



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

**ΣΥΝΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ
ΤΡΟΦΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΔΙΗΘΗΜΑ
ΧΥΤΑ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΩΝ
ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR**

Διπλωματική Εργασία
ΜΠΟΥΡΧΑ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΜΑΡΙΑ

Επιβλέπων Καθηγητής

Λυμπεράτος Γεράσιμος, Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Αθήνα, Φεβρουάριος 2022

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε το ακαδημαϊκό έτος 2021 – 2022, στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή της εργασίας, κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο, για την εμπιστοσύνη του με την ανάθεση ενός ενδιαφέροντος θέματος και τη συνεχή καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων.

Συγχρόνως, ευχαριστώ ιδιαίτερος την υποψήφια διδάκτορα Κωνσταντίνα Φιλίππου για την αμέριστη και καθημερινή βοήθειά της και την άριστη σε όλους τους τομείς συνεργασία μας. Ακόμη, οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα Αχιλλέα Ζαρκαλίου, που με στήριζε σε κάθε δυσκολία, όπως επίσης και στη Δρ. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, μέλος ΕΔΙΠ του εργαστηρίου.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην αναφέρω τους γονείς μου, Βαγγέλη και Σοφία, τον αδερφό μου, Θοδωρή, και τους φίλους μου, που ήταν δίπλα μου σε κάθε βήμα αυτής της διαδρομής.

Μπούρχα Παναγιώτα Μαρία

Φεβρουάριος 2022

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ραγδαία αστικοποίηση προκαλεί δραματική αύξηση στην παραγωγή απορριμμάτων τροφίμων. Η ανάγκη για ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για την επεξεργασία τους είναι επιτακτική, όταν με τη διάθεσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής ενισχύονται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις, συμπεριλαμβανομένης της ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα από τα στραγγίσματα. Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος διαχείρισης αποβλήτων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η αναερόβια συν-χώνευση συμπυκνώματος από τη ξήρανση ζυμώσιμων απορριμμάτων και στραγγίσματος από χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων (XYTA). Στόχος είναι η παραγωγή βιοαερίου και η ταυτόχρονη μείωση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων, καθώς και η προσομοίωση της λειτουργίας του αναερόβιου χωνευτήρα με το μαθηματικό μοντέλο Anaerobic Digestion No. 1 (ADM1) στο λογισμικό Aquasim 2.0.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων εγκαθίσταται αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης (CSTR) εργαστηριακής κλίμακας (4 L) υπό μεσόφιλες συνθήκες (35°C) και υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) 20 ημερών. Η αναλογία συμπυκνώματος στραγγίσματος παραμένει σταθερή σε όλες τις πειραματικές φάσεις και ίση με 3:1, ενώ ο λόγος C:N που εξετάζεται είναι 50:1, 50:1 και 30:1 αντίστοιχα. Ο ρυθμός οργανικής φόρτισης ισούται με 0.32 g COD/L/d.

Για τη μελέτη του συστήματος διενεργούνται τρεις πειραματικές φάσεις. Συγκριμένα, στην 1^η φάση χρησιμοποιείται διάλυμα γλυκόζης για τροφοδοσία με 6.50 g COD/L, η οποία λειτουργεί ως μεταβατικό στάδιο για να εγκλιματιστεί η βιομάζα. Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο είναι 39% και καταναλώνεται το 91% του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου. Στη 2^η φάση τροφοδοτείται με συνθετικό συμπύκνωμα και συνθετικό στράγγισμα με 6.30 g COD/L. Σε αυτήν την περίπτωση, το ποσοστό μεθανίου είναι 53% και απομακρύνεται το 96% του οργανικού φορτίου. Στην 3^η φάση τροφοδοτείται με πραγματικό συμπύκνωμα και συνθετικό στράγγισμα με 6.20 g COD/L. Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο ισούται με 40% και καταναλώνεται το 82% του οργανικού φορτίου. Επιπλέον, η μοντελοποίηση της λειτουργίας του αναερόβιου χωνευτήρα είναι ικανοποιητική, καθώς οι πειραματικές μετρήσεις προσεγγίζουν αρκετά αυτές του μοντέλου.

Με βάση τα αποτελέσματα, η 2^η πειραματική φάση με το συνθετικό συμπύκνωμα και συνθετικό στράγγισμα θεωρείται πιο επιτυχημένη. Επομένως, είναι εφικτή η συν-γώνευση των δύο αποβλήτων, καθώς παράγεται μεθάνιο και ταυτόχρονα μειώνεται το οργανικό φορτίο τους.

Λέξεις κλειδιά: αναερόβια χώνευση, αναερόβια συν-χώνευση, μεσόφιλος, εργαστηριακής κλίμακας CSTR, απόβλητα τροφίμων, μεθάνιο, βιοαέριο, στράγγισμα, ΧΥΤΑ, ΑDMI

ABSTRACT

Rapid urbanization has led to a dramatic increase in the production of food waste. Food waste disposal in landfills has had severe environmental consequences including groundwater pollution caused by the leachates, thus, highlighting the pressing need for the development of new technologies regarding food waste management. Anaerobic digestion is a highly promising and environmentally friendly method of waste management.

This thesis studies the anaerobic co-digestion of condensate produced by the drying process of fermentable waste and leachate in landfill sites. The aims are the production of biogas, the reduction of the organic load of wastes and the simulation of the anaerobic digester process based on the mathematical Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) in Aquasim 2.0 software.

For the purpose of the experiments, a lab-scale (4L) CSTR is used, which operates under mesophilic conditions (35°C) with an hydraulic retention time (HRT) of 20 days. The ratio of the condensate to leachate remains stable at 3:1 in all phases of the experiment while that of C:N examined is at 50:1, 50:1 and 30:1. Organic loading rate is 0.32 g COD/L/d.

Three experimental phases are used for the study purposes of this process. More specifically, in the 1st phase glucose solution, which contributes to the biomass acclimatization, is fed to the bioreactor with 6.50 g COD/L. The methane percentage in biogas is 39% and 91% of soluble chemical oxygen demand is consumed. In the 2nd phase synthetic condensate and synthetic leachate are fed to the bioreactor with 6.30 g COD/L. In this case, the methane percentage in biogas is 53% and 96% of the organic load is removed. In the 3rd phase real condensate and synthetic leachate are fed to the bioreactor with 6.20 g COD/L. The methane percentage in biogas is 40% and 82% of the organic load is removed. Furthermore, the modeling of anaerobic digester process is satisfying as the experimental findings are similar to those of the model.

Based on the results, the 2nd experimental phase with the synthetic condensate and the synthetic leachate is considered as the most successful one. Consequently, the co-digestion of both wastes is a viable method as methane is produced and the organic load is reduced.

Keywords: *anaerobic digestion, anaerobic co-digestion, mesophilic, lab-scale CSTR, food waste, methane, biogas, leachate, landfill, ADMI*

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ABSTRACT	5
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	7
Κατάλογος πινάκων.....	9
Κατάλογος εικόνων.....	9
Κατάλογος σχέσεων.....	10
Κατάλογος αντιδράσεων	10
Κατάλογος διαγραμμάτων.....	11
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	12
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	14
2.1 Τροφικά υπολείμματα	14
2.1.1 Μέθοδοι διαχείρισης απορριμμάτων τροφίμων	15
2.2 Υγειονομική Ταφή Αποβλήτων	17
2.2.1 Λειτουργία χώρων υγειονομικής ταφής αποβλήτων.....	19
2.2.2 Διεργασίες στο κυρίως σώμα του ΧΥΤΑ	21
2.2.3 Προϊόντα & Διαχείριση.....	22
2.3 Πρόγραμμα WASTE4Think	26
2.3.1 Συμπύκνωμα	28
2.4 Αναερόβια Χώνευση.....	29
2.4.1 Στάδια αναερόβιας χώνευσης.....	31
2.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση.....	35
2.4.2.1 Θερμοκρασία	35
2.4.2.2 pH.....	36
2.4.2.3 Πτητικά λιπαρά οξέα	36
2.4.2.4 Θρεπτικά συστατικά	37
2.4.2.5 Τοξικές ουσίες	38
2.4.2.6 Χρόνος παραμονής.....	40
2.4.2.7 Ρυθμός οργανικής φόρτισης.....	41
2.4.2.8 Ανάδευση	41
2.4.3 Συστήματα αναερόβιας χώνευσης.....	42
2.4.4 Προϊόντα & Χρήσεις.....	48

2.4.5	Μαθηματική προσομοίωση αναερόβιας χώνευσης	48
2.5	Βιοαέριο	50
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	55
3.1	Πειραματική διάταξη	55
3.2	Πειραματική διαδικασία.....	57
3.2.1	Εγκατάσταση & Εκκίνηση λειτουργίας αντιδραστήρα	57
3.2.2	Λειτουργία αντιδραστήρα	57
3.2.3	Δειγματοληψία.....	58
3.3	Πρώτη ύλη	58
3.3.1	Τροφοδοσία	59
3.4	Αναλυτικές μέθοδοι.....	61
3.4.1	Προσδιορισμός pH	61
3.4.2	Προσδιορισμός αλκαλικότητας.....	61
3.4.3	Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών	62
3.4.4	Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου	64
3.4.5	Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων	66
3.4.6	Προσδιορισμός παροχής και σύστασης βιοαερίου	67
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	69
4.1	Αναερόβιος αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης	69
4.1.1	pH & Αλκαλικότητα.....	69
4.1.2	TSS & VSS	71
4.1.3	sCOD	72
4.1.4	VFAs.....	73
4.1.5	Θεωρητική παραγωγή και ποσοστό μεθανίου	73
4.2	Μοντελοποίηση αντιδραστήρα συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης με το λογισμικό Aquasim	75
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	77
6.	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	79
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	80
	Παράρτημα I (Δομή του ADM1).....	85

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1. Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα ΧΥΤΑ.....	19
Πίνακας 2. Σύσταση βιοαερίου ΧΥΤΑ.	22
Πίνακας 3. Σύσταση στραγγίσματος ΧΥΤΑ.....	24
Πίνακας 4. Σύσταση συμπυκνώματος.	28
Πίνακας 5. Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα αναερόβιας χώνευσης.	30
Πίνακας 6. Υδρολυτικά ένζυμα.	32
Πίνακας 7. Είδη μικροοργανισμών σε κάθε στάδιο της αναερόβιας χώνευσης.....	35
Πίνακας 8. Παραγωγή μεθανίου & διοξειδίου του άνθρακα συναρτήσει του υποστρώματος.	48
Πίνακας 9. Απομάκρυνση αέριων συστατικών ανάλογα με τη χρήση του βιοαερίου.51	
Πίνακας 10. Χαρακτηριστικά εμβολίου.	57
Πίνακας 11. Παράμετροι λειτουργίας συστήματος.	58
Πίνακας 12. Χημικά χαρακτηριστικά συμπυκνώματος συλλεγόμενο σε διάρκεια 12 μηνών.....	59
Πίνακας 13. Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας κάθε πειραματικής φάσης.	60
Πίνακας 14. Χαρακτηριστικά συνθετικού συμπυκνώματος 2 ^{ης} φάσης.	60
Πίνακας 15. Χαρακτηριστικά πραγματικού συμπυκνώματος 3 ^{ης} φάσης.....	60
Πίνακας 16. Χαρακτηριστικά συνθετικού στραγγίσματος 2 ^{ης} & 3 ^{ης} φάσης.....	60

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1. Μοντέλο κυκλικής οικονομίας.	13
Εικόνα 2. Κατηγοριοποίηση απορριμμάτων τροφίμων, καθώς και το ποσοστό που καταλαμβάνουν κατά το στάδιο κατανάλωσης.	14
Εικόνα 3. Ιεράρχηση των μεθόδων διαχείρισης απορριμμάτων τροφίμων.....	16
Εικόνα 4. Δομή και κύρια χαρακτηριστικά ΧΥΤΑ.	19
Εικόνα 5. Διαμόρφωση κυττάρων και στρώσεων.	20
Εικόνα 6. Διαχρονική εξέλιξη των ποιοτικών χαρακτηριστικών βιοαερίου από ΧΥΤΑ.	23
Εικόνα 7. Εταίροι προγράμματος WASTE4Think.	26
Εικόνα 8. Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης.	29

Εικόνα 9. Σύσταση παραγόμενου βιοαερίου συναρτήσει της οξειδωτικής κατάστασης του άνθρακα στο υπόστρωμα.....	30
Εικόνα 10. Στάδια μετατροπής οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα με τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.	31
Εικόνα 11. Αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης (CSTR).	43
Εικόνα 12. Αντιδραστήρας ανοδικής ροής αναερόβιου στρώματος ιλύος (UASBR).	44
Εικόνα 13. Αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (ABR) (α) αρχικό σχέδιο ABR (β) σύνθετο σχέδιο ABR.....	46
Εικόνα 14. Περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (PABR).	47
Εικόνα 15. Χρήσεις βιοαερίου.....	51
Εικόνα 16. Παραγωγή βιοαερίου στα κράτη της Ε.Ε.	52
Εικόνα 17. Παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από βιοαέριο σε Ευρωπαϊκές χώρες το 2015.....	52
Εικόνα 18. Διάγραμμα ροής πειραματικής διάταξης.	56
Εικόνα 19. Ηλεκτρονικό pH-μετρο πάγκου Sanxin PHS-3D-01.....	61
Εικόνα 20. Ηλεκτρονικό φωτόμετρο Hach Lange (DR2800).....	65
Εικόνα 21. Χρώμα δείγματος συναρτήσει απορρόφησης.	66
Εικόνα 22. Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2010 plus.....	67
Εικόνα 23. Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2014.....	68

Κατάλογος σχέσεων

Σχέση 1. Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)	40
Σχέση 2. Ρυθμός οργανικής φόρτισης (OLR)	41
Σχέση 3. Αλκαλικότητα.....	62
Σχέση 4. Ολικά αιωρούμενα στερεά.....	63
Σχέση 5. Ολικά διαλυτά στερεά.....	63
Σχέση 6. Ποσοστό μεθανίου συναρτήσει εμβαδού κορυφής.....	67
Σχέση 7. Θεωρητική παραγωγικότητα μεθανίου.....	73

Κατάλογος αντιδράσεων

Αντίδραση 1. Εξίσωση Buswell.....	30
Αντίδραση 2. Υδρόλυση οργανικής ύλης.	32

Αντίδραση 3. Στάδιο οξειογένεσης.	33
Αντίδραση 4. Στάδιο οξικογένεσης.....	33
Αντίδραση 5. Στάδιο μεθανογένεσης.	34
Αντίδραση 6. Οξείδωση οργανικού υποστρώματος.	64
Αντίδραση 7. Αντίδραση οργανικού υποστρώματος με διχρωμικό.	64

Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο συμπυκνώματος ανά 1 h ενός κύκλου ξήρανσης ζυμώσιμων απορριμμάτων συλλεγόμενων σε περίοδο 12 μηνών.	59
Διάγραμμα 2. Καμπύλη βαθμονόμηση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου συναρτήσει απορρόφησης.....	65
Διάγραμμα 3. pH εκροής αντιδραστήρα CSTR συναρτήσει του χρόνου.	69
Διάγραμμα 4. Αλκαλικότητα εκροής αντιδραστήρα CSTR συναρτήσει του χρόνου.	70
Διάγραμμα 5. Ολικά & πτητικά αιωρούμενα στερεά εκροής αντιδραστήρα CSTR συναρτήσει του χρόνου.	71
Διάγραμμα 6. Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο εκροής αντιδραστήρα CSTR συναρτήσει του χρόνου.	72
Διάγραμμα 7. Ποσοστιαία απομάκρυνση διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου.	72
Διάγραμμα 8. Πτητικά λιπαρά οξέα εκροής αντιδραστήρα CSTR συναρτήσει του χρόνου.....	73
Διάγραμμα 9. Θεωρητική παραγωγικότητα μεθανίου συναρτήσει του χρόνου.	74
Διάγραμμα 10. Ποσοστό μεθανίου συναρτήσει του χρόνου.	74
Διάγραμμα 11. pH εκροής αντιδραστήρα CSTR συναρτήσει του χρόνου σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις και το ADM1.	75
Διάγραμμα 12. Πτητικά αιωρούμενα στερεά εκροής αντιδραστήρα CSTR συναρτήσει του χρόνου σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις και το ADM1.....	76
Διάγραμμα 13. Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο εκροής αντιδραστήρα CSTR συναρτήσει του χρόνου σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις και το ADM1.	76

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγή απορριμμάτων τροφίμων, η οποία ορίζεται ως «η μάζα τροφής που χάνεται ή σπαταλάται στα στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας που οδηγούν σε προϊόντα για ανθρώπινη κατανάλωση», αποτελεί ένα παγκόσμιο ζήτημα, λόγω των οικονομικών, κοινωνικών και περιβαλλοντικών επιπτώσεών της. Σύμφωνα με τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας (Food and Agriculture Organization, FAO), περίπου 1.3 δισεκατομμύρια τόνοι τροφίμων απορρίπτονται ετησίως, που αντιστοιχεί στο 1/3 των παραγόμενων, ενώ το διάστημα 2005-2025 προβλέπεται παγκόσμια αύξηση κατά 44%. Σημαντικό να αναφερθεί επίσης ότι το αποτύπωμα άνθρακα των απορριμμάτων τροφίμων εκτιμάται ότι συμβάλλει στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου με συσσώρευση περίπου 3.3 δισεκατομμυρίων τόνων CO₂ στην ατμόσφαιρα ανά έτος [1,2].

Σε χώρες, όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, το Ηνωμένο Βασίλειο και η Ιαπωνία, μεταξύ 30% και 40% του συνόλου των παραγόμενων τροφίμων απορρίπτεται. Συγκεκριμένα, το 2018 στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, ο Οργανισμός Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency, EPA) εκτίμησε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό αποβλήτων που κατέληξαν σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων και εγκαταστάσεις καύσης, ήταν τα τρόφιμα με 24% να διατίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής και 22% για καύση με ανάκτηση ενέργειας. Στο Ηνωμένο Βασίλειο, παράγονται ετησίως 28 εκατομμύρια τόνοι αστικών απορριμμάτων, εκ των οποίων το 83% καταλήγει σε ΧΥΤΑ και περίπου το 60% αντιστοιχεί σε απόβλητα τροφίμων. Περίπου 19 εκατομμύρια τόνοι τροφίμων χάνονται στην Ιαπωνία ετησίως που ισούται με το 40% της παραγωγής τους. Στην Ευρώπη υπολογίστηκε αύξηση 29% το διάστημα 2006-2020, ενώ το 2009 στην Ελλάδα εκτιμήθηκε ότι η παραγωγή απορριμμάτων τροφίμων αντιστοιχεί σε περίπου 100 κιλά ανά άτομο ετησίως με εκπομπές 5672.5 Gg CO₂-eq [1,3–6].

Με τη διαχείριση των αποβλήτων τροφίμων σε χώρους υγειονομικής ταφής προβλέπεται η συνεισφορά τους στις παγκόσμιες εκπομπές μεθανίου να αυξηθεί από 8% σε 10%. Άμεση λοιπόν ανάγκη αποτελεί ο σχεδιασμός νέων τεχνολογιών αξιοποίησης απορριμμάτων τροφίμων για την επίτευξη βιώσιμης ανάπτυξης. Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον σε σύγκριση με

άλλες μεθόδους διαχείρισης αποβλήτων τροφίμων, λόγω ενεργειακών, περιβαλλοντικών και οικονομικών εκτιμήσεων [7].

Η στροφή προς μια κυκλική οικονομία θα μπορούσε να συμβάλει στη βιώσιμη ανάπτυξη. Είναι ένα μοντέλο παραγωγής και κατανάλωσης, το οποίο περιλαμβάνει την ανταλλαγή, επαναχρησιμοποίηση, επισκευή, ανακαίνιση και ανακύκλωση των υπαρχόντων υλικών και προϊόντων προκειμένου να παραταθεί ο κύκλος ζωής τους. Στην πράξη, η κυκλική οικονομία υποδηλώνει τη μείωση των αποβλήτων στο ελάχιστο δυνατό επίπεδο. Όταν ένα προϊόν φτάνει στο τέλος της ζωής του, τα υλικά κατασκευής του διατηρούνται και επαναχρησιμοποιούνται, δημιουργώντας προστιθέμενη αξία στο προϊόν. Αποτελεί μία εναλλακτική λύση της παραδοσιακής προσέγγισης στην οποία η κατανάλωση και η απόρριψη θεωρούνται το τελικό σημείο χρήσης πόρων [8].

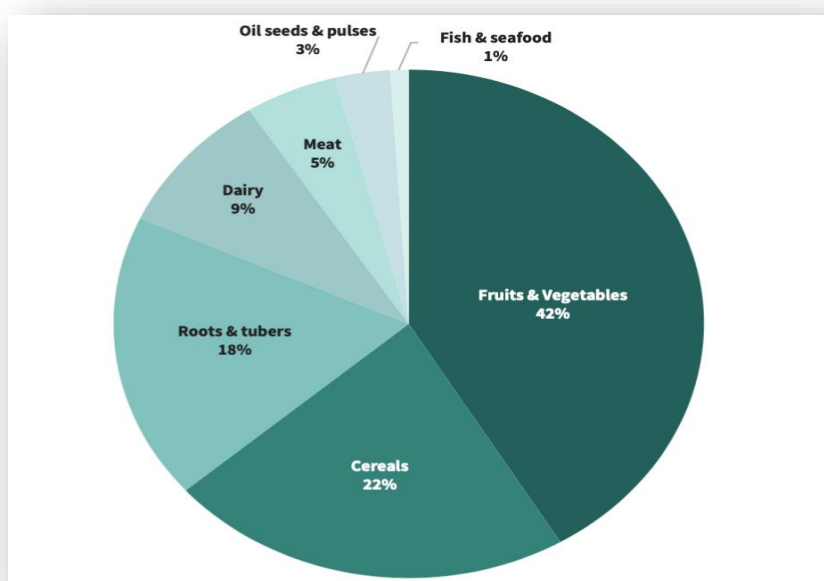


Εικόνα 1. Μοντέλο κυκλικής οικονομίας [8].

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Τροφικά υπολείμματα

Στην Εικόνα 2 παρουσιάζονται οι κατηγορίες απορριμμάτων τροφίμων. Στην Ευρώπη, τα απορρίμματα φρούτων και λαχανικών ανέρχονται στα 17 δισεκατομμύρια κιλά ετησίως· 35.3 κιλά απορριμμάτων φρούτων και λαχανικών ανά άτομο. Τα απορρίμματα ρυζιού αντιστοιχούν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50% στην Ιαπωνία, την Κίνα και τη Νότια Κορέα και στο 72% στη Νότια και Νοτιοανατολική Ασία· συνολικά 149.7 εκατομμύρια τόνους. Στο Ηνωμένο Βασίλειο, περίπου 20 εκατομμύρια φέτες ψωμιού καταλήγουν στον κάδο κάθε μέρα, ενώ στη Γερμανία, έως και το 19% της παραγωγής. Οι κάτοικοι του Ηνωμένου Βασιλείου απορρίπτουν καθημερινά 5.8 εκατομμύρια πατάτες, ενώ περίπου το 25-30% των παραγόμενων καρότων δεν καταλήγει σε παντοπωλεία λόγω προβλημάτων κατά την επεξεργασία. Σχετικά με τα απορρίμματα γιαουρτιού (περίπου 17%), τονίζεται ότι το 50% είναι σε κλειστή συσκευασία. Τα νοικοκυριά σπαταλούν περίπου 570000 τόνους κρέατος κάθε χρόνο, που αντιστοιχεί σε 50 εκατομμύρια κοτόπουλα, 1.5 εκατομμύρια χοίροι και 100000 βοοειδή. Σε παγκόσμιο επίπεδο, 12 δισεκατομμύρια ζώα καταλήγουν ως απόβλητα. Ένα στα τρία ψάρια που αλιεύεται παγκοσμίως, πετιέται πίσω στη θάλασσα ή σαπίζει πριν καταναλωθεί [9].



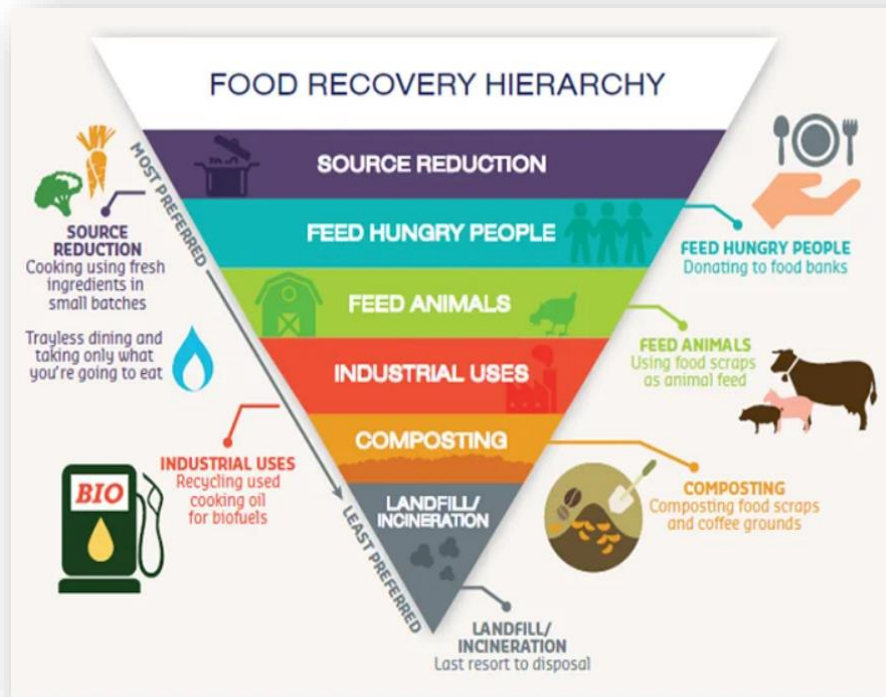
Εικόνα 2. Κατηγοριοποίηση απορριμμάτων τροφίμων, καθώς και το ποσοστό που καταλαμβάνουν κατά το στάδιο κατανάλωσης [9].

Τα χαρακτηριστικά των απορριμμάτων τροφίμων ποικίλλουν, αναλόγως τις διατροφικές και πολιτισμικές συνήθειες, το οικονομικό επίπεδο και κλίμα της περιοχής. Απόβλητα ρυζιού και λαχανικών είναι πλούσια σε υδατάνθρακες, ενώ κρέατος και αυγών σε πρωτεΐνες και λιπίδια. Τα απορρίμματα τροφίμων είναι μία εύκολα βιοδιασπώμενη πρώτη ύλη λόγω των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών. Εμφανίζουν υψηλή περιεκτικότητά σε υγρασία (80-95%) και ολικά στερεά (TS) (18.1-30.9%), με περίπου το 90% να αντιστοιχεί σε πτητικά στερεά (VS) και οι τιμές pH κυμαίνονται από 4.2-6.5. Αποτελούνται κυρίως από υδατάνθρακες (55.2-61.9% d.b.), πρωτεΐνες (15% d.b.), λιπαρά (23-24% d.b.) και ίχνη ανόργανων ενώσεων. Οι πρωτεΐνες έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο και συνεπώς η αναλογία C:N των απορριμμάτων τροφίμων, σε σύγκριση με άλλα υποστρώματα, είναι χαμηλή [1,3].

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά καθιστούν τα απορρίμματα τροφίμων κατάλληλο υπόστρωμα για αναερόβιες διεργασίες. Ωστόσο, προκειμένου να διασφαλιστεί η σταθερότητα της διαδικασίας, είναι αναγκαία η προκατεργασία τους (θερμική, χημική, βιολογική, ενζυμική), καθώς εμφανίζουν υψηλή ετερογένεια. Μια εναλλακτική μέθοδος για βελτίωση της αναερόβιας χώνευσης είναι η συν-χώνευση με άλλα ρεύματα οργανικών αποβλήτων [3,10].

2.1.1 Μέθοδοι διαχείρισης απορριμμάτων τροφίμων

Στην Εικόνα 3 απεικονίζονται οι μέθοδοι διαχείρισης των αποβλήτων τροφίμων κατά σειρά προτεραιότητας.



Εικόνα 3. Ιεράρχηση των μεθόδων διαχείρισης απορριμμάτων τροφίμων [11].

Η βέλτιστη μέθοδος είναι η μείωση των ποσοτήτων που απορρίπτονται. Έπειτα, ακολουθεί η επαναχρησιμοποίηση τροφίμων, είτε ως τροφή για ανθρώπους που το έχουν ανάγκη είτε ως ζωοτροφή. Το κύριο πρόβλημα είναι ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της περίσσειας τροφής δεν είναι πάντα βρώσιμο και αλλοιώνεται εύκολα. Σε πολλά μέρη του κόσμου, κτηνοτρόφοι χρησιμοποιούν απορρίμματα τροφίμων ως ζωοτροφές, με τους χοίρους και τα πουλερικά να είναι οι κύριοι αποδέκτες. Ωστόσο, σύμφωνα με τις ισχύουσες νομοθεσίες μόνο ορισμένα είδη απορριμμάτων μπορούν πλέον να δοθούν ως τροφή στα ζώα [3].

