



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

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



Παναγιώτης Β. Οικονομόπουλος

Επιβλέπων Καθηγητής: Κ. Νουτσόπουλος

Αθήνα 2012



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

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

Παναγιώτης Β. Οικονομόπουλος

Επιβλέπων Καθηγητής: Κ. Νουτσόπουλος

Το περιεχόμενο της ανά χείρας διπλωματικής εργασίας αποτελεί προϊόν της δικής μου πνευματικής προσπάθειας. Η ενσωμάτωση σε αυτή υλικού τρίτων, δημοσιευμένου ή μη, γίνεται με δόκιμη αναφορά στις πηγές, που δεν επιτρέπει ασάφειες ή παρερμηνείες.

Αθήνα 2012

Αντί προλόγου...

Με την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας ολοκληρώνεται ένα μεγάλο ταξίδι που ξεκίνησε πριν από πέντε περίπου χρόνια στη Σχολή Πολιτικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Ένα ταξίδι που με εφοδίασε με τις απαραίτητες γνώσεις για την επαγγελματική μου πορεία και μου καλλιέργησε το αίσθημα της ευθύνης του Πολιτικού Μηχανικού να υπηρετεί το δημόσιο συμφέρον και τις κοινωνικές ανάγκες.

Η συμβολή ορισμένων ανθρώπων στην ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής, αλλά και των σπουδών μου γενικότερα, ήταν καταλυτική.

Πρώτα απ' όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή μου, κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, που μου εμπιστεύτηκε την εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας καθώς και για την επιστημονική του καθοδήγηση, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αλλά και κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Δάνο Μαμάη για τα σχόλια, τις παρατηρήσεις και τη δημιουργική βοήθεια και στήριξη που προσέφερε.

Ανεκτίμητη ήταν η βοήθεια που προσέφερε και η υποψήφια διδάκτωρ Κορίνα Αντωνίου τόσο με την εκπαίδευσή μας στο εργαστήριο όσο και με τη συνεχή παρουσία της καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω επίσης στο συμφοιτητή μου Σήφη Φουντουλάκη για την άρτια συνεργασία μας όλους αυτούς τους μήνες καθώς και στους εργαζόμενους του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας.

Τα χρόνια των σπουδών μου δεν θα ήταν σίγουρα ίδια χωρίς εκείνους με τους οποίους μοιράστηκα κοινές στιγμές, χαρές, προσπάθειες και αγώνες. Φίλοι εντός και εκτός σχολής που με συντρόφευσαν και ήταν δίπλα μου σε ό,τι και αν έκανα.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την οικογένεια μου για την αμέριστη ηθική και υλική υποστήριξή τους χωρίς την οποία δεν θα είχα καταφέρει τίποτα έως σήμερα.

Οικονομόπουλος Παναγιώτης
Αθήνα, Μάρτιος 2012

Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης λιπών, που έχουν συλλεχθεί στην προεπεξεργασία και στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης, στον αναερόβιο χωνευτή ως υπόστρωμα μαζί με την παχυμένη ιλύ.

Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε τρεις μονοβάθμιους αναερόβιους μεσόφιλους χωνευτές. Τα πειράματα έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ.) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π.). Όλοι οι χωνευτές λειτούργησαν με υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 15 ημέρες. Στους δυο χωνευτές γινόταν προσθήκη λιπών για τη διερεύνηση της επίδρασής τους στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης. Η αναλογία ιλύος/λιπών καθοριζόταν σε όρους πτητικών στερεών (VS) και διέφερε σε κάθε χωνευτή. Συγκεκριμένα οι αναλογίες ήταν 60/40 και 40/60 g VS ιλύος/ g VS λιπών για τους χωνευτές M_{40} και M_{60} αντίστοιχα. Ο τρίτος χωνευτής, M_c , χρησίμευε ως σύστημα ελέγχου (control) της όλης διαδικασίας και δεν περιείχε λίπη.

Η αξιολόγηση της απόδοσης των χωνευτών έγινε με βάση την παραγωγή του βιοαερίου ανά μάζα πτητικών στερεών που καταστρέφονται και εισέρχονται, την καταστροφή των πτητικών στερεών και την καταστροφή του ολικού COD, ενώ τα λειτουργικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν ήταν η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων, η αλκαλικότητα και η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου της χωνεμένης ιλύος. Επίσης, εξετάστηκε το δυναμικό και η σταθερότητα του αφρισμού στους χωνευτές μέσω δοκιμών αφρισμού. Τέλος, μελετήθηκαν και τα χαρακτηριστικά της αφυδατωσιμότητας της χωνεμένης ιλύος.

Η επεξεργασία των εργαστηριακών αποτελεσμάτων οδήγησε στα παρακάτω συμπεράσματα:

Η συγχώνευση ιλύος και λιπών αποτελεί μια ελκυστική εναλλακτική που συνοδεύεται από λειτουργικά και οικονομικά οφέλη. Η προσθήκη λιπών, μέχρι τις αναλογίες που μελετήθηκαν και για τις συγκεκριμένες οργανικές φορτίσεις, αποδεικνύεται ότι μπορεί να οδηγήσει σε αξιολογη αύξηση της παραγωγής

βιοαερίου. Υπάρχει σαφής συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας των λιπών και της αύξησης της παραγωγής βιοαερίου. Η προσθήκη λιπών συμβάλλει και στην αύξηση της αποδοτικότητας των συστημάτων, τη δυνατότητα τους δηλαδή να αξιοποιούν το εισερχόμενο και το καταναλισκόμενο οργανικό φορτίο. Οι χωνευτές που περιείχαν λίπη χαρακτηρίστηκαν επίσης και από μεγαλύτερα ποσοστά καταστροφής πτητικών στερεών. Οι συγκεντρώσεις των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) ήταν σχετικά υψηλές για μεσόφιλους χωνευτές, χωρίς να ξεπερνούν όμως τα επιτρεπόμενα όρια και ήταν ανάλογες της περιεκτικότητας των λιπών. Η προσθήκη λιπών δε φαίνεται να επηρεάζει την αλκαλικότητα των συστημάτων, καθώς όλοι οι χωνευτές παρουσιάζουν επαρκή αλκαλικότητα. Από τις δοκιμές αφρισμού δεν προκύπτει ότι η προσθήκη λιπών στις τροφές και στους χωνευτές συμβάλλει στην αύξηση του δυναμικού αφρισμού ή ότι ευνοεί τη διατήρηση του αφρού. Οι συγκεντρώσεις του αμμωνιακού αζώτου κινούνται αρκετά χαμηλότερα από τα όρια τοξικότητας. Παρατηρήθηκε επίσης αύξηση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου στους χωνευτές που περιείχαν λίπη. Επίσης η προσθήκη λιπών φαίνεται πως επιδρά αρνητικά στην αφυδατωσιμότητα της χωνεμένης ιλύος, όταν δεν γίνεται προσθήκη πολυηλεκτρολύτη. Τέλος, οι χωνευτές που τροφοδοτούνταν με λίπη χαρακτηρίστηκαν από μεγαλύτερη παραγωγή μεθανίου και από αύξηση της συγκέντρωσής του στο παραγόμενο βιοαέριο.

Abstract

The present diploma thesis aims at the evaluation of the effect of feeding anaerobic digesters with a mixture of thickened sewage sludge and grease trap sludge as a substrate.

Towards this scope three different lab-scale anaerobic mesophilic systems were examined. The study was conducted at the Sanitary Engineering Laboratory of the School of Civil Engineering at the National Technical University Athens (NTUA). The same hydraulic retention time (15 days) was maintained for all three lab-scale digesters. Two out of three digesters were fed with a mixture of thickened sewage sludge and grease trap sludge. The ratio of thickened sludge versus grease, in terms of inserted volatile solids, differed in each of the digesters. Specifically, the ratios were the following: 60/40 and 40/60 g VS of sludge/ g VS of lipids for the digesters M_{40} and M_{60} , respectively. The third anaerobic system constituted the control digester (M_C), thus was just fed with thickened sludge.

The performance of the digesters was evaluated with respect to biogas production per mass of volatile acids reduced and inserted, volatile solids and total COD destruction, whereas the operational parameters which were examined, were temperature, pH, concentration of volatile fatty acids, alkalinity and ammonia concentration. The extent of the foaming effect was also monitored through foaming tests. In addition to that, the dewaterability characteristics of the digested sludges were also studied.

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

Anaerobic co-digestion of thickened sludge and grease trap sludge constitutes an attractive alternative with great operational and cost benefits. Adding grease trap sludge, up to the specific ratios and organic loading rates that were examined, leads to a remarkable enhancement of methane production. A relation between methane production increase and grease trap percentage was clearly obvious. Feeding digesters with grease proved to improve the efficiency of the digesters, thus their ability of degrading and reclaiming as much as the can from the inserted and

reduced organic matter. Digesters with grease were also characterized by a higher destruction of the organic matter. High VFAs concentrations were reported in all three digesters, but still into the range of the optimal performance. The presence of lipids in the substrate was also found to favor the production of VFAs but didn't lead to a loss of alkalinity, as all digesters present sufficient alkalinity. Regarding the foaming tests, no one can claim that, based on the results, the presence of grease enhances the foaming potential or leads to the retainment of foam. The ammonia concentrations for all three digesters did not meet the toxicity concentrations and were kept in a normal range. An increase of the ammonia concentration when the digesters were fed with lipids was also obvious. Concerning the dewaterability characteristics, it seems that the addition of grease has a negative effect on the dewaterability of digested sludge, when no polyelectrolyte is being added. Finally, the presence of lipids led to the enhancement of methane production as well as to increased methane concentrations in biogas produced.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1ο: Εισαγωγή	1
1.1 Σκοπός.....	1
1.2 Διάρθρωση της εργασίας	2
Κεφάλαιο 2ο: Θεωρητικό υπόβαθρο – Βιβλιογραφική ανασκόπηση	4
2.1 Εισαγωγή.....	4
2.2 Προέλευση της ιλύος	5
2.3 Μέθοδοι επεξεργασίας ιλύος.....	6
2.3.1 Πάχυνση.....	7
2.3.2 Σταθεροποίηση	7
2.3.3 Βελτίωση – προετοιμασία ιλύος	8
2.3.4 Αφυδάτωση της ιλύος	9
2.3.5 Απολύμανση-Υγειονοποίηση της ιλύος.....	9
2.4 Διάθεση της ιλύος.....	9
2.4.1 Διάθεση σε ΧΥΤΑ.....	11
2.4.2 Χρήση στη γεωργία.....	11
2.4.3 Καύση.....	12
2.5 Νομοθετικό πλαίσιο	13
2.5.1 Ευρωπαϊκή νομοθεσία	13
2.5.2 Ελληνική νομοθεσία	14
2.6 Αναερόβια χώνευση	16
2.6.1 Μικροβιολογία αναερόβιας χώνευσης	17
2.6.1.1 Μικροοργανισμοί	17
2.6.1.2 Στάδια αναερόβιας χώνευσης.....	21
2.6.2 Κινητική αναερόβιας χώνευσης	25
2.6.2.1 Ρυθμοί κινητικής ανάπτυξης των βασικών σταδίων της αναερόβιας χώνευσης	29
2.6.3 Λειτουργικά χαρακτηριστικά.....	33
2.6.3.1 Θερμοκρασία	34
2.6.3.2 Χρόνος παραμονής	36

2.6.3.3 Φόρτιση οργανικών στερεών	39
2.6.3.4 Ανάδευση	41
2.6.3.5 Αλκαλικότητα και pH	43
2.6.3.6 Θρεπτικές ουσίες	47
2.6.3.7 Ανασταλτικοί παράγοντες και τοξικές ουσίες	50
2.6.4 Απόδοση χωνευτών	61
2.6.4.1 Παραγωγή βιοαερίου	61
2.6.4.2 Καταστροφή πτητικών στερεών	64
2.6.4.3 Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) και αλκαλικότητα	65
2.6.4.4 Διαλυτό COD	66
2.6.4.5 Αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών	67
2.6.4.6 Συσχέτιση αναερόβιας χώνευσης και αφυδατωσιμότητας	69
2.6.5 Προβλήματα κατά τη λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης	70
2.6.5.1 Υψηλή υδραυλική φόρτιση	71
2.6.5.2 Υψηλή οργανική φόρτιση	72
2.6.5.3 Αφρισμός	73
2.6.6 Σχεδιασμός χωνευτών – παραλλαγές και κατηγοριοποίηση	75
2.6.6.1 Θερμοκρασία	75
2.6.6.2 Ρυθμός φόρτισης	77
2.6.6.3 Σύστημα βακτηριακής ανάπτυξης	79
2.6.6.4 Διαμόρφωση	81
2.6.6.5 Οροφή χωνευτή	83
2.7 Χώνευση λιπών	86
2.7.1 Συγχώνευση	86
2.7.2 Προέλευση λιπών	88
2.7.3 Επεξεργασία λυμάτων με λίπη	88
2.7.4 Σύσταση των λιπών	89
2.7.5 Βιοαποδόμηση των λιπών	90
2.7.6 Αναχαίτιση των μικροοργανισμών και τοξικότητα των LCFAs	92
2.7.6.1 Εγκλιματισμός των μικροοργανισμών	93
2.7.6.2 Στρατηγικές ανάκαμψης και αντιμετώπισης της αναχαίτισης	94

2.7.7 Σχεδιασμός των αντιδραστήρων	95
2.7.8 Βιβλιογραφική ανασκόπηση συγχώνευσης	97
Κεφάλαιο 3ο: Μεθοδολογία – Πειραματικό πρωτόκολλο.....	102
3.1 Περιγραφή εργαστηριακής διάταξης	102
3.2 Τροφοδοσία και λειτουργικά χαρακτηριστικά χωνευτών	104
3.2.1 Τροφοδοσία	104
3.2.2 Λειτουργικά χαρακτηριστικά.....	106
3.3 Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων	107
3.4 Αναλυτική περιγραφή μεθόδων	110
3.4.1 Μέτρηση θερμοκρασίας.....	110
3.4.2 Μέτρηση pH.....	110
3.4.3 Μέτρηση βιοαερίου.....	110
3.4.4 Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών (TS και VS)	111
3.4.4.1 Ολικά στερεά (Total solids, TS)	112
3.4.4.2 Πτητικά στερεά (Volatile solids, VS)	113
3.4.5 Ολικό, Κολλοειδές και Διαλυτό COD	114
3.4.5.1 Ολικό COD	118
3.4.5.2 Κολλοειδές και Διαλυτό COD.....	119
3.4.6 Δοκιμές αφρισμού	120
3.4.7 Αλκαλικότητα.....	122
3.4.8 Πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids, VFAs)	124
3.4.9 Αμμωνιακό άζωτο	127
3.4.10 Πείραμα CST	128
3.4.11 Αρχή λειτουργίας αέριου χρωματογράφου	130
Κεφάλαιο 4ο: Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων	135
4.1 Εισαγωγή.....	135
4.2 Χαρακτηριστικά του υποστρώματος	136
4.3 Εποπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	137
4.4 Θερμοκρασία	138
4.5 pH.....	139
4.6 Παραγωγή βιοαερίου	140

4.7 Καταστροφή πτητικών στερεών	146
4.8 Καταστροφή ολικού COD.....	148
4.9 Κολλοειδές και διαλυτό COD.....	149
4.10 Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)	150
4.11 Αλκαλικότητα	152
4.12 Δοκιμές αφρισμού	154
4.13 Αμμωνιακό άζωτο	156
4.14 Αφυδατωσιμότητα.....	157
4.15 Συγκέντρωση μεθανίου στο συνεχές σύστημα	157
Κεφάλαιο 5ο: Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	159
5.1 Συμπεράσματα.....	159
5.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	161
Βιβλιογραφικές αναφορές.....	163
Ελληνική Βιβλιογραφία	163
Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία.....	165
Παραρτήματα	173
Παράρτημα I: Πίνακες πειραματικών μετρήσεων	173
Παράρτημα II: Πρότυπη καμπύλη COD	183
Παράρτημα III: Παράγοντας ανάκτησης για τη μέτρηση των VFAs.....	186

Κεφάλαιο 1ο :

Εισαγωγή

1.1 Σκοπός

Η ιλύς αποτελεί βασικό παραπροϊόν της επεξεργασίας λυμάτων και απαιτεί ασφαλή και περιβαλλοντικά αποδεκτή διαχείριση. Χαρακτηρίζεται από μεγάλες ποσότητες σχετικά ευκολοδιασπάσιμο οργανικού υλικού, υψηλές συγκεντρώσεις παθογόνων μικροοργανισμών και πιθανώς και τοξικών χημικών και υψηλή περιεκτικότητα σε νερό (98-99%) που καθιστά δύσκολη τη διαχείρισή της.

Η επεξεργασία της ιλύος αποτελείται από διάφορα στάδια που διαφοροποιούνται ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της προς επεξεργασία ιλύος, την προέλευσή της, τον τρόπο της τελικής της διάθεσης και κοινωνικούς, οικονομικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Η αναερόβια χώνευση είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη σταθεροποίηση της ιλύος και εφαρμόζεται με διαφορετικές λειτουργικές παραμέτρους ανά περίπτωση. Εκτός βέβαια από τη διαφοροποίηση των λειτουργικών χαρακτηριστικών, έμφαση δίνεται και στη χρησιμοποίηση υποστρωμάτων τέτοιων που θα καταστήσουν τη χώνευση της ιλύος αποδοτικότερη από όλες τις απόψεις.

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης λιπών, που έχουν συλλεχθεί στην προεπεξεργασία και στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης, στον αναερόβιο χωνευτή ως υπόστρωμα μαζί με την παχυμένη ιλύ.

Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε τρεις μονοβάθμιους αναερόβιους μεσόφιλους χωνευτές. Τα πειράματα έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ.) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π.). Όλοι οι χωνευτές λειτούργησαν με υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 15 ημέρες. Στους δυο χωνευτές γινόταν προσθήκη λιπών

για τη διερεύνηση της επίδρασής τους στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης. Η αναλογία ιλύος/λιπών καθοριζόταν σε όρους πτητικών στερεών (VS) και διέφερε σε κάθε χωνευτή. Συγκεκριμένα οι αναλογίες ήταν 60/40 και 40/60 για τους χωνευτές M₄₀ και M₆₀ αντίστοιχα. Ο τρίτος χωνευτής, M_c, χρησίμευε ως σύστημα ελέγχου (control) της όλης διαδικασίας.

Η αξιολόγηση της απόδοσης των χωνευτών έγινε με βάση την παραγωγή του βιοαερίου ανά μάζα πτητικών στερεών που καταστρέφονται και εισέρχονται, την καταστροφή των πτητικών στερεών και την καταστροφή του ολικού COD, ενώ τα λειτουργικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν ήταν η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων, η αλκαλικότητα και η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου της χωνεμένης ιλύος. Επίσης, εξετάστηκε το φαινόμενο του αφρισμού στους χωνευτές μέσω δοκιμών αφρισμού. Τέλος, μελετήθηκαν και τα χαρακτηριστικά της αφυδατωσιμότητας της χωνεμένης ιλύος.

1.2 Διάρθρωση της εργασίας

Η εργασία περιλαμβάνει, εκτός από την παρούσα εισαγωγή, άλλα τέσσερα κεφάλαια, την παράθεση των βιβλιογραφικών αναφορών και τα παραρτήματα.

Στο Κεφάλαιο 2 της εργασίας παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο σχετικά με το θέμα της παρούσας εργασίας. Εξετάζονται η προέλευση της ιλύος, οι κυριότερες μέθοδοι επεξεργασίας και διάθεσής της όπως επίσης και οι τάσεις των νομοθετικών ρυθμίσεων όσον αφορά στη διάθεση της ιλύος και ο τρόπος που αυτές επιδρούν στις μεθόδους επεξεργασίας της με έμφαση στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Στη συνέχεια, αναλύονται η μικροβιολογία και η κινητική της αναερόβιας χώνευσης και η επίδραση των διαφορετικών φυσικών και χημικών λειτουργικών χαρακτηριστικών. Παρουσιάζονται επίσης οι δείκτες ελέγχου και απόδοσης της διαδικασίας καθώς και τα πιθανά λειτουργικά προβλήματα που πιθανόν να ανακύψουν. Γίνεται επίσης αναφορά στις διαφορετικές σχεδιαστικές παραλλαγές των χωνευτών. Στο τέλος του κεφαλαίου εξετάζεται η συγχώνευση ιλύος και λιπών

και παρουσιάζονται και αποτελέσματα σχετικών με το αντικείμενο μελετών που έχουν δημοσιευθεί.

Στο Κεφάλαιο 3 περιγράφεται η εργαστηριακή διάταξη αναερόβιας χώνευσης της παρούσας ερευνητικής εργασίας, το χρονοδιάγραμμα των πειραμάτων καθώς και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τις εργαστηριακές αναλύσεις.

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται αναλυτικά και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων για όλα τα συστήματα αναερόβιας χώνευσης. Πραγματοποιείται επίσης και σύγκριση, τηρουμένων των αναλογιών, με τα αποτελέσματα άλλων παρόμοιων ερευνών.

Στο Κεφάλαιο 5 συνοψίζονται τα βασικότερα συμπεράσματα και οι παρατηρήσεις, που προέκυψαν από αυτή την εργασία, ενώ γίνονται προτάσεις για τις πιθανές κατευθύνσεις που μπορεί να στραφεί η μελλοντική έρευνα.

Τέλος, μετά την παράθεση των βιβλιογραφικών αναφορών, ακολουθούν τα παραρτήματα όπου παρουσιάζονται αναλυτικά οι καθημερινές μετρήσεις των εργαστηριακών χωνευτών και τα πειράματα που ήταν αναγκαία για τον υπολογισμό ορισμένων παραμέτρων.

Κεφάλαιο 2ο :

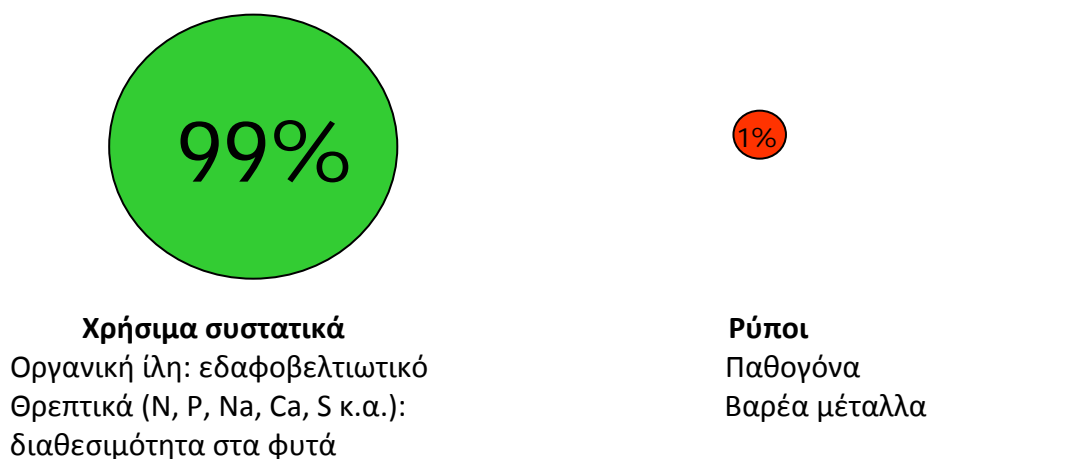
Θεωρητικό υπόβαθρο – Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, σε εφαρμογή της οδηγίας 91/271/ΕΕ, «Για τη διαχείριση των αστικών λυμάτων», κατασκευάστηκαν και συνεχίζουν να κατασκευάζονται σε όλη τη χώρα Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (Ε.Ε.Λ.), με στόχο την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος και ειδικότερα των υδάτινων αποδεκτών. Κατά τη λειτουργία των Ε.Ε.Λ. παράγονται σημαντικές ποσότητες ιλύος (λάσπης), αλλά και άλλα παραπροϊόντα, όπως είναι τα εσχαρίσματα και η άμμος. Τα παραπροϊόντα αυτά απαιτούν ασφαλή και περιβαλλοντικά αποδεκτή διαχείριση.

Μόνο στην Ευρωπαϊκή Ένωση η ετήσια παραγωγή ξεπερνάει τα 10 εκατομμύρια τόνους ξηρής λυματολάσπης (Appels *et al.*, 2008) και αναμένεται να σταθεροποιηθεί στους 11 εκατομμύρια τόνους το 2015 (Μαμάης, 2011). Η ιλύς που παράγεται περιέχει μεγάλο αριθμό πολύτιμων συστατικών: θρεπτικά, οργανική ύλη κτλ. και διαθέτει υψηλή θερμική αξία, με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλη για ένα μεγάλο εύρος χρήσεων. Ταυτόχρονα όμως είναι και φορέας ανεπιθύμητων ρυπαντών (βαρέα μέταλλα, παθογόνοι μικροοργανισμοί κτλ.) με αποτέλεσμα ο τρόπος τελικής διάθεσής της να έχει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, όπως είναι οι εκπομπές στον αέρα, ο κίνδυνος για τη δημόσια υγεία και η πιθανότητα ρύπανσης εδαφικών και υδατικών πόρων (Τ.Ε.Ε., 2005).

Εικόνα 2.1: Ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά της ιλύος



Πηγή: Μαμάης, 2011

Ειδικότερα, η ιλύς χαρακτηρίζεται από:

- Μεγάλες ποσότητες σχετικά ευκολοδιασπάσιμου οργανικού υλικού (το οποίο εγκυμονεί κίνδυνο αποξυγόνωσης του υδάτινου αποδέκτη και ευθύνεται για τη δημιουργία δυσάρεστων οσμών)
- Υψηλές συγκεντρώσεις παθογόνων μικροοργανισμών
- Υψηλή περιεκτικότητα σε νερό (98-99%) που καθιστά δύσκολη τη διαχείρισή της
- Περιεκτικότητα σε ρυπαντές από τη διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων στο αστικό δίκτυο

(Ανδρεαδάκης, 2008, Τ.Ε.Ε., 2005)

2.2 Προέλευση της ιλύος

Η σύσταση της προς επεξεργασία ιλύος εξαρτάται κυρίως από τα χαρακτηριστικά (π.χ. ρυπαντικό φορτίο) των λυμάτων και από τα χαρακτηριστικά (π.χ. είδος) επεξεργασίας αυτών. Ανάλογα με το στάδιο επεξεργασίας των λυμάτων διακρίνονται οι ακόλουθες κατηγορίες:

- Πρωτοβάθμια ιλύς: Ιλύς που παράγεται κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων (συγκεντρώσεις στερεών μεταξύ 4-5%)
- Βιολογική ιλύς: Ιλύς που παράγεται κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων (συγκεντρώσεις στερεών μεταξύ 0,5-1,5%)
- Μικτή ιλύς: Μίγμα πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος (συγκεντρώσεις στερεών μεταξύ 1-2%)
- Τριτοβάθμια ιλύς: Ιλύς που παράγεται κατά την τριτοβάθμια ή προωθημένη επεξεργασία των λυμάτων

(Ανδρεαδάκης, 2008, Τ.Ε.Ε. 2005)

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα τυπικά χαρακτηριστικά της ιλύος ανάλογα με το βαθμό επεξεργασίας της.

Πίνακας 2.1: Τυπικά χαρακτηριστικά ιλύος ανάλογα με το βαθμό επεξεργασίας

	Πρωτοβάθμια ιλύς	Βιολογική ιλύς	Μικτή ιλύς	Χωνεμένη ιλύς
Ξηρά ουσία (DS) [kg/m ³]	12	7	10	30
Πτητική ουσία (VS) [%DS]	65	77	72	50
pH [%VS]	6	7	6,5	7
C [%VS]	51,5	53	51	49
H [%VS]	7	6,7	7,4	7,7
O [%VS]	35,5	33	33	35
N [%VS]	4,5	6,3	7,1	6,2
C/N	11,4	8,7	7,2	7,9
P [%DS]	2	2	2	2
Cl [%DS]	0,8	0,8	0,8	0,8
K [%DS]	0,3	0,3	0,3	0,3
Al [%DS]	0,2	0,2	0,2	0,2
Ca [%DS]	10	10	10	10
Fe [%DS]	2	2	2	2
Mg [%DS]	0,6	0,6	0,6	0,6
Λίπη [%DS]	18	10	14	10
Πρωτεΐνες [%DS]	24	34	30	18
Θερμική ισχύς [kWh/t DS]	4.200	4.800	4.600	3.000

Πηγή: Κάρτσωνας, 2005

2.3 Μέθοδοι επεξεργασίας ιλύος

Η επεξεργασία της ιλύος αποτελεί μία περίπλοκη διαδικασία η οποία έχει σαν σκοπό την παραγωγή ενός προϊόντος όσο το δυνατόν πιο υγειονοποιημένου και άοσμου ώστε να διευκολύνεται η τελική του διάθεση. Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της προς επεξεργασία ιλύος, την προέλευσή της (πρωτοβάθμια, ενεργός ή μίγμα αυτών), τον τρόπο της τελικής της διάθεσης και ποικίλους παράγοντες (κοινωνικοί, οικονομικοί, περιβαλλοντικοί) διαφοροποιούνται και τα εφαρμοζόμενα στάδια επεξεργασίας (U.S. E.P.A., 1976).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι πιο συνήθεις διαδικασίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη γραμμή επεξεργασίας τις ιλύος:

2.3.1 Πάχυνση

Σκοπός της πάχυνσης της λύος είναι η απομάκρυνση μέρους του περιεχόμενου νερού και κατά συνέπεια η μείωση του όγκου της και η αύξηση της συγκέντρωσης στερεών, ώστε να καταστεί οικονομικότερη η διαδικασία της σταθεροποίησης. Επιθυμητές τιμές της συγκέντρωσης της παχυμένης λύος κυμαίνονται μεταξύ 5-7% (Ανδρεαδάκης, 2008).

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η πάχυνση με βαρύτητα (που αποτελεί την πιο φθηνή και συνηθισμένη μέθοδο), η πάχυνση με μηχανικά μέσα (τις τράπεζες πάχυνσης και φυγοκεντρητές) και η επίπλευση.

2.3.2 Σταθεροποίηση

Η σταθεροποίηση της λύος έχει σαν σκοπό τη μετατροπή της ανεπεξέργαστης λύος σε ένα λιγότερο επιθετικό προϊόν όσο αφορά την οσμή, τη σήψη και την περιεκτικότητα σε παθογόνους μικροοργανισμούς (U.S. E.P.A., 1976), να καταστήσει δηλαδή την λύ αδρανή (Ανδρεαδάκης, 2008).

Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση της λύος είναι:

- Η αερόβια χώνευση: όπου η διάσπαση των οργανικών στερεών της λύος γίνεται μέσω των μεταβολικών διεργασιών που επιτελούν αερόβιοι μικροοργανισμοί. Με τη διάσπαση εκλύεται θερμότητα που υπό κατάλληλες συνθήκες αυξάνει τη θερμοκρασία πάνω από 50°C. Με τόσο υψηλές θερμοκρασίες επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση της λύος σε σχετικά μικρούς χρόνους παραμονής που κυμαίνονται μεταξύ 5-6 ημερών (U.S. E.P.A., 1976, T.E.E., 2005, Ανδρεαδάκης, 2008).
- Η αναερόβια χώνευση: όπου επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση και η μερική απολύμανση της λύος υπό αναερόβιες συνθήκες. Η βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης των αναερόβιων βακτηρίων είναι η μεσοφιλική περιοχή (30°C έως 35°C) ή η θερμοφιλική περιοχή (55°C έως 60°C). Μέσω της αναερόβιας χώνευσης επιτυγχάνεται μείωση των οργανικών στερεών της λύος κατά 40

έως 60%, παραγωγή βιοαερίου που λόγω της περιεκτικότητάς του σε μεθάνιο (CH₄) αποτελεί χρήσιμη πηγή ενέργειας και μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών. Όσο αφορά την υγειονομοποίηση, μετά τη θερμοφιλική χώνευση η ιλύς είναι ουσιαστικά απαλλαγμένη, ενώ μετά τη μεσοφιλική επιτυγχάνεται σημαντική μείωση (U.S. E.P.A., 1976, T.E.E., 2005).

- Η κομποστοποίηση: Κομποστοποίηση είναι η ελεγχόμενη βιο-οξειδωση ετερογενών οργανικών υλικών, από ετερογενείς και κυρίως ετερότροφους οργανισμούς (βακτήρια, μύκητες κτλ.). Κατά την διαδικασία της κομποστοποίησης γίνεται ανάμιξη της ιλύος με κάποιο προϊόν, όπως πριονίδια, φλοιοί δέντρων, άχυρα, τσόφλια καρπών ή κοπριά, με αποτέλεσμα την παραγωγή θερμότητας και έτσι, σε συνδυασμό με τον χρόνο έκθεσης, επιτυγχάνεται ικανοποιητική απολύμανση της λάσπης. Εξάλλου για την κομποστοποίηση των οργανικών απορριμμάτων γίνεται συχνά προσθήκη και ιλύος, με στόχο τη βελτίωση του ποσοστού οργανικών στο τελικό προϊόν και τη ρύθμιση του ποσοστού υγρασίας στα επιθυμητά επίπεδα (U.S. E.P.A., 1976, T.E.E., 2005).
- Η επεξεργασία με ασβέστη: Η επεξεργασία με ασβέστη συνίσταται στην προσθήκη άνυδρου (CaO) ή σβησμένου Ca(OH)₂ ασβέστη στην ιλύ, με σκοπό την αύξηση του pH στο 12. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να καταστραφεί ή να ανασταλεί η δράση της βιομάζας, που είναι υπεύθυνη για την διάσπαση των οργανικών συστατικών της ιλύος. Παράλληλα με την επεξεργασία με ασβέστη επιτυγχάνεται απολύμανση της ιλύος και αυξάνεται η περιεκτικότητά της σε ξηρά ύλη, με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να είναι εύκολα διαχειρίσιμο (T.E.E., 2005).

2.3.3 Βελτίωση – προετοιμασία ιλύος

Η χημική βελτίωση συνίσταται στην προσθήκη ουσιών (ανόργανων χημικών ή συνθετικών οργανικών πολυμερών) στην ιλύ πριν την πάχυνση ή την αφυδάτωση, προκειμένου να βελτιωθούν τα χαρακτηριστικά της και να κατασταθούν πιο

αποδοτικές οι παραπάνω διαδικασίες. Η θερμική βελτίωση συνίσταται στην ολιγόχρονη και υπό πίεση θέρμανση της ιλύος στους 160-210°C (Τ.Ε.Ε., 2005).

2.3.4 Αφυδάτωση της ιλύος

Με τη διαδικασία της αφυδάτωσης το ποσοστό των στερεών αυξάνεται σε 18-35% με συνηθέστερη τιμή κοντά στο 25%, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της ιλύος και τη μέθοδο που ακολουθείται για την αφυδάτωση. Στη στερεή αυτή κατάσταση ο όγκος της ιλύος περιορίζεται στο 1/4 με 1/5 περίπου του αρχικού όγκου.

Η αφυδάτωση επιτυγχάνεται είτε με μηχανικά μέσα (φυγοκεντρητές, φιλτρόπρεσες, ταινιοφιλτρόπρεσες) είτε σε κλίνες ξήρανσης (Ανδρεαδάκης, 2008).

2.3.5 Απολύμανση-Υγειονοποίηση της ιλύος

Στόχος της υγειονοποίησης είναι η ελαχιστοποίηση του κινδύνου μετάδοσης των παθογόνων και η προστασία της δημόσιας υγείας κατά την εδαφική εφαρμογή και επαναχρησιμοποίηση της ιλύος (Ανδρεαδάκης, 2008).

Επιτυγχάνεται με τις εξής παρακάτω μεθόδους:

- Θερμοφιλική αναερόβια χώνευση
- Θερμοφιλική αερόβια χώνευση
- Κομποστοποίηση
- Παστερίωση
- Επεξεργασία με ασβέστη

(Τ.Ε.Ε., 2005)

2.4 Διάθεση της ιλύος

Οι μέθοδοι διάθεσης της ιλύος που χρησιμοποιούνται ευρέως τα τελευταία χρόνια είναι:

- Επαναχρησιμοποίηση της ιλύος στη γεωργία ή για αναδασώσεις

- Διάθεση σε ΧΥΤΑ
- Καύση
- Διάθεση σε επιφανειακά νερά και στη θάλασσα (απαγορευμένη από τις 31/12/1998 σύμφωνα με την 91/271/ΕΕ)
- Άλλοι τρόποι (π.χ. διάθεση στην τσιμεντοβιομηχανία)

Στον Πίνακα 2.2 φαίνονται τα ποσοστά που καταλαμβάνουν οι διάφορες μέθοδοι διάθεσης στην Ελλάδα.

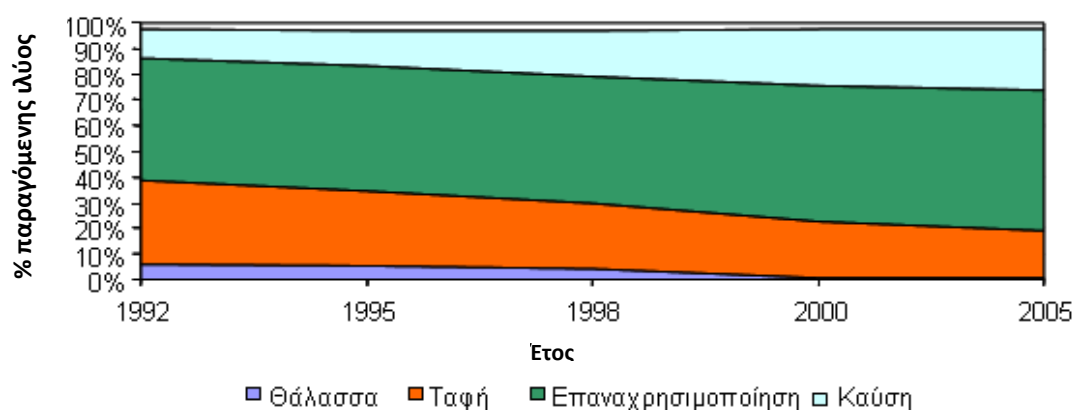
Στην Εικόνα 2.2 φαίνονται τα ποσοστά που καταλαμβάνουν οι διάφορες μέθοδοι διάθεσης στην Ευρώπη.

Πίνακας 2.2: Μέθοδοι διαχείρισης παραγόμενων ιλύων σε Ε.Ε.Λ. στην Ελλάδα

Έτος		1996	1998	2000	2002
Ξηρό βάρος (τόνοι/έτος)		52.000	68.000	76.000	92.500
Ποσοστό διάθεσης (%)	Μέσα στην ΕΕΛ	1,3	1,2	1,3	1,2
	Γεωργία	0,2	1,3	1,3	1,3
	Κομποστοποίηση	-	1,0	0,9	1,0
	Χωματερή	98,1	96,2	96,1	96,1
	Δασικές εκτάσεις	0,4	0,4	0,4	0,4

Πηγή: Andreadakis *et al.*, 2002, Τσαγκαράκης, 1999

Εικόνα 2.2: Μέθοδοι διάθεσης παραγόμενων ιλύων στην Ευρώπη



Πηγή: Μαμάης, 2011

Στη συνέχεια παρουσιάζονται κάποια αναλυτικότερα στοιχεία για κάθε μία από τις συνηθέστερες μεθόδους διάθεσης της ιλύος.

2.4.1 Διάθεση σε ΧΥΤΑ

Η παραδοσιακή αυτή αντιμετώπιση του προβλήματος ουσιαστικά δίνει έμφαση στην ασφαλή απομόνωση των ρυπαντικών ουσιών με μεθόδους υγειονομικής ταφής του συνόλου της ιλύος (Ανδρεαδάκης, 2008). Με την προϋπόθεση του ορθού σχεδιασμού του ΧΥΤΑ, δηλαδή στεγανότητα, ανακυκλοφορία στραγγιδίων, βέλτιστο χειρισμό βιοαερίου κλπ, η διάθεση ιλύος σε ΧΥΤΑ δεν βλάπτει την λειτουργία του, αντίθετα είναι πολύ πιθανό να την διευκολύνει, αφού επιταχύνει τις βιολογικές διεργασίες σταθεροποίησής της και παρέχει την απαραίτητη υγρασία. Θα πρέπει όμως να υπάρξει περιορισμός της διάθεσης της ιλύος σε ΧΥΤΑ, εξαιτίας της εφαρμογής της Οδηγίας σχετικά με την Υγειονομική ταφή αποβλήτων (Οδηγία 1999/31/ΕΕ), η οποία άλλωστε έχει ενσωματωθεί και στο εθνικό δίκαιο. (Κάρτσωνας, 2005). Επιπλέον, αποτελεί πλέον πραγματικότητα η παραγωγή όλο και μεγαλύτερων ποσοτήτων ιλύος, με αποτέλεσμα την απαίτηση όλο και μεγαλύτερων εκτάσεων για τη διάθεσή της, πρόβλημα το οποίο εντείνεται λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς της σε νερό που καθιστά τον όγκο της και κατ'επέκταση το χώρο που απαιτεί ακόμα μεγαλύτερο (Yang *et al.*, 2007).

2.4.2 Χρήση στη γεωργία

Η εδαφική διάθεση της ιλύος φαίνεται εύλογη και από πρώτη άποψη ασφαλής και απλή ως διαδικασία, αν ληφθεί υπόψη ότι επί αιώνες οι κοπριές έχουν χρησιμοποιηθεί χωρίς σοβαρά προβλήματα ως εδαφοβελτιωτικό και λίπασμα (Ανδρεαδάκης, 2008). Η ιλύς μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη γεωργία ως λίπασμα/βελτιωτικό εδάφους λόγω της περιεκτικότητάς της σε άζωτο και φώσφορο. Σε αυτή την εναλλακτική υπάρχει ακόμα μία πληθώρα εμποδίων που πρέπει να ξεπεραστούν όπως η περιεκτικότητά της ιλύος σε βαρέα μέταλλα, παθογόνους μικροοργανισμούς και οργανικά που αποτελούν πιθανή εστία μόλυνσης. Επίσης για χρήση στη γεωργία, η περιεκτικότητά της ιλύος σε νερό πρέπει να μειωθεί στο 30% (Yang *et al.*, 2007).

2.4.3 Καύση

Η καύση αποτελεί μία δελεαστική εναλλακτική καθώς συνδυάζει ορισμένα πλεονεκτήματα που δεν απαντώνται σε άλλες μεθόδους όπως τη μεγάλη μείωση του όγκου με τη μετατροπή σε ένα μικρού όγκου σταθεροποιημένο προϊόν και τη θερμική καταστροφή του τοξικού παθογόνου φορτίου. Τα μειονεκτήματά της είναι ότι παρά την ύπαρξη όλης της απαραίτητης τεχνολογίας για τη διαχείριση των ποικίλων αέριων εκπομπών που η μέθοδος περιλαμβάνει, το υψηλό κόστος της αποτέφρωσης δίνει στις άλλες μεθόδους ένα ισχυρό ανταγωνιστικό προβάδισμα (Yang *et al.*, 2007). Οι κυριότερες μέθοδοι καύσης της ιλύος είναι οι καυστήρες πολλαπλών εστιών και οι καυστήρες ρευστοποιημένης κλίνης (Κάρτσωνας Ν., 2005).

2.5 Νομοθετικό πλαίσιο

Η ανάλυση της υπάρχουσας νομοθεσίας σχετικά με τη διαχείριση, διάθεση και ανακύκλωση ιλύος δείχνει ότι οι προδιαγραφές και τα όρια εστιάζουν κυρίως στη χρήση ιλύος στη γεωργία, τόσο σε εθνικό όσο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο. Άλλες χρήσεις ή τρόποι διάθεσης της ιλύος εμπίπτουν, προς το παρόν, σε πιο γενικές διατάξεις που σχετίζονται με τη διαχείριση αποβλήτων (Τ.Ε.Ε., 2005).

2.5.1 Ευρωπαϊκή νομοθεσία

Οι Ευρωπαϊκές οδηγίες που αφορούν τα παραπροϊόντα από Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (Ε.Ε.Λ.) είναι οι εξής:

- **1986/278/ΕΕ:** σχετικά με την προστασία του περιβάλλοντος και ιδίως του εδάφους κατά τη χρησιμοποίηση της ιλύος στη γεωργία
- **1991/271/ΕΕ:** για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων
- **1999/31/ΕΕ:** περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων
- **2000/76/ΕΕ:** για την αποτέφρωση των αποβλήτων
- **2003/33/ΕΕ:** για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το παράρτημα II της 1999/31/ΕΕ
- **2006/12/ΕΕ:** για τα στερεά απόβλητα, η οποία προωθεί τη μείωση των ποσοτήτων ορισμένων αποβλήτων, την επεξεργασία των αποβλήτων με στόχο την ανακύκλωση ή την επαναχρησιμοποίησή τους, την αξιοποίηση της ενέργειας από ορισμένα απόβλητα καθώς και τη χρήση φυσικών πόρων που μπορούν να αντικατασταθούν από ανακτηθέντα υλικά

Από τις παραπάνω, σημαντικότερη θεωρείται η Οδηγία 1986/278/ΕΕ που προβλέπει οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος και στην ιλύ καθώς και οριακές τιμές για τις ποσότητες που μπορούν να εισάγονται στο έδαφος σε ετήσια βάση. Επίσης σύμφωνα με το άρθρο 7 της εν λόγω οδηγίας απαγορεύεται η χρήση ιλύος:

- Σε χορτολιβαδικές εκτάσεις που χρησιμοποιούνται ως βοσκότοποι ή σε καλλιέργειες ζωοτρόφων προτού παρέλθει ορισμένη προθεσμία που καθορίζουν τα κράτη μέλη και που δεν μπορεί να είναι μικρότερη από 3 βδομάδες
- Σε καλλιέργειες οπωροκηπευτικών κατά την περίοδο της βλάστησης (εξαιρούνται οι καλλιέργειες οπωροφόρων δέντρων)
- Σε εδάφη προοριζόμενα για καλλιέργειες οπωροκηπευτικών που βρίσκονται σε άμεση επαφή με το έδαφος και που συνήθως καταναλώνονται ωμά, επί 10 μήνες πριν αρχίσει η συγκομιδή και κατά τη συγκομιδή

2.5.2 Ελληνική νομοθεσία

Τα ελληνικά νομοθετήματα που σχετίζονται με την υλύ είναι:

- **ΚΥΑ 80568/4225/1991** (ΦΕΚ 6641/Β/7.8.1991): για τη χρήση της υλύος αποβλήτων στη γεωργία
- **ΚΥΑ 82805/2224/1993** (ΦΕΚ 699/Β/1993): σχετικά με την πρόληψη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από την καύση αποβλήτων
- **ΚΥΑ 114218/1997** (ΦΕΚ 1016/Β/17.12.1997): κατάρτιση πλαισίου προδιαγραφών και γενικών προγραμμάτων διαχείρισης αστικών αποβλήτων, στην οποία καθορίζονται οι τεχνικές προδιαγραφές διαχείρισης της υλύος από Ε.Ε.Λ.
- **ΚΥΑ 29407/3508/2002** (ΦΕΚ 1572/Β/16.12.2002): μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων
- **ΚΥΑ 50910/2727/2003** (ΦΕΚ 1909/Β/22.12.2003): μέτρα και όροι για τη διαχείριση στερεών αποβλήτων. Εθνικός και Περιφερειακός Σχεδιασμός Διαχείρισης

Αναλυτικότερα:

- Με την ΚΥΑ 80568/4225/1991 υιοθετείται η 1986/278/ΕΕ με μόνη τροποποίηση την προσθήκη ορίων για το τρισθενές χρώμιο (500mg/kg ξηράς ουσίας) και για το εξασθενές χρώμιο (10mg/kg ξηράς ουσίας)
- Με την ΚΥΑ 50910/2727/2003 εντάσσεται στην ελληνική νομοθεσία ο Ευρωπαϊκός Κώδικας Αποβλήτων (ΕΚΑ), σύμφωνα με τον οποίο η ιλύς που προέρχεται από Ε.Ε.Λ. κατατάσσεται στην κατηγορία «Δημοτικά Απόβλητα» και γίνεται δεκτή σε ΧΥΤΑ. Επίσης όπως αναφέρθηκε καταρτίζεται και ο Εθνικός και Περιφερειακός Σχεδιασμός Διαχείρισης των μη επικίνδυνων αποβλήτων, στα οποία κατατάσσεται και η προερχόμενη από Ε.Ε.Λ. ιλύς. Στόχος του Εθνικού Σχεδιασμού είναι η επίτευξη υψηλού ποσοστού αξιοποίησης με αντίστοιχη μείωση του ποσοστού τελικής διάθεσης

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι τα όρια που αναφέρει η 1986/278/ΕΕ δεν έχουν υιοθετηθεί όπως έχουν σε επίπεδο εθνικής νομοθεσίας από όλα τα κράτη μέλη. Αντίθετα αρκετές χώρες (Βέλγιο, Δανία, Ολλανδία, Φινλανδία και Σουηδία) έχουν υιοθετήσει αυστηρότερα (δηλαδή χαμηλότερα) όρια όσον αφορά στη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στην ιλύ. Σε άλλες χώρες δε (Γαλλία, Ιταλία, Λουξεμβούργο) υπάρχουν όρια και για τους παθογόνους μικροοργανισμούς, ενώ αλλού (Αυστρία, Βέλγιο, Δανία, Γαλλία, Γερμανία, Σουηδία) εφαρμόζονται όρια και για τις οργανικές ενώσεις, κατά συμπλήρωση της 1986/278/ΕΕ που δεν προβλέπει σχετικά όρια.

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή πάντως σε Έκθεση της (2003) αναδεικνύει ότι σε γενικές γραμμές οι εθνικές νομοθεσίες των κρατών μελών δεν έχουν σημαντικές διαφορές όσον αφορά στις απαιτήσεις της 1986/278/ΕΕ για τη χρήση ιλύος.

2.6 Αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση είναι μία από τις παλαιότερες διεργασίες οι οποίες χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία κυρίως ιλύος βιολογικού καθαρισμού αλλά και αποβλήτων ισχυρού οργανικού φορτίου (Γαβαλά, 2000). Ήδη από το τέλος του 19^{ου} αιώνα άρχισε να χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία οικιακών λυμάτων, επεξεργασία κοπριάς και αργότερα στη σταθεροποίηση ιλύος προερχόμενης από επεξεργασία οικιακών λυμάτων. Η απαίτηση για ακόμα πιο αποδοτικά και πιο οικονομικά συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων από την ταχύτατα αναπτυσσόμενη βιομηχανία τροφίμων, αλλά και η έντονη ενεργειακή (πετρελαϊκή κυρίως) κρίση της δεκαετίας του '70 οδήγησαν σε σπουδαία ερευνητικά επιτεύγματα στον τομέα της αναερόβιας χώνευσης (Van Lier, 2001).

Εντούτοις, η ευρεία εφαρμογή της μεθόδου συνάντησε πολλά εμπόδια και συνοδεύονταν για αρκετά χρόνια από μια φήμη αστάθειας και αναξιοπιστίας (Parkin and Owen, 1986). Βασική αιτία στάθηκε η αδυναμία κατανόησης και εμβάθυνσης σε θεμελιώδεις έννοιες, στις πολύπλοκες βιολογικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα και ως συνέπεια και στην αντιμετώπιση και στον έλεγχο αναμενόμενων διαταραχών της διαδικασίας (McCarthy, 1964, Parkin and Owen, 1986).

Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να προσδιοριστεί ως η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανικό υλικό, απουσία οξυγόνου, μετατρέπεται κυρίως σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. (Toerien and Hattingh, 1969). Το μεγάλο ενδιαφέρον δε, έγκειται στην υψηλή ενεργειακή αξία του βασικού προϊόντος της αναερόβιας χώνευσης, του μεθανίου.

Η παραγωγή μεθανίου υπό αναερόβιες συνθήκες συμβαίνει στη φύση εδώ και εκατομμύρια χρόνια σε βενθικά κοιτάσματα, θερμές πηγές, σε βαθιά ωκεάνια ορύγματα και καλλιέργειες ρυζιού όπως επίσης βέβαια και στην εντερική χώρα διάφορων ζώων αλλά και των ανθρώπων. (Gerardi, 2003). Η ύπαρξη αυτών των αερίων ήταν γνωστή από την αρχαιότητα, ωστόσο η παρατήρηση του Alessandro Volta (1776) ότι σε ιζήματα από βαλτώδεις περιοχές παράγεται ένα εύφλεκτο αέριο οδήγησε την επιστημονική κοινότητα στη μελέτη της βιολογικής παραγωγής του

μεθανίου. Αργότερα ήταν ο Louis Pasteur (1862) που πιστοποίησε την ύπαρξη αναερόβιων βακτηρίων (Φουντουλάκης, 2005).

Η αναερόβια χώνευση προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι άλλων διαθέσιμων μεθόδων σταθεροποίησης της ιλύος. Το αποτέλεσμα της είναι ένα αβλαβές, σταθεροποιημένο υλικό, απαλλαγμένο από δυσάρεστες οσμές και από ένα σημαντικό ποσοστό παθογόνων μικροοργανισμών.

Παρ' όλα αυτά, η μικρή ταχύτητα του αναερόβιου μεταβολισμού δημιουργεί την αναγκαιότητα μεγάλων αντιδραστήρων και κατά συνέπεια αυξάνει το αρχικό κόστος κατασκευής. Γι' αυτό το λόγο προτιμάται κυρίως σε μεσαίου προς μεγάλο μεγέθους εγκαταστάσεις (Ανδρεαδάκης, 2008).

Όσον αφορά το λειτουργικό κόστος, η μη αναγκαιότητα σε αερισμό οδηγεί σε μειωμένες ενεργειακές απαιτήσεις ενώ η απαίτηση σε υψηλές θερμοκρασίες (είτε στο μεσοφιλικό είτε στο θερμοφιλικό φάσμα θερμοκρασιών) αυξάνει την ενεργειακή κατανάλωση. Βεβαίως, δεν πρέπει να παραβλέπεται η αξιολογη ενεργειακή αξία του παραγόμενου βιοαερίου που συχνά επαρκεί όχι μόνο για τη θέρμανση των χωνευτών αλλά και για την κάλυψη άλλων ενεργειακών αναγκών μιας Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων. Στον Πίνακα 2.3 συνοψίζονται τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης.

Πίνακας 2.3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αναερόβιας χώνευσης

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Υψηλός βαθμός σταθεροποίησης	Υψηλό αρχικό κόστος κατασκευής
Μικρές απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά	Μικρή ταχύτητα αναερόβιου μεταβολισμού
Μηδενική απαίτηση οξυγόνου	Απαιτήσεις σε θέρμανση
Παραγωγή μεθανίου	Ευαισθησία στην παρουσία τοξικών ουσιών

Πηγή: McCarthy, 1964, Borowski and Szopa, 2006, Appels *et al.*, 2008

2.6.1 Μικροβιολογία αναερόβιας χώνευσης

2.6.1.1 Μικροοργανισμοί

Η αναερόβια βιοαποδόμηση του σύνθετου οργανικού υλικού περιγράφεται ως μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων με οριζόντιες και παράλληλες αντιδράσεις. Συχνά η διαδικασία κωδικοποιείται σε τρία στάδια που χρησιμοποιούνται για να δείξουν την

αλληλουχία της μικροβιολογικής δραστηριότητας κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης. Τα στάδια αυτά περιγράφονται στο κεφάλαιο 2.6.2.

Μια μεγάλη γκάμα μικροοργανισμών έχει βρεθεί να συμμετέχει στις διάφορες διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα (Parkin and Owen, 1986).

Μπορούν να εφαρμοστούν δύο κατηγοριοποιήσεις των βακτηρίων που συμμετέχουν στη χώνευση ανάλογα:

- με την απόκρισή τους στο ελεύθερο μοριακό οξυγόνο
- με το υπόστρωμα το οποίο καταναλώνουν, στο στάδιο δηλαδή στο οποίο συμμετέχουν

(Gerardi, 2003)

Όσον αφορά την απόκρισή τους στο ελεύθερο οξυγόνο οι μικροοργανισμοί κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες όπως φαίνονται στον Πίνακα 2.4.

Πίνακας 2.4: Κατάταξη των μικροοργανισμών σε σχέση με την απόκρισή τους στο ελεύθερο οξυγόνο

Μικροοργανισμοί	Ιδιότητα	Παράδειγμα
1. Αερόβιοι	Χρησιμοποιούν το μοριακό οξυγόνο	Haliscomenobacter hydrossis
2. Προαιρετικά αναερόβιοι	Χρησιμοποιούν το μοριακό οξυγόνο αλλά μπορούν να ζήσουν με ζυμωτικό μεταβολισμό και σε αναερόβιες συνθήκες	Escherichia coli
3. Υποχρεωτικά αναερόβιοι	Δε διαθέτουν την ικανότητα χρήσης του μοριακού οξυγόνου	
3α. Επαμφοτερίζοντες αναερόβιοι	Μπορούν να επιβιώσουν και σε αερόβιες συνθήκες	
3β. Ανθεκτικοί στον αέρα αναερόβιοι	Έχουν κάποιο όριο ανοχής στη συγκέντρωση οξυγόνου στο περιβάλλον	Desulfovibrio sp. Desulfolmarculum sp.
3γ. Αυστηρά αναερόβιοι	Πεθαίνουν ακόμα και με ίχνη ελεύθερου οξυγόνου στο περιβάλλον	Methanobacterium formicium

Πηγή: Αγγελής, 2000, Gerardi, 2003

Αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με μελέτες των Toerien and Hattingh (1969) η πλειονότητα των βακτηρίων είναι αυστηρώς αναερόβια και βρίσκονται σε ποσότητες 100 φορές μεγαλύτερες από τα προαιρετικά αναερόβια.

Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί επιβιώνουν και καταναλώνουν το υπόστρωμα πιο αποδοτικά όταν το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Oxidation Reduction Potential, ORP) του περιβάλλοντος κυμαίνεται μεταξύ -200 και -400 mV. Κατά συνέπεια οποιαδήποτε συγκέντρωση ελεύθερου οξυγόνου στον αναερόβιο αντιδραστήρα ανυψώνει το ORP και αναστέλλει την αναερόβια διαδικασία. (Gerardi, 2003). Βέβαια οι ιλύες που προέρχονται από τους πυθμένες των δεξαμενών καθίζησης και αυτές που έχουν υποστεί πάχυνση δεν χαρακτηρίζονται από συγκεντρώσεις ελεύθερου μοριακού οξυγόνου.

Όσον αφορά την τροφή/το υπόστρωμα το οποίο καταναλώνουν οι μικροοργανισμοί κατατάσσονται ως εξής:

Οξεογόνα βακτήρια:

- Βακτήρια που παράγουν οξικό οξύ: Σε αυτή την οικογένεια βακτηρίων ανήκουν τα είδη Acetobacterium, Clostridium, Sporomusa. Η πλειοψηφία των βακτηρίων της οικογένειας αυτής παράγουν οξικό οξύ από υδρογόνο και από διοξείδιο του άνθρακα, ενώ άλλα καταναλώνουν νερό και μονοξειδίου του άνθρακα.
- Βακτήρια που παράγουν προπιονικό οξύ: Τα αναερόβια προπιονοβακτήρια διασπούν τη γλυκόζη και το λακτικό οξύ και παράγουν προπιονικό οξύ. Το προπιονικό μπορεί μετέπειτα να μετατραπεί σε οξικό.
- Βακτήρια που παράγουν βουτυρικό οξύ: Αυστηρά αναερόβια βακτήρια, με σημαντικότερα τα Clostridium και Butyrivibrio, χρησιμοποιούν για την αναπνοή τους μια ποικιλία σακχάρων για την παραγωγή βουτυρικού οξέος.
- Βακτήρια που παράγουν γαλακτικό οξύ: Το λακτικό οξύ αποτελεί σύνηθες προϊόν της αναερόβιας αναπνοής και η παραγωγή του οφείλεται αποκλειστικά σε κάποια βακτήρια που είναι ανεκτικά στην παρουσία οξυγόνου.

Βακτήρια που παράγουν σουλφίδια: Τα θειικά οξέα μετατρέπονται σε σουλφίδια μέσω του μεταβολισμού δυο ομάδων βακτηρίων των μερικώς οξειδωτικών βακτηρίων και των πλήρως οξειδωτικών βακτηρίων.

Μεθανογόνα βακτήρια: Τα μεθανογόνα βακτήρια απαντώνται σε διάφορα σχήματα και μεγέθη. Κατατάσσονται ανάλογα με τη δομή τους, το υπόστρωμα που καταναλώνουν, τα ένζυμα που παράγονται και το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο αναπτύσσονται. Υπάρχουν περίπου 50 διαφορετικά είδη που ομαδοποιούνται σε 3 κατηγορίες και 4 οικογένειες (βλ. Πίνακα 2.5) (Gerardi, 2003). Φυλογενετικά ανήκουν στα αρχαιοβακτήρια που διαφέρουν από τα κοινά βακτήρια σε ορισμένα χαρακτηριστικά, όπως είναι η θέση των λιπιδίων στην κυτταρική μεμβράνη, η έλλειψη πεπτιδογλυκάνης, διαφορές στην αλληλουχία του RNA κ.α. Επίσης, υπάρχουν τόσο θετικοί, όσο και αρνητικοί κατά Gram μεθανογόνοι. Γι' αυτό το λόγο, η κατάταξη τους δεν γίνεται με βάση το στίγμα τους κατά Gram, αλλά με βάση την αλληλουχία της αλυσίδας του RNA (Φουντουλάκης, 2005). Η μοναδική χημική σύνθεση της κυτταρικής τους μεμβράνης καθιστά τα βακτήρια αυτά ευαίσθητα στην τοξικότητα από διάφορα λιπαρά οξέα.

Πίνακας 2.5: Κατηγορίες και οικογένειες μεθανογόνων βακτηρίων

Κατηγορία	Οικογένεια
Methanobacterials	Methanobacterias
Methanococcales	Methanococcaceae
Methanomicrobials	Methanomicrobiaceae
	Methanosarcinaceae

Πηγή: Gerardi, 2003

Τα μεθανογόνα βακτήρια είναι αυστηρά αναερόβια και επιβιώνουν και αναπτύσσονται σε αυστηρά αναερόβιες συνθήκες σε υδατικά περιβάλλοντα με οξειδοαναγωγικό δυναμικό (ORP) μικρότερο από -300 mV. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι τα περισσότερα μεθανογόνα βακτήρια είναι μεσόφιλα ή θερμόφιλα, δηλαδή αναπτύσσονται καλύτερα σε θερμοκρασίες μεταξύ 30-35°C και 50-60 °C αντίστοιχα (Gerardi, 2003).

Ο χρόνος διπλασιασμού των μεθανογόνων βακτηρίων κυμαίνεται από 3 μέρες στους 35°C μέχρι και 50 μέρες στους 10°C. Λόγω αυτών των σχετικά υψηλών

χρόνων, απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι παραμονής (που έχουν ως συνέπεια και μεγαλύτερους όγκους χωνευτών) για να διασφαλιστεί η ανάπτυξη ενός ικανού πληθυσμού μεθανογόνων για την κατανάλωση του υποστρώματος. Συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί ότι απαιτούνται τουλάχιστον 12 μέρες (Gerardi, 2003).

Υπάρχουν διάφορα υποστρώματα που καταναλώνονται από τους μεθανογόνους, όπως το υδρογόνο, το οξικό οξύ, το διοξείδιο του άνθρακα, η μεθανόλη, η μεθυλαμίνη, το βουτυρικό οξύ, το προπιονικό οξύ κ.α. Δεν μπορούν όλα τα βακτήρια να χρησιμοποιήσουν όλα τα υποστρώματα, γι' αυτό απαιτείται η παρουσία όχι μόνο ενός μεγάλου αριθμού μεθανογόνων αλλά και μιας ποικιλίας αυτών. Υπάρχουν τρεις βασικές ομάδες που κατατάσσονται τα μεθανογόνα βακτήρια ανάλογα με το υπόστρωμα που χρησιμοποιούν:

- Τα υδρογονοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια
- Τα οξεοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια
- Τα μεθυλοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια

2.6.1.2 Στάδια αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση και η παραγωγή μεθανίου χωρίζεται σε στάδια. Συνήθως τρία είναι τα στάδια που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τις οριζόντιες και παράλληλες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα: η υδρόλυση, η οξεογένεση και η μεθανογένεση.

Τα στάδια αυτά βρίσκονται σε αλληλουχία, δηλαδή τα προϊόντα του ενός σταδίου χρησιμεύουν ως υπόστρωμα για το επόμενο στάδιο (Gerardi, 2003). Όταν οι ρυθμοί με τους οποίους λειτουργούν τα στάδια βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία, δηλαδή τα προϊόντα ενός σταδίου καταναλώνονται τόσο γρήγορα όσο εμφανίζονται (McCarty, 1964), τότε η διαδικασία λειτουργεί πιο αποδοτικά. Όταν όμως ένα στάδιο αστοχήσει, τότε ο στόχος της διαδικασίας, η παραγωγή μεθανίου, δεν επιτυγχάνεται. Ο πιο αδύναμος κρίκος συνήθως είναι η μεθανογένεση και αποτελεί στην πλειονότητα των περιπτώσεων και το πιο ευαίσθητο στάδιο.

Υδρόλυση

Με τον όρο υδρόλυση περιγράφεται η διάσπαση (λύση) ενός συστατικού στο νερό.

Η υδρόλυση των σύνθετων και των αδιάλυτων συστατικών της ιλύος είναι απαραίτητη για να μετατραπούν αυτές οι ενώσεις σε ουσίες κατάλληλης μορφής και μεγέθους ώστε να μπορούν να διέλθουν μέσα από την κυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών και να χρησιμοποιηθούν στο επόμενο στάδιο (Parkin and Owen, 1986). Υδρόλυση υφίστανται μεγάλα σωματίδια και κολλοειδή οργανικά, πρωτεΐνες, λίπη και υδατάνθρακες. Ουσιαστικά πρόκειται για μεγαλομοριακές ενώσεις που αποτελούνται από μικρότερα μόρια ενωμένα μεταξύ τους με μοναδικούς χημικούς δεσμούς, τους οποίους και σπάνε τα υδρολυτικά βακτήρια (Gerardi, 2003).

Βέβαια, δε μπορούν όλες οι μεγαλομοριακές ενώσεις να υδρολυθούν κυρίως λόγω της δομής τους και των περίπλοκων μη διασπώμενων χημικών δεσμών. Το ποσοστό αυτών των μη βιοδιασπώμενων ενώσεων ποικίλει από εγκατάσταση σε εγκατάσταση (από 30% έως και 70%) και εξαρτάται από την προέλευση της ιλύος αλλά και από την όποια προεπεξεργασία έχει προηγηθεί. Σε περιπτώσεις που το ποσοστό αυτό είναι υψηλό η υδρόλυση μπορεί να αποτελέσει και το πιο ευαίσθητο στάδιο, τον περιοριστικό παράγοντα της όλης διαδικασίας (Parkin and Owen, 1986).

Οξεογένεση

Σε αυτό το στάδιο οι διαλυτές ενώσεις που έχουν προκύψει από την υδρόλυση ζυμώνονται σε πτητικά λιπαρά οξέα, διοξείδιο του άνθρακα, αλκοόλες, αέριο υδρογόνο και άλλες οργανικές ενώσεις (βλ. Πίνακα 2.6) (Gerardi, 2003). Η οξεογένεση συντελείται από προαιρετικά ή/και υποχρεωτικά αναερόβιους μικροοργανισμούς (Parkin and Owen, 1986).

Το πιο σημαντικό από τα οξέα που παράγονται είναι το οξικό οξύ, το οποίο αποτελεί και το βασικό υπόστρωμα για τα μεθανογόνα βακτήρια του τρίτου σταδίου.

Μερικά από τα λιπαρά οξέα, τις αλκοόλες και τις λοιπές οργανικές ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τα μεθανογόνα βακτήρια είτε άμεσα (βλ. Πίνακα 2.7) είτε έμμεσα, αφού πρώτα μετατραπούν σε οξικό οξύ, (βλ. Πίνακα 2.8). Το οξικό οξύ

λοιπόν παράγεται με δύο τρόπους: είτε μέσω της ζύμωσης των διαλυτών οργανικών συστατικών είτε μέσω της οξικογένεσης, της μετατροπής δηλαδή διάφορων ενδιάμεσων προϊόντων (π.χ. προπιονικό, βουτυρικό οξύ) σε οξικό οξύ με τη δράση οξεογόνων βακτηρίων (Gerardi, 2003).

Πίνακας 2.6: Κύρια οξέα και αλκοόλες που παράγονται κατά το δεύτερο στάδιο

Οξέα και Αλκοόλες	Τύπος
Οξικό οξύ	CH ₃ COOH
Βουτανόλη	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH
Βουτυρικό οξύ	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH
Καπροϊκό οξύ	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH
Μυρμηκικό οξύ	HCOOH
Αιθανόλη	CH ₃ CH ₂ OH
Γαλακτικό οξύ	CH ₃ CH(OH)COOH
Μεθανόλη	CH ₃ OH
Προπανόλη	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH
Προπιονικό οξύ	CH ₃ CH ₂ COOH
Βαλερικό οξύ	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH
Ισοβαλερικό οξύ	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH
Ηλεκτρικό οξύ	HOOCCH ₂ CH ₂ COOH

Πηγή: McCarty, 1964, Gerardi, 2003

Πίνακας 2.7: Οξέα και αλκοόλες που χρησιμοποιούνται άμεσα κατά το τρίτο στάδιο

Οξέα και Αλκοόλες	Τύπος
Οξικό οξύ	CH ₃ COOH
Μυρμηκικό οξύ	HCOOH
Μεθανόλη	CH ₃ OH
Μεθυλαμινοομάδα	CH ₃ NH ₂

Πηγή: Gerardi, 2003

Πίνακας 2.8: Οξέα και αλκοόλες που χρησιμοποιούνται έμμεσα κατά το τρίτο στάδιο

Οξέα και Αλκοόλες	Τύπος
Αιθανόλη	CH ₃ CH ₂ OH
Βουτυρικό οξύ	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH
Προπιονικό οξύ	CH ₃ CH ₂ COOH

Πηγή: Gerardi, 2003

Το υδρογόνο που αποτελεί και αυτό προϊόν του συγκεκριμένου σταδίου είναι ταυτόχρονα και τοξικό για διάφορα οξεογόνα βακτήρια. Βέβαια θετικό είναι ότι το υδρογόνο χρησιμοποιείται και από τα υδρογονοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια και

έτσι η μερική πίεση του παραμένει σε χαμηλά επίπεδα. Συνιστάται η μερική πίεση του υδρογόνου να διατηρείται σε επίπεδα χαμηλότερα των 10^{-4} atm. Λόγω του σημαντικού αυτού ρυθμιστικού ρόλου του υδρογόνου προτείνεται και σαν δείκτης απόδοσης του χωνευτή (Parkin and Owen, 1986).

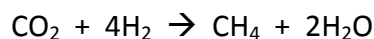
Μεθανογένεση

Στο τρίτο στάδιο παράγεται κατά κύριο λόγο μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα κυρίως από το οξικό οξύ, το διοξείδιο του άνθρακα και το αέριο υδρογόνο αλλά και από τα προϊόντα που αναφέρονται στον Πίνακα 2.7. Έτσι όλα τα ενδιάμεσα προϊόντα του δεύτερου σταδίου πρέπει πρώτα να μετατραπούν σε ουσίες κατάλληλες να χρησιμοποιηθούν άμεσα ή έμμεσα από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, όπως αναφέρθηκε. Όσα δεν μετατραπούν συσσωρεύονται στο υπερκείμενο υγρό του χωνευτή (Gerardi, 2003)

Περίπου 72% του μεθανίου παράγεται από το οξικό οξύ σύμφωνα με τη σχέση:



Το υπόλοιπο 28% παράγεται από το διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιώντας ως πηγή ενέργειας το υδρογόνο:



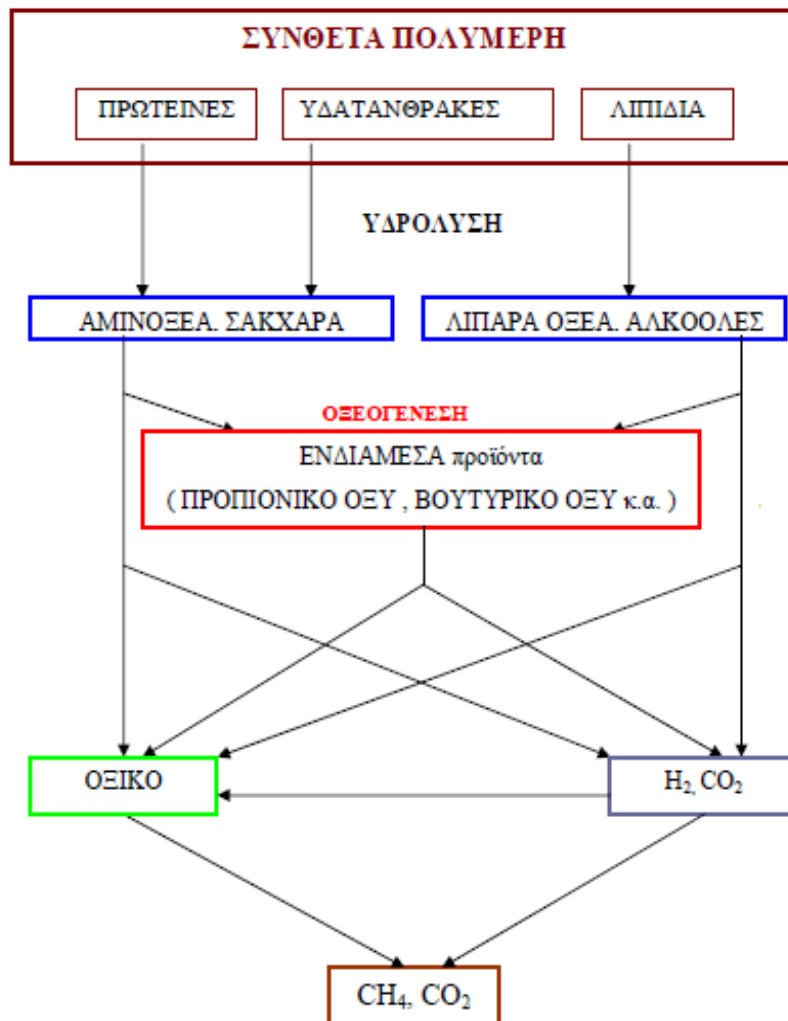
(Parkin and Owen, 1986)

Όπως αναφέρθηκε, είναι απαραίτητη η ύπαρξη δυναμικής ισορροπίας μεταξύ των φάσεων, δηλαδή είναι αναγκαίο η ταχύτητα παραγωγής των οξέων κατά το δεύτερο στάδιο να ακολουθείται από παρόμοια ταχύτητα κατανάλωσης των οξέων από τα μεθανογόνα βακτήρια κατά το τρίτο στάδιο. Έτσι σε περίπτωση αναχαίτισης π.χ. της μεθανογένεσης έχουμε συνεπακόλουθα και τη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs). Η συγκέντρωση των VFAs στο χωνευτή αποτελεί και έναν από τους σημαντικότερους δείκτες ελέγχου της διαδικασίας (McCarty, 1964) και θα αναλυθεί παρακάτω.

Το στάδιο της μεθανογένεσης είναι και το πιο ευαίσθητο στάδιο κυρίως λόγω της ευαισθησίας που παρουσιάζουν τα μεθανογόνα βακτήρια στις μεταβολές του pH,

της θερμοκρασίας είτε λόγω της ευαισθησίας στην παρουσία ορισμένων ουσιών που σε αυξημένες συγκεντρώσεις μπορούν να αποβούν τοξικές. (Ανδρεαδάκης, 2008).

Εικόνα 2.3: Διαδικασία και στάδια αναερόβιας χώνευσης



Πηγή: Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991

2.6.2 Κινητική αναερόβιας χώνευσης

Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης αποτελείται από πολύπλοκες αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος διάφοροι μικροβιακοί πληθυσμοί. Για την προσομοίωση και την πρόβλεψη των συνθηκών λειτουργίας των αναερόβιων αντιδραστήρων έχουν

αναπτυχθεί διάφορα μαθηματικά μοντέλα που βασίζονται σε βασικές αρχές μικροβιακής κινητικής.

Γενικά, η κινητική βιολογικής ανάπτυξης βασίζεται σε δυο θεμελιώδεις σχέσεις, το ρυθμό ανάπτυξης και το ρυθμό κατανάλωσης υποστρώματος.

Εφόσον, η ανάπτυξη ενός μικροοργανισμού σχετίζεται με τη συγκέντρωση του, ο ρυθμός ανάπτυξης του δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{dX}{dt} = (\mu - b) \cdot X \quad (2.1)$$

Όπου:

- X: η συγκέντρωση των μικροοργανισμών
- t: ο χρόνος
- μ : ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών
- b: ο ειδικός ρυθμός θανάτου των μικροοργανισμών

Ενώ η κατανάλωση υποστρώματος δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{dX / dt}{Y} \quad (2.2)$$

Όπου:

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

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

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad (2.3)$$

Όπου:

- μ_{\max} : ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης

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

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

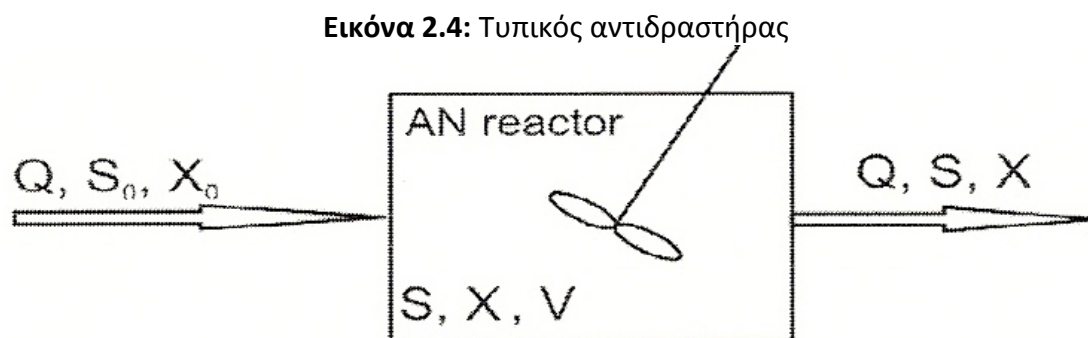
$$\frac{dF}{dt} = -k_h \cdot F \quad (2.4)$$

Όπου:

- F : η συγκέντρωση του αποδομήσιμου οργανικού υλικού
- k_h : ο συντελεστής του ρυθμού υδρόλυσης

Οι παραπάνω θεμελιώδεις σχέσεις μαζί με την εφαρμογή απλών ισοζυγίων μάζας για τη βιομάζα και το υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη εξισώσεων σε διάφορους βιοαντιδραστήρες (Φουντουλάκης, 2005, Αντωνίου, 2008).

Οι περισσότεροι αναερόβιοι χωνευτές είναι αντιδραστήρες που λειτουργούν με συνεχή ροή, πλήρους μίξης και σχεδιάζονται με βάση τη μείωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS). Ένας τέτοιος τυπικός αντιδραστήρας φαίνεται στην Εικόνα 2.4.



Πηγή: Φουντουλάκης, 2005

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

$$V_r \cdot \frac{dS}{dt} = Q \cdot S_0 - Q \cdot S + V_r \cdot r_{su} \quad (2.5)$$

Όπου:

- $V_r \cdot \frac{dS}{dt}$: η μάζα των VSS που συσσωρεύεται
- $Q \cdot S_0$: η μάζα των VSS στην εισερχόμενη υλύ
- $Q \cdot S$: η μάζα των VSS στη χωνεμένη υλύ
- $V_r \cdot r_{su}$: ο ρυθμός καταστροφής των VSS

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

$$r_{su} = -k \cdot S^n \quad (2.6)$$

Επομένως η (4) σε συνδυασμό με την (5) δίνει:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Q}{V_r} \cdot (S_0 - S) - k \cdot S^n \quad (2.7)$$

Σε σταθερές συνθήκες (συνθήκες ισορροπίας) ισχύει $dS/dt=0$ και λαμβάνοντας υπόψη ότι $\theta=V/Q$, η (6) γίνεται:

$$\theta = \frac{(S_0 - S)}{k \cdot S^n} \quad (2.8)$$

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

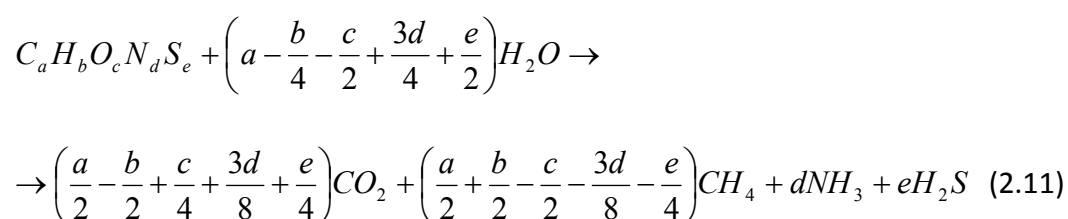
Ο ρυθμός απομάκρυνσης για τα βιοδιασπάσιμα VSS εκφράζεται ως εξής:

$$E_{d-VSS} = \frac{S_0 - S_\theta}{S_0} \quad (2.9)$$

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

$$E_{VSS} = \frac{S_0 - S_\theta}{S_0 + S_n} \quad (2.10)$$

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



(Ros and Zurancic, 2003, Αντωνίου, 2008)

2.6.2.1 Ρυθμοί κινητικής ανάπτυξης των βασικών σταδίων της αναερόβιας χώνευσης

Υδρόλυση: Τα κύρια συστατικά του σύνθετου οργανικού υποστρώματος είναι οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λίπη.

Οι υδατάνθρακες αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Τα προϊόντα της υδρόλυσης της κυτταρίνης είναι η κελοβιόζη (cellulobiose) και η γλυκόζη, ενώ η ημικυτταρίνη μετατρέπεται σε πεντόζη, εξόζη και ουρονικό οξύ (uronic acid). Η λιγνίνη είναι μια πολύ δύσκολα βιοδιασπάσιμη ένωση και η αποδόμηση της είναι το καθοριστικό βήμα του ρυθμού υδρόλυσης των υδατανθράκων (που περιέχουν λιγνίνη) σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα. Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της σταθεράς του ρυθμού υδρόλυσης των υδατανθράκων αναφέρουν τιμές από 0,04 day⁻¹ έως 0,13 day⁻¹ για την κυτταρίνη, 0,54 day⁻¹ για την ημικυτταρίνη και 0,02 day⁻¹ έως 1,08 day⁻¹ για σύνθετα υποστρώματα. Ωστόσο, μελέτες που έχουν γίνει στην κυτταρίνη σε καθαρές καλλιέργειες μικροοργανισμών (π.χ. *Ruminococcus albus*) αναφέρουν σταθερές υδρόλυσης μέχρι και 2,88 day⁻¹.

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

Η υδρόλυση των λιπιδίων κάτω από αναερόβιες συνθήκες πραγματοποιείται αρχικά από τις λιπάσες, που μετατρέπουν τα λίπη στα αντίστοιχα λιπαρά οξέα και σε ενώσεις που περιέχουν γλυκερόλη και γαλακτόζη. Στη συνέχεια, τα προϊόντα αυτά μετατρέπονται με διάφορες ζυμωτικές διαδικασίες σε πτητικά λιπαρά οξέα, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Η σταθερά του ρυθμού υδρόλυσης των λιπιδίων κυμαίνεται από $0,08 \text{ day}^{-1}$ έως $1,7 \text{ day}^{-1}$ (Φουντουλάκης, 2005, Αντωνίου, 2008).

Οξεογένεση: Οι διαλυτοί υδατάνθρακες μετατρέπονται μετά τη ζύμωση από τα αναερόβια βακτήρια κυρίως σε αιθανόλη, οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Οι παρατηρούμενες τιμές της σταθεράς κορεσμού για τη μετατροπή διαφόρων διαλυτών υδατανθράκων (κελοβιόζη, γλυκόζη, μαλτόζη) για κινητική Monod είναι μεταξύ 0,004 έως 11,76 mM ενώ ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης κυμαίνεται από 0,2 μέχρι 20 hr^{-1} .

Τα μεγάλου μοριακού βάρους λιπαρά οξέα που βρίσκονται σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα διασπώνται αρχικά σε μικρότερου μοριακού βάρους λιπαρά οξέα. Η διαδικασία αυτή βιοαποδόμησης των λιπαρών οξέων ονομάστηκε «αναερόβια οξείδωση» από τους Gujer και Zehnder (1983). Γενικά, παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού διάσπασης των ουσιών αυτών καθώς αυξάνει το μήκος της αλυσίδας τους ή καθώς μειώνεται ο βαθμός κορεσμού των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Τα μικρού μοριακού βάρους λιπαρά οξέα (π.χ. προπιονικό, βουτυρικό) στη συνέχεια μετατρέπονται σε οξικό οξύ και αέριο υδρογόνο. Για την επιτυχή διάσπαση των

λιπαρών οξέων μικρού μοριακού βάρους είναι απαραίτητο, όπως ήδη έχει αναφερθεί, να απομακρύνεται σημαντική ποσότητα του υδρογόνου που παράγεται. Οι Lawrence και McCarty (1969) αναφέρουν ότι ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος για το προπιονικό και το βουτυρικό στους 35°C είναι 7,7 gCOD/g COD βιομάζας day⁻¹ και 8,1 gCOD/gCOD βιομάζας day⁻¹ αντίστοιχα.

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

Μεθανογένεση: Το οξικό οξύ είναι το σημαντικότερο υπόστρωμα για τα μεθανογόνα βακτήρια. Οι Pavlostathis και Giraldo-Gomez (1991) αναφέρουν ότι ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος για το οξικό οξύ από μικτές και καθαρές καλλιέργειες ακετοκλαστικών μεθανογόνων βακτηρίων κυμαίνεται από 2,6 mg COD/mg VSS day⁻¹ έως 26 mg COD/mg VSS day⁻¹.

Όπως αναφέρθηκε, το υπόλοιπο μεθάνιο παράγεται από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από το υδρογόνο. Μάλιστα η σημασία των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων βακτηρίων εδώ είναι μεγάλη, αφού μέσω αυτού του μηχανισμού καθορίζονται οι ρυθμοί άλλων αντιδράσεων, προϊόν των οποίων είναι και το υδρογόνο. Έχουν απομονωθεί και μελετηθεί πολλά μεθανογόνα βακτήρια που χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο. Γενικά, υπάρχουν σημαντικές διαφορές ανάλογα με τις συνθήκες και τον τύπο του βακτηρίου στον ειδικό ρυθμό κατανάλωσης υδρογόνου που έχει βρεθεί να είναι από 2 mg COD/mg VSS day⁻¹ έως 90 mg COD/mg VSS day⁻¹ (Φουντουλάκης, 2005, Lim *et al.*, 2007, Αντωνίου, 2008).

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

Στον Πίνακα 2.9 παρουσιάζονται οι κινητικές σταθερές για τις διάφορες διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την αναερόβια επεξεργασία. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα, υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις τιμές που, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οφείλονται στις διαφορετικές συνθήκες (διαλείποντος έργου ή συνεχούς λειτουργίας αντιδραστήρες, pH, θερμοκρασία) που πραγματοποιήθηκε η αναερόβια χώνευση (Φουντουλάκης, 2005, Αντωνίου, 2008).

Πίνακας 2.9: Κινητικές σταθερές για διάφορα υποστρώματα

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

Πηγή: Φουντουλάκης, 2005

2.6.3 Λειτουργικά χαρακτηριστικά

Η ευαίσθητη φύση της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης καθιστά απαραίτητη τη διατήρηση συγκεκριμένων λειτουργικών συνθηκών στο χωνευτή. Η διαταραχή, ακόμα και μικρή, αυτών των συνθηκών μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία της διαδικασίας.

Ιδιαίτερα ευαίσθητα στις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες είναι τα μεθανογόνα βακτήρια και ως εκ τούτου, όπως έχει αναφερθεί, το στάδιο της μεθανογένεσης είναι συνήθως το πιο κρίσιμο. Τα μεθανογόνα αποκτούν πολύ λίγη ενέργεια από την αποδόμηση των οξέων, το μεγαλύτερο ποσοστό μεταφέρεται στο μεθάνιο. Έτσι αναπαράγονται με αργούς ρυθμούς, συγκρινόμενοι με άλλους αναερόβιους μικροοργανισμούς, και απαιτούν περισσότερο χρόνο για να προσαρμοστούν στις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες (McCarty, 1964).

Ένας διαχωρισμός ανάμεσα στους παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία στην αναερόβια χώνευση είναι ανάμεσα σε φυσικούς και χημικούς παράγοντες:

Φυσικοί παράγοντες:

- Θερμοκρασία
- Χρόνος παραμονής στερεών
- Συγκέντρωση στερεών
- Ανάδευση
- Φόρτιση οργανικών στερεών

Χημικοί παράγοντες:

- pH
- Αλκαλικότητα
- Πτητικά λιπαρά οξέα
- Θρεπτικά
- Τοξικότητα

Σημαντικό είναι να σημειωθεί, ότι ο έλεγχος της διαδικασίας σε αναερόβιους χωνευτές είναι συχνά δύσκολος, καθώς οι διάφορες λειτουργικές συνθήκες είναι

αλληλοσχετιζόμενες και αλλαγή σε έναν παράγοντα μπορεί άμεσα ή έμμεσα να επιφέρει αλλαγή και σε έναν άλλο. Επιπλέον οι σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις στερεών και οι μικροί χρόνοι παραμονής στερεών καθιστούν τη διαδικασία ευπαθή σε τοξική διαταραχή και μεγάλες φορτίσεις. Τέλος, στον πληθυσμό των βακτηρίων που απαντάται μέσα σε έναν αναερόβιο χωνευτή, συνυπάρχουν βακτηριακές ομάδες με διαφορετικές βέλτιστες τιμές ή εύρος για τον κάθε περιβαλλοντικό παράγοντα (Gerardi, 2003).

Στα επόμενα κεφάλαια αναλύονται διεξοδικότερα οι σημαντικότεροι παράγοντες που επιδρούν στην αναερόβια χώνευση.

2.6.3.1 Θερμοκρασία

Τα προβλήματα που εμφανίζονται κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης είναι συχνά συνδεδεμένα με την απώλεια της θερμαντικής ικανότητας του χωνευτή και τη διατήρηση της βέλτιστης θερμοκρασίας. Μια αποδεκτή και ομοιόμορφη θερμοκρασία πρέπει να διατηρείται στο εσωτερικό του χωνευτή για να αποφεύγεται η εμφάνιση περιοχών με διαφορετική θερμοκρασία μέσα στο χωνευτή και η διαταραχή της βακτηριακής δραστηριότητας (Gerardi, 2003).

Ακόμα και μεταβολές έστω και λίγων βαθμών στη θερμοκρασία επηρεάζουν όλη τη βακτηριακή δραστηριότητα και μπορούν να οδηγήσουν και στην αναχαίτιση ορισμένων αναερόβιων μικροοργανισμών, ειδικότερα όπως αναφέρθηκε των μεθανογόνων. Γενικότερα διακυμάνσεις της τάξης του 1 °C/day μπορεί να οδηγήσουν σε αναχαίτιση της διαδικασίας. Συνιστάται να αποφεύγονται διακυμάνσεις μεγαλύτερες από 0,6 °C/day (Appels *et al.*, 2008).

Μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν βρεθεί σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιακών περιοχών από 2 °C σε θαλάσσια ιζήματα μέχρι πάνω από 100 °C σε γεωθερμικές περιοχές (Ferry, 1993).

Γενικά η ανάπτυξη και η δραστηριότητα των μικροοργανισμών επιταχύνεται και ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 60 °C και συντελεί στην υιοθέτηση ακόμα μικρότερων όγκων χωνευτών και μικρότερων χρόνων παραμονής. Βέβαια το κέρδος αυτό αντισταθμίζεται από τις υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις που

έχει η ανύψωση της θερμοκρασίας του χωνευτή και η διατήρησή της σε υψηλά επίπεδα (McCarty, 1964, Φουντουλάκης, 2005).

Η μεθανογένεση μπορεί να λάβει χώρα σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος όπου ενεργοποιούνται κάθε φορά διαφορετικές ομάδες μεθανογόνων βακτηρίων όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.10. Έχει παρατηρηθεί ότι οι βέλτιστες θερμοκρασίες για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς είναι κοντά στους 35 °C ή κοντά στους 55 °C. Η χώνευση στους 35 °C ονομάζεται μεσοφιλική και είναι η συνηθέστερα εφαρμοζόμενη, ενώ η χώνευση στους 55 °C ονομάζεται θερμοφιλική. (Ανδρεαδάκης, 2008).

Η θερμοφιλική χώνευση προσφέρει εκτός των πλεονεκτημάτων που αναφέρθηκαν και μεγαλύτερο ποσοστό αποδόμησης των οργανικών στερεών, ταχύτερη υδρόλυση και μεγαλύτερο ποσοστό καταστροφής παθογόνων μικροοργανισμών. Όμως, οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις σε συνδυασμό με τη μεγάλη ευαισθησία σε τοξικές ενώσεις και τη μειωμένη ευστάθεια των συστημάτων αυτών κάνουν την θερμοφιλική χώνευση σπανιότερα εφαρμόσιμη (Appels *et al.*, 2008, Κοψαχείλης, 2009).

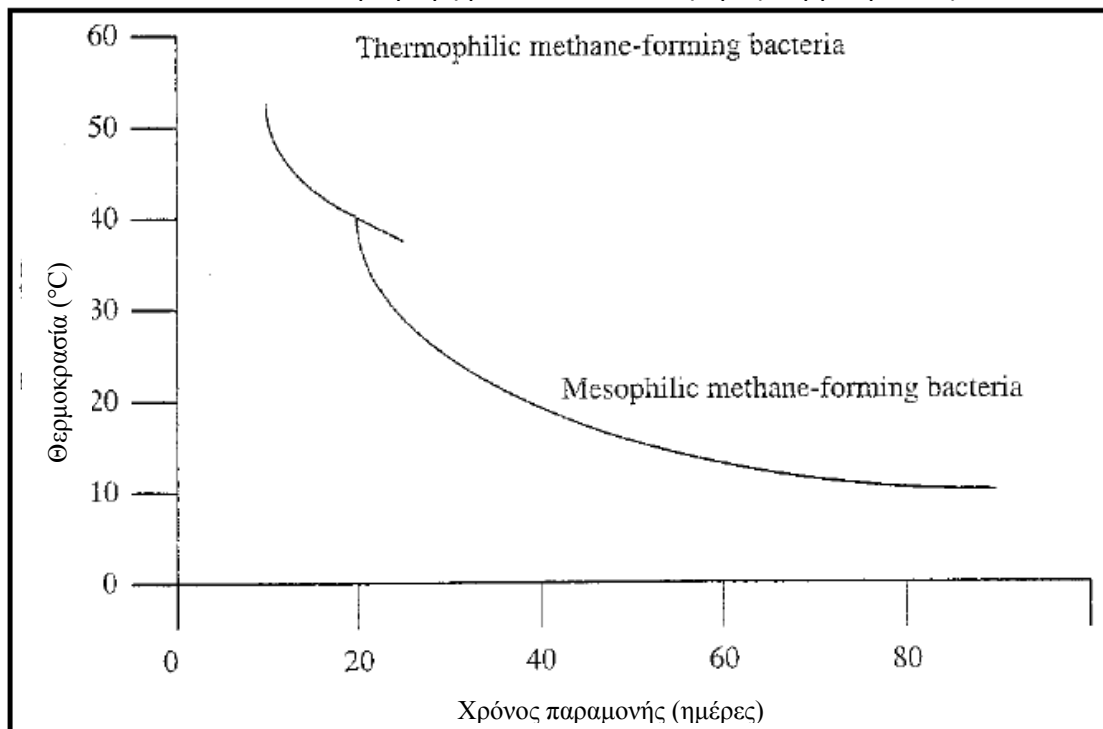
Τέλος, αξιοσημείωτο είναι ότι ενώ οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αντέχουν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, απότομες μεταβολές τις θερμοκρασίας μπορούν να αποβούν μοιραίες για τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης (Φουντουλάκης, 2005) και πρέπει να αποφεύγονται διατηρώντας τα όρια που αναφέρθηκαν νωρίτερα.

Πίνακας 2.10: Θερμοκρασιακά εύρη διάφορων μεθανογόνων μικροοργανισμών

Ομάδα	Θερμοκρασιακό εύρος °C
Ψυχρόφιλοι	5 - 25
Μεσόφιλοι	30 - 35
Θερμόφιλοι	50 - 60
Υπερθερμόφιλοι	>65

Πηγή: Gerardi, 2003

Εικόνα 2.5: Παραγωγή μεθανίου σε διάφορες θερμοκρασίες



Πηγή: Gerardi, 2003

Η θερμοκρασία δεν επηρεάζει μόνο τα μεθανογόνα βακτήρια αλλά και τα οξεογόνα. Έτσι διακυμάνσεις στη θερμοκρασία μπορεί να είναι πλεονεκτικές για μια βακτηριακή ομάδα και μειονεκτικές για κάποια άλλη. Για παράδειγμα μια αύξηση κατά 10 °C μπορεί να αναχαιτίσει την παραγωγή μεθανίου μέσα σε 12 ώρες ενώ η παραγωγή πτητικών οξέων να συνεχίζεται κανονικά.

Όταν η θερμοκρασία πέσει κάτω από τους 32 °C ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στο λόγο VFAs/αλκαλικότητας. Η οξεογένεση συνεχίζεται και σε χαμηλές θερμοκρασίες, μέχρι και 21 °C, όπου η παραγωγή μεθανίου είναι πρακτικά μηδαμινή (Gerardi, 2003).

Διακυμάνσεις στη θερμοκρασία δεν έχουν αξιόλογη επίδραση στο στάδιο της υδρόλυσης καθώς τα υδρολυτικά βακτήρια δεν έχει βρεθεί να είναι τόσο ευαίσθητα σε θερμοκρασιακές αλλαγές όσο τα οξεογόνα και τα μεθανογόνα βακτήρια (Gerardi, 2003).

2.6.3.2 Χρόνος παραμονής

Δύο σημαντικοί χρόνοι παραμονής υπάρχουν σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα:

- Ο χρόνος παραμονής στερεών (Solids Retention Time, SRT): είναι ο μέσος χρόνος που τα βακτήρια βρίσκονται μέσα στο χωνευτή
- Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT): είναι ο χρόνος που η ιλύς παραμένει στο χωνευτή

Οι δύο χρόνοι ταυτίζονται σε συστήματα όπου δεν υπάρχει ανακυκλοφορία, ειδάλλως μπορεί να διαφέρουν σημαντικά.

Κάθε φορά που αντλείται ιλύς από το χωνευτή όπως είναι λογικό ένα ποσοστό του βακτηριακού πληθυσμού απομακρύνεται από το σύστημα. Σκοπός είναι να προσδιοριστεί ο κατάλληλος χρόνος παραμονής ώστε να επιτραπεί στους μικροοργανισμούς να αναπαραχθούν και να αναπτυχθούν, να ολοκληρώσουν τον κυτταρικό τους κύκλο (Parkin and Owen, 1986, Appels *et al.*, 2008).

Οι τυπικοί χρόνοι παραμονής στερεών στους αναερόβιους χωνευτές είναι μεγαλύτεροι από 12 μέρες και δε συνίστανται χρόνοι μικρότεροι των 10 ημερών καθώς έτσι παρατηρείται έκπλυση από το σύστημα των μεθανογόνων, κυρίως, βακτηρίων και ως αποτέλεσμα συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων. Ο χρόνος διπλασιασμού των μεθανογόνων βακτηρίων, ο χρόνος δηλαδή που απαιτείται για έναν πληθυσμό να διπλασιάσει το πλήθος του, είναι μεγάλος συγκρινόμενος με αερόβια ή και προαιρετικά αναερόβια βακτήρια όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.11.

Πίνακας 2.11: Χρόνοι διπλασιασμού διάφορων ομάδων βακτηρίων

Ομάδα βακτηρίων	Λειτουργία	Χρόνος διπλασιασμού
Αερόβιοι ετεροτροφικοί	Συσσωμάτωση και αποδόμηση των διαλυτών οργανικών	15 -30 min
Προαιρετικά αερόβιοι ετεροτροφικοί	Συσσωμάτωση και αποδόμηση των διαλυτών οργανικών	15 -30 min
Νιτροποιητικοί	Οξειδωση των νιτρικών και νιτρωδών	2 - 3 days
Μεθανογόνοι	Παραγωγή μεθανίου	3 - 30 days

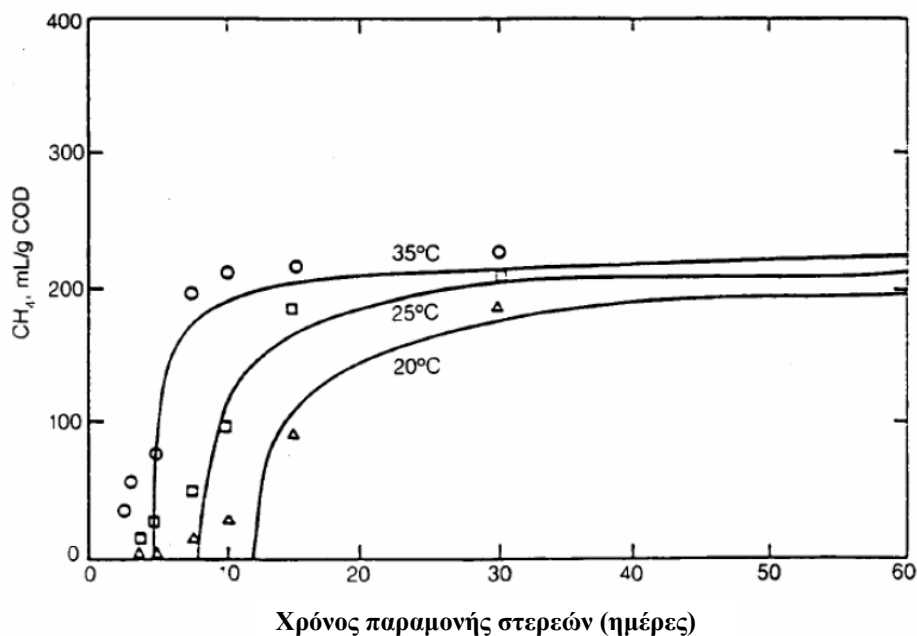
Πηγή: Gerardi, 2003

Γενικά υψηλοί χρόνοι παραμονής επιδρούν θετικά στη διαδικασία, όπως συμβαίνει και με τη θερμοκρασία. Μεγιστοποιούν τη δυνατότητα απομάκρυνσης και

εξομαλύνουν τις επιπτώσεις από πιθανές υψηλές φορτίσεις και από τοξικές ουσίες καθώς επιτρέπουν τον εγκλιματισμό των βακτηρίων σε τυχόν τοξικές ουσίες (Gerardi, 2003).

Στην Εικόνα 2.6 φαίνεται η συνδυασμένη επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στερεών. Φαίνεται επίσης ότι υπάρχει μια οριακή τιμή, πέραν της οποίας παρατηρείται πολύ μικρή πρόσθετη αύξηση του ποσοστού διάσπασης των οργανικών (Ανδρεαδάκης, 2008).

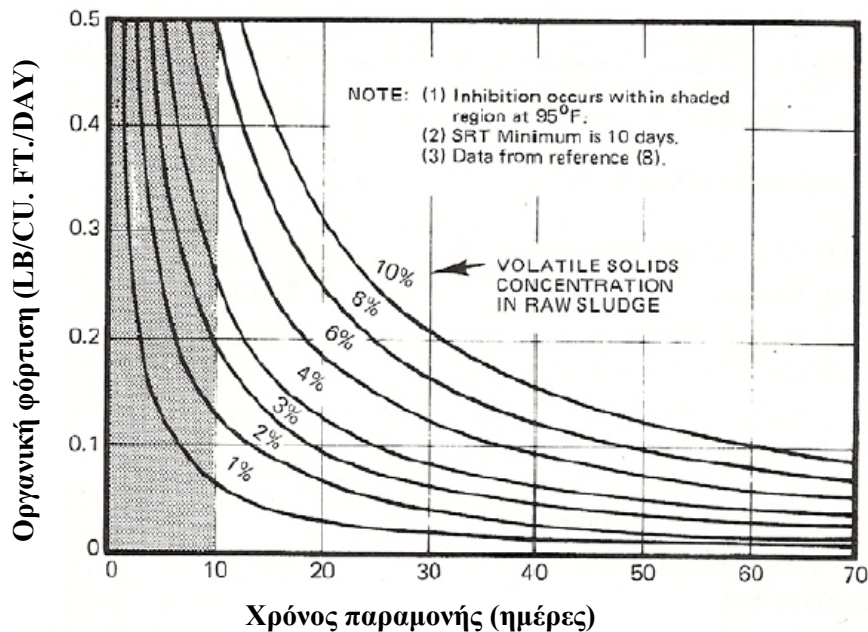
Εικόνα 2.6: Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στερεών (SRT) στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης



Πηγή: Ανδρεαδάκης, 2008

Επιπλέον υπάρχει και συσχέτιση μεταξύ του χρόνου παραμονής στερεών, την οργανική φόρτιση του χωνευτή, το ποσοστό των οργανικών στερεών ως προς τα ολικά και τη συγκέντρωση των στερεών στην εισερχόμενη ιλύ όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.7.

Εικόνα 2.7: Συσχέτιση χρόνου παραμονής, οργανικής φόρτισης και οργανικών στερεών στην τροφοδοσία



Πηγή: U.S. E.P.A., 1976

Η μετατροπή των πτητικών στερεών σε αέρια προϊόντα εξαρτάται από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής. Οι τιμές του επηρεάζουν το ρυθμό και την έκταση παραγωγής του μεθανίου. Η επιλογή του υδραυλικού χρόνου παραμονής εξαρτάται από την τελική διάθεση της ιλύος και είναι σχετικά μεγάλος όταν η ιλύς προορίζεται για εφαρμογή στη γη και σχετικά μικρός όταν προορίζεται για καύση. Ωστόσο, χρόνοι μεγαλύτεροι των 12 ημερών δε συμβάλλουν σημαντικά στην αύξηση του ποσοστού καταστροφής των πτητικών στερεών (Gerardi, 2003).

2.6.3.3 Φόρτιση οργανικών στερεών

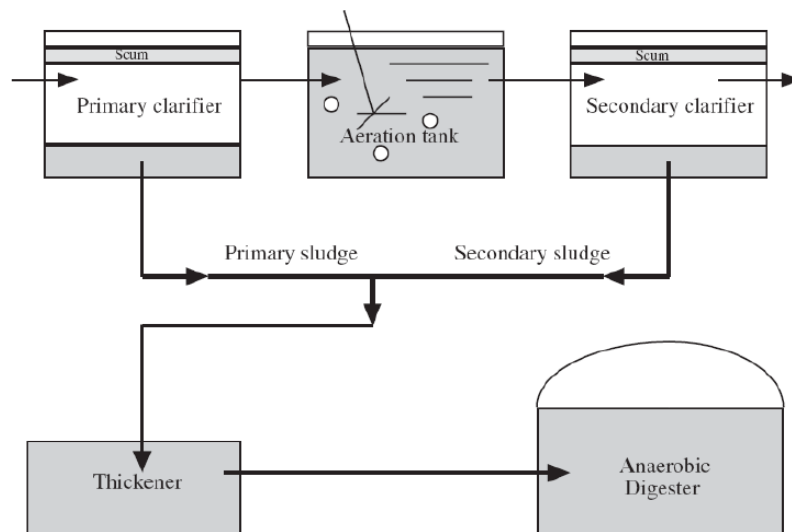
Κύριος σκοπός της αναερόβιας χώνευσης είναι η αποδόμηση των σωματιδιακών και κολλοειδών αποβλήτων. Γι' αυτό το λόγο η οργανική φόρτιση εκφράζεται σε όρους πτητικών στερεών (Volatile Solids, VS) και γίνεται συχνά λόγος και για ρυθμό οργανικής φόρτισης (Organic Loading Rate, OLR).

Για να είναι οικονομικά αποδεκτή η λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης είναι απαραίτητη μια ελάχιστη συγκέντρωση στερεών της προς χώνευση ιλύος της τάξης του 3%, με επιθυμητές τιμές στο διάστημα 5-7% (Ανδρεαδάκης, 2008).

Έτσι η απόδοση των δεξαμενών πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης αλλά και η απόδοση της πάχυνσης της ιλύος καθορίζουν την οργανική φόρτιση σε μεγάλο βαθμό (Gerardi, 2003).

Η εισερχόμενη σε ένα χωνευτή ιλύς είναι συνήθως μίγμα πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος. Έχει παρατηρηθεί ότι για μίγμα πρωτοβάθμιας – βιολογικής ιλύος η αναερόβια χώνευση είναι καταλληλότερη και επιτυγχάνεται ποσοστό διάσπασης 40-50% (Ανδρεαδάκης, 2008). Η πρωτοβάθμια ιλύς μπορεί να συνδυαστεί με παχυμένη βιολογική ιλύ, ή το μίγμα πρωτοβάθμιας – βιολογικής ιλύος να οδηγηθεί στην πάχυνση όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.8.

Εικόνα 2.8: Μίξη πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος



Πηγή: Gerardi, 2003

Οι συνιστώμενες τιμές για την οργανική φόρτιση είναι μεταξύ 3,2 – 7,2 kgVS/m³/day. Οι τυπικές τιμές που παρατηρούνται βέβαια κυμαίνονται μεταξύ 0,5 – 0,7 kgVS/m³/day (Gerardi, 2003).

Η τροφοδοσία μπορεί να είναι είτε συνεχής είτε διακοπτόμενη. Στη διακοπτόμενη τροφοδοσία εισάγεται ιλύς στο χωνευτή μία, δύο ή και τρεις φορές ανά ημέρα. Πρόκειται σίγουρα για μια πιο βολική και λιγότερο ακριβή διαδικασία, που έχει όμως και αρκετά μειονεκτήματα. Μια ενδιαμέση μέθοδος είναι και η διακοπτόμενη με συχνούς κύκλους φόρτιση του χωνευτή όπου εισέρχεται ιλύς ανά μία ώρα για περίπου 10 – 15 λεπτά. Ανεξάρτητα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται πάντως

σημαντικό είναι να ελέγχεται η συμπύκνωση της προς χώνευση ιλύος και να αποφεύγεται η άντληση ιλύος με μικρότερα ποσοστά συγκέντρωσης στερεών απ' αυτά που αναφέρθηκαν στην αρχή (Parkin and Owen, 1986).

2.6.3.4 Ανάδευση

Η ανάδευση έχει ως βασικό στόχο την εξασφάλιση ενός ομοιόμορφου περιβάλλοντος μέσα στο χωνευτή. Με τον τρόπο αυτό και η εισερχόμενη ιλύς αλλά και η βιοκοινότητα μέσα στο χωνευτή εκτίθενται στις ίδιες περιβαλλοντικές συνθήκες. Οι επιμέρους στόχοι της ανάδευσης είναι οι εξής:

- Η χρησιμοποίηση/κατάληψη ολόκληρου του διαθέσιμου όγκου του χωνευτή
- Αποφυγή της στρωμάτωσης και του αφρισμού
- Αποφυγή δημιουργίας περιοχών με διαφορετικές θερμοκρασίες
- Επαρκής διάχυση του υποστρώματος
- Εξασφάλιση επαφής των μικροοργανισμών με το υπόστρωμα
- Διάλυση διάφορων τοξικών ουσιών που βρίσκονται στην εισερχόμενη ιλύ και διατήρηση των συγκεντρώσεων των αναχαιτιστικών ουσιών σε χαμηλά επίπεδα

(Parkin and Owen, 1986, Appels *et al.*, 2008)

Σε ένα χωνευτή ο οποίος αναδεύεται χρησιμοποιείται όλος ο όγκος του για την αποσύνθεση του οργανικού υλικού. Αντίθετα, αν υπάρχουν ζώνες οι οποίες δεν αναδεύονται, τότε σε αυτές δεν πραγματοποιείται σταθεροποίηση της ιλύος, επομένως μειώνεται ο ενεργός όγκος του χωνευτή (Αντωνίου, 2008).

Οι μεταβολικές δραστηριότητες των οξεογόνων και των μεθανογόνων βακτηρίων απαιτούν να είναι οι μικροοργανισμοί και τα υποστρώματά τους σε επαφή. Επιπλέον η επαρκής ανάδευση βοηθάει και στην υδρόλυση των συστατικών της εισερχόμενης ιλύος (Gerardi, 2003).

