Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας IV: Σύνθεση και Ανάπτυξη Βιομηχανικών Διεργασιών

Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας

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

ΚΕΝΑΝΙΔΗΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ

Επιβλέπων καθηγητής: Λυμπεράτος Γεράσιμος

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί ο σχεδιασμός, η υλοποίηση και η μελέτη της λειτουργίας ενός CSTR αντιδραστήρα ημιβιομηχανικής κλίμακας για την παραγωγή βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης. Στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος Waste4think στο οποίο συμμετέχει ο Δήμος Χαλανδρίου, ο οποίος συνεργάζεται με το Ε.Μ.Π., ερευνάται η δυνατότητα ανάκτησης ενέργειας, υπό τη μορφή βιοαερίου από οικιακά υπολείμματα τροφών. Ως υπόστρωμα στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιήθηκε ένα καινοτόμο προϊόν βιομάζας, το FORBI, προερχόμενο από την ξήρανση και τον τεμαχισμό προ-διαλεγμένων στην πηγή υπολειμμάτων τροφών.

Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκε εκκίνηση και λειτουργία του αναερόβιου χωνευτήρα ενεργού όγκου 4m3.. Ο αναερόβιος χωνευτήρας λειτούργησε σε διαφορετικούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής και μελετήθηκε η λειτουργία του. Στις βέλτιστες συνθήκες επιτεύχθηκαν παραγωγικότητες έως και 723 λίτρα βιοαερίου/ kg FORBI (σε ξηρή βάση). Τα πειραματικά αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα που λήφθηκαν κατά τη λειτουργεία ενός πειραματικού αναερόβιο χωνευτήρα ενεργού όγκου 110L.

Τέλος, βάσει των αποτελεσμάτων της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε εκτίμηση για την παραγωγικότητα μονάδας αναερόβιας χώνευσης που θα επεξεργάζεται με αναερόβια χώνευση το 30% των συνολικών υπολειμμάτων τροφών ενός Δήμου 70.000 κατοίκων.

Abstract

The purpose of this diploma thesis is to study the operation of a semi-industrial CSTR reactor for biogas production via anaerobic digestion. In the framework of the European program Waste4think, NTUA in cooperation with the Municipality of Halandri investigates the possibility of energy recovery through the valorization of Household Food Waste (HFW). An innovative biomass product(FORBI- FOod Residue BIomass Product) produced by drying and shredding of source-selected HFW is used as substrate for anaerobic digestion.

In particular, during this diploma thesis, start-up of an anaerobic digester with a working volume of 4m3 was carried out. The anaerobic digester operated under different Hydraulic Retention Times (HRTs) in order to assess its effect on biogas productivity. Under optimal conditions almost 723 L biogas/ kg FORBI (in dry base) were produced. The results were compared with the ones obtained through anaerobic digestion of FORBI in a pilot scale anaerobic digester with a working volume of 110L.

The results of the semi-industrial scale anaerobic digester were used for the prediction of biogas productivity using a digester capable of treating the 30% of HFW of a Municipality with 70.000 residents.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή 6

1.1. Απόβλητα 6

1.1.2. Αστικά και Οικιακά Απόβλητα 6

1.1.3. Διαχείρισή 7

1.1.4. Ζυμώσιμα 7

1.2. Βιοκαύσιμα 8

1.2.1. Βιοαέριο 8

1.3. Ευρωπαϊκή Πολιτική - Θεσμικό Πλαίσιο - Κλίμα 11

1.4 Κυκλική Οικονομία 12

1.5 Η Κατάσταση στην Ελλάδα 15

1.6. Πρόγραμμα WASTE4think 17

1.6.1 Περιγραφή 17

1.6.2. Στόχοι 17

1.6.3. Προσδοκώμενα αποτελέσματα 18

1.6.4. Το WASTE4think στο Δήμο Χαλανδρίου 18

2. Θεωρητικό Υπόβαθρο 20

2.1. Αναερόβια Χώνευση 20

2.1.1. Γενικά Στοιχεία 20

2.1.2 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα της ΑΧ 20

2.1.3. Βιοχημεία της ΑΧ 21

2.1.4. Τοποθέτηση λάσπης ενεργών μικροοργανισμών (Inoculum) 25

2.1.5. Υποστρώματα κατάλληλα για αναερόβια χώνευση 25

2.1.6. Παράμετροι λειτουργίας 27

2.1.7. Παράγοντες σημαντικοί για τη Διεργασία της ΑΧ 29

2.2 Συστήματα ΑΧ 33

2.2.1 Συμβατική αναερόβια χώνευση 33

2.2.2. Συμβατική αναερόβια χώνευση δύο σταδίων 34

2.2.3. Αναερόβια φίλτρα 36

2.2.4. Διαστελλόμενες και ρευστοποιημένες κλίνες 36

2.2.5. Αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής μέσω στρώματος ιλύος 37

2.2.6. Αναερόβιος χωνευτήρας με ανακλάστηρες 38

2.2.7. Καλυμμένη αναερόβια λεκάνη 39

2.2.8. Συνδυασμός συστημάτων αναερόβιας χώνευσης (Συγχώνευση) 40

2.3. Αντιδραστήρας CSTR 42

2.4. Σχεδιασμός Πιλοτικού Αντιδραστήρα 42

3. Πειραματικό Μέρος 47

3.1. Αναλυτικές Μέθοδοι 47

3.1.2. Μέτρηση pH 47

3.1.3. Μέτρηση Ολικής Αλκαλικότητας (Total Alkalinity, TA) 47

3.1.4. Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS, VSS) 47

3.1.5. Προσδιορισμός του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) σε υδαρές δείγμα 48

3.2. Αέρια χρωματογραφία 49

3.2.3. Προσδιορισμός λιπαρών οξέων με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID) 50

3.2.4. Προσδιορισμός συγκέντρωσης μεθανίου στο παραγόμενο αέριο 50

3.3 Διάγραμμα Μεθόδων Ανάλυσης 51

3.4. Διάταξη του ημιβιομηχανικού Αναερόβιου Χωνευτήρα 51

3.5 Εγκατάσταση Αντιδραστήρα 52

3.6.1. Στόχος Πειραματικής Διαδικασίας 52

3.6.2. Εκκίνηση Αντιδραστήρα 52

3.6.3. Χαρακτηρισμός χρησιμοποιούμενου εμβολίου 53

3.6.4. Forbi – Προετοιμασία Τροφοδοσίας 53

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ-ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ 55

4.1. Αποτελέσματα και Ανάλυση ανά Μέτρηση 56

4.1.2. pH – Ολική Αλκαλικότητα 56

4.1.3. Ολικά αιωρούμενα στερεά – Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά 57

4.1.4. Ολικό και Διαλυτό COD 58

4.1.5. Πτητικά Λιπαρά Οξέα VFAs 60

4.1.6. Συνολική εκτίμηση των πρώτων 30 ημερών 61

4.2. Απόδοση CSTR 63

4.2.1. Παραγωγικότητα Βιοαερίου 63

4.2.2. Απομάκρυνση sCOD 66

4.2.3. Συγκριτική Ανάλυση με όμοιο σύστημα εργαστηριακής κλίμακας 69

4.3. Συνδυαστική Κρίση Αποτελεσμάτων 69

4.3.1. Μελέτη βάση του pH 70

4.3.2. Μελέτη βάση των VFAs 72

5. ΤΕΧΝΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΔΗΜΟΤΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ 74

Σχεδιασμός αντιδραστήρα 74

Παραγωγικότητα Μονάδας 75

Δυνατότητα εξυπηρέτησης απορριμματοφόρων 75

Εγκατάσταση σύστηματος CHP (συμπαραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας) 75

Περιβαλλοντικά - Οικονομικά - Κοινωνικά Οφέλη 76

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΣΥΝΟΨΗ 77

7. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ 79

Βιβλιογραφία 80

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Το πλήθος των μονάδων παραγωγής βιοαερίου στην Ευρώπη (2009-2016) (European Biogas Association, 2016) 9

Εικόνα 2 Πλήθος μονάδων ανά χώρα το 2015 (European Biogas Association, 2016) 10

Εικόνα 3 Παραγωγή ενέργειας σε GWh από βιομεθάνιο στην Ευρώπη (2011-2016) (European Biogas Association, 2016) 10

Εικόνα 4: Δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο στην Ευρώπη (2010-2016) 11

Εικόνα 5 Τα φυσικά όρια του πλανήτη 13

Εικόνα 6 Διάγραμμα ροών μοντέλου κυκλικής οικονομίας 14
Εικόνα 7 Σύγκριση παραγόμενου βιοαερίου σε χώρο διάθεσης και σε Αντιδραστήρα 16
Εικόνα 8 Εκμομπές CO_2 κατά κεφαλήν (mtn) 16
Εικόνα 9 Συμμετοχή των καυσίμων από απόβλητα και ανανεώσιμες πηγές στη συνολική παραγωγή ενέργεια (%) 17
Εικόνα 10: Σχηματική παρουσίαση των σταδίων της βιοαποικοδόμησης της οργανικής ύλης 21
Εικόνα 11: Κινητικές σταθερές υδρόλυσης βασικών υποστρωμάτων 22
Εικόνα 12: Αντιδράσεις μεθανογένεσης 24
Εικόνα 13: Τύποι μικροοργανισμών ανά στάδιο 24
Εικόνα 14: Βασικά βακτήρια και παράγωγά τους 25
Εικόνα 15: Δυνατότητα παραγωγής βιοαερίου ανάλογα το υπόστρωμα 26
Εικόνα 16: Ρυθμός αναερόβιας βιοαποδόμησης σε σχέση με τη θερμοκρασία 27
Εικόνα 17: Περιγραφή των βιοαντιδράσεων σε σύστημα δύο σταδίων 35

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Οι τιμές του pH ανά ημέρα 58
Διάγραμμα 2: Οι τιμές της αλκαλικότητας σε mg $CaCO_3$/l ανά ημέρα 59
Διάγραμμα 3: Συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών ολικών και πτητικών εντός του αντιδραστήρα 60
Διάγραμμα 4: Συγκέντρωση ολικού και διαλυτού κοντ εντός του αντιδραστήρα (mg/l) 61
Διάγραμμα 5:Διαλυτά κοντ τροφοδοσίας και εκροής σε (mg/l). 61
Διάγραμμα 6: Συγκέντρωση VFAs (mg/l) ανά ημέρα 62
Διάγραμμα 7: Παραγωγικότητα ανά ημέρα, , L//day 63
Διάγραμμα 8: Παραγωγικότητα ανά λίτρο αντιδραστήρα, L/Lreactor /day 63
Διάγραμμα 9: Απομάκρυνση διαλυτού κοντ στον αντιδραστήρα 64
Διάγραμμα 10: Η τιμή του pH συναρτήση της συγκέντρωσης των VFAs 67
Διάγραμμα 11: Παραγωγή βιοαερίου, ποσοστό μεθανίου σε σχέση με το pH 67
Διάγραμμα 12: Παραγωγή βιοαερίου σε σχέση με το pH 68
Διάγραμμα 13: Ποσοστό μεθανίου στο βιοαέριο συναρτήσει του pH 68
Διάγραμμα 14: Παραγωγή βιοαερίου σε σχέση με την ανάπτυξη VFAs 69
Διάγραμμα 15: Σχέση συγκέντρωσης προπιονικού και παραγωγικότητας βιοαερίου ανά ημέρα 69

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Διάταξη συμβατικής αναερόβιας χώνευσης. 33
Σχήμα 2: Διάταξη συμβατικής αναερόβιας χώνευσης δύο σταδίων. 34
Σχήμα 3 Διάταξη χώνευσης με αναερόβια φίλτρα. 36

Σχήμα 4 :Αντιδρασατήρες UASB και EGSB. 37
Σχήμα 5 :Αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες. 38
Σχήμα 6 :Καλυμμένη αναερόβια λεκάνη. 39
Σχήμα 7 :Παράλληλη διάταξη αντιδραστήρων. 40
Σχήμα 8 :Διάταξη αντιδραστήρων σε σειρά. 40
Σχήμα 9: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά CSTR 42

1. Εισαγωγή

1.1. Απόβλητα

Ως απόβλητα ορίζονται τα υλικά, ή οι ουσίες, από τα οποία ο κάτοχός τους επιθυμεί να απαλλαγεί. Είτε επειδή έχει ξεπεραστεί η χρησιμότητά τους είτε επειδή η συντήρησή τους είναι πιο κοστοβόρα από την απόρριψή τους.

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. (1)

Τα υγρά απόβλητα πρέπει αρχικά να επεξεργαστούν με την κατάλληλη μέθοδο, με σκοπό την απομάκρυνση των ρυπαντών, και στη συνέχεια να διατεθούν σε υδάτινους φυσικούς αποδέκτες όπως η θάλασσα, τα ποτάμια και οι λίμνες. (2)

Τα στερεά απόβλητα (Σ.Α.) κατηγοριοποιούνται ως εξής: τα αστικά Σ.Α. και τα ειδικά Σ.Α.

1.1.2. Αστικά και Οικιακά Απόβλητα

Τα οικιακά απόβλητα εντάσσονται στην κατηγορία των αστικών η οποία εσωκλείει επίσης τα βιοτεχνικά απόβλητα, τα εμπορικά απόβλητα, τα απόβλητα οδοκαθαρισμού κλπ. Δημιουργείται λοιπόν ένα ανομοιογενές σύνολο απορριμμάτων το οποίο οργανώνεται στις παρακάτω κατηγορίες βάση χημικών και φυσικών χαρακτηριστικών με στόχο την καλύτερη δυνατή διαχείρισή του.

- Ζυμώσιμα (υπολείμματα κουζίνας και κήπου).
- Χαρτί
- Μέταλλο
- Γυαλί
- Πλαστικό
- Αδρανή
- Δέρμα, ξύλο, λάστιχο, ύφασμα
- Λοιπά

1.1.3. Διαχείρισή

Είναι αναγκαία η διαφορετική διαχείριση των αποβλήτων πάσης φύσεως αφού, όπως είναι κοινή πλέον παραδοχή, η συνεχής «υπερφόρτωση» του πλανήτη με τα υπολείμματα οποιασδήποτε ανθρώπινης εργασίας ή ανάγκης προκαλεί σοβαρά προβλήματα τόσο στη δημόσια υγεία, όσο και στους φυσικούς κύκλους. (3)

Η συνολικότερη στάση που προωθείται από τους οργανισμούς που ασχολούνται ειδικά με το εν λόγω ζήτημα και την Ευρωπαϊκή Ένωση περιγράφεται συνοπτικά από το τρίπτυχο reduce, reuse, recycle. Αναλυτικότερα η κατεύθυνση ορίζεται από την ιεράρχηση των ακόλουθων επιλογών:

a) πρόληψη-μείωση
b) ελαχιστοποίηση
c) επαναχρησιμοποίηση
d) ανακύκλωση
e) ανάκτηση ενέργειας
f) διάθεση

Σαφώς δεν είναι εφικτό να ακολουθηθεί σε κάθε απόβλητο η παραπάνω διαδικασία χωρίς παρεκκλίσεις. Η διαχείριση ποικίλει ανάλογα με το είδος του αποβλήτου ή τις ανάγκες που καλύπτει η πρώτη ύλη από την οποία προέρχεται.

1.1.4. Ζυμώσιμα

Ειδικότερα για τα ζυμώσιμα απορρίμματα πλέον προκρίνονται δύο τύποι βιολογικών διεργασιών για την αξιοποίησή τους. Ο πρώτος τύπος (αερόβιος) στοχεύει στην επαναχρησιμοποίηση των ζυμώσιμων απορριμμάτων μέσω της διεργασίας της κομποστοποίησης ως οργανικού εδαφοβελτιωτικού ενώ ο δεύτερος (αναερόβιος) στην ανάκτηση ενέργειας. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό που διαχωρίζει τα διάφορα υπολείμματα που εντάσσονται σε αυτή την κατηγορία είναι βιοαποδομησιμότητα τους. Διακρίνονται σε βραδέως και ταχέως βιοαποδομήσιμα. (4) Ο διαχωρισμός αυτός είναι εμπειρικός αλλά εξαιρετικά σημαντικός εν προκειμένω οι εκτιμήσεις για την παραγωγή ενέργειας να είναι χρονικά και ποσοτικά ακριβείς. Και οι δύο τύποι διεργασιών έχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Ο αερόβιος τρόπος διαχείρισης/αξιοποίησης δεν θα απασχολήσει την παρούσα εργασία ενώ ο αναερόβιος που αποβλέπει στην ανάκτηση ενέργειας θα αναλυθεί διεξοδικότερα στις επόμενες ενότητες.

1.2. Βιοκαύσιμα

Ως βιοκαύσιμο ορίζεται το καύσιμο που προέρχεται από βιομάζα. Το βιοαποδομήσιμο κλάσμα των ζυμώσιμων απορριμμάτων αποτελεί βιομάζα κατάλληλη για παραγωγή ενέργειας. Η βιομάζα θεωρείται ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

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

- *Βιοκαύσιμα 1ης γενιάς:* Παράγονται από διαθέσιμες πρώτες ύλες.
- *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. (5). Ως εκ τούτου, υπάρχει ενδιαφέρον για την παραγωγή και τη χρήση καυσίμων που προέρχονται από φυτά ή οργανικά απόβλητα με στόχο την αειφόρο ανάπτυξη της οικονομίας.

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. (6)

Η παγκόσμια παραγωγή βιοκαυσίμων το 2015 αντιστοιχούσε σε ενέργεια ίση με 60 EJ αντιπροσωπεύοντας το 10% της συνολικής παραγωγής και το 14% της συνολικής κατανάλωσης. (7)

1.2.1. Βιοαέριο

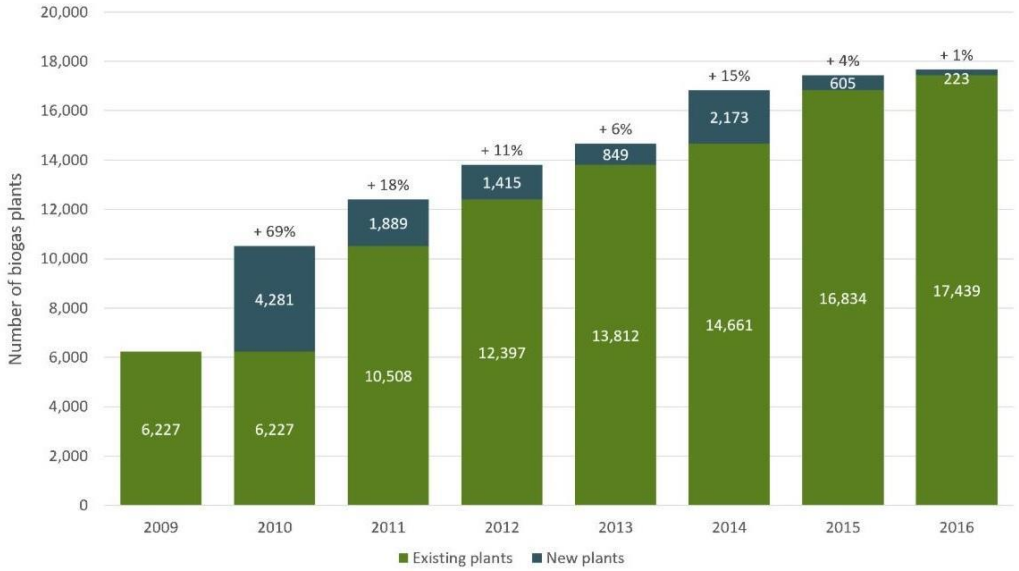
Το βιοαέριο αποτελεί μίγμα αερίων που παράγονται κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, δηλαδή της αποσύνθεσης της οργανικής ύλης απουσία

οξυγόνου. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται διάφορα οργανικά υποστρώματα όπως ζυμώσιμα οικιακά και αστικά απορρίμματα, αγροτικά και κτηνοτροφικά παραπροϊόντα κ.ά. Η τυπική σύσταση του βιοαερίου φαίνεται στον Πίνακα 1. Η σύσταση του βιοαερίου ποικίλει σημαντικά ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα στην αναερόβια χώνευση.

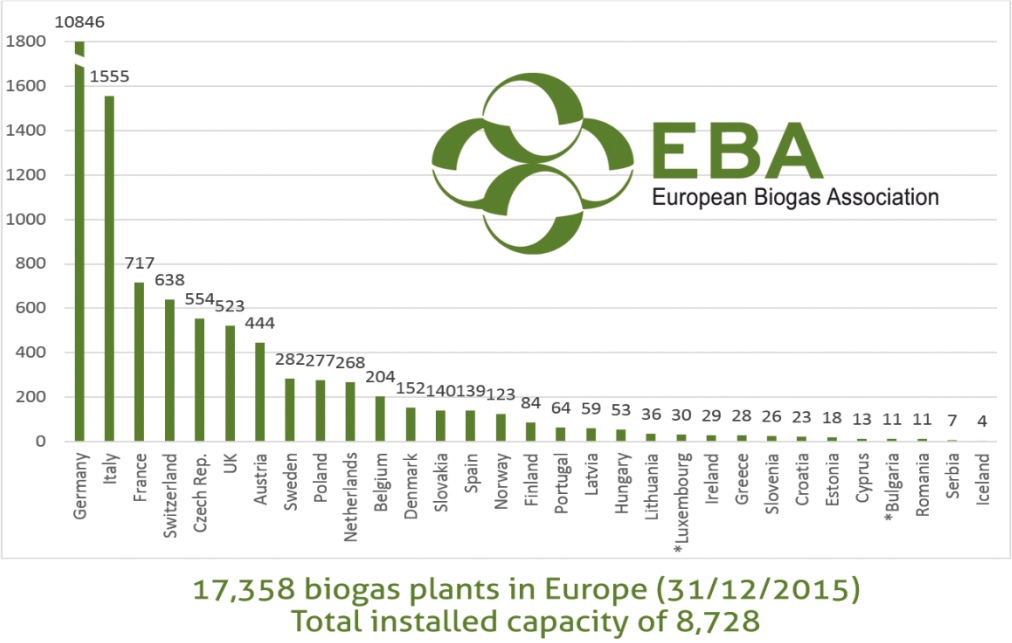
Ένωση	**Χημικός Τύπος**	**Περιεκτικότητα (%)**
Μεθάνιο	CH_4	50-75
Διοξείδιο του Άνθρακα	CO_2	25-50
Άζωτο	N_2	0-10
Υδρογόνο	H_2	0-1
Υδρόθειο	H_2S	0-0,5
Υδρογονάνθρακες	C_nH_{2n+2}	<1
Αμμωνία	NH_3	0-0,05
Υδρατμοί	H_2O	1-5
Οξυγόνο	O_2	<1

Πίνακας 1: Τυπική σύσταση βιοαερίου

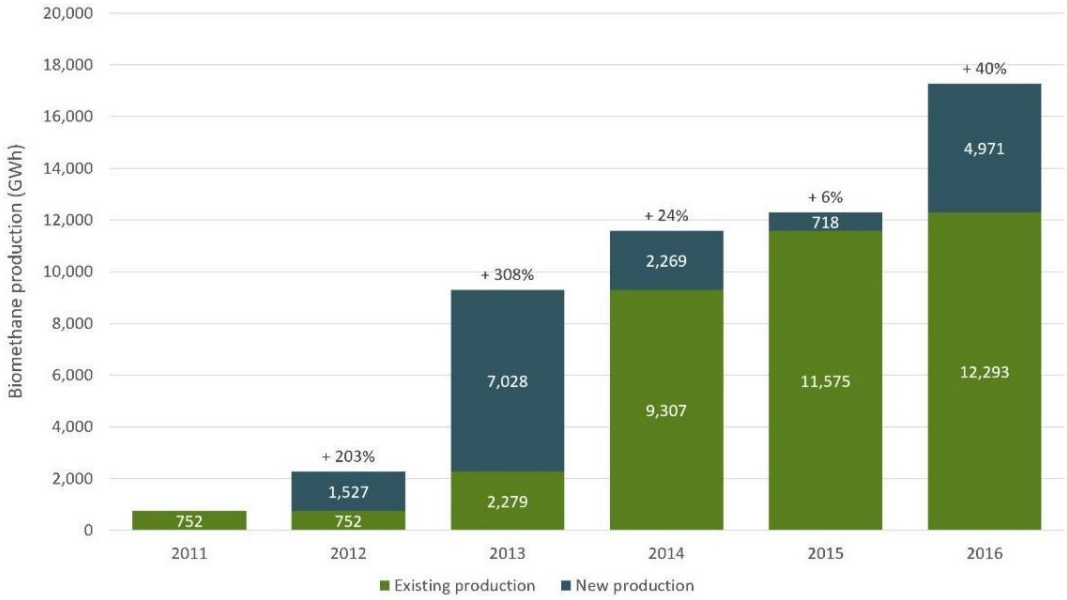
Η παραγωγή βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης και οι χρήσεις του βρίσκονται σε σταθερά ανοδική τροχιά στην Ευρώπη. Στις εικόνες 1-4 παρουσιάζονται στατιστικά δεδομένα που αφορούν το συνολικό αριθμό των μονάδων αναερόβιας χώνευσης στην Ευρώπη, το πλήθος των μονάδων αυτών ανά χώρα, την παραγωγή ενέργειας από βιομεθάνιο και τη συνολική εγκατεστημένη ισχύ τους. .



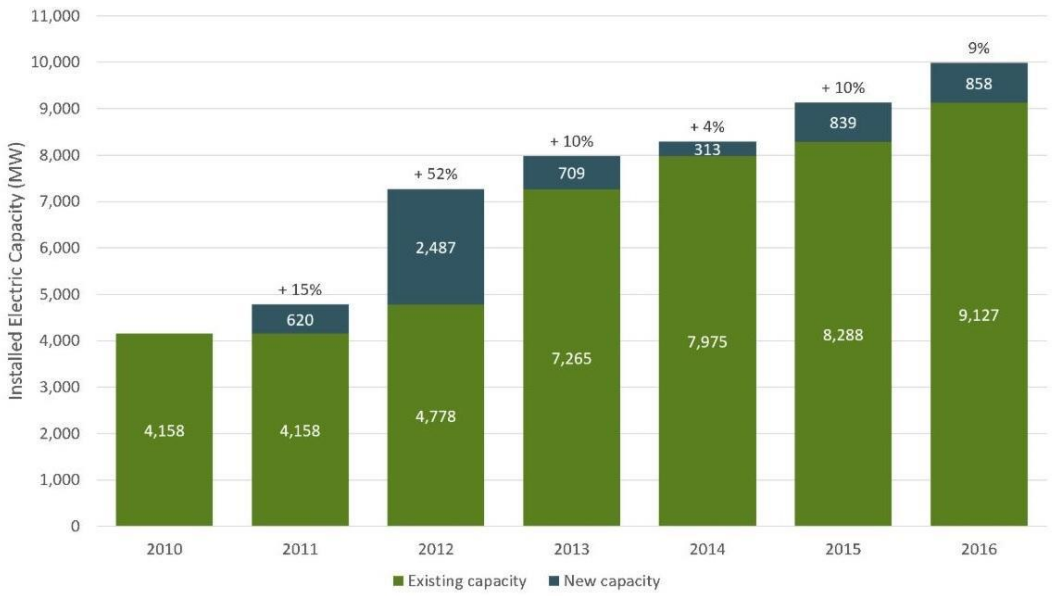
Εικόνα 1: Το πλήθος των μονάδων παραγωγής βιοαερίου στην Ευρώπη (2009-2016) (8)



Εικόνα 2: Πλήθος μονάδων ανά χώρα το 2015 ***(8)***



Εικόνα 3: Παραγωγή ενέργειας σε GWh από βιομεθάνιο στην Ευρώπη (2011-2016) ***(8)***



Εικόνα 4: Δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο στην Ευρώπη (2010-2016)(8)

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα το βιοαέριο ως πηγή ενέργειας κερδίζει σταθερά έδαφος την τελευταία δεκαετία. Μέχρι στιγμής χρησιμοποιείται κυρίως για την συμπαραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας, ενώ τα τελευταία χρόνια επιχειρείται και η χρήση του ως καυσίμου κίνησης. Επίσης υπάρχουν αναφορές για χρήση του βιοαερίου για άμεση παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω κελιών καυσίμων. Εντούτοις, η εν λόγω διεργασία περιορίζεται σε μικρή κλίμακα καθώς απαιτεί βιοαέριο εξαιρετικά υψηλής περιεκτικότητας σε μεθάνιο και τη χρήση εξειδικευμένου εξοπλισμού.

