



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

---

Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διεργασιών  
Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας

**Αξιοποίηση υγρού κλάσματος αποβλήτων τροφίμων για  
παραγωγή αέριων βιοκαυσίμων σε αντιδραστήρα CSTR**

Αντιγόνη Σταμέλου

Υπεύθυνος Καθηγητής: Γεράσιμος Λυμπεράτος

Αθήνα, Ιούνιος 2022

## Ευχαριστίες

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2021-2022. Η εκπόνησή της σηματοδοτεί το κλείσιμο του κύκλου των προπτυχιακών σπουδών μου.

Αρχικά ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή της συγκεκριμένης εργασίας, Γεράσιμο Λυμπεράτο που μου έδωσε την ευκαιρία να συνεργαστώ μαζί του και με την επιστημονική του ομάδα και μου εμπιστεύτηκε την ανάθεση ενός ενδιαφέροντος θέματος.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον υποψήφιο διδάκτορα Γεράσιμο Κανέλλο για την καθημερινή του βοήθεια και εποπτεία των πειραμάτων και τις πολύτιμες συμβουλές και γνώσεις που μοιράστηκε μαζί μου κατά την συνεργασία μας. Η εργασία δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί χωρίς την συνεισφορά του.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ Ασημίνα Τρεμούλη και την Δρ Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, μέλη ΕΔΙΠ του εργαστηρίου, καθώς και όλη την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου για την βοήθειά τους και την άριστη συνεργασία μεταξύ μας, όπως επίσης και τους συμφοιτητές μου που πραγματοποιούσαν την διπλωματική τους εργασία παράλληλα με εμένα και χάρη σε αυτούς οι ώρες δουλείες περνούσαν ευχάριστα.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Μιχάλη και Κυριακή και τα αδέρφια μου Μαρία και Δημήτρη που με στηρίζουν σε κάθε βήμα της ζωής μου και τους φίλους μου που υπήρχαν δίπλα μου και με βοηθούσαν σε κάθε ευχάριστη και δυσάρεστη στιγμή που αντιμετώπισα κατά την διάρκεια των σπουδών μου.

## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η δυνατότητα ενεργειακής αξιοποίησης της περίσσειας ενεργού ιλύος (Waste Activated Sludge-WAS) που παράγεται από τον καθαρισμό αστικών λυμάτων και του συμπυκνώματος (condensate) που παράγεται από την ξήρανση οικιακών αποβλήτων τροφίμων. Η μελέτη γίνεται με την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης/συγχώνευσης σε αναερόβιο αντιδραστήρα συνεχούς έργου πλήρους ροής CSTR, πιλοτικής κλίμακας ενεργού όγκου 100 L, σε μεσόφιλες συνθήκες (35°C). Κύριο στόχο της πειραματικής μελέτης αποτέλεσε η διερεύνηση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου ως προς την παραγωγή βιοαερίου και την σταθεροποίηση του οργανικού φορτίου στο χωνευμένο υπόλειμμα της εκροής του αντιδραστήρα σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) και ο ρόλος του condensate στην αποδοτικότητα της διεργασίας.

Κατά την διάρκεια της μελέτης πραγματοποιήθηκαν τρεις πειραματικοί κύκλοι. Ο 1<sup>ος</sup> κύκλος λειτούργησε σε HRT 20 ημέρες με αναερόβια συγχώνευση WAS:Condensate 4:1. Στον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο η αναλογία WAS:Condensate παρέμεινε σταθερή και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής μειώθηκε σε 12 ημέρες. Κατά τον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία μόνο WAS και το σύστημα λειτούργησε σε HRT 20 ημέρες. Από τα συνολικά αποτελέσματα φάνηκε ότι η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και τον στερεών έχει καλύτερη απόδοση στους πειραματικούς κύκλους που το υπόστρωμα αποτελείται από WAS και condensate, ενώ στον 3<sup>ο</sup> κύκλο η κατανάλωση είναι φανερά μικρότερη. Συγκεκριμένα η απομάκρυνση tCOD και sCOD είναι αντίστοιχα 71.34% και 72.52% στον 1<sup>ο</sup> κύκλο, 56.00% και 60.13% στον 2<sup>ο</sup> κύκλο και 32.41% και 44.64% στον 3<sup>ο</sup> κύκλο. Η παραγωγικότητα σε βιοαέριο είναι αυξημένη στον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο, καθώς παρέχεται περισσότερο οργανικό φορτίο στο σύστημα, όμως η ποιότητά του που κρίνεται από την περιεκτικότητά του σε μεθάνιο είναι βελτιωμένη στους κύκλους που περιέχεται condensate στην τροφοδοσία, συγκεκριμένα 68.44%, 68.84% και 66.64% στον 1<sup>ο</sup>, 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> κύκλο αντίστοιχα. Συνολικά συμπεραίνεται ότι η προσθήκη condensate στην τροφοδοσία συμβάλει σε μία πιο ολοκληρωμένη κατεργασία, καθώς όχι μόνο δεν επηρεάζει την παραγωγή και την ποιότητα του βιοαερίου, αλλά προσφέρει στην τροφοδοσία εύκολα αποικοδομήσιμο οργανικό φορτίο και άρα καλύτερη ποιότητα χωνευμένου υπολείμματος που μπορεί να διατεθεί στον ορίζοντα. Αναφορικά με τους διαφορετικούς HRT φαίνεται πως σε HRT 12 ημέρες η κατανάλωση οργανικού φορτίου είναι μειωμένη, καθώς η αυξημένη παροχή στην τροφοδοσία προσφέρει συνεχώς νέα ποσότητα οργανικού φορτίου στον αντιδραστήρα που δεν διασπάται όλο από τους μικροοργανισμούς.

Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας προσαρμόστηκαν στο μοντέλο ADM1, στο λογισμικό Aquasim, με συνεχή τρόπο με σκοπό την εξαγωγή ενός ενιαίου κινητικού και μαθηματικού μοντέλου που περιγράφει την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης στον αντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το μοντέλο προσομοιάζουν τα πειραματικά με ικανοποιητικό τρόπο και το μοντέλο προσφέρει πληροφορίες για την πορεία της διεργασίας κάτω από διαφορετικές συνθήκες.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας για διαφορετικές αναλογίες WAS και condensate ως αρχικό υπόστρωμα και

με προσθήκη ποσότητας αναερόβιας λάσπης ως εμβόλιο για τους μικροοργανισμούς. Οι αναλογίες προέκυψαν με βάση τους λόγους  $\frac{tCOD_{υποστρώματος}}{tCOD_{αναερόβιας}}$  και  $\frac{VSS_{υποστρώματος}}{VSS_{αναερόβιας}}$  και για κάθε λόγο παρασκευάστηκε ένα δείγμα που το αρχικό του υπόστρωμά αποτελούταν μόνο και WAS και ένα που αποτελούταν από WAS και condensate. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συμβαδίζουν με τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας του CSTR και φαίνεται ότι η παραγωγή βιοαερίου είναι ελαφρώς μεγαλύτερη χωρίς την προσθήκη condensate, όμως η προσθήκη condensate βελτιστοποιεί την συνολική διεργασία.

## Abstract

The present diploma thesis studies the possibility of energy utilization of Waste Activated Sludge (WAS), produced by the biological treatment of municipal wastewaters and condensate produced by the drying process of food waste. The study is carried out by the process of anaerobic digestion/co-digestion in a Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR), of volume 100L, under mesophilic conditions 35°C. The main objective was to investigate the efficiency of the method in terms of biogas production and stabilization of the organic load in the digested residue under different operating conditions. The parameters examined were the hydraulic retention time (HRT) and the role of the condensate in the efficiency of the process.

During the study took place three experimental cycles. The 1<sup>st</sup> cycle operated on HRT 20 days and the WAS:Condensate ratio was 4:1. On the 2<sup>nd</sup> cycle the WAS:Condensate ratio was retained and the HRT was adjusted to 12 days. On the final cycle the substrate consisted WAS and the HRT was 20 days. The overall results show that the removal of the organic charge and the solids has a better performance in the experimental cycles that the substrate consists of WAS and Condensate, while in the 3<sup>rd</sup> cycle the consumption is lower. Specifically, the removal of tCOD and sCOD are respectively 71.34% and 72.52% in the 1<sup>st</sup> cycle, 56.00% and 60.13% in the 2<sup>nd</sup> cycle and 32.41% and 44.64% in the 3<sup>rd</sup> cycle. Biogas productivity is increased in the 3<sup>rd</sup> experimental cycle, as more organic load is provided to the system. The % content of methane in the biogas, which determines the quality of the biogas, is higher when the substrate consists of both WAS and condensate, specifically 68.44%, 68.84% and 66.64% in the 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> cycle respectively. In conclusion the addition of condensate as substrate results in a more complete treatment, as it provides easily degradable organic load and it does not affect the quality of biogas. Regarding the different HRTs, it seems that the consumption of the organic load is decreased as the HRT decreases.

Based on the results obtained from the three experimental cycles, the operation of CSTR was modeled with the use of the mathematical model ADM1, using the Aquasim software. The model simulates the CSTR anaerobic digestion satisfactorily and provides information about the operation of the system under different conditions.

In order to investigate the process on different substrate ratios, there were conducted experiments in a laboratory scale on a batch bioreactor system. Every system was provided with anaerobic sludge as inoculum for the production of the microorganisms and different ratios of substrate consisting of WAS and Condensate. The proportion of each component was based on the  $\frac{tCOD_{substrate}}{tCOD_{inoculum}}$  and  $\frac{VSS_{substrate}}{VSS_{inoculum}}$  ratio and for each ratio was conducted a sample consisting of WAS as a substrate and a sample consisting of WAS and condensate as a sample. The results are in line with the results of the CSTR system and it seems that the addition of condensate optimizes the overall process.

# Περιεχόμενα

<b>Θεωρητικό Μέρος</b> .....	12
1. Εισαγωγή .....	12
1.1 Ενεργειακό ζήτημα .....	12
1.1.1 Μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.....	13
1.1.2 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας .....	14
1.1.3 Βιοκαύσιμα.....	16
1.2 Κυκλική οικονομία.....	17
2. Αστικά στερεά και υγρά απόβλητα.....	19
2.1 Αστικά στερεά απόβλητα-ΑΣΑ (Municipal Solid Waste-MSW) .....	19
2.1.1 Διαχείριση ΑΣΑ.....	19
2.1.2 Αστικά στερεά απόβλητα τροφίμων .....	22
2.2 Αστικά λύματα .....	22
2.2.1 Χαρακτηριστικά υγρών αστικών αποβλήτων.....	22
2.2.2 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων .....	24
3. Αναερόβια χώνευση.....	27
3.1 Γενικά.....	27
3.2 Στάδια .....	28
3.2.1 Διαλυτοποίηση .....	28
3.2.2 Υδρόλυση.....	29
3.2.3 Οξεογένεση .....	29
3.2.4 Οξικογένεση .....	29
3.2.5 Μεθανογένεση.....	30
3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία .....	30
3.3.1 Θερμοκρασία .....	30
3.3.2 pH .....	31
3.3.3 Σύσταση της τροφοδοσίας.....	31
3.3.4 Τοξικά συστατικά και αναστολείς. ....	32
3.4 Σχεδιαστικές παράμετροι .....	33
3.4.1 Υδραυλικός χρόνος παραμονής.....	33
3.4.2 Οργανικό φορτίο.....	34
3.5 Συστήματα Αναερόβιας χώνευσης.....	34
3.5.1 Αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης - CSTR.....	34
3.5.2 Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor UASBR) .....	35

3.5.3 Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης (Fixed bed reactor-FBR)- Αναερόβια φίλτρα (Anaerobic filters-AF) .....	36
3.5.4 Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης και εκτεταμένης κλίνης (Fluidized and expanded bed reactor - FBR).....	36
<b>Πειραματικό Μέρος .....</b>	<b>38</b>
4. Αναλυτικές μέθοδοι .....	38
4.1 Μέτρηση pH .....	38
4.2 Μέτρηση ολικής αλκαλικότητας .....	38
4.3 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical oxygen demand-COD)....	39
4.4 Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών-TS/VS .....	41
4.5 Μέτρηση ολικών αιωρούμενων και πτητικών αιωρούμενων στερεών .....	41
4.6 Μέτρηση ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (Total Kjeldahl Nitrogen-TKN) .....	42
4.7 Αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography GC).....	44
4.7.1 Μέτρηση πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids VFAs) .....	44
4.7.2 Μέτρηση περιεκτικότητας βιοαερίου σε μεθάνιο.....	45
4.8 Μέτρηση παραγόμενου βιοαερίου.....	46
4.9 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography HPLC) .....	47
4.10 Προσδιορισμός Ολικού Οργανικού Άνθρακα (Total Organic Carbon TOC).....	48
4.11 Προσδιορισμός διαλυτού ολικού οργανικού άνθρακα και διαλυτού ολικού αζώτου (TOC/TN).....	49
5. Πειραματική διάταξη.....	50
5.1 Αναερόβιος αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρης ανάδευσης-CSTR .....	50
5.2 Πειράματα διαλείποντος έργου σε αντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας .....	52
6. Πειραματική διαδικασία .....	53
6.1 Απόβλητο .....	53
6.1.1 Το πρόγραμμα Waste4Think.....	53
6.1.2 Κλάσμα ζυμώσιμων αποβλήτων τροφίμων (Food Waste).....	55
6.1.3 Ενεργός ιλύ (Waste Activated Sludge-WAS) .....	55
6.2 Αντιδραστήρας πλήρους ανάδευση συνεχούς έργου (Continuous stirred tank reactor-CSTR).....	56
6.3 Πειράματα διαλείποντος έργου σε αντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας .....	57
7. Αποτελέσματα.....	58
7.1 CSTR .....	59
7.1.1 pH .....	59
7.1.2 Ολική Αλκαλικότητα .....	60
7.1.3 Ολικό και Διαλυτό Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (tCOD/sCOD) .....	61

7.1.4 Ολικά και ολικά πτητικά, αιωρούμενα και πτητικά αιωρούμενα στερεά .....	64
7.1.5 Παραγωγή βιοαερίου και περιεκτικότητα σε μεθάνιο .....	66
7.1.6 Συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs).....	69
7.1.7 Ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TKN), ολικό διαλυτό άζωτο (TN), ολικός άνθρακας TC, ολικός διαλυτός οργανικός άνθρακας TOC .....	70
7.2 Πειράματα διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας .....	73
7.3 Μοντελοποίηση της λειτουργίας τους CSTR μέσω του λογισμικού Aquasim .....	76
8. Συμπεράσματα .....	81
Βιβλιογραφία.....	83



## Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1-1: Ετήσιες εκπομπές CO <sub>2</sub> από την χρήση ορυκτών καυσίμων [4].....	12
Εικόνα 1-2: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας από ανανεώσιμες και μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας το 2017 [4] .....	14
Εικόνα 1-3: Ποσοστό εκμετάλλευσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στις χώρες της ΕΕ το έτος 2020 [11] .....	16
Εικόνα 1-4: Ποσοστό ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για παραγωγή ηλεκτρισμού στην ΕΕ το 2020 [14] .....	16
Εικόνα 1-5: Αναπαράσταση μοντέλου κυκλικής οικονομίας [20] .....	18
Εικόνα 2-1: Σύσταση ΑΣΑ στην Ελλάδα το 2015 [25].....	19
Εικόνα 2-2: Ιεράρχηση των στόχων της ΕΕ για αειφορική διαχείριση αποβλήτων [24].....	20
Εικόνα 3-1: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων της αναερόβιας χώνευσης .....	28
Εικόνα 3-2: Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα CSTR .....	35
Εικόνα 3-3: Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα UASBR.....	36
Εικόνα 3-4: Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα AF .....	36
Εικόνα 3-5: Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα FBR .....	37
Εικόνα 4-1: Ηλεκτρονικό pH-μετρο.....	38
Εικόνα 4-2: α) Ηλεκτρονικό φωτόμετρο Hach για τον προσδιορισμό του COD β) Φούρνος Hach COD REACTOR 150°C.....	40
Εικόνα 4-3α) Συσκευή χώνευσης Kjeldahl β) συσκευή απόσταξης Kjeldahl.....	43
Εικόνα 4-4.....	45
Εικόνα 4-5: α) Όργανο προσδιορισμού περιεκτικότητας μεθανίου στο βιοαέριο β) παγίδα δειγματοληψίας βιοαερίου .....	46
Εικόνα 4-6: Κλικογράφος μέτρησης παροχής βιοαερίου.....	46
Εικόνα 4-7: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας συσκευής υγρής χρωματογραφίας.....	47
Εικόνα 4-8: όργανο προσδιορισμού ολικού άνθρακα .....	49
Εικόνα 4-9: Όργανο προσδιορισμού διαλυτού ολικού οργανικού άνθρακα και διαλυτού ολικού αζώτου .....	49
Εικόνα 5-1: Ηλεκτρικός πίνακας PLC αντιδραστήρα.....	50
Εικόνα 5-2: Ψυγείο αποθήκευσης τροφοδοσίας.....	51
Εικόνα 5-3: α) Αναερόβιος αντιδραστήρας CSTR β) Βάνες εκροής αντιδραστήρα .....	51
Εικόνα 5-4: Σύστημα βιοαντιδραστήρων διαλείποντος έργου .....	52
Εικόνα 6-1: Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Λυκόβρυσης .....	56
Εικόνα 6-2: Διάγραμμα ροής διεργασίας τροφοδότησης του αντιδραστήρα .....	57
Εικόνα 6-3: Παρασκευή δειγμάτων για την πραγματοποίηση πειραμάτων διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας .....	57

## Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 4-1: Πρότυπη καμπύλη για την μετατροπή της απορρόφησης σε συγκέντρωση COD(mg/L).....	40
Διάγραμμα 7-1: Διακύμανση pH στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα κατά τους 3 πειραματικούς κύκλους .....	59
Διάγραμμα 7-2: Διακύμανση της ολικής αλκαλικότητας στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα κατά τους 3 πειραματικούς κύκλους .....	60
Διάγραμμα 7-3: Συγκέντρωση διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα κατά τους 3 πειραματικούς κύκλους .....	62

Διάγραμμα 7-4: Συγκέντρωση ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα για τους 3 πειραματικούς κύκλους.....	63
Διάγραμμα 7-5: Συγκέντρωση ολικών και ολικών πτητικών στερεών στον αντιδραστήρα για τους 3 πειραματικούς κύκλους .....	65
Διάγραμμα 7-6: Συγκέντρωση αιωρούμενων και αιωρούμενων πτητικών στερεών στον αντιδραστήρα για τους 3 πειραματικούς κύκλους.....	65
Διάγραμμα 7-7: Παραγωγή βιοαερίου από την αναερόβια χώνευση για τους 3 πειραματικούς κύκλους .....	67
Διάγραμμα 7-8: %Περιεκτικότητα παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο για τους 3 πειραματικούς κύκλους .....	67
Διάγραμμα 7-9: Συγκέντρωση VFAs στον αντιδραστήρα κατά την διάρκεια των 3 <sup>uv</sup> πειραματικών κύκλων .....	69
Διάγραμμα 7-10: Ολικός διαλυτός οργανικός άνθρακας (TOC) στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα για τους 3 πειραματικούς κύκλους.....	70
Διάγραμμα 7-11: Ολικός άνθρακας στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα για τους 3 πειραματικούς κύκλους .....	71
Διάγραμμα 7-12: Ολικό άζωτο κατά Kjeldahl στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα για τους 3 πειραματικούς κύκλους (TKN) .....	72
Διάγραμμα 7-13: Ολικό διαλυτό άζωτο στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα για τους 3 πειραματικούς κύκλους .....	72
Διάγραμμα 7-14: Παραγωγή βιομεθανίου κατά την διάρκεια των πειραμάτων διαλείποντος έργου για κάθε δείγμα.....	74
Διάγραμμα 7-15: Παραγωγή μεθανίου ανά ημέρα κατά την διάρκεια των πειραμάτων διαλείποντος έργου για όλα τα δείγματα .....	75
Διάγραμμα 7-16: Απεικόνιση ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου σύμφωνα με το μοντέλο ADM1.....	77
Διάγραμμα 7-17: Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο σύμφωνα με το μοντέλο ADM1 ...	77
Διάγραμμα 7-18: Πτητικά αιωρούμενα στερεά σύμφωνα με το μοντέλο ADM1.....	77
Διάγραμμα 7-19: Συγκέντρωση των VFAs στον αντιδραστήρα σύμφωνα με το μοντέλο ADM1 .....	78
Διάγραμμα 7-20: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων και θεωρητικής τιμής παραγόμενου μεθανίου .....	78
Διάγραμμα 7-21: Μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων παραγωγής μεθανίου σύμφωνα με το μοντέλο ADM1.....	78
Διάγραμμα 7-22:Μοντελοποίηση πειραματικών δεδομένων παραγωγικότητας βιοαερίου σύμφωνα με το μοντέλο ADM1.....	79
Διάγραμμα 7-23: Πρόβλεψη συγκεντρώσεων των μικροοργανισμών κατά την λειτουργία συστήματος αναερόβιας χώνευσης.....	80

## Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 3-1: Θερμοκρασιακά εύρη λειτουργίας της αναερόβιας χώνευσης [31].....	30
Πίνακας 6-1: Αναλογία WAS:COND και HRT για κάθε πειραματικό κύκλο λειτουργίας CSTR57	
Πίνακας 7-1: Βασικά χαρακτηριστικά condensate .....	58
Πίνακας 7-2: Βασικά χαρακτηριστικά ενεργού ιλύος.....	58
Πίνακας 7-3: Βασικά χαρακτηριστικά αναερόβιας λάσπης .....	58

Πίνακας 7-4: Μέση τιμή pH στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα για κάθε πειραματικό κύκλο .....	60
Πίνακας 7-5: Μέση τιμή ολικής αλκαλικότητας στον αντιδραστήρα και στην τροφοδοσία για τους 3 πειραματικούς κύκλους .....	61
Πίνακας 7-6: Μέση τιμή συγκέντρωσης διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου για την τροφοδοσία και τον αντιδραστήρα και % κατανάλωσή του.....	62
Πίνακας 7-7: Μέση τιμή συγκέντρωσης ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα και %κατανάλωσή του .....	63
Πίνακας 7-8: Συγκέντρωση στα ολικά και ολικά πτητικά στερεά και αιωρούμενα και πτητικά αιωρούμενα στερεά στον αντιδραστήρα κατά τους 3 πειραματικούς κύκλους .....	65
Πίνακας 7-9: % κατανάλωση στερεών κατά τους 3 πειραματικούς κύκλους.....	66
Πίνακας 7-10: Παραγωγή βιοαερίου, περιεκτικότητά του σε μεθάνιο και ποσότητα παραγόμενου βιομεθανίου .....	67
Πίνακας 7-11: Θεωρητική τιμή παραγόμενου μεθανίου με βάση την κατανάλωση tCOD για τους 3 πειραματικούς κύκλους .....	68
Πίνακας 7-12: Συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων στον αντιδραστήρα.....	69
Πίνακας 7-13: Συγκέντρωση βασικών μεγεθών κατά την εκκίνηση των πειραμάτων διαλείποντος έργου .....	73
Πίνακας 7-14: Συγκέντρωση βασικών μεγεθών μετά το πέρας των πειραμάτων διαλείποντος έργου.....	74
Πίνακας 7-15:% κατανάλωση κατά την διάρκεια της διεργασίας.....	74
Πίνακας 7-16: Παραγωγή μεθανίου .....	75

# Θεωρητικό Μέρος

## 1. Εισαγωγή

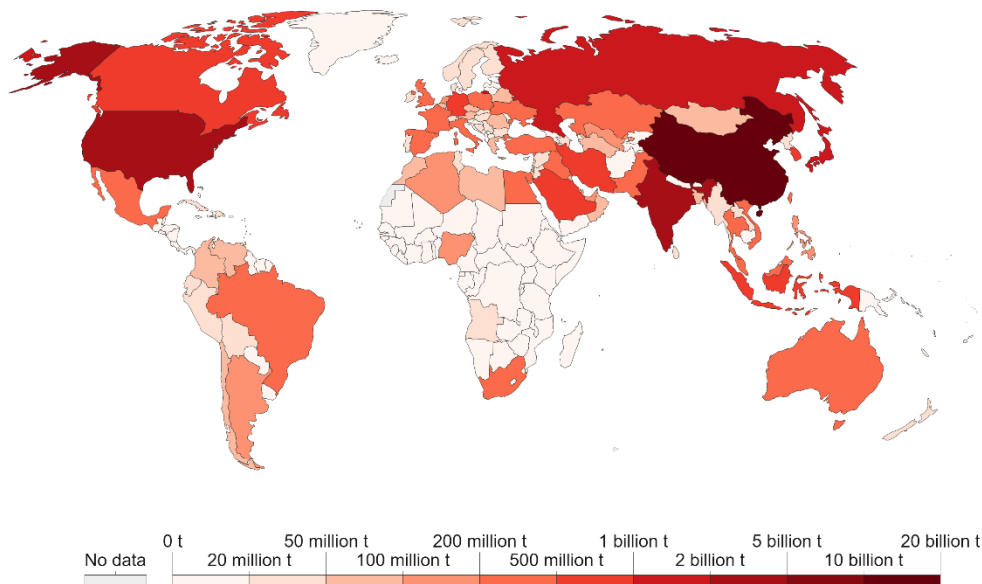
### 1.1 Ενεργειακό ζήτημα

Το ενεργειακό ζήτημα είναι ένα σύγχρονο κοινωνικό φαινόμενο το οποίο απασχολεί επιστήμονες και το κοινωνικό σύνολο. Το ενεργειακό ζήτημα ως όρος αναφέρεται στην μείωση των ενεργειακών πόρων σε συνδυασμό με την αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων εξαιτίας της τεχνολογικής ανάπτυξης. Ταυτόχρονα η παραγωγή και η κατανάλωση ενέργειας από ορυκτά καύσιμα προκαλούν το 87% των αέριων του θερμοκηπίου που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα παγκοσμίως και αποτελούν άρα το κυριότερο αίτιο της κλιματικής αλλαγής. Ένα ακόμα σοβαρό ενεργειακό ζήτημα είναι η ενεργειακή φτώχεια, δηλαδή η έλλειψη πρόσβασης σε σύγχρονες ενεργειακές πηγές, εξαιτίας του χαμηλού εισοδήματος και της χαμηλής ενεργειακής απόδοσης σε συγκεκριμένες περιοχές του πλανήτη. Υπολογίζεται ότι περίπου 1,2 δισεκατομμύρια άνθρωποι στον πλανήτη δεν έχουν πρόσβαση σε σύγχρονες πηγές ενέργειας κυρίως σε περιοχές της Ασίας, της Αφρικής και της Νότιας Αμερικής. Με την εκβιομηχάνιση και την συνεχή ανάπτυξη των αναπτυσσόμενων χωρών του πλανήτη οι ενεργειακές ανάγκες αυξάνονται συνεχώς. Υπολογίζεται ότι την τελευταία δεκαετία καθημερινά 315 χιλιάδες άνθρωποι κατά μέσο όρο αποκτούν πρόσβαση σε ενέργεια για πρώτη φορά στην ζωή τους. Φαίνεται από τα παραπάνω ότι καθώς οι ενεργειακές απαιτήσεις αυξάνονται και τα ενεργειακά αποθέματα εξαντλούνται το ενεργειακό ζήτημα θα γίνεται πιο έντονο τα επόμενα χρόνια. [1][2]

### Annual CO<sub>2</sub> emissions, 2020

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions from the burning of fossil fuels for energy and cement production. Land use change is not included.

Our World  
in Data



Source: Global Carbon Project

OurWorldInData.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions/ • CC BY

Εικόνα 1-1: Ετήσιες εκπομπές CO<sub>2</sub> από την χρήση ορυκτών καυσίμων [4]

Η ενέργεια έχει παίξει κυρίαρχο ρόλο στην ανάπτυξη του ανθρώπινου είδους. Από την αρχή της ανθρωπότητας η ηλιακή ενέργεια παρείχε θέρμανση και φως και οι άνθρωποι

βασίζονταν στην καύση ξύλου για θέρμανση και υδραυλικής ενέργειας, ώστε να τροφοδοτηθούν μύλοι. Μέχρι τον 18<sup>ο</sup> αιώνα η βασική πηγή ενέργειας προερχόταν από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η παραγωγή θερμότητας από καύση βιομάζας, η χρήση αιολικής ενέργειας σε ανεμόμυλους και η υδραυλική ενέργεια από υδρόμυλους. Στα μέσα του 18<sup>ου</sup> αιώνα με την βιομηχανική επανάσταση τα ορυκτά καύσιμα άρχισαν να έχουν κυρίαρχο ρόλο στην παραγωγή ενέργειας με κυρίαρχο σταθμό την εφεύρεση της ατμομηχανής από τον James Watt το 1769. Από τις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα τα ορυκτά καύσιμα είχαν μετατραπεί στην κύρια πηγή καυσίμων. Τις τελευταίες δεκαετίες εξαιτίας της ενεργειακής κρίσης γίνεται συνεχής προσπάθεια ώστε η χρήση μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας να περιοριστεί και να στραφεί η ανάπτυξη στις ανανεώσιμες πηγές. Ο κυριότερος λόγος της συγκεκριμένης προσπάθειας είναι οι μεγάλες ποσότητες τοξικών αερίων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από την παραγωγή ενέργειας. [3],[5],[6]

### 1.1.1 Μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Ως μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ορίζονται οι πηγές ενέργειας που μετά την χρήση τους δεν μπορούν να αναπληρωθούν, με αποτέλεσμα με το πέρασμα των χρόνων να εξαντλούνται τα αποθέματά τους. Αποτελούνται κυρίως από ορυκτά καύσιμα, δηλαδή από πετρέλαιο, φυσικό αέριο και γαιάνθρακα και από την πυρηνική ενέργεια. Τα ορυκτά καύσιμα από την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης μέχρι σήμερα αποτελούν την κύρια πηγή ενέργειας και η χρήση τους έχει παίξει πολύ σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της ανθρωπότητας. Όμως η ανεξέλεγκτη χρήση τους τον περασμένο αιώνα δημιούργησε σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα, καθώς με την καύση τους εκπέμπονται σημαντικές ποσότητες CO<sub>2</sub> που αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου και προκαλεί ατμοσφαιρική ρύπανση. [4],[7]

Τα ορυκτά καύσιμα δημιουργήθηκαν στο εσωτερικό της γης πριν από εκατομμύρια χρόνια από νεκρά ζώα και φυτά. Η πίεση και η θερμότητα που επικρατεί κάτω από την επιφάνεια της γης οδήγησαν στην δημιουργία των ορυκτών καυσίμων. [7]

Το πετρέλαιο αποτελεί ένα υγρό καύσιμο, με πολύ διαδεδομένη χρήση και χρησιμοποιείται για την παραγωγή καυσίμων κίνησης όπως βενζίνη και ντίζελ. Επίσης χρησιμοποιείται για θέρμανση και για παραγωγή ηλεκτρισμού. Επίσης το πετρέλαιο χρησιμοποιείται για την παρασκευή πλαστικού. Βρίσκεται παγιδευμένο σε πετρώματα στο εσωτερικό της γης και εξορύσσεται. [7]

Το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται κυρίως για μαγειρικές χρήσεις και για την θέρμανση σπιτιών. Βρίσκεται στο εσωτερικό της γης κοντά σε κοιτάσματα πετρελαίου και η εξόρυξη του μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους ίδιους σωλήνες που μεταφέρεται το πετρέλαιο. [7]

Οι γαιάνθρακες βρίσκονται σε στερεή μορφή σε απολιθωμένους βάλτους που έχουν ταφεί κάτω από την επιφάνεια της γης. Χρησιμοποιούνται ως καύσιμα για θέρμανση και για την τροφοδότηση ενεργειακών σταθμών. Εφόσον βρίσκονται σε στερεή μορφή δεν μπορούν να εξορυχθούν όπως το πετρέλαιο και πρέπει να ξεθαφτούν από το υπέδαφος. [7],[9]

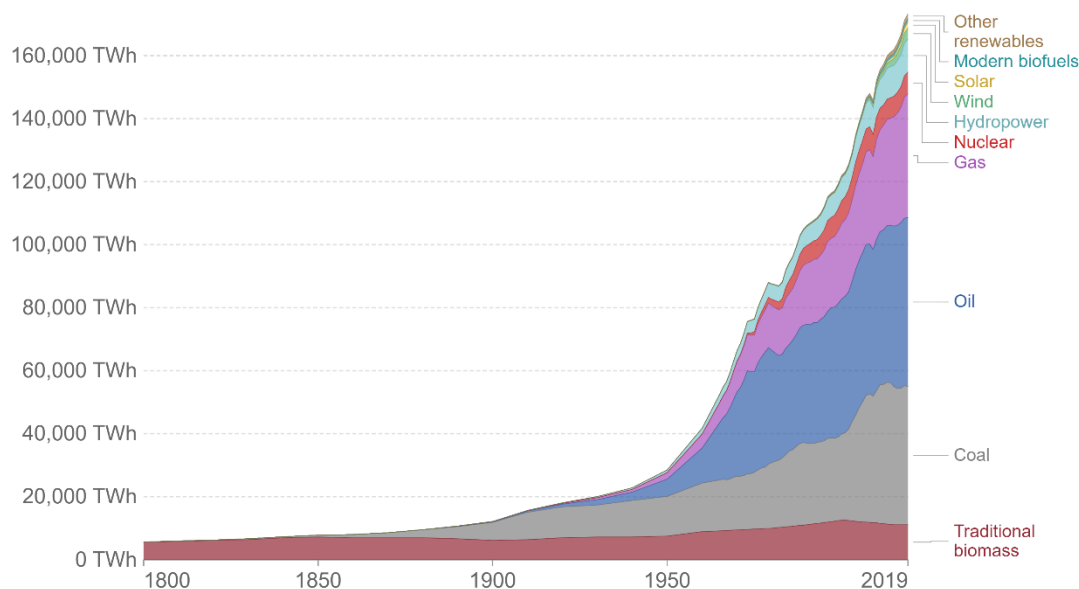
Η πυρηνική ενέργεια αποτελεί μία καθαρή πηγή ενέργειας που δεν προκαλεί περιβαλλοντικά προβλήματα. Η πυρηνική ενέργεια προκύπτει από ραδιενεργά στοιχεία

που εξάγονται από το εσωτερικό της γης και στην συνέχεια μετατρέπονται σε υγρά καύσιμα σε πυρηνικά εργοστάσια. [7],[9]

## Global primary energy consumption by source

Primary energy is calculated based on the 'substitution method' which takes account of the inefficiencies in fossil fuel production by converting non-fossil energy into the energy inputs required if they had the same conversion losses as fossil fuels.

