



**Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο**

**Σχολή Χημικών Μηχανικών**

**Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών**

**Εργαστήριο Οργανικής και Χημικής Τεχνολογίας**

**Συνεπεξεργασία υγρού κλάσματος τροφικών αποβλήτων με  
λυματολάσπη για παραγωγή αερίων βιοκαυσίμων σε  
αντιδραστήρα CSTR**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΚΟΝΔΥΛΗΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ**

**Επιβλέπων Καθηγητής**

**Λυμπεράτος Γεράσιμος**

**Αθήνα, Ιούλιος 2021**

## Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η ολοκλήρωσή της σηματοδοτεί το κλείσιμο ενός μεγάλου κύκλου, αυτού των προπτυχιακών σπουδών μου, στη διάρκεια του οποίου έζησα πολλές όμορφες αλλά και δύσκολες στιγμές. Έτσι, αισθάνομαι το χρέος και την ανάγκη να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους, οι οποίοι συνέβαλαν τα μέγιστα στην ολοκλήρωση των σπουδών μου και χωρίς αυτούς δεν ξέρω αν θα τα κατάφερα.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα αυτής της διπλωματικής εργασίας καθηγητή του ΕΜΠ κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την ευκαιρία που μου έδωσε, με την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, να συνεργαστώ μαζί του και με την ερευνητική του ομάδα. Η βαθιά επιστημονική του γνώση, η καθοδήγησή του και η συνεχής υποστήριξη που παρείχε διαδραμάτισαν καθοριστικό ρόλο στην εκπόνηση της διπλωματικής.

Έπειτα, οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα Γεράσιμο Κανέλλο για την αμέριστη και καθημερινή του βοήθεια, τις πολύτιμες συμβουλές του, την συνεχή εποπτεία των πειραμάτων και την άριστη σε όλους τους τομείς συνεργασία μας. Αποτέλεσε τον άνθρωπο που ήταν παρών για την επίλυση οποιουδήποτε προβλήματος προέκυπτε και χωρίς αυτόν η εργασία δεν θα είχε πραγματοποιηθεί.

Επιπλέον, ευχαριστώ ιδιαίτερω την Δρ. Ασημίνα Τρεμούλη και την Δρ. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, μέλη ΕΔΠ του εργαστηρίου, και συνολικά όλη την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου για την πολύτιμη βοήθειά τους, τις χρήσιμες υποδείξεις τους και την άριστη συνεργασία μας σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου την οικογένειά μου και συγκεκριμένα του γονείς μου, Μιχάλη και Ελένη, και τα αδέρφια μου, Ειρήνη, Παναγιώτη και Αλέξη. Αυτό το ευχαριστώ είναι πολύ φτωχό και λίγο μπροστά σε όλα αυτά που μου έχουν προσφέρει στη ζωή μου. Χωρίς την ανιδιοτελή στήριξή τους και την αμέριστη συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια δεν θα κατάφερα σε καμία περίπτωση να ολοκληρώσω τις σπουδές μου. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους μου, που ήταν πάντα δίπλα μου στις δύσκολες στιγμές και μας ενώνουν πολύ όμορφες αναμνήσεις.

## Περίληψη

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η ενεργειακή αξιοποίηση του υγρού συμπυκνώματος (condensate), που παράγεται από την ξήρανση οικιακών ζυμώσιμων αποβλήτων, και της περίσσειας ενεργού ιλύος (Waste Activated Sludge, WAS) βιολογικών καθαρισμών για την παραγωγή βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης/συγχώνευσης σε αντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας συνεχούς έργου πλήρους ανάδευσης (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) υπό μεσόφιλες συνθήκες (35 °C). Στόχος ήταν αφενός η διερεύνηση της βέλτιστης λειτουργίας του αναερόβιου συστήματος με μεγιστοποίηση της παραγωγικότητας του βιοαερίου και σταθεροποίηση της χώνευσης του οργανικού φορτίου και αφετέρου η δημιουργία ενός μαθηματικού μοντέλου που θα προσομοιάζει τη συμπεριφορά του CSTR. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT), μέσω ρύθμισης της παροχής της τροφοδοσίας, και η αναλογία ενεργού ιλύος και condensate στην τροφοδοσία που αντιστοιχεί σε διαφορετικούς λόγους C:N.

Η μελέτη του αντιδραστήρα χωρίστηκε σε τέσσερις πειραματικούς κύκλους λειτουργίας. Κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο, ο HRT ρυθμίστηκε στις 20 μέρες και η αναλογία Condensate:WAS στο 1:4 (C:N = 5). Στον 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> κύκλο, διατηρήθηκε ο ίδιος HRT και η αναλογία Condensate:WAS ήταν 1:2 (C:N = 10) και 2:1 (C:N = 20), αντίστοιχα. Τέλος, στον 4<sup>ο</sup> κύκλο η αναλογία C:N παρέμεινε στο 20 και εξετάστηκε η μείωση του HRT στις 15 μέρες. Η λειτουργία του αντιδραστήρα εμφάνισε τα καλύτερα αποτελέσματα στη διάρκεια του 4<sup>ου</sup> κύκλου, όπου επιτεύχθηκε παραγωγή 2618 mL CH<sub>4</sub>/g καταναλισκόμενου tCOD σε αντίθεση με τους 1<sup>ο</sup>, 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> κύκλο, όπου παρήχθησαν 1677, 1344 και 1941 mL CH<sub>4</sub>/g καταναλισκόμενου tCOD, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, κατά τον 4<sup>ο</sup> κύκλο επιτεύχθηκε μέγιστη παραγωγικότητα βιοαερίου (35 L/d) υψηλής περιεκτικότητας σε μεθάνιο (80 %), ενώ η απομάκρυνση του ολικού και διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (tCOD, sCOD) κυμάνθηκε σε υψηλά επίπεδα (72,9 % και 98,5 %, αντίστοιχα).

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους τέσσερις κύκλους μοντελοποιήθηκε η λειτουργία του CSTR με τη βοήθεια του λογισμικού Aquasim και συγκεκριμένα με το μαθηματικό μοντέλο ADM1. Το προσαρμοσμένο μοντέλο προσομοιώνει ικανοποιητικά το σύστημα αναερόβιας χώνευσης του CSTR και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σύγκριση πειραματικών και υπολογιστικών αποτελεσμάτων καθώς και για πρόβλεψη και βελτιστοποίηση της λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Προκειμένου να διερευνηθούν διαφορετικές αναλογίες ενεργού ιλύος και condensate ως αρχικού υποστρώματος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε βιοαντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου. Σε αυτά τα πειράματα οι διαφορετικές αναλογίες condensate και ενεργού ιλύος αντιστοιχούσαν σε λόγους C:N 20, 30, 40 και 50. Οι δοκιμές που έγιναν έδειξαν ότι η μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου αντιστοιχούσε σε αναλογία C:N ίση με 20 ως αρχικού υποστρώματος της αναερόβιας χώνευσης. Παρόλα αυτά, δεν αποκλείεται το ενδεχόμενο η αναερόβια χώνευση να εφαρμόζεται επιτυχώς και για υψηλότερες αναλογίες C:N αλλά με την προσθήκη κάποιου μέσου αλκαλικότητας, καθώς οι μεγάλες συγκεντρώσεις condensate ως αρχικού υποστρώματος οδηγούν σε πολύ μειωμένο pH. Βέβαια, η αποτυχία λειτουργίας ενός συστήματος διαλείποντος έργου δεν συνιστά απαραίτητα μη βιώσιμες τις συνθήκες για CSTR. Συνοψίζοντας, το σύστημα των βιοαντιδραστήρων διαλείποντος έργου μπορεί να αποτελέσει

οδηγό για τις δοκιμές στον αντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας και παράλληλα να δρα ως επιβεβαίωση για τα ήδη υπάρχοντα αποτελέσματα.

## Abstract

In the present diploma thesis, the energy utilization of the condensate, produced from drying of household food waste, and Waste Activated Sludge (WAS) of biological treatment was studied for the production of biogas through anaerobic co-digestion at pilot scale Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR) under mesophilic conditions (35 °C). The aim was on the one hand to investigate the optimal operation of the anaerobic system by maximizing biogas productivity and stabilizing the digestion of organic load and on the other hand to create a mathematical model that simulates the behavior of CSTR. The parameters examined were the Hydraulic Retention Time (HRT), by adjusting the feed flow, and the ratio of activated sludge and condensate at the feed corresponding to different C:N ratios.

The study of the reactor was divided into four experimental cycles. During the 1<sup>st</sup> cycle, the HRT was adjusted to 20 days and the Condensate:WAS ratio was 1:4 (C:N = 5). In cycles 2 and 3 the same HRT was maintained and the Condensate:WAS ratio was 1:2 (C:N = 10) and 2:1 (C:N = 20), respectively. Finally, in the 4<sup>th</sup> cycle the C:N ratio was kept at 20, while the reduction of HRT to 15 days was examined. The operation of the reactor was optimized during the 4<sup>th</sup> cycle, where the production of 2618 mL CH<sub>4</sub> / g tCOD consumed was achieved in contrast to the 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> cycles, where 1677, 1344 and 1941 mL CH<sub>4</sub> / g tCOD consumed were produced, respectively. Specifically, in the 4<sup>th</sup> cycle maximum productivity of biogas was obtained (35 L/d) with high methane content (80 %), while the removal of tCOD and sCOD ranged at high levels (72.9 and 98.5, respectively).

Based on the results obtained from the four cycles, the operation of CSTR was modeled with Aquasim software and specifically with the mathematical model ADM1. The fitted model simulates satisfactorily the CSTR anaerobic digestion and can be used to compare experimental and computational results as well as to predict and optimize reactor operation.

In order to investigate different ratios of activated sludge and condensate as initial substrate, experiments were performed on laboratory scale batch bioreactors. In these experiments the different ratios of activated sludge and condensate corresponded to C:N ratios equal to 20, 30, 40 and 50. The tests performed showed that the highest biogas production corresponded to C:N ratio equal to 20 as initial substrate of anaerobic digestion. However, it is possible that anaerobic digestion may be successfully applied to higher C:N ratios with the addition of an alkalinity medium as high concentrations of condensate as the starting substrate lead to very low pH. Furthermore, the failure of a batch system does not necessarily mean that these conditions are unsustainable for the CSTR. In summary, the system of batch bioreactors can serve as a guide for pilot scale reactor testing or as a confirmation of existing results.

## Περιεχόμενα

A. Θεωρητικό Μέρος.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή .....	1
1.1 Το ενεργειακό ζήτημα.....	1
1.1.2 Μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.....	1
1.1.3 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.....	3
1.2 Το πρόβλημα των αποβλήτων.....	6
1.3 Κυκλική Οικονομία .....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Αστικά στερεά και υγρά απόβλητα .....	8
2.1 Αστικά στερεά απόβλητα.....	8
2.1.1 Οικιακά απορρίμματα τροφίμων (Household Food Waste, HFW).....	9
2.1.2 Το πρόβλημα των αποβλήτων τροφίμων .....	10
2.1.3 Τρόποι επεξεργασίας αποβλήτων τροφίμων.....	11
2.2 Αστικά λύματα.....	13
2.2.1 Επεξεργασία λυμάτων.....	14
2.2.2 Αναερόβια επεξεργασία της περίσσειας ενεργού ιλύος.....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αναερόβια Χώνευση .....	19
3.1 Γενικά.....	19
3.2 Μικροβιολογία και βιοχημεία της αναερόβιας χώνευσης .....	20
3.2.1 Αποικοδόμηση .....	21
3.2.2 Υδρόλυση.....	21
3.2.3 Οξεογένεση .....	21
3.2.4 Οξικογένεση.....	22
3.2.5 Μεθανογένεση .....	22
3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης .....	23
3.3.1 Θερμοκρασία .....	23
3.3.2 pH.....	25
3.3.3 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs) .....	25
3.3.4 Σύνθεση του υποστρώματος της τροφοδοσίας .....	26
3.3.5 Τοξικά συστατικά και αναστολείς .....	27
3.4 Παράμετροι λειτουργίας αναερόβιας χώνευσης .....	29
3.4.1 Οργανικό φορτίο .....	29
3.4.2 Υδραυλικός χρόνος παραμονής .....	30

3.5 Συστήματα αναερόβιας χώνευσης .....	30
3.5.1 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης συνεχούς έργου (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) .....	31
3.5.2 Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης (Fixed-bed) – Αναερόβια φίλτρα (Anaerobic filters) .....	32
3.5.3 Αντιδραστήρας εκτεταμένης και ρευστοστερεάς κλίνης (Expanded and fluidized bed reactor) .....	33
3.5.4 Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASBR) .....	33
3.5.5 Αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR) .....	34
3.5.6 Περιοδικός Αναερόβιος Αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Periodic Anaerobic Baffled Reactor, PABR) .....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Βιοαέριο .....	37
4.1 Βιοαέριο στην Ελλάδα .....	40
4.2 Χρήσεις και βιωσιμότητα βιοαερίου .....	42
B. Πειραματικό Μέρος .....	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Αναλυτικές μέθοδοι .....	43
5.1 Μέτρηση pH .....	43
5.2 Προσδιορισμός ολικής αλκαλικότητας .....	44
5.3 Προσδιορισμός ολικών και ολικών πτητικών, αιωρούμενων και πτητικών αιωρούμενων στερεών .....	45
5.4 Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου .....	46
5.5 Αέρια Χρωματογραφία .....	48
5.5.1 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού .....	49
5.5.2 Προσδιορισμός συγκέντρωσης μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο .....	50
5.6 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης .....	51
5.7 Μέτρηση παροχής βιοαερίου .....	53
5.8 Προσδιορισμός ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN) .....	54
5.9 Προσδιορισμός Ολικού και Διαλυτού Οργανικού Άνθρακα (TOC) .....	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Πειραματική διάταξη .....	58
6.1 Αναερόβιος αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρους ανάδευσης (CSTR) .....	58
6.2 Πειράματα αναερόβιας χώνευσης σε βιοαντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου .....	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Πειραματική Διαδικασία .....	62
7.1 Το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε .....	62
7.1.1 Το πρόγραμμα WASTE4think .....	62
7.1.2 Ξήρανση οικιακών απορριμμάτων τροφίμων στο δήμο Χαλανδρίου .....	64

7.1.3 Χαρακτηρισμός συμπυκνώματος οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων (condensate) .....	66
7.1.4 Χαρακτηρισμός ενεργού ιλύος (Waste Activated Sludge, WAS) .....	67
7.2 Αναερόβιος αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρους ανάδευσης .....	68
7.2.1 Τροφοδοσία αντιδραστήρα .....	68
7.2.2 Λειτουργία αντιδραστήρα .....	68
7.3 Πειράματα σε εργαστηριακής κλίμακας βιοαντιδραστήρες διαλείποντος έργου .....	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	71
8.1 Αναερόβιος αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρους ανάδευσης .....	71
8.1.1 Παραγωγή βιοαερίου .....	71
8.1.2 pH.....	74
8.1.3 Ολική αλκαλικότητα .....	75
8.1.4 Ολικά και ολικά πτητικά, αιωρούμενα και πτητικά αιωρούμενα στερεά στον αντιδραστήρα ..	76
8.1.5 Ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο .....	79
8.1.6 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs) στον CSTR .....	81
8.1.7 Οργανικά Οξέα, γλυκόζη και φρουκτόζη .....	82
8.2 Πειράματα σε βιοαντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου .....	83
8.3 Μοντελοποίηση αντιδραστήρα συνεχούς ροής πλήρους ανάμιξης με το λογισμικό Aquasim .....	84
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Συμπεράσματα - Προτάσεις.....	88
9.1 Συμπεράσματα .....	88
9.2 Προτάσεις .....	89
Bibliography .....	90
Παράρτημα I (Συνθετική τροφοδοσία) .....	95
Παράρτημα II (Δομή του ADM1) [41].....	97



## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2. 1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά οικιακών αποβλήτων τροφίμων [25] .....	9
Πίνακας 2. 2 Περιεκτικότητα οικιακών απορριμμάτων τροφίμων σε βαρέα μέταλλα [25] .....	10
Πίνακας 3. 1 Είδη μικροοργανισμών, θερμοκρασίες ανάπτυξής τους και ελάχιστος χρόνος παραμονής [41].....	24
Πίνακας 4. 1 Σύνθεση του βιοαερίου [54], [44] .....	37
Πίνακας 7. 1 Χαρακτηριστικά και απαιτήσεις λειτουργίας του ξηραντήρα βιοαποβλήτων τύπου GAIA GC 300 .....	65
Πίνακας 7. 2 Χαρακτηρισμός Condensate.....	67
Πίνακας 7. 3 Χαρακτηρισμός ενεργού ιλύος.....	67
Πίνακας 7. 4 Δεδομένα για κάθε πειραματικό κύκλο που εξετάστηκε.....	69
Πίνακας 7. 5 Χαρακτηρισμός τροφοδοσίας για κάθε πειραματικό κύκλο λειτουργίας.....	69
Πίνακας 8. 1 Παραγόμενο βιοαέριο στον CSTR για κάθε πειραματικό κύκλο .....	72
Πίνακας 8. 2 Μέση τιμή pH σε τροφοδοσία και CSTR για κάθε πειραματικό κύκλο.....	75
Πίνακας 8. 3 Μέσες τιμές ολικής αλκαλικότητας σε τροφοδοσία και CSTR για κάθε πειραματικό κύκλο .....	75
Πίνακας 8. 4 Μέση τιμή των συγκεντρώσεων των TS, VS, TSS και VSS στον CSTR για κάθε πειραματικό κύκλο.....	77
Πίνακας 8. 5 Συγκεντρώσεις tCOD και sCOD σε τροφοδοσία και CSTR και ποσοστό απομάκρυνσης για κάθε πειραματικό κύκλο .....	80
Πίνακας 8. 6 Μέση τιμή συγκεντρώσεων VFAs στον CSTR για κάθε πειραματικό κύκλο .....	82
Πίνακας 8. 7 Συγκεντρώσεις αιθανόλης, γαλακτικού οξέος, γλυκόζης, φρουκτόζης και οξικού οξέος στον αντιδραστήρα για κάθε πειραματικό κύκλο.....	82
Πίνακας 8. 8 Μετρήσεις pH στους βιοαντιδραστήρες διαλείποντος έργου.....	83
Πίνακας I. 1 Σύσταση συνθετικής τροφοδοσίας για κάθε πειραματικό κύκλο κατά τη συντήρηση του CSTR .....	95
Πίνακας I. 2 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στα διαλύματα Α, Β και Γ για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.....	95

## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1. 1 Κατανομή πηγών ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρισμού το 2017 [4] .....	3
Σχήμα 1. 2 Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στην Ευρωπαϊκή Ένωση το 2016 [8] .....	5
Σχήμα 1. 3 Παγκόσμια παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές [9].....	5
Σχήμα 2. 1 Μέση ποιοτική σύσταση αστικών αποβλήτων στην Ελλάδα [22] .....	8
Σχήμα 4. 1 Εξέλιξη της ισχύος των εγκατεστημένων εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρισμού από βιοαέριο σε παγκόσμιο επίπεδο [53] .....	38
Σχήμα 4. 2 Εξέλιξη της παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας από το βιοαέριο στην Ευρώπη [53].....	38
Σχήμα 4. 3 Παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από βιοαέριο στις Ευρωπαϊκές χώρες το 2015 [53].....	39
Σχήμα 4. 4 Αριθμός εργοστασίων βιοαερίου στην Ευρώπη το 2015 [53].....	39
Σχήμα 4. 5 Διάγραμμα αριθμού μονάδων παραγωγής βιοαερίου στην Ελλάδα για την περίοδο 2010-2019 (αριστερά) και τροφοδοτούμενο υπόστρωμα (δεξιά) [56].....	40

Σχήμα 4. 6 Διαγράμματα ενέργειας που αντιστοιχεί στο διαθέσιμο βιοαέριο σε σύγκριση με την πραγματική παραγωγή ενέργειας (αριστερά) και δυναμικότητας παραγωγής βιοαερίου σε σχέση με την εγκατεστημένη ηλεκτρική ισχύ (δεξιά) [56].....	41
Σχήμα 4. 7 Χρήσεις παραγόμενου βιοαερίου [57].....	42
Σχήμα 5. 1 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτόμετρου Hach Lange (DR2800).....	48
Σχήμα 7. 1 (α) Μεταβολή της μάζας του νωπού βιοαποβλήτου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate, (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate.....	66
Σχήμα 7. 2 (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού αζώτου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate, (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate .....	66
Σχήμα 8. 1 Διαγράμματα παραγωγικότητας βιοαερίου στον CSTR (a) κατά τον 1 <sup>ο</sup> κύκλο, (b) κατά τον 2 <sup>ο</sup> κύκλο, (c) κατά τον 3 <sup>ο</sup> κύκλο και (d) κατά τον 4 <sup>ο</sup> κύκλο.....	71
Σχήμα 8. 2 Διαγράμματα περιεκτικότητας βιοαερίου σε μεθάνιο στον CSTR (a) κατά τον 1 <sup>ο</sup> κύκλο, (b) κατά τον 2 <sup>ο</sup> κύκλο, (c) κατά τον 3 <sup>ο</sup> κύκλο και (d) κατά τον 4 <sup>ο</sup> κύκλο .....	72
Σχήμα 8. 3 Διαγράμματα διακύμανσης του pH στην τροφοδοσία και στον CSTR (a) κατά τον 1 <sup>ο</sup> κύκλο, (b) κατά τον 2 <sup>ο</sup> κύκλο, (c) κατά τον 3 <sup>ο</sup> κύκλο και (d) κατά τον 4 <sup>ο</sup> κύκλο .....	74
Σχήμα 8. 4 Διαγράμματα ολικής αλκαλικότητας σε τροφοδοσία και CSTR (a) κατά τον 1 <sup>ο</sup> κύκλο, (b) κατά τον 2 <sup>ο</sup> κύκλο, (c) κατά τον 3 <sup>ο</sup> κύκλο και (d) κατά τον 4 <sup>ο</sup> κύκλο .....	76
Σχήμα 8. 5 Διαγράμματα συγκεντρώσεων TS και VS στον CSTR (a) κατά τον 1 <sup>ο</sup> κύκλο, (b) κατά τον 2 <sup>ο</sup> κύκλο, (c) κατά τον 3 <sup>ο</sup> κύκλο και (d) κατά τον 4 <sup>ο</sup> κύκλο.....	77
Σχήμα 8. 6 Διαγράμματα συγκεντρώσεων TSS και VSS στον CSTR (a) κατά τον 1 <sup>ο</sup> κύκλο, (b) κατά τον 2 <sup>ο</sup> κύκλο, (c) κατά τον 3 <sup>ο</sup> κύκλο και (d) κατά τον 4 <sup>ο</sup> κύκλο .....	78
Σχήμα 8. 7 Συγκέντρωση ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (tCOD) στον CSTR και την τροφοδοσία (a) κατά τον 1 <sup>ο</sup> κύκλο, (b) κατά τον 2 <sup>ο</sup> κύκλο, (c) κατά τον 3 <sup>ο</sup> κύκλο και (d) κατά τον 4 <sup>ο</sup> κύκλο.....	79
Σχήμα 8. 8 Συγκέντρωση διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (sCOD) στον CSTR και την τροφοδοσία (a) κατά τον 1 <sup>ο</sup> κύκλο, (b) κατά τον 2 <sup>ο</sup> κύκλο, (c) κατά τον 3 <sup>ο</sup> κύκλο και (d) κατά τον 4 <sup>ο</sup> κύκλο.....	80
Σχήμα 8. 9 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου βιοαντιδραστήρων εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου για τις διάφορες αναλογίες C:N στο αρχικό υπόστρωμα .....	83
Σχήμα 8. 10 Διαγράμματα (a) παραγωγικότητας βιοαερίου, (b) θεωρητικά και πειραματικά παραγόμενου βιοαερίου, (c) συγκέντρωσης tCOD και (d) συγκέντρωσης VSS σύμφωνα με το μαθηματικό μοντέλο ADM1 .....	86
Σχήμα 8. 11 Διάγραμμα συγκεντρώσεων βιομάζας στον αντιδραστήρα σύμφωνα με το μαθηματικό μοντέλο ADM1 .....	87
Σχήμα I. 1 Διαγράμματα παραγωγικότητας βιοαερίου στον CSTR (a) κατά τον 1 <sup>ο</sup> κύκλο και (b) κατά τον 2 <sup>ο</sup> κύκλο λειτουργίας με συνθετική τροφοδοσία .....	96

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. 1 Το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας [12] .....	7
Εικόνα 1. 2 Ιεράρχηση των στόχων για τη διαχείριση των αποβλήτων [18].....	7
Εικόνα 2. 1 Αξιοποίηση βιοαερίου σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων (XYTA) [31] .....	12
Εικόνα 2. 2 Διεργασία ενεργού ιλύος με δεξαμενή αερισμού, δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης και ανακυκλοφορία ιλύος [37].....	16

Εικόνα 3. 1 Τα κύρια στάδια της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης [40] .....	20
Εικόνα 3. 2 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης συνεχούς έργου (CSTR) [41].....	31
Εικόνα 3. 3 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης συνεχούς έργου (CSTR) με ανακυκλοφορία [51] .....	32
Εικόνα 3. 4 Διάταξη α) ανοδικών, β) καθοδικών αναερόβιων φίλτρων [50] .....	32
Εικόνα 3. 5 Αντιδραστήρας εκτεταμένης/ρευστοστερεάς κλίνης [52] .....	33
Εικόνα 3. 6 Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος (UASBR) [41].....	34
Εικόνα 3. 7 Διάταξη αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (ABR), όπου α) είναι το αρχικό σχέδιο και β) το πλέον σύνηθες [41] .....	35
Εικόνα 3. 8 Διάταξη Περιοδικού Αναερόβιου Αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR) [41] .....	36
Εικόνα 5. 1 Ηλεκτρονικό pH-μετρο πάγκου Sanxin PHS-3D-01 Lab pH Meter .....	44
Εικόνα 5. 2 Ηλεκτρονικό φωτόμετρο Hach Lange (DR2800) για τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου.....	47
Εικόνα 5. 3 Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2010 plus για μέτρηση πτητικών λιπαρών οξέων.....	50
Εικόνα 5. 4 Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2014 για τη μέτρηση της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε μεθάνιο .....	51
Εικόνα 5. 5 Διάταξη υγρής χρωματογραφίας της Agilent .....	53
Εικόνα 6. 1 Ηλεκτρονικός Πίνακας Ελέγχου (PLC).....	58
Εικόνα 6. 2 Πειραματική διάταξη CSTR πιλοτικής κλίμακας.....	59
Εικόνα 6. 3 Ψυγείο συντήρησης της τροφοδοσίας .....	60
Εικόνα 6. 4 Πειραματική διάταξη βιοαντιδραστήρων εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου.....	61
Εικόνα 7. 1 Απεικόνιση εσωτερικής διάταξης του ξηραντήρα βιοαποβλήτων τύπου GAIA GC 300 .....	65

## A. Θεωρητικό Μέρος

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή

#### 1.1 Το ενεργειακό ζήτημα

Το ενεργειακό πρόβλημα είναι ένα φαινόμενο που απασχολεί έντονα την κοινωνία και τους επιστήμονες σε παγκόσμιο επίπεδο τις τελευταίες δεκαετίες. Αφορά στα ενεργειακά αποθέματα του πλανήτη, που διαρκώς μειώνονται, σε συνδυασμό με τις αυξανόμενες απαιτήσεις για κατανάλωση ενέργειας. Μέχρι και τον 19<sup>ο</sup> αιώνα οι ενεργειακές ανάγκες καλύπτονταν κυρίως με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως ηλιακής, αιολικής (ανεμόμυλοι), υδραυλικής (νερόμυλοι) και γεωθερμικής. Όμως, η βιομηχανική επανάσταση έφερε στο προσκήνιο σταδιακά την αξιοποίηση της ενέργειας των ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, γαιάνθρακες, φυσικό αέριο), τα οποία γρήγορα αποτέλεσαν την κύρια πηγή ενέργειας. Η αλόγιστη χρήση τους κατά τους επόμενους αιώνες οδήγησε στην εμφάνιση του ενεργειακού ζητήματος που παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά [1]:

- Αυξημένες απαιτήσεις σε ενέργεια λόγω αύξησης του πληθυσμού αλλά και της τεχνολογικής ανάπτυξης
- Εξάντληση αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων
- Διακύμανση των τιμών των ορυκτών καυσίμων αλλά και κοινωνικοπολιτικά προβλήματα που απορρέουν από τη διεκδίκησή τους
- Επιπτώσεις στο περιβάλλον και την υγεία από την ανεξέλεγκτη χρήση μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας

Στην Ελλάδα το ενεργειακό πρόβλημα είναι πρωτεύουσας σημασίας και επηρεάζει σημαντικά την οικονομία της χώρας, λόγω της μεγάλης εξάρτησης από τις εισαγωγές ανανεώσιμης ή μη ενέργειας και της χαμηλής απόδοσης στον ενεργειακό τομέα. Η ενεργειακή πολιτική της Ελλάδας είναι ιδιαίτερα δυσμενής για το περιβάλλον, καθώς κυριαρχεί χρήση των ορυκτών καυσίμων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό πολλών ρυπογόνων ενώσεων.

Το ενεργειακό πρόβλημα καθιστά αναγκαία την υποκατάσταση των συμβατικών ορυκτών καυσίμων από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η στροφή στην ανανεώσιμη ενέργεια αποτελεί αντικείμενο έρευνας τα τελευταία χρόνια και θεωρείται η λύση στην ενεργειακή κρίση του πλανήτη.

#### 1.1.2 Μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Οι μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ορίζονται ως οι πηγές που δεν αναπληρώνονται ή αναπληρώνονται μέσω φυσικών διεργασιών με εξαιρετικά αργούς ρυθμούς για τα ανθρώπινα δεδομένα. Η τεχνολογική ανάπτυξη στηρίχθηκε σε μεγάλο βαθμό στην αξιοποίηση αυτών των πηγών ενέργειας με αποτέλεσμα την δημιουργία ενεργειακής κρίσης αλλά και την επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Στις μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας περιλαμβάνονται κυρίως τα ορυκτά

καύσιμα, όπως οι γαιάνθρακες, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, αλλά και η πυρηνική ενέργεια.

Στο σύνολό τους τα ορυκτά καύσιμα αποτελούν μία πολύτιμη πηγή ενέργειας και η εξόρυξή τους μια σχετικά φθηνή διαδικασία. Όμως, η καύση τους οδηγεί σε αρνητικές συνέπειες για το περιβάλλον, όπως η απελευθέρωση νανοσωματιδίων στην ατμόσφαιρα, το νερό και τη γη, που είναι επιβλαβή για την υγεία των ανθρώπων. Επίσης, με αυτό τον τρόπο διαταράσσεται το ισοζύγιο του άνθρακα στη γη, καθώς ο άνθρακας που βρίσκεται εγκλωβισμένος στα ορυκτά καύσιμα μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και άλλα αέρια, τα οποία συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [2].

Οι γαιάνθρακες διακρίνονται για την αξιοπιστία τους και τη μεγάλη ενεργειακή τους αξία. Χρησιμοποιούνται ως καύσιμα αλλά και για την παραγωγή ηλεκτρισμού καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου. Τα παραπροϊόντα από την καύση τους αξιοποιούνται για το σχηματισμό τσιμέντου, πλαστικών και άλλων χρήσιμων χημικών ουσιών. Τα αποθέματά τους αναμένεται να διαρκέσουν για μερικές εκατοντάδες χρόνια και δεν φαίνεται να αποτελεί άμεσο πρόβλημα η εξάντλησή τους. Παρόλα αυτά, η καύση τους είναι ιδιαίτερα επιβλαβής για το περιβάλλον, καθώς απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα πολλά τοξικά αέρια και ρυπαντές, όπως τέφρα, αιθάλη, διοξείδιο του άνθρακα και άλλα οξείδια [2].

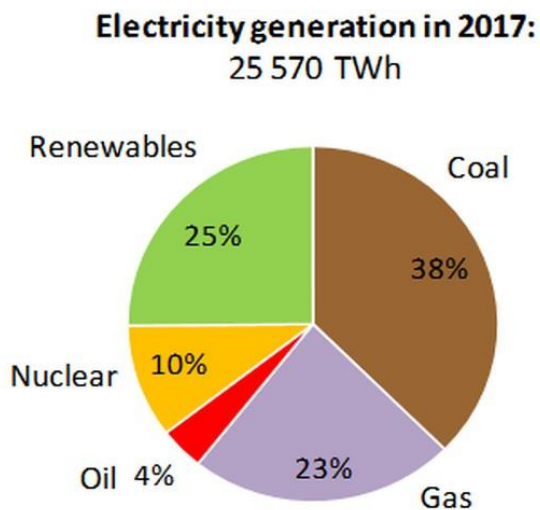
Το πετρέλαιο έχει μεγάλη ενεργειακή αξία και ξεχωρίζει για την ευκολία στη μεταφορά του. Αυτός είναι και ο λόγος που χρησιμοποιείται ως υγρό καύσιμο για την μετακίνηση. Επιπλέον, αποτελεί πρώτη ύλη για τη δημιουργία πολλών προϊόντων στην αγορά. Στα αρνητικά του περιλαμβάνεται η απελευθέρωση επικίνδυνων αερίων και αναθυμιάσεων στην ατμόσφαιρα κατά την καύση του καθώς και οι τεράστιες περιβαλλοντικές επιπτώσεις που υπάρχουν σε περίπτωση ατυχήματος, όπως η δημιουργία πετρελαιοκηλίδων. Σε μερικές δεκαετίες υπάρχει ο φόβος εξάντλησης των αποθεμάτων του και άρα επιβάλλεται η σταδιακά στροφή σε άλλες μορφές ενέργειας [2].

Το φυσικό αέριο αποτελεί «καθαρότερο» καύσιμο σε σχέση με τους γαιάνθρακες και το πετρέλαιο, καθώς με την καύση του παράγεται μόνο διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμοί με αποτέλεσμα να είναι ιδιαίτερα φιλικό προς το περιβάλλον. Η χρήση του είναι σχετικά οικονομική με καλή απόδοση και ικανοποιητική ενεργειακή αξία. Όμως, η εξαγωγή του μπορεί να προκαλέσει περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως μικρούς σεισμούς και μόλυνση των υδάτων από διαρροές. Τα αποθέματά του αναμένεται να διαρκέσουν για μερικές δεκάδες χρόνια ακόμα [2].

Η πυρηνική ενέργεια, συνήθως, συγκαταλέγεται στις μη ανανεώσιμες μορφές ενέργειας λόγω των υλικών που χρησιμοποιούνται στα εργοστάσια για την παραγωγή της. Το πιο σύνηθες υλικό από το οποίο παράγεται η πυρηνική ενέργεια είναι ένα συγκεκριμένο ισότοπο του ουρανίου, το U-235, το οποίο είναι αρκετά σπάνιο και τα αποθέματά του πολύ περιορισμένα [3]. Γι' αυτό το λόγο δεν μπορεί να καλύψει σημαντικό ποσοστό των ενεργειακών αναγκών του πλανήτη. Εκτός αυτού, τα ραδιενεργά απόβλητα που σχηματίζονται είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα και τοξικά και οι συνέπειες σε περίπτωση ατυχήματος μπορεί να λάβουν τρομακτικές διαστάσεις. Παρόλα αυτά, η

παραγωγή πυρηνικής ενέργειας δεν συνοδεύεται από εκπομπή ρύπων ή αερίων του θερμοκηπίου και θεωρείται μία φιλική προς το περιβάλλον διεργασία.

Στο Σχήμα 1.1 δίνεται μία κατανομή των ανανεώσιμων και μη πηγών ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρισμού το 2017.



Σχήμα 1. 1 Κατανομή πηγών ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρισμού το 2017 [4]

Η σταδιακή εξάντληση των αποθεμάτων των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε συνδυασμό με τις επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και την υγεία των ανθρώπων καθιστούν αναγκαία τη στροφή σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Με αυτές μπορούν να αξιοποιηθούν αποδοτικότερα οι ήδη υπάρχοντες πόροι μέσω διεργασιών πιο φιλικών προς το περιβάλλον και τους ανθρώπους.

### 1.1.3 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι αυτές που είτε υπάρχουν σε αφθονία στο περιβάλλον είτε αναπληρώνονται διαρκώς μέσω φυσικών διεργασιών. Στην πράξη είναι ανεξάντλητες και η αξιοποίησή τους πραγματοποιείται με τρόπο φιλικό προς το περιβάλλον χωρίς να προκαλείται η ρύπανσή του ή η επιβάρυνση της υγείας των ανθρώπων. Η αξιοποίηση του δυναμικού των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας έχει γίνει αντικείμενο έρευνας κατά τις τελευταίες δεκαετίες με σκοπό την ανάπτυξη αξιόπιστων και οικονομικά αποδεκτών τεχνολογιών. Οι κύριες μορφές των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι η ηλιακή, η γεωθερμική, η υδροηλεκτρική, η αιολική και η ενέργεια από τη βιομάζα.

Η ηλιακή ενέργεια περιλαμβάνει τρεις κατηγορίες εφαρμογών: τα παθητικά ηλιακά συστήματα, τα ενεργητικά ή ηλιοθερμικά και τα φωτοβολταϊκά συστήματα. Τα παθητικά και τα ενεργητικά συστήματα εκμεταλλεύονται τη θερμότητα της ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ τα φωτοβολταϊκά βασίζονται στη μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα με τη χρήση φωτοβολταϊκών κυψελών ή συστοιχιών. Στη διάρκεια της δεκαετίας 2007-2017 η παραγόμενη ισχύς από τα φωτοβολταϊκά συστήματα σε παγκόσμιο επίπεδο αυξήθηκε κατά 4.300 % [5].

Η αιολική ενέργεια προκύπτει ως μία έμμεση συνέπεια της ηλιακής ακτινοβολίας, καθώς η ανομοιόμορφη θέρμανση της επιφάνειας της γης προκαλεί μετακίνηση μεγάλων αερίων μαζών και κατά συνέπεια τη δημιουργία ανέμου. Η εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας γίνεται με τη βοήθεια ανεμογεννητριών που μετατρέπουν την ενέργεια του ανέμου σε ηλεκτρική ενέργεια. Κατά το διάστημα 2001-2017 η παραγόμενη ισχύς από τις ανεμογεννήτριες έχει αυξηθεί κατά 539.000 MW [5].

Υδροηλεκτρική ενέργεια ορίζεται ως η εκμετάλλευση της μηχανικής ενέργειας του τρεχούμενου νερού με κύριο σκοπό την παραγωγή ηλεκτρισμού. Η μετατροπή της μηχανικής ενέργειας του νερού σε ηλεκτρική ενέργεια πραγματοποιείται με τη βοήθεια στροβίλων και γεννητριών. Σήμερα, αποτελεί τη μεγαλύτερη, με διαφορά, πηγή ανανεώσιμης ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο, με χώρες όπως η Κίνα, η Βραζιλία, ο Καναδάς, οι ΗΠΑ και η Ρωσία να έχουν τα πρωτεία στη χρήση της υδροηλεκτρικής ενέργειας [5].

Η γεωθερμία ή γεωθερμική ενέργεια αποτελεί τη φυσική θερμική ενέργεια της γης, που ρέει από τον θερμό πυρήνα της προς την επιφάνειά της. Η θερμότητα μεταφέρεται είτε με αγωγή από το εσωτερικό προς την επιφάνεια με ρυθμό  $0,04 - 0,06 \text{ W/m}^2$ , είτε με ρεύματα μεταφοράς, τα οποία εκτείνονται στα όρια των λιθοσφαιρικών πλακών λόγω ηφαιστειακών και υδροθερμικών φαινομένων. Η γεωθερμική ενέργεια αντλείται μέσω εναλλακτών και αντλιών θερμότητας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μαγείρεμα, θέρμανση αλλά και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

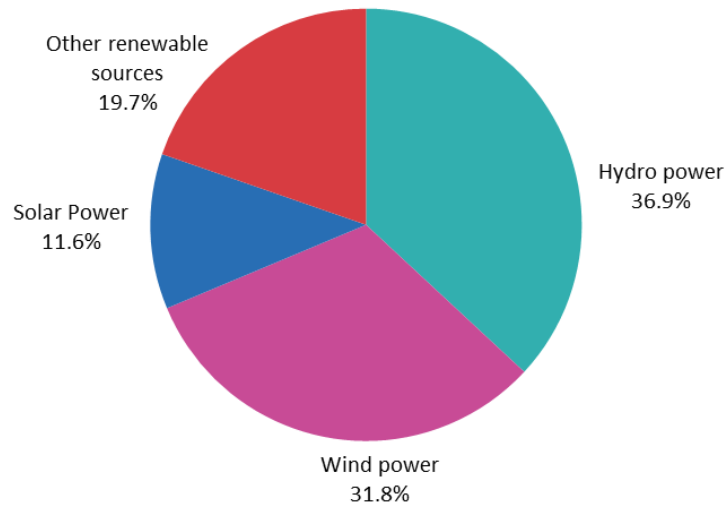
Ως βιομάζα ορίζεται το οργανικό υλικό που παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς, δηλαδή το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων ή υπολειμμάτων με άμεση ή έμμεση βιολογική προέλευση, όπως ξύλο, προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων κ.α. Τα φυτά, τα ξύλα και τα απόβλητα είναι τα πιο κοινά είδη βιομάζας που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας. Η ενέργεια που περιέχεται στη βιομάζα προέρχεται από τον ήλιο και είναι δεσμευμένη στις φυτικές ουσίες. Η ηλιακή ενέργεια μέσω της φωτοσύνθεσης συμβάλλει στη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα και του νερού σε θρεπτικά συστατικά, όπως υδατάνθρακες, και συνεπώς οδηγεί στο σχηματισμό της βιομάζας. Αυτή η ενέργεια που περιέχεται στους οργανισμούς μπορεί να μετασηματιστεί σε αξιοποιήσιμη μορφή ενέργειας με άμεσους ή έμμεσους τρόπους. Συγκεκριμένα, η βιομάζα μπορεί να καεί προσφέροντας θερμότητα (άμεσα), να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ηλεκτρισμού (άμεσα) ή να μετατραπεί κατόπιν διεργασιών σε βιοκαύσιμα (έμμεσα) [6].

Η παραγωγή ενέργειας από τη βιομάζα παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα, κυριότερα των οποίων είναι τα εξής [7]:

- Η καύση της έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα και δεν συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου
- Περιέχει σχεδόν μηδενικό θείο με αποτέλεσμα τον περιορισμό των εκπομπών διοξειδίου του θείου, το οποίο είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή
- Συμβάλλει στη μείωση των εισαγόμενων καυσίμων, καθώς αποτελεί εγχώρια πηγή ενέργειας

- Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας αυξάνει την απασχόληση στις αγροτικές περιοχές, τη δημιουργία εναλλακτικών αγορών και την κοινωνικοοικονομική ανάπτυξη διαφόρων περιοχών

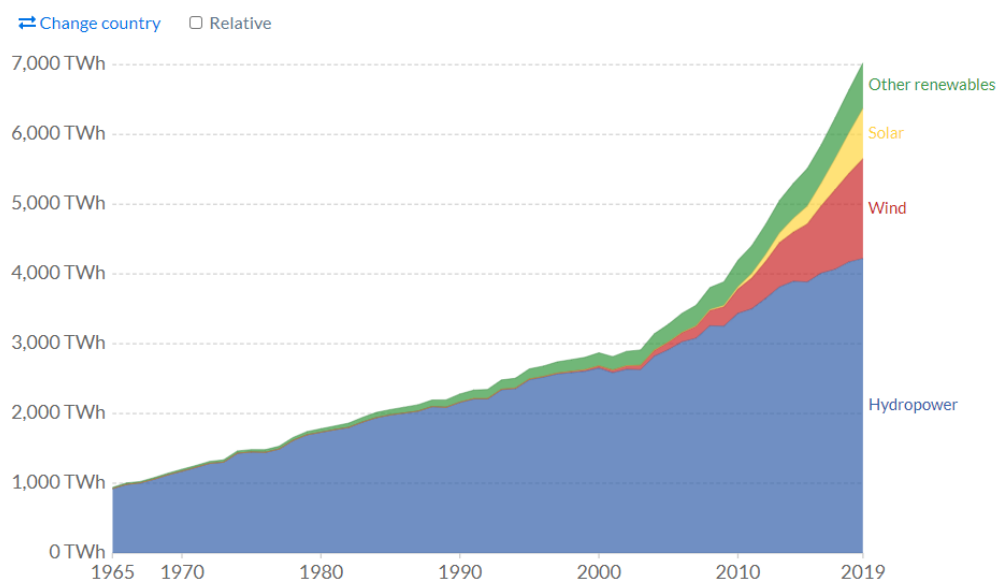
**Gross electricity generation from renewable sources, EU 2016**



[ec.europa.eu/eurostat](http://ec.europa.eu/eurostat)

Σχήμα 1. 2 Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στην Ευρωπαϊκή Ένωση το 2016 [8]

**Renewable energy generation, World**



Source: BP Statistical Review of Global Energy OurWorldInData.org/renewable-energy • CC BY  
 Note: 'Other renewables' refers to renewable sources including geothermal, biomass, waste, wave and tidal. Traditional biomass is not included.

Σχήμα 1. 3 Παγκόσμια παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές [9]



## 1.2 Το πρόβλημα των αποβλήτων

Στον 21<sup>ο</sup> αιώνα το πρόβλημα των αποβλήτων φαίνεται να αποτελεί ένα ιδιαίτερα σοβαρό ζήτημα, λόγω του συνεχώς αυξανόμενου παγκόσμιου πληθυσμού, του καταναλωτισμού και της γραμμικής προσέγγισης της βιομηχανοποίησης. Η ανάπτυξη του ρυθμού παραγωγής αποβλήτων τα τελευταία χρόνια είναι ραγδαία και αναμένεται η παγκόσμια παραγωγή των στερεών αποβλήτων να τριπλασιαστεί ως το 2100. Στην Ευρώπη παράγονται κατά μέσο όρο περίπου 482 κιλά απορριμμάτων ετησίως ανά κάτοικο [10].

