	83
Διάγραμμα 4.17: Λόγος VFAs / αλκαλικότητα (ολική, μερική και ενδιάμεση) κατά τη λειτουργία του D3	85
Διάγραμμα 4.18: Λόγος IA/PA για τον D3.....	86

Πίνακας Συμβόλων

b	ο ειδικός ρυθμός θανάτου των μικροοργανισμών
COD	Chemical Oxygen Demand (Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο)
$E_{d,VS}$	ρυθμός απομάκρυνσης για τα βιοδιασπάσιμα VS
E_{VS}	ρυθμός απομάκρυνσης για τα ολικά VS
F	συγκέντρωση του αποδομήσιμου οργανικού υλικού
IA	ενδιάμεση αλκαλικότητα (intermediate alkalinity)
k_h	συντελεστής του ρυθμού υδρόλυσης
k_s	σταθερά κορεσμού
PA	μερική αλκαλικότητα (partial alkalinity)
Q	παροχή της εισερχόμενης ιλύος
r_{su}	ρυθμός καταστροφής των VS
S	συγκέντρωση του υποστρώματος (π.χ. πτητικών στερεών στον αντιδραστήρα)
S_0	συγκέντρωση υποστρώματος (π.χ. πτητικών στερεών) στην είσοδο της εγκατάστασης
t	χρόνος
TA	ολική αλκαλικότητα (total alkalinity)
TS	ολικά στερεά (total solids)
VFAs	πτητικά λιπαρά οξέα (volatile fatty acids)
V_r	όγκος του αντιδραστήρα/χωνευτή
VS	πτητικά στερεά (volatile solids)
X	συγκέντρωση των μικροοργανισμών
θ (HRT)	υδραυλικός χρόνος παραμονής (hydraulic retention time)
θ_c (SRT)	χρόνος παραμονής στερεών (solids retention time)
μ	ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών
μ_{max}	μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	1
1.1	Γενικά.....	1
1.2	Σκοπός.....	1
1.3	Αντικείμενο Εργασίας.....	1
1.4	Διάρθρωση της εργασίας.....	2
2	Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	3
2.1	Εισαγωγή.....	3
2.2	Μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος	3
2.3	Αναερόβια Χώνευση	4
2.3.1	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα	6
2.3.2	Μικροβιολογία Αναερόβιας χώνευσης	7
2.3.3	Κινητική Αναερόβιας Χώνευσης	9
2.4	Λειτουργικές παράμετροι αναερόβιας χώνευσης.....	13
2.4.1	Θερμοκρασία.....	14
2.4.2	Χρόνος παραμονής στερεών θ_c	15
2.4.3	Φόρτιση οργανικών στερεών	16
2.4.4	Ανάδευση	18
2.4.5	pH και αλκαλικότητα	18
2.4.6	Θρεπτικές ουσίες.....	20
2.4.7	Παρουσία ουσιών	21
2.5	Απόδοση Χωνευτών.....	22
2.5.1	Βιοαέριο	22
2.5.2	Καταστροφή πτητικών στερεών.....	23
2.5.3	Αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών	24
2.5.4	Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) και διαλυτό COD	24
2.6	Περιγραφή start-up χωνευτή και προβλήματα	26
2.6.1	Διαδικασία start-up.....	26
2.6.2	Προβλήματα κατά το start-up	28
2.6.3	Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα και σταθεροποίηση.....	34
2.7	Σχεδιασμός χωνευτή.....	34
2.7.1	Παράμετροι Σχεδιασμού	34
3	Μεθοδολογία και Πειραματικό Πρωτόκολλο.....	37

3.1	Περιγραφή εργαστηριακής διάταξης.....	37
3.2	Τροφοδοσία και λειτουργικά στοιχεία χωνευτών	39
3.2.1	Τροφοδοσία.....	39
3.2.2	Λειτουργικά Χαρακτηριστικά.....	40
3.2.3	Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων.....	41
3.3	Αναλυτική περιγραφή μεθόδων	42
3.3.1	Μέτρηση θερμοκρασίας και pH.....	42
3.3.2	Μέτρηση βιοαερίου.....	42
3.3.3	Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών (TS & VS).....	43
3.3.4	Μέτρηση Διαλυτού Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)	45
3.3.5	Αλκαλικότητα.....	47
3.3.6	Ανάλυση πτητικών λιπαρών οξέων.....	48
4	Παρουσίαση Αποτελεσμάτων	50
4.1	Εισαγωγή.....	50
4.2	Μέθοδος Α	51
4.2.1	Χωνευτής D1.....	51
4.2.2	Χωνευτής D2.....	63
4.3	Μέθοδος Β.....	75
5	Συμπεράσματα.....	87
5.1	Εισαγωγή.....	87
5.2	Σύγκριση μεθόδων εκκίνησης.....	87
5.3	Αντιπροσωπευτικοί δείκτες λειτουργίας χωνευτών	88
5.4	Προτάσεις εναλλακτικού προσδιορισμού απόδοσης χωνευτή.....	89
6	Βιβλιογραφικές αναφορές	91
	Ελληνικές βιβλιογραφικές αναφορές	91
	Διεθνείς βιβλιογραφικές αναφορές	91
	Ιστοσελίδες.....	94
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	95

1 Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Ήδη από τη δεκαετία του 1850, η αναερόβια χώνευση αποτελεί έναν από τους παλαιότερους τρόπους επεξεργασίας της ιλύος. Κύριος στόχος της είναι η σταθεροποίηση της ιλύος και η μείωση του οργανικού φορτίου. Ένα ακόμα από τα πλεονεκτήματά της είναι η παραγωγή βιοαερίου που μπορεί να αξιοποιηθεί θερμικά και ενεργειακά. Η σωστή επίδοση των αναερόβιων χωνευτών σε μία Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) είναι κρίσιμη για την εύρυθμη λειτουργία όλης της γραμμής επεξεργασίας της ιλύος.

Η πιο κρίσιμη περίοδος για τη λειτουργία ενός αναερόβιου χωνευτή είναι η εκκίνησή του (start-up). Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου μπορούν να παρουσιαστούν σημαντικά προβλήματα. Η αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων είναι αναγκαία για την ορθή λειτουργία του συστήματος και τη σταθεροποίηση της ιλύος, έτσι ώστε αυτή να μπορεί να διατεθεί με ασφάλεια στο τέλος της επεξεργασίας της. Για την εκκίνηση ενός αναερόβιου χωνευτή είναι απαραίτητος ο σωστός προγραμματισμός, η συνεχόμενη παρακολούθηση του συστήματος και οι σταδιακές αλλαγές φόρτισης (Hatzigeorgiou M., Owsenek B., Alkema T., Sieger R., Pallansch K., 2006).

1.2 Σκοπός

Σκοπός της παρούσης διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της επίδρασης διαφορετικών μεθόδων για την εκκίνηση της λειτουργίας των χωνευτών ιλύος, τόσο σε ότι αφορά την αρχική τροφοδοσία τους όσο και στην επίδραση του αρχικού υποστρώματος στην τελική απόδοσή τους και στον απαιτούμενο χρόνο για τη σταθεροποίηση της λειτουργίας τους. Για το σκοπό αυτό τέθηκαν σε λειτουργία μονοβάθμιοι μεσόφιλοι χωνευτές με μερικώς χωνευμένα στερεά αλλά και χωνευτής με αρχική τροφοδοσία παχυμένη ιλύ (μείγμα πρωτοβάθμιας και βιολογικής).

1.3 Αντικείμενο Εργασίας

Το πειραματικό μέρος της εργασίας αφορούσε τρία συστήματα μονοβάθμιων μεσόφιλων χωνευτών. Ο πρώτος χωνευτής, που στη συνέχεια αναφέρεται ως D₁, περιείχε μερικώς σταθεροποιημένα στερεά προερχόμενα από την ΕΕΛ Βόλου. Σε πρώτη φάση λειτουργούσε χωρίς να τροφοδοτείται και στη συνέχεια τροφοδοτούταν με σταδιακά και ομαλά αυξανόμενη οργανική φόρτιση. Όμοια ήταν και η αρχική τροφοδοσία του δεύτερου χωνευτή, που στη συνέχεια αναφέρεται ως D₂. Σε πρώτη φάση λειτούργησε με πολύ χαμηλή οργανική φόρτιση, η οποία με τη σταδιακή σταθεροποίησή του αυξανόταν ανάλογα. Ο τρίτος χωνευτής, ο οποίος

στη συνέχεια αναφέρεται ως D₃, είχε ως αρχική τροφοδοσία μη σταθεροποιημένη παχυμένη ιλύ (μείγμα πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος), προερχόμενη και αυτή από την ΕΕΛ Βόλου.

Η απόδοση των χωνευτών ελέγχθηκε με βάση την παραγωγή βιοαερίου, την καταστροφή των πτητικών στερεών VS καθώς και το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο COD. Η εύρυθμη λειτουργία του συστήματος αξιολογήθηκε με βάση τη σταθερότητα της θερμοκρασίας και του pH, της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων καθώς και τη συσχέτιση της παραπάνω συγκέντρωσης με την αλκαλικότητα.

1.4 Διάρθρωση της εργασίας

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει εκτός από την εισαγωγή, άλλα τέσσερα κεφάλαια, τη βιβλιογραφία και τα παρατήματα.

Στο δεύτερο κεφάλαιο πραγματοποιείται η βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με το θέμα της διπλωματικής. Ειδικότερα, αναλύονται οι βασικές αρχές και η μικροβιολογία της αναερόβιας χώνευσης, η κινητική και τα μοντέλα που εφαρμόζονται. Επίσης, περιγράφονται οι παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση ιδιαίτερα κατά την περίοδο της εκκίνησής της, αναλύονται τα προβλήματα που είναι απαραίτητο να αντιμετωπιστούν σε αυτή την αρχική περίοδο καθώς και τρόποι επίλυσής τους.

Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύονται οι εργαστηριακές μέθοδοι και τα πρωτόκολλα που εφαρμόστηκαν, το χρονοδιάγραμμα των εργασιών καθώς και οι μέθοδοι των εργαστηριακών αναλύσεων.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, γίνεται αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών αναλύσεων ανά χωνευτή.

Στη συνέχεια συγκρίνονται τα αποτελέσματα των τριών χωνευτών με έμφαση στο χρόνο που απαιτείται για τη σταθεροποίηση της λειτουργίας τους και τη συνολική απόδοση του εκάστοτε συστήματος.

Τέλος, μετά τις βιβλιογραφικές αναφορές παρατίθενται στο παράρτημα αναλυτικά σε πινακοποιημένη μορφή τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

2.1 Εισαγωγή

Σε μία τυπική ΕΕΛ, η ιλύς προέρχεται από την πρωτοβάθμια ή τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων και περιέχει ένα μεγάλο ποσοστό οργανικών στερεών. Στην περίπτωση της πρωτοβάθμιας ιλύος, το ποσοστό αυτό είναι αντίστοιχο με αυτό στα εισερχόμενα λύματα (65-70%). Στη βιολογική ιλύ, το ποσοστό αυτό εξαρτάται από λειτουργικούς παράγοντες. Έτσι, για μικρούς χρόνους παραμονής $\theta_c < 10$ ημέρες, το ποσοστό αυτό είναι περίπου 75%-85%, ενώ σε συστήματα χαμηλής φόρτισης με θ_c μεγαλύτερο από 15 με 20 ημέρες, το αντίστοιχο ποσοστό είναι 60-65%.

Είναι πρόδηλη επομένως η αναγκαιότητα επεξεργασίας της ιλύος, εφόσον η άμεση διάθεσή της είναι μη επιτρεπτή. Αυτό συμβαίνει επειδή η μετέπειτα αποσύνθεση των οργανικών στερεών έχει αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (αποξυγόνωση, οσμές, κ.ά.). Επίσης, τόσο στην πρωτοβάθμια όσο και στη βιολογική ιλύ υπάρχουν μεγάλες συγκεντρώσεις βακτηριδίων και παθογόνων μικροοργανισμών, που μπορεί να μολύνουν τα επιφανειακά και υπόγεια νερά τα οποία λειτουργούν ως αποδέκτες των στραγγιδίων της ιλύος αλλά και το χώρο διάθεσης της ιλύος αν αυτή χρησιμοποιείται ως λίπασμα. Ως αποτέλεσμα η σταθεροποίηση της ιλύος να είναι απαραίτητη (Ανδρεαδάκης Α., 2015).

Κρίνεται σκόπιμη η συνοπτική παρουσίαση των μεθόδων επεξεργασίας της ιλύος, η ανάλυση των βασικών αρχών της αναερόβιας χώνευσης καθώς και η περιγραφή της κινητικής των αναερόβιων διεργασιών.

2.2 Μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα χαρακτηριστικά της ιλύος καθιστούν την επεξεργασία της και τη σταθεροποίησή της απαραίτητη έτσι ώστε η τελική διάθεσή της να γίνεται με ασφάλεια και με σεβασμό στο περιβάλλον.

Κατ' αναλογία με τα στάδια επεξεργασίας των λυμάτων, η ιλύς χωρίζεται στα ακόλουθα στάδια επεξεργασίας:

1. Πρωτοβάθμια ιλύς, η οποία παράγεται κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων.
2. Βιολογική ιλύς, η οποία παράγεται κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων.
3. Μικτή ιλύς, μείγμα πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος.
4. Τριτοβάθμια Ιλύς, η οποία παράγεται κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων. (Κάρτσωνας Ν., 2005)

Σημαντικοί στόχοι στη διαχείριση της ιλύος είναι η μείωση του όγκου της παραγόμενης ιλύος, η μείωση του οργανικού της φορτίου και η μετατροπή της σε μια βιολογικά αδρανή μάζα (βιοχημική σταθεροποίηση). (Λειβαδάρα Σ., 2006, Borowski S et al., 2006).

Για την ικανοποίηση των παραπάνω στόχων εφαρμόζονται οι ακόλουθες διεργασίες:

- *Πάχυνση*, η οποία οδηγεί σε μικρότερο όγκο. Κατά την πάχυνση μειώνεται το περιεχόμενο σε νερό της ιλύος και βελτιώνονται τα χαρακτηριστικά της ώστε η συγκέντρωση των στερεών να φτάνει σε 3-7%. Πιο συνηθισμένες μέθοδοι πάχυνσης είναι οι παχυντές βαρύτητας, οι φυγοκεντρητές, οι τράπεζες πάχυνσης και οι παχυντές επίπλευσης
- *Σταθεροποίηση*, η οποία μπορεί να είναι αερόβια ή αναερόβια χώνευση. Η αερόβια χώνευση πραγματοποιείται με έντονη οξυγόνωση και ανάδευση της ιλύος για 10 ημέρες περίπου και οδηγεί στην καταστροφή 40-60% των πτητικών στερεών. Η αναερόβια χώνευση πραγματοποιείται σε συνθήκες πλήρους έλλειψης οξυγόνου υπό ανάμιξη και συνεχή έλεγχο συνθηκών λειτουργίας.
- *Βελτίωση*, η οποία αποσκοπεί στη μείωση της συνάφειας μεταξύ στερεών και νερού καθώς και στη συσσωμάτωση των μικροοργανισμών ώστε να γίνεται πιο εύκολα η αφυδάτωση. Πραγματοποιείται με την προσθήκη κροκιδωτικών ή με θέρμανση για λίγο χρόνο.
- *Αφυδάτωση*, η οποία οδηγεί στη μείωση της υγρασίας ώστε η συγκέντρωση των στερεών να φτάσει το 18-35%. Χρησιμοποιούνται μηχανικές και θερμικές μέθοδοι, κυρίως ταινιοφιλτρόπρεςσες ή φυγοκεντρικοί συμπυκνωτές και κλίνες ξήρανσης.
- *Θερμική Ξήρανση*, η οποία οδηγεί σε συγκέντρωση στερεών άνω του 85% και επιτυγχάνει την καταστροφή των παθογόνων. Μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμικό ξηραντήρα άμεσου τύπου (άμεση επαφή με το μέσο θερμότητας, συνήθως θερμός αέρας) ή έμμεσου τύπου (όπου η ιλύς αναδεύεται και προωθείται μηχανικά σε εναλλάκτη κελύφους, που θερμαίνεται με διαθερμικό λάδι). (Ανδρεαδάκης Α., 2015; Ευρωπαϊκή Επιτροπή)

2.3 Αναερόβια Χώνευση

Γενικά, αναερόβιες διεργασίες ορίζονται ως οι διεργασίες στις οποίες απουσιάζει τόσο το οξυγόνο όσο και το άζωτο. Οι διεργασίες αυτές διενεργούνται από ένα ευρύ φάσμα μικροοργανισμών, οι οποίοι υπό φυσιολογικές συνθήκες, ζουν σε συμβιωτικές σχέσεις.

Μία ομάδα βακτηρίων, στην οποία συμπεριλαμβάνονται και οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, είναι αυστηρώς αναερόβιοι και επομένως δεν μπορούν να επιζήσουν σε συνθήκες όπου υπάρχει οξυγόνο. (Henze M., et al., 2000)

Στην αναερόβια χώνευση, η οργανική ύλη από πρωτοβάθμια και βιολογική ιλύ μετατρέπεται βιολογικά, υπό αυστηρά αναερόβιες συνθήκες, σε ένα εύρος προϊόντων που περιλαμβάνουν το μεθάνιο (CH₄) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε αεροστεγώς κλεισμένο αντιδραστήρα. Η ιλύς εισάγεται είτε συνεχόμενα είτε διακοπτόμενα στο σύστημα και συγκρατείται για διάφορες χρονικές περιόδους. Στη συνέχεια, η σταθεροποιημένη ιλύς, η οποία, κατ' αναλογία με τον τρόπο εισαγωγής της, εξάγεται από τον αντιδραστήρα παρουσιάζει μειωμένο οργανικό φορτίο, περιέχει λιγότερα παθογόνα και είναι μη σηπτική.

Η επεξεργασία της ιλύος, ανάλογα με τη μέθοδο που έχει χρησιμοποιηθεί για τη σταθεροποίησή της μπορεί να χαρακτηριστεί ως συμβατική ή ως προηγμένη.

Πιο συγκεκριμένα, με τον όρο συμβατική επεξεργασία θεωρείται ότι ιλύς έχει υποστεί μία από τις παρακάτω επεξεργασίες:

- *Θερμόφιλη αερόβια σταθεροποίηση* της ιλύος στους 55°C με ελάχιστο χρόνο παραμονής 20 ημέρες.
- *Θερμόφιλη αναερόβια σταθεροποίηση* της ιλύος στους 53°C με ελάχιστο χρόνο παραμονής 20 ημέρες.
- *Μεσόφιλη αναερόβια σταθεροποίηση* της ιλύος στους 35°C με ελάχιστο χρόνο παραμονής 15 ημέρες.
- *Παρατεταμένο αερισμό* σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης λειτουργίας.
- *Χημική επεξεργασία με ασβέστη*, ώστε να διατηρείται το pH > 12 για 12 έως 24 ώρες.
- *Αποθήκευση της υγρής ιλύος* σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για ικανό χρονικό διάστημα χωρίς ανάμιξη και απομάκρυνση κατά την διάρκεια αποθήκευσης.

Με τον όρο προηγμένη επεξεργασία θεωρείται ότι ιλύς έχει υποστεί μία από τις παρακάτω επεξεργασίες:

- *Θερμική ξήρανση* εφόσον η θερμοκρασία της ιλύος είναι μεγαλύτερη από 80°C, η περιεκτικότητα σε νερό λιγότερο από 10% και η δράση του ύδατος πάνω από 0,90 την πρώτη ώρα της επεξεργασίας.
- *Θερμόφιλη αερόβια σταθεροποίηση* στους 55°C για 20 ώρες σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης λειτουργίας.
- *Θερμόφιλη αναερόβια σταθεροποίηση* στους 53°C για 20 ώρες σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης λειτουργίας.
- *Θερμική επεξεργασία* της ιλύος για τουλάχιστον 30 min στους 70°C, και στη συνέχεια μεσόφιλη χώνευση στους 35°C, με χρόνο παραμονής τουλάχιστον 12 ημέρες.
- *Χημική επεξεργασία με ασβέστη*, ώστε να διατηρείται το pH > 12 για περίοδο τριών μηνών.
- *Χημική επεξεργασία με ασβέστη*, ώστε να διατηρείται το pH > 12 για περίοδο δύο ωρών σε θερμοκρασία 550°C. (Αντωνίου Κ., 2008)

2.3.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Η αναερόβια χώνευση έχει αποδειχτεί ότι είναι μία αναπτυσσόμενη οικονομική και ανεξάρτητη διαδικασία. Μπορεί να λειτουργήσει με μία ποικιλία υποστρωμάτων και να επιτύχει υψηλό βαθμό σταθεροποίησης. Επίσης, συνεισφέρει στη δέσμευση μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα και δεν απαιτεί διαδικασία απολύμανσης. Είναι τυπικά μια σταθερή διαδικασία υπό προσεκτική παρακολούθηση με ελάχιστες απαιτήσεις ασφάλειας. Επιπλέον, έχει μηδενική απαίτηση οξυγόνου. (Duan Z., Cruz Bournazou M.N., Kravaris C., 2017). Τα θρεπτικά συστατικά (άζωτο και φώσφορος) στις λάσπες διατηρούνται σχεδόν αμετάβλητα και προσλαμβάνονται εύκολα από τα φυτά όταν η χωνεμένη ιλύς χρησιμοποιείται ως λίπασμα. (Αντωνίου Κ., 2008).

Ωστόσο, η αναερόβια χώνευση παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα. Σύμφωνα με πολλές σύγχρονες μελέτες, η βέλτιστη απόδοση στην αναερόβια χώνευση παρατηρείται: όταν αυτή είναι θερμοφιλική (Duan Z., Cruz Bournazou M.N., Kravaris C., 2017), όταν προηγείται της αναερόβιας χώνευσης θερμική υδρόλυση (Bjerg-Nielsen M., Ward A.J., Møller H.B., Ottosen L.D.M., 2017) και όταν συνδυάζεται η μεσοφιλική με τη θερμοφιλική αναερόβια χώνευση (Qin Y. et al., 2017).

Επιπρόσθετα, η αργή ανάπτυξη των βακτηρίων που παράγουν μεθάνιο συνεπάγεται μεγάλο χρόνο για την ομαλή λειτουργία νέων συστημάτων αναερόβιας χώνευσης. Ο χρόνος αυτός μπορεί να μειωθεί με την τροφοδοσία μικροοργανισμών από αναερόβιους χωνευτές που είναι ήδη σε λειτουργία. Τυπικά, η περίοδος για start-up διαρκεί περίπου 60 ημέρες. (Henze M., et al., 2000). Αυτό οδηγεί σε απαίτηση για μεγάλο χρόνο παραμονής στερεών στο σύστημα των αναερόβιων χωνευτών και άρα σε μεγαλύτερους όγκους. Επίσης, ο χαμηλός ρυθμός περιορίζει επίσης το ρυθμό, που η διαδικασία προσαρμόζεται σε εναλλαγές θερμοκρασίας, φόρτισης ή άλλων περιβαλλοντικών συνθηκών. Συνοπτικά, τα υπέρ και τα κατά της αναερόβιας χώνευσης παρουσιάζονται στον εξής πίνακα:

Πίνακας 2.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αναερόβιας χώνευσης

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Υψηλός βαθμός σταθεροποίησης	Βέλτιστη λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες, ή υπό συνδυασμό μεθόδων
Θρεπτικά συστατικά αμετάβλητα	Χαμηλός ρυθμός ανάπτυξης μεθανογόνων μικροοργανισμών
Μηδενική απαίτηση οξυγόνου	Απαίτηση υψηλού χρόνου παραμονής στερεών
Παραγωγή βιοαερίου	Μικρή ανταπόκριση σε εναλλαγές φόρτισης και περιβαλλοντικών συνθηκών

(Πηγή: Αντωνίου Κ., 2008)

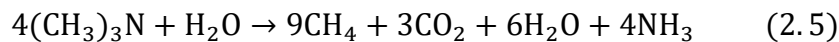
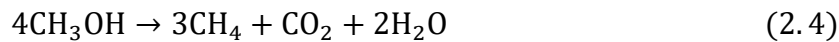
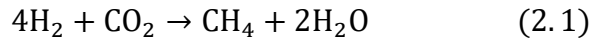
2.3.2 Μικροβιολογία Αναερόβιας χώνευσης

Σε ένα χωνευτή, ένα σύνολο διαφορετικών ειδών αναερόβιων μικροοργανισμών δρουν μαζί για τη μετατροπή των οργανικών υλών και αποβλήτων. Μία ομάδα μικροοργανισμών αναλαμβάνει την υδρόλυση των οργανικών πολυμερών και λιπιδίων σε βασικές δομικές μορφές όπως είναι οι μονοσακχαρίτες, τα αμινοξέα και συναφείς ενώσεις. Μία δεύτερη ομάδα αναερόβιων βακτηρίων εφαρμόζει τη διάσπαση των παραπάνω προϊόντων σε απλά οργανικά οξέα. Το σημαντικότερο οξύ σε έναν αναερόβιο χωνευτή είναι το οξικό οξύ. Αυτοί οι μικροοργανισμοί περιγράφονται ως μη μεθανογόνοι και αποτελούνται από επαμφοτερίζοντα (facultative) και αυστηρά (obligate) αναερόβια βακτήρια. Στα μη μεθανογενή βακτήρια που έχουν απομονωθεί από αναερόβιους χωνευτές συγκαταλέγονται τα *Peptococcus anaerobes*, *Lactobacillus*, *Staphylococcus* και *Escherichia coli*.

Μία τρίτη ομάδα μικροοργανισμών μετατρέπει το υδρογόνο και το οξικό οξύ που έχει δημιουργηθεί προηγουμένως σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Τα βακτήρια που πραγματοποιούν αυτή τη διεργασία είναι αυστηρώς αναερόβια και ονομάζονται μεθανογόνα ή δημιουργοί μεθανίου. Τα πρωταρχικά είδη αυτών των μικροοργανισμών είναι ραβδωτά (*Methanobacterium*, *Methanobacillus*) και σφαιρικά (*Methanococcus*, *Methanosarcina*). Τα σημαντικότερα βακτήρια είναι αυτά που χρησιμοποιούν υδρογόνο και οξικό οξύ. Έχουν πολύ αργό ρυθμό ανάπτυξης με αποτέλεσμα ο μεταβολισμός τους να είναι ο περιοριστικός παράγοντας στην αναερόβια επεξεργασία οργανικών λυμάτων. Η σταθεροποίηση της ύλης ή των λυμάτων πραγματοποιείται με την παραγωγή του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα.

Είναι σημαντικό να παρατηρηθεί ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί μπορούν να χρησιμοποιήσουν ένα περιορισμένο αριθμό υποστρωμάτων για τη δημιουργία του μεθανίου,

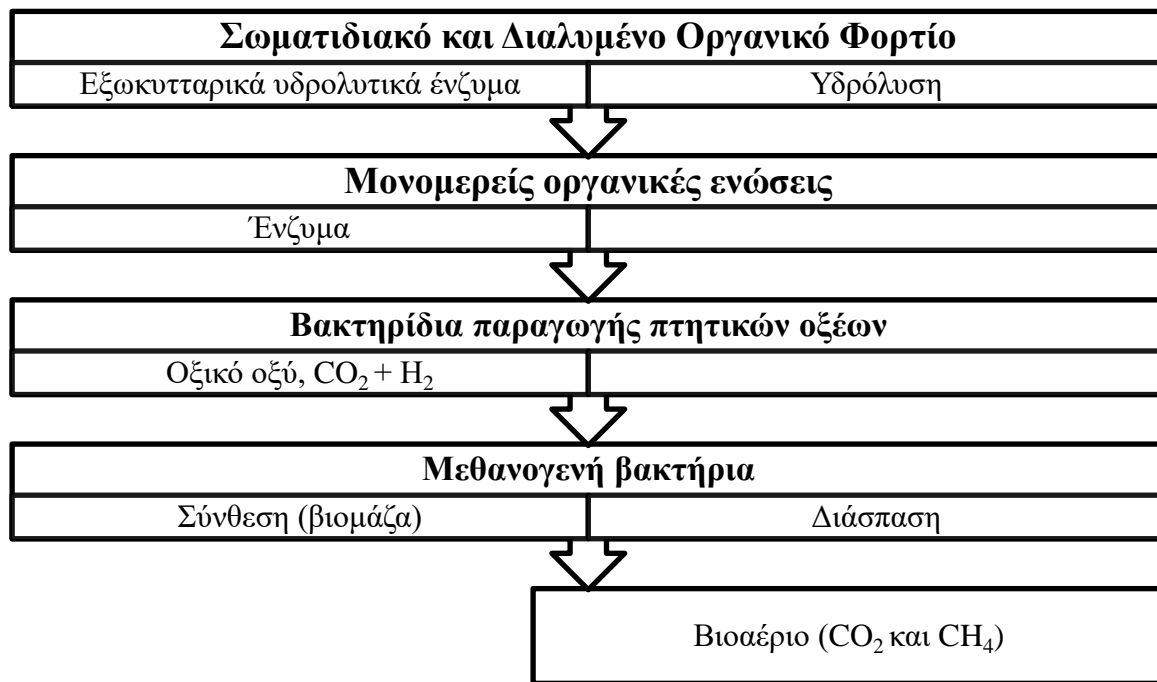
που είναι και το ζητούμενο της όλης διαδικασίας. Τα γνωστά υποστρώματα που χρησιμοποιούνται από τους μεθανογόνους είναι: CO₂+H₂, φορμικό οξύ, οξικό, μεθανόλη, (τρι)μεθυλαμίνες και μονοξείδιο του άνθρακα. Οι τυπικές αντιδράσεις παρουσιάζονται εν συντομία ακολούθως:



Οι κύριες ομάδες βακτηρίων που παίρνουν μέρος στις παραπάνω αντιδράσεις χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- βακτήρια ζύμωσης,
- οξεογόνα βακτήρια που παράγουν υδρογόνο,
- οξεογόνα βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο,
- μεθανογόνα βακτήρια που ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα,
- ακετοκλαστικά μεθανογόνα βακτήρια.

Για τη διατήρηση της αναερόβιας χώνευσης σε μία εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων με αποδοτικότητα, οι μεθανογόνοι καθώς και οι μη μεθανογόνοι μικροοργανισμοί θα πρέπει να βρίσκονται σε μία κατάσταση δυναμικής ισορροπίας. Για τη βεβαίωση αυτής της ισορροπίας, είναι αναγκαία η απουσία διαλυμένου οξυγόνου και τοξικών ουσιών (βαρέα μέταλλα και σουλφίδια). Το pH θα πρέπει να διακυμαίνεται από 6.6 έως 7.6. Επίσης, είναι απαραίτητο να διασφαλίζεται ότι η αλκαλικότητα μέσα στο χωνευτή είναι τέτοια ώστε το pH να μην πέφτει κάτω από 6.2, διότι τότε τα μεθανογόνα βακτήρια δε θα μπορούν να λειτουργήσουν. Όταν ο χωνευτής λειτουργεί κανονικά, η αλκαλικότητά του έχει εύρος 1000-5000 mg/L και τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) είναι κάτω από 250 mg/L. Επιπλέον, είναι απαραίτητη η ύπαρξη τροφής (nutrients), και κυρίως αζώτου και φωσφόρου για τη διασφάλιση της ανάπτυξης των οργανισμών. Η θερμοκρασία είναι άλλος ένας σημαντικός περιβαλλοντικός παράγοντας. Τα βέλτιστα θερμοκρασιακά εύρη είναι το μεσοφιλικό, από 30-38 °C και το θερμοφιλικό από 49-57 °C. (Metcalf and Eddy,1991).



Σχήμα 2.1: Βασική διεργασία αναερόβιας χώνευσης (Πηγή: Ανδρεαδάκης Α., 2015, τροποποιημένο)

2.3.3 Κινητική Αναερόβιας Χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση αποτελείται από ένα σύνολο αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχουν διάφορες ομάδες μικροοργανισμών. Για να είναι δυνατή η προσομοίωση αλλά και η πρόβλεψη των συνθηκών λειτουργίας στους αναερόβιους αντιδραστήρες εφαρμόζονται διάφορα μαθηματικά μοντέλα, τα οποία βασίζονται σε θεμελιώδεις αρχές της κινητικής των μικροοργανισμών.

Γενικά, η κινητική βιολογικής ανάπτυξης βασίζεται σε δυο θεμελιώδεις σχέσεις, το ρυθμό ανάπτυξης και το ρυθμό κατανάλωσης υποστρώματος.

Ισχύει ότι η ανάπτυξη ενός μικροοργανισμού είναι αντίστοιχη με τη συγκέντρωση του. Έτσι, ο ρυθμός ανάπτυξης του δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{dX}{dt} = (\mu - b) \times X \quad (2.6)$$

όπου X : η συγκέντρωση των μικροοργανισμών

t : ο χρόνος

μ : ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών

b : ο ειδικός ρυθμός θανάτου των μικροοργανισμών

Η κατανάλωση υποστρώματος δίνεται από την σχέση:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{dX/dt}{Y} \quad (2.7)$$

Όπου Y : ο συντελεστής απόδοσης (παραγόμενη βιομάζα/καταναλισκόμενο υπόστρωμα)

Το πιο απλό και ευρέως διαδεδομένο μοντέλο, το οποίο δείχνει την επίδραση της συγκέντρωσης του περιοριστικού υποστρώματος στο ρυθμό της μικροβιακής ανάπτυξης είναι το μοντέλο της κινητικής Monod:

$$\mu = \mu_{max} \times \frac{S}{k_s + S} \quad (2.8)$$

Όπου μ_{max} : ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης

k_s : σταθερά κορεσμού (ίση με την συγκέντρωση υποστρώματος στην οποία ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης ισούται με το ήμισυ του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης)

S : η συγκέντρωση του υποστρώματος

Επιπλέον, ο ρυθμός υδρόλυσης του στερεού οργανικού υλικού στα αναερόβια συστήματα εκτιμάται κυρίως με σχέσεις κινητικής πρώτης τάξεως σε σχέση με τη συγκέντρωση του αποδομήσιμου στερεού οργανικού υλικού:

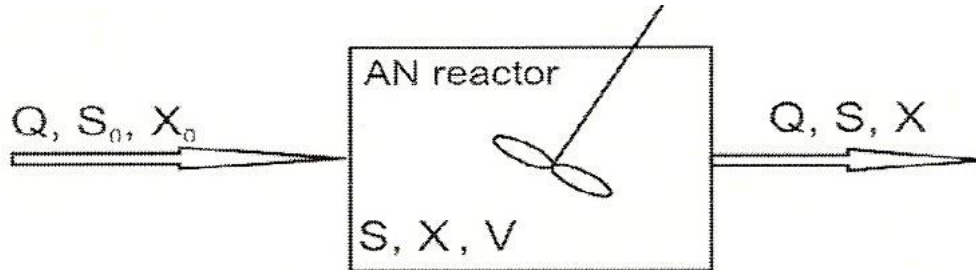
$$\frac{dF}{dt} = -k_h \times F \quad (2.9)$$

Όπου F : η συγκέντρωση του αποδομήσιμου οργανικού υλικού

k_h : ο συντελεστής του ρυθμού υδρόλυσης

Οι σχέσεις (2.6) έως και (2.9) μαζί με την εφαρμογή απλών ισοζυγίων μάζας για τη βιομάζα και το υπόστρωμα εφαρμόζονται για την ανάπτυξη εξισώσεων σε διάφορους βιοαντιδραστήρες. (Φουντουλάκης Μ., 2005)

Οι περισσότεροι αναερόβιοι χωνευτές είναι αντιδραστήρες πλήρους μίξης, λειτουργούν σε διαρκή ροή και σχεδιάζονται με σκοπό τη μείωση των πτητικών στερεών (VS). Ένας τυπικός αντιδραστήρας φαίνεται ακολούθως:



Εικόνα 2.1: Αντιδραστήρας πλήρους μίξης

Για τα πτητικά στερεά VS της ιλύος ισχύει το εξής ισοζύγιο μάζας:

$$V_r \times \frac{dS}{dt} = Q \times S_0 - Q \times S + V_r \times r_{su} \quad (2.10)$$

Όπου V_r : ο όγκος του αντιδραστήρα/χωνευτή

$V_r \times dS/dt$: η μάζα των πτητικών στερεών VS που συσσωρεύεται

Q : η παροχή της ιλύος

S_0, S : η συγκέντρωση των VS στην είσοδο και τον αντιδραστήρα αντιστοίχως

$Q \times S_0$: η μάζα των VS στην εισερχόμενη ιλύ

$Q \times S$: η μάζα των VS στη χωνευμένη ιλύ

r_{su} : ο ρυθμός καταστροφής των VS

Για την ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου, είναι απαραίτητο να καθορισθεί ο ρυθμός καταστροφής των VSS, για τον οποίο έχουν προταθεί διάφορα περίπλοκα μοντέλα. Το πιο διαδεδομένο είναι το εξής:

$$r_{su} = -k \times S^n \quad (2.11)$$

Αντικαθιστώντας την (2.11) στη (2.10) προκύπτει ότι:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Q}{V_r} \times (S_0 - S) - k \times S^n \quad (2.12)$$

Σε συνθήκες ισορροπίας (σταθερές συνθήκες), ο ρυθμός κατανάλωσης του υποστρώματος είναι μηδενικός ($dS/dt=0$) και λαμβάνοντας υπόψη ότι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ισούται με $\theta = V/Q$ η εξίσωση (2.12) γράφεται:

$$\theta = \frac{(S_0 - S)}{k \times S^n} \quad (2.13)$$

Η σταθερά αντίδρασης k και η δύναμη n , μπορούν να καθοριστούν πειραματικά από πειράματα ασυνεχούς ροής.

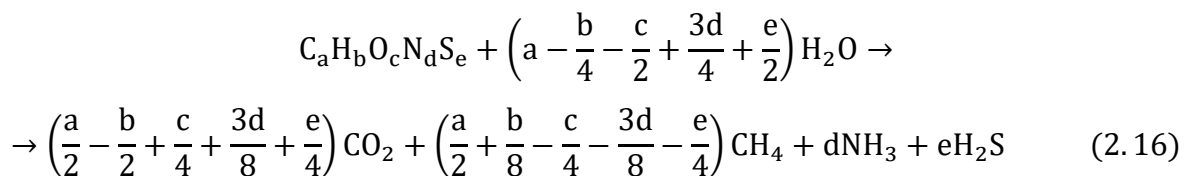
Ο ρυθμός απομάκρυνσης για τα βιοδιασπάσιμα VS εκφράζεται ως εξής:

$$E_{d,VS} = \frac{S_0 - S_\theta}{S} \quad (2.14)$$

Ενώ, ο ρυθμός απομάκρυνσης για τα ολικά VS, που υποδεικνύει το βαθμό απόδοσης του χωνευτή, εκφράζεται ως εξής:

$$E_{VS} = \frac{S_0 - S_\theta}{S_0 + S_n} \quad (2.15)$$

Το ζητούμενο της αναερόβιας χώνευσης είναι η παραγωγή βιοαερίου. Η σύσταση του βιοαερίου εξαρτάται από τη σύσταση της εισερχόμενης ύλης, τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν και τους παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία της σταθεροποίησης. Εάν είναι γνωστή η χημική σύσταση του υποστρώματος, τότε η σύσταση του βιοαερίου μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την παρακάτω στοιχειομετρική εξίσωση:



(Ros M. et al., 2003)

2.4 Λειτουργικές παράμετροι αναερόβιας χώνευσης

Για τη σωστή απόδοση των αναερόβιων διεργασιών είναι απαραίτητη αρχικά η κατανόηση των παραγόντων που τις επηρεάζουν, ώστε να μπορεί να πραγματοποιείται με επιτυχία ο έλεγχος της διαδικασίας, να αντιμετωπίζονται τυχόν προβλήματα και ο χωνευτής να διατηρείται σε ικανοποιητικά επίπεδα απόδοσης. Οι παράμετροι που ελέγχονται για την απόδοση και την επίτευξη της βέλτιστης λειτουργίας για την αναερόβια χώνευση είναι οι εξής:

Πίνακας 2.2: Παράμετροι λειτουργίας της αναερόβιας χώνευσης

Φυσικές Παράμετροι	Χημικές Παράμετροι
Θερμοκρασία	pH
Χρόνος παραμονής στερεών	Αλκαλικότητα
Συγκέντρωση στερεών	Πτητικά οξέα
Ανάδευση	Θρεπτικά
Φόρτιση οργανικών στερεών	Τοξικές/αναχαιτιστικές ουσίες

(Πηγή: Αντωνίου Κ., 2008)

Ειδικά για την περίοδο του start-up είναι σημαντικό οι παράμετροι αυτές να παρακολουθούνται στενά και να ανήκουν στα ακόλουθα εύρη τιμών:

Πίνακας 2.3: Αποδεκτό εύρος παραμέτρων λειτουργίας

Παράμετροι λειτουργίας	Standard Method	Τυπικό εύρος	Οριακό εύρος
Θερμοκρασία	2550 (A)	(μεσοφιλική) 32-37 °C	(μεσοφιλική) 20-42 °C
Οργανική Φόρτιση	NL	0.8-2 g VS/L*d	0.4-6.4 g VS/L*d
Υδραυλικός χρόνος παραμονής	NL	15-35 d	<15 d, >15 d

Πίνακας 2.4: Βέλτιστο εύρος παραμέτρων λειτουργίας

Παράμετροι λειτουργίας	Standard Method	Βέλτιστο εύρος	Μη βέλτιστο εύρος
pH	4500-H+(B)	6.5-8.2	<6.5, >8.2
Αλκαλικότητα	2320(B)	1300-3000 mg CaCO ₃ /L	<1300 CaCO ₃ /L
Πτητικά Οξέα	5560 (C)	<200 mg Ac/L	>200 mg Ac/L
Καταστροφή πτητικών στερεών	2540(B,E)	>50%	<50%
Σύσταση βιοαερίου	2720 (C)	55-70% CH ₄ , 30-45% CO ₂	<55% CH ₄ , >45% CO ₂

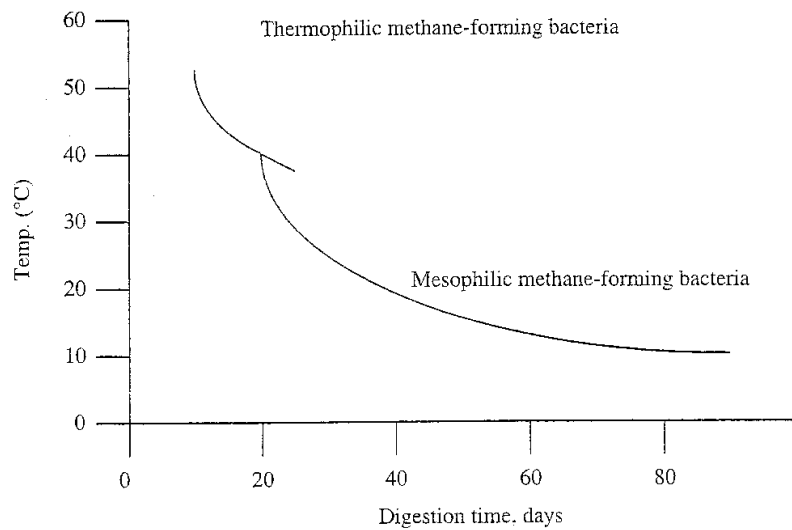
(Πηγή: Usack, J.G.et al, 2012)

2.4.1 Θερμοκρασία

Για τις τυπικές θερμοκρασίες της ιλύος (20°C και ακόμα μικρότερες κατά τη διάρκεια του χειμώνα), η ιλύς δε μπορεί να σταθεροποιηθεί ακόμα και για μεγάλους χρόνους παραμονής. Ως αποτέλεσμα, οι χωνευτές θερμαίνονται, με βέλτιστες θερμοκρασίες για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς να είναι οι 35°C και οι 55°C. Στην πρώτη περίπτωση η χώνευση λέγεται μεσοφιλική (πιο συνηθισμένη) και στη δεύτερη θερμοφιλική (Ανδρεαδάκης Α., 2015). Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι οι αναερόβιες διεργασίες είναι ασταθείς ή αποτυγχάνουν σε θερμοκρασίες μεταξύ 45° C και 50° C (Henze M., et al., 2000).

