ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Αναερόβια χώνευση προϊόντος βιομάζας από υπολείμματα τροφών σε πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης (CSTR)

Διπλωματική Εργασία

Δημητρίου Θεοδώρα

Επιβλέπων: Λυμπεράτος Γεράσιμος

Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβρης 2018

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Αναερόβια χώνευση προϊόντος βιομάζας από υπολείμματα τροφών σε πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης (CSTR)

Διπλωματική Εργασία

Δημητρίου Θεοδώρα

Επιβλέπων:

Λυμπεράτος Γεράσιμος

Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Εργαστηριακός Υπεύθυνος:

Μαθιουδάκης Δημήτριος, Χημικός Μηχανικός, Υποψήφιος Διδάκτορας

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 3η Οκτωβρίου 2018

(Υπογραφή)	*(Υπογραφή)*	*(Υπογραφή)*
.....	.....	.....

Αθήνα, Οκτώβρης 2018

(Υπογραφή)

.....

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΘΕΟΔΩΡΑ

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας υπήρξαν πολλοί άνθρωποι που μου προσέφεραν τη βοήθεια και τις συμβουλές τους και χάρη σε αυτούς έφτασα επιτυχώς ως το πέρας αυτής της εργασίας. Θα ήθελα να αναφέρω ξεχωριστά όλους αυτούς τους ανθρώπους, εκφράζοντας την αμέριστη ευγνωμοσύνη μου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο, για την ανάθεση του ιδιαίτερα ενδιαφέροντος θέματος, αλλά και για την υποστήριξή του, προσφέροντας ανεκτίμητες συμβουλές, καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον επιβλέποντα στο εργαστήριο και υποψήφιο διδάκτορα Δημήτρη Μαθιουδάκη για την αμέριστη και καθημερινή βοήθειά του, καθώς χωρίς την υποστήριξή του η πραγματοποίηση της διπλωματικής εργασίας θα ήταν αδύνατη. Οφείλω να πω ότι υπήρξε άριστος συνεργάτης και συνάδελφος.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους τους συναδέλφους από το εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας και κυρίως τη Δανάη Φωτίου και τον Κωνσταντίνο Καλογερόπουλο για την άψογη συνεργασία και επικοινωνία που χαρακτήριζαν την καθημερινότητα στο εργαστήριο. Ευχαριστώ, ακόμη, θερμά την Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου και το Γιώργο Λύτρα για την καθημερινή υποστήριξή τους στο εργαστήριο.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την αμέτρητη ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου Κώστα και Φωτεινή για τη διαρκή τους στήριξη όλα αυτά τα χρόνια και στα αδέρφια μου Αρίσταρχο και Άγγελο για τις συμβουλές και την παρέα τους. Ακόμη, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους φίλους μου ξεχωριστά και στο φίλο μου Γιάννη που μοιράστηκαν τις ανησυχίες και το άγχος μου και, για όλες τις όμορφες στιγμές που περάσαμε όλο αυτό το διάστημα.

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας εκπονήθηκε μελέτη της λειτουργίας ενός πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης (CSTR) για την παραγωγή βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε με μια σειρά πειραμάτων σε διαφορετικούς χρόνους παραμονής. Το υπόστρωμα της διεργασίας αποτελούσε η βιομάζα υπολείμματος τροφών (FORBI) σε αιώρημα.

Η παραγωγή του FORBI γίνεται στο Δήμο Χαλανδρίου όπου πραγματοποιείται, επίσης, η αποκομιδή των απορριμάτων των τροφών και η επεξεργασία τους σε ειδική μονάδα επεξεργασίας, στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος WASTE4think, HORIZON 2020. Μέρος αυτού του προϊόντος βιομάζας παραλάμβανε το εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας για τη διεξαγωγή των πειραμάτων παραγωγής εναλλακτικών μορφών ενέργειας, όπως είναι το βιοαέριο. Το FORBI πριν την τροφοδότησή του στο σύστημα επιδεχόταν προεπεξεργασία για την απομάκρυνση τυχόν στερεών που θα μπορούσαν να φέρουν τη διεργασία σε αστοχία.

Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε τρεις φάσεις. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε εκκίνηση του πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα σε batch συνθήκες για τον εγκλιματισμό της καλλιέργειας των μικροοργανισμών που προερχόταν από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης (ΚΕΛΜ). Στη συνέχεια, ξεκίνησε η πρώτη πειραματική φάση με χρόνο παραμονής 20 ημέρες με τον οποίο ο αντιδραστήρας λειτούργησε για διάστημα περίπου 4 μηνών και, ακολούθως, ο χρόνος παραμονής μειώθηκε στις 15 μέρες για 1.5 μήνα. Το τελευταίο στάδιο ήταν η λειτουργία του αντιδραστήρα με χρόνο παραμονής 10 ημέρες για μισό μήνα μετά τον οποίο η διεργασία οδηγήθηκε, τελικά, σε αστοχία. Καθ'όλη τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν εργαστηριακές αναλύσεις οι οποίες είχαν ως στόχο τον χαρακτηρισμό της καλλιέργειας και του υποστρώματος αλλά και τον έλεγχο της πορείας της διεργασίας.

Τέλος, στα πλαίσια της εργασίας πραγματοποιήθηκε μοντελοποίηση του συστήματος προκειμένου να ταυτοποιηθεί η συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων με τα θεωρητικά αναμενόμενα αποτελέσματα και να αξιοποιηθούν οι λειτουργικές παράμετροι σε πιθανές μελλοντικές εφαρμογές. Βάσει των αποτελεσμάτων και της μοντελοποίησης της πειραματικής διαδικασίας αποδείχθηκε ότι η παραγωγή βιοαερίου από τα υπολλείματα τροφών είναι όχι μόνο πιθανή αλλά και συμφέρουσα.

Λέξεις Κλειδιά: <<βιοαέριο, αναερόβια χώνευση, απόβλητα, βιομάζα, βιοκαύσιμα, αντιδραστήρας CSTR πιλοτικής κλίμακας, Δήμος Χαλανδρίου, υπολείμματα τροφών, μοντελοποίηση>>

ABSTRACT

In this thesis was carried out a study of the operation of a Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR) pilot for the production of biogas through anaerobic digestion. This study was carried out with a series of experiments at different residence times. The substrate of the process was the food residue biomass (FORBI) in suspension.

The production of FORBI takes place in the Municipality of Halandri, where the collection of food waste is also carried out and processed in a special processing unit in terms of the European program WASTE4think, HORIZON 2020. Part of this biomass product was received by the Organic Chemical Technology Laboratory to carry out experiments on the production of alternative forms of energy, such as biogas. Before FORBI was fed into the system, it was pre-treated to remove any solids that could bring the process to failure.

The experimental process consisted of three phases. In particular, the pilot reactor was, firstly, operated as a batch reactor to acclimatise the microorganism culture that came from Wastewater Treatment Center in Metamorphosis. Thereafter, the first experimental phase was held with a residense time of 20 days for about 4 months. Then, the residense time was reduced to 15 days for 1.5 months. The last phase was the operation of the reactor at a residense time of 10 days for half a month after which the process eventually led to failure. Throughout the operation of the reactor, laboratory measurements were carried out aiming at characterizing the cultivation and the substrate and controlling the whole process.

Finally, a modeling of the process was carried out in order to identify the correlation of the experimental data with theoretically expected results and to exploit the functional parameters in possible future applications. Based on the results and modeling of the experimental process, it has been shown that biogas production from food waste is not only possible but also advantageous.

Πίνακας Περιεχομένων

1 Εισαγωγή 7
1.1 Απόβλητα 7
1.2 Ανάγκη διαχείρισης αποβλήτων 7
1.3 Θεσμικό πλαίσιο διαχείρισης Αστικών Στερεών Αποβλήτων 9
1.4 Βιοκαύσιμα 9
1.4.1 Βιοαέριο 11
1.5 Πρόγραμμα WASTE4think 11
1.5.1 Περιγραφή 11
1.5.2 Στόχοι 12
1.5.3 Προσδοκώμενα αποτελέσματα 13
1.5.4 Το WASTE4think στο Δήμο Χαλανδρίου 13
1.6 Σκοπός διπλωματικής εργασίας 15
1.7 Οργάνωση κειμένου 16
2 Θεωρητικό Υπόβαθρο 17
2.1 Ανάπτυξη Βιομάζας 17
2.2 Αναερόβια Χώνευση 18
2.2.1 Γενικά 18
2.2.2 Η αντίδραση 18
2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση 21
2.3.1 Θερμοκρασία 21
2.3.2 pH 22
2.3.3 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFA) 22
2.3.4 Χρόνος παραμονής 23
2.3.5 Θρεπτικά Συστατικά και Ιχνοστοιχεία 23
2.3.6 Τοξικές Ουσίες 24

2.4 Συστήματα αναερόβιας χώνευσης....24
2.4.1 Συμβατική αναερόβια χώνευση....25
2.4.2 Συμβατική αναερόβια χώνευση δύο σταδίων....26
2.4.3 Αναερόβια φίλτρα....27
2.4.4 Διαστελλόμενες και ρευστοποιημένες κλίνες....27
2.4.5 Αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής μέσω στρώματος ιλύος....28
2.4.6 Αναερόβιος χωνευτήρας με ανακλαστήρες....29
2.4.7 Καλυμμένη αναερόβια λεκάνη....31
2.4.8 Συνδυασμός συστημάτων αναερόβιας χώνευσης....31
2.5 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Αναερόβιας Χώνευσης....33
2.6 Αντιδραστήρας CSTR....34
2.7 Μαθηματικό Μοντέλο ADM1....35
2.7.1 Γενικά....35
2.7.2 Χαρακτηριστικά του ADM1....35
3 Πειραματικό Μέρος....37
3.1 Πειραματική Διάταξη....37
3.2 Εγκατάσταση και προετοιμασία αντιδραστήρα....41
3.2.1 Εγκατάσταση αντιδραστήρα....41
3.2.2 Έλεγχος και επιδιόρθωση διαρροών....41
3.2.3 Κλικογράφος....41
3.3 Πειραματική Διαδικασία....43
3.3.1 Στόχος πειραματικής διαδικασίας....43
3.3.2 Εκκίνηση Αντιδραστήρα....43
3.3.3 Στάδια πειραματικής διαδικασίας....45
3.4 Αναλυτικές Μέθοδοι....46
3.4.1 pH....46
3.4.2 Αλκαλικότητα....46

3.4.3 Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS - VSS) 47
3.4.4 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) 47
3.4.5 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFA) 49
3.4.6 Προσδιορισμός ποσοστού μεθανίου στο βιοαέριο 50
4 Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασία-Συζήτηση 51
4.1 Αποτελέσματα αναλυτικών μεθόδων 51
4.1.1 pH και Ολική Αλκαλικότητα 51
4.1.2 Ολικά και Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS, VSS) 52
4.1.3 Ολικό και Διαλυτό Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (tCOD, sCOD) 54
4.1.4 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFA) 55
4.2 Παραγωγικότητα Βιοαερίου 56
5 Μοντελοποίηση της αναερόβιας χώνευσης 58
5.1 Γενικά 58
5.2 Μοντελοποίηση με το ADM1 58
6 Συμπεράσματα 65
7 Προτάσεις για μελλοντική εργασία 66
8 Βιβλιογραφία 67

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1 Τυπική σύσταση βιοαερίου. 11
Πίνακας 2 Χαρακτηριστικά αναερόβιας λάσπης. 44
Πίνακας 3 Φάσεις λειτουργίας αντιδραστήρα. 45

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 Καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτομέτρου. 49
Διάγραμμα 2 pH στην εκροή. 52
Διάγραμμα 3 Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) στην εκροή. 53
Διάγραμμα 4 Πτητικά αιρούμενα στερεά (VSS) στην εκροή. 53
Διάγραμμα 5 Ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (tCOD) στην εκροή. 54
Διάγραμμα 6 Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (sCOD) στην εκροή. 54
Διάγραμμα 7 Πτητικά λιπαρά οξέα (VFA) στην εκροή. 55
Διάγραμμα 8 Παραγωγικότητα βιοαερίου. 56

Περιεχόμενα Σχημάτων

Σχήμα 1 Διάταξη συμβατικής αναερόβιας χώνευσης. 25
Σχήμα 2 Διάταξη συμβατικής αναερόβιας χώνευσης δύο σταδίων. 26
Σχήμα 3 Διάταξη χώνευσης με αναερόβια φίλτρα. 27
Σχήμα 4 Αντιδραστήρες UASB και EGSB. 29
Σχήμα 5 Αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες. 30
Σχήμα 6 Καλυμμένη αναερόβια λεκάνη. 31
Σχήμα 7 Παράλληλη διάταξη αντιδραστήρων. 32
Σχήμα 8 Διάταξη αντιδραστήρων σε σειρά. 32
Σχήμα 9 Διάταξη αντιδραστήρων σε διεργασίες δύο φάσεων. 33
Σχήμα 10 Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις pH. 60
Σχήμα 11 Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις για τα πτητικά αιωρούμενα στερεά. 61
Σχήμα 12 Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις για το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο. 61

Σχήμα 13 Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις για το οξικό οξύ. 62
Σχήμα 14 Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις για το προπιονικό οξύ. 62
Σχήμα 15 Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις για το βουτυρικό οξύ. 63
Σχήμα 16 Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις για την παραγωγικότητα βιοαερίου. 63

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1 Μονάδα επεξεργασίας υπολείμματος τροφών. 15
Εικόνα 2 Στάδια αναερόβιας χώνευσης. 19
Εικόνα 3 Αντιδραστήρας CSTR. 38
Εικόνα 4 Λουτρό (bath) για τη διατήρηση της θερμοκρασίας στους 35 ^{o}C. 39
Εικόνα 5 Παγολεκάνη για τη διατήρηση της τροφοδοσίας στους 4 ^{o}C. 40
Εικόνα 6 Κλικογράφος. 42
Εικόνα 7 Περιβάλλον λογισμικού AQUASIM. 59

Συντομογραφίες

ABR : Anaerobic Baffled Reactor 29
ADM1 : Anaerobic Digestion Model 35
Alk : Alkalinity 45
COD : Chemical Oxygen Demand 23
EGSBR : Expanded Granular Sludge Bed Reactor 28
ETH : Eidgenössische Technische Hochschule 57
FORBI : Food Residue Biomass 14
GHG Greenhouse Gases 13
HRT : Hydraulic Retention Time 23
IAWQ : International Association on Water Quality 35
sCOD : Soluble Chemical Oxygen Demand 47
SFABR : Split Feed Anaerobic Baffled Reactor 30
SRT : Solids Retention Time 23
tCOD :Total Chemical Oxygen Demand 53
TSS : Total Suspended Solids 46
UASBR : Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor 28
VFA : Volatile Fatty Acids 20
VSS : Volatile Suspended Solids 46
ΑΣΑ : Αστικά Απορρίματα 9
ΑΧ : Αναερόβια Χώνευση 18
ΕΣ : Ευρωπαϊκό Συμβούλιο 12
ΚΔΑΥ : Κέντρο Διαχείρισης Ανακυκλώσιμων Υλικών 9, 16
ΚΕΛΜ : Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης 42
ΜΚΟ : Μη Κυβερνητική Οργάνωση 12
ΜΜΕ : Μέσα Μαζικής Ενημέρωσης 12
ΧΥΤΑ : Χώρος Υγειονομικής Ταφής Απορριμάτων 9, 11
ΧΥΤΥ : Χώρος Υγειονομικής Ταφής Υπολειμμάτων 9

1 Εισαγωγή

1.1 Απόβλητα

Ως απόβλητο ορίζουμε κάθε αντικείμενο ή ουσία που είναι ανεπιθύμητο, άχρηστο, περιττό ή επικίνδυνο. Κάθε ανθρώπινη κοινότητα παράγει απόβλητα, στερεά και υγρά, ως παραπροϊόν της δραστηριότητάς της. Η δραστηριότητα αυτή μπορεί να αποτελεί μια πολύπλοκη διεργασία κατά την οποία αξιοποιούνται πρώτες ύλες και ενέργεια για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων για τον άνθρωπο. Ταυτόχρονα με αυτή τη δραστηριότητα παράγονται και απόβλητα τα οποία πρέπει να επιστρέψουν στη φύση, αφού επεξεργαστούν, ώστε να ολοκληρωθούν ομαλά οι φυσικοί κύκλοι των αγαθών που λαμβάνονται από το περιβάλλον.

Τα απόβλητα διαχωρίζονται σε υγρά και στερεά ανάλογα με τη βασική τους φάση (στερεά ή υγρή φάση). Τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από τις κατοικίες ονομάζονται οικιακά λύματα, ενώ αυτά που προέρχονται από τις συνήθεις δραστηριότητες μιας πόλης αναφέρονται ως αστικά λύματα. Όταν τα υγρά απόβλητα μιας πόλης περιέχουν και σημαντικές ποσότητες υγρών βιομηχανικών αποβλήτων τότε ονομάζονται υγρά αστικά απόβλητα (Λυμπεράτος Γ.). Τα υγρά απόβλητα πρέπει αρχικά να επεξεργαστούν με την κατάλληλη μέθοδο, με σκοπό την ανακύκλωση του νερού που περιέχουν, και στη συνέχεια να διατεθούν σε υδάτινους φυσικούς αποδέκτες όπως η θάλασσα, τα ποτάμια και οι λίμνες. Ομοίως, τα στερεά απόβλητα επεξεργάζονται κατάλληλα ώστε να πληρούν τις προδιαγραφές και, τελικά, να διατεθούν στο υπέδαφος εξασφαλίζοντας έτσι την ομαλή βιοαποδομησιμότητά τους (Κάλφας, 2007).

1.2 Ανάγκη διαχείρισης αποβλήτων

Τα τελευταία χρόνια η παγκόσμια δραστηριότητα αυξάνει συνεχώς, λόγω της έντονης αστικοποίησης και βιομηχανοποίησης που παρατηρείται σε όλες τις χώρες του κόσμου, αλλά ιδιαίτερα στις προηγμένες βιομηχανικά χώρες του δυτικού κόσμου. Παράλληλα, ο συνολικός ανθρώπινος πληθυσμός αυξάνεται ταχύτατα, με αποτέλεσμα η παραγωγή αποβλήτων να γίνεται με μεγαλύτερους από τους φυσικούς ρυθμούς αυτοκαθαρισμού και να εγκυμονεί σοβαρός κίνδυνος αναντίστρεπτης διαταραχής του οικοσυστήματος. Αυτή η συνεχώς αυξανόμενη παραγωγή αποβλήτων προκαλεί σοβαρά προβλήματα τόσο στη

δημόσια υγεία, όσο και στους φυσικούς κύκλους, γεγονός που καθιστά απαραίτητη την ανάπτυξη τεχνολογιών για την αποτελεσματικότερη διάθεσή τους (Σταματελάτου, 2000).

Εκτός από την αύξηση της ποσότητας των αποβλήτων, τα τελευταία χρόνια έχει αλλάξει και η ποιότητά τους. Κατά συνέπεια, δε μπορεί να αγνοηθεί η τοξικότητα των αποβλήτων που έχει προκύψει από τη χρήση νέων συνθετικών τοξικών ουσιών οι οποίες συχνά διατίθενται ανεξέλεγκτα. Ανάλογα με την ποσοστιαία σύσταση σε νερό, αιωρούμενα στερεά, μικροοργανισμούς (παθογόνους ή μη) και με βάση την οργανική και ανόργανη φόρτισή τους, την οξύτητα και την αλκαλικότητα, το χρώμα και την οσμή, καθώς και την πιθανή περιεκτικότητα σε ραδιενεργές ή τοξικές ουσίες, τα απόβλητα, ανεξάρτητα από την προέλευσή τους, μπορούν να επιφέρουν πλήθος διαφορετικών επιδράσεων στον αποδέκτη τους (Κάλφας, 2007).

Όλα τα παραπάνω καθιστούν σαφές ότι η ανάγκη για κατάλληλη επεξεργασία των αποβλήτων είναι πιο επιτακτική από ποτέ. Σκοπός της επεξεργασίας τους αποτελεί όχι μόνο η μείωση της επικινδυνότητάς τους, αλλά και η ελάττωση του όγκου τους. Προκειμένου, λοιπόν, η παρουσία του ανθρώπου στον πλανήτη να μην αποτελεί πρόβλημα, κρίνεται αναγκαία η προστασία της δημόσιας υγείας και των οικοσυστημάτων, καθώς και η αποφυγή της μόλυνσης των ζωτικών και ιδιαίτερα των περιορισμένων πηγών πόσιμου νερού που παραμένουν διαθέσιμοι.

Για την επεξεργασία των αποβλήτων πριν την τελική διάθεσή τους στους φυσικούς αποδέκτες απαιτείται η ανθρώπινη παρέμβαση. Η επεξεργασία των αποβλήτων, και συγκεκριμένα των υγρών, μπορεί να πραγματοποιηθεί με φυσικοχημικές και βιολογικές μεθόδους, σε συνδυασμό ή ξεχωριστά. Λόγω της πολυποίκιλης σύστασής τους σε τοξικές και άλλες επικίνδυνες ουσίες, η επεξεργασία τους με φυσικές μεθόδους είναι μάλλον αδύνατη. Επιπλέον, εξαιτίας του υψηλού κόστους των φυσικοχημικών μεθόδων αλλά και προς αποφυγή χρήσης χημικών και άλλων πρώτων υλών, οι μέθοδοι που συχνά προτιμώνται είναι οι βιολογικές. Η βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων επιτυγχάνεται με την ελεγχόμενη δράση μικροοργανισμών, για τους οποίους τα απόβλητα, λόγω των ρυπαντικών ιδιοτήτων τους, αποτελούν καλά υποστρώματα για την ανάπτυξή τους (Σταματελάτου, 2000). Στο επόμενο κεφάλαιο περιγράφονται οι μέθοδοι ανάπτυξης της βιομάζας στην περίπτωση βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων και πραγματοποιείται σύγκριση μεταξύ τους για την ανάδειξη της πιο αποτελεσματικής με βάση τεχνικά, κυρίως, κριτήρια.

Η επεξεργασία των αποβλήτων, ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, έχει ως απώτερο στόχο όχι μόνο την αδρανοποίησή τους προκειμένου να καταστούν ακίνδυνα για τους αποδέκτες τους, αλλά και την παραγωγή διαφόρων μορφών ενέργειας (ηλεκτρική κλπ.). Ένα είδος τέτοιας ενέργειας αποτελεί και η παραγωγή καυσίμων, όπως αναλύεται και παρακάτω.

1.3 Θεσμικό πλαίσιο διαχείρισης Αστικών Στερεών Αποβλήτων

Σύμφωνα τόσο με την ευρωπαϊκή όσο και με την ελληνική νομοθεσία, τα αστικά απόβλητα πρέπει να αξιοποιούνται ώστε να εξοικονομούνται πρώτες ύλες και ενέργεια. Με βάση αυτό, ενσωματώθηκε στην εθνική νομοθεσία (ν. 4042/2012) η οδηγία 2008/98/ΕΚ, που έχει στον πυρήνα της την ιεράρχηση στη διαχείριση των απορριμάτων: πρόληψη, επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση, ανάκτηση, απόρριψη.

Η ταφή των απορριμάτων είναι ο λιγότερο επιθυμητός τρόπος διάθεσης, επειδή:

1. Η παραγωγή βιοαερίου κατά τη βιοαποδόμηση σε ΧΥΤΑ συνοδεύεται από απώλεια τουλάχιστον του 50% στην ατμόσφαιρα, τη στιγμή που το μεθάνιο είναι 20 φορές χειρότερο από το διοξείδιο του άνθρακα ως αέριο του φαινομένου του θερμοκηπίου.
2. Οι περιβαλλοντικοί κίνδυνοι επιπτώσεων (αέριες εκπομπές και σταλάγματα στην ατμόσφαιρα και στον υδροφόρο, αντίστοιχα) παραμένουν σημαντικοί.
3. Υπάρχει σημαντική απώλεια υλικών που θα μπορούσαν να ανακυκλωθούν συμβάλλοντας στην αειφόρο ανάπτυξη.
4. Απαιτούνται μεγάλες εκτάσεις που αποκαθίστανται δύσκολα και με αργούς ρυθμούς.

