



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας IV: Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

Αναερόβια Χώνευση προξηραμένων υπολειμμάτων τροφών σε πilotικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Αντιδραστήρα με Ανακλαστήρες (PABR)

Διπλωματική Εργασία

του

Καλογερόπουλου Κωνσταντίνου

Επιβλέπων: Λυμπεράτος Γεράσιμος

Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2018

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει την αξιοποίηση υπολειμμάτων τροφών ως υπόστρωμα για την παραγωγή βιοαερίου μέσα από τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Για το σκοπό αυτό, γίνεται χρήση ενός καινοτόμου και ταχύρυθμου συστήματος αναερόβιας χώνευσης, του περιοδικού αναερόβιου αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (Periodic Anaerobic Baffled Reactor, PABR). Στόχος της εργασίας είναι μέσα από τη μεταβολή ορισμένων λειτουργικών συνθηκών, όπως του υδραυλικού χρόνου παραμονής και της πυκνότητας της τροφοδοσίας, να μελετηθεί η απόκριση του καινοτόμου αυτού αντιδραστήρα και να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες παραγωγής μεθανίου. Αφού επισημανθεί η αναγκαιότητα και τα οφέλη της αξιοποίησης των αποβλήτων και η γενικότερη στροφή στο μοντέλο της κυκλικής οικονομίας, αναλύεται διεξοδικά η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης και παρατίθενται τα σημαντικότερα συστήματα που έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί για την εφαρμογή της αναερόβιας διεργασίας στην πράξη. Στη συνέχεια, περιγράφονται λεπτομερώς τόσο η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται, όσο και οι απαραίτητες αναλυτικές μετρήσεις που πρέπει να γίνουν για τον έλεγχο της ομαλής διεξαγωγής της διεργασίας. Τέλος, παρουσιάζονται, εκτιμώνται και σχολιάζονται εκτενώς τα πειραματικά αποτελέσματα και εξάγονται τα απαραίτητα συμπεράσματα για την καταλληλότητα του τρόπου αυτού αξιοποίησης των υπολειμμάτων τροφών.

Στην καταγραφή των αποτελεσμάτων των αναλυτικών μετρήσεων διακρίνεται μια σημαντική μεταβολή των λειτουργικών συνθηκών που ουσιαστικά αποτελεί και ένα δεύτερο μέρος με ξεχωριστό στόχο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Στο δεύτερο αυτό μέρος, μηδενίζεται το χαρακτηριστικό γνώρισμα του PABR, δηλαδή η συχνότητα εναλλαγής των διαμερισμάτων τροφοδοσίας και εκροής, και μελετάται η λειτουργία του αντιδραστήρα ως απλού αναερόβιου αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR). Στόχος είναι και πάλι, μεταβάλλοντας τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες παραγωγής βιοαερίου επιθυμητής ποσότητας, αλλά και σύστασης σε μεθάνιο. Παράλληλα, δίχως να αποτελεί στόχο της εργασίας, υπάρχει μια πρώτη ένδειξη της υπεροχής του αντιδραστήρα PABR έναντι του ABR.

Πίνακας Περιεχομένων

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
1.1 Γενικά.....	5
1.2 Η ανάγκη αξιοποίησης των αποβλήτων.....	5
1.2.1 Το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας.....	5
1.2.2 Τα πλεονεκτήματα της κυκλικής οικονομίας.....	7
1.2.3 Το κίνητρο της μετάβασης στην κυκλική οικονομία.....	7
1.3 Πρόγραμμα waste4think, Horizon 2020.....	8
2. Η ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ.....	9
2.1 Εισαγωγή.....	9
2.2 Τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης.....	9
2.2.1 Υδρόλυση.....	10
2.2.2 Οξεογένεση.....	10
2.2.3 Οξικογένεση.....	11
2.2.4 Μεθανογένεση.....	11
2.3 Τα προϊόντα της αναερόβιας χώνευσης.....	12
2.3.1 Παραγωγή βιοαερίου.....	12
2.3.2 Αξιοποίηση του υπολείμματος της αναερόβιας χώνευσης.....	14
2.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης.....	15
3. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ.....	17
3.1 pH.....	17
3.2 Θερμοκρασία.....	17
3.3 Υδραυλικός χρόνος παραμονής.....	18
3.4 Θρεπτικά συστατικά.....	19
3.5 Τοξικές ουσίες.....	19
3.5.1 Αμμωνία.....	19
3.5.2 Υδρόθειο.....	20
3.5.3 Πτητικά λιπαρά οξέα.....	20
3.5.4 Άλλοι παρεμποδιστές.....	21
4. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ.....	22
4.1 Κριτήρια ενός αποδοτικού συστήματος αναερόβιας χώνευσης.....	22
4.2 Συμβατικά συστήματα.....	22
4.2.1 Συμβατική αναερόβια χώνευση ενός σταδίου.....	22
4.2.2 Συμβατική αναερόβια χώνευση δύο σταδίων.....	23
4.3 Ταχύρρυθμα συστήματα.....	24

4.3.1 Αναερόβιο φίλτρο – στήλη με πληρωτικό υλικό (Anaerobic Filter - Packed Bed)	24
4.3.2 Αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης (Fluidized Bed Reactor, FBR)	25
4.3.3 Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASB)	25
4.3.4 Αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR)	26
4.3.5 Περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Periodic Anaerobic Baffled Reactor, PABR)	27
5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΑΡΟΝΤΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.....	29
5.1 Πειραματική διάταξη	29
5.1.1 Κύριο σώμα αντιδραστήρα.....	29
5.1.2 Ψυγείο και εισαγωγή τροφοδοσίας.....	31
5.1.3 Ηλεκτροβάνες.....	33
5.1.4 Κλικογράφος.....	35
5.2 Αναερόβια λάσπη	36
5.3 Υπόστρωμα	37
6. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	39
6.1 Προσδιορισμός pH.....	39
6.2 Προσδιορισμός αλκαλικότητας.....	39
6.3 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD)	40
6.4 Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids, TSS).....	42
6.5 Προσδιορισμός πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids, VSS)	42
6.6 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs).....	42
6.7 Προσδιορισμός ποσότητας και σύστασης παραγόμενου βιοαερίου	43
7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ PABR.....	45
7.1 Αποτελέσματα pH	46
7.2 Αποτελέσματα χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD)	48
7.2.1 Αποτελέσματα ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (total Chemical Oxygen Demand, tCOD)	48
7.2.2 Αποτελέσματα διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (soluble Chemical Oxygen Demand, sCOD)	49
7.3 Αποτελέσματα ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS, VSS)	50
7.3.1 Αποτελέσματα ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids, TSS).....	50
7.3.2 Αποτελέσματα πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids, VSS).....	52
7.4 Αποτελέσματα πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs).....	53
7.5 Αποτελέσματα ποσότητας και σύστασης παραγόμενου βιοαερίου	53
8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ABR	56
8.1 Αποτελέσματα pH	57
8.2 Αποτελέσματα χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD)	58

8.2.1 Αποτελέσματα ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (total Chemical Oxygen Demand, tCOD)	58
8.2.2 Αποτελέσματα διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (soluble Chemical Oxygen Demand, sCOD)	60
8.3 Αποτελέσματα ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS, VSS)	61
8.3.1 Αποτελέσματα ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids, TSS)	61
8.3.2 Αποτελέσματα πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids, VSS).....	63
8.4 Αποτελέσματα πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs).....	64
8.5 Αποτελέσματα ποσότητας και σύστασης παραγόμενου βιοαερίου	65
9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	68
10. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ.....	70
11. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	71

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Ως απόβλητα ή απορρίμματα ορίζονται τα αντικείμενα ή οι ουσίες τα οποία έχουν παύσει να εξυπηρετούν το σκοπό για τον οποίο έχουν παραχθεί (Hoorweg and Bhada-Tata, 2012). Τα απόβλητα διακρίνονται σε στερεά και υγρά ανάλογα με τη φυσική κατάσταση στην οποία βρίσκονται. Σχεδόν κάθε ανθρώπινη δραστηριότητα παράγει απόβλητα. Μια συνήθης και συμβατική κατηγοριοποίηση των αποβλήτων είναι αυτή που τα διαχωρίζει σε αστικά (με κυριότερα τα οικιακά), τα βιομηχανικά και τα γεωργικά απόβλητα. Ωστόσο, ο σημαντικότερος διαχωρισμός που πρέπει να γίνει δεν αφορά το από που προέρχονται αλλά το που θα καταλήξουν.

1.2 Η ανάγκη αξιοποίησης των αποβλήτων

1.2.1 Το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας

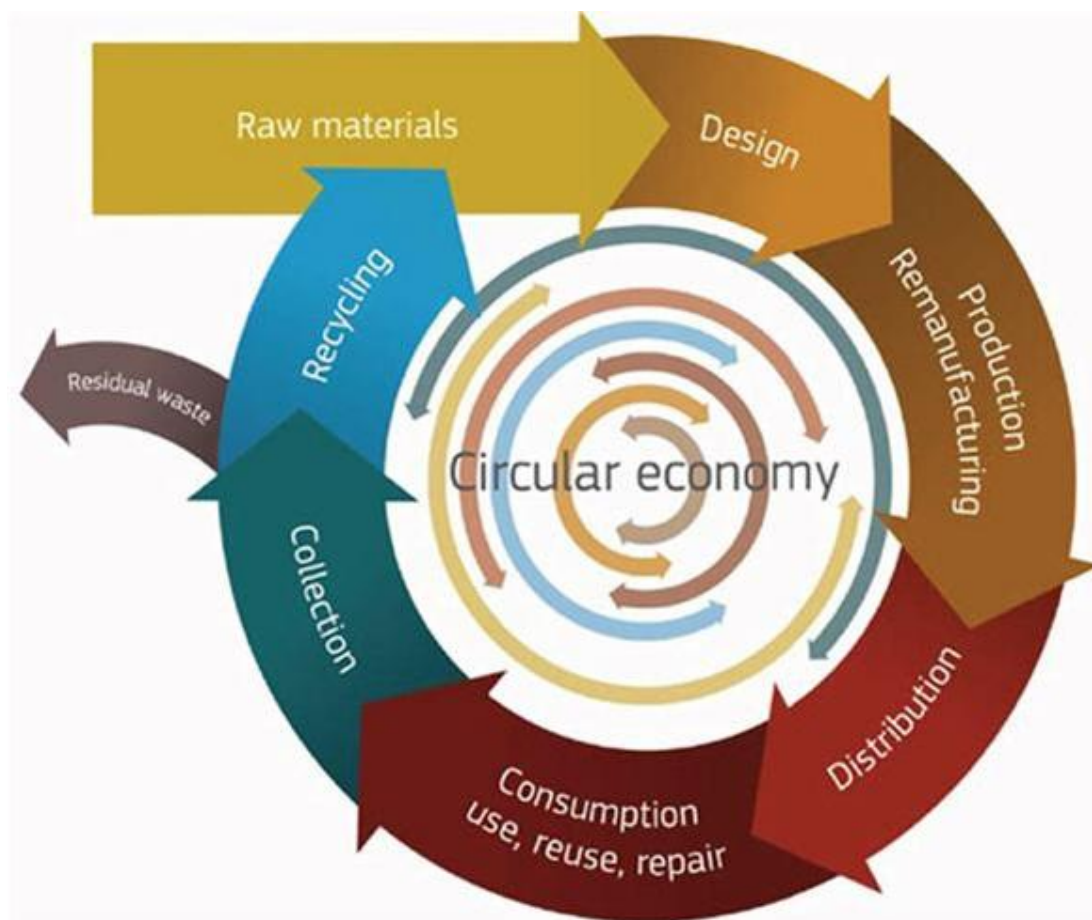
Τα τελευταία χρόνια η έντονη αστικοποίηση και βιομηχανοποίηση των περισσότερων χωρών σε συνδυασμό με τη ραγδαία αύξηση του πληθυσμού της γης έχουν πολλαπλασιάσει την παραγωγή κάθε είδους αποβλήτου. Δεν είναι, δε, μυστικό πως η συντριπτική πλειοψηφία του κόσμου λειτουργεί στο λεγόμενο μοντέλο γραμμικής οικονομίας, το μοντέλο παράγω-καταναλώνω-απορρίπτω (The Ellen MacArthur Foundation, 2016). Οι επιπτώσεις αυτού του μοντέλου είναι τεράστιες. Από τους φυσικούς πόρους που εξαντλούνται και την αύξηση της εκπομπής των αερίων του θερμοκηπίου έως την επίπτωση τόσο στην υγεία όσο και την οικονομία της κοινωνίας. Η ανάγκη να αντικατασταθεί το μοντέλο αυτό είναι επιτακτική.

Το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας προωθεί μια συστηματική αλλαγή που δημιουργεί συνεχείς κύκλους υλικών. Οι πόροι είναι μόνο προσωρινά μέρος ενός προϊόντος και στο τέλος της ζωής ή το τέλος της χρήσης του προϊόντος αυτού, οι πόροι θα είναι διαθέσιμοι και πάλι για εκ νέου χρήση σε νέα προϊόντα (Merrild, Larsen and Christensen, 2012). Μπορεί, δηλαδή, το προϊόν να έχει εκπληρώσει το σκοπό του και να μην έχει άλλη χρησιμότητα, όμως οι επιμέρους πόροι που το αποτελούν να είναι ικανοί να εκπληρώσουν ακόμα πολλούς σκοπούς με την κατάλληλη επεξεργασία. Το ίδιο, φυσικά, συμβαίνει και με τα διάφορα παραπροϊόντα και υπολείμματα μιας δραστηριότητας. Το ότι δεν ωφελούν τη συγκεκριμένη δραστηριότητα δε σημαίνει πως δε μπορούν να αξιοποιηθούν για κάτι άλλο (Masullo, 2017).

Είναι τεράστιας σημασίας να γίνει κατανοητό πως η κυκλική οικονομία δεν είναι μόνο αναπτυσσόμενες τεχνολογίες που αφορούν τους επιστήμονες και του ειδικούς. Είναι στην ουσία μια αλλαγή νοοτροπίας που θα κάνει την κοινωνία να βλέπει και να αξιοποιεί στο μέγιστο την αξία των πόρων που τυχαίνει ή επιλέγει να διαχειριστεί. Ο καθένας μπορεί να εφαρμόσει σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό το μοντέλο αυτό. Αρκετές επιχειρήσεις έχουν αρχίσει να λειτουργούν σε αυτή τη λογική. Παλιά καθίσματα αεροπορικών εταιριών με ελάχιστη μεταποίηση χρησιμοποιούνται προκειμένου να παραχθούν τσάντες, πορτοφόλια, ποδοσφαιρικές μπάλες και άλλα προϊόντα. Επίσης, εταιρίες ελαστικών συνεργάζονται με εταιρίες ειδών ένδυσης και σχεδιάζουν τα ελαστικά τους με

τέτοιο τρόπο, ούτως ώστε μετά τη χρήση τους να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως σόλες παπουτσιών (The Ellen MacArthur Foundation, 2016).

Βέβαια, υπάρχουν και απόβλητα που δε μπορούν να αξιοποιηθούν με μια απλή μεταποίηση και που δεν είναι τόσο προφανές πως ο κύκλος ζωής τους δεν έχει τελειώσει. Η μεγαλύτερη πρόκληση στην εφαρμογή του μοντέλου της κυκλικής οικονομίας είναι αυτή η αξιοποίηση των υπολειμμάτων διαφόρων εργασιών που απαιτούν επιστημονική και τεχνολογική παρέμβαση. Σε αυτές τις περιπτώσεις, επιστήμη και τεχνολογία κάνουν, και μπορούν να κάνουν ακόμα μεγαλύτερα βήματα, για την αξιοποίηση σχεδόν κάθε λογής αποβλήτου (Ellen MacArthur Foundation, 2017). Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί και η παρούσα διπλωματική εργασία. Όπως θα αναλυθεί, τα υπολείμματα τροφών όχι μόνο δεν αποτελούν περιττά απορρίμματα αλλά υπάρχει η δυνατότητα από τα υπολείμματα αυτά να παραχθεί ενέργεια, όπως καύσιμα, ηλεκτρισμός κ.α., αφού αποτελούν ένα πολύ καλό υπόστρωμα για την παραγωγή βιοαερίου. Μάλιστα, έχει ήδη παραχθεί βιοαέριο για την κυκλοφορία ενός από τα απορριμματοφόρα που συλλέγουν τα υπολείμματα τροφών με αποτέλεσμα να υπάρχει καθαρή εφαρμογή της κυκλικής οικονομίας (Hebda, 2014). Παρακάτω φαίνεται σχηματικά το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας.



Σχήμα 1.2.1 Διάγραμμα κυκλικής οικονομίας

1.2.2 Τα πλεονεκτήματα της κυκλικής οικονομίας

Το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας παρέχει μια πληθώρα πλεονεκτημάτων. Τα περιβαλλοντικά οφέλη, αρχικά, είναι τεράστιας σημασίας αφού εφαρμόζοντας την κυκλική οικονομία είναι δυνατόν να μειωθεί η εκπομπή των αερίων του θερμοκηπίου κατά 2-4%. Επίσης, η μείωση της εξαγωγής ορυκτών και άλλων περιορισμένων πόρων μπορεί να μειωθεί κατά 17-24%. (WASTE4Think, 2015)

Από την άλλη, θα μειωθεί ή ιδανικά θα εξαλειφθεί η ανεξέλεγκτη ταφή των απορριμμάτων που μειώνει σημαντικά το βιοτικό επίπεδο πολλών περιοχών και τελευταία όλο και περισσότερες έρευνες δείχνουν πως αυτός ο τρόπος διάθεσης των αποβλήτων είναι πολύ επιβλαβής για την υγεία των πολιτών (Hauschild *et al.*, 2008).

Πέρα των περιβαλλοντικών, το μοντέλο αυτό παρέχει σημαντικά οικονομικά οφέλη. Έρευνες και σχεδιασμοί των ευρωπαϊκών επιτροπών δείχνουν πως με την εφαρμογή της κυκλικής οικονομίας μπορούν να δημιουργηθούν στον τομέα της διαχείρισης αποβλήτων 170.000 άμεσες θέσεις εργασίας έως το 2030. Ενδεικτικό είναι πως τα χρόνια αυτά της ύφεσης της οικονομίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης, οι θέσεις εργασίας στον τομέα αυτό αυξήθηκαν από 3 σε 4,2 εκατομμύρια. Επίσης, στο σύνολο των επιχειρήσεων μπορούν να εξοικονομηθούν έως και 600 δισεκατομμύρια ευρώ. Άλλο ένα ελπιδοφόρο αποτέλεσμα που προσδοκάται από τις τελευταίες έρευνες είναι η αύξηση του ΑΕΠ έως και 3% από την οικονομία και την έξυπνη διαχείριση των βιομηχανικών υλικών σε όλο τον διευρυμένο κύκλο ζωής τους (Mirabella, Castellani and Sala, 2014). Γίνεται εύκολα αντιληπτό πως ιδιαίτερα για την Ελλάδα που η πλειοψηφία των αγαθών που χρησιμοποιούνται προέρχονται από εισαγωγές, το να αποκτηθεί η νοοτροπία της κυκλικής οικονομίας θα μειώσει κατά πολύ τα έξοδα παραγωγής. Μία εισαγωγή, με τις κατάλληλες μετατροπές, θα ικανοποιεί πολύ περισσότερες ανάγκες. Φυσικά, και τα προϊόντα που παράγονται, κυρίως γεωργικά, παρότι είναι περιορισμένα θα έχουν αρκετά αυξημένη και πολυεπίπεδη χρηστική αξία οπότε θα καλύπτουν περισσότερες ανάγκες και κοινωνικές ομάδες μειώνοντας και πάλι την ανάγκη εισαγωγής.

Τέλος, τα οφέλη αυτού του μοντέλου δεν έχουν μόνο αντίκτυπο στο περιβάλλον και την οικονομία αλλά και στην κοινωνία αφού με τη μετάβαση αυτή δημιουργούνται ενεργοί πολίτες σε αυτή. Πολίτες που δε βλέπουν πλέον τους εαυτούς τους ως απλούς καταναλωτές αλλά συμμετόχους στον κύκλο ζωής και αξιοποίησης των διάφορων πόρων. Διάφορες κοινωνικές ομάδες συνεργάζονται και καρπώνονται τα οφέλη της κυκλικής οικονομίας άμεσα και έμμεσα. Επίσης, αναπτύσσεται η διορατικότητα και η καινοτομία τόσο σε ατομικό όσο και επιχειρησιακό επίπεδο. Με πιο καθαρή ματιά πάρα πολλά φαινομενικά μη χρήσιμα αντικείμενα που υπάρχουν μέσα σε κάθε σπίτι και που είτε απορρίπτονται στα σκουπίδια είτε αφήνονται αχρησιμοποίητα μέσα σε αυτό, θα αξιοποιούνται αφού θα γίνουν αντιληπτές οι περαιτέρω χρηστικές τους αξίες. Θα παρατηρούνται χρηστικές αξίες παντού και εύκολα. Από την άλλη, οι επιχειρήσεις θα σχεδιάζουν και θα παράγουν τα προϊόντα τους με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορούν να αξιοποιηθούν ποικιλοτρόπως μετά την πρωταρχική και αυτονόητη χρήση τους.

1.2.3 Το κίνητρο της μετάβασης στην κυκλική οικονομία

Από όλα τα παραπάνω το καθοριστικότερο βήμα είναι να μπορέσει η πολιτεία να καταστήσει σαφές σε κάθε πολίτη και σε κάθε επιχειρηματία πως η μετάβαση στο μοντέλο της κυκλικής οικονομίας θα τους αποφέρει σημαντικά οικονομικά οφέλη, κάποια άμεσα αλλά και ακόμη σημαντικότερα έμμεσα. Δυστυχώς, η κοινωνία μπορεί θεωρητικά να ενδιαφέρεται για την προστασία του περιβάλλοντος όμως στην συντριπτική της πλειοψηφία όταν έρχεται η ώρα των πράξεων η προστασία του περιβάλλοντος δεν βρίσκεται στις προτεραιότητές της. Έτσι, αυτό που θα ωθήσει τη μετάβαση στο

καινούργιο αυτό μοντέλο είναι αυτό που ωθεί αποφασιστικά τις περισσότερες ενέργειες της κοινωνίας, δηλαδή το προσωπικό κέρδος και όφελος. Αυτά τα κέρδη είναι πραγματικά και μπορούν να γίνουν πολύ σημαντικά. Οπότε, η πολιτεία με ενημερωτικά φυλλάδια, ημερίδες, παραδείγματα επιτυχημένης εφαρμογής της κυκλικής οικονομίας και δέσμευση με συγκεκριμένο χρονοδιάγραμμα της απόδοσης των κερδών σε κάθε συντελεστή της εφαρμογής του μοντέλου αυτού θα μπορέσει να παρακινήσει την κοινωνία να αλλάξει αποφασιστικά νοοτροπία όσον αφορά την αξιοποίηση αποβλήτων. Για παράδειγμα, μέσα από την εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης που πραγματεύεται η παρούσα διπλωματική εργασία, είναι αμέτρητες οι επιχειρήσεις που μπορούν να αλλάξουν νοοτροπία και να αρχίσουν να σκέφτονται τους εαυτούς τους, παράλληλα και πέρα από την κύρια ασχολία τους, όχι ως παραγωγούς αποβλήτων αλλά ως προμηθευτές ενέργειας. Με αυτό τον τρόπο ενισχύεται και οικονομικά αλλά και κοινωνικά ο εργασιακός τους ρόλος.

1.3 Πρόγραμμα waste4think, Horizon 2020

Η τόνωση της κυκλικής οικονομίας απαιτεί εκτεταμένη πολιτική υποστήριξη σε ευρωπαϊκό, εθνικό, περιφερειακό και τοπικό επίπεδο. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ήδη αναλάβει δράση προς αυτή την κατεύθυνση. Υπάρχουν ήδη διάφορα προγράμματα χρηματοδότησης που δίνουν κίνητρα στις κοινωνίες να αξιοποιούν τα απόβλητα τους και να συμπεριφέρονται στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας, Ένα από αυτά τα προγράμματα είναι και το waste4think στο πλαίσιο του Horizon 2020 (WASTE4Think, 2015).

Πρόκειται για ένα καινοτόμο πρόγραμμα συλλογής και αξιοποίησης οικιακών υπολειμμάτων τροφής. Το πρόγραμμα είναι συνολικού προϋπολογισμού 10.500.000 ευρώ και σε αυτό συμμετέχουν 19 εταίροι, ανάμεσα τους πανεπιστήμια, οργανισμοί τοπικής αυτοδιοίκησης, δημόσιοι φορείς και επιχειρήσεις, από επτά κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Στο πλαίσιο του προγράμματος εξετάζονται διαφορετικές περιπτώσεις αξιοποίησης και διαχείρισης οικιακών απορριμμάτων σε 4 ευρωπαϊκές πόλεις, το Χαλάνδρι από την Ελλάδα, το Cascais της Πορτογαλίας, το Zamudio της Ισπανίας και το Seveso της Ιταλίας (WASTE4Think, 2015).

Στον Δήμο Χαλανδρίου, η εφαρμογή του πιλοτικού προγράμματος, προϋπολογισμού 455.250 ευρώ, έχει ως κύριους στόχους τη χρήση εναλλακτικών τρόπων συλλογής και διαχείρισης οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων καθώς και τη βέλτιστη διάδοση του προγράμματος στην τοπική οικονομία. Οι κάτοικοι του Χαλανδρίου αντί να πετάνε τα απορρίμματα αυτά στους πράσινους κάδους (τα λεγόμενα σύμμεικτα σκουπίδια), τα διαχωρίζουν χρησιμοποιώντας τον εξοπλισμό που τους παρέχει δωρεάν ο Δήμος. Πράγματι, ύστερα από ένα χρόνο που το πρόγραμμα αυτό βρίσκεται σε εξέλιξη, έχει διαπιστωθεί πως η ανταπόκριση του κόσμου είναι εξαιρετική και η ποιότητα των απορριμμάτων πολύ υψηλή, με αστοχία υλικού λιγότερη από 1%. Οι κάτοικοι αυτή τη στιγμή πετάνε λιγότερο από το 10% των σκουπιδιών τους στον κλασσικό πράσινο κάδο. Εντυπωσιακό είναι το γεγονός πως εάν εφαρμοστεί αυτό σε ολόκληρη την Αττική, τότε δε θα χρειάζονται καθόλου οι χώροι υγειονομικής ταφής. Αυτή τη στιγμή συμμετέχουν εθελοντικά στο πρόγραμμα περίπου 1.000 κάτοικοι και στην επόμενη φάση προγραμματίζεται να αυξηθεί ο αριθμός των συμμετεχόντων στους 7.000 περιλαμβάνοντας όλο το δημοτικό διαμέρισμα της Αγίας Βαρβάρας αλλά και μέρος του Κάτω Χαλανδρίου. Στόχος είναι να καταλήγει σε ταφή μόνο το 10% των απορριμμάτων. Αναλυτικότερη περιγραφή για το περιεχόμενο και την επεξεργασία των υπολειμμάτων τροφών που αξιοποιεί το πρόγραμμα θα γίνει στην παράγραφο που αφιερώνεται στο λεγόμενο FORBI (Food Residue Biomass) που αποτελεί το υπόστρωμα της διεργασίας της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

2. Η ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

2.1 Εισαγωγή

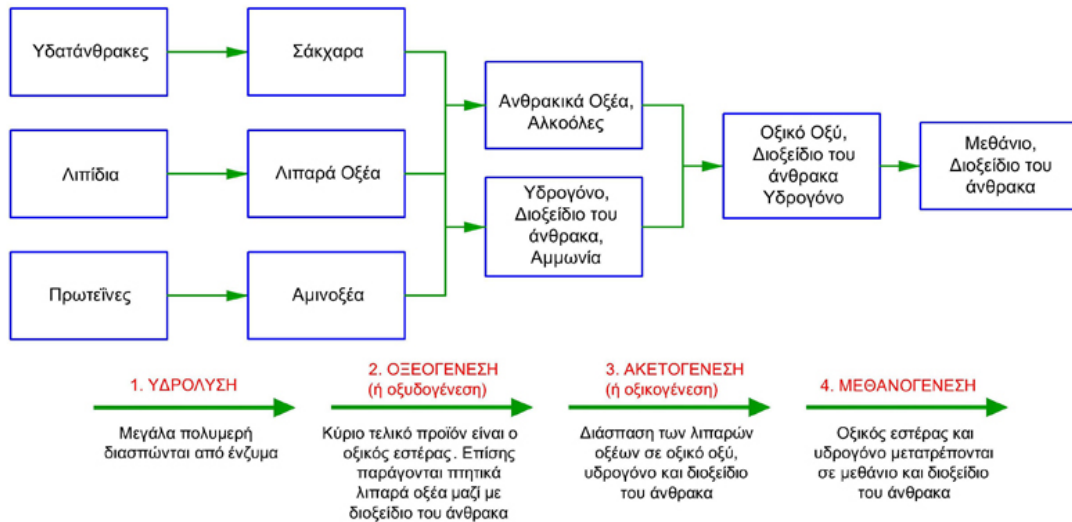
Η αναερόβια χώνευση δεν αποτελεί μια καινούργια διεργασία. Καταγράφεται για πρώτη φορά ιστορικά κατά τον 10ο αιώνα όταν οι Ασύριοι την αξιοποιούσαν για να ζεστάνουν νερό. Η ιστορική επανεμφάνισή της έγινε τον 17ο αιώνα όταν ο γνωστός Ιταλός φυσικός Alessandro Volta παρατήρησε πως από τα ιζήματα του πυθμένα μιας βαλτώδους λίμνης εκπέμπονται αέρια τα οποία συνέλεξε και απέδειξε πως ήταν εύφλεκτα. Έτσι, οι επιστήμονες άρχισαν να μελετούν πως μπορούν να παράγουν καύσιμα αέρια από βιολογικές διεργασίες. Εν τω μεταξύ, έναν αιώνα νωρίτερα, το 1680, ο Ολλανδός έμπορος και επιστήμονας Antoni van Leeuwenhoek ήταν ο πρώτος επιστήμονας που είχε παρατηρήσει αναερόβιους μικροοργανισμούς. Βέβαια εκείνη την εποχή δεν ήταν ακόμη κατανοητή η ανακάλυψη του αυτή. Χρειάστηκε να φτάσουμε στο έτος 1862 ώστε να πιστοποιηθεί η ύπαρξη αναερόβιων βακτηρίων από τον γνωστό Γάλλο χημικό και λεγόμενο “πατέρα της μικροβιολογίας” Louis Jean Pasteur. Από εκείνες τις πρώτες παρατηρήσεις, η επιστημονική κοινότητα έχει φτάσει σήμερα στον ορισμό και την, σε βάθος, ανάλυση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης (Κάλφας, 2007).

Τελικά, ως αναερόβια χώνευση ορίζεται η βιοχημική διεργασία κατά την οποία σύνθετα οργανικά στοιχεία αποσυντίθεται, απουσία οξυγόνου, με τη συνδυασμένη δράση διαφόρων τύπων αναερόβιων μικροοργανισμών. Περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό μικροβιακών πληθυσμών οι οποίοι συνδέονται μέσω των διαφόρων υποστρωμάτων και ιδιαίτερων προϊόντων τους. Η συνολική διεργασία περιλαμβάνει άμεσες και έμμεσες συμβιωτικές σχέσεις μεταξύ διαφορετικών ομάδων μικροοργανισμών. Αναλυτικότερα οι ομάδες αυτές και οι ρόλοι τους θα αναλυθούν στα υποκεφάλαια που ακολουθούν. Οι μικροοργανισμοί αυτοί ως τελικό στάδιο έχουν την παραγωγή βιοαερίου με κύρια συστατικά το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα. Επίσης, παράγεται υγρό υπόλειμμα που, μαζί με τις πιθανές μετέπειτα χρήσεις του βιοαερίου, θα αναφερθεί πως αξιοποιούνται κάνοντας ακόμη πιο πλήρη τον κύκλο της κυκλικής οικονομίας. Σημειώνεται πως το ενδιαφέρον για τη διεργασία αυτή αυξήθηκε σημαντικά όταν έγινε φανερό πως είναι η πιο συμφέρουσα οικονομικά βιολογική μέθοδος επεξεργασίας διαφόρων οργανικών αποβλήτων (αστικών, βιομηχανικών, ζωικών, φυτικών) αφενός λόγω της υψηλής ανάκτησης ενέργειας που λαμβάνει χώρα με την παραγωγή του βιοαερίου και αφετέρου λόγω των περιορισμένων περιβαλλοντικών επιπτώσεων κατά τη λειτουργία της. Όσον αφορά τα αστικά και οικιακά στερεά απορρίμματα, έρευνες δείχνουν πως σχεδόν το 80-90% του όγκου τους είναι υλικά με βιολογικό χαρακτήρα (βιομάζα). Έτσι, τα καθιστά πολύ ενδιαφέροντα για την ανάπτυξη τεχνολογιών αναερόβιας χώνευσης (Μαθιουδάκης, 2016).

2.2 Τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση διακρίνεται σε τέσσερα κύρια στάδια: την υδρόλυση, την οξεογένεση, την οξικογένεση και την μεθανογένεση. Οι συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων ομάδων μικροοργανισμών είναι απαραίτητες σε αυτά τα στάδια. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται τα στάδια αυτά τα οποία αναλύονται στις επόμενες υποπαραγράφους (Κάλφας, 2007).

Στάδια αναερόβιας χώνευσης (ΑΧ)



Σχήμα 2.2 Στάδια αναερόβιας χώνευσης

2.2.1 Υδρόλυση

Το πρώτο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης είναι η υδρόλυση. Στο στάδιο αυτό, αδιάλυτες και πολύπλοκες πολυμερικές ενώσεις όπως οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες και τα λιπίδια διασπώνται από εξωκυτταρικά ένζυμα σε απλούστερα μονομερή μικρομόρια όπως μονοσακχαρίτες, αμινοξέα και λιπαρά οξέα ώστε να εισχωρήσουν διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης μέσα στο κύτταρο.