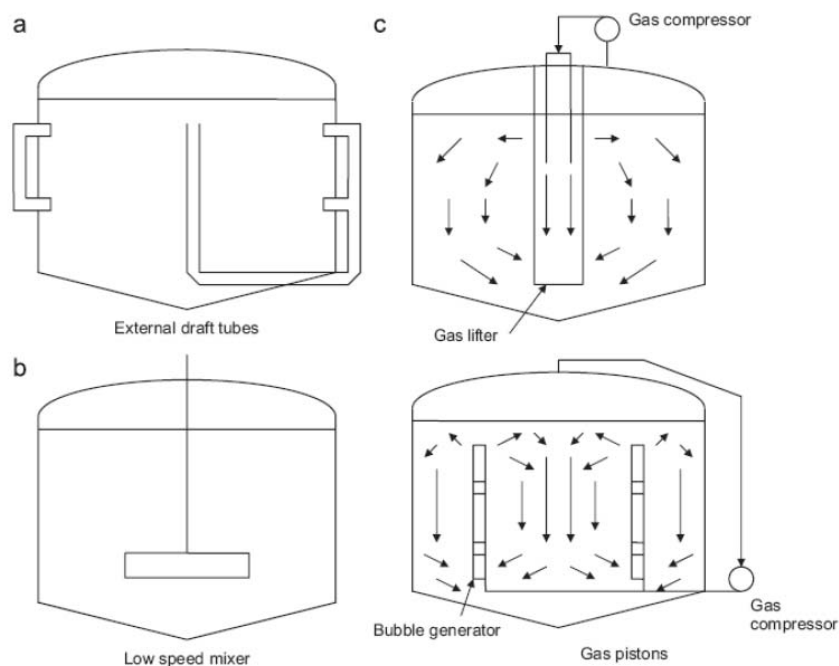
Γεγονός είναι ότι με τις αέριες φυσαλίδες που παράγονται μέσα στο χωνευτή αλλά και με τη δημιουργία θερμικών ρευμάτων κατά την τροφοδοσία ευνοείται μια φυσική ανάμιξη μέσα στο χωνευτή, που σε καμία περίπτωση όμως δεν είναι επαρκής και απαιτείται μηχανική ανάδευση με διάφορους μηχανισμούς:

- Ανακυκλοφορία με εξωτερική αντλία: όπου ένα μέρος της λύσης που βρίσκεται μέσα στο χωνευτή αντλείται από το κέντρο αυτού, αναμιγνύεται με το υπόστρωμα, θερμαίνεται και επαναεισέρχεται στο χωνευτή. Βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις.
- Εσωτερική μηχανική ανάδευση: όπου η ανάδευση πραγματοποιείται με τη βοήθεια διάφορων τύπων μηχανικών αναδευτήρων όπως π.χ. προπελών ή τουρμπίνων με επίπεδες φτερωτές που γυρνάνε σε χαμηλές ταχύτητες. Το κύριο μειονέκτημα είναι η ανάγκη εκκένωσης του χωνευτή σε περίπτωση συντήρησης των αναδευτήρων.
- Εσωτερική ανάδευση με βιοαέριο: όπου το αέριο συλλέγεται, συμπιέζεται και ελευθερώνεται μέσω διαχυτήρων στο εσωτερικό του χωνευτή. Αυτή η μέθοδος είναι η συνηθέστερα εφαρμοζόμενη και ιδιαίτερα επιτυχής στην αντιμετώπιση της δημιουργίας αφρισμού.

(Ανδρεαδάκης, 2008, Appels *et al.*, 2008)

Οι παραπάνω μηχανισμοί παρουσιάζονται σχηματικά στην Εικόνα 2.9.

Εικόνα 2.9: Μηχανισμοί ανάδευσης: a) Ανακυκλοφορία με εξωτερική αντλία, b) Εσωτερική μηχανική ανάδευση, c) Εσωτερική ανάδευση με βιοαέριο



Πηγή: Appels *et al.*, 2008

Η ανάδευση δεν απαιτείται να είναι συνεχής για να επιτευχθούν όλοι οι παραπάνω στόχοι και εκτός των άλλων μια τέτοια επιλογή είναι και αρκετά κοστοβόρα. Αντίθετα, συνήθως γίνεται σε συχνούς διακοπτόμενους κύκλους, τρεις έως έξι φορές την ημέρα και για διάρκεια μίας έως τριών ωρών. Πρέπει επίσης να δίνεται προσοχή στην ταχύτητα της ανάδευσης καθώς πολλοί μικροοργανισμοί, όπως π.χ. οι μεθανογόνοι, είναι ευαίσθητοι σε ταχείς ρυθμούς ανάδευσης.

2.6.3.5 Αλκαλικότητα και pH

Οι δύο αυτοί παράγοντες βρίσκονται σε άμεση αλληλοσυσχέτιση και στη βιβλιογραφία αναλύονται σχεδόν πάντα μαζί (Parkin and Owen, 1986).

Οι περισσότερες διεργασίες αναερόβιας επεξεργασίας λειτουργούν σε περίπου ουδέτερο pH. Αστάθεια στο σύστημα παρατηρείται συνήθως εξαιτίας της συσσώρευσης όξινων ή βασικών μεταβολικών προϊόντων όπως είναι τα λιπαρά οξέα ή η αμμωνία αντίστοιχα. Η αύξηση των λιπαρών οξέων έρχεται ως αποτέλεσμα της αδυναμίας των οξικογόνων και των μεθανογόνων μικροοργανισμών να τα καταναλώσουν με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στο χωνευτή. Η συγκέντρωση μάλιστα αυτών των πτητικών λιπαρών οξέων είναι μια σημαντική ένδειξη για την απόδοση του χωνευτή και θα αναλυθεί σε επόμενα κεφάλαια (McCarty, 1964, Φουντουλάκης, 2005).

Κάθε ομάδα μικροοργανισμών διατηρεί και το δικό της εύρος τιμών του pH όπου αποδίδει καλύτερα. Έχει παρατηρηθεί ότι τα μεθανογόνα βακτήρια είναι πολύ ευαίσθητα σε μεταβολές του pH και αποδίδουν καλύτερα σε τιμές μεταξύ 6,5 – 7,5, με βέλτιστο εύρος μεταξύ 6,8 – 7,5 (βλ. Πίνακα 2.12). Βεβαίως έχει παρατηρηθεί παραγωγή μεθανίου σε μικρές ποσότητες είτε σε όξινο είτε και σε βασικό περιβάλλον. Αντίθετα τα οξεογόνα βακτήρια αποδίδουν σε ένα μεγαλύτερο εύρος τιμών αρκεί να είναι μεγαλύτερες του 5 (Ανδρεαδάκης, 2008, Φουντουλάκης, 2005, Elefsiniotis and Oldham, 1994).

Πίνακας 2.11: Τιμές pH για τη βέλτιστη ανάπτυξη ορισμένων μεθανογόνων

Μεθανογόνο	pH
Methanosphaera	6,8
Methanothermus	6,5
Methanogenium	7
Methanolacinia	6,6 - 7,2
Methanomicrobium	6,1 - 6,9
Methanospirillum	7,0 - 7,5
Methanococcoides	7,0 - 7,5
Methanohalobium	6,5 - 7,5
Methanlobus	6,5 - 6,8
Methanothrix	7,1 - 7,8

Πηγή: Gerardi M., 2003

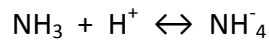
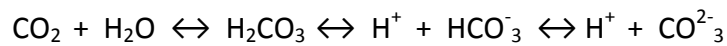
Επίσης διακυμάνσεις στο pH έχουν σημαντική επίδραση και στη σύσταση των πτητικών λιπαρών οξέων που παράγονται. Σύμφωνα με μελέτες των Elefsiniotis and Oldham (1994) το ποσοστό του οξικού οξέος φαίνεται να μην επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις στο pH. Εντούτοις, το ποσοστό του προπιονικού οξέος σε τιμές μεταξύ 4,3 – 4,6 φαίνεται να αυξάνεται (39% επί των συνολικών πτητικών λιπαρών οξέων) ενώ αυτό του βουτυρικού οξέος σε εύρος 5,9 – 6,2 φτάνει να είναι από δύο έως τέσσερις φορές μεγαλύτερο (20% επί των συνολικών πτητικών λιπαρών οξέων).

Ως αλκαλικότητα ορίζεται η ικανότητα ενός διαλύματος να εξουδετερώνει οξέα. Η επαρκής αλκαλικότητα είναι απαραίτητη για τη διατήρηση του pH στα επιθυμητά επίπεδα καθώς λειτουργεί προστατευτικά και προλαμβάνει ραγδαίες μεταβολές στο pH. Μείωση της αλκαλικότητας μπορεί να προέλθει είτε από συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων όπως αναλύθηκε είτε από την υπερβολική φόρτιση του χωνευτή με οξέα ή/και τοξικές ουσίες κατά την τροφοδοσία (McCarty, 1964, Gerardi, 2003).

Η παραγωγή αλκαλικότητας στο χωνευτή είναι αποτέλεσμα της απελευθέρωσης αμινομάδων (-NH₂) και της παραγωγής αμμωνίας (NH₃). Η σύνθεση και η συγκέντρωση της τροφής επηρεάζει άμεσα την αλκαλικότητα και έχει παρατηρηθεί ότι γενικά οι παχυμένες ιλύες έχουν σχετικά υψηλή αλκαλικότητα.

Η αλκαλικότητα απαντάται κυρίως σε μορφή διττανθρακικών (Bicarbonate alkalinity, BAlk) που βρίσκονται σε ισορροπία με το διοξείδιο του άνθρακα στην

αέρια φάση (Gerardi, 2003, Parkin and Owen, 1986). Οι χημικές εξισώσεις που αναπαριστούν την ισορροπία αυτή είναι οι εξής:



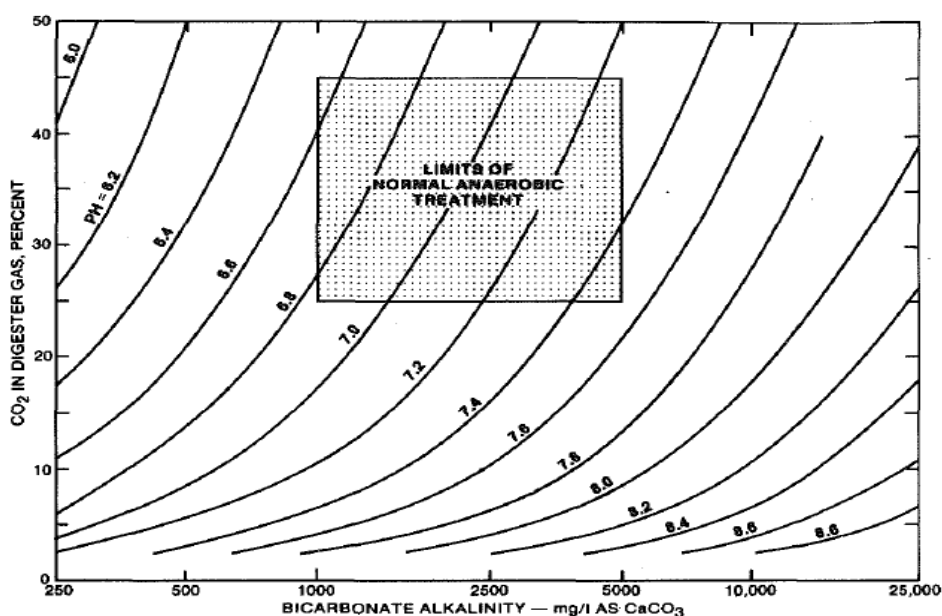
Μετρώντας την διττανθρακική αλκαλικότητα (BAlk) (mg/l CaCO₃) και τη συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) (mg/l ως οξικό οξύ) οι Parkin and Owen (1986) πρότειναν την εξής σχέση για τον προσδιορισμό της ολικής αλκαλικότητας (Total alkalinity, TAlk) :

$$\text{BAlk} = \text{TAlk} - 0,71(\text{VFAs}) \quad (2.12)$$

Όπως γίνεται κατανοητό όταν η συγκέντρωση των λιπαρών οξέων είναι μικρή τότε η ολική αλκαλικότητα είναι σχεδόν ίση με τη διττανθρακική αλκαλικότητα. Γενικά σε τιμές pH από 6,6 μέχρι 7,4 και σε τυπική σύσταση διοξειδίου του άνθρακα στην αέρια φάση 30 με 40%, η διττανθρακική αλκαλικότητα κυμαίνεται από 1000 mg/lt μέχρι 5000 mg/lt CaCO₃ (Malina *et al.*, 1991).

Στην Εικόνα 2.10 φαίνεται η σχέση μεταξύ της διττανθρακικής αλκαλικότητας, του pH και του ποσοστού του διοξειδίου του άνθρακα στο βιοαέριο κοντά στους 35°C.

Εικόνα 2.10: Σχέση μεταξύ της διττανθρακικής αλκαλικότητας, του pH και του ποσοστού του διοξειδίου του άνθρακα στο βιοαέριο κοντά στους 35°C



Πηγή: Parkin and Owen., 1986

Η αλκαλικότητα του συστήματος μπορεί να μειωθεί σε περίπτωση που η εισερχόμενη ιλύς δεν έχει επαρκή αλκαλικότητα ή σε περίπτωση που χαθεί λόγω αύξησης της θερμοκρασίας και συνεπαγόμενης αύξησης της μικροβιολογικής δραστηριότητας. Σε μια τέτοια περίπτωση είναι αναγκαία η προσθήκη εξωτερικής πηγής αλκαλικότητας. Η ποσότητα που πρέπει να προστεθεί υπολογίζεται με βάση την προβλεπόμενη παραγωγή των πτητικών οξέων (1 g πτητικών οξέων/g πτητικών στερεών) (Gerardi, 2003).

Τα συνηθέστερα χημικά που χρησιμοποιούνται ως πηγές αλκαλικότητας παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.12.

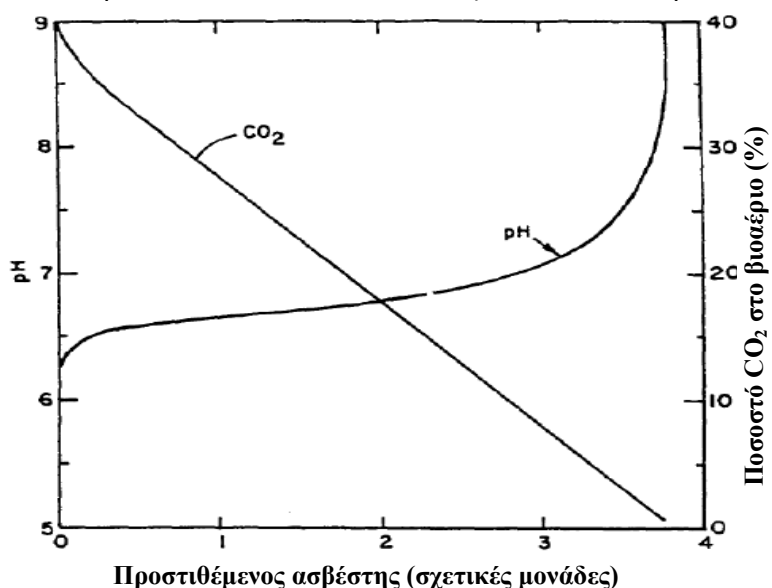
Πίνακας 2.12: Εξωτερικές πηγές αλκαλικότητας

Χημική ένωση	Τύπος
Διττανθρακικό νάτριο	NaHCO ₃
Διττανθρακικό κάλιο	KHCO ₃
Ανθρακικό νάτριο (soda ash)	Na ₂ CO ₃
Ανθρακικό κάλιο	K ₂ CO ₃
Ανθρακικό ασβέστιο (lime)	CaCO ₃
Υδροξείδιο του ασβεστίου (quick lime)	Ca(OH) ₂
Άνυδρη αμμωνία (gas)	NH ₃
Νιτρικό νάτριο	NaNO ₃

Πηγή: Gerardi, 2003

Από τα παραπάνω, προτιμώνται οι χημικές ενώσεις που απελευθερώνουν απευθείας διττανθρακική αλκαλικότητα. Από αυτά τα προτιμότερα είναι το διττανθρακικό νάτριο και το διττανθρακικό κάλιο τα οποία είναι σχετικά οικονομικά όταν αγοράζονται σε μεγάλες ποσότητες, χαρακτηρίζονται από υψηλή διαλυτότητα και ακόμα και σε υπερβολικές ποσότητες δεν προκαλούν δραματική αύξηση του pH πάνω από το επιθυμητό. Όσον αφορά το ανθρακικό ασβέστιο και το υδροξείδιο του ασβεστίου πρέπει να τονισθεί ότι δεν χαρακτηρίζονται από ικανοποιητική διαλυτότητα και ότι πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στις δόσεις που προστίθενται καθώς υπερβολική δοσολογία μπορεί να προκαλέσει ανεξέλεγκτη ανύψωση του pH. Εντούτοις παραμένουν τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα χημικά λόγω της άμεσης διαθεσιμότητάς τους και της οικονομικής τιμής προμήθειάς τους (McCarty, 1964)

Εικόνα 2.11: Το αποτέλεσμα της προσθήκης μιας εξωτερικής πηγής αλκαλικότητας στο pH και στο ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα



Πηγή: McCarty, 1964

Οποιοδήποτε χημικό τελικά επιλεγεί θα πρέπει να προστεθεί αργά και σε ελεγχόμενες δόσεις για να αποφευχθεί οποιαδήποτε διατάραξη της μικροβιολογικής δραστηριότητας μέσω της ραγδαίας αλλαγής της αλκαλικότητας και του pH. Κάθε χημικό πρέπει να επιλέγεται ανάλογα με τον επιδιωκόμενο στόχο ενώ συχνά προστίθενται και μίγματα διαφόρων χημικών από αυτά που ήδη αναφέρθηκαν.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι αν και το pH προσδιορίζεται πιο εύκολα και γρήγορα απ' ότι η αλκαλικότητα, είναι ένας δείκτης για το τι έχει ήδη συμβεί στο σύστημα, ενώ η αλκαλικότητα αποτελεί ένδειξη για την παρούσα κατάσταση στο χωνευτή.

2.6.3.6 Θρεπτικές ουσίες

Για να πραγματοποιηθεί η διάσπαση των οργανικών μορίων και να παραχθεί μεθάνιο χρειάζεται να υπάρχουν στον αναερόβιο αντιδραστήρα κάποια απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη και το μεταβολισμό των μικροοργανισμών (Φουντουλάκης, 2005).

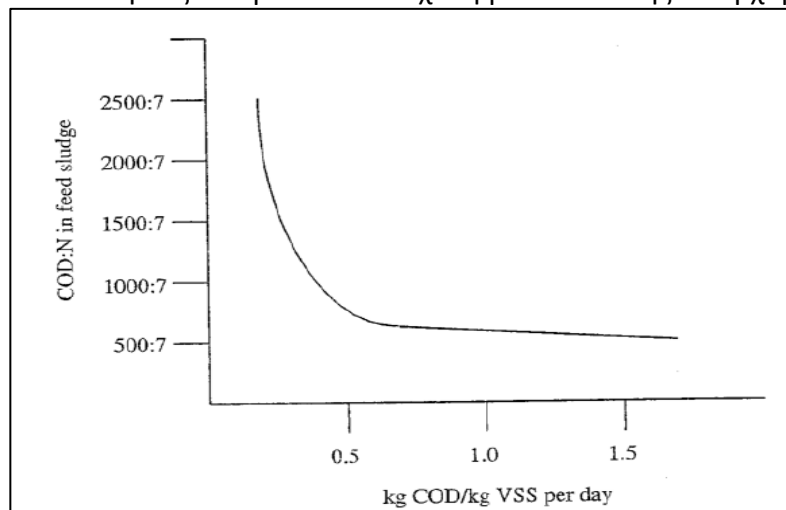
Τα θρεπτικά που χρειάζονται κατά την αναερόβια διαδικασία μπορούν να ομαδοποιηθούν σε μακροθρεπτικά και μικροθρεπτικά.

Τα μακροθρεπτικά απαιτούνται από τους μικροοργανισμούς σε μεγάλες ποσότητες. Τα δύο σημαντικότερα είναι το άζωτο και ο φώσφορος. Αυτά τα θρεπτικά προσλαμβάνονται από τα βακτήρια σε μορφή αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) και ορθοφωσφορικών ($\text{HPO}_4^-\text{-P}$) και είναι διαθέσιμα στα βακτήρια, όπως όλα τα θρεπτικά, μόνο σε διαλυτή μορφή (Gerardi, 2005).

Οι ποσότητες αζώτου και φωσφόρου που απαιτούνται για την ομαλή βακτηριακή δραστηριότητα αλλά και για τη διατήρηση ικανοποιητικής απόδοσης στο σύνολο του χωνευτή μπορούν να προσδιοριστούν με δύο τρόπους: Είτε υπολογίζοντας τη συγκέντρωση των θρεπτικών αυτών στην προς χώνευση ιλύ και προσθέτοντας θρεπτικά αν χρειάζεται, είτε υπολογίζοντας τη συγκέντρωση των θρεπτικών στην έξοδο του χωνευτή. Σε κάθε περίπτωση η ποσότητα που πρέπει να προστεθεί είναι ευθέως ανάλογη με την ανάπτυξη των μικροοργανισμών μέσα στο σύστημα (McCarty, 1964).

Κατά την πρώτη μέθοδο, όπου οι ποσότητες προσδιορίζονται σε σχέση με το COD της προς χώνευση ιλύος, συνιστάται η αναλογία COD:N:P να κυμαίνεται μεταξύ 400:7:1 (για υψηλές οργανικές φορτίσεις) και 1000:7:1 (για μικρές οργανικές φορτίσεις) (Henze *et al.*, 1983). Δηλαδή όσο αυξάνει η οργανική φόρτιση αυξάνει και η απαίτηση σε θρεπτικά, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.12.

Εικόνα 2.12: Απαιτήσεις σε θρεπτικά σε σχέση με το COD της εισερχόμενης ιλύος



Πηγή: Gerardi, 2003

Εάν δεν χρησιμοποιούνται αυτές οι αναλογίες, τότε το άζωτο και ο φώσφορος πρέπει να είναι περίπου 12% και 2% του ξηρού βάρους των βακτηριακών κυττάρων, αντίστοιχα. Τα παραπάνω έχουν υπολογιστεί με βάση τον κοινό εμπειρικό τύπο $C_2H_7O_2N$. Εάν θεωρηθεί ότι το 10% του COD της εισερχόμενης ιλύος μετατρέπεται σε βακτηριακά κύτταρα, τότε μπορούν να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις του αζώτου και του φωσφόρου που είναι απαραίτητες. Για παράδειγμα, εάν το COD της εισερχόμενης ιλύος είναι 10000 mg/l και το 80% αυτού βιοαποδομείται, τότε οι συγκεντρώσεις των θρεπτικών υπολογίζονται ως εξής:

$$COD_{\text{εισόδου}} = 10000 \text{ mg/l}$$

$$COD_{\text{βιοαποδομήσιμο}} = 8000 \text{ mg/l}$$

$$\text{Ανάπτυξη βιομάζας } (0,1 \cdot 8000) = 800 \text{ mg/l}$$

$$\text{Απαίτηση σε άζωτο } (0,12 \cdot 800) = 96 \text{ mg/l}$$

$$\text{Απαίτηση σε φώσφορο } (0,02 \cdot 800) = 16 \text{ mg/l}$$

Σε περίπτωση που απαιτείται πρόσθεση αζώτου και φωσφόρου στο σύστημα μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες εξωτερικές πηγές θρεπτικών. Για το άζωτο χρησιμοποιείται χλωριούχο αμμώνιο, αμμωνία σε υδατικό διάλυμα ή ουρία. Για το φώσφορο χρησιμοποιείται φωσφορικό άλας ή φωσφορικό οξύ (Gerardi, 2003).

Τα μικροθρεπτικά (ή και ιχνοστοιχεία όπως συχνά αναφέρονται) που απαιτούνται από τους μικροοργανισμούς είναι ο σίδηρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο, το θείο, το ασβέστιο, το βάριο, το βολφράμιο, ο μόλυβδος, το σελήνιο και το μαγνήσιο, με τα πιο σημαντικά να είναι τα τέσσερα πρώτα. Τα στοιχεία αυτά συνήθως εμπλέκονται στο ενζυμικό σύστημα των μεθανογόνων και οξεογόνων βακτηρίων (Stronach *et al.*, 1986).

Τα μικροθρεπτικά βρίσκονται μεν σε επαρκείς ποσότητες στα λύματα αλλά πολύ συχνά δεν είναι βιοδιαθέσιμα, δηλαδή δεν είναι σε μορφή που να μπορούν οι μικροοργανισμοί να τα ενσωματώσουν και να τα χρησιμοποιήσουν για τη μεταβολική δραστηριότητα τους (Gerardi, 2003, Φουντουλάκης, 2005).

Πίνακας 2.13: Ανάγκες σε θρεπτικά στην αναερόβια χώνευση

θρεπτική ουσία	Ελάχιστο απαιτούμενο (%COD)
Άζωτο	3 - 4
Φώσφορος	0,5 - 1
Θείο	0,2
Νικέλιο	0,001
Σίδηρος	0,2
Κοβάλτιο	0,01

Πηγή: Gerardi, 2003

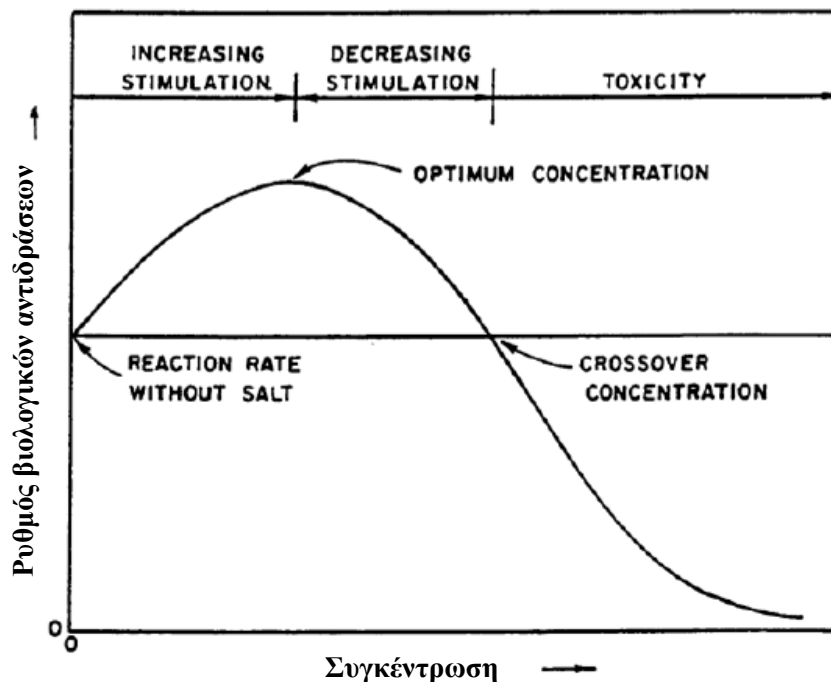
2.6.3.7 Ανασταλτικοί παράγοντες και τοξικές ουσίες

Η επίδραση των τοξικών και των ανασταλτικών παραγόντων στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης έγκειται στη δυνατότητα αυτών των ουσιών να επιδρούν στο ρυθμό της αποσύνθεσης του οργανικού υλικού (Parkin and Owen, 1986).

Βέβαια, ο όρος «τοξικός» είναι ιδιαίτερα σχετικός και όπως προκύπτει και από τη σχετική βιβλιογραφία η συγκέντρωση πέραν της οποίας μία ουσία χαρακτηρίζεται ως τοξική μπορεί να διαφέρει σημαντικά από την τάξη των δεκάδων mg/l έως και ορισμένων χιλιάδων mg/l. Το αν μια ουσία είναι τοξική για το σύστημα και αν ναι σε ποια συγκέντρωση είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων όπως της φύσης της ουσίας, του πιθανού εγκλιματισμού της βιοκοινότητας του χωνευτή στη συγκεκριμένη ουσία, της ύπαρξης άλλων ουσιών που δρουν συνεργατικά ή ανταγωνιστικά με την εν λόγω ουσία κ.α. (Parkin and Owen, 1986, McCarty, 1964).

Στην Εικόνα 2.13 φαίνεται σε μία γενική άποψη πως μια τοξική ουσία σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να δράσει διεγερτικά στις βιολογικές διεργασίες μέχρι ενός σημείου πέραν του οποίου δρα μετρίως διεγερτικά, ενώ παρατηρείται και μία συγκέντρωση πέραν της οποίας η ουσία πλέον δρα ανασταλτικά και ο ρυθμός των βιολογικών διεργασιών είναι μικρότερος από αυτόν που θα παρατηρούταν αν δεν υπήρχε καν η ουσία μέσα στο σύστημα.

Εικόνα 2.13: Γενική επίδραση της συγκέντρωσης των τοξικών ουσιών



Πηγή: Parkin and Owen, 1986

Σε μερικές ουσίες επίσης τα όρια που περιγράφονται στην παραπάνω εικόνα είναι πάρα πολύ κοντά με αποτέλεσμα πολλές φορές να μην υπάρχει και επαρκής προειδοποίηση πριν το σύστημα οδηγηθεί σε αστοχία.

Στον Πίνακα 2.14 παρουσιάζονται οι οργανικές και ανόργανες ουσίες οι οποίες έχει παρατηρηθεί ότι σε ορισμένες συγκεντρώσεις (που αναλύονται παρακάτω) δρουν ανασταλτικά έως και τοξικά για τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης.

Πίνακας 2.14: Οργανικές και ανόργανες ουσίες τοξικές για την αναερόβια χώνευση

Τοξικές ουσίες
Αλκοόλες (Ισοπροπανόλη)
Αλκαλικά κατιόντα ($K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$)
Εναλλασσόμενοι δέκτες ηλεκτρονίων, νιτρικά (N^{O3-}) και θειικά (SO_4^{2-})
Αμμωνία
Συνθετικές ενώσεις βενζολίου
Παράγοντες καταστροφής κυττάρων
Χημικοί αναστολείς που χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά τροφίμων
Χλωριούχοι υδρογονάνθρακες
Κυάνιο
Απορρυπαντικά και απολυμαντικά προϊόντα

Ανάδραση αναστολέων
Συντηρητικά τροφών
Φορμαλδεΐδη
Βαρέα μέταλλα
Υδρόθειο
Ενώσεις οργανικού αζώτου
Οξυγόνο
Φαρμακευτικά προϊόντα
Διαλυτικές ουσίες
Πτητικά οξέα και μεγάλου μοριακού βάρους λιπαρά οξέα

Πηγή: Gerardi, 2003

Η τοξικότητα μπορεί να διακριθεί σε στιγμιαία και χρόνια. Η στιγμιαία τοξικότητα λαμβάνει χώρα όταν η μη εγκλιματισμένη βιοκοινότητα του χωνευτή εκτεθεί απότομα σε μια τοξική ουσία, ενώ η χρόνια όταν η μη εγκλιματισμένη βιοκοινότητα του χωνευτή εκτίθεται για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα σε τοξικές ουσίες που εισέρχονται κατά την τροφοδοσία.

Διάφορες ομάδες βακτηρίων μπορούν να εγκλιματιστούν στη χρόνια τοξικότητα με δύο τρόπους: είτε με την αναπλήρωση των κατεστραμμένων κυττάρων και ενζυμικών συστημάτων και την προσαρμογή τους στις τοξικές ουσίες είτε με την ανάπτυξη ενός επαρκούς βακτηριακού πληθυσμού που είναι σε θέση να αναπτύσσει τα απαραίτητα ένζυμα, μέσω της εξέλιξης, και να αποδομεί τις τοξικές ουσίες (Gerardi, 2003, Parkin and Owen, 1986).

Τέλος, οι ενδείξεις τοξικότητας σε ένα σύστημα μπορούν να παρουσιαστούν αργά ή γρήγορα ανάλογα με τον τύπο της τοξικότητας, στιγμιαία ή χρόνια, και τη συγκέντρωση της τοξικής ουσίας. Ορισμένες συχνά παρατηρούμενες ενδείξεις είναι οι εξής:

- Απουσία υδρογόνου
- Μείωση παραγόμενου μεθανίου
- Μείωση της αλκαλικότητας
- Πτώση του pH
- Αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων

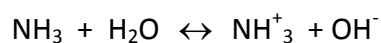
Όπως ήδη αναφέρθηκε τα βακτήρια έχουν τη δυνατότητα να εγκλιματιστούν σε κάποιες τοξικές ουσίες, οι οποίες μετά τον εγκλιματισμό παύουν βέβαια να χαρακτηρίζονται ως τοξικές για τη βιοκοινότητα.

Μάλιστα έχει παρατηρηθεί ότι ακόμα και σε περιπτώσεις που η παραγωγή μεθανίου φθάνει σε μηδενικά επίπεδα, τα μεθανογόνα βακτήρια μετά από μεγάλες περιόδους (ακόμα και 50 μέρες) εγκλιματίζονται και η μεθανογένεση επανέρχεται υποδεικνύοντας πως η τοξικότητα σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να είναι και αναστρέψιμη. Αυτό αναδεικνύει και τη σημασία που έχει ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT) για τον εγκλιματισμό των μικροοργανισμών και ιδιαίτερα των μεθανογόνων που αναπτύσσονται με εξαιρετικά αργούς ρυθμούς (Parkin and Owen, 1986).

Στη συνέχεια εξετάζονται οι σημαντικότερες τοξικές ουσίες για την αναερόβια χώνευση:

Αμμωνία

Η αμμωνία μεταφέρεται στο χωνευτή κατά την τροφοδοσία ή παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση από την κατανάλωση αζωτούχων ενώσεων όπως πρωτεϊνών και ουρίας. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις (50-200 mg/l) η αμμωνία δρα ευεργετικά ως απαραίτητη πηγή αζώτου για τους μικροοργανισμούς. Μέσα στο χωνευτή η αμμωνία απαντάται σε δύο κυρίαρχες μορφές: ως αμμώνιο (NH_4^+) και ως ελεύθερη αμμωνία (NH_3) όπως περιγράφεται στην παρακάτω εξίσωση:



Όταν η συγκέντρωση του υδρογόνου είναι αρκετά υψηλή (pH στο 7,2 ή και μικρότερο) η τοξικότητα σχετίζεται με το αμμώνιο ενώ σε υψηλότερο pH η ελεύθερη αμμωνία είναι η κύρια τοξική ουσία (McCarty, 1964, Parkin and Owen, 1986).

Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι η ελεύθερη αμμωνία είναι η πιο τοξική καθώς μπορεί εύκολα να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη και να διεισδύσει στο κύτταρο προκαλώντας ανισορροπία στα πρωτόνια και έλλειψη καλίου. Η συγκέντρωση της

ελεύθερης αμμωνίας εξαρτάται, εκτός από το pH, από τη θερμοκρασία και από τη συγκέντρωση της ολικής αμμωνίας στο σύστημα (Appels *et al.*, 2008).

Η συγκέντρωση αμμωνίας που παρεμποδίζει την παραγωγή μεθανίου είναι μεταξύ 1500 και 3000 mg/l, ενώ πάνω από 3000 mg/l επέρχεται πλήρης αναστολή της διεργασίας (βλ. Πίνακα 2.15)

Πίνακας 2.15: Επίδραση αμμωνίας στην αναερόβια χώνευση

Συγκέντρωση αμμωνίας ως N (mg/l)	Επίδραση
50 - 200	Ευεργετική
200 - 1000	Μη εχθρική
1500 - 3000	Ανασταλτική σε pH>7
> 3000	Τοξική

Πηγή: Φουντουλάκης, 2005

Από την άλλη μεριά, ο μη μεθανογόνος πληθυσμός επηρεάζεται σε συγκεντρώσεις αμμωνίας μεγαλύτερες από 6000 mg/l (Cross *et al.*, 1983).

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι θερμοφιλοι χωνευτές είναι πιο ευαίσθητοι στην τοξικότητα από αμμωνία καθώς κατά τη θερμοφιλή χώνευση τα πρωτεϊνικά υλικά διασπώνται πιο ολοκληρωμένα με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (Parkin and Owen, 1986).

Όπως αναφέρθηκε, μία ενδεχόμενη αύξηση του pH θα είχε ως επακόλουθο υψηλότερα επίπεδα τοξικότητας εξαιτίας της μετάβασης σε μεγαλύτερη αναλογία ελεύθερης προς ιονισμένης αμμωνίας. Η αστάθεια που δημιουργείται συχνά οδηγεί στη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), γεγονός το οποίο προκαλεί, και πάλι, μείωση του pH και, συνεπακόλουθα, μικρότερες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας. Σε αυτή την περίπτωση η αλληλεπίδραση της ελεύθερης αμμωνίας, των VFAs και του pH δημιουργεί ένα «ανεσταλμένο στάδιο σταθερών συνθηκών» το οποίο χαρακτηρίζεται από μειωμένη, αλλά σταθερή, απόδοση παραγωγής μεθανίου (Appels *et al.*, 2008).

Κατιόντα μετάλλων

Διάφορα κατιόντα μετάλλων, με σημαντικότερα τα κατιόντα ασβεστίου, μαγνησίου, νατρίου και καλίου απελευθερώνονται μέσα στο χωνευτή κατά τη διάσπαση του

οργανικού υλικού ή πολλές φορές προστίθενται για την αύξηση της αλκαλικότητας και του pH (βλ. Κεφ. 2.6.3.5). Ενώ απαιτούνται για τη μικροβιολογική δραστηριότητα, μπορούν να δράσουν ανασταλτικά ή και τοξικά όταν βρεθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις (Appels *et al.*, 2008, Gerardi, 2003).

Στον Πίνακα 2.16 φαίνονται τα όρια μεταξύ της ευεργετικής και ανασταλτικής δράσης των σημαντικότερων κατιόντων και μετάλλων.

Πίνακας 2.16: Ευεργετική και ανασταλτική συγκέντρωση διαφόρων κατιόντων

Κατιόν	Συγκέντρωση (mg/l)		
	Ευεργετική	Μετρίως ανασταλτική	Ισχυρά ανασταλτική
Ca ²⁺	100 - 200	2500 - 4500	8000
Mg ²⁺	75 - 150	1000 - 1500	3000
K ⁺	200 - 400	2500 - 4500	12000
Na ⁺	100 - 200	3500 - 5500	8000
Cu ²⁺			50 - 70
Cr ⁶⁺		10	200 - 250
Cr ³⁺			180 - 240
Ni ²⁺			30
Zn ²⁺			1 (διαλυτό)

Πηγή: Appels *et al.*, 2008

Βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα που απαντώνται συνηθέστερα στα λύματα και στις λυματολάσπες είναι το κοβάλτιο (Co), ο χαλκός (Cu), ο σίδηρος (Fe), το νικέλιο (Ni) και ο ψευδάργυρος (Zn). Ειδικότερα, η συνεισφορά των βιομηχανικών λυμάτων στη συνολική ποσότητα μετάλλων στα λύματα μπορεί να φτάσει και το 50%.

Ο όρος «βαρέα» χρησιμοποιείται για να δείξει τις ανεπιθύμητες επιδράσεις που έχουν στην διαδικασία επεξεργασίας των λυμάτων (ιδιαίτερα στην νιτροποίηση και απονιτροποίηση) αλλά και το απαιτούμενο λειτουργικό κόστος για την απομάκρυνσή τους καθώς δεν είναι βιοδιασπάσιμα και συσσωρεύονται εύκολα. Υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων αυξάνουν το κόστος που απαιτείται για την απομάκρυνσή τους και περιορίζουν τις εναλλακτικές διάθεσης της ιλύος, ειδικά όταν πρόκειται για διάθεση στο έδαφος και για χρήση στη γεωργία (Gerardi, 2003).

Η παρουσία βαρέων μετάλλων σε συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων είναι απαραίτητη για τη λειτουργία πολλών βακτηρίων. Ωστόσο, όταν οι ουσίες αυτές βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, επιδρούν αρνητικά στην αναερόβια χώνευση. Είναι δύσκολο να προσδιοριστούν με ακρίβεια τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που αρχίζουν να είναι τοξικά, αφού εξαρτώνται από τις συνθήκες λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα, ενώ είναι πιθανό, τα βακτήρια να προσαρμόζονται στην παρουσία μετάλλων και να αυξάνει σταδιακά η ανθεκτικότητά τους σε αυτά. Η σειρά που μειώνεται η τοξικότητα των μετάλλων για τα μεθανογόνα βακτήρια είναι $Cu > Cd > Zn$, για τα οξεογόνα βακτήρια $Cu > Zn > Cr > Cd > Pb > Ni$, ή γενικά για την αναερόβια χώνευση $Zn > Cr > Cu > Cd > Ni > Pb$ (Φουντουλάκης, 2005, Αντωνίου, 2008).

Σημαντικό είναι επίσης να προσδιορίζεται και αν τα βαρέα μέταλλα είναι σε διαλυτή μορφή, καθώς έτσι είναι ιδιαίτερα τοξικά λόγω της ευκολίας που υπάρχει να διεισδύσουν από το κυτταρικό τοίχωμα. Σε αυτή την περίπτωση σημαντικό ρόλο παίζει και η παρουσία σουλφιδίων που αντιδρούν με τα βαρέα μέταλλα και δημιουργούν ιζήματα που δεν είναι τοξικά (McCarty, 1964, Mosey, 1976).

Πίνακας 2.17: Ανασταλτικές συγκεντρώσεις διάφορων μετάλλων

Μέταλλο	Συγκέντρωση (mg/l)		
	Ευεργετική	Μετρίως ανασταλτική	Ισχυρά ανασταλτική
Pb		5	
Fe		>35	
Cu		1	

Πηγή: Appels *et al.*, 2008

Σουλφίδια

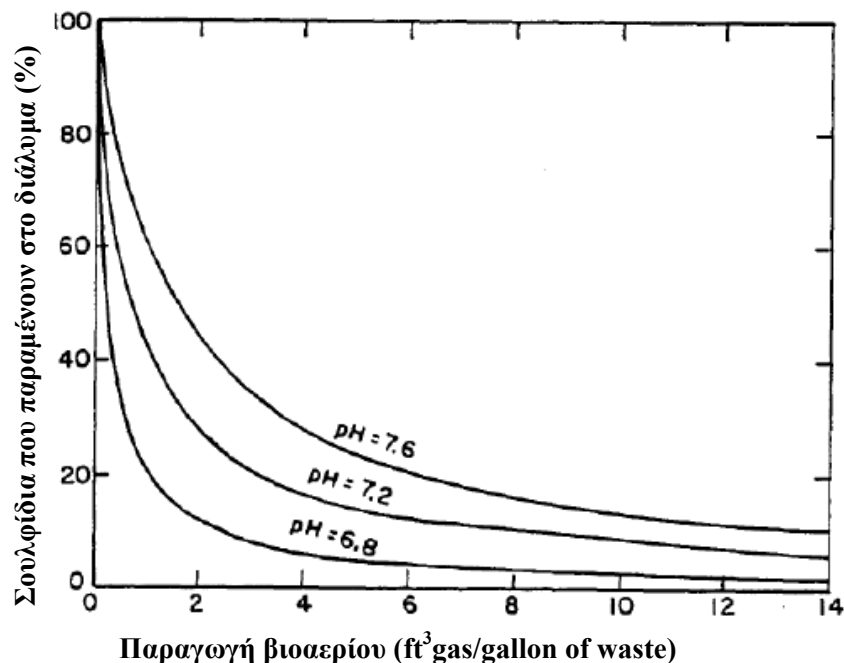
Τα σουλφίδια είτε εισέρχονται στο χωνευτή κατά την τροφοδοσία είτε παράγονται από τη μείωση του θεικού οξέος και την αποδόμηση άλλων θειούχων ανόργανων ενώσεων όπως επίσης και πρωτεϊνών.

Τα σουλφίδια βρίσκονται είτε σε διαλυτή είτε σε αδιάλυτη μορφή. Οι μικροοργανισμοί χρειάζονται το διαλυτό θείο ως θρεπτικό και ικανοποιούν αυτήν τους την ανάγκη χρησιμοποιώντας διαλυτά σουλφίδια (HS^-). Τα σουλφίδια

βρίσκονται επίσης και στη μορφή υδρόθειου που είναι και η πιο τοξική. Ένα μέρος αυτού, το ελεύθερο αέριο υδρόθειο, διαφεύγει μέσω του βιοαερίου που παράγεται. Έτσι η κατανομή των σουλφιδίων στις παραπάνω μορφές εξαρτάται από το βιοαέριο που παράγεται και από το pH του χωνευτή (McCarty, 1964, Gerardi, 2003).

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.14 όσο μεγαλύτερη είναι η παραγωγή βιοαερίου τόσο μεγαλύτερο θα είναι και το ποσοστό των σουλφιδίων που μεταπίπτουν από τη διαλυτή υγρή στην αέρια μορφή, δηλαδή τόσο μικρότερο το ποσοστό των σουλφιδίων που παραμένουν μέσα στο διάλυμα.

Εικόνα 2.14: Επίδραση της παραγωγής βιοαερίου και του pH στο ποσοστό των διαλυτών σουλφιδίων που παραμένουν στο διάλυμα



Πηγή: McCarty, 1964

Συγκεντρώσεις υδρόθειου μεταξύ 50 και 100 mg/l είναι γενικά ανεκτές και δεν απαιτείται εγκλιματισμός της βιοκοινότητας του χωνευτή. Σε περίπτωση που οι μικροοργανισμοί έχουν σε βάθος χρόνου εγκλιματιστεί οι ανεκτές συγκεντρώσεις μπορούν να φτάσουν και ως 200 mg/l, πέραν όμως αυτού του ορίου το υδρόθειο δρα τοξικά διαπερνώντας την κυτταρική μεμβράνη και παρεμβαίνοντας στον αφομοιωτικό μεταβολισμό του θείου (McCarty, 1964, Appels *et al.*, 2008)

Οξυγόνο

Το οξυγόνο είναι τοξικό ακόμα και σε ίχνη για τα αυστηρώς αναερόβια μεθανογόνα βακτήρια. Μελέτες, ωστόσο, έδειξαν ότι ενώ οι μεθανογόνοι δεν αναπτύσσονται και δεν παράγουν μεθάνιο, ορισμένοι από αυτούς είναι αρκετά ανθεκτικοί στο οξυγόνο. Για παράδειγμα ο *Methanobrevibacter arboriphilus* και ο *Methanobacterium thermoautotrophicum* μπορούν να συντηρηθούν για μερικές ώρες μετά την έκθεση τους στο οξυγόνο, ενώ ο *Methanosarcina barkeri* αντέχει για πάνω από 24 ώρες (Φουντουλάκης, 2005).

Υδρογόνο

Ελεύθερο μοριακό υδρογόνο παράγεται σε διάφορα στάδια της αναερόβιας χώνευσης, κυρίως κατά την υδρόλυση, και ο τοξικός του ρόλος περιγράφεται στο κεφάλαιο 2.6.1.2.

Οργανικά

Αρκετά οργανικά έχουν βρεθεί να είναι τοξικά κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης. Τα πιο σημαντικά εξ' αυτών είναι: η ακρολεΐνη, η φορμαλδεΰδη, η κροτοναλδεΰδη και άλλες αλδεΰδες, τα αλκαλικά βενζόλια, διάφορες φαινόλες, κετόνες, η κηροζίνη, αλειφατικές ενώσεις, επιφανειοδραστικές ουσίες και απορρυπαντικά. Από αυτά τα συνθετικά απορρυπαντικά έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση, μάλιστα οι Pitter *et al.* (1971) αναφέρουν ότι είναι τοξικά ακόμα και ε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 1% επί ξηράς ουσίας.

Τέλος και οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες μπορούν να προκαλέσουν τοξικότητα στους μεθανογόνους μικροοργανισμούς σε συγκεντρώσεις άνω των 15 mg/l. Για το χλωροφόρμιο ειδικότερα οι Lamb *et al.* (1977) παρατήρησαν ότι ακόμα σε συγκεντρώσεις 10 mg/l μπορεί να προκαλέσει τοξικότητα. Βέβαια όπως αναφέρουν οι Yang *et al.* (1980) ένας εγκλιματισμένος πληθυσμός μεθανογόνων μπορεί να ανεχθεί και συγκεντρώσεις 20 – 40 mg/l στην εισερχόμενη ιλύ χωρίς να αναχαιτιστεί η μεθανογένεση.

Πτητικά λιπαρά οξέα και λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους

Τα λίπη που εισέρχονται κατά την τροφοδοσία υδρολύονται σε ελεύθερα λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους (Long Chain Fatty Acids, LCFAs) (8-18 άνθρακες) (βλ. Πίνακα 2.18). Ο μηχανισμός τοξικότητας τους έγκειται στην προσρόφηση τους στην κυτταρική μεμβράνη και στην παρέμβαση τους στις μεταφορικές και ανοσοποιητικές λειτουργίες του κυττάρου (Appels *et al.*, 2008, Gerardi, 2003).

Πίνακας 2.18: Λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους (LCFAs)

LCFA	Αριθμός ανθράκων	Τύπος
Καπρυλικό οξύ	8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Καπρικό οξύ	10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Λαουρικό οξύ	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Μυριστικό οξύ	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Ελαϊκό οξύ	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Πηγή: Gerardi, 2003

Στη συνέχεια μετατρέπονται σε πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids, VFAs) μικρού μοριακού βάρους (1-3 άνθρακες) διαμέσου της β-οξειδωσης από οξεογόνα βακτήρια. Τα κύρια οξέα που παράγονται έχουν παρουσιασθεί και στο κεφάλαιο 2.6.1.2 στους πίνακες 2.6, 2.7 και 2.8. Έχουν την ικανότητα να διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη και να διαταράσσουν την ομοιόσταση του κυττάρου, δηλαδή το σύνολο των ενεργειών που κάνει ένας ζωντανός οργανισμός για να διατηρήσει κάποιες ιδιότητες, ζωτικές για τη σωστή λειτουργία του (Appels *et al.*, 2008, Gerardi, 2003).

Τα VFAs εμφανίζουν τοξικότητα ακόμα και όταν το pH είναι ουδέτερο, ενώ είναι τοξικά τόσο για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, όσο και για τα οξεογόνα βακτήρια. Υψηλή συσσώρευση VFAs υποδηλώνει ανισορροπία μεταξύ των σταδίων παραγωγής και κατανάλωσης τους (οξεογένεση και μεθανογένεση) και οδηγεί σε απώλεια αλκαλικότητας και πτώση του pH, αναχαιτίζοντας το πιο ευαίσθητο στάδιο της αναερόβιας διαδικασίας, τη μεθανογένεση. Γι' αυτό το λόγο η συγκέντρωση των VFAs στο σύστημα προτείνεται από τους McCarty (1964), Angelidaki (1994) αλλά και πολλούς άλλους ως η κρισιμότερη παράμετρος ελέγχου της όλης διαδικασίας.

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις πέραν των οποίων τα πτητικά λιπαρά οξέα θεωρούνται τοξικά υπάρχει μεγάλη απόκλιση στη διεθνή βιβλιογραφία. Οι συγκεντρώσεις αυτές βέβαια εξαρτώνται και από διάφορες άλλες περιβαλλοντικές συνθήκες όπως τη θερμοκρασία, το pH, τον πιθανό εγκλιματισμό των μικροοργανισμών, τη σύσταση της προς χώνευση ιλύος κ.α. Σύμφωνα με τους Buswell, Schlenz και άλλους συγκεντρώσεις άνω των 2000 mg/l μπορούν να θεωρηθούν τοξικές, αν και η συγκεκριμένη είναι μια αρκετά συντηρητική προσέγγιση. Σύμφωνα με τους McCarty, Kugelmann και άλλους η κρίσιμη συγκέντρωση μπορεί να φτάσει και μέχρι 6000 mg/l διατηρώντας όμως το pH στα επιθυμητά όρια (βλ. 2.6.3.5). Γι' αυτό το λόγο είναι και απαραίτητη η προσθήκη εξωτερικής πηγής αλκαλικότητας για τη διατήρηση του pH στα επιθυμητά επίπεδα. Κατά τον Gerardi το προπιονικό οξύ μπορεί να αποβεί τοξικό ακόμα και σε συγκεντρώσεις της τάξης των 5 mg/l. Άλλοι όπως ο Hill (1982) προτείνουν να ελέγχεται η αναλογία προπιονικού/οξικού οξέος και να μην υπερβαίνει το 1,4. Υπάρχουν και άλλοι ερευνητές (Kroeker *et al.*) που υποστηρίζουν ότι τα μη-ιονισμένα λιπαρά οξέα (Unionized Volatile Acids, UVAs) είναι ιδιαίτερα τοξικά στα μεθανογόνα βακτήρια σε συγκεντρώσεις 30 – 60 mg/l (αντιστοιχούν σε συγκέντρωση VFAs 5,500 mg/l για pH στο 7,0).

2.6.4 Απόδοση χωνευτών

Εφιστώντας την προσοχή στα λειτουργικά χαρακτηριστικά όπως αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 2.6.3 αναμένεται η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης να λειτουργήσει χωρίς προβλήματα. Εντούτοις, απαιτείται συνεχής εποπτεία και παρακολούθηση για να εξασφαλιστεί σε πρώτη φάση η σταθερότητα του συστήματος και σε δεύτερη φάση η βέλτιστη λειτουργία του. Η αστοχία πολλών συστημάτων αναερόβιας χώνευσης οφείλεται συχνά στην έλλειψη του απαιτούμενου ελέγχου που οφείλεται με τη σειρά της στην πληθώρα των δοκιμών ελέγχου που απαιτούνται καθώς επίσης και στο χρονοβόρο των διαδικασιών. Οι δείκτες ελέγχου και απόδοσης του χωνευτή που προτείνονται γενικώς στη βιβλιογραφία είναι:

- Η παραγωγή βιοαερίου και το ποσοστό μεθανίου που περιέχει
- Η καταστροφή πτητικών στερεών
- Η παρακολούθηση της συγκέντρωσης των VFAs και της τιμής που λαμβάνει ο λόγος VFAs/Αλκαλικότητα
- Η αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών

(Parkin and Owen, 1986, Aitken *et al.*, 2005, Farina *et al.*, 2002)

2.6.4.1 Παραγωγή βιοαερίου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί κατά το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης παράγεται βιοαέριο και μάλιστα σε ευθεία αναλογία με το ποσοστό καταστροφής του οργανικού υλικού στο χωνευτή.

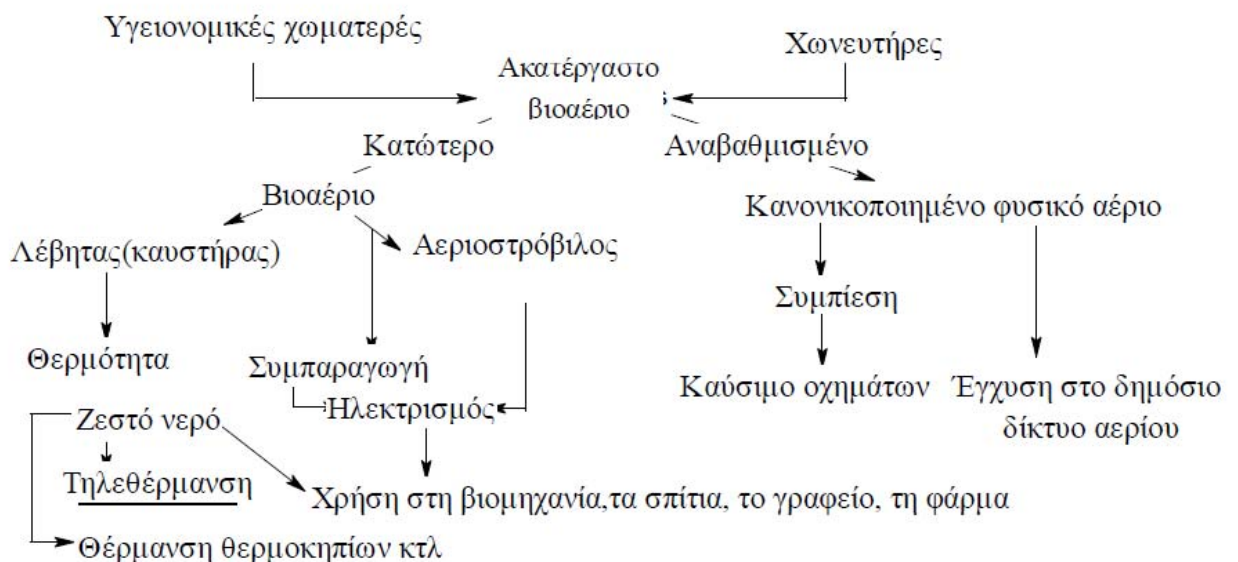
Το βιοαέριο διαθέτει υψηλή ενεργειακή αξία, που εξαρτάται από το ποσοστό μεθανίου που περιέχει και είναι της τάξης των 23000 kJ/m³ ή 500-600 Btu/ft³ ή 5300 kcal/m³. Γι αυτό συνήθως επαρκεί για τις ανάγκες θέρμανσης των χωνευτών αλλά πολλές φορές και ηλεκτροδότησης στις Ε.Ε.Λ., με το υπόλοιπο να διατίθεται και σε άλλες χρήσεις (Ανδρεαδάκης, 2008, Τ.Ε.Ε., 2005, Gerardi, 2003, Εγχειρίδιο βιοαερίου Big>East, 2010).

Το βιοαέριο αποτελεί ένα ανανεώσιμο καύσιμο που παρέχει σημαντικά περιβαλλοντικά και κοινωνικό-οικονομικά οφέλη. Αποτελεί σημαντική πηγή

ενέργειας, κυρίως στην εποχή μας που τα αποθέματα ορυκτών καυσίμων ολοένα και λιγοστεύουν. Σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα, το βιοαέριο είναι άοσμο και καίγεται καθαρά, είναι μόνιμα ανανεώσιμο, καθώς έχει παραχθεί από βιομάζα, η οποία είναι μία έμβια αποθήκη της ηλιακής ενέργειας μέσω της φωτοσύνθεσης. Ειδικότερα στην Ευρωπαϊκή Ένωση, με το δυναμικό παραγωγής να ξεπερνάει τα 200 δις m³ ετησίως, συγκαταλέγεται ανάμεσα στις πηγές ενέργειας του μέλλοντος.

Στην Εικόνα 2.15 παρουσιάζονται οι ενεργειακές χρήσεις του βιοαερίου που παράγεται όχι μόνο κατά την αναερόβια χώνευση αλλά και στους ΧΥΤΑ.