Οι δήμοι έως τώρα περιορίζονταν στη συλλογή και τη μεταφορά των σύμμεικτων απορριμάτων (πράσινος κάδος) στις εγκαταστάσεις ΧΥΤΑ/ΧΥΤΥ και του περιεχομένου του μπλε κάδου σε κάποιο Κέντρο Διαχείρισης Ανακυκλώσιμων Υλικών (ΚΔΑΥ). Οι ποσότητες που διαχειρίζονται οι δήμοι με αυτόν τον τρόπο ξεπερνούν το 95% του συνόλου των παραγόμενων αστικών απορριμάτων (ΑΣΑ).

1.4 Βιοκαύσιμα

Η συνεχής ρύπανση του περιβάλλοντος από τα συμβατικά καύσιμα, καθώς και η εξάντληση των αποθεμάτων τους και η ανάγκη αξιοποίησης των αποβλήτων για εξοικονόμηση χώρου και ενέργειας, έχουν οδηγήσει στην αύξηση του ενδιαφέροντος για

τη χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Τα βιοκαύσιμα αποτελούν μια τέτοια εναλλακτική πηγή.

Τα βιοκαύσιμα είναι υγρά, στερεά ή αέρια καύσιμα που παράγονται από βιομάζα, η οποία αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Τέτοια καύσιμα αποτελούν η βιοαιθανόλη, το βιοντίζελ, το βιοαέριο κλπ.

Ως βιομάζα ορίζεται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και κατάλοιπων που προέρχονται από αγροτικές (φυτικές και ζωικές), δασοκομικές και συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και από το βιοαποδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων και απορριμάτων.

Ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής τους, τα βιοκαύσιμα διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- *Βιοκαύσιμα 1ης γενιάς:* Παράγονται από διαθέσιμες πρώτες ύλες. Παράδειγμα αποτελεί το βιοαέριο που παράγεται από απόβλητα ή υπολειμματική βιομάζα (όπως αγροτοβιομηχανικά και οργανικά).
- *Βιοκαύσιμα 2ης γενιάς:* Παράγονται από πρώτες ύλες που δεν χρησιμοποιούνται για τροφές. Πρώτες ύλες όπως γεωργικά παραπροϊόντα, κυτταρινούχα φυτά, φυτικά έλαια και ζωικά λίπη μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοαιθανόλης, βιοντίζελ, βιοαερίου κλπ.
- *Βιοκαύσιμα 3ης γενιάς:* Παράγονται από μικροφύκη και περιλαμβάνουν βιοντίζελ, πράσινο ντίζελ, βιοαέριο κλπ.
- *Βιοκαύσιμα 4ης γενιάς:* Περιλαμβάνουν βιοϋδρογόνο, βιομεθάνιο, συνθετικά βιοκαύσιμα κλπ. και έχουν ως στόχο την ανάπτυξη της βιομάζας με αυξημένη δέσμευση CO_2.

Η καύση των ορυκτών καυσίμων συμβάλλει σε μεγάλο βαθμό στην αύξηση του επιπέδου του CO_2 στην ατμόσφαιρα, η οποία συνδέεται με την υπερθέρμανση του πλανήτη (Kamm, 2008). Ως εκ τούτου, υπάρχει ενδιαφέρον για την παραγωγή και τη χρήση καυσίμων που προέρχονται από φυτά ή οργανικά απόβλητα για την αειφόρο ανάπτυξη της οικονομίας και της κοινωνίας με ένα φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο.

Η πρώτη ύλη για την παραγωγή των βιοκαυσίμων είναι η βιομάζα. Βασικό πλεονέκτημα της βιομάζας σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα είναι ότι αποτελεί ανανεώσιμη πηγή

ενέργειας. Σε αντίθεση με το πετρέλαιο που χρειάζεται χιλιάδες χρόνια κάτω από υψηλή θερμοκρασία για να δημιουργηθεί, η βιομάζα μπορεί να ανανεώνεται κάθε χρόνο (όπως αυτή που παράγεται από μονοετή φυτά). Η χρήση των βιοκαυσίμων συνάδει με τις προδιαγραφές εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα. Αυτό συμβαίνει επειδή όσο CO_2 παράγεται κατά την καύση της (φυτικής) βιομάζας, τόσο απορροφάται και κατά την παραγωγή της (Δρακόπουλος, 2016).

1.4.1 Βιοαέριο

Ο όρος βιοαέριο αναφέρεται σε ένα μίγμα διαφορετικών αερίων που παράγονται από την αποσύνθεση της οργανικής ύλης απουσία οξυγόνου. Ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαερίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν αγροτικά απόβλητα, κοπριά, αστικά απόβλητα, φυτική ύλη ή απορρίμματα τροφών.

Τα κύρια συστατικά του βιοαερίου είναι το μεθάνιο (CH_4) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), ενώ σε μικρές ποσότητες περιέχεται και υδρόθειο (H_2S). Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται τα συστατικά του βιοαερίου με το ποσοστό περιεκτικότητάς τους σε αυτό.

Ένωση	**Χημικός Τύπος**	**Περιεκτικότητα (%)**
Μεθάνιο	CH_4	50-75
Διοξείδιο του Άνθρακα	CO_2	25-50
Άζωτο	N_2	0-10
Υδρογόνο	H_2	0-1
Υδρόθειο	H_2S	0-3
Οξυγόνο	O_2	0-0

Πίνακας 1 Τυπική σύσταση βιοαερίου.

Το βιοαέριο παράγεται ως αέριο στους Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμάτων (ΧΥΤΑ) από βιοδιασπάσιμα απόβλητα ως αποτέλεσμα χημικών αντιδράσεων. Ανήκει στα βιοκαύσιμα και ως εκ τούτου αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση, ηλεκτρισμό και πολλές άλλες εφαρμογές που χρησιμοποιούν παλινδρομικές μηχανές εσωτερικής καύσης (Δρακόπουλος, 2016).

1.5 Πρόγραμμα WASTE4think

1.5.1 Περιγραφή

Το ευρωπαϊκό πρόγραμμα WASTE4think αποτελεί τμήμα του ευρωπαϊκού προγράμματος έρευνας και καινοτομίας Horizon 2020. Με επικεφαλής το Ινστιτούτο Τεχνολογίας

DeustoTech στο Πανεπιστήμιο Deusto, επιδιώκει να σχεδιάσει λύσεις βασισμένες στη χρήση τεχνολογιών πληροφοριών και επικοινωνιών που θα επιτρέψουν τη βελτίωση όλων των σταδίων διαχείρισης των αποβλήτων, υιοθετώντας μια σφαιρική προσέγγιση και εστιάζοντας ιδιαίτερα στη συμμετοχή των πολιτών για την οικοδόμηση πιο βιώσιμων και φιλικών προς το περιβάλλον πόλεων.

Το πρόγραμμα διεξάγεται από μια διεθνή κοινοπραξία που αποτελείται συνολικά από δεκαεννιά (19) εταίρους, συμπεριλαμβανομένων πέντε δημόσιων οργανισμών και διοικήσεων, ένα ερευνητικό οργανισμό, δύο πανεπιστήμια, επτά ΜΜΕ, δύο μεγάλες επιχειρήσεις, ένα επιχειρηματικό σύμπλεγμα και μία ΜΚΟ, οι οποίοι θα συνεργαστούν για 42 μήνες με συνολικό προϋπολογισμό 10,5 εκατ.ευρώ και συνολική συνεισφορά του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου (ΕΣ) 8.8 εκατ.ευρώ.

Οι τέσσερις ευρωπαϊκές πόλεις που λαμβάνουν μέρος στο καινοτόμο αυτό πρόγραμμα είναι το Ζαμούδιο (Χώρα των Βάσκων, Ισπανία), το Χαλάνδρι (Αθήνα, Ελλάδα), το Σεβέζο (Ιταλία) και το Κασκάι (Λισαβόνα, Πορτογαλία).

1.5.2 Στόχοι

Ο κύριος στόχος του WASTE4think είναι να προωθήσει τις σημερινές πρακτικές διαχείρισης αποβλήτων σε ένα σύστημα κυκλικής οικονομίας που καταδεικνύει την αξία της ενσωμάτωσης και επικύρωσης 20 οικολογικά καινοτόμων λύσεων που καλύπτουν όλη την αλυσίδα αποβλήτων. Τα οφέλη αυτών των λύσεων θα ενισχυθούν με μια ολιστική μεθοδολογία διαχείρισης των αποβλήτων και θα παρουσιαστούν σε τέσσερις συμπληρωματικές αστικές περιοχής της Ευρώπης.

Προκειμένου να επιτευχθεί αυτός ο στόχος, έχει οριστεί ένα σύνολο συγκεκριμένων στόχων οι οποίοι υποδεικνύουν σε τι επικεντρώνεται το πρόγραμμα. Αυτοί οι στόχοι είναι οι εξής:

- Να μειωθεί η παραγωγή αποβλήτων χάρη σε εκστρατείες πρόληψης και δραστηριότητες συνεργασίας για την προώθηση λύσεων επαναχρησιμοποίησης και οικολογικού σχεδιασμού.
- Να προωθηθούν πιο βιώσιμες καταναλωτικές συνήθειες και να αυξηθεί ο ρυθμός διαλογής των αποβλήτων μέσω εκστρατειών ευαισθητοποίησης και νέων εκπαιδευτικών εργαλείων.

- Να βελτιωθούν οι υπηρεσίες διαχείρισης των αποβλήτων, μειώνοντας το κόστος διαχείρισης και τις εκπκομπές αερίων του θερμοκηπίου.
- Να μειωθεί στο ελάχιστο η ποσότητα πρωτογενών αποβλήτων που κατατίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής.
- Να προσδιοριστούν τα απόβλητα με χαμηλό δυναμικό ανακύκλωσης και να προταθούν οικολογικές καινοτόμες λύσεις για την αξιοποίησή τους.
- Να αξιολογηθεί η ικανότητα διάθεσης στην αγορά των προτινώμενων οικολογικών και καινοτόμων λύσεων.

1.5.3 Προσδοκώμενα αποτελέσματα

Εφαρμόζοντας όλα τα παραπάνω, θα είναι δυνατό να κατασκευαστεί μια εικονική έξυπνη πόλη βασιζόμενη στα θεμέλια της κυκλικής οικονομίας μεγιστοποιώντας τα αναμενόμενα αποτελέσματα έως:

- Μείωση κατά 8% της παραγωγής αποβλήτων.
- Μείωση κατά 10% των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (GHG).
- Αύξηση κατά 20% της διαλογής αποβλήτων.
- 10% εξοικονόμηση στο κόστος διαχείρισης.
- Τη νεοαποκτηθείσα εμπειρία και τη συνεργασία 19 εταίρων που είχαν την ευκαιρία να προάγουν νέα μοντέλα διακυβέρνησης και επιχειρηματικότητας γύρω από την κυκλική οικονομία (WASTE4think, 2015).

1.5.4 Το WASTE4think στο Δήμο Χαλανδρίου

Ένας από τους τέσσερις πιλότους του WASTE4think είναι ο Δήμος Χαλανδρίου ο οποίος συμμετέχει στο πρόγραμμα συλλογής οικιακών ζυμώσιμων απορριμάτων σε συνεργασία με το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Ως οικιακά ζυμώσιμα απορρίματα ορίζονται τα υπολείμματα τροφών κουζίνας, δηλαδή υπολείμματα μαγειρεμένου φαγητού (εκτός από κόκκαλα), φρούτα, λαχανικά και χρησιμοποιημένα χαρτιά κουζίνας.

Συγκεκριμένα, η εφαρμογή του πιλοτικού προγράμματος στο δήμο Χαλανδρίου ξεκίνησε το Δεκέμβρη του 2016. Στο πρόγραμμα αρχικά συμμετείχαν 200 εθελοντές, κάτοικοι του δήμου, οι οποίοι προμηθεύτηκαν καφέ οικιακούς κάδους χωρητικότητας 30 L, που χρησιμοποίσαν για τη συγκέντρωση των απορριμάτων, και 90 βιοαποδομήσιμες σακούλες, φτιαγμένες από πατάτα, που καλύπτουν ανάγκες 3 μηνών. Κοντά στις

κατοικίες που συμμετείχαν στο πρόγραμμα τοποθετήθηκαν από το δήμο καφέ κάδοι αποκομιδής, χωρητικότητας 120 L, με τα διακριτικά του προγράμματος, οι οποίοι λειτουργούν με κλειδί ώστε να χρησιμοποιούνται αποκλειστικά από τους συμμετέχοντες (WASTE4think, 2015).

Σκοπός του προγράμματος είναι να μελετηθούν και να υλοποιηθούν πιλοτικά λύσεις που θα βελτιστοποιήσουν τη διαχείριση οικιακών ζυμώσιμων απορριμάτων με στόχο τη μείωση του τελικού τους όγκου που παράγει η πόλη. Μέσα από την ενεργή συμμετοχή των πολιτών και τη συνεργασία με το ΕΜΠ, τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίματα που θα συλλεχθούν σε χρόνικό διάστημα 40 μηνών θα ακολουθήσουν μια διαδικάσια προ-επεξεργασίας (ξήρανσης και τεμαχισμού) ώστε το τελικό προϊόν να συμβάλει στην ανάπτυξη νέων Καινοτόμων Τεχνολογιών επεξεργασίας και αξιοποίησης, όπως παραγωγή βιοαερίων καυσίμων (μεθάνιο, υδρογόνο, υθάνιο), παραγωγή βιοαιθανόλης, pellets, compost, βιοπροσροφητικού υλικού και ζωικών τροφών, παραγωγή ηλεκτρισμού με χρήση Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου, καθώς και χρήση στην τσιμοντοβιομηχανία ως εναλλακτικό καύσιμο.

Ο απώτερος στόχος όλων των παραπάνω είναι η ανάπτυξη ενός βιώσιμου και οικολογικά φιλικού συστήματος διαχείρισης και άμεσης αξιοποίησης των οργανικών απορριμάτων. Ως ένδειξη της ανταποδοτικότητας αυτής της επεξεργασίας, αναφέρεται ότι τα απορριματοφόρα οχήματα κινούνται με το παραγόμενο, από τα συλλεγόμενα απόβλητα, βιοαέριο.

1.5.4.1 Μονάδα Επεξεργασίας

Τα συλλεγόμενα οργανικά απόβλητα επεξεργάζονται σε μονάδα που περιλαμβάνει έναν ξηραντήρα/τεμαχιστή που φτάνει σε θερμοκρασία έως 98 ^{o}C. Από τον ξηραντήρα αυτό προκύπτει η βιομάζα υπολείμματος τροφών ή FORBI (Food Residue Biomass). Παρακάτω απεικονίζεται η μονάδα επεξεργασίας:

Εικόνα 1 Μονάδα επεξεργασίας υπολείμματος τροφών.

1.5.4.2 Χαρακτηριστικά FORBI

Με την παραπάνω επεξεργασία των απορριμάτων των τροφών επιτυγχάνεται:

1. μείωση του τελικού όγκου και βάρους του υλικού 4-5 φορές, με αποτέλεσμα σημαντική εξοιμονόμηση σε κόστος μεταφοράς και διάθεσης
2. αφαίρεση των οσμών
3. παράταση του δυνατού χρόνου αποθήκευσης για αξιοποίηση χωρίς τον κίνδυνο αποσύνθεσης
4. επίτευξη ομοιογένειας
5. δυνατότητα αξιοποίησης της παραγόμενης βιομάζας για ενέργεια, βιοκαύσιμα και προϊόντα προστιθέμενης αξίας.

1.6 Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Στα πλαίσια της ανάγκης αξιοποίησης των αποβλήτων που παράγονται από τις διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες, αναπτύχθηκαν πολλοί τρόποι επεξεργασίας τους. Μεταξύ αυτών συναντάται και η αναερόβια χώνευση. Μέσω της αναερόβιας χώνευσης τα αστικά απόβλητα αλλά και πλήθος άλλων οργανικών αποβλήτων μπορούν να αποτελέσουν πηγές ανανεώσιμης ενέργειας έχοντας ως στόχο τον περιορισμό της κατάχρησης των φυσικών πόρων. Μια μορφή ανανεώσιμης πηγής ενέργεας αποτελεί και το βιοαέριο (μεθάνιο) το οποίο είναι το κύριο προϊόν της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο (βιοκαύσιμο). Ωστόσο, δεν είναι μόνο το προϊόν της αναερόβιας διεργασίας το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί. Το στερεό υπόλειμμα το οποίο αποτελεί το παραπροϊόν της διεργασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να μελετηθεί η δυνατότητα παραγωγής βιοαερίου από βιομάζα υπολείμματος τροφών (FORBI) σε πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης (CSTR). Συγκεκριμένα, στόχος είναι αφενός να διαπιστωθεί η ικανότητα του FORBI να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για την παραγωγή βιοαερίου και, αφετέρου να προσδιοριστούν οι βέλτιστες λειτουργικές παράμετροι που οδηγούν στη μέγιστη παραγωγικότητα βιοαερίου. Προκειμένου να επιτευχθεί ο προσδιορισμός αυτός, πραγματοποιείται μοντελοποίηση του συστήματος σε κατάλληλο λογισμικό (AQUASIM) το οποίο εξετάζει την προσαρμογή των πειραματικών μετρήσεων στα αποτελέσματα που αναμένονται σύμφωνα με τη θεωρία. Από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στοιχεία και τιμές λειτουργικών παραμέτρων προκειμένου να αξιοποιηθούν σε μελλοντική έρευνα.

1.7 Οργάνωση κειμένου

Για την κατανόηση της πορείας της διπλωματικής εργασίας το κείμενο οργανώθηκε σε επιμέρους κεφάλαια. Έτσι, στο κεφάλιο 2 που ακολουθεί παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο που απαιτείται για την κατανόηση της διεργασίας, ενώ στο κεφάλαιο 3 περιγράφεται, αναλυτικά, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε. Στη συνέχεια, στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας και ο αναλυτικός σχολιασμός τους, και στο κεφάλαιο 5 γίνεται λόγος για την μοντελοποίηση του συστήματος. Στο κεφάλαιο 6 πραγματοποιείται η εξαγωγή των συμπερασμάτων ολόκληρης της εργασίας και στο κεφάλαιο 7 γίνονται προτάσεις για μελλοντική ερευνητική μελέτη. Τέλος, στο κεφάλαιο 8 αναφέρεται η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε κατά την συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

2 Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1 Ανάπτυξη Βιομάζας

Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών που χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα τα απόβλητα, μπορεί να γίνει είτε αερόβια είτε αναερόβια. Η αερόβια επεξεργασία είναι ικανή να αποδομήσει μεγαλύτερο αριθμό οργανικών ενώσεων (Σταματελάτου, 2000). Κατά την αερόβια διεργασία λαμβάνει χώρα πλήρης δράση των μικροοργανισμών παρουσία περίσσειας οξυγόνου και θρεπτικού υλικού, το οποίο είναι εξισορροπημένο σε άνθρακα, άζωτο, φώσφορο και ιχνοστοιχεία, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα, νερό και νέα μικροβιακή μάζα (βιομάζα). Η περιορισμένη μεταφορά οξυγόνου από την αέρια στην υγρή φάση, καθιστά την αερόβια επεξεργασία ικανή να επεξεργαστεί μόνο αραιά και σε μεγάλο βαθμό διαλυτοποιημένα υλικά. Γενικά, οι αερόβιοι μικροοργανισμοί είναι σε θέση να διασπάσουν στερεά οργανικά υλικά, αρκεί να τους δοθεί επάρκεια χρόνου και οξυγόνου. Αυτό συμβαίνει, συνήθως, σε συστήματα βιοσταθεροποίησης (composting).

Ένα σοβαρό μειονέκτημά της είναι ότι η αερόβια αναπνοή έχει υψηλή απόδοση σε βιομάζα, με αποτέλεσμα ένα μεγάλο μέρος του άνθρακα να μετατρέπεται σε μικροβιακά κύτταρα. Το γεγονός αυτό έρχεται σε αντίθεση με την ανάγκη για απομάκρυνση ιλύος από τυπικές μονάδες ενεργού ιλύος, η οποία πρέπει να διατεθεί σταθεροποιημένη σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους. Ως αποτέλεσμα, οι αερόβιες μέθοδοι καθίστανται αναποτελεσματικές και ασύμφορες για τη διαχείριση αποβλήτων υψηλής οργανικής φόρτισης.

Αντίθετα, η αναερόβια χώνευση δεν εξαρτάται από την παροχή οξυγόνου, γιατί αποτελείται από μια σειρά μικροβιακών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα απουσία οξυγόνου και μετατρέπουν την οργανική ύλη σε βιοαέριο. Η διεργασία αυτή είναι ικανή να επεξεργαστεί πυκνά και διαλυτά ή μη, υγρά απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανικές ή άλλες δραστηριότητες.

2.2 Αναερόβια Χώνευση

2.2.1 Γενικά

Ως αναερόβια χώνευση (ΑΧ) ορίζεται η βιοχημική διεργασία κατά την οποία σύνθετα οργανικά μόρια αποσυντίθενται από διάφορους τύπους μικροοργανισμών, απουσία οξυγόνου. Προϊόντα αυτής της διεργασίας είναι το βιοαέριο και το χωνεμένο υπόλειμμα. Το βιοαέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ το χωνεμένο υπόλειμμα είναι το αποσυντιθέμενο υπόστρωμα, το οποίο ύστερα από κατάλληλη επεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό και νερό άρδευσης.

Πολλές φορές η ΑΧ καλείται "συνδυασμένη χώνευση" ή "συγχώνευση" όταν το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται είναι ομοιογενές μίγμα από δύο ή περισσότερους τύπους πρώτων υλών (π.χ. ενεργός ιλύς και οργανικά απόβλητα από τη βιομηχανία τροφίμων). Αποτελεί προτιμώμενη μέθοδο επεξεργασίας υγρών αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου, λόγω της μικρότερης παραγωγής βιομάζας συγκριτικά με την αερόβια επεξεργασία.

Ιστορικά, η αναερόβια χώνευση απαντάται από την αρχαιότητα, ωστόσο το 18ο αιώνα ο Alessandro Volta παρατήρησε την εκπομπή αερίων από ιζήματα που είχαν σχηματιστεί σε βαλτώδη λίμνη και απέδειξε ότι είναι εύφλεκτα. Το γεγονός αυτό οδήγησε την επιστημονική κοινότητα σε περαιτέρω μελέτη της βιολογικής παραγωγής μεθανίου. Η πρώτη βιομηχανική εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης αφορά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων στην πόλη Έξετερ της Μεγάλης Βρετανίας το 1890 (Μαθιουδάκης, 2016).

2.2.2 Η αντίδραση

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μια πολύπλοκη βιοχημική διεργασία, καθώς περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό μικροβιακών πληθυσμών. Η συνολική διεργασία μπορεί να αποδοθεί με εννέα διακριτά βήματα στο καθένα από τα οποία συμμετέχει συγκεκριμένη ομάδα μικροοργανισμών και ενζυμικών βοηθημάτων τους. Τα βήματα αυτά είναι τα εξής:

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

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

3) Οξείδωση ανηγμένων οργανικών προϊόντων σε υδρογόνο ή μυρμηκικό οξύ, διττανθρακικό και οξικό οξύ μέσω των οξικογόνων βακτηρίων που παράγουν υδρογόνο.

4) Οξικογόνος αναπνοή του διττανθρακικού από ομοοξικούς μικροοργανισμούς.

5) Οξείδωση των ανηγμένων οργανικών προϊόντων σε υδρογόνο (αλκοόλες, βουτυρικό και προπιονικό οξύ) σε διττανθρακικό και οξικό οξύ μέσω των οξικογόνων βακτηρίων που παράγουν υδρογόνο.