Τα απόβλητα αποτελούν ένα περιβαλλοντικό πρόβλημα (εξάντληση των πόρων, ρύπανση) αλλά και οικονομική ζημιά, καθώς χάνονται μεγάλα ποσά ενέργειας. Η κακή διαχείριση των αποβλήτων συμβάλλει στην κλιματική αλλαγή και στην ατμοσφαιρική ρύπανση επηρεάζοντας άμεσα πολλά οικοσυστήματα. Με αυτό τον τρόπο υπάρχουν επιπτώσεις κατ' επέκταση και στην υγεία των ανθρώπων από την κλιματική αλλαγή και την ρύπανση. Από οικονομικής πλευράς, το ποσοστό των αποβλήτων που δεν ανακυκλώνεται ή ανακτάται αντιστοιχεί σε απώλεια πρώτων υλών, ενέργειας και άλλων εισροών (γη, εργασία) που χρησιμοποιούνται στην αλυσίδα της παραγωγής. Ακόμα και η διαχείριση των αποβλήτων είναι μία δαπανηρή διαδικασία που απαιτεί οικονομικούς πόρους, αλλά μπορεί να αποτελέσει πηγή παραγόμενης ενέργειας [11].

Η μετατροπή των αποβλήτων σε πόρο έχει τεθεί ως ένας από τους βασικούς στόχους της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Τα απόβλητα, μέσω της αποδοτικής διαχείρισής τους, μπορούν να αποτελέσουν πρώτη ύλη για παραγωγή ενέργειας και υλικών αποκλιμακώνοντας, έτσι, την ζήτηση για εξαγωγή νέων πόρων και προσφέροντας λύση στο ενεργειακό ζήτημα [11].

## 1.3 Κυκλική Οικονομία

Η κυκλική οικονομία ορίζεται ως ένα μοντέλο παραγωγής, κατανάλωσης και ανάπτυξης, στο οποίο περιλαμβάνονται η ανταλλαγή, εκμίσθωση, επαναχρησιμοποίηση, επισκευή, ανακαίνιση και ανακύκλωση των υπαρχόντων υλικών και προϊόντων σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο βαθμό με σκοπό να επεκτείνεται ο κύκλος ζωής τους. Με αυτό τον τρόπο γίνεται προσπάθεια για μείωση των αποβλήτων και περιορισμό τους στο ελάχιστο επίπεδο. Η θεμελιώδης αρχή της κυκλικής οικονομίας είναι η παραμονή των υλικών κατασκευής ενός προϊόντος εντός της οικονομίας με όποιο τρόπο γίνεται και μετά το πέρας της ζωής του προϊόντος, προκειμένου να χρησιμοποιούνται ξανά και ξανά με σκοπό να δημιουργείται προστιθέμενη αξία και τα υπολειμματικά απόβλητα να τείνουν στο μηδέν [12] [13].

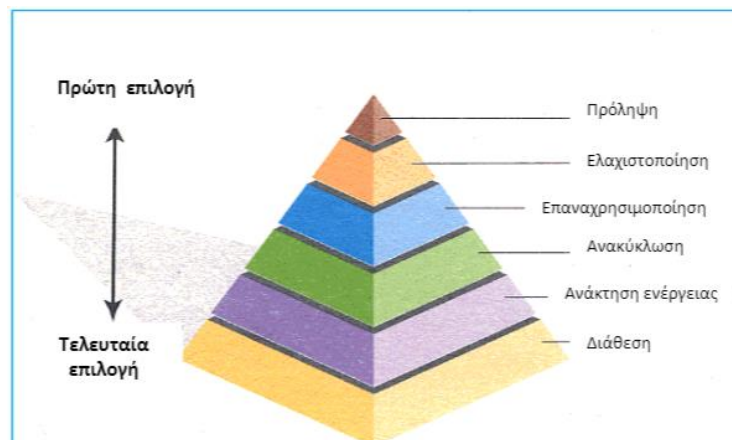
Το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας ανταποκρίνεται στη φιλοδοξία για αειφόρο ανάπτυξη που επιτάσσει η αυξανόμενη πίεση από την παραγωγή και την κατανάλωση των πόρων και του περιβάλλοντος. Αυτό αντιτίθεται στο παραδοσιακό γραμμικό μοντέλο της οικονομίας που στηρίζεται στα πλαίσια του «παίρνω, φτιάχνω, καταναλώνω, απορρίπτω» και καθορίζει ότι κάθε προϊόν οδηγείται αναπόφευκτα στο «τέλος της ωφέλιμης ζωής του» με αποτέλεσμα να καταναλώνονται μεγάλες ποσότητες υλικών και ενέργειας. Συγκεκριμένα, στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης χρησιμοποιούνται κατά μέσο όρο 15 τόνοι υλικών ετησίως ανά άτομο και κάθε πολίτης απορρίπτει πάνω από 4,5 τόνους αποβλήτων, τα οποία σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50 % καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής [14].

Στην παρακάτω εικόνα περιγράφεται συνοπτικά το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας που στοχεύει στην πλήρη αξιοποίηση των υλικών, ώστε να κλείσει ο κύκλος τους με τη μέγιστη αποδοτικότητα και την ελάχιστη κατανάλωση των πόρων.



Εικόνα 1. 1 Το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας [12]

Η βιώσιμη διαχείριση των αποβλήτων αποτελεί βασικό πυλώνα της κυκλικής οικονομίας, σύμφωνα και με την οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου 2018/851 [15]. Η ιεράρχηση των στόχων για τη διαχείριση των αποβλήτων (Εικόνα 1.2) βασίζεται σε μία σειρά προτεραιότητας, κατά την οποία προηγείται η αποφυγή και ακολουθούν κατά σειρά η προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση, η ανακύκλωση, η ανάκτηση ενέργειας και τέλος η απόρριψη [16]. Η κύρια ιδέα είναι η μεταστροφή από την «απόρριψη των αποβλήτων» στην «διαχείριση των αποβλήτων». Οι χώροι υγειονομικής ταφής θα πρέπει να αποτελούν την τελευταία λύση για τα απόβλητα, αφού θα πρέπει να προηγείται η αξιοποίησή τους στο μεγαλύτερο δυνατό βαθμό [17].



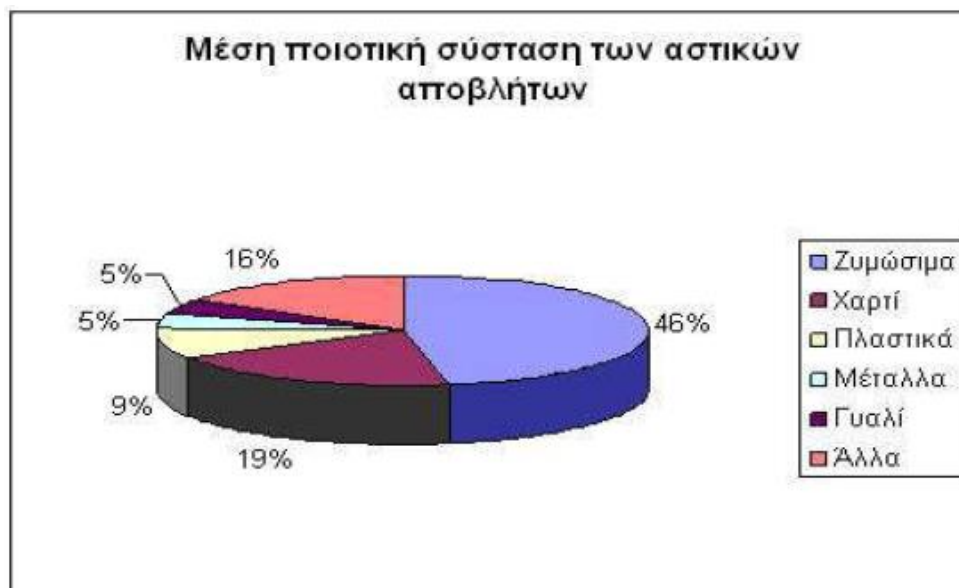
Εικόνα 1. 2 Ιεράρχηση των στόχων για τη διαχείριση των αποβλήτων [18]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Αστικά στερεά και υγρά απόβλητα

Ως απόβλητο θεωρείται κάθε ουσία ή αντικείμενο του οποίου ο κάτοχος απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει. Τα απόβλητα χωρίζονται σε τρεις γενικές κατηγορίες ανάλογα με τη φυσική τους κατάσταση: τα στερεά, τα υγρά και τα αέρια (ή αερολύματα). Τα στερεά απόβλητα περιλαμβάνουν κυρίως τα αστικά απορρίμματα, τα βιομηχανικά και οικοδομικά απόβλητα, πετρελαιοειδή, κτηνοτροφικά και γεωργικά απορρίμματα. Τα υγρά απόβλητα αποτελούνται από στερεά υπολείμματα διαλυμένα σε κάποιο υγρό (νερό ή άλλο διαλύτη) και είναι κύρια πηγή ρύπανσης για το περιβάλλον. Προέρχονται από οικιακά, αστικά και βιομηχανικά απόβλητα. Τα αέρια απόβλητα περιλαμβάνουν κατά κύριο λόγο τα αερολύματα από τη μεταποίηση και αποτελούνται κυρίως από στερεά μικρής κοκκομετρίας και χαμηλού βάρους, τα οποία βρίσκονται στον αέρα ή σε εκνεφώματα υγρών με μεγάλη τάση ατμών [19].

### 2.1 Αστικά στερεά απόβλητα

Τα στερεά αστικά απόβλητα διακρίνονται σε πέντε βασικές κατηγορίες (Σχήμα 2.1), τα οικιακά ζυμώσιμα απόβλητα (απόβλητα κουζίνας και κήπου), το χαρτί, τα πλαστικά, τα μέταλλα και το γυαλί [20], [21]. Στην Ελλάδα, τα ζυμώσιμα απόβλητα αποτελούν τη μεγαλύτερη κατηγορία αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ). Με βάση τον Εθνικό Σχεδιασμό Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΕΣΔΣΑ) του 2003, στην Ελλάδα παράγονται περίπου 4,6 εκατομμύρια τόνοι αστικών αποβλήτων, εκ των οποίων το 46 % είναι ζυμώσιμα.



Σχήμα 2. 1 Μέση ποιοτική σύσταση αστικών αποβλήτων στην Ελλάδα [22]

### 2.1.1 Οικιακά απορρίμματα τροφίμων (Household Food Waste, HFW)

Η ποσότητα των οικιακών ζυμώσιμων αποβλήτων απαντά στο 30-50 % της συνολικής ποσότητας των παραγόμενων στερεών αστικών αποβλήτων [23]. Τα απορρίμματα τροφίμων (Food Waste, FW) αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των οικιακών ζυμώσιμων αποβλήτων. Από τα απορρίμματα των τροφίμων υπολογίζεται πως το 42 % προέρχεται από νοικοκυριά, το 39 % από βιομηχανίες, το 14 % από εταιρείες catering και το 5 % από λιανικό και χονδρικό εμπόριο. Έτσι, τα συνολικά απόβλητα τροφίμων αποτελούνται κατά το μεγαλύτερο μέρος από οικιακά απόβλητα τροφίμων. Εκτιμάται ότι στην Ευρώπη τα HFW αγγίζουν τα 100 kg ετησίως ανά κάτοικο, ενώ στην Αμερική τα 120 kg [24].

Προκειμένου να καταστεί εφικτή η μείωση των HFW, έχει προηγηθεί μία βασική κατηγοριοποίησή τους σε αυτά που είναι δυνατή η αποφυγή τους και σε αυτά που δεν είναι. Τα απορρίμματα τροφίμων που μπορούν να αποφευχθούν είναι αυτά που απορρίπτονται λόγω παραγωγής πολύ μεγάλων ποσοτήτων και συσσώρευσής τους ή επειδή έχει παρέλθει η ημερομηνία λήξης τους. Τα HFW που δεν είναι εφικτή η αποφυγή τους είναι τα απόβλητα που παράγονται κατά την επεξεργασία ή το μαγείρεμα των τροφίμων αλλά και μέρη που δεν μπορούν να φαγωθούν.

Οι μεγάλες ποσότητες HFW που απορρίπτονται ετησίως αποτελούν και το βασικό λόγο που τα τελευταία χρόνια παρατηρείται έντονη κινητοποίηση και έρευνα στον τομέα της διαχείρισης και αξιοποίησής τους. Έτσι, γίνεται προσπάθεια για να καταγραφούν τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά αυτών των αποβλήτων. Στους Πίνακες 2.1 και 2.2 δίνονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των απορριμμάτων τροφίμων και η περιεκτικότητά τους σε βαρέα μέταλλα έπειτα από διαλογή στην πηγή, σύμφωνα με αντίστοιχη έρευνα σε Αθήνα και Κηφισιά.

Πίνακας 2. 1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά οικιακών αποβλήτων τροφίμων [25]

Παράμετρος	Μονάδες	Κηφισιά	Αθήνα
pH	-	5,09 ± 0,40	5,31 ± 0,41
Αγωγιμότητα	mS/cm	4,44 ± 1,42	2,24 ± 0,76
Υγρασία	% κ.β.	76,13 ± 4,10	80,97 ± 4,90
Πυκνότητα	g/cm <sup>3</sup>	0,53 ± 0,06	0,54 ± 0,02
Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)	% TS	53,33 ± 5,89	53,36 ± 2,72
Πτητικά στερεά (VS)	% ξηρή βάση	20,61 ± 0,31	18,83 ± 0,07
Ολικά στερεά (TS)	% ξηρή βάση	86,32 ± 7,47	88,98 ± 1,42
Ολικό άζωτο (TN)	% ξηρή βάση	1,88 ± 0,21	2,11 ± 0,17
Λόγος TOC/TN	-	28,77 ± 5,44	25,39 ± 1,08

Πίνακας 2. 2 Περιεκτικότητα οικιακών απορριμμάτων τροφίμων σε βαρέα μέταλλα [25]

Βαρέα Μέταλλα	Μονάδες	Κηφισιά	Αθήνα	Όρια Ευρωπαϊκής Ένωσης
<b>Cr</b>	mg/kg TS	1,06 ± 0,38	1,51 ± 0,63	100
<b>Cu</b>	mg/kg TS	12,85 ± 2,26	12,99 ± 3,97	100
<b>Ni</b>	mg/kg TS	1,44 ± 0,59	1,14 ± 0,36	50
<b>Cd</b>	mg/kg TS	0,25 ± 0,08	0,23 ± 0,14	1,5
<b>Pb</b>	mg/kg TS	5,73 ± 0,95	15,67 ± 1,41	120
<b>Zn</b>	mg/kg TS	35,47 ± 0,39	56,97 ± 6,06	400

Τα τελευταία χρόνια γίνεται μια συντονισμένη προσπάθεια στην Ελλάδα, ώστε να υιοθετηθεί η διαλογή στην πηγή και η επεξεργασία των ΗΦW. Το σύστημα διαλογής στην πηγή μειώνει τη μεταφορά τοξικών ενώσεων και των βαρέων μετάλλων στα ΗΦW, καθώς εμποδίζεται η αλληλεπίδρασή τους με μη βιοαποικοδομήσιμα υλικά. Γι' αυτό το λόγο προτιμάται η διαλογή στην πηγή έναντι του μηχανικού διαχωρισμού σύμμεικτων απορριμμάτων [25].

Συνοψίζοντας, η σύσταση, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και η περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα των ΗΦW βρίσκονται εντός των ευρωπαϊκών προδιαγραφών και το γεγονός αυτό καθιστά κατάλληλη τη χρήση τους ως τροφοδοσίας για βιολογικές διεργασίες, όπως αναερόβια χώνευση, κομποστοποίηση και ζύμωση [25].

### 2.1.2 Το πρόβλημα των αποβλήτων τροφίμων

Παγκοσμίως, σχεδόν το 1/3 των τροφίμων, που παράγονται για ανθρώπινη κατανάλωση, χάνεται ή απορρίπτεται [24]. Για το 2012 η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί σε περίπου 1,3 δισεκατομμύρια τόνους με τη μέση παραγωγικότητα ανά κάτοικο να αγγίζει το 1,2 kg/d. Το 2025 αναμένεται αύξηση της παραγωγής απορριμμάτων στους 2,2 δισεκατομμύρια τόνους ετησίως, ενώ το 2050 προβλέπεται εκτόξευση στους 4,2 δισεκατομμύρια τόνους. Η μέση παραγωγή αστικών στερεών αποβλήτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση κυμαίνεται στα 477 kg ετησίως ανά κάτοικο για το 2015 [26].

Εξ αιτίας της υψηλής κατανάλωσης πόρων για παραγωγή τροφίμων, η απώλεια και η απόρριψή τους συνδέεται έμμεσα με ένα μεγάλο εύρος περιβαλλοντικών επιπτώσεων, όπως η διάβρωση του εδάφους, η αποψίλωση των δασών, η ρύπανση του νερού και του αέρα, καθώς και οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου που προκαλούνται από διαδικασίες παραγωγής, αποθήκευσης, μεταφοράς και διαχείρισης απορριμμάτων τροφίμων [27]. Φαίνεται να υπάρχει σημαντική δυνατότητα για μείωση των εκπομπών ρύπων μέσω της ελάττωσης των αποβλήτων των τροφίμων στα στάδια της αλυσίδας παραγωγής και κατανάλωσής τους [28]. Άλλωστε, αυτά τα στάδια παρουσιάζουν και τις σημαντικότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον σε σχέση με τη διανομή και την αποθήκευση. Σύμφωνα με μελέτες, τα απόβλητα τροφίμων που προέρχονται από βιομηχανίες και καταναλωτές στην Ευρώπη και στην Αμερική αποτελούν το 15-30 % των συνολικών αγοραζόμενων τροφίμων [29].

Πέρα από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, υπάρχει και ο κοινωνικοοικονομικός αντίκτυπος της απόρριψης μεγάλων ποσοτήτων τροφίμων. Σε αυτό περιλαμβάνεται η παγκόσμια αύξηση των τιμών των τροφίμων, καθιστώντας τα λιγότερο προσβάσιμα σε φτωχές οικογένειες και αυξάνοντας τον αριθμό των υποσιτιζόμενων πληθυσμών σε αναπτυσσόμενες και αναπτυγμένες χώρες. Η αγορά τροφίμων που δεν καταναλώνονται και απλά απορρίπτονται οδηγεί σε μεγάλη σπατάλη χρημάτων. Συγκεκριμένα, υπολογίζεται ότι στο Ηνωμένο Βασίλειο ξοδεύονται πάνω από 680 λίρες ετησίως από κάθε οικογένεια σε απορριπτόμενα τρόφιμα. Η μείωση του όγκου των αποβλήτων τροφίμων μπορεί να είναι αποτέλεσμα συντονισμένης προσπάθειας και πρωτοβουλίας των καταναλωτών και βιομηχανιών. Μεγάλο ποσοστό των αποβλήτων σε αναπτυγμένες χώρες έχει αποδοθεί σε ελλιπή ενημέρωση και κακή καταναλωτική συμπεριφορά.

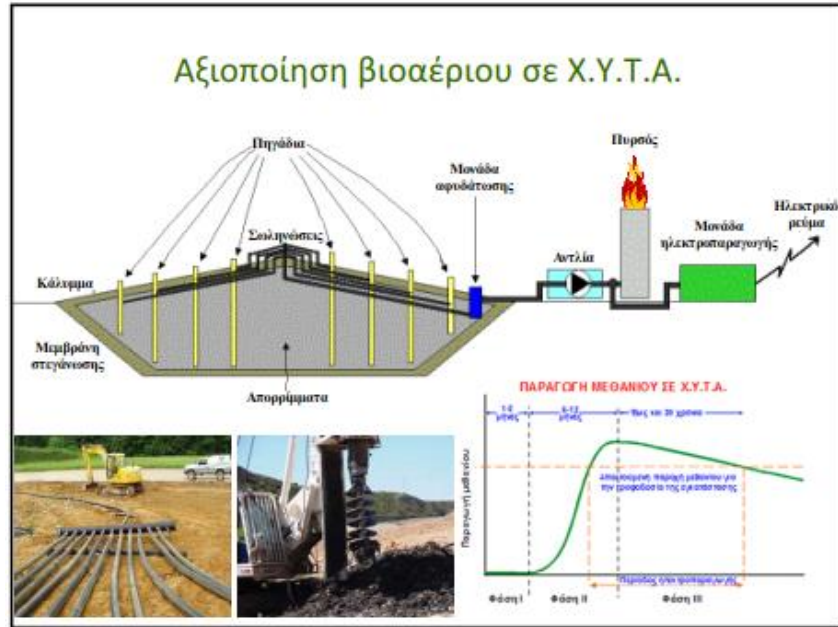
Η παραγωγή απορριμμάτων τροφίμων στις αναπτυσσόμενες χώρες συνδυάζεται κυρίως με το γεωργικό στάδιο και λιγότερο με τη διανομή, αποθήκευση και κατανάλωση, ενώ στις ανεπτυγμένες χώρες κυριαρχούν τα στάδια παραγωγής και κατανάλωσης. Τα απορρίμματα αυτά αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό από αιωρούμενα στερεά, τα οποία αντιστοιχούν σε μεγάλες ποσότητες χημικά και βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD και BOD) για την επεξεργασία τους, και καθορίζουν τις μεθόδους ανάκτησης και καθαρισμού που χρησιμοποιούνται.

### 2.1.3 Τρόποι επεξεργασίας αποβλήτων τροφίμων

Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιείται συστηματική έρευνα για τη βελτιστοποίηση της επεξεργασίας των απορριμμάτων των τροφίμων. Η επιλογή του τρόπου επεξεργασίας και διαχείρισής τους εξαρτάται από μία πληθώρα παραγόντων, όπως οι παραγόμενες ποσότητες σε κάθε περιοχή, η σύσταση, οι υποδομές, η τεχνογνωσία και η αξιοποίηση των παραγόμενων παραπροϊόντων. Στη συνέχεια γίνεται μια σύνοψη των κυριότερων μεθόδων διαχείρισης των αποβλήτων τροφίμων.

Μία συμβατική μέθοδος για τη διαχείριση των απορριμμάτων των τροφίμων είναι η εναπόθεσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ). Αυτή τη στιγμή έως και το 95 % αυτών καταλήγει τελικά σε χωματερές. Στα ΧΥΤΑ, μπορεί να λάβει χώρα αναερόβια χώνευση με αποτέλεσμα τα οργανικά υλικά να αποικοδομούνται με τη βοήθεια μικροοργανισμών, παράγοντας παράλληλα βιοαέριο (διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο). Το μεθάνιο έχει σημαντική επίδραση στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, αλλά έχει και ικανοποιητική θερμογόνο δύναμη. Είναι ιδιαίτερα σημαντική η ύπαρξη συστήματος συλλογής του παραγόμενου βιοαερίου από ΧΥΤΑ με σκοπό τόσο την ενεργειακή του αξιοποίηση όσο και τη μείωση των εκπομπών του στην ατμόσφαιρα. Όμως, η εναπόθεση των FW στα ΧΥΤΑ δεν θεωρείται βιώσιμος τρόπος για τη διαχείρισή τους, καθώς χάνονται τα υπολείμματά τους που εξακολουθούν να αποτελούν μια πηγή θρεπτικών υλικών και ενέργειας [30]. Με κατάλληλη επεξεργασία τα τροφικά απόβλητα μπορούν να αποτελέσουν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και να χρησιμοποιηθούν ως εδαφοβελτιωτικό λίπασμα ή και ζωοτροφή. Άλλο ένα πρόβλημα με την απόρριψη στα ΧΥΤΑ είναι η παραγωγή στραγγισμάτων, τα οποία ρυπαίνουν και κατ' επέκταση μολύνουν τον υδροφόρο ορίζοντα [23].





Εικόνα 2. 1 Αξιοποίηση βιοαερίου σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων (ΧΥΤΑ) [31]

Μία ακόμη παραδοσιακή μέθοδος διαχείρισης των FW είναι η αποτέφρωσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Όμως, αυτή η μέθοδος προτιμάται για απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνα τοξικά συστατικά και δεν ενδείκνυται για απορρίμματα τροφίμων που, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, έχουν μικρή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα. Το πλεονέκτημα της αποτέφρωσης είναι η δυνατότητα παραγωγής ενέργειας, αλλά λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των FW σε υγρασία το ενεργειακό τους περιεχόμενο είναι πολύ μικρό και καταναλώνονται μεγάλα ποσά θερμότητας για την αποτέφρωση. Επίσης, και με την αποτέφρωση χάνονται πολύτιμα συστατικά των τροφίμων και παράλληλα απελευθερώνονται και διοξίνες επιφέροντας αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον [23].

Η αναερόβια χώνευση υγρού και ξηρού τύπου σε συστήματα αντιδραστήρων είναι μία μέθοδος που κερδίζει έδαφος τα τελευταία χρόνια. Στην αναερόβια χώνευση υγρού τύπου η περιεκτικότητα σε στερεά είναι μικρότερη του 15 %, ενώ στην ξηρού τύπου είναι μεγαλύτερη του 25 %. Κατά τις διεργασίες αυτές επιτυγχάνεται παραγωγή βιοαερίου με τη βοήθεια μεθανογόνων βακτηρίων που καταναλώνουν το οργανικό φορτίο των FW. Το παραγόμενο βιοαέριο θεωρείται ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε μεθάνιο και μικρή απαίτηση για περαιτέρω επεξεργασία καθαρισμού του. Έτσι, επιτυγχάνεται ανάκτηση της περιεχόμενης ενέργειας στα τρόφιμα με ταυτόχρονη σταθεροποίηση των αποβλήτων. Η απορροή από τους αντιδραστήρες αναερόβιας χώνευσης μπορεί να υποστεί κατάλληλη επεξεργασία και να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό σε καλλιέργειες, μειώνοντας την ανάγκη για συνθετικά χημικά λιπάσματα. Συνοψίζοντας, η αναερόβια χώνευση παρουσιάζει τη μικρότερη επιβάρυνση για το περιβάλλον, ενώ η κομποστοποίηση είναι σαφώς πιο ωφέλιμη περιβαλλοντικά έναντι της αποτέφρωσης ή της υγειονομικής ταφής [32].

Πολλές έρευνες επικεντρώνονται σε ανάπτυξη αντιδραστήρων δύο σταδίων μέσω του διαχωρισμού της διαδικασίας της υδρόλυσης και της οξεογένεσης από την οξικογένεση και τη

μεθανογένεση. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μεγαλύτερη παραγωγή σε βιοαέριο αλλά και υδρογόνο. Όμως, η διαδικασία αυτή παρεμποδίζεται λόγω των όξινων pH που δημιουργούνται από τη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs).

Μία ιδιαίτερα καινοτόμος μέθοδος επεξεργασίας FW που βρίσκεται υπό έρευνα και ανάπτυξη είναι τα βιοηλεκτρικά συστήματα (BESs). Η εφαρμογή τους παρουσιάζει αξιοσημείωτες προοπτικές στον τομέα της παραγωγής βιοενέργειας, την επεξεργασία αποβλήτων και την ανάκτηση πολύτιμων χημικών ουσιών των οργανικών αποβλήτων. Συγκεκριμένα, τα μικροβιακά κελιά (MFC) χρησιμοποιούν το οργανικό φορτίο των FW ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη των βακτηρίων και την παραγωγή βιοηλεκτρισμού [33]. Τα υγρά απόβλητα των τροφίμων, εξ αιτίας της μεγάλης περιεκτικότητάς τους σε οργανικές ενώσεις, των βιοδιασπώμενων τασιενεργών στοιχείων και της μεγάλης διαθεσιμότητάς τους, θεωρούνται το ιδανικό υπόστρωμα για τα MFC. Η αποδοτικότητα της παραγόμενης ισχύος εξαρτάται από τη φύση και τη σύνθεση των FW που χρησιμοποιούνται.

## 2.2 Αστικά λύματα

Ως αστικά λύματα χαρακτηρίζονται τα μη στερεά απόβλητα τα οποία προέρχονται από τα σπίτια και την οικιακή δραστηριότητα ενός αστικού ιστού. Ο κύριος όγκος τους αποτελείται από νερό μέσα στο οποίο περιέχονται αιωρούμενα, διαλυμένα ή σε κολλοειδή μορφή, οργανικά και ανόργανα συστατικά. Τα οργανικά συστατικά είναι κυρίως πρωτεΐνες (40-60%), υδατάνθρακες (25-50%), λιπαρές ενώσεις (5-10%) και ουρία. Τα συστατικά αυτά συνυπάρχουν με τα προϊόντα αποικοδόμησής τους, δηλαδή αμινοξέα, αμμωνία, υδρόθειο, αλκοόλες, λιπαρά οξέα, φαινόλες, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υδρογόνο, νιτρικά και νιτρώδη άλατα και θειικά άλατα. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις συναντώνται και οργανικός φωσφόρος, ορθοφωσφορικά και πολυφωσφορικά ιόντα, τα οποία προέρχονται από απορρυπαντικά [34].

Τα αστικά λύματα παρουσιάζουν φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά. Στα φυσικά χαρακτηριστικά περιλαμβάνονται η θερμοκρασία, το pH, η οσμή, το χρώμα, η πυκνότητα και η ολική περιεκτικότητα σε στερεά συστατικά. Τα χημικά χαρακτηριστικά συνοψίζονται σε πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, οργανικά συστατικά (άζωτο και φωσφόρος), λίπη και έλαια, βαρέα μέταλλα, ιχνοστοιχεία, βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο πέντε ημερών (BOD), χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) και ολικό οργανικό άνθρακα. Τα βιολογικά χαρακτηριστικά αναφέρονται στους μικροοργανισμούς, όπως κολοβακτηρίδια, πρωτόζωα, βακτήρια, ιούς και μύκητες.

Τα αστικά λύματα θεωρούνται «ασθενή» απόβλητα, καθώς χαρακτηρίζονται από χαμηλές συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου και υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου και των αιωρούμενων στερεών κυμαίνεται στην περιοχή 250-800 mg COD/L και 120-400 mg TSS/L, αντίστοιχα [34].

Το pH των αστικών λυμάτων είναι σχεδόν ουδέτερο και προσεγγίζει το 7, ενώ η θερμοκρασία τους εντοπίζεται στο εύρος 10-21 °C. Το σχετικά μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος οφείλεται στη διακύμανση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, η οποία μπορεί να φτάσει τους 5-10 °C κατά τη διάρκεια του χειμώνα σε περιοχές με ήπιο κλίμα. Η πτώση της θερμοκρασίας των λυμάτων



μπορεί να οδηγήσει σε μεταβολή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους αλλά και της βιολογικής τους δραστηριότητας, γεγονός που επηρεάζει το σχεδιασμό και τη λειτουργία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας τους [35], [36].

Τα τελευταία χρόνια, τα αστικά λύματα έχουν σταματήσει να θεωρούνται απλώς απόβλητα που πρέπει να σταθεροποιηθούν και να απορριφθούν με ασφάλεια στο περιβάλλον, αλλά αποτελούν πηγή πολύτιμων προϊόντων που μπορούν να ανακτηθούν. Τα προϊόντα αυτά είναι το νερό, τα θρεπτικά συστατικά, όπως ο φωσφόρος, το άζωτο, το κάλιο και το θείο, και η ενέργεια που εμπεριέχεται στους χημικούς δεσμούς των οργανικών ενώσεων.

Εξ αιτίας όλων αυτών, θεωρείται απαραίτητη η ανάπτυξη νέων μεθόδων επεξεργασίας των αστικών λυμάτων, ώστε να περιοριστεί το περιβαλλοντικό αποτύπωμα από τη διάθεσή τους. Εκτός των άλλων μεθόδων, η αναερόβια επεξεργασία παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον και αποτελεί μία ιδιαίτερα αποδοτική και οικονομική τεχνολογία διαχείρισης αποβλήτων [34].

### 2.2.1 Επεξεργασία λυμάτων

Οι μέθοδοι επεξεργασίας των λυμάτων διαχωρίζονται σε φυσικές διεργασίες, όπου κυριαρχούν οι φυσικές δυνάμεις, και χημικές και βιολογικές διεργασίες, όπου η απομάκρυνση των ρύπων πραγματοποιείται με χημικές και βιολογικές αντιδράσεις. Οι φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες ομαδοποιούνται σε στάδια, ανάλογα του βαθμού επεξεργασίας που παρέχουν, ως εξής [36], [37]:

- Προεπεξεργασία (προκαταρκτική επεξεργασία)
- Πρωτοβάθμια επεξεργασία
- Δευτεροβάθμια επεξεργασία
- Τριτοβάθμια επεξεργασία

#### 2.2.1.1 Προεπεξεργασία

Κατά την προεπεξεργασία απομακρύνονται μεγάλα στερεά και ογκώδη αντικείμενα καθώς μπορεί να προκαλέσουν βλάβες στον μηχανολογικό εξοπλισμό και προβλήματα στη λειτουργία και συντήρηση των μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Έτσι, σε αυτό το στάδιο απομακρύνονται λίπη, άμμος, μικρά τεμάχια πλαστικού και ξύλου και πραγματοποιείται εξισορρόπηση της παροχής και εξομάλυνση των συγκεντρώσεων του ρυπαντικού φορτίου [36].

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σε αυτό το στάδιο είναι οι εξής [37], [38]:

- Εσχάρωση-Κοσκίνισμα για απομάκρυνση αντικειμένων μεγάλου όγκου
- Άλεση για τεμαχισμό στερεών μεγάλου μεγέθους
- Εξάμμωση για απομάκρυνση άμμου
- Λιποσυλλογή για απομάκρυνση ελαίου και λιπών
- Εξισορρόπηση παροχής και φορτίου σε δεξαμενές εξισορρόπησης

Τα στερεά, που απομακρύνονται με την προεπεξεργασία, διατίθενται ως στερεά απόβλητα, ενώ τα λίπη και τα έλαια οδηγούνται προς καύση σε ειδικούς κλιβάνους σε περίπτωση που δεν μπορούν να ανακυκλωθούν.

#### *2.2.1.2 Πρωτοβάθμια επεξεργασία*

Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία λαμβάνουν χώρα τα φυσικά φαινόμενα της καθίζησης και της επίπλευσης για απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών σωματιδίων διαμέτρου 0,1-0,0001 mm και ελαφρών στερεών, αντίστοιχα [36]. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μείωση του οργανικού φορτίου των λυμάτων. Από την πρωτοβάθμια επεξεργασία παράγεται πρωτογενής λάσπη, η οποία οδηγείται σε πάχυνση, σταθεροποίηση και ενεργειακή αξιοποίηση μέσω αερόβιας ή αναερόβιας χώνευσης, ώστε τελικά να είναι σε θέση να διατεθεί σε χώρους υγειονομικής ταφής, εφόσον δεν είναι τοξική.

Σε αυτό το σημείο, πολλές φορές ακολουθεί και η προχωρημένη πρωτοβάθμια επεξεργασία, κατά την οποία λαμβάνει χώρα προσθήκη χημικών ενώσεων και διήθηση, προκειμένου να βελτιωθεί η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών και σε μικρότερο βαθμό των διαλυμένων στερεών [36].

#### *2.2.1.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία*

Στη δευτεροβάθμια επεξεργασία (συμβατική ή προχωρημένη) λαμβάνουν χώρα φυσικές, βιολογικές και χημικές διεργασίες με σκοπό την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του οργανικού φορτίου, το οποίο περιέχεται στα βιοαποικοδομήσιμα οργανικά υλικά, διαλυμένα και αιωρούμενα, και στα αιωρούμενα στερεά. Η πιο κοινή μέθοδος επεξεργασίας είναι αυτή της ενεργού ιλύος με παράλληλη απονιτροποίηση καθώς και μερική μείωση του φωσφόρου. Τυπικά, στην δευτεροβάθμια επεξεργασία περιλαμβάνεται και η απολύμανση [36].

Από τις διεργασίες σε αυτό το στάδιο μπορεί να παραχθεί βιοαέριο, στην περίπτωση της αναερόβιας χώνευσης, και δευτερογενής ιλύς. Η ιλύς αυτή αφού παχυνθεί (από 1 σε 5 % αιωρούμενα στερεά) οδηγείται σε μονάδες αερόβιας ή αναερόβιας σταθεροποίησης. Έπειτα, με τεχνικές διήθησης και φυγοκέντρωσης αφυδατώνεται και, εφόσον δεν είναι τοξική, μπορεί να απορριφθεί σε χώρους υγειονομικής ταφής ή να χρησιμοποιηθεί από μονάδες κομποστοποίησης. Συνήθως, η πρωτογενής και η δευτερογενής λάσπη επεξεργάζονται μαζί.

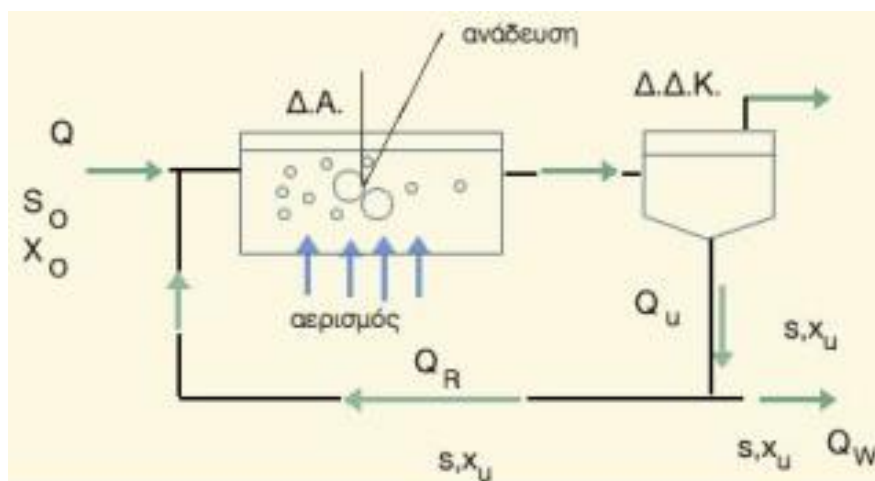
##### *2.2.1.3.1 Επεξεργασία αστικών λυμάτων με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος*

Η μέθοδος της ενεργού ιλύος αποτελεί την ευρύτερα χρησιμοποιούμενη για την αερόβια επεξεργασία των αστικών λυμάτων. Η ενεργός ιλύς απαρτίζεται από μία συσσωμάτωση ζωντανών και νεκρών μικροοργανισμών που δεν έχουν αποσυντεθεί ακόμα, οργανικών αιωρούμενων και κολλοειδών στερεών που δεν απομακρύνθηκαν κατά την προεπεξεργασία των λυμάτων, οργανικών ουσιών κολλοειδούς μορφής, ενδιάμεσων προϊόντων βιολογικής αποικοδόμησης και αδρανών στερεών που δεν υπόκεινται σε αποσύνθεση. Η συγκεκριμένη μέθοδος βρίσκει εφαρμογή σε διάφορες παραλλαγές, εκ των οποίων η καθεμιά έχει τα

πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά της, και η επιλογή γίνεται ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες της κάθε περίπτωσης. Σε γενικά πλαίσια η συνολική διαδικασία αποτελείται από δύο βασικές διεργασίες, τον αερισμό και την καθίζηση.

Στη δεξαμενή αερισμού ή δεξαμενή ενεργού ιλύος ρυθμίζεται ο κατάλληλος χρόνος παραμονής, ώστε να λάβει χώρα η ανάμιξη των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων με την αιωρούμενη βιομάζα με παράλληλη παροχή οξυγόνου στο σύστημα μέσω ανάδευσης ή αεριστήρων ή διαχυτήρων. Η βιομάζα είναι το εναιώρημα των μικροοργανισμών, το οποίο εκφράζεται σε αιωρούμενα στερεά ανάμικτου υγρού (Mixed Liquor Suspended Solids, MLSS) και σε πτητικά στερεά ανάμικτου υγρού (Mixed Liquor Volatile Suspended Solids, MLVSS), τα οποία αποτελούν κατά βάση το οργανικό περιεχόμενο των MLSS. Η δεξαμενή αερισμού προσφέρει το κατάλληλο περιβάλλον για την συνεχή ανάπτυξη των επιθυμητών μικροοργανισμών. Κατά την ανάπτυξη των μικροοργανισμών παράγονται λιποσακχαρίτες και άλλες ουσίες που προκαλούν τη συσσώμωση σε κροκίδες (flocs), που αποτελούν την ενεργό ιλύ. Η ιλύς αυτή προσροφά και οξειδώνει βιολογικά τις διαλυμένες οργανικές και ανόργανες ενώσεις απομακρύνοντάς της από το ρεύμα των λυμάτων [37].

Η απορροή της δεξαμενής αερισμού οδηγείται στη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης και παραμένει στο σύστημα για τουλάχιστον τέσσερις ημέρες. Οι βιολογικές κροκίδες που περιέχουν τους παραχθέντες μικροοργανισμούς καθιζάνουν και ένα μέρος αυτών ανακυκλώνεται στην δεξαμενή αερισμού, ενώ η υπόλοιπη ενεργός ιλύς απορρίπτεται για να αποφευχθεί η συσσώρευση μικροοργανισμών. Η ανακυκλοφορία επιτρέπει τη διατήρηση μεγάλου χρόνου παραμονής των στερεών (solids retention time, SRT) σε σχέση με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (hydraulic retention time, HRT) μειώνοντας, έτσι, τον συνολικά απαιτούμενο όγκο για την επιθυμητή απομάκρυνση του οργανικού φορτίου [37].



Εικόνα 2. 2 Διεργασία ενεργού ιλύος με δεξαμενή αερισμού, δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης και ανακυκλοφορία ιλύος [37]

#### 2.2.1.4 Τριτοβάθμια επεξεργασία

Στην τριτοβάθμια επεξεργασία απομακρύνονται τα υπολειπόμενα αιωρούμενα στερεά που έχουν διαφύγει από τη δευτεροβάθμια επεξεργασία συνήθως με χρήση μέσου διήθησης ή μικροσχάρας. Επίσης, πραγματοποιούνται διεργασίες για τη μείωση των θρεπτικών συστατικών, όπως του φωσφόρου και του αζώτου, που έχουν παραμείνει [36]. Η απολύμανση που περιλαμβάνεται σε αυτό το στάδιο αποσκοπεί στην καταστροφή ή αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, που είναι επικίνδυνοι για τη δημόσια υγεία. Στην έξοδο της τριτοβάθμιας επεξεργασίας το οργανικό φορτίο (εκφρασμένο σε βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο 5 ημερών, BOD<sub>5</sub>), τα αιωρούμενα στερεά και το ολικό άζωτο δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα 10 mg/L.

Από την τριτοβάθμια επεξεργασία μπορούν να παραχθούν ανόργανες λάσπες και βιομάζα. Οι λάσπες, εφόσον δεν περιέχουν βαρέα μέταλλα, διατίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής, ενώ η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά.

#### 2.2.2 Αναερόβια επεξεργασία της περίσσειας ενεργού ιλύος

Η περίσσεια ενεργού ιλύος που απομακρύνεται από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης πρέπει να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία για να μπορεί να διατεθεί στο περιβάλλον. Η επεξεργασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της αναερόβιας χώνευσης σε αντίστοιχους αντιδραστήρες με στόχο τη μετατροπή της ιλύος σε ένα αβλαβές και αφυδατωμένο υλικό. Κατά την αναερόβια χώνευση, ένα κλάσμα του οργανικού φορτίου μετατρέπεται βιολογικά σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα (βιοαέριο), το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας, ενώ παράλληλα καταστρέφονται πολλοί παθογόνοι μικροοργανισμοί. Η ελάττωση της μάζας και του όγκου της ενεργού ιλύος από τη μετατροπή των οργανικών πτητικών στερεών σε βιοαέριο μπορεί να φτάσει το 30-40 % της αρχικής ποσότητας. Το τελικό προϊόν μπορεί να εναποτεθεί με ασφάλεια στο περιβάλλον ή και να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό σε αγροτικές καλλιέργειες, λόγω της περιεκτικότητάς του σε φωσφόρο και άλλα θρεπτικά συστατικά [39]. Επίσης, η σταθεροποιημένη ιλύς μπορεί να διατεθεί προς καύση ή αποτέφρωση και επειδή η τέφρα που παράγεται ως παραπροϊόν είναι πιθανόν να είναι τοξική, πρέπει να οδηγηθεί σε κατάλληλη χωματερή. Τέλος, η εν λόγω ιλύς μπορεί να ξηραθεί και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί στην τσιμεντοβιομηχανία και στη δασοκομία. Εναλλακτικές μέθοδοι διάθεσης είναι η πυρόλυση, η αεριοποίηση και η υγρή οξείδωση. Τα κριτήρια επιλογής του τρόπου διάθεσης της λάσπης είναι περιβαλλοντικά, οικονομικά και κοινωνικά.

Σήμερα, η αναερόβια χώνευση αποτελεί μία ιδιαίτερα σημαντική και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο για τη σταθεροποίηση της παραγόμενης ενεργού ιλύος στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αστικών λυμάτων και υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, καθώς και για την επεξεργασία του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων, των αστικών λυμάτων και υγρών και στερεών βιομηχανικών αποβλήτων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η διεργασία παράγει ενεργειακά αξιοποιήσιμο βιοαέριο με σχετικά υψηλή συγκέντρωση μεθανίου σε συνδυασμό με μικρή απαίτηση σε υπόστρωμα και μικρή παραγωγή μικροβιακής μάζας [37].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η ικανότητα αναερόβιας συγχώνευσης του συμπυκνώματος που παράγεται από ξήρανση ζυμώνσιμων οικιακών αποβλήτων και της

περίσσειας ενεργού ιλύος από δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης σε συστήματα ενεργού ιλύος που επεξεργάζονται υγρά αστικά απόβλητα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αναερόβια Χώνευση

### 3.1 Γενικά

Η Αναερόβια Χώνευση (Anaerobic Digestion) είναι μία βιοχημική διαδικασία που διεξάγεται με τη συντονισμένη δράση διαφόρων ειδών μικροοργανισμών, οι οποίοι, απουσία οξυγόνου, υποβιβάζουν και αποσυνθέτουν οργανική ύλη μετατρέποντάς την σε αέριο μίγμα αποτελούμενο από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, δηλαδή βιοαέριο. Λαμβάνει χώρα στη φύση σε περιβάλλοντα που χαρακτηρίζονται από έλλειψη οξυγόνου, όπως ο βυθός λιμνών, οι βάλτοι, οι χώροι υγειονομικής ταφής και τα έντερα ζώων. Παρόλα αυτά, συνήθως με τον όρο αναερόβια χώνευση περιγράφεται η τεχνολογία για την επιτάχυνση της φυσικά εξελισσόμενης διεργασίας στο τεχνητό περιβάλλον ενός αντιδραστήρα [40].