Our World  
in Data



Source: Vaclav Smil (2017) & BP Statistical Review of World Energy

OurWorldInData.org/energy • CC BY

Εικόνα 1-2: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας από ανανεώσιμες και μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας το 2017 [4]

### 1.1.2 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, ορίζεται η ενέργεια που υπάρχει σε αφθονία στο περιβάλλον και μπορεί να ανανεωθεί σε μικρή χρονική περίοδο. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας χωρίζονται σε 5 κύριες κατηγορίες: [10]

- Ηλιακή ενέργεια
- Αιολική ενέργεια
- Γεωθερμική ενέργεια
- Ενέργεια βιομάζας
- Υδροηλεκτρική ενέργεια

Ως ηλιακή ενέργεια ορίζεται η ενέργεια που προέρχεται από την ηλιακή ακτινοβολία. Η ηλιακή ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πηγή θερμότητας ή να μετατραπεί σε ηλεκτρισμό μέσω φωτοβολταϊκών πάνελ. Μικρά φωτοβολταϊκά κελιά χρησιμοποιούνται στην καθημερινότητα, σε ρολόγια χειρός, σε κομπιουτεράκια και άλλες μικρές ηλεκτρονικές συσκευές. Μεγαλύτερα φωτοβολταϊκά μπορούν να είναι πηγή ηλεκτρισμού για ένα ολόκληρο σπίτι. Η ηλιακή ενέργεια, όπως και όλες οι μορφές ανανεώσιμης ενέργειας είναι φιλική προς το περιβάλλον, καθώς δεν παράγει αέριους ρύπους. Ο κυριότερος περιορισμός της συγκεκριμένης μορφής ενέργειας είναι ότι το ηλιακό φως δεν είναι σε συνεχή επαφή με την επιφάνεια της γης με αποτέλεσμα η χρήση της ηλιακής ενέργειας να περιορίζεται σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα της μέρας. [10]

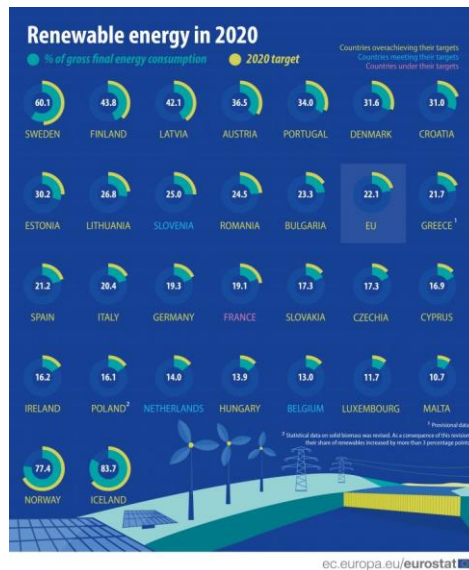
Η αιολική ενέργεια είναι η ενέργεια που παράγεται από τον άνεμο. Η αιολική ενέργεια χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ηλεκτρισμού που προκύπτει από την κίνηση ανεμογεννητριών. [10]

Υδροηλεκτρική ενέργεια ορίζεται η μηχανική ενέργεια που προκύπτει από την κίνηση του νερού. Η μηχανική ενέργεια του νερού μετατρέπεται σε ηλεκτρισμό με την χρήση στροβίλων και γεννητριών. Η υδροηλεκτρική ενέργεια αποτελεί μία από τις παλαιότερες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας και η χρήση της ως ανανεώσιμη πηγή είναι πολύ διαδεδομένη στον κόσμο. [10]

Η γεωθερμική ενέργεια προέρχεται από την θερμότητα που υπάρχει στο εσωτερικό της γης. Η θερμότητα μεταφέρεται από το κέντρο της γης προς την επιφάνειά της. Η γεωθερμική ενέργεια χρησιμοποιείται για θέρμανση κατοικιών και νερού και επίσης μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια. Η άντληση της γεωθερμικής ενέργειας πραγματοποιείται με εναλλάκτες και αντλίες θερμότητας. [10]

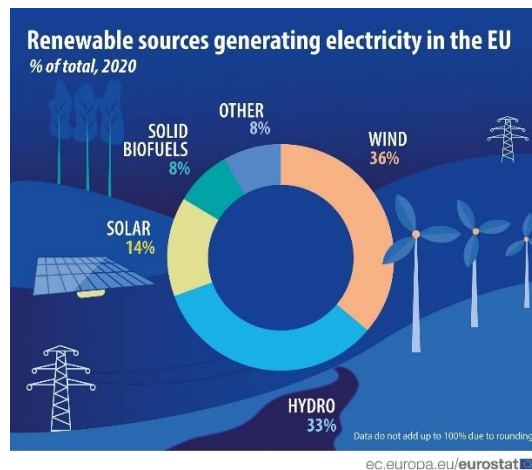
Η βιομάζα αποτελείται από ξύλο και απόβλητα ξύλινων προϊόντων, γεωργικά απόβλητα, βιογενή υλικά που περιέχονται στα στερεά αστικά απόβλητα, κοπριά ζώων και ανθρώπινα λύματα. Η ενέργεια από την βιομάζα μπορεί να προέλθει με άμεση καύση της για παραγωγή θερμότητας και με θερμοχημικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες για παραγωγή βιοκαυσίμων. [10]

Η χρήση ανανεώσιμης ενέργειας έναντι ορυκτών καυσίμων έχει αρκετά πλεονεκτήματα που περιλαμβάνουν την μείωση των εκπεμπόμενων αέριων του θερμοκηπίου, την καταπράυνση της κλιματικής αλλαγής, την διαφοροποίηση του ενεργειακού εφοδιασμού και την μείωση της εξάρτησης από αναξιόπιστες και ασταθείς αγορές ορυκτών καυσίμων, κυρίως πετρελαίου και φυσικού αερίου. Η αύξηση της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι μέρος της ευρωπαϊκής πράσινης συμφωνίας (Green Deal), για την στροφή στην βιώσιμη πράσινη ανάπτυξη. Ο στόχος για το 2020 ήταν το 20% της ενέργειας που καταναλώνεται στην ΕΕ να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές. Σύμφωνα με δεδομένα της ευρωπαϊκής στατιστικής υπηρεσίας (eurostat) το 2020 το 22,1% της ενέργειας που καταναλώθηκε στις χώρες της ΕΕ προερχόταν από ανανεώσιμες πηγές. [11],[12],[13]



Εικόνα 1-3 Ποσοστό εκμετάλλευσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στις χώρες της ΕΕ το έτος 2020 [11]

Η ηλεκτροδότηση είναι μία μορφή ενέργειας στην οποία χρησιμοποιούνται ανανεώσιμες πηγές σε μεγάλο ποσοστό. Συγκεκριμένα το 37,5% του ηλεκτρισμού στην ΕΕ για το 2020 προερχόταν από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, κυρίως αιολική και υδροηλεκτρική και σε μικρότερο ποσοστό από ηλιακή ενέργεια. [11],[14]



Εικόνα 1-4: Ποσοστό ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για παραγωγή ηλεκτρισμού στην ΕΕ το 2020 [14]

### 1.1.3 Βιοκαύσιμα

Τα βιοκαύσιμα είναι υγρά, αέρια η στερεά καύσιμα, προϊόντα βιομάζας που παράγονται από:

- Θερμοχημικές διεργασίες που αποτελούνται από την πυρόλυση και την αεριοποίηση. Από την διεργασία της πυρόλυσης παράγονται καύσιμα όπως βιοντίζελ, βιομεθάνιο, υδρογόνο και βιοέλαια. Τα βιοέλαια που παράγονται με περαιτέρω επεξεργασία μετατρέπονται σε βενζίνη, βιοντίζελ και αεροπορικά καύσιμα. Από την διεργασία της αεριοποίησης παράγεται ένα μείγμα αερίων που αποτελείται από υδρογόνο (H<sub>2</sub>) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και



ονομάζεται syngas (synthesis gas). Το syngas μπορεί να μετατραπεί σε υγρά καύσιμα μέσα από την σύνθεση Fischer-Tropsch.

- Χημικές διεργασίες που αποτελούνται από την μετεστεροποίηση μέσα από την οποία αγροτικά έλαια και ζωικά λίπη μετατρέπονται σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (Fatty acid methyl esters-FAME) και στην συνέχεια μετατρέπονται σε βιοντίζελ.
- Βιολογικές διεργασίες που αποτελούνται από την ζύμωση κατά την οποία η βιομάζα μετατρέπεται σε αιθανόλη και χρησιμοποιείται ως καύσιμο αυτοκινήτων και την αναερόβια χώνευση μέσα από την οποία παράγεται βιοαέριο, το οποίο έχει παρόμοιες ιδιότητες με το φυσικό αέριο. [10]

Η χρήση των βιοκαυσίμων διαδίδεται τα τελευταία χρόνια και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων. Τα βιοκαύσιμα εμφανίζουν αρκετά πλεονεκτήματα [17]

- Αποτελούν ανανεώσιμη πηγή ενέργειας σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα που εξαντλούνται.
- Η κάθε χώρα μπορεί να έχει αυτονομία στην παραγωγή τους χωρίς να υπάρχει εξάρτηση από άλλες χώρες και να δημιουργούνται πολιτικοκοινωνικά συμφέροντα.
- Είναι καθαρότερα καύσιμα και εκπέμπουν μικρότερη ποσότητα CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> στην ατμόσφαιρα σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα

Τα βιοκαύσιμα χρησιμοποιούνται στην σημερινή εποχή σε σημαντικό ποσοστό ως καύσιμο στις μετακινήσεις, καθώς σύμφωνα με την πράσινη συμφωνία της ΕΕ το 10% της ενέργειας που καταναλώνεται στις μεταφορές πρέπει να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μέχρι το 2020. Συγκεκριμένα στην Ελλάδα η ανάμειξη ορυκτών καυσίμων με βιοκαύσιμα είναι υποχρεωτική. Αναφορικά με το πετρέλαιο κίνησης η ανάμειξη ντίζελ με βιοντίζελ ξεκίνησε το 2005 σε ποσοστό 2,5% v/v και το 2020 το ποσοστό βιοντίζελ στο πετρέλαιο κίνησης έχει φτάσει στο 7% v/v και το καύσιμο ονομάζεται B7. Αντίστοιχα η βενζίνη που καταναλώνεται εγχώρια στα οχήματα πρέπει να περιέχει βιοαιθανόλη ή βιοαιθέρες σε ποσοστό 3,3% v/v για το 2020. Η χρήση βιοκαυσίμων παίζει σημαντικό ρόλο στον μηχανοκίνητο αθλητισμό. Το 2022 στο πρωτάθλημα της F1 το καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε αποτελούταν από 10% βιοαιθανόλη και 90% ορυκτά καύσιμα. Ο στόχος είναι μέχρι το 2025 οι μηχανές στο πρωτάθλημα να λειτουργούν με ένα καινοτόμο 100% βιοκαύσιμο και υπολογίζεται ότι η χρήση του θα μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά 65%. [15],[16]

## 1.2 Κυκλική οικονομία

Η κυκλική οικονομία αποτελεί ένα μοντέλο παραγωγής και κατανάλωσης με κύριο στόχο την αύξηση του χρόνου ζωής των προϊόντων και την κατάργηση του παραδοσιακού μοντέλου οικονομίας που στηρίζεται στην πρωτογενή εξόρυξη, στην χρήση και έπειτα στην απόρριψη των προϊόντων. Μέσω της κυκλικής οικονομίας επιδιώκεται η δημιουργία κύκλων μέσα από τους οποίους οι πρώτες ύλες, τα εξαρτήματα και τα προϊόντα χάνουν όσο το δυνατόν λιγότερη από την αξία τους μέσω της επαναλαμβανόμενης αξιοποίησής τους. Επιπλέον επιδιώκεται η χρήση πιο πράσινης ενέργειας για την παραγωγή προϊόντων. Το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας βασίζεται σε τρεις αρχές: [18],[19]

1. Ο εγγενής σχεδιασμός προϊόντων και διεργασιών με τρόπο ώστε να αποφεύγεται η παραγωγή αποβλήτων και η περιβαλλοντική ρύπανση από αέρια που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα και τοξικές ουσίες που απελευθερώνονται στον υδάτινο ορίζοντα.
2. Η παραγωγή προϊόντων που είναι εύκολη η επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωσή τους και η αξία τους διατηρείται με το πέρασμα του χρόνου.
3. Η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.



Εικόνα 1-5: Αναπαράσταση μοντέλου κυκλικής οικονομίας [20]

Η ανάγκη για στροφή στο μοντέλο της κυκλικής οικονομίας είναι επιτακτική. Στην ΕΕ παράγονται πάνω από 2,5 δις τόνοι αποβλήτων ετησίως και καθώς ο παγκόσμιος πληθυσμός αυξάνεται και το επίπεδο ζωής βελτιώνεται αναμένεται αύξηση των παραγόμενων αποβλήτων και απαίτηση μεγαλύτερων ποσοτήτων πρώτων υλών, οι οποίες όμως εξαντλούνται. Το μοντέλο κυκλικής οικονομίας εμφανίζει σημαντικά οφέλη, όπως η μειωμένη επιβάρυνση του περιβάλλοντος, η μεγαλύτερη ασφάλεια εφοδιασμού πρώτων υλών, η δημιουργία καινοτόμων προϊόντων και η αύξηση της ανταγωνιστικότητας. [18]

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή με την θέσπιση νέων νομοθεσιών προσδοκεί οι βιομηχανίες να στραφούν σε μια πιο βιώσιμη ανάπτυξη με στόχο μία πλήρως κυκλική οικονομία έως το 2050. [18]

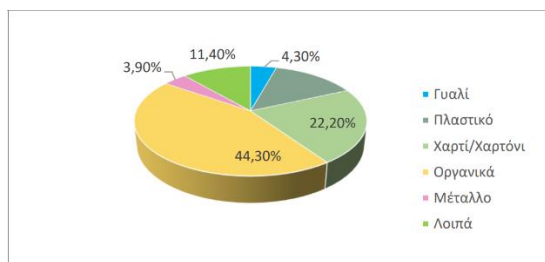
## 2. Αστικά στερεά και υγρά απόβλητα

### 2.1 Αστικά στερεά απόβλητα-ΑΣΑ (Municipal Solid Waste-MSW)

Τα αστικά στερεά απόβλητα χαρακτηρίζονται ως ένα ανομοιογενές συνονθύλευμα υλικών, το οποίο προκύπτει από οικιακές δραστηριότητες. Τα ΑΣΑ χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- Ζυμώσιμα: κυρίως τα βιολογικά απορρίμματα τροφίμων και απόβλητα κήπων
- Χαρτί/Χαρτόνι: απορρίμματα χαρτιού, χαρτόνι, περιοδικά, εφημερίδες, χάρτινες σακούλες, χάρτινες συσκευασίες
- Πλαστικό: μπουκάλια, συσκευασίες, δοχεία, σακούλες, καπάκια, κύπελλα
- Γυαλί: γυάλινα μπουκάλια, σπασμένα γυαλιά, χρωματισμένο γυαλί
- Μέταλλα: αλουμινένια κύπελλα, μεταλλικά δοχεία
- Άλλα: αδρανή υλικά [21],[23]

Η μέση παραγωγή ΑΣΑ στην Ευρωπαϊκή Ένωση για το 2020 ήταν 505kg/άτομο με την Ελλάδα να βρίσκεται σε υψηλότερο επίπεδο από τον ευρωπαϊκό μέσο όρο με τιμή 525kg/άτομο. [22]

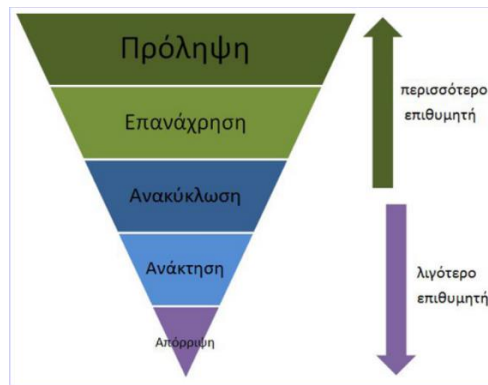


Εικόνα 2-1: Σύσταση ΑΣΑ στην Ελλάδα το 2015 [25]

#### 2.1.1 Διαχείριση ΑΣΑ

Η διαχείριση των αποβλήτων έχει ως κύριο στόχο την ελαχιστοποίηση των ΑΣΑ που διατίθενται προς ταφή και στηρίζεται στο μοντέλο της κυκλικής οικονομίας. Η αειφορική διαχείριση των ΑΣΑ στηρίζεται σύμφωνα με την διάταξη 4042/2012 για την θεματική στρατηγική της ΕΕ για πρόληψη και ανακύκλωση των αποβλήτων στην: [24]

- Πρόληψη-ελαχιστοποίηση
- Επαναχρησιμοποίηση
- Ανακύκλωση
- Ανάκτηση ενέργειας
- Τελική διάθεση



Εικόνα 2-2: Ιεράρχηση των στόχων της ΕΕ για αειφορική διαχείριση αποβλήτων [24]

### 2.1.1.1 Ανακύκλωση

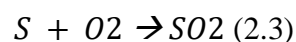
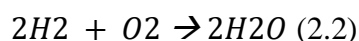
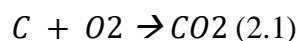
Η ανακύκλωση είναι η επανεπεξεργασία ήδη επεξεργασμένων υλικών που έχουν απορριφθεί και η μετατροπή τους σε πρώτες ύλες με σκοπό την δημιουργία νέων προϊόντων. Η ανακύκλωση συντελεί στην εξοικονόμηση υλικών και ενέργειας, στην μείωση της ρύπανσης και στην μείωση της ποσότητας ΑΣΑ που προορίζονται για τελική διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ).

Τα βασικά ανακυκλώσιμα πρωτογενή υλικά είναι το χαρτί/χαρτόνι, το πλαστικό, το αλουμίνιο και το γυαλί.

### 2.1.1.2 Θερμική επεξεργασία απορριμμάτων

Οι θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας ΑΣΑ αποτελούν μεθόδους κατά τις οποίες χρησιμοποιείται θερμότητα για την διάσπαση των απορριμμάτων με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικό καύσιμο σε μεγάλο πλήθος βιομηχανικών καυστήρων. [26],[27]

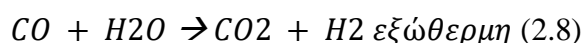
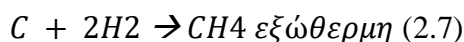
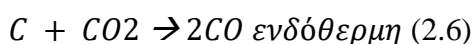
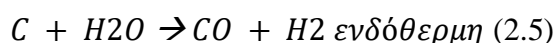
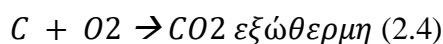
Η κυριότερη μέθοδος θερμικής επεξεργασίας των αστικών στερεών απορριμμάτων είναι η καύση (incineration). Η καύση αποτελεί την θερμική οξείδωση παρουσία περίσσειας οξυγόνου και πραγματοποιείται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 850°C. Τα τελικά προϊόντα αποτελούνται από καυσαέρια των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>) και στάχτη η οποία αποτελείται από τα μη εύφλεκτα ΑΣΑ, κυρίως γυαλί και μέταλλο. Τα κυριότερα πλεονεκτήματά της είναι ότι μπορεί να μειώσει τον όγκο των απορριμμάτων κατά 85-95% με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας. Το σημαντικότερο πρόβλημα που παρουσιάζεται είναι η ατμοσφαιρική ρύπανση που προκαλείται από τα παραγόμενα καυσαέρια. [26],[27]



Η πυρόλυση αποτελεί την θερμική διάσπαση μιας οργανικής ουσίας σε συνθήκες απουσίας O<sub>2</sub>. Απαιτείται μια εξωτερική πηγή θερμότητας, ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία στα επιθυμητά επίπεδα, δηλαδή 300-850°C, ανάλογα με την σύνθεση των ΑΣΑ. Κατά την διεργασία της πυρόλυσης παράγονται προϊόντα αέριας, υγρής η στερεής φάσης. Η στερεή φάση αποτελείται από άνθρακα και αδρανή υλικά που περιέχονταν στο αρχικό ρεύμα ΑΣΑ. Το αέριο ρεύμα περιέχει συνθετικό αέριο, κυρίως

υδρογόνο, μεθάνιο, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα. Το αέριο ρεύμα μπορεί να συμπυκνωθεί για την παραγωγή συνθετικού καυσίμου λαδιού, κεριού και πίσσας. Η πυρόλυση δεν χρησιμοποιείται ευρέως για την επεξεργασία ΑΣΑ, εξαιτίας της μεγάλης ανομοιογένειας που εμφανίζεται στο κλάσμα των αποβλήτων και της ανάγκης για προεπεξεργασία με σκοπό την απομάκρυνση υλικών όπως το γυαλί και τα μέταλλα. [26],[27]

Η τελευταία θερμική μέθοδος επεξεργασίας είναι η αεριοποίηση. Η αεριοποίηση είναι η μερική οξείδωση ΑΣΑ, μέσα από την οποία παράγεται μείγμα αέριων καυσίμων που αποτελείται από μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και υδρογόνο. Αντίστοιχα με την διεργασία της πυρόλυσης απαιτείται απομάκρυνση υλικών από το κλάσμα των ΑΣΑ. Η διεργασία της αεριοποίησης πραγματοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία, συνήθως μεγαλύτερη από 650°C. Η διεργασία είναι κυρίως εξώθερμη, όμως απαιτείται ποσότητα θερμότητας για την αρχή της διεργασίας. Κατά την διαδικασία της αεριοποίησης λαμβάνουν χώρα πέντε βασικές αντιδράσεις: [26],[27]



#### 2.1.2.2 Διάθεση σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων-ΧΥΤΑ

Υγειονομική ταφή ονομάζεται η διαδικασία ελεγχόμενης και οργανωμένης ταφής των απορριμμάτων που παρουσιάζει τις ελάχιστες επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην δημόσια υγεία, στους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων. Με την αύξηση των υλικών για ταφή το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της διάθεσής τους αυξήθηκε και κρίθηκε αναγκαία η εισαγωγή διατάξεων περιβαλλοντικής προστασίας και η δημιουργία χώρων όπου η διάθεση των απορριμμάτων δεν είναι ανεξέλεγκτη. Κατά την υγειονομική ταφή κάθε ημερήσιο φορτίο αποβλήτων τοποθετείται συμπιεσμένο και στην συνέχεια επικαλύπτεται με στρώμα χώματος 15-30cm, ώστε να ελαχιστοποιείται η διασπορά των απορριμμάτων. Στο τέλος τοποθετούνται αγωγοί αερίου, με σκοπό την συλλογή του παραγόμενου βιοαερίου. Κατά την υγειονομική ταφή δημιουργούνται στραγγίσματα από την αρχική υγρασία που περιέχεται στα απορρίμματα και από την διείσδυση των νερών της βροχής. Τα στραγγίσματα περιλαμβάνουν τοξικές ουσίες που μπορούν να μολύνουν τα επιφανειακά και υπόγεια νερά και για αυτό είναι αναγκαία η συλλογή τους για ελεγχόμενη απομάκρυνση. Η οργανική ύλη των αποβλήτων διασπάται σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου (αναερόβια χώνευση) με αποτέλεσμα την παραγωγή βιοαερίου, το οποίο αποτελείται από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα και σε μικρή περιεκτικότητα από άζωτο, οξυγόνο, αμμωνία και πτητικά οργανικά. Καθώς το μεθάνιο συνεισφέρει σημαντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου το παραγόμενο βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικό καύσιμο. Στην Ελλάδα η διαχείριση του βιοαερίου πραγματοποιείται κυρίως με καύση, ώστε να μετατραπεί το CH<sub>4</sub> σε CO<sub>2</sub> και να περιοριστεί η ατμοσφαιρική ρύπανση. [27]

### 2.1.2 Αστικά στερεά απόβλητα τροφίμων

Το ζυμώσιμο κλάσμα των στερεών αστικών αποβλήτων αποτελείται κυρίως από τα οργανικά απόβλητα της κουζίνας και του κήπου. Τα οργανικά απόβλητα αποτελούν περίπου το 30-50% την συνολικής ποσότητας των αστικών στερεών αποβλήτων, με το μεγαλύτερο ποσοστό να αποτελείται από τα απόβλητα τροφίμων. Η κύρια μέθοδος διαχείρισής τους είναι η καύση και η διάθεση σε ΧΥΤΑ σε ποσοστό περίπου 95%. Εξαιτίας όμως της μεγάλης περιεκτικότητας σε υγρασία που περιέχουν η υγειονομική ταφή δεν καθιστά μια φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο, καθώς παράγονται μεγάλες ποσότητες στραγγισμάτων. Αντίστοιχα η καύση τους δεν έχει υψηλή ενεργειακή απόδοση εξαιτίας της εξάτμισης του νερού που περιέχεται σε αυτά. Τα απόβλητα τροφίμων είναι πλούσια σε άνθρακα και άζωτο, τα οποία προέρχονται από υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια. Οι συγκεκριμένες ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παρασκευή βιοπροϊόντων, όπως βιοκαύσιμα, προβιοτικά, ακόμα και βιοδιασπώμενα πλαστικά.

Από το ρεύμα των αστικών αποβλήτων τροφίμων μπορούν να προκύψουν δύο φάσεις μία στερεή και μία υγρή, με επεξεργασία σε τεμαχιστή και ξηραντήρα. Η στερεή φάση αποτελείται από ένα ομοιογενές προϊόν βιομάζας που ονομάζεται FORBI (Food Residue Biomass) και είναι ένα προϊόν πλούσιο σε άνθρακα και άζωτο που το καθιστά κατάλληλο για επεξεργασία με διεργασίες όπως η αναερόβια χώνευση, η σκοτεινή ζύμωση, η κομποστοποίηση. Το FORBI έχει ποσοστό υγρασίας περίπου 10%. Η υγρασία απομακρύνεται από τα τροφικά απόβλητα σε ποσοστό 75-80% σε μορφή ατμού, ο οποίος στην συνέχεια συμπυκνώνεται και παραλαμβάνεται ως υγρό προϊόν. Το συμπύκνωμα (condensate) είναι ένα προϊόν πλούσιο σε οργανικό άνθρακα στο οποίο όμως δεν συμπεριλαμβάνεται άζωτο. Έτσι μπορεί να φανεί χρήσιμο για συνεπεξεργασία με άλλα προϊόντα στα οποία είναι επιθυμητό να αυξηθεί το οργανικό τους φορτίο. [28]

### 2.2 Αστικά λύματα

Ως αστικά λύματα χαρακτηρίζονται τα μη στερεά απόβλητα που προέρχονται από σπίτια και εμπορικές δραστηριότητες ενός αστικού ιστού. Τα αστικά λύματα προέρχονται από το νερό που χρησιμοποιείται στις τουαλέτες και στην κουζίνα, καθώς και από το νερό που χρησιμοποιείται για πλύσιμο. Τα αστικά υγρά απόβλητα είναι επιμολυσμένα με βακτήρια, ιούς, καθαριστικά και υπολείμματα τροφίμων. Τα χαρακτηριστικά των αστικών λυμάτων χωρίζονται σε φυσικά, χημικά και βιολογικά. [29],[30]

Η συλλογή τους στις μεγάλες πόλεις πραγματοποιείται με δίκτυο αποχέτευσης και τα λύματα οδηγούνται σε κέντρα επεξεργασίας με σκοπό τον καθαρισμό τους από τις τοξικές ουσίες και την ασφαλή διάθεσή τους στο περιβάλλον. Τα υγρά απόβλητα βιομηχανιών μπορούν να οδηγηθούν για επεξεργασία μέσω συστημάτων αποχέτευσης ή να καθαριστούν σε μονάδες επεξεργασίας που βρίσκονται στην βιομηχανία και να διατεθούν απευθείας στον ορίζοντα. [29]

#### 2.2.1 Χαρακτηριστικά υγρών αστικών αποβλήτων

Τα χαρακτηριστικά των αστικών λυμάτων διακρίνονται σε 3 κατηγορίες

- Φυσικά χαρακτηριστικά
- Χημικά χαρακτηριστικά

- Βιολογικά χαρακτηριστικά

Τα φυσικά χαρακτηριστικά γίνονται εύκολα αντιληπτά από τον ευρύ πληθυσμό και παρόλο που συγκριτικά με τα χημικά και τα βιολογικά αποτελούν τον μικρότερο κίνδυνο για το περιβάλλον και την δημόσια υγεία προκαλούν άμεση αντίδραση.

Τα φυσικά χαρακτηριστικά αποτελούνται από τα στερεά, την θερμοκρασία, το χρώμα, την οσμή και την πυκνότητα.

Η **οσμή** προκαλείται από αέρια που απελευθερώνονται κατά την διάσπαση της οργανικής ύλης και γίνεται εντονότερη με την πάροδο του χρόνου. Οι κυριότερες ενώσεις που προκαλούν δυσοσμία είναι αμμίνες, αμμωνία, διαμίνες, υδρόθειο, μερκαπτάνες, οργανικά σουλφίδια και σκατόλη.

Η μέση **θερμοκρασία** των υγρών αποβλήτων είναι υψηλότερη κατά τους περισσότερους μήνες του χρόνου από την θερμοκρασία του περιβάλλοντος και κυμαίνεται σε τιμές 10-21,1°C, ανάλογα με την γεωγραφική θέση. Η αυξημένη θερμοκρασία των αποβλήτων προκαλείται κυρίως από το ζεστό νερό που χρησιμοποιείται σε οικιακές και βιομηχανικές δραστηριότητες.

Τα φρέσκα λύματα έχουν συνήθως φαιό **χρώμα** το οποίο μετατρέπεται σε μαύρο κατά την διάσπαση των οργανικών ουσιών.

Η **πυκνότητα** των λυμάτων που αποτελούνται κυρίως από οικιακά απόβλητα και όχι από βιομηχανικά θεωρείται ότι είναι ίση με την πυκνότητα του νερού. Αποτελεί ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των αποβλήτων καθώς προσδιορίζει την ικανότητά τους να σχηματίζουν ιζήματα στις δεξαμενές καθίζησης. Η πυκνότητα εξαρτάται από την θερμοκρασία και μεταβάλλεται με την συγκέντρωση των ολικών στερεών.

Τα χημικά χαρακτηριστικά χωρίζονται σε οργανικά και ανόργανα. Οι **οργανικές** ενώσεις αποτελούνται από πρωτεΐνες (40-60%), υδατάνθρακες (25-50%), λίπη και έλαια (10%) και ουρία. Επιπλέον ως οργανικές ουσίες χαρακτηρίζονται και συστατικά τα οποία περιέχονται εξαιτίας της ανθρώπινης δραστηριότητας όπως απορρυπαντικά και φαινόλες. Τα **ανόργανα** χαρακτηριστικά συνοψίζονται ως:

- a. το pH που συνήθως έχει ουδέτερη τιμή γύρο στο 7
- b. τα χλωρίδια που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες
- c. την αλκαλικότητα που εκφράζεται ως το αποτέλεσμα της παρουσίας υδροξειδίων, ανθρακικών και διττανθρακικών στοιχείων.
- d. Το ανόργανο άζωτο που βρίσκεται στα λύματα κυρίως υπό την μορφή αμμωνίας και σε μικρότερη ποσότητα σε νιτρώδη και νιτρικά
- e. Ο φώσφορος σε μορφή ορθοφωσφορικών και πολυφωσφορικών
- f. Το θείο που βρίσκεται στα λύματα υπό την μορφή θεικών
- g. Ιόντα βαρέων μετάλλων που εξαιτίας της υψηλής τοξικότητάς τους χρήζουν ιδιαίτερης σημασίας όσο αφορά την επεξεργασία τους.

Τα **βιολογικά χαρακτηριστικά** των υγρών αποβλήτων αποτελούνται από μικροοργανισμούς ορισμένοι εκ των οποίων μπορεί να είναι παθογόνοι. Τα κολοβακτηρίδια είναι τα συχνότερα βακτήρια που συναντώνται και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτης της ανθρώπινης ρύπανσης. Η ύπαρξη κολοβακτηριδίων

μπορεί να συνεπάγεται με την ύπαρξη παθογόνων μικροοργανισμών, παρόλο που τα ίδια δεν θεωρούνται τοξικά.

Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά πρέπει να βρίσκονται εντός ορισμένων ορίων τιμών, ώστε να επιτρέπεται η διάθεση των λυμάτων στο περιβάλλον. Για αυτό τον λόγο απαιτείται να πραγματοποιηθεί μια σειρά διεργασιών για την επεξεργασία τους. [29]

### 2.2.2 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Η διαχείριση των υγρών αποβλήτων χωρίζεται σε τέσσερις βασικές διεργασίες:

- Την προεπεξεργασία
- Την πρωτοβάθμια επεξεργασία
- Την δευτερογενή επεξεργασία
- Την τριτογενή επεξεργασία

#### 2.2.2.1 Προεπεξεργασία

Η προεπεξεργασία είναι το πρώτο στάδιο αφού τα αστικά υγρά απόβλητα εισέρχονται στην εγκατάσταση επεξεργασίας. Προετοιμάζει τα απόβλητα για τις κύριες διεργασίες, απομακρύνοντας συστατικά τα οποία πρόκειται να δημιουργήσουν πρόβλημα στην συνέχεια της διεργασίας. [27],[29]

Η προεπεξεργασία χωρίζεται σε τέσσερα στάδια:

- Τον εσχαρισμό
- Την εξάμμωση
- Την λιποσυλλογή
- Την εξισορρόπηση παροχής-συγκέντρωσης

Ο εσχαρισμός είναι η πρώτη διεργασία που πραγματοποιείται στην μονάδα επεξεργασίας και έχει ως σκοπό την απομάκρυνση ογκωδών στερεών που περιέχονται στα απόβλητα και μπορεί να προκαλέσουν βλάβη στις αντλίες στα επόμενα στάδια της επεξεργασίας. Ο διαχωρισμός των στερεών γίνεται με χρήση σχαρών οι οποίες διακρίνονται σε χονδρές με διάκενα από 1-5cm και σε λεπτές με διάκενα μικρότερα από 1.5cm.

Η εξάμμωση ακολουθεί τον εσχαρισμό και περιγράφει την διεργασία απομάκρυνσης στερεών σωματιδίων με διάμετρο από 200μm. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται με καθίζηση διακεκριμένων σωματιδίων (τύπου 1), όπου τα σωματίδια απομακρύνονται χωρίς να αλληλοεπιδρούν με ταχύτητα ανεξάρτητη της συγκέντρωσης στερεών.