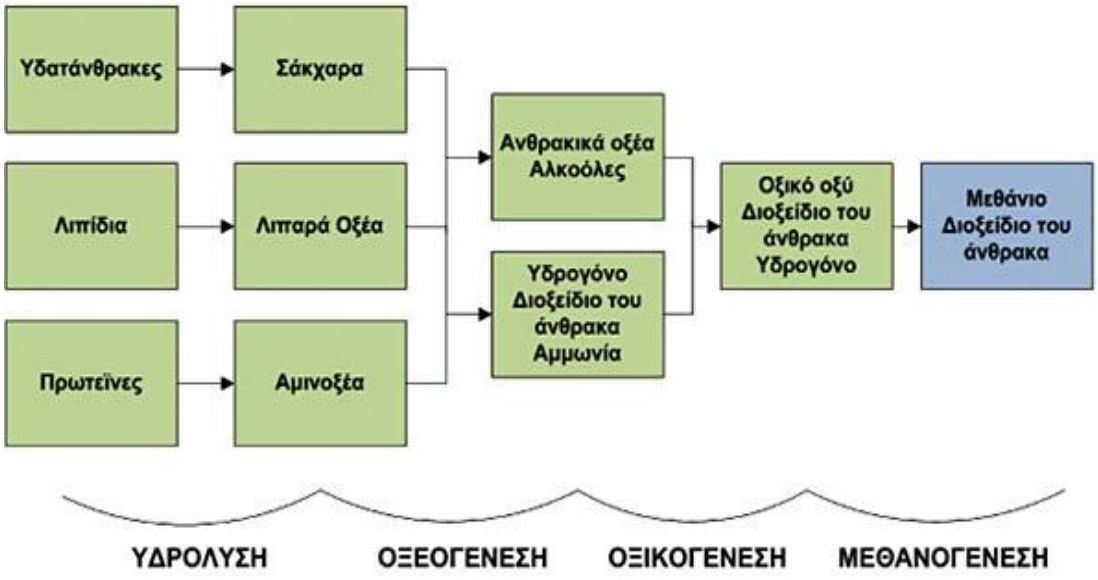
6) Οξείδωση του οξικού προς διττανθρακικό οξύ από βακτήρια που ανάγουν νιτρικά ιόντα και από βακτήρια που ανάγουν θειικά ιόντα.

7) Οξείδωση του υδρογόνου ή του μυρμηκικού οξέος από βακτήρια που ανάγουν νιτρικά ιόντα και από βακτήρια που ανάγουν θειικά ιόντα.

8) Οξικοχρηστική ζύμωση μεθανίου.

9) Μεθανογενής αναπνοή του διττανθρακικού οξέος.

Τα παραπάνω βήματα παρουσιάζονται συνοπτικά στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2 Στάδια αναερόβιας χώνευσης.

Η υδρόλυση αποτελεί το πρώτο στάδιο της ΑΧ, κατά το οποίο τα σύνθετα οργανικά μόρια (πολυμερή) διασπώνται στα αντίστοιχα μονομερή (ή ολιγομερή) τους. Έτσι, οι υδατάνθρακες, τα λιπίδια, τα νουκλεϊκά οξέα και οι πρωτεΐνες, μετατρέπονται σε

γλυκόζη, γλυκερίνη, πουρίνες, πυριμιδίνες κλπ. Τα βακτήρια που καταλύουν την υδρόλυση εκκρίνουν υδρολυτικά ένζυμα που διασπούν τα βιοπολυμερή σε απλούστερες ενώσεις, ως εξής:

$$\lambda\iota\pi\acute{\iota}\delta\iota\alpha \xRightarrow{\lambda\iota\pi\acute{\alpha}\sigma\eta} \lambda\iota\pi\alpha\rho\acute{\alpha}\ o\xi\acute{\varepsilon}\alpha, \gamma\lambda\upsilon\kappa\varepsilon\rho\acute{o}\lambda\eta$$

$$\pi o\lambda\upsilon\sigma\alpha\kappa\chi\alpha\rho\acute{\iota}\tau\varepsilon\varsigma \xRightarrow{\kappa\varepsilon\lambda\lambda o\upsilon\lambda\acute{o}\zeta\eta, \kappa\varepsilon\lambda o\beta\acute{\alpha}\sigma\eta, \xi\upsilon\lambda\alpha\nu\acute{\alpha}\sigma\eta, \alpha\mu\upsilon\lambda\acute{\alpha}\sigma\eta} \mu o\nu o\sigma\alpha\kappa\chi\alpha\rho\acute{\iota}\tau\varepsilon\varsigma$$

$$\pi\rho\omega\tau\varepsilon\acute{\iota}\nu\varepsilon\varsigma \xRightarrow{\pi\rho\omega\tau\varepsilon\acute{\alpha}\sigma\eta} \alpha\mu\iota\nu o\xi\acute{\varepsilon}\alpha$$

Κατά το δεύτερο στάδιο, της οξεογένεσης, τα προϊόντα της υδρόλυσης μετατρέπονται από τους μικροοργανισμούς σε μεθανογενή υποστρώματα. Τα σάκχαρα, τα αμινοξέα και τα λιπαρά οξέα υποβιβάζονται σε οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (70%), καθώς και σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFA) και αλκοόλες (30%).

Στο στάδιο της οξικογένεσης, όσα από τα προϊόντα της οξεογένεσης δε μπορούν να μετατραπούν απευθείας σε μεθάνιο, από τα μεθανογενή βακτήρια, μετατρέπονται σε μεθανογενή υποστρώματα. Έτσι, τα πτητικά λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες οξειδώνονται σε οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Συγκεκριμένα, τα πτητικά λιπαρά οξέα με αλυσίδες άνθρακα με περισσότερους από δύο δεσμούς και οι αλκοόλες με αλυσίδες άνθρακα με περισσότερους από ένα δεσμό οξειδώνονται σε οξικό οξύ και υδρογόνο. Η παραγωγή υδρογόνου αυξάνει τη μερική πίεσή του με αποτέλεσμα να εμποδίζει το μεταβολισμό των οξικογόνων βακτηρίων.

Κατά τη μεθανογένεση το υδρογόνο μετατρέπεται σε μεθάνιο. Συνήθως τα δύο τελευταία βήματα της οξικογένεσης και της μεθανογένεσης λαμβάνουν χώρα παράλληλα ως συμβίωση δύο ομάδων μικροοργανισμών. Τα μεθανογενή βακτήρια παράγουν το 70% του μεθανίου από οξικό οξύ και το υπόλοιπο 30% από υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:

$$o\xi\iota\kappa\acute{o}\ o\xi\acute{\upsilon} \xRightarrow{\mu\varepsilon\theta\alpha\nu o\gamma\varepsilon\nu\acute{\eta}\ \beta\alpha\kappa\tau\acute{\eta}\rho\iota\alpha} \mu\varepsilon\theta\acute{\alpha}\nu\iota o + \delta\iota o\xi\varepsilon\acute{\iota}\delta\iota o\ \tau o\upsilon\ \acute{\alpha}\nu\theta\rho\alpha\kappa\alpha$$

$$\upsilon\delta\rho o\gamma\acute{o}\nu o + \delta\iota o\xi\varepsilon\acute{\iota}\delta\iota o\ \tau o\upsilon\ \acute{\alpha}\nu\theta\rho\alpha\kappa\alpha \xRightarrow{\mu\varepsilon\theta\alpha\nu o\gamma\varepsilon\nu\acute{\eta}\ \beta\alpha\kappa\tau\acute{\eta}\rho\iota\alpha} \mu\varepsilon\theta\acute{\alpha}\nu\iota o + \nu\varepsilon\rho\acute{o}$$

Το στάδιο της μεθανογένεσης είναι και το πιο κρίσιμο σε μια διεργασία αναερόβιας χώνευσης επειδή αποτελεί την πιο αργή βιοχημική αντίδρασή της. Ακόμη, επηρεάζεται

σοβαρά από τις συνθήκες λειτουργίας όπως η θερμοκρασία, το pH, η σύνθεση της πρώτης ύλης και ο ρυθμός τροφοδοσίας. Η υπερπλήρωση του χωνευτή, οι αλλαγές θερμοκρασίας ή η μεγάλη είσοδος οξυγόνου οδηγούν στον τερματισμό της παραγωγής μεθανίου (Σιούλας, 2008). Στην υποενότητα που ακολουθεί δίνονται αναλυτικά οι παράγοντες που την επηρεάζουν.

2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Στην αναερόβια χώνευση λαμβάνουν μέρος πολλοί μικροοργανισμοί, οι οποίοι έχουν ανάγκη και το κατάλληλο υπόστρωμα για να αναπτυχθούν. Εκτός, λοιπόν, από τις ουσίες αυτές, σημαντικό ρόλο παίζουν και οι συνθήκες στις οποίες λειτουργεί η διεργασία. Σε αυτή την ενότητα περιγράφονται αναλυτικά οι λειτουργικοί και οι περιβαλλοντικοί παράγοντες που μπορούν να αναστείλουν ή και να παρεμποδίσουν ακόμη την μεθανογένεση.

2.3.1 Θερμοκρασία

Σημαντικό παράγοντα στις μικροβιακές διεργασίες, και ιδιαίτερα στη μεθανογένεση, αποτελεί η θερμοκρασία για την οποία έχει αποδειχθεί ότι η αύξησή της, ως ένα σημείο, οδηγεί σε αυξανόμενο ρυθμό αντίδρασης. Μετά από αυτό το σημείο αλλάζει η δομή των κυττάρων με αποτέλεσμα να καθίστανται ανενεργά. Επιπλέον, η θερμοκρασία δεν επηρεάζει μόνο τις δραστηριότητες των κυττάρων, αλλά και τον ρυθμό μεταφοράς αερίων και την καθίζηση των στερεών.

Συγκεκριμένα, διακρίνονται τρεις θερμοκρασιακές περιοχές: α) η ψυχρόφιλη ($T<20\ ^{o}C$), β) η μεσόφιλη ($20<T<45\ ^{o}C$, με βέλτιστη τους 35 ^{o}C) και γ) η θερμόφιλη ($T>45\ ^{o}C$, με βέλτιστη τους 55 ^{o}C). Η θερμόφιλη αναερόβια χώνευση φαίνεται να παρουσιάζει τα περισσότερα πλεονεκτήματα έναντι των άλλων δύο, ωστόσο, οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, η μεγαλύτερη ευαισθησία σε τοξικές ενώσεις και η μειωμένη ευστάθεια των συστημάτων, την καθιστούν οικονομικά ασύμφορη και δύσκολα εφαρμόσιμη (H.O. Buhr, 1977).

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην αναερόβια χώνευση έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης στο παρελθόν. Παρά το ότι είναι γενικώς αποδεκτό ότι υπάρχει αύξηση στην παραγωγή του μεθανίου κατά 25% από τους 25 στους 60 ^{o}C, είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψη και δύο άλλοι παράγοντες που είναι τα διαφορετικά είδη μικροοργανισμών που περιέχονται στο χωνευτήρα, καθώς επίσης και τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας.

2.3.2 pH

Ο καθορισμός ενός συγκεκριμένου εύρους τιμών pH στην αναερόβια χώνευση είναι σημαντικός, καθώς τα μεθανογόνα βακτήρια είναι πολύ ευαίσθητα σε απότομες αλλαγές του. Το εύρος αυτό είναι μεταξύ 6.7 και 7.4 με βέλτιστες τις τιμές γύρω στο 7, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι έξω από αυτά τα όρια η μεθανογένεση είναι αδύνατη. Υπάρχουν μεθανοβακτήρια τα οποία αναπτύσσονται σε pH κοντά στο 5 (Boone, 1991), άλλα τα οποία παράγουν μεθάνιο σε pH κοντά στο 3 ενώ η βέλτιστη τιμή τους είναι γύρω στο 6, και, άλλα που αναπτύσσονται σε pH γύρω στο 9.

Επιπλέον, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το σύστημα της αναερόβιας χώνευσης έχει την ικανότητα να αυτορυθμίζεται ως ένα βαθμό. Κατά τη διεργασία παράγονται οργανικά λιπαρά οξέα (VFA) και αμμωνία είτε από τη διάσπαση των πρωτεϊνών είτε από το ρεύμα της τροφοδοσίας. Σε ομαλές συνθήκες, όταν δηλαδή η αλκαλικότητα είναι σε υψηλά επίπεδα, το σύστημα μπορεί και αυτορυθμίζεται από τη ανθρακικά ανιόντα (HCO_3^-) που παράγονται και από την κατανάλωση των παραγόμενων οξέων από τα οξικογόνα και μεθανογόνα βακτήρια. Όταν, όμως, η αλκαλικότητα είναι χαμηλή το σύστημα απορυθμίζεται και η παραγωγή μεθανίου παρεμποδίζεται ή και διακόπτεπται (McCarty, 2001).

2.3.3 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFA)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (οξικά, προπιονικά, βουτυρικά, βαλερικά) είναι ενδιάμεσες ενώσεις που παράγονται κατά την οξικογένεση και αποτελούνται από μια αλυσίδα με έξι ή λιγότερα άτομα άνθρακα. Είναι καθοριστικής σημασίας στις διεργασίες της ΑΧ καθότι η συγκέντρωσή τους οδηγεί σε πτώση του pH. Ωστόσο, η συσσώρευσή τους δεν εκφράζεται πάντοτε από την μείωση του pH λόγω της υψηλής αλκαλικότητας που παρουσιάζουν κάποιοι τύποι βιομάζας (όπως η ζωική κοπριά), γεγονός που απαιτεί μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης των VFA προκειμένου το pH να μειωθεί αισθητά. Σε αυτό το σημείο, όμως, η συγκέντρωση θα είναι τόσο υψηλή ώστε η ΑΧ θα έχει ήδη παρεμποδιστεί αρκετά.

Αξίζει να σημειωθεί ότι δύο χωνευτές με ίδια συγκέντρωση VFA είναι δυνατόν να παρουσιάζουν τελείως διαφορετική συμπεριφορά και αυτό, επειδή, αυτή η συγκέντρωση μπορεί να είναι βέλτιστη για τον ένα χωνευτή και ανασταλτική για τον άλλον. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ποικιλία των μικροοργανισμών που μπορεί να περιέχονται σε

μια δεξαμενή χώνευσης και για το λόγο αυτό, για τη συγκέντρωση των VFA δεν μπορεί να προσδιορισθεί κάποιο βέλτιστο εύρος θεωρητικά.

2.3.4 Χρόνος παραμονής

Ο χρόνος παραμονής είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την αναερόβια χώνευση. Προκειμένου το οργανικό υπόστρωμα να μετατραπεί σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, οι μικροοργανισμοί πρέπει, αφενός να βρίσκονται σε κατάλληλη ποσότητα και συγκέντρωση μέσα στο χωνευτήρα και, αφετέρου να έχουν επαρκή χρόνο παραμονής για να μεταβολίσουν το υπόστρωμα (Βλυσίδης & Λυμπεράτος, 2011). Οι χρόνοι παραμονής διακρίνονται σε δύο: τον χρόνο κατακράτησης των στερεών (SRT) και τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT). Ο πρώτος είναι ο μέσος χρόνος που τα βακτήρια βρίσκονται στον χωνευτήρα και ορίζεται ως ο λόγος της μάζας των στερεών που περιέχονται στον αντιδραστήρα προς τη μάζα των στερεών που καταναλώνονται ή/και εξέρχονται από αυτόν σε ημερήσια βάση. Ο HRT είναι ο χρόνος που το απόβλητο ή η ενεργός ιλύς παραμένει στον αντιδραστήρα. Ο SRT αποτελεί κύρια παράμετρο σχεδιασμού ενός αναερόβιου χωνευτήρα. Υψηλές τιμές του SRT αυξάνουν την ικανότητα απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου, μειώνουν τον απαιτούμενο όγκο χώνευσης και αυξάνουν τη ρυθμιστική ικανότητα του αντιδραστήρα κάνοντάς τον πιο ανθεκτικό σε απότομες μεταβολές του οργανικού φορτίου και σε τοξικές ενώσεις. Σε αντίθεση, ο HRT είναι ίσως η σημαντικότερη λειτουργική παράμετρος που επηρεάζει τη μετατροπή των πτητικών στερεών σε αέρια προϊόντα.

2.3.5 Θρεπτικά Συστατικά και Ιχνοστοιχεία

Για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών είναι απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία, καθώς πολλοί από αυτούς δεν είναι σε θέση να συνθέσουν μόνοι τους ορισμένες βιταμίνες και αμινοξέα. Εκτός από τα απαραίτητα συστατικά όπως ο άνθρακας και το άζωτο τα οποία καλύπτονται στο μεγαλύτερο βαθμό από την τροφοδοσία, γίνεται προσθήκη ιχνοστοιχείων ώστε να καλυφθούν οι ανάγκες ανάπτυξης της βιομάζας. Η απαραίτητη ποσότητα θρεπτικών μπορεί να υπολογιστεί εάν είναι γνωστή η απόδοση της βιομάζας και ο λόγος άνθρακα προς άζωτο (C:N). Η αναλογία αυτή ποικίλει ανάλογα με το υπόστρωμα και την εκάστοτε λειτουργία του. Εάν η αναλογία μεταφραστεί σε όρους χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), δηλαδή COD:N, τότε 400:7 και 1000:7 είναι αυτές που αντιστοιχούν σε χαμηλές και υψηλές φορτίσεις υποστρώματος αντίστοιχα. Μια άλλη απαραίτητη αναλογία είναι αυτή του αζώτου προς φώσφορο (N:P) με τιμή 7:1. Ωστόσο,

σημασία έχει να τονιστεί, ότι η επίτευξη ιδανικών αναλογιών στα θρεπτικά συστατικά είναι αρκετά δύσκολη στην περίπτωση συστημάτων με πολλαπλά υποστρώματα και μικροβιακούς πληθυσμούς. Για το λόγο αυτό, προτιμάται ο προσδιορισμός κάθε αναλογίας να γίνεται ξεχωριστά (Τσιμπερδώνης, 2014).

Τα ιχνοστοιχεία που απαιτούνται σε μια διεργασία ΑΧ είναι ο σίδηρος, το νικέλιο, το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το νάτριο, το βάριο, το βολφράμιο, το μολυβδαίνιο, το σελήνιο και το κοβάλτιο. Το νικέλιο είναι υπεύθυνο για την αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης του οξικού οξέος και μαζί με το σελήνιο και το βολφράμιο συμβάλλουν στη σύνθεση συνενζύμων που συμμετέχουν στην παραγωγή βιοαερίου.

Η έλλειψη θρεπτικών ουσιών και ιχνοστοιχείων καθώς επίσης και η υπερβολική τροφοδότηση του συστήματος με αυτά μπορεί να οδηγήσει σε διατάραξη και παρεμπόδιση της διεργασίας.

2.3.6 Τοξικές Ουσίες

Οι τοξικές ουσίες που υπάρχουν στα αναερόβια συστήματα προέρχονται τόσο από την πρώτη ύλη όσο και σαν προϊόν από την ίδια τη διεργασία. Γενικά, τα αναερόβια βακτήρια δεν είναι πολύ ανθεκτικά στις ενώσεις αυτές, υπάρχουν όμως και κάποια που μπορούν να αποδομήσουν μερικές από αυτές. Συγκεκριμένα, τα μεθανογόνα βακτήρια είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην τοξικότητα. Η τοξικότητα στη μεθανογένεση οδηγεί στη μειωμένη παραγωγή μεθανίου και την αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων με αποτέλεσμα τη μείωση του pH. Η εφαρμογή κατώτατων ορίων στις συγκεντρώσεις των τοξικών ουσίων είναι δύσκολη, αφενός επειδή συχνά αυτές μπορούν να απομακρυνθούν με χημικές διεργασίες και αφετέρου επειδή οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί μπορούν να προσαρμοστούν, ως ένα ορισμένο σημείο, στις περιβαλλοντικές συνθήκες, δηλαδή στην παρουσία τοξικών ενώσεων (Μαθιουδάκης, 2016).

2.4 Συστήματα αναερόβιας χώνευσης

Για την αποτελεσματική λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης καίριο ρόλο παίζει η επιλογή του κατάλληλου συστήματος που θα χρησιμοποιηθεί.

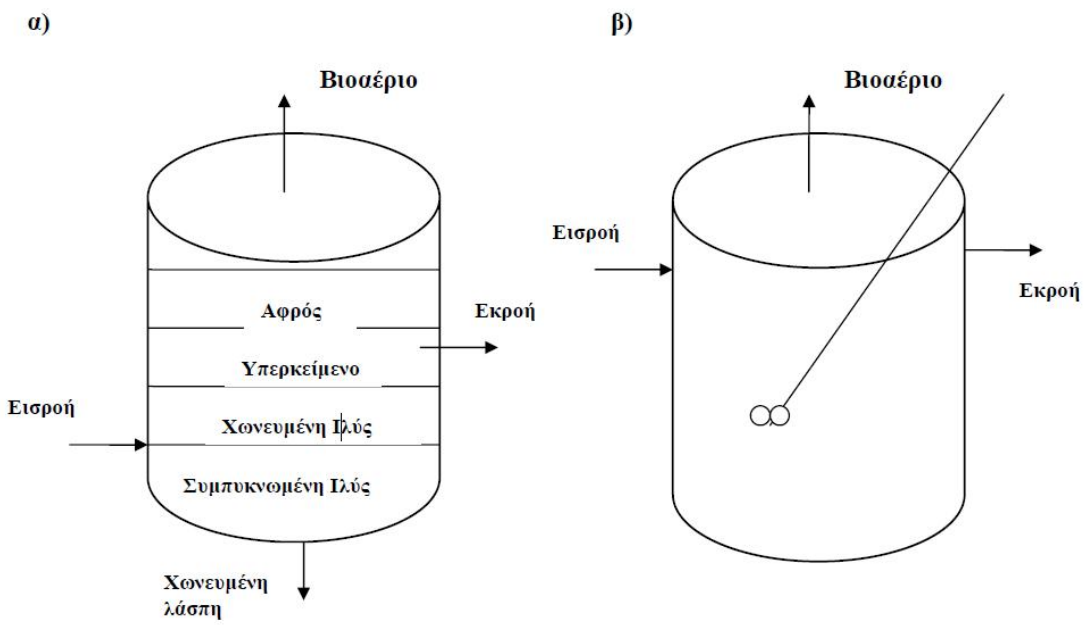
Τα κριτήρια που εξετάζονται είναι πρωτίστως τα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του συστήματος και το τεχνοοικονομικό κόστος.

Οι συνθήκες που πρέπει να ικανοποιούνται προκειμένου ένα αναερόβιο σύστημα να χαρακτηρισθεί ως αποδοτικό είναι:

- Υψηλή κατακράτηση της ενεργού βιομάζας στον αντιδραστήρα, κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του.
- Επαρκής επαφή μεταξύ της βιομάζας και του διαθέσιμου προς χώνευση αποβλήτου.
- Υψηλοί ρυθμοί αντιδράσεων και απουσία περιορισμών από φαινόμενα μεταφοράς.
- Ικανότητα προσαρμογής της βιομάζας σε διαφορετικούς τύπους αποβλήτων.
- Επικράτηση ευνοϊκών περιβαλλοντικών συνθηκών για όλα τα είδη των μικροοργανισμών στις επιβαλλόμενες λειτουργικές συνθήκες (Lettinga, 1995).

2.4.1 Συμβατική αναερόβια χώνευση

Αποτελεί την πιο απλή μορφή αναερόβιας χώνευσης και περιλαμβάνει μια κυλινδρική δεξαμενή της οποίας η λειτουργία βασίζεται στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών σε αιώρημα με πλήρη ή μερική ανάμιξη. Η ανάδευση γίνεται συνήθως με μηχανικό αναδευτήρα είτε με ανακυκλοφορία του παραγόμενου βιοαερίου ή του υγρού μέσα από εναλλάκτες θερμότητας (Σκιαδάς, 1998).



Σχήμα 1 Διάταξη συμβατικής αναερόβιας χώνευσης.