2.2.2 Οξεογένεση

Η οξεογένεση αποτελεί το δεύτερο στάδιο της διεργασίας. Κατά το στάδιο αυτό οι σχετικά απλές και διαλυτές ενώσεις που προκύπτουν από το στάδιο της υδρόλυσης ζυμώνονται ή οξειδώνονται αναερόβια. Ως αποτέλεσμα, παράγονται διοξείδιο του άνθρακα, αέριο υδρογόνο, αλκοόλες, οργανικά οξέα, και ορισμένες οργανικές ενώσεις του θείου και του αζώτου. Από τις δράσεις του σταδίου αυτού προκύπτουν και νέα βακτηριακά κύτταρα. Από τις παραπάνω ουσίες ορισμένες όπως το οξικό οξύ, η μεθανόλη, η μεθυλαμίνη και το μυρμηκικό οξύ αποτελούν υπόστρωμα για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς του τελευταίου σταδίου. Όμως, κάποια πτητικά λιπαρά οξέα, όπως το προπιονικό και το βουτυρικό οξύ, καθώς και η αιθανόλη πρέπει πρώτα να αποδομηθούν από τα ζυμωτικά βακτήρια σε οξικό οξύ ώστε να μπορέσουν να αξιοποιηθούν από τα μεθανοβακτήρια. Το οξικό οξύ, όπως αναφέρεται παρακάτω, είναι το οργανικό οξύ που χρησιμοποιούν οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί για την παραγωγή του βιοαερίου.

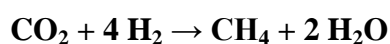
2.2.3 Οξικογένεση

Κατά το τρίτο στάδιο, αυτό της οξικογένεσης, τα πτητικά λιπαρά οξέα και τα άλλα προϊόντα της οξεογένεσης, όπως οι αλκοόλες, καταβολίζονται σε οξικό οξύ ενώ παράλληλα παράγεται υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Το υδρογόνο που παράγεται συσσωρεύεται και αυξάνεται η μερική του πίεση σημαντικά. Αυτή η αύξηση έχει ως αποτέλεσμα την παύση της δραστηριότητας των οξικογόνων βακτηρίων και τον τερματισμό της παραγωγής οξικού οξέος. Τα οξικογόνα βακτήρια μπορούν να επιβιώσουν μόνο σε χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου άρα πρέπει με κάποιο τρόπο να απομακρυνθεί το υδρογόνο που τα ίδια παράγουν. Πράγματι, τα μεθανογόνα βακτήρια του επόμενου σταδίου καταναλώνουν την περίσσεια αυτή υδρογόνου για την παραγωγή του μεθανίου και επομένως η συγκέντρωση και άρα και η μερική πίεση του υδρογόνου εντέλει παραμένει σε φυσιολογικά επίπεδα. Δηλαδή, τα οξικογόνα και τα μεθανογόνα βακτήρια συμβιώνουν αφού τα απόβλητα του μεταβολισμού των πρώτων αποτελούν κατάλληλο υπόστρωμα για τη δράση των δεύτερων. Παρατηρείται, δηλαδή, πως και η ίδια η αναερόβια χώνευση αποτελείται από μια κοινωνία μικροοργανισμών που για να μπορεί να λειτουργεί και να ευημερεί πρέπει, και όντως, αναπτύσσει το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας. Μια κοινωνία όπου μια ομάδα (τα μεθανοβακτήρια) αξιοποιεί ως χρήσιμες πρώτες ύλες τα δίχως χρηστική αξία απόβλητα μιας άλλης ομάδας (των οξικογόνων βακτηρίων). Ένα τόσο σημαντικό βήμα που μια κοινωνία μικροοργανισμών έχει καταφέρει αλλά η ανθρωπότητα δυσκολεύεται ακόμα να καθιερώσει.

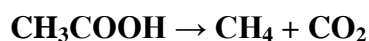
2.2.4 Μεθανογένεση

Το τελικό στάδιο της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης είναι η μεθανογένεση. Είναι το στάδιο όπου τα μεθανογόνα βακτήρια παράγουν μεθάνιο με δύο διαφορετικούς τρόπους.

Κατά τον πρώτο τρόπο, τα μεθανογόνα βακτήρια χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως υπόστρωμα και μαζί με το διαθέσιμο διοξείδιο του άνθρακα παράγουν μεθάνιο σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



Κατά τον δεύτερο τρόπο, οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί καταναλώνουν το οξικό οξύ και μέσα από την αποκαρβοξυλίωσή του παράγουν μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Η δράση αυτή αποτυπώνεται στην παρακάτω χημική εξίσωση:

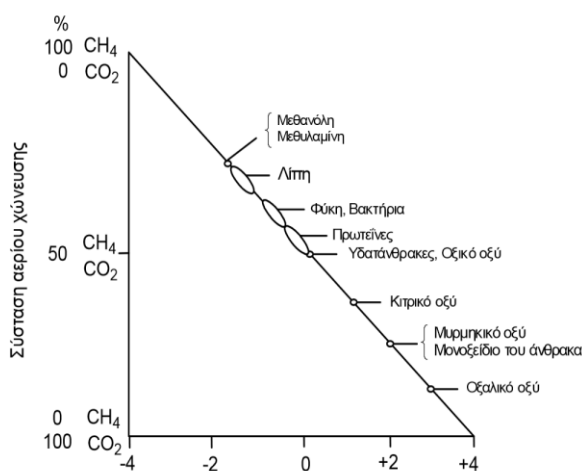


Δευτερευόντως, ενώσεις όπως το μυρμηκικό οξύ, η μεθανόλη και η μεθυλαμίνη αποτελούν επίσης υπόστρωμα για την παραγωγή του βιοαερίου, σε πολύ μικρότερο, όμως, ποσοστό. Τα διάφορα οξέα, αλκοόλες και οργανικές ενώσεις του αζώτου που δεν αποικοδομούνται από τα μεθανογόνα βακτήρια συσσωρεύονται στο υπερκείμενο υγρό της χωνεμένης ίλως.

2.3 Τα προϊόντα της αναερόβιας χώνευσης

2.3.1 Παραγωγή βιοαερίου

Το κύριο προϊόν της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης είναι το βιοαέριο. Η ποσότητα και η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου εξαρτάται από το προς χώνευση απόβλητο και η ποσοστιαία σύσταση του σε μεθάνιο εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα στο απόβλητο αυτό. Φυσικά, στο βιοαέριο που παράγεται επιθυμείται να υπάρχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ποσοστό μεθανίου που αντιστοιχεί στη λιγότερο οξειδωμένη κατάσταση του άνθρακα (-4) και μπορεί να προσφέρει πολλή ενέργεια και συνακόλουθα όσο λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα που αντιστοιχεί στη μέγιστη οξειδωμένη κατάσταση του άνθρακα (+4) και δεν προσφέρει κάποιο ενεργειακό όφελος. Όπως φαίνεται και από το επόμενο διάγραμμα η μεθανόλη και τα λιπίδια μετατρέπονται σε περισσότερο μεθάνιο από ότι διοξείδιο του άνθρακα ενώ οι υδατάνθρακες σε ίσες ποσότητες μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα. Από την άλλη μεριά, το μεθανικό και το οξαλικό οξύ δίνουν μεγαλύτερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα από ότι μεθάνιο, ενώ από την υδρόλυση της ουρίας δεν παράγεται καθόλου μεθάνιο.



Σχήμα 2.3.1 Σύσταση βιοαερίου ανάλογα με την οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα

Γενικά, μια τυπική χημική σύσταση του βιοαερίου που παράγεται από την αναερόβια χώνευση δίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

Συστατικό	Χημικός Τύπος	Περιεκτικότητα (% κ.ο.)
Μεθάνιο	CH ₄	55-70
Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	30-45
Άζωτο	N ₂	0-5
Οξυγόνο	O ₂	<1
Υδρογονάνθρακες	C _n H _{2n+2}	<1
Υδρόθειο	H ₂ S	0-0,5
Αμμωνία	NH ₃	0-0,05
Υδρατμοί	H ₂ O	1-5

Πίνακας 2.3.1 Τυπική σύσταση βιοαερίου

2.3.1.1 Αξιοποίηση Βιοαερίου

Η θερμιδική αξία του βιοαερίου είναι περίπου 6 kWh/m³. Ένας πολύ απλός τρόπος χρήσης του βιοαερίου είναι η καύση του για την παραγωγή ζεστού νερού ή γενικότερα ελεύθερης θερμότητας. Άλλος τρόπος χρήσης του βιοαερίου είναι να καεί σε μια μηχανή και ο παραγόμενος ατμός να κινήσει είτε μια γεννήτρια για να παραχθεί ηλεκτρικό ρεύμα είτε έναν κινητήρα για να τεθεί σε λειτουργία μια αντλία ή κάποιο άλλο μηχανικό μέρος μιας διάταξης. Η αποδοτικότητα της καύσης του ανέρχεται στο 55% σε κλιβάνους και 24% σε μηχανές και προκειμένου να συμφέρει η χρήση βιοαερίου ως καύση μηχανών, πρέπει να υπάρχει μια παραγωγή της τάξεως των 10 κυβικών μέτρων τη μέρα. Γενικότερα, όταν το βιοαέριο δεν έχει καθαριστεί, δεν εμφανίζει ικανοποιητική απόδοση κατά την καύση του στις διάφορες μηχανές. Από την άλλη μεριά, όταν το βιοαέριο περάσει από τη διαδικασία του καθαρισμού από τις ανεπιθύμητες προσμίξεις, ουσιαστικά αποτελεί φυσικό αέριο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλες τις εφαρμογές και μηχανισμούς που χρησιμοποιούν φυσικό αέριο για τη λειτουργία τους όπως αυτοκίνητα και συστήματα οικιακής θέρμανσης (Σιούλας, 2010).

2.3.1.2 Καθαρισμός του βιοαερίου

Όπως αναφέρθηκε, το βιοαέριο, που αποτελεί το προϊόν της αναερόβιας χώνευσης είναι πολύ πιο χρήσιμο εφόσον καθαρισθεί. Αυτό μπορεί να γίνει με σχετικά απλό τρόπο. Ο καθαρισμός του βιοαερίου συνίσταται ουσιαστικά στο να απαλλαχθεί από ότι δεν είναι μεθάνιο. Το πιο σημαντικό είναι πως κατά τον καθαρισμό αυτό, απαλλάσσεται από το υδρόθειο το οποίο είναι υπεύθυνο για την άσχημη οσμή, την τοξικότητα και τον διαβρωτικό χαρακτήρα του βιοαερίου. Επίσης, απομακρύνονται διάφορα περιττά στοιχεία, όπως κατάλοιπα διοξειδίου του άνθρακα. Γενικότερα, το αέριο που προκύπτει μετά τον καθαρισμό έχει πλέον σταθερά χαρακτηριστικά. Οι πιο

συνηθισμένοι τρόποι καθαρισμού του βιοαερίου όπως αυτές εμφανίζονται στη βιβλιογραφία είναι οι εξής:

α) καθαρισμός του υδρόθειου με σίδηρο ή οξείδιο σιδήρου όπου γίνεται διέλευση του βιοαερίου πάνω από ρινίσματα σιδήρου, τα οποία δεσμεύουν το υδρόθειο.

β) καθαρισμός του διοξειδίου του άνθρακα και του υδρόθειου με ανατάραξη του βιοαερίου μέσα στο νερό. Εδώ ουσιαστικά το νερό διαλύει τα ανεπιθύμητα αέρια σε αναλογίες καλά καθορισμένες, σε συνάρτηση με την πίεση και τη θερμοκρασία. Υπάρχουν καθαριστήρες όπου το βιοαέριο αναταράσσεται μέσα στο νερό και βγαίνει πρακτικά καθαρό. Βέβαια, ένα μέρος του μεθανίου διαλύεται και αυτό μέσα στο νερό. Σημειώνεται πως όσο η θερμοκρασία είναι χαμηλή και η πίεση υψηλή, τόσο η διάλυση των διαφόρων αερίων μέσα στο νερό είναι μεγαλύτερη. Σημαντικό είναι πως το νερό μπορεί εύκολα να καθαριστεί με ένα απλό πέρασμα αέρα και να ξαναχρησιμοποιηθεί για καινούργια διαδικασία καθαρισμού. Αυτός ο τρόπος καθαρισμού του βιοαερίου είναι ο πιο απλός και προσιτός.

γ) Ένας σχετικά δαπανηρός τρόπος καθαρισμού που δεν προτιμάται συχνά είναι ο καθαρισμός του βιοαερίου από το διοξείδιο του άνθρακα με χρήση ασβέστη. Εκτός από δαπανηρός, ο τρόπος αυτός είναι και επικίνδυνος λόγω του εύφλεκτου χαρακτήρα του ασβέστη.

Παραθέτοντας και τον καθαρισμό του βιοαερίου η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης παρουσιάζει ήδη μεγάλο βαθμό ολοκληρωμένης διαχείρισης και αξιοποίησης αποβλήτων. Αυτό που μένει είναι η αξιοποίηση και του υπερκείμενου χωνευτικού υγρού που προκύπτει από την αναερόβια χώνευση. Αυτή παρουσιάζεται επιγραμματικά στην επόμενη υποπαράγραφο (Ζαφείρης, 2017).

2.3.2 Αξιοποίηση του υπολείμματος της αναερόβιας χώνευσης

Εκτός από την παραγωγή του βιοαερίου, από τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης προκύπτει και η εκροή του χωνεμένου υπολείμματος. Αυτό αποτελεί ουσιαστικά το απόβλητο των αποβλήτων. Σε αυτό το υπόλειμμα έχει μειωθεί σημαντικά το οργανικό φορτίο. Παρόλα αυτά, όπως αναφέρθηκε και στο πρώτο κεφάλαιο, είναι απαραίτητο να εντοπίζεται η χρηστική αξία παντού και να μη βιάζεται να χαρακτηριστεί αυστηρά κάτι ως απλό απόβλητο που πρέπει απλώς να απορριφθεί σε κάποιο σημείο της γης. Το υπόλειμμα της αναερόβιας χώνευσης δε θα μπορούσε να αποτελεί εξαίρεση. Πράγματι, τα απόβλητα των αποβλήτων έχουν κι αυτά μεγάλη χρηστική αξία. Συγκεκριμένα, το χωνεμένο υπόλειμμα μπορεί να αποτελέσει ένα πολύτιμο βελτιωτικό εδάφους, πλούσιο σε άζωτο, φώσφορο, κάλιο και θρεπτικούς μικροοργανισμούς, το οποίο μπορεί να εφαρμοστεί στα εδάφη με τον συνηθισμένο εξοπλισμό εφαρμογής της υγρής κοπριάς. Μάλιστα, η αποδοτικότητα λίπανσης του υπολείμματος της αναερόβιας χώνευσης είναι καλύτερη σε σχέση με την ακατέργαστη ζωική στερεή κοπριά χάρη στην καλύτερη αναλογία άνθρακα/αζώτου, την ομοιογένεια και τις σημαντικά μειωμένες οσμές. Έτσι, μπορούν να αντικατασταθούν σταδιακά και τα χημικά λιπάσματα τα οποία είναι πιο βλαβερά για τα εδάφη και τον υδροφόρο ορίζοντα. Επίσης, θα μειωθεί δραστικά η εισαγωγή λιπασμάτων αποκτώντας, έτσι, οι γεωργοί σημαντικό οικονομικό όφελος. Ειδικά στην Ελλάδα που είναι μια χώρα με έντονο γεωργικό χαρακτήρα η μείωση της εισαγωγής λιπασμάτων θα μειώσει σημαντικά το κόστος της γεωργικής παραγωγής και επακόλουθα θα βοηθήσει σημαντικά την ελληνική οικονομία γενικότερα. Φυσικά, για να καταστεί κατάλληλο ως εδαφοβελτιωτικό, το χωνεμένο υπόλειμμα ίσως πρέπει, ανάλογα το είδος του αρχικού υποστρώματος που χωνεύεται αναερόβια, να υποστεί κάποια επεξεργασία. Η αποστείρωση υπό πίεση ή η παστερίωση είναι

πιθανές επεξεργασίες. Βέβαια, εάν η θερμοκρασία της αναερόβιας χώνευσης είναι υψηλή, δηλαδή είναι θερμοφίλη χώνευση, κατά την οποία επικρατεί θερμοκρασία κοντά στους 55°C, η “απολύμανση” του υπολείμματος επιτυγχάνεται κατά τη διάρκεια της διεργασίας και δε χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία (Σιούλας, 2010).

Ανακεφαλαιώνοντας, με την αξιοποίηση του βιοαερίου, που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο της παρούσας εργασίας, και την αξιοποίηση του χωνεμένου υπολείμματος, που αναφέρθηκε σε αυτή, επιτυγχάνεται ένας κύκλος ζωής πολύ μεγαλύτερος από ότι εάν απλά εναποθέτονταν για ταφή τα όποια πιθανά υποστρώματα της αναερόβιας χώνευσης, όπως τα υπολείμματα τροφών που αξιοποιούνται για τους λόγους της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Το μεθάνιο χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας, με το διοξείδιο του άνθρακα να απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα όπου αξιοποιείται από τη φύση όπως από τα φυτά που το έχουν ανάγκη για τη φωτοσύνθεσή τους. Μερικές ενώσεις του άνθρακα παραμένουν στο χωνεμένο υπόλειμμα, βελτιώνοντας έτσι την περιεκτικότητα των εδαφών σε άνθρακα αφού αυτό αξιοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό. Παρατηρείται, δηλαδή, ένας κλειστός κύκλος άνθρακα και θρεπτικών συστατικών. Φυσικά, ο κύκλος ζωής των αρχικών αποβλήτων, των επιμέρους στοιχείων αλλά και όλων των υλικών που συμμετέχουν στη διεργασία δε σταματούν εδώ. Με τη σειρά τους οι μονάδες παραγωγής ενέργειας που χρησιμοποιούν το παραγόμενο βιοαέριο καθώς και οι γεωργικές μονάδες που χρησιμοποιούν το χωνεμένο υπόλειμμα ως εδαφοβελτιωτικό, έχουν πληθώρα επιλογών αξιοποίησης των δικών τους παραπροϊόντων που προκύπτουν διευρύνοντας ακόμα περισσότερο και σχεδόν επ' άπειρον τον κύκλο ζωής όλων των υλών προσεγγίζοντας σε πολύ μεγάλο βαθμό τον τέλειο, ολοκληρωμένο και κλειστό κύκλο της κυκλικής οικονομίας (Σιούλας, 2010).

2.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης

Ένα ερώτημα που εύλογα προκύπτει όταν αναλύεται μια διεργασία είναι το αν τελικά αξίζει να προτιμηθεί, να καθιερωθεί αλλά και να επεκταθεί. Όσον αφορά την αναερόβια χώνευση ως διεργασία επεξεργασίας αποβλήτων έχουν ήδη, με την ανάλυση της, δοθεί αρκετοί λόγοι να απαντηθεί θετικά η ερώτηση αυτή. Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται συγκεντρωτικά και επιγραμματικά τα βασικά πλεονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης. Αυτά είναι τα ακόλουθα (Φουσεκής, 2013):

α) Απαιτεί μικρή δαπάνη ενέργειας για την επεξεργασία των αποβλήτων. Ένα παράδειγμα είναι ότι χρησιμοποιεί το άμεσα διαθέσιμο διοξείδιο του άνθρακα και δε χρειάζεται οξυγόνο που αποτελεί ένα επιπλέον, και πολλές φορές σημαντικό, κόστος στην επεξεργασία των αποβλήτων με άλλες μεθόδους.

β) Το τελικό και βασικό προϊόν της διεργασίας είναι το βιοαέριο που έχει υψηλή θερμιδική αξία, περίπου 9.000 kcal/m³, το οποίο μπορεί να καθαριστεί, όπως αναφέρθηκε, από τις ανεπιθύμητες προσμίξεις ή να καεί ως έχει σε καυστήρες παράγοντας θερμότητα και ηλεκτρική ενέργεια τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τις ενεργειακές απαιτήσεις της ίδιας της διεργασίας και έτσι να ολοκληρώσει ενεργειακά ως ένα βαθμό τη διεργασία και να μειώσει το κόστος επένδυσης και τα λειτουργικά έξοδα της εγκατάστασης. Υπολογίζεται πως η μονάδα χρειάζεται το 30-50 % της ενεργειακής παραγωγής. Φυσικά, το υπόλοιπο του παραγόμενου βιοαερίου μπορεί να πωληθεί στην αγορά ενέργειας.

γ) Είναι δυνατόν, από το υπόλειμμα της διεργασίας να παραχθεί υψηλής ποιότητας κομπόστ, κατάλληλο για τη λίπανση των γεωργικών εδαφών.

δ) Η δραστηριότητα των αναερόβιων μικροοργανισμών διατηρείται ακόμα και αν το σύστημα δεν τροφοδοτείται για αρκετό χρονικό διάστημα. Αυτό είναι πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό διότι δεν αστοχεί ολόκληρο το σύστημα εάν για κάποιο λόγο επιθυμείται να σταματήσει η τροφοδοσία του ή εάν λόγω κάποιας εμπλοκής το σύστημα έχει παύσει να τροφοδοτείται.

ε) Οι απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά που χρειάζονται για την ανάπτυξη της κατάλληλης μικροβιακής καλλιέργειας είναι αρκετά μειωμένες σε σχέση με άλλες διεργασίες, όπως η αερόβια χώνευση.

στ) Επιτυγχάνεται υψηλή απομάκρυνση οργανικού φορτίου.

ζ) Είναι κατάλληλη για την επεξεργασία αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου και για ισχυρά αγροτοβιομηχανικά απόβλητα.

η) Η λάσπη που προκύπτει είναι σταθεροποιημένη και 3-20 φορές μικρότερη από τις αερόβιες διεργασίες. Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας της αποδόμησης του υποστρώματος βρίσκεται στο τελικό προϊόν, το βιοαέριο.

θ) Ο όγκος της περίσσειας ιλύος που παράγεται είναι γενικά χαμηλότερη σε σύγκριση με αυτόν που προκύπτει από τις αερόβιες διεργασίες.

Από την άλλη μεριά η αναερόβια χώνευση έχει και κάποια μειονεκτήματα τα οποία είναι τα εξής:

α) Είναι πιο αργή διεργασία από τις αερόβιες επεξεργασίες. Ειδικά η εκκίνηση και συγκεκριμένα ο εγκλιματισμός της μικροβιακής καλλιέργειας απαιτεί μεγάλη χρονική διάρκεια. Αν δεν είναι από πριν εγκλιματισμένη η μικροβιακή καλλιέργεια μπορεί το διάστημα εκκίνησης να φτάσει τις 8-12 εβδομάδες ή πιο αυστηρά η μικροβιακή καλλιέργεια θα πρέπει να έχει τροφοδοτηθεί με το προς επεξεργασία υπόστρωμα για χρόνο ίσο ή μεγαλύτερο με δώδεκα χρόνους παραμονής. Αυτό αντιμετωπίζεται, κάποιες φορές, με τη λειτουργία μικρών μονάδων αναερόβιας επεξεργασίας των διαθέσιμων αποβλήτων ώστε να υπάρχει ενεργή προσαρμοσμένη λάσπη για την εκκίνηση άλλων νέων χωνευτήρων. Επίσης, σε αυτή τη διαδικασία η χρήση υψηλής ποιότητας αρχική λάσπη, όπως είναι η ιλύς με βιοκροκίδες, μπορεί να επιταχύνει τους ρυθμούς.

β) Εμφανίζει σχετικά μεγάλη ευαισθησία σε μεγάλο εύρος τοξικών ενώσεων.

γ) Απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία του υπολείμματος της διεργασίας προκειμένου αυτή να αξιοποιηθεί.

3. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

3.1 pH

Η ρύθμιση του pH παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση των αναερόβιων διεργασιών. Τα περισσότερα μεθανογόνα βακτήρια αναπτύσσονται στην περιοχή pH 5,5-8,5 με βέλτιστο εύρος pH 7-8. Ειδικότερα για τη μεσόφιλη αναερόβια χώνευση, η οποία επιλέγεται για την παρούσα διπλωματική εργασία και η οποία αναλύεται στην επόμενη παράγραφο, το βέλτιστο εύρος pH είναι 6,5-8. Όταν σημειώνονται αποκλίσεις από την περιοχή βέλτιστου pH παρατηρείται υπερβολική παραγωγή και συσσώρευση όξινων ή βασικών προϊόντων, κυρίως λιπαρά οξέα και αμμωνία αντίστοιχα. Τα μεθανογόνα βακτήρια είναι πιο ευαίσθητα στις απότομες αλλαγές του pH σε αντίθεση με τα οξεογόνα βακτήρια που είναι πιο ανθεκτικά και επηρεάζονται λιγότερο από τις μεταβολές αυτές. Έτσι, ενώ η δραστηριότητα των μεθανογόνων βακτηρίων παρεμποδίζεται, τα οξεογόνα βακτήρια συνεχίζουν την παραγωγή λιπαρών οξέων και αυτό επιδεινώνει ακόμη περισσότερο τις συνθήκες της αναερόβιας χώνευσης μειώνοντας εκ νέου το pH αφού τα λιπαρά οξέα που παράγονται δεν καταναλώνονται. Να σημειωθεί πως ειδικά στη μεσόφιλη αναερόβια χώνευση, που όπως θα εξηγηθεί στην επόμενη παράγραφο προτιμάται, η διεργασία παρεμποδίζεται σημαντικά σε περιοχές pH μικρότερες του 6 και μεγαλύτερες του 8,3. Παρόλα αυτά, σε διάφορα συστήματα έχει παρατηρηθεί μεθανογένεση και σε όξινο αλλά και αλκαλικό περιβάλλον σε τιμές pH ακόμη και κοντά στο 5 και πάνω από 8 αντίστοιχα. Γενικότερα, εφόσον είναι γνωστές οι τιμές του pH στις οποίες το εκάστοτε σύστημα είναι παραγωγικό, όταν παρατηρούνται μεγάλες μεταβολές στις τιμές αυτές, αυτό αποτελεί μια ένδειξη πως κάτι παρεμποδίζει την ομαλή διεργασία και δεν ολοκληρώνεται σωστά η αναερόβια χώνευση. Βέβαια, η πρώτη ένδειξη για μη ομαλή διεξαγωγή της διεργασίας είναι η μείωση της παραγωγικότητας του βιοαερίου, η οποία αναλύεται σε ξεχωριστή ενότητα.

Είναι πολύ σημαντικό, λοιπόν, να μπορεί να ρυθμίζεται και να παραμένει σχετικά σταθερή η τιμή του pH μέσα στους αναερόβιους χωνευτές. Αυτό συμβαίνει, και το σύστημα αυτορυθμίζεται μέσω του μηχανισμού ανάσχεσης των διττανθρακικών αλάτων. Σε περίπτωση, δηλαδή, που για κάποιο λόγο προκύψει μεγάλη συσσώρευση οξέων ή βάσεων μέσα στον χωνευτή, με το μηχανισμό αυτό, οι μεταβολές του pH θα αναιρεθούν διατηρώντας έτσι σχετικά σταθερή την τιμή του στον χωνευτή. Παρόλα αυτά, εάν η συσσώρευση αυτή γίνει πολύ μεγάλη, χάνεται η ικανότητα ανάσχεσης του συστήματος μέσω του μηχανισμού αυτού, και η τιμή του pH μεταβάλλεται απότομα, λειτουργώντας παρεμποδιστικά για τη διεργασία.

3.2 Θερμοκρασία

Ένας ακόμη βασικός παράγοντας που επηρεάζει την αναερόβια χώνευση είναι η θερμοκρασία. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην παραγωγή του βιοαερίου, από αναερόβια χώνευση οργανικού υλικού, καθώς και η βέλτιστη θερμοκρασία αναερόβιων χωνευτήρων έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές. Οι έρευνες συμφωνούν πως ο ρυθμός παραγωγής του βιοαερίου αυξάνει σημαντικά με τη

θερμοκρασία παρατηρώντας, για παράδειγμα, πως η παραγωγή μεθανίου στους 60°C είναι 25% μεγαλύτερη από ότι στους 25°C . Παρόλα αυτά, υπάρχουν αντικρουόμενες απόψεις όσον αφορά γενικότερα τη σχέση των ρυθμών ανάπτυξης των μικροοργανισμών σε αναερόβιους χωνευτήρες με τη θερμοκρασία. Αυτό πιθανώς οφείλεται στα διαφορετικά είδη μικροοργανισμών που αναπτύσσονται σε κάθε χωνευτήρα ανάλογα το είδος του αλλά και στα διαφορετικά χαρακτηριστικά του κάθε υποστρώματος που τροφοδοτείται κάθε φορά. Κοινή αποδοχή είναι πάντως πως γενικά οι ρυθμοί των αντιδράσεων αυξάνονται με τη θερμοκρασία μέχρι τους 60°C . Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, άνω των 70°C , οι ρυθμοί των μικροοργανισμών, και ιδιαίτερα των πιο ευαίσθητων μεθανογόνων μικροοργανισμών, μειώνονται παρόλο που σε υψηλές θερμοκρασίες είναι διαθέσιμο μεγαλύτερο εύρος υποστρωμάτων για μετατροπή σε μεθάνιο. Σε ακόμη μεγαλύτερες θερμοκρασίες, όχι μόνο δεν αυξάνεται ο ρυθμός της αναερόβιας χώνευσης, αλλά είναι επικίνδυνο να αλλάξει η δομή των κυττάρων, καθιστώντας τα κύτταρα ανενεργά, παρεμποδίζοντας όλη τη διεργασία.

Επίσης, οι ερευνητές συμφωνούν, πως ανάλογα τις θερμοκρασιακές περιοχές όπου η ανάπτυξη των μικροοργανισμών γίνεται η βέλτιστη, διακρίνονται τρεις κατηγορίες μικροοργανισμών άρα και τρεις κατηγορίες αναερόβιας χώνευσης. Αρχικά, ορίζεται η ψυχρόφιλη διεργασία που κυμαίνεται σε θερμοκρασίες κάτω των 20°C . Η δεύτερη κατηγορία αναφέρεται ως μεσόφιλη και κυμαίνεται από τους 20°C έως τους 45°C με βέλτιστη θερμοκρασία τους 35°C. Τέλος, η τρίτη κατηγορία είναι η λεγόμενη θερμόφιλη όπου κυμαίνεται σε θερμοκρασίες άνω των 45°C με βέλτιστη θερμοκρασία τους 55°C. Ανάμεσα στις δύο τελευταίες περιοχές βέλτιστης ανάπτυξης παρατηρείται μείωση του ρυθμού ανάπτυξης το οποίο πιθανώς οφείλεται στην έλλειψη προσαρμογής στις συνθήκες αυτές.

Η θερμοκρασιακή περιοχή που προτιμάται στην πλειοψηφία των εφαρμογών είναι η μεσόφιλη και ειδικότερα οι 35°C . Η μεσόφιλη αναερόβια χώνευση υπερτερεί σε όλα της ψυχρόφιλης. Από την άλλη μεριά, ενώ φαινομενικά η θερμόφιλη διεργασία υπερτερεί της μεσόφιλης, εντέλει τα μειονεκτήματά της είναι καθοριστικά ώστε να απορρίπτεται στις περισσότερες περιπτώσεις. Πιο συγκεκριμένα, στη θερμόφιλη περιοχή παρατηρείται μεγαλύτερος ρυθμός παραγωγής μεθανίου, αυξημένοι ρυθμοί αντιδράσεων άρα και μεγαλύτερο ποσοστό αποδόμησης των οργανικών στερεών, καλύτερος διαχωρισμός της υγρής από τη στερεή φάση και καταστροφή πολλών παθογόνων μικροοργανισμών. Παρόλα αυτά, το κόστος των ενεργειακών απαιτήσεων είναι πολύ υψηλό και σε συνδυασμό με τη μεγαλύτερη ευαισθησία σε τοξικές ενώσεις αλλά και τη σημαντικά μειωμένη ευστάθεια των συστημάτων σε αυτές τις θερμοκρασιακές περιοχές καθιστούν οικονομικά και λειτουργικά ασύμφορη τη θερμόφιλη αναερόβια χώνευση και προτιμητέα τη μεσόφιλη.

3.3 Υδραυλικός χρόνος παραμονής

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ή HRT (Hydraulic Retention Time) αποτελεί βασικό παράγοντα που επηρεάζει τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης και μια από τις σημαντικότερες λειτουργικές παραμέτρους για τη διαστασιολόγηση του αναερόβιου χωνευτή. Ο HRT αποτελεί, ουσιαστικά, το μέσο χρονικό διάστημα όπου το προς χώνευση υπόστρωμα παραμένει μέσα στον χωνευτή. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής υπολογίζεται από τον όγκο του αναερόβιου χωνευτή διαιρεμένο με την ογκομετρική ροή του υποστρώματος, δηλαδή τον όγκο του υποστρώματος που τροφοδοτείται στον χωνευτή ανά μονάδα χρόνου. Η σχέση είναι η εξής:

$$\text{HRT} = V_r/Q$$

όπου, V_r : ο όγκος του αναερόβιου χωνευτή (m^3)

Q : ογκομετρική ροή του υποστρώματος (m^3/d)

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος έτσι ώστε τα διάφορα βακτήρια, προτού εξέλθουν από τον αντιδραστήρα, να έχουν προλάβει να μεταβολίσουν το υπόστρωμα μειώνοντας και μετατρέποντας επαρκώς το οργανικό φορτίο σε βιοαέριο. Διαφορετικά, θα παρατηρηθεί το φαινόμενο της έκπλυσης του αντιδραστήρα κατά την οποία η ποσότητα των βακτηρίων που απομακρύνονται από τον χωνευτή θα είναι μεγαλύτερη από την ποσότητα των βακτηρίων που αναπαράγονται αδειάζοντας σταδιακά τον αντιδραστήρα από τα αναερόβια βακτήρια. Από την άλλη μεριά, εάν αυξηθεί αρκετά ο HRT τότε παρατηρείται μείωση της παραγωγικότητας του βιοαερίου αφού από ένα σημείο και μετά η παραμονή του αποβλήτου στο χωνευτή περισσότερο παρεμποδίζει παρά αποτελεί υπόστρωμα για τους αναερόβιους μικροοργανισμούς. Έτσι, κατά το σχεδιασμό της διεργασίας, ανάλογα με το σύστημα και τους επιδιωκόμενους στόχους, ο χημικός μηχανικός θα πρέπει να μελετήσει και να καταλήξει σε έναν βέλτιστο χρόνο παραμονής που θα είναι μεγαλύτερος από τον χρόνο έκπλυσης αλλά μικρότερος από τους χρόνους όπου σημειώνεται σημαντική μείωση της παραγωγικότητας του βιοαερίου.