1.3. Ευρωπαϊκή Πολιτική - Θεσμικό Πλαίσιο - Κλίμα

Κατεύθυνση της Ευρωπαϊκής Ένωσης παραμένει η ενεργειακή ενοποίηση, αν και αυτή προχωρά συναντώντας πολλά εμπόδια. Στόχος είναι ο περιορισμός των εθνικών πολιτικών σε ζητήματα ενέργειας (κατανάλωσης, παραγωγής, εισαγωγής). Με αυτό τον τρόπο εκτιμάται ότι θα ελέγχονται καλύτερα όλα τα στάδια και θα οδηγηθεί η Ευρωπαϊκή Ένωση σε ενεργειακή ανεξαρτησία ενώ ταυτόχρονα θα επιτυγχάνεται ακριβέστερα και ταχύτερα ο έλεγχος και ο περιορισμός των εκπομπών που συνδέονται με την κλιματική αλλαγή. Το σχέδιο «Ευρώπη 2020» που προτάθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ως στόχο την μείωση κατά 20% όλων των αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, τη συμμετοχή της ενέργειας που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές κατά 20% στη συνολική τελική κατανάλωση και την βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης με στόχο την εξοικονόμηση πρωτογενούς ενέργειας της τάξης του 20%. (7) Επίσης, ένας πιο μακροπρόθεσμος στόχος είχε διατυπωθεί εξαρχής αλλά πλέον βρίσκεται υπό αμφισβήτηση. Πρόκειται για την δημιουργία μιας οικονομίας τόσο χαμηλής

εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα ούτως ώστε η εκπομπές που σχετίζονται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου (GHG) να μειωθούν κατά 80-95% (σχέδιο δράσης COM(2011) 112) ως το 2050.

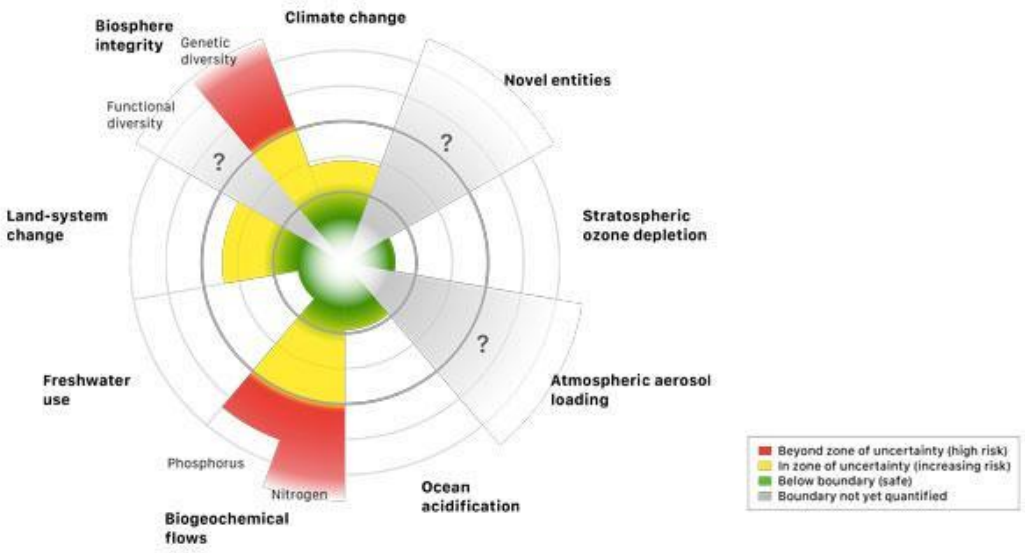
Ως επιπλέον κατευθυντήριες γραμμές για την χάραξη αυτοτελούς εθνικής πολιτικής γύρω από το ζήτημα του κλίματος – δύναται να λειτουργήσει η συντριπτική πλειοψηφία των εκθέσεων των οργανισμών για το κλίμα.

Χαρακτηριστική είναι η έκθεση του IPCC που αποτελεί έναν επιστημονικό φορέα ο οποίος λειτουργεί υπό την αιγίδα του ΟΗΕ. Σύμφωνα με την εκτίμηση του εν λόγω οργανισμού προκειμένου να καταστούν διαχειρίσιμα τα προβλήματα που απορρέουν από την κλιματική αλλαγή είναι αναγκαία η μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου κατά 45% έως το 2030 και κατά 100% ως το 2050.(9)Η άνοδος της μέσης θερμοκρασίας ως το όριο των 2°C απαιτεί μείωση κατά 25% ως το 2030 και 100% ως το 2075. (9) Βάσει των μελετών του IPCC προκρίνεται η επιλογή της δράσης με στόχο την αύξηση κατά 1.5 ^{o}C. Η παραπάνω εκτίμηση κρίνεται αναγκαίο να ωθήσει κάθε χώρα στη θέσπιση αυστηρών πολιτικών όσον αφορά την διαχείριση των αποβλήτων της, αέριων, στερεών και υγρών αλλά και την προώθηση πολιτικών παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες και πράσινες πηγές.

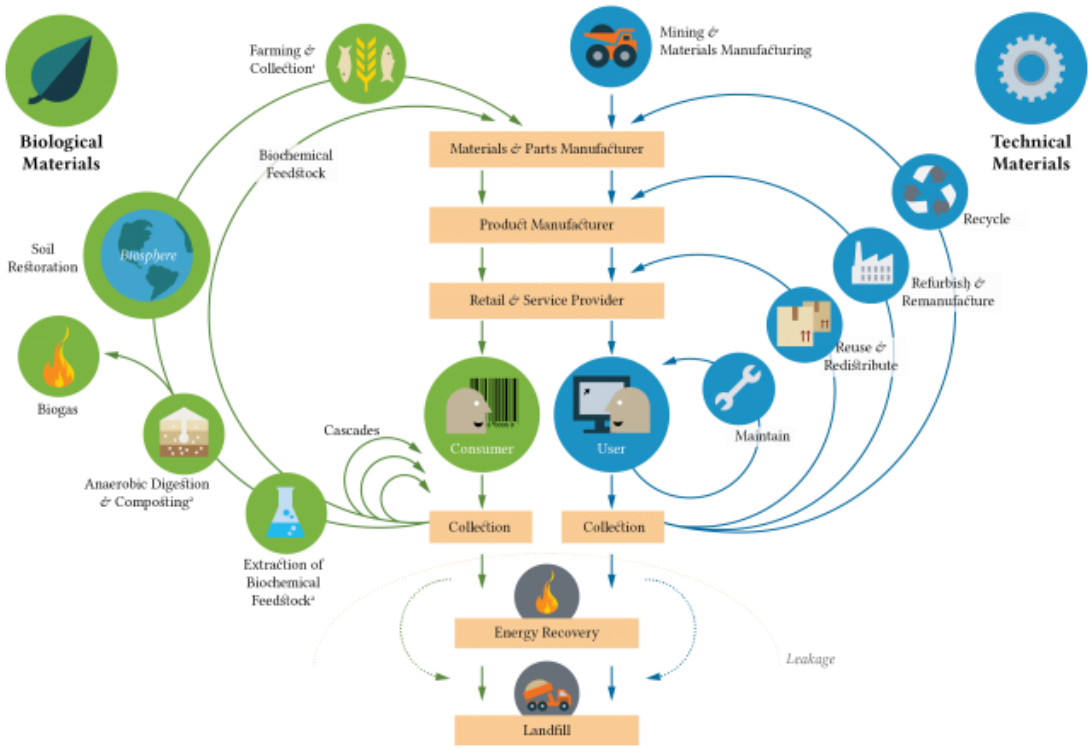
1.4 Κυκλική Οικονομία

Η κυκλική οικονομία είναι μια βιομημιτική θεωρία εμπνευσμένη από την ροή των πόρων και της ενέργειας εντός των οικοσυστημάτων. Διατυπώνει την πρόταση πως κάθε παράγωγο ανθρώπινης δραστηριότητας πρέπει να είναι κομμάτι ενός κύκλου αντί ενός σταθμού σε μία γραμμική σχέση. Η σκέψη αυτή έχει την ρίζα της στον προβληματισμό που αναπτύσσεται έντονα τις τελευταίες δεκαετίες που αφορά την υπέρμετρη κατανάλωση των πόρων του πλανήτη από τον άνθρωπο.

Για το σχεδιασμό ενός μοντέλου παραγωγής και υπηρεσιών βάση των αρχών της κυκλικής οικονομίας είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός των υλικών σε «τεχνητά» και βιολογικά. Τα ερωτήματα που τίθενται προς απάντηση δεν αφορούν μόνο τη διαχείριση των απορριμμάτων που παράγονται αλλά και τη δημιουργία πολλών μικρότερων κύκλων ανακατασκευής και αξιοποίησης των υλικών. Οι κύκλοι αυτοί επιτρέπουν την παράταση της χρήσης τους και την απελευθέρωση ή επαναχρησιμοποίηση πόρων (Εικόνα 6). Σαφώς, η πλήρης αξιοποίηση των απορριμμάτων/υπολειμμάτων είναι το τελευταίο στάδιο στο κλείσιμο του κύκλου.



Εικόνα 5 Τα φυσικά όρια του πλανήτη



Εικόνα 6 Διάγραμμα ροών μοντέλου κυκλικής οικονομίας

Με βάση έκθεση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής προκύπτουν τα εξής στοιχεία:

- Κάθε χρόνο στην ΕΕ, χρησιμοποιούνται σχεδόν 15 τόνοι υλικών ανά άτομο, ενώ κάθε πολίτης της ΕΕ παράγει, κατά μέσο όρο, πάνω από 4,5 τόνους αποβλήτων ετησίως, εκ των οποίων πάνω από το 50% καταλήγει σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής (ΧΥΤΑ). Η γραμμική οικονομία, η οποία βασίζεται

αποκλειστικά στην εξόρυξη πόρων, δεν αποτελεί πλέον βιώσιμη επιλογή. (10)

- Μέτρα όπως ο βελτιωμένος οικολογικός σχεδιασμός και η πρόληψη και επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων μπορούν να επιφέρουν καθαρή εξοικονόμηση έως και 604 δις € για τις επιχειρήσεις σε ολόκληρη την ΕΕ, που αντιστοιχεί στο 8% του ετήσιου κύκλου εργασιών τους, μειώνοντας παράλληλα τις συνολικές ετήσιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά 2-4 %. (10)
- Συνολικά, η υλοποίηση πρόσθετων μέτρων για την αύξηση της παραγωγικότητας των πόρων κατά 30 % έως το 2030 μπορεί να ενισχύσει το ΑΕΠ κατά σχεδόν 1 %, δημιουργώντας ταυτόχρονα πάνω από 2 εκατομμύρια νέες θέσεις εργασίας σε ένα σενάριο κοινής πρακτικής. (10)

Ακόμη και στους τομείς της ενέργειας όπου οι πόροι, και δη τα ορυκτά καύσιμα, μοιάζουν αστείρευτοι, είναι αναγκαίος ο επανασχεδιασμός με βάση το περιγραφόμενο μοντέλο. Ο εν λόγω τομέας μπορεί να μην απειλείται άμεσα από έλλειψη πρώτων υλών αλλά ευθύνεται στον υψηλότερο βαθμό για την διαρκή επιβάρυνση του πλανήτη με ρύπους. Η επιστημονική κοινότητα απέχει πολύ περισσότερο από την εξεύρεση ολικής λύσης στη διαχείριση των αποβλήτων και ρύπων του παραπάνω τομέα παρά από τον σχεδιασμό διαφορετικού μοντέλου παραγωγής ενέργειας. Δεδομένου του παραπάνω καθίσταται απαραίτητη η επιλογή της σταδιακής εγκατάλειψης των ορυκτών καυσίμων.

1.5 Η Κατάσταση στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα, όπως αποδεικνύεται από τη συντριπτική πλειοψηφία των μελετών που εκπονούνται, η διαχείριση απορριμμάτων δεν βρίσκεται σε ικανοποιητικό επίπεδο (με βάση τους στόχους που προκύπτουν από τις εκθέσεις για το κλίμα και τη δημόσια υγεία). Η λειτουργία ΧΑΔΑ (Χώρος Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων) εν έτει 2019 είναι χαρακτηριστική. Ακόμη και όταν γίνονται προσπάθειες για πιο σύγχρονη διαχείριση των απορριμμάτων αυτές δεν είναι ολοκληρωμένες είτε λόγω έλλειψης υποδομών, είτε επειδή η ενημέρωση των πολιτών είναι σε εμβρυακό στάδιο.

Ως σήμερα λοιπόν ο κύριος τρόπος διαχείρισης των ζυμώσιμων απορριμμάτων στην Ελλάδα είναι η άμεση ταφή τους σε ΧΥΤΑ χωρίς προηγούμενη διαλογή/επεξεργασία μαζί με την πλειοψηφία των αστικών απορριμμάτων. Η παρακάτω επιλογή έχει μία σειρά αρνητικών αποτελεσμάτων:

I. 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 του θερμοκηπίου.

II. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις παραμένουν σημαντικές (μη ικανοποιητικός έλεγχος της εκπομπής ρύπων, σταλλάγματα- στραγγίδια στην ατμόσφαιρα και στο υπόγεια ύδατα)

III. Η αδυναμία αξιοποίησης του συνόλου των υλικών

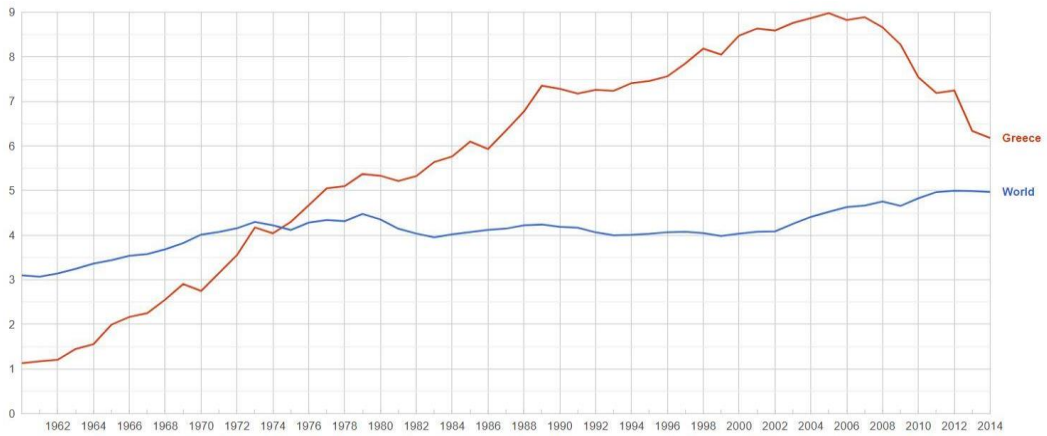
IV. Η απαίτηση για μεγάλες εκτάσεις των οποίων η επαναφορά στην προηγούμενη κατάσταση είναι χρονοβόρα και δύσκολη.

Το βιοαέριο που παράγεται στους ΧΥΤΑ εμφανίζει παρόμοια χαρακτηριστικά με το βιοαέριο που παράγεται από την αναερόβια χώνευση των βιοαποικοδομήσιμων αποβλήτων σε βιομηχανικής κλίμακας αναερόβιους χωνευτήρες, επομένως η εναπόθεση των βιοαποδομήσων απορριμμάτων στους ΧΥΤΑ αποτελεί και σημαντική απώλεια πόρων, καθώς το βιοαέριο που παράγεται στους αναερόβιους χωνευτήρες δύναται εύκολα να μετατραπεί σε θερμική και ηλεκτρική ενέργεια.

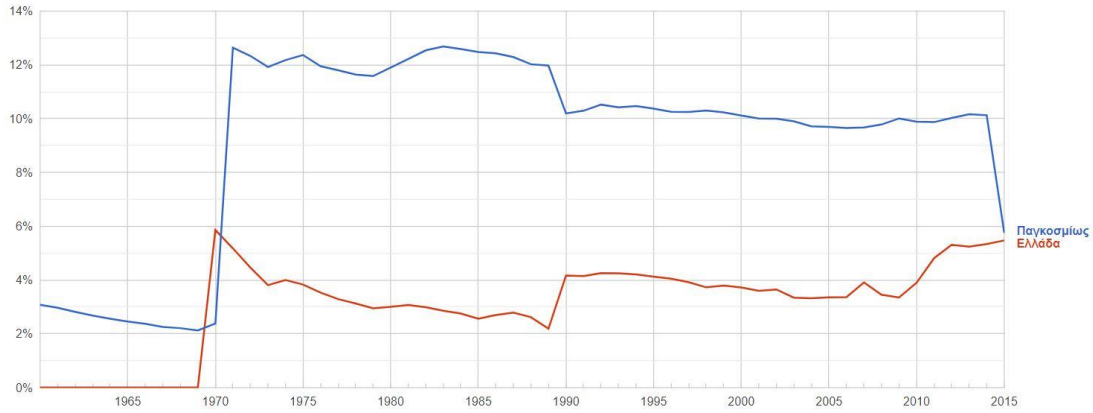
Parameter	Unit	Landfill gas	Digestion biogas
Lower heating value	MJ/N m^3	16	23
	KWh/N m^3	4.4	6.5
	MJ/kg	12.3	20.2
Density	kg/N m^3	1.3	1.2
Methane number		>130	>135
Methane (and variation)	vol%	45 (30–65)	63 (53–70)
Higher hydrocarbons	vol%	0	0
Hydrogen	vol%	0–3	0
Carbon monoxide	vol%	0	0
Carbon dioxide (and variation)	vol%	40 (15–50)	47 (30–50)
Nitrogen (and variation)	vol%	15 (5–40)	0.2 (–)
Oxygen (and variation)	vol%	1 (0–5)	0 (–)
Hydrogen sulphide (and variation)	ppm	<100 (0–500)	<1000 (0–10^4)
Ammonia	ppm	5	<100
Total chlorine (as Cl^-)	mg/N m^3	20–200	0–5

Εικόνα 7 Σύγκριση παραγόμενου βιοαερίου σε χώρο διάθεσης και σε Αντιδραστήρα(11)

Επίσης, όσον αφορά την παραγόμενη ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές ή την ανάκτηση αυτής από απορρίμματα η Ελλάδα δεν καλύπτει τους στόχους που τίθενται τόσο σε Ευρωπαϊκό όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο.



Εικόνα 8 Εκμομπές CO_2 κατά κεφαλήν (mtn) (12)



Εικόνα 9 Συμμετοχή των καυσίμων από απόβλητα και ανανεώσιμες πηγές στη συνολική παραγωγή ενέργεια (%) (12)

1.6. Πρόγραμμα WASTE4think

1.6.1 Περιγραφή

Το πρόγραμμα WASTE4think λαμβάνει χρηματοδότηση από την Ευρωπαϊκή Ένωση μέσω του 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.

Στο πρόγραμμα συμμετέχουν συνολικά δεκαεννιά εταίροι, συμπεριλαμβανομένων δημόσιων οργανισμών και διοικήσεων, ερευνητικών οργανισμών, επιχειρήσεων και Μ.Κ.Ο..Ο συνολικός προϋπολογισμός του προγράμματος είναι 10,5 εκατ. ευρώ και συνολική διάρκειά του ανέρχεται σε 42 μήνες.

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).

1.6.2. 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 και θα παρουσιαστούν σε τέσσερις συμπληρωματικές αστικές περιοχής της Ευρώπης.

Για την ολοκλήρωση αυτής της φιλόδοξης προσπάθειας, έχει οριστεί ένα σύνολο συγκεκριμένων στόχων οι οποίοι υποδεικνύουν σε τι επικεντρώνεται το πρόγραμμα.

- 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 εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.
- Να μειωθεί στο ελάχιστο η ποσότητα των 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 προτιμώμενων οικολογικών και καινοτόμων λύσεων.

1.6.3. 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.
- Την εμπειρία και τη συνεργασία 19 εταίρων που είχαν την ευκαιρία να προάγουν νέα μοντέλα διακυβέρνησης και επιχειρηματικότητας γύρω από την κυκλική οικονομία. (13)

1.6.4. Το WASTE4think στο Δήμο Χαλανδρίου

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

Ως οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα 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 συμμετέχουν 700 εθελοντές, κάτοικοι του δήμου, οι οποίοι προμηθεύτηκαν καφέ οικιακούς κάδους χωρητικότητας 30 L και βιοαποδομήσιμες σακούλες, φτιαγμένες από πατάτα, που χρησιμοποιούν για τη συγκέντρωση των απορριμμάτων. Κοντά στις κατοικίες που συμμετέχουν 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. (14)

Σκοπός είναι η μελέτη και υλοποίηση πιλοτικών λύσεων που θα βελτιστοποιήσουν τη διαχείριση των οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων με στόχο τη μείωση του τελικού τους όγκου. Μέσα από την ενεργή συμμετοχή των πολιτών και τη συνεργασία με το ΕΜΠ, τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα που συλλέγονται υφίστανται μια διαδικασία προ-επεξεργασίας (ξήρανσης και τεμαχισμού) ώστε το τελικό προϊόν να συμβάλει στην ανάπτυξη νέων καινοτόμων τεχνολογιών επεξεργασίας και αξιοποίησης, όπως παραγωγή αερίων καυσίμων (μεθάνιο, υδρογόνο, hythane), παραγωγή βιοαιθανόλης, pellets, compost, βιοπροσροφητικού υλικού και ζωικών τροφών, παραγωγή ηλεκτρισμού με χρήση Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου, καθώς και χρήση στην τσιμεντοβιομηχανία ως εναλλακτικού καυσίμου.

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

2. Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1. Αναερόβια Χώνευση

2.1.1. Γενικά Στοιχεία

Αποτελεί μία βιοχημική διεργασία κατά την οποία τα σύνθετα οργανικά μόρια αποσυντίθενται απουσία οξυγόνου από ένα "σύστημα" μικροοργανισμών. Το αποτέλεσμά της είναι το βιοαέριο (η σύσταση του οποίου ποικίλει ανάλογα τους παράγοντες και τις παραμέτρους της διεργασίας) και το χωνεμένο υπόλειμμα. Όταν το υπόστρωμα των μικροοργανισμών είναι ένα ομοιογενές μείγμα από περισσότερους του ενός τύπους πρώτων υλών τότε η διεργασία καλείται «συγχώνευση» ή «συνδυασμένη χώνευση». (15)

Τις τελευταίες δεκαετίες η στοχευμένη εκμετάλλευση της αναερόβιας χώνευσης (ΑΧ) από τον άνθρωπο έχει δει θεαματικές βελτιώσεις, συγκρινόμενη πάντα με την αυθόρμητη διαδικασία. Αυτό συμβαίνει κυρίαρχα λόγω των κρίσεων στον τομέα της ενέργειας όπως και την προώθηση ενός διαφορετικού ενεργειακού μοντέλου το οποίο θα βασίζεται σε ανανεώσιμες πηγές. (16) Η περαιτέρω εξέλιξη της ΑΧ βασίζεται στις νέες τεχνικές, ανακαλύψεις και εφευρέσεις που υπάρχουν και θα υπάρξουν στους τομείς της βιοχημείας, της μικροβιολογίας, της χημείας και της περιβαλλοντικής μηχανικής. Χαρακτηριστικό σημείο που βοήθησε στην βελτιστοποίηση και διάδοση της τεχνικής της αναερόβιας χώνευσης ήταν η δημιουργία του μοντέλου Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM 1) το οποίο, εν αντιθέσει με τα έως τότε μαθηματικά μοντέλα, κατάφερε να συνδυάσει αρκετές από τις διαφορετικές παραμέτρους που επηρεάζουν την ΑΧ. (17)

2.1.2 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα της ΑΧ

Τα πλεονεκτήματα της ΑΧ χώνευσης εντοπίζονται σε πολλούς τομείς:

- Συμβάλει στην μείωση των φαινομένων του θερμοκηπίου καθώς η παραγωγή βιοαερίου μπορεί να είναι απόλυτα ελεγχόμενη άρα το μεθάνιο και τα υπόλοιπα αέρια συλλέγονται.
- Μετατρέπει τα απόβλητα σε εμπορεύσιμο προϊόν
- Υψηλή απομάκρυνση οργανικού φορτίου
- Κατάλληλη για ευρύ φάσμα οργανικών αποβλήτων
- Μειώνει την ρύπανση των εδαφών και των υπόγειων υδάτων
- Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται είναι ανανεώσιμη
- Η ενέργεια που προκύπτει μπορεί να συμβάλει στη συνολική παραγωγή ενέργειας ή ακόμη και να αντικαταστήσει τμήμα αυτής.

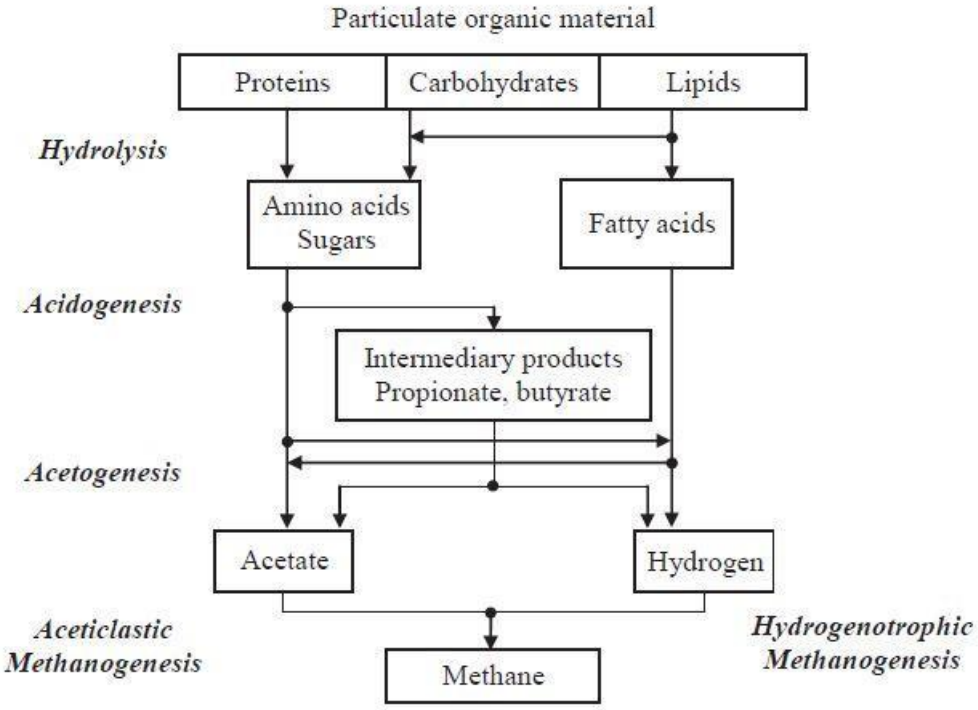
- Η δυνατότητα παραγωγής κομπόστ κατάλληλο για αγροτικές δραστηριότητες

Τα μειονεκτήματα της ως επί το πλείστο αφορούν αυτή καθ΄ εαυτή τη διεργασία:

- Απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα για τον εγκλιματισμό και τον διπλασιασμό της μικροβιακής βιομάζας (18).
- Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι. Παρουσιάζουν ευαισθησία σε ευρύ φάσμα τοξικών ενώσεων. Επομένως, συνήθως απαιτούν συγκεκριμένες και σταθερές λειτουργικές παραμέτρους.
- Χρειάζεται επιπρόσθετη επεξεργασία των υπολειμμάτων της διεργασίας πριν την τελική διάθεσή τους.