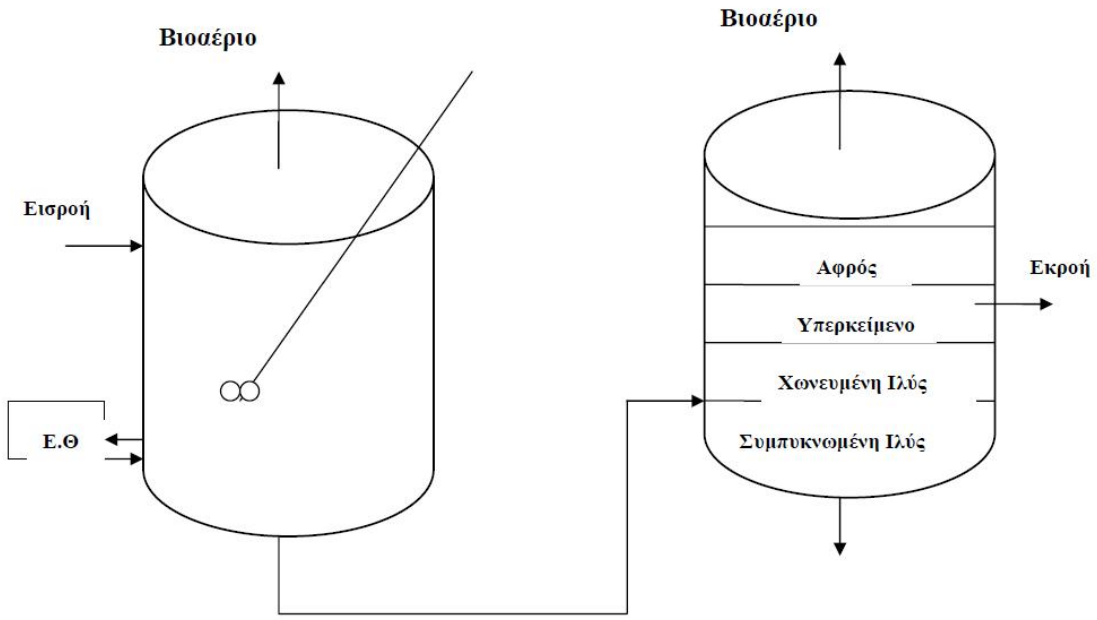
Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει αυτός ο τύπος αναερόβιας χώνευσης είναι μεταξύ άλλων η καλή επαφή μικροοργανισμών και υποστρώματος, η ικανότητα επεξεργασίας

αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών, η πλήρης ανάδευση και η ελαχιστοποίηση των νεκρών όγκων και η απλή λειτουργία της (Hall, 1992).

Ωστόσο, τα μειονεκτήματά της συνίστανται στους μεγάλους όγκους αντιδραστήρων που συνήθως απαιτούνται, στη δύσκολη ανάμιξη όταν πρόκειται για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών, στην ευαισθησία σε τοξικές ουσίες και σε αιφνίδιες αλλαγές της οργανικής φότισης και στη χαμηλή απόδοση μετατροπής του οργανικού υλικού σε βιοαέριο.

2.4.2 Συμβατική αναερόβια χώνευση δύο σταδίων

Αυτού του είδους η αναερόβια χώνευση λαμβάνει χώρα σε δύο χωνευτήρες (δύο στάδια) εκ των οποίων ο πρώτος θερμαίνεται. Το μεγαλύτερο μέρος της επεξεργασίας πραγματοποιείται στον πρώτο αντιδραστήρα, ενώ στον δεύτερο διαχωρίζονται τα στερεά (βιομάζα και αιωρούμενα στερεά που δεν πρόλαβαν να υδρολυθούν) από το υγρό. Η χωνεμένενη ιλύς που συγκεντρώνεται επιστρέφει στον πρώτο αντιδραστήρα αυξάνοντας τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών και μεθανογόνων μικροοργανισμών.



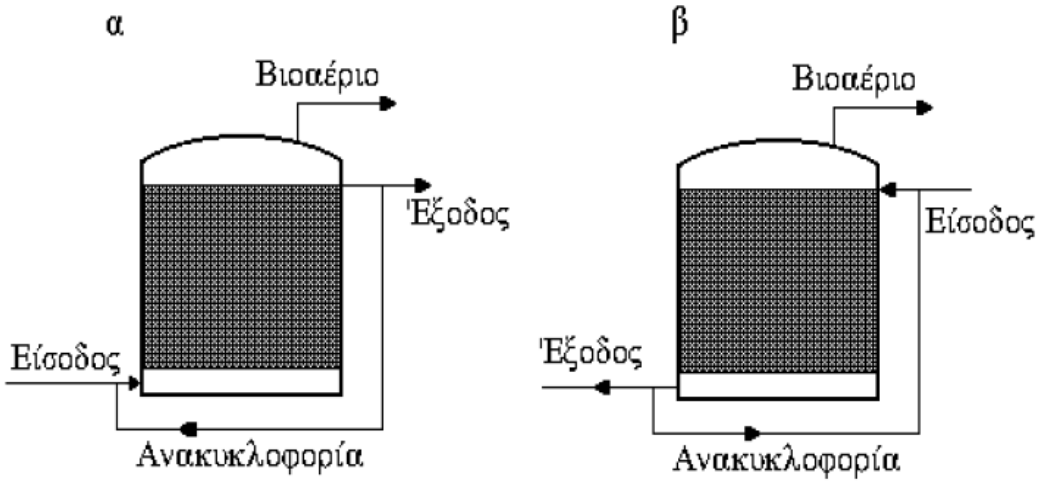
Σχήμα 2 Διάταξη συμβατικής αναερόβιας χώνευσης δύο σταδίων.

Τα επιπλέον πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η αναερόβια χώνευση δύο σταδίων έναντι της συμβατικής είναι η σχετικά υψηλότερη απόδοση μετατροπής οργανικού υλικού και η απαίτηση μικρότερου όγκου χωνευτήρων (Hall, 1992).

Τα μειονεκτήματά της είναι ότι η καθίζηση επηρεάζει την απόδοση της διεργασίας και για αυτό το λόγο ίσως είναι απαραίτητη η προεπεξεργασία για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών της καθίζησης της βιομάζας, και ότι δεν είναι κατάλληλη για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση στερεών.

2.4.3 Αναερόβια φίλτρα

Στα αναερόβια φίλτρα το απόβλητο εισέρχεται κατακόρυφα ανοδικά ή καθοδικά σε μία στήλη που είναι γεμάτη με κάποιο αδρανές υλικό όπως χαλίκι, γυάλινες χάντρες ή διάτρητο πολυεστέρα. Το πληρωτικό υλικό αποτελεί μια επιφάνεια την οποία οι μικροοργανισμοί καλύπτουν, σχηματίζοντας ένα λεπτό υδαρές στρώμα που προσκολλάται με ισχυρούς δεσμούς. Η αναερόβια ιλύς εγκλωβίζεται στο χώρο ανάμεσα από το πληρωτικό υλικό και συμβάλλει, έτσι, σε μεγάλο βαθμό στην αποδόμηση του οργανικού φορτίου (Σταματελάτου, 2000).



Σχήμα 3 Διάταξη χώνευσης με αναερόβια φίλτρα.

2.4.4 Διαστελλόμενες και ρευστοποιημένες κλίνες

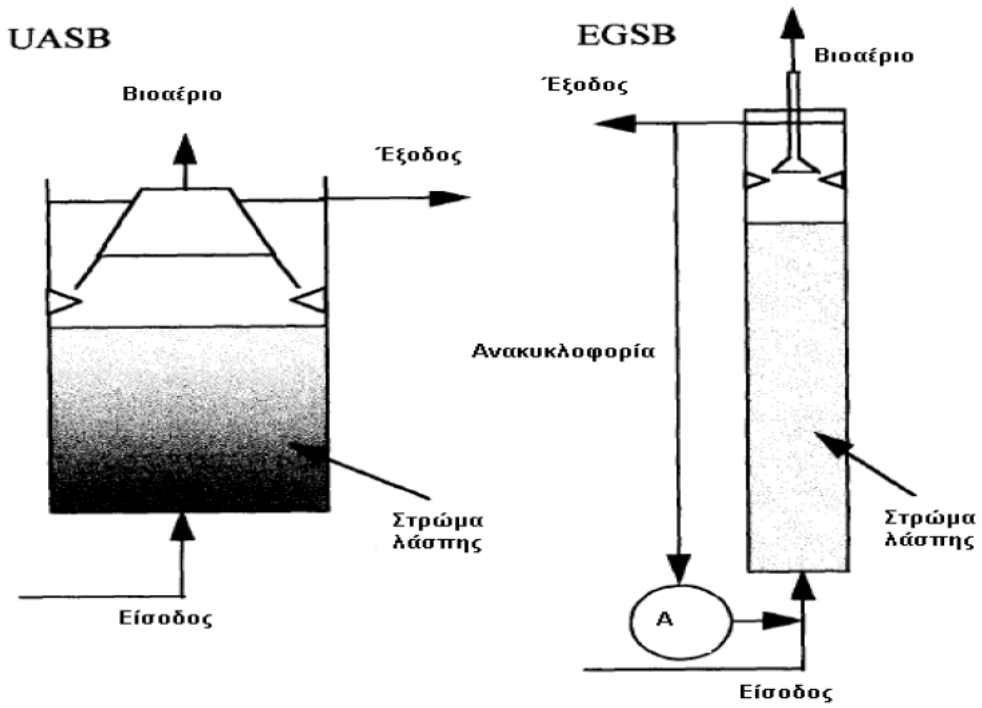
Στις διαστελλόμενες και ρευστοποιημένες κλίνες πραγματοποιείται καλύτερη μεταφορά μάζας από την υγρή φάση στη βιολογική μεμβράνη, επειδή χρησιμοποιείται πληρωτικό υλικό μικρής διαμέτρου και, συνεπώς, μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Συνήθως, το πληρωτικό υλικό που χρησιμοποιείται είναι σφαιρικοί κόκκοι πυριτικής άμμου με διάμετρο 0.2-0.5 mm. Η διαφορά μεταξύ διαστελλόμενης και ρευστοποιήμενης κλίνης εντοπίζεται στο βαθμό διαστολής της κλίνης και στις ταχύτητες ροής που εφαρμόζονται.

Στις διαστελλόμενες κλίνες η ταχύτητα ροής είναι τέτοια ώστε ο βαθμός διαστολής να κυμαίνεται μεταξύ 15 και 30%, ενώ στις ρευστοποιημένες κλίνες το ποσοστό αυτό αυξάνεται από 25 έως 300%. Το κυριότερο μειονέκτημα αυτών των συστημάτων είναι η κατανάλωση ενέργειας που απαιτείται για την επανακυκλοφορία του μικτού υγρού προκειμένου να διατηρείται ρευστοποιημένη η κλίνη (Σταματελάτου, 2000).

2.4.5 Αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής μέσω στρώματος ιλύος

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής μέσω στρώματος ιλύος (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASBR) είναι ένας μη αναδευόμενος αντιδραστήρας στον οποίο τα κύτταρα της μικροβιακής λάσπης έχουν συνενωθεί και έχουν σχηματίσει μια πυκνή δομή που παραμένει στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα. Η είσοδος της τροφοδοσίας γίνεται από το κάτω μέρος του χωνευτήρα και πρέπει να κατανέμεται ομοιόμορφα. Η ανοδική πορεία της τροφοδοσίας μέσα από το υπόστρωμα δίνει την αίσθηση μιας κλίνης. Η ανοδική ταχύτητα ροής είναι σημαντικός παράγοντας σχεδιασμού, αφού καθορίζει την ευκολία σχηματισμού του στρώματος κοκκώδους βιομάζας και τη δημιουργία μεγαλύτερης επιφάνειας επαφής μεταξύ των κόκκων και του αποβλήτου.

Παρόμοιος τύπος αντιδραστήρα με τον UASBR είναι και ο διεσταλμένης κλίνης κοκκώδους ιλύος (Expanded Granular Sluge Bed Reactor, EGSBR) ο οποίος συγκριτικά με τον UASBR επιτυγχάνει υψηλότερο ρυθμό οργανικής φόρτισης και καλύτερη ομογενοποίηση του υλικού. Ακόμη, μια σημαντική διαφορά με τον UASBR είναι ότι η υδροστατική πίεση της λάσπης που βρίσκεται στο κάτω τμήμα είναι αυξημένη λόγω της επιμήκους κατασκευής του (Seghezzo, 1998)



Σχήμα 4 Αντιδραστήρες UASB και EGSB.

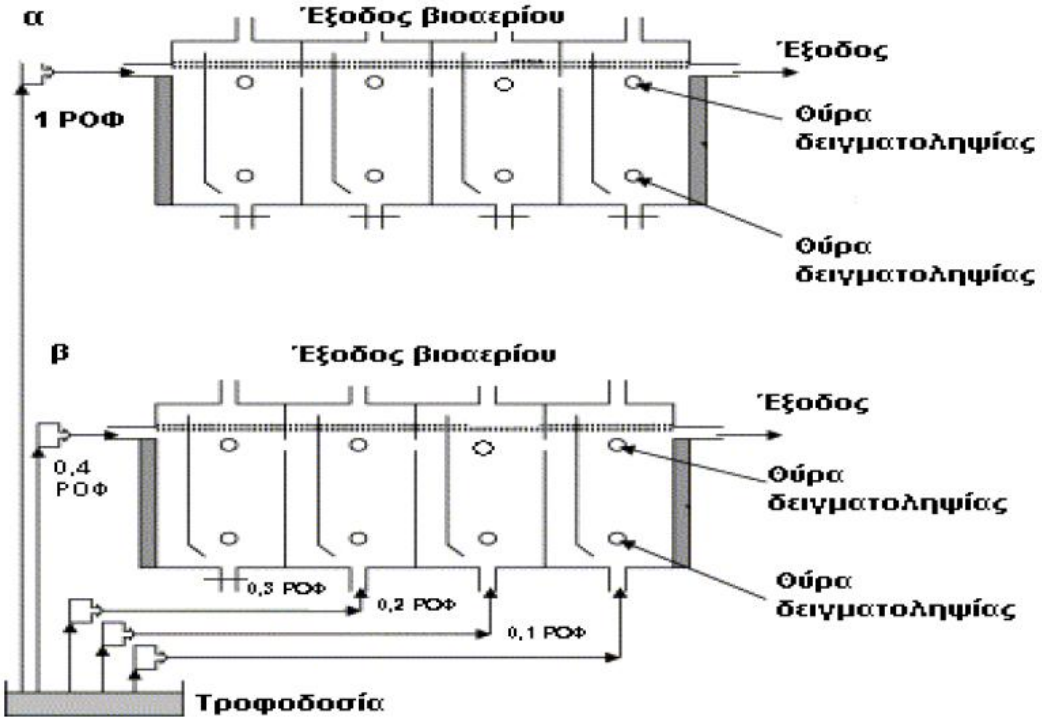
Τα κύρια πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν είναι ο μικρός απαιτούμενος όγκος χωνευτήρων, οι ευνοϊκές συνθήκες για μεταφορά μάζας και η σταθερότητα σε διακυμάνσεις της τροφοδοσίας λόγω της υψηλής συγκέντρωσης βιομάζας.

Αντίθετα, τα μειονεκτήματα των UASBR είναι ότι δεν είναι κατάλληλοι για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση στερεών, τα χαρακτηριστικά της καθίζησης επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας και ο σχηματισμός των συμπαγών δομών της βιομάζας απαιτεί έλεγχο και ρύθμιση πολλών λειτουργικών παραμέτρων (Hall, 1992).

2.4.6 Αναερόβιος χωνευτήρας με ανακλαστήρες

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR) αποτελείται από διαμερίσματα με κατακόρυφους ανακλαστήρες οι οποίοι εξαναγκάζουν το απόβλητο να ρέει πάνω και κάτω από αυτούς, καθώς κατευθύνεται από την είσοδο στην έξοδο. Οι μικροοργανισμοί ανυψώνονται και καθιζάνουν ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της ροής και την παραγωγή βιοαερίου, καταλήγοντας, όμως, τελικά να συσσωρεύονται στο κάτω μέρος του χωνευτήρα.

Ένας αντιδραστήρας όμοιος με τον ABR είναι ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες διαμοιρασμένης τροφοδοσίας (Split Feed Anaerobic Baffled Reactor, SFABR) στον οποίο τροφοδοτούνται ταυτόχρονα όλα τα διαμερίσματα. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται καλύτερος εγκλιματισμός και ισοκατανομή της βιομάζας, καθώς επίσης και υψηλό ποσοστό αποδόμησης του οργανικού υλικού. Επιπλέον, αποτέλεσμα του διαμοιρασμού της τροφοδοσίας αποτελεί και η μείωση της ευαισθησίας του συστήματος σε τοξικές ουσίες (Sallis, 2011).



Σχήμα 5 Αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες.

Ο ABR εμφανίζει αρκετά πλεονεκτήματα, κάποια από τα οποία είναι η ελαχιστοποίηση της έκπλυσης της βιομάζας λόγω της εναλλαγής μεταξύ ανοδικής και καθοδικής ροής, η ικανότητα να λειτουργεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα χωρίς να είναι απαραίτητη η αφαίρεση λάσπης, και η σταθερότητα που παρουσιάζει κατά τη διαταραχή της οργανικής ή της υδραυλικής φόρτισης. Ακόμη, δεν απαιτείται κάποια ιδιαίτερη κατασκευή για το διαχωρισμό βιοαερίου- στερεών- υγρού.

Από την άλλη μεριά, τα μειονεκτήματα που μπορούν να σημειωθούν είναι ότι η χρήση του περιορίζεται μόνο στη χώνευση αποβλήτων με μικρή συγκέντρωση στερεών, η κατακράτηση της βιομάζας εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της καθίζησης και ο χρόνος

παραμονής στερεών εξαρτάται σημαντικά από τον υδρυλικό χρόνο παραμονής (Hall, 1992).

2.4.7 Καλυμμένη αναερόβια λεκάνη

Είναι μια βραδύρρυθμη διεργασία αναερόβιας χώνευσης, η οποία αποτελεί βελτίωση της μεθόδου επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με αναερόβιες λίμνες (Hall, 1992). Το απόβλητο εισρέει από τη μία άκρη μακρόστενης ορθογωνικής δεξαμενής και εκρέει από την άλλη (Σκιαδάς, 1998).

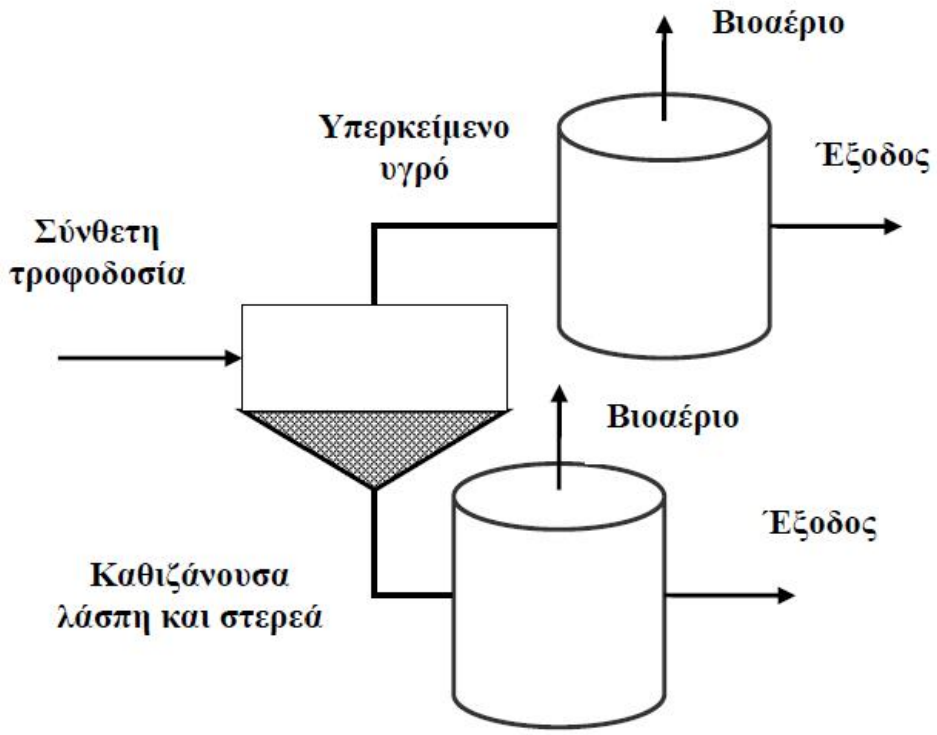
Σχήμα 6 Καλυμμένη αναερόβια λεκάνη.

2.4.8 Συνδυασμός συστημάτων αναερόβιας χώνευσης

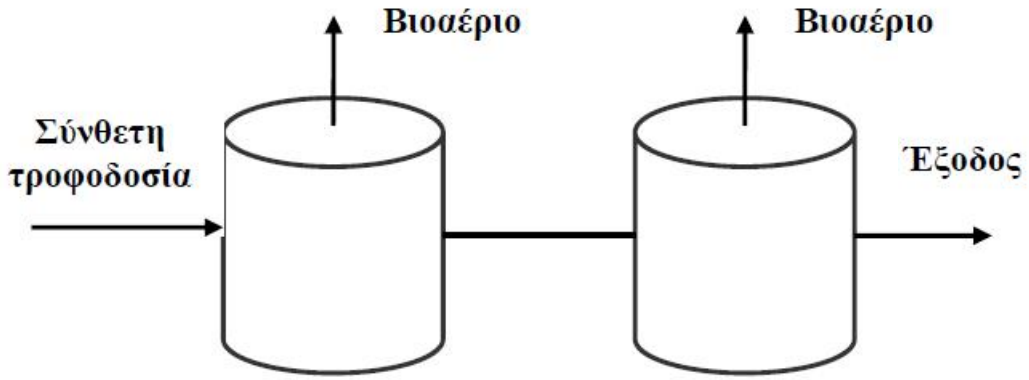
Εκτός από τα συστήματα που αναφέρθηκαν παραπάνω, σε μια μονάδα αναερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί και συνδυασμός αυτών. Παρακάτω δίνονται οι κατηγορίες διεργασιών που χρησιμοποιούν παραπάνω από έναν αντιδραστήρες (Κάλφας, 2007):

- Παράλληλες διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν δύο ή και περισσότερους αναερόβιους αντιδραστήρες και οι οποίοι λειτουργούν σε παράλληλη διάταξη.
- Διεργασίες δύο ή περισσότερων σταδίων, οι οποίες περιλαμβάνουν δύο ή περισσότερους χωνευτήρες διατεταγμένους σε σειρά.
- Διεργασίες δύο φάσεων κατά τις οποίες η ζύμωση και η μεθανογένεση λαμβάνουν χώρα σε δύο χωριστούς αντιδραστήρες.

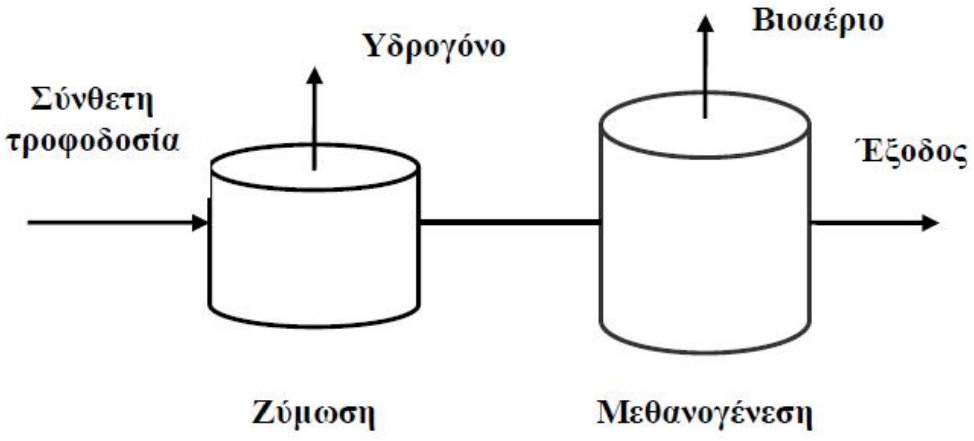
Οι διατάξεις των παραπάνω διεργασιών απεικονίζονται στα παρακάτω σχήματα:



Σχήμα 7 Παράλληλη διάταξη αντιδραστήρων.



Σχήμα 8 Διάταξη αντιδραστήρων σε σειρά.



Σχήμα 9 Διάταξη αντιδραστήρων σε διεργασίες δύο φάσεων.