3.4 Θρεπτικά συστατικά

Κατά την αναερόβια χώνευση, η αναλογία άνθρακα, αζώτου, φωσφόρου και θείου (C:N:P:S) πρέπει να είναι 600:15:5:1. Εκτός βέβαια από τα μακροθρεπτικά συστατικά απαραίτητα είναι και η περιεκτικότητα σε ορισμένα ιχνοστοιχεία όπως το μαγνήσιο, το νάτριο, ο σίδηρος, το νικέλιο, το ασβέστιο, το βάριο, το μολυβδαίνιο, το βολφράμιο, το σελήνιο και το κοβάλτιο. Αρκετές φορές, το υπόστρωμα έχει τέτοια σύνθεση που παρέχει όλα τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά και δεν απαιτείται επιπλέον προσθήκη.

3.5 Τοξικές ουσίες

Η παρουσία τοξικών ενώσεων και παρεμποδιστών μπορεί να επηρεάσει αρκετά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Αυτές μπορεί να μεταφερθούν στο σύστημα μαζί με την τροφοδοσία του υποστρώματος είτε να παραχθούν κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Μέχρι κάποιο όριο, οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί μπορούν να προσαρμοστούν στην παρουσία των ενώσεων αυτών χωρίς να επηρεάζεται η λειτουργία τους. Άλλες ενώσεις μέχρι κάποιο όριο όχι μόνο δεν παρεμποδίζουν αλλά λειτουργούν και ως θρεπτικά συστατικά. Τα όρια κατά τα οποία μια ουσία από ευεργετική, γίνεται τοξική για τη διεργασία εξαρτάται συνήθως από το προς χώνευση υπόστρωμα και τις συνθήκες που επικρατούν. Αναλυτικά οι τοξικές ενώσεις και οι παρεμποδιστές της διεργασίας παρουσιάζονται στις επόμενες υποπαραγράφους.

3.5.1 Αμμωνία

Οι διάφορες μορφές της αμμωνίας μπορούν να εισαχθούν στον αναερόβιο χωνευτή είτε κατά την τροφοδοσία είτε να παραχθούν κατά τη διάρκεια της αναερόβιας αποικοδόμησης των αζωτούχων οργανικών ενώσεων, όπως τα αμινοξέα και οι πρωτεΐνες. Από τη μία, τα ιόντα αμμωνίου παρουσιάζουν θετικές επιδράσεις στην αναερόβια χώνευση. Καταρχάς, αποτελούν τη βασική θρεπτική ουσία από την οποία οι διάφοροι μικροοργανισμοί της διεργασίας προσλαμβάνουν το αναγκαίο άζωτο. Κατά δεύτερον, παρέχουν στον χωνευτή την απαραίτητη ρυθμιστική ικανότητα ώστε να μην υπάρχουν απότομες μεταβολές στο pH, παρεμποδίζοντας τη διεργασία.

Από την άλλη πλευρά, η μη ιοντισμένη μορφή της αμμωνίας είναι τοξική, ιδιαίτερα για τα μεθανογόνα βακτήρια. Το πόσο ισχυρή είναι η τοξικότητα της αμμωνίας εξαρτάται από τις τιμές του

pH που επικρατούν μέσα στο χωνευτή. Πιο συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται το pH αυξάνεται και η ποσότητα της ελεύθερης, μη ιοντισμένης αμμωνίας σε βάρος των ιόντων αμμωνίου ενώ με τη μείωση του pH συμβαίνει το αντίστροφο. Επομένως, σε μεγάλη αύξηση του pH η συγκέντρωση της μη ιοντισμένης αμμωνίας, άρα και η τοξικότητα της αυξάνουν επικίνδυνα. Για να λειτουργήσει παρεμποδιστικά η αμμωνία θα πρέπει να βρίσκεται σε συγκεντρώσεις άνω των 1500 mg/L. Όμως, εάν η μικροβιακή καλλιέργεια δεν έχει εγκλιματιστεί επαρκώς για τη διεργασία, η ανθεκτικότητα της στην αμμωνία μειώνεται δραστικά και μπορεί να παρεμποδιστεί η λειτουργία της ακόμα και σε συγκεντρώσεις αμμωνίας κοντά στα 50 mg/L.

3.5.2 Υδρόθειο

Οι μικροοργανισμοί στον αναερόβιο χωνευτή χρησιμοποιούν διαλυτά ιόντα υδροθείου για να προσλάβουν το θρεπτικό, για τη λειτουργία τους, διαλυτό θείο. Παρόλα αυτά, άνω μιας ορισμένης συγκέντρωσης τα ιόντα υδροθείου ή το διαλυτό αέριο υδρόθειο γίνονται τοξικά για τη διεργασία. Τα μεθανογόνα βακτήρια, που γενικά παρατηρείται πως είναι τα πιο ευαίσθητα σε οποιαδήποτε μεταβολή του περιβάλλοντος της διεργασίας, είναι και σε αυτή την περίπτωση τα πιο ευαίσθητα στην τοξικότητα του υδροθείου. Μάλιστα, τα μεθανογόνα βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο για την παραγωγή του βιοαερίου είναι ακόμα πιο ευαίσθητα στην τοξικότητα αυτή. Όμως, και οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί είναι αρκετά ευαίσθητοι στην παρουσία υδροθείου. Το υδρόθειο καθίσταται τοξικό σε συγκεντρώσεις 200 mg/L. Το υδρόθειο προκειμένου να επιδράσει ως τοξική ουσία πρέπει να εισέλθει στο κύτταρο μέσω της κυτταρικής μεμβράνης. Σε μικρές τιμές pH, η δομή των κυττάρων της βιομάζας είναι τέτοια που το υδρόθειο διαπερνά σχετικά εύκολα την κυτταρική μεμβράνη και καθίσταται τοξικό. Αντίθετα, σε υψηλότερες τιμές pH, το υδρόθειο δε μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών και έτσι δεν αποτελεί ισχυρό παράγοντα τοξικότητας.

Σημειώνεται πως το υδρόθειο σχηματίζεται στους αναερόβιους χωνευτήρες είτε από την αναγωγή του στοιχειακού θείου, είτε από την αναγωγή του θειικού οξέος. Επίσης, υδρόθειο προκύπτει και από την αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων, όπως θειούχα αμινοξέα και πρωτεΐνες.

3.5.3 Πτητικά λιπαρά οξέα

Τα πτητικά λιπαρά οξέα αποτελούν ένα από τα προϊόντα του δεύτερου σταδίου της αναερόβιας χώνευσης, της οξεογένεσης. Παρόλα αυτά, μεγάλη ποσότητα αυτών μπορεί να δημιουργήσει δυσμενείς συνθήκες για την εξέλιξη της διεργασίας. Η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική πτώση της τιμής του pH του αντιδραστήρα με αποτέλεσμα να παρεμποδιστεί η δράση των μεθανογόνων μικροοργανισμών, που όπως αναφέρθηκε, είναι ευαίσθητα σε τέτοιες απότομες μεταβολές. Βέβαια, ενώ η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων, και κυρίως του προπιονικού οξέος λειτουργεί παρεμποδιστικά στην ανάπτυξη και τη δράση των μεθανογόνων μικροοργανισμών, η απότομη αύξηση του οξικού ή του βουτυρικού οξέος έχει παρατηρηθεί πως λειτουργεί ευεργετικά για την αναερόβια διεργασία.

Από την άλλη μεριά, η συσσώρευση των πτητικών λιπαρών οξέων δεν γίνεται πάντα άμεσα αντιληπτή. Αυτό συμβαίνει γιατί διάφορα υποστρώματα έχουν μεγάλη δυνατότητα ανάσχεσης. Τότε, προκειμένου να παρατηρηθεί μεταβολή στην τιμή του pH του αντιδραστήρα θα πρέπει η συσσώρευση των πτητικών λιπαρών οξέων να υπερβεί ένα σημαντικό όριο. Έτσι, ελλοχεύει ο κίνδυνος να μη γίνει αντιληπτή η συσσώρευση αυτή παρά μόνο όταν η διεργασία θα έχει ήδη παρεμποδιστεί σημαντικά.

3.5.4 Άλλοι παρεμποδιστές

Πέρα από το υδρόθειο και την αμμωνία που αποτελούν τις κύριες πηγές τοξικότητας σε ένα χωνευτή, υπάρχουν και άλλες ουσίες που εφόσον παρευρεθούν πέραν μιας συγκέντρωσης σε έναν αναερόβιο χωνευτή, παρεμποδίζουν τη λειτουργία του. Τα βαρέα μέταλλα όπως ο χαλκός, ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο και το κοβάλτιο, ενώ όταν βρίσκονται σε ίχνη αποτελούν θρεπτικά συστατικά για το σύστημα, πάνω από ορισμένες συγκεντρώσεις, αποτελούν παράγοντα τοξικότητας στον αναερόβιο χωνευτή αναστέλλοντας την δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Επίσης, οι αρωματικές ενώσεις, όπως οι φαινόλες και το βενζόλιο, καθώς και χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, κυρίως το χλωροφόρμιο, αποτελούν τοξικές ουσίες για τον αναερόβιο χωνευτή. Φυσικά, αφού πρόκειται για αναερόβια χώνευση, είναι προφανές πως το οξυγόνο, ειδικά για τα μεθανογόνα βακτήρια που είναι αυστηρώς αναερόβια, είναι πολύ τοξικό και δηλητηριάζει τους μικροοργανισμούς ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

4. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

4.1 Κριτήρια ενός αποδοτικού συστήματος αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση είναι, όπως αναλύθηκε, μια πολύ χρήσιμη διεργασία διαχείρισης των αποβλήτων. Προκειμένου όμως να αξιοποιηθεί η διεργασία αυτή, θα πρέπει να σχεδιαστεί κάποιο σύστημα ώστε μέσα σε αυτό να μπορεί να πραγματοποιηθεί η διεργασία αυτή και μάλιστα με την επιθυμητή αποδοτικότητα. Για το σχεδιασμό του κατάλληλου συστήματος θα πρέπει να ληφθούν υπόψη τόσο ορισμένα τεχνοοικονομικά χαρακτηριστικά, όπως το μέγεθος και τα υλικά κατασκευής, όσο και ορισμένες προϋποθέσεις που κάθε σύστημα πρέπει να πληροί ώστε να χαρακτηρίζεται αποδοτικό. Έτσι, κάθε σύστημα θα πρέπει να εξασφαλίζει (Lettinga, 1995) :

- α) Υψηλή κατακράτηση της ενεργού βιομάζας στον αντιδραστήρα, κατά τη διάρκεια λειτουργίας του.
- β) Επαρκή επαφή της βιομάζας με τα διαθέσιμα προς χώνευση απόβλητα.
- γ) Υψηλούς ρυθμούς αντιδράσεων και απουσία περιορισμών λόγω φαινομένων μεταφοράς.
- δ) Ικανότητα προσαρμογής της βιομάζας σε διαφορετικούς τύπους αποβλήτων.
- ε) Επικράτηση ευνοϊκών συνθηκών για το σύνολο των μικροοργανισμών στις επιβαλλόμενες λειτουργικές συνθήκες.

Τα συστήματα αναερόβιας χώνευσης διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο οι διάφοροι μικροοργανισμοί ταξινομούνται στο χώρο και έρχονται σε επαφή με το προς χώνευση απόβλητο. Οι κατηγορίες αυτές είναι τα συμβατικά και τα ταχύρρυθμα συστήματα τις βασικότερες εφαρμογές των οποίων θα αναλύσουμε στην επόμενη παράγραφο.

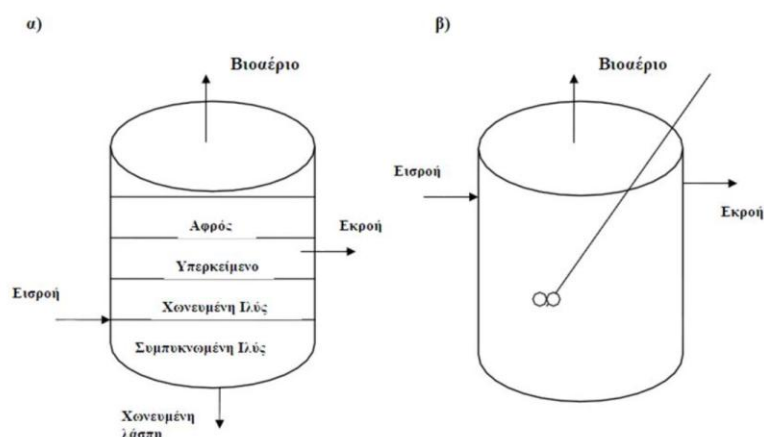
4.2 Συμβατικά συστήματα

Αυτή η κατηγορία συστημάτων βασίζεται στην ανάπτυξη αιωρούμενων μικροοργανισμών σε υγρό μέσο και υπάρχουν δύο βασικοί τύποι που ανήκουν στην κατηγορία αυτή.

4.2.1 Συμβατική αναερόβια χώνευση ενός σταδίου

Η συμβατική αναερόβια χώνευση ενός σταδίου αποτελεί τον απλούστερο σχεδιασμό αναερόβιου χωνευτήρα και αποτελείται συνήθως από μια απλή κυλινδρική δεξαμενή. Η λειτουργία της βασίζεται στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών σε αιώρημα. Η ανάμιξη στο σύστημα αυτό είναι είτε πλήρης είτε μερική και γίνεται με μηχανική ανάδευση ή με ανακυκλοφορία του παραγόμενου βιοαερίου ή ακόμα και με ανακυκλοφορία του υγρού υπολείμματος μέσα από εναλλάκτες θερμότητας. Στην περίπτωση μερικής ανάμιξης, σχηματίζονται με τη σειρά από κάτω προς τα πάνω τέσσερα

στρώματα. Τα στρώματα αυτά είναι η συμπυκνωμένη ιλύς, η ιλύς που έχει επεξεργαστεί αναερόβια, το υπερκείμενο υγρό, και αφρός. Εφόσον υπάρχει πλήρης ανάμιξη στο εσωτερικό της δεξαμενής παρουσιάζεται ομοιογένεια. Σε κάθε περίπτωση, από τον πυθμένα της δεξαμενής συλλέγεται η χωνεμένη λάσπη, από την κορυφή το βιοαέριο ενώ από κάποιο προσχεδιασμένο ύψος της δεξαμενής συλλέγεται η υγρή εκροή. Παρακάτω παρουσιάζεται σχηματικά η συμβατική αναερόβια χώνευση ενός σταδίου.

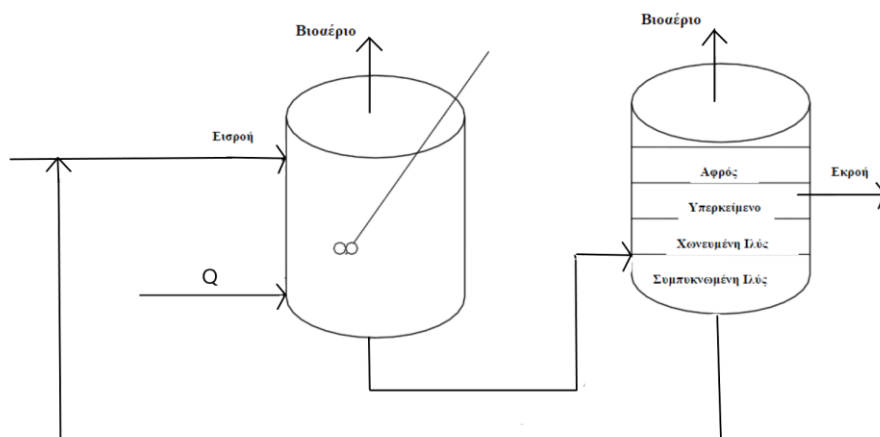


Σχήμα 4.2.1 Συμβατική αναερόβια χώνευση ενός σταδίου με α) μερική και β) πλήρη ανάμιξη

Η συμβατική αναερόβια χώνευση ενός σταδίου έχει απλή λειτουργία, είναι κατάλληλη για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών και η απόδοση της δεν εξαρτάται από τις ιδιότητες καθίζησης της βιομάζας. Από την άλλη μεριά, για το σύστημα αυτό απαιτείται μεγάλος όγκος δεξαμενής και τελικά η μετατροπή του οργανικού υλικού σε βιοαέριο δεν είναι πολύ μεγάλη.

4.2.2 Συμβατική αναερόβια χώνευση δύο σταδίων

Στη συμβατική αναερόβια χώνευση δύο σταδίων, η διάταξη περιλαμβάνει δύο κυλινδρικές δεξαμενές. Στην πρώτη δεξαμενή, η οποία θερμαίνεται, πραγματοποιείται το κύριο μέρος της βιολογικής επεξεργασίας. Στη δεύτερη δεξαμενή, η οποία δεν θερμαίνεται, διαχωρίζονται η βιομάζα και τα αιωρούμενα στερεά που δεν υδρολύθηκαν στην πρώτη δεξαμενή, από την υγρή φάση της διεργασίας. Επίσης, επιτυγχάνεται μεγαλύτερη συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών και μεθανογόνων βακτηρίων εφαρμόζοντας ανακυκλοφορία της λάσπης, η οποία συλλέγεται από την εκροή της δεύτερης δεξαμενής, πίσω στην πρώτη. Το εν λόγω σύστημα φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 4.2.2 Συμβατική αναερόβια χώνευση δύο σταδίων

Η συμβατική αναερόβια χώνευση δύο σταδίων παρουσιάζει τα ίδια πλεονεκτήματα με αυτή του ενός σταδίου, έχοντας όμως τη δυνατότητα να επιτύχει υψηλότερη απόδοση μετατροπής της οργανικής ύλης σε βιοαέριο. Παρόλα αυτά, το σύστημα αυτό δεν είναι κατάλληλο για χώνευση αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση στερεών αφού τα χαρακτηριστικά καθίζησης επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας. Επίσης, πιθανώς χρειάζεται προεπεξεργασία του υποστρώματος προκειμένου να βελτιωθούν τα χαρακτηριστικά αυτά.

4.3 Ταχύρρυθμα συστήματα

Αυτή η κατηγορία συστημάτων αναερόβιας χώνευσης βασίζεται στη δημιουργία ενός βιολογικού στρώματος (φιλμ) από την προσκόλληση των αναπτυσσόμενων μικροοργανισμών σε κάποιο στερεό πληρωτικό υλικό είτε στην δημιουργία συσσωματωμάτων από τη μεταξύ τους προσκόλληση. Έχουν αναπτυχθεί, κατά καιρούς, πολλά ταχύρρυθμα συστήματα. Στα επόμενα υποκεφάλαια θα αναπτύσσονται τα σημαντικότερα από αυτά τα συστήματα.

4.3.1 Αναερόβιο φίλτρο – στήλη με πληρωτικό υλικό (Anaerobic Filter - Packed Bed)

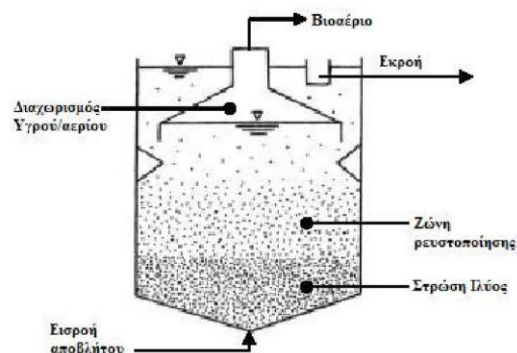
Το σύστημα αυτό αποτελείται από μια στήλη η οποία περιέχει αδρανές πληρωτικό υλικό όπως άμμο, γυάλινες χάντρες ή χαλαζία. Οι διάφοροι μικροοργανισμοί της αναερόβιας διεργασίας προσκολλώνται ανάμεσα στα σωματίδια του πληρωτικού αυτού υλικού. Έτσι, καθώς εισάγεται η τροφοδοσία, έρχεται σε επαφή με τους, προσκολλημένους στο πληρωτικό υλικό, μικροοργανισμούς, και αποδομείται το οργανικό τους φορτίο παράγοντας βιοαέριο, το οποίο συλλέγεται από την κορυφή της στήλης. Από τον πυθμένα της στήλης εξέρχεται το μειωμένης οργανικής φόρτισης υπόλειμμα. Η τροφοδοσία μπορεί να εισέλθει είτε από κάτω προς τα πάνω είτε αντίστροφα.

4.3.2 Αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης (Fluidized Bed Reactor, FBR)

Ο αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης αποτελεί και αυτός μια στήλη με πληρωτικό υλικό που όμως εισάγοντας το προς χώνευση απόβλητο (ή οποιοδήποτε υγρό ή και αέριο ανάλογα με την εφαρμογή) με την κατάλληλη ταχύτητα, πραγματοποιείται ρευστοποίηση των σωματιδίων. Ουσιαστικά, οι δυνάμεις τριβής μεταξύ σωματιδίων και διερχόμενου ρευστού, εν προκειμένω το προς χώνευση απόβλητο, εξισώνεται με τη δύναμη της βαρύτητας και έτσι τα σωματίδια παραμένουν αιωρούμενα. Φυσικά, θα πρέπει η ταχύτητα του εισερχόμενου ρευστού να είναι μεν μεγαλύτερη από την ταχύτητα όπου ξεκινούν οι συνθήκες ρευστοποίησης, όμως να μην ξεπερνάει την οριακή ταχύτητα πέρα από την οποία τα σωματίδια παρασύρονται εκτός της στήλης. Το μέσο που λειτουργεί ως πληρωτικό υλικό έχει μικρή διάμετρο για να αυξάνεται η επιφάνεια προσάρτησης της βιομάζας και να επιτυγχάνεται ικανοποιητική επαφή με το υπόστρωμα με το οποίο τροφοδοτείται η στήλη. Επίσης, η ροή του ρευστού είναι απαραίτητως ανοδική (από τον πυθμένα προς την κορυφή της στήλης) προκειμένου να επιτευχθεί η ρευστοποίηση των σωματιδίων του πληρωτικού υλικού. Τέλος, ο όγκος της κλίνης μεταβάλλεται ανάλογα με την ταχύτητα του ρευστού, δημιουργώντας, έτσι, τις λεγόμενες διασταλλόμενες κλίνες όπου μεταβάλλεται ο όγκος τους, προσαρμοζόμενος στις απαιτήσεις της εκάστοτε διεργασίας.

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

Ένας από τους πιο διαδεδομένους αντιδραστήρες, που ανήκει στην κατηγορία των ταχύρρυθμων συστημάτων, είναι ο αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος (UASB). Στον αντιδραστήρα αυτόν δεν υπάρχει κάποιο μέσο ανάδευσης και έτσι η βιομάζα που είναι γεμάτη με τους αναερόβιους μικροοργανισμούς κατακάθεται δημιουργώντας μια στρώση ιλύος στον πυθμένα (Lettinga, 1995; Seghezzi, 1998). Έτσι, το προς χώνευση απόβλητο εισέρχεται από τον πυθμένα ερχόμενο σε επαφή με τη στρώση αυτή και έτσι πραγματοποιείται η αποικοδόμηση του οργανικού της φορτίου. Μάλιστα, εισερχόμενο με την κατάλληλη ταχύτητα, το υπόστρωμα δημιουργεί, πάνω από το στρώμα ιλύος, ένα στρώμα από αιωρούμενα στερεά ανάλογα με τον τρόπο που δημιουργούνται στον αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης που αναλύθηκε στην προηγούμενη υποπαράγραφο. Πάνω και από αυτή τη ζώνη πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του παραγόμενου βιοαερίου από το υπόλοιπο περιεχόμενο του αντιδραστήρα, το οποίο συλλέγεται από την κορυφή του. Το βιοαέριο που αρχίζει να παράγεται από τη στρώση ιλύος κιάλας, με την ανοδική του ροή λειτουργεί ως ανάδευση για τον αντιδραστήρα. Ο εν λόγω αντιδραστήρας απεικονίζεται παρακάτω.

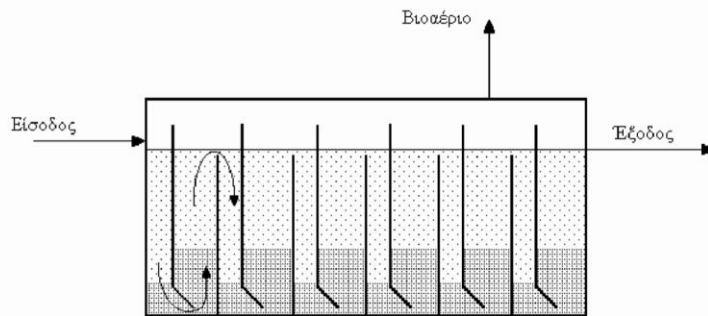


Σχήμα 4.3.3 Αντιδραστήρας UASB

Το ταχύρρυθμο αυτό σύστημα αναερόβιας χώνευσης μπορεί να λειτουργήσει με υψηλούς χρόνους παραμονής και με σχετικά μικρό όγκο χωνευτήρων που συμβάλλει στην οικονομία της διεργασίας. Επίσης, λειτουργεί με υψηλές συγκεντρώσεις βιομάζας και παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση στην αποικοδόμηση του οργανικού φορτίου από ότι τα προηγούμενα συστήματα. Ωστόσο, και αυτό το σύστημα επηρεάζεται σημαντικά από τα χαρακτηριστικά καθίζησης και εμφανίζει δυσκολίες στην επεξεργασία αποβλήτων με αρκετά μεγάλη συγκέντρωση στερεών.

4.3.4 Αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR)

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (ABR) αποτελεί ένα από τα αποδοτικότερα ταχύρρυθμα συστήματα αναερόβιας χώνευσης (Grobicki and Stuckey, 1992). Πρόκειται, ουσιαστικά, για έναν αντιδραστήρα που αποτελείται από διαδοχικά διαμερίσματα με κατακόρυφους ανακλαστήρες που κατευθύνουν την τροφοδοσία των αποβλήτων πρώτα καθοδικά και ύστερα ανοδικά σε κάθε διαμέρισμα. Η βιομάζα των αναερόβιων μικροοργανισμών κατά κύριο λόγο καθιζάνει στον πυθμένα κάθε διαμερίσματος, όμως μέρος αυτής ανεβαίνει και κατεβαίνει διαδοχικά στα διαμερίσματα του αντιδραστήρα. Έτσι, καθώς το προς χώνευση απόβλητο ανεβοκατεβαίνει στα διαμερίσματα έρχεται σε επαφή με μεγάλη ποσότητα βιομάζας επιτυγχάνοντας υψηλή αποικοδόμηση του οργανικού του φορτίου. Μάλιστα, ο τρόπος ροής του αποβλήτου εξασφαλίζει πως το μέρος της βιομάζας που ακολουθεί τον ίδιο τρόπο κυκλοφορίας τελικά δεν εξέρχεται του αντιδραστήρα, αποφεύγοντας την έκπλυση των αναερόβιων μικροοργανισμών. Έτσι, το κάθε διαμέρισμα έχει διακριτή και διαδοχική λειτουργία με τα πρώτα στάδια της αναερόβιας χώνευσης, την υδρόλυση και την οξεογένεση, να πραγματοποιούνται στα πρώτα διαμερίσματα του αντιδραστήρα και την οξικογένεση και τη μεθανογένεση να πραγματοποιούνται στα επόμενα διαμερίσματα κατά μήκος αυτού. Σχηματικά, ο αντιδραστήρας αυτός παρουσιάζεται παρακάτω. Το σκιαγραφημένο μέρος αποτελεί τη βιομάζα που, όπως αναφέρθηκε, κατά κύριο λόγο κατακάθεται στον πυθμένα των διαμερισμάτων.



Σχήμα 4.3.4 Αντιδραστήρας ABR

Το σύστημα αυτό είναι οικονομικό, χωρίς κάποιο δαπανηρό μηχανικό τμήμα και παράλληλα απλό στο σχεδιασμό του. Επίσης, η εναλλασσόμενη ανοδική και καθοδική ροή εξασφαλίζει τόσο έναν ικανοποιητικό χρόνο παραμονής των αναερόβιων μικροοργανισμών, όσο και ικανοποιητική επαφή της προς χώνευση τροφοδοσίας με τη βιομάζα αυτή. Άλλο ένα πλεονέκτημα του συστήματος, είναι πως παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα σε τυχόν διαταραχές του υδραυλικού χρόνου παραμονής ή της οργανικής φόρτισης. Παρόλα αυτά, όπως και στα προηγούμενα ταχύρρυθμα συστήματα, η απόδοση εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά καθίζησης και παρουσιάζει δυσκολίες στην αποικοδόμηση αποβλήτων με μεγάλη συγκέντρωση στερεών. Τέλος, η λειτουργία του ακόμη περιορίζεται κατά πλειοψηφία σε εργαστηριακή κλίμακα αφήνοντας αρκετά ερωτηματικά για τη συμπεριφορά του κατά την αποκλιμάκωσή του σε βιομηχανικό επίπεδο.

4.3.5 Περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Periodic Anaerobic Baffled Reactor, PABR)

Στο εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, αναπτύχθηκε από τους καθηγητές κ. Λυμπεράτο Γεράσιμο και κ. Σκιαδά Ιωάννη ένας καινοτόμος αντιδραστήρας, ο περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (PABR) (Skiadas and Lyberatos, 1998). Πρόκειται για ένα ταχύρρυθμο σύστημα που αποτελείται από δύο ομόκεντρους κυλίνδρους. Μέσα στον εσωτερικό κύλινδρο μπορεί να υπάρξει λουτρό το οποίο διατηρεί τον αντιδραστήρα στην επιθυμητή θερμοκρασία. Ο ενδιάμεσος χώρος των κυλίνδρων αυτών χωρίζεται σε επιμέρους διαμερίσματα, και κάθε διαμέρισμα χωρίζεται με κατακόρυφους ανακλαστήρες σε δύο τμήματα, το καθοδικό και το ανοδικό, όπου το προς χώνευση απόβλητο ακολουθεί την αντίστοιχη ροή μέσα σε αυτό. Το απόβλητο, δηλαδή, διέρχεται κυκλικά από τα διαμερίσματα του αντιδραστήρα ρέοντας είτε με την φορά του ρολογιού είτε αντίθετα. Στο επόμενο κεφάλαιο θα αναλυθεί επακριβώς ο τρόπος με τον οποίο το προς χώνευση απόβλητο διέρχεται μέσα από τα διαμερίσματα του αντιδραστήρα. Η βιομάζα των αναερόβιων μικροοργανισμών ακολουθεί την πορεία που ακολουθεί και στον αντιδραστήρα ABR, δηλαδή κατά

κύριο λόγο κατακάθεται στον πυθμένα του αντιδραστήρα και των διαμερισμάτων του με ένα μικρό ποσοστό του να αιωρείται μέσα σε αυτά.

Το ιδιαίτερο και καινοτόμο του αντιδραστήρα αυτού είναι η περιοδικότητα των διαμερισμάτων τροφοδοσίας και εκροής. Συγκεκριμένα, μέσω ενός συστήματος ηλεκτροβανών ρυθμίζεται το σύστημα με τέτοιο τρόπο ούτως ώστε να εναλλάσσονται κυκλικά το διαμέρισμα στο οποίο εισέρχεται η τροφοδοσία και το διαμέρισμα από το οποίο εξέρχεται το υπόλειμμα της διεργασίας. Η εναλλαγή αυτή μπορεί να είναι σύμφωνα με τη φορά του ρολογιού είτε αντίθετη. Το χρονικό διάστημα όπου πραγματοποιείται ένας πλήρης κύκλος και το διαμέρισμα τροφοδοσίας και εκροής γίνονται ξανά αυτά που ήταν στην αρχή του κύκλου ονομάζεται περίοδος εναλλαγής. Με την εναλλαγή αυτή, τα διαμερίσματα παύουν πλέον να έχουν τη διακριτή και διαδοχική λειτουργία που έχουν στον αντιδραστήρα ABR, και στον αντιδραστήρα μέσα δημιουργείται μια στρώση βιομάζας από την οποία διέρχεται από όλες τις πλευρές η τροφοδοσία προσεγγίζοντας έτσι τη λειτουργία του αντιδραστήρα UASB.

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα του συστήματος αυτού είναι η υβριδικότητα που προσφέρει ο καινοτόμος σχεδιασμός του. Πιο συγκεκριμένα, όταν η συχνότητα εναλλαγής των διαμερισμάτων τροφοδοσίας και εκροής είναι σχεδόν μηδενικός, δηλαδή η περίοδος εναλλαγής τείνει στο άπειρο, ουσιαστικά λειτουργεί ως αντιδραστήρας ABR, ενώ όταν η συχνότητα εναλλαγής είναι πολύ μεγάλη, οπότε και η περίοδος εναλλαγής είναι μηδενική, λειτουργεί ως αντιδραστήρας UASB (Skiadas, Gavala and Lyberatos, 2000). Σε ενδιάμεσες περιόδους εναλλαγής επικρατεί μια υβριδική λειτουργία που συνδυάζει χαρακτηριστικά τόσο του ABR όσο και του UASB παρουσιάζοντας τα πλεονεκτήματα και των δύο αντιδραστήρων που αναφέρθηκαν στην ανάλυση τους. Μάλιστα, όταν τα προς χώνευση απόβλητα είναι υψηλής οργανικής φόρτισης προτιμάται μικρή περίοδος εναλλαγής και συνθήκες που προσεγγίζουν τον αντιδραστήρα UASB, ενώ όταν χωνεύονται απόβλητα χαμηλής οργανικής φόρτισης, προτιμάται μεγάλη περίοδος εναλλαγής και προσέγγιση του αντιδραστήρα ABR. Επιπροσθέτως, λόγω του κυλινδρικού του σχήματος, το σύστημα αυτό παρουσιάζει ελάχιστες θερμικές απώλειες παρέχοντας την ελάχιστη επιφάνεια ανά μονάδα όγκου σε σχέση με τους ορθογωνικούς αντιδραστήρες αναερόβιας χώνευσης ενώ, όπως αναφέρθηκε, ο εσωτερικός κύλινδρος μπορεί να λειτουργήσει ως εναλλάκτης θερμότητας και έτσι με τις ελάχιστες απώλειες ο αντιδραστήρας μπορεί να διατηρηθεί στην επιθυμητή θερμοκρασία. Από την άλλη πλευρά, το μεγαλύτερο μειονέκτημα του αντιδραστήρα είναι το αυξημένο κόστος που παρουσιάζει για τη λειτουργία των ηλεκτροβανών καθώς και η έλλειψη, ακόμα, αποκλιμάκωσης του αντιδραστήρα σε βιομηχανικό επίπεδο.

