



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**Παραγωγή βιοαερίου με αναερόβια χώνευση από
βιομηχανικό απόβλητο υψηλής περιεκτικότητας αμύλου
σε αντιδραστήρα UASB**

Διπλωματική εργασία

της

Καλλιρρόης Ανδρεοπούλου

Επιβλέπων : Ανέστης Βλυσίδης

Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Αθήνα, 2023

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	5
Abstract	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ : Εισαγωγή.....	7
Εισαγωγή.....	7
1.1 Σκοπός.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:Θεωρητικό Μέρος	8
2.1 Άμυλο	8
2.1.1 Ιδιότητες Αμύλου	8
2.1.2 Συνηθισμένες πηγές αμύλου	9
2.1.3 Διαδικασίες επεξεργασίας αμύλου	10
2.2 Αναερόβια χώνευση.....	13
2.2.1 Ορισμός.....	14
2.2.2 Στάδια.....	14
2.2.3 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα.....	16
2.2.4 Παράγοντες που την επηρεάζουν	17
2.3 UASB: Up flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor.....	19
2.3.1 Χαρακτηριστικά.....	19
2.3.2 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα	21
2.3.3 Συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor)	22
2.3.4 Κοκκώδης λάσπη	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : Πειραματικό Μέρος	26
3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	26
3.1.1 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου COD.....	26
3.1.2 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων και αλκαλικότητας.....	28
3.1.3 Προσδιορισμός θερμοκρασίας και pH	29
3.1.4 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών λιπαρών αιωρούμενων στερεών	29
3.1.5 Προσδιορισμός φωσφόρου.....	30
3.1.6 Προσδιορισμός αγωγιμότητας	30
3.1.7 Προσδιορισμός αμμωνιακών.....	30
3.1.8 Προσδιορισμός θειϊκών.....	31
3.1.9 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).....	31
3.1.10 Προσδιορισμός ιόντων σιδήρου	32

3.1.11 Προσδιορισμός παραγωγής και σύστασης βιοαερίου	32
3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : Αποτελέσματα- Συζήτηση Αποτελεσμάτων	38
4.1 Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD).....	39
4.2 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)	41
4.3 Παραγωγή Βιοαερίου	44
4.4 Θεικά ιόντα και σίδηρος	51
4.5 Ολικά και πτητικά στερεά, αιωρούμενα και πτητικά αιωρούμενα στερεά, ολικός φώσφορος.....	57
4.6 Μέτρηση αζώτου.....	62
4.7 Πτητικά λιπαρά οξέα, αλκολικότητα και pH	66
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	73
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	74
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ : Διαγράμματα χρόνου -pH και χρόνου- redox	78

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας σηματοδοτεί την ολοκλήρωση των προπτυχιακών σπουδών μου στη Σχολή των Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ως εκ τούτου θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ανέστη Βλυσίδα για την ανάθεση ενός θέματος με ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την υποψήφια διδάκτωρ κ. Δήμητρα Θεοδόση, η οποία μου πρόσφερε την βαθιά γνώση της επί του θέματος, αφιερώνοντας τον πολύτιμο χρόνο της εντός και εκτός του εργαστηρίου.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στους φίλους και την οικογένειά μου για όλη την στήριξη τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Το άμυλο που παράγεται από τη βιομηχανία τροφίμων ως παραπροϊόν κατά την επεξεργασία των αποβλήτων, αποτελεί μία πηγή οργανικού φορτίου που θα μπορούσε να αξιοποιηθεί με κατεύθυνση την παραγωγή ενέργειας. Μετά από κατάλληλη προεπεξεργασία προκειμένου να μειωθεί το ιξώδες του και να γίνει εύκολα βιοαποδομήσιμο, το αμυλούχο εναιώρημα θα μπορούσε να υποβληθεί σε αναερόβια χώνευση με σκοπό την παραγωγή βιοαερίου το οποίο θα έχει υψηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο. Η προεπεξεργασία που απαιτείται είναι η υδρόλυσή του και επιτυγχάνεται με χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton. Έπειτα το υδρόλυμα άμυλου μπορεί να τροφοδοτηθεί σε αντιδραστήρα UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor) καθώς έχει την ικανότητα να λειτουργεί σε υψηλές οργανικές φορτίσεις αλλά κι επειδή τέτοιου τύπου αντιδραστήρας υπάρχει στη βιομηχανική εγκατάσταση. Αν και κατά καιρούς έχουν διεξαχθεί αρκετές έρευνες, για την επεξεργασία λυμάτων προερχόμενων από βιομηχανία επεξεργασίας πατάτας με την χρήση αντιδραστήρα UASB, λίγες χρησιμοποιούσαν το άμυλο ως μοναδική πηγή άνθρακα.

Σε αυτήν την έρευνα, στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας μελετήσαμε την παραγωγή μεθανίου αλλά και την συνολική απόδοση ενός αντιδραστήρα UASB εργαστηριακής κλίμακας μετά από τροφοδοσία με άμυλο προερχόμενο από τη βιομηχανία Tasty Foods A.E. Συγκεκριμένα, ο αναερόβιος αντιδραστήρας UASB (12 L) τροφοδοτήθηκε με υδρολυμένο άμυλο, και λειτούργησε συνολικά για 192 ημέρες, σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας (μεσόφιλη φάση) και με υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) 3 ημέρες. Η σημαντικότερη μεταβαλλόμενη παράμετρος ήταν ο ρυθμός οργανικής φόρτισης (OLR) που αυξάνονταν σταδιακά κατά την διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος με 20 αλλαγές συνολικά. Επιπλέον, καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, η εκροή του αντιδραστήρα αναλύονταν ως προς COD, TOC, VFAs, αλκαλικότητα, pH, αγωγιμότητα, ολικό άζωτο, αμμωνιακά ιόντα, ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά καθώς και για ιόντα σιδήρου και θειικά τα οποία προστίθονταν στην τροφοδοσία.

Η τροφοδοσία ξεκίνησε με OLR 1 gCOD/L_{UASB}-d και έφτασε μέγιστη τιμή στα 11 gCOD/L_{UASB}-d. Στην τελευταία φόρτιση επιτεύχθηκε η μείωση του ρυπαντικού φορτίου σε ποσοστό 93,5% και παραγωγή βιοαερίου 31,5 L/d με ποσοστό μεθανίου στο βιοαέριο 44,7%. Σε μεγαλύτερες φορτίσεις από 11 gCOD/L_{UASB}-d το σύστημα άρχισε να δείχνει συμπτώματα αστάθειας και συσσώρευσης πτητικών λιπαρών οξέων. Η υψηλότερη παραγωγή βιοαερίου ήταν 34.4 L με ποσοστό μεθανίου 50,25% CH₄ και παρατηρήθηκε στην 10^η φόρτιση (8,81 gCOD/L_{UASB}-d). Επιπλέον, το μεγαλύτερο ποσοστό μεθανίου στο βιοαέριο ήταν 67,4% και παρατηρείται στην 11^η φόρτιση (6,9 gCOD/L_{UASB}-d) όπου και παρήχθησαν συνολικά 20 L βιοαερίου/d. Στη διπλωματική εργασία παρουσιάζονται και αναλύονται διαγράμματα μεταβολής για όλες τις παραμέτρους που εξετάστηκαν κατά την παραγωγή βιοαερίου από το υδρολυμένο άμυλο στον αντιδραστήρα UASB. Εν κατακλείδι, συμπεραίνεται πως η παραγωγή βιοαερίου υψηλής περιεκτικότητας σε μεθάνιο από βιομηχανικό άμυλο μέσω αναερόβιας χώνευσης είναι μια εφικτή και συμφέρουσα διεργασία

Abstract

The starch derived as by-product from food processing industries during the processing of waste, is a source of organic load that could be utilized in the direction of energy production. After an appropriate pretreatment in order to be more biodegradable and with low viscosity, starch suspension could be treated through anaerobic digestion for biogas production with a high methane content. The hydrolysis of starch can be achieved by chemical oxidation with Fenton reagents. Then the starch hydrolysate can be fed to a UASB reactor (Up flow Anaerobic Sludge Blanket reactor) since the latter has the ability to operate at high organic loading rates. Although many studies have been conducted investigating the treatment of potato wastewater using UASB reactors, only few of them have fed starch as the sole carbon source.

In this work, in the laboratory of Organic Chemical Technology we studied the methane production as well as the overall performance of a laboratory-scale UASB reactor after feeding with starch derived from the Tasty Foods A.E. industry. In particular, the anaerobic UASB reactor (12 L) was fed with hydrolyzed starch, and operated for 192 days, at constant temperature conditions (mesophilic phase) and with a hydraulic residence time (HRT) of 3 days. The most important variable parameter was the organic loading rate (OLR) which was gradually increased during the experiment with 20 changes in total. In addition, throughout the experiment, the reactor effluent was analyzed for COD, TOC, VFAs, alkalinity, pH, conductivity, total nitrogen, ammonium ions, total and volatile suspended solids as well as iron ions and sulfates that were added in the feed.

The feeding started with an OLR of 1 gCOD/L_{UASB}-d and reached a maximum value of 11 gCOD/L_{UASB}-d. In the charge of 11 gCOD/L_{UASB}-d, a 93.5% pollutant load reduction and a biogas production of 31.5 L/d with a correspond methane percentage in the biogas of 44.7% were achieved. At loading rates greater than 11 gCOD/L_{UASB}-d the system showed symptoms of instability and accumulation of volatile fatty acids. The highest biogas production was 34.4 L with a methane percentage of 50.25% and was observed in the 10th charge (8.81 gCOD/L_{UASB}-d). In addition, the highest percentage of methane in biogas was 67.4% observed in the 11th charge (6.9 gCOD/L_{UASB}-d) where a total volume of 20 L biogas/d was produced. In this thesis, diagrams depicting the variation of all parameters during the production of biogas from hydrolyzed starch in the UASB reactor are presented and analyzed. It can be concluded that the production of high-methane biogas from industrial starch through anaerobic digestion is a feasible and profitable process.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

Η παρούσα διπλωματική εργασία, ερευνά τη δυνατότητα παραγωγής ενέργειας μέσω αναερόβιας χώνευσης από απόβλητο υψηλής περιεκτικότητας σε άμυλο, το οποίο θεωρείται παραπροϊόν κατά τη διαδικασία παραγωγής chips στη βιομηχανία τροφίμων Tasty Foods.

Η βιομηχανία επεξεργασίας πατάτας παράγει υγρό απόβλητο που περιέχει άμυλο σε ποσοστό 0,5%. Το απόβλητο αυτό, χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία πριν κατατεθεί στους τελικούς αποδέκτες, διότι σε άλλη περίπτωση μπορεί να μολύνει το περιβάλλον λόγω της μεγάλης ποσότητας άνθρακα που εμπεριέχει. Επιπλέον εάν τροφοδοτηθεί ως έχει στο βιολογικό καθαρισμό της βιομηχανίας, μπορεί να προκαλέσει καταστροφές στο βιομηχανικό εξοπλισμό λόγω της συσσώρευσης του αμύλου το οποίο αποτελεί ένα πολυμερές γλυκόζης με υψηλό οργανικό φορτίο, με κόκκους που είναι αδιάλυτοι σε κρύο νερό και όταν έρθουν σε επαφή μαζί του διογκώνονται έως και 25%. [1].

Αν και μέχρι προσφάτως, το άμυλο που παραγόταν ως παραπροϊόν των βιομηχανιών τροφίμων αξιοποιούνταν ως ζωοτροφή με μικρό οικονομικό όφελος για τις βιομηχανίες, τα τελευταία χρόνια γίνονται έρευνες για την καλύτερη αξιοποίηση του ως πηγή άνθρακα, με σκοπό την παραγωγή ενός βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο με απώτερο σκοπό την παραγωγή ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, με την εξέλιξη των τεχνολογιών αναερόβιας χώνευσης, όλο και περισσότερες βιομηχανίες τροφίμων άρχισαν να στρέφονται προς τις διαδικασίες αξιοποίησης που συνδυάζουν ταυτόχρονα την ασφαλή περιβαλλοντικά απομάκρυνση των αποβλήτων και την παραγωγή ενέργειας προς όφελος της βιομηχανίας. Αυτές οι τεχνικές, προϋποθέτουν την υδρόλυση του αμύλου, το οποίο διασπάται σε μόρια που μπορούν να αποικοδομηθούν εύκολα μέσω βιοαντιδράσεων από αναερόβιους μικροοργανισμούς και να παραχθεί τελικά βιοαέριο. Το βιοαέριο που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενέργεια για μία ή περισσότερες διεργασίες στην βιομηχανική μονάδα [2].

Η πραγματοποίηση της αναερόβιας χώνευσης, προϋποθέτει το απόβλητο να βρίσκεται σε υγρή μορφή, να έχει χαμηλό ιξώδες, καλή ροή και να μην υπάρχουν συσσωματώματα, προϋποθέσεις που επιτεύχθηκαν με την υδρόλυση του αποβλήτου με χρήση αντιδραστηρίων Fenton δηλαδή θεικού υποσιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Για τη διεργασία παραγωγής βιοαερίου από το βιομηχανικό άμυλο, χρησιμοποιείται αναερόβιος αντιδραστήρας UASB ο οποίος θεωρείται ιδιαίτερα αποτελεσματικός στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων από τα λύματα, μειώνοντας το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο και τα αιωρούμενα στερεά. Οι αντιδραστήρες τύπου UASB απαιτούν χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, παρουσιάζουν χαμηλή παραγωγή ιλύος και έχουν σχετικά εύκολη λειτουργία και συντήρηση [3]. Υπάρχουν αρκετές έρευνες που έχουν διεξαχθεί, χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα UASB για την παραγωγή βιοαερίου από αμυλούχα απόβλητα. Σε μία από αυτές, διερευνήθηκαν οι επιδράσεις της συγκέντρωσης αμύλου στη τροφοδοσία, του υδραυλικού χρόνου παραμονής, του ρυθμού οργανικής φόρτισης και της ταχύτητας ανοδικής ροής στην απομάκρυνση των υγρών αποβλήτων αμύλου σε αντιδραστήρα UASB. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο αντιδραστήρας UASB ξεκίνησε με επιτυχία μετά από 30 ημέρες λειτουργίας και το ποσοστό απομάκρυνσης COD έφτασε στο 72,2%. Επιπλέον, η απομάκρυνση του COD των λυμάτων

αμύλου αυξήθηκε μετά από 48 ημέρες σε 80,2% όταν ο ρυθμός οργανικής φόρτισης ήταν 3,59 kg COD/(m³ d). Επιπλέον διαπιστώθηκε πως ο υδραυλικός χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα θα πρέπει να διατηρείται σε πάνω από 20 ώρες [4].

1.1 Σκοπός

Σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η αξιοποίηση αμύλου το οποίο αποτελεί απόβλητο της βιομηχανίας Tasty Foods A.E. για την παραγωγή ενέργειας, μέσω αναερόβιας χώνευσης. Σε συνεργασία με την βιομηχανία, μελετήθηκε αν το παραπροϊόν αυτό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαερίου με υψηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο και ως εκ τούτου θα μπορούσε να αποτελέσει εναλλακτική πηγή ενέργειας. Η αναερόβια χώνευση πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακό αντιδραστήρα UASB ο οποίος λειτούργησε σε σταδιακά αυξανόμενες οργανικές φορτίσεις, αφού είχε προηγηθεί όξινη υδρόλυση του αμύλου με αντιδραστήρια Fenton. Στα πλαίσια της μελέτης παραγωγής μεθανίου και απομάκρυνσης του ρυπαντικού φορτίου του αποβλήτου, εξετάστηκε και η συνολική απόδοση του αντιδραστήρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΑΜΥΛΟ

Μετά την κυτταρίνη, το άμυλο είναι ο βασικός υδατάνθρακας που προέρχεται κατά τη φωτοσύνθεση και παίζει σημαντικό ρόλο στην ανθρώπινη διατροφή. Για την ακρίβεια, ένα μεγάλο ποσοστό από την παγκόσμια κατανάλωση φαγητού ανήκει στο άμυλο. Οι βασικές πηγές αμύλου είναι οι σπόροι δημητριακών (40-90% του ξηρού βάρους τους), βολβοί (65-85%) και όσπρια (30-70%) [5]. Μεγάλο μέρος της παραγωγής αμύλου προορίζεται για την εξασφάλιση των διατροφικών αναγκών και η παγκόσμια παραγωγή προέρχεται κυρίως από τις καλλιέργειες καλαμποκιού και πατάτας, ενώ ένα μικρό ποσοστό αμύλου παράγεται από τα διάφορα είδη σιτηρών [6]. Γενικότερα, το άμυλο βοηθά στην βελτίωση των λειτουργικών ιδιοτήτων των προϊόντων φαγητού και αποτελεί πηγή ολιγοσακχαριτών, δισακχαριτών και μονοσακχαριτών.

Είναι γνωστό ότι το άμυλο υδρολύεται κυρίως από ανόργανα οξέα προκειμένου να αξιοποιηθεί στην παραγωγική αλυσίδα. Ωστόσο, οι βιοτεχνολογικές εφαρμογές οδήγησαν στην χρήση των ενζύμων ως αντικατάστατα χημικών στην παραγωγή προϊόντων με βάση την γλυκόζη από το άμυλο. Συνεχώς, νέα προϊόντα που προέρχονται από το άμυλο αναδύονται στην αγορά, όπως πρόσθετα τροφίμων, πυκνωτικά και σταθεροποιητές γεύσης, που έχουν την ικανότητα να βελτιώνουν την υφή, τη διαλυτότητα και τη διάρκεια ζωής διαφόρων τροφίμων αλλά και φαρμάκων και έχουν κινήσει το ενδιαφέρον τόσο του κοινού όσο και των βιομηχανιών [7].

2.1.1 Ιδιότητες αμύλου

Το άμυλο είναι ένας πολυσακχαρίτης που αποτελείται από δεκάδες χιλιάδες μόρια γλυκόζης, τα οποία ενώνονται με γλυκοζιτικούς δεσμούς και σχηματίζουν σπειροειδή και διακλαδισμένη αλυσίδα. Στα περισσότερα φυτά, αποτελείται αποκλειστικά από α-D-γλυκόζη και αποτελεί απαραίτητη ενεργειακή πηγή για πολλούς οργανισμούς και κυρίως τους ανθρώπους. Συναντάται, σε μορφή αμυλόκοκκων, οι οποίοι περιλαμβάνουν την αμυλόζη, ένα γραμμικό μόριο σε ποσοστό 20-25% και την αμυλοπηκτίνη, ένα υψηλά διακλαδωμένο μόριο, σε ποσοστό 75-80% [6,8]. Όπως προαναφέρθηκε, το άμυλο είναι βασικό στοιχείο στην διατροφή όλου του ανθρώπινου πληθυσμού, όμως στις μέρες μας η κύρια αξιοποίηση του αμύλου γίνεται με

κατεύθυνση την βιομηχανία καλλυντικών [9]. Επιπλέον, το συγκεκριμένο πολυμερές αποτελεί ένα εξαιρετικό υλικό για επεξεργασία της δομής και της σύστασης των τροφίμων [9].

Το άμυλο προκύπτει στους χλωροπλάστες των πράσινων φύλλων και στους αμυλοπλάστες των αποθηκευτικών οργάνων των φυτών. Στους χλωροπλάστες γίνεται ραγδαία ημερήσια παραγωγή αμύλου, ενώ το άμυλο στους αμυλοπλάστες παράγεται σε μία περίοδο ημερών ή εβδομάδων, αποθηκεύεται και στην συνέχεια επανακινητοποιείται κατά την βλάστηση των σπόρων ή την βολβών [10].

Υπάρχουν πολλές εμπορικές και τεχνολογικές εφαρμογές του αμύλου λόγω του μοναδικού χαρακτήρα του καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως κόκκοι αμύλου, σε διαλυτή μορφή ως λεπτό στρώμα που έχει ξηρανθεί μετά από διάλυση ή σαν σκόνη που έχει προκύψει από την μετατροπή σε ένα μίγμα ολιγοσακχαριτών ή μέσω υδρόλυσης ή ισομερισμού [5,11,12].

Η παγκόσμια αγορά για βιομηχανικό άμυλο επεκτείνεται και η ζήτηση στις μέρες μας καλύπτεται από ένα περιορισμένο αριθμό καλλιεργειών, με κύριες τις καλλιέργειες πατάτας, σιταριού, ταπιόκας και καλαμποκιού. Προφανώς υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις ιδιότητες του αμύλου από διαφορετικά είδη, οι οποίες δεν διαφέρουν μόνο στις αναλογίες αμυλόζης και αμυλοπηκτικής αλλά και στα χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων μοριών. Επίσης παρατηρούνται και διαφορές στα μη αμυλούχα συστατικά των κόκκων αμύλου όπως στα λιπίδια, στις πρωτεΐνες και στις φωσφορικές ομάδες. Για παράδειγμα, το άμυλο που προέρχεται από το καλαμπόκι αποτελείται κυρίως από αμυλοπηκτική και περιέχει μικρή ποσότητα αμυλόζης ή λιπιδίων. Από την άλλη οι κόκκοι αμύλου που προέρχονται από τις πατάτες είναι πολλοί μεγαλύτεροι από αυτούς των δημητριακών, οι οποίοι περιέχουν λιπίδια αμελητέας σημασίας και έχουν σχετικά υψηλή περιεκτικότητα φωσφόρου [10].

Πάνω από την μισή παραγωγή αμύλου διατίθεται σε κατασκευαστές τροφίμων είτε αναλλοίωτο είτε με κάποια χημική προεπεξεργασία. Από την άλλη, ένα μεγάλο ποσοστό χημικά επεξεργασμένου αμύλου, χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες χάρτου, σαπουνιών, απορρυπαντικών, καλλυντικών και φαρμάκων, με κύρια την βιομηχανία χάρτου που χρησιμοποιεί τόσο επεξεργασμένο όσο και μη επεξεργασμένο άμυλο [5,11].

Πως ο τρόπος εξαγωγής μπορεί να τροποποιήσει τις ιδιότητες του αμύλου

Οι ιδιότητες του αμύλου μπορεί να παρουσιάζουν αλλαγές λόγω των τρόπων εξαγωγής του. Υπάρχει πιθανότητα να προκληθεί ζημιά στη δομή των κόκκων αμύλου εξαιτίας διάφορων μηχανικών διεργασιών που είναι απαραίτητες για την απομόνωσή τους (μηχανική ζημιά), όπως διόγκωση και ενζυμική ευαισθησία και αυτές οι αλλαγές μπορούν να μεταβάλλουν την καταλληλότητα του αμύλου για βιομηχανική χρήση. Επίσης, το νερό που χρησιμοποιείται στην βιομηχανία έχει την ικανότητα να ελέγχει το ιοντικό περιεχόμενο του αμύλου και μπορεί να του προκαλέσει αλλαγή στο χρώμα, εάν περιέχει υπερβολική ποσότητα σιδήρου. Ακόμη, το άμυλο κατά την εξαγωγή μπορεί να υποβληθεί σε ξήρανση από ξηραντήρες θερμού αέρα, όμως οι υψηλές θερμοκρασίες αν και είναι αποδοτικές προκαλούν μείωση στην ποιότητα του αμύλου. Βέβαια, υπάρχουν τρόποι μέτρησης των επιπέδων ζημιάς του αμύλου όπως ενζυμικές, φασματομετρικές και η τιτλοδότηση με ιώδιο καθώς και μέθοδοι αποφυγής της ζημιάς, όπως η χρήση ανθρακικού ασβεστίου ώστε να ιζηματοποιήσει τα ιόντα σιδήρου Fe^{3+} και να αποφευχθεί ο αποχρωματισμός από το νερό και η επιλογή και εφαρμογή κατάλληλης θερμοκρασίας [13,14,15,16].

2.1.2 Συνηθισμένες πηγές αμύλου

1) Αραβόσιτος

Κάποιες από τις πιο σημαντικές πηγές αμύλου είναι το κανονικό καλαμπόκι, το κηρώδες καλαμπόκι και το καλαμπόκι υψηλής αμυλόζης. Παρόλα αυτά μόνο το 5% της ετήσιας παραγωγής αραβοσίτου χρησιμοποιείται για την κατασκευή αμύλου [17]. Περίπου το 70% του αμύλου που προέρχεται από τις καλλιέργειες καλαμποκιού, μετατρέπεται σε σιρόπι καλαμποκιού υψηλής περιεκτικότητας γλυκόζης και δεξτρόζης [17]. Οι κόκκοι αμύλου που προέρχονται από το καλαμπόκι είναι μεσαίου μεγέθους και έχουν σχήμα στρογγυλό ή πολυγωνικό. Το περιεχόμενο αμύλου στις καλλιέργειες καλαμποκιού κυμαίνεται από 68% έως 74%. Το άμυλο αραβοσίτου χρησιμοποιείται σε πληθώρα βιομηχανικών διεργασιών, όπως την χρήση του σε τρόφιμα ώστε να ζελατινοποιηθούν. Η χημική τροποποίηση τους αμύλου από αραβόσιτο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην βελτίωση λειτουργικών χαρακτηριστικών ώστε να ικανοποιηθούν οι διάφορες βιομηχανικές απαιτήσεις [17,18,19].

2) Πατάτα

Περίπου το 3% της παγκόσμιας καλλιέργειας πατάτας χρησιμοποιείται για την παραγωγή αμύλου. Οι κόκκοι αμύλου πατάτας είναι οβάλ με έντονες ραβδώσεις γύρω από ένα ασύμμετρο άνοιγμα [17]. Το άμυλο πατάτας έχει τους μεγαλύτερους κόκκους από όλα τα υπόλοιπα είδη αμύλου και τα παράγωγά του χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες τροφίμων, χαρτικών, υφασμάτων και συγκολλητικών [20,21]. Επίσης, η περιεκτικότητα αμυλόζης στο άμυλο πατάτας κυμαίνεται από 23% έως 31%. Ενώ από άλλες πηγές αμύλου η περιεκτικότητα αμυλόζης κυμαίνεται έχει διαφορετικά ποσοστά, όπως στο σιτάρι που είναι μεταξύ 18 και 30% αλλά και στο ρύζι που μπορεί να είναι 0-2%, πολύ χαμηλή, 5-12% χαμηλή, 12-20% ενδιάμεση και 25-33%, υψηλή. Επιπλέον, ο φώσφορος είναι ένα κύριο συστατικό του αμύλου που επηρεάζει σημαντικά τις λειτουργικές του ιδιότητες. Η περιεκτικότητα φωσφόρου στο κηρώδες άμυλο καλαμποκιού είναι 0,003%, ενώ στο άμυλο πατάτας φτάνει μέχρι και 0,09%, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα πάστες με υψηλότερη διαπερατότητα από τα άλλα άμυλα. Ακόμη, το άμυλο πατάτας παρουσιάζει την υψηλότερη δυνατότητα διόγκωσης αλλά και διαλυτότητα σε σχέση με το άμυλο από άλλες φυσικές πηγές, γεγονός που πιθανότητα να οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα φωσφορικών ομάδων [22]. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκε άμυλο πατάτας, που προήλθε ως απόβλητο από την βιομηχανία Tasty Foods ώστε να μελετηθεί τρόπος αξιοποίησης του.

3) Σιτάρι

Το άμυλο σίτου παράγεται σε πολλές χώρες ως παραπροϊόν από την παρασκευή γλουτένης σίτου. Μόνο το 0,4% της παγκόσμιας καλλιέργειας σίτου επεξεργάζεται σε άμυλο και γλουτένη [17,23]. Η σύσταση του σίτου σε υδατάνθρακες έχει μελετηθεί διεξοδικά. Το άμυλο σίτου χρησιμοποιείται στην αρτοποιία και στην παραγωγή κολλοειδών προϊόντων καθώς επίσης σε διάφορες εφαρμογές στις βιομηχανίες κονσερβοποιίας και γλυκών [17].

4) Ρύζι

Τα περισσότερα υλικά για την παραγωγή αμύλου ρυζιού αποτελούνται από κόκκους ρυζιού οι οποίοι έχουν αλεστεί σε μύλους που παράγουν ρύζι για φαγητό [17]. Το άμυλο ρυζιού έχει τους μικρότερους κόκκους από όλα τα άμυλα εμπορίου, και οι συγκεκριμένοι κόκκοι τείνουν να συγκεντρώνονται μέσα σε αμυλοπλάστες σε σφαιρικά συμπλέγματα και κάθε αμυλοπλάστης εμπεριέχει από 20 μέχρι 60 μικρούς πολυεδρικούς κόκκους [24]. Το άμυλο ρυζιού χρησιμοποιείται στις καλλυντικές πούδρες και ως πηκτική ουσία στα παγωτά και σε επιδόρπια [25].

2.1.3 Διαδικασίες παραγωγής αμύλου

Στην βιομηχανία μπορεί να απαιτούνται ορισμένες τροποποιήσεις ώστε να απομονωθεί το άμυλο από διαφορετικές πηγές. Ο διαχωρισμός του βιομηχανικού αμύλου, είναι μια διεργασία η οποία διαχωρίζει τα βακτήρια, τα λίπη, τις πρωτεΐνες και το άμυλο χρησιμοποιώντας κυρίως διαλογή, φυγοκέντρηση και μεγάλη ποσότητα νερού χωρίς ταυτόχρονη αποδόμηση αμύλου. Το άμυλο έχοντας αφαιρεθεί πλέον οι πρωτεΐνες και οι ίνες, στραγγίζεται, στην συνέχεια υποβάλλεται σε ξήρανση και τέλος κοσκινίζεται [26,27,28].

Συγκεκριμένα, η Ευρωπαϊκή ένωση, επεξεργάζεται περίπου 25 εκατομμύρια τόνους πρώτων υλών αμύλου που καλλιεργούνται σε αυτήν ανά χρόνο. Με βάση τα δεδομένα του 2021 (το πρώτο έτος κατά το οποίο το Ηνωμένο Βασίλειο δεν περιλαμβάνεται στα δεδομένα της ευρωπαϊκής ένωσης), τα ποσοστά προέλευσης του αμύλου είναι τα εξής, το 36% προέρχεται από σιτάρι, το 31% από αραβόσιτο και το 33% από πατάτα. Προφανώς, το μερίδιο του σιταριού αμύλου έχει μειωθεί λόγω της αποχώρησης του Ηνωμένου Βασιλείου από την ΕΕ. Η παραγωγή αμύλου στην ΕΕ προέρχεται κατά 40% από σιτάρι, κατά 45% από αραβόσιτο και κατά 15% από πατάτα. Από την συνολική παραγωγή αμύλου, το 60% προορίζεται για τον τομέα των τροφίμων και το 40% για βιομηχανικές εφαρμογές (δηλαδή $10 \cdot 10^6$ τόνοι ετησίως) [29]. Σύμφωνα με έρευνα [16], υπάρχουν δέκα διαφορετικές βιομηχανικές αγορές για το άμυλο και κάθε μία το αξιοποιεί με διαφορετικό τρόπο.

Το γεγονός ότι το άμυλο είναι αρκετά διαφορετικό ανάλογα με την προέλευση του καθώς και πως έχει πληθώρα τροποποιήσεων δίνει την δυνατότητα σε κάθε είδος να αξιοποιηθεί διαφορετικά (πίνακες 2 και 3). Στις μέρες μας, λόγω των νέων τεχνικών και της αυξημένης ζήτησης σε βιοδιασπώμενες και ανακυκλώσιμες πηγές, το άμυλο αρχίζει να αξιοποιείται σε νέου είδους αγορές, όπως φαίνεται και στον πίνακα 1. Επιπλέον, από την στιγμή που το άμυλο υδρολύεται, μετατρέπεται σε χημική πρώτη ύλη για πολλά χημικά προϊόντα [10]. Συγκεκριμένα, το τελευταίο διάστημα, στην βιομηχανία, έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για το υδρολυμένο άμυλο, καθώς με την σωστή επεξεργασία του (μέθοδος αναερόβιας χώνευσης), παράγεται βιοαέριο, το οποίο στην συνέχεια μπορεί να αξιοποιηθεί ως πηγή ενέργειας ,είτε θερμική είτε ηλεκτρική [30].

Πίνακας 1:Βιομηχανικές χρήσεις αμύλου[10]

Βιομηχανία	Χρήσεις αμύλου/τροποποιημένου αμύλου
Συγκολλητικών	Παραγωγή συγκολλητικών
Αγροχημικών	Επικάλυψη σπόρων, παράδοση φυτοφαρμάκων, εδαφοβελτιωτικά
Καλλυντικών	Πούδρες προσώπου και ταλκ
Απορρυπαντικών	Επιφανειοδραστικές ουσίες, κατασκευαστές (builders), συνδημιουργοί (co-builders), λευκαντικές ουσίες και ενεργοποιητές λεύκανσης
Τροφίμων	Τροποποιητής ιξώδους, παράγοντας υαλοποίησης
Ιατρικής	Αντικαταστάτες/ επεκτάτες πλάσματος, συντήρηση μεταμοσχευμένων οργάνων, απορροφητικά προϊόντα υγιεινής

Πετρελαίου	Τροποποιητής ιξώδους
Χάρτου	Βιβλιοδεσία, διαστασιολόγηση, επίστρωση
Φαρμάκων	Αραιωτικό, συνδετικό υλικό, χορήγηση φαρμάκων
Πλαστικών	Βιοδιασπώμενο πληρωτικό υλικό
Καθαρισμού	Κροκιδωτική ουσία
Κλωστοϋφαντουργίας	Διαστασιολόγηση, φινίρισμα και εκτύπωση, αντίσταση στην φωτιά

Πίνακας 2:Ιδιότητες των κόκκων φυσικού αμύλου [10]

Ιδιότητες κόκκων	Πατάτα	Αραβόσιτος	Κηρώδες Καλαμπόκι	Σιτάρι	Ταπιόκα
Διάμετρος (μm) Εύρος	5-100	326	326	140	435
Μέσος όρος	30	15	15	10	20
Λιπίδια (% w/w)	0,05	0,6	0,15	0,8	0,1
Πρωτεΐνη (% w/w)	0,06	0,35	0,25	0,4	0,1
Φώσφορος (% w/w)	0,08	0,02	0,01	0,06	0,01
Αμυλοπηκτίνη (%)	21	28	0	28	17
Βαθμός πολυμερισμού αμυλόζης	3000	800	-	800	3000
Αμυλοπηκτίνη *10 ⁶	2	2	2	2	2
Θερμοκρασία επικόλλησης (°C)	60-65	75-80	65-70	80-85	65-70
Μέγιστη ιξώδης ταχύτητα	3000	600	800	300	1000
Δύναμη διόγκωσης στους 95(°C)	1153	24	64	21	71
Ιξώδες πάστας	Πολύ Υψηλό	Μεσαίο	Μεσαίο-Υψηλό	Μεσαίο-Χαμηλό	Υψηλό
Διαύγεια πάστας και φιλμ	Πολύ καθαρό	Αδιαφανές	Αρκετά διαυγές	Νεφελώδες	Αρκετά Διαυγές
Ποσοστό αναβάθμισης	Μεσαίο- χαμηλό	Υψηλό	Πολύ χαμηλό	Υψηλό	Χαμηλό

Πίνακας 3: Τροποποιημένο άμυλο και χρήσεις του [10]

Τροποποιημένο άμυλο	Επεξεργασία (παράδειγμα)	Πλεονέκτημα έναντι του φυσικού αμύλου	Παραδείγματα στην χρήση τροφίμων	Παραδείγματα βιομηχανικής χρήσης (οχι τροφίμων)
Προζελατινοποιημένο	Θερμότητα/Υγρασία	Διαλυτό σε κρύο νερό	Γέμιση πίτας, "στιγμαία προϊόντα", επικαλύψεις	Γεωτρήσεις πετρελαίου, εξόρυξη
Αραιωμένο με οξύ	Οξύ	Πάστα χαμηλού ιξώδους, τζελ υψηλού ιξώδους	Τσίγλες, ζελέ	Κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, άμυλο πλυντηρίου
Οξειδωμένο	Υποχλωριώδες	Αυξημένη διαύγεια, μειωμένη υποχώρηση	Σάλτσες, πηκτικά σάλτσας, ζελέδες	Χαρτί, υφάσματα, άμυλο ψεκασμού, συγκολλητικά
Με αιθέρες υδροξυακυλίου	Οξειδίου του προπυλενίου	Αυξημένη διαύγεια, αυξημένη υποχώρηση	Ντρέσινγκ σαλάτας, γέμιση για πίτες	Μεγέθη χαρτιού και κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων
Εστεροποιημένο	Οξικός ανυδρίτης	Αυξημένη διαύγεια, μειωμένη οπισθοχώρηση, σχηματισμός μεμβρανών/ινών	"Στιγμαϊές τροφές", κατεψυγμένα τρόφιμα	Κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, χαρτί, συσκευασία, φιλμ
Με μονοφωσφορικά	Φωσφορικό οξύ	Αυξημένη σταθερότητα σε κύκλους κατάψυξης/απόψυξης	Κατεψυγμένα τρόφιμα, βρεφικές φόρμουλες	Χαρτί, κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, διύλιση μετάλλων
Διασταυρούμενα συνδεδεμένο (πχ φωσφορικό δι-άμυλο, αδιπδικό δι-άμυλο)	Οξυγλωριούχος φώσφορος, αδιπτικό αχινυδρίδιο	Αυξημένη σταθερότητα στη θερμότητα, το pH, την απόψυξη και τους κύκλους ψύξης-απόψυξης	Ευρεία γκάμα κονσερβοποιημένων και κατεψυγμένων τροφίμων	Χαρτί, δεσμευτές μετάλλων
Κατιονικά άμυλα	Τριτοταγείς ή τεταρτοταγείς αμίνες	Αυξημένη διαλυτότητα και διασπορά σε κρύο νερό και αυξημένη δέσμευση σε αρνητικά φορτισμένα υλικά		Χαρτί, ορυχεία

2.2 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

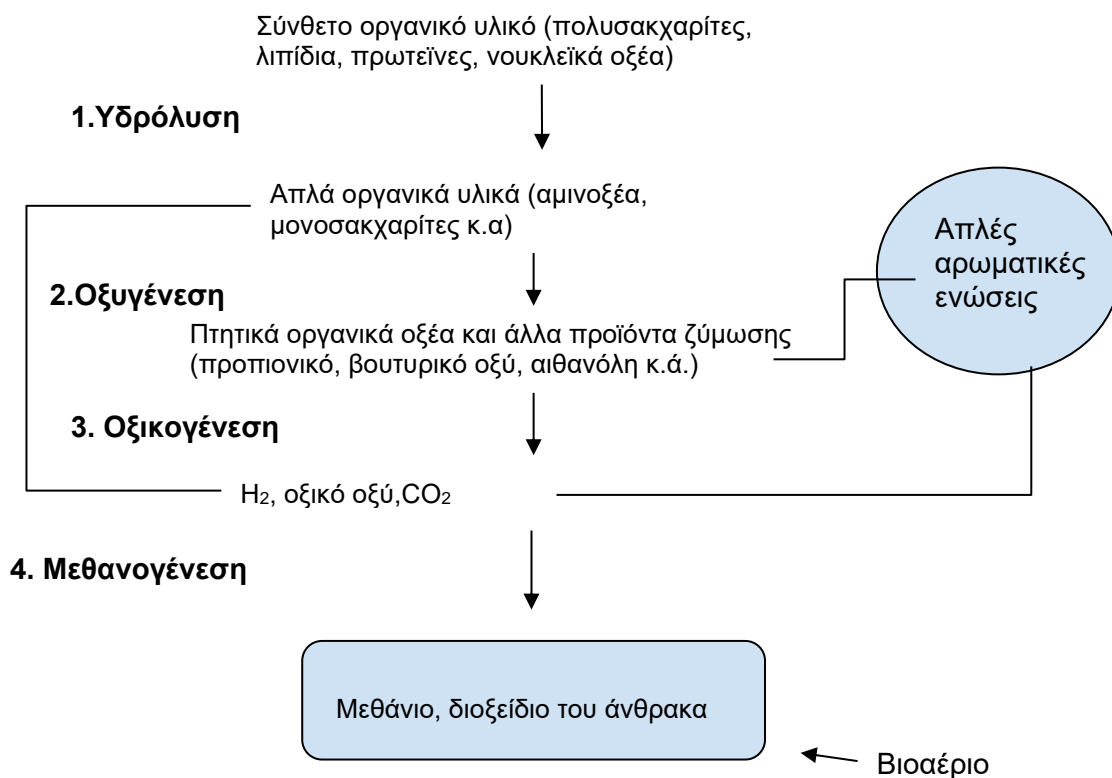
2.2.1 Ορισμός

Η αναερόβια χώνευση είναι μία βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανικό υλικό, απουσία οξυγόνου μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο και παρατηρείται τόσο στην βιομηχανία όσο και στην φύση. Τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας της αυξημένης ζήτησης σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η αναερόβια χώνευση αρχίζει να επεκτείνει τις χρήσεις της που μέχρι πρότινος αφορούσαν κυρίως την επεξεργασία ιλύος που προέρχεται από τον βιολογικό καθαρισμό.

Γενικότερα, ο κύριος σκοπός της αναερόβιας χώνευσης είναι η σταθεροποίηση του οργανικού υλικού και ταυτόχρονα, μείωση των οσμών, της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών και της μάζας του οργανικού υλικού που χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία.