2.1.3. Βιοχημεία της ΑΧ

Τα βασικά βιοχημικά στάδια της διεργασίας είναι η υδρόλυση, η οξεογένεση, η οξικογένεση και η μεθανογένεση (Εικόνα 10).



Εικόνα 10: Σχηματική παρουσίαση των σταδίων της αναερόβιας χώνευσης της οργανικής ύλης (19)

2.1.3.1. Υδρόλυση

Η υδρόλυση είναι το πρώτο βήμα της αναερόβιας χώνευσης. Το αποτέλεσμα αυτής είναι η διάσπαση των πρωτεϊνών, των υδατανθράκων και των λιπιδίων σε μονομερείς ενώσεις όπως τα αμινοξέα, οι μονο- και δι-σακχαρίτες και τα λιπαρά οξέα. Εκτιμάται ότι αποτελεί το περιοριστικό στάδιο όλης της διεργασίας, κάτι στο οποίο συμφωνούν και τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Οι υδρολυτικοί μικροοργανισμοί προσκολλώνται στην ύλη και παράγουν ένζυμα (καταλύτες) οι οποίοι και επιταχύνουν την διαδικασία. Επομένως, ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται άμεσα από το υπόστρωμα καθώς η σύσταση αυτού επηρεάζει τη δράση των καταλυτών (20). Επίσης, ο αργός ρυθμός θεωρείται αποτέλεσμα τόσο των δυσκολιών που απαντώνται στην διάσπαση των μακρομορίων όσο και της μειωμένης προσβασιμότητας των υδρολυτικών ενζύμων στη στερεά ύλη. (21) Η διαδικασία αυτή μπορεί να επιταχυνθεί μέσω προεργασίας της πρώτης ύλης η οποία αποσκοπεί στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Τέλος, τα υψηλά επίπεδα αμμωνίας και πτητικών λιπαρών οξέων επιδρούν στο pH το οποίο με τη σειρά του επηρεάζει τη λειτουργία της συγκεκριμένης κατηγορίας μικροοργανισμών.

Component	Hydrolysis constants	
	k values (d^{-1})	
Lipids	0.005–0.010 (Christ et al., 1999)	
Proteins	0.015–0.075 (Christ et al., 1999)	0.081–0.177 (Zeeman et al., 1999) (value dependent on pH)
Carbohydrates	0.025–0.200 (Christ et al., 1999)	
Food wastes (mixt.)	0.4 (Vavilin et al., 1999)	
Solid wastes (mixt.)	0.012pH–0.042 (Kalyuzhnyi et al., 1999)	
Biowaste components	0.03–0.15 (20°C) (Veeken and Hamelers, 1999a)	
	0.24–0.47 (40°C)	

Εικόνα 11: Κινητικές σταθερές υδρόλυσης βασικών υποστρωμάτων (22)

2.1.3.2. Οξεογένεση

Αμέσως επόμενο βήμα της αναερόβιας χώνευσης είναι η οξεογένεση η οποία θεωρείται το ταχύτερο στάδιο. (23) Πρόκειται περί μιας αναερόβιας διεργασίας ζύμωσης η οποία χρησιμοποιεί τα παράγωγα της υδρόλυσης προς σχηματισμό μικρότερων αλυσίδων πτητικών λιπαρών οξέων, και ειδικότερα γαλακτικού, προπιονικού, βουτυρικού και βαλερικού. Η διαδικασία καλείται ζύμωση διότι η οργανική ύλη δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων, όπως και ως δότης (24). Το «παράδοξο» είναι πως σε μια τέτοια αντίδραση το οξυγόνο είναι ο συνηθέστερος αποδέκτης ηλεκτρονίων, εν τη απουσία του όμως κάποιοι προκαρυωτικοί οργανισμοί χρησιμοποιούν ως δέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρικά ιόντα (NO^{3-}), τα νιτρώδη ιόντα (NO^{2-}) τα θειϊκά ιόντα (SO_4^{2-}) και το CO_2. Στην αναερόβια χώνευση ο μόνος δέκτης ηλεκτρονίων είναι το διοξείδιο του άνθρακα. Η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των ενώσεων χρησιμοποιείται για την αναπαραγωγή του μικροβιακού πληθυσμού. (25).

Επειδή η οξεογένεση είναι η ταχύτερη διαδικασία, αν δεν επιτευχθεί ο συγχρονισμός ολόκληρου του συστήματος των βιοχημικών αντιδράσεων είναι πιθανή η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων [Volatile Fatty Acids (VFAs)] η οποία έχει ως αποτέλεσμα την πτώση του pH που με τη σειρά της επηρεάζει αρνητικά τη μεθανογένεση. Οι μικροοργανισμοί του σταδίου της ζύμωσης δεν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στις μεταβολές του pH και μπορούν να λειτουργήσουν στο φάσμα 4-8,5. Σε χαμηλό pH παράγουν κυρίως οξικό και βουτυρικό οξύ ενώ σε υψηλό οξικό και προπιονικό. (11) Αυτή η φάση δεν επιφέρει σταθεροποίηση στο σύστημα (δεν μειώνει σημαντικά το ολικό COD). Απλά, το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού υλικού αλλάζει μορφή κι ένα πολύ μικρό μέρος του καταναλώνεται ως πηγή ενέργειας (δηλαδή σταθεροποιείται). (26), (4)

2.1.3.3. Οξικογένεση

Τρίτο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης είναι η οξικογένεση. Συνήθως θεωρείται ως ταυτόχρονη διεργασία με την παραγωγή μεθανίου από το υδρογόνο καθώς οι δύο τύποι μικροοργανισμών αναπαράγονται σε συντροφικές καλλιέργειες. Τα VFAs με μικρό μοριακό βάρος μετατρέπονται σε οξικό οξύ, αέριο υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Η παραπάνω αντίδραση συμβαίνει για μικρό φάσμα συγκεντρώσεων του υδρογόνου. Η μεθανογένεση μέσω υδρογόνου είναι σημαντικότερη για τη διατήρηση των επιπέδων αυτού σε συμβατά επίπεδα για την μετατροπή των VFAs. Αντιθέτως, η ποσότητα μεθανίου που παράγεται μέσω αυτής της αντίδρασης είναι αμελητέα σε σχέση με την ποσότητα που παράγεται κατά το τέταρτο στάδιο. (20)

2.1.3.4. Μεθανογένεση

Τελευταίο στάδιο, η μεθανογένεση. Πραγματοποιείται μέσω δύο οδών. Η πρώτη αναφέρθηκε παραπάνω. Η δεύτερη, και υπεύθυνη για τη μεγαλύτερη παραγωγή γίνεται μέσω της μετατροπής του οξικού οξέος. Παραπροϊόν αυτής της διεργασίας είναι το διοξείδιο του άνθρακα. Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί χρειάζονται μεγάλο χρονικό διάστημα για το διπλασιασμό τους. Ως εκ τούτου, η μεθανογένεση, για συγκεκριμένους τύπους υποστρωμάτων, μπορεί να αποδειχθεί το περιοριστικό στάδιο αντί της υδρόλυσης. (27)

Hydrogen	$4\ H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O$
Acetate	$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$
Formate	$4\ HCOOH \rightarrow CH_4 + 3\ CO_2 + 2\ H_2O$
Methanol	$4\ CH_3OH \rightarrow 3\ CH_4 + CO_2 + 2\ H_2O$
Carbon monoxide	$4\ CO + 5\ H_2O \rightarrow CH_4 + 3\ H_2CO_3$
Trimethylamine	$4(CH_3)_3N + 6\ H_2O \rightarrow 9\ CH_4 + 3\ CO_2 + 4\ NH_3$
Dimethylamine	$2(CH_3)_2NH + 2\ H_2O \rightarrow 3\ CH_4 + CO_2 + 2\ NH_3$
Monomethylamine	$4(CH_3)NH_2 + 2\ H_2O \rightarrow 3\ CH_4 + CO_2 + 4\ NH_3$
Methyl mercaptans	$2(CH_3)_2S + 2\ H_2O \rightarrow 3\ CH_4 + CO_2 + 2\ H_2S$
Metals	$4\ Me^{+} + 8\ H^{+} + CO_2 \rightarrow 4\ Me^{++} + CH_4 + 2\ H_2O$

Εικόνα 12: Αντιδράσεις μεθανογένεσης(28)

		soluble sugars *Clostridium, Micrococcus, Staphylococcus* convert lipids to higher fatty acids or a glycerol
Acidogenesis	Fermentative bacteria	*Lactobacillus, Escherichia, Staphylococcus, Bacillus, Pseudomonas, Desulfo Selenomonas, Sarcina, Veillonella, Streptococcus, Desulfobacter, Desulforomona,* amino acid to fatty acids, acetate and ammonia *Clostridium, Eubacterium limosum, Streptococcus* convert sugars to interme fermentation products
Acetogenesis	Acetogenic bacteria	*Clostridium, Syntrophomonas wolfei* transform higher fatty acids or alcohols to hy acetate *Syntrophomonas wolfei, Syntrophomonas wolinii* convert volatile fatty acids and acetate and hydrogen

Εικόνα 13: Τύποι μικροο

Fermentation pathway	Genera	Major products	Reference
Acetate fermentation	*Acetobacterium, Clostridium, Sporomusa*	Acetate, CO_2	[14–16]
Alcohol fermentation	*Saccharomyces*	Ethanol, CO_2	[17,18]
Butyrate fermentation	*Butyribacterium, Clostridium*	Butyrate, butanol, isopropanol, ethanol, CO_2	[19,20]
Lactate fermentation	*Lactobacillus, Streptococcus*	Lactic acid, CO_2	[18]
Propionate fermentation	*Clostridium*	Propionate, acetate, CO_2	[16]

Εικόνα 14: Βασικά βακτήρια και παράγωγά τους (30)

2.1.4. Χρήση αναερόβιων μικροοργανισμών ως εμβολίου (Inoculum)

Κατά την εκκίνηση των συστημάτων ΑΧ χρησιμοποιείται συνήθως μεικτή καλλιέργεια αναερόβιων μικροοργανισμών ως εμβόλιο με σκοπό την δραστική μείωση της φάσης καθυστέρησης (λανθάνουσα φάση). Ως εμβόλιο χρησιμοποιείται συνήθως μεικτή καλλιέργεια αναερόβιων μικροοργανισμών που προέρχεται από εν λειτουργία αναερόβιους χωνευτήρες. Κοινή πρακτική, που χρησιμοποιείται και στο

Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ, είναι η λήψη αναερόβιας μεικτής καλλιέργειας από χωνευτήρες που επεξεργάζονται την περίσσεια ενεργού ιλύος σε Μονάδες Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων. Η κατάλληλη επιλογή εμβολίου είναι σημαντική και επηρεάζει την δυνατότητα του συστήματος να φτάσει σε steady state. (20)

2.1.5. Υποστρώματα κατάλληλα για αναερόβια χώνευση

Είναι προφανές πως το υπόστρωμα έχει κυρίαρχο ρόλο στη διεργασία της ΑΧ. Τα θρεπτικά συστατικά αλλά και ενδεχόμενες ανασταλτικές ουσίες θα καθορίσουν τον ρυθμό και την έκταση της αναερόβιας βιοαποικοδόμησης της οργανικής ύλης. Τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος ποικίλουν ανάλογα με την προέλευση ή και την εποχή. Ειδικότερα, η δυνατότητα παραγωγής μεθανίου εξαρτάται από το ποσοστό των υδατανθράκων, λιπιδίων και πρωτεϊνών. Παραδείγματος χάριν η γρήγορη μετατροπή των υδατανθράκων σε VFAs μπορεί να οδηγήσει σε περιορισμό της μεθανογένεσης λόγω του όξινου περιβάλλοντος. Τα λιπίδια αν και εύκολα βιοαποικοδομήσιμα δύναται να οδηγήσουν, επίσης, σε συσσώρευση VFAs. Οι πρωτεΐνες τείνουν να έχουν υψηλά επίπεδα αμμωνίας ως παραπροϊόν. (20) Επίσης σημαντική είναι η αναλογία άνθρακα-αζώτου.

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται συστηματικά στην ΑΧ είναι τα εξής:

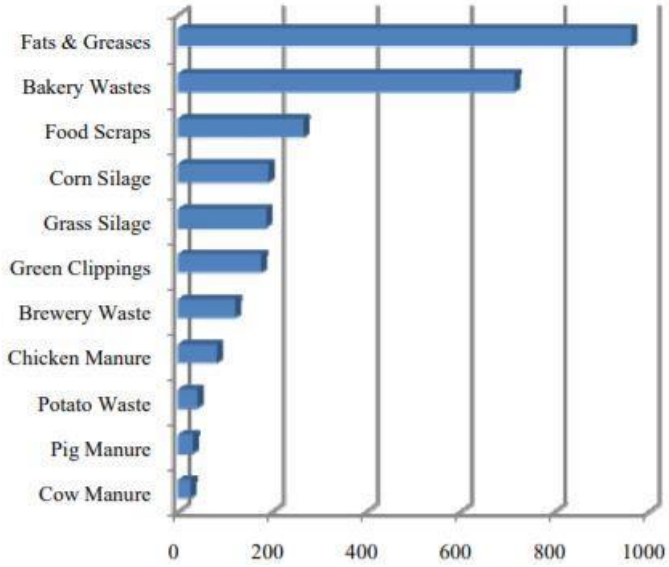
- Κτηνοτροφικά απόβλητα
- Γεωργικά υπολείμματα και παραπροϊόντα
- Υπολείμματα τροφών (food waste)
- Υπολείμματα βιομηχανιών τροφίμων και αγροτοβιομηχανιών
- Λυματολάσπη
- Ενεργειακές καλλιέργειες (π.χ. αραβόσιτος, τριφύλλι, ψευδακακία, καλάμι, μίσχανθος)

Συγκεκριμένα, τα βασικά χαρακτηριστικά των υπολειμμάτων τροφών που αφορούν όλο το φάσμα αξιοποίησης/διαχείρισής τους είναι:

- Χαμηλή ως μηδαμινή τιμή αγοράς καθώς η συλλογή τους γίνεται είτε από πολίτες είτε από καταστήματα
- Υψηλό κόστος οργάνωσης και δημιουργίας δικτύου συλλογής
- Απαιτείται ενημέρωση των πολιτών για την εθελοντική (αρχικά) συμμετοχή τους
- Πλούσια σε θρεπτικά συστατικά, ποικιλία αυτών αλλά και εποχικότητα
- Υψηλή ταχύτητα υδρόλυσης
- Σταθερή ποσότητα το μεγαλύτερο διάστημα του χρόνου
- Υψηλό μεθανογόνο δυναμικό

- Δεν απαιτείται η ενίσχυση των θρεπτικών συστατικών του υποστρώματος

Πλέον υπάρχει, όπως θα αναλυθεί παρακάτω, η τεχνογνωσία για την αντιμετώπιση των περισσότερων ζητημάτων που αφορούν την βιοχημεία της διεργασίας αυτή καθ' αυτή. Επομένως ο κυριότερος παράγοντας επιλογής/προτίμησης υποστρώματος είναι η αυτοτελής δυναμική για παραγωγή βιοαερίου.



Εικόνα 15: Δυνατότητα παραγωγής βιοαερίου ανάλογα το υπόστρωμα (31)

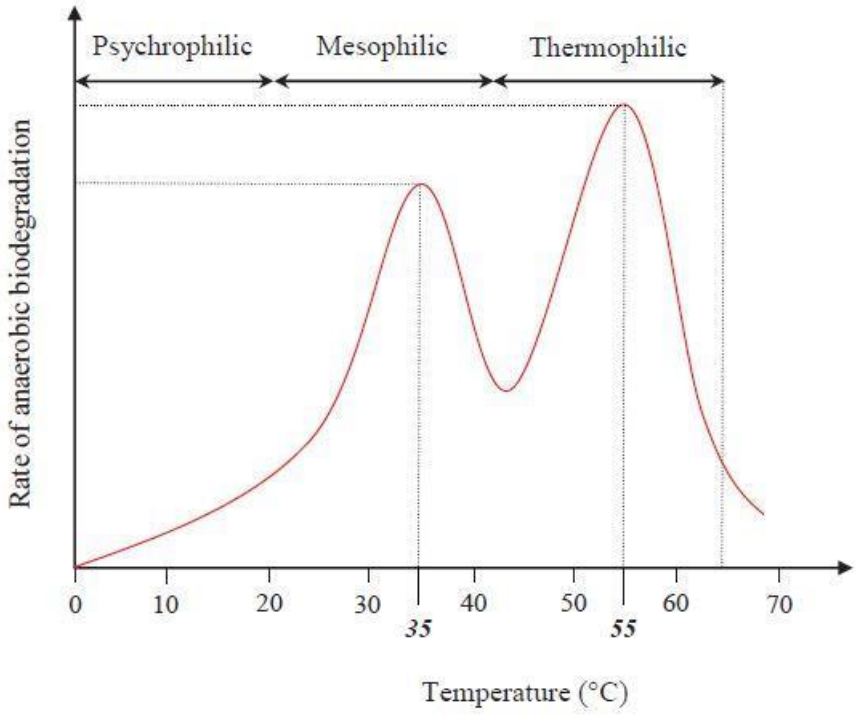
Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα η δυναμική των υπολειμμάτων τροφών είναι αρκετά υψηλή.

2.1.6. Παράμετροι λειτουργίας

Όπως περιγράφεται ως τώρα η ΑΧ είναι μια ιδιαίτερα ευαίσθητη διεργασία. Οι κρισιμότερες εξωτερικά ρυθμιζόμενες παράμετροι αυτής παρουσιάζονται παρακάτω.

2.1.6.1. Θερμοκρασία

Κατάλληλα για την αναερόβια χώνευση θεωρούνται τρία διαφορετικά θερμοκρασιακά εύρη από τα οποία προκύπτει σε μεγάλο βαθμό και ο ρυθμός της βιοαποικοδόμησης όπως παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 16: Ρυθμός αναερόβιας βιοαποδόμησης σε σχέση με τη θερμοκρασία (16)

Η πτώση του ρυθμού (και της παραγωγικότητας) κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, με κρίσιμο σημείο τους 42-43°C, οφείλεται στην αδυναμία των μικροοργανισμών να προσαρμοστούν άμεσα στις απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας. (32)

Οι υψηλότερες θερμοκρασίες επιταχύνουν την υδρόλυση ενώ παράλληλα δρουν κατασταλτικά στην ανάπτυξη και επιβίωση των παθογόγων μικροοργανισμών. Επίσης ευνοούν τον διαχωρισμό στερεών και υγρών κλασμάτων όπως και την διάσπαση στερεών υποστρωμάτων. Τα μεσοφιλικά συστήματα όμως προτιμώνται καθώς έχουν μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις και παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα. (16) Επίσης, η αμμωνία που κρίνεται ιδιαίτερος τοξική συσσωρεύεται ευκολότερα στα θερμόφιλα συστήματα.

2.1.6.2. Οργανικό φορτίο

Η ποσότητα του υποστρώματος που εισάγεται στον χωνευτήρα προς ΑΧ ανά συγκεκριμένο χρόνο ονομάζεται οργανικό φορτίο. Εξαρτάται από τον τύπο του υποστρώματος, τον τύπο του αντιδραστήρα αλλά και το τύπο της διεργασίας που ακολουθείται ως προς την θερμοκρασία. Επίσης, επηρεάζεται από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής [Hydraulic Retention Time (HRT)]. Το φορτίο πρέπει να παραμένει όσο το δυνατόν σταθερό καθώς απότομες αλλαγές του ενδέχεται να επιταχύνουν δυσανάλογα την παραγωγή των VFAs. Θεωρητικά, η επιλογή για το οργανικό φορτίο

λαμβάνεται κατά τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα καθώς βρίσκεται σε άμεση σχέση με τον όγκο αυτού.

$$B_r = \frac{m * c}{V_r}$$

Όπου:

B_r: οργανικό φορτίο (kg/d*m^3)

m: μάζα τροφοδοτούμενου υποστρώματος ανά μονάδα χρόνου (kg/d)

c: συγκέντρωση οργανικής ουσίας (%)

V_R: όγκος αναερόβιου χωνευτή

2.1.6.3. Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής (HRT)

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι το μέσο χρονικό διάστημα που το ρευστό παραμένει εντός του αντιδραστήρα. Υπολογίζεται από το πηλίκο του όγκου του αντιδραστήρα προς τον τροφοδοτούμενο όγκο του υποστρώματος. Ως εκ τούτου αποτελεί εξαιρετικά σημαντική σχεδιαστική παράμετρο. Ο χρόνος παραμονής πρέπει να ισορροπεί ανάμεσα

I. στον μικρότερο δυνατό όγκο αντιδραστήρα ούτως ώστε να ελαχιστοποιούνται τα κατασκευαστικά κόστη, τα κόστη συντήρησης και λειτουργίας
II. στο μεγαλύτερο δυνατό όγκο για να επιτρέπει την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη αύξηση της μικροβιακής βιομάζας που οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου. Δεδομένου ότι ο HRT μπορεί να ιδωθεί υπό το πρίσμα του οργανικού φορτίου, βάση του τύπου που διατυπώνεται στην προηγούμενη παράγραφο, αποτελεί και επί της ουσίας μια συνάρτηση για την ροή του υποστρώματος. Μικρός χρόνος παραμονής ευνοεί την ανάπτυξη ανασταλτικών παραγόντων ως προς την ΑΧ ενώ παράλληλα οδηγεί σε έκπλυση της μικροβιακής βιομάζας. Ο μεγάλος χρόνος παραμονής όμως αφενός αυξάνει τα κατασκευαστικά κόστη και αφετέρου δύναται να μειώσει την παραγωγικότητα του βιοαερίου ανά μονάδα όγκου.

II.1.7. Παράγοντες σημαντικοί για τη Διεργασία της ΑΧ

Πέραν των βασικών σχεδιαστικών παραμέτρων υπάρχουν επιπλέον παράγοντες που δύναται να επηρεάσουν τη διεργασία. Αυτές οι παράμετροι είτε εξαρτώνται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του υποστρώματος είτε μπορεί να σχετίζονται με τις πολύπλοκες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα.

II.1.7.1. Ιχνοστοιχεία, θρεπτικές ουσίες

Σε αρκετές περιπτώσεις υποστρωμάτων παρατηρείται έλλειψη κάποιων απαραίτητων για την ΑΧ ιχνοστοιχείων και θρεπτικών ουσιών Τα πλέον απαραίτητα για την ΑΧ, όπως και για κάθε βιολογική διεργασία, θρεπτικά στοιχεία αποτελούν ο άνθρακας, το άζωτο και ο φώσφορος. Στα απαραίτητα ιχνοστοιχεία εμπεριέχονται στοιχεία όπως το ασβέστιο, το κάλιο και το μαγνήσιο τα οποία επιτρέπουν στους μικροοργανισμούς να διατηρούν την κυτταρική τους ακεραιότητα καθώς αποτελούν απαραίτητα στοιχεία του κυτταρικού τους τοιχώματος και της πλασματικής τους μεμβράνης. (25) Επίσης, ορισμένα βαρέα μέταλλα είναι ζωτικής σημασίας για τον κυτταρικό μεταβολισμό καθώς είναι απαραίτητα για την λειτουργία πολλών ενζύμων. (33)

II.1.7.2. Τοξικές ενώσεις

Τοξικές ενώσεις είτε παράγονται από την διεργασία της ΑΧ είτε εμπεριέχονται στα διάφορα υποστρώματα. Επί της ουσίας στη συντριπτική τους πλειοψηφία οι τοξικές ενώσεις ενώ είναι αναγκαίες για την ολοκλήρωση της ΑΧ δρουν ανασταλτικά σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Τέτοιες είναι η αμμωνία, το υδρόθειο, τα ανώτερα VFAs κ.ά.. (16) Εξαιρούνται οι φαινολικές ενώσεις οι οποίες έχουν άμεση αρνητική επίδραση και δύναται να οδηγήσουν σε αστοχία.

2.1.7.2.1 Αμμωνία

Οι πρωτεΐνες είναι η κύρια πηγή αμμωνίας στη διεργασία της ΑΧ. Η πολύ υψηλή συγκέντρωση αμμωνίας μέσα στο χωνευτή, ειδικότερα στην ελεύθερη (μη ιονισμένη μορφή της), είναι υπεύθυνη για την παρεμπόδιση της διεργασίας. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σύνηθες στην αναερόβια χώνευσης της ζωικής στερεής κοπριάς, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης αμμωνίας που προέρχεται από την ουρία. Γι’ αυτό το λόγο, η συγκέντρωση της αμμωνίας πρέπει να διατηρείται κάτω από 80 mg/l. Τα μεθανογόνα βακτήρια είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην παρεμπόδιση από την αμμωνία. Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας είναι ευθέως ανάλογη προς τη θερμοκρασία, οπότε υφίσταται αυξημένος κίνδυνος παρεμπόδισης λόγω της αμμωνίας των διεργασιών ΑΧ που λαμβάνουν χώρα στις θερμόφιλες θερμοκρασίες, σε σύγκριση με τις μεσόφιλες.

Η παρεμπόδιση λόγω αμμωνίας είναι πιο έντονη σε αυξημένες τιμές pH και θερμοκρασίας καθώς σε αυτές τις συνθήκες αυξάνει το ποσοστό της ελεύθερης αμμωνίας. Παρεμπόδιση της ΑΧ λόγω αυξημένης συγκέντρωσης της περιεχόμενης αμμωνίας, δύναται να οδηγήσει σε αύξηση της συγκέντρωσης των VFAs που οδηγεί σε μείωση του pH. Αυτό αλληλοαναιρεί εν μέρει την επίδραση της αμμωνίας, λόγω της μείωσης στη συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας. Σε πολύ μεγάλες

συγκεντρώσεις (>4g/l) η αμμωνία είναι τοξική ανεξαρτήτως pH. Επομένως, η αλληλοανάσχεση των επιπτώσεων των VFAs και της αμμωνίας, δεν ισχύει για πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις της δεύτερης.

2.1.7.2.2. Θειούχα και θειικά ανιόντα

Οι μικροοργανισμοί χρειάζονται το θείο για την ανάπτυξή τους. Για την ικανοποίηση αυτής της ανάγκης, δεσμεύουν το διαλυτό θείο που παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση (H_2S). Ωστόσο σε συγκεντρώσεις άνω των 200 mg/l τα θειικά ανιόντα δύναται να προκαλέσουν παρεμπόδιση.

2.1.7.2.3. Βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα (για παράδειγμα Cu^{2+}, Cd^{2+},Cr^{6+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}) εντοπίζονται σε βιομηχανικά κυρίως απόβλητα. Πολλά από αυτά τα ιχνοστοιχεία είναι απαραίτητα για τη σωστή ενζυμική λειτουργία των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Ωστόσο σε συγκεντρώσεις ανώτερες από τις αναγκαίες, δύναται να είναι τοξικά για την αναερόβια χώνευση.