Κάποια από τα βασικά πλεονεκτήματα της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης, όσον αφορά στην επεξεργασία των αποβλήτων, είναι τα εξής [41]:

- Παραγωγή βιοαερίου με δυνατότητα να καθαριστεί από ανεπιθύμητες προσμίξεις και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο ή αλλιώς να καεί χωρίς περαιτέρω επεξεργασία παράγοντας θερμότητα και ηλεκτρική ενέργεια, μειώνοντας, έτσι, το κόστος επένδυσης για την εγκατάσταση και συμβάλλοντας στην ενεργειακή ολοκλήρωση του εγχειρήματος [42]
- Απαιτήση μικρής κατανάλωσης ενέργειας για την επεξεργασία των αποβλήτων
- Μειωμένες απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη της καλλιέργειας των μικροοργανισμών συγκριτικά με την αερόβια χώνευση
- Υψηλά επίπεδα απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου των αποβλήτων (COD)
- Κατάλληλη για επεξεργασία ισχυρών αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων
- Δυνατότητα παραγωγής υψηλής ποιότητας κομπόστ, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για λίπανση των καλλιεργήσιμων εδαφών

Κατ' αντιστοιχία, παρουσιάζονται και τα πιο σημαντικά μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης ως εξής:

- Απαιτήση μεγάλου χρονικού διαστήματος για τον εγκλιματισμό της μικροβιακής καλλιέργειας και γενικότερα πρόκειται για μια αργή διεργασία συγκριτικά με την αερόβια χώνευση [43]
- Σχετικά μεγάλη ευαισθησία των μεθανογόνων μικροοργανισμών της καλλιέργειας σε ευρύ φάσμα τοξικών ουσιών
- Απαιτήση επιπρόσθετης επεξεργασίας των εκροών της αναερόβιας χώνευσης, δηλαδή του υπολείμματος της διεργασίας, προκειμένου να μπορεί να απορριφθεί στο περιβάλλον

Μερικοί τύποι βιομάζας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα στην αναερόβια χώνευση είναι οι εξής:

- Κτηνοτροφικά απόβλητα
- Γεωργικά υπολείμματα και υποπροϊόντα
- Οργανικά απόβλητα από τρόφιμα και αγροτοβιομηχανίες
- Το οργανικό κλάσμα των αστικών αποβλήτων και των υπολειμμάτων εστίασης

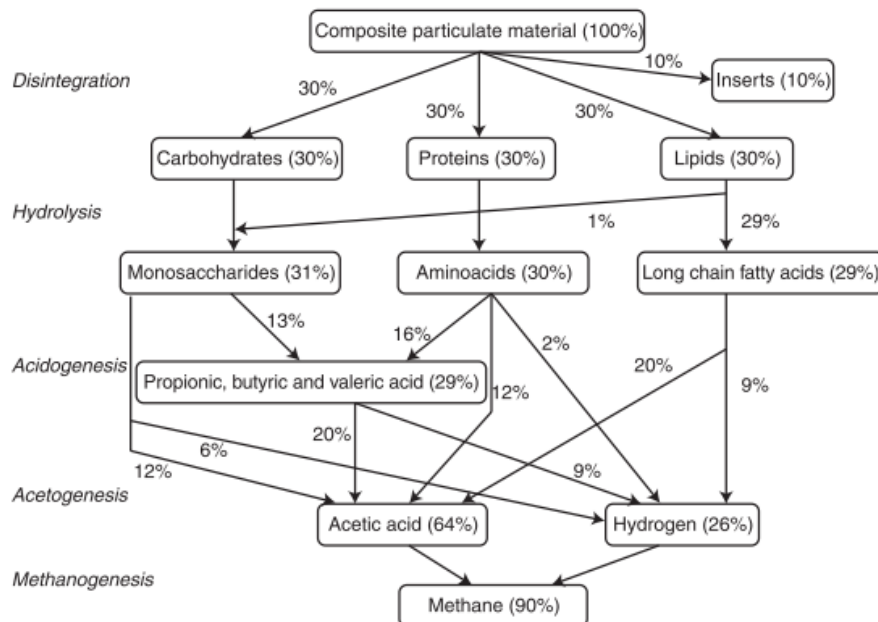
- Λυματολάσπη
- Ενεργειακές καλλιέργειες, όπως ο αραβόσιτος, ο μίσχανθος, ο σόργος και το τριφύλλι

### 3.2 Μικροβιολογία και βιοχημεία της αναερόβιας χώνευσης

Με την αναερόβια χώνευση επιτυγχάνεται σταθεροποίηση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων με μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε βιοαέριο, δηλαδή μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, μέσω δράσης βακτηρίων υπό αναερόβιες συνθήκες (απουσία οξυγόνου). Έτσι, τα κύρια προϊόντα της διεργασίας αυτής είναι το βιοαέριο και το χωνεμένο υπόλειμμα. Το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αέριο καύσιμο, ενώ το χωνεμένο υπόλειμμα, που αποτελείται από το αποσυντιθέμενο υπόστρωμα, μετά από κατάλληλη επεξεργασία βρίσκει χρήση ως εδαφοβελτιωτικό ή νερό άρδευσης [41].

Η αναερόβια χώνευση είναι μία ιδιαίτερα πολύπλοκη διεργασία που αποτελείται από διαδοχικά στάδια που συχνά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και κατά τα οποία το αρχικό υπόστρωμα διασπάται συνεχώς σε μικρότερα στοιχεία. Σε αυτά τα στάδια συμμετέχουν διάφορα είδη μικροοργανισμών, ευαίσθητων στις περιβαλλοντικές συνθήκες και με διαφορετικούς ρυθμούς ανάπτυξης, που δρουν συνδυαστικά και αποσυνθέτουν τα προϊόντα προηγούμενων σταδίων. Έτσι, η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να περιγραφεί από τα εξής πέντε στάδια, που φαίνονται αναλυτικά στην Εικόνα 3.1.

- Αποικοδόμηση (Disintegration)
- Υδρόλυση (Hydrolysis)
- Οξεογένεση (Acidogenesis)
- Οξικογένεση (Acetogenesis)
- Μεθανογένεση (Methanogenesis)



Εικόνα 3. 1 Τα κύρια στάδια της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης [40]



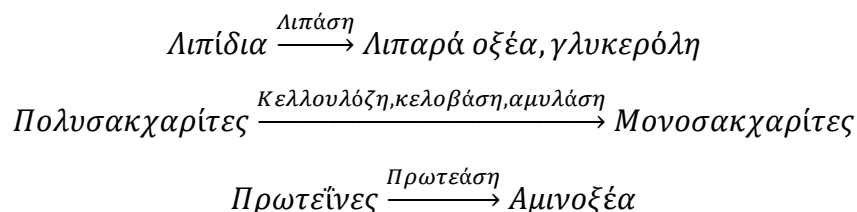
### 3.2.1 Αποικοδόμηση

Κατά την αποικοδόμηση, το σύμπλεγμα των στερεών σωματιδίων του αποβλήτου διασπάται σε οργανικά πολυμερή, όπως οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια. Η αποικοδόμηση περιλαμβάνει έναν αριθμό επιμέρους σταδίων με χαρακτηριστικότερα την διάλυση, την μη ενζυμική σήψη, το διαχωρισμό φάσεων και τη μηχανική διάσπαση [40].

### 3.2.2 Υδρόλυση

Τα οργανικά πολυμερή (υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια) που παράγονται από την αποσύνθεση, υδρολύονται και αποπολυμερίζονται στα αντίστοιχα μονομερή τους (σάκχαρα, αμινοξέα και λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας) με τη βοήθεια υδρολυτικών ενζύμων που εκκρίνονται εξωκυτταρικά από υδρολυτικά βακτήρια. Τα μονομερή αυτά είναι πλέον σε θέση να υποστούν περαιτέρω υποβάθμιση από άλλους μικροοργανισμούς στα επόμενα στάδια της αναερόβιας χώνευσης. Στην περίπτωση των συμπλεγμάτων στερεών σωματιδίων οργανικής ύλης, που αποτελούνται από λιγνοκυτταρινούχα υλικά (κυρίως φυτικής προέλευσης), απαιτείται προεπεξεργασία, η οποία καθιστά το υπόστρωμα πιο ευάλωτο σε ενζυμική διάσπαση, ώστε να ενισχυθεί η υδρόλυση.

Συνοπτικά, τα βιοπολυμερή υδρολύονται στα μονομερή τους ως εξής [44]:



Τα μονομερή, που παράγονται από την υδρόλυση, είναι πλέον ικανά να διαπεράσουν το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων, προκειμένου να διασπαστούν περαιτέρω και να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας και θρεπτικών υλικών [45].

### 3.2.3 Οξεογένεση

Στο στάδιο της οξεογένεσης, μία ευρύτερη ομάδα μικροοργανισμών, τα οξεογενή βακτήρια, μετατρέπουν τα προϊόντα της υδρόλυσης, δηλαδή τα μονομερή, σε ένα μίγμα, το οποίο αποτελείται από πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs, Volatile Fatty Acids), όπως προπιονικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό και βαλερικό οξύ, αλκοόλες και άλλες απλούστερες χημικές ενώσεις και μπορεί να λειτουργήσει ως μεθανογενές υπόστρωμα. Η διεργασία αυτή καλείται και ζύμωση. Κατά την οξεογένεση παράγονται μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Ειδικά, στην περίπτωση της ζύμωσης των σακχάρων η ποσότητα του παραγόμενου οξυγόνου είναι ιδιαίτερα υψηλή και μπορεί να συλλεχθεί για ανάκτηση ενέργειας. Στη φάση αυτή δεν έχει ακόμα σταθεροποιηθεί το οργανικό φορτίο, καθώς παρατηρείται μικρή μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD, Chemical Oxygen Demand). Συνεπώς, η πλειονότητα του οργανικού υλικού, απλά, αλλάζει χημική μορφή και μικρό ποσοστό καταναλώνεται ως πηγή ενέργειας [37], [40].



Τα οξεογενή βακτήρια μπορούν να είναι προαιρετικά αναερόβια (αναπτύσσονται παρουσία οξυγόνου) ή αυστηρά αναερόβια (δεν επιβιώνουν παρουσία οξυγόνου). Ο σχετικά υψηλός ρυθμός ανάπτυξης των βακτηρίων αυτών (χρόνος διπλασιασμού τους μία ώρα και λιγότερο) και η αντοχή τους σε χαμηλά pH (5-6) τους δίνει το πλεονέκτημα να επικρατούν στην αναερόβια χώνευση σε δυσμενείς συνθήκες. Λόγω της υψηλής ταχύτητας σχηματισμού των οξέων, υπάρχει κίνδυνος συσσώρευσής τους και πτώσης του pH, σε περίπτωση που τα οξέα αυτά δεν διασπαστούν εγκαίρως στα επόμενα στάδια.

#### 3.2.4 Οξικογένεση

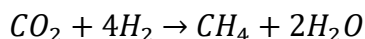
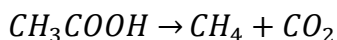
Κατά την οξικογένεση, τα VFAs (προπιονικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό και βαλερικό οξύ, κ.λπ.) και άλλα οργανικά μόρια, που δημιουργήθηκαν στο στάδιο της οξεογένεσης, μετατρέπονται σε οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο με τη βοήθεια των οξικογενών βακτηρίων. Τα οξικογενή βακτήρια παρουσιάζουν χαμηλούς ρυθμούς ανάπτυξης και ο χρόνος διπλασιασμού τους είναι της τάξης των μερικών ημερών.

Αυτό το στάδιο παρεμποδίζεται θερμοδυναμικά από το υδρογόνο, καθώς όσο παράγεται, τόσο αυξάνεται η μερική του πίεση με αποτέλεσμα να δρα ως αναστολέας στο μεταβολισμό των οξικογενών βακτηρίων. Το γεγονός αυτό σημαίνει πως, αν το υδρογόνο δεν καταναλωθεί από άλλα βακτήρια στα υπόλοιπα στάδια της διεργασίας, τότε παρατηρείται συσσώρευση κυρίως προπιονικού και βουτυρικού οξέος. Έτσι, σε αυτό το στάδιο θεωρείται πολύ σημαντική η δράση των μεθανογενών βακτηρίων, τα οποία καταναλώνουν υδρογόνο και το μετατρέπουν σε μεθάνιο. Γι' αυτό το λόγο, η οξικογένεση και η μεθανογένεση, συνήθως, πραγματοποιούνται παράλληλα και αποτελούν παράδειγμα συμβίωσης δύο ομάδων μικροοργανισμών [44], [40].

#### 3.2.5 Μεθανογένεση

Στο στάδιο της μεθανογένεσης παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από δύο διακριτές ομάδες μεθανογενών βακτηρίων. Τα ακετοκλαστικά μεθανογενή βακτήρια αναπτύσσονται με κατανάλωση του οξικού οξέος και είναι υπεύθυνα για την παραγωγή του 70 % του μεθανίου στο βιοαέριο, ενώ τα μεθανογόνα βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα παράγουν το υπόλοιπο 30 % του μεθανίου. Ο ρυθμός ανάπτυξης των ακετοκλαστικών βακτηρίων είναι χαμηλός (ο χρόνος διπλασιασμού τους της τάξης των ημερών) και παρουσιάζουν ιδιαίτερη ευαισθησία σε αρκετούς παράγοντες, όπως το pH, η έλλειψη θρεπτικών συστατικών, συγκεκριμένες χημικές ενώσεις κ.λπ.

Η παραγωγή του μεθανίου από τα δύο είδη μεθανογενών βακτηρίων πραγματοποιείται κατά τη διάσπαση του οξικού οξέος και κατά τη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου, σύμφωνα με τις εξής αντιδράσεις [37]:



Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο εξαρτάται από το βαθμό οξείδωσης του οργανικού άνθρακα του αρχικού υποστρώματος, καθώς αυτός κυμαίνεται από -4 για το μεθάνιο ως +4 για το διοξείδιο του άνθρακα. Συνεπώς, όσο μικρότερος είναι ο αριθμός οξείδωσης του υποστρώματος, τόσο περισσότερο μεθάνιο παράγεται. Κατά μέσο όρο το βιοαέριο που απομονώνεται από την αναερόβια χώνευση περιέχει μεθάνιο σε ποσοστό 60 %.

Η μεθανογένεση είναι ένα ιδιαίτερα κρίσιμο στάδιο στην αναερόβια χώνευση, καθώς αποτελεί και την πιο αργή βιοχημική αντίδραση της συνολικής διεργασίας και επηρεάζεται σημαντικά από τις συνθήκες λειτουργίας. Χαρακτηριστικά, μερικοί παράγοντες που επηρεάζουν την μεθανογένεση είναι η σύνθεση της πρώτης ύλης, ο ρυθμός τροφοδοσίας, η θερμοκρασία και το pH. Το στάδιο της μεθανογένεσης μπορεί να τερματιστεί με υπερπλήρωση του χωνευτή, αλλαγές της θερμοκρασίας και μεγάλη είσοδο οξυγόνου στο σύστημα [44].

### 3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μία διεργασία, κατά την οποία ένα πλήθος μικροοργανισμών με διαφορετική φυσιολογία συνυπάρχουν συνεργιστικά ή ανταγωνιστικά. Η συνύπαρξη αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη διαφορετική απόκριση σε περιβαλλοντικές αλλαγές, καθώς όταν αναστέλλεται η δράση μίας ομάδας μικροοργανισμών, επηρεάζονται οι ρυθμοί ανάπτυξης των υπόλοιπων ομάδων. Με αυτό τον τρόπο, αλλάζει η ισορροπία των πληθυσμών τους και προκαλείται μείωση στην αποδοτικότητα της διεργασίας ή ακόμα και πλήρης αποτυχία αυτής [40].

Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση είναι οι εξής:

- Θερμοκρασία
- pH
- Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)
- Σύσταση του υποστρώματος της τροφοδοσίας
- Τοξικά συστατικά και αναστολείς

#### 3.3.1 Θερμοκρασία

Οι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το θερμοκρασιακό εύρος που αναπτύσσονται. Στον Πίνακα 3.1 δίνονται αυτά τα θερμοκρασιακά εύρη μαζί με τους ελάχιστους χρόνους παραμονής τους στη διεργασία.

Τα ένζυμα που παράγονται στους μικροοργανισμούς μπορούν να είναι ανθεκτικά σε θερμοκρασιακές αλλαγές μετά από κατάλληλη προσαρμογή τους στις συνθήκες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα βακτήρια να μπορούν να αναπτυχθούν σε περισσότερα θερμοκρασιακά εύρη, αλλά όχι με τους βέλτιστους ρυθμούς. Στην πλειονότητα των αναερόβιων συστημάτων τα ακετοκλαστικά μεθανογόνα βακτήρια είναι τα πιο ευαίσθητα και επηρεάζονται από μικρές μεταβολές στη θερμοκρασία. Έτσι, η θερμοκρασία σε συνδυασμό με άλλους παράγοντες παίζει

σημαντικό ρόλο στον αριθμό των βακτηρίων που συνυπάρχουν σε ετερογενείς πληθυσμούς με αποτέλεσμα να καθορίζει τα είδη των μικροοργανισμών που επικρατούν στα αναερόβια συστήματα.

*Πίνακας 3. 1 Είδη μικροοργανισμών, θερμοκρασίες ανάπτυξής τους και ελάχιστος χρόνος παραμονής [41]*

<b>Είδος Μικροοργανισμών</b>	<b>Ιδανικές Θερμοκρασίες Ανάπτυξης Μικροοργανισμών (°C)</b>	<b>Ελάχιστος Χρόνος Παραμονής (Ημέρες)</b>
<b>Ψυχρόφιλοι</b>	<20	70-80
<b>Μεσόφιλοι</b>	30-40	30-40
<b>Θερμόφιλοι</b>	<50	15-20

Κατά κανόνα, προτιμώνται τα θερμόφιλα και μεσόφιλα συστήματα αναερόβιας χώνευσης σε σχέση με τα ψυχρόφιλα εξ αιτίας των υψηλότερων ρυθμών των διεργασιών σε αυτά τα θερμοκρασιακά εύρη. Χαρακτηριστικά, η μείωση της θερμοκρασίας των διεργασιών μπορεί να προκαλέσει την αύξηση των χρόνων εκκίνησης (start up) των αναερόβιων συστημάτων. Παρόλα αυτά, πολλές φορές οι ψυχρόφιλες θερμοκρασίες επιβάλλονται από τις τοπικές κλιματικές συνθήκες και καθίσταται απαραίτητη η βελτίωση των διεργασιών σε αυτές τις συνθήκες. Γι' αυτό το λόγο, πολλές έρευνες επικεντρώνονται στον εγκλιματισμό και την προσαρμογή μεσόφιλων βακτηρίων σε χαμηλές θερμοκρασίες και όχι σε ψυχρόφιλα βακτήρια που απομονώνονται από ψυχρές περιοχές [40], [46].

Τα πλεονεκτήματα των θερμόφιλων διεργασιών έναντι των άλλων απαριθμούνται ως εξής [44]:

- Αποτελεσματική καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών
- Υψηλότερο ποσοστό αύξησης μεθανογενών βακτηρίων
- Μειωμένος χρόνος παραμονής
- Βελτιωμένη ικανότητα χώνευσης
- Καλύτερη αποσύνθεση στερεών υποστρωμάτων και καλύτερη χρήση τους
- Καλύτερη δυνατότητα διαχωρισμού υγρών και στερεών κλασμάτων

Όμως, παρουσιάζονται και μειονεκτήματα στις θερμόφιλες διεργασίες και είναι τα εξής [41]:

- Σημαντικός βαθμός αστάθειας
- Αυξημένη ζήτηση ενέργειας
- Υψηλότερος κίνδυνος παρεμπόδισης της αμμωνίας (αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί και αύξηση της τοξικότητας της αμμωνίας)

Τα παραπάνω μειονεκτήματα πολλές φορές καθιστούν τα θερμόφιλα συστήματα οικονομικά ασύμφορα και δύσκολα στην εφαρμογή τους με αποτέλεσμα να προτιμώνται κατά κανόνα οι μεσόφιλες συνθήκες των θερμόφιλων. Σε θεωρητικό επίπεδο, λαμβάνοντας υπόψη την ορθή λειτουργία του κάθε σταδίου ξεχωριστά, οι ιδανικές συνθήκες για τη βελτιστοποίηση των συστημάτων της αναερόβιας χώνευσης είναι θερμόφιλη υδρόλυση και οξεογένεση και μεσόφιλη οξικογένεση και μεθανογένεση με την διεργασία να πραγματοποιείται σε δύο ξεχωριστές φάσεις [47].

### 3.3.2 pH

Το pH επιδρά καθοριστικά στην διάσταση των ασθενών οξέων και βάσεων επηρεάζοντας, έτσι, το σχηματισμό αδιάστατων οξέων και βάσεων, τα οποία μπορούν εύκολα να διαπεράσουν την κυτταρική μεμβράνη και να αλλάξουν το pH στο εσωτερικό των κυττάρων. Επίσης, η τιμή του pH επηρεάζει τη λειτουργία των παραγόμενων εξωκυτταρικών ενζύμων και αυτό έχει αντίκτυπο στον ρυθμό του σταδίου της υδρόλυσης [40].

Η ανάπτυξη των μεθανογενών βακτηρίων επηρεάζεται σημαντικά από το pH, καθώς μεταβολή της τιμής του έχει σημαντικές επιπτώσεις στο διαχωρισμό ενώσεων, όπως αμμωνία, σουλφίδια και οργανικά οξέα. Συγκεκριμένα, χαμηλές τιμές pH οδηγούν σε συσσώρευση ενδιάμεσων οξέων που αναστέλλουν περισσότερο την ανάπτυξη των μεθανογενών βακτηρίων σε σχέση με τα οξεογενή. Τα οξεογενή βακτήρια είναι ικανά να αναπτυχθούν και να συνεχίσουν να παράγουν οξέα και σε χαμηλότερες τιμές pH (5-6) με αποτέλεσμα να εντείνονται οι συνθήκες παρεμπόδισης για τους μεθανογενείς μικροοργανισμούς [40].

Ως εκ τούτου, η ρύθμιση της τιμής του pH σε ένα αναερόβιο σύστημα χώνευσης καθίσταται ιδιαίτερα σημαντική. Ο σχηματισμός του μεθανίου λαμβάνει χώρα σε ένα εύρος τιμών pH από 5,5 μέχρι και 8,5 με το βέλτιστο εύρος να είναι 7-8 για την πλειονότητα των μεθανογενών μικροοργανισμών. Όμως, τα οξεογενή βακτήρια παρουσιάζουν βέλτιστη λειτουργία σε pH 5,5-6,5. Έτσι, στις περισσότερες περιπτώσεις η αναερόβια χώνευση του οργανικού φορτίου παρουσιάζει μεγαλύτερη αποδοτικότητα σε ουδέτερα pH. Συγκεκριμένα, στη μεσόφιλη χώνευση το βέλτιστο εύρος pH είναι μεταξύ 6,5-8 με τη διεργασία να παρεμποδίζεται σημαντικά για τιμές μικρότερες του 6 ή μεγαλύτερες του 8,3 [41].

Κατά την αναερόβια χώνευση η τιμή του pH μπορεί να αυξηθεί λόγω της αμμωνίας, η οποία παράγεται με τη διάσπαση των πρωτεϊνών ή υπάρχει εξ αρχής στο ρεύμα της τροφοδοσίας. Αντίθετα, με τη συσσώρευση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) προκαλείται πτώση του pH. Γι' αυτό το λόγο, είναι πολύ σημαντική η καθημερινή παρακολούθηση αλλά και ο έλεγχος του pH στους αναερόβιους αντιδραστήρες. Ο έλεγχος μπορεί να επιτευχθεί μέσω συστήματος ανάσχεσης διττανθρακικών αλάτων. Είναι γνωστό πως η τιμή του pH στους αναερόβιους χωνευτήρες εξαρτάται από τη μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα και τη συγκέντρωση αλκαλικών και όξινων συστατικών στην υγρή φάση. Έτσι, σε περίπτωση συσσώρευσης βάσεων ή οξέων, η ικανότητα ανάσχεσης ισοσταθμίζει τις αλλαγές στο pH μέχρι ένα ορισμένο επίπεδο και επαναφέρει το σύστημα σε φυσιολογικά επίπεδα λειτουργίας. Όμως, εάν ξεπεραστεί αυτή η ικανότητα ανάσχεσης, τότε παρουσιάζονται δραστικές αλλαγές στην τιμή του pH και εμποδίζεται εξ ολοκλήρου η διεργασία. Το γεγονός αυτό είναι και ο λόγος που δεν προτείνεται μία τιμή pH ως αυτόνομη παράμετρος για τον έλεγχο της συνολικής διεργασίας [41].

### 3.3.3 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs)

Η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) αποτελεί παράμετρο που επιδρά σημαντικά στην ευστάθεια του συστήματος αναερόβιας χώνευσης. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα VFAs είναι ενδιάμεσα προϊόντα (οξικά, προπιονικά, βουτυρικά και γαλακτικά άλατα), τα οποία παράγονται στη φάση της οξεογένεσης και αποτελούνται από μία

αλυσίδα άνθρακα με έξι ή λιγότερα άτομα. Διασπώνται από οξικογενή αλλά και μεθανογενή βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο. Όμως, στην περίπτωση που συσσωρευτούν στο σύστημα και η συγκέντρωσή τους αυξηθεί υπερβολικά, τότε μπορεί να αποβούν τοξικά για τους υπόλοιπους μικροοργανισμούς και ιδιαίτερα για τα μεθανογενή βακτήρια. Η συσσώρευση των VFAs συνήθως προκαλείται από αστάθεια του συστήματος, η οποία μπορεί να οφείλεται σε θερμοκρασιακές μεταβολές, υπερτροφοδότηση ή στην παρουσία άλλων τοξικών συστατικών. Συγκεκριμένα, σε περίπτωση αστάθειας μειώνεται ο ρυθμός με τον οποίο τα μεθανογενή βακτήρια προσλαμβάνουν το υδρογόνο από τα VFAs. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευσή τους και την πτώση της τιμής του pH με συνέπεια την αναστολή της υδρόλυσης και της οξεογένεσης τελικά [41], [48].

Βέβαια, υπάρχουν περιπτώσεις που η συσσώρευση των VFAs δεν οδηγεί σε μείωση του pH εξ αιτίας της ικανότητας ανάσχεσης μερικών τύπων βιομάζας. Για παράδειγμα, η ζωική στερεή κοπριά παρουσιάζει πλεόνασμα αλκαλικότητας με αποτέλεσμα η συσσώρευση των VFAs να πρέπει να ξεπεράσει ένα συγκεκριμένο επίπεδο προκειμένου να ανιχνευθεί λόγω αισθητής μείωσης του pH. Σε μια τέτοια περίπτωση, η συγκέντρωση των VFAs στον αντιδραστήρα θα είναι ήδη ιδιαίτερα υψηλή και η διεργασία θα έχει ήδη παρεμποδιστεί σημαντικά [41].

Γενικότερα, έχει παρατηρηθεί πως δύο διαφορετικά συστήματα αναερόβιας χώνευσης είναι πιθανό να συμπεριφέρονται εντελώς διαφορετικά για την ίδια συγκέντρωση VFAs. Δηλαδή, μία συγκεκριμένη συγκέντρωση VFAs μπορεί να είναι βέλτιστη για μία δεξαμενή χώνευσης και ανασταλτική για μία άλλη. Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανώς στο ότι η σύνθεση των μικροβιακών πληθυσμών ποικίλλει σε κάθε αντιδραστήρα. Αυτός είναι και ο λόγος που η συγκέντρωση των VFAs δεν μπορεί να αποτελέσει μία αυτόνομη παράμετρο ελέγχου της διεργασίας, όπως και στην περίπτωση του pH [44].

#### 3.3.4 Σύνθεση του υποστρώματος της τροφοδοσίας

Τα αναερόβια βακτήρια μπορούν να αποικοδομήσουν ένα μεγάλο εύρος οργανικών χημικών ενώσεων, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια. Η περιεκτικότητα του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα στα συστατικά που περιέχονται στο ρεύμα τροφοδοσίας. Για την ακρίβεια, όσο πιο ανηγμένος είναι ο οργανικός άνθρακας τόσο υψηλότερο είναι το περιεχόμενο του βιοαερίου σε μεθάνιο [40].

Η τροφοδοσία θα πρέπει να ισορροπεί γύρω από μία συγκεκριμένη αναλογία άνθρακα/αζώτου (C:N = 20:30), καθώς οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν τον άνθρακα και το άζωτο σε αυτό το εύρος αναλογίας. Βέβαια, συμβαίνει συχνά οι οργανικές τροφοδοσίες να περιέχουν αυτά τα στοιχεία σε μικρότερες ή μεγαλύτερες αναλογίες. Σε αυτές τις περιπτώσεις επιλέγεται ανάμιξη δύο επιλεγμένων τροφοδοσιών, ώστε να επιτευχθεί προσαρμογή στην απαιτούμενη ισορροπία και ενίσχυση της παραγωγής του βιοαερίου [40].

Όμως, εκτός του άνθρακα και του αζώτου υπάρχουν και άλλα στοιχεία που πρέπει να βρίσκονται στην τροφοδοσία σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ιχνοστοιχεία), καθώς είναι ιδιαίτερα κρίσιμα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Ενδεικτικά, τέτοια στοιχεία είναι το νικέλιο (Ni, εμπλέκεται στη σύνθεση του ενζύμου F430), ο σίδηρος (Fe, φορέας ηλεκτρονίων),

το μαγνήσιο (Mg, μέρος της κυτταρικής μεμβράνης), το ασβέστιο (Ca, μέρος του κυτταρικού τοιχώματος και συμβολή στη θερμική σταθερότητα των ενδοσπορίων), το κοβάλτιο (Co, συστατικό της βιταμίνης B<sub>12</sub>), ο ψευδάργυρος (Zn, απαντά σε πολλά ένζυμα). Σε περίπτωση απουσίας αυτών των στοιχείων από την τροφοδοσία μειώνεται σημαντικά η αποδοτικότητα της διεργασίας, με αποτέλεσμα να θεωρείται απαραίτητη η προσθήκη τους στο σύστημα [40].

### 3.3.5 Τοξικά συστατικά και αναστολείς

#### 3.3.5.1 Αμμωνία

Η αμμωνία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, καθώς αποτελεί μία θρεπτική ουσία που χρησιμεύει ως πρόδρομο υλικό των τροφίμων και των λιπασμάτων. Αποτελεί το προϊόν αποσύνθεσης των αζωτούχων ενώσεων, όπως οι πρωτεΐνες, τα αμινοξέα και η ουρία. Συνεπώς, σε συστήματα αναερόβιας χώνευσης που χρησιμοποιείται κοπριά, ως τροφοδοσία, παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση αμμωνίας που προέρχεται από την ουρία. Η μη ιονισμένη αμμωνία (ελεύθερη αμμωνία) δρα ως αναστολέας για τα μεθανογόνα βακτήρια, καθώς μπορεί και διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη των κυττάρων εισβάλλοντας στο εσωτερικό τους και, τελικά, διαταράσσει το ισοζύγιο πρωτονίων τους και οδηγεί σε έλλειψη καλίου [40], [41].

Η συγκέντρωση της αμμωνίας συσχετίζεται άμεσα με το pH με αποτέλεσμα η παρεμπόδιση που προκαλεί να είναι μικρότερη σε ουδέτερο pH. Σημειώνεται πως υπάρχουν αντιφατικές αναφορές σχετικά με τα επίπεδα ανεκτικότητας των αναερόβιων συστημάτων στην αμμωνία εξ αιτίας των διαφορών στα υποστρώματα, στις περιβαλλοντικές συνθήκες και στις περιόδους προσαρμογής σε κάθε περίπτωση. Συγκέντρωση ολικής αμμωνίας στο εύρος 1,7-14 g/L προκαλεί αναστολή της διεργασίας και μείωση κατά 50 % της παραγωγής μεθανίου. Πάντως, ο εγκλιματισμός του συστήματος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ανεκτικότητά του σε υψηλά επίπεδα αμμωνίας [40].

Άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει έντονα τη συγκέντρωση της αμμωνίας είναι η θερμοκρασία. Έτσι, ο κίνδυνος παρεμπόδισης των συστημάτων λόγω της αμμωνίας είναι αυξημένος για τις θερμοφιλικές διεργασίες σε σχέση με τις μεσόφιλες. Οι αυξημένες θερμοκρασίες αυξάνουν το ρυθμό της μικροβιακής ανάπτυξης, αλλά οδηγούν και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας. Συνεπώς, αυξημένη θερμοκρασία και pH έχουν ως αποτέλεσμα αυξημένη παρεμπόδιση των μικροοργανισμών, λόγω της αύξησης του ποσοστού της ελεύθερης αμμωνίας. Η παρεμπόδιση των μεθανογόνων βακτηρίων λόγω της αμμωνίας επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσης των VFAs και άρα μείωση του pH. Με αυτό τον τρόπο αλληλοαναιρείται η επίδραση της αμμωνίας στη διεργασία και το σύστημα σταθεροποιείται εκ νέου αλλά σε χαμηλότερα επίπεδα παραγωγής μεθανίου αυτή τη φορά [48].

#### 3.3.5.2 Λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας

Τα λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας (LCFAs, Long Chain Fatty Acids) παράγονται κατά την αποσύνθεση των λιπιδίων και η διάσπασή τους δίνει οξικό άλας και υδρογόνο. Έχουν την τάση



να απορροφούνται σε επιφάνειες και να παρεμβαίνουν στους μηχανισμούς μεταφοράς ουσιών του κυττάρου και στις λειτουργίες προστασίας του κυτταρικού τοιχώματος και της κυτταρικής μεμβράνης. Η απορρόφηση των LCFAs μπορεί να επιφέρει και επίπλευση της βιομάζας στον αντιδραστήρα. Η παρεμπόδιση των LCFAs είναι εντονότερη στους θερμοφίλους αναερόβιους μικροοργανισμούς λόγω της διαφορετικής σύνθεσης των κυτταρικών τους μεμβρανών. Η βιοδιάσπασή τους σε θερμοφίλες και μεσόφιλες διεργασίες μπορεί να επιτευχθεί αλλά με μεγάλη δυσκολία [40], [48].

#### *3.3.5.3 Ελαφρά και βαρέα μέταλλα*

Τα μέταλλα διαχωρίζονται σε ελαφρά και βαρέα. Τα ελαφρά βρίσκονται στα διαλύματα με τη μορφή κατιόντων, ενώ στους αναερόβιους χωνευτήρες συναντώνται συνήθως το νάτριο, το κάλιο, το ασβέστιο και το μαγνήσιο. Μπορούν να προστεθούν στις διεργασίες ως χημικά για τον έλεγχο του pH, αλλά και να παραχθούν από τη διάλυση της βιομάζας. Σε ελεγχόμενες συγκεντρώσεις αποτελούν απαραίτητα συστατικά για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, ενώ σε υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων μπορεί να προκαλέσουν αναστολή ή ακόμα και παρεμπόδιση της διεργασίας.

Τα βαρέα μέταλλα, όπως χρώμιο (Cr), κοβάλτιο (Co), χαλκός (Cu), ψευδάργυρος (Zn), κάδμιο (Cd) και νικέλιο (Ni) συναντώνται σε σημαντικές συγκεντρώσεις σε δημοτικά λύματα, λυματολάσπη και σε απόβλητα εργοστασίων. Κάποια από αυτά, όπως ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο, το μολυβδένιο και ο χαλκός αποτελούν συστατικά ζωτικής σημασίας για τα ένζυμα. Δεν βιοδιασπώνται και εξ αίτιας αυτού έχουν την τάση να συσσωρεύονται και να απορροφούνται σε τοξικές για τα κύτταρα συγκεντρώσεις. Εκτός αυτού, είναι σε θέση να καταβυθίζονται αντιδρώντας με σουλφίδια, ανθρακικά άλατα ή υδροξύλια και να δημιουργούν σύμπλοκα με προϊόντα βιοδιάσπασης που παράγονται κατά την χώνευση.

Όμως, τα βαρέα μέταλλα είναι τοξικά μόνο όταν βρίσκονται υπό τη μορφή ελεύθερων ιόντων σε διαλύματα, καθώς σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλούν διαταραχή στη δομή και τη λειτουργία των ενζύμων. Η ακινητοποίησή τους μπορεί να πραγματοποιηθεί με διεργασίες, όπως κατακρήμνιση, απορρόφηση και χηλίωση. Η σχετική ευαισθησία των οξεογενών και μεθανογενών βακτηρίων στα βαρέα μέταλλα είναι  $Cu > Zn > Cr > Cd > Ni > Pb$  και  $Cd > Cu > Cr > Zn > Pb > Ni$ , αντίστοιχα [40].

#### *3.3.5.4 Οξυγόνο*

Τα κλωστρίδια, τα μεθανογενή και ομο-οξεογενή βακτήρια και οι αναγωγείς θεικών αλάτων είναι αυστηρώς αναερόβιοι μικροοργανισμοί. Η ευαισθησία που εμφανίζουν στο οξυγόνο ποικίλλει ευρύτατα μεταξύ τους. Όλα τα βακτήρια περιέχουν ένζυμα που αντιδρούν με το οξυγόνο και παράγουν τοξικές ελεύθερες ρίζες, που καταστρέφουν ζωτικά κυτταρικά συστατικά [40].

### 3.3.5.5 Σουλφίδια και θειικά άλατα

Η παρουσία των θεικών αλάτων απουσία οξυγόνου προκαλεί ανοξικές συνθήκες, καθώς χρησιμοποιούνται ως δέκτες ηλεκτρονίων έναντι του οξυγόνου. Στα αναερόβια συστήματα τα βακτήρια που ανάγουν τα θειικά άλατα χρησιμοποιούν διάφορα υποστρώματα, όπως οξικά, υδρογόνο, προπιονικά, βουτυρικά, με αποτέλεσμα να συναγωνίζονται άλλους μικροοργανισμούς που αποικοδομούν τα ίδια υποστρώματα. Με αυτό τον τρόπο παράγονται σουλφίδια αντί για μεθάνιο μειώνοντας την απόδοση των αναερόβιων συστημάτων ως προς την παραγωγή βιοαερίου.

Τα σουλφίδια είναι τοξικά για τους μεθανογενείς μικροοργανισμούς αλλά και για τα βακτήρια που ανάγουν τα τοξικά άλατα. Η απομάκρυνσή τους μπορεί να πραγματοποιηθεί με πήξη, οξείδωση, κατακρήμνιση αλλά και με βιολογικές διεργασίες, όπως οξείδωση προς θείο. Η προσαρμογή των μεθανογενών βακτηρίων στα σουλφίδια μπορεί να αποδειχθεί ωφέλιμη γι' αυτά, καθώς αυξάνει τα επίπεδα ανεκτικότητάς τους [40].

## 3.4 Παράμετροι λειτουργίας αναερόβιας χώνευσης

### 3.4.1 Οργανικό φορτίο

Προκειμένου να σχεδιαστεί και να κατασκευαστεί μία μονάδα παραγωγής βιοαερίου απαιτείται ένας συνδυασμός οικονομικών και τεχνικών εκτιμήσεων. Για να επιτευχθεί μέγιστη παραγωγή βιοαερίου από την πλήρη χώνευση του υποστρώματος χρειάζεται πολύ μεγάλος υδραυλικός χρόνος παραμονής (ΥΧΠ), ο οποίος συνοδεύεται από εξίσου μεγάλο μέγεθος αντιδραστήρα. Ως εκ τούτου, στην πράξη η επιλογή των παραμέτρων του συστήματος αναερόβιας χώνευσης (π.χ. μέγεθος και τύπος χωνευτή) πραγματοποιείται με βάση ένα συμβιβασμό μεταξύ μέγιστης παραγωγής βιοαερίου και οικονομικής βιωσιμότητας της μονάδας.

Το οργανικό φορτίο αποτελεί μία σημαντική παράμετρο λειτουργίας του συστήματος μέσω της οποίας αποτυπώνεται πόση οργανική ξηρή ουσία μπορεί να τροφοδοτηθεί στον χωνευτή ανά  $m^3$  του όγκου του. Συγκεκριμένα, το οργανικό φορτίο δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση [41]:

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

όπου,  $B_r$  το οργανικό φορτίο σε  $\frac{kg}{d \cdot m^3}$

$m$  η μάζα του τροφοδοτούμενου υποστρώματος ανά μονάδα χρόνου σε  $kg/d$

$c$  η συγκέντρωση της οργανικής ουσίας σε ποσοστό %

$V_r$  ο όγκος του αναερόβιου χωνευτή σε  $m^3$



### 3.4.2 Υδραυλικός χρόνος παραμονής

Μία επίσης σημαντική παράμετρος λειτουργίας για τη διαστασιολόγηση του αντιδραστήρα είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT, Hydraulic Retention Time), ο οποίος εκφράζει το μέσο χρονικό διάστημα που παραμένει το υπόστρωμα στο χωνευτή. Ο HRT εξαρτάται από το συνολικό όγκο του αντιδραστήρα αλλά και την παροχή του τροφοδοτούμενου υποστρώματος στη μονάδα του χρόνου, σύμφωνα με την εξής σχέση:

$$HRT = \frac{V_r}{Q}$$

όπου,  $HRT$  ο υδραυλικός χρόνος παραμονής σε  $d$

$V_r$  ο όγκος του χωνευτή σε  $m^3$

$Q$  η παροχή του τροφοδοτούμενου υποστρώματος σε  $m^3/d$

Με βάση τις παραπάνω εξισώσεις, αύξηση του οργανικού φορτίου οδηγεί σε μείωση του χρόνου παραμονής. Ο HRT πρέπει να είναι σχετικά υψηλός, ώστε να διασφαλίζεται πως ο ρυθμός απόρριψης των βακτηρίων με το χωνεμένο υπόλειμμα στην έξοδο του αντιδραστήρα δεν θα είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό αναπαραγωγής τους, προκειμένου να μην πραγματοποιηθεί έκπλυση των μικροοργανισμών. Συγχρόνως, η ρύθμιση του HRT πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο, ώστε να επιτυγχάνεται ικανοποιητική παραγωγικότητα βιοαερίου, η οποία θα μειώνεται με αύξηση του HRT [41].

### 3.5 Συστήματα αναερόβιας χώνευσης

Η αποτελεσματική λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης βασίζεται στην επιλογή κατάλληλου συστήματος. Ο σχεδιασμός των χωνευτών πρέπει να στοχεύει στη δημιουργία ενός βέλτιστου περιβάλλοντος για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών δεδομένης της πολυπλοκότητας της φυσιολογίας τους και των μεταξύ τους συνεργιστικών ή ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων.

Επομένως, κριτήρια για την επιλογή και το σχεδιασμό ενός χωνευτή είναι το τεχνοοικονομικό κόστος και τα φυσικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του προς επεξεργασία αποβλήτου. Για να θεωρείται αποδοτικό ένα αναερόβιο σύστημα, θα πρέπει να πληροί τα εξής κριτήρια [49]:

- Υψηλή κατακράτηση της ενεργού βιομάζας στον χωνευτή
- Επαρκή επαφή εντός του αντιδραστήρα ανάμεσα στη βιομάζα και στο τροφοδοτούμενο υπόστρωμα
- Υψηλοί ρυθμοί αντιδράσεων και εξάλειψη περιορισμών λόγω φαινομένων μεταφοράς
- Κατάλληλες συνθήκες για την προσαρμογή της βιομάζας σε διάφορα είδη τροφοδοσίας
- Ευνοϊκό περιβάλλον για την ανάπτυξη όλων των μικροοργανισμών σε συνθήκες λειτουργίας

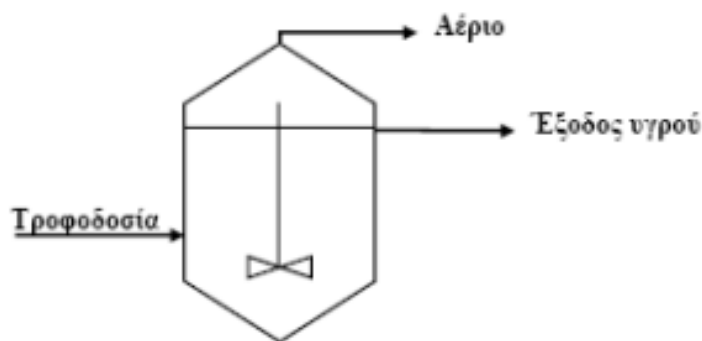
### 3.5.1 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης συνεχούς έργου (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR)

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης συνεχούς έργου (CSTR) αποτελεί τον πιο βασικό σχεδιασμό βιοαντιδραστήρα και ανήκει στην πρώτη γενιά αναερόβιων χωνευτών. Έχει καθιερωθεί για την αξιοπιστία του και τη δυνατότητα επεξεργασίας αποβλήτων με υψηλές οργανικές συγκεντρώσεις. Πλεονεκτεί έναντι των άλλων συστημάτων ως προς την απλότητα κατασκευής και λειτουργίας καθώς και την ευκολία εγκατάστασής του. Το είδος του υποστρώματος και η εκτιμώμενη παροχή της τροφοδοσίας καθορίζουν το σχεδιασμό του CSTR με γνώμονα τη βέλτιστη λειτουργία του [40].

Οι αναερόβιοι CSTR παρέχουν ομοιομορφία στις παραμέτρους της αναερόβιας χώνευσης, όπως θερμοκρασία, ανάμιξη, pH και συγκέντρωση τροφοδοτούμενου υποστρώματος. Η ομοιογένεια, που επιτυγχάνεται μέσω της πλήρους ανάμιξης, έχει ως αποτέλεσμα το δείγμα στην έξοδο του αντιδραστήρα να έχει ακριβώς τα ίδια χαρακτηριστικά με αυτά στο εσωτερικό του. Με την συνεχή ανάδευση οι μικροοργανισμοί αιωρούνται εντός του αντιδραστήρα και επιτυγχάνεται καλή επαφή μεταξύ βιομάζας και υποστρώματος [47].