Έχει αποδειχθεί ότι η μεσοφιλική αναερόβια χώνευση δεν είναι τόσο αποδοτική στη μείωση τόσο των πτητικών στερεών όσο και στην καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών. Για να ξεπεραστούν οι παραπάνω δυσκολίες, το ενδιαφέρον για τη θερμοφιλική αναερόβια χώνευση έχει αυξηθεί. Πράγματι, η θερμοφιλική αναερόβια χώνευση οδηγεί σε πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα για τη μείωση των πτητικών και την καταστροφή των παθογόνων, αλλά δεν οδηγεί σε τόσο ικανοποιητικά αποτελέσματα που να εξισορροπούν το επιπλέον κόστος για τη θέρμανση των χωνευτών. Ειδικότερα, η θερμοφιλική αναερόβια χώνευση είναι πιο ευαίσθητη από τη μεσοφιλική στις συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία, οργανική φόρτιση, χαρακτηριστικά ιλύος-τροφοδοσίας) (Song Y.C. Kwon S.J., Woo J.H., 2004).

Η σωστή και σταθερή θερμοκρασία του χωνευτή είναι απαραίτητη για την απόδοση της διαδικασίας και την τελική παραγωγή μεθανίου, όπως φαίνεται και στην ακόλουθη εικόνα:



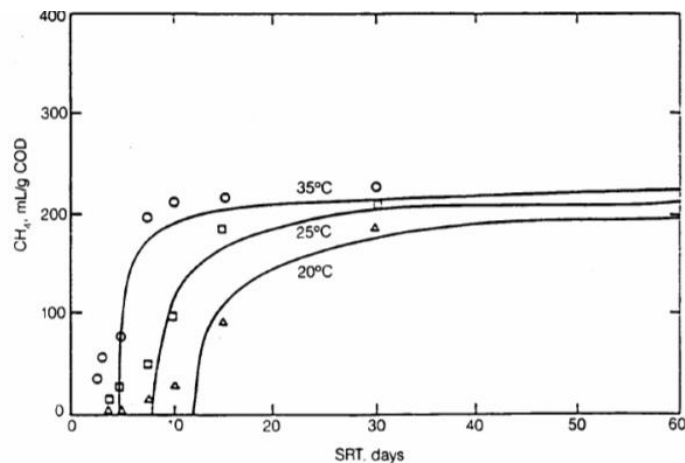
Εικόνα 2.2: Παραγωγή μεθανίου σε θερμοκρασιακή κλίμακα (Πηγή: Αντωνίου Κ., 2008)

2.4.2 Χρόνος παραμονής στερεών θ_c

Ο χρόνος παραμονής στερεών θ_c (ή Solids Retention Time, SRT) αντιστοιχεί στο μέσο χρόνο που παραμένουν τα βακτήρια στο χωνευτή. Όμοια, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής θ ή Hydraulic Retention Time (HRT) είναι ο χρόνος που η ιλύς παραμένει στο χωνευτή (Αντωνίου Κ., 2008). Για σύστημα χωρίς επανακυκλοφορία ο θ_c είναι ίσος με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής θ . Μέχρι μία κρίσιμη τιμή, ο χρόνος παραμονής επηρεάζει έντονα τη διαδικασία διάσπασης των οργανικών ουσιών, πέρα από την οποία η πρόσθετη διάσπαση είναι μικρή.

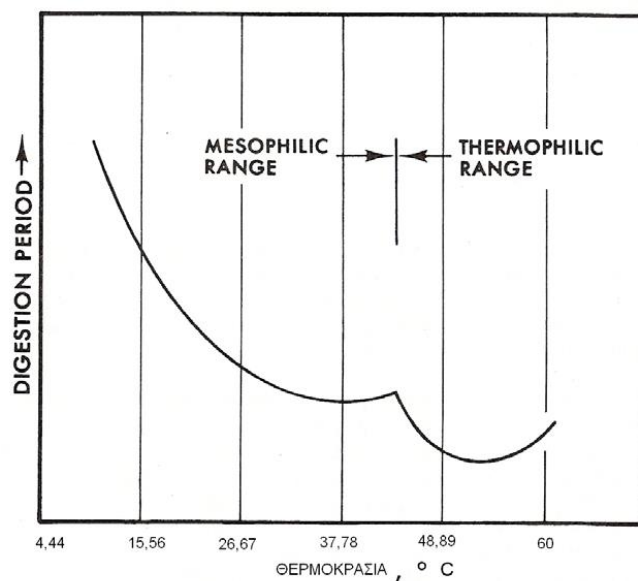
Οι χρόνοι παραμονής έχουν μεγάλο εύρος τιμών για τις διάφορες ομάδες μικροοργανισμών. Όμως, εφόσον η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης ελέγχεται από την ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών, οι χρόνοι παραμονής στους χωνευτές αντιστοιχούν στο χρόνο διπλασιασμού των μεθανογόνων. Για τους μεσοφιλικούς χωνευτές η τιμή αυτή είναι ανάμεσα στις 15-20 ημέρες (Ανδρεαδάκης Α., 2015).

Χρόνοι παραμονής μικρότεροι των 10 ημερών καλό είναι να αποφεύγονται γιατί τότε αναχαιτίζεται η παραγωγή των μεθανογόνων και η όλη διαδικασία είναι πολύ πιθανό να αστοχήσει. Επομένως, ο χρόνος παραμονής στερεών αποτελεί ίσως την πιο κρίσιμη παράμετρο λειτουργίας του αναερόβιου χωνευτή, όπως φαίνεται και στην ακόλουθη εικόνα:



Εικόνα 2.3: Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης (Πηγή: Ανδρεαδάκης και Μαμάης, 2009)

Η σωστή εκτίμηση του χρόνου παραμονής σε συνδυασμό με τη θερμοκρασία είναι απαραίτητα στοιχεία για την επίτευξη της αναερόβιας χώνευσης. Ακολουθώς φαίνεται η σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής:



Εικόνα 2.4: Επίδραση θερμοκρασίας στο χρόνο χώνευσης (Πηγή: Αντωνίου Κ., 2008)

2.4.3 Φόρτιση οργανικών στερεών

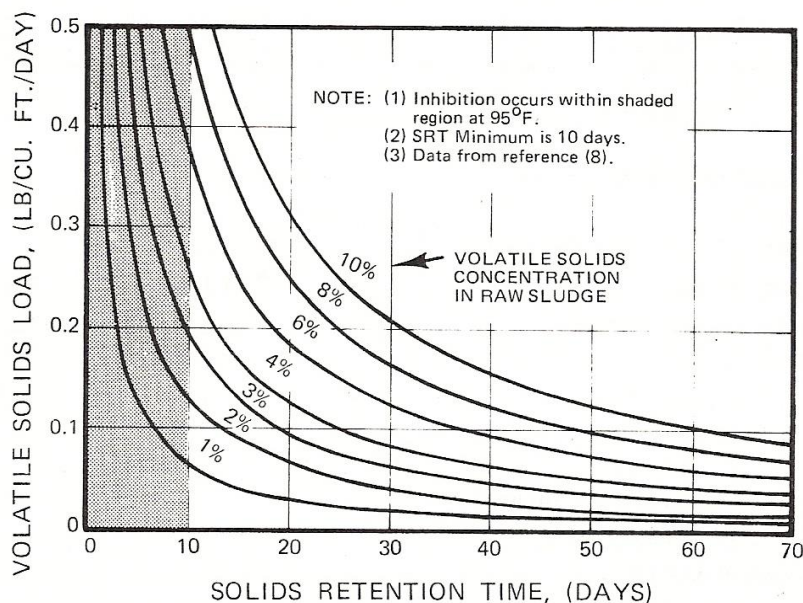
Η οργανική φόρτιση του χωνευτή παρέχεται από ένα μείγμα ιλύος (πρωτοβάθμια και βιολογική) με συγκέντρωση στερεών που να κυμαίνεται από 4.5-5.5%.

Η οργανική φόρτιση πρέπει να ρυθμίζεται με βάση τη συγκέντρωση των πτητικών στερεών στην εισερχόμενη ιλύ και το χρόνο παραμονής. Οι συνιστώμενες τιμές για τους μεσοφίλικους χωνευτές κυμαίνονται από 2 μέχρι 3.5 kgVS/m³/day, αν και οι τυπικές τιμές είναι περίπου στα 2.5 kg VS/m³/day. Οι χαμηλές οργανικές φορτίσεις επηρεάζουν την απόδοση του χωνευτή, μειώνοντας τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, το ρυθμό καταστροφής των πτητικών στερεών και την παραγωγή μεθανίου (Αντωνίου Κ., 2008).

Σε ό,τι αφορά την αρχική λειτουργία του χωνευτή, μπορεί να τροφοδοτηθεί αρχικά με ελάχιστη φόρτιση (<5% του όγκου του χωνευτή) ή με μεγάλη φόρτιση (50% και άνω του ολικού όγκου του χωνευτή). Όσο πιο χαμηλή είναι η αρχική φόρτιση, τόσο μεγαλύτερη χρονική περίοδος χρειάζεται για σταθεροποίηση και χρειάζεται ακόμα πιο προσεκτικός προγραμματισμός (Hatzigeorgiou M., Owsenek B., Alkema T., Sieger R., Pallansch K., 2006). Άλλοι ερευνητές προτείνουν αρχικά μια χαμηλή οργανική φόρτιση (π.χ. 1.5 g/L TS) και στη συνέχεια το διπλασιασμό της. (Kalloum S. et al., 2012)

Για χαμηλή φόρτιση του χωνευτή με τροφοδοσία, είναι αναμενόμενο το pH να παρουσιάσει μια μικρή μείωση. Αντίθετα, απότομη αύξηση της οργανικής φόρτισης του χωνευτή μπορεί να οδηγήσει σε δραστική πτώση του pH ακόμα και κάτω από 6. Αυτό σημαίνει ότι το οργανικό φορτίο μετατρέπεται σε οξέα και VFAs χωρίς να πραγματοποιείται η μεθανογένεση και έτσι ο χωνευτής δεν μπορεί να λειτουργήσει σωστά (Hutnan M. et al.) και (Deng L.W. et al.). Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα όμως, συνήθως 20-30 ημέρες, ο χωνευτής μπορεί να σταθεροποιηθεί και το pH παραμένει γύρω στο 7.

Η φόρτιση οργανικών στερεών σε συνδυασμό με το χρόνο παραμονής ρυθμίζουν το διαθέσιμο χρόνο για τη δράση των μικροοργανισμών. Οι δύο αυτές παράμετροι ουσιαστικά καθορίζουν τη χωρητικότητα του χωνευτή.



Εικόνα 2.5: Συσχέτιση του χρόνου παραμονής, οργανικής φόρτισης και οργανικών στερεών στη τροφοδοσία (Πηγή: Αντωνίου Κ., 2008)

2.4.4 Ανάδευση

Η ανάδευση είναι ιδιαίτερα σημαντική στην αναερόβια χώνευση για τη διατήρηση της ομοιομορφίας εντός του χωνευτή, έτσι ώστε όλη η εισερχόμενη ιλύς να είναι εκτεθειμένη στις ίδιες συνθήκες. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι ανάδευσης, με πιο συνήθεις την εισαγωγή αερίου, τη μηχανική ανάδευση και τη μηχανική διοχέτευση (pumping).

Το βασικό κριτήριο για την ανάδευση είναι να διατηρούνται όλα τα οργανικά υλικά σε αιώρηση, ώστε να αυξάνεται η επαφή μεταξύ αυτών και των μικροοργανισμών κατά τη χώνευση.

Συνοπτικά, οι κύριοι στόχοι της ανάδευσης είναι:

- Μείωση της στρωμάτωσης λόγω αφρισμού
- Μείωση περιοχών με θερμοκρασιακές διαφορές
- Διατήρηση ομοιομορφίας
- Συνεχή επαφή των μικροοργανισμών με το υπόστρωμα να είναι συνεχώς διασπαρμένο και άρα διαθέσιμο
- Γρήγορη διάχυση των μεταβολικών προϊόντων
- Διατήρηση σε χαμηλά επίπεδα ουσιών που μπορούν να λειτουργήσουν ανασταλτικά για την αναερόβια χώνευση
- Αποφυγή καθίζησης άμμου (Μαντζιούρας Η., 2010)

2.4.5 pH και αλκαλικότητα

Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι ευαίσθητοι στις μεταβολές του pH. Βέλτιστη ανάπτυξη τους παρατηρείται σε ελαφρά αλκαλικό pH περίπου ίσο με 7.2. Το pH μπορεί να μειωθεί επειδή η εισερχόμενη ιλύς μπορεί να έχει χαμηλό pH ή επειδή έχουν παραχθεί υπερβολικά πτητικά λιπαρά οξέα, λόγω υπερφόρτισης των χωνευτών με ιλύ, που οδηγεί στην ανατροπή της δυναμικής ισορροπίας που πρέπει να υπάρχει ανάμεσα σε οξικοπαραγωγών και μεθανογόνων.

Εάν το pH βρεθεί κάτω από 6, τότε ο ρυθμός ανάπτυξης των μεθανογόνων μικροοργανισμών πέφτει τόσο απότομα, έτσι ώστε για pH κάτω από 5.5 η παραγωγή μεθανίου είναι πρακτικά αδύνατη (Henze M., et al., 2000). Για pH κάτω από 6.2 πρέπει άμεσα να διορθωθεί το πρόβλημα με προσθήκη βάσης [π.χ. όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3)] και στη συνέχεια να διορθωθούν οι αιτίες του προβλήματος. Όμως, οι αναερόβιοι χωνευτές αντιδρούν αργά σε απότομες αλλαγές και επομένως χρειάζονται χρόνο για τη διόρθωση προβλημάτων. Η προσθήκη χημικών (σαν το διττανθρακικό νάτριο) είναι αναγκαίο να γίνεται με προσοχή και μόνο όταν είναι απολύτως απαραίτητο για να επιταχύνει την απόδοση του χωνευτή ή για να αποτρέψει την αστοχία (Hatzigeorgiou M., Owsenek B., Alkema T., Sieger R., Pallansch K., 2006).

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι, όταν η χώνευση αρχίζει να γίνεται ασταθής, το pH πέφτει πολύ αργά. Η χώνευση μπορεί να έχει φτάσει σε πολύ χαμηλή απόδοση και το pH να μην έχει αλλάξει σημαντικά. Αυτό οφείλεται στα ανθρακικά που περιέχει η ιλύς, τα οποία και εξουδετερώνουν τα όξινα (built-in buffer capacity). Επομένως, Το pH είναι η τελευταία παράμετρος που θα δείξει πρόβλημα στη χώνευση και οι μετρήσεις πρέπει να εξετάζονται με επιφύλαξη.

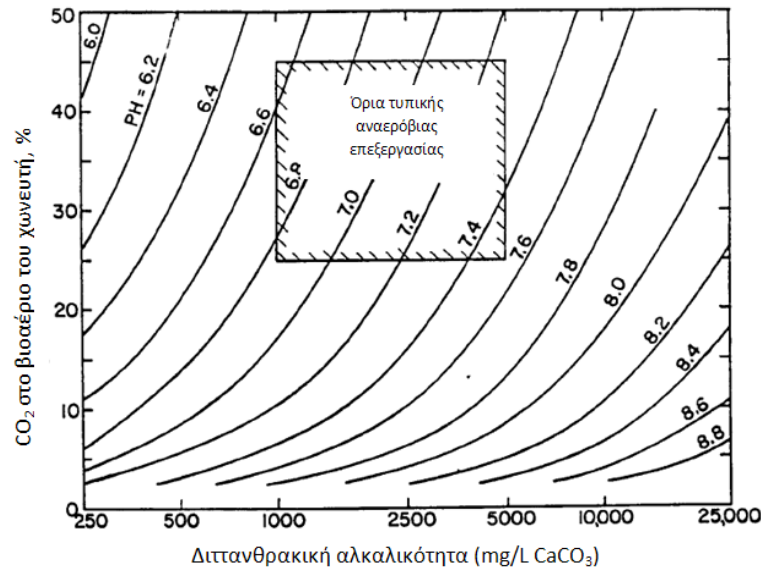
Η *αλκαλικότητα* ενός δείγματος ορίζει την ικανότητά του να αντιστέκεται σε επιρροή από οξέα ή βάσεις. Είναι γνωστό ότι η αλκαλικότητα σε έναν αναερόβιο χωνευτή δημιουργείται από νιτρώδεις οργανικές ουσίες, τη μείωση των θειωδών, την απελευθέρωση των ορθοφωσφορικών (nitrogenous organic compounds, sulfate, orthophosphate) και την αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων. (Song Y.C. Kwon S.J., Woo J.H., 2004)

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της, τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα του δείγματος να παραμένει σταθερό. Μικρή τιμή της αλκαλικότητας οδηγεί συνήθως σε χαμηλή τιμή του pH και σε μειωμένη αποδοτικότητα διάφορων διεργασιών. Από την άλλη μεριά, η υπερβολική αλκαλικότητα που μπορεί να σταματήσει τις βιολογικές διεργασίες μπορεί να μειωθεί με την προσθήκη στο χωνευτή σιδηρούχου χλωρίου και κιτρικού άλατος. Όταν ο χωνευτής λειτουργεί κανονικά, η αλκαλικότητά του έχει εύρος 1 000-5 000 mg/L.

Σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα αλκαλικότητα παράγεται από την απελευθέρωση αμινοομάδων και την παραγωγή αμμωνίας, αλλά κυρίως σε μορφή διττανθρακικών που βρίσκονται σε ισορροπία με το διοξείδιο του άνθρακα στην αέρια φάση. Όταν η συγκέντρωση των πτητικών οξέων είναι μικρή σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα, η ολική αλκαλικότητα είναι σχεδόν ίση με την διττανθρακική αλκαλικότητα

Η αναερόβια χώνευση επηρεάζει και επηρεάζεται από την αλκαλικότητα. Στο βήμα παραγωγής οξέων, η αλκαλικότητα μειώνεται. Αντίθετα, στη διαδικασία παραγωγής μεθανίου η αλκαλικότητα αυξάνεται. Γενικά, οι αναερόβιες διαδικασίες συνεπάγονται μια μικρή μείωση στην αλκαλικότητα.

Η μέτρηση της αλκαλικότητας γίνεται με διπλή τιτλοδότηση, πρώτα για pH 5.7 και τελικά στο 4.5 (Ripley et. al., 1986). Έχει βρεθεί ότι αυτή δίνει μια καλύτερη εικόνα τόσο για την ικανότητα του δείγματος να αντισταθεί στις αλλαγές όσο και στην ποσότητα των πτητικών λιπαρών οξέων που υπάρχουν στο δείγμα. Η ενδιάμεση αλκαλικότητα, δηλαδή η διαφορά ανάμεσα στην ολική αλκαλικότητα και τη μερική αλκαλικότητα είναι σε άμεση σχέση με τη συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων στο χωνευτή.

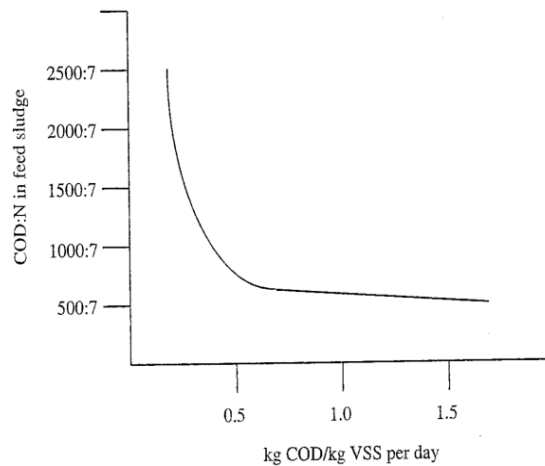


Εικόνα 2.6: Σχέση μεταξύ pH και διττανθρακικής αλκαλικότητας (mg/L CaCO₃) κοντά στους 35°C (Πηγή: U.S. E.P.A., 1976)

2.4.6 Θρεπτικές ουσίες

Για να πραγματοποιηθεί η διάσπαση των οργανικών μορίων και να παραχθεί μεθάνιο χρειάζεται να υπάρχουν στον αναερόβιο αντιδραστήρα κάποια απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη και των μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Λίγα, όμως, είναι γνωστά για τις απαιτήσεις των μεθανοβακτηρίων σε θρεπτικά και γι' αυτό το λόγο δεν έχει εφαρμοστεί η αναερόβια χώνευση στην επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων. Τα κυριότερα θρεπτικά που είναι απαραίτητα για την αναερόβια χώνευση είναι ο φώσφορος και το άζωτο.

Γενικά, τα επίπεδα στην τροφοδοσία των βασικών θρεπτικών άνθρακα, αζώτου και φωσφόρου, συνήθως εκφράζονται με το λόγο COD:N:P που κυμαίνεται από 350:7:1 έως 1000:7:1. Αυτή η αναλογία έχει μια τιμή C/N τουλάχιστον 25:1, που προτείνεται για βέλτιστη παραγωγή μεθανίου (εμπειρικός τύπος C₂H₇O₂N).



Εικόνα 2.7: Απαιτήσεις του αναερόβιου χωνευτή σε θρεπτικά εξαρτώμενες από το COD της εισερχόμενης ιλύος

Γενικά όμως η ιλύς που προέρχεται από τυπικές ΕΕΛ περιέχει επαρκείς ποσότητες φωσφόρου, αζώτου και άλλων θρεπτικών που είναι απαραίτητα σε μικρότερες ποσότητες για τη χώνευση, προσφέροντας έτσι ιδανικό περιβάλλον για ανάπτυξη. Για αυτό προβλήματα με τη χώνευση σε σχέση με τα θρεπτικά παρατηρούνται μόνο στην περίπτωση που η ιλύς έχει και βιομηχανική προέλευση. Επίσης, η προσθήκη των θρεπτικών σε έναν χωνευτή προσφέρει μεγαλύτερη μείωση πτητικών λιπαρών οξέων και αυξάνει το ρυθμό παραγωγής του βιοαερίου. (Αντωνίου Κ., 2008)

2.4.7 Παρουσία ουσιών

Κάποιες ουσίες όταν είναι σε αυξημένες συγκεντρώσεις έχουν αναχαιτιστικό χαρακτήρα για την αναερόβια χώνευση. Τέτοιες ουσίες είναι τα πτητικά οξέα, τα θειούχα, η αμμωνία, το νάτριο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο και τα βαρέα μέταλλα, αλλά και διάφορες συνθετικές οργανικές χημικές ουσίες (Ανδρεαδάκης Α., 2015). Ωστόσο, οι αναερόβιες διεργασίες παραγωγής οξέων δεν παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία στην τοξικότητα. Τα αποτελέσματα από την έκθεση σε τοξικές ουσίες παρατηρούνται πρώτα στους μεθανογόνους, οι οποίοι είναι πιο ευάλωτοι σε μεταβολές του περιβάλλοντός τους.

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι ακραίες τιμές διαφόρων παραμέτρων, έτσι ώστε να διασφαλίζεται η δυνατότητα αναερόβιας χώνευσης.

Πίνακας 2.5: Θετικές και αναχαιτιστικές συγκεντρώσεις ουσιών για την αναερόβια χώνευση

Ουσία	Συγκέντρωση ουσίας (mg/L)		
	Θετική	Μέτρια αναχαιτιστική δράση	Έντονα αναχαιτιστική δράση
Νάτριο	100-200	3500-5500	8000
Κάλιο	200-400	2500-4500	12000
Ασβέστιο	100-200	2500-4500	8000
Μαγνήσιο	75-150	1000-1500	3000
Αμμωνιακό Άζωτο	50-200	1500-3000	3000
Σουλφίδια	-	200	200
Πτητικά Οξέα	100-200	200-500	500
Διαλυτός Ψευδάργυρος	-	-	1
Διαλυτό Νικέλιο	-	-	2
Διαλυτός Χαλκός	-	-	0.5
Υδρόθειο, H ₂ S	-	-	250
Κυάνιο, CN ⁻	-	-	5
Τριχλωρομεθάνιο	-	-	1
Φορμαλδεΰδη	-	-	100

2.5 Απόδοση Χωνευτών

Ένας τρόπος για την εκτίμηση της σταθερότητας της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης είναι η παρακολούθηση και ο έλεγχος της ισορροπίας του λόγου οξύτητας προς την αλκαλικότητα και η σύνθεση της οξύτητας. Για αυτό πρέπει να παρακολουθείται η συγκέντρωση των πτητικών οξέων VFAs και να συγκρίνεται με την αλκαλικότητα. Όσον αφορά την απόδοση της αναερόβιας χώνευσης, μπορεί να αποτιμηθεί με βάση την καταστροφή των πτητικών στερεών, την παραγωγή του μεθανίου και την αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών (Aitken M et al., 2005, Lafitte-Trouque S. and Forster C., 1998 et al., 2000, Roberts R et al., 1999).

2.5.1 Βιοαέριο

Η παραγωγή του βιοαερίου είναι και ο σημαντικότερος στόχος της αναερόβιας χώνευσης. Προέρχεται από τη μετατροπή μέρους των οξέων που εμπεριέχονται στην ιλύ. Αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί θερμικά ή ενεργειακά.

Σε μεγάλες ΕΕΑ είναι συμφέρουσα η ενεργειακή αξιοποίηση του βιοαερίου. Ο βαθμός απόδοσης σε αυτή την περίπτωση αντιστοιχεί στο 35-40% της θερμογόνου δύναμης του βιοαερίου. Κατά τη διάρκεια της παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, ένα μεγάλο ποσοστό

(50%) της θερμογόνου δύναμης του βιοαερίου είναι δυνητικά ανακτήσιμο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση. Έτσι, το βιοαέριο, μετά από επεξεργασία και καθαρισμό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για boiler ή μηχανές εσωτερικής καύσης, και κατ' επέκταση για την άντληση λυμάτων, τη λειτουργία φυσητήρων και την ηλεκτροδότηση της εγκατάστασης. Το ζεστό νερό από boilers μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη θέρμανση της ιλύος και των κτιριακών εγκαταστάσεων.

Έχει εκτιμηθεί ότι παράγεται $0.0425 - 0.1 \text{ m}^3$ βιοαερίου/ισ. κάτοικο/ημέρα. Η τυπική θερμική αξία του βιοαερίου είναι της τάξης του 21.300 kJ/m^3 και υποθέτοντας 33% απόδοση του συστήματος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από το βιοαέριο, τότε απαιτούνται περίπου 125 - 290 κάτοικοι για την παραγωγή 1kW ηλεκτρικής ενέργειας. (White Paper on High Performance Anaerobic Digestion, 2004) Με αυτούς τους απλούς υπολογισμούς φαίνεται η σπουδαιότητα του βιοαερίου για την ανάκτηση ενέργειας.

Η σύνθεση του βιοαερίου εξαρτάται από τη σύνθεση της ιλύος, τους μικροοργανισμούς που είναι παρόντες και τους παράγοντες, που επηρεάζουν τη διαδικασία σταθεροποίησης. Το βιοαέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (CH_4 , περίπου 55-70%), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2 , 27-44%) και άλλα αέρια σε μικρές ποσότητες (ιχνοαέρια) όπως: υδρογόνο, υδρόθειο (H_2S , μέχρι 3%) και επιπλέον κάποια αέρια συνήθως κάτω από τα όρια ανίχνευσης, όπως αμμωνία (NH_3), μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και άζωτο (N_2). Όταν αυξάνονται τα ποσοστά του διοξειδίου του άνθρακα και των ιχνοαερίων, το μεθάνιο αραιώνεται και μειώνεται το ενεργειακό περιεχόμενο του βιοαερίου. Επίσης, η αυξημένη συγκέντρωση υδρόθειου μπορεί να καταστρέψει τον εξοπλισμό του χωνευτή.

Γενικά, η παραγωγή βιοαερίου από την αναερόβια χώνευση μπορεί να φτάσει τα 500-750 ml/g VS, όπου VS είναι τα γραμμάρια των πτητικών στερεών που έχουν προστεθεί. Έχει παρατηρηθεί ότι η παραγωγή μεθανίου ως ποσοστού του βιοαερίου μειώνεται εκθετικά για αύξηση των ολικών στερεών από 6% σε 15% (Zhang, Y. et al., 2015; Li H., Sia D., Liu C., Feng K., Liu C., 2018).

Μία ακόμη παράμετρος που δείχνει πρόβλημα στη χώνευση είναι η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Όσο μεγαλώνει ο λόγος VFAs/αλκαλικότητα τόσο μειώνεται το μεθάνιο και αυξάνεται το CO_2 . Όταν η χώνευση λειτουργεί σωστά, παράγονται 10 - 25 m^3 βιοαερίου / m^3 ιλύος που εισάγεται και το βιοαέριο περιέχει 65-75% μεθάνιο.

2.5.2 Καταστροφή πτητικών στερεών

Η καταστροφή των πτητικών στερεών (VS) είναι ένας από τους πρωταρχικούς σκοπούς των αναερόβιων διεργασιών. Η απόδοση του χωνευτή στην καταστροφή των VS εξαρτάται από τους προαναφερθέντες λειτουργικούς παράγοντες (θερμοκρασία, θ_c , οργανική φόρτιση).

Η καταστροφή των πτητικών αυξάνει με την αύξηση του χρόνου παραμονής, ωστόσο από ένα σημείο και μετά όσο και να μεγαλώνει ο θ_c η καταστροφή των VS θα μένει περίπου σε ίδια επίπεδα.

Για ίδιους χρόνους παραμονής, η καταστροφή των πτητικών στερεών είναι μεγαλύτερη για θερμόφιλους χωνευτές σε σχέση με τους μεσόφιλους. Εξαιρούνται οι μεσόφιλοι και θερμόφιλοι χωνευτές στους οποίους ο χρόνος παραμονής είναι μεγάλος (π.χ. 20 ημέρες). Επιπλέον, η καταστροφή των πτητικών στερεών αυξάνεται, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία στη μεσόφιλη χώνευση (από 35 °C στους 40 °C), ενώ στη θερμόφιλη χώνευση όταν μειώνεται η θερμοκρασία (από τους 62 °C στους 50 °C) (Αντωνίου Κ., 2008).

Οι Song et al. (2004) αναφέρουν ότι καλύτερη απόδοση στην καταστροφή των πτητικών στερεών έχουν τα διβάθμια συστήματα αναερόβιας χώνευσης που συνδυάζουν την μεσόφιλη με τη θερμόφιλη φάση.

Ως πρόσθετη επεξεργασία, η θερμική υδρόλυση (thermal hydrolysis process) στη βιολογική ιλύ μπορεί να προκαλέσει αύξηση στην καταστροφή των πτητικών στερεών VS σε ποσοστό πάνω από 60% συγκρινόμενο με τις ιλύες που δεν έχουν υποστεί αυτή την επεξεργασία. Επίσης, οι αναερόβιοι χωνευτές μπορούν να λειτουργήσουν με πάνω από τη διπλάσια φόρτιση από την κανονική (Oosterhuis M., Ringoot D., Hendriks A., Roeleveld P., 2014).

2.5.3 Αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών

Η αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών αποτελεί επίσης σημαντικό στόχο της αναερόβιας χώνευσης και της επεξεργασίας της ιλύος γενικότερα, έτσι ώστε να διευκολύνεται η διάθεση της ιλύος και να προστατεύεται το περιβάλλον.

Η βασική αρχή για την αδρανοποίηση των παθογόνων, ή αλλιώς η υγειονομοποίηση της ιλύος, είναι η έκθεση των παθογόνων σε εχθρικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Η αναερόβια χώνευση μειώνει τους παθογόνους, ωστόσο οι συνθήκες στο χωνευτή δεν είναι θανατηφόρες για τους μικροοργανισμούς.

Άρα, η μείωση των παθογόνων δεν προκαλείται τόσο από τις επικρατούσες συνθήκες στο χωνευτή όσο με το χρόνο παραμονής των μικροοργανισμών αυτών σε δυσμενείς συνθήκες.

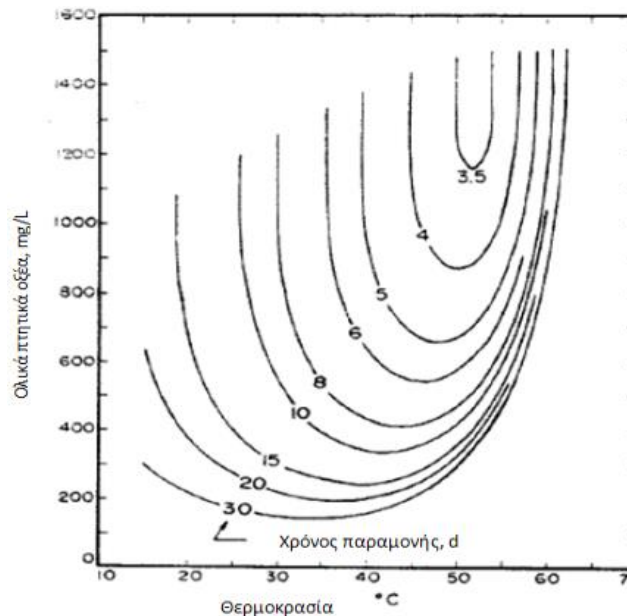
Επομένως, σύμφωνα με τα παραπάνω, δεν είναι δυνατό με την μεσοφιλική χώνευση να παραχθεί ιλύς, στην οποία ουσιαστικά να μην υπάρχουν συγκεντρώσεις παθογόνων. Αυτό συμβαίνει επειδή οι διαφορετικοί μικροοργανισμοί έχουν διαφορετικούς χρόνους επιβίωσης σε αυτές τις θερμοκρασίες και επειδή το φορτίο παθογόνων ποικίλλει στην ιλύ. (ανάλογα με την κατάσταση υγείας του πληθυσμού). (Αντωνίου Κ., 2008)

Έχει αποδειχθεί ότι η ενώ η μεσοφιλική αναερόβια χώνευση οδηγεί σε πιο σταθερές συνθήκες επεξεργασίας και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μεθάνιο στο βιοαέριο, η θερμοφιλική ή ο συνδυασμός θερμοφιλικής και μεσοφιλικής χώνευσης προκαλεί μεγαλύτερη καταστροφή VS και παθογόνων.

2.5.4 Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) και διαλυτό COD

Τα πτητικά λιπαρά οξέα είναι το ενδιάμεσο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, ανάμεσα στην οξεογένεση και τη μεθανογένεση. Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από τις λειτουργικές

συνθήκες της χώνευσης που έχουν ήδη απαριθμηθεί παραπάνω. Η συγκέντρωσή των VFAs είναι μεγαλύτερη σε ιλύες που χωνεύονται σε θερμοφιλικές συνθήκες σε σχέση με τη χώνευση σε μεσόφιλες συνθήκες. Επίσης, κατά τη μεσόφιλη χώνευση το κυριότερο συστατικό των VFAs είναι το οξικό οξύ, ενώ στη θερμοφιλή χώνευση είναι το προπιονικό οξύ. Επιπλέον, η συγκέντρωσή τους αυξάνεται με τη μείωση του χρόνου παραμονής, διότι δεν αναπτύσσονται αρκετά τα μεθανογόνα βακτήρια που τα καταναλώνουν, με αποτέλεσμα τη συσσώρευσή τους. Στην εικόνα 2.8 δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των πτητικών οξέων με δεδομένη τη θερμοκρασία σε διάφορους χρόνους παραμονής.



Εικόνα 2.8: Συγκέντρωση πτητικών οξέων σε σχέση με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής (πηγή: U.S. E.P.A., 1976, Αβραμίδης Χ., 2011)

Γενικά, στους μεσόφιλους χωνευτές και στο δεύτερο στάδιο του θερμοφιλου/μεσόφιλου σε σειρά, η συγκέντρωση των πτητικών οξέων είναι μικρή (0-600 mg/l), αλλά στους θερμοφίλους μπορεί να ξεπεράσει 2000 mg/l.

Το διαλυτό COD έχει ανάλογο ρόλο με τα πτητικά οξέα. Η μείωση του είναι σημαντική, γιατί όταν η χωνεμένη ιλύς αφυδατωθεί, το διαλυτό COD θα επιστρέψει στην αρχή της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων μέσω των στραγγιδίων. Τα χαρακτηριστικά του ποικίλουν σε σχέση με τον τύπο της εισερχόμενης ιλύος και τον τύπο του χωνευτή. Έτσι, σε θερμοφιλικές συνθήκες παρατηρείται μεγάλη συγκέντρωση διαλυτού COD, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων. Ενδεικτικά αναφέρονται τιμές της τάξης του 2550 mg/L για μεσόφιλη χώνευση με χρόνο παραμονής 20 ημέρες και 5240 mg/L για θερμοφιλή χώνευση με χρόνο παραμονής 10 ημέρες (Αντωνίου Κ., 2008).

2.6 Περιγραφή start-up χωνευτή και προβλήματα

Η εκκίνηση ή η επανεκκίνηση ενός αναερόβιου χωνευτή απαιτούν σχεδιασμό, επίβλεψη και υπομονή. Ένας χωνευτής μπορεί να τροφοδοτηθεί αρχικά με ελάχιστη φόρτιση (<5% του όγκου του χωνευτή) ή με μεγάλη φόρτιση (50% και άνω του ολικού όγκου του χωνευτή). Όσο πιο χαμηλή είναι η αρχική φόρτιση, τόσο μεγαλύτερη χρονική περίοδος χρειάζεται για σταθεροποίηση και χρειάζεται ακόμα πιο προσεκτικός προγραμματισμός. Για σύστημα πολλών χωνευτών προτείνεται να γίνεται το start-up σε κάθε χωνευτή ξεχωριστά. Έτσι, όταν σταθεροποιηθεί ο πρώτος χωνευτής μπορεί να αποτελέσει αρχική τροφοδοσία για τους υπόλοιπους.

Η αργή ανάπτυξη των βακτηρίων που παράγουν μεθάνιο συνεπάγεται μεγάλο χρόνο για την ομαλή λειτουργία νέων συστημάτων αναερόβιας χώνευσης. Ο χρόνος αυτός μπορεί να μειωθεί με την τροφοδοσία μικροοργανισμών από αναερόβιους χωνευτές που είναι ήδη σε λειτουργία.

Η περίοδος του start-up τυπικά αναμένεται να είναι 2-4 φορές η ηλικία της ιλύος. Για ένα σύστημα που λειτουργεί μεσοφιλικά στους 35° C, η περίοδος αυτή μεταφράζεται σε 30-60 ημέρες.

2.6.1 Διαδικασία start-up

Η αναερόβια χώνευση, κατά την εκκίνησή της, έχει τροφοδοσία που μπορεί να είναι ιλύς (πρωτοβάθμια ή και βιολογική), χωνευμένα στερεά και παστεριωμένα στερεά (pasteurized solids). Τα ήδη μερικώς χωνευμένα στερεά προτιμώνται για την αρχική τροφοδοσία των χωνευτών. Ωστόσο, σε περίπτωση που δεν υπάρχει αναερόβιος χωνευτής σε λειτουργία σε ΕΕΛ πλησίον των start-up, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μίγμα πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος. Τα παστεριωμένα στερεά δεν έχουν χρησιμοποιηθεί στην Ευρώπη, αν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την τροφοδοσία χωνευτών. Όμως, ο χρόνος σταθεροποίησης αναμένεται πολύ μεγαλύτερος και η παρατήρηση των συστημάτων πρέπει να είναι πιο εντατική.

Η διαδικασία του start up περιλαμβάνει πρώτα τη θέρμανση των χωνευτών στη μεσοφιλική περιοχή (35-36 °C) και στη συνέχεια την σταδιακή τροφοδοσία των χωνευτών.

Την ίδια στιγμή, τα δοχεία αποθήκευσης του βιοαερίου καθαρίζονται (purge) με αέριο άζωτο για την απομάκρυνση διαλυτού οξυγόνου από το σύστημα. Η διαδικασία αυτή καλό είναι να επαναλαμβάνεται 2-3 φορές την εβδομάδα, μετά την τροφοδοσία με ιλύ.

Είναι σημαντική η επισήμανση ότι ειδικά στις πρώτες περιόδους, ο ρυθμός τροφοδοσίας του συστήματος πρέπει να είναι πολύ αργός έτσι ώστε να επιτευχθεί η δυναμική ισορροπία μεταξύ των παραγωγών οξέων και των παραγωγών μεθανίου μέσα στο χωνευτή. Η δεύτερη κατηγορία αναπτύσσεται με αργούς ρυθμούς και είναι ευαίσθητη σε αλλαγές του περιβάλλοντός τους, γι' αυτό και η συνεχής παρακολούθηση των χωνευτών ήταν ζωτικής σημασίας.