Η επόμενη επιλογή είναι για βιομηχανικές χρήσεις που στοχεύουν στην αντιμετώπιση περιβαλλοντικών και οικονομικών ζητημάτων που σχετίζονται με τα απόβλητα τροφίμων, αυξάνοντας παράλληλα τη χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Τα απορρίμματα τροφίμων είναι ένα εξαιρετικό υπόστρωμα για την αναερόβια χώνευση. Οι αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις και η κλιματική αλλαγή τα τελευταία χρόνια απαιτούν τη χρήση ανανεώσιμων πόρων και η ανάπτυξη μονάδων βιοαερίου για την παραγωγή ενέργειας είναι μία βιώσιμη εναλλακτική λύση. Μια σημαντική πρόκληση στις μέρες μας είναι η ανάπτυξη μιας τεχνολογίας που μπορεί να

μειώσει τη χρήση μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου [3].

Η κομποστοποίηση αποτελεί μία βιολογική διεργασία μετατροπής στερεών ή ημιστερεών οργανικών υλικών σε ένα σταθερό προϊόν, το κομπόστ, που χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό. Η αναλογία C:N πρέπει να είναι μεταξύ 25:1 και 35:1, ώστε να επιτυγχάνεται μικροβιακή δραστηριότητα, και η περιεκτικότητα σε υγρασία μεταξύ 50% και 65% σε υγρή βάση. Η επαρκής παροχή οξυγόνου και το μικρό μέγεθος σωματιδίων είναι κάποιοι επιπρόσθετοι βασικοί παράμετροι που πρέπει να πληρούνται για ιδανικές συνθήκες κομποστοποίησης. Η κομποστοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε οικιακή και βιομηχανική κλίμακα με τον όγκο και τη μάζα των απορριμμάτων να μειώνεται έως και 40%. Ωστόσο, η σύνθεση των απορριμμάτων τροφίμων ποικίλει αναλόγως την περιοχή και την εποχή, με αποτέλεσμα οι συνταγές κομποστοποίησης να χρειάζονται τακτικές προσαρμογές [4].

Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας των απορριμμάτων τροφίμων περιλαμβάνουν την υγειονομική ταφή και την αποτέφρωση. Έως και το 95% των απορριμμάτων τροφίμων καταλήγει στους ΧΥΤΑ, με αποτέλεσμα να ενισχύονται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις, όπως η ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα από τα στραγγίσματα των χωματερών, οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου και η δημιουργία δυσάρεστων οσμών. Σύμφωνα με έρευνες, η απώλεια ενέργειας σε χώρους υγειονομικής ταφής ισούται με το 43% της ενέργειας που χρησιμοποιείται για την παρασκευή τροφίμων στις ΗΠΑ, το 37% της παραγωγής υδροηλεκτρικής ενέργειας στην Ιαπωνία και πάνω από το 100% της τρέχουσας ετήσιας ζήτησης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας των βιομηχανιών του Ηνωμένου Βασιλείου. Η αποτέφρωση των απορριμμάτων τροφίμων είναι μια αναποτελεσματική διαδικασία λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία που εμφανίζουν τα απόβλητα τροφίμων, ενώ προκαλεί και ατμοσφαιρική ρύπανση [3,4,10].

2.2 Υγειονομική Ταφή Αποβλήτων

Η υγειονομική ταφή ή ελεγχόμενη διάθεση ή πλήρωση εδάφους (landfill) αποτελεί μία παλαιά μέθοδο, που χρησιμοποιήθηκε από τον άνθρωπο για τη διάθεση των απορριμμάτων. Σκοπός ενός χώρου υγειονομικής ταφής αποβλήτων (ΧΥΤΑ) είναι να απομονώσει τα απορρίμματα σε μία κατά το δυνατό στεγανή εγκατάσταση και να προστατεύσει το περιβάλλον (αέρα, επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, έδαφος) από

ανεξέλεγκτες διαφυγές των συστατικών και των προϊόντων διάσπασης των απορριμμάτων [12].

Στο εσωτερικό ενός ΧΥΤΑ, τα απορρίμματα αποσυντίθενται αρχικά υπό αερόβιες και στη συνέχεια υπό αναερόβιες συνθήκες. Για τα αέρια παράγωγα της διάσπασης χρησιμοποιείται ο όρος βιοαέριο, που αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, αλλά και από μικρότερες ποσότητες αζώτου, οξυγόνου, αμμωνίας και πτητικών οργανικών. Στο αναερόβιο στάδιο, τα παράγωγα της διάσπασης των απορριμμάτων περιλαμβάνουν και νερό, το οποίο μαζί με τη φυσική υγρασία των σκουπιδιών και το νερό της βροχής αποτελούν το στράγγισμα, την υγρή φάση του ΧΥΤΑ, η οποία διηθείται διαμέσου της μάζας των απορριμμάτων, μεταφέροντας συστατικά των αποβλήτων [13].

Τα είδη των απορριμμάτων που μπορούν να διατεθούν σε ένα χώρο υγειονομικής ταφής είναι:

- ❖ Οικιακά απορρίμματα ή παρεμφερή προερχόμενα από εμπορικές ζώνες.
- ❖ Τέφρες και σκουριές, εφόσον η περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα δε ξεπερνάει τα επιτρεπόμενα όρια.
- ❖ Μπάζα.
- ❖ Σταθεροποιημένες και αφυδατωμένες λάσπες από μονάδες βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων, που περιέχουν περισσότερα από 20% στερεά, ώστε να θεωρούνται στερεάς μορφής [12].

Εξαιρούνται τα ραδιενεργά, τα τοξικά και επικίνδυνα απόβλητα, που απαιτούν οργάνωση ειδικών χώρων διάθεσης [12].

Διακρίνουμε τους παρακάτω τρόπους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων [12]:

- ❖ Την παραδοσιακή διάθεση απορριμμάτων.
- ❖ Τη διάθεση με συμπίεση.
- ❖ Τη διάθεση μετά από προηγούμενη θραύση απορριμμάτων.
- ❖ Τη λιπασματοποίηση επί τόπου.
- ❖ Την αερόβια διάθεση.

- ❖ Τη δεματοποίησηση.
- ❖ Την εξώρυξη παλαιών απορριμμάτων και ταφή νέων.
- ❖ Την αποθήκευση απορριμμάτων σε υπερυψωμένα κτίρια από σκυρόδεμα.

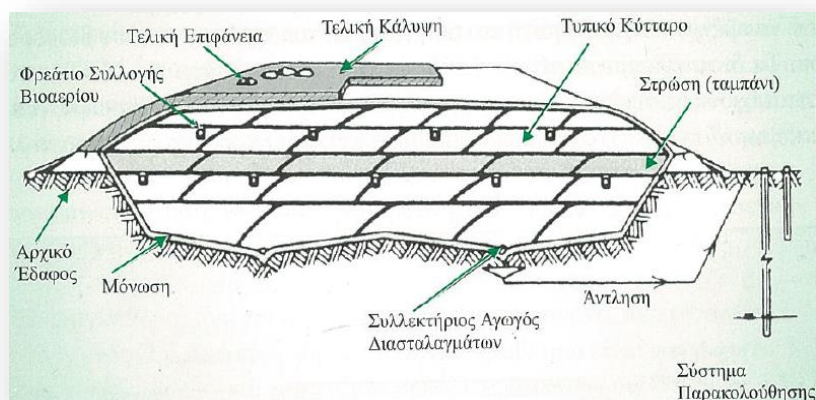
Στον Πίνακα 1 παρατίθενται ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των χώρων υγειονομικής ταφής αποβλήτων [12].

Πίνακας 1. Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα ΧΥΤΑ.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Οικονομική μέθοδος.	Δυσκολία εύρεσης κατάλληλων χώρων.
Απαίτηση για μικρό κεφάλαιο επενδύσεων υποδομής και εξοπλισμού.	Η επιτυχία της μεθόδου στηρίζεται στην καθημερινή λειτουργία της ταφής, διαφορετικά εξελίσσεται σε ελεύθερη απόρριψη.
Πλήρης μέθοδος, χωρίς υπολείμματα.	Διαμαρτυρίες κατοίκων από γειτονικές περιοχές
Προσαρμογή σε διαφοροποιημένες ποσότητες.	Το έδαφος υφίσταται καθίζηση, ιδίως όταν τα απορρίμματα δεν συμπιέζονται.
Χρήση παραγόμενου μεθανίου ως καύσιμο.	Κίνδυνος φωτιάς, έκρηξης ή ανεπιθύμητων οσμών με την παραγωγή μεθανίου.
Μακροπρόθεσμα ωφέλιμη μέθοδος για το περιβάλλον με την αποκατάσταση του χώρου (π.χ. δημιουργία πάρκων).	Ρύπανση υπόγειου υδροφόρου οριζοντα λόγω των στραγγισμάτων.

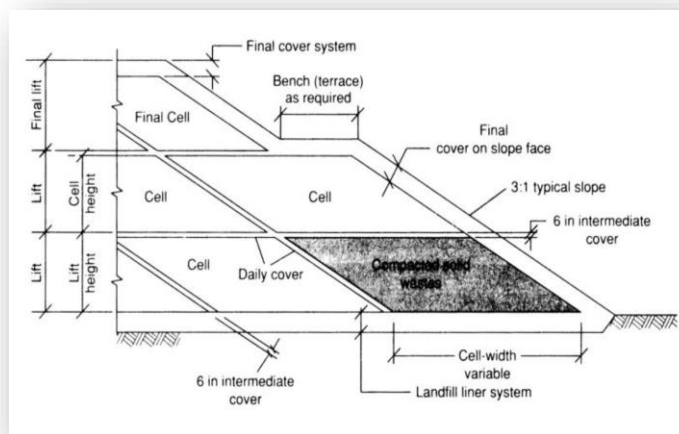
2.2.1 Λειτουργία χώρων υγειονομικής ταφής αποβλήτων

Στην Εικόνα 4 δίνεται η δομή και τα χαρακτηριστικά ενός χώρου υγειονομικής ταφής αποβλήτων. Η προετοιμασία του χώρου υγειονομικής ταφής περιλαμβάνει την εξασφάλιση απορροής υγρών, την περίφραξη και τη δημιουργία οδών πρόσβασης. Έπειτα, ακολουθεί η εκσκαφή και η προετοιμασία του δαπέδου [14].



Εικόνα 4. Δομή και κύρια χαρακτηριστικά ΧΥΤΑ [15].

Ο πυθμένας του ΧΥΤΑ, που αποτελείται από πολλές στρώσεις συμπυκνωμένου πηλού χαμηλής διαπερατότητας, περιλαμβάνει μία στρώση στραγγίσις, στην οποία τοποθετούνται οι σωλήνες συλλογής στραγγίσματος, και μία στρώση στεγάνωσης, η οποία προστατεύει το φυσικό έδαφος από τυχόν διαρροές στραγγισμάτων. Το βασικό δομικό στοιχείο και χαρακτηριστικό της υγειονομικής ταφής είναι το κύτταρο (cell), το οποίο αποτελείται από τον όγκο των απορριμμάτων μιας επαναλαμβανόμενης χρονικής περιόδου (συνήθως μιας ημέρας), συμπιεσμένο και καλυμμένο με λεπτή στρώση εδαφικού ή άλλου κατάλληλου υλικού συγκεκριμένων προδιαγραφών (15-30 cm), που προσφέρει μερική απομόνωση των απορριμμάτων από το περιβάλλον. Τυπική εγκάρσια τομή δίνεται στην Εικόνα 5. Κάθε κύτταρο διαθέτει το δικό του διαμορφωμένο και στεγανοποιημένο πυθμένα με σαφή υδραυλικά όρια από το προηγούμενο και το επόμενο, αλλά κοινό σύστημα συλλογής στραγγισμάτων, καθώς και κατακόρυφους αγωγούς αερίου. Μία οριζόντια σειρά από κύτταρα του ίδιου ύψους ονομάζεται ταμπάνι (ή στρώση, lift). Σε περίπτωση που το ύψος υπερβαίνει τα 16-25 m, χρησιμοποιούνται τοιχία (benches) για να διατηρηθεί η κλίση των πρανών, ώστε να τοποθετηθούν κανάλια για τα υγρά διηθήματα και για τους αγωγούς βιοαερίου [13,14].



Εικόνα 5. Διαμόρφωση κυττάρων και στρώσεων [14].

Όταν πληρωθεί ο ΧΥΤΑ, αλλά και κάθε κύτταρο ξεχωριστά, απομονώνεται με ένα προσωρινό κάλυμμα. Το λιγότερο δύο χρόνια μετά το πέρας λειτουργίας του ΧΥΤΑ, οπότε και αναμένεται να έχει σημειωθεί και ένα σημαντικό ποσοστό της συνολικής καθίζησης, κατασκευάζεται η τελική κάλυψη με σκοπό την αύξηση των επιφανειακών

απορροών, την παρεμπόδιση εισροής νερού και την υποστήριξη επιφανειακής βλάστησης φυτών. Το στάδιο όμως της μεταφροντίδας, όπου ο κλειστός ΧΥΤΑ εξακολουθεί να παρακολουθείται, χρειάζεται να διαρκέσει πολύ περισσότερο, για όσο διάστημα δηλαδή η μάζα των απορριμμάτων παραμένει ενεργή· παράγει υπολογίσιμη ποσότητα στραγγισμάτων και βιοαερίου. Συνήθως, ένας ΧΥΤΑ "κλείνει" σε 10-50 χρόνια ανάλογα με τον όγκο και τις ροές των απορριμμάτων και στην συνέχεια ελέγχεται περίπου για 30-50 χρόνια [13,14].

2.2.2 Διεργασίες στο κυρίως σώμα του ΧΥΤΑ

Ο ΧΥΤΑ θεωρείται ένας ενεργός βιοαντιδραστήρας, δηλαδή ένας χώρος όπου γίνεται βιοαποδόμηση οργανικής ύλης δια μέσου μικροβιακών οργανισμών, με παραγωγή στραγγισμάτων, βιοαερίου και νέας βιομάζας, ενώ εκλύεται θερμότητα και απομένουν αποδομημένα αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ). Οι ρυθμοί παραγωγής εξαρτώνται από τη φύση των αστικών στερεών αποβλήτων, την υγρασία, την παρουσία θρεπτικών συστατικών και τοξικών ουσιών, το pH και τη θερμοκρασία. Ο έλεγχος των προϊόντων βιοαποδόμησης πραγματοποιείται με φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες [15].

Φυσικές διεργασίες

- ❖ Συμπύκνωση των ΑΣΑ, η οποία επηρεάζει δραστικά τη συμπεριφορά του ΧΥΤΑ.
- ❖ Διάλυση των ευδιάλυτων υλικών από το νερό.
- ❖ Συναγωγή (απλή μεταφορά).
- ❖ Απορρόφηση διαλυμένων ρύπων.
- ❖ Προσρόφηση ρύπων στην επιφάνεια άλλων υλικών.

Χημικές διεργασίες

- ❖ Οξείδωση από το παγιδευμένο οξυγόνο.
- ❖ Αντιδράσεις μετάλλων-οξέων, λόγω της παρουσίας οργανικών οξέων και διοξειδίου του άνθρακα, οι οποίες ελευθερώνουν μεταλλικά ιόντα και άλατα, που είναι δυνητικοί ρύποι.

- ❖ Αντιδράσεις αναγωγής που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της φάσης της μεθανογένεσης.

Βιολογικές διεργασίες

Τα οργανικά υλικά βιοαποδομούνται σταδιακά με τη διαδικασία που περιγράφεται στο §2.2.3 Α [15].

2.2.3 Προϊόντα & Διαχείριση

Α. ΒΙΟΑΕΡΙΟ

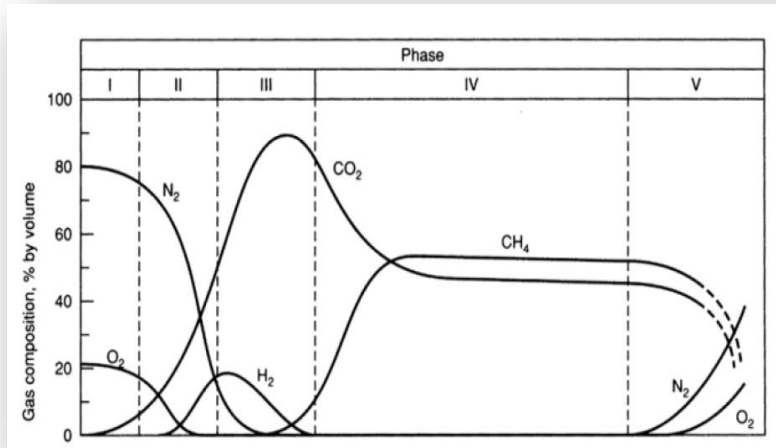
Το αέριο υγειονομικής ταφής (Landfill Fuel Gas, LFG) περιέχει 60% έως 65% μεθάνιο και 35% έως 40% διοξείδιο του άνθρακα. Οι σχετικές αναλογίες των δύο συστατικών εξαρτώνται από την ηλικία του ΧΥΤΑ. Τυπική σύσταση του αερίου υγειονομικής ταφής δίνεται στον Πίνακα 2 [4,13].

Πίνακας 2. Σύσταση βιοαερίου ΧΥΤΑ [14].

Μεθάνιο (vol% d.b.)	45-60
Διοξείδιο του άνθρακα (vol% d.b.)	40-60
Άζωτο (vol% d.b.)	2-5
Οξυγόνο (vol% d.b.)	0.1-1
Αμμωνία (vol% d.b.)	0.1-1
Σουλφίδια, δισουλφίδια, μερκαπτάνες (vol% d.b.)	0-1
Μονοξείδιο του άνθρακα (vol% d.b.)	0-0.02
Ιχνοστοιχεία (περίπου 150 ενώσεις) (vol% d.b.)	0-0.2
Θερμοκρασία (°C)	35-45
Πυκνότητα (kg/m³)	1.02-1.06
Θερμογόνος δύναμη (kJ/m³)	15000-20000

Οι παράμετροι που επηρεάζουν την παραγωγή μεθανίου είναι η φύση και τα χαρακτηριστικά των απορριμμάτων, η θερμοκρασία, το pH, το ποσοστό υγρασίας στο χώρο διάθεσης, η τελική κάλυψη και το βάθος του ΧΥΤΑ. Όσον αφορά το συνολικό όγκο του παραγόμενου βιοαερίου, από ένα τόνο απορριμμάτων παράγονται 120 έως 400 m³ βιοαερίου με θερμογόνο δύναμη περίπου 3800-4700 Kcal/ m³ [13,15].

Η διαδικασία με την οποία τα οργανικά υλικά βιοαποδομούνται μέσα στο ΧΥΤΑ, παράγοντας αέρια, μπορεί να διακριθεί σε πέντε φάσεις. Στην Εικόνα 6 φαίνεται η διαχρονική εξέλιξη και σύνθεση του παραγόμενου αερίου [15].



Εικόνα 6. Διαχρονική εξέλιξη των ποιοτικών χαρακτηριστικών βιοαερίου από ΧΥΤΑ [14].

I. Αρχική προσαρμογή (αερόβια φάση)

Η οργανική ύλη υφίσταται βιολογική αερόβια αποδόμηση. Το οξυγόνο προέρχεται από τη μικρή σχετικά ποσότητα του παγιδευμένου αέρα στην απορριμματική μάζα. Η κύρια πηγή μικροοργανισμών είναι το εδαφικό υλικό κάλυψης και τα στραγγίσματα που ανακυκλώνονται. Παράγεται αέριο με 90% διοξείδιο του άνθρακα, δημιουργώντας έτσι όξινα στραγγίσματα.

II. Μεταβατική φάση

Στη φάση αυτή εξαντλείται το ελεύθερο οξυγόνο και δημιουργούνται ανοξικές συνθήκες (οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν το οξυγόνο που περιέχεται στα νιτρικά ιόντα). Η οργανική ύλη μετατρέπεται σε CO₂, H₂ και πτητικά οξέα.

III. Αναερόβια όξινη φάση

Διακρίνονται τρία στάδια, η υδρόλυση, η ζύμωση και η οξικογένεση, με το διοξείδιο του άνθρακα να είναι το κύριο συστατικό του βιοαερίου.

IV. Μεθανογένεση

Το οξικό οξύ και τα CO₂, H₂ υφίστανται αναερόβια μικροβιακή μετατροπή σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα με αναλογία περίπου 55:45.

V. Ωρίμανση

Ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ελαττώνεται σημαντικά λόγω εξάντλησης των θρεπτικών συστατικών ή απομάκρυνσής τους μέσω των στραγγισμάτων, γεγονός που δυσχεραίνει τη βιοαποδόμηση της απομένουσας οργανικής ύλης [15].

Οι επιλογές για τη διαχείριση του βιοαερίου περιλαμβάνουν την ελεγχόμενη απομάκρυνση και την εκμετάλλευση της ενεργειακής του αξίας. Το βιοαέριο μπορεί να απομακρυνθεί παθητικά, χωρίς να συλλεχθεί, είτε μέσα από κατάλληλα ανοίγματα στην επιφάνεια, είτε καθοδηγούμενο με οριζόντιους και κατακόρυφους σωλήνες. Και στις δύο περιπτώσεις, στα επιφανειακά ανοίγματα προσαρμόζονται κατάλληλα φίλτρα που βοηθούν στη συγκράτηση των δύσοσμων οργανικών συστατικών. Εναλλακτικά, όταν δεν επαρκεί η παθητική απομάκρυνση και ιδιαίτερα όταν έχει προβλεφθεί η ενεργειακή αξιοποίηση του βιοαερίου, επιλέγεται η ενεργητική απομάκρυνση με άντληση μέσω οριζόντιων και κατακόρυφων φρεατίων. Μετά τη συλλογή του, οδηγείται σε πυρσό καύσης ή υπόκειται επεξεργασία για απομάκρυνση διοξειδίου του άνθρακα, υδρατμών και ακαθαρσιών, και διατίθεται ως καύσιμο [4,13].

B. ΣΤΡΑΓΓΙΣΜΑ

Τα στραγγίσματα (ή διασταλάγματα ή αποπλύματα ή διασταλάζοντα υγρά ή διηθήματα, leachate) ενός ΧΥΤΑ ορίζονται τα υγρά που διαπερνούν την απορριμματική μάζα και προέρχονται από τη διήθηση βροχών και νερών αρδεύσεων, περιέχοντας ακόμη την αρχική υγρασία των απορριμμάτων. Μία τυπική ανάλυση σχετικά με τη σύνθεση των στραγγισμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 3 [14,15].

Πίνακας 3. Σύσταση στραγγίσματος ΧΥΤΑ [14].

Παράμετρος	Νέος ΧΥΤΑ (<2 y)		Ωριμος ΧΥΤΑ (>2y)
	Φάσμα	Τυπικά	
(mg/L)			
BOD₅	2000-30000	10000	100-200
TOC	1500-20000	6000	80-160
COD	3000-60000	18000	100-500
TSS	200-2000	500	100-400
Οργ. N	10-800	200	80-120
NH₄⁺-N	10-800	200	20-40
NO₃⁻	5-40	25	5-10
Ολικός P	5-100	30	5-10
Ορθοφωσφορικά	4-80	20	4-8
Αλκαλικότητα	1000-10000	3000	200-1000
pH	4.5-7.5	6	>7.5

Σκληρότητα	300-10000	3500	200-500
Ca	200-3000	1000	100-400
Mg	50-1500	250	50-200
K	200-1000	300	50-400
Na	200-2500	500	100-200
Cl⁻	200-3000	500	100-400
SO₄²⁻	50-1000	300	20-150
Ολικός Fe	50-1200	60	20-200

Τα στραγγίσματα περιέχουν μία μεγάλη ποικιλία οργανικών και ανόργανων ουσιών. Η σύστασή τους εξαρτάται από τη σύσταση των απορριμμάτων, την εποχή, τη δομή, τη λειτουργία και την ηλικία του ΧΥΤΑ. Επίσης, επηρεάζεται από τη συγκράτηση του εδάφους και την αραίωση από τα υπεδάφια νερά. Η φυσικοχημική τους σύσταση είναι δύσκολο να προβλεφθεί, αναμένεται όμως να έχει υψηλές τιμές BOD, COD και μετάλλων. Οι οργανικές χημικές ενώσεις και τα βαρέα μέταλλα είναι τα κυριότερα συστατικά. Οι οργανικές χημικές ενώσεις εμφανίζονται με τη μορφή ευδιάλυτων ή αιωρούμενων προϊόντων, αλλά και ως οργανικές ενώσεις που έχουν αποβληθεί μαζί με τα ΑΣΑ (όπως βενζόλιο, τολουόλιο, αιθέρες, διοξίνες, αλειφατικές αλογονωμένες ενώσεις, αλκοόλες, φαινόλες, παρασιτοκτόνα). Τα βαρέα μέταλλα που συναντώνται συνήθως είναι υδράργυρος, χρώμιο, νικέλιο, μόλυβδος, κάδμιο, χαλκός και ψευδάργυρος. Οι ποσότητές τους εξαρτώνται από την ενεργό οξύτητα (pH) και την ταχύτητα ροής των στραγγισμάτων. Όσον αφορά την εκτίμηση του όγκου των στραγγισμάτων, ο ρυθμός παραγωγής τους εξαρτάται από τη βροχόπτωση, την υγρασία που μπορούν να αποδώσουν ή να απορροφήσουν τα απορρίμματα και την εξάτμιση.

Οι ΧΥΤΑ παράγουν μεταξύ 0.17 και 0.25 m³ στραγγίσματος ανά τόνο αστικών στερεών αποβλήτων. Είναι δυνητικά τοξικό υγρό και λόγω διαρροών του στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα, αναπτύσσονται νέες μεθοδολογίες και τεχνικές για την αξιοποίηση του αερίου των ΧΥΤΑ και τη μείωση της παραγωγής στραγγισμάτων. Τα στραγγίσματα πρέπει μετά τη συλλογή τους να υποστούν κατάλληλη επεξεργασία, ώστε να καλύψουν τις απαιτήσεις ποιότητας που ορίζονται. Με την πάροδο των ετών έχει διαπιστωθεί πως τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά μεταβάλλονται λόγω βιοαποδόμησης. Η επεξεργασία επομένως που εφαρμόζεται εξαρτάται κυρίως από την ηλικία διάθεσης και το κόστος. Σε ορισμένες περιπτώσεις η προεπεξεργασία ή μερική επεξεργασία είναι ικανοποιητική, ώστε να επιτευχθούν οι ποιοτικές απαιτήσεις. Οι

κυριότερες μέθοδοι επεξεργασίας στραγγισμάτων είναι η αναερόβια και αερόβια βιολογική επεξεργασία, η χημική και φυσική επεξεργασία, που περιλαμβάνει καθίζηση, χημική οξείδωση, προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, επεξεργασία με μεμβράνες, αφαίρεση αμμωνίας με πύργους, καθώς και η επεξεργασία με λύματα και η ανακύκλωση τους μέσω του χώρου διάθεσης [4,12,14,16].

Η τεχνολογία της αναερόβιας χώνευσης αποτελεί ένα σημαντικό σύστημα βιολογικής επεξεργασίας οργανικών αποβλήτων. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις τείνει να είναι αναποτελεσματική, όταν οργανικά απόβλητα, όπως κοπριά ή υπολείμματα τροφίμων, χρησιμοποιούνται ως μοναδικό υπόστρωμα. Η αναερόβια συν-χώνευση, που χρησιμοποιεί ταυτόχρονα περισσότερα από ένα ρεύμα οργανικών αποβλήτων ως υποστρώματα, φαίνεται πολλά υποσχόμενη εναλλακτική μέθοδος, καθώς εμφανίζεται βελτιωμένη ισορροπία θρεπτικών ουσιών. Τα στραγγίσματα των ΧΥΤΑ συγχωνεύονται συχνά με λύματα ιλύος, οικιακά λύματα και απορρίμματα τροφίμων, καθώς εμφανίζουν υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο, που μπορεί να λειτουργήσει ανασταλτικά σε υψηλές συγκεντρώσεις [16,17].

2.3 Πρόγραμμα WASTE4Think

Το ευρωπαϊκό ερευνητικό πρόγραμμα WASTE4Think, Horizon 2020 εξέτασε και προώθησε νέες εναλλακτικές τεχνολογίες σχετικά με τη διαχείριση αποβλήτων στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας. Στο πρόγραμμα συμμετείχαν 19 εταιρείες (πανεπιστήμια, τοπική αυτοδιοίκηση, ερευνητικοί οργανισμοί κ.λπ.) από 7 κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης [18].



Εικόνα 7. Εταίροι προγράμματος WASTE4Think [18].