2.1.7.2.4. Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες

Οι χλωριωμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες είναι ισχυροί παρεμποδιστές της μεθανογένεσης. Συγκεκριμένα για το χλωροφόρμιο, το 50% της μέγιστης συγκέντρωσης παρεμπόδισης (IC_{50}), αντιστοιχεί σε τιμές από 0,15 mg/L για μη εγκλιματισμένες αποικίες μεθανογόνων έως 50 mg/L για εγκληματισμένες. (35)

2.1.7.2.5. Φορμαλδεΰδη

Οι μεθανογόνοι παρεμποδίζονται σε συγκεντρώσεις φορμαλδεΰδης μεγαλύτερες των 100 mg/l.

2.1.7.2.6. Αρωματικές ενώσεις

Αρωματικές ενώσεις όπως το βενζόλιο, το τολουόλιο και οι φαινόλες δρουν παρεμποδιστικά για τη μεθανογένεση. Οι φαινολικές ενώσεις περιλαμβάνουν τις νιτροφαινόλες, τις χλωροφαινόλες και τις τανίνες. Η ικανότητα των φαινολικών ενώσεων να δημιουργούν σύμπλοκα με μακρομόρια και μέταλλα είναι η κύρια αιτία της παρεμποδιστικής τους δράσης στους μικροοργανισμούς .

2.1.7.2.7. Ανόργανα στοιχειά

Τα ανόργανα κατιόντα Na^+ , K^+ ,Ca και Mg^{+2} σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλούν παρεμπόδιση στην διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

2.1.7.2.8. Ανώτερα Λιπαρά Οξέα

Τα ανώτερα λιπαρά οξέα (π.χ ολεϊκό, καπροϊκό, μυριστικό, λαουρικό), έχουν στην αλυσίδα τους 8-18 άτομα άνθρακα. Είναι παρεμποδιστικά για την αναερόβια χώνευση και ειδικότερα το λαουρικό εμφανίζει τη μεγαλύτερη τοξικότητα. Η χημική σύνθεσή τους και η δομή τους είναι παρόμοια με αυτή των λιπιδικών συστατικών της κυτταρικής μεμβράνης των οξικολυτικών μεθανογόνων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να προσκολλώνται και να διαλύονται στη κυτταρική μεμβράνη των κυττάρων μειώνοντας έτσι τη δραστικότητα των κυττάρων. (34), (26), (4)

II.1.7.3. Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs)

Όπως αναλύθηκε και ανωτέρω τα VFAs είναι ενδιάμεσα προϊόντα. Η συσσώρευση VFAs έχει αρνητικές για την ΑΧ επιδράσεις. Μία από τις επιδράσεις αυτές είναι η απότομη πτώση του pH σε τιμές που λειτουργούν ανασταλτικά για την ΑΧ. Εντούτοις, αυξημένη συγκέντρωση VFAs στον αναερόβιο χωνευτήρα δεν συνεπάγεται απαραιτήτως απότομη πτώση στην τιμή του pH. Για παράδειγμα, η χρήση ζωικής στερεής κοπριάς ως υπόστρωμα της ΑΧ οδηγεί σε αύξηση της ολικής αλκαλικότητας, το οποίο σημαίνει ότι η συσσώρευση VFAs πρέπει να υπερβεί ένα ορισμένο επίπεδο -προτού να λάβει χώρα μείωση του pH του χωνευτήρα. Σε ένα τέτοιο σημείο, η συγκέντρωση των VFAsστο χωνευτήρα θα είναι τόσο υψηλή ώστε η διεργασία της ΑΧ θα έχει ήδη παρεμποδιστεί σημαντικά.

Είναι αξιοσημείωτο ότι ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα η ίδια συγκέντρωση VFAs δύναται να έχει διαφορετική επίδραση στη λειτουργία του χωνευτήρα. Αυτό ενδεχομένως εξηγείται από το γεγονός ότι σε διαφορετικούς χωνευτήρες επικρατούν διαφορετικά είδη μικροοργανισμών. Για το λόγο αυτό, όπως και στην περίπτωση του pH, η συγκέντρωση των VFAs δεν μπορεί να λειτουργήσει ως μια αυτόνομη παράμετρος ελέγχου της διεργασίας.

II.1.7.4. pH

Η ρύθμιση του pH σε ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, εφόσον από αυτό επηρεάζεται ο πολλαπλασιασμός των μεθανογόνων μικροοργανισμών και μπορεί να έχει επιπτώσεις στο διαχωρισμό μερικών ενώσεων που είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (αμμωνία, σουλφίδια, οργανικά οξέα). Συγκεκριμένα, ο σχηματισμός του μεθανίου πραγματοποιείται μέσα σε ένα σχετικά μικρό εύρος τιμών, μεταξύ 5,5 και 8,5 (βέλτιστο εύρος είναι το 7-8) για τους περισσότερους μεθανογόνους οργανισμούς. Επομένως, οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι αρκετά ευαίσθητοι ως προς την οξύτητα του περιβάλλοντος τους. Να σημειωθεί ότι οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί έχουν, σε πολλές περιπτώσεις, μια χαμηλότερη τιμή βέλτιστου pH. Όσον αφορά τη μεσόφιλη

χώνευση, που όπως αναφέρθηκε προτιμάται συνήθως, το βέλτιστο εύρος pH είναι μεταξύ 6.5-8 και η διεργασία παρεμποδίζεται σημαντικά σε τιμές πέραν του 6 και του 8.3.

Η τιμή του pH μπορεί να αυξηθεί στη διάρκεια της διεργασίας εξαιτίας της αμμωνίας που παράγεται κατά τη διάσπαση των πρωτεϊνών, ή από την παρουσία αμμωνίας στο ίδιο το ρεύμα της τροφοδοσίας, ενώ η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) μειώνει την τιμή του pH. Ως εκ τούτου είναι σημαντικό να υπάρχει μέθοδος ελέγχου της τιμής του pH στους αναερόβιους αντιδραστήρες. Αυτό συμβαίνει κυρίως μέσω του συστήματος ανάσχεσης διττανθρακικών αλάτων. Επομένως, η τιμή του pH των αναερόβιων χωνευτήρων εξαρτάται από τη μερική πίεση του CO_2 και τη συγκέντρωση αλκαλικών και όξινων συστατικών στην υγρή φάση. Εάν συσσωρεύονται βάσεις ή οξέα, η ικανότητα ανάσχεσης ισοσταθμίζει τις αλλαγές στο pH μέχρι ένα ορισμένο επίπεδο. Όταν ξεπερνιέται η ικανότητα ανάσχεσης του συστήματος, εμφανίζονται δραστικές αλλαγές στις τιμές του pH, εμποδίζοντας εξ' ολοκλήρου τη διεργασία. Για το λόγο αυτό δεν μπορεί να προταθεί η μέτρηση του pH ως αυτόνομη παράμετρος ελέγχου της διεργασίας.

II.1.7.5. Αναλογία Άνθρακα-Αζώτου (C:N)

Από τη βιβλιογραφία συνίσταται η αναλογία άνθρακα αζώτου να κυμαίνεται σε ένα εύρος μεταξύ του 20:1 με 30:1 με την ιδεατή τιμή να θεωρείται η 25:1 . Χαμηλότερη αναλογία μπορεί να οδηγήσει στην υψηλή συγκέντρωση NH_3-N ενώ υψηλότερη στην συσσώρευση των VFAs. Όπως αναλύθηκε παραπάνω και τα δύο μπορούν να αποτελέσουν ανασταλτικούς για την διεργασία παράγοντες παρεμποδίζοντας την λειτουργία τον μεθανογόνων μικροοργανισμών.

2.2 Συστήματα ΑΧ

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

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

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

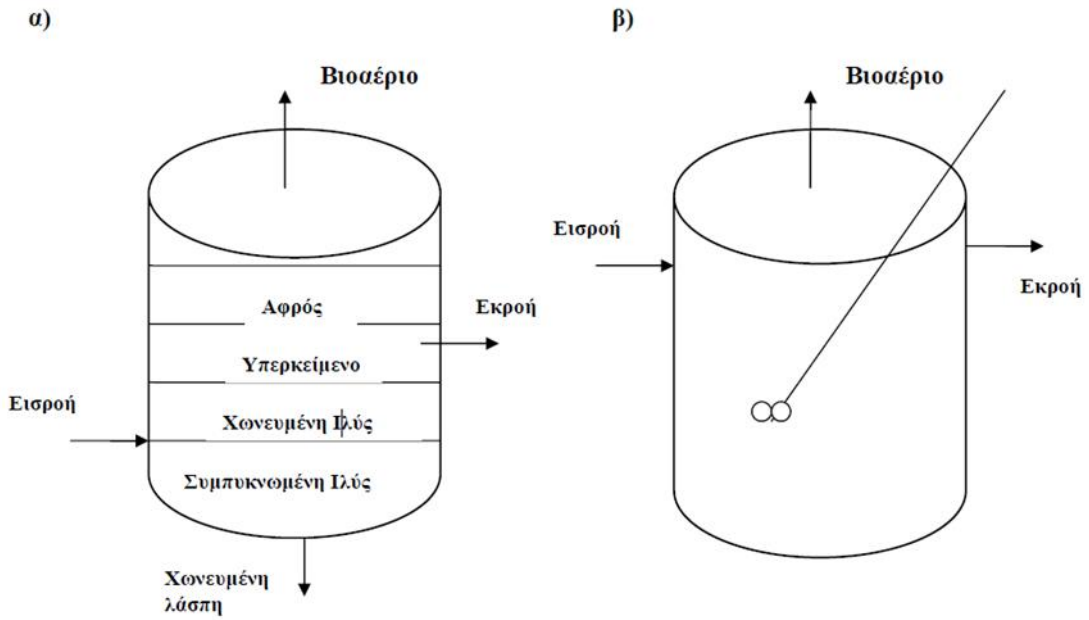
- Υψηλή κατακράτηση της μικροβιακής βιομάζας στον αντιδραστήρα, κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του.
- Επαρκής επαφή μεταξύ της βιομάζας και του διαθέσιμου προς χώνευση αποβλήτου.

- 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. (35)

2.2.1 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. (36)

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 όσο το δυνατόν πιο πλήρης ανάδευση και η ελαχιστοποίηση των νεκρών όγκων και η απλή λειτουργία της. (37)

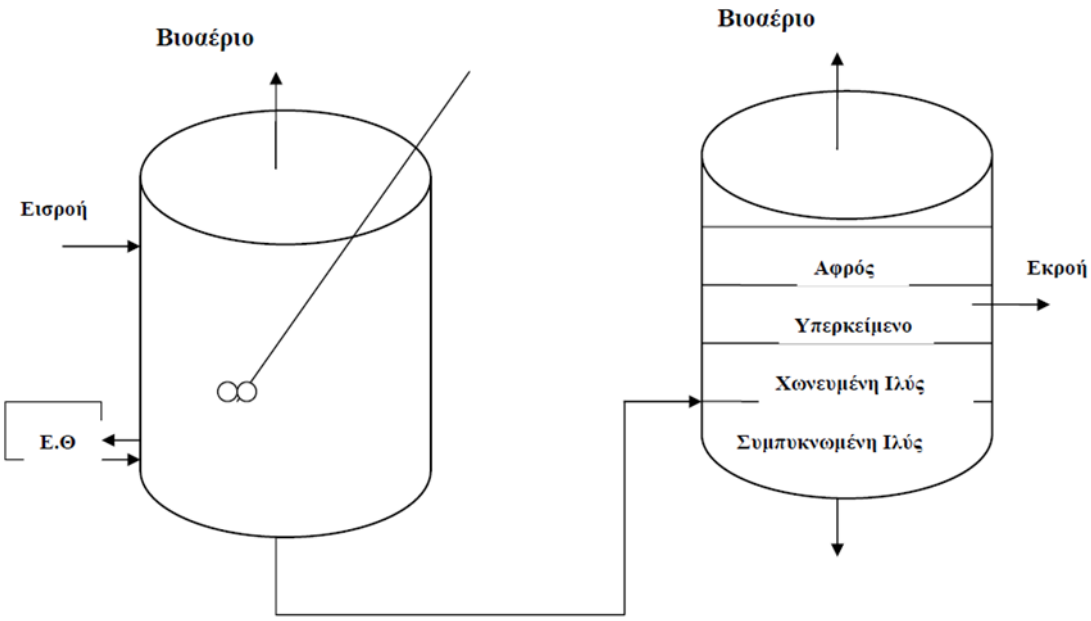


Σχήμα 1: Διάταξη συμβατικής αναερόβιας χώνευσης.

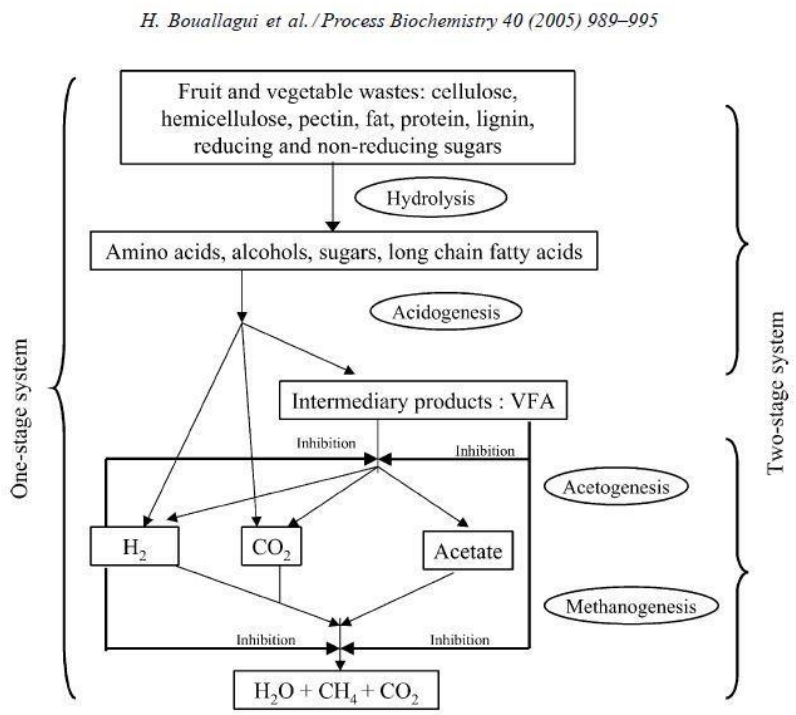
Ωστόσο, τα μειονεκτήματά της συνίστανται στους μεγάλους όγκους αντιδραστήρων που συνήθως απαιτούνται, στη δύσκολη ανάμιξη όταν πρόκειται για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών, στην ευαισθησία σε τοξικές ουσίες και αιφνίδιες αλλαγές της οργανικής φόρτισης και στη χαμηλή απόδοση μετατροπής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

2.2.2. 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 χωνεμένη ιλύς που συγκεντρώνεται επιστρέφει στον πρώτο αντιδραστήρα αυξάνοντας τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών και των μεθανογόνων μικροοργανισμών.



Σχήμα 2: Διάταξη συμβατικής αναερόβιας χώνευσης δύο σταδίων.



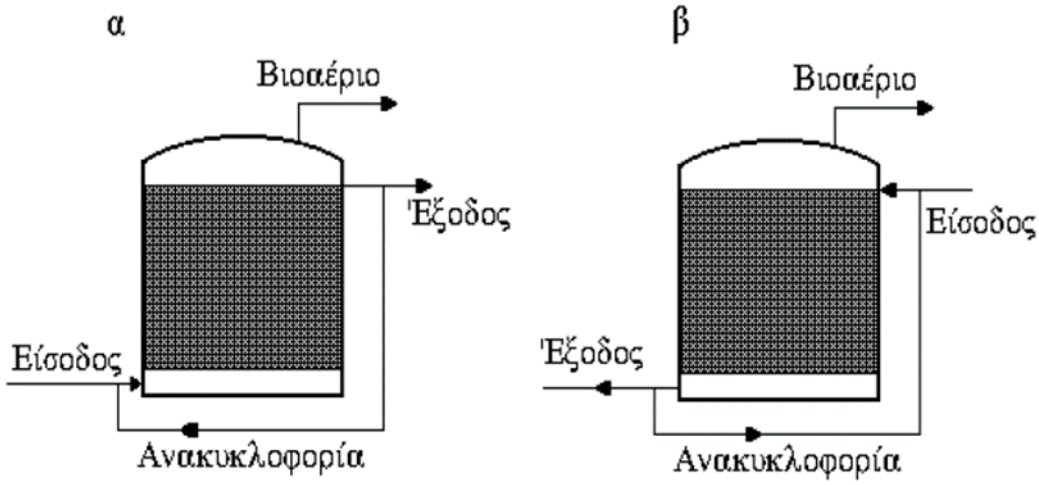
Εικόνα 17: Περιγραφή των βιοαντιδράσεων σε σύστημα δύο σταδίων (27)

Τα επιπρόσθετα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η αναερόβια χώνευση δύο σταδίων έναντι της συμβατικής είναι η σχετικά υψηλότερη απόδοση μετατροπής οργανικού υλικού σε βιοαέριο και η απαίτηση μικρότερου όγκου χωνευτήρων. (37)

Προκειμένου να επιτευχθούν αυξημένες αποδόσεις βιοαερίου είναι αναγκαία η αποτελεσματική καθίζηση της βιομάζας στο δεύτερο στάδιο της διεργασίας. Επομένως, στις περισσότερες των περιπτώσεων κρίνεται απαραίτητο ένα στάδιο προεπεξεργασίας που αποβλέπει στη βελτίωση της καθιζησιμότητας της βιομάζας, γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα της διεργασίας. Ένα επιπρόσθετο μειονέκτημα αποτελεί η αδυναμία επεξεργασίας αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση στερεών.

2.2.3. 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 σφαίρες 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. (3)



Σχήμα 3 Διάταξη χώνευσης με αναερόβια φίλτρα.

2.2.4. Διαστελλόμενες και ρευστοποιημένες κλίνες

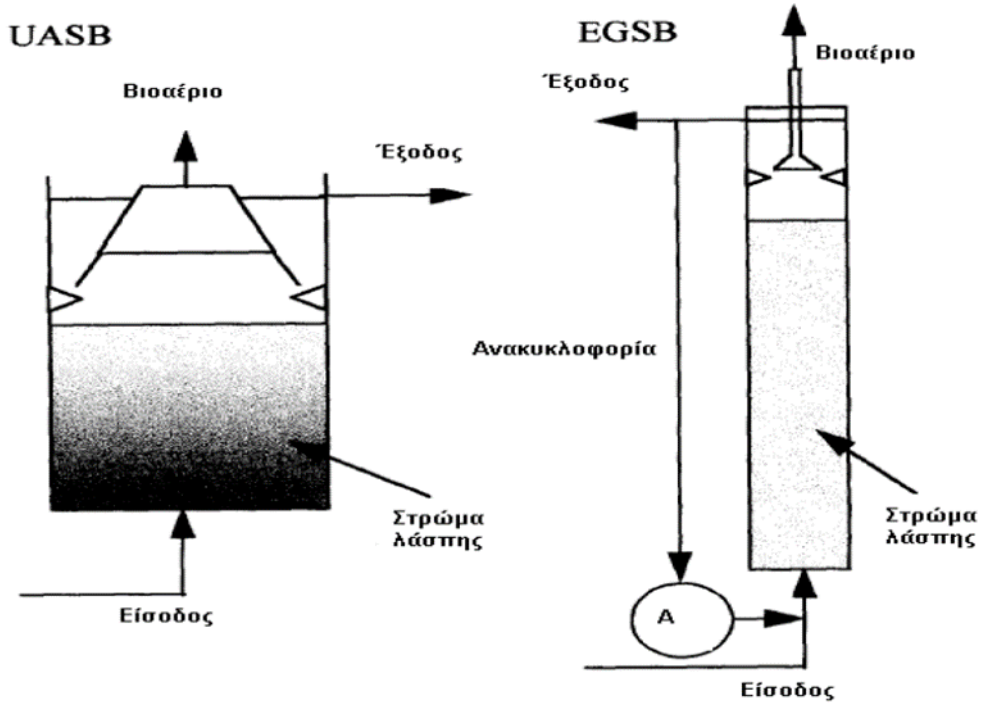
Στις διαστελλόμενες και ρευστοποιημένες κλίνες πραγματοποιείται καλύτερη μεταφορά μάζας από την υγρή φάση στη βιολογική μεμβράνη, επειδή χρησιμοποιείται πληρωτικό υλικό μικρής διαμέτρου και, συνεπώς, μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Συνήθως, το πληρωτικό υλικό που χρησιμοποιείται είναι σφαιρικοί κόκκοι πυριτικής 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. (3)

2.2.5. 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 (κροκίδες) 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 αποτελεί το γεγονός ότι η υδροστατική πίεση της λάσπης που βρίσκεται στο κάτω τμήμα είναι αυξημένη λόγω της επιμήκους κατασκευής του. (38)



Σχήμα 4 :Αντιδρασατήρες UASB και EGSB.

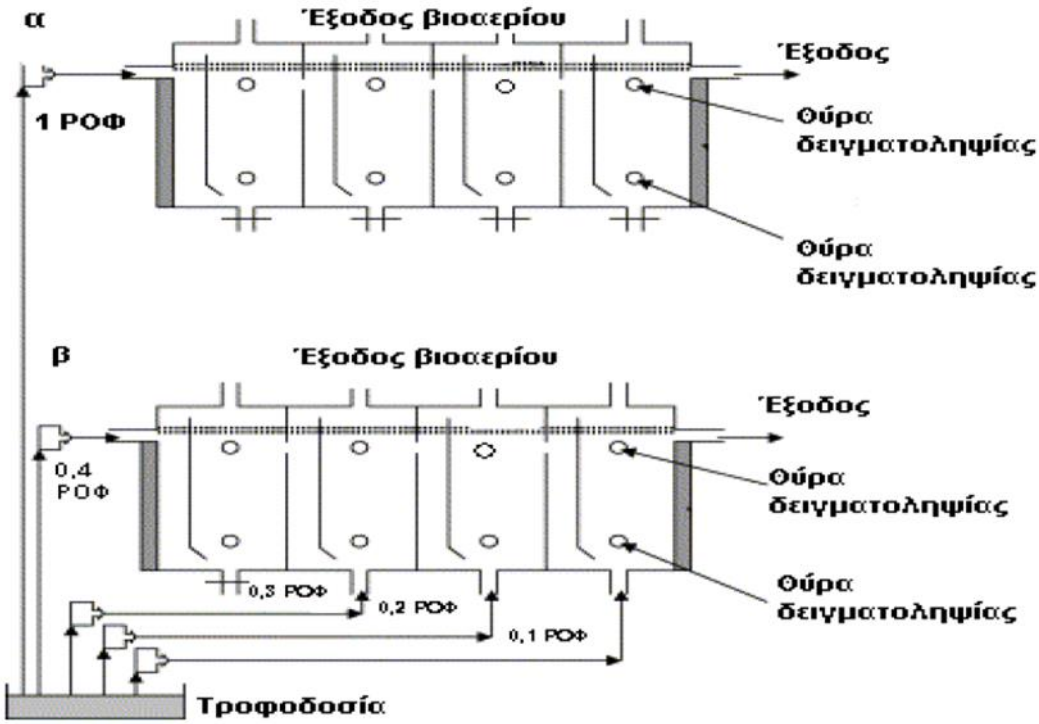
Τα κύρια πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν είναι ο μικρός απαιτούμενος όγκος χωνευτήρων, οι ευνοϊκές συνθήκες για μεταφορά μάζας και η σταθερότητα σε διακυμάνσεις της τροφοδοσίας λόγω της υψηλής συγκέντρωσης βιομάζας.

Αντίθετα, τα μειονεκτήματα των UASBR είναι ότι δεν είναι κατάλληλοι για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση στερεών ενώ παράλληλα τα χαρακτηριστικά της καθίζησης επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας και ο σχηματισμός των συμπαγών δομών της βιομάζας απαιτεί έλεγχο και ρύθμιση πολλών λειτουργικών παραμέτρων. (37)

2.2.6. Αναερόβιος χωνευτήρας με ανακλάστηρες

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR) αποτελείται από διαμερίσματα με κατακόρυφους ανακλαστήρες οι οποίοι εξαναγκάζουν το απόβλητο να ρέει άνωθεν και κάτωθεν αυτών, 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. (39)



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 λειτουργίας για μεγάλα χρονικά διαστήματα χωρίς να καθίσταται αναγκαία η απομάκρυνση 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, κύριο μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι η χρήση του περιορίζεται μόνο στη χώνευση αποβλήτων με μικρή συγκέντρωση στερεών (37).

2.2.7. Καλυμμένη αναερόβια λεκάνη

Είναι μια βραδύρυθμη διεργασία αναερόβιας χώνευσης, η οποία αποτελεί βελτίωση της μεθόδου επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με αναερόβιες αβαθείς λίμνες. (37) Το απόβλητο εισρέει από τη μία άκρη μίας μακρόστενης ορθογώνιας δεξαμενής και εκρέει από την άλλη. (36)

Σχήμα 6 :Καλυμμένη αναερόβια λεκάνη.

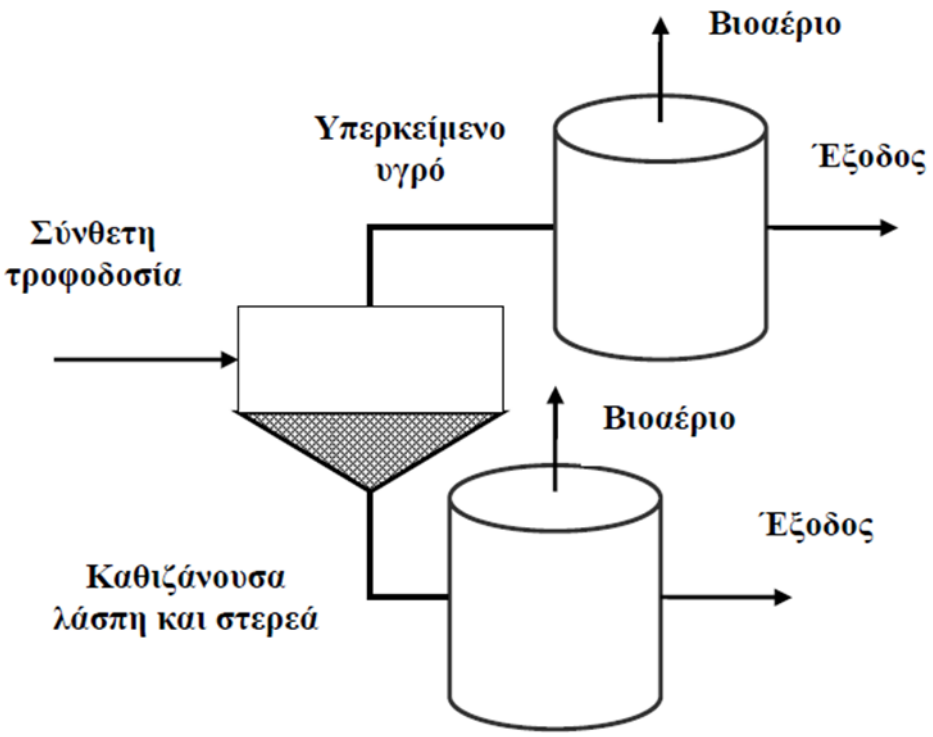
2.2.8. Συνδυασμός συστημάτων αναερόβιας χώνευσης

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 (2):

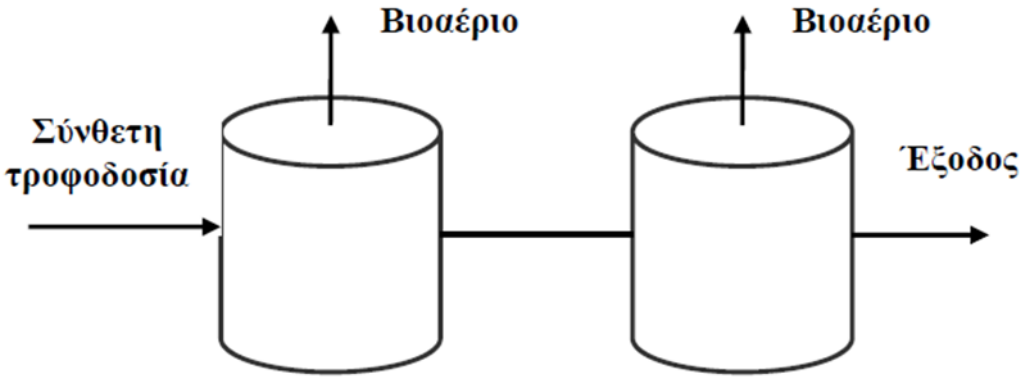
- Παράλληλες διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν δύο ή και περισσότερους αναερόβιους αντιδραστήρες και οι οποίοι λειτουργούν σε παράλληλη διάταξη.