Η διαδικασία του start-up χωρίζεται σε δύο φάσεις:

1. Σταθεροποίηση για περίπου μία εβδομάδα χωρίς την επιπρόσθετη τροφοδοσία
2. Τμηματική αύξηση της φόρτισης βήμα-βήμα

Επίσης, η οργανική φόρτιση ξεκινά από χαμηλά και στη συνέχεια μπορεί να διπλασιαστεί. Στη δεύτερη φάση, όταν η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων είναι επαρκώς χαμηλή (με τυπικές τιμές 200-400 g/m³), η φόρτιση αυξάνεται 50-100%. (Henze M., et al., 2000)

Η οργανική φόρτιση του χωνευτή παρέχεται από ένα μείγμα παχυμένης ιλύος (πρωτοβάθμια και βιολογική), η οποία καλό είναι να αποθηκεύεται υπό αναερόβιες συνθήκες έτσι ώστε να μην αυξάνεται η παραγωγή VFAs κατά τη διάρκεια της περιόδου start-up.

2.6.1.1 Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας

Για τη σωστή λειτουργία συστημάτων εργαστηριακής κλίμακας πρέπει να εξασφαλίζονται τα ακόλουθα:

1. Η τροφοδοσία πρέπει να παραμένει στους 4°C μέχρι την ώρα της τροφοδοσίας
2. Κάθε φορά που τροφοδοτείται το σύστημα πρέπει να αφαιρείται από τον χωνευτή ίση ποσότητα με την ποσότητα της τροφοδοσίας. Είναι κριτικής σημασίας οι time-sensitive (ευαίσθητες στο χρόνο) αναλύσεις να γίνονται αμέσως. Για παράδειγμα, η μέτρηση του pH πρέπει να γίνεται αμέσως διότι από το διάλυμα απελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα που οδηγεί σε πλασματική αύξηση του pH.
3. Είναι καλό η είσοδος (ομογενοποιημένη ιλύς) να αφαιρείται από το ψυγείο και να έρχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την τροφοδοσία.
4. Μετά την τροφοδοσία είναι απαραίτητο να διαπιστώνεται η σωστή ανάδευση του χωνευτή

2.6.1.2 Παρακολούθηση συστήματος

Για την εύρυθμη λειτουργία του συστήματος πρέπει να ακολουθούνται οι παρακάτω ενέργειες:

1. Καλό είναι το σύστημα να ελέγχεται περιοδικά κατά τη διάρκεια λειτουργίας. Ειδικότερα, τα συστήματα ανάμιξης και θέρμανσης πρέπει να ελέγχονται συχνά. Η μη ικανοποιητική μίξη οδηγεί στην απότομη μείωση των πτητικών στερεών VS.
2. Είναι απαραίτητος ο περιοδικός έλεγχος του υγρού στα δοχεία συλλογής του βιοαερίου
3. Για τη διάγνωση της λειτουργίας, της επίδοσης και της σταθερότητας του χωνευτή, είναι αναγκαίο να πραγματοποιούνται οι εξής αναλύσεις:
 - i. Μέτρηση της παραγωγής βιοαερίου και του pH σε κάθε κύκλο τροφοδοσίας
 - ii. Μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), της αλκαλικότητας και του περιεχομένου του βιοαερίου μία ή περισσότερες φορές την εβδομάδα. Ιδανικά,

στο βιοαέριο η δειγματοληψία θα πρέπει να γίνεται στο τέλος του κύκλου αμέσως πριν την τροφοδοσία

- iii. Μέτρηση της χημικώς απαιτούμενης ποσότητας οξυγόνου (COD) και των πτητικών στερεών μία έως τρεις φορές την εβδομάδα (Usack, J.G. et al., 2012)

2.6.1.3 Παράγοντες καλής λειτουργίας του start-up

Για την καλή λειτουργία του χωνευτή είναι απαραίτητο να παρακολουθούνται οι παράμετροι της αναερόβιας χώνευσης και να ελέγχεται ότι καλύπτουν τους εξής περιορισμούς:

- Θερμοκρασία ανάμεσα στους 34.5 με 35.5 °C, με στόχο τους 35°C
- Λόγο πτητικών οξέων με αλκαλικότητα μικρότερο του 0.35 και ιδανικά του 0.2
- pH ανάμεσα στο 6.5 και 8.0, με στόχο το 7.1
- Αναλογία ολικών στερεών ιλύος και χωνευτή $TS_{\text{ιλύος}}/TS_{\text{χων}}=0.05:0.1$
- Αναλογία πτητικών στερεών ιλύος και χωνευτή $VS_{\text{ιλύος}}/VS_{\text{χων}}=0.03:0.1$
- Συγκέντρωση μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο τουλάχιστον 55% κ. ό. (Hatzigeorgiou M., Owsenek B., Alkema T., Sieger R., Pallansch K., 2006)

2.6.2 Προβλήματα κατά το start-up

Η αναερόβια χώνευση λειτουργεί χωρίς προβλήματα, όταν όμως οι συνθήκες είναι σταθερές. Η επαρκής μίξη και η ομοιόμορφη, σταθερή θερμοκρασία συνεισφέρουν στις σταθερές συνθήκες. Ωστόσο, παρεμβάσεις συμβαίνουν προκαλώντας διαταραχές στους χωνευτές, εξαιτίας της βιοχημικής φύσης της αναερόβιας χώνευσης. Έτσι, απαιτείται προσεκτικός έλεγχος όλης της διαδικασίας για την εξασφάλιση επίτευξης των επιθυμητών αποτελεσμάτων. Οι πιο συνήθεις καταστάσεις, που είναι υπεύθυνες για τα προβλήματα στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.6: Καταστάσεις υπεύθυνες για τις διαταραχές και την αστάθεια των χωνευτών

Κατάσταση	Παράδειγμα
Υψηλή υδραυλική φόρτιση	Υπερβολικός όγκος αραιωμένης εισερχόμενης ιλύος
Υψηλή οργανική φόρτιση	Μεγάλη συγκέντρωση στερεών εισερχόμενης ιλύος
Εναλλαγές pH	Πτώση pH και καταστροφή αλκαλικότητας
Εναλλαγές θερμοκρασίας	Υπερβολικός όγκος εισερχόμενης ιλύος
Τοξικότητα	Συγκεκριμένα οργανικά και ανόργανα λύματα
Αύξηση του όγκου εξερχόμενης ιλύος	Υπερβολικός όγκος εξερχόμενης ιλύος και μείωση χρόνου παραμονής
Αφρισμός	Νηματοειδείς μικροοργανισμοί
Ξαφνικές αλλαγές	Γρήγορη αύξηση στην συγκέντρωση του νιτρικού ιόντος

(Πηγή: Αντωνίου Κ., 2008.)

Επομένως, η περίοδος της εκκίνησης ενός χωνευτή είναι κρίσιμη για τη σωστή λειτουργία και είναι ευαίσθητη στις παραπάνω καταστάσεις.

Κατά τις πρώτες μέρες λειτουργίας του, είτε με μερικώς χωνευμένα στερεά είτε με μικτή ιλύ, ένας αναερόβιος χωνευτής είναι πολύ πιθανό να παρουσιάσει κάποιο από τα προβλήματα που ακολουθούν:

- Υψηλή υδραυλική φόρτιση
- Υψηλή οργανική φόρτιση
- Αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων και του COD
- Μείωση της αλκαλικότητας και του pH
- Μη ικανοποιητική ανάδευση
- Μη ικανοποιητική παραγωγή βιοαερίου και μικρό ποσοστό μεθανίου
- Μείωση στην καταστροφή των πτητικών στερεών

Άρα, είναι υψίστης σημασίας η συνεχής παρακολούθηση και ο έλεγχος των χωνευτών και η επιβεβαίωση της καλής συμπεριφοράς του, όπως έχει περιγραφεί και στο (2.6.1.1. και 2.6.1.2.).

2.6.2.1 Υψηλή υδραυλική φόρτιση

Η υψηλή υδραυλική φόρτιση μειώνει τον λειτουργικό χρόνο παραμονής σε τέτοιο σημείο που οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να αναπτυχθούν αρκετά γρήγορα. Αυτό συμβαίνει λόγω της ιλύος που αποτελεί την τροφοδοσία του συστήματος, εάν αυτή είναι αραιή. Επίσης, μπορεί να συμβαίνει επειδή έχει μειωθεί ο ενεργός όγκος του χωνευτή.

Αυτό μπορεί να συμβεί σε περίπτωση επικαθίσεων, αν έχει σχηματιστεί αφρός ή εάν η ανάδευση δεν είναι επαρκής. Η υπερβολική φόρτιση μπορεί, επίσης, να μειώσει την αλκαλικότητα, με αποτέλεσμα τη διατάραξη της ισορροπίας μεταξύ της αλκαλικότητας και των πτητικών οξέων.

Η υψηλή υδραυλική φόρτιση αποτελεί πρόβλημα γιατί μπορεί να οδηγήσει στα εξής:

- αυξημένες απαιτήσεις θέρμανσης
- αύξηση της ποσότητας ιλύος προς αφυδάτωση και του κόστους διάθεσης
- μείωση της παραγωγής του μεθανίου
- μείωση της καταστροφής των παθογόνων μικροοργανισμών (Αντωνίου Κ., 2008)

Το πρόβλημα της υψηλής υδραυλικής φόρτισης αντιμετωπίζεται ανάλογα με την αιτία που την προκάλεσε. Έτσι, σε περίπτωση επικαθίσεων θα πρέπει να καθαριστεί ο χωνευτής. Ενώ σε περίπτωση τροφοδοσίας αραιωμένης λάσπης θα πρέπει να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής, μειώνοντας το ρυθμό εξόδου της χωνεμένης ιλύος ή να αυξηθεί η πάχυνση που συνήθως προηγείται της αναερόβιας χώνευσης. Οι αραιωμένες ιλύες παράγονται διαμέσου πολλών λειτουργικών συνθηκών. Μπορεί να είναι το αποτέλεσμα του σχεδιασμού της δεξαμενής καθίζησης και του εξοπλισμού απομάκρυνσης της λάσπης. Η παραγωγή δυσσομίας συχνά υπαγορεύει την τοποθέτηση της ιλύος στο χωνευτή δίχως να έχει γίνει πρώτα επαρκής πάχυνση. (Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants of Municipal Wastewater Treatments Plant, 1996, Gerardi M., 2003)

2.6.2.2 Υψηλή οργανική φόρτιση

Η υψηλή οργανική φόρτιση παρατηρείται όταν ο ρυθμός τροφοδοσίας σε οργανικά στερεά ξεπερνά το ρυθμό με τον οποίο οι μικροοργανισμοί μπορούν να τα καταναλώσουν σε συνθήκες ισορροπίας. Η υψηλή οργανική φόρτιση προκαλείται από την απότομη αύξηση του ρυθμού τροφοδοσίας σε στερεά, από την ξαφνική αύξηση στη συγκέντρωση των στερεών τροφοδοσίας ή και από την τροφοδοσία με ιλύ που περιέχει πολλούς υδρογονάνθρακες.

Η υψηλή οργανική φόρτιση μπορεί να προκαλέσει προβλήματα λόγω αύξηση των τοξικών παραπροϊόντων, όπως η μη ιονισμένη αμμωνία, εξαιτίας της βιοαποδόμησης του οργανικού αζώτου. Για την αντιμετώπιση της οργανικής υπερφόρτισης προτείνεται η μείωση του ρυθμού απομάκρυνσης της χωνεμένης ιλύος, ώστε να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής ή η μείωση των στερεών στην τροφοδοσία με έλεγχο της πάχυνσης. (Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants, 1996, Gerardi M., 2003).

2.6.2.3 Αύξηση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) και COD

Η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) αποτελεί ένα βασικό παράγοντα για τη λειτουργία ενός χωνευτή. Ιδανικά, η συγκέντρωση αυτή πρέπει να είναι χαμηλή. Όταν η

συγκέντρωση είναι χαμηλή, αυτό είναι δείγμα καλής λειτουργίας του χωνευτή και ότι αναπτύσσονται κανονικά οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί.

Ωστόσο, στην περίοδο της εκκίνησης του χωνευτή (startup) (η οποία μπορεί να διαρκέσει και έως 60 ημέρες), ειδικά όταν πρόκειται για μη χωνευμένη ιλύ, τα VFAs αναμένεται να αυξηθούν κατακόρυφα. Αυτό συμβαίνει κατ' αναλογία με την φάση υδρόλυσης και παραγωγής οξέων, όπως έχει βρεθεί από τους Hill et al. και Aguilar et al. Μετά από τη σταθεροποίηση στις συνθήκες λειτουργίας του χωνευτή, τα VFAs αναμένεται να μειωθούν καθώς πλέον είναι σε δράση η φάση οξεογένεση (acetogenesis). Επίσης, η απότομη αύξησή τους συμβαίνει επειδή η τροφοδοσία μπορεί να έχει μεγάλη ποσότητα οργανικών, που διασπώνται γρήγορα και οδηγούν στην απότομη ανάπτυξη των VFAs, χωρίς να δίνεται η ίδια δυνατότητα στους μεθανογόνους (που κατά γενική ομολογία έχουν αργή ανάπτυξη).

Επομένως, εάν τα VFAs υπερβούν κάποιο όριο σε σύγκριση με την αλκαλικότητα του χωνευτή (βλ. και 2.6.2.4) υπάρχει κίνδυνος να μην μπορούν να αναπτυχθούν οι μεθανογόνοι και τελικά ο χωνευτής να οδηγηθεί σε αστοχία.

Σε ό,τι αφορά το COD, τις πρώτες μέρες αυξάνεται με την αύξηση της οργανικής φόρτισης αλλά με τη σταθεροποίηση του αναερόβιου χωνευτή μειώνεται σταδιακά. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα ότι σε 15 ημέρες το COD μπορεί να μειωθεί κατά 2 000 mg/L. (Kalloum S. et al., 2012). Το πρόβλημα που μπορεί να εντοπιστεί και εδώ είναι η αύξηση του COD σε συγκέντρωση πάνω από 1 800-2 000 mg/L που οδηγεί σε αστοχία του χωνευτή.

Για να μπορεί να λειτουργήσει ο χωνευτής σε περίπτωση συσσώρευσης των πτητικών λιπαρών οξέων ή στην περίπτωση πολύ υψηλού COD προτείνονται τα ακόλουθα:

- Πρόσθεση καυστικής σόδας ή άλλων χημικών για εξουδετέρωση των VFAs
- Μείωση της οργανικής φόρτισης του χωνευτή
- Πλήρωση του χωνευτή με νερό και σταδιακή πρόσθεση ιλύος μέχρι το σύστημα να επανατροφοδοτηθεί πλήρως
- Μειωμένη αφαίρεση ιλύος στην αρχή ώστε να βοηθηθεί η βιολογία.

2.6.2.4 Μείωση pH και αλκαλικότητας

Για χαμηλή φόρτιση του χωνευτή με τροφοδοσία, είναι αναμενόμενο το pH να παρουσιάσει μια μικρή μείωση. Αντίθετα, απότομη αύξηση της οργανικής φόρτισης του χωνευτή μπορεί να οδηγήσει σε δραστική πτώση του pH ακόμα και κάτω από 6. Αυτό σημαίνει ότι το οργανικό φορτίο μετατρέπεται σε οξέα και VFAs χωρίς να πραγματοποιείται η μεθανογένεση και έτσι ο χωνευτής δεν μπορεί να λειτουργήσει σωστά. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα όμως, συνήθως 20-30 ημέρες, ο χωνευτής μπορεί να σταθεροποιηθεί και το pH παραμένει γύρω στο 7.

Η μέτρηση του pH είναι η πιο απλή μέθοδος παρακολούθησης. Όταν η χώνευση αρχίζει να γίνεται ασταθής, το pH πέφτει πολύ αργά. Η χώνευση μπορεί να έχει φτάσει σε πολύ χαμηλή απόδοση και το pH να μην έχει αλλάξει σημαντικά. Αυτό οφείλεται στα ανθρακικά που περιέχει η ιλύς που εξουδετερώνουν τα όξινα (built-in buffer capacity). Επομένως, Το pH

είναι η τελευταία παράμετρος που θα δείξει πρόβλημα στη χώνευση και οι μετρήσεις πρέπει να εξετάζονται με επιφύλαξη.

Χαμηλός λόγος VFAs/αλκαλικότητα (0.05 – 0.3) δείχνει σωστή λειτουργία και ισορροπία ανάμεσα την όξινη φάση και στη φάση μεθανογένεσης. Αύξηση της συγκέντρωσης των VFAs και μείωση της αλκαλικότητας (και επομένως αύξηση του λόγου VFAs/αλκαλικότητα) είναι τα βασικά και πρώτα συμπτώματα ότι η διαδικασία χώνευσης βαίνει προς αστάθεια και ότι έχουμε λειτουργικά προβλήματα. Ο λόγος VFAs/αλκαλικότητα είναι η καλύτερη παράμετρος για να αξιολογήσουμε την απόδοση της χώνευσης.

Γι' αυτό, πρέπει να ελέγχεται ο λόγος πτητικών λιπαρών οξέων προς την αλκαλικότητα, ο οποίος πρέπει να κυμαίνεται 0.1-0.2 ή οριακά κάτω από 0.4. Διαφορετικά, ο χωνευτής μπορεί να οδηγείται προς την αστοχία. Μια σημαντική διαφοροποίηση του μπορεί να έχει προέλθει από αυξημένο οργανικό φορτίο της εισερχόμενης ιλύος ή από τον υπερβολικό όγκο εξερχόμενης ιλύος.

Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται μειώνοντας ή τερματίζοντας τη φόρτιση των χωνευτών βοηθά στην επαναφορά του λόγου σε λογικά επίπεδα, εάν όμως αυτό είναι αδύνατο, τότε πρέπει να γίνει προσθήκη χημικής αλκαλικότητας (λ.χ. όξινο ανθρακικό νάτριο). Ωστόσο, η προσθήκη χημικών (σαν το διττανθρακικό νάτριο) είναι αναγκαίο να γίνεται με προσοχή και μόνο όταν είναι απολύτως απαραίτητο για να επιταχύνει την απόδοση του χωνευτή ή για να αποτρέψει την αστοχία. (Hatzigeorgiou M., Owsenek B., Alkema T., Sieger R., Pallansch K., 2006).

2.6.2.5 Μη ικανοποιητική ανάδευση

Η ήπια ανάδευση αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που κρίνουν την επιτυχία ή την αποτυχία της αναερόβιας διεργασίας. Η ανάδευση κατά κύριο λόγο είναι μηχανική.

Η σημασία της ανάδευσης έγκειται στο ότι εκθέτει όλους τους μικροοργανισμούς στις ίδιες συνθήκες (θερμοκρασία, χρόνο παραμονής κλπ). Ωστόσο, η ανάδευση των μικροοργανισμών πρέπει να είναι ήπια, γιατί και η υπερβολικά γρήγορη ανάδευση μπορεί να έχει αρνητικά αποτελέσματα και να οδηγεί το χωνευτή πάλι σε αστοχία. Η απουσία σωστής ανάμιξης επιτρέπει στα στερεά να καθιζάνουν στον αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των ολικών και πτητικών στερεών που αφαιρείται από το χωνευτή ανά κύκλο τροφοδοσίας να μετράται ψευδώς μειωμένη.

Η απώλεια της ανάδευσης στο χωνευτή μπορεί να οδηγήσει σε στρωμάτωση με αραιό υπερκείμενο, στον αφρισμό (ο οποίος οφείλεται και στους νηματοειδείς μικροοργανισμούς) και γενικότερα εμποδίζει την πρόσβαση όλων των μικροοργανισμών στα θρεπτικά με αποτέλεσμα να αστοχεί τελικά όλη η διαδικασία. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο μέτριου βαθμού αφρισμός που δημιουργείται λόγω νηματοειδών δραστηριοτήτων στο βιολογικό αντιδραστήρα σε συνδυασμό με το μεγάλο βαθμό τροφοδοσίας μπορεί να οδηγήσουν το σύστημα σε αστοχία και γι' αυτό προτείνεται η μείωση της τροφοδοσίας με ιλύ σε χαμηλότερα επίπεδα από τα αρχικά υπολογισμένα. (Hatzigeorgiou M., Owsenek B., Alkema T., Sieger R., Pallansch K., 2006).

Επομένως, είναι αναγκαία η σωστή ανάδευση. Το κλασικό σύστημα μηχανικής ανάδευσης με 2 προπέλες πάνω και κάτω θεωρείται ξεπερασμένο λόγω συχνής μηχανικής αστοχίας. Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων, υπάρχουν άλλα πιο αποτελεσματικά συστήματα με κοχλίες, ανακυκλοφορία βιοαερίου κλπ.

2.6.2.6 Μη ικανοποιητική παραγωγή βιοαερίου και μικρό ποσοστό μεθανίου

Η ολική παραγωγή του βιοαερίου συνήθως εκτιμάται ως ποσοστό της καταστροφής των πτητικών στερεών (VS). Τυπική τιμή είναι 0.75-1.12 m³/Kg καταστροφής VS. Η παραγωγή βιοαερίου έχει μεγάλο εύρος και εξαρτάται από τα πτητικά στερεά που υπάρχουν στο χωνευτή, την ιλύ που εισάγεται ως τροφή στο σύστημα και τη βιολογική δραστηριότητα εντός του. Είναι προφανές ότι κατά την πρώτη φάση του start-up είναι πιθανό να μην παράγεται ή να παράγεται πολύ λίγο βιοαέριο. Κατά τη διάρκεια της δεύτερης φάσης εκκίνησης (start-up) είναι πιθανή η παραγωγή παραπάνω βιοαερίου και έτσι μπορεί να προκληθεί αφρισμός. Σε σταθερές συνθήκες λειτουργίας, η σταθερή παραγωγή βιοαερίου αποτελεί ένδειξη καλής λειτουργίας του χωνευτή και δείκτης ότι το προϊόν της αναερόβιας χώνευσης είναι καλά σταθεροποιημένο.

Στον αντίποδα, η υπερφόρτιση του χωνευτή μπορεί να αποτρέπει την ανάπτυξη των μεθανογόνων και έτσι δεν είναι δυνατή η παραγωγή βιοαερίου. Μία ακόμη παράμετρος που δείχνει πρόβλημα στη χώνευση είναι η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Όσο μεγαλώνει ο λόγος VFAs/αλκαλικότητα τόσο μειώνεται το μεθάνιο και αυξάνεται το CO₂. Όταν η χώνευση λειτουργεί σωστά, παράγονται 10 - 25 m³ βιοαερίου / m³ ιλύος που εισάγεται και το βιοαέριο περιέχει 65-75% μεθάνιο. Επίσης, για τη διασφάλιση ικανοποιητικών συνθηκών είναι απαραίτητο το purging του συστήματος με αέριο άζωτο, με προγραμματισμό και σταθερά διαστήματα.

2.6.2.7 Μείωση στην καταστροφή των πτητικών στερεών

Ένας από τους πιο σημαντικούς στόχους στην αναερόβια χώνευση, και ειδικά στο start-up είναι η μείωση του οργανικού φορτίου, δηλαδή των πτητικών στερεών. Μη ικανοποιητική μείωση των στερεών σημαίνει αστοχία του χωνευτή, καθώς η χωνευμένη ιλύς δε θα είναι σταθεροποιημένη. Εξάλλου, η επίδοση του συστήματος μπορεί να εκτιμηθεί με βάση το ποσοστό μείωσης των πτητικών στερεών.

Ζητούμενο είναι η καταστροφή των πτητικών στερεών (Volatile Solids, VS) να ξεπερνά το 50% (βλ. και εξίσωση 2.15).

Χαμηλότερη καταστροφή των VS μπορεί να είναι σημάδι χαμηλής οργανικής φόρτισης και είναι σημαντική η άμεση διόρθωσή της.

2.6.3 Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα και σταθεροποίηση

Σταθερές ή ψευδο-σταθερές συνθήκες στο χωνευτή θεωρείται ότι υπάρχουν όταν οι παράμετροι λειτουργίας, όπως είναι η παραγωγή βιοαερίου, το pH, η ολική συγκέντρωση των VFAs και η συγκέντρωση των VS διατηρούνται σταθερά εντός ενός εύρους $\pm 10\%$ της μέσης τιμής τους, για έναν ελάχιστο χρόνο ίσο με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (περίπου 25 ημέρες).

Τελικά, η σταθεροποίηση του συστήματος μπορεί να επιβεβαιωθεί με την αύξηση της αλκαλικότητας, σε σχέση και με τη συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων. (Kalloum S. et al.; Hutnan M. et al.; Deng L.W. et al.; Song Y.C. Kwon S.J., Woo J.H., 2004.)

2.7 Σχεδιασμός χωνευτή

Οι αναερόβιοι χωνευτές είναι είτε κυλινδρικοί, είτε ορθογωνικοί είτε ωσειδείς. Η πιο συνηθισμένη μορφή είναι η κυλινδρική με χαμηλό σχετικά ύψος. Ο ορθογωνικός τύπος δεν προτιμάται, επειδή δεν είναι εύκολη η ομοιόμορφη μίξη εντός του.

Οι διαστάσεις ενός κυλινδρικού χωνευτή θα πρέπει να είναι:

- Διάμετρος d : $6m < d < 38m$
- Ύψος νερού τουλάχιστον 7.5 μέτρα
- Βάθος 14m ή και περισσότερο

Ο πυθμένας του αναερόβιου χωνευτή συνήθως είναι κωνικός με κλίση 1 (κατακόρυφο) : 4 (οριζόντιο) προς το κέντρο του. Εναλλακτικά, μπορεί να έχει 'waffle design' για τη μείωση της συσσώρευσης στερεών και της ανάγκης για καθαρισμό.

Οι ωσειδείς χωνευτές δε χρειάζονται καθαρισμό, επειδή οι πλευρές του έχουν τόσο απότομη κλίση που δεν επιτρέπουν τη συσσώρευση των στερεών. Άλλα πλεονεκτήματα αυτού του τύπου χωνευτών είναι ότι έχουν μικρότερες απαιτήσεις σε επιφάνεια και έχουν καλύτερη ανάδευση.

2.7.1 Παράμετροι Σχεδιασμού

Χρόνος παραμονής στερεών (SRT) & Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)

Ο χρόνος παραμονής των στερεών ταυτίζεται με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, εφόσον δεν υπάρχει ανακυκλοφορία και υπολογίζεται με βάση τη σχέση:

$$\theta = \frac{V}{Q}$$

Όπου V : όγκος του χωνευτή σε m^3

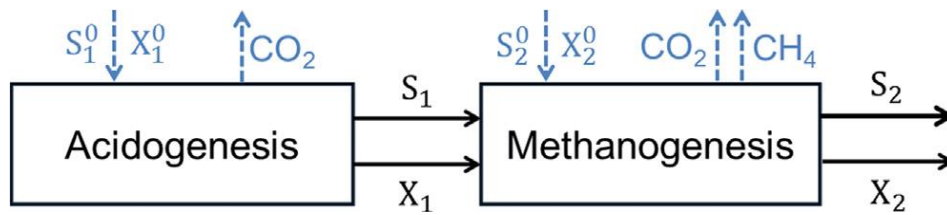
Q : παροχή της εισερχόμενης ιλύος σε m^3/day .

Ο χρόνος παραμονής είναι βασικό κριτήριο σχεδιασμού για όλες τις μορφές χώνευσης. Στη μεσόφιλη χώνευση οι συνηθισμένοι χρόνοι παραμονής είναι κοντά στις 20 ημέρες. Σε μικρότερους χρόνους η παραγωγή των πτητικών οξέων μπορεί να ξεπεράσει τη μετατροπή τους σε μεθάνιο, με αποτέλεσμα την αποτυχία του χωνευτή. Στη θερμοφιλη χώνευση ο χρόνος παραμονής μπορεί να είναι μικρότερος, λόγω των υψηλότερων ρυθμών ανάπτυξης των βακτηριών. (Cakir F.Y. et al.)

Είδη χώνευσης

Παρουσιάζονται εν συντομία διάφοροι τύποι χώνευσης:

- *Μεσοφιλική χώνευση*: χρησιμοποιείται ευρέως για τη μείωση των οργανικών στερεών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, καθώς και για την ανάκτηση ενέργειας από το παραγόμενο βιοαέριο. Δεν είναι τόσο αποδοτική στη μείωση τόσο των πτητικών στερεών όσο και στην καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών αλλά οδηγεί σε πιο σταθερές συνθήκες επεξεργασίας
- *Θερμοφιλική χώνευση*: οδηγεί σε πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα για τη μείωση των πτητικών και την καταστροφή των παθογόνων, αλλά δεν οδηγεί σε τόσο ικανοποιητικά αποτελέσματα που να εξισορροπούν το επιπλέον κόστος για τη θέρμανση των χωνευτών. Ειδικότερα, η θερμοφιλική αναερόβια χώνευση είναι πιο ευαίσθητη από τη μεσοφιλική στις συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία, οργανική φόρτιση, χαρακτηριστικά ιλύος-τροφοδοσίας).
- *θερμική υδρόλυση* (μαζί με μία από τις παραπάνω μεθόδους): πραγματοποιείται ανάμεσα στους 40-180 °C. Για θερμοκρασία στη βιολογική ιλύ, μπορεί να προκαλέσει την καταστροφή των πτητικών στερεών VS σε ποσοστό πάνω από 60% συγκρινόμενο με τις ιλύες που δεν έχουν υποστεί αυτή την επεξεργασία. Επίσης, οι αναερόβιοι χωνευτές μπορούν να λειτουργήσουν με πάνω από τη διπλάσια φόρτιση από την κανονική
- *διβάθμια συστήματα*: προτείνεται ο διαχωρισμός της αναερόβιας επεξεργασίας σε δύο αντιδραστήρες, ανάλογα με το είδος των βιολογικών διεργασιών που πραγματοποιούνται. Στον πρώτο αντιδραστήρα θα πραγματοποιούνται τα στάδια της υδρόλυσης και της δημιουργίας οξέων (acidification) ενώ στο δεύτερο τα διενεργούνται τα στάδια της οξειδογένεσης και της μεθανογένεσης. Κατ' αυτό τον τρόπο, ο χωρισμός των διαφορετικών ομάδων μικροοργανισμών μπορεί να οδηγήσει σε βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας και παραγωγής βιοαερίου.



Εικόνα 2.9: Διαχωρισμός σταδίων αναερόβιας χώνευσης σε διβάθμιο σύστημα

- νέες μέθοδοι:

- ✓ χώνευση μερικώς αφυδατωμένης ιλύος: Για να μπορεί να τροφοδοτηθεί σε αναερόβιους χωνευτές, η ιλύς θα πρέπει να έχει συγκέντρωση σε ολικά στερεά κατά μέγιστο 10-15%.
- ✓ διβάθμια συστήματα με υπερ-θερμοφιλική και μεσοφιλική χώνευση (temperature-phased anaerobic digestion ή TPAD) (Song Y.C. Kwon S.J., Woo J.H., 2004; Bjerg-Nielsen M., Ward A.J., Møller H.B., Ottosen L.D.M., 2017; Duan Z., Cruz Bournazou M.N., Kravaris C., 2017; Li H., Sia D., Liu C., Feng K., Liu C., 2018; Qin Y.et al., 2017)

3 Μεθοδολογία και Πειραματικό Πρωτόκολλο

3.1 Περιγραφή εργαστηριακής διάταξης

Το εργαστηριακό σύστημα των αναερόβιων χωνευτών λειτούργησε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου από το Δεκέμβριο του 2017 έως και τον Ιούλιο του 2018.

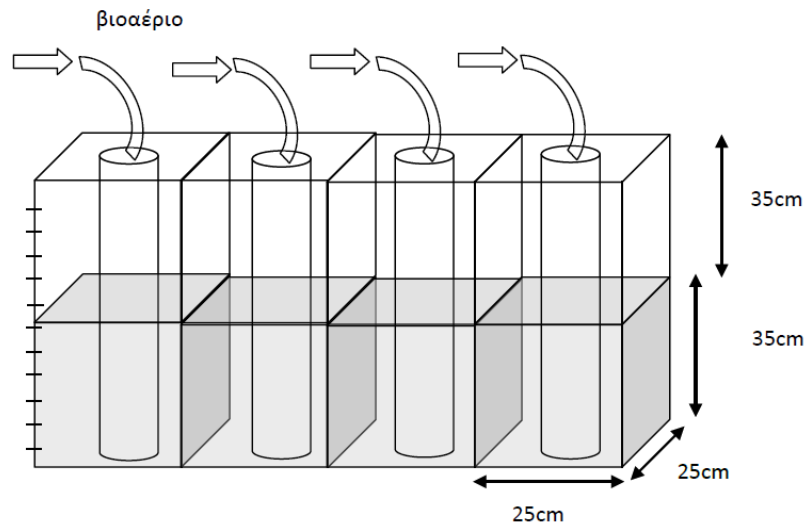
Το εργαστηριακό σύστημα αποτελείται από συνολικά 3 χωνευτές, δηλαδή 3 γυάλινες κωνικές φιάλες των 5 L. Δύο χωνευτές για τη πρώτη μέθοδο και ένας για τη δεύτερη ήταν σε ανοξειδωτο υδατόλουτρο με μαγνητική ανάδευση καθώς και με κατάλληλη θερμοκρασία ώστε να επιτυγχάνονται οι επιθυμητές μεσόφιλες συνθήκες (35 °C).

Το υδατόλουτρο έχει εσωτερικές διαστάσεις 505 mm x 300 mm x 200 mm (μήκος x πλάτος x βάθος) και διαθέτει 2 θέσεις για τις κωνικές φιάλες με διάμετρο βάσης 220 mm. Η θερμοκρασία είναι ρυθμιζόμενη και μπορεί να μεταβληθεί έως 70°C με αναγνωσιμότητα 0.1°C με PID control. Οι δυο ενσωματωμένοι μαγνητικοί αναδευτήρες έχουν ισχύ εισόδου/εξόδου 12/5 W. Ο μέγιστος όγκος (νερού) ανάδευσης για κάθε μαγνητικό αναδευτήρα είναι 15 L με μέγιστο μήκος/διάμετρο 80 mm/10 mm.



Εικόνα 3.1: Εργαστηριακοί μεσόφιλοι χωνευτές

Κάθε κωνική φιάλη κλείνεται αεροστεγώς με πώμα από Teflon, στο οποίο είναι προσαρμοσμένο ένας εύκαμπτος σωλήνας για την έξοδο του βιοαερίου. Στη συνέχεια, το βιοαέριο οδηγείται σε σύστημα συλλογής από Plexiglass, αποτελούμενο από ανεστραμμένους κυλίνδρους μέσα σε ορθογώνιες διαμερισματοποιημένες δεξαμενές γεμάτες με νερό και μετράται με τη μέθοδο της εκτόπισης του νερού, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 3.2 : Σχηματική απεικόνιση συστήματος συλλογής βιοαερίου

Η μέτρησή του βιοαερίου γίνεται με τη μέθοδο της εκτόπισης του νερού. Το παραγόμενο βιοαέριο μεταφέρεται στους ανεστραμμένους κυλίνδρους χωρητικότητας περίπου 22 L με αποτέλεσμα την εκτόπιση ίσου όγκου νερού σε κάθε διαμέρισμα της δεξαμενής χωρητικότητας περίπου 11 L (Εικόνα 3.3). Για τη μέτρηση του παραγόμενου βιοαερίου καταγράφεται κάθε φορά η μετατόπιση της στάθμης του νερού στον κύλινδρο, με τη βοήθεια κλίμακας προσαρμοσμένης στους κυλίνδρους.

Το βιοαέριο αποτελείται από 65-70% CH_4 (κ. ό.), 25-30% CO_2 και ίχνη από H_2S , N_2 , H_2 , ατμό και άλλα αέρια. Έτσι, τα δύο κύρια συστατικά είναι το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα. Αφ' ενός, η διαλυτότητα του CH_4 στο νερό είναι πολύ μικρή, ενώ αντίθετα του CO_2 είναι μεγάλη. Ο κάθε κύλινδρος περιέχει οξιμισμένο νερό. Ο λόγος που οι κύλινδροι του βιοαερίου γεμίζουν με νερό οξιμισμένο με HCl είναι για να διατηρείται το pH κάτω από 4, και έτσι να εμποδίζεται το CO_2 να διαλυθεί στο νερό (Αντωνίου Κ., 2008 και Μαντζιούρας Η., 2010).



Εικόνα 3.3: Πειραματική διάταξη συστήματος συλλογής βιοαερίου

Για την πρώτη μέθοδο εκκίνησης, η έναρξη λειτουργίας των δύο χωνευτών έγινε στις 12/12/2017 χρησιμοποιώντας μερικώς χωνευμένη ιλύ από την ΕΕΛ του Βόλου. Η ιλύς χαρακτηρίζεται ως μερικώς χωνευμένη γιατί είχε παραμείνει σε περιβαλλοντικές συνθήκες (20°C και λιγότερο) για περίπου ένα χρόνο λόγω τεχνικών προβλημάτων στην ΕΕΛ.

Για τη δεύτερη μέθοδο εκκίνησης χρησιμοποιήθηκε μικτή ιλύς (ομογενοποιημένη πρωτοβάθμια και βιολογική ιλύς) η οποία ήταν πάλι αρχικά υπό περιβαλλοντικές συνθήκες.

Οι χωνευτές αφέθηκαν να εγκλιματιστούν στις νέες συνθήκες και στις δύο μεθόδους και η λήξη των πειραμάτων έγινε με τη συμπλήρωση των αποτελεσμάτων στις 27/7/2018.

3.2 Τροφοδοσία και λειτουργικά στοιχεία χωνευτών

3.2.1 Τροφοδοσία

Η τροφοδοσία των χωνευτών συνεχούς ροής γινόταν καθημερινά. Σε κάθε κωνική φιάλη των 5 L τοποθετήθηκαν 3 L ιλύος. Η παροχή της ιλύος υπολογίζεται με βάση την απαιτούμενη φόρτιση του χωνευτή σε $(\text{kg VS εισερχόμενης ιλύος}) / (\text{m}^3 \text{ χωνευτή})$ και εξαρτάται από τη φάση λειτουργίας στην οποία βρίσκεται το σύστημα.

Για γνωστή φόρτιση και μετρημένα εργαστηριακά πτητικά στερεά, η τροφοδοσία του συστήματος υπολογίζεται ως εξής:

$$Q \left(\frac{\text{ml}}{\text{d}} \right) = \frac{\text{φόρτιση χωνευτή} \left(\text{kg} \frac{\text{VS}}{\text{m}^3} \right)}{\text{συγκέντρωση VS στην εισερχόμενη ιλύ} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)} \quad (3.1)$$

Οι χωνευτές τροφοδοτούνταν με μείγμα πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων του Βόλου. Εάν η συγκέντρωση στερεών ήταν μικρότερη από 2-3%, τότε γινόταν συμπύκνωση του δείγματος, για την διατήρηση της σταθερής οργανικής φόρτισης των χωνευτών.

Η εισερχόμενη ιλύς ερχόταν στο εργαστήριο μία φορά την εβδομάδα σε πλαστικά δοχεία του 1.5 L, σε επαρκή ποσότητα. Φυλασσόταν στο ψυγείο, στους 4 °C περίπου, αφού ομογενοποιούνταν με τη βοήθεια αναδευτήρα σε πλαστικό μπουκάλι.

Σε περίπτωση που η εισερχόμενη ιλύς είχε μη ικανοποιητικά χαρακτηριστικά, κυρίως ως προς τη συγκέντρωση των ολικών στερεών της συμπυκνώνονταν. Η συμπύκνωση γινόταν σε κατάλληλο ογκομετρικό κύλινδρο μέσω καθίζησης. Αφού είχε καθίσει για αρκετή ώρα, αφαιρούταν το υπερκείμενο και για τροφοδοσία χρησιμοποιούνταν η συμπυκνωμένη ιλύς.



Εικόνα 3.4: Τροφοδοσία χωνευτών (μικτή ιλύς) όπως έφτανε στο εργαστήριο και ομογενοποίησή της

3.2.2 Λειτουργικά Χαρακτηριστικά

Η πειραματική διαδικασία χωρίστηκε σε δύο μεθόδους εκκίνησης, ώστε να βελτιστοποιηθεί το τελικό αποτέλεσμα και να διερευνηθεί ποιος είναι ο καλύτερος τελικά τρόπος για την εκκίνηση αναερόβιου χωνευτή.

Οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν ήταν οι ακόλουθες:

- Μέθοδος A: εκκίνηση χωνευτών με αρχική τροφοδοσία μερικώς χωνευμένη ιλύ, σύστημα στο οποίο λειτούργησαν δύο χωνευτές (ο D_1 και ο D_2)
 - ✓ Ο D_1 αρχικά λειτούργησε χωρίς τροφοδοσία και μετά τον εγκλιματισμό του (σταθεροποίηση pH, θερμοκρασίας και έναρξη παραγωγής βιοαερίου) τροφοδοτούνταν με σταδιακά αυξανόμενη φόρτιση
 - ✓ Ο D_2 τροφοδοτούνταν από την έναρξη λειτουργίας του με χαμηλή οργανική φόρτιση που σταδιακά αυξανόταν
- Μέθοδος B: εκκίνηση χωνευτών με αρχική τροφοδοσία μικτή παχυμένη ιλύ (μείγμα πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος (χωνευτής D_3)).