Η λειτουργία του αντιδραστήρα αυτού αποτελεί το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επομένως, εκτενέστερη ανάλυση των επιμέρους τμημάτων του αντιδραστήρα καθώς και η απεικόνιση αυτών πραγματοποιείται με λεπτομέρειες στο επόμενο κεφάλαιο.

5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΑΡΟΝΤΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι, όπως αναφέρθηκε στην περίληψη, η αναερόβια επεξεργασία συγκεκριμένου τύπου αποβλήτων. Στο κεφάλαιο αυτό, αναλύονται τα χαρακτηριστικά τόσο του συστήματος που επιλέχθηκε για την εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης όσο και ο τύπος και η προέλευση των αποβλήτων τα οποία θα αξιοποιηθούν στη διεργασία αυτή.

5.1 Πειραματική διάταξη

Το σύστημα που επιλέχθηκε για την αναερόβια επεξεργασία είναι ο ταχύρρυθμος περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (PABR). Στις υποπαραγράφους που ακολουθούν αναλύονται το κύριο σώμα αλλά και τα επιμέρους μέρη του αντιδραστήρα αυτού.

5.1.1 Κύριο σώμα αντιδραστήρα

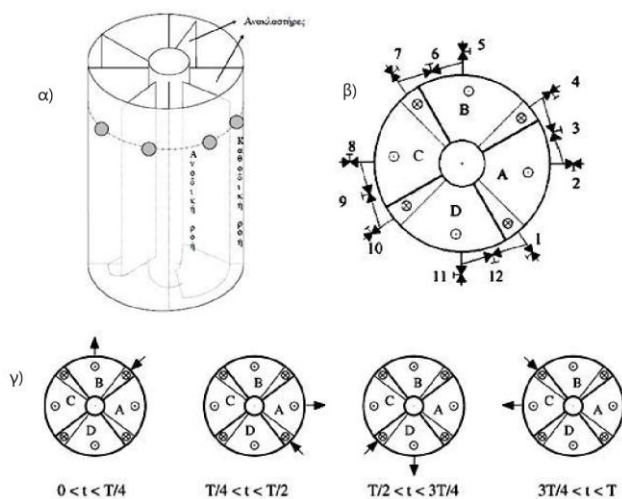
Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται είναι ένας πιλοτικής κλίμακας αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (PABR). Το κύριο σώμα του αντιδραστήρα αποτελείται από δύο ομόκεντρους κύλινδρους. Μέσα στον εσωτερικό κύλινδρο περιέχεται λουτρό, έτσι ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία του αντιδραστήρα στους 35 °C δηλαδή τη βέλτιστη θερμοκρασία της μεσόφιλης αναερόβιας χώνευσης που έχει επιλεγεί. Ο εξωτερικός κύλινδρος αποτελείται από τέσσερα διαμερίσματα, καθένα από τα οποία χωρίζεται από τους κατακόρυφους ανακλαστήρες σε δύο τμήματα, το ανοδικό και το καθοδικό. Εξωτερικά και στο μέσον κάθε διαμερίσματος υπάρχει μια χειροκίνητη βάνα, από όπου γίνεται και η δειγματοληψία για την εργαστηριακή ανάλυση του περιεχομένου του αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα. Ο ωφέλιμος όγκος του αντιδραστήρα είναι 77 L. Για τη μετακίνηση του ρευστού από διαμέρισμα σε διαμέρισμα υπάρχουν, πέρα από ένα σύστημα ηλεκτροβανών που θα αναλυθούν σε επόμενη υποπαραγράφο, εξωτερικές σωληνώσεις που είναι κατασκευασμένες από σκληρό πολυβινυλοχλωρίδιο, το γνωστό πολυμερές πλαστικό PVC. Σημειώνεται πως τόσο η ροή του υποστρώματος μέσα στον αντιδραστήρα όσο και η εναλλαγή των διαμερισμάτων τροφοδοσίας και εκροής είναι σύμφωνες με τη φορά του ρολογιού. Στην παρακάτω φωτογραφία απεικονίζεται ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 5.1.1.1 Αντιδραστήρας PABR πιλοτικής κλίμακας

Στη συνέχεια ακολουθούν ορισμένες εικόνες που βοηθούν την κατανόηση της καινοτόμου λειτουργίας του αντιδραστήρα αυτού, Αρχικά, στην εικόνα 5.1.2.α, απεικονίζεται τρισδιάστατα το εσωτερικό του αντιδραστήρα με τα τέσσερα διαμερίσματα έχοντας έτσι μια καλύτερη χωροταξική εικόνα του. Στη συνέχεια, στην εικόνα 5.1.2.β, απεικονίζεται η κάτοψη του αντιδραστήρα με τις επιμέρους βάνες. Κοιτάζοντας την εικόνα αυτή γίνεται πιο κατανοητή η ροή του υποστρώματος μέσα στον αντιδραστήρα. Όπως αναφέρθηκε, υπάρχει ένα διαμέρισμα τροφοδοσίας στο οποίο το καθοδικό τμήμα εισέρχεται το προς χώνευση απόβλητο. Αφού κατέλθει από το τμήμα αυτό, διέρχεται από το ανοδικό τμήμα του διαμερίσματος τροφοδοσίας. Ανερχόμενο από το τμήμα αυτό περνά μέσα από τις εξωτερικές σωληνώσεις του αντιδραστήρα και εισέρχεται στο καθοδικό τμήμα του επόμενου διαμερίσματος. Τότε η τροφοδοσία ακολουθεί την αντίστοιχη διαδρομή μέχρι να εισέλθει και στο τέταρτο διαμέρισμα. Το τέταρτο κατά σειρά διαμέρισμα από το οποίο διέρχεται αποτελεί το διαμέρισμα εκροής. Αυτό σημαίνει πως, αφού κατέλθει από το καθοδικό και ανέλθει από το ανοδικό τμήμα του διαμερίσματος αυτού, οδηγείται, μέσω των εξωτερικών σωληνώσεων, εκτός του αντιδραστήρα και όχι εκ νέου στο διαμέρισμα από όπου ξεκίνησε. Για να πραγματοποιηθεί από το εισεληθέν υπόστρωμα αυτή η διαδρομή, πρέπει να έχουν ρυθμιστεί οι βάνες του αντιδραστήρα με τέτοιο τρόπο που να εξασφαλίζεται πως η τροφοδοσία θα εισέρχεται σε

συγκεκριμένο διαμέρισμα, ότι από αυτό και από τα επόμενα δύο η τροφοδοσία δε θα εξέρχεται του αντιδραστήρα αλλά θα περνά διαδοχικά μέσα από αυτά και τέλος από το διαμέρισμα εκροής, το αποικοδομημένο, πλέον, υπόστρωμα θα εξέρχεται του αντιδραστήρα και δε θα εισέρχεται πάλι στο διαμέρισμα τροφοδοσίας. Για παράδειγμα ας υποθεθεί πως το διαμέρισμα τροφοδοσίας είναι το διαμέρισμα Α. Αφού η ροή του αποβλήτου στον αντιδραστήρα είναι σύμφωνη με τη φορά του ρολογιού θα περάσει διαδοχικά με τη σειρά τα διαμερίσματα Α, D, C, Β και μετά το διαμέρισμα Β, που αποτελεί το διαμέρισμα εκροής, θα εξέλθει από τον αντιδραστήρα. Με τη βοήθεια της εικόνας 5.1.2.β παρατηρείται πως κατά τη διάρκεια αυτή παραμένουν ανοικτές οι βάνες 3,4,5,9 και 12 ενώ οι βάνες 1,2,6,7,8,10 και 11 παραμένουν κλειστές. Τέλος, στην εικόνα 5.1.2.γ διακρίνεται η κυκλική εναλλαγή των διαμερισμάτων τροφοδοσίας και εκροής σύμφωνα με την προκαθορισμένη περίοδο εναλλαγής T.



Εικόνα 5.1.1.2 α) τρισδιάστατη απεικόνιση εσωτερικού του PABR, **β)** κάτοψη διαμερισμάτων και βανών του PABR και **γ)** κυκλική εναλλαγή διαμερισμάτων τροφοδοσίας και εκροής.

5.1.2 Ψυγείο και εισαγωγή τροφοδοσίας

Το προς χώνευση απόβλητο αφού, όπως θα εξηγηθεί αναλυτικότερα στο υποκεφάλαιο του υποστρώματος, αραιωθεί στα επιθυμητά επίπεδα με νερό, διατηρείται σε κατάλληλο ψυγείο. Το ψυγείο είναι απαραίτητο διότι διατηρώντας χαμηλή τη θερμοκρασία αποτρέπει την αποδόμηση του οργανικού υλικού της τροφοδοσίας προτού αυτή εισέλθει στον αντιδραστήρα. Στην παρούσα πειραματική διάταξη το ψυγείο διατηρεί την τροφοδοσία στους 5-6 °C. Επίσης, μέσα στο ψυγείο υπάρχει αναδευτήρας για τη μηχανική ανάδευση της τροφοδοσίας ώστε να μην υπάρξει καθίζηση των αιωρούμενων στερεών τα οποία ενδέχεται να εμποδίσουν την ομαλή τροφοδοσία του υποστρώματος. Σε μια τέτοια περίπτωση, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής δε θα είναι ούτε προκαθορισμένος ούτε υπολογίσιμος αφού ανάλογα με την καθίζηση θα μεταβάλλεται η ποσότητα του υποστρώματος που θα καταφέρνει να εισέρχεται στον αντιδραστήρα. Επίσης, με την πάροδο του

χρόνου τα στερεά πιθανώς θα φράξουν εντελώς τις σωληνώσεις σταματώντας εντελώς την τροφοδοσία του αντιδραστήρα. Σε κάθε περίπτωση η μη ανάδευση της τροφοδοσίας μέσα στο ψυγείο οδηγεί σε πιθανή αστοχία της διεργασίας. Μάλιστα, ακόμα και με την ύπαρξη της μηχανικής ανάδευσης, δεν αποτρέπεται πλήρως η καθίζηση μέρους των αιωρούμενων στερεών οπότε καλό είναι ανά τακτά χρονικά διαστήματα το ψυγείο να αδειάζεται και να καθαρίζεται.

Από το ψυγείο η τροφοδοσία εισάγεται στον αντιδραστήρα με τη βοήθεια μιας περισταλτικής αντλίας. Η αντλία βαθμονομείται καθορίζοντας άμεσα την ογκομετρική παροχή του αποβλήτου, δηλαδή την ποσότητα υποστρώματος που τροφοδοτείται ο αντιδραστήρας ανά μονάδα χρόνου. Έτσι, γνωρίζοντας φυσικά και τον όγκο του αντιδραστήρα, καθορίζεται έμμεσα μια από τις σημαντικότερες λειτουργικές παραμέτρους της διεργασίας, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ($\tau=V/Q$). Η λειτουργία της αντλίας διακρίνεται σε δύο διαστήματα. Το διάστημα που η αντλία είναι σε λειτουργία και εισάγει τροφοδοσία στον αντιδραστήρα (on-time διάστημα) και το διάστημα που παραμένει κλειστή και δεν εισάγεται τροφοδοσία στον αντιδραστήρα (off-time διάστημα). Το διάστημα όπου η αντλία βρίσκεται σε λειτουργία θα παραμένει σταθερό σε όλες τις περιόδους λειτουργίας και συγκεκριμένα στα 48 δευτερόλεπτα. Έτσι, η βαθμονόμηση της αντλίας συνίσταται στον καθορισμό του off-time διαστήματος που θα παρεμβάλλεται ανάμεσα στα on-time διαστήματά της, ανάλογα με τον επιθυμητό υδραυλικό χρόνο παραμονής. Υπολογίζοντας πόσες φορές την ημέρα η αντλία ανοίγει για 48 δευτερόλεπτα, και γνωρίζοντας την ποσότητα τροφοδοσίας που εισάγει στον αντιδραστήρα τα δευτερόλεπτα αυτά υπολογίζεται η ογκομετρική παροχή ανά ημέρα του αποβλήτου. Τέλος, διαιρώντας τον όγκο του αντιδραστήρα με την ποσότητα αυτή, υπολογίζεται ο υδραυλικός χρόνος παραμονής της διεργασίας. Παρακάτω εικονίζονται τόσο το ψυγείο μέσα στο οποίο διατηρείται η τροφοδοσία όσο και η περισταλτική αντλία με την οποία εισάγεται η τροφοδοσία από το ψυγείο στον αντιδραστήρα.



Εικόνα 5.1.2 Ψυγείο και περισταλτική αντλία τροφοδοσίας

5.1.3 Ηλεκτροβάνες

Για την ορθή μετακίνηση του υποστρώματος τόσο μέσα και έξω από τον αντιδραστήρα όσο και από διαμέρισμα σε διαμέρισμα, ώστε αυτό να διαγράφει ένα πλήρη κύκλο μέσα στον αντιδραστήρα, πρέπει να είναι ανοικτές και κλειστές συγκεκριμένες βάνες σε κάθε κύκλο. Μάλιστα, σε σταθερά χρονικά διαστήματα, ανάλογα με την περίοδο εναλλαγής, θα πρέπει να αλλάζουν οι βάνες που είναι ανοικτές και κλειστές ώστε να αλλάζει το διαμέρισμα τροφοδοσίας και εκροής και ο κύκλος του υποστρώματος να ξεκινά και να τελειώνει από τα επόμενα, κάθε φορά, κατά σειρά διαμερίσματα. Αυτό επιτυγχάνεται αυτόματα μέσω ενός συστήματος ηλεκτροβανών η λειτουργία των οποίων προγραμματίζεται μέσα από έναν πίνακα ελέγχου PLC (Programmable Logic Controller). Οι πίνακες αυτοί, που στα ελληνικά μεταφράζονται ως Προγραμματιζόμενοι Λογικοί Ελεγκτές, χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία όταν υπάρχει ανάγκη αυτοματοποίησης κάποιας λειτουργίας. Ένα από τα ευρέως διαδεδομένα παραδείγματα χρήσης του PLC στη βιομηχανία αποτελεί η αυτόματη εμφιάλωση μπουκαλιών και γενικότερα η αυτόματη τοποθέτηση διαφόρων προϊόντων σε συσκευασίες. Ένα σύστημα PLC αποτελείται από μία μονάδα επεξεργασίας που εσωτερικά μοιάζει αρκετά με έναν απλό οικιακό υπολογιστή έχοντας όμως τη δική του ξεχωριστή γλώσσα προγραμματισμού, τις μονάδες εισόδου που δέχονται εντολές καθώς και τις μονάδες εξόδου που ανάλογα με το σήμα που δέχονται οι μονάδες εισόδου, πραγματοποιούν προκαθορισμένες εντολές. Οι μονάδες εισόδου μπορούν να δεχθούν σήματα με διάφορους τρόπους, όπως αισθητήρες ή διακόπτες. Στο παρόν σύστημα, το σήμα που δέχεται είναι χρονικό, δηλαδή ρυθμίζεται στον

πίνακα ένα χρονικό όριο που όταν ολοκληρωθεί “δίνει εντολή” στο σύστημα PLC να δράσει. Από την άλλη μεριά, οι μονάδες εξόδου μπορεί να δίνουν εντολές σε διάφορα μηχανικά μέρη της διάταξης όπως κάποιο μοτέρ ή κάποια βαλβίδα. Στην παρούσα διάταξη η εντολή δίνεται στις ηλεκτροβάνες οι οποίες αυτόματα ανά σταθερά χρονικά διαστήματα ανοίγουν και κλείνουν με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται η επιθυμητή ροή του υποστρώματος όπως αυτή αναλύθηκε προηγουμένως. Στον πίνακα PLC συνδέονται με ειδικές καλωδιώσεις, όχι μόνο οι ηλεκτροβάνες, αλλά και ένας αισθητήρας θερμοκρασίας και το όργανο μέτρησης της παραγωγής βιοαερίου το οποίο θα αναλυθεί στην επόμενη υποπαράγραφο. Η εικόνα που ακολουθεί αποτελεί φωτογραφία του πίνακα ελέγχου PLC της παρούσας διάταξης.



Εικόνα 5.1.3 Πίνακας ελέγχου PLC

Σε κάθε ένα από τα τέσσερα διαμερίσματα του αντιδραστήρα αντιστοιχεί, και υπάρχει εξωτερικά αυτού, μια τριάδα ηλεκτροβανών. Μία που είναι ανοικτή όταν η τροφοδοσία εισέρχεται σε αυτό, μία που είναι ανοικτή όταν η εκροή εξέρχεται από αυτό και μία που είναι ανοικτή όταν το διαμέρισμα αυτό δεν αποτελεί ούτε διαμέρισμα τροφοδοσίας ούτε διαμέρισμα εκροής και το υπόστρωμα οδηγείται μέσω αυτής της ηλεκτροβάνας στο επόμενο διαμέρισμα. Για κάθε μία από αυτές τις τέσσερις τριάδες ηλεκτροβανών κατασκευάστηκαν ειδικά στηρίγματα στα οποία προσαρτήθηκαν ντίζες έτσι ώστε να εξασφαλισθεί πως και οι τέσσερις τριάδες θα βρίσκονται στο ίδιο ύψος. Αυτό είναι απαραίτητο καθώς κατά την περίοδο εναλλαγής των διαμερισμάτων τροφοδοσίας και εκροής εξασφαλίζεται η απαραίτητη συνεχής ροή μέσα στους αγωγούς που συνδέουν τις βάνες με τον αντιδραστήρα στη λογική των συγκοινωνούντων δοχείων. Έτσι, αν οι τριάδες βανών δε βρίσκονται στο ίδιο ύψος, κατά τη στιγμή της εναλλαγής θα εισαχθεί στο σύστημα αέρας. Αυτό καταρχάς θα

επηρεάσει το μετρητικό όργανο του βιοαερίου από το οποίο δε θα προκύπτει σαφής εικόνα της παραγωγικότητας και της σύστασης του αφού στη μέτρηση θα ενσωματώνεται και ο αέρας από το εξωτερικό περιβάλλον. Ακόμα χειρότερα όμως, αν εισαχθεί αέρας στο σύστημα, θα αλλοιωθούν οι αναερόβιες συνθήκες της διεργασίας και η τοξική για αυτή παρουσία του οξυγόνου μπορεί να την παρεμποδίσει ή ακόμη να την οδηγήσει σε αστοχία. Στην εικόνα 5.1.1, που προηγήθηκε και απεικονίζεται το κύριο σώμα του αντιδραστήρα, φαίνονται εξωτερικά και περιμετρικά οι τριάδες των ηλεκτροβανών με τα ειδικά διαμορφωμένα στηρίγματα τους.

5.1.4 Κλικογράφος

Τελευταίο μέρος της πειραματικής διάταξης αποτελεί το μετρητικό όργανο της παραγωγής βιοαερίου. Το παραγόμενο βιοαέριο, από το τελευταίο στάδιο της διεργασίας, διέρχεται από ειδικές οπές στην κορυφή κάθε διαμερίσματος το οποίο ενώνεται σε ένα ρεύμα. Μέσω σωλήνωσης σιλικόνης το ρεύμα αυτό οδηγείται σε έναν γυάλινο σωλήνα σε σχήμα U (U-type σωλήνας), διατομής 3,5 cm και συνολικής εξωτερικής διατομής 44 cm, που είναι πληρωμένος με ορυκτέλαιο. Το άκρο του σωλήνα στο οποίο καταλήγει το παραγόμενο βιοαέριο είναι μονωμένο ώστε η πίεση στον σωλήνα να ταυτίζεται με την πίεση του αερίου μέσα στον αντιδραστήρα. Το άλλο άκρο του U-type σωλήνα κλείνει με έναν πλωτήρα (floater) ηλεκτρικού σήματος ο οποίος είναι συνδεδεμένος με τον πίνακα ελέγχου PLC και στον οποίο αποστέλλει το ηλεκτρικό του σήμα. Το παραγόμενο βιοαέριο δεν είναι διαλυτό στο ορυκτέλαιο και έτσι καθώς εισέρχεται από το ένα άκρο του σωλήνα ασκεί πίεση στην ελεύθερη επιφάνεια του ορυκτελαίου και έτσι ωθεί την επιφάνεια του στην άλλη μεριά του σωλήνα να ανέλθει προς τον πλωτήρα. Όταν το ορυκτέλαιο αγγίζει τον πλωτήρα εκείνος στέλνει ηλεκτρικό σήμα στον πίνακα PLC και αμέσως ανοίγει μια βαλβίδα εκτόνωσης που είναι συνδεδεμένη με τον αγωγό του βιοαερίου ακριβώς πριν την εισαγωγή του στην U-type σωλήνωση. Έτσι, η ποσότητα βιοαερίου που εισήλθε στη σωλήνωση εξέρχεται αυτής και η βαλβίδα ξανακλείνει ώστε νέα ποσότητα βιοαερίου να εισέλθει ξανά. Κατά την αποστολή του ηλεκτρικού σήματος και του ανοίγματος της βαλβίδας εκτόνωσης ακούγεται ένας ήχος σαν κλικ. Φυσικά, η όλη διάταξη έχει βαθμονομηθεί, γνωρίζοντας πόση ποσότητα βιοαερίου χρειάζεται να εισέλθει στη σωλήνωση ώστε να συμπιέσει το ορυκτέλαιο τόσο ώστε αυτό να αγγίζει τον πλωτήρα και να ακουστεί αυτό το κλικ. Έτσι, σε κάθε κλικ που ακούγεται και καταγράφεται είναι γνωστή η ποσότητα του βιοαερίου που έχει παραχθεί από τον αντιδραστήρα. Από το γεγονός αυτό, το μετρητικό όργανο της παραγωγής βιοαερίου ονομάζεται κλικογράφος. Ο κλικογράφος έχει τοποθετηθεί σε απόσταση περίπου τεσσάρων μέτρων από τον αντιδραστήρα και αυτό ώστε κατά τη μεταφορά του από τον αντιδραστήρα μέχρι τον κλικογράφο να προλαβαίνει να ψυχθεί και να αφυγρανθεί. Περισσότερα για τον υπολογισμό της ποσότητας αλλά και της σύστασης του παραγόμενου βιοαερίου θα ειπωθούν στο κεφάλαιο με τις αναλυτικές μετρήσεις που έγιναν στο εργαστήριο. Παρακάτω εικονίζεται ο κλικογράφος της παρούσας πειραματικής διάταξης.



Εικόνα 5.1.4 Κλικογράφος

5.2 Αναερόβια λάσπη

Προτού εισαχθεί το προς χώνευση απόβλητο στον αντιδραστήρα, αυτός θα πρέπει να έχει πληρωθεί με βιομάζα που περιέχει αναερόβιους μικροοργανισμούς και που η αλληλεπίδρασή αυτής με το προς χώνευση απόβλητο θα οδηγήσει στην αναερόβια χώνευση και την παραγωγή του βιοαερίου. Αυτή είναι η λεγόμενη αναερόβια λάσπη. Η αναερόβια λάσπη άπαξ και εισέλθει στον αντιδραστήρα είναι κατάλληλη για κάθε υπόστρωμα αναερόβιας χώνευσης χωρίς να απαιτείται αλλαγή αυτής όταν επιθυμείται να μεταβληθούν είτε οι συνθήκες είτε το υπόστρωμα με το οποίο τροφοδοτείται ο αντιδραστήρας, εγκλιματιζόμενη τάχιστα στο όποιο καινούργιο υπόστρωμα. Φυσικά ο γρήγορος εγκλιματισμός εξαρτάται και από το υπόστρωμα που εισάγεται. Έτσι, και ο παρών αντιδραστήρας πληρώθηκε με αναερόβια λάσπη στις αρχές του 2016. Η λάσπη συλλέχθηκε από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης. Η συλλογή έγινε στην εκροή της μονάδας επεξεργασίας με σκοπό να είναι όσο το δυνατόν πιο ομοιογενής. Ο εγκλιματισμός της λάσπης αυτής στα υπολείμματα τροφής (FORBI) ήταν σχεδόν αμελητέος.

5.3 Υπόστρωμα

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία στην αναερόβια χώνευση είναι βιομάζα υπολειμμάτων τροφών, το λεγόμενο FORBI (Food Residue Biomass). Το υπόστρωμα αυτό συλλέγεται και επεξεργάζεται στον Δήμο Χαλανδρίου μέσα από το πρόγραμμα της Ευρωπαϊκής Ένωσης “waste4think”, σε συνεργασία με το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο και φυσικά την εθελοντική συμμετοχή κατοίκων του Δήμου Χαλανδρίου. Η διαδικασία για να προκύψει το υπόστρωμα αυτό είναι η εξής. Αρχικά, όσοι κάτοικοι συμμετέχουν εθελοντικά στο πρόγραμμα, αντί να πετάνε τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα τους στους πράσινους κάδους, τα διαχωρίζουν χρησιμοποιώντας τον εξοπλισμό που τους έχει διαθέσει δωρεάν ο Δήμος. Πιο συγκεκριμένα, συλλέγουν τα απορρίμματα αυτά μέσα σε ειδικές βιοαποδομήσιμες σακούλες, φτιαγμένες από ζυμώσιμα οργανικά υλικά, τις οποίες τοποθετούν σε ατομικούς καφέ κάδους χωρητικότητας 30 λίτρων. Όταν μεγάλος όγκος απορριμμάτων μαζευτεί μέσα στις σακούλες, τις μεταφέρουν από τον ατομικό σε ένα μεγαλύτερο καφέ κάδο χωρητικότητας 120 λίτρων. Οι κάδοι αυτοί κλειδώνουν με ένα λουκέτο, του οποίου κλειδί διαθέτουν μόνο οι κάτοικοι που συμμετέχουν στο πρόγραμμα ώστε να ελέγχεται ότι μέσα σε αυτούς υπάρχουν μόνο οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα. Επισημαίνεται πως τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα είναι ουσιαστικά υπολείμματα τροφών κουζίνας όπως υπολείμματα μαγειρεμένου φαγητού, εκτός από κόκκαλα, φρούτα, λαχανικά αλλά και χρησιμοποιημένα χαρτιά κουζίνας. Δύο φορές την εβδομάδα ένα ειδικό απορριμματοφόρο του Δήμου συλλέγει το περιεχόμενο των καφέ κάδων. Από εκεί, μεταφέρει τα απορρίμματα στις εγκαταστάσεις του Δήμου όπου υπόκεινται σε ξήρανση και τεμαχισμό. Από την επεξεργασία αυτή προκύπτει η τελική μορφή του υποστρώματος, το FORBI, το οποίο μεταφέρεται στο ημιβιομηχανικό εργαστήριο του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Βέβαια, για την εισαγωγή στον αντιδραστήρα της παρούσας πειραματικής διάταξης χρειάζεται μια τελευταία επεξεργασία. Λόγω διαστασιολόγησης του αντιδραστήρα χρειάζεται να κοσκινιστεί το FORBI ώστε να μην φράζουν οι διάφορες σωληνώσεις και παρεμποδιστεί η κυκλοφορία της τροφοδοσίας, αστοχώντας η διεργασία. Έτσι, προτού εισαχθεί η τροφοδοσία, χρησιμοποιείται κόσκινο μεγέθους 5 mm προσδίδοντας στο υπόστρωμα την κατάλληλη κοκομετρία για την ομαλή λειτουργία του αντιδραστήρα.

Το FORBI πληροί και με το παραπάνω τις προϋποθέσεις ενός χρήσιμου υποστρώματος για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Αποτελεί ένα πλούσιο ενεργειακά προϊόν με αρκετά υψηλό μεθανογόνο δυναμικό, δηλαδή όπως θα φανεί και από τα αποτελέσματα των μετρήσεων παράγεται μεγάλη ποσότητα μεθανίου ανά μονάδα μάζας του FORBI. Επίσης, από τη διαδικασία ξήρανσης και τεμαχισμού, το υπόστρωμα που προκύπτει έχει το 1/5 του βάρους των απορριμμάτων από τα οποία παράγεται κάνοντας το κόστος μεταφοράς του σημαντικά μικρό. Ακόμα, μετά και την αφαίρεση της υγρασίας, το FORBI είναι ένα σταθερό προϊόν που μπορεί να αποθηκεύεται ακόμη και για έναν χρόνο ή και περισσότερο χωρίς να αλλοιώνεται η ποιότητα, η σύσταση και το μεθανογόνο δυναμικό του. Άλλο ένα πλεονέκτημα του υποστρώματος αυτού είναι πως, λόγω της σύστασης του, δε χρειάζεται να προστεθούν επιπλέον θρεπτικά συστατικά για την αποδοτική αναερόβια χώνευση του. Τέλος, σε αντίθεση με αρκετά άλλα υποστρώματα, τα προξηραμένα υπολείμματα τροφών δεν παρουσιάζουν εποχικότητα αφού παράγονται σε μεγάλες ποσότητες σε όλα τα νοικοκυριά όλες τις εποχές του χρόνου.

Πέρα από τη χρήση του ως υπόστρωμα για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, η βιομάζα υπολειμμάτων τροφών (FORBI) μπορεί να αξιοποιηθεί και με ποικίλους άλλους τρόπους. Καταρχάς, χωρίς κάποια περαιτέρω επεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για την τσιμεντοβιομηχανία. Επίσης χωρίς επεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ζωοτροφή. Κατά

δεύτερον, με την κατάλληλη επεξεργασία, πέραν της επεξεργασίας που πραγματεύεται η παρούσα διπλωματική εργασία, το FORBI μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμα προϊόντα. Εκτός του μεθανίου, με την τροφοδοσία του σε άλλου τύπου αντιδραστήρα, μπορεί να παραχθεί είτε αέριο υδρογόνο είτε ακόμη και μίγμα υδρογόνου και μεθανίου, το λεγόμενο *hythane* (υθάνιο, μίγμα 15% υδρογόνου και 85% μεθανίου) το οποίο έχει ακόμα μεγαλύτερη ενεργειακή αξία από το απλό βιοαέριο. Επίσης, με την προσθήκη κατάλληλων ενζύμων μπορεί να γίνει αλκοολική ζύμωση και να παραχθεί αιθανόλη (βιοαιθανόλη) από FORBI, η οποία, ως γνωστόν, μπορεί να προστεθεί στη βενζίνη, κάτι που γίνεται ήδη στις ΗΠΑ και τη Βραζιλία. Επιπλέον, μπορεί με πελλετοποιητή να μετατραπεί σε πέλλετ για θέρμανση. Ακόμη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενεργού άνθρακα, ένα προϊόν που γίνεται πολύ δημοφιλές σε πολλούς τομείς λόγω της εξαιρετικής πορώδους επιφάνειας του που το καθιστά ένα από τα καλύτερα προσροφητικά υλικά. Μία ακόμη εφαρμογή που έχει δοκιμαστεί για το FORBI είναι ως υλικό για παραγωγή κομπόστ αφού πρόκειται για υλικό πλούσιο σε οργανικό άνθρακα και θρεπτικά συστατικά. Τέλος, εκχύλισμα FORBI έχει εξετασθεί ως καύσιμο σε μία ιδιαίτερα καινοτόμα διεργασία, τις μικροβιακές κυψέλες καυσίμου, η οποία παράγει απευθείας ηλεκτρικό ρεύμα.

6. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Κατά την εξέλιξη της πειραματικής διαδικασίας πρέπει να εξασφαλιστεί αφενός πως όλα κυλάνε ομαλά βάσει του σχεδιασμού και αφετέρου πως το σύστημα είναι όντως αποδοτικό. Πρέπει, δηλαδή, να παρακολουθείται σε καθημερινή βάση το σύστημα και να βρεθούν τα στοιχεία εκείνα που θα καθιστούν σαφές πως αξίζει περιβαλλοντικά και οικονομικά αυτή η κατεύθυνση αξιοποίησης του συγκεκριμένου τύπου αποβλήτου και δεν γίνεται σπατάλη χρόνου και πολύτιμων πόρων. Τα στοιχεία αυτά λαμβάνονται από μια σειρά αναλυτικών μετρήσεων κατάλληλων και αντιπροσωπευτικών για το χαρακτηρισμό όλης της διεργασίας ως αποδοτικής και συμφέρουσας ή μη. Από τις βάνες δειγματοληψίας που υπάρχουν σε καθένα από τα τέσσερα διαμερίσματα συλλέγονται συνολικά 4 δείγματα. Αυτά τα δείγματα δίνουν μια αντιπροσωπευτική εικόνα του εσωτερικού του αντιδραστήρα και της εξέλιξης της αναερόβιας χώνευσης μέσα σε αυτόν. Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται λεπτομερώς όλες οι απαραίτητες αναλύσεις που πρέπει να γίνουν στα δείγματα αυτά ώστε να υπάρχει σαφής εικόνα της πορείας της αναερόβιας χώνευσης στον αντιδραστήρα (APHA, AWWA and WEF, 1995).

