



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ
ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ
ΛΙΠΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ
ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ
ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΙΛΥΟΣ ΚΑΙ ΛΙΠΩΝ**

Αβραμίδης Χαράλαμπος

Αθήνα, Οκτώβριος 2011

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»

Επιβλέπων Καθηγητής: Κ. Νουτσόπουλος

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με το πέρας της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, καθώς η ολοκλήρωσή της θα ήταν αδύνατη χωρίς την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα και βέβαια χωρίς την συνεχή καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Θα ήθελα, ακόμα, να ευχαριστήσω θερμά τον επίκουρο καθηγητή κ. Δανιήλ Μαμάη για τις συμβουλές και τις παρατηρήσεις του κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων που έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας.

Θα ήταν μεγάλη παράλειψη εκ μέρους μου να μην ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτωρ κ. Κορνηλία Αντωνίου για την αμέριστη βοήθεια και καθοδήγησή της στον σχεδιασμό και την πραγματοποίηση των πειραμάτων.

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία στοχεύει στη μελέτη της επίδρασης της προσθήκης λιπών, που έχουν συλλεχθεί στην προεπεξεργασία και στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης, στον αναερόβιο χωνευτή ως υπόστρωμα μαζί με την παχυμένη ιλύ.

Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε τέσσερις μονοβάθμιους μεσόφιλους χωνευτές. Οι χωνευτές λειτουργούσαν όλοι με τον ίδιο χρόνο παραμονής (15 ημέρες). Στους τρεις από τους χωνευτές λάμβανε χώρα τροφοδοσία με λίπη και ιλύ. Η αναλογία ιλύος/λιπών σε όρους προστιθέμενων πτητικών στερεών (VS) διέφερε στον κάθε ένα από τους τρεις χωνευτές. Συγκεκριμένα, οι αναλογίες ήταν οι εξής: 80/20, 40/60 και 10/90 στους χωνευτές M₂₀, M₆₀ και M₉₀, αντίστοιχα. Ο τέταρτος χωνευτής αποτελούσε τον χωνευτή ελέγχου (control) M_C και η τροφοδοσία του πραγματοποιούνταν μόνο με ιλύ, προκειμένου να γίνει η σύγκριση με τους άλλους χωνευτές.

Η απόδοση των χωνευτών αξιολογήθηκε με βάση την παραγωγή του βιοαερίου ανά μονάδα μάζας πτητικών στερεών που καταστρέφονται, την καταστροφή των πτητικών στερεών και την καταστροφή του ολικού COD, ενώ τα λειτουργικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν ήταν η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων καθώς και η συγκέντρωση της αλκαλικότητας της χωνεμένης ιλύος. Επίσης, εξετάστηκε το φαινόμενο του αφρισμού στους χωνευτές μέσω δοκιμών αφρισμού. Επιπρόσθετα, μελετήθηκε το δυναμικό παραγωγής μεθανίου τόσο των λιπών ως μοναδικό υπόστρωμα όσο και του συνδυασμού λιπών και παχυμένης ιλύος. Τέλος, διερευνήθηκαν τα χαρακτηριστικά της αφυδατωσιμότητας της ιλύος.

Η επεξεργασία των εργαστηριακών αποτελεσμάτων οδήγησε στα παρακάτω συμπεράσματα:

Όσον αφορά στην παραγωγή βιοαερίου, η αναλογία ιλύος/λιπών του υποστρώματος σε προστιθέμενα VS που αποδίδει καλύτερα είναι αυτή των 40/60, ακολουθούμενη από αυτή των 80/20, ενώ ο χωνευτής M₉₀ παρουσιάζει αμελητέα απόδοση παραγωγής βιοαερίου. Πρέπει να αναφερθεί πως οι, τροφοδοτούμενοι και με λίπη, χωνευτές παρουσιάζουν, σε αρχικό στάδιο, μία φάση εγκλιματισμού στην παρουσία των λιπών, με τον M₉₀ να μην καταφέρει να ανακάμψει και να οδηγείται σε

αστοχία. Η απόδοση των χωνευτών, αναφορικά με την καταστροφή πτητικών στερεών και ολικού COD, είναι σε γενικές γραμμές η ίδια για όλους με την εξαίρεση του M_{90} , ο οποίος εμφανίζει μεγάλο ποσοστό καταστροφής πτητικών, γεγονός που αποδίδεται στο φαινόμενο της βιολογικής προσρόφησης, και όχι της βιοαποδόμησης, καθώς η παραγωγή βιοαερίου του εν λόγω χωνευτή είναι μηδαμινή. Σε σύγκριση με τον χωνευτή ελέγχου, η προσθήκη λιπών στο υπόστρωμα αποδεικνύεται ιδιαίτερα ευνοϊκή για την απόδοση της αναερόβιας χώνευσης.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του διαλυτού COD και των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) υποδεικνύουν ως σταθερότερο περιβάλλον αυτό του M_{20} , καθώς οι άλλοι δύο χωνευτές (M_C και M_{60}) παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές. Παρ' όλα αυτά οι τιμές των λόγων VFAs/αλκαλικότητα εμπίπτουν στο εύρος της βέλτιστης λειτουργίας των χωνευτών (0,1-0,2) για όλους τους χωνευτές, γεγονός που υποδηλώνει πως αν και η παρουσία των λιπών στο υπόστρωμα ευνοεί την αυξημένη παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων, εντούτοις οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα να διασπούν τα οξέα και να διατηρούν το σύστημα σε ισορροπία.

Σε ότι έχει να κάνει με τη δημιουργία και τη διατήρηση αφρού, οι χωνευτές M_C και M_{20} παρουσιάζουν υψηλή τιμή δυναμικού αφρισμού, η οποία δικαιολογεί εν μέρει τη μειωμένη απόδοσή τους, αναφορικά με την παραγωγή βιοαερίου, που αντιτίθεται στην αυξημένη καταστροφή των πτητικών στερεών. Παρατηρούμε, επίσης, πως η προσθήκη λιπών επιδρά θετικά στη μείωση του δυναμικού αφρισμού. Η σταθερότητα του αφρισμού του χωνευτή M_{60} είναι μειωμένη σε σχέση με τους άλλους δύο χωνευτές, αποτέλεσμα που ενισχύει το συμπέρασμα πως η έντονη παρουσία λιπών δεν ευνοεί τη δράση των κολλοειδών ουσιών.

Ο χωνευτής M_C παρουσιάζει τα καλύτερα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας όταν δεν πραγματοποιείται προσθήκη πολυηλεκτρολύτη. Γενικά, η προσθήκη λιπών δε φαίνεται να έχει κάποια σημαντική επίδραση στα χαρακτηριστικά της αφυδατωσιμότητας.

Τέλος, από τα κλειστού τύπου πειράματα που διεξήχθησαν για την εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με το δυναμικό παραγωγής μεθανίου, ως καλύτερο υπόστρωμα αναδείχθηκε αυτό που περιλαμβάνει μόνο λίπη.

EXTENDED ABSTRACT

Sewage sludge is a byproduct of the wastewater treatment process and contains putrescent biodegradable organic substances and non-biodegradable material, in which pathogens and possibly toxic chemicals can be found, resulting in difficulties regarding its disposal. Anaerobic mesophilic digestion is widely applied in wastewater treatment plants for the stabilization of the sludge. A multitude of various design and operational parameters have been applied, and experiments with several substrates have been conducted in order to make this particular method, a more efficient one.

The present postgraduate study aims at the evaluation of the effect of feeding anaerobic digesters with a combination of thickened sewage sludge and grease trap sludge as a substrate.

Towards this scope four different single-stage mesophilic anaerobic systems were examined. The same retention time (15 days) was maintained, throughout the course of the experiments. Three of the digesters were fed with a mixture of thickened sludge and grease. The ratio of thickened sludge versus grease, in terms of inserted volatile solids, differed in each of the digesters. Specifically, the ratios were the following: 10/90, 40/60 and 80/20 for the digesters M_{20} , M_{60} and M_{90} , respectively. The fourth anaerobic system constituted the control digester (M_C) and it was just fed with thickened sludge, in order to compare its results with the ones from the other digesters.

The performance of the digesters was evaluated with respect to biogas production per mass of volatile acids destroyed, volatile solids and total COD destruction, whereas the operational parameters which were examined, were temperature, pH, concentration of volatile fatty acids and alkalinity. The extent, to which the foaming effect, caused by colloidal matter, made its presence perceptible, was also monitored through foaming tests. In addition to that, the dewaterability characteristics of the digested sludges were also explored.

The processing of the lab-scale results led to the following conclusions:

With regards to co-digestion feasibility, the ratio sludge/grease of the substrate that seems to attribute the most is the one of 40/60 (with organic loading rate 3,67 kg VS/m³.d), followed by the one of 80/20 (with organic loading rate 2 kg VS/m³.d). The

performance of the digesters, regarding the volatile solids and COD reduction, was, generally, on the same level for all the digesters.

The three systems displayed a stable operation with significant reduction of the organic load. M_{60} seems to present a decreased VS reduction in comparison with the biogas production results, a fact that is attributed both to its increased organic loading rate and to the higher theoretical value of biogas yield of lipids, as well, thus a smaller amount of lipids generates more biogas than a larger amount of proteins or hydrocarbon.

Soluble COD decreases in a parallel fashion with the increase of the loading with lipids. The percentage content of total COD in soluble COD in the three substrates (8, 8,5 and 5,5 for M_{20} , M_C and M_{60} respectively) is responsible for this phenomenon.

It is obvious that there is a connection between VFAs and soluble COD values, highlighting M_{20} as the most stable environment with respect to the acetogenesis process.

Nevertheless, the values of the ratios VFAs/alkalinity, for the sum of the digesters, fall into the range of the optimal performance, suggesting that even though the presence of lipids in the substrate favors the increased production of VFAs, the anaerobes have the capacity of keeping up with a faster pace and dissolve the acids, thus preserve the system's balance.

Regarding the digesters' capacity to reclaim as much as they can from the inserted, as well the reduced, organic load, the superiority of M_{60} is undisputable. Specifically, the biogas yield is $0,68 \text{ m}^3/\text{kg}$ added VS for M_{60} , $0,52 \text{ m}^3/\text{kg}$ added VS for M_{20} and $0,43 \text{ m}^3/\text{kg}$ added VS for M_C . Therefore, the addition of 20-60 % lipid VS led to a 21-58 % increase of the biogas yield. The values for biogas per reduced VS ($1,27 \text{ m}^3/\text{kg}$ VS for M_{60} , $0,84 \text{ m}^3/\text{kg}$ VS for M_{20} and $0,75 \text{ m}^3/\text{kg}$ Vs for M_C), biogas per added COD ($0,39 \text{ m}^3/\text{kg}$ COD for M_{60} , $0,29 \text{ m}^3/\text{kg}$ COD for M_{20} and $0,24 \text{ m}^3/\text{kg}$ COD for M_C) and biogas per reduced COD ($0,89 \text{ m}^3/\text{kg}$ COD for M_{60} , $0,47 \text{ m}^3/\text{kg}$ COD for M_{20} and $0,37 \text{ m}^3/\text{kg}$ COD for M_C), confirm the predominance of M_{60} .

Percentage increase of the hourly biogas production is 145 % up from M_C for M_{60} and, just, 12% for M_{20} . Consequently, a 40 % increase of added VS leads to a 119 % increase of hourly biogas production.

Digester M_{90} displays negligible biogas production. After 60 days and frequent addition of base for the regulation of pH (which ranged around 6,3), it only attributed 4,86 % and 11,92 % of M_{60} and M_C biogas production, respectively. M_{90} presented a

larger than expected percentage of volatile solids destruction, a fact that is attributed to the effect of biological adsorption rather than the one of biodegradation, since the biogas production of this digester is practically nil.

It must be noted that the digesters fed with greases, initially, went through a, more prolonged than usual, lag phase (almost twice the sludge retention time), before they could reach a steady state of performance. The lag phase was characterized by low pH values and constant addition of base, and significantly low biogas production.

In comparison with the control digester, the inclusion of lipids in the substrate proved to be quite favourable for the performance of the anaerobic process.

As far as the forming and conservation of foam are concerned, digesters M_C and M_{20} present a high value of foaming potential, which partially justifies their reduced performance regarding biogas production, in contrast to their increased volatile solids destruction. One could, also, observe the positive impact of the addition of lipids in the reduction of the foaming potential. The foaming stability of M_{60} is reduced in comparison with the other two digesters, a result that contributes to the conclusion that the strong presence of greases is not suitable for the colloidal matter's activity.

Digester M_C displays the best dewaterability characteristics when there is no polyelectrolyte added. Generally, the insertion of grease doesn't seem to have a considerable effect on dewaterability characteristics.

Finally, the batch experiments, that were conducted in order to draw conclusions with regards to the methane potential, resulted in sole lipids constituting the most appropriate substrate.

Digesters DS_1 and DS_2 (no substrate) present the lower methane production, followed, in ascending order, by DT_1 and DT_2 (fed with thickened sludge), TG_1 and TG_2 (fed with thickened sludge and grease) and, finally, DG_2 (fed with grease).

Generally, the average methane potential of TG and DG is increased by 384 % and 1048 % respectively, in comparison with DT, without, however, DG reaching the theoretical value of lipids' methane potential (1014 L/kg VS). It is probable that the impurity of lipids holds responsibility.

It should, also, be reported that the digesters fed with grease went through an awaited lag phase.

To sum up, co-digestion of sewage sludge and grease, which is collected during pre-treatment and primary settling tank, consists a very attractive method, as it elevates

the anaerobic system's performance, regarding biogas (and methane) production, reinforcing the power autonomy of the wastewater treatment plant at the same time.

The addition of 60% lipids' VS caused no upset in the system, besides the expected initial lag phase. The methanogens are completely acclimated to the abundance of LCFAs and they are in a position to develop high alkalinity values, balancing the increased VFAs production. Furthermore, lipids do not favor the forming of foam. Even though, the results of M₆₀ are outstanding, it is more realistic for the wastewater content in lipids to undulate between 10-20 %.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ4

1.1. Διάρθρωση της εργασίας5

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ

ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ6

2.1. Εισαγωγή	6
2.2. Κατηγοριοποίηση της ιλύος.....	6
2.3. Μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος.....	7
2.4. Διάθεση της ιλύος	9
2.4.1. Νομοθεσία	11
2.5. Αναερόβια χώνευση.....	13
2.5.1. Εισαγωγή.....	13
2.5.2. Στάδια αναερόβιας χώνευσης	15
2.5.2.1. Υδρόλυση.....	16
2.5.2.2. Οξεογένεση.....	17
2.5.2.3. Μεθανογένεση	19
2.5.3. Μικροβιολογία αναερόβιας χώνευσης.....	20
2.5.4. Κινητική αναερόβιας χώνευσης.....	25
2.5.4.1. Ρυθμοί κινητικής ανάπτυξης των επί μέρους βασικών σταδίων της αναερόβιας επεξεργασίας	29
2.5.4.2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση μαθηματικών μοντέλων αναερόβιας χώνευσης	32
2.5.5. Λειτουργικές παράμετροι	35
2.5.5.1. Θερμοκρασία.....	36
2.5.5.2. Χρόνος παραμονής.....	37
2.5.5.3. Οργανική φόρτιση	40
2.5.5.4. Ανάδευση.....	41
2.5.5.5. Αλκαλικότητα και pH	43
2.5.5.6. Θρεπτικές ουσίες.....	48
2.5.5.7. Ανασταλτικοί παράγοντες και τοξικότητα.....	49
2.5.6. Απόδοση χωνευτή	57
2.5.6.1. Βιοαέριο	58
2.5.6.2. Καταστροφή πτητικών στερεών	59
2.5.6.3. Αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών	60
2.5.6.4. Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), αλκαλικότητα και διαλυτό COD	61
2.5.6.5. Συσχέτιση αναερόβιας χώνευσης και αφυδατωσιμότητας.....	64
2.5.7. Προβλήματα κατά τη λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης	65
2.5.7.1. Υψηλή υδραυλική φόρτιση.....	67
2.5.7.2. Υψηλή οργανική φόρτιση.....	68
2.5.7.3. Αφρισμός.....	68
2.5.8. Τύποι αναερόβιων χωνευτών	70
2.5.8.1. 1 ^η κατηγοριοποίηση: σύστημα βακτηριακής ανάπτυξης.....	71
2.5.8.2. 2η κατηγοριοποίηση: θερμοκρασία	74
2.5.8.3. 3η κατηγοριοποίηση: ρυθμός φόρτισης	76
2.5.8.4. 4 ^η κατηγοριοποίηση: διαμόρφωση.....	78
2.6. Χώνευση λιπών.....	81
2.6.1. Εισαγωγή – συγχώνευση.....	81

2.6.2. Γενικά για τα λίπη.....	83
2.6.3. Σύσταση και διάσπαση των λιπών	84
2.6.4. Αναχαίτιση των αναερόβιων μικροοργανισμών από τα LCFAs.....	86
2.6.4.1. Εγκλιματισμός μικροοργανισμών στην τοξική επίδραση των LCFAs ..	88
2.6.4.2. Στρατηγικές αντιμετώπισης της αναχαίτισης	88
2.6.4.3. Επανασχεδιασμός των αντιδραστήρων.....	90
2.6.4.4. Προεπεξεργασία των λιπών.....	90
2.6.5. Βιβλιογραφική ανασκόπηση συγχώνευσης ιλύος και λιπών.....	91

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ -

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ.....98

3.1. Περιγραφή εργαστηριακής διάταξης	98
3.2. Τροφοδοσία και λειτουργικά στοιχεία χωνευτών.....	101
3.2.1. Τροφοδοσία	101
3.2.2. Λειτουργικά χαρακτηριστικά.....	104
3.3. Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων	105
3.4. Αναλυτική περιγραφή μεθόδων	108
3.4.1. Μέτρηση θερμοκρασίας	108
3.4.2. Μέτρηση pH	108
3.4.3. Μέτρηση βιοαερίου.....	109
3.4.4. Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών (TS & VS)	110
3.4.4.1. Ολικά στερεά (TS)	111
3.4.4.2. Πτητικά στερεά (VS)	112
3.4.5. Ολικό, Κολλοειδές & Διαλυτό COD	113
3.4.5.1. Ολικό COD	115
3.4.5.2. Διαλυτό COD	116
3.4.6. Δοκιμές αφρισμού.....	118
3.4.7. Αλκαλικότητα.....	120
3.4.8. Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs)	122
3.4.9. Πειράματα αφυδάτωσιμότητας	125
3.4.9.1. Παρασκευή διαλύματος πολυηλεκτρολύτη	125
3.4.9.2. Παρασκευή βελτιωμένων δειγμάτων	127
3.4.9.3. Περιγραφή πειράματος CST	128
3.4.10. Πειράματα Batch για τον προσδιορισμό του δυναμικού παραγωγής μεθανίου	129
3.4.10.1. Αρχή λειτουργίας αέριου χρωματογράφου	132

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ

ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ138

4.1. Εισαγωγή	138
4.2. Χαρακτηριστικά υποστρώματος των συστημάτων.....	139
4.3. Εποπτική παρουσίαση γενικών αποτελεσμάτων	140
4.4. Θερμοκρασία	143
4.5. pH.....	144
4.6. Παραγωγή βιοαερίου	145
4.7. Καταστροφή πτητικών στερεών	151

4.8. Καταστροφή ολικού COD	153
4.9. Διαλυτό COD.....	155
4.10. Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)	156
4.11. Αλκαλικότητα	157
4.12. Δοκιμές αφρισμού.....	160
4.13. Αφυδατωσιμότητα	163
4.14. Αποτελέσματα πειραμάτων batch.....	165
4.14.1. Μάζα μεθανίου	165
4.14.2. Καταστροφή πτητικών στερεών	167
4.14.3. Παραγόμενη ποσότητα μεθανίου ανά kg διασπώμενων πτητικών στερεών	168
4.14.4. Παραγόμενη ποσότητα μεθανίου ανά kg προστιθέμενων πτητικών στερεών	170
4.15. Συγκέντρωση μεθανίου στο συνεχές σύστημα	171
4.16. Αξιολόγηση εφαρμογής της μεθόδου στην ΕΕΛ Ψυτάλειας	172
4.16.1. Σενάριο 1: Διάθεση των λιπών σε ΧΥΤΑ	173
4.16.2. Σενάριο 2: Συγχώνευση ιλύος και λιπών	177

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

180

5.1. Συμπεράσματα	180
5.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	184

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

186

6.1. Ελληνική βιβλιογραφία.....	186
6.2. Ξενόγλωσση βιβλιογραφία	187
6.3. Διαδικτυακές πηγές.....	200

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

201

Παράρτημα Ι: Πίνακες τιμών πειραματικών μετρήσεων.....	201
Παράρτημα ΙΙ.....	215
Παράρτημα ΙΙΙ.....	217

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ

Η ιλύς αποτελεί παραπροϊόν της επεξεργασίας των λυμάτων και περιέχει αποσυντιθέμενες βιοδιασπάσιμες οργανικές ουσίες και μη-βιοδιασπάσιμο υλικό, στο οποίο απαντώνται παθογόνοι μικροοργανισμοί και πιθανά τοξικά χημικά, με αποτέλεσμα η διάθεσή της να είναι δυσχερής και να αποτελεί ένα κρίσιμο κοινωνικό πρόβλημα. Η αναερόβια μεσόφιλη χώνευση εφαρμόζεται ευρέως στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων για τη σταθεροποίηση της ιλύος. Έχει εφαρμοστεί ένα πλήθος διαφορετικών παραμέτρων όσον αφορά τις σχεδιαστικές και λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου, καθώς, επίσης, έχουν συντελεστεί πειράματα με μία ποικιλία υποστρωμάτων τα οποία μπορούν να προσδώσουν περαιτέρω αποδοτικότητα στη χώνευση της ιλύος.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης λιπών τα οποία συλλέγονται σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στην απόδοση της λειτουργίας μονοβάθμιων μεσοφιλικών συστημάτων αναερόβιας χώνευσης. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε τρία μονοβάθμια μεσόφιλα συστήματα με χρόνο παραμονής 15d αλλάζοντας την ποσότητα των λιπών.

Το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας περιλάμβανε μια διάταξη μονοβάθμιων μεσόφιλων συστημάτων. Τη διάταξη αποτελούσαν τρεις χωνευτές με διαφορετική κάθε φορά ποσότητα λιπών, μετρούμενη σε εισερχόμενα πτητικά στερεά. Συγκεκριμένα, οι τρεις χωνευτές είχαν 100:0, 80:20 και 40:60 αναλογία εισερχόμενων VS από ιλύ και λίπη, αντίστοιχα. Ο χρόνος παραμονής των στερεών στο σύστημα ταυτιζόταν με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής και αντιστοιχούσε σε 15 ημέρες. Η τροφοδοσία του συστήματος γινόταν με μίγμα παχυμένης ιλύος πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης και λιπών με προέλευση την Ε.Ε.Λ. της Ψυτάλλειας.

Το θέμα της απόδοσης εξετάστηκε με κύρια κριτήρια το παραγόμενο βιοαέριο, την καταστροφή των πτητικών στερεών και την κατανάλωση του ολικού COD. Επίσης, λειτουργικές παράμετροι των συστημάτων οι οποίες μελετήθηκαν ήταν η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων και η συγκέντρωση της αλκαλικότητας της χωνεμένης ιλύος. Επιπρόσθετα, διεξήχθησαν δοκιμές για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών αφυδατωσιμότητας και δοκιμές

αφρισμού για τον προσδιορισμό του δυναμικού και της σταθερότητας του αφρισμού της χωνεμένης ιλύος. Τέλος, μελετήθηκε το δυναμικό παραγωγής μεθανίου των λιπών με πειράματα κλειστού τύπου (batch).

1.1. Διάρθρωση της εργασίας

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

Στο Κεφάλαιο 2 της εργασίας, παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο σχετικά με το θέμα της παρούσας εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, αναλύονται οι βασικές αρχές και η μικροβιολογία της αναερόβιας χώνευσης, η κινητική και η παρουσίαση των μοντέλων της αναερόβιας χώνευσης καθώς και οι διάφορες λειτουργικές παράμετροι που ενδέχεται να επηρεάζουν τη διεργασία. Επίσης, περιγράφονται οι παράγοντες ελέγχου της απόδοσης της αναερόβιας χώνευσης, αλλά και τα προβλήματα λειτουργίας που είναι δυνατόν να εμφανιστούν. Ακόμα, περιγράφονται οι βασικοί τύποι αναερόβιων χωνευτών. Στο τέλος του κεφαλαίου 2 αναλύεται η επίδραση της προσθήκης λιπών στο υπόστρωμα της αναερόβιας χώνευσης και πραγματοποιείται μία βιβλιογραφική ανασκόπηση παρόμοιων πειραμάτων που έχουν αναφερθεί.

Στο τρίτο κεφάλαιο, περιγράφεται η εργαστηριακή διάταξη αναερόβιας χώνευσης της παρούσας ερευνητικής εργασίας, το χρονοδιάγραμμα των πειραμάτων καθώς και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τις εργαστηριακές αναλύσεις.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, γίνεται αναλυτική παρουσίαση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών αναλύσεων. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πειράματος ασυνεχούς λειτουργίας για την αξιολόγηση της παραγωγής μεθανίου από τα λίπη στην αναερόβια χώνευση.

Στο πέμπτο κεφάλαιο, συνοψίζονται τα βασικότερα συμπεράσματα και οι παρατηρήσεις, που προέκυψαν από την παρούσα εργασία και γίνονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Τέλος, μετά την παράθεση των βιβλιογραφικών πηγών, στο παράρτημα, παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των προγραμματισμένων μετρήσεων από τη πειραματική διάταξη των χωνευτών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1. Εισαγωγή

Η ποσότητα της παραγόμενης ιλύος από τις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) της Ευρωπαϊκής Ένωσης αυξάνεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια. Μόνο το 2006 παράχθηκαν περισσότεροι από 10 εκατομμύρια τόνοι ξηρού κλάσματος λυματολάσπης (Laternus *et al.*, 2007). Με γνώμονα την κοινωνική απαίτηση για καθαρότερο νερό και τις ολοένα και αυστηρότερες σχετικές ρυθμίσεις που περιέχονται στην οδηγία 91/271/ΕΟΚ περί επεξεργασίας των αστικών λυμάτων, είναι αναπόφευκτη η δημιουργία νέων μονάδων ΕΕΛ και η αναβάθμιση των ήδη υπαρχόντων. Το γεγονός αυτό θα οδηγήσει σε νέα αύξηση της παραγωγής ιλύος.

Στην ιλύ περιέχονται υψηλά ποσοστά οργανικού κλάσματος (περίπου το 60-70% του ξηρού κλάσματος) (Silvestre *et al.*, 2011) και θρεπτικών, όπως ο φώσφορος και το άζωτο, που την καθιστούν αξιοποιήσιμη σε ένα μεγάλο εύρος χρήσεων. Δυστυχώς, όμως, η ιλύς είναι πιθανό, ανάλογα με την προέλευση των λυμάτων και το βαθμό επεξεργασίας που έχουν υποστεί τα λύματα, να περιέχει και ένα σημαντικό υψηλό ποσοστό βαρέων μετάλλων και παθογόνων μικροοργανισμών που μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα στο περιβάλλον και στη δημόσια υγεία. Επίσης το υψηλό οργανικό φορτίο της δημιουργεί εξαιρετικά δυσάρεστες οσμές. Τα παραπάνω, συν το γεγονός πως η λάσπη περιλαμβάνει ένα πολύ μεγάλο ποσοστό υγρασίας που καθιστά δύσκολη τη διαχείρισή της, καθιστούν επιτακτική την ανάγκη περαιτέρω επεξεργασίας της ιλύος πριν αυτή διατεθεί με οποιονδήποτε τρόπο στο περιβάλλον.

2.2. Κατηγοριοποίηση της ιλύος

Ανάλογα με το εκάστοτε στάδιο επεξεργασίας των λυμάτων, από το οποίο προκύπτει ως παραπροϊόν, η ιλύς διακρίνεται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- **Πρωτοβάθμια ιλύς:** προκύπτει από την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων (προεπεξεργασία και πρωτοβάθμια καθίζηση). Έχει υψηλή συγκέντρωση σε στερεά (4-5%) (Ανδρεαδάκης Α. και Μαμάης Δ., 2009).
- **Δευτεροβάθμια ιλύς:** η συγκέντρωσή της εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το σύστημα βιολογικού καθαρισμού. Η ιλύς από το σύστημα ενεργού ιλύος έχει χαρακτηριστικά που δεν επιτρέπουν σημαντική συμπύκνωση της στη δεξαμενή τελικής καθίζησης. Γενικά, οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται μεταξύ 0,5-1,5% (Ανδρεαδάκης Α. και Μαμάης Δ., 2009).
- **Μικτή ιλύς:** προκειμένου να υπάρξει ικανοποιητική λειτουργία των χωνευτών, η ελάχιστη απαιτούμενη συγκέντρωση της ιλύος που εισέρχεται σε αυτούς πρέπει να είναι της τάξης του 2 ως 2,5%. Έτσι, πολλές φορές αναμιγνύονται οι προαναφερθείσες λάσπες και προκύπτει ένα μίγμα το οποίο είναι υδαρές και έχει συγκέντρωση 2-3% (Ανδρεαδάκης Α. και Μαμάης Δ., 2009).
- **Τριτοβάθμια Ιλύς:** Ιλύς που παράγεται κατά την τριτοβάθμια ή προωθημένη επεξεργασία των λυμάτων (Κάρτσωνας Ν., 2005).

2.3. Μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος

Όπως προαναφέρθηκε τα κύρια προβλήματα που εμποδίζουν την άμεση διάθεση της ιλύος είναι η ύπαρξη παθογόνων μικροοργανισμών και τοξικών ουσιών, η κακοσμία και το υψηλό ποσοστό υγρασίας (98-99%).

Συνεπώς, οι διάφορες μέθοδοι διαχείρισης της λάσπης στοχεύουν αφενός στη μείωση του οργανικού φορτίου (με αποτέλεσμα την αποφυγή των δυσάρεστων οσμών) και την αδρανοποίηση της ιλύος, με παράλληλη καταστροφή των παθογόνων βακτηρίων, και, αφετέρου, στη μείωση του όγκου με απομάκρυνση μέρους της υγρασίας. Η ομάδα των διεργασιών που επιτυγχάνουν το πρώτο σκέλος αποτελούν τις μεθόδους σταθεροποίησης.

Αναλυτικά, οι διάφορες εφαρμοζόμενες διεργασίες είναι οι εξής:

- ✓ **Πάχυνση:** ο πρωταρχικός σκοπός της είναι η μείωση του όγκου ώστε να διευκολυνθούν οι μετέπειτα διεργασίες της σταθεροποίησης και της αφυδάτωσης. Συγκεκριμένα, η επαρκώς παχυμένη ιλύ ευνοεί τη λειτουργία μικρότερων σε όγκο χωνευτών και την αύξηση της απόδοσης των συστημάτων αφυδάτωσης. Οι κυριότερες μέθοδοι πάχυνσης είναι: με βαρύτητα, με επίπλευση, με φυγοκέντρηση και με τράπεζες πάχυνσης. Η πρώτη από τις μεθόδους δεν μπορεί να εφαρμοστεί εύκολα σε ενεργό ιλύ προτού αυτή αναμιχθεί με πρωτοβάθμια ιλύ γιατί από μόνη της δεν έχει αρκετό βάρος.
- ✓ **Σταθεροποίηση:** αποσκοπεί στη μείωση του οργανικού φορτίου έτσι ώστε όταν διατεθεί η λάσπη να μην παρατηρηθεί αποσύνθεση των οργανικών συστατικών και, συνεπακόλουθα, αποξυγόνωση, οσμές και άλλες δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Ένα άλλο πρόβλημα που δημιουργείται με τη διάθεση μη σταθεροποιημένων ιλύων σχετίζεται με τον κίνδυνο μικροβιακής μόλυνσης. Οι πρωτοβάθμιες λάσπες περιέχουν ένα μεγάλο ποσοστό κολοβακτηρίων ενώ και οι βιολογικές λάσπες παρά τη σοβαρή μείωση των κολοβακτηρίων κατά τη βιολογική επεξεργασία (περίπου 90%) είναι επιβαρυνμένες με υψηλές συγκεντρώσεις παθογόνων. Κίνδυνοι μικροβιακής μόλυνσης από τη διάθεση αυτών των ιλύων υπάρχουν τόσο σε σχέση με τα υπόγεια και επιφανειακά νερά που δέχονται τα στραγγίδια της λάσπης όσο και με τον περιβάλλοντα χώρο διάθεσης ιδίως κατά τη διάθεση της λάσπης σαν λίπασμα. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι η αερόβια και η αναερόβια χώνευση. Δευτερεύουσας σημασίας μέθοδοι αποτελούν η χημική σταθεροποίηση (συνήθως με ασβέστη), η λιπασματοποίηση και η θερμική επεξεργασία.
- ✓ **Αφυδάτωση:** η λάσπη μετά τη χώνευση και την πάχυνση βρίσκεται σε υδαρή ακόμα κατάσταση αν και το ποσοστό των στερεών είναι αρκετά υψηλό. Με τη διαδικασία της αφυδάτωσης το ποσοστό των στερεών αυξάνεται σε 20-30%. Στην στερεά αυτή κατάσταση ο όγκος της λάσπης περιορίζεται στο 1/5 του

αρχικού όγκου. Χρησιμοποιούνται μηχανικές και θερμικές μέθοδοι, συνήθως ταινιοφιλτρόπρεσες ή φυγοκεντρικοί συμπυκνωτές και κλίνες ξήρανσης.

- ✓ **Θερμική επεξεργασία:** οι δύο κυριότερες μέθοδοι, που είναι η ξήρανση και η καύση, έχουν ως αποτέλεσμα τη μεγάλη μείωση του όγκου και την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών. Η ξήρανση επιτυγχάνει ποσοστό υγρασίας μικρότερο από 10%. Η καύση εφαρμόζεται σε ανεπεξέργαστη (μη χωνεμένη ιλύ) όταν ο τύπος του αποδέκτη επιτρέπει κάτι τέτοιο.

- ✓ **Υγειονοποίηση:** όταν η ιλύς δε διατίθεται σε ΧΥΤΑ ή όταν απαιτείται περαιτέρω μείωση του μικροβιακού φορτίου εξαιτίας αυστηρών προδιαγραφών διάθεσης τότε εφαρμόζεται η μέθοδος της υγειονοποίησης (απολύμανσης). Οι σημαντικότερες μέθοδοι υγειονοποίησης που έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία είναι οι ακόλουθες:
 - θερμοφιλική αναερόβια χώνευση
 - θερμοφιλική αερόβια σταθεροποίηση
 - λιπασματοποίηση (κομποστοποίηση)
 - επεξεργασία με ασβέστη
 - θερμική ξήρανση
 - παστερίωση

(Ανδρεαδάκης Α., 2009)

2.4. Διάθεση της ιλύος

Στη συνέχεια θα πραγματοποιηθεί μια συνοπτική παρουσίαση των κυριότερων τρόπων διαχείρισης της λάσπης, όταν αυτή είναι σταθεροποιημένη και απαλλαγμένη από τοξικά συστατικά.

- **Γεωργική χρησιμοποίηση ιλύος:** η μεγάλη περιεκτικότητα σε άζωτο (περίπου 2-6% της ξηρής μάζας) καθιστά την ιλύ ιδιαίτερα θελκτική για χρήση ως λίπασμα. Επιπρόσθετα, η λάσπη περιέχει φώσφορο και άλλα, σημαντικά για την ανάπτυξη των φυτών, στοιχεία. Το πόσο απολήψιμα είναι αυτά τα θρεπτικά στοιχεία εξαρτάται από τον βαθμό επεξεργασίας της ιλύος. Η αφυδατωμένη ιλύς, για παράδειγμα, έχει απολέσει μεγάλο μέρος του διαλυμένου αζώτου και, έτσι, αποδίδει μικρότερη ποσότητα από αυτό στα φυτά. Αντίθετα, η υγρή χωνεμένη ιλύς έχει υψηλή συγκέντρωση σε αμμωνία, η οποία αποτελεί την πιο εύκολα απολήψιμη μορφή του αζώτου από τα φυτά.
- **Χρήση ιλύος ως εδαφοβελτιωτικό:** η ιλύς εγκαθιδρύει τον κύκλο του αζώτου σε κατεστραμμένα εδάφη με μικρή ικανότητα κατακράτησης του ανόργανου αζώτου και αυξάνει το pH όξινων εδαφών σε ουδέτερα επίπεδα. Παραδείγματα τέτοιων εδαφών αποτελούν τα λατομεία, ορυχεία, αποψιλωμένη γη κ.ά..
- **Εφαρμογή ιλύος σε δάση:** από τη στιγμή που η κλίση του εδάφους είναι τέτοια ώστε να αποφεύγεται η επιφανειακή απορροή και η προς εξυγίανση περιοχή απέχει από επιφανειακά νερά, η ιλύς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αναδάσωση. Συγκεκριμένα, επειδή τα δέντρα αναπτύσσονται σε μεγάλα χρονικά διαστήματα, η αφυδατωμένη χωνεμένη ιλύς, που απελευθερώνει το άζωτο με αργό ρυθμό, αποτελεί την καλύτερη επιλογή.
- **Διάθεση σε ΧΥΤΑ:** έχει σημαντικές ευεργετικές επιπτώσεις στην εξέλιξη του ΧΥΤΑ γιατί επιταχύνει τις διαδικασίες σταθεροποίησης και αποσύνθεσης των απορριμμάτων και μειώνει το ρυπαντικό φορτίο των παραγόμενων στραγγισμάτων. Θα πρέπει, όμως, να εξασφαλίζεται η αποφυγή στραγγισμάτων στον υδροφόρο ορίζοντα.
- **Διάθεση της ιλύος σε αποκλειστικούς χώρους απόθεσης:** ο χώρος απόθεσης συνίσταται ειδικά για την περίπτωση και πρέπει να είναι αδιαπέρατος, κοντά στην ΕΕΛ, για μείωση του κόστους μεταφοράς, και να έχει μικρή κλίση.

2.4.1. Νομοθεσία

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται επιγραμματικά τα κυριότερα ελληνικά και ευρωπαϊκά νομοθετήματα για τη διάθεση ιλύος.

Πίνακας 2.1: Νομικό πλαίσιο διάθεσης ιλύος

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ		ΚΟΙΝΟΤΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ	ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ
Απόφαση	Αριθμός ΦΕΚ		
Κ.Υ.Α. 80568/4225/1991	ΦΕΚ 6641/Β/07.08.91	1986/278/ΕΕ	Χρησιμοποίηση της ιλύος στην γεωργία
Κ.Υ.Α. 22912/1117/2005	ΦΕΚ 759/Β/06.06.05	2000/76/ΕΕ	Αποτέφρωση αποβλήτων
Κ.Υ.Α. 29407/3508/2002	ΦΕΚ 1572/Β/16.12.02	1999/31/ΕΕ	Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων
		2003/33/ΕΕ	Καθορισμός κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής αποβλήτων στους ΧΥΤΑ

Πηγή: Ανδρεαδάκης, 2009

Το πιο επιδραστικό από αυτά τα νομοθετήματα στη διαχείριση της ιλύος είναι η οδηγία 1986/278/ΕΕ, η οποία καθορίζει οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος και στην ιλύ, καθώς επίσης και οριακές τιμές για τις ποσότητες βαρέων μετάλλων που μπορούν να εισάγονται στο έδαφος σε ετήσια βάση.

Απαγορεύεται η χρήση ιλύος:

- ❖ Στη περίπτωση υπέρβασης των οριακών τιμών όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα
- ❖ Σε χορτολιβαδικές εκτάσεις που χρησιμοποιούνται ως βοσκότοποι ή σε καλλιέργειες ζωοτροφών πριν παρέλθει ορισμένη προθεσμία (μεγαλύτερη από 3 εβδομάδες).

- ❖ Σε καλλιέργειες οπωροκηπευτικών κατά την περίοδο της βλάστησης (εξαιρούνται οι καλλιέργειες οπωροφόρων δέντρων).
- ❖ Σε εδάφη προοριζόμενα για καλλιέργειες οπωροκηπευτικών που βρίσκονται σε άμεση επαφή με το έδαφος και που συνήθως καταναλώνονται ωμά (δέκα μήνες πριν αρχίσει η συγκομιδή και κατά τη συγκομιδή).

(Κάρτσωνας Ν., 2005)

Όσον αφορά στον ελλαδικό χώρο, με την ΚΥΑ 80568/4225/91 ενσωματώθηκε στην Ελληνική νομοθεσία η Οδηγία 86/278/EC, χωρίς τροποποιήσεις. Έχει γίνει μόνο προσθήκη ορίων για το χρώμιο: 500 mg/kg ξηράς ουσίας για το Cr(III) και 10 mg/kg ξηρού για το Cr(VI).

Στην ΚΥΑ 114218/1997 καθορίζονται Τεχνικές Προδιαγραφές διαχείρισης της ιλύος από εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Ειδικότερα προδιαγράφονται οι μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος (πάχυνση, χώνευση, αφυδάτωση, ξήρανση, καύση και κομποστοποίηση ιλύος). Όσον αφορά στη διάθεση της ιλύος από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων προδιαγράφεται μόνο η διάθεση της ιλύος στη γεωργία, παραπέμποντας πρακτικά στην ΚΥΑ 80568/4225/91.

Με την ΚΥΑ 50910/2727/2003 εντάσσεται στην ελληνική νομοθεσία ο Ευρωπαϊκός Κώδικας Αποβλήτων (ΕΚΑ), σύμφωνα με τον οποίο τα «απόβλητα από τον καθαρισμό λυμάτων» και «λάσπη σηπτικής δεξαμενής» εντάσσονται στο Κεφάλαιο 20: Δημοτικά απόβλητα και γίνονται δεκτά σε ΧΥΤΑ.

Με την ίδια ΚΥΑ καθορίζεται ο Εθνικός Σχεδιασμός Διαχείρισης των μη επικίνδυνων αποβλήτων στα οποία περιλαμβάνεται και η ιλύς από ΕΕΛ. Κύριος στόχος του Εθνικού Σχεδιασμού για την ιλύ από ΕΕΛ είναι η επίτευξη υψηλού ποσοστού αξιοποίησης με αντίστοιχη μείωση του ποσοστού τελικής διάθεσης. Οι δράσεις μέσω των οποίων μπορεί να γίνει η αξιοποίηση της ιλύος είναι:

1. απευθείας χρήση σε αγροτικές εφαρμογές, σύμφωνα με τους περιορισμούς της ΚΥΑ 80568/4225/91
2. επανένταξη στο φυσικό περιβάλλον «τραυματισμένων» φυσικών ανάγλυφων, υπό την προϋπόθεση ότι η ιλύς θα είναι σταθεροποιημένη ή θα έχει υποστεί

συν-επεξεργασία με άλλα μη επικίνδυνα βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα, όπως το οργανικό κλάσμα των αστικών αποβλήτων.

3. Ξήρανση της ιλύος και χρήση αυτής ως καυσίμου ύλης.

2.5. Αναερόβια χώνευση

2.5.1. Εισαγωγή

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μία από τις παλαιότερες μεθόδους σταθεροποίησης και βιολογικής επεξεργασίας των αστικών και βιομηχανικών λυμάτων. Για περίπου δύο αιώνες τώρα η διαδικασία παραμένει η ίδια, αλλά τα τελευταία χρόνια έχει επιτελεστεί σημαντική πρόοδος στην κατανόηση των βασικών βιολογικών φαινομένων και στον έλεγχο της μεθόδου με αποτέλεσμα ο σχεδιασμός των χωνευτών να βασίζεται σε ορθολογικά κριτήρια και να είναι δυνατή η ενεργειακή αξιοποίηση του παραγόμενου βιοαερίου.

Οι περισσότεροι τύποι ιλύων είναι επιδεκτικοί χώνευσης. Η αναερόβια χώνευση χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση τόσο της πρωτοβάθμιας ιλύος, όσο και της δευτεροβάθμιας ιλύος. Εντούτοις, το ιδανικότερο υπόστρωμα (τροφή) για τους αναερόβιους χωνευτές είναι το μίγμα πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος, το οποίο περιέχει 60-80% οργανική ουσία (επί ξηρού βάρους) και, επίσης, ένα μεγάλο αριθμό από ποικιλία βακτηρίων τα οποία είναι απαραίτητα για τη διαδικασία (Gerardi M., 2003). Αντίθετα, η αναερόβια χώνευση δε θεωρείται οικονομοτεχνικά σκόπιμη για ιλύες που έχουν μεγάλη συγκέντρωση τοξικών ή περιεκτικότητα εξαερώσιμων στερεών μικρότερη από 50% (Ανδρεαδάκης Α. κ.ά., 2001).

Οι δύο βασικοί στόχοι της αναερόβιας χώνευσης είναι:

- 1) Η καταστροφή, με βιολογικές διαδικασίες, ενός σημαντικού μέρους των πτητικών στερεών που περιέχονται στη λάσπη, και
- 2) Η αδρανοποίηση της ιλύος

Τα κύρια προϊόντα των αναερόβιων χώνευτών είναι το βιοαέριο και αβλαβή χωνεμένα στερεά. Το βιοαέριο αποτελείται, κυρίως, από μεθάνιο (CH₄) και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) (Gerardi M., 2003).

Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζονται τα βασικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης.

Πίνακας 2.2: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Μικρή ενεργειακή απαίτηση
Μικρότερη παραγωγή ιλύος σε σχέση με αερόβιες διεργασίες
Μικρότερη απαίτηση σε θρεπτικά συστατικά σε σχέση με αερόβιες διεργασίες
Παραγωγή μεθανίου ως πιθανή πηγή ενέργειας
Μικρότερος όγκος αντιδραστήρα σε σχέση με αερόβιες διεργασίες
Με εγκλιματισμό οι περισσότερες οργανικές ενώσεις μπορούν να μετατραπούν
Γρήγορη απόκριση στην προσθήκη υποστρώματος μετά από μακρά περίοδο χωρίς τροφοδοσία
ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Μεγάλος χρόνος εκκίνησης για την ανάπτυξη του απαραίτητου αποθέματος βιομάζας
Πιθανή απαίτηση σε αλκαλικότητα με προσθήκη συγκεκριμένων ιόντων
Πιθανή απαίτηση για περαιτέρω επεξεργασία με αερόβια διεργασία, έτσι ώστε να επιτευχθούν οι απαιτήσεις απόρριψης της εκροής
Δεν είναι εφικτή η βιολογική απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου
Ευαισθησία στη δυσμενή επίδραση των χαμηλών θερμοκρασιών στην ταχύτητα της αντίδρασης
Μεγάλη ευαισθησία στην παρουσία τοξικών ουσιών
Πιθανή παραγωγή δυσοσμίας και διαβρωτικών αερίων

Πηγή: Tchobanoglous *et al.*, (2003)

Η αερόβια και η αναερόβια χώνευση έχουν κάποιες σημαντικές λειτουργικές διαφορές οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Διαφορές της αναερόβιας και της αερόβιας χώνευσης

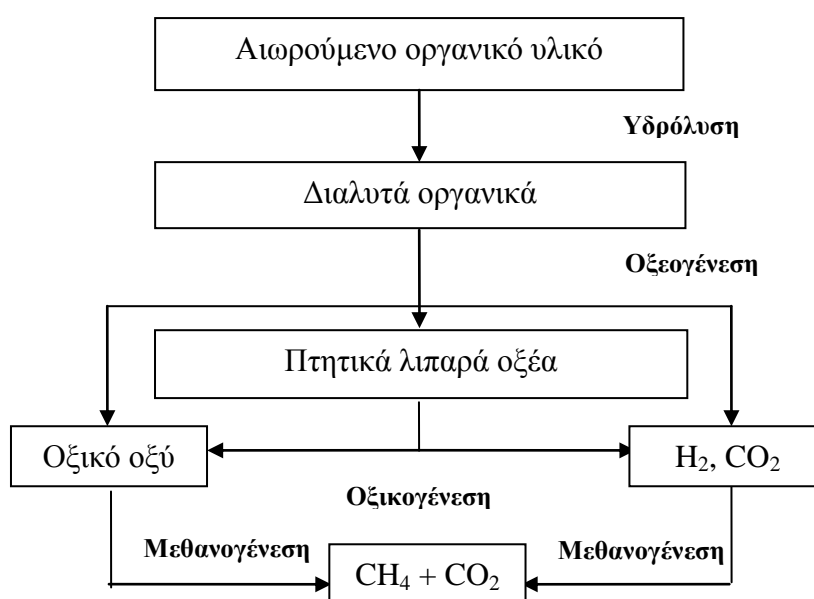
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ	ΧΩΝΕΥΤΗΣ	
	Αερόβιος	Αναερόβιος
Προσθήκη πηγής αλκαλικότητας	Αν πραγματοποιεί νιτροποίηση	Ναι
Ρυθμός καταστροφής οργανικών	Γρήγορος	Αργός
Καταστροφή ξενοβιοτικών ουσιών	Όχι	Ναι
Κατασκευαστικά-σχεδιαστικά κόστη	Υψηλότερα	Χαμηλότερα
Ανάγκες σε θέρμανση	Όχι	Ναι
Δημιουργία δυσοσμίας	Ναι	Όχι
Παραγωγή μεθανίου	Όχι	Ναι
Απαιτήσεις σε θρεπτικά	Υψηλότερες	Χαμηλότερες
Λειτουργικά κόστη	Υψηλότερα	Χαμηλότερα
Απαιτήσεις σε οξυγόνο	Ναι	Όχι
Καταστροφή παθογόνων	Μικρότερη	Μεγαλύτερη
Ευαισθησία σε αλλαγές	Μικρότερη	Μεγαλύτερη
Κόστη απόρριψης λάσπης	Υψηλότερα	Χαμηλότερα
Παραγωγή λάσπης	Υψηλότερη	Χαμηλότερη
Χρόνος παραμονής στερεών	Μικρότερος	Μεγαλύτερος
Χρόνος εκκίνησης	Μικρότερος	Μεγαλύτερος

Πηγή: Gerardi, (2003)

2.5.2. Στάδια αναερόβιας χώνευσης

Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης χωρίζεται σε τρία στάδια τα οποία χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τις αντιδράσεις που συντελούνται. Τα τρία αυτά στάδια είναι η υδρόλυση, η οξεογένεση και η μεθανογένεση. Όταν οι ρυθμοί με

τους οποίους λειτουργούν αυτά τα στάδια εξισώνονται και βρίσκονται σε ισορροπία, τότε η αναερόβια χώνευση αποδίδει ικανοποιητικά. Όταν, όμως, τουλάχιστον ένα από αυτά τα στάδια αστοχήσει, τότε ο στόχος της διαδικασίας, που είναι η παραγωγή μεθανίου, δεν επιτυγχάνεται. Πιο αναλυτικά, αν η λειτουργία του πρώτου σταδίου αναχαιτιστεί, τότε δεν υπάρχει επαρκής τροφή για τους μικροοργανισμούς που δρουν στα επόμενα στάδια. Αναλόγως, αν αποτύχει το τρίτο στάδιο, θα υπάρξει συσσώρευση οξέων, με συνέπεια τα μεθανογόνα βακτήρια να μη μπορούν να τα καταναλώσουν. Το τρίτο στάδιο είναι και το πιο ευαίσθητο.

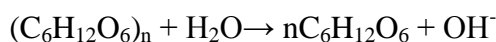


Σχήμα 2.1: Στάδια αναερόβιας χώνευσης (Appels *et al.*, 2008)

2.5.2.1. Υδρόλυση

Τα σύνθετα και αδιάλυτα συστατικά των ιλύων, όπως μεγάλα σωματίδια και κολλοειδή οργανικά αποτελούμενα από κυτταρίνη, υδρογονάνθρακες, πρωτεΐνες και λίπη υφίστανται, αρχικά, υδρόλυση. Τα μικρά μόρια που απαρτίζουν τις μεγαλομοριακές αυτές ενώσεις ενώνονται με πολύπλοκους χημικούς δεσμούς τους οποίους σπάνε τα υδρολυτικά βακτήρια. Με τον όρο υδρόλυση περιγράφεται η διάσπαση (λύση) ενός συστατικού με το νερό.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα μεγαλομοριακής ένωσης αποτελεί η κυτταρίνη $(C_6H_{12}O_6)_n$. Πρόκειται για αδιάλυτο άμυλο, το οποίο απαντάται σε αφθονία στις προερχόμενες από δημοτικά λύματα, πρωτοβάθμιες και δευτεροβάθμιες λάσπες. Μπορεί να αποτελέσει ακόμα και το 15% του ξηρού κλάσματος της ιλύος. Αποτελείται από πολλά μονομερή σακχάρου (συνήθως γλυκόζης, $C_6H_{12}O_6$). Παρόλο που η γλυκόζη είναι διαλυτή στο νερό, η ύπαρξη πολλών μονομερών γλυκόζης ενωμένων με χημικούς δεσμούς οδηγεί στη δημιουργία αδιάλυτων πολυμερών κυτταρίνης. Η γλυκόζη υδρολύεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση από το υδρολυτικό βακτήριο κυτταρομονάδα (*Cellulomonas*) απελευθερώνοντας διαλυτά μόρια γλυκόζης. Το βακτήριο αυτό έχει την ικανότητα να διασπά τους δεσμούς των μονομερών της γλυκόζης χάρη στο ένζυμο κυτταρινάση που περιέχει.



2.5.2.2. Οξεογένεση

Στο δεύτερο στάδιο τα εύκολα διαλυτά συστατικά της λάσπης και τα αντίστοιχα που δημιουργήθηκαν κατά το πρώτο στάδιο ζυμώνονται με αποτέλεσμα την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, αερίου υδρογόνου, πτητικά λιπαρά οξέα, αλκοόλης και άλλων οργανικών ενώσεων. Στον πίνακα 2.4 παρουσιάζονται οι πιο συχνοί τύποι οξέων και αλκοολών που παράγονται στο δεύτερο στάδιο.

Πίνακας 2.4: Κύρια οξέα και αλκοόλες που παράγονται στο δεύτερο στάδιο

ΟΥΣΙΑ	ΤΥΠΟΣ
Οξικό οξύ	CH_3COOH
Βουτανόλη	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$
Βουτυρικό οξύ	$CH_3(CH_2)_2CH_2COOH$
Καπροϊκό οξύ	$CH_3(CH_2)_4COOH$
Μυρμηκικό οξύ	$HCOOH$
Αιθανόλη	CH_3CH_2OH
Γαλακτικό οξύ	$CH_3CHOHCOOH$

Μεθανόλη	CH ₃ OH
Προπανόλη	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH
Προπιονικό οξύ	CH ₃ CH ₂ COOH
Ηλεκτρικό οξύ	HOOCCH ₂ CH ₂ COOH

Πηγή: Gerardi, (2003)

Το πιο σημαντικό από τα οξέα είναι το οξικό οξύ που αποτελεί το βασικό υπόστρωμα για τα μεθανογόνα βακτήρια. Τα συστατικά που παράγονται χρησιμοποιούνται είτε άμεσα (πίνακας 2.5), είτε έμμεσα (πίνακας 2.6) από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς αφού πρώτα μετατραπούν σε οξικό οξύ από τα ζυμωτικά βακτήρια. Αν τα μεθανογόνα βακτήρια δεν καταναλώσουν τα προϊόντα του δεύτερου σταδίου θα υπάρξει συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων και θα δημιουργηθεί ένα όξινο περιβάλλον, ιδιαίτερα ζημιογόνο για την πορεία της διαδικασίας.

Πίνακας 2.5: Οξέα και αλκοόλες που χρησιμοποιούνται άμεσα ως υπόστρωμα για το τρίτο στάδιο

ΟΥΣΙΑ	ΤΥΠΟΣ
Οξικό οξύ	CH ₃ COOH
Μυρμηκικό οξύ	HCOOH
Μεθανόλη	CH ₃ OH
Μεθυλαμινοομάδα	CH ₃ NH ₂

Πηγή: Gerardi, (2003)

Πίνακας 2.6: Οξέα και αλκοόλες που χρησιμοποιούνται έμμεσα ως υπόστρωμα για το τρίτο στάδιο

ΟΥΣΙΑ	ΤΥΠΟΣ
Αιθανόλη	CH ₃ CH ₂ OH
Βουτυρικό οξύ	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ COOH
Προπιονικό οξύ	CH ₃ CH ₂ COOH

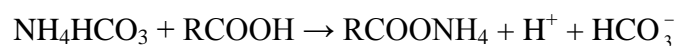
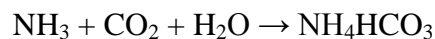
Το οξικό οξύ μπορεί να παραχθεί, εκτός από τη ζύμωση των διαλυτών οργανικών συστατικών, και μέσω της οξικογένεσης, η οποία συντελείται σε αυτό το στάδιο. Κάποια από τα οξέα και τις αλκοόλες όπως το βουτυρικό οξύ και η αιθανόλη μπορούν να μετατραπούν σε οξικό οξύ. Η παραγωγή του οξικού οξέος είναι αποτέλεσμα της δραστηριότητας των οξεογόνων βακτηρίων.

2.5.2.3. Μεθανογένεση

Στο τρίτο στάδιο το μεθάνιο παράγεται κυρίως από το οξικό οξύ, το διοξείδιο του άνθρακα και το αέριο υδρογόνο. Έτσι, όλα τα υπόλοιπα προϊόντα της ζύμωσης πρέπει πρώτα να μετατραπούν προτού καταναλωθούν από τους παραγωγούς μεθανίου. Όσα δεν μετατρέπονται, συσσωρεύονται στο υπερκείμενο υγρό του χωνευτή.

Όσο η ταχύτητα με την οποία συντελείται η οξεογένεση είναι περίπου η ίδια με την αντίστοιχη για τη μεθανογένεση, τότε ελαχιστοποιούνται οι πιθανότητες αστοχίας του τρίτου σταδίου και δημιουργείται ένα σχετικά αλκαλικό μίγμα μέσα στο χωνευτή καθώς τα οξέα καταναλώνονται και δημιουργείται αμμωνία (NH₃) από τις αμινομάδες (-NH₂) που απελευθερώνονται κατά την διάσπαση των πρωτεϊνών και των αμινοξέων.

Η αμμωνία που παράγεται αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό δημιουργώντας ανθρακικό αμμώνιο το οποίο προσδίδει επιπλέον αλκαλικότητα στο σύστημα. Αυτό με τη σειρά του αντιδρά με τα πτητικά λιπαρά οξέα, παράγοντας πτητικά οξικά άλατα.



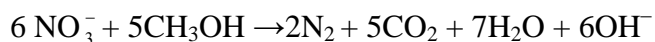
Από τη στιγμή που το οξικό οξύ είναι το κύριο υπόστρωμα της μεθανογένεσης, ο ρυθμός παραγωγής αποτελεί και τον περιοριστικό παράγοντα της διαδικασίας. Όταν η λάσπη αποτελείται από δύσκολα βιοδιασπάσιμες ουσίες τότε το στάδιο της υδρόλυσης μπορεί να διαδραματίσει το ρόλο του περιοριστικού παράγοντα. (Gerardi M., 2003)

2.5.3. Μικροβιολογία αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί ένα σύνολο περίπλοκων βιοχημικών διεργασιών, όπου, όπως είναι αναμενόμενο συμμετέχει μία μεγάλη γκάμα από μικροοργανισμούς. Η ύπαρξη, ο αριθμός, ο τύπος και το είδος των μικροοργανισμών αυτών κάτω από αναερόβιες συνθήκες εξαρτάται από τα ποιοτικά και τα ποσοτικά χαρακτηριστικά των προς επεξεργασία αποβλήτων. Έχει διαπιστωθεί η παρουσία διαφόρων ομάδων μικροοργανισμών στο στάδιο της μη μεθανογόνου φάσης της αναερόβιας χώνευσης όπως είναι τα βακτήρια, τα πρωτόζωα και οι μύκητες ενώ έχουν απομονωθεί πολλά είδη των μικροοργανισμών αυτών. Η κύρια κατηγορία μικροοργανισμών που απαντώνται στους αναερόβιους αντιδραστήρες είναι τα αρχαιοβακτήρια (Hobson *et al.*, 1974).

Μία βασική κατηγοριοποίηση των βακτηρίων που συμμετέχουν στη χώνευση γίνεται ανάλογα με την ανταπόκρισή τους στην ύπαρξη ελεύθερου μοριακού οξυγόνου. Βάσει αυτής της κατηγοριοποίησης τα βακτήρια χωρίζονται σε δυνητικά (προαιρετικά) αναερόβια και υποχρεωτικά αναερόβια.

Τα προαιρετικά αναερόβια βακτήρια είναι ενεργά όταν υπάρχει ελεύθερο οξυγόνο, το οποίο και χρησιμοποιούν για την ενζυματική τους δραστηριότητα και για την κατανάλωση της τροφής. Όταν δεν υπάρχει οξυγόνο, χρησιμοποιούν άλλα μόρια για να αποδομήσουν τη λάσπη, όπως τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-). Ως παράδειγμα παρατίθεται η κατανάλωση της μεθανόλης με ταυτόχρονη απονιτροποίηση και παραγωγή αέριου αζώτου.



Κατά την αναερόβια χώνευση τα δυνητικά αναερόβια βακτήρια, όπως για παράδειγμα το *Enterobacter spp.*, παράγουν ποικιλία οξέων και αλκοολών, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο από τους υδρογονάνθρακες, τα λιπίδια και τις πρωτεΐνες. Κάποια, όπως το *Escherichia coli*, παράγουν δύσοσμες ουσίες όπως η ινδόλη και η σκατόλη.

Τα υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια είναι εντελώς ανενεργά παρουσία οξυγόνου και διακρίνονται σε δύο υποκατηγορίες: αυτά που είναι ανεκτικά στην παρουσία οξυγόνου και αυτά που δεν είναι (αυστηρά αναερόβια). Παρόλο που οι ανεκτικοί στην παρουσία οξυγόνου αναερόβιοι μικροοργανισμοί μπορούν και επιζούν όταν βρίσκονται σε περιβάλλον με ελεύθερο μοριακό οξυγόνο, δεν μπορούν να επιτελέσουν βασικές κυτταρικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένης της κατανάλωσης του υποστρώματος. Οι αυστηρά αναερόβιοι μικροοργανισμοί, παρουσία οξυγόνου πεθαίνουν.

Στον πίνακα 2.7 παρουσιάζονται κάποια παραδείγματα αναερόβιων βακτηρίων από την κάθε ομάδα και η λειτουργία που επιτελεί το καθένα από αυτά.

Πίνακας 2.7: Ομάδες αναερόβιων βακτηρίων

ΟΜΑΔΑ	ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΒΑΚΤΗΡΙΑ	ΣΗΜΑΣΙΑ
Δυνητικά αναερόβιοι	<i>Escherichia coli</i>	Αποδόμηση οργανικού φορτίου, απονιτροποίηση, συσσωμάτωση
	<i>Bacillus sp.</i>	
Ανεκτικοί στο οξυγόνο	<i>Desulfovibrio sp.</i>	Αναγωγή του SO_4^{2-} σε H_2S
	<i>Desulfomarculum sp.</i>	
Αυστηρά αναερόβιοι	<i>Methanobacterium formicium</i>	Παραγωγή μεθανίου
	<i>Methanobacterium propionicium</i>	

Πηγή: Gerardi, (2003)

Οι αναερόβιοι οργανισμοί λειτουργούν πιο αποδοτικά όταν το οξειδοναγωγικό δυναμικό (Oxidation-Reduction Potential, ORP) του περιβάλλοντος τους κυμαίνεται μεταξύ -200 και -400 millivolts (mV). Οι ιλύες που προέρχονται από τη διαδικασία της καθίζησης ή αυτές που έχουν υποστεί πάχυνση συνήθως δεν χαρακτηρίζονται από συγκεντρώσεις υπολειμματικού διαλυμένου οξυγόνου και το ORP τους βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα (-100 ως -300 mV). Στον πίνακα 2.8 παρουσιάζεται η σχέση του

ORP με τον αποδέκτη ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούν τα βακτήρια για να αποδομήσουν την τροφή και οι κυτταρικές δραστηριότητες που πραγματοποιούνται.

Πίνακας 2.8: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό, αποδέκτης ηλεκτρονίων και κυτταρική δραστηριότητα

ORP (mV)	ΑΠΟΔΕΚΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ	ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ
>+50	O ₂	Οξικές	Αερόβια
+50 ως -50	NO ₃ ⁻ ή NO ₂ ⁻	Αναερόβιες	Ανοξική
<-50	SO ₄ ²⁻	Αναερόβιες	Ζύμωση, αναγωγή θεικών ιόντων
<-100	Οργανικά (CHO)	Αναερόβιες	Ζύμωση, παραγωγή μίγματος οξέων
<-300	Οργανικά (CHO), CO ₂ , CO, H ₂	Αναερόβιες	Ζύμωση, παραγωγή μεθανίου

Πηγή: Gerardi, (2003)

Μία ακόμα κατηγοριοποίηση των μικροοργανισμών της χώνευσης μπορεί να γίνει βάσει του σταδίου στο οποίο συμμετέχουν. Γενικά, μπορεί να γίνει ένας διαχωρισμός ανάμεσα στη μη μεθανογόνο και στη μεθανογόνο φάση της χώνευσης.

Στη μη μεθανογόνο φάση υπάρχουν είτε προαιρετικά αναερόβια είτε υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια. Στη διεργασία της υδρόλυσης συμμετέχει ένα μεγάλο πλήθος μικροοργανισμών που παράγουν διαφορετικά ένζυμα. Ενδεικτικά μπορούν να αναφερθούν το βακτήριο του γένους *Cellulomonas*, που παράγει κυτταρινάση για την αποδόμηση της κυτταρίνης και του γένους *Mycobacterium*, το οποίο παράγει ένζυμα της κατηγορίας της λιπάσης για την αποδόμηση των λιπιδίων σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και γλυκερίνη. Γενικά, έχει βρεθεί ότι τα υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια παίζουν σημαντικό ρόλο στην υδρολυτική ενεργότητα του χωνευτή, ιδιαίτερα όταν επεξεργάζονται αστικά λύματα (Hobson *et al.*, 1974). Ο O'Shaughnessy το 1914 ανέφερε την ύπαρξη κολοβακτηριδίων, απονιτροποιητικών, λιπολυτικών και κυτταρινολυτικών βακτηρίων σε αναερόβια επεξεργασμένη ιλύ. Επίσης ο Gaub (1924) κατάφερε να απομονώσει 16 αερόβια και 5 προαιρετικά αναερόβια βακτήρια από αναερόβια λάσπη. Ωστόσο η πλειονότητα των βακτηρίων είναι αυστηρώς αναερόβια και βρίσκονται σε ποσότητες 100 φορές μεγαλύτερες από τα προαιρετικά

αναερόβια (Toerien and Hattingh, 1969). Σημαντικό ρόλο στην όλη διαδικασία παίζουν δυο ιδιαίτερες μορφές αναερόβιων βακτηρίων, αυτά που ανάγουν τα SO_4^- σε υδρόθειο (sulfate-reducing bacteria) και τα ομοοξικογόνα που μετατρέπουν το CO_2 και το H_2 σε οξικό οξύ (homoacetogenic). (Φουντουλάκης Μ., 2005)

Στον πίνακα 2.9 παρατίθενται διάφορα είδη μη μεθανογόνων βακτηρίων που έχουν καταγραφεί στην αναερόβια χώνευση.

Πίνακας 2.9: Μη μεθανογόνα βακτήρια της χώνευσης

ΓΕΝΟΣ	ΕΙΔΟΣ
<i>Aerobacter</i>	<i>A.aerogenes</i>
<i>Aeromonas</i>	<i>Aeromonas sp.</i>
<i>Alcaligenes</i>	<i>A. boukerii</i>
<i>Bacillus</i>	<i>B. cereus</i>
<i>Bacteroides</i>	<i>Bacteroides sp.</i>
<i>Clostridium</i>	<i>C. aminovalericum</i>
<i>Escherichia</i>	<i>E. coli</i>
<i>Leptospira</i>	<i>L. biflexa</i>
<i>Micrococcus</i>	<i>M. candidus</i>
<i>Neisseria</i>	<i>N. catarrhalis</i>
<i>Pseudomonas</i>	<i>P. denitrificas</i>
<i>Sarcina</i>	<i>S. lutea</i>
<i>Streptococcus</i>	<i>S. diploidus</i>
<i>Streptomyces</i>	<i>S. bikiniensis</i>

Πηγή: Toerien and Hattingh, (1969)

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει ο μεταβολισμός της μη μεθανογόνου φάσης της αναερόβιας χώνευσης. Έχει βρεθεί η παρουσία διαφόρων εξωκυτταρικών ενζύμων όπως είναι η κελοβιάση (cellobiase), η πρωτεάση (protease) και η αμυλάση (amylase) σε αναερόβιους αντιδραστήρες (Kotze *et al.*, 1968). Τα εξωκυτταρικά ένζυμα, ή

εξωένζυμα, διασπών το σύνθετο οργανικό υπόστρωμα (λίπη, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες) σε μικρότερα μόρια.