Οι φάσεις λειτουργίας των χωνευτών χωρίζονται ανάλογα με τη μέθοδο και με την οργανική φόρτιση (σε όρους kg/m^3) και παρουσιάζονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 4. Συνοπτικά οι φάσεις λειτουργίας είναι:

Πίνακας 3.1: Φάσεις λειτουργίας ανά μέθοδο εκκίνησης

Μέθοδος	Όνομα Χωνευτή	Περίοδος ανά φάση λειτουργίας	Φόρτιση (kg/m ³)
A	D ₁	11-12-2017 έως 04-01-2018	0
		04-01-2018 έως 12-02-2018	0.4
		12-02-2018 έως 02-03-2018	0.6
		02-03-2018 έως 30-03-2018	1.0
	D ₂	11-12-2017 έως 12-02-2018	0.4
		12-02-2018 έως 02-04-2018	0.8
02-04-2018 έως 11-06-2018		1.2	
B	D ₃	31-03-2018 έως 11-06-2018	0
		11-06-2018 έως 27-07-2018	αυξ. από 0.2-1

3.2.3 Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

Όπως αναφέρθηκε η τροφοδοσία των χωνευτών γινόταν καθημερινά. Έτσι, κάθε πρωί εξαγόταν όγκος ίσος με αυτόν που εισάγεται, δηλαδή ισούταν με την ημερήσια παροχή ιλύος, Q (3.1), και χρησιμοποιούταν για τις εργαστηριακές αναλύσεις. Σημειώνεται ότι πρέπει να δίδεται μεγάλη σημασία στην ομοιογένεια τόσο της ιλύος που εισερχόταν, όσο και αυτής που εξερχόταν από τους χωνευτές. Το πρόγραμμα των εργαστηριακών αναλύσεων αν δεν υπήρχε κάποιο έκτακτο πρόβλημα στους χωνευτές είχε ως εξής:

- *Θερμοκρασία και pH:* καθημερινή μέτρηση σε όλους τους χωνευτές.
- *Βιοαέριο:* καθημερινή μέτρηση σε όλους τους χωνευτές.
- *TS & VS (Total & Volatile Solids):* τα ολικά και πτητικά στερεά μετρώνταν δύο φορές την εβδομάδα στους χωνευτές και μία φορά την εβδομάδα για την τροφοδοσία-εισερχόμενη ιλύ ώστε να υπολογίζεται η καταστροφή των οργανικών στερεών, αλλά και τη παροχή Q για τροφοδοσία.
- *Διαλυτό COD (Chemical Oxygen Demand):* το COD μετριόταν δύο φορές την εβδομάδα στους χωνευτές και μία φορά την εβδομάδα για την τροφοδοσία-εισερχόμενη ιλύ ως μέτρο καταστροφής του οργανικού φορτίου κατά τη χώνευση.
- *Alk (αλκαλικότητα):* η αλκαλικότητα μετριόταν μία φορά την εβδομάδα στους χωνευτές και την τροφοδοσία, για τον έλεγχο της σωστής λειτουργίας.
- *VFAs (Volatile Fatty Acids):* τα πτητικά λιπαρά οξέα μετριούνταν μία ή δύο φορές την εβδομάδα στους χωνευτές και την εισερχόμενη ιλύ, για τη μελέτη των πτητικών λιπαρών οξέων που παράμεναν εντός των χωνευτών.

Πίνακας 3.2: Πρόγραμμα εργαστηριακών μετρήσεων

Παράμετρος	Συχνότητα	Στόχος
Θερμοκρασία και pH	Καθημερινά	Έλεγχος διατήρησης επιθυμητών συνθηκών
Βιοαέριο	Καθημερινά	Έλεγχος σωστής λειτουργίας χωνευτών
TS, VS	2 φορές / εβδομάδα	Καταστροφή οργανικών στερεών
Διαλυτό COD	2 φορές / εβδομάδα	Καταστροφή οργανικού φορτίου
Αλκαλικότητα	1 φορά / εβδομάδα	Έλεγχος σωστής λειτουργίας χωνευτών
VFAs	1-2 φορές / εβδομάδα	Έλεγχος συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων

3.3 Αναλυτική περιγραφή μεθόδων

3.3.1 Μέτρηση θερμοκρασίας και pH

Η μέτρηση για το pH και τη θερμοκρασία πραγματοποιούνταν με εμβάπτιση φορητού ψηφιακού pHμέτρου στους χωνευτές, αφού είχε βεβαιωθεί η επαρκής ανάδευσή τους.



Εικόνα 3.5: Φορητό pHμετρο

3.3.2 Μέτρηση βιοαερίου

Το ημερήσιο παραγόμενο βιοαέριο μετριόταν ακριβώς πριν από την τροφοδοσία των χωνευτών την επόμενη ημέρα. Μετά την το άνοιγμα των χωνευτών για τη μέτρηση του pH,

της θερμοκρασίας τους και την τροφοδοσία τους, το βιοαέριο απελευθερωνόταν. Επίσης, δύο με τρεις φορές την εβδομάδα γινόταν purging στους χωνευτές με αέριο άζωτο (N₂), για την εξασφάλιση αναερόβιων συνθηκών.

Για τη μέτρηση του βιοαερίου, αρχικά σημειώνεται η διαφορά στάθμης που δημιουργούνται από το νερό που εκτόπιζε το παραγόμενο βιοαέριο, εντός των κυλίνδρων, με τη βοήθεια κλίμακας. Στη συνέχεια υπολογίζεται η ωριαία παραγωγή βιοαερίου, με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$\text{Παραγόμενο βιοαέριο (cm}^3/\text{h)} = \frac{3.14 \times R \times (\text{Στάθμη πριν} - \text{Στάθμη μετά})}{\Delta t} \quad (3.2)$$

Όπου:

R: η ακτίνα του ανεστραμμένου κυλίνδρου που χρησιμοποιούταν για τη συλλογή του βιοαερίου, 10 cm

Δt: ο χρόνος που μεσολαβούσε μεταξύ 2 διαδοχικών τροφοδοσιών σε ώρες (h)

Στη συνέχεια υπολογίζεται η πρότυπη (standard) ωριαία παραγωγή βιοαερίου με βάση την ημερήσια βαρομετρική πίεση και την πρότυπη ατμοσφαιρική πίεση, με βάση τη σχέση:

$$\begin{aligned} \text{Πρότυπη παραγωγή βιοαερίου (cm}^3/\text{h)} &= \\ &= \frac{\text{Παραγόμενο βιοαέριο (cm}^3/\text{h)} \times \text{βαρομετρική πίεση}}{\text{Πρότυπη ατμοσφαιρική πίεση}} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Όπου Παραγόμενο βιοαέριο (cm³/h) όπως έχει υπολογιστεί από την (3.2)

Βαρομετρική πίεση: η μετρημένη πίεση σε hPa από τον μετεωρολογικό σταθμό του Πολυτεχνείου (Χρονοσειρά <http://hoa.ntua.gr/timeseries/d/622/>)

Πρότυπη ατμοσφαιρική πίεση: 1013.25 hPa

3.3.3 Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών (TS & VS)

Η μέτρηση των στερεών στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. (APHA, 1997)

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιούταν είναι:

- κάψες πορσελάνης χωρητικότητας μέχρι 50 ml
- φούρνος ξήρανσης στερεών για λειτουργία στους 103-105°C
- φούρνος καύσης πτητικών στους 550 °C
- ξηραντήρας για προφύλαξη πριν τη ζύγιση
- αναλυτικός ζυγός με ικανότητα ζύγισης στα 0.1 mg



Εικόνα 3.6: Ξηραντήρας και αναλυτικός ζυγός

Ολικά στερεά (TS)

Για τη μέτρηση των ολικών στερεών, ζυγίζοταν προξηραμένη κάψα και καταγραφόταν το βάρος της. Στη συνέχεια προσθέτονταν 20 ml δείγματος και η κάψα με το δείγμα ξηραίνονταν στους 103 °C για 20-24 ώρες, περίπου. Αφού το δείγμα κρύωνε για 10 λεπτά περίπου στον ξηραντήρα, ζυγίζοταν στον αναλυτικό ζυγό και καταγραφόταν το νέο βάρος της κάψας. Η συγκέντρωση των ολικών στερεών προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$TS \text{ (mg/L)} = \frac{m_{103^{\circ}\text{C}} - m_{\text{κάψας}}}{V} \quad (3.4)$$

Όπου $m_{103^{\circ}\text{C}}$: η μάζα της κάψας μετά την ξήρανση στους 103°C (mg)

V : ο όγκος του δείγματος (L)



Εικόνα 3.7: Ο φούρνος των 103°C για την ξήρανση

Πτητικά στερεά (VS)

Για τη μέτρηση των πτητικών στερεών, η ξηραμένη στους 103 °C κάψα τοποθετούταν σε φούρνο 550 °C για μία ώρα περίπου, ώστε να πραγματοποιηθεί η καύση των οργανικών

στερεών. Στη συνέχεια και αφού κρύωνε στον ξηραντήρα, ζυγίζοταν και καταγραφόταν το νέο βάρος της.

Η συγκέντρωση των πτητικών στερεών υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$VS \text{ (mg/L)} = \frac{m_{550^{\circ}\text{C}} - m_{103^{\circ}\text{C}}}{V} \quad (3.5)$$

Όπου $m_{\text{κάψας}}$: η μάζα της κάψας μετά την καύση στους 550 °C (mg)

$m_{103^{\circ}\text{C}}$: η μάζα της κάψας μετά την ξήρανση στους 103°C (mg)

V: ο όγκος του δείγματος (L)



Εικόνα 3.8: Ο φούρνος των 550°C για την καύση των οργανικών στερεών

3.3.4 Μέτρηση Διαλυτού Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Το COD ορίζεται ως η ποσότητα ενός συγκεκριμένου οξειδωτικού που καταναλώνεται για την οξείδωση οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται σε ένα δείγμα. Το διαλυτό COD μετράται ύστερα από διήθηση του δείγματος διαμέσου μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0.45 μm.

Η μέτρηση του COD διαρκεί περίπου 2 ώρες και πραγματοποιείται σε ιδιαίτερα όξινο περιβάλλον (50% H₂SO₄), σε θερμοκρασία 150 °C και παρουσία Ag₂SO₄, που ενεργεί σαν καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO₂, H₂O, NH₄⁺, PO₄⁻³, SO₄⁻² και το διχρωμικό ανιόν Cr⁺⁶ (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr⁺³ (πράσινο).

Οι μόνες ενώσεις που παρουσιάζουν κάποιο μειωμένο ποσοστό οξείδωσης είναι πτητικά οργανικά οξέα, που λόγω της πτητικότητάς τους δεν οξειδώνονται τόσο αποτελεσματικά. Για την καλύτερη οξείδωση αυτών των ενώσεων προσθέτεται Ag₂SO₄. Μετά την οξείδωση της οργανικής ύλης με διχρωμικό, απαιτείται η μέτρηση της υπολειπόμενης συγκέντρωσης διχρωμικού καλίου, για τον υπολογισμό της ποσότητας που καταναλώνεται.

Η μέτρηση της περισσειας του διχρωμικού καλίου γίνεται φασματογραφικά, με βάση τις Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (2012).

Χρησιμοποιήθηκαν:

- Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD
- Φορητό φασματοφωτόμετρο DR/2800 HACH
- Φιαλίδια COD της LANGE (LCK 314 για COD από 150-1000 mg/L)
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες και γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι για τις αραιώσεις
- Αυτόματη πιπέττα
- Συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού
- Μεμβράνες διήθησης 45μm



Εικόνα 3.9: Διήθηση δείγματος για μέτρηση διαλυτού COD

Τα δείγματα από τους χωνευτές ή την εισερχόμενη ιλύ αρχικά τοποθετούνταν για φυγοκέντριση. Το υπερκείμενο στη συνέχεια διηθούταν, όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.9.

Στη συνέχεια, τα δείγματα αραιώνονταν σε ογκομετρικές φιάλες, ώστε η τελική συγκέντρωση του COD να ανήκει στο εύρος δυνατοτήτων των φιαλιδίων (150-1000 mg/L). Μετά την αραιώση (αν αυτή είναι απαραίτητη) μεταφέρονταν 2ml δείγματος στο φιαλίδιο LANGE.

Έπειτα, τα φιαλίδια χωνεύονταν στην συσκευή σε θερμοκρασία 150°C και για 120 λεπτά.



Εικόνα 3.10: Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD

Αφού τα φιαλίδια επανέλθουν σε θερμοκρασία δωματίου, τοποθετούνταν στο φασματοφωτόμετρο, το οποίο και αυτόματα, με ανάγνωση barcode, έδειχνε την τιμή της συγκέντρωσης, όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.11.



Εικόνα 3.11: Μέτρηση COD σε φασματοφωτόμετρο

Η τελική συγκέντρωση του δείγματος υπολογίζεται ως:

$$\text{COD}_{\text{δείγματος}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \text{COD}_{\text{barcode}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \text{αραιώση} \quad (3.6)$$

3.3.5 Αλκαλικότητα

Η μέτρηση της αλκαλικότητας έγινε με τη μέθοδο της τιτλοδότησης, όπως προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. (APHA, 1997)

Η αλκαλικότητα της ύλης εκφράζει το μέτρο της ικανότητάς της να εξουδετερώνει τα οξέα, είναι δηλαδή το μέτρο της ρυθμιστικής της ικανότητας. Πολλές ενώσεις, όπως είναι τα φωσφορικά, πυριτικά και η αμμωνία μπορούν να συνεισφέρουν στην αλκαλικότητα. Οι κύριες, όμως, συνιστώσες της είναι τα διττανθρακικά, ανθρακικά και τα υδροξύλια. Το μέτρο της αλκαλικότητας μπορεί να δοθεί από την μαθηματική έκφραση:

$$\text{Alk} = (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{2-}) + (\text{OH}^-) - (\text{H}^+) \quad \text{σε όρους gr. eq/L} \quad (3.7)$$

Συνήθως, όμως, η αλκαλικότητα εκφράζεται με την συγκέντρωση του ανθρακικού ασβεστίου. Στους αναερόβιους χωνευτές η αλκαλικότητα αναμένεται να είναι με την μορφή των διττανθρακικών. Οι συσκευές, που ήταν απαραίτητες για την μέτρηση της αλκαλικότητας, είναι οι εξής:

- Προχοΐδα των 50 ml,
- ποτήρι ζέσεως των 50 ml,
- αναδευτήρας και
- φορητό pHμετρο

Αρχικά, εισάγονταν 5 ml δείγματος αραιωμένα με 25ml απιονισμένου νερού στο ποτήρι ζέσεως. Το διάλυμα τιτλοδοτούνταν με θειικό οξύ κανονικότητας 0.1N, μετρώντας

παράλληλα το pH και αναδεύοντάς το. Μετράται η ολική και η μερική αλκαλικότητα (TA, PA). Η πρώτη περιλαμβάνει τόσο τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) όσο και την διττανθρακική αλκαλικότητα ενώ η δεύτερη σχετίζεται χονδρικός μόνο με τη διττανθρακική αλκαλικότητα. Επομένως, η διαφορά των δύο που ορίζεται ως ενδιάμεση αλκαλικότητα (IA=TA-PA), μπορεί να σχετιστεί με την αλκαλικότητα που προέρχεται από τα λιπαρά πτητικά οξέα. Η τιτλοδότηση σταματούσε αρχικά όταν το pH έφτανε τα 5.7 (μερική αλκαλικότητα) και τελικά το 4.5 (ολική αλκαλικότητα). Η αλκαλικότητα υπολογίζεται σε όρους CaCO₃ με βάση την εξής εξίσωση:

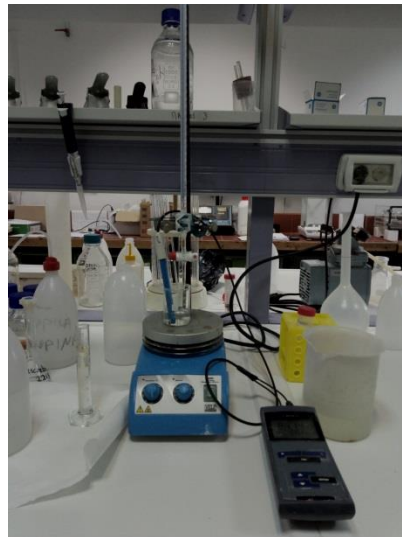
$$\text{alk (CaCO}_3 \text{ mg/L)} = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times (0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4) \times (\text{eq. wt. CaCO}_3) \times 1000 \text{ mg}}{V_{\text{δείγματος}}} \quad (3.8)$$

Όπου $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: όγκος διαλύματος θεικού οξέος που καταναλώθηκε (ml)

$N \text{ H}_2\text{SO}_4$: κανονικότητα (ισοδύναμο θεικού οξυ ανά λίτρο διαλύματος τιτλοδότησης)

Eq. wt. CaCO₃: 50

$V_{\text{δείγματος}}$: ο όγκος του δείγματος που μετρήθηκε (συνήθως 5ml)



Εικόνα 3.12: Μέτρηση αλκαλικότητας

3.3.6 Ανάλυση πτητικών λιπαρών οξέων

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids; VFAs), βουτυρικό (Butyric acid; But), ισοβουτυρικό (iso-Butyric acid; isoBut), προπιονικό (Propionic acid; Pr) και οξικό οξύ (Acetic acid; Ac), αναλύονται με τη χρήση αέριου χρωματογράφου Autosystem XL Perkin Elmer (Gas Chromatography; GC), εξοπλισμένου με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID).

Πιο συγκεκριμένα, περίπου 200 μL δείγμα αφού είχε διηθηθεί διπλά μέσω μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0.45 μm , αποθηκεύονταν στην κατάψυξη στους $-20 \text{ }^\circ\text{C}$, έως ότου πραγματοποιούνταν η μέτρηση. Πριν την ανάλυση, τα δείγματα τήκονταν και οξινίζονταν με

την προσθήκη 2% v/v HCl (2N). Μετά τοποθετούνταν σε ειδικά δοχεία για να γίνει η έγχυση 0.5 μ L στο όργανο, μέσω ενός αυτοματοποιημένου συστήματος δειγματοληψίας (Autosampler XL PerkinElmer). Η θερμοκρασία του εισαγωγέα και του ανιχνευτή ήταν 220 °C, ενώ η στήλη (Nukol; 15 m, 0.53 mm; της εταιρείας Supelco) ρυθμιζόταν ανάλογα με την ουσία, που ποσοτικοποιούνταν ως εξής: για τα πτητικά λιπαρά οξέα στους 90 °C, για την προπανόλη στους 40 °C και για το βενζοϊκό οξύ στους 180 °C.

Τα VFAs μετρώνται για τη βεβαίωση της καλής λειτουργίας του χωνευτή. Διαιρώντας το συνολικό ποσό των VFAs με την αλκαλικότητα δίνει μία καλή εικόνα για το αν ο χωνευτής λειτουργεί σωστά. Ο λόγος VFAs/ αλκαλικότητα πρέπει να κυμαίνεται από 0.1-0.2 και να μην ξεπερνά το 0.4. (Αντωνίου Κ., 2018)

4 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

4.1 Εισαγωγή

Οι εργαστηριακοί χωνευτές, όπως περιγράφηκαν αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3, λειτούργησαν από τις 11/12/2017 έως τις 27/7/2018. Η λειτουργία των χωνευτών στα παρακάτω υποκεφάλαια χωρίζεται σε διάφορες φάσεις ανάλογα με την οργανική φόρτιση με την οποία τροφοδοτούνταν οι χωνευτές.

Η απόδοση των χωνευτών αξιολογήθηκε με βάση την παραγωγή του βιοαερίου, την καταστροφή των πτητικών στερεών και το διαλυτό COD, ενώ η σταθερότητα της λειτουργίας τους επιβεβαιώθηκε μέσω της σταθερότητας της θερμοκρασίας και του pH, της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), καθώς και της συγκέντρωσης της αλκαλικότητας.

Για την εύρεση της βέλτιστης μεθόδου εκκίνησης εφαρμόστηκαν οι ακόλουθες εναλλακτικές: η εκκίνηση χωνευτή χρησιμοποιώντας μερικώς χωνευμένη ιλύ (η οποία στη συνέχεια θα αναφέρεται ως μέθοδος A ή πρώτη μέθοδος) και η εκκίνηση χωνευτή χρησιμοποιώντας ομογενοποιημένο μείγμα πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος (η μέθοδος αυτή θα αναφέρεται στη συνέχεια σαν μέθοδος B ή δεύτερη μέθοδος).

Πιο αναλυτικά, στην πρώτη μέθοδο εκκίνησης χρησιμοποιήθηκε μερικώς χωνευμένη ιλύς από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων του Βόλου. Η ιλύς ήταν μείγμα από πρωτοβάθμια και βιολογική ιλύ και είχε παραμείνει σε συνθήκες περιβάλλοντος (15-20°C) για μεγάλο χρονικό διάστημα. Στη μέθοδο αυτή λειτούργησαν δύο χωνευτές, ο D1 και ο D2. Ο D1, αρχικά δεν τροφοδοτήθηκε για περίπου τρεις εβδομάδες και στη συνέχεια η τροφοδοσία του αυξανόταν σταδιακά. Ο D2 αντίθετα ξεκίνησε να τροφοδοτείται από τη δεύτερη ημέρα λειτουργίας του, με σταδιακά αυξανόμενη φόρτιση. Η διάκριση αυτή στον τρόπο αρχικής τροφοδοσίας των χωνευτών έγινε με στόχο τη βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων και τη διασφάλιση της καλής λειτουργίας των χωνευτών. Η φόρτιση των χωνευτών αυξήθηκε σταδιακά έως την επίτευξη σταθερών συνθηκών λειτουργίας.

Στη δεύτερη μέθοδο εκκίνησης χρησιμοποιήθηκε μικτή ιλύς από την ΕΕΛ Βόλου. Ο χωνευτής ονομάστηκε D3. Στην πρώτη φάση λειτουργίας του, ο D3 δεν τροφοδοτήθηκε ώστε να λειτουργεί εντός ορισμένων προδιαγραφών που αναλύονται στη συνέχεια. Στη δεύτερη φάση λειτουργίας του, και αφού είχε αποδειχθεί ότι η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης ήταν αποδοτική, έγινε η έναρξη της τροφοδοσίας του χωνευτή με χαμηλή οργανική φόρτιση, που στη συνέχεια αυξανόταν μέχρι να φτάσει τη συνήθη φόρτιση χωνευτή και την επίτευξη σταθερών συνθηκών.

4.2 Μέθοδος A

4.2.1 Χωνευτής D1

Ο χωνευτής D1 ακολούθησε τη μέθοδο A, δηλαδή σαν αρχική τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε μερικώς χωνευμένη ιλύς από την ΕΕΛ Βόλου. Στην περίπτωση του D1 εξετάστηκε ο εγκλιματισμός του D1 και στη συνέχεια η τροφοδοσία του.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της λειτουργίας του χωνευτή D1:

Πίνακας 4.1: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων πρώτης φάσης

a/a	1η φάση: χωρίς τροφοδότηση (11/12/17 έως 4/1/18)	2η φάση: 0.4 kg/m ³ -day (4/1/18 έως 12/2/18)	3η φάση: 0.6 kg/m ³ -day (12/2/18 έως 2/3/18)	4η φάση: 1.0 kg/m ³ -day (12/2/18 έως 2/3/18)
Θερμοκρασία (°C)	30.2 ± 6.0	35.0 ± 0.3	35.1 ± 0.2	35.3 ± 0.2
pH	7.9 ± 0.2	7.4 ± 0.2	7.3 ± 0.1	7.2 ± 0.1
Standard Παραγωγή βιοαερίου (m ³ /m ³ χων.* d)	0.03 ± 0.02	0.12 ± 0.08	0.20 ± 0.08	0.34 ± 0.13
Ολικά στερεά (mg/L)	16908 ± 397	17635 ± 1889	18511 ± 2017	22561 ± 1896
Πτητικά στερεά (mg/L)	7928 ± 329	8218 ± 1054	8292 ± 1336	10902 ± 991
Διαλυτό COD (mg/L)	513 ± 40	1286 ± 362	843 ± 231	539 ± 106
VFAs (mg/L)	14 ± 13	560 ± 310	125 ± 67	130 ± 85
PA (mg/L)	3332 ± 312	2936 ± 1133	2550 ± 141	1965 ± 347
TA (mg/L)	4008 ± 490	3857 ± 1085	3125 ± 106	2800 ± 355
VFAs/TA	0.004 ± 0.004	0.15 ± 0.12	0.05 ± 0.02	0.05 ± 0.02
VFAs/PA	0.004 ± 0.004	0.22 ± 0.17	0.08 ± 0.05	0.04 ± 0.02

Στη διάρκεια της πρώτης φάσης λειτουργίας του, ο D1 δεν τροφοδοτούνταν ώστε να εξεταστεί η εναλλακτική του πλήρους εγκλιματισμού σε μεσόφιλες συνθήκες και την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και στη συνέχεια να ξεκινήσει η τροφοδότησή του με μικτή ιλύ.

Στη δεύτερη φάση λειτουργίας ο χωνευτής δέχθηκε χαμηλή οργανική φόρτιση (0.4 kg VS/m³-d). Στη φάση λειτουργίας αυτής, από τις 13-01-2018 έως τις 17-01-2018 ο χωνευτής παρέμεινε χωρίς τροφοδοσία λόγω μικρής παραγωγής βιοαερίου και αύξησης του διαλυτού COD, που οφείλεται στη συσσώρευση των πτητικών λιπαρών οξέων VFAs χωρίς την αντίστοιχη παραγωγή μεθανογόνων μικροοργανισμών και σε αδυναμία απόκρισης του

χωνευτή στην εφαρμοζόμενη οργανική φόρτιση. Η διακοπή τροφοδοσίας του χωνευτή στόχευε στην αντιμετώπιση της υπερφόρτισης του χωνευτή και τη μείωση των VFAs που έφτασαν σημαντική συγκέντρωση.

Στην τρίτη φάση λειτουργίας ο χωνευτής δέχθηκε οργανική φόρτιση 0.6 kg VS/m³-d. Στη φάση αυτή παρατηρείται σταθεροποίηση των συνθηκών λειτουργίας του χωνευτή και η βελτίωση της απόδοσής του, όπως θα παρουσιαστεί και αναλυτικά στη συνέχεια.

Στην τέταρτη φάση λειτουργίας ο χωνευτής δέχθηκε οργανική φόρτιση 1.0 kg VS/m³-d. Στη φάση αυτή ο χωνευτής D1 θεωρείται ότι σταθεροποιήθηκε πλήρως και ολοκληρώθηκε η διαδικασία της εκκίνησης (start-up), εφόσον τροφοδοτήθηκε με ικανώς μεγάλη οργανική φόρτιση και διατήρησε σε ικανοποιητικά επίπεδα τις διάφορες παραμέτρους για τη βέλτιστη απόδοσή του. Επομένως, το steady state επετεύχθη στον D1 μετά από 85 ημέρες από την έναρξη της λειτουργίας του.

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά της εισαγόμενης ιλύος στο χωνευτή για τις περιόδους που τροφοδοτήθηκε:

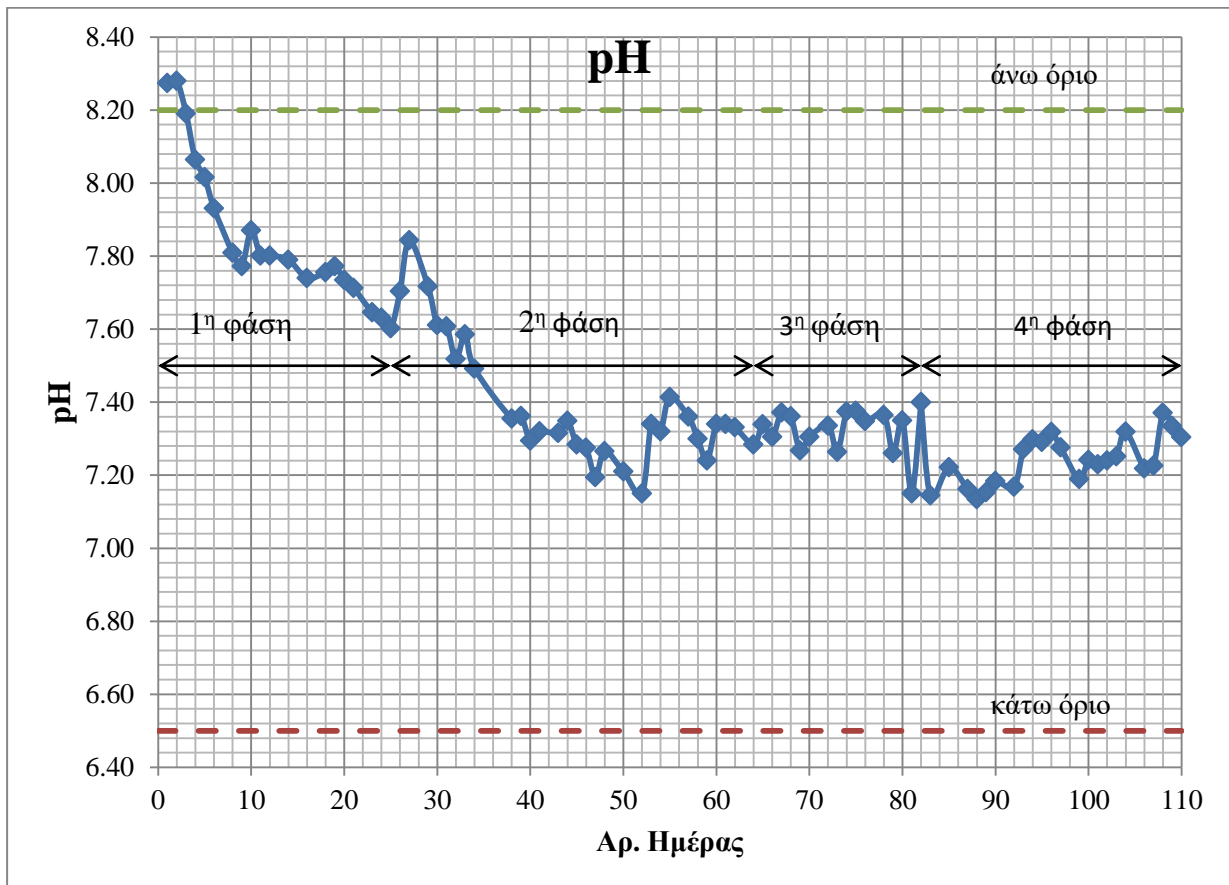
Πίνακας 4.2: Στοιχεία τροφοδοσίας για τον χωνευτή D1

Στοιχεία Τροφοδοσίας	2η φάση (4/1/18 έως 12/2/18)	3η φάση (12/2/18 έως 2/3/18)	4η φάση (2/3/18 έως 30/3/18)
Ολικά στερεά (mg/L)	38018 ± 14229	50612 ± 11620	38008 ± 10771
Πτητικά στερεά (mg/L)	25975 ± 11385	36151 ± 8682	25523 ± 9123
Διαλυτό COD (mg/L)	2161 ± 1129	1863 ± 483	2467 ± 1260
VFAs (mg/L)	1020 ± 886	1017 ± 315	1061 ± 646
PA (mg/L)	835 ± 410	1100 ± 108	533 ± 161
TA (mg/L)	1730 ± 481	1817 ± 1108	1200 ± 100

Στη συνέχεια παρουσιάζονται και σχολιάζονται αναλυτικά οι βασικές παράμετροι για τη λειτουργία του χωνευτή.

pH και θερμοκρασία

Στη συνέχεια παρουσιάζεται συγκεντρωτικά το διάγραμμα που αφορά στο pH του χωνευτή D1 καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του:



Διάγραμμα 4.1: pH για τη λειτουργία του D1

Στην πρώτη φάση λειτουργίας του D1, η θερμοκρασία αυξήθηκε βαθμιαία από 17 στους 35°C, σε μία περίοδο 12 περίπου ημερών. Με την πάροδο αυτών των ημερών, η θερμοκρασία παρέμενε σταθερά στους 35°C ώστε να επιτυγχάνονται μεσόφιλες συνθήκες χώνευσης. Η σταθερή θερμοκρασία είναι κρίσιμη, καθώς μεταβολές ακόμα και 2-3 °C μπορούν να διαταράξουν τη διαδικασία και να απορυθμίσουν τη δυναμική ισορροπία μεταξύ των φάσεων υδρόλυσης- οξεογένεσης- μεθανογένεσης. (Gerardi M., 2003)

Στη συγκεκριμένη φάση λειτουργίας, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα, η συνεχής παρακολούθηση των συστημάτων εξασφάλισε τη σταθερότητα των συνθηκών όσο αφορά αυτόν τον παράγοντα. Οι μόνες διακυμάνσεις που υπήρξαν στη θερμοκρασία προκλήθηκαν από διακοπές ρεύματος αλλά δεν επηρέασαν τη καθολική απόδοση των συστημάτων, εξαιτίας της μικρής τους διάρκειας.

Σε ό,τι αφορά το pH, παρατηρούμε και στο ακόλουθο διάγραμμα ότι, ενώ το pH αρχικά ήταν υψηλό και εκτός των επιθυμητών ορίων για τη λειτουργία χωνευτών (6.5 -8.2), μετά από 5 ημέρες λειτουργίας ήταν κάτω του 8 και μετά από 22 ημέρες λειτουργίας κάτω του 7.7, χωρίς την προσθήκη κάποιου εξωτερικού όξινου παράγοντα.

Στη δεύτερη φάση λειτουργίας του D1, η θερμοκρασία παρέμεινε σταθερή με μικρές διακυμάνσεις στους 35°C, ώστε να επιτυγχάνονται μεσόφιλες συνθήκες χώνευσης. Οι μόνες διακυμάνσεις που υπήρξαν στη θερμοκρασία προκλήθηκαν από διακοπές ρεύματος αλλά δεν επηρέασαν τη καθολική απόδοση των συστημάτων, εξαιτίας της μικρής τους διάρκειας.

Σε ό,τι αφορά το pH, παρατηρούμε και στο προηγούμενο διάγραμμα ότι, ενώ το pH αρχικά αυξήθηκε όμως εντός των επιθυμητών ορίων για τη λειτουργία χωνευτών (6.5 -8.2), μετά από 5 ημέρες στη φάση αυτή της λειτουργίας ήταν κάτω του 7.6, το οποίο είναι ενδεικτικό αλλά όχι και αποδεικτικό της καλής λειτουργίας του χωνευτή.

Στην τρίτη περίοδο λειτουργίας του D1, η θερμοκρασία παρέμεινε σταθερή με μικρές διακυμάνσεις στους 35°C, ώστε να επιτυγχάνονται μεσόφιλες συνθήκες χώνευσης.

Σε ό,τι αφορά το pH, παρατηρούμε και στο ακόλουθο διάγραμμα ότι κυμάνθηκε σε τιμές ανάμεσα στο 7.26 και 7.38. με αποτέλεσμα να διασφαλίζονται οι βέλτιστες συνθήκες για την καλή απόδοση του χωνευτή σε ό,τι αφορά αυτή τη παράμετρο.

Στην τέταρτη περίοδο λειτουργίας του D1, η θερμοκρασία παρέμεινε σταθερή με μικρές διακυμάνσεις στους 35°C, ώστε να επιτυγχάνονται μεσόφιλες συνθήκες χώνευσης.

Σε ό,τι αφορά το pH, παρατηρούμε και στο διάγραμμα ότι κυμάνθηκε σε τιμές ανάμεσα στο 7.12 και 7.40, με αποτέλεσμα να διασφαλίζονται οι βέλτιστες συνθήκες για την καλή απόδοση του χωνευτή σε ό,τι αφορά αυτή τη παράμετρο.

Καταστροφή πτητικών

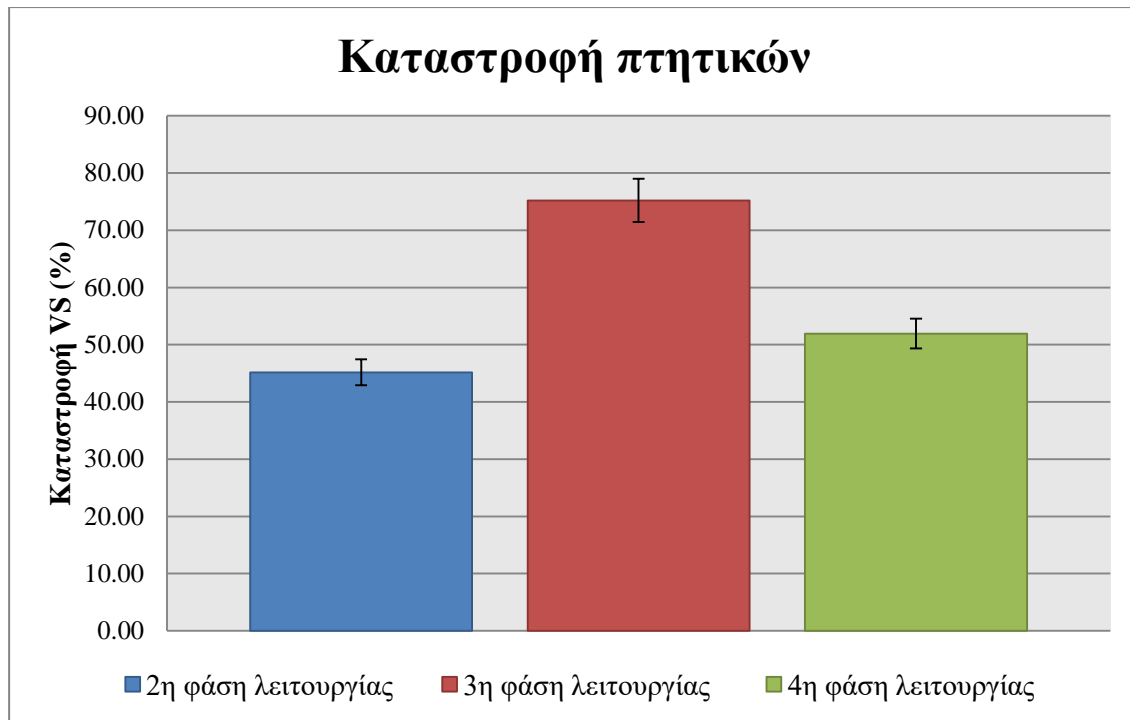
Η καταστροφή των VS ή αλλιώς πτητικών στερεών είναι κρίσιμη για την καλή λειτουργία του χωνευτή και αποτελεί δείγμα για τη σταθεροποίησή του. Στη συνέχεια παρουσιάζεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα καταστροφής των πτητικών σύμφωνα με την (2.15) για όλη τη διάρκεια λειτουργίας του χωνευτή D1.

Σημειώνεται ότι η καταστροφή των VS δε μελετάται κατά την πρώτη φάση λειτουργίας του D1, εφόσον αυτή την περίοδο ο χωνευτής δε δέχτηκε τροφοδοσία.

Παρατηρείται λοιπόν ότι στην δεύτερη φάση λειτουργίας, που είναι και η πρώτη περίοδος τροφοδοσίας του D1, παρατηρείται μία μεγάλη διακύμανση στην καταστροφή των πτητικών, που αφενός οφείλεται σε κακή ποιότητα της ιλύος τροφοδοσίας (feed), καθώς σε κάποιες περιπτώσεις (ημέρα 40) ήταν αραιή, και αφετέρου στο γεγονός ότι ο χωνευτής είναι ακόμα σε αρχική φάση λειτουργίας.

Επίσης, η μικρή συγκέντρωση των πτητικών στο D1 είναι και πλασματική. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου ο χωνευτής D1 είχε διάφορα προβλήματα στην ανάδυσή του, λόγω διακοπών ρεύματος και δυσλειτουργίας της μαγνητικής ανάδευσης. Επομένως, η μετρημένη συγκέντρωση των VS δυνητικά είναι

μικρότερη από την πραγματική, εφόσον η μη ικανοποιητική ανάδευση επιτρέπει στα στερεά να καθιζάνουν στον αντιδραστήρα.



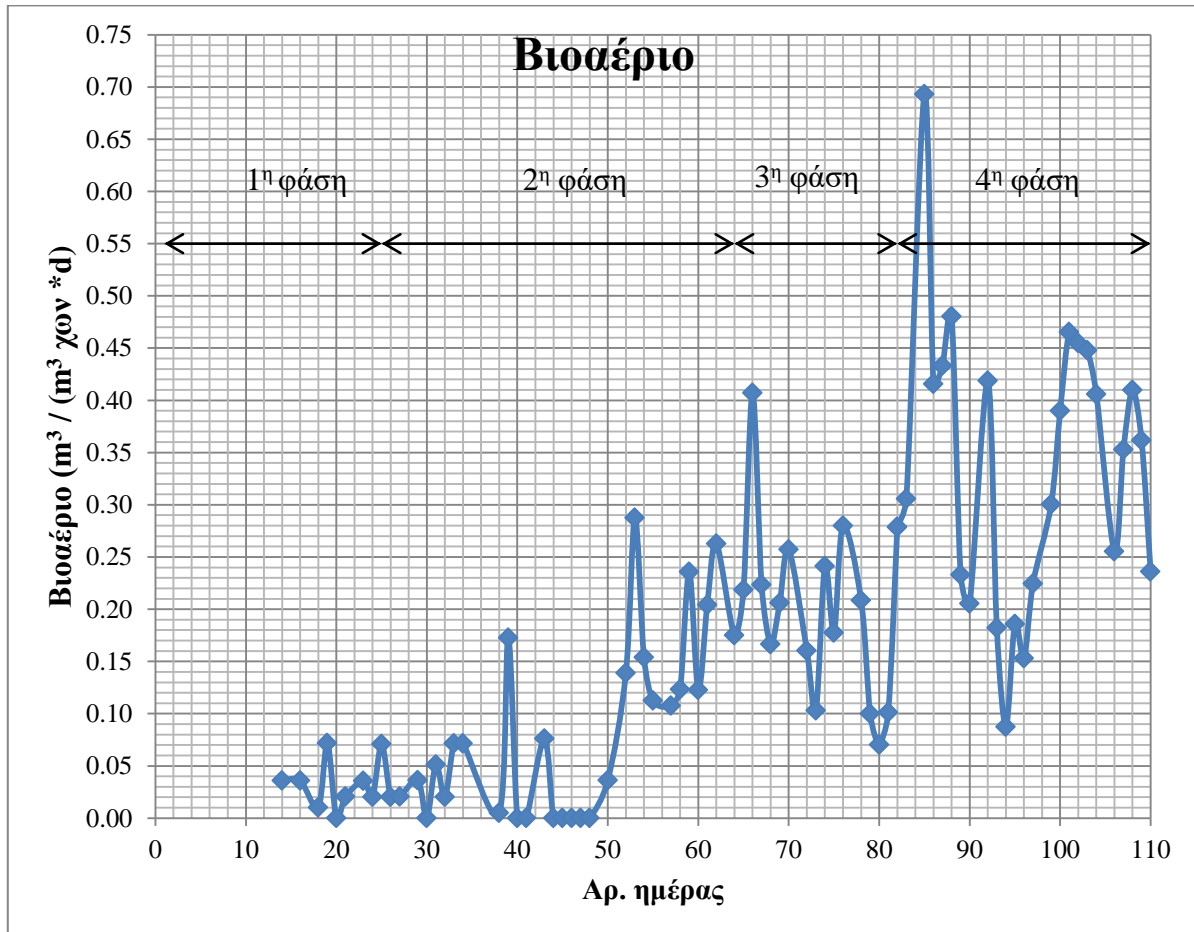
Διάγραμμα 4.2: Καταστροφή VS κατά τη λειτουργία του D1

Στη δεύτερη περίοδο τροφοδοσίας του D1, παρατηρείται μία σταθεροποίηση στην ποσοστιαία καταστροφή των πτητικών, καθώς αυξήθηκε η ποσοστιαία καταστροφή τους και επομένως η καταστροφή των VS να θεωρείται βέλτιστη. Στη βέλτιστη αυτή καταστροφή συνέβαλε και το γεγονός ότι η τροφοδοσία γινόταν είτε με συμπυκνωμένη ιλύ είτε με ιλύ με μεγάλη συγκέντρωση στερεών (5%). Η αύξηση του ποσοστού καταστροφής των πτητικών και η διατήρησή της σε υψηλά επίπεδα αποδεικνύει την καλή λειτουργία του χωνευτή.