- 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.

2.3. Αντιδραστήρας CSTR

Οι αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας πλήρους αναμείξεως [Continuous Stirred Tank Rector (CSTR)] ανήκουν στα συστήματα συμβατικής αναερόβιας χώνευσης. 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. Σε έναν ιδανικό CSTR 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 τους πρώτους αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν και αυτοί οι

οποίοι έχουν μελετηθεί περισσότερο στο πέρασμα των χρόνων. Έτσι, οι αντιδραστήρες τύπου CSTR βρίσκουν εφαρμογή σε μεγάλης κλίμακας συνεχή παραγωγή και εκεί όπου λαμβάνουν χώρα ομογενείς αντιδράσεις (υγρή φάση), ετερογενείς αντιδράσεις και αντιδράσεις πολυμερισμού.

2.4. Σχεδιασμός Πιλοτικού Αντιδραστήρα

Προκειμένου να εκτιμηθεί η δυνατότητα παραγωγής βιοαερίου από το FORBI πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε ημι-βιομηχανικής κλίμακας πιλοτικό αναερόβιο χωνευτήρα τύπου CSTR. Προκειμένου να είναι εύκολα διαχειρίσιμη η αναερόβια εκροή ο πιλοτικός αντιδραστήρας σχεδιάστηκε ώστε ο λειτουργικός του όγκος να αντιστοιχεί σε 4 m^3. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε διαστασιολόγηση του συστήματος δεδομένου του περιορισμένου χώρου στον οποίο πραγματοποιήθηκε η εγκατάσταση.

2.4.1 Διαστασιολόγηση του χωνευτήρα

Οι αντιδραστήρες τύπου CSTR φέρουν κυλινδρικό σχήμα προκειμένου να μειώνεται κατά το δυνατόν ο νεκρός τους όγκος. Ο όγκος του αντιδραστήρα δίνεται από τη σχέση :

$$V_R = R_t^2 * H_t * \pi, \text{ όπου:}$$

V_R: όγκος αντιδραστήρα (m^3)

H_t: ύψος αντιδραστήρα (m)

R_t: ακτίνα αντιδραστήρα (m)

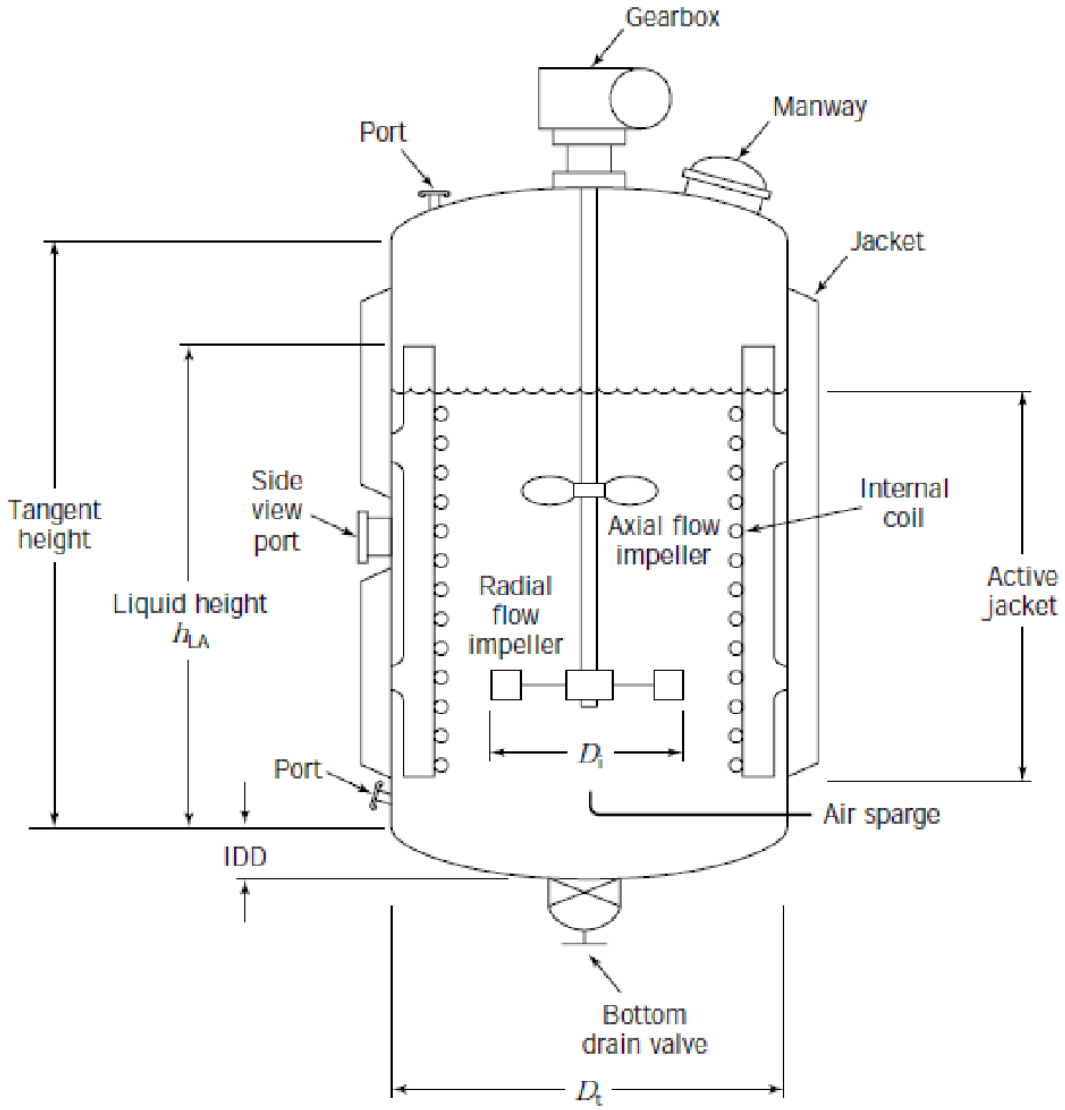
D_t: διάμετρος αντιδραστήρα (m)

Επιθυμητή αναλογία $\frac{H_t}{D_t}$ αποτελεί το 1,25. Επομένως, με τη χρήση της παραπάνω εξίσωσης προκύπτει ότι H_t=2,15m, R_t≈0.86m άρα D_t=1.7205≈1.7m

Για την επιλογή και το σχεδιασμό του συστήματος ανάδευσης ελήφθη υπόψιν ότι το ιξώδες του νερού σε θερμοκρασία 34 ^oC είναι 0,7337 cP=0.73mPa/s. Για την ανάδευση υγρών με το συγκεκριμένο ιξώδες είναι αναγκαία η χρήση αναδευτήρα με τάρακτρο τύπου προπέλας ή τουρμπίνας επίπεδων πτερυγίων. Επιλέχθηκε αναδευτήρας τύπου τουρμπίνας επίπεδων πτερυγίων.

Η διάμετρος του ταράκτρου (D_i) πρέπει να ισούται με το 1/3 της διαμέτρου του αντιδραστήρα. Άρα $D_i = 0{,}577\ m$

2.4.2 Σχεδιασμός γεωμετρικών χαρακτηριστικών



Σχήμα 9: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά CSTR

Η απόσταση του ταράκτρου από τον πυθμένα του αντιδραστήρα πρέπει να ισούται με το μήκος του ταράκτρου. Άρα $H_i = 0.577m$

H_L: Το ύψος που αντιστοιχεί στον ενεργό όγκο του αντιδραστήρα (m)

V_L: Ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα (m^3)

W_i: Ύψος ταράκτου (m)

W_b: Πλάτους εκτροπέα (m)

Το H_L πρέπει να ισούται με το τριπλάσιο της διαμέτρου του ταράκτρου

$$\frac{H_L}{D_i} = 3$$

$$H_L = 3 * 0.577 = 1.73m$$

Ο αριθμός των ταράκτρων προκύπτει από την παρακάτω σχέση

$$\frac{H_L - 2 * D_i}{D_i} < n < \frac{H_L - D_i}{D_i} \rightarrow 1 < n < 2$$

Δεδομένου ότι όλα τα μεγέθη μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει μιας τιμής η εν λόγω σχέση πάντα θα δίνει το ίδιο αποτέλεσμα. Επί της ουσίας το πλήθος των ταράκτρων καθορίζεται από τον τύπο αυτών ο οποίος και καθορίζει τα υπόλοιπα γεωμετρικά χαρακτηριστικά που περιγράφηκαν παραπάνω.

Το ύψος των ταράκτρων και το πλάτος του εκτροπέα ισούνται με το 1/10 της διαμέτρου του αντιδραστήρα. Άρα W_b=Wi=0.173m

Η απόσταση μεταξύ των 2 ταράκτρων

$$D_i < H_i' < 2 * D_i \rightarrow 0.577 < H_i' < 1.154$$

$$V_L = \pi * R^2 * H_L = 4{,}02m^3$$

2.4.3 Υπολογισμός απαιτούμενης ισχύος

Η ισχύς που απαιτείται εξαρτάται πρώτον από την ροή εντός του αντιδραστήρα και δεύτερον από τον τύπο αναδευτήρα. Σημειώνεται πως η ισχύς που υπολογίζεται αρχικά αντιστοιχεί σε κάθε τάρακτρο ξεχωριστά.

N_P’: 5 με 6. Σταθερά εκ βιβλιογραφίας

P’: Συνολική απαιτούμενη ισχύς (HP)

μ: δυναμικό ιξώδες (Pa*s)

ρ: πυκνότητα (kg/m^3)

Re: αριθμός Reynolds

Η πυκνότητα υπολογίστηκε πειραματικά στα 1013 kg/m^3 ενώ ως ιξώδες θεωρήθηκε το ιξώδες του νερού μ=0.7337*10^{-3} Pa*s.

$$Re = \frac{N_i * D_i^2 * \rho}{\mu} = 61288 > 10^4$$

$$P = N_P' * \rho * N_i^3 * D_i^5 = 0{,}845$$

$$P' = 2 * P = 1{,}69$$

3. Πειραματικό Μέρος

3.1. Αναλυτικές Μέθοδοι

Για το χαρακτηρισμό των ρευμάτων καθώς επίσης και της ίδιας της λειτουργίας του συστήματος αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιήθηκε σειρά αναλυτικών τεχνικών, οι οποίες απαιτούνται για τον προσδιορισμό συγκεκριμένων μεγεθών. Οι τεχνικές αυτές περιγράφονται στην παρακάτω παράγραφο.

3.1.2. Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH πραγματοποιείται μέσω εμβαπτισμού του ηλεκτροδίου ενός φορητού, βαθμονομημένου, ηλεκτρονικού pH-μέτρου μάρκας Hanna τύπου HI98100 Checker® Plus.

3.1.3. Μέτρηση Ολικής Αλκαλικότητας (Total Alkalinity, TA)

Η μέτρηση της ολικής αλκαλικότητας γίνεται με βάση τη μέθοδο που παρουσιάζεται στο Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999. (40) Όπως έχει ήδη αναφερθεί, εκφράζει την ικανότητα ενός διαλύματος να "εξουδετερώνει" οξέα και αντιστοιχεί στο άθροισμα όλων των βασικών ενώσεων στο διάλυμα. Συνήθως το μεγαλύτερο ποσοστό της αλκαλικότητας σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα οφείλεται στα ανθρακικά (CO_3^{2-}), στα όξινα ανθρακικά (HCO_3^-) και στα ιόντα υδροξυλίου(OH^-). Άλλες ενώσεις οι οποίες συνεισφέρουν στην αύξηση της αλκαλικότητας είναι τα βορικά, τα φωσφορικά και τα πυριτικά άλατα.

Γνωστός όγκος δείγματος, που βρίσκεται υπό επαρκή ανάδευση, τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα οξέος (συνήθως διάλυμα θειικού οξέος κανονικότητας 0.1N) μέχρι του ισοδύναμου σημείου του, όπου η τιμή του pH ισούται με 4.5. Η τιμή της ολικής αλκαλικότητας τότε, εκφρασμένη σε mg $\frac{CaCO_3}{L}$δίνεται από την εξίσωση:

$$Ολική\ Αλκαλικότητα = \frac{A}{V} * N * 5000$$

Όπου A είναι τα ml οξέος που χρησιμοποιήθηκαν για την Τιτλοδότηση, V ο όγκος του δείγματος σε ml και N η κανονικότητα του οξέος.

3.1.4. Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS, VSS)

Ο προσδιορισμός των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο, που περιγράφεται στο Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999. Ολικά

αιωρούμενα στερεά (TSS) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα καλώς αναμεμειγμένου δείγματος διηθείται σε προζυγισμένο ηθμό ινών υάλου. Το υλικό που κατακρατείται στον ηθμό ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο στους 103–105°C. Η αύξηση του βάρους του ηθμού αντιπροσωπεύει τα ολικά αιωρούμενα στερεά. Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) αποτελούν το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών, το οποίο εξαερώνεται στους 550°C. Για τον προσδιορισμό τους, ο ηθμός στον οποίο έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά πυρακτώνεται, μέχρι σταθερού βάρους σε πυριαντήριο στους 550°C. Η μείωση του βάρους του ηθμού αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά. Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος τα πτητικά στερεά αποτελούν στο μεγαλύτερο μέρος τους το ζυμώσιμο κλάσμα των αποβλήτων.

3.1.5. Προσδιορισμός του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) σε υδαρές δείγμα

Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD) χρησιμοποιείται για την μέτρηση της οργανικής ισχύος και αντιστοιχεί στη συνολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση του περιεχόμενου άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

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

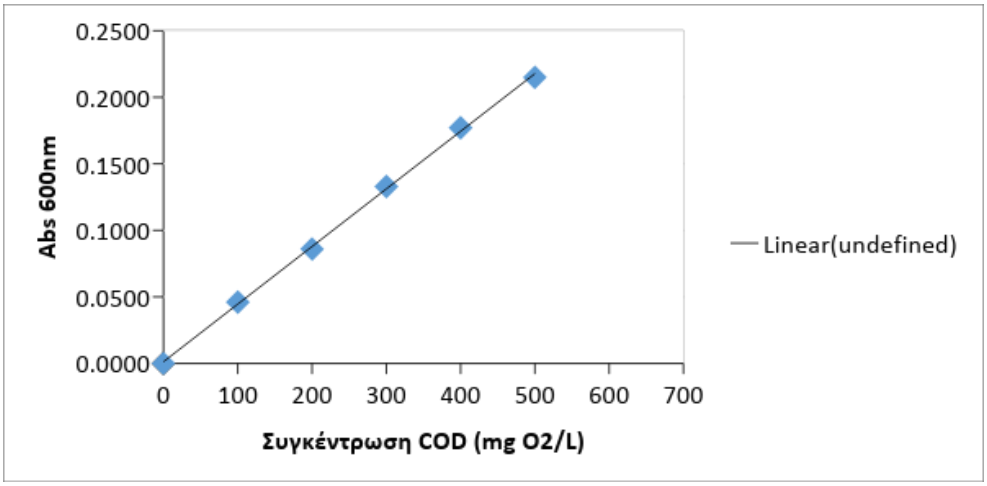
Βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι οργανικές ενώσεις εκτός κάποιων εξαιρέσεων, μπορούν να οξειδωθούν με τη δράση κάποιου ισχυρά οξειδωτικού μέσου σε όξινο περιβάλλον. Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος (με την προϋπόθεση ότι δεν περιέχει ποσότητα χλωριόντων άνω των 2g$\frac{Cl^-}{L}$) γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου($K_2Cr_2O_7$) με θέρμανση στους 141-143°C και σε ισχυρά όξινες συνθήκες (παρουσία H^+). Ως καταλύτης, για την οξείδωση των πτητικών αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιείται θειικός άργυρος ($AgSO_4$). Η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται γενικά από την εξίσωση:

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

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

Ο προσδιορισμός του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Dissolved Chemical Oxygen Demand, dCOD) γίνεται με τη μέθοδο της κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση στα 600nm σε ηλεκτρονικό φωτόμετρο (τύπου HACH DR2010), όπως

περιγράφεται στο "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". Να σημειωθεί ότι η επαναρροή είναι απαραίτητη εξαιτίας της ύπαρξης πτητικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες κάτω από τις συνθήκες έντονης θέρμανσης μπορούν να διαφύγουν. Η μέθοδος βασίζεται στην φωτομέτρηση των ιόντων Cr^{3+}, τα οποία προκύπτουν έπειτα από την οξείδωση του οργανικού υλικού από το $K_2Cr_2O_7$ και προφανώς όσο περισσότερο διχρωμικό κάλιο έχει αντιδράσει τόσο μεγαλύτερη η απορρόφηση που λαμβάνεται κατά την φωτομέτρηση. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού COD γίνεται με την αναγωγή της απορρόφησης σε συγκέντρωση, με τη βοήθεια πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης. Η καμπύλη αυτή προκύπτει με τη φωτομέτρηση πρότυπων δειγμάτων γνωστού COD και η βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου επαναλαμβάνεται κάθε φορά που καταναλώνεται πλήρως η ποσότητα του διαλύματος που περιέχει $K_2Cr_2O_7$. Ενδεικτικά δίνεται μία από τις καμπύλες που προέκυψαν από τη βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου.



Διάγραμμα 1:Καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτομέτρου Hach Lange DR2010

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

$$y = \frac{Abs - 0.0012857143}{0.0004328571}$$

3.2. Αέρια χρωματογραφία

Η χρωματογραφία είναι μέθοδος διαχωρισμού χημικών ουσιών, η οποία στηρίζεται στην διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινούμενης και μια στατικής φάσης. Ανάλογα με τη φύση της κινούμενης και της στατικής φάσης, η χρωματογραφία χαρακτηρίζεται ως αέρια ή υγρή.

Στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται ως κινητή φάση ένα αέριο (φέρον αέριο), το οποίο συνήθως είναι άζωτο, αργό ή υδρογόνο, και ως σταθερή φάση είτε μία στερεή (αέρια-στερεή χρωματογραφία, Gas Solid Chromatography, GSC), είτε μία υγρή ουσία(αέρια-υγρή χρωματογραφία, Gas Liquid Chromatography, GLC). Πιο συχνή εφαρμογή έχει η δεύτερη, δηλαδή η αέρια-υγρή χρωματογραφία. Στην τεχνική της αέριας-υγρής χρωματογραφίας ο διαχωρισμός των συστατικών βασίζεται στην κατανομή τους μεταξύ ενός μη πτητικού υγρού (στατική φάση), καθηλωμένου σε στερεό φορέα ή στα τοιχώματα ανοικτών τριχοειδών στηλών και του φέροντος αερίου (κινητή φάση). Ο διαχωρισμός οφείλεται στις διαφορετικές δυνάμεις συγκράτησης και έκλουσης μεταξύ των συστατικών του μείγματος και του υλικού πλήρωσης της στήλης κατά τη ροή του φέροντος αερίου.

Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι τύποι ανιχνευτών είναι ο ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας (FID), ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD). (41)

3.2.3. Προσδιορισμός λιπαρών οξέων με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID)

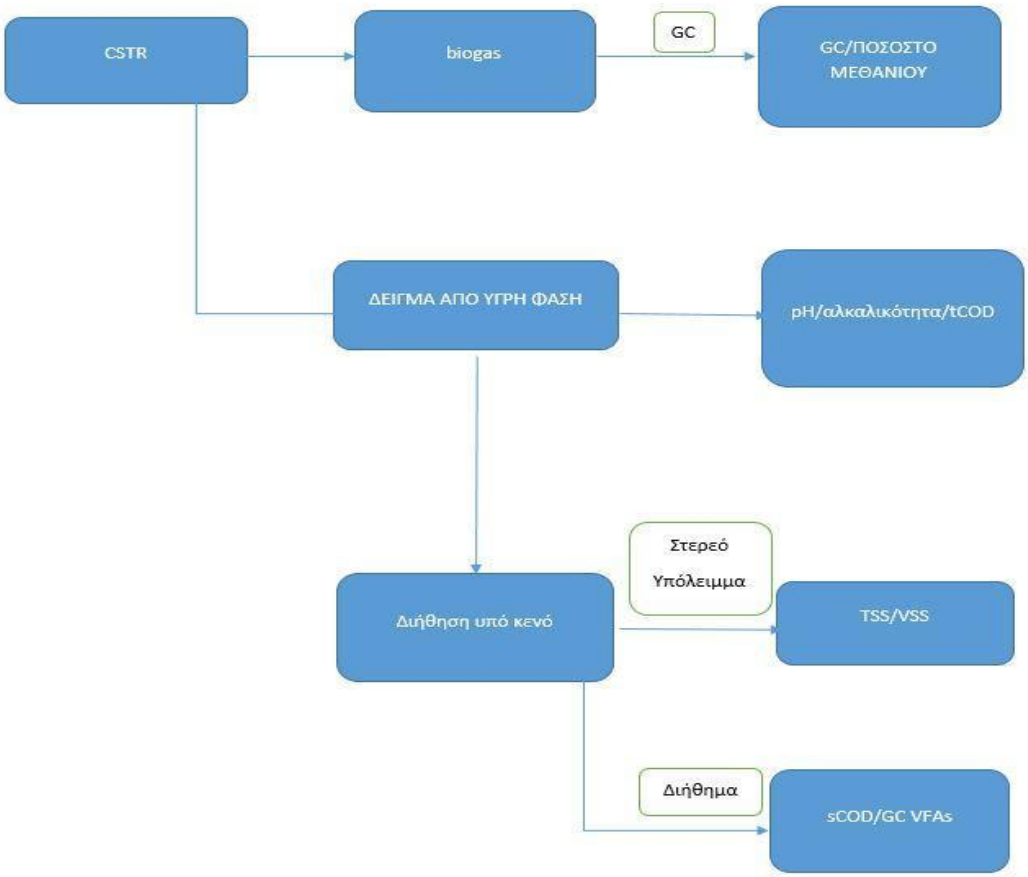
Για την μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος SHIMADZU GC-2010 plus με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID) .Για να πραγματοποιηθεί η παραπάνω μέτρηση έγινε η ακόλουθη διαδικασία: σε 1ml διηθημένου δείγματος προστίθενται 30μl H_2SO_4 (20% κατά όγκο). Ακολουθεί μικροδιήθηση (με φίλτρο Whatman 0,2μm) του διαλύματος Το δείγμα οδηγείται στο χρωματογράφο όπου 1μl εγχέεται με ειδική μικροσύριγγα. Η στήλη διαχωρισμού είναι τριχοειδής (Agilent Technologies HP-FFAP, 30m x 0.53mm x 1μm φιλμ) και ο αυτόματος δειγματολήπτης είναι SHIMADZU AOC-20s). Η αρχική θερμοκρασία της στήλης είναι 105°C. Στη συνέχεια θερμαίνεται έως τους 160°C με ρυθμό 15°C/min και στη συνέχεια ως τους 225°C (όπου διατηρείται για 3 λεπτά) με ρυθμό 20°C/min. Το φέρον αέριο που χρησιμοποιείται είναι το Ήλιο με παροχή 30ml/min και η θερμοκρασία του ανιχνευτή είναι σταθερή στους 230°C. Στο τέλος της μέτρησης προκύπτει το χρωματογράφημα που αντιστοιχεί στο δείγμα και εν συνεχεία, με τη χρήση πρότυπων καμπυλών, γίνεται ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών λιπαρών οξέων που περιέχονται στο δείγμα. (41)

3.2.4. Προσδιορισμός συγκέντρωσης μεθανίου στο παραγόμενο αέριο

Για τον προσδιορισμό του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο, χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος της εταιρίας Shimadzu (GC-2014) με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και φέρον αέριο το Ήλιο. Η στήλη διαχωρισμού (Carboxen 1000) ήταν μήκους 5m και εσωτερικής διαμέτρου 2,1mm. Ο θάλαμος του χρωματογράφου βρισκόταν αρχικά σε θερμοκρασία 40°C. Για την εύρεση του ποσοστού μεθανίου χρησιμοποιήθηκε θερμοκρασιακό πρόγραμμα στην στήλη

(διάρκειας περίπου 25 λεπτών), στο οποίο αρχικά η θερμοκρασία της στήλης ήταν στους 40°C, αυξανόταν σταδιακά με ρυθμό 10°C ανά λεπτό μέχρι τους 185°C, και στη συνέχεια παρέμενε σταθερή για 5 λεπτά.