Τα προσδοκώμενα αποτελέσματα του προγράμματος συνοψίζονται ως εξής:

- ❖ Μείωση κατά 8% της παραγωγής των αποβλήτων.
- ❖ Μείωση κατά 10% των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου.
- ❖ Αύξηση κατά 20% της διαλογής των απορριμμάτων στην πηγή.
- ❖ Μείωση κατά 10% των εξόδων διαχείρισης των αποβλήτων [18].

Το πρόγραμμα δραστηριοποιήθηκε σε τέσσερις ευρωπαϊκές χώρες (Χαλάνδρι Ελλάδα, Cascais Πορτογαλίας, Zamudio Ισπανίας, Seveso Ιταλίας), όπου εξετάστηκαν διαφορετικές περιπτώσεις αξιοποίησης και διαχείρισης οικιακών απορριμμάτων σε πιλοτική κλίμακα [19].

Στο δήμο Χαλανδρίου σε συνεργασία με το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε μια καινοτόμος προσέγγιση αξιοποίησης οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων, δηλαδή υπολείμματα μαγειρεμένου φαγητού (εκτός από κόκκαλα), φρούτα, λαχανικά και χρησιμοποιημένα χαρτιά κουζίνας. Το τελικό προϊόν χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη νέων καινοτόμων τεχνολογιών επεξεργασίας και αξιοποίησης, όπως παραγωγή βιοαερίου (μεθάνιο, υδρογόνο, HYTHANE), βιοαιθανόλης, χρήση στην τσιμεντοβιομηχανία ως εναλλακτικό καύσιμο, παραγωγή pellets, κομπόστ, ηλεκτρισμού μέσω μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου, βιοπροσροφητικού υλικού και ζωικών τροφών [19].

Η διεργασία περιλάμβανε το διαχωρισμό στην πηγή τροφικών αποβλήτων από 250 νοικοκυριά, τα οποία στη συνέχεια οδηγούνταν σε εγκατάσταση ξήρανσης/τεμαχισμού του δήμου. Τα προϊόντα της διαδικασίας ήταν ένα ομογενοποιημένο προϊόν στερεάς βιομάζας που ονομάζεται FORBI (Food Residue Biomass) και το συμπύκνωμα (condensate). Σε κάθε κύκλο λειτουργίας τροφοδοτούνταν 130 kg απορριμμάτων τροφίμων, παράγοντας 30 kg FORBI και 100 kg συμπύκνωμα. Η θερμοκρασία του θαλάμου διατηρούταν στους 94°C για 9 ώρες και οι ατμοί που παράγονταν συλλέγονταν από ένα συμπυκνωτή [10].

Το FORBI είναι πλούσιο σε άνθρακα και άζωτο με βέλτιστη αναλογία C:N και μέση υγρασία 10%, αφού έχει αφαιρεθεί το 75-80% της αρχικής περιεχόμενης υγρασίας των απορριμμάτων. Αποτελεί ιδανικό υπόστρωμα για πολλές βιολογικές διεργασίες, όπως αναερόβια χώνευση, κομποστοποίηση και παραγωγή ηλεκτρικής

ενέργειας μέσω μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου. Το παραγόμενο συμπύκνωμα είναι πλούσιο σε οργανικό άνθρακα, αλλά φτωχό σε άζωτο, γεγονός που περιορίζει τη βιολογική επεξεργασία του [10].

2.3.1 Συμπύκνωμα

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζεται μία τυπική σύσταση του συμπυκνώματος που λήφθηκε από το δήμο Χαλανδρίου. Η σύσταση του εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η εποχή και η πρώτη ύλη που επεξεργάζεται [10].

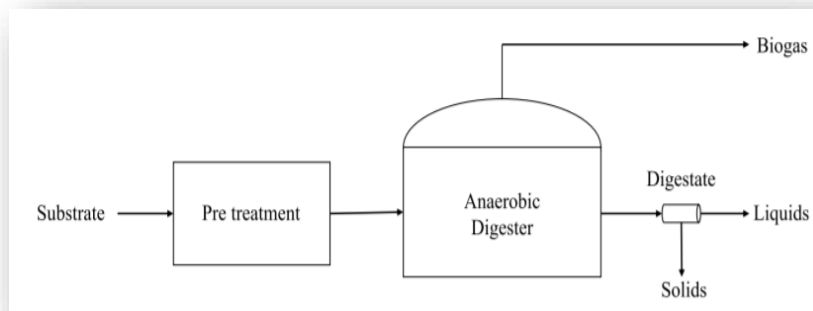
Πίνακας 4. Σύσταση συμπυκνώματος [10].

Παράμετρος	Average	St. Dev.
tCOD (g O ₂ /L)	11.7	3.07
sCOD (g O ₂ /L)	11.7	0.00
TSS (g/L)	0.05	0.02
VSS (g/L)	-	-
pH	4.45	0.40
Acetate (mg/L)	1340	251.40
Propionate (mg/L)	49.08	13.23
Iso-butyrate (mg/L)	53.38	16.26
Butyrate (mg/L)	73.14	40.27
Iso-valerate (mg/L)	14.99	8.35
Valerate (mg/L)	0.00	0.00
Ethanol (mg/L)	3.09	0.85
TKN (mg/L)	10.90	4.44
Total alkalinity (mg CaCO ₃ /L)	-	-

Το συμπύκνωμα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μοναδικό υπόστρωμα στην αναερόβια χώνευση λόγω χαμηλής συγκέντρωσης TKN (Total Kjeldahl Nitrogen), δηλαδή αμμωνιακού και οργανικού αζώτου. Επομένως, η υψηλή αναλογία C:N εμποδίζει τη βιολογική επεξεργασία αυτού του ρεύματος, καθώς δεν υπάρχει αρκετό άζωτο για τους μικροοργανισμούς. Επίσης, είναι φτωχό και σε άλλα μέταλλα και φωσφορικά, που είναι σημαντικά για τις βιολογικές διεργασίες. Ωστόσο, το συμπύκνωμα περιέχει εύκολα αποικοδομήσιμο άνθρακα που μπορεί να καταναλωθεί από μικροοργανισμούς όταν υπάρχουν επαρκείς ποσότητες αζώτου, φωσφόρων και μετάλλων. Γι' αυτό το λόγο προτείνεται συνήθως η συν-χώνευσή του με κάποιο άλλο ρεύμα [10].

2.4 Αναερόβια Χώνευση

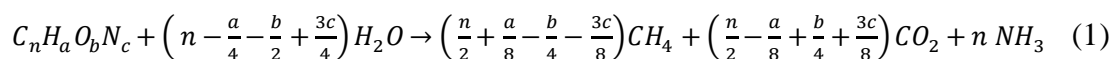
Η αναερόβια χώνευση είναι μια σύνθετη βιοχημική διεργασία, κατά την οποία ένα σύνολο μικροοργανισμών αποδομούν την οργανική ύλη απουσία οξυγόνου. Το αποτέλεσμα της διεργασίας είναι το βιοαέριο, που αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), και το χωνεμένο υπόλειμμα, επακόλουθο της παραγωγής του βιοαερίου. Όταν το υπόστρωμα για την αναερόβια χώνευση είναι ένα ομοιογενές μίγμα από δύο ή περισσότερους τύπους πρώτων υλών, τότε η διεργασία καλείται «συν-χώνευση» [20].



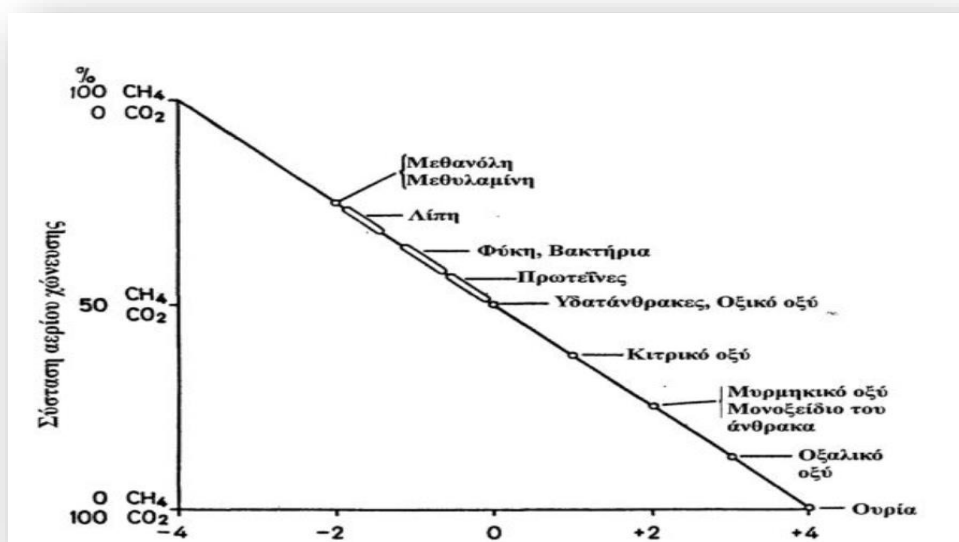
Εικόνα 8. Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης [21].

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μία από τις παλαιότερες τεχνολογίες με εφαρμογή πρώτη φορά το 10^ο αιώνα π.Χ. για τη θέρμανση του λουτρού στην Ασσυρία. Σήμερα, είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη σταθεροποίηση της παραγόμενης ιλύος στις μονάδες επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, καθώς και για την ενεργειακή αξιοποίηση οργανικών υπολειμμάτων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι παράγει μεθάνιο και μικρές ποσότητες μικροβιακής μάζας και ακόμη έχει μικρές απαιτήσεις σε υποστρώματα. Η διεργασία είναι κοινή σε πολλά φυσικά περιβάλλοντα, όπως τα ιζήματα θαλάσσιου ύδατος, το στομάχι των μηρυκαστικών ή τα έλη τύρφης. Σημειώνεται επιπλέον, ότι είναι η βασική βιολογική διεργασία που λαμβάνει χώρα στους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων [14,20,22].

Αν η αποδόμηση του οργανικού υλικού είναι πλήρης, δηλαδή ο οργανικός άνθρακας μετατρέπεται πλήρως σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, οι οργανικές ενώσεις (σε γενική μορφή $\text{C}_n\text{H}_a\text{O}_b\text{N}_c$) μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα με ταυτόχρονη ανάπτυξη κυτταρικής βιομάζας (εμπειρικός τύπος μικροβιακής βιομάζας $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$) σύμφωνα με την αντίδραση Buswell.



Είναι φανερό, ότι η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα στο αρχικό υπόστρωμα· όσο πιο ανηγμένος είναι ο οργανικός άνθρακας στο υπόστρωμα, τόσο περισσότερο μεθάνιο παράγεται, αλλά κατά μέσο όρο το βιοαέριο περιέχει 60% μεθάνιο. Σύμφωνα με την Εικόνα 9, οι υδατάνθρακες μετατρέπονται σε ίσες ποσότητες μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, η μεθανόλη και τα λιπίδια σε περισσότερο μεθάνιο, το μεθανικό και οξαλικό οξύ δίνουν μεγαλύτερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα, ενώ δεν παράγεται καθόλου μεθάνιο από την υδρόλυση της ουρίας [22,23].



Εικόνα 9. Σύσταση παραγόμενου βιοαερίου συναρτήσει της οξειδωτικής κατάστασης του άνθρακα στο υπόστρωμα [23].

Στον Πίνακα 5 παρατίθενται ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης [22–24].

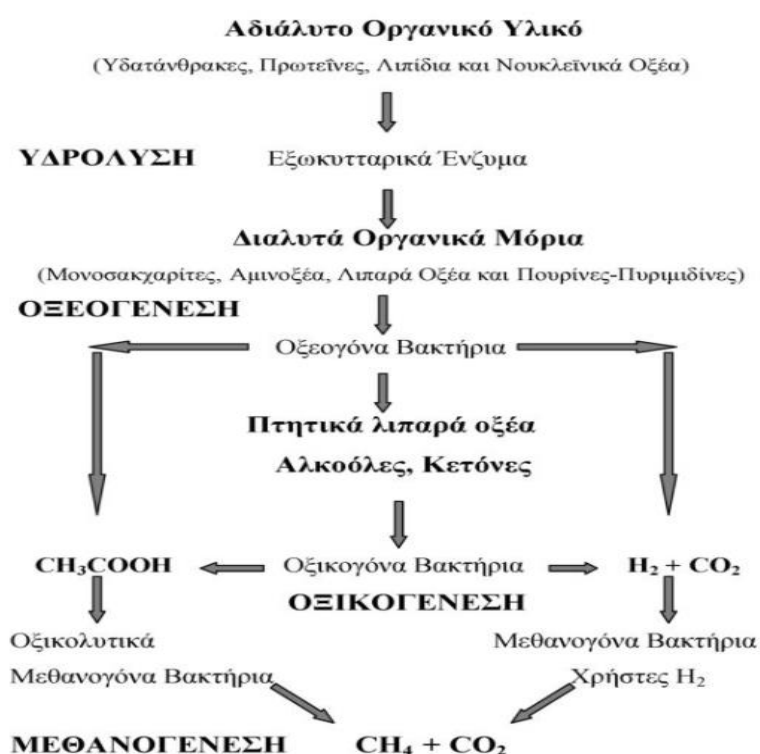
Πίνακας 5. Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα αναερόβιας χώνευσης [22–24].

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Παραγωγή ενέργειας με τη μορφή μεθανίου.	Αργή εκκίνηση διεργασίας.
Χρήση χωνεμένου υπολείμματος ως λίπασμα.	Πιθανή ανάγκη αύξησης αλκαλικότητας.
Ελάχιστη ενεργειακή απαίτηση (απουσία αερισμού).	Περαιτέρω επεξεργασία με αερόβια διεργασία.
Σταθεροποίηση αποβλήτων με υψηλή οργανική φόρτιση.	Ανεπαρκής βιολογική απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου.
Χαμηλή παραγωγή βιολογικής ιλύος.	Ευαισθησία σε χαμηλές θερμοκρασίες.
Χαμηλή ανάγκη σε θρεπτικά συστατικά.	Πιθανή παραγωγή οσμών.
Εφαρμογή σε μικρή και μεγάλη κλίμακα.	Μεταβλητή σύνθεση πρώτης ύλης.

Χαμηλό κόστος κατασκευής και λειτουργίας	
Μείωση όγκου αποβλήτων.	

2.4.1 Στάδια αναερόβιας χώνευσης

Η διεργασία σχηματισμού των τελικών προϊόντων της αναερόβιας χώνευσης είναι αποτέλεσμα συνδυαστικών βημάτων. Το αρχικό υπόστρωμα συνεχώς διασπάται σε μικρότερα στοιχεία, μέσω της δράσης μικροοργανισμών. Στην Εικόνα 10 παρουσιάζεται το διάγραμμα της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης και διακρίνονται τα τέσσερα κύρια στάδια [14].

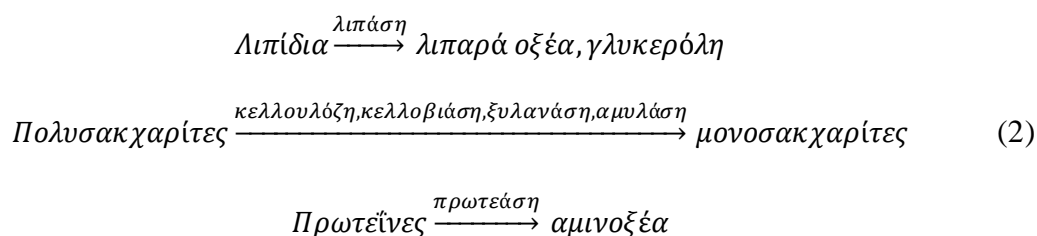


Εικόνα 10. Στάδια μετατροπής οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα με τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης [25].

Τα στάδια της διεργασίας λαμβάνουν χώρα παράλληλα στο χώρο και το χρόνο, στη δεξαμενή χώνευσης. Σε περίπτωση παρεμπόδισης του πρώτου σταδίου, τα υποστρώματα των επόμενων είναι περιορισμένα εξίσου, με αποτέλεσμα να μειώνεται η παραγωγή μεθανίου. Αντίστοιχα, εάν παρεμποδίζεται το τελευταίο στάδιο, τότε συσσωρεύονται οξέα, που προκύπτουν από το δεύτερο και συνεπώς μειώνεται η αλκαλικότητα και το pH. Συνήθως τα προβλήματα στους αναερόβιους χωνευτήρες προέρχονται από την παρεμπόδιση των μεθανογόνων βακτηρίων [20,26].

I. ΥΔΡΟΛΥΣΗ

Κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης, η οργανική ύλη, που αποτελείται κυρίως από υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια, υδρολύεται σε μικρότερες μονάδες: σάκχαρα, αμινοξέα και λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας (LCFAs), αντίστοιχα. Η διεργασία καταλύεται από εξωκυτταρικά υδρολυτικά ένζυμα, τα οποία παράγονται από ορισμένα βακτήρια, μετατρέποντας τα βιοπολυμερή σε απλούστερες και διαλυτές ενώσεις [14,20].



Τα ένζυμα που περιλαμβάνονται στην υδρόλυση της οργανικής ύλης μπορούν να ταξινομηθούν με βάση την κατηγορία των ενώσεων που υδρολύουν (Πίνακας 6). Το βέλτιστο εύρος θερμοκρασίας για την υδρόλυση είναι 30-50°C και το pH μεταξύ 5-7 [20,23,27].

Πίνακας 6. Υδρολυτικά ένζυμα [23].

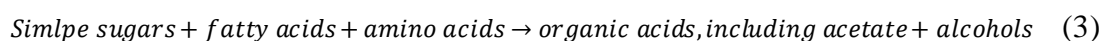
Ένζυμο	Υπόστρωμα	Προϊόν υδρόλυσης
Εστεράσες:		
Λιπάσες	Γλυκερίδια (λίπη)	Γλυκερόλη + λιπαρά οξέα
Φωσφατάσες:		Χολίνη + H ₃ PO ₄ + λίπος
- Λεκιθινάση	Λεκιθίνη	Μεθανόλη + πολυγαλακτουρονικό οξύ
Εστεράση πηκτίνης	Μεθυλεστέρας πηκτίνης	
Υδρολάσες υδατανθράκων:		
Φρουκτοσιδάση	Σακχαρόζη	Φρουκτόζη + γλυκόζη
α-γλυκοσιδάση	Μαλτόζη	Γλυκόζη
β-γλυκοσιδάση	Κελλοβιόζη	Γλυκόζη
β-γαλακτοσιδάση	Λακτόζη	Γαλακτόζη + γλυκόζη
Αμυλάσες	Άμυλο	Μαλτόζη ή γλυκόζη + μαλτοολιγοσακχαρίδια
Κυτταρινάση	Κυτταρίνη	Κελλοβιόζη
Κυτάση		Απλά σάκχαρα
Πολυγαλακτουρονάση	Πολυγαλακτουρονικό οξύ	Γαλακτουρονικό οξύ
Υδρολάσες αζωτούχων ενώσεων:		
Πρωτεάσες	Πρωτεΐνες	Πεπτίδια
Πεπτιδάσες	Πρωτεΐνες	Αμινοξέα
Απαμινάσες:		
- Ουράσες	Ουρία	CO ₂ + NH ₃
- Ασπαραγινάσες	Ασπαραγινίνη	Ασπαραγινικό οξύ + NH ₃
Απαμινάσες	Αμινοξέα	NH ₃ + οργανικά οξέα

Η υδρόλυση της οργανικής ύλης είναι απαραίτητη για τη μετατροπή της σε μορφή και μέγεθος, ώστε να μπορεί να διαπεράσει το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων και να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας ή θρεπτικών υλικών [14].

Ο ολικός ρυθμός σταθεροποίησης και παραγωγής μεθανίου μπορεί να επιβραδύνεται από το ρυθμό υδρόλυσης του σύνθετου οργανικού υλικού. Σημειώνεται ότι ορισμένα οργανικά υλικά δεν μπορούν να υδρολυθούν σε μικρότερες μονάδες, αφομοιώσιμες από τα βακτήρια. Αποτελούν το μη αποδομήσιμο κλάσμα, το οποίο είναι σημαντικό τμήμα των λασπών [14].

II. ΟΞΕΟΓΕΝΕΣΗ

Κατά τη διάρκεια της οξεογένεσης (ή ζύμωσης), τα προϊόντα της υδρόλυσης μετατρέπονται από οξεογενή βακτήρια σε μεθανογενή υποστρώματα. Τα απλά σάκχαρα, τα αμινοξέα και τα λιπαρά οξέα υποβιβάζονται σε οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (70%), καθώς επίσης και σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) – προπιονικό, οξικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό, βαλερικό, ισοβαλερικό οξύ – και αλκοόλες (30%) [20].



Πρόκειται για το γρηγορότερο στάδιο της χώνευσης και δεν επέρχεται σταθεροποίηση του συστήματος (μικρή μείωση του COD), καθώς ένα μικρό μέρος της ύλης καταναλώνεται ως πηγή ενέργειας. Σε περίπτωση γρήγορου σχηματισμού οξέων, υπάρχει κίνδυνος συσσώρευσης (και ταυτόχρονη πτώση pH), εάν τα οξέα δεν αποδομηθούν εγκαίρως στα επόμενα στάδια. Τα οξεογενή βακτήρια είναι ανθεκτικά σε χαμηλό pH (5-6), με αποτέλεσμα να επιβιώνουν σε αντίξοες συνθήκες [14,22].

Ειδικότερα στη ζύμωση σακχάρων, παρατηρείται υψηλή παραγωγή υδρογόνου που χρησιμοποιείται για ανάκτηση ενέργειας [22].

III. ΟΞΙΚΟΓΕΝΕΣΗ

Κατά τη διάρκεια της οξικογένεσης, τα προϊόντα από την οξεογένεση που δεν μπορούν να μετατραπούν άμεσα σε μεθάνιο, μετατρέπονται σε μεθανογενή υποστρώματα. Τα πτητικά λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες οξειδώνονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα από τα οξικογενή βακτήρια [20].



Επισημαίνεται ότι η οξικογένεση και η μεθανογένεση συνήθως διαδραματίζονται ταυτόχρονα [20].

IV. ΜΕΘΑΝΟΓΕΝΕΣΗ

Κατά τη διάρκεια της μεθανογένεσης, το οξικό οξύ και το υδρογόνο είναι τα κύρια υποστρώματα για το σχηματισμό του μεθανίου υπό αναερόβιες συνθήκες. Συγκεκριμένα, το 70% του μεθανίου προέρχεται από τη διάσπαση οξικού οξέος, ενώ το υπόλοιπο 30% από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα χρησιμοποιώντας υδρογόνο ως πηγή ενέργειας [20].

Methane production: acetoclastic methanogenesis $Acetate \rightarrow CH_4 + CO_2$

Methane production: hydrogenotrophic methanogenesis $H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4$ (5)

Στη φάση της μεθανογένεσης πραγματοποιείται σταθεροποίηση των οργανικών λασπών (και άλλων οργανικών) μέσω μετατροπής του οξικού οξέος σε μεθάνιο – αδιάλυτο στο νερό – που εύκολα διαχωρίζεται από τη λάσπη και μεταφέρεται στην αέρια φάση. Επίσης, παράγεται διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο απομακρύνεται από το σύστημα είτε ως αέριο είτε μετατρέπεται σε διττανθρακική αλκαλικότητα, ανάλογα με το pH [14].

Η μεθανογένεση αποτελεί το πιο κρίσιμο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, δεδομένου ότι είναι η πιο αργή βιοχημική αντίδραση της διεργασίας. Επηρεάζεται ιδιαίτερα από τις συνθήκες λειτουργίας, τη σύνθεση της πρώτης ύλης, το ρυθμό τροφοδοσίας. Η υπερφόρτωση του χωνευτήρα, οι αλλαγές θερμοκρασίας ή η μεγάλη είσοδος οξυγόνου οδηγούν συνήθως στον τερματισμό της παραγωγής μεθανίου [20].

Ο Πίνακας 7 συνοψίζει τα γένη που δραστηριοποιούνται στην αναερόβια χώνευση και τη συνεργασία των μικροοργανισμών στην αποικοδόμηση της οργανικής ύλης [2].

Πίνακας 7. Είδη μικροοργανισμών σε κάθε στάδιο της αναερόβιας χώνευσης [2].

Reaction Type	Microorganism	Active Genera	Product
Fermentation	Hydrolytic bacteria	<i>Bacteroides, Lactobacillus, Propionibacterium, Sphingomonas, Sporobacterium, Megasphaera, Bifidobacterium</i>	Simple sugars, peptides, fatty acids
Acidogenesis	Syntropic bacteria	<i>Ruminococcus, Paenibacillus, Clostridium</i>	Volatile fatty acids
Acetogenesis	Acetogenic bacteria	<i>Desulfovibrio, Aminobacterium, Acidaminococcus</i>	CH ₃ COOH
Methanogenesis	Methanogens (Archaea)	<i>Methanosaeta, Methanolobus, Methanococcoides, Methanohalophilus, Methanosalsus, Methanohalobium, Halomethanococcus, Methanolacinia, Methanogenium, Methanoculleus</i>	CH ₄

2.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Η αποδοτικότητα της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Οι κυριότεροι αναφέρονται παρακάτω.

2.4.2.1 Θερμοκρασία

Η αναερόβια χώνευση μπορεί να λειτουργήσει σε δύο θερμοκρασιακά εύρη, της μεσόφιλης φάσης (30-35°C) και της θεرمόφιλης φάσης (50-55°C). Ακόμα, υπάρχουν ορισμένες εφαρμογές στη ψυχρόφιλη περιοχή, 5-20°C. Η χρήση της όμως είναι περιορισμένη, εξαιτίας του χαμηλού ρυθμού βιοαποικοδόμησης. Στην περίπτωση που η θερμοκρασία εμφανίσει πτώση κάτω από τους 32°C, πρέπει να ελεγχθεί η συγκέντρωση πτητικών οξέων, καθώς ευνοείται ο σχηματισμός τους σε ανάλογες θερμοκρασίες, σε αντίθεση με την παραγωγή μεθανίου. Επιπλέον, η θερμοκρασία επηρεάζει όχι μόνο τους μικροοργανισμούς αλλά και τις κινητικές της αντίδρασης. Αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της ενζυματικής δραστηριότητας. Ωστόσο, η υπέρβαση των βέλτιστων ορίων θερμοκρασίας μπορεί να λειτουργήσει ως ανασταλτικός παράγοντας [22,26,28,29].

Στον αναερόβιο χωνευτήρα πρέπει να αποφεύγονται οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας, καθώς επηρεάζουν σχεδόν όλη τη βιολογική δραστηριότητα, συμπεριλαμβανομένης της αναστολής ορισμένων αναερόβιων βακτηρίων, ιδιαίτερα των μεθανογόνων. Συνεπώς, είναι σημαντικό να διατηρείται σχετικά σταθερή η θερμοκρασία του αντιδραστήρα, να μη μεταβάλλεται περισσότερο από ± 3°C/ημέρα σε μεσόφιλες συνθήκες και περισσότερο από ± 1°C/ημέρα σε θεرمόφιλες συνθήκες [26,29].

Παρόλο που η διεργασία πραγματοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, η αναερόβια χώνευση ιλύος και παραγωγής μεθανίου σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων πραγματοποιείται στη μεσόφιλη περιοχή, με βέλτιστη θερμοκρασία περίπου 35°C. Τονίζεται επίσης, ότι τα περισσότερα μεθανογόνα βακτήρια ευνοούνται σε μεσόφιλες συνθήκες. Σε θερμοφιλες συνθήκες επικρατεί μεγάλος βαθμός ανισορροπίας, μεγαλύτερη ζήτηση ενέργειας και υψηλότερος κίνδυνος παρεμπόδισης από την αμμωνία. Με την άνοδο της θερμοκρασίας, αυξάνεται το κλάσμα της αμμωνίας που είναι ανασταλτικός παράγοντας για τους μικροοργανισμούς [20,26,27].

2.4.2.2 pH

Οι μικροοργανισμοί, που συμμετέχουν στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, αναπτύσσονται καλύτερα σε διαφορετικές τιμές pH. Ο σχηματισμός του μεθανίου πραγματοποιείται σε τιμές pH περίπου από 5.5 έως 8.5, με βέλτιστο εύρος 7-8 για τους περισσότερους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Τα οξεογενή βακτήρια είναι πιο ανθεκτικά σε χαμηλότερες τιμές pH, εμφανίζοντας βέλτιστη ανάπτυξη στο εύρος 5-6. Το βέλτιστο εύρος pH για τη μεσόφιλη χώνευση είναι μεταξύ 6.5 και 8 και η διεργασία παρεμποδίζεται σοβαρά εάν η τιμή του pH μειωθεί κάτω από 6 ή ανέλθει πάνω από 8.3 [20,22].