Σε περίπτωση που τα υγρά απόβλητα περιέχουν σημαντικές ποσότητες ελαίων, μετά την αμμοσυλλογή απαιτείται και λιποσυλλογή. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε μια απλή δεξαμενή που ονομάζεται λιποσυλλέκτης και διαρκεί 3-5 λεπτά. Τα λίπη εξαιτίας της διαφοράς πυκνότητάς τους σε σχέση με το νερό ανέρχονται και συλλέγονται από την επιφάνεια, ενώ η εκροή του νερού πραγματοποιείται από ένα σημείο σε αρκετό βάθος.

Το τελικό στάδιο της προεπεξεργασίας είναι η εξισορρόπηση παροχής-συγκέντρωσης. Στην δεξαμενή εξισορρόπησης παροχής εξομαλύνονται οι ημερήσιες διακυμάνσεις προσφέροντας σταθερή παροχή στα επόμενα στάδια της επεξεργασίας. Η συνεχής ανάδευση στην δεξαμενή προσφέρει ομογενοποιημένο περιεχόμενο και αποτρέπει την



πραγματοποίηση αναερόβιων βιολογικών διεργασιών, καθώς προσφέρει τον απαιτούμενο αερισμό στην δεξαμενή. [27],[29]

#### *2.2.2.1 Πρωτοβάθμια επεξεργασία*

Η πρωτοβάθμια επεξεργασία ακολουθεί τις διεργασίες της προεπεξεργασίας. Στόχος αποτελεί η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών πριν τον βιολογικό καθαρισμό του αποβλήτου. Παράλληλα με την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών παρατηρείται μικρή μείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου. Η πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι μια διεργασία φυσικού διαχωρισμού που επιτυγχάνεται με καθίζηση ή επίπλευση. Η πρωτοβάθμια καθίζηση είναι καθίζηση τύπου 2 και σχεδιάζεται για να απομακρύνει στερεά μεγέθους από 0,1 έως 0,001mm, αφαιρώντας το 50-70% των συνολικών αιωρούμενων στερεών. Με τον συγκεκριμένο τύπο καθίζησης δημιουργούνται συσσωματώματα με αποτέλεσμα να αυξάνεται σταδιακά η ταχύτητα της καθίζησης, καθώς τα σωματίδια κατευθύνονται προς τον πυθμένα της δεξαμενής. Ο διαχωρισμός με επίπλευση είναι μια διεργασία κατά την οποία τα αιωρούμενα στερεά προσκολλώνται πάνω σε φυσαλίδες αερίου, μειώνοντας την πυκνότητά τους σε μία αποτελεσματική πυκνότητα μικρότερη από του νερού με αποτέλεσμα την επίπλευσή τους. Η επίπλευση έχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα συγκριτικά με την καθίζηση, καθώς εξαιτίας της άνωσης είναι ταχύτερη η απομάκρυνση ελαφρύτερων στερεών. [27],[29]

#### *2.2.2.3 Δευτερογενής επεξεργασία*

Κατά την δευτερογενή επεξεργασία απομακρύνεται το 85% της οργανικής ύλης. Η απομάκρυνση των οργανικών επιτυγχάνεται κυρίως με βιολογικές διεργασίες που βασίζονται στην ανάπτυξη μικροοργανισμών σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Οι διεργασίες οξειδωσης από αερόβιους μικροοργανισμούς ονομάζονται διεργασίες ενεργού ιλύος (δραστικής λάσπης-activated sludge). Οι διεργασίες ενεργού ιλύος περιλαμβάνουν δύο στάδια, τον αερισμό και την δευτεροβάθμια καθίζηση. Τα οργανικά λύματα εισέρχονται στην δεξαμενή αερισμού (ΔΑ), όπου οξειδώνονται από μικροοργανισμούς. Το οξυγόνο που απαιτείται για την οξειδωση προσφέρεται με διαχυτές ή με επιφανειακούς αεριστήρες. Η οξειδωση έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μικροοργανισμών που χρησιμοποιούν τους ρύπους των αποβλήτων ως υπόστρωμα για την ανάπτυξή τους με ταυτόχρονη παραγωγή μεταβολικών προϊόντων, όπως  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ . Η ενεργός ιλύ αποτελείται από βιολογικές κροκίδες που προκύπτουν από συσσωμάτωση μικροοργανισμών. Η ιλύς απορροφά τα αιωρούμενα και διαλυμένα στερεά και τα οξειδώνει. Οι βιολογικές κροκίδες καθιζάνουν σε δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης (ΔΔΚ) και μέρος τους ανακυκλώνεται στην ΔΑ, ενώ η υπόλοιπη ποσότητα ιλύος απομακρύνεται (περίσσεια ιλύος). [27],[29]

#### *2.2.2.4 Τριτοβάθμια επεξεργασία*

Η υγρή εκροή από την ΔΔΚ ενδέχεται να απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία πριν την διάθεσή της στο υδάτινο περιβάλλον, όταν δεν ικανοποιεί τις νομοθετικές απαιτήσεις για τον αποδέκτη ή όταν υπάρχει στόχος για επαναχρησιμοποίηση των υδάτων για βιομηχανικές ή αρδευτικές δραστηριότητες. Σκοπός της τριτοβάθμιας επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση οργανικού φορτίου που έχει παραμείνει στα υγρά απόβλητα και η απενεργοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών. Οι τεχνικές που εφαρμόζονται στην τριτοβάθμια επεξεργασία αποτελούνται από: [27]

- Απολύμανση με χημικά μέσα, κυρίως χλώριο και όζον, με φυσικά μέσα, όπως υπεριώδης ακτινοβολία
- Δύλιση
- Φιλτράρισμα

#### *2.2.2.5 Διαχείριση περίσσειας ενεργού ιλύος*

Η περίσσεια ενεργού ιλύος, δηλαδή το μέρος της ιλύος που δεν ανακυκλώνεται στην δεξαμενή αερισμού κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία απαιτεί επιπλέον επεξεργασία πριν την τελική του διάθεση. Η παραγωγή ιλύος μετά τον βιολογικό καθαρισμό των λυμάτων στις χώρες της ΕΕ εκτιμάται 8-10 εκατομμύριο τόνους ετησίως. Η διάθεση της ιλύος συνήθως πραγματοποιείται με απόρριψη σε ΧΥΤΑ ή με ταφή μετά από καύση. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος είναι η διάθεση σε ΧΥΤΑ, όμως απαιτείται κατάλληλη επεξεργασία που στοχεύει στην μείωση του όγκου της ιλύος, στην μείωση του οργανικού φορτίου, των παθογόνων μικροοργανισμών και της συγκέντρωσης των τοξικών στοιχείων, όπως τα βαρέα μέταλλα. Μία από τις μεθόδους που προτείνεται είναι η επεξεργασία με αναερόβια χώνευση, καθώς η συγκεκριμένη μέθοδος έχει το πλεονέκτημα ότι ταυτόχρονα με την επεξεργασία του αποβλήτου παράγεται βιοαέριο από την αποσύνθεση του οργανικού φορτίου και δίνεται η δυνατότητα εκμετάλλευσής του με σκοπό την μείωση της ενέργειας που καταναλώνεται για την διεργασία επεξεργασίας. [29]

### 3. Αναερόβια χώνευση

#### 3.1 Γενικά

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μία βιοχημική διεργασία, κατά την οποία οργανική ύλη, σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου, διασπάται από μικροοργανισμούς και μετατρέπεται σε αέριο μείγμα αποτελούμενο από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, δηλαδή βιοαέριο. Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων και σε μικρότερο βαθμό στην επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων. Ένας λόγος για την διαδεδομένη χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου είναι το γεγονός ότι παράλληλα με την μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των λυμάτων που παράγονται από ανθρώπινες δραστηριότητες, συνεισφέρει και στην παραγωγή ενέργειας. Η αναερόβια χώνευση απαντάται στην φύση, όπου εμφανίζονται αναερόβιες συνθήκες, όπως στον βυθό λιμνών και κατά την πέψη μηρυκαστικών ζώων. [27], [32]

Η αναερόβια χώνευση δεν αποτελεί μία νέα μέθοδο, καθώς ήδη από τον 17<sup>ο</sup> αιώνα είχε παρατηρηθεί ότι από την διάσπαση της οργανικής ύλης παράγεται αέριο. Το 1776 ο Volta αντιλήφθηκε την συσχέτιση ανάμεσα στην ποσότητα της οργανικής ύλης που διασπάται και στο αέριο που παράγεται. Στις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα οι John Dalton και Humphrey Davy ανακάλυψαν ότι το παραγόμενο αέριο αποτελείται από μεθάνιο και τα επόμενα χρόνια βρέθηκε ότι η μετατροπή της οργανικής ύλης σε μεθάνιο οφείλεται στην δράση μικροοργανισμών. Η αναερόβια χώνευση εφαρμόστηκε για πρώτη φορά ως μέθοδος επεξεργασίας αστικών λυμάτων στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα και το 1895 η παραγόμενη ενέργεια στο Exeter της Αγγλίας χρησιμοποιήθηκε για τον φωτισμό των δρόμων. Με την πρόοδο της επιστήμης της μικροβιολογίας κατά την δεκαετία του 1930, καθώς αναγνωρίστηκαν οι μικροοργανισμοί και ο τρόπος που επηρεάζουν την παραγωγή βιοαερίου, σημειώθηκε βελτίωση στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου, καθώς λειτουργούσε υπό βέλτιστες συνθήκες. [31], [32]

Πλέον είναι μία κύρια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία τόσο των υγρών αστικών αποβλήτων, καθώς και για κτηνοτροφικά και γεωργικά απόβλητα. Ο λόγος της διαδεδομένης χρήσης της είναι ότι παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες μεθόδους, όπως: [27]

- Έχει χαμηλή ενεργειακή απαίτηση, συγκριτικά με επεξεργασία υπό αερόβιες συνθήκες
- Υπάρχει η δυνατότητα ανάκτησης βιοαερίου, ταυτόχρονα με την επεξεργασία αποβλήτων
- Απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων (COD) σε μεγάλο βαθμό
- Παράγεται λιγότερη λάσπη, συγκριτικά με την αερόβια διεργασία.
- Σε θερμοφιλικές συνθήκες παρατηρείται σταθεροποίηση του αποβλήτου σε μεγάλο βαθμό και μικρότερη απαίτηση για παραπάνω επεξεργασία [27],

Παράλληλα παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα, εξαιτίας των οποίων η χρήση της περιορίζεται και απαιτείται να λειτουργεί υπό αυστηρούς περιορισμούς. Τα σημαντικότερα μειονεκτήματα:

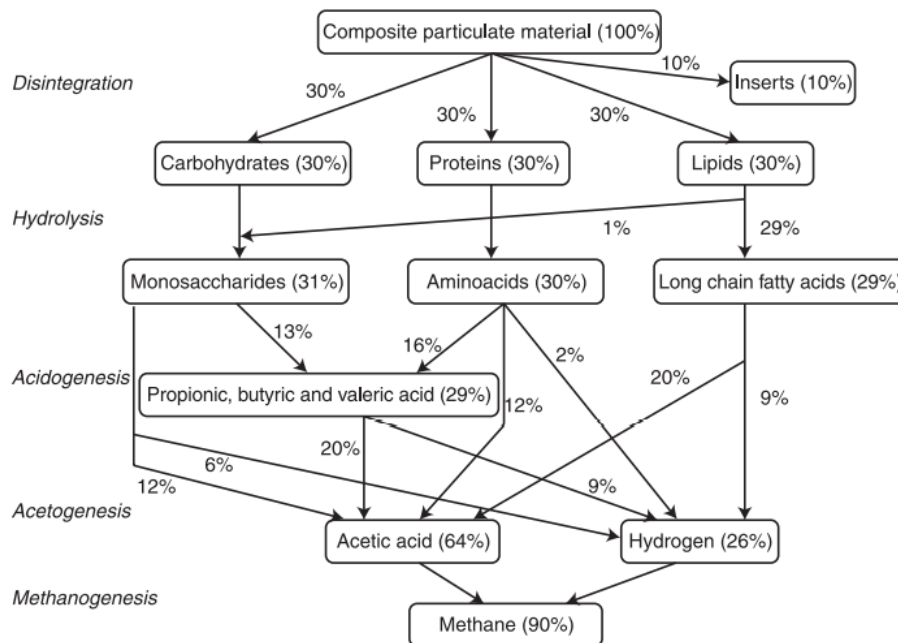
- Απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία του αποβλήτου κατά την εκροή του από τον αντιδραστήρα για την απελευθέρωσή του στο περιβάλλον

- Η μέθοδος επηρεάζεται σημαντικά από τις συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, όπως η θερμοκρασία και το pH
- Είναι ευαίσθητη σε τοξικά
- Αποτελεί μία αργή διεργασία που απαιτεί σημαντικό χρονικό διάστημα για τον εγκλιματισμό των μικροοργανισμών και την εκκίνηση της διεργασίας [27]

### 3.2 Στάδια

Η αναερόβια χώνευση χωρίζεται σε πέντε βασικά στάδια, κατά τα οποία η οργανική ύλη διασπάται σε απλούστερα συστατικά μέχρι την τελική παραγωγή του βιοαερίου. Σε κάθε στάδιο της διεργασίας δρουν διαφορετικές ομάδες μικροοργανισμών, οι οποίες λειτουργούν κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Τα στάδια που λαμβάνουν χώρα είναι: [32]

1. Διαλυτοποίηση
2. Υδρόλυση
3. Οξεογένεση
4. Οξικογένεση
5. Μεθανογένεση



Εικόνα 3-1: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων της αναερόβιας χώνευσης

#### 3.2.1 Διαλυτοποίηση

Κατά το στάδιο της διαλυτοποίησης τα περίπλοκα σωματίδια της τροφοδοσίας αποσυντίθενται σε πιο απλά πολυμερή, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια. Το στάδιο αυτό είναι το πρώτο που λαμβάνει χώρα κατά την αναερόβια χώνευση και παράλληλα με το στάδιο της υδρόλυσης μετατρέπουν την οργανική ύλη στο κατάλληλο σχήμα και μέγεθος, ώστε να ευνοείται η διαπερατότητά της από το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων και να είναι δυνατή η πραγματοποίηση των επόμενων σταδίων. [32]

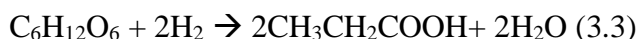
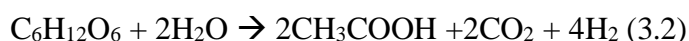
### 3.2.2 Υδρόλυση

Τα οργανικά πολυμερή που παράγονται από της διάσπαση της οργανικής ύλης, υδρολύονται στα αντίστοιχα μονομερή τους. Η υδρόλυση πραγματοποιείται με την δράση εξωκυττάρων υδρολυτικών ενζύμων που εκκρίνονται από ορισμένα υδρολυτικά βακτήρια. Τα μονομερή που παράγονται αποτελούνται από σάκχαρα, αμινοξέα και λιπαρά οξέα. Μετά τα στάδια της διαλυτοποίησης και της υδρόλυσης η οργανική ύλη έχει το κατάλληλο σχήμα και μέγεθος ώστε να είναι δυνατή η διαπερατότητά της από το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων που χρησιμοποιούνται στα επόμενα στάδια. Για την υδρόλυση ορισμένων ενώσεων οι οποίες έχουν περίπλοκη δομή, όπως η λιγνίνη και η κυτταρίνη χρειάζεται προηγηθεί προεπεξεργασία, ώστε να ενισχυθεί το στάδιο της υδρόλυσης και να διευκολυνθεί η διάσπασή τους σε μονομερή. [32],[33]



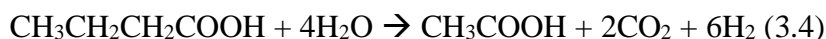
### 3.2.3 Οξεογένεση

Τα μονομερή που έχουν παραχθεί στα προηγούμενα στάδια μετατρέπονται στο στάδιο της οξεογένεσης σε ένα μείγμα ουσιών που αποτελείται από πτητικά λιπαρά οξέα, δηλαδή οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό, βαλερικό και ισοβαλερικό οξύ (Volatile Fatty Acids VFAs), αλκοόλες και απλούστερα οργανικά μόρια. Το συγκεκριμένο στάδιο είναι σχετικά ταχύ συγκριτικά με τα υπόλοιπα στάδια της αναερόβιας χώνευσης και παρόλο που τα VFAs που παράγονται συμβάλλουν σημαντικά στο στάδιο της μεθανογένεσης, σε περίπτωση που η ταχύτητα σχηματισμού τους είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάσπασής τους στα επόμενα στάδια, η συσσώρευσή τους μπορεί να προκαλέσει πτώση στο pH του συστήματος και έτσι αστοχία στην διεργασία. Η φάση της οξεογένεσης δεν προκαλεί σταθεροποίηση στο σύστημα σε μεγάλο βαθμό (δηλαδή μείωση του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου COD), όμως συμβάλει στην διάσπαση των οργανικών ουσιών. Στο συγκεκριμένο στάδιο παράλληλα με τα πτητικά λιπαρά οξέα παράγονται μεγάλες ποσότητες διοξειδίου το άνθρακα και υδρογόνου. [32],[33]



### 3.2.4 Οξικογένεση

Το στάδιο της οξικογένεσης είναι υπεύθυνο για την παραγωγή οξικού οξέος. Ποσότητα οξικού οξέος παράγεται και κατά την οξεογένεση. Τα πτητικά λιπαρά οξέα που έχουν παραχθεί μετατρέπονται από τα οξικογόνα βακτήρια σε οξικό οξύ με ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου. Το υδρογόνου που παράγεται μπορεί να δηλητηριάσει τα μεθανογενή βακτήρια και για αυτόν τον λόγο καταναλώνεται στο στάδιο της οξικογένεσης από ομοοξικογόνα βακτήρια. [32],[33]



### 3.2.5 Μεθανογένεση

Το τελικό στάδιο είναι υπεύθυνο για την σταθεροποίηση της οργανικής ύλης, καθώς και για την παραγωγή μεθανίου. Υπάρχουν δύο είδη βακτηρίων που δρουν στο συγκεκριμένο στάδιο. Τα πρώτα είναι τα ακετοκλαστικά μεθανογενή, που μετατρέπουν το οξικό οξύ σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα (αντίδραση 3.7). Τα συγκεκριμένα βακτήρια είναι υπεύθυνα για το 70% του συνολικού παραγόμενου μεθανίου. Το δεύτερο είδος αποτελείται από υδρογονοτροφικά μεθανογενή βακτήρια τα οποία καταναλώνουν υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα για παραγωγή μεθανίου (αντίδραση 3.8). Το μεθάνιο απομακρύνεται από το σύστημα στην αέρια φάση, όπως και το διοξείδιο του άνθρακα, ανάλογα με το pH του συστήματος.



### 3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία

Οι ομάδες μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνοι για τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης συνυπάρχουν συμπληρωματικά και έτσι η παρεμπόδιση ανάπτυξης ενός από αυτούς επηρεάζει τον ρυθμό ανάπτυξης και των υπολοίπων με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση της διεργασίας ή ακόμα και να αποτυγχάνει. Οι μικροοργανισμοί είναι ευαίσθητοι στις συνθήκες που επικρατούν στον αντιδραστήρα και για αυτό υπάρχουν παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την λειτουργία και την απόδοση του χωνευτήρα. Οι παράγοντες αυτοί είναι:[27], [32], [34]

- Η θερμοκρασία
- Το pH
- Τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας
- Οι τοξικές και ανασταλτικές ουσίες
- Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής
- Το οργανικό φορτίο

#### 3.3.1 Θερμοκρασία

Η δράση των μικροοργανισμών μπορεί να χωριστεί σε τρεις θερμοκρασιακές φάσεις.

Πίνακας 3-1: Θερμοκρασιακά εύρη λειτουργίας της αναερόβιας χώνευσης [31]

Φάση	Θερμοκρασία
Θερμόφιλη	50-65°C
Μεσόφιλη	30-40°C
Ψυχρόφιλη	<20°C

Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα επηρεάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υποστρώματος και έτσι την κινητική της αντίδρασης των μικροοργανισμών. Η αναερόβια χώνευση πραγματοποιείται σε μεσόφιλες και θερμόφιλες συνθήκες και στην περίπτωση της επεξεργασίας ενεργής ιλύος προτιμάται συνήθως η μεσόφιλη φάση. Η λειτουργία σε θερμόφιλες συνθήκες παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με την μεσόφιλη φάση, όπως:

- Αύξηση του ρυθμού καταστροφής των παθογόνων βακτηρίων

- Αύξηση του ρυθμού αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας, με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν μικρότεροι αντιδραστήρες ή να οριστεί μικρότερος χρόνος παραμονής.
- Καλύτερη αφυδάτωση της παραλαμβανόμενης λάσπης.

Παρά τα παραπάνω πλεονεκτήματα οι λόγοι που συχνότερα επιλέγεται η διεργασία να διεξαχθεί σε μεσόφιλες συνθήκες για την επεξεργασία αστικών λυμάτων είναι πως οι θερμότερες συνθήκες ευνοούν την παραγωγή ελεύθερων κλασμάτων αμμωνίας, η οποία είναι παρεμποδιστική για την λειτουργία ομάδων μικροοργανισμών και μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία της χώνευσης. [32], [34]

### 3.3.2 pH

Η βέλτιστη περιοχή pH για αποτελεσματική χώνευση είναι 6.5-7.6. Το στάδιο της μεθανογένεσης είναι το πιο ευαίσθητο σε αλλαγές στο pH και τα μεθανογενή βακτήρια δεν μπορούν να λειτουργήσουν σε  $\text{pH} < 6.5$ . Η πτώση του pH οφείλεται στην συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων που παράγονται στο στάδιο της οξεογένεσης, όταν ο ρυθμός παραγωγής τους είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό διάσπασής τους. Η μεγάλη συγκέντρωση VFAs οδηγεί σε ανεξέλεγκτη παραγωγή οξικού οξέος κατά την φάση της οξικογένεσης, μειώνοντας το pH σε επίπεδο που δηλητηριάζει τα μεθανογενή βακτήρια. [27],[32]

Τα είδη μικροοργανισμών που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση λειτουργούν σε διαφορετικές περιοχές pH. Για αυτό τον λόγο μπορεί να προτιμηθεί η διεργασία να χωριστεί σε δύο στάδια, όπου το πρώτο περιλαμβάνει την υδρόλυση και την οξεογένεση και το δεύτερο την οξικογένεση και την μεθανογένεση, με σκοπό οι συνθήκες λειτουργίας στον αντιδραστήρα να προσαρμόζονται ανάλογα με τις ανάγκες των μικροοργανισμών. Εφόσον η διεργασία λαμβάνει χώρα σε ένα στάδιο όμως η βέλτιστη λειτουργία της πραγματοποιείται σε ουδέτερες τιμές pH. [32], [34]

### 3.3.3 Σύσταση της τροφοδοσίας

Η περιεκτικότητα του παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο εξαρτάται άμεσα από την οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα στο ρεύμα της τροφοδοσίας. Όσο πιο ανοιγμένος είναι ο άνθρακας που περιέχεται στην τροφοδοσία τόσο περισσότερο μεθάνιο παράγεται. Ταυτόχρονα το ποσοστό υγρασίας στο ρεύμα τροφοδοσίας επηρεάζει την περιεκτικότητα μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο. Συγκεκριμένα η μεταβολή υγρασίας στην λάσπη από 97% σε 89% οδήγησε σε μείωση της αποδοτικότητας του μεθανίου από 300 σε 280mg/g-VSS. Μια ακόμα παράμετρος της τροφοδοσίας που έχει αντίκτυπο στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι η κοκκομετρία. Το μέγεθος των σωματιδίων της λάσπης επηρεάζει την κινητική της χώνευσης και φαίνεται ότι με αύξηση του μεγέθους μειώνεται η τιμή του συντελεστή της κινητικής. [32]

Για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνοι για τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης απαιτούνται συγκεκριμένα στοιχεία. Τα σημαντικότερα στοιχεία που χρειάζονται οι μικροοργανισμοί είναι ο άνθρακας και το άζωτο. Συγκεκριμένα το άζωτο χρησιμοποιείται στην σύνθεση αμινοξέων και πρωτεϊνών, όπου στην συνέχεια μετατρέπονται σε αμμωνία. Η αναλογία C:N στην τροφοδοσία είναι της τάξης 20:30.

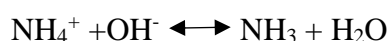
Παράλληλα είναι απαραίτητα και άλλα θρεπτικά συστατικά και ιχνοστοιχεία το σημαντικότερο εκ των οποίων είναι ο φώσφορος (P). [32]

#### 3.3.4 Τοξικά συστατικά και αναστολείς.

Οι τοξικές ουσίες μπορούν να βρίσκονται είτε συνεχώς στο υπόστρωμα ή κατά διαστήματα. Η συνεχής διοχέτευσή τους στο σύστημα μεταβάλλει την κινητική της διεργασίας και μπορεί να οδηγήσει σε αναστολή της χώνευσης. [35]

##### 3.3.4.1 Αμμωνία

Η αμμωνία είναι απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών της αναερόβιας χώνευσης και σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 200mg/l έχει ευεργετική δράση για την διεργασία. Προέρχεται από την υδρόλυση αζωτούχων ενώσεων, όπως οι πρωτεΐνες, τα αμινοξέα και η ουρία, κυρίως στην ιονισμένη της μορφή ( $\text{NH}_4^+$ ). Σε αυξημένες συγκεντρώσεις προκαλεί αύξηση του pH του συστήματος και ευνοείται η παραγωγή αμμωνίας σε μη ιονισμένη μορφή ( $\text{NH}_3$ -ελεύθερη αμμωνία), η οποία είναι τοξική.



Η ελεύθερη αμμωνία μπορεί εύκολα να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών και να διεισδύσει στο εσωτερικό του κυττάρου. Η ελεύθερη αμμωνία είναι αναστολέας κυρίως της δράσης των μεθανογενών βακτηρίων προκαλώντας μείωση στην παραγωγή μεθανίου της διεργασίας. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση ολικού αμμωνιακού αζώτου που προκαλεί 50% μείωση στην ποσότητα παραγόμενου μεθανίου έχει εύρος από 1.7 μέχρι 14g/L. Το μεγάλο εύρος τιμών οφείλεται στην διαφορετική σύσταση του υποστρώματος, στις περιβαλλοντικές συνθήκες και στην περίοδο εγκλιματισμού. [32], [35], [36]

##### 3.3.4.2 Σουλφίδια

Τα θειϊκά ανιόντα σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου λειτουργούν ως δέκτες ηλεκτρονίων. Μετατρέπονται σε σουλφίδια με την χρήση εξειδικευμένων βακτηρίων (sulfate reducing bacteria-SRB), τα οποία χωρίζονται σε δύο κατηγορίες τα μερικώς οξειδωτικά SRB, που μετατρέπουν το γαλακτικό οξύ σε οξικό άλας και διοξείδιο του άνθρακα και τα πλήρως οξειδωτικά που μετατρέπουν το οξικό άλας σε διοξείδιο του άνθρακα και διττανθρακικό ιόν. Κατά την διάσπαση των θειϊκών ανιόντων δημιουργούνται δύο φάσεις παρεμπόδισης. Αρχικά τα SRB αλληλεπιδρούν ανταγωνιστικά με τους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης, καθώς για την δράση τους χρησιμοποιείται το ίδιο υπόστρωμα με αποτέλεσμα να ευνοείται η παραγωγή σουλφιδίων και όχι μεθανίου. Επιπλέον τα σουλφίδια είναι τοξικά για ορισμένα βακτήρια και αναστέλλουν την λειτουργία τους. [32], [35]

##### 3.3.4.3 Ελαφρά μέταλλα

Τα ελαφρά μέταλλα αποτελούνται από νάτριο (Na), κάλιο (K), μαγνήσιο (Mg), ασβέστιο (Ca) και αλουμίνιο (Al). Μπορούν να απελευθερωθούν από την διάσπαση της βιομάζας ή να προστεθούν με σκοπό την ρύθμιση του pH του συστήματος. Δρουν ως θρεπτικά συστατικά και είναι απαραίτητα για την μικροβιακή ανάπτυξη, επηρεάζοντας τον ρυθμό ανάπτυξης, όταν βρίσκονται σε φυσιολογικές τιμές συγκέντρωσης. Σε αυξημένη συγκέντρωση έχουν αντίθετη δράση μειώνοντας την



ανάπτυξη των μικροοργανισμών και σε ακραίες τιμές μπορούν να αποβούν τοξικά για τους μικροοργανισμούς. [35]

#### 3.3.4.4 Βαρέα μέταλλα

Τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα και η ενεργός ύλη περιέχουν σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων. Τα βαρέα μέταλλα αποτελούνται από χρώμιο (Cr), σίδηρο (Fe), κοβάλτιο (Co), ψευδάργυρο (Zn), κάδμιο (Cd) και νικέλιο (Ni) και δεν είναι βιοδιασπώμενα, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Τα βαρέα μέταλλα έχουν αποδειχθεί τοξικά για πολλά βακτήρια που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση, συμπεριλαμβανομένων των ακετογενών, των οξεογενών και των SRB. Η τοξικότητά τους οφείλεται κυρίως στα μέταλλα που βρίσκονται σε ελεύθερη μορφή, καθώς τα ιονισμένα μόρια είναι δυνατό να απομακρυνθούν με διάφορες μεθόδους, όπως η ρόφηση, η ιζηματοποίηση (πχ με προσθήκη σουλφιδίων) και η χειλίωση από οργανικά και ανόργανα μόρια. [35], [36]

#### 3.3.4.5 Οργανικά μόρια και λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας (LCFA)

Τα οργανικά μόρια είναι δυσδιάλυτα στο νερό και δεν απορροφώνται από τα στερεά της ενεργού ύλης είναι πιθανό να συσσωρευτούν σε μεγάλο βαθμό στον αντιδραστήρα. Η συσσώρευση άπολων τοξικών προκαλεί βλάβη στις βακτηριακές μεμβράνες και μπορεί να οδηγήσει σε λύση του κυττάρου. Ο βαθμός τοξικότητας εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η συγκέντρωση της ουσίας και της βιομάζας, ο χρόνος έκθεσης, η ηλικία του κυττάρου, η θερμοκρασία. [32],[35]

Στις οργανικές ενώσεις που παρεμποδίζουν την αναερόβια χώνευση περιλαμβάνονται: χλωροφαινόλες, βενζένιο, κετόνες, αιθέρες, αλκάνια, αλογονομένα αλειφατικά οξέα, αλδεΐδες, αμίνες, νιτρίλια, αμίδες και λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας (Long Chain Fatty Acids-LCFAs).