2.2.2 Στάδια αναερόβιας χώνευσης

Η διεργασία ακολουθεί τέσσερα κύρια στάδια τα οποία είναι η διαλυτοποίηση του οργανικού υλικού (υδρόλυση), η παραγωγή οργανικών οξέων (οξυγένεση ή οξεογένεση), η παραγωγή υδρογόνου και οξικού οξέος (οξικογένεση) και τέλος η παραγωγή μεθανίου (μεθανογένεση). Κατά την διεργασία, λαμβάνουν μέρος πέντε κατηγορίες βακτηρίων, οι οποίες παράγουν ενέργεια μέσω ορισμένων βιοαντιδράσεων και οι δράσεις τους είναι αλληλοεξαρτώμενες.



Εικόνα 1: Στάδια αναερόβιας χώνευσης

Υδρόλυση

Αναλυτικότερα κατά το πρώτο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, που είναι η υδρόλυση, πραγματοποιείται η μετατροπή του σύνθετου και συνήθως δυσδιάλυτου οργανικού υλικού, σε μορφή και μέγεθος τέτοια ώστε να μπορούν να διαπεράσουν το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων και να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας ή θρεπτικών υλικών. Η υδρόλυση και η διαλυτοποίηση επιτυγχάνονται μέσω της δράσης εξωκυτταρικών υδρολυτικών ενζύμων που παράγονται και εκκρίνονται από ορισμένα βακτήρια. Ο ολικός ρυθμός σταθεροποίησης και παραγωγής μεθανίου μπορεί να επιβραδύνεται από τον ρυθμό υδρόλυσης και του σύνθετου οργανικού υλικού. Βέβαια, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως όλα τα είδη των οργανικών υλικών δεν μπορούν να υδρολυθούν σε απλές ενώσεις, αφομοιώσιμες από τα βακτήρια. Τα συγκεκριμένα υλικά αποτελούν τα μη αποδομήσιμα και είναι σημαντικό τμήμα των λασπών.

Οξεογένεση

Στη συνέχεια, αφού το σύνθετο οργανικό υλικό, στη φάση της υδρόλυσης έχει διασπαστεί σε μακράς αλυσίδας οργανικά οξέα, αμινοξέα και σάκχαρα, μετατρέπεται σε μικρότερα οργανικά οξέα (οξικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό, βαλερικό οξύ και προπιονικό. Αυτό το στάδιο αποτελεί την οξεογένεση ή ζύμωση και δεν επιφέρει σταθεροποίηση στο σύστημα, δηλαδή δεν μειώνει σημαντικά το ολικό COD. Κατά την οξεογένεση το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού υλικού αλλάζει μορφή και ένα αρκετά μικρό μέρος σταθεροποιείται, δηλαδή καταναλώνεται ως πηγή ενέργειας. Στην οξεογένεση, υπάρχουν δύο είδη βακτηρίων, τα προαιρετικά αναερόβια, που μπορούν να επιβιώσουν με και χωρίς παρουσία οξυγόνου και τα αυστηρώς αναερόβια, που επιβιώνουν μόνο σε περιβάλλον απουσίας οξυγόνου. Αυτά τα βακτήρια προκαλούν την παραγωγή των οξέων, κατά την οποία σχηματίζονται υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα, οξικό οξύ καθώς και άλλα πτητικά λιπαρά οξέα όπως προπιονικό και βουτυρικό οξύ [31].

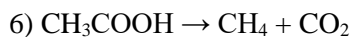
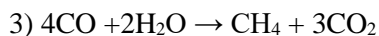
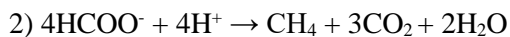
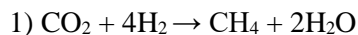
Οξικογένεση

Κατά την διεργασία της οξικογένεσης, τα προϊόντα της οξυγένεσης που δεν μπορούν να μετατραπούν άμεσα σε μεθάνιο, αποδομούνται περαιτέρω από οξικογενετικούς μικροοργανισμούς, προς μεθανογενικά υποστρώματα όπως H_2 , CO_2 , οξικό οξύ, αλλά και φορμικό οξύ μεθανόλη και μεθυλαμίνες. Η υψηλή πίεση του υδρογόνου έχει σαν συνέπεια την παρεμπόδιση του μεταβολισμού των οξικογενετικών μικροοργανισμών. Επίσης πρέπει να σημειωθεί πως, η οξικογένεση και η μεθανογένεση συνήθως λαμβάνουν χώρα παράλληλα ως συμβίωση των δύο ομάδων μικροοργανισμών.

Μεθανογένεση

Η μεθανογένεση αποτελεί το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης. Κατά την μεθανογένεση, πραγματοποιείται η σταθεροποίηση των οργανικών μέσω της μετατροπής του οξικού οξέος σε μεθάνιο, το οποίο διαχωρίζεται εύκολα από την λάσπη, είναι αδιάλυτο στο νερό και μεταφέρεται σε αέρια φάση όπου απομακρύνεται από το σύστημα. Επιπλέον παράγεται και CO_2 που είτε απομακρύνεται ως αέριο είτε μετατρέπεται σε διττανθρακική αλκαλικότητα ανάλογα με το pH του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται. Γενικότερα, η μεθανογένεση είναι η πιο αργή βιοχημική διεργασία και κατά συνέπεια η αντίδραση που καθορίζει το ρυθμό της αναερόβιας χώνευσης. Επίσης, οι μεθανογενετικοί οργανισμοί παρουσιάζουν το βραδύτερο ρυθμό ανάπτυξης από όλους τους αναερόβιους μικροοργανισμούς που λαμβάνουν μέρος στην διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (περίπου 18-120 h). Τα μεθανογόνα βακτήρια είναι αυστηρά αναερόβια, άρα το οξυγόνο είναι τοξικό γι' αυτά. Οι μεθανογόνοι οργανισμοί χρησιμοποιούν ένα περιορισμένο αριθμό υποστρωμάτων με το οξικό οξύ και το υδρογόνο να αποτελούν τα κύρια υποστρώματα

για τον σχηματισμό μεθανίου. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την μεθανογένεση είναι οι εξής :



Πρέπει να σημειωθεί πως περίπου το 72% του CH₄ που παράγεται, προέρχεται από την διάσπαση του οξικού οξέος (δηλαδή από την αντίδραση 6) και το υπόλοιπο 28% προκύπτει από την αναγωγή του CO₂ χρησιμοποιώντας υδρογόνο ως πηγή ενέργειας (εξίσωση 1) [31,32].

2.2.3 Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα αναερόβιας χώνευσης

Πλεονεκτήματα

Η αναερόβια χώνευση ως διεργασία διαχείρισης αποβλήτων διαθέτει αρκετά πλεονεκτήματα, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω:

- Παράγει πολύ μικρότερες ποσότητες βιομάζας σε σύγκριση με τις αερόβιες μεθόδους επεξεργασίας απορριμμάτων και πιο συγκεκριμένα 3-20 φορές λιγότερη. Το χαρακτηριστικό αυτό είναι πολύ σημαντικό στην επεξεργασία αποβλήτων καθώς η επεξεργασία και η διάθεση της περίσσειας βιολογικών ιλύων αποτελεί το 50% του συνολικού κόστους κάθε βιολογικής διεργασίας [33].
- Είναι μια διεργασία που δεν χρησιμοποιείται μόνο για την σταθεροποίηση οργανικού υλικού αλλά και για παραγωγή ενέργειας καθώς, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, κατά την αναερόβια χώνευση παράγεται βιοαέριο με υψηλή περιεκτικότητα μεθανίου. Αυτό μπορεί να καεί ανέπαφο σε ειδικούς καυστήρες ή να καθαριστεί από τις ανεπιθύμητες προσμίξεις δίνοντας θερμική και ηλεκτρική ενέργεια στην εγκατάσταση επεξεργασίας μειώνοντας έτσι το αρχικό της κόστος. Η χρήση του μεθανίου για παραγωγή ενέργειας αποδίδει πάνω από το 90% της θερμιδικής αξίας των υποστρωμάτων που έχουν αποδομηθεί αναερόβια.
- Η ενέργεια που απαιτείται για την επεξεργασία των απορριμμάτων είναι σχετικά μικρής δαπάνης.
- Αποτελεί μία διεργασία κατά την οποία επιτυγχάνεται υψηλή απομάκρυνση οργανικού φορτίου.
- Σε σχέση με τις αερόβιες διεργασίες έχει μειωμένες απαιτήσεις σε θρεπτικά (άζωτο, φώσφορο), εξαιτίας του χαμηλού συντελεστή απόδοσης βιομάζας των οξικογόνων και μεθανογόνων μικροοργανισμών. Επιπλέον, η ποσότητα της εξωτερικής τροφοδοσίας των θρεπτικών είναι ανάλογη της παραγόμενης βιομάζας [34].
- Είναι κατάλληλη για την επεξεργασία ισχυρών αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων.
- Τέλος, αν η αναερόβια λάσπη είναι επαρκώς προσαρμοσμένη, τότε μπορεί να παραμείνει ενεργή, χωρίς τροφοδοσία για μεγάλο χρονικό διάστημα (μερικές φορές παραπάνω από έναν χρόνο) [35].

Μειονεκτήματα

Από την άλλη όμως, η αναερόβια χώνευση παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα, που είναι τα εξής:

- Το σύστημα, παρουσιάζει δυσσομία εφόσον περιέχονται θειικά στην τροφοδοσία -εισορή.
- Απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία των εκροών.
- Τα μεθανογόνα βακτήρια έχουν μικρό ειδικό ρυθμό ανάπτυξης.
- Επίσης, οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί παρουσιάζουν ευαισθησία σε ευρύ φάσμα τοξικών ενώσεων [36].
- Το σύστημα παρουσιάζει ευαισθησία σε αυξομειώσεις της οργανικής φόρτισης.
- Η διεργασία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό, από την θερμοκρασία και την κατανάλωση ενέργειας.
- Συγκριτικά με την αερόβια επεξεργασία, έχει μικρότερη ικανότητα καταστροφής των παθογόνων μικροοργανισμών [34].
- Είναι πιο αργή διεργασία σε σχέση με την αερόβια επεξεργασία και η μικροβιακή καλλιέργεια απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα εγκλιματισμού. Σε περιπτώσεις όπου, η αναερόβια βιολογική λάσπη δεν είναι διαθέσιμη σε επαρκείς ποσότητες, ο χρόνος εκκίνησης μπορεί να ανέλθει ακόμη και σε μερικούς μήνες [33].

2.2.4 : Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση.

Η αναερόβια χώνευση όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είναι μία ευαίσθητη διεργασία και η καλή διεξαγωγή της οποίας εξαρτάται από ορισμένους παράγοντες που είναι οι εξής:

1) Θερμοκρασία

Ένας από τους βασικότερους παράγοντες για την καλή απόδοση της αναερόβιας χώνευσης είναι η θερμοκρασία. Η αναερόβια χώνευση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διαφορετικά φάσματα θερμοκρασιών, τα οποία κατατάσσονται σε τρεις φάσεις, την ψυχρόφιλη (~ 25 °C), την μεσόφιλη (30-38 °C) και την θερμόφιλη (50-60 °C). Η μεσόφιλη και θερμόφιλη είναι οι δύο φάσεις τις οποίες χρησιμοποιούμε περισσότερο στην αναερόβια χώνευση [37]. Η θερμόφιλη φάση έχει ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα καθώς αυξάνει τον ρυθμό αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας, γεγονός που βοηθά στην χρήση μικρότερων αντιδραστήρων, παράλληλα αυξάνει τον ρυθμό καταστροφής των παθογόνων μικροοργανισμών και βελτιώνει τα χαρακτηριστικά της αφυδάτωσης. Όμως, παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα αφού έχει υψηλό ενεργειακό κόστος, χαμηλής ποιότητας χωνεμένη λάσπη και παράγει λιγότερο βιοαποδομήσιμο προϊόν. Από την άλλη πλευρά, τα συστήματα που λειτουργούν στην μεσόφιλη φάση παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα και έχουν αρκετά χαμηλό κόστος σε σύγκριση με τα συστήματα της θερμόφιλης φάσης.

2) pH

Οι μικροοργανισμοί έχουν μεγάλη ευαισθησία στο pH, καθώς κάθε ομάδα βακτηρίων χρειάζεται διαφορετικό εύρος τιμών pH για να αναπτυχθεί. Γι' αυτό το λόγο, η τιμή του pH αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα στην απόδοση και σταθερότητα της αναερόβιας χώνευσης. Η ιδανική περιοχή pH για αποτελεσματική αναερόβια χώνευση είναι μεταξύ 6,5-7,6. Τα μεθανογόνα βακτήρια είναι τα πιο ευαίσθητα στις μεταβολές pH και παρουσιάζουν καλύτερη απόδοση σε τιμές που κυμαίνονται από 6,8 έως 7,2.

3) Πτητικά οξέα

Στην διεργασία της αναερόβιας χώνευσης τα επικρατέστερα πτητικά οξέα που παράγονται είναι το οξικό, το προπιονικό και το βουτυρικό οξύ. Αν και θεωρείται πως τα πτητικά οξέα είναι τοξικά για τιμές πάνω από

2000 ppm, έχουν διεξαχθεί έρευνες που δείχνουν πως ακόμα και τιμές συγκέντρωσης πτητικών οξέων 6000 ppm, δεν παρουσιάζουν αρνητικές συνέπειες με την προϋπόθεση η τιμή του pH να είναι βέλτιστη. Βέβαια, το προπιονικό οξύ σε συγκέντρωση 6000 ppm παρεμποδίζει και τα οξικογενή βακτήρια.

4) Θρεπτικά συστατικά

Η ικανοποιητική συγκέντρωση θρεπτικών, και κυρίως αζώτου και φωσφόρου είναι απαραίτητη για την καλή διεξαγωγή της αναερόβιας χώνευσης. Μικρή συγκέντρωση αζώτου είναι ένας δείκτης έλλειψης ενέργειας από το σύστημα, η οποία καταναλώνεται άμεσα από τους μικροοργανισμούς χωρίς να μπορούν να καταναλώσουν τις πλεονασματικές συγκεντρώσεις άνθρακα. Από την άλλη μεγάλη συγκέντρωση αζώτου είναι ένας δείκτης ύπαρξης πλεονασματικής ποσότητας ενέργειας, η οποία μπορεί να προκαλέσει αύξηση των συγκεντρώσεων αμμωνίας στο σύστημα και η οποία είναι τοξική για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Βέβαια, απαιτούνται και άλλα θρεπτικά συστατικά όπως το νικέλιο (Ni), το ασβέστιο (Ca), ο σίδηρος (Fe), το κοβάλτιο (Co), το θείο (S) που το καθένα έχει μια βέλτιστη συγκέντρωση για την καλύτερη αποτελεσματικότητα της διεργασίας αλλά και μία τιμή συγκέντρωσης όπου παρατηρείται παρεμπόδιση [31].

5) Λόγος C/N

Ο λόγος άνθρακα/ αζώτου μπορεί να καταταχθεί και στα θρεπτικά συστατικά όμως αποτελεί έναν αρκετά σημαντικό παράγοντα στην αποτελεσματικότητα της αναερόβιας χώνευσης και θα παρουσιαστεί ως ξεχωριστός παράγοντας. Ο λόγος C/N επηρεάζει την σταθερότητα της διεργασίας καθώς μία ιδανική αναλογία άνθρακα / αζώτου βοηθά στην διατήρηση ενός κατάλληλου περιβάλλοντος και ταυτόχρονα βοηθά στον έλεγχο της θρεπτικής ισορροπίας μέσω της ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Πιο συγκεκριμένα, υψηλή αναλογία C/N επιφέρει μείωση στο ρυθμό αποικοδόμησης, ενώ μικρός λόγος C/N τείνει στην αύξηση παραγωγής αμμωνίας και VFAs που μπορούν να προκαλέσουν αναστολή στην λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης. Γενικότερα, έχει παρατηρηθεί πως ιδανικός λόγος C/N είναι αυτός μεταξύ των τιμών 20-30, βέβαια έχουν υπάρξει και έρευνες που κατέληξαν πως και τιμές αναλογίας C/N 10-20 δίνουν επαρκή αποτελέσματα στην διεργασία [30].

6) Τοξικότητα

Η παρουσία τοξικών ουσιών στην διεργασία είτε αν τροφοδοτούνται συνεχώς, άρα και διοχετεύονται συνεχόμενα στο σύστημα μαζί με το προς χώνευση υλικό είτε εάν τροφοδοτούνται κατά διαστήματα, μεταβάλλει την κινητική της χώνευσης. Ορισμένες ουσίες που παρεμποδίζουν την αναερόβια χώνευση είναι η φορμαλδεΰδη, σε συγκέντρωση (50-200 ppm), το χλωροφόρμιο (0,5 ppm), το αιθυλικό βενζόλιο (200-1000ppm), το διχλωροαιθυλένιο (5 ppm), η κηροζίνη (500 ppm) και το γραμμικό ABS απορρυπαντικό (1% ξηράς ουσίας). Επίσης, τα βαρέα μέταλλα επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση. Τα πιο συνηθισμένα βαρέα μέταλλα που παρατηρούνται σε αναερόβιους χωνευτήρες είναι ο χαλκός (ολικής συγκέντρωσης 196 ppm και διαλυτής συγκέντρωσης 0,7ppm), το χρώμιο (Cr VI)(ο.σ 520 ppm και δ.σ 3 ppm), το νικέλιο (ο.σ 70 ppm και δ.σ 1.6 ppm) και ο ψευδάργυρος (ο.σ 341 ppm και δ.σ 0.1 ppm) [31].

7) Χρόνος παραμονής

Ως χρόνος παραμονής ορίζεται ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη αποδόμηση του οργανικού υλικού ή ο μέσος χρόνος που το οργανικό υλικό παραμένει στον χωνευτήρα. Στην διεργασία της αναερόβιας χώνευσης υπάρχουν δύο βασικοί τύποι χρόνων παραμονής ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) και ο χρόνος

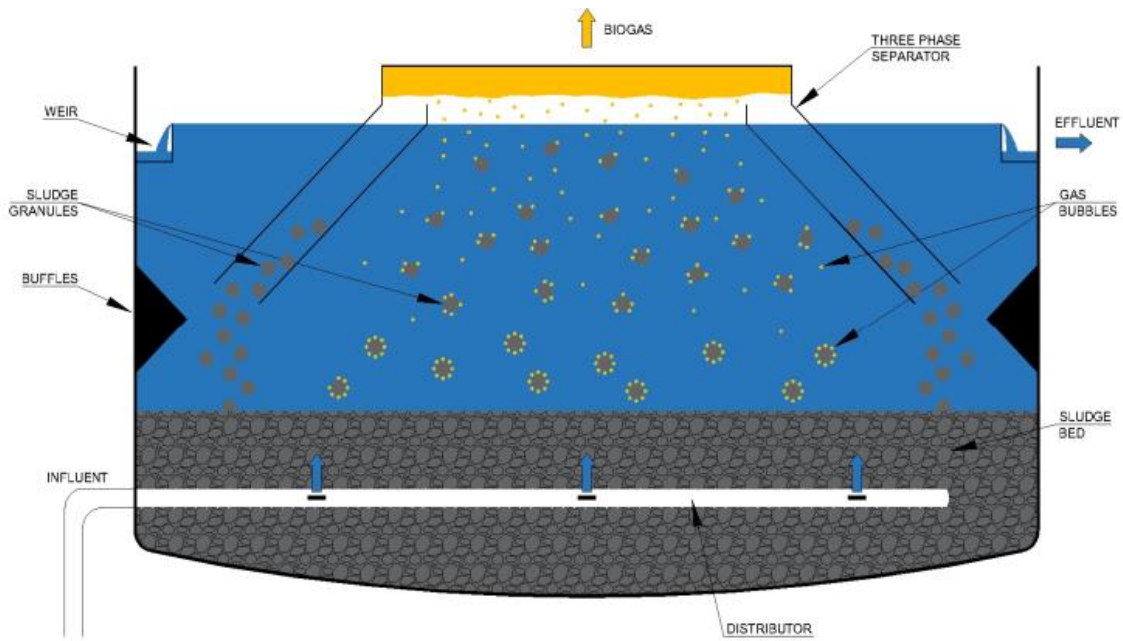
παραμονής SRT. Ο SRT είναι ο μέσος χρόνος που τα βακτήρια βρίσκονται στον χωνευτήρα, ενώ ο υδραυλικός χρόνος HRT είναι ο μέσος χρόνος που το απόβλητο βρίσκεται στον χωνευτήρα. Ο ρυθμός ανάπτυξης των βακτηρίων σχετίζεται με τον χρόνο παραμονής και εξαρτάται από την θερμοκρασία της διεργασίας, την σύνθεση του υποστρώματος και την αναλογία του οργανικού φορτίου. Όσο μικρότερος είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής τόσο μεγαλύτερη η τιμή της αναλογίας του οργανικού φορτίου. Σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης που λειτουργεί στην μεσόφιλη φάση, ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής για την επεξεργασία του οργανικού υλικού είναι 10 με 40 ημέρες. Ενώ σε ένα σύστημα θερμοφίλης φάσης είναι πιθανόν να απαιτούνται λιγότερες μέρες. Βέβαια, μικρότερος υδραυλικός χρόνος παραμονής έχει σαν αποτέλεσμα την μη βέλτιστη αποικοδόμηση του υποστρώματος [37].

2.3 Αντιδραστήρας τύπου UASB: Up flow Anaerobic Sludge Blanket reactor

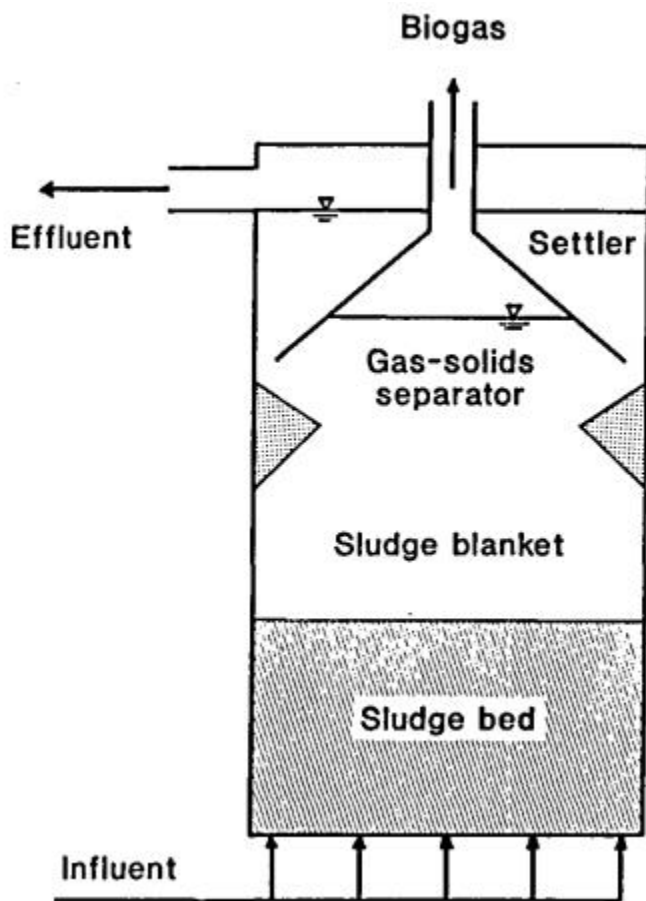
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η αναερόβια χώνευση αποτελεί, στις μέρες μας μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, η οποία μετατρέπει το οργανικό φορτίο σε βιοαέριο το οποίο συνίσταται από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Είναι μία πλήρως ανανεώσιμη διεργασία και απαιτεί λιγότερη ενέργεια από την διεργασία της αεριοποίησης και της πυρόλυσης, γι' αυτό τον λόγο έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο παγκοσμίως. Η αναερόβια χώνευση μπορεί να εφαρμοστεί είτε για την διαχείριση αποβλήτων σε μεγάλη κλίμακα είτε ακόμη και σε μικρή εάν το διαθέσιμο οργανικό φορτίο προς επεξεργασία μπορεί να δώσει υψηλή σύσταση σε μεθάνιο. Η συγκεκριμένη τεχνολογία εφαρμόζεται σε διάφορες κατηγορίες αντιδραστήρων. Ένας από του πιο διαδεδομένους παγκοσμίως είναι ο αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής (UASB). Ο UASB αντιδραστήρας, αναπτύχθηκε την δεκαετία του 70' στην Ολλανδία και από εκεί διαδόθηκε σε όλο τον κόσμο καθώς παρουσιάζει εξαιρετικές αποδόσεις στα βιοδιασπώμενα απόβλητα. Το βασικό χαρακτηριστικό ενός UASB αντιδραστήρα είναι η κοκκώδης λάσπη που περιέχει υψηλή ενεργή βιομάζα με καλές ιδιότητες καθίζησης στον αντιδραστήρα και παρουσιάζει μειωμένο όγκο λάσπης [38].

2.3.1: Χαρακτηριστικά

Ο UASB αντιδραστήρας έχει τέσσερα βασικά στοιχεία: την κλίνη λάσπης (sludge bed), το στρώμα λάσπης (sludge blanket), τον διαχωριστή τριών φάσεων, αερίων-υγρών-στερεών (gas-liquid-solid separator) και το τμήμα καθίζησης (settlement compartment).



Εικόνα 2. Διάταξη κόκκων σε αντιδραστήρα UASB [38]



Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση ενός αντιδραστήρα UASB[11]

Αναλυτικότερα, τα απόβλητα εισέρχονται από το κάτω μέρος (πυθμένα) του αντιδραστήρα και ρέουν ανοδικά προς το τμήμα που αποκαλείται “ sludge blanket”, αφού έχει περάσει πρώτα από την κλίνη λάσπης, όπου κόκκοι βρίσκονται σε μορφή μικρότερων συσσωματωμάτων. Επιπλέον, στον UASB πραγματοποιείται καλή ανάμειξη μεταξύ της βιομάζας και των υγρών μέσω ενός συστήματος ανακυκλοφορίας του υγρού, το οποίο οδηγεί σε ταχεία αναερόβια χώνευση. Η λειτουργία του αντιδραστήρα UASB βασίζεται κυρίως στην κοκκώδη λάσπη που υπάρχει στο κάτω μέρος του, η οποία επεκτείνεται καθώς η τροφοδοσία ρέει κάθετα και ανοδικά μέσα από αυτήν. Η μικροβιακή βιομάζα που είναι ενσωματωμένη στην κοκκώδη λάσπη απομακρύνει τους ρύπους που περιέχονται στα απόβλητα. Το παραγόμενο βιοαέριο διευκολύνει την ανάμειξη της λάσπης και του αποβλήτου, και στην συνέχεια μέσω του διαχωριστή τριών φάσεων που βρίσκεται στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα, επιτρέπεται η εξαγωγή του βιοαερίου, το οποίο πλέον έχει διαχωριστεί από τα υγρά λύματα και από τα υπολείμματα κόκκων λάσπης. Τα τυπικά γεωμετρικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά ενός UASB αντιδραστήρα περιλαμβάνουν αναλογία ύψους και διαμέτρου μεταξύ 0,2-0,5 και ταχύτητα ανακυκλοφορίας 0,5-1 m/h [38]. Συνήθως, ένας αντιδραστήρας τύπου UASB, εμβολιάζεται με αναερόβια λάσπη στο 10-30% του όγκου του. Επίσης ισχύει πως, όσο μεγαλύτερη η ποσότητα του εμβολίου λάσπης, τόσο μεγαλύτερος ο ρυθμός οργανικής φόρτωσης που μπορεί να αντέξει αρχικά. Ο αντιδραστήρας UASB είναι ικανός να επεξεργάζεται 10-15 kg-οργανικά λύματα /m³-(όγκου αντιδραστήρα)/day, με μικρό χρόνο υδραυλικής παραμονής (<24h) και μεγάλο ποσοστό αφομοίωσης του οργανικού φορτίου (90%) [39].

2.3.2 : Πλεονεκτήματα –Μειονεκτήματα αντιδραστήρων UASB

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης με αντιδραστήρα UASB, έχει χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση σε σύγκριση με άλλες παραδοσιακές αναερόβιες διεργασίες, είναι αποδοτικότερη σε υψηλούς ρυθμούς φόρτωσης και απαιτεί περιορισμένο αριθμό θρεπτικών, άρα για την λειτουργία του χρειάζεται και μειωμένη ποσότητα λάσπης. Πιο συγκεκριμένα, μόνο το 5 με 10% του οργανικού φορτίου των αποβλήτων μεταφέρεται στο κλάσμα ιλύος [38]. Ακόμη ένα πλεονεκτήματα του UASB αντιδραστήρα είναι, η ικανότητά του να διατηρεί υψηλές συγκεντρώσεις βιομάζας, παρά την ταχύτητα αναρροής των λυμάτων και της παραγωγής βιοαερίου [40]. Συμπερασματικά, ο αντιδραστήρας μπορεί να λειτουργεί σε χαμηλό υδραυλικό χρόνο παραμονής αφού ο χρόνος παραμονής της λάσπης είναι σχεδόν ανεξάρτητος του υδραυλικού χρόνου. Επιπλέον το συγκεκριμένο σύστημα, μειώνει τα ενεργειακά έξοδα του αερισμού σε σημαντικό βαθμό στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (WWTP - wastewater treatment plants), αν εφαρμοστεί σαν προεπεξεργασία πριν το στάδιο της τριτοβάθμιας βιολογικής επεξεργασίας. Ο UASB αντιδραστήρας, μπορεί να επεξεργαστεί επιτυχώς τα βιομηχανικά λύματα όπως αυτά σε ζυθοποιίες, σε βιομηχανίες χαρτικών, γαλακτοκομικών κ.ά. που χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) αναλογία BOD/COD. Σε περίπτωση, που η τροφοδοσία αποτελείται από υψηλής οργανικής φόρτισης υποστρώματα, το σύστημα UASB έχει την δυνατότητα να παράγει αυξημένη ποσότητα μεθανίου και σημαντικά χαμηλότερη λάσπη, ενώ ταυτόχρονα λειτουργεί σε μειωμένες ενεργειακές απαιτήσεις (σε σύγκριση πάντα με άλλες αερόβιες διεργασίες).

Από την άλλη πλευρά όμως, οι αντιδραστήρες UASB παρουσιάζουν και ορισμένα μειονεκτήματα. Ένα από αυτά είναι πως το συγκεκριμένο σύστημα επεξεργασίας, παρουσιάζει περιορισμένη επίδραση στα θρεπτικά όπως το άζωτο και το φώσφορο. Επίσης, αν και τα τελευταία χρόνια, έχουν γίνει μελέτες για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων με την χρήση UASB, η συγκεκριμένη μέθοδος δεν είναι η καταλληλότερη καθώς, τα αστικά λύματα στο πρώτο στάδιο της επεξεργασίας γίνονται λιγότερο διαχειρίσιμα, λόγω των μη

βιοαποδομήσιμων οργανικών υποστρωμάτων και απαιτούν περίπλοκη δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία [39,42].

Πίνακας 4: Πλεονεκτήματα και κρίσιμες πτυχές εφαρμογής UASB αντιδραστήρα [38]

Πλεονεκτήματα	Κρίσιμες πτυχές
Πιθανότητα απόκτησης καθαρού νερού σε αποκεντρωμένες περιοχές	Μη επαρκής απομάκρυνση θρεπτικών
Καλή απόδοση σε υψηλού φορτίου βιοαποικοδομήσιμα ρεύματα	Πρέπει να αξιολογηθεί προσεκτικά η υπολειμματική τοξικότητα της εκροής. Διεργασίες χαμηλών θερμοκρασιών δεν είναι αποδοτικές σε αραιωμένα ρεύματα
Τροποποιημένα συστήματα UASB επιτρέπουν την αποτελεσματική διαχείριση πυρίμαχων ρευμάτων	Περιορισμένη ενσωμάτωση με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας
Συγχώνευση (co-digestion) συμπληρωματικών υποστρωμάτων στην ίδια περιοχή αυξάνει την βιωσιμότητα της μονάδας	Ανάγκη μετεπεξεργασίας για τη μείωση των ρύπων κάτω από τα απαιτούμενα όρια του νόμου
Πιθανότητα παραγωγής υδρογόνου και πηκτικών οξέων	Περιορισμένη διατίμηση βιοαερίου σε αναπτυσσόμενες χώρες
Πιθανότητα μείωσης αζώτου μέσω της διεργασίας Anammox (αναερόβιας αμμωνιακής οξείδωσης)	Το start up του UASB είναι χρονοβόρο.
Σημαντική μείωση της περίσσειας λάσπης σε σύγκριση με παραδοσιακές διεργασίες κροκίδωσης)	Οι προδιεργασίες που αυξάνουν την απόδοση βιοαερίου δεν εφαρμόζονται ιδιαίτερα σε μεγάλη κλίμακα
Βελτίωση μικροβιακής κατανόησης και χρήσης εργαλείων μοντελοποίησης που βοηθούν στην τελειοποίηση των αποδόσεων	Υπάρχει ανάγκη για αποτελεσματική απομάκρυνση οσμών

2.3.3: Συνθήκες λειτουργίας

Τα βασικά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τις συνθήκες λειτουργίας του UASB αντιδραστήρα είναι η θερμοκρασία, το pH, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, το οργανικό φορτίο και η ταχύτητα αναρροής. Γενικά, για την απόκτηση καλής ποιότητας κοκκώδους λάσπης, με επαρκή αλκαλικότητα απαιτείται ένα σταθερό pH, που είναι κοντά στο 7. Επιπλέον, η ταχύτητα ανόδου βοηθάει στην διατήρηση καλής ανάμιξης μεταξύ λάσπης και λυμάτων καθώς επίσης και στην εξασφάλιση του επιθυμητού υδραυλικού χρόνου παραμονής. Η προτεινόμενη ταχύτητα αναρροής σε έναν UASB αντιδραστήρα κυμαίνεται μεταξύ του 0,5 με 1,5 m/h, Βέβαια σε συντηρητικά συστήματα UASB ακόμα και αν η ταχύτητα ανόδου ξεπεράσει το 1 m/h μπορεί να

παρατηρηθεί αποσύνθεση κόκκων και ξέπλυμα βιομάζας . Στην αρχή της διεργασίας που συλλέγεται η βιομάζα, εφαρμόζεται υψηλότερη ταχύτητα αναρροής ώστε να απομακρυνθούν οι μικρότεροι κόκκοι και να διατηρούνται οι μεγαλύτερου μεγέθους. Επίσης, όπως είναι προφανές η σύσταση της τροφοδοσίας και η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου σε αυτή, αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην λειτουργία του αντιδραστήρα.

Θερμοκρασία

Αναλυτικότερα, όσον αφορά την θερμοκρασία, έχει παρατηρηθεί πως όταν ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε μεσόφιλη φάση (30-38°C) υπάρχει ικανοποιητική κινητικότητα βιομάζας και παράλληλα σταθερότητα. Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες, πάνω στις διαφορετικές θερμοκρασιακές φάσεις, ώστε να παρατηρήσουν τις συνέπειες που έχουν οι αλλαγές θερμοκρασίας στην λειτουργία του αντιδραστήρα. Μια από τις αλλαγές που πραγματοποιήθηκαν ήταν η μετάβαση από ένα σύστημα UASB με τροφοδοσία γλυκόζης και αιθανόλης στη μεσόφιλη φάση (30-38°C) σε μια θερμοφιλή φάση (50-60°C). Καταγράφηκε ότι, χρησιμοποιώντας αιθανόλη ως υπόστρωμα, το σύστημα εμφάνισε καλύτερη αντοχή στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Επίσης, παρατηρήθηκε μια σημαντική σύνδεση μεταξύ της αγωγιμότητας της κοκκώδους λάσπης και του βαθμού απομάκρυνσης του COD (Χημικό Οξυγόνο Διακοπής), καθώς και μεταξύ της ποικιλίας των γεωβακτηρίων και της μείωσης του COD. Μια λάσπη πλούσια σε αγωγιμότητα υποδηλώνει την συχνή μεταφορά ηλεκτρονίων, που οδηγεί σε αυξημένη αποτελεσματικότητα στην παραγωγή μεθανίου, κυρίως μέσω του μηχανισμού άμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων διαφορών ειδών (DIET mechanism - Διακίνηση Ηλεκτρονίων μεταξύ διαφορετικών ειδών). Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μια μελέτη σχετικά με τη θερμοκρασία και το μέγεθος των σωματιδίων σε έναν UASB αντιδραστήρα, χρησιμοποιώντας δείγματα κοπριάς χοίρων. Παρατηρήθηκε ότι οι επιρροές της θερμοκρασίας είναι πιο αισθητές σε υπόστρωμα που περιέχει μεγάλα σωματίδια. Συγκεκριμένα, η παραγωγή μεθανίου από την μη επεξεργασμένη κοπριά και τη φυγοκεντρημένη κοπριά στους 25°C ήταν παρόμοια, ενώ στους 35°C παρατηρήθηκε σημαντικά υψηλότερη παραγωγή μεθανίου από την μη επεξεργασμένη κοπριά. Αυτές οι επισημάνσεις και αποτελέσματα προβάλλουν τη σημασία της θερμοκρασίας και της σύνθεσης του υποστρώματος στην απόδοση των UASB αντιδραστήρων και την παραγωγή μεθανίου από κοκκώδη λάσπη [3,38].

pH

Ένας ακόμη βασικός παράγοντας, που επηρεάζει τις συνθήκες λειτουργίας ενός UASB αντιδραστήρα, είναι το pH. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως ένα σταθερό ουδέτερο pH είναι το βέλτιστο για συνεχείς διεργασίες. Μία απότομη μείωση του pH οδηγεί σε διατάραξη της ισορροπίας της τροφικής αλυσίδας της χώνευσης με ταυτόχρονη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) και περαιτέρω μείωση του pH, ιδιαίτερα αν υπάρχει περιορισμένη αλκαλικότητα. Σε μία έρευνα που διεξήχθη σε λύματα από δυλιστήριο ζάχαρης με αντιδραστήρα UASB, όπου μειώθηκε το pH σε 5, παρατηρήθηκε ότι η απόδοση μεθανίου και COD μειώθηκε κατά 25%, με σημαντική αλλαγή στην οξεογονική βιομάζα, και οδήγησε σε συσσώρευση προπιονικού οξέος και ταυτόχρονα παρεμπόδιση της επαναφοράς του pH σε κατάσταση ισορροπίας [42]. Σε μία ακόμη μελέτη, όπου ο UASB αντιδραστήρας υποβλήθηκε σε απότομες αλλαγές του pH (pH shocks), βρέθηκε πως ενδιάμεσες ενώσεις από την υποβάθμιση γλυκερόλης, είναι κυρίως προπιονικό και οξικό οξύ και έχουν επιβλαβείς συνέπειες στην απόδοση του συστήματος [43].

Οργανικό φορτίο

Όσον αφορά τον οργανικό φορτίο, συνήθως η λειτουργία ενός αντιδραστήρα UASB συνιστάται να ξεκινάει με χαμηλό ρυθμό φόρτωσης οργανικών υλικών (OLR). Αυτός ο χαμηλότερος OLR βοηθά στην προσαρμογή της βιομάζας στις συνθήκες επεξεργασίας. Στη συνέχεια, συνιστάται να αυξάνεται σταδιακά το OLR προς την τελική τιμή [3]. Στην περίπτωση ενός UASB αντιδραστήρα τροφοδοτούμενου με γλυκερόλη, με αυξανόμενη οργανική φόρτιση έγιναν κάποιες ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις. Η αύξηση του OLR οδήγησε σε εξειδίκευση των βακτηριακών κοινοτήτων και σε σταδιακή μείωση του πληθυσμού των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Αυτή η μετατόπιση στη δομή της μικροβιακής κοινότητας μπορεί να αποδοθεί στη λειτουργική οργάνωση της βιομάζας που αντιστοιχούσε σε αναλογική αύξηση της παραγωγής μεθανίου. Αυτό υποδηλώνει ότι με την αύξηση του οργανικού φορτίου, η μικροβιακή κοινότητα προσαρμόστηκε και εξειδικεύτηκε για να παράγει αποτελεσματικά μέθριο από τη γλυκερόλη [39].

Υδραυλικός χρόνος παραμονής και ταχύτητα ανόδου

Τέλος, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, δηλαδή ο μέσος χρόνος που το απόβλητο παραμένει στον αντιδραστήρα και η ταχύτητα ανόδου, δηλαδή η ταχύτητα του υγρού που διασχίζει τον αντιδραστήρα είναι δύο παράγοντες που επηρεάζουν την λειτουργία του UASB. Στην περίπτωση που το σύστημα έχει μικρό υδραυλικό χρόνο παραμονής, τότε έχουμε υψηλή ταχύτητα ανόδου η οποία παίζει θετικό ρόλο στην κοκκοποίηση της λάσπης. Από την άλλη πλευρά, αν έχουμε μεγάλο χρόνο παραμονής στον αντιδραστήρα UASB, τότε έχουμε χαμηλή ταχύτητα ανόδου η οποία βοηθά την ανάπτυξη των υπαρχόντων βακτηρίων και παρεμποδίζει την δημιουργία νέων κόκκων λάσπης [3,39].