Το pH του υποστρώματος της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζει την αύξηση των μεθανογόνων μικροοργανισμών και μπορεί να έχει επιπτώσεις στο διαχωρισμό μερικών ενώσεων (αμμωνία, σουλφίδιο, οργανικά οξέα). Επίσης, επιδρά στη λειτουργία των εξωκυτταρικών ενζύμων και συνεπώς στον ρυθμό του σταδίου της υδρόλυσης. Η τιμή του pH μπορεί να αυξηθεί από την αμμωνία που παράγεται κατά την αποδόμηση των πρωτεϊνών ή από την παρουσία αμμωνίας στο ρεύμα τροφοδοσίας, ενώ μειώνεται από τη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) [20,22].

Ένα άλλος τρόπος ελέγχου του pH είναι η μέτρηση της αλκαλικότητας, η οποία θα αναλυθεί εκτενέστερα σε επόμενο κεφάλαιο. Πρέπει να κυμαίνεται από 2000 μέχρι 4000 mg CaCO₃/L για τη σωστή λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης. Αύξηση αλκαλικότητας συνεπάγεται πιθανή αύξηση pH [29,30].

2.4.2.3 Πτητικά λιπαρά οξέα

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids, VFAs) είναι ενδιάμεσες ενώσεις, που παράγονται κατά τη διάρκεια της οξεογένεσης. Πρόκειται για μικρής αλυσίδας μονοκαρβοξυλικές ενώσεις, που αποτελούνται από δύο έως έξι άτομα άνθρακα. Τα

κυριότερα που συναντώνται είναι το οξικό, το προπιονικό, το βουτυρικό και ισοβουτυρικό, το βαλερικό και ισοβαλερικό οξύ [20].

Η ευστάθεια της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται από τη συσσώρευση των πτητικών λιπαρών οξέων στο χωνευτήρα, και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε πτώση της τιμής του pH. Ωστόσο, η συσσώρευση VFAs δεν εκφράζεται πάντοτε ως πτώση του pH. Αν η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων είναι μεγαλύτερη από 2000 ppm τότε αυτά θεωρούνται τοξικά. Παρόλα αυτά σύμφωνα με ορισμένες έρευνες, αν η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων φθάσει 6000 ppm, θεωρείται ανεκτική και χωρίς να έχει αρνητικές επιπτώσεις στην παραγωγή μεθανίου, δεδομένου ότι το pH είναι στη βέλτιστή του τιμή. Συγκεκριμένα, η δράση των πτητικών λιπαρών οξέων αναστέλλεται σε τιμές pH που κυμαίνονται από 6 έως 7.5. Επιπλέον, το προπιονικό οξύ σε συγκέντρωση 6000 ppm παρεμποδίζει τα οξικογενή βακτήρια [14,20,22].

2.4.2.4 Θρεπτικά συστατικά

Τα θρεπτικά συστατικά, τα οποία παρέχουν σταθερότητα στους μικροοργανισμούς, που συμμετέχουν στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, ταξινομούνται σε μικροθρεπτικά και μακροθρεπτικά συστατικά. Μακροθρεπτικά συστατικά είναι ο άνθρακας, το άζωτο, ο φώσφορος και το θείο. Μικροθρεπτικά συστατικά ή ιχνοστοιχεία είναι ο σίδηρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο, το σελήνιο, το μολυβδαίνιο και το βολφράμιο [20,29].

Τα μακροθρεπτικά είναι απαραίτητα συστατικά για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, με αναλογία C:N:P:S = 600:15:5:1 κατάλληλη για την επίτευξη μιας βιώσιμης διεργασίας. Συγκεκριμένα, ο άνθρακας συμβάλλει στο σχηματισμό της δομής των κυττάρων, το άζωτο στη βιοσύνθεση των πρωτεϊνών, το θείο στην ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών και ο φώσφορος στη δημιουργία ενεργειακών φορέων στο μεταβολισμό. Αύξηση της αναλογίας C:N οδηγεί σε ταχεία κατανάλωση άζωτου πριν από τη χώνευση του άνθρακα και μείωση απόδοσης μεθανίου. Μείωση της αναλογίας C:N οδηγεί σε αναστολή των μικροοργανισμών, ως αποτέλεσμα της συσσώρευσης αμμωνίας. Η ιδανική αναλογία C:N για παραγωγή μεθανίου υπό αναερόβιες συνθήκες είναι περίπου 50:1 και N:P 7:1. Αντίθετα, οι χαμηλές αναλογίες C:N είναι κατάλληλες για σύνθεση υδρογόνου και VFAs. Τα απόβλητα φρούτων εμφανίζουν υψηλότερη αναλογία C:N (>20:1) από τα προϊόντα κρέατος (<5:1) και η

ανάμιξή τους με άλλα τρόφιμα επηρεάζει την τελική αναλογία C:N, με τιμές μεταξύ 14:1 και 37:1 [29,31].

Τα μικροθρεπτικά συστατικά περιέχονται σε μικρότερες ποσότητες ή προστίθενται ως συμπληρωματικά, σε περίπτωση που απουσιάζουν από την πρώτη ύλη. Ωστόσο, η υπερβολική ποσότητα ιχνοστοιχείων μπορεί να οδηγήσει σε αναστολή της διαδικασίας. Το Ni υπεισέρχεται στη σύνθεση του συνενζύμου F₄₃₀ που συμμετέχει στη μεθανογένεση, ο Fe είναι συστατικό των πρωτεϊνών που εμπλέκονται στη μεταφορά ηλεκτρονίων κατά την αναερόβια αναπνοή, το Mg σταθεροποιεί τις κυτταρικές μεμβράνες, το Ca σταθεροποιεί το κυτταρικό τοίχωμα και συμβάλλει στη θερμική ευστάθεια των ενδοσπορίων, το Co είναι συστατικό της βιταμίνης B₁₂ και ο Zn έχει δομικό ρόλο σε πολλά ένζυμα [22,29].

2.4.2.5 Τοξικές ουσίες

❖ Οξυγόνο

Η ανοχή των μικροοργανισμών στο οξυγόνο τους κατατάσσει σε υποχρεωτικά αερόβιους (η ανάπτυξη απαιτεί οξυγόνο), υποχρεωτικά αναερόβιους (η ανάπτυξη πραγματοποιείται απουσία οξυγόνου), προαιρετικά αναερόβιους (η ανάπτυξη πραγματοποιείται ανεξάρτητα της παρουσίας ή όχι οξυγόνου) και αεροανθεκτικά αναερόβιους (η ανάπτυξη πραγματοποιείται παρουσία οξυγόνου αλλά χωρίς χρήση του). Τα μεθανογενή βακτήρια είναι ένα παράδειγμα υποχρεωτικά αναερόβιων μικροοργανισμών [22].

Όλα τα βακτήρια περιέχουν ένζυμα που αντιδρούν με οξυγόνο και παράγουν τοξικές ελεύθερες ρίζες που καταστρέφουν ζωτικά κυτταρικά συστατικά. Ωστόσο, η παρουσία άλλων ενζύμων, που απομακρύνουν τις τοξικές ρίζες οξυγόνου, καθορίζουν τον βαθμό ανοχής σε αυτό. Σε αναερόβιες συνθήκες, τα ίχνη οξυγόνου καταναλώνονται γρήγορα από τα προαιρετικά αναερόβια βακτήρια [22].

❖ Αμμωνία

Η αμμωνία είναι μία σημαντική ένωση για τη λειτουργία της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης και είναι προϊόν αποδόμησης πρωτεϊνών. Η υψηλή συγκέντρωση της είναι ανασταλτική για τα μεθανογόνα βακτήρια. Γι' αυτό το λόγο, η συγκέντρωση της, που προκαλεί μείωση κατά 50% στην παραγωγή μεθανίου, κυμαίνεται από 1.7 έως 14 g/L [22].

Η συγκέντρωση της αμμωνίας είναι συνάρτηση του pH και της θερμοκρασίας. Συνεπώς, στη θερμοφιλή αναερόβια χώνευση, η αμμωνία δρα πιο ανασταλικά σε σύγκριση με τη μεσόφιλη. Σε περίπτωση παρεμπόδισης μιας διεργασίας λόγω της αμμωνίας, η αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων θα οδηγήσει σε μείωση του pH, με αποτέλεσμα να αλληλοαναιρεθεί εν μέρει η επίδρασή της [20].

❖ Λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας και άλλες οργανικές ενώσεις

Τα λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας (Long Chain Fatty Acids, LCFAs) προκύπτουν από την υδρόλυση των λιπιδίων. Τείνουν να απορροφώνται σε επιφάνειες και να παρεμβαίνουν στους μηχανισμούς μεταφοράς μορίων. Η προσρόφηση LCFAs συσχετίζεται συνήθως με επίπλευση βιομάζας [22].

Άλλες οργανικές ενώσεις που είναι τοξικές για την αναερόβια χώνευση είναι τα αλκυλοβενζόλια, τα αλογονωμένα βενζόλια, τα νιτροβενζόλια, η φαινόλη και οι αλκυλοφαινόλες, οι αλογονωμένες φαινόλες, οι νιτροφαινόλες, τα αλκάνια, τα αλογονωμένα αλειφατικά, οι αλκοόλες, οι αλογονωμένες αλκοόλες, οι αλδεΐδες, οι αιθέρες, οι κετόνες, τα ακρυλικά, τα καρβοξυλικά οξέα, οι αμίνες, τα νιτρίλια, τα αμίδια, η πυριδίνη και τα παράγωγά της. Ωστόσο ο βαθμός τοξικότητας εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η συγκέντρωση της τοξικής ουσίας και ο χρόνος έκθεσης σε αυτή, η συγκέντρωση των μικροοργανισμών, η ηλικία των κυττάρων, ο εγκλιματισμός και η θερμοκρασία [22].

❖ Μέταλλα

Τα μέταλλα διακρίνονται σε ελαφρά και βαρέα. Τα ελαφρά μέταλλα (νάτριο, κάλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο) προστίθενται συνήθως με τη μορφή χημικών ουσιών για τον έλεγχο του pH, αλλά μπορούν επίσης να προκύψουν και από τη διάσπαση της βιομάζας. Απαιτούνται για μικροβιακή ανάπτυξη σε μέτριες συγκεντρώσεις, καθώς σε υψηλές είναι τοξικά [22].

Τα βαρέα μέταλλα (χρώμιο, σίδηρος, κοβάλτιο, χαλκός, ψευδάργυρος, κάδμιο, νικέλιο) υπάρχουν σε σημαντικές συγκεντρώσεις στα αστικά και στα βιομηχανικά λύματα. Τείνουν να συσσωρεύονται και να απορροφώνται σε τοξικές για τα κύτταρα συγκεντρώσεις, καθώς δε βιοδιασπώνται [22].

❖ Θειούχα και θειικά ανιόντα

Η παρουσία θεϊκών ιόντων απουσία οξυγόνου προκαλεί ανοξικές συνθήκες, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δέκτες ηλεκτρονίων αντί για το οξυγόνο. Σε αναερόβια συστήματα μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία μεγάλη ποικιλία υποστρωμάτων (υδρογόνο, οξικό, προπιονικό, βουτυρικό οξύ), με αποτέλεσμα ωστόσο τα ηλεκτρόνια να εκτρέπονται κυρίως σε σουλφίδιο αντί για μεθανίου, το οποίο είναι τοξικό για τους μεθανογενείς μικροοργανισμούς [22].

2.4.2.6 Χρόνος παραμονής

Υπάρχουν δύο χρόνοι παραμονής που χρησιμοποιούνται στις αναερόβιες διεργασίες. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (*Hydraulic Retention Time, HRT*) ορίζεται ως ο μέσος χρόνος που παραμένει η υγρή τροφοδοσία στον αντιδραστήρα και δίνεται από τη Σχέση 1 [26].

$$HRT [d] = \frac{V_r}{Q} \quad (1)$$

Όπου,

HRT ο υδραυλικός χρόνος παραμονής [d]

V_r ο όγκος του χωνευτήρα [m^3]

Q η παροχή του τροφοδοτούμενου υποστρώματος [m^3/d]

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος για να εξασφαλιστεί ότι η ποσότητα των βακτηρίων που αφαιρούνται με τα απόβλητα αποχέτευσης δε θα είναι υψηλότερη από την ποσότητα των αναπαραγόμενων βακτηρίων. Ένας μικρός υδραυλικός χρόνος παραμονής παρέχει μια καλή παροχή υποστρώματος, αλλά ευνοεί τη συσσώρευση VFAs και συνεπώς δυσχεραίνει την παραγωγή αερίου. Είναι επομένως σημαντικό να προσαρμοστεί ο υδραυλικός χρόνος παραμονής στο συγκεκριμένο ρυθμό αποσύνθεσης των χρησιμοποιούμενων υποστρωμάτων. Γενικά, η μεσόφιλη αναερόβια χώνευση επιτυγχάνεται μεταξύ 15-30 ημερών [20,26,27].

Ο χρόνος παραμονής στερεών (*Solids Retention Time, SRT*), ονομάζεται και ηλικία λάσπης (sludge age), ορίζεται ως ο μέσος χρόνος που παραμένει η βιομάζα (στερεά) στον αντιδραστήρα και αποτελεί την κύρια σχεδιαστική παράμετρο των αναερόβιων χωνευτήρων. Τυπικές τιμές SRT για αναερόβιους χωνευτήρες είναι >12 ημέρες. Για $SRT < 10$ ημέρες παρατηρείται σημαντική έκπλυση των βακτηρίων που σχηματίζουν

μεθάνιο, με αποτέλεσμα ο SRT να αποτελεί σημαντικότερο παράγοντα σε σχέση με τον HRT. Ο SRT δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από τη φύση των λυμάτων ή της ιλύος, εκτός εάν δρουν τοξικά [14,26].

Μια διαδικασία βιολογικής επεξεργασίας τείνει να είναι οικονομική εάν λειτουργεί σε χαμηλούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής και υψηλούς χρόνους παραμονής στερεών, ώστε να επιτρέπεται η ανάπτυξη μικροοργανισμών. Στους συμβατικούς αντιδραστήρες ενός σταδίου, ισχύει ότι $HRT = SRT$ [14,28].

2.4.2.7 Ρυθμός οργανικής φόρτισης

Ο ρυθμός οργανικής φόρτισης (Organic Loading Rate, OLR) αναφέρεται στην ποσότητα οργανικού υλικού ανά μονάδα όγκου αντιδραστήρα, η οποία εισέρχεται στον αντιδραστήρα σε μια δεδομένη χρονική περίοδο. Για μια συγκεκριμένη συγκέντρωση υποστρώματος εισροής και έναν υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT), ο OLR μπορεί να υπολογιστεί από τη Σχέση 2.

$$OLR \text{ [g COD/L/d ή g VS/L/d]} = \frac{S_o}{HRT} = S_o \frac{Q}{V_r} \quad (2)$$

Όπου,

OLR ο ρυθμός οργανικής φόρτισης [g COD/L/d ή g VS/L/d]

S_o η συγκέντρωση υποστρώματος [g COD/L ή g VS/L]

Q η παροχή του τροφοδοτούμενου υποστρώματος [L/d]

HRT ο υδραυλικός χρόνος παραμονής [d]

V_r ο όγκος του χωνευτήρα [L]

Η διατήρηση του OLR σε χαμηλά επίπεδα μπορεί να προκαλέσει μείωση της απόδοσης παραγωγής βιοαερίου. Ωστόσο, ο υψηλός ρυθμός οργανικής φόρτωσης μπορεί να λειτουργήσει ανασταλτικά για τη διεργασία, καθώς μπορεί να προκαλέσει συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων. Γενικά, ο βέλτιστος OLR που θα χρησιμοποιηθεί σε έναν χωνευτήρα θα πρέπει να προσδιορίζεται με βάση το υπόστρωμα τροφοδοσίας [29,32].

2.4.2.8 Ανάδευση

Η ανάδευση είναι σημαντική για την αναερόβια χώνευση, καθώς:

- ❖ Διασφαλίζει ομοιογένεια στο εσωτερικό του χωνευτήρα όσον αφορά το υπόστρωμα, τη θερμοκρασία και την τιμή του pH, με ανάμιξη φρέσκων υποστρωμάτων με το ήδη υπάρχον.
- ❖ Ενισχύει το μεταβολισμό των μικροοργανισμών και κατ' επέκταση τη σταθερότητα της αναερόβιας διεργασίας.
- ❖ Αποτρέπει τη δημιουργία ιζημάτων στον πυθμένα των χωνευτήρων [26,29].

Η ανάμιξη μπορεί να επιτευχθεί με μηχανικές μεθόδους ή με ανακυκλοφορία του παραγόμενου αερίου. Οι μηχανικοί αναδευτήρες είναι πιο αποτελεσματικοί, αλλά συχνά φράσσονται με στερεά. Η επιλογή του κατάλληλου συστήματος ανάδευσης εξαρτάται από το μέγεθος του χωνευτήρα, τη θερμοκρασία λειτουργίας, την τεχνολογία ανάδευσης και την πρώτη ύλη. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα μεθανογόνα βακτήρια είναι πολύ ευαίσθητα στην ταχεία ανάμιξη [26,29].

2.4.3 Συστήματα αναερόβιας χώνευσης

Ο τύπος του αναερόβιου χωνευτήρα επηρεάζει άμεσα την απόδοση της διεργασίας. Απαρτίζεται από ένα σύνολο συστημάτων: παροχής πρώτης ύλης, αποθήκευσης βιοαερίου και χωνευμένου υπολείμματος και θέρμανσης. Μπορεί να είναι οριζόντιος ή κάθετος και κατασκευάζεται από διάφορα υλικά, όπως σκυρόδεμα, χάλυβας, τούβλο ή πλαστικό [33].

Κριτήρια για την επιλογή του κατάλληλου συστήματος είναι το τεχνοοικονομικό κόστος και τα φυσικά, χημικά, βιολογικά χαρακτηριστικά του προς επεξεργασία αποβλήτου.

Για να θεωρηθεί αποδοτικό ένα αναερόβιο σύστημα πρέπει να πληροί τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

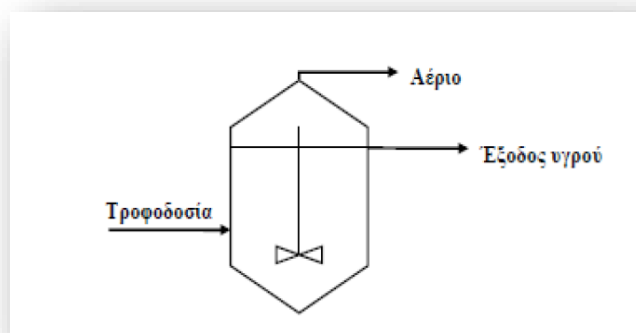
- ❖ Υψηλή κατακράτηση της ενεργού βιομάζας στον αντιδραστήρα, κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του.
- ❖ Επαρκής επαφή μεταξύ της βιομάζας και του διαθέσιμου προς χώνευση αποβλήτου.
- ❖ Ικανότητα προσαρμογής της βιομάζας σε διαφορετικούς τύπους αποβλήτων [34].

Παρακάτω ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή ορισμένων αναερόβιων αντιδραστήρων:

Αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης

Ο αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) έχει συνεχή είσοδο και έξοδο υλικού και λειτουργεί σε μόνιμη κατάσταση. Επικρατεί ομοιόμορφη συγκέντρωση και θερμοκρασία στη δεξαμενή και θεωρείται πως η συγκέντρωση της εκροής ισούται με τη συγκέντρωση στο εσωτερικό της δεξαμενής [35].

Ανήκει στη συμβατική αναερόβια χώνευση ενός σταδίου που βασίζεται στην ανάπτυξη αιωρούμενων μικροοργανισμών σε υγρό μέσο και εφαρμόζεται κυρίως για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Πρόκειται για το βασικότερο σύστημα αναερόβιας χώνευσης. Είναι ο απλούστερος σχεδιασμός αναερόβιου χωνευτήρα και αποτελείται από μία κυλινδρική δεξαμενή, συνήθως κάθετη (Εικόνα 11). Η ανάμιξη επιτυγχάνεται είτε με μηχανικό αναδευτήρα είτε με ανακυκλοφορία του παραγόμενου βιοαερίου ή και με ανακυκλοφορία υγρού μέσα από εναλλάκτες θερμότητας [22,25,33].



Εικόνα 11. Αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης (CSTR) [36].

Για τον αναερόβιο χωνευτήρα πλήρους ανάμιξης, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) και ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT) είναι ίσοι. Η θερμοκρασία της διεργασίας κυμαίνεται από 20°C έως 37°C και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής από 15 έως 30 ημέρες, έτσι ώστε να σταθεροποιηθεί η διεργασία. Προτείνεται κυρίως για υποστρώματα με περιεκτικότητα 3-6% σε ολικά στερεά [24,33].

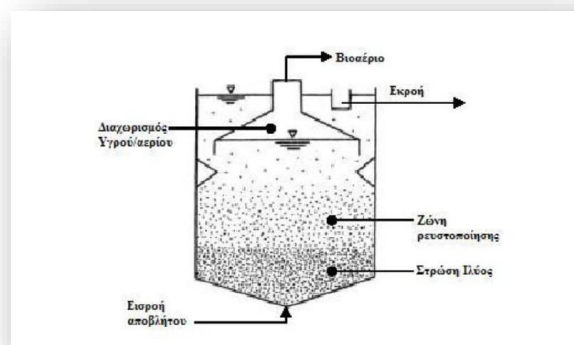
Παρακάτω παρατίθενται τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της συμβατικής αναερόβιας χώνευσης ενός σταδίου [25]:

- ☑ Κατάλληλη για απόβλητα υψηλής συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών.
- ☑ Απλή λειτουργία.
- ☑ Αποφυγή δημιουργίας ιζημάτων μέσω πλήρους ανάδευσης.
- ☒ Χαμηλή απόδοση μετατροπής οργανικού υλικού σε βιοαέριο.
- ☒ Ευαισθησία σε τοξικές ουσίες και απότομες αυξήσεις της οργανικής φόρτισης.

Αντιδραστήρας ανοδικής ροής αναερόβιου στρώματος ιλύος

Ο αντιδραστήρας ανοδικής ροής αναερόβιου στρώματος ιλύος (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASBR) αναπτύχθηκε από το Lettinga και τους συνεργάτες του στα τέλη του 1970 και αποτελεί τον κυριότερο ταχύρρυθμο αναερόβιο αντιδραστήρα για την επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων [24].

Το απόβλητο εισέρχεται στον πυθμένα του UASB αντιδραστήρα (Εικόνα 12) και μετακινείται με ανοδική ροή μέσω του στρώματος ιλύος. Το χαρακτηριστικό μέγεθος της διεργασίας, το οποίο επιτρέπει τη χρήση υψηλών ογκομετρικών φορτίσεων COD σε σύγκριση με άλλες αναερόβιες διεργασίες, είναι η ανάπτυξη πυκνής λάσπης σε μορφή κόκκων. Η συγκέντρωση των στερεών μπορεί να κυμαίνεται από 50-100 g/L στον πυθμένα του αντιδραστήρα και 5-40 g/L στην κορυφή. Ένας διαχωριστής τριών φάσεων στην κορυφή του αντιδραστήρα έχει ως αποτέλεσμα τη συγκράτηση των κόκκων και την επιστροφή τους στη στρώση ιλύος [22,24].



Εικόνα 12. Αντιδραστήρας ανοδικής ροής αναερόβιου στρώματος ιλύος (UASBR) [36].

Η ταχύτητα ανόδου, η οποία βασίζεται στην παροχή και στην επιφάνεια του αντιδραστήρα, αποτελεί μία κρίσιμη παράμετρο σχεδιασμού και κυμαίνεται μεταξύ 0.5 και 3 m/h [22].

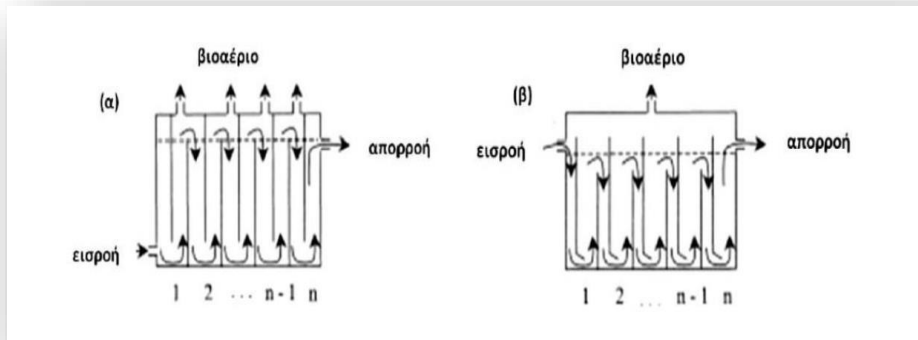
Παρακάτω παρατίθενται τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του UASBR [25]:

- | | |
|--|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> Υψηλές οργανικές φορτίσεις και σχετικά χαμηλοί χρόνοι παραμονής. | <input checked="" type="checkbox"/> Τα χαρακτηριστικά καθίζησης επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας. |
| <input checked="" type="checkbox"/> Σχετικά απλός σχεδιασμός. | <input checked="" type="checkbox"/> Ακατάλληλος για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση στερεών. |
| <input checked="" type="checkbox"/> Απαιτήση μικρού όγκου αντιδραστήρα. | <input checked="" type="checkbox"/> Έλεγχος και ρύθμιση πολλών λειτουργικών παραμέτρων. |
| <input checked="" type="checkbox"/> Εφικτή απομάκρυνση οργανικού υλικού. | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Ευσταθής σε διακυμάνσεις της τροφοδοσίας λόγω αυξημένης συγκέντρωσης βιομάζας. | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Ευνοείται ο σχηματισμός συμπαγών κόκκων βιομάζας. | |

Αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR) αναπτύχθηκε από το McCarty και τους συνεργάτες του στο Πανεπιστήμιο Stanford στις αρχές του 1980 [24].

Αποτελείται από μία ορθογώνια δεξαμενή με διαδοχικούς ανακλαστήρες, οι οποίοι διαχωρίζουν τον αντιδραστήρα σε διαμερίσματα και ωθούν την ιλύ να ρέει πάνω και κάτω από αυτούς. Η κίνηση αυτή της ιλύος προωθείται από την παραγωγή και τη ροή του παραγόμενου αερίου, διαδραματίζεται όμως με αργό ρυθμό, συμβάλλοντας στην καλύτερη επαφή του αποβλήτου με την ενεργό βιομάζα. Ο ABR παρουσιάζει συνήθως σύντομους υδραυλικούς χρόνους παραμονής (6-20 h). Οι μικροοργανισμοί ανυψώνονται και καθιζάνουν ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της ροής και την παραγωγή βιοαερίου, τελικά όμως τείνουν να συσσωρεύονται στο κάτω τμήμα του αντιδραστήρα [24,25].



Εικόνα 13. Αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (ABR) (α) αρχικό σχέδιο ABR (β) σύνηθες σχέδιο ABR [36].

Παρακάτω παρατίθενται τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του ABR [24,25]:

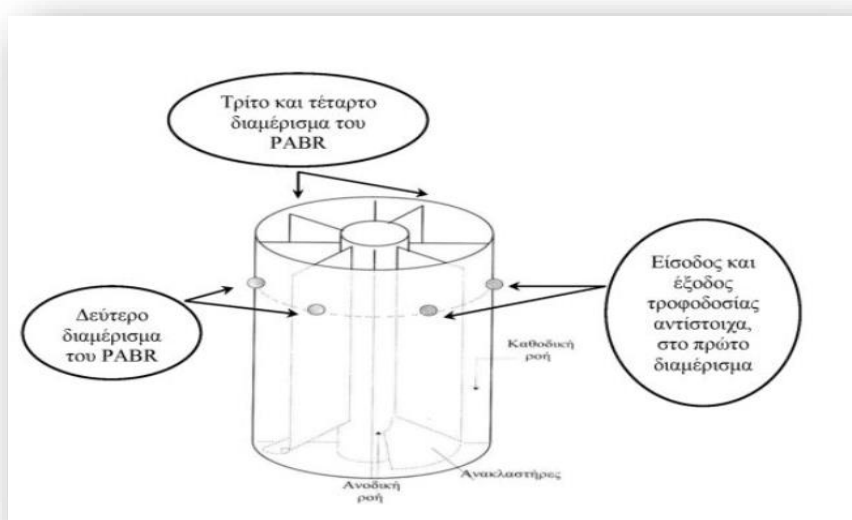
- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ☑ Σχετικά απλός σχεδιασμός και οικονομική κατασκευή. ☑ Υψηλός χρόνος παραμονής στερεών με χαμηλό υδραυλικό χρόνο παραμονής. ☑ Απλή κατασκευή διαχωρισμού βιοαερίου-στερεών-υγρού. ☑ Σταθερός σε απότομες αυξήσεις της οργανικής φόρτισης. ☑ Επεξεργασία αποβλήτων με ποικιλία συστατικών. | <ul style="list-style-type: none"> ☒ Κατάλληλος μόνο για τη χώνευση αποβλήτων με μικρή συγκέντρωση στερεών. ☒ Η κατακράτηση βιομάζας εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά καθίζησης. ☒ Έλλειψη πληροφοριών σχετικά με τη λειτουργία εγκαταστάσεων πραγματικής κλίμακας. |
|---|---|

Περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες

Ο περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Periodic Anaerobic Baffled Reactor, PABR) αναπτύχθηκε από τους Γεράσιμο Λυμπεράτο και Ιωάννη Σκιαδά στο Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών. Πρόκειται για έναν ταχύρρυθμο αντιδραστήρα, ο οποίος μπορεί να επεξεργάζεται υψηλά οργανικά φορτία με μικρούς χρόνους παραμονής [25].