Εικόνα 2.15: Επισκόπηση χρήσεων βιοαερίου



Πηγή: Εγχειρίδιο βιοαερίου Big>East, 2010

Η σύνθεση του βιοαερίου εξαρτάται περιγράφεται στον Πίνακα 2.19. Όπως φαίνεται το μεθάνιο είναι το κύριο συστατικό, ακολουθούμενο από το διοξείδιο του άνθρακα, και άλλα αέρια σε μικρές ποσότητες (ιχναέρια).

Πίνακας 2.19: Σύνθεση του βιοαερίου

Συστατικό	Τύπος	Περιεκτικότητα (Vol.-%)
Μεθάνιο	CH ₄	50-75
Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	25-45
Υδρατμοί	H ₂ O	2(20°C)-7(40°C)
Οξυγόνο	O ₂	<2
Άζωτο	N ₂	<2
Αμμωνία	NH ₃	<1

Υδρογόνο	H ₂ O	<1
Υδρόθειο	H ₂ S	<1

Πηγή: Εγχειρίδιο βιοαερίου Big<East, 2010, Appels *et al.*, 2008

Η ενεργειακή αξία του βιοαερίου έγκειται στο ποσοστό μεθανίου που περιέχει και χωρίς περαιτέρω επεξεργασία το βιοαέριο που παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση επαρκεί μόνο για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών, ή μέρους αυτών, μιας Ε.Ε.Λ. Συγκεκριμένα πρέπει να ελέγχονται κυρίως τα ποσοστά του διοξειδίου του άνθρακα (που μειώνει τη θερμαντική αξία του βιοαερίου) και του υδρόθειου (που είναι τοξικό, διαθέτει δυσάρεστη οσμή και σε συνδυασμού με τους υδρατμούς μετατρέπεται σε θειικό οξύ που μπορεί να διαβρώσει τον εξοπλισμό του χωνευτή). Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα και των υπόλοιπων προσμίξεων είναι η μέθοδος της προσρόφησης, η χρήση μεμβρανών, η αποθείωση, η ξήρανση κ.α. (Parkin and Owen, 1986, Appels *et al.*, 2008, Εγχειρίδιο βιοαερίου Big<East, 2010).

Η τυπική παραγωγή βιοαερίου σε έναν αναερόβιο χωνευτή κυμαίνεται από 0,75 έως 1,00 m³/kg VS που καταστρέφονται ή 0,3 έως 0,4 m³/kg VS που προστίθενται ή 0,4 έως 0,6 χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD) που καταστρέφεται. Η ποσότητα του βιοαερίου που παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση εξαρτάται από το σχεδιασμό και τις συνθήκες λειτουργίας των χωνευτών, καθώς επίσης και από τη σύνθεση της εισερχόμενης ύλης και ειδικά την προέλευσή της (αστική ή βιομηχανική ή βαθμός ανάμιξής τους). Ειδικότερα κατά τη μεσόφιλη χώνευση έχει παρατηρηθεί παραγωγή 0,9 – 1,3 m³/kg VS που καταστρέφονται για χρόνους παραμονής μεταξύ 15 και 20 ημερών. Γενικά μία ξαφνική μείωση στον όγκο του βιοαερίου, στο ρυθμό παραγωγής του ή στο ποσοστό συμμετοχής του μεθανίου στη σύνθεσή του αποτελεί μία πρώτη προειδοποιητική ένδειξη για ενδεχόμενη αστοχία του συστήματος (Einola *et al.*, 2001, Davidsson *et al.*, 2008, Gerardi, 2003, Reusser and Zelinka, 2004).

2.6.4.2 Καταστροφή πτητικών στερεών

Εφόσον η καταστροφή του οργανικού υλικού αποτελεί έναν από τους βασικούς στόχους της αναερόβιας χώνευσης, είναι απαραίτητη η μέτρηση των COD και των πτητικών στερεών (Volatile Solids, VS) στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος.

Το ποσοστό καταστροφής των πτητικών στερεών εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας του χωνευτή όπως τη θερμοκρασία, το χρόνο παραμονής, την υδραυλική και την οργανική φόρτιση. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος παραμονής, μέχρι μίας οριακής τιμής, τόσο μεγαλύτερο ποσοστό καταστροφής πτητικών στερεών επιτυγχάνεται (βλ. και Εικόνα 2.4).

Επειδή ακριβώς το ποσοστό καταστροφής διαφοροποιείται αρκετά, οι Parkin and Owen (1986) δεν το προτείνουν ως ένα αξιόπιστο δείκτη για την εκτίμηση της απόδοσης ενός χωνευτή.

Στη βιβλιογραφία (McCarty, 1964, Metcalf and Eddy, 1979, Parkin and Owen, 1986 και άλλων) αναφέρονται γενικά τα εξής ποσοστά καταστροφής:

- 40-70% για πρωτοβάθμια ιλύ
- 20-50% για τη βιολογική ιλύ
- 40-60% για μίγμα πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος

Εκτός από την προέλευση της ιλύος, σημασία έχει και η θερμοκρασία όπως ήδη αναφέρθηκε που σε συνδυασμό με υψηλούς χρόνους παραμονής μπορεί να δώσει υψηλά ποσοστά καταστροφής στερεών. Συγκεκριμένα οι Carballa *et al.* (2007) ανέφεραν ποσοστά της τάξης του 60-70% για θερμόφιλη χώνευση με χρόνο παραμονής στις 20 μέρες.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί, ότι γενικά το ποσοστό καταστροφής των VS δεν θεωρείται και ως ο πιο ευαίσθητος δείκτης για την αστάθεια του συστήματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις επιβεβαιώνει απλώς την τάση του συστήματος που ήδη έχουν υποδείξει οι μετρήσεις των VFAs, του pH, της αλκαλικότητας και του παραγόμενου μεθανίου. Εντούτοις είναι ένα χρήσιμο εργαλείο πρόληψης πιθανής

αστάθειας του συστήματος που μπορεί να οφείλεται σε απρόσμενη υψηλή οργανική φόρτιση (Parkin and Owen, 1986).

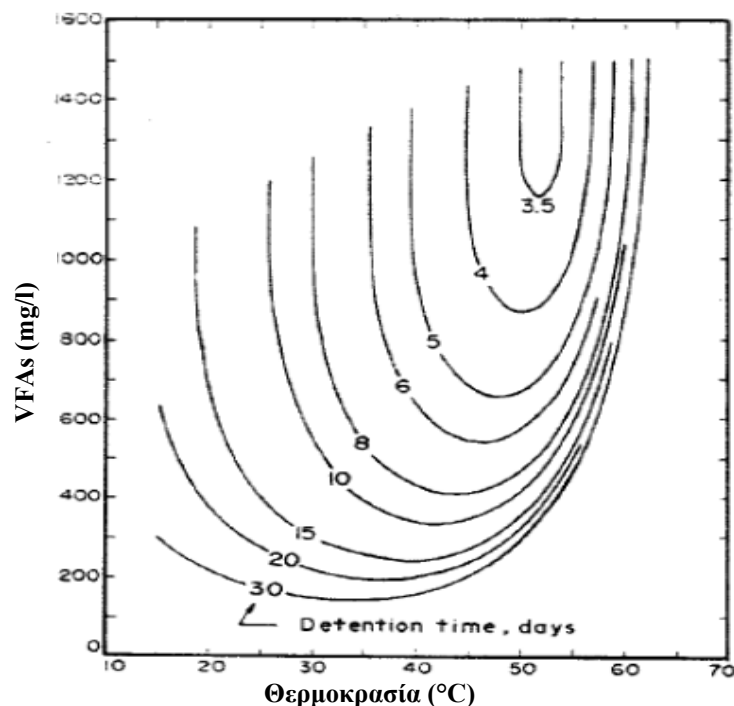
2.6.4.3 Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) και αλκαλικότητα

Όπως ήδη έχει αναφερθεί στο κεφ. 2.6.3.7 η συγκέντρωση των VFAs αποτελεί έναν αξιόπιστο δείκτη, με ικανότητα να ανιχνεύει μια επικείμενη αστάθεια του συστήματος πολύ πιο έγκαιρα απ' ό τι οι προηγούμενοι δείκτες που αναφέρθηκαν. Γι' αυτό η συγκέντρωση των VFAs στο σύστημα προτείνεται από τους McCarty (1964), Angelidaki (1994) αλλά και πολλούς άλλους ως η κρισιμότερη παράμετρος ελέγχου της όλης διαδικασίας. Η συσσώρευση των VFAs υποδηλώνει ανισορροπία μεταξύ των σταδίων παραγωγής και κατανάλωσης τους (οξεογένεση και μεθανογένεση) και οδηγεί σε απώλεια αλκαλικότητας και πτώση του pH, αναχαιτίζοντας το πιο ευαίσθητο στάδιο της αναερόβιας διαδικασίας, τη μεθανογένεση. Όσον αφορά τις οριακές συγκεντρώσεις γίνεται εκτενέστερη αναφορά στο κεφ. 2.6.3.7.

Οι συγκεντρώσεις αυτές βέβαια εξαρτώνται εκτός από τις συνθήκες χώνευσης (θερμοκρασία, χρόνος παραμονής) και από τα χαρακτηριστικά της προς χώνευση ύλης. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.16, η συγκέντρωση των VFAs αυξάνεται με τη μείωση του χρόνου παραμονής (για δεδομένη θερμοκρασία), καθώς οι μεθανογόνοι που απαιτούν μεγάλους χρόνους αναπαραγωγής δεν αναπτύσσονται σε τέτοιο βαθμό για να καταναλώσουν τα πτητικά λιπαρά οξέα με αποτέλεσμα αυτά να συσσωρεύονται.

Μια αύξηση στη συγκέντρωση των VFAs που δεν ακολουθείται και από αύξηση της αλκαλικότητας του χωνευτή είναι μια πρώτη ένδειξη για την ανισορροπία που μπορεί να επικρατεί στο σύστημα. Γι' αυτό πρέπει να ελέγχεται τακτικά και ο λόγος VFAs/Αλκαλικότητα και να κυμαίνεται μεταξύ 0,1 και 0,2 για την εύρυθμη λειτουργία του χωνευτή. Επίσης λόγοι μεταξύ 0,07 και 0,08 θεωρούνται τυπικοί, ενώ για λόγους μεγαλύτερους του 0,5 ο χωνευτής πιθανόν οδηγείται σε αστοχία (Gerardi, 2003, Appels *et al.*, 2008).

Εικόνα 2.16: Συγκέντρωση VFAs σε σχέση με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής



Πηγή: U.S. E.P.A., 1976

Σε περίπτωση αστάθειας, μία λύση, όπου αυτή μπορεί να εφαρμοστεί, είναι η μείωση ή ο τερματισμός της τροφοδοσίας. Αν αυτό είναι αδύνατον τότε η προτεινόμενη λύση είναι η προσθήκη εξωτερικής πηγής αλκαλικότητας όπως αναφέρεται στο κεφ. 2.6.3.5.

2.6.4.4 Διαλυτό COD

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

2.6.4.5 Αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών

Είναι γνωστό ότι η ιλύς περιέχει ένα πλήθος παθογόνων, ο αριθμός και ο τύπος των οποίων ποικίλει. Η φύση, η ποικιλότητα και οι συγκεντρώσεις των παθογόνων στα λύματα εξαρτώνται από την υγεία και το μέγεθος του πληθυσμού που εξυπηρετείται από το δίκτυο αποχέτευσης και το είδος της βιομηχανίας στην περιοχή (Τ.Ε.Ε., 2005).

Η αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών είναι βασικό ζητούμενο καθώς οι διατάξεις σχετικά με τους περιορισμούς διάθεσης της ιλύος γίνονται με τον καιρό ακόμα αυστηρότερες.

Γενικά, η επιβίωση των παθογόνων μικροοργανισμών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, οι επικρατούσες ανταγωνιστικές συνθήκες, καθώς επίσης και τα χαρακτηριστικά των ειδών τους. Επισημαίνεται ότι οι συνθήκες, οι οποίες είναι ακατάλληλες για την αύξηση των βακτηρίων, δεν είναι απαραίτητα και θανατηφόρες για αυτά. Οι ιοί δεν πολλαπλασιάζονται έξω από τα ζωντανά κύτταρα του ξενιστή (host) τους, αλλά μπορούν να επιβιώσουν υπό δυσμενείς περιβαλλοντικές συνθήκες. Έτσι αν και οι συνθήκες μέσα στους χωνευτές είναι δυσμενείς για τον πολλαπλασιασμό των περισσότερων παθογόνων οργανισμών, δεν είναι θανατηφόρες. Επομένως, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.20, το βασικό βακτηριοκτόνο αποτέλεσμα, σχετίζεται με το φυσικό θάνατο με το χρόνο παραμονής στις αναερόβιες συνθήκες (Αντωνίου, 2008).

Πίνακας 2.20: Απαιτούμενος χρόνος παραμονής για την απομάκρυνση των βακτηρίων

Βακτήρια	Χρόνος	Απομάκρυνση (%)
Endamoeba hystolytica	12	<100
Salmonella typhosa	20	92
Tubercle bacilli	35	85
Escherichia coli	49	<100

Πηγή: Gerardi, 2003

Τα παθογόνα αδρανοποιούνται με την έκθεσή τους στη θερμότητα. Για να είναι αποτελεσματική και σχετικά γρήγορη η έκθεσή τους, θα πρέπει να

πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξής τους.

- Κατά τη θερμοφιλική χώνευση, για τη σταθεροποίηση της ιλύος, ο χρόνος παραμονής ανέρχεται σε μερικές ημέρες, ενώ η αδρανοποίηση των παθογόνων μπορεί να επιτευχθεί σε μερικές ώρες. Εξασφαλίζεται επομένως σε κάθε περίπτωση επαρκής χρόνος έκθεσης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 55°C, με αποτέλεσμα η ιλύς να θεωρείται ουσιαστικά με μηδενικές συγκεντρώσεις παθογόνων.
- Κατά τη μεσοφιλική χώνευση, η θερμοκρασία κυμαίνεται από 30°C έως 35°C και ο χρόνος παραμονής από 15 έως 20 ημέρες. Η παρατεταμένη έκθεση σε μεσοφιλικές θερμοκρασίες έχει επίδραση στην επιβίωση των παθογόνων. Επισημαίνεται, εξάλλου, ότι η επίδραση της θερμοκρασίας ενισχύεται και από τη δημιουργία οξέων και άλλων ανταγωνιστικών ενώσεων κατά τη διαδικασία της χώνευσης. Εντούτοις επειδή οι διαφορετικοί μικροοργανισμοί έχουν διαφορετικούς χρόνους επιβίωσης σε αυτές τις θερμοκρασίες και επειδή το φορτίο παθογόνων ποικίλλει στην ιλύ, (ανάλογα με την κατάσταση υγείας του πληθυσμού), δεν είναι δυνατό, με τη μεσοφιλική χώνευση να παραχθεί ιλύς, στην οποία ουσιαστικά να μην υπάρχουν συγκεντρώσεις παθογόνων.
- Κατά την ξήρανση της ιλύος σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, επιβιώνει μία σειρά παθογόνων, όπως τα *Entamoeba histolytica*, τα οποία επιβιώνουν επί ένα περίπου μήνα, και οι εντερικοί ιοί που επιβιώνουν επί ένα περίπου έτος.
- Η θερμική ξήρανση της ιλύος γίνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 80°C και η ιλύς έχει περιεκτικότητα σε στερεά μεγαλύτερη από 90%. Επαρκεί χρόνος έκθεσης για 10 min για τη θανάτωση όλων σχεδόν των παθογόνων. Εξάλλου λόγω της μικρής περιεκτικότητας του τελικού προϊόντος σε νερό εμποδίζεται σημαντικά η επανάπτυξη των βακτηρίων.

Όσον αφορά την επίδραση της υγρασίας οι Singleton and Sainsbury (1987) παρατήρησαν ότι οι περισσότεροι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να

πολλαπλασιαστούν όταν η ενεργότητα νερού (A_w) του υποστρώματος είναι μικρότερη από 0,9.

Τέλος έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση του pH της λάσπης τουλάχιστον στο 12 με την χρήση του σβησμένου ασβέστη έχει ως αποτέλεσμα την αναστολή της μικροβιολογικής δραστηριότητας και τη μείωση του κινδύνου από τα παθογόνα κατά περισσότερο από $2 \log_{10}$. Επισημαίνεται ότι επειδή η δραστηριότητα των άλλων μικροοργανισμών αναστέλλεται μόνο, μπορούν να παραχθούν οσμές στο τελικό προϊόν. Για τον λόγο αυτό η ιλύς πρέπει να χρησιμοποιηθεί εντός δύο ημερών (T.E.E., 2005).

2.6.4.6 Συσχέτιση αναερόβιας χώνευσης και αφυδατωσιμότητας

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

Σύμφωνα με τον Garber (1982) η χωνεμένη λάσπη σε θεرمόφιλες συνθήκες μπορεί να αφυδατωθεί σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στερεών σε σχέση με τη χωνεμένη σε μεσόφιλες συνθήκες, 30 με 35% έναντι 20 με 25%, αλλά απαιτεί περίπου 2,5 φορές μεγαλύτερη δόση πολυμερούς. Αυτό το επιβεβαιώνουν και οι Kugelman and Guida το 1989.

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

2.6.5 Προβλήματα κατά τη λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης

Η διατάραξη της ισορροπίας σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης δεν είναι και τόσο σπάνιο φαινόμενο, κυρίως λόγω της ευαίσθητης και πολύπλοκης βιοχημικής φύσης της διαδικασίας. Έτσι, η ενδεχόμενη αλλαγή στο οργανικό ή στο υδραυλικό φορτίο, η απότομη αυξομείωση της θερμοκρασίας ή και η είσοδος τοξικών ουσιών στο σύστημα μπορούν να προκαλέσουν αστάθεια και προβλήματα.

Η λύση είναι η παρατήρηση όλων των δεικτών που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, αλλά και άλλων, σε συνδυασμό και όχι μεμονωμένα, για την πρόληψη και την αποφυγή οποιασδήποτε ανεπιθύμητης αναταραχής (Parkin and Owen, 1986).

Στον Πίνακα 2.21 παρουσιάζονται οι συνηθέστερα εμφανιζόμενες καταστάσεις που σχετίζονται με αστάθειες και προβλήματα κατά την αναερόβια χώνευση. Πολλές από αυτές σχετίζονται μεταξύ τους, έμμεσα ή άμεσα.

Πίνακας 2.21: Καταστάσεις που σχετίζονται με αστάθειες και προβλήματα στην αναερόβια χώνευση

Κατάσταση	Παράδειγμα
Υψηλή υδραυλική φόρτιση	Υπερβολικός όγκος αραιωμένης εισερχόμενης ιλύος
Υψηλή οργανική φόρτιση	Μεγάλη συγκέντρωση στερεών εισερχόμενης ιλύος
Εναλλαγές pH	Πτώση pH και καταστροφή αλκαλικότητας
Εναλλαγές θερμοκρασίας	Υπερβολικός όγκος εισερχόμενης ιλύος
Τοξικότητα	Συγκεκριμένα οργανικά και ανόργανα λύματα
Αύξηση όγκου εξερχόμενης ιλύος	Υπερβολικός όγκος εξερχόμενης ιλύος και μείωση χρόνου παραμονής
Αφρισμός	Νηματοειδείς μικροοργανισμοί
Ξαφνικές αλλαγές	Γρήγορη αύξηση στη συγκέντρωση του νιτρικού ιόντος

Πηγή: Gerardi, 2003

Επιπλέον, υπάρχουν και διάφοροι δείκτες που μπορούν να χρησιμεύσουν για την εκτίμηση μιας πιθανής αστάθειας του συστήματος. Αυτοί οι δείκτες είναι συνήθως αυξήσεις ή μειώσεις σε τιμές διάφορων λειτουργικών παραμέτρων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.22.

Πίνακας 2.22: Δείκτες για την αστάθεια των χωνευτών

Δείκτες	Μείωση	Αύξηση
Παραγωγή βιοαερίου	×	

Παραγωγή μεθανίου	×	
Αλκαλικότητα	×	
pH	×	
Καταστροφή πτητικών στερεών	×	
Συγκέντρωση πτητικών στερεών		×
Ποσοστό CO₂ στο βιοαέριο		×

Πηγή: Gerardi, 2003

Πρέπει να σημειωθεί ότι η μείωση της παραγωγής του βιοαερίου δεν είναι τόσο σημαντική όσο αυτή του μεθανίου, καθώς η παραγωγή μεθανίου είναι αυτή που εκφράζει την καταστροφή του οργανικού υλικού και επίσης το μεθάνιο είναι το συστατικό του βιοαερίου με την υψηλότερη ενεργειακή αξία.

Επιπλέον, μπορεί να υπάρξει σχέση μεταξύ της μειωμένης παραγωγής μεθανίου και της μείωσης της αλκαλικότητας. Η ταυτόχρονη μείωση και των δύο υποδηλώνει συνήθως την αναχαίτιση λόγω τοξικότητας της δράσης των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Μία μείωση της παραγωγής μεθανίου που δεν ακολουθείται και από μείωση της αλκαλικότητας υποδηλώνει από την άλλη αναχαίτιση και των μεθανογόνων και των οξεογόνων βακτηρίων.

Ταυτόχρονη ένδειξη τοξικότητας για τις δύο παραπάνω ομάδες αποτελεί επίσης και η μείωση του ποσοστού καταστροφής πτητικών στερεών, αν και αυτός ο δείκτης είναι αργός καθώς απαιτείται τουλάχιστον ένας χρόνος παραμονής για να φανεί (Gerardi, 2003).

2.6.5.1 Υψηλή υδραυλική φόρτιση

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

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

Το πρόβλημα της υψηλής υδραυλικής φόρτισης αντιμετωπίζεται ανάλογα με την αιτία που την προκάλεσε. Έτσι, σε περίπτωση επικαθίσεων θα πρέπει να καθαριστεί ο χωνευτής. Ενώ σε περίπτωση τροφοδοσίας αραιωμένης λάσπης θα πρέπει να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής, μειώνοντας το ρυθμό εξόδου της χωνεμένης ιλύος ή να αυξηθεί η πάχυνση που συνήθως προηγείται της αναερόβιας χώνευσης.

Οι αραιωμένες ιλύες παράγονται διαμέσου πολλών λειτουργικών συνθηκών. Μπορεί να είναι το αποτέλεσμα του σχεδιασμού της δεξαμενής καθίζησης και του εξοπλισμού απομάκρυνσης της λάσπης. Η παραγωγή δυσσομίας συχνά υπαγορεύει την τοποθέτηση της ιλύος στο χωνευτή δίχως να έχει γίνει πρώτα επαρκής πάχυνση (Gerardi, 2003, Αντωνίου, 2008).

2.6.5.2 Υψηλή οργανική φόρτιση

Η υψηλή οργανική φόρτιση συμβαίνει όταν ο ρυθμός τροφοδοσίας σε οργανικά στερεά ξεπερνά το ρυθμό που οι μικροοργανισμοί μπορούν να τα καταναλώσουν σε συνθήκες ισορροπίας. Η υψηλή οργανική φόρτιση είναι αποτέλεσμα ξαφνικής αύξησης του ρυθμού τροφοδοσίας σε στερεά, ξαφνικής αύξησης στη συγκέντρωση των στερεών τροφοδοσίας ή ιλύος τροφοδοσίας με πολλούς υδρογονάνθρακες.

Η υψηλή οργανική φόρτιση μπορεί να προκαλέσει προβλήματα λόγω αύξησης των τοξικών παραπροϊόντων, όπως η μη-ιονισμένη αμμωνία, εξαιτίας της βιοαποδόμησης του οργανικού αζώτου.

Για την αντιμετώπιση της οργανικής υπερφόρτισης προτείνεται η μείωση του ρυθμού απομάκρυνσης της χωνεμένης ιλύος, ώστε να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής ή η μείωση των στερεών στην τροφοδοσία με έλεγχο της πάχυνσης (Gerardi, 2003, Αντωνίου, 2008).

2.6.5.3 Αφρισμός

Ο αφρισμός κατά την αναερόβια χώνευση αποτελεί ένα τυπικό πρόβλημα στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Πρόκειται για ένα σύνθετο πρόβλημα που μπορεί να προκληθεί από μια πληθώρα παραγόντων.

Η παραγωγή και η συσσώρευση του αφρισμού μπορούν να επιφέρουν ανεπιθύμητες καταστάσεις που σχετίζονται με προβλήματα άντλησης και επανακυκλοφορίας της ιλύος, στρωμάτωσης στο χωνευτή (συγκέντρωση στερεών στο επιφανειακό στρώμα και αραιωμένο κοντά στον πυθμένα) καθώς και μείωσης του λειτουργικού όγκου του χωνευτή (Gerardi, 2003, Moen, 2003).

Ουσιαστικά ο αφρός πρόκειται για μια διασπορά αέριων φυσαλιδίων, που αποτελούνται από επιφανειοδραστικούς παράγοντες, σε ένα μικρό όγκο του υγρού. Οι επιφανειοδραστικοί παράγοντες είναι ουσίες που μειώνουν την επιφανειακή τάση του νερού και επιτρέπουν στο αφρό να σταθεροποιηθεί. Πρόκειται για ουσίες που βρίσκονται συχνά στα αστικά λύματα σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 1 έως 20 mg/l και υπάρχουν κυρίως σε σαπούνια, απορρυπαντικά, χημικά από τη βιομηχανία, διαλυτικά κ.α. (Moen, 2003).

Οι φυσαλίδες αυτές δημιουργούνται είτε από την παραγωγή βιοαερίου είτε από τα συστήματα μίξης. Τα αέρια που περιέχουν είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το υδρόθειο, το μεθάνιο και το άζωτο. Η συγκέντρωση στερεών μέσα στον αφρό είναι της τάξης του 2-5% κατά βάρος (Gerardi, 2003).

Γενικά οι αιτίες του αφρισμού μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες: στις ασταθείς συνθήκες στο χωνευτή, στους νηματοειδείς μικροοργανισμούς και σε άλλες πιθανές αιτίες. Πιο συγκεκριμένα, μερικές αιτίες παραγωγής αφρού είναι οι εξής:

- Συστήματα μίξης
- Υπερβολική ανάμιξη
- Ανεπαρκής ανάμιξη
- Υψηλή συγκέντρωση λιπών στην εισερχόμενη ιλύ

- Νηματοειδείς μικροοργανισμοί (π.χ. τα βακτήρια *Nocardia* και *Microthrix Paracivella*) από τη δευτεροβάθμια επεξεργασία
- Υψηλό ποσοστό ενεργού ιλύος στην εισερχόμενη ιλύ
- Υπερβολική αλκαλικότητα και μεγάλο ποσοστό CO₂ στο βιοαέριο
- Παραγωγή επιφανειοδραστικών ουσιών μέσα στο χωνευτή ως ενδιάμεσα προϊόντα
- Μεγάλη συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων στην εισερχόμενη ιλύ

Η κατάλληλη ανάδευση είναι απαραίτητη για να αποφευχθεί ο κίνδυνος στρωμάτωσης και για να ομογενοποιείται το περιεχόμενο του χωνευτή κυρίως σε περιπτώσεις που η εισερχόμενη ιλύς χαρακτηρίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις λιπών. Η υπερβολική ανάμιξη ενθαρρύνει τη δημιουργία φυσαλίδων και τον εγκλωβισμό του βιοαερίου. Όσον αφορά τα συστήματα ανάμιξης με βιοαέριο πρέπει να δίνεται προσοχή στην ένταση και στο μέγεθος των φυσαλίδων που παράγουν.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι από τα παραπάνω που αναφέρθηκαν μερικά είναι ίσως τα συμπτώματα παρά οι αιτίες του προβλήματος.

Στον Πίνακα 2.23 περιγράφεται πως μερικές λειτουργικές καταστάσεις συνεισφέρουν στην παραγωγή και συσσώρευση αφρού.

Πίνακας 2.23: Λειτουργικές καταστάσεις που σχετίζονται με τον αφρισμό

Κατάσταση	Παράγοντας συνεισφοράς
Αύξηση αλκαλικότητας	Μεγάλο ποσοστό ενεργού ιλύος στην εισερχόμενη ιλύ
Αύξηση CO ₂	Αλλαγή στις αντιδράσεις ζύμωσης
Αύξηση λιπαρών οξέων	Μεγάλη συγκέντρωση λιπαρών ουσιών στην εισερχόμενη ιλύ Μεγάλη συγκέντρωση τριγλυκεριδίων
Ελλιπής ανάμιξη	Ανεπαρκής απομάκρυνση αερίων
Αυξημένη συγκέντρωση πολυμερών	Υπερβολικά πολυμερή κατιόντα από την πάχυνση
Χαμηλή συγκέντρωση στερεών	Μικρή συγκέντρωση ολικών στερεών στην εισερχόμενη ιλύ
Επιπλέοντα στερεά	Γρήγορη αποσύνθεση επιπλέοντων στερεών
Εισερχόμενη ιλύς	Μεγάλη συγκέντρωση οργανικών

Πηγή: Gerardi, 2003, Moen, 2003

2.6.6 Σχεδιασμός χωνευτών – παραλλαγές και κατηγοριοποίηση

Οι αναερόβιοι χωνευτές προσφέρουν τη δυνατότητα επεξεργασίας αδιάλυτων και διαλυτών αποβλήτων. Οι αδιάλυτες ουσίες, όπως τα σωματιδιακά και κολλοειδή οργανικά, απαιτούν μεγαλύτερες περιόδους χώνευσης για να πραγματοποιηθεί με επιτυχία η υδρόλυση και η διαλυτοποίησή τους. Γενικά στους αναερόβιους χωνευτές, είναι τυπικοί χρόνοι παραμονής της τάξεως των 15-20 ημερών για τέτοιου είδους οργανικά.

Οι αναερόβιοι χωνευτές έχουν κατά κανόνα τη μορφή κυλινδρικών κλειστών δεξαμενών από οπλισμένο σκυρόδεμα. Οι διάμετροι που εφαρμόζονται κυμαίνονται από 6 έως 35 μέτρα ενώ τα πλευρικά βάθη από 6 έως 14 μέτρα. Η βάση του κυλινδρικού χωνευτή έχει σχήμα κωνικό στις περισσότερες περιπτώσεις, ορθογωνικό ή ωοειδές σε πιο σπάνιες περιπτώσεις.

Λόγω του συνεχώς εντεινόμενου ενδιαφέροντος που παρουσιάζεται σε παγκόσμιο επίπεδο για την αναερόβια χώνευση, η βελτιστοποίηση της διαδικασίας και η αποδοτικότερη λειτουργία της έχουν απασχολήσει αρκετά την επιστημονική κοινότητα. Γενικά υπάρχουν διάφορα κριτήρια σύμφωνα με την οποία μπορεί να γίνει η κατηγοριοποίηση των συστημάτων αναερόβιας χώνευσης. Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τα κυριότερα απ' αυτά που είναι τα εξής:

- Θερμοκρασία
- Ρυθμός φόρτισης
- Σύστημα βακτηριακής ανάπτυξης
- Διαμόρφωση
- Οροφή χωνευτή

2.6.6.1 Θερμοκρασία

Ψυχροφιλική χώνευση

Η ψυχροφιλική χώνευση και η παραγωγή μεθανίου πραγματοποιείται σε ένα σχετικά χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος από 5 έως 20 °C. Η χώνευση σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες έχει περιορισμένη εφαρμογή λόγω της χαμηλής αποδοτικότητας που παρουσιάζουν οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες.

Εφαρμόζεται κυρίως σε μικρής κλίμακας μονάδες όπως οι δεξαμενές Imhoff και οι σηπτικές δεξαμενές. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του χωνευτή είναι στην ουσία και η θερμοκρασία του περιβάλλοντος (δεν απαιτείται θέρμανση του χωνευτή) και για αυτό το λόγο διαφοροποιείται από εποχή σε εποχή. Λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών και των αργών ρυθμών των μεταβολικών δραστηριοτήτων, σε περιπτώσεις ψυχροφιλικής χώνευσης απαιτούνται χρόνοι παραμονής τουλάχιστον 100 ημερών (Gerardi, 2003).

Μεσοφιλική χώνευση

Η θερμοφιλική χώνευση και η παραγωγή μεθανίου πραγματοποιείται σε ένα μέσο θερμοκρασιακό εύρος από 30 έως 35 °C. Έχει χρησιμοποιηθεί και εφαρμοστεί ευρέως τα τελευταία χρόνια με αποτέλεσμα να είναι η λειτουργία της να είναι πλέον προσιτή στο επιστημονικό δυναμικό πολλών Ε.Ε.Λ. Το σημαντικότερο πλεονέκτημά της είναι οι σχετικά χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις (σε σχέση με τη θερμοφιλική χώνευση) για την ανύψωση της θερμοκρασίας των χωνευτών. Το βασικότερο μειονέκτημα της μεθόδου είναι οι μεγαλύτεροι όγκοι χωνευτών που απαιτούνται, ως αποτέλεσμα των βραδύτερων ρυθμών των μεταβολικών αντιδράσεων στο μεσοφιλικό θερμοκρασιακό φάσμα (Ανδρεαδάκης, 2008, Αντωνίου, 2008).

Θερμοφιλική χώνευση

Η θερμοφιλική χώνευση και η παραγωγή μεθανίου πραγματοποιείται σε υψηλό θερμοκρασιακό εύρος από 55 έως 60 °C. Χρησιμοποιείται ευρέως σε επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων όπου τα λύματα βρίσκονται ήδη σε υψηλές θερμοκρασίες και έτσι η θέρμανση γίνεται ευκολότερη. Εντούτοις, μετά τις έρευνες των Andrews και Pearson (1965), Garber *et al.* (1975), McCarthy (1964), Pohland και Bloodgood (1963), πολλές εγκαταστάσεις αστικών λυμάτων εφάρμοσαν τη θερμοφιλική χώνευση.

Εκτός των ταχύτερων ρυθμών των μεταβολικών δραστηριοτήτων, που ευνοούνται σε τέτοιες θερμοκρασίες, και της γρήγορης παραγωγής μεθανίου, κατά τη θερμοφιλική χώνευση επιτυγχάνεται και σχεδόν πλήρης αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών (βλ. και κεφ. 2.6.4.5). Αποτέλεσμα των ταχύτερων

διεργασιών είναι βέβαια και η απαίτηση σε μικρότερους όγκους απ' ότι στη θερμοφιλική χώνευση.

Βέβαια η συγκεκριμένη μέθοδος παρουσιάζει και αρκετά μειονεκτήματα, με βασικότερο το υψηλό λειτουργικό κόστος λόγω των αυξημένων απαιτήσεων θέρμανσης. Επιπλέον έχει παρατηρηθεί ότι τα θερμοφιλα βακτήρια είναι πιο ευαίσθητα στις μεταβολές της θερμοκρασίας και γενικά των περιβαλλοντικών συνθηκών, καθώς και του οργανικού φορτίου και άλλων χαρακτηριστικών της υλούς που εισέρχεται στο σύστημα. Αυτό οφείλεται κυρίως, στο μικρό αριθμό των θερμοφίλων μεθανογόνων βακτηρίων που απαντώνται στη φύση, και επειδή στις ακραίες τιμές θερμοκρασίας, λιγότερα είδη μικροοργανισμών είναι ικανά για επιβίωση. Έτσι, ο ρυθμός ανάπτυξης περιορίζεται και ο ρυθμός ενδογενούς αναπνοής αυξάνεται (Buhr and Andrews, 1976).

Πίνακας 2.24: Σύγκριση μεσοφιλικής και θερμοφιλικής χώνευσης

Χαρακτηριστικό	Μεσοφιλική χώνευση	Θερμοφιλική χώνευση
Ρυθμός φόρτισης	Χαμηλός	Υψηλός
Αδρανοποίηση παθογόνων	Μικρή	Μεγάλη
Ευαισθησία σε τοξικές ουσίες	Μικρή	Μεγάλη
Κόστος λειτουργίας	Χαμηλό	Υψηλό
Διατήρηση θερμοκρασίας	Λιγότερο δύσκολη	Περισσότερο δύσκολη

Πηγή: Gerardi, 2003

2.6.6.2 Ρυθμός φόρτισης

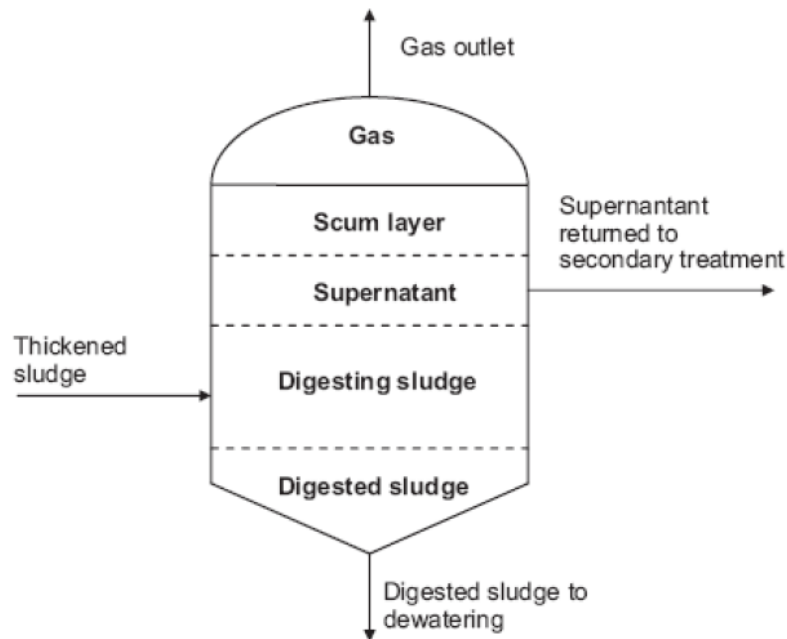
Χαμηλός

Η πρώτη μορφή αναερόβιας χώνευσης που εφαρμόστηκε είναι η χώνευση χαμηλής φόρτισης. Είναι το πιο παλιό και απλό είδος. Αρχικά, δεν υπήρχε ανάμιξη, εκτός από αυτή που δημιουργεί η κίνηση των φυσαλίδων του αερίου που παράγεται, ενώ συχνά δεν υπήρχε θέρμανση για την επιτάχυνση της διαδικασίας. Ο χωνευτής ουσιαστικά ήταν ένας χώρος αποθήκευσης της υλούς. Εξαιτίας της απουσίας ανάμιξης, δημιουργούνταν στρωμάτωση, με αποτέλεσμα τη μείωση του ωφέλιμου όγκου περίπου στο 50% του συνολικού (U.S. E.P.A., 1976).

Έτσι, λόγω απουσίας ανάμιξης, σχηματίζονταν 4 διακριτά στρώματα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.17:

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

Εικόνα 2.17: Στρωμάτωση σε χωνευτή χαμηλής φόρτισης

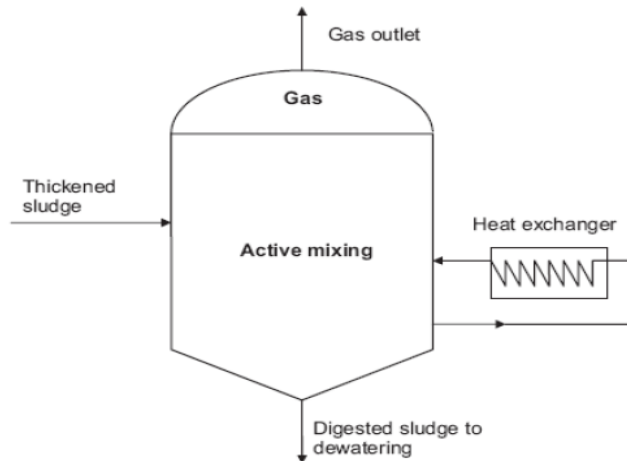


Πηγή: Appels *et al.*, 2008

Υψηλός

Στη συνέχεια, αναπτύχθηκαν οι χωνευτές υψηλής φόρτισης για να εξαλειφθούν τα μειονεκτήματα που παρουσιάστηκαν στους χωνευτές χαμηλής φόρτισης. Κύρια χαρακτηριστικά τους είναι η πλήρης ανάμιξη, η θέρμανση, η ομοιόμορφη τροφοδοσία ιλύος και η συνεχής λειτουργία, με αποτέλεσμα την αποδοτικότερη λειτουργία του χωνευτή (βλ. Εικόνα 2.18). Οι συνηθισμένοι χρόνοι παραμονής για αυτό το είδος των χωνευτών είναι 10 με 20 ημέρες, αλλά μπορεί να φτάσει και στις 25, αν απαιτείται πρόσθετη σταθερότητα στη λειτουργία. Αυτό το σύστημα χώνευσης είναι αυτό που χρησιμοποιείται πιο συχνά, εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που σχετίζονται με την ανάμιξη, το βελτιωμένο έλεγχο της διαδικασίας καθώς και την έλλειψη προβλημάτων καθιζηματικότητας (U.S. E.P.A., 1976).

Εικόνα 2.18: Χωνευτής υψηλής φόρτισης



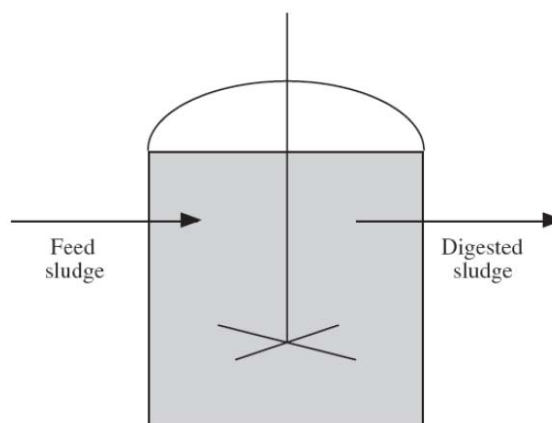
Πηγή: Appels *et al.*, 2008

2.6.6.3 Σύστημα βακτηριακής ανάπτυξης

Σύστημα αιωρούμενης βιομάζας

Σε τέτοιου είδους συστήματα οι μικροοργανισμοί αιωρούνται στο εσωτερικό του χωνευτή μέσω συνεχούς ή διακοπτόμενης ανάμιξης. Τέτοιου είδους χωνευτές προσφέρονται για την επεξεργασία σωματιδιακών, κolloειδών και διαλυτών αποβλήτων και έχουν και τη δυνατότητα να αραιώνουν τις τοξικές ουσίες. Διευκολύνουν επίσης την ομογενοποίηση της βιομάζας, την ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας, του pH και των θρεπτικών. Από την άλλη, απαιτούν μεγαλύτερους όγκους για να εξασφαλιστεί επαρκής παραμονή της βιομάζας στο σύστημα και εγκυμονούν τον κίνδυνο έκπλυσης μέρους της βιομάζας κατά την εκροή (Gerardi, 2003).

Εικόνα 2.19: Χωνευτής αιωρούμενης βιομάζας



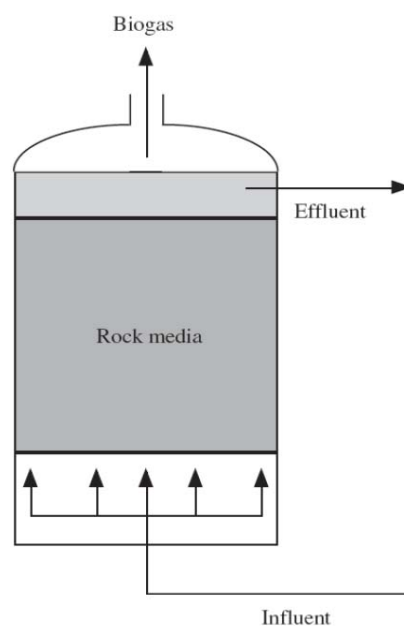
Πηγή: Gerardi, 2003

Σύστημα προσκολλημένης βιομάζας

Τα συστήματα αυτά εξασφαλίζουν ένα περιβάλλον χωρίς διαταραχές για την ανάπτυξη ενός προσκολλημένου μέσου βακτηρίων (βλ. Εικόνα 2.20).

Το μέσο αυτό συγκρατεί τα βακτήρια και οδηγεί έτσι σε μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών που διαφοροποιούνται αρκετά από τους υδραυλικούς που είναι μικρότεροι. Το υλικό πλήρωσης είναι συνήθως χαλίκι, πλαστικό ή πέτρα.

Εικόνα 2.20: Χωνευτής προσκολλημένης βιομάζας



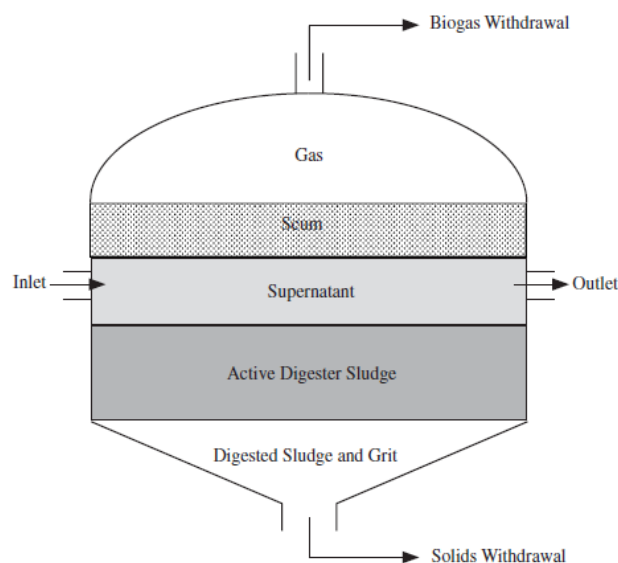
Πηγή: Gerardi, 2003

Τα συστήματα αυτά λειτουργούν με τη ροή της εισερχόμενης ιλύος διαμέσου του υλικού αυτού. Τα διαλυτά συστατικά της ιλύος που διέρχεται απορροφώνται από τα βακτήρια ενώ τα αδιάλυτα προσροφώνται στην επιφάνεια των βακτηρίων του μέσου. Η ροή μπορεί να είναι είτε από πάνω προς τα κάτω είτε από κάτω προς τα πάνω. Επιπλέον, λόγω της παραμονής της βιομάζας για μεγάλο διάστημα στο μέσο αυτό, επιτυγχάνεται ο εγκλιματισμός των μεθανογόνων βακτηρίων σε διάφορες τοξικές και αναχαιτιστικές ουσίες (Gerardi, 2003).

2.6.6.4 Διαμόρφωση Μονοβάθμιος

Οι μονοβάθμιοι χωνευτές αποτελούνται από μία δεξαμενή ή έναν αντιδραστήρα. Η λειτουργία τους έγκειται στην προσθήκη ιλύος και άντληση του υπερκείμενου στρώματος, εκμεταλλευόμενοι τη στρωματοποίηση που δημιουργείται (βλ. Εικόνα 2.21).

Εικόνα 2.21: Λειτουργία μονοβάθμιου χωνευτή



Πηγή: Gerardi, 2003

Βεβαίως, είναι πιο επιρρεπείς σε διαταραχές απ' ό τι οι διβάθμιοι και αυτό οφείλεται στην παράλληλη δραστηριότητα των μεθανογόνων και των οξεογόνων βακτηρίων στον ίδιο χωνευτή. Τα οξεογόνα βακτήρια, όπως έχει αναφερθεί, έχουν διαφορετικούς ρυθμούς (πιο γρήγορους) ανάπτυξης και επίσης είναι πιο ανθεκτικά στις αλλαγές των περιβαλλοντικών συνθηκών απ' ό τι τα μεθανογόνα.

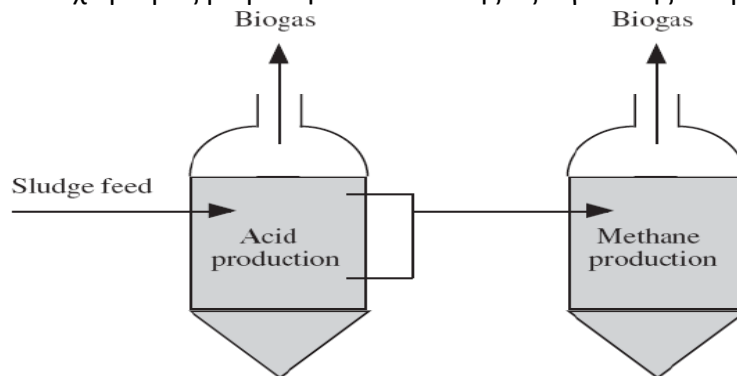
Διβάθμιος

Οι διβάθμιοι χωνευτές αποτελούνται από δύο δεξαμενές ή αντιδραστήρες. Χαρακτηρίζονται από καλύτερη απόδοση σε σχέση με τους μονοβάθμιους και παρουσιάζουν τα ίδια αποτελέσματα λειτουργώντας σε μικρότερους υδραυλικούς χρόνους παραμονής.

Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές ανάλογα με τα στάδια στα οποία χωρίζεται ένας διβάθμιος χωνευτής.

Ο διαχωρισμός μπορεί να γίνει σύμφωνα με το στάδιο της οξεογένεσης και της μεθανογένεσης (βλ. Εικόνα 2.22).

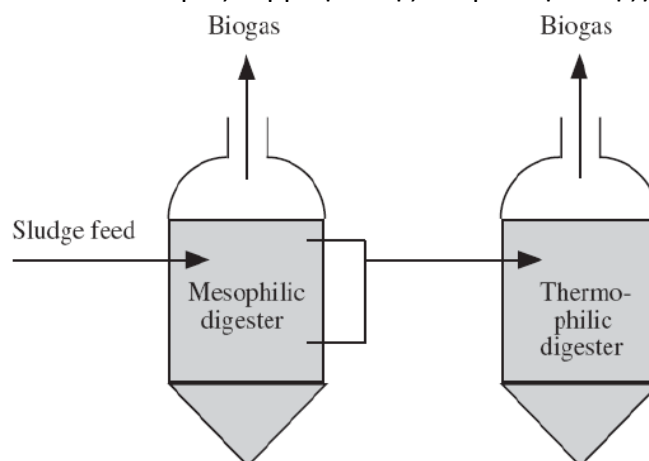
Εικόνα 2.22: Διαχωρισμός με βάση τα στάδια της οξεογένεσης και μεθανογένεσης



Πηγή: Gerardi, 2003

Ένας άλλος πιθανός συνδυασμός είναι αυτός της θερμοφιλικής χώνευσης ακολουθούμενης από μεσοφιλική χώνευση (βλ. Εικόνα 2.23). Έτσι επιτυγχάνεται η επιθυμητή αδρανοποίηση των παθογόνων και η επιθυμητή αφυδατωσιμότητα της χωνεμένης ιλύος.

Εικόνα 2.23: Συνδυασμός θερμοφιλικής και μεσοφιλικής χώνευσης

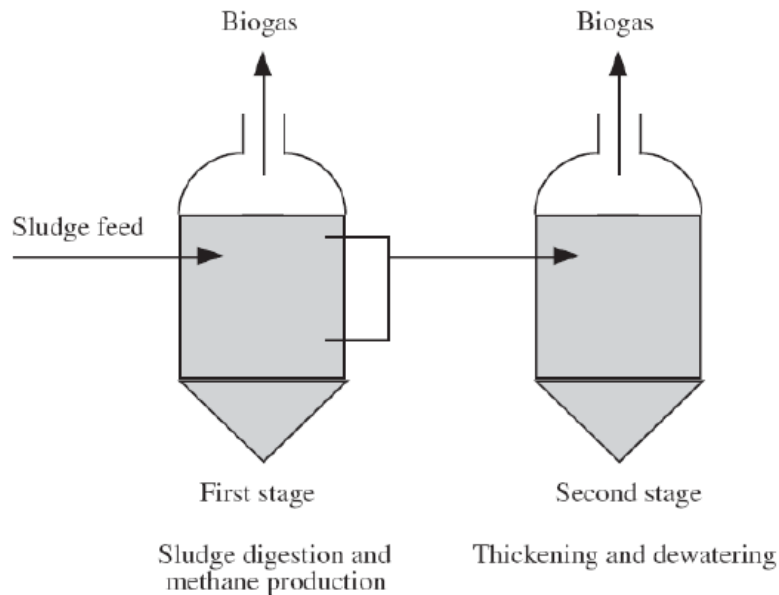


Πηγή: Gerardi, 2003

Κατά μία άλλη διαμόρφωση, η χώνευση και η παραγωγή μεθανίου συμβαίνουν αποκλειστικά στην πρώτη δεξαμενή ενώ η δεύτερη λειτουργεί σαν παχυντής της χωνεμένης ιλύος για να βελτιώσει τα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητάς της (βλ.

Εικόνα 2.24). Η πρώτη δεξαμενή αναδεύεται και θερμαίνεται σε μόνιμη βάση ενώ στη δεύτερη πραγματοποιείται η επιθυμητή στρωματοποίηση.

Εικόνα 2.24: Συνδυασμός χώνευσης και πάχυνσης



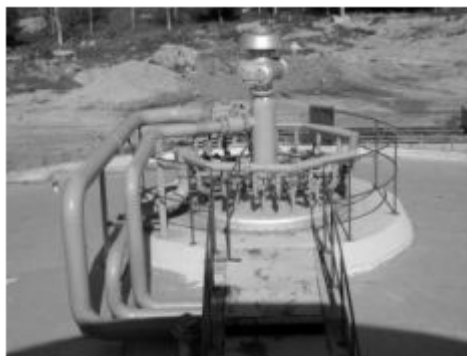
Πηγή: Gerardi, 2003

2.6.6.5 Οροφή χωνευτή

Οι αναερόβιοι χωνευτές καλύπτονται αεροστεγώς για να διατηρούνται οι αναερόβιες συνθήκες και η απαιτούμενη θερμοκρασία καθώς επίσης και για να συλλέγεται το παραγόμενο βιοαέριο (βλ. Εικόνα 2.25)

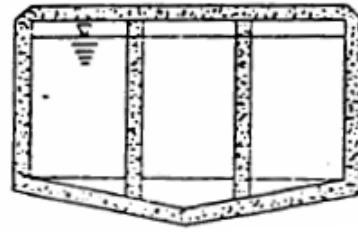
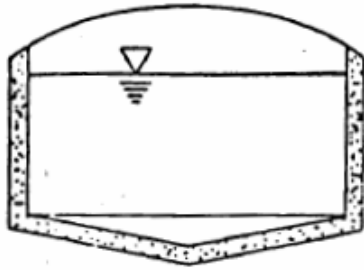
Διακρίνονται δύο είδη οροφών στους αναερόβιους χωνευτές, οι κινητές και οι σταθερές (βλ. Εικόνα 2.26).

Εικόνα 2.25: Συλλογή βιοαερίου από την οροφή χωνευτή



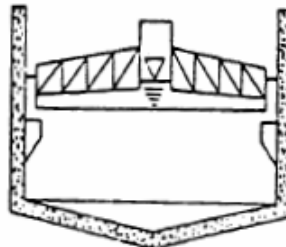
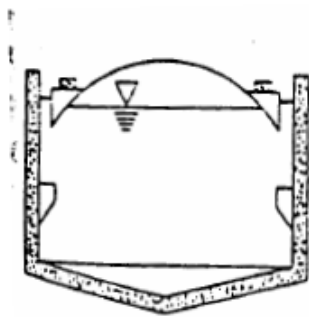
Πηγή: Ανδρεαδάκης, 2008

Εικόνα 2.26: Είδη οροφών αναερόβιων χωνευτών



α) Χωνευτής με σταθερή θολωτή οροφή

β) Χωνευτής με σταθερή επίπεδη οροφή



γ) Χωνευτές με κινητή οροφή

Πηγή: Ανδρεαδάκης, 2008

Οι κινητές οροφές κατασκευάζονται συνήθως από χάλυβα και έχουν τη δυνατότητα να παρακολουθούν τις διακυμάνσεις της στάθμης του νερού κατά την απομάκρυνση και τροφοδότηση της λύσης (όταν αυτές οι διαδικασίες δεν γίνονται ταυτόχρονα) καθώς και τις μεταβολές του αποθηκευμένου αερίου. Με τον τρόπο αυτό η πίεση του βιοαερίου είναι πάντα κατά τι μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής (κυμαίνεται από 0 έως $3,7 \text{ kN/m}^2$) και έτσι αποφεύγεται η είσοδος ατμοσφαιρικού αέρα. Η κατακόρυφη διαδρομή της οροφής κυμαίνεται από 0,6 έως 2,5 μέτρα. (Ανδρεαδάκης, 2008, Appels *et al.*, 2008).

Οι σταθερές οροφές κατασκευάζονται συνήθως από οπλισμένο σκυρόδεμα ως κελύφη (βλ. Εικόνα 2.26α) ή επίπεδες πλάκες (βλ. Εικόνα 2.26β) ανάλογα με τη διάμετρο του χωνευτή. Μερικές φορές κατασκευάζονται από χάλυβα ή και τελευταία από πολυεστέρα ενισχυμένο με ίνες γυαλιού. Μεταξύ της στάθμης του υγρού και της σταθερής οροφής αφήνεται ένα διάστημα 0,3-0,6 μέτρων για τη συλλογή του βιοαερίου (Ανδρεαδάκης, 2008, Appels *et al.*, 2008).