Ιστορικά, στους αναερόβιους CSTR έγινε προσπάθεια επίτευξης της συσσώρευσης υψηλών συγκεντρώσεων ενεργού αναερόβιας βακτηριακής μάζας, προκειμένου να μεγιστοποιηθεί ο ρυθμός αποδόμησης των οργανικών υποστρωμάτων. Όμως, αυτό συνεπαγόταν μεγάλους όγκους βιοαντιδραστήρων, ώστε να παρέχεται υψηλός χρόνος παραμονής για να συντηρηθεί η αργά αναπτυσσόμενη αναερόβια βιομάζα εντός του χωνευτή, γεγονός που αύξανε το κόστος της χώνευσης. Έτσι, στόχος ήταν να σχεδιαστούν αντιδραστήρες, στους οποίους ο χρόνος παραμονής της βιομάζας να μην ελέγχεται από το χρόνο παραμονής του αποβλήτου [41].

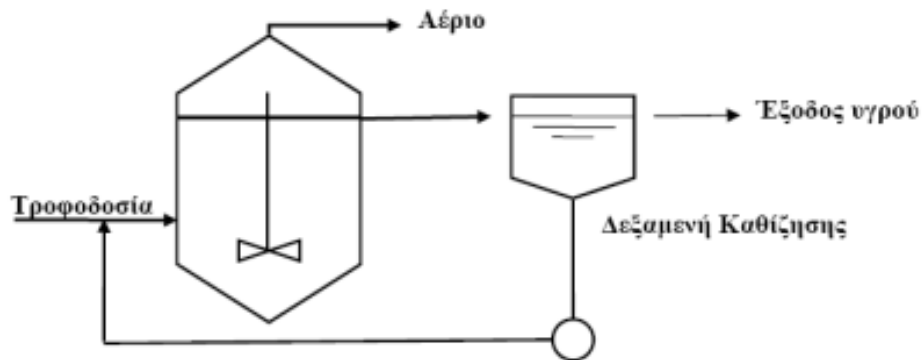
Αρχικά, αναπτύχθηκαν αναερόβιες δεξαμενές πλήρους ανάδευσης, όπου ήταν δυνατή η επεξεργασία αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις στερεών (Εικόνα 3.2). Αυτό απαιτούσε μεγάλους χρόνους παραμονής με αποτέλεσμα να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν απόβλητα με χαμηλό ρυπαντικό φορτίο [41].



Εικόνα 3. 2 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης συνεχούς έργου (CSTR) [41]

Προκειμένου να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής της βιομάζας, ανεξαρτήτως του υδραυλικού χρόνου παραμονής, αναπτύχθηκαν οι CSTR με ανακυκλοφορία της λάσπης (Εικόνα 3.3). Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με προσθήκη μιας δεξαμενής καθίζησης στην έξοδο του CSTR. Η δεξαμενή αυτή διαχωρίζει τη λάσπη μέσω καθίζησης και ένα μέρος αυτής

ανακυκλοφορεί στον CSTR, αυξάνοντας, έτσι, τη συγκέντρωση των στερεών και των μεθανογενών μικροοργανισμών σε αυτόν. Το χωνεμένο υγρό υπόλειμμα απορρίπτεται μέσω συστήματος υπερχειλίσσης [50].

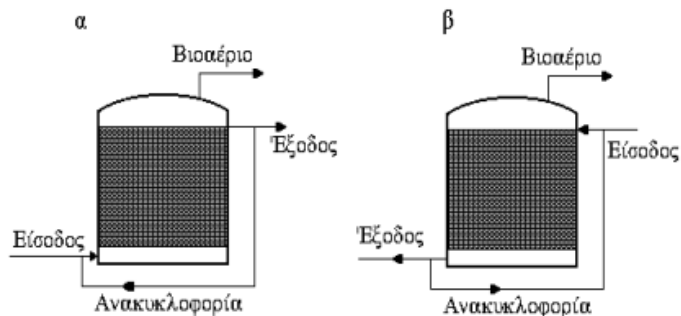


Εικόνα 3. 3 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης συνεχούς έργου (CSTR) με ανακυκλοφορία [51]

Το βασικό πρόβλημα της τεχνολογίας αυτής είναι ο δύσκολος διαχωρισμός λάσπης και επεξεργασμένου αποβλήτου. Όμως, εξακολουθεί να αποτελεί μία ικανοποιητική λύση για απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών και λιπών [41].

### 3.5.2 Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης (Fixed-bed) – Αναερόβια φίλτρα (Anaerobic filters)

Στα αναερόβια φίλτρα, η εισαγωγή του αποβλήτου πραγματοποιείται από τον πυθμένα ή την κορυφή μίας στήλης, η οποία είναι πληρωμένη με κάποιο αδρανές υλικό, όπως πέτρες, στάχτη, πλαστικό ή χαλίκι (Εικόνα 3.4). Το πληρωτικό υλικό παρέχει την επιφάνεια πάνω στην οποία μπορούν να προσδεθούν οι μικροοργανισμοί, σχηματίζοντας ένα βιοφίλτρο. Τα βακτήρια μπορούν, επίσης, να εγκλωβίζονται και να παρακρατούνται μέσω παγίδευσής τους εντός των μικροπόρων του πληρωτικού υλικού, συμβάλλοντας, έτσι, στην αποδόμηση του οργανικού φορτίου. Το πρόβλημα που αντιμετωπίζουν αυτοί οι χωνευτήρες είναι η φραγή των φίλτρων. Γι' αυτό το λόγο, η οργανική φόρτιση πρέπει να είναι χαμηλή έως μέτρια, ενώ απόβλητα με υψηλές ποσότητες αιωρούμενων στερεών ή συστατικά που προκαλούν κατακρήμνιση οργανικών και ανόργανων ουσιών θεωρούνται ακατάλληλα για αυτούς τους αντιδραστήρες. Με ανακυκλοφορία επιτυγχάνεται οργανική φόρτιση μεταξύ 8 και 12 g/L στην είσοδο του αντιδραστήρα [40].

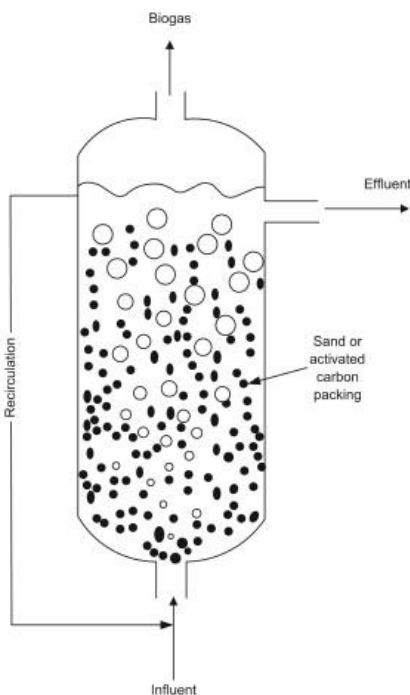


Εικόνα 3. 4 Διάταξη α) ανοδικών, β) καθοδικών αναερόβιων φίλτρων [50]

### 3.5.3 Αντιδραστήρας εκτεταμένης και ρευστοστερεάς κλίνης (Expanded and fluidized bed reactor)

Ο αντιδραστήρας εκτεταμένης και ρευστοστερεάς κλίνης τροφοδοτείται από τον πυθμένα με ανοδική ροή διαμέσου κατάλληλου πληρωτικού υλικού (Εικόνα 3.5). Σε αυτή την περίπτωση, πραγματοποιείται πιο αποτελεσματική μεταφορά μάζας μεταξύ υγρής φάσης και βιοφίλμ, καθώς το πληρωτικό υλικό παρουσιάζει μεγάλη ειδική επιφάνεια λόγω της μικρής διαμέτρου των κόκκων, της τάξης των 0,2-0,5 mm. Όπως στη σταθερή κλίνη, έτσι και στη ρευστοστερά, τα απόβλητα πρέπει να περιέχουν χαμηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών εξ αιτίας των προβλημάτων φραγής των βιολογικών μεμβρανών [40].

Η ταχύτητα της ανοδικής ροής πρέπει να είναι αρκετά υψηλή για να διατηρήσει την επέκταση της κλίνης μεταξύ 15-30 %, ενώ για επέκταση έως 300 % η κλίνη θεωρείται ρευστοστερεά. Οι υψηλές αυτές ταχύτητες ροής επιτυγχάνονται μέσω ανακυκλοφορίας, γεγονός που καθιστά ενεργοβόρα την όλη διεργασία [40].



Εικόνα 3. 5 Αντιδραστήρας εκτεταμένης/ρευστοστερεάς κλίνης [52]

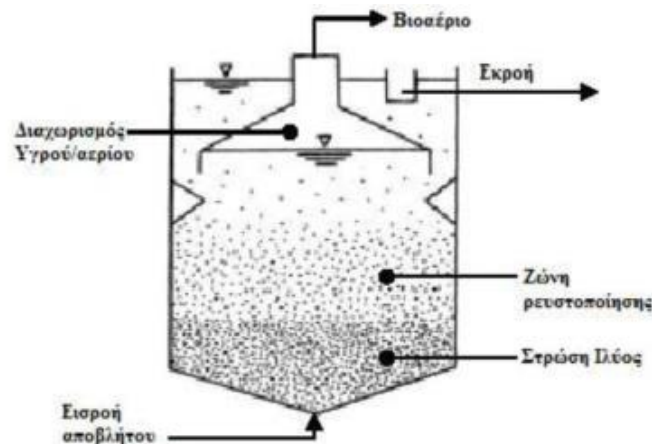
### 3.5.4 Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASBR)

Ο καθηγητής Gatzke Lettinga και οι συνεργάτες του στο Πανεπιστήμιο Wageningen της Ολλανδίας, τη δεκαετία του 1970, ανέπτυξαν έναν ταχύρρυθμο αντιδραστήρα ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος (UASBR). Ο UASBR σχεδιάστηκε ως εναλλακτική λύση για τη διαχείριση των λυμάτων, χωρίς τα λειτουργικά προβλήματα των βιοαντιδραστήρων με πληρωτικά υλικά, αλλά εφαρμόζοντας την τεχνική ακινητοποίησης της βιομάζας. Οι

μικροοργανισμοί είναι συσσωματωμένοι σε μία πυκνή δομή υπό τη μορφή κόκκων με εξαιρετικές ικανότητες προσαρμογής και αντοχή σε δυσμενείς συνθήκες [40], [41].

Τα λύματα εισέρχονται από τον πυθμένα του αντιδραστήρα και μέσω εξαναγκασμένης ανοδικής ροής (Upflow) διέρχονται μέσα από τη λάσπη που περιέχει τη βιομάζα των αναερόβιων μικροοργανισμών σε αιώρηση [40].

Η δομή του UASBR (Εικόνα 3.6) περιλαμβάνει τέσσερα μέρη, τα οποία, από τον πυθμένα προς την κορυφή, είναι τα εξής: στρώση ιλύος, ζώνη ρευστοποίησης (fluidized zone), διαχωριστής υγρής/αέριας απορροής και ζώνη κατακάθισης. Το στάδιο της υδρόλυσης πραγματοποιείται στο διαμέρισμα της στρώσης ιλύος [41].



Εικόνα 3. 6 Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος (UASBR) [41]

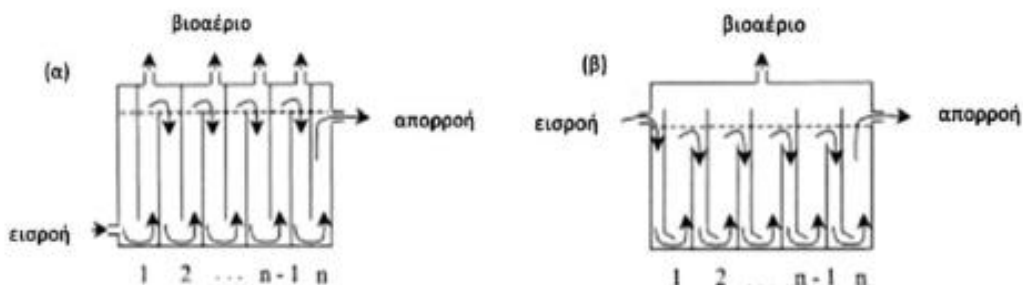
Η λειτουργία του UASBR στηρίζεται στις εγγενώς καλές ιδιότητες καθίζησης της αναερόβιας ιλύος με την προϋπόθεση ότι αυτή δεν έχει υποστεί μηχανική ανάδευση. Η ομοιόμορφη κατανομή της ροής της ιλύος και η σχετικά υψηλή ταχύτητα ανόδου σε συνδυασμό με την ανοδική πορεία του παραγόμενου βιοαερίου εξασφαλίζουν επαρκή ανάδευση στο σύστημα. Με έλεγχο της ταχύτητας ανόδου επιτυγχάνεται η διατήρηση της βιομάζας σε αιώρηση ως στρώση ιλύος ή ως μήτρα κροκίδων (granules) [41].

Ο UASBR θεωρείται μακράν ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος ταχύρρυθμος αναερόβιος αντιδραστήρας για επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων [41].

### 3.5.5 Αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR)

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (ABR) σχεδιάστηκε από τον McCarty και τους συνεργάτες του στο Πανεπιστήμιο του Stanford. Ανήκει και αυτός στην κατηγορία των ταχύρρυθμων αντιδραστήρων και αποτελείται από μία σειρά αντιδραστήρων ανοδικής ροής διαμέσου στρώσεως ιλύος (UASBR). Πρόκειται για ένα σχετικά απλό στη δομή είδος αντιδραστήρα χωρίς κινούμενα τμήματα ή αναδευτήρες. Η βιομάζα δεν χρειάζεται να έχει καλές ικανότητες προσαρμογής, προκειμένου να διατηρείται στον βιοαντιδραστήρα [40], [41].

Ο ABR χωρίζεται σε πολλά διαμερίσματα μέσω κατακόρυφων ανακλαστήρων που οδηγούν τα απόβλητα κάτω και πάνω από αυτούς, καθώς αυτά κινούνται από την είσοδο του αντιδραστήρα στην απορροή (Εικόνα 3.7). Η παρεμποδισμένη αυτή ροή, ανοδική και καθοδική, μειώνει την έκπλυση των βακτηρίων και επιτρέπει στον ABR να διατηρεί ενεργή τη βιομάζα χωρίς τη χρήση μέσων σταθεροποίησης. Έτσι, τα βακτήρια εντός του αντιδραστήρα τείνουν να αυξάνονται και να καθιζάνουν, παράγοντας, ταυτόχρονα, βιοαέριο σε κάθε διαμέρισμα του ABR. Ως εκ τούτου, οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί κινούνται με σχετικά αργό ρυθμό προς την απορροή με αποτέλεσμα ο αντιδραστήρας συχνά να παρουσιάζει χρόνο παραμονής στερεών (SRT) 100 ημέρες με υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) 20 ώρες. Λόγω της αργής οριζόντιας κίνησης των αποβλήτων, αυξάνεται ο χρόνος επαφής τους με τη βιομάζα, καθώς αυτά διέρχονται από τα διαμερίσματα του αντιδραστήρα. Γι' αυτό το λόγο, οι ABR κατά κανόνα παρουσιάζουν σύντομους υδραυλικούς χρόνους παραμονής της τάξης των 6-20 ωρών [41].

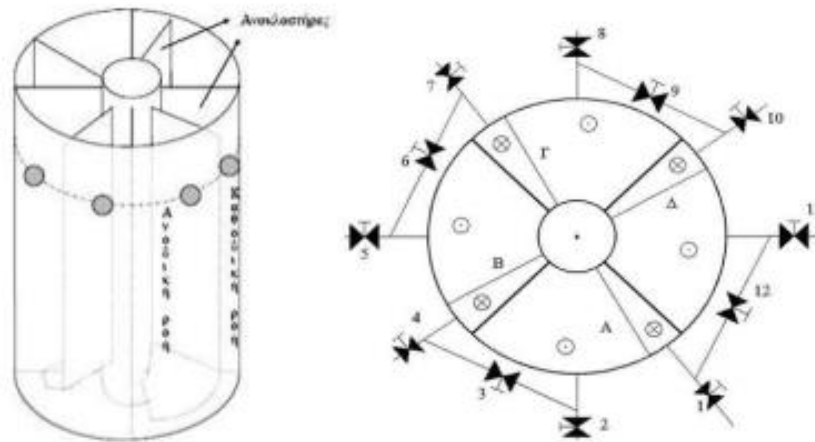


Εικόνα 3. 7 Διάταξη αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (ABR), όπου α) είναι το αρχικό σχέδιο και β) το πλέον σύνηθες [41]

### 3.5.6 Περιοδικός Αναερόβιος Αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Periodic Anaerobic Baffled Reactor, PABR)

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας PABR σχεδιάστηκε και αναπτύχθηκε από τους Γεράσιμο Λυμπεράτο και Ιωάννη Σκιαδά στο Πανεπιστήμιο της Πάτρας και αποτελεί μία τροποποίηση του ABR, η οποία στηρίζεται στην περιοδική τροφοδοσία όλων των διαμερισμάτων. Είναι και αυτός ένας ταχύρρυθμος και ευέλικτος αντιδραστήρας με ικανότητα να επεξεργάζεται υψηλά οργανικά φορτία. Η λειτουργία του παραμένει σταθερή ακόμα και σε ξαφνικές αλλαγές της οργανικής φόρτισης [40], [41].

Ο PABR αποτελείται από δύο ομόκεντρους κυλίνδρους και ο χώρος που δημιουργείται μεταξύ τους χωρίζεται σε τέσσερα διαμερίσματα (Εικόνα 3.8). Η διάταξη του προσομοιάζει αυτή του ABR με τη διαφορά ότι τα διαμερίσματα βρίσκονται σε κυλινδρική διάταξη. Κάθε διαμέρισμα αποτελείται από το τμήμα καθοδικής και ανοδικής ροής, όπως και στον ABR και η τροφοδοσία του πραγματοποιείται μέσω οπής στο πάνω μέρος του καθοδικού τμήματος. Έπειτα, το απόβλητο εξέρχεται από το ανοδικό τμήμα και εισέρχεται μέσω εξωτερικών σωληνώσεων στο επόμενο διαμέρισμα [41].



Εικόνα 3. 8 Διάταξη Περιοδικού Αναερόβιου Αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR) [41]

Στον PABR, η συχνότητα εναλλαγής της τροφοδοσίας είναι από τις κύριες παραμέτρους λειτουργίας και παρέχει ευελιξία στο σύστημα. Συγκεκριμένα, αν η συχνότητα τροφοδοσίας ρυθμιστεί στο μηδέν, τότε ο PABR λειτουργεί ως ABR, ενώ αν λάβει πολύ υψηλές τιμές, η λειτουργία του αντιδραστήρα προσομοιάζει αυτή του UASBR [41].



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Βιοαέριο

Το βιοαέριο προέρχεται από την φυσική διάσπαση της οργανικής ύλης από μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται και δρουν υπό αναερόβιες συνθήκες. Η οργανική ύλη μετατρέπεται μέσω της αναερόβιας χώνευσης σε βιοαέριο, το οποίο είναι ένα ανανεώσιμο καύσιμο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρισμού, θέρμανσης ή ως καύσιμη ύλη για οχήματα κατόπιν κατάλληλης επεξεργασίας. Τα τελευταία χρόνια, η αναερόβια χώνευση έχει εξελιχθεί σε μία από τις πιο ελκυστικές μεθόδους παραγωγής ανανεώσιμης ενέργειας μέσω της διαχείρισης των αποβλήτων και των υπολειμμάτων από τη γεωργία, τη βιομηχανία, τους δήμους, τη λάσπη των υπονόμων κ.λπ. [53].

Το βιοαέριο αποτελείται πρωτίστως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, αλλά και από άλλες χημικές ενώσεις σε μικρότερες ποσότητες, όπως φαίνεται αναλυτικά στον Πίνακα 4.1. Τις περισσότερες φορές είναι κορεσμένο σε υδρατμούς και μπορεί να περιέχει σωματίδια και σιλοξάνια. Το ενεργειακό περιεχόμενο του βιοαερίου καθορίζεται από τη περιεκτικότητά του σε μεθάνιο. Συγκεκριμένα, παράγεται 1 kWh ανά m<sup>3</sup> βιοαερίου με περιεκτικότητα 10 % σε μεθάνιο. Οι ιδιότητες και η σύνθεση του βιοαερίου εξαρτώνται από το τροφοδοτούμενο υπόστρωμα, τα χαρακτηριστικά του συστήματος της αναερόβιας επεξεργασίας, όπως η θερμοκρασία, και γενικότερα από τους παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση.

Πίνακας 4. 1 Σύνθεση του βιοαερίου [54], [44]

Συστατικό	Περιεκτικότητα (Vol, %)
CH <sub>4</sub>	50-75
CO <sub>2</sub>	25-45
H <sub>2</sub> O (υδρατμοί)	2 (20 °C) – 7 (40 °C)
O <sub>2</sub>	<2
N <sub>2</sub>	<1
NH <sub>3</sub>	<1
H <sub>2</sub>	<1
H <sub>2</sub> S	<1
CO	0-1
Si-O-Si (Σιλοξάνια)	Ίχνη

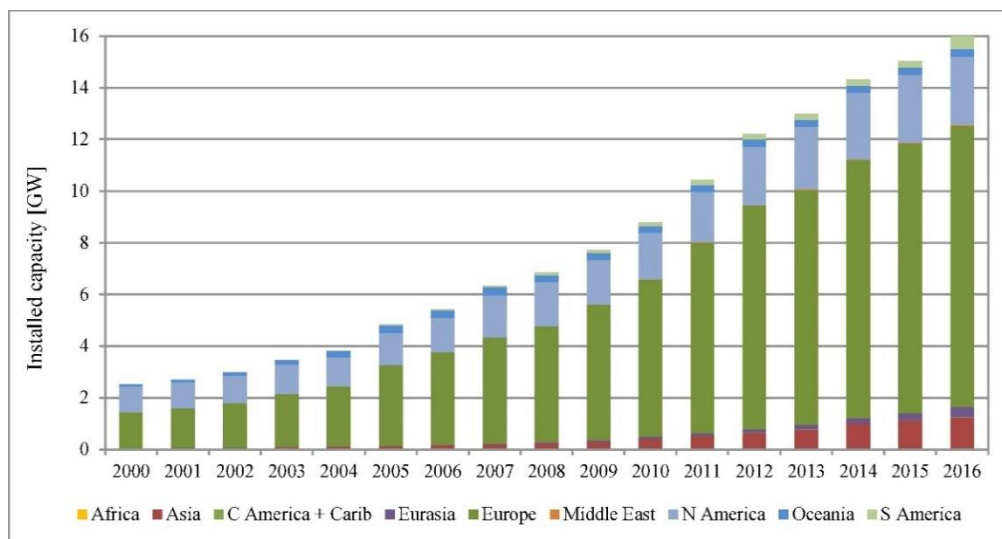
Εκτός της συμβατικής χρήσης του βιοαερίου για παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας μπορεί να υποστεί κατάλληλη επεξεργασία και να αναβαθμιστεί σε βιομεθάνιο. Η επεξεργασία του στοχεύει στην απομάκρυνση συστατικών, όπως του διοξειδίου του άνθρακα, προκειμένου να αυξηθεί η περιεκτικότητά του σε μεθάνιο και στο να πληροί τις προδιαγραφές χρήσης του ως φυσικού αερίου. Με αυτό τον τρόπο βρίσκει εφαρμογή ως καύσιμο οχημάτων [44], [55].

Η ενεργειακή και κλιματική πολιτική της Ευρώπης σε συνδυασμό με την προώθηση της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ενθαρρύνουν την ανάπτυξη εργοστασίων βιοαερίου για παραγωγή ενέργειας.

Τα εργοστάσια παραγωγής βιοαερίου από την επεξεργασία λυμάτων ή την ανάκτηση του αερίου από τις χωματερές συνεχώς εξαπλώνονται σε πολλές χώρες. Στο Σχήμα 4.1 δίνεται η εξέλιξη της

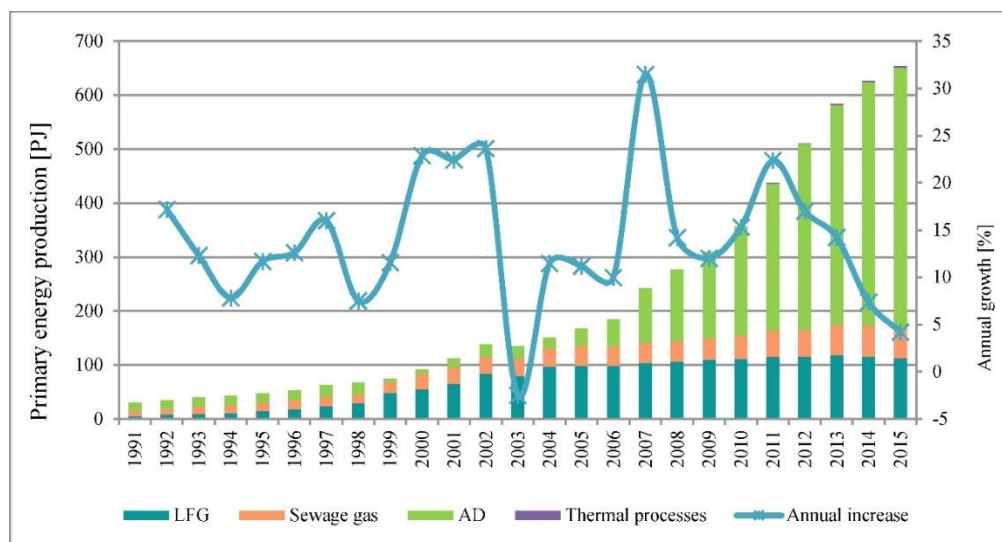


ισχύος των εγκατεστημένων εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρισμού από βιοαέριο σε παγκόσμιο επίπεδο για τα έτη 2000-2016. Με διαφορετικό χρώμα δηλώνονται οι διάφορες περιοχές του κόσμου.



Σχήμα 4. 1 Εξέλιξη της ισχύος των εγκατεστημένων εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρισμού από βιοαέριο σε παγκόσμιο επίπεδο [53]

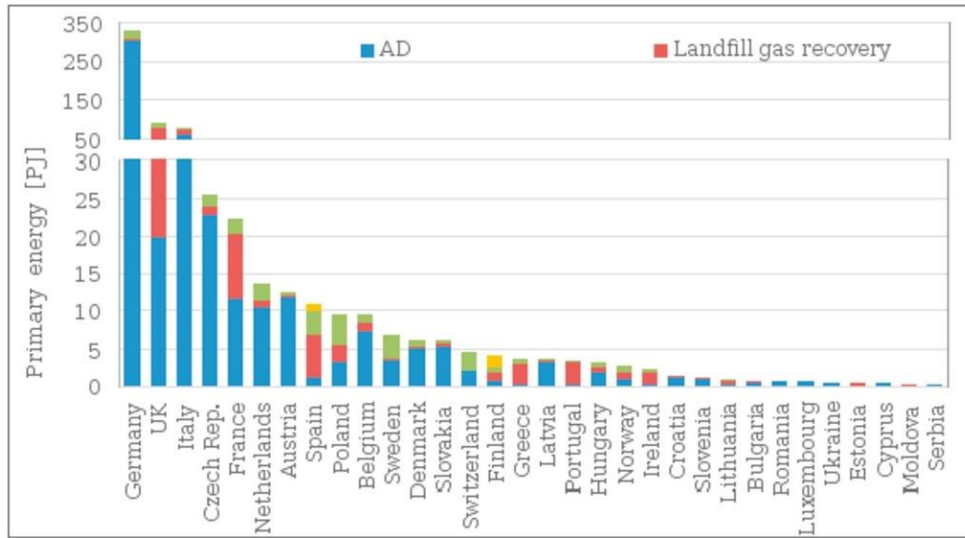
Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται ότι ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια η Ευρώπη πρωτοστατεί στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τα εργοστάσια βιοαερίου. Συγκεκριμένα, η Ευρώπη παρουσιάζει αξιοσημείωτη αύξηση στην παραγωγή βιοαερίου, κυρίως, λόγω των ευνοϊκών συστημάτων στήριξης που ισχύουν σε πολλά κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζεται η εξέλιξη της παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας από το βιοαέριο στην Ευρώπη για την χρονική περίοδο 1991-2015 με τις διάφορες μεθόδους επεξεργασίας.



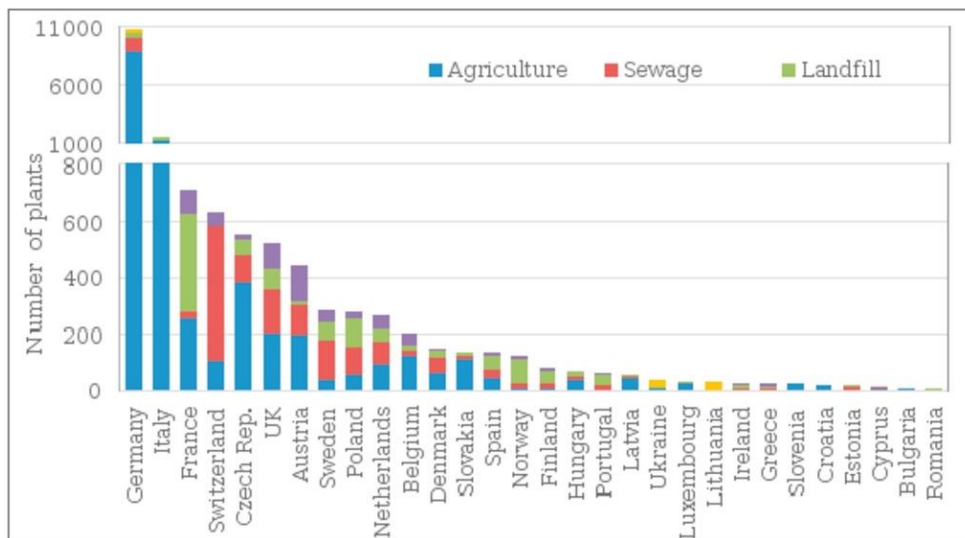
Σχήμα 4. 2 Εξέλιξη της παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας από το βιοαέριο στην Ευρώπη [53]

Ενώ η συνεισφορά της ανάκτησης βιοαερίου από τους χώρους υγειονομικής ταφής παρέμεινε σχεδόν σταθερή κατά την τελευταία δεκαετία, η σημαντική συμβολή στην ανάπτυξη της παραγωγής βιοαερίου οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στις εγκαταστάσεις αναερόβιας χώνευσης και σε μικρότερο βαθμό στο αέριο λυμάτων (sewage gas) από την επεξεργασία τους. Η παραγόμενη πρωτογενής ενέργεια από το βιοαέριο αυξάνεται κάθε χρόνο παρουσιάζοντας μικρή κάμψη του ρυθμού της τα τελευταία χρόνια. Το μεγαλύτερο μέρος του βιοαερίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση χρησιμοποιείται ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Τα παρακάτω διαγράμματα (Σχήματα 4.3 και 4.4) απεικονίζουν την παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από βιοαέριο και τον αριθμό των εργοστασίων σε διάφορες χώρες της Ευρώπης για το έτος 2015.



Σχήμα 4. 3 Παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από βιοαέριο στις Ευρωπαϊκές χώρες το 2015 [53]



Σχήμα 4. 4 Αριθμός εργοστασίων βιοαερίου στην Ευρώπη το 2015 [53]

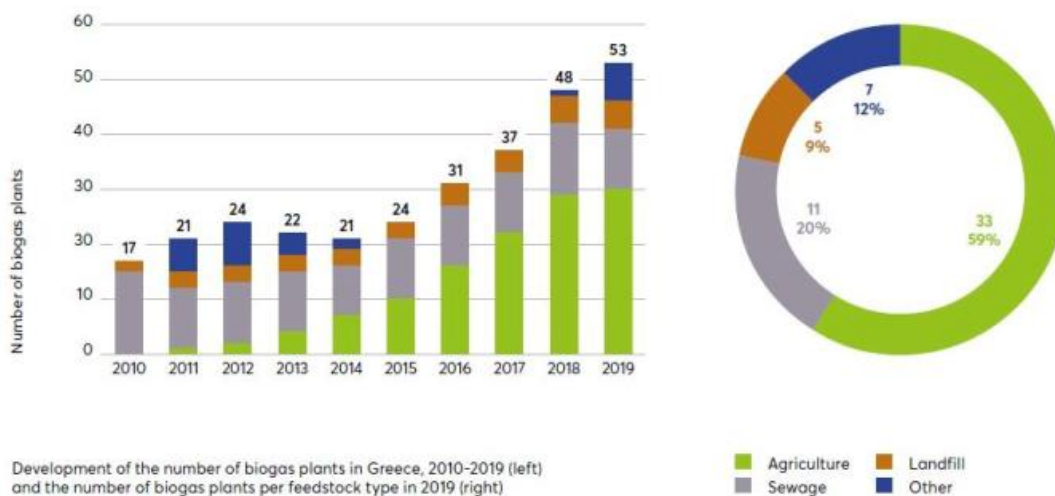
Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι η Γερμανία πρωτοστατεί με μεγάλη διαφορά τόσο στην παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από το βιοαέριο όσο και στον αριθμό των εγκατεστημένων εργοστασίων, ενώ ακολουθούν το Ηνωμένο βασίλειο, η Ιταλία, η Γαλλία και η Τσεχία. Η Ελλάδα βρίσκεται ακόμα αρκετά χαμηλά στο χάρτη των Ευρωπαϊκών χωρών όσον αφορά στην εκμετάλλευση του βιοαερίου.

Οι Ευρωπαϊκές χώρες χρησιμοποιούν ως κύρια πηγή βιοαερίου τα αέρια χωματερών, τις λάσπες υπονόμων, την αναερόβια χώνευση και θερμοχημικές διεργασίες. Από το διάγραμμα της πρωτογενούς ενέργειας παρατηρείται μία ιδιαίζουσα κατάσταση σχετικά με τις πηγές βιοαερίου σε κάθε χώρα. Η μεγαλύτερη ποσότητα παραγόμενου βιοαερίου προέρχεται από την αναερόβια χώνευση κυρίως στη Γερμανία, Ιταλία, Τσεχία και Γαλλία, ενώ ακολουθεί η ανάκτηση βιοαερίου από χωματερές στο Ηνωμένο Βασίλειο, Ιταλία, Γαλλία και Ισπανία. Η αναερόβια χώνευση κυριαρχεί σε Γερμανία, Ιταλία, Δανία, Τσεχία και Αυστρία. Το βιοαέριο χωματερών υπερσιχύει σε χώρες, όπως η Πορτογαλία, Εσθονία, Ιρλανδία, Ελλάδα και Ηνωμένο Βασίλειο, ενώ η παραγωγή βιοαερίου από επεξεργασία λυμάτων επικρατεί σε μικρό αριθμό χωρών με χαρακτηριστικότερες τη Σουηδία, Πολωνία και Λιθουανία [53].

#### 4.1 Βιοαέριο στην Ελλάδα

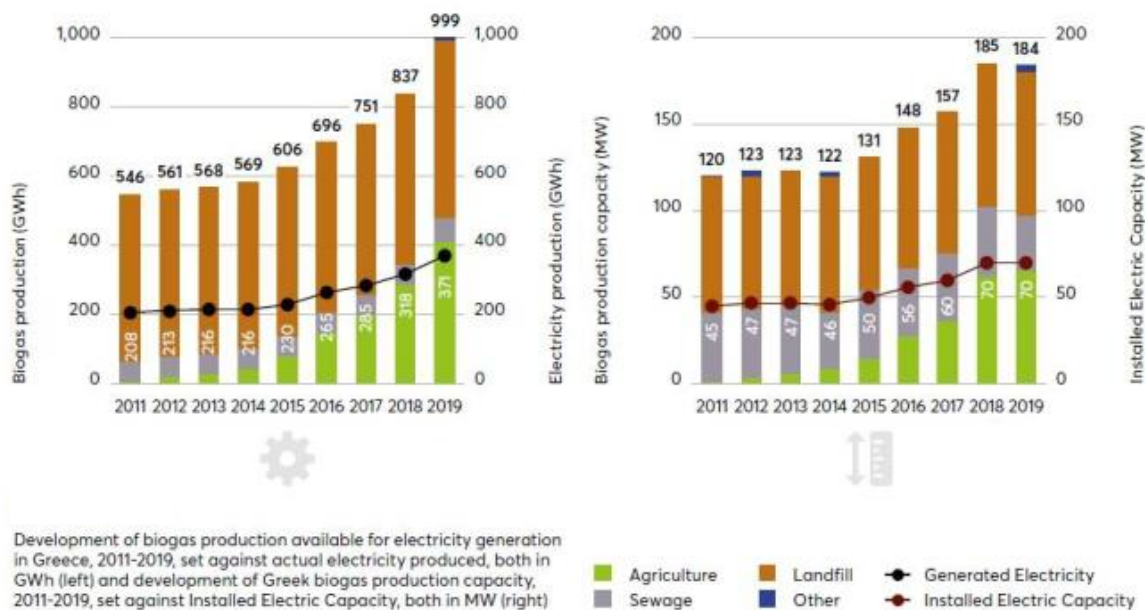
Προκειμένου να αναλυθεί η παραγωγή βιοαερίου στην Ελλάδα λήφθηκαν τα δεδομένα της ετήσιας αναφοράς του European Biogas Association (EBA) και ειδικότερα η αναφορά EBA Statistical Report 2020.

Η Ελλάδα παράγει βιοαέριο από τις αρχές του 2000 και μέχρι το 2010 παρατηρήθηκε σημαντική εξέλιξη του κλάδου, η οποία οφείλεται κυρίως στη δημιουργία εγκαταστάσεων και συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων και αποβλήτων από χώρους υγειονομικής ταφής. Στο Σχήμα 4.5 δίνεται το διάγραμμα του αριθμού των μονάδων παραγωγής βιοαερίου σε συνδυασμό με το είδος του τροφοδοτούμενου υποστρώματος για την περίοδο 2010-2019.



Σχήμα 4. 5 Διάγραμμα αριθμού μονάδων παραγωγής βιοαερίου στην Ελλάδα για την περίοδο 2010-2019 (αριστερά) και τροφοδοτούμενο υπόστρωμα (δεξιά) [56]

Στα διαγράμματα του Σχήματος 4.6 απεικονίζονται η ενέργεια που αντιστοιχεί στο διαθέσιμο βιοαέριο σε σύγκριση με την πραγματική παραγωγή ενέργειας και η δυναμικότητα παραγωγής βιοαερίου σε σχέση με την εγκατεστημένη ηλεκτρική ισχύ για την περίοδο 2011-2019.



Σχήμα 4. 6 Διαγράμματα ενέργειας που αντιστοιχεί στο διαθέσιμο βιοαέριο σε σύγκριση με την πραγματική παραγωγή ενέργειας (αριστερά) και δυναμικότητας παραγωγής βιοαερίου σε σχέση με την εγκατεστημένη ηλεκτρική ισχύ (δεξιά) [56]

Εξετάζοντας τα παραπάνω διαγράμματα γίνεται αντιληπτή η συνεχής ανάπτυξη του τομέα παραγωγής βιοαερίου στην Ελλάδα την τελευταία δεκαετία. Σήμερα, όπως διαπιστώθηκε, η Ελλάδα βρίσκεται χαμηλά στην παραγωγή ενέργειας και στον αριθμό των μονάδων βιοαερίου σε σχέση με άλλες Ευρωπαϊκές χώρες. Παρόλα αυτά, εμφανίζει συνεχή εξέλιξη των αντίστοιχων μονάδων που συνοδεύεται από εκμετάλλευση νέων υποστρωμάτων για παραγωγή βιοαερίου σε συνδυασμό με την θεσμοθέτηση ευνοϊκών όρων για τη δημιουργία σχετικών εγκαταστάσεων. Έτσι, η κατάσταση είναι ενθαρρυντική και υπάρχει αισιοδοξία για περαιτέρω ανάπτυξη αυτού του τομέα τα επόμενα χρόνια.

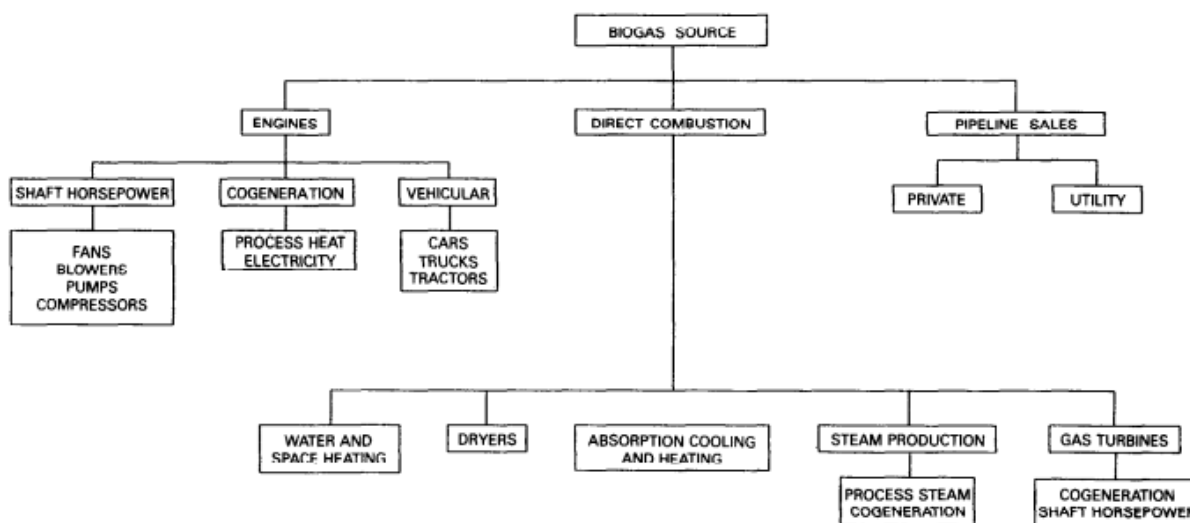
Όσον αφορά στα ελληνικά δεδομένα, η Αθήνα και η Θεσσαλονίκη κυριαρχούν στην παραγωγή βιοαερίου από επεξεργασία λυμάτων και αποβλήτων ΧΥΤΑ, αριθμώντας 5 εγκαταστάσεις για κάθε διαφορετικό απόβλητο με εγκατεστημένη ηλεκτρική ισχύ 2,5-24,5 MW για κάθε μονάδα.

Σχετικά με την παραγωγή βιομεθανίου υψηλής καθαρότητας στην Ελλάδα, αυτή βρίσκεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα και δεν εκτιμάται ότι θα υπάρξει αξιοσημείωτη αλλαγή τα επόμενα χρόνια. Πραγματοποιούνται κάποιες μελέτες για την ανάπτυξη αυτού του τομέα, αλλά κυρίως για τις πιο απομονωμένες περιοχές με μικρή δυνατότητα ηλεκτροδότησης [56].

## 4.2 Χρήσεις και βιωσιμότητα βιοαερίου

Το καθαρό μεθάνιο σε κανονική θερμοκρασία έχει κατώτερη θερμογόνο δύναμη ίση με 34000 kJ/m<sup>3</sup>. Όμως, η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο συνήθως κυμαίνεται στο 40-80 % και η θερμογόνο δύναμή του μειώνεται περίπου στο εύρος 13720-27440 kJ/m<sup>3</sup>. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου βιοαερίου καθορίζουν την επιλεγόμενη τεχνολογία για την καύση και τον καθαρισμό του βιοαερίου [57].

Στο Σχήμα 4.7 συνοψίζονται οι βασικές επιλογές για τη χρήση του παραγόμενου βιοαερίου. Σε αυτές τις επιλογές συμπεριλαμβάνονται η ανάφλεξη σε κινητήρα εσωτερικής καύσης για παραγωγή μηχανικής ή ηλεκτρικής ισχύος, η άμεση καύση σε καυστήρα για παραγωγή θερμότητας και η πώληση σε αγωγούς βιοαερίου. Όσον αφορά στην παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια εξετάζεται αν πρέπει να διατίθεται προς χρήση ή να καταναλώνεται εσωτερικά.



Σχήμα 4. 7 Χρήσεις παραγόμενου βιοαερίου [57]

Η επιλογή του εξοπλισμού και των μεθόδων καθαρισμού και επεξεργασίας του βιοαερίου εξαρτάται από την προβλεπόμενη χρήση του αλλά και από τη σύνθεσή του. Το ακατέργαστο βιοαέριο έχει συνήθως χαμηλή θερμογόνο δύναμη λόγω της παρουσίας του CO<sub>2</sub>, του N<sub>2</sub>, του H<sub>2</sub>O (υδρατμοί) και του H<sub>2</sub>S, τα οποία μπορεί να είναι και διαβρωτικά. Έτσι, κύριοι στόχοι της επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση των ενώσεων που προκαλούν διάβρωση (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S) και των συστατικών που μειώνουν τη θερμική αξία του βιοαερίου (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>). Έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι επεξεργασίας που αφαιρούν από το βιοαέριο τις παραπάνω ενώσεις ξεχωριστά ή συνδυαστικά. Συγκεκριμένα, οι διεργασίες που χρησιμοποιούνται είναι η απορρόφηση, η εκρόφηση, η ψύξη και ο διαχωρισμός με μεμβράνη [57].

Συνοψίζοντας, το βιοαέριο θεωρείται μία ανανεώσιμη πηγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας και παράγεται σε εγκαταστάσεις αναερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων. Συστήματα σχεδιασμένα για συμβατικά καύσιμα, όπως φυσικό αέριο και προπάνιο, μπορούν εύκολα να τροποποιηθούν και να λειτουργήσουν με βιοαέριο. Έτσι, είναι εφικτή η μετατροπή του βιοαερίου σε οικονομικά αποδοτική και βιώσιμη ενέργεια [57].