Αποτελείται από δύο ομόκεντρους κυλίνδρους, όπου ο ενδιάμεσος χώρος διαιρείται σε τέσσερα διαμερίσματα (Εικόνα 14). Κάθε διαμέρισμα αποτελείται από δύο τμήματα (ανοδικής και καθοδικής ροής), τα οποία οροθετούνται από

κατακόρυφους ανακλαστήρες. Παρέχεται η δυνατότητα εναλλαγής του σημείου τροφοδοσίας και εκροής περιοδικά με το χρόνο. Το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί ώστε τα σημεία τροφοδοσίας και εκροής να βρεθούν ταυτόχρονα στα ίδια διαμερίσματα, ονομάζεται περίοδος λειτουργίας του PABR και αποτελεί μία ξεχωριστή λειτουργική παράμετρο [25].



Εικόνα 14. Περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (PABR) [25].

Το απόβλητο εισέρχεται στο καθοδικό τμήμα του πρώτου διαμερίσματος και στη συνέχεια μετακινείται στο ανοδικό. Με τη βοήθεια βαλβίδων που είναι τοποθετημένες στο σύστημα των εξωτερικών σωληνώσεων, ελέγχεται εάν το ρευστό που εξέρχεται από το τμήμα ανοδικής ροής ενός διαμερίσματος θα μεταφερθεί στο επόμενο διαμέρισμα ή θα αποτελέσει απορροή, καθώς και εάν το καθοδικό μέρος ενός διαμερίσματος θα τροφοδοτηθεί με την απορροή του προηγούμενου ή από καινούργια τροφοδοσία [25].

Τα πλεονεκτήματα του PABR είναι κυρίως η ευελιξία στη λειτουργία του, η δυνατότητα χρήσης του εσωτερικού κυλίνδρου ως εναλλάκτη θερμότητας και οι χαμηλές θερμικές απώλειες λόγω του σχήματος του (ελάχιστη επιφάνεια ανά μονάδα όγκου). Επίσης, συνδυάζει τα χαρακτηριστικά ενός UASBR και ενός ABR. Συγκεκριμένα, όταν η συχνότητα της περιοδικής εναλλαγής τείνει στο άπειρο, τότε ο PABR λειτουργεί ως UASBR, ενώ όταν ρυθμιστεί στο μηδέν, συμπεριφέρεται ως ABR [25,36].

2.4.4 Προϊόντα & Χρήσεις

A. BIOAΕΡΙΟ

Το αέριο προϊόν της αναερόβιας χώνευσης είναι το βιοαέριο. Αποτελείται κυρίως από 55-70% CH₄ και 30-45% CO₂, αλλά και από μικρότερες ποσότητες H₂S (<1%), NH₃ (<1%), H₂ (<1%), N₂ (<2%), H₂O (2-7%) και O₂ (<2%). Οι ιδιότητες και η σύνθεση του ποικίλλουν ανάλογα με τον τύπο και τη δομή της πρώτης ύλης, το σύστημα της εγκατάστασης, τη θερμοκρασία, το χρόνο παραμονής. Συγκεκριμένα, η βιοχημική σύνθεση της πρώτης ύλης είναι καθοριστική για την παραγωγή του μεθανίου, όπως φαίνεται στον Πίνακα 8 [20,22,37].

Πίνακας 8. Παραγωγή μεθανίου & διοξειδίου του άνθρακα συναρτήσει του υποστρώματος [37].

Υπόστρωμα	Λίτρα αερίου/kg TSS	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]
Ακατέργαστη πρωτεΐνη	700	70-71	29-30
Ακατέργαστο λίπος	1200-1250	67-68	32-33
Υδατάνθρακας	790-800	50	50

B. ΧΩΝΕΜΕΝΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ

Το μίγμα στερεού-υγρού που παράγεται ως υποπροϊόν της αναερόβιας χώνευσης, ονομάζεται χωνεμένο υπόλειμμα και αποτελείται κυρίως από οργανική ύλη και θρεπτικά συστατικά, όπως άζωτο, φώσφορο και κάλιο. Έπειτα από διαχωρισμό του μίγματος, το υγρό κλάσμα είναι πλούσιο σε άζωτο, ενώ το στερεό σε φώσφορο. Ωστόσο, το χωνεμένο υπόλειμμα περιέχει αρκετές ακαθαρσίες, με αποτέλεσμα να απαιτούνται τεχνικές αναβάθμισής του για τελική χρήση. Η ποιότητα του εξαρτάται από τον τύπο της πρώτης ύλης και από τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος. Εφαρμόζεται ως εδαφοβελτιωτικό ή κομπόστ, αφού υποστεί κατάλληλη επεξεργασία [21].

2.4.5 Μαθηματική προσομοίωση αναερόβιας χώνευσης

Το μαθηματικό μοντέλο Anaerobic Digestion No. 1 (ADM1) περιλαμβάνει τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης (διάσπαση, υδρόλυση, οξεογένεση, οξικογένεση, μεθανογένεση) που λαμβάνουν χώρα κατά τη μετατροπή των σύνθετων οργανικών υποστρωμάτων σε μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και αδρανή προϊόντα. Στο συνέδριο IWA στο Λίνγκμπι της Δανίας παρουσιάστηκαν τα κυριότερα συμπεράσματα για το μοντέλο ADM1. Συγκεκριμένα, το μοντέλο αποδείχθηκε ένα χρήσιμο εργαλείο για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς αναερόβιων χωνευτήρων που επεξεργάζονται αστικά

λύματα. Ωστόσο, για την εξαγωγή καλύτερων συμπερασμάτων απαιτείται λεπτομερής χαρακτηρισμός της τροφοδοσίας και του χωνευτήρα (COD, άζωτο, στερεά, pH) και για μικρούς χρόνους παραμονής το μοντέλο αδυνατεί να προβλέψει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πτητικών λιπαρών από ότι συμβαίνει στην πραγματικότητα [38].

Οι διεργασίες που προσομοιώνονται στο μοντέλο κατηγοριοποιούνται σε βιοχημικές και φυσικοχημικές. Οι βιοχημικές καταλύονται από ένζυμα που δρουν ενδοκυτταρικά ή εξωκυτταρικά και θεωρούνται αναντίστροφες. Αντιθέτως, οι φυσικοχημικές διεργασίες περιλαμβάνουν τις αντιδράσεις ισορροπίας οξέος - βάσεως, καθώς και τις ισορροπίες μεταξύ υγρής και αέριας φάσης, οπότε και λαμβάνονται ως αντιστρέπτες αντιδράσεις. Οι ενδοκυτταρικές βιοχημικές αντιδράσεις, που αφορούν την κατανάλωση υποστρώματος, ακολουθούν κινητικές τύπου Monod, ενώ η διάσπαση, η υδρόλυση (εξωκυτταρικές αντιδράσεις) και ο θάνατος της βιομάζας αναπαρίστανται με κινητικές πρώτης τάξεως. Σημειώνεται ότι οι μικροβιακές διεργασίες βασίζονται στην κατανάλωση των υποστρωμάτων και όχι στη μικροβιακή ανάπτυξη. Οι παρεμποδιστικές δράσεις που εμφανίζονται στο μοντέλο περιλαμβάνουν το pH (επηρεάζει όλες τις μονάδες μικροοργανισμών), το υδρογόνο (επηρεάζει τα οξικογενή βακτήρια) και την αμμωνία (επηρεάζει τους ακετοκλαστικούς μεθανογόνους μικροοργανισμούς) [38].

Οι μεταβλητές και η δομή του μοντέλου δίνονται συνοπτικά στο Παράρτημα I. Οι δυναμικές μεταβλητές περιγράφουν τη συμπεριφορά των διαλυτών και σωματιδιακών συστατικών του συστήματος. Τα διαλυτά συστατικά αναπαρίστανται με S , ενώ τα σωματιδιακά με X . Επίσης, το μοντέλο περιλαμβάνει το ισοζύγιο του φορτίου μεταξύ των ιόντων, στα οποία περιέχονται τα ανόργανα κατιόντα και ανιόντα και τα υδρογονοκατιόντα [38].

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα μεγέθη που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο εκφράζονται σε μονάδες COD και συγκεκριμένα $\text{kg COD/m}^3 = \text{g COD/L}$, εξαιτίας της χρήσης της συγκεκριμένης μονάδας στο χαρακτηρισμό των αποβλήτων. Τα συστατικά που δεν μπορούν να εκφραστούν σε μονάδες COD, όπως είναι ο ανόργανος άνθρακας (με τις μορφές CO_2 και HCO_3^-) και το ανόργανο άζωτο (με τις μορφές NH_4^+ και NH_3), εκφράζονται σε μονάδες μοριακής συγκέντρωσης και συγκεκριμένα σε $\text{kmole/m}^3 = \text{M}$ [38].

2.5 Βιοαέριο

Η αξιοποίηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον στην εποχή μας λόγω της συνεχούς ρύπανσης του περιβάλλοντος από συμβατικά καύσιμα. Τα βιοκαύσιμα θεωρούνται μία βιώσιμη λύση και αποτελούν όλα τα υγρά, στερεά ή αέρια καύσιμα που παράγονται από βιομάζα, η οποία είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας [37].

Το βιοαέριο είναι ένα βιοκαύσιμο 1^{ης} γενιάς (προκύπτει από διαθέσιμες πρώτες ύλες) που παράγεται από απόβλητη ή υπολειμματική βιομάζα. Είναι μίγμα αερίων που παράγεται από την αποσύνθεση οργανικής ύλης απουσία οξυγόνου και συγκεκριμένα περιέχει μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) σε ποσοστά 55-70% και 30-45% αντίστοιχα και σε μικρότερες ποσότητες άζωτο (N_2), υδρογόνο (H_2), αμμωνία (NH_3), υδρατμούς (H_2O), υδρόθειο (H_2S) κ.α. [37].

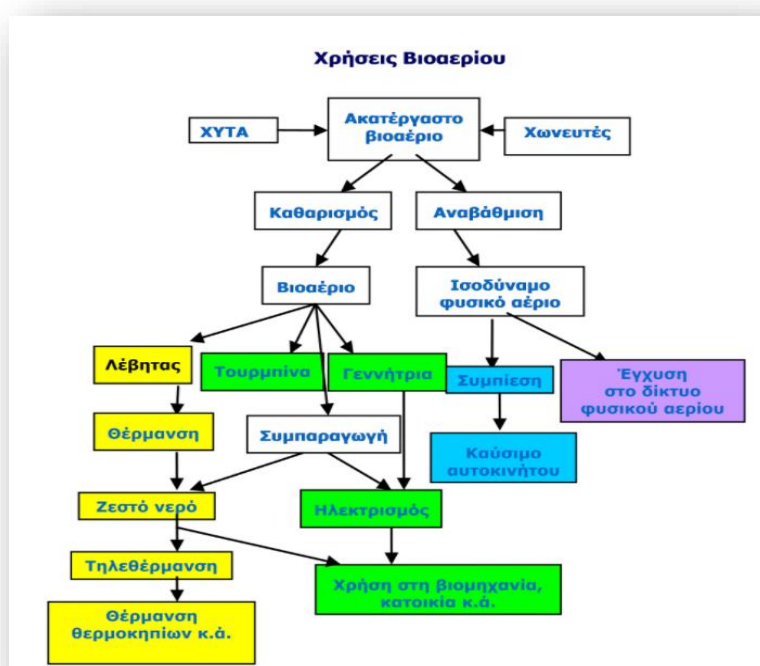
Το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα είναι άοσμα και άχρωμα. Το μεθάνιο είναι σχετικά αδιάλυτο στο νερό, είναι ελαφρύτερο από τον αέρα και εκρηκτικό αν η περιεκτικότητά του αέρα σε αυτό κυμαίνεται μεταξύ 5% και 25%. Το διοξείδιο του άνθρακα έχει σημαντική διαλυτότητα στο νερό, είναι βαρύτερο από τον αέρα και δεν είναι εκρηκτικό. Το μεθάνιο παρουσιάζει θερμογόνο δύναμη 39.8 MJ/m^3 , τιμή που ισοδυναμεί με 11.06 kWh/m^3 . Συνεπώς, το βιοαέριο με περιεκτικότητα 55-70% σε μεθάνιο, εμφανίζει θερμογόνο δύναμη που κυμαίνεται από 20 έως 25 MJ/m^3 ή 5.5 έως 7.5 kWh/m^3 . Η πυκνότητα του βιοαερίου είναι περίπου 1.15 kg/m^3 . Μπορεί να παραχθεί από την αναερόβια χώνευση υπολειμματικής βιομάζας, καθώς και από τους χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων [4,13,37].

Το βιοαέριο μπορεί να τροφοδοτήσει Μηχανές Εσωτερικής Καύσης (MEK), καυστήρες αερίου ή και αεριοστροβίλους με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή θερμότητας μέσω άμεσης καύσης, για την παραγωγή ηλεκτρισμού από κυψελίδες καυσίμου ή μικροστροβίλους και για τη συνδυασμένη παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας (Combined Heat and Power System, CHP). Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο μεταφορών, αφού αναβαθμιστεί σε βιομεθάνιο. Απαιτείται καθαρισμός για να βελτιωθεί η ποιότητά του, καθώς το υδρόθειο και τα προϊόντα οξειδωσής του είναι οι κύριοι «ρυπαντές». Η υγρασία πρέπει επίσης να αφαιρείται, καθώς η παρουσία νερού ευνοεί το σχηματισμό προϊόντων οξειδωσής θείου. Στην περίπτωση που το βιοαέριο

πρέπει να πληροί προδιαγραφές φυσικού αερίου, είναι απαραίτητη η απομάκρυνση διοξειδίου του άνθρακα προκειμένου να αυξηθεί η περιεκτικότητά του σε μεθάνιο [20,22,37].

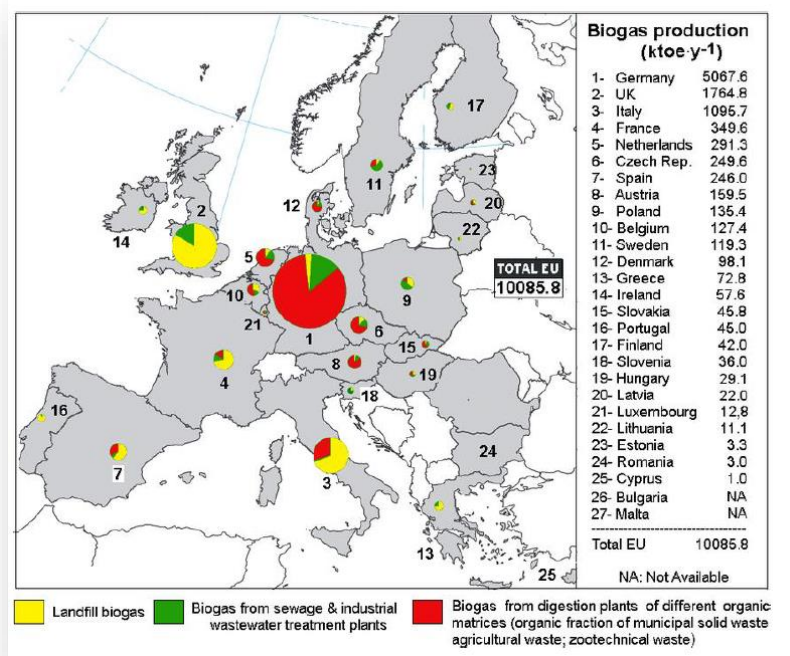
Πίνακας 9. Απομάκρυνση αέριων συστατικών ανάλογα με τη χρήση του βιοαερίου [22].

Εφαρμογή	H ₂ S	CO ₂	H ₂ O
Boiler	<1000 ppm	Όχι	Όχι
CHP	<1000 ppm	Όχι	Χωρίς συμπίκνωση
Καύσιμο μεταφορών	Ναι	Προτείνεται	Ναι
Δίκτυο φυσικού αερίου	Ναι	Ναι	Ναι

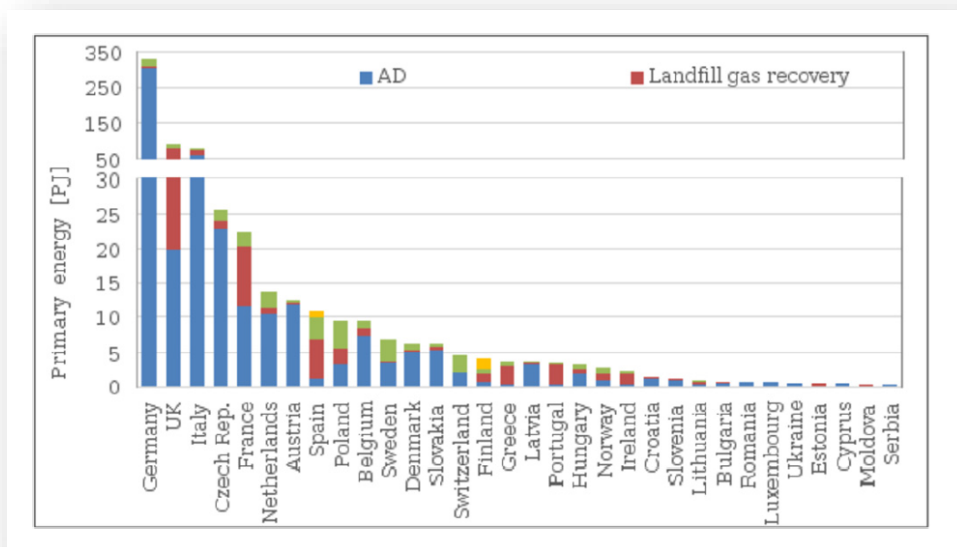


Εικόνα 15. Χρήσεις βιοαερίου [37].

Παγκοσμίως λαμβάνονται μέτρα για την προώθηση του βιοαερίου και την ανάπτυξη της αγοράς του. Η Ευρωπαϊκή Ένωση είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός ηλεκτρισμού με χρήση βιοαερίου. Οι περισσότερες μονάδες βιοαερίου χρησιμοποιούν υποστρώματα γεωργικής προέλευσης και ακολουθούν αυτές που τροφοδοτούνται με λυματολάσπη (2.838 μονάδες) και απόβλητα υγειονομικής ταφής (1.604 μονάδες). Οι δύο χώρες που εμφανίζουν τη μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου στην Ευρώπη είναι η Γερμανία και η Ιταλία. Στις Εικόνες 16 και 17 αποτυπώνεται η παραγωγή του βιοαερίου στα διάφορα κράτη της Ε.Ε [39].



Εικόνα 16. Παραγωγή βιοαερίου στα κράτη της Ε.Ε [39].



Εικόνα 17. Παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από βιοαέριο σε Ευρωπαϊκές χώρες το 2015 [40].

Η αναερόβια χώνευση κυριαρχεί σε Γερμανία, Ιταλία, Δανία, Τσεχία και Αυστρία. Το βιοαέριο χωματερών υπερισχύει σε χώρες, όπως Πορτογαλία, Εσθονία, Ιρλανδία, Ελλάδα και Ηνωμένο Βασίλειο, ενώ η παραγωγή βιοαερίου από επεξεργασία λυμάτων

επικρατεί σε μικρό αριθμό χωρών με χαρακτηριστικότερες τη Σουηδία, την Πολωνία και τη Λιθουανία [40].

Η Ελλάδα κατατάσσεται χαμηλά στην παραγωγή ενέργειας και στον αριθμό των μονάδων βιοαερίου σε σχέση με άλλες Ευρωπαϊκές χώρες. Παρόλα αυτά, εμφανίζει συνεχή εξέλιξη με την εκμετάλλευση νέων υποστρωμάτων για παραγωγή βιοαερίου σε συνδυασμό με τη θεσμοθέτηση ευνοϊκών όρων για τη δημιουργία σχετικών εγκαταστάσεων [39].

Συγκεκριμένα, λειτουργούν τέσσερις μεγάλες μονάδες παραγωγής βιοαερίου:

- ❖ Η μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων της Ψυττάλειας με ετήσια παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας 85.67 GWh και 64.56 GWh, αντίστοιχα.
- ❖ Η μονάδα συμπαραγωγής θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο της χωματερής των Α. Λιοσίων με ετήσια παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας 134.8 GWh και 112.5 GWh, αντίστοιχα.
- ❖ Ο σταθμός ηλεκτροπαραγωγής από βιοαέριο στο Χώρο Διάθεσης Απορριμμάτων των Ταγαράδων, ο οποίος καταναλώνει περίπου 2500 m³/h βιοαέριο αντλούμενο μέσω ενός δικτύου κάθετων φρεατίων αναρρόφησης.
- ❖ Η μονάδα επεξεργασίας αστικών στερεών αποβλήτων περιφέρειας Ηπείρου, η οποία αποτελεί μία από τις πιο σύγχρονες Μονάδες Επεξεργασίας Απορριμμάτων (Μ.Ε.Α.) της Ευρώπης. Παράγεται ενέργεια, η οποία διοχετεύεται στο δίκτυο ηλεκτρισμού της χώρας, συμβάλλοντας έτσι στην παραγωγή πράσινης ενέργειας. Η μέγιστη ετήσια δυναμικότητα της Μ.Ε.Α. Ηπείρου είναι 105000 tn και παράγονται 10800 kWh/year πράσινης ενέργειας [39].

Στις ΗΠΑ, το μεγαλύτερο ποσοστό μεθανίου διαφεύγει στην ατμόσφαιρα, όπου συμβάλλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Στη Λατινική Αμερική, πολλές μονάδες βιοαερίου λειτουργούν στο γεωργικό, βιομηχανικό και αστικό τομέα. Στην Αυστραλία, η συνολική ενεργειακή απόδοση από βιοαέριο ήταν 458 MW το 2001. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σημείωσε σημαντική αύξηση από 23 GWh το 1995 σε 729 GWh το 2001. Τα απόβλητα από τα εργοστάσια επεξεργασίας τροφίμων, η κοπριά

ζώων και τα ανθρώπινα λύματα αποτελούν τις κύριες τροφοδοσίες. Στην Ασία, υπάρχουν εκατομμύρια εργοστάσια χαμηλής τεχνολογίας με την κοπριά και τα υπολείμματα τροφίμων να είναι οι κύριες πρώτες ύλες για παραγωγή βιοαερίου και αξιοποίησή του για μαγείρεμα και φωτισμό. Στην Αφρική, γίνονται προσπάθειες από διεθνείς οργανισμούς να προωθήσουν την τεχνολογία βιοαερίου. Ορισμένοι αντιδραστήρες έχουν εγκατασταθεί, με την πλειονότητα αυτών να μην είναι λειτουργικοί, λόγω ανεπαρκούς γνώσης σχετικά με την τεχνολογία της αναερόβιας χώνευσης [22].

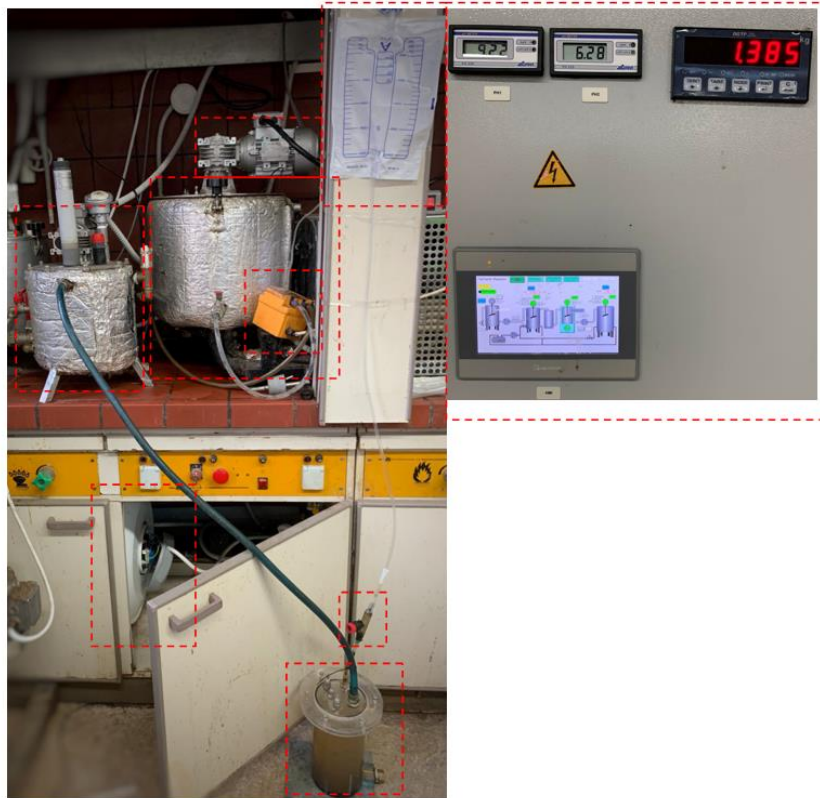
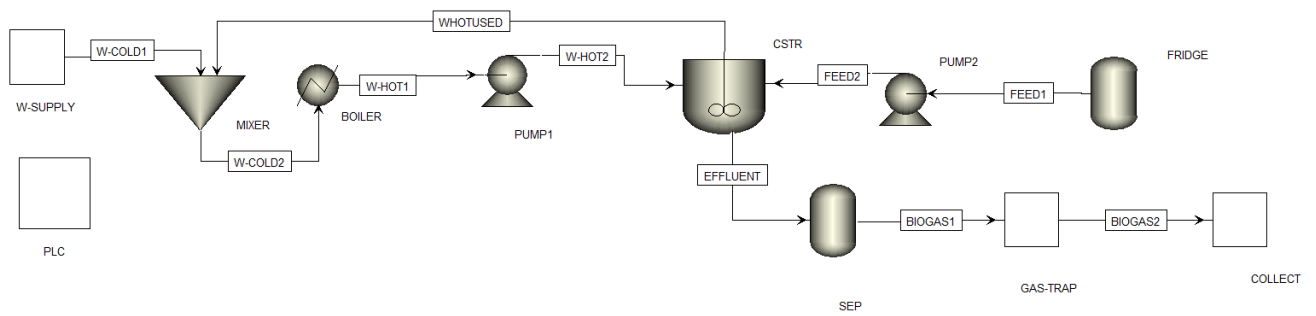
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αναερόβια συν-χώνευση συνθετικού αλλά και πραγματικού συμπυκνώματος από τη ξήρανση ζυμώσιμων απορριμμάτων και αποβλήτου με χαρακτηριστικά στραγγίσματος ΧΥΤΑ σε αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας, όγκου 4 L, υπό μεσόφιλες συνθήκες. Η αναερόβια λάσπη που λήφθηκε από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης Αττικής, χρησιμοποιείται ως εμβόλιο.

3.1 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τα εξής στοιχεία:

1. Μεσόφιλος αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης (CSTR) εργαστηριακής κλίμακας, όγκου 4 L, με διπλό εξωτερικό τοίχωμα, το οποίο συνδέεται με boiler μέσω αντλίας θετικής εκτόπισης.
2. Ψυγείο συντήρησης τροφοδοσίας, όγκου 12.5 L και θερμοκρασίας ίσης με 10°C (παγολεκάνη) (FRIDGE).
3. Τριφασικό μοτέρ συνδεδεμένο με μηχανικό αναδευτήρα.
4. Μηχανικός αναδευτήρας.
5. Περισταλτική αντλία για την τροφοδοσία (PUMP2).
6. Boiler.
7. Αντλία θετικής εκτόπισης για το boiler (PUMP1).
8. Θερμοστοιχεία.
9. Δοχείο διαχωρισμού υγρής εκροής αντιδραστήρα και βιοαερίου (SEP).
10. Ηλεκτρονικός πίνακας ελέγχου PLC.
11. Σωλήνες, βαλβίδες.
12. Παγίδα αερίου (GAS-TRAP).
13. Παροχή νερού (W-SUPPLY).



Εικόνα 18. Διάγραμμα ροής πειραματικής διάταξης.