Τα LCFAs δρουν ανασταλτικά στην αναερόβια χώνευση ακόμα και όταν βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα προσροφώνται από επιφάνειες και αλληλεπιδρούν με το κυτταρικό τοίχωμα και τους μηχανισμούς μεταφοράς μορίων. Σε θερμοφιλικές συνθήκες η παρεμπόδιση είναι μεγαλύτερη, εξαιτίας της διαφορετικής σύστασης των κυτταρικών μεμβρανών σε υψηλότερη θερμοκρασία. [35]

### 3.4 Σχεδιαστικές παράμετροι

#### 3.4.1 Υδραυλικός χρόνος παραμονής

Ο χρόνος παραμονής είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος για τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα, καθώς χαρακτηρίζει τον χρόνο που απαιτείται για την διάσπαση της οργανικής ύλης και την μετατροπή της σε βιοαέριο. Ο χρόνος παραμονής των βιολογικών στερεών (SRT) ορίζεται ως ο χρόνος που παραμένουν τα στερεά στον αντιδραστήρα. Στους συμβατικούς αντιδραστήρες ο HRT ταυτίζεται με τον SRT. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ορίζεται ως:

$$HRT = \theta = \frac{V}{Q} \quad (3.1)$$

V: ο όγκος του αντιδραστήρα

Q: η ροή της τροφοδοσίας

Για μεσόφιλες συνθήκες ο βέλτιστος υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι 15-30 μέρες, όμως ο ορισμός του εξαρτάται άμεσα από το οργανικό φορτίο και την σύνθεση του υποστρώματος. Ο μειωμένος χρόνος παραμονής μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την συσσώρευση VFAs στο σύστημα, καθώς τα οξικογενή βακτήρια που διασπούν τα πτητικά οξέα απαιτούν περισσότερο χρόνο για να δράσουν. Αντίστοιχα με αύξηση του HRT το υπόστρωμα του αντιδραστήρα δεν επαρκεί για την παραγωγή μεθανίου. [33], [37]

#### 3.4.2 Οργανικό φορτίο

Το οργανικό φορτίο (Organic loading rate-OLR) περιγράφει την ποσότητα πτητικών στερεών που τροφοδοτούνται καθημερινά στον αντιδραστήρα. Με αύξηση του οργανικού φορτίου αυξάνεται και η παραγόμενη ποσότητα μεθανίου, όμως η υπερβολική αύξηση μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία του αντιδραστήρα, καθώς ευνοείται το στάδιο της υδρόλυσης και της οξεογένεσης με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται πτητικά λιπαρά οξέα. Το οργανικό φορτίο ορίζεται ως:

$$Br = \frac{m \cdot c}{V} \quad (3.2)$$

Br: το οργανικό φορτίο  $\frac{kg}{m^3 \cdot d}$

m: η μάζα του τροφοδοτούμενου υποστρώματος  $\frac{kg}{d}$

c: η συγκέντρωση της οργανικής ουσίας %

V: ο όγκος του αντιδραστήρα  $m^3$

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και το οργανικό φορτίο έχουν άμεση συσχέτιση μεταξύ τους. Ο αποδοτικότερος συνδυασμός των δύο παραμέτρων σε σχέση με την παραγωγή μεθανίου, αλλά και για τεχνοοικονομικούς λόγους έχει προκύψει ότι είναι λειτουργία με υψηλό χρόνο παραμονής και χαμηλό οργανικό φορτίο. [31],[33]

#### 3.5 Συστήματα Αναερόβιας χώνευσης

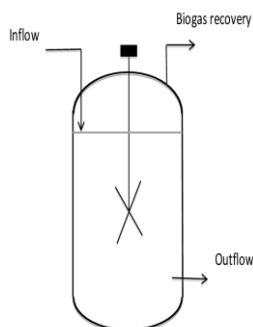
Η αναερόβια χώνευση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορους τύπους αντιδραστήρων. Η επιλογή του καταλληλότερου αντιδραστήρα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως: την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε στερεά, την θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η ζύμωση, τον τύπο ροής της διεργασίας, την κλίμακα της διεργασίας. Οι βασικότεροι τύποι αντιδραστήρων είναι: [32],[38]

- Αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης (Continuous stirred tank reactor-CSTR)
- Αντιδραστήρας ανοδικής ροής διαμέσου στρώσης ιλύος (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor-UASBR)
- Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης και εκτεταμένης κλίνης (Fluidized and expanded bed reactor - FBR)
- Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης (Fixed bed anaerobic reactor-FBR)- Αναερόβια φίλτρα (Anaerobic filter-AF)

##### 3.5.1 Αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης - CSTR

Ο αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης αποτελεί τον πιο απλό τύπο αντιδραστήρα. Η απλή δομή του και η ευκολία στην λειτουργία του αποτελούν τα κυριότερα

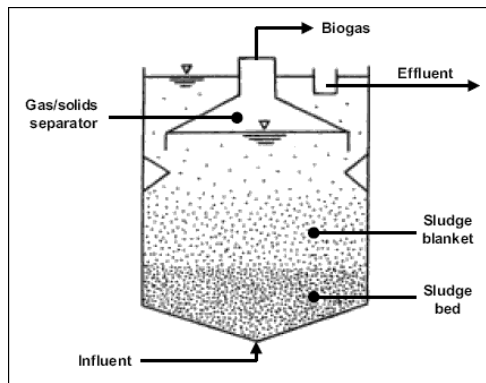
πλεονεκτήματά του που τον καθιστούν τόσο διαδεδομένο στην επεξεργασία λυμάτων. Κατά την λειτουργία του ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) συμπίπτει με τον χρόνο παραμονής των στερεών (SRT). Καθώς απαιτείται υψηλός HRT για την λειτουργία του, εξαιτίας του ότι αφαιρείται συνεχώς μέρος της ενεργής βιομάζας του, για την βέλτιστη λειτουργία του απαιτείται μεγάλος όγκος αντιδραστήρα με αποτέλεσμα να αυξάνεται και το κόστος της λειτουργίας. Το συγκεκριμένο πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί βελτιστοποιώντας της συνθήκες λειτουργίας παρέχοντας το κατάλληλο περιβάλλον για την δράση των μικροοργανισμών. [32],[38]



Εικόνα 3-2: Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα CSTR

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

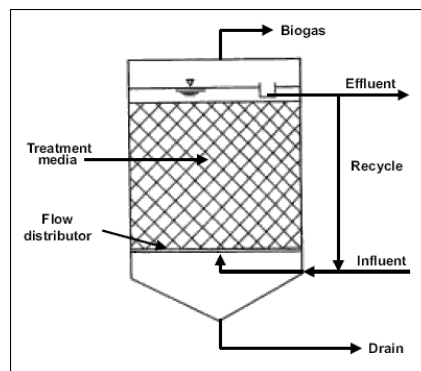
Ο UASBR αποτελεί μία από τις πιο αξιοσημείωτες εφευρέσεις που αφορούν την αναερόβια χώνευση. Εφευρέθηκε από τον Lettinga και χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία λυμάτων σε πάνω από 900 εγκαταστάσεις παγκοσμίως, καθώς αποτελεί μία καλή εναλλακτική για την αντιμετώπιση των προβλημάτων που δημιουργούνται κατά την λειτουργία συμβατικών βιοαντιδραστήρων με πληρωτικά υλικά. Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στην κίνηση της βιομάζας. Η τροφοδοσία διέρχεται από τον πυθμένα και έχει ανοδική ροή. Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα δημιουργούνται κόκκοι από την συσσωμάτωση των μικροοργανισμών οι οποίοι παραμένουν στον πυθμένα του αντιδραστήρα και δημιουργούν ένα στρώμα λάσπης. Καθώς η τροφοδοσία διαπερνά το στρώμα που έχει δημιουργηθεί πραγματοποιούνται όλες οι βιοχημικές αντιδράσεις η παραγωγή βιοαερίου. Μόρια του παραγόμενου βιοαερίου ενδέχεται να παγιδευτούν μέσα στους συσσωματωμένους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα να ευνοείται η ανοδική τους πορεία. Στην κορυφή του αντιδραστήρα βρίσκεται ένας διαχωριστήρας τριών φάσεων στον οποίο πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του βιοαερίου από τους κόκκους των μικροοργανισμών και την υγρή φάση που αποτελείται από τα επεξεργασμένα λύματα. Το βιοαέριο συλλέγεται στην κορυφή και βακτήρια επιστρέφουν στον πυθμένα στο στρώμα λάσπης. Τα πλεονεκτήματα του συγκεκριμένου αντιδραστήρα είναι το χαμηλό κόστος κατασκευής, συντήρησης και λειτουργίας και η δυνατότητα διαχείρισης διαφορετικών ειδών λυμάτων, υπό την προϋπόθεση ότι δεν έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεά. [32],[38]



Εικόνα 3-3: Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα UASBR

### 3.5.3 Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης (Fixed bed reactor-FBR)- Αναερόβια φίλτρα (Anaerobic filters-AF)

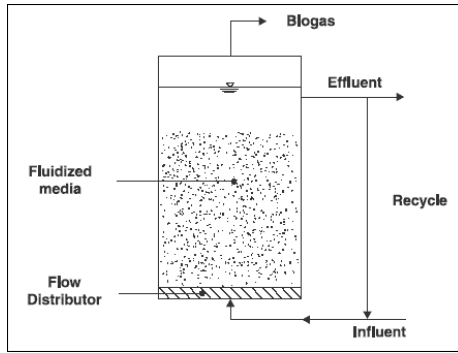
Ο αντιδραστήρας σταθερής κλίνης τροφοδοτείται από την κορυφή ή τον πυθμένα σε μία στήλη που είναι πληρωμένη με αδρανή υλικά, όπως πέτρες, χαλίκι, στάχτη πάνω στα οποία έχουν ενσωματωθεί οι μικροοργανισμοί δημιουργώντας ένα βιοφίλμ. Το συχνότερο πρόβλημα που δημιουργείται στον συγκεκριμένο αντιδραστήρα είναι η απόφραξη της στήλης από στερεά και για αυτό η εφαρμογή του πρέπει να γίνεται σε υπόστρωμα με χαμηλό ή μέτριο οργανικό φορτίο 8-12 g/l. Η διατήρηση του οργανικού φορτίου στην είσοδο του αντιδραστήρα σε αυτό το επίπεδο επιτυγχάνεται με ανακυκλοφορία. [32], [38]



Εικόνα 3-4: Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα AF

### 3.5.4 Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης και εκτεταμένης κλίνης (Fluidized and expanded bed reactor - FBR)

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης τροφοδοτείται από τον πυθμένα έχοντας ανοδική ροή διαμέσου κατάλληλου πληρωτικού υλικού, όπως άμμος και μικρά σωματίδια ενεργού άνθρακα, στα οποία προσκολλώνται τα βακτήρια, δημιουργώντας ένα βιοφίλμ. Η υψηλή ταχύτητα της ανοδικής ροής του ρεύματος τροφοδοσίας οδηγεί σε καλή μεταφορά μάζας ανάμεσα στην υγρή φάση και στα σωματίδια βιοφίλμ. Επιπλέον η αποτελεσματικότητα του συγκεκριμένου τύπου αντιδραστήρα οφείλεται στα μεγάλα διάκενα που δημιουργούνται εξαιτίας της διόγκωσης της κλίνης με αποτέλεσμα να μην είναι εύκολη η απόφραξή του. Παρόλα αυτά η λειτουργία του συγκεκριμένου αντιδραστήρα είναι πολύ ενεργοβόρα, καθώς η υψηλή ταχύτητα ροής επιτυγχάνεται μέσω ανακυκλοφορίας της εκροής. [38]



Εικόνα 3-5: Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα FBR

## Πειραματικό Μέρος

### 4. Αναλυτικές μέθοδοι

#### 4.1 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH πραγματοποιείται καθημερινά σε δείγματα της τροφοδοσίας και της εξόδου του CSTR με ηλεκτρονικό pH-μετρο Sanxin PHS-3D-01 Lab pH meter. Το ηλεκτρόδιο εμβαπτίζεται στο δείγμα και με συνεχή ανάδευση αναμένεται η σταθεροποίηση της τιμής που εμφανίζεται στο pH-μετρο. Καθημερινά για την ακρίβεια των μετρήσεων πραγματοποιείται βαθμονόμηση του pH-μέτρου με πρότυπα διαλύματα τιμών pH:4, 7, 10.



Εικόνα 4-1: Ηλεκτρονικό pH-μετρο

#### 4.2 Μέτρηση ολικής αλκαλικότητας

Η μέτρηση της ολικής αλκαλικότητας γίνεται με βάση την αναφορά του βιβλίου Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. [39]

Γνωστός όγκος δείγματος (συνήθως 10ml) που βρίσκεται υπό επαρκή ανάδευση, τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα θεικού οξέος ( $H_2SO_4$ ) κανονικότητας 0,1N μέχρι του ισοδύναμου σημείου του. Το ισοδύναμο σημείο προσδιορίζεται με ταυτόχρονη μέτρηση του pH και αντιστοιχεί στο σημείο όπου το pH-μετρο δείχνει την τιμή 4,5. Η τιμή της ολικής αλκαλικότητας τότε υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\text{ολική αλκαλικότητα} = \left(\frac{A}{V}\right) N * 50000 \quad (4.1)$$

όπου A: τα ml οξέος που χρησιμοποιήθηκαν

V: ο όγκος του δείγματος που τιτλοδοτήθηκε σε ml

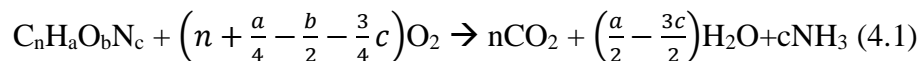
N: η κανονικότητα του οξέος.

Η τιμή της ολικής αλκαλικότητας εκφράζεται σε  $[mgCaCO_3/l]$ .

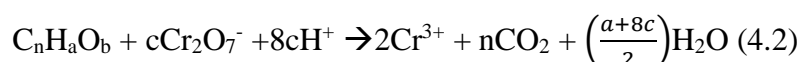
Το πρότυπο διάλυμα θεικού οξέος 0,1N παρασκευάζεται με αραιώση 2,8ml πυκνού  $H_2SO_4$  (97%) σε 1000ml  $H_2O$ .

### 4.3 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical oxygen demand-COD)

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο προσδιορίζει έμμεσα την οργανική ισχύ του δείγματος σε γενικό τύπο  $C_nH_aO_bN_c$  και αντιστοιχεί στην συνολική ποσότητα  $O_2$  που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό.



Η εργαστηριακή μέτρηση του COD βασίζεται στο ότι όλες οι οργανικές ενώσεις μπορούν να οξειδωθούν με κάποιο ισχυρά οξειδωτικό μέσο σε όξινο περιβάλλον και υψηλή θερμοκρασία. Η οξείδωση πραγματοποιείται με αντίδραση με περίσσεια διχρωμικού καλίου ( $K_2Cr_2O_7$ ) σε ισχυρά όξινες συνθήκες παρουσία  $H^+$ . Ως καταλύτης χρησιμοποιείται θειικός άργυρος ( $Ag_2SO_4$ ), στον οποίο έχουν προστεθεί ιόντα υδραργύρου στην μορφή θειικού υδράργυρου ( $HgSO_4$ ) και η αντίδραση πραγματοποιείται στους  $150^\circ C$ . Η οξείδωση πραγματοποιείται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



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

Για τον υπολογισμό του διαλυτού COD (sCOD), το επιθυμητό δείγμα διηθείται και χρησιμοποιείται το διήθημα, ώστε να απομακρυνθούν τα ολικά και αιωρούμενα στερεά. Για τον προσδιορισμό του ολικού COD (tCOD) το δείγμα χρησιμοποιείται χωρίς διήθηση.

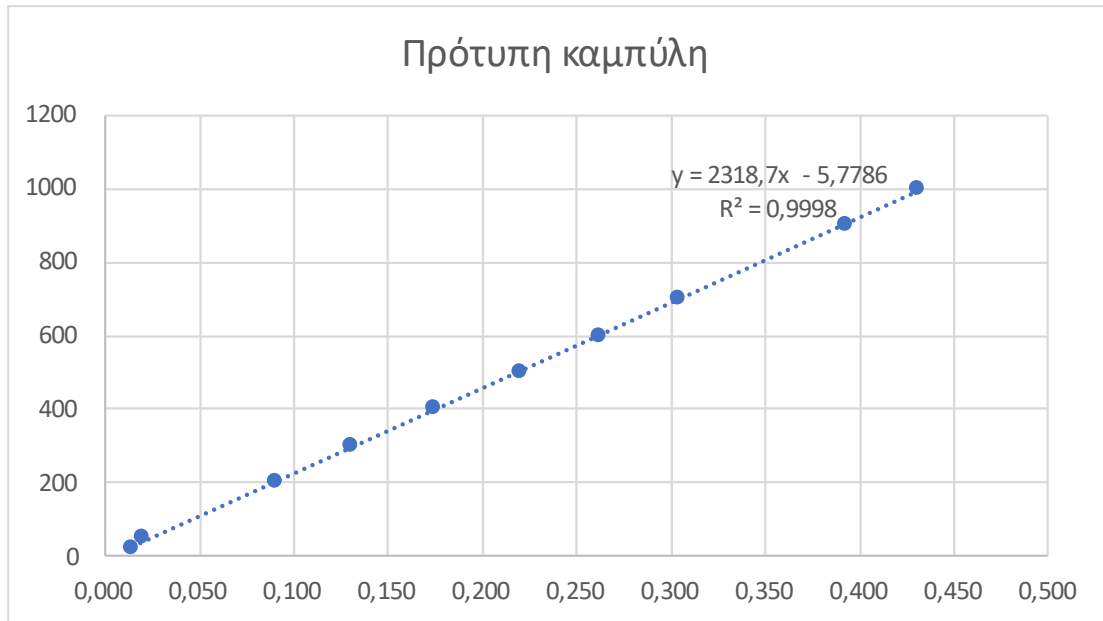
Για τον εργαστηριακό προσδιορισμό του COD προσθέτω σε φιαλίδια με την παρακάτω σειρά:

1. 2,8ml καταλύτη θειικού οξέος
2. 1,2ml διαλύματος διχρωμικού καλίου
3. 2,0ml δείγματος

Μετά την προσθήκη του δείγματος τα φιαλίδια πωματίζονται και στην συνέχεια ανακινούνται για την έναρξη της αντίδρασης. Θερμαίνονται σε φούρνο (HACH COD REACTOR) στους  $150^\circ C$  για 2 ώρες και στην συνέχεια φωτομετρούνται στα 600nm σε ηλεκτρικό φωτόμετρο (Hach DR/2010).

Η τιμή της απορρόφησης της φωτομέτρησης ανάγεται σε τιμή συγκέντρωσης με την χρήση πρότυπης καμπύλης που έχει προκύψει από την φωτομέτρηση διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

Τα δείγματα πριν την προσθήκη τους στο φιαλίδιο υφίστανται τις κατάλληλες αραιώσεις με απιονισμένο νερό, ώστε η τιμή της απορρόφησης που προκύπτει να μπορεί να αναχθεί σε συγκέντρωση σύμφωνα με την πρότυπη καμπύλη.



Διάγραμμα 4-1: Πρότυπη καμπύλη για την μετατροπή της απορρόφησης σε συγκέντρωση COD(mg/L)

Με βάση την παραπάνω πρότυπη καμπύλη προκύπτει ότι η εξίσωση υπολογισμού του COD είναι

$$COD \left[ \frac{mg}{L} \right] = 2318,7 * Abs - 5,7786 \quad (4.2)$$

Το διάλυμα διχρωμικού καλίου παρασκευάζεται με διάλυση 12,259g  $K_2Cr_2O_7$ , το οποίο έχει ξηρανθεί στους 103°C για 2 ώρες σε 1000ml απιονισμένο νερό.

Ο καταλύτης θειικού οξέος παρασκευάζεται με διάλυση θειικού αργύρου ( $Ag_2SO_4$ ) σε πυκνό θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ ) σε αναλογία 5.5g  $Ag_2SO_4$ /kg  $H_2SO_4$  και συνεχή ανάδευση μέχρι την διάλυση του  $Ag_2SO_4$ .



Εικόνα 4-2: α) Ηλεκτρονικό φωτόμετρο Hach για τον προσδιορισμό του COD β) Φούρνος Hach COD REACTOR 150°C



#### 4.4 Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών-TS/VS

Τα ολικά στερεά είναι η ύλη που απομένει μετά από εξάτμιση στους 105°C. Για τον υπολογισμό τους προστίθενται 10ml δείγματος σε προζυγισμένη κάψα. Η κάψα αφήνεται για ξήρανση για 24 ώρες σε φούρνο στους 103-105°C. Η αύξηση του βάρους της κάψας αντιστοιχεί στα ολικά στερεά του δείγματος-ΟΣ(Total Solids-TS).

$$TS \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{(m_{105} - m_{αρχ})}{V_{δείγματος}} * 10^6 \quad (4.3)$$

όπου  $m_{105}$ : η μάζα της κάψας μετά την ξήρανση στους 105°C (g)

$m_{αρχ}$ : η αρχική μάζα της κάψας (g)

$V_{δείγματος}$ : ο όγκος του δείγματος (ml)

Τα πτητικά στερεά εξατμίζονται στους 550°C. Για τον προσδιορισμό τους η κάψα αφήνεται 2 ώρες σε φούρνο σε θερμοκρασία 550°C. Η διαφορά μάζας μεταξύ της ξήρανσης στους 105°C και της πυράκτωσης στους 550°C προσδιορίζει τα πτητικά στερεά-ΠΣ (Volatile Solids-VS) του δείγματος.

$$VS \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{(m_{105} - m_{550})}{V_{δείγματος}} 10^6 \quad (4.4)$$

$M_{105}$ : η μάζα της κάψας μετά τους 105°C (g)

$m_{550}$ : η μάζα της κάψας μετά τους 550°C (g)

$V_{δείγματος}$ : ο όγκος του δείγματος (ml)

#### 4.5 Μέτρηση ολικών αιωρούμενων και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Ως ολικά αιωρούμενα στερεά χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Για τον υπολογισμό τους 10ml δείγματος διηθούνται σε προζυγισμένο φίλτρο διαμέτρου 55mm. Στην συνέχεια το φίλτρο αφήνεται για 24 ώρες σε φούρνο στους 105°C για ξήρανση. Η διαφορά στην μάζα του φίλτρου αντιπροσωπεύει τα ολικά αιωρούμενα στερεά (total suspended solids-TSS).

$$TSS \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{m_{105} - m_{αρχ}}{V_{δείγματος}} * 10^6 \quad (4.5)$$

$m_{αρχ}$ : η αρχική μάζα του φίλτρου (g)

$m_{105}$ : η μάζα του φίλτρου μετά την ξήρανση στους 105°C (g)

$V_{δείγματος}$ : ο όγκος του δείγματος (ml)

Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (Volatile Suspended Solids-VSS) αποτελούν το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών τα οποία εξαερώνονται στους 550°C. Για τον προσδιορισμό τους το φίλτρο πυρακτώνεται στους 550°C για 15 λεπτά. Τα VSS προσδιορίζονται ως η μείωση στην μάζα του φίλτρου.

$$VSS \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{(m_{105} - m_{550})}{V_{δείγματος}} 10^6 \quad (4.6)$$

$m_{105}$ : η μάζα του φίλτρου μετά τους 105°C (g)

$m_{550}$ : η μάζα του φίλτρου μετά τους 550°C (g)

$V_{\text{δείγματος}}$ : ο όγκος του δείγματος (ml)

#### 4.6 Μέτρηση ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (Total Kjeldahl Nitrogen-TKN)

Το ολικό αζώτου κατά Kjeldahl εκφράζει το άθροισμα του οργανικού και του αμμωνιακού αζώτου ενός δείγματος. Το οργανικό άζωτο αποτελείται από το άζωτο που περιέχεται στις πρωτεΐνες, τα νουκλεϊκά οξέα, την ουρία και άλλες οργανικές ενώσεις που είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο ότι παρουσία θειικού οξέος, θειικού καλίου και θειικού υδραργύρου και στην θερμοκρασία βρασμού του θειικού οξέος δηλαδή 340°C το οργανικό άζωτο και η ελεύθερη αμμωνία μετατρέπονται σε αμμωνιακό άλας, αφού προηγηθεί χώνευση του οργανικού υλικού. Κατά την χώνευση το οργανικό άζωτο μετατρέπεται σε αμμωνία.

Για την μέθοδο χρησιμοποιείται συσκευή μικρο-Kjeldahl. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι:

1. Διάλυμα βορικού οξέος  $H_3BO_3$
2. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου NaOH
3. Καταλύτης που αποτελείται από θειικό κάλιο  $K_2SO_4$ , ένυδρο θειικό χαλκό  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , διοξειδίο του τιτανίου  $TiO_2$  σε αναλογία 100/3/3.
4. Διάλυμα πυκνού θειικού οξέος
5. Διάλυμα θειικού οξέος συγκέντρωσης 0,01M για τιτλοδότηση
6. Διάλυμα ουρίας
7. Δείγμα που έχει ξηρανθεί σε φούρνο σε θερμοκρασία 50°C για 5 μέρες και έχει κοκκοποιηθεί

Για την μέθοδο παρασκευάζονται 6 δείγματα με τα παρακάτω βήματα

1° Βήμα: Σε κάθε φιάλη προσθέτω 3,7150-3,7250g καταλύτη

2° βήμα:

- A. Για την παρασκευή του τυφλού δείγματος προσθέτω 25ml απιονισμένο νερό
- B. Για την παρασκευή του standard δείγματος (γνωστής συγκέντρωσης ουρίας) προσθέτω 20ml απιονισμένο νερό και 5ml ουρίας
- C. Για την παρασκευή των δύο δειγμάτων τροφοδοσίας και των δύο δειγμάτων εξόδου αντιδραστήρα προσθέτω περίπου 0,1000g κοκκοποιημένου στερεού.

3° βήμα: Σε κάθε φιάλη προσθέτω 8ml πυκνού θειικού οξέος

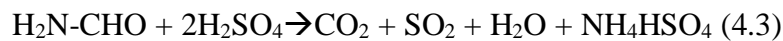
Στην συνέχεια τα δείγματα αφήνονται για χώνευση για 1 ώρα, κατά την οποία το οργανικό άζωτο μετατρέπεται σε αμμωνιακά ιόντα. Μετά το πέρας της χώνευσης ακολουθεί η απόσταξη και η δέσμευση από  $H_3BO_3$  στην συσκευή Kjeldahl. Κατά την απόσταξη εξουδετερώνεται το  $H_2SO_4$  από NaOH και παράγεται αμμωνία από αμμωνιακά ιόντα. Στην συνέχεια η αμμωνία δεσμεύεται από το διάλυμα του  $H_3BO_3$ . Στην συνέχεια ακολουθεί τιτλοδότηση με  $H_2SO_4$  συγκέντρωσης 0,01M και δείκτη μέχρι το ισοδύναμο σημείο, το οποίο αντιστοιχεί στην σταγόνα που το διάλυμα αποκτά ροζ χρώμα.



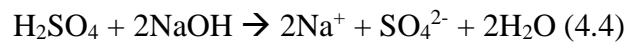
Εικόνα 4-3α) Συσκευή χώνευσης Kjeldahl β) συσκευή απόσταξης Kjeldahl

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται καθ' όλη την διάρκεια της μεθόδου είναι:

Μετατροπή οργανικού αζώτου σε ιόντα αμμωνίου κατά την χώνευση



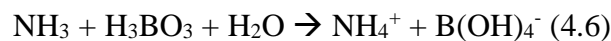
Εξουδετέρωση του θεικού οξέος κατά την απόσταξη



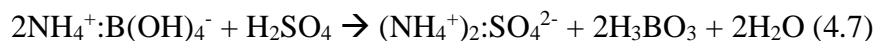
Απελευθέρωση αμμωνίας κατά την απόσταξη



Δέσμευση αμμωνίας από το βορικό οξύ



Τιτλοδότηση με διάλυμα θεικού οξέος



Η περιεκτικότητα σε TKN υπολογίζεται ως:

$$\%TKN = \frac{(V_{\text{sample}} - V_{\text{blank}}) * 14,007 * N * Ar}{m_{\text{sample}} * 1000} \quad (4.7)$$

$V_{\text{sample}}$ : ο όγκος του διαλύματος θεικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση του δείγματος σε ml

$V_{\text{blank}}$ : ο όγκος του διαλύματος θεικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση του τυφλού διαλύματος σε ml

$m_{\text{sample}}$ : η μάζα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε σε g

Παρασκευή διαλυμάτων

Για την παρασκευή διαλύματος βορικού οξέος αναμειγνύονται 20g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> και 3g KCl σε 1000ml H<sub>2</sub>O και ακολουθεί ανάδευση μέχρι ολική διάλυση. Στην συνέχεια προστίθεται στάγδην NaOH με ταυτόχρονη μέτρηση pH μέχρι το pH να έχει τιμή 4,5.

Για την παρασκευή διαλύματος NaOH 320g NaOH διαλύονται σε 1000ml H<sub>2</sub>O με συνεχή ανάδευση για 45 λεπτά.

#### 4.7 Αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography GC)

Η αέρια χρωματογραφία αποτελεί μια αναλυτική μέθοδο διαχωρισμού των συστατικών ενός μείγματος με σκοπό τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό τους. Χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό πτητικών ενώσεων ή ενώσεων που καθίστανται πτητικές χωρίς να διασπαστούν. Αποτελείται από μία κινητή φάση αδρανούς αερίου που ονομάζεται φέρον αέριο και συνήθως είναι ήλιο, άζωτο, αργό ή υδρογόνο και μία στατική φάση που μπορεί να είναι είτε στερεή (χρωματογραφία αερίου-στερεού gas-solid chromatography GSC) είτε υγρή (χρωματογραφία υγρού-αερίου liquid-gas chromatography GLC).

Το προς ανάλυση δείγμα εγχέεται στον χρωματογράφο σε υγρή ή αέρια μορφή και αφού εξατμιστεί ωθείται από το φέρον αέριο σε μία στήλη στην οποία συγκρατούνται τα συστατικά. Ο διαχωρισμός των διαφορετικών ενώσεων του δείγματος οφείλεται στους διαφορετικούς χρόνους έκλυσης, ανάλογα με την αλληλεπίδραση που έχουν με την στατική φάση. Στην συνέχεια το δείγμα προωθείται στον ανιχνευτή και προσδιορίζονται οι ενώσεις που έχουν διαχωριστεί. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται για την συγκεκριμένη μέθοδο είναι: [40], [41]

- Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID)
- Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD)
- Ανιχνευτής χημειοφωταύγειας θείου (SCD)
- Ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίου (ECD)
- Ανιχνευτής ατομικής εκπομπής (AED)
- Θερμιοντικός ανιχνευτής (TID)
- Φλογοφωτομετρικός ανιχνευτής (FPD)

Η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας (GC) στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των πτητικών λιπαρών οξέων και της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε μεθάνιο.

##### 4.7.1 Μέτρηση πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids VFAs)

Ο προσδιορισμός των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) γίνεται με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού GC-FID. Η χρωματογραφία των VFAs βασίζεται στην ικανότητά τους να συναποστάζονται με το νερό και έτσι να μπορούν να απομακρύνονται από υδατικά διαλύματα παρά το υψηλό τους σημείο ζέσεως.

Η μέτρηση των VFAs πραγματοποιείται σε αέριο χρωματογράφο της εταιρίας AGILENT Technologies 7890A. Η στήλη διαχωρισμού στην οποία συγκρατούνται τα συστατικά είναι τριχοειδής (DB-FFAP) με μήκος 30m, εσωτερική διάμετρο 0,25mm και φιλμ 0,25μm και ο ανιχνευτής είναι με φλόγα ιονισμού, η οποία προκύπτει με καύση υδρογόνου με παροχή αέρα υψηλής καθαρότητας. Το φέρον αέριο της κινητής

φάσης που παρασύρει τα συστατικά είναι ήλιο και προωθεί το δείγμα στην στήλη με ροή 15ml. Τα συστατικά του μείγματος εξέρχονται ένα σε διαφορετικό χρόνο παρακράτησης και έτσι ταυτοποιούνται και προσδιορίζονται ποσοτικά και ποιοτικά, με σύγκριση με πρότυπες ουσίες.



Εικόνα 4-4: Αέριος χρωματογράφος για την μέτρηση των VFAs

Για την μέτρηση των VFAs στην εισροή και στην εκροή του αντιδραστήρα τα αντίστοιχα δείγματα που λαμβάνονται διηθούνται και στην συνέχεια το διήθημα οξινίζεται με την προσθήκη  $H_2SO_4$ . Συγκεκριμένα σε 1ml διηθήματος προστίθενται 30μl  $H_2SO_4$  (20% v/v). Το δείγμα παραλαμβάνεται με σύριγγα και στην συνέχεια περνώντας από φίλτρο, για απομάκρυνση των σχηματιζόμενων θεικών ιζημάτων, μεταφέρεται σε ειδικό φιαλίδιο. Στην συνέχεια 10μl δείγματος εγχέονται με μικροσύριγγα στον θάλαμο του χρωματογράφου στον οποίο επικρατεί θερμοκρασία 250°C. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των οξέων προκύπτει με την σύγκριση με πρότυπες καμπύλες που έχουν προκύψει από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα οξέων υψηλής καθαρότητας.

#### 4.7.2 Μέτρηση περιεκτικότητας βιοαερίου σε μεθάνιο

Η συγκέντρωση του παραγόμενου μεθανίου στο βιοαέριο προσδιορίζεται 3 φορές την εβδομάδα, καθώς το παραγόμενο μεθάνιο αποτελεί ένα σημαντικό μέγεθος για την παραγωγικότητα και την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Προσδιορίζεται με χρήση αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας GC-TCD και φέρον αέριο ήλιο. Ο χρωματογράφος που χρησιμοποιείται είναι Shimadzu GC-2014 και η στήλη Carboxen 1000 με μήκος 5m και διάμετρο 2.1mm. 1ml δείγματος βιοαερίου λαμβάνονται από την «παγίδα» που βρίσκεται στον αντιδραστήρα και εγχέονται στον χρωματογράφο. Η θερμοκρασία στον θάλαμο αρχικά είναι 40°C και αυξάνεται με ρυθμό 10°C/min έως τους 180°C, όπου παραμένει σταθερή για 5 λεπτά. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μεθανίου και του διοξειδίου πραγματοποιείται με την χρήση πρότυπων καμπυλών.

α)

β)



Εικόνα 4-5: α) Όργανο προσδιορισμού περιεκτικότητας μεθανίου στο βιοαέριο β) παγίδα δειγματοληψίας βιοαερίου

#### 4.8 Μέτρηση παραγόμενου βιοαερίου

Η παροχή του παραγόμενου βιοαερίου μετρείται σε καθημερινή βάση με κλικογράφο τύπου U. Ο κλικογράφος λειτουργεί με τεχνική μετατόπισης λαδιού (oil displacement technique). Το παραγόμενο βιοαέριο περνάει στην συσκευή και ωθεί ίση ποσότητα λαδιού μέχρι τον αισθητήρα με φωτοκύτταρο, ο οποίος δίνει ηλεκτρικό σήμα στον πίνακα ελέγχου και καταγράφεται ένα «κλικ». Στην συνέχεια το βιοαέριο που έχει περάσει στην συσκευή εκτονώνεται στιγμιαία και το λάδι επιστρέφει στην αρχική του θέση. Ο κλικογράφος είναι βαθμονομημένος και έτσι είναι γνωστή η ποσότητα βιοαερίου που αντικατοπτρίζει το κάθε κλικ.



Εικόνα 4-6: Κλικογράφος μέτρησης παραγωγής βιοαερίου

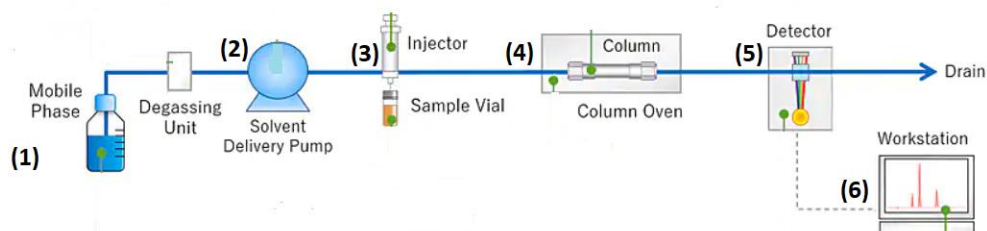
#### 4.9 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography HPLC)

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης ή πίεσης είναι μία αναλυτική τεχνική διαχωρισμού των συστατικών ενός μείγματος. Αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές διαχωρισμού, καθώς πλεονεκτεί έναντι άλλων μεθόδων ως προς τα χαμηλά όρια ευαισθησίας της, τους ακριβείς ποσοτικούς προσδιορισμούς, την καταλληλότητά της για διαχωρισμό μη πτητικών ή θερμικά ευαίσθητων συστατικών και την δυνατότητα εφαρμογής της για τον προσδιορισμό ουσιών σημαντικών για πολλούς βιομηχανικούς και περιβαλλοντικούς κλάδους. [41]

Η HPLC λειτουργεί σε υψηλή πίεση ως και 400bar η οποία χρησιμεύει στην αποφυγή των διακυμάνσεων. Η χρωματογραφική στήλη είναι πληρωμένη με πορώδη υλικά όπως σίλικα, αλουμίνα, ριτίνες και πολυμερή των οποίων το είδος και το σχήμα των πόρων διαφοροποιείται ανάλογα με το διαχωριζόμενο μείγμα. Τα υλικά αυτά αποτελούν την στατική φάση. Η κινητή φάση αποτελείται από μείγμα διαλυτών και ο ρόλος της είναι να παρασύρει το αναλυόμενο δείγμα προς την στήλη με την στατική φάση. Η ροή της κινητής φάσης προκαλείται από την υψηλή πίεση που αναπτύσσεται από την αντλία πίεσης. Το μείγμα διαχωρίζεται στα συστατικά του μεταξύ της σταθερής και της κινητής φάσης εξαιτίας της διαφορετικής αλληλεπίδρασης που έχει το κάθε συστατικό με την στατική φάση. Η αλληλεπίδραση με την στατική φάση επηρεάζει την ταχύτητα με την οποία κινείται το κάθε συστατικό διαμέσου της στήλης και άρα τον χρόνο έκλουσής του. Ο χρόνος έκλουσης αποτελεί βάση για τον προσδιορισμό των συστατικών, καθώς συγκρίνεται με πρότυπα μείγματα γνωστών ουσιών. [41], [42]

Ένα HPLC σύστημα αποτελείται από:

1. Τα δοχεία στο οποία περιέχονται οι διαλύτες
2. Το σύστημα άντλησης της κινητής φάσης που αποτελείται από μία ή περισσότερες αντλίες
3. Το σύστημα εισαγωγής του δείγματος στην στήλη
4. Την χρωματογραφική στήλη
5. Τον ανιχνευτή
6. Το σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας δεδομένων για την απόδοση του χρωματογραφήματος



Εικόνα 4-7: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας συσκευής υγρής χρωματογραφίας [42]

Η τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό οργανικών οξέων (αιθανόλη, γαλακτικό οξύ, οξικό οξύ), φρουκτόζης και γλυκόζης στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα. Για τον προσδιορισμό τους λαμβάνεται 1mL διηθημένου, με φίλτρο διαμέτρου 55mm, δείγματος και ακολουθεί μικροδιήθησή του με φίλτρο Whatman 0,2μm, για απομάκρυνση των μικροστερεών που μπορεί να έχουν απομείνει. Στην συνέχεια το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό φιαλίδιο και οδηγείται στην υποδοχή του HPLC.