## Β. Πειραματικό Μέρος

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Αναλυτικές μέθοδοι

Για την παρακολούθηση και την μελέτη της λειτουργίας του CSTR αλλά και για την εξαγωγή συμπερασμάτων χρησιμοποιήθηκαν διάφορες αναλυτικές μέθοδοι για τον χαρακτηρισμό των αντιδρώντων ξεχωριστά (condensate, ενεργός ιλύς, αναερόβια λάσπη) κατά τον εφοδιασμό του εργαστηρίου με αυτά, της τροφοδοσίας (feed) και της εξόδου του CSTR.

Επειδή ο αντιδραστήρας είναι πλήρους ανάδευσης συνεχούς έργου γίνεται η παραδοχή ότι η σύσταση του ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα είναι ίδια με αυτή που επικρατεί στο εσωτερικό του.

Συνοπτικά, πραγματοποιήθηκαν οι εξής συστηματικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό:

- του pH
- της ολικής αλκαλικότητας
- της συγκέντρωσης των ολικών στερεών (TS), των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS), των πτητικών στερεών (VS) και πτητικών αιρούμενων στερεών (VSS)
- του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)
- των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs)
- του γαλακτικού οξέος και της αιθανόλης
- του αζώτου
- του ολικού οργανικού άνθρακα
- της παροχής και σύστασης του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο

#### 5.1 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH πραγματοποιείται καθημερινά σε δείγματα, όγκου 10 mL, από την τροφοδοσία και από την έξοδο του CSTR μέσω εμφύσησης του ηλεκτροδίου (inoLab WTW series pH 720) του ηλεκτρονικού pH-μέτρου πάγκου (Sanxin PHS-3D-01 Lab pH Meter, Εικόνα 5.1) σε αυτά. Για μεγαλύτερη ακρίβεια διενεργείται καθημερινή βαθμονόμηση του pH-μέτρου (calibration).





Εικόνα 5. 1 Ηλεκτρονικό pH-μετρο πάγκου Sanxin PHS-3D-01 Lab pH Meter

## 5.2 Προσδιορισμός ολικής αλκαλικότητας

Ο προσδιορισμός της ολικής αλκαλικότητας λάμβανε χώρα σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο που περιγράφεται στο βιβλίο “Standard Methods of Water and Wastewater”, 1999 [58]. Η αλκαλικότητα ενός διαλύματος ορίζεται ως η ιδιότητά του να αντιδρά και να εξουδετερώνει οξέα και αντιστοιχεί στο άθροισμα των βασικών ενώσεων που περιέχονται στο διάλυμα. Στην περίπτωση των αντιδραστήρων αναερόβιας χώνευσης, η αλκαλικότητα οφείλεται κατά κύριο λόγο στα ανθρακικά ( $CO_3^{2-}$ ) και όξινα ανθρακικά άλατα ( $HCO_3^-$ ) αλλά και στα ιόντα υδροξυλίου ( $OH^-$ ) που υπάρχουν στο διάλυμα. Μικρότερη επίδραση στην αλκαλικότητα παρουσιάζουν άλατα, όπως τα φωσφορικά, τα βορικά και τα πυριτικά.

Κατά τη λειτουργία του CSTR, η μέτρηση της ολικής αλκαλικότητας λαμβάνει χώρα σε δείγματα τόσο από την τροφοδοσία όσο και από την έξοδο του CSTR. Επίσης, πραγματοποιείται προσδιορισμός της αλκαλικότητας του condensate, της ενεργούς ιλύος και της αναερόβιας λάσπης κατά την προμήθεια του εργαστηρίου με αυτά. Για τον προσδιορισμό της αλκαλικότητας ακολουθεί τιτλοδότηση των δειγμάτων, όγκου 10 mL, με πρότυπο διάλυμα θεικού οξέος ( $H_2SO_4$ ) κανονικότητας 0,1 N μέχρις ότου η τιμή του pH των διαλυμάτων να είναι ίση με 4,5. Η αλκαλικότητα εκφράζεται σε  $mg CaCO_3/L$  και η τιμή της δίνεται από την εξίσωση:

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

όπου,  $A$  ο όγκος σε mL πρότυπου διαλύματος θεικού οξέος που καταναλώθηκε κατά την τιτλοδότηση

$V$  ο όγκος του δείγματος σε mL (10 mL)

$N$  η κανονικότητα του θεικού οξέος σε N (0,1 N)

### 5.3 Προσδιορισμός ολικών και ολικών πτητικών, αιωρούμενων και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Ως στερεά υλικά στα απόβλητα ορίζονται αυτά που είναι είτε διαλυμένα είτε αιωρούμενα στη μάζα του υγρού και είναι σε θέση να επηρεάζουν την ποιότητα των επεξεργασμένων αποβλήτων. Θεωρείται αναγκαία η ανάλυση των στερεών σε έναν αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης, προκειμένου να ελέγχεται η απόδοση των φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών που πραγματοποιούνται σε αυτόν. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να γίνει μία εκτίμηση της ποιότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων και να ελεγχθεί αν βρίσκονται κάτω από τα όρια που θέτει η νομοθεσία για την ασφαλή απόρριψή τους στο περιβάλλον. Επίσης, η συγκέντρωση των στερεών είναι δείγμα της βιομάζας μικροβίων που έχει αναπτυχθεί στο αναερόβιο σύστημα.

Ο προσδιορισμός των ολικών και ολικών πτητικών, αιωρούμενων και πτητικών αιωρούμενων στερεών πραγματοποιείται με βάση την αντίστοιχη μέθοδο που περιγράφεται στο βιβλίο “Standard Methods of Water and Wastewater”, 1999 [58] και λαμβάνει χώρα τόσο σε δείγματα της τροφοδοσίας όσο και της εξόδου του αντιδραστήρα.

Τα ολικά στερεά (Total Solids, TS) αποτελούν το σύνολο των στερεών που υπάρχουν σε ένα διάλυμα, ενώ τα ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids, TSS) είναι τα μη διηθούμενα στερεά. Τα πτητικά στερεά (Volatile Solids, VS) και τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (Volatile Suspended Solids, VSS) είναι τα κλάσματα των TS και TSS, αντίστοιχα, τα οποία εξαερώνονται στους 550 °C.

Για τον προσδιορισμό των TS γίνεται λήψη δείγματος 5 mL σε προζυγισμένη κάψα, αφού έχει προηγηθεί απομάκρυνση της υγρασίας της κάψας στους 550 °C για δεκαπέντε λεπτά. Μετά την εναπόθεση του δείγματος, η κάψα τοποθετείται σε φούρνο στους 105 °C και αφήνεται για 24 ώρες. Ακολουθεί ζύγιση της κάψας και από τη διαφορά βάρους της προκύπτουν τα TS. Έτσι, τα ολικά στερεά υπολογίζονται με βάση την εξής σχέση:

$$TS(mg/L) = \frac{m_{105} - m_{κάψας}}{V_{δείγματος}} \cdot 10^6$$

όπου,  $TS$  η συγκέντρωση των ολικών στερεών στο δείγμα σε mg/L

$m_{105}$  το βάρος της κάψας, σε g, μετά την παραμονή της στους 105 °C για 24 ώρες

$m_{κάψας}$  το αρχικό βάρος της κάψας σε g

$V_{δείγματος}$  ο όγκος του δείγματος σε mL (5 mL)

Για τη μέτρηση των VS η κάψα τοποθετείται στους 550 °C για δύο ώρες και μετά ζυγίζεται. Η μείωση του βάρους της κάψας σε σχέση με πριν αντιστοιχεί στα πτητικά στερεά. Τα VS υπολογίζονται από τη σχέση:

$$VS(mg/L) = \frac{m_{105} - m_{550}}{V_{δείγματος}} \cdot 10^6$$



όπου,  $V_S$  η συγκέντρωση των πτητικών στερεών στο δείγμα σε mg/L

$m_{105}$  το βάρος της κάψας, σε g, μετά την παραμονή της στους 105 °C για 24 ώρες

$m_{550}$  το βάρος της κάψας, σε g, μετά την παραμονή της στους 550 °C για 2 ώρες

$V_{\text{δείγματος}}$  ο όγκος του δείγματος σε mL (5 mL)

Για τον προσδιορισμό των TSS διηθούνται υπό κενό 9 mL δείγματος σε προζυγισμένο φίλτρο πόρων 55 nm, το οποίο τοποθετείται σε φούρνο στους 105 °C για 24 ώρες. Στη συνέχεια, ζυγίζεται και από τη διαφορά βάρους του φίλτρου προκύπτουν τα TSS ως εξής:

$$TSS(mg/L) = \frac{m_{105} - m_{\text{φίλτρου}}}{V_{\text{δείγματος}}} \cdot 10^6$$

όπου,  $TSS$  η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών στο δείγμα σε mg/L

$m_{105}$  το βάρος του φίλτρου, σε g, μετά την παραμονή του στους 105 °C για 24 ώρες

$m_{\text{φίλτρου}}$  το αρχικό βάρος του φίλτρου σε g

$V_{\text{δείγματος}}$  ο όγκος του δείγματος που διηθήθηκε σε mL (9 mL)

Για τη μέτρηση των VSS το φίλτρο εναποτίθεται σε φούρνο στους 550 °C για δεκαπέντε λεπτά και μετά ζυγίζεται. Η μείωση του βάρους του φίλτρου σε σχέση με πριν αντιστοιχεί στα VSS. Επομένως, τα VSS δίνονται από την ακόλουθη σχέση:

$$VSS(mg/L) = \frac{m_{105} - m_{550}}{V_{\text{δείγματος}}} \cdot 10^6$$

όπου,  $VSS$  η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών στο δείγμα σε mg/L

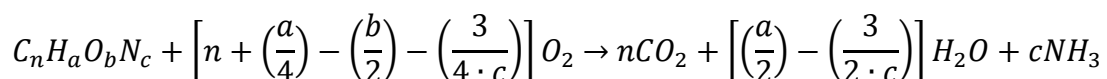
$m_{105}$  το βάρος του φίλτρου, σε g, μετά την παραμονή του στους 105 °C για 24 ώρες

$m_{550}$  το βάρος του φίλτρου, σε g, μετά την παραμονή της στους 550 °C για 15 λεπτά

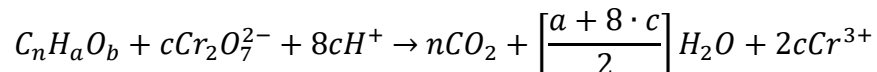
$V_{\text{δείγματος}}$  ο όγκος του δείγματος που διηθήθηκε σε mL (9 mL)

#### 5.4 Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD) αποτελεί δείκτη του οργανικού φορτίου ενός διαλύματος και αντιστοιχεί στη συνολική ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται προκειμένου να οξειδωθεί πλήρως ο οργανικός άνθρακας σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η συνολική αντίδραση περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:



Ο προσδιορισμός του COD στηρίζεται στο γεγονός ότι όλες οι οργανικές ενώσεις, εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων, οξειδώνονται υπό την επίδραση ισχυρού οξειδωτικού μέσου σε όξινο περιβάλλον. Η οξείδωση του οργανικού άνθρακα του διαλύματος, υπό την προϋπόθεση ότι αυτό δεν περιέχει  $[Cl^-] \geq 2 \text{ g/L}$ , πραγματοποιείται με περίσσεια διχρωμικού καλίου ( $K_2Cr_2O_7$ ) και θέρμανση στους  $148 \text{ }^\circ\text{C}$  σε ισχυρά όξινες συνθήκες (παρουσία ισχυρού οξέος,  $H^+$ ). Για την οξείδωση των πτητικών αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιείται ως καταλύτης ο θειικός άργυρος ( $AgSO_4$ ). Η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού άνθρακα από τα διχρωμικά ιόντα δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:



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

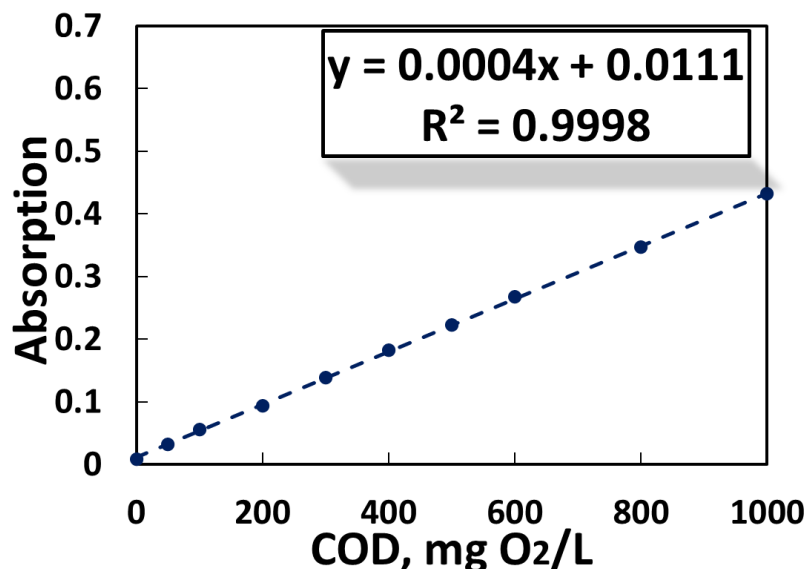
Συγκεκριμένα, στο εργαστήριο τοποθετούνταν σε φιαλίδια  $2,8 \text{ mL } H_2SO_4$ ,  $1,2 \text{ mL } K_2Cr_2O_7$  και  $2 \text{ mL}$  από το εκάστοτε δείγμα και οδηγούνταν σε φούρνο στους  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  για δύο ώρες.

Στη συνέχεια, σύμφωνα με το βιβλίο “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [58], για τον προσδιορισμό του COD πραγματοποιείται φωτομέτρηση στα  $600 \text{ nm}$  στο ηλεκτρονικό φωτόμετρο Hach Lange (DR2800), Εικόνα 5.2, με τη μέθοδο της κλειστής επαναρροής. Η επαναρροή καθίσταται απαραίτητη λόγω της παρουσίας πτητικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες δύνανται να διαφύγουν υπό συνθήκες θέρμανσης. Κατά τη μέθοδο αυτή φωτομετρούνται τα ιόντα  $Cr^{3+}$  που παράγονται από την οξείδωση του οργανικού άνθρακα από το  $K_2Cr_2O_7$ . Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ιόντων  $Cr^{6+}$  που ανάγονται, τόσο μεγαλύτερη είναι και η τιμή της απορρόφησης που προκύπτει από τη φωτομέτρηση.



Εικόνα 5. 2 Ηλεκτρονικό φωτόμετρο Hach Lange (DR2800) για τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του COD γίνεται αντιστοίχιση της μετρούμενης απορρόφησης σε συγκέντρωση με τη βοήθεια πρότυπης καμπύλης αναφοράς. Η χάραξη της πρότυπης καμπύλης γίνεται με φωτομέτρηση προτύπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης COD και επαναλαμβάνεται για κάθε νέο διάλυμα  $K_2Cr_2O_7$  που χρησιμοποιείται. Ενδεικτικά, στο Σχήμα 5.1 δίνεται μία από τις πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης που χρησιμοποιήθηκε κατά τα πειράματα.



Σχήμα 5. 1 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτόμετρον Hach Lange (DR2800)

Στην παρούσα διπλωματική διατριβή, εκτός από το ολικό χημικά απαιτούμενου οξυγόνο (Total Chemical Oxygen Demand, tCOD), προσδιορίζεται και το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Soluble Chemical Oxygen Demand, sCOD) σε δείγματα τόσο από την τροφοδοσία όσο και από την έξοδο του αντιδραστήρα. Για το tCOD χρησιμοποιείται το αρχικό δείγμα, ενώ για το sCOD λαμβάνεται ως δείγμα το διήθημα που προκύπτει έπειτα από διήθηση με φίλτρο των 55 nm. Στη συνέχεια, πραγματοποιούνται οι κατάλληλες αραιώσεις στο αρχικό δείγμα και στο διήθημα, έτσι ώστε οι προς μέτρηση απορροφήσεις να είναι εντός των ορίων της πρότυπης καμπύλης για λόγους εγκυρότητας των μετρήσεων.

### 5.5 Αέρια Χρωματογραφία

Η χρωματογραφία είναι μία μέθοδος διαχωρισμού χημικών ουσιών με παραπλήσιες ιδιότητες από σύνθετα μίγματα. Βασίζεται στην κατανομή των ουσιών του μίγματος μεταξύ κινητής και στατικής φάσης σε διαφορετικό βαθμό. Η φύση της κινητής φάσης καθορίζει το είδος της χρωματογραφίας ως υγρή ή αέριας.

Όσον αφορά στην αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC), η κινητή φάση είναι ένα αδρανές αέριο (φέρων αέριο), συνήθως άζωτο, ήλιο, αργό ή υδρογόνο, το οποίο δεν αλληλεπιδρά με τα μόρια του αναλύτη. Ο μόνος ρόλος του είναι η διακίνηση του αναλύτη κατά μήκος της χρωματογραφικής στήλης. Η στατική φάση αποτελείται είτε από μία στερεή ουσία

(χρωματογραφία αερίου-στερεού, Gas Solid Chromatography, GSC), όπου η κατακράτηση των αναλυτών είναι αποτέλεσμα φυσικής προσρόφησης είτε από μία υγρή ουσία (χρωματογραφία αερίου-υγρού ή αεριοχρωματογραφία Gas Liquid Chromatography, GLC). Συνηθέστερα, συναντάται η τεχνική της GLC, κατά την οποία ο διαχωρισμός των ουσιών του μίγματος στηρίζεται στην κατανομή του αναλύτη μεταξύ του φέροντος αερίου (αέρια κινητή φάση) και ενός μη πτητικού υγρού (υγρή στατική φάση). Το μη πτητικό υγρό είναι ακινητοποιημένο είτε σε αδρανή στερεό φορέα (περιορισμένη εφαρμογή) είτε στα τοιχώματα τριχοειδών στηλών.

Το προς διαχωρισμό μίγμα εισάγεται σε υγρή ή αέρια κατάσταση στον χρωματογράφο και αφού εξατμιστεί, αναμιγνύεται με το φέρον αέριο. Ακολουθεί η διέλευσή του από τη στήλη, η οποία βρίσκεται σε θερμοστατούμενο φούρνο ώστε να μπορεί να ρυθμιστεί η θερμοκρασία της στήλης. Ο διαχωρισμός των ουσιών του μίγματος οφείλεται στη διαφορετική χημική συγγένειά τους με τη στατική φάση κατά τη διάρκεια έκλουσής τους με τη βοήθεια της κινητής φάσης.

Αφού το δείγμα διαχωριστεί εισέρχεται στο σύστημα ανίχνευσης προκειμένου να πραγματοποιηθεί ανίχνευση της εμφάνισης των προσδιοριζόμενων ουσιών αλλά και ταυτοποίησή τους σε ορισμένες περιπτώσεις. Μερικοί από τους πιο κλασικούς τύπους ανιχνευτών είναι οι ανιχνευτές ιονισμού φλόγας (FID), θερμικής αγωγιμότητας (TCD), χημειοφωταύγειας θείου (SCD), σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD) και ατομικής εκπομπής (AED).

Στην παρούσα διπλωματική, η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των πτητικών λιπαρών οξέων καθώς και της συγκέντρωσης του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο.

### 5.5.1 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού

Μία πολύ σημαντική παράμετρος για τη λειτουργία και την ευστάθεια του συστήματος της αναερόβιας χώνευσης είναι η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) του αντιδραστήρα. Η συγκέντρωσή τους προσδιορίζονται με τη βοήθεια του αερίου χρωματογράφου Shimadzu GC-2010 plus, Εικόνα 5.3, με τριχοειδή στήλη διαχωρισμού Hewlett Packard FFAP με μήκος 30 mm, εσωτερικής διαμέτρου 0,53 mm και φιλμ 1 μm, αυτόματο δειγματολήπτη τύπου SHIMADZU AOC-20s, ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID) και ήλιο υψηλής καθαρότητας ως φέρον αέριο.

Για την προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος λαμβάνεται 1 mL διηθημένου δείγματος (με φίλτρο των 55 nm) από τον αντιδραστήρα και προστίθενται 30 μL  $H_2SO_4$  (20 % κατ' όγκο, v/v). Το δείγμα αυτό αναδεύεται με Vortex και διηθείται με φίλτρο Whatman των 0,2 μm, ώστε να απομακρυνθούν θειικά ιζήματα και μικροστερεά που μπορεί να έχουν παραμείνει. Έπειτα, εισάγεται στον αέριο χρωματογράφο και εγχέονται 10 μL με ειδική μικροσύριγγα. Η θερμοκρασία του θαλάμου της στήλης είναι αρχικά 105 °C. Ακολουθεί θέρμανση μέχρι τους 160 °C με ρυθμό 15 °C / min και έπειτα ως τους 225 °C, όπου και διατηρείται για 3 min, με ρυθμό 20 °C / min. Το ήλιο που χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο εισέρχεται στη στήλη με παροχή 30 mL / min, ενώ η θερμοκρασία του FID παραμένει σταθερή στους 230 °C. Μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας, στο χρωματογράφημα που προκύπτει πραγματοποιείται ποιοτικός και

ποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών λιπαρών οξέων του δείγματος με χρήση προτύπων καμπυλών.



*Εικόνα 5. 3 Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2010 plus για μέτρηση πτητικών λιπαρών οξέων*

#### 5.5.2 Προσδιορισμός συγκέντρωσης μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο

Η συγκέντρωση του παραγόμενου μεθανίου στο βιοαέριο παρακολουθείτο καθημερινά, αφού αποτελεί σημαντικό παράγοντα αξιολόγησης του εγχειρήματος της διπλωματικής εργασίας, καθώς καθορίζει την αποδοτικότητα του συστήματος αλλά και συμβάλλει στην πρόληψη προβλημάτων κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του μεθανίου λαμβάνεται δείγμα από αεριοπαγίδα του αντιδραστήρα και εισάγεται στον αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC-2014, Εικόνα 5.4, με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ήλιο ως φέρον αέριο. Η στήλη που χρησιμοποιείται είναι Carboxen 1000 και έχει μήκος 5 m και εσωτερική διάμετρο 2,1 mm. Η θερμοκρασία του θαλάμου της στήλης ξεκινάει αρχικά από τους 40 °C και αυξάνεται με ρυθμό 10 °C / min έως τους 185 °C, όπου και παραμένει σταθερή για 5 min. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μεθανίου αλλά και των υπόλοιπων αερίων γίνεται με χρήση προτύπων καμπυλών.



*Εικόνα 5. 4 Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2014 για τη μέτρηση της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε μεθάνιο*

### 5.6 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης ή απόδοσης (HPLC) θεωρείται από τις πιο διαδεδομένες αναλυτικές τεχνικές διαχωρισμού. Οι λόγοι που συμβαίνει αυτό είναι η ευαισθησία της, η εύκολη προσαρμογή της σε ακριβείς ποσοτικούς προσδιορισμούς, η καταλληλότητά της για διαχωρισμούς μη πτητικών ή θερμικά ευαίσθητων συστατικών και κυρίως, η μεγάλη δυνατότητα εφαρμογής της σε προσδιορισμούς ουσιών σημαντικών για τη βιομηχανία, το δημόσιο και πολλά επιστημονικά πεδία.

Για την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας είναι απαραίτητη η χρήση υψηλών πιέσεων ως και 6000 psi ή 400 bar, οι οποίες βοηθούν στη διατήρηση σταθερής παροχής χωρίς διακυμάνσεις στη ροή της κινητής φάσης. Οι διακυμάνσεις αυτές μπορεί να προκληθούν εξ αιτίας του μικρού μεγέθους της στήλης και άρα αυξημένης αντίστασης στη ροή λόγω των τριβών του υγρού με τα τοιχώματα. Η χρωματογραφική στήλη είναι πληρωμένη με πορώδη υλικά, όπως σίλικα, αλούμινα, ρητίνες και πολυμερή, των οποίων το είδος και το μέγεθος των πόρων καθορίζεται από το διαχωριζόμενο μίγμα. Η κινητή φάση, που αποτελείται από μίγμα διαλυτών, ρέει, λόγω των υψηλών πιέσεων που δημιουργεί η αντλία, και παρασύρει το ενιόμενο δείγμα εντός της στήλης με το πληρωτικό υλικό (στατική φάση). Έτσι, πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του προς εξέταση δείγματος και τα συστατικά του κατανέμονται μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης αναλόγως των αλληλεπιδράσεων με αυτές. Με αυτό τον τρόπο το κάθε συστατικό κινείται με διαφορετική ταχύτητα διαμέσου της στήλης και εκλύεται σε διαφορετικό χρόνο. Ο χρόνος έκλυσης του κάθε συστατικού αποτελεί τη βάση για τον ποιοτικό προσδιορισμό.

Η πειραματική διάταξη της υγρής χρωματογραφίας του εργαστηρίου Εικόνα 5.5, περιελάμβανε τα εξής:

- Αντλία
- Αυτόματο δειγματολήπτη και σύστημα εισαγωγής δείγματος σταθερού όγκου
- Στήλη Agilent Hi-Plex H,  $7,7 \times 300 \text{ mm}$ ,  $8 \mu\text{m}$
- Ανιχνευτή σάρωσης υπεριώδους ακτινοβολίας
- Ανιχνευτή δείκτη διάθλασης

Η αντλία ήταν ισοκρατική τύπου Agilent 1260 Infinity II Quaternary Pump.

Το σύστημα για την εισαγωγή του δείγματος περιελάμβανε την υποδοχή για τη σύριγγα, το βρόχο σταθερού όγκου, όπου καθόριζε τον όγκο του ενιόμενου δείγματος που οδηγείτο στη στήλη στα  $20 \mu\text{L}$ , την είσοδο του διαλύτη και τις εξόδους προς τη στήλη και προς απόβλητο. Ο αυτόματος δειγματολήπτης ήταν τύπου Agilent 1260 Infinity II Preparative Autosampler.

Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιείται ήταν διαστάσεων  $7,7 \times 300 \text{ mm}$  με διάμετρο πόρων των σωματιδίων πλήρωσης  $8 \mu\text{m}$ . Η θερμοκρασία της στήλης ήταν  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  και η παροχή της κινητής φάσης ίση με  $0,6 \text{ mL/min}$ .

Ο ανιχνευτής σάρωσης υπεριώδους ακτινοβολίας ήταν τύπου Agilent 1260 Infinity II Diode Array Detector. Αποτελείται από οπτικο-ηλεκτρονικές διατάξεις με σειρές φωτοδιόδων (π.χ. 256-1024). Η κάθε διάταξη είναι σε θέση να ανιχνεύει 1 μήκος κύματος, γεγονός που καθιστά δυνατή τη λήψη ολόκληρου του φάσματος σε κάθε χρονική στιγμή. Οι ουσίες που αναλύονται από το συγκεκριμένο ανιχνευτή παρουσιάζουν μέγιστη κορυφή στα  $210 \text{ nm}$ , καθώς η ανίχνευση λαμβάνει χώρα στο υπεριώδες φάσμα του φωτός.

Ο ανιχνευτής δείκτη διάθλασης ήταν τύπου Agilent 1260 Infinity II Refractive Index Detector. Η μέτρηση των προς ανάλυση ουσιών πραγματοποιείται με βάση την αλλαγή στον δείκτη διάθλασης του διαλύματος που εκρέει από τη χρωματογραφική στήλη και της κινητής φάσης. Μεγάλη διαφορά μεταξύ του δείκτη διάθλασης του δείγματος και της κινητής φάσης συνεπάγεται μεγάλη μεταβολή της τιμής του στο τελικό διάλυμα που εκλούεται. Ο ανιχνευτής αποτελείται από ένα κελί δύο διαδρομών, όπου στη διάρκεια της ανάλυσης η μία διαδρομή είναι μόνιμα πληρωμένη με την κινητή φάση ενώ η άλλη δέχεται συνεχή ροή του διαλύματος του δείγματος. Από τις διαδρομές αυτές διέρχεται μία δέσμη φωτός, η οποία ανάλογα με τη σύνθεση του δείγματος εκτρέπεται από τη πορεία αναφοράς της. Η μεταβολή της γωνίας της δέσμης φωτός στηρίζεται στην αρχή της εκτροπής της διαθλασιμετρίας και καταγράφεται από τον ανιχνευτή, ο οποίος επηρεάζεται από τα προσπίπτοντα σε αυτόν φωτόνια.

Η τεχνική της υγρής χρωματογραφίας χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική για τη μέτρηση των οργανικών οξέων (αιθανόλη, γαλακτικό οξύ, οξικό οξύ), της φρουκτόζης και της γλυκόζης στον αντιδραστήρα ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Η παρουσία αυτών των ουσιών επηρεάζει σημαντικά την αναερόβια χώνευση και τη λειτουργία του αντιδραστήρα.





*Εικόνα 5. 5 Διάταξη υγρής χρωματογραφίας της Agilent*

Για τον προσδιορισμό των παραπάνω χημικών ενώσεων λαμβάνεται περίπου 1 mL διηθημένου δείγματος (με φίλτρο των 55 nm) από τον αντιδραστήρα και ακολουθεί μικροδιήθηση με φίλτρο Whatman των 0,2 μm, ώστε να απομακρυνθούν μικροστερεά που μπορεί να έχουν παραμείνει και δημιουργήσουν προβλήματα στην ομαλή λειτουργία της HPLC. Έπειτα, το δείγμα τοποθετείται σε φιαλίδιο και οδηγείται στην υποδοχή της HPLC.

### 5.7 Μέτρηση παροχής βιοαερίου

Η παροχή του παραγόμενου βιοαερίου από τον αντιδραστήρα παρακολουθείτο σε καθημερινή βάση. Για την μέτρηση της παροχής αυτής χρησιμοποιείται η διάταξη που φαίνεται στην Εικόνα 5.6 (κλικογράφος). Η διάταξη αυτή αποτελείται από υάλινο σωλήνα σχήματος «U» (διαμέτρου 30 mm, μήκους πλευρών 200 mm) πληρωμένου με ορυκτέλαιο, φωτοκύτταρο ηλεκτρικού σήματος και μία τρίοδη ηλεκτροβάννα συνδεδεμένα με τον πίνακα ελέγχου PLC. Ο υάλινος σωλήνας είναι μονωμένος από την πλευρά που συνδέεται με τον αντιδραστήρα, προκειμένου η πίεση στον κλικογράφο να είναι ίδια με αυτή του αντιδραστήρα και να μην υπάρχουν απώλειες αερίου. Το παραγόμενο βιοαέριο οδηγείται σε αυτή την πλευρά του υάλινου σωλήνα και εκτοπίζει ίσο όγκο ορυκτελαίου προς την άλλη πλευρά. Μόλις η στάθμη του εκτοπιζόμενου ορυκτελαίου διακόψει την πορεία της δέσμης του παραγόμενου λέιζερ, το φωτοκύτταρο αποστέλλει ηλεκτρικό σήμα στον πίνακα ελέγχου και καταγράφεται 1 «κλικ», το οποίο, μέσω βαθμονόμησης, αντιστοιχεί σε προκαθορισμένο όγκο βιοαερίου. Ταυτόχρονα, ανοίγει στιγμιαία η βαλβίδα εκτόνωσης της τρίοδης ηλεκτροβάννας, αποσυμπιέζεται η μονωμένη πλευρά του κλικογράφου και η στάθμη του ορυκτελαίου επανέρχεται στην αρχική της θέση. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα διενεργείται βαθμονόμηση του κλικογράφου, ώστε να προσδιορίζεται ο ακριβής όγκος βιοαερίου που αντιστοιχεί σε κάθε «κλικ».





Εικόνα 5. 6 Κλικογράφος για τη μέτρηση της παροχής του παραγόμενου βιοαερίου

### 5.8 Προσδιορισμός ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN)

Το άζωτο συναντάται στη φύση σε τρεις κύριες πηγές, οι οποίες συμμετέχουν στον κύκλο του αζώτου, και είναι η ατμόσφαιρα, οι ανόργανες αζωτούχες ενώσεις (νιτρικά, νιτρώδη, αμμωνία) και οι οργανικές ενώσεις του αζώτου (πρωτεΐνες, ουρία, ουρικό οξύ). Μάλιστα, οι ανόργανες μορφές αζώτου λειτουργούν και ως δείκτης της αζωτούχου ρύπανσης.

Οι μορφές αζώτου που κυριαρχούν στα νερά και τα απόβλητα είναι τα νιτρικά, τα νιτρώδη, η αμμωνία και το οργανικό άζωτο. Στο οργανικό άζωτο περιλαμβάνεται το άζωτο που περιέχεται στις πρωτεΐνες, τα πεπτίδια, τα νουκλεϊκά οξέα, την ουρία και άλλες συνθετικές οργανικές ενώσεις, οι οποίες είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών κατά την αναερόβια χώνευση. Έτσι, για τη διασφάλιση της ομαλής λειτουργίας του αντιδραστήρα κρίνεται απαραίτητος ο προσδιορισμός του αζώτου στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Το ολικό άζωτο ή άζωτο κατά Kjeldahl περιλαμβάνει το οργανικό άζωτο και το άζωτο σε μορφή αμμωνίας και προσδιορίζεται πειραματικά με την αντίστοιχη μέθοδο.

Η μέθοδος που εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό του ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN) έχει προταθεί από την εταιρεία Buchi και βασίζεται στα πρότυπα EN 13342 και DIN ISO 11261. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, αρχικά, τα προς ανάλυση δείγματα χωνεύονται σε ειδική φιάλη χώνευσης με περίσσεια πυκνού  $H_2SO_4$  και παρουσία καταλύτη. Στη διάταξη χώνευσης, Εικόνα 5.7, τοποθετούνται οι φιάλες με τα δείγματα αυτά καθώς και δύο επιπλέον φιάλες, μία με τυφλό δείγμα απιονισμένου νερού και μία με διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης ουρίας. Με τη χώνευση παράγεται όξινο θειικό αμμώνιο σε υγρή μορφή και όξινα απαέρια, τα οποία και απομακρύνονται με χρήση Scrubber υδροξειδίου του νατρίου. Έπειτα, πραγματοποιείται απόσταξη, Εικόνα 5.7, και από το όξινο θειικό αμμώνιο, που έχει παραχθεί, απελευθερώνεται

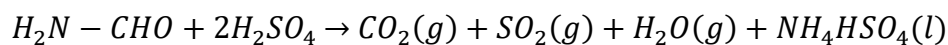
αμμωνία, σε αλκαλικό περιβάλλον, και αυτή δεσμεύεται με περίσσεια διαλύματος βορικού οξέος. Τέλος, λαμβάνει χώρα τιτλοδότηση των διαλυμάτων που προκύπτουν με πρότυπο διάλυμα  $H_2SO_4$  γνωστής συγκέντρωσης.



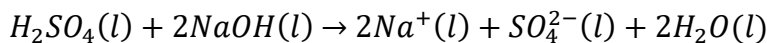
Εικόνα 5. 7 Συσκευή χώνευσης δειγμάτων (αριστερά), συσκευή απόσταξης KjelFlex K-360 για την απελευθέρωση αμμωνίας (δεξιά)

Κατά την χώνευση, την απόσταξη και τιτλοδότηση πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις.

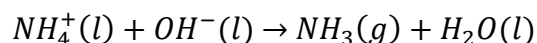
Μετατροπή οργανικού αζώτου (π.χ.  $H_2N-CHO$ ) σε ιόντα αμμωνίου κατά τη χώνευση



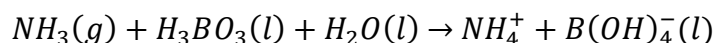
Εξουδετέρωση θειικού οξέος στη διάταξη της απόσταξης



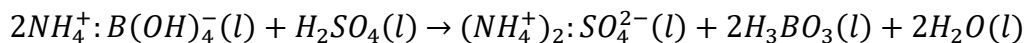
Απελευθέρωση αμμωνίας κατά την απόσταξη



Δέσμευση αμμωνίας με βορικό οξύ



Τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα θειικού οξέος



Η % περιεκτικότητα του υπό ανάλυση δείγματος σε ολικό άζωτο κατά Kjeldahl δίνεται από τη σχέση:

$$\% TKN = \frac{(V_{sample} - V_{blank}) \cdot 14,007 \cdot N \cdot Ar_N}{m_{sample} \cdot 1000}$$

όπου,  $V_{sample}$  ο όγκος σε mL του πρότυπου διαλύματος θειικού οξέος που καταναλώθηκε για την τιτλοδότηση του δείγματος

$V_{blank}$  ο όγκος σε mL του πρότυπου διαλύματος θειικού οξέος που καταναλώθηκε για την τιτλοδότηση του τυφλού

$N$  η κανονικότητα του πρότυπου διαλύματος θειικού οξέος (0,2 N)

$Ar_N$  ο ατομικός αριθμός του αζώτου (14,007 g/mol)

$m_{sample}$  η μάζα, σε g, του στερεού δείγματος που τοποθετήθηκε στην κωνική φιάλη

### 5.9 Προσδιορισμός Ολικού και Διαλυτού Οργανικού Άνθρακα (TOC)

Ο προσδιορισμός του ολικού άνθρακα (TC) και του ανόργανου άνθρακα (IC) πραγματοποιείται με τη βοήθεια αυτόματου αναλυτή οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon Analyzer), σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στο βιβλίο “Standard Methods of Water and Wastewater” (παράγραφος 5320, σελίδες 5.17-5.19). Το προς ανάλυση δείγμα, αφού ομογενοποιηθεί, εισάγεται σε σωλήνα καύσης θερμοκρασίας 900 °C, στον οποίο περιέχεται διχρωμικό βάριο,  $BaCr_2O_7$ . Το  $BaCr_2O_7$  δρα ως καταλύτης – παγίδα για το δείγμα και οξειδώνει όλες τις μορφές άνθρακα (ολικός άνθρακας) προς διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ). Το φέρον αέριο, οξυγόνο στη συγκεκριμένη περίπτωση, καθώς ρέει εντός του σωλήνα της καύσης παρασύρει το  $CO_2$  και τα υπόλοιπα προϊόντα που παράγονται κατά την καύση. Το αέριο αυτό ρεύμα οδηγείται σε έναν αφυγραντή, στον οποίο πραγματοποιείται η απομάκρυνση της υγρασίας και η ψύξη των αερίων της καύσης. Τα μη ανθρακικά προϊόντα που σχηματίζονται ( $SO_2, SO_3, HX, NO_x$ ) καθώς και τα αλογόνα απομακρύνονται από το ρεύμα μέσω μιας σειράς χημικών παγίδων. Έτσι, το αέριο ρεύμα καταλήγει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infrared Gas Analyzer), όπου ανιχνεύεται και προσδιορίζεται το  $CO_2$ . Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται η μέτρηση του ολικού άνθρακα του δείγματος.

Για τον προσδιορισμό του ανόργανου άνθρακα το αρχικό δείγμα οξινίζεται με φωσφορικό οξύ σε pH μικρότερο του 3 και παράγεται  $CO_2$  από τα ανθρακικά άλατα. Με τη βοήθεια και πάλι του φέροντος αερίου το  $CO_2$  που παράχθηκε και αυτό που υπήρχε ήδη διαλυμένο στο δείγμα μεταφέρονται σε αφυγραντή για απομάκρυνση της υγρασίας. Έπειτα, το αέριο ρεύμα διέρχεται από παγίδα αλογόνων και καταλήγει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR, στην οποία προσδιορίζεται η ποσότητα του  $CO_2$ .

Σύμφωνα με την EN13137, ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) προκύπτει με έμμεσο τρόπο από τη διαφορά του TC και του IC, δηλαδή:

$$TOC = TC - IC$$

Έτσι, η αναλογία C/N υπολογίζεται ως εξής:

$$C/N = \frac{\% TOC}{\% TKN}$$

Στην παρούσα διπλωματική προσδιορίζεται ο ολικός οργανικός άνθρακας αλλά και ο διαλυτός ολικός οργανικός άνθρακας τόσο στην τροφοδοσία όσο και στον αντιδραστήρα, ώστε να μπορεί να υπολογιστεί ο λόγος C/N σε κάθε περίπτωση. Για το TOC λαμβάνεται δείγμα και αφήνεται στους 40 °C μέχρι να ξηραθεί και να απομακρυνθεί η υγρασία (νερό). Στη συνέχεια, ακολουθεί λειοτρίβιση του στερεού υπολείμματος σε γουδί και εισαγωγή ποσότητας αυτού στον αναλυτή του οργανικού άνθρακα τύπου SHIMADZU SSM-5000A Solid Sample Module, Εικόνα 5.8. Για το διαλυτό TOC πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό του δείγματος με φίλτρο των 55 nm και εναπόθεση του διηθήματος στον αναλυτή τύπου SHIMADZU TOC-L Total Organic Carbon Analyzer, Εικόνα 5.8. Στο συγκεκριμένο διηθημένο δείγμα προσδιορίζεται και το διαλυτό άζωτο μέσω του αναλυτή τύπου SHIMADZU TNM-L Total Nitrogen Measuring Unit.



*Εικόνα 5. 8 Όργανο SHIMADZU SSM-5000A Solid Sample Module για τη μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα (αριστερά) και Όργανο SHIMADZU TOC-L Total Organic Carbon Analyzer για τη μέτρηση του διαλυτού ολικού οργανικού άνθρακα (δεξιά)*



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Πειραματική διάταξη

### 6.1 Αναερόβιος αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρους ανάδευσης (CSTR)

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων της αναερόβιας συγχώνευσης ενεργού ιλύος και condensate αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Αντιδραστήρας CSTR πιλοτικής κλίμακας ενεργού όγκου 100 λίτρων
- Περισταλτική αντλία
- Μηχανικός αναδευτήρας
- Ψυγείο συντήρησης της τροφοδοσίας σε χαμηλή θερμοκρασία ίση με 4 °C (παγολεκάνη)
- Κλικογράφος για τον προσδιορισμό της παροχής του παραγόμενου βιοαερίου
- Αισθητήριο θερμοκρασίας
- Θερμοσίφωνας
- Ηλεκτρονικός πίνακας ελέγχου (PLC), Εικόνα 6.1, στον οποίο συνδέονται η περισταλτική αντλία, ο κλικογράφος και το αισθητήριο της θερμοκρασίας



Εικόνα 6. 1 Ηλεκτρονικός Πίνακας Ελέγχου (PLC)

Ο αντιδραστήρας CSTR πιλοτικής κλίμακας, Εικόνα 6.2, έχει ενεργό όγκο 100 L και είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα AISI-SAE 304. Η θερμοκρασία του CSTR διατηρείται σταθερή στους 35 °C (μεσόφιλες συνθήκες) με ανακυκλοφορία θερμού νερού στο

χώρο μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού τοιχώματος του αντιδραστήρα. Για την ανακυκλοφορία χρησιμοποιείται υποβρύχια αντλία τοποθετημένη σε υδατόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας. Εξωτερικά, ο αντιδραστήρας περιβάλλεται από μόνωση, ώστε να διατηρούνται οι αναερόβιες μεσόφιλες συνθήκες εντός του CSTR κατά τη διεργασία της χώνευσης. Η ομοιογένεια στο εσωτερικό του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με ανάδευση μέσω μηχανικού αναδευτήρα που κινείται με τριφασικό μοτέρ, η ταχύτητα του οποίου ρυθμίζεται με inverter. Έχουν τοποθετηθεί 4 βάνες σε διαφορετικά ύψη στον αντιδραστήρα, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη λήψη δείγματος αλλά και ως έξοδοι από τον CSTR για την απόρριψη λάσπης και χωνεμένου υπολείμματος. Το παραγόμενο βιοαέριο εξέρχεται από την κορυφή του αντιδραστήρα και οδηγείται στον κλικογράφο για τη μέτρηση της παροχής του, όπως περιγράφεται στην Ενότητα 5.7.

Η λειτουργία του αντιδραστήρα προσομοιάζει αυτή του CSTR με τη διαφορά ότι δεν υπάρχει συνεχής παροχή εξόδου από αυτόν, αλλά πραγματοποιείται εκροή χωνεμένου υπολείμματος και λάσπης δύο με τρεις φορές την εβδομάδα. Αυτό συμβαίνει προκειμένου να διατηρούνται οι αναερόβιες συνθήκες εντός του αντιδραστήρα και να μην υπάρχουν απώλειες σε βιοαέριο.



*Εικόνα 6. 2 Πειραματική διάταξη CSTR πιλοτικής κλίμακας*

Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα αποτελείται από ένα μίγμα condensate και ενεργού ιλύος, το οποίο βρίσκεται στο ψυγείο συντήρησης, Εικόνα 6.3, σε θερμοκρασία ίση με 4 °C υπό συνεχή ανάδευση. Η παροχή της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα πραγματοποιείται με τη βοήθεια βαθμονομημένης περισταλτικής αντλίας για να καθορίζεται ο υδραυλικός χρόνος παραμονής.



Εικόνα 6. 3 Ψυγείο συντήρησης της τροφοδοσίας

## 6.2 Πειράματα αναερόβιας χώνευσης σε βιοαντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου

Για τη δοκιμή διαφόρων συνθηκών κατά την αναερόβια χώνευση χρησιμοποιήθηκαν βιοαντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου, Εικόνα 6.4. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια της συσκευής «Automatic Methane Test Setup (AMPTSII)» της εταιρείας Bioprocess Control. Το σύστημα των βιοαντιδραστήρων διαλείποντος έργου αποτελούνταν από 15 φιάλες Duran όγκου 600 mL. Στις φιάλες αυτές τοποθετούνται 400 mL υγρής καλλιέργειας και τα υπόλοιπα 200 mL είναι η υπερκείμενη αέρια φάση. Ακολουθεί ο πωματισμός τους με ειδικά ελαστικά πώματα και παράλληλα πραγματοποιείται εκτοπισμός της αρχικής αέριας φάσης με αέριο άζωτο. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνονται αναερόβιες συνθήκες στις φιάλες (βιοαντιδραστήρες) και αποφεύγεται η διαρροή του παραγόμενου βιοαερίου. Προκειμένου να εξασφαλιστούν ομοιόμορφες συνθήκες στην υγρή φάση κατά την αναερόβια χώνευση, λαμβάνει χώρα συνεχής ανάδευση μέσω μηχανικού αναδευτήρα εντός των φιαλών. Σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων οι φιάλες διατηρούνται εμβαπτισμένες σε θερμοστατούμενο υδατόλουτρο στους 35 °C για την επικράτηση μεσόφιλων συνθηκών. Το παραγόμενο βιοαέριο από κάθε βιοαντιδραστήρα οδηγείται σε φιάλες που περιέχουν 80 mL διαλύματος NaOH 3M, στις οποίες δεσμεύεται το CO<sub>2</sub>. Το CH<sub>4</sub> που παραμένει στο ρεύμα του βιοαερίου διοχετεύεται σε μετρητή αερίου, στον οποίο γίνεται συνεχής καταγραφή της παραγωγικότητας του.