Ειδικότερα η αποδόμηση των λιπιδίων αρχίζει με τη βοήθεια του ενζύμου λιπάση προκαλώντας β-οξειδωση. Ο τελικός δέκτης ηλεκτρονίων για την β-οξειδωση των λιπαρών οξέων μεγάλου μοριακού βάρους κάτω από αναερόβιες συνθήκες είναι το διοξείδιο του άνθρακα (McCarty, 1968).

Από την άλλη μεριά, οι πρωτεΐνες διασπώνται εξωκυτταρικά σε πολυπεπτίδια και αμινοξέα από την πρωτεάση (Lackey, Hendricson, 1958). Περαιτέρω διάσπαση των αμινοξέων γίνεται με τη βοήθεια διαφόρων μηχανισμών, ανάλογα με τους μικροοργανισμούς που εμπλέκονται κάθε φορά. Τα τελικά προϊόντα της αποδόμησης των πρωτεϊνών είναι τα πτητικά οξέα (McCarty *et al.*, 1962).

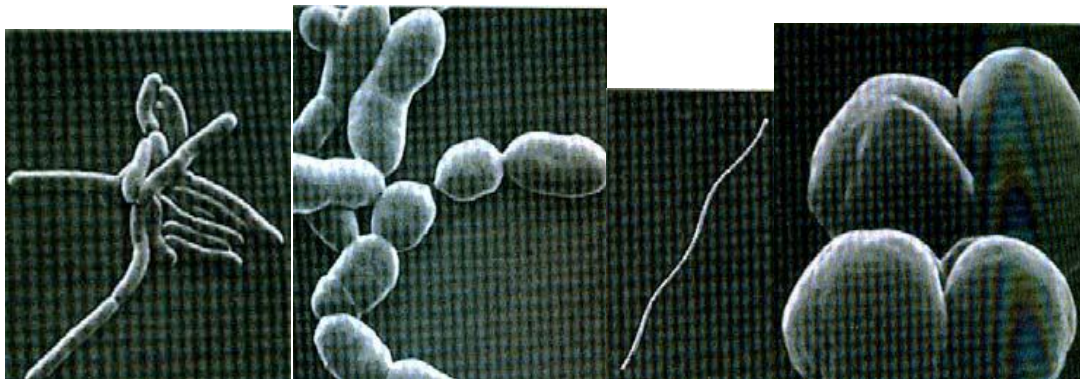
Τέλος, οι υδατάνθρακες αποδομούνται με τη βοήθεια διαφόρων ενζύμων παράγοντας διάφορα προϊόντα όπως: υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα, αιθανόλη, μυρμηκικό, οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, βαλερικό, γαλακτικό οξύ και διάφορα άλλα οξέα. Τα προϊόντα αυτά της ζύμωσης διαφέρουν ανάλογα με το είδος ή το γένος των βακτηρίων καθώς επίσης και με τις συνθήκες κάτω από τις οποίες αναπτύσσονται (Hobson *et al.*, 1974).

Τα τελικά προϊόντα του μη μεθανογόνου πληθυσμού είναι τα κορεσμένα λιπαρά οξέα, το υδρογόνο, το διοξείδιο το άνθρακα και η αμμωνία. Οι ενώσεις αυτές είναι πολύ σημαντικές για τη λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης, καθώς αποτελούν ενεργειακές πηγές για την ανάπτυξη, ακολούθως, των βακτηρίων.

Τα τελικά προϊόντα της μη μεθανογόνου φάσης χρησιμοποιούνται στη συνέχεια από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς για την τελική μετατροπή του σύνθετου οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. (Φουντουλάκης Μ., 2005)

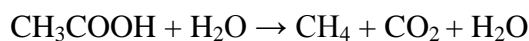
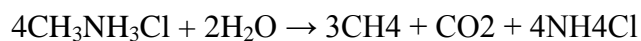
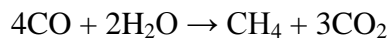
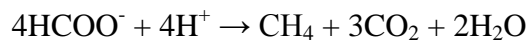
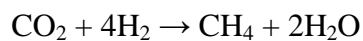
Στη μεθανογόνο φάση η παραγωγή μεθανίου είναι το βασικό χαρακτηριστικό των μεθανογόνων μικροοργανισμών και αποτελεί το κύριο καταβολικό προϊόν τους. Φυλογενετικά οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί ανήκουν στα αρχαιοβακτήρια που διαφέρουν από τα κοινά βακτήρια σε ορισμένα χαρακτηριστικά, όπως είναι η θέση των λιπιδίων στην κυτταρική μεμβράνη, η έλλειψη πεπτιδογλυκάνης, διαφορές στην αλληλουχία του RNA κ.ά. (Ferry, 1993).

Υπάρχουν τόσο θετικοί όσο και αρνητικοί κατά Gram μεθανογόνοι. Γι' αυτό το λόγο, η κατάταξη τους δεν γίνεται με βάση το στίγμα τους κατά Gram αλλά με βάση την αλληλουχία της αλυσίδας του RNA. Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.1 τα μεθανογόνα βακτήρια ποικίλλουν σε μέγεθος και σχήμα.



Εικόνα 2.1: Κύτταρα μεθανογόνων αρχαιοβακτηρίων (Madigan *et al.*, 1997)

Οι μεθανογόνοι καταναλώνουν κυρίως οξικό οξύ, μεθυλομάδες (μεθανόλη, μεθυλαμίνη), μυρμηκικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα (Gerardi M., 2003). Ακολουθώντας, παρουσιάζονται οι κυριότερες αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου.



(Φουντουλάκης M., 2005)

Όλοι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν αμμωνία ως πηγή αζώτου ενώ σε όλα τα είδη είναι απολύτως απαραίτητα το νικέλιο, ο σίδηρος και το κοβάλτιο ως ιχνοστοιχεία (Madigan *et al.*, 1997). Επίσης, έχει βρεθεί ένας σημαντικός αριθμός συνενζύμων που είναι μοναδικά και τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στη λειτουργία των οργανισμών αυτών (Ferry, 1993).

2.5.4. Κινητική αναερόβιας χώνευσης

Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης αποτελείται από πολύπλοκες αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος διάφοροι μικροβιακοί πληθυσμοί. Για την προσομοίωση και την πρόβλεψη των συνθηκών λειτουργίας των αναερόβιων αντιδραστήρων έχουν αναπτυχθεί διάφορα μαθηματικά μοντέλα που βασίζονται σε βασικές αρχές μικροβιακής κινητικής. Γενικά, η κινητική βιολογικής ανάπτυξης βασίζεται σε δυο θεμελιώδεις σχέσεις, το ρυθμό ανάπτυξης και το ρυθμό κατανάλωσης υποστρώματος. Εφόσον, η ανάπτυξη ενός μικροοργανισμού σχετίζεται με τη συγκέντρωση του, ο ρυθμός ανάπτυξης του δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{dX}{dt} = (\mu - b)X \quad (1)$$

Όπου:

X: η συγκέντρωση των μικροοργανισμών

t: ο χρόνος

μ : ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών

b: ο ειδικός ρυθμός θανάτου των μικροοργανισμών

Ενώ η κατανάλωση υποστρώματος δίνεται από την σχέση:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{dX/dt}{Y} \quad (2)$$

Όπου:

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

Το απλούστερο και ευρύτερα χρησιμοποιούμενο μοντέλο, που περιγράφει την επίδραση της συγκέντρωσης του περιοριστικού υποστρώματος στο ρυθμό μικροβιακής ανάπτυξης, είναι το μοντέλο Monod:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (3)$$

Όπου:

μ_{\max} : ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης

K_S : σταθερά κορεσμού (ισούται με την συγκέντρωση υποστρώματος στην οποία ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης ισούται με το ήμισυ του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης)
 S : η συγκέντρωση του υποστρώματος.

Από την άλλη μεριά, για το ρυθμό υδρόλυσης του στερεού οργανικού υλικού στα αναερόβια συστήματα, χρησιμοποιείται κυρίως κινητική πρώτης τάξεως σε σχέση με τη συγκέντρωση του αποδομήσιμου στερεού οργανικού υλικού:

$$\frac{dF}{dt} = -k_h F \quad (4)$$

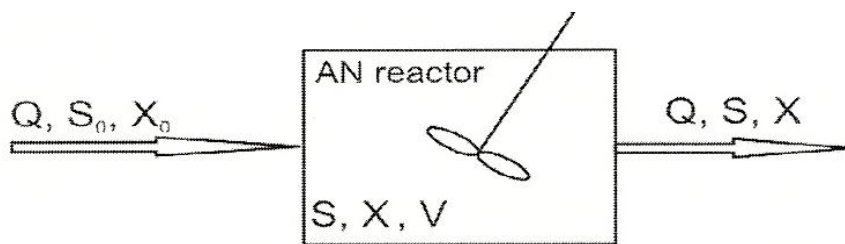
Όπου:

F : η συγκέντρωση του αποδομήσιμου οργανικού υλικού

k_h : ο συντελεστής του ρυθμού υδρόλυσης

Οι παραπάνω θεμελιώδεις σχέσεις μαζί με την εφαρμογή απλών ισοζυγίων μάζας για τη βιομάζα και το υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη εξισώσεων σε διάφορους βιοαντιδραστήρες. (Φουντουλάκης Μ., 2005).

Οι περισσότεροι αναερόβιοι χωνευτές είναι αντιδραστήρες που λειτουργούν με συνεχή ροή, πλήρους μίξης και σχεδιάζονται με βάση τη μείωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS). Ένας τυπικός τέτοιος αντιδραστήρας φαίνεται στο σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2: Αντιδραστήρας πλήρους μίξης.

Το ισοζύγιο μάζας για τα διασπώσιμα VSS της λάσπης περιγράφεται ως εξής:

$$V_r \frac{dS}{dt} = Q \times S_o - Q \times S + V_r \times r_{su} \quad (5)$$

Όπου :

$V_r * \frac{dS}{dt}$: η μάζα των VSS που συσσωρεύεται

$Q * S_o$: η μάζα των VSS στην εισερχόμενη ιλύ

$Q * S$: η μάζα των VSS στη χωνεμένη ιλύ

$V_r * r_{su}$: ο ρυθμός καταστροφής των VSS

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

$$r_{su} = -k \times S^n \quad (6)$$

Επομένως, η εξίσωση 4 σε συνδυασμό την 5 γίνεται:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Q}{V_r} (S_o - S) - k \times S^n \quad (7)$$

Σε σταθερές συνθήκες (συνθήκες ισορροπίας) ισχύει $\frac{d\theta}{dt} = 0$ και λαμβάνοντας

υπόψη ότι $\theta = \frac{V}{Q}$, η εξίσωση 6 γίνεται:

$$\theta = \frac{(S_o - S)}{k \times S^n} \quad (8)$$

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

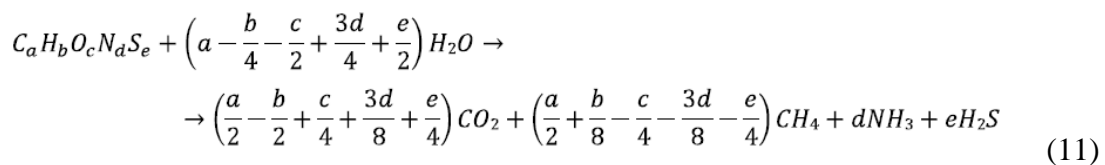
Ο ρυθμός απομάκρυνσης για τα βιοδιασπάσιμα VSS εκφράζεται ως εξής:

$$E_{d_{VSS}} = \frac{S_o - S}{S_o} \quad (9)$$

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

$$E_{VSS} = \frac{S_o - S_\theta}{S_o + S_n} \quad (10)$$

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



(Ros *et al.*, 2003, Αντωνίου Κ. 2008)

2.5.4.1. Ρυθμοί κινητικής ανάπτυξης των επί μέρους βασικών σταδίων της αναερόβιας επεξεργασίας

Υδρόλυση στερεού οργανικού υλικού. Τα οργανικά πολυμερή υλικά δεν μπορούν να καταναλωθούν από τους μικροοργανισμούς αν δεν διασπαστούν σε μικρότερες διαλυτές ενώσεις που μπορούν να περάσουν από την κυτταρική μεμβράνη. Έτσι, η διαλυτοποίηση του σύνθετου οργανικού υλικού είναι το πρώτο βήμα της αναερόβιας βιοαποδόμησης. Τα κύρια συστατικά του σύνθετου οργανικού υποστρώματος είναι οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λίπη.

Οι υδατάνθρακες αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Τα προϊόντα της υδρόλυσης της κυτταρίνης είναι η κελοβιόζη (cellobiose) και η γλυκόζη, ενώ η ημικυτταρίνη μετατρέπεται σε πεντόζη, εξόζη και ουρονικό οξύ (uronic acid). Η λιγνίνη είναι μια πολύ δύσκολα βιοδιασπάσιμη ένωση και η αποδόμηση της είναι το καθοριστικό βήμα του ρυθμού υδρόλυσης των υδατανθράκων (που περιέχουν λιγνίνη) σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα. Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της σταθεράς του ρυθμού υδρόλυσης

των υδατανθράκων αναφέρουν τιμές από $0,04 \text{ day}^{-1}$ έως $0,13 \text{ day}^{-1}$ για την κυτταρίνη, $0,54 \text{ day}^{-1}$ για την ημικυτταρίνη και $0,02 \text{ day}^{-1}$ έως $1,08 \text{ day}^{-1}$ για σύνθετα υποστρώματα. Ωστόσο, μελέτες που έχουν γίνει στην κυτταρίνη σε καθαρές καλλιέργειες μικροοργανισμών (π.χ. *Ruminococcus albus*) αναφέρουν σταθερές υδρόλυσης μέχρι και $2,88 \text{ day}^{-1}$.

Οι πρωτεΐνες υδρολύονται από εξωκυτταρικά ένζυμα (πρωτεάσες) σε πολυπεπίδια και αμινοξέα. Συγκριτικά, λίγοι οργανισμοί έχουν την ικανότητα να παράγουν τα ένζυμα αυτά και σε σημαντικές ποσότητες για τη διάσπαση των πρωτεϊνών. Στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται μια εύκολα καταναλώσιμη πηγή αζώτου για να είναι σε θέση ο μικροοργανισμός να συνθέσει τις πρωτεάσες. Σε γενικές γραμμές, η υδρόλυση των πρωτεϊνών κάτω από αναερόβιες συνθήκες είναι πιο βραδεία από τη υδρόλυση των υδατανθράκων. Οι Gujer και Zehnder (1983) προτείνουν τιμές σταθεράς υδρόλυσης των πρωτεϊνών από $0,02 \text{ day}^{-1}$ έως $0,03 \text{ day}^{-1}$.

Η υδρόλυση των λιπιδίων κάτω από αναερόβιες συνθήκες πραγματοποιείται αρχικά από τις λιπάσες, που μετατρέπουν τα λίπη στα αντίστοιχα λιπαρά οξέα και σε ενώσεις που περιέχουν γλυκερόλη και γαλακτόζη. Στη συνέχεια, τα προϊόντα αυτά μετατρέπονται με διάφορες ζυμωτικές διαδικασίες σε πτητικά λιπαρά οξέα, διοξειδίο του άνθρακα και υδρογόνο. Η σταθερά του ρυθμού υδρόλυσης των λιπιδίων κυμαίνεται από $0,08 \text{ day}^{-1}$ έως $1,7 \text{ day}^{-1}$. (Φουντουλάκης Μ., 2005)

Ζύμωση και αναερόβια οξείδωση των προϊόντων υδρόλυσης. Έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες σχετικά με την αναερόβια ζύμωση ή οξείδωση των διαλυτών υδατανθράκων, λιπαρών οξέων και αμινοξέων σε διάφορες λειτουργικές συνθήκες. Οι διαλυτοί υδατάνθρακες μετατρέπονται μετά τη ζύμωση από τα αναερόβια βακτήρια κυρίως σε αιθανόλη, οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξειδίο του άνθρακα. Οι παρατηρούμενες τιμές της σταθεράς κορεσμού για τη μετατροπή διαφόρων διαλυτών υδατανθράκων (κελοβιόζη, γλυκόζη, μαλτόζη) για κινητική Monod είναι μεταξύ $0,004$ έως $11,76 \text{ mM}$ ενώ ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης κυμαίνεται από $0,2$ μέχρι 20 hr^{-1} .

Τα μεγάλου μοριακού βάρους λιπαρά οξέα που βρίσκονται σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα διασπώνται αρχικά σε μικρότερου μοριακού βάρους λιπαρά οξέα. Η διαδικασία αυτή βιοαποδόμησης των λιπαρών οξέων ονομάστηκε «αναερόβια οξείδωση» από τους Gujer και Zehnder (1983). Γενικά, παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού διάσπασης των ουσιών αυτών, είτε καθώς αυξάνει το μήκος της αλυσίδας τους, είτε καθώς μειώνεται ο βαθμός κορεσμού των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Τα

μικρού μοριακού βάρους λιπαρά οξέα (π.χ. προπιονικό, βουτυρικό) στη συνέχεια μετατρέπονται σε οξικό οξύ και αέριο υδρογόνο. Η μετατροπή αυτή ονομάζεται οξεογένεση. Για την επιτυχή διάσπαση των λιπαρών οξέων μικρού μοριακού βάρους είναι απαραίτητο να απομακρύνεται σημαντική ποσότητα του υδρογόνου που παράγεται. Οι Lawrence και McCarty (1969) αναφέρουν ότι ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος για το προπιονικό και το βουτυρικό στους 35°C είναι 7,7 gr COD/gr COD βιομάζας day⁻¹ και 8,1 gr COD/gr COD βιομάζας day⁻¹ αντίστοιχα.

Τέλος, η ζύμωση των αμινοξέων που είναι μια πολύ σύνθετη διαδικασία οδηγεί στην παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων, ηλεκτρικού οξέος (succinate) και υδρογόνου. Συγκριτικά, η ζύμωση των αμινοξέων που παράγονται από την υδρόλυση πρωτεϊνών είναι γρήγορη με αποτέλεσμα το περιοριστικό βήμα στο ρυθμό βιοδιάσπασης των πρωτεϊνών να είναι η υδρόλυση.

Μεθανογένεση. Το τελικό στάδιο της αναερόβιας χώνευσης είναι η παραγωγή μεθανίου. Η μεθανογένεση γίνεται είτε με κατανάλωση οξικού οξέος είτε με σύνθεση υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα.

Το οξικό οξύ είναι το σημαντικότερο υπόστρωμα για τα μεθανογόνα βακτήρια. Για παράδειγμα, σε αναερόβιους αντιδραστήρες που επεξεργάζονται ιλύ, το 65-70% του παραγόμενου μεθανίου προέρχεται από την κατανάλωσή του. Μελέτες που έγιναν χρησιμοποιώντας καθαρές καλλιέργειες *Methanosarcina barkeri* έδειξαν ότι το 97% του άνθρακα του οξικού μετατρέπεται σε μεθάνιο και το υπόλοιπο ενσωματώνεται στη βιομάζα. Οι Pavlostathis και Giraldo-Gomez (1991) αναφέρουν ότι ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος για το οξικό οξύ από μικτές και καθαρές καλλιέργειες ακετοκλαστικών μεθανοβακτηρίων κυμαίνεται από 2,6 mg COD/mg VSS day⁻¹ έως 26 mg COD/mg VSS day⁻¹.

Το υπόλοιπο 30-35% του μεθανίου που παράγεται στους βιοαντιδραστήρες προέρχεται από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από το υδρογόνο. Η σημασία των μεθανοβακτηρίων που παράγουν μεθάνιο με αυτό τον τρόπο (καταναλώνοντας δηλαδή υδρογόνο) είναι μεγάλη, αφού μέσω αυτού του μηχανισμού καθορίζονται οι ρυθμοί άλλων αντιδράσεων, προϊόν των οποίων είναι και το υδρογόνο. Έχουν απομονωθεί και μελετηθεί πολλά μεθανογόνα βακτήρια που χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο. Γενικά, υπάρχουν σημαντικές διαφορές ανάλογα με τις συνθήκες και τον τύπο του βακτηρίου στον ειδικό ρυθμό κατανάλωσης υδρογόνου που έχει βρεθεί να είναι από 2 mg

COD/mg VSS day⁻¹ έως 90 mg COD/mg VSS day⁻¹. (Φουντουλάκης Μ., 2005, Lim *et al.*, 2007)

Γενικά, οι τιμές των κινητικών παραμέτρων δεν εξαρτώνται μόνο από το υπόστρωμα, αλλά και από τον τύπο της μικροβιακής καλλιέργειας και τις συνθήκες λειτουργίας του αναερόβιου συστήματος. Με εξαίρεση το στάδιο της υδρόλυσης, που περιγράφεται με κινητική πρώτης τάξεως, όλα τα άλλα στάδια της αναερόβιας χώνευσης (ζύμωση υδατανθράκων, οξείδωση λιπαρών οξέων, μεθανογένεση) μπορούν να περιγραφούν χρησιμοποιώντας κινητική Monod.

Στον πίνακα 2.10 παρουσιάζονται οι κινητικές σταθερές για τις διάφορες διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την αναερόβια επεξεργασία. Όπως φαίνεται από τον πίνακα, υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις τιμές λόγω των διαφορετικών συνθηκών (διαλείποντος έργου ή συνεχούς λειτουργίας αντιδραστήρες, pH, θερμοκρασία) κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε η αναερόβια χώνευση. (Φουντουλάκης Μ., 2005)

Πίνακας 2.10: Κινητικές σταθερές

ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ	k (gr COD/gr VSS*day ⁻¹)	K _s (mg COD/L)	μ _{max} (day ⁻¹)
Υδατάνθρακες	Οξεογένεση	1,33-70,6	22,5-630	7,2-30
Λιπαρά οξέα	Αναερόβια οξείδωση	0,77-17,1	12-3180	0,085-1,2
Οξικό οξύ	Μεθανογένεση	2,6-11,6	11-421	0,08-0,7
H ₂ /CO ₂	Μεθανογένεση	1,92-90	4*10 ⁻⁵ -0,6	0,05-4,07

Πηγή: Φουντουλάκης, (2005)

2.5.4.2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση μαθηματικών μοντέλων αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μία πολυεπίπεδη διεργασία που απαιτεί τη συνεργασία ενός πλήθους μικροοργανισμών. Συνήθως, τέτοιου είδους διεργασίες συμπεριλαμβάνουν ένα συγκεκριμένο στάδιο που αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα, καθώς, αφού ο ρυθμός διεξαγωγής του είναι ο πιο αργός, συγκρατεί σε χαμηλά επίπεδα το ρυθμό της συνολικής διαδικασίας (Hill, 1977).

Αρχικά, οι περισσότερες προσπάθειες μοντελοποίησης της αναερόβιας χώνευσης στόχευαν στη δημιουργία μοντέλων που περιέγραφαν αποκλειστικά το στάδιο που αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα. Το στάδιο αυτό, όμως, δεν είναι πάντα το ίδιο και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των λυμάτων, την υδραυλική φόρτιση, τη θερμοκρασία, κ.ά. (Spreese, 1983). Για παράδειγμα, ο Andrews (1969, 1971) θεώρησε πως η οξειτροφική μεθανογένεση αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα, ο O'Rourke (1968) την μετατροπή των πτητικών οξέων σε βιοαέριο και οι Eastman και Ferguson (1981) την υδρόλυση των βιοαποικοδομήσιμων αιωρούμενων στερεών. Τα μοντέλα αυτά, παρότι είναι εύχρηστα και απλοποιημένα, δεν μπορούν να περιγράψουν εις βάθος τη διεργασία της χώνευσης, ειδικά όταν οι λειτουργικές συνθήκες υπόκεινται σε διάφορες μεταβολές.

Πολλά μοντέλα εισήγαγαν στη κινητική Monod την αναχαίτιση της μεθανογένεσης από το υπόστρωμα. Στην περίπτωση αυτή ο ρυθμός ανάπτυξης δίνεται από τη σχέση:

$$\mu = \frac{\mu_{\max}}{1 + \frac{K_S}{S} + \frac{I}{K_I}}$$

Όπου:

K_I : η σταθερά αναχαίτισης

I : η συγκέντρωση του αναχαιτιστή

Το παλαιότερο από αυτά τα μοντέλα είναι αυτό των Graef και Andrews (1974) στο οποίο το υπόστρωμα είναι το οξικό οξύ. Οι Hill και Barth (1977), συμπεριλαμβάνουν τα στάδια της υδρόλυσης και της οξειογένεσης έχοντας ως υπόστρωμα για τους μεν υδρολυτικούς και οξειοπαραγωγούς τη γλυκόζη και για τους μεθανοπαραγωγούς το οξικό οξύ. Επίσης, λαμβάνουν υπόψη την επίδραση της θερμοκρασίας. Στο ίδιο μήκος κύματος κινείται και το μοντέλο των Moletta *et al.* (1986). Το ίδιο πράττουν και οι Kleinstreuer και Powergha (1982) προσθέτοντας και τον παράγοντα του pH στην κινητική και έχοντας ως υπόστρωμα για τους οξειογόνους διαλυτά οργανικά. Το μοντέλο των Smith *et al.*, (1986) εισάγει ένα αργό και ένα ταχύ στάδιο υδρόλυσης καθώς και τα στάδια οξειογένεσης και μεθανογένεσης.

Κάποια άλλα μοντέλα όπως αυτά του Hill (1982) και του Bryers (1985) αναφέρουν ως κύρια παράμετρο για την πορεία της διεργασίας την ολική συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων. Το μοντέλο του Bryers περιλαμβάνει και την επίδραση άλλων παραγόντων όπως το pH.

Ο Mosey το 1983 θεώρησε ως αναχαιτιστικό παράγοντα τη μερική πίεση του υδρογόνου. Σύμφωνα με το μοντέλο η αυξημένη παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων οδηγεί σε πτώση του pH με αποτέλεσμα να αναχαιτίζονται οι υδρογονοτροφικοί μεθανογόνοι μικροοργανισμοί. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μερικής πίεσης του H_2 και την περαιτέρω συσσώρευση των πτητικών λιπαρών οξέων. Τα μοντέλα των Pullammanappallil *et al.*, (1991) και Costello *et al.*, (1991) βασίζόμενα στο μοντέλο του Mosey περιέγραψαν και την αέρια φάση.

Κάποιο πιο εξεζητημένο μοντέλο είναι αυτό της Angelidaki (1992), το οποίο εξετάζει την περίπτωση της χώνευσης, όχι λυμάτων, αλλά κοπριάς και των Siegrist *et al.*, (1993) στο οποίο συμπεριλαμβάνονται η λύση της κυτταρικής βιομάζας και η περιγραφή του φυσικοχημικού συστήματος μεταβολής των επιπέδων του pH. Ένα ακόμα μοντέλο το οποίο λαμβάνει υπόψη του την περίπλοκη σύνθεση της οργανικής τροφής (διαχωρίζοντάς τη σε πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, πτητικά λιπαρά οξέα και άλλα οργανικά) είναι αυτό των Gavala *et al.*, (1996). Ένα στοιχείο το οποίο ποτέ δεν είχε ληφθεί υπόψη στο παρελθόν κατά τη μοντελοποίηση της αναερόβιας χώνευσης ήταν η δημιουργία βιοκροκίδων. Οι πρώτοι που το ενσωμάτωσαν ως ένα βαθμό στο μοντέλο τους ήταν οι Kalyuzhnyi και Fedorovich (1997).

(Lyberatos και Skiadas, 1999)

Η IWA (International Water Association) ανέπτυξε το μοντέλο ADM1 το οποίο είναι αρκούντως λεπτομερές. Το κύριο χαρακτηριστικό του είναι η θεώρηση των βασικών βημάτων της χώνευσης τα οποία είναι, η διάσπαση του υποστρώματος (μη βιολογικό στάδιο), η υδρόλυση, η οξεογένεση, η οξικογένεση και, τέλος, η μεθανογένεση με επτά διαφορετικά είδη βακτηρίων. Από τη δημιουργία του το 1992 μέχρι σήμερα, το μοντέλο ADM1 έχει δοκιμαστεί και χρησιμοποιηθεί για ένα μεγάλο πλήθος υποστρωμάτων.

Στη συνέχεια θα αναφερθούν ενδεικτικά κάποια παραδείγματα. Οι Blumensaat και Keller (2005) με κάποιες μετατροπές στην αρχική μορφή του μοντέλου, το προσάρμοσαν στη δυναμική συμπεριφορά ενός χωνευτή ιλύος σε πιλοτικό στάδιο. Κατάφεραν να πάρουν ακριβή αποτελέσματα για χαμηλές και μέτριες οργανικές φορτίσεις, αλλά όχι και για μεγάλες.

Ο Parker (2005) εξέτασε την εφαρμογή του μοντέλου μετά από σειρά αλλαγών στη διαδικασία της χώνευσης, εξάγοντας το συμπέρασμα πως το μοντέλο προσεγγίζει σε μεγάλο βαθμό τα πειραματικά αποτελέσματα.

Οι Feng *et al.*, (2006) οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα πως το μοντέλο δεν επηρεάζεται τόσο από την κατανομή των υδρογονανθράκων, των πρωτεϊνών και των λιπιδίων στο υπόστρωμα, αλλά περισσότερο από τα μικρομοριακά λιπαρά οξέα (Short Chain Fatty Acids, SCFAs).

Τέλος, οι Derbal *et al.*, (2008) εφάρμοσαν χώνευση του οργανικού κλάσματος στερεών αποβλήτων μαζί με ενεργό ιλύ και συνέκριναν τα πειραματικά αποτελέσματα με την προσομοίωση που προέκυψε από το μοντέλο. Κατέληξαν στο συμπέρασμα πως το μοντέλο προσομοιάζει σε ικανοποιητικό βαθμό τις μετρήσιμες παραμέτρους από τα πειράματα που διεξήχθησαν, με εξαίρεση την αρχική περίοδο προσαρμογής.

(Derbal *et al.*, 2008)

2.5.5. Λειτουργικές παράμετροι

Παρά την όλο και πιο ευρεία χρήση της μεθόδου της αναερόβιας χώνευσης για τη σταθεροποίηση της ιλύος, η σύνθετη και ευαίσθητη φύση της διεργασίας επιβάλλει τη διατήρηση συγκεκριμένων συνθηκών. Ακόμα και μία μικρή διαταραχή των συνθηκών αυτών είναι ικανή να οδηγήσει τον χωνευτή σε αστοχία. Οι παράμετροι που συνηγορούν στη διατήρηση των βέλτιστων συνθηκών για έναν χωνευτή είναι οι εξής:

- Φυσικές παράμετροι
 - Θερμοκρασία
 - Χρόνος παραμονής στερεών
 - Συγκέντρωση στερεών
 - Ανάδευση
 - Οργανική φόρτιση
- Χημικές παράμετροι
 - pH

- Αλκαλικότητα
- Πτητικά λιπαρά οξέα
- Θρεπτικά
- Τοξικότητα

2.5.5.1. Θερμοκρασία

Αλλαγές, έστω και λίγων βαθμών, στη θερμοκρασία μπορούν να επηρεάσουν δραματικά τη βιολογική δραστηριότητα ενός αναερόβιου αντιδραστήρα αναχαιτίζοντας κυρίως τη μεθανογένεση. Τα περισσότερα μεθανογόνα βακτήρια είναι ενεργά σε δύο εύρη θερμοκρασιών. Το μεσοφιλικό εύρος κυμαίνεται από 30 ως 40°C και το θερμοφιλικό από 50 ως 60°C. Σε θερμοκρασίες μεταξύ 40 και 50°C η δραστηριότητα των βακτηρίων αναχαιτίζεται.

Αν και η παραγωγή μεθανίου μπορεί να συντελεστεί σε διάφορες θερμοκρασίες, η αναερόβια χώνευση της λάσπης και η παραγωγή μεθανίου σε μονάδες που επεξεργάζονται δημοτικά λύματα πραγματοποιείται στο μεσοφιλικό εύρος θερμοκρασιών (Πίνακας 2.11).

Πίνακας 2.11: Εύρος θερμοκρασιών για την παραγωγή μεθανίου

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ, °C	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ
35-37	Βέλτιστη
32-34	Ελάχιστη
21-31	Πολύ μικρή
<21	Μηδαμινή

Πηγή: Gerardi, (2003)

Όταν η θερμοκρασία στον χωνευτή πέσει κάτω από τους 32°C θα πρέπει να δοθεί προσοχή στην αναλογία πτητικών οξέων-αλκαλικότητας. Ο σχηματισμός των πτητικών οξέων συνεχίζεται με γρήγορο ρυθμό και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες

(ακόμα και στους 21°C), αλλά η παραγωγή μεθανίου επιβραδύνεται, γι' αυτό και οι 32°C είναι η ελάχιστη θερμοκρασία που πρέπει να διατηρείται στον χωνευτή, με επιθυμητή αυτή των 35°C.

Η θερμοκρασία αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη μικροβιακή δραστηριότητα σε ένα χωνευτή και η παραγωγή μεθανίου εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από αυτή. Οι διακυμάνσεις στη θερμοκρασία μπορεί να έχουν μεγάλη επιρροή στη μεθανογένεση. Η επίδραση της θερμοκρασίας στους υδρολυτικούς μικροοργανισμούς είναι πολύ πιο μικρή.

Ο τρόπος με τον οποίο η θερμοκρασία ελέγχει τη πορεία της χώνευσης έγκειται στην επιβράδυνση ή επιτάχυνση της ενζυματικής δραστηριότητας των βακτηρίων. Όταν η θερμοκρασία αυξάνεται, επιταχύνεται η ενζυματική δραστηριότητα και, αντιθέτως, η μείωσή της επιβραδύνει και την ενζυματική δραστηριότητα. Το γεγονός αυτό καθιστά απαραίτητη την αύξηση του χρόνου παραμονής των στερεών στο χωνευτή όταν η θερμοκρασία πέφτει.

(Gerardi M., 2003)

2.5.5.2. Χρόνος παραμονής

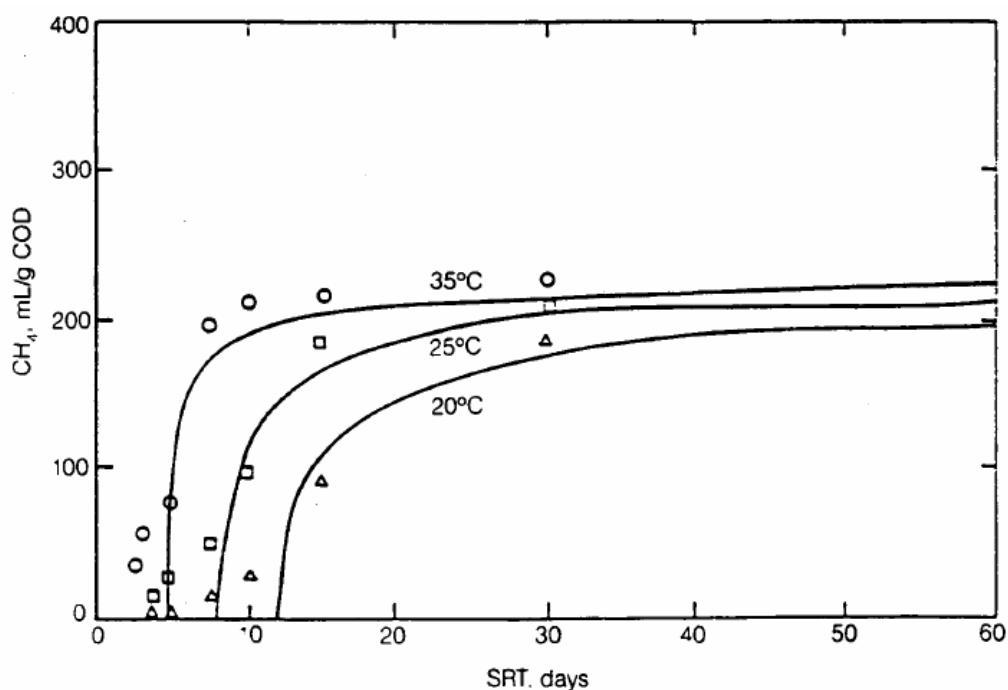
Υπάρχουν δύο σημαντικοί χρόνοι παραμονής σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα. Ο χρόνος παραμονής στερεών (**Solids Retention Time, SRT**) και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (**Hydraulic Retention Time, HRT**). Ο πρώτος ορίζεται ως ο μέσος χρόνος που τα βακτήρια (στερεά) βρίσκονται μέσα στον αναερόβιο χωνευτή. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι ο χρόνος που τα λύματα ή η λάσπη βρίσκονται μέσα στον χωνευτή. Οι δύο χρόνοι ταυτίζονται όταν πρόκειται για συστήματα χωρίς επανακυκλοφορία. Σε αντίθετη περίπτωση μπορεί να διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό.

Οι τυπικοί χρόνοι παραμονής στερεών για τους αναερόβιους χωνευτές είναι μεγαλύτεροι από 12 ημέρες. Αυτό συμβαίνει γιατί ο χρόνος διπλασιασμού των μεθανογόνων βακτηρίων (δηλαδή ο χρόνος που χρειάζονται για να διπλασιαστούν σε πλήθος) είναι σχετικά μεγάλος σε σχέση με τον αντίστοιχο για τους αερόβιους και τους προαιρετικά αναερόβιους μικροοργανισμούς. Γενικά, δεν συνιστώνται χρόνοι μικρότεροι των 10 ημερών, γιατί έχουν ως αποτέλεσμα την έκπλυση από το σύστημα των μεθανογόνων βακτηρίων. Το γεγονός αυτό, υποδεικνύει τη μεγαλύτερη σημασία του χρόνου παραμονής στερεών έναντι του υδραυλικού χρόνου παραμονής. Ο χρόνος

παραμονής στερεών δεν επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση της λάσπης εκτός αν αυτή περιέχει τοξικές για τη βιομάζα ουσίες.

Οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής είναι ιδιαίτερα επωφελείς για τους αναερόβιους χωνευτές καθώς ενισχύουν τη δυνατότητα απομάκρυνσης, μειώνουν τον απαιτούμενο όγκο του χωνευτή και εξομαλύνουν την επίδραση από απότομες αλλαγές στην οργανική φόρτιση ή από τοξικές ουσίες, επιτρέποντας τον βιολογικό εγκλιματισμό της βιοκοινότητας του χωνευτή. Η επίτευξη υψηλών χρόνων παραμονής είναι αποτέλεσμα δύο πρακτικών: της αύξησης του όγκου του χωνευτή και της αύξησης της συγκέντρωσης των βακτηρίων (στερεών).

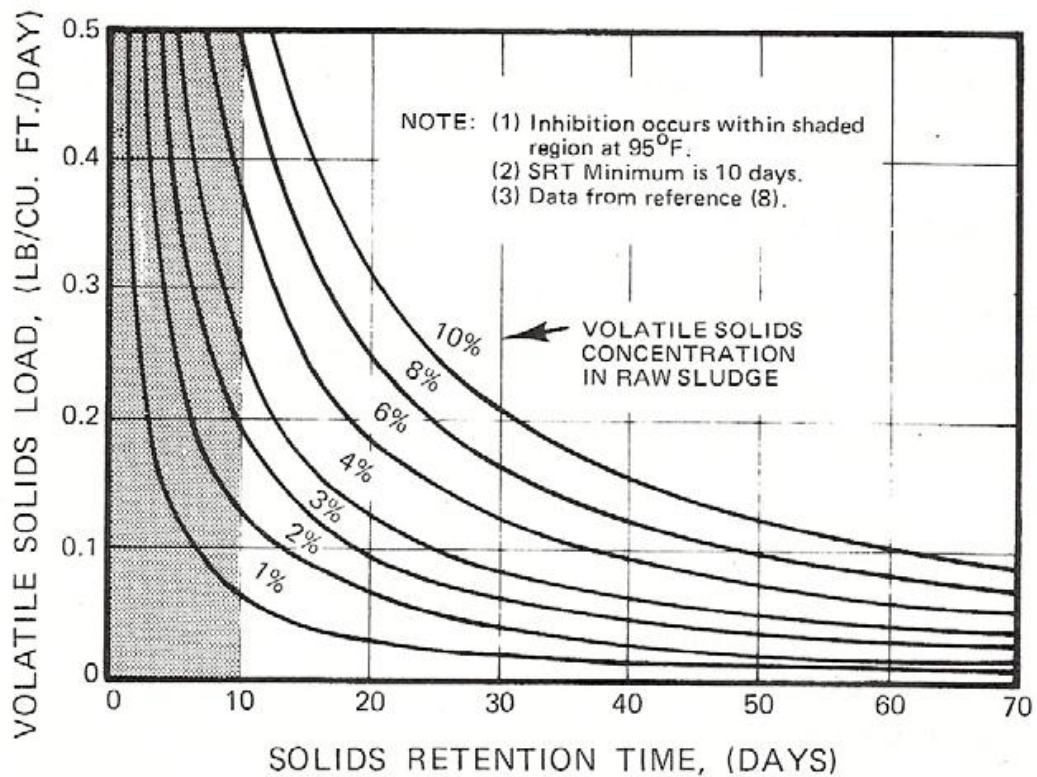
Γενικά, η αύξηση του χρόνου παραμονής επιδρά θετικά στην απόδοση της διαδικασίας, όπως συμβαίνει και με τη θερμοκρασία. Η συνδυασμένη επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής είναι πολύ σημαντική για την αναερόβια χώνευση. Στο διάγραμμα 2.1 φαίνεται η σχέση της θερμοκρασίας με το χρόνο της χώνευσης.



Διάγραμμα 2.1: Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης. (Πηγή: Ανδρεαδάκης και Μαμάης, 2009)

Οι παράγοντες που επηρεάζουν το χρόνο παραμονής των στερεών είναι η οργανική φόρτιση του χωνευτή, το ποσοστό των οργανικών στερεών ως προς τα

ολικά και η συγκέντρωση των στερεών στην εισερχόμενη ιλύ. Στο διάγραμμα 2.2 φαίνεται η συσχέτιση μεταξύ των παραπάνω παραμέτρων.



Διάγραμμα 2.2: Συσχέτιση χρόνου παραμονής, οργανικής φόρτισης και οργανικών στερεών στην τροφοδοσία. (Πηγή: U.S. E.P.A., 1976)

Η μετατροπή των πτητικών στερεών σε αέρια προϊόντα ελέγχεται από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής. Συνεπώς, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής έχει μεγάλη επίδραση στον ρυθμό και στην έκταση παραγωγής μεθανίου. Η επιλογή του υδραυλικού χρόνου παραμονής πρέπει να γίνεται βάσει του τρόπου διάθεσης της ιλύος. Για παράδειγμα αν η ιλύς διατίθεται στη γη, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής θα είναι υψηλός, ενώ αν αποτεφρώνεται θα είναι χαμηλός. Ωστόσο, χρόνοι μεγαλύτεροι των 12 ημερών δεν συμβάλλουν ιδιαίτερα στην περαιτέρω καταστροφή των πτητικών.

(Gerardi M., 2003)

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής έχει επίδραση στα επίπεδα των πληθυσμών σχεδόν όλων των ειδών των βακτηρίων εκτός από τους υδρολυτικούς μικροοργανισμούς, καθώς και αυτούς που παράγουν υδρογόνο. Επίσης, δεν φαίνεται να επηρεάζει τον βαθμό οξεογένεσης.

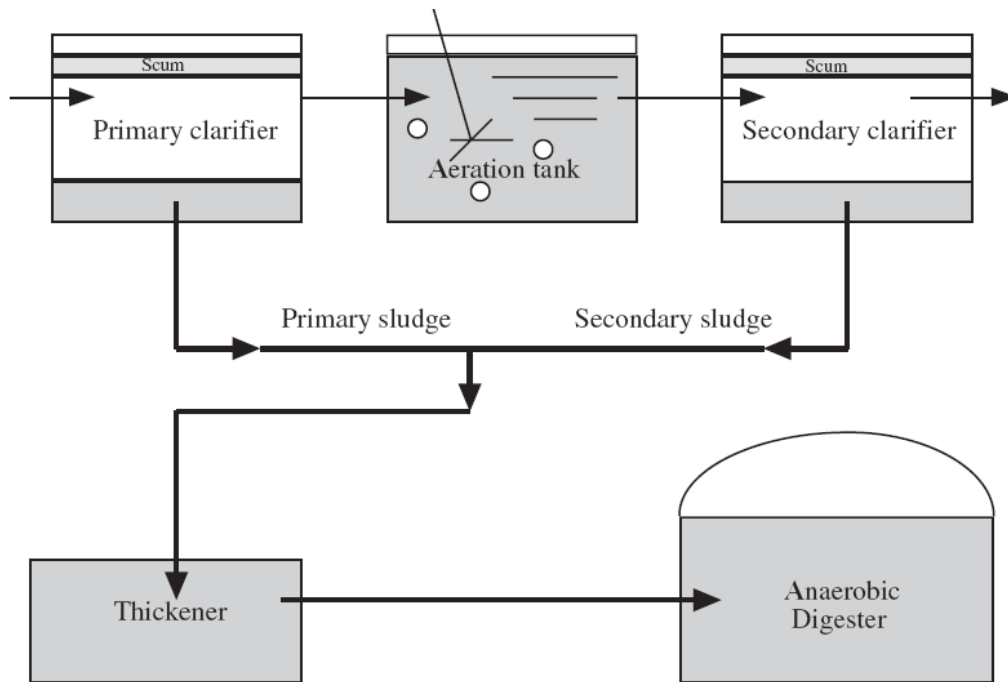
(Zhang T.C., Noike T., 1993)

2.5.5.3. Οργανική φόρτιση

Η πρωταρχική εφαρμογή των αναερόβιων χωνευτών είναι η αποδόμηση των σωματιδιακών και κολλοειδών αποβλήτων. Γι' αυτό και η οργανική φόρτιση συνήθως εκφράζεται σε μονάδες πτητικών στερεών (**Volatile Solids, VS**). Ένα εύρος προτεινόμενων τιμών για την οργανική φόρτιση σε χωνευτές που αναδεύονται και θερμαίνονται είναι από 3,2 μέχρι 7,2 kgVS/ m³-day. Ωστόσο, ρυθμοί της τάξης των 0,5 έως 0,7 kgVS/ m³-day είναι τυπικοί.

Η απόδοση των δεξαμενών πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης καθορίζει την οργανική φόρτιση σε μεγάλο βαθμό. Έτσι, η πάχυνση της λάσπης αποτελεί έναν πολύ σημαντικό παράγοντα που έχει καθοριστική επίδραση στην απόδοση του χωνευτή. Ο συνδυασμός πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος εξυπηρετεί σε μεγάλο βαθμό την πορεία της χώνευσης (Σχήμα 2.3). Η πρωτοβάθμια λάσπη μπορεί να συνδυαστεί με παχυμένη περίσσεια ενεργού ιλύος, ή μπορεί το συνδυασμένο μίγμα πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας να οδηγηθεί στη πάχυνση. Το ποσοστό πρωτοβάθμιας ιλύος στο μίγμα είναι σε θέση να επηρεάσει τη μείωση των πτητικών. Γενικά, όσο αυξάνεται τόσο αυξάνεται και η καταστροφή των στερεών.

(Gerardi M., 2003)



Σχήμα 2.3: Μίξη πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος (Πηγή: Gerardi M., 2003)

Σε περίπτωση που επιχειρηθεί αύξηση της οργανικής φόρτισης έχει παρατηρηθεί πως ο ασφαλέστερος τρόπος για να μην οδηγηθεί ο χωνευτής σε αστοχία και να πραγματοποιηθεί μια πιο ομαλή μετάβαση, είναι η μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής, ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος για τον ίδιο σκοπό αντεδεικνύται.

(Stamatelatou K., 2006)

2.5.5.4. Ανάδευση

Η κατάλληλη ανάδευση του χωνευτή είναι απαραίτητη για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης. Η θετική επιρροή της ανάδευσης μπορεί να συνοψιστεί σε τρία βασικά σημεία:

- 1) Καθιστά πιο άμεση την επαφή μεταξύ του υποστρώματος και της ενεργής βιομάζας.
- 2) Αποδίδει παράλληλα ομοιομορφία στη θερμοκρασία, στη συγκέντρωση της τροφής και σε άλλους φυσικούς, χημικούς και βιολογικούς παράγοντες σε όλο το χωνευτή.

- 3) Οι συγκεντρώσεις αναχαιτιστικών ενδιάμεσων παραγώγων ή τελικών προϊόντων διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα.

Επίσης, εμποδίζει την ανάπτυξη επιφανειακών στρωμάτων αφρού και την κατακράτηση της ιλύος στον πάτο του χωνευτή.

Σε έναν χωνευτή με ανάδευση, η διεργασία της χώνευσης στην ουσία συντελείται μόνο στον όγκο ο οποίος αναδεύεται επαρκώς. Αν η μίξη δεν συμπεριλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος του όγκου της λάσπης, τότε δημιουργούνται θύλακες που βρίσκονται σε διαφορετικά στάδια της χώνευσης, με διαφορετικά pH και διαφορετικές θερμοκρασίες που, όπως είναι αναμενόμενο, έχουν σημαντική επίδραση στο τελικό αποτέλεσμα.

Έχει συχνά αναφερθεί σε ένα πλήθος ερευνών πως ο τρόπος ανάδευσης έχει από πολύ μικρό ως μηδαμινό αντίκτυπο στην ίδια τη διεργασία. Επιπρόσθετα, έχει διατυπωθεί η άποψη πως η ανάδευση έχει μόνο παροδικό αποτέλεσμα απελευθερώνοντας τις φυσαλίδες βιοαερίου που έχουν κατακρατηθεί και πως η συχνότητα της τροφοδοσίας έχει πολύ μεγαλύτερο αντίκτυπο στον ρυθμό παραγωγής αερίου.

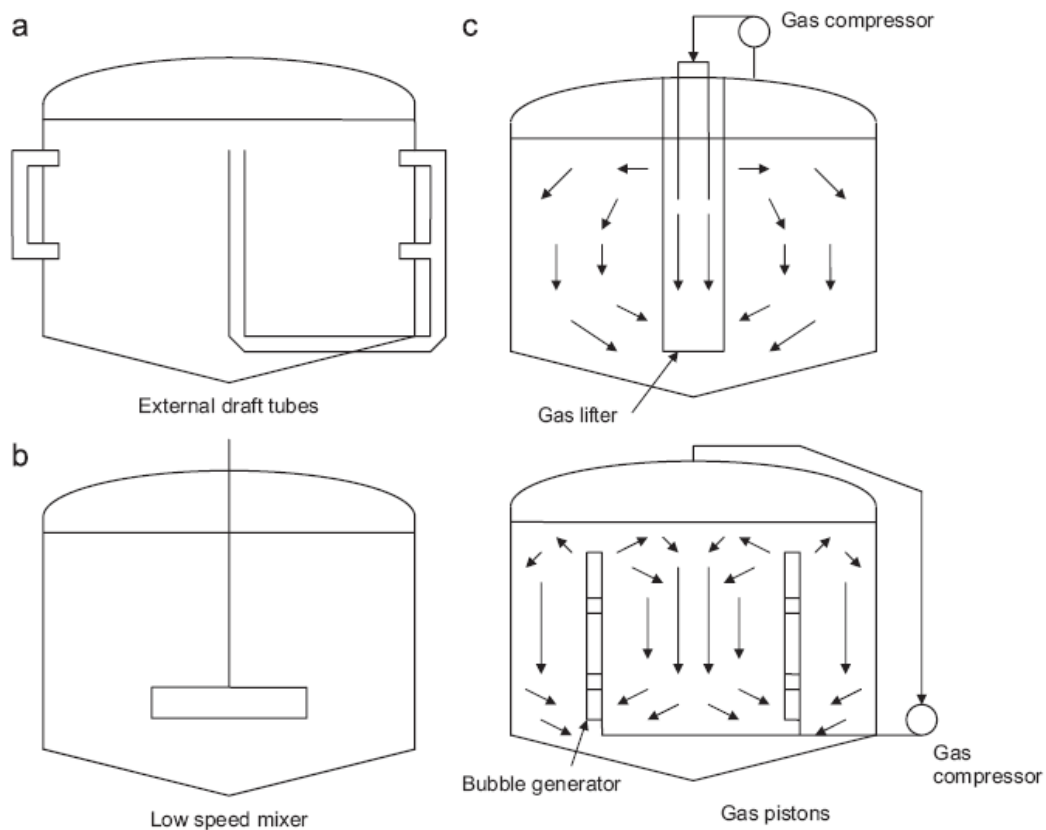
Εξαιτίας της ανόδου των αέριων φυσαλίδων και της μεταγωγής θερμότητας μεταξύ της τροφής και της ήδη υπάρχουσας μέσα στον χωνευτή ιλύος, πραγματοποιείται, έτσι και αλλιώς, φυσική μίξη, η οποία, όμως δεν είναι αρκετή. Το γεγονός αυτό καθιστά απαραίτητη την επέμβαση βοηθητικών μηχανισμών ανάδευσης. Οι πιο σημαντικοί από αυτούς παρουσιάζονται στη συνέχεια.

- ✓ Ανακυκλοφορία με εξωτερική αντλία: ένα μεγάλο μέρος της υπό χώνευση ιλύος αντλείται από το κέντρο του χωνευτή και αναμιγνύεται με το υπόστρωμα και πολύ συχνά το μίγμα θερμαίνεται διερχόμενο από εναλλάκτη θερμότητας. Στη συνέχεια επιστρέφει στη δεξαμενή του χωνευτή. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η μεγάλη ενέργεια που σπαταλά, το συχνό φράξιμο των σωλήνων της αντλίας και η αδυναμία της μεθόδου να διαχειριστεί το σύνολο του όγκου της ιλύος που βρίσκεται μέσα στον χωνευτή.
- ✓ Εσωτερική μηχανική μίξη: χρησιμοποιούνται, συνήθως, μικρής ταχύτητας τουρμπίνες με επίπεδα πτερύγια.

- ✓ Μίξη με αέριο: Στα συστήματα αυτά το αέριο συλλέγεται στη κορυφή της δεξαμενής, συμπιέζεται και, έπειτα, αφήνεται ελεύθερο μέσα από διαχυτήρες ή σωλήνες.

(Appels L. *et al.*, 2008, Hawkes F.R., Young B.V., 1980, Stafford D. A., 1982)

Στο σχήμα 2.4 φαίνονται χαρακτηριστικοί τρόποι μίξης.



Σχήμα 2.4: Τύποι μίξης υλούς: a) Ανακυκλοφορία με εξωτερική αντλία, b) Εσωτερική μηχανική μίξη, c) Μίξη με αέριο (Πηγή: Appels *et al.*, 2008)

2.5.5.5. Αλκαλικότητα και pH

Κάθε ομάδα μικροοργανισμών της χώνευσης έχει βέλτιστη απόδοση σε διαφορετικό εύρος τιμών του pH. Τα μεθανογόνα βακτήρια είναι πάρα πολύ ευαίσθητα στις μεταβολές του pH και οι ιδανικές τιμές για την απόδοσή τους είναι

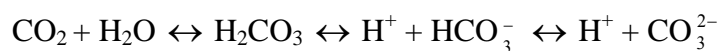
μεταξύ 6,5 και 7,2. Τα ζυμωτικά βακτήρια είναι λιγότερο ευαίσθητα και αποδίδουν σε ένα μεγάλο βεληνεκές τιμών, από 4 ως και 8,5. Τα οξεογόνα βακτήρια λειτουργούν σε pH μεγαλύτερο από 5. Σε χαμηλό pH τα κύρια προϊόντα είναι το οξικό και το βουτυρικό οξύ, ενώ σε υψηλό, κυρίως το οξικό και το προπιονικό οξύ. Η διεργασία της υδρόλυσης λειτουργεί καλύτερα σε πιο αλκαλικά pH μεταξύ 8 και 11 (Zhang P. *et al.*, 2009).

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) που παράγονται κατά την αναερόβια χώνευση έχουν την τάση να μειώνουν το pH. Αυτή η μείωση συνήθως αντιμετωπίζεται από τη δραστηριότητα των μεθανογόνων, οι οποίοι παράγουν αλκαλικότητα με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα, αμμωνίας και διττανθρακικών. Το pH του συστήματος ελέγχεται από τη συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στην αέρια φάση και από την αλκαλικότητα του ανθρακικού οξέος (HCO_3^-) στην υγρή. Αν η συγκέντρωση του CO_2 παραμένει σταθερή, η πρόσθεση ανθρακικού οξέος μπορεί να αυξήσει το pH.

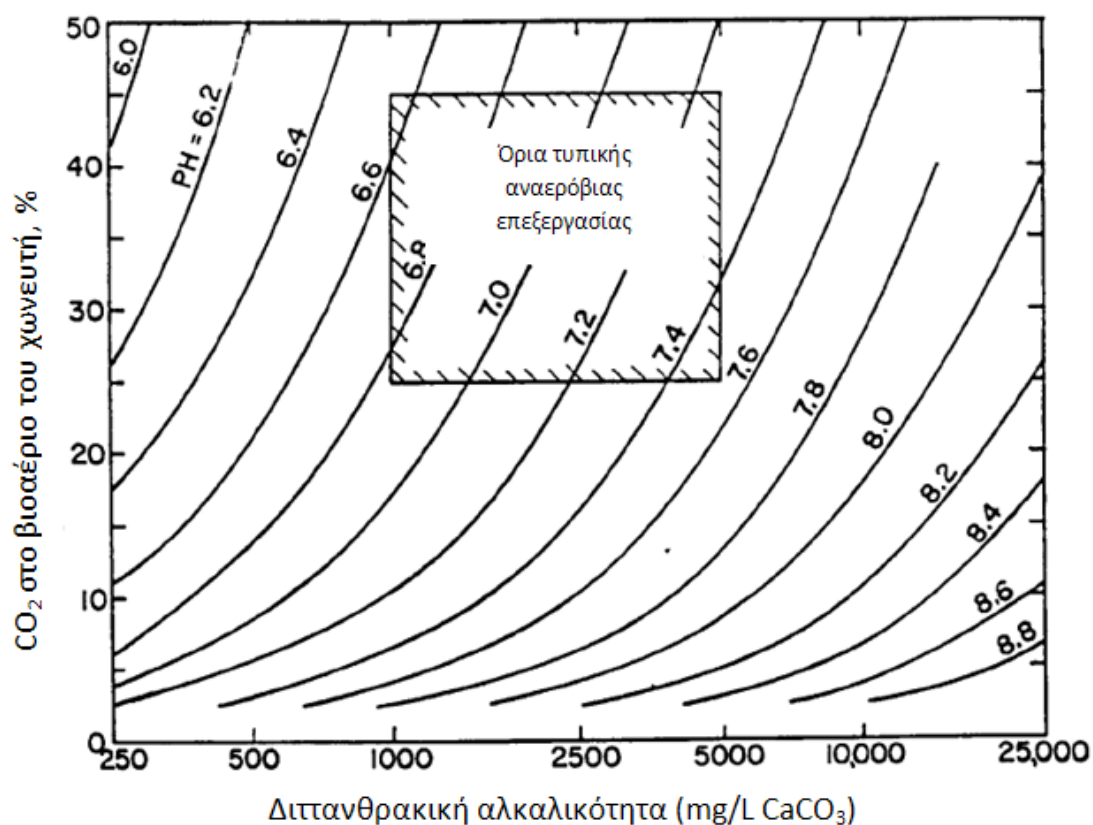
Η τοξική μη-ιονισμένη αμμωνία αυξάνεται με την αύξηση του pH και της θερμοκρασίας. Τα μη-ιονισμένα είδη είναι πιο τοξικά για τα μεθανογόνα βακτήρια σε σχέση με τα ιονισμένα των πτητικών οξέων και τη διαλυμένη αμμωνία, διότι τα μη-ιονισμένα μόρια περνούν πιο εύκολα από την κυτταρική μεμβράνη. Σε περιπτώσεις που η συγκέντρωση των πτητικών οξέων ή της συνολικής αμμωνίας δεν μπορεί να αλλάξει, τότε αλλάζοντας το pH και τη μη-ιονισμένη συγκέντρωση μπορεί να ελεγχθεί η τοξικότητα.

Μία μείωση στην αλκαλικότητα κάτω από τα φυσιολογικά επίπεδα μπορεί να αποτελέσει δείκτη δυσλειτουργίας ή και αποτυχίας του συστήματος. Η μείωση μπορεί να προκληθεί από τη συσσώρευση οξέων εξαιτίας της αδυναμίας των μεθανοποιητών να τα μετατρέψουν, από την απότομη φόρτιση του χωνευτή με οξέα και από την παρουσία ουσιών που αναχαιτίζουν τη μεθανογένεση. Μια μείωση της αλκαλικότητας συνήθως προηγείται απότομων αλλαγών στο pH. Η σύνθεση και η συγκέντρωση της τροφής επηρεάζει άμεσα την αλκαλικότητα. Για παράδειγμα, μεγάλες ποσότητες οργανικών λυμάτων σχετίζονται με υψηλές τιμές αλκαλικότητας. Επίσης, οι παχυμένες ιλύες έχουν σχετικά υψηλή αλκαλικότητα, λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των οργανικών ουσιών στην εισερχόμενη ιλύ.

Η απελευθέρωση του διοξειδίου του άνθρακα οδηγεί στην παραγωγή ανθρακικού οξέος, διττανθρακικών και ανθρακικών. Η απελευθέρωση της αμμωνίας οδηγεί στην παραγωγή ιόντων αμμωνίου.

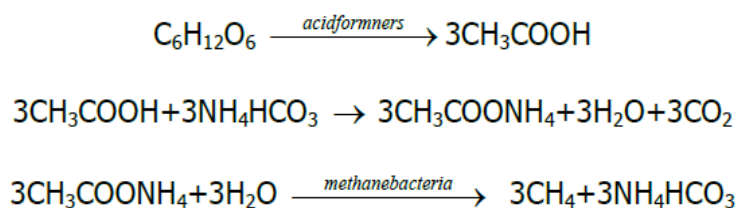


Σε τιμές pH από 6,6 μέχρι 7,4 και σε τυπική σύσταση διοξειδίου του άνθρακα στην αέρια φάση 30 με 40%, η διττανθρακική αλκαλικότητα κυμαίνεται από 1.000 mg/L μέχρι 5.000 mg/L CaCO₃. Όταν η συγκέντρωση των πτητικών οξέων είναι μικρή σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα, η ολική αλκαλικότητα είναι σχεδόν ίση με τη διττανθρακική αλκαλικότητα.



Διάγραμμα 2.3: Σχέση μεταξύ pH και διττανθρακικής αλκαλικότητας κοντά στους 35 °C (Πηγή: U.S. E.P.A., 1976)

Εξαιτίας της σπουδαιότητας του pH για την αναερόβια χώνευση είναι σημαντική η δυναμική φύση της κατανάλωσης και του σχηματισμού της αλκαλικότητας, η οποία περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις, για απλούς υδρογονάνθρακες, όπως η γλυκόζη.



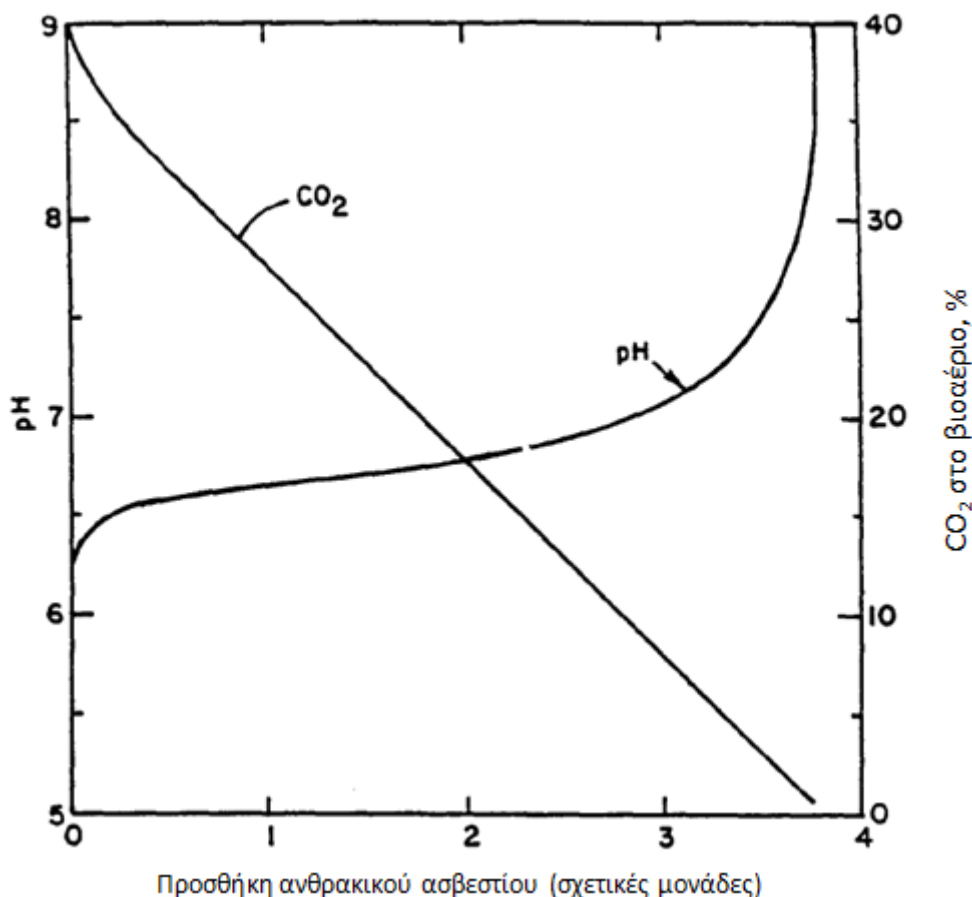
Η πρώτη αντίδραση δείχνει την αποσύνθεση της γλυκόζης σε οξικό οξύ από βακτήρια που παράγουν οξέα. Το οξύ στη συνέχεια ουδετεροποιείται, όπως φαίνεται στη δεύτερη εξίσωση, λόγω της αλκαλικότητας. Αν δεν υπάρχει αρκετή αλκαλικότητα, το pH θα πέσει, και η μετατροπή του οξικού οξέος σε μεθάνιο, όπως φαίνεται στην τρίτη αντίδραση, θα αναχαιτιστεί. Η αλκαλικότητα που καταναλώνεται στη δεύτερη αντίδραση ανασχηματίζεται στην τρίτη. Σε ένα χωνευτή που λειτουργεί κανονικά, διατηρείται δυναμική ισορροπία μεταξύ του σχηματισμού και της κατανάλωσης της αλκαλικότητας. Ωστόσο, αν συμβεί κάποια διαταραχή, τα βακτήρια που παράγουν μεθάνιο θα επηρεαστούν περισσότερο αρνητικά σε σχέση με αυτά που παράγουν οξέα. Επομένως, σε οποιαδήποτε διαταραχή της ισορροπίας, γίνεται καθαρή κατανάλωση αλκαλικότητας και η διαδικασία κινδυνεύει να αποτύχει εξαιτίας της μείωσης του pH. Αν συμβεί κάτι τέτοιο, πρέπει να προστεθεί εξωτερική πηγή αλκαλικότητας για τη διατήρηση του pH στα επιθυμητά επίπεδα (πίνακας 2.12). Η ποσότητα που πρέπει να προστεθεί υπολογίζεται με βάση την προβλεπόμενη παραγωγή των πτητικών οξέων (1 g πτητικών οξέων/g πτητικών στερεών). Επίσης, η αλκαλικότητα μπορεί να χαθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας, λόγω της αύξησης της μικροβιολογικής δραστηριότητας.

Πίνακας 2.12: Εξωτερικές πηγές αλκαλικότητας που χρησιμοποιούνται για τη διατήρηση του pH.

ΕΞΩΤΕΡΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑΣ	ΤΥΠΟΣ	ΚΑΤΙΟΝ
Διττανθρακικό νάτριο	NaHCO ₃	Na ⁺
Διττανθρακικό κάλιο	KHCO ₃	K ⁺
Ανθρακικό νάτριο (soda ash)	Na ₂ CO ₃	Na ⁺
Ανθρακικό κάλιο	K ₂ CO ₃	K ⁺
Ανθρακικό ασβέστιο (lime)	CaCO ₃	Ca ²⁺
Υδροξείδιο του ασβεστίου (quick)	Ca(OH) ₂	Ca ²⁺

lime)		
Άνυδρη αμμωνία (gas)	NH ₃	NH ₄ ⁺
Νιτρικό νάτριο	NaNO ₃	Na ⁺

Πηγή: Gerardi M., (2003)



Διάγραμμα 2.4: Το αποτέλεσμα της προσθήκης μιας εξωτερικής πηγής αλκαλικότητας στο pH και στο ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα (Πηγή: U.S. E.P.A., 1976)

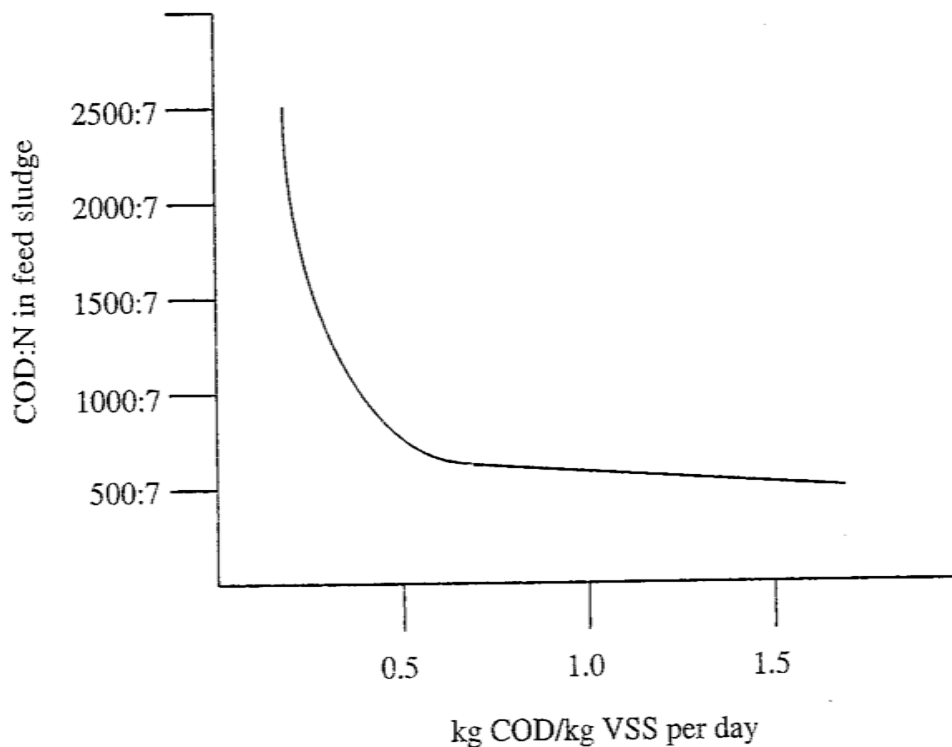
Από την άλλη μεριά, η υπερβολική αλκαλικότητα, που μπορεί να σταματήσει τις βιολογικές διεργασίες, μειώνεται με την προσθήκη στο χωνευτή σιδηρούχου χλωρίου και κιτρικού άλατος. Αν και το pH είναι πιο εύκολο και γρήγορο να προσδιοριστεί από ότι η αλκαλικότητα, ωστόσο είναι μόνο μια ένδειξη της παρελθοντικής κατάστασης, ενώ οι εναλλαγές της αλκαλικότητας προσδιορίζουν την παρούσα κατάσταση.

(Appels L., 2008, Gerardi M., 2003, Αντωνίου Κ., 2008)

2.5.5.6. Θρεπτικές ουσίες

Έχει αποδειχθεί πως τα μακροθρεπτικά και τα μικροθρεπτικά έχουν καθοριστική σημασία για την επιτυχή πορεία της χώνευσης. Η παρουσία ή η απουσία τους είναι σε θέση να ενισχύσει ή να περιορίσει, αντίστοιχα, τη λειτουργικότητα της διεργασίας, συμπεριλαμβανομένων και της μείωσης των πτητικών στερεών και της παραγωγής του βιοαερίου.

Τα μακροθρεπτικά είναι οι ουσίες που τα βακτήρια χρειάζονται σε μεγάλες ποσότητες. Τα δύο κυριότερα μακροθρεπτικά είναι το άζωτο και ο φώσφορος, τα οποία, συνήθως, βρίσκονται σε επαρκή ποσότητα στα λύματα. Γενικά, οι αναερόβιες διεργασίες έχουν μικρότερη ανάγκη σε άζωτο και φώσφορο από ότι οι αερόβιες εξαιτίας του μικρού ρυθμού ανάπτυξης των βακτηρίων. Τα θρεπτικά προσλαμβάνονται από τα βακτήρια σε διαλυτή μορφή σαν αμμωνιακό άζωτο (NH_4^+ -N) και ορθοφωσφορικά (HPO_4^- -P). Οι ποσότητες αζώτου και φωσφόρου που απαιτούνται μπορούν να καθοριστούν από το COD της εισερχόμενης ιλύος. Οι απαιτήσεις σε θρεπτικά ποικίλλουν ανάλογα με τις διαφορετικές οργανικές φορτίσεις (διάγραμμα 2.5) και ο λόγος COD:N:P κυμαίνεται από 1000:7:1 (μεγάλη οργανική φόρτιση) ως 300:7:1 (μικρή οργανική φόρτιση). Αυτή η αναλογία έχει μια τιμή C/N τουλάχιστον 25:1, που προτείνεται για βέλτιστη παραγωγή μεθανίου. Εάν δεν χρησιμοποιούνται αυτές οι αναλογίες, τότε το άζωτο και ο φώσφορος πρέπει να είναι περίπου 12% και 2% του ξηρού βάρους των βακτηριακών κυττάρων, αντίστοιχα. Οι αναλογίες αυτές βασίζονται στον κοινό εμπειρικό τύπο για το κυτταρικό υλικό, $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$.



Διάγραμμα 2.5: Οι απαιτήσεις σε θρεπτικά του αναερόβιου χωνευτή σε σχέση με το COD της εισερχόμενης ιλύος (Πηγή: Gerardi, 2003)

Πέρα, όμως, από τα μακροθρεπτικά η ενσωμάτωση μικροθρεπτικών ή ιχνοστοιχείων στα ενζυμικά συστήματα των βακτηρίων είναι ουσιαστική για τη διασφάλιση όχι μόνο της απαραίτητης κατανάλωσης του υποστρώματος, αλλά και της αποδοτικής λειτουργίας του χωνευτή. Το κοβάλτιο, το νικέλιο, ο σίδηρος, και οι θειούχες ενώσεις είναι υποχρεωτικά αναγκαίες από τους μεθανογόνους για τη μετατροπή των οξικών σε μεθάνιο. Άλλα ιχνοστοιχεία που πιθανώς είναι απαραίτητα είναι το βολφράμιο, το μολυβδαίνιο, το σελήνιο, ο χαλκός, το μαγγάνιο και το βόριο. Τα μικροθρεπτικά, σε αντίθεση με τα μακροθρεπτικά, δεν βρίσκονται πάντα σε επαρκείς ποσότητες στα λύματα. Επιπρόσθετα, δεν είναι βιοδιαθέσιμα. Αυτό σημαίνει πως ενώ είναι παρόντα στα λύματα, οι μικροοργανισμοί δεν έχουν τη δυνατότητα να τα ενσωματώσουν στα κύτταρά τους και να τα χρησιμοποιήσουν για τις μεταβολικές ανάγκες τους.

(Gerardi M., 2003, Johnson C.C., 2006)

2.5.5.7. Ανασταλτικοί παράγοντες και τοξικότητα

Οι ανασταλτικές ουσίες είναι συχνά υπεύθυνες για τη διατάραξη των λειτουργικών συνθηκών του χωνευτή, ή ακόμα και την αστοχία του συστήματος, όταν είναι παρούσες σε μεγάλες συγκεντρώσεις στη λάσπη. Ένα ευρύ φάσμα ουσιών έχει θεωρηθεί υπεύθυνο για την αναστολή των λειτουργιών της χώνευσης. Μια ουσία μπορεί να θεωρηθεί ανασταλτική όταν προκαλέσει μια δυσμενή αλλαγή στον μικροβιακό πληθυσμό και στην ανάπτυξη των βακτηρίων. Η αναχαίτιση γίνεται, συνήθως, αισθητή από τη μείωση της σταθερής παραγωγής βιοαερίου και τη συσσώρευση οργανικών οξέων.

Η σχετική βιβλιογραφία δείχνει πως υπάρχουν μεγάλες παρεκκλίσεις στα επίπεδα τοξικότητας/αναχαίτισης για τις περισσότερες ουσίες που έχουν αναφερθεί. Ο κύριος λόγος για αυτές τις παρεκκλίσεις είναι η πολυσύνθετη φύση της αναερόβιας χώνευσης, όπου μηχανισμοί όπως ο ανταγωνισμός, η συνέργεια και ο εγκλιματισμός μπορούν να διαδραματίσουν καθοριστικό ρόλο στο φαινόμενο της αναχαίτισης.

Στον πίνακα 2.13 παρουσιάζονται οι κυριότερες οργανικές και ανόργανες ουσίες που είναι τοξικές για την αναερόβια χώνευση. Στη συνέχεια θα εξεταστούν οι σημαντικότερες από αυτές τις ουσίες.

Πίνακας 2.13: Ανόργανες και οργανικές τοξικές για την αναερόβια χώνευση ουσίες

ΤΟΞΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ
Αλκοόλες (Ισοπροπανόλη)
Αλκαλικά κατιόντα (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})
Εναλλασσόμενοι δέκτες ηλεκτρονίων, νιτρικά (NO_3^-) και θειικά (SO_4^{2-})
Αμμωνία
Συνθετικές ενώσεις βενζολίου
Παράγοντες καταστροφής κυττάρων
Χημικοί αναστολείς που χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά τροφών
Χλωριούχοι υδρογονάνθρακες
Κυάνιο
Απορρυπαντικά και απολυμαντικά προϊόντα
Ανάδραση αναστολέων
Συντηρητικά τροφών
Φορμαλδεΐδη

Βαρέα μέταλλα
Υδρόθειο
Ενώσεις οργανικού αζώτου
Οξυγόνο
Φαρμακευτικά προϊόντα
Διαλυτικές ουσίες
Πτητικά οξέα και μεγάλου μοριακού βάρους λιπαρά οξέα

Πηγή: Gerardi, 2003

Αμμωνία

Η αμμωνία παράγεται από την κατανάλωση των αζωτούχων ενώσεων, κυρίως των πρωτεϊνών και της ουρίας. Οι δύο επικρατέστεροι τύποι ανόργανης μορφής αζώτου είναι το αμμώνιο (NH_4^+) και η ελεύθερη αμμωνία (NH_3). Έχει αναφερθεί πως η ελεύθερη αμμωνία είναι η πιο τοξική από τα δύο, γιατί μπορεί να περάσει την κυτταρική μεμβράνη και να διεισδύσει στο κύτταρο προκαλώντας ανισορροπία στα πρωτόνια και έλλειψη καλίου. Από όλα τα είδη των βακτηρίων αυτά που επηρεάζονται περισσότερο από την ανασταλτική επίδραση της αμμωνίας, φαίνεται πως είναι οι μεθανογόνοι. Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας εξαρτάται από τη συγκέντρωση της συνολικής αμμωνίας, τη θερμοκρασία και το pH.

Γενικά, συγκεντρώσεις αμμωνίας που είναι μικρότερες από 200 mg/l θεωρείται πως είναι ευεργετικές για την αναερόβια διαδικασία καθώς αποτελούν τροφή για τους αναερόβιους μικροοργανισμούς. Η μεθανογένεση μειώνεται στο μισό όταν η συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας φτάσει στα 560 mg/l για pH ίσο με 7.6 σε θερμοφιλικές συνθήκες. Η οξεογένεση είναι πολύ πιο ανθεκτική και μπορεί να συνεχίσει ακάθεκτη ακόμα και για συγκεντρώσεις κοντά στα 5000 mg/l.

Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη μικροβιακή ανάπτυξη, αλλά και την αυξημένη συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας. Έχει βρεθεί πως η θερμόφιλη χώνευση είναι πιο επιρρεπής στην αναχαίτιση από αμμωνία από ότι η μεσόφιλη.

Μία ενδεχόμενη αύξηση του pH θα είχε ως επακόλουθο υψηλότερα επίπεδα τοξικότητας εξαιτίας της μετάβασης σε μεγαλύτερη αναλογία ελεύθερης προς ιονισμένης αμμωνίας. Η αστάθεια που δημιουργείται συχνά οδηγεί στη συσσώρευση

πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), γεγονός το οποίο προκαλεί, και πάλι, μείωση του pH και, συνεπακόλουθα, μικρότερες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας. Σε αυτή την περίπτωση η αλληλεπίδραση της ελεύθερης αμμωνίας, των VFAs και του pH δημιουργεί ένα «ανεσταλμένο στάδιο σταθερών συνθηκών» το οποίο χαρακτηρίζεται από μειωμένη, αλλά σταθερή, απόδοση παραγωγής μεθανίου.

Ένας δευτερεύων παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει την αναχαιτιστική δράση της χώνευσης είναι η παρουσία ιόντων νατρίου, μαγνησίου και ασβεστίου τα οποία δρουν ανταγωνιστικά στην ανασταλτική δραστηριότητα της χώνευσης. Επιπρόσθετα, είναι πιθανό οι μεθανογόνοι να εγκλιματιστούν στην παρουσία της αμμωνίας.

Σουλφίδια

Σε πολλά βιομηχανικά, κυρίως, λύματα είναι πολύ συχνή η παρουσία θεικών αλάτων. Σε αναερόβιες συνθήκες τα θειικά ιόντα χρησιμοποιούνται σαν δέκτης ηλεκτρονίων και κατά αυτό τον τρόπο μετατρέπονται σε σουλφίδια από τα βακτήρια που επιτελούν αυτή τη διαδικασία. Η αναχαιτίση συντελείται σε δύο επίπεδα: στο πρώτο η αναστολή προκαλείται από τον ανταγωνισμό των συγκεκριμένων βακτηρίων με τους οξεογόνους και τους μεθανογόνους για τη τροφή, ενώ το δεύτερο οφείλεται στην τοξικότητα των σουλφιδίων (κυρίως του υδρόθειου) για τις διάφορες ομάδες της βιομάζας. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 150 mg/l το υδρόθειο μπορεί και διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη και παρεμβαίνει στον αφομοιωτικό μεταβολισμό του θείου.

Ιόντα μετάλλων (Na, K, Mg, Ca και Al)

Οι υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων μπορούν να προκαλέσουν αφυδάτωση στα βακτηριακά κύτταρα εξαιτίας της οσμωτικής πίεσης που δημιουργούν. Η τοξικότητά τους καθορίζεται από τα κατιόντα. Τα ιόντα νατρίου, καλίου, μαγνησίου, ασβεστίου και αλουμινίου, τα οποία είναι παρόντα στην εισροή του αναερόβιου χωνευτή, μπορεί να απελευθερωθούν από τη διάλυση οργανικού υλικού, όπως η βιομάζα, ή να προστεθούν με χημικό τρόπο για τη διόρθωση του pH. Είναι απαραίτητα για τη μικροβιακή ανάπτυξη και, έτσι, επηρεάζουν τον ειδικό ρυθμό ανάπτυξης όπως κάθε άλλο θρεπτικό συστατικό. Σε μέτριες ποσότητες δρουν παρακινητικά για την ανάπτυξη των βακτηρίων, αλλά σε υπέρμετρες την επιβραδύνουν προκαλώντας

ακόμα και δριμεία αναχαίτιση. Στον πίνακα 2.14 παρουσιάζονται μεταξύ άλλων οι συγκεντρώσεις των σημαντικότερων κατιόντων μετάλλων που προκαλούν διέγερση ή αναστολή της μικροβιακής ανάπτυξης.

Πίνακας 2.14: Διεγερτική και ανασταλτική συγκέντρωση για διάφορους αναχαιτιστές

Ουσία	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/L)		
	Διεγερτική	Μετρίως αναχαιτιστική	Ισχυρά αναχαιτιστική
Ca ²⁺	100 – 200	2500 – 4500	8000
Mg ²⁺	75 – 150	1000 – 1500	3000
K ⁺	200 – 400	2500 – 4500	12000
Na ⁺	100 – 200	3500 – 5500	8000
NH ₄ ⁺		1500-3000	>3000
S ²⁻		200	200
Cu ²⁺			0,5 (διαλυτός)
			50-70 (ολικός)
Cr ⁶⁺		10	3 (διαλυτό)
			200-250 (ολικό)
Cr ³⁺			2 (διαλυτό)
			180-240 (ολικό)
Ni ²⁺			30 (ολικό)
Zn ²⁺			1 (διαλυτό)
AsO ₄ ³⁻		>0,7	
Pb		5	
Fe		>35	
Cu		1	
KCl		>10000 (με εγκλιματισμό μπορεί να φτάσει και τις 40000)	
Cl ⁻		6000	

Πηγή: Appels *et al.*, 2008

Βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα, τα οποία έχουν συσχετιστεί με ανασταλτική για τη χώνευση δράση, είναι το χρώμιο, ο σίδηρος, το κοβάλτιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το κάδμιο και το νικέλιο. Ένα χαρακτηριστικό το οποίο τα διαχωρίζει από τις λοιπές τοξικές ουσίες είναι το γεγονός πως δεν είναι βιοδιασπάσιμα και μπορούν να συσσωρευτούν. Η συνεισφορά των βιομηχανικών αποβλήτων στη συνολική ποσότητα μετάλλων στα λύματα μπορεί να φτάσει και το 50%. Πολλά ένζυμα βασίζονται σε συγκεκριμένα ιχνοστοιχεία μετάλλων προκειμένου να ενεργοποιηθούν. Όταν, όμως, τα μέταλλα αυτά είναι παρόντα σε μεγάλες ποσότητες έχουν αναχαιτιστική ή τοξική επίδραση στους μικροοργανισμούς καθώς δημιουργούν χημικούς δεσμούς με τα ένζυμα και, επακολούθως, διαρρηγνύουν τη δομή του ενζύμου. Η χημική μορφή στην οποία απαντάται το μέταλλο, το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό καθορίζουν, από κοινού με τη συγκέντρωση, το κατά πόσο ένα μέταλλο θα έχει διεγερτική ή ανασταλτική επίδραση. Στον προηγούμενο πίνακα φαίνονται οι συγκεντρώσεις που προκαλούν αναχαίτιση για κάποια από τα βαρέα μέταλλα.

Οργανικές ουσίες

Έχει αναφερθεί μια πληθώρα οργανικών ουσιών που είναι τοξικές για την αναερόβια διεργασία. Μεταξύ άλλων η λίστα συμπεριλαμβάνει τις εξής: αλογονωμένα, αζωτούχα και αλκαλικά βενζόλια, φαινόλες, αλογονωμένες, αζωτούχες και αλκαλικές φαινόλες, αλκάνια, αλογονωμένες αλειφατικές ενώσεις, αλκοόλες και αλογονωμένες αλκοόλες, αλδεΐδες, αιθέρες, κετόνες, ακρυλικά, καρβοξυλικά οξέα, επιφανειοδραστικές ουσίες, απορρυπαντικά και λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους (LCFAs).

Τα εύρη των συγκεντρώσεων αναχαίτισης ποικίλλουν για τις διάφορες τοξικές ουσίες. Οι παράμετροι που επηρεάζουν την τοξικότητα των οργανικών συστατικών περιλαμβάνουν τη συγκέντρωση της τοξικής ουσίας, τη συγκέντρωση της βιομάζας, τον χρόνο έκθεσης στην τοξική ουσία, την ηλικία των κυττάρων, τον τρόπο τροφοδοσίας, τον εγκλιματισμό και τη θερμοκρασία. Στη συνέχεια θα πραγματοποιηθεί μία πιο διεξοδική αναφορά στην αναχαίτιση από τα λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους.

Αυτά δημιουργούνται κατά τη διάσπαση των λιπών και στη συνέχεια μετατρέπονται σε οξικό οξύ και υδρογόνο διαμέσου της β-οξειδωσης από οξεογόνα βακτήρια. Μπορεί αν είναι τοξικά για Gram-θετικούς μικροοργανισμούς ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις. Τα λιπαρά οξέα προσροφώνται στην κυτταρική μεμβράνη και παρεμβαίνουν στις μεταφορικές και ανοσοποιητικές λειτουργίες του κυττάρου. Επιπλέον, η ρόφηση ενός λεπτού στρώματος LCFAs στη βιομάζα μπορεί να οδηγήσει στην επίπλευση ή στην έκπλυση της ιλύος. Υπάρχει διχογνωμία στην επιστημονική κοινότητα για το κατά πόσο η αναστολή της αναερόβιας δραστηριότητας από τα LCFAs είναι αναστρέψιμη ή μη. Καθώς, η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει τη χώνευση της λάσπης μαζί με λίπη θα γίνει εκτενέστερη αναφορά για τα LCFAs σε επόμενο κεφάλαιο.

Πίνακας 2.15: Λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους στην αναερόβια χώνευση

LCFAs	ΑΡΙΘΜΟΣ ΑΝΘΡΑΚΩΝ	ΤΥΠΟΣ
Καπρυλικό οξύ	8	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH
Καπρικό οξύ	10	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH
Λαουρικό οξύ	12	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH
Μυριστικό οξύ	14	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
Ελαϊκό οξύ	18	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH

Πηγή: Gerardi, 2003

Τα LCFAs, με τη σειρά τους, μετατρέπονται σε απλούστερα λιπαρά οξέα μικρότερου μοριακού βάρους (VFAs), τα οποία αποτελούν τα σημαντικότερα ενδιάμεσα προϊόντα της χώνευσης και είναι ιδιαίτερα τοξικά για τους μεθανογόνους. Έχουν την τάση να συσσωρεύονται όταν υπάρχει έστω και μικρή αστάθεια στο σύστημα, η οποία προκαλείται από μεταβολή της θερμοκρασίας, οργανική υπερφόρτιση ή την παρουσία τοξικών ουσιών μεταξύ άλλων. Σύμφωνα με τους Ahning B.K. *et al.*, (1995) μάλιστα, η συσσώρευση των λιπαρών οξέων είναι το αποτέλεσμα και όχι ο λόγος της αναχαίτισης. Σε αυτή την περίπτωση οι μεθανογόνοι δεν είναι σε θέση να απομακρύνουν εύκολα τα οξέα με αποτέλεσμα τη μείωση του pH σε επίπεδα τόσο χαμηλά που κρίνονται αναχαιτιστικά ακόμα και για τις διεργασίες της υδρόλυσης και της οξεογένεσης. Έχουν την ικανότητα να διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη και να διαταράσσουν την ομοιόσταση του κυττάρου,

δηλαδή το σύνολο των ενεργειών που κάνει ένας ζωντανός οργανισμός για να διατηρήσει κάποιες ιδιότητες, ζωτικές για τη σωστή λειτουργία του.

Υδρογόνο

Το μοριακό υδρογόνο δημιουργείται σε διάφορα στάδια της αναερόβιας χώνευσης. Η οξεογένεση των λιπαρών οξέων μπορεί να λειτουργήσει μόνο αν δεν υπάρχει συσσώρευση υδρογόνου και αυτό καταναλώνεται από τα μεθανογόνα βακτήρια. Στους χωνευτές το υδρογόνο μπορεί να μειωθεί και αν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή οξικού οξέος μαζί με το διοξείδιο του άνθρακα. Ένας αποδοτικός και λειτουργικός χωνευτής έχει πολύ μικρή συγκέντρωση διαλυμένου υδρογόνου και επιτυγχάνει πλήρη μετατροπή του οργανικού υποστρώματος σε οξικό οξύ.

(Appels L. *et al.*, 2008, Chen Y. *et al.*, 2008)

Οξυγόνο

Το οξυγόνο είναι τοξικό ακόμα και σε ίχνη για τα αυστηρώς αναερόβια μεθανογόνα βακτήρια. Μελέτες, ωστόσο, έδειξαν ότι ενώ οι μεθανογόνοι δεν αναπτύσσονται και δεν παράγουν μεθάνιο, ορισμένοι από αυτούς είναι αρκετά ανθεκτικοί στο οξυγόνο. Για παράδειγμα ο *Methanobrevibacter arboriphilus* και ο *Methanobacterium thermoautotrophicum* μπορούν να συντηρηθούν για μερικές ώρες μετά την έκθεσή τους στο οξυγόνο, ενώ ο *Methanosarcina barkeri* αντέχει για πάνω από 24 ώρες (Αντωνίου Κ., 2008).

Αν και έχουν προσδιοριστεί οι τιμές και το εύρος των συγκεντρώσεων, όπου μια ουσία γίνεται τοξική για τα μεθανογόνα βακτήρια, συχνά μπορεί να γίνει η υπέρβαση των τοξικών συγκεντρώσεων και να μην αναχαιτιστεί η ανάπτυξη των μικροοργανισμών, κυρίως λόγω της προσαρμογής τους στο περιβάλλον που ζουν. Για τον καθορισμό των τοξικών τιμών συγκεκριμένων ανόργανων και οργανικών λυμάτων των αναερόβιων χωνευτών λαμβάνονται υπόψη πολλοί παράγοντες. Αυτοί οι παράγοντες είναι οι εξής:

- Η ικανότητα των μικροοργανισμών να προσαρμοστούν σε μια συγκεκριμένη σταθερή συγκέντρωση της τοξικής ουσίας.
- Η απουσία ή παρουσία άλλων τοξικών ουσιών.

- Οι αλλαγές στις συνθήκες λειτουργίας.

Η τοξικότητα μπορεί να χαρακτηριστεί ως βραχυχρόνια ή ως μακροχρόνια. Βραχυχρόνια τοξικότητα μπορεί να προκληθεί από μια απότομη έκθεση ενός μη-προσαρμοσμένου βακτηριακού πληθυσμού σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ενός τοξικού ρύπου. Η μακροχρόνια τοξικότητα, ωστόσο, είναι αποτέλεσμα μιας σταδιακής και μακρόχρονης έκθεσης ενός μη-προσαρμοσμένου πληθυσμού βακτηρίων σε κάποια τοξική ουσία.

Γενικά, αναφέρονται δυο μηχανισμοί με τους οποίους ένας βακτηριακός πληθυσμός προσαρμόζεται στη μακρόχρονη τοξικότητα. Ο πρώτος αφορά στην τροποποίηση των ενζυμικών συστημάτων έτσι ώστε να διασπών τοξικές οργανικές ουσίες. Ο δεύτερος έγγυται στην ανάπτυξη ενός νέου –σχετικά μεγάλου - πληθυσμού που μέσω της διαδικασίας της εξέλιξης θα έχει αναπτύξει την ικανότητα διάσπασης τοξικών ουσιών.

Οι δείκτες της τοξικότητας μπορεί να παρουσιαστούν αμέσως ή σε βάθος χρόνου ανάλογα με τον τύπο της τοξικότητας (στιγμιαία ή χρόνια) και τη συγκέντρωση της τοξικής ουσίας. Δείκτες τοξικότητας αποτελούν η απουσία του υδρογόνου, η μείωση του μεθανίου, της αλκαλικότητας και του pH, και η αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων. Αν υπάρχει υποψία τοξικότητας, θα πρέπει να γίνει εκτενής προσδιορισμός όλων των χημικών ουσιών που περιέχονται στην ιλύ πριν βγουν τα τελικά συμπεράσματα. Πιθανές λύσεις στα προβλήματα τοξικότητας, εκτός από την εξουδετέρωση του χημικού που την προκαλεί από τα λύματα, πρέπει να μελετούνται στο εργαστήριο σε πιλοτικούς χωνευτές.

(Αντωνίου Κ., 2008, Μαντζαβίνου Π., 2009, Gerardi M., 2003)

2.5.6. Απόδοση χωνευτή

Η έλλειψη επαρκούς και συχνής παρακολούθησης του χωνευτή οδηγεί με πολλούς τρόπους στην αστοχία του. Γι' αυτό πρέπει να εξασφαλίζεται η σταθερότητα του χωνευτή ελέγχοντας τις τιμές που λαμβάνει ο λόγος της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων (οξύτητα) προς την αλκαλικότητα και η σύνθεση της οξύτητας. Από τη στιγμή που εξασφαλίζεται η σταθερότητα του συστήματος

πρωταρχικό στόχο αποτελεί η βελτιστοποίηση της απόδοσης του χωνευτή, η οποία μπορεί να αποτιμηθεί με βάση την καταστροφή των πτητικών στερεών, την παραγωγή του μεθανίου και την αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών. (Αντωνίου Κ., 2008, Aitken *et al.*, 2005, Lafitte-Trouque *et al.*, 2000, Roberts *et al.*, 1999)

2.5.6.1. Βιοαέριο

Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης οδηγεί στην παραγωγή μίγματος αερίων, το οποίο ονομάζεται βιοαέριο. Το βιοαέριο αποτελείται από μεθάνιο σε ποσοστό 55-65%, διοξείδιο του άνθρακα σε ποσοστό 30-40%, κλάσματα υδρατμών, ίχνη από υδρόθειο και αέριο υδρογόνο και, πιθανώς, άλλα αέρια σε πολύ μικρές ποσότητες.

Η παραγωγή του βιοαερίου, και ιδιαίτερα του μεθανίου, αυξάνεται με την αύξηση της οργανικής φόρτισης στον χωνευτή. Τυπικά η παραγωγή του βιοαερίου είναι 0,75-1 m³/kg VS που καταστρέφονται, ενώ η τυπική παραγωγή του μεθανίου είναι 0,3-0,4 m³/kg VS που προστίθενται (Einola *et al.*, 2001, Davidsson *et al.*, 2008). Ο όγκος, ο ρυθμός και η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου αποτελούν ενδείξεις της απόδοσης του χωνευτή. Ένα αποδεκτό εύρος τιμών για τη συγκέντρωση του παραγόμενου βιοαερίου σε θερμοκρασία 35 °C είναι μεταξύ 0,62 και 1,56 l/g πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) που καταστρέφονται ή μεταξύ 0,4 και 0,6 l/g χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Μία ξαφνική μείωση στον όγκο του βιοαερίου, στον ρυθμό παραγωγής του ή στο ποσοστό συμμετοχής του μεθανίου στη σύνθεσή του αποτελεί μία πρώτη προειδοποιητική ένδειξη για ενδεχόμενη αστοχία του συστήματος.

Η πορεία της επεξεργασίας των λυμάτων από της αναερόβιους χωνευτές καθορίζεται, συνήθως, από την παρακολούθηση της παραγωγής του βιοαερίου. Όσο πιο απότομη και σε μεγάλες ποσότητες είναι η παραγωγή του βιοαερίου, τόσο πιο εύκολη είναι και η επεξεργασία των αποβλήτων.

Όταν η παραγωγή πτητικών οξέων είναι ταχύτερη της κατανάλωσής της (και, ως εκ τούτου, και της παραγωγής μεθανίου), τότε το σύστημα οδηγείται σε αποτυχία. Εξαιτίας της μεγάλης ευαισθησίας των μεθανογόνων μικροοργανισμών στις όξινες συνθήκες, η παραγωγή του μεθανίου μειώνεται όσο η συγκέντρωση των πτητικών

οξέων παρουσιάζει αυξητικές τάσεις και τερματίζεται όταν το pH πέσει κάτω από το 6.

Το μοναδικό αέριο, από όσα απαρτίζουν το βιοαέριο, που μπορεί να έχει οικονομικό αντίκρισμα, είναι το μεθάνιο. Το μεθάνιο αποτελεί ένα φιλικό με το περιβάλλον καύσιμο. Στην καθαρή του μορφή έχει θερμαντική αξία ίση με 1000 Btu/ft³, η οποία μειώνεται σημαντικά όταν αναμιγνύεται με το διοξείδιο του άνθρακα. Συγκεκριμένα η θερμαντική αξία του βιοαερίου είναι περίπου ίση με 500-600 Btu/ft³. Αν η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε διοξείδιο του άνθρακα αυξηθεί πάρα πολύ, θα χρειαστεί και άλλο καύσιμο ούτως ώστε να συντηρηθεί η καύση.

(Gerardi M., 2003)

Η ενεργειακή αξία του μεθανίου είναι πολύ μεγάλη, αλλά χωρίς περαιτέρω επεξεργασία το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο μόνο για να καλύψει της ενεργειακές ανάγκες, ή μέρος αυτών, της μονάδας στην οποία παράγεται. Ούτως ώστε να ενισχυθεί αυτή η δυνητικά μεγάλη ενεργειακή αξία του βιοαερίου είναι σημαντικό να αφαιρεθεί το διοξείδιο του άνθρακα και οι προσμείξεις. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι που μπορούν να επιτύχουν κάτι τέτοιο. Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι η χρήση του φαινομένου της προσρόφησης και οργανικών διαλυτών.

(Appels *et al.*, 2008)

2.5.6.2. Καταστροφή πτητικών στερεών

Η καταστροφή του οργανικού υλικού αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους στόχους της αναερόβιας χώνευσης. Το γεγονός αυτό καθιστά απαραίτητη τη μέτρηση του COD και των VS προκειμένου να καθοριστεί η συνολική απόδοση της διαδικασίας. Πολλές φορές χρησιμοποιείται και το BOD για τον καθορισμό της αποδοτικότητας του συστήματος.

Σαν δείκτης ανισορροπίας της χώνευσης, η καταστροφή των πτητικών στερεών και εν γένει του οργανικού φορτίου δεν είναι τόσο ευαίσθητη. Λειτουργεί σε μεγαλύτερο βαθμό επιβεβαιώνοντας την εκάστοτε τάση που υποδεικνύουν οι μετρήσεις των πτητικών οξέων, του pH, της αλκαλικότητας και της παραγωγής μεθανίου. Η συχνή παρακολούθηση, όμως, των εισερχόμενων πτητικών στερεών μπορεί να δείξει αν μια ενδεχόμενη ανατροπή των συνθηκών του συστήματος

οφείλεται σε υψηλή οργανική φόρτιση και ακόμα και να αποτρέψει μια μη αναστρέψιμη αστοχία.

Στη συνέχεια παρατίθενται κάποια τυπικά ποσοστά μείωσης των VS για τους διάφορους τύπους ιλύων.

- ✓ Πρωτοβάθμια: 40-70%
- ✓ Δευτεροβάθμια: 20-50%
- ✓ Μίγμα: 40-60%

(Parkin G.F., Owen W.F., 1986)

2.5.6.3. Αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών

Η ιλύς, που προέρχεται από την επεξεργασία των λυμάτων, περιέχει ένα πλήθος παθογόνων, ο αριθμός και ο τύπος των οποίων ποικίλει. Η φύση, η ποικιλότητα και οι συγκεντρώσεις των παθογόνων στα λύματα εξαρτώνται από την υγεία και το μέγεθος του πληθυσμού που εξυπηρετείται από το δίκτυο αποχέτευσης και το είδος της βιομηχανίας στην περιοχή.

Γενικά, η επιβίωση των παθογόνων μικροοργανισμών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, οι επικρατούσες ανταγωνιστικές συνθήκες, καθώς επίσης και τα χαρακτηριστικά των ειδών τους. Επισημαίνεται ότι οι συνθήκες, οι οποίες είναι ακατάλληλες για την αύξηση των βακτηρίων, δεν είναι απαραίτητα και θανατηφόρες για αυτά. Οι ιοί δεν πολλαπλασιάζονται έξω από τα ζωντανά κύτταρα του ξενιστή (host) τους, αλλά μπορούν να επιβιώσουν υπό δυσμενείς περιβαλλοντικές συνθήκες.

Τα παθογόνα βακτήρια αδρανοποιούνται με την έκθεσή τους στη θερμότητα. Για να είναι αποτελεσματική και σχετικά γρήγορη η έκθεσή τους, θα πρέπει να πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξής τους. Η διάρκεια έκθεσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από τα είδη των οργανισμών.

Κατά τη θερμοφιλική χώνευση, ο χρόνος παραμονής ανέρχεται σε μερικές ημέρες, ενώ η αδρανοποίηση των παθογόνων μπορεί να επιτευχθεί σε μερικές ώρες. Εξασφαλίζεται επομένως σε κάθε περίπτωση επαρκής χρόνος έκθεσης σε

θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 55 °C, με αποτέλεσμα η ιλύς να θεωρείται ουσιαστικά με μηδενικές συγκεντρώσεις παθογόνων.

Κατά τη μεσοφιλική χώνευση, η θερμοκρασία κυμαίνεται από 30 °C έως 35 °C και ο χρόνος παραμονής από 15 έως 20 ημέρες. Η παρατεταμένη έκθεση σε μεσοφιλικές θερμοκρασίες έχει επίδραση στην επιβίωση των παθογόνων. Επισημαίνεται, εξάλλου, ότι η επίδραση της θερμοκρασίας ενισχύεται και από τη δημιουργία οξέων και άλλων ανταγωνιστικών ενώσεων κατά τη διαδικασία της χώνευσης. Εντούτοις επειδή οι διαφορετικοί μικροοργανισμοί έχουν διαφορετικούς χρόνους επιβίωσης σε αυτές τις θερμοκρασίες και επειδή το φορτίο παθογόνων ποικίλλει στην ιλύ, (ανάλογα με την κατάσταση υγείας του πληθυσμού), δεν είναι δυνατό, με τη μεσοφιλική χώνευση να παραχθεί ιλύς, στην οποία ουσιαστικά να μην υπάρχουν συγκεντρώσεις παθογόνων. Για την καλύτερη απόδοση στη μείωση του αριθμού των παθογόνων, η αφαίρεση της επεξεργασμένης ιλύος πρέπει να γίνεται πριν από την προσθήκη της ακατέργαστης ιλύος.

(Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, 2005)

2.5.6.4. Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), αλκαλικότητα και διαλυτό COD

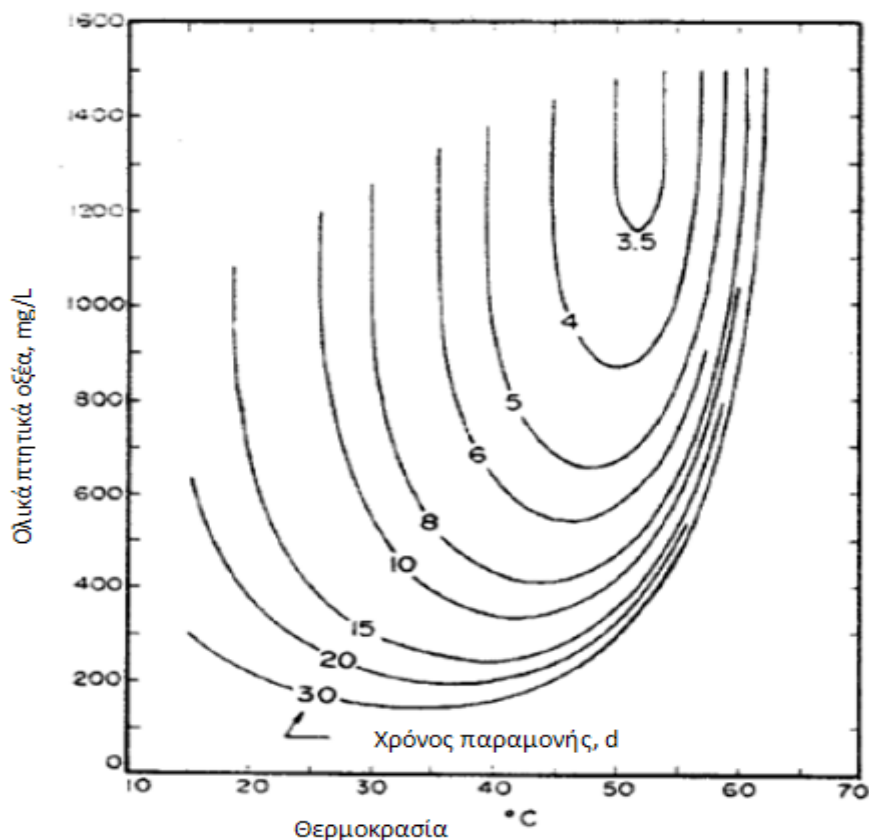
Σε γενικές γραμμές, οι δείκτες απόδοσης του συστήματος που αναφέρθηκαν ως τώρα είναι κατάλληλοι για την ανίχνευση βαθμιαίων αλλαγών στην πορεία της χώνευσης. Παρ' όλα αυτά η μείωση των πτητικών στερεών, η σύσταση του βιοαερίου και ο όγκος του είναι αρκετά «αργοί» σαν δείκτες ούτως ώστε να προβλέψουν απότομες αλλαγές στο σύστημα (Angelidaki I., Ahring B.K., 1994).

Κάποια πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά ενός καλού δείκτη για την απόδοση της όλης διαδικασίας είναι η ικανότητα του να ανιχνεύει την επερχόμενη ανισορροπία σε πρώιμο στάδιο και να αντικατοπτρίζει με ακρίβεια την μεταβολική κατάσταση του συστήματος. Τα πτητικά λιπαρά οξέα θεωρούνται μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους για τον ακριβή έλεγχο της αναερόβιας χώνευσης.

Η συσσώρευση των VFAs αποτελεί ένδειξη αποσύνδεσης μεταξύ των παραγωγών και των καταναλωτών των οξέων και είναι τυπική για συστήματα που λειτουργούν υπό πίεση. Πολλοί ερευνητές έχουν συνδέσει τη σταθερότητα του συστήματος με τις συγκεντρώσεις επιμέρους πτητικών λιπαρών οξέων στον αντιδραστήρα. Έχει αναφερθεί πως συγκεντρώσεις οξικού οξέος μεγαλύτερες από 13 mM υποδεικνύουν

δυσλειτουργία (Hill *et al.*, 1987). Από άλλους ερευνητές το προπιονικό οξύ έχει προταθεί σαν καλύτερος δείκτης (Kaspar and Wuhrmann, 1978, Varel *et al.*, 1977). Ο Hill (1982) αντιπρότεινε την αναλογία προπιονικού/οξικού σαν δείκτη ισορροπίας και πως πρέπει η τιμή του να είναι κάτω από 1,4 προκειμένου να διατηρείται σταθερή η διαδικασία της χώνευσης. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί πως δεν είναι δυνατό να καθορισθεί ένα συγκεκριμένο επίπεδο VFAs το οποίο να υποδεικνύει την κατάσταση του συστήματος. Διαφορετικά αναερόβια συστήματα έχουν τα δικά τους «φυσιολογικά» επίπεδα VFAs, τα οποία καθορίζονται από τη σύσταση του υποστρώματος ή από τις λειτουργικές συνθήκες (Angelidaki *et al.*, 1993).

Η συγκέντρωσή των VFAs εξαρτάται από τις συνθήκες χώνευσης (θερμοκρασία, χρόνος παραμονής) που εφαρμόζονται και από τα χαρακτηριστικά της ιλύος προς επεξεργασία. Η συγκέντρωσή τους είναι μεγαλύτερη σε ιλύ που υφίσταται χώνευση σε θεμόφιλες συνθήκες σε σχέση με τη χώνευση σε μεσόφιλες συνθήκες. Επίσης, κατά τη μεσόφιλη χώνευση το κυριότερο συστατικό των πτητικών λιπαρών οξέων είναι το οξικό οξύ, ενώ στη θεμόφιλη χώνευση είναι το προπιονικό οξύ. Επιπλέον, η συγκέντρωσή τους αυξάνεται με τη μείωση του χρόνου παραμονής, διότι δεν αναπτύσσονται αρκετά τα μεθανογόνα βακτήρια που τα καταναλώνουν, με αποτέλεσμα τη συσσώρευσή τους.



Διάγραμμα 2.6: Συγκέντρωση πτητικών οξέων σε σχέση με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής (πηγή: U.S. E.P.A., 1976)

Η αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών οξέων δίχως την αύξηση της αλκαλικότητας είναι μια ένδειξη κακής λειτουργίας του χωνευτή. Μια αλλαγή στη συγκέντρωση των πτητικών οξέων, το pH ή/και της αλκαλικότητας προκαλείται από μια αλλαγή στην μικροβιολογική δραστηριότητα. Για αυτό, πρέπει να ελέγχεται ο λόγος πτητικών λιπαρών οξέων προς την αλκαλικότητα, ο οποίος πρέπει να κυμαίνεται 0,1-0,2, για τη σωστή λειτουργία του χωνευτή, ενώ εάν ο λόγος είναι μεγαλύτερος από 0,5, ο χωνευτής μπορεί να οδηγείται προς την αστοχία. Μια σημαντική διαφοροποίηση του μπορεί να έχει προέλθει από αυξημένο οργανικό φορτίο της εισερχόμενης ιλύος ή από τον υπερβολικό όγκο εξερχόμενης ιλύος. Μειώνοντας ή τερματίζοντας τη φόρτιση των χωνευτών βοηθά στην επαναφορά του λόγου σε λογικά επίπεδα, εάν όμως αυτό είναι αδύνατο, τότε πρέπει να γίνει προσθήκη χημικής αλκαλικότητας.

Για τη σωστή λειτουργία του χωνευτή έχουν γίνει διάφορες προτάσεις σχετικά με τη συγκέντρωση των πτητικών οξέων. Πρώτον, η συγκέντρωση του βουτυρικού οξέος πρέπει να είναι μικρότερη από 15 mg/L, ενώ του οξικού οξέος δεν πρέπει να

ξεπερνά τα 800 mg/L. Επίσης, ο λόγος του προπιονικού οξέος προς το οξικό οξύ πρέπει να είναι μικρότερος από 1,4. Αυτές οι προτάσεις είναι δεκτές σε μονοβάθμιους, αλλά και στο δεύτερο στάδιο των διβάθμιων χωνευτών. Γενικά, στους μεσόφιλους χωνευτές και στο δεύτερο στάδιο του θερμοφιλου/μεσόφιλου σε σειρά, η συγκέντρωση των πτητικών οξέων είναι μικρή (0-600 mg/L), αλλά στους θερμοφίλους μπορεί να ξεπεράσει 2000 mg/L. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μεγάλη συγκέντρωση του προπιονικού οξέος, που παρατηρείται στις θερμοφιλες συνθήκες, εφόσον το προπιονικό οξύ πρέπει να μετατραπεί πρώτα σε οξικό οξύ για να γίνει η μεθανογένεση. Όμως, η αλκαλικότητα είναι αυξημένη στους θερμοφίλους χωνευτές, κυρίως λόγω του υψηλού ρυθμού βιοαποδόμησης του οργανικού αζώτου.

Το διαλυτό COD έχει ανάλογο ρόλο με τα πτητικά οξέα. Η μείωση του είναι σημαντική, γιατί όταν η χωνεμένη ιλύς αφυδατωθεί, το διαλυτό COD θα επιστρέψει στην αρχή της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων μέσω των στραγγιδίων. Τα χαρακτηριστικά του ποικίλουν σε σχέση με τον τύπο της εισερχόμενης ιλύος και τον τύπο του χωνευτή. Έτσι, σε θερμοφιλες συνθήκες παρατηρείται μεγάλη συγκέντρωση διαλυτού COD, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων. Ενδεικτικά αναφέρονται τιμές της τάξης του 2550 mg/L για μεσόφιλη χώνευση με χρόνο παραμονής 20 ημέρες και 5240 mg/L ως για θερμοφιλη χώνευση με χρόνο παραμονής 10 ημέρες. (Gerardi M., 2003, Αντωνίου Κ., 2008)

2.5.6.5. Συσχέτιση αναερόβιας χώνευσης και αφυδατωσιμότητας

Η μείωση του όγκου της ιλύος είναι σημαντική για τη διαχείριση και το κόστος διάθεσής της. Η χωνεμένη ιλύς, χαρακτηρίζεται από χαμηλή αφυδατωσιμότητα εξαιτίας της δομής της. Έτσι, η χώνευση δυσκολεύει την αφυδατωσιμότητα, που συνήθως ακολουθεί, όμως κάθε μορφή χώνευσης την επηρεάζει διαφορετικά. Η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει το ιξώδες του νερού και πιθανώς προάγει το διαχωρισμό υγρού-στερεού. Επίσης, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες της ιλύος μπορεί να αλλάξουν σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Η χωνεμένη λάσπη σε θερμοφιλες συνθήκες μπορεί να αφυδατωθεί σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στερεών σε σχέση με τη χωνεμένη σε μεσόφιλες συνθήκες, 30 με 35% έναντι 20 με 25%, αλλά απαιτεί περίπου 2,5 φορές μεγαλύτερη δόση πολυμερούς. Άλλες μελέτες αναφέρουν ότι απαιτείται μεγαλύτερη δόση πολυμερούς

σε λάσπη που χωνεύεται σε σύστημα θερμοφίλου/μεσόφιλου σε σειρά σε σχέση με τη συμβατική μεσόφιλη χώνευση. Το δεύτερο μεσόφιλο στάδιο, που ακολουθεί το θερμοφίλο, δεν βελτιώνει την αφυδατωσιμότητα. Όμως, με την αύξηση του χρόνου παραμονής στο δεύτερο στάδιο θα μειωθεί η απαίτηση του πολυμερούς, ενώ ο χρόνος παραμονής του πρώτου σταδίου δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην αφυδατωσιμότητα.

Σημαντικό ρόλο για την αφυδατωσιμότητα παίζει επίσης και η προέλευση της λάσπης που χωνεύεται. Έτσι, η πρωτοβάθμια λάσπη αφυδατώνεται πιο εύκολα, ακόμα και αν χωνευτεί σε θερμοφιλες συνθήκες σε σχέση με την ενεργό ιλύ ή/και μίγμα πρωτοβάθμιας και ενεργού ιλύος. (Λειβαδάρα Σ., 2006, Lin *et al.*, 2001, Reusser *et al.*, 2004, Lasler *et al.*, 1986)

2.5.7. Προβλήματα κατά τη λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης

Κάτω από σταθερές συνθήκες, οι αναερόβιοι χωνευτές λειτουργούν χωρίς δυσκολία. Η επαρκής μίξη και η κατάλληλη, ομοιόμορφη θερμοκρασία συνηγορούν προς αυτή την κατεύθυνση. Ωστόσο, παρεμβάσεις συμβαίνουν προκαλώντας διαταραχές στους χωνευτές, εξαιτίας της βιοχημικής φύσης της αναερόβιας χώνευσης. Ο προσεκτικός έλεγχος της διαδικασίας εξασφαλίζει την επίτευξη των επιθυμητών αποτελεσμάτων. Οι πιο συνήθεις καταστάσεις, που είναι υπεύθυνες για τα προβλήματα στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, φαίνονται στον πίνακα 2.16.

Πίνακας 2.16: Καταστάσεις υπεύθυνες για τις διαταραχές και την αστάθεια των χωνευτών.

ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ
Υψηλή υδραυλική φόρτιση	Υπερβολικός όγκος αραιωμένης εισερχόμενης ιλύος
Υψηλή οργανική φόρτιση	Μεγάλη συγκέντρωση στερεών εισερχόμενης ιλύος
Εναλλαγές pH	Πτώση pH και καταστροφή αλκαλικότητας
Εναλλαγές θερμοκρασίας	Υπερβολικός όγκος εισερχόμενης ιλύος

Τοξικότητα	Συγκεκριμένα οργανικά και ανόργανα λύματα
Αύξηση του όγκου εξερχόμενης ιλύος	Υπερβολικός όγκος εξερχόμενης ιλύος και μείωση χρόνου παραμονής
Αφρισμός	Νηματοειδείς μικροοργανισμοί
Ξαφνικές αλλαγές	Γρήγορη αύξηση στη συγκέντρωση του νιτρικού ιόντος

Πηγή: Gerardi M., 2003

Υπάρχουν διάφορες παράμετροι οι οποίες μπορούν να λειτουργήσουν ως δείκτες αστάθειας του συστήματος. Αυτές οι παράμετροι είναι συνήθως αυξομειώσεις σε διάφορες λειτουργικές τιμές και παρουσιάζονται στον πίνακα 2.17.

Πίνακας 2.17: Δείκτες διαταραχής

ΈΝΔΕΙΞΗ	ΜΕΙΩΣΗ	ΑΥΞΗΣΗ
Παραγωγή βιοαερίου	X	
Παραγωγή μεθανίου	X	
Αλκαλικότητα	X	
pH	X	
Καταστροφή πτητικών στερεών	X	
Συγκέντρωση πτητικών στερεών		X
Ποσοστό CO ₂ στο βιοαέριο		X

Πηγή: Gerardi M., 2003

Η μείωση του βιοαερίου δεν είναι τόσο σημαντική όσο η μείωση της παραγωγής μεθανίου, γιατί αφενός το μεθάνιο δείχνει τη βιοαποδόμηση του οργανικών υλικών και αφετέρου έχει την υψηλότερη θερμιδική αξία. Επίσης, αν και η μείωση της παραγωγής του μεθανίου σχετίζεται με έναν ασταθή χωνευτή, μπορεί να σημαίνει και μια αλλαγή στη σύνθεση της εισερχόμενης ιλύος. Η παραγωγή μεθανίου και η αλκαλικότητα συσχετίζονται και αυτή η συσχέτιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένδειξη αστάθειας του χωνευτή. Μια πτώση του μεθανίου και της αλκαλικότητας δηλώνει την ύπαρξη τοξικότητας στα μεθανογόνα βακτήρια. Η μείωση στην παραγωγή του μεθανίου, ενώ η αλκαλικότητα είναι σταθερή υποδεικνύει την ύπαρξη

τοξικότητας τόσο στους μεθανογόνους όσο και τους μικροοργανισμούς παραγωγής οξέων. Μια μείωση της καταστροφής των στερεών θα συμβεί επίσης, εάν η τοξικότητα υπάρξει. Ωστόσο, αυτή η μείωση χρειάζεται τουλάχιστον έναν υδραυλικό χρόνο παραμονής. Για αυτό οι παρακολούθηση όλων ή των περισσότερων δεικτών είναι απαραίτητη για την πλήρη γνώση και κατανόηση της διαδικασίας της χώνευσης. (Gerardi M., 2003)

2.5.7.1. Υψηλή υδραυλική φόρτιση

Η υψηλή υδραυλική φόρτιση μειώνει τον λειτουργικό χρόνο παραμονής σε τέτοιο σημείο που οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να αναπτυχθούν αρκετά γρήγορα. Η υπερβολική φόρτιση είναι αποτέλεσμα της τροφοδοσίας αραιωμένης ιλύος ή της ποσότητας ιλύος που υπερβαίνει τη χωρητικότητα του χωνευτή ή της μείωσης του ενεργού όγκου του χωνευτή, λόγω επικαθίσεων, σχηματισμού αφρού ή ανεπαρκούς ανάδευσης. Η υπερβολική φόρτιση μπορεί, επίσης, να μειώσει την αλκαλικότητα, με αποτέλεσμα τη διατάραξη της ισορροπίας μεταξύ της αλκαλικότητας και των πτητικών οξέων. Επιπρόσθετα, συνεπακόλουθα που σχετίζονται με την υψηλή υδραυλική φόρτιση είναι:

- οι αυξημένες απαιτήσεις θέρμανσης,
- η αύξηση της ποσότητας ιλύος προς αφυδάτωση και του κόστους διάθεσης,
- η μείωση της παραγωγής του μεθανίου και
- η μείωση της καταστροφής των παθογόνων μικροοργανισμών.

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

(Operation of Municipal Wastewater Treatments Plant, 1996, Gerardi M., 2003, Αντωνίου Κ., 2008)

2.5.7.2. Υψηλή οργανική φόρτιση

Η υψηλή οργανική φόρτιση συμβαίνει όταν ο ρυθμός τροφοδοσίας σε οργανικά στερεά ξεπερνά τον ρυθμό, που οι μικροοργανισμοί μπορούν να τα καταναλώσουν σε συνθήκες ισορροπίας. Η υψηλή οργανική φόρτιση είναι αποτέλεσμα ξαφνικής αύξησης του ρυθμού τροφοδοσίας σε στερεά, ξαφνικής αύξησης στη συγκέντρωση των στερεών τροφοδοσίας ή ιλύος τροφοδοσίας με πολλούς υδρογονάνθρακες. Η υψηλή οργανική φόρτιση μπορεί να προκαλέσει προβλήματα λόγω αύξηση των τοξικών παραπροϊόντων, όπως η μη-ιονισμένη αμμωνία, εξαιτίας της βιοαποδόμησης του οργανικού αζώτου. Για την αντιμετώπιση της οργανικής υπερφόρτισης προτείνεται η μείωση του ρυθμού απομάκρυνσης της χωνεμένης ιλύος, ώστε να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής ή η μείωση των στερεών στην τροφοδοσία με έλεγχο της πάχυνσης. Οι μονοβάθμιοι χωνευτές είναι πιο ευαίσθητοι στην υψηλή οργανική φόρτιση από ότι οι διβάθμιοι χωνευτές, οι οποίοι μπορούν να ανταπεξέλθουν πιο αποτελεσματικά από αυτή. (Operation of Municipal Wastewater Treatments Plant, 1996, Gerardi M., 2003, Αντωνίου Κ., 2008)

2.5.7.3. Αφρισμός

Η παραγωγή και η συσσώρευση του αφρού είναι ένα συχνό πρόβλημα των αναερόβιων χωνευτών για τους χειριστές μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. Ο αφρός είναι μια διασπορά αέριων φυσαλίδων, που περιέχουν επιφανειοδραστικούς παράγοντες σε έναν σχετικά μικρό όγκο υγρού (ή στερεών). Οι επιφανειοδραστικοί παράγοντες είναι ουσίες, που μειώνουν το δυναμικό της επιφάνειας του νερού και επιτρέπουν στον αφρό να σταθεροποιηθεί. Πολλές τέτοιες ουσίες υπάρχουν στα αστικά λύματα, όπως σαπούνια, απορρυπαντικά, διαλυτικά, κλπ. Το κυτταρικό τοίχωμα των νηματοειδών μικροοργανισμών και μερικές ενδιάμεσες ουσίες της αναερόβιας διαδικασίας έχουν, επίσης, επιφανειοδραστικές ιδιότητες. Οι φυσαλίδες αέρα μπορεί να προέλθουν από το βιοαέριο, που σχηματίζεται κατά την

βιοαποδόμηση του οργανικού υλικού και από τα συστήματα μίξης. Η παραγωγή του αφρού προκαλείται από πολλές αιτίες, οι οποίες είναι:

- Συστήματα μίξης
- Υπερβολική ανάμιξη
- Ανεπαρκής μίξη, ακατάλληλες συνθήκες έναρξης λειτουργίας, ή μη συνεπής φόρτιση
- Υψηλή συγκέντρωση λιπαρών στα στερεά της εισερχόμενης ιλύος
- Νηματοειδείς μικροοργανισμοί από τη δευτεροβάθμια επεξεργασία
- Υψηλό ποσοστό ενεργού ιλύος στην εισερχόμενη ιλύ
- Υπερβολική αλκαλικότητα και μεγάλο ποσοστό CO₂ στο βιοαέριο
- Παραγωγή επιφανιοδραστικών ουσιών ως ενδιάμεσα προϊόντα κατά τη βιοαποδόμηση του οργανικού υλικού
- Μεγάλη συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων στην εισερχόμενη ιλύ ή ζύμωση των στερεών πριν την εισαγωγή της ιλύος στον χωνευτή

Μερικά από τα παραπάνω είναι τα συμπτώματα, παρά η αιτία του προβλήματος.

Πίνακας 2.18: Λειτουργικές συνθήκες που σχετίζονται με την παραγωγή αφρισμού

ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ
Αύξηση αλκαλικότητας	Μεγάλο ποσοστό ενεργού ιλύος στην εισερχόμενη ιλύ
Αύξηση CO ₂	Αλλαγή στις αντιδράσεις ζύμωσης
Αύξηση λιπαρών οξέων	Μεγάλη συγκέντρωση λιπαρών ουσιών στην εισερχόμενη ιλύ Μεγάλη συγκέντρωση τριγλυκεριδίων
Ελλιπής ανάμιξη	Ανεπαρκής απομάκρυνση αερίων
Αυξημένη συγκέντρωση πολυμερών	Υπερβολικά πολυμερή κατιόντα από την πάχυνση
Χαμηλή συγκέντρωση στερεών	Μικρή συγκέντρωση ολικών στερεών στην εισερχόμενη ιλύ
Εναλλαγές θερμοκρασίας	Υπερβολικός όγκος εισερχομένης ιλύος
Επιπλέοντα στερεά	Γρήγορη αποσύνθεση επιπλεόντων στερεών

2.5.8. Τύποι αναερόβιων χωνευτών

Οι αναερόβιοι χωνευτές έχουν την ικανότητα επεξεργασίας αδιάλυτων και διαλυτών αποβλήτων. Οι αδιάλυτες ουσίες, όπως τα σωματιδιακά και κολλοειδή οργανικά, θεωρούνται λύματα «υψηλής αντοχής» και η επεξεργασία τους απαιτεί μακρόχρονες περιόδους χώνευσης προκειμένου να πραγματοποιηθεί η υδρόλυση και η διαλυτοποίηση. Χρόνοι παραμονής τουλάχιστον 10-20 ημερών είναι τυπικοί για τέτοιου είδους λύματα.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι αναερόβιας χώνευσης, καθώς και διαμορφώσεις των χωνευτών. Κάθε διαμόρφωση έχει επίδραση στον χρόνο παραμονής των στερεών και στον υδραυλικό χρόνο παραμονής. Ένας μικρός υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι επιθυμητός για τη μείωση του όγκου του χωνευτή και, κατ' επέκταση, του κόστους. Αντίθετα, ένας μεγάλος χρόνος παραμονής στερεών απαιτείται για να επιτευχθεί σταθερότητα της διαδικασίας και ελαχιστοποίηση της παραγωγής ιλύος. Γενικά, όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί, υπάρχουν τέσσερις κατηγοριοποιήσεις χωνευτών ανάλογα με το σύστημα βακτηριακής ανάπτυξης, τη θερμοκρασία, τον ρυθμό φόρτισης και τη διαμόρφωσή τους.

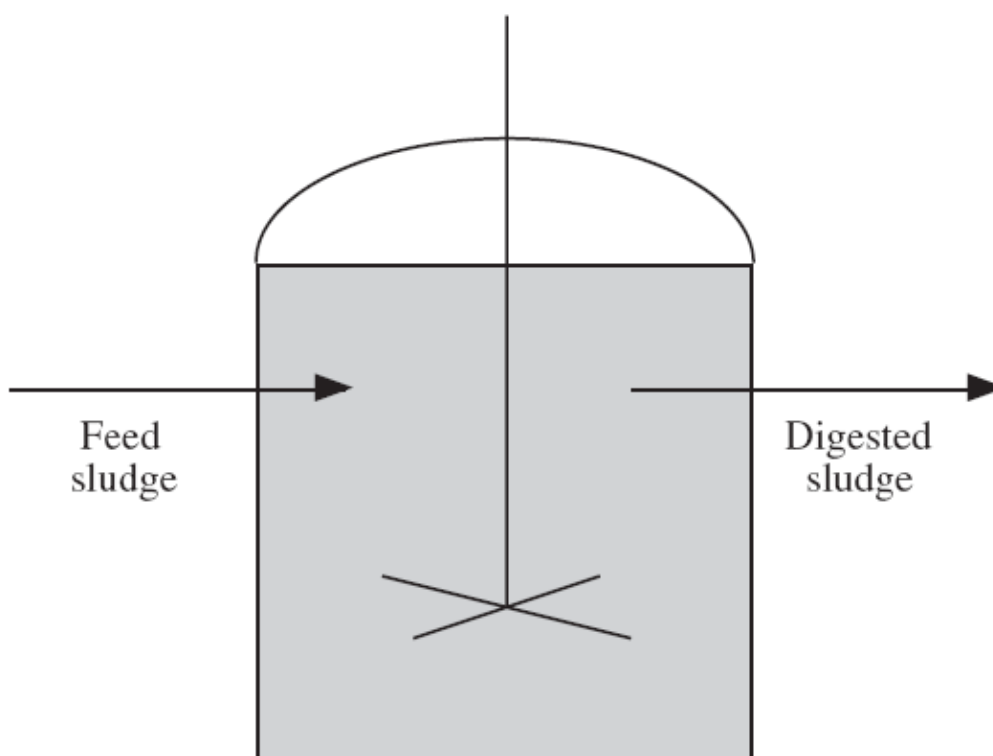
(Gerardi M., 2003)

Πίνακας 2.19: Τύποι αναερόβιων χωνευτών

ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ	ΤΥΠΟΙ
Σύστημα βακτηριακής ανάπτυξης	Αιωρούμενη βιομάζα
	Προσκολλημένη βιομάζα
Θερμοκρασία	Ψυχροφιλική
	Μεσοφιλική
	Θερμοφιλική
Ρυθμός φόρτισης	Υψηλός
	Χαμηλός
Διαμόρφωση	Μονοβάθμιος

2.5.8.1. 1^η κατηγοριοποίηση: σύστημα βακτηριακής ανάπτυξης

❖ **Αιωρούμενη βιομάζα:** Τα βακτήρια αιωρούνται μέσα στον χωνευτή μετά από διακοπτόμενη ή συνεχή ανάμειξη που τα διανέμει στο σύνολο του όγκου του χωνευτή (Σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5: Χωνευτής αιωρούμενης βιομάζας (Πηγή: Gerardi M., 2003)

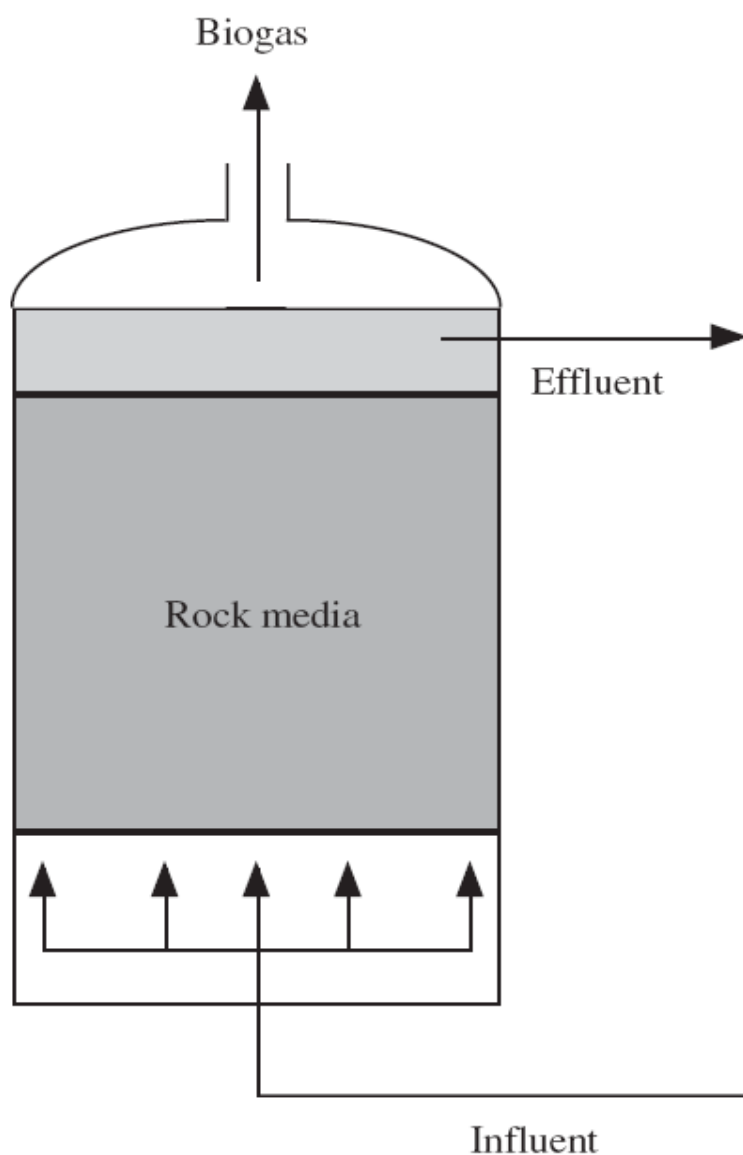
Επειδή οι χωνευτές πλήρους μίξης δεν περιλαμβάνουν ένα μέσο συγκράτησης και συσπείρωσης της βιομάζας, ο χρόνος παραμονής στερεών είναι ίσος με τον υδραυλικό.

