



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

***Αξιοποίηση διοξειδίου του άνθρακα και αναβάθμιση
βιοαερίου με χρήση πράσινου υδρογόνου σε
αντιδραστήρα TBR***

Διπλωματική Εργασία

Αγγελική Μαρκοπούλου

Επιβλέπων καθηγητής : Λυμπεράτος Γεράσιμος, Καθηγητής Σχολής Χημικών
Μηχανικών ΕΜΠ

Συνεπιβλέπουσα : Δρ. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου (ΕΔΙΠ ΧΜ)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και αποτελεί την ολοκλήρωση ενός σημαντικού κεφαλαίου της φοιτητικής και επιστημονικής μου πορείας.

Θα ήθελα κατ' αρχάς να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Καθηγητή κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο, επιβλέποντα της παρούσας εργασίας, για την εμπιστοσύνη και τη στήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Η ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα αντικείμενο αιχμής σε ένα απαιτητικό ερευνητικό περιβάλλον ήταν για μένα πολύτιμη.

Ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη οφείλω στη Δρ. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου για την ουσιαστική της συμβολή στην πορεία της εργασίας. Με συνέπεια, διάθεση για συνεργασία και βαθιά γνώση του αντικειμένου, υπήρξε σταθερό σημείο αναφοράς, προσφέροντάς μου πολύτιμη καθοδήγηση και την ελευθερία να εξερευνήσω ερευνητικά ερωτήματα με κριτική σκέψη και πρωτοβουλία.

Καθοριστική και απαραίτητη ήταν και η παρουσία του υποψήφιου διδάκτορα Χάρη Παυλόπουλου, τον οποίο ευχαριστώ θερμά. Η καθημερινή του υποστήριξη, η προσήλωση στη λεπτομέρεια και η προθυμία του να συζητήσει κάθε απορία ή ιδέα, ανεξαρτήτως ώρας ή φόρτου εργασίας, συνέβαλαν ουσιαστικά στην εξέλιξη της εργασίας. Πέρα από την επιστημονική του καθοδήγηση, ο Χάρης διαμόρφωσε ένα υποστηρικτικό περιβάλλον, στο οποίο ένιωσα ελεύθερη να εκφραστώ, να πειραματιστώ και τελικά να εξελιχθώ. Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της ερευνητικής ομάδας για την πολύτιμη βοήθειά τους, την άψογη συνεργασία και το θετικό κλίμα που διαμορφώθηκε στο εργαστήριο, κάνοντας την καθημερινότητα πιο δημιουργική και ευχάριστη.

Σε προσωπικό επίπεδο, αισθάνομαι βαθιά ευγνωμοσύνη προς την οικογένειά μου για τη διαρκή τους στήριξη, την εμπιστοσύνη και την υπομονή τους σε κάθε μου προσπάθεια. Η παρουσία τους υπήρξε ακλόνητο θεμέλιο σε κάθε μου βήμα. Ιδιαίτερες ευχαριστίες απευθύνω στο αγόρι μου, για την ουσιαστική και διακριτική του παρουσία σε όλη τη διάρκεια αυτής της απαιτητικής πορείας καθώς και στις φίλες μου για την αδιάκοπη παρουσία, το χιούμορ και την αληθινή στήριξη που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια. Οι στιγμές που μοιραστήκαμε εντός και εκτός του πανεπιστημίου αποτελούν για μένα ένα από τα πιο πολύτιμα κομμάτια αυτής της διαδρομής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παγκόσμια προσπάθεια απεξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα, σε συνδυασμό με την ανάγκη περιορισμού των συνεπειών της κλιματικής αλλαγής, καθιστά αναγκαία την προώθηση εναλλακτικών ενεργειακών λύσεων με μηδενικές εκπομπές άνθρακα. Στο πλαίσιο αυτό, η μετάβαση σε ένα βιώσιμο ενεργειακό σύστημα, που βασίζεται κυρίως στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, αντιμετωπίζει τεχνικές δυσκολίες που σχετίζονται με τη διαλείπουσα φύση της παραγωγής, την αποθήκευση και την εξισορρόπηση προσφοράς και ζήτησης.