Στην τρίτη περίοδο τροφοδοσίας του D1, παρατηρείται μία σταθεροποίηση στην ποσοστιαία καταστροφή των πτητικών, με το ποσοστό καταστροφής να είναι μειωμένο σε σχέση με την προηγούμενη φάση λειτουργίας. Το μικρότερο ποσοστό αυτό εξηγείται ως αποτέλεσμα της αραιότερης ιλύος που χρησιμοποιήθηκε σαν τροφοδοσία και δεν αποτελεί ενδεικτικό της περιόδου. Η διατήρηση του ποσοστού καταστροφής πτητικών σε υψηλά επίπεδα αποδεικνύει ότι ο χωνευτής δεν παρουσίασε μακροπρόθεσμα προβλήματα και ότι η λειτουργία του ήταν αποδοτική.

Βιοαέριο

Η παραγωγή του βιοαερίου στο χωνευτή D1, τυποποιημένη σε όρους $\text{m}^3 / (\text{m}^3 \text{ χων. } * \text{d})$, παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα για τις διάφορες φάσεις λειτουργίας του.



Διάγραμμα 4.3: Παραχθέν βιοαέριο (προτυποποιημένο σε όρους $\text{m}^3 / \text{m}^3 \text{ χωνευτή} * \text{d}$) για τη λειτουργία του D1

Εν γένει, στη πρώτη φάση λειτουργίας του χωνευτή D1, η παραγωγή του βιοαερίου ήταν ελάχιστη, με βιοαέριο να ξεκινά να παράγεται τη δεύτερη εβδομάδα λειτουργίας του χωνευτή (ημέρα 14). Η μικρή παραγωγή βιοαερίου είναι αναμενόμενη, εφόσον στο σύστημα δεν είχαν αναπτυχθεί ακόμα οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί που είναι και υπεύθυνοι για την παραγωγή του βιοαερίου.

Στη δεύτερη φάση λειτουργίας του, η παραγωγή του βιοαερίου είχε μεγάλες διακυμάνσεις, ωστόσο η γενική του τάση ήταν αυξητική και η μέση τιμή του ήταν αυξημένη σε σχέση με την πρώτη περίοδο λειτουργίας του. Η πτώση στην παραγωγή βιοαερίου τις ημέρες 32-38 οφείλεται στην έλλειψη μεθανογόνων μικροοργανισμών λόγω συσσώρευσης VFAs και στην ποιότητα της εισερχόμενης ιλύος που πιθανώς να οδήγησε το σύστημα σε υπερφόρτιση.

Στην τρίτη φάση λειτουργίας του χωνευτή D1, η παραγωγή του βιοαερίου είχε κάποιες διακυμάνσεις, ωστόσο η γενική του τάση ήταν αυξητική και η μέση τιμή του ήταν αυξημένη σε σχέση με την πρώτη και τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του. Η πτώση στην παραγωγή βιοαερίου τις ημέρες 75-80 οφείλεται στην έλλειψη μεθανογόνων μικροοργανισμών λόγω συσσώρευσης VFAs, στην ποιότητα της εισερχόμενης ύλης που μπορεί να οδήγησε το σύστημα σε υδραυλική υπερφόρτιση, και στην προβληματική ανάδευση του χωνευτή που οδήγησε στη στρωματοποίησή του.

Στην τέταρτη φάση λειτουργίας του χωνευτή D1, η παραγωγή του βιοαερίου είχε κάποιες διακυμάνσεις, ωστόσο η γενική του τάση ήταν αυξητική και η μέση τιμή του ήταν αυξημένη σε σχέση με την πρώτη και τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του. Η πτώση στην παραγωγή βιοαερίου τις ημέρες 92-95 οφείλεται στην ποιότητα της εισερχόμενης ύλης που μπορεί να οδήγησε το σύστημα σε υπερφόρτιση και στην προβληματική ανάδευση του χωνευτή που οδήγησε στη στρωματοποίησή του.

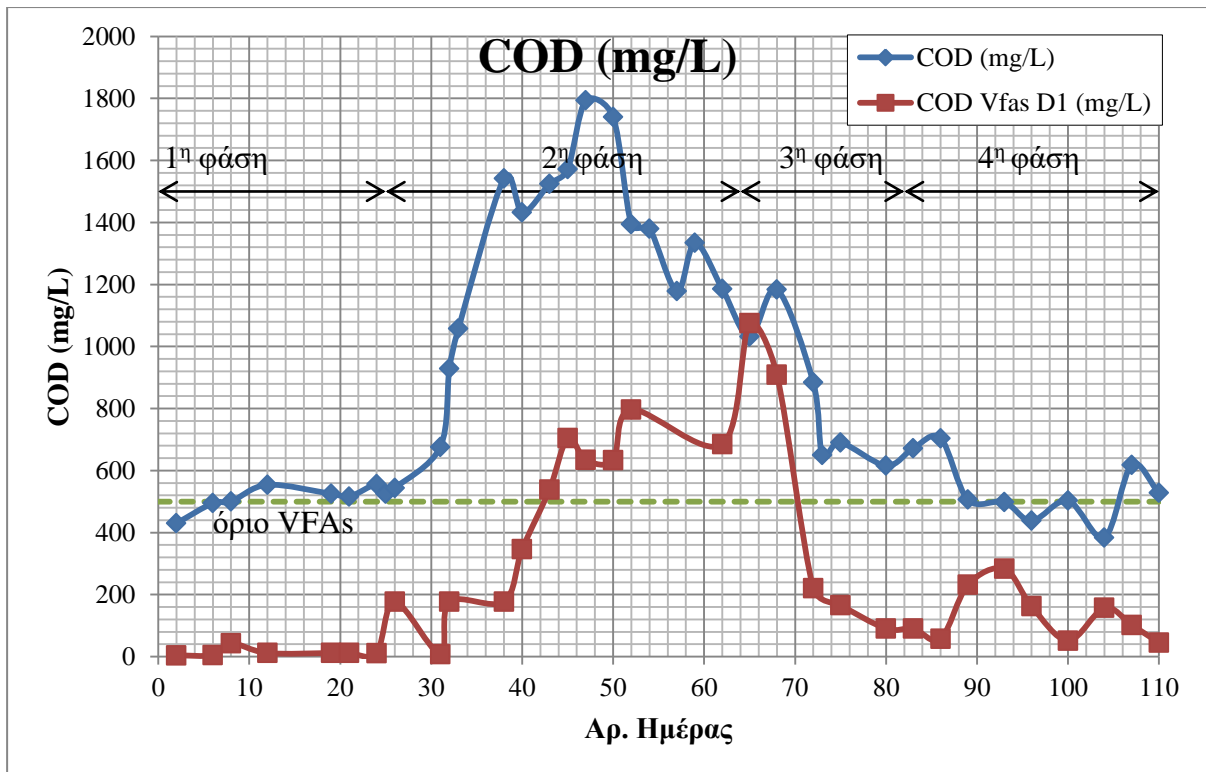
Στην τελική αυτή φάση λειτουργίας του το σύστημα υπερέβη την αναμενόμενη μέση παραγωγή βιοαερίου σε ένα μεσόφιλο σύστημα ($0.20 \text{ m}^3 / \text{m}^3 \text{ χων.} \cdot \text{d}$), με μέση τιμή το $0.34 \text{ m}^3 / \text{m}^3 \text{ χων.} \cdot \text{d}$. Με αυτόν τον τρόπο αποδεικνύεται η καλή λειτουργία του χωνευτή και επαληθεύεται ότι υπάρχει δυναμική ισορροπία στο χωνευτή, σε ότι αφορά και την παραγωγή των μεθανογόνων.

Διαλυτό COD και COD των πτητικών λιπαρών οξέων

Ένας από τους βασικούς δείκτες καλής λειτουργίας των χωνευτών είναι η μείωση του οργανικού τους φορτίου.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η συγκέντρωση του διαλυτού COD καθώς και των VFAs σε όρους COD για όλη την περίοδο λειτουργίας του χωνευτή D1.

Παρατηρούμε ότι στην πρώτη περίοδο λειτουργίας του χωνευτή το διαλυτό COD είναι χαμηλό. Αυτό όμως συμβαίνει διότι η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης βρίσκεται στην αρχή της και δεν έχει πραγματοποιηθεί η ανάπτυξη των βασικών μικροοργανισμών. Η ίδια εξήγηση ισχύει και για τη χαμηλή συγκέντρωση των VFAs. Επομένως, χαμηλή συγκέντρωση COD και COD VFAs στην πρώτη φάση λειτουργίας δεν εξισώνεται με σταθερή λειτουργία του χωνευτή.



Διάγραμμα 4.4: COD και VFAs σε όρους COD κατά τη λειτουργία του D1

Επίσης, παρατηρούμε ότι στην δεύτερη περίοδο λειτουργίας του χωνευτή το διαλυτό COD είναι υψηλό φτάνοντας τα 1800 mg/L την 47^η ημέρα των πειραμάτων. Επίσης, είναι φανερό ότι η αύξηση του διαλυτού COD είναι σε πλήρη αναλογία με τη συγκέντρωση των VFAs σε όρους COD.

Η υψηλή τιμή των VFAs δείχνει ότι δεν υπάρχει ισορροπία μεταξύ παραγωγής και κατανάλωσης πτητικών οξέων. Έτσι, εννοείται η παραγωγή τους εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας, αλλά δυσχεραίνεται η κατανάλωσή τους, από τα μεθανογόνα βακτήρια για την παραγωγή μεθανίου, όπως άλλωστε φαίνεται και από τις μειωμένες τιμές παραγωγής βιοαερίου και την αυξημένη συγκέντρωση του διαλυτού COD.

Αυτό σημαίνει ότι η αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων και η συσσώρευσή τους οδηγεί σε αύξηση του COD για το χωνευτή.

Παρατηρείται ότι στην τρίτη περίοδο λειτουργίας του χωνευτή το διαλυτό COD σταδιακά μειώνεται μέχρι τη σταθεροποίησή του στα 600 mg/L προς το τέλος αυτής της φάσης λειτουργίας. Η μείωση στη συγκέντρωση του διαλυτού COD αποδεικνύει τον πλήρη εγκλιματισμό του συστήματος και την καλή λειτουργία του.

Σε αναλογία με τη μείωση του διαλυτού COD, την τρίτη φάση λειτουργίας του χωνευτή παρατηρείται μείωση στη συγκέντρωση των VFAs. Η συγκέντρωση είναι πολύ μικρότερη στη φάση αυτή, ειδικά αν συγκριθούν τα αποτελέσματα δεύτερης και τρίτης φάσης, αφού οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, που έχουν αναπτυχθεί στο δεύτερο στάδιο, καταναλώνουν τα οξέα. Η μείωση λοιπόν της συγκέντρωσης των VFAs σε όρους COD είναι ενδεικτική της καλής λειτουργίας του χωνευτή.

Παρατηρείται ότι στην τέταρτη περίοδο λειτουργίας του χωνευτή το διαλυτό COD σταδιακά σταθεροποιείται με μικρές διακυμάνσεις στα 500 mg/L προς το τέλος αυτής της φάσης λειτουργίας. Η σταθεροποίηση του COD είναι ενδεικτικό ότι ο χωνευτής πλέον τείνει να σταθεροποιηθεί (steady-state).

Σε αναλογία με το διαλυτό COD, την τελευταία φάση λειτουργίας του χωνευτή παρατηρείται μείωση στη συγκέντρωση των VFAs, η οποία τελικά σταθεροποιείται. Η συγκέντρωση είναι πολύ μικρότερη στη φάση αυτή, ειδικά αν συγκριθούν τα αποτελέσματα δεύτερης και τρίτης φάσης, αφού οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, που έχουν αναπτυχθεί στο δεύτερο στάδιο, καταναλώνουν τα οξέα.

Αλκαλικότητα και σχέση με τα VFAs

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4.1, στην πρώτη φάση λειτουργίας η αλκαλικότητα στο χωνευτή βρισκόταν σε ικανοποιητικά επίπεδα και υπήρχε ισορροπία μεταξύ της κατανάλωσης και της παραγωγής της.

Σημασία έχει περισσότερο η εύρεση του λόγου VFAs/TA, όπου TA είναι η ολική αλκαλικότητα. Για τη σωστή λειτουργία των χωνευτών, είναι σημαντικό ο λόγος αυτός να κυμαίνεται από 0.1 – 0.2 ή να μην ξεπερνά οριακά το 0.4.

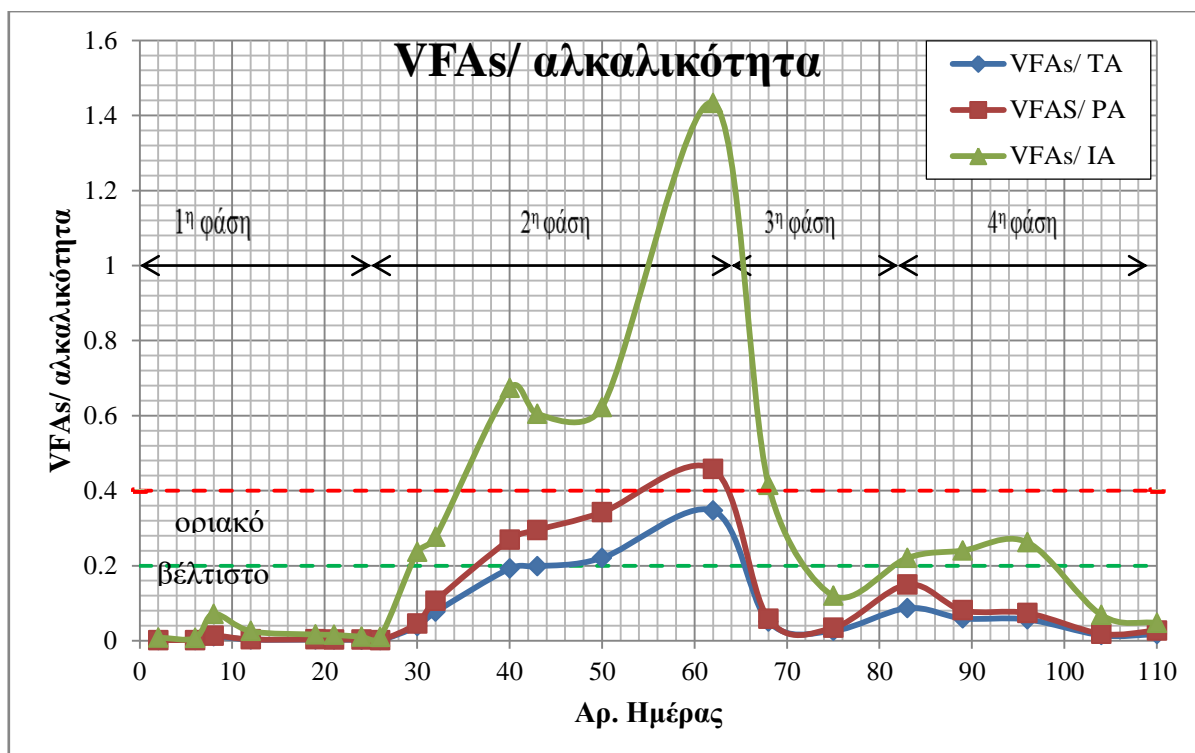
Κατά τη λειτουργία των χωνευτών μετρήθηκε η ολική και η μερική αλκαλικότητα (TA, PA). Η πρώτη περιλαμβάνει τόσο τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) όσο και την διττανθρακική αλκαλικότητα ενώ η δεύτερη σχετίζεται χονδρικός μόνο με τη διττανθρακική αλκαλικότητα. Επομένως, η διαφορά των δύο που ορίζεται ως ενδιάμεση αλκαλικότητα ($IA=TA-PA$), μπορεί να σχετιστεί με την αλκαλικότητα που προέρχεται από πτητικά λιπαρά οξέα.

Η μέτρηση της ολικής αλκαλικότητας δεν αντανακλά τις διαφοροποιήσεις στα VFAs εξαιτίας της επιμέρους απόκρισης που μετράται από την μερική και την ενδιάμεση αλκαλικότητα.

Επομένως, στα διαγράμματα παρουσιάζονται και οι τρεις λόγοι:

- VFAs/TA: ολικός δείκτης της καλής λειτουργίας του χωνευτή
- VFAs/PA: δείκτης για τη μερική αλκαλικότητα
- VFAs/IA: λόγος των πτητικών λιπαρών οξέων προς την αλκαλικότητα που σχετίζεται με αυτά, δείκτης της περιεκτικότητας των λιπαρών οξέων στο χωνευτή.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι λόγοι αυτοί, ενδεικτικοί για τη λειτουργία του χωνευτή.



Διάγραμμα 4.5: Λόγος VFAs / αλκαλικότητα (ολική, μερική και ενδιάμεση) κατά τη λειτουργία του D1

Παρατηρούμε ότι στην πρώτη φάση λειτουργίας του χωνευτή η ολική και μερική αλκαλικότητα βρίσκονται σε αποδεκτά επίπεδα και η ενδιάμεση αλκαλικότητα με τη μικρή αύξησή της δείχνει την έναρξη στην ανάπτυξη των πτητικών λιπαρών οξέων.

Είναι φανερό ότι στη δεύτερη φάση λειτουργίας, και με τη σταδιακή αύξηση της αναερόβιας χώνευσης, τα πτητικά λιπαρά οξέα έχουν αυξηθεί σημαντικά, ειδικά σε όρους VFAs/ ενδιάμεση αλκαλικότητα.

Σε ό,τι αφορά την ολική αλκαλικότητα, παρατηρείται μια μικρή αύξησή της εντός των αποδεκτών ορίων (<5000 mg/L). Ο λόγος των VFAs/ αλκαλικότητα παρατηρούμε ότι έχει αυξηθεί σημαντικά σε σχέση με την προηγούμενη φάση λειτουργίας, γεγονός που επιβεβαιώνει την αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων και την ανισορροπία στο σύστημα, καθώς η αύξηση των VFAs δεν οδηγεί σε ισόποση αύξηση των μεθανογόνων μικροοργανισμών που θα επανέφερε το λόγο αυτό. Ωστόσο, ο λόγος VFAs/ TA δεν ξεπερνά το 0.4 άρα το σύστημα είναι οριακά πριν την αστοχία.

Όμοια συμπεράσματα μπορούν να διεξαχθούν και για το λόγο των VFAs με τη μερική αλκαλικότητα.

Στην τρίτη φάση λειτουργίας, και με την πρόοδο στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, τα πτητικά λιπαρά οξέα έχουν μειωθεί σημαντικά, ειδικά σε όρους VFAs/ ενδιάμεση αλκαλικότητα.

Σε ό,τι αφορά την ολική αλκαλικότητα, παρατηρείται μια μείωσή της εντός των αποδεκτών ορίων (>1000 mg/L). Ο λόγος των VFAs/ αλκαλικότητα παρατηρούμε ότι παραμένει σταθερός σε αυτή τη φάση λειτουργίας και ότι έχει επανέλθει εντός των ορίων (περίπου 0.05), γεγονός που επιβεβαιώνει και η μείωση της συγκέντρωσης των VFAs.

Όμοια συμπεράσματα μπορούν να διεξαχθούν και για το λόγο των VFAs με τη μερική αλκαλικότητα.

Στην τελευταία φάση λειτουργίας, και με την πρόοδο στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, τα πτητικά λιπαρά οξέα έχουν μειωθεί σημαντικά, ειδικά σε όρους VFAs/ ενδιάμεση αλκαλικότητα και τείνουν να σταθεροποιηθούν.

Σε ό,τι αφορά την ολική αλκαλικότητα, παρατηρείται μια μείωσή της εντός των αποδεκτών ορίων (>1000 mg/L). Ο λόγος των VFAs/ αλκαλικότητα παρατηρούμε ότι παραμένει σταθερός σε αυτή τη φάση λειτουργίας και ότι έχει επανέλθει εντός των ορίων (περίπου 0.05-0.10), γεγονός που επιβεβαιώνει και η μείωση της συγκέντρωσης των VFAs.

Όμοια συμπεράσματα μπορούν να διεξαχθούν και για το λόγο των VFAs με τη μερική αλκαλικότητα.

Παρατηρείται γενικά ότι ο λόγος των VFAs /TA αποτελεί τον πλέον κατάλληλο δείκτη για τη λειτουργία του αναερόβιου χωνευτή, καθώς περιλαμβάνει και την αλκαλικότητα που σχετίζεται με τα VFAs αλλά λαμβάνει υπόψη και την αλκαλικότητα του συστήματος (διττανθρακική).

Εξάλλου, παρατηρούμε ότι ο λόγος VFAs/ PA δείχνει μόνο τη σχέση με την αλκαλικότητα του συστήματος και αντίστοιχα ο λόγος VFAs/ IA δείχνει τη σχέση μόνο με την αλκαλικότητα που σχετίζεται με τα VFAs και οδηγεί σε ψευδώς υψηλές τιμές. Αυτό συμβαίνει επειδή υψηλές τιμές του λόγου VFAs/ IA σηματοδοτούν την αύξηση των VFAs αλλά όχι απαραίτητα και την αστοχία του χωνευτή, καθώς η υψηλή ολική αλκαλικότητα μπορεί να δείξει ότι το σύστημα διατηρεί τη δυναμική του ισορροπία.

Εναλλακτικός χαρακτηρισμός

Εναλλακτικά, για το χαρακτηρισμό της κατάστασης στον χωνευτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο λόγος IA/PA.

Πιο αναλυτικά, επειδή η ικανότητα του συστήματος να αντιστέκεται στις μεταβολές της αλκαλικότητας (built-in buffer capacity) αλλά και η συγκέντρωση των VFAs είναι εξίσου σημαντικά για τη λειτουργία του χωνευτή, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, είναι σημαντικό να βρεθεί ο λόγος IA/PA.

Σύμφωνα με μελέτες ήδη από το 1986, οι Ripley et al., πρότειναν ότι ο λόγος IA/PA μπορεί να αντιπροσωπεύσει τη λειτουργία του χωνευτή, με την ίδια αποτελεσματικότητα του λόγου VFAs / TA. Πιο συγκεκριμένα, ο λόγος IA/PA προτείνεται ως αντικατάσταση της μέτρησης ουσιαστικά των VFAs. Ο λόγος IA/TA δεν έχει την ίδια ευαισθησία στις αλλαγές του συστήματος και γι' αυτό το λόγο δεν προτείνεται και δεν διερευνάται στο πλαίσιο της παρούσης εργασίας.

Ο λόγος IA/PA έχει το πλεονέκτημα ότι είναι αδιάστατος λόγος και έτσι τυχόν ανακρίβειες κατά την τιτλοδότηση της αλκαλικότητας δεν λαμβάνονται υπόψη στο τελικό αποτέλεσμα. Επίσης, είναι ευαίσθητη μεταβλητή στις συνθήκες του χωνευτή καθώς λαμβάνει υπόψη τη συγκέντρωση των VFAs. Επομένως, προτείνεται σαν πιο οικονομική και ακριβέστερη εναλλακτική, η οποία δεν απαιτεί και τη μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων, αλλά μόνον την μέτρηση της μερικής και ολικής αλκαλικότητας.

Για σταθερές συνθήκες λειτουργίας ο λόγος αυτός παίρνει τιμές περί το 0.3 ενώ για συνθήκες που φτάνουν στην αστοχία μπορεί να φτάσει το 0.8-1.0.

Για τον πρώτο χωνευτή ο λόγος αυτός ήταν:



Διάγραμμα 4.6: Λόγος IA/PA για τον D1

Πράγματι, στο παραπάνω διάγραμμα είναι προφανές ότι ο λόγος της ενδιάμεσης με τη μερική αλκαλικότητα ακολουθεί τις διάφορες φάσεις φόρτισης του χωνευτή εφόσον:

- Στην πρώτη φάση λειτουργίας, όπου δεν τροφοδοτείται ο D1, παρατηρείται μικρός λόγος IA/PA, εφόσον δεν έχουν αναπτυχθεί όλα τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης
- Στη δεύτερη φάση λειτουργίας παρατηρείται σημαντική αύξηση του λόγου, ενδεικτική της συσσώρευσης των VFAs στο χωνευτή. Με τη διακοπή της τροφοδοσίας του χωνευτή και την ανάπτυξη των μεθανογόνων φαίνεται στη συνέχεια η πτώση του λόγου
- Στην τρίτη φάση λειτουργίας, παρατηρείται διακύμανση στις τιμές του λόγου που οφείλεται σε αύξηση των VFAs σε σχέση με την αλκαλικότητα του χωνευτή και είναι ενδεικτική αλλά όχι αποδεικτική της οριακής λειτουργίας του χωνευτή

- Στην τελευταία φάση λειτουργίας, με εξαίρεση την τελευταία μέτρηση, παρατηρείται πτώση στο λόγο της ενδιάμεσης με τη μερική αλκαλικότητα, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο χωνευτής λειτουργεί πλέον υπό σταθερές συνθήκες και έτσι η τελευταία τιμή δεν λαμβάνεται υπόψη στην ερμηνεία των δεδομένων.

Συνολικά, ο λόγος IA/PA αν και προτείνεται ως μία πολύ γρηγορότερη εναλλακτική της μέτρησης των VFAs, ωστόσο από μόνος του δεν μπορεί να είναι πλήρως αντιπροσωπευτικός της κατάστασης στον χωνευτή, διότι στο τέλος της λειτουργίας του χωνευτή είχε υψηλή τιμή παρόλο που ο χωνευτής ήταν υπό σταθερές συνθήκες λειτουργίας. Επομένως, δε μπορεί να θεωρηθεί ως αντιπροσωπευτικός δείκτης για τη λειτουργία του χωνευτή.

4.2.2 Χωνευτής D2

Ο χωνευτής D2 ακολούθησε τη μέθοδο A, δηλαδή σαν αρχική τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε μερικώς χωνευμένη ιλύς από την ΕΕΛ Βόλου. Στην περίπτωση του D2 εξετάστηκε ο ταυτόχρονος εγκλιματισμός με την τροφοδοσία του.

Στη διάρκεια της πρώτης φάσης λειτουργίας, ο D2 τροφοδοτούνταν ώστε να εξεταστεί η εναλλακτική του εγκλιματισμού σε μεσόφιλες συνθήκες με την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και ταυτόχρονα να ξεκινήσει η τροφοδότησή του με μικτή ιλύ, αρχικά σε χαμηλή οργανική φόρτιση (0.4 kg VS/ m³-d).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της πρώτης φάσης λειτουργίας του χωνευτή, που αφορά την απουσία τροφοδοσίας του:

Πίνακας 4.3: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων D2

<i>a/a</i>	1η φάση: 0.4 kg/m³-day (12/12/18 έως 12/2/18)	2η φάση: 0.8 kg/m³-day (12/2/18 έως 31/3/18)	3η φάση: 1.2 kg/m³-day (2/4/18 έως 11/6/18)
Θερμοκρασία (°C)	33.0 ± 4.5	35.2 ± 0.2	35.3 ± 0.2
pH	7.5 ± 0.3	7.3 ± 0.1	7.3 ± 0.1
Standard Παραγωγή βιοαερίου (m³/m³ χων.* d)	0.09 ± 0.09	0.31 ± 0.14	0.40 ± 0.15
Ολικά στερεά (mg/L)	20860 ± 2456	22704 ± 1275	24032 ± 2382
Πτητικά στερεά (mg/L)	10450 ± 1598	11296 ± 832	12090 ± 984
Διαλυτό COD (mg/L)	1592 ± 635	1004 ± 434	521 ± 100
VFAs (mg/L)	748 ± 507	317 ± 241	103 ± 145
PA (mg/L)	2817 ± 423	2286 ± 295	2640 ± 425
TA (mg/L)	3750 ± 514	3279 ± 264	3650 ± 386
VFAs/TA	0.19 ± 0.14	0.09 ± 0.08	0.04 ± 0.05
VFAs/PA	0.27 ± 0.20	0.13 ± 0.11	0.05 ± 0.08

Στην περίοδο αυτή παρατηρήθηκε αρχικά καλή συμπεριφορά του χωνευτή, ωστόσο η φόρτιση σε συνδυασμό με την φυσιολογική ανάπτυξη των πτητικών λιπαρών οξέων

οδήγησαν σε παροδική και απότομη αύξηση του COD καθώς και στη μείωση του παραγόμενου βιοαερίου. Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων, η τροφοδοσία του D2 διακόπηκε την περίοδο 13-17/1/2018 (ημέρες 33-37). Για την προστασία του χωνευτή από αστοχία και τη διασφάλιση αναερόβιων συνθηκών που θα συμβάλουν στη ζητούμενη αύξηση των μεθανογόνων, ο χωνευτής παρέμεινε κλειστός την ίδια περίοδο.

Στη διάρκεια της δεύτερης φάσης λειτουργίας ο D2 τροφοδοτούνταν με οργανική φόρτιση της τάξης των 0.8 kg VS/ m³-d, διπλασιάζοντας έτσι την φόρτισή του σε σχέση με την προηγούμενη περίοδο.

Στην περίοδο αυτή παρατηρήθηκε αρχικά καλή συμπεριφορά του χωνευτή, ωστόσο η φόρτιση σε συνδυασμό με την φυσιολογική ανάπτυξη των πτητικών λιπαρών οξέων οδήγησαν σε παροδική και απότομη αύξηση του COD καθώς και στη μείωση του παραγόμενου βιοαερίου. Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων, προστέθηκαν 150 ml νερού βρύσης στο χωνευτή με σκοπό την άμεση επέμβαση στο θέμα και την αραίωσή του την 78^η ημέρα (1/3/18).

Στη δεύτερη φάση λειτουργίας του, μετά από τη μείωση των πτητικών λιπαρών οξέων και την επαναφορά του λόγου VFAs/ αλκαλικότητα στα αποδεκτά όρια, ο χωνευτής θεωρείται ότι λειτουργούσε σε steady state, υπό σταθερές δηλαδή συνθήκες. Επομένως, ο χρόνος για την επίτευξη steady-state στον D2 ανήλθε σε 93 ημέρες.

Στην τρίτη φάση λειτουργίας του, ο χωνευτής δέχθηκε οργανική φόρτιση της τάξης των 1.2 kg VS/ m³-d, αυξάνοντας κατά 50% έτσι την φόρτισή του σε σχέση με την προηγούμενη περίοδο.

Στην περίοδο αυτή παρατηρήθηκε καλή συμπεριφορά του χωνευτή, χωρίς προβλήματα σε κάποια από τις λειτουργικές παραμέτρους του και θεωρείται ότι ο χωνευτής ήταν σταθεροποιημένος, ότι δηλαδή λειτουργούσε σε steady-state.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά τα στοιχεία της τροφοδοσίας του D2 κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του:

Πίνακας 4.4: Στοιχεία τροφοδοσίας D2 για τις διάφορες φάσεις λειτουργίας του

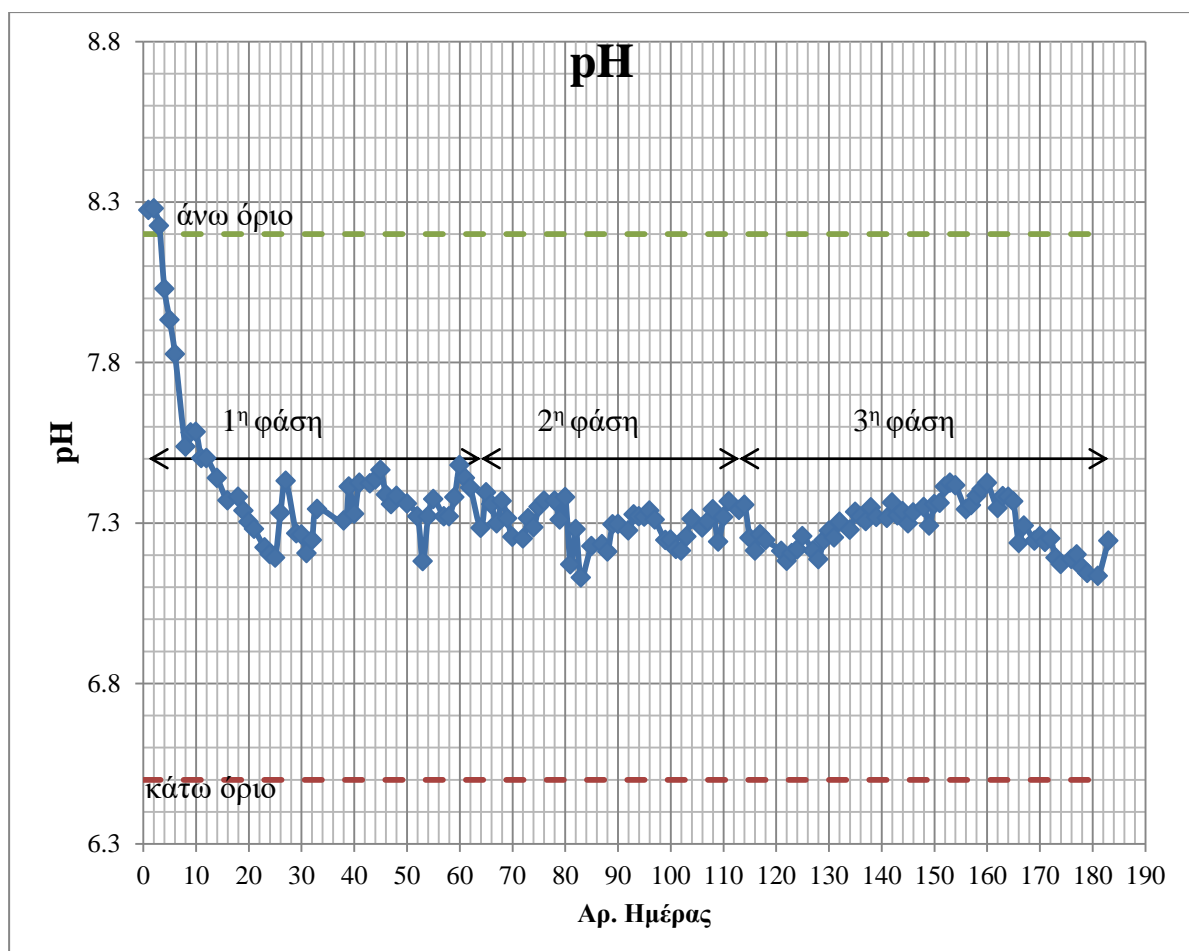
Στοιχεία Τροφοδοσίας	1η φάση (11/12/17 έως 12/2/18)	2η φάση (12/2/18 έως 30/3/18)	3η φάση (2/4/18 έως 11/6/18)
Ολικά στερεά (mg/L)	38417 ± 12127	44627 ± 14004	37987 ± 4515
Πτητικά στερεά (mg/L)	25061 ± 9774	30954 ± 11384	27449 ± 3915
Διαλυτό COD (mg/L)	2765 ± 1207	2165 ± 940	3595 ± 1090
VFAs (mg/L)	1527 ± 1136	1032 ± 454	3446 ± 1075
PA (mg/L)	835 ± 410	510 ± 120	505 ± 131
TA (mg/L)	1730 ± 481	1190 ± 114	1070 ± 198

pH και θερμοκρασία

Στην πρώτη φάση λειτουργίας του D2, όπως και στην περίπτωση του D1, η θερμοκρασία αυξήθηκε βαθμιαία από 17 στους 35°C, σε μία περίοδο 12 περίπου ημερών. Με την πάροδο αυτών των ημερών, η θερμοκρασία παρέμενε σταθερά στους 35°C ώστε να επιτυγχάνονται μεσόφιλες συνθήκες χώνευσης. Η σταθερή θερμοκρασία είναι κρίσιμη, καθώς μεταβολές ακόμα και 2-3 °C μπορούν να διαταράξουν τη διαδικασία και να απορυθμίσουν τη δυναμική ισορροπία μεταξύ των φάσεων υδρόλυσης-οξεογένεσης- μεθανογένεσης. (Gerardi M., 2003)

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα, η συνεχής παρακολούθηση των συστημάτων εξασφάλισε τη σταθερότητα των συνθηκών όσο αφορά αυτόν τον παράγοντα. Οι μόνες διακυμάνσεις που υπήρξαν στη θερμοκρασία προκλήθηκαν από διακοπές ρεύματος αλλά δεν επηρέασαν τη καθολική απόδοση των συστημάτων, εξαιτίας της μικρής τους διάρκειας.

Ακολούθως παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του pH κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του χωνευτή D2:



Διάγραμμα 4.7: pH κατά τη λειτουργία του D2

Σε ό,τι αφορά το pH, παρατηρούμε και στο ακόλουθο διάγραμμα ότι, ενώ το pH αρχικά ήταν υψηλό και εκτός των επιθυμητών ορίων για τη λειτουργία χωνευτών (6-8), μετά από 3 ημέρες λειτουργίας ήταν κάτω του 8 και μετά από 9 ημέρες λειτουργίας κάτω του 7.6, χωρίς την προσθήκη κάποιου εξωτερικού όξινου παράγοντα.

Στη δεύτερη φάση λειτουργίας του D2 η θερμοκρασία παρέμενε σταθερά στους 35°C ώστε να επιτυγχάνονται μεσόφιλες συνθήκες χώνευσης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα, η συνεχής παρακολούθηση των συστημάτων εξασφάλισε τη σταθερότητα των συνθηκών όσο αφορά αυτόν τον παράγοντα.

Σε ό,τι αφορά το pH, παρατηρούμε και στο διάγραμμα ότι το pH παρέμεινε για αυτή την περίοδο εντός βέλτιστων ορίων (7.13-7.40) γεγονός ενδεικτικό αλλά όχι και αποδεικτικό της καλής λειτουργίας του χωνευτή.

Στην τρίτη φάση λειτουργίας του D2η θερμοκρασία παρέμενε σταθερά στους 35.2 °C ώστε να διασφαλίζεται ότι η θερμοκρασία δεν κατεβαίνει από τους 35°C και έτσι επιτυγχάνονται μεσόφιλες συνθήκες χώνευσης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα, η συνεχής παρακολούθηση των συστημάτων εξασφάλισε τη σταθερότητα των συνθηκών όσο αφορά αυτόν τον παράγοντα.

Σε ό,τι αφορά το pH, παρατηρούμε και στο προηγούμενο διάγραμμα ότι το pH παρέμεινε για αυτή την περίοδο εντός βέλτιστων ορίων (7.13-7.43) γεγονός ενδεικτικό αλλά όχι και αποδεικτικό της καλής λειτουργίας του χωνευτή.

Καταστροφή πτητικών

Η καταστροφή των VS ή αλλιώς πτητικών στερεών είναι κρίσιμη για την καλή λειτουργία του χωνευτή και αποτελεί δείγμα για τη σταθεροποίησή του. Στη φάση αυτή λειτουργίας, που είναι και η πρώτη περίοδος τροφοδοσίας του D2, παρατηρείται μία ποσοστιαία καταστροφή των πτητικών μικρότερη του 50%, που αφενός οφείλεται σε κακή ποιότητα της ιλύος τροφοδοσίας (feed), καθώς σε κάποιες περιπτώσεις ήταν αραιή, και αφετέρου στο γεγονός ότι ο χωνευτής είναι ακόμα σε αρχική φάση λειτουργίας.

Επίσης, η μικρή συγκέντρωση των πτητικών στο D2 είναι και πλασματική. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου ο χωνευτής D2 είχε διάφορα προβλήματα στην ανάδυσή του, λόγω διακοπών ρεύματος και δυσλειτουργίας της μαγνητικής ανάδευσης. Επομένως, η μετρημένη συγκέντρωση των VS δυνητικά είναι μικρότερη από την πραγματική, εφόσον η μη ικανοποιητική ανάδευση επιτρέπει στα στερεά να καθιζάνουν στον αντιδραστήρα.

Ωστόσο, γενικά παρατηρείται υψηλή καταστροφή πτητικών που είναι ενδεικτική της καλής λειτουργίας του χωνευτή.

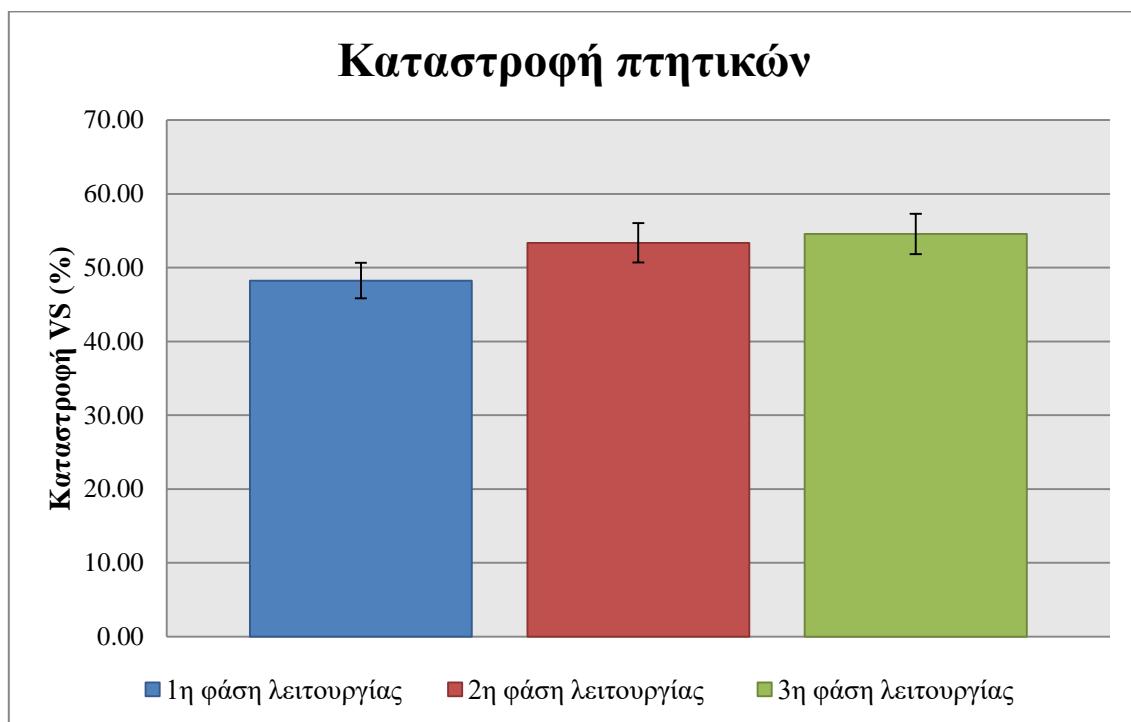
Στη φάση αυτή παρατηρείται ότι το ποσοστό αυτό δεν έχει μεταβληθεί σε μεγάλο βαθμό. Αυτό συμβαίνει επειδή η ανάδευση του χωνευτή σε αυτή τη φάση ήταν ικανοποιητική, και έτσι η αύξηση στη συγκέντρωση VS που παρατηρείται σε σχέση με την πρώτη περίοδο λειτουργίας (11296 από 10500 mg/L) είναι η πραγματική συγκέντρωση πτητικών στο χωνευτή.