Τέτοιοι χωνευτές είναι κατάλληλοι για την επεξεργασία σωματιδιακών, κολλοειδών και διαλυτών αποβλήτων, ενώ έχουν και τη δυνατότητα να αραιώνουν τις τοξικές ουσίες. Επιπρόσθετα, διευκολύνουν την ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας, του υποστρώματος, των θρεπτικών συστατικών και του pH.

Σε αντιδιαστολή, απαιτούν μεγάλους όγκους προκειμένου να εξασφαλιστεί ο επιθυμητός χρόνος παραμονής της βιομάζας και η αποδοτικότητά τους μπορεί να περιοριστεί εξαιτίας της διαφυγής των λιγότερο διαλυτών συστατικών με την εκροή.

❖ **Προσκολλημένη βιομάζα:** Καθώς η ανάπτυξη των βακτηρίων απαιτεί σχετικά μεγάλες χρονικές περιόδους, το μέσο που χρησιμοποιείται σε τέτοιου είδους συστήματα συγκρατεί τα βακτήρια και οδηγεί σε μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών και χαμηλούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής.

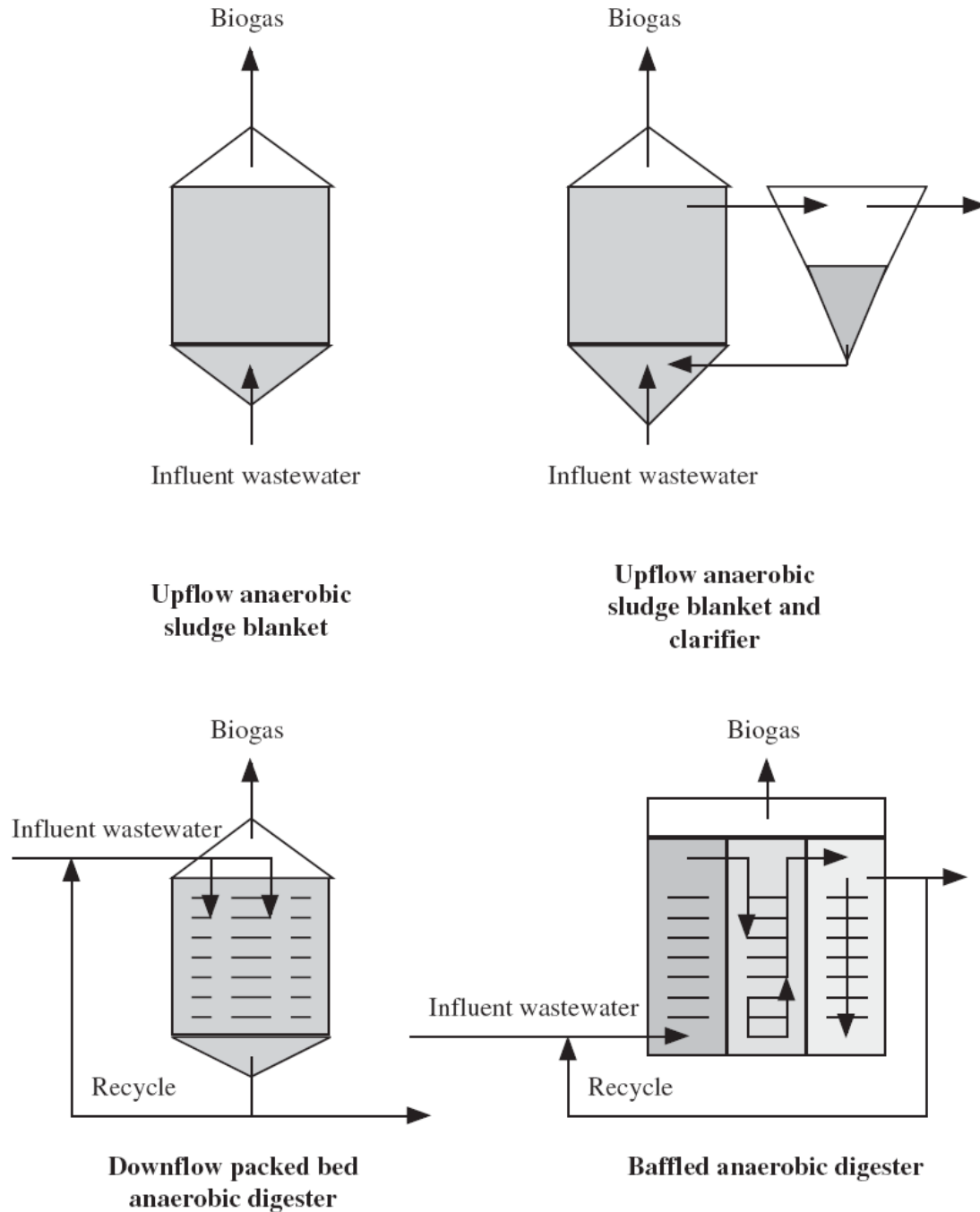
Τα βακτήρια αναπτύσσονται σε δενδριτικούς σχηματισμούς πάνω στο υποστηρικτικό μέσο ή σαν συστάδες στα κενά του μέσου. Το μέσο είναι συνήθως χαλίκι, πλαστικό ή πέτρα (Σχήμα 2.6).



Σχήμα 2.6: Χωνευτής προσκολλημένης βιομάζας (Πηγή: Gerardi M., 2003)

Η διαδικασία σε τέτοιους χωνευτές έχει ως εξής: η λάσπη περνά πάνω και διαμέσου της κλίνης του υλικού. Τα διαλυτά συστατικά απορροφώνται στα βακτήρια, ενώ τα αδιάλυτα προσροφώνται στην επιφάνεια των κυττάρων των βακτηρίων. Η ροή των λυμάτων μπορεί να είναι ανοδική ή καθοδική.

Εξαιτίας των μεγάλων χρόνων παραμονής της βιομάζας, τα μεθανογόνα βακτήρια μπορούν να εγκλιματιστούν πιο εύκολα σε διάφορες αναχαιτιστικές ουσίες, όπως η αμμωνία, η φορμαλδεΰδη και τα σουλφίδια, καθιστώντας έτσι τους συγκεκριμένους χωνευτές ιδανικούς για επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων. Στη συνέχεια, παρατίθενται σχηματικά διάφορα είδη χωνευτών προσκολλημένης βιομάζας.
(Gerardi M., 2003)



Σχήμα 2.7: Χωνευτές προσκολλημένης βιομάζας (Πηγή: Gerardi M., 2003)

2.5.8.2. 2η κατηγοριοποίηση: θερμοκρασία

❖ **Ψυχροφιλική:** Η ψυχροφιλική χώνευση και παραγωγή μεθανίου συντελείται σε θερμοκρασίες 5-20 °C. Εξαιτίας της περιορισμένης δραστηριότητας των αναερόβιων μικροοργανισμών σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες, η ψυχροφιλική

χώνευση εφαρμόζεται σε μικρής κλίμακας μονάδες, όπως οι δεξαμενές Imhoff και οι σηπτικές δεξαμενές. Οι χαμηλές θερμοκρασίες έχουν σαν αποτέλεσμα χρόνους παραμονής στερεών μεγαλύτερους από 100 ημέρες.

❖ **Μεσοφιλική:** Η μεσοφιλική χώνευση και παραγωγή μεθανίου συντελείται σε μέτριες θερμοκρασίες της τάξης των 30-35 °C. Η μεσοφιλική χώνευση έχει ευρεία εφαρμογή στην επεξεργασία δημοτικών και βιομηχανικών λυμάτων και προσφέρει δύο πρακτικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τη θερμοφιλική χώνευση. Το κυριότερο από αυτά είναι το γεγονός πως στη φύση οι μεσόφιλοι αναερόβιοι μικροοργανισμοί απαντώνται σε μεγαλύτερη αφθονία από τους θερμοφίλους. Επιπρόσθετα, είναι πολύ φθηνότερη η διατήρηση μεσοφιλικών θερμοκρασιών, από ότι θερμοφιλικών. Πέραν αυτών, έχει αποδειχθεί πως η μεσοφιλική χώνευση είναι πιο αποδοτική στην καταστροφή των πτητικών στερεών (Reusser S., Zelinka G., 2004).

Επίσης, αναφορικά με το αντικείμενο με το οποίο καταπιάνεται η παρούσα διπλωματική, η αποδόμηση των λιπών και των ελαίων είναι πιο αποτελεσματική σε μεσοφιλικά συστήματα. Οι θερμοφιλικές συνθήκες, έχει αποδειχθεί πως, οδηγούν σε αναχαίτιση εξαιτίας των LCFAs σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις ελαϊκού οξέος. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της διαφορετικής δομής των κυττάρων των μεσόφιλων και των θερμοφίλων βακτηρίων. Το γεγονός πως οι κόκκοι που σχηματίζει η λάσπη σε μεσόφιλες συνθήκες είναι πιο συμπαγείς από αυτούς σε θερμοφιλες συνθήκες συμβάλλει στην μικρότερη τοξικότητα στα LCFAs, καθώς η ελεύθερη επιφάνεια στη μεσοφιλή λάσπη είναι μικρότερη. (Hwu C.S., Lettinga G., 1997, Reusser S., Zelinka G., 2004)

❖ **Θερμοφιλική:** Η θερμοφιλική χώνευση και παραγωγή μεθανίου συντελείται σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 50-60 °C. Πολλές φορές εφαρμόζεται για την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων, αφού χρησιμοποιείται η θερμότητα των ίδιων των λυμάτων για να θερμάνει τους χωνευτές. Εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών η παραγωγή μεθανίου είναι σχετικά γρήγορη και επιτελείται σημαντική μείωση των παθογόνων.

Από την άλλη, η θερμοφιλική χώνευση έχει και πολλά μειονεκτήματα. Το πιο βασικό είναι το αυξημένο λειτουργικό κόστος. Ακόμα, ο αριθμός των θερμοφίλων μεθανογόνων μικροοργανισμών είναι περιορισμένος, η βακτηριακή ανάπτυξη αργή

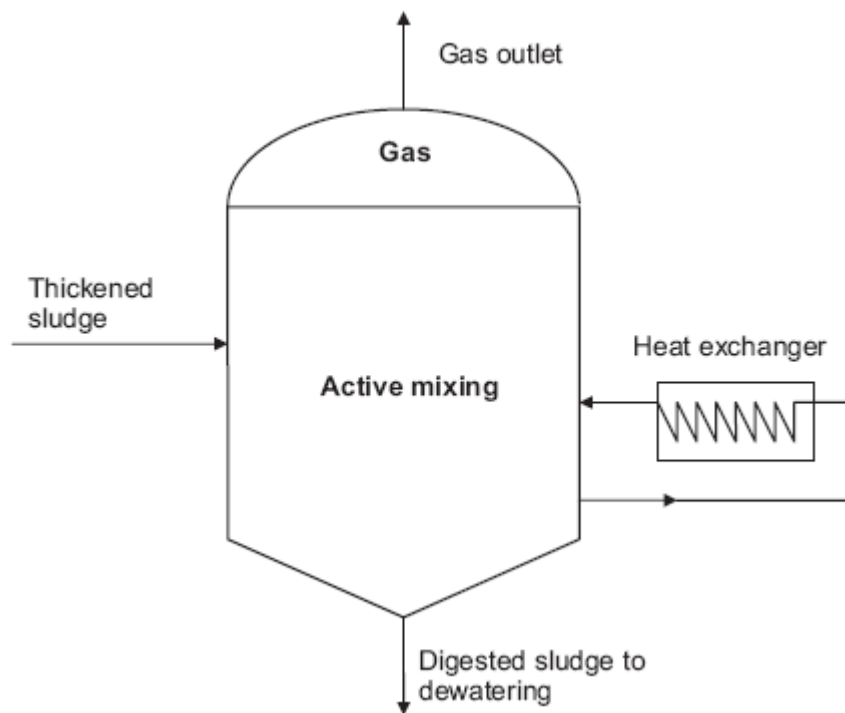
και ο μικροβιακός πληθυσμός χαρακτηρίζεται από υψηλούς ρυθμούς θανάτου. Τέλος, τα βακτήρια είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στις εναλλαγές της θερμοκρασίας.

Παρ' όλα αυτά έχει επισημανθεί πως δεν είναι ξεκάθαρο σε ποιο βαθμό οι συχνά αναφερόμενες αστάθειες της θερμοφιλικής χώνευσης αποτελούν ουσιαστικά μειονεκτήματα, και τι μέτρα πρέπει να παρθούν ώστε να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος στη βέλτιστη μορφή της (Van Lier J.B., 1996).

2.5.8.3. 3η κατηγοριοποίηση: ρυθμός φόρτισης

❖ **Υψηλός:** Το συγκεκριμένο είδος χωνευτών έχει, συνήθως, και τα χαρακτηριστικά ενός χωνευτή προσκολλημένης βιομάζας, καθώς ο σχεδιασμός του βασίζεται στην ακινητοποίηση των αναερόβιων βακτηρίων που συμμετέχουν στη διεργασία. Η ιλύς θερμαίνεται και αναδεύεται πλήρως, ενώ η τροφοδοσία γίνεται με παχυμένη και ομογενοποιημένη ιλύ. Ο συνδυασμός των παραπάνω στοιχείων δημιουργεί ένα ομοιόμορφο περιβάλλον με αποτέλεσμα τη μείωση του όγκου και τη βελτίωση της απόδοσης του χωνευτή. Η ιλύς αναδεύεται με την ανακυκλοφορία του βιοαερίου ή με αντλία. Η θέρμανση πραγματοποιείται με εξωτερικούς εναλλάκτες θερμότητας εξαιτίας της ευελιξίας και της ευκολίας στη συντήρησή τους. Άλλοι τρόποι θέρμανσης είναι ο εσωτερικός εναλλάκτης θερμότητας και η έγχυση ατμού (Appels L. *et al.*, 2008, Lyberatos G., Skiadas I. V., 1999).

Τα πλεονεκτήματα του συγκεκριμένου τύπου χωνευτή είναι πολλά. Μπορεί να λειτουργήσει με υψηλούς SRT και πολύ χαμηλούς HRT. Απαιτούν απλό σχεδιασμό και χαρακτηρίζονται από αποδοτική μεταφορά θερμότητας και μάζας. Δεν χρειάζονται μεγάλο όγκο και δεν επηρεάζονται από διαταράξεις (Lyberatos G., Skiadas I. V., 1999).

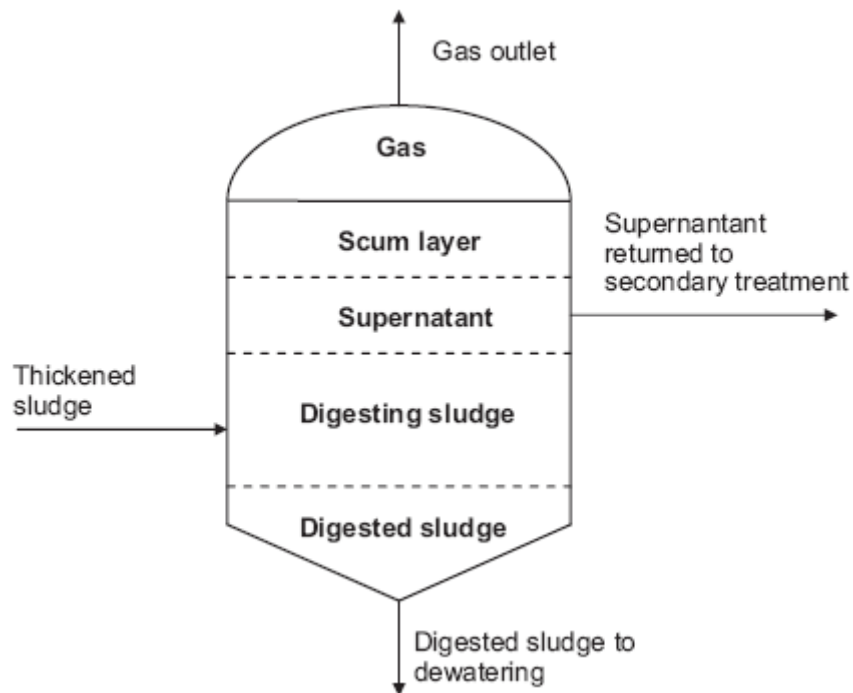


Σχήμα 2.8: Χωνευτές υψηλής φόρτισης (Πηγή: Appels L. *et al.*, 2008)

❖ **Χαμηλός:** Αυτός ο τύπος αναερόβιας χώνευσης είναι και ο πιο απλός. Αν και το βιοαέριο προσδίδει κάποια μορφή ανάμιξης στο σύστημα, δεν παύει να δημιουργείται στρωμάτωση με διακριτές τέσσερις ζώνες:

- Ένα στρώμα αφρού (scumlayer)
- Το υπερκείμενο υγρό (supernatant)
- Ένα στρώμα στερεών υπό χώνευση
- Ένα στρώμα χωνεμένων στερεών

Το υπερκείμενο επανακυκλοφορεί στη γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων. Τα συσσωρευμένα χωνεμένα στερεά στον πάτο του χωνευτή εξάγονται περιοδικά. (Appels L. *et al.*, 2008)



Σχήμα 2.9: Χωνευτές χαμηλής φόρτισης (Πηγή: Appels L. *et al.*, 2008)

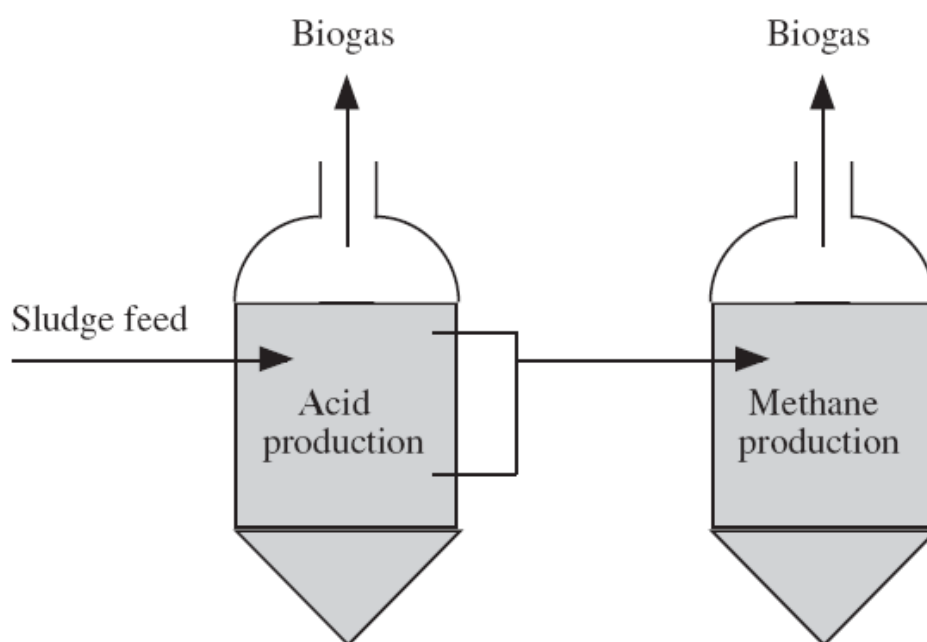
2.5.8.4. 4^η κατηγοριοποίηση: διαμόρφωση

❖ **Μονοβάθμιος:** Ένα τυπικό μονοβάθμιο σύστημα αποτελείται μόνο από μία δεξαμενή ή αντιδραστήρα. Όπως και στους αντιδραστήρες χαμηλής φόρτισης, δημιουργείται η ίδια στρωματοποίηση. Οι συγκεκριμένοι αντιδραστήρες είναι πιο επιρρεπείς σε διαταραχές από τους διβάθμιους. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται λόγω της παράλληλης δραστηριότητας των οξεογόνων και των μεθανογόνων μικροοργανισμών στον ίδιο χωνευτή. Επειδή τα οξεογόνα βακτήρια έχουν ταχύτερη ανάπτυξη και είναι πιο ανθεκτικά στις μεταβολές του περιβάλλοντός τους, συχνά παρατηρείται μία ανισορροπία μεταξύ της παραγωγής οξέων και μεθανίου. Η ανισορροπία αυτή μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα μία μείωση της αλκαλικότητας και του pH με αρνητικές συνέπειες στη λειτουργία του χωνευτή. (Gerardi M., 2003)

❖ **Διβάθμιος:** Οι διβάθμιοι χωνευτές αποτελούνται από δύο ξεχωριστές δεξαμενές. Η απόδοση των εν λόγω χωνευτών υπερτερεί έναντι της αντίστοιχης των μονοβάθμιων συστημάτων. Ένα διβάθμιο σύστημα είναι ικανό, με μικρότερο

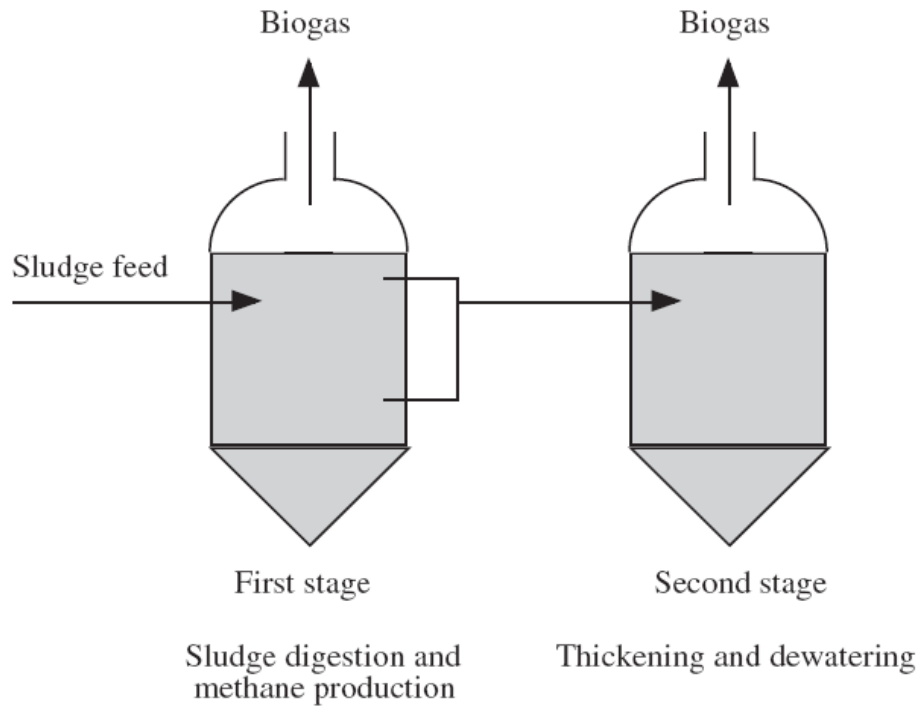
υδραυλικό χρόνο παραμονής, να εξασφαλίσει παραγωγή μεθανίου και καταστροφή πτητικών παρόμοια με αυτή ενός μονοβάθμιου.

Σε κάποια διβάθμια συστήματα η οξεογένεση συντελείται στην πρώτη δεξαμενή, και η μεθανογένεση στη δεύτερη (Σχήμα 2.10).



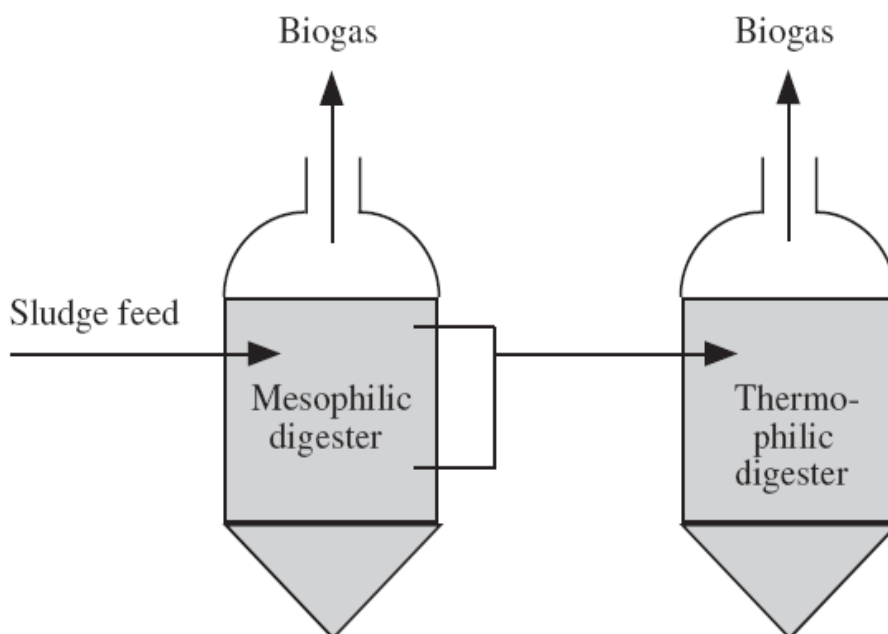
Σχήμα 2.10: Διβάθμιοι χωνευτές με διακριτές τις διεργασίες της οξεογένεσης και της μεθανογένεσης (Πηγή: Gerardi M., 2003)

Σε άλλα συστήματα η χώνευση της ιλύος και η παραγωγή του μεθανίου λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και συνεχόμενα στην πρώτη δεξαμενή. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η δεύτερη δεξαμενή λειτουργεί σαν αποθηκευτικός χώρος και σαν παχυντής της χωνεμένης λάσπης (Σχήμα 2.11). Σε αυτή τη διαμόρφωση, η πρώτη δεξαμενή αναδεύεται και θερμαίνεται σε μόνιμη βάση, ενώ η δεύτερη στρωματοποιείται.



Σχήμα 2.11: Διβάθμιοι χωνευτές με διακριτές τις διεργασίες της χώνευσης και της πάχυνσης (Πηγή: Gerardi M., 2003)

Άλλα διβάθμια συστήματα αποτελούν συνδυασμό της μεσοφιλικής και της θερμοφιλικής χώνευσης. Με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζεται βελτιωμένη αφυδατωσιμότητα και καταστροφή των παθογόνων (Σχήμα 2.12).



Σχήμα 2.12: Διβάθμιοι χώνευτές με διακριτές τις διεργασίες της μεσοφιλικής και της θερμοφιλικής χώνευσης (Πηγή: Gerardi M., 2003)

2.6. Χώνευση λιπών

2.6.1. Εισαγωγή – συγχώνευση

Καθώς η τεχνολογία της αναερόβιας χώνευσης εξελίσσεται έχουν προταθεί διάφορες στρατηγικές για την ενίσχυση της παραγωγής μεθανίου και τη βελτίωση των χαρακτηριστικών της διαδικασίας. Μία εξ αυτών είναι η συγχώνευση της ιλύος μαζί με άλλα οργανικά απόβλητα, που οδηγεί και σε παράλληλη αύξηση της φόρτισης του βιοδιασπάσιμου οργανικού υλικού και βελτίωση των βιοχημικών συνθηκών των μικροβιακών πληθυσμών που αναπτύσσονται. Καθώς ο βέλτιστος λόγος άνθρακα/αζώτου (C/N) κυμαίνεται μεταξύ 20 και 30 (Parkin G.F., Owen W.F., 1986) και η λυματολάσπη έχει C/N μεταξύ των τιμών 6 και 16, η συγχώνευση με άλλα οργανικά απόβλητα που έχουν υψηλότερες τιμές C/N μπορεί να βελτιώσει την ισορροπία των θρεπτικών και την υγρασία, να αυξήσει την ποσότητα αποδομήσιμου άνθρακα και, συνεπακόλουθα, την απόδοση παραγωγής βιοαερίου (Sosnowski P. *et al.*, 2007). Κάποια επιπρόσθετα πλεονεκτήματα από τη συγχώνευση της ιλύος με άλλα οργανικά υλικά έναντι της χώνευσης μεμονωμένων υλικών, είναι η βελτίωση της σχέσης κόστους-αποδοτικότητας (μία μονάδα για περισσότερα υλικά), η πιο εύκολη αποδόμηση των υπό επεξεργασία υλικών λόγω φαινόμενων συνέργειας και η καλύτερη διάλυση των αναχαιτιστικών ουσιών, όπως η αμμωνία και τα προϊόντα διάσπασης των λιπών (Mata-Alvarez J. *et al.*, 2000).

Υπάρχουν άφθονα παραδείγματα χρησιμοποίησης της συγχώνευσης στη βιβλιογραφία. Κάποια από αυτά είναι η συγχώνευση του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών απορριμμάτων με αγροτικά κατάλοιπα και οργανικών στερεών αποβλήτων και λυματολάσπης. Η λυματολάσπη έχει κατά καιρούς συγχωνευτεί με απόβλητα βιομηχανιών ζαχαροπλαστικής και παραγωγής χαρτιού. Πιο πρόσφατες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην έρευνα των σχέσεων συνέργειας και ανταγωνισμού μεταξύ των συμμετεχόντων υποστρωμάτων. Για παράδειγμα, η βελτιστοποίηση του λόγου C/N έχει κριθεί ως ευεργετική στην απόδοση παραγωγής μεθανίου. Η ενίσχυση

της ικανότητας εξισορρόπησης του συστήματος έχει αναφερθεί πως επιδρά θετικά στη διεργασία (Mshandete A. *et al.*, 2004).

Σε αντιδιαστολή κάποιοι ερευνητές έχουν εξάγει αρνητικά αποτελέσματα από την εφαρμογή της συγχώνευσης, τα οποία αποδίδονται στην επιλογή των υποστρωμάτων (Murto M. *et al.*, 2004). Σε άλλες μελέτες το ζητούμενο είναι η διαμόρφωση των χωνευτών (batch ή συνεχής, μονοβάθμιος ή διβάθμιος, μεσοφιλικός η θερμοφιλικός) (Kararaju P., Rintala J., 2005, Lafitte-Trouque S., Forster C., 1998).

Δύο παράγοντες που περιορίζουν τη συγχώνευση είναι το κόστος μεταφοράς των υλικών και η προσθήκη νέων, προερχόμενων από εξωτερικές πηγές, αποβλήτων στην μονάδα επεξεργασίας. Μία πιθανή λύση στο πρόβλημα είναι η χρήση ενδιάμεσων υλικών που δημιουργούνται κατά τη λειτουργία της μονάδας, όπως τα λίπη, τα οποία παγιδεύονται με επίπλευση, κατά κύριο λόγο στην πρωτοβάθμια δεξαμενή καθίζησης. Κάτι τέτοιο θα είχε ως επακόλουθο τη βελτιστοποίηση ολόκληρης της μονάδας, αφού τα κόστη διαχείρισης των λιπών θα μειώνονταν και υπήρχε αύξηση της απόδοσης της παραγωγής βιοαερίου. (Silvestre G. *et al.*, 2011)

Τα λίπη αυτά προέρχονται κυρίως από τα απόβλητα εστιατορίων, σφαγείων, βιομηχανιών επεξεργασίας τροφίμων και γαλακτοκομικών αλλά και από τις κουζίνες των νοικοκυριών. Αρχικά, μετά την απολίπανση των λυμάτων και τη συγκέντρωσή τους οδηγούνταν στους ΧΥΤΑ, αλλά, εσχάτως, με την εφαρμογή αυστηρότερων νόμων από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Οδηγία για την ταφή βιοδιασπάσιμων αποβλήτων, 31/1991/EE) η πρακτική αυτή έχει απαγορευθεί (Luostarinen S. *et al.*, 2009).

Εκτός από την αναερόβια χώνευση έχει εφαρμοστεί και η κομποστοποίηση για την επεξεργασία των λιπών (Coker C., 2006). Ωστόσο, η συγκεκριμένη μέθοδος υστερεί έναντι της χώνευσης καθώς η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία την καθιστά ασύμφορη. Η αναερόβια χώνευση μπορεί με ευκολία να προσπεράσει το συγκεκριμένο εμπόδιο και, επιπλέον, έχει το πλεονέκτημα της παραγωγής ενέργειας με τη μορφή βιοαερίου (Angelidaki I., Ahring B.K., 1997).

Παρ' όλα αυτά η χώνευση με μοναδικό υπόστρωμα τα λίπη δεν είναι εφικτή εξαιτίας των μικρών ποσοτήτων που παράγει μία μονάδα επεξεργασίας λυμάτων και της αναχαιτίσης που αυτά προκαλούν στην ενεργή βιομάζα της χώνευσης. Έτσι, κρίνεται απαραίτητη η συν-χώνευσή τους με άλλα υποστρώματα και, εν προκειμένω με την παχυμένη ιλύ. (Davidsson, E. *et al.*, 2008, Luostarinen S. *et al.*, 2009)

2.6.2. Γενικά για τα λίπη

Τα λίπη, που στη βιβλιογραφία αναφέρονται συχνά και ως λιπαρά, έλαια, λιπίδια ή μακρομοριακά λιπαρά οξέα (fats, grease, lipids, oils, long-chain fatty acids), βρίσκονται σε αφθονία στα βιομηχανικά και αστικά λύματα. Υγρά απόβλητα, πλούσια σε λίπη, παράγονται κάθε χρόνο σε αξιοσημείωτες ποσότητες από βιομηχανίες τροφίμων, σφαγεία, ελαιοτριβεία και βιομηχανίες επεξεργασίας λαδιού, καθώς και από γαλακτοβιομηχανίες. Στις μεσογειακές χώρες παρατηρείται επιπλέον επιβάρυνση των λυμάτων με λίπη εξαιτίας της μεγάλης παρουσίας ελαιοτριβείων. Όσον αφορά στα αστικά λύματα, τα λιπίδια απαρτίζουν το 20-25% του οργανικού φορτίου με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 40 ως 100 mg/l. Οι κύριες πηγές των αστικών λυμάτων είναι τα μαγειρικά υγρά απόβλητα από τις κουζίνες των νοικοκυριών και τα ανθρώπινα περιττώματα, τα οποία περιέχουν λιπίδια σε ποσοστό 14-36% και 4-23%, αντίστοιχα (Quemeneur M., Marty Y., 1994).

Τα λίπη αποτελούν ένα από τα πιο προβληματικά συστατικά των λυμάτων. Είναι σε θέση να προκαλέσουν σημαντικά λειτουργικά προβλήματα στους αναερόβιους χωνευτές, καθώς συσσωρεύονται και βουλώνουν σωληνώσεις, εξαναγκάζουν τη βιομάζα σε επίπλευση, και εν τέλει έκπλυση από το σύστημα, καθώς έχουν την τάση να προσκολλώνται (Cirne D.G. *et al.*, 2007).

Έχουν εφαρμοστεί διάφορες φυσικοχημικές τεχνικές για την επεξεργασία των λυμάτων που περιέχουν λίπη με σχετική επιτυχία (ακόμα και 90% απομάκρυνση). Κάποιες από αυτές είναι ο διαχωρισμός με βαρύτητα, η επίπλευση και η γαλακτωματοποίηση. Μολαταύτα, ακόμα και μετά την εφαρμογή τους, μεγάλη ποσότητα γαλακτωματοποιημένων και κολλοειδών λιπιδίων, παραμένει στα λύματα συνεισφέροντας σε μεγάλο βαθμό στα επίπεδα BOD και COD της εκροής (Chipasa K.B., Medrzycka Z.K., 2006, Hwu C.S. *et al.*, 1996). Έτσι, απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία προκειμένου να υπάρξει ουσιαστική απομάκρυνση των λιπιδίων. Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες χαρακτηρίζονται από μικρές απαιτήσεις σε πρόσθετα χημικά και ενέργεια και λιγότερα επιβλαβή τελικά προϊόντα, χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο τα τελευταία χρόνια.

Η βιολογική επεξεργασία των λιπιδίων μπορεί να επιτευχθεί είτε με αερόβια, είτε με αναερόβια χώνευση. Η δεύτερη εμφανίζει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι της πρώτης καθώς δεν απαιτεί τη δαπάνη μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας και αποδίδει ως

τελικό προϊόν το μεθάνιο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας. Τα λύματα που είναι πλούσια σε λιπίδια αποτελούν ιδανικό υπόστρωμα για έναν αναερόβιο χωνευτή, καθώς έχουν υψηλό δυναμικό παραγωγής μεθανίου. Θεωρητικά, αυτό μπορεί να ανέλθει σε 1014 l/kg πτητικών στερεών (VS) (Buswell, A.M., Neave, S.L., 1930), πολύ μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των υδρογονανθράκων (π.χ. 370 l/kg VS για την γλυκόζη) και των πρωτεϊνών (740 l/kg TS) (Wan C. *et al.*, 2011). Μία πληθώρα ερευνητών αναφέρει αυξημένη απόδοση παραγωγής μεθανίου κατά τη συγχώνευση ιλύος και λιπών. Οι Davidsson *et al.*, (2008) ανέφεραν μία αύξηση της τάξης του 9-12% όταν προστίθενται λίπη 10-30% σε VS. Οι Luostarinen *et al.*, (2009) παρατήρησαν πως με την προσθήκη 46% VS λιπών από βιομηχανία επεξεργασίας κρεάτων, η παραγωγή μεθανίου αυξανόταν κατά 60%. Τέλος, οι Kabouris *et al.*, (2009) εξήγαν το συμπέρασμα πως προσθέτοντας 48% VS λιπών από εστιατόρια η απόδοση της παραγωγής μεθανίου είναι 2,6 υψηλότερο.

2.6.3. Σύσταση και διάσπαση των λιπών

Τα λιπαρά οξέα είναι ενώσεις άνθρακα σε ευθεία αλυσίδα με μία καρβοξυλομάδα στο τέλος της αλυσίδας (π.χ. παλμιτικό οξύ, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$). Τα λιπαρά οξέα περιλαμβάνουν ζυγούς αριθμούς ατόμων άνθρακα, από 12 και πάνω. Υπάρχουν περίπου 40 φυσικά λιπαρά οξέα. Κάποια από αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.20. Τα λιπαρά οξέα χωρίς διπλό δεσμό ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα ονομάζονται κορεσμένα, ενώ αυτά στα οποία τα άτομα άνθρακα συνδέονται με διπλό δεσμό ακόρεστα. Τα υπόλοιπα, δηλαδή με δεσμούς μεγαλύτερου βαθμού, ονομάζονται πολυακόρεστα. Τα πιο συνηθισμένα ακόρεστα είναι το ελαϊκό και το λινελαϊκό. Τα συνηθέστερα κορεσμένα είναι το παλμιτικό και το στεατικό. (Gerardi, 2003, Kuang, 2002)

Πίνακας 2.20: Διαδεδομένα λιπαρά οξέα

ΟΝΟΜΑ	ΑΤΟΜΑ ΑΝΘΡΑΚΑ	ΚΟΡΕΣΜΕΝΟ	ΑΚΟΡΕΣΤΟ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΙΠΛΩΝ ΔΕΣΜΩΝ
Λαυρικό	12	X		0
Μυριστικό	14	X		0

Παλμιτικό	16	X		0
Στεατικό	18	X		0
Λινελαϊκό	18		X	2
Λινολενικό	18		X	3
Ελαϊκό	18		X	1

Πηγή: Gerardi M., 2003

Τα λιπίδια στη φύση, αλλά και στα λύματα, προέρχονται κυρίως από τους λιπώδεις ιστούς των ζώων και τα φυτικά έλαια (Πίνακας 2.21). Όλα τα ζωικά και φυτικά λίπη έχουν παρόμοια χημική δομή, τα τριγλυκερίδια ή ουδέτερα λιπαρά. Ένα τριγλυκερίδιο προκύπτει από το συνδυασμό της γλυκερόλης και τριών λιπαρών οξέων. Τα τρία λιπαρά οξέα δεν είναι απαραίτητα τα ίδια.

Πίνακας 2.21: Σύνθεση κοινών λιπών και ελαίων

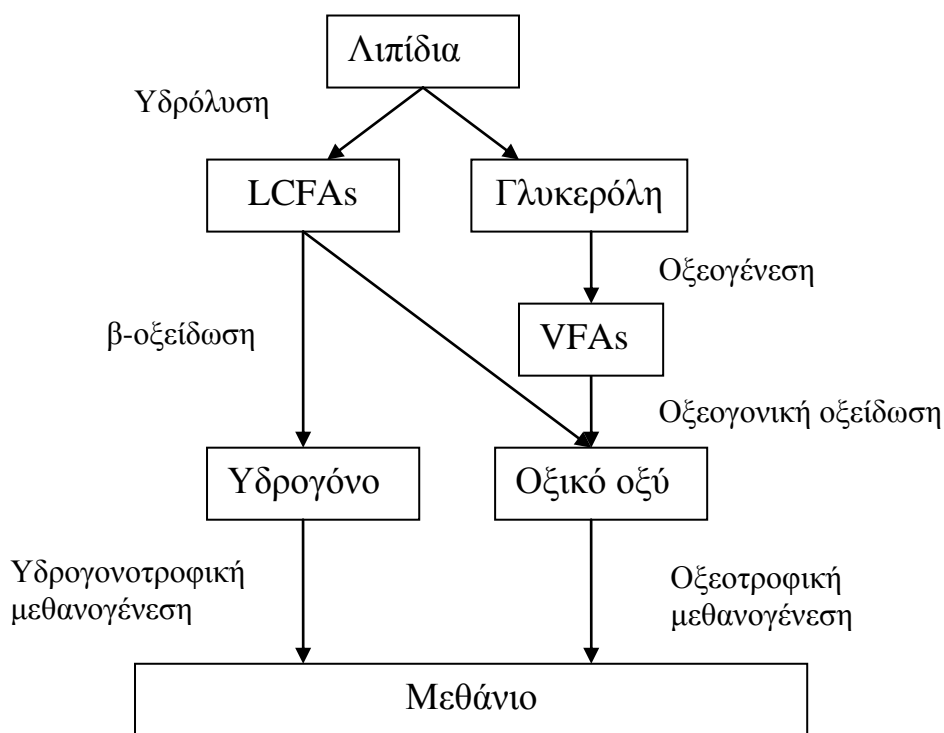
ΟΝΟΜΑ	ΖΩΙΚΟ ΛΙΠΟΣ	ΦΥΤΙΚΟ ΕΛΑΙΟ	ΒΑΣΙΚΟ ΚΟΡΕΣΜΕΝΟ ΛΙΠΑΡΟ ΟΞΥ	ΒΑΣΙΚΟ ΑΚΟΡΕΣΤΟ ΛΙΠΑΡΟ ΟΞΥ
Βούτυρο	X		Παλμιτικό	Ελαϊκό
Χοιρινό λίπος	X		Παλμιτικό	Ελαϊκό
Καλαμπόκι		X	Παλμιτικό	Ελαϊκό
Λάδι		X	Παλμιτικό, στεατικό	Ελαϊκό
Φιστίκι		X	Παλμιτικό	Ελαϊκό
Σόγια		X	Παλμιτικό	Λινελαϊκό

Πηγή: Gerardi M., 2003

Σε αναερόβιο περιβάλλον τα λιπίδια αρχικά υδρολύονται σε γλυκερόλη και ελεύθερα LCFAs. Στην διαδικασία αυτή συμμετέχουν οι εξωκυτταρικές λιπάσες, ένζυμα τα οποία εκκρίνονται από τα οξεογόνα βακτήρια. Οι Pavlostathis και Giraldo-Gomez (1991) έκαναν την πρόταση πως η υδρόλυση των λιπιδίων αποτελεί πιο γρήγορη διεργασία από την αντίστοιχη των πρωτεϊνών και των υδρογονανθράκων. Όσον αφορά τα βακτήρια τα οποία σχετίζονται με την αναερόβια υδρόλυση των λιπιδίων δεν είναι γνωστά πολλά πράγματα.

Η περαιτέρω μετατροπή των προϊόντων της υδρόλυσης λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό των κυττάρων. Μετά την υδρόλυση, η γλυκερόλη μετατρέπεται κυρίως σε οξικό οξύ και δευτερευόντως σε γαλακτικό οξύ κατά την οξεογένεση (Batstone, 2000). Τα ακόρεστα LCFAs υφίστανται κορεσμό και μετατρέπονται σε υδρογόνο και οξικό οξύ (ή προπιονικό οξύ) μέσω β-οξείδωσης (πιο σπάνια και ω-οξείδωσης). Η διαδικασία αυτή βασίζεται στην ικανότητα των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων να χρησιμοποιούν το υδρογόνο που έχει παραχθεί κατά την οξείδωση των λιπαρών οξέων (Cirne, 2007, Kuang, 2002).

Η πορεία των λιπιδίων κατά την αναερόβια χώνευση παρουσιάζεται σχηματικά στο σχήμα 2.13.



Σχήμα 2.13: Μονοπάτι του αναερόβιου μεταβολισμού των λιπιδίων (Πηγή: Kuang Y., 2002)

2.6.4. Αναχαίτιση των αναερόβιων μικροοργανισμών από τα LCFAs

Η εκμετάλλευση του δυναμικού παραγωγής βιοαερίου των λιπιδίων είναι δύσκολη, γιατί τα λύματα που περιέχουν λιπίδια, έχουν, συνήθως, μικρή περιεκτικότητα σε θρεπτικά, μικρή αλκαλικότητα και, κυρίως, είναι τοξικά για την αναερόβια διεργασία. Επιπλέον προβλήματα μπορεί να παρουσιαστούν από την προσρόφιση ενός λεπτού στρώματος λίπους γύρω από τη βιομάζα προκαλώντας την επίπλευση και έκπλυσή της από το σύστημα με την εκροή.

Το φαινόμενο αυτό έχει προταθεί πως αποτελεί τον μηχανισμό της αναχαίτισης, επηρεάζοντας τη μεταφορά των θρεπτικών στο εσωτερικό του κυττάρου (Alves *et al.*, 2001, Hwu *et al.*, 1998). Η αναχαίτιση από τα LCFAs εξαρτάται από τον τύπο των μικροοργανισμών, την ειδική επιφάνεια της ιλύος, το μήκος της αλυσίδας του άνθρακα και τον βαθμό κορεσμού. Η αιωρούμενη και ιξώδης ιλύς, η οποία έχει μεγαλύτερη ελεύθερη ειδική επιφάνεια, είναι πολύ πιο επιρρεπής από αυτή που σχηματίζει κόκκους (Hwu *et al.*, 1996).

Έχει αναφερθεί πως τα LCFAs αναχαιτίζουν τη δράση των μικροοργανισμών σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, με τιμές IC₅₀ για το ελαιϊκό οξύ πάνω από 50 και 75 mg/l (Alves *et al.*, 2001, Hwu *et al.*, 1996), για το παλμιτικό οξύ πάνω από 1100 mg/l (Pereira *et al.*, 2005) και για το στεατικό οξύ πάνω από 1500 mg/l (Shin *et al.*, 2003), για μεσοφιλικές θερμοκρασίες. Γενικά, έχει αναφερθεί μία πληθώρα αναχαιτιστικών συγκεντρώσεων για τα λιπαρά οξέα. Αυτή η μεταβλητότητα των τιμών αποδίδεται στην ποικιλομορφία της ιλύος (Fernandez *et al.*, 2005). Ο Rinzema (1988) και οι Koster και Cramer (1987) έχουν αποφανθεί πως η συγκέντρωση των λιπαρών οξέων είναι πολύ πιο σημαντική για την εκδήλωση ή μη αναχαίτισης σε σχέση με την αναλογία λιπαρών οξέων και βιομάζας.

Αν και οι θερμόφιλοι μικροοργανισμοί είναι πιο επιρρεπείς στην τοξικότητα των λιπαρών οξέων, εντούτοις αναρρώνουν πιο γρήγορα εξαιτίας των μεγαλύτερων ρυθμών ανάπτυξής τους. Πιο αναλυτικά, οι θερμόφιλοι αποτελούνται από περισσότερα κορεσμένα λιπαρά οξέα, ενώ οι μεσόφιλοι από περισσότερα ακόρεστα. Ο βαθμός κορεσμού, ο σημαντικότερος παράγοντας καθορισμού της ρευστότητας της μεμβράνης, είναι ιδιαίτερα κρίσιμος για τους θερμόφιλους. Έτσι, οι θερμόφιλοι επιτρέπουν πιο εύκολα την ρόφιση των λιπαρών οξέων στο κύτταρό τους με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση των λειτουργιών του κυττάρου και, επακόλουθα, την κυτταρόλυση (Hwu και Lettinga, 1997).

Ένα ακόμα συμπέρασμα που εξήγη ο Nieman το 1954 είναι πως οι Gram-θετικοί μικροοργανισμοί είναι πιο ευαίσθητοι από τους Gram-αρνητικούς. Τέλος, οι

μεθανογόνοι υπόκεινται σε μεγαλύτερη αναχαίτιση σε σχέση με τους οξεογόνους (Kuang, 2002).

2.6.4.1. Εγκλιματισμός μικροοργανισμών στην τοξική επίδραση των LCFAs

Σύμφωνα με τις παλαιότερες μελέτες η αναχαίτιση που προκαλούν τα λιπαρά οξέα, κυρίως στα μεθανογόνα βακτήρια, ήταν μη αναστρέψιμη. Νεότερες έρευνες, όμως, έχουν αναδείξει την αναχαίτιση από τα LCFAs ως ένα παροδικό και αναστρέψιμο φαινόμενο. Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί, μετά από μία περίοδο καθυστέρησης, είναι σε θέση να μετατρέψουν σε μεθάνιο τα λιπαρά οξέα που έχουν συσσωρευτεί με επιτυχία (Pereira *et al.*, 2004). Οι χωνευτές οι οποίοι τροφοδοτούνται με υπόστρωμα μικρότερης συγκέντρωσης σε λιπίδια, φαίνεται να προσαρμόζονται πιο εύκολα στην τοξικότητα των λιπαρών οξέων (Rinzema, 1988, Hwu, 1997).

Ακόμα δεν είναι ξεκάθαρο αν η διαδικασία εγκλιματισμού είναι το αποτέλεσμα μιας προσαρμογής του μικροβιακού πληθυσμού (κυριαρχούν βακτήρια που είναι πιο ανθεκτικά στην τοξικότητα των λιπών) ή μιας μετάλλαξης της φυσιολογίας των υφιστάμενων βακτηρίων. Οι Palatsi *et al.*, (2010) κατέληξαν στο συμπέρασμα πως ισχύει η δεύτερη περίπτωση. Επιπρόσθετα, επιβεβαίωσαν τη μεγαλύτερη επίδραση της τοξικότητας των λιπιδίων στους μεθανογόνους.

2.6.4.2. Στρατηγικές αντιμετώπισης της αναχαίτισης

Έχει εφαρμοστεί μία πλειάδα μεθόδων προκειμένου να αντιμετωπιστεί η παροδική έστω αναχαίτιση της αναερόβιας δραστηριότητας. Μία από αυτές είναι ο πειραματισμός με συνεχή ή περιοδική έκθεση των βακτηρίων σε λύματα πλούσια σε λιπίδια (Alves *et al.*, 2001, Hwu *et al.*, 1997). Οι Cavaleiro *et al.*, (2008) συμπέραναν πως η περιοδική έκθεση της βιομάζας σε LCFAs ενίσχυσε την ανοχή των οξεοτροφικών μεθανογόνων, μειώνοντας παράλληλα τις περιόδους υστέρησης πριν την εκκίνηση της παραγωγής μεθανίου. Με την ίδια μέθοδο πειραματίστηκαν οι Palatsi *et al.*, (2009) σε batch και ημισυνεχόμενα συστήματα και κατέληξαν στο

συμπέρασμα πως η τροφοδοσία ανά τακτά χρονικά διαστήματα με LCFAs οδηγεί στη γρηγορότερη επαναφορά του συστήματος.

Η ίδια ερευνητική ομάδα εφάρμοσε και άλλες μεθόδους. Από αυτές, πιο αποδοτικές αποδείχθηκαν η προσθήκη χωνεμένης ιλύος στον χωνευτή ούτως ώστε να αυξηθεί η αναλογία βιομάζας/LCFAs και η προσθήκη προσροφητικών ουσιών. Η προσροφητική ουσία λειτουργεί ανταγωνιστικά με τη βιομάζα καθώς και οι δύο προσροφούν τα λιπαρά οξέα, ελαχιστοποιώντας κατά αυτό τον τρόπο την αναχαίτιση. Αντίθετα, η διακοπή της τροφοδοσίας του χωνευτή, πρακτική που ακολουθείται σε πραγματικές μονάδες, φαίνεται πως αποτελεί την χειρότερη επιλογή για την ανάκτηση της ανεσταλμένης δραστηριότητας των αναερόβιων βακτηρίων.

Ούτως ώστε να αποφευχθεί, ή έστω να μειωθεί σε διάρκεια, η φάση υστέρησης, που παρατηρείται εξαιτίας της αναχαίτισης της μεθανογένεσης, πολλές φορές έχει γίνει χρήση διβάθμιου χωνευτή με διακριτές τις διεργασίες της οξεογένεσης και της μεθανογένεσης. Καθώς η οξεογένεση είναι λιγότερο επιρρεπής στην τοξικότητα των λιπαρών οξέων και οι οξεογόνοι έχουν μεγαλύτερους ρυθμούς ανάπτυξης, ο χρόνος παραμονής είναι μικρός για τον πρώτο χωνευτή. (Kim *et al.*, 2006, Kuang, 2002)

Μία ακόμα στρατηγική, η οποία έχει αποδώσει επιτυχώς για τη μείωση της περιόδου υστέρησης από την αναχαιτιστική επίδραση των λιπιδίων, είναι η προσθήκη χλωριούχου ασβεστίου (CaCl_2) και άλλων διαλυτών χλωριούχων αλάτων. Τα χλωριούχα άλατα εξαναγκάζουν τα λιπίδια σε κατακρήμνιση. Οι Ahn *et al.*, (2006) διεξήγαν μία σειρά πειραμάτων προσθέτοντας διάφορες συγκεντρώσεις χλωριούχου ασβεστίου σε χωνευτή που επεξεργαζόταν απόβλητα χοιροστασίου, πλούσια σε λίπη. Από τα αποτελέσματά τους προέκυψε ως βέλτιστη η συγκέντρωση των 3 g/l. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προκάλεσαν περαιτέρω αναχαίτιση της αναερόβιας διεργασίας. Ο Koster (1987) επεσήμανε τη σημασία της προσθήκης του χλωριούχου ασβεστίου εντός λίγων λεπτών αφότου η τοξική ποσότητα λιπαρών οξέων έχει εισχωρήσει στο μεθανογόνο περιβάλλον.

Οι Mousa και Forster (1999) βρήκαν πως ορισμένοι αυξητικοί παράγοντες, όπως η γλυκόζη και η γλυκίνη, συμπεριφέρονται ανταγωνιστικά έναντι της τοξικής δράσης των λιπαρών οξέων. Σε παρόμοιο συμπέρασμα κατέληξε και η Kuang (2002) εξετάζοντας τις θετικές επιπτώσεις από τη συνδυαστική χρήση γλυκόζης και κυστεΐνης στην καταπολέμηση της αναχαίτισης της αναερόβιας διεργασίας από ελαϊκό νάτριο.

2.6.4.3. Επανασχεδιασμός των αντιδραστήρων

Η απόδοση των χωνευτών και η ποικιλία των αποβλήτων που αυτοί μπορούν να επεξεργαστούν βρίσκονται σε σταθερά αυξητική πορεία εξαιτίας των καινοτομιών που εισάγονται στην τεχνολογία. Οι καινοτομίες αυτές σχετίζονται κυρίως με το σχεδιασμό των αντιδραστήρων.

Ο πιο διαδεδομένος από αυτούς τους αντιδραστήρες είναι ο αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής (upflow anaerobic sludge bed reactor, UASB). Το μικρό κόστος και η παραπάνω από επαρκής απόδοσή του τον καθιστούν ιδιαίτερα ανταγωνιστικό. Το γεγονός πως λειτουργεί με προσκολλημένη βιομάζα επιτρέπει την διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων των απαραίτητων μικροοργανισμών.

Το κύριο μειονέκτημά του είναι η διαφυγή μέρους των κόκκων που σχηματίζει η βιομάζα όταν σε αυτούς προσκολληθεί μεγάλη ποσότητα λιπιδίων. Επιπρόσθετα, έχει παρατηρηθεί πως η απομάκρυνση οργανικού φορτίου (COD) δεν συνοδεύεται πάντα από ανάλογη παραγωγή βιοαερίου, οδηγώντας στο συμπέρασμα πως ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης των λιπαρών οξέων είναι η βιολογική προσρόφηση και όχι η βιοαποδόμηση. (Chipasa *et al.*, 2006, Hwu *et al.*, 1998)

Ο Lettinga (1995) τροποποίησε τον αντιδραστήρα ανοδικής ροής, ούτως ώστε να έχει υψηλές ανοδικές ταχύτητες και μικρούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής. Χρησιμοποιώντας το συγκεκριμένο τύπο χωνευτή, ο Rinzema (1993) πέτυχε υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης λαυρικού οξέος χωρίς να παρατηρηθεί έκπλυση της βιομάζας.

2.6.4.4. Προεπεξεργασία των λιπών

Έχουν εφαρμοστεί διάφορες μέθοδοι προεπεξεργασίας των λιπών έτσι ώστε αυτά να έχουν καλύτερη συμπεριφορά όταν υποστούν αναερόβια επεξεργασία. Μία από αυτές είναι η εφαρμογή θερμικής υδρόλυσης πριν από την εφαρμογή αναερόβιας χώνευσης. Η θερμική προεπεξεργασία διαχωρίζει τα υγρά οργανικά υλικά από τα στερεά, χαλαρώνει τη δομή των στερεών μέσα από αλλαγές στην πίεση και οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης του υπό επεξεργασία αποβλήτου καθώς εξατμίζει το νερό (Luste και Luostarinen, 2010).

Οι Wilson *et al.*, (2009) εφάρμοσαν τη συγκεκριμένη μέθοδο και κατέληξαν στο συμπέρασμα πως τα πολυακόρεστα λιπαρά επιδέχονται καλύτερα αποτελέσματα από τη θερμική υδρόλυση, γεγονός που την καθιστά ιδανική για πλούσια σε λίπη λύματα, όπως η πρωτοβάθμια ιλύς. Παρ' όλα αυτά παρατήρησαν πως η εφαρμογή της μεθόδου οδήγησε σε αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων στην εκροή, φαινόμενο που απέδωσαν σε κάποια διακοπή της αποδοτικής μετατροπής του οργανικού υλικού σε μεθάνιο.

Οι Borges και Chernicharo (2009), αντίθετα, διαπίστωσαν τη μεγάλη συμβολή της θερμικής προεπεξεργασίας (75 °C) στη βιο-διαθεσιμότητα του οργανικού κλάσματος των λυμάτων και στην αύξηση της παραγωγής του μεθανίου (50%).

Οι Masse *et al.*, (2003) προεξεργάστηκαν απόβλητα σφαγείου που περιείχαν λίπη από χοίρους. Για την επίτευξη της προεπεξεργασίας εφάρμοσαν υδρόλυση στους 25 °C με χρήση ενός ενζύμου, της πανγκρεατικής λιπάσης 250 χωρίς όμως θεαματικά αποτελέσματα.

Οι Battimelli *et al.*, (2009) εξέτασαν την επίδραση της σαπωνοποίησης (υδρολυτική αντίδραση ενός τριγλυκερίδιου με μία αλκαλική βάση που έχει ως παράγωγο, το σχηματισμό αλάτων μεγαλομοριακών λιπαρών οξέων και τη γλυκερόλη) στη βιο-διαθεσιμότητα λυμάτων από σφαγείο. Τα αποτελέσματα ήταν ενθαρρυντικά, ειδικά για τη μεσόφιλη χώνευση.

2.6.5. Βιβλιογραφική ανασκόπηση συγχώνευσης ιλύος και λιπών

Στη συνέχεια θα γίνει μία ανασκόπηση κάποιων ερευνητικών δημοσιεύσεων, που έχουν γίνει ως τώρα, και αφορούν στη συγχώνευση λιπών και λυματολάσπης. Τα κριτήρια με τα οποία επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες μελέτες για να παρατεθούν εδώ είναι η θεματική συνάφειά τους με το αντικείμενο με το οποίο καταπιάνεται η παρούσα διπλωματική εργασία. Πιο συγκεκριμένα, οι παρακάτω έρευνες ασχολούνται με:

- Συγχώνευση ιλύος και υλικών πλούσιων σε λίπη
- Μεσοφιλική χώνευση
- Πειραματισμό με την αναλογία ιλύος:λιπών και την οργανική φόρτιση

- Εύρεση του δυναμικού παραγωγής μεθανίου των λιπών
 - Εξακρίβωση των ορίων αντοχής των συστημάτων στην αναχαίτιση που προκαλούν τα λίπη
- Οι Luostarinen *et al.*, (2009) μελέτησαν τη σκοπιμότητα της συγχώνευσης ιλύος και λιπών τα οποία έχουν συλλεχθεί από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων από βιομηχανία κρεάτων. Πραγματοποίησαν batch, αλλά και ημισυνεχούς ροής με πλήρη ανάμιξη, πειράματα σε μεσόφιλη θερμοκρασία (35 °C). Από τα πρώτα εξήγαν το συμπέρασμα πως ενώ τα λίπη έχουν υψηλό δυναμικό παραγωγής μεθανίου, αυτή ξεκινούσε αργά, ενώ όταν τα λίπη αναμιγνύονταν με ιλύ η μεθανογένεση ξεκινούσε άμεσα και μεγάλωνε όσο αυξανόταν και η περιεκτικότητα σε λίπη. Εντούτοις, επεσήμαναν πως η μετάβαση προς τις μεγάλες συγκεντρώσεις λιπών πρέπει να γίνεται σταδιακά ούτως ώστε να αποφευχθεί η αναχαίτιση των βακτηρίων και η υψηλή οργανική φόρτιση. Η ημισυνεχής χώνευση των δύο υλικών αποδείχτηκε αποδοτική μέχρι την προσθήκη 46% VS από τα λίπη, ενώ τα χαρακτηριστικά της εκροής του χωνευτή δε διέφεραν από αυτά ενός χωνευτή που επεξεργάζεται μόνο ιλύ. Όταν τα πτητικά στερεά, που προέρχονται από τα λίπη είναι περισσότερα (55% και 71%), η μεθανογένεση παρέμενε στάσιμη ή μειωνόταν.

Πίνακας 2.23: Αποτελέσματα από Luostarinen *et al.*, 2009

ΑΝΑΛΟΓΙΑ VS ΙΛΥΟΣ:ΛΙΠΩΝ	ΥΔΡΑΥΛΙΚΟΣ ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ (d)	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ (gVS/L.d)	ΜΕΙΩΣΗ VS%	CH ₄ (m ³ /kg VS που προστίθενται)
100:0	16	1,59-2,09	52	0,278
95:5		1,67-2,23	59	0,374
80:20		1,93-2,45	58	0,441
72:28		2,8	52	0,444
62:38		3,13	64	0,447
54:46		3,46	67	0,463
45:55		3,99	72	0,318
29:71		4,41	70	0,315

- Οι Wan *et al.*, (2011) πειραματίστηκαν με τη συγχώνευση παχυμένης ενεργού ιλύος και λιπών και ελαίων από μονάδα συλλογής ελαίων. Η αναερόβια χώνευση πραγματοποιήθηκε κάτω από μεσοφιλικές θερμοκρασίες (37 °C) σε ημισυνεχές σύστημα. Η ανάμιξη πραγματοποιούταν μόνο για λίγα δευτερόλεπτα πριν και μετά την τροφοδοσία. Συμπεράναν πως η απόδοση της παραγωγής μεθανίου ήταν κατά 137% υψηλότερη όταν η παχυμένη λάσπη χωνευόταν μαζί με λίπη (64% των συνολικών VS). Δοκίμασαν, επίσης, να συνδυάσουν τη συγχώνευση ιλύος και λιπών με μικροθρεπτικά χωρίς, όμως, θεαματικά αποτελέσματα. Παρατήρησαν, μάλιστα, πως η παχυμένη ιλύς διαθέτει από μόνη της μία πλειάδα μακρο- και μικρο-θρεπτικών και δε χρειάζεται εξωτερική πηγή. Όταν αύξησαν τη δόση των λιπών στο μίγμα (74% των συνολικών VS), ο χωνευτής αρχικά απέτυχε να λειτουργήσει, στην πορεία, όμως, ανέκαμψε, έχοντας, παρ' όλα αυτά τη μισή απόδοση σε σχέση με έναν υγιή χωνευτή

Πίνακας 2.24: Αποτελέσματα από Wan *et al.*, 2011

ΑΝΑΛΟΓΙΑ VS ΙΛΥΟΣ:ΛΙΠΩΝ	ΥΔΡΑΥΛΙΚΟΣ ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ (d)	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ (gVS/L.d)	ΜΕΙΩΣΗ VS%	CH ₄ (m ³ /kgVS.d)
100:0	15	2,34	40	0,252
36:64		2,34	57	0,598
25:75(με προσθήκη θρεπτικών)	10	3,4	29,4	

- Οι Davidsson *et al.*, (2008) εξέτασαν την κοινή μεσοφιλική χώνευση (35 °C) λυματολάσπης (αποτελούμενης από πρωτοβάθμια και ενεργό ιλύ σε ίσα μέρη) και λάσπης προερχόμενης από συσκευές ανάκτησης λιπών στο αποχετευτικό δίκτυο. Αξιολογήθηκε, ακόμα, και η χώνευση του λιπαρού υλικού χωρίς αυτό να αναμιχθεί με την ιλύ. Η συγχώνευση πραγματοποιήθηκε επιτυχώς, τόσο σε batch, όσο και σε συνεχή πειράματα. Από τα πρώτα οι ερευνητές συμπεράναν πως με μοναδικό υπόστρωμα τα έλαια και τα λίπη η χώνευση έχει υψηλό δυναμικό παραγωγής μεθανίου (845-928 Nml/g VS), αλλά δε μπορεί να σταθεροποιηθεί η

παραγωγή του σε συνεχόμενα συστήματα. Αντίθετα, η ανάμιξη της ιλύος με τα λίπη ενισχύει το δυναμικό και την απόδοση παραγωγής μεθανίου. Επίσης, έγινε αντιληπτή μία συσχέτιση του ποσοστού με το οποίο συμμετέχουν τα λίπη στο υπόστρωμα. Η αύξηση της απόδοσης παραγωγής μεθανίου ήταν της τάξης του 9-27% για αντίστοιχα ποσοστά λιπών στην τροφή 10-30% των προστιθέμενων VS. Τέλος, έγινε η διαπίστωση ότι η προσθήκη λιπών δεν αυξάνει την παραγωγή λάσπης.

Πίνακας 2.25: Αποτελέσματα από Davidsson *et al.*, 2008

ΑΝΑΛΟΓΙΑ VS ΙΛΥΟΣ:ΛΙΠΩΝ	ΥΔΡΑΥΛΙΚΟΣ ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ (d)	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ (gVS/L.d)	ΜΕΙΩΣΗ VS%	CH ₄ (INm ³ /kg VS)
100:0	13	2,5	45	0,271
90:10		2,5	55	0,308
70:30		2,4	35	0,344

- Οι Kabouris *et al.*, (2009) εξέτασαν τη βιοαποδομησιμότητα του μίγματος χωνεμένης ιλύος, ενεργού ιλύος και λιπών και ελαίων κατά την αναερόβια μεσοφιλική (35 °C) και θερμοφιλική (52 °C) χώνευση σε ημισυνεχές σύστημα. Τα αποτελέσματά τους ανέδειξαν για μία ακόμα φορά την υπεροχή της συγχώνευσης ιλύος και λιπών καθώς για 48% VS λιπών στο σύνολο της τροφής, η απόδοση της παραγωγής μεθανίου ήταν 2,95 φορές υψηλότερη στη μεσόφιλη χώνευση και 2,6 στη θερμοφιλη, σε σχέση με τους αντίστοιχους χωνευτές ελέγχου.

Πίνακας 2.26: Αποτελέσματα από Kabouris *et al.*, 2009

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΑΝΑΛΟΓΙΑ VS ΙΛΥΟΣ:ΛΙΠΩΝ	ΥΔΡΑΥΛΙΚΟΣ ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ (d)	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ (gVS/L.d)	ΜΕΙΩΣΗ VS%	CH ₄ (m ³ /kgVS προστιθέμενα)
35	100:0	12	2,45	68,5	0,152
52				83,2	0,197
35	52:48		4,35	45	0,449
52				51,2	0,512

- Οι Silvestre *et al.*, (2011) διερεύνησαν την κοινή χώνευση λυματολάσπης και λιπών τα οποία συλλέχθηκαν από λιποσυλλέκτες εντός της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων. Η ιλύς προερχόταν από ανάμιξη πρωτοβάθμιας (70%) και δευτεροβάθμιας (30%) λάσπης. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε συνεχές σύστημα με πλήρη ανάμιξη σε θερμοκρασία 35 °C. Όταν το 23% των εισερχόμενων VS αποτελούσαν λίπη, παρατηρήθηκε αύξηση στην απόδοση παραγωγής μεθανίου κατά 138%. Ακόμα έγινε η διαπίστωση πως η μικρή αύξηση στη δόση των λιπών που προστίθενται στον χωνευτή, μπορεί να αποτελέσει πολύ καλή στρατηγική για τον εγκλιματισμό των αναερόβιων μικροοργανισμών σε περιβάλλον με μεγάλη παρουσία λιπιδίων, ενισχύοντας παράλληλα την αποικοδόμησή τους.