*Εικόνα 6. 4 Πειραματική διάταξη βιοαντιδραστήρων εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου*

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Πειραματική Διαδικασία

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η αναερόβια συγχώνευση συμπυκνώματος (condensate), που παράγεται από την ξήρανση οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων, και ενεργού ιλύος (Waste Activated Sludge, WAS) από βιολογικό καθαρισμό υπό μεσόφιλες συνθήκες (35 °C) σε αντιδραστήρα συνεχούς έργου πλήρους ανάδευσης (CSTR). Με ρύθμιση της αναλογίας condensate και ενεργού ιλύος στην τροφοδοσία καθορίζεται η οργανική φόρτιση COD και ο λόγος C:N. Έτσι, εξετάστηκαν διάφορες φάσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα για τις διαφορετικές αναλογίες C:N στην τροφοδοσία και για διαφορετικούς χρόνους παραμονής. Σκοπός ήταν να διερευνηθεί η βέλτιστη λειτουργία του αναερόβιου συστήματος με μεγιστοποίηση της παραγωγής βιοαερίου και χώνευση του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας.

### 7.1 Το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε

#### 7.1.1 Το πρόγραμμα WASTE4think

Το ευρωπαϊκό ερευνητικό πρόγραμμα WASTE4Think, Horizon 2020, εξετάζει και προωθεί νέες εναλλακτικές πρακτικές για τη διαχείριση των αποβλήτων στα πρότυπα της κυκλικής οικονομίας. Στο πρόγραμμα συμμετέχουν 19 εταίροι (πανεπιστήμια, τοπική αυτοδιοίκηση, κ.λπ.) από 7 κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης με συνολικό προϋπολογισμό 10,5 εκατομμύρια ευρώ εκ των οποίων η συνεισφορά της Ευρωπαϊκής Επιτροπής αγγίζει τα 8,8 εκατομμύρια ευρώ. Στα πλαίσια του προγράμματος αξιολογούνται 20 καινοτόμες προσεγγίσεις που καλύπτουν όλη την αλυσίδα των αποβλήτων και αφορούν [59]:

- Τεχνολογίες επεξεργασίας και αξιοποίησης αποβλήτων
- Τεχνολογίες πληροφορικής για την υποστήριξη της λειτουργίας του μακροπρόθεσμου σχεδιασμού
- Καμπάνιες ευαισθητοποίησης
- Οικονομικά εργαλεία
- Εκπαιδευτικά εργαλεία με καινοτόμες διδακτικές ενότητες
- Αποκεντρωμένες λύσεις με αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίηση πόρων υψηλής αξίας

Τα προσδοκώμενα αποτελέσματα του προγράμματος συνοψίζονται στα εξής [59]:

- Μείωση κατά 8 % της παραγωγής των αποβλήτων
- Μείωση της τάξης του 10 % των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου
- Αύξηση κατά 20 % της διαλογής των απορριμμάτων στην πηγή
- Μείωση κατά 10 % των εξόδων διαχείρισης των αποβλήτων
- Μείωση κατά 23 % στα απορρίμματα που καταλήγουν στους χώρους υγειονομικής ταφής

Το πρόγραμμα δραστηριοποιείται σε τέσσερις ευρωπαϊκές χώρες (Χαλάνδρι Ελλάδας, Cascais Πορτογαλίας, Zamudio Ισπανίας, Seveso Ιταλίας), όπου εξετάζονται διαφορετικές περιπτώσεις

αξιοποίησης και διαχείρισης οικιακών απορριμμάτων σε πιλοτική κλίμακα. Το Χαλάνδρι αντιπροσωπεύει μία μεγάλη προαστιακή πόλη με ευρύ φάσμα επιχειρήσεων όπου εφαρμόζεται ένα πολύ βασικό σύστημα διαχείρισης αποβλήτων. Το Cascais της Πορτογαλίας είναι μία εκτενής και τουριστική παραθαλάσσια κωμόπολη που διατηρεί ένα προηγμένο σύστημα συλλογής απορριμμάτων. Το Zamudio της Ισπανίας είναι μία αρκετά βιομηχανοποιημένη πόλη με διάσπαρτο πληθυσμό, στην οποία χρησιμοποιείται διαχωριζόμενο κράσπεδο συλλογής απορριμμάτων. Το Seveso της Ιταλίας αποτελεί μία σχετικά μικρή πόλη στην οποία εφαρμόζεται σύστημα συλλογής απορριμμάτων από πόρτα σε πόρτα [59].

Ο Δήμος Χαλανδρίου σε συνεργασία με το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο πραγματοποιεί το πρόγραμμα συλλογής οικιακών ζυμώσιμων αποβλήτων (υπολείμματα μαγειρεμένου φαγητού εκτός από κόκαλα, φρούτα, λαχανικά και χρησιμοποιημένα χαρτιά κουζίνας) στα πλαίσια του WASTE4think. Ο κύριος σκοπός του προγράμματος είναι η μελέτη και η εφαρμογή πιλοτικών λύσεων για τη βελτιστοποίηση της διαχείρισης των οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων με απώτερο σκοπό τη μείωση του τελικού όγκου των παραγόμενων απορριμμάτων αλλά και την ενεργειακή αξιοποίησή τους. Με την ενεργό συμμετοχή των πολιτών, τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα συλλέγονται σε ένα χρονικό διάστημα 40 μηνών και ακολουθούν μία διαδικασία προ-επεξεργασίας, στην οποία περιλαμβάνεται ξήρανση και τεμαχισμός, ώστε το τελικό προϊόν να χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη νέων καινοτόμων τεχνολογιών επεξεργασίας και αξιοποίησης, όπως παραγωγή βιοαερίου (μεθάνιο, υδρογόνο, H<sub>2</sub>), παραγωγή βιοαιθανόλης, χρήση στη τσιμεντοβιομηχανία ως εναλλακτικό καύσιμο, παραγωγή pellets, παραγωγή compost, παραγωγή ηλεκτρισμού μέσω μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου, παραγωγή βιοπροσροφητικού υλικού και παραγωγή ζωικών τροφών [60].

Οι δράσεις του WASTE4think στο δήμο Χαλανδρίου επικεντρώνονται: α) στον σχεδιασμό ενός βέλτιστου συστήματος συλλογής αποβλήτων για κάθε ροή με τη συνδρομή των πολιτών, β) στην καθιέρωση συστήματος πλήρους παρακολούθησης και λήψης αποφάσεων εντός του δήμου και γ) στον εντοπισμό και τη βελτιστοποίηση αποκεντρωμένων καινοτόμων μεθόδων διαχείρισης των απορριμμάτων. Με αυτόν τον τρόπο ο δήμος Χαλανδρίου αναπτύσσει ένα βιώσιμο και ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης και αξιοποίησης των αποβλήτων με απώτερο στόχο τη δημιουργία μιας πόλης με μηδενικά απορρίμματα [59].

Στο πρόγραμμα του WASTE4think του δήμου Χαλανδρίου συμμετέχουν εθελοντικά περίπου 700 πολίτες από 240 νοικοκυριά αλλά σκοπός είναι η σταδιακή αύξηση του αριθμού αυτού. Οι εθελοντές διαχωρίζουν τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματά τους με τη βοήθεια εξοπλισμού που παρέχεται δωρεάν από το δήμο, αντί να τα απορρίπτουν στους πράσινους κάδους με τα σύμμεικτα. Συγκεκριμένα, τα απορρίμματα συλλέγονται σε ατομικούς οικιακούς καφέ κάδους χωρητικότητας 30 λίτρων μέσα σε ειδικές βιοαποικοδομήσιμες σακούλες που αποτελούνται από άμυλο. Ανά 4 νοικοκυριά τοποθετείται εξωτερικός καφέ κάδος όγκου 120 λίτρων, ο οποίος φυλάσσεται με κλειδαριά προκειμένου να διασφαλιστεί ότι απορρίπτονται μόνο αυτές οι σακούλες αποφεύγοντας τις ανεπιθύμητες προσμίξεις. Η αποκομιδή πραγματοποιείται 2 με 3 φορές την εβδομάδα από ειδικό απορριμματοφόρο, το οποίο κινείται με βιοαέριο που παράγεται από τη χώνευση αυτών των απορριμμάτων. Οι εθελοντές κάτοικοι είναι ενήμεροι για το

πρόγραμμα των διαδρομών του απορριμματοφόρου έτσι, ώστε τα υπολείμματα να μεταφέρονται την ίδια μέρα προς αποφυγή ανεπιθύμητων οσμών, ειδικά τους καλοκαιρινούς μήνες [60].

#### 7.1.2 Ξήρανση οικιακών απορριμμάτων τροφίμων στο δήμο Χαλανδρίου

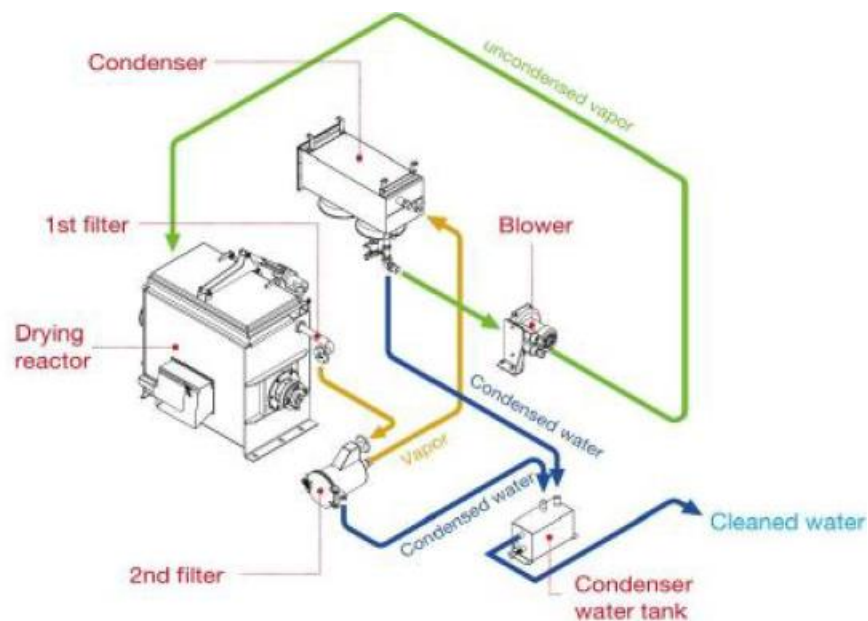
Τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα που συλλέγονται με τα απορριμματοφόρα μεταφέρονται σε έναν ειδικά διαμορφωμένο χώρο στο δήμο Χαλανδρίου, στον οποίο αναμιγνύονται και τροφοδοτούνται σε ξηραντήρα και τεμαχιστή τύπου GAIA GC-300. Τα βιοαπόβλητα υπόκεινται σε ξήρανση και τεμαχισμό για 9 ώρες σε θερμοκρασία 92-98 °C και έπειτα ψύχονται για 2 ώρες. Ο όγκος των απορριμμάτων μπορεί να μειωθεί μέχρι και 90 % μέσω της ξήρανσης, κατά την οποία εξατμίζεται η περιεχόμενη υγρασία των βιοαποβλήτων με την εφαρμογή θέρμανσης και ανάδευσης. Η μεγάλη μείωση του όγκου των απορριμμάτων κατά την ξήρανσή τους οφείλεται στο υψηλό περιεχόμενο υγρασίας στα τρόφιμα που μπορεί να φτάσει έως και το 98 %. Το υπόλειμμα των βιοαποβλήτων μετά τον τεμαχισμό και την ξήρανση είναι μία ομογενοποιημένη στερεή βιομάζα, που ονομάζεται FORBI (Food Residue BIomass). Η μέση υγρασία του FORBI κυμαίνεται στο 10 %, αφού έχει αφαιρεθεί το 75-80 % της αρχικής περιεχόμενης υγρασίας των απορριμμάτων. Η υγρασία που αφαιρείται με τη μορφή υδρατμών συλλέγεται από ένα συμπυκνωτή, όπου μέσω συμπύκνωσης παράγεται το συμπύκνωμα (condensate) των οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων.

Το FORBI είναι πλούσιο σε άνθρακα και άζωτο και περιέχει την ιδανική αναλογία C:N με αποτέλεσμα να αποτελεί το ιδανικό υπόστρωμα για αρκετές βιολογικές διεργασίες χώνευσης, όπως η αναερόβια χώνευση, η παραγωγή βιοϋδρογόνου μέσω «σκοτεινής» ζύμωσης (dark fermentation) [61], η κομποστοποίηση [62] και η ηλεκτροπαραγωγή καυσίμου μέσω μικροβιακών κυψελίδων [63]. Το συμπύκνωμα που παράγεται έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα αλλά είναι φτωχό σε άζωτο, γεγονός που περιορίζει τη βιολογική του επεξεργασία.

Οι ξηραντήρες GAIA διαθέτουν μονάδες που μπορούν να επεξεργαστούν ημερησίως απόβλητα από μόλις 30 κιλά μέχρι και 200 τόνους (για βιομηχανική κλίμακα). Η τροφοδοτήσή τους γίνεται με ηλεκτρικό ρεύμα και η θέρμανση πραγματοποιείται μέσω αερίου, ατμών, ηλεκτρικών αντιστάσεων ή θερμοαγωγίμων λαδιών. Ο χρόνος και το κόστος για την επεξεργασία των αποβλήτων διαφοροποιούνται ανάλογα με τον τύπο των αποβλήτων και την περιεκτικότητά τους σε νερό. Συνήθως, ο χρόνος της διεργασίας κυμαίνεται από 5 έως 7 ώρες και η κατανάλωση ενέργειας από 0,28 μέχρι 0,9 kW/kg. Στον Πίνακα 7.1 συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά και οι απαιτήσεις λειτουργίας του GC 300, ενώ στην Εικόνα 7.1 απεικονίζεται η εσωτερική διάταξη του ξηραντήρα [64].

Πίνακας 7. 1 Χαρακτηριστικά και απαιτήσεις λειτουργίας του ξηραντήρα βιοαποβλήτων τύπου GAIA GC 300

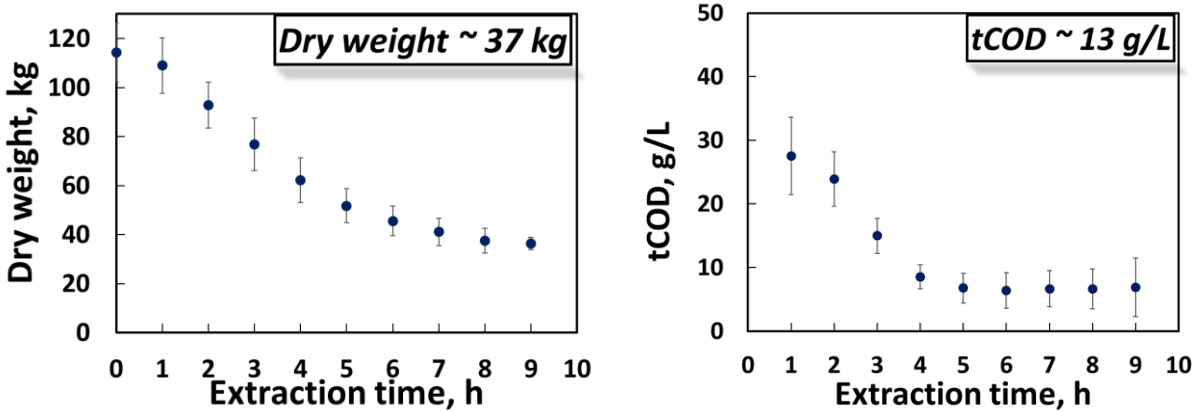
MODEL	VOLT-AGE (V)	SIZE (L*D*H)	MOTOR	BLOWER	T-HEATER	C.FAN	ELECTRIC CAPACITY	CUR-RENT (A)
GC-300	380	1820*1200*1662	0.75 Kw	0.5 Kw	21 Kw	0.2 Kw	22.5kW	34.1
300 KG PER DAY IN 2 CYCLES		<b>WEIGHT</b> 1250 KG	<b>GEAR RATIO</b> 1/200		(1.4kW*15ea)	(100W*2ea)	<b>ELECTRIC CON-SUMPTION</b> 240 kWh/DAY	
		<b>REACTOR VOLUME</b> 380 LITERS	<b>R.P.M</b> 8 rpm		<b>THERM OIL</b> 105 KG			
		<b>HEAT TRANSFER AREA</b> 1.06 SQ.M.						



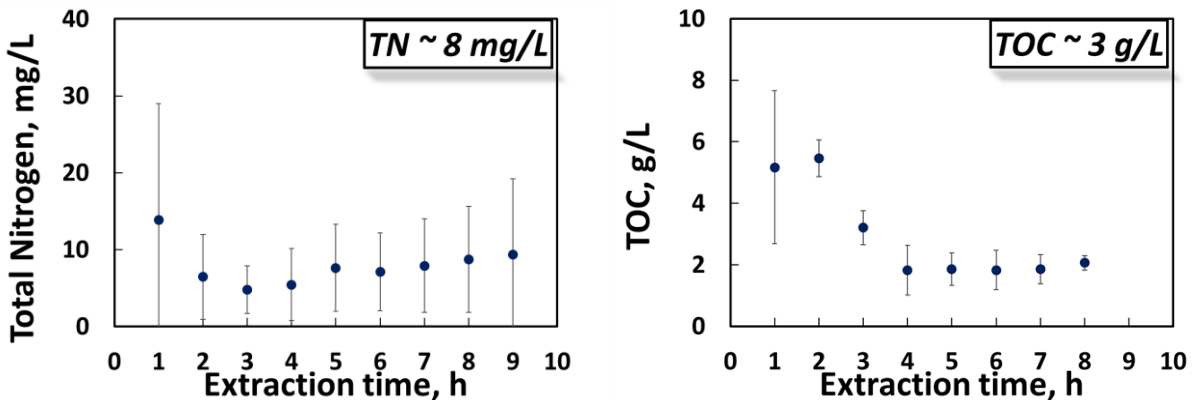
Εικόνα 7. 1 Απεικόνιση εσωτερικής διάταξης του ξηραντήρα βιοαποβλήτων τύπου GAIA GC 300

### 7.1.3 Χαρακτηρισμός συμπυκνώματος οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων (condensate)

Κατά τη διάρκεια των περίπου 9 ωρών της ξήρανσης των βιοαποβλήτων πραγματοποιούνται μετρήσεις ανά μία ώρα στη μάζα των αποβλήτων και στο condensate. Συγκεκριμένα, σε κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με συμπύκνωμα προσδιορίζονται οι ωριαίες μεταβολές της μάζας των βιοαποβλήτων που υπόκεινται σε ξήρανση, Σχήμα 7.1(α), των συγκεντρώσεων του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, Σχήμα 7.1(β), του ολικού αζώτου, Σχήμα 7.2(α), και του ολικού οργανικού άνθρακα, Σχήμα 7.2(β), του condensate κατά την εξαγωγή του. Στον Πίνακα 7.2 δίνεται ο πλήρης χαρακτηρισμός του condensate



Σχήμα 7. 1 (α) Μεταβολή της μάζας του νεπού βιοαποβλήτου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate, (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate



Σχήμα 7. 2 (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού αζώτου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate, (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για κάθε ανεφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate

Πίνακας 7. 2 Χαρακτηρισμός Condensate

Παράμετρος	Condensate
pH	3,5
Ολική αλκαλικότητα (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	-
TS (g/L)	0.01
VS (g/L)	0
TSS (g/L)	0.05
VSS (g/L)	0
sCOD (g/L)	13
tCOD (g/L)	13
Οξικό οξύ (mg/L)	1340
Προπιονικό οξύ (mg/L)	780
Ισο-βουτυρικό οξύ (mg/L)	73
Βουτυρικό οξύ (mg/L)	198
Ισο-βαλερικό οξύ (mg/L)	24
Βαλερικό οξύ (mg/L)	5
Αιθανόλη (mg/L)	2100
TKN (mg/L)	10
TOC (mg/L)	3000

#### 7.1.4 Χαρακτηρισμός ενεργού ιλύος (Waste Activated Sludge, WAS)

Η περίσσεια ενεργού ιλύος λαμβάνεται από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων (ΚΕΛ) της Λυκόβρυσης, στο οποίο πραγματοποιείται βιολογικός καθαρισμός των λυμάτων των γύρω περιοχών. Στον Πίνακα 7.3 δίνεται ο χαρακτηρισμός της ενεργού ιλύος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.

Πίνακας 7. 3 Χαρακτηρισμός ενεργού ιλύος

Παράμετρος	Ενεργός ιλύς
pH	6,8
Ολική αλκαλικότητα (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	1500
TS (g/L)	14
VS (g/L)	10
TSS (g/L)	22
VSS (g/L)	15
sCOD (g/L)	1,5
tCOD (g/L)	46
Οξικό οξύ (mg/L)	110
Προπιονικό οξύ (mg/L)	75
Ισο-βουτυρικό οξύ (mg/L)	21
Βουτυρικό οξύ (mg/L)	15
Ισο-βαλερικό οξύ (mg/L)	10
Βαλερικό οξύ (mg/L)	2
Αιθανόλη (mg/L)	180
TKN (mg/L)	1150
TOC (mg/L)	8484



## 7.2 Αναερόβιος αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρους ανάδευσης

### 7.2.1 Τροφοδοσία αντιδραστήρα

Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα αποτελείται από διάφορες αναλογίες condensate και περίσσειας ενεργού ιλύος. Το condensate, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, παράγεται από την ξήρανση των οικιακών ζυμώσιμων αποβλήτων στο δήμο Χαλανδρίου στα πλαίσια του προγράμματος WASTE4think και η ενεργός ιλύς λαμβάνεται από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων (ΚΕΛ) της Λυκόβρυσης.

Όσον αφορά στο condensate αποτελεί τη βασική πηγή διαλυτού οργανικού φορτίου (υψηλές τιμές sCOD), έχει πολύ μικρό ποσοστό στερεών, εμφανίζει χαμηλό pH, μεγάλη συγκέντρωση σε VFAs, ενώ η περιεκτικότητα σε άζωτο είναι πολύ χαμηλή. Αντίθετα, η ενεργός ιλύς περιέχει μεγάλη συγκέντρωση βιομάζας υπό τη μορφή TS, TSS, VS και VSS, διαθέτει ουδέτερο pH, έχει χαμηλή συγκέντρωση VFAs και είναι η κύρια πηγή αζώτου για τον αναερόβιο χωνευτήρα.

### 7.2.2 Λειτουργία αντιδραστήρα

Στην αρχή των πειραμάτων ο αντιδραστήρας ήταν κενός και άρα έπρεπε να γίνει η εκκίνησή του πριν τη μελέτη της κανονικής λειτουργίας του. Η εκκίνηση του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε με προσθήκη 80 L ενεργού ιλύος, 5 L αναερόβιας ιλύος (για τον εμβολιασμό των αναερόβιων μικροοργανισμών στον αντιδραστήρα) και 5 L condensate. Το στάδιο αυτό διήρκησε 7 ημέρες και ο αντιδραστήρας λειτουργούσε ως διαλείπωντος έργου (batch), προκειμένου να γίνει η σταδιακή προσαρμογή των μικροοργανισμών στο αναερόβιο σύστημα. Έπειτα, το επόμενο διάστημα ακολούθησε η κανονική λειτουργία του αντιδραστήρα ως συνεχούς έργου πλήρους ανάδευσης (CSTR).

Η διερεύνηση της λειτουργίας του αντιδραστήρα υπό αναερόβιες μεσόφιλες συνθήκες χωρίζεται σε τέσσερις πειραματικούς κύκλους. Σε κάθε πειραματικό κύκλο, οι παράμετροι που μπορεί να διαφοροποιούνται είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT), μέσω ρύθμισης της παροχής της τροφοδοσίας, και η αναλογία της ενεργού ιλύος και του condensate στην τροφοδοσία με αποτέλεσμα να αλλάζει ο λόγος C:N. Το condensate έχει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις αζώτου και επομένως η αύξηση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε condensate οδηγεί σε αύξηση του λόγου C:N.

Αρχικά, υπό συνθήκες συνεχούς λειτουργίας, την 8<sup>η</sup> ημέρα η παροχή ρυθμίστηκε στα 5 L/d (HRT = 20 d) και χρησιμοποιήθηκε τροφοδοσία με μεγάλη περιεκτικότητα σε ενεργό ιλύ (Condensate:WAS = 1:4) και C:N ίσο με 5. Στους επόμενους δύο κύκλους αυξήθηκε σταδιακά η περιεκτικότητα του condensate στην τροφοδοσία με διατήρηση της ίδιας παροχής (HRT= 20 d). Συγκεκριμένα, οι αναλογίες που εξετάστηκαν στους κύκλους 2 και 3 ήταν Condensate:WAS = 1:2 και 2:1, αντίστοιχα, οι οποίες αντιστοιχούν σε C:N = 10 και 20. Στον 4<sup>ο</sup> και τελευταίο κύκλο λειτουργίας διατηρήθηκε σταθερή η αναλογία Condensate:WAS = 2:1 και αυξήθηκε η παροχή σε 6,67 L/d με αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου παραμονής στον αντιδραστήρα (HRT= 15 d). Αναλυτικά, οι πειραματικοί κύκλοι που εξετάστηκαν και τα χαρακτηριστικά του κάθε κύκλου δίνονται στον Πίνακα 7.4.

Πίνακας 7. 4 Δεδομένα για κάθε πειραματικό κύκλο που εξετάστηκε

Πειραματικός κύκλος	Αναλογία Condensate:WAS (% v/v)	Προσεγγιστική αναλογία C:N	HRT (d)
1 <sup>ος</sup>	1:4	5	20
2 <sup>ος</sup>	1:2	10	20
3 <sup>ος</sup>	2:1	20	20
4 <sup>ος</sup>	2:1	20	15

Ο 4<sup>ος</sup> κύκλος διήρκησε μόλις 16 μέρες, λόγω προβλήματος στον εφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate, ενώ ιδανικά ο κάθε κύκλος μελετάται για πάνω από 3 HRT. Κατά το επόμενο διάστημα πραγματοποιήθηκε συντήρηση του αντιδραστήρα με συνθετική τροφοδοσία. Τα αναλυτικά χαρακτηριστικά και τα αποτελέσματα που προέκυψαν δίνονται στο Παράρτημα Ι.

Λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης στερεών στο condensate, εφαρμόστηκε ο νόμος αραίωσης για να γίνει η προσέγγιση της αναλογίας C:N στην τροφοδοσία. Συγκεκριμένα, με βάση το νόμο της αραίωσης για τα TKN και TOC υπολογίστηκαν οι αναλογίες Condensate:WAS που αντιστοιχούσαν στις προσεγγιστικές αναλογίες C:N για κάθε κύκλο λειτουργίας. Το γεγονός ότι η αναλογία C:N προσδιορίζεται προσεγγιστικά οφείλεται στη διακύμανση των χαρακτηριστικών της ενεργού ιλύος και του condensate από εποχή σε εποχή.

Τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα για κάθε κύκλο λειτουργίας δίνονται στον Πίνακα 7.5.

Πίνακας 7. 5 Χαρακτηρισμός τροφοδοσίας για κάθε πειραματικό κύκλο λειτουργίας

	Πειραματικοί κύκλοι λειτουργίας			
	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>	4 <sup>ος</sup>
TS (g/L)	15,2	13,7	3,9	5,2
VS (g/L)	11,1	9,9	2,7	3,8
TSS (g/L)	13,4	12,2	2,7	4,5
VSS (g/L)	9,8	8,8	2,1	3,6
Οξικό οξύ (mg/L)	114	820	1100	1100
Προπιονικό οξύ (mg/L)	35,9	36,8	-	-
Ισο-βουτυρικό οξύ (mg/L)	24,3	24,4	-	-
Βουτυρικό οξύ (mg/L)	37,6	29,5	-	-
Ισο-βαλερικό οξύ (mg/L)	5,5	7,4	-	-
Βαλερικό οξύ (mg/L)	0	0	-	-
Αιθανόλη (mg/L)	490	610	17	17

Οι συγκεντρώσεις του προπιονικού, ισο-βουτυρικού, βουτυρικού, ισο-βαλερικού και βαλερικού οξέος δεν προσδιορίστηκαν κατά τον 3<sup>ο</sup> και 4<sup>ο</sup> κύκλο λόγω βλάβης στον αέριο χρωματογράφο.

### 7.3 Πειράματα σε εργαστηριακής κλίμακας βιοαντιδραστήρες διαλείποντος έργου

Το σύστημα AMPTSII της εταιρείας Bioprocess Control χρησιμοποιήθηκε για να γίνει διερεύνηση της πορείας της αναερόβιας χώνευσης σε βιοαντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου για διαφορετικές αναλογίες condensate και ενεργού ιλύος ως αρχικού υποστρώματος, δηλαδή για διαφορετικούς λόγους C:N. Συγκεκριμένα, στις φιάλες τοποθετήθηκαν condensate και ενεργός ιλύς σε διαφορετικές αναλογίες, που αντιστοιχούσαν σε λόγους C:N 20, 30, 40 και 50, μαζί με μικρή ποσότητα αναερόβιας λάσπης, η οποία δρα ως εμβόλιο και παρέχει στο σύστημα τους αναερόβιους μικροοργανισμούς. Τα πειράματα στους βιοαντιδραστήρες διήρκησαν συνολικά 29 ημέρες.

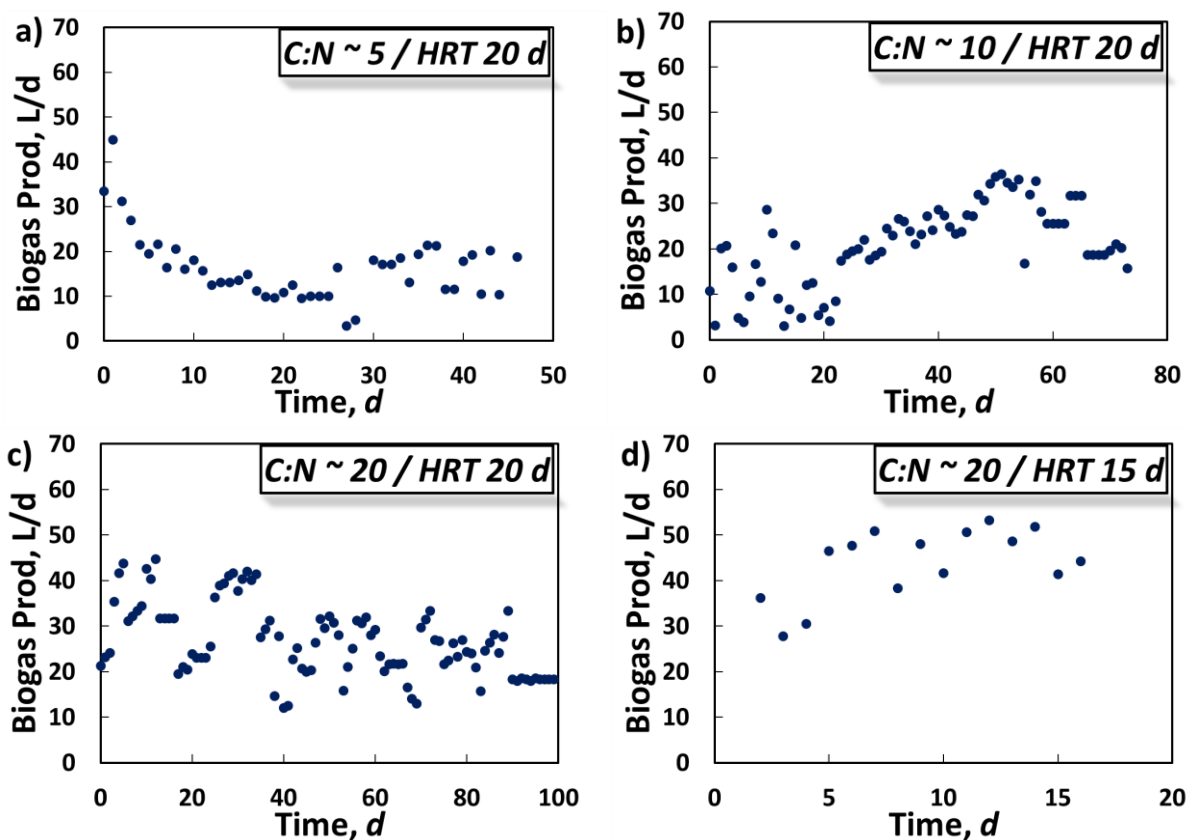
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Αποτελέσματα – Συζήτηση

Στη συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων και των προσδιορισμών των χαρακτηριστικών των δειγμάτων από την τροφοδοσία και την έξοδο του αντιδραστήρα καθώς και από το παραγόμενο βιοαέριο.

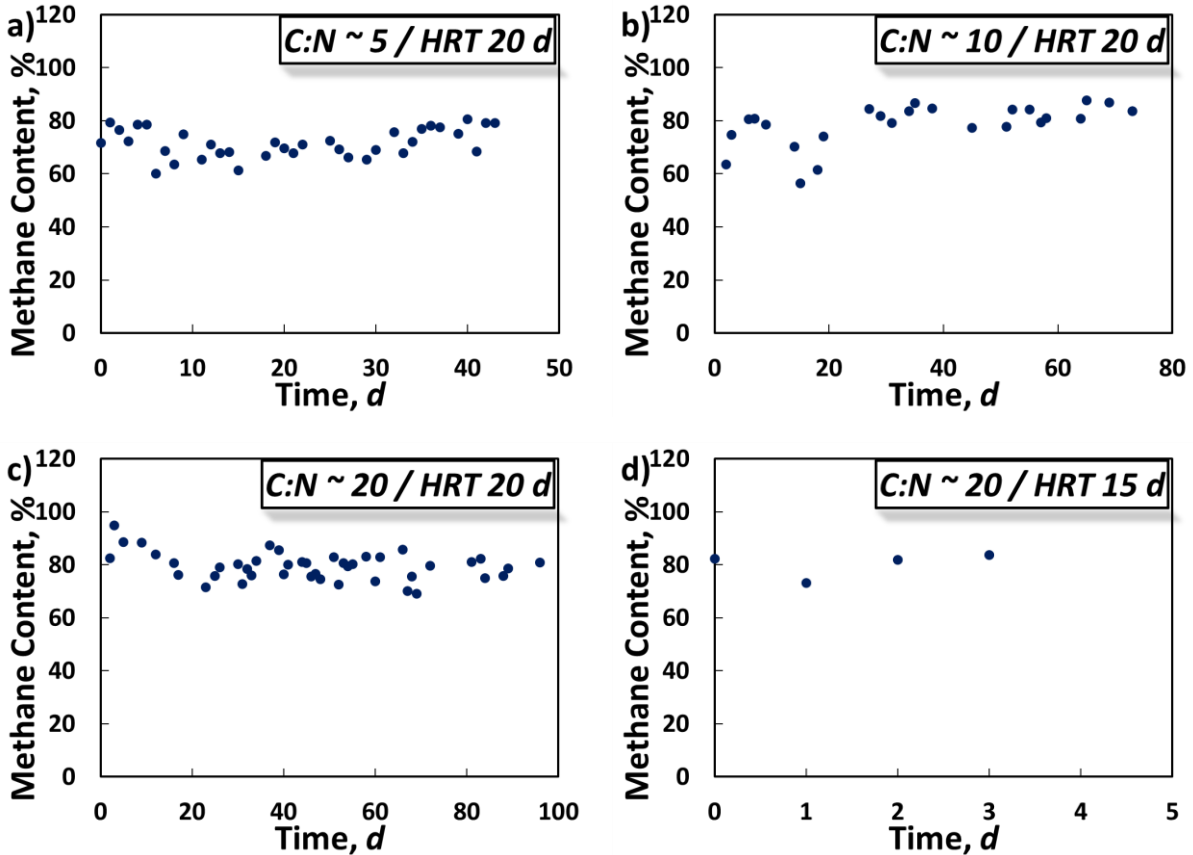
### 8.1 Αναερόβιος αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρους ανάδευσης

#### 8.1.1 Παραγωγή βιοαερίου

Η παρακολούθηση της παραγωγικότητας του βιοαερίου αποτελεί μία πολύ σημαντική μέτρηση για το σύστημα της αναερόβιας χώνευσης, καθώς υψηλή παραγωγή βιοαερίου είναι ένδειξη καλής λειτουργίας του αντιδραστήρα και συμβάλλει στην ενεργειακή αξιοποίηση των αποβλήτων. Άλλωστε, η μεγιστοποίηση της παραγωγικότητας του βιοαερίου στον αντιδραστήρα αποτελεί ένα από τα βασικά ζητούμενα της παρούσας διπλωματικής. Με ρύθμιση της αναλογίας condensate και ενεργού λύου στην τροφοδοσία αλλά και του χρόνου παραμονής διερευνάται η βέλτιστη λειτουργία του συστήματος. Η ημερήσια παραγωγικότητα του βιοαερίου και η σύστασή του σε μεθάνιο για κάθε πειραματικό κύκλο λειτουργίας του αντιδραστήρα δίνονται στα Σχήματα 8.1 και 8.2, αντίστοιχα.



Σχήμα 8. 1 Διαγράμματα παραγωγικότητας βιοαερίου στον CSTR (a) κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο, (b) κατά τον 2<sup>ο</sup> κύκλο, (c) κατά τον 3<sup>ο</sup> κύκλο και (d) κατά τον 4<sup>ο</sup> κύκλο



Σχήμα 8. 2 Διαγράμματα περιεκτικότητας βιοαερίου σε μεθάνιο στον CSTR (a) κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο, (b) κατά τον 2<sup>ο</sup> κύκλο, (c) κατά τον 3<sup>ο</sup> κύκλο και (d) κατά τον 4<sup>ο</sup> κύκλο

Τα διάφορα χαρακτηριστικά που αφορούν στην παραγωγή του βιοαερίου από την αναερόβια χώνευση στον CSTR συνοψίζονται στον Πίνακα 8.1.

Πίνακας 8. 1 Παραγόμενο βιοαέριο στον CSTR για κάθε πειραματικό κύκλο

	Πειραματικοί κύκλοι λειτουργίας			
	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>	4 <sup>ος</sup>
<b>Παραγωγή βιοαερίου (L/d)</b>	16 ± 7	21 ± 9	27 ± 8	44 ± 8
<b>Περιεκτικότητα βιοαερίου σε μεθάνιο (%)</b>	72 ± 5	79 ± 8	79 ± 5	80 ± 5
<b>Παραγωγή μεθανίου (L/d)</b>	12 ± 6	16 ± 9	21 ± 8	35 ± 9
<b>Θεωρητική παραγωγή μεθανίου (L/d)</b>	12	21	19	31
<b>mL CH<sub>4</sub>/g καταναλισκόμενου tCOD</b>	1677	1344	1941	2618
<b>mL CH<sub>4</sub>/g καταναλισκόμενου sCOD</b>	2999	4554	3754	3378

Η θεωρητική παραγωγή μεθανίου υπολογίζεται μέσω της διαφοράς tCOD μεταξύ τροφοδοσίας και αντιδραστήρα ως εξής:

$$\text{Θεωρητική παραγωγικότητα } CH_4 \text{ (L/d)} = 0,35 \cdot Q_{in} \cdot (tCOD_{Feed} - tCOD_{CSTR})$$

όπου,  $Q_{in}$  η παροχή της τροφοδοσίας σε L/d

$tCOD_{Feed}$  το ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο στην τροφοδοσία σε g/L

$tCOD_{CSTR}$  το ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο στον CSTR σε g/L

Η μέση παραγωγικότητα βιοαερίου κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο είναι περίπου ίση με 16 L/d, με την περιεκτικότητα σε μεθάνιο να κυμαίνεται στο 69 %. Συνολικά, στις 46 μέρες που διήρκτησε ο 1<sup>ος</sup> κύκλος παράχθηκαν 736 L βιοαερίου. Οι υψηλές τιμές παραγωγικότητας βιοαερίου τις πρώτες μέρες λειτουργίας οφείλονται στην ίδια την ιλύ και δεν λαμβάνονται υπόψη, καθώς δεν έχει επέλθει ακόμα μόνιμη κατάσταση εντός του αντιδραστήρα, ο οποίος βρίσκεται σε φάση προσαρμογής.

Στον 2<sup>ο</sup> κύκλο η αύξηση της αναλογίας του condensate στην τροφοδοσία, που συνοδεύεται από παραγωγικότητα να ανέρχεται στα 21 L/d, ενώ παράλληλα το ποσοστό του μεθανίου σταθεροποιείται σε τιμές γύρω από το 70 %. Στις 73 μέρες που διήρκτησε ο 2<sup>ος</sup> κύκλος παρήχθησαν 1553 L βιοαερίου. Φαίνεται πως το σύστημα ανταποκρίθηκε ιδιαίτερα ικανοποιητικά στην αύξηση του C:N και παρατηρήθηκε σαφής βελτίωση της παραγωγικότητας σε βιοαέριο κατά τον 2<sup>ο</sup> κύκλο σε σχέση με τον 1<sup>ο</sup>.

Ο 3<sup>ος</sup> κύκλος λειτουργίας παρουσιάζει αρκετές διακυμάνσεις, πιθανώς λόγω της κακής ποιότητας ενεργού ιλύος (ξινισμένη) που χρησιμοποιήθηκε. Όμως, η μέση παραγωγή βιοαερίου συνεχίζει να αυξάνεται στα 27 L/d με την περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε condensate. Το περιεχόμενο σε μεθάνιο παραμένει σταθερό και λαμβάνει τιμές σταθερά κοντά στο 79 %. Η συνολική παραγωγή βιοαερίου στις 99 μέρες λειτουργίας για τον 3<sup>ο</sup> κύκλο άγγιξε τα 2684 L.

Στον 4<sup>ο</sup> κύκλο, όπου μειώνεται ο χρόνος παραμονής με διατήρηση της ίδιας αναλογίας condensate και ενεργού ιλύος, παρατηρείται περαιτέρω αύξηση της παραγωγικότητας του βιοαερίου με τη μέση τιμή να είναι ίση με 41 L/d, ενώ η περιεκτικότητα σε μεθάνιο και πάλι είναι αρκετά υψηλή και φτάνει το 80 %. Το συνολικά παραγόμενο βιοαέριο για τις 16 μέρες του 4<sup>ου</sup> κύκλου ήταν 690 L. Σε αυτόν τον κύκλο, λόγω προβλημάτων στον αέριο χρωματογράφο, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε μεθάνιο μόνο τις πρώτες μέρες. Έτσι, ο υπολογισμός της παραγωγής του μεθανίου εμπεριέχει μεγάλο σφάλμα.

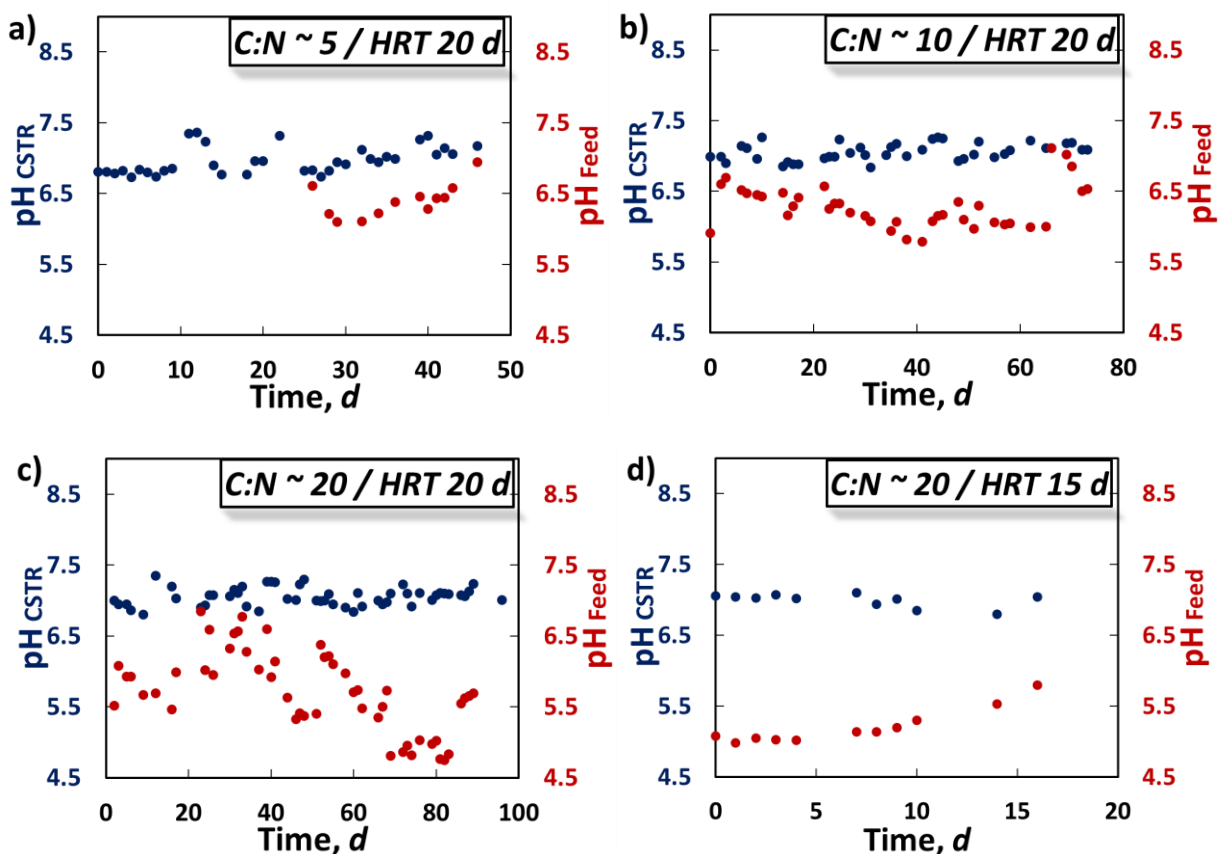
Συνολικά, η αύξηση του λόγου C:N στην τροφοδοσία φαίνεται πως επηρεάζει θετικά την παραγωγή βιοαερίου, η οποία παρουσιάζει ανοδική πορεία σε κάθε νέο κύκλο. Η παραγωγικότητα του βιοαερίου αυξήθηκε τόσο με την αύξηση της αναλογίας του condensate στην τροφοδοσία, για τιμές του C:N έως και 20, όσο και με την μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής στον αντιδραστήρα από τις 20 στις 15 ημέρες. Το παραγόμενο βιοαέριο παρουσιάζει σταθερά μεγάλη περιεκτικότητα σε μεθάνιο, ειδικά στον 3<sup>ο</sup> και 4<sup>ο</sup> κύκλο λειτουργίας, γεγονός που κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητικό, καθώς δηλώνει την υψηλή ενεργειακή του αξία. Άλλωστε,

στόχος της παρούσας διπλωματικής είναι η ενεργειακή αξιοποίηση των αποβλήτων στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας.