Η αύξηση στη συγκέντρωση των πτητικών οδηγεί σε μείωση του ποσοστού καταστροφής, και έτσι η μείωση στην καταστροφή των VS δεν αντιμετωπίζεται ως πρόβλημα στον χωνευτή, εφόσον γενικά διατηρείται σε υψηλά επίπεδα.

Επίσης, γενικά παρατηρείται υψηλή καταστροφή πτητικών, και ειδικότερα άνω του 50%, που είναι ενδεικτική της καλής λειτουργίας του χωνευτή.

Στη τρίτη φάση παρατηρείται ότι η καταστροφή των πτητικών δεν έχει μεταβληθεί σε μεγάλο βαθμό. Αυτό συμβαίνει επειδή η ανάδευση του χωνευτή σε αυτή τη φάση ήταν πιο ικανοποιητική, και έτσι η αύξηση στη συγκέντρωση VS που παρατηρείται σε σχέση με την πρώτη περίοδο λειτουργίας (12090 από 11296 mg/L) είναι η πραγματική συγκέντρωση πτητικών στο χωνευτή. Η αύξηση στη συγκέντρωση των πτητικών οδηγεί σε μείωση του ποσοστού καταστροφής, και έτσι η μείωση στην καταστροφή των VS δεν αντιμετωπίζεται ως πρόβλημα στον χωνευτή, εφόσον γενικά διατηρείται σε υψηλά επίπεδα.

Επιπλέον, η πτώση της καταστροφής των πτητικών κάτω από 50% δεν είναι ανησυχητική, καθώς δεν είναι ποτέ μικρότερη του 40% και όχι στην πιθανή προβληματική λειτουργία του χωνευτή.



Διάγραμμα 4.8: Καταστροφή VS κατά τη λειτουργία του D2

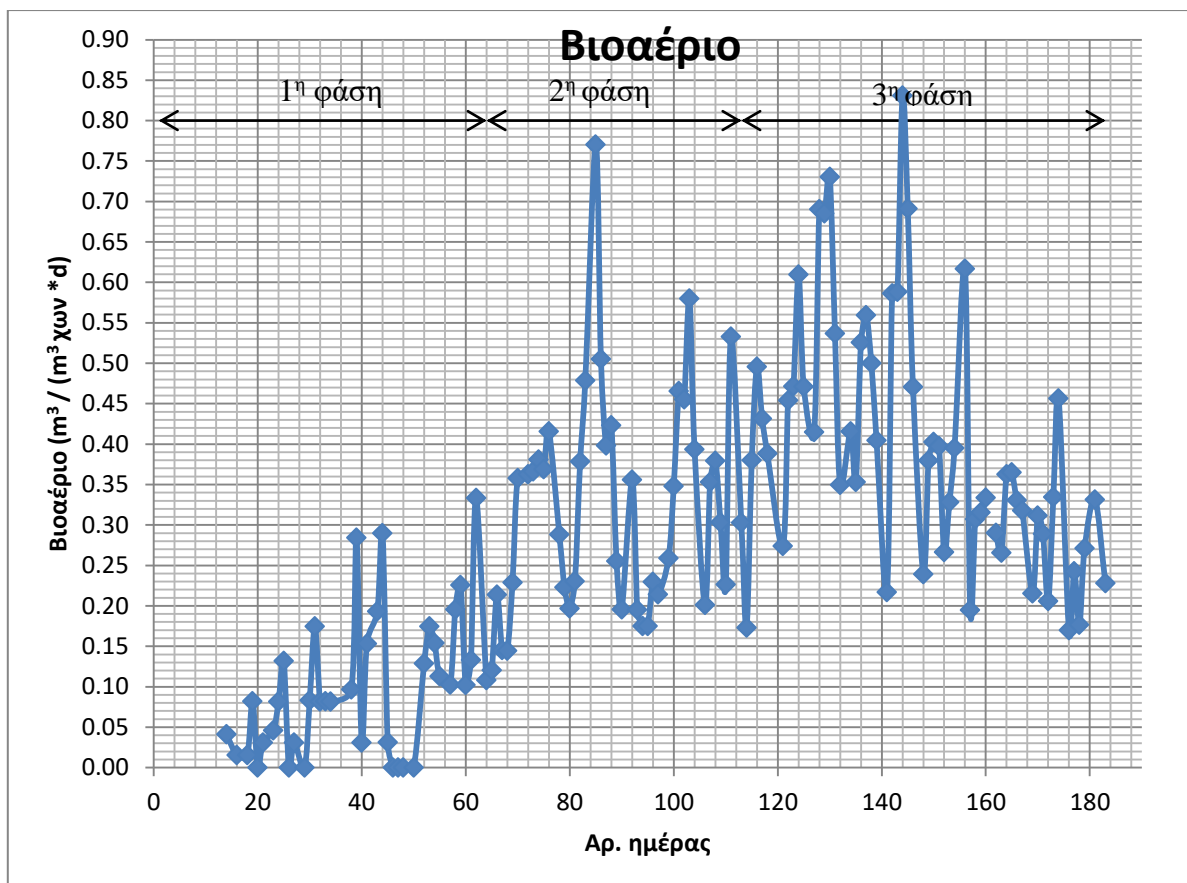
Βιοαέριο

Εν γένει, στη πρώτη φάση λειτουργίας του χωνευτή D2, η παραγωγή του βιοαερίου ξεκίνησε τη δεύτερη εβδομάδα λειτουργίας του χωνευτή (ημέρα 14).

Η παραγωγή του βιοαερίου είχε μεγάλες διακυμάνσεις, ωστόσο η παραγωγή του βιοαερίου κινούνταν σε ικανοποιητικά επίπεδα με τη μέση τιμή του να πλησιάζει κοντά στον στόχο των $0.2 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ χων-d}$, γεγονός που υποβοηθήθηκε από την οργανική φόρτιση του D2.

Η πτώση στην παραγωγή βιοαερίου τις ημέρες 25-30 και 46-50 οφείλεται στην έλλειψη μεθανογόνων μικροοργανισμών λόγω συσσώρευσης VFAs, καθώς η δυναμική ισορροπία μεταξύ των μικροοργανισμών είχε ανατραπεί και η ανάπτυξη των μεθανογόνων δεν ήταν δυνατή. Επίσης, οφείλεται και στην ποιότητα της εισερχόμενης ιλύος που λόγω της αραιής σύστασης της παχυμένης ιλύος μπορεί να οδήγησε το σύστημα σε υδραυλική υπερφόρτιση.

Ωστόσο, μετά την 50^η ημέρα πειραμάτων, παρατηρείται σημαντική αύξηση στην παραγωγή του βιοαερίου με αποδεκτές διακυμάνσεις, γεγονός που αποδεικνύει τη σταθεροποίηση του χωνευτή, δηλαδή ότι στο σύστημα έχει επέλθει η επιζητούμενη δυναμική ισορροπία.



Διάγραμμα 4.9: Παραχθέν βιοαέριο (προτυποποιημένο σε όρους $\text{m}^3 / \text{m}^3 \text{ χωνευτή} * \text{d}$) κατά τη λειτουργία του D2

Εν γένει, στη δεύτερη φάση λειτουργίας του χωνευτή D2, η παραγωγή του βιοαερίου σταδιακά αυξάνεται σε σχέση με την πρώτη περίοδο λειτουργίας του, έχοντας αυξητική τάση.

Η παραγωγή του βιοαερίου είχε μεγάλες διακυμάνσεις, ωστόσο η παραγωγή του βιοαερίου κινούνταν σε ικανοποιητικά επίπεδα με τη μέση τιμή του να ξεπερνά το στόχο των $0.2 \text{ m}^3/\text{m}^3$ χων-d, γεγονός που υποβοηθήθηκε από την οργανική φόρτιση του D2.

Η αυξητική τάση στην παραγωγή του βιοαερίου αποδεικνύει την ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών και επιβεβαιώνει την εύρυθμη λειτουργία του χωνευτή, καθώς παρά τις επιμέρους διακυμάνσεις η παραγωγή του βιοαερίου είχε διπλασιαστεί ($0.31 \text{ m}^3/\text{m}^3$ χων-d σε σχέση με 0.15 στο τέλος της προηγούμενης φάσης λειτουργίας).

Γενικά, στην τρίτη φάση λειτουργίας του χωνευτή D2, η παραγωγή του βιοαερίου σταδιακά σταθεροποιείται σε σχέση με την προηγούμενη περίοδο λειτουργίας του, έχοντας αυξητική τάση.

Η παραγωγή του βιοαερίου είχε μεγάλες διακυμάνσεις αρχικά, ωστόσο μετά από κάποιες μέρες σταθεροποιείται σε ένα ικανοποιητικό ποσό, που αποδεικνύει τη σταθεροποίηση των συνθηκών στο χωνευτή.

Η αυξητική τάση στην παραγωγή του βιοαερίου αποδεικνύει την ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών και επιβεβαιώνει την εύρυθμη λειτουργία του χωνευτή, καθώς παρά τις επιμέρους διακυμάνσεις η παραγωγή του βιοαερίου είχε διπλασιαστεί ($0.4 \text{ m}^3/\text{m}^3$ χων-d σε σχέση με 0.3 της προηγούμενης φάσης λειτουργίας).

Διαλυτό COD και COD των πτητικών λιπαρών οξέων

Ένας από τους βασικούς δείκτες καλής λειτουργίας των χωνευτών είναι η μείωση του οργανικού τους φορτίου. Παρατηρούμε ότι στην αρχή της πρώτης περιόδου λειτουργίας του χωνευτή το διαλυτό COD είναι χαμηλό. Αυτό όμως συμβαίνει διότι η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης βρίσκεται στην αρχή της και δεν έχει πραγματοποιηθεί η ανάπτυξη των βασικών μικροοργανισμών. Η ίδια εξήγηση ισχύει και για τη χαμηλή συγκέντρωση των VFAs. Επομένως, χαμηλή συγκέντρωση COD και COD VFAs στην πρώτη φάση λειτουργίας δεν εξισώνεται με σταθερή λειτουργία του χωνευτή.

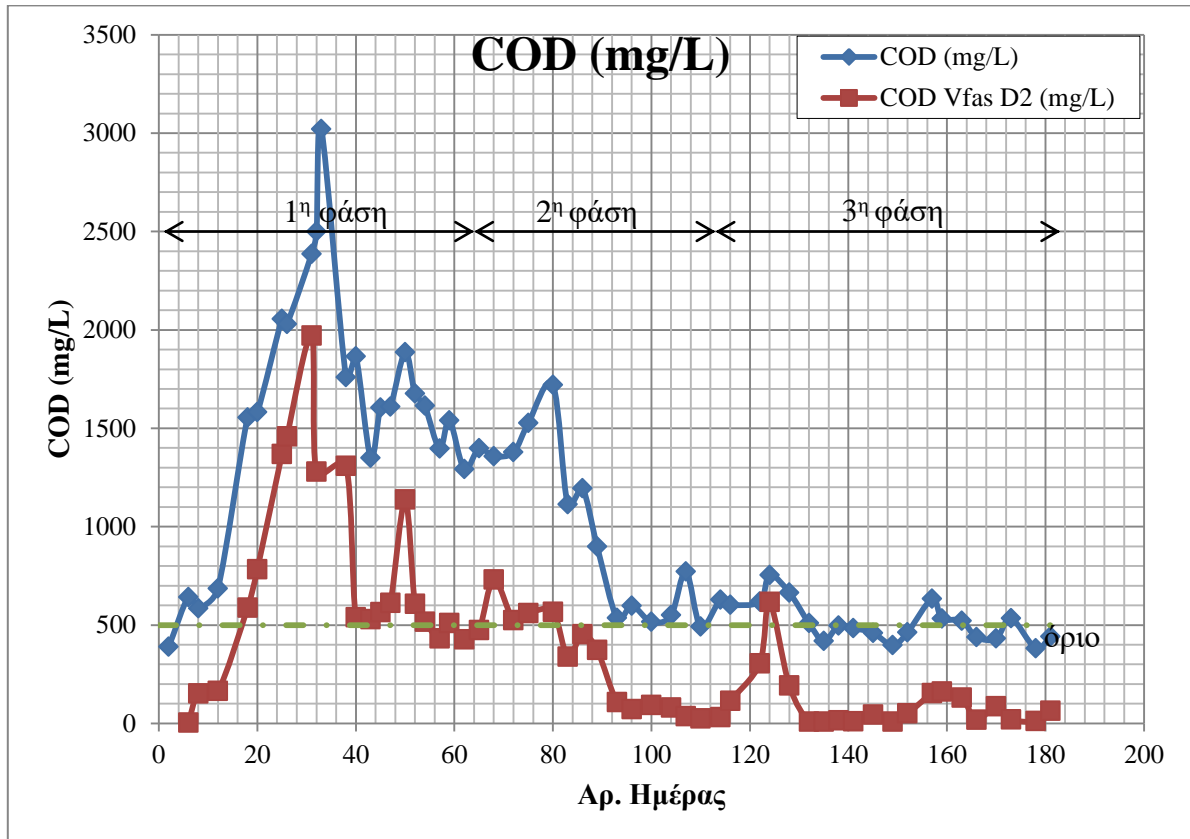
Παρατηρούμε ότι στην συνέχεια και ειδικότερα τις ημέρες 18-32 το διαλυτό COD είναι υψηλό φτάνοντας τα 3000 mg/L την 31^η ημέρα των πειραμάτων. Επίσης, είναι φανερό ότι η αύξηση του διαλυτού COD είναι σε πλήρη αναλογία με τη συγκέντρωση των VFAs σε όρους COD.

Η υψηλή τιμή των VFAs δείχνει ότι δεν υπάρχει ισορροπία μεταξύ παραγωγής και κατανάλωσης πτητικών οξέων. Έτσι, ευνοείται η παραγωγή τους εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας, αλλά δυσχεραίνεται η κατανάλωσή τους, από τα μεθανογόνα βακτήρια για την παραγωγή μεθανίου, όπως άλλωστε φαίνεται και από τις μειωμένες τιμές παραγωγής βιοαερίου και την αυξημένη συγκέντρωση του διαλυτού COD.

Αυτό σημαίνει ότι η αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων και η συσσώρευσή τους οδηγεί σε αύξηση του COD για το χωνευτή.

Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων διακόπηκε η τροφοδοσία του D2 από τις 13-17/1 (ημέρες πειράματος 33-37) ώστε να δοθεί η ευκαιρία στο σύστημα να ισορροπήσει.

Όντως, από την 38^η ημέρα και μετά είναι προφανές ότι τόσο το διαλυτό COD όσο και το COD των VFAs έχει επανέλθει σε φυσιολογικά επίπεδα και ο χωνευτής μπορεί να θεωρηθεί σταθεροποιημένος ειδικά μετά την 50^η ημέρα πειραμάτων.



Διάγραμμα 4.10: COD και VFAs σε όρους COD κατά τη λειτουργία του D2

Παρατηρούμε ότι στην αρχή της δεύτερης περιόδου λειτουργίας του χωνευτή το διαλυτό COD είναι υψηλό και έχει αυξητική τάση, στη συνέχεια όμως μειώνεται σε αποδεκτά επίπεδα που δείχνουν την καταστροφή του οργανικού φορτίου στον χωνευτή.

Πιο αναλυτικά, η αυξητική τάση στη συγκέντρωση του COD συμβαίνει τις ημέρες 65-78 και συμπίπτει με αύξηση των VFAs σε συγκέντρωση άνω των 500 mg/L που είναι και η μέγιστη αποδεκτή. Η υψηλή τιμή των VFAs δείχνει ότι δεν υπάρχει ισορροπία μεταξύ παραγωγής και κατανάλωσης πτητικών οξέων. Αυτό σημαίνει ότι η αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων και η συσσώρευσή τους οδηγεί σε αύξηση του COD για το χωνευτή.

Ωστόσο, η συγκέντρωση του διαλυτού COD στο χωνευτή δεν ξεπέρασε τα 1800 mg/L, γεγονός που δείχνει ότι ακόμα και με την πρόσκαιρη ανάπτυξη των VFAs ο χωνευτής λειτουργούσε αποδοτικά.

Για τους παραπάνω λόγους δεν κρίθηκε σκόπιμη η διακοπή της τροφοδοσίας του D2, αλλά σαν εναλλακτική εξετάστηκε η αραίωσή του. Για αυτό το σκοπό προστέθηκαν 150 mL νερού βρύσης στο χωνευτή την 78^η ημέρα (στις 1/3/18). Η παρέμβαση αυτή, σε συνδυασμό με τη

συμπύκνωση της εισερχόμενης ιλύος και την εντατική παρακολούθηση του χωνευτή οδήγησε σε μείωση του COD του D2 και των πτητικών λιπαρών οξέων τις επόμενες ημέρες (ημέρες 83-110).

Παρατηρούμε ότι στην τρίτη φάση λειτουργίας το COD διατηρείται σε αποδεκτά επίπεδα που δείχνουν την καταστροφή του οργανικού φορτίου στον χωνευτή.

Πιο αναλυτικά, η αυξητική τάση στη συγκέντρωση του COD συμβαίνει τις ημέρες 114-122 και συμπίπτει με αύξηση των VFAs σε συγκέντρωση άνω των 500 mg/L που είναι και η μέγιστη αποδεκτή. Η υψηλή τιμή των VFAs δείχνει ότι δεν υπάρχει ισορροπία μεταξύ παραγωγής και κατανάλωσης πτητικών οξέων. Αυτό σημαίνει ότι η αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων και η συσσώρευσή τους οδηγεί σε αύξηση του COD για το χωνευτή.

Ωστόσο, η συγκέντρωση του διαλυτού COD στο χωνευτή δεν ξεπέρασε τα 800 mg/L, γεγονός που δείχνει ότι ακόμα και με την πρόσκαιρη ανάπτυξη των VFAs ο χωνευτής λειτουργούσε αποδοτικά.

Για τους παραπάνω λόγους δεν κρίθηκε σκόπιμη η διακοπή της τροφοδοσίας του D2, αλλά σαν εναλλακτική εξετάστηκε συμπύκνωση της εισερχόμενης ιλύος όταν αυτό κρίθηκε απαραίτητο. Η εντατική παρακολούθηση του χωνευτή οδήγησε σε μείωση του COD του D2 και των πτητικών λιπαρών οξέων τις επόμενες ημέρες σε άριστα επίπεδα.

Μετά την 130^η ημέρα παρατηρούμε ότι τα VFAs έχουν πολύ χαμηλή συγκέντρωση. Η απότομη μείωση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μείωση της συγκέντρωσης των VFAs σηματοδοτεί ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, που έχουν αναπτυχθεί στο δεύτερο στάδιο, καταναλώνουν τα οξέα.

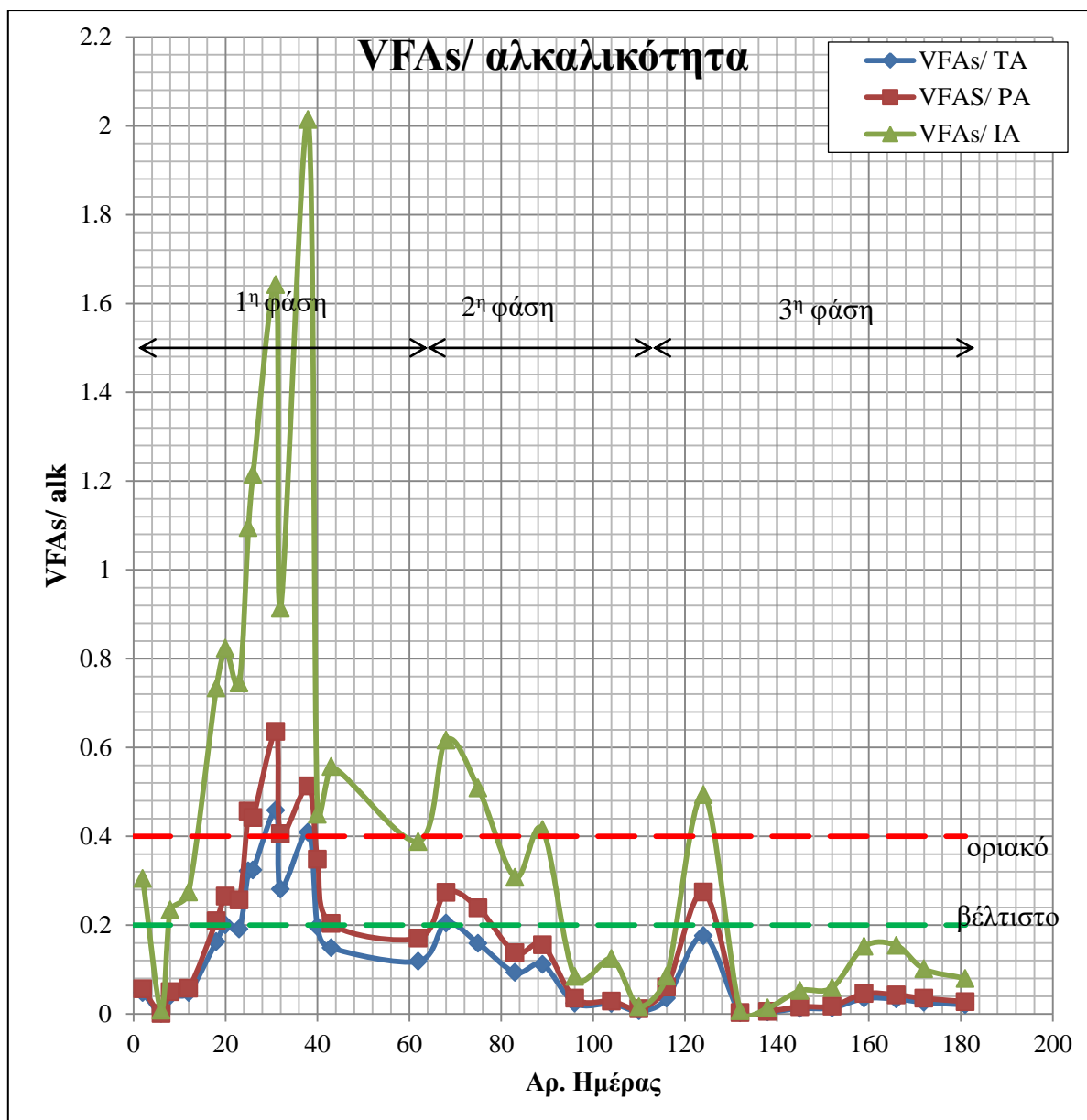
Αλκαλικότητα και σχέση με τα VFAs

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4.8, στην πρώτη φάση λειτουργίας η αλκαλικότητα στο χωνευτή βρισκόταν σε ικανοποιητικά επίπεδα και υπήρχε ισορροπία μεταξύ της κατανάλωσης και της παραγωγής της.

Είναι φανερό ότι τις ημέρες 20-30 (30/12/17 έως 9/1/18) τα πτητικά λιπαρά οξέα έχουν αυξηθεί σημαντικά, ειδικά σε όρους VFAs/ ενδιάμεση αλκαλικότητα γεγονός που προβληματίζει για τη σωστή και εύρυθμη λειτουργία του χωνευτή.

Σε ό,τι αφορά το λόγο των VFAs/ αλκαλικότητα παρατηρούμε ότι αυξάνεται σημαντικά σε σχέση με τα αποδεκτά όρια ξεπερνώντας την οριακή τιμή 0.4 την 31^η ημέρα πειραμάτων (10/1/18), γεγονός που επιβεβαιώνει την αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων και την ανισορροπία στο σύστημα, καθώς η αύξηση των VFAs δεν οδηγεί σε ισόποση αύξηση των μεθανογόνων που θα επανέφερε το λόγο αυτό. Ωστόσο, μετά τη διακοπή στην τροφοδοσία του D2 παρατηρείται μείωση στο λόγο VFAs/ TA, ειδικά μετά την 40^η ημέρα.

Όμοια συμπεράσματα μπορούν να διεξαχθούν και για το λόγο των VFAs με τη μερική αλκαλικότητα.



Διάγραμμα 4.11: Λόγος VFAs / αλκαλικότητα (ολική, μερική και ενδιάμεση) κατά τη λειτουργία του D2

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4.3, στη δεύτερη φάση λειτουργίας η αλκαλικότητα στο χωνευτή βρισκόταν σε ικανοποιητικά επίπεδα και υπήρχε ισορροπία μεταξύ της κατανάλωσης και της παραγωγής της. Η μικρή μείωση στη συγκέντρωση της ολικής (TA) και μερικής (PA) αλκαλικότητας είναι αναμενόμενη ως φυσικό επακόλουθο της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης.

Είναι φανερό ότι την 67^η ημέρα τα πτητικά λιπαρά οξέα έχουν αυξηθεί σημαντικά, ειδικά σε όρους VFAs/ ενδιάμεση αλκαλικότητα. Ωστόσο, ο λόγος των πτητικών λιπαρών οξέων με την ολική αλκαλικότητα δεν ξεπερνά ποτέ το 0.3 και άρα η λειτουργία του χωνευτή δεν τίθεται σε κίνδυνο.

Σε ό,τι αφορά το λόγο των VFAs/ αλκαλικότητα παρατηρούμε ότι μειώνεται μετά και την αραίωση του χωνευτή και κινείται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Η απότομη μείωση των λόγων, ειδικά σε όρους VFAs/ ενδιάμεση αλκαλικότητα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μείωση της συγκέντρωσης των VFAs σηματοδοτεί ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, που έχουν αναπτυχθεί στο δεύτερο στάδιο, καταναλώνουν τα οξέα.

Όμοια συμπεράσματα μπορούν να διεξαχθούν και για το λόγο των VFAs με τη μερική αλκαλικότητα.

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4.3, στη τρίτη φάση λειτουργίας η αλκαλικότητα στο χωνευτή βρισκόταν σε ικανοποιητικά επίπεδα και υπήρχε ισορροπία μεταξύ της κατανάλωσης και της παραγωγής της. Η μικρή μείωση στη συγκέντρωση της ολικής (TA) και μερικής (PA) αλκαλικότητας είναι αναμενόμενη ως φυσικό επακόλουθο της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης.

Είναι φανερό ότι την 122^η ημέρα τα πτητικά λιπαρά οξέα έχουν αυξηθεί σημαντικά, ειδικά σε όρους VFAs/ ενδιάμεση αλκαλικότητα. Ωστόσο, ο λόγος των πτητικών λιπαρών οξέων με την ολική αλκαλικότητα δεν ξεπερνά ποτέ το 0.2 και άρα η λειτουργία του χωνευτή δεν τίθεται σε κίνδυνο.

Σε ό,τι αφορά το λόγο των VFAs/ αλκαλικότητα παρατηρούμε ότι μειώνεται μετά και την αραίωση του χωνευτή και κινείται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Η απότομη μείωση των λόγων, ειδικά σε όρους VFAs/ ενδιάμεση αλκαλικότητα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μείωση της συγκέντρωσης των VFAs σηματοδοτεί ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, που έχουν αναπτυχθεί στο δεύτερο στάδιο, καταναλώνουν τα οξέα.

Όμοια συμπεράσματα μπορούν να διεξαχθούν και για το λόγο των VFAs με τη μερική αλκαλικότητα.

Παρατηρείται γενικά ότι ο λόγος των VFAs /TA αποτελεί τον πλέον κατάλληλο δείκτη για τη λειτουργία του αναερόβιου χωνευτή, καθώς περιλαμβάνει και την αλκαλικότητα που σχετίζεται με τα VFAs αλλά λαμβάνει υπόψη και την αλκαλικότητα του συστήματος (διττανθρακική).

Εξάλλου, παρατηρούμε ότι ο λόγος VFAs/ PA δείχνει μόνο τη σχέση με την αλκαλικότητα του συστήματος και αντίστοιχα ο λόγος VFAs/ IA δείχνει τη σχέση μόνο με την αλκαλικότητα που σχετίζεται με τα VFAs και οδηγεί σε ψευδώς υψηλές τιμές. Αυτό συμβαίνει επειδή υψηλές τιμές του λόγου VFAs/ IA σηματοδοτούν την αύξηση των VFAs αλλά όχι απαραίτητα και την αστοχία του χωνευτή, καθώς η υψηλή ολική αλκαλικότητα μπορεί να δείξει ότι το σύστημα διατηρεί τη δυναμική του ισορροπία.

Εναλλακτικός χαρακτηρισμός

Εναλλακτικά, για το χαρακτηρισμό της κατάστασης στον χωνευτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο λόγος IA/PA, για το λόγο που αναλύθηκαν στην παρουσίαση του D1.

Για σταθερές συνθήκες λειτουργίας, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ο λόγος αυτός παίρνει τιμές περί το 0.3 ενώ για συνθήκες που φτάνουν στην αστοχία μπορεί να φτάσει το 0.8-1.0.

Για το δεύτερο χωνευτή ο λόγος αυτός ήταν:



Διάγραμμα 4.12: Λόγος IA/PA για τον D2

Πράγματι, στο παραπάνω διάγραμμα είναι προφανές ότι ο λόγος της ενδιάμεσης με τη μερική αλκαλικότητα ακολουθεί τις διάφορες φάσεις φόρτισης του χωνευτή εφόσον:

- Στην πρώτη φάση λειτουργίας, με την τροφοδοσία του D2 και την αύξηση του οργανικού του φορτίου παρατηρείται αύξηση και του λόγου IA/PA, που αυξάνεται σημαντικά λόγω και της συσσώρευσης των VFAs στο χωνευτή.
- Στη δεύτερη φάση λειτουργίας παρατηρείται διακύμανση στις τιμές του λόγου που οφείλεται σε αύξηση των VFAs σε σχέση με την αλκαλικότητα του χωνευτή και είναι ενδεικτική αλλά όχι αποδεικτική της οριακής λειτουργίας του χωνευτή.
- Στην τρίτη φάση λειτουργίας, παρατηρείται μείωση στις τιμές του λόγου που οφείλεται στον έλεγχο του χωνευτή με τη μείωση της οργανικής φόρτισής του και την σταδιακή επίτευξη σταθερών συνθηκών λειτουργίας (steady-state).
- Στην τελευταία φάση λειτουργίας, παρατηρείται διατήρηση του λόγου σε ικανοποιητικά επίπεδα, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο χωνευτής λειτουργεί πλέον υπό σταθερές συνθήκες.

Συνολικά, ο λόγος ΙΑ/ΡΑ είναι μία πολύ γρηγορότερη εναλλακτική της μέτρησης των VFAs, ωστόσο από μόνος του δεν μπορεί να είναι πλήρως αντιπροσωπευτικός της κατάστασης στον χωνευτή.

4.3 Μέθοδος Β

Ο εργαστηριακός χωνευτής, όπως περιγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3, λειτούργησε από τις 31/3/2018 έως τις 27/7/2018. Η λειτουργία του χωνευτή D3 στα παρακάτω υποκεφάλαια χωρίζεται σε διάφορες φάσεις ανάλογα με το αν ο χωνευτής τροφοδοτούνταν ή όχι.

Η απόδοση του D3 αξιολογήθηκε με βάση την παραγωγή του βιοαερίου, την καταστροφή των πτητικών στερεών και το διαλυτό COD, ενώ η σταθερότητα της λειτουργίας τους επιβεβαιώθηκε μέσω της σταθερότητας της θερμοκρασίας και του pH, της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), καθώς και της συγκέντρωσης της αλκαλικότητας.

Στη μέθοδο εκκίνησης αυτή χρησιμοποιήθηκε μικτή ιλύς από την ΕΕΛ Βόλου. Στην πρώτη φάση λειτουργίας του, ο D3 δεν τροφοδοτήθηκε ώστε να λειτουργεί εντός ορισμένων προδιαγραφών που αναλύονται στη συνέχεια. Στη δεύτερη φάση λειτουργίας του, και αφού είχε αποδειχθεί ότι η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης ήταν αποδοτική, έγινε η έναρξη της τροφοδοσίας του χωνευτή με χαμηλή οργανική φόρτιση, που στη συνέχεια αυξανόταν μέχρι να φτάσει τη συνήθη φόρτιση χωνευτή και την επίτευξη σταθερών συνθηκών.

Σαν γενικός κανόνας ισχύει ότι η εκκίνηση ενός χωνευτή με τέτοιο τρόπο απαιτεί πολύ πιο εντατική παρακολούθηση καθώς οι συνθήκες μπορούν πολύ εύκολα να γίνουν τοξικές και το όλο σύστημα να οδηγηθεί στην αστοχία. Είναι σχεδόν βέβαιο ότι τα προβλήματα θα είναι πολυάριθμα, και γι' αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η άμεση αντιμετώπισή τους. Πράγματι, ειδικά στην πρώτη φάση λειτουργίας του D3 τα προβλήματα ήταν πολυάριθμα και η άμεση επέμβαση ήταν απαραίτητη για τη διασφάλιση της καλής λειτουργίας του χωνευτή.

Στη διάρκεια της πρώτης φάσης λειτουργίας, ο D3 δεν τροφοδοτούνταν ώστε ο χωνευτής να εγκλιματιστεί σε μεσόφιλες συνθήκες και να σταθεροποιηθεί η ιλύς ώστε να μπορεί να εκκινηθεί εξ αρχής η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης.

Στην περίοδο αυτή παρατηρήθηκε αρχικά οριακή συμπεριφορά του χωνευτή, με πολύ χαμηλό pH, μειωμένη αλκαλικότητα και μηδαμινή παραγωγή βιοαερίου. Η αλματώδης ανάπτυξη των πτητικών λιπαρών οξέων οδήγησαν σε απότομη αύξηση του COD. Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων, προστέθηκε ικανή ποσότητα όξινου ανθρακικού καλίου.

Η προσθήκη της αλκαλικότητας έγινε με την υπόθεση ότι η αρχική αλκαλικότητα στον D3 ήταν περί τα 1000 mg/L με στόχο η αλκαλικότητά του να φτάσει τα 4000 mg/L, τυπική συγκέντρωση χωνευτή. Αυτό οδηγεί σε αύξηση του pH αλλά κυρίως εξισορροπεί την μεγάλη συγκέντρωση των VFAs με την αλκαλικότητα (buffer capacity) του χωνευτή.

Η δοσολογία του όξινου ανθρακικού καλίου καθώς και η μετατροπή του σε όρους ανθρακικού ασβεστίου φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 4.5: Προσδιορισμός δόσεων όξινου ανθρακικού καλίου

Ημέρα	Δόση (g/ 3L)	Δόση CaCO₃ (kg/m³)
115	6.0	1.0
116	7.2	1.2
117	4.8	0.8

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν δύο αραιώσεις στο χωνευτή με νερό βρύσης, μία της τάξης των 250 ml στα 3L του χωνευτή στις 18/4/18 (ημέρα 129) και μία της τάξης του 1L στις 18/5 (ημέρα 159), που αραιώσε και το χωνευτή κατά το 1/3. Οι αραιώσεις στο χωνευτή είχαν ως σκοπό τη δημιουργία ευνοϊκών συνθηκών για την ανάπτυξη των κατάλληλων συνθηκών (διότι στο χωνευτή η παρουσία VFAs και οργανικών στερεών ήταν τόσο υψηλή που ήταν απαγορευτική για την συνέχιση της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης), και όχι λόγω της περιεκτικότητας της ιλύος σε στερεά, καθώς η ιλύς αρχικά είχε στερεά 2.8% σε όρους πτητικών.

Από την 144^η ημέρα μέχρι την 182^η ημέρα (3-5-18 έως 10-6-18) και για την προστασία του χωνευτή από αστοχία και τη διασφάλιση αναερόβιων συνθηκών που θα συμβάλουν στη ζητούμενη αύξηση των μεθανογόνων, ο χωνευτής παρέμεινε κλειστός τις ημέρες που δεν πραγματοποιούνταν δειγματοληψία για COD και αλκαλικότητα. Έτσι, η μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας για αυτή την περίοδο μειώθηκαν στις 2-3 φορές την εβδομάδα.

Επιπλέον, για τη διασφάλιση ότι η προσθήκη αλκαλικότητας στο χωνευτή ήταν αποτελεσματική, μετρήθηκε η αγωγιμότητα του χωνευτή σε όρους mS / cm. Η αγωγιμότητα μετριόταν τις ίδιες ημέρες που πραγματοποιούνταν είσοδος αλκαλικότητας στο χωνευτή, αμέσως πριν την εισαγωγή και αμέσως μετά.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της λειτουργίας του χωνευτή για όλες τις φάσεις λειτουργίας του:

Πίνακας 4.6: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων χωνευτή D3

α/α	1η φάση: εγκλιματισμός (31/3/18 έως 11/6/18)	2η φάση: 0.2-1 kg/m³-d (11/6/18 έως 27/7/18)
Θερμοκρασία (°C)	34.8 ± 1	35.4 ± 0.1
pH	7.1 ± 0.5	7.4 ± 0.1
Standard Παραγωγή βιοαερίου (m³/m³ χων.* d)	0.12 ± 0.10	0.20 ± 0.1
Ολικά στερεά (mg/L)	28846 ± 8715	18431 ± 915
Πτητικά στερεά (mg/L)	16499 ± 6127	8279 ± 545
Διαλυτό COD (mg/L)	5391 ± 2311	931 ± 408
VFAs (mg/L)	4039 ± 2269	387 ± 407
PA (mg/L)	2745 ± 802	2714 ± 278
TA (mg/L)	4005 ± 902	3907 ± 290
VFAs/TA	1.12 ± 0.87	0.07 ± 0.08
VFAs/PA	1.72 ± 1.52	0.24 ± 0.23

Στη διάρκεια της δεύτερης φάσης λειτουργίας, ο D3, μετά τη μερική σταθεροποίησή του στο τέλος της προηγούμενης φάσης τροφοδοτούνταν με σταδιακά αυξανόμενη φόρτιση, από 0.2 έως 1.0 VS kg/m³-d, όπου και επετεύχθησαν σταθερές συνθήκες.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της πρώτης φάσης λειτουργίας του χωνευτή, που αφορά την απουσία τροφοδοσίας του:

Για να διασφαλιστεί ότι ο χωνευτής δεν θα παρουσιάσει τα προβλήματα της προηγούμενης φάσης λειτουργίας του και για να είναι βέβαιη η αποφυγή της οργανικής υπερφόρτισης του συστήματος, η αύξηση της φόρτισης του χωνευτή έγινε βαθμιαία, όπως παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 4.7: Προγραμματισμός φόρτισης 2^{ης} φάσης λειτουργίας του D3

Ημερομηνία	Ημέρα	Φόρτιση (kg VS /m³-day)
11/6/2018	183	0.2
21/6/2018	193	0.4
30/6/2018	202	0.6
10/7/2018	212	0.8
18/7/2018	220	1.0

Στην περίοδο αυτή παρατηρήθηκε καλή συμπεριφορά του χωνευτή, χωρίς προβλήματα σε κάποια από τις λειτουργικές παραμέτρους του και θεωρείται ότι ο χωνευτής ήταν σταθεροποιημένος, ότι δηλαδή λειτουργούσε σε steady-state. Επομένως ο χρόνος για να επέλθει το steady-state στον D3 ανήλθε σε 104 ημέρες.

Πίνακας 4.8: Στοιχεία τροφοδοσίας για το χωνευτή D3

Στοιχεία τροφοδοσίας	2η φάση (11/6/18 έως 27/7/18)
Ολικά στερεά (mg/L)	35787 ± 8351
Πτητικά στερεά (mg/L)	23825 ± 6367
Διαλυτό COD (mg/L)	2307 ± 662
VFAs (mg/L)	1156 ± 519
PA (mg/L)	569 ± 86
TA (mg/L)	1056 ± 176

pH και θερμοκρασία

Στην πρώτη φάση λειτουργίας του D3, όπως και στην περίπτωση της μεθόδου A, η θερμοκρασία αυξήθηκε βαθμιαία από 30 στους 35 °C, σε μία περίοδο 12 περίπου ημερών. Με την πάροδο αυτών των ημερών, η θερμοκρασία παρέμενε σταθερά στους 35°C ώστε να επιτυγχάνονται μεσόφιλες συνθήκες χώνευσης. Η σταθερή θερμοκρασία είναι κρίσιμη, καθώς μεταβολές ακόμα και 2-3 °C μπορούν να διαταράξουν τη διαδικασία και να απορυθμίσουν τη δυναμική ισορροπία μεταξύ των φάσεων υδρόλυσης-οξεογένεσης-μεθανογένεσης. (Gerardi M., 2003)

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα, η συνεχής παρακολούθηση των συστημάτων εξασφάλισε τη σταθερότητα των συνθηκών όσο αφορά αυτόν τον παράγοντα. Οι μόνες διακυμάνσεις που υπήρξαν στη θερμοκρασία προκλήθηκαν από διακοπές ρεύματος αλλά δεν επηρέασαν την καθολική απόδοση των συστημάτων, εξαιτίας της μικρής τους διάρκειας.

Σε ό,τι αφορά το pH, η αρχική τιμή του ήταν αναμενόμενα χαμηλή στα 5.85. Με την πάροδο κάποιων ημερών και με την παρατήρηση ότι το pH δεν αυξάνεται εντός των φυσιολογικών ορίων εξετάστηκε η περίπτωση της προσθήκης εξωγενούς αλκαλικότητας, σε τέτοια ποσότητα ώστε τελικά η αλκαλικότητα του συστήματος να ισορροπεί στα 3000-4000 mg/L.

Ο παράγων αλκαλικότητας που χρησιμοποιήθηκε είναι το όξινο ανθρακικό κάλιο (KHCO₃). Ο τρόπος προσθήκης της αλκαλικότητας είναι σταδιακά, από τα 1000 mg/L αλκαλικότητας του χωνευτή να φτάσει στα 4000 mg/L σε όρους ολικής αλκαλικότητας, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4.5.