2.3.4 : Κοκκώδης λάσπη

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως ένα από τα βασικά στοιχεία του αντιδραστήρα UASB είναι η κλίνη κοκκώδους λάσπης (granular sludge bed), που είναι εξαιρετικά συμπαγής και παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στις ακραίες μεταβολές του περιβάλλοντος. Οι κόκκοι λάσπης σε έναν UASB αντιδραστήρα χαρακτηρίζονται από ένα στρώμα, όπου οξυγονική και υδρολυτικά βακτήρια είναι τοποθετημένα στο εξωτερικό κέλυφος κόκκων, ενώ μεθανογόνα βακτήρια βρίσκονται στην εσωτερική πλευρά. Οι κοιλότητες και οι τρύπες των κόκκων επιτρέπουν την μεταφορά αερίων και ενδιάμεσων μεταβολικών ουσιών στα διάφορα στρώματα. Η απόδοση ενός αντιδραστήρα UASB επηρεάζεται σημαντικά από το μέγεθος, την πυκνότητα και τα χαρακτηριστικά των κόκκων λάσπης.

Γενικά, η διάμετρος των κόκκων λάσπης διαφέρει από 0,14 μέχρι 5 mm και εξαρτάται από το είδος των λυμάτων που χρησιμοποιούνται, τις συνθήκες λειτουργίας και την αναλυτική μέθοδο. Για παράδειγμα, κόκκοι που έχουν αναπτυχθεί σε όξινο υπόστρωμα, όπως ακετόνη, είναι γενικότερα μικρότεροι σε μέγεθος. Επίσης, το σχήμα των κόκκων μπορεί να διαφέρει αρκετά ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στον αντιδραστήρα, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις έχουν σφαιρικό σχήμα. Οι τυπικές πυκνότητες των κόκκων κυμαίνονται μεταξύ 1,03 και 1,08 g/mL αλλά μερικές φορές έχουν καταγραφεί και κόκκοι πυκνότητας 1,4 g/mL [40].

Διεργασία κοκκοποίησης

Η κοκκοποίηση, στο πλαίσιο της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και της αναερόβιας χώνευσης, αναφέρεται στη διαδικασία σχηματισμού κοκκωδών δομών βιομάζας εντός αναερόβιων αντιδραστήρων. Αυτοί οι κόκκοι είναι πυκνές και συμπαγείς συσσωματώσεις μικροοργανισμών που διευκολύνουν την αποικοδόμηση της οργανικής ύλης. Κατά τη διεργασία της κοκκοποίησης, οι μεμονωμένοι μικροοργανισμοί αρχικά

προσκολλώνται μεταξύ τους και σχηματίζουν μικρές συστάδες. Με την πάροδο του χρόνου, αυτές οι συστάδες μεγαλώνουν και εξελίσσονται σε μεγαλύτερους, καλά καθορισμένους κόκκους. Ο σχηματισμός των κόκκων επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η σύνθεση του υποστρώματος, οι συνθήκες λειτουργίας, οι υδραυλικές συνθήκες και η δυναμική της μικροβιακής κοινότητας. Η διαδικασία κοκκοποίησης πραγματοποιείται μέσω ενός συνδυασμού φυσικών και βιολογικών μηχανισμών. Οι φυσικοί μηχανισμοί περιλαμβάνουν την κροκίδωση και την καθίζηση των μικροβιακών συσσωματωμάτων, ενώ οι βιολογικοί μηχανισμοί περιλαμβάνουν την επιλογή και τον πολλαπλασιασμό μικροοργανισμών ικανών να σχηματίζουν σταθερούς κόκκους.

Η επαρκής γνώση και κατανόηση της κοκκοποίησης είναι ιδιαίτερα σημαντική, για τον έλεγχο και την διαχείριση των UASB συστημάτων. Ο σχηματισμός βιοφίλμ έχει διερευνηθεί εκτενώς σε αντίθεση με την κοκκοποίηση, η οποία δεν έχει μελετηθεί ακόμα πλήρως. Όμως, η κοκκώδης λάσπη μπορεί να χαρακτηριστεί ως σφαιρικό φιλμ και υπάρχουν αρκετές ομοιότητες μεταξύ του σχηματισμού βιοφίλμ και της διεργασίας κοκκοποίησης.

Η αρχική ανάπτυξη ενός βιοφίλμ ή ενός κόκκου μπορεί να χωριστεί σε τέσσερα μέρη, τα οποία είναι τα εξής:

- 1) μεταφορά των κυττάρων στην επιφάνεια ενός αδρανή υλικού ή στην επιφάνεια άλλων κυττάρων.
- 2) αρχική αναστρέψιμη προσρόφηση στο υπόστρωμα από φυσικοχημικές δυνάμεις
- 3) μη αναστρέψιμη προσκόλληση των κυττάρων στο υπόστρωμα από μικροβιακά προσαρτήματα και/ή πολυμερή που προσκολλώνται στα κύτταρα του υποστρώματος
- 4) πολλαπλασιασμός των κυττάρων και ανάπτυξη των κόκκων

Αναλυτικότερα, στο πρώτο στάδιο ανάπτυξης, τα κύτταρα μπορούν να μεταφερθούν στο υπόστρωμα με έναν ή και περισσότερους συνδυασμούς των παρακάτω μηχανισμών: διάχυση, επαγωγική μεταφορά μέσω ροής ρευστού, επίπλευση αερίων, καθίζηση ή ενεργή μεταφορά λόγω μαστιγίων, κινητικότητα. Βέβαια, σε ρέοντα υδάτινα συστήματα, όπως ο UASB, είναι αρκετά απίθανο η κινητικότητα να είναι υπεύθυνη για σημαντικές μεταφορές, μόνο ίσως για πολύ μικρές αποστάσεις. Στην συνέχεια, η αρχική προσρόφηση μπορεί να επιτευχθεί μέσω σύγκρουσης μεταξύ ενός μικροβιακού κυττάρου και της επιφάνειας ενός μακρομορίου και είναι συνήθως μια αναστρέψιμη φυσικοχημική διεργασία, αλλά μπορεί να οδηγήσει σε ακινητοποίηση των βακτηρίων. Γενικά, η προσρόφηση πραγματοποιείται στην πρώτη κατάσταση και η ισχύς της εξαρτάται από διάφορες φυσικοχημικές δυνάμεις όπως ιοντικές, διπολικές δυνάμεις, δεσμούς υδρογόνου ή από υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Η ισχύς και ο αριθμός των αλληλεπιδράσεων μπορεί να διαφέρει αισθητά ανάλογα με το κύτταρο και το υπόστρωμα. Έπειτα ακολουθεί η μη αναστρέψιμη προσκόλληση που δημιουργείται από ισχυρούς δεσμούς μεταξύ του υποστρώματος και των μικροβιακών κυττάρων μέσω πολυμερών και άλλων δομών συγκράτησης. Δεν είναι ακόμα σαφές, αν πρώτα τα βακτήρια προσκολλώνται αντιστρεπτά και στη συνέχεια παράγουν ECP (Excretion of cytosolic proteins, αναφέρεται και ως μη κλασσική εξαγωγή πρωτεϊνών) ή αν αρχικά παράγουν ECP και στη συνέχεια προσκολλώνται μη αντιστρεπτά, δηλαδή αν τα γονίδια για την παραγωγή πολυμερών εκφράζονται πριν ή μετά την προσκόλληση. Τέλος, ο αποικισμός δημιουργείται την στιγμή που το βακτήριο προσκολλάται. Τα ακινητοποιημένα κύτταρα αρχίζουν να διαιρούνται εντός της μήτρας ECP, έτσι ώστε τα κύτταρα των απογόνων να παγιδεύονται εντός της δομής του βιοφίλμ. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικρο-αποικιών από πανομοιότυπα κύτταρα. Η διεργασία κοκκοποίησης εξαρτάται από την διαίρεση των κυττάρων και την στρατολόγηση νέων βακτηρίων από την υγρή φάση. Η κοκκώδης μήτρα μπορεί να περιέχει επίσης παγιδευμένα ξένα μακρομόρια. Η οργάνωση των βακτηρίων σε κόκκους μπορεί να διευκολύνει την μεταφορά υποστρωμάτων και προϊόντων.

Η διάταξη μπορεί να εξαρτάται από την τοπική υδροφοβικότητα, την τοπική πίεση των πολυμερών ή ακόμα και από την γεωμετρία των κυττάρων [44].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Πειραματική Διαδικασία

Όπως έχει ήδη τονισθεί, ο σκοπός της εργασίας ήταν η παραγωγή βιομεθανίου από το άμυλο, σε αντιδραστήρα UASB με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη οργανική φόρτιση και σταθερό χρόνο παραμονής. Η διεργασία ξεκίνησε με μικρούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης οι οποίοι σταδιακά αυξάνονταν. Επομένως, ολόκληρο το πείραμα χωρίστηκε σε 20 διαφορετικές οργανικές φορτίσεις όπου άλλαζε ο ρυθμός οργανικής φόρτισης αλλά και η σύσταση της τροφοδοσίας ως προς τη συγκέντρωση στοιχείων (αζώτου, φωσφόρου, θεικών ιόντων και σιδήρου). Η εκκίνηση του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε με μια οργανική φόρτιση που αντιστοιχούσε σε 1 g COD/L-d όπως θα περιγραφεί και στο σχετικό υποκεφάλαιο τροφοδοσίας. Ο αντιδραστήρας ήταν ήδη προσαρμοσμένος σε συνθήκες φόρτισης αμυλούχων αποβλήτων καθώς η αναερόβια λάσπη έχει συλλεχθεί από τη βιομηχανία Tasty Foods από όπου πάρθηκε και η πρώτη ύλη. Επιπλέον είχαν προηγηθεί ήδη στο εργαστήριο κάποια προκαταρκτικά πειράματα με μικρότερες οργανικές φορτίσεις με υδρολυμένο άμυλο. Για το λόγο αυτό, δεν κρίθηκε απαραίτητη μια start-up περίοδος του αντιδραστήρα. Τέλος, οι τελευταίες 3 φορτίσεις δεν αφορούσαν σε περαιτέρω αύξηση του οργανικού φορτίου του αντιδραστήρα, αλλά στην επαναπροσαρμογή του συστήματος στις βέλτιστες συνθήκες για την παραγωγή μεθανίου.

3.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Για τη παρακολούθηση της λειτουργίας του αντιδραστήρα, της απόδοσής του και για το χαρακτηρισμό της τροφοδοσίας του, πραγματοποιήθηκαν σε καθημερινή βάση αναλυτικές τεχνικές οι οποίες βασίζονται στο βιβλίο Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater για την ανάλυση υγρών αποβλήτων [47]. Αρχικά λαμβάνεται δείγμα από το απόβλητο που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα UASB. Μετά από κατάλληλη προεπεξεργασία του δείγματος (φυγοκέντρωση ή διήθηση) ακολουθεί προσδιορισμός pH, αγωγιμότητας, καθώς επίσης και ολικών και πτητικών στερεών (TSS, VSS). Στη συνέχεια ακολουθούσαν οι μετρήσεις αμμωνιακών και θεικών ιόντων, αλκαλικότητας, COD, TOC, ιόντων σιδήρου και πτητικών λιπαρών οξέων. Επίσης, δείγμα από κάθε τροφοδοσία λαμβάνεται και υπόκειται σε όλες τις μετρήσεις που προαναφέρθηκαν. Παρακάτω, παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέθοδοι προσδιορισμού κάθε παραμέτρου που εξετάσαμε.

3.1.1 : Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου COD (Chemical Oxygen Demand)

Ο καθορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου COD είναι μια μέτρηση του ισοδύναμου οξυγόνου αυτού του τμήματος της οργανικής ύλης σε ένα δείγμα, που είναι επιδεκτικό σε οξείδωση από ένα ισχυρό χημικό οξειδωτικό. Είναι μια σημαντική, γρήγορα μετρούμενη παράμετρος για μελέτες βιομηχανικών αποβλήτων και για έλεγχο εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού. Προτιμήσαμε την μέτρηση COD και όχι BOD (βιολογικό απαιτούμενου οξυγόνου) στα δείγματα μας καθώς παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα. Ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μέτρησης COD είναι πως μπορεί να πραγματοποιηθεί σε εργαστήριο και να ολοκληρωθεί μέσα σε λίγες ώρες, σε αντίθεση με την δοκιμή BOD, η οποία απαιτεί 5 μέρες.

Αρχή της μεθόδου

Η οξειδωση πραγματοποιείται με ένα ισχυρό χημικό οξειδωτικό σε όξινες συνθήκες και υψηλή θερμοκρασία παρουσία καταλύτη. Το διχρωμικό κάλιο $K_2Cr_2O_7$ έχει επιλεγεί για την μέτρηση COD, γιατί παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα οξειδωτικά όσον αφορά την ευκολία οξειδωσης, την ευκολία εφαρμογής σε μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων και την ευκολία χειρισμού. Το H_2SO_4 εξασφαλίζει το έντονα όξινο περιβάλλον, ενώ ο $AgSO_4$ παίζει καταλυτικό ρόλο για τις δύσκολα οξειδωμένες ενώσεις, όπως η κυτταρίνη, οξικό οξύ και γενικά γραμμικές αλειφατικές ενώσεις. Η προσθήκη $HgSO_4$ δεσμεύει τα χλωριόντα υπό μορφή διαλυτών συμπλόκων του τύπου $HgCl^{2-}$, μειώνει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα τους για παραπέρα αντιδράσεις, ενώ παράλληλα ομογενοποιεί το δείγμα σε περίπτωση αιωρούμενων ή μη στερεών. Το δείγμα θερμαίνεται μαζί με γνωστές ποσότητες των παραπάνω αντιδράσεων και η περίσσεια διχρωμικού καλίου τιτλοδοτείται με εναμμώνιο θειικό σίδηρο. Το ποσό του οξειδωμένου οργανικού υλικού, που μετράται ως ισοδύναμο CO_2 είναι ανάλογο με το $K_2Cr_2O_7$ που καταναλώνεται.

Αντιδραστήρια

Για δημιουργία $AgSO_4$ από $AgNO_3$

Αρχικά διαλύονται 50g $AgNO_3$ σε 100-200 mL απιονισμένο νερό. Προστίθεται στάγδην H_2SO_4 μέχρι το προηγούμενο διάλυμα να γίνει διαφανές. Έπειτα γίνεται προσθήκη στάγδην HNO_3 . Παρατηρούμε πως καταβυθίζεται $AgSO_4$ (μοιάζει με λευκές νιφάδες). Η προσθήκη σταματάει όταν σταματήσει η κατακρίμνηση του $AgSO_4$. Ακολουθεί εκχύλιση και παραλαβή του ιζήματος. Στη συνέχεια ξήρανση και αποθήκευση. Διατηρείται έως και έξι μήνες, σε περίπτωση αλλοίωσης φαίνεται στο συντελεστή διόρθωσης.

A) Διάλυμα χρωμοθειικού οξέος

10,2523 g $AgSO_4$ διαλύονται σε 1 lt πυκνού H_2SO_4 . Η διάλυση είναι δύσκολη και απαιτεί 1-2 μέρες. 750 mL του διαλύματος αυτού αναμιγνύονται σε 250mL διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 0,25N, το οποίο έχει παρασκευαστεί με διάλυση 12,26 g ξηραμένου για μία μέρα (σε $105^\circ C$) $K_2Cr_2O_7$ σε 1lt απιονισμένο νερό. Η ανάμιξη αυτή είναι έντονα εξώθερμη και γίνεται στάγδην και με μεγάλη προσοχή. Το όλο διάλυμα τοποθετείται σε έγχρωμο μπουκάλι και διατηρείται στο ψυγείο.

B) Διάλυμα $HgSO_4$

Λίγα g $HgSO_4$ (περίπου 10g) διαλύονται σε 500mL απιονισμένο νερό ώστε να παρασκευαστεί διαυγές κορεσμένο διάλυμα και στην συνέχεια φυλάσσεται σε σκοτεινό μέρος.

Γ) Διάλυμα εναμμώνιου θειικού σιδήρου 0,01N

Σε 3,904 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ προστίθενται λίγο απιονισμένο νερό, 2 mL πυκνού H_2SO_4 και στη συνέχεια, απιονισμένο νερό μέχρι όγκο 1 lt. Το συγκεκριμένο διάλυμα είναι ασταθές και εξασθενίζει με την πάροδο του χρόνου, οπότε βρίσκεται ο συντελεστής διόρθωσης του πριν από κάθε χρήση ως εξής:

Φιάλη των 100mL αναμιγνύονται με 10-20 mL απιονισμένο νερό, 1 mL $K_2Cr_2O_7$ 0.25N και 3 mL στάγδην πυκνού H_2SO_4 . Μετά την ψύξη του μίγματος προστίθεται 1 σταγόνα δείκτη φεροΐνης και γίνεται τιτλοδότηση με εναμμώνιο θειικό σίδηρο 0,01N. Συνεπώς ο συντελεστής διόρθωσης ισούται με: $\Sigma.\Delta=25/V$, όπου V τα καταναλωθέντα mL εναμμώνιου θειικού σιδήρου και 25 η αντίστοιχη θεωρητική κατανάλωση. Γενικά, ο συντελεστής διόρθωσης πρέπει να είναι γύρω στο 0,98, αν είναι κάτω από 0,80 τότε πρέπει να δημιουργηθεί νέο διάλυμα.

Δ) Δείκτης φεροΐνης

1,4849 g 1,10-φαινανθρολίνης διαλύονται μαζί με 0,695g FeSO₄·7H₂O σε απιονισμένο νερό μέχρι τελικό όγκο 100 mL.

Διαδικασία μέτρησης

A) Το δείγμα φυγοκεντρείται για 10 min στις 6000 στροφές/min.

B) Λαμβάνεται το υπερκείμενο υγρό, το οποίο εφόσον χρειάζεται, αραιώνεται κατάλληλα ώστε να είμαστε μέσα στα όρια της εφαρμογής της μεθόδου (300-600 mg/l).

Γ) Λαμβάνονται 2 κυβέττες, όπου στη μία τοποθετούνται 2 mL απιονισμένο νερό (τυφλό δείγμα) και στην άλλη 2 mL δείγματος.

Δ) Σε κάθε κυβέττα προστίθενται 0,2 mL δ/τος HgSO₄ και 4 mL χρωμοθευικού οξέος.

Ε) Ακολουθεί ανάδευση και επώαση για 2 ώρες σε αντιδραστήρα COD που έχει προθερμανθεί στους 147 °C .

Στ) Οι κυβέττες ψύχονται σε υδατόλουτρο και στη συνέχεια μεταφέρεται το περιεχόμενο καθεμιάς σε μικρή κωνική χρησιμοποιώντας λίγο απιονισμένο νερό (δεν παίζει ρόλο η ποσότητα).

Ζ) Ακολουθεί ογκομέτρηση με εναμμόνιο θειικό σίδηρο 0,01N και 1 σταγόνα δείκτη φεροΐνης. Το δείγμα, έχοντας αρχικά πράσινο χρώμα, στην συνέχεια αποχρωματίζεται και στο τέλος της ογκομέτρησης αποκτά κόκκινο χρώμα.

Υπολογισμοί

Το COD του δείγματος προσδιορίζεται ως εξής:

$$\text{COD (mg/l)} = \text{mL (τυφλού- δείγματος)} * \Sigma.\Delta * \text{αραίωση} * 40$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι για μεγαλύτερη ακρίβεια χρησιμοποιούνται 2 τουλάχιστον ίδια δείγματα και λαμβάνεται ο μέσος όρος των ογκομετρήσεων.

Αξιοπιστία της μεθόδου

Η τεχνική και η ποιότητα των αντιδραστηρίων εκτιμούνται με ένα πρότυπο διάλυμα γλυκόζης. Διάλυμα 465,6 mg γλυκόζης σε 1lt αποσταγμένο νερό έχει θεωρητική τιμή COD=500mg/l[47].

3.1.2 : Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) και αλκαλικότητας (ALK)

Ο προσδιορισμός των πτητικών λιπαρών οξέων και της ανθρακικής αλκαλικότητας γίνεται με τιτλοδοτική μέθοδο. Αρχικά λαμβάνουμε δείγμα από την εκροή του αντιδραστήρα το οποίο διηθείται υπό κενό, σε φίλτρα πορώδους 0.45 μm (filter papers MN GF6). Έπειτα λαμβάνουμε 75mL διηθημένου και αραιώνουμε με απιονισμένο νερό ως τα 100 mL. Ακολουθεί τιτλοδότηση του διαλύματος με HCl 0.1N μέχρι pH 3 και καταγράφονται τα mL από την πρώτη τιτλοδότηση (Α). Στη συνέχεια το δείγμα θερμαίνεται και αφήνεται να

βράσει για περίπου 3 min. Η θέρμανση πραγματοποιείται με την προσθήκη πυρήνων βρασμού ώστε να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας σε όλο τον όγκο του υγρού. Μετά τον βρασμό, το δείγμα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 2 min περίπου. Έπειτα, πραγματοποιείται η δεύτερη τιτλοδότηση με NaOH 0.1N έως pH 6.5 και καταγράφονται τα mL που καταναλώθηκαν (B). Για τον υπολογισμό των πτητικών λιπαρών οξέων και της ανθρακικής αλκαλικότητας χρησιμοποιούνται οι παρακάτω εξισώσεις:

$$VFAs = \frac{100}{75} * \frac{B * 101 - (A + 100)}{99.23} * 60$$

$$ALK = (A - B) * 100 * 0.05 * 1000 / 75$$

3.1.3 : Προσδιορισμός θερμοκρασίας και pH

Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας και του pH στο εσωτερικό του αντιδραστήρα πραγματοποιείται με την χρήση καταγραφικού οργάνου το οποίο αποτελείται από ηλεκτρόδια τοποθετημένα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και τα οποία συνδέονται με αυτόματο λογικό ελεγκτή (PLC). Η ένδειξη των καταγραφόμενων τιμών εμφανίζεται αυτόματα στην οθόνη του PLC. Επίσης πραγματοποιείται προσδιορισμός του pH και στην εκροή του αντιδραστήρα, με εξωτερικό πεχάμετρο (inoLab pH Level 1).

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

Ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids, TSS) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά που περιέχονται στο δείγμα. Αρχικά, φίλτρο πορώδους 0.45 μm τοποθετείται σε πυραντήριο (TAIEFY900) στους 550°C για 40 λεπτά -1 ώρα, έτσι ώστε να αφαιρεθεί όλη η υγρασία που περιέχει και στην συνέχεια ζυγίζεται. Το δείγμα αναμειγνύεται καλά και στην συνέχεια διηθούνται 10 mL στον προζυγισμένο φίλτρο. Το φίλτρο με το υλικό που έχει κατακρατηθεί ξηραίνεται εντός φούρνου στους 105 °C για 24 ώρες και στην συνέχεια τοποθετείται σε ξηραντήρα και ζυγίζεται. Η διαφορά βάρους του φίλτρου αποτελεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS). Ο υπολογισμός των TSS δίνεται αναλυτικότερα από την παρακάτω εξίσωση:

$$TSS = (W_{105^{\circ}C} - W_{\text{φίλτρου}}) * 1000 / V$$

Όπου

TSS= τα ολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)

$W_{105^{\circ}C}$ = το βάρος του φίλτρου μαζί με το δείγμα μετά την ξήρανση (g)

$W_{\text{φίλτρου}}$ = το βάρος του προξηραμένου φίλτρου πριν την διήθηση (g)

V= ο όγκος του δείγματος (mL)

Όσον αφορά τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (Volatile Suspended Solids, VSS), δηλαδή τα αιωρούμενα στερεά που εξαχνώνονται στους 550°C, προσδιορίζονται από το φίλτρο στο οποίο έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά, το οποίο τοποθετείται στο πυραντήριο στους 550°C για δύο ώρες και στην συνέχεια ζυγίζεται. Η διαφορά βάρους του φίλτρου αντιστοιχεί στα VSS και υπολογίζεται ως εξής :

$$VSS = (W_{105^{\circ}C} - W_{550^{\circ}C}) * 1000 / V$$

Όπου

VSS= τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/L)

W_{1050C} = το βάρος του φίλτρου μαζί με το δείγμα μετά την ξήρανση (g)

W_{550C} = το βάρος του φίλτρου μαζί με το δείγμα μετά την καύση (g)

V= ο όγκος του δείγματος (mL)

3.1.5 : Προσδιορισμός φωσφόρου

Ο προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου προϋποθέτει μια διαδικασία χώνευσης κατά την οποία όλος ο οργανικός φώσφορος μετατρέπεται σε ιόντα, φωσφορικά/ορθοφωσφορικά. Η χώνευση πραγματοποιείται στους 550°C. Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά τα βήματα που ακολουθούνται για τον προσδιορισμό του φωσφόρου. Τα αποτελέσματα της μεθόδου προσδιορίζουν το φώσφορο που περιέχεται στα ορθοφωσφορικά.

1. Τοποθετούμε 10 mL δείγματος (πχ από την έξοδο του αντιδραστήρα) σε προζυγισμένη κάψα.
2. Αφήνουμε την κάψα για 24 ώρες εντός φούρνου στους 105°C.
3. Μεταφέρουμε την κάψα σε ξηραντήρα, ζυγίζεται και στην συνέχεια τοποθετείται σε πυραντήριο στους 550 °C, όπου παραμένει για 2 ώρες.
4. Έπειτα ζυγίζεται η κάψα και υπολογίζονται τα TS και VS (τα TS και VS τα στερεά ολικά και οργανικά αντίστοιχα, διαφέρουν με τα TSS και VSS επειδή αυτά αφορούν τα στερεά που δεν διηθούνται).
5. Προσθέτουμε στην κάψα 10mL HCl 0,1N. Ανακατεύουμε καλά με μια πιπέτα και ξύνουμε τα τοιχώματα της κάψας ώστε να διαλυθούν τα εναπομείναντα στερεά στο HCl.
6. Γίνεται διήθηση του διαλύματος και κρατείται το διήθημα.
7. Πραγματοποιείται αραιώση με απιονισμένο νερό, σύμφωνα με την θολότητα του διηθήματος (συνήθως 1:2).
8. Τέλος τοποθετούνται 10mL του αραιωμένου διηθήματος σε σωλήνα για την μέτρηση των φωσφορικών σε φασματοφωτόμετρο (HANNA).

3.1.6 : Προσδιορισμός αγωγιμότητας

Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας χρησιμοποιείται φορητό πολύμετρο Multi 3410 της εταιρείας WTW. Λαμβάνονται 30 mL από την εκροή του αντιδραστήρα και από την τροφοδοσία και στην συνέχεια βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο του οργάνου στο κάθε δείγμα, το οποίο δείχνει την τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε μονάδες mS/cm.

3.1.7 : Προσδιορισμός αμμωνιακών

Ο προσδιορισμός αμμωνιακών πραγματοποιείται με φασματοφωτόμετρο Hanna instruments HI-83300-O2 με τη χρήση κατάλληλου «κιτ» μέτρησης αμμωνιακών ιόντων (HI93733-01). Αρχικά, συλλέγεται δείγμα από την εκροή του αντιδραστήρα, το οποίο διηθείται με τη χρήση των φίλτρου Whatman μεγέθους πόρων 0,45 μm και τη συσκευή διήθησης υπό κενό. Από το διήθημα με την πιπέτα, συλλέγεται ποσότητα 1 mL και προστίθεται σε φιαλίδιο στο οποίο προστίθεται και 9 mL αντιδραστηρίου HI93733BO (εμπεριέχεται στο kit). Αφού το φιαλίδιο, καθαριστεί καλά ώστε να μην υπάρχουν τυχόν σημάδια τοποθετείται στο όργανο και

στην συνέχεια μηδενίζεται. Στην συνέχεια, το φιαλίδιο αφαιρείται από το όργανο και προστίθενται 4 σταγόνες Α ουσίας. Μετά από αυτήν την προσθήκη ανακατεύουμε καλά, καθαρίζουμε το φιαλίδιο και το ξανατοποθετούμε στο όργανο, όπου πατώντας το timer πραγματοποιείται η μέτρηση και τα αποτελέσματα δείχνουν μετά από τον απαιτούμενο χρόνο την ποσότητα NH_4^+ και NH_3^+-N σε mg/L.

3.1.8 : Προσδιορισμός θεικών

Ο προσδιορισμός των θεικών πραγματοποιήθηκε με την βαρυμετρική μέθοδο ξήρανσης του υπολείμματος, όπου τα θεικά άλατα καταβυθίζονται σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) ως θεικό βάριο (BaSO_4) με την προσθήκη χλωριούχου βαρίου (BaCl_2). Αρχικά για την δημιουργία του διαλύματος χλωριούχου βαρίου, διαλύονται 100 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε 1 L απιονισμένο νερού, το οποίο φιλτράρετε μέσω φίλτρου μεμβράνης πριν την χρήση. Γενικά, ισχύει πως 1 mL είναι ικανό να καταβυθίσει περίπου 40 mg SO_4^{2-} . Στην συνέχεια, γίνεται λήψη ενός φίλτρου μεμβράνης και τοποθετείται σε ένα κομμάτι διηθητικού χαρτιού, το οποίο ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε συμβατικό φούρνο θερμοκρασίας 105 °C. Έπειτα ψύχεται σε ξηραντήρα και ζυγίζεται. Ο όγκος του καθαρού δείγματος ρυθμίζεται έτσι ώστε να περιέχει περίπου 50 mg SO_4^{2-} σε όγκο 250 mL. Ρυθμίζουμε το pH με HCl 4,5 έως 5,0. Ακολουθεί θέρμανση μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ήπια ανάδευση, προσθέτοντας αργά ζεστό διάλυμα BaCl_2 έως ότου να ολοκληρωθεί φαινομενικά η καθίζηση, (και τότε γίνεται προσθήκη 2 mL BaCl_2 σε περίσσεια.) Σε περίπτωση που η ποσότητα του ιζήματος είναι μικρή, προστίθενται συνολικά 5 mL διαλύματος BaCl_2 . Το ίζημα χωνεύεται στους 80 °C -90 °C κατά την διάρκεια της νύχτας. Την επόμενη μέρα, το BaSO_4 φιλτράρεται σε θερμοκρασία δωματίου και το ίζημα εκπλένεται με πολλές μικρές δόσεις απεσταγμένου νερού μέχρις ότου οι εκπλύσεις να είναι απαλλαγμένες από ιόντα χλωρίου (Cl^-). Τέλος, το φίλτρο με το ίζημα ξηραίνεται με την ίδια διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία του φίλτρου, ψύχεται στον ξηραντήρα και ζυγίζεται [48]. Ο τύπος υπολογισμού των θεικών είναι ο εξής:

$$\text{mg SO}_4^{2-} = \text{mg BaSO}_4 * 411,6 / \text{mL δείγματος}$$

3.1.9 : Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) μετρά την συνολική ποσότητα άνθρακα των οργανικών ενώσεων σε λύματα και υδατικά συστήματα. Ο TOC, σε αντίθεση με τα COD και BOD, είναι ανεξάρτητος από την βαθμίδα οξειδωσης της οργανικής ύλης και δεν μετρά άλλα οργανικά ενωμένα στοιχεία, όπως το άζωτο και το υδρογόνο.

Για τον υπολογισμό του ολικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε αναλυτής Shimadzu TOC-L. Ο Shimadzu TOC-L είναι ένας αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ποσότητας του οργανικού άνθρακα που υπάρχει σε ένα δείγμα. Λειτουργεί με βάση την αρχή της οξειδωσης με HCl και της ανίχνευσης του διοξειδίου του άνθρακα.

Διαδικασία

Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό άνθρακα σε υγρά δείγματα, απαλλαγμένα από στερεά. Όλα τα δείγματα μας φυγοκεντρώνονται και αραιώνονται κατάλληλα πριν τοποθετηθούν στο μηχάνημα. Παρακάτω, παρουσιάζονται αναλυτικά τα βήματα της διαδικασίας:

Εισαγωγή δείγματος: Τα δείγματα προετοιμάζεται και εισάγεται στον αυτόματο δειγματολήπτη του αναλυτή TOC-L. Καύση: Στη μονάδα καύσης του αναλυτή, το δείγμα υφίσταται καύση σε υψηλή θερμοκρασία

παρουσία καταλύτη. Η διαδικασία αυτή μετατρέπει τον οργανικό άνθρακα που υπάρχει στο δείγμα σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Ανίχνευση CO₂: Το παραγόμενο CO₂ διέρχεται από ένα αέριο-φορέα και μεταφέρεται στο επόμενο στάδιο για ανίχνευση. Το φέρον αέριο βοηθά στην αποτελεσματική μεταφορά του CO₂. Ανίχνευση με μη σκεδαζόμενη υπέρυθρη ακτινοβολία (NDIR): Ο αναλυτής TOC-L χρησιμοποιεί ανιχνευτή μη σκεδαζόμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας (NDIR) για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του CO₂. Ο ανιχνευτής NDIR είναι ευαίσθητος στην υπέρυθρη ακτινοβολία σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος που απορροφάται από τα μόρια CO₂. Καθώς το CO₂ διέρχεται από τον ανιχνευτή, μετράται η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας, η οποία είναι γραμμικώς ανάλογη της συγκέντρωσης του CO₂. Βαθμονόμηση και ανάλυση: Ο αναλυτής Shimadzu TOC-L βαθμονομείται χρησιμοποιώντας διάλυμα γλυκόζης με γνωστές συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα. Η βαθμονόμηση αυτή επιτρέπει τη μετατροπή της μετρούμενης συγκέντρωσης CO₂ στην αντίστοιχη συγκέντρωση οργανικού άνθρακα στο δείγμα. Απεικόνιση και ανάλυση δεδομένων: Ο αναλυτής εμφανίζει τα αποτελέσματα ως συγκέντρωση οργανικού άνθρακα στο δείγμα.

3.1.10 : Προσδιορισμός ιόντων σιδήρου

Τα δείγματα που συλλέγονταν μετά από διήθηση αναλύονταν ως προς την ολική ποσότητα ιόντων σιδήρου που περιείχαν. Η μέτρηση γινόταν με κατάλληλο κιτ αντιδραστηρίων (HI721-25) και φωτόμετρο προσδιορισμού ιόντων σιδήρου (HI721) από τη HANNA Instruments. Λαμβάνονται 10 mL δείγματος φωτομετρούνται στο φωτόμετρο και χρησιμοποιούνται ως τυφλό. Στη συνέχεια τοποθετείται το αντιδραστήριο A και μετά από ανακίνηση 1 λεπτού, το δείγμα επανατοποθετείται στο φωτόμετρο. Μετά από 5 λεπτά λαμβάνεται το αποτέλεσμα με mg ιόντων σιδήρου/L. Η μέθοδος είναι προσαρμογή της μεθόδου EPA Phenantroline 315B. Η αρχή της μεθόδου είναι η εξής:

Ο σίδηρος που υπάρχει στο διάλυμα, ανάγεται σε κατάσταση δισθενούς σιδήρου με χρήση οξέος και υδροξυλαμίνης και στη συνέχεια υποβάλλεται σε επεξεργασία με 1,10-φαινανθρολίνη σε pH 3,2 έως 3,3. Τρία μόρια φαινανθρολίνης συμπλέκονται με κάθε άτομο δισθενούς σιδήρου για να σχηματίσουν ένα πορτοκαλοκόκκινο σύμπλοκο. Το έγχρωμο διάλυμα υπακούει στο νόμο του Beer. Η έντασή του είναι ανεξάρτητη από το pH όσο αυτό κυμαίνεται από 3 έως 9.

3.1.11 : Προσδιορισμός παραγωγής και σύστασης βιοαερίου

Ο προσδιορισμός παραγωγής του βιοαερίου στον αντιδραστήρα UASB και η σύστασή του πραγματοποιείται, λαμβάνοντας τις στροφές της αντλίας που καταγράφονται στον απεριθμητή αερίου και πολλαπλασιάζοντάς τες με την παροχή της αντλίας ανά στροφή, η οποία έχει μετρηθεί να είναι σταθερή: 1,25 mL/στροφή. Η σύσταση του βιοαερίου ελέγχεται με τον αναλυτή βιοαερίου (Gas analyzer, GFM 406 series), ο οποίος χρησιμοποιεί υπέρυθρους αισθητήρες μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα για την ανίχνευσή τους σε ένα δείγμα. Ο αναλυτής συνδέεται με τον συλλέκτη αερίου στην άκρη του αντιδραστήρα. Η αντλία εντός του αναλυτή συλλέγει βιοαέριο για 2 λεπτά και στη συνέχεια εμφανίζει το ποσοστό του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα στην οθόνη. Για πιο ακριβή αποτελέσματα, η μέτρηση επαναλαμβάνεται 3 φορές [46].

3.1.11.α : Τροφοδοσία

Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήσαμε αναερόβιο αντιδραστήρα ανοδικής ροής τύπου UASB χωρητικότητας 12 L εργαστηριακής κλίμακας που τροφοδοτούμε με άμυλο από την βιομηχανία Tasty Foods,

το οποίο έχει υποστεί καταλυτική οξείδωση προκειμένου να υδρολυθεί. Η παροχή της τροφοδοσίας είναι 4 L/day και ο χρόνος υδραυλικής παραμονής 3 μέρες. Ο σκοπός του πειράματος ήταν να αυξηθεί όσο το δυνατόν περισσότερο ο ρυθμός οργανικής φόρτισης στον αντιδραστήρα, προκειμένου να παραχθεί όσο το δυνατόν περισσότερο βιοαέριο. Η αύξηση της συγκέντρωσης αμύλου στο διάλυμα τροφοδοσίας γινόταν με τη ρύθμιση της αραίωσης του ενώ ο υδραυλικός χρόνος παραμονής του συστήματος διατηρούταν σταθερός.

Αρχικά ζυγίζονταν 30 g ξηρού αμύλου, τα οποία τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη και διαλύονται σε 1L απιονισμένου νερού. Στην συνέχεια, το διάλυμα μεταφέρθηκε σε θερμοαντήρα – μαγνητικό αναδευτήρα, όπου θερμαινόταν με συνεχή ανάδευση μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία 70-75 °C, (πριν το όριο ζελατινοποίησης). Όταν το διάλυμα αποκτά την κατάλληλη θερμοκρασία, γίνεται προσθήκη περίπου 1,35 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και 1 mL H_2O_2 και η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 50 °C συνεχίζοντας την ανάδευση για περίπου 45 λεπτά. Έπειτα, αφού είχε κρυώσει το διάλυμα γίνεται κατάλληλη αραίωση και τροφοδότηση στον αντιδραστήρα. Από την τροφοδοσία συλλέγεται δείγμα, ώστε στην συνέχεια να πραγματοποιηθούν οι απαραίτητες αναλύσεις.

Για την πραγματοποίηση του πειράματος, έγιναν διάφορες δοκιμές στην τροφοδοσία, τόσο στο ρυθμό οργανικής φόρτισης OLR, όσο και στις ποσότητες των απαραίτητων στοιχείων για την ανάπτυξη των αναερόβιων βακτηρίων. Πιο συγκεκριμένα το υδρολυμένο άμυλο εμπλουτιζόταν με μελάσα που λειτουργούσε ως πηγή φωσφόρου και ιχνοστοιχείων, αλλά και με ουρία ως πηγή αζώτου. Επιπλέον σε κάποιες φορτίσεις, γινόταν και προσθήκη θειικού οξέος στην τροφοδοσία, προκειμένου να ελεγχθεί η αντοχή του συστήματος σε περιβάλλον πλούσιο σε θειικά ιόντα. Σε περιπτώσεις αδυναμίας του συστήματος να ανταπεξέλθει σε μεγάλη οργανική φόρτιση, γινόταν παύση της τροφοδοσίας και προσθήκη διττανθρακικής σόδας προκειμένου να αυξηθεί η αλκαλικότητα εντός του αντιδραστήρα. Οι ποσότητες της μελάσας που προστίθονταν στην τροφοδοσία άλλαζαν κατά την διεξαγωγή της συγκεκριμένης πειραματικής έρευνας με χαμηλότερη ποσότητα τα 0,125 g μελάσα /L και υψηλότερη ποσότητα τα 2 g μελάσα /L, άλλες ενδιάμεσες τιμές είναι 0,15, 0,3 0,5,1 και 1,2 g μελάσα /L. Επίσης, η ουρία είναι μία αζωτούχος ένωση και χρησιμοποιείται συχνά ως πηγή αζώτου σε διάφορες βιολογικές διεργασίες και προστέθηκε σε ποσότητες από 0,15 g ουρία /L έως 1,2 g ουρία /L (άλλες ενδιάμεσες τιμές: 0,3, 0,5, 0,6 και 1 g ουρία /L). Η προσθήκη ουρίας στην τροφοδοσία μπορεί να μειώσει τον λόγο C/N, βελτιώνοντας ενδεχομένως τη συνολική διαδικασία χώνευσης. Ένας χαμηλότερος λόγος C/N θεωρείται γενικά ευνοϊκός για την αναερόβια χώνευση, καθώς παρέχει καλύτερη ισορροπία μεταξύ άνθρακα και αζώτου, προωθώντας τη βέλτιστη μικροβιακή δραστηριότητα, καθώς οι μικροοργανισμοί απαιτούν επαρκή παροχή τόσο άνθρακα όσο και αζώτου για την ανάπτυξη και τον μεταβολισμό τους. Γνωρίζουμε πως, η ουρία εμπεριέχει άζωτο σε ποσοστό 46% και πως 1 g αμύλου έχει 0,44 g άνθρακα (C). Με βάση τις ποσότητες αμύλου αλλά και ουρίας που χρησιμοποιούσαμε στην τροφοδοσία, ο λόγος C/N, ήταν σχεδόν πάντα εντός ικανοποιητικών ορίων (όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως σύμφωνα με την βιβλιογραφία ο ιδανικός λόγος C/N κυμαίνεται μεταξύ 20-30 αν και οι τιμές 10-20, δίνουν καλά αποτελέσματα). Τέλος, η προσθήκη του θειικού οξέος σε μικρή ποσότητα (20-200 H_2SO_4 $\mu\text{L/L}$) είχε και ως σκοπό να συμβάλλει στην πρόληψη της ανάπτυξης μικροβίων στη δεξαμενή τροφοδοσίας, να ελεγχθεί την απόδοση του αντιδραστήρα σε περιβάλλον πλούσιο σε θειικά ιόντα και να ρυθμίζει την αφομοίωση του σιδήρου ο οποίος προστίθεται κατά την υδρόλυση του αμύλου.