Οι παρατηρούμενες αστάθειες και διακυμάνσεις στους κύκλους μπορεί να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες, όπως δυσκολία αποικοδόμησης του οργανικού φορτίου του condensate, προβλήματα κατά την τροφοδοσία (βούλωμα αντλίας λόγω στερεών που περιέχονται στην ενεργό ιλύ), καθυστέρηση στην επίτευξη μόνιμης κατάστασης από κύκλο σε κύκλο, διαφορετικό είδος οργανικού φορτίου condensate ανάλογα με την εποχή, κακής ποιότητας ενεργός ιλύς (ξιτισμένη) ανά περιόδους. Επίσης, το γεγονός ότι σε κάποιους κύκλους η θεωρητική παραγωγικότητα βιοαερίου είναι μικρότερη από την πειραματικά μετρούμενη πιθανώς εξηγείται από την αβεβαιότητα στη μέτρηση του tCOD.

### 8.1.2 pH

Το pH αποτελεί μία πολύ σημαντική παράμετρο για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, όπως αναφέρθηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 6. Γι' αυτό το λόγο, λάμβανε χώρα καθημερινή παρακολούθηση της τιμής του pH τόσο στον αντιδραστήρα όσο και στην τροφοδοσία του CSTR. Στα διαγράμματα του Σχήματος 8.3 δίνονται οι μετρήσεις του pH στην εκροή του CSTR και στην τροφοδοσία για κάθε πειραματικό κύκλο.



Σχήμα 8. 3 Διαγράμματα διακύμανσης του pH στην τροφοδοσία και στον CSTR (a) κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο, (b) κατά τον 2<sup>ο</sup> κύκλο, (c) κατά τον 3<sup>ο</sup> κύκλο και (d) κατά τον 4<sup>ο</sup> κύκλο



Στον Πίνακα 8.2 δίνεται η μέση τιμή του pH σε αντιδραστήρα και τροφοδοσία για κάθε πειραματικό κύκλο.

Πίνακας 8. 2 Μέση τιμή pH σε τροφοδοσία και CSTR για κάθε πειραματικό κύκλο

	Πειραματικοί κύκλοι λειτουργίας			
	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>	4 <sup>ος</sup>
<b>pH CSTR</b>	7,0 ± 0,2	7,1 ± 0,1	7,1 ± 0,1	7,0 ± 0,1
<b>pH τροφοδοσίας</b>	6,3 ± 0,2	6,3 ± 0,3	5,7 ± 0,6	5,2 ± 0,3

Έχει παρατηρηθεί ότι το βέλτιστο εύρος των τιμών του pH για την αναερόβια χώνευση σε μεσόφιλα συστήματα είναι 6,8-7,2. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι, σε όλους τους κύκλους λειτουργίας, το pH του αντιδραστήρα βρίσκεται εντός αυτού του βέλτιστου εύρους. Συγκεκριμένα, η τιμή του παρουσιάζει ικανοποιητική σταθερότητα και λαμβάνει τιμές κοντά στο 7 σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Αυτό αποτελεί μία ένδειξη για τη σωστή λειτουργία του αντιδραστήρα, καθώς το pH αποτελεί προϋπόθεση για την πραγματοποίηση της αναερόβιας χώνευσης και την παραγωγή του μεθανίου.

Το pH στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα μειώνεται σε κάθε νέο πειραματικό κύκλο και από τιμές κοντά στο 6,5 κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο πέφτει έως και την τιμή 5 στον 3<sup>ο</sup> και 4<sup>ο</sup> κύκλο. Η παρατηρούμενη αυτή μείωση θεωρείται απόλυτα αναμενόμενη και λογική, καθώς το condensate έχει χαμηλές τιμές pH (περίπου 4,5) και σταδιακά αυξάνεται η περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε condensate. Οι χαμηλές τιμές pH στην τροφοδοσία δεν αποτελούν πρόβλημα για τη λειτουργία του συστήματος, όσο το pH στον αντιδραστήρα διατηρείται στα επιθυμητά επίπεδα.

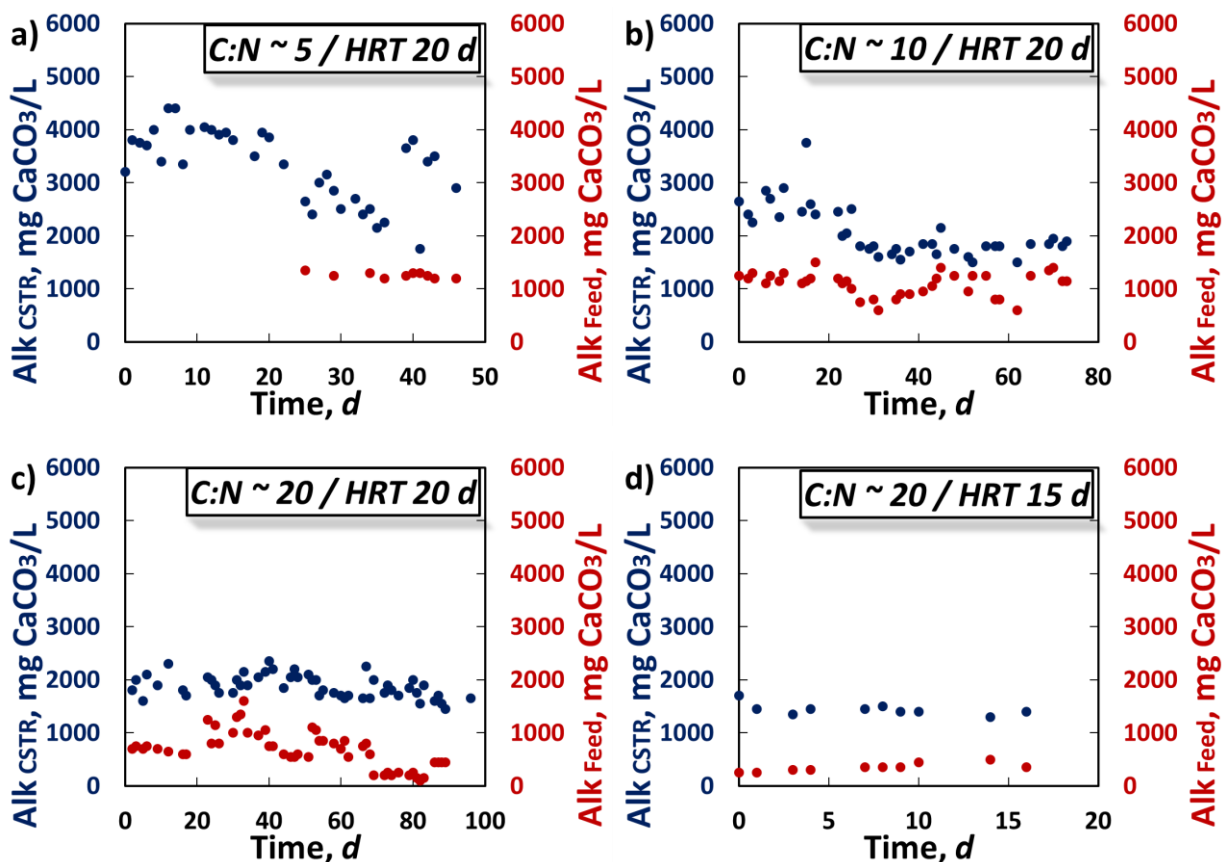
### 8.1.3 Ολική αλκαλικότητα

Η ολική αλκαλικότητα είναι σημαντικός παράγοντας για την αναερόβια χώνευση, καθώς δηλώνει την ικανότητα εξουδετέρωσης οξέων στο διάλυμα και είναι ενδεικτική της αντίστασης στην αλλαγή του pH. Στα διαγράμματα του Σχήματος 8.4 δίνονται οι μετρήσεις της ολικής αλκαλικότητας στον αντιδραστήρα και την τροφοδοσία για κάθε κύκλο λειτουργίας.

Η μέση τιμή της ολικής αλκαλικότητας σε αντιδραστήρα και τροφοδοσία για κάθε πειραματικό κύκλο δίνεται στον Πίνακα 8.3.

Πίνακας 8. 3 Μέσες τιμές ολικής αλκαλικότητας σε τροφοδοσία και CSTR για κάθε πειραματικό κύκλο

	Πειραματικοί κύκλοι λειτουργίας			
	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>	4 <sup>ος</sup>
<b>Ολική αλκαλικότητα CSTR (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	3331 ± 682	2064 ± 481	1877 ± 211	1440 ± 107
<b>Ολική αλκαλικότητα τροφοδοσίας (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	1260 ± 52	1095 ± 223	680 ± 341	345 ± 80



Σχήμα 8. 4 Διαγράμματα ολικής αλκαλικότητας σε τροφοδοσία και CSTR (a) κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο, (b) κατά τον 2<sup>ο</sup> κύκλο, (c) κατά τον 3<sup>ο</sup> κύκλο και (d) κατά τον 4<sup>ο</sup> κύκλο

Παρατηρείται πως η ολική αλκαλικότητα στον αντιδραστήρα λαμβάνει υψηλές τιμές τις πρώτες μέρες λειτουργίας και σταδιακά μειώνεται στη διάρκεια των επόμενων κύκλων. Η πτώση αυτή είναι αναμενόμενη, λόγω της αύξησης της αναλογίας του condensate, αλλά δεν προκαλεί ανησυχία, καθώς οι τιμές αυτές βρίσκονται ακόμα στο επιθυμητό εύρος. Οι υψηλές τιμές των πρώτων ημερών πιθανώς οφείλονται στο γεγονός ότι ο αντιδραστήρας είναι στην περίοδο προσαρμογής και δεν έχει επέλθει ακόμα η μόνιμη κατάσταση στο σύστημα.

Στην τροφοδοσία η ολική αλκαλικότητα μειώνεται σταδιακά σε κάθε νέο κύκλο λειτουργίας. Όπως συμβαίνει και με το pH, αυτό οφείλεται στην αύξηση της αναλογίας του condensate στο μίγμα της τροφοδοσίας, το οποίο και προκαλεί πτώση στις τιμές της αλκαλικότητας και του pH.

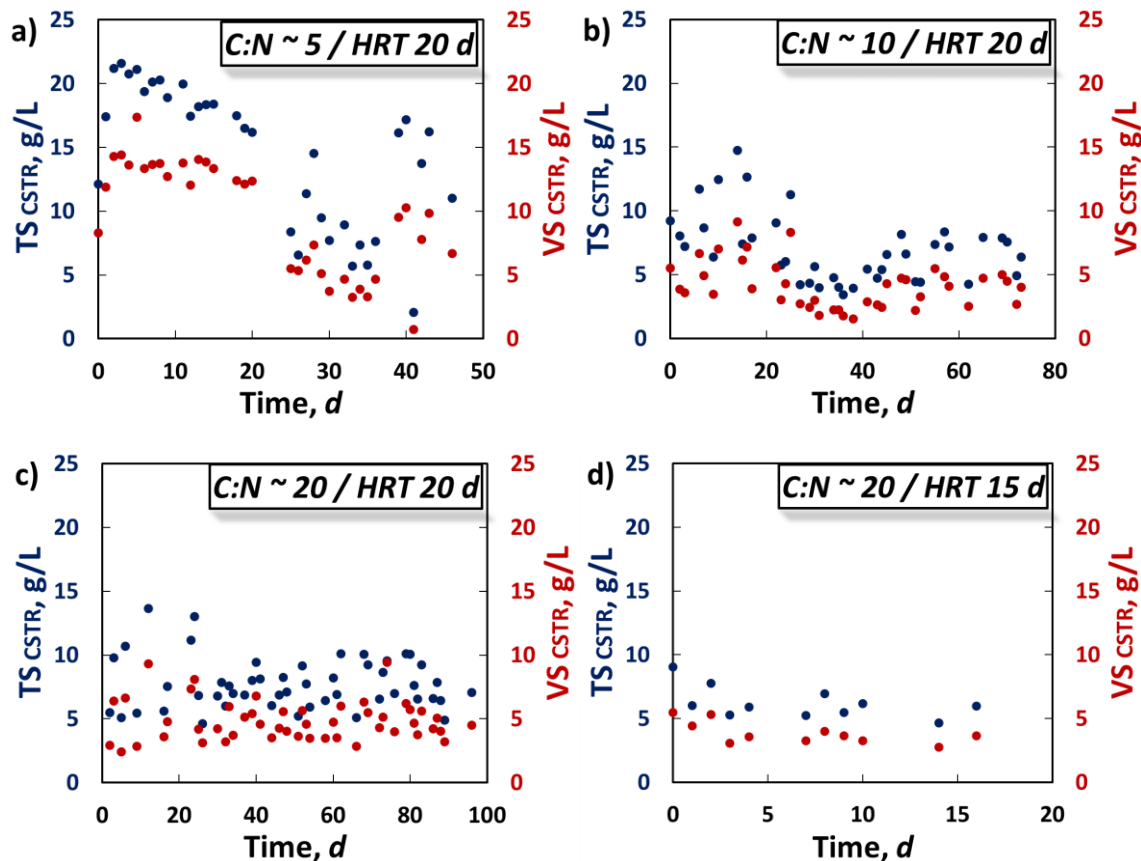
8.1.4 Ολικά και ολικά πτητικά, αιωρούμενα και πτητικά αιωρούμενα στερεά στον αντιδραστήρα  
Τα στερεά στον αντιδραστήρα αντιπροσωπεύουν την βιομάζα που αναπτύσσεται στον αντιδραστήρα, αλλά χρησιμοποιούνται και για την εκτίμηση της ποιότητας των χωνεμένων αποβλήτων, δηλαδή για το αν είναι κατάλληλα για επιστροφή στο περιβάλλον. Οι συγκεντρώσεις των ολικών (TS), πτητικών (VS), αιωρούμενων (TSS) και αιωρούμενων

πτητικών (VSS) στερεών στην έξοδο του αντιδραστήρα παρακολουθούνται συστηματικά. Στα διαγράμματα των Σχημάτων 8.5 και 8.6 απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις των TS και VS, TSS και VSS, αντίστοιχα, στον CSTR για κάθε πειραματικό κύκλο λειτουργίας.

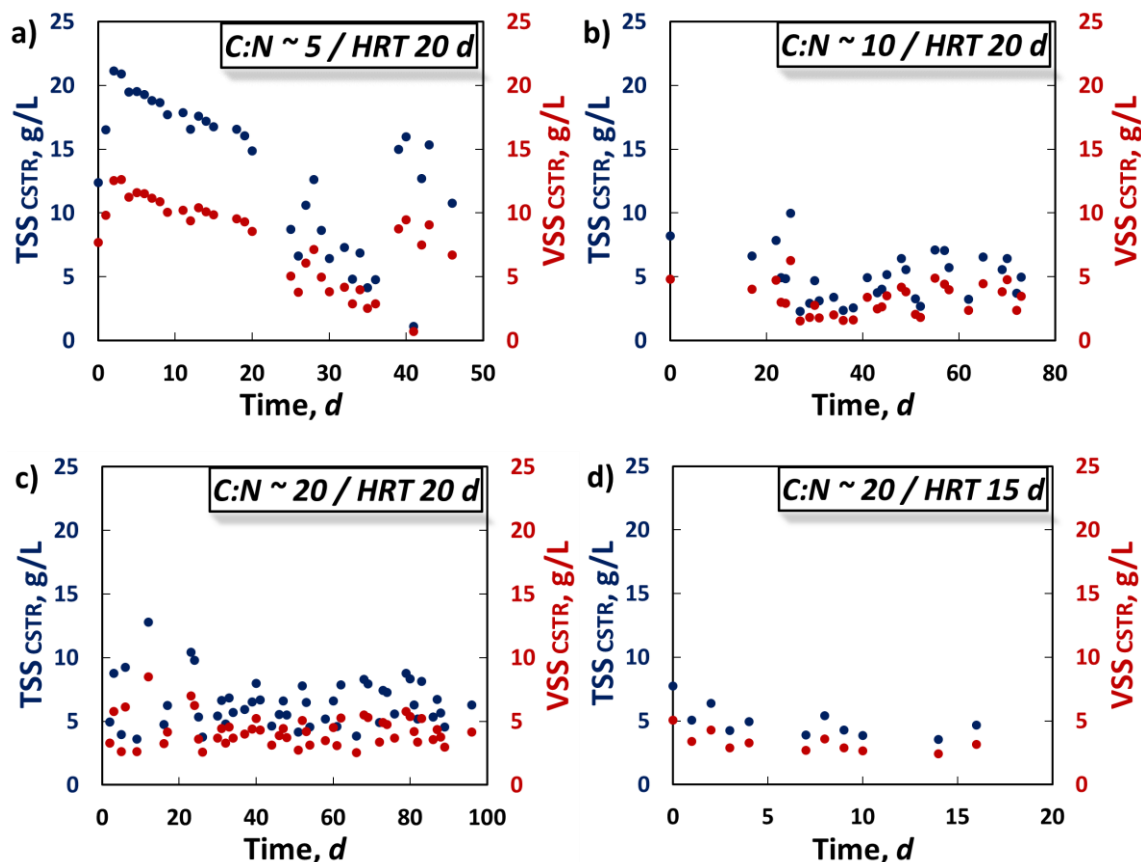
Η μέση τιμή των συγκεντρώσεων των TS, VS, TSS και VSS στον αντιδραστήρα για κάθε πειραματικό κύκλο δίνεται συνοπτικά στον Πίνακα 8.4.

Πίνακας 8. 4 Μέση τιμή των συγκεντρώσεων των TS, VS, TSS και VSS στον CSTR για κάθε πειραματικό κύκλο

	Πειραματικοί κύκλοι λειτουργίας			
	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>	4 <sup>ος</sup>
TS (g/L)	14 ± 6	7 ± 3	8 ± 2	6 ± 1
VS (g/L)	10 ± 4	4 ± 2	5 ± 2	4 ± 1
TSS (g/L)	13 ± 6	5 ± 2	6 ± 2	5 ± 1
VSS (g/L)	8 ± 3	3 ± 1	4 ± 1	3 ± 1



Σχήμα 8. 5 Διαγράμματα συγκεντρώσεων TS και VS στον CSTR (a) κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο, (b) κατά τον 2<sup>ο</sup> κύκλο, (c) κατά τον 3<sup>ο</sup> κύκλο και (d) κατά τον 4<sup>ο</sup> κύκλο



Σχήμα 8. 6 Διαγράμματα συγκεντρώσεων TSS και VSS στον CSTR (a) κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο, (b) κατά τον 2<sup>ο</sup> κύκλο, (c) κατά τον 3<sup>ο</sup> κύκλο και (d) κατά τον 4<sup>ο</sup> κύκλο

Στον 1<sup>ο</sup> κύκλο, οι συγκεντρώσεις των στερεών στην αρχή του κύκλου λαμβάνουν υψηλές τιμές και παρατηρείται σταδιακή μείωσή τους. Η συσσώρευση αυτή πιθανώς οφείλεται σε τεχνικά προβλήματα, όπως μη επίτευξη μόνιμης κατάστασης εντός του αντιδραστήρα, αλλά και στη μεγάλη περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε ενεργό ιλύ, η οποία έχει υψηλή συγκέντρωση στερεών. Κατά τη διάρκεια του 2<sup>ου</sup> κύκλου, η συγκέντρωση των στερεών παρουσιάζει μία πτωτική πορεία, αλλά στη συνέχεια ακολουθεί σταθεροποίηση σε υψηλότερες τιμές. Στον 3<sup>ο</sup> κύκλο, τα στερεά εντός του αντιδραστήρα παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα, το οποίο αποτελεί δείγμα ομαλής λειτουργίας του αντιδραστήρα, ενώ στον 4<sup>ο</sup> κύκλο οι συγκεντρώσεις των στερεών κυμαίνονται σε ελαφρώς χαμηλότερα επίπεδα από αυτές του 3<sup>ου</sup> κύκλου.

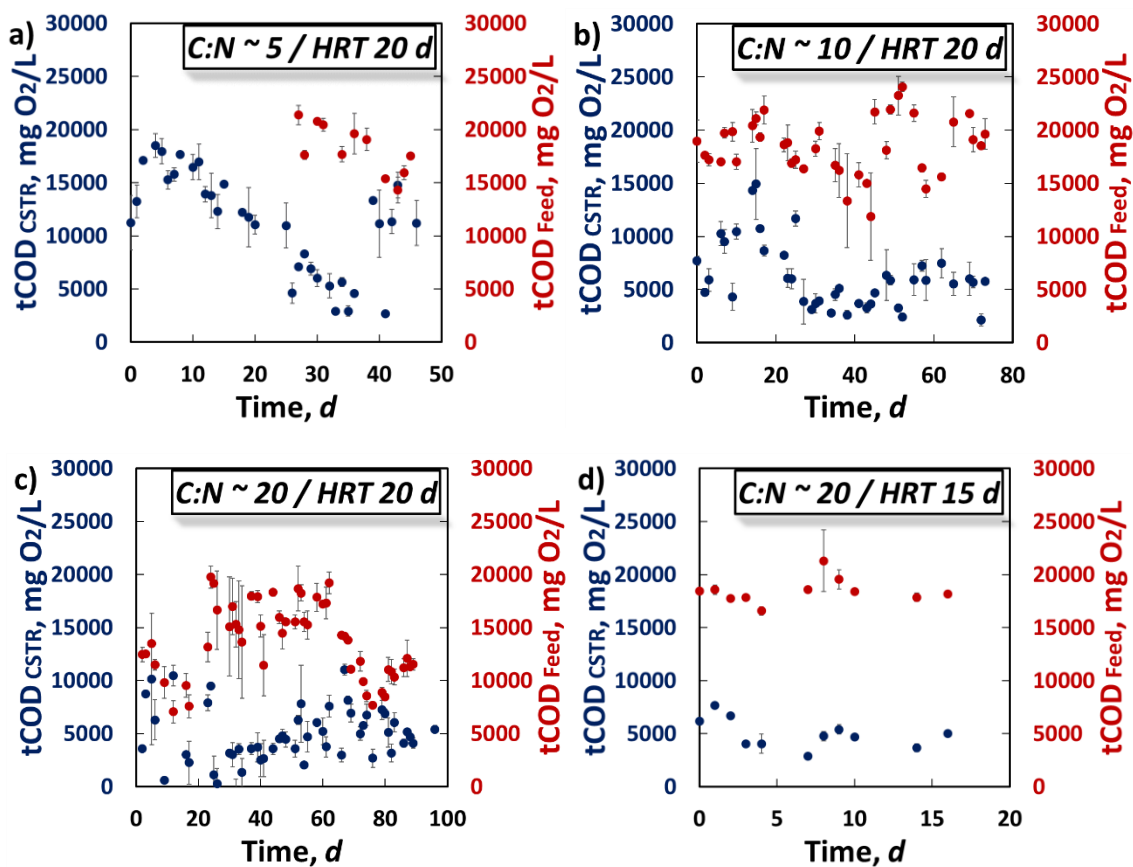
Συνολικά, παρατηρείται μία σχετική σταθερότητα στις συγκεντρώσεις των στερεών από το 2<sup>ο</sup> κύκλο λειτουργίας μέχρι και τον 4<sup>ο</sup>, κατά τους οποίους οι τιμές της τυπικής απόκλισης είναι ιδιαίτερα χαμηλές. Η αύξηση του λόγου C:N και η μείωση του HRT πολλές φορές συνδυάζεται με αύξηση της βιομάζας, για την οποία γίνεται η παραδοχή ότι εκφράζεται με τη μορφή των αιωρούμενων στερεών (VS). Όμως, κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε στη συγκεκριμένη περίπτωση επειδή, πιθανώς, αντισταθμίστηκε από τη μείωση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε

ενεργό ιλύ (μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεά) για τον 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> κύκλο και από τη μείωση του HRT, που συνεπάγεται αύξηση του ρυθμού έκπλυσης των μικροοργανισμών, για τον 4<sup>ο</sup> κύκλο.

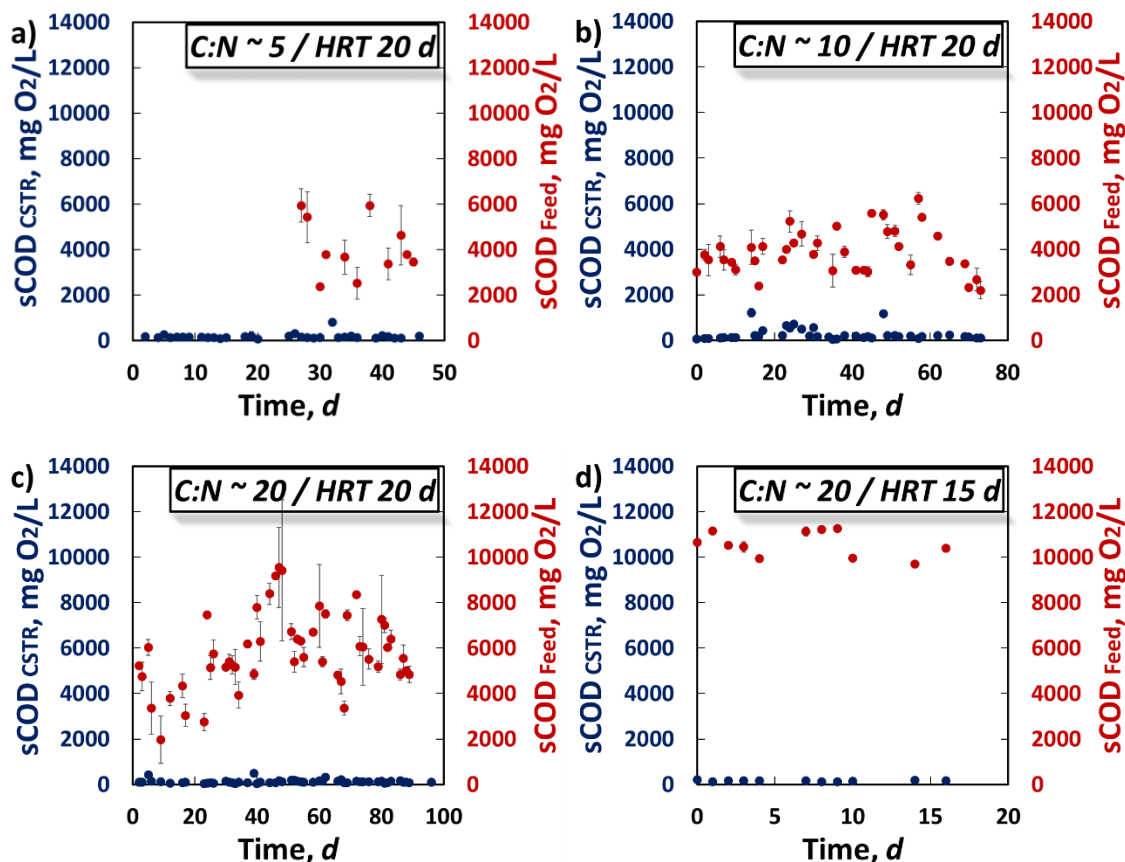
### 8.1.5 Ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

Το ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα ελέγχεται συστηματικά προκειμένου να προσδιορίζεται το καταναλισκόμενο, από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς, COD και το οργανικό φορτίο στην εκροή του αντιδραστήρα.

Στα Σχήματα 8.7 και 8.8 φαίνονται οι συγκεντρώσεις των tCOD και sCOD, αντίστοιχα, στην τροφοδοσία και τον αντιδραστήρα για κάθε κύκλο λειτουργίας.



Σχήμα 8. 7 Συγκέντρωση ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (tCOD) στον CSTR και την τροφοδοσία (a) κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο, (b) κατά τον 2<sup>ο</sup> κύκλο, (c) κατά τον 3<sup>ο</sup> κύκλο και (d) κατά τον 4<sup>ο</sup> κύκλο



Σχήμα 8. 8 Συγκέντρωση διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (sCOD) στον CSTR και την τροφοδοσία (a) κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο, (b) κατά τον 2<sup>ο</sup> κύκλο, (c) κατά τον 3<sup>ο</sup> κύκλο και (d) κατά τον 4<sup>ο</sup> κύκλο

Στον Πίνακα 8.5 περιέχονται οι μέσες τιμές των tCOD και sCOD για τροφοδοσία και αντιδραστήρα, αλλά και το ποσοστό απομάκρυνσής τους για κάθε πειραματικό κύκλο.

Πίνακας 8. 5 Συγκεντρώσεις tCOD και sCOD σε τροφοδοσία και CSTR και ποσοστό απομάκρυνσης για κάθε πειραματικό κύκλο

	Πειραματικοί κύκλοι λειτουργίας			
	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>	4 <sup>ος</sup>
tCOD CSTR (mg O <sub>2</sub> /L)	11169 ± 4790	6201 ± 3116	4859 ± 2610	5011 ± 1405
tCOD τροφοδοσίας (mg O <sub>2</sub> /L)	18152 ± 2322	18471 ± 2717	15844 ± 3462	18458 ± 1185
sCOD CSTR (mg O <sub>2</sub> /L)	177 ± 125	269 ± 267	130 ± 82	158 ± 27
sCOD τροφοδοσίας (mg O <sub>2</sub> /L)	4083 ± 1249	3890 ± 962	5810 ± 1664	10578 ± 559
Ποσοστό απομάκρυνσης tCOD (%)	38,5	66,4	64,4	72,9
Ποσοστό απομάκρυνσης sCOD (%)	95,7	93,1	97,8	98,5

Συνοψίζοντας, το tCOD της τροφοδοσίας παρουσιάζει μία μικρή μείωση για τον 3<sup>ο</sup> και 4<sup>ο</sup> κύκλο, ενώ το sCOD έχει μια αυξητική τάση για τους ίδιους κύκλους. Αυτό οφείλεται στην πολύ αυξημένη αναλογία του condensate έναντι της ενεργού ιλύος στην τροφοδοσία κατά τους τελευταίους δύο κύκλους. Η ενεργός ιλύς περιέχει μεγάλη συγκέντρωση tCOD, ενώ το condensate διαθέτει υψηλή συγκέντρωση sCOD. Σημειώνεται ότι η μέγιστη συγκέντρωση που μπορεί να φτάσει το sCOD στην τροφοδοσία είναι τα 13 g/L, καθώς αυτή είναι η συγκέντρωση του sCOD στο condensate. Οι έντονες διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις των COD στην τροφοδοσία, πιθανώς, οφείλονται στην διακύμανση των χαρακτηριστικών του condensate και της ενεργού ιλύος από εποχή σε εποχή.

Στον αντιδραστήρα οι συγκεντρώσεις του sCOD κυμαίνονται σε ιδιαίτερα χαμηλά επίπεδα και η απομάκρυνσή του εντοπίζεται σε ποσοστά άνω του 90 % για όλους τους κύκλους λειτουργίας. Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί καταναλώνουν μεγάλο μέρος του διαλυτού οργανικού φορτίου που τους παρέχεται. Αυτό σημαίνει πως ο αντιδραστήρας είναι ακόμα υποφορτισμένος και υπάρχει περιθώριο να αυξηθεί η φόρτισή του σε sCOD, είτε με αύξηση της αναλογίας του condensate στην τροφοδοσία είτε με μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής.

Όσον αφορά στο tCOD στον CSTR, οι συγκεντρώσεις του είναι υψηλές κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο λειτουργίας και στους επόμενους κύκλους παρατηρείται αισθητή μείωσή τους. Το ποσοστό απομάκρυνσης του tCOD στον 1<sup>ο</sup> κύκλο βρίσκεται στο 38,5 %, ενώ μετέπειτα λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες του 60 %. Έτσι, φαίνεται πως η αύξηση της αναλογίας του condensate στην τροφοδοσία έχει συμβάλει στην βελτίωση της χώνευσης στο σύστημα του CSTR. Το υπολειμματικό απόβλητο στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι σε μεγαλύτερο ποσοστό χωνεμένο καθώς παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση του οργανικού φορτίου από τον 2<sup>ο</sup> έως και τον 4<sup>ο</sup> κύκλο. Ειδικά, στον 4<sup>ο</sup> κύκλο απομακρύνεται το 72,9 % του tCOD και το 98,5 % του sCOD.

Αξίζει να σημειωθεί πως το sCOD καταναλώνεται ευκολότερα από τους μικροοργανισμούς σε σχέση με το tCOD, το οποίο πρέπει πρώτα να διασπαστεί. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις του tCOD δίνονται με μία σχετική επιφύλαξη, καθώς η μέθοδος που εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό του δεν είναι η ενδεδειγμένη.

#### 8.1.6 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs) στον CSTR

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3, η συγκέντρωση των VFAs αποτελεί μία βασική παράμετρο για την ευστάθεια του συστήματος αναερόβιας χώνευσης, καθώς συσσώρευσή τους μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του pH και αναστολή της δράσης διάφορων μικροοργανισμών. Γι' αυτό το λόγο, λαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα μετρήσεις της συγκέντρωσης των οξικού, προπιονικού, βουτυρικού, ισο-βουτυρικού, βαλερικού και ισοβαλερικού οξέων στον αντιδραστήρα.

Στον Πίνακα 8.6 δίνεται η μέση τιμή των συγκεντρώσεων των πτητικών λιπαρών οξέων στον CSTR, όπως προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας.



Πίνακας 8. 6 Μέση τιμή συγκεντρώσεων VFAs στον CSTR για κάθε πειραματικό κύκλο

	Πειραματικοί κύκλοι λειτουργίας			
	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>	4 <sup>ος</sup>
<b>Οξικό οξύ (mg/L)</b>	7 ± 20	10 ± 18	2 ± 6	2 ± 5
<b>Προπιονικό οξύ (mg/L)</b>	3 ± 12	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
<b>Ισο-βουτυρικό οξύ (mg/L)</b>	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
<b>Βουτυρικό οξύ (mg/L)</b>	1 ± 4	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
<b>Ισο-βαλερικό οξύ (mg/L)</b>	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
<b>Βαλερικό οξύ (mg/L)</b>	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0

Οι συγκεντρώσεις των VFAs στην εκροή του αντιδραστήρα σε κάθε κύκλο λειτουργίας είναι σχεδόν μηδενικές ή χαμηλότερες από τα όρια ανίχνευσης της συγκεκριμένης μεθόδου προσδιορισμού με κάποιες εξαιρέσεις, κυρίως για το οξικό οξύ. Συνεπώς, η λειτουργία του αναερόβιου συστήματος κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων μπορεί να χαρακτηριστεί ευσταθής και ομαλή. Η χαμηλή συγκέντρωση VFAs σε συνδυασμό με την υψηλή απομάκρυνση του COD επιβεβαιώνει το γεγονός ότι το σύστημα δεν υπάγεται σε κινητικό περιορισμό λόγω πιθανής συσσώρευσης οξέων.

#### 8.1.7 Οργανικά Οξέα, γλυκόζη και φρουκτόζη

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των οργανικών οξέων (αιθανόλη, γαλακτικό και οξικό οξύ), της γλυκόζης και της φρουκτόζης στον αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε μέσω της HPLC και προέκυψαν τα αποτελέσματα του Πίνακα 8.7.

Πίνακας 8. 7 Συγκεντρώσεις αιθανόλης, γαλακτικού οξέος, γλυκόζης, φρουκτόζης και οξικού οξέος στον αντιδραστήρα για κάθε πειραματικό κύκλο

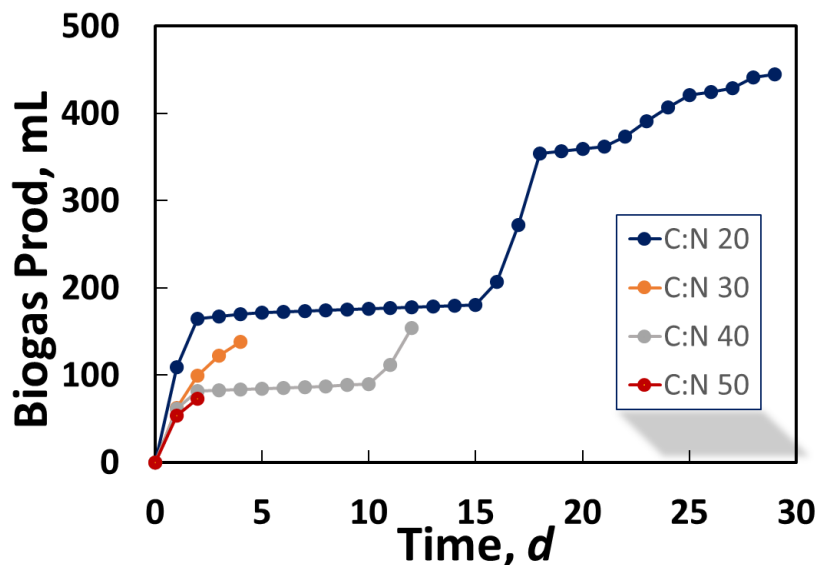
	Πειραματικοί κύκλοι λειτουργίας			
	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>	4 <sup>ος</sup>
<b>Αιθανόλη (mg/L)</b>	144 ± 24	181 ± 70	132 ± 0	-
<b>Γαλακτικό οξύ (mg/L)</b>	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	-
<b>Γλυκόζη (mg/L)</b>	13 ± 56	0 ± 0	0 ± 0	-
<b>Φρουκτόζη (mg/L)</b>	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	-
<b>Οξικό οξύ (mg/L)</b>	26 ± 150	0 ± 0	0 ± 0	-

Οι συγκεντρώσεις της αιθανόλης, του γαλακτικού οξέος, της γλυκόζης, της φρουκτόζης και του οξικού οξέος δεν προσδιορίστηκαν κατά τον 4<sup>ο</sup> κύκλο λόγω βλάβης στην HPLC.

Παρατηρείται πως η συγκέντρωση της γλυκόζης και της φρουκτόζης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα είναι σχεδόν μηδενική, ενώ από τα οργανικά οξέα μόνο η αιθανόλη εντοπίζεται σταθερά σε ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις.

## 8.2 Πειράματα σε βιοαντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου

Από τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης στους βιοαντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου προέκυψαν τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο Σχήμα 8.9, όσον αφορά στην παραγωγικότητα βιοαερίου από τις φιάλες με διαφορετικές αναλογίες ενεργού ιλύος και condensate ως αρχικού υποστρώματος και κατ' επέκταση με διαφορετικούς λόγους C:N.



Σχήμα 8. 9 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου βιοαντιδραστήρων εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου για τις διάφορες αναλογίες C:N στο αρχικό υπόστρωμα

Το pH των βιοαντιδραστήρων προσδιορίστηκε μετά το πέρας των 29 ημερών που διήρκησαν τα πειράματα και τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 8.8.

Πίνακας 8. 8 Μετρήσεις pH στους βιοαντιδραστήρες διαλείποντος έργου

Αναλογία C:N	pH
20	7,47
30	5
40	4,68
50	4,4

Για C:N = 20 οι βιοαντιδραστήρες διαλείποντος έργου παράγαγαν βιοαέριο καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, καθώς η αναερόβια χώνευση συνεχιζόταν και το σύστημα παρέμενε ζωντανό. Για C:N = 30, παράχθηκε βιοαέριο κατά τις τέσσερις πρώτες ημέρες και κατόπιν σταμάτησε, ενώ για C:N = 40 η παραγωγή βιοαερίου συνεχίστηκε μέχρι και την 12<sup>η</sup> ημέρα. Για C:N = 50, το σύστημα έμεινε ζωντανό μόνο μέχρι την 2<sup>η</sup> ημέρα. Ο πιθανότερος λόγος που σταμάτησε η λειτουργία για τις αναλογίες C:N 30, 40 και 50 είναι οι πολύ χαμηλές τιμές του pH. Η αύξηση της αναλογίας του condensate στο αρχικό υπόστρωμα οδηγεί σε πτώση του pH και αυτό αποτελεί αναστολέα για την αναερόβια χώνευση με αποτέλεσμα τον σταδιακό θάνατο των μικροοργανισμών.

Εξετάζοντας τη μορφή των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι πιθανώς υπήρχαν διαρροές από τις φιάλες των βιοαντιδραστήρων λόγω τεχνικών προβλημάτων. Με αυτό τον τρόπο εξηγούνται οι περίοδοι που είχε σταματήσει η παραγωγή βιοαερίου για C:N 20 και 40, αλλά και η τόσο μικρή περίοδος παραγωγής βιοαερίου για το C:N = 30. Έτσι, μπορούν να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα μόνο από την αρχική κλίση των καμπυλών παραγωγής βιοαερίου για κάθε αναλογία C:N. Από τις κλίσεις αυτές προκύπτει ότι ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου είναι μεγαλύτερος για C:N = 20, και ακολουθούν με φθίνουσα σειρά C:N = 30, 40 και 50. Οπότε, με βάση τις συνθήκες που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα φαίνεται πως η αποτελεσματικότερη λειτουργία του συστήματος αναερόβιας χώνευσης ήταν για C:N = 20. Βέβαια, δεν αποκλείεται το ενδεχόμενο να μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς η αναερόβια χώνευση και για τις υψηλότερες αναλογίες C:N, αλλά με την προσθήκη κάποιου μέσου αλκαλικότητας, καθώς οι μεγάλες συγκεντρώσεις condensate ως αρχικού υποστρώματος οδηγούν σε πολύ μειωμένο pH. Επίσης, το γεγονός ότι δεν λειτούργησαν οι συγκεκριμένες αναλογίες C:N σε ένα σύστημα διαλείποντος έργου, δεν αποκλείει το ενδεχόμενο να εφαρμοστούν επιτυχώς σε CSTR.

Πάντως, εξετάζοντας συνδυαστικά τα αποτελέσματα των βιοαντιδραστήρων διαλείποντος έργου και του CSTR φαίνεται πως για C:N = 20 παρατηρείται ευσταθής και ομαλή λειτουργία του συστήματος αναερόβιας χώνευσης.

Συνοψίζοντας, το σύστημα των βιοαντιδραστήρων διαλείποντος έργου μπορεί να αποτελέσει οδηγό για τις δοκιμές στον αντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας και παράλληλα να δρα ως επιβεβαίωση για τα ήδη υπάρχοντα αποτελέσματα.

### 8.3 Μοντελοποίηση αντιδραστήρα συνεχούς ροής πλήρους ανάμιξης με το λογισμικό Aquasim

Η μοντελοποίηση της λειτουργίας του CSTR πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του λογισμικού Aquasim 2.0 και συγκεκριμένα με το μαθηματικό μοντέλο Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). Το ADM1 περιλαμβάνει τα 5 στάδια της αναερόβιας χώνευσης (αποικοδόμηση, υδρόλυση, οξεογένεση, οξικογένεση και μεθανογένεση) μαζί με τη δράση των βιολογικών ενζύμων σε κάθε στάδιο. Συνοπτικά, η διεργασία που περιγράφεται από το μοντέλο είναι η εξής:

- Διάσπαση του σύνθετου οργανικού υποστρώματος σε αδρανή συστατικά, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λίπη (διάσπαση)
- Μετατροπή των μορίων των υδατανθράκων, λιπιδίων και πρωτεϊνών σε οξέα μακράς αλυσίδας (LCFAs), αμινοξέα και σάκχαρα (υδρόλυση)
- Παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), δηλαδή προπιονικού, βουτυρικού και βαλερικού οξέος (οξεογένεση)
- Μετατροπή των VFAs σε οξικό οξύ (οξικογένεση)
- Παραγωγή μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα (μεθανογένεση)

Οι διεργασίες που προσομοιώνονται στο μοντέλο διαχωρίζονται σε βιοχημικές και φυσικοχημικές. Οι βιοχημικές καταλύονται από ένζυμα που δρουν ενδοκυτταρικά ή εξωκυτταρικά και θεωρούνται αναντίστρεπτες. Αντιθέτως, οι φυσικοχημικές δεν είναι

βιολογικές δράσεις, αλλά αφορούν στην ανταλλαγή ιόντων (ισορροπία οξέων-βάσεων) και σε φαινόμενα μεταφοράς μεταξύ υγρού και αερίου (ισορροπία υγρής-αέριας φάσης), οπότε και λαμβάνονται ως αντιστρεπτές αντιδράσεις [65].

Το μοντέλο περιέχει 26 διαφορετικά στοιχεία εκ των οποίων σημαντικό κομμάτι αποτελεί η βιομάζα (μικροοργανισμοί). Συγκεκριμένα, στο ADM1 περιλαμβάνονται 7 είδη βιομάζας που αποικοδομούν 8 διαφορετικά στοιχεία (LCFAs, αμινοξέα, σάκχαρα, βαλερικό, βουτυρικό, προπιονικό και οξικό οξύ και υδρογόνο) [66].

Οι ενδοκυτταρικές βιοχημικές αντιδράσεις που αφορούν στην κατανάλωση υποστρώματος ακολουθούν κινητικές τύπου Monod. Αντίθετα, η διάσπαση, η υδρόλυση (εξωκυτταρικές αντιδράσεις) καθώς και ο θάνατος της βιομάζας αναπαρίστανται με κινητικές 1<sup>ης</sup> τάξης. Η νεκρή βιομάζα διατηρείται στο σύστημα και αποτελεί σύνθετο σωματιδιακό υλικό, το οποίο δρα ως υπόστρωμα που αποικοδομείται σταδιακά. Σημειώνεται ότι οι μικροβιακές διεργασίες βασίζονται στην κατανάλωση των υποστρωμάτων και όχι στη μικροβιακή ανάπτυξη. Οι παρεμποδιστικές δράσεις που εμφανίζονται στο μοντέλο ADM1 περιλαμβάνουν το pH (επηρεάζει τη δράση και ανάπτυξη όλων των μικροοργανισμών), το υδρογόνο (επηρεάζει τα οξικογενή βακτήρια) και την ελεύθερη αμμωνία (επηρεάζει τα ακετοκλαστικά βακτήρια) [65].