Στο παραπάνω διάγραμμα ροής (Εικόνα 18) παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη. Συνοπτικά, η τροφοδοσία βρίσκεται στο ψυγείο συντήρησης, όγκου 12.5 L και θερμοκρασίας ίσης με 10°C, που ελέγχεται με θερμοστοιχείο υπό συνεχή ανάδευση. Η παροχή της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα CSTR γίνεται αυτόματα με περισταλτική αντλία, η οποία τροφοδοτεί με ρυθμό 200 mL/d και ρυθμίζεται κατάλληλα, ώστε να επιτυγχάνεται ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής. Ο αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης (CSTR) εργαστηριακής κλίμακας είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο ατσάλι και δε διαθέτει headspace. Άρα ο συνολικός όγκος ισούται με τον ενεργό, δηλαδή 4 L. Διαθέτει διπλό εξωτερικό τοίχωμα, στο οποίο διέρχεται θερμό νερό θερμοκρασίας 35°C, ώστε να επικρατούν μεσόφιλες συνθήκες στο εσωτερικό του,

όπου λαμβάνει χώρα η αναερόβια χώνευση. Το νερό προέρχεται από *boiler* και μετακινείται μέσω αντλίας θετικής εκτόπισης. Η ομοιογένεια στο εσωτερικό του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με ανάδευση μέσω μηχανικού αναδευτήρα που κινείται με τριφασικό μοτέρ, ενώ ο έλεγχος της θερμοκρασίας με θερμοστοιχείο στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα. Όλο το σύστημα είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό πίνακα ελέγχου PLC, ώστε να παρέχεται η δυνατότητα αυτοματισμού. Η εκροή του αντιδραστήρα απορρίπτεται σε ένα δοχείο διαχωρισμού, όπου διαχωρίζεται η υγρή και αέρια φάση. Η αέρια φάση εξέρχεται από το σωλήνα, διέρχεται από την παγίδα συλλογής βιοαερίου και συλλέγεται.

3.2 Πειραματική διαδικασία

3.2.1 Εγκατάσταση & Εκκίνηση λειτουργίας αντιδραστήρα

Κατά την εκκίνηση του αναερόβιου αντιδραστήρα, πραγματοποιείται εμβολιασμός με αναερόβια λάσπη 3 L, τα χαρακτηριστικά της οποίας φαίνονται στον Πίνακα 10. Επίσης προστίθεται 1 L τροφοδοσίας διαλύματος γλυκόζης. Ο αντιδραστήρας λειτουργεί ως διαλείπωντος έργου για χρονικό διάστημα 2 ημερών προκειμένου να γίνει η σταδιακή προσαρμογή των μικροοργανισμών στο αναερόβιο σύστημα. Στη συνέχεια ο αντιδραστήρας λειτουργεί ως CSTR.

Πίνακας 10. Χαρακτηριστικά εμβολίου.

Παράμετρος	
sCOD (mg O ₂ /L)	2406
tCOD (mg O ₂ /L)	34449
TS (g/L)	42.24
VS (g/L)	18.82
TSS (g/L)	39.02
VSS (g/L)	17.88
Αλκαλικότητα (mg CaCO ₃ /L)	9450
pH	7.28

3.2.2 Λειτουργία αντιδραστήρα

Ο μεσόφιλος αναερόβιος αντιδραστήρας λειτουργεί σε τρεις πειραματικές φάσεις. Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται οι παράμετροι λειτουργίας του συστήματος (HRT, OLR, C:N) για κάθε φάση.

Πίνακας 11. Παράμετροι λειτουργίας συστήματος.

Πειραματική φάση	HRT (d)	OLR (g COD/L/d)	C:N	Συμπύκνωμα:Στράγγισμα
1 ^η	20	0.32	50:1	-
2 ^η				3:1
3 ^η				

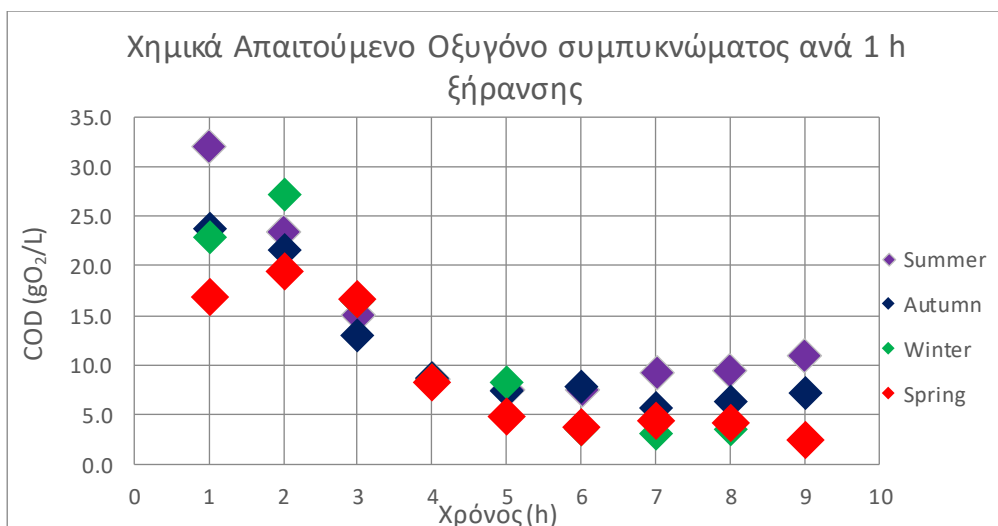
3.2.3 Δειγματοληψία

Λαμβάνονται δείγματα από τον αντιδραστήρα και το ψυγείο συντήρησης της τροφοδοσίας που εξυπηρετεί στην πλήρη κατανόηση της δράσης των μεσόφιλων αναερόβιων μικροοργανισμών του αντιδραστήρα, αλλά και στην παρακολούθηση των χαρακτηριστικών της τροφοδοσίας.

3.3 Πρώτη ύλη

Το εστιατόριο του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου παρέχει υπολείμματα τροφίμων, τα οποία καταλήγουν σε μονάδα ξήρανσης/τεμαχισμού στα πλαίσια του προγράμματος WASTE4Think. Η ποιοτική και ποσοτική σύσταση των υπολειμμάτων τροφίμων διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος των φαγητών που παρασκευάζεται.

Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου του συμπυκνώματος ανά 1 ώρα ξήρανσης ζυμώσιμων απορριμμάτων, που συλλέγονται μηνιαία σε διάρκεια ενός έτους. Η θερμοκρασία του θαλάμου για κάθε κύκλο ξήρανσης διατηρείται στους 170°C για 9 ώρες. Τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης του COD παρουσιάζουν παρόμοιο μοτίβο για όλους τους μήνες. Συγκεκριμένα, το συμπύκνωμα που παράγεται τις πρώτες ώρες ξήρανσης έχει την υψηλότερη συγκέντρωση οργανικής ύλης, η οποία μειώνεται μετά την τρίτη ώρα και στη συνέχεια αυξάνεται ξανά σε σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με τις πρώτες ώρες ξήρανσης.



Διάγραμμα 1. Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο συμπυκνώματος ανά 1 h ενός κύκλου ξήρανσης ζυμώσιμων απορριμμάτων συλλεγόμενων σε περίοδο 12 μηνών.

Στον Πίνακα 12 παρουσιάζεται η μέση τιμή κάθε χημικού χαρακτηριστικού του συμπυκνώματος, καθώς και ελάχιστη και μέγιστη συγκέντρωση. Δεν αποδίδονται συγκεκριμένες τιμές, διότι κανένα δείγμα δεν παρουσιάζει παρόμοια σύσταση.

Πίνακας 12. Χημικά χαρακτηριστικά συμπυκνώματος συλλεγόμενο σε διάρκεια 12 μηνών.

Chemical Characteristic	Minimum concentration mg/L	Maximum Concentration mg/L	Average concentration mg/L
COD	10000	17200	13200
TOC	3440	5460	4344
TN	4.3	21	12.8
Acetic acid	646.9	1820.7	1175.3
Lactic acid	0	95.6	41.9
Ethanol	1225	5818	3328.7
Ph	3.05	3.2	3.5
TSS	50	150	75
VSS	50	150	75

3.3.1 Τροφοδοσία

Στην 1^η φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία διάλυμα γλυκόζης. Συγκεκριμένα στη φάση του start-up, η βιομάζα πρέπει να εγκλιματιστεί σε τροφοδοσία με χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά παρεμφερή με τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται μετέπειτα. Η βιομάζα, που λήφθηκε από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης Αττικής, ήταν συνηθισμένη σε υψηλή φόρτιση στερεών, σε αντίθεση με την τροφοδοσία που μελετάται στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, η οποία παρουσιάζει σχεδόν μηδενική συγκέντρωση στερεών. Γι' αυτό το λόγο πρέπει να υπάρξει ένας αρχικός εγκλιματισμός προτού προχωρήσουμε στα πειραματικά στάδια και χρησιμοποιείται το διάλυμα γλυκόζης, το οποίο

προσφέρεται ως ένα καλό υπόστρωμα για βακτηριακή ανάπτυξη και είναι και φθινό. Στη 2^η φάση χρησιμοποιείται συνθετικό συμπύκνωμα και συνθετικό στράγγισμα, ενώ στην 3^η πραγματικό συμπύκνωμα και συνθετικό στράγγισμα. Στον Πίνακα 13 αναγράφονται τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας για κάθε πειραματική φάση.

Πίνακας 13. Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας κάθε πειραματικής φάσης.

Παράμετρος	1 ^η Φάση	2 ^η Φάση	3 ^η Φάση
sCOD (g O ₂ /L)	6.50	6.30	6.20
Ολικό άζωτο (g/L)	0.13	0.13	0.21
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	13.40	13.40	13.40
Αλκαλικότητα (mg CaCO ₃ /L)	1250	2250	2400
pH	7.20	5.00	4.80

Στους Πίνακες 14, 15, 16 αναγράφονται τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων για κάθε πειραματική φάση.

Πίνακας 14. Χαρακτηριστικά συνθετικού συμπυκνώματος 2^{ης} φάσης.

Παράμετρος	Συνθετικό Συμπύκνωμα
sCOD (g O ₂ /L)	5.00
Οξικό οξύ (% gCOD)	27
Προπιονικό οξύ (% gCOD)	6
Βουτυρικό οξύ (% gCOD)	27
Γαλακτικό οξύ (% gCOD)	5
Αιθανόλη (% gCOD)	20
Γλυκόζη (% gCOD)	15
pH	3.92

Πίνακας 15. Χαρακτηριστικά πραγματικού συμπυκνώματος 3^{ης} φάσης.

Παράμετρος	Πραγματικό Συμπύκνωμα
sCOD (g O ₂ /L)	5.00
Οξικό οξύ (mg/L)	842.36
Προπιονικό οξύ (mg/L)	438.60
Βουτυρικό οξύ (mg/L)	1545.68
Ισοβαλερικό οξύ (mg/L)	92.73
Ισοβουτυρικό οξύ (mg/L)	98.70
Ολικό άζωτο (g/L)	0.094
pH	3.68

Πίνακας 16. Χαρακτηριστικά συνθετικού στραγγίσματος 2^{ης} & 3^{ης} φάσης.

Παράμετρος	Συνθετικό Στράγγισμα
sCOD (g O ₂ /L)	10.00
Ολικό άζωτο (g/L)	0.50
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	54.00
Αλκαλικότητα (mg CaCO ₃ /L)	9000
pH	8.00

3.4 Αναλυτικές μέθοδοι

Για την παρακολούθηση και μελέτη της λειτουργίας του αντιδραστήρα πραγματοποιείται ένας αριθμός πειραματικών μετρήσεων. Συγκεκριμένα, στα συλλεγόμενα δείγματα διεξάγονται συστηματικές μετρήσεις του pH, της αλκαλικότητας, των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών, του διαλυτού COD και των VFAs. Επίσης, προσδιορίζεται η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου ως προς το μεθάνιο.

3.4.1 Προσδιορισμός pH

Η μέτρηση του pH πραγματοποιείται καθημερινά με την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου (inoLab WTW series pH 720) του ηλεκτρονικού pH-μέτρου πάγκου (Sanxin PHS-3D-01 Lab pH Meter, Εικόνα 19) σε δείγματα τροφοδοσίας και εκροής αντιδραστήρα μέχρι να σταθεροποιηθεί η τιμή.



Εικόνα 19. Ηλεκτρονικό pH-μετρο πάγκου Sanxin PHS-3D-01.

3.4.2 Προσδιορισμός αλκαλικότητας

Αλκαλικότητα είναι η ικανότητα ενός υδατικού διαλύματος να δρα ως βάση και να εξουδετερώνει ορισμένη ποσότητα υδρογονοκατιόντων. Αντιστοιχεί δηλαδή στο άθροισμα των τιτλοδοτούμενων βασικών ενώσεων που περιέχονται στο διάλυμα. Διάλυμα με υψηλό pH συνεπάγεται συνήθως και υψηλή αλκαλικότητα. Η αλκαλικότητα οφείλεται κυρίως στην παρουσία ανθρακικών (CO_3^{2-}), όξινων ανθρακικών (HCO_3^-) και ιόντων υδροξυλίου (OH^-). Άλλες ενώσεις, που συνεισφέρουν

σε μικρότερο ποσοστό, είναι τα βορικά, φωσφορικά και πυριτικά. Η αλκαλικότητα συχνά εκφράζεται με βάση τη συγκέντρωση του ανθρακικού ασβεστίου ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$) και ο προσδιορισμός της είναι σημαντικός για τον έλεγχο των διεργασιών επεξεργασίας νερού και υδατικών λυμάτων. Όσον αφορά τους αναερόβιους χωνευτήρες, οι τυπικές τιμές αλκαλικότητας κυμαίνονται από 2000 μέχρι 4000 $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ [41].

Για τον προσδιορισμό της αλκαλικότητας του δείγματος ακολουθείται η μεθοδολογία που περιγράφεται στο «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater §2320». Η αρχή της μεθόδου προσδιορισμού της αλκαλικότητας βασίζεται στην αντίδραση των ιόντων υδροξυλίου του δείγματος, που προκύπτουν λόγω διάστασης ή υδρόλυσης των διαλυμένων ουσιών, με την προσθήκη πρότυπου οξέος. Όταν η τιμή του pH σταθεροποιηθεί, σταματά η τιτλοδότηση και υπολογίζεται η αλκαλικότητα [41].

Δείγματα τροφοδοσίας και εκροής αντιδραστήρα (10 mL) τιτλοδοτούνται με πρότυπο διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4) 0.1 N μέχρις ότου η τιμή pH να ισούται με 4.5. Η αλκαλικότητα του δείγματος προσδιορίζεται από τη Σχέση 3.

$$\text{Αλκαλικότητα } \left[\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right] = \frac{A * N * 50000}{V_\delta} \quad (3)$$

Όπου,

A η καταναλωθείσα ποσότητα H_2SO_4 [mL]

N η κανονικότητα του τιτλοδότη [0.1 N]

V_δ η τιτλοδοτούμενη ποσότητα δείγματος [10 mL]

3.4.3 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Ολικά στερεά (Total Solids, TS) είναι το στερεό υπόλειμμα ενός δείγματος, έπειτα από θέρμανση στους 103-105°C για 24 ώρες. Τα ολικά στερεά περιλαμβάνουν τα ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids, TSS), που συγκρατούνται στο φίλτρο έπειτα από διήθηση τους δείγματος. Ακόμη, το τμήμα των ολικών στερεών που χάνεται, έπειτα από θέρμανση στους 550°C για 15 λεπτά, ονομάζεται ολικά αιωρούμενα πτητικά στερεά (Volatile Suspended Solids, VSS) και αντιπροσωπεύουν τα οργανικά. Η συγκέντρωση στερεών φανερώνει τη βιομάζα που έχει αναπτυχθεί σε ένα αναερόβιο σύστημα και ο προσδιορισμός της είναι αναγκαίος για να εκτιμηθεί η

ποιότητα των επεξεργασμένων αποβλήτων και να ελεγχθεί αν πληρούν τις προϋποθέσεις για την ασφαλή απόρριψή τους στο περιβάλλον [30,41].

Για τον προσδιορισμό των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών ακολουθείται η μεθοδολογία που περιγράφεται στο «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater §2540 D&E» [30].

Προσδιορισμός TSS

Δείγμα εκροής αντιδραστήρα (10 mL) διηθείται υπό κενό σε προζυγισμένο φίλτρο πόρων 55 nm, το οποίο τοποθετείται σε φούρνο στους 105°C για 24 ώρες. Έπειτα, το φίλτρο με το στερεό υπόλειμμα απομακρύνεται από το φούρνο και τοποθετείται σε ξηραντήρα μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και προς αποφυγή πρόσληψης υγρασίας. Ακολουθεί ζύγιση του φίλτρου και υπολογισμός των ολικών αιωρούμενων στερεών από τη Σχέση 4.

$$TSS [g/L] = \frac{m_{105} - m_{\text{φίλτρου}}}{V_{\delta}} \quad (4)$$

Όπου,

TSS η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών στο δείγμα [g/L]

m_{105} το βάρος του φίλτρου έπειτα από 24 h στους 105°C [g]

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

V_{δ} ο όγκος δείγματος που διηθείται [L]

Προσδιορισμός VSS

Για τη μέτρηση των VSS το φίλτρο τοποθετείται ξανά σε φούρνο στους 550°C για 15 min. Ακολουθεί ζύγιση του φίλτρου και υπολογισμός των πτητικών αιωρούμενων στερεών από τη Σχέση 5.

$$VSS [g/L] = \frac{m_{105} - m_{550}}{V_{\delta}} \quad (5)$$

Όπου,

VSS η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών στο δείγμα [g/L]

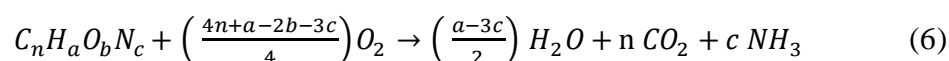
m_{105} το βάρος του φίλτρου έπειτα από 24 h στους 105°C [g]

m_{550} το βάρος του φίλτρου έπειτα από 15 min στους 550°C [g]

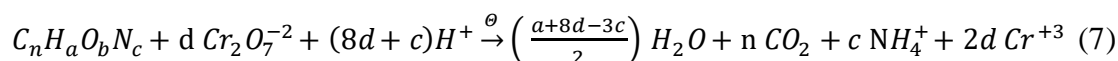
V_8 ο όγκος δείγματος που διηθείται [L]

3.4.4 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD) χρησιμοποιείται για τον έμμεσο προσδιορισμό του οργανικού φορτίου ενός διαλύματος και αντιστοιχεί στη συνολική ποσότητα οξυγόνου που καταναλώνεται για την πλήρη οξείδωση του οργανικού άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), αμμωνία (NH_3) και νερό (H_2O) σύμφωνα με την Αντίδραση 6 [23].



Ο προσδιορισμός του COD βασίζεται στη χημική οξείδωση του οργανικού υλικού με ισχυρό οξειδωτικό μέσο (διχρωμικό κάλιο) σε όξινο περιβάλλον (θειικό οξύ) με καταλύτη (θειικό άργυρο) και υψηλή θερμοκρασία (140-150°C). Κατά την οξείδωση, το χρώμιο ανάγεται από εξασθενές σε τρισθενές και η αντίδραση που διεξάγεται μεταξύ του οργανικού υποστρώματος και του διχρωμικού ιόντος περιγράφεται από την Αντίδραση 7 [23].



Όπου, $d = 2n/3 + a/6 - b/3 - c/2$

Για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD ακολουθείται η χρωματομετρική τεχνική κλειστής επαναρροής, η οποία περιγράφεται στο «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater §5220 D» [30].

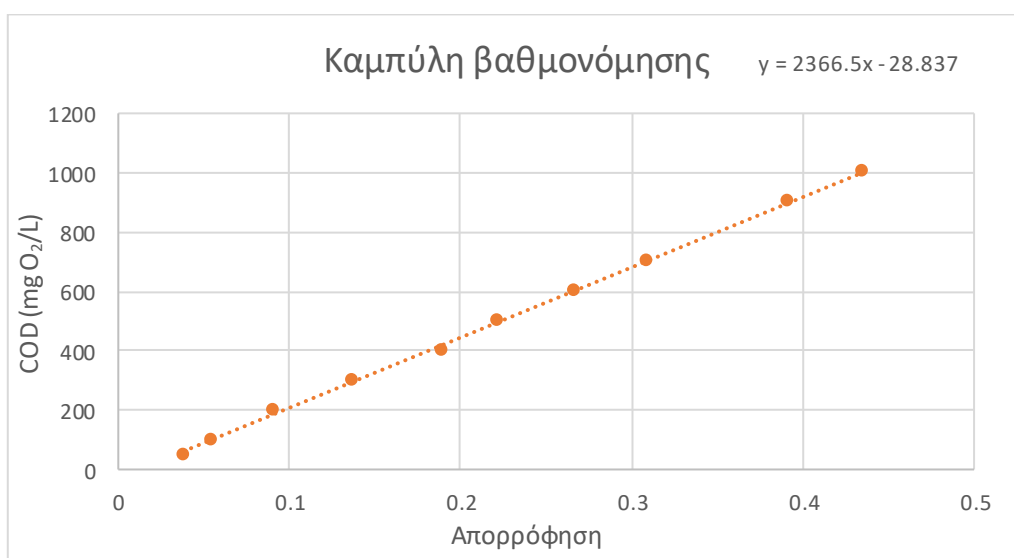
Σε φιαλίδια προστίθενται αρχικά 2.8 mL H_2SO_4 και 1.2 mL $K_2Cr_2O_7$. Στη συνέχεια, σε ένα φιαλίδιο προστίθεται 2 mL νερό, το οποίο αποτελεί το τυφλό δείγμα (blank), και στα υπόλοιπα 2 mL δείγμα, που προκύπτει έπειτα από διήθηση με φίλτρο των 55 nm. Τα φιαλίδια ανακινούνται προσεκτικά και τοποθετούνται σε φούρνο στους 140°C για 2 h. Έπειτα, τα δείγματα φωτομετρούνται σε μήκος κύματος 600 nm στο ηλεκτρονικό φωτόμετρο Hach Lange (DR2800) (Εικόνα 20) με τη μέθοδο της κλειστής επαναρροής, η οποία είναι αναγκαία λόγω της παρουσίας πτητικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες έχουν την τάση να διαφεύγουν υπό συνθήκες θέρμανσης. Σε αυτό το μήκος κύματος το τρισθενές χρώμιο (Cr^{+3}) εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση, ενώ το διχρωμικό ελάχιστη. 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 20. Ηλεκτρονικό φωτόμετρο Hach Lange (DR2800).

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του COD, χρησιμοποιείται η καμπύλη βαθμονόμησης (Διάγραμμα 2), μέσω της οποίας συσχετίζεται η μετρούμενη απορρόφηση με τη συγκέντρωση COD. Όπως φαίνεται, η διαδικασία εφαρμόζεται σε δείγματα με συγκέντρωση COD 100-1000 mg O₂/L. Ωστόσο, τα δείγματα, που χρησιμοποιούνται, εμφανίζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση με αποτέλεσμα να έχουν υποστεί αραίωση τέτοια ώστε η τελική απορρόφηση να μην πλησιάζει του τυφλού, αλλά ούτε και να είναι μεγαλύτερη από 0.5.



Διάγραμμα 2. Καμπύλη βαθμονόμηση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου συναρτήσε απορρόφησης

Στην Εικόνα 21 παρουσιάζεται η διαβάθμιση του χρώματος ανάλογα με την απορρόφηση του δείγματος.



Εικόνα 21. Χρώμα δείγματος συναρτήσει απορρόφησης.

3.4.5 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων

Λαμβάνεται 1 mL διηθήματος και τοποθετείται σε Eppendorf μαζί με 30 μL H_2SO_4 20% v/v. Το διάλυμα ανακινείται σε Vortex και μέσω σύριγγας, διέρχεται από φίλτρο Whatman πόρων 0.22 μm , ώστε να απομακρυνθούν θειικά ιζήματα και μικροστερέα που μπορεί να έχουν παραμείνει. Έπειτα οδηγείται σε ειδικό φιαλίδιο (septum vial), το οποίο τοποθετείται στον αέριο χρωματογράφο. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται ο αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2010 plus (Εικόνα 22) με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID), τριχοειδής στήλη διαχωρισμού Hewlett Packard FFAP διαστάσεων 30mm x 0.53mm x 1 μm φιλμ, αυτόματο δειγματολήπτη Shimadzu AOC-20s και ήλιο ως φέρον αέριο. Η στήλη είναι προγραμματισμένη να ξεκινά από αρχική θερμοκρασία 105°C και να φτάνει στους 160°C με ρυθμό 15°C/min και κατόπιν στους 225°C με ρυθμό 20°C/min, όπου και παραμένει για 3 min. Το ήλιο εισέρχεται στη στήλη με παροχή 30 mL/min και η θερμοκρασία λειτουργίας του FID είναι 230°C. Στο τέλος, προκύπτει το χρωματογράφημα του δείγματος και μέσω προτύπων καμπυλών εξαγονται οι συγκεντρώσεις των VFAs [10].



Εικόνα 22. Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2010 plus.

3.4.6 Προσδιορισμός παροχής και σύστασης βιοαερίου

Η παροχή του βιοαερίου δεν είναι εφικτό να ποσοτικοποιηθεί λόγω αδυναμίας εγκατάστασης του κλικογράφου· διάταξη με τεχνική μετατόπισης λαδιού.

Για τον προσδιορισμό του ποσοστού του μεθανίου στο βιοαέριο λαμβάνεται δείγμα με σύριγγα από παγίδα, το οποίο στη συνέχεια οδηγείται στον αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC-2014 (Εικόνα 23), που διαθέτει ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), στήλη διαχωρισμού Carboxen 1000 διαστάσεων 5 mm x 2.1 mm, και ήλιο ως φέρον αέριο. 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, πρόγραμμα συνολικής διάρκειας 25 min. Το ποσοστό του μεθανίου προκύπτει από το εμβαδόν της κορυφής του μέσω τη καμπύλης βαθμονόμησης και δίνεται από τη Σχέση 6 [10].

$$CH_4 [\%] = \frac{A + 4337.9}{678643} 100 \quad (6)$$

Όπου, A το εμβαδόν της κορυφής.



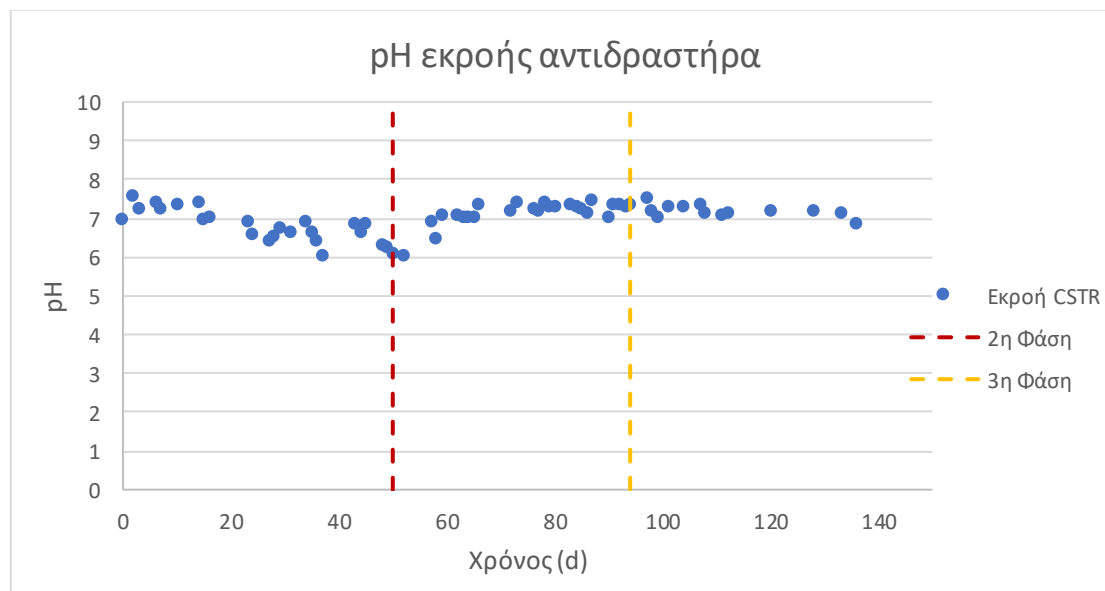
Εικόνα 23. Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2014.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων της εκροής του αντιδραστήρα CSTR και της μοντελοποίησής του με το λογισμικό Aquasim.