Η πειραματική διάταξη του εργαστηρίου είναι της εταιρίας Agilent, με χρωματογραφική στήλη διαστάσεων 7,7×300mm με διάμετρο πόρων και σωματιδίων πλήρωσης 8μm. Η θερμοκρασία της στήλης διατηρείται στους 50°C και η παροχή της κινητής φάσης είναι 0,6 mL/min. Το φιαλίδιο με το περιεχόμενο προς εξέταση δείγμα τοποθετείται στην υποδοχή της HPLC και 20μL παραλαμβάνονται αυτόματα με μικροσύριγγα και οδηγούνται στο εσωτερικό του χρωματογράφου.

#### 4.10 Προσδιορισμός Ολικού Οργανικού Άνθρακα (Total Organic Carbon TOC)

Ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα πραγματοποιείται με έμμεσο τρόπο, με την μέθοδο που περιγράφεται στο βιβλίο Standard Methods of Water and Wastewater και προκύπτει ως η διαφορά του ολικού άνθρακα (Total Carbon TC) από τον ανόργανο άνθρακα (Inorganic Carbon IC) ως:

$$TOC = TC - IC \quad (4.8)$$

Το προς ανάλυση δείγμα αφήνεται σε φούρνο στους 50°C μέχρι να εξατμιστεί όλη η υγρασία και στην συνέχεια ομογενοποιείται με διάλυση σε γουδί. Το δείγμα σε ποσότητα περίπου 35mg εισάγεται σε σωλήνα καύσης θερμοκρασίας 900°C στον οποίο περιέχεται διχρωμικό βάριο ( $BaCr_2O_7$ ), που δρα ως καταλύτης παγίδα και οξειδώνει όλες τις μορφές του άνθρακα (ολικός άνθρακας) προς διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ). Το φέρον αέριο (οξυγόνο  $O_2$ ) που ρέει εντός του σωλήνα, παρασύρει το  $CO_2$  και τα υπόλοιπα καυσαέρια και οδηγεί το ρεύμα σε έναν αφυγραντή στον οποίο απομακρύνεται η υγρασία και ψύχονται τα αέρια καύσης. Τα μη ανθρακικά προϊόντα που σχηματίστηκαν κατά την καύση ( $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $HX$ ,  $NO_x$ ) και τα αλογόνα απομακρύνονται μέσω χημικών παγίδων και έτσι το  $CO_2$  οδηγείται στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infrared Gas Analyzer). Με την μέτρηση της ποσότητας του  $CO_2$  προκύπτει η ποσότητα του ολικού άνθρακα του δείγματος. Η ανάλυση του δείγματος πραγματοποιείται σε αναλυτή SHIMADZU SSM-5000A Solid Sample Module.

Για τον υπολογισμό του ανόργανου άνθρακα το αρχικό δείγμα 35mg οξινίζεται με φωσφορικό οξύ σε pH μικρότερο του 3 και παράγεται  $CO_2$  από τα ανθρακικά άλατα. Με το φέρον αέριο  $O_2$ , το  $CO_2$  που παράχθηκε κατά την οξείδωση και η ποσότητα που υπήρχε αρχικά διαλυμένο στο δείγμα οδηγούνται στον ανιχνευτή NDIR. Η ποσότητα  $CO_2$  που προσδιορίζεται αντιστοιχεί στην ποσότητα ανόργανου άνθρακα του δείγματος.

Εφόσον είναι γνωστές οι ποσότητες TC και IC που περιέχονται στο δείγμα από την εξίσωση υπολογίζεται ο ολικός οργανικός άνθρακας του δείγματος TOC.



Με την συγκεκριμένη μέθοδο μπορεί να υπολογιστεί το κλάσμα C:N, ως:

$$\frac{C}{N} = \frac{\%TOC}{\%TKN} \quad (4.9)$$



Εικόνα 4-8: όργανο προσδιορισμού ολικού άνθρακα

#### 4.11 Προσδιορισμός διαλυτού ολικού οργανικού άνθρακα και διαλυτού ολικού αζώτου (TOC/TN)

Για τον προσδιορισμό του διαλυτού ολικού οργανικού άνθρακα και του διαλυτού ολικού αζώτου το δείγμα της τροφοδοσίας και της εκροής του αντιδραστήρα υφίστανται διήθηση υπό κενό με φίλτρο διαμέτρου 55mm, ώστε να απομακρυνθούν τα αιωρούμενα στερεά. Το διήθημα τοποθετείται σε θέση αυτόματου δειγματολήπτη SHIMADZU ASI-L από τον οποίο η απαιτούμενη ποσότητα μεταφέρεται σε αναλυτή SHIMADZU TOC-L Total Organic Carbon Analyzer για προσδιορισμό του ολικού διαλυτού οργανικού άνθρακα και σε αναλυτή SHIMADZU TNM-L Total Nitrogen Measurement Unit Analyzer για προσδιορισμό του ολικού διαλυτού αζώτου. Από τις δύο τιμές που υπολογίστηκαν μπορεί να προσδιοριστεί το κλάσμα διαλυτού C:N ως:

$$\frac{C}{N} = \frac{\%TOC}{\%TN} \quad (4.10)$$



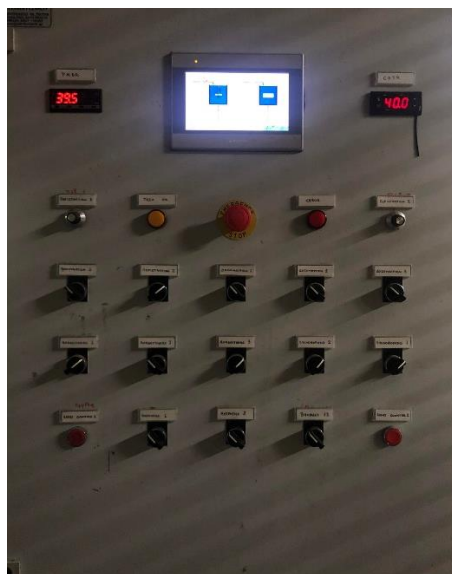
Εικόνα 4-9: Όργανο προσδιορισμού διαλυτού ολικού οργανικού άνθρακα και διαλυτού ολικού αζώτου

## 5. Πειραματική διάταξη

### 5.1 Αναερόβιος αντιδραστήρας συνεχούς έργου πλήρης ανάδευσης-CSTR

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας βρίσκεται στο ημιβιομηχανικό εργαστήριο της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και αποτελείται από:

- Αναερόβιο αντιδραστήρα συνεχούς έργου πλήρης ανάδευσης (CSTR), πιλοτικής κλίμακας, ενεργού όγκου 100L.
- Ψυγείο συντήρησης της τροφοδοσίας σε θερμοκρασία 4°C (παγολεκάνη)
- Περισταλτική αντλία
- Μηχανικό αναδευτήρα
- Κλικογράφο για τον υπολογισμό του παραγόμενου βιοαερίου
- Αισθητήριο θερμοκρασίας
- Θερμοσίφωνα
- Ηλεκτρικό πίνακα PLC με τον οποίο συνδέονται ο κλικογράφος, η περισταλτική αντλία και το αισθητήριο θερμοκρασίας, ώστε να ρυθμίζονται οι συνθήκες λειτουργίας



Εικόνα 5-1: Ηλεκτρικός πίνακας PLC αντιδραστήρα

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται προσομοιάζει την λειτουργία CSTR με μοναδική διαφοροποίηση ότι η εκροή δεν είναι συνεχής, αλλά πραγματοποιείται 3 φορές την εβδομάδα, ώστε να αποφεύγεται η διαφυγή του παραγόμενου βιοαερίου και να διατηρούνται οι αναερόβιες συνθήκες στο εσωτερικό του.

Η τροφοδοσία διατηρείται σε ψυγείο συντήρησης 100 L, σε θερμοκρασία 4°C. Στο ψυγείο συντήρησης η ομοιογένεια της τροφοδοσίας επιτυγχάνεται με συνεχή ανάδευση από ηλεκτρικό αναδευτήρα. Η τροφοδότηση του αντιδραστήρα πραγματοποιείται με την χρήση περισταλτικής αντλίας, της οποίας η παροχή ρυθμίζεται από τον πίνακα ελέγχου και βαθμονομείται ώστε να μπορεί να οριστεί ο υδραυλικός χρόνος παραμονής.



Εικόνα 5-2: Ψυγείο αποθήκευσης τροφοδοσίας

Ο αντιδραστήρας είναι CSTR πιλοτικής κλίμακας με ενεργό όγκο 100 L και περιβάλλεται από διπλό τοίχωμα ανοξείδωτου χάλυβα AISI-SAE 304. Το εξωτερικό τοίχωμα είναι μονωμένο ώστε να διατηρούνται οι αναερόβιες συνθήκες στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Στο εσωτερικό του επικρατούν μεσόφιλες συνθήκες με θερμοκρασία 35°C, η οποία διατηρείται σταθερή με ανακυκλοφορία θερμού νερού ανάμεσα στο εσωτερικό και στο εξωτερικό τοίχωμα. Η ανακυκλοφορία επιτυγχάνεται με την χρήση υποβρύχιας αντλίας που είναι τοποθετημένη σε υδατόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας. Η ομοιογένεια στο εσωτερικό του αντιδραστήρα πραγματοποιείται με συνεχή ανάδευση με μηχανικό αναδευτήρα που κινείται με τριφασικό μοτέρ και η ταχύτητά του ρυθμίζεται με inverter. Η εκροή πραγματοποιείται από 4 βάνες που έχουν τοποθετηθεί σε διαφορετικά ύψη στον αντιδραστήρα, από τις οποίες λαμβάνεται και το προς ανάλυση δείγμα. Το παραγόμενο βιοαέριο εξέρχεται από την κορυφή του βιοαντιδραστήρα και οδηγείται στον κλικογράφο από τον οποίο μετράται η παροχή του και στην συνέχεια εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα.

α)



β)



Εικόνα 5-3: α) Αναερόβιος αντιδραστήρας CSTR β) Βάνες εκροής αντιδραστήρα

5.2 Πειράματα διαλείποντος έργου σε αντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας  
Τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης για τον έλεγχο της αποδοτικότητας της διεργασίας για διαφορετικές αναλογίες υποστρώματος πραγματοποιήθηκαν σε βιοαντιδραστήρες διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας, AMPTS II (Automatic Methane Test Setup) της εταιρίας Bioprocess Control.

Το σύστημα AMPTS II χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό βιομεθανίου που παράγεται κατά την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Η δομή του συστήματος μπορεί να χωριστεί σε 3 μονάδες.

Η πρώτη μονάδα αποτελείται από 15 γυάλινες φιάλες Duran όγκου 600mL. Στις συγκεκριμένες φιάλες τοποθετούνται 400mL τροφοδοσίας και τα υπόλοιπα 200mL είναι η υπερκείμενη αέρια φάση. Στην συνέχεια οι φιάλες πωματίζονται με ειδικά ελαστικά πώματα και απομακρύνεται ο αρχικός αέρας με αέριο άζωτο ώστε να επικρατήσουν αναερόβιες συνθήκες. Πάνω από τα πώματα τοποθετείται μεταλλική συσκευή, που περιέχει ηλεκτρικό αναδευτήρα ώστε να επικρατεί ομοιομορφία της υγρής φάσης στο εσωτερικό του βιοαντιδραστήρα. Για την επικράτηση μεσόφιλων συνθηκών οι φιάλες είναι εμβαπτισμένες σε υδατόλουτρο και έτσι η θερμοκρασία διατηρείται στους 35°C. Το παραγόμενο βιοαέριο από τον κάθε βιοαντιδραστήρα οδηγείται στην δεύτερη μονάδα.

Η δεύτερη μονάδα αποτελείται από έναν μαγνητικό αναδευτήρα πολλαπλών σημείων, μαγνήτη, ελαστικό πώμα με δύο μεταλλικούς σωλήνες και 15 γυάλινες φιάλες όγκου 100mL. Το παραγόμενο βιοαέριο διέρχεται στις φιάλες στις οποίες περιέχονται 80mL διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 3M, το οποίο λειτουργεί σαν παγίδα για το CO<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub>S που περιέχεται στο βιοαέριο.

Η τρίτη μονάδα χρησιμοποιείται για την μέτρηση της ποσότητας του παραγόμενου CH<sub>4</sub> που παραμένει στο ρεύμα του βιοαερίου. Η συσκευή αποτελείται από 15 κελία στα οποία ρέει υγρό αέριο. Η αρχή λειτουργίας του μετρητή είναι η μετατόπιση υγρού εξαιτίας της άνωσης όταν εισέρχεται στον μετρητή ποσότητα αερίου. Με την κίνηση του υγρού παράγονται ηλεκτρικά σήματα, τα οποία μεταφράζονται σε ποσότητα αερίου στον ενσωματωμένο αναλυτή δεδομένων του συστήματος. [43]



Εικόνα 5-4: Σύστημα βιοαντιδραστήρων διαλείποντος έργου

## 6. Πειραματική διαδικασία

### 6.1 Απόβλητο

#### 6.1.1 Το πρόγραμμα Waste4Think



Εικόνα 6-1: Λογότυπο του προγράμματος Waste4Think [44]

Το πρόγραμμα Waste4Think βασίζεται στην στρατηγική της Ευρωπαϊκής Ένωσης για βιώσιμη ανάπτυξη και στην στροφή στο μοντέλο της κυκλικής οικονομίας όσο αφορά την διαχείριση των αστικών αποβλήτων. Τα αστικά απόβλητα αποτελούν το 10% των συνολικών παραγόμενων αποβλήτων στην ΕΕ και για αυτόν τον λόγο η αποτελεσματική διαχείρισή τους έχει θετικό αντίκτυπο στην προσέγγιση ανάπτυξης προϊόντων με χαμηλό ανθρακικό αποτύπωμα. [44]

Το πρόγραμμα καθοδηγείται από το τεχνολογικό ινστιτούτο DeustoTech, του πανεπιστημίου του Deusto στο Μπιλμπάο της Ισπανίας και συμμετέχουν 19 συνεργάτες που αποτελούνται από δύο πανεπιστήμια, πέντε δημοσίου φορείς, έναν ερευνητικό οργανισμό, εννέα επιχειρήσεις, μία επιχειρηματική ομάδα και έναν μη κερδοσκοπικό οργανισμό. Επιδιώκεται ο σχεδιασμός τεχνολογιών που βελτιστοποιούν την διαχείριση αστικών αποβλήτων και βασίζονται στην συμμετοχή των πολιτών, έχοντας ως σκοπό τον σχεδιασμό βιώσιμων πόλεων, αντικαθιστώντας τις παραδοσιακές μεθόδους διαχείρισης αποβλήτων με σύγχρονες που συμβαδίζουν με το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας. Το συγκεκριμένο σχέδιο επιτυγχάνεται με την ενσωμάτωση και την επικύρωση 20 οικολογικά καινοτόμων προτάσεων που καλύπτουν όλο το φάσμα των αποβλήτων και εστιάζουν:

- Στην μείωση των παραγόμενων αποβλήτων, χάριν σε καμπάνιες που προωθούν την επαναχρησιμοποίηση των προϊόντων και την ενσωμάτωση πιο οικολογικών προϊόντων
- Στην αλλαγή της συμπεριφοράς των πολιτών όσο αφορά την παραγωγή αποβλήτων
- Στην βελτίωση της διαχείρισης των απορριμμάτων, με στόχο την μειωμένη εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου.
- Στην μηδενική διάθεση προς ταφή των πρωταρχικών αποβλήτων και στην ελαχιστοποίηση των δευτερευόντων
- Στην αναγνώριση των αποβλήτων που δεν ενδείκνυνται για ανακύκλωση και την αντικατάστασή τους με πιο βιώσιμα καινοτόμα προϊόντα
- Στην δυνατότητα ενσωμάτωσης των καινοτόμων προϊόντων στην αγορά

Το πρόγραμμα έχει πιλοτική εφαρμογή σε τέσσερις ευρωπαϊκές πόλεις από τις οποίες συλλέγονται δεδομένα που δείχνουν την αποτελεσματικότητα των εφαρμοζόμενων μεθόδων. Τα επιθυμητά αποτελέσματα είναι:

- Μείωση κατά 10% των αερίων του θερμοκηπίου που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα
- Μείωση των παραγόμενων αποβλήτων κατά 8%
- Αύξηση της διαλογής αποβλήτων κατά 20%
- 10% μείωση του κόστους διαχείρισης
- Η δυνατότητα ενσωμάτωσης νέων κυβερνητικών μέτρων που προωθούν την κυκλική οικονομία.

Οι πόλεις που συμμετέχουν στο πρόγραμμα είναι το Ζαμούδιο της Ισπανίας, το οποίο βρίσκεται στην κοινότητα της Χώρας των Βάσκων και είναι μια βιομηχανική περιοχή, στην οποία τα βιομηχανικά απόβλητα αποτελούν το 69% των συνολικών παραγόμενων αποβλήτων και ο στόχος του προγράμματος στην συγκεκριμένη περιοχή είναι η μείωση των παραγόμενων αποβλήτων και η αύξηση του ποσοστού ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης προϊόντων. Η επόμενη περιοχή είναι το Κασκαίς της Πορτογαλίας, που είναι μια παράκτια περιοχή στην ευρύτερη περιοχή της Λισαβόνας με πάνω από 206000 κατοίκους και πάνω από δύο εκατομμύρια τουρίστες ετησίως. Το πρόγραμμα Waste4Think στην συγκεκριμένη περιοχή έχει ως στόχο την ενσωμάτωση του συστήματος Pay as You Throw (PAYT) κατά το οποίο οι εθελοντές πολίτες χρησιμοποιούν κάρτα κατά την απόρριψη των απορριμμάτων στους ειδικά διαμορφωμένους κάδους και εκτιμάται η απόδοση και η περιβαλλοντική συνείδηση των πολιτών. Η τρίτη περιοχή που συμμετέχει στο πρόγραμμα είναι το Σεβέσο της Ιταλίας, στην οποία το 75% των απορριμμάτων διαχωρίζεται στην πηγή και το σύστημα συλλογής τους είναι από πόρτα σε πόρτα. Τέλος στο Χαλάνδρι της Αττικής έχει αναπτυχθεί πιλοτικό πρόγραμμα το οποίο στοχεύει στην συλλογή στην πηγή του οργανικού κλάσματος αποβλήτων κουζίνας και κήπου σε καφέ κάδους. Σε έξι μήνες μετά την εφαρμογή του προγράμματος στον γενικό πληθυσμό του δήμου η εκτροπή των βιοαποβλήτων άγγιξε το 50%. [44]

Τα βιοαπόβλητα επεξεργάστηκαν με τεμαχισμό και ξήρανση και δημιουργήθηκε ένα καινοτόμο προϊόν βιομάζας (Food Residue Biomass-FORBI), το οποίο μπορεί να εκμεταλλευτεί για παραγωγή βιοκαυσίμων, ενέργειας και άλλων προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Ο δήμος Χαλανδρίου σε συνεργασία με το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο εκμεταλλεύτηκε το παραγόμενο προϊόν βιομάζας με τους παρακάτω τρόπους:

- Παραγωγή βιοαερίου (μεθάνιο, υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα)
- Παραγωγή υγρού βιοκαυσίμου (βιοαιθανόλη)
- Παραγωγή πέλετ για θέρμανση
- Εναλλακτικό καύσιμο τσιμεντοβιομηχανίας
- Παραγωγή ηλεκτρισμού σε μικροβιακές κυψέλες καυσίμου
- Παραγωγή κομποστ, το οποίο διανεμήθηκε στους εθελοντές πολίτες που συμμετείχαν στο πρόγραμμα
- Παραγωγή προσροφητικού υλικού (ενεργού άνθρακα)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η αναερόβια συγχώνευση του υγρού κλάσματος τροφικών αποβλήτων με την ενεργό ιλύ αστικών λυμάτων.

### 6.1.2 Κλάσμα ζυμώσιμων αποβλήτων τροφίμων (Food Waste)

Το ζυμώσιμο κλάσμα αποβλήτων που χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από τροφικά απόβλητα. Τα απόβλητα τροφίμων συλλέγονται από το εστιατόριο του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και επεξεργάζονται σε ξηραντήρα που βρίσκεται στην σχολή Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνειούπολης.

Τα απόβλητα που συλλέγονται μεταφέρονται στην σχολή Χημικών Μηχανικών και τροφοδοτούνται σε ξηραντήρα και τεμαχιστή τύπου GAIA GC-300. Τα βιοαπόβλητα υπόκεινται σε τεμαχισμό και ξήρανση για 9 ώρες σε θερμοκρασία 92-98°C και στην συνέχεια ψύχονται για 2 ώρες. Κατά την διαδικασία της ξήρανσης απομακρύνεται η υγρασία από τα απόβλητα σε μορφή υδρατμών. Οι υδρατμοί στην συνέχεια εισέρχονται σε συμπυκνωτή και παράγεται το συμπύκνωμα των οικιακών ζυμώσιμων αποβλήτων (condensate). Η μείωση του όγκου των απορριμμάτων φτάνει μέχρι 90% μέσω της ξήρανσης, καθώς τα τρόφιμα έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία που μπορεί να φτάσει το 98%. Το στερεό υπόλειμμα αποτελείται από ένα προϊόν βιομάζας που ονομάζεται FORBI (Food Residue Biomass) και έχει χαμηλό ποσοστό υγρασίας 10%.

Οι ξηραντήρες τύπου GAIA GC-300 έχουν χωρητικότητα 300 κιλά, γενικά τέτοιου τύπου ξηραντήρες έχουν περιεκτικότητα από 30 κιλά μέχρι 200 τόνους, ανάλογα με την χρήση τους. Η θερμότητα προσδίδεται στον ξηραντήρα μέσω αερίου, ατμών, ηλεκτρικών αντιστάσεων ή θερμοαγωγίμων λαδιών και η τροφοδότησή τους πραγματοποιείται με ηλεκτρικό ρεύμα. [45]

### 6.1.3 Ενεργός ιλύ (Waste Activated Sludge-WAS)

Η περίσσεια ενεργού ιλύος συλλέγεται από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων (ΚΕΛ) Λυκόβρυσης. Στο ΚΕΛ Λυκόβρυσης επεξεργάζονται βοθρολύματα που συλλέγονται από τις περιοχές της Αττικής που δεν έχουν σύστημα αποχέτευσης και αστικά λύματα από περιοχές του βορείου τομέα Αττικής. Η δυναμικότητα της εγκατάστασης ανέρχεται σε 24000m<sup>3</sup> βοθρολυμάτων και 20000m<sup>3</sup> αστικών λυμάτων. Στις εγκαταστάσεις του ΚΕΛ Λυκόβρυσης πραγματοποιούνται όλα τα στάδια προεπεξεργασίας, πρωτοβάθμιας επεξεργασίας και δευτεροβάθμιας επεξεργασίας με την μέθοδο της ενεργής ιλύος των αστικών λυμάτων. Επιπλέον πραγματοποιείται απολύμανση, αναερόβια χώνευση της ιλύος και αφυδάτωση της ιλύος. [46]

Η περίσσεια ενεργού ιλύος που χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία παραλαμβάνεται μετά το στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας.



Εικόνα 6-2: Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Λυκόθρυσης [46]

## 6.2 Αντιδραστήρας πλήρους ανάδευση συνεχούς έργου (Continuous stirred tank reactor-CSTR)

Πριν την εκκίνηση της πειραματικής διαδικασίας ο αντιδραστήρας είχε χρησιμοποιηθεί για προηγούμενους πειραματικούς κύκλους και στην συνέχεια οι μικροοργανισμοί είχαν διατηρηθεί στο σύστημα με λειτουργία του αντιδραστήρα με συνθετική τροφοδοσία. Η συνθετική τροφοδοσία αποτελείται από:

- γλυκόζη 1-5g/l, που χρησιμεύει ως πηγή άνθρακα
- όξινο ανθρακικό νάτριο ( $\text{NaHCO}_3$ ) 5g/l
- ένυδρο μονοβασικό φωσφορικό νάτριο  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  4,8g/L
- όξινο φωσφορικό δινάτριο  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  3,45g/L
- Χλωριούχο κάλιο KCl 0,16g/L
- Διάλυμα ιχνοστοιχείων που χρησιμοποιούνται για τις μεταβολικές διεργασίες των βακτηρίων

Τα  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ονομάζονται buffer φωσφορικού και ο ρόλος τους μαζί με το KCl είναι να διατηρούν το pH στις επιθυμητές τιμές.

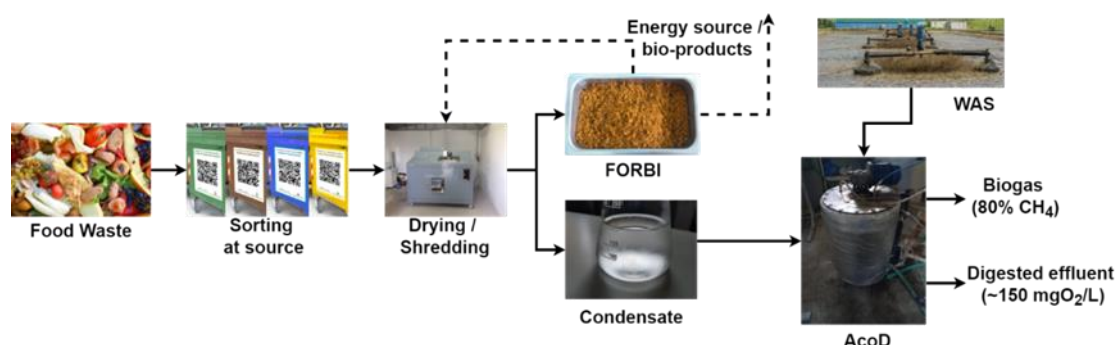
Εφόσον ο αντιδραστήρας βρισκόταν υπό λειτουργία δεν απαιτούνταν περίοδος προσαρμογής των μικροοργανισμών στο εσωτερικό του. Έτσι από την πρώτη μέρα ο CSTR τροφοδοτήθηκε για την έναρξη του πρώτου πειραματικού κύκλου.

Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα αποτελείται από περίσσεια ενεργού ιλύος και condensate. Αφού συλλεχθούν οι απαιτούμενες ποσότητες ενεργού ιλύος από το ΚΕΛ και παράχθηκε condensate από τα τροφικά απόβλητα για τον κάθε πειραματικό κύκλο, πραγματοποιείται ανάμειξή τους και τοποθετούνται στο δοχείο τροφοδοσίας. Στην συνέχεια ορίζεται ο υδραυλικός χρόνος παραμονής. Κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκαν τρεις πειραματικοί κύκλοι. Στους πρώτους δύο κύκλους μελετήθηκε η αναερόβια χώνευση για σταθερή αναλογία ενεργού ιλύος και συμπυκνώματος-condensate με διαφορετικούς χρόνους παραμονής. Στον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο μελετήθηκε η αναερόβια χώνευση για χρόνο παραμονής ίδιο με τον 1<sup>ο</sup> κύκλο και τροφοδοσία που αποτελούταν από 100% ενεργό ιλύ.



Πίνακας 6-1: Αναλογία WAS:COND και HRT για κάθε πειραματικό κύκλο λειτουργίας CSTR

Πειραματικός κύκλος	Αναλογία (WAS/COND)	HRT(days)
1 <sup>ος</sup>	4:1	20
2 <sup>ος</sup>	4:1	12
3 <sup>ος</sup>	1:0	20



Εικόνα 6-3: Διάγραμμα ροής διεργασίας τροφοδότησης του αντιδραστήρα

6.3 Πειράματα διαλείποντος έργου σε αντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας  
 Κατά τα την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου σε αντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας, με το σύστημα AMPTSII της εταιρίας Bioprocess Control. Τα πειράματα διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν για την διερεύνηση της πορείας της αναερόβιας χώνευσης για διαφορετικές αναλογίες ενεργού ιλύος και condensate ως αρχικό υπόστρωμα, δηλαδή για διαφορετικές αναλογίες C:N. Σε κάθε βιοαντιδραστήρα προστέθηκε και ποσότητα αναερόβιας λάσπης ως εμβόλιο, ώστε να παραχθούν στο σύστημα οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί που απαιτούνται για την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Η συνολική τροφοδοσία κάθε δείγματος αποτελούταν από 400ml αναερόβιας λάσπης, ενεργού ιλύος και condensate σε διαφορετικές αναλογίες. Οι αναλογίες όγκων των συστατικών της τροφοδοσίας προσδιορίστηκαν με στόχο τα δείγματα να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους ως προς τον λόγο  $\frac{tCOD_{υποστρωματος}}{tCOD_{αναερόβιας}}$  και  $\frac{VSS_{υποστρωματος}}{VSS_{αναερόβιας}}$ . Τα πειράματα διήρκησαν 25 ημέρες.

Δείγμα	Αναερόβια λάσπη (ml)	Ενεργός ιλύ (ml)	Condensate (ml)	$\frac{tCOD_{υπ}}{tCOD_{αν}}$	$\frac{VSS_{υπ}}{VSS_{αν}}$
Blank	400	-	-		
Sample 1	100	240	60	2,2	2,4
Sample 1'	120	280	-	2,2	2,4
Sample 2	100	200	100	1,8	2,0
Sample 2'	140	260	-	1,8	2,0

Εικόνα 6-4: Παρασκευή δειγμάτων για την πραγματοποίηση πειραμάτων διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας

## 7. Αποτελέσματα

Πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία παρουσιάζονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά των ρευμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την τροφοδοσία, δηλαδή της ενεργού ιλύος, του condensate και της αναερόβιας λάσπης που χρησιμοποιήθηκε σαν εμβόλιο για τους μικροοργανισμούς στα πειράματα διαλείποντος έργου.

Πίνακας 7-1: Βασικά χαρακτηριστικά condensate

Χαρακτηριστικά Condensate	
Παράμετρος	Τιμή
pH	3.5-4
Conductivity (mS/cm)	6
sCOD (mgO <sub>2</sub> /L)	2000-4000
tCOD(gO <sub>2</sub> /L)	2000-4000
TKN (mgN/L)	15-30 mg/L
sTN (mgN/L)	15-30 mg/l

Πίνακας 7-2: Βασικά χαρακτηριστικά ενεργού ιλύος

Χαρακτηριστικά ενεργού ιλύος	
Παράμετρος	Τιμή
pH	6.5-7.5
Ολική αλκαλικότητα (gCaCO <sub>3</sub> /L)	1.5
Αγωγιμότητα (mS/cm)	0.8-1.2
Total Solids (g/L)	14
Volatile Solids (g/L)	10
Total Suspended Solids (g/L)	22
Volatile Suspended Solids (g/L)	15
sCOD (mgO <sub>2</sub> /L)	500-900
tCOD(gO <sub>2</sub> /L)	22-28
TKN (mgN/L)	1000-1150
Ολικός άνθρακας TC (mgC/L)	850-1000
Ολικός διαλυτός οργανικός άνθρακας TOC(mgC/L)	150-200
Ολικό διαλυτό άζωτο sTN(mgN/L)	60-70
Acetic Acid (mg/L)	110
Propionic Acid (mg/L)	75
Iso-butyric Acid (mg/L)	21
Butyric Acid (mg/L)	15
Iso-valeric Acid (mg/L)	10
Valeric Acid (mg/L)	2
Ethanol (mg/L)	180

Πίνακας 7-3: Βασικά χαρακτηριστικά αναερόβιας λάσπης

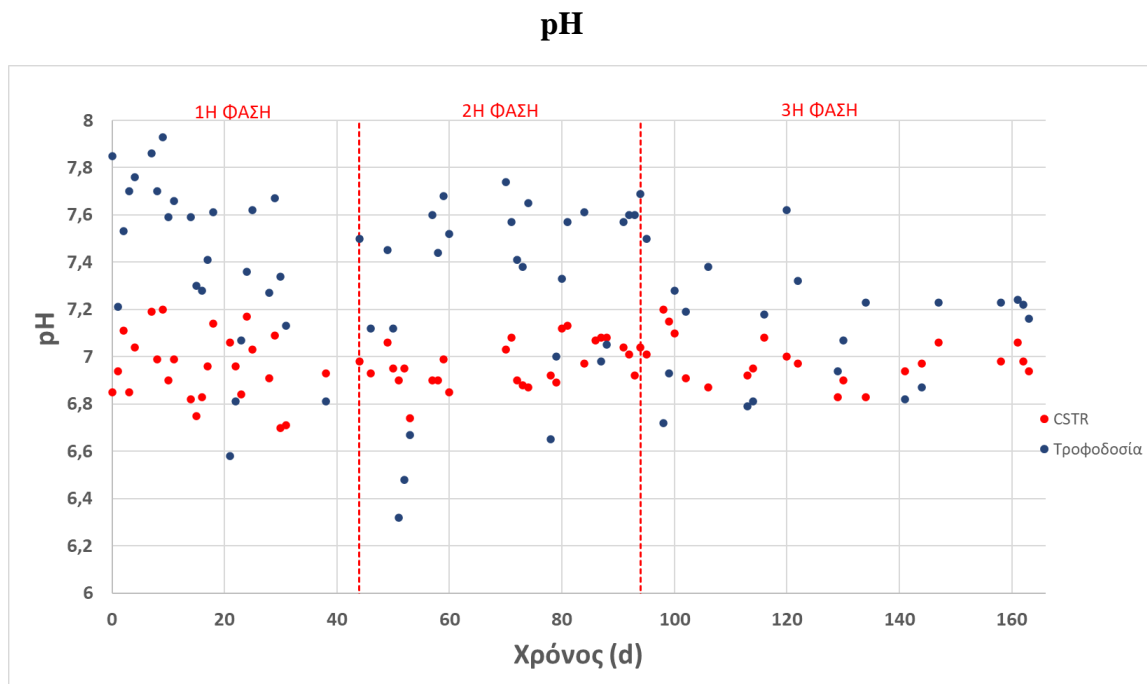
Χαρακτηριστικά αναερόβιας λάσπης
----------------------------------

Παράμετρος	Τιμή
pH	7.2
Total Alkalinity (g CaCO <sub>3</sub> /L)	11
Total Solids (g/L)	48
Volatile Solids (g/L)	23
Total Suspended Solids (g/L)	47
Volatile Suspended Solids (g/L)	22
sCOD (g/L)	0.18
tCOD (g/L)	26.4
Total Kjeldahl Nitrogen (mg/L)	1100
Total Organic Carbon (g/L)	4.5

## 7.1 CSTR

### 7.1.1 pH

Το pH είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος για την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3. Μικρή απόκλιση στην τιμή του pH από το επιθυμητό εύρος μπορεί να προκαλέσει αστοχία στην διεργασία, καθώς ενδέχεται η δηλητηρίαση ομάδων μικροοργανισμών. Οι τιμές του pH για τους 3 πειραματικούς κύκλους παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 7-1: Διακύμανση pH στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα κατά τους 3 πειραματικούς κύκλους

Το βέλτιστο εύρος pH για την λειτουργίας της αναερόβια χώνευσης στον αντιδραστήρα είναι 6,8-7,2. Συγκεκριμένα το pH του αντιδραστήρα δεν πρέπει να έχει τιμή μικρότερη από 6,5, καθώς δηλητηριάζονται τα μεθανογενή βακτήρια. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα το pH του αντιδραστήρα δεν αποκλίνει από το επιθυμητό εύρος και το σύστημα φαίνεται σταθεροποιημένο σε τιμές κοντά στο 7, δηλαδή ουδέτερο pH. Γίνεται αντιληπτό ότι η αναερόβια χώνευση πραγματοποιείται επιτυχώς κατά την

διάρκεια των όλων των πειραματικών κύκλων, καθώς η σταθερή τιμή στο pH δείχνει ότι δεν συσσωρεύονται στο σύστημα VFAs που είναι ο κύριος λόγος αστοχίας του συστήματος.