2.5 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Αναερόβιας Χώνευσης

Κλείνοντας τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω για την αναερόβια χώνευση, παρατίθενται τα βασικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζει:

- Μπορεί να εφαρμοστεί με πολύ χαμηλό κόστος λόγω των απλών και σχετικά φθηνών αντιδραστήρων.
- Παρουσιάζει μικρή κατανάλωση ενέργειας, ενώ ταυτόχρονα παράγει ενέργεια με τη μορφή του βιοαερίου το οποίο είναι δυνατόν να καθαριστεί από τις ανεπιθύμητες προσμίξεις ή να καεί ως έχει σε ειδικούς καυστήρες δίνοντας θερμότητα και ηλεκτρική ενέργεια και μειώνοντας, έτσι, το κόστος επένδυσης για την εγκατάσταση (Bitton, 2005).
- Μπορεί να εφαρμοστεί πρακτικά σε κάθε μέρος και κάθε κλίμακα.
- Μπορεί να επεξεργαστεί υψηλές οργανικές φορτίσεις σε ειδικά σχεδιασμένα συστήματα ώστε οι απαιτήσεις σε χώρο να είναι μικρές.
- Παράγεται σημαντικά μικρότερος όγκος λάσπης σε σύγκριση με την αερόβια επεξεργασία (20-150 kg/tn καταναλισκόμενου COD έναντι 400-600 kg/tn καταναλισκόμενου COD στην αερόβια) (Speece, 1983).
- Η παραγόμενη λάσπη είναι καλά σταθεροποιημένη λόγω των αντίξοων συνθηκών (θερμοκρασία, κλπ.) που επικρατούν για τους παθογόνους που αποτελούν το υπόστρωμα των αναερόβιων μικροοργανισμών.

- Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί μπορούν να διατηρηθούν χωρίς τροφοδοσία για μακρές περιόδους χωρίς σοβαρή μείωση της ενεργότητάς τους.

Εν αντιθέσει παρατίθενται και ορισμένα μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης σε σχέση με άλλα συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων. Αυτά είναι:

- Η υψηλή ευαισθησία των μεθανογόνων μικροοργανισμών στις περιβάλλουσες συνθήκες (pH, ξενοβιοτικές ενώσεις, τοξικές ουσίες).
- Η απαίτηση, στην αναερόβια διεργασία, σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων των πρωτογενών υποστρωμάτων για την βιοαποικοδόμηση των ξενοβιοτικών ενώσεων μέσω συνμεταβολισμού.
- Το χρονικό διάστημα που απαιτεί η εκκίνηση των αντιδραστήρων που πλέον δεν είναι τόσο μεγάλο λόγω της πληθώρας ποσότητας ενεργών αναερόβιων πληθυσμών και της γνώσης για τις συνθήκες ανάπτυξής τους. Ακόμη, την εκκίνηση των αντιδραστήρων μπορεί να επιταχύνει η χρήση υψηλής ποιότητας αρχικής λάσπης (Τσιμπερδώνης, 2014).
- Η σχετικά χαμηλή ταχύτητα της διεργασίας σε σύγκριση με την αερόβια χώνευση εξαιτίας της ανάγκης εγκλιματισμού της μικροβιακής καλλιέργειας (Gerardi, 2003).
- Η αναδυόμενη δυσοσμία που πλέον μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη χρήση βιοφίλτρων (Σταματελάτου, 2000).

2.6 Αντιδραστήρας CSTR

Οι αντιδραστήρες αυτού του τύπου λειτουργούν συνήθως στη μόνιμη κατάσταση που σημαίνει ότι η εισροή μάζας στον αντιδραστήρα είναι σταθερή και ίση με την εκροή μάζας από αυτόν. Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων, όπως επίσης και η θερμοκρασία του συστήματος είναι ανεξάρτητες της θέσης τους στο χώρο του αντιδραστήρα. Η θερμοκρασία και οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι ίδιες με αυτές που επικρατούν στο εσωτερικό του. Οι αντιδραστήρες αυτού του τύπου είναι κατάλληλοι για τη διεξαγωγή χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην υγρή φάση. Για αντιδράσεις στην αέρια φάση, πλήρης ανάμιξη των αντιδραστηρίων είναι δύσκολο να επιτευχθεί.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει ένας CSTR είναι η ύπαρξη ισχυρής ανάδευσης, ο καλός έλεγχος των συνθηκών λειτουργίας και ποιότητας των προϊόντων και το χαμηλό

κόστος λειτουργίας. Από την άλλη, τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει δεν μπορούν να θεωρηθούν αμελητέα. Για παράδειγμα, οι ρυθμοί λειτουργίας είναι χαμηλοί και το κόστος κατασκευής σχετικά υψηλό. Ακόμη, οι ρυθμοί μεταφοράς θερμότητας ανά μονάδα όγκου και ο βαθμός μετατροπής είναι χαμηλοί. Τέλος, οι αντιδραστήρες αυτοί δεν είναι κατάλληλοι για αντιδράσεις σε υψηλή πίεση.

Οι αντιδραστήρες που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία βρίσκουν πολλές εφαρμογές καθώς αποτελούν από τους πρώτους αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν και αυτοί οι οποίοι έχουν μελετηθεί περισσότερο στο πέρασμα των χρόνων. Έτσι, οι αντιδραστήρες τύπου CSTR βρίσκουν εφαρμογή σε μαγάλης κλίμακας συνεχή παραγωγή και εκεί όπου λαμβάνουν χώρα ομογενείς αντιδράσεις (υγρή φάση), ετερογενείς αντιδράσεις και αντιδράσεις πολυμερισμού.

2.7 Μαθηματικό Μοντέλο ADM1

2.7.1 Γενικά

Το ADM1 (Batstone, et al., 2014) είναι ένα μαθηματικό μοντέλο το οποίο προέκυψε από την ανάγκη αποσαφήνισης των επιμέρους βιολογικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την αναερόβια χώνευση και συντελούν στην ελάττωση τόσο του οργανικού φορτίου όσο και των αιωρούμενων στερεών. Αναπτύχθηκε το 2000 στην Ελβετία και παρουσιάστηκε ολοκληρωμένο στο 9^{ο} συνέδριο αναερόβιας χώνευσης του IAWQ το 2001 στην Αμβέρσα του Βελγίου (Κάλφας, 2007). Το μοντέλο αυτό περιλαμβάνει έναν αρκετά μεγάλο αριθμό διαφορικών και αλγεβρικών εξισώσεων καθώς περιλαμβάνει όλα τα στάδια της αναερόβιας διεργασίας (υδρόλυση, οξεογένεση, οξικογένεση, μεθανογένεση) που λαμβάνουν χώρα κατά την μετατροπή σύνθετων οργανικών υποστρωμάτων σε μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και αδρανή.

2.7.2 Χαρακτηριστικά του ADM1

Από πρόσφατη μελέτη (Parker, 2005) κατά την οποία έγινε εφαρμογή του μοντέλου ADM1 σε δημοσιευμένες εργασίες του παρελθόντος, που αφορούσαν αναερόβια χώνευση ενεργού ιλύος προερχόμενη από αστικά λύματα, προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

Πρώτον, το μοντέλο ADM1 αποδείχτηκε ένα χρήσιμο εργαλείο για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των αναερόβιων χωνευτήρων που επεξεργάζονται αστικά λύματα. Δεύτερον, για την εξαγωγή πιο ολοκληρωμένων συμπερασμάτων απαιτείται λεπτομερής χαρακτηρισμός της τροφοδοσίας και του χωνευτήρα (COD, pH, στερεά, άζωτο) και,

τρίτον, το μοντέλο φάνηκε να παρουσιάζει την αδυναμία να προβλέπει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πτητικών λιπαρών οξέων (VFA), από αυτές που ίσχυαν στην πραγματικότητα, σε μικρούς χρόνους παραμονής.

3 Πειραματικό Μέρος

3.1 Πειραματική Διάταξη

Στα πλαίσια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε ένας πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρας τύπου συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης (CSTR), όγκου 125 λίτρων. Αξίζει να αναφερθεί ότι, επειδή, ο CSTR είναι ένας ιδανικός αντιδραστήρας και στην εν προκειμένω εργασία ο αντιδραστήρας τείνει να προσεγγίσει έναν τύπου CSTR, στη συνέχεια ο τελευταίος θα αναφέρεται απλώς ως CSTR.

Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από τα εξής στοιχεία:

- 1 αντιδραστήρα CSTR πιλοτικής κλίμακας με διπλό εξωτερικό τοίχωμα μέσα από το οποίο κυκλοφορεί νερό για τη διατήρηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα,
- 1 λουτρό (bath) το οποίο τροφοδοτεί τον αντιδραστήρα με νερό στην επιθυμητή θερμοκρασία (35 ^{o}C),
- 1 παγολεκάνη με σύστημα ανάδευσης η οποία περιέχει την τροφοδοσία (αιώρημα FORBI) και τη διατηρεί σε χαμηλή θερμοκρασία (5-6°C),
- 1 περισταλτική αντλία,
- 1 κλικογράφος (διάταξη ογκομέτρησης παραγόμενου βιοαερίου),
- σωληνώσεις, ταυ, βίδες κλπ.,
- 1 συσκευή ανάδευσης του αντιδραστήρα,
- 1 δοχείο συλλογής της εκροής και διαχωρισμού του υγρού και του αέριου κλάσματός της.

Συγκεκριμένα, ο αντιδραστήρας, κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα, είχε όγκο 125 L, από τα οποία τα 103 L αποτελούσαν τον ενεργό όγκο. Τα υπόλοιπα 22 L αποτελούν τον όγκο της αέριας φάσης. Καθ' ύψος του αντιδραστήρα ανά ίσα διαστήματα υπήρχαν 4 βάνες από τις οποίες η μία αποτελούσε την έξοδο του αντιδραστήρα, η δεύτερη τη βάνα δειγματοληψίας, ενώ οι υπόλοιπες δύο παρέμειναν κλειστές. Στο κέντρο ήταν τοποθετημένο τάρακτρο του οποίου το μοτέρ είχε εγκατασταθεί στο καπάκι. Τέλος, στο επάνω μέρος του CSTR υπήρχαν δύο οπές οι οποίες ήταν συνδεδεμένες με σωληνώσεις με την τροφοδοσία και τον κλικογράφο αντίστοιχα.

Εικόνα 3 Αντιδραστήρας CSTR.

Η παροχή της τροφοδοσίας γινόταν με περισταλτική αντλία η βαθμονόμηση της οποίας μεταβαλλόταν ανάλογα με τον επιθυμητό υδραυλικό χρόνο παραμονής. Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης πραγματοποιήθηκε σε μεσόφιλες συνθήκες (35 ^{o}C) τις οποίες εξασφάλιζε το λουτρό που παρείχε νερό στο εξωτερικό τοίχωμα του αντιδραστήρα.

Εικόνα 4 Λουτρό (bath) για τη διατήρηση της θερμοκρασίας στους 35 ^{o}C.

Η ποσότητα του συνεχώς παραγόμενου βιοαερίου καταγραφόταν μέσω ενός συστήματος ογκομέτρησής του, τον κλικογράφο, του οποίου η λειτουργία θα περιγραφεί αναλυτικά παρακάτω.

Εικόνα 5 Παγολεκάνη για τη διατήρηση της τροφοδοσίας στους 4 ^{o}C.

Η χρήση της παγολεκάνης εξυπηρετεί αφενός τη διατήρηση της τροφοδοσίας στους 4 ^{o}C με στόχο τον περιορισμό της αποδόμησης του οργανικού φορτίου, και αφετέρου, τη συνεχή ανάδευσή της προκειμένου να αποφεύγεται η καθίζηση των αιωρούμενων

στερεών που θα μπορούσε να διακόψει την ομαλή τροφοδότηση του αντιδραστήρα και να οδηγήσει τη διεργασία σε αστοχία.

3.2 Εγκατάσταση και προετοιμασία αντιδραστήρα

3.2.1 Εγκατάσταση αντιδραστήρα

Ο CSTR τοποθετήθηκε σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο του ημιβιομηχανικού εργαστηρίου της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Σε κοντινή απόσταση βρίσκονταν και τα υπόλοιπα στοιχεία της πειραματικής διάταξης.

3.2.2 Έλεγχος και επιδιόρθωση διαρροών

Αφού ολοκληρώθηκε η εγκατάσταση του αντιδραστήρα, πραγματοποιήθηκε έλεγχος για τυχόν διαρροές. Στο επάνω μέρος, περιμετρικά, τοποθετήθηκε σαπούνι για να διαπιστωθεί η ύπαρξη πιθανών φυσαλίδων.

3.2.3 Κλικογράφος

3.2.3.1 Ορισμός

Αποτελεί το όργανο με το οποίο μετράται το παραγόμενο βιοαέριο και περιλαμβάνει ένα σωλήνα U-Type διατομής 3.5 cm και συνολικού (εξωτερικού) μήκους 44 cm, και ένα φωτοκύτταρο το οποίο είναι συνδεδεμένο με πίνακα ελέγχου στον οποίο απεικονίζεται ο αριθμός των κλικς (ηλεκτρικά σήματα). Το άκρο του σωλήνα το οποίο επικοινωνεί με τον αντιδραστήρα είναι μονωμένο, έτσι ώστε η πίεση να ταυτίζεται με αυτήν του αερίου μέσα στον αντιδραστήρα.

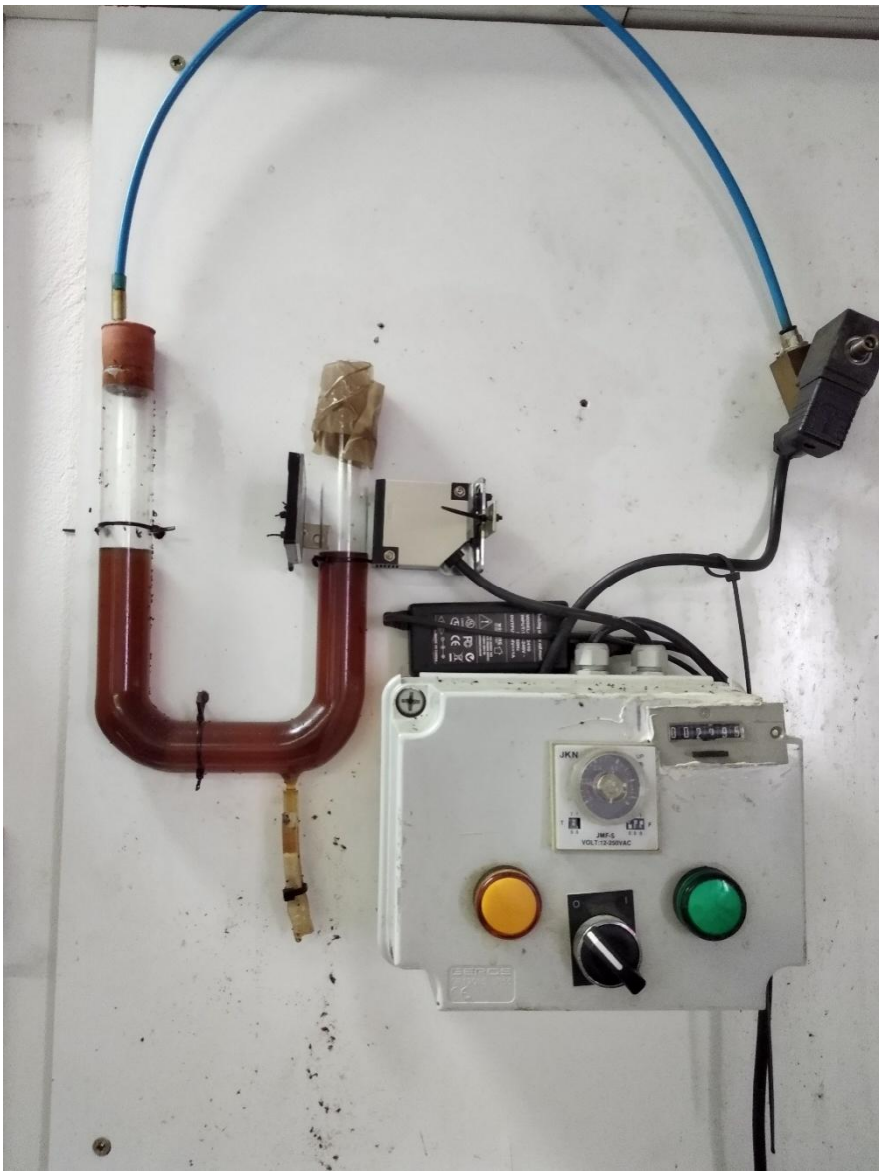
3.2.3.2 Αρχή Λειτουργίας

Η λειτουργία του κλικογράφου βασίζεται στην αποστολή ηλεκτρικού σήματος στον πίνακα ελέγχου όταν, ποσότητα ορυκτελαίου που έχει προηγουμένως βαθμονομηθεί, συμπιεστεί από αντίστοιχη ποσότητα βιοαερίου, και η πρώτη ξεπεράσει το σημείο στο οποίο βρίσκεται τοποθετημένο το φωτοκύτταρο. Ο προκαθορισμένος αυτός όγκος βιοαερίου αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρικό σήμα ή, αλλιώς, κλικ. Η βαθμονόμηση του κλικογράφου θα περιγραφεί αναλυτικά σε επόμενη υποενότητα.

3.2.3.3 Περιγραφή Λειτουργίας

Στο επάνω μέρος του CSTR βρίσκεται οπή η οποία επικοινωνεί με σωλήνωση με το μονωμένο άκρο του U-Type σωλήνα. Το αέριο καθώς συμπιέζεται αρχίζει να εκτοπίζει το ορυκτέλαιο του U-Type σωλήνα προς την άλλη πλευρά. Όταν η στάθμη του ορυκτελαίου

ξεπεράσει το ύψος που βρίσκεται το φωτοκύτταρο, ο κλικογράφος δίνει ηλεκτρικό σήμα στον πίνακα ελέγχου, όπου καταγράφεται το κλικ και, συγχρόνως, ανοίγει η βαλβίδα εκτόνωσης που είναι συνδεδεμένη με τον αγωγό του βιοαερίου ακριβώς πριν από το U-Type. Έτσι, το σύστημα αποσυμπιέζεται και επιτρέπει στο αέριο να εξέλθει από το U-Type. Η βαλβίδα παραμένει ανοιχτή για 2 περίπου δευτερόλεπτα και ξανακλείνει για να συνεχιστεί η καταγραφή των κλικς.



Εικόνα 6 Κλικογράφος.

3.2.3.4 Βαθμονόμηση Κλικογράφου

Η βαθμονόμηση του οργάνου πραγματοποιήθηκε, σε τακτά χρονικά διαστήματα, με τον εξής τρόπο:

Στο άκρο της σωλήνωσης που συνδέεται με την οπή στο επάνω μέρος του αντιδραστήρα, προσαρτάται σύριγγα των 50 mL και εισάγεται αέρας έως ότου καταγραφεί ένα κλικ. Το ποσό του αέρα που εισήχθη αντιστοιχεί στην ποσόττηα βιοαερίου που παράγεται σε ένα κλικ.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η βαθμονόμηση του κλικογράφου επαναλαμβανόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα, έτσι ώστε να διασφαλιστεί ότι η παραγόμενη ποσότητα του βιοαερίου είναι κάθε χρονική στιγμή όσο το δυνατόν ακριβέστερη.

3.3 Πειραματική Διαδικασία

3.3.1 Στόχος πειραματικής διαδικασίας

Στόχος της πειραματικής διαδικασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς της λειτουργίας του πιλοτικής κλίμακας CSTR υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες λειτουργίας και με χρήση αιωρήματος FORBI, ως υπόστρωμα της διεργασίας. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η συμπεριφορά του συστήματος όταν μεταβληθεί το υδραυλικός χρόνος παραμονής, HRT.

Ακόμη, εξετάζεται η ικανότητα του συστήματος να προσεγγίσει τον ελάχιστο, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, χρόνο παραμονής των 10 ημερών.

Με βάση αυτά, η πειραματική διαδικασία διακρίνεται σε φάσεις που αφορούν τη σταδιακή μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής και οι οποίες περιγράφονται σε επόμενη υποενότητα.

3.3.2 Εκκίνηση Αντιδραστήρα

Η εκκίνηση (start-up) του CSTR πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια. Αρχικά, η ενεργός ιλύς παρέμεινε για 72 ώρες σε batch συνθήκες προκειμένου να εγκλιματιστεί η καλλιέργεια και, στη συνέχεια, ξεκίνησε η τροφοδότησή του με το αιώρημα FORBI.

3.3.2.1 Ενεργός ιλύς

Η αναερόβια λάσπη συνελέγη από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης (ΚΕΛΜ). Συνολικά, συνελέγησαν 80 L λάσπης κατανεμημένα σε τέσσερα δοχεία των 20 L. Το σημείο από το οποίο έγινε η συλλογή ήταν η εκροή της μονάδας επεξεργασίας προκειμένου η ενεργός ιλύς να είναι όσο το δυνατόν πιο ομοιογενής. Τα χαρακτηριστικά της αναερόβιας λάσπης απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Δείκτης	pH	Alkalinity (mg $CaCO_3$/L)	TSS (g/L)	VSS (g/L)	tCOD (g/L)	sCOD (g/L)
Τιμή	7.5	3750.0	20.2	11.3	2.1	4.5

Πίνακας 2 Χαρακτηριστικά αναερόβιας λάσπης.

3.3.2.2 Προετοιμασία τροφοδοσίας

Την τροφοδοσία της διεργασίας αποτελούσε το αιώρημα FORBI. Η συγκέντρωση του αιωρήματος ήταν 15 g/L και διατηρήθηκε σταθερή καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος. Η παγολεκάνη η οποία διατηρούσε την τροφοδοσία σταθερά στους 4 ^{o}C είχε χωρητικότητα 125 L. Εκεί, γινόταν προσθήκη νερού χρησιμοποιώντας δοχεία χωρητικότητας 10 L και, κατόπιν, του FORBI. Με τη βοήθεια του αναδευτήρα της παγολεκάνης η καθίζηση του αιωρήματος αποτρεπόταν σε μεγάλο βαθμό.

Η παραλαβή του FORBI γινόταν από το δήμο Χαλανδρίου. Ωστόσο, προτού να προστεθεί στην παγολεκάνη με το νερό, έπρεπε να υποστεί μια προεπεξεργασία. Την προεπεξεργασία αυτή αποτελούσε το κοσκίνισμα το οποίο γινόταν με χρήση ειδικά διαμορφωμένου κοσκίνου με διάμετρο πόρων 5 mm. Η επεξεργασία αυτή ήταν απαραίτητη καθώς το FORBI περιείχε αντικείμενα, όπως κουκούτσια ή κόκκαλα, τα οποία μπορούσαν να φράξουν τις σωληνώσεις και να οδηγήσουν τη διεργασία σε αστοχία. Ακόμη, με αυτόν τον τρόπο επιτυγχανόταν σε μεγάλο βαθμό η ομογενοποίησή του, και κατ'επέκταση της τροφοδοσίας, με αποτέλεσμα να μην παρουσιάζονται σημαντικές διακυμάνσεις στις εργαστηριακές μετρήσεις.

3.3.2.3 Τροφοδότηση του αντιδραστήρα

Η εισαγωγή της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα γίνεται με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας η οποία καθορίζει την ογκομερική παροχή της ανά ημέρα. Γνωρίζοντας την ογκομετρική παροχή και τον όγκο του αντιδραστήρα υπολογίζουμε τον χρόνο παραμονής του αποβλήτου στον CSTR (τ=V/Q). Συνεπώς, για τη μεταβολή του χρόνου παραμονής αρκεί να βαθμονομηθεί εκ νέου η αντλία.

Αρχικά, ο αντιδραστήρας έχει χρόνο παραμονής 50 ημέρες. Γνωρίζοντας αυτό, υπολογίζουμε την ογκομετρική παροχή της τροφοδοσίας ανά ημέρα. Η αντλία λειτουργεί σε δύο στάδια, το ένα όταν είναι εντός λειτουργίας (on-time) και το άλλο όταν είναι εκτός (off-time). Για τη διευκόλυνση των υπολογισμών, η λειτουργία της αντλίας ανάγεται στα 5 λεπτά. Στο χρόνο αυτό υπάρχει ένα διάστημα στο οποίο η αντλία τροφοδοτεί και το υπόλοιπο στο οποίο παραμένει κλειστή. Το ζητούμενο, λοιπόν, είναι το on-time διάστημα.