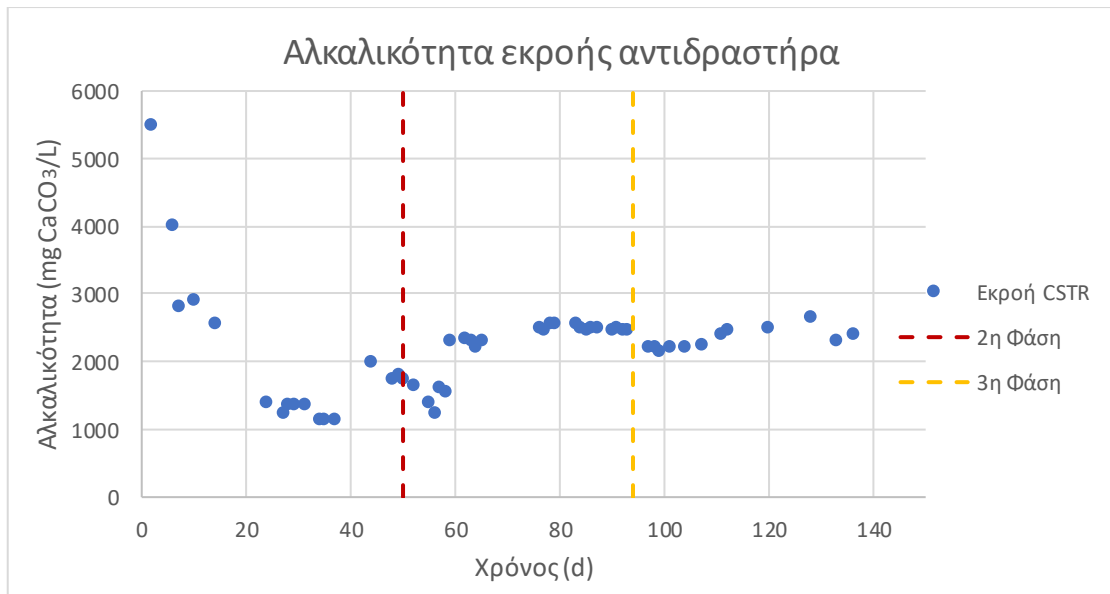
4.1 Αναερόβιος αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης

4.1.1 pH & Αλκαλικότητα



Διάγραμμα 3. pH εκροής αντιδραστήρα CSTR συναρτήσει του χρόνου.

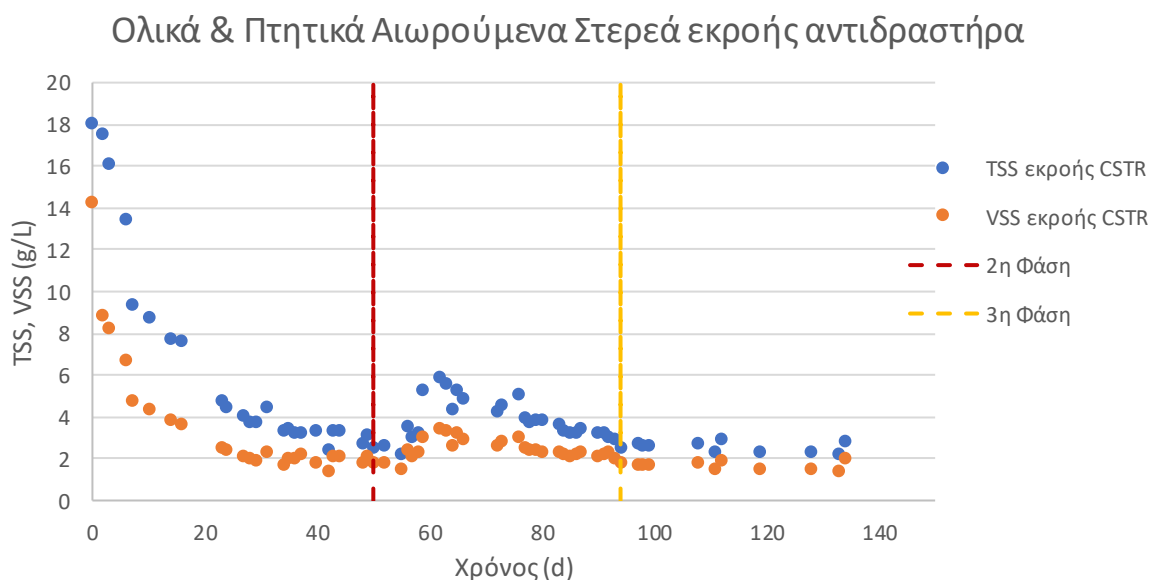
Τα βέλτιστα όρια pH για τη μεσόφιλη χώνευση είναι 6.5-8. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 3, το pH του αντιδραστήρα κυμαίνεται καθ' όλη τη διεργασία εντός του επιθυμητού εύρους με ορισμένες τοπικές διακυμάνσεις, συμβάλλοντας στην ανάπτυξη των μεθανογόνων. Συγκεκριμένα, στην 1^η φάση η μέση τιμή που λαμβάνει είναι 6.81 ± 0.41 , στη 2^η 7.08 ± 0.37 και στην 3^η 7.17 ± 0.16 .



Διάγραμμα 4. Αλκαλικότητα εκροής αντιδραστήρα CSTR συναρτήσει του χρόνου.

Τα βέλτιστα όρια αλκαλικότητας για τη μεσόφιλη χώνευση είναι 2000-4000 mg CaCO₃/L. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4, οι υψηλές τιμές των πρώτων ημερών της 1^{ης} φάσης είναι αναμενόμενες, καθώς το σύστημα είναι επηρεασμένο από τα υψηλά επίπεδα αλκαλικότητας του εμβολίου και δεν έχει επέλθει ακόμα μόνιμη κατάσταση. Έπειτα, κυμαίνεται σε τιμές ίσες με 1250 ± 100 mg CaCO₃/L, που είναι εκτός των επιθυμητών ορίων, και η πτώση αυτή οφείλεται σε βλάβη του boiler, με αποτέλεσμα ο αντιδραστήρας να μη λειτουργεί σε θερμοκρασία 35°C. Γι' αυτό το λόγο, προστίθεται ρυθμιστικό διάλυμα NaHCO₃, με αποτέλεσμα την παροδική ωστόσο αύξησή της. Στη 2^η φάση, με την αύξηση της θερμοκρασίας στα επιθυμητά όρια, συνεπάγεται η τιμή της αλκαλικότητας να είναι 2436 ± 103 mg CaCO₃/L. Στην 3^η φάση, η μέση τιμή που λαμβάνει είναι 2325 ± 154 mg CaCO₃/L.

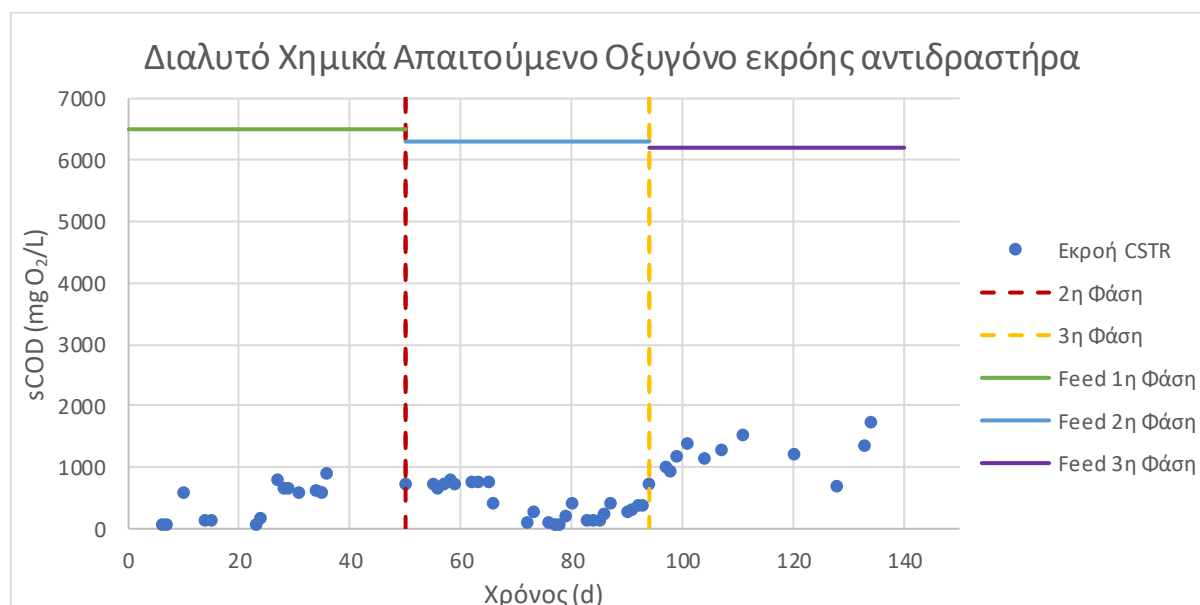
4.1.2 TSS & VSS



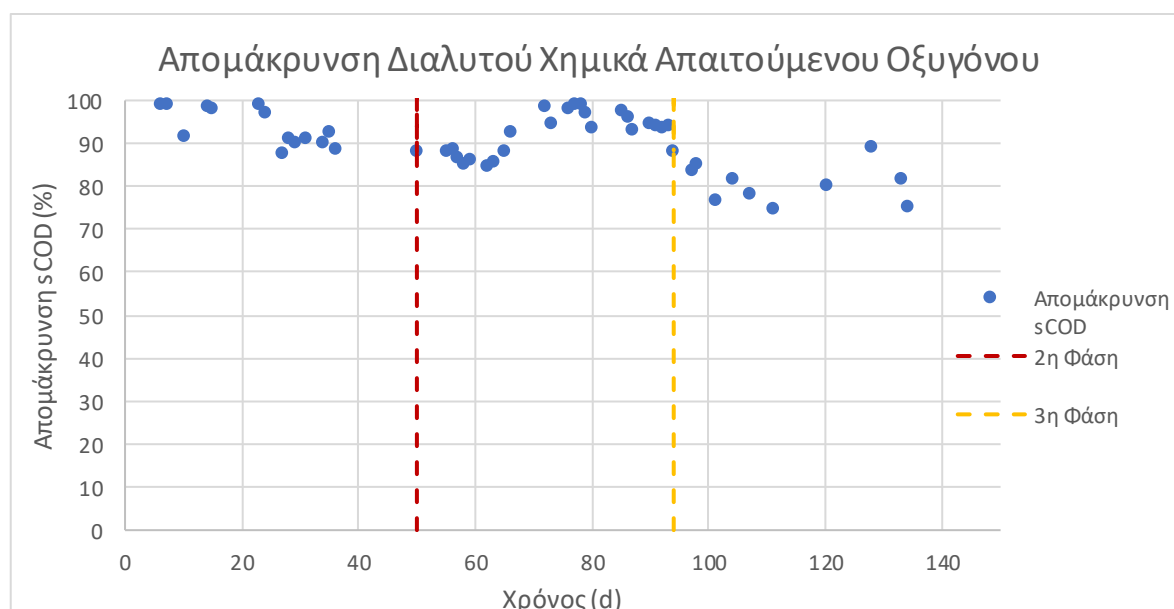
Διάγραμμα 5. Ολικά & πτητικά αιωρούμενα στερεά εκροής αντιδραστήρα CSTR συναρτήσει του χρόνου.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 5, οι δύο καμπύλες έχουν παρόμοια συμπεριφορά, αφού τα πτητικά αποτελούν μέρος των ολικών αιωρούμενων στερεών. Οι υψηλές τιμές των πρώτων ημερών της 1^{ης} φάσης είναι αναμενόμενες, καθώς το σύστημα είναι επηρεασμένο από τα υψηλά επίπεδα στερεών του εμβολίου και δεν έχει επέλθει ακόμα μόνιμη κατάσταση. Έπειτα, οι τιμές TSS και VSS εμφανίζουν μέση τιμή της τάξεως 3.52 ± 0.64 g/L και 2.00 ± 0.27 g/L αντίστοιχα. Στη 2^η φάση, η μέση τιμή που λαμβάνουν είναι 3.80 ± 0.97 g TSS/L και 2.42 ± 0.47 g VSS/L με ορισμένες τοπικές διακυμάνσεις. Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις εμφανίζουν απότομη ανοδική πορεία για διάστημα 17 ημερών μετά τη διόρθωση της βλάβης στο boiler, με αποτέλεσμα να ευνοηθεί η ανάπτυξη βιομάζας στο σύστημα. Στην 3^η φάση, η μέση τιμή που λαμβάνουν είναι 2.53 ± 0.25 g TSS/L και 1.66 ± 0.20 g VSS/L. Η σταθερή πορεία των συγκεντρώσεων δηλώνει πως δεν συσσωρεύεται βιομάζα, αλλά αναγεννάται και καταναλώνεται με τον ίδιο ρυθμό από το αναερόβιο μικροβιακό σύστημα. Γενικά, το $62 \pm 6\%$ των TSS είναι VSS, γεγονός που φανερώνει ότι το μεγαλύτερο μέρος των στερεών που απορρίπτονται από τον αντιδραστήρα είναι οργανικά. Τονίζεται πως δεν προσδιορίζονται TSS, VSS σε δείγμα τροφοδοσίας, καθώς δεν περιέχει στερεά.

4.1.3 sCOD



Διάγραμμα 6. Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο εκροής αντιδραστήρα CSTR συναρτήσει του χρόνου.

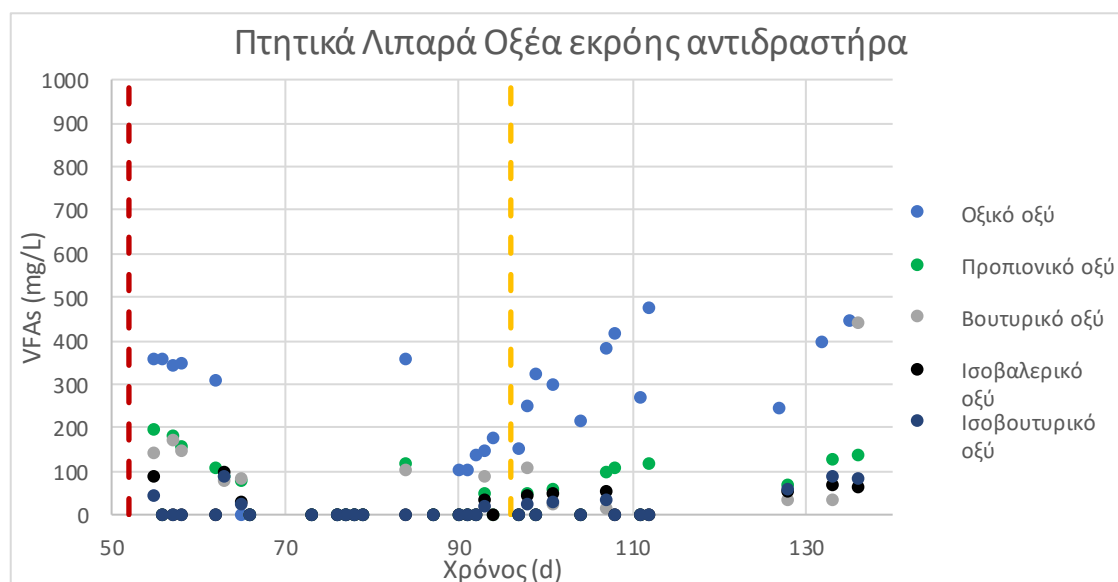


Διάγραμμα 7. Ποσοστιαία απομάκρυνση διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 6, δεν έχει επέλθει μόνιμη κατάσταση τις πρώτες ημέρες της 1^{ης} φάσης. Έπειτα, η μέση τιμή που λαμβάνει το sCOD είναι 669 ± 118 mg/L με το $91 \pm 2\%$ να απομακρύνεται σύμφωνα με το Διάγραμμα 7. Στη 2^η φάση, με τη διόρθωση της βλάβης στο boiler, η τιμή sCOD μειώνεται σε 225 ± 133 mg/L με ορισμένες τοπικές διακυμάνσεις. Σε αυτήν την περίπτωση, οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί καταναλώνουν το $96 \pm 2\%$ του διαλυτού οργανικού φορτίου που τους

παρέχεται. Στην 3^η φάση, η μέση τιμή που λαμβάνει είναι 1167 ± 307 mg/L με το $82 \pm 5\%$ να απομακρύνεται. Συγκεκριμένα, τις πρώτες ημέρες παρουσιάζει ανοδική πορεία και έπειτα έντονες διακυμάνσεις. Συνεπώς, ο αντιδραστήρας δεν καταφέρνει να σταθεροποιηθεί ως προς την κατανάλωση του διαλυτού COD. Γενικά, παρατηρείται ότι η κατανάλωση του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου επηρεάζεται από το χρονικό σημείο της κάθε πειραματικής φάσης, δηλαδή αν πρόκειται για την αρχή, τη μέση ή το τέλος της.

4.1.4 VFAs



Διάγραμμα 8. Πτητικά λιπαρά οξέα εκρόης αντιδραστήρα CSTR συναρτήσεως του χρόνου.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 8, τα πτητικά λιπαρά οξέα βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις με επικρατέστερο το οξικό οξύ με μέση τιμή ίση με 235 ± 150 mg/L. Είναι αναμενόμενο, καθώς παράγεται από το στάδιο της οξεογένεσης και της οξικογένεσης. Γενικά, τα χαμηλά επίπεδά τους αποτελούν ένδειξη καλής λειτουργίας του αντιδραστήρα και έλλειψης κινδύνου παρεμπόδισης.

4.1.5 Θεωρητική παραγωγή και ποσοστό μεθανίου

Εκτιμάται η θεωρητική παραγωγή μεθανίου, η οποία υπολογίζεται από τη Σχέση 7.

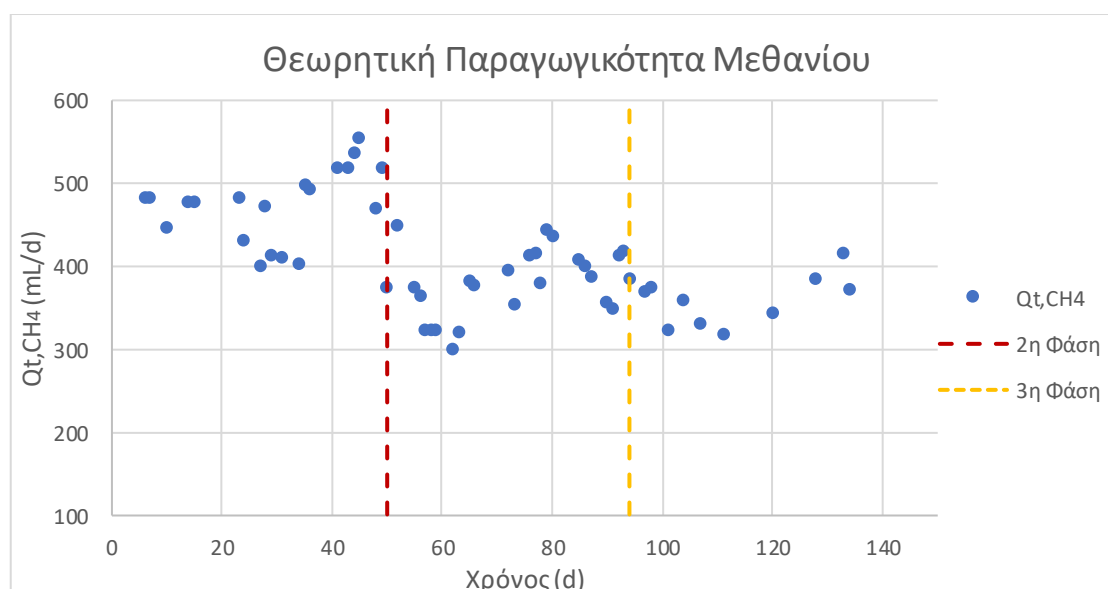
$$\text{Θεωρητική παραγωγικότητα } CH_4 \left[\frac{mL}{d} \right] = 0.35 * Q_{in} * (sCOD_{feed} - sCOD_{CSTR}) \quad (7)$$

Όπου,

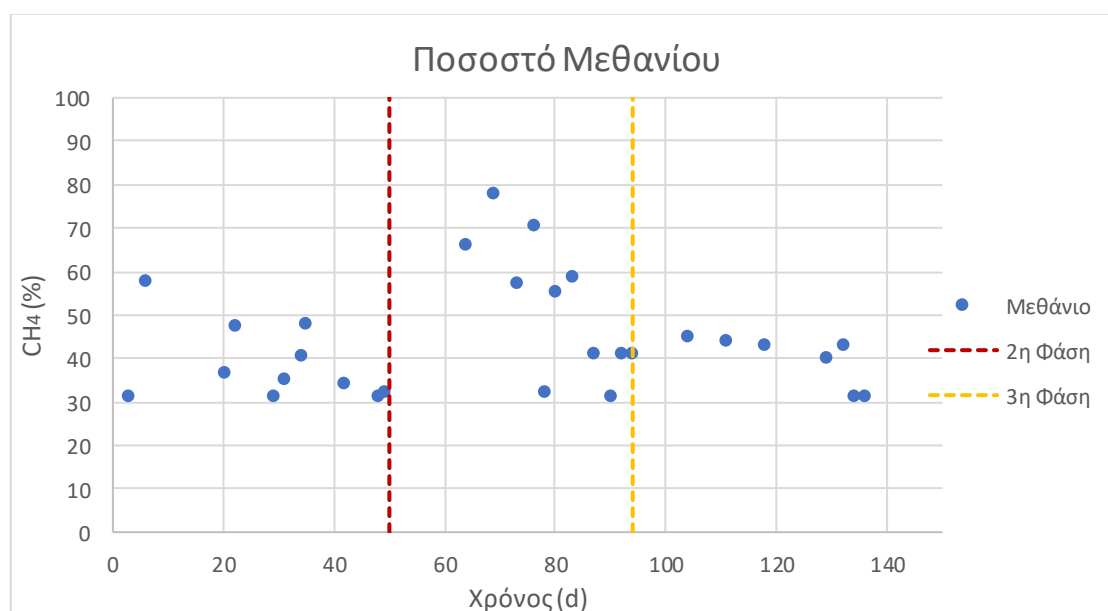
Q_{in} η παροχή της τροφοδοσίας [L/d]

$sCOD_{feed}$ το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο της τροφοδοσίας [mg/L]

sCOD_{CSTR} το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο του αντιδραστήρα [mg/L]



Διάγραμμα 9. Θεωρητική παραγωγικότητα μεθανίου συναρτήσει του χρόνου.



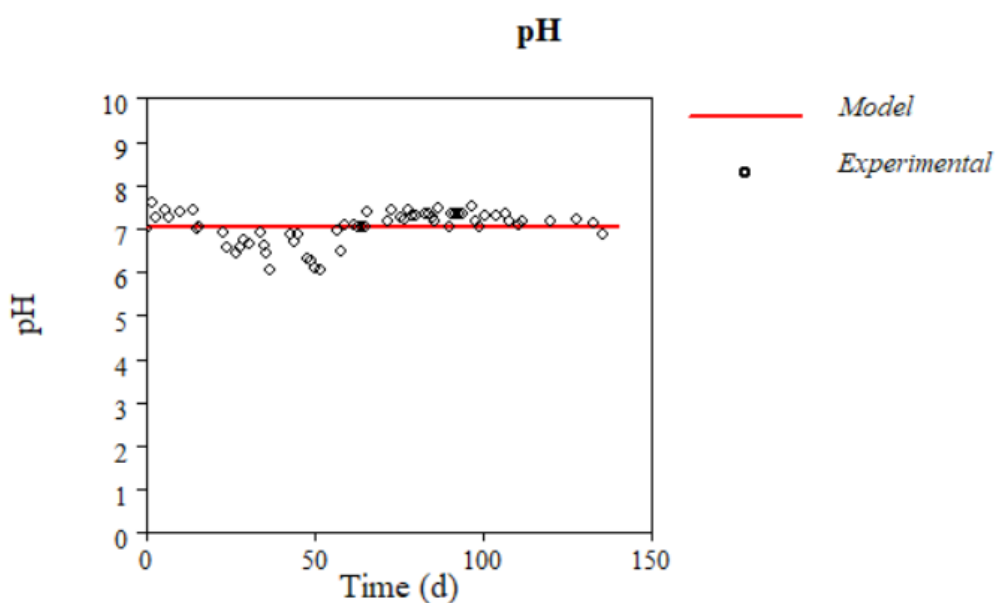
Διάγραμμα 10. Ποσοστό μεθανίου συναρτήσει του χρόνου.

Σύμφωνα με τα Διαγράμματα 9, 10, η θεωρητική παραγωγικότητα μεθανίου και το ποσοστό μεθανίου μεταβάλλονται συνεχώς λόγω της δυσκολίας του αντιδραστήρα να φτάσει σε μόνιμη κατάσταση. Στην 1^η φάση, η μέση τιμή που λαμβάνει η θεωρητική παραγωγικότητα μεθανίου είναι 472 mL/d με το 39 ± 9% του βιοαερίου να αντιστοιχεί σε μεθάνιο. Στη 2^η φάση, με τη διόρθωση της βλάβης στο boiler, η τιμή τους αυξάνεται σε 378 mL/d και 53 ± 16%. Μάλιστα το ποσοστό μεθανίου αγγίζει και το 77%. Στην 3^η φάση, η μέση τιμή που λαμβάνουν είναι 360 mL/d, ενώ το ποσοστό μεθανίου φθάνει το 40 ± 6%. Γενικά, με την αύξηση του λόγου C:N παρατηρείται αύξηση του ποσοστού

του μεθανίου. Επίσης, ορισμένα χαμηλά ποσοστά μεθανίου, κυρίως στην 3^η φάση, οφείλονται στην ύπαρξη αέρα λόγω διαρροής του δοχείου διαχωρισμού.

4.2 Μοντελοποίηση αντιδραστήρα συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης με το λογισμικό Aquasim

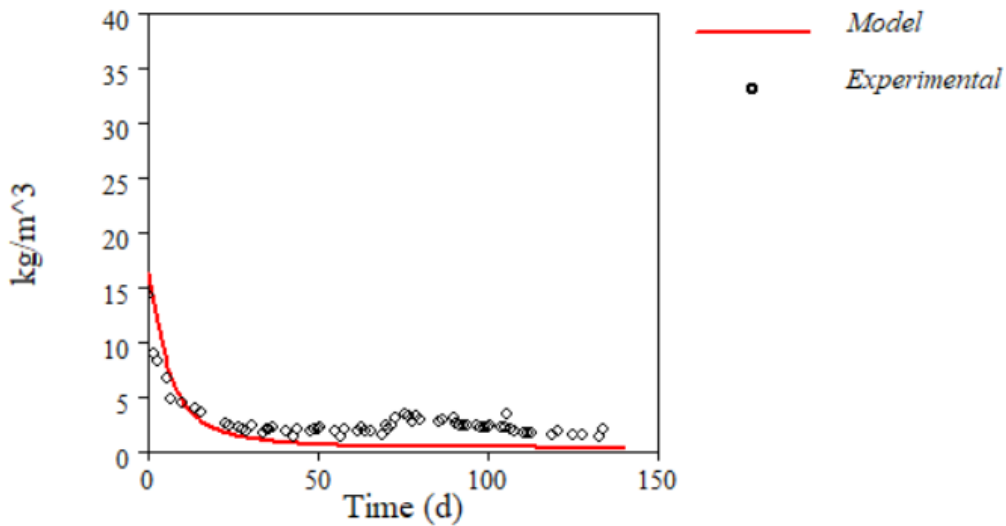
Η μοντελοποίηση της λειτουργίας του CSTR πραγματοποιείται με τη βοήθεια του λογισμικού Aquasim 2.0 και σύμφωνα με το μαθηματικό μοντέλο Anaerobic Digestion No. 1 (ADM1). Εισάγονται τα πειραματικά δεδομένα της εκροής του αντιδραστήρα CSTR (exp) και της τροφοδοσίας (input) και ενεργοποιείται η διεργασία exp_pH για τιμή pH ίση με 7.00.



Διάγραμμα 11. pH εκροής αντιδραστήρα CSTR συναρτήσει του χρόνου σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις και το ADM1.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 11, η προσεγγιστική συμπεριφορά του μοντέλου είναι αρκετά ικανοποιητική στη 2^η και 3^η φάση (μετά το πέρας της 50^{ης} ημέρας), ενώ στην 1^η παρουσιάζει αποκλίσεις.