3.1.11.b :Σύσταση τροφοδοσίας

Το συγκεκριμένο πείραμα, χωρίστηκε σε είκοσι (20) μέρη, καθώς η οργανική φόρτιση τις τροφοδοσίας άλλαξε είκοσι φορές, διατηρώντας σταθερό υδραυλικό χρόνο και θερμοκρασία. Οι αλλαγές στη σύσταση

εξαρτήθηκαν από την μεταβολή στις τιμές του pH, των VFAs και της αλκαλικότητας. Συγκεκριμένα, ήταν επιθυμητό ένα σταθερό pH μεταξύ 6,5 έως 7,6 [31], χαμηλές τιμές VFAs, οι οποίες δείχνουν πως το σύστημά μας αντέχει σε αλλαγές της οργανικής φόρτισης και υψηλή τιμή αλκαλικότητας, παράγοντας που αντικατοπτρίζει την αντίσταση του συστήματος στις μεταβολές του pH. Ακόμη, οι αλλαγές στην ποσότητα θεικών που εισέρχονταν στο σύστημα, οφείλονταν στις παρατηρήσεις που γίνονταν κατά την διάρκεια διεξαγωγής του. Συγκεκριμένα, έγινε αύξηση της ποσότητας θεικών (διπλασιάστηκε), όταν είδαμε πως το σύστημα μπορεί να καταναλώσει τα θεικά και πως δεν επηρεάζεται αρνητικά, ενώ από την άλλη η ποσότητα θεικού μειώθηκε ύστερα από παρατήρηση συσσώρευσής τους στο σύστημα. Στον πίνακα 5 αναγράφεται η σύσταση για τις 20 διαφορετικές συνθήκες τροφοδοσίας που πραγματοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή του πειράματος και στον πίνακα 6 το pH της τροφοδοσίας, το σύνολο των ημερών που διήρκεσε η κάθε αλλαγή οργανικής φόρτισης και η ρύθμιση στο ρυθμό οργανικής φόρτισης.

Πίνακας 5: Σύσταση τροφοδοσίας

No. φόρτιση	Ημέρα	g αμύλου/L	g Μελάσα/L	g Ουρία /L	H ₂ SO ₄ mg/L
1	1	3	0,15	0,15	0
2	7	3,5	0,125	0,15	0
3	11	5	0,15	0,15	0
4	23	6,5	0,3	0,3	0
5	28	9	0,3	0,6	0
6	46	15	2	0,6	0
7	53	20	2	0,6	184
8	60	15	2	1,2	184
9	69	22,5	2	0,6	184
10	73	26,4	2	1,2	184
11	79	20,6	2	1,2	184
12	83	29	2	0,6	184
13	90	32,8	2	0,6	368
14	95	26,6	2	0,3	368
15	107	23,6	2	0,6	368
16	111	34	2	0,6	368
17	115	25,6	2	0,6	92
18	119	11	2	0,6	92
19	128	3,2	0,5	0,3	36,8
20	132	6,9	1,2	0,6	36,8

Πίνακας 6: Οργανική φόρτιση τροφοδοσίας

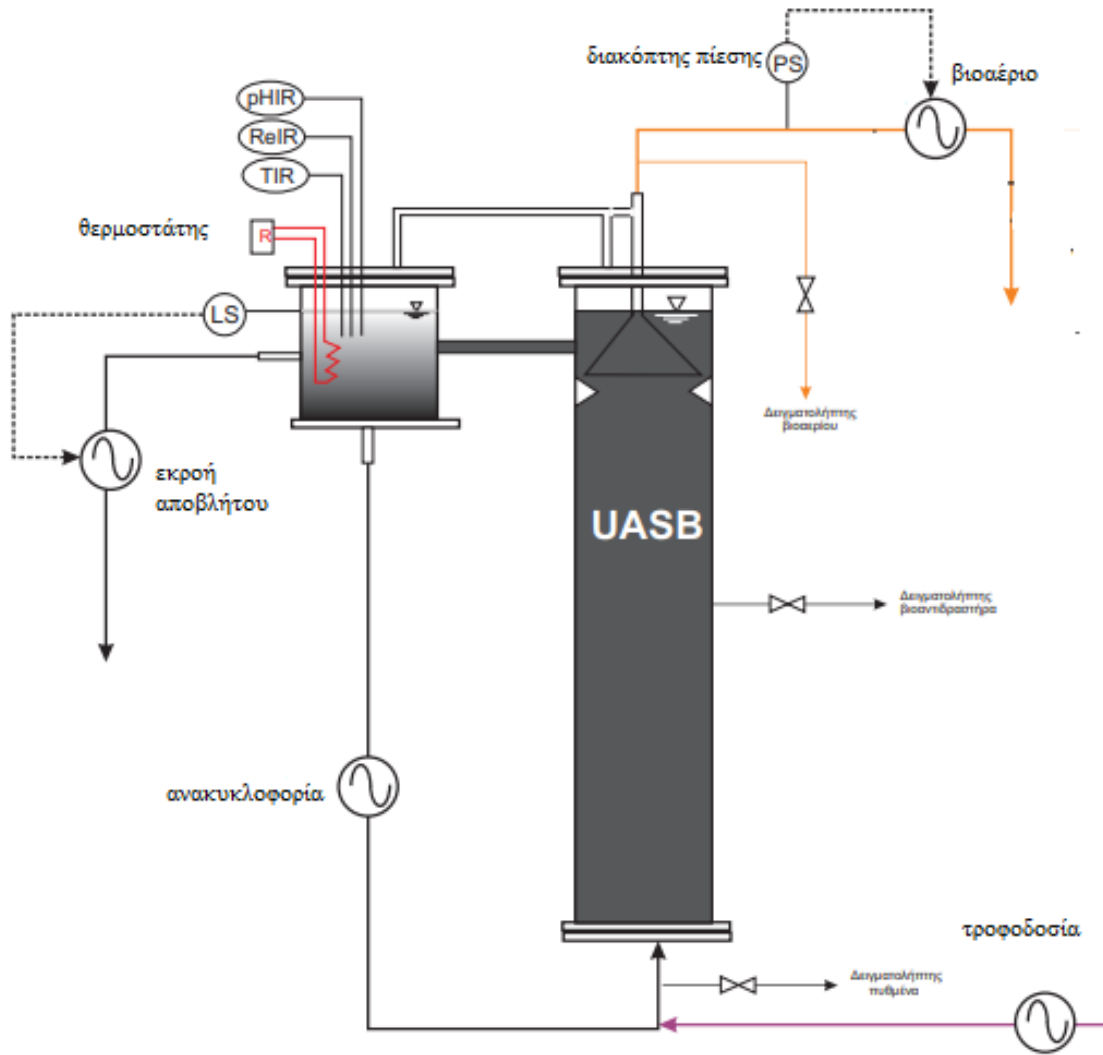
No. φόρτιση	day	g COD/L _{UASB} ⁻¹ _d	pH τροφοδοσίας	Σύνολο ημερών
1	1	1,00	5,42	6
2	7	1,12	5,42	4
3	11	1,55	5,90	12
4	23	2,09	6,48	5
5	28	3,44	4,11	18
6	46	4,64	6,53	7
7	53	7,06	4,21	7
8	60	5,54	3,95	9
9	69	7,79	3,95	4
10	73	8,81	3,19	6
11	79	6,86	3,19	4
12	83	9,68	3,19	7
13	90	10,94	3,78	5
14	95	8,87	3,78	12
15	107	7,89	3,75	4
16	111	11,35	3,75	4
17	115	8,55	3,75	4
18	119	3,66	5,63	9
19	128	1,06	5,63	4
20	132	3,30	5,63	61

3.2 : Πειραματική Διάταξη.

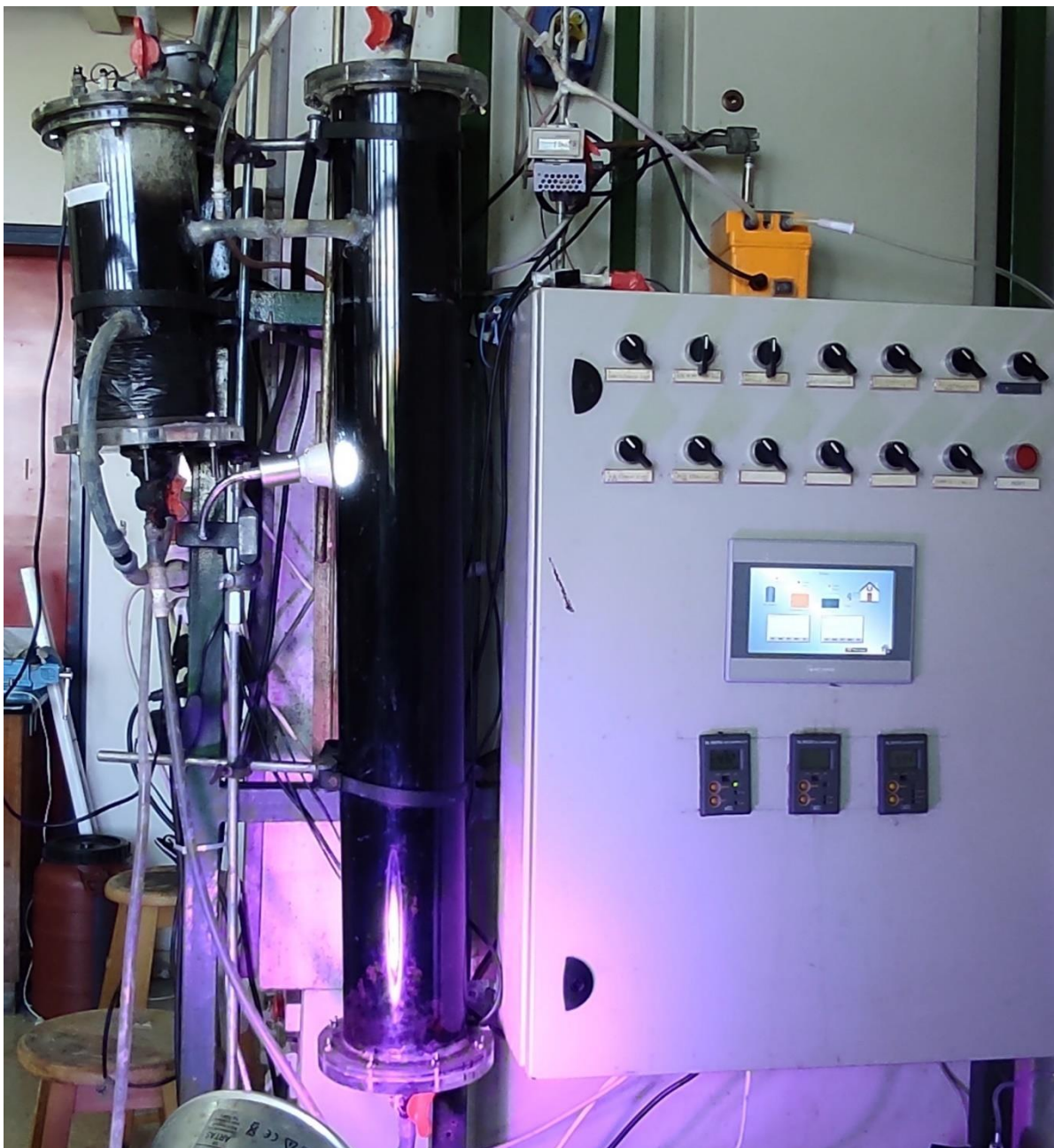
Όπως αναφέρθηκε, ο αντιδραστήρας UASB είναι ένας τύπος αναερόβιου συστήματος επεξεργασίας λυμάτων που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία βιομηχανικών και οικιακών αποβλήτων και λειτουργεί με βάση τις αρχές της αναερόβιας χώνευσης, όπου μικροοργανισμοί διασπούν την οργανική ύλη απουσία οξυγόνου. Στο πείραμα που διεξάγαμε, χρησιμοποιήσαμε βιοαντιδραστήρα UASB εργαστηριακής κλίμακας (ύψος 1 m και διαμέτρου 12 cm), ο οποίος συνδέεται με μία μικρή κυλινδρική δεξαμενή ανακυκλοφορίας. Η συνεχόμενη ανακυκλοφορία είχε ταχύτητα 1 m/h. Ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας UASB είναι μια κατασκευασμένος από Plexiglas, συνολικού όγκου 12 L και διαθέτει κατάλληλους δειγματολήπτες, από τους οποίους ο ένας βρίσκεται στον πυθμένα και ο άλλος σε απόσταση 50 cm από αυτόν. Επιπλέον, ακόμη ένας δειγματολήπτης, βρίσκεται στην κορυφή του δοχείου, για τη μέτρηση του βιοαερίου. Όσον αφορά την τροφοδότηση του συστήματος, είναι συνεχόμενη και σταθερή με ρυθμό 4 L/d. Τα δύο κυλινδρικά δοχεία (βιοαντιδραστήρας UASB και δεξαμενή ανακυκλοφορίας) είναι κλειστά και η υπερχειλίση της δεξαμενής

ανακυκλοφορίας (εκροή αποβλήτου) εξάγεται με σύστημα ηλεκτροδίων στάθμης και περισταλτικής αντλίας. Αναλυτικότερα, εντός του δοχείου ανακυκλοφορίας, υπάρχουν ηλεκτρόδια στάθμης, όπου μόλις το υγρό φτάσει στο πρώτο ηλεκτρόδιο στάθμης, τότε ξεκινάει η εκροή του και σταματάει όταν η στάθμη του φτάσει στο κατώτερο ηλεκτρόδιο στάθμης. Επίσης, μέσα στο δοχείο ανακυκλοφορίας είναι, τοποθετημένος κατάλληλος θερμοστάτης ώστε η θερμοκρασία να διατηρείται στους 35⁰C. Επιπλέον, εκεί είναι τοποθετημένα ηλεκτρόδια Redox και pH-μέτρου.

Στην κορυφή των δύο δοχείων, συλλέγεται το βιοαέριο καθώς παράγεται και η πίεση της γραμμής του βιοαερίου αυξάνεται συνεχώς, ανοίγοντας ένα διακόπτη χαμηλής πίεσης ο οποίος θέτει μια περισταλτική αντλία σε λειτουργία εκτονώνοντας την πίεση του βιοαερίου μέχρι το ελάχιστο σημείο. Με τη βοήθεια κατάλληλου αισθητήρα, καταγράφονται σε έναν απαριθμητή οι στροφές της αντλίας κατά τη διάρκεια λειτουργίας της. Ταυτόχρονα, υπάρχει ένας αναλυτής βιοαερίου ο οποίος συνδέεται με το σύστημα και μετράει τη σύσταση του βιοαερίου σε H₂, CO₂, CH₄ [46]. Σημαντικό, είναι επίσης να αναφέρουμε πως υπάρχει αυτόματος λογικός ελεγκτής PLC, ο οποίος ελέγχει όλες τις αντλίες και τα συστήματα του αντιδραστήρα (θερμοκρασία, pH, redox) 24 ώρες το 24ωρο. Στην εικόνα 3 παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα, ενώ στην εικόνα 4 φαίνεται η πραγματική απεικόνιση του αντιδραστήρα που υπάρχει στο εργαστήριο.



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση UASB εργαστηρίου [46].



Εικόνα 5: Αντιδραστήρας UASB εργαστηριακής κλίμακας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Ο UASB αντιδραστήρας λειτούργησε για περίοδο περίπου 190 ημερών με διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης και σταθερό υδραυλικό χρόνο παραμονής 72 h. Αρχικά, το οργανικό φορτίο που τροφοδοτήθηκε στον αντιδραστήρα ήταν 0,999 g COD/L_{UASB-d}. Στην συνέχεια, το οργανικό φορτίο αυξήθηκε σταδιακά με μέγιστη τιμή 11,352 gCOD/L_{UASB-d}. Κατά την διεξαγωγή του συγκεκριμένου πειράματος, η μέγιστη ημερήσια ποσότητα παραγωγής βιοαερίου ήταν 72,78 L στην 10^η φόρτιση (8,81 gCOD/L_{UASB-d}), με ποσοστό

μεθανίου στο βιοαέριο 50.4 %. Επιπλέον το μεγαλύτερο ποσοστό μεθανίου στο βιοαέριο παρατηρήθηκε σε ημερήσια βάση στη 12^η φόρτιση (9,68 gCOD/L_{UASB-d}) και ήταν 79.8% σε συνολική παραγωγή βιοαερίου 10 L. Συγκρίνοντας τους μέσους όρους του μεθανικού ποσοστού στη κάθε φόρτιση, ο καλύτερος βρέθηκε στην 11^η φόρτιση (6,86 gCOD/L_{UASB-d}) και ήταν 67.2%. Αντίστοιχα η παραγόμενη ποσότητα του μεθανίου είναι κατά μέσο όρο 0,63 LCH₄/L_{UASB-d} συνολικά σε όλο το πείραμα, με ελάχιστη τιμή 0,03 LCH₄/L_{UASB-d} (στην 15^η φόρτιση, 7,89 gCOD/L_{UASB-d}) και μέγιστη τιμή 1,43 LCH₄/L_{UASB-d} στην 10^η φόρτιση (8,81 gCOD/L_{UASB-d}). Η τιμή της αγωγιμότητας για την εκροή κυμαινόταν από 1,33 έως 5,29 mS/cm και για την τροφοδοσία από 1,04 έως 2,74 mS/cm.

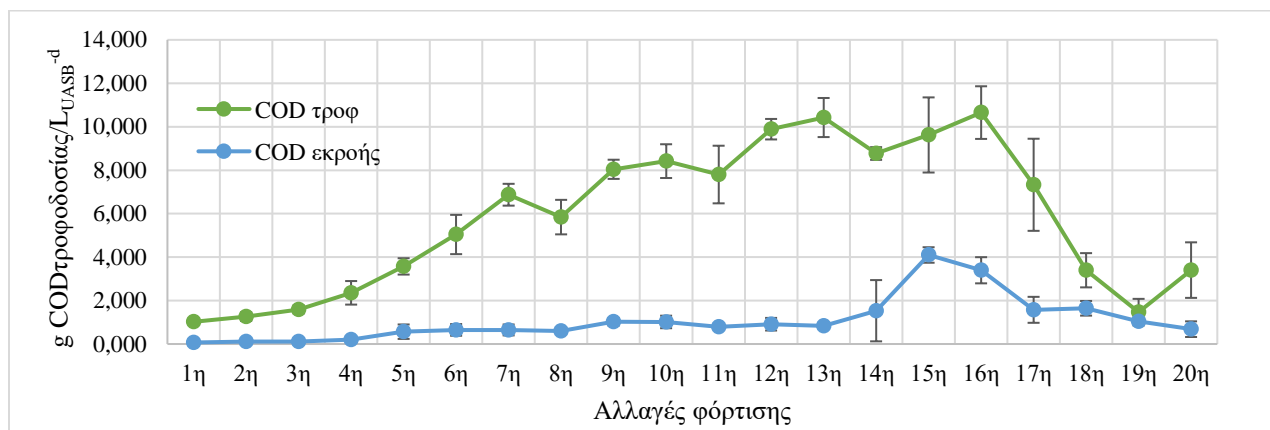
Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή του πειράματος. Οι μετρήσεις έχουν επεξεργαστεί και καταταχθεί ανά μέσο όρο σε κάθε αλλαγή φόρτισης ώστε οι μεταβολές των χαρακτηριστικών να είναι πιο εμφανείς. Επίσης, παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα αυτών των μετρήσεων καθώς και διαγράμματα που εμπεριέχουν τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κάθε ημέρα που διήρκεσε η διεργασία.

4.1 : Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Πίνακας 7: COD

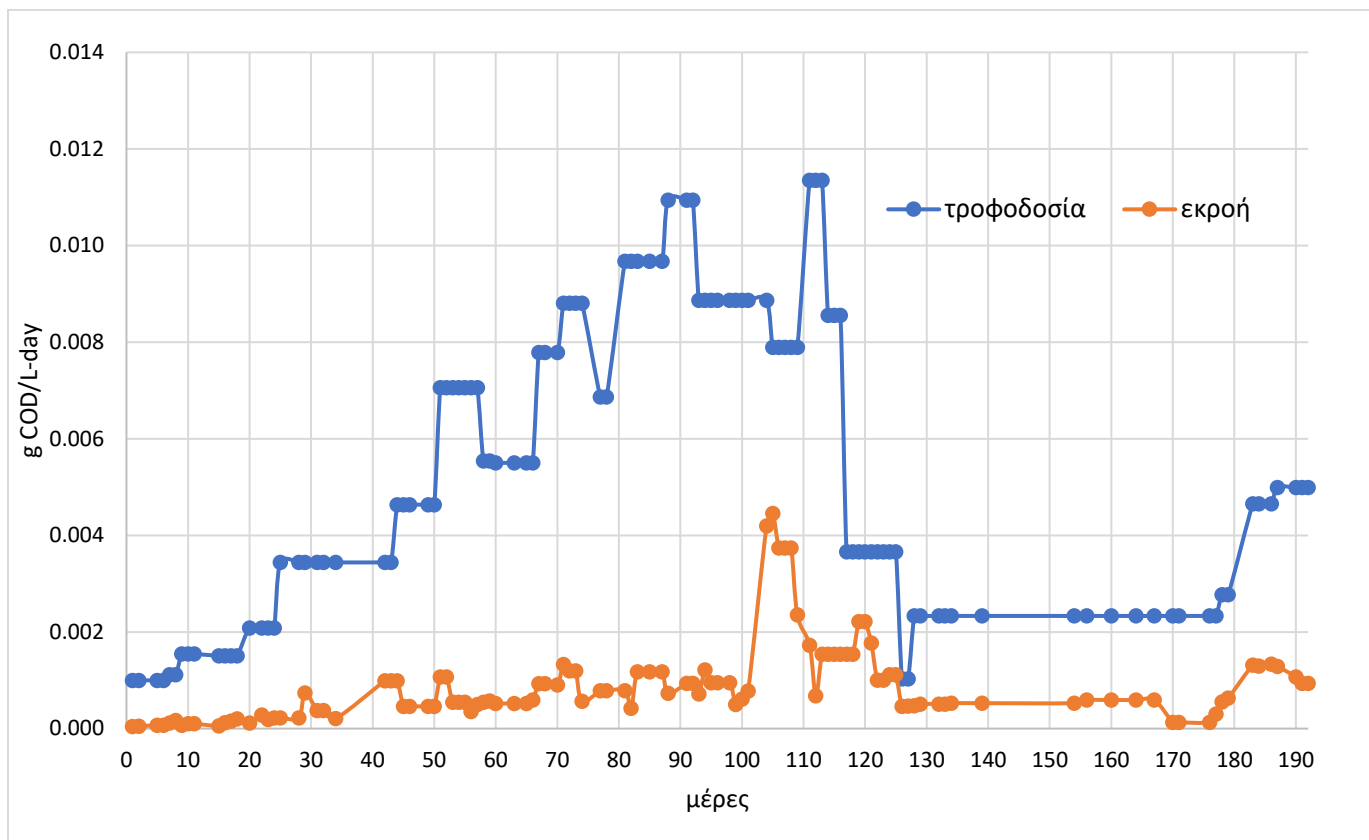
Αλλαγές φόρτισης	g COD τροφοδοσίας/L _{UASB-d}	g COD εκροής /L _{UASB-d}	g CODr/L _{UASB-d}
1 ^η	1,00	0,069	0,954
2 ^η	1,12	0,118	1,143
3 ^η	1,55	0,116	1,478
4 ^η	2,09	0,208	2,149
5 ^η	3,44	0,568	3,005
6 ^η	4,64	0,650	4,391
7 ^η	7,06	0,648	6,224
8 ^η	5,54	0,602	5,240
9 ^η	7,79	1,025	7,017
10 ^η	8,81	1,015	7,403
11 ^η	6,86	0,788	7,014
12 ^η	9,68	0,912	8,977
13 ^η	10,94	0,830	9,594
14 ^η	8,87	1,533	7,236
15 ^η	7,89	4,099	5,524
16 ^η	11,35	3,395	6,906
17 ^η	8,55	1,574	6,202
18 ^η	3,66	1,645	0,030
19 ^η	1,06	1,043	0,625
20 ^η	3,30	0,684	3,400

Το πείραμα ξεκίνησε με μικρή οργανική φόρτιση 1^η (1,023 gCOD/L_{UASB}-d) και στην συνέχεια αυξήθηκε σταδιακά με μέγιστο οργανικό φορτίο στην 16^η (11,35 gCOD/L_{UASB}-d). Μετά τη 13^η καθώς και μετά 16^η φόρτιση, ακολούθησαν σταδιακά μικρότερες φορτίσεις διότι όπως θα φανεί και στα επόμενα αποτελέσματα στο σύστημα παρατηρήθηκαν αστάθειες και έπρεπε να μπορέσει να επαναπροσαρμοστεί. Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο στην εκροή του αντιδραστήρα αυξάνεται κι αυτό σταδιακά στις συγκεκριμένες περιπτώσεις, παρουσιάζοντας μέγιστο στην 15^η φόρτιση (7,89 gCOD/L_{UASB}-d).



Διάγραμμα 4.1.1: Μεταβολή της συγκέντρωσης COD τροφοδοσίας και εκροής ανάλογα με τις αλλαγές φόρτισης

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις COD τροφοδοσίας και εκροής. Στην τροφοδοσία (πράσινη γραμμή) υπάρχει γενικά μια σταδιακή αύξηση μέχρι και την 16^η (11,35 φόρτιση gCOD/L_{UASB}-d) και μετά ελάττωση των g CODτροφοδοσίας/L_{UASB}-d. Βέβαια, έγιναν και κάποιες ενδιάμεσες μειώσεις για την σταθεροποίηση του συστήματος. Όσο αφορά, την συγκέντρωση COD στην εκροή (μπλε γραμμή), ένα γενικό συμπέρασμα είναι πως συμβαδίζει με την συγκέντρωση στην είσοδο, εμφανίζοντας μέγιστη τιμή (4,009 gCOD/L_{UASB}-d) στην 15^η αλλαγή φόρτισης, δηλαδή όταν το OLR ήταν 7,89 gCOD/L_{UASB}-d. Στην 15^η φόρτιση, τα θειικά και η ουρία (από 0,3 σε 0,6 g/L) έχουν αλλάξει σε σύγκριση με τις προηγούμενες δοκιμές, ενώ η ποσότητα μελάσας παρέμεινε ίδια. Επομένως, υπάρχει πιθανότητα, ο διπλασιασμός της ποσότητας του θειικού οξέος στην τροφοδοσία να επηρεάσει την ποσότητα των ανόργανων στερεών ουσιών, προκαλώντας την αύξηση της ανόργανης στερεής ύλης, που συνήθως μετράται ως συγκέντρωση COD. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αντιδραστήρες UASB παρουσιάζουν μεγάλη απόδοση στην απομάκρυνση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου [38]. Σε μία μελέτη όπου χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας UASB εργαστασιακής κλίμακας που τροφοδοτήθηκε με αμυλούχο απόβλητο και στον οποίο υπήρχε ανακυκλοφορία, παρατηρήθηκε πως η απομάκρυνση του COD από τα λύματα του αμύλου αυξάνεται όσο αυξάνεται το οργανικό φορτίο στην τροφοδοσία και είχε την μέγιστη τιμή όταν η τροφοδοσία του αντιδραστήρα ήταν 3,59 kg COD/m³/d [4]. Στη συγκεκριμένη μελέτη είχαμε αρκετά καλή απομάκρυνση ρυπαντικού φορτίου. Πιο συγκεκριμένα μέχρι την 13^η φόρτιση το ποσοστό του COD που αφομοιώθηκε από το σύστημα κυμαινόταν από 84-93% ενώ στην 15^η φόρτιση το ποσοστό έπεσε σε 70% πιθανότατα λόγω της συσσώρευσης οργανικού φορτίου εντός των κόκκων της λάσπης, από τις προηγούμενες υψηλές φορτίσεις. Ενώ στη 16^η φόρτιση το ποσοστό επανήλθε σε 88% στις επόμενες 3 φορτίσεις κυμαινόταν από 0.5 μέχρι 59%, παρόλο που είχε μειωθεί σημαντικά ο ρυθμός οργανικής φόρτισης. Το σύστημα επανήλθε μόνο στην τελευταία φόρτιση όπου το ποσοστό απομάκρυνσης το COD ήταν 94%.



Διάγραμμα 4.1.2: Μεταβολή της συγκέντρωσης COD τροφοδοσίας και εκροής καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος

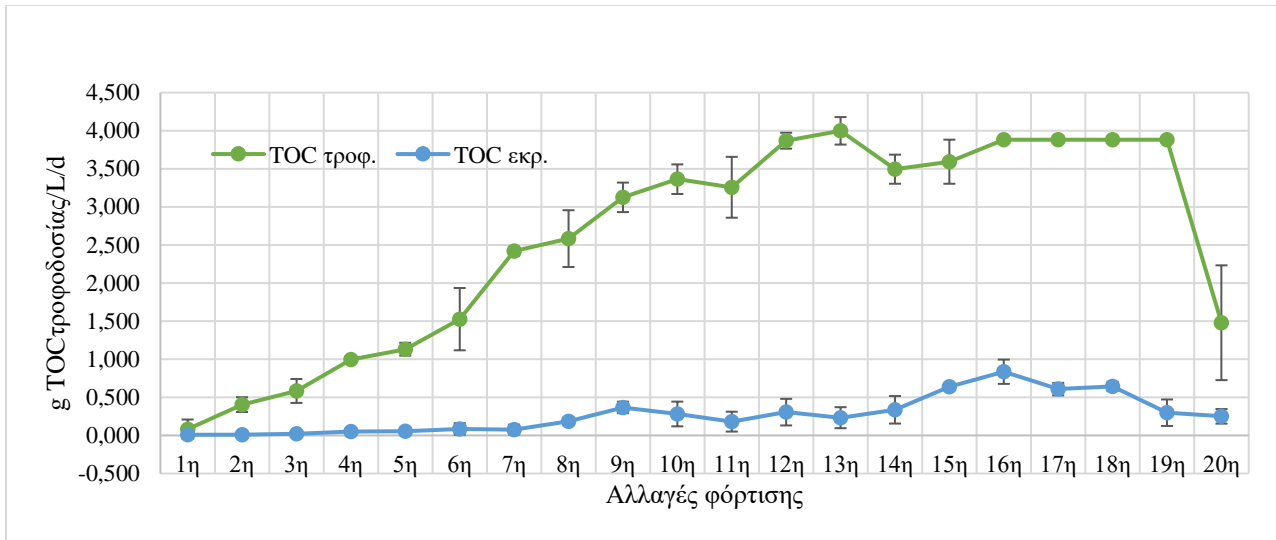
Στο συγκεκριμένο διάγραμμα, φαίνεται η χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης COD στην τροφοδοσία (μπλέ γραμμή) και στην εκροή (πορτοκαλί γραμμή) ανά λίτρο αντιδραστήρα ανά ημέρα. Παρατηρείται πως στην αρχή της διεργασίας και μέχρι την 5^η οργανική φόρτιση (3.44 g COD/L_{UASB-d}), η εκροή του αντιδραστήρα παρουσίαζε χαμηλό COD, υποδεικνύοντας την επαρκή αφομοίωση του ρυπαντικού φορτίου στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια, παρόλο που αυξάνεται το άμυλο και αντίστοιχα το COD στην τροφοδοσία, η συγκέντρωση του COD στην εκροή παραμένει σχετικά σταθερή μέχρι την 7^η οργανική φόρτιση (μέρα 46). Στη συνέχεια από τη μέρα 50 μέχρι και την 100 (7^η έως 14^η φορτίση), το COD στην εκροή διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα παρά τις εναλλαγές στην οργανική φόρτιση, που σημαίνει πως έχουμε καλή κατανάλωση οργανικού φορτίου στον αντιδραστήρα. Από την 14^η φόρτιση και μετά, αφού δηλαδή έχει προηγηθεί μια υψηλή 13^η φόρτιση (10,94 g COD/L-d), παρατηρούμε πως η αφομοίωση του ρυπαντικού φορτίου μειώνεται σημαντικά. Παρόλο που ο ρυθμός οργανικής φόρτισης μειώνεται μετά τη 18^η φόρτιση κατά 5 g COD/L-d, το COD στην εκροή αργεί να μειωθεί σημαντικά. Συνολικά, το διάγραμμα υποδεικνύει ότι η διεργασία παρουσιάζει αποτελεσματική απομάκρυνση COD με την πάροδο του χρόνου, παρά την αύξηση της ποσότητας COD στην είσοδο μέχρι το ρυθμό των 10 g COD/L-day.

4.2 : Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Πίνακας 8: TOC

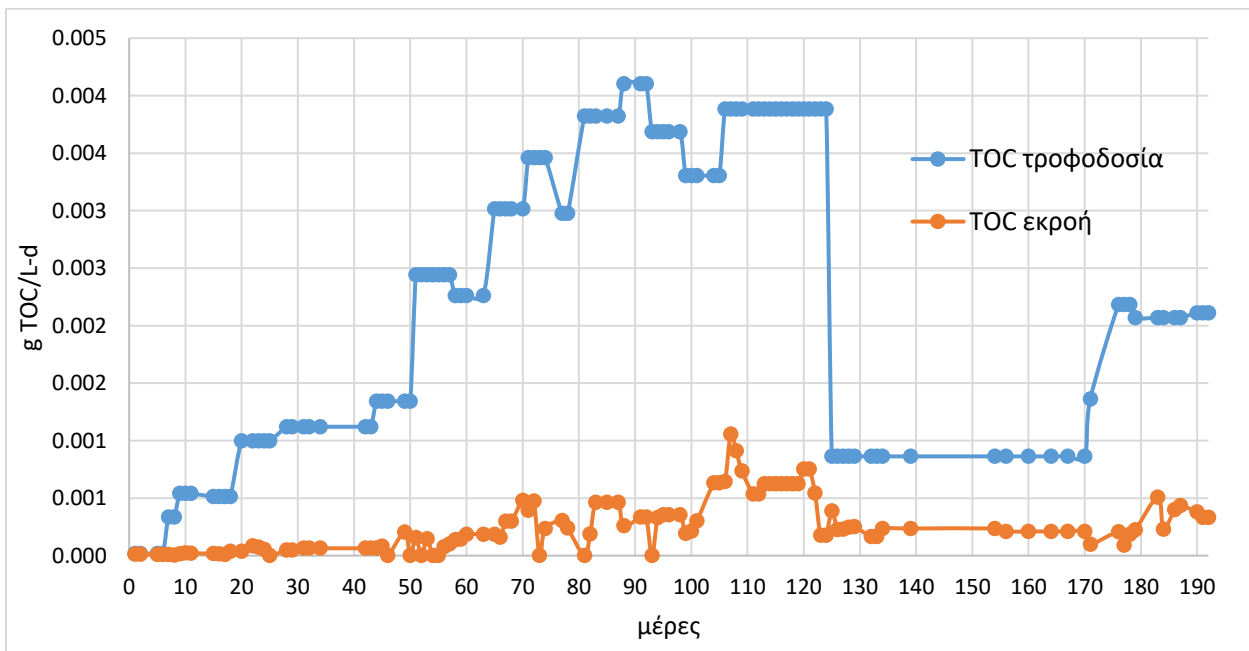
Αλλαγές φόρτισης	TOC τροφοδοσίας mg/L	TOC εκροής mg/L	g TOC τροφοδοσίας/L/d	g TOC εκροής/L/d	gTOCr/L/d	%απόδοση TOC
1 ^η	244,596	28,754	0,082	0,010	0,072	55,812
2 ^η	1212,450	28,669	0,404	0,010	0,395	68,084
3 ^η	1750,614	66,743	0,584	0,022	0,561	80,008
4 ^η	3064,680	188,670	0,997	0,050	0,946	88,624
5 ^η	3437,131	178,430	1,132	0,054	1,086	97,006
6 ^η	4578,740	444,900	1,526	0,085	1,441	96,838
7 ^η	7254,223	370,062	2,418	0,077	2,341	96,542
8 ^η	7750,920	554,143	2,584	0,185	2,453	96,756
9 ^η	9376,778	1102,950	3,126	0,368	2,891	96,143
10 ^η	10091,136	1055,775	3,364	0,282	3,082	96,150
11 ^η	9772,547	814,200	3,258	0,181	3,077	95,123
12 ^η	11607,808	909,300	3,869	0,306	3,665	94,198
13 ^η	11995,893	931,500	3,999	0,233	3,766	93,473
14 ^η	10484,810	1011,517	3,495	0,336	3,263	93,690
15 ^η	10780,000	1928,400	3,593	0,638	3,240	93,581
16 ^η	11648,000	2508,900	3,883	0,836	3,046	94,279
17 ^η	11648,000	1822,500	3,883	0,608	3,275	94,760
18 ^η	11648,000	1928,370	3,883	0,643	3,240	94,898
19 ^η	11648,000	894,500	3,883	0,298	3,585	94,898
20 ^η	4703,193	743,738	1,479	0,251	1,208	94,200

Όσον αφορά τις μετρήσεις ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), έχουμε σχεδόν μια ομαλή αύξηση στην τροφοδοσία μέχρι την 13^η φόρτιση (10,94 gCOD/L_{UASB-d}) που ακολουθείται από ελάχιστη μείωση. Από την 4^η φόρτιση και μετά, το σύστημα φαίνεται να έχει προσαρμοστεί πλήρως στην κατανάλωση υδρολύματος αμύλου αφού το ποσοστό αφομοίωσης του άνθρακα λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες από 90%. Γενικότερα, η μείωση της ποσότητας οργανικού άνθρακα κατά την διάρκεια της διεργασίας είναι επιθυμητή, καθώς υποδηλώνει εκτός από την απομάκρυνση των ρύπων από το σύστημα και την κατανάλωση του άνθρακα προς την κατεύθυνση της παραγωγής βιοαερίου.



Διάγραμμα 4.2.1: Μεταβολή της συγκέντρωσης TOC τροφοδοσίας και εκροής ανάλογα με τις αλλαγές φόρτισης

Στο διάγραμμα συγκέντρωσης TOC στην είσοδο και έξοδο, παρατηρούμε αρκετές ομοιότητες με το διάγραμμα συγκέντρωσης COD, που είναι αναμενόμενο αφού ο οργανικός άνθρακας εμπεριέχεται στο συνολικό ρυπαντικό το οποίο εκφράζεται με το COD. Η ποσότητα οργανικού άνθρακα στην εκροή (μπλε γραμμή) συνδέεται αναλογικά με την ποσότητα TOC στην είσοδο (πράσινη γραμμή) και η μέγιστη συγκέντρωση TOC (0,836 g/L/d) εκροής εμφανίζεται στην 16^η αλλαγή φόρτισης (11,35 gCOD/L_{UASB}-d).



Διάγραμμα 4.2.2: Μεταβολή της συγκέντρωσης TOC τροφοδοσίας και εκροής καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος

Στο διάγραμμα 4.2.2, φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του οργανικού άνθρακα στην τροφοδοσία (μπλε) και στην εκροή (πορτοκαλί) του αντιδραστήρα, ανά ημέρα. Σε συμφωνία με το διάγραμμα 4.1.2, η συγκέντρωση του TOC στην τροφοδοσία ακολουθεί κατά κύριο λόγο αυξητική τάση μετά την 9^η φόρτιση η οποία είχε ρυθμό 7,8 g COD/L-d (day 69). Η απομάκρυνση του οργανικού άνθρακα με βάση το διάγραμμα φαίνεται να παραμένει σταθερή στις τελευταίες μέρες κάθε οργανικής φόρτισης αλλά έδειξε να μειώνεται στην περίοδο της 16^{ης} φόρτισης όπου ο ρυθμός ήταν ο υψηλότερος (11.35 g COD/L-d). Ο άνθρακας ξεκίνησε ξανά να αφομοιώνεται σε καλά επίπεδα τις τελευταίες μέρες του πειράματος.