Για τον υπολογισμό αυτού αρχικά υπολογίζονται πόσα 5 λεπτά περιλαμβάνει 1 ημέρα. Στη συνέχεια, διαιρώντας τα λίτρα που τροφοδοτούνται σε μια ημέρα με τον αριθμό που υπολογίστηκε, βρίσκεται η ποσότητα που τροφοδοτείται σε διάστημα 5 λεπτών. Γνωρίζοντας, συγχρόνως, το ποσό που τροφοδοτεί η αντλία σε συγκεκριμένο χρόνο (ογκομετρώντας με χρήση ογκομετρικού σωλήνα για διάστημα 30 δευτερολέπτων), υπολογίζονται τα δευτερόλεπτα στα οποία πρέπει να είναι on-time. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται κάθε φορά που μεταβάλλεται ο χρόνος παραμονής.

3.3.3 Στάδια πειραματικής διαδικασίας

Μετά την εκκίνηση του αντιδραστήρα ακολούθησαν 3 μέρες στις οποίες λειτούργησε σε batch συνθήκες. Τη φάση αυτή τη θεωρούμε ως μηδενική φάση. Ο λόγος για τον οποίο έγινε αυτό είναι ότι οι μικροοργανισμοί απαιτούν κάποιο χρονικό διάστημα προκειμένου να εγκλιματιστούν στις νέες συνθήκες που επικρατούν μέσα στον αντιδραστήρα.

Στη συνέχεια, ο χρόνος παραμονής ξεκίνησε από 50 μέρες όπου διατηρήθηκε για 4 ημέρες, έπειτα, έπεσε στις 30 για 8 ημέρες και, τέλος, στις 25 για 7 ημέρες. Το παραπάνω στάδιο έγινε προκειμένου να φτάσει ομαλά, αποτρέποντας έτσι την πιθανότητα αστοχίας της διεργασίας, ο χρόνος παραμονής στις 20 μέρες όπου ξεκινάει και η πρώτη φάση της διεργασίας. Με αυτό το χρόνο παραμονής ο CSTR λειτούργησε για 117 ημέρες και, ακολούθως, ο χρόνος παραμονής μειώθηκε στις 15 όπου και παρέμεινε για 51 μέρες. Σε τελική φάση, έγινε απόπειρα να προσεγγιστεί ο ελάχιστος, θεωρητικά, χρόνος παραμονής που αντιστοιχεί σε 10 μέρες. Το τελικό αυτό στάδιο διήρκησε 13 μέρες μετά το πέρας των οποίων η πειραματική διαδικασία έλαβε τέλος. Συνοπτικά, οι φάσεις της διεργασίας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Day No.	***HRT (d)***	
0-2	- batch	Φάση 0
3-6	50	Ενδιάμεσο Στάδιο
7-13	30	
14-20	25	
21-137	20	Φάση 1η
138-188	15	Φάση 2η
189-204	10	Φάση 3η

Πίνακας 3 Φάσεις λειτουργίας αντιδραστήρα.

3.4 Αναλυτικές Μέθοδοι

Προκειμένου να χαρακτηριστούν τα ρεύματα εισόδου και εξόδου και να αξιολογηθεί η πορεία της αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιήθηκαν αναλυτικές τεχνικές που είναι απαραίτητες για τον προσδιορισμό των παρακάτω μεγεθών (L.S.Clesceri, 1999).

3.4.1 pH

Το pH ή αλλιώς ενεργός οξύτητα αποτελεί έναν τρόπο έκφρασης της συγκέντρωσης κατιόντων υδρογόνου ή κατιόντων υδροξονίων (H_3O^+) σε ένα υδατικό διάλυμα. Μαθηματικά εκφράζεται με τη χρήση του αρνητικού δεκαδικού λογαρίθμου:

$$pH= - \log[H_3O^+]$$

Για τις μετρήσεις της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε βαθμονομημένο, φορητό, ηλεκτρονικό pH-μετρο (inoLab WTW series pHS-3D), το ηλεκτρόδιο του οποίου εμβαπτίζεται σε 10 mL δείγματος αμέσως μετά τη δειγματοληψία. Προτιμάται να γίνεται πρώτα αυτή η μέτρηση, καθώς η επαφή του δείγματος με τον ατμοσφαιρικό αέρα μπορεί να αλλοιώσει το pH.

3.4.2 Αλκαλικότητα

Ως αλκαλικότητα ορίζεται η ικανότητα ενός διαλύματος να εξουδετερώνει τα οξέα. Οφείλεται, κυρίως, στην παρουσία όξινων ανθρακικών (HCO_3^-), ανθρακικών (CO_3^{-2}), και ιόντων υδροξυλίου (OH^-). Επιπλέον, βορικά, φωσφορικά και πυριτικά άλατα μπορούν αυξήσουν την αλκαλικότητα ενός διαλύματος.

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

Σε ποτήρι ζέσεως τοποθετούνται 10 mL δείγματος υπό επαρκή ανάδευση και προστίθεται, στάγδην, με χρήση προχοϊδας διάλυμα H_2SO_4 κανονικότητας 0.1 N έως ότου το pH φτάσει το 4.5, δηλαδή μέχρι το ισοδύναμο σημείο.

Η τιμή της αλκαλικότητας, σε $mgCaCO_3/L$, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$Alk = (\alpha/V)*N*50000$$

όπου α τα mLτου οξέος που καταναλώθηκαν στην τιτλοδότηση,

V ο όγκος του δείγματος σε mL και,

N η κανονικότητα του οξέος.

3.4.3 Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS - VSS)

Ως ολικά αιωρούμενα στερεά ορίζονται αυτά που δεν διηθούνται, ενώ ως πτητικά αιωρούμενα στερεά ορίζεται το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών που εξαερώνεται στους 550 ^{o}C.

Ο προσδιορισμός τους γίνεται με βάση τη μέθοδο του βιβλίου: (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999) και, σύμφωνα με αυτή, ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

- Φίλτρα Glass Fiber Filter τοποθετούνται για 20 λεπτά στους 550 ^{o}C και ύστερα για 10 λεπτά σε ξηραντήρα.
- Κατόπιν ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας (βάρος Α).
- Ακολουθεί διήθηση υπό κενό 10 mL δείγματος.
- Το στερεό υπόλειμμα παραμένει στους 105 ^{o}C για 24 ώρες.
- Το ξηρό στερεό υπόλειμμα ζυγίζεται (βάρος Β) και τα TSS υπολογίζονται ως εξής: (B-A)/0.01 g/L.
- Το φίλτρο εισάγεται στους 550 ^{o}C για 20 λεπτά και στη συνέχεια σε ξηραντήρα για 10 λεπτά.
- Ζυγίζεται (βάρος Γ) και υπολογίζονται τα VSS: (B-Γ)/0.01 g/L.

3.4.4 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD) είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

$$\boldsymbol{C_nH_aO_bN_c + \left[n + \left(\frac{a}{4}\right) - \left(\frac{b}{2}\right) - \left(\frac{3}{4c}\right)\right] O_2 \rightarrow nCO_2 + \left[\left(\frac{a}{2}\right) - \left(\frac{3}{2c}\right)\right] H_2O + cNH_3}$$

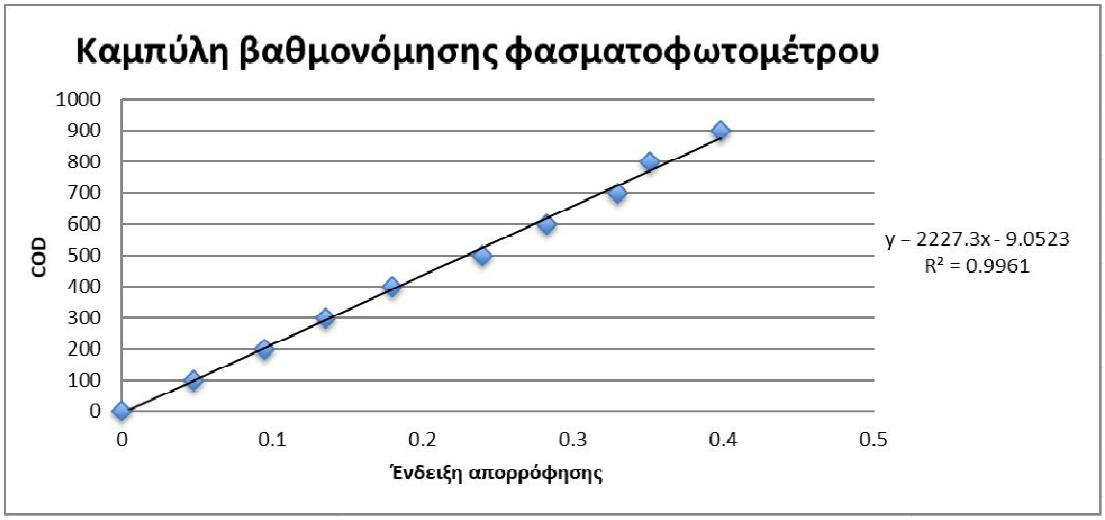
Ο προσδιορισμός του είναι σημαντικός καθώς αποτελεί ένα δείκτη για το οργανικό φορτίο ενός αποβλήτου. Ο προσδιορισμός του βασίζεται στο ότι όλες οι οργανικές ενώσεις εκτός από κάποιες εξαιρέσεις οξειδώνονται παρουσία ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου σε όξινο περιβάλλον. Συνήθως, το οξειδωτικό αυτό μέσο αποτελεί το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$). Η οξείδωση του οργανικού φορτίου ενός διαλύματος πραγματοποιείται με περίσσεια διχρωμικού καλίου, με θέρμανση στους 141-143 ^{o}C (σε ειδικό φούρνο HACH COD REACTOR) και σε ισχυρά όξινες συνθήκες. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται για την οξείδωση των πτητικών αλειφατικών ενώσεων είναι ο θειικός άργυρος ($AgSO_4$).

Συγκεκριμένα, η αντίδραση οξείδωσης των οργανικών ενώσεων από τα διχρωμικά ιόντα δίνεται παρακάτω:

$$\boldsymbol{C_nH_aO_b + cCr_2O_2^{-7} + 8cH^+ \rightarrow nCO_2 + \left[\frac{a+8c}{2}\right]H_2O + 2Cr^{3+}}$$

όπου $c = \frac{2}{3}n + \frac{1}{6}n - \frac{1}{3}b$

Ο προσδιορισμός του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Soluble Chemical Oxygen Demand, sCOD) γίνεται με βάση τη μέθοδο της κλειστής επαναρροής που περιγράφεται στο βιβλίο: (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999). Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο γίνεται φωτομέτρηση στα 600 nm σε ηλεκτρονικό φωτόμετρο (τύπου HachDR/2010). Αξίζει να σημειωθεί ότι η επαναρροή είναι απαραίτητη λόγω της παρουσίας πτητικών οργανικών ενώσεων οι οποίες με τη θέρμανση μπορούν να διαφύγουν. Η μέθοδος βασίζεται στη φωτομέτρηση των ιόντων Cr^{3+}, τα οποία προκύπτουν από την οξείδωση των οργανικών ενώσεων από το $K_2Cr_2O_7$. Συνεπώς, όσο περισσότερο διχρωμικό κάλιο έχει αντιδράσει τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η απορρόφηση κατά τη φωτομέτρηση. Η "μετάφραση" της απορρόφησης ιόντων Cr^{3+} σε συγκέντρωση διαλυτού COD γίνεται με τη βοήθεια πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης. Η καμπύλη βαθμονόμησης προκύπτει από τη φωτομέτρηση πρότυπων δειγμάτων με γνωστή συγκέντρωση COD. Κάθε φορά που η ποσότητα διχρωμικού καλίου καταναλώνεται πλήρως η διαδικασία κατασκευής καμπύλης βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου επαναλαμβάνεται, καθώς κάθε καμπύλη αντιστοιχεί σε ένα μοναδικό διάλυμα $K_2Cr_2O_7$. Παρακάτω εικονίζεται μία τέτοια πρότυπη καμπύλη που προέκυψε από βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου:



Διάγραμμα 1 Καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτομέτρου.

Αναλυτικά, η διαδικασία που ακολουθείται για τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου είναι η εξής:

Για το ολικό COD:

- 1 mL δείγματος αραιώνεται σε αναλογία 1/40 με απιονισμένο νερό.

Για το διαλυτό COD:

- 1 mL διηθήματος αραιώνεται σε αναλογία 1/20 με απιονισμένο νερό.

Το kit για το COD παρασκευάζεται με τον εξής τρόπο:

- Προστίθενται 2.8 mL πυκνού διαλύματος H_2SO_4 και 1.2 mL διαλύματος $K_2Cr_2O_7$.
- Στη συνέχεια, προστίθενται 2 mL του αραιωμένου διαλύματος που αναφέρθηκε παραπάνω.
- Τα kits εισάγονται στο φούρνο στους 140 ^oC για 2 ώρες και αφού έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου μετράται η απορρόφησή τους σε φωτόμετρο στα 600 nm.

3.4.5 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFA)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (οξικά, προπιονικά, βαλερικά, βουτυρικά κλπ.) είναι ενδιάμεσες ενώσεις που παράγονται κατά τη διάρκεια της οξεογένεσης με μια αλυσίδα άνθρακα από έξι ή λιγότερα άτομα άνθρακα. Είναι ένας δείκτης της ευστάθειας της διεργασίας, αφού συσσώρευση των ενώσεων αυτών μέσα στον αντιδραστήρα μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της τιμής του pH. Ωστόσο, η συσσώρευσή τους δεν εκφράζεται πάντα από την πτώση του pH, λόγω της ικανότητας ανάσχεσης ορισμένων τύπων βιομάζας.

Η μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFA) 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.

Από το διήθημα του εκάστοτε δείγματος λαμβάνεται 1 ml στο οποίο προστίθενται 30 μl H_2SO_4 20% v/v. Στη συνέχεια πραγματοποιείται ανάδευση για να διαχωριστούν τα σχηματιζόμενα θειικά ιζήματα και το μίγμα εγχύεται με μικροσύριγγα σε ειδικό φιαλίδιο (septum vials) το οποίο τοποθετείται στην υποδοχή του χρωματογράφου. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των οξέων γίνεται με τη χρήση πρότυπων καμπυλών οι οποίες προκύπτουν από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα οξέων υψηλής καθαρότητας για διάφορες αραιώσεις.

3.4.6 Προσδιορισμός ποσοστού μεθανίου στο βιοαέριο

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 2,1 mm. Για τον προσδιορισμό του ποσοστού μεθανίου χρησιμοποιείται θερμοκρασιακό πρόγραμμα στο οποίο αρχικά η θερμοκρασία της στήλης είναι στους 40 ^{o}C, αυξάνεται σταδιακά με ρυθμό 10 ^{o}C ανά λεπτό μέχρι τους 185 ^{o}C και, στη συνέχεια, παραμένει σταθερή για 5 λεπτά. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των αερίων γίνεται με τη βοήθεια “πρότυπων καμπυλών”, που έχουν προκύψει από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα αερίων με διαφορετικές συγκεντρώσεις μεθανίου.

4 Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασία-Συζήτηση

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστούν και θα συζητηθούν αναλυτικά τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας που προέκυψαν καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα. Αυτά θα αξιολογηθούν με βάση τις μεταβολές στις λειτουργικές παραμέτρους και σύμφωνα με τα αποτελέσματα όπως αναμένονται θεωρητικά. Επιπλέον, θα δοθούν στο σύνολο της διεργασίας και όχι σε κάθε φάση χωριστά, προκειμένου να εξαχθούν πιο εύκολα τα συμπεράσματα.

4.1 Αποτελέσματα αναλυτικών μεθόδων

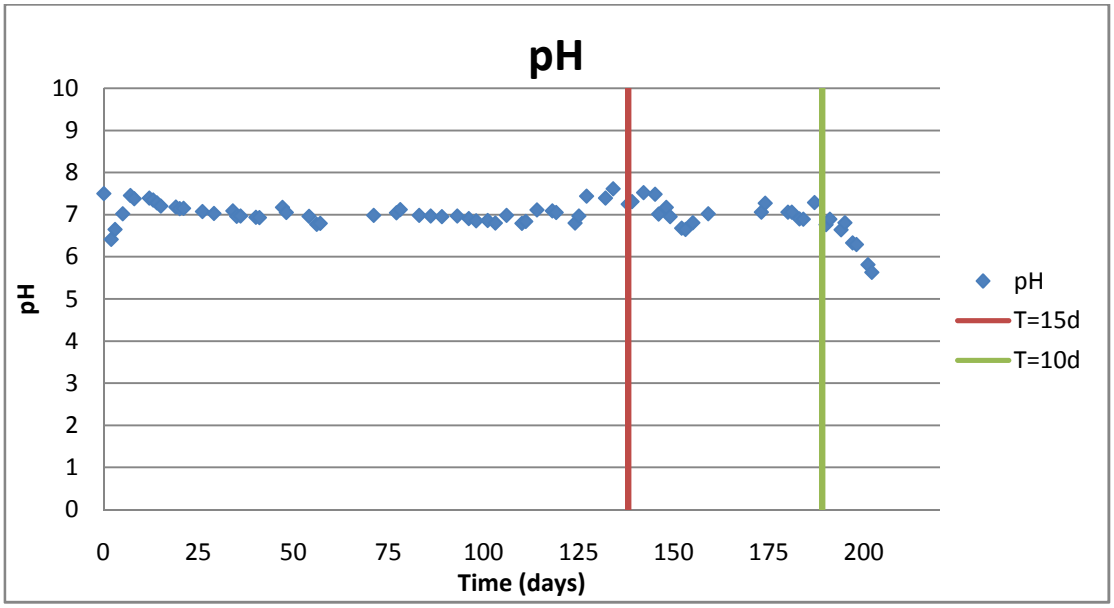
Σε αυτή την ενότητα παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της λειτουργικότητας του αντιδραστήρα, όπως προέκυψαν από τις καθημερινές εργαστηριακές μετρήσεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα δείγματα που λαμβάνονται καθημερινά αντιστοιχούν, το ένα στην είσοδο (τροφοδοσία του αντιδραστήρα) και το άλλο στην έξοδο (εκροή του αντιδραστήρα). Επειδή πρόκειται για αντιδραστήρα CSTR, τα χαρακτηριστικά του ρεύματος εξόδου συμπίπτουν με αυτά στο εσωτερικό του. Από τα αποτελέσματα που ακολουθούν, διαπιστώνεται ότι οι διακυμάνσεις που παρουσιάζονται στις αναλυτικές μεθόδους κατά τη μεταβολή του υδραυλικού χρόνου παραμονής, είναι σύμφωνες με τη θεωρία.

4.1.1 pH και Ολική Αλκαλικότητα

Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζονται οι τιμές του pH και της ολικής αλκαλικότητας στο διάστημα που λειτούργησε ο CSTR. Οι μετρήσεις αναφέρονται στο ρεύμα εξόδου.

Η σπουδαιότητα του pH για την πορεία της αναερόβιας διεργασίας είναι καθοριστικής σημασίας, αφού τα μεθανογόνα βακτήρια είναι πολύ ευαίσθητα στις μεταβολές του. Σκόπιμο είναι σε αυτό το σημείο να αναφερθούν οι προβλεπόμενες τιμές, των δύο δεικτών, σύμφωνα με τη θεωρία που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 2.

Έτσι, για την παραγωγή βιοαερίου με αναερόβια χώνευση οι βέλτιστες τιμές του pH είναι μεταξύ 6.7 και 7.4, ενώ για την ολική αλκαλικότητα από 2500 έως 10000 mg/L.



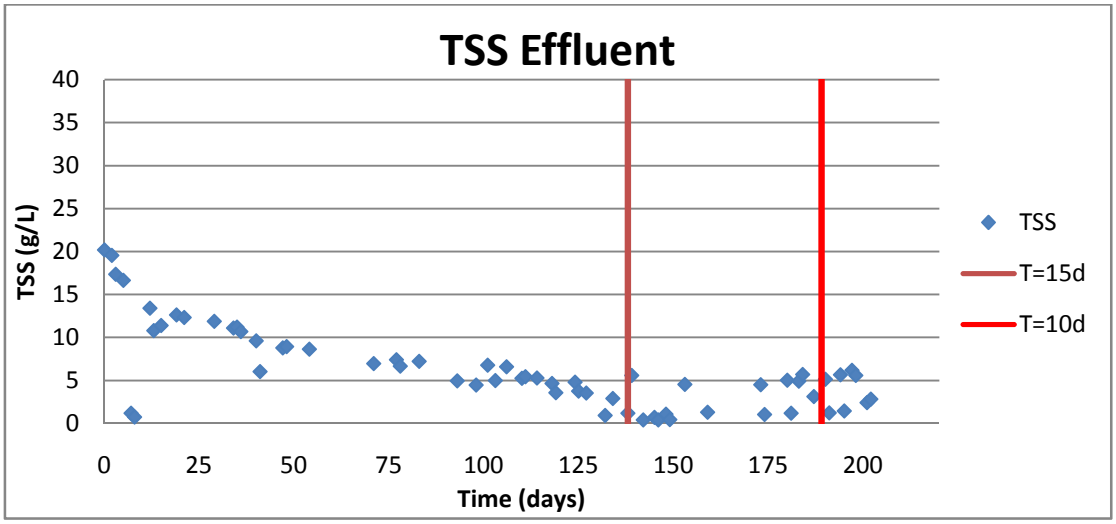
Διάγραμμα 2 pH στην εκροή.

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα για το pH, οι τιμές διατηρήθηκαν στα αναμενόμενα επίπεδα για τους δύο πρώτους υδραυλικούς χρόνους παραμονής των 20 και 15 ημερών αντίστοιχα. Κατά την 3^{η} φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα παρατηρείται απότομη πτώση η οποία αποδίδεται στην οριακή κατάσταση λειτουργίας του. Η απότομη αυτή πτώση του pH υποδεικνύει ότι η μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής από τις 15 στις 10 ημέρες οδήγησε τη διεργασία σε αστοχία. Τα αποτελέσματα των λοιπών αναλύσεων που θα παρουσιαστούν παρακάτω οδηγούν στο ίδιο ακριβώς συμπέρασμα.

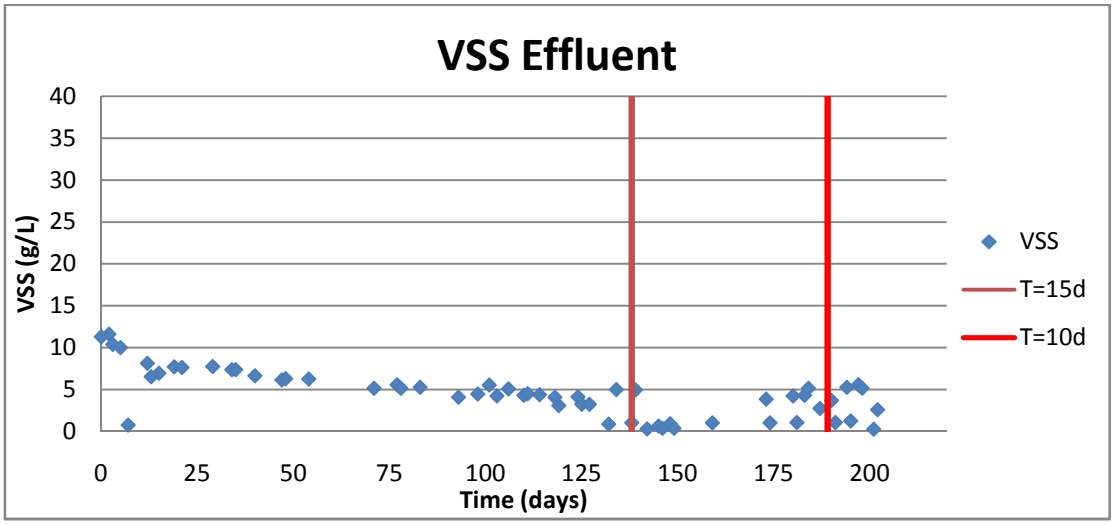
Η μέτρηση της ολικής αλκαλικότητας κινήθηκε σε λογικά πλαίσια βάσει της θεωρίας. Ωστόσο, δεν αποτελεί αξιόπιστο δείκτη αξιολόγησης της διεργασίας και για το λόγο αυτό η μέτρησή της χρησιμοποιήθηκε απλώς ως δείκτης πρόβλεψης του pH.