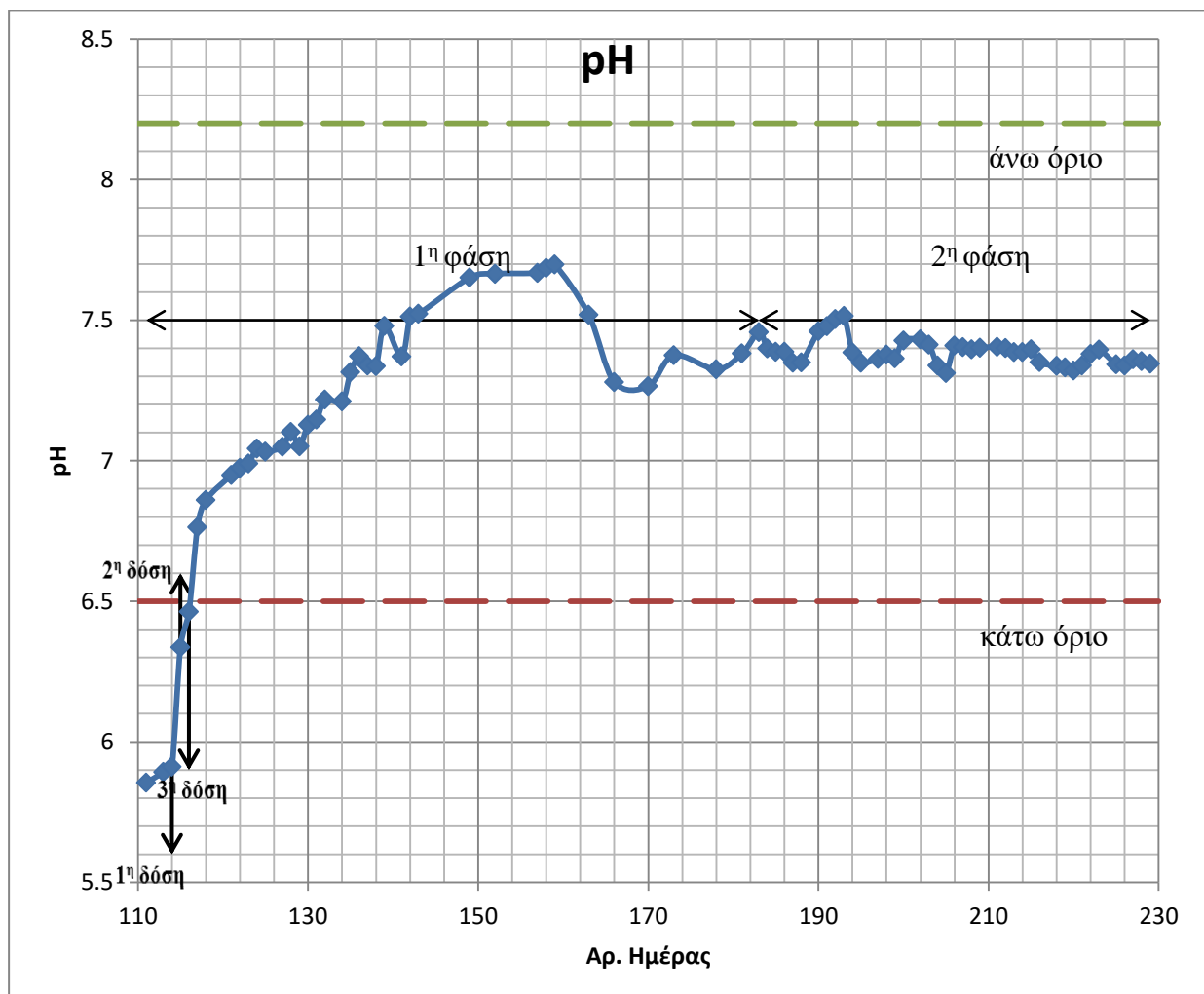
Με την καθημερινή αλλά σταδιακή προσθήκη αλκαλικότητας, κατά τη διάρκεια των ημερών 114-116 (3-5/4/18) παρατηρήθηκε αύξηση του pH.

Στη συνέχεια της φάσης αυτής λειτουργίας το pH διατηρήθηκε σε υψηλά επίπεδα και δεν ήταν απαραίτητη η επιπλέον προσθήκη αλκαλικότητας.

Στη δεύτερη φάση λειτουργίας του D3 η θερμοκρασία παρέμενε σταθερά στους 35.2 °C ώστε να διασφαλίζεται ότι επιτυγχάνονται μεσόφιλες συνθήκες χώνευσης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα, η συνεχής παρακολούθηση των συστημάτων εξασφάλισε τη σταθερότητα των συνθηκών όσο αφορά αυτόν τον παράγοντα.

Σε ό,τι αφορά το pH, παρατηρούμε και στο ακόλουθο διάγραμμα ότι το pH παρέμεινε για αυτή την περίοδο εντός βέλτιστων ορίων (7.31-7.52) γεγονός ενδεικτικό αλλά όχι και αποδεικτικό της καλής λειτουργίας του χωνευτή.

Συνολικά το pH του D3 παρουσιάζεται στο εξής διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.13: pH για κατά τη λειτουργία του D3

Καταστροφή πτητικών

Η καταστροφή των VS ή αλλιώς πτητικών στερεών είναι κρίσιμη για την καλή λειτουργία του χωνευτή και αποτελεί δείγμα για τη σταθεροποίησή του. Στη δεύτερη φάση λειτουργίας, που είναι και η πρώτη περίοδος τροφοδοσίας του D3, παρατηρείται ένα ικανοποιητικό ποσοστό καταστροφής πτητικών. Μεμονωμένες περιπτώσεις όπου το ποσοστό ήταν χαμηλό οφείλεται σε κακή ποιότητα της ύλης τροφοδοσίας (feed), καθώς σε κάποιες περιπτώσεις ήταν αραιή.

Άρα, παρατηρείται υψηλή καταστροφή πτητικών, που είναι ενδεικτική της καλής λειτουργίας του χωνευτή.



Διάγραμμα 4.14: Καταστροφή VS κατά τη λειτουργία του D3

Βιοαέριο

Εν γένει, στη πρώτη φάση λειτουργίας του χωνευτή D3, η παραγωγή του βιοαερίου ξεκίνησε μετά από 60 ημέρες λειτουργίας του χωνευτή, και επομένως τότε θεωρείται ότι έγινε και η ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών, καθώς τις προηγούμενες ημέρες η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης ήταν σε αρχικό στάδιο και οι συνθήκες ευνοούσαν την ανάπτυξη των πτητικών λιπαρών οξέων αλλά όχι και των μεθανογόνων, με αποτέλεσμα το σύστημα να μην βρίσκεται σε ισορροπία.

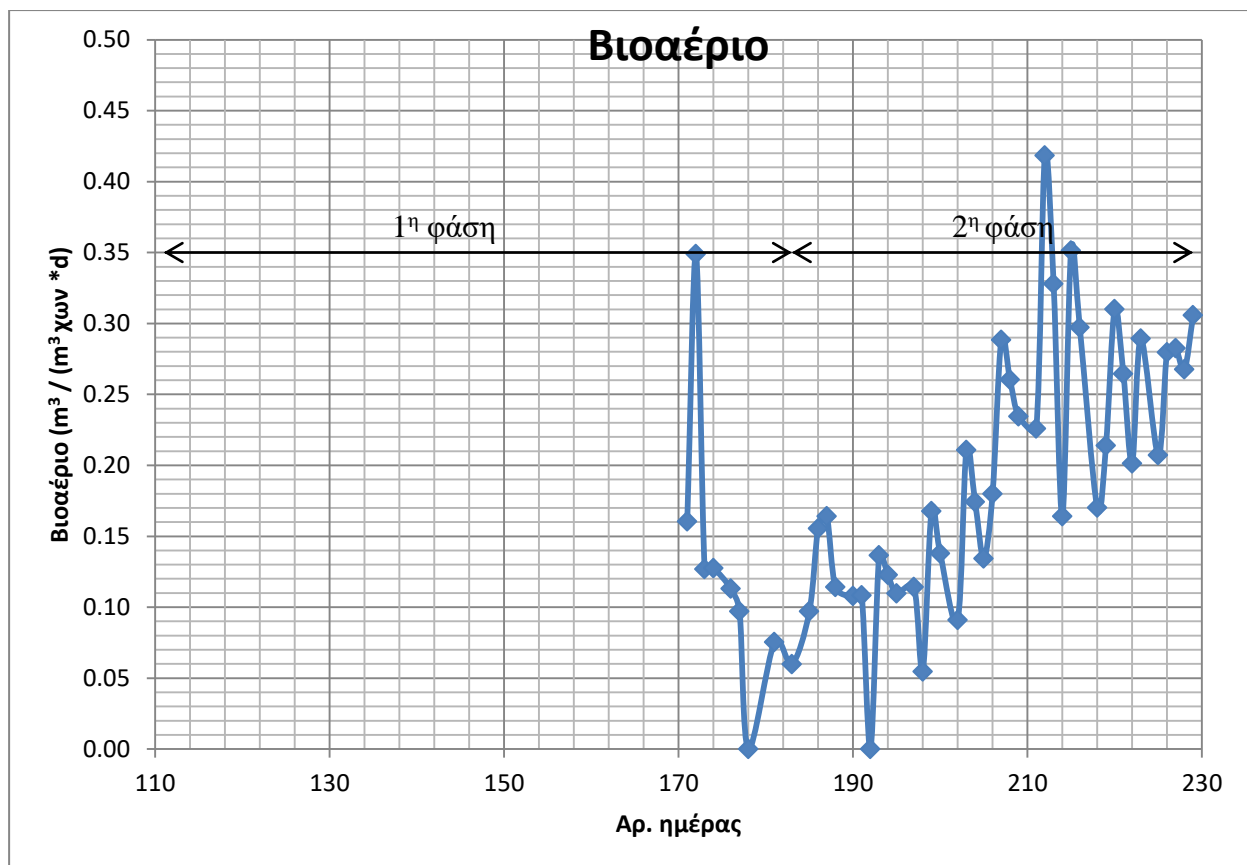
Η παραγωγή του βιοαερίου είχε μεγάλες διακυμάνσεις με πτώση στην παραγωγή βιοαερίου τις ημέρες 172-178. Αυτό οφείλεται στην έλλειψη μεθανογόνων μικροοργανισμών λόγω συσσώρευσης VFAs, καθώς η δυναμική ισορροπία μεταξύ των μικροοργανισμών είχε ανατραπεί και η ανάπτυξη των μεθανογόνων δεν ήταν δυνατή.

Ωστόσο, μετά την 180^η ημέρα πειραμάτων, παρατηρείται ανοδική τάση ενδεικτική του ότι στο σύστημα έχει επέλθει η επιζητούμενη δυναμική ισορροπία.

Εν γένει, στη δεύτερη φάση λειτουργίας του χωνευτή D3, η παραγωγή του βιοαερίου σταδιακά αυξάνεται σε σχέση με την πρώτη περίοδο λειτουργίας του, έχοντας αυξητική τάση.

Η παραγωγή του βιοαερίου είχε μεγάλες διακυμάνσεις, ωστόσο η παραγωγή του βιοαερίου κινούνταν σε ικανοποιητικά επίπεδα με την τελική τιμή του να ξεπερνά το στόχο των 0.2 m³/m³ χων-d, γεγονός που υποβοηθήθηκε από την οργανική φόρτιση του D3.

Η αυξητική τάση στην παραγωγή του βιοαερίου αποδεικνύει την ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών και επιβεβαιώνει την εύρυθμη λειτουργία του χωνευτή, καθώς παρά τις επιμέρους διακυμάνσεις η παραγωγή του βιοαερίου είχε διπλασιαστεί (0.31 m³/m³ χων-d σε σχέση με 0.15 στην αρχή της φάσης λειτουργίας).



Διάγραμμα 4.15: Παραχθέν βιοαέριο (προτυποποιημένο σε όρους m³/ m³ χωνευτή*d) κατά τη λειτουργία του D3

Διαλυτό COD και COD των πτητικών λιπαρών οξέων

Ένας από τους βασικούς δείκτες καλής λειτουργίας των χωνευτών είναι η μείωση του οργανικού τους φορτίου. Παρατηρούμε ότι στην αρχή της πρώτης περιόδου λειτουργίας του χωνευτή το διαλυτό COD είναι πολύ υψηλό. Αυτό όμως συμβαίνει διότι η αρχική

τροφοδοσία του χωνευτή είναι μη χωνευμένη μικτή ιλύς και είναι αναμενόμενη η αυξημένη αυτή συγκέντρωση. Η ίδια εξήγηση ισχύει και για την υψηλή συγκέντρωση των VFAs.

Παρατηρούμε ότι στην συνέχεια και ειδικότερα τις ημέρες 122-128 το διαλυτό COD είναι απαγορευτικά υψηλό φτάνοντας τα 8800 mg/L την 128^η ημέρα των πειραμάτων. Επίσης, είναι φανερό ότι η αύξηση του διαλυτού COD είναι σε πλήρη αναλογία με τη συγκέντρωση των VFAs σε όρους COD.

Η απότομη αύξηση και η υψηλή τιμή των VFAs δείχνει ότι δεν υπάρχει ισορροπία μεταξύ παραγωγής και κατανάλωσης πτητικών οξέων. Έτσι, ευνοείται η παραγωγή τους εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας, και του χαμηλού αρχικού pH, αλλά δεν είναι δυνατή η κατανάλωσή τους από τους μεθανογόνους εφόσον οι τελευταίοι δεν έχουν αναπτυχθεί ακόμη. Έτσι προκαλείται η συσσώρευση των VFAs και η αύξηση και του διαλυτού COD, ενώ με την έναρξη της διαδικασίας θα αναμενόταν ακριβώς το αντίθετο.

Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων ο D3 παρέμεινε κλειστός τις ημέρες που δεν γινόταν η δειγματοληψία του και αραιώθηκε κατά 250 ml, ώστε να δοθεί η ευκαιρία στο σύστημα να ισορροπήσει.

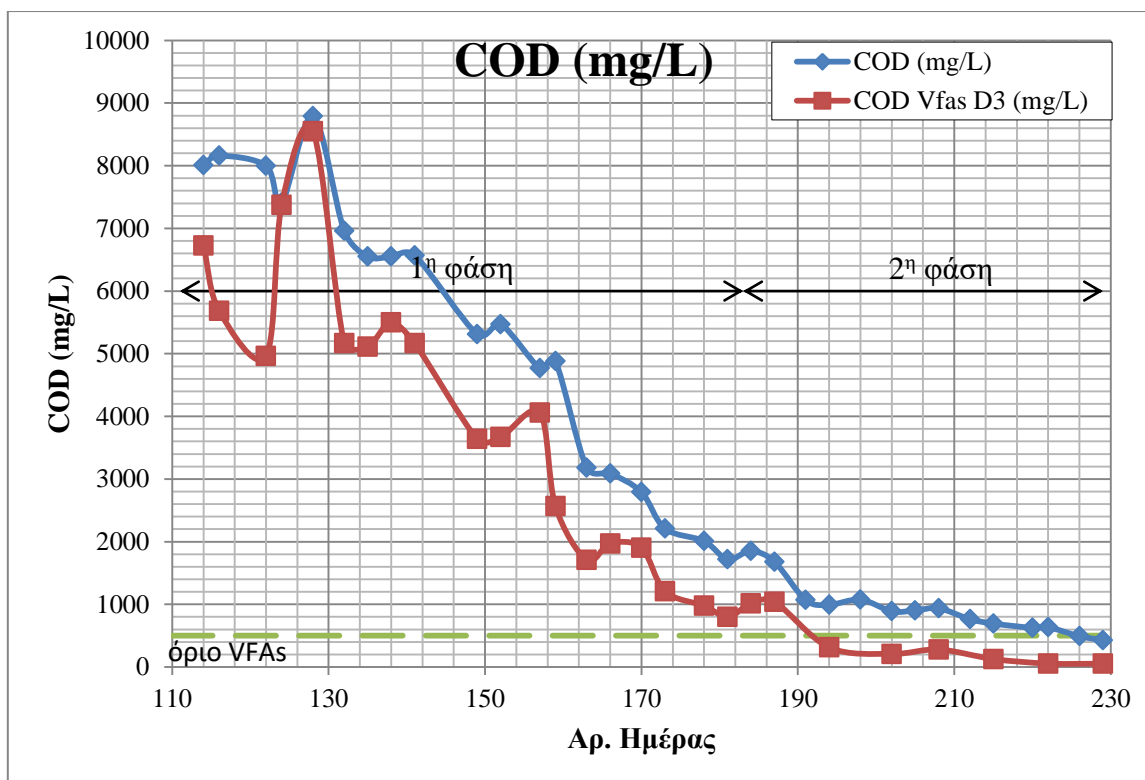
Ωστόσο, παρά τις παραπάνω δράσεις, η συγκέντρωση του COD παρά την πτωτική της τάση δεν κινούνταν κάτω από τα μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα (1800-2000 mg/L) και γι' αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκε δεύτερη αραιώση του χωνευτή.

Όντως, μετά και τη δεύτερη αραιώση, από την 170^η ημέρα και μετά είναι προφανές ότι τόσο το διαλυτό COD όσο και το COD των VFAs έχει επανέλθει σε φυσιολογικά επίπεδα.

Στη δεύτερη φάση λειτουργίας, το COD διατηρείται σε αποδεκτά επίπεδα που δείχνουν την καταστροφή του οργανικού φορτίου στον χωνευτή.

Παρατηρείται ότι στη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του χωνευτή το διαλυτό COD σταδιακά σταθεροποιείται με μικρές διακυμάνσεις στα 400-500 mg/L προς το τέλος αυτής της φάσης λειτουργίας. Η σταθεροποίηση του COD είναι ενδεικτικό ότι ο χωνευτής πλέον τείνει να σταθεροποιηθεί (steady-state).

Σε αναλογία με το διαλυτό COD, την τρίτη φάση λειτουργίας του χωνευτή παρατηρείται μείωση στη συγκέντρωση των VFAs, η οποία τελικά σταθεροποιείται. Η συγκέντρωση είναι πολύ μικρότερη στη φάση αυτή, ειδικά αν συγκριθούν τα αποτελέσματα δεύτερης και τρίτης φάσης, αφού οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, που έχουν αναπτυχθεί στο δεύτερο στάδιο, καταναλώνουν τα οξέα.



Διάγραμμα 4.16: COD και VFAs σε όρους COD κατά τη λειτουργία του D3

Αλκαλικότητα και σχέση με τα VFAs

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα δεδομένων, στην πρώτη φάση λειτουργίας η αλκαλικότητα στο χωνευτή βρισκόταν σε ικανοποιητικά επίπεδα και υπήρχε ισορροπία μεταξύ της κατανάλωσης και της παραγωγής της. Αυτό συνέβη λόγω της προσθήκης όξινου ανθρακικού καλίου που βοήθησε το σύστημα να ισορροπήσει.

Εφόσον η αρχική τροφοδοσία του D3 ήταν μικτή ιλύς ανεπεξέργαστη και μη χωνευμένη, είναι λογική η μεγάλη τιμή στο λόγο των VFAs/αλκαλικότητα και είναι αναμενόμενο ότι θα βρίσκεται εκτός των ορίων (0.1-0.2), εφόσον η τάση του συστήματος ήταν πτωτική με το λόγο αυτό να πέφτει στα λογικά όρια μετά και τη δεύτερη αραίωση του συστήματος, περί την 175^η ημέρα πειραμάτων.

Είναι φανερό ότι τις ημέρες 150-160 τα πτητικά λιπαρά οξέα έχουν συσσωρευθεί, ειδικά σε όρους VFAs/ ενδιάμεση αλκαλικότητα γεγονός που προβληματίζει για τη σωστή και εύρυθμη λειτουργία του χωνευτή.

Η αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων οδηγεί σε ανισορροπία στο σύστημα, καθώς η αύξηση των VFAs δεν οδηγεί σε ισόποση αύξηση των μεθανογόνων που θα επανέφερε το λόγο αυτό. Ωστόσο, μετά την αραίωση του συστήματος παρατηρείται ότι ο λόγος αυτός επανέρχεται σε λογικά επίπεδα και ο χωνευτής οδηγείται σταδιακά στην σταθεροποίησή του.

Όμοια συμπεράσματα μπορούν να διεξαχθούν και για το λόγο των VFAs με τη μερική αλκαλικότητα.

Στη δεύτερη φάση λειτουργίας η αλκαλικότητα στο χωνευτή βρισκόταν σε ικανοποιητικά επίπεδα και υπήρχε ισορροπία μεταξύ της κατανάλωσης και της παραγωγής της. Η μικρή μείωση στη συγκέντρωση της ολικής (TA) και μερικής (PA) αλκαλικότητας είναι αναμενόμενη ως φυσικό επακόλουθο της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης.

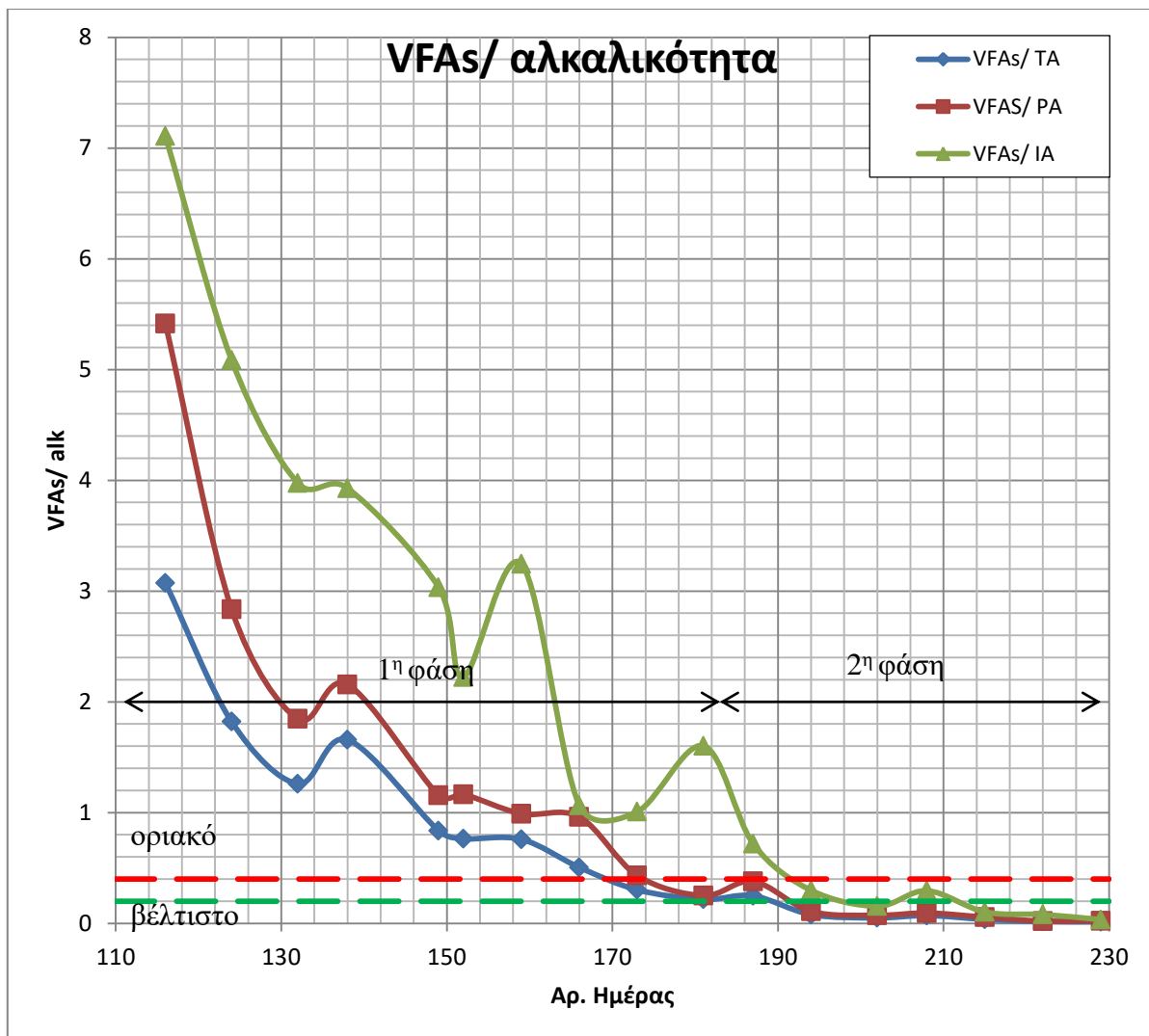
Είναι φανερό ότι την 187^η ημέρα τα πτητικά λιπαρά οξέα έχουν αυξηθεί σημαντικά, ειδικά σε όρους VFAs/ ενδιάμεση αλκαλικότητα. Ωστόσο, ο λόγος των πτητικών λιπαρών οξέων με την ολική αλκαλικότητα δεν ξεπερνά ποτέ το 0.3 και άρα η λειτουργία του χωνευτή δεν τίθεται σε κίνδυνο.

Σε ό,τι αφορά το λόγο των VFAs/ αλκαλικότητα παρατηρούμε ότι μειώνεται σε σχέση με την προηγούμενη φάση και κινείται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Η απότομη μείωση των λόγων, ειδικά σε όρους VFAs/ ενδιάμεση αλκαλικότητα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μείωση της συγκέντρωσης των VFAs σηματοδοτεί ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, που έχουν αναπτυχθεί στο δεύτερο στάδιο, καταναλώνουν τα οξέα.

Όμοια συμπεράσματα μπορούν να διεξαχθούν και για το λόγο των VFAs με τη μερική αλκαλικότητα.

Παρατηρείται γενικά ότι ο λόγος των VFAs /TA αποτελεί τον πλέον κατάλληλο δείκτη για τη λειτουργία του αναερόβιου χωνευτή, καθώς περιλαμβάνει και την αλκαλικότητα που σχετίζεται με τα VFAs αλλά λαμβάνει υπόψη και την αλκαλικότητα του συστήματος (διττανθρακική).

Εξάλλου, παρατηρούμε ότι ο λόγος VFAs/ PA δείχνει μόνο τη σχέση με την αλκαλικότητα του συστήματος και αντίστοιχα ο λόγος VFAs/ IA δείχνει τη σχέση μόνο με την αλκαλικότητα που σχετίζεται με τα VFAs και οδηγεί σε ψευδώς υψηλές τιμές. Αυτό συμβαίνει επειδή υψηλές τιμές του λόγου VFAs/ IA σηματοδοτούν την αύξηση των VFAs αλλά όχι απαραίτητα και την αστοχία του χωνευτή, καθώς η υψηλή ολική αλκαλικότητα μπορεί να δείξει ότι το σύστημα διατηρεί τη δυναμική του ισορροπία.



Διάγραμμα 4.17: Λόγος VFAs / αλκαλικότητα (ολική, μερική και ενδιάμεση) κατά τη λειτουργία του D3

Εναλλακτικός χαρακτηρισμός

Εναλλακτικά, για το χαρακτηρισμό της κατάστασης στον χωνευτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο λόγος IA/PA, για το λόγο που αναλύθηκαν στην παρουσίαση του D1.

Για σταθερές συνθήκες λειτουργίας, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ο λόγος αυτός παίρνει τιμές περί το 0.3 ενώ για συνθήκες που φτάνουν στην αστοχία μπορεί να φτάσει το 0.8-1.0. Για το δεύτερο χωνευτή ο λόγος αυτός ήταν:



Διάγραμμα 4.18: Λόγος IA/PA για τον D3

Πράγματι, στο παραπάνω διάγραμμα είναι προφανές ότι ο λόγος της ενδιάμεσης με τη μερική αλκαλικότητα ακολουθεί τις διάφορες φάσεις φόρτισης του χωνευτή εφόσον:

- Στην πρώτη φάση λειτουργίας, με τον εγκλιματισμό του D2 , παρατηρείται αύξηση και του λόγου IA/PA, που αυξάνεται σημαντικά λόγω και της συσσώρευσης των VFAs στο χωνευτή, ο λόγος όμως μειώνεται στο τέλος της πρώτης φάσης λειτουργίας δείχνοντας ότι ο χωνευτής μπορεί να δεχτεί τροφοδοσία
- Στην τελευταία φάση λειτουργίας, παρατηρείται διατήρηση του λόγου σε ικανοποιητικά επίπεδα, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο χωνευτής λειτουργεί πλέον υπό σταθερές συνθήκες και η τελευταία τιμή δε λαμβάνεται υπόψη για το χαρακτηρισμό του χωνευτή.

Συνολικά, ο λόγος IA/PA αν και προτείνεται ως μία πολύ γρηγορότερη εναλλακτική της μέτρησης των VFAs, ωστόσο από μόνος του δεν μπορεί να είναι πλήρως αντιπροσωπευτικός της κατάστασης στον χωνευτή, διότι στο τέλος της λειτουργίας του χωνευτή είχε υψηλή τιμή παρόλο που ο χωνευτής ήταν υπό σταθερές συνθήκες λειτουργίας. Επομένως, δε μπορεί να θεωρηθεί ως αντιπροσωπευτικός δείκτης για τη λειτουργία του χωνευτή.

5 Συμπεράσματα

5.1 Εισαγωγή

Κατά τη διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διατάξεις αναερόβιων χωνευτών και εξετάστηκαν οι εναλλακτικές μέθοδοι για την εκκίνησή τους.

Για την εύρεση της βέλτιστης μεθόδου εκκίνησης εφαρμόστηκαν οι ακόλουθες εναλλακτικές: η εκκίνηση χωνευτή χρησιμοποιώντας μερικώς χωνευμένη ιλύ (μέθοδος Α) και η εκκίνηση χωνευτή χρησιμοποιώντας ομογενοποιημένο μείγμα πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος (μέθοδος Β).

Πιο αναλυτικά, στην πρώτη μέθοδο εκκίνησης χρησιμοποιήθηκε μερικώς χωνευμένη ιλύς από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων του Βόλου. Η ιλύς ήταν μείγμα από πρωτοβάθμια και βιολογική ιλύ και είχε παραμείνει σε συνθήκες περιβάλλοντος (15-20°C) για μεγάλο χρονικό διάστημα. Στη μέθοδο αυτή λειτούργησαν δύο χωνευτές, ο D1 και ο D2. Ο D1, αρχικά δεν τροφοδοτήθηκε για περίπου τρεις εβδομάδες και στη συνέχεια η τροφοδοσία του αυξανόταν σταδιακά. Ο D2 αντίθετα ξεκίνησε να τροφοδοτείται από τη δεύτερη ημέρα λειτουργίας του, με σταδιακά αυξανόμενη φόρτιση. Η διάκριση αυτή στον τρόπο αρχικής τροφοδοσίας των χωνευτών έγινε με στόχο τη βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων και τη διασφάλιση της καλής λειτουργίας των χωνευτών. Η φόρτιση των χωνευτών αυξήθηκε σταδιακά έως την επίτευξη σταθερών συνθηκών λειτουργίας.

Στη δεύτερη μέθοδο εκκίνησης χρησιμοποιήθηκε μικτή ιλύς από την ΕΕΛ Βόλου. Ο χωνευτής ονομάστηκε D3. Στην πρώτη φάση λειτουργίας του, ο D3 δεν τροφοδοτήθηκε ώστε να λειτουργεί εντός ορισμένων προδιαγραφών που αναλύονται στη συνέχεια. Στη δεύτερη φάση λειτουργίας του, και αφού είχε αποδειχθεί ότι η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης ήταν αποδοτική, έγινε η έναρξη της τροφοδοσίας του χωνευτή με χαμηλή οργανική φόρτιση, που στη συνέχεια αυξανόταν μέχρι να φτάσει τη συνήθη φόρτιση χωνευτή και την επίτευξη σταθερών συνθηκών.

Επομένως, τα συμπεράσματα χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- ❖ Σύγκριση των εναλλακτικών μεθόδων
- ❖ Σύγκριση ευαισθησίας λειτουργικών παραμέτρων
- ❖ Προτάσεις για εναλλακτικό προσδιορισμό απόδοσης χωνευτή

5.2 Σύγκριση μεθόδων εκκίνησης

Η σύγκριση των διαφόρων μεθόδων εκκίνησης αποτελείται από την αναφορά στους εξής παράγοντες:

- Απαιτούμενος χρόνος για την επίτευξη σταθερών συνθηκών (steady state)
- Συνολική συμπεριφορά

Σε ό,τι αφορά το χρόνο που απαιτείται για τη σταθεροποίηση των χωνευτών, παρατηρούμε ότι στη μέθοδο A οι χρόνοι ήταν 85 και 93 για τον D1 και D2 αντιστοίχως. Ανάλογα, ο χρόνος επίτευξης σταθερών συνθηκών για τον D3 ανήλθε σε 104 ημέρες. Ο υπολογισμός του χρόνου αυτού έγινε με βάση τη φόρτιση του χωνευτή (τουλάχιστον $0.8 \text{ kg VS/m}^3 \text{-day}$ ώστε να βρίσκεται εντός των ορίων) και με βάση τα λειτουργικά του χαρακτηριστικά. Πιο αναλυτικά, ελέγχθηκε αν όλες οι παράμετροι και κυρίως το διαλυτό COD, το COD των VFAs και ο λόγος VFAs/ TA ανήκαν στα βέλτιστα ή κατ' ελάχιστο στα επιτρεπόμενα όρια.

Επομένως, συνάγεται ότι ο χρόνος σταθεροποίησης για την εκκίνηση αναερόβιων χωνευτών δεν μεταβάλλεται σημαντικά με τις εναλλακτικές μεθόδους. Ωστόσο, αυτό δεν συνεπάγεται ότι η λειτουργία των τριών χωνευτών ήταν εξίσου ομαλή. Επομένως, ο χρόνος για την επίτευξη steady state δεν μπορεί να θεωρηθεί ως μοναδικός παράγοντας αξιολόγησης των χωνευτών, αλλά είναι απαραίτητη η μελέτη του σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες προαναφερθείσες λειτουργικές παραμέτρους.

Σε ό,τι αφορά τη συνολική λειτουργία των χωνευτών, ανά μέθοδο εκκίνησης παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα στοιχεία.

Στη μέθοδο A, η συμπεριφορά των δύο χωνευτών οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν είναι απαραίτητος ο εγκλιματισμός του χωνευτή σε μεσοφιλικές συνθήκες και η αναμονή για την έναρξη της τροφοδοσίας του για την συγκεκριμένη περίπτωση αρχικής τροφοδοσίας. Πιο αναλυτικά, το γεγονός ότι ο D2 τροφοδοτήθηκε εξαρχής δεν οδήγησε σε επιπλέον προβλήματα κατά τη λειτουργία του εφόσον η αρχική τροφοδοσία ήταν μερικώς χωνευμένη ιλύς που είχε μείνει σε συνθήκες περιβάλλοντος για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αντιθέτως, αποδεικνύεται ότι η χαμηλή οργανική φόρτιση σε αρχικό στάδιο συμβάλλει στην ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών με ταχύτερο ρυθμό.

Στη μέθοδο B, η απόδοση του D3 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η εκκίνηση ενός χωνευτή με μικτή ιλύ είναι εφικτή υπό συνεχή παρακολούθηση. Όμως, η επιτυχής αναερόβια χώνευση σε αυτή την περίπτωση είναι πιο αβέβαιη στην περίπτωση που θα χρησιμοποιηθεί παχυμένη ιλύς χωρίς αραίωση. Σημαντική βελτίωση παρατηρείται στην περίπτωση κατά την οποία η αρχική συγκέντρωση στερεών μέσω αραίωσης διατηρείται κάτω από 2.5 % και οι συγκεντρώσεις του διαλυτού COD και των VFAs είναι μικρότερες των 2000 και 1000 mg/L αντιστοίχως. Επίσης, στην περίπτωση αυτή διαφαίνεται απαραίτητη η προσθήκη αλκαλικότητας για τη διατήρηση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 7.

Με βάση τα παραπάνω, η εκκίνηση αναερόβιων χωνευτών καλό είναι να πραγματοποιείται με χωνευμένη ιλύ (ή μερικώς χωνευμένη ιλύ) σε σχέση με την εκκίνηση από το μηδέν. Ωστόσο, η εκκίνηση μπορεί να γίνει με την ίδια επιτυχία είτε με αρχικό εγκλιματισμό είτε με εξαρχής τροφοδοσία, με χαμηλή πάντα οργανική φόρτιση.

5.3 Αντιπροσωπευτικοί δείκτες λειτουργίας χωνευτών

Με βάση τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, είναι προφανές ότι κάποιες παράμετροι είναι πιο ευαίσθητες στις μεταβολές των συνθηκών που επικρατούν στο χωνευτή. Αυτοί οι δείκτες ήταν ο λόγος των VFAs με την αλκαλικότητα, η συγκέντρωση των VFAs σε όρους

COD και η συγκέντρωση του διαλυτού COD, καθώς ήταν ενδεικτικές της κατάστασης στον χωνευτή για εκείνη τη στιγμή λειτουργίας τους και καταδείκνυαν συγκεκριμένα προβλήματα. Ειδικότερα, η αύξηση του λόγου VFAs/ IA ή καλύτερα του VFAs/ TA σε επίπεδα άνω του 0.4 σηματοδοτούσε την άμεση συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων στο χωνευτή και ήταν ο σημαντικότερος ίσως δείκτης του χωνευτή για αστοχία.

Αντίστοιχα, συγκέντρωση των VFAs άνω των 500 mg/L αποτελεί ένδειξη ότι ο χωνευτής οδεύει προς αστοχία και είναι απαραίτητη η επέμβαση με διακοπή τροφοδότησης του χωνευτή ή κάποια άλλη μέθοδο. Αναλόγως είναι απαραίτητο η συγκέντρωση του διαλυτού COD να είναι χαμηλότερη των 2000 mg/ L.

Η ποσοστιαία καταστροφή των πτητικών στερεών VS, αν και σημαντική παράμετρος για τη λειτουργία του χωνευτή, δεν μπορεί να θεωρηθεί από μόνη της αντιπροσωπευτική της κατάστασης του χωνευτή, είτε λόγω της ποιότητας της εισερχόμενης ύλης, είτε λόγω της πλασματικής μείωσης των VS στο χωνευτή λόγω μη ικανοποιητικής ανάδευσης. Ωστόσο, είναι σημαντικό να ελέγχεται ότι το ποσοστό καταστροφής των πτητικών είναι υψηλό κοντά στο 50%.

Η μέτρηση του pH, τέλος, είναι η λιγότερο ίσως ευαίσθητη παράμετρος, καθώς είναι μάλλον η τελευταία που θα δείξει την προβληματική λειτουργία στον αναερόβιο χωνευτή. Η υψηλή ή, συνηθέστερα, χαμηλή ένδειξη του pH σημαίνει ότι ήδη η αναερόβια χώνευση είναι κοντά στην αστοχία, εφόσον η πτώση του pH είναι πολύ αργή. Πάντως, είναι απαραίτητο το pH να διατηρείται σε επίπεδα άνω του 7 ώστε να διασφαλίζεται ελαφρώς βασικό περιβάλλον στο χωνευτή.

5.4 Προτάσεις εναλλακτικού προσδιορισμού απόδοσης χωνευτή

Όπως παρουσιάστηκε και στο κεφάλαιο 4, μία εναλλακτική μέθοδος για τον προσδιορισμό της λειτουργίας του χωνευτή είναι η εύρεση του λόγου IA/PA.

Ο λόγος αυτός δυνητικά μπορεί να αντικαταστήσει τη μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων, εάν δίνει μια καλή εικόνα για την κατάσταση του χωνευτή.

Αυτό συμβαίνει εφόσον ο λόγος αποτελεί μια αδιαστατοποιημένη παράμετρο, απαλλαγμένη από τα επιμέρους σφάλματα κατά την τιτλοδότηση και μπορεί να προσδιοριστεί οικονομικά, γρηγορότερα και απλούστερα σε σχέση με τη μέτρηση των VFAs.

Επομένως, σε περίπτωση που είναι αναγκαίο να προσδιοριστεί άμεσα και γρήγορα η κατάσταση και η απόδοση ενός αναερόβιου χωνευτή, η μέθοδος εξετάζεται ως εναλλακτική του προσδιορισμού του λόγου των VFAs / ολική αλκαλικότητα.

Στην περίπτωση της εκκίνησης αναερόβιων χωνευτών όμως, και ειδικά για τους D1 και D3, παρατηρήθηκε ότι αυτός ο δείκτης δεν ήταν πάντοτε αντιπροσωπευτικός της απόδοσης του χωνευτή, καθώς είχε υψηλές τιμές ακόμα και όταν οι χωνευτές αυτοί είχαν επιτύχει σταθερές συνθήκες λειτουργίας. Επίσης, είναι κρίσιμο να είναι γνωστή και η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων έτσι ώστε να δίνεται μια πιο πλήρης και πιο ακριβής εικόνα για τις συνθήκες λειτουργίας στον αναερόβιο χωνευτή.

Άρα, ο υπολογισμός του λόγου IA/ PA δεν μπορεί να αντικαταστήσει τη μέτρηση των VFAs και την εύρεση του λόγου τους με την ολική αλκαλικότητα σε συστήματα αναερόβιων χωνευτών και είναι απαραίτητη η περαιτέρω διερεύνησή του για την περίπτωση επεξεργασίας λυμάτων.

Συμπερασματικά, γίνεται σαφές ότι η επιτυχής εκκίνηση αναερόβιων χωνευτών είναι μια διαδικασία που απαιτεί χρόνο, προγραμματισμό και συνεχή παρακολούθηση. Η μέτρηση των βασικών λειτουργικών παραμέτρων σε συνδυασμό με την σταδιακή και ομαλή αύξηση της οργανικής φόρτισης του χωνευτή αποτελούν τη μέθοδο αντιμετώπισης των προβλημάτων, είτε η πρώτη ύλη στο χωνευτή είναι χωνευμένη ιλύς, είτε όχι.