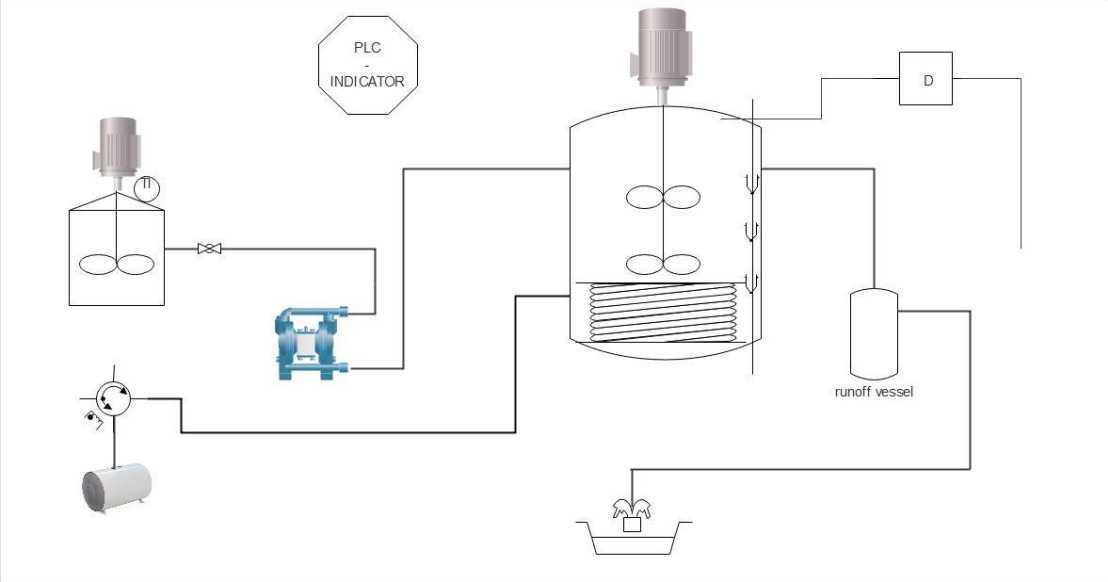
3.3 Διάγραμμα Μεθόδων Ανάλυσης



3.4. Διάταξη του ημιβιομηχανικού Αναερόβιου Χωνευτήρα

Η λειτουργία του χωνευτήρα είναι πλήρως αυτοματοποιημένη με τη χρήση Programmable Logic Controller (PLC). Η ανάδευση επιτυγχάνεται με τη χρήση τριφασικού μοτέρ που φέρει μειωτήρα που είναι υπεύθυνος για την κίνηση του ταράκτρου. Για την διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας 35° C στο εσωτερικό του αντιδραστήρα έχει τοποθετηθεί σπείρα δια μέσου της οποίας πραγματοποιείται ανακυκλοφορία ζεστού νερού από ένα boiler με τη χρήση κυκλοφορητή. Για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας και τον έλεγχο της λειτουργίας του κυκλώματος θέρμανσης έχουν τοποθετηθεί σε διαφορετικά σημεία του χωνευτήρα τρία θερμοστοιχεία PT100. Επιπλέον έχει τοποθετηθεί στον αντιδραστήρα σύστημα online καταγραφής του pH αποτελούμενο από βιομηχανικό pH μέτρο. Η τροφοδοσία πραγματοποιείται μία φορά την ημέρα με τη χρήση αεραντλίας διπλού διαφράγματος. Η τροφοδοσία προκειμένου να μην αλλοιώνεται συντηρείται υπό

ανάδευση στους 4° C. Η εκροή του αντιδραστήρα γίνεται υπερχειλιστικά και η μέτρηση του αερίου πραγματοποιείται με τη χρήση διαφραγματικού μετρητή.



Εικόνα 18: Flow diagram της πειραματικής διάταξης

3.5 Εγκατάσταση Αντιδραστήρα

Ο αντιδραστήρας εγκαταστάθηκε εντός του ημιβιομηχανικού εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ Το FORBI που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα της όλης διεργασίας μεταφερόταν σε εβδομαδιαία βάση από τις Εγκαταστάσεις του Δήμου Χαλανδρίου στις δομές του ΕΜΠ.

3.6. Πειραματική Διαδικασία

3.6.1. Στόχος Πειραματικής Διαδικασίας

Η μελέτη της συμπεριφοράς του ημιβιομηχανικής κλίμακας CSTR που λειτούργησε υπό αναερόβιες και μεσόφιλες συνθήκες και η σύγκρισή του με προηγούμενα αποτελέσματα που προήλθαν από τη λειτουργία αντιδραστήρων εργαστηριακής κλίμακας αποτέλεσαν στόχο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Συγκεκριμένα εξετάζεται η παραγωγικότητα βιοαερίου του ημιβιομηχανικού αναερόβιου σε διαφορετικά HRT.

3.6.2. Εκκίνηση Αντιδραστήρα

Χρησιμοποιήθηκε ως εμβόλιο αναερόβια λάσπη προερχόμενη από ταχύρρυθμο περιοδικό αναερόβιο χωνευτήρα με ανακλαστήρες (PABR) της τάξης των 77L στον οποίο χρησιμοποιούταν FORBI ως υπόστρωμα. Ο αντιδραστήρας δούλεψε ως αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (Batch) για για τις πρώτες 10 μέρες με στόχο τον εκ νέου εγκλιματισμό της καλλιέργειας. Έπειτα ξεκίνησε η συνεχής λειτουργία του χρησιμοποιώντας ως τροφοδοσία το αιώρημα FORBI. Η τροφοδοσία του χωνευτήρα πραγματοποιούνται μία φορά τη μέρα.

3.6.3. Χαρακτηρισμός χρησιμοποιούμενου εμβολίου

pH (mg$CaCO_3$/L)	6,0
TSS (mg/L)	23200
VSS (mg/L)	21800
tCOD (mg O_2/L)	44000
sCOD (mg O_2/L)	13400

Πίνακας 2

3.6.4. Forbi – Προετοιμασία Τροφοδοσίας

Τα συλλεγόμενα οργανικά απόβλητα υφίστανται προεπεξεργασία μέσω ταυτόχρονης ξήρανσης και τεμμαχισμού. Η ξήρανση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία 98°C. Από την διεργασία αυτή προκύπτει ένα σταθεροποιημένο προϊόν βιομάζας, το FORBI (Food Residue Biomass Product).

Με την παραπάνω επεξεργασία των απορριμμάτων των τροφών επιτυγχάνεται:

- μείωση του τελικού όγκου και βάρους του υλικού 4-5 φορές, με αποτέλεσμα σημαντική εξοικονόμηση σε κόστος μεταφοράς
- αφαίρεση των οσμών
- παράταση του δυνατού χρόνου αποθήκευσης για αξιοποίηση χωρίς τον κίνδυνο αποσύνθεσης
- δυνατότητα αξιοποίησης της παραγόμενης βιομάζας για ενέργεια, βιοκαύσιμα και προϊόντα προστιθέμενης αξίας
- Μείωση της υγρασίας. Τελική υγρασία 8-15%

Το αιώρημα που χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία αποτελούντο από FORBI συγκεκριμένης κοκκομετρίας (<4mm).Η συγκέντρωση του αιωρήματος ήταν ίση με 15 g/L και διατηρήθηκε σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Ο έλεγχος του HRT επιτυγχάνεται μέσω ελέγχου του όγκου της τροφοδοσίας. (HRT=V_R/Q). Ο αντιδραστήρας λειτούργησε με διαφορετικούς χρόνους παραμονής [Hydraulic

Retention Time (HRT)]. Συγκεκριμένα λειτούργησε με HRT ίσο με 30, 20, 40 και 20.22 ημέρες

Φάση Λειτουργίας	**HRT (ημέρες)**	**Όγκος τροφοδοσίας (L)**	**Συγκέντρωση FORBI στην τροφοδοσία (kg/L)**	**Συνολική ποσότητα FORBI στην τροφοδοσία(kg)**
A	30	133	0.015	1.995
B	20	200		3
C	40	100		1.5
D	22.22	180		2.7

4. Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας

Πριν προχωρήσουμε στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων κρίνεται σκόπιμη η αναφορά μερικών παρατηρήσεων που αφορούν τη λειτουργία του CSTR. Παρατηρείται διακύμανση της θερμοκρασίας εντός του αντιδραστήρα της τάξεως των 2.5^{o}C. Αυτό αποδεικνύει πως απέχουμε από τις ιδανικές συνθήκες, όπου η ανάδευση θεωρείται τέλεια και το μείγμα εντός του αντιδραστήρα θεωρείται πλήρως ομογενοποιημένο. Το παραπάνω γεγονός θεωρείται αναμενόμενο. Επίσης, ο έλεγχος της διεργασίας μέσω αναλυτικών ή ενόργανων μεθόδων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το στιγμιότυπο. Λόγω αντικειμενικών και υποκειμενικών παραγόντων δεν καθίσταται εφικτή η απόλυτη χρονική συνέπεια και σταθερή περιοδικότητα όσον αφορά την τροφοδοσία του αντιδραστήρα, την παρασκευή αυτής και την παρακολούθηση της λειτουργίας μέσω αναλύσεων. Επομένως, οι βιοχημικές και μικροβιακές αντιδράσεις είναι πιθανό να βρίσκονται σε διαφορετικό στάδιο κατά την δειγματοληψία. Ακόμη, το γεγονός πως η ανάδευση δεν είναι τέλεια εντείνει την τάση της μη πλήρους επαναληψιμότητας των μετρήσεων. Ακριβώς επειδή μέσω των μετρήσεων παρακολουθούμε μια στιγμή των βιοχημικών και μικροβιακών αντιδράσεων κρίνεται αναγκαία η παρατήρηση και αξιολόγηση της πορείας του πειράματος υπό ευρύτερο χρονικό πρίσμα.

Επιπλέον, χρησιμοποιώντας την κατεύθυνση που ορίζουν οι θεωρητικές αρχές που διέπουν την ΑΧ παρουσιάζονται και σχολιάζονται συνδυαστικά μερικά αποτελέσματα σε μια προσπάθεια εξακρίβωσης των παραμέτρων που εν τέλει επηρεάζουν περισσότερο την διεργασία.

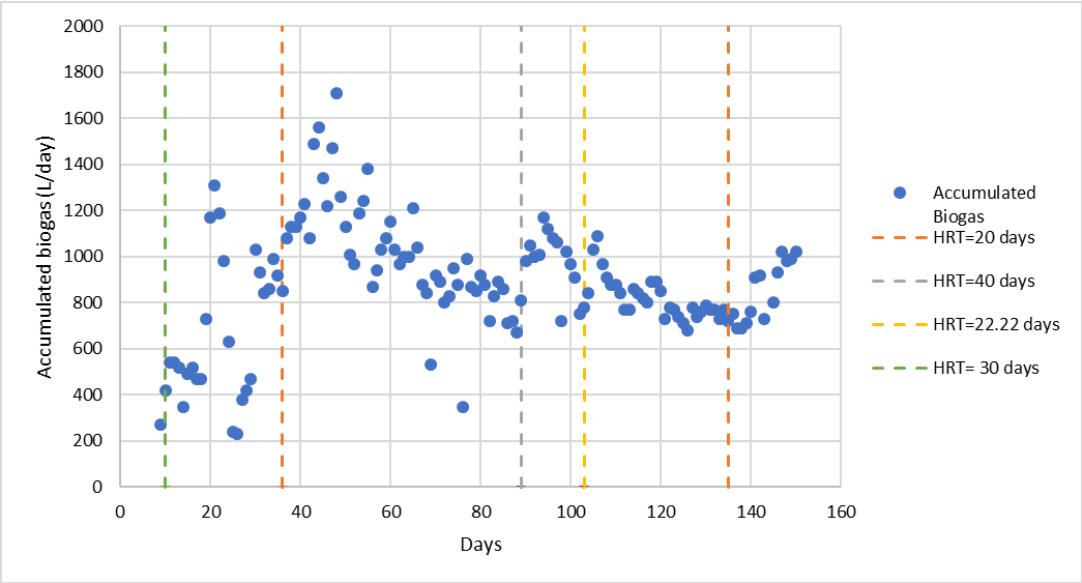
4.1 Παραγωγικότητα Βιοαερίου

Η μέση παραγωγικότητα βιοαερίου κατά τη λειτουργία του χωνευτήρα είναι 890L/day η οποία αντιστοιχεί σε 421L βιοαερίου/kg FORBI (σε ξηρό βάρος). Η αντίστοιχη παραγωγικότητα μεθανίου αντιστοιχεί σε 270L CH_4/kg FORBI (σε ξηρό βάρος).

Operation phase	HRT (d)	Volume of the feedstock (L)	Concentration of FORBI (kg/L)	Total weight of FORBI (kg)	Total weight of FORBI (in dry base) (kg)	Mean daily biogas production per kg of FORBI (in dry base) ($L*day^{-1}*kg^{-1}$)	Mean daily methane production per kg of FORBI (in dry base) ($L*day^{-1}*kg^{-1}$)
A	30	133	0.015	1.995	1.7955	369.4	226.1
B	20	200		3	2.7	378.0	241.0
C	40	100		1.5	1.35	722.2	492.3
D	22.22	180		2.7	2.43	323.2	205.2
E	20	200		3	2.7	311.6	188.2

Πίνακας 3: Συσχέτιση της παραγωγικότητας με τον χρόνο παραμονής και την τροφοδοσία σε ξηρή βάση

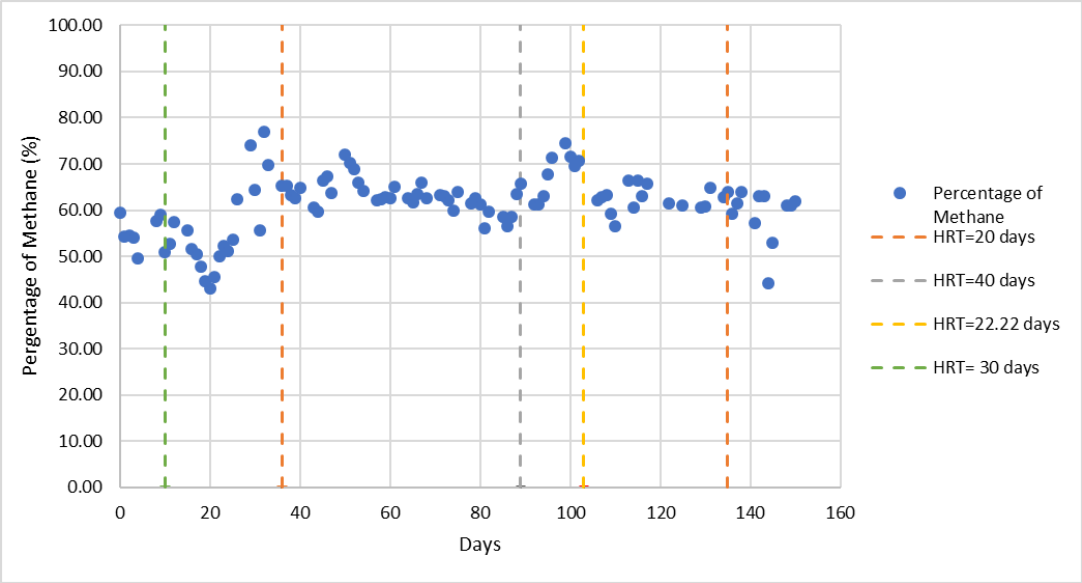
Η υψηλότερη μέση παραγωγικότητα βιοαερίου και μεθανίου ανά κιλό FORBI παρατηρείται κατά την τρίτη φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα όπου ο HRT



αντιστοιχεί σε 40 ημέρες. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα 2-4 η υψηλή παραγωγικότητα του βιοαερίου δεν παραμένει σταθερή και ακολουθεί φθίνουσα πορεία. Η αρχική αύξηση της παραγωγικότητας του βιοαερίου δείχνει ότι ο αντιδραστήρας είχε λειτουργήσει με υψηλή οργανική φόρτιση με αποτέλεσμα να έχει παρεμποδιστεί. Ο διπλασιασμός του χρόνου παραμονής έδωσε στο σύστημα την δυνατότητα μεταβολισμού του COD που είχε συσσωρευθεί. Η μείωση του όγκου της τροφοδοσίας επιπλέον οδηγεί σε μειωμένη απομάκρυνση της μικροβιακής βιομάζας. Εντούτοις, στη συνέχεια η απότομη πτώση της παραγωγικότητας του βιοαερίου δείχνει ότι το σύστημα σε αυτό τη φάση ήταν υπο-φορτισμένο. Η μείωση του HRT οδήγησε εκ νέου σε αύξηση της παραγωγικότητας. Η αδυναμία του συστήματος να επανέλθει στις προηγούμενες αποδόσεις πιθανότητα σχετίζεται με αλλαγή στη σύσταση της τροφοδοσίας η οποία εμφανίζει εποχιακή διακύμανση. Στην τελευταία φάση λειτουργίας επιχειρήθηκε η μείωση του HRT με ταυτόχρονη αύξηση της αλκαλικότητας. Οι δύο αυτές ενέργειες οδήγησαν σε αύξηση της παραγωγικότητας.

Διάγραμμα 2: Παραγωγικότητα βιοαερίου ανά ημέρα.

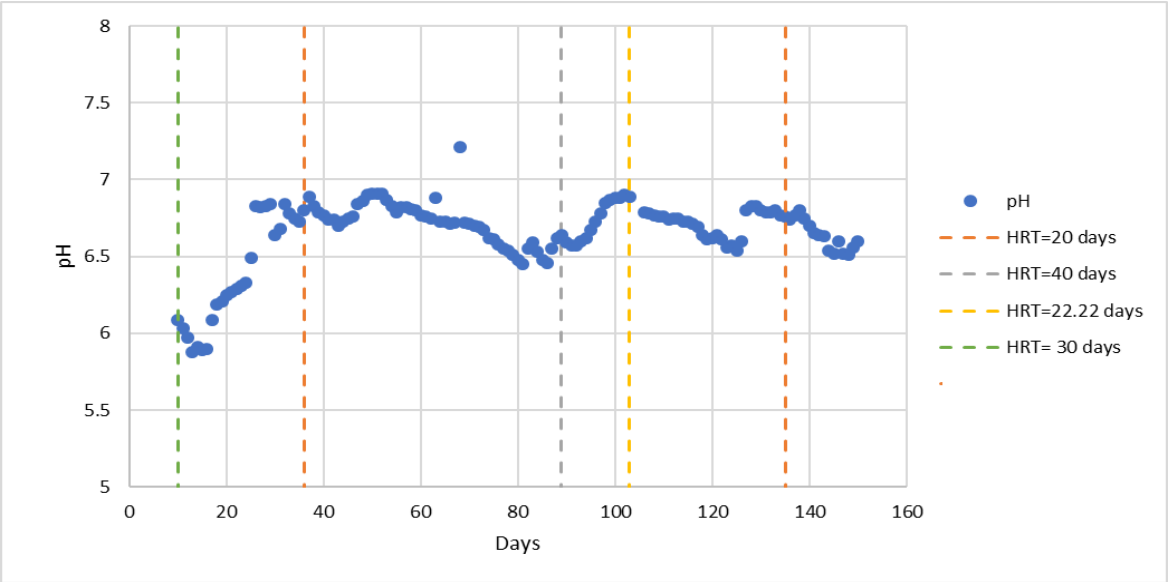
Διάγραμμα 3: Παραγωγικότητα ανά λίτρο αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 4: Ποσοστό μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο (%)

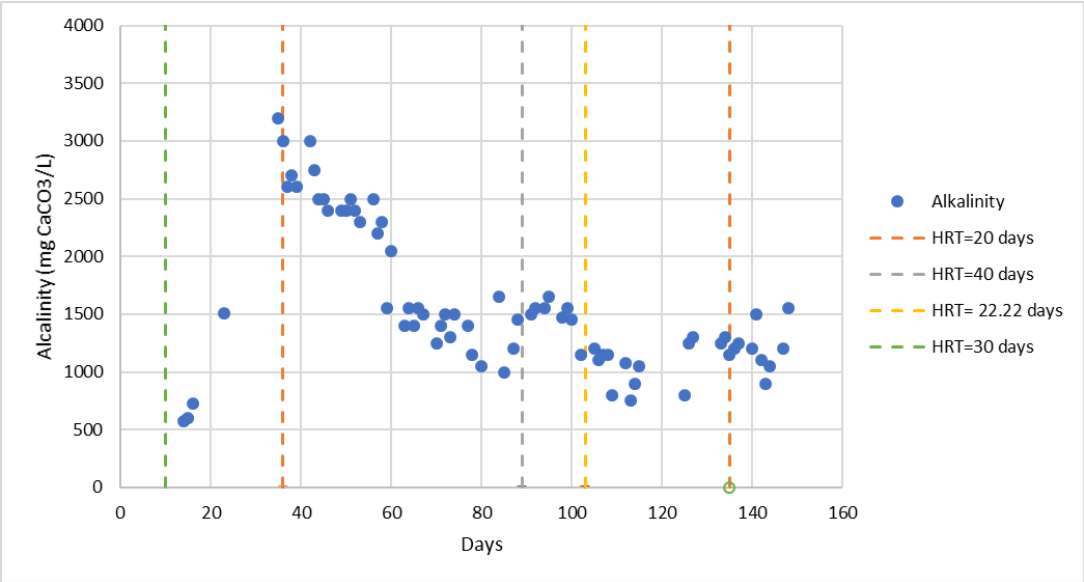
4.2 pH – Ολική Αλκαλικότητα

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 2 οι τιμές του pH παρέμειναν εντός του επιθυμητού για την αναερόβια χώνευση εύρους. Η λειτουργία του συστήματος όσον αφορά το pH δεν εμφανίζεται σταθερή και χαρακτηρίζεται από απότομη πτώση του. Προκειμένου να διατηρηθεί το pH στο επιθυμητό εύρος πραγματοποιήθηκε εξωτερική προσθήκη καυστικού καλίου (1kg ανά προσθήκη). Η πτώση του pH συσχετίζεται ως ένα βαθμό με την συσσώρευση VFAs και κυρίως προπιονικού, και δευτερευόντως του ισοβουτυρικού (όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2).



Διάγραμμα 5: Οι τιμές του pH ανά ημέρα

Στο διάγραμμα 6 παρατηρούνται υψηλές τιμές αλκαλικότητας (της τάξεως των 3.000 mg $CaCO_3$/L) κατά την έναρξη του αντιδραστήρα. Στη συνέχεια η αλκαλικότητα έδειξε μία σταθεροποιητική τάση περίπου στα 1200 mg $CaCO_3$/L, η οποία κρίνεται χαμηλή. Το γεγονός αυτό μπορεί να επεξηγήσει και την απότομη πτώση του pH. Παρότι δεν υπάρχει άμεση συσχέτιση της πτώσης της αλκαλικότητας με την πτώση της παραγωγικότητας ενδέχεται η χαμηλή αλκαλικότητα να επηρεάζει μακροπρόθεσμα τη διεργασία. Άλλωστε πρόκειται για μία μέτρηση η οποία δηλώνει κατά βάση αντοχή στις απότομες αλλαγές ή στη συσσώρευση οξέων. Δεν δηλώνει παροντική ικανότητα παραγωγής. Προκειμένου να αυξήσουμε την αλκαλικότητα σε περιπτώσεις που αυτή έπεσε κάτω από τα 1000 mg $CaCO_3$/L χρησιμοποιήσαμε 10g/L τροφοδοσίας διττανθρακική σόδα ($NaHCO_3$). Κατά την πέμπτη φάση λειτουργίας πραγματοποιήθηκε συνεχής προσθήκη $NaHCO_3$ (10g/L τροφοδοσίας) η οποία οδήγησε σε σημαντική αύξηση της παραγωγικότητας του βιοαερίου.

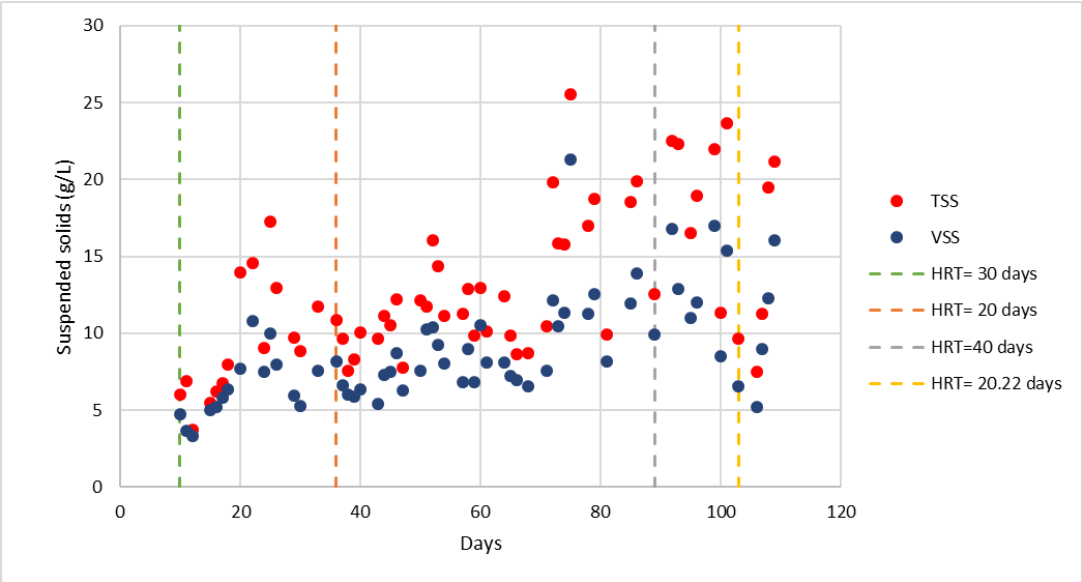


Διάγραμμα 6: Οι τιμές της αλκαλικότητας σε mg $CaCO_3$/l ανά ημέρα

4.3 Ολικά αιωρούμενα στερεά – Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η πορεία των αιωρούμενων στερεών κατά τη διάρκεια του πειράματος. Γενικά παρατηρείται άνοδος και των δύο χωρίς αυτή όμως να είναι σταθερή ή να διακρίνεται από κάποιο μοτίβο. Η άνοδος των αιωρούμενων στερεών παρά την σταθερή ποσότητα τροφοδοσίας συνάδει με την πτώση παραγωγικότητας του αντιδραστήρα. Επίσης συνάδει με την πτώση του pH. Διότι, η αδυναμία κατανάλωσης του υποστρώματος από τους οργανισμούς επιφέρει δυσλειτουργία των μεθανογόνων. Επίσης, η άνοδος περιγράφει αδυναμία του συστήματος να προχωρήσει το στάδιο της υδρόλυσης, που όπως περιεγράφηκε νωρίτερα συνήθως είναι το περιοριστικό στάδιο. Ειδικότερα παρατηρείται μία άνοδος και αποσταθεροποίηση του συστήματος περίπου την 80^{η} ημέρα η οποία ταιριάζει με την πτώση του pH.

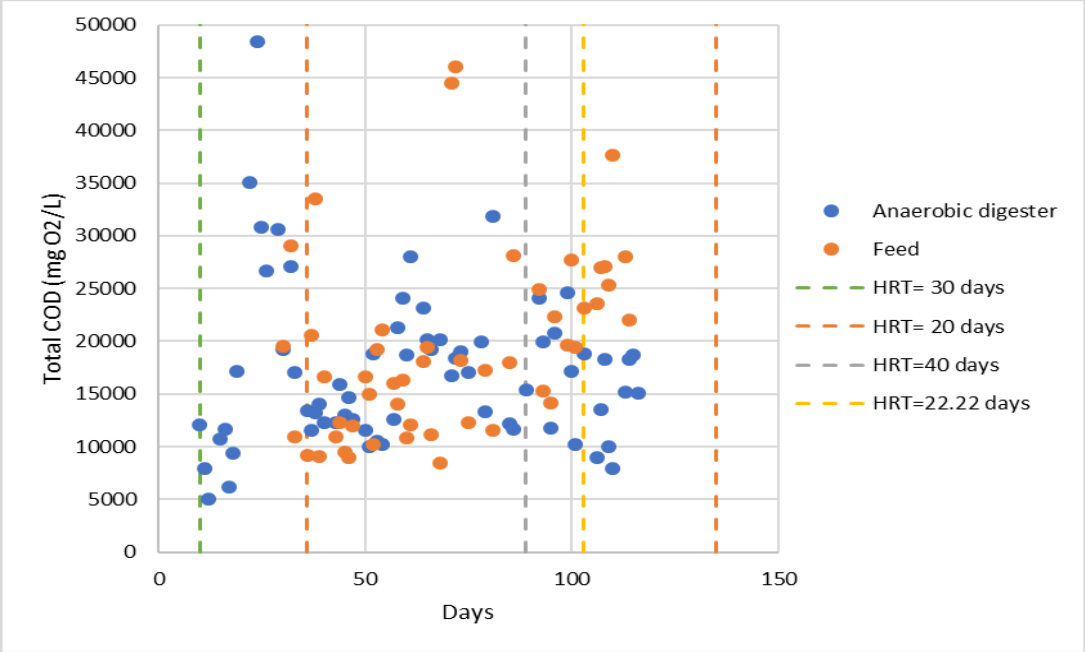
Επίσης, αυτό το αποτέλεσμα πηγάζει και από τις μετρήσεις των VFAs. Αντίθετα με ότι συνέβαινε στην εργαστηριακή κλίμακα όπου το περιοριστικό στάδιο ήταν η μεθανογένεση.