4.1.2 Ολικά και Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS, VSS)

Μια εξίσου σημαντική παράμετρος, η οποία παρακολουθείται καθ' όλη τη διάρκεια του πειραματικού κύκλου, είναι τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS, VSS) του αντιδραστήρα (ρεύμα εξόδου). Η πορεία τους απεικονίζεται στα παρακάτω διαγράμματα.



Διάγραμμα 3 Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) στην εκροή.

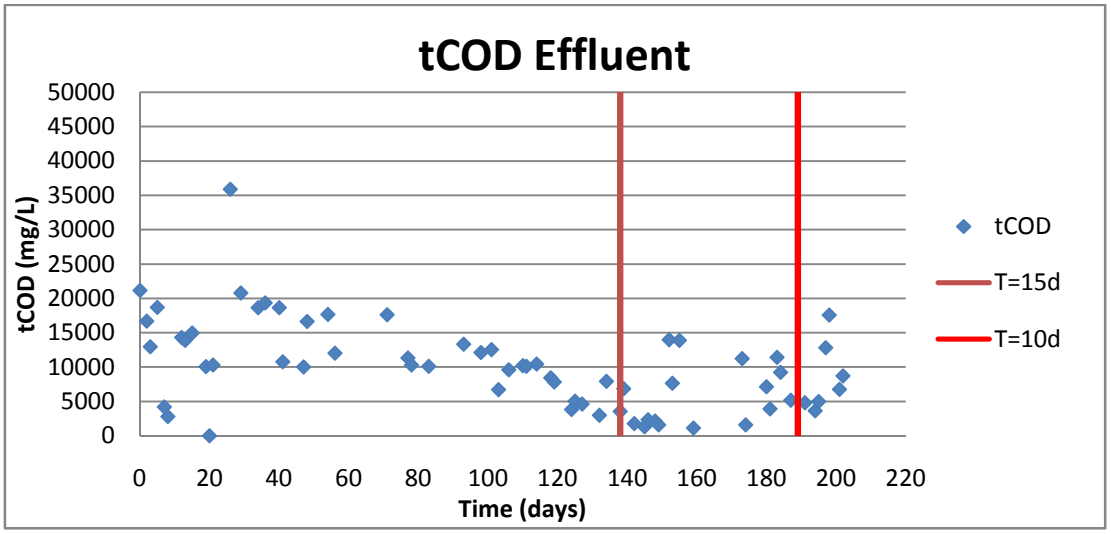


Διάγραμμα 4 Πτητικά αιρούμενα στερεά (VSS) στην εκροή.

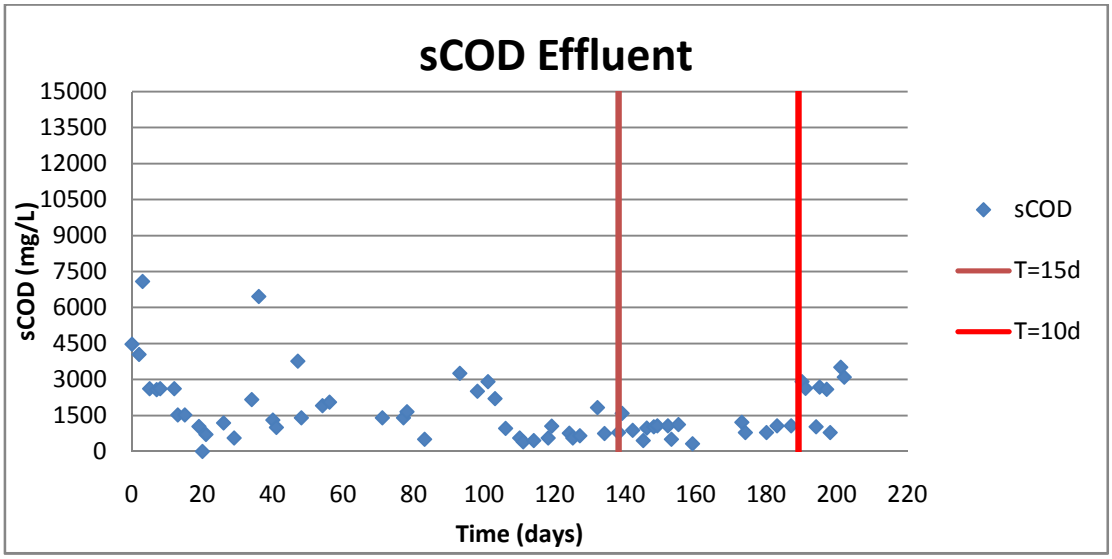
Αρχικά, μπορεί να διαπιστωθεί η κοινή μορφή των παραπάνω διαγραμμάτων γεγονός που είναι λογικό αφού τα πτητικά αιωρούμενα στερεά αποτελούν μέρος των ολικών. Μετά τις 50 μέρες λειτουργίας τα TSS και τα VSS σταθεροποιούνται γύρω στα 5 g/L. Στο δεύτερο στάδιο με HRT 15 μέρες, τα TSS και VSS παρουσιάζουν μία αιφνίδια μείωση καθώς αυξάνεται η βιομάζα και κατ' επέκταση το ποσό του οργανικού φορτίου που μπορεί να υδρολυθεί. Στη συνέχεια, όμως, θα μπορούσαμε να πούμε ότι σταθεροποιούνται γύρω στα 2.5 g/L. Κατά την $3^{η}$ περίοδο οι τιμές των δύο δεικτών φαίνεται να μην παρουσιάζουν κάποια σταθερή πορεία, ωστόσο, παρατηρούμε ότι οι τιμές τους είναι σχετικά υψηλότερες, γύρω στα 3 g/L, σε σύγκριση με τη $2^{η}$ φάση λειτουργίας, γεγονός που οφείλεται στο ότι ο αντιδραστήρας ξίνισε έπειτα από περίπου 200 ημέρες λειτουργίας.

4.1.3 Ολικό και Διαλυτό Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (tCOD, sCOD)

Παρακάτω παρατίθεται η διακύμανση στο ολικό (tCOD) και το διαλυτό (sCOD) χημικά απαιτούμενο οξυγόνο του ρεύματος εξόδου σε όλες τις φάσεις της πειραματικής διαδικασίας.



Διάγραμμα 5 Ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (tCOD) στην εκροή.



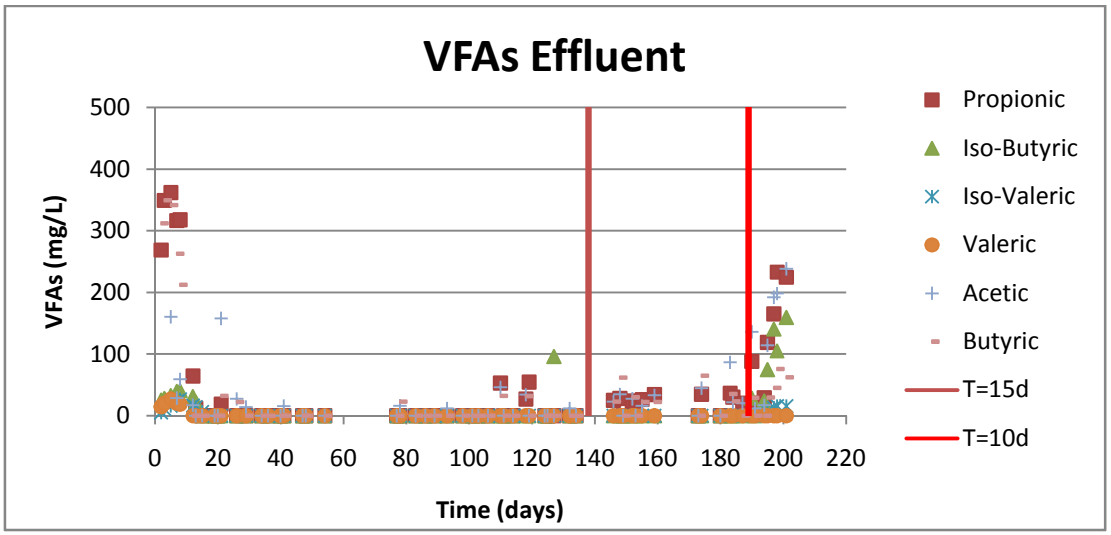
Διάγραμμα 6 Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (sCOD) στην εκροή.

Όσον αφορά το ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (tCOD), κατά την πρώτη φάση με χρόνο παραμονής 20 μέρες, φαίνεται να ακολουθείται μια καθοδική πορεία η οποία παρουσιάζει διακυμάνσεις. Αυτές οι διακυμάνσεις οφείλονται κατά το πλείστον στον τυχαίο παράγοντα της δειγματοληψίας. Αυτό σημαίνει ότι, τη στιγμή της δειγματοληψίας είναι πιθανό να εκρεύσει κάποιο συσσωμάτωμα οργανικού φορτίου το οποίο επηρεάζει

σημαντικά τη μέτρηση του tCOD. Ωστόσο, η καθοδική πορεία συμβαδίζει με τη θεωρητική απαίτηση που θέλει το οργανικό φορτίο να αποδομείται με το πέρασμα του χρόνου. Κατά τη 2η φάση λειτουργίας το tCOD εμφανίζει μία ελαφρά μείωση γύρω στα 7.5 g/L. Η διακύμανση που παρουσιάζουν οι μετρήσεις οφείλονται πιθανότατα, επίσης, σε σφάλματα της δειγματοληψίας. Κατά την 3η φάση λειτουργίας το tCOD παρουσιάζει μία τάση απότομης αύξησης, η οποία οφείλεται στην αστοχία της διεργασίας. Γενικά, όπως προκύπτει και από τις παραπάνω παρατηρήσεις, το tCOD δε θεωρείται ιδιαίτερα ασφαλής μέθοδος χαρακτηρισμού της λειτουργίας του αντιδραστήρα, λόγω ακριβώς των έντονων διακυμάνσεων που παρουσιάζει. Ως εκ τούτου, πιο ασφαλής θεωρείται η παρακολούθηση του διαλυτού sCOD.

Όσον αφορά το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (sCOD), μπορεί να ειπωθεί ότι ακολουθεί μια πιο ξεκάθαρη πορεία από αυτή του tCOD. Και αυτό, επειδή, το sCOD δεν εξαρτάται άμεσα από τη δειγματοληψία καθώς, του προσδιορισμού του προηγείται διήθηση. Έτσι, στην 1η φάση παρατηρείται σε γενικές γραμμές μια ελάττωση του sCOD μέχρι τις 50 ημέρες καθώς από αυτό το σημείο και μετά προσεγγίζει την τιμή των 1.5 g/L. Στη 2η φάση διατηρείται σχετικά σταθερό σε χαμηλότερα επίπεδα, περίπου στο 1 g/L. Στην 3η φάση φαίνεται, σε γενικές γραμμές, ότι παρουσιάζει μια αύξηση αν και αυτή γίνεται με σχετικά απείθαρχο τρόπο.

4.1.4 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFA)



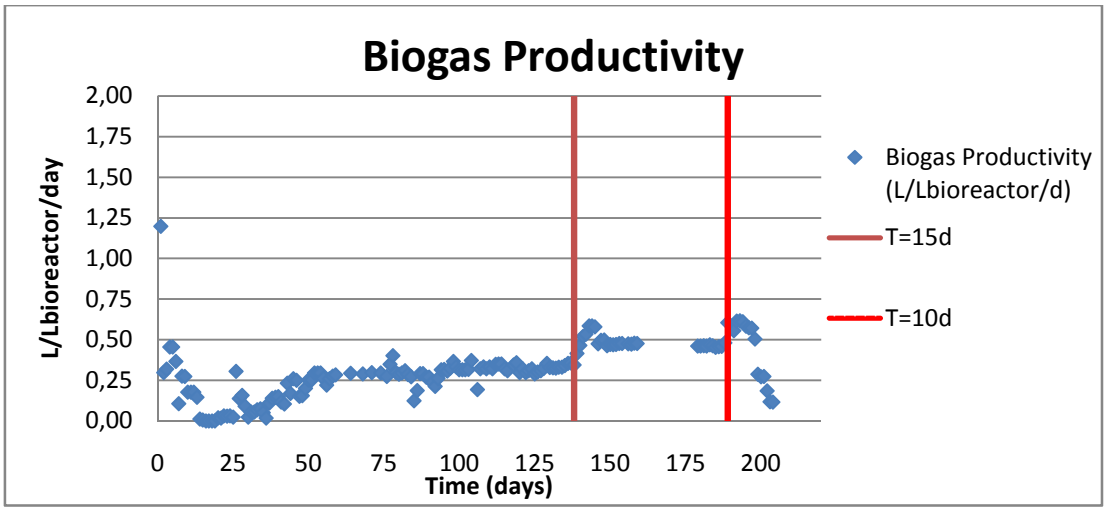
Διάγραμμα 7 Πτητικά λιπαρά οξέα (VFA) στην εκροή.

Κατά τις πρώτες μέρες λειτουργίας του CSTR, τα VFA εμφανίζουν τιμές μεγαλύτερες του 0. Αυτό συμβαίνει, διότι, η αναερόβια λάσπη αυτή καθ'εαυτή περιέχει VFA. Με το

πέρασμα του χρόνου κατά την πρώτη φάση, τα VFA μειώνονται, θεωρώντας πρακτικά την τιμή τους ως μηδενική. Στην 3η φάση του πειραματικού κύκλου, τα VFA παρουσιάζουν σταδιακή αύξηση. Αυτό συμβαίνει για το λόγο ότι, μειώνοντας στις 10 μέρες τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, η ογκομετρική παροχή του αποβλήτου είναι σαφώς μεγαλύτερη. Ωστόσο, επειδή ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε οριακές συνθήκες, η αναερόβια χώνευση δε γίνεται σε ολοκληρωμένο στάδιο και, έτσι, η διαδικασία παρεμποδίζεται στο στάδιο της οξεογένεσης (2ο στάδιο αναερόβιας διεργασίας), με αποτέλεσμα αυτά να μην καταναλώνονται όπως συμβαίνει στο επόμενο στάδιο.

4.2 Παραγωγικότητα Βιοαερίου

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα της παραγωγικότητας του βιοαερίου στις 3 φάσεις της αναερόβιας διεργασίας.



Διάγραμμα 8 Παραγωγικότητα βιοαερίου.

Γενικά, όπως προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα, υπάρχει μία αύξηση της παραγωγικότητας του βιοαερίου. Στην αρχή, παρατηρείται μείωση η οποία οφείλεται στις μη μόνιμες συνθήκες που επικρατούσαν κατά τις πρώτες μέρες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Έπειτα, διαπιστώνεται μια σχετικά σταθερή αύξηση έως περίπου την 50η ημέρα λειτουργίας όπου και η παραγωγικότητα του βιοαερίου σταθεροποιείται στα 0.3 $L/L_{bioreactor}$/day περίπου. Κατά τη διάρκεια της 1ης φάσης λειτουργίας όπου η παραγωγικότητα του βιοαερίου έχει σταθεροποιηθεί (ημέρες 50-138), το μετρούμενο ποσοστό μεθανίου στο βιοαέριο είναι κατά μέσο όρο 64.3%, χωρίς να παρουσιάζει ιδιαίτερη διακύμανση από μέρα σε μέρα. Κατά τη 2η φάση λειτουργίας, μετά από μερικές ημέρες που απαιτήθηκαν για να έρθει ο αντιδραστήρας σε μόνιμες συνθήκες, η

παραγωγικότητα του βιοαερίου σταθεροποιείται σε μία τιμή περίπου 0.5 $L/L_{bioreactor}/day$. Κατά τη $2^{η}$ φάση λειτουργίας το μετρούμενο ποσοστό μεθανίου στο βιοαέριο είναι κατά μέσο όρο 62.8%. Στην τελική φάση, η παραγωγικότητα διαρκώς μειώνεται έως ότου μηδενιστεί.

5 Μοντελοποίηση της αναερόβιας χώνευσης

5.1 Γενικά

Η μοντελοποίηση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης πραγματοποιήθηκε στο υπολογιστικό πρόγραμμα ταυτοποίησης και προσομοίωσης υδάτινων συστημάτων, AQUASIM (Version 2.1).

Το AQUASIM αναπτύχθηκε στο Ομοσπονδιακό Πολυτεχνείο της Ζυρίχης στην Ελβετία (Eidgenössische Technische Hochschule, ETH, Zürich) και, συγκεκριμένα, στο Ομοσπονδιακό Ινστιτούτο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας (EAWAG). Περιέχει ένα σύστημα συνήθων διαφορικών, μερικών διαφορικών και αλγεβρικών εξισώσεων η επίλυση των οποίων πραγματοποιείται με τον αλγόριθμο DASSL (Petzold, 1983).

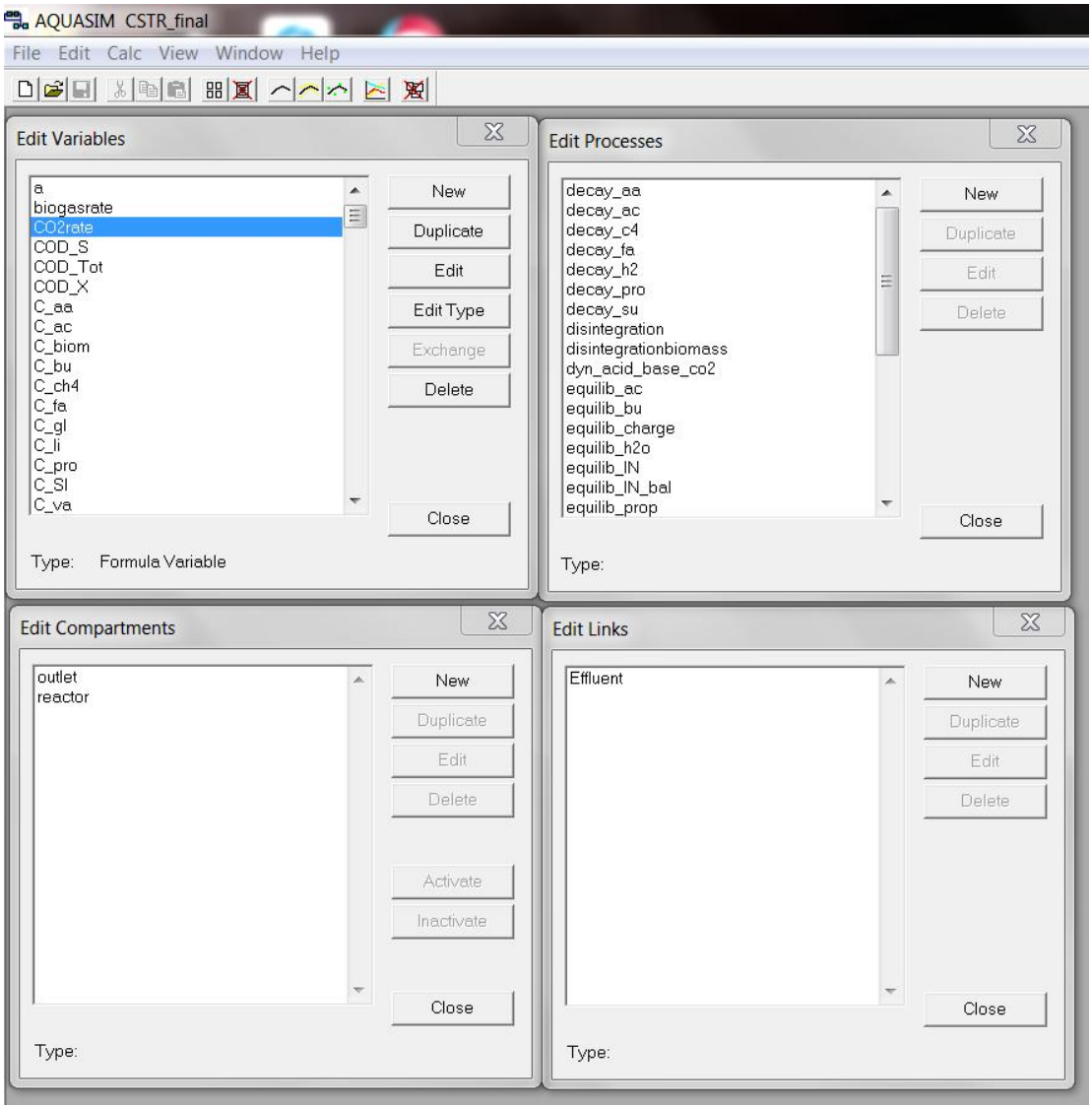
Για τη μοντελοποίηση έγινε χρήση του μαθηματικού μοντέλου ADM1 το οποίο περιγράφηκε εκτενώς στο Κεφάλαιο 2.

Σκοπός της μοντελοποίησης είναι να διαπιστωθεί ο βαθμός συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και του θεωρητικού μοντέλου έτσι ώστε σε μελλοντική εργασία να αξιοποιηθούν οι παράμετροι του παρόντος πειραματικού κύκλου.

5.2 Μοντελοποίηση με το ADM1

Συγκεκριμένα, στο λογισμικό AQUASIM έγινε εισαγωγή των χημικών αντιδράσεων και των μαθηματικών σχέσεων που περιλαμβάνονται στο μοντέλο ADM1. Ακόμη, έγινε εισαγωγή όλων των πειραματικών δεδομένων της διεργασίας αφού προσαρμόστηκαν σε μορφή επεξεργάσιμη από το πρόγραμμα (π.χ. ως προς τις μονάδες μέτρησης που χρησιμοποιεί). Όσον αφορά την τροφοδοσία (FORBI), στο πρόγραμμα περάστηκαν, επιπλέον, όλα τα χαρακτηριστικά της.

Παρακάτω απεικονίζεται το υπολογιστικό περιβάλλον του λογισμικού AQUASIM.

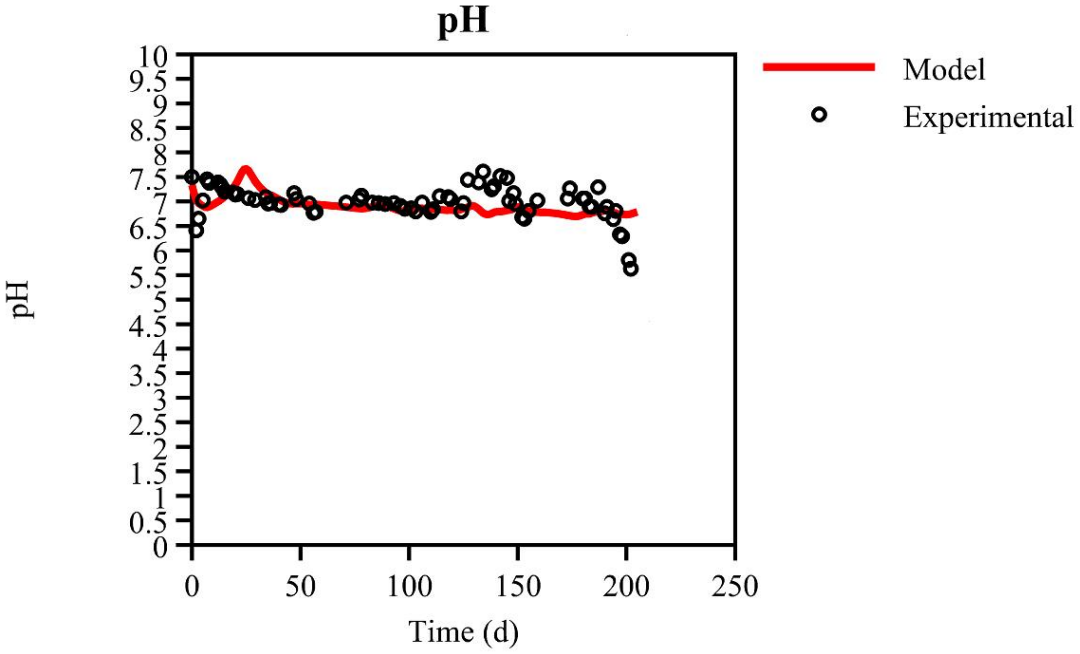


Εικόνα 7 Περιβάλλον λογισμικού AQUASIM.