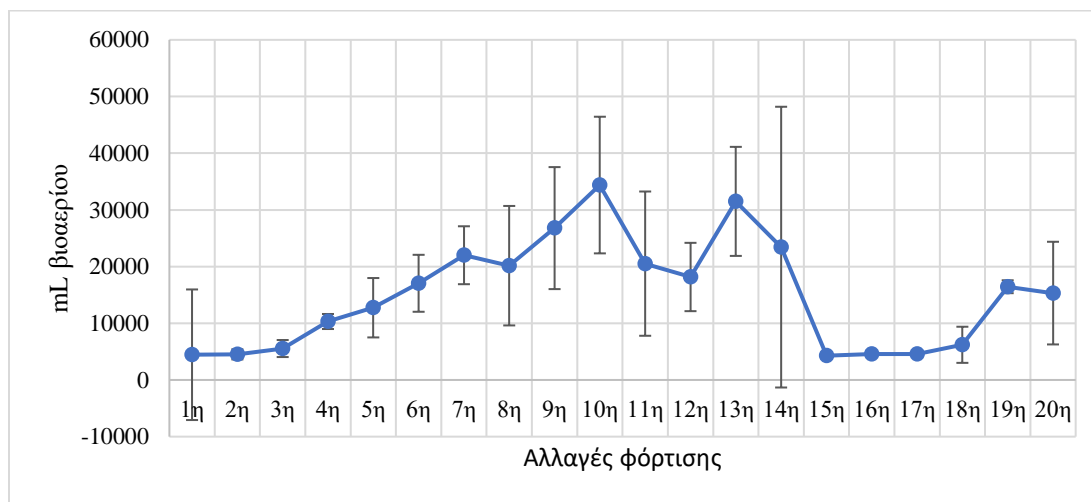
4.3 :Παραγωγή βιοαερίου

Πίνακας 9: Βιοαέριο

Αλλαγές φόρτισης	mL βιοαερίου	CH ₄ %	mL CH ₄ /L _{UASB-d}	CO ₂ %	mL CO ₂ /L/d	H ₂ (ppm)
1 ^η	4448,68	47,84	175,23	25,89	1158,46	8,78
2 ^η	4519,58	48,33	182,13	25,93	1165,97	9,00
3 ^η	5546,25	49,20	227,16	25,07	1405,75	39,44
4 ^η	10314,17	54,73	470,86	33,17	3461,98	852,41
5 ^η	12745,27	50,34	517,30	31,80	4015,33	814,12
6 ^η	17054,84	51,05	717,83	40,39	7057,59	932,37
7 ^η	22002,81	51,23	927,50	39,64	8861,32	491,58
8 ^η	20160,25	46,50	764,95	34,00	7839,97	222,11
9 ^η	26790,31	47,05	1029,24	42,15	11999,23	922,95
10 ^η	34386,07	50,25	1429,95	42,91	15096,43	1119,41
11 ^η	20521,50	67,15	1067,98	28,72	7142,25	566,85
12 ^η	18166,67	63,39	911,28	26,92	5267,27	521,82
13 ^η	31505,42	44,73	1162,52	32,22	10036,71	1004,63
14 ^η	23432,26	46,53	1077,00	30,00	7414,27	1110,64
15 ^η	4284,55	21,95	27,96	37,15	1618,29	1490,69
16 ^η	4695,18	19,00	203,47	32,30	2127,70	475,45
17 ^η	4565,88	32,94	270,00	21,03	2127,70	529,50
18 ^η	6205,74	44,89	323,70	23,42	1934,69	1210,30
19 ^η	16449,17	38,97	533,87	13,06	2174,31	17,33
20 ^η	15323,99	49,79	652,32	24,99	4323,94	618,69

Από τις παραπάνω μετρήσεις , παρατηρούμε πως η ποσότητα του βιοαερίου έχει αυξητική τάση με την πάροδο του χρόνου εκτός από μερικές εξαιρέσεις (αυξάνεται σταδιακά μέχρι την 10^η φόρτιση (8,81 g COD/L_{UASB-d}), ακολουθεί μία μείωση για τις επόμενες δύο αλλαγές στην φόρτιση (6,86 και 9,68 g COD/L_{UASB-d}), έπειτα αυξάνεται στην 13^η (10,94 g COD/L_{UASB-d}) και μετά ξαναμειώνεται. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης συνεχίζεται με σταδιακά αυξανόμενη κατανάλωση οργανικού φορτίου και κατά συνέπεια παραγωγή αερίων. Η ποσότητα του μεθανίου, όπως και

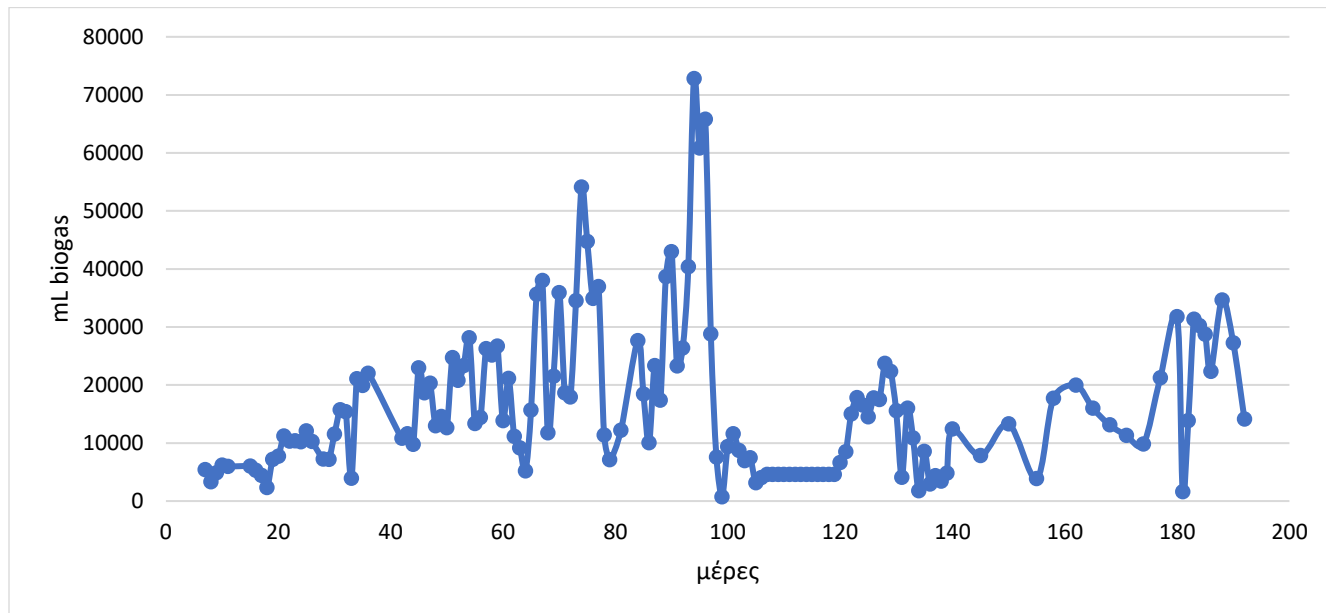
το ποσοστό του στο βιοαέριο αυξάνονται σταδιακά. Από την άλλη, η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και επιβεβαιώνει την αύξηση της ποσότητας του μεθανίου. Η ποσότητα του υδρογόνου διακυμαίνεται ανάμεσα στις οργανικές φορτίσεις, αλλά παρουσιάζει μια συνολική αύξηση κατά την αύξηση του OLR. Γενικά, οι συγκεκριμένες αλλαγές, δείχνουν πως η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης παράγει συνεχώς βιοαέριο υψηλής περιεκτικότητας σε μεθάνιο, γεγονός που υποδεικνύει την δυνατότητα αξιοποίησης του αμύλου προς την παραγωγή ενέργειας.



Διάγραμμα 4.3.1 : Μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου ανάλογα με τις αλλαγές φόρτισης

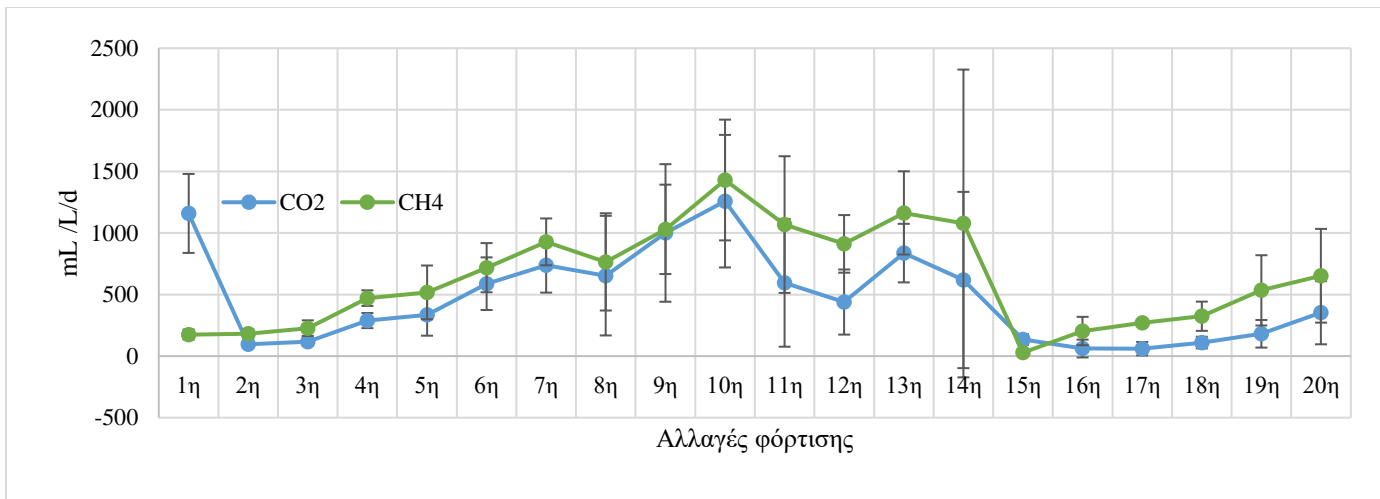
Όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα, η παραγωγή βιοαερίου αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση της οργανικής φόρτισης, μέχρι που φτάνει μία μέγιστη τιμή (34386,1 mL) κατά την διάρκεια της 10^{ης} με 11^{ης} αλλαγής στην φόρτιση, συγκεκριμένα όταν είχαμε τροφοδοτήσει τον αντιδραστήρα UASB με 8,81 gCOD/L_{UASB-d} (τα υπόλοιπα στοιχεία της τροφοδοσίας δεν άλλαξαν σε αυτές τις φορτίσεις, συγκεκριμένα η μελάσα ήταν στα 2 g/L, η ουρία στα 0,6g/L, Fe στα 260,144 ppm και το θειικό στα 100 μL/L). Στην συνέχεια, καθώς μειώσαμε την οργανική φόρτιση με 6,86 gCOD/L_{UASB-d}, παρατηρείται πτώση και της παραγωγής βιοαερίου. Όταν τα gCOD/L_{UASB-d} αυξήθηκαν, αυξήθηκε για ακόμη μία φορά και η παραγωγή του βιοαερίου και έπειτα όταν ελαττώνονται τα gCOD/L_{UASB-d}, ελαττώνονται και τα mL βιοαερίου. Κατά την 15^η φόρτιση (από 8,89 το οργανικό φορτίο μειώθηκε στα 7,89 gCOD/L_{UASB-d}), η τιμή των θεικών στην τροφοδοσία αυξήθηκε, πιο συγκεκριμένα διπλασιάστηκε από 100 μL/L έγινε 200μ L/L, γεγονός που μπορεί να επηρέασε το σύστημα καθώς το περιβάλλον των μικροοργανισμών έγινε ξαφνικά αρκετά όξινο. Επίσης, στην 19^η φόρτιση όπου το σύστημα τροφοδοτήθηκε με 20 μL/L θειϊκού, 0,5 g/L μελάσας, 0,3 g/L ουρίας και 1,06 gCOD/L_{UASB-d}, παρατηρείται ξανά αύξηση στην παραγωγή βιοαερίου του συστήματος, κάτι που μπορεί να οφείλεται στην επαναφορά ισορροπίας του συστήματος. Συμπερασματικά, παρατηρούμε πως η παραγωγή βιοαερίου είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το οργανικό φορτίο της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα και μάλιστα συνδέονται ανάλογα όσο γίνονται ομαλές και σταδιακές αυξήσεις στο ρυθμό οργανικής φόρτισης. Σε απότομη αύξηση παρατηρείται μείωση του παραγόμενου βιοαερίου και αυτή η παραγωγή δύσκολα επανέρχεται ακόμα κι όταν εφαρμοστούν και πάλι χαμηλού ρυθμού οργανικές φορτίσεις. Σύμφωνα με μια άλλη μελέτη [48], για την αξιολόγηση της παραγωγή βιοαερίου με αναερόβια χώνευση σε αντιδραστήρα UASB, κατέληξαν στο ίδιο συμπέρασμα πως η απόδοση βιοαερίου αυξάνεται παράλληλα με την αύξηση του OLR, γεγονός που υποδηλώνει θετική συσχέτιση μεταξύ της απόδοσης βιοαερίου και του OLR. Επίσης, σε εκείνη τη μελέτη έγιναν πειράματα σε δύο υδραυλικούς χρόνους παραμονής 24h και 48h, και το βιοαέριο

που παράχθηκε κυμαινόταν από 3,4 έως 17,4 L/d ενώ στην δική μας μελέτη οι τιμές του βιοαερίου κυμάνθηκαν από 4,28 L/d έως 34,39 L/d πιθανότατα λόγω του μεγαλύτερου HRT.



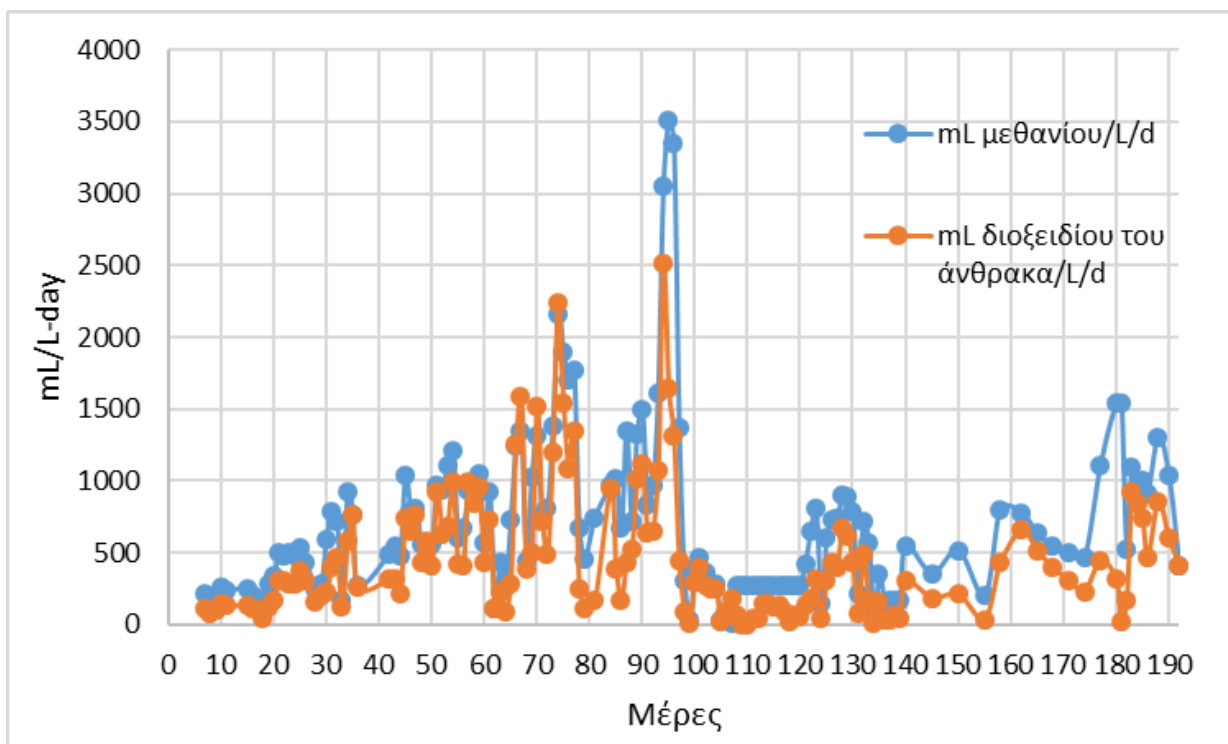
Διάγραμμα 4.3.2 : Μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος

Στο διάγραμμα 4.3.2, παρουσιάζεται η μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος. Παρατηρούμε, πως υπάρχει σχετικά αυξητική τάση μέχρι την 95^η μέρα και έπειτα ακολουθεί μείωση στην παραγωγή του βιοαερίου. Παρατηρείται πως όταν η οργανική φόρτιση ξεπέρασε τα 10,9 g/L-d η παραγωγή βιοαερίου άρχισε να μειώνεται και παρόλο που μετά τη 17^η φόρτιση (μέρα 115) το οργανικό φορτίο στην τροφοδοσία επανήλθε σε χαμηλές τιμές, η παραγωγή βιοαερίου άργησε αρκετά να επανέλθει. Επιπλέον, σε όλο το χρονικό διάστημα διεξαγωγής του πειράματος, υπάρχει διακύμανση στην παραγωγή μέρα με την μέρα, που μπορεί να οφείλεται στην συσσώρευση οργανικού φορτίου μέσα στους κόκκους λάσπης, το οποίο εξέρχεται σε διαφορετικές στιγμές.



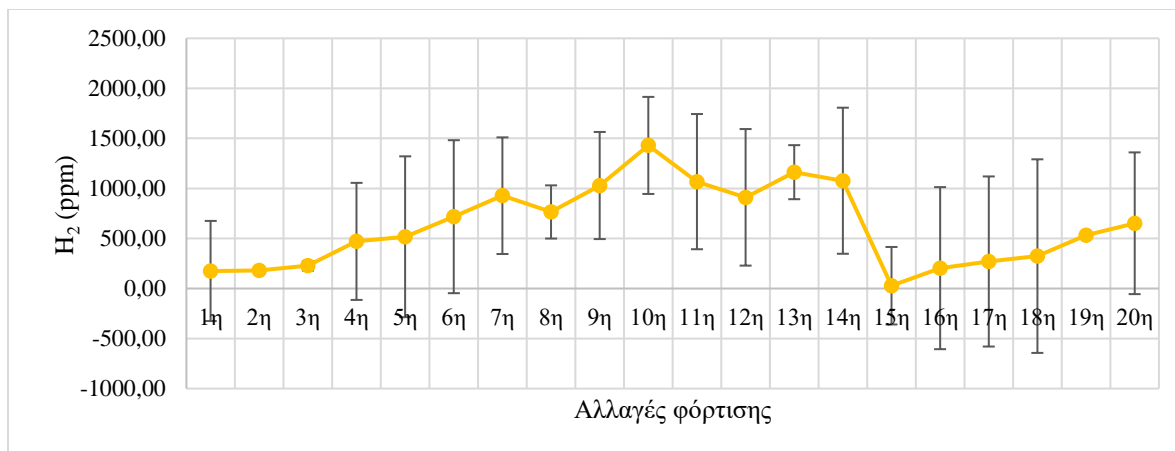
Διάγραμμα 4.3.3 : Μεταβολή του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα στο βιοαέριο ανάλογα με τις αλλαγές φόρτισης

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα, παρατηρούμε την μεταβολή του διοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου στο βιοαέριο. Το μεθάνιο (πράσινη γραμμή) και το διοξείδιο του άνθρακα (μπλε γραμμή) αυξάνονται καθώς αυξάνεται η οργανική φόρτιση και φτάνουν μία μέγιστη τιμή, 1429,95 mLCH₄/L_{UASB-d} στην 10^η φόρτιση (8,81 gCOD/L_{UASB-d}). Παρατηρείται βέβαια, μια απότομη μείωση μεταξύ της 14^{ης} και 15^{ης} τροφοδοσίας όταν αλλάξαμε την ποσότητα θεικών στην τροφοδοσία όπως και στο συνολικό βιοαέριο. Το οργανικό φορτίο μεταξύ αυτών των δύο αλλαγών στην τροφοδοσία δεν είχε μεγάλη διαφορά (από 8,87 gCOD/L_{UASB-d} σε 7,89 gCOD/L_{UASB-d}) και οι υπόλοιπες μεταβλητές είχαν μείνει σταθερές, άρα μάλλον η αύξηση των θεικών σε συνδυασμό με τη συσσώρευση ρυπαντικού φορτίου εντός των κόκκων της λάσπης οδήγησε στη συγκεκριμένη πτώση, καθώς το περιβάλλον των μικροοργανισμών διαταράχθηκε. Με βάση τις μετρήσεις από την διεξαγωγή του πειράματος μας για το ποσοστό μεθανίου στο βιοαέριο, οι τιμές του κυρίως ήταν μεταξύ του 40-65%, που είναι σε σχετικά χαμηλές σε σύγκριση με άλλες μελέτες όπου το ποσοστό του μεθανίου στο βιοαέριο κυμαίνονταν από 56,2% έως 84,5% [48].



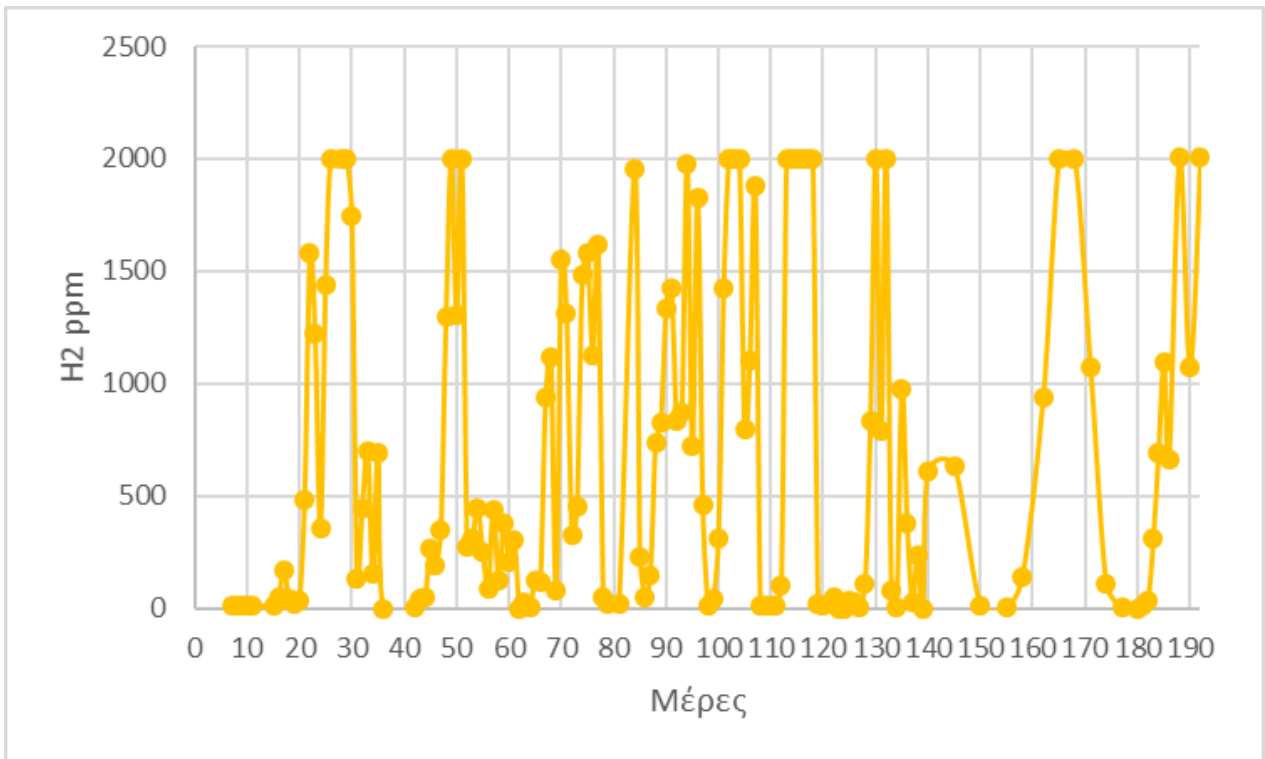
Διάγραμμα 4.3.4 : Χρονική μεταβολή του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα στο βιοαέριο

Στο διάγραμμα 4.3.4, παρουσιάζεται η μεταβολή του μεθανίου (μπλέ) και του διοξειδίου του άνθρακα (πορτοκαλί) στο παραγόμενο βιοαέριο μέρα με την μέρα. Γενικά, παρατηρείται πως η τάση των ml CH₄/L/d να αυξάνεται σταδιακά με την πάροδο του χρόνου, με κορύφωση στην μέση του πειράματος με οργανική φόρτιση 8,87 gCOD/L-d όταν το OLR ενώ είχε αυξηθεί επέστρεψε σε χαμηλότερες τιμές. Παρατηρείται ότι τη μέρα 70 όπου το OLR ήταν 7,8 gCOD/L-d, το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα ήταν αυξημένο καθώς η αλλαγή στο OLR είχε επέλθει απότομα (από 5.54 σε 7.8 gCOD/L-d). Τις τελευταίες μέρες του πειράματος όπου το OLR διατηρούταν σταθερό στα 2 g COD/L-d, η παραγωγικότητα του αντιδραστήρα ως προς το μεθάνιο είχε αρχίσει να επανέρχεται. Από την άλλη πλευρά, η παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα φαίνεται να έχει κι αυτή ποικίλλουσες τάσεις σε όλη τη διάρκεια του πειράματος, αλλά γενικά διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα σε σχέση με την παραγωγή μεθανίου, γεγονός που υποδεικνύει τη δυνατότητα αξιοποίησης του βιοαερίου προς την κατεύθυνση της ενέργειας.



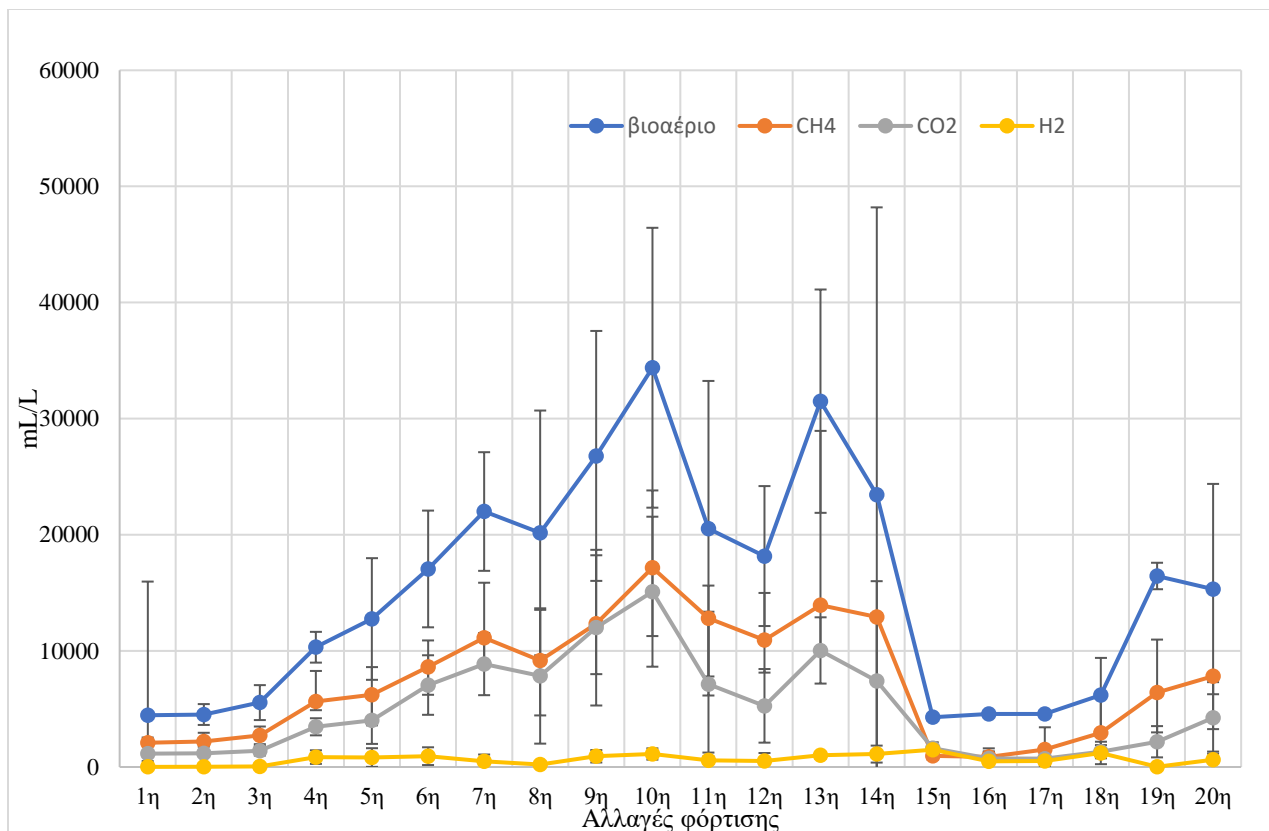
Διάγραμμα 4.3.5: Μεταβολή H₂ στο βιοαερίου ανάλογα με τις αλλαγές φόρτισης

Το υδρογόνο παίζει σημαντικό ρόλο στην διαδικασία παραγωγής βιοαερίου, καθώς είναι ένας πρόδρομος του μεθανίου και μπορεί να συνδράμει στη μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο. Συγκεκριμένα, η παραγωγή υδρογόνου συμβαίνει στο στάδιο της οξικόγενεσης (μαζί με παραγωγή οξικού οξέος και διοξειδίου του άνθρακα), δηλαδή το προηγούμενο στάδιο της μεθανογένεσης στην διεργασία της αναερόβιας χώνευσης [31]. Στο διάγραμμα 4.3.5 υδρογόνου του βιοαερίου, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η συγκέντρωση του υδρογόνου διαφέρει ανάλογα με τις αλλαγές στη φόρτιση του αντιδραστήρα UASB. Γενικά, φαίνεται ότι η συγκέντρωση του H₂ αυξάνεται με την αύξηση της οργανικής φόρτισης. Παρατηρούμε, πως εμφανίζεται, μέγιστη τιμή 1490,69 ppm, στα 7,89 gCOD/L_{UASB-d} (15^η φόρτιση), που έρχεται σε αντιδιαστολή με την παραγωγή μεθανίου όπως φαίνεται στο προηγούμενο διάγραμμα. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι το υδρογόνο δεν συνέχισε στο στάδιο της μεθανογένεσης με αποτέλεσμα να μην παραχθεί μεγάλη ποσότητα μεθανίου. Επίσης, παρατηρείται πως υπάρχει μεγάλη πτώση υδρογόνου στις χαμηλότερες οργανικές φορτίσεις, όπου τα μεθανογόνα βακτήρια μπορούν να λειτουργούν χωρίς να αναστέλεται η δράση τους από παρεμποδιστικούς παράγοντες όπως το υψηλό οργανικό φορτίο. Αναλυτικότερα, οι μεγαλύτερες πτώσεις στις τιμές του υδρογόνου παρατηρούνται στην 8^η (222.11 ppm H₂) και 19^η (17.33 ppm H₂) φόρτιση (5,54 gCOD/L_{UASB-d} και 1,06 gCOD/L_{UASB-d} αντίστοιχα). Στην 8^η φόρτιση προστέθηκε διπλάσια ποσότητα ουρίας (1,2 g/L) ενώ οι ποσότητες μελάσας και θεικών παρέμειναν ίδιες με την προηγούμενη φόρτιση. Γενικά, όμως σε περίπτωση μεγάλης παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων, το υδρογόνο δεν προλαβαίνει να φτάσει στο στάδιο της μεθανογένεσης προς την παραγωγή μεθανίου αλλά συσσωρεύεται στο σύστημα [52].



Διάγραμμα 4.3.6: Μεταβολή H₂ του βιοαερίου καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος

Στο διάγραμμα 4.3.6 , παρουσιάζεται η μεταβολή της ποσότητας του υδρογόνου ανά ημέρα και φαίνεται να έχει μεγάλη διακύμανση κατά τη διάρκεια της παρακολούθησης. Αρχίζει σε χαμηλά επίπεδα, κατόπιν αυξάνεται σημαντικά περίπου στη μέση της πειραματικής διεργασίας και στη συνέχεια φαίνεται να διατηρεί υψηλά επίπεδα με κάποιες μικρές κορυφές. Αξίζει να σημειωθεί η ανώτερη τιμή του υδρογόνου την οποία ο αναλυτής μας επιτρέπει να μετρήσουμε ήταν 2000 ppm. Επομένως σε πολλές περιπτώσεις η παραγωγή υδρογόνου ήταν μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρείται στο διάγραμμα. Παρατηρείται πως οι ανώτερες τιμές εμφανίζονται τις πρώτες μέρες μετά από μεγάλη αύξηση στην οργανική φόρτιση (5^η, 6^η, 12^η 16^η και 20^η φόρτιση). Η συσσώρευση υδρογόνου στο σύστημα αναστέλλει την παραγωγή μεθανίου καθώς το υδρογόνο παράγεται σε στάδιο πριν τη μεθανογένεση.



Διάγραμμα 4.3.7: Παραγωγή βιοαερίου, μεθανίου, διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου ανάλογα με τις αλλαγές της οργανικής φόρτισης.

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα, παρουσιάζονται οι μεταβολές της παραγωγής βιοαερίου (μπλέ), μεθανίου (πορτοκαλί), διοξειδίου του άνθρακα (γκρι) και υδρογόνου (κίτρινη). Όπως είναι λογικό, η ποσότητα του βιοαερίου είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα υπόλοιπα συστατικά, καθώς το μεθάνιο, το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο εμπεριέχονται στο βιοαέριο. Επίσης, η ποσότητα μεθανίου όπως φαίνεται και στο διάγραμμα είναι υψηλότερη από αυτήν του διοξειδίου του άνθρακα, που είναι επιθυμητό στην συγκεκριμένη διεργασία. Το ίδιο ισχύει και για το υδρογόνο, το οποίο παράγεται σε πολύ μικρότερες ποσότητες από το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα, που είναι και λογικό καθώς το υδρογόνο παράγεται πριν από την μεθανογένεση κατά το στάδιο της οξεικόγνεσης, όπου βοηθά το διοξείδιο του άνθρακα να μετατραπεί σε μεθάνιο. Γενικά, από το παραπάνω διάγραμμα μπορούμε να αποκτήσουμε μία καλή εικόνα για την παραγωγή του βιοαερίου ανάλογα με τις αλλαγές της φόρτισης αλλά και για την ποιότητα του. Στο διάγραμμα 4.3.1 περιγράφονται αναλυτικά οι αλλαγές της παραγωγής βιοαερίου ανάλογα με το οργανικό φορτίο, όμως μπορούμε να προσθέσουμε πως το μεθάνιο, το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο ακολουθούν περίπου τις ίδιες μεταβολές όπως και το βιοαέριο ανάλογα με το οργανικό φορτίο. Επίσης, καθώς το μεθάνιο παράγεται σε ικανοποιητική ποσότητα, το βιοαέριο μπορεί να χαρακτηριστεί ως καλής ποιότητας.

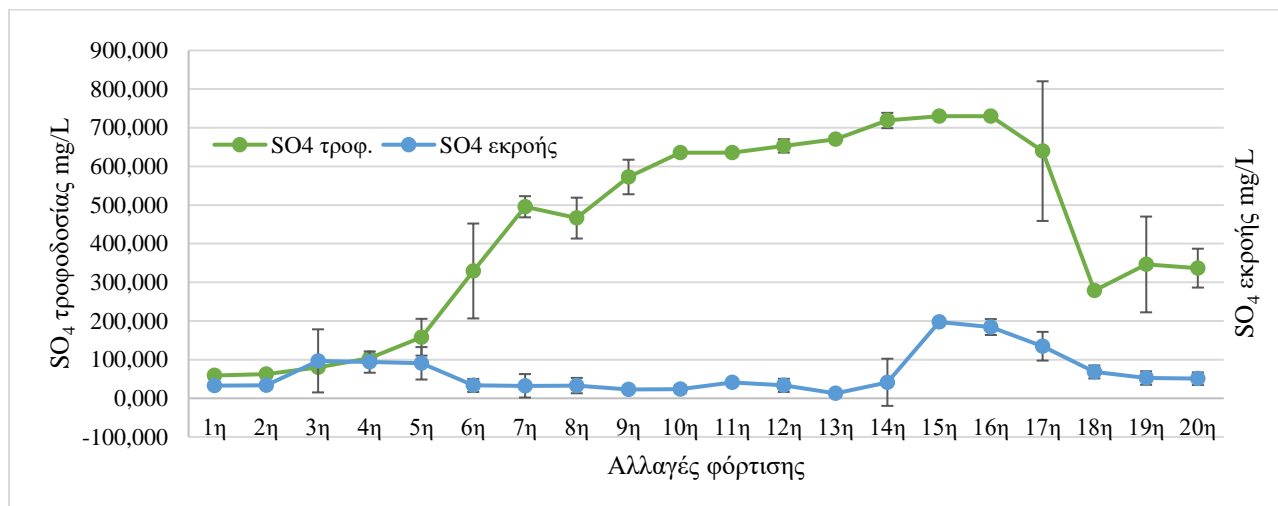
4.4 : Σίδηρος και θειικά ιόντα

Πίνακας 10: Θειικά ιόντα και σίδηρος

Αλλαγές φόρτισης	SO ₄ τροφοδοσίας mg/L	SO ₄ εκροής mg/L	Συσσώρευση θειικών (mg/L)	Fe τροφοδοσίας mg/L	Fe εκροής mg/L
1 ^η	58,974	32,586	27,354	26,578	1,72
2 ^η	62,456	33,480	28,976	31,774	2,65
3 ^η	80,294	80,294	96,843	44,289	6,32
4 ^η	103,944	93,686	10,259	59,670	13,30
5 ^η	158,056	90,553	67,503	76,647	9,08
6 ^η	329,403	33,209	296,194	136,704	9,38
7 ^η	495,615	32,273	463,342	183,190	11,56
8 ^η	466,221	32,915	433,305	140,144	4,96
9 ^η	572,622	22,712	549,910	205,189	19,60
10 ^η	635,820	23,986	611,834	260,144	38,20
11 ^η	635,820	41,071	594,749	260,144	18,33
12 ^η	653,070	33,480	619,590	280,144	34,85
13 ^η	670,320	12,726	657,594	280,144	21,85
14 ^η	718,793	41,368	677,425	208,044	60,35
15 ^η	729,890	197,357	532,533	210,144	274,00
16 ^η	729,890	184,435	545,455	210,144	286,50
17 ^η	639,569	134,743	504,826	210,144	129,60
18 ^η	278,285	68,135	210,150	105,144	88,56
19 ^η	346,311	52,458	293,853	195,086	24,40
20 ^η	336,784	50,689	284,64	195,086	21,68

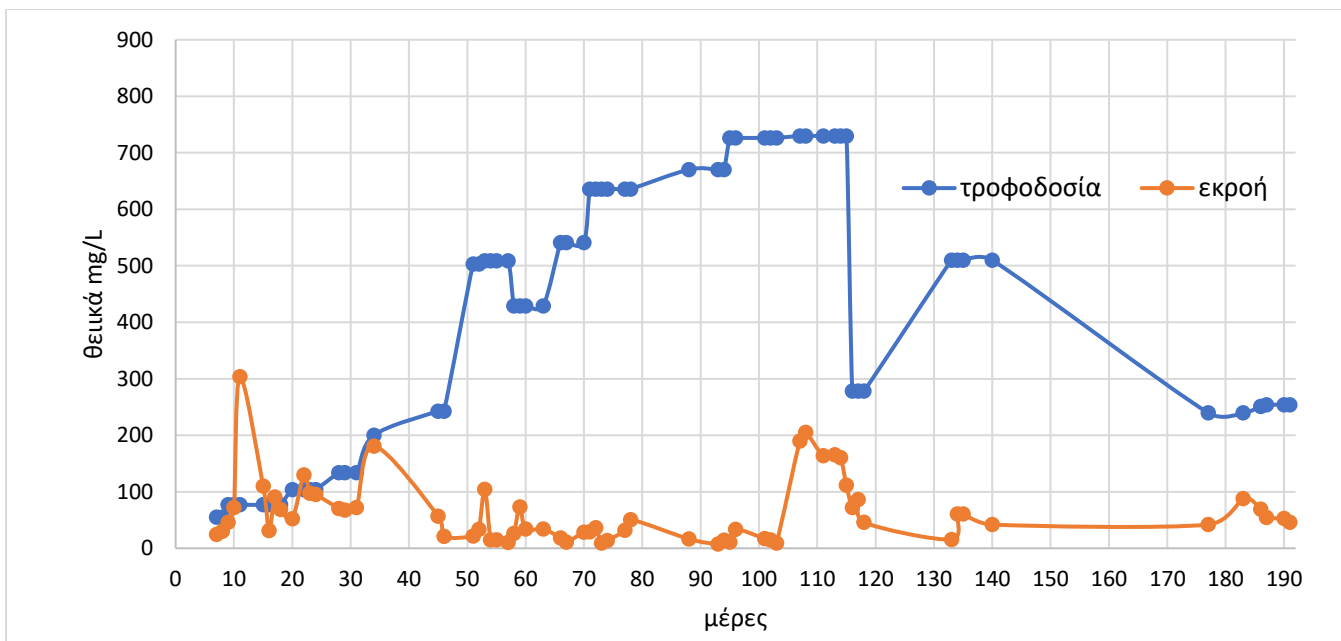
Η συσσώρευση των θειικών ιόντων μπορεί να οφείλονται σε πολλούς παράγοντες όπως η χημική σύνθεση της τροφοδοσίας, ο ρυθμός φόρτισης, η διάρκεια ανάπτυξης των μικροοργανισμών, καθώς εντός κάποιων ορίων οι θειούχες ενώσεις, συμπεριλαμβανομένου και του θείου αποτελούν θρεπτικά συστατικά για αυτούς, [51]. Αναλυτικότερα, από τον παραπάνω πίνακα, παρατηρούμε πως η συσσώρευση των θειικών κατά τις πρώτες φορτίσεις (1^η, 1g COD/LUASB-d έως 3^η, 1,55g COD/LUASB-d) ήταν χαμηλή πιθανότατα λόγω του μικρού χρόνου ανάπτυξης των μικροοργανισμών στον αντιδραστήρα και της μικρής ποσότητας θειικών ιόντων της τροφοδοσίας. Κατά τις επόμενες φορτίσεις, η διαφορά μεταξύ της τροφοδοσίας και της εκροής είναι μεγάλη, υποδεικνύοντας και μεγάλη συσσώρευση των θειικών ενώ, κατά τις τελευταίες φορτίσεις (18^η 3,66g COD/LUASB-d έως 20^η 2,3g COD/LUASB-d), η διαφορά της τροφοδοσίας και της εξόδου μειώθηκε. Στις ενδιάμεσες φορτίσεις δεν υπάρχει κάποιο σταθερό μοτίβο, συγκεκριμένα, στην 11^η φόρτιση (6,86g COD/LUASB-d), η ποσότητα SO₄ που εξήχθη αυξήθηκε, μπορεί εξαιτίας αυξημένης τροφοδοσίας SO. Στις φορτίσεις 12^η και 13^η (9,68 και 10,94 g COD/LUASB-d αντίστοιχα), η ποσότητα SO₄ εκροής παρέμεινε σταθερή παρόλο που η ποσότητα θειικών ιόντων τροφοδοσία αυξήθηκε, ενώ κατά τις φορτίσεις 14^η έως 16^η (8,87 και 11,35 g COD/LUASB-d) η ποσότητα θειικών στην εκροή αυξήθηκε. Στη 17^η φόρτιση (g COD/LUASB-d 8,55), τα SO₄ στην εκροή ήταν περισσότερα από αυτά στην τροφοδοσία. Από την άλλη, η

ποσότητα του σιδήρου καθορίζεται από την αραίωση που κάνουμε και παρατηρούμε πως μέχρι την 13^η φόρτιση αυξάνεται και έπειτα μειώνεται. Η ποσότητα σιδήρου στην εκροή είναι σε χαμηλά επίπεδα κατά κύριο λόγο, κάτι που υποδηλώνει πως έχει γίνει καλή αφομοίωση του σιδήρου και πώς κατά πάσα πιθανότητα έχει αντιδράσει με τα θειικά δημιουργώντας στερεά σύμπλοκα στην ιλύ του αντιδραστήρα.