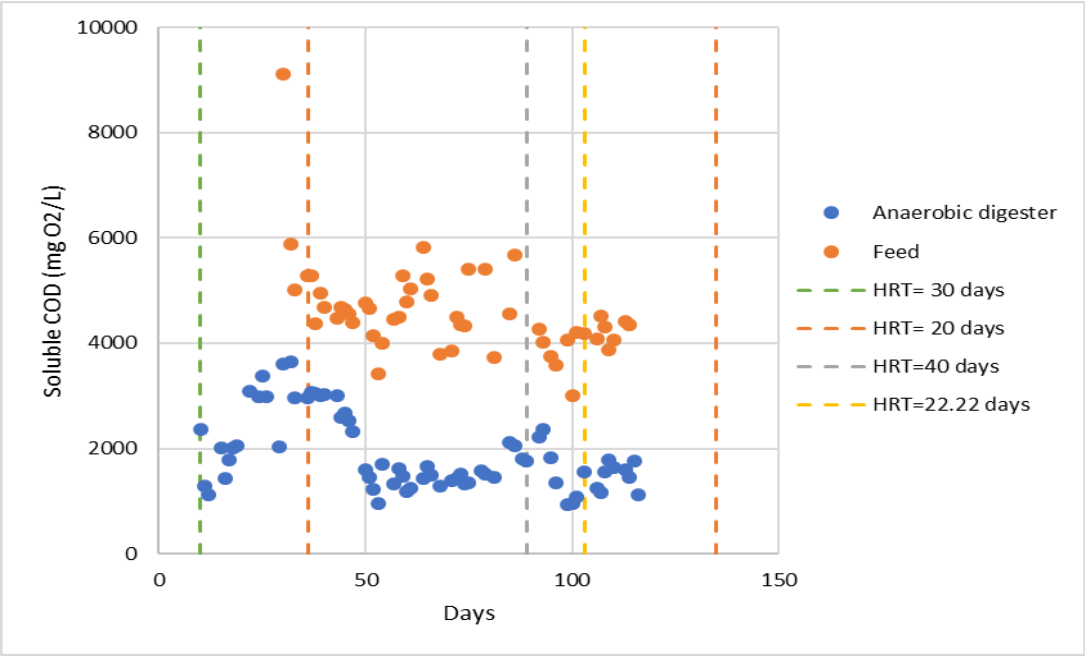
Διάγραμμα 7: Συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών ολικών και πτητικών εντός του αντιδραστήρα

4.4 Ολικό και Διαλυτό COD

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ολικού και διαλυτού COD εντός του αντιδραστήρα. Όπως γίνεται αντιληπτό οι μετρήσεις που αφορούν το ολικό COD στερούνται ακρίβειας και επαναληψιμότητας. Αυτό παρατηρείται διότι το δείγμα που λαμβάνεται κάθε φορά δεν είναι αντιπροσωπευτικό του περιεχομένου του αντιδραστήρα. Επίσης υπεισέρχονται σφάλματα στα αποτελέσματα λόγω της μεγάλης αραίωσης που απαιτείται στο δείγμα προκειμένου να μετρηθεί με τη μέθοδο της κλειστής επαναρροής. Αντιθέτως οι μετρήσεις του διαλυτού COD εμφανίζουν μεγάλη ακρίβεια και επαναληψιμότητα. Οι τιμές του διαλυτού COD στην εκροή του αντιδραστήρα είναι της τάξεως των 1 έως 2,2g/l ενώ οι αντίστοιχες της τροφοδοσίας είναι της τάξεως των 3,5 έως 6g/l μετά την σταθεροποίηση της διεργασίας.



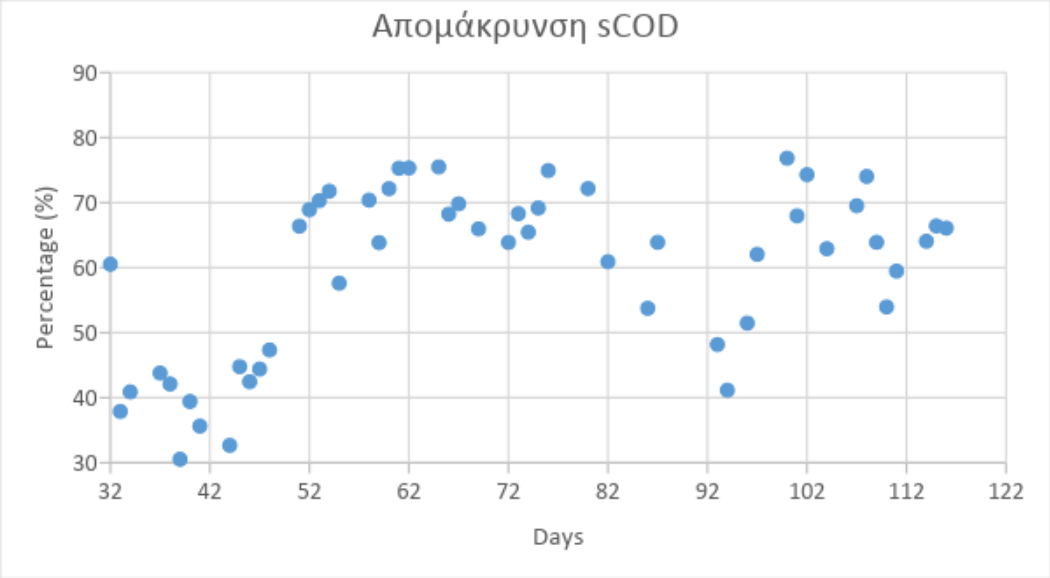
Διάγραμμα 8:Συγκέντρωση ολικού COD στην τροφοδοσία και τον αντιδραστήρα



Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση διαλυτού COD στην τροφοδοσία και τον αντιδραστήρα

Παρατηρείται μία σταθερότητα στις τιμές του διαλυτού COD της τροφοδοσίας οι οποίες εμφανίζουν μικρό εύρος από 4 έως 6 gCOD/l. Η διακύμανση αυτή οφείλεται σε μικρές αλλαγές της σύστασης του FORBI. Οι τιμές του διαλυτού COD στον αντιδραστήρα εμφανίζουν τάση σταθεροποίησης ειδικά μετά την 65^{η} ημέρα. Η ποσοστιαία απομάκρυνση του διαλυτού COD είναι της τάξεως του 60% αν και δεν παραμένει σταθερή κατά της λειτουργία του συστήματος (Διάγραμμα 10). Εντούτοις, η απομάκρυνση αυτή δεν αντιπροσωπεύει την πραγματική κατανάλωση

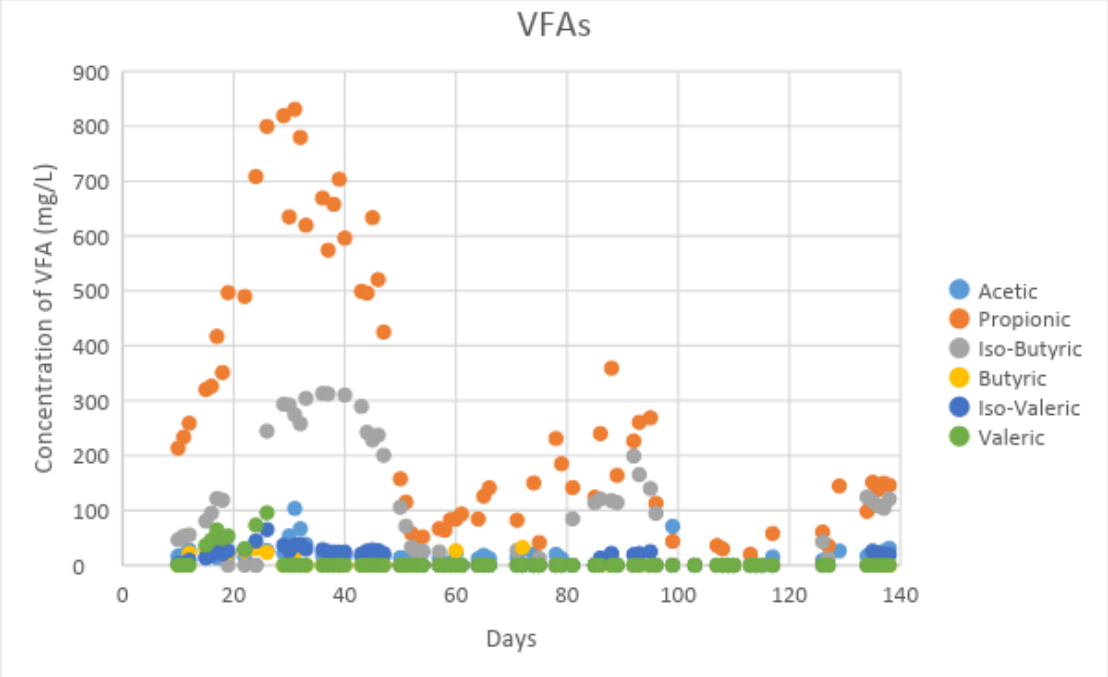
του διαλυτού COD καθώς διαλυτό COD προστίθεται συνεχώς λόγω υδρόλυσης του στερεού κλάσματος της τροφοδοσίας.



Διάγραμμα 10: Ποσοστιαία απομάκρυνση sCOD ανά ημέρα (%)

4.5 Πτητικά Λιπαρά Οξέα VFAs

Κατά τις πρώτες μέρες λειτουργίας του CSTR, τα VFAs εμφανίζουν αρκετά υψηλές τιμές. Με το πέρασμα του χρόνου, τα VFA μειώνονται στα επιθυμητά επίπεδα. Παρατηρείται μια εκ νέου αύξηση περίπου την 75η η οποία και αποκλιμακώνεται τελικά ως την 95η σχεδόν ημέρα.



Διάγραμμα 11: Συγκέντρωση VFAs (mg/l) στον αντιδραστήρα ανά ημέρα

Επίσης, συμπεραίνεται από το διάγραμμα πως το προπιονικό είτε σχηματίζεται με μεγαλύτερο ρυθμό είτε αποικοδομείται σε μικρότερο βαθμό από τα υπόλοιπα VFAs καθώς εμφανίζεται συχνότερα σε υψηλές συγκεντρώσεις. Αντιθέτως το βαλερικό οξύ, πολύ σπάνια εμφανίζει συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 70mg/l. Το οξικό οξύ βρίσκεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Ενδεχομένως να είναι ένας παράγοντας για τον περιορισμό της μεθανογένεσης καθώς ο μεταβολισμός αυτού είναι η κύρια οδός παραγωγής μεθανίου.

5. Συζήτηση

5.1 Εξωτερικές παρεμβάσεις

Σε όλες τις φάσεις δεν επετεύχθη steady-state λειτουργία του αντιδραστήρα. Είναι προφανές ότι για τον εγκλιματισμό της μικροβιακής βιομάζας απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα. Επιπλέον η μεταβλητότητα στη σύσταση του FORBI καθιστά ακόμα πιο δύσκολο τον εγκλιματισμό. Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν εξωτερικές παρεμβάσεις με στόχο την ώθηση του συστήματος σε συνθήκες ευνοϊκές για τη δράση (αναπαραγωγή, μεταβολισμό) των μικροοργανισμών της αναερόβιας χώνευσης (Πίνακας 4). Προκειμένου να ενισχυθεί η μικροβιακή βιομάζα πραγματοποιήθηκε εκτός του αρχικού εμβολιασμού του αντιδραστήρα εκ νέου εμβολιασμός με αναερόβια λάσπη προερχόμενη από την αναερόβια χώνευση ενεργού ιλύος. Οι εξωτερικές αυτές παρεμβάσεις εμφάνισαν παροδικά μόνο αποτελέσματα ως προς τη λειτουργία του αντιδραστήρα σε αντίθεση με την αλλαγή του HRT που είχε ως αποτέλεσμα εκτεταμένες αλλαγές στη λειτουργία του συστήματος.

Λόγος Παρέμβασης	Ημέρα	Παρέμβαση
Σταδιακή πτώση του pH	15-19	Προσθήκη $NaHCO_3$ για το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα σε συγκέντρωση 10g/l τροφοδοσίας
Αστοχία του Συστήματος (pH <5.5)	22	Προσθήκη 60L αναερόβιας λάσπης προερχόμενη από την αναερόβια χώνευση ενεργού ιλύος
Αδυναμία αύξησης του pH	24	40L 1M KOH
Αδυναμία διατήρησης του pH, απότομη πτώση	30	40L 1M KOH
Σταδιακή πτώση του pH	35	500g KOH

Σταδιακή πτώση του pH	81	1000g KOH
Αδυναμία διατήρησης του pH	88	500g KOH
Χαμηλή αλκαλικότητα	125	4kg $NAHCO_3$
Αδυναμία διατήρησης του pH	136	500g NaOH και προσθήκη 10g $NAHCO_3$/L τροφοδοσίας για όλη την διάρκεια της πέμπτης φάσης λειτουργίας

Πίνακας 4: Εξωτερικές Παρεμβάσεις-Ρυθμίσεις

5.2 Συγκριτική Ανάλυση συστήματα εργαστηριακής κλίμακας

Παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα που λήφθηκαν κατά τη λειτουργία CSTR αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας ενεργού όγκου 110L.

Operation phase	***HRT (d)***	**Mean daily methane production per kg of FORBI (in dry base) ($L*day^{-1}*kg^{-1}$)**	**Mean daily biogas production per kg of FORBI (in dry base) ($L*day^{-1}*kg^{-1}$)**
Φάση 1η	20	241	374
Φάση 2η	15	372	592
Φάση 3η	10	αστοχία	αστοχία

Πίνακας 5: Συσχέτιση της παραγωγικότητας με τον χρόνο παραμονής και την τροφοδοσία σε ξηρή βάση για μεσόφιλο CSTR ενεργού όγκου 110L

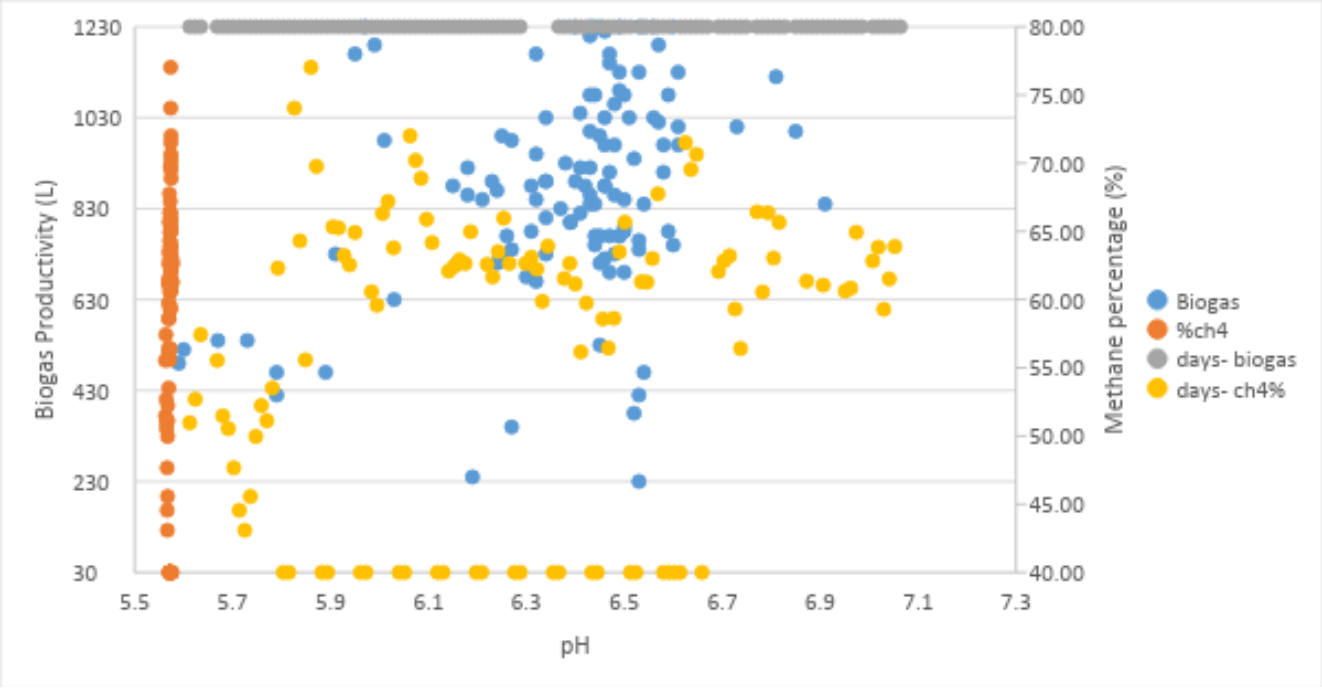
Όπως προκύπτει από την σύγκριση των πινάκων 3 και 5 τα δύο συστήματα παρουσιάζουν εντυπωσιακή ομοιότητα όσον αφορά την παραγωγή βιοαερίου και το ποσοστό μεθανίου σε αυτό για χρόνο παραμονής ίσο με 20 ημέρες. Σε εργαστηριακή κλίμακα η βέλτιστη παραγωγικότητα επιτυγχάνεται για χρόνο παραμονής ίσο με 15 ημέρες. Στον πιλοτικό αντιδραστήρα δεν επιχειρήθηκε η μείωση του HRT στον ίδιο χρόνο καθώς το σύστημα κρίθηκε αρκετά ασταθές. Εκτιμήθηκε ότι η προαναφερθείσα μείωση θα οδηγούσε σε αστοχία. Στην εργαστηριακή κλίμακα το σύστημα έδειξε μεγάλη σταθερότητα. Δεν ήταν αναγκαία η πραγματοποίηση εξωτερικών παρεμβάσεων. Επομένως, ως πρώτο συμπέρασμα δύναται να εξαχθεί η δυνατότητα δημιουργίας μονάδας βάσει των συγκεκριμένων παραμέτρων λειτουργίας. Η επαλήθευση του εν λόγω συμπεράσματος κρίνεται αναγκαία καθώς τα δεδομένα που προκύπτουν δεν είναι κατηγορηματικά.

5.3. Συνδυαστική κρίση των αποτελεσμάτων

Σε αυτή την παράγραφο θα παρουσιαστεί η αλληλεπίδραση των παραγόντων της ΑΧ και η σχέση τους με την παραγωγικότητα του συστήματος. Όπως περιεγράφηκε στο

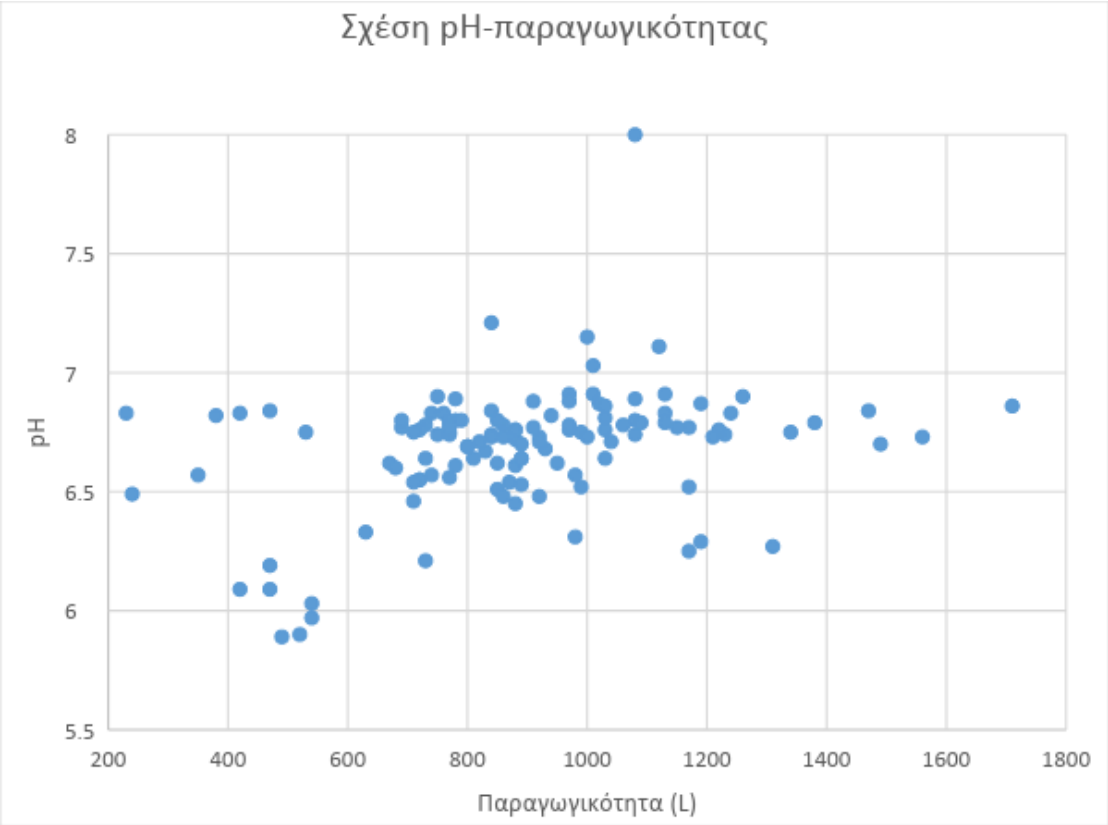
θεωρητικό μέρος ένας εκ των κομβικότερων παραγόντων της διεργασίας είναι το pH, του οποίου η τιμή εξαρτάται κυρίως από τη συσσώρευση των VFAs και τη δράση των μεθανογόνων μικροοργανισμών.

5.3.1 Επίδραση του pH και της αλκαλικότητας στην παραγωγικότητα του αντιδραστήρα

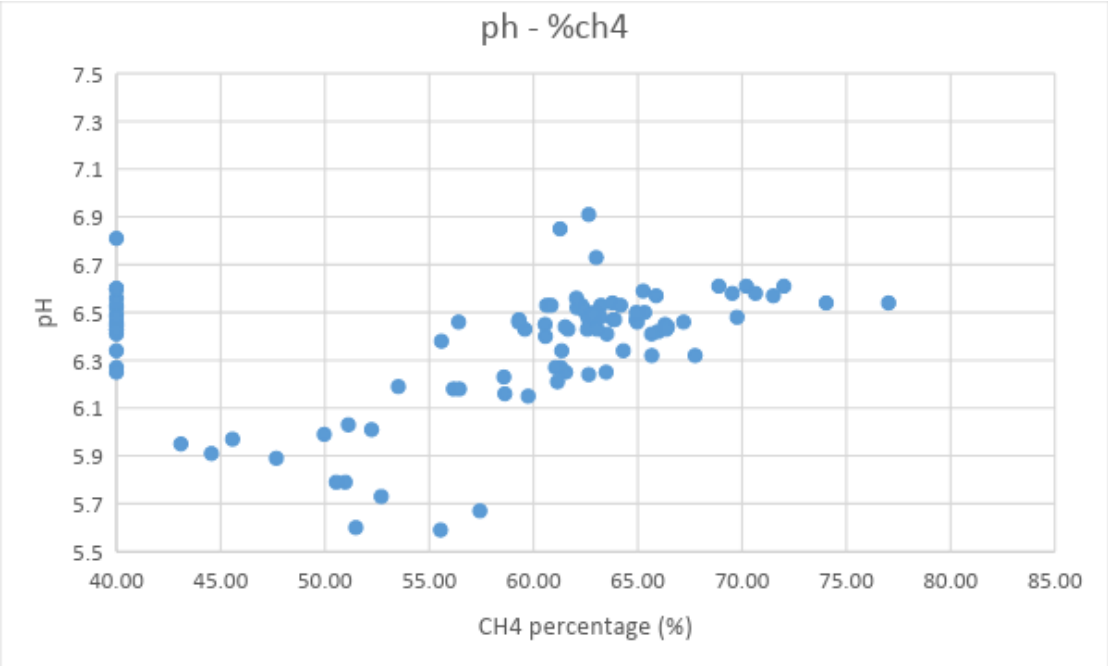


Διάγραμμα 12: Παραγωγή βιοαερίου, ποσοστό μεθανίου εν συναρτήσει του pH

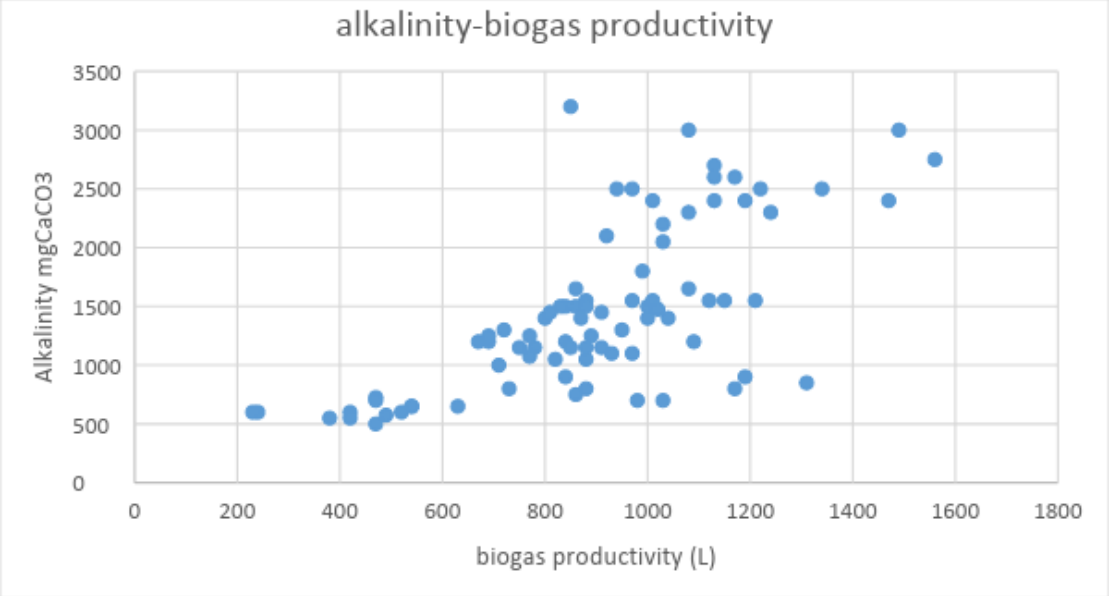
Στο παραπάνω διάγραμμα επιβεβαιώνεται πως η αναερόβια χώνευση πραγματοποιείται βέλτιστα σε pH> 6.25 Υψηλή παραγωγικότητα βιοαερίου σε χαμηλό pH συνάδει με μικρό ποσοστό μεθανίου. Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα 13 και 14 οι χαμηλές τιμές pH (<6,3) οδηγούν σε μειωμένη παραγωγικότητα βιοαερίου και σε μειωμένο ποσοστό του περιεχόμενου μεθανίου. Η αδυναμία αυτορρύθμισης του pH συστήματος πιθανώς να σχετίζεται με μικρή συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας αλλά και αδυναμία των μεθανογόνων μικροοργανισμών να λειτουργήσουν σταθερά σε ικανοποιητικό ρυθμό για μεγάλο χρονικό διάστημα. Στη δεύτερη παρατήρηση συνηγορεί η πλειοψηφία των αποτελεσμάτων. Όπως περιεγράφηκε και προηγουμένως η ύπαρξη της αμμωνίας εντός των επιθυμητών συγκεντρώσεων αυξάνει την αλκαλικότητα του συστήματος, δηλαδή αυξάνει την ικανότητα προσαρμογής σε περιπτώσεις αύξησης των συγκεντρώσεων των οξέων. Στην προκειμένη περίπτωση οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί πιθανότατα δεν παρεμποδίζονται από υψηλή συγκέντρωση αμμωνίας. Αν η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας ήταν άνω των επιθυμητών ορίων αυτό θα αποτυπωνόταν σε άνοδο του pH.