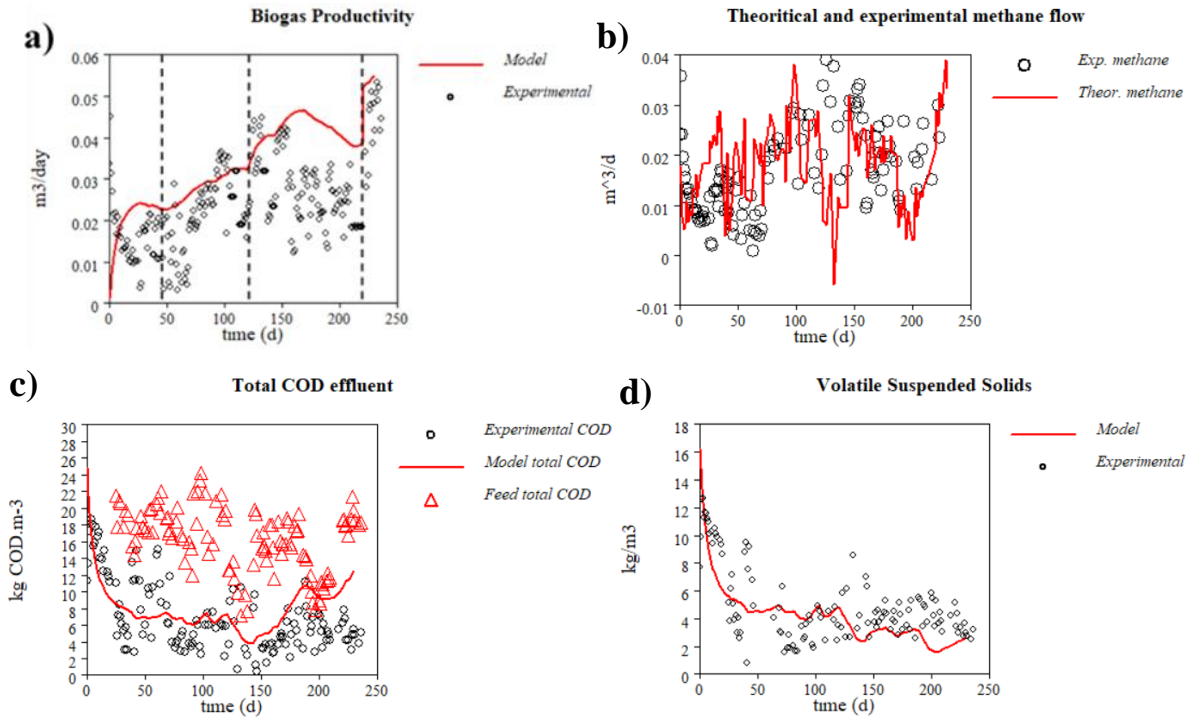
Οι μεταβλητές και η δομή του μοντέλου δίνονται συνοπτικά στο Παράρτημα II. Οι δυναμικές μεταβλητές που αφορούν στην διαλυτή φάση συμβολίζονται με S, ενώ τα σωματιδιακά συστατικά αναπαρίστανται με X. Το μοντέλο περιλαμβάνει το ισοζύγιο του φορτίου μεταξύ των ιόντων, στα οποία περιέχονται τα ανόργανα κατιόντα και ανιόντα και τα υδρογονοκατιόντα.

Κατά την προσομοίωση του μοντέλου, ορίζεται η παράμετρος tres\_x, η οποία αντιστοιχεί στην κατακράτηση βιομάζας από το σύστημα. Με αυτό τον τρόπο δηλώνεται ο επιπλέον χρόνος παραμονής των στερεών (SRT) στο σύστημα σε σχέση με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT). Επομένως, γίνεται η παραδοχή ότι τα διαλυτά στοιχεία της εκροής αντιστοιχούν σε αυτά εντός του αντιδραστήρα, ενώ τα στερεά διαφέρουν λόγω της διαφοράς μεταξύ SRT και HRT.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, το μοντέλο ADM1 αναπτύχθηκε και προσαρμόστηκε στα πειραματικά δεδομένα των τεσσάρων κύκλων λειτουργίας του αντιδραστήρα με συνεχή τρόπο. Στόχος ήταν η εξαγωγή ενός ενιαίου κινητικού και μαθηματικού μοντέλου για την μελέτη της αναερόβιας χώνευσης στον αντιδραστήρα. Το προσαρμοσμένο αυτό μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σύγκριση των πειραματικών και υπολογιστικών αποτελεσμάτων καθώς και για πρόβλεψη και βελτιστοποίηση της λειτουργίας του αντιδραστήρα σε διαφορετικές συνθήκες. Με βάση αυτό το μοντέλο μπορεί να εξεταστούν σε υπολογιστικό επίπεδο πληθώρα συνθηκών λειτουργίας του αντιδραστήρα και έπειτα να γίνει επιλογή αυτών με τα καλύτερα αποτελέσματα, προκειμένου να ακολουθήσει η εφαρμογή τους σε πειραματικό επίπεδο.

Κατά την προσομοίωση, τα πειραματικά δεδομένα που εισήχθησαν στο μοντέλο για τον αντιδραστήρα ήταν ο όγκος του αντιδραστήρα, η παραγωγικότητα του βιοαερίου και του μεθανίου, το pH και οι συγκεντρώσεις των tCOD, sCOD, TSS, VSS, VFAs. Για την τροφοδοσία δόθηκαν η παροχή της και οι συγκεντρώσεις των tCOD, sCOD, VFAs και του ανόργανου αζώτου. Έπειτα, ακολούθησε η προσαρμογή του μοντέλου σε αυτές τις πειραματικές μεταβλητές και κατόπιν υπολογισμών προέκυψε η τελική μοντελοποίηση του αντιδραστήρα. Στο Σχήμα 8.10

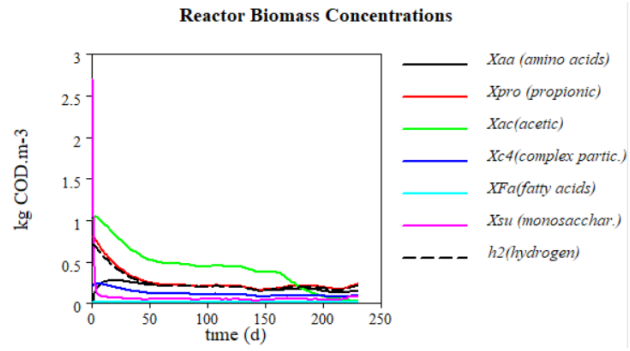
απεικονίζονται τα διαγράμματα της παραγωγικότητας βιοαερίου, του θεωρητικά παραγόμενου μεθανίου σε σύγκριση με το πειραματικό, των συγκεντρώσεων των tCOD και VSS. Οι πειραματικές τιμές των διαφόρων παραμέτρων απεικονίζονται ως σημεία και η πρόβλεψη του μοντέλου για κάθε μία από αυτές ως συνεχείς καμπύλες.



Σχήμα 8. 10 Διαγράμματα (a) παραγωγικότητας βιοαερίου, (b) θεωρητικά και πειραματικά παραγόμενου βιοαερίου, (c) συγκέντρωσης tCOD και (d) συγκέντρωσης VSS σύμφωνα με το μαθηματικό μοντέλο ADM1

Το μοντέλο φαίνεται να προσομοιώνει αρκετά ικανοποιητικά τη λειτουργία του αντιδραστήρα κατά τους τέσσερις πειραματικούς κύκλους. Συγκεκριμένα, παρατηρείται καλή προσαρμογή του μοντέλου στις πειραματικές τιμές των tCOD και των VSS στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Η παραγωγικότητα του αντιδραστήρα σε βιοαέριο και μεθάνιο προσεγγίζει σε μεγάλο βαθμό τη μέγιστη θεωρητικά προβλεπόμενη, η οποία προκύπτει με βάση την κατανάλωση tCOD στον αντιδραστήρα. Όσον αφορά στην παραγωγικότητα του βιοαερίου φαίνεται να υπάρχει μία απόκλιση μεταξύ του μοντέλου και των πειραματικών μετρήσεων, η οποία, όμως, πιθανώς να οφείλεται στην αστάθεια των μετρήσεων κατά τον 3<sup>ο</sup> κύκλο. Παρόλα αυτά, από το διάγραμμα είναι διακριτή η αλλαγή στην παραγωγικότητα του βιοαερίου για κάθε νέο κύκλο σύμφωνα με το προσαρμοσμένο μοντέλο, καθώς μεταβάλλεται η συγκέντρωση του ανόργανου αζώτου. Ακριβέστερα, εμφανίζεται αύξηση της παραγωγικότητας βιοαερίου και δημιουργείται ένα σκαλοπάτι (step) στις 46, 120 και 220 ημέρες, στις οποίες πραγματοποιείται η αλλαγή των πειραματικών κύκλων.

Στο Σχήμα 8.11 δίνεται η πρόβλεψη του μοντέλου για τις συγκεντρώσεις των διαφόρων ειδών μικροοργανισμών στον CSTR.



Σχήμα 8. 11 Διάγραμμα συγκεντρώσεων βιομάζας στον αντιδραστήρα σύμφωνα με το μαθηματικό μοντέλο ADM1

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Συμπεράσματα - Προτάσεις

### 9.1 Συμπεράσματα

Από τη μελέτη της ενεργειακής αξιοποίησης του condensate και της περίσσειας ενεργού ιλύος για την παραγωγή βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης/συγχώνευσης σε αντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας συνεχούς έργου πλήρους ανάδευσης (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) υπό μεσόφιλες συνθήκες (35 °C) εξήχθησαν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

Μεταξύ των τεσσάρων πειραματικών κύκλων που εξετάστηκαν, η λειτουργία του αντιδραστήρα εμφάνισε τα καλύτερα αποτελέσματα κατά τη διάρκεια του 4<sup>ου</sup> κύκλου λειτουργίας (C:N = 20, HRT = 15 d). Στον κύκλο αυτό επιτεύχθηκε η μέγιστη παραγωγικότητα σε βιοαέριο (35 L/d) με μεγάλη περιεκτικότητα σε μεθάνιο (80 %), ενώ η απομάκρυνση του ολικού και διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (tCOD, sCOD) κυμάνθηκε σε υψηλά επίπεδα (72,9 % και 98,5 %, αντίστοιχα).

Συνολικά, ο CSTR ανταποκρίθηκε θετικά στην αύξηση της αναλογίας του C:N, που συνεπάγεται η αύξηση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε condensate, και στη μείωση του HRT, καθώς τα αποτελέσματα παρουσίασαν βελτίωση από κύκλο σε κύκλο. Η διατήρηση του pH σε τιμές γύρω στο 7, βέλτιστη τιμή για την αναερόβια χώνευση, και οι χαμηλές συγκεντρώσεις VFAs φανερώουν την ομαλή και ευσταθή λειτουργία του αντιδραστήρα. Με την αύξηση της οργανικής φόρτισης σε κάθε νέο κύκλο, δεν παρατηρήθηκε η αναμενόμενη αύξηση των συγκεντρώσεων των στερεών (TS, VS, TSS, VSS) που αντιστοιχούν στους μικροοργανισμούς του συστήματος. Το γεγονός αυτό, πιθανώς, να οφείλεται στη μείωση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε ενεργό ιλύ (περιέχει υψηλή συγκέντρωση αερόβιων βακτηρίων υπό τη μορφή στερεών) κατά τον 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> κύκλο και στην μείωση του HRT στον 4<sup>ο</sup> κύκλο, το οποίο συνεπάγεται αύξηση του ρυθμού έκπλυσης της βιομάζας. Η υψηλή κατανάλωση του COD από τον CSTR σε συνδυασμό με τις χαμηλές συγκεντρώσεις των VFAs οδηγούν στο συμπέρασμα πως ο αντιδραστήρας είναι ακόμα υποφορτισμένος και μπορεί να διαχειριστεί ακόμα μεγαλύτερες ποσότητες οργανικού φορτίου, είτε μέσω αύξησης του COD της τροφοδοσίας είτε μέσω μείωσης του υδραυλικού χρόνου παραμονής.

Οι παρατηρούμενες αστάθειες και διακυμάνσεις στους κύκλους λειτουργίας μπορεί να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες, όπως δυσκολία αποικοδόμησης του οργανικού φορτίου του condensate, προβλήματα κατά την τροφοδοσία (βούλωμα αντλίας λόγω στερεών που περιέχονται στην ενεργό ιλύ), καθυστέρηση στην επίτευξη μόνιμης κατάστασης από κύκλο σε κύκλο, διακύμανση των χαρακτηριστικών της ενεργού ιλύος και του condensate από εποχή σε εποχή και ενεργό ιλύ κακής ποιότητας (ξινισμένη) ανά περιόδους.

Τα πειράματα που έγιναν στους βιοαντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου έδειξαν ότι η μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου αντιστοιχούσε σε αναλογία C:N ίση με 20 ως αρχικού υποστρώματος της αναερόβιας χώνευσης, ενώ για τις υπόλοιπες αναλογίες C:N τα συστήματα σταδιακά οδηγήθηκαν σε τερματισμό της λειτουργίας τους. Παρόλα αυτά, δεν αποκλείεται το ενδεχόμενο η αναερόβια χώνευση να εφαρμόζεται επιτυχώς και για υψηλότερες αναλογίες C:N, αλλά με την προσθήκη κάποιου μέσου αλκαλικότητας, καθώς οι μεγάλες



συγκεντρώσεις condensate ως αρχικού υποστρώματος οδηγούν σε πολύ μειωμένο pH. Βέβαια, η αποτυχία λειτουργίας ενός συστήματος διαλείποντος έργου δεν συνιστά απαραίτητα και μη βιώσιμες τις συνθήκες για CSTR. Συνοψίζοντας, το σύστημα των βιοαντιδραστήρων διαλείποντος έργου μπορεί να αποτελέσει οδηγό για τις δοκιμές στον αντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας και παράλληλα να δρα ως επιβεβαίωση για τα ήδη υπάρχοντα αποτελέσματα.

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους τέσσερις κύκλους μοντελοποιήθηκε η λειτουργία του CSTR με τη βοήθεια του λογισμικού Aquasim και συγκεκριμένα με το μαθηματικό μοντέλο ADM1. Το προσαρμοσμένο μοντέλο προσομοιώνει ικανοποιητικά το σύστημα αναερόβιας χώνευσης του CSTR και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σύγκριση πειραματικών και υπολογιστικών αποτελεσμάτων καθώς και για πρόβλεψη και βελτιστοποίηση της λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Τα ευρήματα της συγκεκριμένης έρευνας είναι ιδιαίτερα σημαντικά για τον ανασχεδιασμό του υπάρχοντος συστήματος για τη διαχείριση των αποβλήτων. Συγκεκριμένα, μονάδες ξήρανσης οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων μπορούν να εγκατασταθούν σε ήδη υπάρχοντα εργοστάσια διαχείρισης λυμάτων. Με αυτόν τον τρόπο, το παραγόμενο condensate μαζί με την περίσσεια ενεργού ιλύος θα οδηγείται για συγχώνευση σε αναερόβιες δεξαμενές, οι οποίες θα λειτουργούν ως μεγάλης κλίμακας CSTR. Με αυτό τον τρόπο, θα πραγματοποιείται παραγωγή ενεργειακά αξιοποιήσιμου βιοαερίου με παράλληλη χώνευση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων. Το condensate σε συνδυασμό με την ενεργό ιλύ αποτελούν ιδανικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και τη μεγιστοποίηση της παραγωγικότητας του βιοαερίου. Έτσι, η προτεινόμενη αυτή διαδικασία αναμένεται να παρουσιάζει μεγάλα οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας για τα απόβλητα.

## 9.2 Προτάσεις

Μερικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα στη συγκεκριμένη διεργασία και την διερεύνηση περαιτέρω δυνατοτήτων είναι οι εξής:

- Μελέτη αύξησης της οργανικής φόρτισης του αντιδραστήρα είτε με μείωση του HRT είτε με αύξηση του COD της τροφοδοσίας
- Εγκατάσταση ανακυκλοφορίας μέρους της εκροής του CSTR μέσω της οποίας θα αυξηθεί ο χρόνος παραμονής των στερεών (SRT) για να αυξηθεί η απόδοση του συστήματος
- Διερεύνηση για ανάπτυξη αναερόβιου αντιδραστήρα δύο σταδίων, όπου διαχωρίζεται η διαδικασία της υδρόλυσης και της οξεογένεσης από αυτήν της οξικογένεσης και της μεθανογένεσης
- Τεχνοοικονομική μελέτη σε συνδυασμό με διαστασιολόγηση ενός ολοκληρωμένου συστήματος διαχείρισης και αξιοποίησης των αποβλήτων για την εφαρμογή της αναερόβιας συγχώνευσης condensate και περίσσειας ενεργού ιλύος σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων.

## Bibliography

- [1] Ε. Γκίκα, Α. Ιωαννίδου, Α. Κάτσαρης and Γ. Λαζαρίδης, "Ενεργειακό Ζήτημα," ΕΚΠΑ, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Αθήνα.
- [2] "Non-renewable energy," National Geographic, [Online]. Available: <https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/non-renewable-energy/>. [Accessed 30 March 2021].
- [3] B. E. Logan, in *Microbial Fuel Cells*, New Jersey, Wiley and Sons, Inc., 2007, pp. 3-4.
- [4] "RENEWABLES SUPPLY 25% OF GLOBAL POWER IN 2017," GSS-VET, 16 April 2018. [Online]. Available: <http://gss-vet.eu/gss-news-en/renewables-supply-25-of-global-power-in-2017/>. [Accessed 13 April 2021].
- [5] "Renewable energy, explained," National Geographic, 30 January 2019. [Online]. Available: <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/renewable-energy>. [Accessed 2021 March 31].
- [6] "Biomass energy," National Geographic, [Online]. Available: <https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/biomass-energy/>. [Accessed 31 March 2021].
- [7] "Περιβάλλον και Διαχείριση Ενέργειας," [Online]. Available: <http://www.allaboutenergy.gr/Biomaza.html>. [Accessed 31 March 2021].
- [8] "30% of electricity generated from renewable sources," Eurostat, 21 September 2018. [Online]. Available: <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/DDN-20180921-1>. [Accessed 13 April 2021].
- [9] H. Ritchie and M. Roser, "Renewable Energy," Our World in Data, 2020. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/renewable-energy>. [Accessed 13 April 2021].
- [10] A. Minelgaitéa and G. Liobikienė, "Waste problem in European Union and its influence on waste management behaviours," *Science of The Total Environment*, vol. 667, pp. 86-93, 2019.
- [11] European Environment Agency, [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/>. [Accessed 31 May 2021].
- [12] "Κυκλική οικονομία: χρησιμοποίησέ το ξανά," Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, 2 December 2015. [Online]. Available: <https://www.europarl.europa.eu/news/el/headlines/economy/20151201STO05603/kukliki-oikonomia-chrisimopoiise-to-xana>. [Accessed 5 April 2021].
- [13] "Circular Economy As A Way Of Increasing Efficiency In Organizations," The porto protocol, 28 January 2020. [Online]. Available: <https://www.portoprotocol.com/circular-economy-as-a-way-of->

- increasing-efficiency-in-organizations/. [Accessed 5 April 2021].
- [14] "Η κυκλική οικονομία: Συνδέοντας, δημιουργώντας και διατηρώντας την αξία," Ευρωπαϊκή Επιτροπή, [Online]. Available: [https://www.cea.org.cy/wp-content/uploads/2018/07/kikliki\\_oikonomia.pdf](https://www.cea.org.cy/wp-content/uploads/2018/07/kikliki_oikonomia.pdf). [Accessed 5 April 2021].
- [15] "Οδηγία (ΕΕ) 2018/851," Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, 14 June 2018. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/?uri=CELEX%3A32018L0851>. [Accessed 5 April 2021].
- [16] "Το κλείσιμο του κύκλου - Ένα σχέδιο δράσης της ΕΕ για την κυκλική οικονομία," Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2 December 2015. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/?uri=CELEX%3A52015DC0614>. [Accessed 5 April 2021].
- [17] Κ. -. Ν. Πέτρου, Η πορεία προς την κυκλική οικονομία: εξετάζοντας τις πολιτικές διαχείρισης αποβλήτων, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Οικονομικών Σπουδών, Βόλος 2019.
- [18] Ε. Νταρακάς, "Διαχείριση στερεών αποβλήτων," Θεσσαλονίκη, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2014, p. 14.
- [19] "Απόβλητα," Σύγχρονη Αναλυτική, [Online]. Available: <https://www.modernanalytics.gr/work/%CE%B1%CF%80%CE%BF%CE%B2%CE%BB%CE%B7%CF%84%CE%B1/>. [Accessed 31 May 2021].
- [20] W. Ho, H. Hashim, J. Lim, C. Lee, K. Sam and S. Tan, "Waste Management Pinch Analysis (WAMPA): Application of Pinch Analysis for greenhouse gas (GHG) emission reduction in municipal solid waste management," *Applied Energy*, vol. 185, pp. 1481-1489, 2017.
- [21] Y.-C. Chen, "Effects of urbanization on municipal solid waste composition," *Waste Management*, vol. 79, pp. 828-836, 2018.
- [22] Εθνικός Σχεδιασμός Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΕΣΔΣΑ), ΥΠΕΧΩΔΕ, [Online]. Available: <http://www.minenv.gr/anakyklosi/general/general.html>. [Accessed 2 May 2010].
- [23] G. Lytras, E. Koutroumanou and G. Lyberatos, "Anaerobic co-digestion of condensate produced from drying of Household Food Waste and Waste Activated Sludge," *Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 4, p. 103947, 2020.
- [24] J. Gustavsson, C. Cederberg, U. Sonesson, R. v. Otterdijk and A. Meybeck, "Global food losses and food waste," 2011.
- [25] D. Malamis, K. Moustakas, A. Bourka, K. Valta, C. Papadaskalopoulou, V. Panaretou, O. Skiadi and A. Sotiropoulos, "Compositional Analysis of Biowaste from Study Sites in Greek Municipalities," *Waste Biomass Valorization*, vol. 6, pp. 637-646, 2015.
- [26] J. Malinauskaite, H. Jouhara, D. Czajczynska, P. Stachev, E. Katsou, P. Rostkowski, R. Thorne, J. Colon, S. Ponsa, F. Al-Mansour, L. Anguiliano, R. Krzyzynska, I. Lopez, A. Vlasopoulos and N.

- Spencer, "Municipal solid waste management and waste-to-energy in the context of a circular economy and energy recycling in Europe," *Energy*, vol. 141, pp. 2013-2044, 2017.
- [27] M. Mourad, "Recycling, recovering and preventing "food waste": Competing solutions for food systems sustainability in the United States and France," *Cleaner Production*, vol. 126, pp. 461-477, 2016.
- [28] M. Rutten, P. Nowicki, M.-J. Bogaardt and L. Aramyan, "Reducing food waste by households and in retail in the EU; A prioritisation using economic, land use and food security impacts," LEI Wagenigen, 2013.
- [29] H. Williams, F. Wikströma, T. Otterbringb, M. Löfgren and A. Gustafsson, "Reasons for household food waste with special attention to packaging," *Cleaner Production*, vol. 24, pp. 141-148, 2012.
- [30] X. MinLi, K. Y. Cheng, A. Selvam and J. W.C.Wong, "Bioelectricity production from acidic food waste leachate using microbial fuel cells: Effect of microbial inocula," *Process Biochemistry*, vol. 48, no. 2, pp. 283-288, 2013.
- [31] Π. Γκίκας, "Παραγωγή βιοαερίου από αστικά στερά απορρίμματα," Technical University of Crete, 2018.
- [32] S. Lundie and G. M. Peters, "Life cycle assessment of food waste management options," *Cleaner Production*, vol. 13, no. 3, pp. 275-286, 2005.
- [33] J. Jia, Y. Tang, B. Liu, D. Wu, N. Ren and D. Xing, "Electricity generation from food wastes and microbial community structure in microbial fuel cells," *Bioresource Technology*, vol. 144, pp. 94-99, 2013.
- [34] Β. Διαμάντη, "Αξιολόγηση της Αναερόβιας Επεξεργασίας αστικών λυμάτων με σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών," Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα, 2019.
- [35] G. Lettinga, S. Rebac and G. Zeeman, "Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment," *Trends in Biotechnology*, vol. 19, no. 9, pp. 363-370, 2001.
- [36] Metcalf and Eddy, in *Μηχανική Υγρών Αποβλήτων Επεξεργασία & Επαναχρησιμοποίηση*, Κεφ. 1, 2, Μετάφραση Α. Κούγκολος, Π. Σαμαράς, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Τζιόλα, 2018, pp. 1-89.
- [37] Α. Βλυσίδης, Ε. Γρηγοροπούλου and Γ. Λυμπεράτος, in *Περιβαλλοντική Μηχανική Σημειώσεις Παραδόσεων*, Κεφ. 2, 3, Αθήνα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2019, pp. 13-156.
- [38] Ε. Ντορακάς, "Ενότητα 1, Εισαγωγή," in *Τεχνική Περιβάλλοντος*, Θεσσαλονίκη, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- [39] Θ. Μανιός and Μ. Φουντουλάκης, "Αναερόβια Επεξεργασία," Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, 2009.

- [40] K. Stamatelatos, G. Antonopoulou and G. Lyberatos, "Production of biogas via anaerobic digestion," in *Handbook of Biofuels Production*, Woodhead Publishing, 2011, pp. 266-304.
- [41] Ι. Μιχαλόπουλος, "Όλοκληρωμένη αξιοποίηση στερεών οργανικών αποβλήτων προς παραγωγή βιοαερίου σε πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Χώνευτήρα με Ανακλαστήρες (PABR) και παραγωγή εδαφοβελτιωτικού," Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2017.
- [42] G. Bitton, "Wastewater Microbiology," Third Edition, 2005.
- [43] M. H. Gerardi, "Anaerobic Digesters versus Aerobic Digesters," in *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, John Wiley & Sons, Inc., 2003, pp. 153-159.
- [44] Κ. Σιούλας, Τ. Α. Seadi, D. Rutz, H. Prassl, M. Kottner, T. Finsterwalder, S. Volk and R. Janssen, Εγχειρίδιο βιοαερίου, Αθήνα: Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας, 2010.
- [45] M. H. Gerardi, *Wastewater Bacteria*, John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [46] D. Kashyap, K. Dadhich and S. Sharma, "Biomethanation under psychrophilic conditions: a review," *Bioresource Technology*, vol. 87, no. 2, pp. 147-153, 2003.
- [47] C. Mao, Y. Feng, X. Wang and G. Ren, "Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 45, pp. 540-555, 2015.
- [48] L. Appels, J. Baeyens, J. Degrève and R. Dewil, "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 34, no. 6, pp. 755-781, 2008.
- [49] G. Lettinga, "Anaerobic digestion and wastewater treatment systems," *Antonie van Leeuwenhoek*, vol. 67, pp. 3-28, 1995.
- [50] Α. Κοψαχείλης, "Αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ένα περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR) και κλασματοποίηση των εκρών," Πανεπιστήμιο Πατρών, Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Πάτρα, 2009.
- [51] Α. Α. κ. Π. Υπουργείο Γεωργίας and N. E. Ltd, "Μελετη εκτίμησης επιπτώσεων στο περιβάλλον απο την ανέγερση σταθμου αναερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων της εταιρείας Μ. Αντωνιάδης Φαρμ Ltd," [Online]. Available: [http://www.moa.gov.cy/moa/environment/environmentnew.nsf/All/2603DE1CB5EB852DC2257F37003FBD13/\\$file/MP20100460101.pdf?OpenElement](http://www.moa.gov.cy/moa/environment/environmentnew.nsf/All/2603DE1CB5EB852DC2257F37003FBD13/$file/MP20100460101.pdf?OpenElement). [Accessed 13 April 2021].
- [52] S. Tauseef, T. Abbasi and S. Abbasi, "Energy recovery from wastewaters with high-rate anaerobic digesters," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 19, pp. 704-741, 2013.
- [53] N. Scarlat, J.-F. Dallemand and F. Fahl, "Biogas: Developments and perspectives in Europe," *Renewable Energy*, vol. 129, no. A, pp. 457-472, 2018.

- [54] X. Y. Chen, H. Vinh-Thang, A. A. Ramirez, D. Rodrigue and S. Kaliaguine, "Membrane gas separation technologies for biogas upgrading," *RSC Adv.*, pp. 24399-24448, 2015.
- [55] E. Association, "Biogas Basics," EBA, Βρυξέλλες, 2019.
- [56] E. B. Association, "EBA Statistical Report," Βρυξέλλες, 2018.
- [57] J. Wash, C. Ross, M. Smith and S. Harper, "Utilization of Biogas," *Biomass*, vol. 20, pp. 277-290, 1989.
- [58] L. S. Clesceri, A. E. Greenberg and A. D. Eaton, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999.
- [59] "WASTE4think," [Online]. Available: <https://waste4think.eu/>. [Accessed 11 April 2021].
- [60] "WASTE4think," Δήμος Χαλανδρίου, [Online]. Available: <https://www.chalandri.gr/yphresies/perivallon-aeiforia/waste4think/>. [Accessed 11 April 2021].
- [61] I. Michalopoulos, G. M. Lytras, D. Mathioudakis, C. Lytras, A. Goumenos, I. Zacharopoulos, K. Papadopoulou and G. Lyberatos, "Hydrogen and Methane Production from Food Residue Biomass Product (FORBI)," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 11, pp. 1647-1655, 2020.
- [62] I. Michalopoulos, G. Lytras, S. Michalakidi, S. Zgouri, K. Papadopoulou and G. Lyberatos, "Evaluation of in-vessel and pilot scale composting as an alternative for food waste valorization," in *7th Int. Conf. Eng. Waste Biomass Valoris*, Prague, 2018.
- [63] A. Tremouli, I. Karydogiannis, P. Pandis, K. Papadopoulou, C. Argirusis, V. Stathopoulos and G. Lyberatos, "Bioelectricity production from fermentable household waste extract using a single chamber microbial fuel cell," *Energy Procedia*, vol. 161, pp. 2-9, 2019.
- [64] "Ξήρανση Βιοαποβλήτων GAIA," ecoVRS, Vekkos Recycling Solutions, [Online]. Available: <http://www.ecovrs.com/products/food-waste-dryers-gaia/>. [Accessed 2021 April 11].
- [65] D. J. Bastone, J. Keller, I. Angelidaki, S. Kalyuzhnyi, S. G. Pavlostathis, A. Rozzi, W. Sanders, H. Siegrist and V. A. Vavilin, "Anaerobic Digestion Model No. 1," IWA Publishing.
- [66] C. Manjusha and S. B. B, "Mathematical Modeling and Simulation of Anaerobic Digestion of Solid Waste," *Procedia Technology*, vol. 24, pp. 654-660, 2016.

## Παράρτημα I (Συνθετική τροφοδοσία)

Λόγω του προβλήματος στον εφοδιασμό του εργαστηρίου με condensate πραγματοποιήθηκε συντήρηση του συστήματος του αναερόβιου χωνευτήρα με συνθετική τροφοδοσία. Στη φάση της συντήρησης εξετάστηκαν δύο πειραματικοί κύκλοι λειτουργίας με διαφορετικές αναλογίες γλυκόζης στο μίγμα της τροφοδοσίας. Συγκεκριμένα, οι ακριβείς αναλογίες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν στους δύο αυτούς κύκλους δίνονται στον Πίνακα I.1.

Πίνακας I. 1 Σύσταση συνθετικής τροφοδοσίας για κάθε πειραματικό κύκλο κατά τη συντήρηση του CSTR

	Πειραματικοί κύκλοι λειτουργίας	
	1 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>
Γλυκόζη (g/L)	10	7
NH <sub>4</sub> Cl (g/L)	0,5	0,5
NaHCO <sub>3</sub> (g/L)	3	3
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (g/L)	0,01	0,01

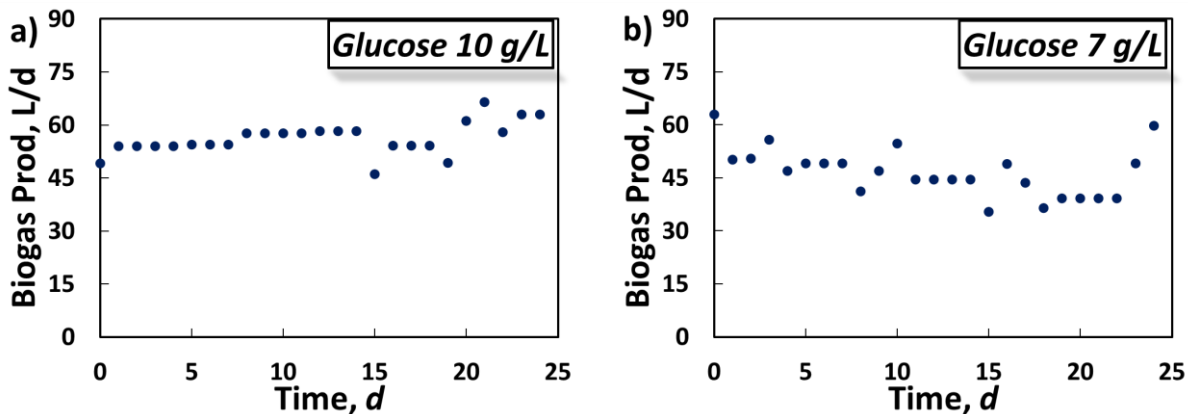
Για τη συντήρηση των μικροοργανισμών εντός του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε προσθήκη των διαλυμάτων Α, Β και Γ του Πίνακα I.2 σε αναλογία 0,04 % v/v. Στα διαλύματα αυτά περιέχονται ιχνοστοιχεία, τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη της βιομάζας.

Πίνακας I. 2 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στα διαλύματα Α, Β και Γ για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών

Ιχνοστοιχεία	Συγκέντρωση (mg/L)
<b>Διάλυμα Α</b>	
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	22500
NH <sub>4</sub> Cl	35900
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	16200
KCl	117000
MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1800
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2700
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	513
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	243
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	230
ZnCl <sub>2</sub>	189
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	200
H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	10
<b>Διάλυμα Β</b>	
FeSO <sub>4</sub>	700
<b>Διάλυμα Γ</b>	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7210

Στο Σχήμα I.1 απεικονίζεται η παραγωγικότητα του παραγόμενου βιοαερίου για κάθε πειραματικό κύκλο λειτουργίας.





Σχήμα Ι. 1 Διαγράμματα παραγωγικότητας βιοαερίου στον CSTR (a) κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο και (b) κατά τον 2<sup>ο</sup> κύκλο λειτουργίας με συνθετική τροφοδοσία

Η λειτουργία του CSTR παρουσίασε αστάθεια κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο, καθώς η υψηλή συγκέντρωση γλυκόζης στον αντιδραστήρα οδήγησε σε συσσώρευση των παραγόμενων VFAs κατά τη διάρκεια των σταδίων της οξεογένεσης και της οξικογένεσης. Τα VFAs ήταν υπεύθυνα για την μείωση του pH και της ολικής αλκαλικότητας στον αντιδραστήρα και συνέβαλαν στη μη ομαλή λειτουργία του συστήματος. Έτσι, συμπεραίνεται πως κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο ο CSTR ήταν υπερφορτισμένος καθώς το τροφοδοτούμενο οργανικό φορτίο ήταν πολύ υψηλό.

Συγκριτικά, κατά τη διάρκεια των δύο κύκλων λειτουργίας φαίνεται πως η παραγωγικότητα του βιοαερίου είναι υψηλότερη κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο, λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης γλυκόζης στην τροφοδοσία. Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα και για τους δύο κύκλους λειτουργίας (51 % για τον 1<sup>ο</sup> και 55 % για τον 2<sup>ο</sup> κύκλο). Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως η πηγή άνθρακα είναι και στις δύο περιπτώσεις η ίδια (γλυκόζη).

Συνοψίζοντας, παρατηρείται πως η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο μειώνεται με τη χρήση της συνθετικής τροφοδοσίας σε σχέση με την τροφοδοσία condensate και WAS. Με τη συνθετική τροφοδοσία η περιεκτικότητα αυτή κυμάνθηκε σε ποσοστό μικρότερο του 60 %, ενώ με το μίγμα condensate και ενεργού ιλύος έφτασε και το 80 % κατά τον 4<sup>ο</sup> κύκλο λειτουργίας. Αυτό, πιθανώς, να οφείλεται στο γεγονός ότι το condensate και η λάσπη περιέχουν οργανικό φορτίο, στο οποίο ο άνθρακας είναι πιο ανηγμένος σε σχέση με αυτόν που περιέχεται στη γλυκόζη.

## Παράρτημα II (Δομή του ADM1) [41]

Συστατικά →	j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Ρυθμιστές (ρμ, KgCOD m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )
1 Διαρροσία στερεών	$S_{01}$	$S_{01}$	$S_{01}$	$S_{01}$													$K_{01} \cdot X_1$
2 Υδρόλυση υδατικών	1																$K_{02} \cdot X_2$
3 Υδρόλυση πρωτεϊνών			1														$K_{03} \cdot X_3$
4 Υδρόλυση λιπιδίων	$1 - f_{a,1}$		$f_{a,1}$														$K_{04} \cdot X_4$
5 Κατανάλωση σακχάρων	-1						$(1 - Y_{10}) \cdot f_{10,10}$			$(1 - Y_{10}) \cdot f_{10,10}$							$k_{10,10} \cdot \frac{S_{10}}{K_{10} + S_{10}} \cdot X_{10} \cdot I_1$
6 Κατανάλωση αμινοξέων		-1					$(1 - Y_{11}) \cdot f_{11,11}$			$(1 - Y_{11}) \cdot f_{11,11}$							$k_{11,11} \cdot \frac{S_{11}}{K_{11} + S_{11}} \cdot X_{11} \cdot I_1$
7 Κατανάλωση LCFA			-1														$k_{12,12} \cdot \frac{S_{12}}{K_{12} + S_{12}} \cdot X_{12} \cdot I_2$
8 Κατανάλωση βακτηριακού						-1											$k_{13,13} \cdot \frac{(S_{13} + S_{13a})}{K_{13} + (S_{13} + S_{13a})} \cdot X_{13} \cdot \frac{1}{1 + (S_{13} + S_{13a}) / (S_{13} + S_{13a})} \cdot I_3$
9 Κατανάλωση βουτυρικού																	$k_{14,14} \cdot \frac{(S_{14} + S_{14a})}{K_{14} + (S_{14} + S_{14a})} \cdot X_{14} \cdot \frac{1}{1 + (S_{14} + S_{14a}) / (S_{14} + S_{14a})} \cdot I_3$
10 Κατανάλωση Προπονοϊκού										-1							$k_{15,15} \cdot \frac{(S_{15} + S_{15a})}{K_{15} + (S_{15} + S_{15a})} \cdot X_{15} \cdot I_4$
11 Κατανάλωση οξικού													-1		$(1 - Y_{16})$		$k_{16,16} \cdot \frac{(S_{16} + S_{16a})}{K_{16} + (S_{16} + S_{16a})} \cdot X_{16} \cdot I_5$
12 Κατανάλωση υδρογόνου														-1	$(1 - Y_{17})$		$k_{17,17} \cdot \frac{S_{17}}{K_{17} + S_{17}} \cdot X_{17} \cdot I_5$
13 Θάνατος των $X_{10}$																	$K_{dec,10} \cdot X_{10}$
14 Θάνατος των $X_{11}$																	$K_{dec,11} \cdot X_{11}$
15 Θάνατος των $X_{12}$																	$K_{dec,12} \cdot X_{12}$
16 Θάνατος των $X_{13}$																	$K_{dec,13} \cdot X_{13}$
17 Θάνατος των $X_{14}$																	$K_{dec,14} \cdot X_{14}$
18 Θάνατος των $X_{15}$																	$K_{dec,15} \cdot X_{15}$
19 Θάνατος των $X_{16}$																	$K_{dec,16} \cdot X_{16}$
A4 Βακτηριακό οξύ-βάση					1	-1											$K_{A,4} \cdot (S_{16} \cdot S_{17} - K_{A,4} \cdot S_{16})$
A5 Βουτυρικό οξύ-βάση							1	-1									$K_{A,5} \cdot (S_{17} \cdot S_{18} - K_{A,5} \cdot S_{17})$
A6 Προπονοϊκό οξύ-βάση									1	-1							$K_{A,6} \cdot (S_{18} \cdot S_{19} - K_{A,6} \cdot S_{18})$
A7 Οξικό οξύ-βάση											1	-1					$K_{A,7} \cdot (S_{19} \cdot S_{20} - K_{A,7} \cdot S_{19})$
A10 Ανόργανο C οξύ-βάση																	$K_{A,10} \cdot (S_{20} \cdot S_{21} - K_{A,10} \cdot S_{20})$
																	Συντελεστές Παρεμολογίας $I_1 = I_{H_2} \cdot b_{ac} + I_{NH_4}$ $I_2 = I_{H_2} \cdot b_{ac} + I_{NH_4} + I_{CO_2}$ $I_3 = I_{H_2} \cdot b_{ac} + I_{NH_4} + I_{CO_2} + I_{H_2S}$ $I_4 = I_{H_2} \cdot b_{ac} + I_{NH_4}$

Συστατικά →	j	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Ρυθμιστές (ρμ, KgCOD m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )
1 Διαρροσία στερεών	$S_{20}$	$S_{20}$	$S_{20}$	$S_{20}$													$K_{01} \cdot X_1$
2 Υδρόλυση υδατικών																	$K_{02} \cdot X_2$
3 Υδρόλυση πρωτεϊνών																	$K_{03} \cdot X_3$
4 Υδρόλυση λιπιδίων																	$K_{04} \cdot X_4$
5 Κατανάλωση σακχάρων	$(Y_{10}) \cdot N_{10}$									$Y_{10}$							$k_{10,10} \cdot \frac{S_{10}}{K_{10} + S_{10}} \cdot X_{10} \cdot I_1$
6 Κατανάλωση αμινοξέων	$N_{11} - (Y_{11}) \cdot N_{11}$										$Y_{11}$						$k_{11,11} \cdot \frac{S_{11}}{K_{11} + S_{11}} \cdot X_{11} \cdot I_1$
7 Κατανάλωση LCFA	$(Y_{12}) \cdot N_{12}$										$Y_{12}$						$k_{12,12} \cdot \frac{S_{12}}{K_{12} + S_{12}} \cdot X_{12} \cdot I_2$
8 Κατανάλωση βακτηριακού	$(Y_{13}) \cdot N_{13}$																$k_{13,13} \cdot \frac{(S_{13} + S_{13a})}{K_{13} + (S_{13} + S_{13a})} \cdot X_{13} \cdot \frac{1}{1 + (S_{13} + S_{13a}) / (S_{13} + S_{13a})} \cdot I_3$
9 Κατανάλωση βουτυρικού	$(Y_{14}) \cdot N_{14}$																$k_{14,14} \cdot \frac{(S_{14} + S_{14a})}{K_{14} + (S_{14} + S_{14a})} \cdot X_{14} \cdot \frac{1}{1 + (S_{14} + S_{14a}) / (S_{14} + S_{14a})} \cdot I_3$
10 Κατανάλωση προπονοϊκού	$(Y_{15}) \cdot N_{15}$																$k_{15,15} \cdot \frac{(S_{15} + S_{15a})}{K_{15} + (S_{15} + S_{15a})} \cdot X_{15} \cdot I_4$
11 Κατανάλωση οξικού	$(Y_{16}) \cdot N_{16}$																$k_{16,16} \cdot \frac{(S_{16} + S_{16a})}{K_{16} + (S_{16} + S_{16a})} \cdot X_{16} \cdot I_5$
12 Κατανάλωση υδρογόνου	$(Y_{17}) \cdot N_{17}$																$k_{17,17} \cdot \frac{S_{17}}{K_{17} + S_{17}} \cdot X_{17} \cdot I_5$
13 Θάνατος των $X_{10}$	$-\sum_{i=10}^{16} C_{i,10}$				1												$K_{dec,10} \cdot X_{10}$
14 Θάνατος των $X_{11}$	$-\sum_{i=11}^{16} C_{i,11}$					1											$K_{dec,11} \cdot X_{11}$
15 Θάνατος των $X_{12}$	$-\sum_{i=12}^{16} C_{i,12}$						1										$K_{dec,12} \cdot X_{12}$
16 Θάνατος των $X_{13}$	$-\sum_{i=13}^{16} C_{i,13}$							1									$K_{dec,13} \cdot X_{13}$
17 Θάνατος των $X_{14}$	$-\sum_{i=14}^{16} C_{i,14}$								1								$K_{dec,14} \cdot X_{14}$
18 Θάνατος των $X_{15}$	$-\sum_{i=15}^{16} C_{i,15}$									1							$K_{dec,15} \cdot X_{15}$
19 Θάνατος των $X_{16}$	$-\sum_{i=16}^{16} C_{i,16}$										1						$K_{dec,16} \cdot X_{16}$
A6 Προπονοϊκό οξύ-βάση																	$K_{A,6} \cdot (S_{18} \cdot S_{19} - K_{A,6} \cdot S_{18})$
A7 Οξικό οξύ-βάση																	$K_{A,7} \cdot (S_{19} \cdot S_{20} - K_{A,7} \cdot S_{19})$
A10 Ανόργανο C οξύ-βάση	1	-1															$K_{A,10} \cdot (S_{20} \cdot S_{21} - K_{A,10} \cdot S_{20})$
																	Συντελεστές Παρεμολογίας $I_1 = I_{H_2} \cdot b_{ac} + I_{NH_4}$ $I_2 = I_{H_2} \cdot b_{ac} + I_{NH_4} + I_{CO_2}$ $I_3 = I_{H_2} \cdot b_{ac} + I_{NH_4} + I_{CO_2} + I_{H_2S}$ $I_4 = I_{H_2} \cdot b_{ac} + I_{NH_4}$