Οι κινητές οροφές παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα (ευελιξία στον τρόπο λειτουργίας, μείωση του προβλήματος του επιφανειακού αφρού, δυνατότητα αποφυγής του αεροφυλακίου με αποθήκευση βιοαερίου στο χωνευτή), έχουν όμως το μειονέκτημα του υψηλότερου κόστους κατασκευής και της αμφίδρομης κίνησης του βιοαερίου στους αγωγούς συλλογής. Ένα πρόσθετο μειονέκτημα των κινητών οροφών είναι ότι μπορεί να παρουσιάσουν ρηγματώσεις που οφείλονται σε απότομες αλλαγές της θερμοκρασίας. Οι ρηγματώσεις αυτές επιτρέπουν τη διαρροή του βιοαερίου και την είσοδο ατμοσφαιρικού αέρα στο χωνευτή. Σε αυτή την περίπτωση, πέρα από την απώλεια αναερόβιων συνθηκών, εγκυμονεί και ο κίνδυνος εκρηκτικού μίγματος μεθανίου-αέρα (Ανδρεαδάκης, 2008).

2.7 Χώνευση λιπών

2.7.1 Συγχώνευση

Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης χαρακτηρίζεται και από αρκετά μειονεκτήματα, που λίγο έως πολύ έχουν ήδη αναφερθεί, όπως η απαίτηση σε υψηλούς χρόνους παραμονής (>20 days) και τα μικρά ποσοστά καταστροφής οργανικών στερεών, που μπορεί να κυμαίνονται και από 30 έως 40%. Μία αιτία για τα παραπάνω, είναι ότι οι χωνευτές λειτουργούν σε πολύ χαμηλό λόγο άνθρακα/αζώτου (C/N ratio). Ο βέλτιστος λόγος C/N κυμαίνεται μεταξύ 20 και 30 σύμφωνα με τους Parkin and Owen (1986), ενώ η λυματολάσπη χαρακτηρίζεται από λόγους C/N μεταξύ του 6 και του 16 (Luste and Luostarinen 2010, Silvestre *et al.*, 2011).

Για τη βελτίωση της διαδικασίας και της απόδοσης του συστήματος έχουν προταθεί και ερευνηθεί διάφορες λύσεις όπως π.χ. η προεπεξεργασία (χημική, θερμική, βιολογική μηχανική) της ιλύος. Τα τελευταία χρόνια ενδιαφέρον δίνεται όμως στη συγχώνευση της ιλύος με άλλα οργανικά υλικά που βιοδιασπώνται εύκολα και σε μεγάλο ποσοστό όπως π.χ. τα λίπη τα οποία σύμφωνα με τους Kabouris *et al.* (2009) χαρακτηρίζονται από υψηλά ποσοστά βιοαποδόμησης οργανικών στερεών που φτάνουν έως και 70%.

Η συγχώνευση ιλύος-λιπών παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα που την καθιστούν όλο και πιο ελκυστική επιλογή από όλες τις απόψεις. Έχει αποδειχθεί ότι δρα ευεργετικά στην αραίωση τοξικών και αναχαιτιστικών ουσιών (όπως π.χ. η αμμωνία), βελτιώνει την ισορροπία των θρεπτικών και την υγρασία και πριμοδοτεί τη συνέργεια μεταξύ των προς επεξεργασία υλικών συμβάλλοντας στην αποτελεσματικότερη βιοαποδόμησή τους (Mata-Alvarez *et al.*, 2000). Όπως είναι λογικό η προσθήκη λιπών στο χωνευτή αυξάνει εκτός από το λόγο C/N και το ρυθμό οργανικής φόρτισης, αυξάνοντας έτσι και την παραγωγή βιοαερίου. Επιπλέον η υψηλή περιεκτικότητα σε θρεπτικά του χωνεμένου μίγματος ιλύος-λιπών το καθιστά και προσοδοφόρο όσον αφορά τη χρήση του ως εδαφοβελτιωτικό, τη διάθεση στη γεωργία και στην κηπουρική κτλ. (Luste and Luostarinen 2010).

Ένα επιπρόσθετο πλεονέκτημα είναι ο περιορισμός του κόστους καθώς χρησιμοποιείται πλέον μια μονάδα επεξεργασίας για περισσότερα υλικά και δεν απαιτείται η διάθεση των διάφορων παραπροϊόντων εκτός της Ε.Ε.Λ. (Luostarinen *et al.* 2009).

Τέλος, σημαντικό είναι ότι εκτός του μειωμένου κόστους η συγχώνευση λιπών βοηθά και στη συμμόρφωση με την οδηγία 99/31/ΕΕ (περί υγειονομικής ταφής αποβλήτων) που από το 2005 απαγορεύει τη διάθεση σε εδάφη και χρήση ως εδαφοβελτιωτικού των οργανικών παραπροϊόντων όπως τα λίπη λόγω των υψηλών ποσοστών υγρασίας (98-99%) και της υψηλής περιεκτικότητας σε οργανικά στερεά (>95%). Τα υψηλά ποσοστά υγρασίας καθιστούν επίσης και την επιλογή της κομποστοποίησης τεχνικά και οικονομικά ασύμφορη, προκρίνοντας έτσι πάλι τη συγχώνευση ως μια αρκετά αποτελεσματική εναλλακτική. Σε κάθε περίπτωση, η αναερόβια χώνευση λιπών και μόνο πρέπει να αποφεύγεται λόγω της διαπιστωμένης αναχαιτιστικής δράσης των λιπαρών οξέων μεγάλου μοριακού βάρους (Long Chain Fatty Acids, LCFAs), εκτός του ότι στην πραγματικότητα δεν είναι και εφικτή λόγω των μικρών ποσοτήτων λιπών που παράγονται σε μια Ε.Ε.Λ. (Davidsson *et al.*, 2008).

Εντούτοις δεν θα πρέπει να παραβλέπονται και τα μειονεκτήματα που συνοδεύουν τη συγχώνευση. Είναι λογικό, ότι εκτός από τον εμπλουτισμό της χωνεμένης υλούς με θρεπτικά, η υλύς επιβαρύνεται και με παθογόνους μικροοργανισμούς, που βρίσκονται στα λίπη, με συνέπεια να περιορίζονται έτσι οι δυνατότητες διάθεσης της υλούς λόγω των ορίων που τίθενται από τη νομοθεσία (Luostarinen *et al.* 2009). Επίσης, πολλά λειτουργικά προβλήματα σχετίζονται και με την υψηλή περιεκτικότητα σε λίπη όπως οι εμφράξεις σωληνώσεων και αντλιών, ο σχηματισμός αφρού, η επίπλευση της υλούς και η έκπλυσή της από το σύστημα κ.α. (Wan *et al.*, 2011, Cirne *et al.*, 2007). Επιπλέον δεν πρέπει να υποτιμάται και ο κίνδυνος αναχαιτίσης των μικροοργανισμών ή άλλων προβλημάτων που σχετίζονται με μικροβιολογικούς παράγοντες και θα αναλυθούν παρακάτω.

Τέλος, ανασταλτικός παράγοντας είναι και το κόστος μεταφοράς των λιπών, ή άλλων προς συγχώνευση υλικών που απαιτούνται, από εξωτερικές πηγές προς τη

μονάδα επεξεργασίας. Βέβαια, το κόστος αυτό περιορίζεται σημαντικά στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται σε μια Ε.Ε.Λ. λίπη που παγιδούνται με επίπλευση από τα επιφανειακά ξέστρα π.χ. στη μονάδα εξάμμωσης ή στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης (Silvestre *et al.*, 2011).

2.7.2 Προέλευση λιπών

Τα λίπη, που συχνά στη βιβλιογραφία αναφέρονται και ως λιπαρά, έλαια, λιπίδια ή και λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό ποσοστό του οργανικού φορτίου, 20-40% κατά τους Chirasa and Medrzycka (2006) ή 20-25% με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 40 έως 100 mg/l κατά τους Quemeneur and Marty (1994) στα αστικά λύματα και ακόμα μεγαλύτερο στα βιομηχανικά λύματα. Το ποσοστό των υγρών λυμάτων που είναι πλούσια σε λίπη αναμένεται βέβαια να αυξηθεί τα επόμενα χρόνια δεδομένης της αστικοποίησης πολλών περιοχών και της ανάπτυξης της βιομηχανικής δραστηριότητας.

Λύματα τα οποία είναι πλούσια σε λίπη παράγονται κάθε χρόνο από βιομηχανίες τροφίμων, σφαγεία, γαλακτοβιομηχανίες, εστιατόρια, ελαιοτριβεία και βιομηχανίες επεξεργασίας λαδιού (ιδιαίτερα σημαντική η συμβολή των τελευταίων στις μεσογειακές χώρες). Πιο συγκεκριμένα, στα αστικά λύματα οι κύριες πηγές λιπών είναι τα μαγειρικά απόβλητα από τις οικιακές κουζίνες (φυτικά και ζωικά λιπαρά) με ποσοστό 14-36% και τα ανθρώπινα περιττώματα με ποσοστό 4-23% (Quemeneur and Marty, 1994, Cavaleiro *et al.*, 2008).

2.7.3 Επεξεργασία λυμάτων με λίπη

Τα αιωρούμενα λίπη μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν με φυσικές μεθόδους όπως ο διαχωρισμός με βαρύτητα και η επίπλευση συνοδευόμενες από επιφανειακή απομάκρυνση. Επιπλέον και χημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται όπως π.χ. η γαλακτωματοποίηση. Πολλές φορές επιτυγχάνεται επαρκής απομάκρυνση που φτάνει και το 90% αλλά σε αρκετές περιπτώσεις μεγάλη ποσότητα γαλακτωματοποιημένων και/ή κολλοειδών λιπιδίων παραμένει στα λύματα και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα επίπεδα BOD και COD της εκροής. Έτσι τα τελευταία

χρόνια προκρίνονται οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας των λυμάτων που χαρακτηρίζονται από μικρές έως και μηδενικές απαιτήσεις σε χημικά και ενέργεια (Chirasa and Medrzycka, 2006, Hwu *et al.*, 1996).

Η βιολογική επεξεργασία των λιπών αναφέρεται στην αερόβια και στην αναερόβια χώνευση με τις ίδιες λειτουργικές παραμέτρους, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της κάθε μεθόδου όπως έχουν ήδη αναλυθεί στα αντίστοιχα κεφάλαια.

Τα πλούσια σε λίπη λύματα αποτελούν ένα ιδανικό υπόστρωμα για την αναερόβια χώνευση λόγω του υψηλού δυναμικού παραγωγής βιοαερίου, συγκρινόμενο βέβαια με άλλα υποστρώματα. Κατά τους Buswell and Neave (1930) το δυναμικό αυτό φτάνει ακόμα και τα 1014 l/kgVS, που είναι σαφώς μεγαλύτερο από το δυναμικό των υδρογονανθράκων (π.χ. 370 l/kgVS για τη γλυκόζη) ή το αντίστοιχο των πρωτεϊνών (740 l/kgVS) (Wan *et al.* 2011, Cavaleiro *et al.*, 2008).

2.7.4 Σύσταση των λιπών

Τα λιπίδια στη φύση και στα λύματα προέρχονται κυρίως από τους λιπώδεις ιστούς των ζώων και τα φυτικά έλαια. Έχουν παρόμοια χημική δομή και αποτελούνται από γλυκερόλη που ενώνεται με λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους, αλκοόλες και άλλες ομάδες χημικών ενώσεων. Ως τριγλυκερίδια ή ουδέτερα λιπαρά χαρακτηρίζονται τα λίπη που αποτελούνται από γλυκερόλη και τρία λιπαρά οξέα, τα οποία δεν είναι απαραίτητα τα ίδια. Τα τριγλυκερίδια απατώνται σε αφθονία ανάμεσα στις διάφορες ομάδες λιπών (Cavaleiro *et al.*, 2008).

Πίνακας 2.25: Σύνθεση κοινών λιπών και ελαίων

Λίπος ή Έλαιο	Ζωικό λίπος	Φυτικό έλαιο	Βασικό κορεσμένο λιπαρό οξύ	Βασικό ακόρεστο λιπαρό οξύ
Βούτυρο	X		Παλμιτικό	Ελαϊκό
Χοιρινό λίπος	X		Παλμιτικό	Ελαϊκό
Καλαμπόκι		X	Παλμιτικό	Ελαϊκό
Λάδι		X	Παλμιτικό, στεατικό	Ελαϊκό
Φυστίκι		X	Παλμιτικό	Ελαϊκό
Σόγια		X	Παλμιτικό	Λινελαϊκό

Πηγή: Gerardi, 2003

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

Πίνακας 2.26: Συνηθέστερα λιπαρά οξέα

Λιπαρό οξύ	Άτομα άνθρακα	Κορεσμένο	Ακόρεστο	Αριθμός διπλών δεσμών
Λαουρικό	12	X		0
Μυριστικό	14	X		0
Παλμιτικό	16	X		0
Στεατικό	18	X		0
Λινελαϊκό	18		X	2
Λινολενικό	18		X	3
Ελαϊκό	18		X	1

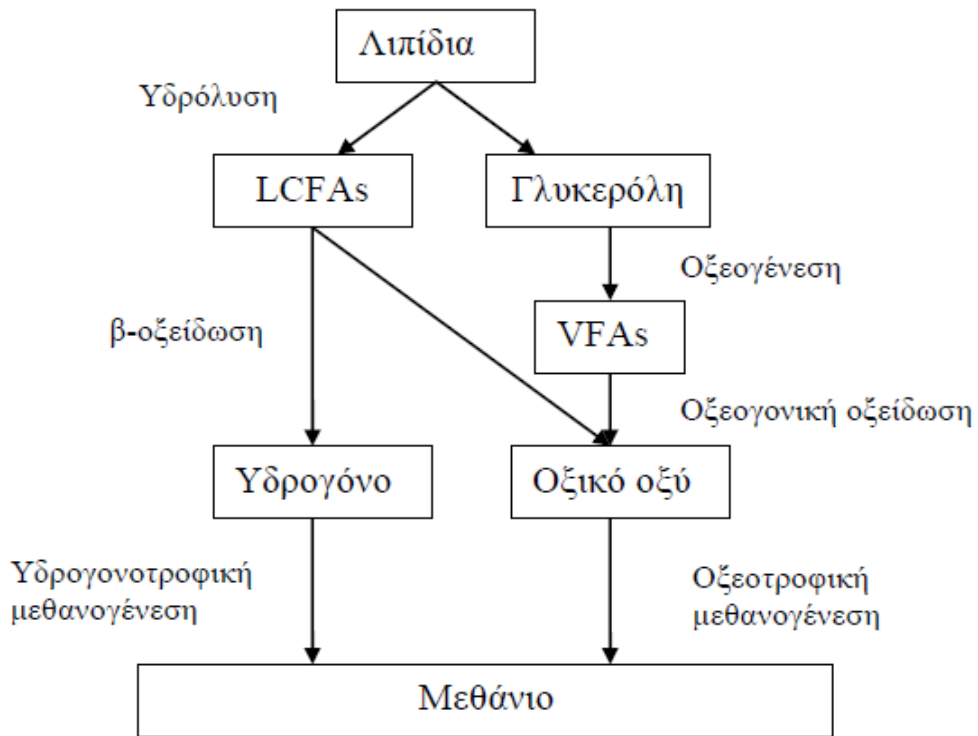
Πηγή: Gerardi, 2003

2.7.5 Βιοαποδόμηση των λιπών

Σε αναερόβιες συνθήκες τα λίπη υδρολύονται σε πρώτη φάση σε γλυκερόλη και ελεύθερα LCFAs. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται από τις εξωκυτταρικές λιπάσες, οι οποίες είναι ένζυμα που εκκρίνονται από τα οξεογόνα βακτήρια. Η περεταίρω μετατροπή των προϊόντων της υδρόλυσης λαμβάνει πλέον χώρα στο εσωτερικό των κυττάρων. Η γλυκερόλη μετατρέπεται σε οξικό οξύ μέσω της οξεογένεσης, ενώ τα LCFAs μετατρέπονται σε οξικό (ή προπιονικό) οξύ και υδρογόνο μέσω β-οξειδωσης (συντροφική οξεογένεση). Το υδρογόνο και το οξικό οξύ που παράγονται καταναλώνονται μετέπειτα από τους υδρογονοτροφικούς και οξεοτροφικούς μεθανογόνους για την παραγωγή μεθανίου (Cirne *et al.*, 2007, Palatsi *et al.*, 2010).

Η παραπάνω αλληλουχία διαδικασιών φαίνεται στην Εικόνα 2.27.

Εικόνα 2.27: Αναερόβιος μεταβολισμός λιπών



Πηγή: Kuang, 2002

Οι Erhan and Kleiman (1997) ερεύνησαν τη βιοαποδόμηση διάφορων λιπών και λιπαρών οξέων και ανέφεραν ότι η βιοαποδόμησή τους πραγματοποιείται σχετικά γρήγορα όταν η συγκέντρωσή τους στο υγρό μέσο είναι σχετικά μικρή, δηλαδή της τάξεως του 2%.

Οι Loehr and Roth (1968) είχαν πρωτύτερα αναφέρει ότι οι ρυθμοί αποδόμησης των λιπαρών οξέων συνδέονται άμεσα και περιορίζονται από τα χαρακτηριστικά τους, π.χ. αυξάνονται όσο μειώνεται το μήκος της αλυσίδας του άνθρακα ή όσο αυξάνεται ο βαθμός στον οποίο οι ανθρακικές αλυσίδες είναι ακόρεστες. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τους ρυθμούς βιοαποδόμησης είναι η μοριακή δομή των ενώσεων, η διαλυτότητα των ενώσεων σε ένα υγρό περιβάλλον και διάφοροι περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως το pH, η θερμοκρασία, η παρουσία θρεπτικών, η παρουσία ή απουσία οξυγόνου κ.α. (Alexander, 1999)

Αντικείμενο έρευνας επίσης αποτέλεσε και η δυνατότητα βελτίωσης της διαδικασίας της βιοαποδόμησης των λιπών, από άποψη ταχύτητας και αποτελέσματος. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες τεχνικές. Μια εξ' αυτών

αποτελεί και η προσθήκη βιομάζας ή η προσθήκη ενζύμων που δρουν ως καταλύτες για το ταχύτερο της διαδικασίας. Μια άλλη μέθοδος, χημική αυτή τη φορά, είναι η σαπωνοποίηση, χημική αντίδραση κατά την οποία τα λιπίδια υδρολύονται σε γλυκερόλη και λιπαρά οξέα και μετά εξουδετερώνονται και σχηματίζουν ενώσεις με μεγαλύτερη διαλυτότητα (Chirasa and Medrzycka, 2006).

2.7.6 Αναχαίτιση των μικροοργανισμών και τοξικότητα των LCFAs

Ήδη από το 1967 οι Demeyer και Henderickx μελέτησαν την προσρόφηση ενός στρώματος λίπους στην κυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών που οδηγούσε σε παρεμπόδιση των μεταβολικών λειτουργιών του κυτταρικού τοιχώματος αλλά και στην επίπλευση και μετέπειτα έκπλυση της βιομάζας από το σύστημα. Τελευταία, το φαινόμενο της προσρόφησης θεωρείται ως ο κύριος μηχανισμός της αναχαίτισης της μεταβολικής δραστηριότητας των αναερόβιων μικροοργανισμών, καθώς παρεμποδίζει τις προστατευτικές λειτουργίες της κυτταρικής μεμβράνης αλλά και τις μεταφορικές λειτουργίες (θρεπτικών κ.α.) (Alves *et al.*, 2000, Hwu *et al.*, 1998).

Διάφοροι παράγοντες έχουν μελετηθεί όσον αφορά την επιρροή τους που έχουν στην τοξικότητα των μικροοργανισμών στα LCFAs. Μεταξύ των σημαντικότερων είναι ο τύπος του μικροοργανισμού (οξεοτροφικοί και υδρογονοτροφικοί μεθανογόνοι ή οξεογόνοι, με τους μεθανογόνους να είναι πιο επιρρεπείς), ο πιθανός εγκλιματισμός τους, χαρακτηριστικά που αφορούν την ιλύ, όπως η ειδική επιφάνεια της ιλύος και η προέλευση των λιπών της εισερχόμενης ιλύος και χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τη δομή των LCFAs, όπως το μήκος της αλυσίδας του άνθρακα και ο βαθμός κορεσμού (Hwu *et al.*, 1996, Palatsi *et al.*, 2010).

Γενικά έχει επικρατήσει η άποψη ότι η συγκέντρωση των λιπαρών οξέων από μόνη της και όχι ο λόγος της συγκέντρωσης τους προς τη βιομάζα είναι υπεύθυνη για την αναχαίτιση των μικροοργανισμών (Angelidaki *et al.*, 1992, Koster *et al.*, 1987). Εντούτοις σημαντικές αποκλίσεις όσον αφορά τις αναχαιτιστικές συγκεντρώσεις παρατηρούνται στη βιβλιογραφία. Πολλοί (Alves *et al.*, 2000, Hwu *et al.*, 1996) αναφέρουν ως αναχαιτιστικές τιμές πολύ μικρές συγκεντρώσεις IC₅₀ (δηλαδή

συγκεντρώσεων που επιφέρουν αναστολή των μεταβολικών διαδικασιών στο μισό) που κυμαίνονται από 50 έως 75 mg/l για το ελαϊκό οξύ ενώ άλλοι (Shin *et al.*, 2003) αναφέρουν για το ίδιο λιπαρό οξύ αναχαιτιστικές συγκεντρώσεις της τάξης του 1500 mg/l. Για το παλμιτικό οξύ αναφέρονται συγκεντρώσεις IC₅₀ της τάξης του 1100 mg/l ενώ για το στεατικό οξύ κοντά στο 1500 mg/l.

Ένας ακόμα παράγοντας που σχετίζεται άμεσα με την αναχαίτιση είναι και το θερμοκρασιακό φάσμα που επιτελείται η διαδικασία της χώνευσης, το αν δηλαδή δρουν μεσόφιλοι ή θερμοφιλοι μικροοργανισμοί. Όπως είναι λογικό, η διαλυτότητα των λιπών σε ένα υγρό μέσο αυξάνει σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Έτσι οι θερμοφιλοι μικροοργανισμοί επιτρέπουν πιο εύκολα την είσοδο και την προσρόφηση των λιπών στην κυτταρική τους μεμβράνη (Chipasa and Medrzycka, 2006). Εντούτοις οι Hwu and Lettinga (1997) έδειξαν ότι ενώ οι θερμοφιλοι είναι πιο επιρρεπείς στην τοξικότητα από τα λιπαρά οξέα, ανακάμπτουν πιο γρήγορα εξαιτίας των μεγάλων ρυθμών αναπαραγωγής τους.

2.7.6.1 Εγκλιματισμός των μικροοργανισμών

Για αρκετό καιρό η τοξική επίδραση των λιπαρών οξέων στους μικροοργανισμούς θεωρούταν μη αναστρέψιμη λόγω των ανεπανόρθωτων ζημιών που θεωρούταν ότι προκαλούν στις βακτηριακές λειτουργίες κυρίως των μεθανογόνων. Επίσης, σημασία δινόταν και στη σχεδόν ακαριαία αναχαίτιση που παρατηρούταν καθώς η δραστηριότητα των μεθανογόνων έπεφτε σχεδόν στο μισό μετά από μόλις 7,5 λεπτά έκθεσης σε τοξικό περιβάλλον (Hwu *et al.*, 1997).

Τα τελευταία χρόνια έχει αποδειχθεί ότι η τοξικότητα από τα LCFAs είναι ένα παροδικό και αναστρέψιμο φαινόμενο (Broughton *et al.*, 1998, Alves *et al.*, 2001, Pereira *et al.*, 2004) με την αυξανόμενη κατανάλωση του οξικού και του βουτυρικού οξέος να υποδεικνύει την ανάκαμψη (Cirne *et al.*, 2007). Η πλήρης ανάκαμψη παρατηρείται μετά από μία περίοδο υστέρησης, όταν πλέον οι μικροοργανισμοί έχουν καταναλώσει και μετατρέψει σε μεθάνιο όλη τη βιομάζα που έχει συνδεθεί με τα λιπαρά οξέα (Cavaleiro *et al.*, 2008).

Ακόμα και σήμερα δεν είναι ξεκάθαρος ο μηχανισμός με τον οποίο πραγματοποιείται ο εγκλιματισμός του μικροβιολογικού πληθυσμού του χωνευτή στην παρουσία λιπαρών οξέων. Δύο μηχανισμοί είναι οι επικρατέστεροι: Η προσαρμογή των μικροοργανισμών και η κυριαρχία βακτηρίων που είναι πλέον ανθεκτικά στην τοξικότητα ή η μετάλλαξη της φυσιολογίας των υφιστάμενων μικροοργανισμών σε ανθεκτικότερους και καλύτερα προσαρμοσμένους στο νέο τοξικό περιβάλλον. Οι Palatsi *et al.*, 2010 συμπέραναν πως είναι ο δεύτερος μηχανισμός που στην ουσία ευθύνεται για τον εγκλιματισμό της μικροβιακής κοινότητας.

2.7.6.2 Στρατηγικές ανάκαμψης και αντιμετώπισης της αναχαίτισης

Ανάμεσα στις μεθόδους που έχουν προταθεί για την αντιμετώπιση της αναχαίτισης της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης, η διακοπτόμενη σε συχνούς κύκλους τροφοδοσία των χωνευτών με λιπίδια φαίνεται να κεντρίζει περισσότερο το ενδιαφέρον.

Οι Cavaleiro *et al.* (2008) κατέληξαν πως η παραπάνω στρατηγική επιτρέπει την ελεγχόμενη συσσώρευση LCFAs στη βιομάζα και δίνει τη δυνατότητα κατανάλωσής τους στη συνέχεια. Επίσης παρατήρησαν ότι η διακοπτόμενη φόρτιση με λίπη ενίσχυσε την αντοχή των οξεοτροφικών μεθανογόνων και συνέβαλε σημαντικά στη μείωση των περιόδων υστέρησης πριν την εκκίνηση παραγωγής μεθανίου. Το ίδιο συμπέρασμα ήρθαν να ενισχύσουν και οι Neves *et al.* (2009) που παρατήρησαν ότι κατά τη διακοπτόμενη φόρτιση η αποδόμηση του ελαϊκού οξέος (C18:1), που αποτελεί ένα από τα κυρίαρχα λιπαρά οξέα που εισέρχονται στο χωνευτή, επιτεύχθηκε ταχύτερα και αποτελεσματικότερα. Βέβαια δεν παρατήρησαν αντίστοιχα αποτελέσματα και για το παλμιτικό οξύ (C16:0). Την επιτυχία της μεθόδου της διακοπτόμενης σε συχνούς κύκλους τροφοδοσίας επιβεβαίωσαν και οι Palatsi *et al.* (2009).

Οι ίδιοι πειραματίστηκαν και με άλλες πρακτικές όπως την προσθήκη προσροφητικών ουσιών, την προσθήκη χωνεμένης ιλύος στο χωνευτή, την προσθήκη ευκολοδιασπάσιμων υποστρωμάτων όπως π.χ. η γλυκόζη και η κυστεΐνη

και τη διακοπή της τροφοδοσίας σε περίπτωση αναχαίτισης. Από τις παραπάνω, κατέληξαν ότι αποτελεσματικότερες ήταν:

- Η προσθήκη χωνεμένης ιλύος γιατί αυξάνει το λόγο βιομάζας/LCFAs
- Η χρήση προσροφητικών ουσιών, όπου δεν είναι δυνατή η προσθήκη βιομάζας, καθώς δρουν ανταγωνιστικά με τη βιομάζα όσον αφορά στην προσρόφηση των λιπαρών οξέων

Επιπλέον συμπέραναν ότι η διακοπή της φόρτισης σε περίπτωση αναχαίτισης ή διατάραξης της ισορροπίας στο χωνευτή, πρακτική που χρησιμοποιείται ευρέως σε πραγματικές μονάδες, αποτελεί τη χείριστη επιλογή.

Τέλος, οι Wan *et al.* (2011) τονίζουν τη σημασία της επαρκούς διαθεσιμότητας μικροθρεπτικών, όπως το κοβάλτιο, ο σίδηρος, το νικέλιο και το σελήνιο, στη σταθερότητα και αποτελεσματικότητα της αναερόβιας διαδικασίας, όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο 2.6.3.6 και υποδεικνύουν την προσθήκη μικροθρεπτικών και στην περίπτωση της συγχώνευσης.

2.7.7 Σχεδιασμός των αντιδραστήρων

Η εξέλιξη των αναερόβιων χωνευτών είναι φυσικό επακόλουθο της ολοένα αυξανόμενης ανάγκης για την επεξεργασία πολλών και διαφορετικών αποβλήτων. Εκτός από τις παραλλαγές που έχουν ήδη αναφερθεί στο κεφάλαιο 2.6.6 θα γίνει μια προσέγγιση και των παραλλαγών που χρησιμοποιούνται κυρίως στον τομέα της επεξεργασίας λυμάτων που είναι πλούσια σε λίπη.

Ο πιο διαδεδομένος από αυτούς τους αντιδραστήρες είναι ο αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής (Upflow Anaerobic Sludge Bed reactor, UASB reactor). Ο UASB χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία οικιακών και βιομηχανικών αποβλήτων λόγω του χαμηλού κόστους και της επαρκούς απόδοσής του. Λειτουργεί με σύστημα προσκολλημένης βιομάζας και επιτρέπει τη διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων μικροοργανισμών παρά την ανοδική υψηλή ταχύτητα (Chirasa and Medrzycka, 2006).

Εντούτοις, αρκετές φορές έχουν αναφερθεί προβλήματα κατά την λειτουργία των εν λόγω αντιδραστήρων καθώς στους κόκκους της βιομάζας που έχουν σχηματισθεί προσκολλώνται λιπίδια με το γνωστό μηχανισμό της προσρόφησης με αποτέλεσμα την επίπλευση και έκπλυση της βιομάζας (Chipasa and Medrzycka, 2006, Cavaleiro *et al.*, 2008).

Ο Rinzema (1993) πρότεινε αυστηρή μίξη για να επιτυγχάνεται η καλή επαφή μεταξύ των μικροοργανισμών και των λιπών. Οι Li *et al.* (2002) πρότειναν τη διάταξη ενός διβάθμιου χωνευτή όπου στο πρώτο στάδιο θα πραγματοποιείται εκτενής μίξη και στο δεύτερο θα διατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις βιομάζας.

Ο Lettinga (1995) τροποποίησε τον αντιδραστήρα UASB και εισήγαγε τον αντιδραστήρα εκτεταμένων κόκκων (Expanded Granular Sludge Bed reactor, EGSB reactor) που χαρακτηρίζεται από υψηλές ταχύτητες ανοδικής ροής (>4m/h) και μικρών υδραυλικών χρόνων παραμονής (<10h) και απέδειξε ότι αναμιγνύει το υπόστρωμα και τη βιομάζα σε ικανοποιητικό βαθμό.

Επιπλέον παραλλαγές που απαντώνται σε Ε.Ε.Λ. είναι οι εξής: ο συνεχούς ανάδευσης αντιδραστήρας (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR), αναερόβια φίλτρα (Anaerobic Filters, AF), η ανεστραμμένη ρευστοποιημένη κλίνη (Inverse Fluidised Bed, IFB), ο ανεστραμμένος τυρβώδους ροής αντιδραστήρας (Inverse Turbulent Reactor, ITB), ο αναερόβιος αντιδραστήρας καθοδικής ροής (Downflow Anaerobic Expanded Bed, DAEB) κ.α.

Στον Πίνακα 2.27 φαίνεται η εφαρμογή ορισμένων παραλλαγών ανάλογα με την προέλευση λυμάτων που είναι πλούσια σε λίπη.

Πίνακας 2.27: Αντιδραστήρες για διαφορετικής προέλευσης λύματα με λίπη

Προέλευση	Τύπος αντιδραστήρα
Γαλακτοβιομηχανίες	IFB, ITB
Παγωτοβιομηχανίες	AFR
Βιομηχανίες τροφίμων	UASB
Σφαγεία	UASB, EGSB

Πηγή: Cavaleiro *et al.*, 2008

2.7.8 Βιβλιογραφική ανασκόπηση συγχώνευσης

Παρακάτω γίνεται συνοπτικά μια παρουσίαση διάφορων επιστημονικών δημοσιεύσεων που σχετίζονται με το θέμα της συγχώνευσης ιλύος και λιπών.

Αυτό που τις καθιστά άξιες αναφοράς είναι η συνάφεια με το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής καθώς καταπιάνονται με τη συγχώνευση με λίπη στο θερμοφιλικό φάσμα, πειραματίζονται με την αναλογία ιλύος και λιπών και με τα όρια αστοχίας του συστήματος και διερευνούν την επίδραση που έχουν στο δυναμικό παραγωγής μεθανίου.

Εντούτοις, όπως θα φανεί και στη συνέχεια, θα πρέπει να δίνεται σημασία, εκτός από τις διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες, και στην προέλευση και σύσταση των λιπών που χρησιμοποιούνται για να μπορέσουν να καταστούν τα αποτελέσματα συγκρίσιμα.

- Οι Davisson *et al.* (2008) ερεύνησαν τη μεσοφιλική συγχώνευση (35°C) μικτής ιλύος (με βιολογική και πρωτοβάθμια ιλύ σε ίσα μέρη) και λιπών προερχόμενα από συσκευές ανάκτησης λιπών. Αξιολογήθηκε ακόμη και η χώνευση λιπών από μόνα τους χωρίς την ανάμιξη με την ιλύ. Τα πειράματα έγιναν τόσο σε batch όσο και σε συνεχή συστήματα. Από τις δοκιμές batch συμπεράναν ότι με μοναδικό υπόστρωμα τα λίπη η χώνευση έχει υψηλό δυναμικό παραγωγής μεθανίου (845-928 NmI/gVS_{in}), με την παραγωγή όμως να μη μπορεί να σταθεροποιηθεί σε συνεχή συστήματα. Στην περίπτωση της συγχώνευσης παρατήρησαν ενίσχυση του δυναμικού παραγωγής και μάλιστα τη συσχέτισαν και με το ποσοστό στο οποίο τα λίπη συμμετέχουν στο υπόστρωμα (9% και 27% αύξηση για ποσοστά λιπών 10% και 30% αντίστοιχα). Τέλος διαπίστωσαν ότι η προσθήκη λιπών δεν συνεισφέρει στην αύξηση του όγκου της εξερχόμενης ιλύος λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε ευκολοδιασπάσιμο οργανικό υλικό.

Πίνακας 2.28: Αποτελέσματα Davidsson *et al.*, 2008

Αναλογία ιλύος:λιπών	HRT (d)	OLR (gVS/l/d)	VS _{red} (%)	CH ₄ (Nm ³ /kgVS _{in})
100:00	13	2,5	45	0,271
90:10	13	2,5	54	0,308
70:30	13	2,4	58	0,344

- Οι Kabouris *et al.* (2009) ερεύνησαν τη βιοαποδομησιμότητα μίγματος βιολογικής-πρωτοβάθμιας ιλύος και λιπών και ελαίων (προερχόμενα από συσκευές ανάκτησης λιπών, εστιατόρια, νοσοκομεία κ.α. και έχοντας υποστεί μια διαδικασία αφυδάτωσης) κατά τη μεσοφιλική (35°C) και θερμοφιλική (52°C) χώνευση σε ημισυνεχές σύστημα. Διαπίστωσαν ότι για ποσοστό 48% VS λιπών στην τροφή η απόδοση της παραγωγής μεθανίου ήταν 2,95 φορές υψηλότερη στη μεσοφιλική χώνευση και 2,6 φορές στη θερμοφιλική, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συστήματα ελέγχου.

Πίνακας 2.29: Αποτελέσματα Kabouris *et al.* (2009)

Θερμοκρασία (°C)	Αναλογία ιλύος:λιπών	HRT (d)	OLR (gVS/l/d)	VS _{red} (%)	CH ₄ (m ³ /kgVS _{in})
35	100:00	12	2,45	25,2	0,152
52	100:00	12	2,45	30,7	0,197
35	52:48	12	4,35	45	0,449
52	52:48	12	4,35	51,2	0,512

- Οι Luostarinen *et al.* (2009) ασχολήθηκαν με τη συγχώνευση ιλύος και λιπών προερχόμενων από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων από βιομηχανίες κρεάτων. Έγιναν πειράματα batch αλλά και ημισυνεχούς ροής πειράματα στο μεσοφιλικό φάσμα (35°C). Στην περίπτωση της χώνευσης των λιπών μόνων τους παρατήρησαν υψηλό δυναμικό παραγωγής μεθανίου, (918m³/tVS_{in}), παραγωγή όμως που ξεκίνησε με μια σημαντική φάση υστέρησης. Στην περίπτωση της συγχώνευσης, η παραγωγή ξεκίνησε άμεσα και επιπλέον διαπίστωσαν και οι ίδιοι τη συσχέτιση του δυναμικού παραγωγής μεθανίου και του ποσοστού των λιπών στο υπόστρωμα. Επεσήμαναν βέβαια ότι η τροφοδοσία με λίπη πρέπει να σχεδιάζεται προσεκτικά και με σταδιακά αυξανόμενο ποσοστό λιπών κάθε φορά. Γενικά, έθεσαν ως άνω όριο της περιεκτικότητας σε λίπη το ποσοστό του 46% (με

HRT=16 d, maxOLR= 3,46 kgVS/m³/d). Επίσης δεν παρατήρησαν αξιοσημείωτες διαφορές ως προς τα χαρακτηριστικά της χωνεμένης ιλύος, σε σχέση με αυτή που προέρχεται από χωνευτές με μοναδικό υπόστρωμα την ιλύ. Τέλος, συμπέραναν ότι σε περιεκτικότητες λιπών της τάξης του 55% και 71% η μεθανογένεση είτε παρέμενε στάσιμη είτε μειωνόταν.

Πίνακας 2.30: Αποτελέσματα Luostarinen *et al.* (2009)

Αναλογία ιλύος:λιπών	HRT (d)	OLR (gVS/l/d)	VS _{red} (%)	CH ₄ (m ³ /kgVS _{in})
100:00	16	1,56-2,09	52	0,278
95:05	16	1,67-2,23	59	0,374
80:20	16	1,93-2,45	58	0,441
72:28	16	2,8	52	0,444
62:38	16	3,13	64	0,447
54:46	16	3,46	67	0,463
45:55	16	3,99	72	0,318
29:71	16	4,41	70	0,315

- Οι Luste and Luostarinen (2010) εξέτασαν τη μεσοφιλική συγχώνευση (35°C) ιλύος και ζωικών παραπροϊόντων που προέρχονται από μονάδα επεξεργασίας κρεάτων. Δοκιμάστηκαν διάφορες αναλογίες ιλύος:λιπών (7:1, 7:1 με υγειονοποίηση στους 70°C για 60 min, 3:1) και σε διάφορους υδραυλικούς χρόνους παραμονής (25, 20 και 14 d) με τα αποτελέσματα που φαίνονται παρακάτω. Η συμβολή της υγειονοποίησης στην αύξηση του δυναμικού παραγωγής του μεθανίου ήταν της τάξης του 7,5%, ενώ η χωνεμένη ιλύς δεν παρουσίασε αξιοσημείωτες διαφορές στα χαρακτηριστικά της σε σχέση με την χωνεμένη ιλύ από τους άλλους αντιδραστήρες.

Πίνακας 2.31: Αποτελέσματα Luste and Luostarinen (2010)

Αναλογία ιλύος:λιπών	HRT (d)	OLR (gVS/l/d)	VS _{red} (%)	CH ₄ (m ³ /kgVS _{in})
7:1	25	1,8±0,1	61	0,340
7:1	20	2,4±0,1	60	0,400
7:1	14	3,3±0,3	65	0,380
7:1 (υγειονοποίηση)	25	2,1±0,1	38±1	0,370
7:1 (υγειονοποίηση)	20	2,8±0,2	38±1	0,430
7:1 (υγειονοποίηση)	14	3,7±0,4	38±1	0,400

3:1	25	2,2±0,1	40	0,340
3:1	20	2,9±0,2	33	0,410
3:1	14	4,0±0,2	35	0,390

- Οι Silvestre *et al.* (2011) ερεύνησαν τη συγχώνευση ιλύος και λιπών που συλλέγονται μέσα στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων όπως π.χ. από μια μονάδα εξάμμωσης. Μελέτησαν τη μεσοφιλική συγχώνευση (35°C) σε συνεχές σύστημα πλήρους μίξης με υδραυλικό χρόνο παραμονής 20 d. Εξέτασαν τρεις διαφορετικές περιεκτικότητες λιπών και παρατήρησαν ότι όταν 23% των οργανικών στερεών που τροφοδοτούνται στο χωνευτή προέρχονται από λίπη η παραγωγή μεθανίου αυξάνει κατά 138%. Επίσης, επιβεβαίωσαν και οι ίδιοι, ότι η σταδιακή αύξηση της δοσολογίας των λιπών συμβάλλει στον εγκλιματισμό των μεθανογόνων μικροοργανισμών και ενισχύει την βιοαποδόμηση των εισερχόμενων λιπών.

Πίνακας 2.32: Αποτελέσματα Silvestre *et al.* (2011)

Αναλογία ιλύος:λιπών	HRT (d)	OLR (gVS/l/d)	VS _{red} (%)	CH ₄ (m ³ /kgVS _{in})
100:0	20	1,5±0,6	36±7	0,249±0,08
96:4	20	1,2±0,6	46±3	0,278±0,058
77:23	20	1,6±0,4	52±1	0,369±0,085
63:37	20	1,7±0,2	56±1	0,331±0,032

- Οι Wan *et al.* (2011) μελέτησαν τη μεσοφιλική (35°C) συγχώνευση ιλύος και λιπών και ελαίων, προερχόμενων από μονάδα συλλογής ελαίων, σε ημισυνεχές σύστημα. Για περιεκτικότητα λιπών ίση με 64%, επί των συνολικών οργανικών στερεών της τροφοδοσίας, παρατήρησαν αύξηση του δυναμικού παραγωγής μεθανίου κατά 137%. Πέτυχαν επίσης σταθεροποίηση της σύνθεσης του βιοαερίου (64% για το μεθάνιο και 29,5% για το διοξείδιο του άνθρακα). Κατά την πρόσθεση μικροθρεπτικών δεν παρατήρησαν αξιοσημείωτα αποτελέσματα στην παραγωγή βιοαερίου όπως επίσης και στην περεταίρω σταθεροποίηση της χώνευσης. Υποστήριξαν δε, ότι όταν κατά την τροφοδοσία συνδυάζεται παχυμένη ιλύς με λίπη τότε ο χωνευτής τροφοδοτείται με τα απαραίτητα μικρο- και μακροθρεπτικά και

δεν απαιτείται εξωτερική πηγή. Τέλος, αυξάνοντας την περιεκτικότητα των λιπών στο 74% αντιμετώπισαν κατ' αρχήν την αστοχία του χωνευτή, ο οποίος στη συνέχεια ανέκαμψε, παρουσιάζοντας όμως μειωμένη στο μισό αποδοτικότητα κατά την παραγωγή βιοαερίου σε σχέση με έναν υγιή χωνευτή.

Πίνακας 2.33: Αποτελέσματα Wan *et al.* (2011)

Αναλογία ιλύος:λιπών	HRT (d)	OLR (gVS/l/d)	VS _{red} (%)	CH ₄ (m ³ /kgVS _{in})
100:0	15	2,34	40	0,252
36:64	15	2,34	57	0,598
26:74	10	3,4	29,4	0,110 (ανάκτηση)

- Ο Αβραμίδης (2011) μελέτησε τη μεσοφιλική (35°C) συγχώνευση μίγματος (πρωτοβάθμιας και βιολογικής) ιλύος από την Ε.Ε.Λ. της Ψυττάλειας και λιπών που συλλέγονται μέσα στην ίδια την εγκατάσταση (από την προεπεξεργασία και από τις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης). Πραγματοποίησε πειράματα σε 4 μονοβάθμιους χωνευτές: έναν χωνευτή ελέγχου και τρεις χωνευτές με περιεκτικότητες 20%, 60% και 90% σε λίπη. Παρατήρησε, όπως και άλλοι, μια φάση εγκλιματισμού των χωνευτών στην παρουσία των λιπών πριν αρχίσουν να αποδίδουν. Επιβεβαίωσε και ο ίδιος τη σχέση μεταξύ της αύξησης του παραγόμενου βιοαερίου και της περιεκτικότητας σε λίπη και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η υψηλή περιεκτικότητα της τάξης τους 90% σε λίπη επιφέρει αναστολή της διαδικασίας.

Πίνακας 2.33: Αποτελέσματα Αβραμίδης (2011)

Αναλογία ιλύος:λιπών	HRT (d)	OLR (gVS/l/d)	VS _{red} (%)	Biogas (m ³ /kgVS _{in})
100:0	15	2,00	52,27,5	0,43±0,07
80:20	15	2,00	58,9±4,8	0,52±0,10
40:60	15	3,67	50,2±5,1	0,68±0,08
10:90	15	3,67	81,2±8	0,01±0,01

Κεφάλαιο 3ο :

Μεθοδολογία – Πειραματικό πρωτόκολλο

3.1 Περιγραφή εργαστηριακής διάταξης

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

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

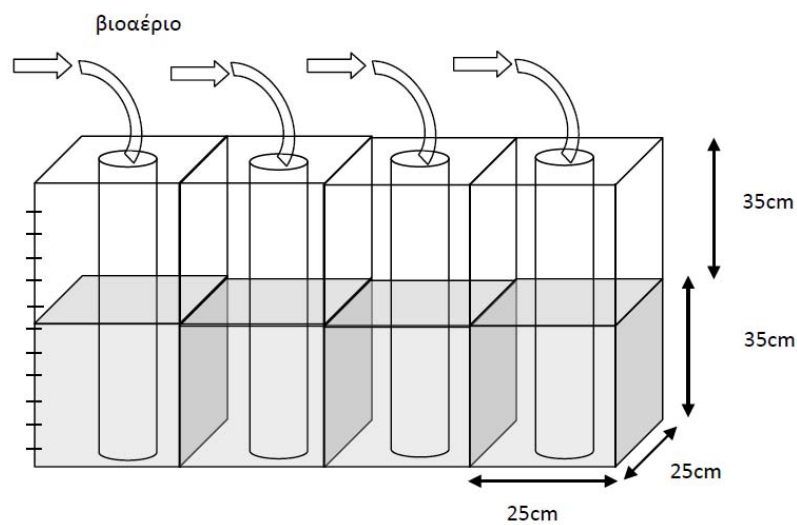
Εικόνα 3.1: Ανοξείδωτα υδατόλουτρα με τους τρεις χωνευτές



Κάθε κωνική φιάλη κλεινόταν αεροστεγώς με πώμα από Tefflon, στο οποίο είναι προσαρμοσμένα εύκαμπτα σωληνάκια για την έξοδο του βιοαερίου και την εισαγωγή του θερμομέτρου ώστε να επιτευχθεί η μέτρηση της θερμοκρασίας.

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

Εικόνα 3.2: Σχηματική απεικόνιση διάταξης συλλογής βιοαερίου



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

Εικόνα 3.3: Διάταξη συλλογής βιοαερίου



Όπως έχει αναφερθεί στο κεφ. 2.6.4.1 το βιοαέριο αποτελείται κατά 25-45% από CO₂, του οποίου η διαλυτότητα είναι πολύ μεγάλη, σε αντίθεση με του μεθανίου (CH₄) που είναι μικρή. Γι' αυτό οι κύλινδροι συλλογής του βιοαερίου γεμίζονται με νερό οξιτισμένο με HCl ώστε το pH να παραμένει κάτω από 4 και άρα να μη διαλύεται το CO₂ στο νερό.

Η έναρξη λειτουργίας των χωνευτών έγινε στις 20/04/2011 χρησιμοποιώντας την εγκλιματισμένη σε λίπη χωνεμένη ιλύ του μεταπτυχιακού φοιτητή Αβραμίδα Μπάμπη. Κατά συνέπεια δεν απαιτούνταν ο εγκλιματισμός σε νέες συνθήκες. Η λήξη των πειραμάτων έγινε στις 05/08/2011.

3.2 Τροφοδοσία και λειτουργικά χαρακτηριστικά χωνευτών

3.2.1 Τροφοδοσία

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

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

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

Ο τρόπος παρασκευής της τροφής πραγματοποιούνταν σε όρους VS. Ο χωνευτής M₄₀ τροφοδοτούταν με 40% και ο M₆₀ με 60% των προστιθέμενων VS προερχόμενα από λίπη.

Ο τρίτος χωνευτής δεν τροφοδοτούνταν με λίπη, παρά μόνο με παχυμένη ιλύ, αποτελώντας τον χωνευτή (control) ελέγχου (M_c). Ορίστηκαν σταθερές οργανικές φορτίσεις για κάθε χωνευτή. Για τους M_c και M₆₀ μετρήθηκαν οι μέσοι όροι των

φορτίσεων που είχαν προηγουμένως (2 και 3,67 gVSfeed/l/d, αντίστοιχα) και διατηρήθηκαν. Για τον M₄₀ ορίστηκε να έχει την ίδια οργανική φόρτιση με τον M₆₀. Η διαδικασία τροφοδοσίας είχε ως εξής:

- ✓ Παραλαβή παχυμένης ιλύος και λιπών από τη Ψυττάλεια σε εβδομαδιαία βάση
- ✓ Μέτρηση των ολικών και πτητικών στερεών των παραπάνω υλικών
- ✓ Υπολογισμός της μάζας των λιπών, του όγκου της παχυμένης και του όγκου του νερού που απαιτούνται σε κάθε χωνευτή προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές αναλογίες σε πτητικά στερεά και οι επιθυμητές οργανικές φορτίσεις
- ✓ Παρασκευή 3 L υποστρώματος ούτως ώστε να καλυφθούν οι εβδομαδιαίες ανάγκες σε τροφή και να γίνουν οι απαραίτητες αναλύσεις
- ✓ Καθημερινή τροφοδοσία των χωνευτών με 200 ml αφού πρώτα είχαν αφαιρεθεί 200 ml από τον καθένα

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

Εικόνα 3.4: Διαδικασία παρασκευής feed (τροφής)

Από αριστερά προς τα δεξιά: Τα λίπη όπως κατέφθαναν από την Ψυττάλεια, εισαγωγή του κατάλληλου όγκου παχυμένης ιλύος σε ογκομετρικό κύλινδρο, ζύγιση της κατάλληλης μάζας λιπών στον αναλυτικό ζυγό, εισαγωγή των λιπών στην παχυμένη και πλήρωση με νερό, ανάμιξη των συστατικών του υποστρώματος με χρήση blender, φύλαξη της τροφής σε πλαστικά δοχεία στο ψυγείο, φύλαξη της ιλύος που αφαιρούταν από τους χωνευτές πριν από κάθε τροφοδοσία





3.2.2 Λειτουργικά χαρακτηριστικά

Η λειτουργία των μεσόφιλων χωνευτών έγινε σε δύο φάσεις:

Κατά την πρώτη φάση (20/04/2011 – 04/07/2011) λειτούργησαν οι χωνευτές M_c και M_{60} .

Κατά τη δεύτερη φάση (05/07/2011 – 05/08/2011) λειτούργησαν οι χωνευτές M_c και M_{40} (χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα την εγκλιματισμένη βιομάζα του M_{60}).

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

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

Στον Πίνακα 3.1 φαίνονται οι μεσόφιλοι χωνευτές που λειτούργησαν και τα χαρακτηριστικά του καθενός.

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά των τριών μονοβάθμιων χωνευτών

Χωνευτής	HRT (d)	Ημερήσια παροχή ιλύος (ml/d)	Αναλογία ιλύος:λιπών σε πτητικά στερεά	Φάση λειτουργίας
M _c	15	200	100:00	1η & 2η
M ₆₀	15	200	40:60	1η
M ₄₀	15	200	60:40	2η

3.3 Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

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

Η ιλύς που εξερχόταν από τους χωνευτές φυλασσόταν σε πλαστικά μπουκάλια σε συνθήκες περιβάλλοντος και χρησιμοποιούταν για τις καθημερινές αναλύσεις. Το ίδιο συνέβαινε και με την τροφή (feed), όπου κατά την παρασκευή της φυλάσσονταν δείγματα σε πλαστικά μπουκαλάκια για τις απαιτούμενες καθημερινές αναλύσεις.

Το πρόγραμμα των εργαστηριακών αναλύσεων είχε ως εξής:

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

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

Πίνακας 3.2: Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

Παράμετρος	Συχνότητα	Στόχος
Θερμοκρασία & pH	Καθημερινά	Έλεγχος διατήρησης επιθυμητών συνθηκών
Βιοαέριο	Καθημερινά	Έλεγχος σωστής λειτουργίας του χωνευτή
TS & VS	2 φορές/εβδομάδα	Καταστροφή οργανικών στερεών
Ολικό COD	2 φορές/εβδομάδα	Καταστροφή οργανικού φορτίου
Κολλοειδές & Διαλυτό COD	1 φορές/εβδομάδα	Καταστροφή οργ. φορτίου & ανάδειξη οργ. Κλασμάτων
Δοκιμές αφρισμού	1 φορά/εβδομάδα	Επίδραση νηματοειδών μικροοργανισμών
Alk	1 φορά/εβδομάδα	Έλεγχος σωστής λειτουργίας του χωνευτή
VFAs	1 φορά/εβδομάδα	Έλεγχος συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων
Αμμωνιακό άζωτο	1 φορά/εβδομάδα	Έλεγχος συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου
CST	1 φορά	Έλεγχος χαρακτηριστικών αφυδατωσιμότητας

3.4 Αναλυτική περιγραφή μεθόδων

3.4.1 Μέτρηση θερμοκρασίας

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

3.4.2 Μέτρηση pH

Το pH μετριόταν με φορητό pHμετρο στην ύλη, που απομακρυνόταν από κάθε χωνευτή, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Εικόνα 3.5: Φορητό pHμετρο



3.4.3 Μέτρηση βιοαερίου

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

$$\text{Παραγόμενο βιοαέριο (cm}^3\text{/hr)} = \frac{3,14 * R * (\text{Στάθμη πριν} - \text{Στάθμη μετά})}{\Delta t}$$

Όπου:

- R: η ακτίνα του ανεστραμμένου κυλίνδρου που χρησιμοποιούταν για τη συλλογή του βιοαερίου και ισούται με 10 cm
- Δt: ο χρόνος που μεσολάβησε μεταξύ 2 διαδοχικών τροφοδοσιών

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

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

Όπου:

- Παραγόμενο βιοαέριο (m³/h), όπως υπολογίστηκε παραπάνω
- Βαρομετρική πίεση, από τα στοιχεία του <http://www.meteo.ntua.gr/>
- Standard ατμοσφαιρική πίεση= 1013,25 hPa

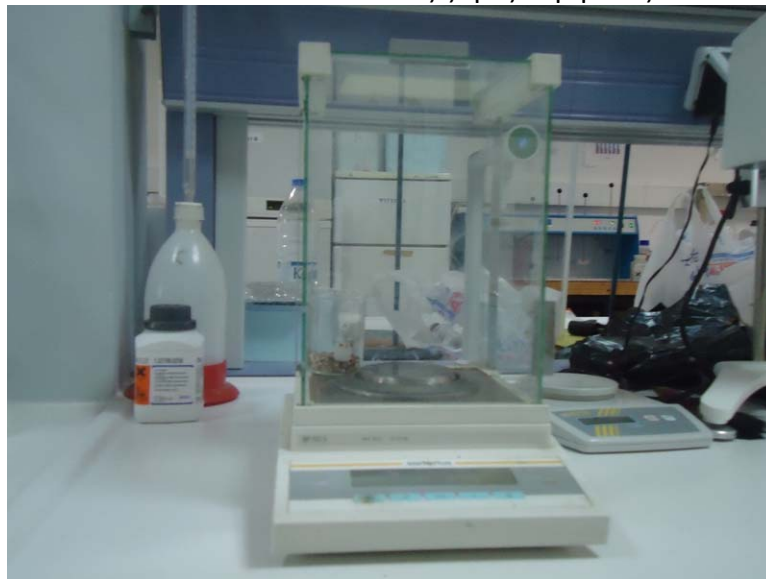
3.4.4 Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών (TS και VS)

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

Χρησιμοποιούνται:

- Ένας αναλυτικός ζυγός (Εικόνα 3.6)
- Φούρνοι 103 °C και 550 °C (Εικόνα 3.8 και 3.9)
- Ένας ξηραντήρας (Εικόνα 3.7)
- Κάψες χωρητικότητας μέχρι 50 ml (Εικόνα 3.10)

Εικόνα 3.6: Αναλυτικός ζυγός ακριβείας



3.4.4.1 Ολικά στερεά (Total solids, TS)

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

Εικόνα 3.7: Ξηραντήρας



Η συγκέντρωση των ολικών στερεών προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

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

Όπου:

- $m_{103^{\circ}\text{C}}$: μάζα της κάψας μετά την ξήρανση στους 103°C (mg)
- $m_{\text{κάψας}}$: αρχική μάζα της προξηραμένης κάψας (mg)
- V : ο όγκος του δείγματος (l)

Εικόνα 3.8: Φούρνος 103°C



3.4.4.2 Πτητικά στερεά (Volatile solids, VS)

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

Η συγκέντρωση των πτητικών στερεών υπολογίζεται από τη σχέση:

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

Όπου:

- $m_{550^{\circ}\text{C}}$: μάζα της κάψας μετά την καύση στους 550°C (mg)
- $m_{103^{\circ}\text{C}}$: μάζα της κάψας μετά τη ξήρανση στους 103°C (mg)
- V : ο όγκος του δείγματος (l)

Εικόνα 3.9: Φούρνος 550 °C



Εικόνα 3.10: Κάψες χωρητικότητας μέχρι 50 ml



3.4.5 Ολικό, Κολλοειδές και Διαλυτό COD

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

οργανικά οξέα, που λόγω της πτητικότητάς τους δεν οξειδώνονται τόσο αποτελεσματικά. Για την καλύτερη οξείδωση αυτών των ενώσεων προστίθεται το Ag_2SO_4 .