Διάγραμμα 13: Παραγωγή βιοαερίου εν συναρτήσει του pH



Διάγραμμα 14: Ποσοστό μεθανίου στο βιοαέριο εν συναρτήσει του pH

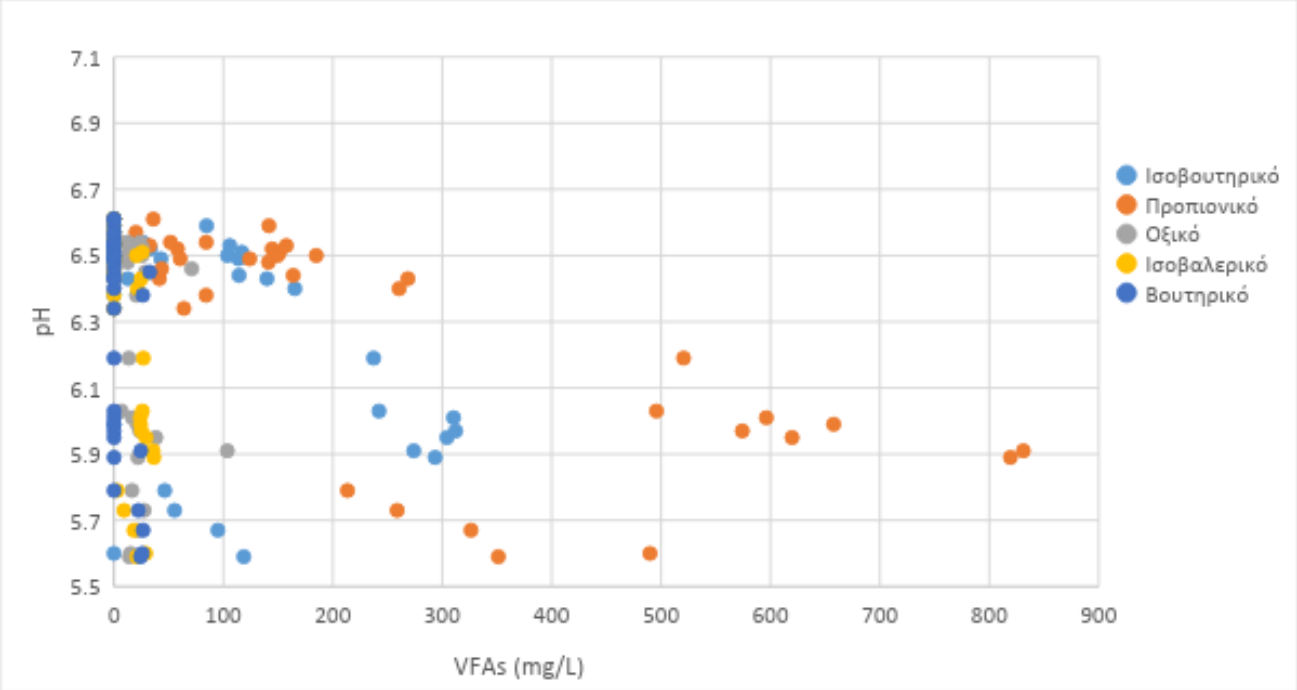


Διάγραμμα 15: Συσχέτιση της αλκαλικότητας του συστήματος με την παραγωγικότητα βιοαερίου

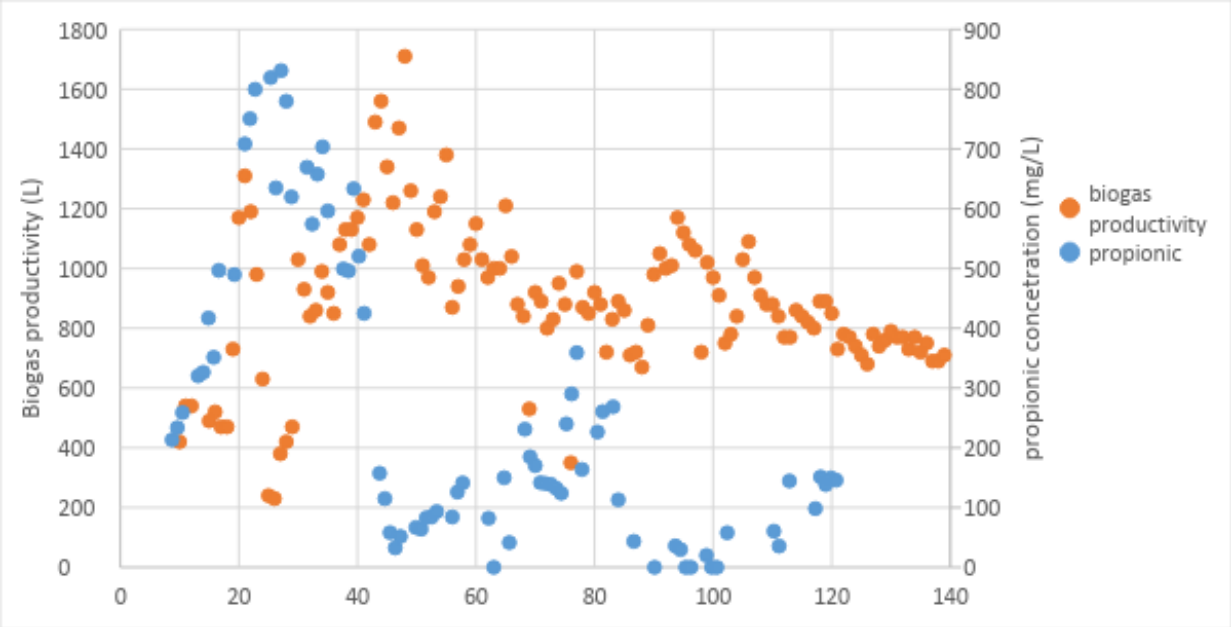
Παρατηρείται πως για τιμές αλκαλικότητας άνω των 2000 mg $CaCO_3$/L η παραγωγικότητα είναι υψηλότερη του μέσου όρου. Όπως αναλύθηκε παραπάνω η επίδραση της αλκαλικότητας δεν αφορά την παροντική κατάσταση ενός συστήματος. Όμως, η δράση των μεθανογόνων δεν αρκεί για την επαναφορά της αλκαλικότητας στις επιθυμητές τιμές με αποτέλεσμα την αναγκαιότητα ρύθμισης της αλκαλικότητας με εξωτερικές παρεμβάσεις.

5.3.2 Επίδραση των VFAs στην παραγωγικότητα του αντιδραστήρα

Όπως γίνεται εμφανές από το Διάγραμμα 16 η αύξηση της συγκέντρωσης των VFAs και κυρίως του προπιονικού οδηγεί σε μείωση του pH. Η πτώση του pH λόγω της συσσώρευσης κυρίως του προπιονικού οδηγεί σε παρεμπόδιση των μεθανογόνων μικροοργανισμών όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 17.



Διάγραμμα 16 Συσχέτιση του pH με την συγκέντρωση των VFAs



Διάγραμμα 17: Σχέση συγκέντρωσης προπιονικού και παραγωγικότητας βιοαερίου ανά ημέρα

6. Τεχνο-οικονομική ανάλυση για δημιουργία μονάδας αναερόβιας χώνευσης σε επίπεδο Δήμου

Η εκτέλεση μίας πλήρους τεχνοοικονομική ανάλυσης απαιτεί την ανάλυση πολλών διαφορετικών τεχνικών και οικονομικών παραγόντων. Σε αυτή την περίπτωση προκειμένου να πραγματοποιηθεί μία πλήρης τεχνοοικονομική ανάλυση είναι αναγκαία η εύρεση του κατάλληλου χώρου, η στελέχωση της μονάδας με ανθρώπινο δυναμικό, η οργάνωση από τον δήμο συστήματος διαλογής στην πηγή. Έχει δειχτεί ότι η διαλογή στην πηγή εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα εντούτοις απαιτεί από την Δημοτική αρχή κατάλληλη υποδομή (κάδους, απορριμματοφόρα διαφορετικών τύπων, διαφορετικά συστήματα αξιοποίησης).

Τα ζητήματα που αφορούν το επιστημονικό αντικείμενο της αναερόβιας χώνευσης και της διαχείρισης απορριμμάτων κατηγοριοποιούνται στο σχεδιασμό της μονάδας αναερόβιας χώνευσης, τη λειτουργία της και τη διάθεση ή χρήση του βιοαερίου.

6.1 Σχεδιασμός αντιδραστήρα

Οι παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψιν, όπως τονίστηκε στο κεφάλαιο 2 είναι:

- Ενεργειακές απαιτήσεις
- Υδραυλικός χρόνος παραμονής
- Οργανικό φορτίο

Αρχικά επιλέγεται ο τύπος της διεργασίας ως προς τη θερμοκρασία. Όπως αναφέρθηκε και ανωτέρω η θερμόφιλη ΑΧ χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερες παραγωγικότητες βιοαερίου ενώ μπορεί να λειτουργήσει σε πολύ χαμηλότερους χρόνους παραμονής απαιτώντας μικρότερο όγκο αντιδραστήρα. Εντούτοις, για τη λειτουργία του χωνευτήρα σε θερμόφιλες συνθήκες οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι πολύ μεγαλύτερες, άρα μεγαλύτερο ποσοστό του παραγόμενου βιοαερίου πρέπει να καταναλώνεται εντός της μονάδας με σκοπό την λειτουργία της. Επίσης, είναι λιγότερο σταθερή η λειτουργία τους. Για αυτό θα προτιμηθεί η λειτουργία του αντιδραστήρα υπό μεσόφιλες συνθήκες.

Ως προς τον υπολογισμό του HRT πρέπει να υπάρχει σαφής εκτίμηση για την μέση ημερήσια παραγωγή υπολειμμάτων τροφών ανά κάτοικο. Με βάση δεδομένα που έχουμε λάβει από το Δήμο Χαλανδρίου περίπου 0.2 kg υπολειμμάτων τροφών παράγονται ανά κάτοικο ανά ημέρα

Επομένως, σε μία πόλη 70,000 κατοίκων το σύνολο θα ανέρχεται σε 14 τόνους ανά ημέρα. Με βάση τη λειτουργία του ξηραντήρα-τεμαχιστή που λειτουργεί στο Δήμο Χαλανδρίου έχουμε μείωση του βάρους κατά 80% επομένως από τους 14 τόνους παράγονται 2.8 τόνοι FORBI.

Προτείνεται οργανική φόρτιση αντίστοιχη με αυτή της ημι-βιομηχανικής κλίμακας.

Υπολογίζοντας ότι ένα μόνο μέρος του παραγόμενου FORBI (περίπου 30%) θα πηγαίνει προς αναερόβια χώνευση, καθώς υπάρχουν και εναλλακτικές του χρήσεις (κομποστοποίηση, pellet) έχουμε τα ακόλουθα δεδομένα:

Ημερήσια ποσότητα επεξεργασμένων αποβλήτων (tn)	0.84
Ημερήσιος όγκος μίγματος τροφοδοσίας (m^3/ημέρα)	56
HRT (days)	20
Συντελεστής ασφαλείας	2,5
Τελικός όγκος αντιδραστήρα (m^3)	2800

6.2 Παραγωγικότητα Μονάδας

Η παραγωγικότητα θα εκτιμηθεί βάση ευθείας αναλογίας με τα πειραματικά αποτελέσματα στην πιλοτική κλίμα. Μέση ημερήσια παραγωγικότητα κατά την πειραματική διαδικασία ήταν τα 517L/kg VS ενώ το μέσο ποσοστό μεθανίου στο βιοαέριο ήταν 60.65%. Οι 0,84 τόνοι FORBI αντιστοιχούν σε 588 kg VS. Βάση ευθείας αναλογίας λοιπόν εκτιμάται η παραγωγή της μονάδας στα 304 m^3 βιοαερίου την ημέρα. Το οποίο αντιστοιχεί σε 184 L CH_4/day. Δεδομένης της πυκνότητας του μεθανίου (ρ=0,656kg/m^3) η ημερήσια παραγόμενη ποσότητα αντιστοιχεί σε 133 kg CH_4. Επομένως η ετήσια θα είναι 48.546 tn CH_4.

6.3 Δυνατότητα εξυπηρέτησης απορριμματοφόρων

Βάση στοιχείων που συλλέχθηκαν από τον ΣΒΑΠ (Σύνδεσμος για την Βιώσιμη Ανάπτυξη των Πόλεων) κατά μέσο όρο ένα απορριμματοφόρο κινούμενο με CNG καταναλώνει 11.813 tn CNG/year. Άρα, μία δημοτική μονάδα θα μπορεί να καλύπτει τις ανάγκες 4 απορριμματοφόρων.

6.4 Εγκατάσταση συστήματος CHP (συμπαραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας)

Ένας εναλλακτικός τρόπος εκμετάλλευσης του παραγόμενου βιοαερίου είναι η καύση του για παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας. Το πλεονέκτημα της

συγκεκριμένης «οδού» είναι ότι δεν απαιτείται upgrade του βιοαερίου. Δηλαδή, δεν απαιτείται ο εξευγενισμός του με στόχο βιοαέριο καθαρότητας >97% σε μεθάνιο.

Η καύση λαμβάνει χώρα σε μηχανές εσωτερικής καύσης.

Βάσει δεδομένων που συλλέχθηκαν από τις εταιρείες που εμπορεύονται αντίστοιχο βιομηχανικό εξοπλισμό το ποσοστό του βιοαερίου που καταναλώνεται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι της τάξης του 30-40% ενώ το υπόλοιπο χρησιμοποιείται για την παραγωγή θερμότητας. Η παραγωγικότητα που εκτιμήθηκε στην προηγούμενη παράγραφο αντιστοιχεί σε ετήσια παραγωγή βιοαερίου 116.508m^3 ή 304m^3 ανά ημέρα.1m^3 βιοαερίου αντιστοιχεί σε παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας της τάξης των 2kwh και 6kwh θερμικής ενέργειας. Επομένως αντιστοιχεί σε μηχανή εσωτερικής καύσης με ονομαστική ισχύ της τάξης των 223kWh_{el}. Το 30% με 35% της παραγόμενης θερμικής ενέργειας συνήθως αρκεί για να καλύψει τις ανάγκες του εργοστασίου. Η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια μπορεί είτε να καλύψει μέρος των αναγκών του εργοστασίου είτε να πωληθεί στη ΔΕΗ.

6.5 Περιβαλλοντικά - Οικονομικά - Κοινωνικά Οφέλη

Εξετάζοντας συνοπτικά τα πλεονεκτήματα ενός τέτοιου έργου γίνεται εμφανές ότι η αλλαγή στην καθημερινότητα του δήμου θα είναι σημαντική. Νέες θέσεις εργασίας, μείωση των αέριων ρύπων, οικονομικά συμφέρουσα διαχείριση των απορριμμάτων άρα απελευθέρωση και δημιουργία νέων οικονομικών δημοτικών πόρων αποτελούν μερικά από τα πλεονεκτήματα.

Ειδικότερα για το ζήτημα των ρύπων που εντείνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου σύμφωνα με μελέτες της ευρωπαϊκής υπηρεσίας βιοαερίου η καύση του αποφέρει ως και 96% μείωση στην εκπομπή ρύπων αν εξεταστεί ολιστικά. Δηλαδή, από την παραγωγή του καυσίμου ως την καύση του. Συγκρινόμενο πάντα με τα ορυκτά καύσιμα. Δεν συνυπολογίζεται σε αυτό το ποσοστό η δημιουργία ρύπων από την διάθεση των υπολειμμάτων της διεργασίας παραγωγής. Όπως όμως έχει αναφερθεί νωρίτερα, το χωνεμένο υπόλειμμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την δημιουργία εδαφοβελτιωτικού.

7. Συμπεράσματα-σύνοψη

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν το scale-up ενός αντιδραστήρα CSTR στον οποίο θα πραγματοποιείται ΑΧ ξηραμένων και τεμαχισμένων υπολειμμάτων τροφών (FORBI).

Τα αποτελέσματα που είχαν ληφθεί από όμοιο αντιδραστήρα όγκου 125L ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Με ίδια οργανική φόρτιση (15g/l) ο βέλτιστος χρόνος παραμονής ήταν 15 ημέρες όπου η παραγωγικότητα του αντιδραστήρα αντιστοιχούσε σε 372L CH_4/ kg FORBI. Επίσης, δεν χρειάστηκε ποτέ εξωτερική ρύθμιση του pH ενώ η διαδικασία αστόχησε όταν ο χρόνος παραμονής μειώθηκε στις 10 μέρες. Επίσης, βάση μοντέλου που δημιουργήθηκε στο λογισμικό aquasim εκτιμήθηκε πως η απόδοση ενός μεσόφιλου αντιδραστήρα όγκου $4m^3$, με HRT=20d και B_R=15g/l θα ήταν ίση με 1100L βιοαερίου/d. Όντως ο αντιδραστήρας σταθεροποιείται σε αυτές της συνθήκες αλλά μόνο για διάστημα 46 ημερών.

Η μεταβολή της παραγωγικότητας εκτιμάται πως συνέβη λόγω μη ικανοποιητικής υδρόλυσης. Σε αυτή την εκτίμηση συμβάλει το γεγονός πως μετά το διάστημα της μέγιστης παραγωγικότητας με το διπλάσιο χρόνο παραμονής το σύστημα για μία εβδομάδα παρήγαγε ίδιες ποσότητες βιοαερίου με παρόμοιο ποσοστό μεθανίου σε αυτό.

Πιθανότατα, όπως προκύπτει από τις συγκεντρώσεις των πτητικών λιπαρών οξέων δεν διαπιστώνεται πρόβλημα τοξικότητας στη διεργασία λόγω αυτών. Παρατηρείται αδυναμία σταθεροποίησης του pH, με τάση πτώσης αυτού χαμηλότερα των επιθυμητών επιπέδων. Ο συνδυασμός των δύο αυτών γεγονότων αποδεικνύει πως η δράση των μεθανογόνων μικροοργανισμών δεν είναι η βέλτιστη δυνατή. Επίσης, το ότι δεν υπάρχει συσσώρευση VFAs ενισχύει το επιχείρημα για την παρεμπόδιση της υδρόλυσης.

Σαφώς η ανάγκη εξωτερικής ρύθμισης του pH προκύπτει όταν αυξάνεται εκθετικά η συγκέντρωση των VFAs. Όμως η συνολική αδυναμία των μεθανογόνων να αυξήσουν το pH στα επιθυμητά για αυτούς επίπεδα και η χαμηλή αλκαλικότητα υποστηρίζουν την εκτίμηση για παρεμπόδιση της υδρόλυσης.

Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και θεωρητικά. Όπως αναφέρθηκε αναλυτικότερα παραπάνω, συχνά η υδρόλυση είναι το περιοριστικό στάδιο καθώς έχει χαμηλότερο ρυθμό από την ανάπτυξη των βακτηρίων.

Τέλος, όπως υπολογίστηκε η δημιουργία μονάδας που θα καλύπτει σημαντικό μέρος των ενεργών απορριμματοφόρων του δήμου είναι εφικτή. Παρ όλα αυτά επειδή η χρήση του βιοαερίου ως καυσίμου κίνησης απαιτεί αναβάθμιση αυτού και

συμπίεση του αναβαθμισμένου προϊόντος είναι μια κοστοβόρα διαδικασία. Προτιμάται η εγκατάσταση συστήματος συμπαραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. Επίσης, θετική θα ήταν η δυνατότητα του δήμου να αξιοποιεί και το χωνεμένο υπόλειμμα.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί πως υπάρχουν πολλά παραδείγματα χωρών και πόλεων που έχουν εκκινήσει μια διαφορετική διαχείριση των απορριμμάτων τους. Το παράδειγμα του Σαν Φρανσίσκο είναι εξαιρετικό. Στόχος της πόλης είναι μέσω των αερόβιων και αναερόβιων διεργασιών να μειωθούν τα απορρίμματα που διατίθενται προς ταφή κατά 99% ως το 2020.

8. Προτάσεις

- Η εγκατάσταση συστήματος δύο σταδίων. Δεδομένου ότι πιθανότατα το περιοριστικό στάδιο είναι η υδρόλυση, το σύστημα δύο σταδίων είναι πολύ πιθανό να αυξήσει αισθητά την παραγωγικότητα αφού η υδρόλυση και η οξεογένεση θα πραγματοποιούνται ξεχωριστά.
- Η εγκατάσταση συστήματος ανακυκλοφορίας της αμμωνίας. Επειδή το pH δεν σταθεροποιείται, η ανακύκλωση της αμμωνίας θα βοηθούσε στη διατήρησή του σε υψηλά επίπεδα.
- Η τροποποίηση του τρόπου τροφοδοσίας του χωνευτήρα. Η συνεχής τροφοδοσία του χωνευτήρα ενδέχεται να βελτιώσει την παραγωγικότητα του βιοαντιδραστήρα.
- Λειτουργία του αντιδραστήρα σε θερμόφιλες συνθήκες με στόχο την αύξηση της υδρόλυσης.

9. Βιβλιογραφία

1. **Λυμπεράτος, Γεράσιμος.** *Αναερόβια χώνευση-Κομποστοποίηση Απαραίτητος συνδυασμός για ολοκληρωμένη ενεργειακή αξιοποίηση οργανικών αποβλήτων.* Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Χημικών Μηχανικών : s.n., 2014.

2. **Κάλφας, Χ.** *Παραγωγή βιοαερίου από αναερόβια χώνευση προεπεξεργασμένου και μή ελαιοπολτού.* Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών. Τμήμα Χημικών Μηχανικών. : s.n., 2007.

3. **Σταματέλου, Α.** *Βελτιστοποίηση Συστημάτων Αναερόβιας Χώνευσης. .* Πάτρα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών. : s.n., 2000.

4. **Α.Βλυσσίδης, Ε.Γρηγοροπούλου ,Γ.Λυμπεράτος.** *. Περιβαλλοντική μηχανική .* Αθήνα:Ε.Μ.Π : s.n., 2013.

5. **Kamn, Dr. Birgit Kamm Dr. Patrick R. Gruber Michael.** *Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions.* 2008.

6. **Δρακόπουλος, Χ.** *Μελέτη όξινης και θερμικής προεπεξεργασίας λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας για την παραγωγή βιοκαυσίμων.* Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. : s.n., 2016.

7. **Nicolae Scarlat, Jean-François Dallemand, Fernando Fahl.** *Biogas: developments and perspectives in Europe.* 2018.

8. **European Biogas Association.** *european-biogas.eu. .* s.l. : Ανάκτηση από http://european-biogas.eu/, 2016.

9. **IPCC.** *Global warming 1.5 degree celcius.* s.l. : ανάκτηση από https://www.ipcc.ch/sr15/, 2018.

10. **Ευρωπαϊκή Επιτροπή.** *Η ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ: Συνδέοντας, δημιουργώντας και διατηρώντας την αξία.* 2010.

11. **Lise Appels, Jan Baeyens, Jan Degreve, Raf Dewil.** *Progress in Energy and Combustion Science.* 2008.

12. **World Bank.** *World Banks data indicators. .* s.l. : Ανάκτηση από http://www.google.com/publicdata, 2015.

13. **Waste4Think.** *Moving towards Life Cycle Thinking by integrating Advanced Waste Management Systems.* 2015.

14. —. s.l. : Ανάκτηση από https://waste4think.eu/halandri, 2015.

15. **Σιούλας, Κωνσταντίνος.** *Εγχειρίδιο Βιοαερίου.* s.l. : Biogas for Eastern Europe, 2008.

16. **Mata-Alvarez, Joan.** *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes.* London : IWA publishing, 2003.

17. **D.J. Batstone, J. Keller*, I. Angelidaki, S.V. Kalyuzhnyi, S.G. Pavlostathis, A. Rozzi, W.T.M. Sanders, H. Siegrist and V.A. Vavilin.** *The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1).* 2002.

18. **Gerardi, Michael H.** *The Microbiology of Anaerobic Digesters.* 2003.

19. **W. Gujer, A. J. B. Zehnder.** *Conversion Processes in Anaerobic Digestion .* 1983.

20. **Hierholtzer, Anthony.** *Investigating Factors Affecting the Anaerobic Digestion.* 2013.

21. *Solubilization of Particulate Organic Carbon During the Acid Phase of Anaerobic Digestion.* **J. A. Eastman, J. F. Ferguson.** 1981, Water Pollution Control Federation.

22. **Mata-Alvarez, J.** *Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research.* Barcelona : s.n., 2000.

23. **Vavilin.** *Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: an overview.* 2008.

24. **Ζαγγανά, Ελένη.** s.l. : eclass.upatras.gr., 2018.

25. **Angelidaki, Irini.** *Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants.* 2004.

26. **Κοψαχείλης, Αλέξανδρός.** *Μεταπτυχιακή διατριβή ειδίκευσης 'Αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων '.* Πάτρα : s.n., 2008.

27. **H. Bouallagui, Y. Touhami, R. Ben Cheikh, M. Hamdia.** *Bioreactor performance in anaerobic digestion.* 2004.

28. *Environmental impact of biomethanogenesis.* **Chynoweth, David P.** 1996, Environmental Monitoring and Assessment.

29. **Stronach, Sandra M., Rudd, Thomasine, Lester, John N.** *Anaerobic Digestion Processes in Industrial Wastewater Treatment.* 1986.

30. **Yebo Li, Stephen Y. Park, Jiying Zhu.** *Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste.* 2011.

31. **www.biogasenergy.com.** s.l. : © 2007 Biogas Energy, Inc, 2007.

32. **Ward AJ, Hobbs PJ, Holliman PJ, Jones DL.** *Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources.* 2008.

33. **Anette Hejnfelt, Irini Angelidaki.** *Anaerobic Digestion of Slaughterhouse By-Products.* 2009.

34. **Γεράσιμος Λυμπεράτος, Δημήτριος Βαγενάς.** *Διαχείρηση υγρών αποβλήτων.* Αθήνα : Τζιόλα, 2016.

35. **Lettinga, Gatze.** *Anaerobic digestion and wastewater treatment systems.* 1995.

36. **Σκιαδάς, Ι.** *Περιοδικός Αναερόβιος Χωνευτήρας εναλλασσόμενης καθοδικής και ανοδικής ροής.* Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών : s.n., 1998.

37. **Hall, E.** Anaerobic treatment of wastewaters in suspended growth and fixed film processes. s.l. : Water Quality Management Library, 1992, σσ. 41-119.

38. **Seghezzo, L.** *The effect of sludge discharges and upflow velocity on the removal of suspended solids in a UASB reactor treating settled sewage at moderate temperatures.* 1998.

39. **Sallis, P.** *Effect of hydraulic retention time on up-flow anaerobic stage reactor performance at constant loading in the presence of antibiotic tylosin.* 2011.

40. **Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Eaton, A. D.** *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 1999.

41. **Παππά, Α.** *Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης : Χρωματογραφικές , Θερμικές ,Ηλεκτρομετρικές Μέθοδοι , Φασματομετρία Μάζας.* Αθηνα : Ε.Μ.Π : s.n., 2004.

42. **Γ., Λυμπεράτος.** *Αναερόβια χώνευση-Κομποστοποίηση Απαραίτητος συνδυασμός για ολοκληρωμένη ενεργειακή αξιοποίηση οργανικών αποβλήτων.* 2014.