6.1 Προσδιορισμός pH

Μια σημαντική ένδειξη της ομαλής διεξαγωγής της αναερόβιας χώνευσης μέσα στον αντιδραστήρα είναι η τιμή του pH. Επειδή μάλιστα η τιμή του pH εξαρτάται από τη θερμοκρασία είναι η πρώτη κατά σειρά αναλυτική μέτρηση που πρέπει να γίνει, καθώς ήδη τα δείγματα από τους 35 °C των μεσόφιλων συνθηκών του αντιδραστήρα έχουν μεταφερθεί στο εργαστήριο όπου επικρατούν θερμοκρασίες δωματίου. Για τον προσδιορισμό, λοιπόν, της τιμής του pH χρησιμοποιείται ένα ηλεκτρονικό πεχάμετρο (inoLab WTW series pHs-3D). Ουσιαστικά, το ηλεκτρόδιο του πεχάμετρου βυθίζεται στο δοχείο με το εκάστοτε δείγμα και αυτό υπολογίζει, ποτενσιομετρικά, την ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου στο δείγμα. Μετρά, δηλαδή, τη διαφορά δυναμικού του δείγματος, λόγω των ιόντων που αυτό περιέχει, και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς που περιέχεται στο πεχάμετρο. Το πεχάμετρο πρέπει, φυσικά να έχει βαθμονομηθεί. Η βαθμονόμηση γίνεται βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο σε διάλυμα γνωστού pH, το λεγόμενο buffer, και αντιστοιχίζοντας την τιμή αυτή με την αντίστοιχη ποτενσιομετρική του μέτρηση. Μάλιστα, κατά τη βαθμονόμηση, χρησιμοποιούνται δύο buffer διαφορετικών pH, και συγκεκριμένα pH 7 και pH 10, για την καλύτερη βαθμονόμηση του οργάνου. Σημειώνεται πως περίπου ανά δέκα μετρήσεις pH διαφορετικών δειγμάτων καλό είναι να επαναβαθμονομείται το πεχάμετρο διότι από τις πολλές μετρήσεις αποβαθμονομείται.

6.2 Προσδιορισμός αλκαλικότητας

Η επόμενη, κατά σειρά, αναλυτική μέτρηση είναι αυτή του προσδιορισμού της αλκαλικότητας, διότι και αυτή περιλαμβάνει μέτρηση της τιμής του pH. Η αλκαλικότητα είναι η ικανότητα ενός διαλύματος να εξουδετερώνει οξέα τα οποία τυχόν προστίθενται σε αυτό και αντιστοιχεί ουσιαστικά στο άθροισμα όλων των αλκαλικών ενώσεων που υπάρχουν στο διάλυμα. Βέβαια, το μεγαλύτερο ποσοστό της αλκαλικότητας ενός αποβλήτου συνήθως οφείλεται στα ανθρακικά, τα όξινα ανθρακικά

καθώς και τα ιόντα υδροξυλίου. Η αλκαλικότητα μετριέται εντέλει σε mg CaCO₃ /L. Για τη διαδικασία της μέτρησης της αλκαλικότητας κάθε δείγματος μεταφέρονται σε ένα ποτήρι ζέσεως 10 ml του δείγματος. Έπειτα, στο ποτήρι αυτό βυθίζεται το ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου που χρησιμοποιήθηκε και κατά τη μέτρηση του pH. Τότε, ενώ το ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου διατηρείται βυθισμένο στο ποτήρι ζέσεως, ογκομετρούνται τα 10 ml του δείγματος με θειικό οξύ 0,1 N μέχρις ότου το pH του δείγματος γίνει 4,5. Σημειώνεται πως το θειικό οξύ 0,1 N παρασκευάζεται αραιώνοντας 2,8 ml πυκνού θειικού οξέος σε 1000 ml απιονισμένου νερού. Η ποσότητα του θειικού οξέος που καταναλώθηκε αξιοποιείται στην παρακάτω εξίσωση υπολογισμού της αλκαλικότητας υπολογισμένη βέβαια σε mg CaCO₃ /L.

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

όπου, A: τα ml του οξέος που χρησιμοποιήθηκαν κατά την τιτλοδότηση

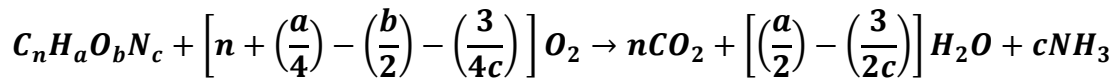
V: ο όγκος του δείγματος

N: η κανονικότητα του οξέος

Σημειώνεται πως για να παρουσιαστούν εμφανείς μεταβολές στις τιμές της αλκαλικότητας, θα πρέπει ο αντιδραστήρας να βρίσκεται ήδη σε προχωρημένο στάδιο διαταραχής της ομαλής λειτουργίας του. Επομένως, η αλκαλικότητα παρακολουθείτο, μεν, σε καθημερινή βάση, όμως δεν κρίθηκε σκόπιμο να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο, όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλυτικών μετρήσεων, καθώς δεν παρατηρήθηκε κάποια μεταβολή άξια σχολιασμού.

6.3 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD)

Κάθε οργανική ένωση, εκτός από λίγες εξαιρέσεις, μπορεί να οξειδωθεί σε όξινο περιβάλλον παρουσία κάποιου ισχυρού οξειδωτικού μέσου. Η συνολική ποσότητα οξυγόνου που θα χρειαζόταν προκειμένου να οξειδωθεί πλήρως ο άνθρακας που περιέχεται σε μία ένωση προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό, ορίζεται ως χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD). Προσδιορίζοντας το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ουσιαστικά υπολογίζεται η οργανική φόρτιση του υποστρώματος που χρησιμοποιείται, η οποία μετριέται σε COD ανά μονάδα χρόνου και όγκου αντιδραστήρα (COD/m³*d). Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο δίνει μια εικόνα της αποδόμησης του οργανικού φορτίου κατά την αναερόβια χώνευση. Η χημική εξίσωση της οξείδωσης του άνθρακα παρατίθεται παρακάτω.



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

Όσον αφορά τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στα δείγματα του αντιδραστήρα, το μέσο οξειδωσης είναι το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$). Για την αντίδραση χρησιμοποιείται και θειικός άργυρος ($AgSO_4$) αφού διαλυτοποιηθεί σε πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4). Έτσι, ο θειικός άργυρος λειτουργεί ως καταλύτης στην αντίδραση οξειδωσης και το πυκνό θειικό οξύ προσφέρει το ισχυρά όξινο περιβάλλον που απαιτείται για την οξειδωση του οργανικού μέρους των δειγμάτων. Παρόλα αυτά, ο θειικός άργυρος αντιδρά με χλωριούχα, βρωμιούχα και ιωδιούχα ιόντα που περιέχονται στα δείγματα δημιουργώντας ιζήματα. Τα ιζήματα αυτά, οξειδώνονται μερικώς επηρεάζοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων τα οποία καθίστανται λανθασμένα. Για να αποφευχθεί αυτό, κατά την παρασκευή του διχρωμικού καλίου, προστίθεται σε αυτό θειικός υδράργυρος ($HgSO_4$). Έτσι, τα ιόντα υδραργύρου που σχηματίζονται, αντιδρούν με τα ιόντα των αλογόνων όταν αναμιχθεί το διχρωμικό κάλιο με το δείγμα και έτσι δεν αλληλεπιδρούν αυτά με το θειικό άργυρο και δεν σχηματίζονται τα ανεπιθύμητα ιζήματα. Κατά την παρασκευή του διχρωμικού καλίου προστίθεται επίσης πυκνό θειικό οξύ ώστε να διαλυτοποιήσει τον θειικό υδράργυρο αλλά και για να ενισχύσει τις όξινες συνθήκες που απαιτούνται.

Η διαδικασία προσδιορισμού του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ενός δείγματος ξεκινά τοποθετώντας σε ειδικό φιαλίδιο 1,2 ml από το παρασκευασθέν διχρωμικό κάλιο. Στη συνέχεια προστίθενται 2,8 ml από τον καταλύτη και τέλος 2 ml από το δείγμα. Αφού γίνει αυτό για κάθε δείγμα, αφήνονται για δύο ώρες να θερμανθούν σε ειδικό φούρνο σε θερμοκρασία λίγο πάνω από τους 140 °C (σε ειδικό φούρνο HACH COD REACTOR). Στις συνθήκες αυτές, το οργανικό υλικό του δείγματος οξειδώνεται και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παραχθούν ιόντα χρωμίου (Cr^{3+}). Βάζοντας τα φιαλίδια σε φωτόμετρο μήκους κύματος 600 nm, φωτομετρούνται τα ιόντα αυτά και λαμβάνεται μια τιμή απορρόφησης. Φυσικά, όσο περισσότερο οργανικό φορτίο περιέχεται σε ένα δείγμα τόσο πιο πολύ διχρωμικό κάλιο θα αντιδράσει, Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα να παραχθούν περισσότερα ιόντα Cr^{3+} και αρά το φωτόμετρο να δείχνει μεγαλύτερη τιμή απορρόφησης.

Η ένδειξη αυτή της απορρόφησης αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη ποσότητα COD. Η αντιστοίχιση αυτή γίνεται μέσω μιας πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης. Συγκεκριμένα, όταν παρασκευασθεί το διχρωμικό κάλιο, πραγματοποιείται η ίδια διαδικασία προσδιορισμού του COD με τα ίδια αντιδραστήρια μόνο που αντί για 2 ml δείγματος προστίθενται 2 ml μίας ουσίας της οποίας η τιμή του COD είναι γνωστή. Μάλιστα, η διαδικασία γίνεται σε εννέα φιαλίδια που περιέχουν εννέα διαφορετικές αραιώσεις της ουσίας αυτής σε απιονισμένο νερό. Αντιστοιχίζοντας τις εννέα ενδείξεις απορρόφησης με τις εννέα γνωστές τιμές COD, εξάγεται η πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης. Τονίζεται πως κάθε φορά που παρασκευάζεται καινούργιο διχρωμικό κάλιο, θα πρέπει να γίνεται εκ νέου βαθμονόμηση και να εξαχθεί καινούργια καμπύλη βαθμονόμησης. Εάν η τιμή της αποκλίνει σημαντικά από την προηγούμενη, και δεν έχει γίνει λάθος στις μετρήσεις, έχει γίνει λάθος στην παρασκευή και θα πρέπει να παρασκευασθεί εκ νέου το διχρωμικό κάλιο.

Διακρίνονται δύο κατηγορίες μετρήσεων χημικά απαιτούμενου οξυγόνου. Όταν τα 2 ml προέρχονται απευθείας από το δείγμα, μετριέται το ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (total chemical oxygen

demand, tCOD). Εκτός από αυτό, το δείγμα διηθείται, απομακρύνονται τα αιωρούμενα στερεά και εισάγοντας για τη φωτομέτρηση 2 ml από το διήθημα, προσδιορίζεται το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (soluble Chemical Oxygen Demand, sCOD).

6.4 Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids, TSS)

Άλλο ένα βήμα που πρέπει να γίνει, για τον έλεγχο της αναερόβιας διεργασίας, είναι η εκτίμηση για το σύνολο των στερεών που αιωρούνται στην υγρή φάση του αναερόβιου αντιδραστήρα. Αυτό επιτυγχάνεται με τον προσδιορισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών. Αρχικά, χρησιμοποιείται φίλτρο διαμέτρου 0,55 mm τύπου Whatman GF-1 το οποίο τοποθετείται σε φούρνο θερμοκρασίας 550 °C για 20 λεπτά. Μετά, τοποθετείται σε ξηραντήρα ώστε να μην απορροφά υγρασία. Ύστερα από περίπου 10 λεπτά που θα έχει έρθει σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον ζυγίζεται. Στη συνέχεια, και σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στο Standard Methods (ALPHA, 1975), λαμβάνεται δείγμα 10 ml από τον αντιδραστήρα και διηθείται υπό κενό με χρήση κατάλληλης διάταξης με αντλία κενού. Τα στερεά που απομένουν μετά τη διήθηση στο προζυγισμένο φίλτρο, τοποθετούνται σε φούρνο θερμοκρασίας 105 °C για 24 ώρες. Στη συνέχεια το φίλτρο τοποθετείται και πάλι σε ξηραντήρα έτσι ώστε να μην απορροφά υγρασία και όταν έρθει σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον (περίπου 10 λεπτά και πάλι), ζυγίζεται. Η αύξηση του βάρους που παρατηρείται στο φίλτρο αντιστοιχεί στα ολικά αιωρούμενα στερεά.

6.5 Προσδιορισμός πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids, VSS)

Εκτός από τα ολικά αιωρούμενα στερεά, άλλη μια σημαντική εκτίμηση που γίνεται είναι αυτή των οργανικών στερεών που αντιστοιχούν κυρίως στη βιομάζα του αντιδραστήρα. Αυτή η εκτίμηση πραγματοποιείται με τον προσδιορισμό των πτητικών αιωρούμενων στερεών. Σύμφωνα με το Standard Methods (ALPHA, 1975), αφού ζυγιστεί το φίλτρο για τα ολικά αιωρούμενα στερεά, μεταφέρεται σε φούρνο θερμοκρασίας 550 °C για 20 λεπτά. Ύστερα τοποθετείται σε ξηραντήρα για τουλάχιστον 10 λεπτά μέχρι να έρθει σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον και ζυγίζεται εκ νέου. Η μείωση του βάρους που παρατηρείται στο φίλτρο αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά.

6.6 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs)

Μία από τις σημαντικότερες εργαστηριακές αναλύσεις που πρέπει να γίνουν είναι ο προσδιορισμός των πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs). Πτητικά λιπαρά οξέα ονομάζονται τα οξέα που είναι διαλυτά στο νερό και μπορούν να αποσταχθούν σε ατμοσφαιρική πίεση και πρακτικά είναι αυτά που έχουν έως έξι άτομα άνθρακα στη δομή τους. Αποτελούν ένα από τα προϊόντα της οξεογένεσης, δηλαδή του δεύτερου από τα τέσσερα στάδια της αναερόβιας χώνευσης. Έτσι, αυτό που αναμένεται, είναι να υπάρχουν μόνο ίχνη ή και καθόλου πτητικά λιπαρά οξέα στα δείγματα γιατί αυτό θα συνεπάγεται την ομαλή διεξαγωγή της αναερόβιας χώνευσης στον αντιδραστήρα και συγκεκριμένα του σταδίου της οξικογένεσης όπου αξιοποιεί τα πτητικά λιπαρά οξέα για την παραγωγή του οξικού οξέος, το οποίο είναι το κυριότερο υπόστρωμα για την παραγωγή μεθανίου κατά το στάδιο της μεθανογένεσης.

Η διαδικασία προσδιορισμού των πτητικών λιπαρών οξέων ξεκινά λαμβάνοντας 1000 μL από το διήθημα του δείγματος που έχει προκύψει από τις προηγούμενες αναλύσεις. Στην ποσότητα αυτή, προστίθενται 30 μL διαλύματος θειικού οξέος (H₂SO₄) περιεκτικότητας 20 % κατ' όγκο για την

οξύνιση αυτού. Στη συνέχεια, και αφού αναδευτεί καλά το διάλυμα, χρησιμοποιείται ειδικό φίλτρο από το οποίο περνάει το διάλυμα αυτό ώστε να διηθηθεί και να απομακρυνθούν τα αδιάλυτα θειικά ιζήματα που σχηματίζονται κατά την προσθήκη του θειικού οξέος. Το τελικό διάλυμα εισάγεται σε αέριο χρωματογράφο όπου και ανιχνεύεται τυχόν ποσότητα πτητικών λιπαρών οξέων στο δείγμα. Τα πτητικά λιπαρά οξέα που προσδιορίζονται είναι τα βασικά προϊόντα της οξεογένεσης, δηλαδή το οξικό, το προπιονικό, το ισοβουτυρικό, το βουτυρικό, το ισοβαλερικό, και το βαλερικό οξύ.

Η μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs) πραγματοποιείται σε αέριο χρωματογράφο της εταιρείας Shimadzu (GC2010). Η στήλη διαχωρισμού είναι τριχοειδής (Hewlett Packard FFAP, μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0.53 mm και φιλμ 1 μm) και ο ανιχνευτής είναι φλόγας ιονισμού. Το φέρον αέριο είναι ήλιον υψηλής καθαρότητας.

6.7 Προσδιορισμός ποσότητας και σύστασης παραγόμενου βιοαερίου

Η σημαντικότερη από τις αναλυτικές μετρήσεις είναι αυτή του προσδιορισμού της ποσότητας και της σύστασης του παραγόμενου βιοαερίου. Όλος ο σχεδιασμός και οι υπόλοιπες αναλυτικές μετρήσεις γίνονται ώστε ο αντιδραστήρας να παράγει σε μεγάλη ποσότητα και σε ικανοποιητική σύσταση το τελικό προϊόν της αναερόβιας χώνευσης, το βιοαέριο. Ως ικανοποιητική ποσότητα παραγωγής βιοαερίου θεωρείται η παραγωγή κοντά στα 50 m³ ανά m³ του προς χώνευση αποβλήτου, ενώ ως ικανοποιητική σύσταση αυτή που περιέχει 55 – 72 % μεθάνιο.

Όσον αφορά την ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου, αυτή προσδιορίζεται με τη βοήθεια του κλικογράφου, που αναλύθηκε στην περιγραφή της πειραματικής διάταξης. Αφού αντιστοιχιστεί, όπως περιγράφηκε, ποσότητα βιοαερίου που αντιστοιχεί σε κάθε κλικ, τότε το μόνο που μένει είναι να πολλαπλασιαστεί η ποσότητα αυτή με τον αριθμό των κλικ που έκανε ο αντιδραστήρας σε ένα εικοσιτετράωρο. Έτσι, υπολογίζεται η ποσότητα βιοαερίου σε κυβικά μέτρα που παράγεται ανά ημέρα. Επίσης, με βάση το χρόνο παραμονής και την παροχή της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα ανά ημέρα, υπολογίζεται η παραγωγή βιοαερίου ανά ποσότητα υποστρώματος. Επιπλέον, υπολογίζοντας και την αποδόμηση του οργανικού υλικού στον αντιδραστήρα μέσα από τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου μπορεί να υπολογιστεί η παραγωγή βιοαερίου ανά ποσότητα οργανικού υλικού του υποστρώματος. Τέλος, διαιρώντας την ποσότητα που παράγεται με τη χωρητικότητα του αντιδραστήρα προκύπτει ένας αντιπροσωπευτικός δείκτης του παραγωγικού δυναμικού του αντιδραστήρα, δηλαδή τα λίτρα βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα. Ο τελευταίος δείκτης χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία που εξετάζει τόσο την παραγωγικότητα του υποστρώματος όσο και τη δυναμικότητα του αντιδραστήρα.

Από την άλλη μεριά, για τον προσδιορισμό της σύστασης του παραγόμενου βιοαερίου ακολουθείται ξεχωριστή διαδικασία. Συγκεκριμένα, μεταξύ της εξόδου του βιοαερίου από τον αντιδραστήρα και πριν τον κλικογράφο, παρεμβάλλεται μια παγίδα αερίου. Από εκεί με μια ειδική σύριγγα συλλέγεται 1 mL παραγόμενου αερίου. Μάλιστα, για να είναι σωστή και αντιπροσωπευτική η δειγματοληψία του αερίου, γίνονται τρεις διαδοχικές εκπλύσεις, δηλαδή πληρώσεις και εκκενώσεις, αφού τοποθετηθεί η σύριγγα στην παγίδα και αμέσως μετά συλλέγεται το αέριο. Το δείγμα αυτό εισάγεται σε αέριο χρωματογράφο από όπου προκύπτει η περιεκτικότητα τόσο σε μεθάνιο όσο και σε διοξείδιο του άνθρακα.

Το ποσοστό του μεθανίου που περιέχεται στο βιοαέριο μετράται με εισαγωγή δείγματος με ένεση σε αέριο χρωματογράφο Shimadzu (GC-2014). Η χρωματογραφική στήλη Carboxen 1000 είναι μήκους 5 μέτρων και εσωτερικής διαμέτρου 2,1mm. Για τον προσδιορισμό του ποσοστού μεθανίου χρησιμοποιείται θερμοκρασιακό πρόγραμμα στο οποίο αρχικά η θερμοκρασία της στήλης είναι στους 40oC , αυξάνεται σταδιακά με ρυθμό 10 oC ανά λεπτό μέχρι τους 185 oC και στη συνέχεια

παραμένει σταθερή για 5 λεπτά. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των αερίων γίνεται με την βοήθεια πρότυπων καμπυλών, που έχουν προκύψει από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα αερίων με διαφορετικές συγκεντρώσεις μεθανίου.

7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ PABR

Στην παρούσα διπλωματική εργασία ο αντιδραστήρας λειτούργησε τόσο ως περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (PABR) όσο και ως απλός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (ABR) μηδενίζοντας τη συχνότητα εναλλαγής του διαμερίσματος τροφοδοσίας και του διαμερίσματος εκροής.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται, εκτιμώνται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των αναλυτικών μετρήσεων που αφορούν την περίοδο που ο αντιδραστήρας λειτουργεί ως PABR. Όπως προαναφέρθηκε, στόχος της εργασίας είναι να μελετηθεί η συμπεριφορά του αντιδραστήρα σε μεταβολές των λειτουργικών συνθηκών, και συγκεκριμένα του υδραυλικού χρόνου παραμονής και της συγκέντρωσης του προς χώνευση απορρίμματος στην τροφοδοσία. Έτσι, στα αποτελέσματα διακρίνονται σαφώς οι μεταβολές αυτές κατά την εξέλιξη των πειραμάτων και φυσικά σχολιάζεται η επιρροή τους στα αποτελέσματα των αναλυτικών μετρήσεων και τελικά στην παραγωγικότητα της διεργασίας.

Οι μεταβολές των λειτουργικών συνθηκών συνοψίζονται σε πέντε βασικές περιόδους λειτουργίας και σε αυτές τις πέντε περιόδους θα ταξινομηθούν και θα αναλυθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Η πρώτη περίοδος ξεκινά την 50^η ημέρα λειτουργίας του αντιδραστήρα με υπόστρωμα τα προξηραμένα υπολείμματα τροφών (FORBI), ημέρα που αποτελεί την έναρξη της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Κατά την περίοδο αυτή ο αντιδραστήρας λειτουργεί με υδραυλικό χρόνο παραμονής 2,5 ημέρες, περίοδο εναλλαγής 2 ημέρες και πυκνότητα τροφοδοσίας 10 gFORBI/Lνερού. Η δεύτερη περίοδος λειτουργίας αποτελείται από την 96^η έως την 102^η ημέρα κατά την οποία η πυκνότητα τροφοδοσίας αυξήθηκε σε 15 gFORBI/Lνερού. Η άμεση μείωση του pH στα διαμερίσματα και η απότομη αύξηση στα αιωρούμενα στερεά οδήγησε στην τρίτη περίοδο λειτουργίας, την 103^η ημέρα, κατά την οποία η περίοδος εναλλαγής των διαμερισμάτων τροφοδοσίας και εκροής μειώνεται από 2 σε 1 ημέρα με σκοπό τη σχετική αποφόρτιση του συστήματος. Με τη μείωση της περιόδου εναλλαγής μειώνεται η οργανική φόρτιση του αντιδραστήρα γιατί το κάθε διαμέρισμα λειτουργεί για λιγότερο συνεχόμενο χρόνο ως τροφοδοσία και συνεπώς συσσωρεύονται λιγότερα στερεά σε αυτά. Παρόλα αυτά, όπως θα αναλυθεί λεπτομερώς στα αποτελέσματα των μετρήσεων, το pH συνέχισε να μειώνεται απότομα και τα αιωρούμενα στερεά να αυξάνονται σε επικίνδυνο βαθμό, σημάδια που έκαναν απαραίτητο την 107^η ημέρα να επαναφερθεί η πυκνότητα τροφοδοσίας στα 10 gFORBI/Lνερού ώστε το σύστημα να αποφορτιστεί, δημιουργώντας έτσι την τέταρτη περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα ως PABR η οποία διήρκεσε έως και την 172^η ημέρα λειτουργίας. Τέλος, αφού οι μετρήσεις επέστρεψαν στα επιθυμητά επίπεδα, την 173^η ημέρα έως και το πέρας των πειραματικών αναλύσεων με τον αντιδραστήρα σε λειτουργία PABR, την 188^η ημέρα, η πυκνότητα τροφοδοσίας αυξήθηκε και πάλι στα 15 gFORBI/Lνερού, δοκιμάζοντας την αποδοτικότητα και τα όρια ομαλής λειτουργίας του αντιδραστήρα. Συγκεντρωτικά η χρονική διάρκεια καθώς και τα χαρακτηριστικά της κάθε περιόδου λειτουργίας του αντιδραστήρα ως PABR συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

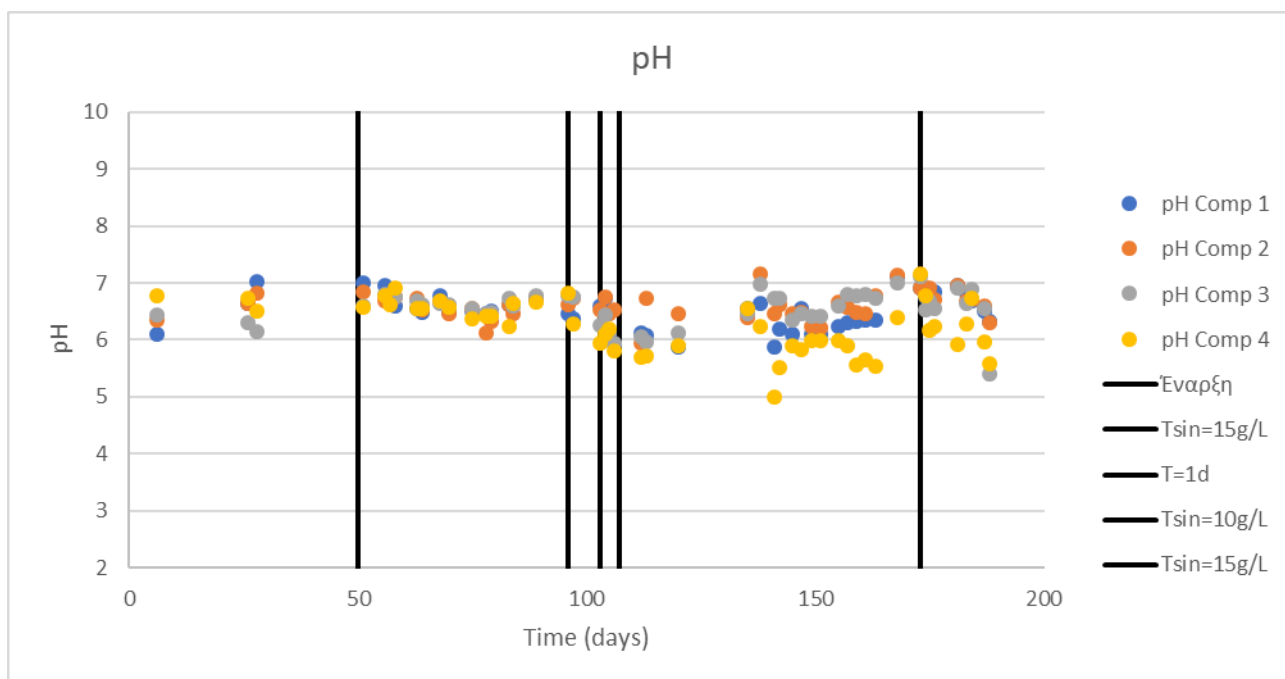
Περίοδοι λειτουργίας	Διάστημα λειτουργίας αντιδραστήρα	HRT (ημέρες)	Πυκνότητα τροφοδοσίας (gFORBI/Lνερού)	Περίοδος εναλλαγής (ημέρες)
1η	50 ^η – 95 ^η	2,5	10	2
2η	96 ^η – 102 ^η	2,5	15	2
3η	103 ^η – 107 ^η	2,5	15	1
4η	107 ^η – 172 ^η	2,5	10	1
5 ^η	173 ^η - 188 ^η	2,5	15	1

Πίνακας 7 Περίοδοι και χαρακτηριστικά PABR λειτουργίας

Σημειώνεται πως για την πρακτικότερη μελέτη του αντιδραστήρα τα διαμερίσματα έχουν σταθερή αρίθμηση από το ένα έως το τέσσερα για τυχόν πιο συγκεκριμένες παρατηρήσεις σε συγκεκριμένο κομμάτι του αντιδραστήρα. Παρόλα αυτά, πέρα από κάποιες λίγες επιμέρους παρατηρήσεις που έχουν πιο πολύ να κάνουν με την υδραυλική του κατασκευή, ο σχολιασμός της λειτουργίας του αντιδραστήρα ως PABR αναφέρεται γενικότερα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και όχι σε κάθε διαμέρισμα χωριστά αφού τα διαμερίσματα έχουν εναλλασσόμενους άρα και ίδιους ρόλους παρουσιάζοντας ομοιογένεια στο εσωτερικό του. Επίσης, σημειώνεται πως στα διαγράμματα, με τα οποία παρουσιάζονται τα περισσότερα από τα αποτελέσματα των αναλύσεων, διαχωρίζεται διακριτά η κάθε περίοδος λειτουργίας με μία κάθετη μαύρη μπάρα.

7.1 Αποτελέσματα pH

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της τιμής του pH στα τέσσερα διαμερίσματα του αντιδραστήρα καθ' όλη τη διάρκεια της λειτουργίας αυτού ως περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR).



Διάγραμμα 7.1. Τιμές pH των τεσσάρων διαμερισμάτων

Αρχικά, παρατηρείται πως κατά την 1^η περίοδο λειτουργίας, οι τιμές pH των τεσσάρων διαμερισμάτων παρουσιάζουν τις επιθυμητές και σχεδόν βέλτιστες τιμές οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ του διαστήματος 6,4–6,8.

Κατά τη 2^η περίοδο σημειώνεται αύξηση της πυκνότητας του FORBI στην τροφοδοσία. Το pH των διαμερισμάτων παρουσίασε άμεση μείωση και ειδικά στο πρώτο και το τέταρτο διαμέρισμα έπεσε κάτω από 6,3.

Κατά την 3^η περίοδο λειτουργίας, το pH στα διαμερίσματα του αντιδραστήρα παρά τη μερική του αποφόρτιση, με τη μείωση της περιόδου εναλλαγής, συνέχισαν να πέφτουν απότομα. Μέχρι και την 106^η ημέρα το pH έπεσε κάτω από το 6 στα τρία από τα τέσσερα διαμερίσματα του αντιδραστήρα (εκτός του δεύτερου διαμερίσματος). Αυτό, αποτελεί επαρκή ένδειξη πως το σύστημα φτάνει στα όρια του και πρέπει να μεταβληθούν οι συνθήκες ώστε να αποφορτιστεί και να μην οδηγηθεί σε αστοχία. Έτσι, φαίνεται πως η αύξηση της οργανικής φόρτισης κατά τη 2^η περίοδο ήταν τόσο μεγάλη και απότομη που απλά η μείωση της περιόδου εναλλαγής δεν αρκεί για την αποφόρτιση του.

Έτσι, την 107^η ημέρα η πυκνότητα επαναφέρεται στα 10 gFORBI/Lνερού και ξεκινά η 4^η περίοδος λειτουργίας του αντιδραστήρα ως PABR. Σταδιακά το pH επανέρχεται σε φυσιολογικά επίπεδα λόγω της μείωσης αυτής της οργανικής φόρτισης του αντιδραστήρα. Τα τρία πρώτα διαμερίσματα ανταποκρίνονται πιο γρήγορα και η τιμή του pH σε αυτή την περίοδο κυμαίνεται στο διάστημα 6,1-6,4 για το πρώτο διαμέρισμα και στο διάστημα 6,4-6,7 για το δεύτερο και το τρίτο διαμέρισμα. Παρόλα αυτά το τέταρτο διαμέρισμα παρουσιάζει μεγαλύτερη αδράνεια και η τιμή του pH στο μεγαλύτερο μέρος της περιόδου αυτής κυμαίνεται μεταξύ 5,5-5,8. Αυτό συμβαίνει γιατί στο διαμέρισμα αυτό παρατηρείται μεγαλύτερη συσσώρευση στερεών που πιθανώς οφείλεται στην υδραυλική κατασκευή του. Η οργανική φόρτιση της περιόδου αυτής είναι πιο χαμηλή ακόμη και από αυτή της 1^{ης} περιόδου και αυτό γίνεται εμφανές ιδίως μετά την 165^η ημέρα όπου το σύστημα έχει αποφορτιστεί πλήρως από τις έντονες συνθήκες της 2^{ης} και της 3^{ης} περιόδου λειτουργίας και το pH κυμαίνεται στο διάστημα 6,8-7,1 σε όλα τα διαμερίσματα.