6 Βιβλιογραφικές αναφορές

Ελληνικές βιβλιογραφικές αναφορές

- (1) Αβραμίδης Χ., 2011, *Διερεύνηση της επίδρασης της περιεκτικότητας λιπών στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης μίγματος ιλύος και λιπών*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- (2) Ανδρεαδάκης Α., 2015, *Επεξεργασία και Διαχείριση Λυμάτων και Ιλύος*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- (3) Αντωνίου Κ., 2008, *Αξιολόγηση λειτουργίας αναερόβιων χωνευτών σε μικρούς χρόνους παραμονής*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- (4) Κάρτσωνας Ν., 2005, *Εναλλακτικοί Τρόποι Διαχείρισης Παραπροϊόντων Επεξεργασίας από Μικρές Εγκαταστάσεις Λυμάτων*, Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων με Αποκεντρωμένα Συστήματα Επεξεργασία, Καρδίτσα.
- (5) Λειβαδάρα Σ., 2006, *Φυσικοχημικές Μέθοδοι Προεπεξεργασίας για τη Σταθεροποίηση και τη Βελτίωση της Αφυδατωσιμότητας Ιλύων*, Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Αθήνα.
- (6) Μαντζιούρας Η., 2010, *Βελτιστοποίηση διβάθμιων συστημάτων αναερόβιας χώνευσης ιλύος με προσθήκη μετάλλων*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- (7) *Οδηγία 96/61/ΕΚ για την Ολοκληρωμένη Πρόληψη και Περιορισμό της Ρύπανσης (IPPC) και οι Ελληνικές Προτάσεις για τις Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές*, Διαχείριση Αποβλήτων, Ευρωπαϊκή Επιτροπή, Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Περιβάλλον»
- (8) Φουντουλάκης Μ., 2005, *Τύχη και επίδραση ξενοβιοτικών ουσιών στην αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων και ιλύος*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Διεθνείς βιβλιογραφικές αναφορές

- (1) Ahring B.K., Sandberg M., Angelidaki I., 1995, *Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors*, Appl. Microbiol. Biotechnol. 43: 559
- (2) Aitken M., Walters G., Crunk P., Willis J., Farrell J., Schafer P., Arnett G. and Turner B., 2005, *Laboratory Evaluation of Thermophilic – Anaerobic Digestion to Produce Class A Biosolids. 1. Stabilization Performance of a Continuous – Flow Reactor at Low Residence Time*, Water Environment Research.
- (3) APHA, 1997, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., American Public Health Association, Washington, DC, USA.

- (4) Appels L., Baeyens J., Degève J., Dewil R., 2008, *Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge*, Progress in Energy and Combustion Science, 34, 755-781.
- (5) Bjerg-Nielsen M., Ward A.J., Møller H.B., Ottosen L.D.M., 2017, *Influence on anaerobic digestion by intermediate thermal hydrolysis of waste activated sludge and co-digested wheat straw*, Waste Management, doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.021
- (6) Borowski S. and Szopa J., 2005, Experiences with the Dual Digestion of Municipal Sewage Sludge, Bioresource Technology, Vol. 98, 1199-1207.
- (7) Cakir F.Y., Stenstrom M., *Anaerobic Treatment of Low Strength Wastewater*, Department of Civil and Environmental Engineering, UCLA, Los Angeles.
- (8) Capri M.G., Marais G.v.R., 1975, *pH adjustment in anaerobic digestion*, Water Research, 9, 307-13.
- (9) Dague, R.R., McKinney, R.E., Pfeffer, J.T., 1970, *Solids retention in anaerobic waste treatment systems*, J. Water Pollut. Control Fed., 42, R29-R46.
- (10) Deng L.W., Ping Z., Chen Z.A., *Anaerobic Digestion and Post-Treatment of Swine Wastewater Using IC–SBR Process with Bypass of Raw Wastewater*, Process Biochemistry, 40(4), 965-969.
- (11) Duan Z., Cruz Bournazou M.N., Kravaris C., 2017, *Dynamic model reduction for two-stage anaerobic digestion processes*, Chemical Engineering Journal, 327, 1102-1116.
- (12) Fitamo T., Boldrin A., Dorini G., Boe K., Angelidaki I., Scheutz C., 2016, *Optimising the anaerobic co-digestion of urban organic waste using dynamic bioconversion mathematical modelling*, Water Research., 106, 283-294.
- (13) Gavala H.N., Yenal U., Skiadas I.V., Westermann P., Ahring B.K., 2003, *Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature*, Water Research., vol.37, 4561-4572.
- (14) Gerardi M., 2003, *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, Wastewater Microbiology Series.
- (15) Hatzigeorgiou M., Owsenek B., Alkema T., Sieger R., Pallansch K., 2006, *Startup of anaerobic mesophilic digesters*, Water Environment Foundation.
- (16) Henze M., Harremoës P., la Cour Jansen J., Arvin E., 2000, *Wastewater Treatment*, Springer, Lyngby.
- (17) *High Performance Anaerobic Digestion*, 2004, Water Environment Federation Residuals and Biosolids Committee Bioenergy Technology Subcommittee, White Paper.
- (18) Holm-Nielsen J.B., Al Seadi T., Oleskowicz-Popiel P., 2009, *The future of anaerobic digestion and biogas utilization*, Bioresource Technology, 100,5478-5484.
- (19) Hutnan M., Drtil M., Kalina A., *Decoloration of Textile Wastewater by Means of a Fluidized-Bed Loop Reactor and Immobilized Anaerobic Bacteria*, Journal of Hazardous Materials, 135(1-3), 163-169.

- (20) Kalloum S., Khelafi M., Djaafri M., Tahri A., Kaïdi K., Touzi A., 2012, *Study of start-up of a continuous digester on a laboratory scale treating the sludge issued from wastewater treatment plant in Adrar city (south west of Algeria)*, *Revue des Energies Renouvelables*, 15(2), 229-234.
- (21) Lafitte-Trouque S. and Forster C., 1998, *Dual Anaerobic co-Digestion of Sewage Sludge and Confectionery Waste*, *Bioresource Technology*, vol. 27, 113-120.
- (22) Lettinga G., 1995, *Anaerobic digestion and wastewater treatment systems*, *Antonie Van Leeuwenhoek.*, 67, 3-28.
- (23) Li H., Sia D., Liu C., Feng K., Liu C., 2018, *Performance of direct anaerobic digestion of dewatered sludge in long-term operation*, *Bioresource Technology*, 250, 355-364.
- (24) Martín-González L., Font X., Vicent T., 2013, *Alkalinity ratios to identify process imbalances in anaerobic digesters treating source-sorted organic fraction of municipal wastes*, *Biochemical Engineering Journal*. 76, 1-5.
- (25) McCarty, P.L., Smith, D.P., 1986, *Anaerobic wastewater treatment*, *Environ. Sci. Technol.*, 1200-1206.
- (26) Metcalf and Eddy, 1991, *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, McGraw-Hill.
- (27) Nkemka, V.N., Hao, X., 2016, *Start-up of a sequential dry anaerobic digestion of paunch under psychrophilic and mesophilic temperatures*, *Waste Management*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.022>.
- (28) Oosterhuis M., Ringoot D., Hendriks A., Roeleveld P., 2014, *Thermal hydrolysis of waste activated sludge at Hengelo Wastewater Treatment Plant, The Netherlands*, *Water Science & Technology*, 70 (1), 1–7.
- (29) *Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants*, 1996, *Manual of Practice*, Water Environment Federation, Vol.3, 36: 19-23.
- (30) Pavlostathis S.G., Giraldo-Gomez E., 1991, *Kinetics of anaerobic treatment: A Critical Review*, *Critical Reviews in Environmental Control*, 24, 35-59.
- (31) Pohland F.G., Ghosh S., 1971, *Developments in Anaerobic Stabilization of Organic Wastes - The Two-Phase Concept*, *Environmental Letters* 1:4, 255-266.
- (32) Qin Y., Higashimori A., Wu L.-J., Hojo T., Kubota K, Li Y.-Y., 2017, *Phase separation and microbial distribution in the hyperthermophilic mesophilic-type temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) of waste activated sludge (WAS)*, *Bioresource Technology*, 245, 401-410.
- (33) Rafiee R., Obersky L., Xie S., Clarke W.P., 2017, *Pilot scale evaluation of a model to distinguish the rates of simultaneous anaerobic digestion, composting and methane oxidation in static waste beds*, *Waste Management*, [doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.003](http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.003).
- (34) Ratul Roy, Laura Haak, Lin Li, Krishna Pagilla, 2016, *Anaerobic digestion for solids reduction and detoxification of refinery waste streams*, *Process Biochemistry*, 51, 1552-1560.

- (35) Ravi P.P., Lindner J., Oechsner H., Lemmer A., *Effects of target pH-value on organic acids and methane production in two-stage anaerobic digestion of vegetable waste*, *Bioresource Technology*, 247, 96–102.
- (36) Rice E.W., Baird R.B., Eaton A.D., Clesceri L.S., 2012, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- (37) Ripley L.E., Boyle W.C., and Converse J.C., 1986, *Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength waste*, *Water Pollution Control Federation*, Vol. 58, No. 5, pp. 406-411.
- (38) Roberts R., Daniels W. and Forster C., 1999, *Two Stage Thermophilic – Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge*, *Trans IChemE*, Vol. 76, 245-248.
- (39) Ros M. and Zupancic G. D., 2002, *Thermophilic Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge*, *Acta Chim. Slovenia*, 50, 359-374.
- (40) Sanchez E., Borja R., Weiland P., Travieso L., Martin A., 2000, *Effect of temperature and pH on the kinetics of methane production, organic nitrogen and phosphorus removal in the batch anaerobic digestion process of cattle manure*, *Bioprocess Eng.*, 22: 247-52.
- (41) Song Y.C. Kwon S.J., Woo J.H., 2004, *Mesophilic and Thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic and thermophilic digestion of sewage sludge*, *Water Research*, 38, 1653-1662.
- (42) U.S. Environmental Protection Agency, 1976, *Anaerobic Sludge Digestion*, EPA-430/9-76-001, Washington D.C.: Office of Research and Development.
- (43) Usack, J.G., Spirito, C.M., Angenent, L.T., 2012, *Continuously-stirred Anaerobic Digester to Convert Organic Wastes into Biogas: System Setup and Basic Operation*, *J. Vis. Exp.* (65), e3978, DOI: 10.3791/3978.
- (44) Zabranska J., Stepova J., Wachtl R., Jenicek P., Dohanyos M., 2000, *The activity of anaerobic biomass in thermophilic and mesophilic digesters at different loading rates*, *Water Sci Technol.*, 32 (9), 49-56.
- (45) Zhang, Y., Li, H., Cheng, Y., 2015, *Influencing mechanism of high solid concentration on anaerobic mono-digestion of sewage sludge without agitation*, *Front. Env. Sci. Eng.*, 152, 674–677.
- (46) Zhao Q., Kugel G., 1996, *Thermophilic/mesophilic digestion of sewage sludge and organic wastes*, *J. Environ Sci Health.*, A31 (9):2211-31.

Ιστοσελίδες

- (1) Χρονοσειρά στοιχείων βαρομετρικής πίεσης, σταθμός Ζωγράφου, Υδρολογικό Παρατηρητήριο Αθηνών, <http://hoa.ntua.gr/timeseries/d/622/>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στο παράρτημα προσαρτώνται οι πίνακες με τα αποτελέσματα των καθημερινών και εβδομαδιαίων μετρήσεων, που έγιναν στους δύο χρόνους παραμονής και περιγράφηκαν αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.

A. Χωνευτής D1

Ημερομ.	Ημ.	Βιοαέριο (m ³ /m ³ χων - d)	pH	T (°C)	Q (ml/d)	TS (mg/l)	VS (mg/l)	r _{su} (%)	COD (mg/l)	COD vfas (mg/l)	PA (mg/l)	TA (mg/l)	IA (mg/l)	Vfas/PA	Vfas/ TA	Vfas/ IA	IA/PA
11/12/17	1		8.27	17.4													
12/12/17	2		8.28	20.5		17800	8237		430	4	3025	3500	475	0.001	0.001	0.008	0.157
13/12/17	3		8.19	20.8													
14/12/17	4		8.06	23.3													
15/12/17	5		8.02	24.3													
16/12/17	6		7.93	26.1		16389	7865		495	5	3050	3750	700	0.001	0.002	0.007	0.230
17/12/17	7		-	-													
18/12/17	8		7.81	28.0		15000	6660		500	43	3150	3750	600	0.011	0.014	0.072	0.190
19/12/17	9		7.77	30.3													
20/12/17	10		7.87	32.1													
21/12/17	11		7.80	35.0													
22/12/17	12		7.80	35.0		16315	7605		554	12	3250	3700	450	0.003	0.004	0.026	0.138
23/12/17	13		-	-													
24/12/17	14	0.04	7.79	34.9													
25/12/17	15	0.00	-	-													
26/12/17	16	0.04	7.74	35.0													
27/12/17	17		-	-													
28/12/17	18	0.01	7.76	34.7													
29/12/17	19	0.07	7.77	35.0		13258	7174		525	12	3350	4050	700	0.003	0.003	0.017	0.209
30/12/17	20	0.00	7.74	34.8													
31/12/17	21	0.02	7.71	34.9		15719	6929		516	12	3650	4400	750	0.003	0.003	0.016	0.205
01/01/18	22		-	-													
02/01/18	23	0.04	7.65	34.7													
03/01/18	24	0.02	7.63	34.5		19139	9100		556	11	3850	4900	1050	0.002	0.003	0.011	0.273
04/01/18	25	0.07	7.60	33.7		16672	7444		525								
05/01/18	26	0.02	7.70	35.1	44	16215	7315	73	544	7	4950	5700	750	0.001	0.001	0.010	0.152
06/01/18	27	0.02	7.84	35.0	44												
07/01/18	28		-	-	-												
08/01/18	29	0.04	7.72	35.0	44												
09/01/18	30	0.00	7.61	35.0	44	17335	8295	62		177	3850	4600	750	0.046	0.039	0.236	0.195
10/01/18	31	0.05	7.61	35.2	56				676								
11/01/18	32	0.02	7.52	35.0	56	16257	7424	73	929	346	3250	4500	1250	0.106	0.077	0.277	0.385
12/01/18	33	0.07	7.59	34.9	56	16257	7424	73	1058								
13/01/18	34	0.07	7.49	34.9	56												
14/01/18	35																
15/01/18	36																

Ημερομ.	Ημ.	Βιοαέριο (m ³ /m ³ χον - d)	pH	T (°C)	Q (ml/d)	TS (mg/l)	VS (mg/l)	r _{su} (%)	COD (mg/l)	COD vfas (mg/l)	PA (mg/l)	TA (mg/l)	IA (mg/l)	Vfas/PA	Vfas/ TA	Vfas/ IA	IA/PA
16/01/18	37																
17/01/18	38	0.01	7.36	34.7	56	17026	8126	24	1542	539							
18/01/18	39	0.17	7.36	35.0	112												
19/01/18	40	0.00	7.30	34.9	112	17014	7867	33	1432	704	2000	2800	800	0.269	0.192	0.673	0.400
20/01/18	41	0.00	7.32	34.9	-												
21/01/18	42		-	-	-												
22/01/18	43	0.08	7.32	35.1	-	23747	11418	0	1524	634	2150	3200	1050	0.295	0.198	0.604	0.488
23/01/18	44	0.00	7.35	35.1	-												
24/01/18	45	0.00	7.28	35.1	-	18633	8511	4	1572	633							
25/01/18	46	0.00	7.28	35.1	-												
26/01/18	47	0.00	7.20	34.9	-	17622	8156		1794	796							
27/01/18	48	0.00	7.27	35.1	-												
28/01/18	49		-	-	-												
29/01/18	50	0.04	7.21	34.8	-	16852	7650	10	1740	685	2000	3100	1100	0.342	0.221	0.622	0.550
30/01/18	51		-	-	30												
31/01/18	52	0.14	7.15	34.7	30	16169	7221	16	1394	1075							
01/02/18	53	0.29	7.34	34.6	30												
02/02/18	54	0.15	7.32	35.3	30	18450	8969	82	1380								
03/02/18	55	0.11	7.41	35.0	30												
04/02/18	56		-	-	30												
05/02/18	57	0.11	7.36	35.2	30				1178								
06/02/18	58	0.12	7.30	35.6	30												
07/02/18	59	0.24	7.24	35.6	30			26	1334								
08/02/18	60	0.12	7.34	35.0	45												
09/02/18	61	0.20	7.34	34.8	45												
10/02/18	62	0.26	7.33	35.0	60				1186	909	2350	3100	750	0.457	0.347	1.433	0.319
11/02/18	63		-	-	-												
12/02/18	64	0.17	7.28	34.9	60	18314	8639	80									
13/02/18	65	0.22	7.34	35.2	60	15344	7000	83	1032	221							
14/02/18	66	0.41	7.31	35.4	45												
15/02/18	67	0.22	7.37	35.1	45												
16/02/18	68	0.17	7.36	35.4	45	18055	7370	79	1184	166	2650	3050	400	0.059	0.051	0.415	0.151
17/02/18	69	0.21	7.27	35.3	52												
18/02/18	70	0.26	7.31	35.1	78												
19/02/18	71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20/02/18	72	0.16	7.34	35.0	78				884	90							
21/02/18	73	0.10	7.26	35.2	52	19330	9090	68	650								
22/02/18	74	0.24	7.37	35.3	64												

Ημερομ.	Ημ.	Βιοαέριο (m ³ /m ³ χον - d)	pH	T (°C)	Q (ml/d)	TS (mg/l)	VS (mg/l)	r _{su} (%)	COD (mg/l)	COD vfas (mg/l)	PA (mg/l)	TA (mg/l)	IA (mg/l)	Vfas/PA	Vfas/ TA	Vfas/ IA	IA/PA
23/02/18	75	0.18	7.38	35.1	64	19068	7778	85	690	90	2450	3200	750	0.034	0.026	0.120	0.306
24/02/18	76	0.28	7.35	35.2	53												
25/02/18	77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26/02/18	78	0.21	7.37	35.2	53												
27/02/18	79	0.10	7.26	34.5	36												
28/02/18	80	0.07	7.35	35.1	36	20760	10220	63	616	57							
01/03/18	81	0.10	7.15	35.0	130												
02/03/18	82	0.28	7.40	35.1	110												
02/03/18	82	0.28	7.40	35.1	110	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
03/03/18	83	0.31	7.15	35.2	165	19773	9875	64	672	232	1450	2500	1050	0.150	0.087	0.220	0.724
04/03/18	84	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
05/03/18	85	0.69	7.22	35.0	165	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
06/03/18	86	0.42	-	-	110	22219	10795	60	704	283	-	-	-	-	-	-	-
07/03/18	87	0.43	7.16	34.9	110	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
08/03/18	88	0.48	7.13	35.4	110	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
09/03/18	89	0.23	7.15	35.1	110	25066	12003	43	506	162	1875	2550	675	0.081	0.060	0.240	0.360
10/03/18	90	0.21	7.18	35.2	213	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
11/03/18	91	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
12/03/18	92	0.42	7.17	35.3	213	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
13/03/18	93	0.18	7.27	35.4	142	20900	9786	12	499	51	-	-	-	-	-	-	-
14/03/18	94	0.09	7.30	35.4	59	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
15/03/18	95	0.19	7.29	35.4	59	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
16/03/18	96	0.15	7.32	35.4	76	21368	9855	75	438	157	2000	2600	600	0.074	0.057	0.262	0.300
17/03/18	97	0.22	7.28	35.4	114	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
18/03/18	98	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
19/03/18	99	0.30	7.19	35.3	114	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
20/03/18	100	0.39	7.24	35.4	76	-	-		503	102	-	-	-	-	-	-	-
21/03/18	101	0.47	7.23	35.4	76	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
22/03/18	102	0.45	7.24	35.3	76	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
23/03/18	103	0.45	7.25	35.4	76	22395	11005	67	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24/03/18	104	0.41	7.32	35.4	136	-	-		384	45	2400	3050	650	0.019	0.015	0.069	0.271
25/03/18	105	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
26/03/18	106	0.26	7.22	35.4	136												
27/03/18	107	0.35	7.23	35.5	90	24098	11778		618	82							
28/03/18	108	0.41	7.37	35.2	90												
29/03/18	109	0.36	7.34	35.3	90												
30/03/18	110	0.24	7.30	35.4	0	24668	12119	42	528	57	2100	3300	1200	0.027	0.017	0.047	0.571

B. Χωνευτής D2

Ημερομηνία	Ημέρα	Βιοαέριο (m ³ /m ³ χων -d)	pH	T (°C)	Q (ml/d)	TS (mg/L)	VS (mg/L)	VS καταστροφή (%)	COD (mg/L)	COD vfas (mg/L)	PA (mg/L)	TA (mg/L)	IA (mg/L)	VFAs/P A	VFAs / TA	VFAs/IA	IA/ PA
11/12/17	1		8.3	17.4													
12/12/17	2		8.3	20.4	40	16467	6927	71	389		2700	3200	500	0.056	0.048	0.305	0.185
13/12/17	3		8.2	20.8	50												
14/12/17	4		8.0	23.0	50												
15/12/17	5		7.9	24.4	50												
16/12/17	6		7.8	26.2	93	15438	7703	70	642	4	3100	3600	500	0.001	0.001	0.008	0.161
17/12/17	7	-	-	-	-												
18/12/17	8		7.5	28.0	93	18740	9230	68	584	152	3050	3700	650	0.050	0.041	0.234	0.213
19/12/17	9		7.6	30.2	40												
20/12/17	10		7.6	32.1	43												
21/12/17	11		7.5	34.6	43												
22/12/17	12		7.5	34.6	68	18305	9371	65	686	165	2850	3450	600	0.058	0.048	0.274	0.211
23/12/17	13		-	-	-												
24/12/17	14	0.04	7.4	35.2	68												
25/12/17	15	-	-	-	-												
26/12/17	16	0.02	7.4	35.4	68												
27/12/17	17	0.00	-	-	-												
28/12/17	18	0.02	7.4	35.0	68				1554	587	2800	3600	800	0.210	0.163	0.734	0.286
29/12/17	19	0.08	7.3	35.1	45	15243	7219	74									
30/12/17	20	0.00	7.3	34.9	45				1582	783	2950	3900	950	0.265	0.201	0.824	0.322
31/12/17	21	0.03	7.3	35.0	60	20753	11126	58									
01/01/18	22	-	-	-	-												
02/01/18	23	0.05	7.2	34.8	60						3050	4100	1050	0.257	0.191	0.745	0.344
03/01/18	24	0.08	7.2	34.7	41	22258	12200	58									
04/01/18	25	0.13	7.2	34.2	37	22568	11847	64	2055	1369	3000	4250	1250	0.456	0.322	1.095	0.417
05/01/18	26	0.00	7.3	35.0	44	22958	11600	58	2030	1458	3300	4500	1200	0.442	0.324	1.215	0.364
06/01/18	27	0.03	7.4	35.3	60												
07/01/18	28	-	-	-	-												
08/01/18	29	0.00	7.3	35.1	60												
09/01/18	30	0.08	7.3	34.8	56	21355	11455	47									
10/01/18	31	0.17	7.2	34.8	56				2385	1971	3100	4300	1200	0.636	0.458	1.643	0.387
11/01/18	32	0.08	7.2	34.9	44	23758	12484	55	2500	1279	3150	4550	1400	0.406	0.281	0.914	0.444
12/01/18	33	0.08	7.3	35.2	44	23758	12484	55	3020								
13/01/18	34	0.08	-	-	-												

Ημερομηνία	Ημέρα	Βιοαέριο (m3/m3 χων -d)	pH	T (°C)	Q (ml/d)	TS (mg/L)	VS (mg/L)	VS καταστροφή (%)	COD (mg/L)	COD vfas (mg/L)	PA (mg/L)	TA (mg/L)	IA (mg/L)	VFAs/P A	VFAs / TA	VFAs/IA	IA/ PA
14/01/18	35	-			-												
15/01/18	36	0.00			-												
16/01/18	37	0.00			-												
17/01/18	38	0.10	7.3	34.6	112	21343	10722	0	1760	1309	2550	3200	650	0.513	0.409	2.014	0.255
18/01/18	39	0.28	7.4	35.1	112												
19/01/18	40	0.03	7.3	34.8	102	20653	10021	15	1865	539	1550	2750	1200	0.348	0.196	0.450	0.774
20/01/18	41	0.15	7.4	35.2	153												
21/01/18	42	-	-	-													
22/01/18	43	0.19	7.4	35.2	153	21606	10578	0	1350	529	2600	3550	950	0.203	0.149	0.557	0.365
23/01/18	44	0.29	7.4	35.3	136												
24/01/18	45	0.03	7.5	35.0	136	23632	11368	0	1605	565							
25/01/18	46	0.00	7.4	35.0	136												
26/01/18	47	0.00	7.4	35.1	136	21870	10825	0	1610	612							
27/01/18	48	0.00	7.4	35.2	204												
28/01/18	49	-	-	-													
29/01/18	50	0.00	7.4	34.8	204	20926	9996	75	1887	1138							
30/01/18	51	0.00	-	-	136												
31/01/18	52	0.13	7.3	34.6	30	20233	8992	80	1677	608							
01/02/18	53	0.17	7.2	35.4	30												
02/02/18	54	0.15	7.3	35.0	27	21985	10825	76	1614	517							
03/02/18	55	0.11	7.4	35.4	41												
04/02/18	56	-	-	-													
05/02/18	57	0.10	7.3	34.5	41	21732	11443	62	1396	431							
06/02/18	58	0.20	7.3	35.5	27												
07/02/18	59	0.23	7.4	35.1	104	21883	11483	0	1540	509							
08/02/18	60	0.10	7.5	34.9	104												
09/02/18	61	0.13	7.4	34.8	104												
10/02/18	62	0.33	7.4	35.1	80				1292	427	2500	3600	1100	0.171	0.119	0.388	0.440
11/02/18	63	-	-	-													
12/02/18	64	0.11	7.3	34.9	80	22312	11588	61									
13/02/18	65	0.12	7.4	35.1	80	20660	10310	74	1398	474							
14/02/18	66	0.21	7.4	35.2	60												
15/02/18	67	0.15	7.3	35.6	60												
16/02/18	68	0.14	7.4	35.2	60	23292	12451	64	1358	730	2500	3350	850	0.274	0.204	0.617	0.340
17/02/18	69	0.23	7.3	35.2	69												
18/02/18	70	0.36	7.3	35.0	104												
19/02/18	71																
20/02/18	72	0.36	7.3	35.2	104				1378	524							

Ημερομηνία	Ημέρα	Βιοαέριο (m ³ /m ³ χων -d)	pH	T (°C)	Q (ml/d)	TS (mg/L)	VS (mg/L)	VS καταστροφή (%)	COD (mg/L)	COD vfas (mg/L)	PA (mg/L)	TA (mg/L)	IA (mg/L)	VFAs/P A	VFAs / TA	VFAs/IA	IA/ PA
21/02/18	73	0.37	7.3	35.1	69	22750	12016	57									
22/02/18	74	0.38	7.3	35.4	86												
23/02/18	75	0.37	7.4	35.2	86	23459	12115	76	1526	560	2200	3300	1100	0.239	0.159	0.509	0.500
24/02/18	76	0.42	7.4	35.0	71												
25/02/18	77																
26/02/18	78	0.29	7.4	35.0	71												
27/02/18	79	0.22	7.3	34.8	48												
28/02/18	80	0.20	7.4	34.9	48	24192	12392	55	1720	567							
01/03/18	81	0.23	7.2	35.2	87												
02/03/18	82	0.38	7.3	35.2	88												
03/03/18	83	0.48	7.1	35.1	132	24204	11278		1114	338	2300	3400	1100	0.138	0.093	0.308	0.478
04/03/18	84																
05/03/18	85	0.77	7.2	35.1	132												
06/03/18	86	0.50	-	-	88	22648	11460		1194	454							
07/03/18	87	0.40	7.2	35.2	88												
08/03/18	88	0.42	7.2	35.5	88			14									
09/03/18	89	0.26	7.3	35.4	83	21914	10600	50	898	373	2250	3150	900	0.156	0.111	0.415	0.400
10/03/18	90	0.20	7.3	35.4	170												
11/03/18	91																
12/03/18	92	0.36	7.3	35.4	170												
13/03/18	93	0.20	7.3	35.6	114	20608	9833	11	536	108							
14/03/18	94	0.17	7.3	35.3	47												
15/03/18	95	0.17	7.3	35.4	47												
16/03/18	96	0.23	7.3	35.3	61	21451	11089	72	598	72	1900	2750	850	0.035	0.024	0.084	0.447
17/03/18	97	0.21	7.3	35.4	92												
18/03/18	98																
19/03/18	99	0.26	7.2	35.2	92												
20/03/18	100	0.35	7.2	35.1	61				516	93							
21/03/18	101	0.47	7.2	35.2	61												
22/03/18	102	0.45	7.2	35.1	61												
23/03/18	103	0.58	7.3	35.5	61	22176	10370	69									
24/03/18	104	0.39	7.3	35.7	108				550	81	2800	3450	650	0.029	0.023	0.124	0.232
25/03/18	105																
26/03/18	106	0.20	7.3	35.3	108												
27/03/18	107	0.35	7.3	35.6	72	24224	11446		772	36							
28/03/18	108	0.38	7.3	35.3	72												
29/03/18	109	0.30	7.2	35.2	72												
30/03/18	110	0.23	7.3	35.4	109	23580	11487	45	492	24	2050	3550	1500	0.012	0.007	0.016	0.732

Ημερομηνία	Ημέρα	Βιοαέριο (m ³ /m ³ χων -d)	pH	T (°C)	Q (ml/d)	TS (mg/L)	VS (mg/L)	VS καταστροφή (%)	COD (mg/L)	COD vfas (mg/L)	PA (mg/L)	TA (mg/L)	IA (mg/L)	VFAs/P A	VFAs / TA	VFAs/IA	IA/ PA
31/03/18	111	0.53	7.4	35.0	163												
01/04/18	112																
02/04/18	113	0.30	7.3	35.4	163												
03/04/18	114	0.17	7.4	35.4	108	23182	10702	65	629	32							
04/04/18	115	0.38	7.3	35.2	108												
05/04/18	116	0.50	7.2	35.3	118	22186	10418		603	114	1900	3250	1350	0.060	0.035	0.085	0.711
06/04/18	117	0.43	7.3	35.4	118												
07/04/18	118	0.39	7.2	35.0	236												
08/04/18	119																
09/04/18	120																
10/04/18	121	0.27	7.2	35.0	236												
11/04/18	122	0.45	7.2	34.9	118	21861	11004	68	618	305							
12/04/18	123	0.47	7.2	35.3	106												
13/04/18	124	0.61	7.2	35.2	106	23308	12008		754	617	2250	3500	1250	0.274	0.176	0.494	0.556
14/04/18	125	0.47	7.3	35.3	159												
15/04/18	126																
16/04/18	127	0.41	7.2	35.2	159												
17/04/18	128	0.69	7.2	35.6	106	26480	13400	61	665	192							
18/04/18	129	0.69	7.2	35.3	106												
19/04/18	130	0.73	7.3	35.3	106												
20/04/18	131	0.54	7.3	34.9	106												
21/04/18	132	0.35	7.3	35.3	159	22100	10866		509	9	2850	4050	1200	0.003	0.002	0.007	0.421
22/04/18	133																
23/04/18	134	0.42	7.3	35.3	159												
24/04/18	135	0.35	7.3	35.5	106	23618	11996	48	418	8							
25/04/18	136	0.53	7.3	35.6	106												
26/04/18	137	0.56	7.3	35.3	156												
27/04/18	138	0.50	7.3	35.4	156	22906	11286		496	15	2650	3750	1100	0.006	0.004	0.014	0.415
28/04/18	139	0.40	7.3	35.2	234												
29/04/18	140																
30/04/18	141	0.22	7.3	35.4	234	32739	12548		484	10							
01/05/18	142	0.59	7.4	35.2	156												
02/05/18	143	0.59	7.3	35.2	156												
03/05/18	144	0.83	7.3	35.4	156												
04/05/18	145	0.69	7.3	35.3	138	24784	12868	51	460	45	2750	3600	850	0.016	0.012	0.052	0.309
05/05/18	146	0.47	7.3	35.3	207												
06/05/18	147																
07/05/18	148	0.24	7.3	35.4	207												

Ημερομηνία	Ημέρα	Βιοαέριο (m ³ /m ³ χων -d)	pH	T (°C)	Q (ml/d)	TS (mg/L)	VS (mg/L)	VS καταστροφή (%)	COD (mg/L)	COD vfas (mg/L)	PA (mg/L)	TA (mg/L)	IA (mg/L)	VFAs/P A	VFAs / TA	VFAs/IA	IA/ PA
08/05/18	149	0.38	7.3	35.4	138	25795	13762		397	9							
09/05/18	150	0.40	7.4	35.4	138												
10/05/18	151	0.40	7.4	35.5	138												
11/05/18	152	0.27	7.4	35.5	127	23535	12167	57	462	50	2850	3700	850	0.018	0.014	0.059	0.298
12/05/18	153	0.33	7.4	35.6	127												
13/05/18	154	0.39	7.4	35.4	191												
14/05/18	155																
15/05/18	156	0.62	7.3	35.4	191												
16/05/18	157	0.19	7.4	35.5	127	24253	12678		633	153							
17/05/18	158	0.31	7.4	35.5	127												
18/05/18	159	0.32	7.4	35.4	140	25213	14165	45	533	162	3350	4356	1006	0.046	0.035	0.152	0.300
19/05/18	160	0.33	7.4	35.3	210												
20/05/18	161																
21/05/18	162	0.29	7.3	35.4	210												
22/05/18	163	0.27	7.4	35.3	140	22796	11814		522	131							
23/05/18	164	0.36	7.4	35.4	140												
24/05/18	165	0.36	7.4	35.5	140												
25/05/18	166	0.33	7.2	35.4	152	22650	11977	49	439	19	3050	3900	850	0.043	0.034	0.154	0.279
26/05/18	167	0.32	7.3	35.4	228												
27/05/18	168																
28/05/18	169	0.22	7.2	35.6	228												
29/05/18	170	0.31	7.3	35.4	152	23873	12396		431	86							
30/05/18	171	0.29	7.2	35.4	152												
31/05/18	172	0.21	7.3	35.4	152						2450	3300	850	0.035	0.026	0.101	0.347
01/06/18	173	0.33	7.2	35.4	146	23274	12130	51	534	21							
02/06/18	174	0.46	7.2	35.5	220												
03/06/18	175																
04/06/18	176	0.17	7.2	35.4	220												
05/06/18	177	0.24	7.2	35.2	146												
06/06/18	178	0.18	7.2	35.4	146	23283	11829		382	11							
07/06/18	179	0.27	7.1	35.5	292												
08/06/18	180																
09/06/18	181	0.33	7.1	35.3	292	22808	11792	51	441	64	2300	3100	800	0.028	0.021	0.080	0.348
10/06/18	182																
11/06/18	183	0.23	7.2	35.1													

Γ. Χωνευτής D3

Ημερομηνία	Ημέρα	Biogas (m ³ /m ³ χων -d)	Q (ml)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (mS / cm)	TS (mg/l)	VS (mg/l)	r _{su} (%)	COD (mg/L)	COD VFAs (mg/L)	PA (mg/l)	TA (mg/l)	IA (mg/l)	VFA s/ PA	VFAs/ TA	Vfas/IA	IA/PA
31/03/18	111			5.9	30.0													
01/04/18	112																	
02/04/18	113			5.9	32.3	15.6												
03/04/18	114			5.9	34.9	16.8	43332	28104		8010	6728							
04/04/18	115			6.3	33.3	17.3												
05/04/18	116			6.5	34.0	17.8	38480	22800		8160	5686	1050	1850	800	5.415	3.074	7.108	0.762
06/04/18	117			6.8	34.6	19.7												
07/04/18	118			6.9	35.0													
08/04/18	119																	
09/04/18	120																	
10/04/18	121			6.9	34.8													
11/04/18	122			7.0	34.5		39413	22245		8000	4965							
12/04/18	123			7.0	34.9													
13/04/18	124			7.0	34.8		34485	18352		7410	7374	2600	4050	1450	2.836	1.821	5.086	0.558
14/04/18	125			7.0	34.9													
15/04/18	126																	
16/04/18	127			7.1	34.8													
17/04/18	128			7.1	35.3		39405	21690		8790	8549							
18/04/18	129			7.1	35.1													
19/04/18	130			7.1	35.0													
20/04/18	131			7.1	35.2													
21/04/18	132			7.2	35.4		30988	17335		6960	5167	2800	4100	1300	1.846	1.260	3.975	0.464
22/04/18	133																	
23/04/18	134			7.2	35.2													
24/04/18	135			7.3	35.4		33771	18838		6550	5109							
25/04/18	136			7.4	35.3													
26/04/18	137			7.3	35.2													
27/04/18	138			7.3	35.5		33484	18196		6550	5500	2550	3950	1400	2.157	1.658	3.929	0.549
28/04/18	139			7.5	35.3													
29/04/18	140																	
30/04/18	141			7.4	35.2		24404	17978		6570	5167							
01/05/18	142			7.5	35.1													
02/05/18	143			7.5	35.3													
03/05/18	144																	
04/05/18	145																	

Ημερομηνία	Ημέρα	Biogas (m3/m3 χων -d)	Q (ml)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (mS / cm)	TS (mg/l)	VS (mg/l)	r _{su} (%)	COD (mg/L)	COD VFAs (mg/L)	PA (mg/l)	TA (mg/l)	IA (mg/l)	VFA s/ PA	VFAs/ TA	Vfas/IA	IA/PA
05/05/18	146																	
06/05/18	147																	
07/05/18	148																	
08/05/18	149			7.7	35.1		21233	10418		5310	3641	3150	4350	1200	1.156	0.837	3.034	0.381
09/05/18	150																	
10/05/18	151																	
11/05/18	152			7.7	35.3		31400	26057		5470	3669	3150	4800	1650	1.165	0.764	2.223	0.524
12/05/18	153																	
13/05/18	154																	
14/05/18	155																	
15/05/18	156																	
16/05/18	157			7.7	35.3		32040	16748		4770	4057							
17/05/18	158			7.7	35.2													
18/05/18	159			7.7	35.1		30943	15637		4880	2568	4100	5350	1250	0.990	0.758	3.246	0.305
19/05/18	160																	
20/05/18	161																	
21/05/18	162																	
22/05/18	163			7.5	35.2		26605	14065		3180	1709							
23/05/18	164																	
24/05/18	165																	
25/05/18	166			7.3	35.3	11.8	15324	10107		3090	1970	2050	3900	1850	0.961	0.505	1.065	0.902
26/05/18	167																	
27/05/18	168																	
28/05/18	169																	
29/05/18	170			7.3	35.4		19294	10022		2790	1905							
30/05/18	171	0.16																
31/05/18	172	0.35																
01/06/18	173	0.13		7.4	35.4		20285	10127		2210	1209	2800	4000	1200	0.432	0.302	1.008	0.429
02/06/18	174	0.13																
03/06/18	175																	
04/06/18	176	0.11																
05/06/18	177	0.10																
06/06/18	178	0.00		7.3	35.3		18595	8409		2010	978							
07/06/18	179	0.00																
08/06/18	180																	
09/06/18	181	0.08		7.4	35.1		14600	6360		1720	801	3200	3700	500	0.250	0.217	1.602	0.156
10/06/18	182																	

Ημερομηνία	Ημέρα	Biogas (m ³ /m ³ ζων -d)	Q (ml)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (mS / cm)	TS (mg/l)	VS (mg/l)	r _{su} (%)	COD (mg/L)	COD VFAs (mg/L)	PA (mg/l)	TA (mg/l)	IA (mg/l)	VFA s/ PA	VFAs/ TA	Vfas/IA	IA/PA
11/06/18	183	0.06	25	7.5	35.4													
12/06/18	184		25	7.4	35.3		17946	7373		1850	1014							
13/06/18	185	0.10	25	7.4	35.4													
14/06/18	186	0.16	25	7.4	35.6													
15/06/18	187	0.16	25	7.3	35.5		17243	7762	58	1680	1042	2750	4200	1450	0.379	0.248	0.719	0.527
16/06/18	188	0.11	49	7.3	35.2													
17/06/18	189																	
18/06/18	190	0.11	49	7.5	35.5													
19/06/18	191	0.11	33	7.5	35.3		17110	8388	74	1070								
20/06/18	192	0.00	33	7.5	35.5													
21/06/18	193	0.14	37	7.5	35.3													
22/06/18	194	0.12	37	7.4	35.4					995	313	2900	3950	1050	0.108	0.079	0.298	0.362
23/06/18	195	0.11	56	7.3	35.4													
24/06/18	196																	
25/06/18	197	0.11	56	7.4	35.6													
26/06/18	198	0.05	37	7.4	35.4		18434	8711	59	1075								
27/06/18	199	0.17	37	7.4	35.6													
28/06/18	200	0.14	56	7.4	35.6													
29/06/18	201																	
30/06/18	202	0.09	86	7.4	35.5		17038	7754		890	210	2900	4250	1350	0.072	0.049	0.155	0.466
01/07/18	203	0.21	86	7.4	35.4													
02/07/18	204	0.17	86	7.3	35.4													
03/07/18	205	0.13	86	7.3	35.4		19478	8685		902								
04/07/18	206	0.18	86	7.4	35.5													
05/07/18	207	0.29	86	7.4	35.5													
06/07/18	208	0.26	86	7.4	35.6		18952	9136	55	937	279	3000	3950	950	0.093	0.071	0.294	0.317
07/07/18	209	0.23	133	7.4	35.5													
08/07/18	210																	
09/07/18	211	0.23	133	7.4	35.5													
10/07/18	212	0.42	118	7.4	35.6		18592	7682		763								
11/07/18	213	0.33	118	7.4	35.4													
12/07/18	214	0.16	118	7.4	35.4													
13/07/18	215	0.35	118	7.4	35.3		17768	7808	78	693	127	2300	3550	1250	0.055	0.036	0.102	0.543
14/07/18	216	0.30	102	7.4	35.3													
15/07/18	217																	
16/07/18	218	0.17	102	7.3	35.5													
17/07/18	219	0.21	68	7.3	35.4													

Ημερομηνία	Ημέρα	Biogas (m ³ /m ³ ζων -d)	Q (ml)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (mS / cm)	TS (mg/l)	VS (mg/l)	r _{su} (%)	COD (mg/L)	COD VFAs (mg/L)	PA (mg/l)	TA (mg/l)	IA (mg/l)	VFA s/ PA	VFAs/ TA	Vfas/IA	IA/PA
18/07/18	220	0.31	85	7.3	35.3		19370	8821		626								
19/07/18	221	0.26	85	7.3	35.5													
20/07/18	222	0.20	85	7.4	35.4		18975	8336	66	635	56	2800	3500	700	0.020	0.016	0.080	0.250
21/07/18	223	0.29	183	7.4	35.3													
22/07/18	224																	
23/07/18	225	0.21	183	7.3	35.5													
24/07/18	226	0.28	124	7.3	35.3		19480	8724		492								
25/07/18	227	0.28	124	7.4	35.4													
26/07/18	228	0.27	124	7.4	35.2													
27/07/18	229	0.31	-	7.3	35.4		19213	8450	44	429	54	2350	3950	1600	0.023	0.014	0.034	0.681