Το pH στην τροφοδοσία είναι αυξημένο σε σχέση με τον αντιδραστήρα κατά μέσο όρο σε τιμές μεγαλύτερες από το 7. Οι τιμές είναι σχετικά σταθερές σε κάθε κύκλο λειτουργίας και βρίσκονται στο επιθυμητό εύρος. Το pH της τροφοδοσίας δεν φαίνεται να επηρεάζει την λειτουργία του αντιδραστήρα, εφόσον όπως αναφέρθηκε παραπάνω λειτουργεί σε βέλτιστες τιμές pH.

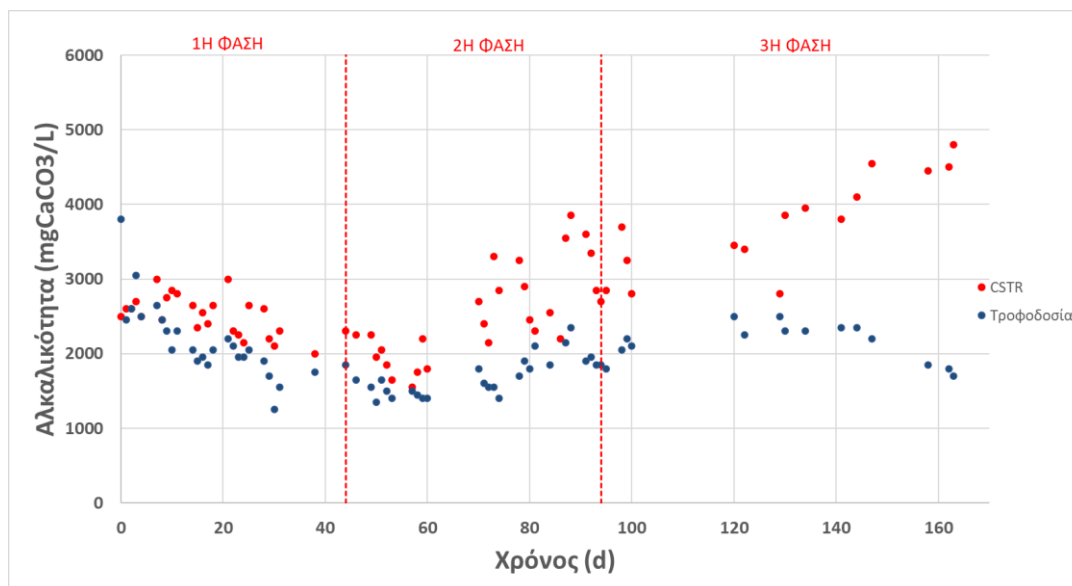
Πίνακας 7-4: Μέση τιμή pH στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα για κάθε πειραματικό κύκλο

pH	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>
Τροφοδοσία	7,42±0,28	7,31±0,27	7,11±0,19
CSTR	6,96±0,12	6,97±0,078	6,98±0,076

### 7.1.2 Ολική Αλκαλικότητα

Η ολική αλκαλικότητα είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος της αναερόβιας χώνευσης, καθώς καθορίζει την πορεία του pH. Δηλώνει την ικανότητα ενός διαλύματος να εξουδετερώνει οξέα και έτσι μείωση στην τιμή της αλκαλικότητας συνεπάγεται με μείωση στην τιμή του pH. Η μέτρησή της πραγματοποιείται καθημερινά σε δείγμα της τροφοδοσίας και του αντιδραστήρα και προσδίδει πληροφορίες για την πορεία που θα ακολουθήσει το pH τις επόμενες μέρες.

### Ολική Αλκαλικότητα



Διάγραμμα 7-2: Διακύμανση της ολικής αλκαλικότητας στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα κατά τους 3 πειραματικούς κύκλους

Πίνακας 7-5: Μέση τιμή ολικής αλκαλικότητας στον αντιδραστήρα και στην τροφοδοσία για τους 3 πειραματικούς κύκλους

Ολική αλκαλικότητα	Πειραματικός κύκλος		
	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>
Ολική αλκαλικότητα CSTR (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	2516±215	2519±515	3750±533
Ολική αλκαλικότητα τροφοδοσίας (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	2174±364	1703±215	2150±213

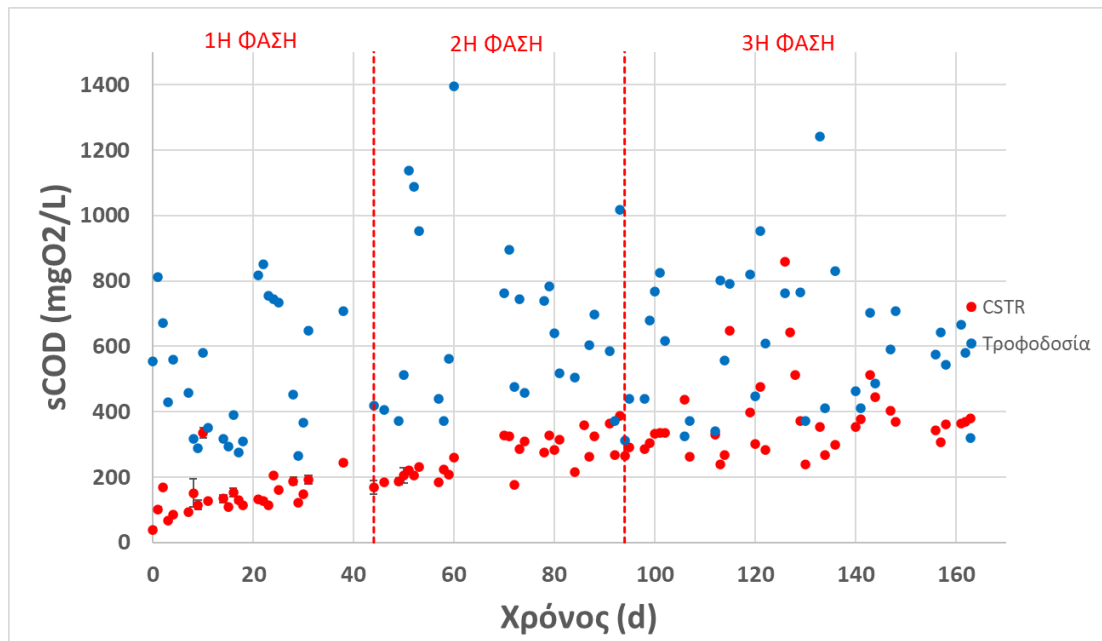
Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 7-2 και από τον πίνακα 7-5 με τις μέσες τιμές της αλκαλικότητας κατά τον 1<sup>ο</sup> και τον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο η ολική αλκαλικότητα του αντιδραστήρα αφού σταθεροποιηθεί το σύστημα παραμένει σε σταθερή τιμή, περίπου 2500mgCaCO<sub>3</sub>/L. Κατά τον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο η αλκαλικότητα είναι αρκετά αυξημένη σε σχέση με τους άλλους 2 κύκλους. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς στον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο η αναερόβια χώνευση πραγματοποιείται χωρίς την παρουσία condensate, το οποίο έχει όξινο pH και έτσι το διάλυμα είναι πιο αλκαλικό.

Αντίστοιχα στο ρεύμα της τροφοδοσία μετά τις πρώτες μέρες λειτουργίας η αλκαλικότητα στις 2 πρώτες φάσεις παρουσιάζει σταθερότητα σε χαμηλότερες τιμές συγκριτικά με την 3<sup>η</sup> πειραματική φάση. Συγκεκριμένα στον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο η αλκαλικότητα έχει εμφανώς χαμηλότερη τιμή. Το condensate που περιέχεται στο ρεύμα της τροφοδοσίας μειώνει την αλκαλικότητα όμως σε αποδεκτό όριο, καθώς όπως φάνηκε και από τις τιμές του pH η διεργασία λειτουργεί με επιτυχία. Η μέση τιμή της αλκαλικότητας της τροφοδοσίας στον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο έχει μικρή απόκλιση σε σχέση με τον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο. Όμως από το διάγραμμα 7.2 φαίνεται ότι η αυξημένη τιμή οφείλεται στις πρώτες μέρες λειτουργίας του συστήματος και έτσι το υπόλειμμα της συνθετικής τροφοδοσίας που περιεχόταν στην παγολεκάνη πριν την εκκίνηση της πειραματικής διαδικασίας ενδέχεται να αυξάνει την τιμή της αλκαλικότητας, εφόσον στην 1<sup>η</sup> και στην 2<sup>η</sup> πειραματική φάση η αναλογία ενεργού ιλύος:condensate παραμένει σταθερή.

#### 7.1.3 Ολικό και Διαλυτό Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (tCOD/sCOD)

Το ολικό και το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο προσδιορίζουν το οργανικό φορτίο ενός διαλύματος. Η μέτρησή τους κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιούνταν σε καθημερινή βάση σε δείγμα της τροφοδοσίας και του αντιδραστήρα. Η μέτρησή τους είναι σημαντική, καθώς προσδίδει πληροφορίες για την κατανάλωσή του οργανικού φορτίου από τους μικροοργανισμούς και άρα την αποδοτικότητα της διεργασίας και επιπλέον προσδιορίζει το οργανικό φορτίο στην εκροή του αντιδραστήρα, δίνοντας πληροφορίες για το κατά πόσο είναι ασφαλής η απόρριψή του στο περιβάλλον ή αν απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία.

### Διαλυτό Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (sCOD)

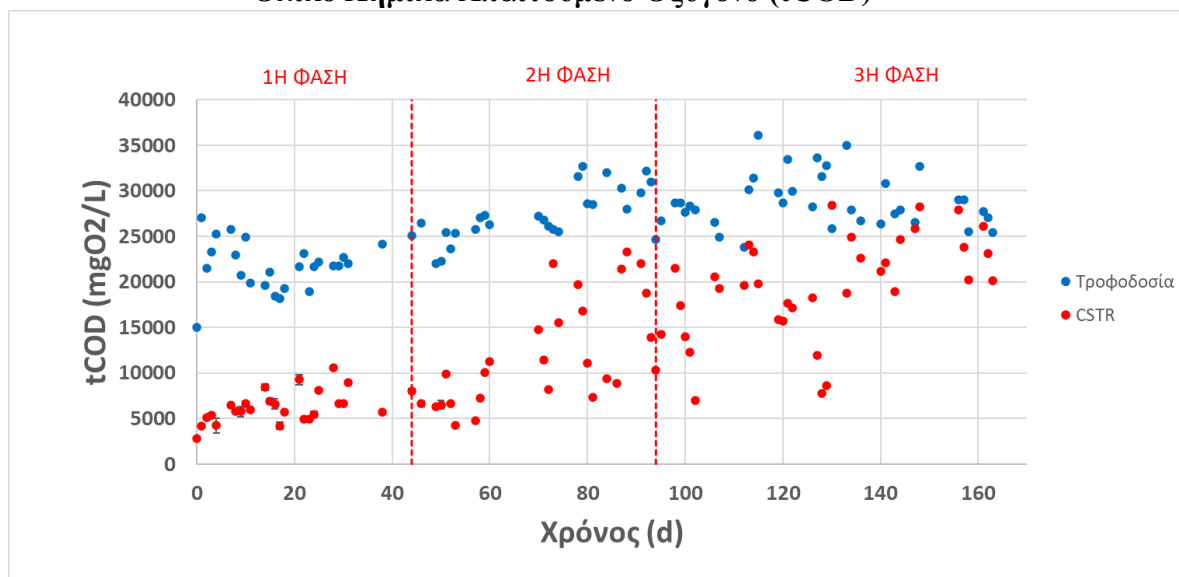


Διάγραμμα 7-3: Συγκέντρωση διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα κατά τους 3 πειραματικούς κύκλους

Πίνακας 7-6: Μέση τιμή συγκέντρωσης διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου για την τροφοδοσία και τον αντιδραστήρα και % κατανάλωσή του

sCOD(mgO <sub>2</sub> /L)	Πειραματικός κύκλος		
	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>
<b>Τροφοδοσία</b>	517,84±177	657,983±220	685,199±162
<b>CSTR</b>	142,278±41	262,311±53	379,307±85
<b>% Κατανάλωση sCOD</b>	72,52	60,13	44,64

## Ολικό Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (tCOD)



Διάγραμμα 7-4: Συγκέντρωση ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα για τους 3 πειραματικούς κύκλους

Πίνακας 7-7: Μέση τιμή συγκέντρωσης ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα και %κατανάλωσή του

tCOD(mgO <sub>2</sub> /L)	Πειραματικός κύκλος		
	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>
<b>Τροφοδοσία</b>	21717,2±1972	27304,8±2333	28892,6±2271
<b>CSTR</b>	6224,9±1349	12014,9±4861	19528,8±4300
<b>% Κατανάλωση tCOD</b>	71,34	56,00	32,41

Από τα διαγράμματα παρατηρείται ότι στην 1<sup>η</sup> και στην 2<sup>η</sup> πειραματική φάση το COD τόσο στην τροφοδοσία όσο και στον αντιδραστήρα έχει χαμηλότερες τιμές συγκριτικά με την 3<sup>η</sup> φάση. Αυτό το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο, καθώς στους δύο πρώτους πειραματικούς κύκλους η τροφοδοσία αποτελείται από ενεργό ιλύ και condensate. Εφόσον το condensate προσφέρει διαλυτό οργανικό φορτίο και η προσθήκη του αραιώνει το ολικό οργανικό φορτίο που περιέχεται στην ενεργό ιλύ. Έτσι στους 2 πρώτους πειραματικούς κύκλους το tCOD έχει μειωμένη τιμή. Αντίθετα στο condensate περιέχεται σημαντική ποσότητα sCOD και έτσι το διαλυτό οργανικό φορτίο έχει παραπλήσιες τιμές σε όλα τα ρεύματα της τροφοδοσίας.

Κατά τον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο τόσο το διαλυτό όσο και το ολικό COD εμφανίζουν αυξητική τάση με το πέρας των ημερών. Το COD σταθεροποιείται σε τιμές αυξημένες συγκριτικά με το COD του αντιδραστήρα στον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο. Κατά τον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο η διεργασία πραγματοποιείται σε HRT 20 ημέρες, ενώ στον 2<sup>ο</sup> ο HRT έχει μειωθεί στις 12 ημέρες. Έτσι αυξάνεται η καθημερινή παροχή και άρα και η εκροή του CSTR. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα διάγραμμα και από το ποσοστό κατανάλωσης του sCOD στον κάθε πειραματικό κύκλο φαίνεται ότι η % κατανάλωση του sCOD στον 2<sup>ο</sup> κύκλο μειώθηκε συγκριτικά από τον 1<sup>ο</sup>. Αναλυτικά η κατανάλωση sCOD και tCOD είναι 72,50% και 71,34% αντίστοιχα στον 1<sup>ο</sup>

πειραματικό κύκλο και 60,13% και 56,00% στον 2<sup>ο</sup>. Φαίνεται από τα παραπάνω αποτελέσματα ότι με μειωμένο HRT η παραγωγικότητα της διεργασίας μειώνεται, καθώς δεν προσφέρεται ο απαιτούμενος χρόνος για την δράση των αναερόβιων μικροοργανισμών.

Στον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο η διεργασία λειτουργούσε σε HRT 20 ημέρες. Εφόσον η τροφοδοσία αποτελούταν από 100% ενεργό ιλύ είναι αναμενόμενο το οργανικό φορτίο να είναι αυξημένο σε σχέση με τους άλλους δύο πειραματικούς κύκλους και έτσι ακόμα και αν η %κατανάλωση του βρισκόταν στο ίδιο επίπεδο με τον 1<sup>ο</sup> κύκλο το COD στον αντιδραστήρα θα εξακολουθούσε να έχει αυξημένες τιμές. Παρατηρείται ότι η κατανάλωση είναι αρκετά μειωμένη συγκριτικά με τους άλλους 2 κύκλους με τιμές 44,64% και 32,41% για το sCOD και το tCOD αντίστοιχα. Παρόλο που η διεργασία λειτουργεί στο βέλτιστο HRT φαίνεται ότι η κατανάλωση του οργανικού φορτίου είναι πολύ μικρή με αποτέλεσμα να απαιτείται και επιπλέον επεξεργασία του υπολειμματικού αποβλήτου της εκροής του αντιδραστήρα πριν την απόρριψή του στον ορίζοντα. Η κατανάλωση του tCOD από τους μικροοργανισμούς αποτελεί μία περίπλοκη διεργασία, καθώς απαιτείται αρχικά διάσπαση των σωματιδίων του ώστε να περάσει στην διαλυτή φάση, δηλαδή απαιτείται ένα επιπλέον βήμα σε σχέση με την κατανάλωση του sCOD. Έτσι όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό sCOD στο ρεύμα της τροφοδοσίας, τόσο περισσότερη ευνοείται η κατανάλωσή του και άρα το COD στην εκροή του αντιδραστήρα είναι μειωμένο. Συμπεραίνεται έτσι ότι η προσθήκη condensate στην τροφοδοσία συμβάλει στην βελτίωση της χώνευσης στο σύστημα CSTR, καθώς προσφέρει sCOD στο υπόστρωμα.

Γενικά για όλους τους πειραματικούς κύκλους παρατηρείται ότι η κατανάλωση του sCOD είναι μεγαλύτερη από του tCOD. Αυτό συμβαίνει καθώς το sCOD καταναλώνεται ευκολότερα από τους μικροοργανισμούς γιατί για το tCOD απαιτείται πρώτα διάσπαση των σωματιδίων του.

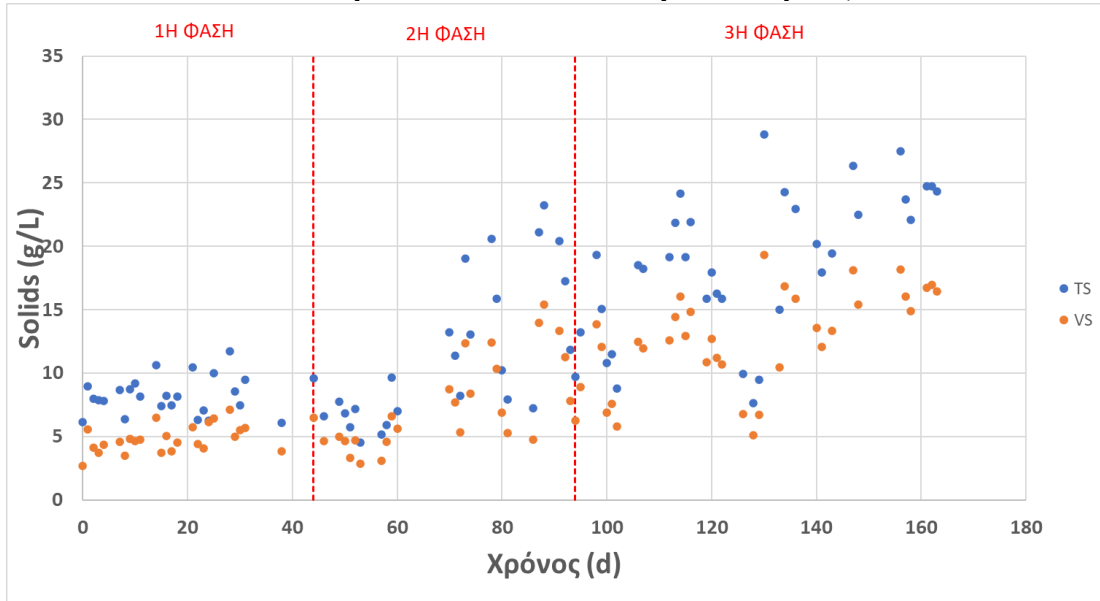
Τυχόν αποκλίσεις που παρατηρούνται στις συγκεντρώσεις της τροφοδοσίας στον 1<sup>ο</sup> και στον 2<sup>ο</sup> κύκλο οφείλονται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά της ενεργού ιλύος και του condensate ανάλογα με την περίοδο που προμηθεύτηκαν. Επιπλέον τα αποτελέσματα στην συγκέντρωση του tCOD δίνονται με επιφύλαξη καθώς η μέθοδος που εφαρμόστηκε δεν είναι η ενδεδειγμένη.

#### 7.1.4 Ολικά και ολικά πτητικά, αιωρούμενα και πτητικά αιωρούμενα στερεά

Τα στερεά στον αντιδραστήρα προσδιορίζουν την ποσότητα βιομάζας που παράχθηκε κατά την αναερόβια χώνευση. Ταυτόχρονα αποτελούν μέγεθος εκτίμησης της ποιότητας του χωνεμένου υπολείμματος και κατά πόσο κρίνεται κατάλληλο για απόρριψη στο περιβάλλον. Τα στερεά χωρίζονται σε 4 κατηγορίες τα ολικά και ολικά πτητικά στερεά και τα αιωρούμενα και πτητικά αιωρούμενα στερεά. Η μέτρησή τους πραγματοποιείται σε καθημερινή βάση σε δείγμα της εκροής του αντιδραστήρα. Επιπλέον τα στερεά στην τροφοδοσία παρακολουθούνται κάθε φορά που ανανεώνεται η τροφοδοσία στην παγολεκάνη.

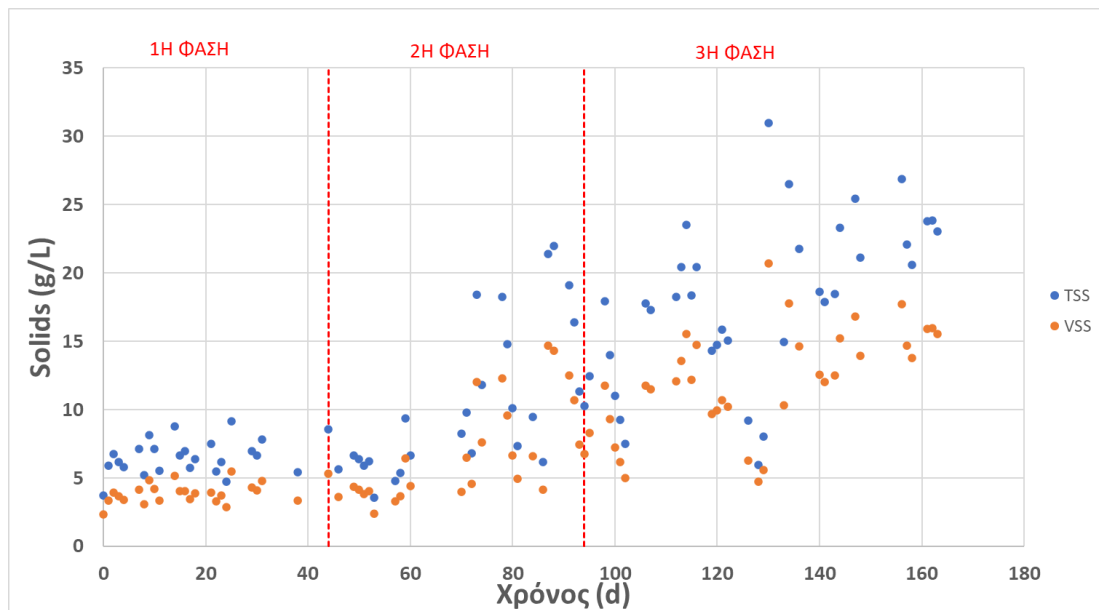


### Ολικά στερεά (TS) και ολικά πτητικά στερεά (VS)



Διάγραμμα 7-5: Συγκέντρωση ολικών και ολικών πτητικών στερεών στον αντιδραστήρα για τους 3 πειραματικούς κύκλους

### Αιωρούμενα στερεά (TSS) και πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS)



Διάγραμμα 7-6: Συγκέντρωση αιωρούμενων και αιωρούμενων πτητικών στερεών στον αντιδραστήρα για τους 3 πειραματικούς κύκλους

Πίνακας 7-8: Συγκέντρωση στα ολικά και ολικά πτητικά στερεά και αιωρούμενα και πτητικά αιωρούμενα στερεά στον αντιδραστήρα κατά τους 3 πειραματικούς κύκλους

	Πειραματικός κύκλος		
	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>
<b>TS(g/L)</b>	8,20±1,15	11,33±4,61	18,83±4,53
<b>VS(g/L)</b>	4,80±0,85	7,47±2,93	12,81±3,04

<b>TSS(g/L)</b>	6,49±0,97	10,38±4,28	18,07±4,47
<b>VSS(g/L)</b>	3,86±0,54	6,81±2,84	12,12±3,09

Πίνακας 7-9: % κατανάλωση στερεών κατά τους 3 πειραματικούς κύκλους

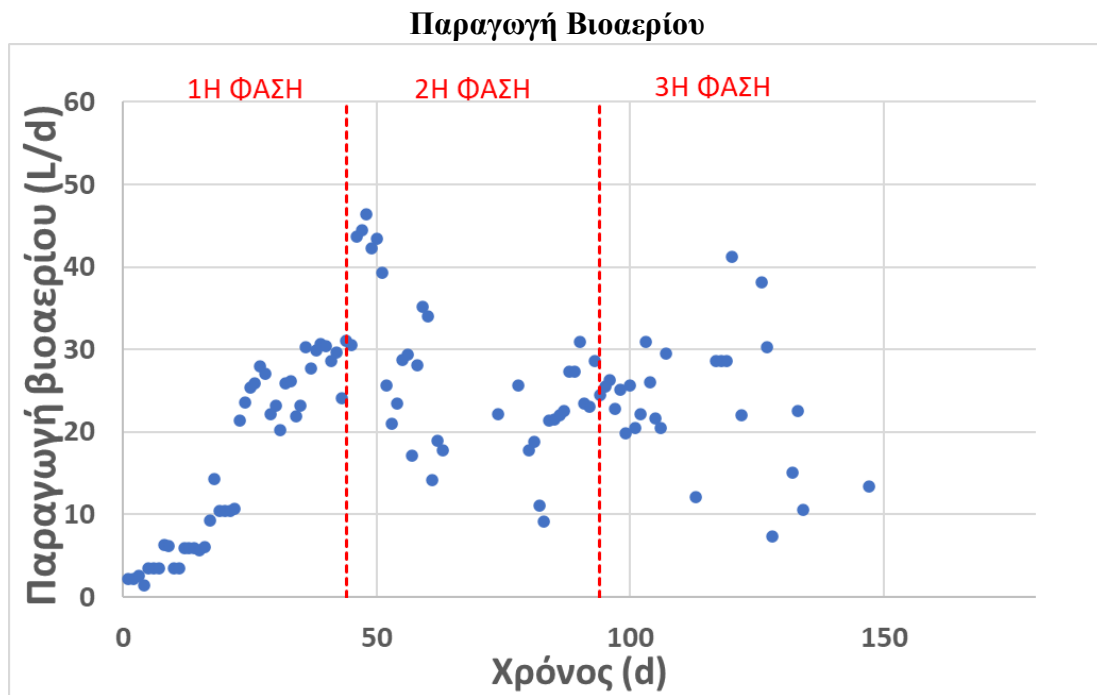
	Πειραματικός κύκλος		
	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>
<b>% κατανάλωση TS</b>	58,67	49,35	23,62
<b>% κατανάλωση VS</b>	65,97	55,37	29,12
<b>% κατανάλωση TSS</b>	65,68	50,27	28,51
<b>% κατανάλωση VSS</b>	69,54	55,02	34,32

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι κατά τον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο τα στερεά στην εκροή του αντιδραστήρα είναι σταθεροποιημένα σε χαμηλή τιμή και δεν εμφανίζουν αυξητική τάση καθ' όλη την διάρκεια του κύκλου. Με την μείωση του HRT κατά τον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο τα στερεά εμφανίζουν σταδιακή αύξηση κατά τις τελευταίες μέρες λειτουργίας. Παρόλο που η σύσταση της τροφοδοσίας είναι ίδια στους 2 πρώτους κύκλους φαίνεται από την % κατανάλωση των στερεών ότι στον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο η χώνευση των στερεών είναι μειωμένη. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι με μειωμένο HRT οι μικροοργανισμοί δεν προλαβαίνουν να δράσουν ώστε να διασπάσουν τα στερεά.

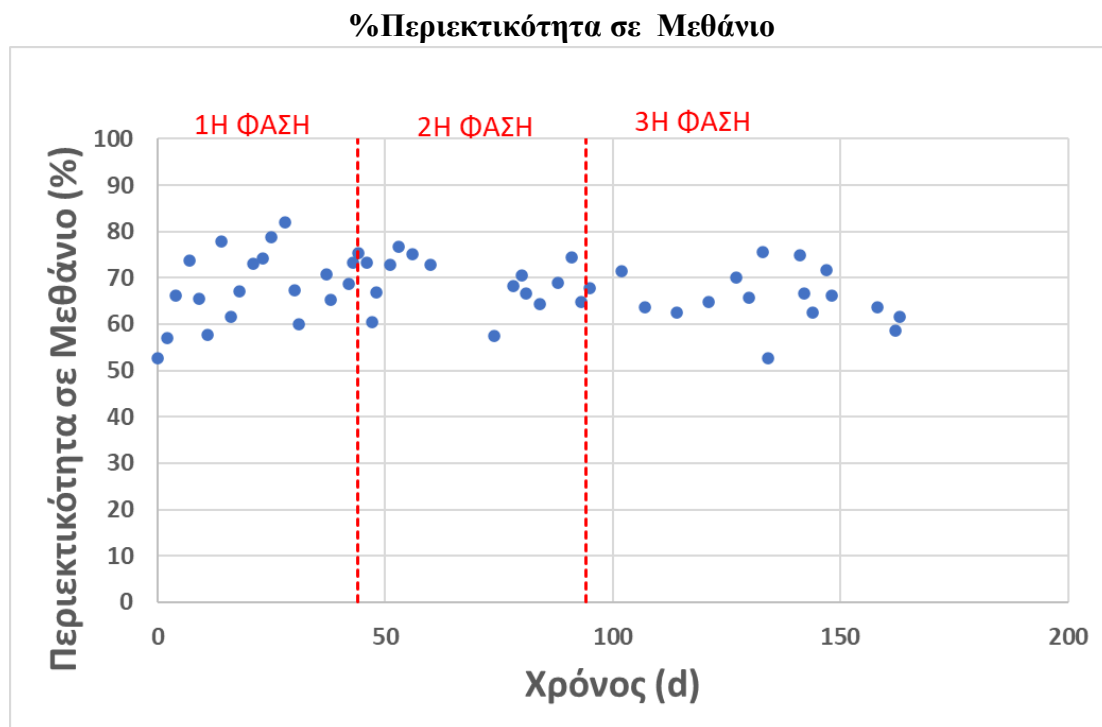
Στον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο η τροφοδοσία αποτελείται από ενεργό ιλύ. Τα στερεά εμφανίζονται αυξημένα, καθώς η ενεργός ιλύ έχει υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά και το condensate στους προηγούμενους 2 κύκλους χρησιμοποιείται ώστε να αραιώσει την σύσταση της ενεργού ιλύος. Συγκριτικά με τον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο, που έχει ίδιο HRT η % κατανάλωση των στερεών μειώνεται περίπου στο μισό, συμπεραίνοντας ότι η προσθήκη condensate στην τροφοδοσία ευνοεί την χώνευση.

#### 7.1.5 Παραγωγή βιοαερίου και περιεκτικότητα σε μεθάνιο

Το παραγόμενο βιοαέριο είναι μία παράμετρος που η παρακολούθησή της δείχνει την καλή λειτουργία του συστήματος, καθώς η υψηλή παραγωγή του συνεπάγεται με διάσπαση του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας. Επιπλέον είναι μία σημαντική παράμετρος για την συγκεκριμένη διπλωματική, καθώς ένα από τα ζητούμενα είναι η ενεργειακή αξιοποίηση των αποβλήτων.