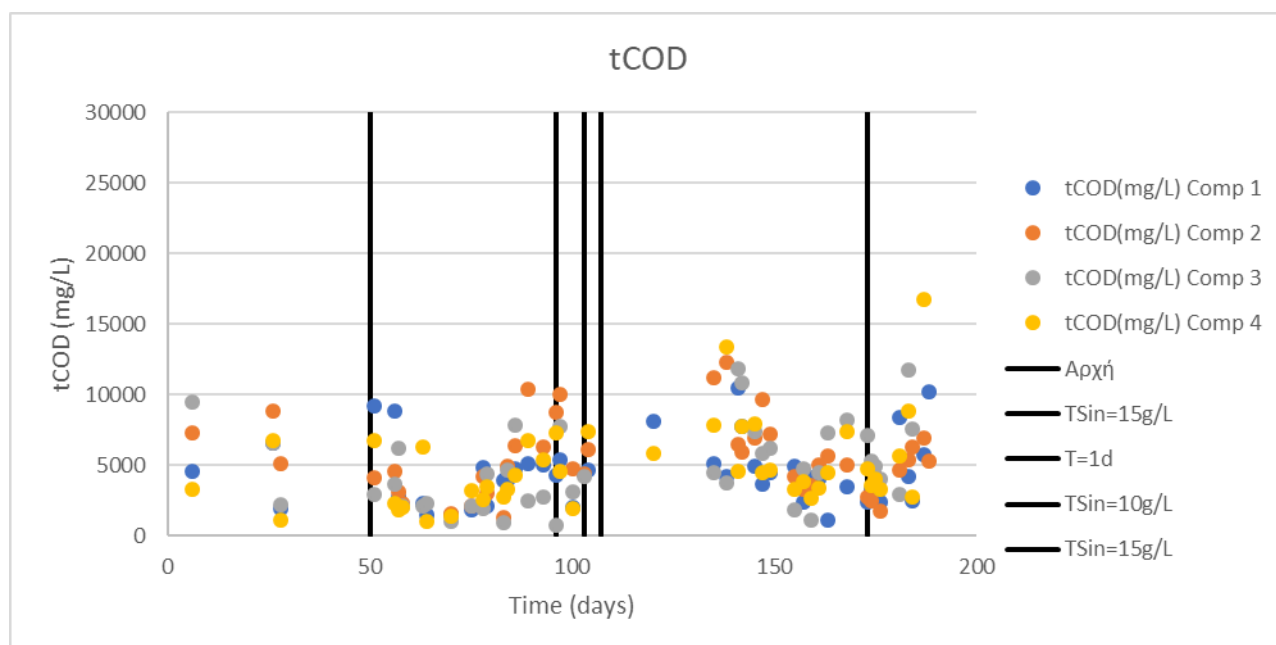
Τέλος, την 173^η ημέρα των πειραμάτων η σύσταση της τροφοδοσίας επέστρεψε στα 15 gFORBI/Lνερού. Όπως ήταν αναμενόμενο οι τιμές του pH παρουσίασαν πτωτική πορεία προς περιοχές pH κάτω του 6,3. Παρόλο που οι συνθήκες είναι οι ίδιες με αυτές της 3^{ης} περιόδου, το σύστημα είναι πιο ανθεκτικό, και αντέχει περισσότερο προτού μειωθεί δραστικά το pH. Αυτό το πιθανότερο είναι να συμβαίνει γιατί πριν την περίοδο αυτή το σύστημα λειτουργούσε για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, συνόλου 66 ημερών, με χαμηλότερη οργανική φόρτιση αφού η πυκνότητα τροφοδοσίας ήταν 10 gFORBI/Lνερού και η περίοδος εναλλαγής 1 ημέρα. Αντίθετα, πριν τη 3^η περίοδο λειτουργίας η πυκνότητα τροφοδοσίας ήταν 15 gFORBI/Lνερού και η περίοδος εναλλαγής 2 ημέρες, δηλαδή η οργανική φόρτιση του αντιδραστήρα ήταν κατά πολύ υψηλότερη.

7.2 Αποτελέσματα χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD)

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου. Όπως διαχωρίστηκε και κατά την περιγραφή των αναλυτικών μετρήσεων που ακολουθήθηκαν, έτσι και στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται αρχικά οι μετρήσεις του ολικού και ύστερα του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου.

7.2.1 Αποτελέσματα ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (total Chemical Oxygen Demand, tCOD)

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (total Chemical Oxygen Demand, tCOD).



Διάγραμμα 7.2.1 Αποτελέσματα tCOD των τεσσάρων διαμερισμάτων

Γενικά, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα το tCOD δεν αποτελεί ιδιαίτερα ασφαλή μέθοδο εκτίμησης και χαρακτηρισμού της λειτουργίας του αντιδραστήρα. Η έντονη διακύμανση που

παρατηρείται, οφείλεται στην μεγάλη ευαισθησία που παρουσιάζει το tCOD σε σχέση με τη μέθοδο δειγματοληψίας.

Κατά την 1^η περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα το ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο μέσα στον αντιδραστήρα κυμαίνεται κατά κανόνα στο διάστημα 2000-4000 mg/L.

Κατά τη 2^η περίοδο λειτουργίας, αυξήθηκε η οργανική φόρτιση του αντιδραστήρα και αυτό αντικατοπτρίζεται και στο tCOD το οποίο παρουσιάζει απότομη αύξηση και κυμαίνεται από 4000 έως 7000 mg/L.

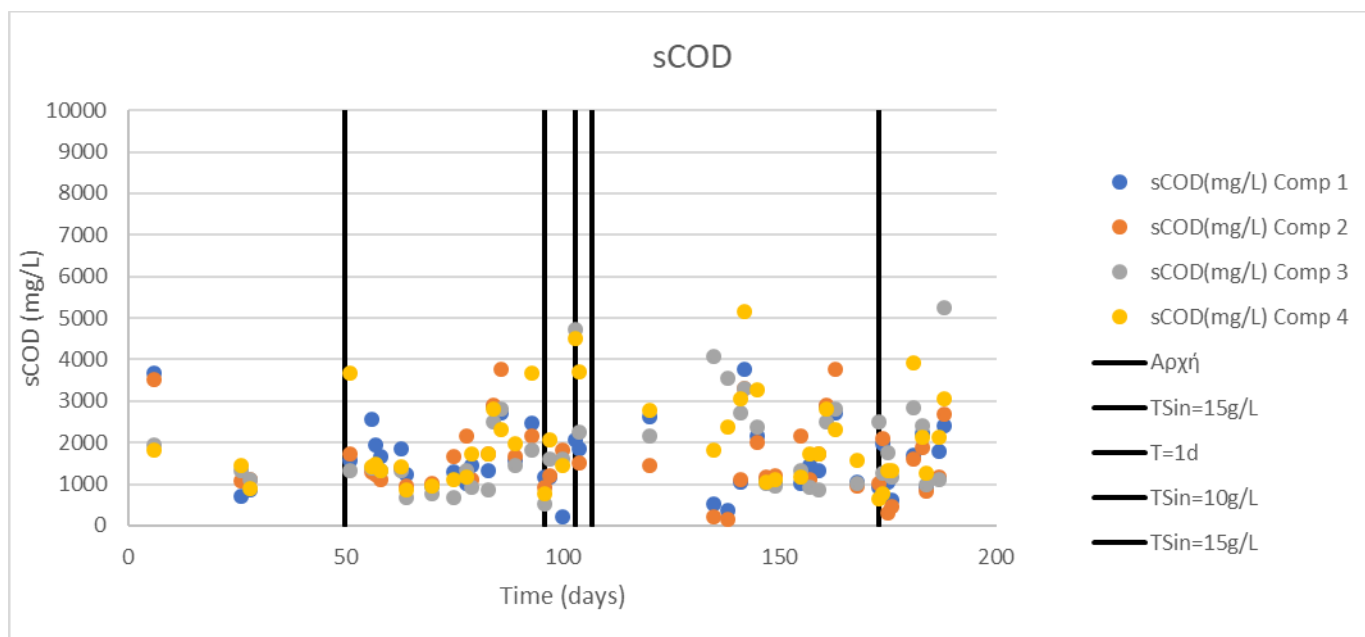
Κατά την 3^η περίοδο λειτουργίας, το ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο συνέχισε να αυξάνεται απότομα και παρατηρήθηκαν τιμές που ξεπέρασαν τα 10000 mg/L. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει πως η μείωση της περιόδου εναλλαγής δεν είναι αρκετή για να αρχίσει ο αντιδραστήρας να αποφορτίζεται.

Κατά την 4^η περίοδο λειτουργίας, η οργανική φόρτιση με την μείωση της πυκνότητας της τροφοδοσίας μειώθηκε και έτσι και το tCOD στα διαμερίσματα του αντιδραστήρα σταδιακά από τις υψηλές φορτίσεις άρχισαν να επιστρέφουν στο διάστημα 3000-7000 mg/L.

Κατά την 5^η περίοδο λειτουργίας, όπως και στις μετρήσεις των προηγούμενων μεγεθών, η αύξηση του tCOD δε γίνεται όσο απότομα συνέβη κατά τη 2^η και 3^η περίοδο λειτουργίας. Έτσι, οι τιμές των μετρήσεων κυμάνθηκαν, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, αρχικά στα ίδια επίπεδα με την 4^η περίοδο με εμφανή βέβαια την ανοδική τάση προς υψηλές τιμές.

7.2.2 Αποτελέσματα διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (soluble Chemical Oxygen Demand, sCOD)

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (soluble Chemical Oxygen Demand, sCOD).



Διάγραμμα 7.2.2 Αποτελέσματα sCOD των τεσσάρων διαμερισμάτων

Κατά την 1^η περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο κυμαίνεται στις τιμές 1300-1800 mg/L.

Κατά τη 2^η περίοδο λειτουργίας, ύστερα από μια πτώση στην αρχή που το πιο πιθανό είναι να οφείλεται στην προσαρμογή του αντιδραστήρα στη μεταβολή της πυκνότητας της τροφοδοσίας, το sCOD αυξάνεται και φτάνει στα ίδια επίπεδα με την 1^η περίοδο λειτουργίας. Όπως αναφέρθηκε, λόγω της απότομης μείωσης του pH, η χρονική διάρκεια της περιόδου αυτής είναι μικρή. Έτσι, δεν υπάρχουν περιθώρια για περαιτέρω συμπεράσματα, όμως γίνεται εμφανής η ανοδική τάση του sCOD.

Κατά την 3^η περίοδο λειτουργίας, το σύστημα αποφορτίζεται ελαφρώς όμως το σύστημα επηρεασμένο από την υψηλή φόρτιση της 2^{ης} περιόδου συνεχίζει να αυξάνει την ποσότητα της βιομάζας μέσα στον αντιδραστήρα και έτσι οι τιμές του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου κυμαίνονται στο διάστημα 2000-4000 mg/L εκτός του πρώτου διαμερίσματος που παρουσιάζει πιο αργή αύξηση και οι μετρήσεις κυμαίνονται από 1800-2000 mg/L.

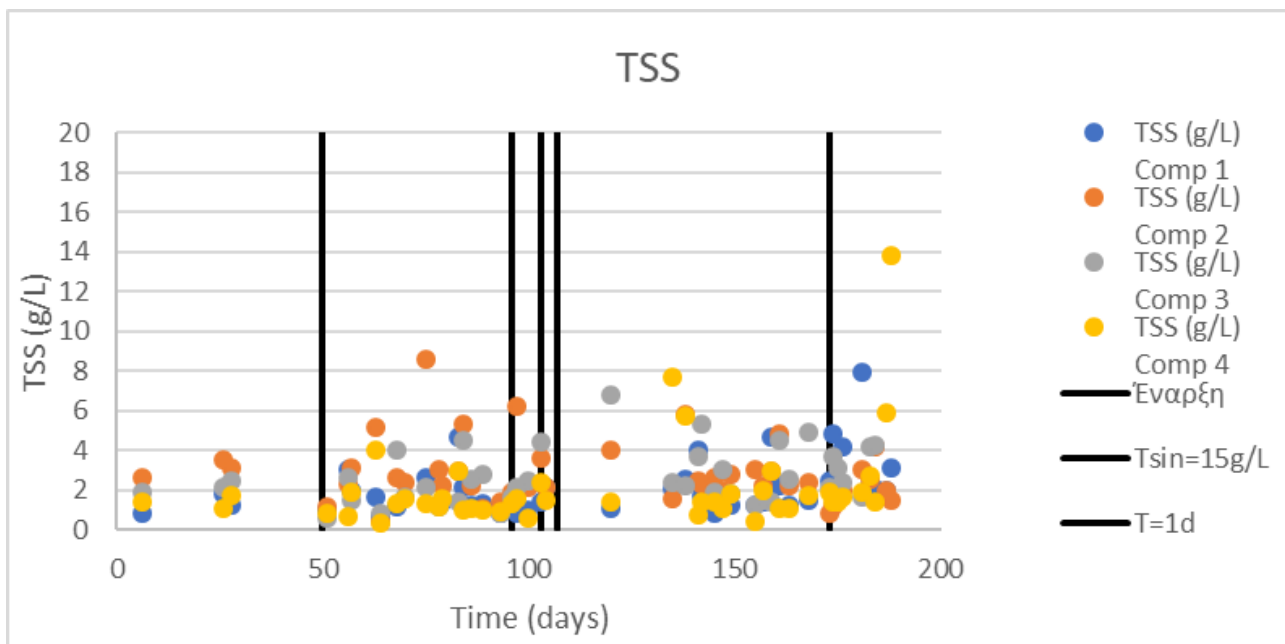
Κατά την 4^η περίοδο λειτουργίας με την μείωση της πυκνότητας τροφοδοσίας, το sCOD μειώνεται και κυμαίνεται στο διάστημα 1000-2000 mg/L. Φαίνεται, πως το σύστημα έχει αποφορτιστεί και μπορεί εκ νέου να μελετηθεί η συμπεριφορά του σε υψηλότερες οργανικές φορτίσεις.

Έτσι, κατά την 5^η περίοδο λειτουργίας, αυξάνεται και πάλι η πυκνότητα τροφοδοσίας σε 15 gFORBI/Lνερού. Το sCOD εμφανίζεται, για το διάστημα που διήρκεσε η περίοδος αυτή, στα ίδια επίπεδα με την 4^η περίοδο με σαφή, όμως, ανοδική τάση. Φαίνεται, δηλαδή, να ενισχύεται το συμπέρασμα πως το σύστημα είναι πιο ανθεκτικό στην αύξηση της οργανικής φόρτισης σε σχέση με την 3^η περίοδο, όπου επικρατούσαν οι ίδιες λειτουργικές συνθήκες, γιατί τώρα το σύστημα προέρχεται από μεγάλη περίοδο χαμηλότερης οργανικής φόρτισης σε αντίθεση με την 3^η περίοδο που το σύστημα προερχόταν από τις συνθήκες υψηλής οργανικής φόρτισης της 2^{ης} περιόδου.

7.3 Αποτελέσματα ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS, VSS)

7.3.1 Αποτελέσματα ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids, TSS)

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids, TSS) των δειγμάτων του αντιδραστήρα παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 7.3.1 Αποτελέσματα TSS

Κατά την 1^η περίοδο λειτουργίας, τα ολικά αιωρούμενα στερεά μέσα στον αντιδραστήρα βρίσκονται σε συγκέντρωση 0,8-2 g/L.

Κατά τη 2^η περίοδο λειτουργίας, τα ολικά αιωρούμενα στερεά παρέμειναν στα ίδια επίπεδα εμφανίζοντας, όμως, αυξητική τάση. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο αφού από τη μία αυξάνεται η οργανική φόρτιση του αντιδραστήρα και από την άλλη το χρονικό διάστημα της περιόδου αυτής είναι μικρό.

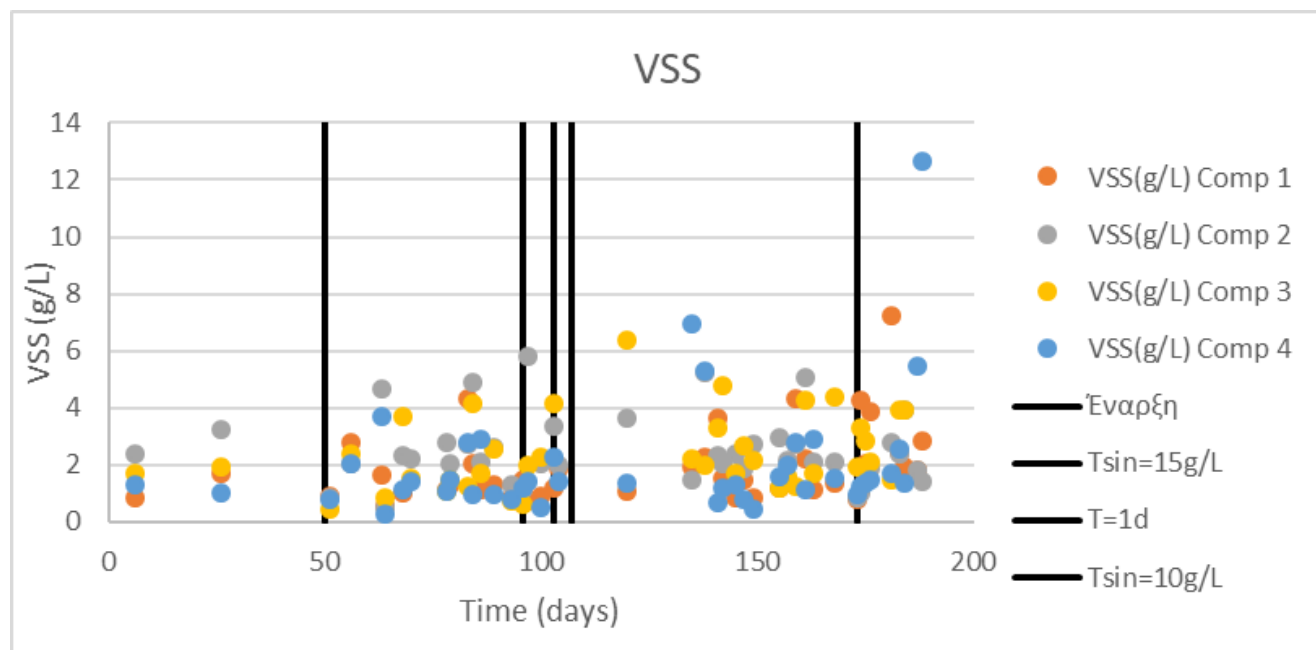
Κατά την 3^η περίοδο, οι τιμές άρχισαν να βρίσκονται πάνω από 2 g/L και ιδιαίτερα στο τρίτο διαμέρισμα τα TSS βρίσκονταν πάνω από 4 g/L. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στη μεγάλη οργανική φόρτιση του αντιδραστήρα κατά την προηγούμενη περίοδο λειτουργίας. Το σύστημα, δηλαδή, δεν αποφορτίζεται παρά τη μείωση της περιόδου εναλλαγής.

Κατά την 4^η περίοδο λειτουργίας, με την αραίωση της τροφοδοσίας στα 10 gFORBI/Lνερού, τα ολικά αιωρούμενα στερεά άρχισαν να επιστρέφουν σε φυσιολογικά επίπεδα και στο διάστημα 1,2-2,5 g/L.

Κατά την τελευταία περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα ως PABR, τα TSS άρχισαν και πάλι να αυξάνονται και να κυμαίνονται στο διάστημα 2-4 g/L. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, τις τελευταίες μέρες ο αντιδραστήρας εμφάνιζε κυρίως στο τρίτο και το τέταρτο διαμέρισμα ακραίες τιμές. Αυτό δείχνει πως άρχισαν να συσσωρεύονται στερεά στον αντιδραστήρα ο οποίος έφτασε στα όρια της λειτουργίας του και περαιτέρω λειτουργία του στις συνθήκες αυτές θα οδηγούσε πιθανότατα σε αστοχία αυτού. Επίσης, φαίνεται πως ίσως υπάρχουν υδραυλικά προβλήματα στις σωληνώσεις μεταξύ του τρίτου και του τέταρτου διαμερίσματος στα οποία η συσσώρευση είναι εμφανώς μεγαλύτερη.

7.3.2 Αποτελέσματα πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids, VSS)

Όσον αφορά τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (Volatile Suspended Solids, VSS), αυτά παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 7.3.2 Αποτελέσματα VSS

Κατά την 1^η περίοδο λειτουργίας τα πτητικά αιωρούμενα στερεά που περιέχονται στον αντιδραστήρα βρίσκονται σε συγκέντρωση 0,8-2 g/L.

Κατά τη 2^η περίοδο λειτουργίας, τα VSS, όπως και τα TSS παρέμειναν στα ίδια επίπεδα παρουσιάζοντας, όμως, εμφανή αυξητική τάση.

Κατά την 3^η περίοδο λειτουργίας, τα VSS συνέχισαν να αυξάνονται παρά τη μερική αποφόρτιση του αντιδραστήρα και ιδιαίτερα στο τρίτο διαμέρισμα βρίσκονταν σε περιεκτικότητα που ξεπερνά τα 4 g/L. Αυτό, όπως και στις προηγούμενες αναλύσεις, πιθανότατα οφείλεται στην πολύ μεγάλη οργανική φόρτιση της προηγούμενης περιόδου. Παρά δηλαδή τη μερική μείωση της οργανικής φόρτισης, ο αντιδραστήρας δε μπορεί να αποφορτιστεί.

Κατά την 4^η περίοδο λειτουργίας, το σύστημα αποφορτίζεται και οι τιμές των ολικών αιωρούμενων στερεών επιστρέφουν σταδιακά στο διάστημα 1-2 g/L. Το τρίτο διαμέρισμα είναι το μόνο που αποφορτίζεται με πιο αργούς ρυθμούς.

Τέλος, κατά την 5^η περίοδο λειτουργίας, τα VSS αυξάνουν και πάλι και ενώ τις πρώτες μέρες της περιόδου κυμαίνονται στο διάστημα 2-4 g/L, τις τελευταίες μέρες της περιόδου αυξάνονται απότομα ειδικά στο τρίτο και το τέταρτο διαμέρισμα.

Πρέπει να σημειωθεί πως η δυσκολία του τρίτου διαμερίσματος να αποφορτιστεί σε συνδυασμό με την αδράνεια που είχε παρατηρηθεί στην επιστροφή του pH σε φυσιολογικές τιμές στο τέταρτο διαμέρισμα δείχνουν πως ίσως εκτός από την οργανική φόρτιση, η κατασκευή των σωληνώσεων

επικοινωνίας του τρίτου με το τέταρτο διαμέρισμα δημιουργούν κυκλοφορικές δυσκολίες. Έτσι, η αυξημένη φόρτιση στα δύο αυτά διαμερίσματα πιθανότατα να οφείλεται και σε υδραυλικούς λόγους.

7.4 Αποτελέσματα πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs)

Τα αποτελέσματα των πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs) παρουσιάζονται ανά περίοδο λειτουργίας και κατά μέσο όρο στον παρακάτω πίνακα.

Περίοδοι λειτουργίας	Οξικό οξύ (mg/L)	Προπιονικό οξύ (mg/L)	Ίσο-βουτυρικό οξύ (mg/L)	Βουτυρικό οξύ (mg/L)	Ισό-βαλερικό οξύ (mg/L)	Βαλερικό οξύ (mg/L)
1 ^η	33,23	25,34	2,01	4,32	1,01	0,11
2 ^η	80,41	49,40	8,74	14,33	2,71	0
3 ^η	97,10	127,63	23,94	29,32	10,79	5,11
4 ^η	79,06	93,39	18,66	35,36	6,13	6,02
5 ^η	60,56	67,18	12,80	20,99	2,61	0,79

Πίνακας 7.4 Αποτελέσματα VFAs

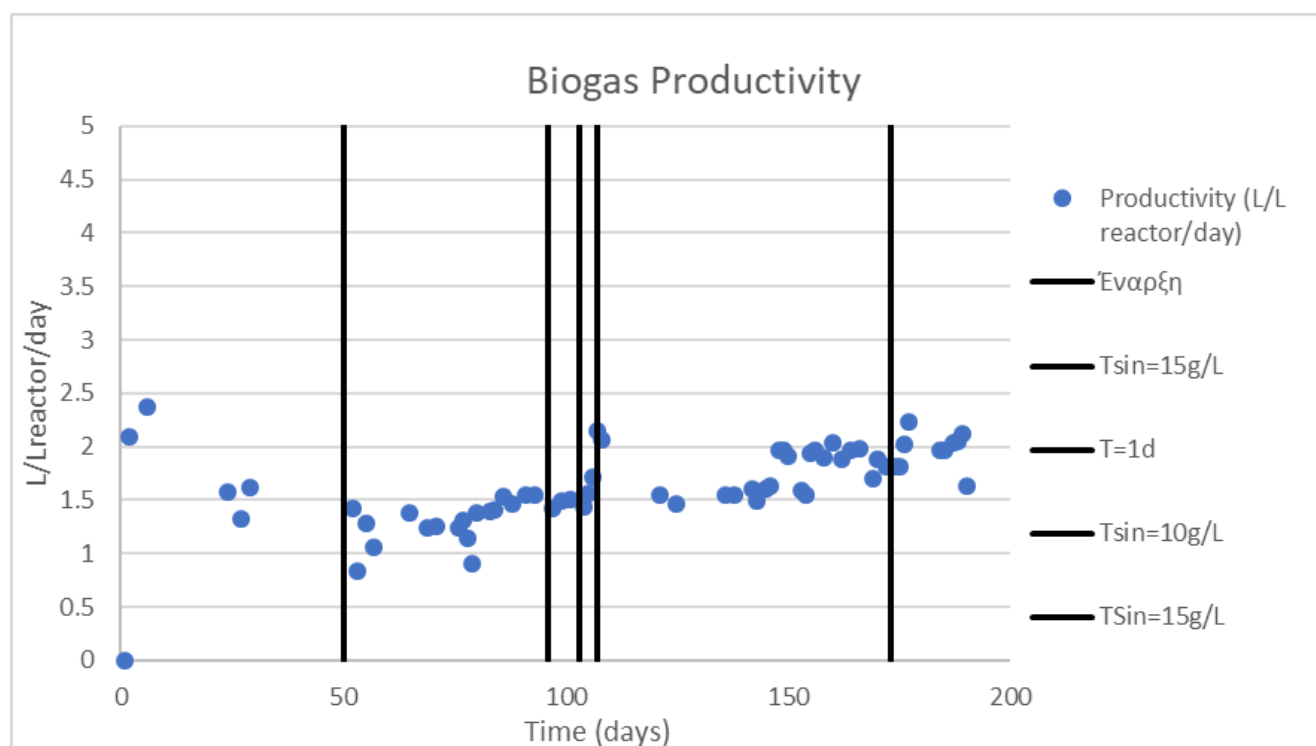
Παρατηρείται πως σε όλες τις περιόδους λειτουργίας του αντιδραστήρα ως PABR, τα πτητικά λιπαρά οξέα ήταν από μηδενικά έως κάποια μικρογραμμάρια. Αυτό είναι μια καλή ένδειξη πως η αναερόβια χώνευση τελούσαν επιτυχώς στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Από την άλλη, έστω και σε επίπεδο μικρογραμμάτων, παρατηρείται αύξηση των VFAs κατά τη 2^η περίοδο όπου αυξάνεται σημαντικά η οργανική φόρτιση του αντιδραστήρα. Η αύξηση αυτή συνεχίζεται και κατά την 3^η περίοδο, επιβεβαιώνοντας για άλλη μια φορά την παρατήρηση των προηγούμενων αναλύσεων πως ο αντιδραστήρας δεν αποφορτίζεται παρά τη μείωση της περιόδου εναλλαγής. Τέλος, κατά την 4^η περίοδο λειτουργίας τα VFAs αρχίζουν να μειώνονται, ενώ κατά την 5^η περίοδο αρχικά η μείωση συνεχίζεται μέχρι ένα σημείο αλλά παραμένει σε σχετικά υψηλό επίπεδο.

Σημειώνεται πως, σε αντίθεση με όλες τις άλλες αναλύσεις, για τα VFAs προτιμήθηκε ο πίνακας για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων διότι η πληθώρα αποτελεσμάτων κάθε πτητικού λιπαρού οξέος για κάθε διαμέρισμα και κάθε περίοδο θα καθιστούσε το διάγραμμα δυσανάγνωστο. Αντιθέτως, με τον παραπάνω πίνακα γίνονται αντιληπτά τόσο τα επίπεδα των VFAs στο εσωτερικό του αντιδραστήρα όσο και η μικρή διακύμανση που παρατηρείται ανά περίοδο λειτουργίας με τη μεταβολή των λειτουργικών του συνθηκών.

7.5 Αποτελέσματα ποσότητας και σύστασης παραγόμενου βιοαερίου

Όλα τα αποτελέσματα που αναλύθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους του κεφαλαίου είναι πολύ σημαντικά και δίνουν μια πολύ καλή εικόνα για το αν η διεργασία διεξάγεται ομαλά στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Όμως, η σημαντικότερη και πιο κρίσιμη μέτρηση είναι, όπως έχει αναφερθεί, η ποσότητα και σύσταση του βιοαερίου που παράγεται ως αποτέλεσμα της αναερόβιας χώνευσης του

αποβλήτου. Αν η διεργασία δεν διεξάγεται ομαλά το πρώτο που παρατηρείται είναι πτώση της παραγωγικότητας βιοαερίου. Όμως, πέρα από τυχόν παρεμπόδιση της διεργασίας, ένα ακόμη σημαντικότερο ερώτημα που πρέπει να απαντηθεί είναι αν η διεργασία, ανεμπόδιστη, παράγει μεγάλη και με καλή σύσταση ποσότητα βιοαερίου. Αν, δηλαδή, η αποδόμηση του οργανικού φορτίου του FORBI οδηγεί σε ικανοποιητική ποσότητα, και ιδιαίτερα, σύσταση βιοαερίου. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ποσότητας του παραγόμενου βιοαερίου καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων και στις τέσσερις περιόδους λειτουργίας. Όπως και στα διαγράμματα των προηγούμενων παραγράφων, κάθε περίοδος λειτουργίας διαχωρίζεται διακριτά με μια κάθετη μαύρη μπάρα. Σημειώνεται, δε, πως η παραγωγικότητα του βιοαερίου μετριέται σε λίτρα βιοαερίου ανά λίτρα αντιδραστήρα και ημέρα (L/Lreactor*day) προκειμένου να υπάρχει μια σαφής εικόνα του δυναμικού της παραγωγικότητας του αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 7.5 Παραγωγικότητα βιοαερίου

Κατά την 1^η περίοδο λειτουργίας, η παραγωγικότητα του βιοαερίου κυμαίνεται στο διάστημα 1,00-1,50 L/Lreactor*day. Η σύσταση του βιοαερίου αυτού σε μεθάνιο είναι 60-64%.

Κατά τη 2^η περίοδο λειτουργίας η παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου αυξήθηκε ελαφρά και βρίσκεται στο διάστημα 1,43-1,50 L/Lreactor*day. Όμως, η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο έπεσε αισθητά σε 53-55%. Αυτό αποτελεί μια σαφή ένδειξη πως η οργανική φόρτιση του αντιδραστήρα έχει αυξηθεί επικίνδυνα και πως το σύστημα βρίσκεται πλέον στα όρια του. Είναι άμεσα αντιληπτό αυτό που παρατηρήθηκε και από την απότομη πτώση του pH, πως δηλαδή περεταίρω λειτουργία του αντιδραστήρα σε αυτές τις λειτουργικές συνθήκες θα οδηγούσε σε πιθανή αστοχία του.

Κατά την 3^η περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα ως PABR, με τη μερική του αποφόρτιση η παραγωγικότητα του βιοαερίου παρέμεινε στα ίδια επίπεδα με ελάχιστη αύξηση και η

περιεκτικότητα του σε μεθάνιο παρέμεινε επίσης κοντά στο 55%. Φαίνεται, δηλαδή, πως πράγματι, παρά τη μείωση της περιόδου εναλλαγής, ο αντιδραστήρας δεν αποφορτίζεται.

Κατά την 4^η περίοδο, η παραγωγικότητα του βιοαερίου κυμαίνεται σε μεγαλύτερο εύρος, και πιο συγκεκριμένα 1,55-1,95 L/Lreactor*day. Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο επέστρεψε σε φυσιολογικά επίπεδα και κυμάνθηκε στο διάστημα 60-64%. Είναι φανερό πως ο αντιδραστήρας όχι μόνο έχει αποφορτιστεί αλλά έχει επιστρέψει σε λειτουργία υψηλής αποδοτικότητας. Έτσι, δίνεται και πάλι η δυνατότητα διερεύνησης της λειτουργίας του σε υψηλότερη οργανική φόρτιση.

Έτσι, κατά την 5^η περίοδο λειτουργίας, αυξάνεται και πάλι η πυκνότητα της τροφοδοσίας σε 15 gFORBI/Lνερού. Η παραγωγικότητα του βιοαερίου αυξάνεται και ανέρχεται σε 1,80-2,00 L/Lreactor*day. Η περιεκτικότητα του, όμως, σε μεθάνιο μειώθηκε και πάλι αισθητά στο διάστημα 55-60%. Από αυτό ενισχύεται αυτό που είχε παρατηρηθεί εξ αρχής. Οι συνθήκες αυτές είναι οριακές για τον αντιδραστήρα και περαιτέρω λειτουργία σε αυτές πιθανώς θα οδηγούσε σε αστοχία του συστήματος. Όμως, επειδή το σύστημα προέρχεται από μεγάλο, σχετικά, χρονικό διάστημα χαμηλότερης οργανικής φόρτισης, προσαρμόζεται και αντέχει περισσότερο καιρό στις έντονες συνθήκες διατηρώντας για μεγαλύτερο διάστημα μια ικανοποιητική απόδοση.

8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ABR

Αφού διερευνήθηκε η αποδοτικότητα του αντιδραστήρα ως αντιδραστήρα PABR σε διάφορες μεταβολές ορισμένων λειτουργικών συνθηκών, αυξήθηκε η περίοδος εναλλαγής σε τόσο μεγάλο βαθμό, ώστε ο αντιδραστήρας να λειτουργεί ως απλός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες, δηλαδή ως ABR. Στο παρόν κεφάλαιο, λοιπόν, παρουσιάζονται, εκτιμώνται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των αναλυτικών μετρήσεων που αφορούν την περίοδο που ο αντιδραστήρας λειτουργεί ως ABR.

Η αποδοτικότητα του αντιδραστήρα ως ABR διερευνήθηκε μεταβάλλοντας σταδιακά τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT). Τα αποτελέσματα των αναλυτικών μετρήσεων κατηγοριοποιούνται με βάση τις τρεις διαφορετικές περιόδους λειτουργίας του αντιδραστήρα όπως διαμορφώθηκαν από τις μεταβολές αυτές. Συγκεκριμένα, η 1^η περίοδος λειτουργίας διήρκησε από την 1^η έως και την 38^η ημέρα λειτουργίας του αντιδραστήρα ως ABR με υδραυλικό χρόνο παραμονής 10 ημέρες. Την 39^η ημέρα μειώθηκε ο υδραυλικός χρόνος παραμονής στις 6 ημέρες και παρέμεινε έτσι μέχρι και την 84^η ημέρα διαμορφώνοντας έτσι τη 2^η περίοδο λειτουργίας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, όπως θα αναλυθούν παρακάτω, έδειξαν πως το σύστημα βρισκόταν ακόμη μακριά από τα όρια του και ότι άντεχε περαιτέρω αύξηση της οργανικής φόρτισης. Έτσι, την 85^η ημέρα και μέχρι την 99^η, δηλαδή το πέρας των εργαστηριακών αναλύσεων, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής μειώθηκε κι άλλο και έφτασε τις 3 ημέρες. Αυτή αποτέλεσε την 3^η και τελευταία περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα ως αντιδραστήρα ABR. Σημειώνεται πως κατά τη διάρκεια και των τριών περιόδων λειτουργίας οι υπόλοιπες λειτουργικές συνθήκες παρέμειναν σταθερές με την πυκνότητα τροφοδοσίας να είναι 10 gFORBI/Lνερού. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι τρεις λειτουργίες του αντιδραστήρα.