Μετά την οξείδωση της οργανικής ύλης με το διχρωμικό ανιόν, απαιτείται η μέτρηση της υπολειπόμενης συγκέντρωσης διχρωμικού καλίου, για τον υπολογισμό της ποσότητας που καταναλώνεται. Η μέτρηση της περισσειας του διχρωμικού καλίου γίνεται φασματογραφικά. Χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός και σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert συσχετίζεται η απορροφητικότητα του δείγματος σε δεδομένο μήκος κύματος (620 nm) με τη συγκέντρωση του COD του δείγματος:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = a \cdot W \cdot [C]$$

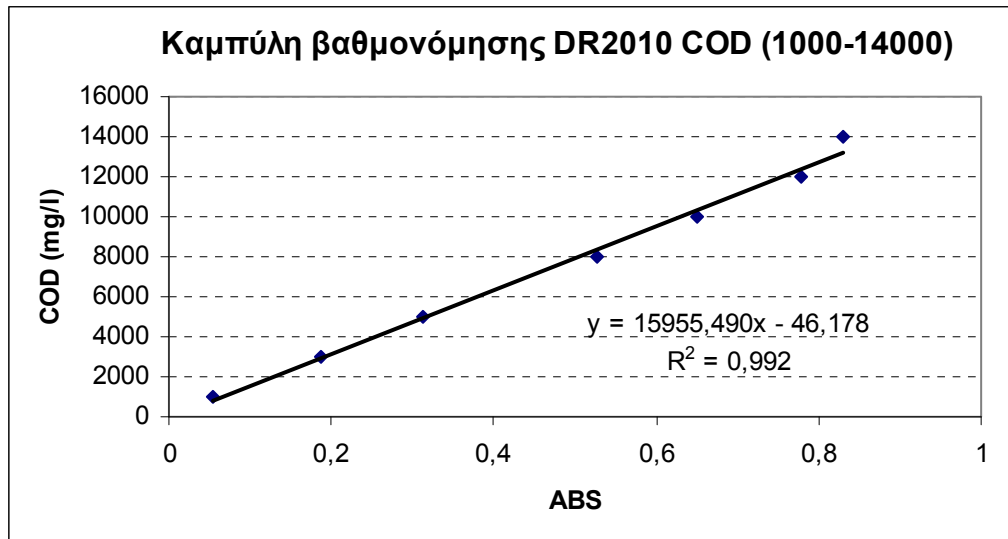
Όπου:

- I: η ένταση μονοχρωματικού φωτός (620nm) που διερχόταν μέσα από το δείγμα
- I_0 : η ένταση μονοχρωματικού φωτός (620nm) που διερχόταν μέσα από απεσταγμένο νερό με αντιδραστήρια (blank)
- A: απορροφητικότητα δείγματος
- W: μήκος δέσμης φωτός που διερχόταν διαμέσου του φιαλιδίου που περιείχε το δείγμα
- a: σταθερά για δεδομένο διάλυμα και μήκος κύματος

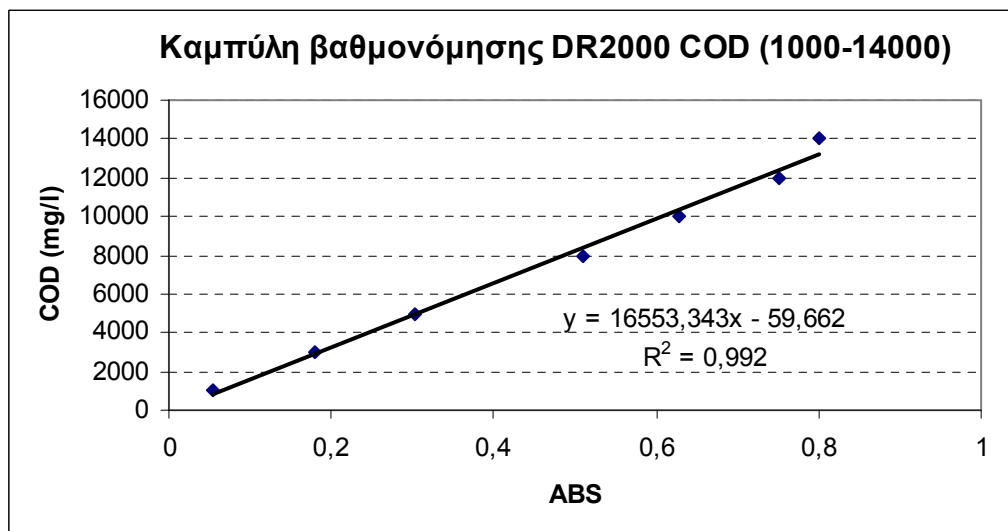
Για τον προσδιορισμό της σταθεράς a, χρησιμοποιείται μια σειρά από πρότυπα γνωστής συγκέντρωσης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, έγινε η κατασκευή της πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης για τη μέτρηση του COD. Χρησιμοποιήθηκε η ίδια καμπύλη τόσο για δείγματα με υψηλό οργανικό φορτίο, όσο και για τα δείγματα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

Κατασκευάστηκαν δύο καμπύλες μετρώντας τα ίδια πρότυπα δείγματα στα δύο διαφορετικά φασματοφωτόμετρα του εργαστηρίου καθώς υπήρχε η ανάγκη να υπάρχει και ένα εφεδρικό φασματοφωτόμετρο σε περίπτωση που το ένα έβγαине εκτός λειτουργίας. Οι δύο καμπύλες φαίνονται παρακάτω.

Διάγραμμα 3.1: Καμπύλη βαθμονόμησης COD



Διάγραμμα 3.2: Καμπύλη βαθμονόμησης COD



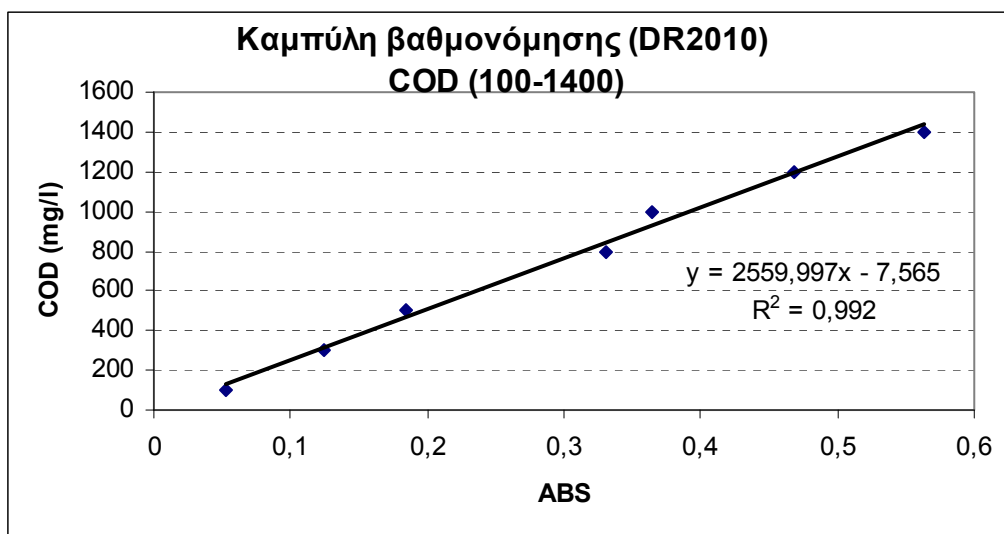
Άρα, οι καμπύλες $y=15955,490*x-46,178$ και $y=16553,343x-59,662$ χρησιμοποιήθηκαν για συγκεντρώσεις COD από 0-15000 mg/l, ανάλογα κάθε φορά σε ποιο φασματοφωτόμετρο γινόταν η μέτρηση. Και οι δύο καμπύλες έχουν ικανοποιητικό συντελεστή συσχέτισης ($R=0,992$).

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την κατασκευή πρότυπων καμπύλων βαθμονόμησης σε εύρος 0-1500 mg/l.

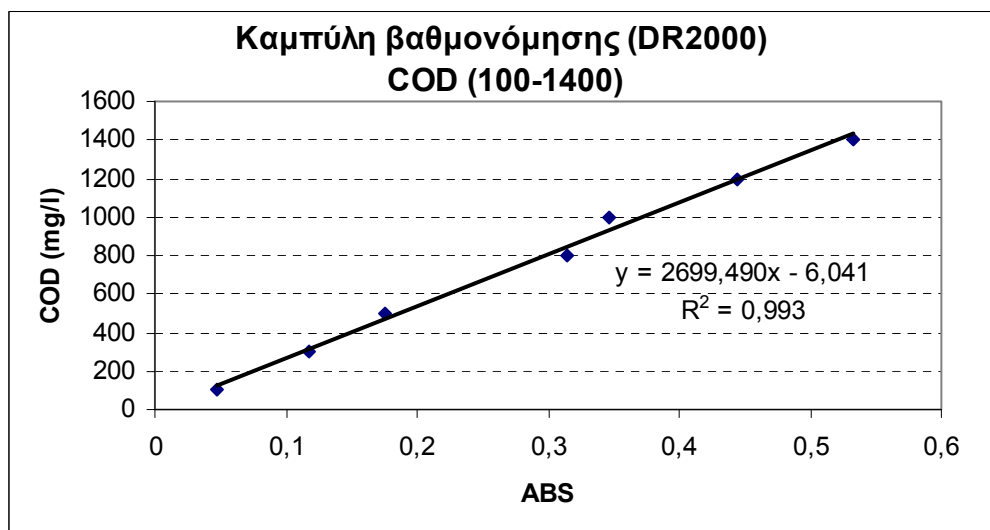
Οι καμπύλες στο μικρότερο αυτό διάστημα συγκεντρώσεων ήταν χρήσιμες για τη μέτρηση του κολλοειδούς και διαλυτού COD (βλ. παρακάτω) καθώς σε αυτές τις περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις κυμαίνονταν σε πολύ χαμηλότερες τιμές απ' ότι του ολικού COD.

Οι δυο καμπύλες φαίνονται παρακάτω.

Διάγραμμα 3.3: Καμπύλη βαθμονόμησης COD



Διάγραμμα 3.4: Καμπύλη βαθμονόμησης COD



Η μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. (ALPHA, 1987).

Για τη διαδικασία χρησιμοποιούνταν:

- συσκευή χώνευσης φιαλιδίων
- φιαλίδια COD με έτοιμα αντιδραστήρια: standard διχρωμικό κάλιο 0,1 N, πυκνό θειικό οξύ που περιέχει διαλυμένο Ag_2SO_4 και θειικό υδράργυρο HgSO_4 και
- φασματοφωτόμετρα ορατού φωτός τύπου HACH DR 2000 και HACH DR 2010

3.4.5.1 Ολικό COD

Για τη μέτρηση του ολικού COD, προσθέτονταν 0,3 ml δείγματος, μετά από κατάλληλη αραιώση (1:10), στα φιαλίδια (με εύρος 0-15000 mg/l) με τα παραπάνω αντιδραστήρια και βιδώνονταν καλά. Ετοιμαζόταν, επίσης, ένα δείγμα με απεσταγμένο νερό και αντιδραστήρια (blank). Στη συνέχεια, τα φιαλίδια, αφού αναμειγνύονταν, τοποθετούνταν στη συσκευή χώνευσης, όπου θερμαίνονταν στους 150 °C για 2 ώρες περίπου. Αφού κρύωναν, μετριόταν η απορρόφηση του κάθε δείγματος χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός σε μήκος κύματος 620nm. Πριν τη μέτρηση γινόταν μηδενισμός του οργάνου με το δείγμα blank.

Εικόνα 3.11: Διαδικασία μέτρησης COD, από αριστερά προς τα δεξιά: εισαγωγή κατάλληλης ποσότητας ιλύος και τροφής σε ποτήρια ζέσεως για αραιώση, λήψη 0,3 ml δείγματος, εισαγωγή του δείγματος στα αντιδραστήρια, χώνευση των αντιδραστηρίων, μέτρηση της απορρόφησης σε φασματοφωτόμετρο





3.4.5.2 Κολλοειδές και Διαλυτό COD

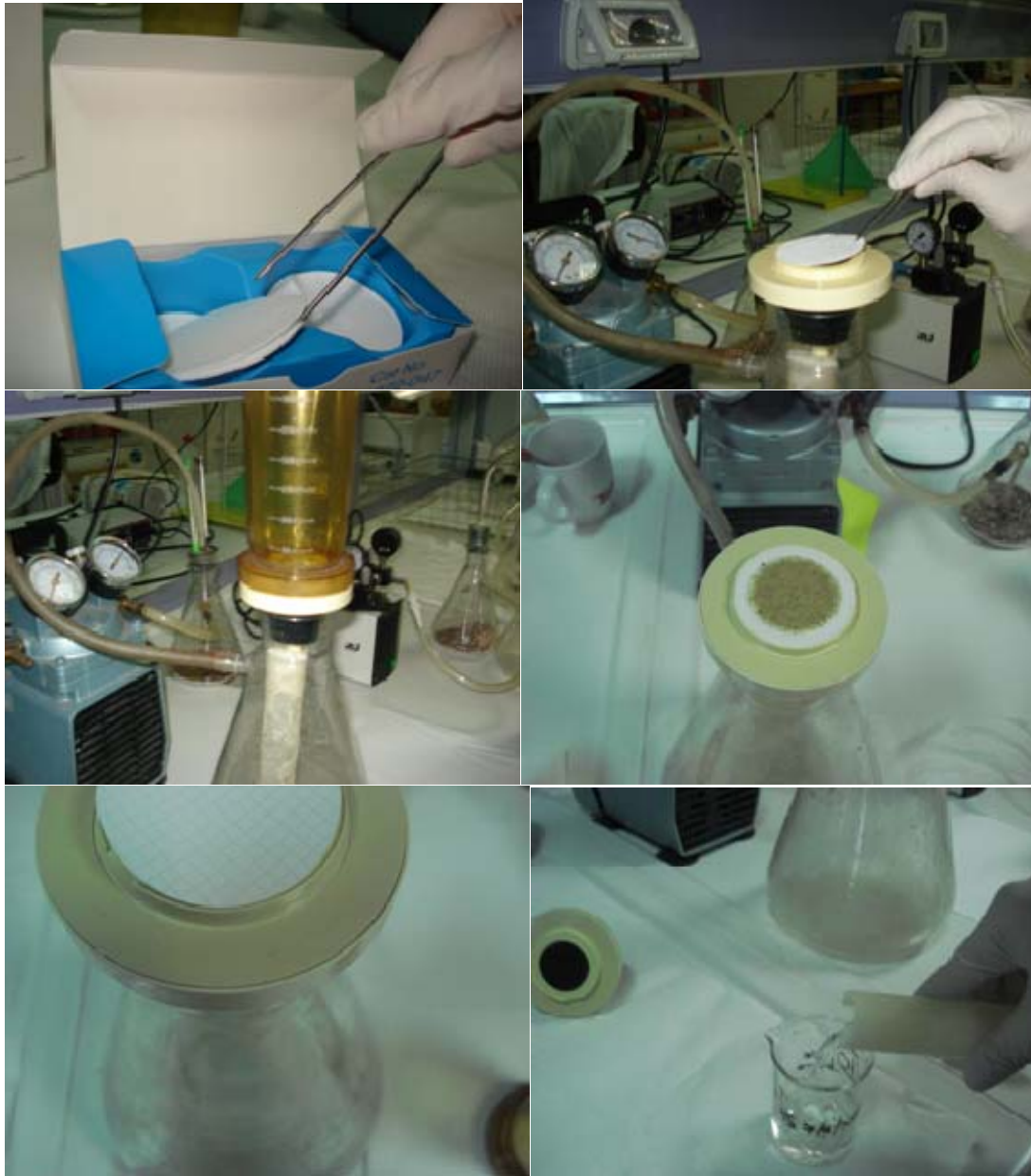
Για τη μέτρηση του κολλοειδούς και διαλυτού COD, το δείγμα, αρχικά, φυγοκεντριζόταν για 5 λεπτά περίπου.

Στη συνέχεια, το υπερκείμενο υγρό αραιωνόταν κατάλληλα, 1:5 και 1:10 για τους χωνευτές και τα feed αντίστοιχα.

Κατόπιν, το εκάστοτε αραιωμένο διάλυμα διηθούταν σε συσκευή διήθησης με τη βοήθεια αντλίας κενού, μέσα από φίλτρο GF/C (με διάμετρο πόρων 1,2 μm) μέχρι να συλλεχθούν περίπου 10 ml δείγματος. Από αυτό τον όγκο εισάγονταν 2 ml στα φιαλίδια (με εύρος 0-1500 mg/l) για τη μέτρηση του κολλοειδούς COD, ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται στο ολικό COD.

Στη συνέχεια το δείγμα διηθούταν μέσα από μεμβράνη (με διάμετρο πόρων 0,45 μm) και από το διηθημένο δείγμα εισάγονταν πάλι 2 ml στα φιαλίδια (με εύρος 0-1500 mg/l) για τη μέτρηση του διαλυτού COD, ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται στο ολικό COD.

Εικόνα 3.12: Διαδικασία μέτρησης κολλοειδούς και διαλυτού COD
Από αριστερά προς τα δεξιά: χρήση φίλτρων GF/C, διήθηση, χρήση μεμβρανών 0,45,
δεύτερη διήθηση



3.4.6 Δοκιμές αφρισμού

Οι δοκιμές αφρισμού χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της επίδρασης των νηματοειδών μικροοργανισμών στην πρόκληση φαινόμενων αφρισμού, με αποτέλεσμα τη μείωση του ενεργού όγκου του χωνευτή, καθώς και τη μείωση ή ακόμα και τη διακοπή συλλογής του βιοαερίου.

Δύο είναι τα κρίσιμα μεγέθη στις δοκιμές αφρισμού: το δυναμικό αφρισμού (Foaming Potential (FP) σε ml) και η σταθερότητα του αφρού (Foaming Stability (FS) σε s).

Για τις δοκιμές αφρισμού χρησιμοποιούνται:

- ένας γυάλινος ογκομετρικός κύλινδρος 1 l
- συσκευή θέρμανσης
- δισκία Panadol extra αναβράζοντα
- αιθανόλη

Αρχικά τα δείγματα αραιώνονταν κατάλληλα, ώστε η συγκέντρωση στερεών να είναι περίπου 15000 mg/L ή 1,5%, σε τελικό όγκο 200 ml και θερμαίνονταν στους 37 °C (βλ. Εικόνα 3.13).

Στη συνέχεια, εισάγονταν στον ογκομετρικό κύλινδρο, ο οποίος είχε προηγουμένως ξεπλυθεί με αιθανόλη για να μην προσκολλήσει ο αφρός στα τοιχώματα.

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

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

Εικόνα 3.13: Προετοιμασία δείγματος: Θέρμανση στους 37 °C και ανάδευση



Εικόνα 3.14: Δοκιμή αφρισμού



3.4.7 Αλκαλικότητα

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

Η αλκαλικότητα της ύλης εκφράζει το μέτρο της ικανότητάς της να εξουδετερώνει τα οξέα, είναι δηλαδή το μέτρο της ρυθμιστικής της ικανότητας. Πολλές ενώσεις, όπως είναι τα φωσφορικά, πυριτικά και η αμμωνία μπορούν να συνεισφέρουν στην αλκαλικότητα. Οι κύριες, όμως, συνιστώσες της είναι τα διττανθρακικά, ανθρακικά

και τα υδροξύλια. Το μέτρο της αλκαλικότητας μπορεί να δοθεί από την μαθηματική έκφραση:

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

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

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

Στους αναερόβιους χωνευτές η αλκαλικότητα αναμένεται να είναι με την μορφή των διττανθρακικών, αφού το pH κυμάνθηκε στο συγκεκριμένο εύρος τιμών, και αμμωνίας.

Οι συσκευές, που ήταν απαραίτητες για την μέτρηση της αλκαλικότητας, είναι οι εξής:

- Προχοΐδα των 50 ml
- ποτήρι ζέσεως των 100 ml
- αναδευτήρας
- φορητό pHμετρο

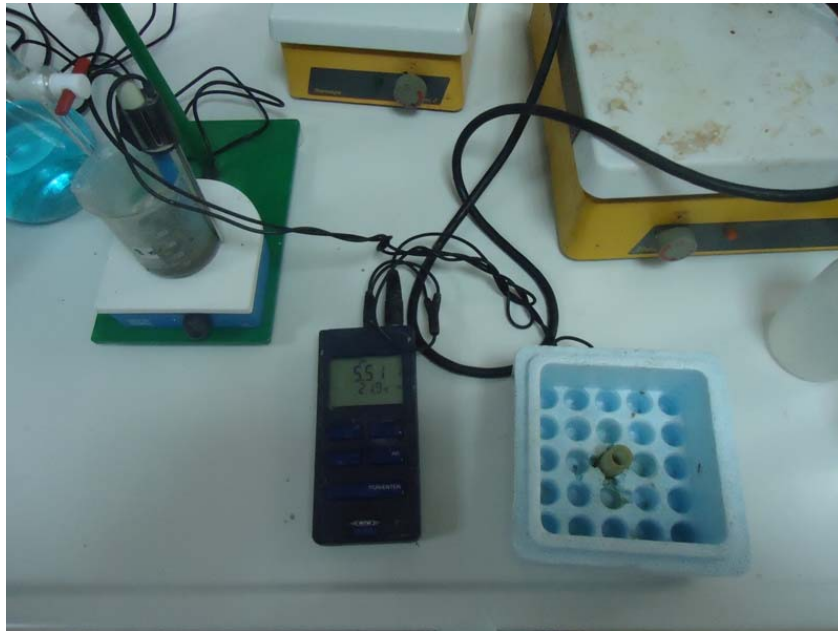
Αρχικά, εισάγονταν 50 ml δείγματος στο ποτήρι ζέσεως, το οποίο τιτλοδοτούνταν με θειικό οξύ 6N, μετρώντας παράλληλα το pH και αναδεύοντάς το. Η τιτλοδότηση σταματούσε όταν το pH έφτανε τα 4,5. Η αλκαλικότητα υπολογίζεται με βάση την εξής εξίσωση:

$$Alk(CaCO_3 \text{ mg/l}) = \frac{(ml H_2SO_4) \cdot (6NH_2SO_4) \cdot (eq.wt. CaCO_3) \cdot (1000mg)}{50ml \text{ δείγματος}}$$

Όπου:

- ml H_2SO_4 : όγκος διαλύματος θειικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση
- 6N H_2SO_4 : ισοδύναμο θειικό οξύ ανά λίτρο διαλύματος τιτλοδότησης
- eq. wt. $\text{CaCO}_3 = 50$

Εικόνα 3.15: Μέτρηση αλκαλικότητας



3.4.8 Πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids, VFAs)

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

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

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για αυτή τη μέθοδο είναι:

- Φυγόκεντρος
- φιάλη απόσταξης των 500ml
- συμπυκνωτής περίπου 76cm

- ρΗμετρο ή τιτλοδότης
- τυπική διάταξη απόσταξης με θέρμανση με γκαζάκι

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

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

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

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

Ο παράγοντας ανάκτησης υπολογίζεται ως εξής:

$$f = \frac{a}{b}$$

Όπου:

- a: η συγκέντρωση πτητικών οξέων που ανακτήθηκαν στο απόσταγμα (mg/l)
- b: η συγκέντρωση πτητικών οξέων του πρότυπου διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε (mg/l)

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

Πίνακας 3.3: Υπολογισμός παράγοντα ανάκτησης

Varχ	Υτελ	ml NaOH	b	Varχ	Υτελ	ml NaOH	a	f
10,7	38,3	27,6	1656	5,6	28,2	22,6	904	0,57
50,4	74,9	24,5	1470	15,1	40,5	25,4	1016	0,64
3,7	30,6	26,9	1614	19,6	46,2	26,6	1064	0,67
		26,9	1580				995	0,63

Η ανάλυση των δειγμάτων περιγράφεται παρακάτω. Αρχικά φυγοκεντρίζονται 200 ml δείγματος για 5 min και ομογενοποιούνται το υπερκείμενο υγρό. Τοποθετούνται 100 ml από το υπερκείμενο στη φιάλη απόσταξης των 500 ml και προστίθενται 100 ml απιονισμένου νερού και 5 ml H₂SO₄ 18N και αναμιγνύονται για να μην παραμείνει το οξύ στον πυθμένα της φιάλης. Στη συνέχεια, συνδεόταν η φιάλη με τον συμπυκνωτή ώστε να μην υπάρξουν διαρροές και ξεκινούσε η απόσταξη με ρυθμό περίπου 5 ml/min. Τα πρώτα 15 ml του αποστάγματος απορρίπτονται, διότι κατά την απόσταξη απελευθερώνεται H₂S και CO₂, τα οποία αν τιτλοδοτηθούν θα δώσουν ένα θετικό σφάλμα. Η απόσταξη σταματούσε όταν συγκεντρώνονταν ακριβώς 150 ml αποστάγματος σε ογκομετρικό κύλινδρο των 250 ml.

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

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

Όπου:

- N: η κανονικότητα του NaOH
- f: ο παράγοντας ανάκτησης όπως υπολογίστηκε

Εικόνα 3.16: Μέτρηση VFAs, από αριστερά προς δεξιά: φυγοκέντριση, απόσταξη, τιτλοδότηση μέχρι να επέλθει ο κατάλληλος χρωματισμός





3.4.9 Αμμωνιακό άζωτο

Ο προσδιορισμός των διαφόρων μορφών αζώτου έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς οι αζωτούχες ενώσεις επηρεάζουν σημαντικά την ανάπτυξη όλων των φυτικών και ζωικών οργανισμών. Η χημεία του αζώτου είναι αρκετά πολύπλοκη καθώς το άζωτο μπορεί να βρίσκεται στη φύση σε διάφορες μορφές με αριθμό οξείδωσης από $-III$ και $+V$. Οι σημαντικότερες μορφές αζώτου στη φύση είναι: α) οργανικό άζωτο και αμμωνία (N^{-III}), β) αέριο άζωτο (N^0), γ) νιτρώδη (N^{+III}) και δ) νιτρικά (N^{+V}). Σε λύματα ή αποδέκτες που δέχονται λύματα η αναλογία των ανωτέρω μορφών αζώτου είναι ενδεικτική του βαθμού ρύπανσης και επικινδυνότητας του αποδέκτη. Νερά που περιέχουν σημαντικές ποσότητες οργανικού αζώτου θεωρούνται ότι πρόσφατα έχουν μολυνθεί με λύματα. Με την πάροδο του χρόνου από τη διάθεση των λυμάτων σε ένα αποδέκτη, το μεγαλύτερο ποσοστό του οργανικού αζώτου υδρολύεται σε αμμωνία που στη συνέχεια κάτω από αερόβιες συνθήκες οξειδώνεται σε νιτρώδη και νιτρικά. Συνεπώς υψηλές τιμές συγκεντρώσεων νιτρικών σε ένα αποδέκτη υποδηλώνουν ότι έχει μεσολαβήσει ένα σημαντικό χρονικό διάστημα από τη μόλυνση του αποδέκτη με λύματα και αποτελούν μια πρώτη ένδειξη μειωμένης επικινδυνότητας του αποδέκτη.

Σε ό,τι αφορά τον προσδιορισμό της αμμωνίας, πρώτα φυγοκεντρούμε τα δείγματα χώνευσης. Στη συνέχεια, τα αραιώνουμε με GF/C και τα διηθούμε με $0,45 \mu\text{m}$. Μετά παίρνουμε δείγμα διηθημένων της χώνευσης ίσο με 5mL , ενώ προηγουμένως έχουμε πάρει δείγμα 10 mL βορικού οξέος, καθώς βάζουμε 2-3 σταγόνες NaOH κανονικότητας 6N για τη δημιουργία αλκαλικών συνθηκών και τοποθετούμε το

δείγμα σε ένα ειδικό κύλινδρο. Ύστερα πραγματοποιείται η απόσταξη του δείγματος που δημιουργήσαμε προηγουμένως σε συσκευή απόσταξης αμμωνίας τύπου BÜCHI K-314 έως 75 mL . Τέλος, λαμβάνοντας το αποσταγμένο δείγμα κάνουμε αραιώση προσθέτοντας αντιδραστήριο Nessler ποσότητας 2 mL ,το ανακινούμε και παραμένει ακίνητο για 10 λεπτά με σκοπό τη δημιουργία κίτρινου χρώματος και μετράμε τελικά τη συγκέντρωση της αμμωνίας με το φασματοφωτόμετρο με μήκος κύματος στα 410nm.

Εικόνα 3.17: Ειδικοί κύλινδροι και συσκευή απόσταξης αμμωνίας τύπου BÜCHI



3.4.10 Πείραμα CST

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

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

Η συσκευή CST αποτελείται από:

- Τον ηλεκτρονικό μηχανισμό, ο οποίος φέρει οθόνη ανάγνωσης του χρόνου τριχοειδούς αναρρόφησης (σε sec), διακόπτη On/Off, πλήκτρο reset και υποδοχή για σύνδεση της κεφαλής

- Ορθογωνική κεφαλή από plexiglass η οποία συνδέεται με καλώδιο με τον ηλεκτρονικό μηχανισμό μέσω της προαναφερθείσας υποδοχής στην οποία βιδώνεται. Η εν λόγω κεφαλή φέρει άνοιγμα για τη χοάνη στην οποία τοποθετείται το δείγμα καθώς και δύο χαραγμένους ομόκεντρους δακτυλίους με διαφορά ακτίνας 1 cm. Κάθε δακτύλιος φέρει έναν αισθητήρα (ηλεκτρόδιο). Κατά τη διήθηση της υγρής φάσης, η μέτρηση του CST ξεκινά τη στιγμή που το νερό θα έρθει σε επαφή με τον αισθητήρα του εσωτερικού δακτυλίου και τελειώνει όταν αυτό αγγίξει το ηλεκτρόδιο του εξωτερικού (συνολική απόσταση 1 cm διά μέσου του διηθητικού μέσου).
- Μία χοάνη για την τοποθέτηση του υπό εξέταση δείγματος με εσωτερική διάμετρο 1,8 cm.
- Ορθογωνική βάση από plexiglass για την εναπόθεση του χρωματογραφικού χαρτιού, πάνω από το οποίο τοποθετείται η ορθογωνική κεφαλή στην οποία προσαρμόζεται η χοάνη.

Εικόνα 3.18: Συσκευή CST



Μετά τη συναρμολόγηση της συσκευής και την τοποθέτηση του διακόπτη On/Off στη θέση On, εισαγόταν στη χοάνη δείγμα μικρού όγκου (συνολικά 5ml περίπου) το οποίο αφήνόταν να διηθηθεί διά μέσου του φίλτρου. Όταν η υγρή φάση έφτανε τόσο στον πρώτο όσο και στο δεύτερο δακτύλιο, ακουγόταν ένας χαρακτηριστικός

ήχος ο οποίος σήμαινε την έναρξη και τη λήξη αντίστοιχα της μέτρησης του χρόνου τριχοειδούς αναρρόφησης. Η ένδειξη καταγραφόταν, τα μέλη της συσκευής καθαρίζονταν και επανασυναρμολογούνταν και η συσκευή ήταν έτοιμη για το επόμενο δείγμα.

3.4.11 Αρχή λειτουργίας αέριου χρωματογράφου

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

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

Η αέρια χρωματογραφία κατανομής βασίζεται στη θεωρία πλακών, σύμφωνα με την οποία, η κίνηση μιας ουσίας μέσα από τη χρωματογραφική στήλη θεωρείται ως μετακίνηση μέσω διαδοχικών ζωνών εξισορρόπησης, που ονομάζονται θεωρητικές πλάκες. Μία θεωρητική πλάκα αποτελεί τον απαιτούμενο όγκο της στήλης, ώστε

μέσα σε αυτόν να μπορεί να αποκατασταθεί η ισορροπία μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης. Η ισορροπία αυτή περιγράφεται από τον συντελεστή κατανομής:

$$K=C_S/C_M$$

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

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

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

Φέρον Αέριο. Αποτελεί την κινητή φάση και πρέπει να είναι χημικά αδρανές έναντι του υλικού κατασκευής του μηχανήματος, του πληρωτικού υγρού της στήλης και των προς διαχωρισμό ουσιών. Η επιλογή του φέροντος αερίου γίνεται κυρίως βάσει του τύπου του ανιχνευτή, γιατί πρέπει να διαφέρει από τις διαχωριζόμενες ουσίες ως προς τουλάχιστον μία ιδιότητα, όπως τη θερμική αγωγιμότητα ή την πυκνότητα στην οποία βασίζεται η λειτουργία του ανιχνευτή. Συνήθως χρησιμοποιούνται He,

N₂, Ar, H₂, CO₂ με προτιμότερο το He, λόγω της μεγάλης θερμικής αγωγιμότητάς του και της μικρής πυκνότητας, που επιτρέπει τη χρησιμοποίηση μεγαλύτερων ταχυτήτων ροής αερίου, με αντίστοιχη μείωση του χρόνου αναλύσεως. Το φέρον αέριο μεταφέρεται από τη φιάλη όπου βρίσκεται σε πίεση 100-200 atm, μέσω ενός ρυθμιστή (μειωτήρα) πίεσεως, ο οποίος με τη βοήθεια ενδιάμεσων θαλάμων μειώνει δραστικά την πίεση στις 1 με 2 atm. Ένα ροόμετρο μέσα από το οποίο διέρχεται το αέριο μετράει με μεγάλη ακρίβεια την ταχύτητά του.

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

Θερμοστατούμενος Κλίβανος. Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος και η στήλη, και σε πολλούς αέριους χρωματογράφους και ο ανιχνευτής, θερμοστατούνται, συνήθως στην περιοχή 50-300 °C, είτε όλα μαζί είτε χωριστά. Η διαχωριστικότητα αυξάνεται όταν η θερμοκρασία ελαττώνεται, μείωση όμως της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του χρόνου t_R , και επομένως αύξηση του χρόνου αναλύσεως. Όταν η θερμοκρασία της στήλης διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια της χρωματογράφησης, συχνά είναι δύσκολο να επιτευχθεί πλήρης διαχωρισμός και ανίχνευση των συστατικών ενός μίγματος όταν τα σημεία ζέσεως τους ή και οι πολικότητες τους καλύπτουν ευρείες περιοχές. Αυτό συμβαίνει γιατί οι κορυφές των πτητικότερων συστατικών (χαμηλά σημεία ζέσεως) εμφανίζονται η μία κοντά στην άλλη ή αλληλεπικαλύπτονται (μικρή διαχωριστικότητα), ενώ οι κορυφές των λιγότερο πτητικών ουσιών, είναι μικρού ύψους, πλατιές και σε ορισμένες περιπτώσεις απέχουν τόσο πολύ μεταξύ τους (υπέρμετρη διαχωριστικότητα), ώστε ενώσεις υψηλού σημείου ζέσεως να μην ανιχνεύονται. Σε τέτοιες περιπτώσεις χρησιμοποιείται η θερμοπρογραμματιζόμενη αέρια χρωματογραφία, όπου η θερμοκρασία μεταβάλλεται με βάση προκαθορισμένο πρόγραμμα.

Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας. Ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID, Flame Ionization Detector) βασίζει τη λειτουργία του στο γεγονός ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα (εξαιτίας του ιονισμού) ενός αερίου είναι ανάλογη της συγκεντρώσεως των φορτισμένων σωματιδίων μέσα σε αυτό. Ο ιονισμός του αερίου γίνεται με ανάμιξη του εκλυόμενου από τη στήλη αερίου με υδρογόνο και καύση του στον αέρα. Η φλόγα βρίσκεται σε χώρο, όπου εφαρμόζεται τάση της τάξεως των 100 V, μεταξύ του ακροφυσίου (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και ενός άλλου ηλεκτροδίου πάνω ή γύρω από αυτό. Όταν το καιόμενο αέριο περιέχει οργανικές ενώσεις (το φέρον αέριο δεν περιέχει καύσιμες ενώσεις άρα δίνει ασθενές σήμα), παρατηρείται σημαντική αύξηση της εντάσεως του ρεύματος, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των ιόντων που παράγονται, το οποίο ενισχύεται και στη συνέχεια καταγράφεται (Γιολδάση Μ., 2009).

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

Υλικά:

- Αέριο μεθάνιο (Meth)
- Απιονισμένο νερό

Οργανολογία:

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

Μέθοδος: Η θερμοκρασία του φούρνου ρυθμίζεται στους 50 $^{\circ}$ C, του εισαγωγέα στους 220 $^{\circ}$ C και του ανιχνευτή (FID) στους 220 $^{\circ}$ C.

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

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

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

Πίνακας 3.4: Προστιθέμενες μάζες μεθανίου για Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων

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

Κεφάλαιο 4ο :

Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων

4.1 Εισαγωγή

Η λειτουργία των μεσόφιλων χωνευτών έγινε σε δύο φάσεις:

- Κατά την πρώτη φάση (20/04/2011 – 04/07/2011) λειτούργησαν οι χωνευτές M_c και M_{60} .
- Κατά τη δεύτερη φάση (05/07/2011 – 05/08/2011) λειτούργησαν οι χωνευτές M_c και M_{40} (χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα την εγκλιματισμένη βιομάζα του M_{60}).

Όλοι οι χωνευτές είχαν υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 15 ημέρες. Στους δυο χωνευτές γινόταν προσθήκη λιπών για τη διερεύνηση της επίδρασής τους στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, ενώ ο τρίτος χρησίμευε ως σύστημα ελέγχου (control) της όλης διαδικασίας.

Υπενθυμίζονται συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά των χωνευτών, έτσι όπως έχουν περιγραφεί στο κεφ. 3.2:

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά των τριών μονοβάθμιων χωνευτών

Χωνευτής	HRT (d)	Αναλογία ιλύος:λιπών σε πτητικά στερεά	Φάση λειτουργίας
M_c	15	100:00	1η & 2η
M_{60}	15	40:60	1η
M_{40}	15	60:40	2η

Η απόδοση των χωνευτών αξιολογήθηκε με βάση την παραγωγή του βιοαερίου, την καταστροφή των πτητικών στερεών και την καταστροφή του ολικού COD, ενώ η σταθερότητα της λειτουργίας τους παρακολουθήθηκε μέσω της σταθερότητας της θερμοκρασίας και του pH, της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων VFAs και της συγκέντρωσης της αλκαλικότητας. Επίσης, εξετάστηκε το φαινόμενο του

αφρισμού στους χωνευτές μέσω δοκιμών αφρισμού και διερευνήθηκαν τα χαρακτηριστικά της αφυδατωσιμότητας της ιλύος από κάθε εργαστηριακό χωνευτή. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα παρουσιάζονται στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου.

4.2 Χαρακτηριστικά του υποστρώματος

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

Η διαδικασία παρασκευής των υποστρωμάτων περιγράφεται αναλυτικότερα στο κεφ. 3.2.1.

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται ο μέσος όρος και η διακύμανσή του σε διαστήματα εμπιστοσύνης 95% των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υποστρωμάτων.

Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων

Χαρακτηριστικά	Feed					
	Feed _c		Feed ₄₀		Feed ₆₀	
	M.O.	Σφάλμα	M.O.	Σφάλμα	M.O.	Σφάλμα
Ολικά στερεά (mg/l)	34750	1184	56846	1745	63707	1585
Πτητικά στερεά (mg/l)	26983	524	44346	1076	53000	1113
Ολικό COD (mg/l)	49481	6763	109656	9787	118912	9014
Κολλοειδές COD (mg/l)	652		818		1031	
Διαλυτό COD (mg/l)	5239	1311	4870	995	4790	843
%sol/totCOD	10,6		4,4		4,0	
Alk (mg/l)	4200	392	4800	0	4200	0
Δυναμικό αφρισμού FP (ml)	383	142	510	111	530	0
Σταθερότητα αφρισμού FS (s)	804	154	540	290	230	14

4.3 Εποπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων

Πίνακας 4.3: Γενικά αποτελέσματα

Χαρακτηριστικά	Mesophilic 15 days					
	M _c		M ₄₀		M ₆₀	
	M.O.	Σφάλμα	M.O.	Σφάλμα	M.O.	Σφάλμα
Θερμοκρασία (°C)	35,6	0,1	35,5	0,1	35,1	0,1
pH	7,34	0,02	7,22	0,01	7,20	0,01
Παραγωγή βιοαερίου (cm ³ /hr)	106,3	5,9	259,2	12,8	335,2	17,3
Ολικά στερεά (mg/l)	24799	420	34288	468	29080	573
Πτητικά στερεά (mg/l)	14887	228	21269	215	19653	300
% καταστροφή VS	44,26	1,50	51,88	1,08	62,70	1,34
Βιοαέριο/VS _{red} (m ³ /kg VS _{red})	1,04	0,08	1,35	0,09	1,20	0,08
Βιοαέριο/VS _{in} (m ³ /kg VS _{in})	0,47	0,05	0,70	0,05	0,76	0,06
Ολικό COD (mg/l)	23680	3506	49470	9944	19915	3316
% καταστροφή ολικού COD	62,66	6,41	55,54	4,70	76,08	7,07
Βιοαέριο/COD _{in} (m ³ /kgCOD _{in})	0,23	0,04	0,28	0,03	0,36	0,04
Βιοαέριο/COD _{red} (m ³ /kgCOD _{red})	0,38	0,10	0,31	0,05	0,43	0,06
Κολλοειδές COD (mg/l)	168		237		51	
Διαλυτό COD (mg/l)	443	104	484	34	657	123
% καταστροφή διαλυτού COD	90,19	0,73	89,61	2,91	85,87	2,73
%sol/totCOD	1,9		1,0		3,3	
VFAs (mg/l)	515	61	701	51	843	86
Alk (mg/l)	7425	748	6300	294	5700	1247
VFAs/Alk	0,07	0,01	0,11	0,02	0,14	0,04
Δυναμικό αφρισμού FP (ml)	427	50	458	64	415	49
Σταθερότητα αφρισμού FS (s)	209	63	155	35	263	115
Αμμωνιακό άζωτο (mg/l)	522	132	609	146	749	90
CST (s)	116,5		208,3			

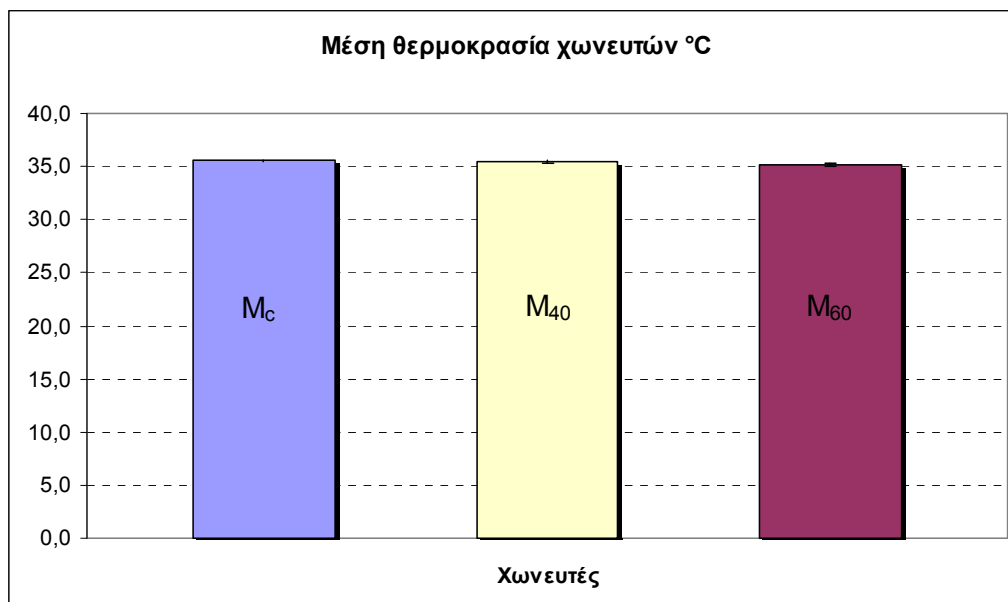
4.4 Θερμοκρασία

Στον Πίνακα 4.4 και στο Διάγραμμα 4.1 παρουσιάζονται η μέση θερμοκρασία λειτουργίας των χωνευτών και η διακύμανσή της σε διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Πίνακας 4.4: Μέση θερμοκρασία χωνευτών

Χωνευτής	Μέση θερμοκρασία (°C)
M_c	35,6±0,1
M_{40}	35,5±0,1
M_{60}	35,1±0,1

Διάγραμμα 4.1: Μέση θερμοκρασία χωνευτών



Οι θερμοκρασίες και των τριών χωνευτών παρέμειναν σταθερές με ασήμαντες διακυμάνσεις καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Η θερμοκρασία αποτελεί μία από τις σημαντικότερες λειτουργικές παραμέτρους καθώς μεταβολές έστω και λίγων βαθμών επηρεάζουν όλη τη βακτηριακή δραστηριότητα και μπορούν να οδηγήσουν και στην αναχαίτιση των λειτουργιών ορισμένων αναερόβιων μικροοργανισμών. Έτσι η διατήρησή της στα επιθυμητά επίπεδα συμβάλλει στη σταθερότητα της όλης διαδικασίας.

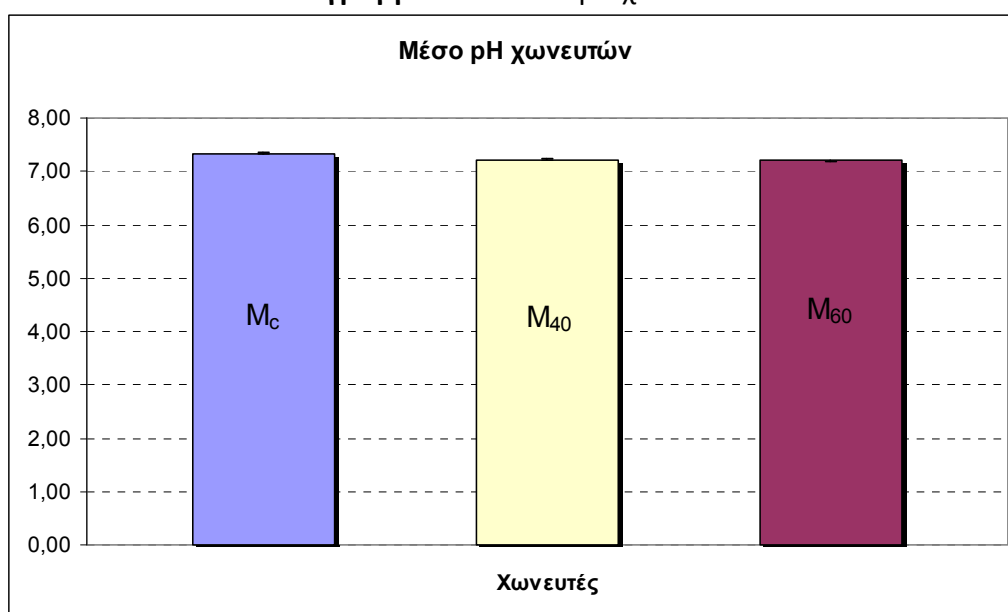
4.5 pH

Στον Πίνακα 4.5 και στο Διάγραμμα 4.2 παρουσιάζονται το μέσο pH των χωνευτών και η διακύμανση του σε διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Πίνακας 4.5: Μέσο pH χωνευτών

Χωνευτής	Μέσο pH
M_c	$7,34 \pm 0,02$
M_{40}	$7,22 \pm 0,01$
M_{60}	$7,20 \pm 0,01$

Διάγραμμα 4.2: Μέσο pH χωνευτών

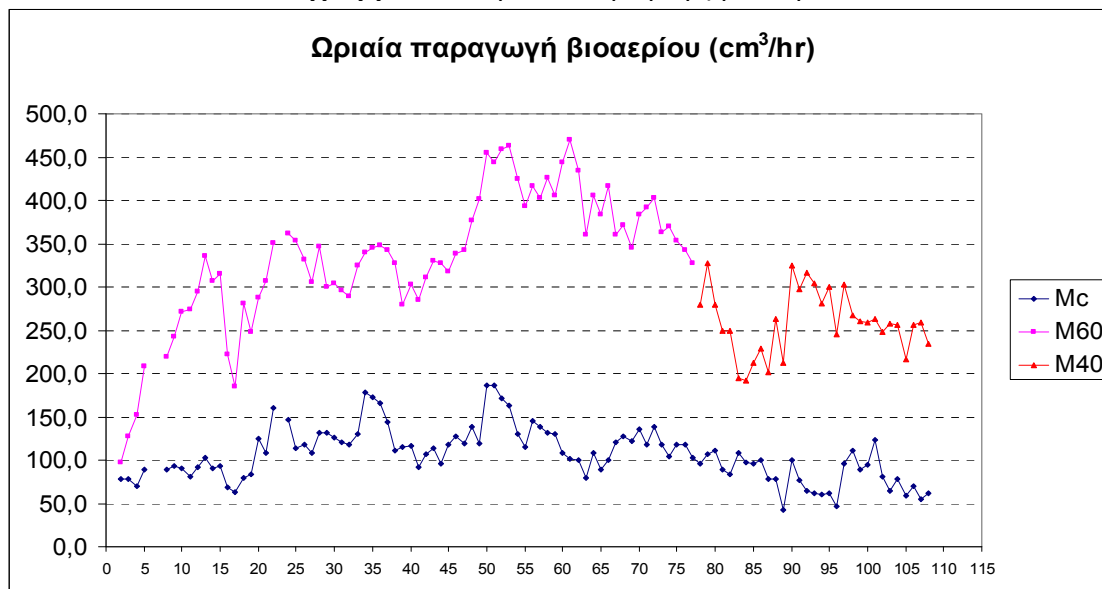


Όπως στην περίπτωση της θερμοκρασίας έτσι και το pH παρέμεινε σταθερό για κάθε χωνευτή με ασήμαντες διακυμάνσεις. Και στους τρεις χωνευτές το pH κινήθηκε εντός των επιτρεπτών ορίων (6-8) και ειδικότερα στο βέλτιστο εύρος (6,8-7,5). Ενώ οι τιμές του pH για τους τρεις χωνευτές είναι πολύ κοντά, μπορεί να γίνει αντιληπτή η τάση μείωσής του που ακολουθεί την αύξηση του ποσοστού των λιπών στο υπόστρωμα. Το χαμηλό pH είναι αποτέλεσμα της συσσώρευσης πτητικών οξέων, που όπως θα φανεί και παρακάτω είναι πιο έντονη στους χωνευτές που τροφοδοτούνται με λίπη. Έτσι παρατηρείται ότι $pH_{M_c} > pH_{M_{40}}$ και $pH_{M_c} > pH_{M_{60}}$. Μεταξύ των M_{40} και M_{60} η διαφορά στην τιμή του pH είναι στα όρια του σφάλματος.

4.6 Παραγωγή βιοαερίου

Στο Διάγραμμα 4.3 παρουσιάζεται η ωριαία παραγωγή βιοαερίου για κάθε χωνευτή, στην αντίστοιχη χρονική περίοδο που ο καθένας λειτούργησε.

Διάγραμμα 4.3: Ωριαία παραγωγή βιοαερίου



Είναι σαφής η υπεροχή του M_{60} όσον αφορά την παραγωγή βιοαερίου, γεγονός που θα επιβεβαιωθεί και παρακάτω. Από το παραπάνω διάγραμμα μπορούν να συναχθούν τα εξής:

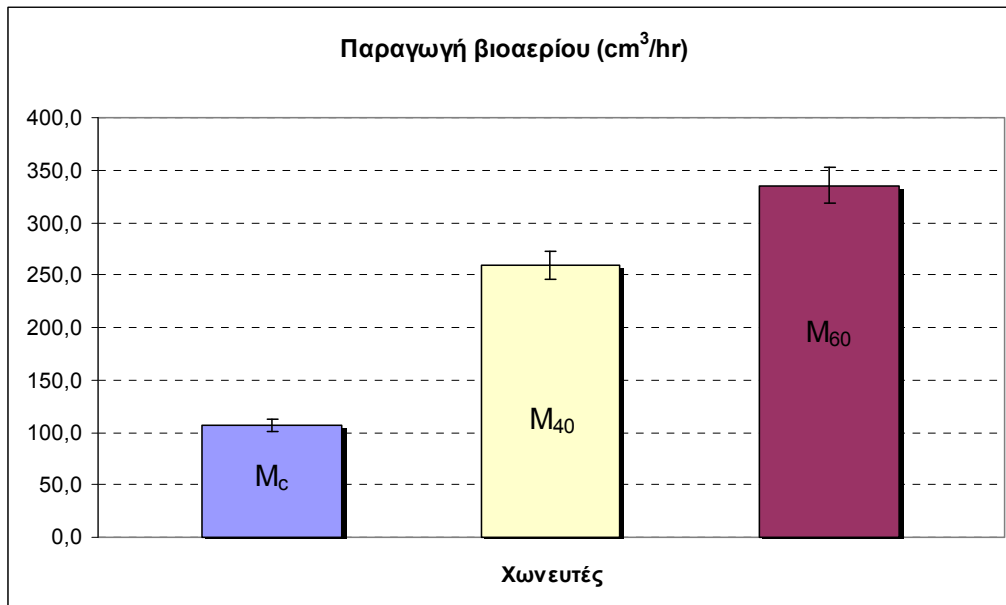
- Ο χωνευτής M_c που δεν περιέχει λίπη δεν χαρακτηρίζεται από διακυμάνσεις τέτοιου εύρους σε σχέση με τους άλλους δύο χωνευτές όσον αφορά στην ωριαία παραγωγή βιοαερίου.
- Κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας, όπου ο χωνευτής M_{40} ουσιαστικά είχε ως υπόστρωμα την εγκλιματισμένη βιομάζα του χωνευτή M_{60} , η ανταπόκριση της παραγωγής βιοαερίου στα νέα χαρακτηριστικά τροφοδοσίας ήταν σχεδόν άμεση.

Στον Πίνακα 4.6 και στο Διάγραμμα 4.4 παρουσιάζονται η μέση ωριαία παραγωγή βιοαερίου των χωνευτών και η διακύμανσή της σε διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Πίνακας 4.6: Μέση ωριαία παραγωγή βιοαερίου

Χωνευτής	Μέση ωριαία παραγωγή βιοαερίου (cm ³ /hr)
M _c	106,3±5,9
M ₄₀	259,2±12,8
M ₆₀	335,2±17,3

Διάγραμμα 4.4: Μέση ωριαία παραγωγή βιοαερίου



Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την καταλληλότητα των λιπών για συγχώνευση με μίγμα πρωτοβάθμιας και βιολογικής ύλης. Επίσης παρατηρείται η συσχέτιση της παραγωγής βιοαερίου με την περιεκτικότητα των λιπών στο υπόστρωμα. Πιο συγκεκριμένα, για 40% πτητικών στερεών προερχόμενα από λίπη παρατηρείται ποσοστιαία αύξηση της ωριαίας παραγωγής βιοαερίου της τάξης του 144%, ενώ για 60% πτητικών στερεών προερχόμενα από λίπη αύξηση της τάξης του 216%.