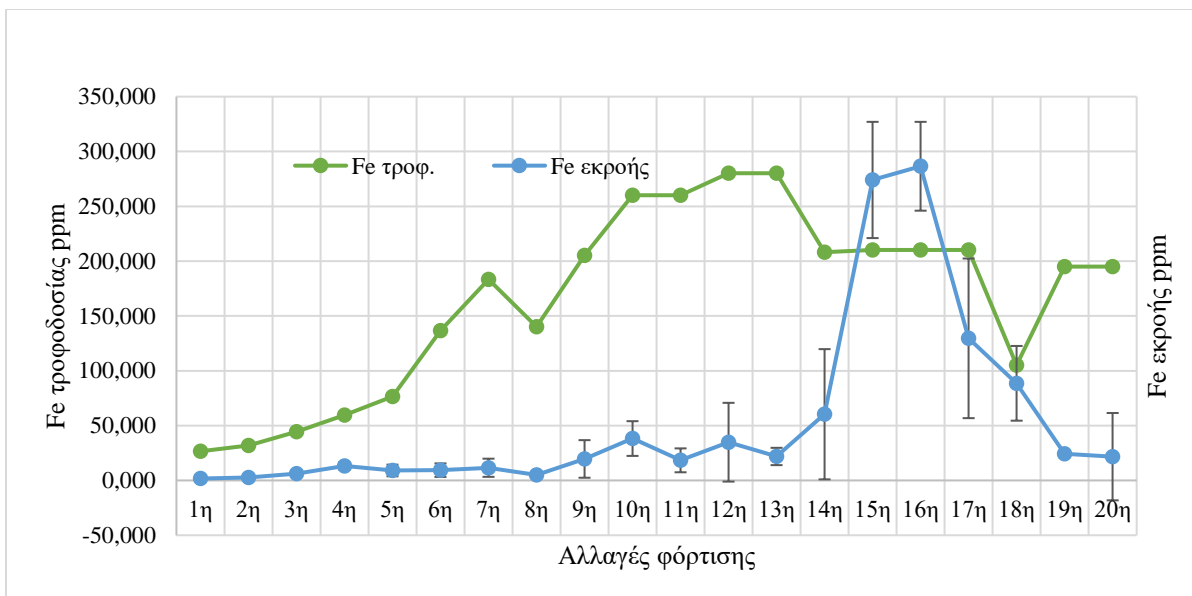
Διάγραμμα 4.4.1: Μεταβολή της συγκέντρωσης θεικών τροφοδοσίας (πράσινο) και εκροής (μπλέ) ανάλογα με τις αλλαγές φόρτισης

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα, παρουσιάζεται η αλλαγή της συγκέντρωσης θεικών στην τροφοδοσία (πράσινη γραμμή) και στην εκροή του συστήματος (μπλε γραμμή). Η συγκέντρωση θεικών στην είσοδο είναι ανάλογη με την οργανική φόρτιση, αυξάνεται σταδιακά παράλληλα με την αύξηση της φόρτισης και παρουσιάζει μέγιστη τιμή ίση με 729,89 mg/L στην 16^η αλλαγή (11,35 gCOD/L_{UASB-d}), η οποία είναι και η μεγαλύτερη οργανική φόρτιση που εισήλθε στο σύστημα. Από την άλλη, η συγκέντρωση των θεικών στην έξοδο δεν ακολουθεί την αύξηση την οργανικής φόρτισης. Παρουσιάζει μέγιστη τιμή, 197,357 mg/L στην 15^η φόρτιση (7,89 gCOD/L_{UASB-d}). Αναλυτικότερα, στην αρχή, παρατηρείται υψηλή εξαγωγή θεικών ενώσεων, ενδεχομένως επειδή ακόμα τα θειικά να μην είχαν ξεκινήσει την κατακρήμνιση με τα ιόντα σιδήρου και δεν παρέμεναν ως στερεά σύμπλοκα στην ιλύ του αντιδραστήρα [51]. Έπειτα, με την προσθήκη θεικών παρατηρείται πτώση των συγκεντρώσεων SO₄ στην έξοδο, γεγονός που μπορεί να υποδεικνύει την αντίδραση θεικών με τα ιόντα σιδήρου και δημιουργία FeS και FeS₂ [53].



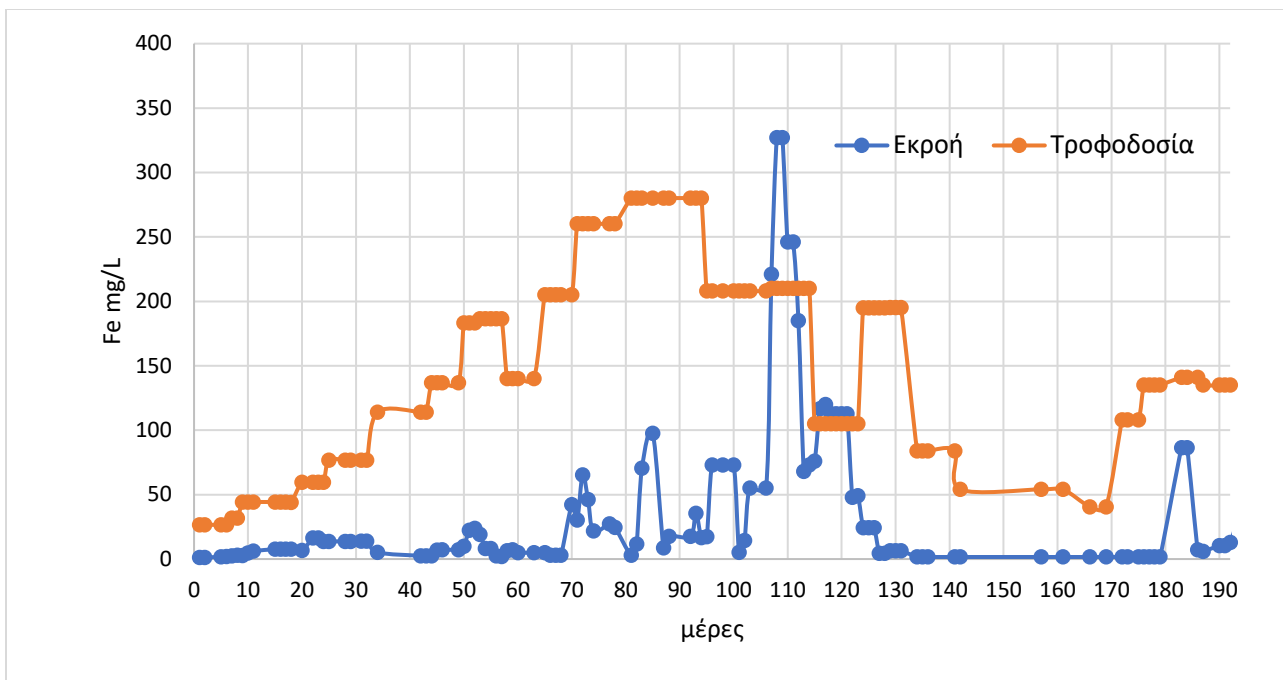
Διάγραμμα 4.4.2: Μεταβολή της συγκέντρωσης θεικών τροφοδοσίας και εκροής καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος

Στο παραπάνω διάγραμμα 4.4.2, παρουσιάζονται οι αλλαγές της συγκέντρωσης των θεικών στην τροφοδοσία (μπλε) και στην εκροή του συστήματος (πορτοκαλί). Στην τροφοδοσία, υπάρχει σχετική αύξηση θεικών μέχρι ενός σημείου και στην 16^η φόρτιση μειώνεται. Όσο αφορά την συγκέντρωση στην εκροή, παρατηρούμε πως υπάρχει διακύμανση, στην αρχή είναι αρκετά υψηλή όμως όταν αυξήθηκε η συγκέντρωσή τους στην τροφοδοσία (7^η φόρτιση) άρχισε να αυξάνεται και η αφομοίωση των θεικών. Γενικά, τα θειικά είναι δύσκολο να εξέλθουν από το σύστημα και μπορούν να βγουν είτε με την μορφή υδρόθειου στο βιοαέριο είτε ως θειώδη. Πιθανότητα η αυξημένη συγκέντρωση θεικών στην εισροή πυροδότησε το σχηματισμό συμπλόκων σιδήρου-θείου. Επίσης τα θειικά αντιδρούν με τα ιόντα σιδήρου που υπάρχουν στο σύστημα παράγοντας FeS και FeS_2 , δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο σύμπλοκα εντός των κόκκων της λάσπης [51]. Επειδή λοιπόν, η ποσότητα του θείου βρίσκεται και σε στερεή μορφή μέσα στο σύστημα δεν μπορεί να μετρηθεί στο εξερχόμενο απόβλητο.



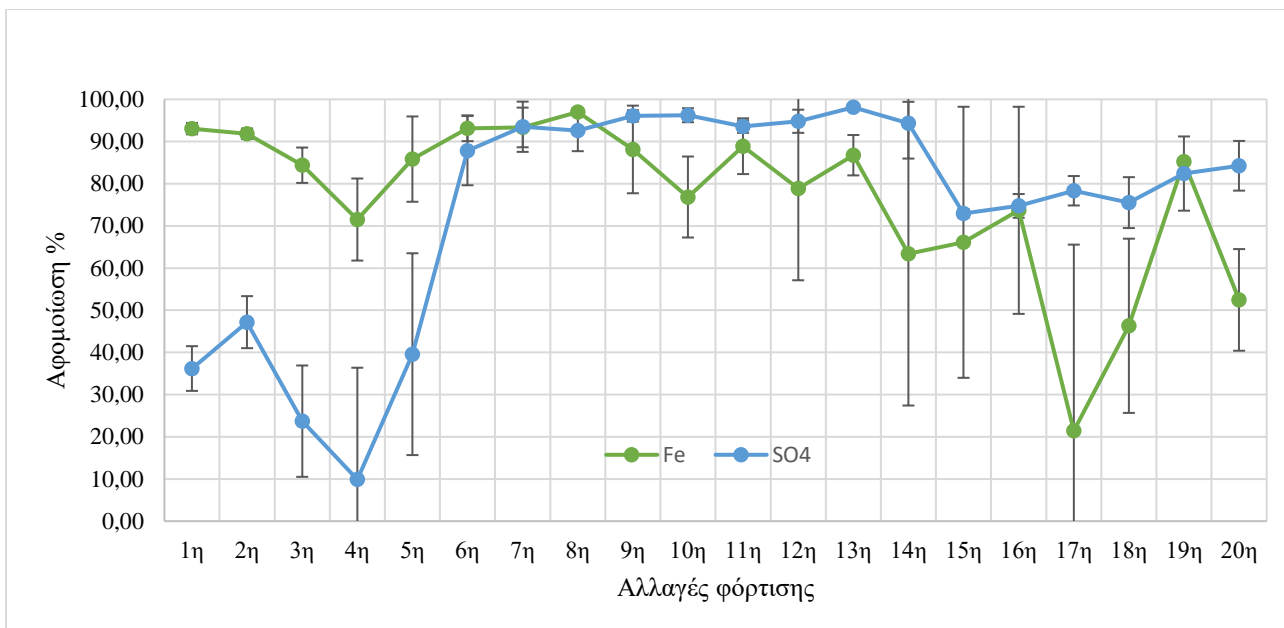
Διάγραμμα 4.4.3: Μεταβολή της συγκέντρωσης σιδήρου τροφοδοσίας και εκροής ανάλογα με τις αλλαγές φόρτισης

Παραπάνω, φαίνεται το διάγραμμα συγκέντρωσης σιδήρου στην τροφοδοσία (πράσινη γραμμή) και στην εκροή (μπλε γραμμή). Στην είσοδο η συγκέντρωση σιδήρου, μεταβάλλεται κυρίως από τις αραιώσεις του υδρολύματος αμύλου. Πιο συγκεκριμένα η ποσότητα σιδήρου της τροφοδοσίας προέρχεται από το $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, που χρησιμοποιείται για την Fenton και ελάχιστη ποσότητα σιδήρου προέρχεται από την μελάσα, που δεν μεταβάλλει αισθητά την συνολική ποσότητα σιδήρου. Από την άλλη πλευρά, στην εκροή αν και η συγκέντρωση διατηρείται σταθερή, παρατηρείται μία απότομη αύξηση, με τιμές 274 ppm και 286,5 ppm, στην 15^η και 16^η φόρτιση (7,89 gCOD/L_{UASB-d} και 11,35 gCOD/L_{UASB-d}) αντίστοιχα, η ποσότητα σιδήρου τροφοδοσίας και στις δύο αυτές φορτίσεις ήταν ίδια στα 210,114 mg/L). Αυτό όπως έχει ήδη εξηγηθεί οφείλεται στο γεγονός ότι η ποσότητα του σιδήρου που εξέρχεται από το σύστημα συνδέεται με τα θειικά που έχουν διπλασιαστεί σε αυτές τις 2 περιπτώσεις καθώς με την προσθήκη θεικών πραγματοποιείται κατακρήμνιση σιδήρου, δημιουργώντας στερεό σύμπλοκο στην λάσπη του αντιδραστήρα [51].



Διάγραμμα 4.4.4: Μεταβολή της συγκέντρωσης σιδήρου τροφοδοσίας και εκροής καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος

Στο διάγραμμα 4.4.4 παρουσιάζονται οι αλλαγές της συγκεντρώσεως σιδήρου στην τροφοδοσία (μπλε γραμμή) και στην εκροή (πορτοκαλί γραμμή). Η προσθήκη του σιδήρου στην τροφοδοσία γινόταν κατά την υδρόλυση του αρχικού εναιωρήματος αμύλου και η συγκέντρωση του σιδήρου άλλαζε καθώς άλλαζε και η αραίωση του αρχικού διαλύματος σε κάθε οργανική φόρτιση. Όπως φαίνεται, η συγκέντρωση σιδήρου μέχρι την 13^η φόρτιση έχει μία αυξητική τάση και στην συνέχεια μειώνεται αφού μειώνεται και το OLR εφαρμόζοντας μεγαλύτερη αραίωση. Από την άλλη, η συγκέντρωση σιδήρου στην εκροή του συστήματος παρουσιάζει αρκετές διακυμάνσεις. Μέχρι την 9^η φόρτιση, το ιόντα σιδήρου στην εκροή είναι σε αρκετά χαμηλά επίπεδα παρά την αυξανόμενη συγκέντρωσή τους στην τροφοδοσία. Στην 7^η φόρτιση (μέρα 53) παρατηρείται η συγκέντρωση του σιδήρου να αυξάνεται στην εκροή και στη συνέχεια να μειώνεται και πάλι σε πολύ χαμηλές τιμές. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι σε εκείνη τη φόρτιση ξεκίνησε να μπαίνει θειικό οξύ στο σύστημα. Είναι γνωστό πως ο σίδηρος μπορεί να κατακρημνιστεί παρουσία θείου εφόσον σχηματίζονται θειούχα σύμπλοκα σιδήρου. Στη 13^η φόρτιση (μέρα 90) όπου είχαμε και τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σιδήρου στην τροφοδοσία παρατηρείται όπως είναι λογικό και συσσώρευση σιδήρου στην εκροή. Ωστόσο και πάλι η αφομοίωση του σιδήρου στο σύστημα είναι μεγάλη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι σε εκείνη τη φόρτιση η ποσότητα του εισερχόμενου θειικού οξέος είχε διπλασιαστεί. Η σημαντικότητα της παρουσίας θεικών και της συσχέτισής τους με το ιόντα σιδήρου επιβεβαιώνονται και από το γεγονός ότι στην 17^η φόρτιση όπου παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση σιδήρου στην εκροή, η ποσότητα θειικού οξέος στην τροφοδοσία είχε μειωθεί από 368 σε 92 μL/L.



Διάγραμμα 4.4.5: : Μεταβολή της αφομοίωσης σιδήρου και θεικών επί τις εκατό ανάλογα με τις αλλαγές φόρτισης

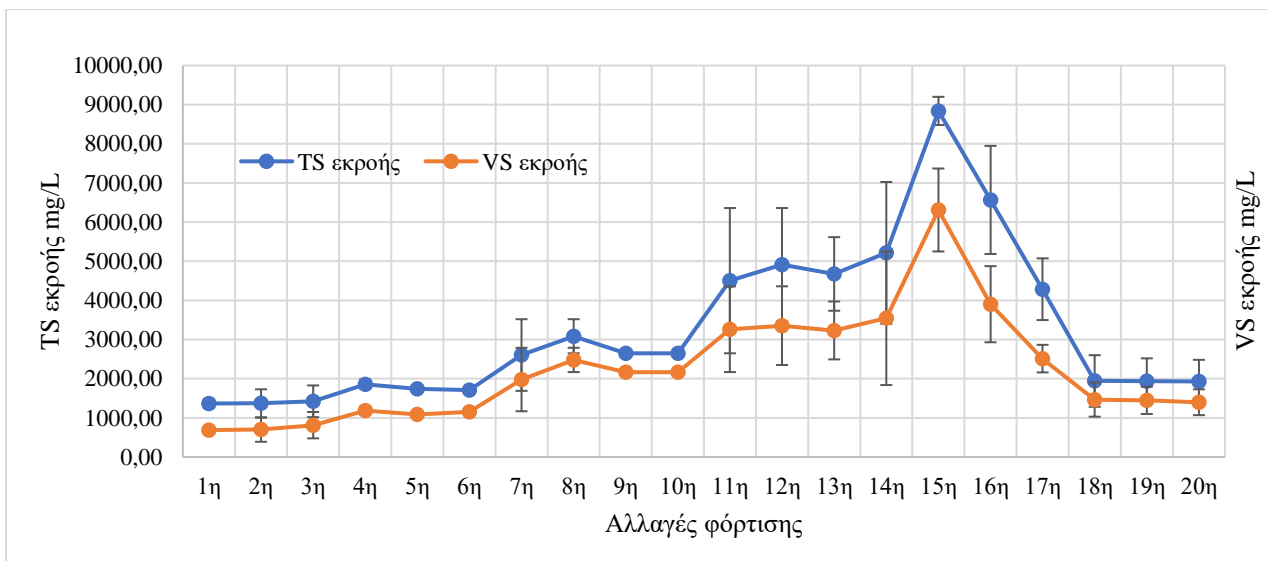
Στο συγκεκριμένο διάγραμμα, παρουσιάζεται η αλλαγή του ποσοστού αφομοίωσης σιδήρου (πράσινη γραμμή) και θεικών στο σύστημα (μπλε γραμμή). Παρατηρούμε πως η αφομοίωση του σιδήρου είναι αρκετά αποτελεσματική και κυμαίνεται σε υψηλά ποσοστά (<80%) με εξαίρεση στην 17^η φόρτιση (8,55 gCOD/L_{UASB-d}). Όσο αφορά, την αφομοίωση θεικών παρατηρούμε πως στην αρχή είναι σε χαμηλά επίπεδα μέχρι και την 4^η φόρτιση και μετά αυξάνεται. Από την 7^η φόρτιση όπου έχει πραγματοποιηθεί και η προσθήκη θεικού οξέος στην τροφοδοσία, παρατηρείται μια σχετική σταθερότητα στην αφομοίωση των θεικών ιόντων. Στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρείται αναλογική σχέση μεταξύ της αφομοίωσης των θεικών ιόντων και του σιδήρου. Εξαίρεση αποτελεί η 8^η φόρτιση η οποία ήταν η πρώτη μετά την εισαγωγή θεικού οξέος στο σύστημα. Επίσης διαφορές ως προς την τάση της αφομοίωσης θεικών και σιδήρου, παρατηρείται σε οργανικές φορτίσεις όπου το σύστημα ήταν ασταθές λόγω της προηγούμενης φόρτισης (10^η, 11^η, 17^η, 19^η και 20^η φόρτιση. Μπορούμε λοιπόν να επισημάνουμε πως η σταθερή αφομοίωση ιόντων σιδήρου και θεικών θα μπορούσε να αποτελεί και ένδειξη αντοχής του αντιδραστήρα στο ρυθμό οργανικής φόρτισης. Η συνολική καλή αφομοίωση τόσο των θεικών όσο και του σιδήρου όπως έχει ήδη ειπωθεί, οφείλεται στην δημιουργία στερεού συμπλόκου (FeS και FeS₂) μεταξύ των θεικών ιόντων και του σιδήρου [53].

4.5 : Ολικά και πτητικά στερεά, αιωρούμενα και πτητικά αιωρούμενα στερεά, ολικός φώσφορος

Πίνακας 11: Ολικός φώσφορος, TS-VS, TSS-VSS

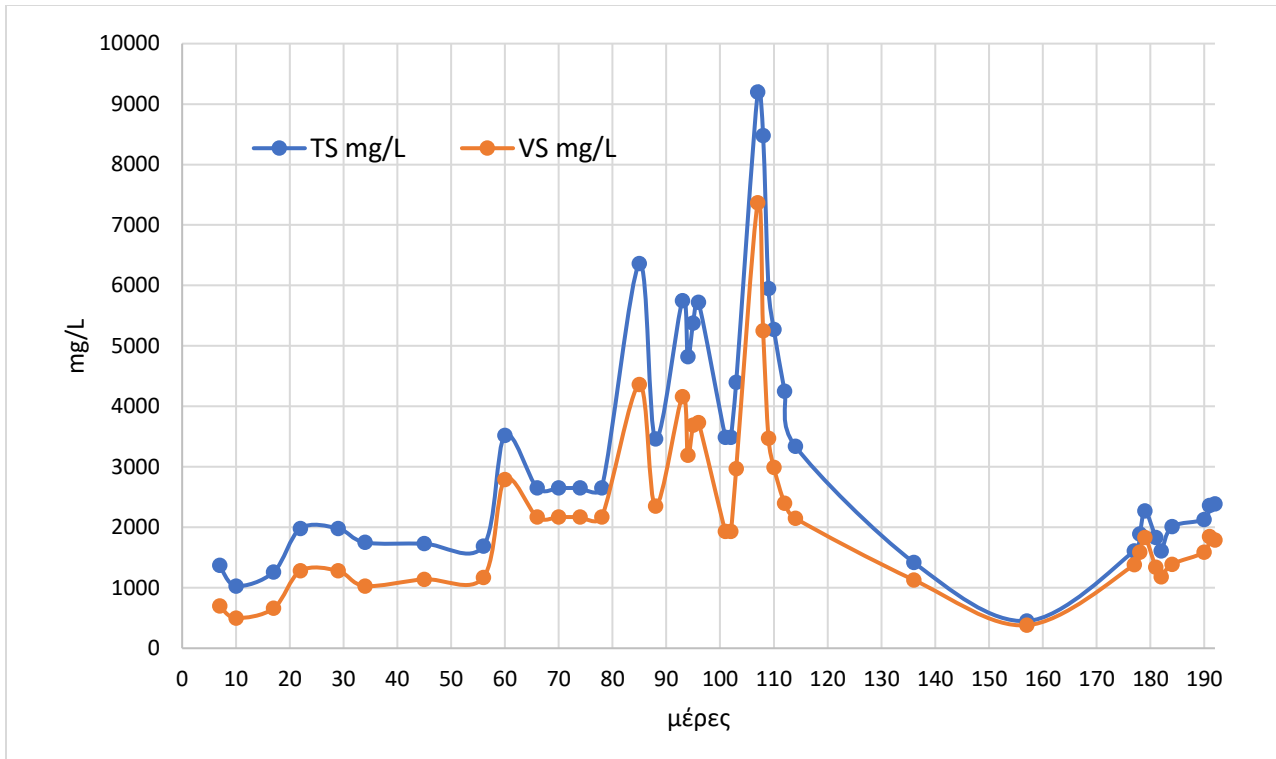
Αλλαγές φόρτισης	TS εκροής mg/L	VS εκροής mg/L	ολικός P εκροής mg/L	TSS mg/L	VSS mg/L	VSS/TSS %
1 ^η	1367	689	11,56	630,00	510,00	80,32
2 ^η	1370,00	700,00	11,80	545,00	475,00	86,80
3 ^η	1423,33	813,33	13,33	552,50	383,75	69,88
4 ^η	1860,00	1182,50	13,95	1410,00	1007,50	73,19
5 ^η	1740,00	1085,00	16,10	1086,67	765,00	73,75
6 ^η	1710,00	1155,00	16,90	1235,00	925,00	77,26
7 ^η	2605,00	1980,00	22,40	846,25	688,75	80,02
8 ^η	3085,00	2480,00	26,10	1770,00	1508,33	85,71
9 ^η	2650,00	2170,00	20,00	1743,33	1500,00	86,58
10 ^η	2650,00	2170,00	17,40	1837,50	1307,50	72,23
11 ^η	4505,00	3265,00	25,60	1133,33	990,00	87,77
12 ^η	4910,00	3355,00	30,50	2755,00	2233,33	83,84
13 ^η	4676,67	3233,33	29,33	2526,67	2076,67	82,87
14 ^η	5214,29	3544,29	31,09	2418,57	2001,43	83,15
15 ^η	8840,00	6310,00	39,10	2440,00	2005,00	83,30
16 ^η	6566,67	3903,33	35,27	1786,67	1440,00	80,77
17 ^η	4286,67	2513,33	20,33	852,50	665,00	78,60
18 ^η	1942,50	1466,67	16,35	830,00	684,00	81,93
19 ^η	1940,10	1447,56	15,95	831,88	694,38	84,12
20 ^η	1932,56	1399,89	15,78	829,79	682,56	82,26

Ο φωσφόρος που εισέρχεται στο σύστημα προέρχεται από την υδατοδιαλυτή ποσότητα της μελάσας, όμως υπάρχει πιθανότητα να εξέρχεται παραπάνω ποσότητα εξαιτίας των μικροοργανισμών της ύλης. Κανονικά, στην εκροή θα έπρεπε η ποσότητα του φωσφόρου να αυξάνεται όσο αυξάνονται και τα VS, γεγονός που συμβαίνει τις περισσότερες φορές. Παρατηρούμε επίσης πως τα ολικά και πτητικά στερεά (TS και VS αντίστοιχα) στην εκροή του συστήματος αυξάνονται σταδιακά με την αύξηση της οργανικής φόρτισης και παρουσιάζουν μέγιστη τιμή 8840,00 mg/L και 6310,00 mg/L αντίστοιχα, στην 15^η φόρτιση (7,89 g COD/LUASB-d). Επίσης, φαίνεται πως τα ολικά και τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS και VSS αντίστοιχα) μεταβάλλονται με τον ίδιο τρόπο. Τα δύο αυτά μεγέθη παρουσιάζουν μεγάλη αύξηση (TSS= 2755,00 mg/L και VSS= 2333,33 mg/L) στην 12^η φόρτιση όπου είχαμε βάλει και αρκετά μεγάλη ποσότητα αμύλου στο σύστημα (9,68 g COD/LUASB-d). Επίσης, το ποσοστό VSS/TSS % είναι καθόλες τις αλλαγές οργανικής φόρτισης αρκετά υψηλό (πάνω από 70+%) παρουσιάζοντας μέγιστη τιμή 87,77% στην 11^η φόρτιση (6,86g COD/LUASB-d).



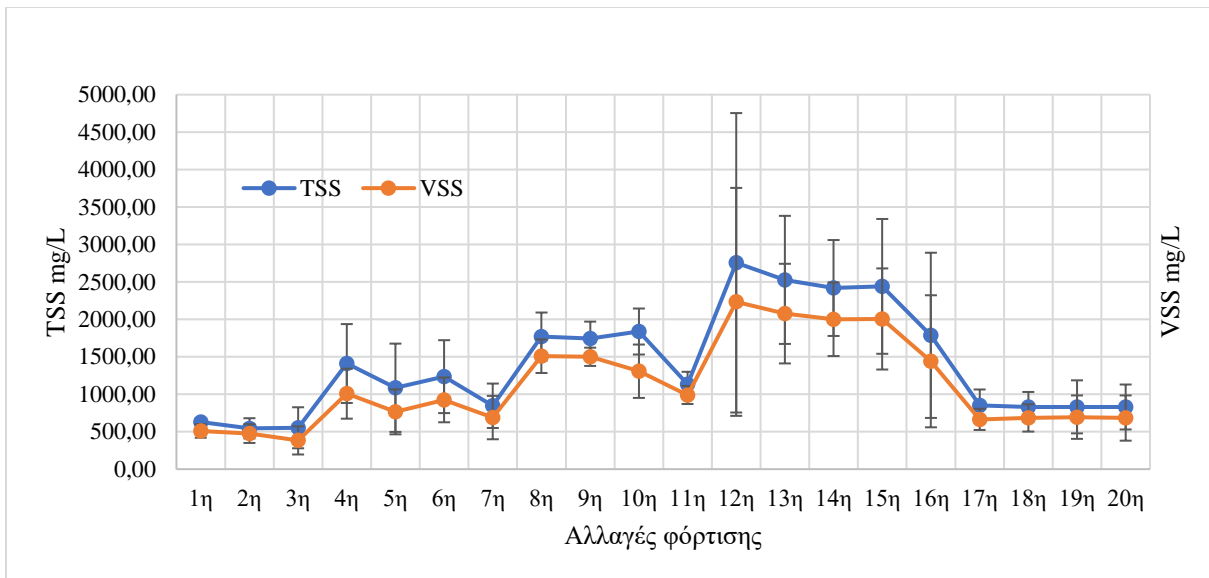
Διάγραμμα 4.5.1: Μεταβολή της συγκέντρωσης TS (μπλε) και VS (πορτοκαλί) εκροής ανάλογα με τις αλλαγές φόρτισης

Στο παραπάνω διάγραμμα συγκέντρωσης ολικών (μπλε γραμμή) και πτητικών στερεών (πορτοκαλί γραμμή), φαίνεται πως οι συγκεντρώσεις των στερεών αυξάνονται ανάλογα με την αύξηση της οργανικής φόρτισης. Τα ολικά στερεά παρουσιάζουν μέγιστη τιμή, 8840 mg/L, στην 14^η (8,87 gCOD/L_{UASB-d}) αλλαγή οργανικής φόρτισης και τα πτητικά στερεά, 6310 mg/L, στην 15^η (7,89 gCOD/L_{UASB-d}), οι αυξήσεις των συγκεντρώσεων TS και VS μπορούν να σχετίζονται με αυξημένη βιολογική δραστηριότητα και υψηλότερη παραγωγή βιοαερίου. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε πως, στην 15^η φόρτιση έγινε διπλασιασμός της ποσότητας θεικών στο σύστημα γεγονός που μπορεί να επηρεάσει την ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων που προκαλούν την απομάκρυνση των πτητικών στερεών. Τα σύμπλοκα θειούχου σιδήρου μπορούν να λειτουργήσουν ως αδρανή υλικά γύρω από τα οποία μπορούν να σχηματιστούν μεγαλύτεροι αναερόβιοι κόκκοι λάσπης [51]. Αυτοί οι κόκκοι όταν εξέρχονται από το σύστημα μεταφράζονται σε περισσότερα TS και μάλιστα με μικρότερο ποσοστό σε VS. Καθώς συνεχίζονται οι αλλαγές στην φόρτιση και μειώνονται τα gCOD/L_{UASB-d} παρατηρείται και πτώση στις συγκεντρώσεις των ολικών και πτητικών στερεών που εξέρχονται από το σύστημα, γεγονός που μπορεί να δείχνει είτε καλή συγκράτηση των αναερόβιων κόκκων εντός του αντιδραστήρα είτε καλή κατανάλωση του εισερχόμενου αποβλήτου αφού δεν αυξάνεται η συγκέντρωση των VS στην έξοδο.



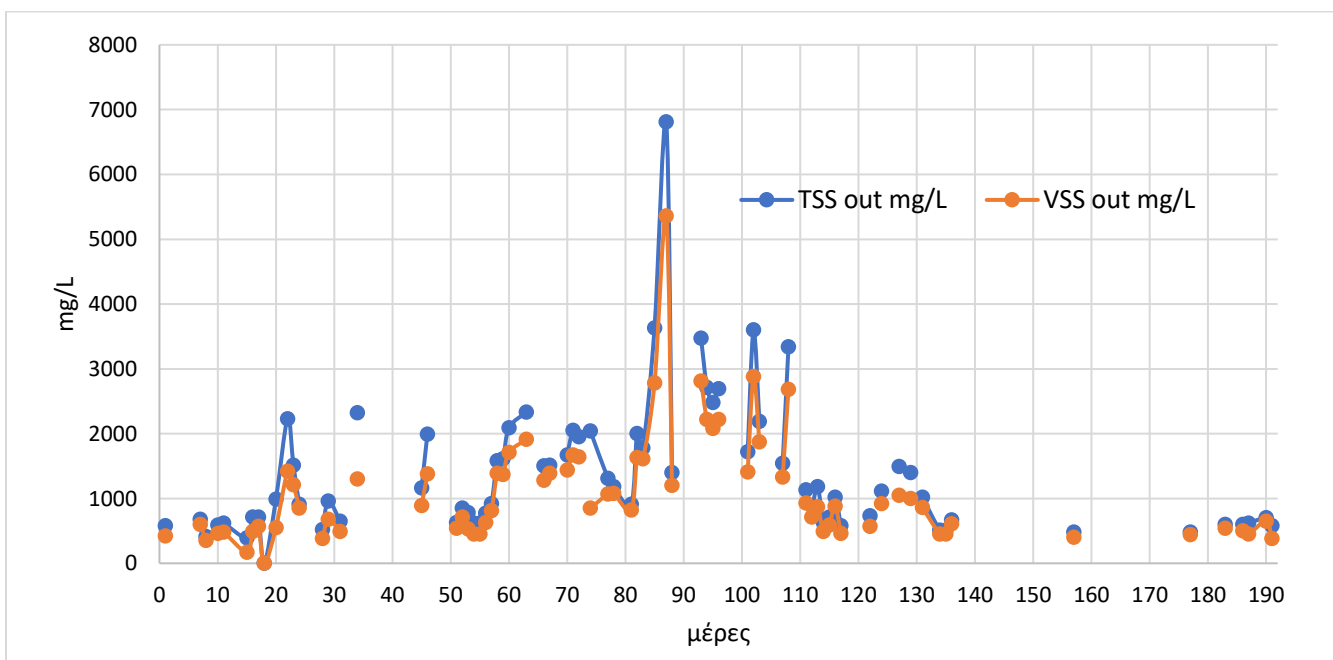
Διάγραμμα 4.5.2: Μεταβολή της συγκέντρωσης TS και VS εκροής καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος

Στο διάγραμμα 4.5.2, παρουσιάζεται η αλλαγή της συγκέντρωσης των TS (μπλε) και VS (πορτοκαλί) στην εκροή του συστήματος. Με βάση το διάγραμμα φαίνεται πως, υπάρχει μια γενική τάση αύξησης των συγκεντρώσεων TS και VS καθώς προχωράμε από τις αρχικές ημέρες προς τις μετέπειτα ημέρες της διεργασίας. Επίσης προς τις τελευταίες ημέρες, υπήρξε μία σημαντική μείωση (126 περίπου ημέρα και μετά) και έπειτα, οι συγκεντρώσεις παρέμειναν σε χαμηλά επίπεδα. Με την αύξηση του OLR, περισσότερα οργανικά εξέρχονται από το σύστημα, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο ότι είτε αυτά δεν μπόρεσαν να καταναλωθούν είτε έχει παραχθεί περισσότερη κυτταρική βιομάζα η οποία εξέρχεται από το σύστημα.



Διάγραμμα 4.5.3: Μεταβολή της συγκέντρωσης TSS και VSS εκροής ανάλογα με τις αλλαγές φόρτισης.

Το παραπάνω διάγραμμα, παρουσιάζει την συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (μπλε γραμμή) και των πτητικών αιωρούμενων στερεών (πορτοκαλί γραμμή) σε σχέση με την αλλαγή της οργανικής φόρτισης. Παρατηρείται, πως τα ολικά αιωρούμενα στερεά και τα πτητικά αιωρούμενα στερεά μεταβάλλονται σχεδόν με τον ίδιο τρόπο. Είναι αρκετά, ευαίσθητα στις μεταβολές της οργανικής φόρτισης και επηρεάζονται ακόμα και από μικρές αυξομειώσεις. Επίσης, εμφανίζουν και οι δύο συγκεντρώσεις μέγιστη τιμή, TSS 2755,00 mg/L και VSS 2233,33 mg/L στην 12^η αλλαγή φόρτισης (9,68 gCOD/L_{UASB-d}) υποδεικνύοντας ότι το σύστημα σε απότομα αυξημένο OLR, «διώχνει» τα στερεά που δεν είναι έτοιμο να αποδομήσει.



Διάγραμμα 4.5.4: Μεταβολή της συγκέντρωσης TSS και VSS εκροής καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος

Στο παραπάνω διάγραμμα, παρουσιάζονται οι μεταβολές της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών TSS (μπλε) και πτητικών αιωρούμενων στερεών VSS (πορτοκαλί) καθ' όλη την χρονική διάρκεια του πειράματος. Η τάση τους είναι σε απόλυτη συσχέτιση με τη μεταβολή των TS και VS αντίστοιχα (διάγραμμα 4.5.2). Παρατηρείται, σημαντική μεταβολή της ποσότητας των TSS στην εκροή ανά ημέρα, η οποία κυμαίνεται από αρκετά χαμηλές τιμές μέχρι και 6,8 g/L. Παρουσιάζουν, αύξηση με την πάροδο του χρόνου μέχρι την ημέρα 85 με 87 αλλά και αρκετές μειώσεις. Η συγκέντρωση των VSS ακολουθεί, παρόμοια τάση με αυτή των TSS και με βάση το διάγραμμα φαίνεται πως η ποσότητα των πτητικών αιωρούμενων στερεών είναι αρκετά υψηλή στο σύνολο αιωρούμενων στερεών του συστήματος. Παρατηρείται πως ο λόγος VSS/TSS είναι σχετικά χαμηλότερος τις μέρες 90 έως 115 όπου έχει διπλασιαστεί και η προσθήκη θεικών στην τροφοδοσία, Αυτό μπορεί να οφείλεται στον σίδηρο που έχει κατακρημνιστεί με τα θειικά στην ίλυ του αντιδραστήρα και δημιουργούν ανόργανα σύμπλοκα [53]. Γενικότερα, οι διακυμάνσεις στις τιμές των στερεών στην εκροή του αντιδραστήρα, μπορεί να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες, όπως η σύνθεση των αποβλήτων και η περιεκτικότητά τους σε ανόργανα συστατικά, ο βαθμός αποσύνθεσης του αζώτου από τα βακτήρια, και η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων όπως η ταχύτητα ροής και ο χρόνος παραμονής κατά την αναερόβια χώνευση [53].