Περίοδοι λειτουργίας	Διάστημα λειτουργίας	HRT (ημέρες)	Πυκνότητα τροφοδοσίας (g FORBI/Lνερού)
1 ^η	1 ^η – 38 ^η	10	10
2 ^η	39 ^η – 84 ^η	6	10
3 ^η	85 ^η – 99 ^η	3	10

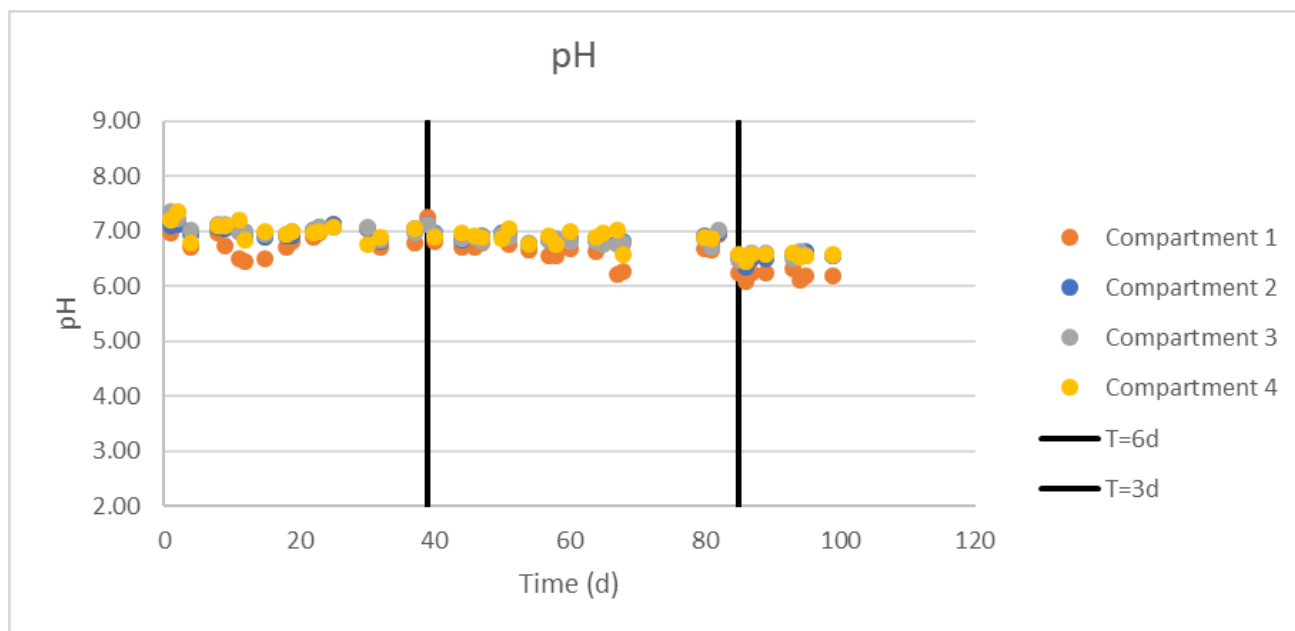
Πίνακας 8 Περίοδοι και χαρακτηριστικά λειτουργίας ABR

Επιπλέον, πρέπει να τονιστεί πως η εκτίμηση και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων των μετρήσεων σε αυτή τη λειτουργία του αντιδραστήρα γίνεται για κάθε διαμέρισμα του αντιδραστήρα χωριστά. Αυτό είναι απαραίτητο γιατί, όπως αναλύθηκε στο 4^ο κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, στον ABR δε μεταβάλλονται τα διαμερίσματα τροφοδοσίας και εκροής και το υπόστρωμα διαγράφει στον αντιδραστήρα μια μοναδική και σταθερή διαδρομή. Το κάθε διαμέρισμα, λοιπόν, έχει πλέον διακριτό και σταθερό ρόλο. Οπότε, για την κατανόηση και τον έλεγχο της ομαλής λειτουργίας του αντιδραστήρα, πρέπει κάθε διαμέρισμα να αναλυθεί χωριστά.

Τέλος, είναι πολύ σημαντικό, για την καλύτερη κατανόηση της ανάλυσης που ακολουθεί, να διευκρινιστεί πως στο παρόν κεφάλαιο η αρίθμηση των διαμερισμάτων του αντιδραστήρα γίνεται με βάση τη διαδρομή που ακολουθεί το υπόλειμμα μέσα σε αυτόν και όχι με τη σταθερή αρίθμηση που έχει γίνει σε αυτόν και με βάση την οποία έγινε η ανάλυση και ο σχολιασμός στο 7^ο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας. Ως πρώτο διαμέρισμα αναφέρεται, λοιπόν, το διαμέρισμα τροφοδοσίας, ως δεύτερο και τρίτο τα επόμενα διαδοχικά διαμερίσματα από τα οποία περνάει η τροφοδοσία και ως τέταρτο το διαμέρισμα της εκροής. Σημειώνεται πως για λειτουργικούς και μόνο λόγους, ως διαμέρισμα τροφοδοσίας, άρα πλέον ως πρώτο διαμέρισμα, επιλέχθηκε το τρίτο, με την προηγούμενη σταθερή αρίθμηση, διαμέρισμα. Η διαδρομή που ακολουθεί, δηλαδή, με βάση την παλιά αρίθμηση, είναι 3-2-1-4. Αυτό αναφέρεται για τυχόν συγκρίσεις των επιμέρους διαμερισμάτων ως μέρη του PABR και του ABR.

8.1 Αποτελέσματα pH

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πρώτης αναλυτικής μέτρησης, αυτής της μέτρησης του pH. Στο διάγραμμα αυτό, όπως και σε κάθε διάγραμμα, οι περίοδοι λειτουργίας διαχωρίζονται σαφώς με κάθετες μαύρες μπάρες.



Διάγραμμα 8.1 Αποτελέσματα pH

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα κατά την 1^η περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα ως ABR, το πρώτο διαμέρισμα έχει pH 6,70-6,90, το δεύτερο διαμέρισμα 6,95-7,05, το τρίτο διαμέρισμα 6,90-7,10 και το τέταρτο διαμέρισμα 6,95-7,15. Παρατηρείται, αρχικά, πως οι συνθήκες pH μέσα στον αντιδραστήρα είναι ευνοϊκές και σχεδόν ιδανικές. Επίσης, παρατηρείται πως το pH αυξάνεται ελαφρά περνώντας από το ένα διαμέρισμα στο άλλο. Αυτό είναι απολύτως αναμενόμενο αφού στον αντιδραστήρα ABR τα πρώτα στάδια της αναερόβιας χώνευσης, δηλαδή η υδρόλυση και η οξεογένεση, γίνονται στα πρώτα διαμερίσματα του αντιδραστήρα και τα λιπαρά οξέα που παράγονται, μειώνουν ελαφρά το pH στα διαμερίσματα αυτά. Αντιθέτως, στα επόμενα διαμερίσματα του αντιδραστήρα λαμβάνουν χώρα τα στάδια της οξικογένεσης και της μεθανογένεσης κατά τα οποία τα πτητικά λιπαρά οξέα καταναλώνονται και παράγονται και λίγες αζωτούχες ενώσεις που αυξάνουν ελαφρώς το pH των διαμερισμάτων αυτών. Φυσικά, η διαφορά του pH μέσα στα

διαμερίσματα είναι μεν εμφανής, όμως είναι μικρή γιατί όπως έχει τονιστεί το σύστημα παρουσιάζει ρυθμιστικότητα διατηρώντας σχετικά σταθερό pH σε μικρές μεταβολές των συνθηκών.

Κατά τη 2^η περίοδο λειτουργίας, το pH στο πρώτο διαμέρισμα μειώνεται ελάχιστα και κυμαίνεται στο διάστημα 6,60-6,80. Στα υπόλοιπα διαμερίσματα υπάρχει μία αντίστοιχα ελαφρά μείωση του pH το οποίο κυμαίνεται στο διάστημα 6,80-6,95 για το δεύτερο, στο διάστημα 6,70-6,90 για το τρίτο και στο διάστημα 6,80-7,00 για το τέταρτο διάστημα. Η μείωση αυτή είναι από τη μία αναμενόμενη αφού με τη μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής, αυξάνεται η οργανική φόρτιση του αντιδραστήρα αφού περισσότερο οργανικό φορτίο διέρχεται από αυτόν σε μικρότερο χρονικό διάστημα και με το σύστημα να έχει μικρότερο χρόνο στη διάθεση του να το αποδομήσει. Από την άλλη, παρατηρείται και πάλι διαδοχική αύξηση του pH από το διαμέρισμα τροφοδοσίας προς το διαμέρισμα εκροής που είναι ένδειξη ομαλής λειτουργίας του αντιδραστήρα. Επίσης, η μείωση που παρατηρείται είναι μικρή και σε επίπεδα που επιτρέπει να διερευνηθεί η λειτουργία του αντιδραστήρα και σε μικρότερους χρόνους παραμονής.

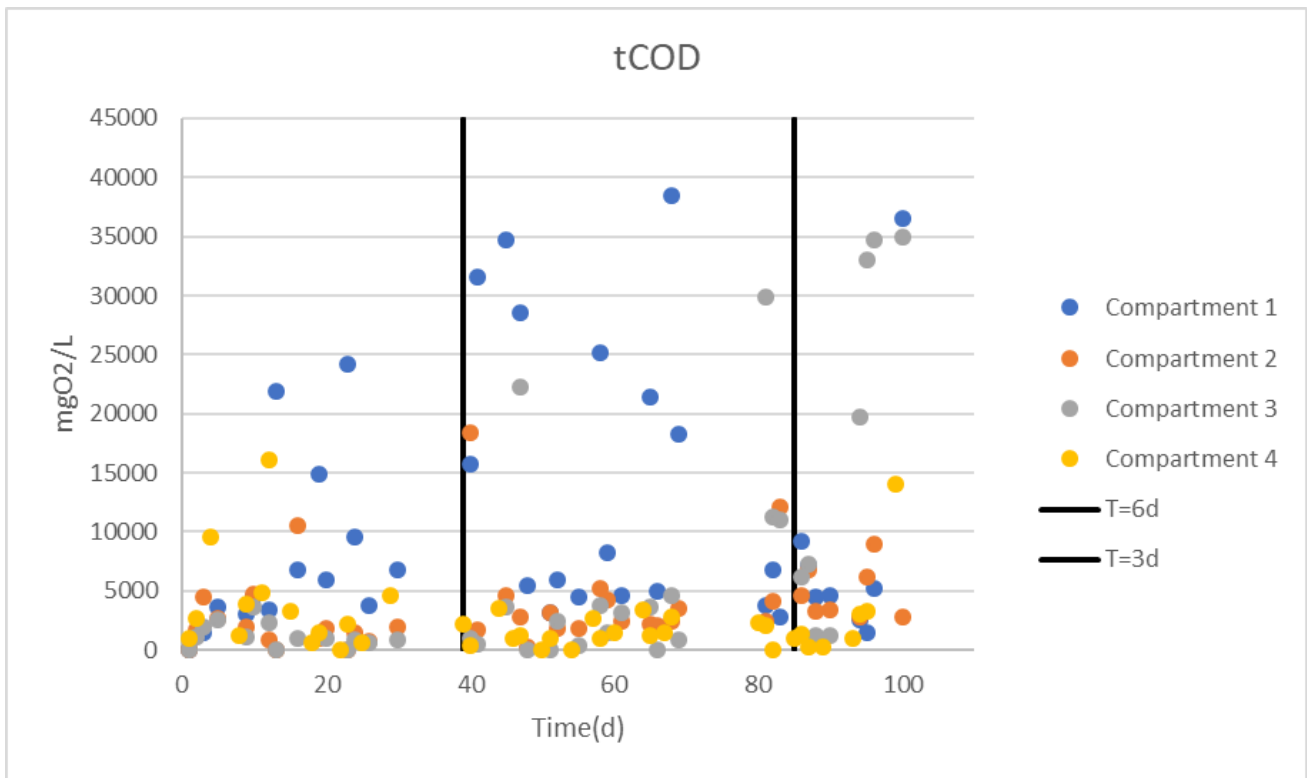
Αυτό πραγματοποιήθηκε, όπως αναφέρθηκε, στην 3^η και τελευταία περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα ως αντιδραστήρα ABR. Με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής πλέον στις 3 ημέρες το pH μειώθηκε κι άλλο στα διαμερίσματα του αντιδραστήρα. Πιο συγκεκριμένα το pH κυμάνθηκε στο διάστημα 6,10-6,20 για το πρώτο διαμέρισμα, στο διάστημα 6,50-6,60 για το δεύτερο διαμέρισμα, στο διάστημα 6,50-6,62 για το τρίτο διαμέρισμα και στο διάστημα 6,55-6,60 για το τέταρτο διαμέρισμα. Παρατηρείται πως ενώ το pH του δεύτερου διαμερίσματος αυξάνεται σε σχέση με το πρώτο, στα επόμενα διαμερίσματα η αύξηση του pH είναι πολύ μικρή και ουσιαστικά βρίσκεται στα ίδια επίπεδα για τα τρία διαμερίσματα. Αυτό ίσως αποτελεί μια ένδειξη πως κάτι διαταράσσει την ομαλή λειτουργία του αντιδραστήρα. Βέβαια, οι τιμές του pH αν και εμφανίζουν πτωτική τάση βρίσκονται ακόμη σε ικανοποιητικά επίπεδα και η πτώση τους δεν είναι απότομη. Θα πρέπει να συνεκτιμηθούν τα αποτελέσματα των υπόλοιπων αναλύσεων για να διαπιστωθεί αν όντως υπάρχει κάποια διαταραχή.

8.2 Αποτελέσματα χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD)

Όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο, έτσι και εδώ θα αναλυθούν σε δύο ξεχωριστές υποπαραγράφους τόσο το ολικό (total Chemical Oxygen Demand, tCOD) όσο και το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (soluble Chemical Oxygen Demand, sCOD)

8.2.1 Αποτελέσματα ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (total Chemical Oxygen Demand, tCOD)

Στην παρούσα υποπαραγραφή αναλύονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (tCOD). Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 8.2.1 Αποτελέσματα tCOD

Όπως και στην περιγραφή των αποτελεσμάτων της λειτουργίας του αντιδραστήρα ως PABR, το tCOD παρουσιάζει έντονη διακύμανση και δε μπορεί να αποτελεί ασφαλή ένδειξη για τον χαρακτηρισμό της λειτουργίας του αντιδραστήρα. Παρόλα αυτά, τώρα που το κάθε διαμέρισμα έχει διακριτή και διαδοχική λειτουργία, η παρατήρηση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων του tCOD σε αυτά αποτελεί μια ένδειξη της αποδόμησης του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας καθώς διέρχεται από αυτά.

Κατά την 1^η περίοδο λειτουργίας, το tCOD στο πρώτο διαμέρισμα κυμαίνεται στο διάστημα 3000-6000 mg O₂/ L. Στο δεύτερο διαμέρισμα το tCOD κυμαίνεται στο διάστημα 1500-3000 mg O₂/ L, στο τρίτο διαμέρισμα στο διάστημα 1000-2500 mg O₂/ L και στο τέταρτο διαμέρισμα στο διάστημα 1000-2000 mg O₂/ L. Όπως ήταν αναμενόμενο το ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο μειώνεται από διαμέρισμα σε διαμέρισμα από την τροφοδοσία ως την εκροή. Αυτό σημαίνει πως η αναερόβια χώνευση διεξάγεται ομαλά και καθώς διέρχεται από τα διαμερίσματα η τροφοδοσία, αποδομείται το οργανικό της φορτίο.

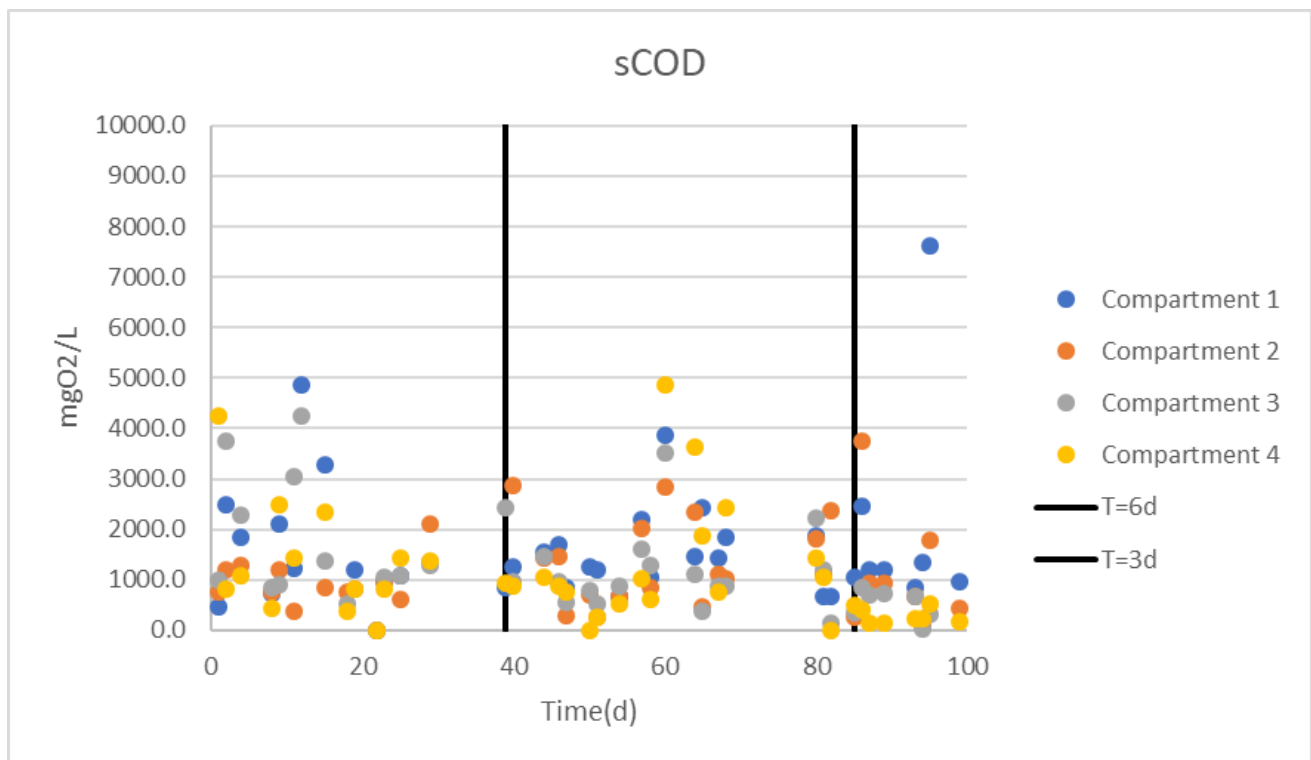
Κατά τη 2^η περίοδο λειτουργίας, όπως ήταν αναμενόμενο σημειώθηκε αύξηση του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου. Συγκεκριμένα, στο πρώτο διαμέρισμα το tCOD κυμαίνεται, κατά μέσο όρο, στο διάστημα 2000-5000 mg O₂/ L, στο δεύτερο διαμέρισμα στο διάστημα 2000-4000 mg O₂/ L, στο τρίτο διαμέρισμα στο διάστημα 1000-3500 mg O₂/ L και στο τέταρτο διαμέρισμα στο διάστημα 1000-3000 mg O₂/ L. Παρατηρείται δηλαδή πως το tCOD αποδομείται κανονικά και μειώνεται κατά το πέρασμα του αποβλήτου από τα διαμερίσματα.

Κατά την 3^η περίοδο λειτουργίας, το tCOD στο πρώτο διαμέρισμα του αντιδραστήρα ανέρχεται στο διάστημα 4000-7000 mg O₂/ L ενώ στο δεύτερο διαμέρισμα του αντιδραστήρα το tCOD ανέρχεται στο διάστημα 3000-6000 mg O₂/ L. Παρόλα αυτά, στο τρίτο διαμέρισμα παρατηρείται απότομη αύξηση του tCOD το οποίο φτάνει και πάνω από 25000 mg O₂/ L. Στο τέταρτο διαμέρισμα οι τιμές

παραμένουν χαμηλές και στο διάστημα 1000-3000 mg O₂/ L. Οι απότομα υψηλές τιμές του τρίτου διαμερίσματος δείχνουν πως κατά την 3^η περίοδο πράγματι διαταράσσεται η ομαλή λειτουργία του αντιδραστήρα. Επίσης, μία πρώτη εκτίμηση είναι πως η διαταραχή πιθανώς οφείλεται σε υδραυλικούς λόγους γιατί το pH σε αυτή την περίοδο παραμένει σε ικανοποιητικά επίπεδα χωρίς να παρουσιάζει απότομη πτώση, παρά την πτωτική του πορεία. Έτσι, πιθανώς να συσσωρεύονται στερεά στο τρίτο διαμέρισμα και η ογκομετρική παροχή να είναι τόσο υψηλή που να διαταράσσεται η ομαλή κυκλοφορία της τροφοδοσίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

8.2.2 Αποτελέσματα διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (soluble Chemical Oxygen Demand, sCOD)

Στην υποπαράγραφο αυτή αναλύονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (sCOD). Τα αποτελέσματα αυτά αρχικά παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 8.2.2 Αποτελέσματα sCOD

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, κατά την 1^η περίοδο λειτουργίας το sCOD κυμαίνεται στο διάστημα 1000-2500 mg O₂/ L στο πρώτο διαμέρισμα, στο διάστημα 700-1200 mg O₂/ L στο δεύτερο διαμέρισμα, στο διάστημα 1000-2000 mg O₂/ L στο τρίτο διαμέρισμα και στο διάστημα 800-1500 mg O₂/ L στο τέταρτο διαμέρισμα του αντιδραστήρα. Παρατηρείται πως ενώ το sCOD αποδομείται κανονικά από διαμέρισμα σε διαμέρισμα, οι τιμές του στο τρίτο και το τέταρτο διαμέρισμα είναι ελαφρώς αυξημένες σε σχέση με το δεύτερο διαμέρισμα. Αυτό πιθανώς οφείλεται όχι στη μη ομαλή λειτουργία του αντιδραστήρα αλλά στην πιο αργή αποφόρτιση των διαμερισμάτων αυτών από τις έντονες συνθήκες της τελευταίας περιόδου λειτουργίας του αντιδραστήρα ως αντιδραστήρα PABR. Σημειώνεται πως το διαμέρισμα που έχει οριστεί ως τέταρτο στη λειτουργία ABR συμπίπτει με το τέταρτο διαμέρισμα της λειτουργίας PABR που πράγματι είχε διαπιστωθεί και

στην προηγούμενη λειτουργία, στο έβδομο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας, πως πιθανώς για υδραυλικούς λόγους χρειάζεται περισσότερο χρόνο από τα υπόλοιπα διαμερίσματα για να αποφορτιστεί.

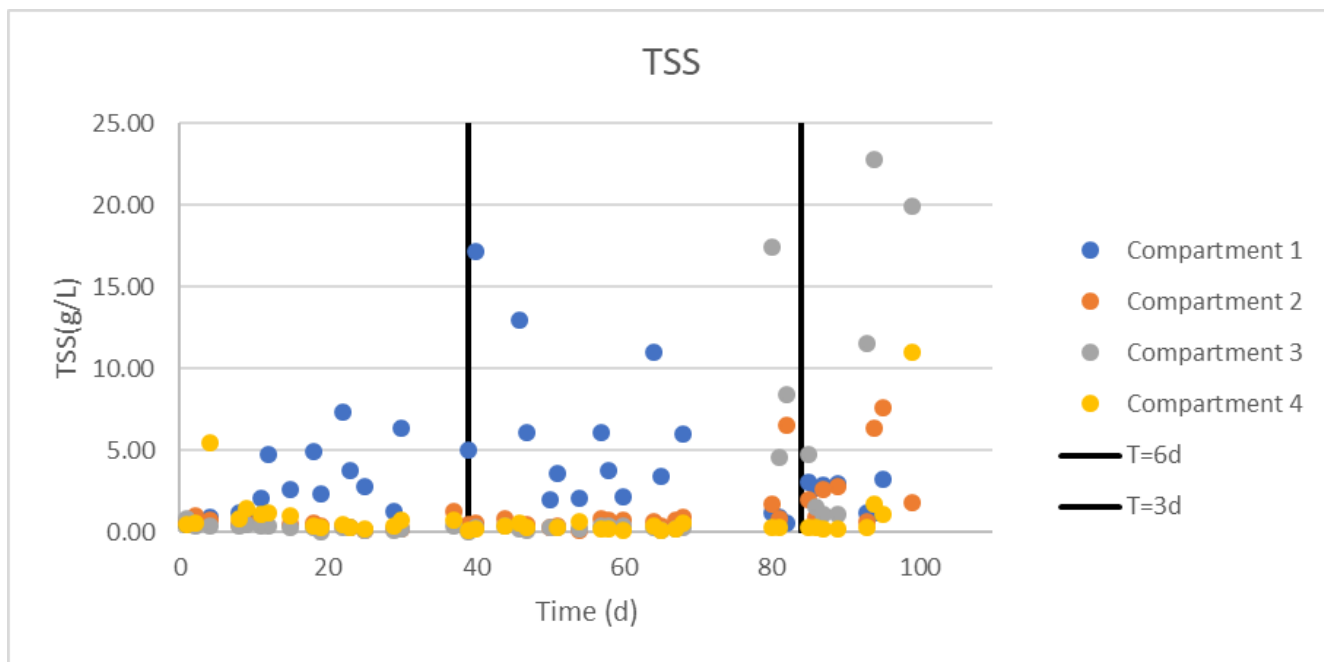
Κατά τη 2^η περίοδο λειτουργίας, το sCOD στο πρώτο και στο δεύτερο διαμέρισμα κυμαίνεται στο διάστημα 1000-2000 mg O₂/ L. Στο τρίτο διαμέρισμα κυμαίνεται στο διάστημα 500-1500 mg O₂/ L ενώ στο τέταρτο διαμέρισμα στο διάστημα 500-1000 mg O₂/ L. Παρατηρείται δηλαδή πως και σε αυτές τις συνθήκες το sCOD φαίνεται να αποδομείται κανονικά από διαμέρισμα σε διαμέρισμα. Επίσης, η δυσκολία του τρίτου και του τέταρτου διαμερίσματος να αποφορτιστούν δεν συνεχίζεται οπότε μπορεί να διερευνηθεί η λειτουργία του αντιδραστήρα και σε χαμηλότερο χρόνο παραμονής.

Έτσι, κατά την 3^η περίοδο λειτουργίας, ο χρόνος παραμονής μειώνεται στις 3 ημέρες. Το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο στο πρώτο διαμέρισμα ανέρχεται στο διάστημα 800-1000 mg O₂/ L, στο δεύτερο διαμέρισμα ανέρχεται στο διάστημα 400-900 mg O₂/ L, στο τρίτο στο διάστημα 300-700 mg O₂/ L και στο τέταρτο διαμέρισμα στο διάστημα 150-400 mg O₂/ L. Παρατηρείται δηλαδή πως όσον αφορά το sCOD, σε αυτό το διάστημα λειτουργίας δε φαίνεται κάποια διαταραχή της λειτουργίας του αντιδραστήρα. Η παρατήρηση αυτή ενισχύει την εκτίμηση πως η διαταραχή της ομαλής λειτουργίας οφείλεται σε υδραυλικούς λόγους και δεν διαταράσσεται η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης αυτή καθεαυτή. Εκτός αυτού όμως, γίνεται αντιληπτό και κάτι πολύ σημαντικό. Γίνεται αντιληπτή η σημασία της ανάλυσης όλων των βασικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων του αντιδραστήρα προκειμένου να υπάρχει σαφής εικόνα της λειτουργίας του. Αυτό είναι απαραίτητο διότι δεν είναι αναγκαίο πως κάποια διαταραχή της ομαλής λειτουργίας του αντιδραστήρα θα γίνει εμφανής από την αρχή στα αποτελέσματα όλων των μετρούμενων μεγεθών. Από τα sCOD δε συμπεραίνεται κάποιο πρόβλημα όμως από τις αναλύσεις των προηγούμενων μεγεθών παρατηρείται μια τάση προς αστοχία του αντιδραστήρα. Όπως έχει αναφερθεί, έτσι κι αλλιώς, η όποια διαταραχή γίνεται πρώτα εμφανής στην παραγωγικότητα και τη σύσταση του βιοαερίου, ύστερα στο pH και μετά στα υπόλοιπα χαρακτηριστικά των δειγμάτων.

8.3 Αποτελέσματα ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS, VSS)

8.3.1 Αποτελέσματα ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids, TSS)

Στο παρακάτω διάγραμμα παρατίθενται τα αποτελέσματα των ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids, TSS).



Διάγραμμα 8.3.1 Αποτελέσματα TSS

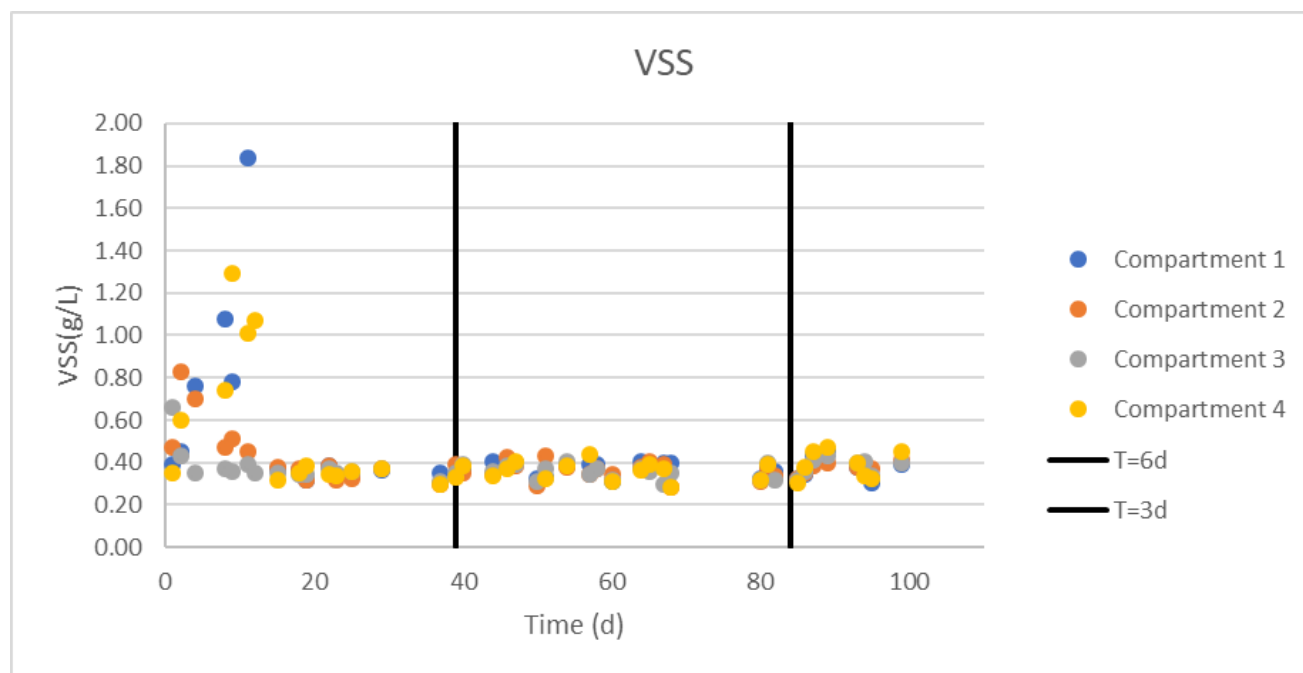
Κατά την 1^η περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα ως ABR, τα TSS στο πρώτο διαμέρισμα βρίσκονται σε συγκέντρωση 2-4 g/L, στο δεύτερο και το τρίτο διαμέρισμα σε συγκέντρωση 0,20-0,50 g/L και στο τέταρτο διαμέρισμα σε συγκέντρωση 0,30-0,80 g/L. Παρατηρείται δηλαδή υψηλή αποδόμηση των ολικών αιωρούμενων στερεών από διαμέρισμα σε διαμέρισμα. Παρόλα αυτά, όπως παρατηρήθηκε και στο sCOD της πρώτης περιόδου, έτσι και εδώ τα TSS του τέταρτου διαμερίσματος είναι ελαφρώς αυξημένα σε σχέση με το δεύτερο και το τρίτο διαμέρισμα. Αυτό και πάλι πιθανώς οφείλεται στον ίδιο λόγο, δηλαδή στην αδράνεια του τέταρτου διαμερίσματος να αποφορτιστεί από τις συνθήκες αυξημένης οργανικής φόρτισης της τελευταίας περιόδου λειτουργίας του αντιδραστήρα ως αντιδραστήρα PABR που προηγήθηκε αυτής της περιόδου λειτουργίας.

Κατά τη 2^η περίοδο λειτουργίας, τα TSS στο πρώτο διαμέρισμα κυμαίνονται στο διάστημα 2-6 g/L, στο δεύτερο διαμέρισμα στο διάστημα 0,4-0,8 g/L, στο τρίτο διαμέρισμα στο διάστημα 0,15-0,30 g/L και στο τέταρτο διαμέρισμα στο διάστημα 0,15-0,40 g/L. Παρατηρείται δηλαδή πως συνεχίζεται μια ικανοποιητική αποδόμηση των TSS από διαμέρισμα σε διαμέρισμα. Επίσης, το τέταρτο διαμέρισμα αποφορτίζεται ακόμη περισσότερο και οι τιμές είναι και εκεί αρκετά χαμηλές. Εφόσον, λοιπόν, οι ενδείξεις δυσκολίας αποφόρτισης του τέταρτου διαμερίσματος δε συνεχίζουν, μπορεί να διερευνηθεί η λειτουργία του αντιδραστήρα σε χαμηλότερο χρόνο παραμονής.