Πίνακας 2.27: Αποτελέσματα από Silvestre *et al.*, 2011

ΑΝΑΛΟΓΙΑ VS ΙΛΥΟΣ:ΛΙΠΩΝ	ΥΔΡΑΥΛΙΚΟΣ ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ (d)	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ (gVS/L.d)	ΜΕΙΩΣΗ VS%	CH ₄ (Nm ³ /kg VS)
100:0	~20	1,5±0,6	36±7	0,249±0,08
96:4		1,2±0,1	46±3	0,278±0,058
77:23		1,6±0,4	52±11	0,369±0,085
63:37		1,7±0,2	56±1	0,331±0,032

- Οι Luste και Luostarinen (2010) εξέτασαν την μεσοφιλική (35 °C) συγχώνευση σε ημισυνεχές σύστημα ζωϊκών παραπροϊόντων, πλούσιων σε λιπαρά, τα οποία προέρχονται από μονάδα επεξεργασίας κρεάτων μαζί με ιλύ από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Σε ένα από τα συστήματά τους εφάρμοσαν και τη μέθοδο της υγειονομοποίησης (70 °C, 60 min) σαν προεπεξεργασία με αποδοτικά αποτελέσματα.

Πίνακας 2.28: Αποτελέσματα από Luste και Luostarinen, 2010

ΑΝΑΛΟΓΙΑ v/v ΙΛΥΟΣ:ΛΙΠΩΝ	ΥΔΡΑΥΛΙΚΟΣ ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ (d)	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ (gVS/L.d)	ΜΕΙΩΣΗ VS%	CH ₄ (m ³ /kgVS)
-----------------------------	--	----------------------------------	---------------	---

7:1	25	1,8±0,1	61	340±30
	20	2,4±0,1	60	400±30
	14	3,3±0,3	65	380±20
7:1 (με υγειονοποίηση)	25	2,1±0,1	38±1	370±40
	20	2,8±0,2		430±40
	14	3,7±0,4		400±20
3:1	25	2,2±0,1	40	340±30
	20	2,9±0,2	33	410±30
	14	4,0±0,2	35	390±30

Πέρα από τις μελέτες που έχουν λάβει χώρα και αφορούν στη συγχώνευση ιλύος και λιπών αξίζει να γίνει μία αναφορά και σε κάποιες άλλες μελέτες που εξετάζουν την χώνευση λιπών και λιπαρών υλικών.

Οι Cirne *et al.*, (2007) εξέτασαν την επίδραση της συγκέντρωσης των λιπιδίων στην υδρόλυση και στη μεθανογένεση. Προκειμένου να το επιτύχουν διεξήγαγαν batch πειράματα χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα ένα μοντέλο το οποίο προσομοιάζει απόβλητα πλούσια σε λίπη, αποτελούμενο από διαλυτό άμυλο (υδρογονάνθρακας), ορό γάλακτος (πρωτεΐνη), α-κυτταρίνη και τριελαΐνη (λιπίδιο). Η ποσότητα της τριελαΐνης άλλαζε (5-47% w/w) ενώ τα υπόλοιπα συστατικά παρέμεναν σταθερά. Παρατηρήθηκε φάση υστέρησης για όλες τις συγκεντρώσεις που κυμαινόταν από 6 ως 10 μέρες. Για συγκεντρώσεις 5%, 10% και 18%, ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου ήταν παρόμοιος. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, όμως, η αναχαίτιση ήταν πιο έντονη. Οι μελετητές πειραματίστηκαν, επίσης, με την προσθήκη ενζύμου (λιπάση) ούτως ώστε να εντείνουν την υδρόλυση. Το αποτέλεσμα ήταν η συσσώρευση των ενδιάμεσων προϊόντων της υδρόλυσης και, επακολούθως, η αναχαίτιση της διαδικασίας.

Οι Stamatelatos *et al.*, (2006) πειραματίστηκαν με τη χώνευση αποβλήτων ελαιοτριβείου με χρήση ενός καινοτόμου αντιδραστήρα, ο οποίος επιτρέπει στην τροφοδοσία να πραγματοποιείται σε όλα τα διαμερίσματά του δίνοντας τη δυνατότητα στο σύνολο της βιομάζας να εκτίθεται στο υπόστρωμα. Διαπίστωσαν πως η αύξηση της οργανικής φόρτισης, είναι προτιμότερο να επιτυγχάνεται μέσα από τη

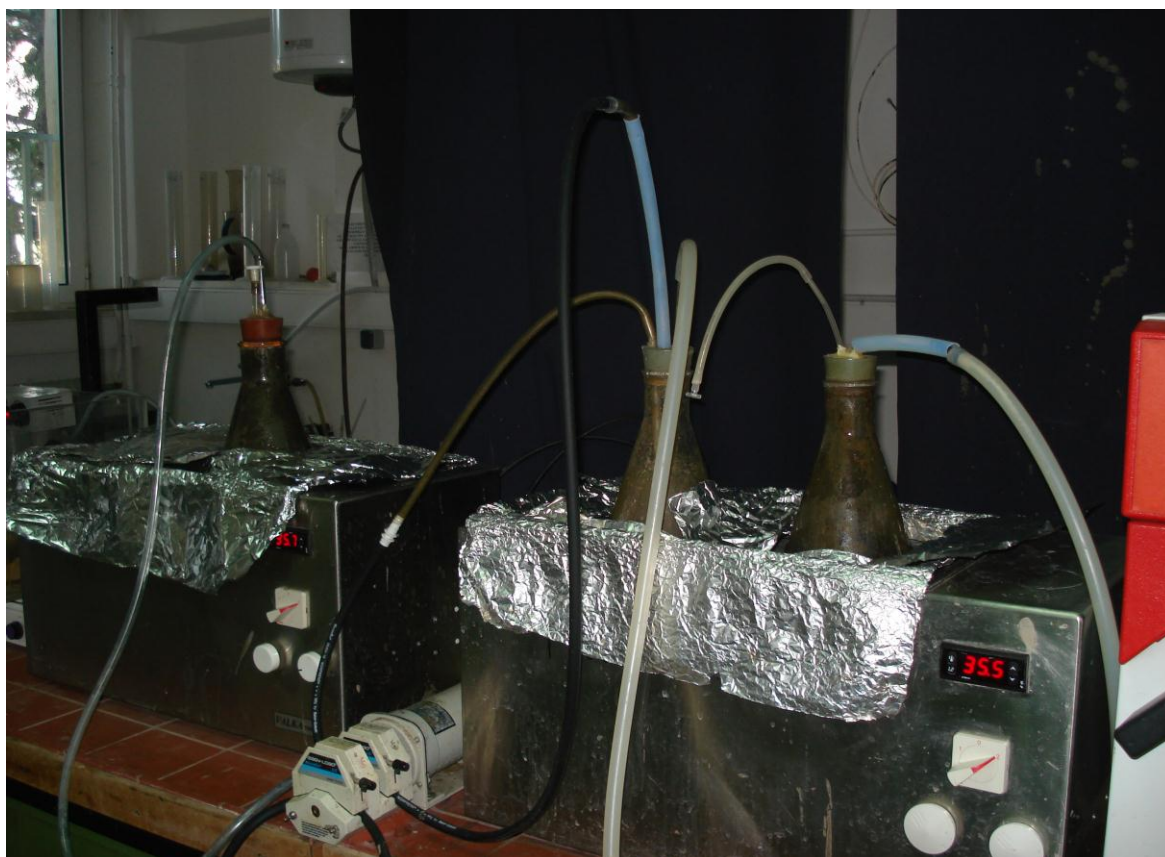
μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής και όχι μέσω της αύξησης του εισερχόμενου COD.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

3.1. Περιγραφή εργαστηριακής διάταξης

Το εργαστηριακό σύστημα των αναερόβιων χωνευτών λειτούργησε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ) του τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου από τον Οκτώβριο του 2010 έως τον Απρίλιο του 2011.

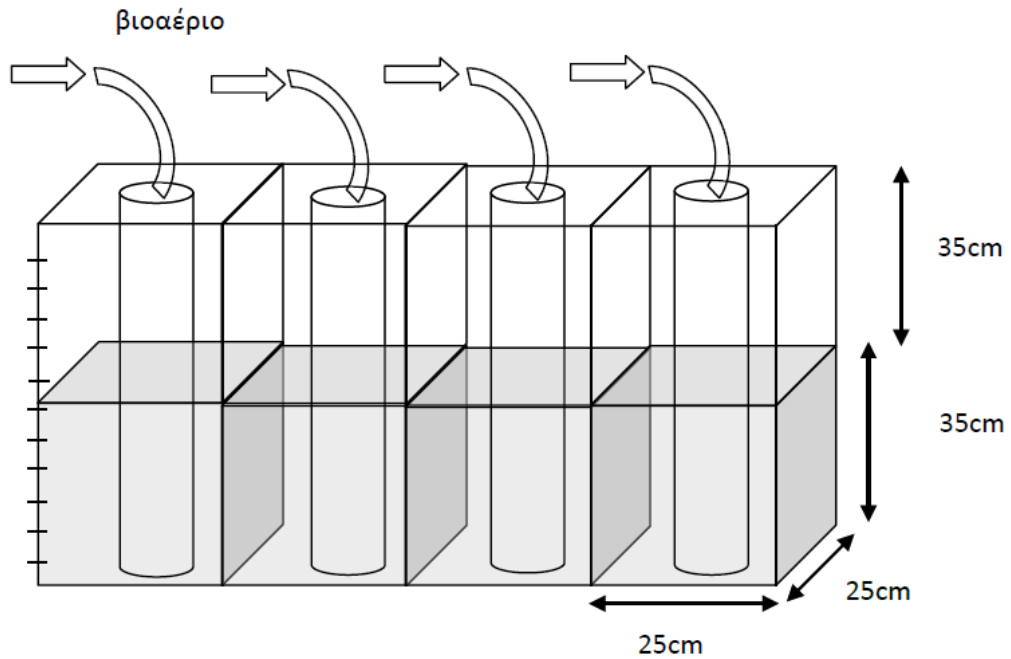
Το εργαστηριακό σύστημα αποτελούνταν από συνολικά 4 μεσόφιλους χωνευτές, δηλαδή 3 γυάλινες κωνικές φιάλες των 5 L, τοποθετημένες σε δύο υδατόλουτρα με μαγνητικούς αναδευτήρες. Τα δύο υδατόλουτρα έχουν εσωτερικές διαστάσεις 505 mm x 300 mm x 200 mm (μήκος x πλάτος x βάθος) και το καθένα διαθέτει 2 θέσεις για τις κωνικές φιάλες με διάμετρο βάσης 220 mm (Εικόνα 3.1). Η θερμοκρασία είναι ρυθμιζόμενη και μπορεί να μεταβληθεί έως 70°C με αναγνωσιμότητα 0,1°C με PID control. Επίσης, κάθε υδατόλουτρο διαθέτει αντλία κυκλοφορίας νερού με πίεση 120 mbar και εκτόνωση 10 L/min, με λειτουργικά χαρακτηριστικά 220 V/50 HZ και ισχύ 2000 W. Είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο υλικό και διαθέτουν δύο ενσωματωμένους μαγνητικούς αναδευτήρες με ισχύ εισόδου/εξόδου 12/5 W. Ο μέγιστος όγκος (νερού) ανάδευσης για κάθε μαγνητικό αναδευτήρα είναι 15 L με μέγιστο μήκος/διάμετρο 80 mm/10 mm.



Εικόνα 3.1: Ανοξείδωτα υδατόλουτρα με τους τρεις χωνευτές

Κάθε κωνική φιάλη κλεινόταν αεροστεγώς με πώμα από Teflon, στο οποίο είναι προσαρμοσμένα εύκαμπτα σωληνάκια για την έξοδο του βιοαερίου και την εισαγωγή του θερμομέτρου ώστε να επιτευχθεί η μέτρηση της θερμοκρασίας. Τα σωληνάκια, στα αρχικά στάδια των πειραμάτων χρησίμευαν και για την τροφοδοσία και έξοδο της λάσπης με χρήση αντλιών, πρακτική που εγκαταλείφθηκε λόγω προβλημάτων για τα οποία θα γίνει αναφορά σε επόμενο υποκεφάλαιο.

Το βιοαέριο οδηγείται σε σύστημα συλλογής από Plexiglass, αποτελούμενο από ανεστραμμένους κυλίνδρους μέσα σε ορθογώνιες διαμερισματοποιημένες δεξαμενές γεμάτες με νερό και μετράται με τη μέθοδο της εκτόπισης του νερού, όπως φαίνεται στις εικόνες 3.2 και 3.3.



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση διάταξης συλλογής βιοαερίου

Το βιοαέριο που παράγεται, μεταφέρεται μέσω σωλήνωσης σε ανεστραμμένους κυλίνδρους χωρητικότητας περίπου 22 L ο καθένας, γεμάτους με οξινισμένο νερό και εκτοπίζει ίσο όγκο νερού σε κάθε διαμέρισμα της δεξαμενής χωρητικότητας περίπου 11 L. Για τη μέτρηση του παραγόμενου βιοαερίου καταγράφεται κάθε φορά η μετατόπιση της στάθμης του νερού στον κύλινδρο, με τη βοήθεια κλίμακας.



Εικόνα 3.2: Διάταξη συλλογής βιοαερίου

Τα δύο κύρια συστατικά είναι το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα, εκ των οποίων η διαλυτότητα του CH_4 στο νερό είναι πολύ μικρή, ενώ αντίθετα του CO_2 είναι μεγάλη. Γι' αυτό οι κύλινδροι συλλογής του βιοαερίου γεμίζονται με νερό οξινισμένο με HCl ώστε το pH να παραμένει κάτω από 4 και άρα να μη διαλύεται το CO_2 στο νερό.

Η έναρξη λειτουργίας των χωνευτών έγινε στις 18/11/2010 χρησιμοποιώντας χωνεμένη ιλύ από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας, και ακολούθησε ο εγκλιματισμός στις νέες συνθήκες για διάστημα 45 ημερών, ενώ η λήξη των πειραμάτων έγινε με τη συμπλήρωση των αποτελεσμάτων στις 15/4/2011.

3.2. Τροφοδοσία και λειτουργικά στοιχεία χωνευτών

3.2.1. Τροφοδοσία

Η τροφοδοσία των χωνευτών συνεχούς ροής γινόταν καθημερινά. Σε κάθε κωνική φιάλη των 5 L τοποθετήθηκαν 3 L ιλύος, οπότε και η τροφοδοσία υπολογίζεται βάση αυτού του όγκου από τη παρακάτω σχέση δεδομένου πως ο υδραυλικός χρόνος παραμονής επιλέχθηκε να είναι 15 μέρες:

$$Q = \frac{V}{HRT} = \frac{3l}{15d} = 200ml$$

Το υπόστρωμα των χωνευτών αποτελούνταν από παχυμένη ιλύ και λίπη. Τα δύο υλικά κατέφθαναν από τις εγκαταστάσεις της Ψυττάλειας κάθε εβδομάδα. Η παχυμένη ιλύς αποτελούσε μίγμα πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος σε ποσοστά 50 και 50 %, αντίστοιχα. Τα λίπη συλλέγονταν κατά την είσοδο των λυμάτων στις δεξαμενές της πρωτοβάθμιας καθίζησης.

Ο τρόπος παρασκευής της τροφής πραγματοποιούνταν σε όρους VS. Ο χωνευτής M_{60} τροφοδοτούταν με 60%, ο M_{20} με 20% και ο M_{90} με 90% των προστιθέμενων VS προερχόμενα από λίπη. Για τον τελευταίο χωνευτή έγινε γρήγορα αντιληπτό πως η απόδοσή του δεν ήταν η αναμενόμενη, καθώς η ποσότητα των λιπών που χρησιμοποιούταν για την τροφή ήταν πάρα πολύ μεγάλη και τα συστήματα υπερφορτίζονταν με πτητικά στερεά προερχόμενα από λίπη με φυσικό επακόλουθο την αναχαίτιση της αναερόβιας διεργασίας. Επιπρόσθετα, η μεγάλη ποσότητα των προστιθέμενων λιπών και η συμπαγής φύση τους, καθιστούσε πολύ δύσκολη τη διάλυσή τους κατά την παρασκευή του υποστρώματος με αποτέλεσμα να μην είναι όλα τα λίπη διαθέσιμα στους μικροοργανισμούς και να φράζουν τα σωληνάκια των αντλιών. Έτσι, η λειτουργία του τερματίστηκε σε μικρό χρονικό διάστημα από την έναρξή της.

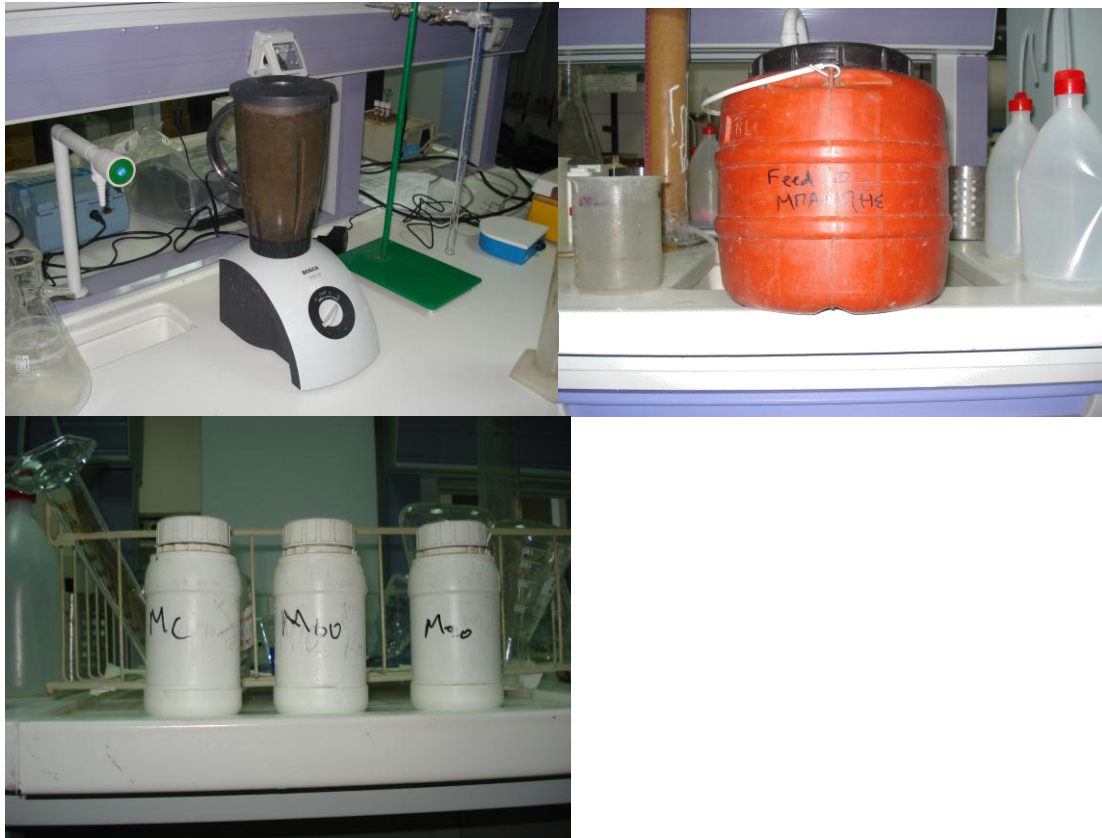
Ο τέταρτος χωνευτής δεν τροφοδοτούνταν με λίπη, παρά μόνο με παχυμένη ιλύ, αποτελώντας τον χωνευτή (control) ελέγχου (M_C). Ορίστηκαν σταθερές οργανικές φορτίσεις για κάθε χωνευτή. Για τους M_C και M_{60} μετρήθηκαν οι μέσοι όροι των φορτίσεων που είχαν προηγουμένως (2 και 3,67 gVSfeed/L.d, αντίστοιχα) και διατηρήθηκαν. Για τον M_{20} ορίστηκε να έχει την ίδια οργανική φόρτιση με τον M_C . Η διαδικασία τροφοδοσίας είχε ως εξής:

- ✓ Παραλαβή παχυμένης ιλύος και λιπών από τη Ψυττάλεια σε εβδομαδιαία βάση
- ✓ Μέτρηση των ολικών και πτητικών στερεών των παραπάνω υλικών

- ✓ Υπολογισμός της μάζας των λιπών, του όγκου της παχυμένης και του όγκου του νερού που απαιτούνται σε κάθε χωνευτή προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές αναλογίες σε πτητικά στερεά και οι επιθυμητές οργανικές φορτίσεις
- ✓ Παρασκευή 3 L υποστρώματος ούτως ώστε να καλυφθούν οι εβδομαδιαίες ανάγκες σε τροφή και να γίνουν οι απαραίτητες αναλύσεις
- ✓ Καθημερινή τροφοδοσία των χωνευτών με 200 ml αφού πρώτα είχαν αφαιρεθεί 200 ml από τον καθένα. Η συγκεκριμένη διαδικασία μετά την απομάκρυνση των αντλιών, γινόταν χειροκίνητα.

Η φύλαξη της παχυμένης ιλύος, των λιπών, των υποστρωμάτων και της ιλύος που αφαιρούταν από κάθε χωνευτή γινόταν σε ψυγείο στους 4 °C περίπου, ενώ πριν από κάθε τροφοδοσία, παρασκευή τροφής ή αφαίρεση ιλύος από τους χωνευτές, τα πλαστικά δοχεία και οι γυάλινοι χωνευτές ανακινούνταν καλά.





Εικόνα 3.3: Διαδικασία παρασκευής feed (τροφής), από αριστερά προς δεξιά: Τα λίπη στη μορφή που, συνήθως, κατέφθαναν από την Ψυτάλεια, εισαγωγή του κατάλληλου όγκου παχυμένης ιλύος σε ογκομετρικό κύλινδρο, ζύγιση της κατάλληλης μάζας λιπών στον αναλυτικό ζυγό, εισαγωγή των λιπών στην παχυμένη και πλήρωση με νερό, ανάμιξη των συστατικών του υποστρώματος με χρήση blender, φύλαξη της τροφής σε πλαστικά δοχεία στο ψυγείο, φύλαξη της ιλύος που αφαιρούνταν από τους χωνευτές πριν από κάθε τροφοδοσία

3.2.2. Λειτουργικά χαρακτηριστικά

Η εργαστηριακή διάταξη περιλάμβανε τέσσερις μεσόφιλους χωνευτές. Για τη διατήρηση της θερμοκρασίας εντός των χωνευτών στους 35 °C, περίπου, που είναι η μέση θερμοκρασία της μεσόφιλης χώνευσης, η εξωτερική θερμοκρασία (θερμοκρασία του περιβάλλοντος νερού) ρυθμιζόταν ανάλογα με τη μέτρηση της θερμοκρασίας μέσα στον χωνευτή. Συνήθως, η εξωτερική θερμοκρασία ρυθμιζόταν περίπου στους 36 °C.

Η λειτουργία του χωνευτή στον οποίο δεν γινόταν προσθήκη λιπών και χαρακτηρίστηκε ως ‘Control’ ήταν απαραίτητη για την εξαγωγή συγκριτικών συμπερασμάτων σε σχέση με τους εμπλουτισμένους με λίπη χωνευτές.

Συνοψίζοντας, λειτούργησαν οι εξής χωνευτές:

- Μεσόφιλος χωνευτής (35° C) ‘Control’ (M_c)
- Μεσόφιλος χωνευτής (35° C) στον οποίο γινόταν προσθήκη 20% VS λιπών (M₂₀)
- Μεσόφιλος χωνευτής (35° C) στον οποίο γινόταν προσθήκη 60% VS λιπών (M₆₀)
- Μεσόφιλος χωνευτής (35° C) στον οποίο γινόταν προσθήκη 90% VS λιπών (M₉₀)

Τα χαρακτηριστικά τροφοδοσίας των διαφόρων χωνευτών φαίνονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3.1 : Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας των τεσσάρων μονοβάθμιων συστημάτων

ΧΩΝΕΥΤΗΣ	HRT (d)	ΗΜΕΡΗΣΙΑ ΠΑΡΟΧΗ ΙΛΥΟΣ Q (L/d)	ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΙΛΥΟΣ:ΛΙΠΩΝ ΣΕ ΠΤΗΤΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ
M _c	15	0,200	100:0
M ₂₀	15	0,200	80:20
M ₆₀	15	0,200	40:60
M ₉₀	15	0,200	10:90

3.3. Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

Όπως αναφέρθηκε η τροφοδοσία των χωνευτών γινόταν καθημερινά. Έτσι, κάθε πρωί εξαγόταν όγκος ίσος με αυτόν που εισάγεται, δηλαδή ισούταν με την ημερήσια παροχή ιλύος, Q και χρησιμοποιούταν για τις εργαστηριακές αναλύσεις. Σημειώνεται ότι πρέπει να δίδονταν μεγάλη σημασία στην ομοιογένεια τόσο της ιλύος που εισερχόταν, όσο και αυτής που εξερχόταν από τους χωνευτές. Η ιλύς που εξερχόταν

από τους χωνευτές φυλασσόταν σε πλαστικά μπουκάλια σε συνθήκες περιβάλλοντος και χρησιμοποιούταν για τις καθημερινές αναλύσεις. Το πρόγραμμα των εργαστηριακών αναλύσεων είχε ως εξής:

- 1) Θερμοκρασία και pH: μετριούνταν καθημερινά σε όλους τους χωνευτές.
- 2) Βιοαέριο: το παραγόμενο βιοαέριο μετριοταν καθημερινά σε όλους τους χωνευτές.
- 3) TS & VS (Total & Volatile Solids): τα ολικά και πτητικά στερεά της παχυμένης ιλύος και των λιπών μετριούνταν μία φορά την εβδομάδα για τον υπολογισμό των αναλογιών της τροφής και δύο φορές την εβδομάδα σε όλους τους χωνευτές και την τροφοδοσία, για τον υπολογισμό της καταστροφής των οργανικών στερεών.
- 4) Ολικό & Διαλυτό COD (Chemical Oxygen Demand): το ολικό COD μετριοταν δύο φορές την εβδομάδα, ενώ το διαλυτό COD μία φορά την εβδομάδα, σε όλους τους χωνευτές και την τροφοδοσία, ως μέτρο καταστροφής του οργανικού φορτίου κατά τη χώνευση.
- 5) Test αφρισμού: το test αφρισμού γινόταν μία φορά την εβδομάδα σε όλους του χωνευτές και την τροφοδοσία, για τη μελέτη της επίδρασης των κολλοειδών ουσιών στη δημιουργία αφρού στους χωνευτές.
- 6) Alk (αλκαλικότητα): η αλκαλικότητα μετριοταν μία φορά την εβδομάδα σε όλους τους χωνευτές και την τροφοδοσία, για τον έλεγχο της σωστής λειτουργίας.
- 7) VFAs (Volatile Fatty Acids): τα VFAs μετριούνταν μία φορά την εβδομάδα σε όλους τους χωνευτές, για τη μελέτη των πτητικών λιπαρών οξέων που παρέμεναν εντός των χωνευτών.

- 8) Χρόνος Τριχοειδούς Αναρρόφησης (CST): Μετρήθηκε μία φορά σε όλους τους χωνευτές σε ένα εύρος δόσεων κροκιδωτικού, για τη μελέτη των χαρακτηριστικών αφυδατωσιμότητας και την εύρεση της κατάλληλης δόσης.

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι αναλύσεις, η συχνότητά τους και ο στόχος τους.

Πίνακας 3.2: Πρόγραμμα εργαστηριακών μετρήσεων.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΣΤΟΧΟΣ
Θερμοκρασία & pH	Καθημερινά	Έλεγχος διατήρησης επιθυμητών συνθηκών
Βιοαέριο	Καθημερινά	Έλεγχος σωστής λειτουργίας χωνευτή
TS & VS	2 φορές/εβδομάδα	Καταστροφή οργανικών στερεών
Ολικό COD	2 φορές/εβδομάδα	Καταστροφή οργανικού φορτίου
Διαλυτό COD	1 φορά/εβδομάδα	Καταστροφή οργανικού φορτίου & ανάδειξη οργανικών κλασμάτων
Test αφρισμού	1 φορά/εβδομάδα	Επίδραση νηματοειδών μικροοργανισμών και κολλοειδών ουσιών
Alk	1 φορά/εβδομάδα	Έλεγχος σωστής λειτουργίας χωνευτή
VFAs	1 φορά/εβδομάδα	Έλεγχος για ύπαρξη πιθανής διαταραχής
CST	1 φορά	Έλεγχος των χαρακτηριστικών αφυδατωσιμότητας

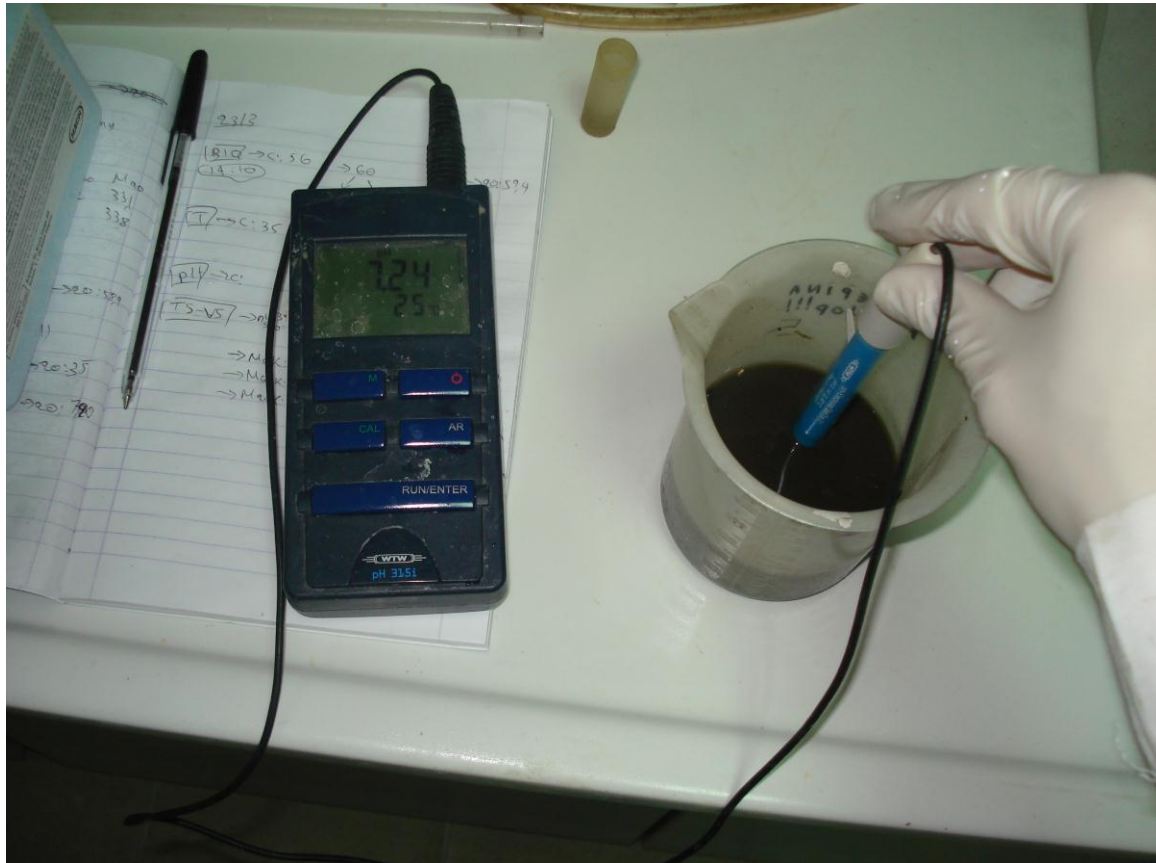
3.4. Αναλυτική περιγραφή μεθόδων

3.4.1. Μέτρηση θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία μετριόταν με απλό θερμόμετρο υδραργύρου με την εμβάπτισή του εντός των χωνευτών. Πριν τη μέτρηση της θερμοκρασίας γινόταν ανάδευση της χωνεμένης ύλης με ανακίνηση της φιάλης για την ομογενοποίηση των ζωνών διαφορετικής θερμοκρασίας που δημιουργούνται λόγω ελλιπούς ανάδευσης.

3.4.2. Μέτρηση pH

Το pH μετριόταν με φορητό pHμετρο στην ύλη, που απομακρυνόταν από κάθε χωνευτή, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατά την αρχική περίοδο λειτουργίας των χωνευτών, μέχρι να αποκτήσουν σταθερές συνθήκες, όταν η τιμή του pH μειωνόταν κάτω από 6,5, εξαιτίας της συσσώρευσης λιπαρών οξέων στην παρουσία των οποίων δεν είχαν ακόμα εγκλιματιστεί οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, γινόταν πρόσθεση μιας κουταλιάς ασβέστη (CaO) στην τροφή προκειμένου να αποφευχθεί η πλήρης αστοχία της χώνευσης.



Εικόνα 3.4 : Φορητό pHμετρο.

3.4.3. Μέτρηση βιοαερίου

Το ημερήσιο παραγόμενο βιοαέριο μετριόταν πριν από την τροφοδοσία των χωνευτών την επόμενη ημέρα, το οποίο και στη συνέχεια απελευθερωνόταν κατά το άνοιγμα τους. Αρχικά, σημειωνόταν η διαφορά στάθμης που δημιουργούνταν από το νερό που εκτόπιζε το παραγόμενο βιοαέριο, εντός των κυλίνδρων, με τη βοήθεια κλίμακας. Στη συνέχεια υπολογίζεται η ωριαία παραγωγή βιοαερίου, με βάση την παρακάτω σχέση:

$$\text{Παραγόμενο βιοαέριο } \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{hr}} \right) = \frac{\pi * R^2 * (\text{στάθμη πριν} - \text{στάθμη μετά})}{\Delta t}$$

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

Δt, ο χρόνος που μεσολαβούσε μεταξύ 2 διαδοχικών τροφοδοσιών

Τελικά, υπολογίζεται η standard παραγωγή βιοαερίου με βάση την ημερήσια βαρομετρική πίεση και τη standard ατμοσφαιρική πίεση, με βάση τη σχέση:

$$\text{Standard παραγωγή βιοαερίου} = \frac{\text{Παραγόμενο βιοαέριο} * \text{βαρομετρική πίεση}}{\text{Standard ατμοσφαιρική πίεση}}$$

Όπου: Παραγόμενο βιοαέριο (m³/hr), όπως υπολογίστηκε παραπάνω

Βαρομετρική πίεση, από τα στοιχεία του <http://www.meteo.ntua.gr/>

Standard ατμοσφαιρική πίεση, 1013,25 hPa

3.4.4. Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών (TS & VS)

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

Χρησιμοποιούνται:

- ένας αναλυτικός ζυγός
- φούρνοι 103 °C και 550 °C
- ένας ξηραντήρας και
- κάψες χωρητικότητας μέχρι 50 ml.



Εικόνα 3.5: Ξηραντήρας

3.4.4.1. Ολικά στερεά (TS)

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

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

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

$m_{\text{κάψας}}$: αρχική μάζα της προξηραμένης κάψας (mg)

V: ο όγκος του δείγματος (L)



Εικόνα 3.6: Φούρνος των 103 °C για τη ξήρανση

3.4.4.2. Πτητικά στερεά (VS)

Για τη μέτρηση των πτητικών στερεών, η ξηραμένη στους 103 °C κάψα τοποθετούταν σε φούρνο 550 °C για 30 λεπτά περίπου, για την καύση των οργανικών στερεών. Ο φούρνος ήταν τοποθετημένος σε αγωγό απαερίων για την αποφυγή εισπνοής τοξικών καπνών. Στη συνέχεια και αφού η κάψα κρύωνε στον ξηραντήρα, ζυγίζόταν και καταγραφόταν το νέο βάρος της.

Η συγκέντρωση των πτητικών στερεών υπολογίζεται από τη σχέση:

$$VS(mg/l) = \frac{m_{103^{\circ}C} - m_{550^{\circ}C}}{V}$$

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

$m_{103^{\circ}C}$, μάζα της κάψας μετά τη ξήρανση στους 103 °C (mg)

V, ο όγκος του δείγματος (L)



Εικόνα 3.7: Φούρνος των 550 °C για τη καύση των οργανικών στερεών

3.4.5. Ολικό, Κολλοειδές & Διαλυτό COD

Η μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του οργανικού φορτίου της ύλης. Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου, που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων, που περιέχεται στο δείγμα. Η μέτρηση του COD διαρκεί περίπου 2 ώρες και πραγματοποιείται σε ιδιαίτερα όξινο περιβάλλον (50% H_2SO_4), σε θερμοκρασία 150 °C και παρουσία Ag_2SO_4 , που ενεργεί σαν καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι διάφορες οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO_2 , H_2O , NH_4^+ , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} και το διχρωμικό ανιόν Cr^{+6} (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr^{+3} (πράσινο). Οι μόνες ενώσεις, που παρουσιάζουν κάποιο μειωμένο ποσοστό οξείδωσης είναι πτητικά οργανικά οξέα, που λόγω της πτητικότητάς τους δεν οξειδώνονται τόσο αποτελεσματικά. Για την καλύτερη οξείδωση αυτών των ενώσεων προστίθεται το Ag_2SO_4 .

Μετά την οξείδωση της οργανικής ύλης με το διχρωμικό ανιόν, απαιτείται η μέτρηση της υπολειπόμενης συγκέντρωσης διχρωμικού καλίου, για τον υπολογισμό της ποσότητας που καταναλώνεται. Η μέτρηση της περισσειας του διχρωμικού

καλίου γίνεται φασματογραφικά. Χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός και σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert συσχετίζεται η απορροφητικότητα του δείγματος σε δεδομένο μήκος κύματος (620 nm) με τη συγκέντρωση του COD του δείγματος:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \alpha * W * [C]$$

Όπου: I, η ένταση μονοχρωματικού φωτός (620nm) που διέρχεται μέσα από το δείγμα

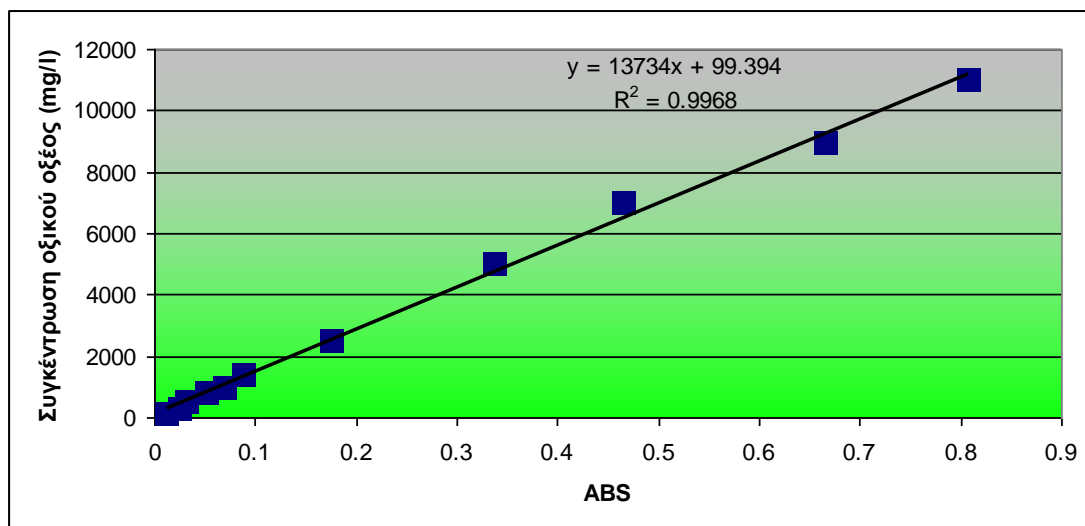
I_0 , η ένταση μονοχρωματικού φωτός (620nm) που διέρχεται μέσα από απεσταγμένο νερό με αντιδραστήρια (blank)

A, απορροφητικότητα δείγματος

W, μήκος δέσμης φωτός που διέρχεται διαμέσου της κυψελίδας που περιέχει το δείγμα (=1 cm για φασματοφωτόμετρο HACH DR2000)

α : σταθερά για δεδομένο διάλυμα και μήκος κύματος

Για τον προσδιορισμό της σταθεράς α , χρησιμοποιείται μια σειρά από πρότυπα γνωστής συγκέντρωσης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, έγινε η κατασκευή της πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης για τη μέτρηση του COD. Χρησιμοποιήθηκε η ίδια καμπύλη τόσο για δείγματα με υψηλό οργανικό φορτίο, όσο και για τα δείγματα με χαμηλό οργανικό φορτίο. Τα πρότυπα κατασκευάστηκαν από οξικό οξύ με συγκέντρωση 20000 mg/L με κατάλληλες αραιώσεις και είχαν εύρος από 0-15000 mg/L. Οι απορροφήσεις των γνωστών συγκεντρώσεων των προτύπων μετρήθηκαν, στη συνέχεια, με φασματόμετρο ορατού φωτός. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 3.1: Καμπύλη βαθμονόμησης COD 1000 - 10000 mg/L

Άρα, η καμπύλη $y=13734*x+99,394$ χρησιμοποιήθηκε για συγκεντρώσεις COD από 0-15000 mg/L. Η μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. (ALPHA, 1987).

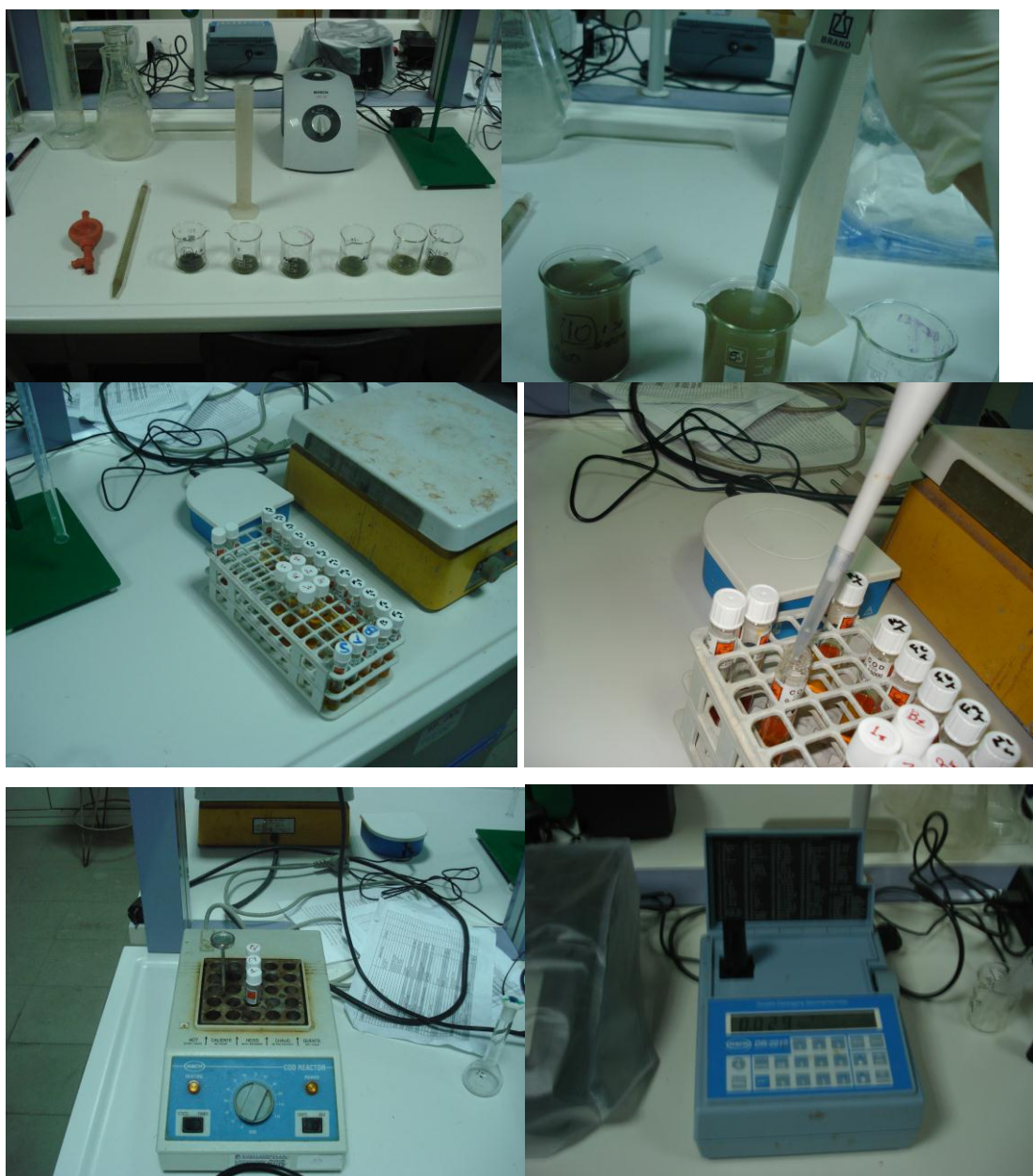
Για τη διαδικασία χρησιμοποιούνταν:

- συσκευή χώνευσης φιαλιδίων,
- φιαλίδια COD με έτοιμα αντιδραστήρια: standard διχρωμικό κάλιο 0,1 N, πυκνό θειικό οξύ που περιέχει διαλυμένο Ag_2SO_4 και θειικό υδράργυρο $HgSO_4$ και
- φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR 2000.

3.4.5.1. Ολικό COD

Για τη μέτρηση του ολικού COD, προσθέτονταν 0,3 ml δείγματος, μετά από κατάλληλη αραίωση(1:20), στα φιαλίδια (με εύρος 0-15000 mg/L) με τα παραπάνω αντιδραστήρια και βιδώνονταν καλά. Ετοιμαζόταν, επίσης, ένα δείγμα με απεσταγμένο νερό και αντιδραστήρια (blank). Στη συνέχεια, τα φιαλίδια, αφού αναμειγνύονταν, τοποθετούνταν στη συσκευή χώνευσης, όπου θερμαίνονταν στους 150 °C για 2 ώρες περίπου. Αφού κρύναν, μετριόταν η απορρόφηση του κάθε

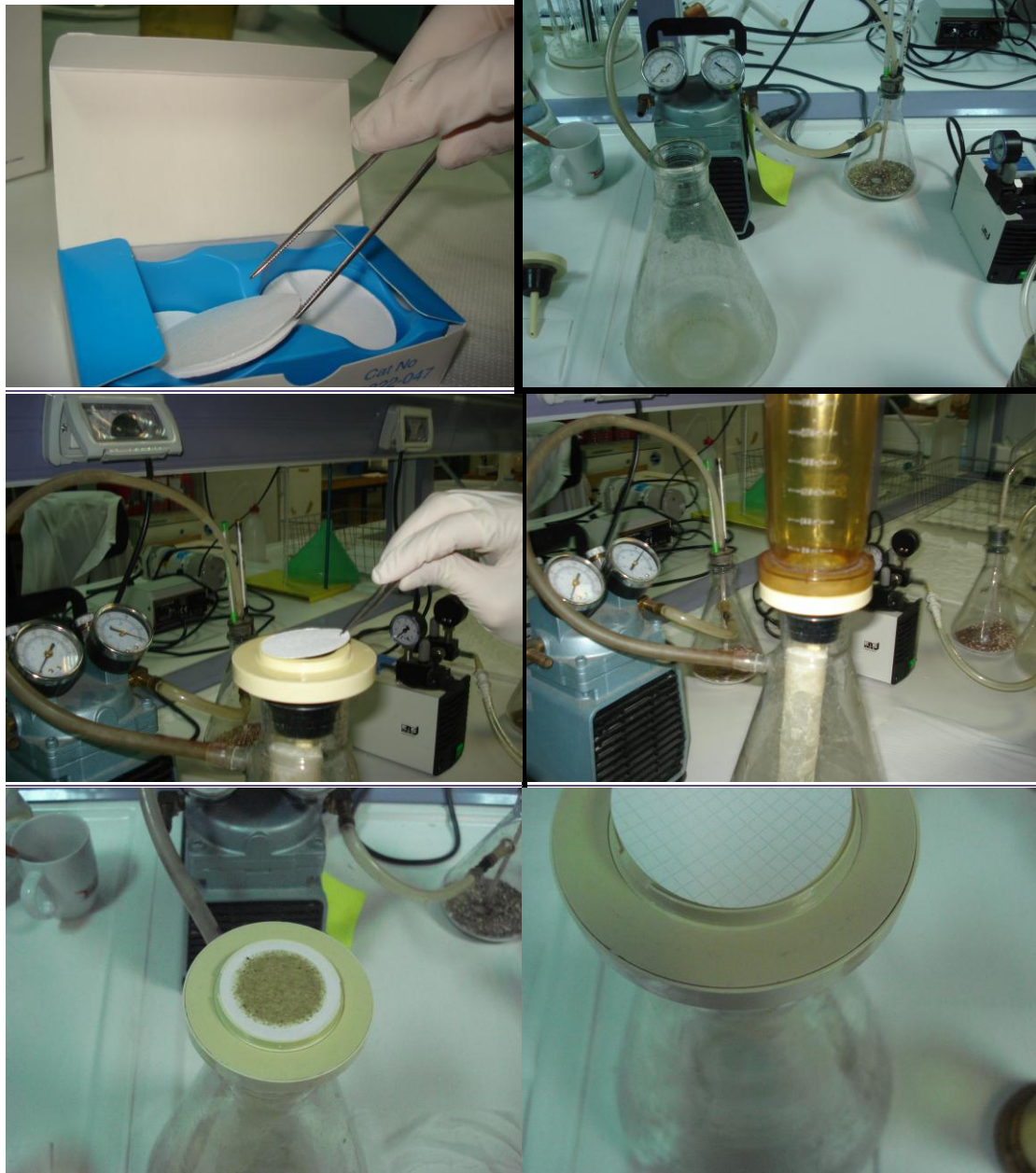
δείγματος χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός σε μήκος κύματος 620nm. Πριν τη μέτρηση γινόταν μηδενισμός του οργάνου με το δείγμα blank.



Εικόνα 3.8: Διαδικασία μέτρησης COD, από αριστερά προς τα δεξιά: εισαγωγή κατάλληλης ποσότητας ιλύος και τροφής σε ποτήρια ζέσεως για αραιώση, λήψη 0,3 ml δείγματος, εισαγωγή του δείγματος στα αντιδραστήρια, χώνευση των αντιδραστηρίων, μέτρηση της απορρόφησης σε φασματοφωτόμετρο

3.4.5.2. Διαλυτό COD

Για τη μέτρηση του διαλυτού COD, το δείγμα, αρχικά, φυγοκεντριζόταν για 5 λεπτά περίπου. Στη συνέχεια, το υπερκείμενο υγρό αραιωνόταν κατάλληλα (1:10), ανάλογα με την περίπτωση. Κατόπιν, το εκάστοτε αραιωμένο διάλυμα διηθούνταν σε συσκευή διήθησης με τη βοήθεια αντλίας κενού, μέσα από φίλτρο GF/C (με διάμετρο πόρων 1,2 μm). Κατόπιν, διηθούνταν μέσα από μεμβράνη (με διάμετρο πόρων 0,45 μm) και εισάγονταν 0,3 ml στα φιαλίδια.





Εικόνα 3.9: Διαδικασία εξαγωγής δείγματος για τη μέτρηση του διαλυτού COD: χρήση φίλτρων GF/C, διήθηση, χρήση μεμβρανών, δεύτερη διήθηση

3.4.6. Δοκιμές αφρισμού

Οι δοκιμές αφρισμού χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της επίδρασης των νηματοειδών μικροοργανισμών στην πρόκληση φαινόμενων αφρισμού, με αποτέλεσμα τη μείωση του ενεργού όγκου του χωνευτή, καθώς και τη μείωση ή ακόμα και τη διακοπή συλλογής του βιοαερίου. Δύο είναι τα κρίσιμα μεγέθη στις δοκιμές αφρισμού: το δυναμικό αφρισμού (Foaming Potential (FP) σε ml) και η σταθερότητα του αφρού (Foaming Stability (FS) σε s).

Για τις δοκιμές αφρισμού χρησιμοποιούνταν:

- ένας γυάλινος ογκομετρικός κύλινδρος 1 L,
- συσκευή θέρμανσης,
- δισκία Panadol extra αναβράζοντα και
- αιθανόλη.

Αρχικά τα δείγματα αραιώνονταν κατάλληλα, ώστε η συγκέντρωση στερεών να είναι περίπου 15000 mg/L ή 1,5%, σε τελικό όγκο 200 ml και θερμαίνονταν στους 37 °C. Στη συνέχεια, εισάγονταν στον ογκομετρικό κύλινδρο, ο οποίος είχε προηγουμένως ξεπλυθεί με αιθανόλη για να μην προσκολλήσει ο αφρός στα τοιχώματα.



Εικόνα 3.10: Προετοιμασία δείγματος, θέρμανση στους 37°C και ανάδευση.

Στον ογκομετρικό κύλινδρο, που περιέχονταν τα 200 ml δείγματος, προκαλούνταν αφρισμός με την προσθήκη δύο δισκίων Panadol extra αναβράζοντα. Για τη μέτρηση του δυναμικού αφρισμού, το μέγιστο ύψος του αφρού καταγραφόταν, αφού θεωρείται ένδειξη της τάσης του δείγματος να αφρίζει, ενώ για τη σταθερότητά του, καταγραφόταν ο χρόνος που χρειαζόταν για να καταρρεύσει ο αφρός.

Η δοκιμή αυτή είναι παραλλαγή της δοκιμής Alka Seltzer που αναπτύχθηκε από τους Ho *et al.*, αλλά επειδή τα δισκία Alka Seltzer δε διατίθενται στην Ελλάδα, χρησιμοποιήθηκαν στη θέση τους τα Panadol Extra. Ωστόσο, καθώς και τα Alka Seltzer και τα Panadol Extra απελευθερώνουν CO₂ με την ίδια αντίδραση (NaHCO₃ + Citric acid → CO₂ + H₂O + Sodium Citrate), οι δύο δοκιμές θεωρούνται ισοδύναμες. (Ho και Jenkins, 1991)



Εικόνα 3.11: Δοκιμή αφρισμού.

3.4.7. Αλκαλικότητα

Η μέτρηση της αλκαλικότητας έγινε με τη μέθοδο της τιτλοδότησης, όπως προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. (ALPHA, 1987)

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

$$Alk = (HCO_3^-) + 2(CO_3^{2-}) + (OH^-) - (H^+), \text{ gr-eq/lit}$$

Συνήθως, όμως, η αλκαλικότητα εκφράζεται με την συγκέντρωση του ανθρακικού ασβεστίου. Γενικά, τα συμπεράσματα που μπορούν να προκύψουν από την ποσότητα της ολικής αλκαλικότητας είναι:

- Αξιόλογες συγκεντρώσεις υδροξυλικής (καυστικής) αλκαλικότητας εμφανίζονται για $pH > 10$.
- Για εύρος pH από 8,3 ως 11,0 συνυπάρχουν σε αξιόλογες συγκεντρώσεις HCO_3^- και CO_3^{2-} .
- Για διάστημα $pH=4,5-8,3$, η αλκαλικότητα εμφανίζεται με την μορφή των διτανθρακικών.

Στους αναερόβιους χωνευτές η αλκαλικότητα αναμένεται να είναι με την μορφή των διτανθρακικών, αφού το pH κυμάνθηκε στο συγκεκριμένο εύρος τιμών, και αμμωνίας. Οι συσκευές, που ήταν απαραίτητες για την μέτρηση της αλκαλικότητας, είναι οι εξής:

- Προχοΐδα των 50 ml,
- ποτήρι ζέσεως των 100 ml,
- αναδευτήρας και
- φορητό pHμετρο.

Αρχικά, εισάγονταν 50 ml δείγματος στο ποτήρι ζέσεως, το οποίο τιτλοδοτούνταν με θειικό οξύ 6N, μετρώντας παράλληλα το pH και αναδεύοντάς το. Η τιτλοδότηση σταματούσε όταν το pH έφτανε τα 4,5. Η αλκαλικότητα υπολογίζεται με βάση την εξής εξίσωση:

$$alk (CaCO_3 mg/l) = \frac{(ml H_2SO_4) * (6N H_2SO_4) * (eq. wt. CaCO_3) * (1000mg)}{50 ml δείγματος}$$

Όπου: ml H_2SO_4 , όγκος διαλύματος θειικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση

N H_2SO_4 , ισοδύναμο θειικό οξύ ανά λίτρο διαλύματος τιτλοδότησης

Eq. wt. $CaCO_3$, 50



Εικόνα 3.12: Μέτρηση αλκαλικότητας.

3.4.8. Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs)

Η μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) έγινε με τη μέθοδο της απόσταξης, όπως προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. (APLHA, 1987)

Η συγκεκριμένη τεχνική ανακτά οξέα που περιέχουν μέχρι και 6 άτομα άνθρακα. Η κλασματική ανάκτηση κάθε οξέος αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους. Η προτεινόμενη μέθοδος εφαρμόζεται συνήθως για λόγους ελέγχου και επειδή είναι εμπειρική, πρέπει να εφαρμόζεται ακριβώς όπως προτείνεται.

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για αυτή τη μέθοδο είναι:

- Φυγόκεντρος,
- φιάλη απόσταξης των 500ml,
- συμπυκνωτής περίπου 76cm,
- pHμετρο ή τιτλοδότης και
- τυπική διάταξη απόσταξης με θέρμανση με γκαζάκι.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- H₂SO₄ συγκέντρωσης 18N,
- NaOH συγκέντρωσης 0,1N,
- δείκτης Phenolphthalein και
- οξικό οξύ συγκέντρωσης 500 mg/L.

Επειδή ο σταθερός ρυθμός θέρμανσης, η παρουσία στερεών υλός και ο όγκος του αποστάγματος επηρεάζουν την ανάκτηση, έπρεπε να καθοριστεί ένας παράγοντας ανάκτησης. Ο παράγοντας αυτός καθορίστηκε για τη συγκεκριμένη συσκευή που χρησιμοποιούταν.

Αρχικά, αραιώθηκε κατάλληλος όγκος οξικού οξέος σε ογκομετρικό κύλινδρο των 250 ml από το πρότυπο διάλυμα του οξικού οξέος, έτσι ώστε να προσεγγιστεί η συγκέντρωση των δειγμάτων που επρόκειτο να μετρηθούν και στη συνέχεια, έγινε η απόσταξη, όπως περιγράφεται παρακάτω.

Ο παράγοντας ανάκτησης υπολογίζεται ως εξής:

$$f = a/b$$

Όπου: **a**, η συγκέντρωση πτητικών οξέων που ανακτήθηκαν στο απόσταγμα, mg/L

b, η συγκέντρωση πτητικών οξέων του πρότυπου διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε, mg/L

Η διαδικασία αυτή έγινε τρεις φορές και χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος του παράγοντα ανάκτησης.

Η ανάλυση των δειγμάτων περιγράφεται παρακάτω. Αρχικά φυγοκεντρίζονταν 200 ml δείγματος για 5 min και ομογενοποιούνταν το υπερκείμενο υγρό. Τοποθετούνταν 100 ml από το υπερκείμενο στη φιάλη απόσταξης των 500 ml και προστίθενταν 100 ml απιονισμένου νερού και 5 ml H₂SO₄ 18N και αναμιγνύονταν για να μην παραμείνει το οξύ στον πυθμένα της φιάλης. Στη συνέχεια, συνδεόταν η φιάλη με τον συμπυκνωτή ώστε να μην υπάρξουν διαρροές και ξεκινούσε η απόσταξη με ρυθμό περίπου 5 ml/min. Τα πρώτα 15 ml του αποστάγματος απορρίπτονταν, διότι κατά την απόσταξη απελευθερώνεται H₂S και CO₂, τα οποία αν

τιτλοδοτηθούν θα δώσουν ένα θετικό σφάλμα. Η απόσταξη σταματούσε όταν συγκεντρώνονταν ακριβώς 150 ml αποστάγματος σε ογκομετρικό κύλινδρο των 250 ml.

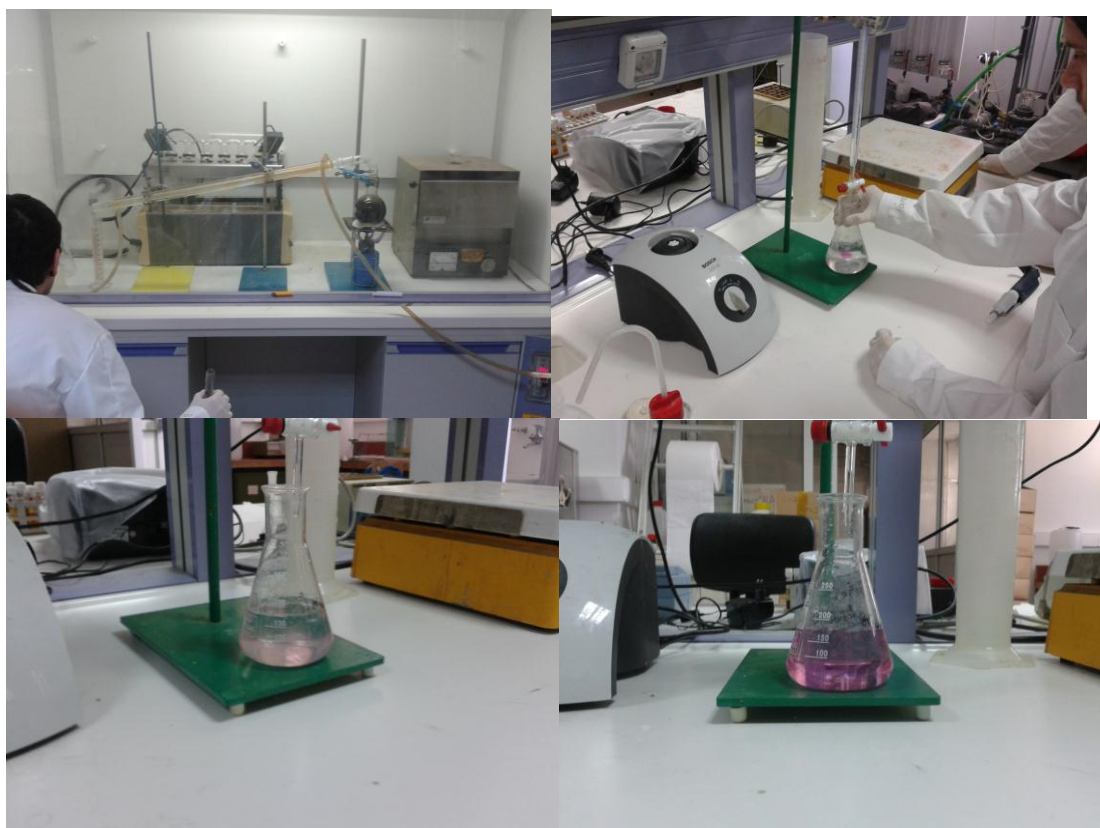
Τέλος, γινόταν τιτλοδότηση στο απόσταγμα με NaOH 0,1N, χρησιμοποιώντας δείκτη φαινολοφθαλεΐνη (Phenolphthalein), η οποία σταματούσε με τον πρώτο χρωματισμό του δείγματος. Η συγκέντρωση των πτητικών οξέων ως οξικό οξύ υπολογίζεται από τη σχέση:

$$VFAs \text{ (ως οξικό οξύ)} = \frac{mlNaOH * N * 60000}{ml \text{ δείγματος} * f}$$

Όπου: N, η κανονικότητα του NaOH

f, ο παράγοντας ανάκτησης όπως υπολογίστηκε.





Εικόνα 3.13: Διάφορα στάδια μέτρησης VFAs: τα μεταλλικά δοχεία στα οποία γινόταν εισαγωγή του δείγματος προκειμένου να φυγοκεντριθεί, φυγοκέντριση, απόσταξη, τιτλοδότηση μέχρι να επέλθει ο κατάλληλος χρωματισμός

3.4.9. Πειράματα αφυδατωσιμότητας

3.4.9.1. Παρασκευή διαλύματος πολυηλεκτρολύτη

Για τις εργαστηριακές αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε κατιονικός πολυηλεκτρολύτης ο οποίος βρισκόταν στο εργαστήριο σε μορφή κόκκων. Από αυτόν παρασκευάστηκε διάλυμα πολυηλεκτρολύτη συγκέντρωσης 0,15 gr πολυμερούς ανά 100 ml διαλύματος. Το παρασκευαζόμενο διάλυμα είχε ζελατινώδη υφή. Η διαδικασία παρασκευής είχε ως εξής:

- Επειδή οι δόσεις πολυηλεκτρολύτη ήταν στη μορφή gr / kg TSS, μετρήθηκαν τα TSS (mg/L) των δειγμάτων που επρόκειτο να βελτιωθούν και η περιεχόμενη μάζα αυτών (gr) στον όγκο του δείγματος που χρησιμοποιούταν για κάθε

πείραμα. Η μέτρηση των TSS έγινε ως εξής: ζυγίστηκε προξηραμένο φίλτρο GF/C και τοποθετήθηκε το φίλτρο στη μονάδα διήθησης και χρησιμοποιώντας την αντλία κενού διηθήστηκε ποσότητα δείγματος 50 ml. Στη συνέχεια αφαιρέθηκε το φίλτρο με την λαβίδα και τοποθετήθηκε το δείγμα στο φούρνο των 103 °C για 1 hr. Τέλος, μετρήθηκε το βάρος του δείγματος χρησιμοποιώντας τον αναλυτικό ζυγό. Με γνωστή την εφαρμοζόμενη δόση (gr/kg TSS), προσδιορίστηκε η απαιτούμενη μάζα (gr) πολυμερούς για κάθε μέτρηση. Άθροισμα αυτών έδινε τη συνολικά απαιτούμενη μάζα πολυμερούς για όλες τις μετρήσεις. Με γνωστή πλέον τη μάζα του πολυμερούς, προσδιοριζόταν μέσω της συγκέντρωσης του διαλύματος πολυηλεκτρολύτη (0,15 gr/ 100 ml διαλύματος) ο προς παρασκευή όγκος διαλύματος. Με στρογγυλοποίηση προς τα πάνω για λόγους ασφαλείας

- Προσδιορίστηκε η απαιτούμενη μάζα (gr) πολυμερούς στον παραπάνω όγκο και ζυγιζόταν σε ύαλο σε ζυγό ακριβείας.
- Ο απαιτούμενος όγκος απιονισμένου νερού χωρίστηκε σε δύο μέρη. Το ένα τοποθετήθηκε στο ποτήρι ζέσεως στο οποίο θα παρασκευαζόταν το διάλυμα και στη συνέχεια προστέθηκε ο πολυηλεκτρολύτης. Η ύαλος ξεπλύθηκε πάνω από το ποτήρι ζέσεως με το δεύτερο μέρος απιονισμένου νερού για να προστεθούν στο διάλυμα τυχόν υπολείμματα πολυμερούς που είχαν μείνει σε αυτήν.
- Το ποτήρι ζέσεως οδηγήθηκε σε συσκευή ανάδευσης στην οποία το διάλυμα παρέμεινε για 1 hr αναδεδυόμενο σε ταχύτητα περίπου 700 rpm.



Εικόνα 3.14: Διάλυμα πολυμερούς κατά την ανάδευση

Επειδή κατά την ανάδευση δημιουργούνται φυσαλίδες εντός του διαλύματος, ήταν σκόπιμα, μετά το πέρας αυτής, το διάλυμα να ηρεμεί για περίπου μία ώρα πριν τη χρήση του.