Διάγραμμα 7-7: Παραγωγή βιοαερίου από την αναερόβια χώνευση για τους 3 πειραματικούς κύκλους



Διάγραμμα 7-8: %Περιεκτικότητα παραγόμενου βιοαερίου σε μεθάνιο για τους 3 πειραματικούς κύκλους

Πίνακας 7-10: Παραγωγή βιοαερίου, περιεκτικότητά του σε μεθάνιο και ποσότητα παραγόμενου βιομεθανίου

	Πειραματικός κύκλος		
	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>
<b>Βιοαέριο (L/d)</b>	16,15±10,06	26,66±7,19	24,73±5,92
<b>Περιεκτικότητα σε CH<sub>4</sub> %</b>	68,44±6,38	68,84±4,24	66,64±4,41

<b>Παραγόμενο CH<sub>4</sub> (L/d)</b>	11,05±0,64	18,35±0,30	16,48±0,26
--	------------	------------	------------

Η θεωρητική ποσότητα παραγόμενου μεθανίου υπολογίζεται ως:

$$0,35 \times (t_{COD,in} - t_{COD,out}) \times Q_{in},$$

Όπου  $t_{COD,in}$  το ολικό COD της τροφοδοσίας g/L

$t_{COD,out}$  το ολικό COD στον αντιδραστήρα g/L

$Q_{in}$  η ογκομετρική παροχή της τροφοδοσία σε L/d

Πίνακας 7-11: Θεωρητική τιμή παραγόμενου μεθανίου με βάση την κατανάλωση tCOD για τους 3 πειραματικούς κύκλους

	Πειραματικός κύκλος		
	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	3 <sup>ος</sup>
<b>θεωρητικά παραγόμενο CH<sub>4</sub> (L/d)</b>	27,11	44,60	16,39

Από τους πίνακες φαίνεται ότι το παραγόμενο μεθάνιο κατά τους πρώτους 2 κύκλους λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι αρκετά μειωμένο σε σχέση με το θεωρητικά παραγόμενο μεθάνιο. Οι αποκλίσεις στις τιμές αυτές οφείλονται σε διαρροές από τον αντιδραστήρα και στην μη σταθεροποίηση του συστήματος, καθώς στο διάγραμμα παρουσιάζονται διακυμάνσεις στην τιμή του παραγόμενου βιοαερίου. Συγκεκριμένα κατά τον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο φαίνεται ότι τις πρώτες μέρες λειτουργίας η παραγωγή βιοαερίου είναι χαμηλή και παρουσιάζεται σταδιακή αύξηση μέχρι την σταθεροποίηση του συστήματος. Έτσι η μέση τιμή παραγόμενου βιοαερίου και άρα η τιμή παραγόμενου βιομεθανίου μειώνεται εξαιτίας των χαμηλών τιμών τις πρώτες μέρες λειτουργίας του συστήματος.

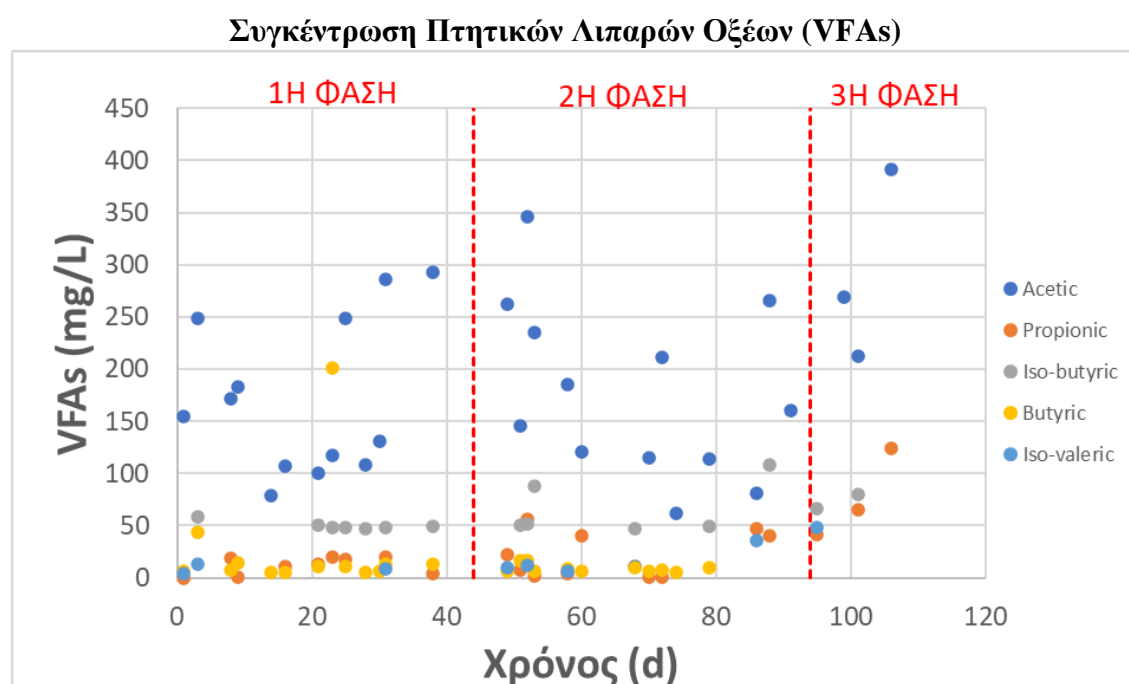
Κατά τον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο η καθημερινή παραγωγή βιοαερίου και βιομεθανίου είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τον 1<sup>ο</sup> κύκλο. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στον μειωμένο υδραυλικό χρόνο παραμονής και άρα στην μεγαλύτερη παροχή  $Q_{in}$ . Εφόσον καθημερινά προσφέρεται στο σύστημα μεγαλύτερη ποσότητα υποστρώματος είναι λογικό να αυξάνεται και η παραγωγή βιοαερίου, καθώς οι μικροοργανισμοί δρουν με ταχύτερο ρυθμό και διασπάται περισσότερη ποσότητα οργανικής ύλης καθημερινά.

Στον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο η % περιεκτικότητα σε μεθάνιο είναι ελαφρώς μειωμένη συγκριτικά με τον 1<sup>ο</sup> κύκλο. Το αποτέλεσμα αυτό αιτιολογείται από το διαλυτό φορτίο που προσφέρεται στο υπόστρωμα από το condensate που υπάρχει στον 1<sup>ο</sup> και στον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο. Κατά τον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο η μέτρηση βιοαερίου δεν πραγματοποιήθηκε για όλη την διάρκεια των πειραμάτων εξαιτίας μηχανικής βλάβης στον κλικογράφο του συστήματος. Για αυτό τον λόγο η σύγκριση του παραγόμενου βιοαερίου δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί με ακρίβεια. Κρίνοντας από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται για τις μέρες που μετρήθηκε η παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου προκύπτει ότι η παραγωγή είναι αυξημένη στον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο και η θεωρητική ποσότητα παραγόμενου βιομεθανίου συμπίπτει με την πειραματική. Η θεωρητική ποσότητα παραγόμενου μεθανίου είναι μεγαλύτερη στους 2 πρώτους πειραματικούς κύκλους λόγω της μεγάλης κατανάλωσης tCOD που εμφανίζεται. Συμπεραίνεται δηλαδή ότι η αύξηση του κλάσματος C:N οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή βιομεθανίου.

Οι διακυμάνσεις στην παραγωγή βιοαερίου κατά την διάρκεια κάθε κύκλου μπορεί να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες, όπως η διαφορετική σύσταση condensate και η κακή ποιότητα ενεργού ιλύος κατά την ανανέωση της τροφοδοσίας και σε τεχνικά προβλήματα στο σύστημα, όπως βούλωμα από στερεά στην περισταλτική αντλία τροφοδότησης του αντιδραστήρα, διαρροή του βιοαερίου από κενά στον αντιδραστήρα και κακή επαφή του σωλήνα εξόδου του βιοαερίου, πρόβλημα στον κλικογράφο.

#### 7.1.6 Συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs)

Τα VFAs αποτελούν μία πολύ σημαντική παράμετρο για την ευστάθεια του συστήματος, καθώς τυχόν συσσώρευσή τους επηρεάζει άμεσα το pH του συστήματος και άρα την λειτουργία των μικροοργανισμών. Για αυτό τον λόγο η συγκέντρωσή τους στην εκροή του αντιδραστήρα παρακολουθείται σε τακτική βάση.



Διάγραμμα 7-9: Συγκέντρωση VFAs στον αντιδραστήρα κατά την διάρκεια των 3<sup>ων</sup> πειραματικών κύκλων

Πίνακας 7-12: Συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων στον αντιδραστήρα

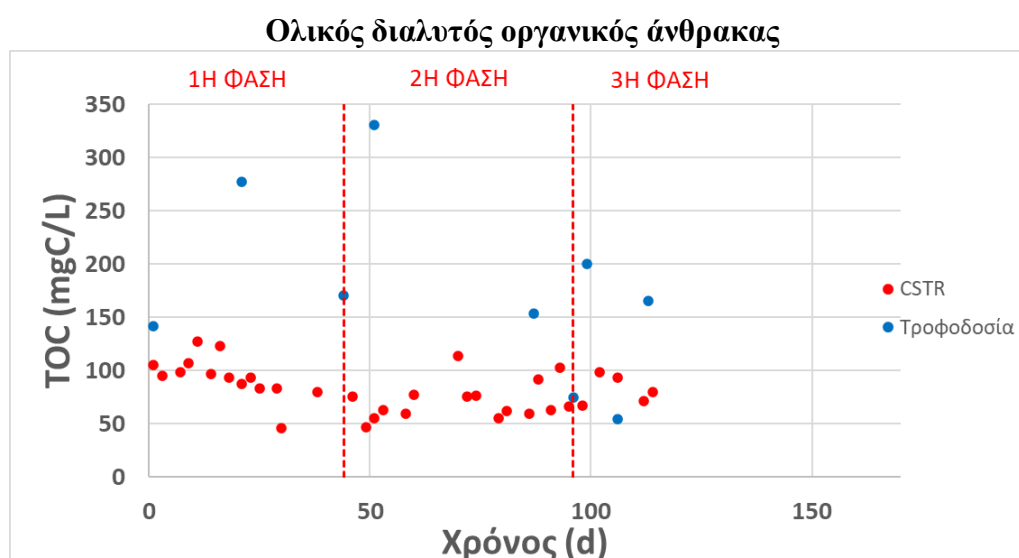
Πτητικά λιπαρά οξέα	Πειραματικός κύκλος		
	1 <sup>ο</sup>	2 <sup>ο</sup>	3 <sup>ο</sup>
<b>Ακετικό (mg/L)</b>	171,37	165,41	420,34
<b>Προπιονικό (mg/L)</b>	11,66	22,13	76,99
<b>Ισοβουτυρικό (mg/L)</b>	49,93	65,53	73,28
<b>Βουτυρικό (mg/L)</b>	26,26	9,02	0
<b>Ισοβαλερικό (mg/L)</b>	8,65	15,84	47,96
<b>Βαλερικό (mg/L)</b>	0	0	0

Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα η συγκέντρωση των VFAs είναι αρκετά χαμηλή σε όλους τους πειραματικούς κύκλους. Επιπλέον συγκριτικά με την συγκέντρωσή τους στο ρεύμα της τροφοδοσίας φαίνεται ότι καταναλώνονται κατά την διάρκεια της χώνευσης. Το γεγονός ότι δεν υπάρχουν συσσωρευμένα VFAs είναι αναμενόμενο αποτέλεσμα κρίνοντας από τις τιμές pH που μετρούνταν κατά την διάρκεια των

πειραμάτων και από το γεγονός ότι η παραγωγή βιοαερίου ήταν συνεχής. Η συσσώρευση VFAs στον αντιδραστήρα επηρεάζει την δράση των μεθανογενών βακτηρίων και άρα την παραγωγή βιομεθανίου. Όπως παρουσιάστηκε παραπάνω η παραγωγή βιομεθανίου είναι αποτελεσματική, άρα επιβεβαιώνεται ότι τα VFAs καταναλώνονται επαρκώς.

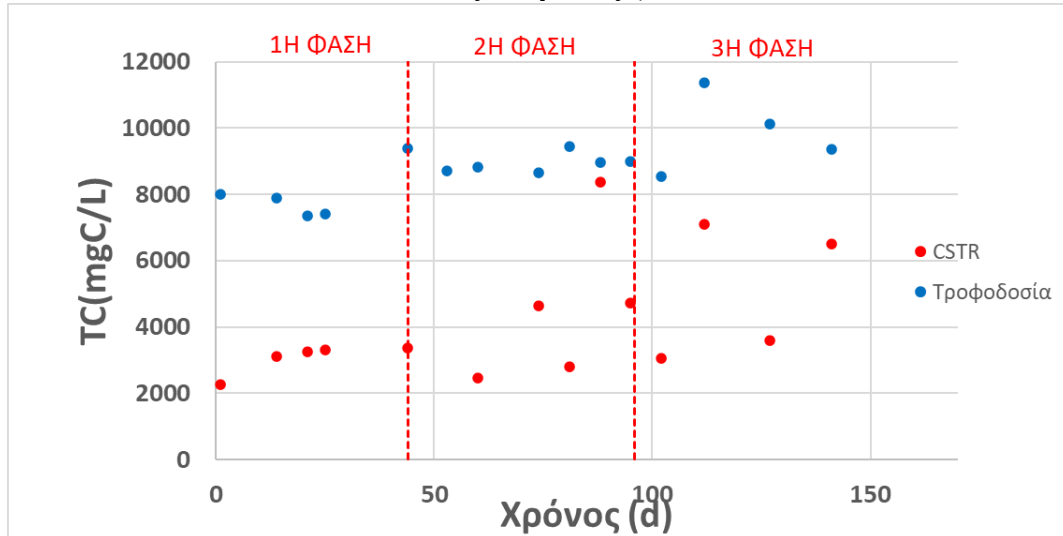
7.1.7 Ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TKN), ολικό διαλυτό άζωτο (TN), ολικός άνθρακας TC, ολικός διαλυτός οργανικός άνθρακας TOC

Κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στον άνθρακα και στο άζωτο που περιέχονται στο σύστημα ώστε να διεξαχθούν συμπεράσματα για την παραγωγή τους, την συσσώρευσή τους και την κατανάλωσή τους. Συγκεκριμένα μετρήθηκαν το ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TKN), το ολικό διαλυτό άζωτο (TN), ο ολικός άνθρακας (TC) και ο ολικός διαλυτός οργανικός άνθρακας (TOC). Τα αποτελέσματά τους παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



Διάγραμμα 7-10: Ολικός διαλυτός οργανικός άνθρακας (TOC) στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα για τους 3 πειραματικούς κύκλους

### Ολικός άνθρακας (TC)

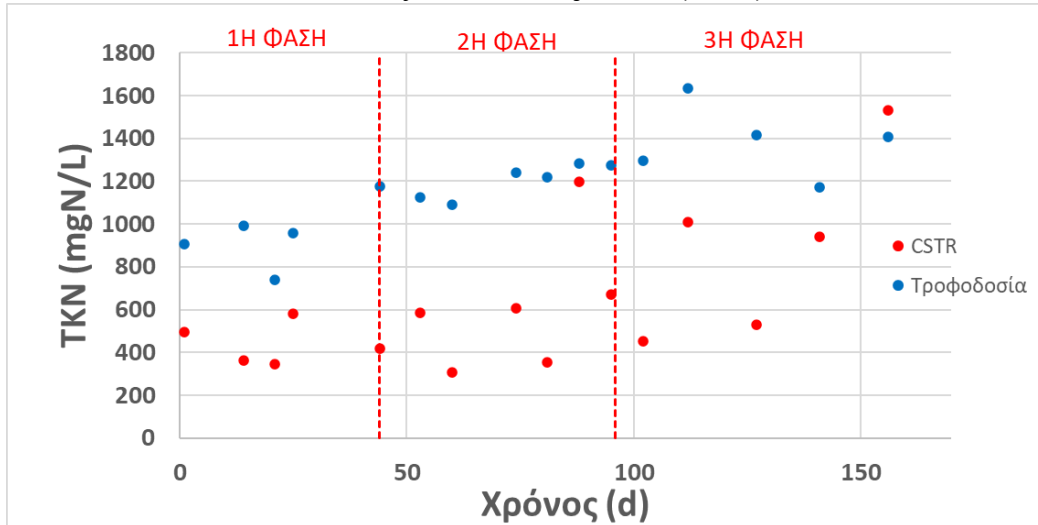


Διάγραμμα 7-11: Ολικός άνθρακας στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα για τους 3 πειραματικούς κύκλους

Ο ολικός διαλυτός οργανικός άνθρακας (TOC) φαίνεται να είναι σταθεροποιημένος στο σύστημα καθ' όλη την διεργασία. Κατά τους 2 πρώτους πειραματικούς κύκλους η τιμή του στο ρεύμα της τροφοδοσίας είναι αυξημένη εξαιτίας του διαλυτού οργανικού φορτίου που προσδίδεται στο σύστημα με την προσθήκη condensate. Παρόλα αυτά φαίνεται να καταναλώνεται σε μεγάλο βαθμό και έτσι στην εκροή του αντιδραστήρα, μετά την σταθεροποίηση του συστήματος τις πρώτες μέρες λειτουργίας η συγκέντρωση TOC βρίσκεται σε σταθερή τιμή. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο κρίνοντας από την κατανάλωση sCOD στους πρώτους πειραματικούς κύκλους.

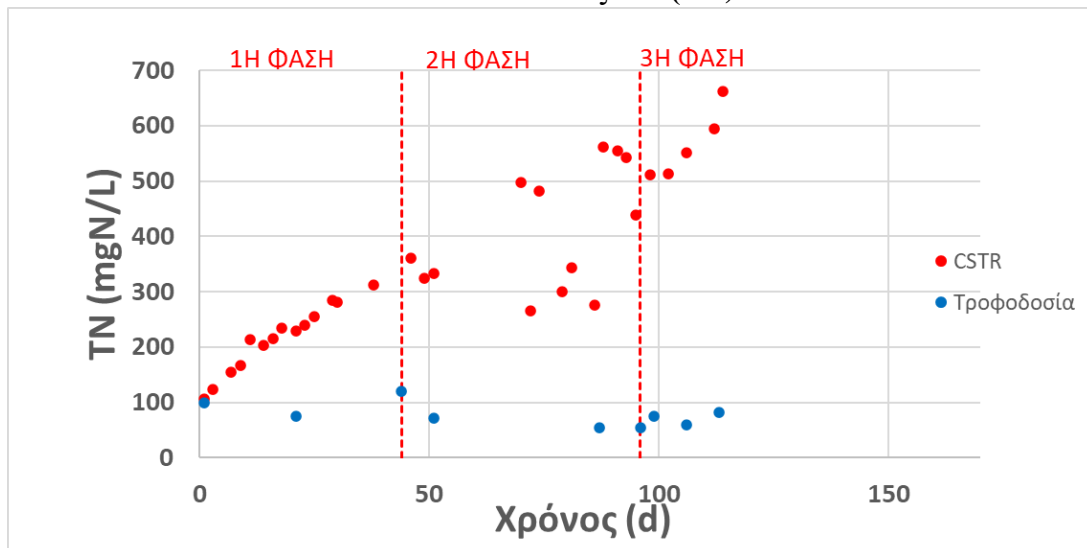
Αντίστοιχα με τον TOC ο ολικός άνθρακας (TC) καταναλώνεται σε μεγάλο ποσοστό στους 2 πρώτους κύκλους, στους οποίους περιέχεται condensate στην τροφοδοσία. Στον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο οι τιμές του αυξάνονται τόσο στην τροφοδοσία όσο και στην εκροή του αντιδραστήρα. Το αυξημένο ολικό οργανικό φορτίο που περιέχεται στην ενεργό ιλύ καθιστά δύσκολη την διάσπαση του οργανικού φορτίου και άρα παρατηρείται σχετική συσσώρευση και μικρή κατανάλωση στον TC κατά τον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο.

### Ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TKN)



Διάγραμμα 7-12: Ολικό άζωτο κατά Kjeldahl στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα για τους 3 πειραματικούς κύκλους (TKN)

### Ολικό διαλυτό άζωτο (TN)



Διάγραμμα 7-13: Ολικό διαλυτό άζωτο στην τροφοδοσία και στον αντιδραστήρα για τους 3 πειραματικούς κύκλους

Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα για το ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TKN), το άζωτο καταναλώνεται στον αντιδραστήρα από τους μικροοργανισμούς σε όλους τους πειραματικούς κύκλους. Το άζωτο κατά Kjeldahl αποτελείται από όλο το περιεχόμενο άζωτο, εκτός από το  $\text{NO}_2^-$  και  $\text{NO}_3^-$ . Στον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο που η τροφοδοσία αποτελείται από ενεργό ιλύ η κατανάλωση TKN είναι αρκετά μικρότερη και έτσι περιέχεται σημαντική ποσότητα TKN στην εκροή του αντιδραστήρα. Το TKN στην τροφοδοσία του 3<sup>ου</sup> κύκλου είναι αυξημένο, καθώς το condensate δεν περιέχει N και άρα με την προσθήκη του στο ρεύμα της τροφοδοσίας μειώνεται η συνολική συγκέντρωση του N και άρα του TKN.

Το ολικό διαλυτό άζωτο εμφανίζει αυξητική τάση καθ' όλη την διάρκεια της διεργασίας και για τους 3 πειραματικούς κύκλους, με μοναδική σταθεροποίηση κατά



την διάρκεια του 2<sup>ου</sup> πειραματικού κύκλου που λειτουργεί σε χαμηλότερο HRT. Στον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο το άζωτο στην έξοδο του αντιδραστήρα αυξάνεται σταδιακά μέχρι την σταθεροποίηση του συστήματος. Στην 3<sup>η</sup> πειραματική φάση το TN αυξάνεται κατά το πέρας της διεργασίας και εμφανίζει σημαντική συσσώρευση, η οποία οφείλεται και στο μεγάλο ποσοστό N που περιέχεται στο ρεύμα της τροφοδοσίας, εφόσον δεν έχει αραιωθεί με condensate. Η συσσώρευση του N μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του pH και άρα να ευνοηθεί η παραγωγή ελεύθερου αμμωνιακού αζώτου που είναι βλαβερό για τους μικροοργανισμούς.

Συμπερασματικά φαίνεται ότι η συγχώνευση ενεργού ιλύος με condensate ευνοεί την διάσπαση του οργανικού φορτίου και του αζώτου που περιέχονται στο ρεύμα της τροφοδοσίας και άρα την συνολική διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο καθιστά ικανή την δράση των μικροοργανισμών.

## 7.2 Πειράματα διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας

Τα πειράματα διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν για να μελετηθεί η αποτελεσματικότητα της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης σε διαφορετικές αναλογίες ενεργού ιλύος: condensate και εμβολίου αναερόβιας λάσπης. Οι κατάλληλες αναλογίες προσδιορίστηκαν με βάση τους λόγους  $\frac{tCOD_{υποστρώματος}}{tCOD_{αναερόβιας}}$  και  $\frac{VSS_{υποστρώματος}}{VSS_{αναερόβιας}}$ , ώστε τα αποτελέσματα που θα προκύψουν να είναι άμεσα συγκρίσιμα μεταξύ τους. Συγκεκριμένα παράχθηκαν δύο δείγματα που αποτελούνται από ενεργό ιλύ και αναερόβια λάσπη και δύο που αποτελούνται από αναερόβια λάσπη, ενεργό ιλύ και condensate για 2 διαφορετικούς λόγους. Επιπλέον παράχθηκε ένα δείγμα που αποτελείται από αναερόβια λάσπη και χρησιμοποιείται ως τυφλό, καθώς προσδιορίζει την ποσότητα βιομεθανίου που παράγεται από το εμβόλιο και όχι από την διάσπαση του υποστρώματος.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στην αρχή του πειραματικού κύκλου καθώς και στο τέλος μετά το πέρας των ημερών. Τα μεγέθη που υπολογίστηκαν ώστε να προσδιοριστεί η αποδοτικότητα της διεργασίας είναι το pH, τα ολικά και πτητικά στερεά (TS, VS), τα ολικά αιωρούμενα και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS, VSS) και το ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (tCOD). Επιπλέον προσδιορίστηκε η περιεκτικότητά του βιοαερίου σε CH<sub>4</sub> κατά την πορεία της πειραματικής διαδικασίας.

Πίνακας 7-13: Συγκέντρωση βασικών μεγεθών κατά την εκκίνηση των πειραμάτων διαλείποντος έργου

	blank	Sample 1	Sample 1'	Sample 2	Sample 2'
<b>pH</b>		7,19	7,20	7,17	7,07
<b>TS(g/L)</b>	33,35	25,34	27,29	22,15	28,68
<b>VS(g/L)</b>	17,43	16,89	18,4	14,64	18,95
<b>TSS(g/L)</b>	31,28	22,69	25	20,65	26,06
<b>VSS(g/L)</b>	16,37	14,83	16,55	13,32	16,86
<b>tCOD(mgO<sub>2</sub>/L)</b>	33129,5	26414,5	28114,9	22975,1	28230,8

Πίνακας 7-14: Συγκέντρωση βασικών μεγεθών μετά το πέρας των πειραμάτων διαλείποντος έργου

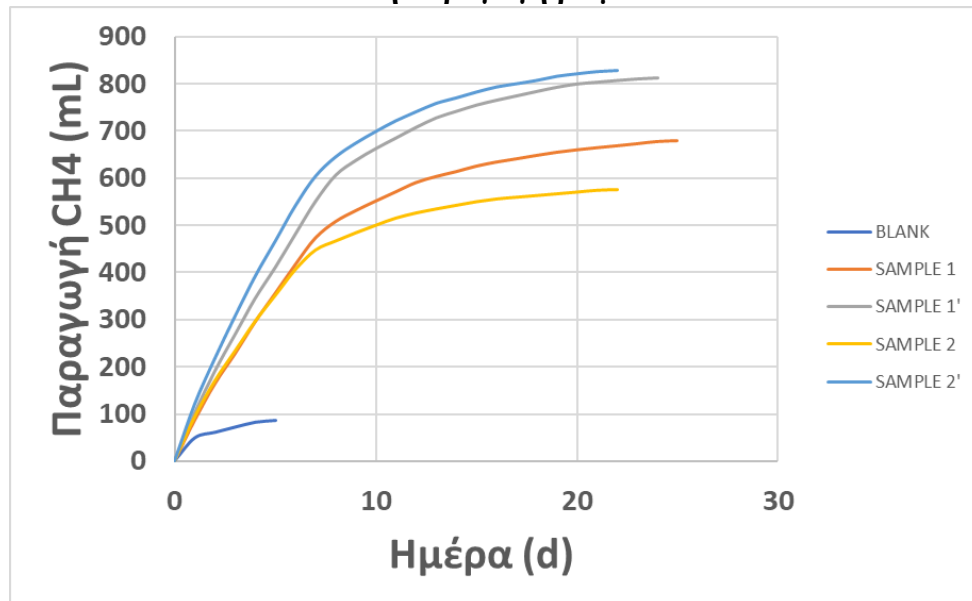
	blank	Sample 1	Sample 1'	Sample 2	Sample 2'
<b>pH</b>	7,49	7,29	7,26	7,1	7,25
<b>TS(g/l)</b>	9,77	11,26	19,45	5,91	20,51
<b>VS(g/l)</b>	5,76	7,32	12,27	3,18	12,63
<b>TSS(g/l)</b>	7,96	10,51	17,95	4,84	19,22
<b>VSS(g/l)</b>	4,44	6,54	10,98	2,93	11,46
<b>tCOD(mgO<sub>2</sub>/L)</b>	9913,26	12058	17912,7	4928,1	19883,6

Πίνακας 7-15: % κατανάλωση κατά την διάρκεια της διεργασίας

% κατανάλωση	Blank	Sample 1	Sample 1'	Sample 2	Sample 2'
<b>TS</b>	70,70	55,56	28,73	73,32	28,49
<b>VS</b>	66,95	56,66	33,32	78,28	33,35
<b>TSS</b>	74,55	53,68	28,20	76,56	26,25
<b>VSS</b>	72,88	55,90	33,66	78,00	32,03
<b>tCOD</b>	70,08	54,35	36,29	78,55	29,57

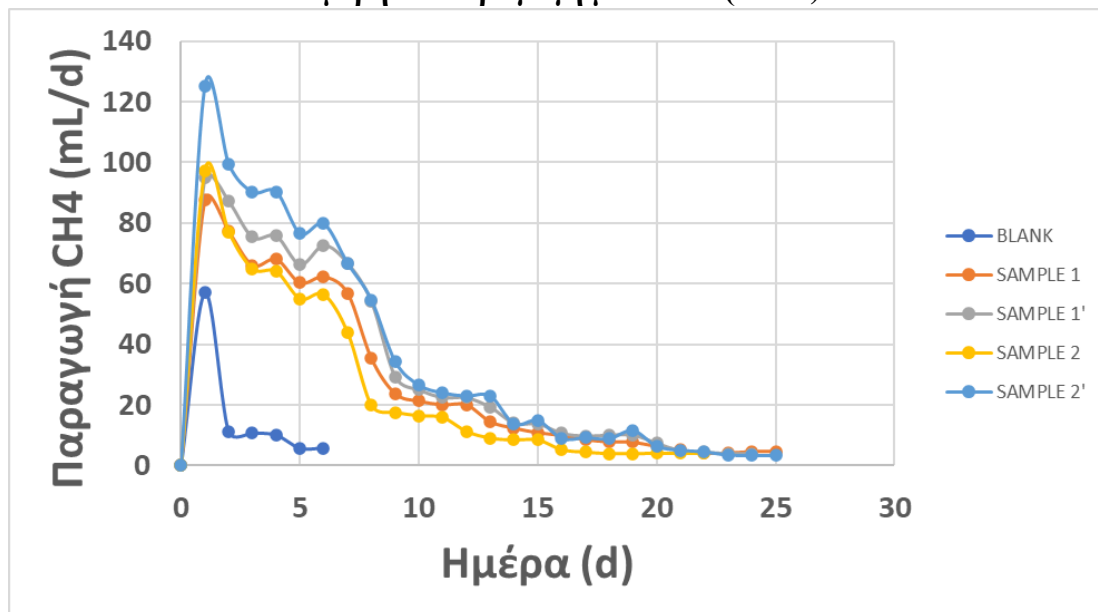
Από τα αποτελέσματα, όπως προκύπτει από τον πίνακα φαίνεται ότι η κατανάλωση στερεών και οργανικού φορτίου είναι αυξημένη όταν στην τροφοδοσία περιέχεται condensate μαζί με την ενεργό ιλύ. Η προσθήκη condensate καθιστά πιο εύκολη την διάσπαση των στερεών και την κατανάλωση του οργανικού φορτίου καθώς αυξάνει την περιεκτικότητα του διαλυτού οργανικού φορτίου στο ρεύμα της τροφοδοσίας και εξαιτίας αυτού διασπάται ευκολότερα το συνολικό COD και τα στερεά εφόσον τα σωματίδια των οποίων η διάσπαση καθίσταται δύσκολη διεργασία βρίσκονται σε μικρότερη περιεκτικότητα στο διάλυμα. Επιπλέον καθώς η ενεργός ιλύ είναι πηγή αζώτου δυσχεραίνει την δράση των βακτηρίων.

#### Συνολική παραγωγή βιομεθανίου



Διάγραμμα 7-14: Παραγωγή βιομεθανίου κατά την διάρκεια των πειραμάτων διαλείποντος έργου για κάθε δείγμα

### Ημερήσια παραγωγή μεθανίου (mL/d)



Διάγραμμα 7-15: Παραγωγή μεθανίου ανά ημέρα κατά την διάρκεια των πειραμάτων διαλείποντος έργου για όλα τα δείγματα

Ένα σημαντικό μέγεθος για την αξιολόγηση της διεργασία σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου είναι η παραγωγή σε μεθάνιο και συγκεκριμένα η παραγωγή μεθανίου με βάση την κατανάλωση ολικού COD ( $\text{mLCH}_4/\text{gCOD/L}$ ).

Πίνακας 7-16: Παραγωγή μεθανίου

	Blank	Sample 1	Sample 1'	Sample 2	Sample 2'
Παραγωγή $\text{CH}_4$ (mL)	86,1	679,05	813,05	575,65	829,45
Παραγωγή $\text{CH}_4/\text{g tCOD}$	3,71	47,30	79,69	31,90	99,37

Τόσο από την παραγωγή μεθανίου, όσο και από την παραγωγικότητα μεθανίου σε σχέση με το καταναλισκόμενο tCOD φαίνεται ότι στα δείγματα στα οποία το υπόστρωμα αποτελείται από 100% ενεργό ιλύ η παραγωγή μεθανίου είναι αυξημένη. Το μεθάνιο παράγεται από την διάσπαση της οργανικής ύλης που περιέχεται στην τροφοδοσία. Το condensate περιέχει περισσότερο διαλυτό COD, αλλά όχι στερεά και έτσι το αυξημένο οργανικό φορτίο στα δείγματα που περιέχουν ενεργό ιλύ έχει ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη παραγωγή  $\text{CH}_4$ . Παρόλα αυτά η παραγωγή  $\text{CH}_4$  σε όλα τα δείγματα είναι ικανοποιητική και δεν έχει μεγάλη διακύμανση, όπως φανερώνεται και από το διάγραμμα 7-14 και τον πίνακα 7-16. Αντίθετα η %κατανάλωση των στερεών και του tCOD στα δείγματα στα οποία πραγματοποιείται συγχώνευση ενεργού ιλύος με condensate είναι πολύ μεγαλύτερη, καθώς η προσθήκη condensate στο δείγμα αυξάνει το διαλυτό οργανικό φορτίο το οποίο είναι ευκολότερο να διασπαστεί από τους μικροοργανισμούς. Έτσι φαίνεται ότι η προσθήκη condensate όχι απλά δεν επηρεάζει την λειτουργία των μικροοργανισμών, αλλά προσφέρει μία πιο ολοκληρωμένη λύση αναφορικά με την συνολική διαχείριση του αποβλήτου.

7.3 Μοντελοποίηση της λειτουργίας τους CSTR μέσω του λογισμικού Aquasim  
Η μοντελοποίηση του αντιδραστήρα CSTR πραγματοποιήθηκε με την χρήση του λογισμικού Aquasim 2 και συγκεκριμένα με το μαθηματικό μοντέλο ADM1 (Anaerobic Digestion Model No1). Η μοντελοποίηση χρησιμοποιείται για να προβλέψει την συμπεριφορά μίας διεργασίας υπό διαφορετικές συνθήκες και για μεγαλύτερη κλίμακα.