Τέλος, κατά την 3^η περίοδο λειτουργίας, τα TSS στο πρώτο διαμέρισμα βρίσκονταν σε συγκέντρωση κοντά στα 3 g/L ενώ στο δεύτερο διαμέρισμα κυμάνθηκαν στο διάστημα 2-5 g/L. Στο τρίτο διαμέρισμα τις πρώτες μέρες η συγκέντρωση των TSS αυξήθηκε απότομα κοντά στα 4 g/L όμως πολύ γρήγορα αυξήθηκε πολύ περισσότερο και για όλη την εναπομένουσα περίοδο κυμάνθηκε στο διάστημα 10-20 g/L. Στο τέταρτο διαμέρισμα τις πρώτες μέρες η συγκέντρωση ήταν κοντά στα 0,3 g/L όμως πολύ γρήγορα παρουσίασε μια αυξητική τάση που τις τελευταίες ημέρες της περιόδου αυτής έγινε ακόμα πιο έντονη. Γενικότερα, όλα τα διαμερίσματα τις τελευταίες ημέρες της περιόδου άρχισαν να αυξάνονται σημαντικά. Με την απότομη αύξηση των TSS αρχικά από νωρίς στο τρίτο διαμέρισμα, και ύστερα σταδιακά και στα υπόλοιπα, ενισχύεται η υπόθεση πως ο αντιδραστήρας στις συνθήκες αυτές παρουσιάζει υδραυλικά προβλήματα που πιθανότατα οδηγούν σε διαταραχή της κυκλοφορίας της τροφοδοσίας μέσα στον αντιδραστήρα.

8.3.2 Αποτελέσματα πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids, VSS)

Στην παράγραφο αυτή αναλύονται τα αποτελέσματα των αναλυτικών μετρήσεων των πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids, VSS). Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτά.



Διάγραμμα 8.3.2 Αποτελέσματα VSS

Κατά την 1^η περίοδο λειτουργίας, τα VSS στο πρώτο διαμέρισμα έχουν γενικά συγκέντρωση 0,35-0,85 g/L με τις μετρήσεις κάποιες φορές να ξεπερνούν και το 1 g/L. Στο δεύτερο διαμέρισμα έχουν συγκέντρωση 0,30-0,45 g/L και στο τρίτο διαμέρισμα έχουν συγκέντρωση 0,30-0,40 g/L. Στο τέταρτο διαμέρισμα τις πρώτες 10 ημέρες της περιόδου τα VSS κυμάνθηκαν στο διάστημα 0,7-1 g/L, όμως για το υπόλοιπο της περιόδου η συγκέντρωσή τους έπεσε στα 0,30-0,40 g/L. Παρατηρείται δηλαδή πως υπάρχει σταδιακή και ικανοποιητική αποδόμηση των VSS από διαμέρισμα σε διαμέρισμα. Επίσης, παρατηρείται πως όσον αφορά τα VSS το τέταρτο διαμέρισμα αποφορτίζεται γρηγορότερα από την υψηλή οργανική φόρτιση της λειτουργίας PABR. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο ότι τα πτητικά αιωρούμενα στερεά αντιστοιχούν κυρίως στη συγκέντρωση της βιομάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, και όχι στο σύνολο των στερεών, η οποία παρουσιάζει μικρότερη συσσώρευση και έτσι ο αντιδραστήρας αποφορτίζεται πιο εύκολα όσον αφορά αυτό το μέγεθος.

Κατά τη 2^η περίοδο λειτουργίας, και παρά την αύξηση της οργανικής φόρτισης, η συγκέντρωση των VSS παρέμειναν χαμηλά. Στο πρώτο διαμέρισμα τα VSS κυμαίνονται στο διάστημα 0,35-0,40 g/L. Στα υπόλοιπα διαμερίσματα τα VSS έχουν ελαφρώς μειωθεί και κυμαίνονται στο διάστημα 0,31-0,38 g/L. Ίσως αυτό είναι μια ένδειξη πως το σύστημα να μην λειτουργεί ομαλά, όμως δεν έχει πολλά περιθώρια περαιτέρω αύξησης της οργανικής του φόρτισης.

Κατά την 3^η περίοδο λειτουργίας, με την περαιτέρω μείωση του χρόνου παραμονής, οι τιμές των VSS στο πρώτο, το δεύτερο και το τρίτο διαμέρισμα κυμαίνονται στο διάστημα 0,35-0,40 g/L. Στο τέταρτο διαμέρισμα τα VSS κυμαίνονται στο διάστημα 0,38-0,43 g/L. Παρατηρείται ότι σταδιακά τα VSS στο τέταρτο διαμέρισμα γίνονται περισσότερα από ότι στα άλλα τρία διαμερίσματα. Αυτό ενισχύει και πάλι την υποψία πως στον αντιδραστήρα αναπτύσσονται υδραυλικά προβλήματα. Επίσης, παρατηρείται πως παρά την αύξηση της οργανικής φόρτισης με τον υποδιπλασιασμό του υδραυλικού χρόνου παραμονής, τα VSS παραμένουν αρκετά χαμηλά. Επομένως, παρά την αύξηση της οργανικής φόρτισης, η ποσότητα της βιομάζας παραμένει σε χαμηλά επίπεδα. Αυτό ίσως υποδηλώνει πως τα υδραυλικά προβλήματα έχουν αρχίσει να διαταράσσουν την ομαλή διεξαγωγή της αναερόβιας χώνευσης.

8.4 Αποτελέσματα πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs)

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs) παρουσιάζονται σε τρεις ξεχωριστούς πίνακες, όπου κάθε πίνακας αντιστοιχεί σε μία περίοδο λειτουργίας. Σε κάθε πίνακα τα αποτελέσματα κατανέμονται κατά μέσο όρο ανά είδος οξέος και ανά διαμέρισμα αντιδραστήρα.

	Οξικό οξύ (mg/L)	Προπιονικό οξύ (mg/L)	Ισο-βουτυρικό οξύ (mg/L)	Βουτυρικό οξύ (mg/L)	Ισο-βαλερικό οξύ (mg/L)	Βαλερικό οξύ (mg/L)
1 ^ο διαμέρισμα	18,51	30,03	11,73	2,02	1,08	0
2 ^ο διαμέρισμα	13,67	20,91	8,83	2,10	0,80	0
3 ^ο διαμέρισμα	12,28	8,96	0	2,11	0	0
4 ^ο διαμέρισμα	18,18	16,81	2,25	7,67	0	0

Πίνακας 8.4.1 Αποτελέσματα VFAs στην 1η περίοδο λειτουργίας

	Οξικό οξύ (mg/L)	Προπιονικό οξύ (mg/L)	Ισο-βουτυρικό οξύ (mg/L)	Βουτυρικό οξύ (mg/L)	Ισο-βαλερικό οξύ (mg/L)	Βαλερικό οξύ (mg/L)
1 ^ο διαμέρισμα	4,88	5,36	0	3,52	0	0
2 ^ο διαμέρισμα	0,97	3,06	0	0	0	0
3 ^ο διαμέρισμα	16,63	22,31	10,03	3,56	0,23	0
4 ^ο διαμέρισμα	7,25	5,11	0	8,11	0	0

Πίνακας 8.4.2 Αποτελέσματα VFAs στην 2^η περίοδο λειτουργίας

	Οξικό οξύ (mg/L)	Προπιονικό οξύ (mg/L)	Ισο-βουτυρικό οξύ (mg/L)	Βουτυρικό οξύ (mg/L)	Ισο-βαλερικό οξύ (mg/L)	Βαλερικό οξύ (mg/L)
1 ^ο διαμέρισμα	35,52	70,26	5,20	11,48	0	0
2 ^ο διαμέρισμα	9,66	6,88	0	8,47	0	0
3 ^ο διαμέρισμα	18,45	39,34	5,81	0	0	0
4 ^ο διαμέρισμα	0	0	0	0	0	0

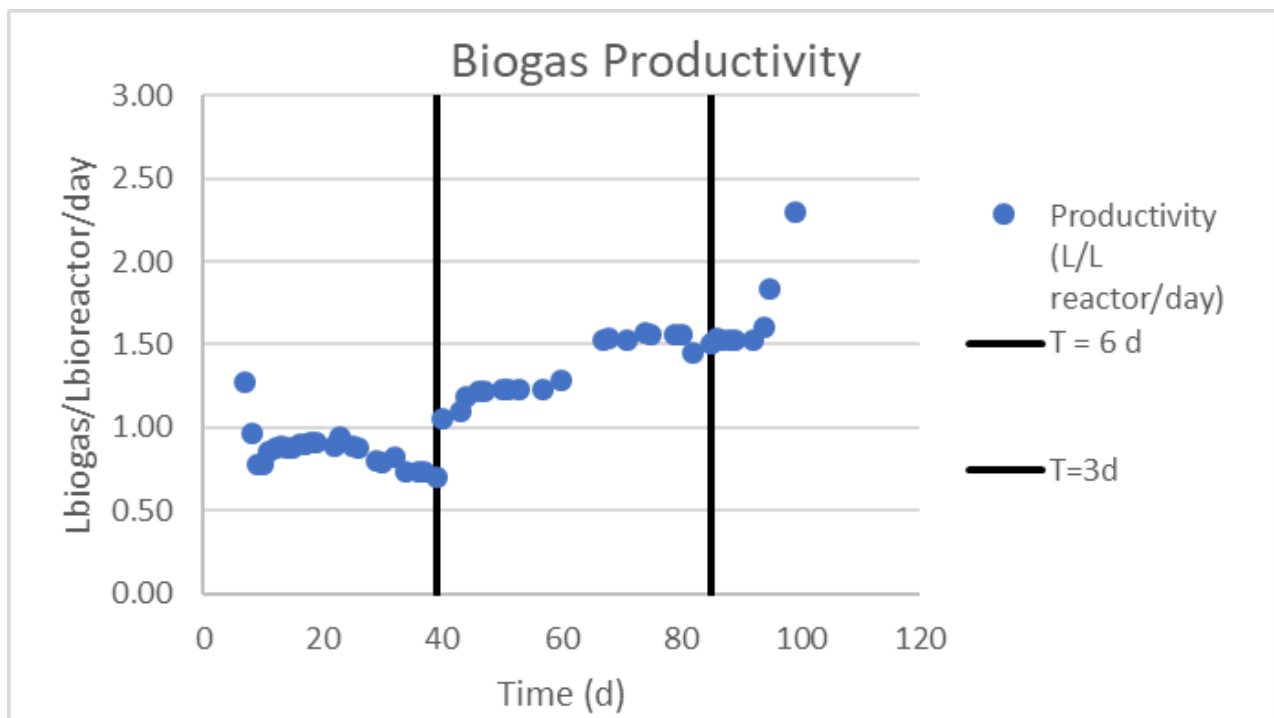
Πίνακας 8.4.3 Αποτελέσματα VFAs στην 3^η περίοδο λειτουργίας

Όπως φαίνεται και στους τρεις πίνακες τα πτητικά λιπαρά οξέα είναι από μηδενικά έως κάποια μικρογραμμάρια σε όλα τα διαμερίσματα και στις τρεις περιόδους λειτουργίας. Αυτό είναι μια ένδειξη πως η αναερόβια χώνευση πραγματοποιείται ομαλά στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Βέβαια, καθώς αυξάνεται η οργανική φόρτιση από περίοδο σε περίοδο παρατηρείται σχετική αύξηση των VFAs. Επίσης, λίγο υψηλότερες τιμές παρουσιάζει το τρίτο διαμέρισμα στη 2^η και ακόμα περισσότερο στην 3^η περίοδο λειτουργίας. Αυτό ίσως αποτελεί μια ένδειξη πως τα υδραυλικά προβλήματα που φαίνεται να εντοπίζονται με τα αποτελέσματα των προηγούμενων αναλύσεων αρχίζουν να διαταράσσουν την ομαλή διεξαγωγή της αναερόβιας χώνευσης.

Σημειώνεται πως, όπως και στο έβδομο κεφάλαιο, έτσι και εδώ κρίθηκε πως το διάγραμμα, που χρησιμοποιείται για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων όλων των άλλων αναλυτικών μετρήσεων, θα ήταν δυσανάγνωστο λόγω της πληθώρας των αποτελεσμάτων κάθε είδους πτητικού λιπαρού οξέος για κάθε διαμέρισμα και κάθε περίοδο λειτουργίας. Επίσης, τα VFAs, όπως φαίνεται, βρίσκονται σε ίχνη, όποτε δεν υπάρχει κάποια ιδιαίτερη διακύμανση που θα ήταν ενδιαφέρον να απεικονιστεί μέσα από κάποιο διάγραμμα. Αντιθέτως, οι όποιες παρατηρήσεις αύξησης των VFAs είναι ευδιάκριτες και ευανάγνωστες μέσα από τους πίνακες που προτιμήθηκαν.

8.5 Αποτελέσματα ποσότητας και σύστασης παραγόμενου βιοαερίου

Αφού αναλύθηκαν, εκτιμήθηκαν και σχολιάστηκαν όλα τα, πρωτεύουσας σημασίας, χαρακτηριστικά των δειγμάτων σειρά έχει η σημαντικότερη μέτρηση που, όπως έχει τονισθεί, κρίνει τελικά πέρα από την ομαλή λειτουργία του αντιδραστήρα και αν η όλη διεργασία είναι αποδοτική άρα και συμφέρουσα. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η παραγωγικότητα του βιοαερίου, η οποία, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο της εργασίας, μετριέται σε λίτρα βιοαερίου ανά λίτρο αντιδραστήρα και ημέρα (L/Lreactor*day) ώστε να υπάρχει σαφής εικόνα του δυναμικού της παραγωγικότητας του αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 8.5 Αποτελέσματα παραγωγικότητας βιοαερίου

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, κατά την 1^η περίοδο λειτουργίας ως αντιδραστήρας ABR, η παραγωγικότητα του βιοαερίου κυμαίνεται στο διάστημα 0,75-0,95 L/Lreactor*day. Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο την περίοδο αυτή βρίσκεται στο 65-70%. Παρατηρείται πως η περιεκτικότητα σε μεθάνιο είναι ιδανική ενώ και τα επίπεδα παραγωγικότητας είναι πολύ ικανοποιητικά.

Κατά τη 2^η περίοδο λειτουργίας, με τη μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής, διακρίνονται δύο διαστήματα. Κατά το πρώτο μισό της περιόδου αυτής, και συγκεκριμένα από την 39^η έως την 60^η ημέρα λειτουργίας η παραγωγικότητα του βιοαερίου αυξάνεται και ανέρχεται στο διάστημα 1,10-1,25 L/Lreactor*day. Η περιεκτικότητα σε μεθάνιο τις μέρες αυτές, όμως, μειώνεται ελαφρώς και φτάνει στο διάστημα 63-65%. Από την άλλη μεριά, στο δεύτερο μισό της περιόδου αυτής, δηλαδή από την 61^η έως και την 84^η ημέρα λειτουργίας η παραγωγικότητα του βιοαερίου αυξάνεται κι άλλο και φτάνει στο διάστημα 1,50-1,56 L/Lreactor*day. Όμως, η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο μειώνεται κι άλλο και κυμαίνεται στο διάστημα 55-60%. Η καθαρή παραγωγικότητα του μεθανίου, δηλαδή, δε μεταβάλλεται ιδιαίτερα σε αυτά τα δύο διαστήματα της 2^{ης} περιόδου λειτουργίας. Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται να επιβεβαιώνεται η παρατήρηση που έγινε στο σχολιασμό της συγκέντρωσης των VSS της ίδιας περιόδου, πως δηλαδή δεν υπάρχουν πολλά περιθώρια αύξησης της οργανικής φόρτισης για την ομαλή λειτουργία του συστήματος. Βέβαια, η περιεκτικότητα σε μεθάνιο είναι ακόμη ικανοποιητική και σε συνδυασμό με την αύξηση της παραγωγικότητας δείχνουν πως αξίζει να διερευνηθεί η λειτουργία του αντιδραστήρα σε περαιτέρω μείωση του χρόνου παραμονής, γνωρίζοντας, όμως, πως πλέον προσεγγίζονται τα όρια του αντιδραστήρα.

Έτσι, με μεγάλη προσοχή και με μικρότερη, φυσικά, χρονική διάρκεια λόγω οριακών πλέον συνθηκών, μειώθηκε κι άλλο ο χρόνος παραμονής στις 3 ημέρες. Κατά την περίοδο αυτή, η παραγωγικότητα του βιοαερίου αυξήθηκε κι άλλο και κυμάνθηκε στο διάστημα 1,50-1,60 L/Lreactor*day. Όμως, η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο, διατηρήθηκε ελάχιστα τις πρώτες μέρες στα επίπεδα του 63% της προηγούμενης περιόδου και σύντομα παρουσίασε πτωτική

πορεία με τιμές κοντά στο 55% μέχρι το πέρας της περιόδου λειτουργίας. Αυτή η πτώση στην παραγωγικότητα σε συνδυασμό με τις ανησυχητικές παρατηρήσεις των αναλυτικών μετρήσεων των υπολοίπων χαρακτηριστικών των δειγμάτων οδήγησαν στο συμπέρασμα πως η λειτουργία του αντιδραστήρα εμφανίζει ξεκάθαρα σημάδια τάσης προς αστοχία. Επίσης, το ότι η περιεκτικότητα του βιοαερίου αν και εμφανίζει πτωτική τάση δεν έχει πέσει απότομα σε ανησυχητικές τιμές ενισχύει ακόμα περισσότερο την πεποίθηση πως η διαταραχή της ομαλής λειτουργίας του αντιδραστήρα προκλήθηκε κυρίως από υδραυλικούς λόγους και όχι βιοχημικούς που έχουν να κάνουν με τη αναερόβια χώνευση. Σαν επακόλουθο αυτής της διαταραχής, όμως, επηρεάστηκε εντέλει και η αποδοτικότητα της διεργασίας. Το σημαντικό είναι πως περειαίρω λειτουργία σε αυτές τις συνθήκες όχι μόνο δε θα ήταν αντιπροσωπευτικές για τη μελέτη λειτουργίας του αντιδραστήρα ως αντιδραστήρα ABR, αλλά θα ήταν και επικίνδυνες για τις εσωτερικές συνθήκες του αντιδραστήρα.

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα των αναλυτικών μετρήσεων οδηγούν στο συμπέρασμα πως ο αντιδραστήρας τόσο σε λειτουργία PABR όσο και σε λειτουργία ABR, αποτελεί έναν πολύ χρήσιμο και αποδοτικό τρόπο αξιοποίησης των προξηραμένων υπολειμμάτων τροφών. Μεταβάλλοντας, μάλιστα, τις λειτουργικές συνθήκες εντοπίζεται και η μέγιστη αποδοτικότητα που μπορεί να επιτευχθεί και στις δύο λειτουργίες.

Όσον αφορά τη λειτουργία ως PABR, η αποδοτικότητα του αντιδραστήρα διερευνήθηκε με υδραυλικό χρόνο παραμονής σταθερό και ίσο με 2,5 ημέρες αφού μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής έχουν ήδη δοκιμαστεί και μικρότεροι χρόνοι παραμονής θεωρούνται ακατάλληλοι για τέτοιου τύπου ταχύρρυθμα συστήματα. Όταν ο αντιδραστήρας λειτουργούσε με τροφοδοσία 10 gFORBI/Lνερού και με περίοδο εναλλαγής 1 ημέρα (δηλαδή κατά την 4^η περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα ως PABR, όπως αυτές ορίστηκαν στο έβδομο κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας) παρουσίασε τη μεγαλύτερη αποδοτικότητα του με παραγωγικότητα που κυμαινόταν στο διάστημα 1,55-1,95 Lβιοαερίου/Lreactor την ημέρα και με περιεκτικότητα μεθανίου στο 60-64%. Όταν επικρατούσαν οι ίδιες συνθήκες με περίοδο εναλλαγής 2 ημέρες (κατά την 1^η περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα ως PABR) παρουσιάστηκε ίδια σύσταση βιοαερίου αλλά λίγο μικρότερη παραγωγικότητα. Αυτό δεν έχει να κάνει με την περίοδο εναλλαγής αλλά περισσότερο με τις συνθήκες που προηγήθηκαν των συνθηκών αυτών. Το πιο πιθανό, δηλαδή, είναι πως επειδή πριν την 4^η περίοδο λειτουργίας προηγήθηκαν συνθήκες υψηλής οργανικής φόρτισης, η παραγωγικότητα διατηρήθηκε σε υψηλότερα επίπεδα και κατά την αποφόρτιση του. Αντίθετα, της 1^{ης} περιόδου λειτουργίας προηγήθηκε περίοδος με υψηλούς χρόνους παραμονής άρα και χαμηλής οργανικής φόρτισης και έτσι το σύστημα λειτουργούσε σε χαμηλότερες παραγωγικότητες επηρεάζοντας, έτσι, και την παραγωγικότητα της 1^{ης} περιόδου λειτουργίας. Το πιθανότερο είναι πως αφήνοντας τις δύο αυτές περιόδους λειτουργίας για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα θα συνέκλιναν στα ίδια επίπεδα παραγωγικότητας. Από την άλλη μεριά, όταν επιχειρήθηκε να αυξηθεί η πυκνότητα τροφοδοσίας σε 15 gFORBI/Lνερού με περίοδο εναλλαγής 2 ημέρες (κατά τη 2^η περίοδο λειτουργίας) το pH και η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο μειώθηκαν απότομα δείχνοντας πως η οργανική φόρτιση ήταν πολύ μεγάλη ώστε να την αντέξει ο αντιδραστήρας και να λειτουργεί αποδοτικά. Όταν η ίδια πυκνότητα τροφοδοσίας δοκιμάστηκε ύστερα από μια μεγάλη περίοδο ήπιας φόρτισης του αντιδραστήρα και με περίοδο εναλλαγής 1 ημέρα (5^η περίοδος λειτουργίας), το σύστημα φάνηκε πιο ανθεκτικό και άντεξε για περισσότερο καιρό προτού δείξει τα πρώτα σημάδια τάσης προς αστοχία. Παρόλα αυτά, έστω και αργότερα, τα σημάδια αυτά εμφανίστηκαν με σημαντική πτώση τόσο του pH όσο και της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε μεθάνιο. Έτσι, όσον αφορά το εύρος των λειτουργικών συνθηκών που διερευνήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, η λειτουργία αντιδραστήρα PABR σε χρόνο παραμονής 2,5 ημέρες, πυκνότητα τροφοδοσίας 10g FORBI/Lνερού, και περίοδο εναλλαγής 1-2 ημέρες αποτελεί ένα πολύ αποδοτικό σύστημα αξιοποίησης υπολειμμάτων τροφών στην κλίμακα μεγέθους του συστήματος αυτού.

Όσον αφορά τη λειτουργία του αντιδραστήρα ως ABR, διερευνήθηκε με σταθερή πυκνότητα τροφοδοσίας, 10g FORBI/Lνερού, η αποδοτικότητα του σε τρεις διαφορετικούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής. Η μεγαλύτερη αποδοτικότητα παρουσιάστηκε όταν ο χρόνος παραμονής ήταν 6 ημέρες, όπου η παραγωγικότητα κυμάνθηκε στο διάστημα 1,10-1,25 Lβιοαερίου/Lreactor την ημέρα και με περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο 63-65%. Βέβαια, όπως φάνηκε από τις αναλυτικές

μετρήσεις, ο αντιδραστήρας να μην λειτουργούσε αλλά δεν είχε πολλά περιθώρια περαιτέρω αύξησης της οργανικής του φόρτισης. Είναι πιθανό, μάλιστα, ακόμα και στις ίδιες συνθήκες αν αφηνόταν για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, διάστημα μεγαλύτερο από ότι επέτρεπε η χρονική διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, να έδειχνε κάποια σημάδια τάσης προς αστοχία. Κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα με 10 ημέρες υδραυλικό χρόνο παραμονής είχε μια ικανοποιητική απόδοση με παραγωγικότητα 0,75-0,95 Lβιοαερίου/Lreactor την ημέρα και περιεκτικότητα βιοαερίου σε μεθάνιο 65-70%. Παρόλα αυτά, όπως φάνηκε είχε ακόμα κάποια περιθώρια αύξησης της αποδοτικότητας αυτής. Από την άλλη μεριά, όταν το σύστημα λειτούργησε με υδραυλικό χρόνο παραμονής 3 ημέρες, σύντομα εμφάνισε ανησυχητικά σημάδια δυσλειτουργίας. Από τα αποτελέσματα των αναλυτικών μετρήσεων φαίνεται πως τα σημάδια αυτά το πιθανότερο είναι να οφείλονται σε υδραυλικούς λόγους. Η υψηλή ογκομετρική παροχή της τροφοδοσίας φαίνεται να προκαλεί συσσώρευση στερεών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Αυτό έχει ως συνέπεια τη διατάραξη της ομαλής κυκλοφορίας της τροφοδοσίας. Αυτό θα μπορούσε να έχει προκαλέσει μη ομαλή κατανομή των στερεών στο εσωτερικό των διαμερισμάτων του αντιδραστήρα αφού τα μεγαλύτερα στερεά θα συσσωρεύονται σε ορισμένα σημεία του αντιδραστήρα και μόνο μικρού μεγέθους στερεά θα διέρχονται στα επόμενα διαμερίσματα. Επίσης, παρά την εμφανή δυσλειτουργία του αντιδραστήρα, το pH και το ποσοστό μεθανίου εμφανίζουν, μεν, πτωτική τάση αλλά όχι απότομη πτώση. Αυτό ενισχύει την υπόθεση πως, κατά την τελευταία περίοδο λειτουργίας του ως ABR, το σύστημα παρουσιάζει κατά κύριο λόγο υδραυλικά προβλήματα. Τα προβλήματα αυτά, βέβαια, με τη σειρά τους επηρεάζουν την ομαλή διεξαγωγή της αναερόβιας χώνευσης μειώνοντας την αποδοτικότητα της και οδηγώντας το σύστημα σταδιακά προς την αστοχία. Σε κάθε περίπτωση, στην κλίμακα μεγέθους του παρόντα αντιδραστήρα και για το εύρος των λειτουργικών συνθηκών που διερευνήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, ο αντιδραστήρας ως ABR αποτελεί ένα αποδοτικό σύστημα αξιοποίησης των υπολειμμάτων τροφών όταν λειτουργεί με πυκνότητα τροφοδοσίας 10 gFORBI/Lνερού και υδραυλικό χρόνο παραμονής 6-10 ημέρες.

Τέλος, δίχως να αποτελεί σκοπό της, μέσα από την εργασία αυτή υπάρχουν ενδείξεις της υπεροχής του αντιδραστήρα PABR έναντι του ABR. Από τη μία, ο PABR λειτουργεί χωρίς πρόβλημα με υδραυλικό χρόνο παραμονής 2,5 ημέρες, ενώ ο ABR παρουσιάζει τάση προς αστοχία σε 3 ημέρες υδραυλικό χρόνο παραμονής. Επίσης, η μεγαλύτερη αποδοτικότητα που έφτασε ο PABR ήταν παραγωγικότητα 1,55-1,95 Lβιοαερίου/Lreactor την ημέρα με περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο 60-64%, ενώ η μεγαλύτερη αποδοτικότητα που έφτασε ο ABR ήταν παραγωγικότητα 1,10-1,55 Lβιοαερίου/Lreactor την ημέρα με περιεκτικότητα βιοαερίου 63-65%. Η περιοδικότητα, δηλαδή, της εναλλαγής των διαμερισμάτων τροφοδοσίας και εκροής, που διαφοροποιεί τον αντιδραστήρα PABR από τον αντιδραστήρα ABR, όχι μόνο αυξάνει σημαντικά την παραγωγικότητα του βιοαερίου ικανοποιητικής περιεκτικότητας σε μεθάνιο, αλλά επιτρέπει στον αντιδραστήρα να μπορεί να λειτουργεί και σε αρκετά πιο έντονες φορτίσεις, με σημαντικά χαμηλότερους χρόνους παραμονής.

10. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ο περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (PABR) αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο καινοτόμο ταχύρρυθμο σύστημα αναερόβιας χώνευσης. Τα αποτελέσματα του σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα είναι παραπάνω από ικανοποιητικά. Ίσως η σημαντικότερη, λοιπόν, πρόταση για μελλοντική εργασία θα ήταν η μελέτη για την κλιμάκωση του αντιδραστήρα αυτού σε βιομηχανική κλίμακα. Η εργασία αυτή θα μπορούσε να είχε στόχο πιθανή κλιμάκωση μεγέθους με εφαρμογή σε πλήρη κλίμακα του συστήματος στον Δήμο Χαλανδρίου. Πιο συγκεκριμένα, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μία ανάλυση του περιβαλλοντικού, οικονομικού και κοινωνικού οφέλους από την αξιοποίηση του FORBI μέσω αναερόβιας χώνευσης σε ένα βιομηχανικής κλίμακας PABR στο Δήμο Χαλανδρίου, κάνοντας χρήση κατάλληλων εργαλείων όπως η Ανάλυση Κύκλου Ζωής, η οικονομοτεχνική μελέτη και η Μελέτη Περιβαλλοντικών και Κοινωνικών Επιπτώσεων.

Επίσης, θα ήταν πολύ χρήσιμο να πραγματοποιούνται εργασίες που στόχο έχουν να δοκιμάζουν συνεχώς νέες πηγές αποβλήτων που δεν έχουν ξαναχρησιμοποιηθεί για αναερόβια χώνευση. Σκοπός των εργασιών αυτών θα είναι να διευρυνθεί όσο το δυνατόν περισσότερο το φάσμα των αποβλήτων που μπορούν να αξιοποιηθούν με αυτόν τον αποδοτικό και φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο.

Τέλος, ένα σημαντικό βήμα για την καλύτερη κατανόηση της διεργασίας θα αποτελούσε μια εκτενής μελέτη για την κινητική της αναερόβιας χώνευσης με στόχο την εξαγωγή κατάλληλων μαθηματικών μοντέλων. Τα μοντέλα αυτά θα στηρίζονται τόσο σε βιβλιογραφικά όσο και σε πειραματικά δεδομένα.

11. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

APHA, AWWA and WEF (1995) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, DC: American Public Health Association.

Ellen MacArthur Foundation (2017) *Urban biocycles*.

Grobicki, A. and Stuckey, D. C. (1992) 'Hydrodynamic characteristics of the anaerobic baffled reactor', *Water Research*, 26(3), pp. 371–378. doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90034-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90034-2).

Hauschild, M. *et al.* (2008) 'Gone...but not away - Addressing the problem of long-term impacts from landfills in LCA', *International Journal of Life Cycle Assessment*, 13(7), pp. 547–554. doi: [10.1007/s11367-008-0039-3](https://doi.org/10.1007/s11367-008-0039-3).

Hebda, J. C. (2014) 'Optimal strategies for sustainable household organic material management in the city of A thesis presented'.

Hoorweg, D. and Bhada-Tata, P. (2012) 'What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management', *Urban Development Series; knowledge papers no.15*, World Bank, p. 116. doi: [10.1111/febs.13058](https://doi.org/10.1111/febs.13058).

Lettinga, G. (1995) 'Anaerobic digestion and wastewater treatment systems', *Antonie van Leeuwenhoek*, 67(1), pp. 3–28. doi: [10.1007/BF00872193](https://doi.org/10.1007/BF00872193).

Masullo, A. (2017) 'Organic wastes management in a circular economy approach: Rebuilding the link between urban and rural areas', *Ecological Engineering*. Elsevier B.V., 101, pp. 84–90. doi: [10.1016/j.ecoleng.2017.01.005](https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.01.005).

Merrild, H., Larsen, A. W. and Christensen, T. H. (2012) 'Assessing recycling versus incineration of key materials in municipal waste: The importance of efficient energy recovery and transport distances', *Waste Management*. Elsevier Ltd, 32(5), pp. 1009–1018. doi: [10.1016/j.wasman.2011.12.025](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.12.025).

Mirabella, N., Castellani, V. and Sala, S. (2014) 'Current options for the valorization of food manufacturing waste: A review', *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, 65, pp. 28–41. doi: [10.1016/j.jclepro.2013.10.051](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.051).

Seghezzi, L. (1998) 'The effect of sludge discharges and upflow velocity on the removal of suspended solids in a UASB reactor treating settled sewage at moderate temperatures.'

Skiadas, I. V. and Lyberatos, G. (1998) 'The periodic anaerobic baffled reactor', *Water Science and Technology*, 38(8–9), pp. 401–408.

Skiadas, I. V., Gavala, H. N. and Lyberatos, G. (2000) 'Modelling of the periodic anaerobic baffled reactor (PABR) based on the retaining factor concept', *Water Research*, 34(15), pp. 3725–3736. doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00137-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00137-8).

The Ellen MacArthur Foundation (2016) *Circular Economy Overview*, *Circular Economy*.

WASTE4Think (2015) *Moving towards Life cycle Thinking by integrating Advanced Waste Management Systems*.

Ζαφείρης, Χ. (2017) 'Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιοαερίου στην Ελλάδα', in *Biomass Day*. Αθήνα: Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας.

Κάλφας, Χ. (2007) *Παραγωγή Βιοαερίου από Αναερόβια Χώνευση Προεπεξεργασμένου και μή Ελαιοπολτού*. Πανεπιστήμιο Πατρών.

Μαθιουδάκης, Δ. (2016) *Αναερόβια Χώνευση σε πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Χωνευτήρα με Ανακλαστήρες (PABR) - Μελέτη Περίπτωσης εγκατάστασης μονάδας βιοαερίου στην περιοχή του Δ. Μετσόβου*. Αθήνα.

Σιούλας, Κ. (2010) *Εγχειρίδιο βιοαερίου*. Αθήνα: Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας.

Τσιμπερδώνης, Α. (2014) *Αναερόβια Χώνευση για την παραγωγή βιοαερίου από απόβλητα σε Περιοδικό Αναερόβιο Αντιδραστήρα με Ανακλαστήρες*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Φουσέκης, Ν. (2013) *Ορθολογική Διαχείριση Οργανικών Υλικών Αστικών Στερεών Αποβλήτων και Παγκόσμια Εμπειρία*.