3.4.9.2. Παρασκευή βελτιωμένων δειγμάτων

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε βελτιωμένη ιλύ σε δόσεις 0, 5, 10, 15, 20 gr πολυμερούς ανά kg TSS. Η απαιτούμενη μάζα πολυμερούς για κάθε ανάλυση είχε προσδιοριστεί από πριν προκειμένου να κατασκευαστεί επαρκής ποσότητα διαλύματος. Μέσω αυτής και της συγκέντρωσης 0,15% του διαλύματος, προσδιορίστηκε και ο απαιτούμενος για κάθε ανάλυση όγκος αυτού, ο οποίος προστίθεται στο δείγμα με τη βοήθεια ηλεκτρονικής πιπέτας. Το μίγμα δείγματος-πολυμερούς υποβλήθηκε στη συνέχεια σε δύο διαδικασίες:

- Ταχεία μίξη σε ταχύτητα περίπου 1000 rpm για 60 sec προκειμένου να γίνει ορθή διάχυση του πολυμερούς σε όλο τον όγκο του μίγματος

- Βραδεία μίξη σε ταχύτητα περίπου 70 rpm για 20 min προκειμένου να υποβοηθηθεί η κροκίδωση

3.4.9.3. Περιγραφή πειράματος CST

Το CST βασίζεται στην ικανότητα ενός χαρτιού να απορροφά το νερό από ένα μικρό δείγμα υλός (βελτιωμένης ή μη) συμφωνά με τη διηθητική του δράση.

Ο Χρόνος Τριχοειδούς Αναρρόφησης λοιπόν ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για την υγρή φάση του υπό εξέταση δείγματος να διανύσει απόσταση 1 cm διά μέσου του διηθητικού μέσου το οποίο είναι εν προκειμένω το χρωματογραφικό χαρτί.



Εικόνα 3.15: Συσκευή CST

Η συσκευή CST αποτελείται από:

- Τον ηλεκτρονικό μηχανισμό, ο οποίος φέρει οθόνη ανάγνωσης του χρόνου τριχοειδούς αναρρόφησης (σε sec), διακόπτη On/Off, πλήκτρο reset και υποδοχή για σύνδεση της κεφαλής
- Ορθογωνική κεφαλή από plexiglass η οποία συνδέεται με καλώδιο με τον ηλεκτρονικό μηχανισμό μέσω της προαναφερθείσας υποδοχής στην οποία βιδώνεται. Η εν λόγω κεφαλή φέρει άνοιγμα για τη χοάνη στην οποία τοποθετείται το δείγμα καθώς και δύο χαραγμένους ομόκεντρους δακτυλίους με

διαφορά ακτίνας 1 cm. Κάθε δακτύλιος φέρει έναν αισθητήρα (ηλεκτρόδιο). Κατά τη διήθηση της υγρής φάσης, η μέτρηση του CST ξεκινά τη στιγμή που το νερό θα έρθει σε επαφή με τον αισθητήρα του εσωτερικού δακτυλίου και τελειώνει όταν αυτό αγγίζει το ηλεκτρόδιο του εξωτερικού (συνολική απόσταση 1 cm διά μέσου του διηθητικού μέσου).

- Μία χοάνη για την τοποθέτηση του υπό εξέταση δείγματος με εσωτερική διάμετρο 1,8 cm.
- Ορθογωνική βάση από plexiglass για την εναπόθεση του χρωματογραφικού χαρτιού, πάνω από το οποίο τοποθετείται η ορθογωνική κεφαλή στην οποία προσαρμόζεται η χοάνη.

Μετά τη συναρμολόγηση της συσκευής και την τοποθέτηση του διακόπτη On/Off στη θέση On, εισαγόταν στη χοάνη δείγμα μικρού όγκου (συνολικά 5ml περίπου) το οποίο αφηνόταν να διηθηθεί διά μέσου του φίλτρου. Όταν η υγρή φάση έφτανε τόσο στον πρώτο όσο και στο δεύτερο δακτύλιο, ακουγόταν ένας χαρακτηριστικός ήχος ο οποίος σήμαινε την έναρξη και τη λήξη αντίστοιχα της μέτρησης του χρόνου τριχοειδούς αναρρόφησης. Η ένδειξη καταγραφόταν, τα μέλη της συσκευής καθαρίζονταν και επανασυναρμολογούνταν και η συσκευή ήταν έτοιμη για το επόμενο δείγμα.

3.4.10. Πειράματα Batch για τον προσδιορισμό του δυναμικού παραγωγής μεθανίου

Παράλληλα με τους χωνευτές συνεχούς τροφοδοσίας, λειτούργησαν και άλλοι οκτώ χωνευτές batch, οι οποίοι είχαν σαν σκοπό τον προσδιορισμό του δυναμικού παραγωγής μεθανίου, της συγκέντρωσης του μεθανίου στο βιοαέριο, καθώς και της αναλογίας του μεθανίου που παράγεται προς τα πτητικά στερεά που καταστρέφονται.

Η εκκίνηση των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε στις 24/2/2011 και τα πειράματα έλαβαν τέλος στις 17/5/2011, μετά από σχετική σταθεροποίηση της μεθανογένεσης. Τους χωνευτές αποτελούσαν γυάλινα μπουκάλια με χωρητικότητα 160 ml. Όλοι οι χωνευτές περιείχαν inoculum (χωνεμένη ιλύ) για να υπάρχει η απαιτούμενη

αναερόβια βιομάζα. Ορίστηκαν τέσσερα ζεύγη χωνευτών το καθένα από τα οποία τροφοδοτήθηκε με το ίδιο υπόστρωμα. Αναλυτικότερα τα ζεύγη είχαν ως εξής:

- DS₁ και DS₂ (Digested Sludge): περιείχαν μόνο χωνεμένη ιλύ
- DT₁ και DT₂ (Digested Thickened): το υπόστρωμα αποτελούσε παχυμένη ιλύς με οργανική φόρτιση 2 gr VS/L
- DG₁ και DG₂ (Digested Grease): το υπόστρωμα αποτελούσαν λίπη με οργανική φόρτιση 2 gr VS/L
- TG₁ και TG₂ (Thickened Grease): το υπόστρωμα αποτελούσαν λίπη και παχυμένη ιλύς με οργανική φόρτιση 2 gr VS/L σε αναλογία 1:1

Όλοι οι χωνευτές περιείχαν 100 ml, συνολικά, χωνεμένης και υποστρώματος. Η ύπαρξη των ζευγών αποσκοπούσε στην ασφάλεια των συμπερασμάτων. Κρατήθηκαν δείγματα από όλα τα υποστρώματα και έγινε μέτρηση των ολικών και πτητικών στερεών, ώστε να είναι εφικτός ο υπολογισμός της καταστροφής των πτητικών στο τέλος των πειραμάτων. Αφού εισήχθησαν τα υποστρώματα και το inoculum στα δοχεία, τα τελευταία σφραγίστηκαν με ειδικό αεροστεγές πώμα (septum) από λάστιχο και με καλύμματα αλουμινίου που απέτρεπαν την εισχώρηση αέρα και, επίσης, καθιστούσαν δυνατή την εισαγωγή σύριγγας προκειμένου να γίνει λήψη αέριου δείγματος. Κατόπιν, έγινε πλήρωση των υπόλοιπων ελεύθερων 60 ml των δοχείων με αέριο άζωτο (purging), ούτως ώστε να εξασφαλισθούν αναερόβιες συνθήκες. Όλα τα δοχεία τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο από Plexiglass με ρυθμιζόμενη θερμοκρασία για να επιτευχθούν μεσόφιλες συνθήκες (35 °C). Η θερμοκρασία μετριόταν καθημερινά με βύθιση θερμομέτρου και αναλόγως ρυθμιζόταν το υδατόλουτρο. Ακόμα, στους χωνευτές είχαν προστεθεί μαγνήτες για την ανάμιξή τους με χρήση μαγνητικών αναδευτήρων.

Η μέτρηση του μεθανίου λάμβανε χώρα καθημερινά την πρώτη εβδομάδα ενώ όσο περνούσε ο καιρός, η συχνότητα των μετρήσεων αραιώνει καθώς παραγόταν λιγότερο βιοαέριο. Η διαδικασία είχε ως εξής: κάθε χωνευτής ανακινούταν για να απελευθερωθεί τυχόν παγιδευμένο βιοαέριο από τις περιοχές που δεν αναδεύονταν επαρκώς και στη συνέχεια με χρήση ειδικής σύριγγας γινόταν λήψη 1 ml από το υπερκείμενο αέριο στρώμα του χωνευτή. Έπειτα, γινόταν εκκένωση του περιεχομένου της σύριγγας σε μικρότερα γυάλινα δοχεία των 60 ml τα οποία ήταν κενά και αεροστεγώς κλεισμένα κατά τον ίδιο τρόπο. Η μέτρηση της συγκέντρωσης

του μεθανίου γινόταν με χρήση αέριου χρωματογράφου λαμβάνοντας υπόψη την αραίωση του 1 ml στα 60 ml. Σχεδόν μετά από κάθε δειγματοληψία γινόταν purging με αέριο άζωτο ούτως ώστε να αδειάσει το υπερκείμενο των χωνευτών από το συσσωρευμένο βιοαέριο και να δημιουργηθεί χώρος για αυτό που θα παραχθεί.



Εικόνα 3.16: Υδατόλουτρο με χωνευτές batch



Εικόνα 3.17: Διαδικασία δειγματοληψίας αερίου: λήψη με σύριγγα από το υπερκείμενο του χωνευτή, εκκένωση του βιοαερίου σε γυάλινα δοχεία αεροστεγώς σφραγισμένα, purging του χωνευτή

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν και κάποιες μετρήσεις με αέρια χρωματογραφία από δείγματα που λήφθηκαν από τους τρεις χωνευτές συνεχούς λειτουργίας προκειμένου να εξακριβωθούν τα ποσοστά μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα στο παραγόμενο βιοαέριο. Για να επιτευχθεί η δειγματοληψία προσαρμοζόταν ένα σωληνάκι από, εύκολα διαπερατό με σύριγγα, υλικό στους υποδοχείς των κυλίνδρων από Plexiglass όπου συσσωρευόταν το βιοαέριο. Στη συνέχεια, η βάνα άνοιγε ούτως ώστε το σωληνάκι να γεμίσει με βιοαέριο, με τη βοήθεια πιάστρας επιτυγχανόταν η αποφυγή διαρροής του βιοαερίου από το ελεύθερο άκρο του σωλήνα, η βάνα έκλεινε και με τη βοήθεια σύριγγας γινόταν λήψη 0,5 ml, τα οποία εξάγονταν σε δοχείο των 160 ml (μεγαλύτερη αραιώση καθώς το συνεχές σύστημα έχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε μεθάνιο από ότι τα batch).

3.4.10.1. Αρχή λειτουργίας αερίου χρωματογράφου

Στην αέρια χρωματογραφία (GC, Gas Chromatography) όπως και στην αέρια-υγρή χρωματογραφία (GLC, Gas-Liquid Chromatography), ο διαχωρισμός των συστατικών (αέριων ή πτητικών) βασίζεται στην κατανομή τους μεταξύ ενός μη πτητικού υγρού (στατική φάση), καθηλωμένου στα τοιχώματα ανοικτών τριχοειδών στηλών, και ενός αερίου (κινητή φάση, φέρον αέριο). Η κίνηση των συστατικών διαμέσου της στήλης πραγματοποιείται με διαφορετικές ταχύτητες, οι οποίες εξαρτώνται από τις τάσεις ατμών του κάθε συστατικού, καθώς και από την αλληλεπίδράσή του με τη στατική φάση. Οι διαφορετικές, αυτές, ταχύτητες που αναπτύσσονται οδηγούν στο διαχωρισμό των συστατικών.

Η αέρια χρωματογραφία κατανομής βασίζεται στη θεωρία πλακών, σύμφωνα με την οποία, η κίνηση μιας ουσίας μέσα από τη χρωματογραφική στήλη θεωρείται ως μετακίνηση μέσω διαδοχικών ζωνών εξισορρόπησης, που ονομάζονται θεωρητικές πλάκες. Μία θεωρητική πλάκα αποτελεί τον απαιτούμενο όγκο της στήλης, ώστε μέσα σε αυτόν να μπορεί να αποκατασταθεί η ισορροπία μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης. Η ισορροπία αυτή περιγράφεται από τον συντελεστή κατανομής:

$$K=C_S/C_M$$

όπου C_S και C_M οι συγκεντρώσεις του συστατικού στην στατική και στην κινητή φάση αντίστοιχα.

Στήλες. Όταν μια ουσία Α εισάγεται στον αέριο χρωματογράφο, παρασυρόμενη από την κινητή φάση εισέρχεται με αυτή στη στήλη. Στο θάλαμο 1, μέρος της ουσίας Α διαλύεται στην υγρή φάση με ταχύτερη αποκατάσταση της ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων (συντελεστής K). Την επόμενη στιγμή, το μέρος της ουσίας Α, που βρίσκεται στην αέρια φάση, παρασυρόμενο από το φέρον αέριο εισέρχεται στο θάλαμο 2, όπου μέρος του διαλύεται στην υγρή φάση με ταχύτερη αποκατάσταση ισορροπίας, ενώ συγχρόνως νέα αέρια φάση εισέρχεται στο θάλαμο 1, με αποκατάσταση νέας ισορροπίας. Την επόμενη στιγμή, το μέρος της ουσίας Α που βρίσκεται στην αέρια φάση του θαλάμου 2, παρασυρόμενο εισέρχεται στο θάλαμο 3, με αποκατάσταση ισορροπίας σε αυτόν κ.ο.κ. Στην περίπτωση μίγματος ουσιών, όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής K μιας ουσίας, τόσο βραδύτερα κινείται μέσα στη στήλη και τόσο βραδύτερα εξέρχεται από αυτήν, δηλαδή έχει μεγαλύτερο χρόνο συγκρατήσεως, t_R . Έτσι επιτυγχάνεται διαχωρισμός των συστατικών, λόγω διαφορετικών συντελεστών κατανομής.

Η επιλογή του είδους της στήλης αποτελεί ένα πολύ σημαντικό βήμα στην ανάλυση με αέρια χρωματογραφία. Τα κύρια χαρακτηριστικά της είναι ο αριθμός θεωρητικών πλακών, το ύψος ισοδύναμο με μία θεωρητική πλάκα, η διαχωριστικότητα, η χωρητικότητα, ο απαιτούμενος χρόνος ανάλυσης.

Φέρον Αέριο. Αποτελεί την κινητή φάση και πρέπει να είναι χημικά αδρανές έναντι του υλικού κατασκευής του μηχανήματος, του πληρωτικού υγρού της στήλης και των προς διαχωρισμό ουσιών. Η επιλογή του φέροντος αερίου γίνεται κυρίως βάσει του τύπου του ανιχνευτή, γιατί πρέπει να διαφέρει από τις διαχωριζόμενες ουσίες ως προς τουλάχιστον μία ιδιότητα, όπως τη θερμική αγωγιμότητα ή την πυκνότητα στην οποία βασίζεται η λειτουργία του ανιχνευτή. Συνήθως χρησιμοποιούνται He, N₂, Ar, H₂, CO₂ με προτιμότερο το He, λόγω της μεγάλης θερμικής αγωγιμότητάς του και της μικρής πυκνότητας, που επιτρέπει τη χρησιμοποίηση μεγαλύτερων ταχυτήτων ροής αερίου, με αντίστοιχη μείωση του χρόνου αναλύσεως. Το φέρον αέριο μεταφέρεται από τη φιάλη όπου βρίσκεται σε πίεση 100-200 atm, μέσω ενός ρυθμιστή (μειωτήρα) πίεσεως, ο οποίος με τη βοήθεια ενδιάμεσων θαλάμων μειώνει δραστικά την πίεση στις 1 με 2 atm. Ένα ροόμετρο μέσα από το οποίο διέρχεται το αέριο μετράει με μεγάλη ακρίβεια την ταχύτητά του.

Εισαγωγή δείγματος. Το δείγμα εισάγεται στην αρχή της στήλης με μικροσύριγγα, μέσα από κατάλληλο στόμιο εισαγωγής που φράσσεται με παχύ διάφραγμα από θερμοανθεκτικό ελαστικό (septum), το οποίο επιτρέπει την είσοδο του δείγματος, αλλά όχι την έξοδο αυτού ή του φέροντος αερίου. Η εισαγωγή του δείγματος πρέπει να είναι ακαριαία, ο όγκος του ο μικρότερος δυνατός και ο χώρος εισαγωγής να θερμαίνεται υψηλότερα από τη θερμοκρασία της στήλης.

Θερμοστατούμενος Κλίβανος. Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος και η στήλη, και σε πολλούς αέριους χρωματογράφους και ο ανιχνευτής, θερμοστατούνται, συνήθως στην περιοχή 50-300 °C, είτε όλα μαζί είτε χωριστά. Η διαχωριστικότητα αυξάνεται όταν η θερμοκρασία ελαττώνεται, μείωση όμως της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του χρόνου t_R, και επομένως αύξηση του χρόνου αναλύσεως. Όταν η θερμοκρασία της στήλης διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια της χρωματογράφησης, συχνά είναι δύσκολο να επιτευχθεί πλήρης διαχωρισμός και ανίχνευση των συστατικών ενός μίγματος όταν τα σημεία ζέσεως τους ή και οι πολικότητες τους καλύπτουν ευρείες περιοχές. Αυτό συμβαίνει γιατί οι κορυφές των πτητικότερων συστατικών (χαμηλά σημεία ζέσεως) εμφανίζονται η μία κοντά στην άλλη ή αλληλεπικαλύπτονται (μικρή διαχωριστικότητα), ενώ οι κορυφές των λιγότερο πτητικών ουσιών, είναι μικρού

ύψους, πλατιές και σε ορισμένες περιπτώσεις απέχουν τόσο πολύ μεταξύ τους (υπέρμετρη διαχωριστικότητα), ώστε ενώσεις υψηλού σημείου ζέσεως να μην ανιχνεύονται. Σε τέτοιες περιπτώσεις χρησιμοποιείται η θερμοπρογραμματιζόμενη αέρια χρωματογραφία, όπου η θερμοκρασία μεταβάλλεται με βάση προκαθορισμένο πρόγραμμα.

Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας. Ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID, Flame Ionization Detector) βασίζει τη λειτουργία του στο γεγονός ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα (εξαιτίας του ιονισμού) ενός αερίου είναι ανάλογη της συγκεντρώσεως των φορτισμένων σωματιδίων μέσα σε αυτό. Ο ιονισμός του αερίου γίνεται με ανάμιξη του εκλυόμενου από τη στήλη αερίου με υδρογόνο και καύση του στον αέρα. Η φλόγα βρίσκεται σε χώρο, όπου εφαρμόζεται τάση της τάξεως των 100 V, μεταξύ του ακροφυσίου (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και ενός άλλου ηλεκτροδίου πάνω ή γύρω από αυτό. Όταν το καιόμενο αέριο περιέχει οργανικές ενώσεις (το φέρον αέριο δεν περιέχει καύσιμες ενώσεις άρα δίνει ασθενές σήμα), παρατηρείται σημαντική αύξηση της εντάσεως του ρεύματος, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των ιόντων που παράγονται, το οποίο ενισχύεται και στη συνέχεια καταγράφεται.

(Γιολδάση Μ., 2009)

Παρασκευή καμπύλης πρότυπων διαλυμάτων

Για τη μέτρηση της μάζας του μεθανίου στον αέριο χρωματογράφο, παρασκευάζεται γραμμική καμπύλη με τη βοήθεια πρότυπων εξωτερικών διαλυμάτων.

Υλικά

- Αέριο μεθάνιο (Meth)
- Απιονισμένο νερό

Οργανολογία

- Αεριοχρωματογράφος GC Autosystem XL της Perkin Elmer
- Φασματοφωτόμετρο DR2800 της HACH
- Γυάλινες φιάλες με λεπτό στόμιο 160 mL (Serum bottles)
- Γυάλινες σύριγγες για αέρια δείγματα 1 µL, 1 mL, 5 mL, 10 mL (Hamilton)
- Στρογγυλά πώματα (Gray Butyl Teflon-faced)

Μέθοδος: Η θερμοκρασία του φούρνου ρυθμίζεται στους 50 °C, του εισαγωγέα στους 220 °C και του ανιχνευτή (FID) στους 220 °C.

Βήμα 1^ο Σε φιάλες των 160 mL (serum bottles), προσθέτουμε 100 mL νερό απιονισμένο, διατηρώντας την αναλογία υγρό:αέριο, ίση με 10:6. Την ίδια αναλογία που έχουμε στα πειράματά μας.

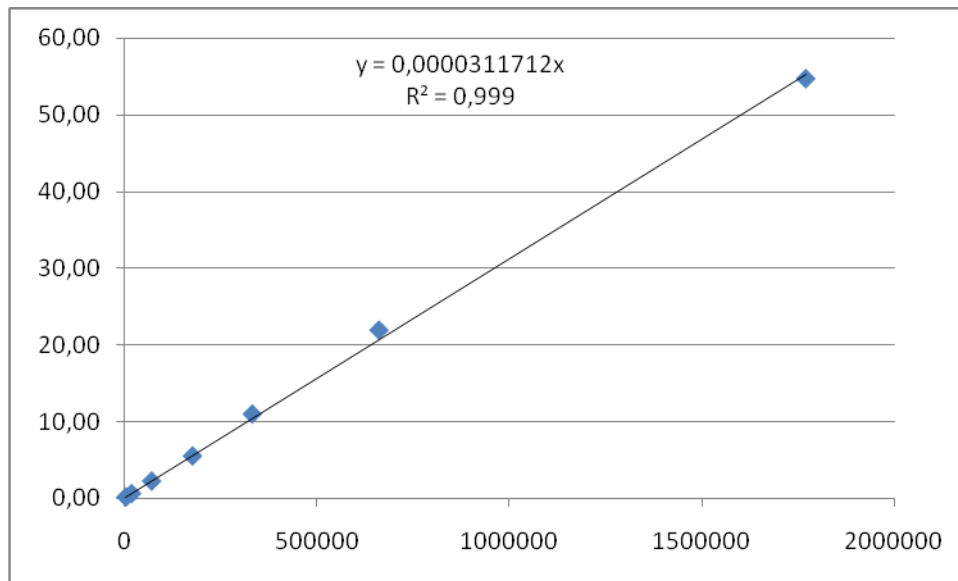
Βήμα 2^ο Παρασκευάζουμε πέντε πρότυπα διαλύματα που το καθένα περιέχει μεθάνιο και αιθέριο σε αναλογίες που φαίνονται στον Πίνακα. Αφού τα αφήσουμε μία ημέρα σε ηρεμία, τα μετράμε με τη βοήθεια του αέριου χρωματογράφου.

Βήμα 3^ο Με σύριγγα για αέρια δείγματα, παίρνουμε 50 μ L από την αέρια φάση κάθε φιαλιδίου και τα εισάγουμε στο χρωματογράφο κάνοντας τρεις επαναλήψεις, από τις οποίες βγάζουμε το μέσο όρο. Σημειώνουμε τα εμβαδά (area) που μας δίνει το χρωματογράφημα και βγάζουμε το μέσο όρο. Βάσει των εμβαδών που αντιστοιχούν σε γνωστές συγκεντρώσεις, με τη βοήθεια του Excel κατασκευάζουμε καμπύλες της μορφής $y = ax+b$. Το μεθάνιο έχει χρόνο έκλυσης 1,1 min.

Πίνακας 3.4: Προστιθέμενες μάζες μεθανίου για παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων.

	$V_{\text{headspace}}$ (L)	Προστιθέμενος όγκος CH_4 (μ L)	Προστιθέμενη μάζα CH_4 (mg)	mg CH_4 / L headspace
1	0,06	10	0,0066	0,11
2		50	0,0328	0,55
3		200	0,1312	2,19
4		500	0,3280	5,47
5		1000	0,6561	10,93
6		2000	1,3121	21,87
7		5000	3,2803	54,67

Η καμπύλη των πρότυπων διαλυμάτων μεθανίου που κατασκευάστηκε φαίνεται στο διάγραμμα 3.2.



Διάγραμμα 3.2: Γραμμική καμπύλη πρότυπων διαλυμάτων ΜΕΤΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1. Εισαγωγή

Οι εργαστηριακοί χωνευτές, όπως περιγράφηκαν αναλυτικά παραπάνω, λειτούργησαν από τις 18/11/2010 έως τις 15/4/2011. Η εργαστηριακή διάταξη αποτελούνταν από τέσσερις μονοβάθμιους αναερόβιους χωνευτές, οι οποίοι λειτουργούσαν σε μεσόφιλες συνθήκες (35 °C) με χρόνο παραμονής 15 ημέρες. Στους τρεις εξ αυτών γινόταν πρόσθεση λιπών για τη διερεύνηση της επίδρασής τους στην απόδοση της χώνευσης, ενώ ο τέταρτος χωνευτής χρησίμευε ως σύστημα ελέγχου της διαδικασίας. Πιο συγκεκριμένα τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των χωνευτών ήταν τα εξής:

- Μεσόφιλος χωνευτής ελέγχου με αναλογία ιλύος/λιπών 100:0 σε πτητικά στερεά, M_C
- Μεσόφιλος χωνευτής με αναλογία ιλύος/λιπών 80:20 σε πτητικά στερεά, M₂₀
- Μεσόφιλος χωνευτής με αναλογία ιλύος/λιπών 40:60 σε πτητικά στερεά, M₆₀
- Μεσόφιλος χωνευτής με αναλογία ιλύος/λιπών 10:90 σε πτητικά στερεά, M₉₀

Για τη σταθεροποίηση της διαδικασίας, οι χωνευτές λειτούργησαν τρεις φορές το χρόνο παραμονής τους (3*HRT) υπό σταθερές λειτουργικές συνθήκες, δίχως να ληφθούν υπόψη τα αποτελέσματα κατά τη διάρκεια αυτή. Έτσι, οι χωνευτές λειτούργησαν 45 μέρες μέχρι τη σταθεροποίηση της λειτουργίας τους (steady-state).

Η απόδοση των χωνευτών αξιολογήθηκε με βάση την παραγωγή του βιοαερίου, την καταστροφή των πτητικών στερεών και την καταστροφή του ολικού COD, ενώ η σταθερότητα της λειτουργίας τους παρακολούθηθηκε μέσω της σταθερότητας της θερμοκρασίας και του pH, της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων VFAs και της συγκέντρωσης της αλκαλικότητας. Επίσης, εξετάστηκε το φαινόμενο του αφρισμού στους χωνευτές μέσω δοκιμών αφρισμού και διερευνήθηκαν τα χαρακτηριστικά της αφυδατωσιμότητας της ιλύος από κάθε εργαστηριακό χωνευτή.

Τέλος, μελετήθηκε το δυναμικό παραγωγής μεθανίου τόσο των τριών χωνευτών, όσο και χωνευτών ασυνεχούς λειτουργίας, ούτως ώστε να συγκριθεί η παραγωγή μεθανίου που προκύπτει έχοντας ως υπόστρωμα α) λίπη, β) λίπη και ιλύ και γ) ιλύ. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο.

4.2. Χαρακτηριστικά υποστρώματος των συστημάτων

Το υπόστρωμα παρασκευαζόταν, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, από παχυμένη ιλύ και λίπη τα οποία παραλαμβάνονταν σε εβδομαδιαία βάση από τις εγκαταστάσεις της Ψυττάλειας. Η παχυμένη ιλύς αποτελούσε μίγμα πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος σε αναλογία 1:1. Οι οργανικές φορτίσεις σε κάθε χωνευτή διατηρούνταν σταθερές (2 kg VS/L.d για τους M_C και M_{20} και 3,67 kg VS/L.d για τον M_{60}) και, ανάλογα με τις μετρήσεις των πτητικών στερεών των λιπών και της παχυμένης ιλύος προέκυπταν οι ποσότητες που έπρεπε να προστεθούν από το κάθε υλικό (συμπεριλαμβανομένου του νερού όποτε ήταν απαραίτητο να αραιωθεί το μίγμα) για να επιτευχθούν οι επιθυμητές οργανικές φορτίσεις και τα προερχόμενα από λίπη πτητικά να βρίσκονται στη σωστή αναλογία. Έτσι, παρασκευάζονταν τρία υποστρώματα (Feed C, Feed 20 και Feed 60). Όσον αφορά στον χωνευτή M_{90} , όπως αναφέρθηκε στο τρίτο κεφάλαιο, η τροφοδοσία συντελούνταν ογκομετρικά και η οργανική φόρτιση άλλαζε σε κάθε παρασκευή τροφής. Η λειτουργία του τερματίστηκε προτού επέλθουν σταθερές συνθήκες λόγω της διαφαινόμενης αστοχίας του και, γι' αυτό, δεν έχουν πραγματοποιηθεί αναλύσεις όπως στους άλλους τρεις χωνευτές. Εντούτοις, τα υπάρχοντα αποτελέσματα θα παρατεθούν κανονικά. Στον πίνακα 4.1 δίνονται ο μέσος όρος και η διακύμανσή του σε διάστημα εμπιστοσύνης 95% των ποιοτικών χαρακτηριστικών του υποστρώματος.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων των τριών χωνευτών

Χαρακτηριστικά	F _C		F ₂₀		F ₆₀		F ₉₀	
	Μέσος όρος	Σφάλμα	Μέσος όρος	Σφάλμα	Μέσος όρος	Σφάλμα	Μέσος όρος	Σφάλμα
Ολικά στερεά (mg/L)	34667	4751	38937	4959	60923	6318	139833	6318
Πτητικά στερεά (mg/L)	27167	3602	30813	3074	51962	5322	125167	8396
Ολικό COD (mg/L)	59323	5108	55501	7678	89158	8858		
Διαλυτό COD (mg/L)	5040	474	4445	419	4892	462		
%sol/tot COD	8.5		8.0		5.5			
Alk (mg/L)	4725	567	3120	515	4267	749		
Δυναμικό αφρισμού (ml)	320	18.2	306	48.0	222	33.6		
Σταθερότητα αφρισμού (s)	582	245.9	570	184.7	126	42.8		

4.3. Εποπτική παρουσίαση γενικών αποτελεσμάτων

Ο πίνακας που ακολουθεί δίνει συνοπτικά τα αποτελέσματα της μελέτης των αναερόβιων συστημάτων.

Πίνακας 4.2: Γενικά αποτελέσματα

Χαρακτηριστικά	M _C	M ₂₀	M ₆₀	M ₉₀
----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------

	Μέσος όρος	Σφάλμα	Μέσος όρος	Σφάλμα	Μέσος όρος	Σφάλμα	Μέσος όρος	Σφάλμα
Θερμοκρασία	35.1	0.1	35.2	0.1	35.0	0.1	34.7	0.3
Ph	7.30	0.01	7.25	0.02	7.21	0.02	6.32	0.68
Συνολική Παραγωγή βιοαερίου (cm ³ /hr)	119.1	5.0	133.7	5.1	292.3	13.2	14.2	6.6
Ολικά στερεά (mg/L)	23700	2574	20500	2019	35100	3726	28333	11023
Πτητικά στερεά (mg/L)	14150	1752	12577	1327	25700	3019	22833	11177
% Συν. καταστροφή VS	52.21	7.50	58.85	4.83	50.20	5.14	81.22	8.04
Βιοαέριο/VS που καστρέφονται (m ³ /kg VS _{red})	0.75	0.23	0.84	0.18	1.27	0.19	0.02	0.01
Βιοαέριο/VS που προστίθενται (m ³ /kg VS _{in})	0.43	0.07	0.52	0.10	0.68	0.08	0.01	0.01
Ολικό COD (mg/L)	26068	3068	21390	1747	49604	6264		
% Reduction tot COD	55.43	5.09	60.07	4.40	43.61	6.11		
Διαλυτό COD (mg/L)	1581	202	1217	157	1571	141		
% Reduction sol COD	68.58	2.65	71.87	5.14	64.65	4.22		
% sol/tot COD	4.3		5.9		4.1			
Βιοαέριο/COD που προστίθεται m ³ /kgCOD _{in}	0.24	0.02	0.29	0.04	0.39	0.04		
Βιοαέριο/COD που καταστρέφεται m ³ /kgCOD _{re}	0.37	0.07	0.47	0.10	0.89	0.17		

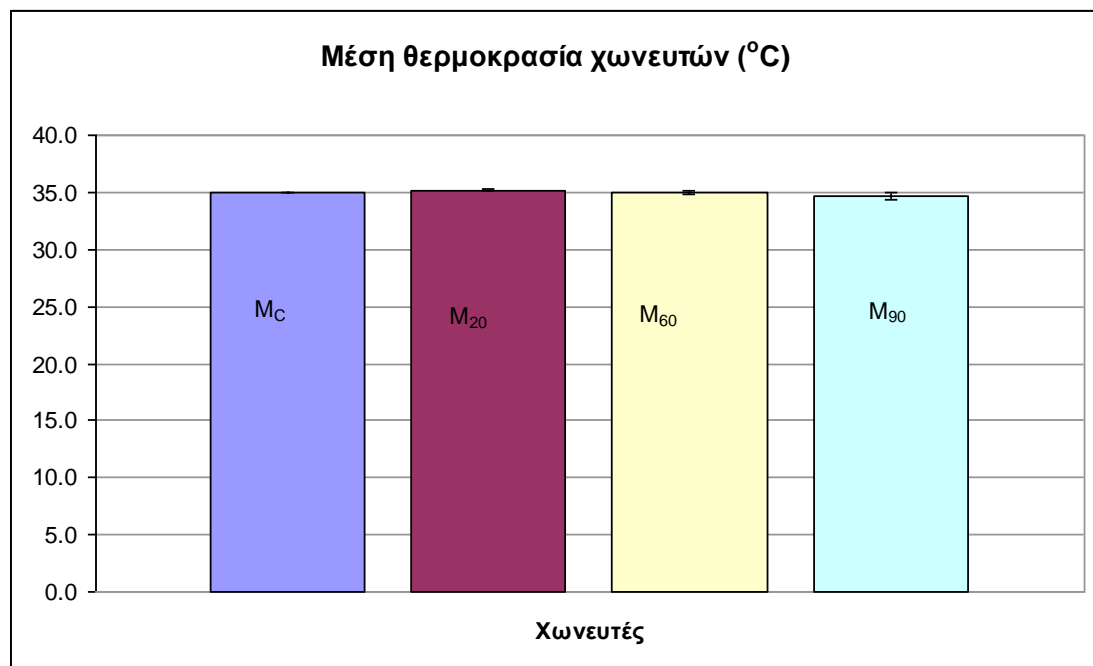
VFAs (mg/L)	701	136	582	111	1002	230	7612	
Alk (mg/L)	7200	815	5700	720	6720	777		
VFAs/alk	0.096	0.023	0.117	0.039	0.146	0.040		
CST (s)	52.6		103.5		63.0			
CST (s) + 5grPE/kgTSS	10.7		14.3		11.6			
CST (s) + 10grPE/kgTSS	9.9		9.2		8.3			
CST (s) + 15grPE/kgTSS	8.7		8.1		10.5			
CST (s) + 20grPE/kgTSS	9.1		9.0		24.5			
Δυναμικό αφρισμού (ml)	210	37.8	219	37.0	80	13.9		
%Καταστροφής δυναμικού	34.4%	1.3%	28.5%	2.0%	63.9%	1.9%		
Σταθερότητα αφρισμού (s)	182	49.4	150	51.3	87	15.6		
%Καταστροφής σταθερότητας	68.7%	5.2%	73.8%	4.1%	30.8%	3.7%		

4.4. Θερμοκρασία

Η μέση θερμοκρασία λειτουργίας των χωνευτών και η διακύμανσή της σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης φαίνονται στον πίνακα 4.3 και στο διάγραμμα 4.1.

Πίνακας 4.3: Μέση θερμοκρασία χωνευτών

Χωνευτής	Μέση θερμοκρασία (°C)
M _C	35,1±0,1
M ₂₀	35,2±0,1
M ₆₀	35±0,1
M ₉₀	34,7±0,3



Διάγραμμα 4.1: Μέση θερμοκρασία χωνευτών

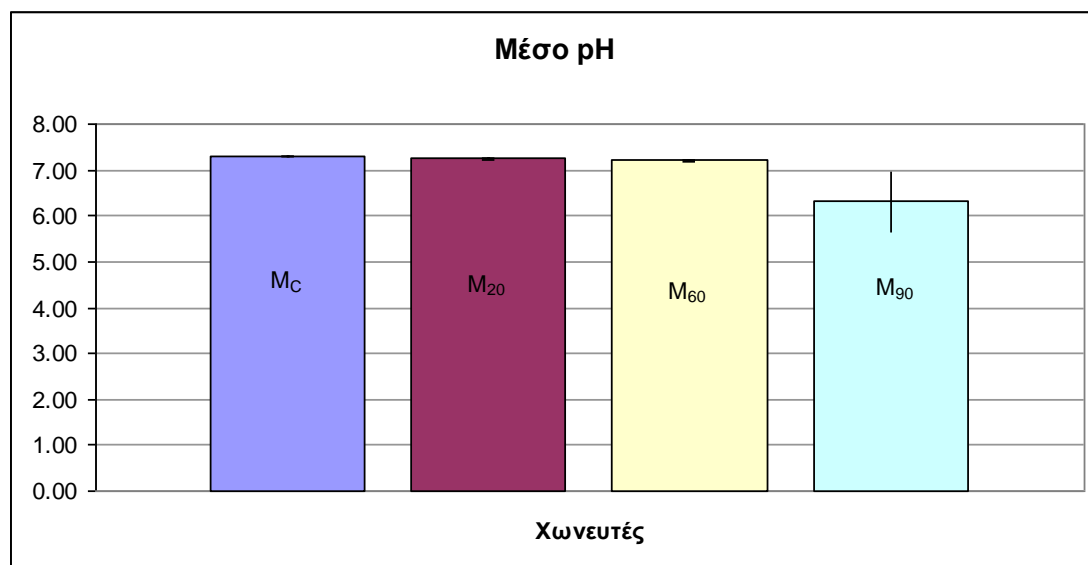
Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό οι θερμοκρασίες των τριών συστημάτων παρέμειναν σταθερές σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

4.5. pH

Το μέσο pH των χωνευτών και η διακύμανσή του σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης φαίνονται στον πίνακα 4.4 και στο διάγραμμα 4.2.

Πίνακας 4.4: Μέσο pH χωνευτών

Χωνευτής	Μέσο pH
M _C	7,3±0,01
M ₂₀	7,25±0,02
M ₆₀	7,21±0,02
M ₉₀	6,32±0,68



Διάγραμμα 4.2: Μέσο pH

Το pH, σε γενικές γραμμές κυμάνθηκε μεταξύ 7,09 και 7,38, δηλαδή εντός των επιθυμητών ορίων (6-8). Όπως γίνεται αντιληπτό, αν και δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τριών χωνευτών, είναι σαφής η τάση της μείωσης του pH παράλληλα με την αύξηση της αναλογίας των λιπών στο υπόστρωμα. Είναι, επίσης, ξεκάθαρο το ασταθές, για τη σωστή λειτουργία της χώνευσης, περιβάλλον που έχει δημιουργηθεί στον χωνευτή M₉₀. Η φόρτιση του εν λόγω χωνευτή με τόσο μεγάλο

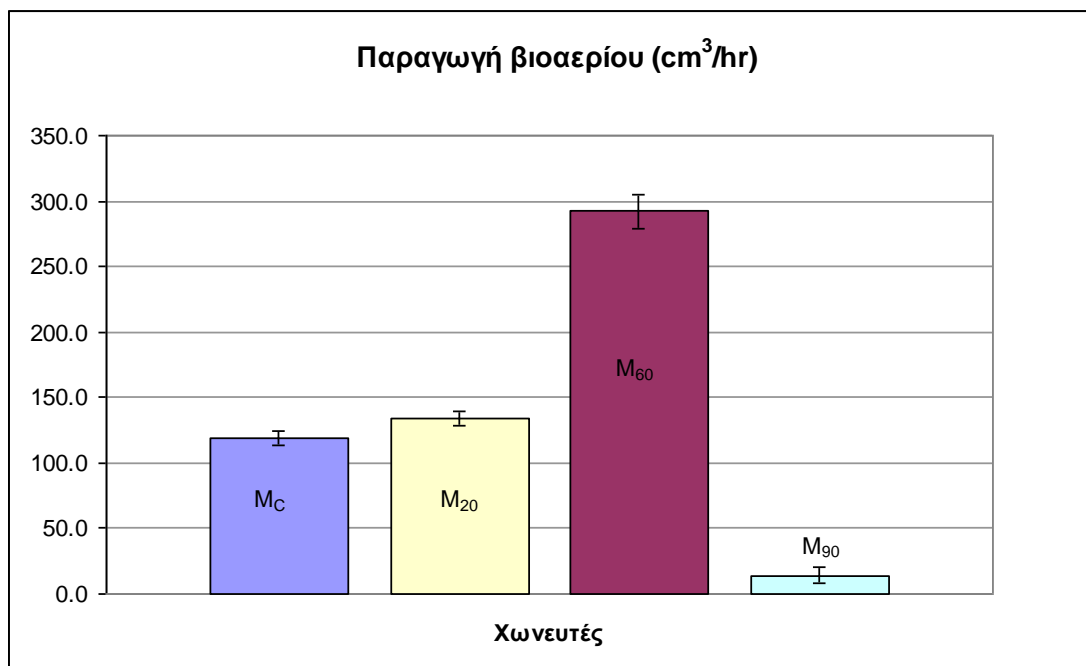
ποσοστό λιπών δεν επέτρεψε τη σταδιακή προσαρμογή του στην παρουσία των τελευταίων, σε αντίθεση με τους άλλους χωνευτές. Όπως, έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, όσο περισσότερα είναι τα λίπη, τόσο πιο βραδεία είναι η ανάπτυξη των μεθανογόνων βακτηρίων. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την εκ φύσεως ταχύτερη ανάπτυξη των οξεογόνων βακτηρίων, οδηγεί στη συσσώρευση μακρομοριακών λιπαρών οξέων (LCFAs) και πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), οδηγώντας στην αύξηση του pH. Έτσι, είναι αναμενόμενη η σχέση $pH_{M_c} > pH_{M_{20}} > pH_{M_{60}} > pH_{M_{90}}$.

4.6. Παραγωγή βιοαερίου

Η μέση ωριαία παραγωγή βιοαερίου των χωνευτών και η διακύμανσή της σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης φαίνονται στον πίνακα 4.5 και στο διάγραμμα 4.3.

Πίνακας 4.5: Μέση ωριαία παραγωγή βιοαερίου χωνευτών

Χωνευτής	Μέση ωριαία παραγωγή βιοαερίου (cm ³ /hr)
M _C	119,1±5
M ₂₀	133,7±5,1
M ₆₀	292,3±13,2
M ₉₀	14,2±6,6



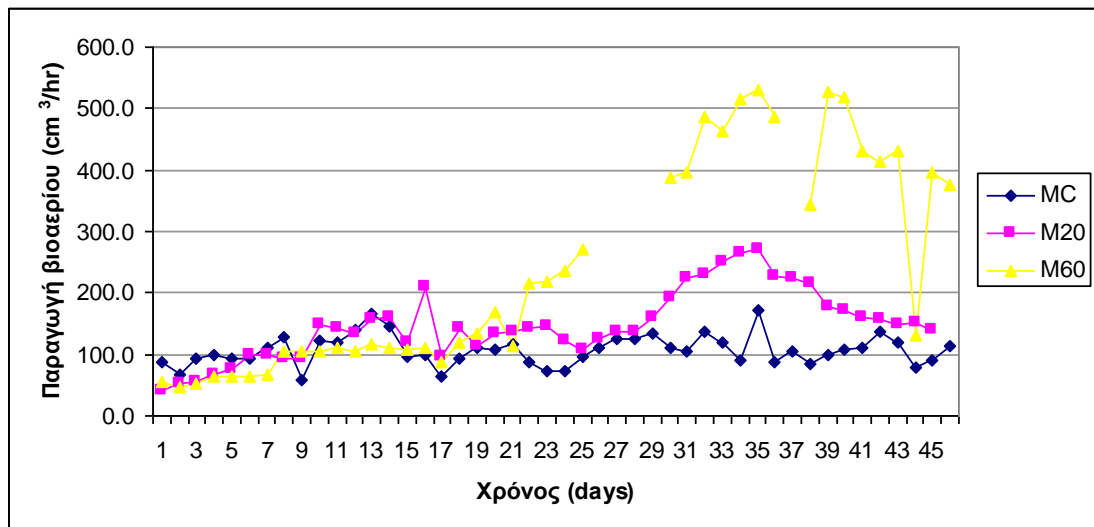
Διάγραμμα 4.3: Μέση ωριαία παραγωγή βιοαερίου των χωνευτών

Με βάση το διάγραμμα και τον πίνακα, οι υψηλότερες ωριαίες τιμές παραγόμενου βιοαερίου εμφανίζονται στον χωνευτή M₆₀, ο οποίος υπερέρχει ξεκάθαρα έναντι των άλλων δύο χωνευτών. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την καταλληλότητα των λιπών ως υπόστρωμα των αναερόβιων χωνευτών. Η ωριαία παραγωγή βιοαερίου του χωνευτή M₂₀ είναι ελάχιστα μεγαλύτερη από αυτή του M_C. Συγκεκριμένα, η ποσοστιαία αύξηση της ωριαίας παραγωγής βιοαερίου έναντι του χωνευτή ελέγχου M_C είναι 145% για τον M₆₀ και, μόλις, 12% για τον M₂₀. Παρατηρούμε, λοιπόν, πως για αύξηση των πτητικών στερεών προερχόμενων από λίπη κατά 40%, η αντίστοιχη ποσοστιαία αύξηση του παραγόμενου βιοαερίου ανά ώρα είναι 119%.

Τέλος, η αναερόβια λειτουργία του χωνευτή M₉₀ έχει υποστεί σφοδρή αναχαίτιση κατά τα φαινόμενα, καθώς αποδίδει μόνο το 4,86 % και το 11,92 % της απόδοσης του M₆₀ και του M_C, αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα είναι ανάλογα με αυτά που προέκυψαν από μία άλλη σχετική μελέτη, αυτή των Luostarinen *et al.*, (2009), οι οποίοι για παρόμοιες οργανικές φορτίσεις σε κάθε χωνευτή, οδηγήθηκαν στα ακόλουθα αποτελέσματα: για 0 % VS λιπών είχαν 97 cm³/hr βιοαερίου, για 20 % VS λιπών είχαν 146 cm³/hr βιοαερίου και για 55 % VS λιπών είχαν 254 cm³/hr βιοαερίου. Επιπρόσθετα, οι Wan *et al.*, (2011) για 0 % VS λιπών είχαν 77 cm³/hr βιοαερίου και για 64 % VS λιπών είχαν 174 cm³/hr βιοαερίου.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η μέση ωριαία παραγωγή του βιοαερίου τις πρώτες 45 ημέρες.



Διάγραμμα 4.4: Μέση ωριαία παραγωγή βιοαερίου των χωνευτών τις πρώτες 45 ημέρες (Start-up period)

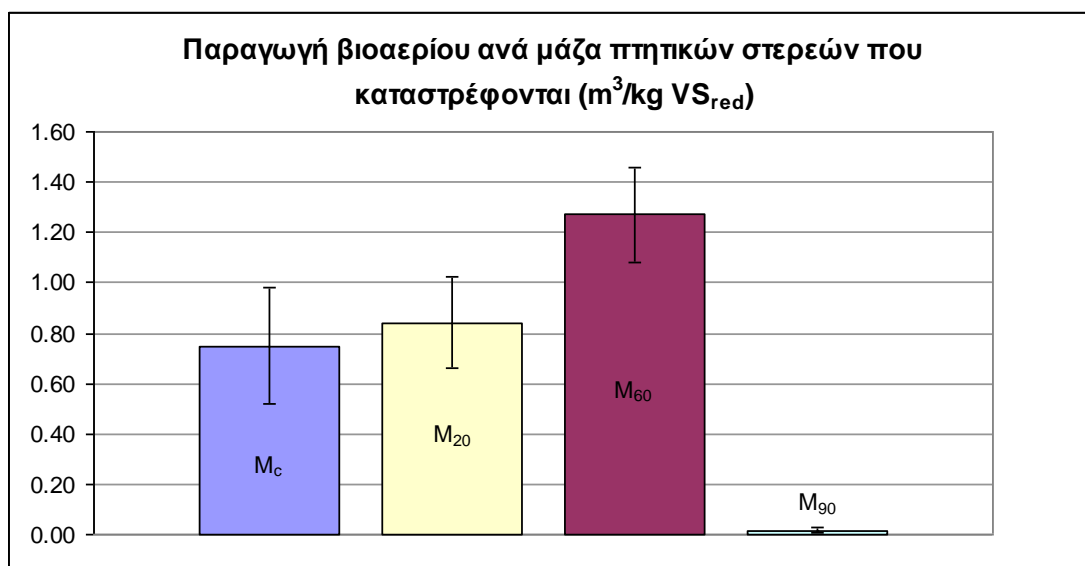
Από το παραπάνω διάγραμμα γίνεται σαφές πως οι χωνευτές με λίπη (και ειδικά ο M_{60}) τις πρώτες 20-30 ημέρες (δηλαδή για, περίπου, δύο χρόνους παραμονής στερεών) παρουσίασαν την αναμενόμενη φάση εγκλιματισμού στα λίπη. Η περίοδος αυτή χαρακτηρίστηκε από χαμηλές τιμές pH και προσθήκη ασβέστη (βάση) για τη διόρθωσή τους, καθώς και από ιδιαίτερα χαμηλές τιμές παραγωγής βιοαερίου. Ο χωνευτής M_{60} , τροφοδοτούμενος με περισσότερα λίπη, υπέστη πιο σφοδρή αναχαίτιση σε σχέση με τον M_{20} .

Στον πίνακα, που ακολουθεί, φαίνεται η παραγωγή βιοαερίου ανά kg πτητικών στερεών που καταστρέφονται και η στατιστική επεξεργασία της σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης και στη συνέχεια οι τιμές απεικονίζονται γραφικά.

Πίνακας 4.6: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά kg πτητικών στερεών που καταστρέφονται

Χωνευτής	Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά kg πτητικών στερεών ($m^3/kg VS$)

M_C	0,75±0,23
M_{20}	0,84±0,18
M_{60}	1,27±0,19
M_{90}	0,02±0,01



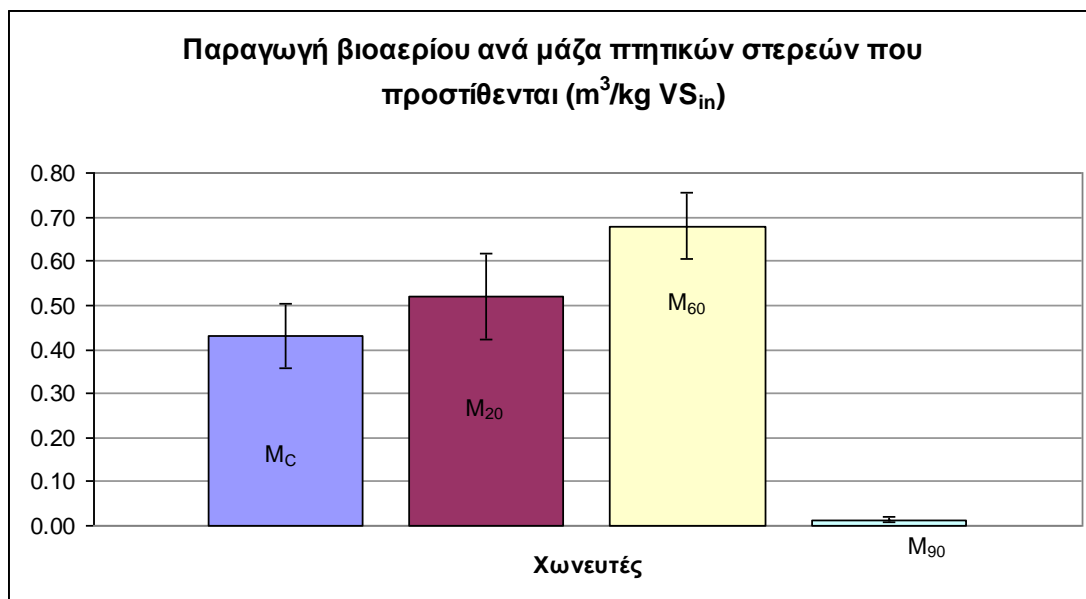
Διάγραμμα 4.5: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά kg πτητικών στερεών που καταστρέφονται

Από το διάγραμμα γίνεται αντιληπτό πως η παραγωγή βιοαερίου ανά μονάδα μάζας πτητικών στερεών που καταστρέφονται είναι μεγαλύτερη στον M_{60} , ενώ στους δύο άλλους χωνευτές (M_C , M_{20}) είναι ελάχιστα αυξημένη στον δεύτερο. Ο τέταρτος χωνευτής χαρακτηρίζεται από, πρακτικά, μηδενική παραγωγή βιοαερίου ανά μονάδα μάζας πτητικών στερεών που καταστρέφονται. Είναι πιθανό στην περίπτωση του M_{90} να υπερισχύει η προσρόφιση των λιπαρών οξέων στη βιομάζα, και έτσι η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου να μην οδηγεί και σε παραγωγή βιοαερίου.

Κάποιες ακόμα παράμετροι, οι οποίες βοηθούν στον σχηματισμό μίας πιο ξεκάθαρης εικόνας για την απόδοση του συστήματος στην παραγωγή βιοαερίου, είναι η παραγωγή βιοαερίου ανά VS που εισέρχονται στο σύστημα από το υπόστρωμα, η παραγωγή βιοαερίου ανά COD που εισέρχεται και η παραγωγή βιοαερίου ανά COD που καταστρέφεται. Τα αποτελέσματα αυτών των παραμέτρων παρουσιάζονται στους επόμενους πίνακες και απεικονίζονται στα γραφήματα που ακολουθούν.

Πίνακας 4.7: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά kg πτητικών στερεών που προστίθενται

Χωνευτής	Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά kg προστιθέμενων πτητικών στερεών ($m^3/kg VS$)
M_C	$0,43 \pm 0,07$
M_{20}	$0,52 \pm 0,10$
M_{60}	$0,68 \pm 0,08$
M_{90}	$0,01 \pm 0,01$

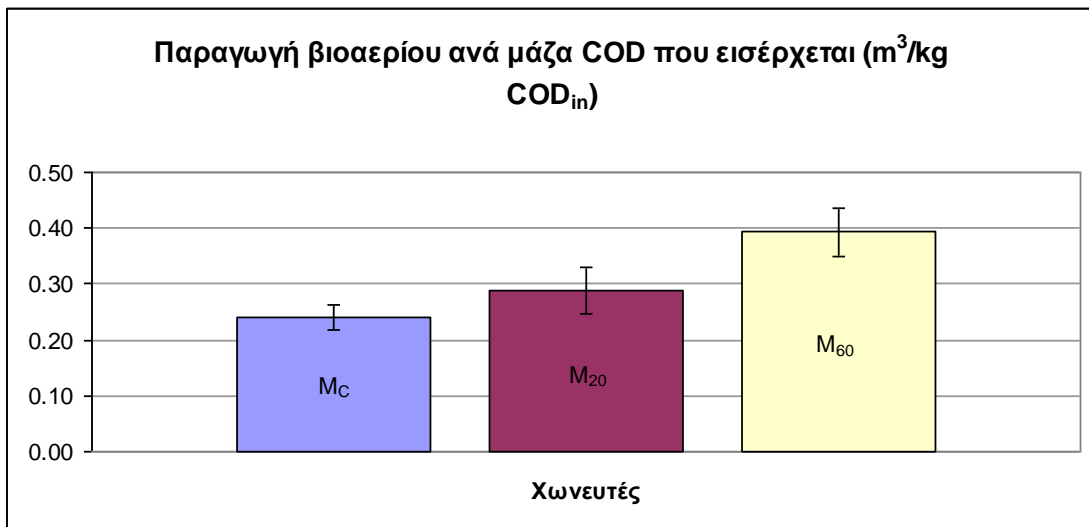


Διάγραμμα 4.6: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά kg πτητικών στερεών που εισέρχονται

Το δυναμικό παραγωγής βιοαερίου για τις τρεις πειραματικές διατάξεις ήταν 0,43, 0,52 και 0,68 m^3/kg προστιθέμενων VS. Όπως φαίνεται, η προσθήκη λιπών στο υπόστρωμα είναι σε θέση να οδηγήσει σε ικανοποιητική αύξηση στην παραγωγή βιοαερίου.

Πίνακας 4.8: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά COD που προστίθεται

Χωνευτής	Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά COD που προστίθεται ($\text{m}^3/\text{kg COD}$)
M_C	$0,24 \pm 0,02$
M_{20}	$0,29 \pm 0,04$
M_{60}	$0,39 \pm 0,04$



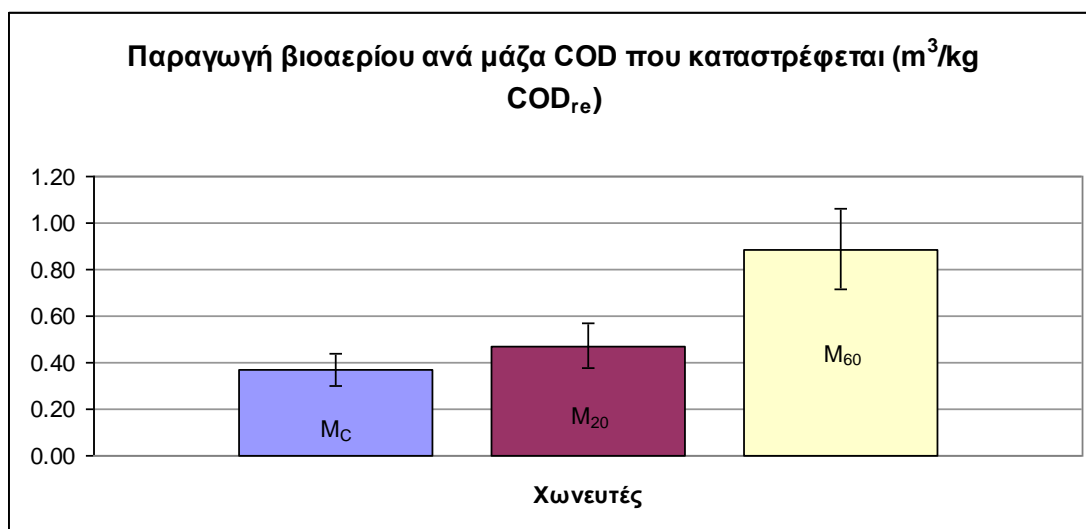
Διάγραμμα 4.7: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά COD που προστίθεται

Τα αποτελέσματα της παραγωγής βιοαερίου, ανηγμένης σε μάζα καταναλισκόμενου COD, αναδεικνύουν για μία ακόμα φορά το μεγάλο δυναμικό που έχουν τα υποστρώματα που χαρακτηρίζονται από την παρουσία λιπών. Παρατηρούμε πως με την αύξηση των λιπών στην τροφή, σημειώνεται και αύξηση του δυναμικού παραγωγής του βιοαερίου.

Πίνακας 4.9: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά COD που καταστρέφεται

Χωνευτής	Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά COD που καταστρέφεται (m^3/kg)
----------	--

	COD)
M_C	0,37±0,07
M_{20}	0,47±0,10
M_{60}	0,89±0,17



Διάγραμμα 4.8: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά COD που καταστρέφεται

Η υπεροχή του M_{60} έναντι των άλλων χωνευτών είναι και πάλι προφανής στο δυναμικό παραγωγής βιοαερίου. Παρατηρούμε πως ο M_{20} υπερτερεί ελάχιστα συγκρινόμενος με τον χωνευτή ελέγχου στην απόδοση παραγωγής βιοαερίου. Παρά το γεγονός αυτό γίνεται αντιληπτή από τα διαγράμματα η ευνοϊκή επιρροή της προσθήκης λιπών (ως τα 60% στο σύνολο των VS) στην απόδοση του αναερόβιου συστήματος.

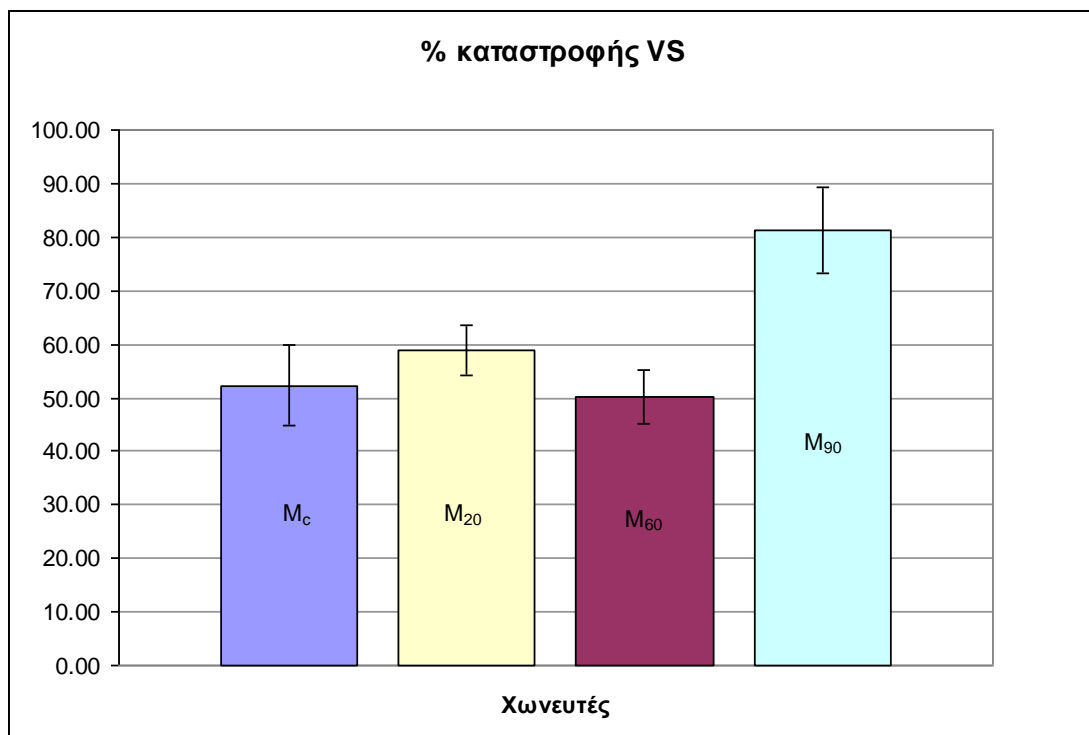
4.7. Καταστροφή πτητικών στερεών

Η καταστροφή των πτητικών στερεών είναι βασικό κριτήριο για την απόδοση της αναερόβιας χώνευσης. Τα αποτελέσματα από τα διαφορετικά εργαστηριακά συστήματα, καθώς και η στατιστική τους επεξεργασία σε 95% διάστημα

εμπιστοσύνης φαίνονται στον επόμενο πίνακα και ακολουθεί η γραφική τους παράσταση.

Πίνακας 4.10: Ποσοστό καταστροφής VS

Χωνευτής	Μέσο ποσοστό καταστροφής πτητικών στερεών (% VS)
M_C	52,21±7,5
M_{20}	58,85±4,83
M_{60}	50,2±5,14
M_{90}	81,22±8,04



Διάγραμμα 4.9: Ποσοστό καταστροφής VS

Οι διαφορές μεταξύ των τριών χωνευτών (M_C , M_{20} και M_{60}), όσον αφορά στο ποσοστό καταστροφής πτητικών στερεών, είναι ανεπαίσθητες όπως φαίνεται στο διάγραμμα. Η απόδοση του M_{60} εμφανίζεται μειωμένη σε σχέση με τα αποτελέσματα

που έδωσε αναφορικά με την παραγωγή βιοαερίου. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην αυξημένη οργανική φόρτιση του συγκεκριμένου χωνευτή, δηλαδή εισέρχονται περισσότερα πτητικά οπότε είναι λογικό το ποσοστό μείωσης να είναι μικρότερο, καθώς και στο μεγαλύτερο δυναμικό παραγωγής βιοαερίου των λιπιδίων έναντι των άλλων υποστρωμάτων, που σημαίνει πως με καταστροφή λιγότερων σε αριθμό πτητικών στερεών προερχόμενων από λίπη, υπάρχει πολλαπλάσια παραγωγή βιοαερίου.

Τα ποσοστά καταστροφής, και για τους τρεις χωνευτές, κυμαίνονται εντός των βιβλιογραφικών ορίων για τη χώνευση μίγματος πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος (40-60%), αν και ο M_{20} , λαμβάνοντας υπόψη το διάστημα εμπιστοσύνης, μπορεί να αποδώσει και καλύτερα.

Όσον αφορά τον χωνευτή M_{90} , τα πολύ υψηλά ποσοστά καταστροφής πτητικών στερεών που παρουσιάζει έρχονται σε ευθεία αντιπαράθεση με την ελάχιστη παραγωγή βιοαερίου. Όπως προαναφέρθηκε, στο συγκεκριμένο χωνευτή ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου φαίνεται να είναι η βιολογική προσρόφηση και όχι η βιοαποδόμηση. Μία ακόμα πιθανή εξήγηση του παράδοξου αυτού φαινομένου είναι πως η μεγάλη ποσότητα λιπών που εισάγονταν στο υπόστρωμα δεν ήταν δυνατό να αναμιχθεί με την ιλύ με αποτέλεσμα τα λίπη να παραμένουν στον χωνευτή ή στα σωληνάκια της αντλίας και έτσι κατά την εξαγωγή της χωνεμένης ιλύος να μην υπολογίζονται τα πραγματικά στερεά που υπάρχουν στον χωνευτή.

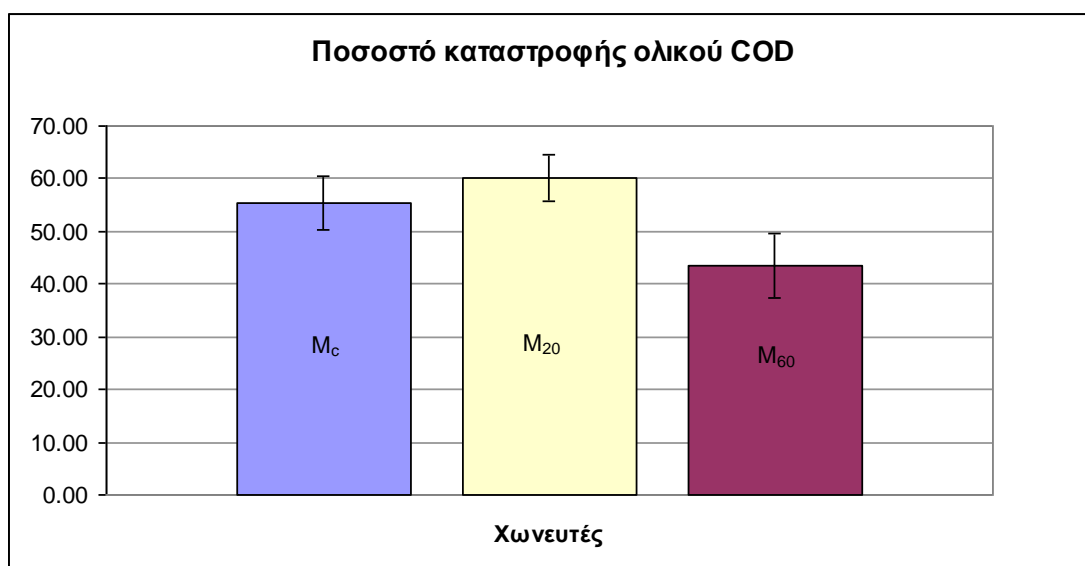
Το αποτέλεσμα για τον M_{60} συμβαδίζει με το αποτέλεσμα των Wan *et al.*, (2011) οι οποίοι για προσθήκη 64% VS λιπών, είχαν απόδοση 57% στην καταστροφή των πτητικών στερεών. Τα αποτελέσματα των Luostarinen *et al.*, (2009) για τον M_{20} είναι συμβατά με αυτά της παρούσας διπλωματικής εργασίας (58%) αλλά για ποσοστό 55% πτητικών στερεών από λίπη στην τροφή, επιτυγχάνουν 72% καταστροφή. Τέλος, οι Silvestre *et al.*, (2011) για ποσοστό 23% πτητικών από λίπη στο υπόστρωμα, επιτυγχάνουν μείωση της τάξης του $52\pm 11\%$ σε συμφωνία με τα παρόντα αποτελέσματα.

4.8. Καταστροφή ολικού COD

Η καταστροφή του ολικού COD αποτελεί ακόμα ένα κριτήριο για την απόδοση της αναερόβιας χώνευσης. Στον επόμενο πίνακα φαίνονται τα ποσοστά καταστροφής του ολικού COD των χωνευτών καθώς και η στατιστική τους επεξεργασία σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης, ενώ παρακάτω απεικονίζονται γραφικά.