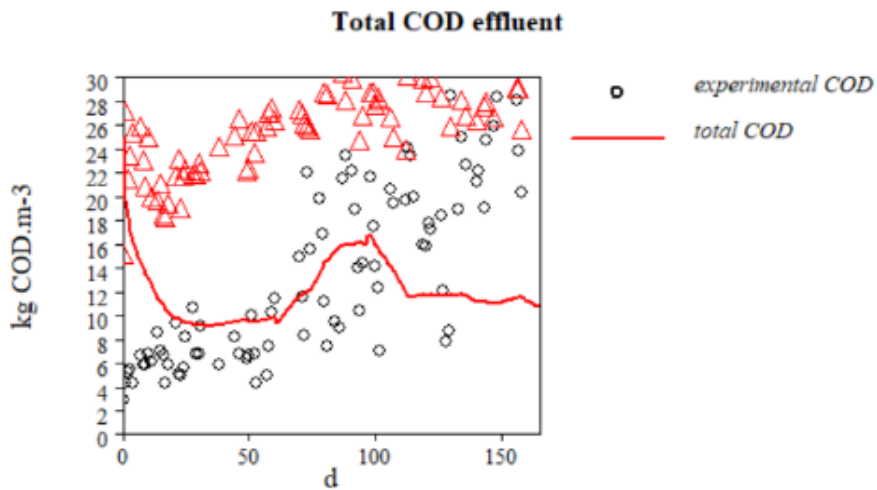
Το μοντέλο ADM1 προσομοιάζει την διεργασία της αναερόβια χώνευσης και αναπτύχθηκε από μία ομάδα ερευνητών ώστε να υπάρχει ένα συγκεντρωτικό μοντέλο που να χρησιμοποιείται από όλους τους επιστήμονες που ερευνούν την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Μέσα από μελέτες που έχουν γίνει φαίνεται ότι προσομοιάζει την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης με μεγάλη ακρίβεια.

Η δομή του μοντέλου συμπεριλαμβάνει τις βιοχημικές και φυσικοχημικές διεργασίες που πραγματοποιούνται κατά την αναερόβια χώνευση. Οι βιοχημικές διεργασίες χωρίζονται σε 2 κατηγορίες τις ενδοκυττάριας και τις εξωκυττάριας. Στο μοντέλο περιγράφεται η δράση της κάθε ομάδας μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνες για την διάσπαση του υποστρώματος σε κάθε στάδιο της διεργασίας. Οι εξωκυττάριας διεργασίες αποτελούνται από τα στάδια της διαλυτοποίησης και της υδρόλυσης και περιγράφονται με κινητική 1<sup>ης</sup> τάξης. Οι ενδοκυττάριας διεργασίες αποτελούνται από τα στάδια της οξογένεσης, της οξικογένεσης και της μεθανογένεσης και η διάσπαση του υποστρώματος περιγράφεται και κινητική τύπου Monod. Επιπλέον στο μοντέλο περιγράφονται οι παρεμποδίσεις της δράσης των μικροοργανισμών που μπορεί να προκληθούν από την μεταβολή του pH, και την συσσώρευση υδρογόνου και ελεύθερης αμμωνίας. Οι φυσικοχημικές διεργασίες περιγράφουν την ανταλλαγή ιόντων, δηλαδή την ισορροπία οξέων-βάσεων και τα φαινόμενα μεταφοράς μεταξύ υγρής και αέριας φάσης, δηλαδή την ισορροπία υγρού-αερίου. [47]

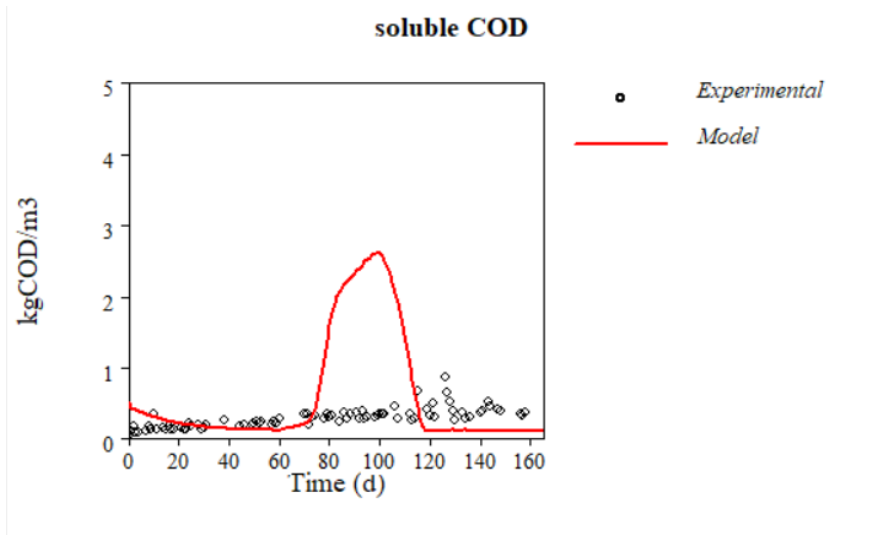
Στην συγκεκριμένη μελέτη τα πειραματικά δεδομένα των τριών πειραματικών κύκλων του αντιδραστήρα προσαρμόστηκαν στο μοντέλο ADM1 με συνεχή τρόπο με σκοπό την εξαγωγή ενός ενιαίου κινητικού και μαθηματικού μοντέλου που περιγράφει την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης στον αντιδραστήρα. Το ενιαίο μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της λειτουργίας του αντιδραστήρα υπό διαφορετικές συνθήκες με στόχο την βελτιστοποίηση της διεργασίας. Ταυτόχρονα δίνεται η δυνατότητα σύγκρισης των πειραματικών δεδομένων με τις υπολογιστικές τιμές του μοντέλου και μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την αποδοτικότητα της διεργασίας στον αντιδραστήρα.

Κατά την προσομοίωση της λειτουργίας του αντιδραστήρα εισήχθησαν στο μοντέλο πειραματικά δεδομένα τα οποία αφορούσαν τον όγκο του αντιδραστήρα, την παραγωγικότητα σε βιοαέριο και βιομεθάνιο, την ημερήσια παροχή της τροφοδοσίας, το pH του αντιδραστήρα, τις συγκεντρώσεις των sCOD, tCOD, TSS, VSS, VFAs στον αντιδραστήρα και τις συγκεντρώσεις sCOD, tCOD, VFAs στο ρεύμα της τροφοδοσίας.

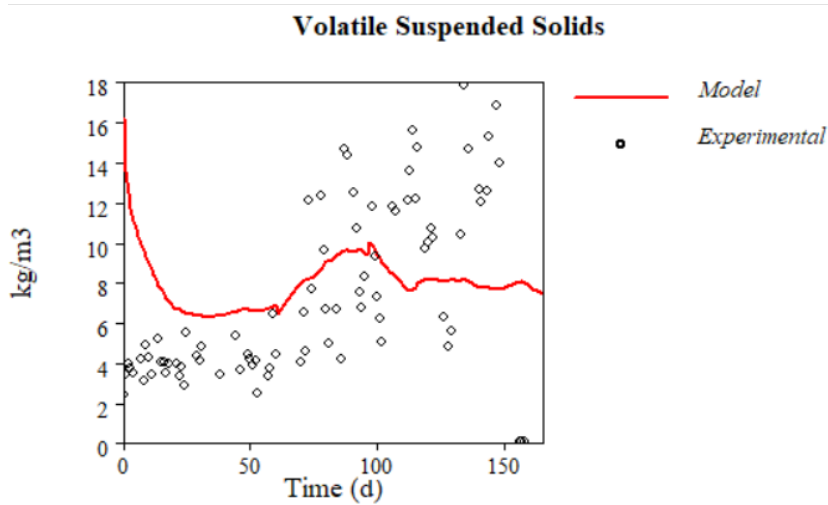
Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από το μοντέλο παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα. Στα διαγράμματα τα πειραματικά δεδομένα του αντιδραστήρα αναπαρίστανται σαν κουκίδες και το μοντέλο σαν κόκκινη γραμμή. Στο διάγραμμα του tCOD τα κόκκινα τριγωνικά σημάδια προσδιορίζουν τα πειραματικά δεδομένα της τροφοδοσίας.



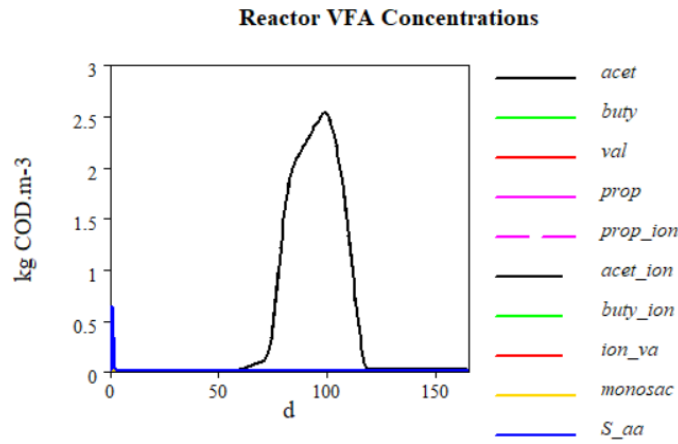
Διάγραμμα 7-16: Απεικόνιση ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου σύμφωνα με το μοντέλο ADM1.



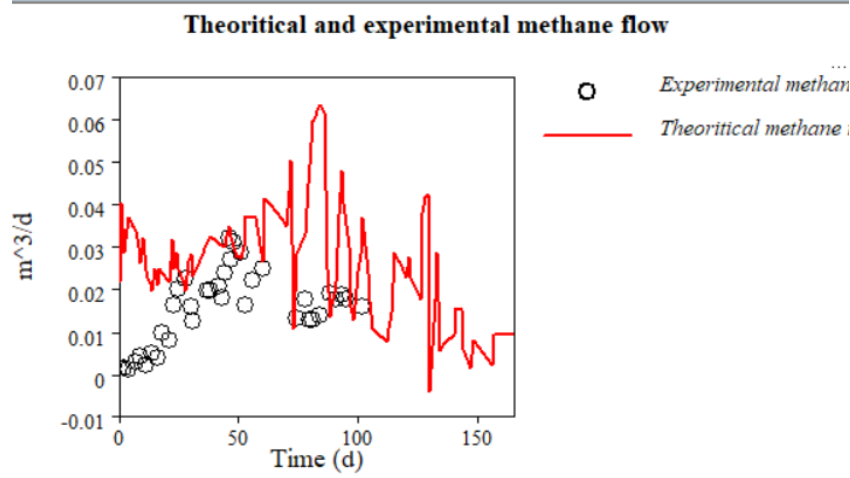
Διάγραμμα 7-17: Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο σύμφωνα με το μοντέλο ADM1



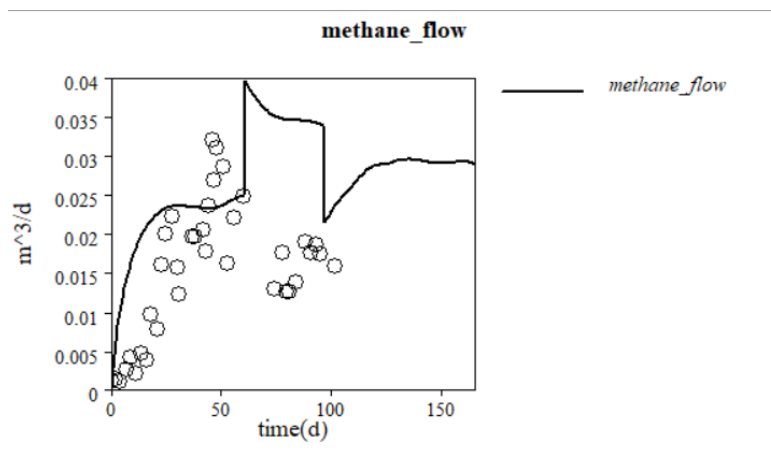
Διάγραμμα 7-18: Πτητικά αιωρούμενα στερεά σύμφωνα με το μοντέλο ADM1



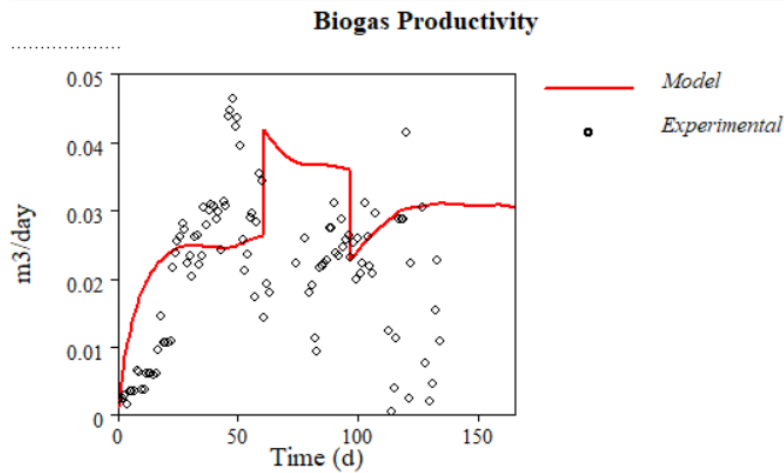
Διάγραμμα 7-19: Συγκέντρωση των VFAs στον αντιδραστήρα σύμφωνα με το μοντέλο ADM1



Διάγραμμα 7-20: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων και θεωρητικής τιμής παραγόμενου μεθανίου



Διάγραμμα 7-21: Μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων παραγωγής μεθανίου σύμφωνα με το μοντέλο ADM1



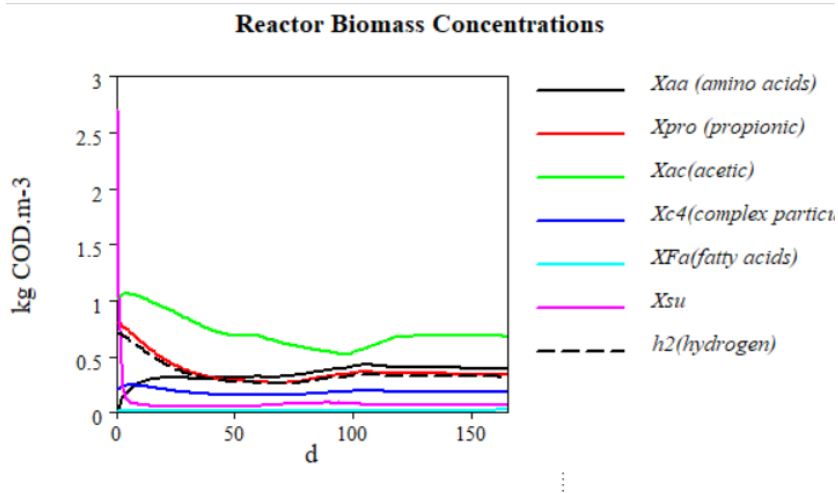
Διάγραμμα 7-22: Μοντελοποίηση πειραματικών δεδομένων παραγωγικότητας βιοαερίου σύμφωνα με το μοντέλο ADM1

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται παραπάνω φαίνεται ότι η πειραματική διεργασία προσομοιώνεται ικανοποιητικά από το μοντέλο. Κατά τον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο που η διεργασία λειτουργεί σε μειωμένο υδραυλικό χρόνο παραγωγής, δηλαδή μεγαλύτερη παροχή τροφοδοσίας φαίνεται ότι στα διαγράμματα παρουσιάζεται αυξητική τάση. Συγκεκριμένα στο διάγραμμα που παρουσιάζεται το sCOD και το ακετικό οξύ κατά τον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο εμφανίζεται μέγιστο στην μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων που δεν συμβαδίζει με τις πειραματικές τιμές. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της παροχής της τροφοδοσίας  $Q_{in}$  κατά την 2<sup>η</sup> φάση, εφόσον λειτουργεί με μειωμένο υδραυλικό χρόνο παραμονής. Έτσι από το μοντέλο θεωρείται ότι η ποσότητα sCOD είναι αυξημένη, εφόσον είναι αυξημένο το ρεύμα τροφοδοσίας. Αντίστοιχα θεωρείται ότι εισέρχεται στο σύστημα με μεγάλη παροχή ποσότητα ακετικού οξέος. Αναφορικά με την ποσότητα των υπόλοιπων VFAs, εκτός από το ακετικό οξύ το μοντέλο προσεγγίζει μηδενικές τιμές που συμβαδίζουν με τα πειραματικά δεδομένα.

Αναφορικά με το παραγόμενο βιοαέριο και βιομεθάνιο από το διάγραμμα 7-20 φαίνεται ότι οι τιμές του θεωρητικά παραγόμενου μεθανίου δεν αποκλείουν σημαντικά από τις πειραματικές τιμές. Στον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο το θεωρητικά παραγόμενο μεθάνιο είναι μειωμένο σε σχέση με τους άλλους 2 κύκλους. Η μείωση στην τιμή του οφείλεται στην μικρότερη κατανάλωση tCOD που προκαλείται στην φάση με την ενεργό ιλύ, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω. Η απόκλιση στην τιμή του θεωρητικά παραγόμενου μεθανίου σε σχέση με τις πειραματικές τιμές κυρίως στον πρώτο κύκλο οφείλονται σε διαρροές αερίου από τον αντιδραστήρα κατά την πειραματικά διαδικασία. Αντίστοιχα με τα στερεά και το sCOD το μοντέλο δείχνει ότι η παραγωγή βιοαερίου στον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο είναι αυξημένη εξαιτίας του μεγαλύτερου  $Q_{in}$ , όμως στην συγκεκριμένη περίπτωση συμβαδίζει σε έναν βαθμό με τα πειραματικά δεδομένα. Επιπλέον φαίνεται η παραγωγή βιοαερίου στον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο να έχει αυξητική τάση. Συμπεραίνεται ότι η παροχή περισσότερου διαλυτού οργανικού φορτίου μέσα από την ανάμειξη condensate με την ενεργό ιλύ καταλήγει σε μεγαλύτερη % παραγωγή μεθανίου, όμως όταν στην τροφοδοσία περιέχεται μόνο

ενεργός υλύ, δηλαδή μεγαλύτερη συγκέντρωση tCOD η συνολική παραγωγή βιοαερίου είναι μεγαλύτερη.

Το μοντέλο επιπλέον προβλέπει τις συγκεντρώσεις των μικροοργανισμών κατά την διάρκεια της διεργασίας της χώνευσης.



Διάγραμμα 7-23: Πρόβλεψη συγκεντρώσεων των μικροοργανισμών κατά την λειτουργία συστήματος αναερόβιας χώνευσης



## 8. Συμπεράσματα

Κατά την μελέτη ενεργειακής αξιοποίησης του condensate και της περίσσειας ενεργού ιλύος για την παραγωγή βιοαερίου σε αντιδραστήρα συνεχούς έργου πλήρους ανάδευσης CSTR εξήχθησαν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

Η διεργασία λειτούργησε αποδοτικά και για τους τρεις πειραματικούς κύκλους λειτουργίας, όμως εμφάνισε συνολικά καλύτερα αποτελέσματα κατά την διάρκεια του 1<sup>ου</sup> πειραματικού κύκλου. Η αποδοτικότητα της διεργασίας κρίνεται με βάση την παραγωγικότητα και την ποιότητα βιοαερίου και την κατανάλωση του οργανικού φορτίου κατά την διάρκεια της διεργασίας. Συνολικά κατά τον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο η συγκέντρωση ολικού και διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου tCOD και sCOD καταναλώθηκε σε πολύ μεγάλο ποσοστό 71.34% και 72.52% αντίστοιχα. Στον 2<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο καθώς μειώνεται ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) αυξάνεται η ροή στον αντιδραστήρα και έτσι το οργανικό φορτίο που προσφέρεται ανανεώνεται με γρηγορότερο ρυθμό και δεν παρέχεται ο κατάλληλος χρόνος για κατανάλωσή του από τους μικροοργανισμούς με κατανάλωση 56.00% και 60.15% στο tCOD και sCOD αντίστοιχα. Τέλος, στον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο στον οποίο δεν περιέχεται condensate στο υπόστρωμα, η περιεκτικότητα σε διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο έχει μειωθεί σε σχέση με τον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο αλλά το συνολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο είναι αυξημένο, καθώς η ενεργός ιλύς δεν αναμείχθηκε με condensate που χαρακτηρίζεται από την πλήρη έλλειψη στερεών. Η κατανάλωση tCOD και sCOD είναι 32.41% και 44.64% αντίστοιχα, σημαντικά χαμηλότερη συγκριτικά με τους άλλους 2 κύκλους. Αντίστοιχα συμπεράσματα διεξάγονται και για την κατανάλωση στερεών στο σύστημα με τον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο να έχει την μεγαλύτερη κατανάλωση. Αναφορικά με την παραγωγή βιοαερίου και βιομεθανίου η παραγωγή στον 1<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο φαίνεται να είναι μειωμένη συγκριτικά με τους άλλους 2 κύκλους με μέση παραγωγή 16.15L/d συγκριτικά με 26.66L/d και 24.73L/d στον 2<sup>ο</sup> και στον 3<sup>ο</sup> κύκλο αντίστοιχα. Η αυξημένη παραγωγή βιοαερίου στον 2<sup>ο</sup> κύκλο οφείλεται στην αυξημένη παροχή τροφοδοσίας και στον 3<sup>ο</sup> στο υψηλό οργανικό φορτίο της ενεργού ιλύος. Όμως η περιεκτικότητα σε βιομεθάνιο στο βιοαέριο είναι 68.44%, 68.84% και 66.64% στον 1<sup>ο</sup>, 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> κύκλο αντίστοιχα. Φαίνεται έτσι ότι το βιοαέριο που παράγεται στους πειραματικούς κύκλους που έχει προστεθεί condensate είναι υψηλότερης ποιότητας. Επιπλέον καθώς το condensate δεν περιέχει άζωτο (N) ωφελεί το σύστημα στην αποφυγή συσσώρευσης αζώτου, που μπορεί να φανεί παρεμποδιστική για την δράση των μικροοργανισμών.

Οι διακυμάνσεις στην διεργασία μπορούν να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες, όπως οι διαφοροποιήσεις στα συστατικά που αποτελούν την τροφοδοσία, ανάλογα με τις διαφορετικές παρτίδες και την εποχή του χρόνου, σε τυχόν διαρροές του βιοαερίου από τον αντιδραστήρα, σε βούλωμα την αντλίας τροφοδοσίας.

Τα πειράματα διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας που πραγματοποιήθηκαν για διαφορετικές αναλογίες στα συστατικά του υποστρώματος (ενεργό ιλύ και condensate) και εμβολίου αναερόβιας λάσπης με βάση τους λόγους  $\frac{tCOD_{υποστρώματος}}{tCOD_{αναερόβιας}}$

και  $\frac{VSS_{υποστρώματος}}{VSS_{αναερόβιας}}$  δίνουν αποτελέσματα που συμβαδίζουν με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την αναερόβια χώνευση σε σύστημα CSTR. Συγκεκριμένα η

κατανάλωση tCOD στα 2 δείγματα στα οποία το υπόστρωμα αποτελείται από ενεργό ιλύ και condensate έχει πολύ ικανοποιητικές τιμές και φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του υποστρώματος σε condensate αυξάνεται και η κατανάλωση οργανικού φορτίου. Συγκεκριμένα για WAS:Condensate 4:1 και για WAS:Condensate 2:1 η κατανάλωση tCOD είναι 54.35% και 78.55% αντίστοιχα, ενώ στα 2 δείγματα που το υπόστρωμα αποτελούταν μόνο από ενεργό ιλύ η κατανάλωση tCOD είναι 36.29% και 29.57%. Η παραγωγή βιομεθανίου είναι αυξημένη στα δείγματα που περιέχεται μόνο ενεργός ιλύ ως υπόστρωμα, εξαιτίας του αυξημένου tCOD. Όμως η αυξημένη ποσότητα μεθανίου οφείλεται σε αυξημένη ποσότητα βιοαερίου και όχι σε βιοαέριο βελτιστοποιημένης ποιότητας με μεγάλη περιεκτικότητα σε μεθάνιο.

Η μοντελοποίηση μέσω του μαθηματικού μοντέλου ADM1 στο λογισμικό Aquasim των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν από την μελέτη της αναερόβιας χώνευσης στον αντιδραστήρα συνεχούς έργου πλήρους ανάδευσης CSTR δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε σχέση με την προσαρμογή του μοντέλου στις πειραματικές τιμές. Μέσα από το μοντέλο μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα αναφορικά με την λειτουργία της διεργασίας με τροποποίηση στις συνθήκες λειτουργίας. Επιπλέον το μοντέλο αποτελεί ένα μέσο σύγκρισης για να ελεγχθεί η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων και να γίνει σύγκριση του με τις πειραματικές τιμές.

Μέσα από το σύνολο της πειραματικής διαδικασίας φαίνεται ότι η προσθήκη condensate στην σύσταση του υποστρώματος και η συγχώνευση ενεργού ιλύος με condensate συμβάλει θετικά στην ολοκληρωμένη επεξεργασία του αποβλήτου. Η προσθήκη διαλυτού οργανικού φορτίου διευκολύνει την διάσπαση της οργανικής ύλης από τους μικροοργανισμούς και βελτιώνει την ποιότητα του παραγόμενου βιοαερίου παράγοντας μεγαλύτερο ποσοστό μεθανίου.

## Βιβλιογραφία

- [1] Gray, Richard. The Biggest Energy Challenges Facing Humanity, [Online]. Available: <https://www.bbc.com/future/article/20170313-the-biggest-energy-challenges-facing-humanity>
- [2] ‘The world’s energy problem’. Our World in Data, [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/worlds-energy-problem>
- [3] The History of Energy | National Grid Group, [Online]. Available: <https://www.nationalgrid.com/stories/energy-explained/history-of-energy>
- [4] Hannah Ritchie, Max Roser and Pablo Rosado (2020) - "Energy". Published online at OurWorldInData.org. [Online] Available: <https://ourworldindata.org/energy>
- [5] Energy in the 21st century [Online] Available: <https://pubsapp.acs.org/subscribe/archive/ci/31/i01/html/01chen.html>
- [6] ‘Historical Timeline - Alternative Energy - ProCon.Org’. Alternative Energy, [Online] Available: <https://alternativeenergy.procon.org/historical-timeline/>
- [7] Nonrenewable Resources | National Geographic Society, [Online]. Available: <https://education.nationalgeographic.org/resource/nonrenewable-resources>
- [8] Sources of energy - U.S. Energy Information Administration (EIA), [Online]. Available: <https://www.eia.gov/energyexplained/what-is-energy/sources-of-energy.php>
- [9] Fossil. Energy.Gov, [Online]. Available: <https://www.energy.gov/science-innovation/energy-sources/fossil>
- [10] Renewable energy explained - U.S. Energy Information Administration (EIA) [Online]. Available: <https://www.eia.gov/energyexplained/renewable-sources/>
- [11] Renewable Energy Statistics, Eurostat [Online]. Available: [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Renewable\\_energy\\_statistics#Wind\\_and\\_water\\_provide\\_most\\_renewable\\_electricity.3B\\_solar\\_is\\_the\\_fastest-growing\\_energy\\_source](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Renewable_energy_statistics#Wind_and_water_provide_most_renewable_electricity.3B_solar_is_the_fastest-growing_energy_source)
- [12] Share of Energy Consumption from Renewable Sources in Europe [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/ims/share-of-energy-consumption-from>
- [13] Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας | Θεματολογικά δελτία για την Ευρωπαϊκή Ένωση | Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο [Online]. Available: <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/el/sheet/70/renewable-energy>
- [14] Renewable Energy on the Rise: 37% of EU’s Electricity [Online]. Available: <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/ddn-20220126-1>
- [15] Βιοκαύσιμα -ΥΠΕΝ [Online]. Available: <https://ypen.gov.gr/energeia/prasines-metafores/viokafsima/>
- [16] Pat Symonds on How Formula 1 Are Creating the next Generation of 100% Sustainable Fuels | Formula 1 [Online]. Available:

<https://www.formula1.com/en/latest/article.pat-symonds-on-how-formula-1-are-creating-the-next-generation-of-100.6XCGNQ3ExMhbhYy338Qgi2.html>

[17] <https://www.conserve-energy-future.com/types-benefits-biofuels.php>

[18] Circular Economy: Definition, Importance and Benefits | News | European Parliament. 2 Δεκέμβριος 2015, [Online] Available: <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/economy/20151201STO05603/circular-economy-definition-importance-and-benefits>

[19] The Circular Economy In Detail [Online]. Available: <https://archive.ellenmacarthurfoundation.org/explore/the-circular-economy-in-detail>

[20] Κυκλική οικονομία – EOAN [Online]. Available: <https://www.eoan.gr/%ce%b5%ce%bd%ce%b7%ce%bc%ce%ad%cf%81%cf%89%cf%83%ce%b7/%ce%ba%cf%85%ce%ba%ce%bb%ce%b9%ce%ba%ce%ae-%ce%bf%ce%b9%ce%ba%ce%bf%ce%bd%ce%bf%ce%bc%ce%af%ce%b1/>

[21] Municipal Solid Waste | Wastes | US EPA [Online]. Available: <https://archive.epa.gov/epawaste/nonhaz/municipal/web/html/>

[22] Municipal Waste Statistics [Online]. Available: [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Municipal\\_waste\\_statistics](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Municipal_waste_statistics)

[23] Vergara, Sintana E., George Tchobanoglous. ‘Municipal Solid Waste and the Environment: A Global Perspective’. Annual Review of Environment and Resources, τ. 37, τχ. 1, Νοέμβριος 2012, σσ. 277–309. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-050511-122532>

[24] Envidawn-ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ISO - Ενναλακτική Διαχείριση Αποβλήτων [Online]. Available: <http://www.envidawn.gr/anakyklosi.aspx>

[25] Εθνικό σχέδιο διαχείρισης αποβλήτων-ΥΠΕΝ <http://www.opengov.gr/minenv/wp-content/uploads/downloads/2020/08/%CE%95%CE%A3%CE%94%CE%91-%CE%94%CE%99%CE%91%CE%92%CE%9F%CE%A5%CE%9B%CE%95%CE%A5%CE%A3%CE%97-6-8-2020.pdf>

[26] ‘Advanced Thermal Treatment of Municipal Solid Waste’. GOV.UK, <https://www.gov.uk/government/publications/advanced-thermal-treatment-of-municipal-solid-waste>

[27] Vlysidis, A., κ.ά. Περιβαλλοντική Μηχανική, Σημειώσεις Παραδόσεων. ΕΜΠ, 2019.

[28] Lytras, G., et al. ‘Anaerobic Co-Digestion of Condensate Produced from Drying of Household Food Waste and Waste Activated Sludge’. Journal of Environmental Chemical Engineering, τ. 8, τχ. 4, Αύγουστος 2020, σ. 103947. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103947>

- [29] Λυμπεράτος Γεράσιμος, και Δημήτριος Βαγένας. Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων. ΤΖΙΟΛΑ
- [30] Rycroft, Mike. Municipal liquid waste: a neglected source of energy. τχ. Energize, Αύγουστος 2013
- [31] Abbasi, Tasneem, et al. Biogas Energy. Springer New York, 2012. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1040-9>
- [32] Stamatelidou, K., et al. 'Production of Biogas via Anaerobic Digestion'. Handbook of Biofuels Production, Elsevier, 2011, σσ. 266–304. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1533/9780857090492.2.266>
- [33] Meegoda, Jay, et al. 'A Review of the Processes, Parameters, and Optimization of Anaerobic Digestion'. International Journal of Environmental Research and Public Health, τ. 15, τχ. 10, Οκτώβριος 2018, σ. 2224. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.3390/ijerph15102224>
- [34] Lohani, S.P., Havukainen, J. (2018). Anaerobic Digestion: Factors Affecting Anaerobic Digestion Process. In: Varjani, S., Gnansounou, E., Gurunathan, B., Pant, D., Zakaria, Z. (eds) Waste Bioremediation. Energy, Environment, and Sustainability. Springer, Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-7413-4\\_18](https://doi.org/10.1007/978-981-10-7413-4_18)
- [35] Chen, Ye, et al. 'Inhibition of Anaerobic Digestion Process: A Review'. Bioresource Technology, τ. 99, τχ. 10, Ιούλιος 2008, σσ. 4044–64. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>
- [36] Chen, Jian Lin, et al. 'Toxicants Inhibiting Anaerobic Digestion: A Review'. Biotechnology Advances, τ. 32, τχ. 8, Δεκέμβριος 2014, σσ. 1523–34. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.10.005>
- [37] Tena, Miriam, κ.ά. 'Effect of Hydraulic Retention Time on the Methanogenic Step of a Two-Stage Anaerobic Digestion System from Sewage Sludge and Wine Vinasse: Microbial and Kinetic Evaluation'. Fuel, τ. 296, Ιούλιος 2021, σ. 120674. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120674>
- [38] Evren, Mustafa, κ.ά. 'Anaerobic Treatment of Industrial Effluents: An Overview of Applications'. Waste Water - Treatment and Reutilization, επιμέλεια Fernando Sebastin Garca Einschlag, InTech, 2011. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.5772/16032>
- [39] Association, American Public Health, κ.ά. 'Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater'.
- [40] Introduction to Gas Chromatography—Principles, Characteristics, and Process – Creative Proteomics Blog [Online]. Available: <https://www.creative-proteomics.com/blog/index.php/introduction-to-gas-chromatography-principles-characteristics-and-process/>.
- [41] Harris, Daniel C. Quantitative Chemical Analysis. 7th έκδ., W. H. Freeman and Company, 2007

- [42] What Is HPLC (High Performance Liquid Chromatography) .  
[https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/basic/what\\_is\\_hplc.html](https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/basic/what_is_hplc.html)
- [43] Automatic Methane Potential Test System from BPC Instruments. 6 Απρίλιος 2020, [https://bpcinstruments.com/bpc\\_products/automatic-methane-potential-test-system/](https://bpcinstruments.com/bpc_products/automatic-methane-potential-test-system/)
- [44] WASTE4think [Online]. Available: <https://waste4think.eu/>
- [45] Ξήρανση Βιοαποβλήτων GAIA'. ecoVRS,[Online]. Available: <http://www.ecovrs.com/products/food-waste-dryers-gaia/>
- [46] Κέντρο Επεξεργασία Λυμάτων Μεταμόρφωσης, ΕΥΔΑΠ  
<https://www.eydap.gr/userfiles/c3c4382d-a658-4d79-b9e2-ecff7ddd9b76/Fact%20Sheet%20%CE%9A%CE%95%CE%9B%CE%9C.pdf>
- [47] Batstone, D. J., et al. ‘The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1)’. Water Science and Technology, τ. 45, τχ. 10, Μάιος 2002, σσ. 65–73. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0292>