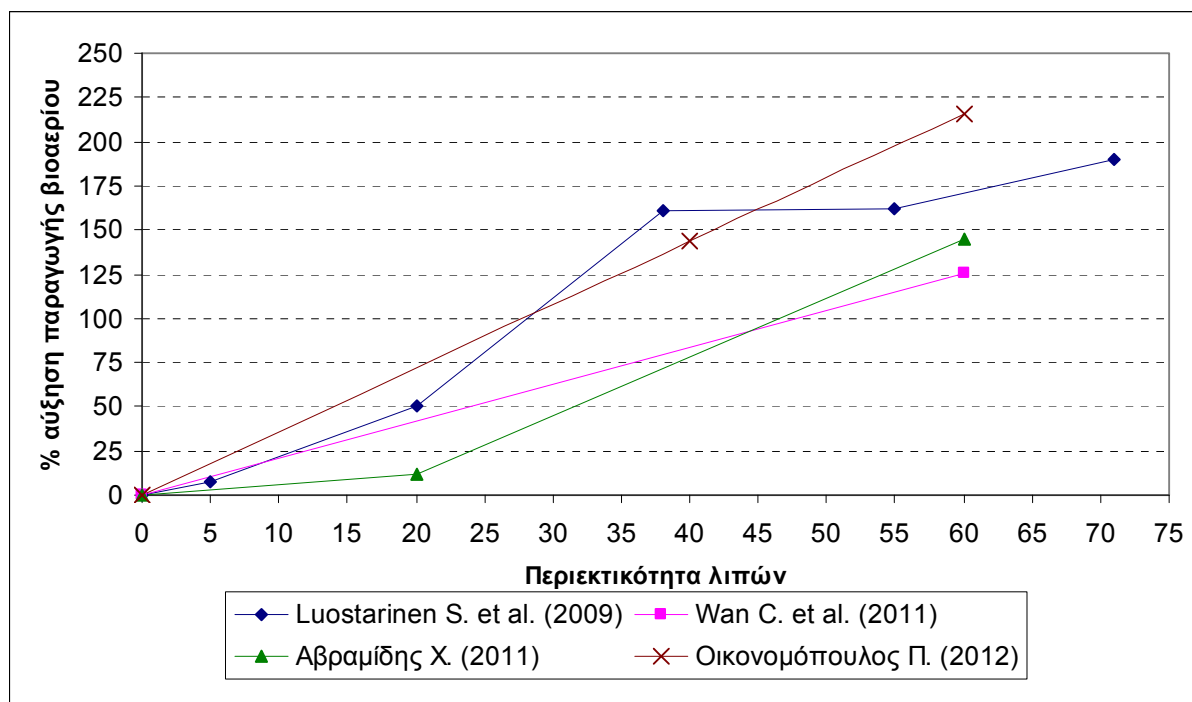
Συγκρίνοντας τα παραπάνω για τον M₆₀ με αποτελέσματα παρόμοιων ερευνών που έχουν περιγραφεί στο κεφάλαιο 2.7.8 παρατηρείται ότι οι Luostarinen *et al.* (2009) για 0% περιεκτικότητα λιπών κατέγραψαν 97 cm³/hr βιοαερίου και για 55% περιεκτικότητα λιπών 254 cm³/hr βιοαερίου, δηλαδή αύξηση της τάξης του 162%. Οι Wan *et al.* (2011) για 0% περιεκτικότητα κατέγραψαν 77 cm³/hr βιοαερίου και για 64% περιεκτικότητα 174 cm³/hr βιοαερίου, δηλαδή αύξηση της τάξης του 126%. Ο Αβραμίδης (2011) για 0% περιεκτικότητα κατέγραψε 119 cm³/hr βιοαερίου και

για περιεκτικότητα 60% κατέγραψε 292 cm³/hr βιοαερίου, δηλαδή αύξηση της τάξης του 145%.

Συγκρίνοντας για τον M₄₀ αντίστοιχα, οι Luostarinen *et al.* (2009) για 38% περιεκτικότητα λιπών κατέγραψαν 254 cm³/hr βιοαερίου, δηλαδή αύξηση πάλι της τάξης του 162%.

Οι παραπάνω διαφορές μπορεί να οφείλονται στις διαφορετικές οργανικές φορτίσεις που εφαρμόζονται σε κάθε περίπτωση όπως επίσης και στην προέλευση και σύσταση των λιπών που χρησιμοποιούνται, συμπέρασμα που προκύπτει συγκρίνοντας και τα αποτελέσματα στη βιβλιογραφία μεταξύ τους. Στο Διάγραμμα 4.5 συγκεντρώνονται τα παραπάνω αποτελέσματα για τη διαμόρφωση μιας συνολικής εικόνας.

Διάγραμμα 4.5: Σχέση περιεκτικότητας λιπών και % αύξησης παραγωγής βιοαερίου

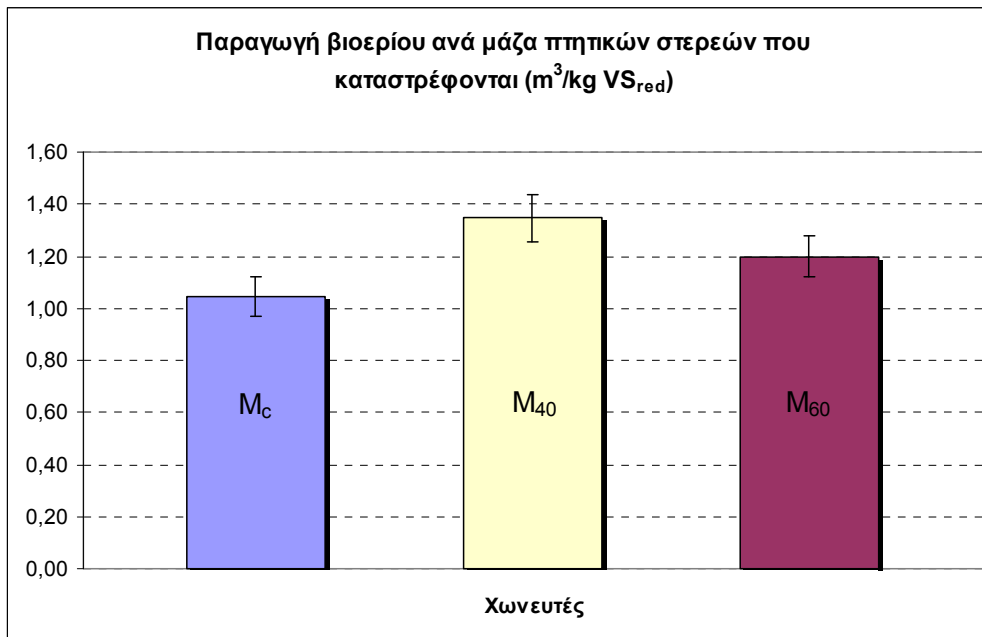


Στον Πίνακα 4.7 και στο Διάγραμμα 4.6 παρουσιάζεται η μέση παραγωγή βιοαερίου ανά μάζα πτητικών στερεών που καταστρέφονται και η στατιστική της επεξεργασία σε διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Πίνακας 4.7: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά μάζα πτητικών στερεών που καταστρέφονται

Χωνευτής	Βιοαέριο/ VS_{red} ($m^3/kg VS_{red}$)
M_c	$1,04 \pm 0,08$
M_{40}	$1,35 \pm 0,09$
M_{60}	$1,20 \pm 0,08$

Διάγραμμα 4.6: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά μάζα πτητικών στερεών που καταστρέφονται



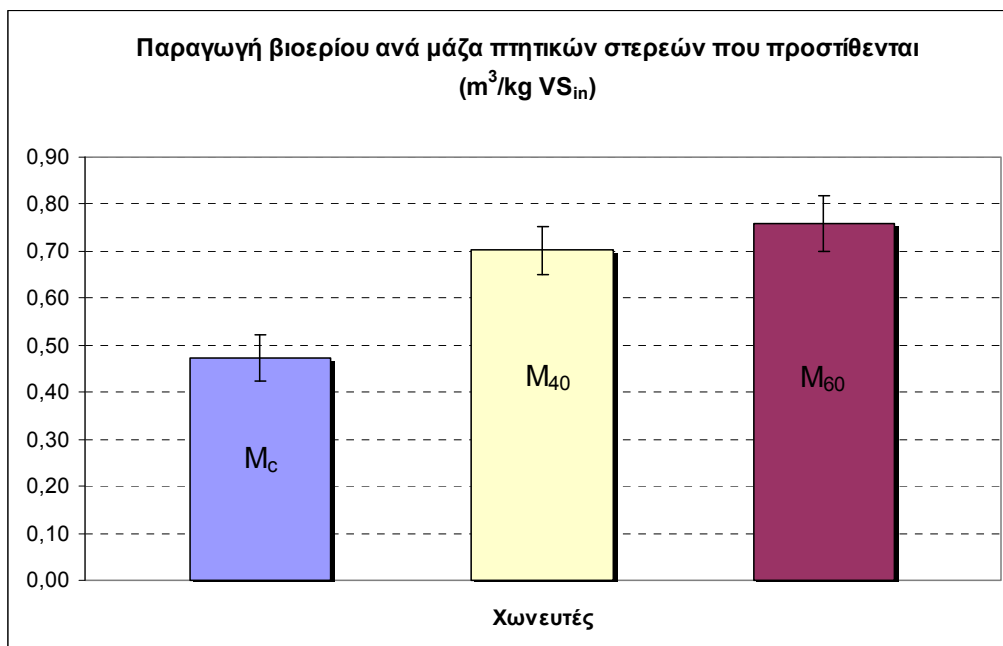
Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι ενώ ο M_{60} παρουσιάζει τη μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου, σε ανηγμένες τιμές ως προς τη μάζα των πτητικών στερεών που καταστρέφονται ο M_{40} δείχνει, στα όρια βέβαια του σφάλματος, να υπερτερεί. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ενώ η παραγωγή βιοαερίου αυξάνεται σημαντικά σε σχέση με την αύξηση της περιεκτικότητας των λιπών στην τροφοδοσία, εντούτοις το ποσοστό καταστροφής στερεών, όπως θα φανεί και παρακάτω, δεν είναι δυνατό να αυξηθεί σε τέτοιο βαθμό.

Κάποιοι άλλοι δείκτες που βοηθούν στην αξιολόγηση της απόδοσης των συστημάτων είναι η παραγωγή βιοαερίου ανά μάζα πτητικών που εισέρχονται στο χωνευτή καθώς και η παραγωγή βιοαερίου ανά COD που καταστρέφεται και ανά COD που εισέρχεται.

Πίνακας 4.8: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά μάζα πτητικών στερεών που εισέρχονται

Χωνευτής	Βιοαέριο/ VS_{in} ($m^3/kg VS_{in}$)
M_c	$0,47 \pm 0,05$
M_{40}	$0,70 \pm 0,05$
M_{60}	$0,76 \pm 0,06$

Διάγραμμα 4.7: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά μάζα πτητικών στερεών που εισέρχονται

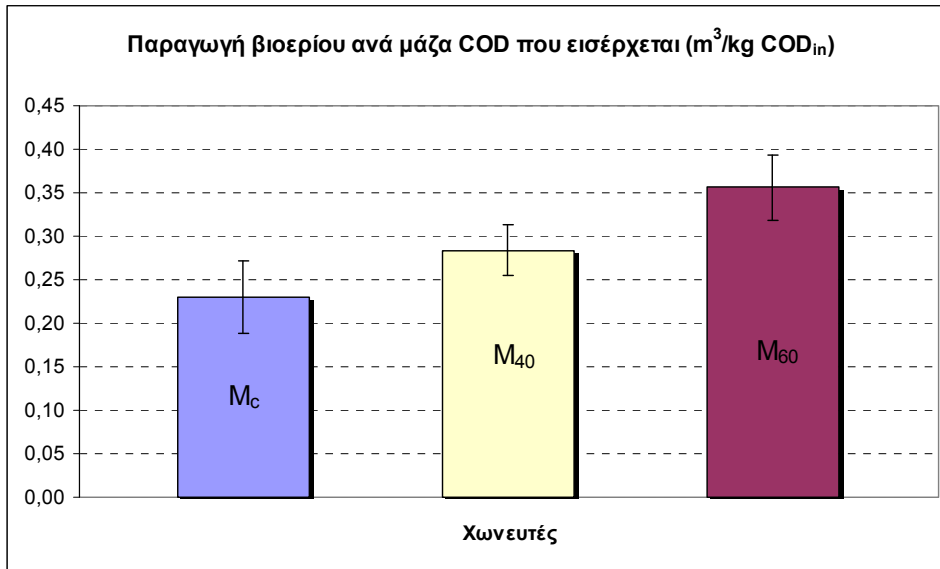


Εδώ για την ίδια οργανική φόρτιση που έχει εφαρμοστεί στους M_{40} και M_{60} φαίνεται το προβάδισμα του M_{60} , εντός των παρατηρούμενων σφαλμάτων βέβαια, που προκύπτει από τη μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου.

Πίνακας 4.9: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά COD που εισέρχεται

Χωνευτής	Βιοαέριο/ COD_{in} ($m^3/kg COD_{in}$)
M_c	$0,23 \pm 0,04$
M_{40}	$0,28 \pm 0,03$
M_{60}	$0,36 \pm 0,04$

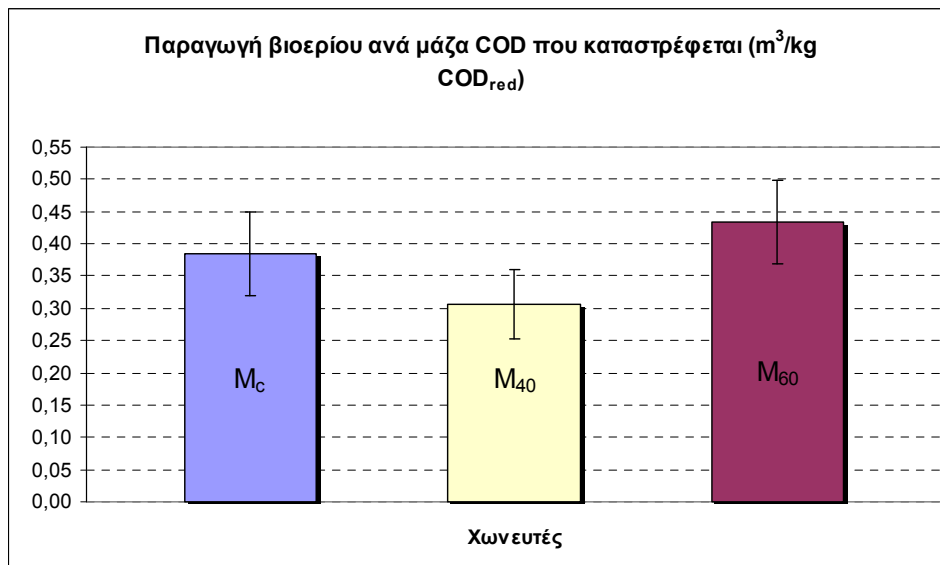
Διάγραμμα 4.8: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά COD που εισέρχεται



Πίνακας 4.10: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά COD που καταστρέφεται

Χωνευτής	Βιοαέριο/ COD_{red} ($m^3/kg\ COD_{red}$)
M_c	$0,38 \pm 0,10$
M_{40}	$0,31 \pm 0,05$
M_{60}	$0,43 \pm 0,06$

Διάγραμμα 4.9: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά COD που καταστρέφεται



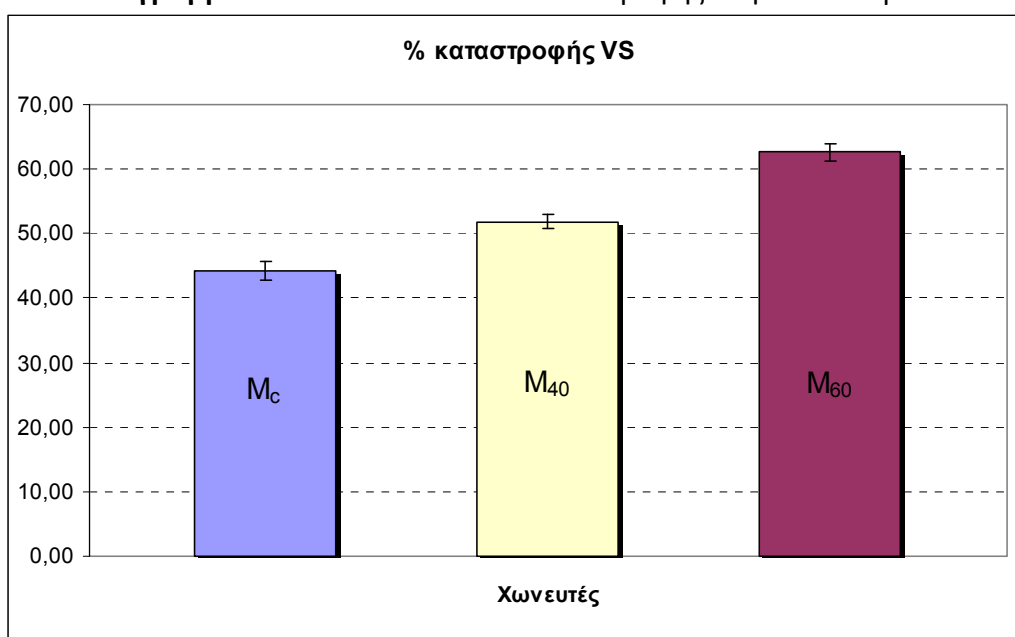
4.7 Καταστροφή πτητικών στερεών

Στον Πίνακα 4.11 και στο Διάγραμμα 4.10 φαίνονται το μέσο ποσοστό καταστροφής πτητικών στερεών και η διακύμανσή του σε διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Πίνακας 4.11: Μέσο ποσοστό καταστροφής πτητικών στερεών

Χωνευτής	Μέσο ποσοστό καταστροφής πτητικών στερεών (%)
M_c	44,26±1,50
M_{40}	51,88±1,08
M_{60}	62,70±1,34

Διάγραμμα 4.10: Μέσο ποσοστό καταστροφής πτητικών στερεών



Γίνεται αντιληπτό ότι τα ποσοστά καταστροφής πτητικών στερεών και για τα τρία συστήματα κινούνται εντός του εύρους τιμών που βρίσκεται στη βιβλιογραφία για μίγμα ιλύος (40-60%).

Εκτός από την αύξηση του ποσοστού καταστροφής που ακολουθεί την αύξηση της οργανικής φόρτισης (2 gVS/l/d για τον M_c και 3,67 gVS/l/d για τους M_{40} και M_{60}) επιβεβαιώνεται και το εξής:

Για αύξηση του ποσοστού των οργανικών που προέρχονται από λίπη στην τροφοδοσία και για σταθερή οργανική φόρτιση παρατηρείται και αύξηση του ποσοστού καταστροφής οργανικών στερεών. Αυτό οφείλεται στα υψηλά ποσοστά βιοαποδόμησης που χαρακτηρίζουν τα λίπη και φτάνουν έως και 70%. Το

παραπάνω συμπέρασμα ενισχύεται από τα αποτελέσματα όλων των σχετικών ερευνών που έχουν παρουσιαστεί. Συγκεκριμένα οι Luostarinen *et al.* (2009) για περιεκτικότητες λιπών 38% και 55% στην τροφοδοσία παρατήρησαν ποσοστά καταστροφής πτητικών στερεών 64% και 72% αντίστοιχα. Οι Silvestre *et al.* (2011) για περιεκτικότητες λιπών 23% και 37% παρατήρησαν ποσοστά καταστροφής 52% και 56% αντίστοιχα. Τέλος οι Wan *et al.* (2011) για περιεκτικότητα 64% παρατήρησαν ποσοστό καταστροφής 57%. Οι διαφορές που προκύπτουν συγκρίνοντας τα ποσοστά μεταξύ τους οφείλονται κυρίως στις διαφορετικές οργανικές φορτίσεις και στους διαφορετικούς χρόνους παραμονής που εφαρμόστηκαν σε κάθε πείραμα. Εντούτοις είναι συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

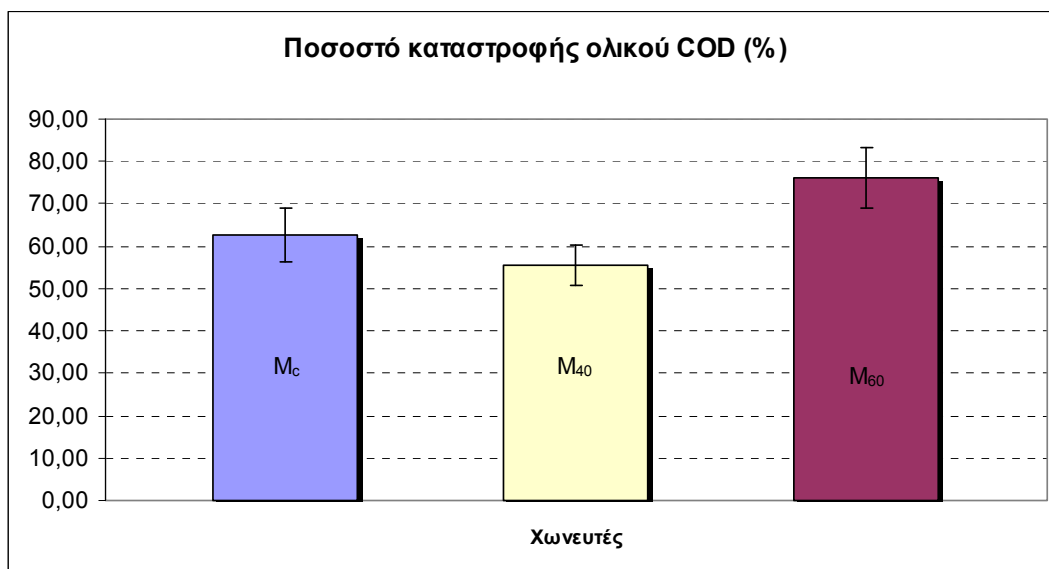
4.8 Καταστροφή ολικού COD

Στον Πίνακα 4.12 και στο Διάγραμμα 4.11 παρουσιάζονται το μέσο ποσοστό καταστροφής του ολικού COD και η διακύμανσή του σε διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Πίνακας 4.12: Μέσο ποσοστό καταστροφής ολικού COD

Χωνευτής	Μέσο ποσοστό καταστροφής ολικού COD (%)
M_c	62,66±6,41
M_{40}	55,54±4,70
M_{60}	76,08±7,07

Διάγραμμα 4.11: Μέσο ποσοστό καταστροφής ολικού COD



Η καταστροφή του COD αποτελεί, όπως και το ποσοστό καταστροφής στερεών, περιγραφή της μείωσης του οργανικού φορτίου, στην ουσία δηλαδή δείκτη απόδοσης της όλης διαδικασίας.

Από τα παραπάνω παρατηρείται η ανατροπή της σειράς που ισχύει για το ποσοστό καταστροφής πτητικών στερεών, εντούτοις οι διαφορές είναι εντός των αποδεκτών ορίων σφάλματος.

Οι Silvestre *et al.* (2011) για περιεκτικότητες λιπών 0%, 23% και 37% παρατήρησαν 46±9 %, 55±8% και 44±5% απομάκρυνση COD αντίστοιχα, ενώ είχαν σημειώσει ποσοστά καταστροφής πτητικών στερεών 36±7%, 52±1% και 56±1% για τις

αντίστοιχες περιεκτικότητες. Γίνεται φανερό και εδώ πως το ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού COD δεν ακολουθεί ακριβώς την αύξηση της περιεκτικότητας σε λίπη, αν και στις δύο περιπτώσεις το εύρος των σφαλμάτων δεν επιτρέπει την ασφαλή εξαγωγή συμπερασμάτων.

4.9 Κολλοειδές και διαλυτό COD

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων του κολλοειδούς και του διαλυτού COD.

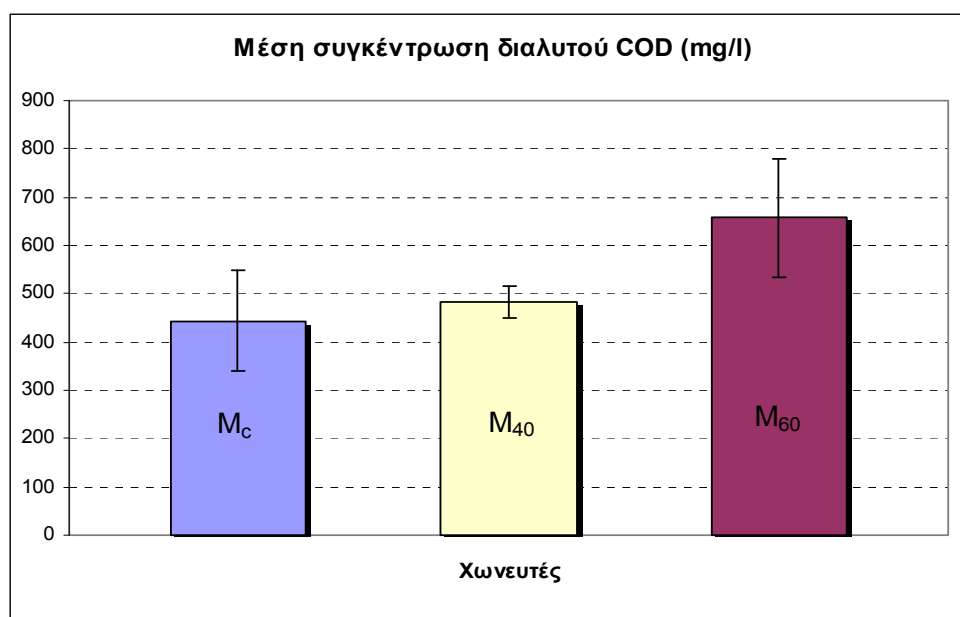
Πίνακας 4.13: Μέση συγκέντρωση κολλοειδούς COD

Χωνευτής	Μέση συγκέντρωση κολλοειδούς COD (mg/l)
M_c	168
M_{40}	237
M_{60}	51

Πίνακας 4.14: Μέση συγκέντρωση διαλυτού COD

Χωνευτής	Μέση συγκέντρωση διαλυτού COD (mg/l)
M_c	443±104
M_{40}	484±34
M_{60}	657±123

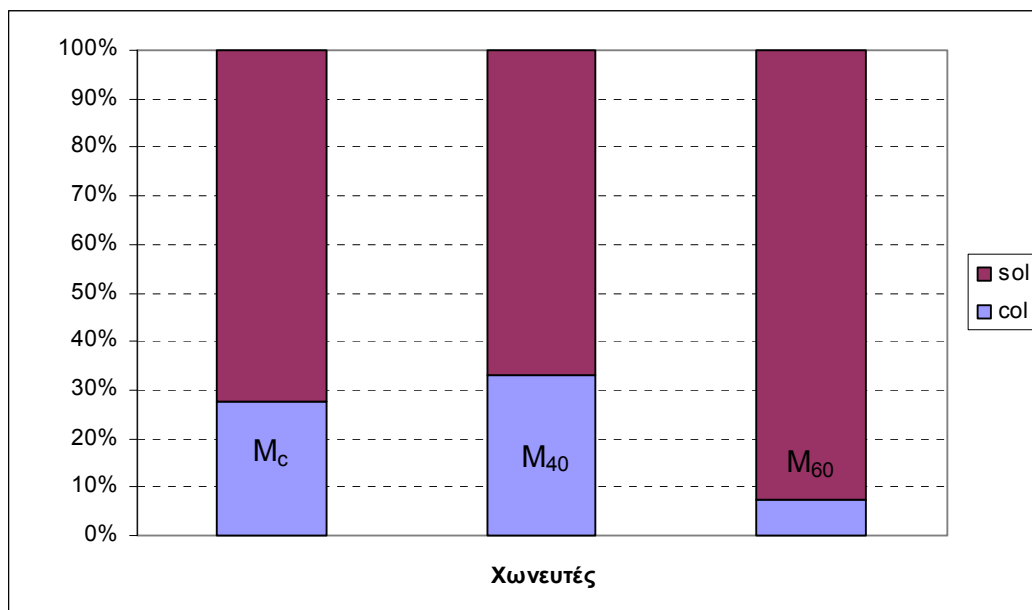
Διάγραμμα 4.12: Μέση συγκέντρωση διαλυτού COD



Οι τιμές αυτές βρίσκονται σε άμεση σύγκριση με τα αποτελέσματα των Luostarinen *et al.* (2009) που παρατήρησαν τις εξής συγκεντρώσεις διαλυτού COD: 620 mg/l για το χωνευτή ελέγχου και για το χωνευτή με περιεκτικότητα λιπών 20% και 760 mg/l για το χωνευτή με περιεκτικότητα λιπών 55%. Και εδώ παρατηρείται μία τάση αύξησης της συγκέντρωσης του διαλυτού COD όταν οι χωνευτές τροφοδοτούνται με λίπη, που δεν είναι τόσο εμφανής βέβαια στις χαμηλές περιεκτικότητες όπως φαίνεται και στα αποτελέσματα των Luostarinen *et al.* (2009) αλλά και σε αυτά της παρούσας εργασίας. Αυτό πιθανόν οφείλεται στη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων που βρίσκονται σε διαλυτή μορφή, η παρουσία των οποίων όπως θα φανεί και παρακάτω είναι εντονότερη στους χωνευτές με λίπη.

Τα παραπάνω γίνονται αντιληπτά και σχηματικά από την κλασματοποίηση του κολλοειδούς και διαλυτού COD όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.12.

Διάγραμμα 4.13: Κλασματοποίηση κολλοειδούς και διαλυτού COD



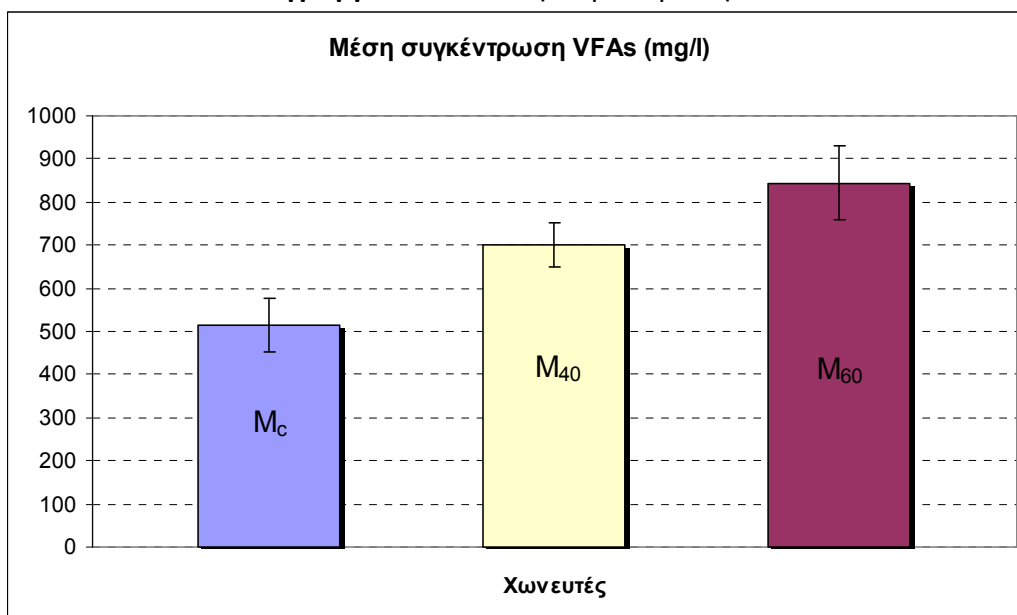
4.10 Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)

Στον Πίνακα 4.15 και στο Διάγραμμα 4.14 φαίνονται η μέση συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων σε κάθε σύστημα και η διακύμανσή της σε διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Πίνακας 4.15: Μέση συγκέντρωση VFAs

Χωνευτής	Μέση συγκέντρωση VFAs (mg/l)
M _c	515±61
M ₄₀	701±51
M ₆₀	843±86

Διάγραμμα 4.14: Μέση συγκέντρωση VFAs



Από τα παραπάνω φαίνεται η σχέση περιεκτικότητας λιπών και συγκέντρωσης VFAs στους χωνευτές. Η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων είναι, όπως είναι λογικό, πιο έντονη στον M₆₀ καθώς εκεί έχουμε και τη μεγαλύτερη συγκέντρωση LCFAs, λόγω των λιπών, που στη συνέχεια μετατρέπονται σε VFAs μέσω β-οξείδωσης (συντροφική οξεογένεση). Όμως, σε καμία περίπτωση δε ξεπερνάει τις οριακές συγκεντρώσεις που θα μπορούσαν να προκαλέσουν αναχαίτιση της διαδικασίας, όπως αυτές περιγράφονται στο κεφ. 2.6.3.7 (της τάξης των 5000mg/l).

Συγκρίνοντας με τα αποτελέσματα των Luostarinen *et al.* (2009) φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις VFAs για 40% και 60% περιεκτικότητες λιπών είναι σχετικά υψηλές για μεσόφιλους χωνευτές. Συγκεκριμένα οι ίδιοι για περιεκτικότητες 38% και 71% αναφέρουν συγκεντρώσεις 240 και 430 mg/l αντίστοιχα. Επίσης και οι Kabouris *et al.* (2009) καθώς και οι Luste and Luostarinen (2010) για περιεκτικότητες λιπών μέχρι 40% αναφέρουν γενικά συγκεντρώσεις ακόμα και μικρότερες των 100 mg/l. Από την άλλη μεριά ο Αβραμίδης (2011) παρατήρησε συγκεντρώσεις VFAs 701 και

1000 mg/l για περιεκτικότητες 0% και 60% αντίστοιχα, αποτελέσματα συγκρίσιμα με αυτά της παρούσας εργασίας.

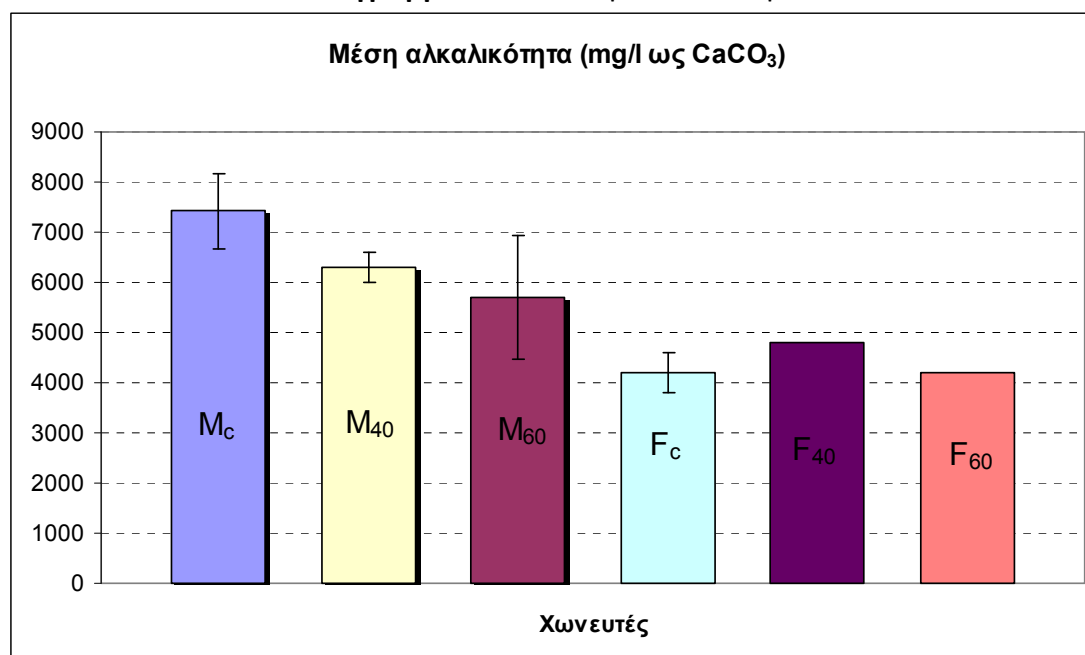
4.11 Αλκαλικότητα

Παρακάτω παρουσιάζονται η μέση αλκαλικότητα για κάθε χωνευτή και η διακύμανσή της σε διάστημα εμπιστοσύνης 95%

Πίνακας 4.16: Μέση αλκαλικότητα

Χωνευτής	Μέση αλκαλικότητα (mg/l ως CaCO ₃)
M _c	7425±748
M ₄₀	6300±294
M ₆₀	5700±1247

Διάγραμμα 4.15: Μέση αλκαλικότητα



Όπως φαίνεται η προσθήκη λιπών στο χωνευτή δε συμβάλλει σε αξιόλογη μεταβολή, απώλεια κυρίως, της αλκαλικότητας. Όλοι οι χωνευτές παρουσιάζουν επαρκή αλκαλικότητα σε σχέση με τα όρια που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Τα αποτελέσματα αυτά πλησιάζουν επίσης και τα αποτελέσματα των βιβλιογραφικών αναφορών. Οι Wan *et al.* (2011) για 0% περιεκτικότητα ανέφεραν αλκαλικότητα 8863 mg/l ως CaCO₃ και 5540 mg/l ως CaCO₃ για 64% περιεκτικότητα.

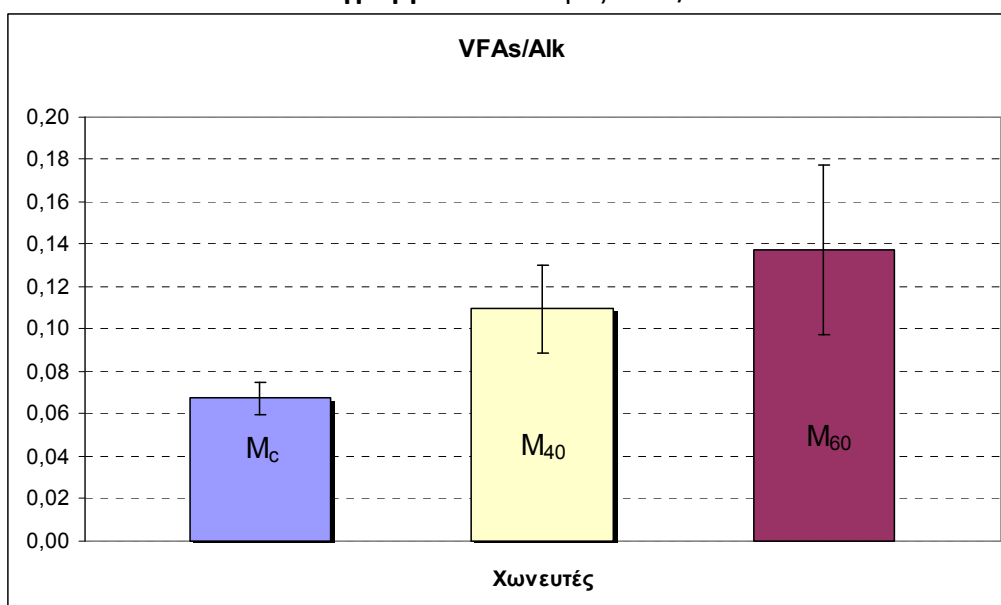
Τα αποτελέσματα των Silvestre *et al.* (2011) κινήθηκαν από 5400 έως 5900 mg/l ως CaCO₃ και των Luste and Luostarinen (2010) από 5900 έως 6400 mg/l ως CaCO₃.

Όπως έχει αναφερθεί, σημαντικό είναι να παρακολουθείται και ο λόγος VFAs/Alk ως παράγοντας ελέγχου της όλης διαδικασίας. Παρακάτω φαίνονται η μέση τιμή το λόγου VFAs/Alk και η διακύμανσή της σε διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Πίνακας 4.17: Λόγος VFAs/Alk

Χωνευτής	Μέση τιμή λόγου VFAs/Alk
M _c	0,07±0,01
M ₄₀	0,11±0,02
M ₆₀	0,14±0,04

Διάγραμμα 4.16: Λόγος VFAs/Alk



Ο λόγος και για τους τρεις χωνευτές κινείται μεταξύ των ορίων για την εύρυθμη λειτουργία του χωνευτή (0,1 – 0,2), με τον M_c μάλιστα να κινείται σε ακόμα χαμηλότερα επίπεδα.

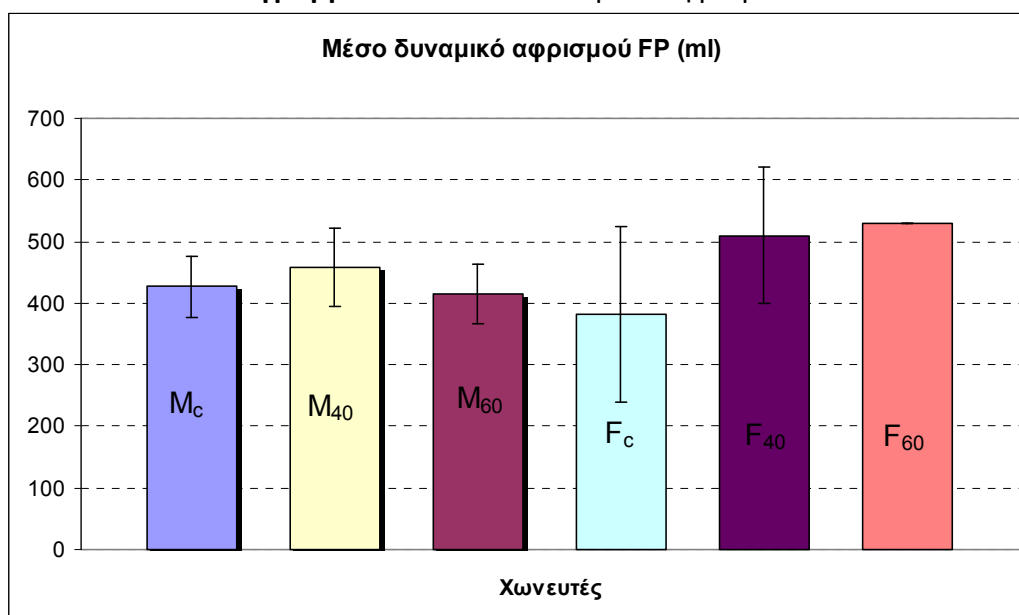
4.12 Δοκιμές αφρισμού

Δύο είναι τα κρίσιμα μεγέθη στις δοκιμές αφρισμού: το δυναμικό αφρισμού (Foaming Potential (FP) σε ml) και η σταθερότητα του αφρού (Foaming Stability (FS) σε s).

Πίνακας 4.18: Μέσο δυναμικό αφρισμού FP

Χωνευτής	Μέσο δυναμικό αφρισμού FP (ml)
M_c	427±50
M_{40}	458±64
M_{60}	415±49

Διάγραμμα 4.17: Μέσο δυναμικό αφρισμού FP



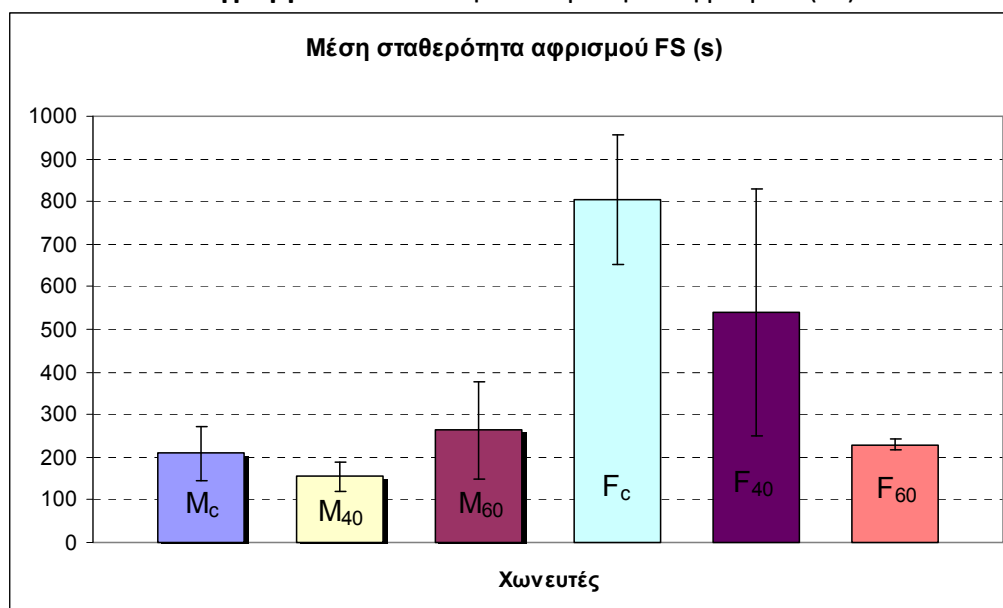
Από τα παραπάνω παρατηρείται ότι η προσθήκη λιπών στους χωνευτές, αλλά ως ένα βαθμό και στην τροφή, δεν επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό το δυναμικό αφρισμού. Ο Αβραμίδης (2011) δε είχε καταγράψει και μειωμένη στο μισό τιμή του δυναμικού αφρισμού για τον M_{60} σε σχέση με το δυναμικό αφρισμού για το χωνευτή ελέγχου, υποστηρίζοντας έτσι ότι η προσθήκη λιπών συμβάλλει ακόμα και στη μείωση του δυναμικού αφρισμού.

Επίσης φαίνεται ότι το δυναμικό αφρισμού δε μειώνεται σημαντικά κατά την προσθήκη της τροφής στους χωνευτές, το οποίο μάλλον οφείλεται στις κολλοειδείς ουσίες που σχηματίζονται κατά την υδρόλυση των μακρομοριακών ενώσεων και δημιουργούν αφρισμό

Πίνακας 4.19: Μέση σταθερότητα αφρισμού (FS)

Χωνευτής	Μέση σταθερότητα αφρισμού FS (s)
M_c	209±63
M_{40}	155±35
M_{60}	263±115

Διάγραμμα 4.18: Μέση σταθερότητα αφρισμού (FS)



Όσον αφορά τους χωνευτές, δεν προκύπτει από τα παραπάνω ότι η παρουσία λιπών ευνοεί τη διατήρηση του αφρού. Τηρουμένων των αναλογιών, το ίδιο ισχύει και για τις τροφές, όπου μπορεί μάλιστα να σημειωθεί ότι η παρουσία λιπών συμβάλλει στην ταχύτερη σταθεροποίηση και διάλυση του αφρού.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των χωνευτών με αυτά των αντίστοιχων τροφών, φαίνεται ότι ως ένα ποσοστό περιεκτικότητας λιπών, εδώ 40%, υπάρχει μείωση της σταθερότητας αφρισμού όταν οι τροφές εισαχθούν στο χωνευτή. Το ίδιο παρατήρησε και ο Αβραμίδης (2011) όπου για το χωνευτή ελέγχου και για αυτόν με περιεκτικότητα 20% κατέγραψε μείωση της σταθερότητας της τάξης του 70% και για τους δύο ενώ για το χωνευτή M_{60} μείωση της τάξης του 30%.

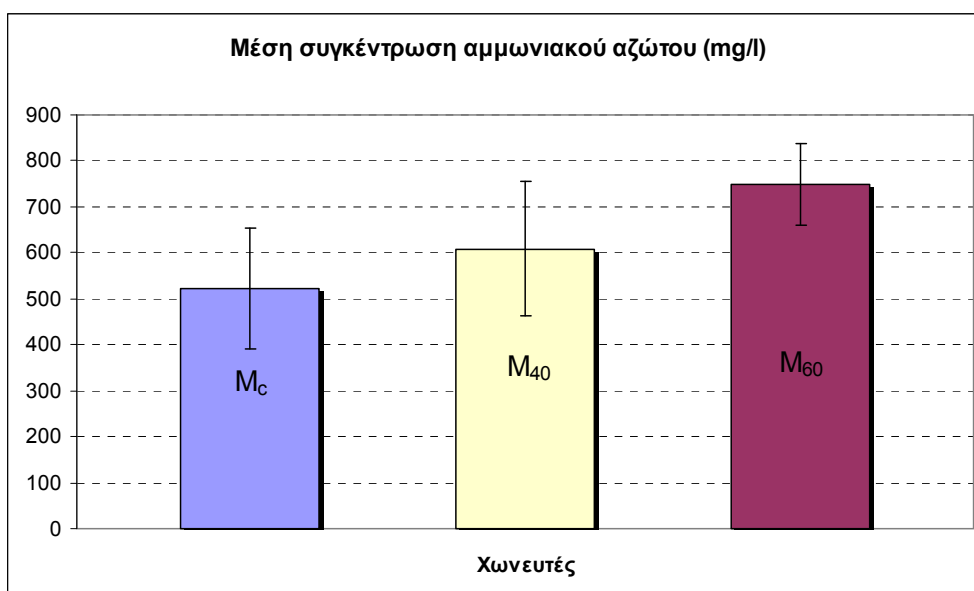
4.13 Αμμωνιακό άζωτο

Στον Πίνακα 4.20 και στο Διάγραμμα 4.19 παρουσιάζονται η μέση συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στους χωνευτές και η διακύμανσή της σε διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Πίνακας 4.20: Μέση συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου

Χωνευτής	Μέση συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου (mg/l)
M _c	522±132
M ₄₀	609±146
M ₆₀	749±90

Διάγραμμα 4.19: Μέση συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου



Και οι τρεις συγκεντρώσεις κινούνται κάτω από τα όρια τοξικότητας για την αμμωνία, που προσδιορίζονται κοντά στα 3000 mg/l για το μεθανογόνο πληθυσμό. Αν και το εύρος των σφαλμάτων δεν επιτρέπει την ασφαλή εξαγωγή συμπερασμάτων μπορεί να γίνει αντιληπτή μια τάση αύξησης της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου που σχετίζεται με την παρουσία λιπών στο χωνευτή. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από τα αποτελέσματα των Kabouris *et al.* (2009) που παρατήρησαν στη μεσοφιλική χώνευση συγκεντρώσεις αμμωνίας 495 και 513 mg/l για 0% και 48% περιεκτικότητα λιπών αντίστοιχα. Εντούτοις και εδώ φαίνεται ότι οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις βρίσκονται πάρα πολύ κοντά. Οι Luste and

Luostarinen (2010) για παράδειγμα για μεσοφιλική χώνευση με χρόνο παραμονής 14 ημερών παρατήρησαν την ίδια συγκέντρωση, 1400 mg/l, αμμωνίας για τους χωνευτές με περιεκτικότητες λιπών 14% και 33%.

Η παρατηρούμενη αυξητική τάση που προκύπτει από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας θα μπορούσε να εξηγηθεί από το γεγονός ότι τα λίπη αποτελούν πλούσια σε θρεπτικά οργανικά απόβλητα. Οι υψηλές περιεκτικότητες σε αμμωνιακό άζωτο και ίσως και σε άλλα θρεπτικά, έστω και με μικρές διαφορές σε σχέση με το χωνευτή ελέγχου, που χαρακτηρίζουν το χωνεμένο μίγμα ιλύος και λιπών το καθιστούν χρήσιμο εδαφοβελτιωτικό για γεωργική ή κηπουρική χρήση.

4.14 Αφυδατωσιμότητα

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την παράμετρο CST, φαίνονται στον πίνακα 4.21. Σημειώνεται ότι την περίοδο που έγινε το πείραμα ο M_{60} είχε τεθεί εκτός λειτουργίας.

Πίνακας 4.21: Τιμές CST

Χωνευτής	CST (s)
M_c	116,5
M_{40}	208,3

Παρατηρείται ότι, όταν δεν πραγματοποιείται προσθήκη πολυηλεκτρολύτη, ο χωνευτής ελέγχου παρουσιάζει τα καλύτερα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας. Το συγκεκριμένο επιβεβαίωσε και ο Αβραμίδης (2011) όπου όταν δεν πραγματοποιείται προσθήκη πολυηλεκτρολύτη κατέγραψε τους εξής χρόνους τριχοειδούς αναρρόφησης: 52,6 και 103 s για τους χωνευτές M_c και M_{20} αντίστοιχα. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η προσθήκη λιπών επιδρά αρνητικά στην αφυδατωσιμότητα της χωνεμένης ιλύος.

4.15 Συγκέντρωση μεθανίου στο συνεχές σύστημα

Η συγκέντρωση μεθανίου στο βιοαέριο μετρήθηκε μόνο στους χωνευτές M_c και M_{40} καθώς ο M_{60} την περίοδο που έγιναν οι μετρήσεις είχε τεθεί εκτός λειτουργίας.

Πίνακας 4.22: Μέση συγκέντρωση μεθανίου

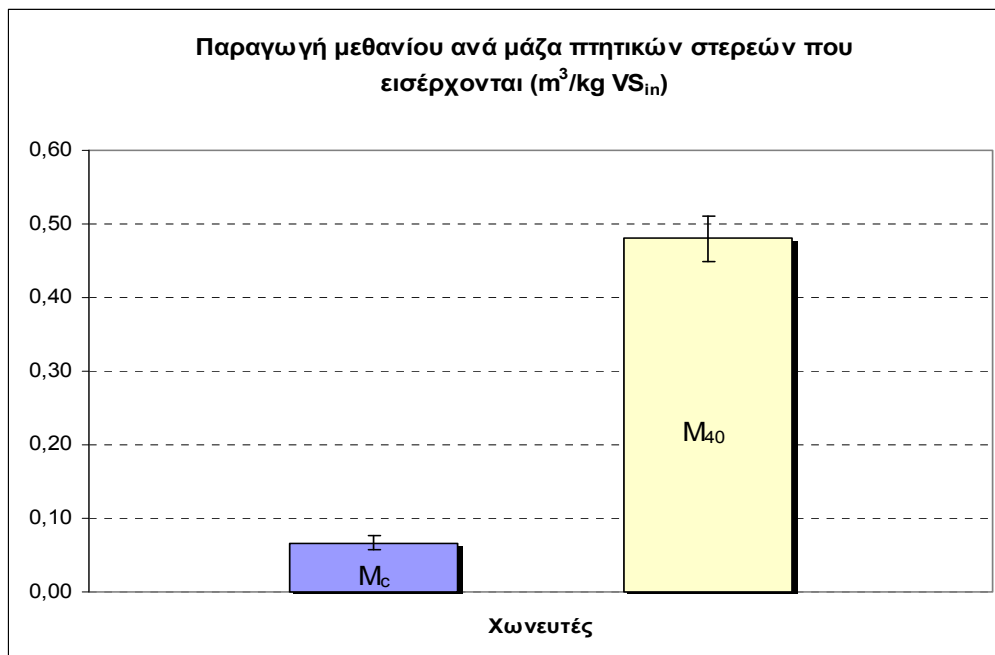
Χωνευτής	Μέση συγκέντρωση μεθανίου (mg CH ₄ /l headspace)
M _c	130±12
M ₄₀	445±37

Είναι σαφής η διαφορά της περιεκτικότητας σε μεθάνιο μεταξύ των δύο χωνευτών, γεγονός που επιβεβαιώνει τη θερμιδική αξία των λιπών και το υψηλό δυναμικό παραγωγής μεθανίου.

Πίνακας 4.23: Μέση παραγωγή μεθανίου ανά μάζα πτητικών στερεών που εισέρχονται

Χωνευτής	CH ₄ /VS _{in} (m ³ /kg VS _{in})
M _c	0,07±0,01
M ₄₀	0,48±0,03

Διάγραμμα 4.20: Μέση παραγωγή μεθανίου ανά μάζα πτητικών στερεών που εισέρχονται



Τα αποτελέσματα για τον M₄₀ είναι άμεσα συγκρίσιμα με αυτά που καταγράφονται στη βιβλιογραφία για περιεκτικότητες λιπών κοντά στο 40%. Συγκεκριμένα οι Kabouris *et al.* (2009) για 48% περιεκτικότητα λιπών κατέγραψαν 0,449 m³CH₄/kgVS_{in} και οι Luostarinen *et al.* (2009) 0,447 και 0,463 m³CH₄/kgVS_{in} για περιεκτικότητες 38% και 46% αντίστοιχα.

Κεφάλαιο 5ο :

Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

5.1 Συμπεράσματα

Στη συνέχεια συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την επεξεργασία και τον σχολιασμό των αποτελεσμάτων, όπως αυτά παρουσιάστηκαν στο 4^ο κεφάλαιο.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η διερεύνηση της λειτουργικότητας και της αποδοτικότητας της συγχώνευσης ιλύος και λιπών, προερχόμενα από μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν τρία διαφορετικά συστήματα, δύο από τα οποία τροφοδοτούνταν με λίπη με περιεκτικότητες 40% και 60% επί των οργανικών στερεών και οργανική φόρτιση 3,67 gVS/l/d και ένα το οποίο χρησίμευε ως σύστημα ελέγχου, δεν τροφοδοτούνταν με λίπη και εφαρμόστηκε οργανική φόρτιση 2gVS/l/d.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας έρχονται να επιβεβαιώσουν ότι η συγχώνευση μίγματος ιλύος και λιπών αποτελεί μια ελκυστική εναλλακτική που συνοδεύεται από λειτουργικά και οικονομικά οφέλη.

Η προσθήκη λιπών, μέχρι τις αναλογίες που μελετήθηκαν και για τις συγκεκριμένες οργανικές φορτίσεις, αποδεικνύεται ότι μπορεί να οδηγήσει σε αξιόλογη αύξηση της παραγωγής βιοαερίου. Πιο συγκεκριμένα, για 40% πτητικών στερεών προερχόμενα από λίπη παρατηρείται ποσοστιαία αύξηση της ωριαίας παραγωγής βιοαερίου της τάξης του 144%, ενώ για 60% πτητικών στερεών προερχόμενα από λίπη αύξηση της τάξης του 216%. Έγινε έτσι ξεκάθαρη και η σχέση της περιεκτικότητας των λιπών με το ποσοστό αύξησης της παραγωγής του βιοαερίου.

Επιπλέον, εκτός από την καθαρή παραγωγή βιοαερίου, η προσθήκη λιπών συμβάλλει και στην αύξηση της αποδοτικότητας των συστημάτων, τη δυνατότητα τους δηλαδή να αξιοποιούν το εισερχόμενο και το καταναλισκόμενο οργανικό φορτίο. Έτσι εξηγείται και η αυξημένη παραγωγή βιοαερίου ανά μάζα πτητικών στερεών που εισέρχονται (0,70 και 0,76 m³/kg VS_{in} για τους M₄₀ και M₆₀ έναντι 0,47 m³/kg VS_{in} για τον M_c) και καταστρέφονται (1,35 και 1,20 m³/kg VS_{red} για τους M₄₀

και M_{60} έναντι $1,04 \text{ m}^3/\text{kg VS}_{\text{red}}$ για τον M_c) όπως επίσης και ανά μάζα COD που εισέρχεται και καταστρέφεται.