Πίνακας 4.11: Ποσοστό καταστροφής ολικού COD

Χωνευτής	Μέσο ποσοστό καταστροφής ολικού COD (% tot COD)
M_C	55,43±5,09
M_{20}	60,07±4,40
M_{60}	43,61±6,11



Διάγραμμα 4.10: Ποσοστό καταστροφής ολικού COD

Η καταστροφή του ολικού COD αποτελεί, όπως και η καταστροφή των πτητικών στερεών, περιγραφή της μείωσης του οργανικού φορτίου. Από το διάγραμμα είναι εμφανές πως η καταστροφή του ολικού COD αντικατοπτρίζει τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την καταστροφή των VS. Όλοι οι χωνευτές και ειδικά οι M_C και M_{20} , έχουν στατιστικά παρόμοια αποτελέσματα.

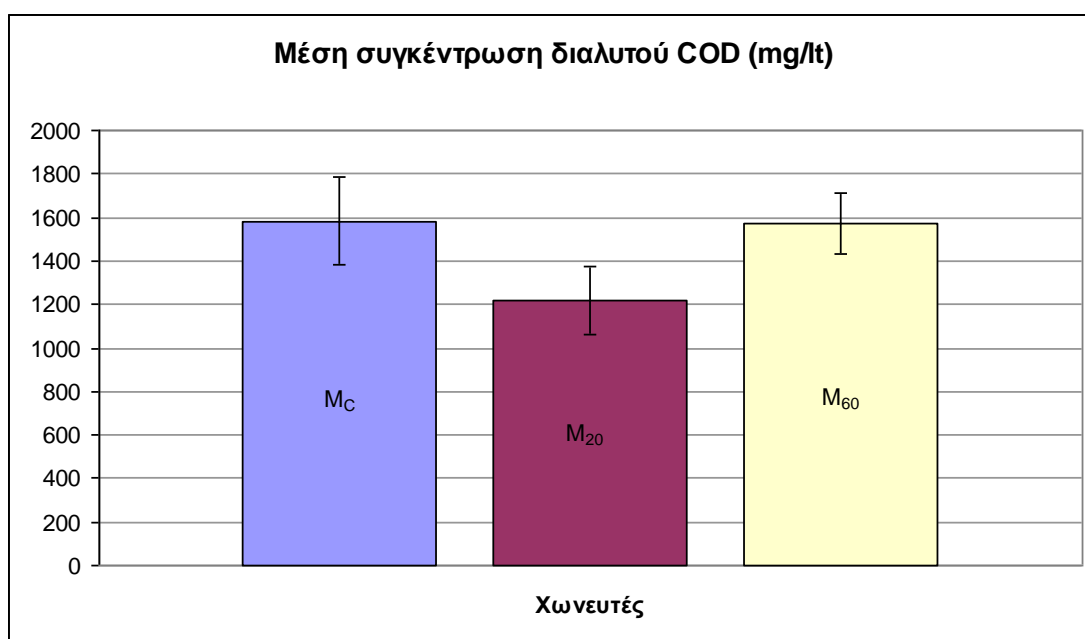
Στη συνέχεια παρατίθενται αποτελέσματα άλλων δύο μελετών για την καταστροφή του ολικού COD. Οι Silvestre *et al.*, (2011) πέτυχαν απομάκρυνση 55 % για μεσοφιλικό χωνευτή τροφοδοτούμενο με 23 % VS λιπών. Το αποτέλεσμα είναι άμεσα συγκρινόμενο με αυτό του M_{20} .

4.9. Διαλυτό COD

Η μέση τιμή και το διάστημα εμπιστοσύνης 95% του κολλοειδούς και διαλυτού COD μικρού μοριακού βάρους, δηλαδή των στερεών που διέρχονται από τη μεμβράνη με μέγεθος οπών 0,45 μm και απεικονίζεται στον πίνακα 4.12 και στο διάγραμμα 4.11.

Πίνακας 4.12: Μέση συγκέντρωση διαλυτού COD

Χωνευτής	Μέσο συγκέντρωση διαλυτού COD (mg/L)
M_C	1581 \pm 202
M_{20}	1217 \pm 157
M_{60}	1571 \pm 141



Διάγραμμα 4.11: Μέση συγκέντρωση διαλυτού COD

Η αυξημένη προσθήκη λιπών στο υπόστρωμα έχει σαν αποτέλεσμα το μειωμένο ποσοστό του διαλυτού COD στο ολικό. Συγκεκριμένα, οι χωνευτές M_C και M_{20} έχουν ποσοστά 8,5 και 8, αντίστοιχα, ενώ ο M_{60} μόνο 5,5. Το γεγονός αυτό αντικατοπτρίζεται και στα παραπάνω αποτελέσματα.

Το διαλυτό COD είναι αρκετά υψηλό αν συγκριθεί με άλλες μελέτες. Συγκεκριμένα, οι Luostarinen *et al.*, (2009) δίνουν τις εξής τιμές: 620 mg/L για τον χωνευτή ελέγχου και τον M_{20} και 760 για τον M_{55} , ενώ οι τιμές που προκύπτουν από την έρευνα των Luste *et al.*, (2010) κυμαίνονται μεταξύ 1100 και 1200 mg/L, προσεγγίζοντας, έτσι, τις τιμές της παρούσας εργασίας. Είναι απαραίτητο, όμως, να επισημανθεί πως και οι δύο μελέτες αφορούν τη συγχώνευση ιλύος και αποβλήτων βιομηχανιών κρέατος, και όχι λιπών που έχουν συλλεχθεί σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων.

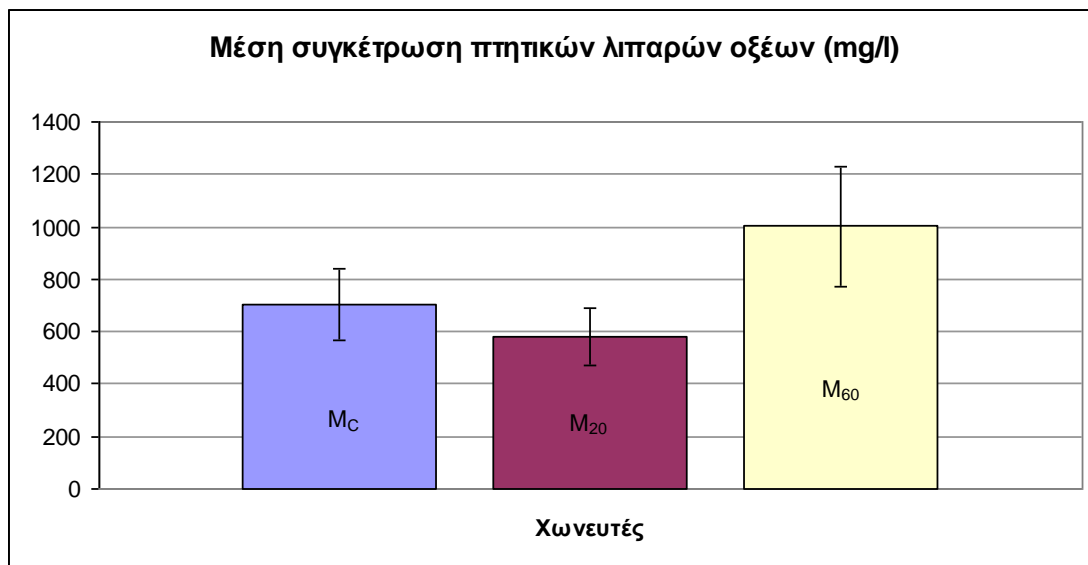
4.10. Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)

Η εξισορρόπηση της παραγωγής των πτητικών λιπαρών οξέων (κατά το στάδιο της οξεογένεσης) και της κατανάλωσης τους (κατά το στάδιο της μεθανογένεσης) αποτελεί βασική προϋπόθεση επιτυχούς λειτουργίας του χωνευτή. Στον επόμενο πίνακα φαίνονται οι τιμές των VFAs και η στατιστική τους επεξεργασία σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης και ακολουθεί η γραφική απεικόνιση.

Πίνακας 4.13: Μέση συγκέντρωση VFAs

Χωνευτής	Μέσο συγκέντρωση VFAs (mg/l)
M_C	701±136
M_{20}	582±111
M_{60}	1002±230

M_{90}	7612
----------	------



Διάγραμμα 4.12: Μέση συγκέντρωση VFAs

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα οι χωνευτές M_C και M_{20} έχουν στατιστικά τις ίδιες τιμές στο επίπεδο του 5%. Αυτό σημαίνει πως η ποσότητα των λιπών είναι πολύ μικρή και οι μεθανογόνοι είναι σε θέση να εγκλιματιστούν άμεσα στην παρουσία τους και να καταναλώσουν τα λιπαρά οξέα που παράγονται κατά την οξεογένεση. Αντίθετα, ο M_{60} παρουσιάζει αυξημένη συγκέντρωση, ειδικά για μεσόφιλο χωνευτή (~600 mg/l), γεγονός που αποδίδεται στην αυξημένη παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων από τους οξεογόνους, τα οποία δεν προλαβαίνουν να καταναλώσουν, ως ένα βαθμό, τα μεθανογόνα βακτήρια. Η τιμή των πτητικών λιπαρών οξέων του M_{90} αποτελεί ένα ακόμα δείγμα της αστοχίας του χωνευτή.

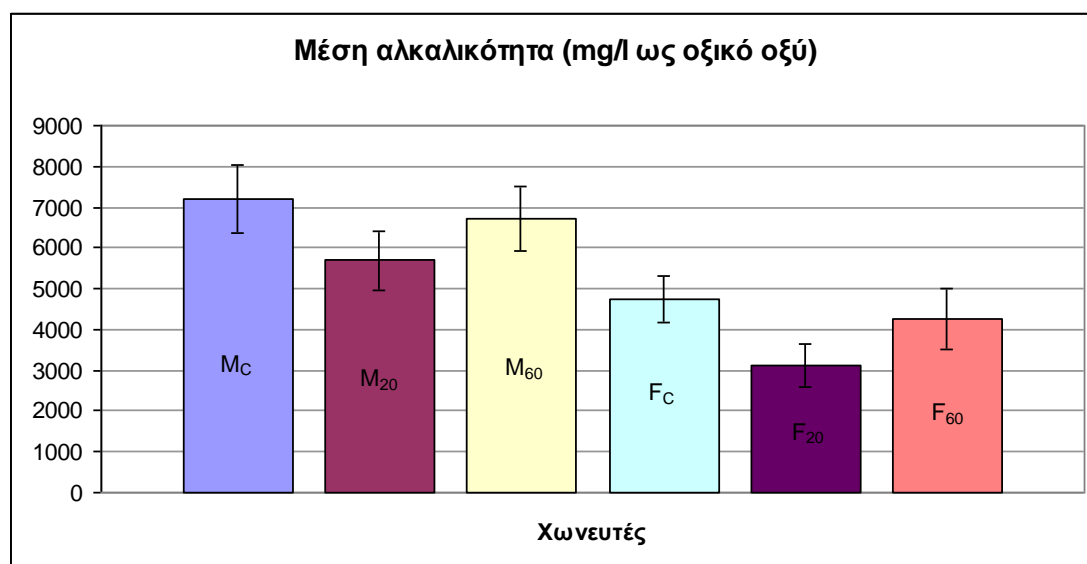
4.11. Αλκαλικότητα

Τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις που αφορούν στην αλκαλικότητα εξετάζονται σε συσχέτιση με τα αποτελέσματα των πτητικών λιπαρών οξέων, καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η αλκαλικότητα, τόσο πιο ικανό είναι το σύστημα στο να εξουδετερώνει τα πτητικά λιπαρά οξέα χωρίς να μεταβάλλεται απότομα το pH και να απορυθμίζεται ο χωνευτής. Η μέση τιμή της αλκαλικότητας με το διάστημα

εμπιστοσύνης 95% είναι στον παρακάτω πίνακα, ενώ η γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων ακολουθεί.

Πίνακας 4.14: Μέση αλκαλικότητα

Χωνευτής	Μέσο αλκαλικότητα ως CaCO ₃ (mg/L)
M _C	7200±815
M ₂₀	5700±720
M ₆₀	6720±777



Διάγραμμα 4.13: Μέση συγκέντρωση αλκαλικότητας

Από το γράφημα γίνεται αντιληπτό πως μετά τη στατιστική επεξεργασία οι τρεις χωνευτές δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στην τιμή της αλκαλικότητας. Επίσης, παρατηρούμε πως υπάρχει σαφής αντιστοιχία ανάμεσα στην εκροή και την τροφοδοσία των χωνευτών.

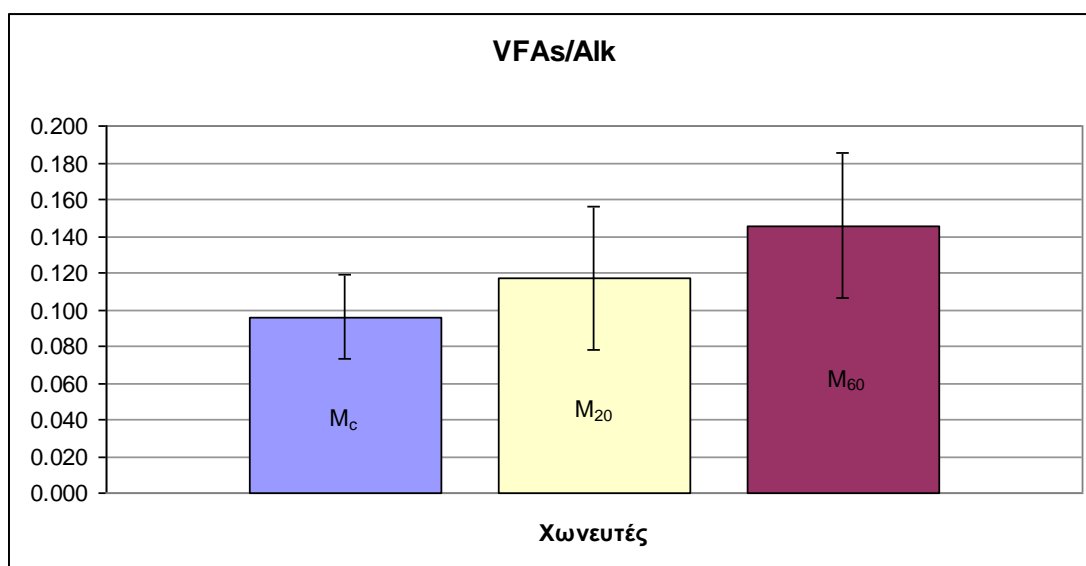
Συγκριτικά, τα πειράματα που διεξήχθησαν από τους Luste και Luostarinen (2010) έδωσαν αποτελέσματα που κυμάνθηκαν από 5900 ως 6400 mg CaCO₃/L για διάφορες αναλογίες λιπών : ιλύος, ενώ τα αποτελέσματα των Wan *et al.*, (2011) ήταν τα εξής: 8862,7 mg CaCO₃/L για τον χωνευτή ελέγχου και 5540,4 mg CaCO₃/L για τον τροφοδοτούμενο με λίπη χωνευτή. Τέλος, οι Silvestre *et al.*, (2011) με προσθήκη

23 % VS λιπών στη τροφοδοσία, μέτρησαν μέση αλκαλικότητα ίση με 5700 mg CaCO₃/L, όση και η αλκαλικότητα του M₂₀.

Μια σημαντική παράμετρος για τη λειτουργία των χωνευτών είναι ο λόγος των πτητικών λιπαρών οξέων προς την αλκαλικότητα. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσες τιμές μαζί με το διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Πίνακας 4.15: Λόγος VFAs/Alk

Χωνευτής	Μέση τιμή λόγου VFAs/Alk
M _C	0,096±0,023
M ₂₀	0,177±0,039
M ₆₀	0,146±0,040



Διάγραμμα 4.14: Λόγος VFAs/Alk

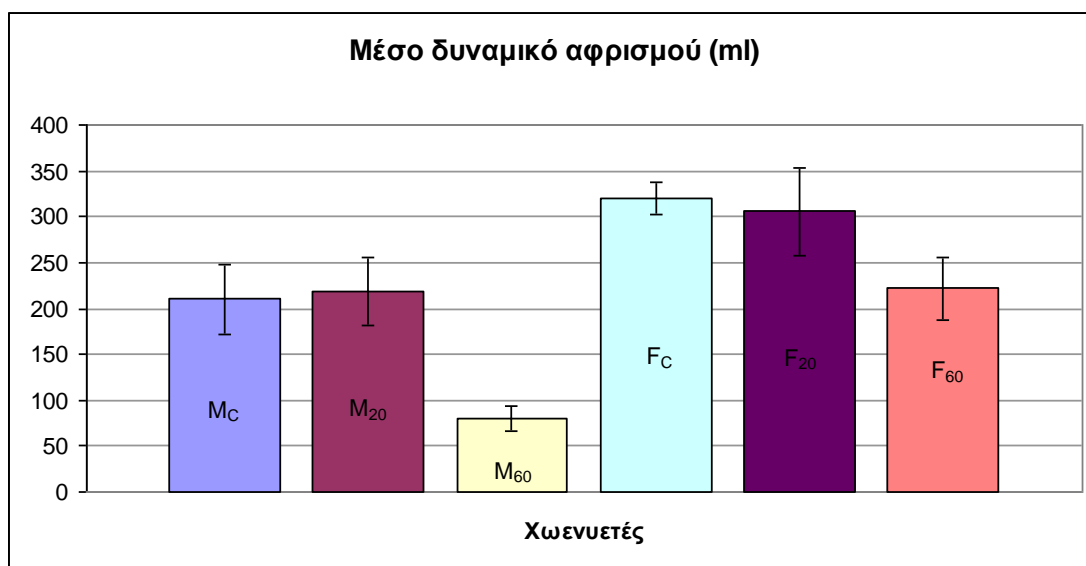
Οι τιμές για τους τρεις μεσόφιλους χωνευτές κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα και είναι πολύ χαμηλότεροι από το ανώτερο επιτρεπτό όριο των 0,5. Μάλιστα, το εύρος τους εμπίπτει σε αυτό της βέλτιστης λειτουργίας των χωνευτών (0,1-0,2).

4.12. Δοκιμές αφρισμού

Δύο είναι τα κρίσιμα μεγέθη στις δοκιμές αφρισμού, το δυναμικό αφρισμού (FP σε ml) και η σταθερότητα του αφρισμού (FS σε s). Τα αποτελέσματα για το δυναμικό αφρισμού και η στατιστική τους επεξεργασία σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης φαίνονται στον επόμενο πίνακα και ακολουθεί γραφική απεικόνισή τους.

Πίνακας 4.16: Μέσο δυναμικό αφρισμού

Χωνευτής	Μέσο δυναμικό αφρισμού (ml)
M _C	210±37,8
M ₂₀	219±37
M ₆₀	80±13,9



Διάγραμμα 4.15: Μέσο δυναμικό αφρισμού

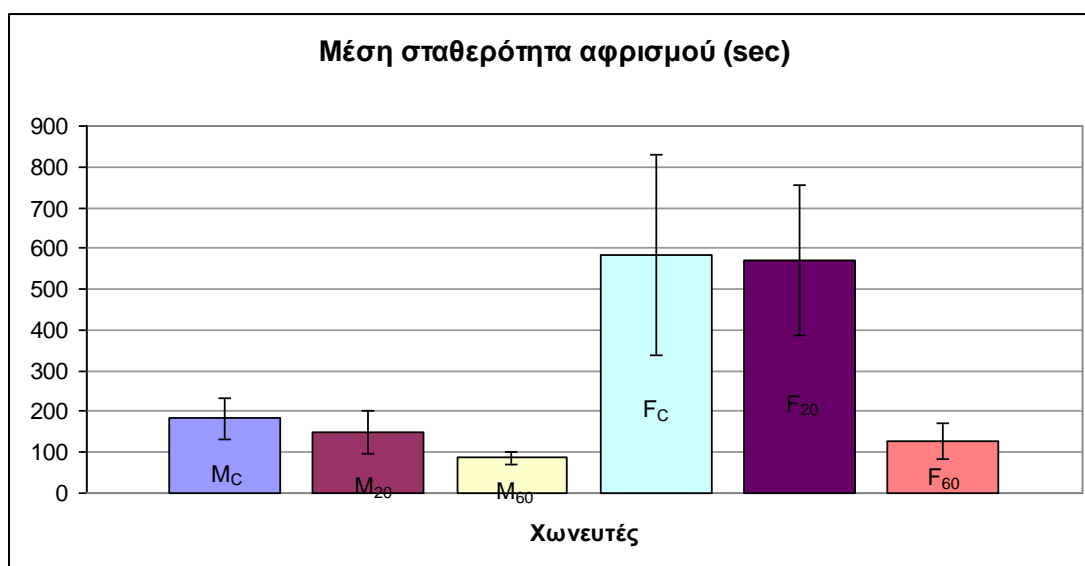
Η υψηλή τιμή του FP που παρουσιάζουν οι χωνευτές M_C και M₂₀ δικαιολογεί εν μέρει τη μειωμένη απόδοσή τους, αναφορικά με την παραγωγή βιοαερίου, που αντιτίθεται στην αυξημένη καταστροφή των πτητικών στερεών. Παρατηρούμε, επίσης, πως, τόσο στην τροφοδοσία, όσο και στους χωνευτές, η προσθήκη

υπολογίσιμης ποσότητας λιπών επιδρά θετικά στη μείωση του δυναμικού αφρισμού. Συγκεκριμένα, η μείωση του δυναμικού αφρισμού για τον M_{60} σε σχέση με το χωνευτή ελέγχου ανέρχεται σε 62%.

Στη συνέχεια, φαίνεται η σταθερότητα του αφρισμού και η στατιστική επεξεργασία σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης και ακολουθεί γραφική απεικόνιση.

Πίνακας 4.17: Μέσο σταθερότητα αφρισμού

Χωνευτής	Μέσο σταθερότητα αφρισμού (sec)
M_C	182±49,4
M_{20}	150±51,3
M_{60}	87±15,6



Διάγραμμα 4.16: Μέση σταθερότητα αφρισμού

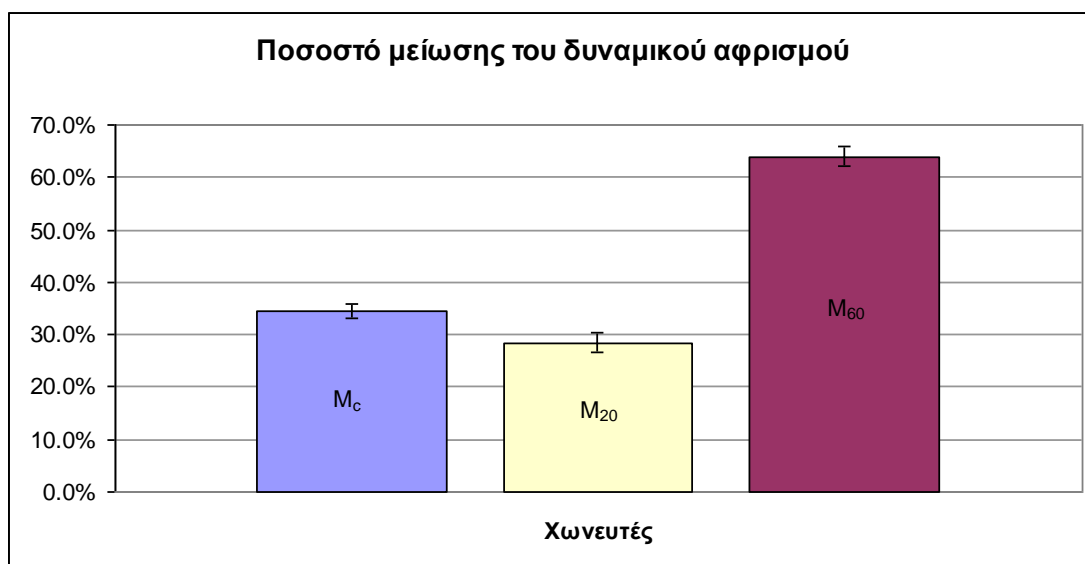
Η σταθερότητα του αφρισμού των χωνευτών M_C και M_{20} είναι στατιστικά η ίδια, ακολουθούμενη σε μικρή απόσταση από αυτή του χωνευτή M_{60} που είναι ελάχιστα μειωμένη. Γενικά, παρατηρούμε πως η αυξανόμενη παρουσία λιπών δεν ευνοεί τη διατήρηση του φαινομένου του αφρισμού.

Η μείωση του δυναμικού και της σταθερότητας αφρισμού στους χωνευτές σε σχέση με την εισερχόμενη ιλύ, παρουσιάζεται στους παρακάτω πίνακες με τη

στατιστική επεξεργασία τους σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης και ακολουθεί η γραφική τους απεικόνιση.

Πίνακας 4.18: Ποσοστό μείωσης του δυναμικού αφρισμού

Χωνευτής	Ποσοστό μείωσης του δυναμικού αφρισμού (%)
M _C	34,4±1,3
M ₂₀	28,5±2
M ₆₀	63,9±1,9

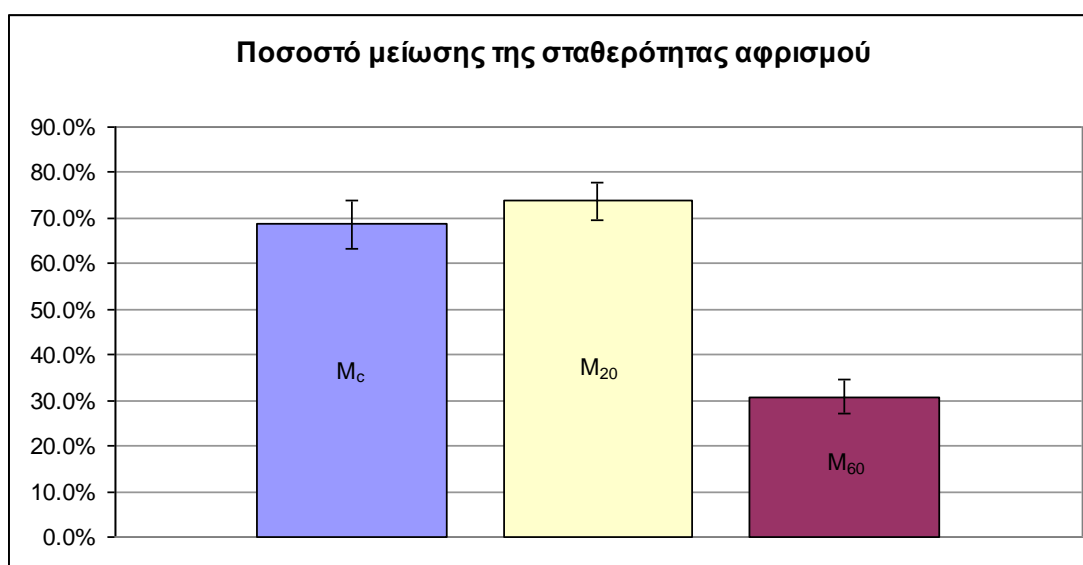


Διάγραμμα 4.17: Ποσοστό μείωσης του δυναμικού αφρισμού

Από το γράφημα φαίνεται πως η μεγαλύτερη μείωση του δυναμικού αφρισμού, που προκαλείται από τη δράση των κολλοειδών ουσιών, επιτυγχάνεται στον χωνευτή M₆₀, ενώ η μικρότερη στον M₂₀. Όπως και προηγουμένως η προσθήκη λιπών σε ποσοστό 60% VS φαίνεται να ευνοεί σημαντικά τη μείωση του δυναμικού αφρισμού σε αντίθεση με την προσθήκη λιπών σε ποσοστό 20% VS που παρουσιάζει μικρότερη καταστροφή δυναμικού ακόμα και από τον χωνευτή ελέγχου.

Πίνακας 4.19: Ποσοστό μείωσης της σταθερότητας αφρισμού

Χωνευτής	Ποσοστό μείωσης της σταθερότητας αφρισμού (%)
M _C	68,7±5,2
M ₂₀	73,8±4,1
M ₆₀	30,8±3,7



Διάγραμμα 4.18: Ποσοστό μείωσης της σταθερότητας αφρισμού

Η μεγαλύτερη αστάθεια στο σχηματιζόμενο αφρό παρουσιάζεται στους χωνευτές M_C και M₂₀, οι οποίοι παρουσιάζουν τα ίδια υψηλά επίπεδα. Ο τρίτος χωνευτής εμφανίζει μειωμένο ποσοστό μείωσης της σταθερότητας, καθώς δεν είχε μεγάλη σταθερότητα εξαρχής.

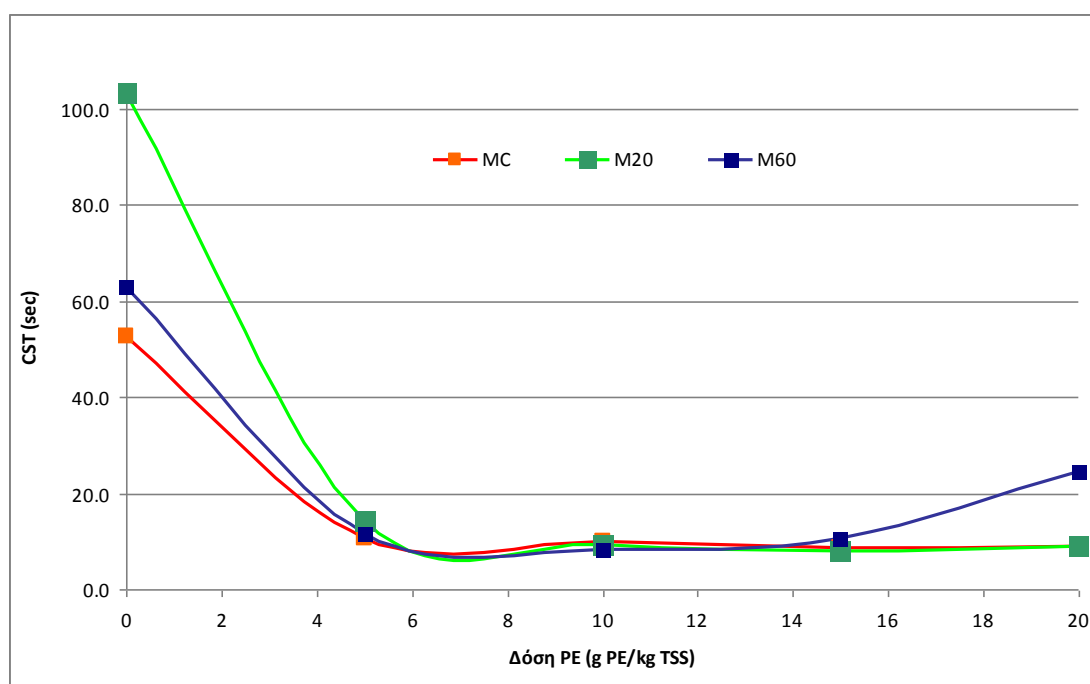
4.13. Αφυδατωσιμότητα

Όσον αφορά τα χαρακτηριστικά της αφυδατωσιμότητας της παραγόμενης χωνεμένης ιλύος, τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την παράμετρο CST, ανάλογα

με την προστιθέμενη δόση πολυηλεκτρολύτη, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.20 και το διάγραμμα 4.19.

Πίνακας 4.20: Τιμές CST ανάλογα με την δόση PE

Δόση PE (g PE/kg TSS)	0	5	10	15	20
Χωνευτής	CST (sec)				
M_C	52.6	10.7	9.9	8.7	9.1
M_{20}	103.5	14.3	9.2	8.1	9
M_{60}	63.0	11.6	8.3	10.5	24.5



Διάγραμμα 4.19: Σύγκριση της τιμής CST ανάλογα με την προστιθέμενη δόση PE

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, ο χωνευτής ελέγχου παρουσιάζει τα καλύτερα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας όταν δεν πραγματοποιείται προσθήκη ηλεκτρολύτη, ενώ στο άλλο άκρο βρίσκεται ο M_{20} . Αυξάνοντας σταδιακά τη δόση του πολυηλεκτρολύτη, παρατηρούμε πως ο M_{60} λαμβάνει τη μικρότερη τιμή CST για

δόση PE ίση με 10 g PE/kg TSS, ενώ οι άλλοι δύο χωνευτές για 15 g PE/kg TSS. Ωστόσο, η διαφορά είναι πολύ μικρή και έτσι είναι συμφέρον να επιλεγεί η δόση των 10 g PE/kg TSS (ή ακόμα και αυτή των 5 g PE/kg TSS) για όλους τους χωνευτές. Αυξάνοντας τη δόση δεν παρατηρείται σημαντική βελτίωση στην αφυδατωσιμότητα. Αντίθετα, θα αύξανε το οικονομικό κόστος χωρίς αντίστοιχα λειτουργικά οφέλη.

4.14. Αποτελέσματα πειραμάτων batch

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, παράλληλα με τους χωνευτές συνεχούς τροφοδοσίας, λειτούργησαν και άλλοι οκτώ χωνευτές batch, οι οποίοι είχαν σαν σκοπό τον προσδιορισμό της ποσότητας του μεθανίου, καθώς και της αναλογίας του μεθανίου που παράγεται προς τα πτητικά στερεά που καταστρέφονται. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων παρατίθενται στο παρόν υποκεφάλαιο.

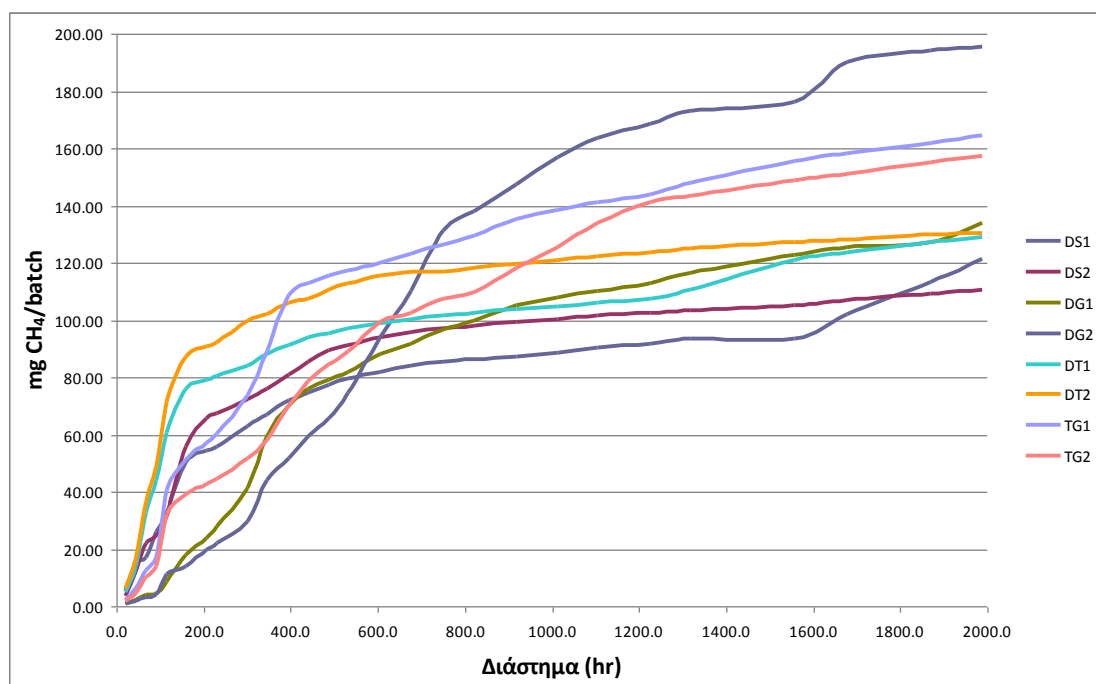
4.14.1. Μάζα μεθανίου

Στον πίνακα 4.21 και στο γράφημα 4.20 παρουσιάζονται οι μάζες του μεθανίου για κάθε χωνευτή.

Πίνακας 4.21: Μάζα μεθανίου

Ημέρα	Αθροιστική μάζα μεθανίου ανά batch (mg CH ₄ /batch)							
	DS ₁	DS ₂	DG ₁	DG ₂	DT ₁	DT ₂	TG ₁	TG ₂
1	5.20	3.52	0.95	0.78	5.13	6.28	2.43	1.91
2	15.01	11.91	2.14	1.98	14.16	16.80	6.37	4.30
3	17.23	21.91	4.14	3.05	32.60	36.46	12.47	10.14
4	26.12	24.59	4.29	4.20	44.02	49.15	17.30	14.10
5	32.85	31.67	8.53	11.13	60.89	71.42	40.54	31.88
7	50.41	55.79	17.98	14.09	75.98	87.12	51.11	39.26
9	54.29	65.49	23.73	19.77	79.32	90.83	57.11	42.48
10	55.85	67.36	27.95	21.82	80.56	92.03	60.16	44.48
13	62.79	72.43	41.28	29.53	84.08	99.56	73.77	51.64
15	67.02	76.11	59.36	44.12	87.89	102.08	89.14	58.13
17	71.74	80.98	70.33	51.71	91.17	106.04	108.60	70.31
19	74.81	85.22	76.00	59.39	94.10	107.52	112.92	78.57
21	77.40	89.25	79.07	65.45	95.26	110.67	115.38	84.40

23	79.36	91.19	82.00	74.72	97.11	112.89	117.09	88.85
26	81.77	94.08	88.21	93.72	99.08	115.69	120.07	99.11
29	83.86	95.54	91.91	110.23	100.13	116.98	122.99	102.31
32	85.19	96.92	96.67	131.06	101.50	117.03	126.49	107.22
35	86.42	98.18	99.64	138.00	102.26	118.29	129.51	109.86
39	87.27	99.16	105.14	147.61	103.68	119.58	135.11	118.18
42	88.48	100.35	107.85	156.86	104.62	121.07	138.22	125.61
46	90.39	101.35	110.26	163.56	105.85	122.37	141.00	134.07
51	91.57	102.68	112.91	168.66	107.62	123.49	143.88	140.95
55	93.62	103.28	116.22	172.81	110.78	125.15	147.98	143.24
65	93.71	105.27	122.76	176.30	120.82	127.32	155.29	148.67
70	101.99	106.80	125.32	189.95	123.73	127.95	158.19	150.81
78	113.11	109.36	127.31	194.18	127.22	129.75	162.00	155.13
83	121.49	110.67	133.73	195.49	128.86	130.43	164.32	157.46



Διάγραμμα 4.20: Μάζα μεθανίου ανά batch σε συνάρτηση με το χρόνο

Παρατηρούμε από τον αντίστοιχο πίνακα και το διάγραμμα πως η μάζα του μεθανίου ακολουθεί την αναμενόμενη πορεία. Οι χωνευτές DS_1 και DS_2 (χωρίς υπόστρωμα) έχουν τη μικρότερη παραγωγή, ακολουθούν οι χωνευτές DT_1 και DT_2 (με υπόστρωμα παχυμένη ίλυ), οι χωνευτές TG_1 και TG_2 (με υπόστρωμα παχυμένη ίλυ και λίπη) και, τέλος, ο χωνευτής DG_2 (με υπόστρωμα λίπη). Ως inoculum χρησιμοποιήθηκε μη προσαρμοσμένη στα λίπη χωνεμένη ίλυσ, η οποία εγκλιματίστηκε κατά το αρχικό στάδιο των πειραμάτων, εξηγώντας έτσι τη χαμηλή απόδοση που παρουσίασαν, αρχικά, οι χωνευτές DG και TG . Ο χωνευτής DG_1

παρουσιάζει παράδοξα μειωμένη απόδοση. Πιθανολογείται πως μπορεί να έγινε κάποιο λάθος κατά την παρασκευή του υποστρώματος ή κατά την τροφοδοσία, το γυάλινο δοχείο να είχε κάποια ρωγμή ή μετά από κάποια δειγματοληψία να έγινε σφράγιση του δοχείου με ελαττωματικό πώμα που επέτρεπε τη διαφυγή του βιοαερίου με συνέπεια να μεταφερθεί το λάθος και στις υπόλοιπες μετρήσεις, αφού αυτές υπολογίζονται αθροιστικά.

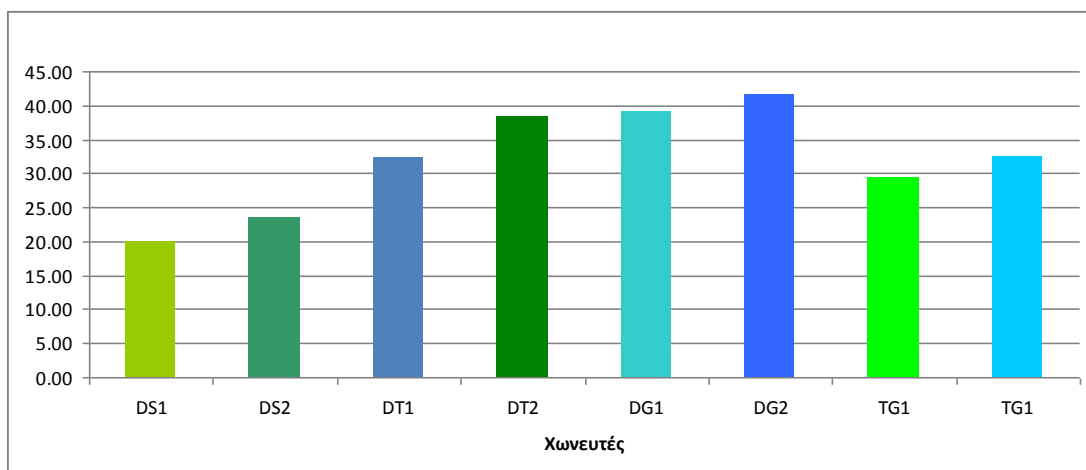
Τα αποτελέσματα συμφωνούν με αυτά των Luostarinen *et al.*, (2009) οι οποίοι πραγματοποίησαν batch πειράματα σε μεσόφιλη θερμοκρασία (35 °C), εξάγοντας το συμπέρασμα πως ενώ τα λίπη έχουν υψηλό δυναμικό παραγωγής μεθανίου, αυτή ξεκινούσε πιο αργά, ενώ όταν τα λίπη αναμιγνύονταν με ιλύ η μεθανογένεση ξεκινούσε πιο γρήγορα.

4.14.2. Καταστροφή πτητικών στερεών

Ακολουθούν ο πίνακας και το γράφημα που παρουσιάζουν τα ποσοστά καταστροφής των πτητικών στερεών για όλους τους χωνευτές.

Πίνακας 4.22: Ποσοστό μείωσης των πτητικών στερεών

Χωνευτής	Ποσοστό μείωσης των πτητικών στερεών (%)
DS1	20.00
DS2	23.33
DT1	32.35
DT2	38.24
DG1	39.02
DG2	41.46
TG1	29.41
TG1	32.35



Διάγραμμα 4.21: Ποσοστό μείωσης πτητικών στερεών

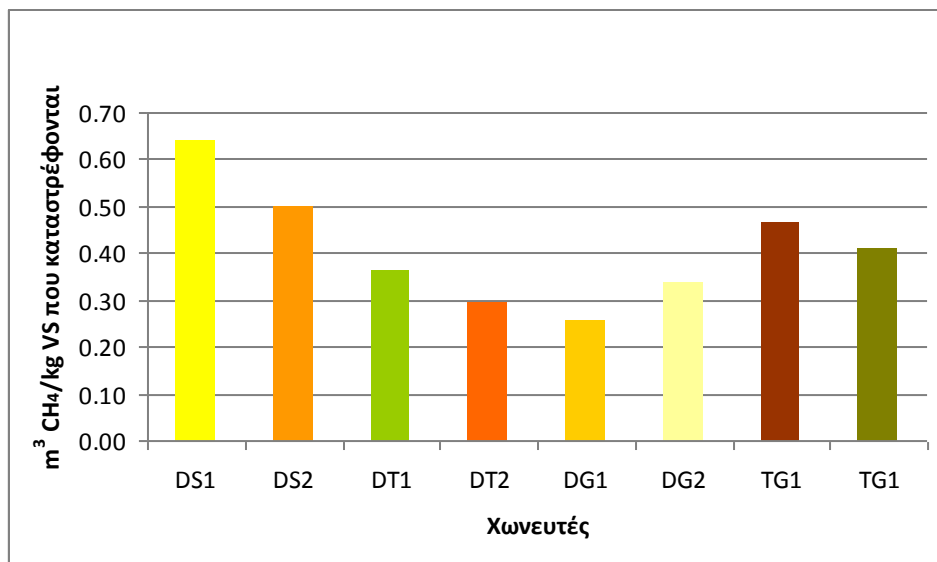
Η μεγαλύτερη καταστροφή των πτητικών στερεών επιτυγχάνεται στους χωνευτές που έχουν τροφοδοτηθεί μόνο με λίπη. Ακολουθούν οι χωνευτές που έχουν τραφεί με παχυμένη ιλύ και με μικρή διαφορά οι χωνευτές που έχουν σαν υπόστρωμα μία μίξη λιπών και ιλύος. Οι χωνευτές με τη μικρότερη απόδοση στη μείωση των εξαερώσιμων στερεών είναι αυτοί στους οποίους δεν έχει γίνει προσθήκη υποστρώματος πέρα από τη χωνεμένη λάσπη. Γενικά συμπεραίνουμε πως μεγάλο ποσοστό καταστροφής πτητικών στερεών αντιστοιχεί και σε αυξημένη παραγωγή βιοαερίου. Παρατηρούμε πως ενώ οι χωνευτές TG έχουν μεγαλύτερη απόδοση παραγωγής μεθανίου από τους DT, εντούτοις η απόδοση στην καταστροφή των πτητικών στερεών είναι αντίστροφη, που σημαίνει πως η συγχώνευση των δύο υλικών (ιλύς, λίπη) οδηγεί σε ενίσχυση της απόδοσης του αναερόβιου συστήματος, καθώς με κατανάλωση λιγότερων πτητικών στερεών, παράγει περισσότερο βιοαέριο.

4.14.3. Παραγόμενη ποσότητα μεθανίου ανά kg διασπώμενων πτητικών στερεών

Η τιμή του λόγου της παραγόμενης ποσότητας μεθανίου ανά kg πτητικών στερεών που διασπάστηκαν για κάθε χωνευτή παρουσιάζεται στον πίνακα 4.23 και το διάγραμμα 4.22.

Πίνακας 4.23: Παραγόμενη ποσότητα μεθανίου ανά kg διασπώμενων πτητικών στερεών

Χωνευτής	Παραγόμενη ποσότητα μεθανίου ανά kg διασπώμενων πτητικών στερεών ($m^3 CH_4/kg VS$)
DS1	0.64
DS2	0.50
DT1	0.37
DT2	0.44
DG1	0.25
DG2	0.23
TG1	0.46
TG2	0.41



Διάγραμμα 4.22: Παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου ανά kg διασπώμενων πτητικών στερεών

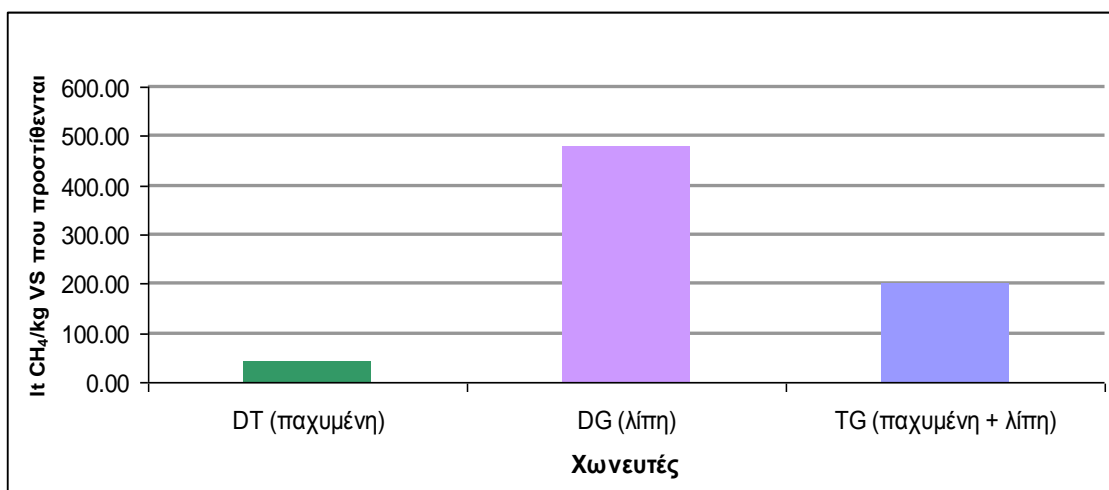
Από τον πίνακα και το διάγραμμα βλέπουμε πως την καλύτερη απόδοση παραγωγής μεθανίου όταν αυτή είναι ανηγμένη σε πτητικά στερεά που καταστρέφονται, έχουν οι χωνευτές DS, ακολουθούμενοι από τους TG. Έπονται οι χωνευτές DT ενώ τελευταίοι είναι οι DG. Όπως συμπέραναν οι Davidsson *et al.*, (2008) με μοναδικό υπόστρωμα τα λίπη η χώνευση έχει υψηλό δυναμικό παραγωγής μεθανίου αλλά η ανάμιξη της ύλης με τα λίπη ενισχύει το δυναμικό και την απόδοση παραγωγής μεθανίου.

4.14.4. Παραγόμενη ποσότητα μεθανίου ανά kg προστιθέμενων πτητικών στερεών

Η τιμή του λόγου της παραγόμενης ποσότητας μεθανίου ανά kg πτητικών στερεών που προστέθηκαν σε κάθε χωνευτή παρουσιάζεται στον πίνακα 4.24 και το διάγραμμα 4.23.

Πίνακας 4.24: Παραγόμενη ποσότητα μεθανίου ανά kg προστιθέμενων πτητικών στερεών

Χωνευτής	Παραγόμενη ποσότητα μεθανίου ανά kg προστιθέμενων πτητικών στερεών (L CH₄/kg VS)
DT	41.60
DG	477.38
TG	201.22



Διάγραμμα 4.23: Παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου ανά kg προστιθέμενων πτητικών στερεών

Το μέσο δυναμικό παραγωγής μεθανίου των χωνευτών DT είναι αρκετά χαμηλό σε σχέση με τους άλλους δύο χωνευτές. Συγκεκριμένα, οι χωνευτές TG παρουσιάζουν αύξηση 384 %, ενώ οι χωνευτές DG 1048 %. Ωστόσο, οι χωνευτές DG δεν αποδίδουν όσο η θεωρητική τιμή του δυναμικού παραγωγής βιοαερίου (1014 l/kg VS, Buswell, A.M., Neave, S.L., 1930). Το γεγονός αυτό οφείλεται, πιθανώς, στην πρόσμιξη των λιπών που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα με άλλα υλικά.

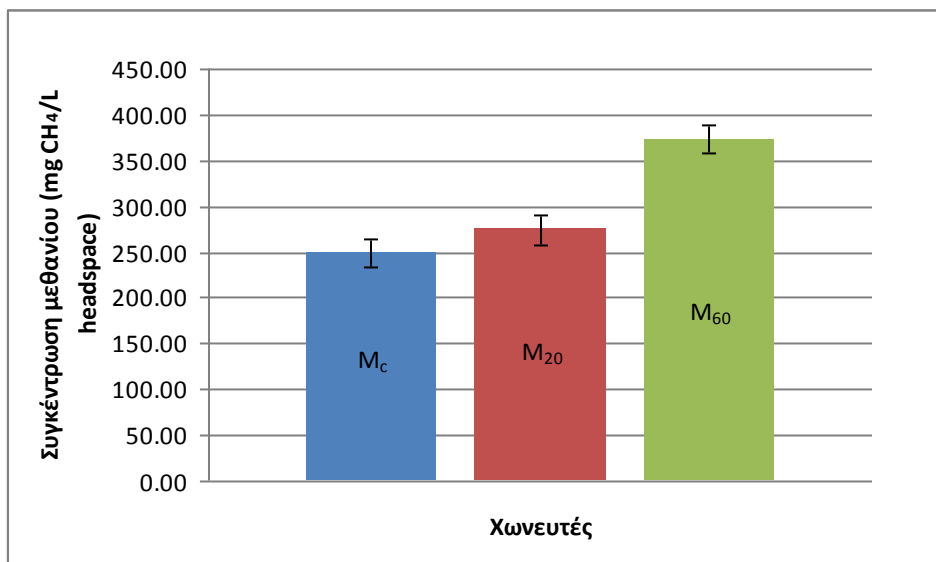
4.15. Συγκέντρωση μεθανίου στο συνεχές σύστημα

Με χρήση της μεθόδου της αέριας χρωματογραφίας έγινε μέτρηση της συγκέντρωσης του μεθανίου για τους τρεις χωνευτές συνεχούς λειτουργίας. Στον πίνακα 4.25 και στο γράφημα 4.24 παρουσιάζεται η μέση συγκέντρωση μεθανίου σε κάθε χωνευτή και η στατιστική επεξεργασία σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης.

Πίνακας 4.25: Μέση συγκέντρωση μεθανίου

Χωνευτής	Μέση συγκέντρωση μεθανίου (mg CH ₄ /L headspace)
M _C	249,47±15,52

M_{20}	275,01±16,58
M_{60}	373,20±15,16



Διάγραμμα 4.24: Μέση συγκέντρωση μεθανίου

4.16. Αξιολόγηση εφαρμογής της μεθόδου στην ΕΕΛ Ψυττάλειας

Στο παρόν υποκεφάλαιο θα παρουσιαστούν δύο υποθετικές καταστάσεις, όπου στην πρώτη τα λίπη που συλλέγονται στην προεπεξεργασία και στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης οδηγούνται σε διάθεση στον ΧΥΤΑ, ενώ στη δεύτερη αξιοποιούνται σαν υπόστρωμα του αναερόβιου χωνευτή μαζί με το μίγμα των παραγόμενων ιλύων. Σκοπός της διερεύνησης αυτής είναι η αξιολόγηση της μεθόδου σε πρακτικό επίπεδο.

Για κάποιες τιμές που είναι απαραίτητες στους ακόλουθους υπολογισμούς έχουν γίνει υποθέσεις ή έχουν ληφθεί από βιβλιογραφικά δεδομένα. Οι υποθέσεις και τα δεδομένα αυτά είναι τα εξής:

- Στερεά ανάμικτου υγρού στον βιολογικό αντιδραστήρα, $MLSS = 3500 \text{ mg/L}$
- Χρόνος παραμονής στερεών στον βιολογικό αντιδραστήρα, $\theta_c = 11 \text{ d}$
- Υδραυλικός χρόνος παραμονής στον βιολογικό αντιδραστήρα, $\theta = 8 \text{ hr}$

- Λόγος $\lambda = \frac{\theta}{\theta_C} = 0,03$
- Συγκέντρωση περισσειας ενεργού ιλύος, $SS_u = 8000 \text{ mg/L}$
- Βαθμός συμπύκνωσης, $m = \frac{SS_u}{MLSS} = 2,286$
- Συγκέντρωση στερεών τελικής εκροής, $TSS_{εξ} = 20 \text{ mg/L}$
- Συγκέντρωση των λιπών στα αστικά λύματα, 100 mg/L (Quemeneur M., Marty Y., 1994)
- Ποσοστό VS στα TS, 65%
- Ποσοστό λιπών στο σύνολο του οργανικού φορτίου, 25% (Quemeneur M., Marty Y., 1994)
- Ποσοστό απομάκρυνσης λιπών από προεπεξεργασία και πρωτοβάθμια καθίζηση, 90%

4.16.1. Σενάριο 1: Διάθεση των λιπών σε ΧΥΤΑ

Η παροχή των λυμάτων στη μονάδα επεξεργασίας της Ψυττάλειας είναι $Q = 750000 \text{ m}^3/\text{d}$. Συνεπώς, το ημερήσιο φορτίο των λιπών στην εγκατάσταση είναι:

$$750000 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} * 100 \frac{\text{mg}}{\text{lt}} = 75000 \frac{\text{kgTSλιπών}}{\text{d}}$$

Από τον απολιπαντή και την πρωτοβάθμια καθίζηση απομακρύνεται το 90% των λιπών, δηλαδή:

$$75000 \frac{\text{kgTSλιπών}}{\text{d}} * 0,9 = 67500 \frac{\text{kgTSλιπών}}{\text{d}}$$

Τα πτητικά στερεά που απομακρύνονται είναι:

$$75000 \frac{\text{kgTSλιπών}}{\text{d}} * 0,65 = 43875 \frac{\text{kgVSλιπών}}{\text{d}}$$

Έχοντας ήδη κάνει τη θεώρηση πως τα λίπη αποτελούν το 25 % του συνολικού οργανικού φορτίου, τότε το τελευταίο είναι ίσο με:

$$75000 \frac{\text{kgTSλιπών}}{\text{d}} \div 0,25 - 67500 \frac{\text{kgTSλιπών}}{\text{d}} = 232500 \frac{\text{kgTS}}{\text{d}}$$

Στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης απομακρύνεται το 60 % των στερεών, δηλαδή:

$$232500 \frac{kgTS}{d} * 0,6 = 139500 \frac{kgTS}{d}$$

Τα πτητικά στερεά που απομακρύνονται είναι:

$$139500 \frac{kgTS}{d} * 0,65 = 90675 \frac{kgVS}{d}$$

Στον βιολογικό αντιδραστήρα εισέρχονται:

$$232500 \frac{kgTS}{d} * 0,4 = 93000 \frac{kgTS}{d}$$

Λαμβάνοντας υπόψη τις υποθέσεις που έχουν γίνει παραπάνω καθώς και το γεγονός πως τα λύματα εισέρχονται στη δεξαμενή τελικής καθίζησης με παροχή $Q + 1,5Q = 1875000 \text{ m}^3/\text{d}$ εξαιτίας της επανακυκλοφορίας, η παροχή της περίσσειας ενεργού ιλύος είναι:

$$w = \frac{\lambda * MLSS - TSS_{εξ}}{m * MLSS - TSS_{εξ}} Q = 19969 \frac{m^3}{d}$$

Άρα, τα στερεά της περίσσειας ιλύος είναι:

$$w * SS_u = 19969 \frac{m^3}{d} * 8000 \frac{mg}{lt} = 159754 \frac{kgTS}{d}$$

Και τα οργανικά στερεά:

$$159754 \frac{kgTS}{d} * 0,65 = 103840 \frac{kgVS}{d}$$

Αθροιστικά, τα πτητικά στερεά που οδηγούνται στον χωνευτή από τη μίξη των ιλύων είναι $194515 \frac{kgVS}{d}$.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, έχει προκύψει πως η καταστροφή των πτητικών στερεών στον χωνευτή άνευ λιπών είναι ίση με 52,21% και το παραγόμενο βιοαέριο ανά μονάδα μάζας καταστρεφόμενων πτητικών στερεών $0,82 \text{ m}^3/\text{kg VS}$. Άρα, καταστρέφονται:

$$194515 \frac{kgVS}{d} * 0,5221 = 101556 \frac{kgVS}{d}$$

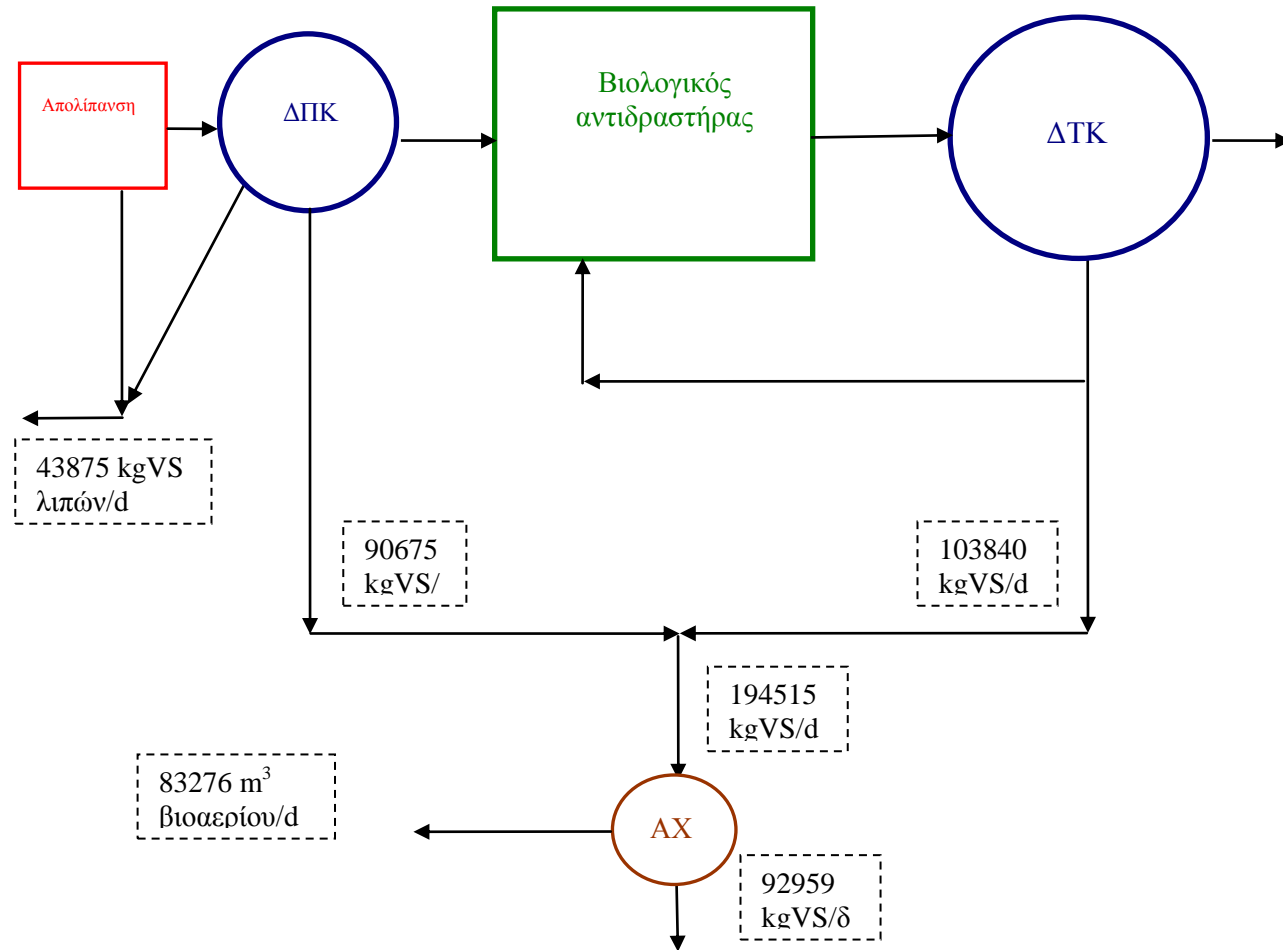
Και παράγεται όγκος βιοαερίου ανά VS που καταστρέφεται ίσος με:

$$101556 \frac{kgVS}{d} * 0,82 \frac{m^3}{kgVS} = 83276 \frac{m^3}{d}$$

Τα πτητικά στερεά που εξέρχονται από τον χωνευτή είναι ίσα με:

$$194515 \frac{kgVS}{d} - 101556 \frac{kgVS}{d} = 92959 \frac{kgVS}{d}$$

Ακολουθεί η σχηματική αναπαράσταση του 1^{ου} σεναρίου.



Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση 1^{ου} σεναρίου

4.16.2. Σενάριο 2: Συγχώνευση ιλύος και λιπών

Στο σενάριο αυτό η διαδικασία των υπολογισμών είναι η ίδια μόνο που τα πτητικά των λιπών που απομακρύνονται από την προεπεξεργασία αναμιγνύονται με τα πτητικά της ιλύος και τροφοδοτούν τον χωνευτή σαν ένα ενιαίο μείγμα.

Οπότε αθροιστικά, τα πτητικά στερεά που οδηγούνται στον χωνευτή από την μίξη των ιλύων και των λιπών είναι $194515 \frac{kgVS}{d} + 43875 \frac{kgVS_{λιπών}}{d} = 238390 \frac{kgVS}{d}$.

Αυτό σημαίνει πως τα πτητικά που προέρχονται από τα λίπη αποτελούν το 18,4% του συνόλου. Έτσι, χρησιμοποιώντας τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας για τον χωνευτή M_{20} προκύπτει πως η καταστροφή των πτητικών στερεών στον τροφοδοτούμενο με 20 % VS από λίπη χωνευτή είναι ίση με 58,85% και το παραγόμενο βιοαέριο ανά μονάδα μάζας καταστρεφόμενων πτητικών στερεών $0,84 \text{ m}^3/\text{kg VS}$. Άρα, καταστρέφονται:

$$238390 \frac{kgVS}{d} * 0,5885 = 140292 \frac{kgVS}{d}$$

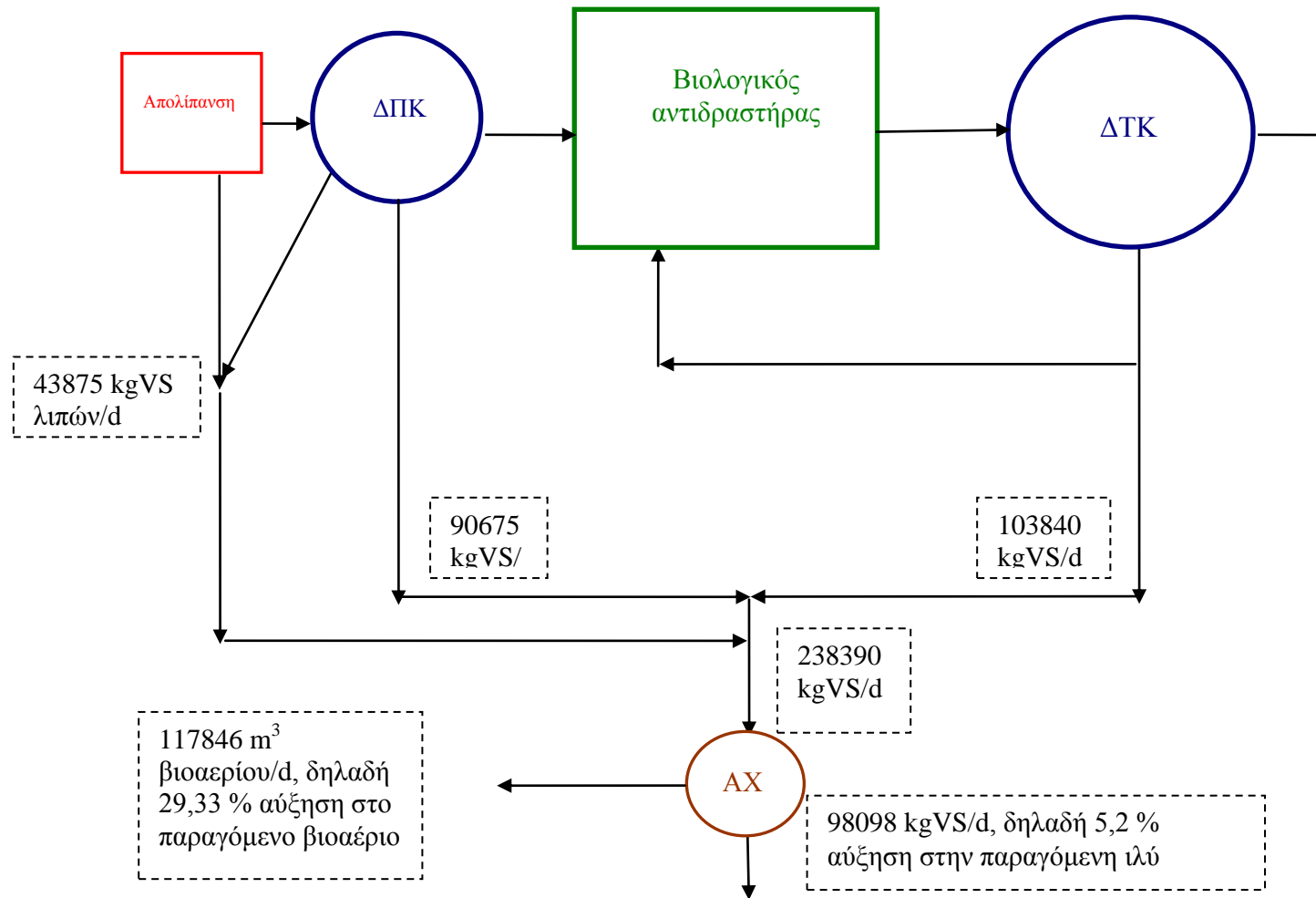
Και παράγεται όγκος βιοαερίου ανά VS που καταστρέφεται ίσος με:

$$140292 \frac{kgVS}{d} * 0,84 \frac{m^3}{kgVS} = 117846 \frac{m^3}{kgVS}$$

Τα πτητικά στερεά που εξέρχονται από τον χωνευτή είναι ίσα με:

$$238390 \frac{kgVS}{d} - 140292 \frac{kgVS}{d} = 98098 \frac{kgVS}{d}$$

Ακολουθεί η σχηματική αναπαράσταση του 2^{ου} σεναρίου.