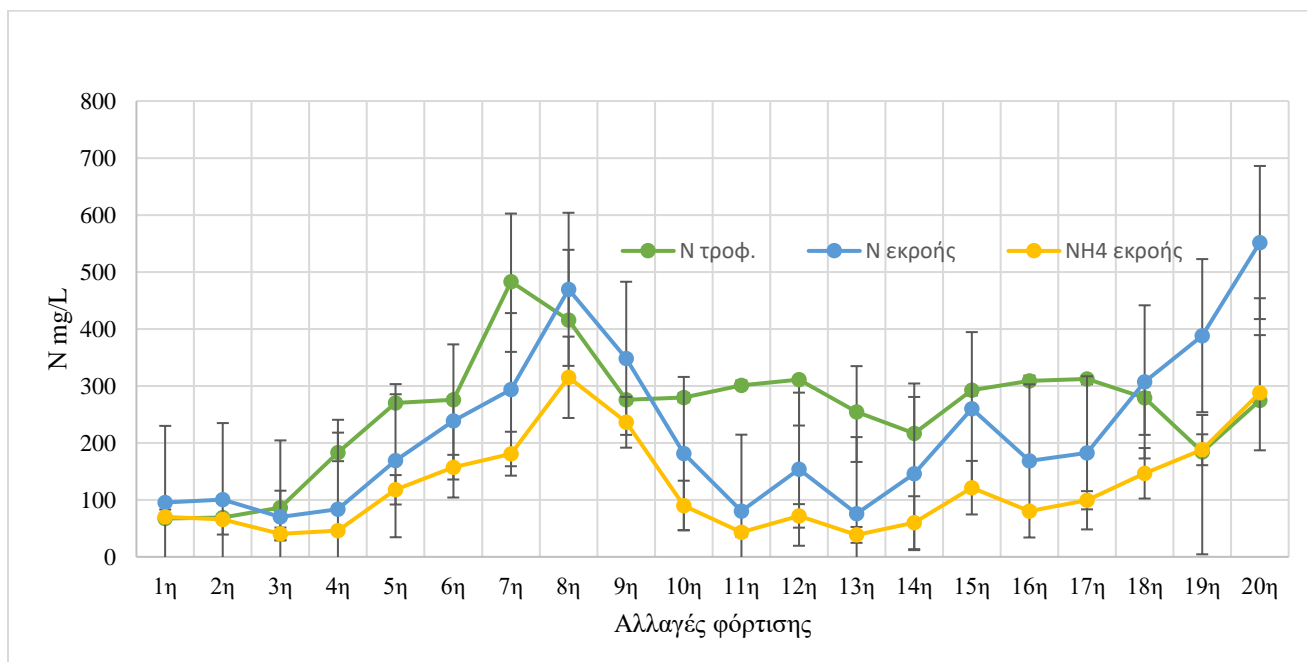
4.6 : Μέτρηση Αζώτου

Πίνακας 12: Μέτρηση ολικού αζώτου και αμμωνιακών

Αλλαγές φόρτισης	TN τροφοδοσίας mg/L	TN εκροής mg/L	NH ₃ -N τροφοδοσίας mg/L	NH ₃ -N εκροής mg/L	NH ₄ εκροή ς mg/L
1 ^η	67,28	62,34	15,94	33,12	70,40
2 ^η	69,00	65,49	16,85	34,95	65,70
3 ^η	86,25	47,72	18,84	22,31	40,61
4 ^η	183,10	58,43	19,26	25,22	45,86
5 ^η	270,28	104,84	16,60	63,96	117,71
6 ^η	276,00	151,99	46,49	86,55	157,37
7 ^η	483,00	193,90	61,75	99,53	181,05
8 ^η	415,63	296,23	68,59	173,29	315,16
9 ^η	276,00	197,06	28,89	151,38	236,20
10 ^η	279,85	111,50	28,89	69,92	90,08
11 ^η	301,14	46,74	42,16	33,33	42,93
12 ^η	310,88	97,99	43,52	55,87	71,90
13 ^η	254,36	45,82	35,61	30,00	38,55
14 ^η	216,47	87,49	30,31	58,76	59,96

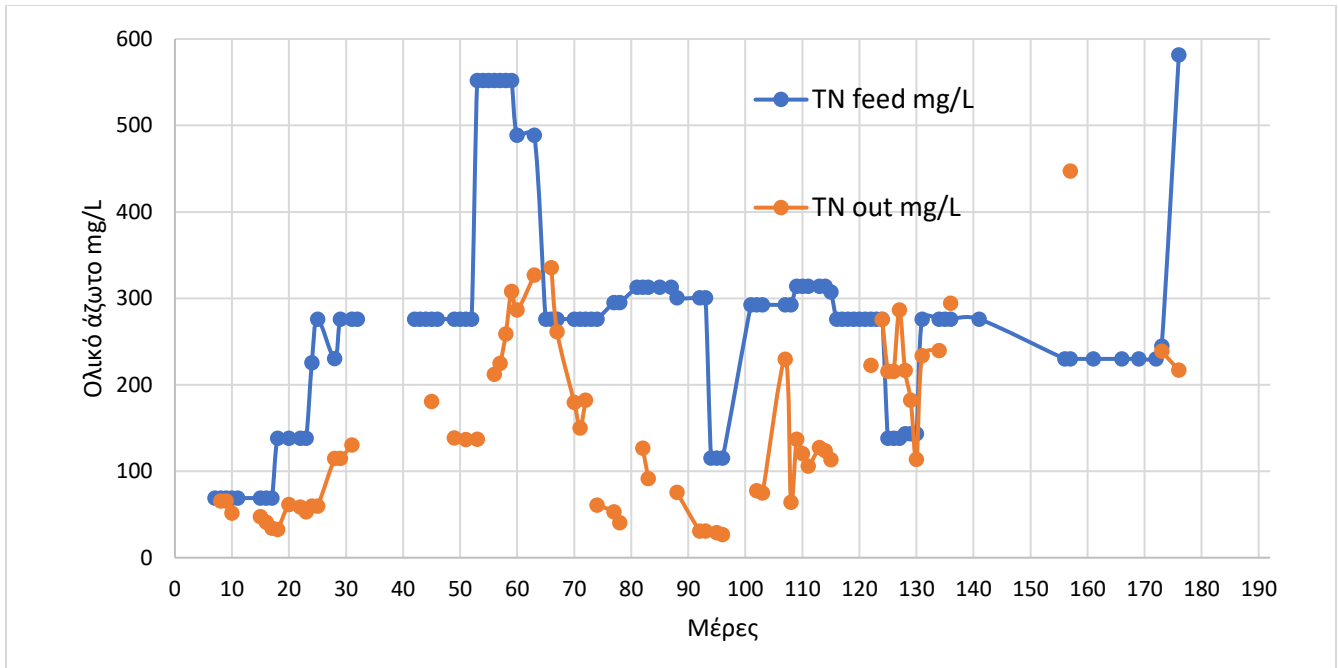
Αλλαγές φόρτισης	TN τροφοδοσίας mg/L	TN εκροής mg/L	NH ₃ -N τροφοδοσίας mg/L	NH ₃ -N εκροής mg/L	NH ₄ εκροής mg/L
15 ^η	292,50	146,99	40,95	113,10	121,40
16 ^η	308,70	106,99	43,22	61,40	80,55
17 ^η	312,38	117,53	43,73	65,00	99,36
18 ^η	279,12	203,69	39,08	103,40	146,64
19 ^η	184,00	235,56	25,76	152,67	188,00
20 ^η	274,33	325,45	38,41	226,21	288,08

Στον συγκεκριμένο πίνακα, παρουσιάζονται οι μετρήσεις ολικού αζώτου (TN) και αμμωνιακών (NH₃-N) στην τροφοδοσία και την εκροή του συστήματος. Το TN τροφοδοσίας αποτελεί την ποσότητα αζώτου που εισέρχεται στο σύστημα μέσω της τροφοδοσίας και προέρχεται από την ουρία. Από την άλλη το TN out αντιπροσωπεύει την ποσότητα αζώτου που εξέρχεται από το σύστημα και υποδεικνύει την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης αζώτου από την διεργασία. Αντίστοιχα, τα NH₃-N τροφοδοσίας είναι η ποσότητα αμμωνιακού αζώτου που προέρχονται από το οργανικό άζωτο, το οποίο εμπεριέχεται στην ουρία και μετά μετατρέπεται σε αμμωνιακά (ένα ποσοστό του) και τα NH₃-N out, είναι η ποσότητα αμμωνιακού αζώτου στην εκροή του συστήματος. Γενικά στην διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, υπάρχει συσσώρευση αζώτου, καθώς οι μικροοργανισμοί το χρησιμοποιούν είτε για τον πολλαπλασιασμό τους είτε για τον μεταβολισμό τους παίρνοντας οργανικό άζωτο και μετατρέποντάς το σε αμμωνιακά [51]. Η μέγιστη τιμή αζώτου παρατηρείται στην τελευταία φόρτιση (2,3 g COD/L_{UASB-d}) TN = 325,45 mg/L NH₃-N=226,21 mg/L.



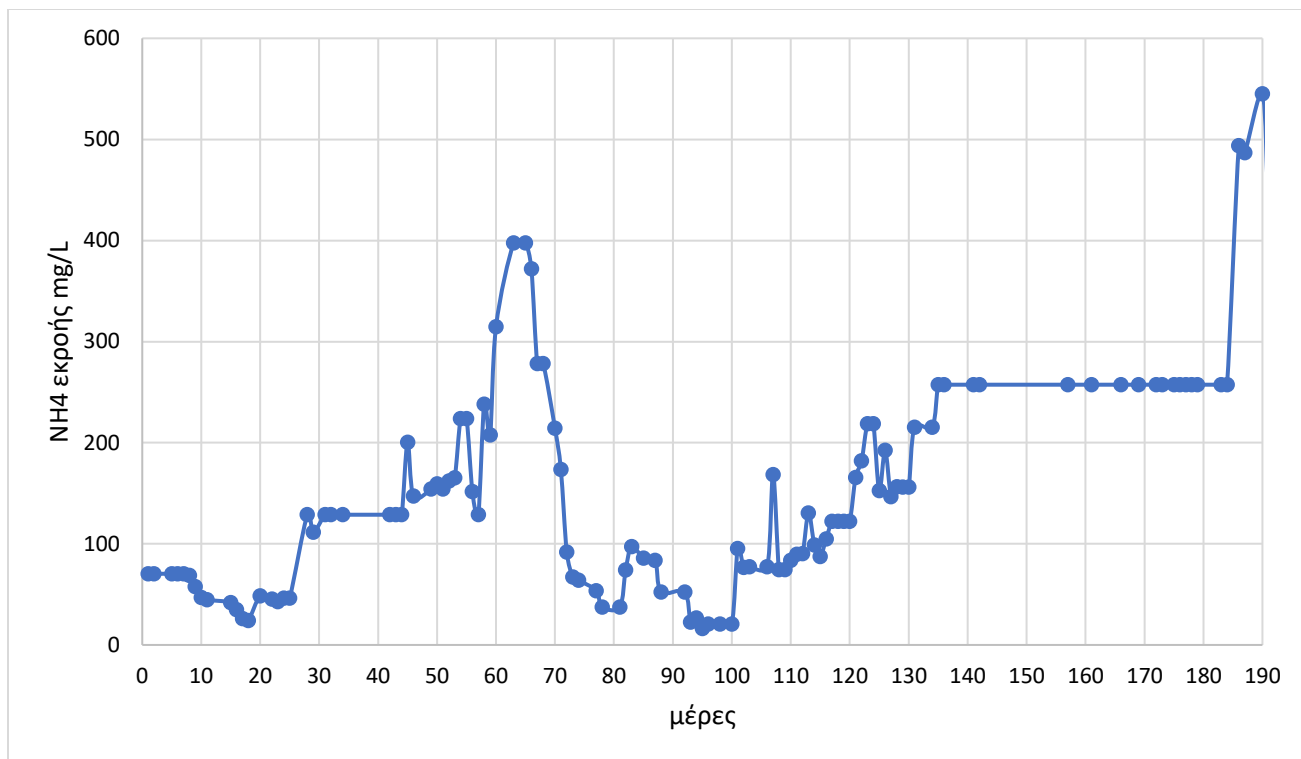
Διάγραμμα 4.6.1: Μεταβολή της συγκέντρωσης N της τροφοδοσίας και της εκροής ανάλογα με τις αλλαγές φόρτισης

Στο διάγραμμα, παρουσιάζεται η συγκέντρωση N στην τροφοδοσία (πράσινη γραμμή) και στην εκροή (μπλε γραμμή) του συστήματος καθώς και η συγκέντρωση των αμμωνιακών στην εκροή (κίτρινη γραμμή). Η συγκέντρωση στην είσοδο διατηρείται σχετικά σταθερή, με μέγιστη τιμή στην 7^η οργανική φόρτιση (7,06 gCOD/L_{UASB-d}) και οφείλεται στην αλλαγή της ποσότητας ουρίας στο σύστημα. Από την άλλη, η συγκέντρωση του αζώτου στην έξοδο, παρουσιάζει αρκετές αλλαγές κατά τις μεταβολές της οργανικής φόρτισης και έχει μέγιστη τιμή 551,65 mg/L, στην 20^η φόρτιση (2,3 gCOD/L_{UASB-d}), που μπορεί να οφείλεται στην αδυναμία των βακτηρίων να καταναλώσουν το οργανικό φορτίο που τους τροφοδοτήθηκε. Γενικότερα, σε πολλές περιπτώσεις, παρατηρείται ότι όταν το οργανικό φορτίο στην είσοδο αυξάνεται, η συγκέντρωση του αζώτου στην έξοδο μειώνεται. Η μεγαλύτερη ποσότητα ολικού αζώτου στην εκροή του αντιδραστήρα είναι με την μορφή αμμωνιακών. Ακόμη μία παρατήρηση που προκύπτει από το διάγραμμα είναι, πως η σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων N στην είσοδο και την έξοδο δεν φαίνεται να είναι γραμμική κατά μήκος όλων των δεδομένων, γεγονός που υπάρχει πιθανότητα να οφείλεται στο ότι η επεξεργασία του οργανικού αζώτου ενδέχεται να επηρεάζεται από ποικίλους παράγοντες και διαδικασίες που δεν είναι γραμμικές. Το ποσοστό του οργανικού αζώτου στην εκροή του αντιδραστήρα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 23-58% σε όλες τις φορτίσεις εκτός της τελευταίας. Η συσσώρευση του οργανικού αζώτου στην εκροή σε ποσοστό πάνω από 47% του ολικού αζώτου παρατηρείται στις φορτίσεις 1,2,3,4, 7, 17 και 18. Αυτή η συσσώρευση μπορεί να αποδοθεί στην περιορισμένη δραστηριότητα των αμμωνιοποιητικών βακτηρίων, στην υψηλή ποσότητα ουρίας στην εισροή, στην έκπλυση της βιομάζας ή στον ανεπαρκή χρόνο διεπαφής μεταξύ των αναερόβιων βακτηρίων και της τροφοδοσίας [51]. Βέβαια συγκριτικά με άλλες μελέτες πάνω στην διαχείριση οργανικού αποβλήτου ο μέσος όρος συγκέντρωσης αζώτου στην έξοδο του αντιδραστήρα κυμαίνονταν σε τιμές άνω των 500 mg/L, ενώ το πείραμα μας είχε μέσο όρο 218,88 mg/L, μία αρκετά καλή τιμή, που υποδηλώνει καλή επεξεργασία του οργανικού αζώτου από τους μικροοργανισμούς στον αντιδραστήρα [48]. Όσο αφορά τα αμμωνιακά στην εκροή, παρατηρείται μία μέγιστη τιμή στην 8^η (5,54 gCOD/L_{UASB-d}), όπου διπλασιάστηκε η ποσότητα της ουρίας στα 1,2 g/L και μία ακόμα αρκετά υψηλή τιμή στην 20^η (2,3 gCOD/L_{UASB-d}) οργανική φόρτιση όπου πραγματοποιήθηκε διπλασιασμός ουρίας από 0,3 στα 0,6 g/L. Η αποικοδόμηση του οργανικού αζώτου αυξάνει την συγκέντρωση των αμμωνιακών, καθώς οι μικροοργανισμοί της ιλύς χρησιμοποιούν το οργανικό άζωτο για το μεταβολισμό τους μετατρέποντας το σε αμμωνιακά ή το αξιοποιούν για να πολλαπλασιαστούν [47,52]. Σύμφωνα με μία μελέτη κατά την οποία απόβλητο πατάτας τροφοδοτήθηκε σε UASB αντιδραστήρα, ο μέσος όρος εκροής αμμωνιακών ήταν 240 mg/L, ενώ σε εμάς η μέση τιμή ήταν 122,88 mg/L, που μπορεί να σημαίνει πως τα βακτήρια μπορούσαν να καταναλώσουν το οργανικό άζωτο με το οποίο τα τροφοδοτούσαμε [48]. Τέλος, να αναφέρουμε πως οι αλλαγές στις συγκεντρώσεις αμμωνιακών της εξόδου δεν παρατηρήθηκαν στις υψηλότερες τιμές g COD/L_{UASB-d}, οπότε επισημαίνεται πως η συγκέντρωση των αμμωνιακών δεν είναι άμεσα ανάλογη με την οργανική φόρτιση αλλά επηρεάζεται από το λόγο C/N.



Διάγραμμα 4.6.2: Μεταβολή της συγκέντρωσης N τροφοδοσίας και εκροής καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος

Το παραπάνω διάγραμμα, παρουσιάζει τις αλλαγές στην συγκέντρωση αζώτου της τροφοδοσίας (μπλε γραμμή) και στην εκροή (πορτοκαλί γραμμή). Στην είσοδο, φαίνεται πως οι συγκεντρώσεις αζώτου παραμένουν σταθερές στην πλειονότητα των ημερών, καθώς εμείς τροφοδοτούσαμε το σύστημα με συγκεκριμένη ποσότητα (μέσω προσθήκης ουρίας). Στην εκροή του συστήματος οι συγκεντρώσεις του αζώτου παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις. Για τα χρονικά διαστήματα που αφορούν στη 7^η, 8^η, 18^η, 19^η και 20^η φόρτιση το ολικό άζωτο που εξέρχεται από το σύστημα είναι σε υψηλά επίπεδα. Σε αυτές τις φορτίσεις το σύστημα παρουσίαζε αστάθειες. Πιθανότατα το ολικό άζωτο που εξέρχεται οφείλεται στη συσσώρευση αμμωνιακών ιόντων στο σύστημα. Φαίνεται ότι τα βακτήρια δεν μπορούν να καταναλώσουν το φορτίο που τους τροφοδοτούμε εξαιτίας κορεσμού.



Διάγραμμα 4.6.4: Μεταβολή της συγκέντρωσης αμμωνιακών στην εκροή καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος

Η μεταβολή της συγκέντρωσης αμμωνιακών ανά ημέρα παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.6.4. Παρατηρείται, πως τα αμμωνιακά, έχουν μεγάλες διακυμάνσεις μέρα με την ημέρα. Επίσης παρατηρείται μία σχετική αύξηση μέχρι τις 70 πρώτες ημέρες (9^η φόρτιση) και στην συνέχεια πτώση της συγκέντρωσης μέχρι την 16^η φόρτιση. Η αυξημένη συγκέντρωση των αμμωνιακών στην εκροή του συστήματος στις περιπτώσεις με μεγάλους ρυθμούς οργανικής φόρτισης (10^η, 16^η φόρτιση) υποδηλώνει πιθανότατα την αδυναμία των αναερόβιων βακτηρίων να μετατρέψουν το άζωτο σε καινούργια κυτταρική βιομάζα. Όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο του θεωρητικού μέρους ο ρυθμός παραγωγής νέας κυτταρικής βιομάζας είναι αρκετά αργός και επιπλέον η συσσώρευση αμμωνιακών κατά την μετατροπή του οργανικού αζώτου, λειτουργεί ανασταλτικά ως προς την παραγωγή μεθανίου.

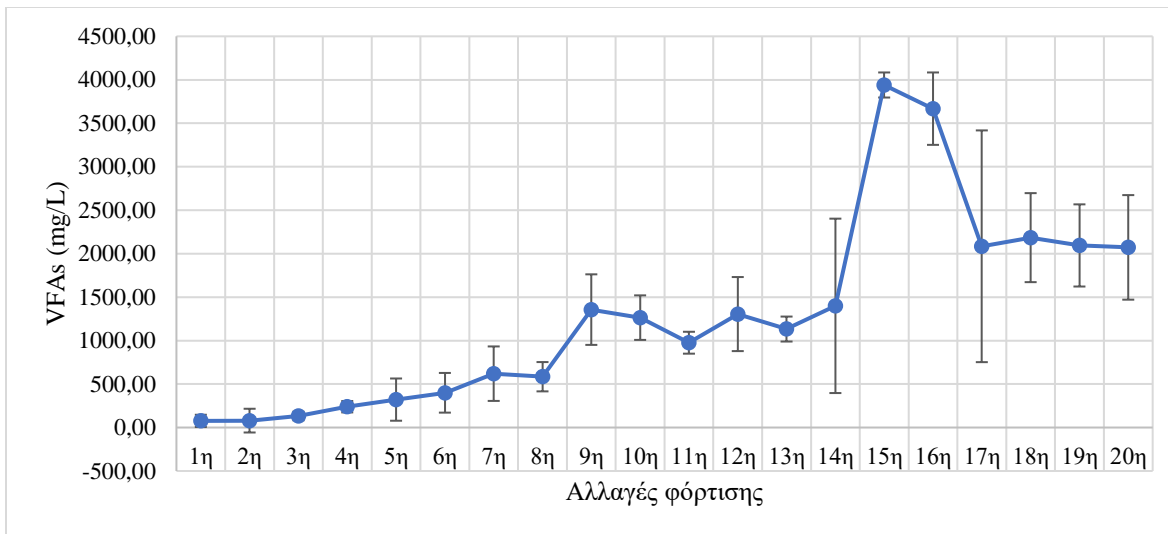
4.7 : Πτητικά λιπαρά οξέα, αλκαλικότητα και pH

Πίνακας 13: Πτητικά λιπαρά οξέα, αλκαλικότητα και pH

Αλλαγές φόρτισης	VFAs (mg/L)	ALK (CaCO ₃) (mg/L)	ALK(mg/L)	pH
1 ^η	76,32	311,27	395,74	7,02
2 ^η	79,40	323,33	491,67	7,13
3 ^η	132,69	361,25	389,06	6,85
4 ^η	239,28	296,67	390,63	6,60
5 ^η	321,07	547,33	441,67	6,60

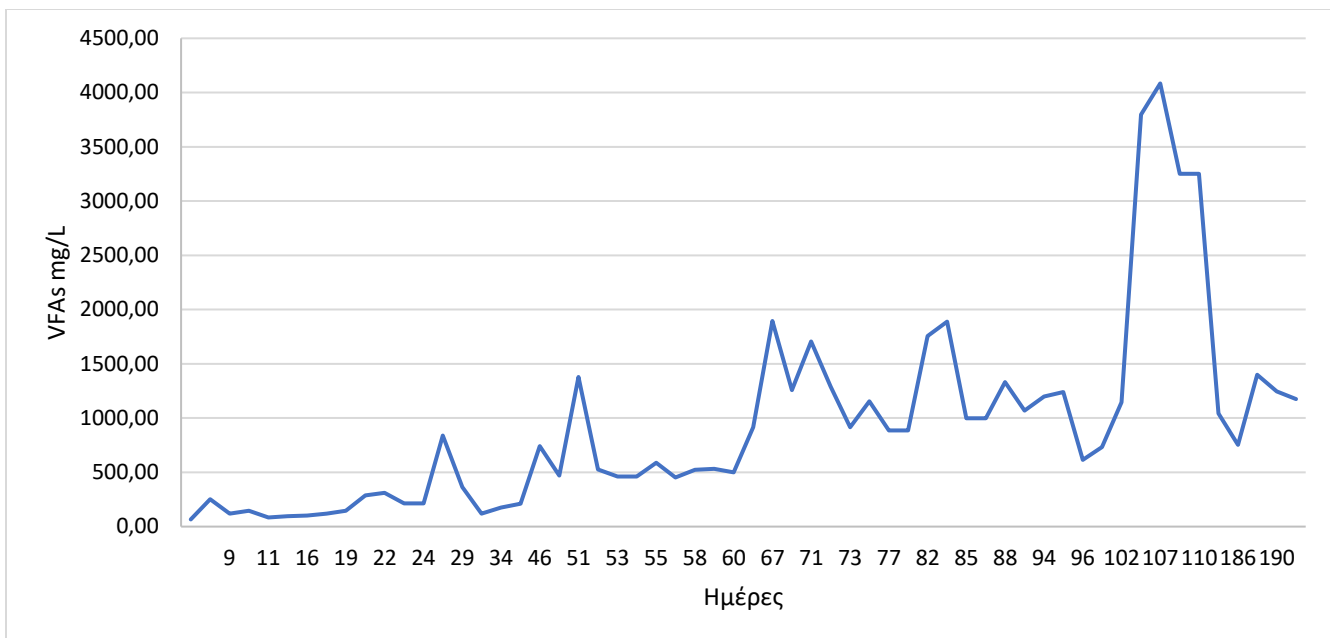
Αλλαγές φόρτισης	VFAs (mg/L)	ALK (CaCO ₃) (mg/L)	ALK(mg/L)	pH
6 ^η	399,80	523,33	690,63	6,45
7 ^η	619,51	572,22	814,29	6,58
8 ^η	584,53	597,33	880,00	6,74
9 ^η	1356,39	143,33	708,33	5,69
10 ^η	1264,17	115,56	695,00	5,88
11 ^η	975,63	13,33	600,00	6,27
12 ^η	1305,04	100,00	675,00	6,03
13 ^η	1132,79	104,45	716,67	5,84
14 ^η	1399,74	226,67	607,14	5,65
15 ^η	3940,18	1486,67	625,00	4,56
16 ^η	3667,96	810,00	1031,25	5,30
17 ^η	2084,95	402,67	916,25	5,73
18 ^η	2184,33	567,21	984,32	5,93
19 ^η	2094,56	543,12	972,06	6,95
20 ^η	2072,25	521,02	946,84	6,71

Τα VFAs είναι οργανικές ενώσεις που περιλαμβάνουν οξικό, προπιονικό, βαλερικό, βουτυρικό οξύ κ.ά. και αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα της διαδικασίας αναερόβιας χώνευσης κατά την αποσύνθεση των οργανικών υλικών στον αντιδραστήρα. Η αύξηση τιμής των πτητικών λιπαρών οξέων μπορεί να υποδεικνύει προβλήματα στη διεργασία, όπως ανεπαρκή αποδόμηση των οργανικών υλικών προς μεθάνιο. Η αλκαλικότητα είναι η ικανότητα ενός υγρού να δέχεται πρόσθετα ιόντα υδροξειδίου (OH⁻) χωρίς να αυξάνει σημαντικά τη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου (H⁺), δηλαδή να διατηρεί την αντίστασή της στην όξινη αλλαγή. Η όξινη ανθρακική αλκαλικότητα αναφέρεται στην αντίσταση ενός υγρού στην αλλαγή της όξινης τάσης λόγω της παρουσίας αλκαλικών ανθρακικών ιόντων (κυρίως HCO₃⁻ και CO₃²⁻) [50]. Η όξινη ανθρακική αλκαλικότητα και η ολική αλκαλικότητα είναι σημαντικοί δείκτες για την αξιολόγηση της ποιότητας των υδάτων και την παρακολούθηση των περιβαλλοντικών διαδικασιών. Σύμφωνα με τις μετρήσεις, παρατηρούμε πως όταν το OLR δεν ξεπερνούσε τα 7 g COD/L_{UASB-d}, η τιμή των VFAs έφτανε μέχρι τα 620 mg/L, όμως όταν το οργανικό φορτίο αυξήθηκε πάνω από 7 g COD/L_{UASB-d}, οι τιμές των VFAs ξεπέρασαν τα 1000 mg/L και δεν μειώθηκαν στις αρχικές τιμές, ούτε έπειτα από την μείωση του οργανικού φορτίου. Η όξινη ανθρακική αλκαλικότητα, παρουσιάζει ελάχιστη τιμή, 13,33 mg/L στην 11^η φόρτιση (9,68 g COD/L_{UASB-d}) και μέγιστη τιμή, 1486,67 mg/L στην 15^η φόρτιση (7,89 g COD/L_{UASB-d}). Από την άλλη, η ολική αλκαλικότητα παρουσιάζει μέγιστη τιμή 1031,25 mg/L στην 16^η φόρτιση (11,35g COD/L_{UASB-d}), η οποία ήταν και η μέγιστη τιμή OLR που τροφοδοτήθηκε στο σύστημα, αλλά γενικά η ολική αλκαλικότητα δεν παρουσιάζει ακραίες αποκλίσεις, όπως δείχνουν οι παραπάνω μετρήσεις.



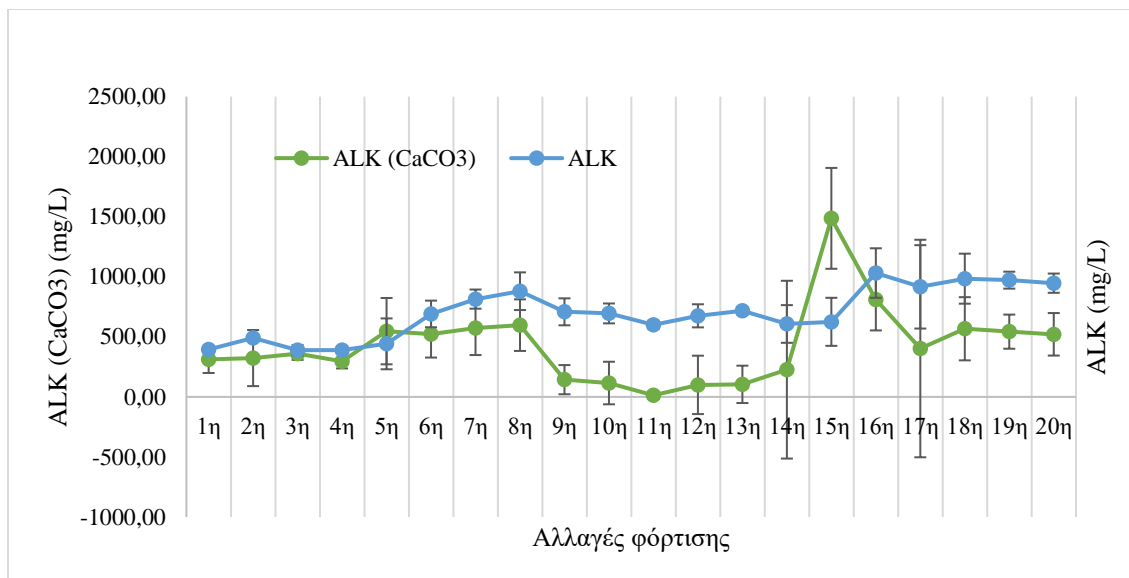
Διάγραμμα 4.7.1: Μεταβολή των VFAs ανάλογα με τις αλλαγές φόρτισης

Το παραπάνω διάγραμμα, παρουσιάζει την μεταβολή των πτητικών λιπαρών οξέων σε σχέση με τις μεταβολές της οργανικής φόρτισης. Παρατηρείται, πως η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων μεταβάλλεται σταδιακά, ανάλογα με την οργανική φόρτιση και παρουσιάζει μέγιστη τιμή ίση με 3940,18 mg/L στην 15^η φόρτιση (7,89 gCOD/L_{UASB-d}). Επιπλέον παρατηρείται από την τυπική απόκλιση στην 14^η και 17^η φόρτιση μεγάλη αστάθεια εντός της ίδιας της φόρτισης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η προηγούμενη φόρτιση και στις δυο περιπτώσεις ήταν μεγάλη με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται VFAs που τελικά εμφανίζεται σε επόμενο χρονικό διάστημα. Συμπεραίνεται λοιπόν πως όσο αυξάνεται η οργανική φόρτιση, παρατηρείται αύξηση των VFAs. Τα πτητικά λιπαρά οξέα είναι προϊόντα της βιολογικής αποδόμησης των οργανικών υλικών, και η αύξησή τους υποδεικνύει μεγαλύτερη βιολογική δραστηριότητα. Αυτό μπορεί να έχει επιπτώσεις σε άλλες βιοχημικές διαδικασίες, επηρεάζοντας την αλκαλικότητα και κατά συνέπεια στην παραγωγή μεθανίου.



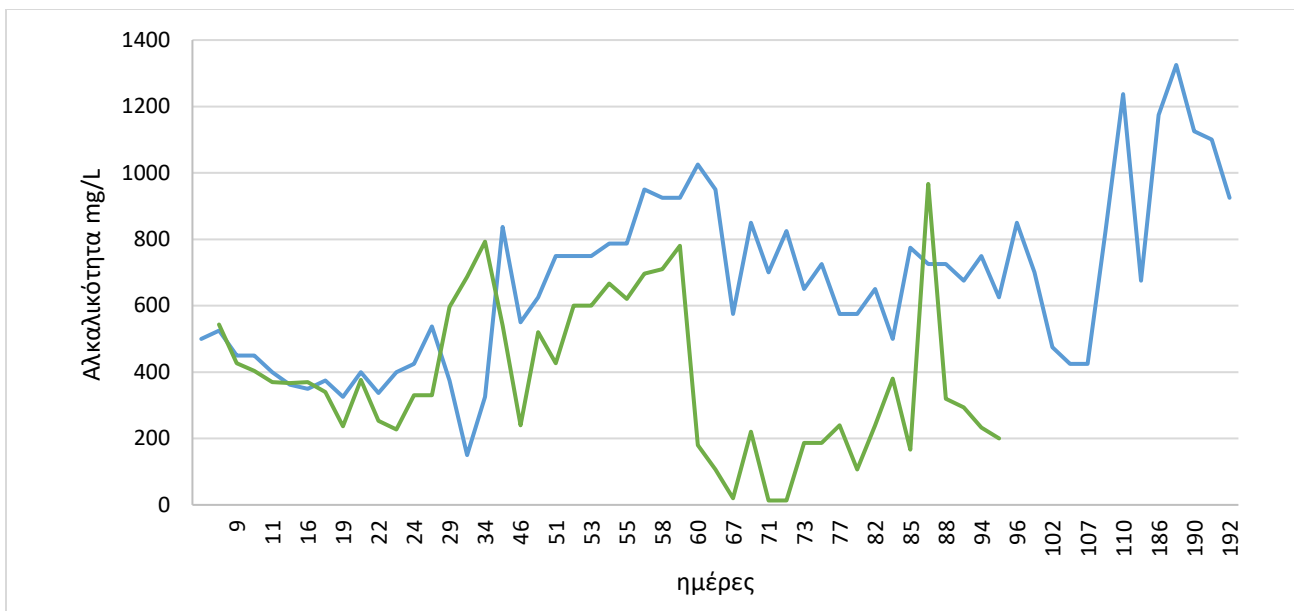
Διάγραμμα 4.7.2: Μεταβολή των VFAs στην εκροή καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος

Στο διάγραμμα 4.7.2, παρουσιάζονται οι αλλαγές των VFAs καθ' όλη την διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος. Στις αρχικές ημέρες υπάρχει αύξηση των VFAs και έπειτα σταθεροποίηση σε χαμηλά επίπεδα. Από την 8^η φόρτιση και μετά παρατηρείται συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων και για αυτό το λόγο μειώσαμε το OLR από 7 σε 5,5 g COD/L-d. Αφού μειώθηκε η συγκέντρωσή τους στην επόμενη φόρτιση αυξήσαμε ξανά το OLR σε 7,8 g COD/L-d. Στην 11^η φόρτιση (μέρα 79) το OLR μειώθηκε ξανά λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των VFAs. Μετά τη σταθεροποίησή τους και την επερχόμενη αύξηση του OLR στα 9,7 g COD/L-d τα VFAs αυξήθηκαν ξανά ως προς τη συγκέντρωση. Ωστόσο, θέλοντας να δούμε αν μπορεί το σύστημα να λειτουργήσει σε συγκεντρώσεις VFAs μεταξύ 1 και 2 g/L, συνεχίσαμε να αυξάνουμε το OLR από 9,7 σε 10,94 g COD/L-d (μέρα 90). Στη 13^η φόρτιση (μέρα 96) το OLR μειώθηκε κατά 1g COD/L-d αλλά το σύστημα δεν αποκαταστάθηκε ως προς την παραγωγή των VFAs. Για το λόγο αυτό ακολούθησαν επανηλειμμένες μειώσεις στο ρυθμό οργανικής φόρτισης αλλά η ποσότητα των VFAs παρέμενε σε απαγορευτικά για παραγωγή μεθανίου επίπεδα. Η αποκατάσταση έγινε τις τελευταίες μέρες του πειράματος. Όπως φαίνεται η ρύθμιση του OLR γινόταν και με βάση τη συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων αφού αυτά αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα μέχρι την παραγωγή μεθανίου. Η σταθεροποίησή τους σε χαμηλά επίπεδα δείχνει την καλή λειτουργία του αντιδραστήρα και την ανοχή του σε υψηλότερες οργανικές φορτίσεις.



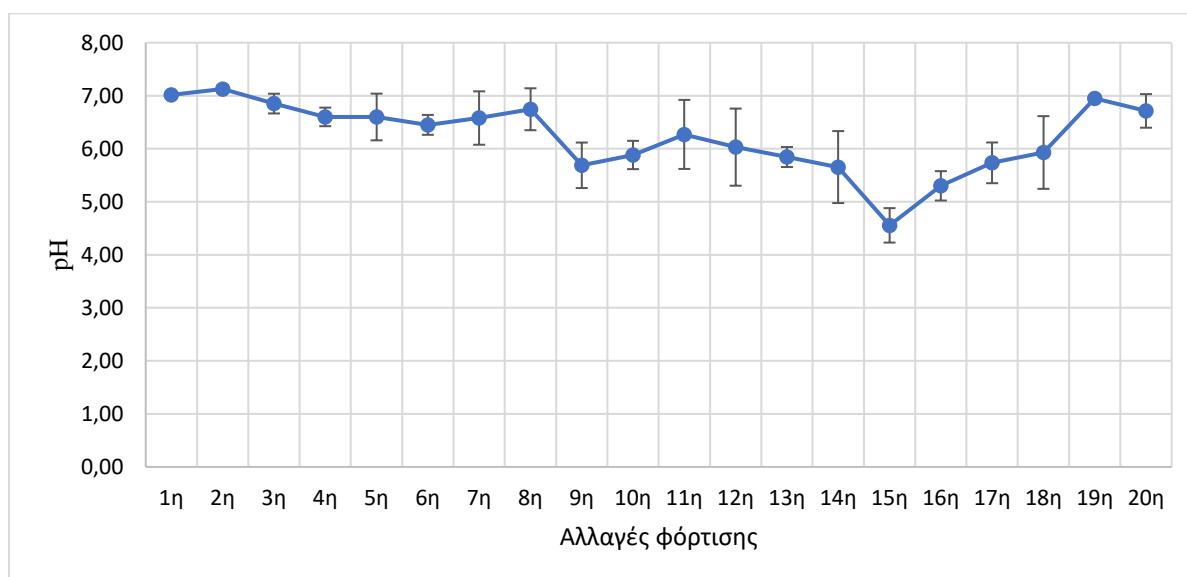
Διάγραμμα 4.7.3: Μεταβολή της ολικής και όξινης ανθρακικής αλκαλικότητας ανάλογα με τις αλλαγές φόρτισης.