Τα ποσοστά καταστροφής πτητικών στερεών κινήθηκαν εντός των βιβλιογραφικών ορίων (40-60%) και για τους τρεις χωνευτές και η απόδοση τους ως προς τη σταθεροποίηση της ιλύος κρίνεται ικανοποιητική. Παρατηρήθηκε ότι για αύξηση του ποσοστού των οργανικών που προέρχονται από λίπη στην τροφοδοσία και για σταθερή οργανική φόρτιση παρατηρείται και αύξηση του ποσοστού καταστροφής οργανικών στερεών. Αυτό οφείλεται στα υψηλά ποσοστά βιοαποδόμησης που χαρακτηρίζουν τα λίπη και φτάνουν έως και 70% και επιβεβαιώνεται και από τις βιβλιογραφικές αναφορές.

Η συγκέντρωση του διαλυτού COD φαίνεται πως αυξάνεται με την προσθήκη λιπών στους χωνευτές, αν και σε μικρές περιεκτικότητες λιπών δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη μεταβολή.

Όσον αφορά τη συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) παρατηρήθηκαν συγκεντρώσεις αρκετά υψηλές για μεσόφιλους χωνευτές και για τα τρία συστήματα. Όμως, κινήθηκαν και πάλι σε χαμηλές τιμές μακριά από τις οριακές συγκεντρώσεις για πιθανή αναχαίτιση της διαδικασίας. Επιπλέον, έγινε σαφής και η άμεση σχέση της περιεκτικότητας των λιπών με τη συγκέντρωση των VFAs, καθώς μεγάλες περιεκτικότητες λιπών συνοδεύονται και από υψηλές συγκεντρώσεις LCFAs, που στη συνέχεια μετατρέπονται σε VFAs μέσω β-οξειδωσης (συντροφική οξεογένεση). Επίσης, παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των VFAs ακολουθούν την ίδια αυξητική τάση με αυτές του διαλυτού COD, γεγονός που πιθανόν οφείλεται στη διαλυτή μορφή των πτητικών λιπαρών οξέων.

Όπως φαίνεται, η προσθήκη λιπών στο χωνευτή δε συμβάλλει σε αξιόλογη μεταβολή, απώλεια κυρίως, της αλκαλικότητας. Όλοι οι χωνευτές παρουσιάζουν επαρκή αλκαλικότητα σε σχέση με τα όρια που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Ο λόγος VFAs/Alk και για τους τρεις χωνευτές κινείται μεταξύ των ορίων για την εύρυθμη λειτουργία του χωνευτή (0,1 – 0,2), με τον M_c μάλιστα να κινείται σε ακόμα χαμηλότερα επίπεδα.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα που έδωσαν οι δοκιμές αφρισμού, δεν προκύπτει ότι η προσθήκη λιπών στις τροφές και στους χωνευτές συμβάλλει στην αύξηση του δυναμικού αφρισμού.

Σχετικά με τη σταθερότητα αφρισμού δε παρατηρείται ότι η παρουσία λιπών ευνοεί τη διατήρηση του αφρού. Τηρουμένων των αναλογιών, το ίδιο ισχύει και για τις τροφές, όπου μπορεί μάλιστα να σημειωθεί ότι η παρουσία λιπών συμβάλλει στην ταχύτερη σταθεροποίηση και διάλυση του αφρού. Συγκρίνοντας δε και τα αποτελέσματα των χωνευτών με αυτά των αντίστοιχων τροφών, φαίνεται ότι ως ένα ποσοστό περιεκτικότητας λιπών υπάρχει μείωση της σταθερότητας αφρισμού όταν οι τροφές εισαχθούν στο χωνευτή.

Οι συγκεντρώσεις του αμμωνιακού αζώτου και για τους τρεις χωνευτές κινούνται κάτω από τα όρια τοξικότητας για την αμμωνία, που προσδιορίζονται κοντά στα 3000 mg/l για το μεθανογόνο πληθυσμό. Επιπλέον μπορεί να παρατηρηθεί μια τάση αύξησης της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου που σχετίζεται με την παρουσία λιπών στο χωνευτή. Μία τάση που ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι τα λίπη αποτελούν πλούσια σε θρεπτικά οργανικά απόβλητα και καθιστούν έτσι το χωνεμένο μίγμα ιλύος και λιπών χρήσιμο εδαφοβελτιωτικό για γεωργική ή κηπουρική χρήση.

Σχετικά με τα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η προσθήκη λιπών στους χωνευτές επιδρά αρνητικά στην αφυδατωσιμότητα της χωνεμένης ιλύος καθώς ο χωνευτής ελέγχου παρουσιάζει τα καλύτερα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας, όταν δεν γίνεται προσθήκη πολυηλεκτρολύτη.

Τέλος, παρατηρείται ότι η προσθήκη λιπών συμβάλλει και στην αύξηση της παραγωγής του μεθανίου αλλά και της συγκέντρωσης του στο παραγόμενο βιοαέριο επιβεβαιώνοντας την υψηλή θερμιδική αξία των λιπών.

5.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Με την ολοκλήρωση και της παρούσας εργασίας γίνεται φανερό ότι έχουν διερευνηθεί αρκετά διαφορετικά ποσοστά περιεκτικότητας λιπών και μπορεί να

σχηματιστεί μια ικανοποιητική εικόνα για τη συμπεριφορά που θα έχει ένα σύστημα μεσόφιλης αναερόβιας χώνευσης σε ενδιάμεσες τιμές περιεκτικότητας. Βέβαια, ανάμεσα στα αποτελέσματα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία υπάρχουν αποκλίσεις και γι αυτό το λόγο ενδιαφέρον θα είχε η εστίαση στους παράγοντες που κάνουν κάθε φορά το μίγμα ιλύος-λιπών να συμπεριφέρεται και να αποδίδει διαφορετικά. Παράγοντες που θα μπορούσαν να μελετηθούν, και έχουν ήδη εν μέρει μελετηθεί, είναι η προέλευση των λιπών, η εφαρμογή διαφορετικών χρόνων παραμονής κτλ.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα αποτελούσε βεβαίως και η διερεύνηση του οριακού ποσοστού περιεκτικότητας λιπών μέχρι την αναστολή της διαδικασίας, την ποσοστιαία αύξηση της παραγωγής βιοαερίου που θα έδινε η περιεκτικότητα αυτή καθώς επίσης και το κόστος ανάκαμψης του συστήματος σε περίπτωση αναχαίτισης και η σύγκρισή του με τα οικονομικά οφέλη που θα είχε η συγχώνευση σε υψηλότερες περιεκτικότητες λιπών.

Μια άλλη σημαντική παράμετρος, που ερευνήθηκε επίσης παράλληλα με την εκπόνηση της παρούσας εργασίας από τον Φουντουλάκη Ιωσήφ, είναι η συμπεριφορά των συστημάτων συγχώνευσης σε μεγαλύτερη οργανική φόρτιση καθώς και την οριακή τιμή αυτής. Στη συγκεκριμένη περίπτωση θα μπορούσε να διερευνηθεί και η προσθήκη ιχνοστοιχείων και μικροθρεπτικών, όπως ο σίδηρος κ.α., και φυσικά η οικονομικοτεχνική σύγκριση της υψηλής οργανικής φόρτισης με προσθήκη ιχνοστοιχείων και της χαμηλότερης οργανικής φόρτισης χωρίς ιχνοστοιχεία.

Βιβλιογραφικές αναφορές

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αβραμίδης, Χ., 2011, *Διερεύνηση της επίδρασης της περιεκτικότητας των λιπών στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης μίγματος ιλύος και λιπών*, Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Αγγελής, Γ., 2000. *Ολοκληρωμένη διαχείριση αποβλήτων ελαιουργείων με χρήση αυτόνομων και συνδυασμένων βιοτεχνολογικών μεθόδων επεξεργασίας*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Ανδρεαδάκης, Α., 2008. *Εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και ιλύων*, Σημειώσεις μαθήματος Υγειονομικής Τεχνολογίας, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Ανδρεαδάκης, Α., 1986. *Εγκαταστάσεις επεξεργασίας και διάθεσης αστικών αποβλήτων*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Αντωνίου, Κ., 2008. *Αξιολόγηση λειτουργίας αναερόβιας χώνευσης σε μικρούς χρόνους παραμονής*, Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Γαβαλά, Χ., 2000. *Νέες Δυνατότητες Εφαρμογής της Τεχνολογίας της Αναερόβιας Χώνευσης*, The Technical University of Denmark.
- Γιολλάση, Μ., 2009. *Επίδραση της Αναγωγής Θεικών Ιόντων σε Μικτές Καλλιέργειες Μικροοργανισμών Αποδόμησης Τριχλωροαιθυλενίου*, Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Κάρτσωνας, Ν., 2005. *Εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης παραπροϊόντων επεξεργασίας από μικρές Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων*,

Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων με Αποκεντρωμένα Συστήματα Επεξεργασίας, Καρδίτσα.

Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας (ΚΑΠΕ), 2010. *Big East, Biogas for Eastern Europe- Εγχειρίδιο Βιοαερίου*, Αθήνα.

Κοφαχείλης, Α., 2009. *Αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ένα περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστές (PABR) και κλασματοποίηση των εκρών*, Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα στις Περιβαλλοντικές Επιστήμες, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Λειβαδάρα, Σ., 2006. *Φυσικοχημικές Μέθοδοι Προεπεξεργασίας για τη Σταθεροποίηση και τη Βελτίωση της Αφυδατωσιμότητας Ιλύων*, Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Αθήνα.

Μαμάης Δ., 2011. *Επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων και ιλύος καθαρισμού λυμάτων*, Ελληνογερμανική ανταλλαγή εμπειρίας για την «Εφαρμογή της Ευρωπαϊκής Οδηγίας για τα Αστικά Λύματα», 10&11 Οκτωβρίου 2011.

Ματζαβίνου, Π., 2009. *Βελτιστοποίηση της μεσοφιλικής και θερμοφιλικής αναερόβιας χώνευσης με προσθήκη σιδήρου*. Πτυχιακή εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα.

Οδηγία 91/271/ΕΕ «Για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων»

Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, 2005. *Εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης των παραπροϊόντων από Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων*, Αθήνα.

Φουντουλάκης, Μ., 2005. *Τύχη και Επίδραση Ξενοβιοτικών Ουσιών στην Αναερόβια Χώνευση Υγρών Αποβλήτων και Ιλύος*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

- Aitken, M., Walters, G., Crunk, P., Willis, J., Farrell, J., Schafer, P., Arnett, G., Turner B., 2005. Laboratory Evaluation of Thermophilic – Anaerobic Digestion to Produce Class A Biosolids. Stabilization Performance of a Continuous – Flow Reactor at Low Residence Time, *Water Environment Research*, Vol. 77, 3019-3027.
- ALPHA, 1997. *Standards Methods for Examination of Water and Wastewater*, 20th Edition, American Public Health Association, Washington D. C.
- Alves, M.M., Mota Vieira, J.A., Alvares Pereira, R.M., Pereira, A., Mota, M., 2001. Effect of lipids and oleic acid on biomass development in anaerobic fixed-bed reactors. Part I: biofilm growth and activity, *Water Research*, Vol. 35, 255–263.
- Andreadakis, A.D., Mamais, D., Gavalaki, E., Kampylafka, S., 2000. Sludge Utilization in Agriculture: Possibilities and Prospects in Greece, *Water Science and Technology*, Vol 46, 10.
- Angelidaki, I. and Ahring, B.K., 1992. Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion, *Applied Microbiological Biotechnology*, 37, 808-812.
- Angelidaki, I. and Ahring, B.K., 1994. Anaerobic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature, *Water Research*, Vol. 28, 727-731.
- Appels, L., Baeyens J., Degreve J., Dewil, R., 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 34, 755-781.
- Borowski, S. and Szopa, J., 2005. Experiences with the Dual Digestion of Municipal Sewage Sludge, *Bioresource Technology*, Vol. 98, 1199-1207.
- Broughton, M.J., Thiele, J.H., Birch, E.J., Cohen, A., 1998. Anaerobic batch digestion of sheep tallow, *Water Resources*, 32, 1423–8.

- Buhr, H. and Andrews, J., 1976. Review Paper: The Thermophilic Anaerobic Digestion Process, *Water Research*, Vol. 11, 129-143.
- Buswell, A.M. and Neave, S.L., 1930. Laboratory Studies of Sludge Digestion, *Illinois Division of State Water Survey*, Bulletin No. 30.
- Buswell, A.M. and Mueller, M. F., 1952, Mechanisms of Methane Fermentation, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 44, 550.
- Carballa, M., Omil, F., Ternes, T., Lema, J., 2007. Fate of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) During Anaerobic Digestion of Sewage Sludge, *Water Research*, Vol. 41, 2139-2150.
- Cavaleiro, A.J., Pereira, M.A., Alves, M., 2008. Enhancement of methane production from long chain fatty acid based effluents, *Bioresource Technology*, Vol. 99, 4086–4095.
- Chipasa, K.B., Medrzycka, Z.K., 2006. Behaviour of lipids in biological wastewater treatment processes, *Journal Industrial Microbiology Biotechnology*, Vol. 33, 635–645.
- Cirne, D.G., Paloumet, X., Bjornsson, L., Alves, M.M., Mattiasson, B., 2007. Anaerobic digestion of lipid-rich waste—Effects of lipid concentration, *Renewable Energy*, Vol. 32, 965–975.
- Cross, W.H., Chian, S.K., Pohland, F.G., Harper, S., Kharkar, S., Cheng, S.S., Lu, F., 1983. 'Anaerobic Biological Treatment of Coal Gasifier Effluent', *Biotechnology and Bioengineering Symposium*, No 12, Scott, C.D. editor., John Wiley&Sons, 349-36.
- Davidsson, E., Lovstedt, C., la Cour Jansen, J., Gruvberger, C., Aspergen, H., 2008. Co-digestion of grease trap sludge and sewage sludge, *Waste Management*, Vol. 28, 986–992.
- Einola, J.-K.M., Luostarinen, S.A., Salminen, E.A., Rintala, J.A., 2001. Screening for an optimal combination of municipal and industrial wastes and sludges

- for anaerobic co-digestion, *Proceedings of 9th World Congress on Anaerobic Digestion*, Vol. 1, 357–362, Antwerpen, Belgium.
- Elefsiniotis, P. and Oldham, W., 1993. Influence of pH on the Acid-Phase Anaerobic Digestion of Primary Sludge, *Journal Chemistry Technology Biotechnology*, Vol. 60, 89-96.
- Erhan, S.M., Kleiman, R. 1997. Biodegradation of estolides from monounsaturated fatty acids. *J Am Oil Chem Soc*, 74, 605–607
- Farina, R., Cellamare, C., Stante, L., Giordano, A., 2002. Pilot Scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor for Distillery Wastewater Treatment, *Energy and Environment*, Vol. 4.
- Ferry, J.G., 1993. *Methanogenesis- ecology, physiology, biochemistry & genetics*, Chapman and Hall Microbiology Series.
- Gerardi, M., 2003. *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, Wastewater Microbiology Series, New Jersey.
- Hill, D.T., 1982. A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis, *Trans ASAE*, Vol. 25, 1374-1380.
- Hwu, C.S., Donlon, B., Lettinga, G., 1996. Comparative toxicity of long-chain fatty acid to anaerobic sludges from various origins, *Water Science Technology*, Vol. 34, No 5-6, 351-358.
- Hwu, C.S., Lettinga, G., 1997. Acute toxicity of oleate to acetate-utilizing methanogens in mesophilic and thermophilic anaerobic sludges, *Enzyme and Microbial Technology*, Vol. 21, 297-301.
- Kabouris, J.C., Tezel, U., Pavlostathis, S.G., Engelmann, M., Dulanay, J., Gillette, R., Tood, A.C., 2009. Methane recovery from the anaerobic co-digestion of municipal sludge and FOG, *Bioresource Technology*, Vol. 100, 3701–3705.

- Koster, I.W. and Cramer A., 1987. Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain fatty acids. *Applied Environmental Microbiology*, 53, 403-409.
- Kroeker, E.J., 1979. Anaerobic Treatment Process Stability, *Journal of the Water Pollution Control Federation*, Vol. 51, 718.
- Kuang, Y., 2002. *Enhancing anaerobic degradation of lipids in wastewater by addition of co-substrate*, PhD thesis, Murdoch University.
- Kugelman, I.J. and Chin, K.K., 1971. Toxicity, Synergism, and Antagonism in Anaerobic Waste Treatment Processes, *Anaerobic Biological Treatment Processes, Advances in Chemistry, Series 105*, American Chemical Society.
- Lamb, C., Brown, D., Bottomley, M.K.V., 1977. A Chloroform Problem at Great Warford and Its Solution, *Water Pollution Control*, Vol. 76, 459.
- Lettinga, G., 1995. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems, *Antonie van Leeuwenhoek*, 67, 3–28.
- Li, Y.Y., Sasaki, H., Yamashita, K., Seki, K., Kamigochi, I., 2002. High-rate methane fermentation of lipid-rich food wastes by a high-solids co-digestion process, *Water Science Technology*, 45, 143–150.
- Lim, S., Jin Kim, B., Jeong, C., Choi, J., Ahn, Y., Chang, H., 2007. Anaerobic Organic Acid Production of Food Waste in once-a-day Feeding and drawing-off Bioreactor, *Bioresource Technology*, Vol. 99, 7866-7874.
- Lin, C.F., Shien, Y., 2001. Sludge Dewatering using Centrifuge with Thermal/Polymer Conditioning, *Water Science and Technology*, Vol. 44, 321-325.
- Loehr, RC, Roth, J.C., 1968. Aerobic degradation of long-chain fatty acid salts. *Water Pollut Control Fed* 40:R385–R403.
- Luostarinen, S., Luste, S., Sillanpaa, M., 2009. Increased biogas production at wastewater treatment plants through co-digestion of sewage sludge

- with grease trap sludge from a meat processing plant, *Bioresource Technology*, Vol. 100, 79–85.
- Luste, S. and Luostarinen, S., 2010. Anaerobic co-digestion of meat-processing by-products and sewage sludge - Effect of hygienization and organic loading rate, *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2657–2664.
- Malina, J.F. and Pohland, F.G. Jr., 1992. Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes, *Water Quality Management Library*, Vol 7.
- Mata-Alvarez, J., Mace, S., Llabris, P., 2000. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives, *Bioresource Technology*, Vol. 74, 3–16.
- Metcalf and Eddy, 1979. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse, 2nd ed.*, revised by G. Tchobanoglous, McGraw-Hill, New York, N.Y.
- Moen, G., 2003. Anaerobic Digester Foaming: Causes and Solutions, *Bellevue, Wash., Office of HDR Inc. (Omaha, Neb.)*.
- Mosey, F.E., 1976 .Assessment of the Maximum Concentration of Heavy Metals of Crude Sludge which Will Not Inhibit the Anaerobic Digestion of Sludge, *Water Pollution Control*, Vol. 75, 10.
- McCarty, P.L., 1964, Anaerobic waste treatment fundamentals, Part One, Chemistry and Microbiology, *Public Works*, 107-112.
- McCarty, P.L., 1964, Anaerobic waste treatment fundamentals, Part Two, Environmental Requirements and Control, *Public Works*, 123-126.
- Neves, L., Pereira, M.A., Mota, M., Alves, M.M., 2010. Detection and quantification of long chain fatty acids in liquid and solid samples and its relevance to understand anaerobic digestion of lipids, *Bioresource Technology*, Vol. 100, 91-96.
- McCarty, P.L., 1964, Anaerobic waste treatment fundamentals, Part Three, Toxic Materials and their control, *Public Works*, 91-94.

- Palatsi, J., Laurení, M., Andres, M.V., Flotats X., Nielsen, H.B., Angelidaki, I., 2009. Strategies for recovering inhibition caused by long chain fatty acids on anaerobic thermophilic biogas reactors, *Bioresource Technology*, Vol. 100, 4588–4596.
- Palatsi, J., Illa, J., Prenafeta-Boldi, F.X., Laurení, M., Fernandez, B., Angelidaki, I., Flotats, X., 2010. Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: Batch tests, microbial community structure and mathematical modelling, *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2243–2251.
- Parkin, G.F. and Owen, W.F., 1986. Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludges, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 112, No. 5.
- Pavlostathis, S.G., Giraldo-Gomez, E., 1991. Kinetics of anaerobic treatment, *Water Science Technology*, Vol. 24, 35-59.
- Pereira, M.A., Sousa, D.Z., Mota, M., Alves, M.M., 2004. Mineralization of LCFA associated with anaerobic sludge: kinetics, enhancement of methanogenic activity and effect of VFA, *Biotechnology Bioengineering*, Vol. 88, 502–511.
- Pitter, P., Veselsky, J., Ciperova, M., 1971. Surface Active Agents in Wastewaters. XIV. The Influence of Linear ABS on Anaerobic Sludge Digestion. Semicontinuous Laboratory Experiments, *Scientific Papers of the Institute of Chemical Technology*, F16, 37.
- Quemeneur, M., Marty, Y., 1994. Fatty acids and sterols in domestic wastewaters, *War. Res.*, Vol. 28, no. 5, 1217-1226.
- Reusser S. and Zelinka G., 2004. Laboratory-Scale Comparison of Anaerobic-Digestion Alternatives, *Water Environment Research*, Vol. 76, 360-379.
- Rinzema, A., 1993. Anaerobic digestion of long-chain fatty acids in UASB and expanded granular sludge bed reactors, *Proc. Biochem.*, 28, 527–537.

- Ros, M. and Zupancic, G. D., 2003. Thermophilic Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge, *Acta Chim. Slovenia*, Vol. 50, 359-374.
- Shin, H.S., Kim, S.H., Lee, C.Y., Nam, S.Y., 2003. Inhibitory effects of long-chain fatty acids on VFA degradation and beta-oxidation, *Water Science and Technology*, Vol. 47, 139–146.
- Silvestre, G., Rodriguez-Abalde, A., Fernandez, B., Flotats, X., Bonmati, A., 2011. Biomass adaptation over anaerobic co-digestion of sewage sludge and trapped grease waste, *Bioresource Technology*.
- Singleton, P. and Sainsbury, D., 1987. *Dictionary of microbiology*, Wiley and Sons, Chichester.
- Stronach, S.M., Rudd, T., Lester, J.N., 1986. Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment, *Springer-Verlag*, 21-38.
- Toerien, D.F. and Hattingh, W.H.J., 1969. Anaerobic digestion I: The microbiology of anaerobic digestion, *Water Res.*, Vol. 3, 385-416.
- Τσαγκαράκης, Κ., 1999. *The Treatment of Municipal Wastewater in Greece*. Ph.D. Thesis, University of Leeds, School of Civil Engineering, Leeds, UK.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1976. Anaerobic Sludge Digestion, EPA-430/9-76-001, Washington D. C.: *Office of Research and Development*.
- Van Lier J.B., Tilche, A., Ahring, B.K., Macarie, H., Moletta, R., Dohanyos, M., Hulshoff, L.W., Lens, P., Verstraete W., 2001. New perspectives in anaerobic digestion, *Water Science and Tehnology*, Vol 43, 1-48.
- Wan, C., Zhou, Q., Fu, G., Li, Y., 2011. Semi-continuous anaerobic co-digestion of thickened waste activated sludge and fat, oil and grease, *Waste Management*.
- Yang G., Shentang Dou S., Qin, S., Tong, Z., 2007. Experimental Study on Sludge Dewatering under Additives Conditioning, *International Conference on Power Engineering*, Hangzhou, China, 1256-1260.

Yang, J., 1980. The Response of Methane Fermentation to Cyanide and Chloroform,
Progress in Water Technology, Vol. 12, 977.

Παραρτήματα

Παράρτημα Ι: Πίνακες πειραματικών μετρήσεων

1^η Φάση λειτουργίας

Πίνακας 1.11: Θερμοκρασία και pH

Date	M _c		M ₆₀	
	T	pH	T	pH
20/04/11	35,0	7,37	35,0	7,30
21/04/11	35,0	7,35	35,0	7,25
22/04/11	35,0	7,38	34,5	7,24
23/04/11	35,0	7,38	35,0	7,24
24/04/11				
25/04/11	35,0	7,37	35,0	7,27
26/04/11	35,0	7,38	35,0	7,28
27/04/11	35,0	7,29	34,5	7,23
28/04/11	35,0	7,33	35,0	7,27
29/04/11	35,0	7,30	34,5	7,24
30/04/11	35,0	7,27	35,0	7,24
01/05/11	35,0	7,32	35,0	7,23
02/05/11	35,0	7,30	35,0	7,27
03/05/11	35,0	7,36	35,0	7,24
04/05/11	35,0	7,30	34,5	7,28
05/05/11	35,0	7,28	35,0	7,25
06/05/11	35,0	7,33	34,5	7,25
07/05/11	35,0	7,28	34,0	7,20
08/05/11	35,0	7,32	34,0	7,22
09/05/11	35,0	7,33	35,0	7,25
10/05/11	35,0	7,28	34,5	7,16
11/05/11	35,0	7,31	35,0	7,18
12/05/11	35,0	7,33	34,0	7,19
13/05/11	35,5	7,31	35,0	7,18
14/05/11	35,0	7,30	35,0	7,19
15/05/11	35,0	7,32	35,0	7,18
16/05/11	35,5	7,31	35,0	7,20
17/05/11	35,5	7,29	36,0	7,22
18/05/11	35,0	7,32	35,5	7,24
19/05/11	35,0	7,32	35,0	7,22
20/05/11	35,5	7,37	35,5	7,22
21/05/11	35,0	7,31	35,5	7,21
22/05/11	35,0	7,32	35,0	7,21
23/05/11	35,0	7,39	35,0	7,25
24/05/11	36,0	7,35	35,5	7,21
25/05/11	35,5	7,35	35,0	7,22
26/05/11	35,0	7,36	35,0	7,22
27/05/11	35,5	7,30	35,5	7,19
28/05/11	35,5	7,29	35,0	7,20

29/05/11	35,0	7,29	35,5	7,15
30/05/11	35,5	7,32	35,0	7,18
31/05/11	35,5	7,33	35,0	7,19
01/06/11	35,0	7,27	35,0	7,19
02/06/11	36,0	7,39	35,0	7,29
03/06/11	35,5	7,37	35,5	7,24
04/06/11	35,5	7,31	35,0	7,23
05/06/11	35,5	7,36	35,0	7,17
06/06/11	35,5	7,34	35,0	7,21
07/06/11	36,0	7,29	35,5	7,15
08/06/11	35,0	7,33	35,5	7,21
09/06/11	35,0	7,40	35,5	7,20
10/06/11	35,0	7,39	35,0	7,14
11/06/11	36,0	7,33	35,5	7,13
12/06/11	35,5	7,32	35,0	7,16
13/06/11	35,5	7,38	35,5	7,19
14/06/11	35,5	7,33	35,5	7,16
15/06/11	36,0	7,37	35,0	7,18
16/06/11	35,5	7,34	35,0	7,20
17/06/11	35,5	7,35	35,5	7,14
18/06/11	36,0	7,38	35,5	7,17
19/06/11	36,0	7,37	35,5	7,16
20/06/11	36,0	7,33	36,0	7,17
21/06/11	36,0	7,38	36,0	7,20
22/06/11	35,5	7,39	35,5	7,16
23/06/11	36,0	7,32	36,0	7,15
24/06/11	36,0	7,33	35,5	7,12
25/06/11	36,0	7,31	36,0	7,12
26/06/11	35,0	7,35	35,0	7,12
27/06/11	35,5	7,32	35,5	7,16
28/06/11	36,0	7,30	35,0	7,16
29/06/11	36,0	7,38	35,5	7,18
30/06/11	36,0	7,36	35,5	7,12
01/07/11	35,0	7,35	35,0	7,10
02/07/11	36,0	7,35	36,0	7,11
03/07/11	35,5	7,31	35,5	7,22
04/07/11	36,0	7,33		

Πίνακας 1.12: Ωριαία Παραγωγή βιοαερίου

Date	Barometric Pressure	Mc	M60
		St. Biogas Produced (cm ³ /h)	St. Biogas Produced (cm ³ /h)
19/04/11			
20/04/11	989,00	77,7	96,7
21/04/11	995,00	77,6	127,5
22/04/11	995,00	69,5	152,6
23/04/11	992,00	88,9	208,7
24/04/11	995,00		

25/04/11			
26/04/11	992,00	89,4	218,7
27/04/11	988,00	93,8	241,8
28/04/11	986,00	90,1	271,5
29/04/11	985,00	81,1	274,4
30/04/11	986,00	91,3	294,1
01/05/11	983,00	102,7	336,1
02/05/11	986,00	90,8	307,3
03/05/11	986,00	92,7	314,7
04/05/11	982,00	68,9	222,3
05/05/11	986,00	63,4	185,2
06/05/11	995,00	78,8	281,5
07/05/11	1001,00	83,9	248,2
08/05/11	994,00	124,1	287,4
09/05/11	992,00	108,9	307,1
10/05/11	994,00	160,2	350,7
11/05/11			
12/05/11	981,00	145,9	361,1
13/05/11	991,00	113,7	353,4
14/05/11	994,00	117,3	331,7
15/05/11	993,00	108,2	305,7
16/05/11	992,00	131,5	346,4
17/05/11	991,00	131,0	300,4
18/05/11	991,00	126,1	304,0
19/05/11	991,00	120,3	296,1
20/05/11	993,00	117,4	288,9
21/05/11	994,00	129,6	324,0
22/05/11	994,00	177,7	339,8
23/05/11	993,00	172,8	345,6
24/05/11	994,00	166,3	348,3
25/05/11	993,00	144,5	342,1
26/05/11	991,00	110,4	327,6
27/05/11	990,00	115,2	279,9
28/05/11	990,00	115,9	302,7
29/05/11	989,00	91,9	284,4
30/05/11	992,00	106,2	311,4
31/05/11	993,00	113,5	330,4
01/06/11	992,00	96,1	327,9
02/06/11	991,00	117,7	318,0
03/06/11	992,00	127,4	338,3
04/06/11	993,00	119,5	343,0
05/06/11	992,00	138,5	377,4
06/06/11	991,00	119,8	401,9
07/06/11	990,00	186,6	454,4
08/06/11	990,00	186,1	443,7
09/06/11	989,00	171,5	459,2
10/06/11	984,00	163,1	462,7
11/06/11	984,00	129,5	424,1
12/06/11	986,00	115,6	393,5
13/06/11	988,00	145,0	416,2
14/06/11	989,00	138,7	403,1

15/06/11	990,00	131,7	426,5
16/06/11	991,00	130,1	405,0
17/06/11	993,00	107,9	444,5
18/06/11	993,00	101,3	469,3
19/06/11	991,00	99,4	433,9
20/06/11	988,00	79,2	360,5
21/06/11	991,00	108,6	405,5
22/06/11	995,00	89,3	383,0
23/06/11	994,00	99,4	416,0
24/06/11	991,00	120,2	360,5
25/06/11	988,00	127,1	371,2
26/06/11	988,00	121,7	345,3
27/06/11	991,00	136,3	384,1
28/06/11	990,00	117,9	391,2
29/06/11	986,00	138,3	402,9
30/06/11	987,00	117,2	363,5
01/07/11	987,00	104,4	369,8
02/07/11	986,00	117,2	354,1
03/07/11	987,00	117,2	342,8
04/07/11	986,00	103,4	327,1

Πίνακας 1.13: Καταστροφή πτητικών στερεών

Date	FeedC		Date	Mcontrol			
	TS (mg/l)	VS (mg/l)		TS (mg/l)	VS (mg/l)	% VS reduction	kg VS που κατασρέφονται
24/3/11	31000	24500	23/3/11	18500	11000	55,10	0,0027
			26/3/11	19000	11500		
			31/3/11	9500	6500		
			5/4/11	20000	11000		
			12/4/11	19000	12000		
19/4/11	33500	26500	19/4/11	22000	14000	47,17	0,0025
22/4/11	28000	22500	22/4/11	11500	7000	68,89	0,0031
26/4/11	32500	25500	26/4/11	25500	16000	37,25	0,0019
28/4/11	31000	24000	28/4/11	24000	15500	35,42	0,0017
2/5/11	31000	24500	2/5/11	24500	16000	34,69	0,0017
06/05/11	37500	29000	06/05/11	21000	14000	51,72	0,003
09/05/11	39000	30000	09/05/11	23500	15000	50	0,003
12/05/11	39500	28000	12/05/11	27000	17000	39,29	0,0022
16/05/11	41500	29500	16/05/11	24000	15000	49,15	0,0029
23/05/11	33000	26000	23/05/11	26500	16500	36,54	0,0019
26/05/11	36000	27500	26/05/11	20500	12500	54,55	0,003
30/05/11	36000	27500	30/05/11	22500	13500	50,91	0,0028
02/06/11	42500	30000	02/06/11	24000	16000	46,67	0,0028
06/06/11	45500	32000	06/06/11	25000	15000	53,12	0,0034
09/06/11	42000	29500	09/06/11	25500	15000	49,15	0,0029
13/06/11	42500	29500	13/06/11	27000	15500	47,46	0,0028
16/06/11	35500	23500	16/06/11	26500	15000	36,17	0,0017
23/06/11	36000	26500	23/06/11	25500	14000	47,17	0,0025
27/06/11	38000	27500	27/06/11	28500	16000	41,82	0,0023

Date	Feed ₆₀		Date	M ₆₀			
	TS (mg/l)	VS (mg/l)		TS (mg/l)	VS (mg/l)	% VS reduction	kg VS που κατασρέφονται
24/3/11	57000	49000	23/3/11	24000	17500	64,29	0,0063
			26/3/11	30000	22000		
			31/3/11	27500	20000		
			5/4/11	27000	19000		
			12/4/11	25500	17000		
19/4/11	60000	52000	19/4/11	27000	19000	63,46	0,0066
22/4/11	59000	51000	22/4/11	27000	19500	61,76	0,0063
26/4/11	56500	48500	26/4/11	25500	18000	62,89	0,0061
28/4/11	55000	47500	28/4/11	26000	18000	62,11	0,0059
2/5/11	50000	43500	2/5/11	27000	19000	56,32	0,0049
06/05/11	65500	55500	06/05/11	27000	19000	65,77	0,0073
09/05/11	63000	53500	09/05/11	29000	20500	61,68	0,0066
12/05/11	69500	57500	12/05/11	24000	17000	70,43	0,0081
16/05/11	64500	53000	16/05/11	29500	20500	61,32	0,0065
23/05/11	62000	53000	23/05/11	30500	21000	60,38	0,0064
26/05/11	60000	48500	26/05/11	31500	21500	55,67	0,0054
30/05/11	60500	51000	30/05/11	29000	20000	60,78	0,0062
02/06/11	78500	64000	02/06/11	31500	20000	68,75	0,0088
06/06/11	62000	49500	06/06/11	32500	21500	56,57	0,0056
09/06/11	62000	50000	09/06/11	33000	22000	56,00	0,0056
13/06/11	75000	62000	13/06/11	31500	20000	67,74	0,0084
16/06/11	72000	56500	16/06/11	30500	19000	66,37	0,0075
23/06/11	70000	58500	23/06/11	31500	19000	67,52	0,0079
27/06/11	64500	53000	27/06/11	30500	19000	64,15	0,0068

Πίνακας 1.14: Καταστροφή ολικού COD

Date	Mc	M ₆₀	FeedC		Feed60	
	Final COD	Final COD	Final COD	reduction %	Final COD	reduction %
20/05/11	25862	20742	60683	57,4	123659	83,2
28/05/11	12550	24454	47115	73,4	101131	75,8
31/05/11	11782	14982	44299	73,4	113931	86,9
07/06/11	15653		66551	76,5	123831	
10/06/11	5601	19483	47245			
20/06/11	23312	38310	52191	55,3	113460	66,2
23/06/11	30358	43601	67107	54,8	137458	68,3

Πίνακας 1.15: Κολλοειδές και Διαλυτό COD

GF/C						
Date	Mc	M ₆₀	FeedC		Feed60	
	Final COD	Final COD	Final COD	reduction %	Final COD	reduction %
27/5/11						
09/06/11	744	924	7302	89,8	6022	84,7
14/06/11	616	514	8070	92,4	6150	91,6
17/06/11	602	730	4532	86,7	4891	85,1
24/06/11	692	666	4865	85,8	6222	89,3

memb0,45

Date	Mc		M ₆₀		FeedC		Feed60	
	Final COD	Final COD	Final COD	reduction %	Final COD	reduction %		
27/5/11								
09/06/11	590	873	6150	90,4	5382	83,8		
14/06/11	692	617	6918	90,0	7430	91,7		
17/06/11	397	577	3662	89,1	3739	84,6		
24/06/11	372	564	4225	91,2	5249	89,3		

Πίνακας 1.16: Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)

Date	Mc		M ₆₀	
	ml NaOH	VFAs (mg/l)	ml NaOH	VFAs (mg/l)
27/05/11	3,3	314,5	17,6	1677,4
01/06/11	7,9	752,9	8,2	781,5
08/06/11	6	571,8	9,5	905,4
22/06/11	6,2	590,9	-	-

Πίνακας 1.17: Αλκαλικότητα (Alk)

Date	Mc		M ₆₀		Fc		F ₆₀	
	ml H ₂ SO ₄	alk (mg/l)	ml H ₂ SO ₄	alk (mg/l)	ml H ₂ SO ₄	alk (mg/l)	ml H ₂ SO ₄	alk (mg/l)
8/6/2011	1,2	7200	1,1	6600	0,8	4800	0,7	4200
22/06/11	1,5	9000	-	-	0,8	4800	0,7	4200
01/07/11	1,2	7200	0,8	4800	0,7	4200	0,7	4200

Πίνακας 1.18: Λόγος VFAs/Alk

VFAs/Alk		
Mc	M60	M60+
0,08	0,14	0,26
0,07	-	0,29

Πίνακας 1.19: Δοκιμές αφρισμού

Date	Fc		F60		Mc		M60	
	Foaming Potential (ml)	Foaming Stability (sec)	FP (ml)	FS (sec)	FP (ml)	FS (sec)	FP (ml)	FS (sec)
09/06/11	260	900	530	240	455	294	450	346
13/06/11	310	900	530	220	460	315	380	180

Πίνακας 1.10: Αμμωνιακό άζωτο

Date	Mc		M ₆₀	
	Measured NH ₄ -N	Final NH ₄ -N	Measured NH ₄ -N	Final NH ₄ -N
16/06/11	1,25	2408	1,37	
21/06/11	0,99	768	1,23	814

27/06/11	0,66	472	0,90	684
----------	------	-----	------	-----

2^η Φάση λειτουργίας

Πίνακας 2.11: Θερμοκρασία και pH

Date	Mc		M ₄₀	
	T	pH	T	pH
05/07/11	35,5	7,35	35,0	7,15
06/07/11	36,0	7,35	35,5	7,23
07/07/11	36,0	7,42	35,5	7,20
08/07/11	35,5	7,38	35,0	7,20
09/07/11	35,5	7,40	35,5	7,20
10/07/11	35,5	7,32	35,5	7,21
11/07/11	35,5	7,37	35,5	7,28
12/07/11	36,0	7,37	36,0	7,29
13/07/11	36,0	7,36	35,5	7,27
14/07/11	35,5	7,39	36,0	7,28
15/07/11	36,0	7,37	35,5	7,22
16/07/11	35,0	7,42	35,0	7,25
17/07/11	36,0	7,37	35,0	7,19
18/07/11	35,5	7,38	35,5	7,24
19/07/11	36,0	7,37	36,0	7,23
20/07/11	36,0	7,38	36,0	7,24
21/07/11	35,5	7,32	35,5	7,23
22/07/11	36,0	7,31	36,0	7,16
23/07/11	36,0	7,33	35,5	7,14
24/07/11	35,5	7,30	35,5	7,20
25/07/11	36,0	7,30	35,5	7,23
26/07/11	35,5	7,27	35,5	7,18
27/07/11	36,0	-	35,0	-
28/07/11	36,0	7,28	35,5	7,26
29/07/11	36,0	7,30	35,5	7,23
30/07/11	35,5	7,25	35,0	7,20
31/07/11	36,0	7,30	35,5	7,20
01/08/11	35,5	7,31	35,5	7,28
02/08/11	36,0	7,25	35,5	7,24
03/08/11	36,0	7,30	35,5	7,27
04/08/11				
05/08/11				

Πίνακας 2.12: Ωριαία Παραγωγή Βιοαερίου

Date	Barometric Pressure	Mc	M40
		St. Biogas Produced (cm ³ /h)	St. Biogas Produced (cm ³ /h)
04/07/11			
05/07/11	990,00	96,4	279,2
06/07/11	986,00	106,9	328,0
07/07/11	987,00	110,4	279,3

08/07/11	991,00	89,2	250,0
09/07/11	993,00	83,9	248,9
10/07/11	993,00	108,2	194,8
11/07/11	989,00	96,7	192,2
12/07/11	988,00	95,8	213,0
13/07/11	988,00	99,8	228,5
14/07/11	989,00	78,6	200,9
15/07/11	990,00	78,2	263,0
16/07/11	990,00	43,0	212,7
17/07/11	986,00	99,7	325,2
18/07/11	983,00	76,1	297,6
19/07/11	984,00	64,2	315,8
20/07/11	985,00	61,3	303,6
21/07/11	981,00	59,8	281,3
22/07/11	982,00	61,1	299,7
23/07/11	986,00	46,8	245,2
24/07/11	983,00	96,0	302,5
25/07/11	980,00	110,4	267,4
26/07/11	984,00	89,6	260,1
27/07/11	991,00	94,9	258,2
28/07/11	993,00	123,1	262,8
29/07/11	987,00	80,7	247,3
30/07/11	984,00	64,8	257,9
31/07/11	985,00	78,4	255,5
01/08/11	986,00	58,9	217,0
02/08/11	987,00	70,1	255,7
03/08/11	990,00	54,7	258,8
04/08/11	991,00	62,2	234,3
05/08/11			

Πίνακας 2.13: Καταστροφή πτητικών στερεών

Date	FeedC		Date	Mcontrol			
	TS (mg/l)	VS (mg/l)		TS (mg/l)	VS (mg/l)	% VS reduction	kg VS που κατασρέφονται
07/07/11	33000	25000	07/07/11	12000	7000	72,00	0,0036
11/07/11	30000	22500	11/07/11	26500	15500	31,11	0,0014
14/07/11	21000	13500	14/07/11	25500	15000	-11,11	-0,0003
18/07/11	25000	16500	18/07/11	24000	14000	15,15	0,0005
21/07/11	23000	15000	21/07/11	23000	13500	10,00	0,0003
25/07/11	40500	28500	25/07/11	23000	13000	54,39	0,0031
28/07/11	26000	19000	28/07/11	23500	13500	28,95	0,0011
01/08/11	25000	18000	01/08/11	21000	12000	33,33	0,0012

Date	Feed ₄₀		Date	M ₄₀			
	TS (mg/l)	VS (mg/l)		TS (mg/l)	VS (mg/l)	% VS reduction	kg VS που κατασρέφονται
07/07/11	51000	42000	07/07/11	33500	21500	48,81	0,0041
11/07/11	51500	40500	11/07/11	32500	20000	50,62	0,0041
14/07/11	65500	50000	14/07/11	33000	21000	58,00	0,0058
18/07/11	57000	43000	18/07/11	34000	21000	51,16	0,0044
21/07/11	57500	44000	21/07/11	35000	21500	51,14	0,0045

25/07/11	58500	45000	25/07/11	36000	22000	51,11	0,0046
28/07/11	56500	45000	28/07/11	35500	21500	52,22	0,0047
01/08/11	55000	43500	01/08/11	36000	22000	49,43	0,0043

Πίνακας 2.14: Καταστροφή ολικού COD

Date	Mc	M ₄₀	FeedC		Feed40	
	Final COD	Final COD	Final COD	reduction %	Final COD	reduction %
08/07/11	22833	38151	53787	57,5	99420	61,6
15/07/11	28577	48841	25865		108833	55,1
19/07/11	23075	57340	22247		118256	51,5
22/07/11	15129		32179	53,0		
26/07/11	17447	72900			132327	44,9
29/07/11	35324	39794	39462	10,5	99717	60,1
01/08/11	22909	39794	33669	32	99386	60

Πίνακας 2.15: Κολλοειδές και Διαλυτό COD

GF/C

Date	Mc	M ₄₀	FeedC		Feed40	
	Final COD	Final COD	Final COD	reduction %	Final COD	reduction %
07/07/11	513	807	4686	89,1	6683	87,9
21/07/11	469	685	3098	84,9	5663	87,9
28/07/11	645	672	2828	77,2	4718	85,8

memb

Date	Mc	M ₄₀	FeedC		Feed40	
	Final COD	Final COD	Final COD	reduction %	Final COD	reduction %
07/07/11	461	500	3816	87,9	5633	91,1
21/07/11	334	442	2909	88,5	5339	91,7
28/07/11	253	510	2531	90,0	3638	86,0
04/08/11						

Πίνακας 2.16: Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs)

Date	Mc		M ₄₀	
	ml NaOH	VFAs (mg/l)	ml NaOH	VFAs (mg/l)
06/07/11	4,1	390,8	7	667,2
13/07/11	5,7	543,3	4,6	438,4
20/07/11	5,9	562,3	8,3	791,1
27/07/11	11	1048,4	7	667,2
03/08/11	4,5	428,9	7,1	676,7

Πίνακας 2.17: Αλκαλικότητα (Alk)

Date	Mc		M ₄₀		Fc		F ₄₀	
	ml H ₂ SO ₄	alk (mg/l)	ml H ₂ SO ₄	alk (mg/l)	ml H ₂ SO ₄	alk (mg/l)	ml H ₂ SO ₄	alk (mg/l)
06/07/11	1,3	7800	0,8	4800	0,6	3600	0,5	3000

13/07/11	1,2	7200	1	6000	0,5	3000	1,8	
20/07/11	1,5	9000	1	6000	0,5	3000	0,8	4800
27/07/11	1	6000	1,1	6600	0,7	4200	0,8	4800
03/08/11	1	6000	1,1	6600	0,6	3600	0,8	4800

Πίνακας 2.18: Λόγος VFAs/Alk

VFAs/Alk	
Mc	M40
0,05	0,14
0,08	0,07
0,06	0,13
0,17	0,10
0,07	0,10

Πίνακας 2.19: Δοκιμές αφρισμού

Date	Fc		F40		Mc		M40	
	Foaming Potential (ml)	Foaming Stability (sec)	FP (ml)	FS (sec)	FP (ml)	FS (sec)	FP (ml)	FS (sec)
18/07/11	330	420	540	320	320	160	360	115
25/07/11	230	900	620	-	500	140	450	125
01/08/11	630	-	560	900			540	180
05/08/11	190	900	320	400	400	135	480	200

Πίνακας 2.110: Αμμωνιακό άζωτο

Date	Mc		M ₄₀	
	Measured NH ₄ -N	Final NH ₄ -N	Measured NH ₄ -N	Final NH ₄ -N
18/07/11	2,41	493	0,47	389
25/07/11	0,72	570	0,79	604
02/08/11	0,40	304	0,60	454
04/08/11	1,14	867	1,04	769

Παράρτημα II: Πρότυπη καμπύλη COD

Για τη μέτρηση του COD κατασκευάστηκε μία πρότυπη καμπύλη, όπως ήδη ειπώθηκε στο κεφάλαιο 3. Από το stock οξικού οξέος, με συγκέντρωση 20000 mg/L, κατασκευάστηκαν 13 δείγματα (συμπεριλαμβανομένου και του 'Blank') με διαφορετικές αραιώσεις, ώστε να καλύπτουν ένα εύρος τιμών από 100-14000 mg/L. Χρησιμοποιώντας, λοιπόν, το νόμο της αραιώσης, η παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων γίνεται ως εξής:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \Leftrightarrow V_1 = \frac{C_2}{C_1} * V_2$$

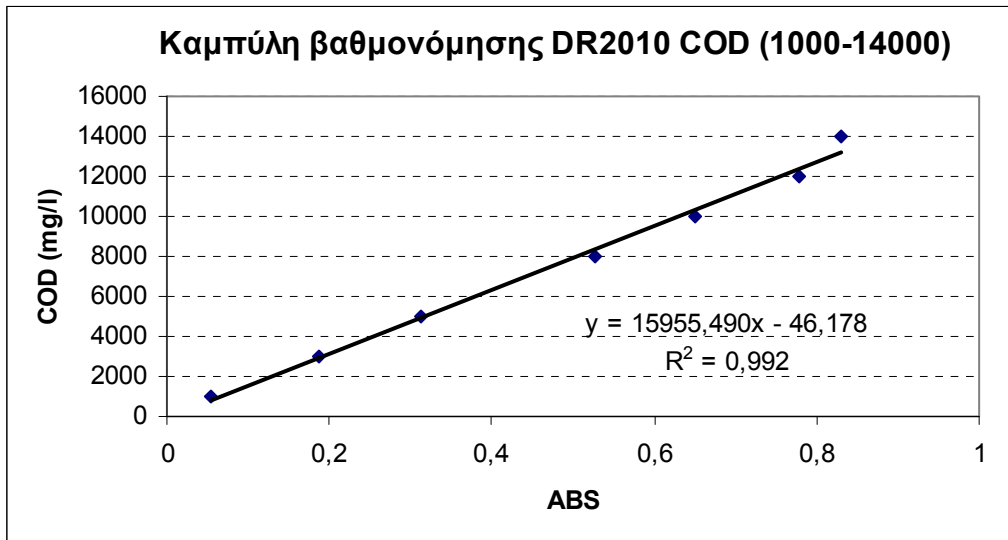
Θεωρώντας ως όγκο τελικού διαλύματος (V_2) τα 25 ml και με συγκέντρωση αρχικού διαλύματος οξικού οξέος (C_1) 20000 mgr/l, έχουμε :

Πίνακας II.1

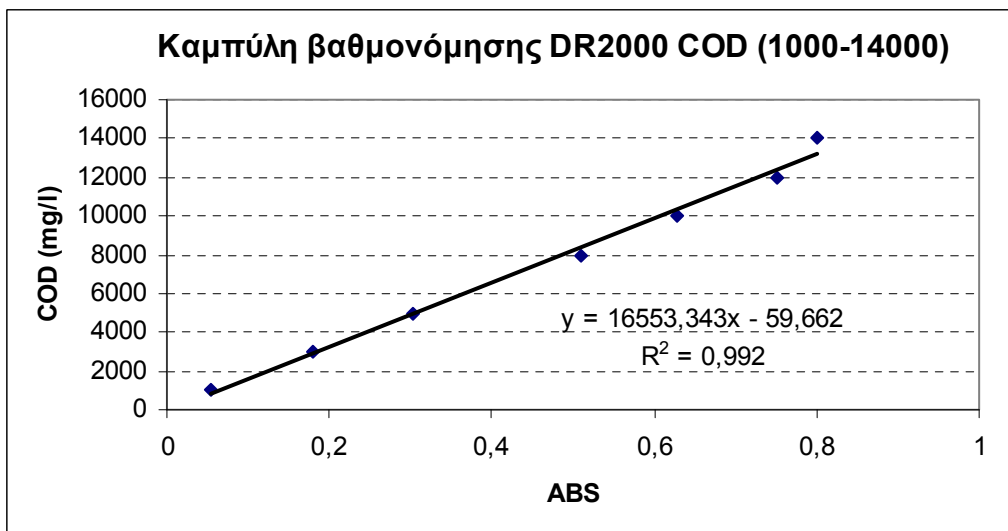
V_1 (ml)	C_2 (mg/L)
0.125	100
0.375	300
0.625	500
1	800
1.25	1000
1.75	1400
3.125	2500
6.25	5000
8.75	7000
11.25	9000
13.75	11000
17.5	14000

Όπου με V_1 συμβολιζόταν ο όγκος του διαλύματος που λαμβάναμε από το stock για την παρασκευή των δειγμάτων και με C_2 συμβολιζόταν η συγκέντρωση του παρασκευαζόμενου αραιωμένου δείγματος. Στην συνέχεια, ακολουθείται η διαδικασία, που περιγράφηκε λεπτομερώς στο κεφάλαιο 3, για την μέτρηση του COD.

Διάγραμμα II.1: Καμπύλη βαθμονόμησης COD

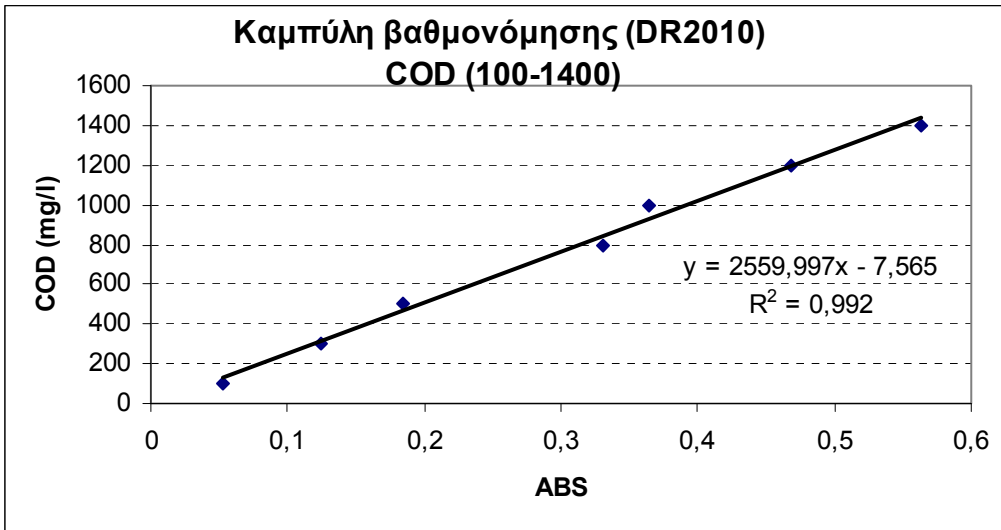


Διάγραμμα II.2: Καμπύλη βαθμονόμησης COD

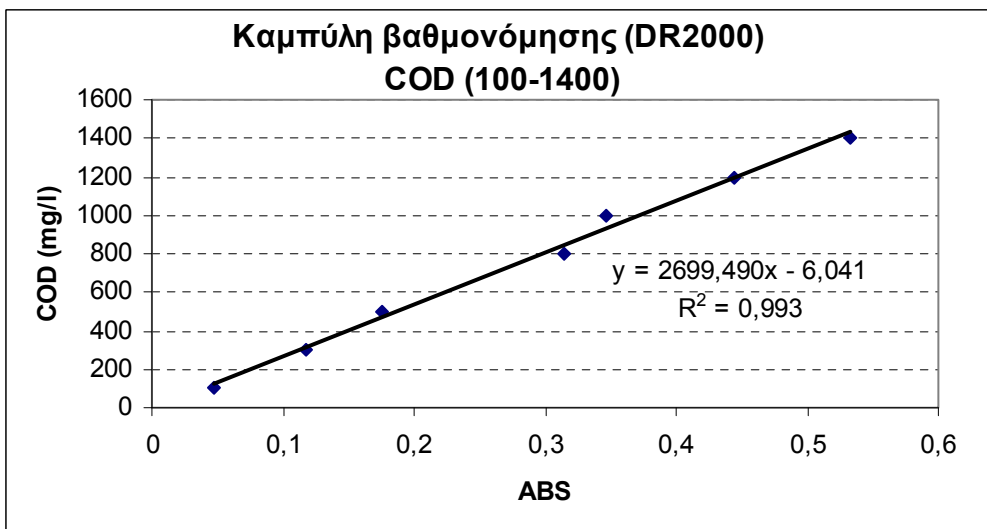


Άρα, οι καμπύλες $y=15955,490 \cdot x - 46,178$ και $y=16553,343x - 59,662$ χρησιμοποιήθηκαν για συγκεντρώσεις COD από 0-15000 mg/l, ανάλογα κάθε φορά σε ποιο φασφατοφωτόμετρο γινόταν η μέτρηση. Και οι δύο καμπύλες έχουν ικανοποιητικό συντελεστή συσχέτισης ($R=0,992$).

Διάγραμμα II.3: Καμπύλη βαθμονόμησης COD



Διάγραμμα II.4: Καμπύλη βαθμονόμησης COD



Παράρτημα III: Παράγοντας ανάκτησης για τη μέτρηση των VFAs

Για την μέτρηση της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σκοπό τον υπολογισμό του παράγοντα ανάκτησης.

Αρχικά, αραιώθηκε κατάλληλος όγκος οξικού οξέος 10000 mg/L, έτσι ώστε να κατασκευαστούν δυο δείγματα με τελική συγκέντρωσή 500 mg/L. Μετά έγινε η απόσταξη των δύο δειγμάτων, όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3, όπου μετρήθηκε και η συγκέντρωσή τους (a). Η ίδια διεργασία ακολουθήθηκε, χωρίς την απόσταξη, για την μέτρηση της ακριβούς συγκέντρωσης (b). Ο παράγοντας ανάκτησης υπολογίζεται ως εξής:

$$f = \frac{a}{b}$$

Η διαδικασία αυτή έγινε τρεις φορές και υπολογίστηκε ο μέσος όρος του παράγοντα ανάκτησης. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας III.1

Varx	Vtel	ml NaOH	b	Varx	Vtel	ml NaOH	a	f
10,7	38,3	27,6	1656	5,6	28,2	22,6	904	0,57
50,4	74,9	24,5	1470	15,1	40,5	25,4	1016	0,64
3,7	30,6	26,9	1614	19,6	46,2	26,6	1064	0,67
		26,9	1580				995	0,63