Σχήμα 4.2: Σχηματική απεικόνιση 2^{ου} σεναρίου

Συμπερασματικά, οι συνθήκες του δεύτερου σεναρίου συνεισφέρουν στην αύξηση του παραγόμενου βιοαερίου κατά 29,33 %, ποσότητα η οποία μπορεί να ενισχύσει την ενεργειακή αυτονομία της μονάδας ή ακόμα και να της αποδώσει κέρδη από την πώληση της περίσσειας ενέργειας. Η αρνητική πτυχή του δεύτερου σεναρίου είναι η αύξηση κατά 5,2 % της χωνεμένης ιλύος, που, όμως, δεν είναι τόσο σημαντική όσο η αύξηση του όγκου των προς απόρριψη υλικών του 1^{ου} σεναρίου. Πρέπει να συγκριθεί το επιπλέον κόστος διαχείρισης της επιπρόσθετης ιλύος και η μείωση των ενεργειακών εξόδων, ή ακόμα και η εισροή εσόδων από τη μεταπώληση της ενέργειας (κατάσταση 2^{ου} σεναρίου), με το κόστος μεταφοράς των λιπών στον ΧΥΤΑ (κατάσταση 1^{ου} σεναρίου), για να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

5.1. Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε τέσσερα διαφορετικά συστήματα αναερόβιας χώνευσης εργαστηριακής κλίμακας. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε χρόνο παραμονής 15 ημερών και σε θερμοκρασία 35 °C. Τα κυριότερα συμπεράσματα, που προέκυψαν από την ανάλυση των πειραματικών μετρήσεων του 4ου Κεφαλαίου, συνοψίζονται στα παρακάτω και εστιάζονται στην επίδραση της προσθήκης λιπών στους χωνευτές:

➤ Ο βασικός στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η αξιολόγηση της λειτουργικότητας της συγχώνευσης ιλύος και λιπών, προερχόμενων από μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Για το σκοπό αυτό εκτιμήθηκαν τρεις διαφορετικές περιεκτικότητες του υποστρώματος σε λίπη (20%, 60% & 90% σε εισερχόμενα VS), καθώς και διαφορετικές οργανικές φορτίσεις (3,67 kg VS/m³.d για τον χωνευτή M₆₀, 2 kg VS/m³.d για τους χωνευτές M₂₀ και M_C και 8,34 kg VS/m³.d για τον M₉₀). Από τα αποτελέσματα φάνηκε πως η φόρτιση του χωνευτή μέχρι την αναλογία ιλύος/λιπών 40:60 σε προστιθέμενα VS και με ρυθμό φόρτισης 3,67 kg VS/m³.d μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της παραγωγής του βιοαερίου.

Η καταστροφή των πτητικών στερεών, όπως και του ολικού COD είναι πρακτικά η ίδια και για τους τρεις χωνευτές. Τα τρία συστήματα παρουσίασαν σταθερή λειτουργία με ικανοποιητική μείωση του οργανικού φορτίου. Ο M₆₀ φαίνεται να εμφανίζει μειωμένη απόδοση σε σχέση με τα αποτελέσματα που έδωσε αναφορικά με την παραγωγή βιοαερίου. Το γεγονός αυτό μάλλον αποδίδεται στην αυξημένη οργανική φόρτιση του συγκεκριμένου χωνευτή καθώς και στο μεγαλύτερο δυναμικό παραγωγής βιοαερίου των λιπιδίων έναντι των άλλων υποστρωμάτων με αποτέλεσμα μικρότερη

ποσότητα VS λιπών να αποδίδει περισσότερο βιοαέριο από ότι μεγαλύτερη ποσότητα VS πρωτεϊνών ή υδατανθράκων. Το διαλυτό COD μειώνεται όσο αυξάνεται η φόρτιση του χωνευτή με λίπη. Αυτό εξηγείται από το ποσοστό του διαλυτού COD στο ολικό στα διάφορα υποστρώματα: για τους χωνευτές M_{20} και M_C είναι 8 και 8,5, αντίστοιχα, ενώ για τον M_{60} 5,5.

Οι χωνευτές M_C και M_{20} παρουσιάζουν περίπου τις ίδιες τιμές στη συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων, γεγονός που αποδίδεται στον γρήγορο εγκλιματισμό των μεθανογόνων στην παρουσία των λιπών εξαιτίας της μικρής παρουσίας τους στον M_{20} , με επακόλουθο να είναι σε θέση να καταναλώσουν τα λιπαρά οξέα που παράγονται κατά την οξεογένεση. Αντίθετα, ο M_{60} παρουσιάζει αυξημένη συγκέντρωση, γεγονός που αποδίδεται στην αυξημένη παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων από τους οξεογόνους, τα οποία δεν προλαβαίνουν να καταναλώσουν, ως ένα βαθμό, τα μεθανογόνα βακτήρια.

Είναι, επίσης, εμφανής η σύνδεση των τιμών των VFAs με τις αντίστοιχες του διαλυτού COD και όπως γίνεται αντιληπτό ο M_{20} έχει σταθερότερο περιβάλλον όσον αφορά τη διεργασία της οξεογένεσης.

Οι τρεις χωνευτές δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στην τιμή της αλκαλικότητας, ενώ οι τιμές των λόγων VFAs/αλκαλικότητα κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα και εμπίπτουν στο εύρος της βέλτιστης λειτουργίας των χωνευτών (0,1-0,2). Συμπερασματικά, αν και η παρουσία των λιπών στο υπόστρωμα ευνοεί την αυξημένη παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων, εντούτοις οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα να διασπούν τα οξέα και να διατηρούν το σύστημα σε ισορροπία.

➤ Η υπεροχή του M_{60} έναντι των άλλων χωνευτών είναι αναμφισβήτητη όσον αφορά στην ικανότητά του να αξιοποιεί το μεγαλύτερο ποσοστό του εισερχόμενου, καθώς και του καταναλισκόμενου, οργανικού φορτίου. Συγκεκριμένα, η απόδοση της παραγωγής του βιοαερίου για τον M_{60} είναι $0,68 \text{ m}^3/\text{kg}$ προστιθέμενων VS, για τον M_{20} $0,52 \text{ m}^3/\text{kg}$ προστιθέμενων VS και για τον M_C $0,43 \text{ m}^3/\text{kg}$ προστιθέμενων VS, που σημαίνει πως η προσθήκη VS λιπών σε ποσοστό 20-60 %, οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης παραγωγής βιοαερίου της τάξης του 21-58 %. Ανάλογα αποτελέσματα προκύπτουν και από τις τιμές για το βιοαέριο που παράγεται ανά καταναλισκόμενο VS (1,27

m^3/kg VS για τον M_{60} , $0,84 m^3/kg$ VS για τον M_{20} και $0,75 m^3/kg$ VS για τον M_C) προστιθέμενο COD ($0,39 m^3/kg$ COD για τον M_{60} , $0,29 m^3/kg$ COD για τον M_{20} και $0,24 m^3/kg$ COD για τον M_C) και καταναλισκόμενο COD ($0,89 m^3/kg$ COD για τον M_{60} , $0,47 m^3/kg$ COD για τον M_{20} και $0,37 m^3/kg$ COD για τον M_C).

➤ Η ποσοστιαία αύξηση της ωριαίας παραγωγής βιοαερίου έναντι του χωνευτή ελέγχου M_C είναι 145% για τον M_{60} και, μόλις, 12% για τον M_{20} . Συνεπώς για αύξηση των πτητικών στερεών προερχόμενων από λίπη κατά 40%, η αντίστοιχη ποσοστιαία αύξηση του παραγόμενου βιοαερίου ανά ώρα είναι 119%.

➤ Η λειτουργία του τέταρτου χωνευτή, ο οποίος τροφοδοτούνταν με 90% προστιθέμενα VS από λίπη και οργανική φόρτιση $8,34 kg VS/m^3.d$, αναχαιτίζεται σε βαθμό που δε μπορεί να ανακάμψει. Συγκεκριμένα, μετά από 60 ημέρες και συνεχή προσθήκη βάσης για τη ρύθμιση του pH (το οποίο κυμάνθηκε γύρω στο 6,3), αποδίδει μόνο το 4,86 % και το 11,92 % της απόδοσης του M_{60} και του M_C , αντίστοιχα. Τα πολύ υψηλά ποσοστά καταστροφής πτητικών στερεών που παρουσιάζει έρχονται σε ευθεία αντιπαράθεση με την ελάχιστη παραγωγή βιοαερίου. Μία πιθανή εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι η υπεροχή της βιολογικής προσρόφησης ως κύριου μηχανισμού απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου έναντι της βιοαποδόμησης. Είναι, λοιπόν, ξεκάθαρη η οξικογενής φύση του χωνευτή. Η φόρτιση του εν λόγω χωνευτή με τόσο μεγάλο ποσοστό λιπών δεν επέτρεψε τη σταδιακή προσαρμογή του στην παρουσία των τελευταίων, σε αντίθεση με τους άλλους χωνευτές

➤ Πρέπει να αναφερθεί πως, παρά τα εντυπωσιακά αποτελέσματα του M_{60} , ο χωνευτής (και σε δευτερεύων βαθμό ο M_{20}) σε αρχικό στάδιο (ίσο, περίπου, με δύο χρόνους παραμονής) διέρχεται από φάση εγκλιματισμού της βιομάζας, γεγονός αναμενόμενο αφού το υπόστρωμα είναι πλούσιο σε λίπη. Η περίοδος αυτή χαρακτηρίστηκε από χαμηλές τιμές pH και προσθήκη ασβέστη (βάση) για τη διόρθωσή τους, καθώς και από ιδιαίτερα χαμηλές τιμές παραγωγής βιοαερίου.

➤ Οι χωνευτές M_C και M_{20} παρουσιάζουν υψηλή τιμή δυναμικού αφρισμού, η οποία δικαιολογεί εν μέρει τη μειωμένη απόδοσή τους, αναφορικά με την παραγωγή βιοαερίου, που αντιτίθεται στην αυξημένη καταστροφή των πτητικών στερεών. Παρατηρούμε, επίσης, πως η προσθήκη λιπών επιδρά θετικά στη μείωση του δυναμικού αφρισμού. Συγκεκριμένα, η ποσοστιαία μείωση του δυναμικού αφρισμού για τον M_{60} σε σχέση με το χωνευτή ελέγχου ανέρχεται σε 62%.

Η σταθερότητα του αφρισμού των χωνευτών M_C και M_{20} είναι στατιστικά η ίδια. Στο ίδιο μήκος κύματος, η σταθερότητα του αφρισμού του χωνευτή M_{60} είναι ελαφρώς πιο μειωμένη, αποτέλεσμα που ενισχύει το συμπέρασμα πως η έντονη παρουσία λιπών δεν ευνοεί τη δράση των κολλοειδών ουσιών και, έτσι, μειώνει την παρουσία αφρού καθώς και τα προβλήματα που αυτή συνεπάγεται.

➤ Ο χωνευτής M_C παρουσιάζει τα καλύτερα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας όταν δεν πραγματοποιείται προσθήκη ηλεκτρολύτη. Παρατηρούμε πως ο M_{60} λαμβάνει τη μικρότερη τιμή CST για δόση PE ίση με 10 g PE/kg TSS, ενώ οι άλλοι δύο χωνευτές για 15 g PE/kg TSS. Αυξάνοντας τη δόση δεν παρατηρείται σημαντική βελτίωση στην αφυδατωσιμότητα.

Ωστόσο, η διαφορά είναι πολύ μικρή και έτσι είναι συμφέρον να επιλεγεί η δόση των 10 g PE/kg TSS (ή ακόμα και αυτή των 5 g PE/kg TSS) για όλους τους χωνευτές. Αυξάνοντας τη δόση δεν παρατηρείται σημαντική βελτίωση στην αφυδατωσιμότητα. Αντίθετα, θα αύξανε το οικονομικό κόστος χωρίς αντίστοιχα λειτουργικά οφέλη.

Γενικά, η προσθήκη λιπών δε φαίνεται να βελτιώνει τα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας της ιλύος.

➤ Οι χωνευτές DS_1 και DS_2 (χωρίς υπόστρωμα) έχουν τη μικρότερη παραγωγή, ακολουθούν οι χωνευτές DT_1 και DT_2 (με υπόστρωμα παχυμένη ιλύ), οι χωνευτές TG_1 και TG_2 (με υπόστρωμα παχυμένη ιλύ και λίπη) και, τέλος, ο χωνευτής DG_2 (με υπόστρωμα λίπη).

Γενικά, το μέσο δυναμικό παραγωγής μεθανίου των χωνευτών TG και DG είναι αυξημένο κατά 384 % και 1048 % αντίστοιχα, σε σχέση με αυτό του

DT, χωρίς, όμως, ο χωνευτής DG να αποδίδει όσο η θεωρητική τιμή του δυναμικού παραγωγής μεθανίου (1014 l/kg VS). Πιθανολογείται, πως για το γεγονός αυτό είναι υπεύθυνη η πρόσμειξη των λιπών που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα με άλλα υλικά που είναι παρόντα στα λύματα.

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί πως οι χωνευτές με λίπη στο υπόστρωμα (και ειδικά αυτοί που τρέφονταν αποκλειστικά με λίπη) παρουσίασαν την αναμενόμενη περίοδο εγκλιματισμού.

Ανακεφαλαιώνοντας, η συγχώνευση της παχυμένης ύλης και των λιπών που συλλέγονται στην προεπεξεργασία και στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης αποτελεί μία πολύ ελκυστική μέθοδο, καθώς η εφαρμογή της αυξάνει την απόδοση του συστήματος στην παραγωγή βιοαερίου (και συγκεκριμένα μεθανίου) ενισχύοντας έτσι την ενεργειακή αυτονομία της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων, ενώ παράλληλα είναι σε θέση να αποφέρει και επιπρόσθετα οικονομικά οφέλη σε αυτήν. Οι χωνευτές δεν εμφανίζουν αστάθεια στη λειτουργία τους (έως και 60% προστιθέμενων VS από λίπη, που εξετάστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία), πέρα από την αρχική αναμενόμενη περίοδο εγκλιματισμού στην παρουσία πλεονάσματος λιπαρών οξέων. Τα μεθανογόνα βακτήρια συνηθίζουν πλήρως και είναι σε θέση να αναπτύξουν τιμές αλκαλικότητας ικανές να εξισορροπήσουν την αυξημένη παραγωγή λιπαρών οξέων. Ακόμα, τα λίπη δεν ευνοούν την ανάπτυξη του αφρισμού, αλλά ούτε και τη βελτίωση της αφυδατωσιμότητας. Παρά την υπεροχή των αποτελεσμάτων του τροφοδοτούμενου με 60 % VS χωνευτή, όπως έδειξε και η εφαρμογή των σεναρίων, σε μία ΕΕΑ είναι πιο ρεαλιστικές οι τιμές 10-20 % για την περιεκτικότητα των λυμάτων σε λίπη, χωρίς η συγχώνευσή τους με τη λάσπη να αυξάνει σημαντικά την παραγωγή ύλης.

5.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Μετά την ολοκλήρωση της έρευνας στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, το κυριότερο ερώτημα που τέθηκε προς μελέτη είναι η εύρεση της ιδανικής δοσολογίας σε λίπη (σε ποσοστό προστιθέμενων πτητικών στερεών στο σύνολο της τροφοδοσίας). Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν εδώ, έγινε σαφές πως ο

χωνευτής που τροφοδοτείται με 60% VS λιπών έχει πολύ καλύτερη απόδοση από αυτόν που τροφοδοτείται με 20% VS λιπών. Αντίθετα, ο χωνευτής που τροφοδοτείται με 90% VS λιπών οδηγείται σε αστοχία. Έτσι, θα είχε μεγάλο ενδιαφέρον να διερευνηθούν τα ενδιάμεσα ποσοστά σε πτητικά στερεά λιπών.

Επιπρόσθετα, θα μπορούσαν να μελετηθούν και διάφορες τιμές οργανικών φορτίσεων σε συνδυασμό με τις αλλαγές στην ποσοστιαία προσθήκη λιπών. Για παράδειγμα, στον χωνευτή M_{20} θα μπορούσε να εφαρμοστεί η ίδια οργανική φόρτιση με αυτή του M_{60} , ή το αντίθετο.

Ακόμα, για ασφαλέστερα συμπεράσματα, θα μπορούσε να εξεταστούν τρόποι διαχωρισμού των καθαρών λιπών από άλλα υλικά που συλλέγονται μαζί με τα λίπη στην προεπεξεργασία, ούτως ώστε να επιτυγχάνονται μεγαλύτερες τιμές παραγωγής μεθανίου (όσο πιο κοντά στη θεωρητική τιμή γίνεται).

Τέλος, προς αυτή την κατεύθυνση θα μπορούσε να συμβάλλει και η προσθήκη ιχνοστοιχείων όπως ο σίδηρος και το κοβάλτιο για τη διερεύνηση πιθανής θετικής επίδρασής τους στην απόδοση των συστημάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

6.1. Ελληνική βιβλιογραφία

Ανδρεαδάκης Α., (2009), «Σημειώσεις Μαθήματος Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων και Ιλύος», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Ανδρεαδάκης Α., Κατσίρη Α., Μαμάης Δ., (2001), «Τεχνολογία Αντιμετώπισης Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων, Τόμος Α: Επεξεργασία και Διάθεση Αποβλήτων», Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα.

Ανδρεαδάκης Α. και Μαμάης Δ., (2009), «Σημειώσεις Μαθήματος Υγειονομικής Τεχνολογίας, Έργα Καθαρισμού Λυμάτων, Επεξεργασία και Διάθεση Ιλύων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Αντωνίου Κ., (2008), «Αξιολόγηση λειτουργίας αναερόβιας χώνευσης σε μικρούς χρόνους παραμονής», Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Γιολλάση Μ., (2009), «Επίδραση της Αναγωγής Θεικών Ιόντων σε Μικτές Καλλιέργειες Μικροοργανισμών Αποδόμησης Τριγλωροαιθυλενίου», Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Κάρτσωνας Ν., (2005), «Εναλλακτικοί Τρόποι Διαχείρισης Παραπροϊόντων Επεξεργασίας από Μικρές Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων», Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων με Αποκεντρωμένα Συστήματα Επεξεργασίας, Καρδίτσα.

- Λειβαδάρα Σ., (2006), «Φυσικοχημικές Μέθοδοι Προεπεξεργασίας για τη Σταθεροποίηση και τη Βελτίωση της Αφυδατωσιμότητας Ιλύων», Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Αθήνα.
- Μαντζαβίνου Π., (2009), «Βελτιστοποίηση της μεσοφιλικής και θερμοφιλικής αναερόβιας χώνευσης με προσθήκη σιδήρου», Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, (2005), Εναλλακτικοί Τρόποι Διαχείρισης των Παραπροϊόντων από Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων, Αθήνα.
- Φουντουλάκης Μ., (2005), «Τύχη και Επίδραση Ξενοβιοτικών Ουσιών στην Αναερόβια Χώνευση Υγρών Αποβλήτων και Ιλύος», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H. D., (2003), «Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.

6.2. Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

- Ahn J.H., Do T.H., Kim S.D., Hwang S., (2006), “The effect of calcium on the anaerobic digestion treating swine wastewater”, *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 30, 33–38.
- Ahring B.K., Sandberg M., Angelidaki I., (1995), “Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digesters”, *Appl Microbiology Biotechnology*, Vol. 43, 559-565.

- Aitken M., Walters G., Crunk P., Willis J., Farrell J., Schafer P., Arnett G., Turner B., (2005), “Laboratory Evaluation of Thermophilic – Anaerobic Digestion to Produce Class A Biosolids. 1. Stabilization Performance of a Continuous – Flow Reactor at Low Residence Time”, *Water Environment Research*, Vol. 77, 3019-3027.
- ALPHA, (1997), “Standards Methods for Examination of Water and Wastewater”, 20th Edition, American Public Health Association, Washington D. C.
- Alves M.M., Mota Vieira J.A., Alvares Pereira R.M., Pereira A., Mota M., (2001), “Effect of lipids and oleic acid on biomass development in anaerobic fixed-bed reactors. Part I: biofilm growth and activity”, *Water Research*, Vol. 35 (1), 255–263.
- Andrews J.F., (1969), “Dynamic model of the anaerobic digestion model”, *J. Sanit. Engng. Div. Proc. Am. Soc. Civ. Engrs*, SA 1, 95-116.
- Andrews J.F., (1971), “Kinetic models of biological waste treatment processes”, *Biotechnol. Bioengng. Symp.*, Vol. 2, 5-33.
- Angelidaki I., (1992), “Anaerobic thermophilic biogas process: the effect of lipids and ammonia”, Ph.D. Thesis, Copenhagen, The Technical University of Denmark.
- Angelidaki I., Ellegaard L., Ahring B.K., (1993), “A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates, focusing on ammonia inhibition”, *Biotechnology Bioengineering*, Vol. 42, 159-166.
- Angelidaki I., Ahring B.K., (1994), “Anaerobic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature”, *Water Research*, Vol. 28, 727-731.

- Angelidaki I., Ahring B.K., (1997), “Co-digestion of olive oil mill wastewaters with manure, household waste or sewage sludge”, *Biodegradation*, Vol. 8, 221–226.
- Appels L., Baeyens J., Degreve J., Dewil R., (2008), “Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 34, 755-781.
- Batstone D.J., (2000), “High rate anaerobic treatment of complex wastewater”, PhD thesis, Queensland University, Australia.
- Battimelli A., Carrere H., Delgenes J.P., (2009), “Saponification of fatty slaughterhouse wastes for enhancing anaerobic biodegradability”, *Bioresource Technology*, Vol. 100, 3695–3700.
- Blumensaat F., Keller J., (2005), “Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA anaerobic digestion model no. 1 (ADM1)”, *Water Res.*, Vol. 39, 171–183.
- Borges E.S.M., Chernicharo C.A.L., (2009), “Effect of thermal treatment of anaerobic sludge on the bioavailability and biodegradability characteristics of the organic fraction”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* Vol. 26, No. 03, 469 – 480.
- Bryers J.D., (1985), “Structured modelling of the anaerobic digestion of biomass particulates”, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 27, 638-649.
- Buswell, A.M., Neave, S.L., (1930), “Laboratory Studies of Sludge Digestion”, Illinois Division of State Water Survey, Bulletin No. 30.
- Cavaleiro A.J., Pereira M.A., Alves M., (2008), “Enhancement of methane production from long chain fatty acid based effluents”, *Bioresource Technology*, Vol. 99, 4086–4095.

- Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S., (2008), “Inhibition of anaerobic digestion process: a review”, *Bioresource Technology*, Vol. 99, 4044-4064.
- Chipasa K.B., Medrzycka Z.K., (2006), “Behaviour of lipids in biological wastewater treatment processes”, *Journal Industrial Microbiology Biotechnology*, Vol. 33, 635–645.
- Cirne D.G., Paloumet X., Bjornsson L., Alves M.M., Mattiasson B., (2007), “Anaerobic digestion of lipid-rich waste—Effects of lipid concentration”, *Renewable Energy*, Vol. 32, 965–975.
- Coker C., (2006), “Composting grease trap wastes”, *BioCycle*, Vol. 47 (8), 27–30.
- Costello D.J., Greenfield P.F., Lee P.L., (1991a), “Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor - I. Model derivation”, *Wat. Res.*, Vol. 25, 847-858.
- Costello D.J., Greenfield P.F., Lee P.L., (1991b), “Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor - II. Model verification”, *Wat. Res.*, Vol. 25, 859-871.
- Davidsson, E., Lovstedt, C., la Cour Jansen, J., Gruvberger, C., Aspergen, H., (2008), “Co-digestion of grease trap sludge and sewage sludge”, *Waste Management*, Vol. 28, 986–992.
- Derbal K., Bencheikh-Iehocine M., Cecchi F., Meniai A.H., Pavan P., (2008), “Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition”, *Bioresource Technology*, Vol. 100, 1539-1543.
- Eastman J.A., Ferguson J.F., (1981), “Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion”, *Journal WPCF*, Vol. 53, 352-366.

- Einola, J.-K.M., Luostarinen, S.A., Salminen, E.A., Rintala, J.A., (2001), “Screening for an optimal combination of municipal and industrial wastes and sludges for anaerobic co-digestion”, *In: Proceedings of 9th World Congress on Anaerobic Digestion*, Vol. 1, 357–362, Antwerpen, Belgium.
- Feng Y., Behrendt J., Wendland C., Otterpohl R., (2006), “Parameters analysis and discussion of the anaerobic digestion model no. 1 (ADM1)”, *Water Sci. Technol.*, Vol. 54 (4), 139–147.
- Fernandez A., Sanchez A., Font X., (2005), “ Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin”, *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 26, 22–28.
- Ferry J.G., (1993), “Methanogenesis- ecology, physiology, biochemistry& genetics”, Chapman & Hall Microbiology Series.
- Gaub W.H., (1924), “A bacteriological study of a sewage disposal plant”, *New Jers. Agric. Expt. Sta. Bulletin*, Vol. 394, 1.
- Gavala H.N., Skiadas I.V., Bozinis N.A., Lyberatos G., (1996), “Anaerobic codigestion of agricultural industries wastewaters”, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 34, 67-75.
- Gerardi M., (2003), “The Microbiology of Anaerobic Digesters”, *Wastewater Microbiology Series*.
- Graef S.P., Andrews, J.F., (1974), “Stability and control of anaerobic digestion”, *Journal WPCF*, Vol. 46, 667-682.
- Gujer W., Zehnder A.J.B., (1983), “Conversion processes in anaerobic digestion”, *Water Sci Technol*, Vol. 15, 127.

- Hawkes F.R., Young B.V., (1980), "Design and operation of laboratory-scale anaerobic digesters: operating experience with poultry litter", *Agricultural Wastes*, Vol. 2, 119-133.
- Hill C.G. Jr, (1977), "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design", Wiley, New York.
- Hill D.T., Barth C.L., (1977), "A dynamic model for simulation of animal waste digestion", *Journal WPCF*, Vol. 10, 2129-2143.
- Hill D.T., (1982), "A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis", *Trans ASAE*, Vol. 25, 1374-1380.
- Hill D.T., Cobb S.A., Bolte J.P., (1987), "Using volatile fatty acid relationships to predict anaerobic digester failure", *Trans ASAE*, Vol. 30, 496-501.
- Ho C. F. and Jenkins D., (1991), "The Effect of Surfactants on Nocardia Foaming in Activated Sludge", *Water Science Technology*, Vol. 23, 879-888.
- Hobson P.N., Bousfield S., Summers R., (1974), "Anaerobic digestion of organic Matter", *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, 131-187.
- Hwu C.S., Donlon B., Lettinga G., (1996), "Comparative toxicity of long-chain fatty acid to anaerobic sludges from various origins", *Water Science Technology*, Vol. 34, No 5-6, 351-358.
- Hwu C.S., Lettinga G., (1997), "Acute toxicity of oleate to acetate-utilizing methanogens in mesophilic and thermophilic anaerobic sludges", *Enzyme and Microbial Technology*, Vol. 21, 297-301.
- Hwu S.H., Tseng S.K., Yuan C.Y., Kulik Z., Lettinga G., (1998), "Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process", *Water Research*, Vol. 32 (5), 1571-1579.

- Johnson C.C., (2006), "A Survey of Municipal Thermophilic Anaerobic Sludge Digesters and Diagnostic Activity Assays", Marquette University, Milwaukee, Wisconsin.
- Kabouris, J.C., Tezel, U., Pavlostathis, S.G., Engelmann, M., Dulanay, J., Gillette, R., Tood, A.C., (2009), "Methane recovery from the anaerobic co-digestion of municipal sludge and FOG", *Bioresource Technology*, Vol. 100, 3701–3705.
- Kalyuzhnyi S.V., Fedorovich V.V., (1997), "Integrated mathematical model of UASB reactor for competition between sulphate reduction and methanogenesis", *Wat. Sci. Technol.*, Vol. 36, 201-208.
- Kaparaju P., Rintala J., (2005), "Anaerobic co-digestion of potato tuber and its industrial by-products with pig manure", *Resource Conservation Recycling*, Vol. 43, 175–188.
- Kaspar H.F., Wuhrmann K., (1978), "Kinetic parameters and relative turnovers of some important catabolic reactions in digesting sludge", *Appl Environmental Microbiology*, Vol. 36, 1-7.
- Kim I., Kim S.H., Shin H.S. Jung J.Y., (2006), "Lipid degradation in a two-phase anaerobic sbr and upflow anaerobic sludge blanket", *Water Environment Foundation*, 2576-2592.
- Kleinstreuer C., Poweigha T., (1982), "Dynamic simulator for anaerobic digestion process", *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 24, 1941-1951.
- Koster I.W., Cramer A., (1986), "Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain fatty acid", *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 53, 403-409.

- Koster I.W., (1987), "Abatement of long-chain fatty acid inhibition of methanogenesis by calcium addition", *Biological Wastes*, Vol. 22, 295-301.
- Kotze J.P., Thiel P.G., Toerien D.F., Hattingh W.H., Siebert M.L., (1968), "A biological-chemical study of several anaerobic digesters", *Water Resources*, Vol. 1, 351.
- Kuang Y., (2002), "Enhancing anaerobic degradation of lipids in wastewater by addition of co-substrate", PhD thesis, Murdoch University.
- Lackey J.B., Hendricson E.R., (1958), "Biochemical bases of anaerobic digestion. In Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes. II. Anaerobic digestion and Solids-Liquid Separation", Reinhold, New York.
- Lafitte-Trouque S., Forster C., (1998), "Dual Anaerobic co-Digestion of Sewage Sludge and Confectionery Waste", *Bioresource Technology*, Vol. 71, 77-82.
- Lasler D. L., Chung Y. J., Hwang S. J. and Hull B. A., (1986), "Anaerobic Digestion: Effects on Particle Size and Dewaterability", *Journal – Water Pollution Control Federation*, Vol. 58, 1107-1117.
- Laternus F., Von Arnold K., Gron C., (2007), "Organic Contaminants from Sewage Sludge Applied to Agricultural Soils", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Vol. 14, 53–60.
- Lawrence A.W., McCarty P.L., (1969), "Kinetics of two subgroups of propionate using organisms in anaerobic treatment", *J. Water Pollut Control Fed.*, Vol. 41, R1.
- Lettinga G., (1995), "Anaerobic digestion and wastewater treatment systems", *Antonie van Leeuwenhoek*, Vol. 67, 3–28.

- Lim S., Jin Kim B., Jeong C., Choi J., Ahn Y., Chang H., (2007), “Anaerobic Organic Acid Production of Food Waste in once-a-day Feeding and drawing-off Bioreactor”, *Bioresource Technology*, Vol. 99, 7866-7874.
- Lin C.F., Shien Y., (2001), “Sludge Dewatering using Centrifuge with Thermal/Polymer Conditioning”, *Water Science and Technology*, Vol. 44, 321-325.
- Luostarinen S., Luste S., Sillanpaa M., (2009), “ Increased biogas production at wastewater treatment plants through co-digestion of sewage sludge with grease trap sludge from a meat processing plant”, *Bioresource Technology*, Vol. 100, 79–85.
- Luste S., Luostarinen S., (2010), “Anaerobic co-digestion of meat-processing by-products and sewage sludge - Effect of hygienization and organic loading rate”, *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2657–2664.
- Lyberatos G., Skiadas I.V., (1999), “Modelling of anaerobic digestion-A review”, *Global Nest The Int.*, Vol. 2, 63-76.
- Madigan T., Brock T.D., (1997), “Biology of Microorganisms”.
- Masse L., Masse D.I., Kennedy K.J., (2003), “ Effect of hydrolysis pre-treatment on fat degradation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater”, *Process Biochemistry*, Vol. 38, 1365-1372.
- Mata-Alvarez J., Mace S., Llabris P., (2000), “Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives”, *Bioresource Technology*, Vol. 74, 3–16.
- McCarty P.L., Jeris J.S., McKinney R.E., Reed K. and Vath C.A., (1962), “Microbiology of anaerobic digestion”, Report No. R62-29,

Sedgwick laboratories of Sanitary Science, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts.

McCarty P.L., (1968), “Anaerobic Treatment of Soluble Wastes”, in E. F. Gloyna and W. W. Eckenfelder, Jr. (eds.), *Advances in Water Quality Improvement*, University of Texas Press, Austin.

Moletta R., Verrier D., Albagnac G., (1986), «Dynamic modelling of anaerobic digestion», *Wat. Res.*, Vol. 20, 427- 434.

Mosey F.E., (1983), “Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose”, *Wat. Sci. Technol.*, Vol. 15, 209-232.

Mousa L., Forster C.F., (1999), “The use of glucose as a growth factor to counteract inhibition in anaerobic digestion”, *Trans IChemE*, Vol. 77(B), 193-198.

Mshandete A., Kivaisi A., Rubindamayugi M., Mattiasson B., (2004), “Anaerobic batch co-digestion of sisal pulp and fish wastes”, *Bioresource Technology*, Vol. 95, 19–24.

Murto M., Bjornsson L., Mattiasson B., (2004), “Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure”, *Journal Environmental Management*, Vol. 70, 101–107.

Nieman C., (1954), “Influence of trace amounts of fatty acids on the growth of microorganisms”, *Bacteriological Reviews*, Vol. 18, 147-163.

Operation of municipal wastewater treatment plants, (1996), Manual of practice, *Water Environment Federation*, Vol. 3.

O'Rourke J.T., (1968), “Kinetics of anaerobic treatment at reduced temperatures”, Ph.D. Thesis, Stanford University, Stanford, California.

- O'Shaughnessy F. R., (1914), "The utilization of the phenomena of putrefaction with special reference to the treatment and disposal of sewage sludge", *J. Chem. Soc. Ind.*, Vol. 33, 3.
- Palatsi J., Laurenzi M., Andres M.V., Flotats X., Nielsen H.B., Angelidaki I., (2009), "Strategies for recovering inhibition caused by long chain fatty acids on anaerobic thermophilic biogas reactors", *Bioresource Technology*, Vol. 100, 4588–4596.
- Palatsi J., Illa J., Prenafeta-Boldó F.X., Laurenzi M., Fernandez B., Angelidaki I., Flotats X., (2010), "Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: Batch tests, microbial community structure and mathematical modelling", *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2243–2251.
- Parker W.J., (2005), "Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion", *Bioresour. Technol.*, Vol. 96, 1832–1842.
- Parkin G.F., Owen W.F., (1986), "Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludges", *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 112, No. 5
- Pavlostathis S.G., Giraldo-Gomez E. (1991), "Kinetics of anaerobic treatment", *Water Science Technology*, Vol. 24, 35-59.
- Pereira M.A., Sousa D.Z., Mota M., Alves M.M., (2004), "Mineralization of LCFA associated with anaerobic sludge: kinetics, enhancement of methanogenic activity and effect of VFA", *Biotechnology Bioengineering*, Vol. 88 (4), 502–511.
- Pereira M.A., Pires O.C., Mota M., Alves M.M., (2005), "Anaerobic biodegradation of oleic and palmitic acids: evidence of mass transfer limitation

caused by long chain fatty acid accumulation onto anaerobic sludge”, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 92 (1), 15–23.

Pullammanapallil P., Owens J.M., Svoronos S.A., Lyberatos G., Chynoweth D.P., (1991), “Dynamic model for conventionally mixed anaerobic digestion reactors”, *AIChE Annual Meeting*, paper 277c, 43-53.

Quemeneur M., Marty Y., (1994), “Fatty acids and sterols in domestic wastewaters”, *War. Res.*, Vol. 28, no. 5, 1217-1226.

Reusser S., Zelinka G., (2004), “Laboratory-Scale Comparison of Anaerobic-Digestion Alternatives”, *Water Environment Research*, Vol. 76, 360-379.

Rinzema A., (1988), “Anaerobic treatment of wastewater with high concentrations of lipids or sulfate”, PhD thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.

Rinzema A., (1993), “Anaerobic digestion of long-chain fatty acids in UASB and expanded granular sludge bed reactors”, *Proc Biochem*, Vol. 28, 527–537.

Roberts R., Daniels W., Forster C., (1999), “Two Stage Thermophilic – Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge”, *Trans IChemE*, Vol. 77, 93-97.

Ros M., Zupancic G.D., (2003), “Thermophilic Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge”, *Acta Chim.*, Vol. 50, 359-374

Shin H.S., Kim S.H., Lee C.Y., Nam S.Y., (2003), “Inhibitory effects of long-chain fatty acids on VFA degradation and beta-oxidation”, *Water Science and Technology*, Vol. 47 (10), 139–146.

- Siegrist H., Renggli D., Gujer W., (1993), "Mathematical modelling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment", *Wat. Sci. Technol.*, Vol. 27, 25-36.
- Silvestre G., Rodriguez-Abalde A., Fernandez B., Flotats X., Bonmati A., (2011), "Biomass adaptation over anaerobic co-digestion of sewage sludge and trapped grease waste", *Bioresource Technology*.
- Smith P.H., Bordeaux F.M., Goto M., Shiralipour A., Wilke A., Andrews J.F., Ide S., Barnett M.W., (1988), "Biological production of methane from biomass", In: Methane from biomass. A treatment approach. Smith, W.H. and Frank, J.R. (Eds.), Elsevier, London, 291-334.
- Sosnowski P., Klepacz-Smolka A., Kaczorek K., Ledakowicz S., (2007), "Kinetic investigations of methane co-fermentation of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes", *Bioresource Technology*, Vol. 99, 5731–5737.
- Speece R., (1983), "Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 17, 416A- 426A.
- Stafford D.A., (1982), "The effect of mixing and volatile fatty acids concentrations on anaerobic digester performance", *Biomass*, Vol. 2, 43-55.
- Stamatelatou K., Kopsahelis A., Blika P., Lyberatos G., (2006), "Anaerobic digestion of olive mill wastewater in a periodic anaerobic baffled reactor (PABR)", 4th BioRemediation Conference
- Toerien D.F., Hattingh W.H.J., (1969), "Anaerobic digestion I: The microbiology of anaerobic digestion", *Water Res.*, Vol. 3, 385-416.
- U.S. Environmental Protection Agency, (1976), "Anaerobic sludge digestion", EPA-430/9-76-001, Office of Research and Development", Washington D. C..

- Van Lier J.B., (1996), “Limitations of thermophilic anaerobic wastewater treatment and the consequences for process design”, *Antonie van Leeuwenhoek*, Vol. 69, 1-14.
- Varel V.H., Isaacson H.R., Bryant M.P., (1977), “Thermophilic methane production from cattle waste”, *Appl Environ Microbiol*, Vol. 33, 298-307,
- Wan C., Zhou Q., Fu G., Li Y., (2011), “Semi-continuous anaerobic co-digestion of thickened waste activated sludge and fat, oil and grease”, *Waste Management*.
- Wilson C.A., Novak J.T., Murthy S.N., (2009), “Thermal Hydrolysis of the Lipid and Protein fractions of Wastewater Sludge: Implications for Digester Performance and Operational Considerations”, *Water Environment Federation*, 3918-3922.
- Zhang P., Chen Y. Zhou Q., (2009), “Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: Effect of pH”, *Water Research*, 1-8.
- Zhang T.C., Noike T., (1993), “Influence of retention time on reactor performance and bacterial trophic populations in anaerobic digestion processes”, *Wat. Res.*, Vol. 28, No. 1, 27-36.

6.3. Διαδικτυακές πηγές

<http://www.meteo.ntua.gr/?stn=timeseries&lang=2&var=22>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Παράρτημα Ι: Πίνακες τιμών πειραματικών μετρήσεων

Εδώ παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα των αναλύσεων από την ημέρα που οι χωνευτές περιήλθαν σε σταθερές συνθήκες (steady-state), δηλαδή μετά το πέρας των πρώτων 45 ημερών. Συμπεριλαμβάνονται μόνο οι μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην εξαγωγή των μέσων όρων και παραλείπονται άλλες που προέκυψαν μετά από λανθασμένους χειρισμούς, δυσλειτουργία των οργάνων ή κακή ποιότητα υποστρώματος.

Πίνακας ΙΙ: Θερμοκρασία και pH χωνευτών

Ημερομηνία	M _C _{ifas}		M ₆₀ _{ifas}		M ₂₀ _{ifas}	
	T	pH	T	pH	T	pH
28/12/10	36		35.5			
29/12/10	36		35			
30/12/10	35		35			
31/12/10	36		35			
01/01/11	35		35			
02/01/11	35		34			
03/01/11	35		34			
04/01/11	35		35			
05/01/11	35		34.5			
06/01/11	35		35			
07/01/11	35		35			
08/01/11	35		35			
09/01/11	35		35			
10/01/11	35		35			
11/01/11	35		35			
12/01/11	35		35			
13/01/11	35		35			
14/01/11	35		35			
15/01/11	35		35			
16/01/11	33.5		34			
17/01/11	35		35			
18/01/11	35		35			

19/01/11	34.5		35			
20/01/11	35		35			
21/01/11	35.5		35			
22/01/11	35		35		35	
23/01/11	35		33.5		35	
24/01/11	35		35.5		36	
25/01/11	35		34.5		35	
26/01/11	35		35		35	
27/01/11	35		34.5		35	
28/01/11	35		34.5		35	
29/01/11	35		34		35	
30/01/11	35		35		35	
31/01/11	35		35		35	
01/02/11	35		34.5		35.5	
02/02/11	35		35		35	
03/02/11	34.5		35		35	
04/02/11	35		34		35.5	
05/02/11	35.5		35		35	
06/02/11	36		35		36	
07/02/11	35		35		36	
08/02/11	35		35		35.5	
09/02/11	35		36		36	
10/02/11	35.5		36		36	
11/02/11	36.5		36.5		36	
12/02/11	35		35.5		35	
13/02/11	35		34.5		35	
14/02/11	35		35		35	
15/02/11	35		35		34.5	
16/02/11	35		35		35	
17/02/11	35		35		35.5	
18/02/11	35		36		36	
19/02/11	35		35.5		35	
20/02/11	35		35		35	
21/02/11	35		35		35	
22/02/11	35.5		35.5		35.5	
23/02/11	35		35.5		35	
01/03/11	35		35		35	
02/03/11	35		35		35	
03/03/11	35		35		35	
04/03/11	35		35		35	
05/03/11	35		35		35	
06/03/11	35		35		35	
07/03/11	35		34.5		34.5	
08/03/11	35		35.5		36	
09/03/11	35		35		35	
10/03/11	35		35		35	
11/03/11	35	7.25	35.5	7.19	35	7.24

12/03/11	34.5	7.27	35	7.19	35	7.21
13/03/11	35	7.25	34.5	7.17	35	7.22
14/03/11	35	7.27	35	7.14	35	7.23
15/03/11	35	7.26	35.5	7.13	35.5	7.24
16/03/11	35	7.26	35.5	7.12	35.5	7.24
17/03/11	35	7.24	35	7.12	35	7.24
18/03/11	35	7.25	35	7.09	35	7.18
19/03/11	35	7.25	34	7.12	34	7.18
20/03/11	35	7.25	35	7.10	35	7.18
21/03/11	35	7.25	34.5	7.20	35	7.17
22/03/11	35	7.23	35	7.15	35	7.20
23/03/11	35	7.24	35	7.16	35	7.22
24/03/11	35	7.33	35	7.15	35	7.22
25/03/11	35	7.27	35	7.19	35.5	7.24
26/03/11	35	7.28	35	7.22	35	7.23
27/03/11	35	7.26	35	7.22	35.5	7.23
28/03/11	35	7.29	35	7.24	35	7.25
29/03/11	35	7.34	35	7.24	35	7.25
30/03/11	35	7.38	35	7.23	36	7.26
31/03/11	35	7.30	35	7.23	36	7.28
01/04/11	35	7.31	35	7.25	35.5	7.32
02/04/11	35	7.30	35	7.20	35.5	7.27
03/04/11	35	7.32	35	7.15	35.5	7.21
04/04/11	35	7.34	35	7.20	35	7.24
05/04/11	35	7.35	35	7.35	35	7.35
06/04/11	35	7.35	35	7.30	35	7.31
07/04/11	35	7.38	35	7.27	35	7.32
08/04/11	35	7.37	35.5	7.38	35	7.30
09/04/11	35	7.37	35	7.27	35	7.31
10/04/11	35	7.35	34.5	7.23	35	7.31
11/04/11	35.5	7.33	35.5	7.28	35	7.24
12/04/11	35	7.30	35	7.23	35.5	7.26
13/04/11	35	7.33	35	7.27		
14/04/11	35	7.31	35	7.28		
15/04/11	35.5	7.34	35	7.24		

Πίνακας Ι2: Θερμοκρασία και pH χωνευτών

Ημερομηνία	Μέση παραγωγή βιοαερίου (cm ³ /hr)		
	M _{clfas}	M _{60lfas}	M _{20lfas}
28/12/10	106.4	519.2	
29/12/10	111.2	430.8	
30/12/10	136.5	414.8	
31/12/10	118.9	429.8	
01/01/11	78.0	131.8	
02/01/11	89.2	397.0	

03/01/11	113.7	375.7	
04/01/11	106.1	277.1	
05/01/11		366.1	
06/01/11		354.1	
07/01/11		396.9	
08/01/11		273.2	
09/01/11		243.1	
10/01/11		249.7	
11/01/11		232.2	
12/01/11		250.5	
13/01/11		246.7	
14/01/11		223.6	
15/01/11		199.4	
16/01/11		222.3	
17/01/11		248.4	
18/01/11		256.1	
19/01/11		253.7	
20/01/11		265.5	
21/01/11	101.2	276.3	
22/01/11	117.4	280.5	121.6
23/01/11	110.6	258.4	117.0
24/01/11	130.9	292.3	139.6
25/01/11	146.1	276.9	123.1
26/01/11		264.5	106.3
27/01/11	129.1	268.5	113.6
28/01/11	131.4	247.6	116.3
29/01/11		208.2	95.2
30/01/11		234.8	120.7
31/01/11		258.4	148.1
01/02/11		271.5	156.1
02/02/11		255.8	145.7
03/02/11		265.8	160.5
04/02/11	93.4	236.8	139.5
05/02/11	107.2	225.8	122.4
06/02/11	106.9	231.1	111.9
07/02/11	130.1	258.5	133.4
08/02/11	137.9	250.4	133.0
09/02/11	132.4	245.0	128.7
10/02/11	133.1	229.7	149.2
11/02/11		227.7	160.4
12/02/11		202.0	160.7
13/02/11		190.8	137.1
14/02/11		246.7	159.4
15/02/11		229.2	171.6
16/02/11		235.5	172.6
17/02/11		269.3	177.3
18/02/11		286.3	189.1

19/02/11		287.3	171.4
20/02/11	122.1	266.6	124.5
21/02/11	139.2	311.5	141.8
22/02/11	142.4	339.9	162.9
23/02/11	143.5	314.3	144.9
24/02/11	132.0	309.2	138.3
25/02/11	134.3	314.3	142.4
26/02/11		268.6	122.1
27/02/11		256.5	107.4
28/02/11	117.0	288.1	136.0
01/03/11	123.6	294.8	153.4
02/03/11	125.4	310.4	152.0
03/03/11	118.1	296.7	153.0
04/03/11	109.2	300.0	139.5
05/03/11	102.8	261.7	129.5
06/03/11		236.6	114.7
18/03/11		202.9	115.1
19/03/11		206.8	121.6
20/03/11	100.9	240.6	136.9
21/03/11	123.9		
22/03/11	111.2	257.7	146.5
23/03/11	106.5	297.7	155.3
24/03/11	103.5	301.5	149.2
25/03/11	96.0	312.1	120.0
26/03/11	84.2	289.3	104.7
27/03/11	91.5	328.9	111.5
28/03/11	107.7	359.6	126.7
29/03/11	105.6	332.7	133.6
30/03/11		307.9	115.8
31/03/11		305.0	121.5
01/04/11		286.7	124.5
02/04/11		324.0	122.0
03/04/11		315.3	108.2
04/04/11		333.3	133.3
05/04/11		272.1	110.3
06/04/11		350.7	108.3
07/04/11	101.5	376.7	110.9
08/04/11	102.8	379.8	105.4
09/04/11	121.7	387.3	100.8
10/04/11	151.7	399.0	
11/04/11	151.4	413.5	
12/04/11	142.2	417.2	
13/04/11	146.7	405.7	
14/04/11	152.7	421.2	
15/04/11	132.5	393.7	

Πίνακας 13: Καταστροφή πτητικών στερεών

Feed C			MClfas				Feed60			M60lfas			
Ημερομηνία	TS (mg/L)	VS (mg/L)	Ημερομηνία	TS (mg/L)	VS (mg/L)	VS reduction (%)	Ημερομηνία	TS (mg/L)	VS (mg/L)	Ημερομηνία	TS (mg/L)	VS (mg/L)	VS reduction (%)
			06/01/11	34000	22500		05/01/11	72500	57000	06/01/11	49500	34500	39.474
04/01/11	103000	63000	08/01/11	39000	25500	59.524	05/01/11	72500	57000	08/01/11	54500	39000	31.579
11/01/11	43000	32500					09/01/11	40500	34000				
13/01/11	27000	22000	14/01/11	20500	12500	43.182	13/01/11	47000	41500				
19/01/11	26000	20500	20/01/11	23500	14000	31.707	13/01/11	47000	41500	17/01/11	29500	21000	49.398
19/01/11	26000	20500	24/01/11	22500	13500	34.146	19/01/11	70000	60000	20/01/11	41000	30000	50.000
			30/01/11	22500	13000		19/01/11	70000	60000	24/01/11	40000	29500	50.833
03/02/11	43000	34500	04/02/11	15000	9000	73.913	29/01/11	65500	56000	30/01/11	39500	29500	47.321
03/02/11	43000	34500	07/02/11	25500	15500	55.072	03/02/11	47000	41500	04/02/11	32500	25500	38.554
			10/02/11	23500	14500		03/02/11	47000	41500	07/02/11	35000	25500	38.554
09/02/11	74000	49500	14/02/11	31000	18500	62.626	09/02/11	60000	50000	10/02/11	34500	25500	49.000
16/02/11	38000	30000	18/02/11	31500	17500	41.667	09/02/11	60000	50000	14/02/11	33500	24500	51.000
25/02/11	24000	18500	25/02/11	25000	14000	24.324	16/02/11	59500	51000	18/02/11	31000	22500	55.882
03/03/11	42000	31500	03/03/11	18000	10500	66.667	25/02/11	50500	43500				
03/03/11	42000	31500	06/03/11	24500	13500	57.143	03/03/11	68500	57500	03/03/11	35500	25500	55.652
			14/03/11	22500	12500		03/03/11	68500	57500	06/03/11	30500	20500	64.348
19/03/11	38000	30500	19/03/11	19000	11000	63.934	14/03/11	79500	70000	14/03/11	52500	44000	37.143
19/03/11	38000	30500	23/03/11	18500	11000	63.934	19/03/11	74500	64500	19/03/11	29000	21500	66.667
24/03/11	31000	24500	26/03/11	19000	11500	53.061	19/03/11	74500	64500	23/03/11	24000	17500	72.868
			05/04/11	20000	11000		24/03/11	57000	49000	26/03/11	30000	22000	55.102
			12/04/11	19000	12000					31/03/11	27500	20000	
										05/04/11	27000	19000	
										12/04/11	25500	17000	

Ημερομηνία	Feed20		Ημερομηνία	M20lfas		
	TS (mg/L)	VS (mg/L)		TS (mg/L)	VS (mg/L)	VS reduction (%)
29/01/11	42000	33000	30/01/11	24500	15000	54.545
03/02/11	34000	28000	04/02/11	21500	13000	53.571
03/02/11	34000	28000	07/02/11	22000	14000	50.000
09/02/11	53000	37500	10/02/11	24500	16000	57.333
09/02/11	53000	37500	14/02/11	24500	15000	60.000
16/02/11	35000	28500	18/02/11	22000	12500	56.140
25/02/11	29500	24000	25/02/11	19000	11000	54.167
03/03/11	41500	32000	03/03/11	25500	15000	53.125
03/03/11	41500	32000	06/03/11	24000	13500	57.812
			14/03/11	15000	8500	
19/03/11	44000	36500	19/03/11	15000	9000	75.342
19/03/11	44000	36500	23/03/11	14500	9000	75.342
24/03/11	32500	27000	26/03/11	17000		
			31/03/11	18000	12000	

Πίνακας Ι4: Καταστροφή ολικού COD

Ημερομηνία	Αραίωση	Feed _C	M _C		Feed ₆₀	M ₆₀		Feed ₂₀	M ₂₀	
		Final COD	Final COD	% Reduction	Final COD	Final COD	% Reduction	Final COD	Final COD	% Reduction
28/12/2010	20	65439	31104	52.47	104993	67362	35.84			
31/12/2010	20	65714	31928	51.41	92083	69834	24.16			
4/1/2011	20	71482	32203	54.95	127242	76701	39.72			
13/1/2011	20	57748	40168	30.44	61868	25336	59.05			
16/1/2011	20	58847	28082	52.28	73954	45662	38.26			
20/1/2011	20	56375	28632	49.21	107740	43465	59.66			
23/1/2011	20	50606	26160	48.31	102795	65439	36.34	42091	22040	47.64
25/1/2011	20	52254	16546	68.34	112684	46211	58.99	53902	20117	62.68
30/1/2011	20				82744	49233	40.50	65164	25061	61.54
1/2/2011	20				73954	47585	35.66	48683	22864	53.04
5/2/2011	20	66812	22314	66.60	84941	48958	42.36	84941	25336	70.17
8/2/2011	20	77800	20941	73.08	69010	58023	15.92	57199	23413	59.07
14/2/2011	20	72306	27808	61.54	67636	37422	44.67	64615	22040	65.89
22/2/2011	20	51156	23962	53.16	91259	42091	53.88	51705	21490	58.44
3/3/2011	20	47859	22864	52.23	94830	44289	53.30	49782	20941	57.94
11/3/2011	20	39619	19018	52.00	62967	39070	37.95	32752	15997	51.16
23/3/2011	20	55825	19293	65.44	104993	36598	65.14	59671	15997	73.19

Πίνακας Ι5: Καταστροφή διαλυτού COD

Ημερομηνία	Αραίωση	Feed _C	M _C		Feed ₆₀	M ₆₀		Feed ₂₀	M ₂₀	
		Final COD	Final COD	% Reduction	Final COD	Final COD	% Reduction	Final COD	Final COD	% Reduction
28/12/2010	10	5938	2230	62.45	6076					
31/12/2010	10	5801	1681	71.03	6488					
4/1/2011	10	6213	2230	64.11	6076					
13/1/2011	10	4565	1543	66.19	4839	1681	65.27			
20/1/2011	10	4290	1269	70.43	3878	1269	67.29			
25/1/2011	10	5801	1543	73.40	4977	1681	67.14	4015	1406	64.99
1/2/2011	10	3191	1269	60.25	3466	1543	55.47	3466	994	71.32
8/2/2011	10	5114	1543	69.82	4702	1543	67.18	5114	994	80.56
14/2/2011	10	5938			4290	1955	54.42	5251	1131	78.46
22/2/2011	10	5389	1543	71.36	4839	1543	68.11	4565	1131	75.22
3/3/2011	10	4702	1406	70.10	4839	1543	68.11	4565	1543	66.19
11/3/2011	10	4015	3054	23.94	4153	1818	56.22	3741	1543	58.74
23/3/2011	10	4565	1131	75.22	4977	1131	77.27	4839	994	79.46

Πίνακας 16: Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) ως CH₃COOH

Ημερομηνία	M _c	M ₆₀	M ₂₀
	VFAs (mg/l)		
30/12/2010	737	711	
5/1/2011	1260	746	
12/1/2011	591	746	
19/1/2011	463	986	
27/1/2011	471	1603	523
3/2/2011	574	540	489
9/2/2011	463	549	557
17/2/2011	686	1800	463
24/2/2011	1063	840	651
2/3/2011	891	1560	814
18/3/2011	660	1063	334
30/3/2011	557	883	823

Πίνακας 17: Αλκαλικότητα ως CaCO₃

Ημερομηνία	Feed _C	M _c	Feed ₆₀	M ₆₀	Feed ₂₀	M ₂₀
	CaCO ₃ (mg/l)					
22/1/2011	3600	8400	5400	7200	3000	6600
29/1/2011	4200	7800	5400	6600	4200	6000
4/2/2011	6000	6000	3000	6000	3000	6600
12/2/2011		7200	4800	6000		6000
12/3/2011	4800	6600		6000		4800
21/3/2011	4800	6000	4200	5400	2400	4200
2/4/2011	4200	5400	3600	5400	3000	

Πίνακας 18: Λόγος VFAs/alk

Ημερομηνία	VFAs/alk		
	M _c _{ifas}	M ₆₀ _{ifas}	M ₂₀ _{ifas}
22/1/2011	0.055	0.137	0.200
29/1/2011	0.060	0.243	0.087
4/2/2011	0.096	0.090	0.074
12/2/2011	0.064	0.091	0.093
12/3/2011	0.135	0.260	0.170
21/3/2011	0.110	0.197	0.080
2/4/2011	0.103	0.163	

Πίνακας 19: Λόγος VFAs/alk

Ημερομηνία	Feed _c		M _{Cifas}		Feed ₆₀		M _{60ifas}		Feed ₂₀		M _{20ifas}	
	FP (mL)	FS (s)	FP (mL)	FS (s)	FP (mL)	FS (s)	FP (mL)	FS (s)	FP (mL)	FS (s)	FP (mL)	FS (s)
24/1/2011	340	1200	220	294	300	288	50	101	320	588	220	262
31/1/2011			220	147	270	154	60	115	310	699	190	170
10/2/2011	310	483	130	120	180	82	60	110	340		240	180
21/2/2011	350	814	200	117	240	98	90	60	330	856	320	
15/3/2011	250	144	220	120	80	61	110	47	150		230	127
27/3/2011	350	159	170	101	220	61	80	60	350	232	170	88
31/3/2011	340	144	90		250	105	100	92	340	475	160	70

Πίνακας 110: CST

PE (gr/kgSS)	CST (s)		
	M _c	M ₆₀	M ₂₀
0	52.6	63	103.5
5	10.7	11.6	14.3
10	9.9	8.3	9.2
15	8.7	10.5	8.1
20	9.1	24.5	9

Πίνακας ΙΙ1: Συγκέντρωση μεθανίου, όγκοι μεθανίου και βιοαερίου

		mg meth/L biogas			ml biogas/hr			L biogas			L meth		
Ημερομηνία	Χρόνος	M _c	M ₂₀	M ₆₀	M _c	M ₂₀	M ₆₀	M _c	M ₂₀	M ₆₀	M _c	M ₂₀	M ₆₀
24/2/2011	24.25	294.08	310.34	383.58	132.0	138.3	309.2	3.20	3.35	7.50	1.48	1.64	4.53
25/2/2011	23.50	295.13	306.12	387.31	134.3	142.4	314.3	3.16	3.35	7.39	1.47	1.61	4.51
26/2/2011	23.00	304.17	312.69	397.61	78.7	122.1	268.6	1.81	2.81	6.18	0.87	1.38	3.87
27/2/2011	23.50	280.04	298.42	396.97	84.6	107.4	256.5	1.99	2.52	6.03	0.88	1.19	3.77
28/2/2011	21.50	285.16	303.06	395.86	117.0	136.0	288.1	2.52	2.92	6.19	1.13	1.40	3.87
2/3/2011	19.58	270.50	302.20	379.55	125.4	152.0	310.4	2.46	2.98	6.08	1.05	1.42	3.64
4/3/2011	24.00	270.74	307.76	393.40	109.2	139.5	300.0	2.62	3.35	7.20	1.12	1.62	4.47
5/3/2011	23.00	268.39	288.44	378.55	102.8	129.5	261.7	2.36	2.98	6.02	1.00	1.35	3.59
8/3/2011	24.08	226.48	250.15	339.77	86.0	98.6	226.4	2.07	2.37	5.45	0.74	0.94	2.92
10/3/2011	23.67	212.11	244.20	360.67	82.3	94.2	200.3	1.95	2.23	4.74	0.65	0.86	2.70
12/3/2011	23.00	228.26	226.25	342.09	74.0	65.9	150.6	1.70	1.52	3.46	0.61	0.54	1.87
14/3/2011	21.83	212.71	213.57	322.72	64.5	66.3	169.5	1.41	1.45	3.70	0.47	0.49	1.88
18/3/2011	20.83	218.08	196.13	314.47	87.80	115.10	202.90	1.83	2.40	4.23	0.63	0.74	2.10
21/3/2011	21.58	213.12	240.87	320.64	123.92			2.67			0.90		
24/3/2011	20.50	243.75	290.44	372.33	103.53	149.21	301.47	2.12	3.06	6.18	0.82	1.40	3.63
27/3/2011	21.50	198.78	279.06	424.50	91.53	111.55	328.92	1.97	2.40	7.07	0.62	1.06	4.73
30/3/2011	23.33	253.15	304.21	422.39	88.17	115.81	307.94	2.06	2.70	7.18	0.82	1.30	4.78
3/4/2011	27.17	215.83	276.35	403.19	95.71	133.31	333.27	2.60	3.62	9.05	0.88	1.58	5.76

Πίνακας Ι12: Ποσοστά μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα

%meth			% carbon dioxide		
M _c	M ₂₀	M ₆₀	M _c	M ₂₀	M ₆₀
46.36	48.92	60.47	53.64	51.08	39.53
46.53	48.26	61.06	53.47	51.74	38.94
47.95	49.29	62.68	52.05	50.71	37.32
44.15	47.05	62.58	55.85	52.95	37.42
44.96	47.78	62.41	55.04	52.22	37.59
42.64	47.64	59.84	57.36	52.36	40.16
42.68	48.52	62.02	57.32	51.48	37.98
42.31	45.47	59.68	57.69	54.53	40.32
35.70	39.44	53.56	64.30	60.56	46.44
33.44	38.50	56.86	66.56	61.50	43.14
35.99	35.67	53.93	64.01	64.33	46.07
33.53	33.67	50.88	66.47	66.33	49.12
34.38	30.92	49.58	65.62	69.08	50.42
33.60			66.40		
38.43	45.79	58.70	61.57	54.21	41.30
31.34	43.99	66.92	68.66	56.01	33.08
39.91	47.96	66.59	60.09	52.04	33.41
34.02	43.57	63.56	65.98	56.43	36.44

Πίνακας Ι13: Καταστροφή πτητικών batch και λόγος CH₄/VS reduction

	VS reduction (%)	meth/VSR (m ³ CH ₄ /kg VS)
DS1	20.00	0.64
DS2	23.33	0.50
DT1	32.35	0.37
DT2	38.24	0.44
DG1	39.02	0.25
DG2	41.46	0.23
TG1	29.41	0.46
TG1	32.35	0.41

Παράρτημα II

Για τη μέτρηση του COD κατασκευάστηκε μία πρότυπη καμπύλη, όπως ήδη ειπώθηκε στο κεφάλαιο 3. Από το stock οξικού οξέος, με συγκέντρωση 20000 mg/L, κατασκευάστηκαν 13 δείγματα (συμπεριλαμβανομένου και του 'Blank') με διαφορετικές αραιώσεις, ώστε να καλύπτουν ένα εύρος τιμών από 100-14000 mg/L. Χρησιμοποιώντας, λοιπόν, το νόμο της Αραίωσης, η παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων γίνεται ως εξής:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \leftrightarrow V_1 = \frac{C_2}{C_1} * V_2$$

Θεωρώντας ως όγκο τελικού διαλύματος (V_2) τα 25 ml και με συγκέντρωση αρχικού διαλύματος οξικού οξέος (C_1) 20000 mg/L, έχουμε :

Πίνακας III

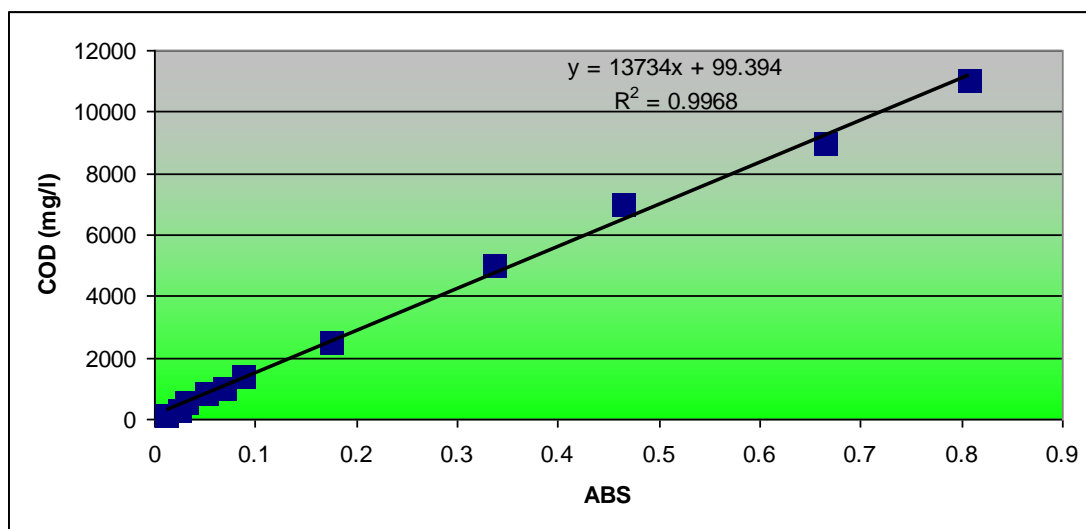
V_1 (ml)	C_2 (mg/L)
0.125	100
0.375	300
0.625	500
1	800
1.25	1000
1.75	1400
3.125	2500
6.25	5000
8.75	7000
11.25	9000
13.75	11000
17.5	14000

Όπου με V_1 συμβολιζόταν ο όγκος του διαλύματος που λαμβάναμε από το stock για την παρασκευή των δειγμάτων και με C_2 συμβολιζόταν η συγκέντρωση του παρασκευαζόμενου αραιωμένου δείγματος. Στην συνέχεια, ακολουθείται η διαδικασία, που περιγράφηκε λεπτομερώς στο κεφάλαιο 3, για την μέτρηση του COD.

Οι τιμές των απορροφήσεων των δειγμάτων γνωστών συγκεντρώσεων φαίνονται στον επόμενο πίνακα και η καμπύλη βαθμονόμησης στο γράφημα που ακολουθεί, με τις τιμές των συγκεντρώσεων στον άξονα y και τις απορροφήσεις στον άξονα x .

Πίνακας Π2

C_2 (mg/L)	ABS
100	0.012
300	0.025
500	0.032
800	0.052
1000	0.069
1400	0.089
2500	0.175
5000	0.338
7000	0.465
9000	0.666
11000	0.808
14000	0.832



Επομένως, για εύρος συγκεντρώσεων COD από 100-15000 mg/L, η καμπύλη βαθμονόμησης είναι $y=13743 \cdot x + 99,394$, με $R^2=0,9968$.

Παράρτημα III

Για την μέτρηση της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σκοπό τον υπολογισμό του παράγοντα ανάκτησης. Αρχικά, αραιώθηκε κατάλληλος όγκος οξικού οξέος 10000 mg/L, έτσι ώστε να κατασκευαστούν δυο δείγματα με τελική συγκέντρωσή 500 mg/L. Μετά έγινε η απόσταξη των δύο δειγμάτων, όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3, όπου μετρήθηκε και η συγκέντρωση τους (a). Η ίδια διεργασία ακολουθήθηκε, χωρίς την απόσταξη, για την μέτρηση της ακριβής συγκέντρωσης (b). Ο παράγοντας ανάκτησης υπολογίζεται ως εξής:

$$f = \frac{a}{b}$$

Η διαδικασία αυτή έγινε τρεις φορές και υπολογίστηκε ο μέσος όρος του παράγοντα ανάκτησης. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας III1

$V_{αρχ}$	$V_{τελ}$	ml NaOH	b	$V_{αρχ}$	$V_{τελ}$	ml NaOH	a	F
10,6	58	47,4	1896	3,1	26,35	23,25	1395	0,74
12,2	59	46,8	1872	12,5	35	22,5	1350	0,72
1,6	48,6	47	1880	24,2	47,8	23,6	1416	0,75
			1883				1387	0,74

Άρα, ο παράγοντας ανάκτησης που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων είναι 0,74.