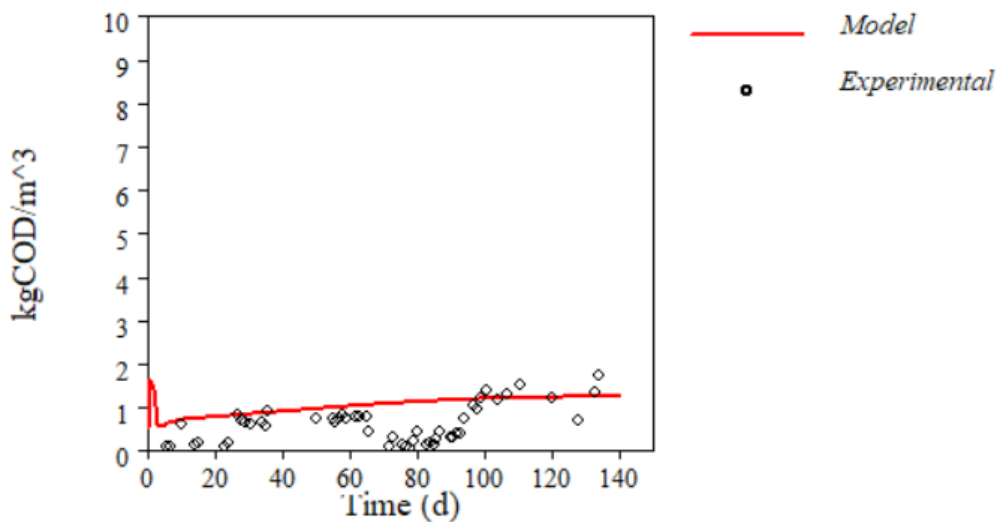
Volatile Suspended Solids



Διάγραμμα 12. Πτητικά αιωρούμενα στερεά εκροής αντιδραστήρα CSTR συναρτήσει του χρόνου σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις και το ADM1.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 12, τα πειραματικά αποτελέσματα προσεγγίζουν αρκετά την καμπύλη του μοντέλου, με αυτό ωστόσο να υποεκτιμά τις τιμές των πτητικών αιωρούμενων στερεών καθ' όλη τη διεργασία.

soluble COD



Διάγραμμα 13. Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο εκροής αντιδραστήρα CSTR συναρτήσει του χρόνου σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις και το ADM1.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 13, η καμπύλη του μοντέλου προσεγγίζει αρκετά τις πειραματικές μετρήσεις, με ορισμένες τοπικές αποκλίσεις στη διάρκεια της 2^{ης} φάσης (70^η-90^η ημέρα).

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με τη μελέτη της αναερόβιας συν-χώνευσης συνθετικού αλλά και πραγματικού συμπυκνώματος από τη ξήρανση ζυμώσιμων απορριμμάτων και αποβλήτου με χαρακτηριστικά στραγγίσματος ΧΥΤΑ σε αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας, όγκου 4 L, υπό μεσόφιλες συνθήκες εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα. Η 1^η φάση λειτουργίας, με τροφοδοσία το διάλυμα γλυκόζης, λειτουργεί κυρίως ως μεταβατικό στάδιο προσαρμογής.

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας λειτουργεί με ένα σταθερό pH ίσο με 7.00, το οποίο είναι εντός των επιθυμητών ορίων για την αναερόβια χώνευση και βέλτιστο για τη μεθανογένεση. Άρα, η ικανότητα αυτορρύθμισης του συστήματος είναι επαρκής. Στη 2^η και 3^η φάση, η *αλκαλικότητα* είναι σχετικά σταθερή και ίση με 2392 mg CaCO₃/L, ενώ στην 1^η φάση το σύστημα δεν καταφέρνει να σταθεροποιηθεί. Όσον αφορά τα *ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά*, καθ' όλη τη διεργασία λαμβάνουν μία μέση τιμή ίση με 3.46 g TSS/L και 2.14 g VSS/L με το 62% των TSS να είναι VSS. Οι πρώτες ημέρες δεν συνυπολογίζονται, καθώς το σύστημα εξακολουθεί να είναι επηρεασμένο από την υψηλή περιεκτικότητα στερεών του εμβολίου. Συνεπώς, δεν παρατηρείται συσσώρευση στερεών και το υψηλό ποσοστό στερεών που καταλαμβάνουν τα VSS φανερώνει την επιτυχή ανάπτυξη βιομάζας. Το *διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο* παρουσιάζει έντονες διακυμάνσεις σε κάθε φάση. Συγκεκριμένα, στον πειραματικό κύκλο λειτουργίας με το συνθετικό συμπύκνωμα και συνθετικό στράγγισμα κυμαίνεται σε τιμές ίσες με 225 mg COD/L με το 96% να απομακρύνεται. Το *ποσοστό μεθανίου* καταφέρνει μόνο στη 2^η φάση να κυμανθεί σε τιμές της τάξεως του 53%, ποσοστό αρκετά ικανοποιητικό. Επίσης, οι χαμηλές συγκεντρώσεις των *πτητικών λιπαρών οξέων* φανερώνουν την ομαλή και ευσταθή λειτουργία του αντιδραστήρα. Γενικά, η αύξηση του λόγου C:N φαίνεται πως επηρεάζει θετικά το αναερόβιο σύστημα. Τέλος, η μοντελοποίηση της λειτουργίας του αναερόβιου χωνευτήρα στο λογισμικού Aquasim 2.0 με το μαθηματικό μοντέλο Anaerobic Digestion No. 1 (ADM1) είναι αρκετά καλή, καθώς οι πειραματικές μετρήσεις προσεγγίζουν αρκετά αυτές του μοντέλου καθ' όλη τη διεργασία για τις παραμέτρους pH , διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο και πτητικά αιωρούμενα στερεά.

Λαμβάνοντας τα παραπάνω υπόψιν, τα αποτελέσματα της 2^η πειραματικής φάσης με το συνθετικό συμπύκνωμα και συνθετικό στράγγισμα θεωρούνται πιο

ικανοποιητικά, καθώς το 96% του οργανικού φορτίου απομακρύνεται και η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο είναι 53%. Επομένως, είναι εφικτή η συνχώνευση των δύο αποβλήτων, καθώς παράγεται μεθάνιο και ταυτόχρονα μειώνεται το οργανικό φορτίο τους.

6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετάται η λειτουργία ενός CSTR εργαστηριακής κλίμακας για την παραγωγή βιοαερίου. Θα ήταν χρήσιμη η κλιμάκωση του μεγέθους του αντιδραστήρα, ώστε να διερευνηθούν οι παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν την αποδοτικότητα της διεργασίας κατά την αύξηση του ενεργού όγκου του.

Ακόμη, αντικείμενο μελέτης θα μπορούσε να αποτελέσει η καταγραφή και συλλογή του παραγόμενου βιοαερίου και έπειτα η αναβάθμισή του, καθώς το αντίστοιχο της παρούσας διπλωματικής εργασίας διαφεύγει ελεύθερο στην ατμόσφαιρα.

Ενδιαφέρουσα, ακόμα, θα ήταν η εφαρμογή της διεργασίας σε θερμοφίλο εύρος θερμοκρασιών και η σύγκριση των δύο μεθόδων.

Επιπλέον, προτείνεται η περαιτέρω μελέτη της συνεπεξεργασίας πραγματικού συμπυκνώματος και στραγγίσματος, ώστε να υπάρχει μία πλήρης εικόνα της συν-χώνευσης των δύο αποβλήτων.

Σημαντική, επίσης, θα ήταν η μετέπειτα επεξεργασία της χωνεμένης ιλύος, ώστε να είναι δυνατή η απόρριψή της στο περιβάλλον με τη συγκέντρωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου να είναι σύμφωνη με το νομοθετικό πλαίσιο στην Ελλάδα (125 mg COD/L).

Τέλος, προτείνεται η αύξηση του ρυθμού οργανικής φόρτισης του αντιδραστήρα είτε με μείωση του HRT είτε με αύξηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου της τροφοδοσίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] G. Capson-Tojo, M. Rouez, M. Crest, J.P. Steyer, J.P. Delgenès, R. Escudié, Food waste valorization via anaerobic processes: a review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 15 (2016) 499–547. <https://doi.org/10.1007/s11157-016-9405-y>.
- [2] K. Paritosh, S.K. Kushwaha, M. Yadav, N. Pareek, A. Chawade, V. Vivekanand, Food Waste to Energy: An Overview of Sustainable Approaches for Food Waste Management and Nutrient Recycling, *Biomed Res. Int.* 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/2370927>.
- [3] G. Lytras, C. Lytras, D. Mathioudakis, K. Papadopoulou, G. Lyberatos, Food Waste Valorization Based on Anaerobic Digestion, *Waste and Biomass Valorization.* 12 (2021) 1677–1697. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01108-z>.
- [4] M. Melikoglu, C.S.K. Lin, C. Webb, Analysing global food waste problem: Pinpointing the facts and estimating the energy content, *Cent. Eur. J. Eng.* 3 (2013) 157–164. <https://doi.org/10.2478/s13531-012-0058-5>.
- [5] USEPA, Sustainable Management of Food: Food Recovery Hierarchy, (2021). <https://www.epa.gov/sustainable-management-food/food-recovery-hierarchy> (accessed January 11, 2022).
- [6] K. Abeliotis, K. Lasaridi, V. Costarelli, C. Chroni, The implications of food waste generation on climate change: The case of Greece, *Sustain. Prod. Consum.* 3 (2015) 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2015.06.006>.
- [7] M. Zheng, J.D. Orbell, R.J. Fairclough, Household Food Waste Treatment Technologies - A Systematic Review, (n.d.) 1–39. http://uest.ntua.gr/athens2017/proceedings/pdfs/Athens2017_Zheng_Orbell_Fairclough.pdf.
- [8] Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, Κυκλική οικονομία: χρησιμοποίησε το ξανά!, (2015). <https://www.europarl.europa.eu/news/el/headlines/economy/20151201STO05603/kukliki-oikonomia-chrisimopoiise-to-xana> (accessed January 6, 2022).
- [9] What food is wasted?, (n.d.).

- <https://toogoodtogo.org/en/movement/knowledge/what-food-is-wasted>
(accessed January 6, 2022).
- [10] G. Lytras, E. Koutroumanou, G. Lyberatos, Anaerobic co-digestion of condensate produced from drying of Household Food Waste and Waste Activated Sludge, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103947>.
- [11] FAO, Food wastage footprint: Impacts on natural resources, 2013.
www.fao.org/publications.
- [12] Π.Σ. Κόλλιας, Απορρίμματα: Αστικά -Βιομηχανικά: Συλλογή, Μεταφορά, Ανακύκλωση, Υγειονομική ταφή, Λιπασματοποίηση, Καύση, Αθήνα, 1993.
- [13] Α. ΑΝΔΡΕΑΔΑΚΗΣ, Μ. ΠΑΝΤΑΖΙΔΟΥ, Α. ΣΤΑΘΟΠΟΥΛΟΣ, ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ, ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ, ΑΘΗΝΑ, 2008.
- [14] Α. Βλυσίδης, Ε. Γρηγοροπούλου, Γ. Λυμπεράτος, ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ: Σημειώσεις Παραδόσεων, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ, 2016.
<https://docplayer.gr/36309663-Perivallontiki-mihaniki.html>.
- [15] Δ.Χ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΚΟΠΟΥΛΟΣ, ΒΙΩΣΙΜΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ, ΖΥΓΟΣ, ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, 2002.
- [16] J.M. LEMA, R. MENDEZ, R. BLAZQUEZ, CHARACTERISTICS OF LANDFILL LEACHATES AND ALTERNATIVES FOR THEIR TREATMENT: A REVIEW, 40 (1988) 223–250.
<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF00163730.pdf>.
- [17] X. Liao, S. Zhu, D. Zhong, J. Zhu, L. Liao, Anaerobic co-digestion of food waste and landfill leachate in single-phase batch reactors, *Waste Manag.* 34 (2014) 2278–2284. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.06.014>.
- [18] WASTE4Think, (n.d.). <https://waste4think.eu/about-waste4think> (accessed January 11, 2022).
- [19] Waste 4 Think - Δήμος Χαλανδρίου, (n.d.).
<https://www.chalandri.gr/yphresies/perivallon-aeiforia/waste4think/> (accessed January 11, 2022).

- [20] Σ. Κωνσταντίνος, T. Al Seadi, D. Rutz, H. Prassl, M. Köttner, T. Finsterwalder, S. Volk, R. Janssen, ΕΓΧΕΙΡΙΔΙΟ Βιοαερίου, ΚΑΠΕ, n.d. https://www.big-east.eu/downloads/IR-reports/ANNEX 2-41_WP4_D4.2_Handbook-Greece.pdf.
- [21] M. Logan, C. Visvanathan, Management strategies for anaerobic digestate of organic fraction of municipal solid waste: Current status and future prospects, *Waste Manag. Res.* 37 (2019) 27–39. <https://doi.org/10.1177/0734242X18816793>.
- [22] R. Luque, J. Campelo, J. Clark, Handbook of biofuels production; Processes and technologies, Woodhead Publishing Limited, 2011. <https://doi.org/10.1533/9780857090492>.
- [23] Α. Σταματελάτου, Βελτιστοποίηση συστημάτων αναερόβιας χώνευσης, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 1999.
- [24] G. Tchobanoglous, F.L. Burton, D.H. Stensel, Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία & Επαναχρησιμοποίηση, 4th ed., ΤΖΙΟΛΑ, n.d.
- [25] Χ. Κάλφας, Παραγωγή Βιοαερίου από Αναερόβια Χώνευση Προεπεξεργασμένου και μη Ελαιοπολτού, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007.
- [26] M.H. Gerardi, The Microbiology of Anaerobic Digesters, 1st ed., Wiley-Interscience, 2003. https://cdn.preterhuman.net/texts/science_and_technology/nature_and_biology/MicroBiology/The Microbiology of Anaerobic Digesters - Michael H. Gerardi.pdf.
- [27] J.N. Meegoda, B. Li, K. Patel, L.B. Wang, A review of the processes, parameters, and optimization of anaerobic digestion, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 15 (2018). <https://doi.org/10.3390/ijerph15102224>.
- [28] C.A. de Lemos Chernicharo, Anaerobic Reactors, *IWA.* 4 (2007). <https://doi.org/10.2166/9781780402116>.
- [29] A. Nsair, S.O. Cinar, A. Alassali, H.A. Qdais, K. Kuchta, Operational Parameters of Biogas Plants: A Review and Evaluation Study, *Energies.* 13

- (2020). <https://doi.org/10.3390/en13153761>.
- [30] W.E. Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Public Health. 51 (1999) 940–940. <https://doi.org/10.2105/AJPH.51.6.940-a>.
- [31] D. Bolzonella, F. Battista, C. Cavinato, M. Gottardo, F. Micolucci, G. Lyberatos, P. Pavan, Recent developments in biohythane production from household food wastes: A review, Bioresour. Technol. 257 (2018) 311–319. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.092>.
- [32] R.A. Labatut, J.L. Pronto, Sustainable Waste-to-Energy Technologies: Anaerobic Digestion, Sustain. Food Waste-to-Energy Syst. (2018) 47–67. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811157-4.00004-8>.
- [33] J.F. Fardin, O. de Barros, A.P.F. Dias, Biomass: Some Basics and Biogas, Adv. Renew. Energies Power Technol. 2 (2018) 1–37. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813185-5.00001-2>.
- [34] G. Lettinga, Anaerobic digestion and wastewater treatment systems, Antonie Van Leeuwenhoek. 67 (1995) 3–28. <https://doi.org/10.1007/BF00872193>.
- [35] G.L. Foutch, A.H. Johannes, Reactors in Process Engineering, Encycl. Phys. Sci. Technol. (2003) 23–43. <https://doi.org/10.1016/b0-12-227410-5/00654-2>.
- [36] Ι. Μιχαλόπουλος, Ολοκληρωμένη αξιοποίηση στερεών οργανικών αποβλήτων προς παραγωγή βιοαερίου σε πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Χωνευτήρα με Ανακλαστήρες (PABR) και παραγωγή εδαφοβελτιωτικού, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2017.
- [37] Agroenergy, Βιοαέριο, (n.d.). <http://www.agroenergy.gr/categories/βιοαέριο> (accessed January 10, 2022).
- [38] Γ. Λυμπεράτος, Δ. Βαγενάς, Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων, ΤΖΙΟΛΑ, Αθήνα, 2019.
- [39] Μ. Χρυσογιάννη, Παραγωγή Βιοαερίου από Βιομάζα και Αναβάθμιση του προς Βιομεθάνιο. Διερεύνηση Χρήσης του Παραγόμενου Βιομεθανίου ως Καυσίμου Μεταφορών ή Σύνδεσης του στο Δίκτυο Φυσικού Αερίου στο Ν. Πιερίας, Μεταπτυχιακή Εργασία, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα,

2019.

- [40] N. Scarlat, J.F. Dallemand, F. Fahl, Biogas: Developments and perspectives in Europe, *Renew. Energy*. 129 (2018) 457–472.
<https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2018.03.006>.
- [41] H. Doug, H. Zhang, *Solids Content of Wastewater and Manure*, (2016).
<https://extension.okstate.edu/fact-sheets/solids-content-of-wastewater-and-manure.html> (accessed January 11, 2022).

Παράρτημα Ι (Δομή του ADM1)

Συστατικά →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Ρυθμός (ρ _i , kgCOD m ⁻³ d ⁻¹)
j Διεργασία	S _{su}	S _{su}	S _{su}	S _{su}	S _{su}	S _{su}	S _{su}	S _{su}	S _{su}	S _{su}	S _{su}	S _{su}	S _{su}	S _{su}	S _{su}	
1 Υδρόλυση στερεών																$K_{ds} \cdot X_c$
2 Υδρόλυση υδατ/κων	1															$K_{hyd,sh} \cdot X_{sh}$
3 Υδρόλυση πρωτεϊνών		1														$K_{hyd,pr} \cdot X_{pr}$
4 Υδρόλυση λιπιδίων	1 - f _{h,i}		f _{h,i}													$K_{hyd,l} \cdot X_{li}$
5 Κατανάλωση σακχάρων	-1					(1 - Y _{su}) * f _{h,su}		(1 - Y _{su}) * f _{pr,su}		(1 - Y _{su}) * f _{li,su}	(1 - Y _{su}) * f _{h2,su}					$k_{m,su} \cdot \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_1$
6 Κατανάλωση αμινοξέων		-1			(1 - Y _{su}) * f _{pr,su}		(1 - Y _{su}) * f _{h2,su}		(1 - Y _{su}) * f _{li,su}		(1 - Y _{su}) * f _{h2,su}					$k_{m,su} \cdot \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_1$
7 Κατανάλωση LCFA			-1							(1 - Y _{su}) * 0.3	(1 - Y _{su}) * 0.7					$k_{m,su} \cdot \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_2$
8 Κατανάλωση βαλερικού				-1				(1 - Y _{su}) * 0.54		(1 - Y _{su}) * 0.31	(1 - Y _{su}) * 0.15					$k_{m,su} \cdot \frac{(S_{su} + S_{hva})}{K_s + (S_{su} + S_{hva})} \cdot X_{su} \cdot \frac{1}{1 + (S_{su} + S_{hva}) / (S_{su} + S_{hva})} \cdot I_2$
9 Κατανάλωση βουτυρικού							-1			(1 - Y _{su}) * 0.8	(1 - Y _{su}) * 0.2					$k_{m,su} \cdot \frac{(S_{su} + S_{hva})}{K_s + (S_{su} + S_{hva})} \cdot X_{su} \cdot \frac{1}{1 + (S_{su} + S_{hva}) / (S_{su} + S_{hva})} \cdot I_2$
10 Κατανάλωση Προπιονικού									-1	(1 - Y _{su}) * 0.57	(1 - Y _{su}) * 0.43					$k_{m,su} \cdot \frac{(S_{su} + S_{hva})}{K_s + (S_{su} + S_{hva})} \cdot X_{su} \cdot I_2$
11 Κατανάλωση οξικού													(1 - Y _{su})			$k_{m,su} \cdot \frac{(S_{su} + S_{hva})}{K_s + (S_{su} + S_{hva})} \cdot X_{su} \cdot I_3$
12 Κατανάλωση υδρογόνου												-1	(1 - Y _{h2})			$k_{m,h2} \cdot \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} \cdot X_{h2} \cdot I_4$
13 Θάνατος των X _{su}																$- \sum_{i=1-13,16-30} C_i \cdot V_{i,13} \cdot K_{dec,Xsu} \cdot X_{su}$
14 Θάνατος των X _{su}																$- \sum_{i=19,23-29} C_i \cdot V_{i,14} \cdot K_{dec,Xsu} \cdot X_{su}$
15 Θάνατος των X _{li}																$- \sum_{i=19,23-29} C_i \cdot V_{i,15} \cdot K_{dec,Xli} \cdot X_{li}$
16 Θάνατος των X _{h2}																$- \sum_{i=19,23-29} C_i \cdot V_{i,16} \cdot K_{dec,Xh2} \cdot X_{h2}$

17 Θάνατος των X _{pr}																$- \sum_{i=19,23-29} C_i \cdot V_{i,17} \cdot K_{dec,Xpr} \cdot X_{pr}$
18 Θάνατος των X _{su}																$- \sum_{i=19,23-29} C_i \cdot V_{i,18} \cdot K_{dec,Xsu} \cdot X_{su}$
19 Θάνατος των X _{h2}																$- \sum_{i=19,23-29} C_i \cdot V_{i,19} \cdot K_{dec,Xh2} \cdot X_{h2}$
A4 Βαλερικό οξύ-βάση				1	-1											$K_{A4Hva} (S_{hva} \cdot S_H - K_{A4Hva} \cdot S_{hva})$
A5 Βουτυρικό οξύ-βάση						1	-1									$K_{A5Hbu} (S_{bu} \cdot S_H - K_{A5Hbu} \cdot S_{bu})$
A6 Προπιονικό οξύ-βάση								1	-1							$K_{A6Hpr} (S_{pr} \cdot S_H - K_{A6Hpr} \cdot S_{pr})$
A7 Οξικό οξύ-βάση										1	-1					$K_{A7Hac} (S_{ac} \cdot S_H - K_{A7Hac} \cdot S_{ac})$
A10 Ανόργανος C οξύ-βάση													1	-1		$K_{A10CO2} (S_{HCO3} \cdot S_H - K_{A10CO2} \cdot S_{CO2})$
	Μετακαρβίτες (kgCOD m ⁻³)	Αμινοξέα (kgCOD m ⁻³)	Λιπαρά οξέα (kgCOD m ⁻³)	Βαλερικό οξύ (kgCOD m ⁻³)	Βαλερικό (kgCOD m ⁻³)	Βουτυρικό οξύ (kgCOD m ⁻³)	Βουτυρικό (kgCOD m ⁻³)	Προπιονικό οξύ (kgCOD m ⁻³)	Προπιονικό (kgCOD m ⁻³)	Οξικό οξύ (kgCOD m ⁻³)	Οξικό (kgCOD m ⁻³)	Διαλυμένο H ₂ (kgCOD m ⁻³)	Διαλυμένο CH ₄ (kgCOD m ⁻³)	Διαλυμένο CO ₂ (kgCOD m ⁻³)	Διατηρητικά (kg mol C m ⁻³)	Συντελεστές Παρεμπόδισης I ₁ = I _{phl, huc} * I _{IN, lim} I ₂ = I _{phl, huc} * I _{IN, lim} * I _{h2, fub4hro} I ₃ = I _{phl, huc} * I _{IN, lim} * I _{MI3, Xac} I ₄ = I _{phl, h2} * I _{H4, lim}
Συστατικά →	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Ρυθμός (ρ _i , kgCOD m ⁻³ d ⁻¹)
Διεργασία	S _{suH}	S _{suH}	S _c	X _c	X _{sh}	X _{pr}	X _{li}	X _{su}	X _{su}	X _{li}	X _{h2}	X _{su}	X _{su}	X _{h2}	X _{li}	
1 Υδρόλυση στερεών			f _{h,Xc}	-1	f _{h,Xc}	f _{pr,Xc}	f _{li,Xc}								f _{su,Xc}	$K_{ds} \cdot X_c$
2 Υδρόλυση υδατανθράκων					-1											$K_{hyd,sh} \cdot X_{sh}$
3 Υδρόλυση πρωτεϊνών						-1										$K_{hyd,pr} \cdot X_{pr}$
4 Υδρόλυση λιπιδίων							-1									$K_{hyd,l} \cdot X_{li}$
5 Κατανάλωση σακχάρων	-(Y _{su}) * N _{huc}							Y _{su}								$k_{m,su} \cdot \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_1$

6	Κατανάλωση αμινοξέων	$N_{aa} - (Y_{aa}) \cdot N_{b,aa}$							Y_{aa}									$k_{m,aa} \cdot \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} \cdot X_{aa} \cdot I_1$
7	Κατανάλωση LCFA	$(Y_{la}) \cdot N_{b,aa}$								Y_{la}								$k_{m,la} \cdot \frac{S_{la}}{K_s + S_{la}} \cdot X_{la} \cdot I_2$
8	Κατανάλωση βαλερικού	$(Y_{o4}) \cdot N_{b,aa}$									Y_{o4}							$k_{m,o4} \cdot \frac{(S_{o4} + S_{o4,2})}{K_s + (S_{o4} + S_{o4,2})} \cdot X_{o4} \cdot \frac{1}{1 + (S_{o4} + S_{o4,2}) / (S_{o4} + S_{o4,2})} \cdot I_3$
9	Κατανάλωση βουτυρικού	$(Y_{o4}) \cdot N_{b,aa}$									Y_{o4}							$k_{m,o4} \cdot \frac{(S_{o4} + S_{o4,2})}{K_s + (S_{o4} + S_{o4,2})} \cdot X_{o4} \cdot \frac{1}{1 + (S_{o4} + S_{o4,2}) / (S_{o4} + S_{o4,2})} \cdot I_3$
10	Κατανάλωση προπιονικού	$(Y_{pro}) \cdot N_{b,aa}$									Y_{pro}							$k_{m,pro} \cdot \frac{(S_{pro} + S_{pro,2})}{K_s + (S_{pro} + S_{pro,2})} \cdot X_{pro} \cdot I_2$
11	Κατανάλωση οξικού	$(Y_{ac}) \cdot N_{b,aa}$									Y_{ac}							$k_{m,ac} \cdot \frac{(S_{ac} + S_{ac,2})}{K_s + (S_{ac} + S_{ac,2})} \cdot X_{ac} \cdot I_3$
12	Κατανάλωση υδρογόνου	$(Y_{h2}) \cdot N_{b,aa}$										Y_{h2}						$k_{m,h2} \cdot \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} \cdot X_{h2} \cdot I_4$
13	Θάνατος των X_{aa}	$-\sum_{i=1,2,3,4} C_i \cdot V_{i,13}$	1															$K_{d,aa} \cdot X_{aa} \cdot X_{aa}$
14	Θάνατος των X_{la}	$-\sum_{i=1,2,3,4} C_i \cdot V_{i,14}$	1															$K_{d,la} \cdot X_{la} \cdot X_{la}$
15	Θάνατος των X_{o4}	$-\sum_{i=1,2,3,4} C_i \cdot V_{i,15}$	1															$K_{d,o4} \cdot X_{o4} \cdot X_{o4}$
16	Θάνατος των X_{o4}	$-\sum_{i=1,2,3,4} C_i \cdot V_{i,16}$	1															$K_{d,o4} \cdot X_{o4} \cdot X_{o4}$
17	Θάνατος των X_{pro}	$-\sum_{i=1,2,3,4} C_i \cdot V_{i,17}$	1															$K_{d,pro} \cdot X_{pro} \cdot X_{pro}$
18	Θάνατος των X_{ac}	$-\sum_{i=1,2,3,4} C_i \cdot V_{i,18}$	1															$K_{d,ac} \cdot X_{ac} \cdot X_{ac}$
19	Θάνατος των X_{h2}	$-\sum_{i=1,2,3,4} C_i \cdot V_{i,19}$	1															$K_{d,h2} \cdot X_{h2} \cdot X_{h2}$
A6	Προπιονικό οξύ-βάση																	$K_{A,pro} (S_{pro} \cdot S_{H1} - K_{A,pro} \cdot S_{pro})$
A7	Οξικό οξύ-βάση																	$K_{A,ac} (S_{ac} \cdot S_{H1} - K_{A,ac} \cdot S_{ac})$
A10	Ανόργανος C οξύ-βάση																	$K_{A,CO2} (S_{HCO3} \cdot S_{H1} - K_{A,CO2} \cdot S_{CO2})$

A11	Ανόργανο N οξύ-βάση	1	-1															$K_{A,NH} (S_{NH4} \cdot S_{H1} - K_{A,NH} \cdot S_{NH4})$
	Αιμινόιο (kg-mol N m ⁻³)																	<p>Συντελεστές Παρεμότητας</p> $I_1 = I_{pH,bae} \cdot I_{NH,lim}$ $I_2 = I_{pH,bae} \cdot I_{NH,lim} \cdot I_{h2,bae/lymo}$ $I_3 = I_{pH,bae} \cdot I_{NH,lim} \cdot I_{NH,bae}$ $I_4 = I_{pH,h2} \cdot I_{NH,lim}$
	Αιμιανίτα (kg-mol N m ⁻³)																	
	Διαλυτά Αδρανή (kg COD m ⁻³)																	
	Σύνθετα (kg COD m ⁻³)																	
	Υδατόθρακες (kg COD m ⁻³)																	
	Πρωτεΐνες (kg COD m ⁻³)																	
	Λίπη (kg COD m ⁻³)																	
	Αποδομητές σακχάρων (kg COD m ⁻³)																	
	Αποδομητές αμινοξέων (kg COD m ⁻³)																	
	Αποδομητές LCFA (kg COD m ⁻³)																	
	Αποδομητές βαλερικού και βουτυρικού (kg COD m ⁻³)																	
	Αποδομητές Προπιονικού (kg COD m ⁻³)																	
	Αποδομητές Οξικού (kg COD m ⁻³)																	
	Αποδομητές Υδρογόνου (kg COD m ⁻³)																	
	Αδρανή στερεά (kg COD m ⁻³)																	