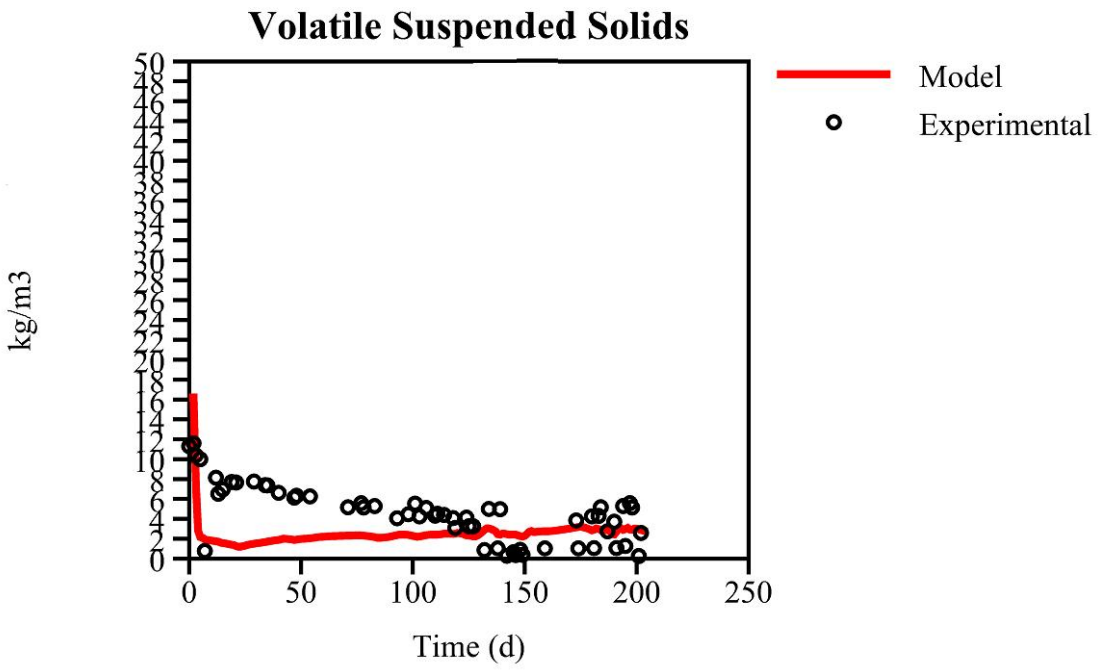
Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων μπορεί να γίνει είτε με προσομοίωση (simulation) είτε με υπολογισμό παραμέτρων (parameter estimation). Στην παρούσα εργασία, η μοντελοποίηση πραγματοποιήθηκε με εκτίμηση παραμέτρων, κατά την οποία είναι απαραίτητη η χρήση των πειραματικών δεδομένων μιας και οι προτεινόμενες από το μοντέλο τιμές των παραμέτρων δεν οδηγούν σε ικανοποιητική πρόβλεψη των πειραματικών αποτελεσμάτων. Κατά τη διαδικασία αυτή πραγματοποιείται ελαχιστοποίηση του αθροίσματος των τετραγώνων των αποκλίσεων ανάμεσα στις πειραματικές μετρήσεις και τις υπολογιζόμενες, από το μοντέλο, τιμές. Η ελαχιστοποίηση αυτή μπορεί να γίνει με τη βοήθεια δύο αριθμητικών αλγορίθμων: α) με τον αλγόριθμο simplex και, β) με τον αλγόριθμο secant. Η μέθοδος simplex μπορεί να εφαρμοστεί ακόμα και όταν οι αρχικές τιμές των παραμέτρων απέχουν πολύ από αυτές που ελαχιστοποιούν

το x^2. Αντίθετα, η μέθοδος secant απαιτεί ακριβείς αρχικές τιμές, και για το λόγο αυτό καταλήγει πιο γρήγορα και πιο κοντά σε μία βέλτιστη λύση.

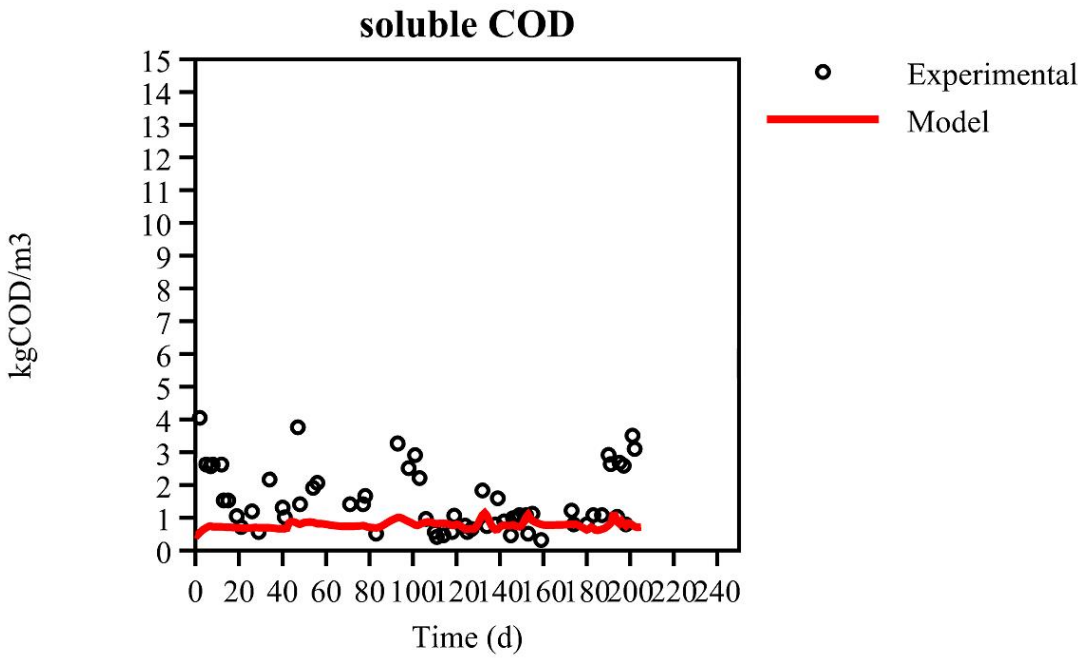
Παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων των pH, VSS, sCOD, VFA και της παραγωγικότητας του βιοαερίου σε σύγκριση με την πρόβλεψη του μοντέλου.



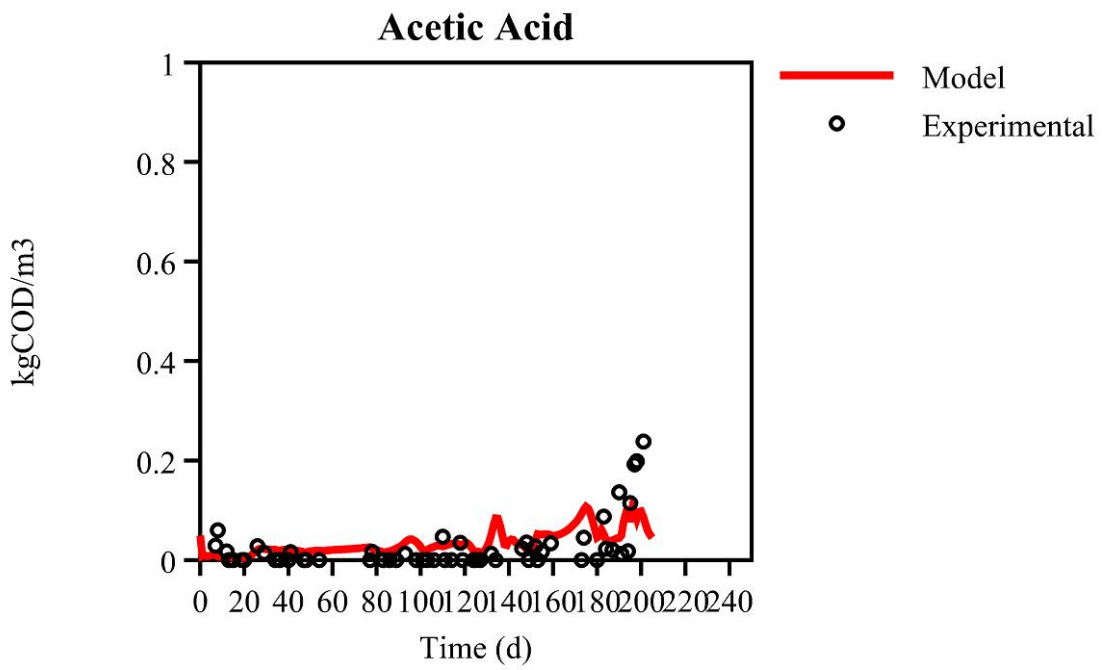
Σχήμα 10 Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις pH.



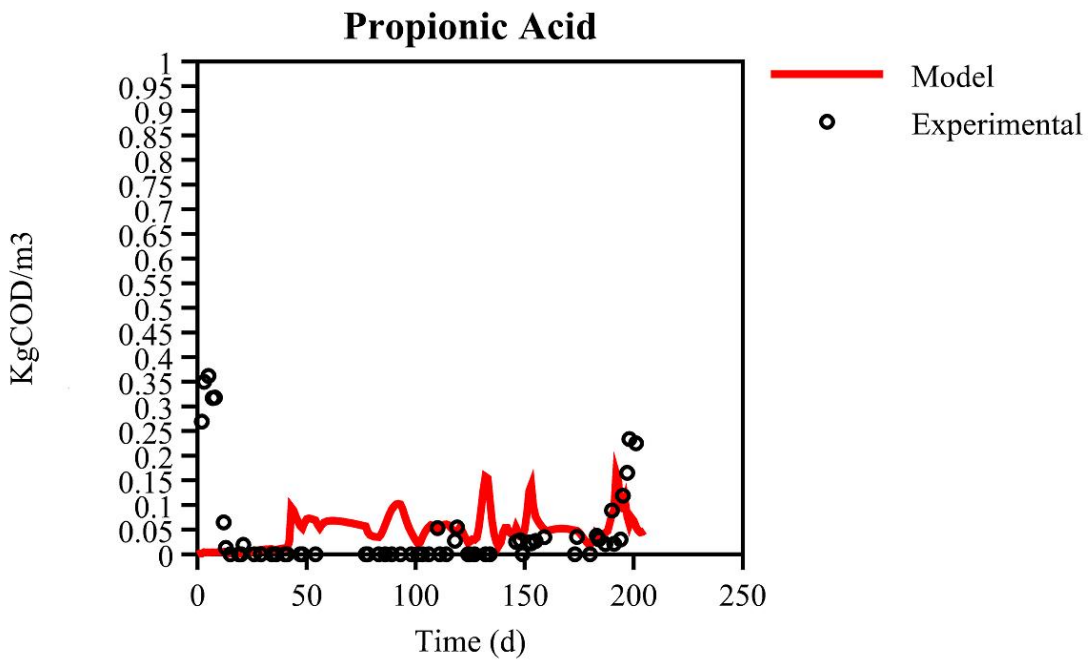
Σχήμα 11 Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις για τα πτητικά αιωρούμενα στερεά.



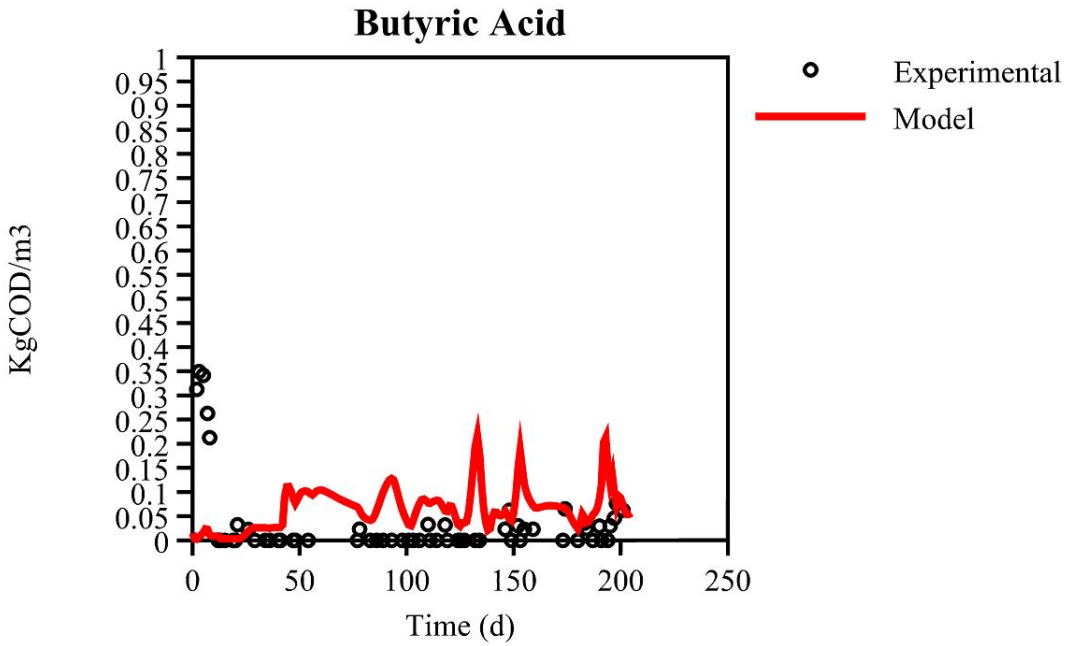
Σχήμα 12 Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις για το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο.



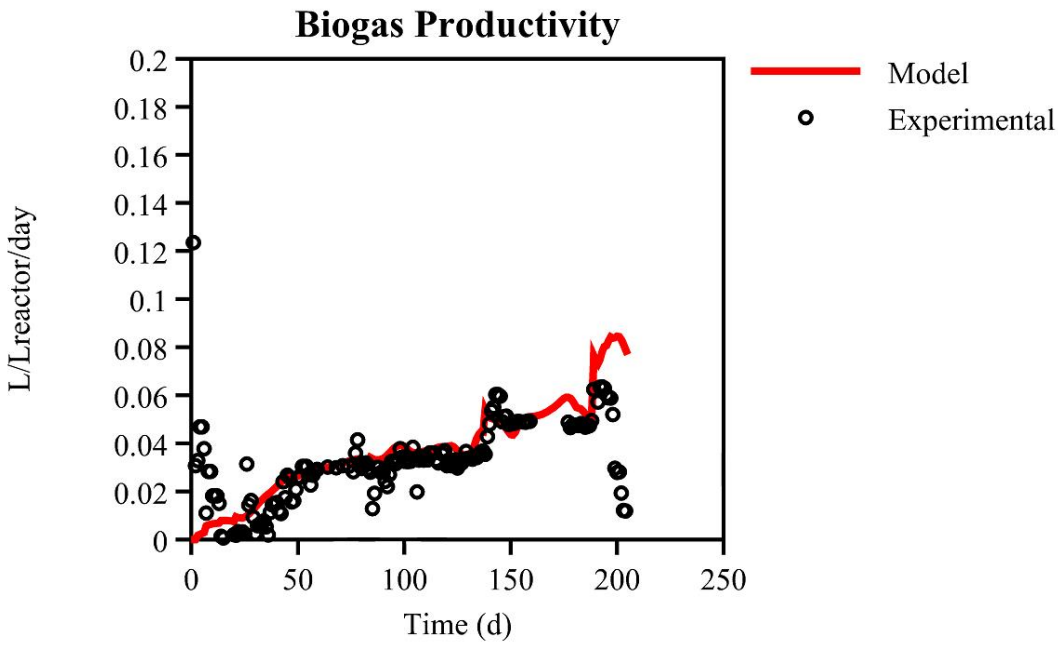
Σχήμα 13 Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις για το οξικό οξύ.



Σχήμα 14 Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις για το προπιονικό οξύ.



Σχήμα 15 Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις για το βουτυρικό οξύ.



Σχήμα 16 Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις για την παραγωγικότητα βιοαερίου.

Το μοντέλο περιγράφει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά του συστήματος όπως φαίνεται και από τη σύγκριση της διακύμανσης των βασικών παραμέτρων σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα. Επίσης, το μοντέλο φαίνεται να περιγράφει με ικανοποιητικό τρόπο και την ανταπόκριση του συστήματος στις διάφορες μεταβολές που του επιβλήθηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

Με βάση τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι χρησιμοποιώντας το FORBI ως υπόστρωμα της αναερόβιας χώνευσης, σχεδόν μεγιστοποιείται η παραγωγή του βιοαερίου όπως προβλέπεται θεωρητικά από τη στοιχειομετρία.

6 Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η παραγωγή βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης προξηραμένων και τεμαχισμένων υπολειμμάτων τροφών (FORBI) σε ένα πιλοτικής κλίμακας Συνεχούς Έργου Πλήρους Ανάμιξης βιοαντιδραστήρα (CSTR). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ως μεταβλητή χειρισμού ο Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής (HRT) της διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η λειτουργία του αντιδραστήρα σε τρεις διαφορετικούς HRT: 20, 15 και 10 ημέρες.

Καθόλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας δεν απαιτήθηκε εξωτερική ρύθμιση του pH.

Όπως αποδείχτηκε από τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας, βέλτιστες συνθήκες για τη διεργασία ήταν αυτές των 15 ημερών χρόνου παραμονής ($2^η$ φάση λειτουργίας). Πιο συγκεκριμένα, κατά τη φάση λειτουργίας αυτή η παραγωγικότητα βιοαερίου ήταν της τάξης των 372 λίτρων μεθανίου ανά κιλό FORBI σε ξηρή βάση, ενώ στην $1^η$ φάση λειτουργίας η παραγωγικότητα ήταν σημαντικά χαμηλότερη (241 λίτρα μεθανίου ανά κιλό FORBI σε ξηρή βάση). Παρατηρήθηκε, δηλαδή, αύξηση της παραγωγικότητας κατά 55%, όταν η αύξηση της οργανικής φόρτισης ήταν 23%.

Η διεργασία οδηγήθηκε σε αστοχία όταν ο Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής μειώθηκε στις 10 ημέρες, ως αποτέλεσμα έντονου κινητικού περιορισμού. Σε αυτήν την $3^η$ πειραματική φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση των Πτητικών Λιπαρών Οξέων, τα οποία και λειτούργησαν παρεμποδιστικά για τη διεργασία.

Γενικά, τα αποτελέσματα της λειτουργίας του CSTR αποδεικνύουν ότι το FORBI αποτελεί εξαιρετικό υπόστρωμα για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, καθώς επιτυγχάνει αρκετά υψηλές αποδόσεις σε σύγκριση με άλλους τύπους βιομάζας.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μοντελοποίηση της διεργασίας βάσει του μοντέλου ADM1 χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό περιβάλλον του λογισμικού AQUASIM. Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης οδήγησαν σε ικανοποιητικά ακριβή περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων. Επίσης, το μοντέλο που αναπτύχθηκε ήταν ικανό να προβλέψει με σχετική ακρίβεια τη συμπεριφορά του συστήματος κατά την εφαρμογή μεταβολών (αλλαγή HRT).

7 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Η μελέτη της λειτουργίας του CSTR για την παραγωγή βιοαερίου πραγματοποιήθηκε σε πιλοτική κλίμακα. Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη η έρευνα για την παραγωγή βιοαερίου σε βιομηχανική κλίμακα. Θα ήταν ενδιαφέρον να εξεταστεί η παραγωγικότητα της διεργασίας κατά την αύξηση του ενεργού όγκου του αντιδραστήρα. Η προσπάθεια αυτή θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μέσα από μια σειρά εργαστηριακών πειραμάτων σε μεγαλύτερο ενεργό όγκο.

Επίσης, σκόπιμο θα ήταν να πραγματοποιηθεί μελέτη που θα πραγματεύεται τρόπους αξιοποίησης του υδάτινου ρεύματος που εκρέει από τον αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, θα μπορούσε να μελετηθεί η δυνατότητα περαιτέρω αξιοποίησής του με σκοπό την ανάκτηση του νερού και τη χρήση του για, πιθανώς, αρδευτικούς σκοπούς.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία το παραγόμενο βιοαέριο δε συλλεγόταν, αλλά διέφευγε ελεύθερο στην ατμόσφαιρα. Στόχο μιας μελλοντικής έρευνας θα μπορούσε να αποτελεί η μελέτη για τη συλλογή και αναβάθμιση του παραγόμενου βιοαερίου (biogas upgrade).

Επιπλέον, αντικείμενο μιας μελλοντικής διπλωματικής εργασίας μπορεί να είναι η μελέτη για την περαιτέρω επεξεργασία του χωνεμένου υπολείμματος με σκοπό να διατεθεί για χρήση ως εδαφοβελτιωτικό.

Κλείνοντας, σε κάποια μελλοντική μελέτη θα μπορούσε να διεξαχθεί τεχνοοικονομική ανάλυση για την εγκατάσταση μονάδας αξιοποίησης FORBI για παραγωγή βιοαερίου στο Δήμο Χαλανδρίου.

8 Βιβλιογραφία

APHA, AWWA, WEF. (1995). *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater.* Washington D.C.: American Public Health Association.

Batstone, D. J., Keller, J., Kalyuzhnyi, S., Pavlostathis, S., Rozzi, A., Angelidaki, I., και συν. (2014). The IWA Anaerobic Digestion Model 1. *Water Science & Technology* , 65-73.

Bitton, G. (2005). *Wastewater Microbiology, Third Edition.*

Boone, G. M. (1991). Characterization of Methanosarcina barkeri MS, and Methanosarcina vacuolata Z-761. *International Journal of Bacteria* , 267-274.

Gerardi, M. H. (2003). *The Microbiology of Anaerobic Digesters.* John Wiley & Sons.

H.O. Buhr, J. A. (1977). The thermophilic anaerobic diagestion process. *Water Research* , 129-143.

Hall, E. (1992). Anaerobic treatment of wastewaters in suspended growth and fixed film processes. *Water Quality Management Library* , 41-119.

Kamm, D. B. (2008). *Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions.*

L.S.Clesceri, A. A. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.*

Lettinga, G. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *International Journal of General and Molecular Microbiology* , 3-28.

McCarty, B. E. (2001). *Environmental Biotechnology: Principles and Applications.*

Parker, W. (2005). Application of the ADM1 Model to advanced anaerobic digestion. *Bioresource Technology* , 1832-1842.

Petzold, L. (1983). A description of DASSL: A diferential/algebraic system solver. *Scientific Computing* , 65.

Sallis, P. (2011). Effect of hydraulic retention time on up-flow anaerobic stage reactor performance at constant loading in the presence of antibiotic tylosin. *Braz. J. Chem. ENg. vol.28 , no. 1.*

Seghezzo, 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.*

Speece, R. E. (1983). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment.*

WASTE4think. (2015). *Moving towards Life Cycle Thinking by integrating Advanced Waste Management Systems.*

WASTE4think. (2015). *waste4think.eu*. Ανάκτηση 7 14, 2018, από Halandri: waste4think.eu/halandri

Βλυσίδης, Α., & Λυμπεράτος, Γ. (2011). *Περιβαλλοντική Μηχανική Μέρος ΙΙΙ: Επεξεργασία στερεών και ημιστερεών αποβλήτων.* Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ.

Δρακόπουλος, Κ. (2016). *Μελέτη όξινης και θερμικής προεπεξεργασίας λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας για την παραγωγή βιοκαυσίμων.* Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Κάλφας, Χ. (2007). *Παραγωγή Βιοαερίου από Αναερόβια Χώνευση Προεπεξεργασμένου και Μη Ελαιοπολτού.* Πάτρα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Λυμπεράτος Γ., Β. Δ. *Διαχείριση υγρών αποβλήτων.*

Μαθιουδάκης, Δ. (2016). *Αναερόβια Χώνευση σε πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Χωνευτήρα με Ανακλαστήρες (PABR)- Μελέτη Περίπτωσης εγκατάστασης μονάδας βιοαερίου στην περιοχή του Δ.Μετσόβου.* Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Σιούλας, Κ. (2008). *Εγχειρίδιο βιοαερίου.* Biogas for Eastern Euope.

Σκιαδάς, Ι. (1998). *Ο περιοδικός αναερόβιος χωνευτήρας εναλλασσόμενης καθοδικής και ανοδικής ροής.* Πάτρα: Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Σταματελάτου, Α. (2000). *Βελτιστοποίηση Συστημάτων Αναερόβιας Χώνευσης.* Πάτρα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Τσιμπερδώνης, Α. (2014). *Αναερόβια χώνευση για την παραγωγή βιοαερίου από απόβλητα σε περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες.* Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.