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα, φαίνεται η αλλαγή της όξινης ανθρακικής αλκαλικότητας (πράσινη γραμμή) και της ολικής αλκαλικότητας (μπλε γραμμή) στην έξοδο του συστήματος σε σχέση με την οργανική φόρτιση. Η όξινη ανθρακική αλκαλικότητα, παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις συγκριτικά και με την ολική και έχουν μέγιστη τιμή στην 15^η φόρτιση (7,89 gCOD/L_{UASB-d}), 1486,67 mg/L και 16^η φόρτιση (11,35 gCOD/L_{UASB-d}) 1031,25 mg/L αντίστοιχα. Η ολική αλκαλικότητα, φαίνεται πως είναι σχετικά ανάλογη με τις μεταβολές της οργανικής φόρτισης, ενώ για την όξινη αλκαλικότητα δεν μπορούμε να καταλήξουμε σε κάποιο συμπέρασμα. Σε μια μελέτη που είχε διεξαχθεί, για την παραγωγή βιοαερίου από λύματα πατάτας, ο μέσος όρος αλκαλικότητας στη εκροή του αντιδραστήρα ήταν 10948 mg/L για HRT 48h και ίσος με 8638 mg/L για HRT 24h. Συγκριτικά με την συγκεκριμένη μελέτη και λαμβάνοντας υπόψη πως ο αντιδραστήρας της πειραματικής έρευνας μας λειτουργούσε χωρίς την συστηματική προσθήκη κάποιου ρυθμιστή της αλκαλικότητας, η τελευταία βρίσκεται σε πολύ καλά επίπεδα πράγμα που μπορεί να παρατηρηθεί και από τις μετρήσεις του pH, που φαίνονται παρακάτω στο διάγραμμα και είχαν παραμείνει σχεδόν πάντα εντός επιθυμητών ορίων. Γενικά, η αλκαλικότητα μπορεί να επηρεάσει τη βιολογική διαδικασία και τους τύπους των μικροοργανισμών που επικρατούν στο σύστημα. Οι αυξημένες αλκαλικές συνθήκες μπορεί να ευνοούν τα μεθανογόνα βακτήρια. Συνολικά, η αυξημένη αλκαλικότητα με την αυξημένη οργανική φόρτιση υποδεικνύει ένα στενό δεσμό μεταξύ των βιολογικών διαδικασιών, της αποδόμησης των οργανικών υλικών και της παραγωγής αλκαλικότητας από το ίδιο το σύστημα επεξεργασίας [48].



Διάγραμμα 4.7.4: Μεταβολή της ολικής (μπλε) και όξινης ανθρακικής αλκαλικότητας (πράσινη γραμμή) στην εκροή καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα, φαίνονται οι μεταβολές της ολικής (μπλε) και όξινης ανθρακικής αλκαλικότητας (πράσινο). Οι τιμές της ολικής αλκαλικότητας φαίνεται να διατηρείται σε σχετικά σταθερά επίπεδα κατά την πλειονότητα των ημερών, όμως υπάρχουν και μερικές μέρες (μέρα 50^η) όπου παρατηρείται μία αισθητή αύξηση. Από την άλλη, οι τιμές της όξινης ανθρακικής αλκαλικότητας κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα από αυτές της ολικής και παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις ανά ημέρα. Οι τιμές και στις δύο περιπτώσεις μεταβάλλονται ανάλογα μεταξύ τους και αντιστρόφως ανάλογα με τα VFAs (διάγραμμα 4.7.4). Όπως είναι αναμενόμενο με τη συσσώρευση των VFAs μειώνεται η ρυθμιστική ικανότητα του υγρού εντός του αντιδραστήρα και παρουσιάζει αστάθεια στις μεταβολές του pH.



Διάγραμμα 4.7.5: Μεταβολή του pH εκροής ανάλογα με τις αλλαγές φόρτισης.

Στο παραπάνω διάγραμμα, παρουσιάζεται η μεταβολή του pH σε σχέση με τις αλλαγές οργανικής φόρτισης. Παρατηρούμε πως το pH καθ' όλη διάρκεια των αλλαγών παραμένει σε ιδανικές τιμές για την καλή λειτουργία του συστήματος μας, όμως παρουσιάζει μία ελάχιστη τιμή (pH 4,56) στην 15^η φόρτιση (7,89 gCOD/L_{UASB-d}), που είναι οριακά εκτός του επιθυμητού εύρους τιμών (6,5-7,6 [31]). Η συγκεκριμένη χαμηλή τιμή, μπορεί να οφείλεται στο διπλασιασμό της ποσότητας θεικού της τροφοδοσίας και στην ανάγκη κάποιου χρονικού διαστήματος ώστε το σύστημα να μπορέσει να επανέλθει στην πρότερη κατάστασή του. Επίσης, σε μία έρευνα αναερόβιας χώνευσης αποβλήτου πατάτας με αντιδραστήρα UASB, διαπιστώθηκε πως το pH εκροής είχε διατηρηθεί ίσο με 8 παρόλο που το pH της εισόδου κυμαίνονταν από 5,2 μέχρι και 8 [48]. Αν και το pH στην δική μας τροφοδοσία έφτανε ακόμα και πολύ χαμηλές τιμές (3,19), το σύστημα μπόρεσε να διατηρήσει τιμές pH που δεν ξεπερνούν το 7,6 συγκεκριμένη η ανώτερη τιμή pH που παρατηρήθηκε ήταν 7,13 στην 2^η φόρτιση (gCOD/L_{UASB-d}).

Πάνω στο συγκεκριμένο θέμα, δηλαδή, στην παραγωγή βιοαερίου από απόβλητο αμύλου με UASB έχουν διεξαχθεί αρκετές έρευνες. Σε κάποιες από αυτές, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής μεταβάλλονταν, κάτι που δεν ισχύει στην δική μας περίπτωση όπου κρατούσαμε σταθερό τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, ενώ σε άλλες η πειραματική διάταξη ήταν διαφορετική (πχ η χωρητικότητα του UASB αντιδραστήρα) κ.ά., όμως οι βασικές αρχές ήταν ίδιες, πιο συγκεκριμένα ο τύπος του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε ήταν UASB, η διεργασία που εφαρμόστηκε για την παραγωγή βιοαερίου ήταν η αναερόβια χώνευση και το απόβλητο προερχόταν από βιομηχανία πατάτας. Σύμφωνα λοιπόν με μελέτες, που πραγματοποιήθηκαν με λύματα από απόβλητο πατάτας, στην μεσόφιλη φάση (37°C) και με διάφορους HRT (8,6,5,4 ημέρες), έχει διαπιστωθεί πως ένας UASB αντιδραστήρας μπορεί να διατηρήσει σταθερή λειτουργία με ορισμένα όρια τροφοδοσίας οργανικού φορτίου (1,5-16 g COD/L_{UASB-d}) [47]. Παρατηρείται επίσης όπως είναι λογικό, πως η παραγωγή βιοαερίου αυξάνεται παράλληλα με την αύξηση του οργανικού φορτίου. Σε μια έρευνα που προαναφέρθηκε [48] αντιδραστήρας UASB λειτούργησε για 112 ημέρες με δύο διαφορετικούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής (HRTs), των 48 ωρών και 24 ωρών. Αρχικά, ξεκίνησε με ένα HRT 48 ωρών και μια οργανική φόρτιση 1,5 kgCOD/m³·d. Στη συνέχεια, ο HRT μειώθηκε στις 24 ώρες και η οργανική φόρτιση αυξήθηκε σε 4,23 kgCOD/m³·d. Αυτές οι αλλαγές στο HRT και την οργανική φόρτιση δεν επηρέασαν αρνητικά τη λειτουργία του UASB, όπως παρατηρήθηκε και υπογραμμίζεται η αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας UASB στην επεξεργασία αποβλήτων, καθώς και τη σημασία της βέλτιστης ρύθμισης των παραμέτρων για την επίτευξη υψηλών ποσοστών απομάκρυνσης COD και παραγωγής βιοαερίου [48]. Από την μελέτη των Lu et al [49], όπου ερευνάται ο ρόλος του ρυθμού φόρτισης οργανικού φορτίου (OLR) στην παραγωγή βιοαερίου και την απομάκρυνση COD σε ένα σύστημα UASB, επίσης παρατηρήθηκε ότι καθώς η οργανική φόρτιση αυξάνεται, ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου αυξάνεται γραμμικά. Αυτό υποδηλώνει ότι μεγαλύτερες ποσότητες οργανικού υλικού εισέρχονται στο σύστημα, οδηγώντας σε αυξημένη παραγωγή βιοαερίου. Επίσης, η σύνθεση του βιοαερίου επηρεάζεται από τον ρυθμό φόρτισης. Αναλυτικότερα, το ποσοστό του μεθανίου στο βιοαέριο αυξάνεται με την αύξηση του οργανικού φορτίου μέχρι ένα σημείο, και στη συνέχεια μειώνεται, γεγονός που ενδέχεται να συμβαίνει εξαιτίας της αυξημένης ταχύτητας ροής και του κινδύνου υπερφόρτωσης του συστήματος. Επίσης, όσο η οργανική φόρτιση αυξάνεται, η απομάκρυνση του COD μειώνεται ελαφρά. Το γεγονός αυτό συνδέεται με την αυξημένη ταχύτητα ροής, που ενδέχεται να μειώνει τον χρόνο επαφής των κόκκων με τα ρυπαντικά στοιχεία του υδάτινου ρευστού. Τέλος, η μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου, αλλά και σε μείωση της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης του COD. Κατά την ανάκαμψη του συστήματος, η παραγωγή

βιοαερίου και η απομάκρυνση του COD ήταν λιγότερο σταθερές και αποδοτικές [49]. Σε μία ακόμη μελέτη [54] όπου πριν την αναερόβια χώνευση είχε υπάρξει προεπεξεργασία (pre-acidification) του αποβλήτου, παρατηρείται πως η σύνθεση του βιοαερίου διακυμάνθηκε σταθερά και η παραγωγή του συσχετίστηκε θετικά με τον ρυθμό οργανικής φόρτισης. Ωστόσο, η αύξηση του οργανικού φορτίου πέραν ενός σημείου μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του ποσοστού του CO₂ στο βιοαέριο, ενδεχομένως λόγω υπερβολικής φόρτισης του συστήματος.

Από τις παραπάνω μελέτες, αν και είχαν διαφορετικές μεταβλητές από την δική μας (μεταβλητό υδραυλικό χρόνο παραμονής) καταλήξαμε σε παρόμοια συμπεράσματα. Πρώτον, πως η βιολογική επεξεργασία των υδάτινων αποβλήτων με τη χρήση UASB συστημάτων φαίνεται να εξαρτάται σημαντικά από τον ρυθμό οργανικής φόρτισης. Δεύτερον, πως η βέλτιστη απόδοση επιτυγχάνεται σε συγκεκριμένες συνθήκες οργανικού φορτίου, όπου η παραγωγή βιοαερίου είναι αποδοτική και η απομάκρυνση του COD είναι υψηλή. Επίσης, στο πόσο σημαντική είναι η παρακολούθηση και προσαρμογής των παραμέτρων λειτουργίας κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας υδάτων αποβλήτων, προκειμένου να επιτευχθούν ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά την παραγωγή βιοαερίου και την απομάκρυνση του COD. Τέλος, πως το σύστημα, αντέχει ορισμένη ποσότητα οργανικού φορτίου πριν φτάσει σε κορεσμό.

Συμπεράσματα:

Σε αυτή την διπλωματική εργασία εξετάστηκε η αξιοποίηση του αμύλου προς την κατεύθυνση της παραγωγής ενέργειας. Στόχος ήταν η διερεύνηση της βέλτιστης λειτουργίας του αντιδραστήρα UASB με μεγιστοποίηση της παραγωγής μεθανίου και σταθεροποίηση της χώνευσης του οργανικού φορτίου του αμύλου. Η μελέτη έδειξε πως το συγκεκριμένο άμυλο που προκύπτει σαν απόβλητο από βιομηχανία παραγωγής chips αποτελεί μία καλή πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαερίου με υψηλό ποσοστό μεθανίου.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η αύξηση στο ρυθμό οργανικής φόρτισης του αντιδραστήρα, ισοδυναμεί σε αύξηση παραγωγής βιοαερίου. Ωστόσο, εάν η αύξηση στο ρυθμό αυτό δεν πραγματοποιείται ομαλά και ξεπερνάει το 1g COD/L-day, υπάρχει κίνδυνος να διαταραχθεί το σύστημα και να δυσκολευτεί να φτάσει ξανά τις αποδόσεις που είχε πριν την απότομη αλλαγή. Απότομες αυξήσεις στην οργανική φόρτιση έχουν σαν αποτέλεσμα αλλαγές στο pH, στην συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών και στην αλκαλικότητα του αντιδραστήρα. Η παραγωγή βιοαερίου από άμυλο, είναι μια διεργασία που εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όμως γενικά καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η λειτουργία του αντιδραστήρα UASB με OLR 10 g COD/L_{UASB}-day είναι εφικτή εφόσον η οργανική φόρτιση αυξάνεται σταδιακά ώστε να υπάρχει ομαλή προσαρμογή. Σε αυτό το OLR και με λόγο C/N να ισούται με 47, παρόλο που το pH είχε μέση τιμή 5,85, η παραγωγή υδρογόνου έφτανε τα 1000 ppm, τα πτητικά λιπαρά οξέα ήταν 1132 mg/L με την αλκαλικότητα να μένει στα 700 mg/L, η απόδοση του αντιδραστήρα ήταν καλή. Πιο συγκεκριμένα το ποσοστό αφομοίωσης του άνθρακα ήταν 93,5%, η συσσώρευση του σιδήρου και των θεικών ιόντων ήταν 92% και 98,15% αντίστοιχα, τα αμμωνιακά στην εκροή του αντιδραστήρα δεν ξεπερνούσαν τα 100 mg/L και η παραγωγή βιοαερίου ήταν 31,5 L/d το οποίο αντιστοιχούσε σε 1162 mL μεθανίου/L_{UASB}-day. Σε αυτή τη φόρτιση παρατηρήθηκε επίσης μεγάλη ποσότητα στερεών στην εκροή, πιθανότατα λόγω του συμπλόκου σιδήρου-θείου. Ωστόσο, παρατηρήθηκε πως στην 10^η πειραματική οργανική φόρτιση, συγκεκριμένα στα 8,81 gCOD/L_{UASB}-d υπήρχε η καλύτερη απόδοση μεθανίου με τιμή 1429,95 mL CH₄/L_{UASB}-day, καθώς επίσης πως στην συγκεκριμένη φόρτιση όλες οι παράμετροι και οι συνθήκες λειτουργίας του συστήματος βρίσκονταν εντός επιθυμητών ορίων. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί

η προσθήκη θειικού οξέος σε κατάλληλες συγκεντρώσεις βοηθά στην καλύτερη απόδοση του αντιδραστήρα, όταν φυσικά εμπεριέχεται σίδηρος στο προς χώνευση απόβλητο.

Προκειμένου να εξελιχθεί περαιτέρω η έρευνα για την αξιοποίηση του αμύλου με αναερόβια χώνευση σε αντιδραστήρα UASB θα μπορούσε σε επόμενο στάδιο με την χρήση των αποτελεσμάτων αυτής της εργασίας, να καταστρωθεί ένα μαθηματικό μοντέλο που θα προσομοιάζει τη συμπεριφορά του UASB. Επιπλέον, θα μπορούσαν να διεξαχθούν περαιτέρω μελέτες με μικρότερους υδραυλικούς χρόνους παραμονής (HRT) αλλά και προσθήκη ουρίας σε τέτοια επίπεδα ώστε να διατηρείται ο λόγος C/N κοντά στο 30. Ακόμα θα ήταν αρκετά ωφέλιμο να γίνει προσθήκη διττανθρακικής σόδας στον αντιδραστήρα προκειμένου να ρυθμίζεται η αλκαλικότητα και να μπορέσει να αυξηθεί ο ρυθμός οργανικής φόρτισης σε ακόμα μεγαλύτερα επίπεδα. Επίσης, είναι απαραίτητο να γίνουν δοκιμές σε μεγαλύτερης κλίμακας αντιδραστήρες (π.χ. πιλοτικούς). Σε ένα επόμενο πείραμα θα ήταν χρήσιμο να πραγματοποιηθεί αραίωση του διαλύματος αμύλου με χρήση υγρών αποβλήτων από την ίδια βιομηχανία για μια πιο ολοκληρωμένη αξιοποίηση τους με κατεύθυνση την παραγωγή ενέργειας. Τέλος εφόσον έχει αποδειχθεί η δυνατότητα παραγωγής μεθανίου από το άμυλο, και μάλιστα με μεγάλη απόδοση, μπορεί να διεξαχθεί τεχνοοικονομική μελέτη για την αξιοποίηση της παραγόμενης ενέργειας στη βιομηχανία.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

[1] Vlyssides A., Barampouti E.M., Mai S., Stamatoglou E., Rigaki K., "Hydrolysis of starch using Fenton's reagents as a key for waste integrated management in a potato processing industry", 2009, Chemical Engineering Transactions, Vol. 18, pg. 149-154, <https://doi.org/10.3303/CET0918025>

[2] Jacob S., Chintagunta A.D., Banerjee R., "Selective digestion of industrial potato wastes for efficient biomethanation: a sustainable solution for safe environmental disposal", 2016, International Journal of Environmental Science and Technology, Vol. 13,2016, DOI:[10.1007/s13762-016-1051-y](https://doi.org/10.1007/s13762-016-1051-y)

[3] Lin K.C., Yang Z.X., "Technical review on the UASB process", 2007, Water Environment Research, Vol. 79, No. 3, pg. 203-222.

[4] Li G., Ma X., Tu J., "Treatment of Starch Wastewater Using UASB Reactor with Hydraulic Circulation and Biomass Screen", 2017, Appl Water Sci, vol.7, pg 1231–1237

[5] Guilbot A., Mercier Ch., "Starch, in The Polysaccharides", 1985, Academic Press, pg. 209. New York

[6] Greenwood C.T., "Starch, in Advances in Cereal Science and Technology", 1976, Pomeranz Y. (Ed.), vol.1, pg. 119, St. Paul, MN,

[7] Guzmán-Maldonado H., Paredes-López O., Biliaderis C.G., "Amylolytic enzymes and products derived from starch: A review", 1995, Food Reviews International, Vol. 11, No. 2, pg. 373–403.

[8] <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%86%CE%BC%CF%85%CE%BB%CE%BF>

[9] Biliaderis C.G., "The structure and interactions of starch with food constituents", 1991, Can. J. Physiol. Pharmacol, pg. 69, 60.

- [10] Ellis R.P., Cochrane M.P., Dale M.F.B., Duffus C.M., Lynn A., Morrison I.M., Prentice R.D.M., Swanston J.S., Tiller S.A., "Starch production and industrial use", 1998, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 77, No. 3, pg. 289–311.
- [11] Koch H., Roper H., "New industrial products from starch", 1988, *Starch*, Vol. 4, pg. 121.
- [12] Trimble E., "Modified starches in foods", 1983, *J. Consumer Stud. Home Econ.*, Vol. 7, pg. 247.
- [13] Tester R.F., Morrison W.R., "Properties of damaged starch granules V. Composition and swelling of fractions of wheat starch in water at various temperatures", 1994, *J Cereal Sci*, Vol. 20, pg. 175-181.
- [14] Tester R.F., Morrison W.R., "Properties of damaged starch granules. IV. Composition of ball-milled wheat starches and of fractions obtained on hydration", 1994, *J Cereal Sci*, Vol. 20, pg. 69-77.
- [15] Morgan J.E., Williams P.C., "Starch damage in wheat flours - a comparison of enzymatic, iodometric and near-infrared reflectance techniques", 1995, *Cereal Chem*, Vol. 72, pg. 209-212.
- [16] Batchelor S., Booth E., Entwistle G., Walker K., Ap Rees T., Hacking A., Mackay G., Morrison I., "Industrial markets for UK-grown crop polysaccharides", 1996, In: *Home-Grown Cereals Authority Research Review*, No 32, London, UK.
- [17] Biliaderis C.G., "Physicochemical and functional aspects of starch and its derivatives", June, 1992, Short Course: Irapuato, Mexico.
- [18] Schoch T.J., "Food applications of corn starches, in *Corn: Culture, Processing, Products*", 1970, Inglett G.E. (Ed.), Westport, CT, pg. 195.
- [19] Smith O.B., "Extrusion cooking of corn flours and starches as snacks, breadings, croutons, breakfast cereals, pastas, food thickeners and adhesives", 1982, in *Maize: Recent Progress in Chemistry and Technology*, Inglett G.E. (Ed.), New York, pg. 193.
- [20] Kulp K., Lorenz K., Stone M., "Functionality of carbohydrate ingredients in bakery products", 1991, *Food Technol.*, vol. 45(3), pg 136.
- [21] Woolfe J.A., "Structure of the potato tuber and composition of tuber dry matter", 1987, *The Potato in the Human Diet*, pg. 7, Cambridge University Press, London.
- [22]. Singh N., Singh J., Kaur L., Singh Sodhi N., Singh Gill B., "Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources", *Food Chemistry*, 2003, Vol. 81, No. 2, pg. 219–231, doi:10.1016/s0308-8146(02)00416.
- [23] Orth R.A., Shallenberger J.A., "Origin, production, and utilization of wheat", 1988, in *Wheat Chemistry and Technology*, Pomeranz Y. (Ed.), St. Paul, MN, pg. 1.
- [24] Juliano B.O., "Structure, chemistry, and function of the rice grain and its fractions", 1992, *Cereal Foods World*, Vol. 37, pg. 772.
- [25] Juliano B.O., "Polysaccharides, proteins, and lipids of rice", 1985, in *Rice: Chemistry and Technology*, Juliano B.O. (Ed.), St. Paul, MN, pg. 59.

- [26] Anderson R.A., "Corn wet milling industry", 1970, in Corn: Culture, Processing, Products, Inglett G.E. (Ed.), Westport, CT, pg. 151.
- [27] Boiling H., Gerstenkorn P., Kempf W., "Development tendencies in respect to production and processing of maize in the ECC", 1982, in Maize: Recent Progress in Chemistry and Technology, Inglett G.E. (Ed.), New York, pg. 129.
- [28] Fullbrook P.D., "The enzymatic production of glucose syrups", 1984, in Glucose Syrups, Science and Technology, Dziedzic S.Z., Kearsley M.W. (Eds.), London, pg. 65.
- [29] https://agriculture.ec.europa.eu/system/files/2022-11/cdg-arable-crops-2022-10-20-minutes_en.pdf
- [30] Lin L., Xu F., Ge X., Li Y., "Biological treatment of organic materials for energy and nutrients production - Anaerobic digestion and composting", 2019, Advances in Bioenergy, Volume 4, pg. 121-181.
- [31] Βλυσίδης Α., Γρηγοροπούλου Ε., Λυμπεράτος Γ., "Περιβαλλοντική μηχανική", 2017, Αθήνα.
- [32] https://eclass.uth.gr/modules/document/file.php/BIO_U_158/%CE%94%CE%99%CE%91%CE%9B%CE%95%CE%9E%CE%95%CE%99%CE%A3%202020/Lecture_8.pdf
- [33] Gerardi H.M., "Microbiology of Anaerobic Digesters", 2003, John Wiley & Sons.
- [34] Gay F.N., "Biology of Wastewater Treatment", Second Edition, Imperial College Press, 2004.
- [35] Lettinga G., "Anaerobic digestion and wastewater treatment systems", 1995, Antonie van Leeuwenhoek, vol.67, pg. 3-28, <https://doi.org/10.1007/BF00872193>
- [36] Bitton Gabriel, "Wastewater microbiology", 2005, Third edition, John Wiley & Sons.
- [37] Sagor Kumar Pramanika, Fatihah Binti Sujaa, Shahrom Md Zaina, Biplob Kumar Pramanik, "The anaerobic digestion process of biogas production from food waste", Bioresource Technology Reports.
- [38] Matia Mainandris, Marco Buttazzoni, Daniele Goi, "Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Technology for Energy Recovery: A Review on State-of-the-Art and Recent Technological Advances", 2020.
- [39] Hickey R.F., Wu W.M., Veiga M.C., Jones R., "Start-Up, Operation, Monitoring and Control of High-Rate Anaerobic Treatment Systems", 1991, Water Sci. Technol., vol. 24, no. 8, pg. 207–255.
- [40] Schmidt J.E., Ahring B.K., "Granular Sludge Formation in Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactor", 1995.
- [41] <https://www.uncsam.org/sites/default/files/202101/UASB%20Technology%20E2%80%9320Expectations%20and%20>
- [42] Zhang, L. Ban, Q. Li, J. Wan, C." Functional bacterial and archaeal dynamics dictated by pH stress during sugar refinery wastewater in a UASB", 2019, Bioresource, Technol., pg 288, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121464>

- [43] Mora, M. Lafuente, J. Gabriel, D., "Influence of crude glycerol load and pH shocks on the granulation and microbial diversity of a sulfidogenic up flow anaerobic sludge blanket reactor.", 2020, Process Saf. Environ. Prot., vol. 133, 159–168, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.11.005>
- [44] R.R. Gomez (2011), "Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor: modeling", Thesis submitted Chemical Engineering and Technology Department of Royal Institute of Technology, Stockholm.
- [45] APHA (American Public Health Association), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 1998, 20th edition.
- [46] Θεοδόση Παλιμέρη, Δήμητρα, "ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ: Αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων σε αντιδραστήρα UASB", Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών.
- [47] Fang C., Boe K., Angelidaki I., "Biogas production from potato-juice, a by-product from potato-starch processing, in up flow anaerobic sludge blanket (UASB) and expanded granular sludge bed (EGSB) reactors", 2011, Bioresource Technol., Vol. 102, No. 10, pg. 5734–5741, DOI: 10.1016/j.biortech.2011.03.013.
- [48] Philip Antwi, Jianzheng Li, Portia Opoku Boadi, Jia Meng, En Shi, Kaiwen Deng, Francis Kwesi Bondinuba, "Estimation of biogas and methane yields in an UASB treating potato starch processing wastewater with backpropagation artificial neural network", 2021, Bioresource Technology, Vol. 326, pg. 124781.
- [49] Xueqin Lu, Guangyin Zhen, Adriana Ledezma Estrada, Mo Chen, Jialing Nic, Toshimasa Hojo, Kengo Kubota, Yu-You Li, "Operation performance and granule characterization of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor treating wastewater with starch as the sole carbon source", <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.010> .
- [50] <https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/GEO360/%CE%94%CE%99%CE%91%CE%9B%CE%95%CE%9E%CE%97%209.pdf>
- [51] D. Theodosi Palimeri, Konstantina Papadopoulou, A.G. Vlyssides, A.A. Vlysidis, "Improving the biogas production and methane yield in an UASB2 reactor with the addition of sulfate", Sustainability 2023, under revision.
- [52] Sung Jae Lee, "Relationship between Oxidation Reduction Potential (ORP) and Volatile Fatty Acid (VFA) Production in the Acid-Phase Anaerobic Digestion Process", January 2008, A Thesis Submitted in fulfillment Of the Degree of Master of Engineering , Department of Civil and Natural Resources Engineering, The University of Canterbury, New Zealand,.
- [53] Sepehr Shakeri Yekta, Ryan M Ziels, Annika Björn, Ulf Skjellberg, Jörgen Ejlertsson, Anna Karlsson, Matilda Svedlund, Magnus Willén, Bo H Svensson, "Importance of sulfide interaction with iron as regulator of the microbial community in biogas reactors and its effect on methanogenesis, volatile fatty acids turnover, and syntrophic long-chain fatty acids degradation", 2017, Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 123, No. 5, pg. 597-605, DOI: 10.1016/j.jbiosc.2016.12.003
- [54] Jiang Wu, Bo Jiang, Zhe Kong, Chongyang Yang, Lu Li, Bo Feng, Zibin Luo, Kai-Qin Xu, Takuro Kobayashi, Yu-You Li, "Improved stability of up-flow anaerobic sludge blanket reactor treating starch

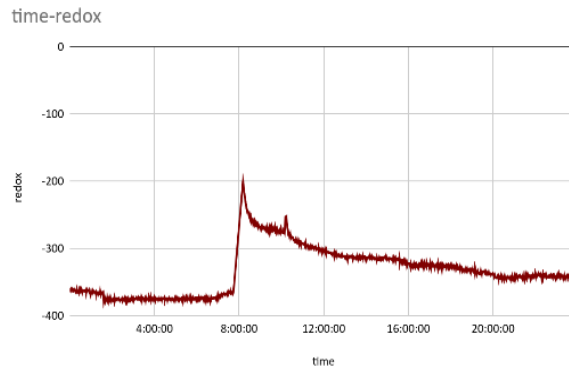
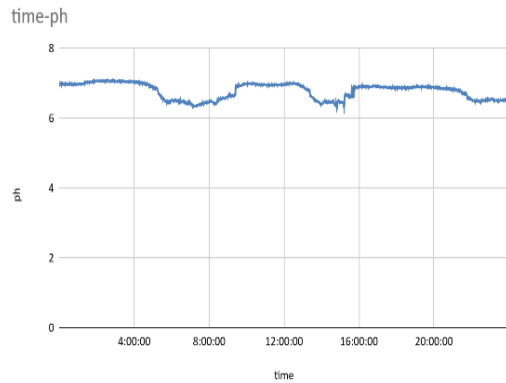
wastewater by pre-acidification: Impact on microbial community and metabolic dynamics", 2021, Bioresource Technology, Vol. 326, pg. 124781.

[55] Wang G., Li Q., Li Y., Xing Y., Yao G., Liu Y., Chen R., Wang X.C., "Redox-active biochar facilitates potential electron transfer between syntrophic partners to enhance anaerobic digestion under high organic loading rate", 2020, Bioresource Technology, Volume 298, 122524, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122524>.

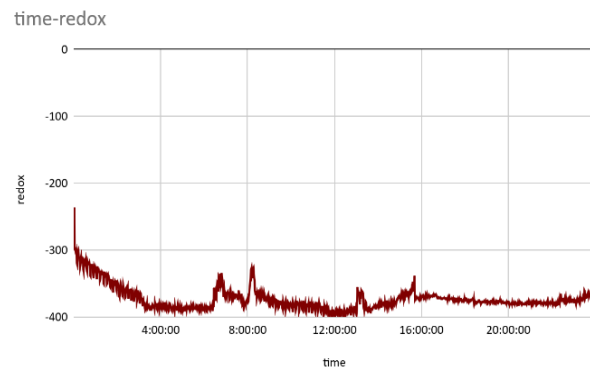
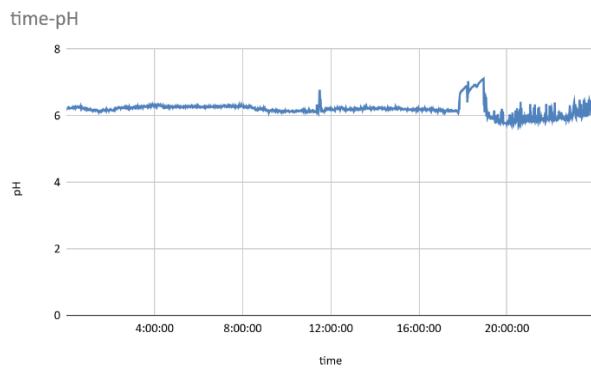
Παράρτημα: Διαγράμματα χρόνου-pH και διαγράμματα χρόνου-redox

Στο παράρτημα παρουσιάζονται κάποια από τα αποτελέσματα του pH και του οξειδοαναγωγικού (redox) ημερησίως, όπως αυτά καταγράφονται στο PLC.

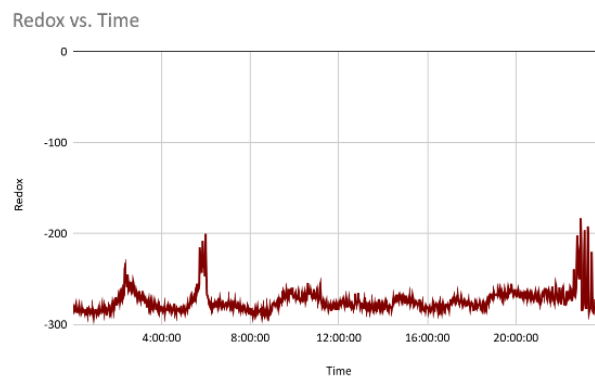
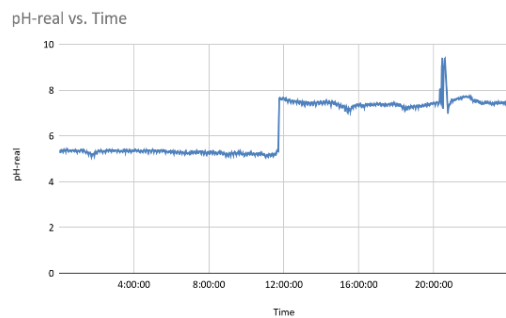
Ημερομηνία: 12/4/2021



Ημερομηνία : 17/4/2021

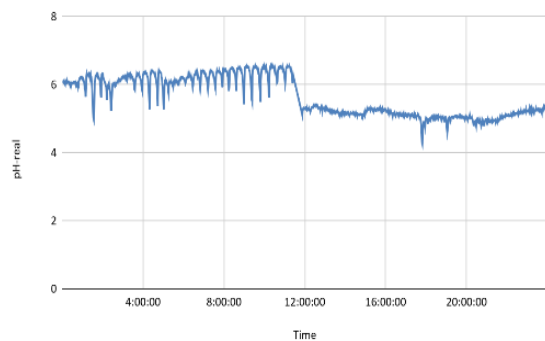


Ημερομηνία: 5/5/2021

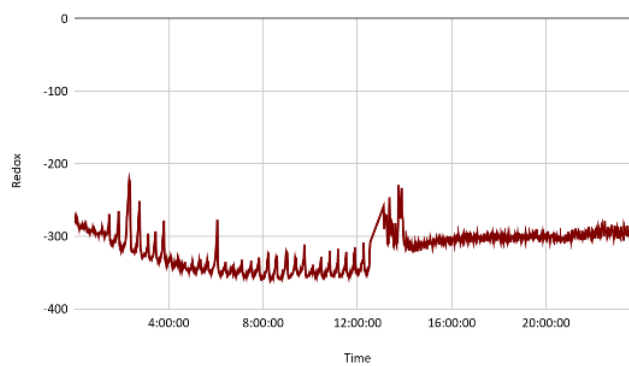


Ημερομηνία : 12/5/2021

pH-real vs. Time

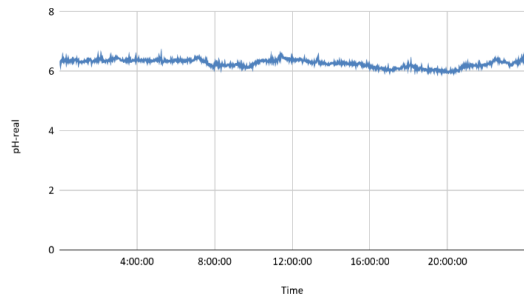


Redox vs. Time

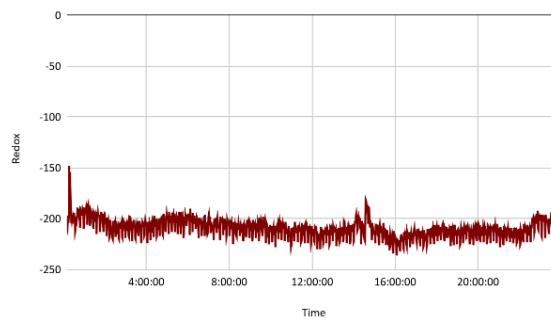


Ημερομηνία : 19/5/2021

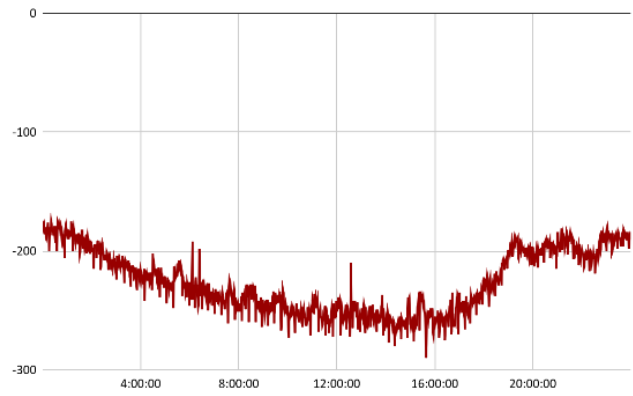
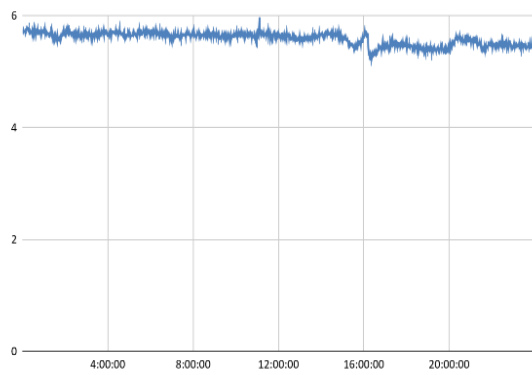
pH-real vs. Time



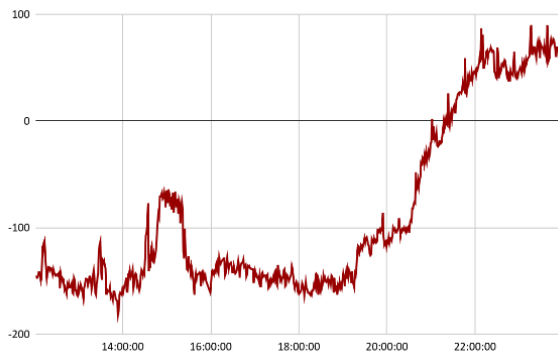
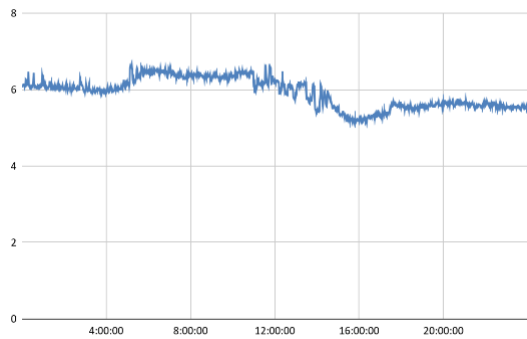
Redox vs. Time



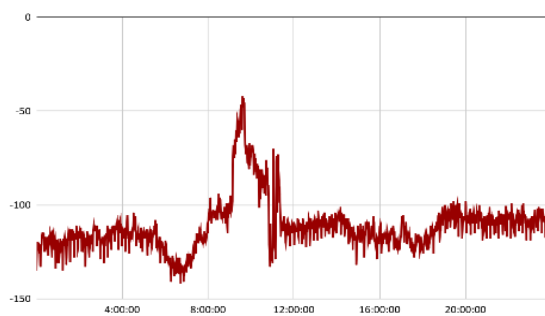
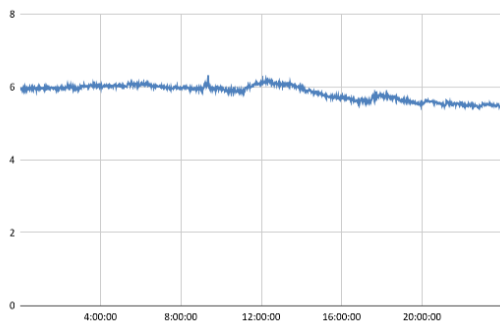
Ημερομηνία : 28/5/2021



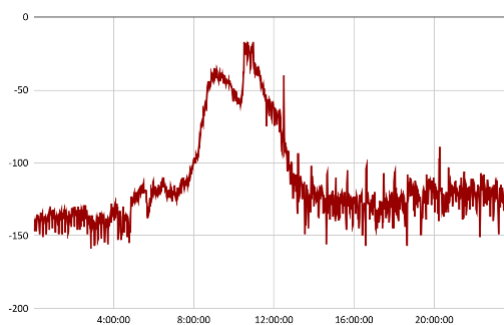
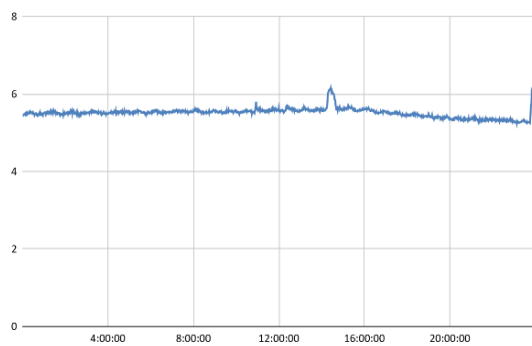
Ημερομηνία : 1/6/2021



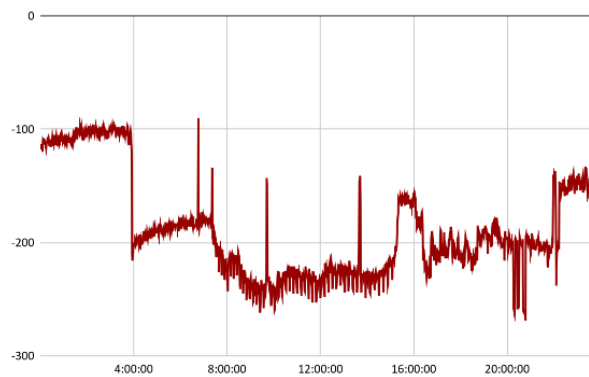
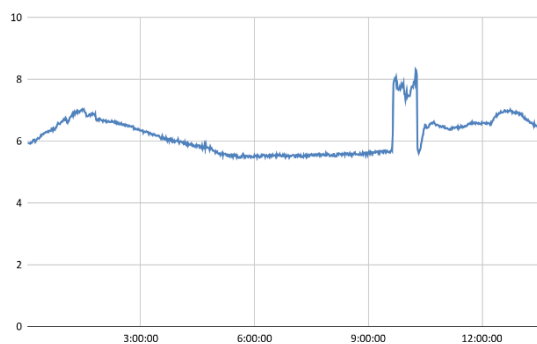
Ημερομηνία : 7/6/2021



Ημερομηνία : 11/6/2021



Ημερομηνία: 18/6/2021



Ημερομηνία : 23/6/2021