Μια εξελισσόμενη τεχνολογία που αναδεικνύεται ως καίριο εργαλείο για την αξιοποίηση της πλεονάζουσας πράσινης ενέργειας είναι η διεργασία Power-to-Methane (PtM). Η μέθοδος αυτή αξιοποιεί το υδρογόνο που παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης, σε συνδυασμό με διοξείδιο του άνθρακα, προκειμένου να συντελέσει στη βιολογική παραγωγή μεθανίου, με τη δράση εξειδικευμένων μικροοργανισμών. Το προϊόν της διεργασίας είναι μεθάνιο υψηλής καθαρότητας, κατάλληλο για άμεση χρήση σε δίκτυα διανομής φυσικού αερίου, καθιστώντας την τεχνολογία ιδιαίτερα ελκυστική για την κυκλική αξιοποίηση του άνθρακα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη και πειραματική διερεύνηση της λειτουργίας ενός αναερόβιου αντιδραστήρα τύπου Trickle Bed Reactor (TBR), σχεδιασμένου για τη βελτιστοποίηση της μεταφοράς μάζας μεταξύ αερίου και υγρής φάσης κατά τη διεργασία μεθανογένεσης. Ο αντιδραστήρας, συνολικού όγκου 51 λίτρων σε πληρωτικά υλικά, λειτούργησε υπό μεσόφιλες συνθήκες (39°C) και ατμοσφαιρική πίεση για συνολική χρονική περίοδο 166 ημερών. Ως αρχικό βιοκατάλυμα χρησιμοποιήθηκε ενεργός ιλύς προερχόμενη από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων, ενώ η αναλογία των τροφοδοτούμενων αερίων H₂ και CO₂ διατηρήθηκε στο στοιχειομετρικό 4:1.

Κατά τη διάρκεια των επιμέρους φάσεων λειτουργίας, αξιολογήθηκαν διαφορετικά μίγματα αερίων για την προσομοίωση πραγματικών ρευμάτων βιοαερίου, καθώς και η επίδραση παραμέτρων όπως η πίεση, η σύνθεση της τροφοδοσίας και η μικροβιακή δραστηριότητα. Στην τέταρτη φάση πειραμάτων, όπου εφαρμόστηκε μείγμα CH₄/CO₂ (85:25) – αντίστοιχο με αυτό που παρατηρείται σε αντιδραστήρες τύπου UASB – καταγράφηκε η μέγιστη παραγωγή μεθανίου: 3,93 L/LEMPTY_BED/d, με τροφοδοσία H₂ ίση με 14,10 L/LEMPTY_BED/d και συγκέντρωση μεθανίου (μαζί με N₂) 80,8%.

Με την ενίσχυση της μικροβιακής κοινότητας μέσω επιπλέον προσθήκης ενεργού ιλύος, η απόδοση του αντιδραστήρα αυξήθηκε σημαντικά, φτάνοντας τα 10,6 L/LEMPTY_BED/d, με περιεκτικότητα εξόδου σε CH₄+N₂ της τάξης του 91,5%. Επιπλέον, η στοχευμένη αύξηση του επιπέδου αμμωνιακού αζώτου (N-NH₃ > 2500 mg/L) με χρήση NH₄Cl είχε ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων – ιδίως του οξικού – μέσω αναστολής της οξικοκλαστικής οδού, χωρίς να επηρεαστεί αρνητικά η δράση των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων.

Η μελέτη αυτή ενισχύει την κατανόηση της βιολογικής μεθανογένεσης υπό συνθήκες κοντά σε πραγματικά σενάρια εφαρμογής, και επιβεβαιώνει την τεχνικοοικονομική σκοπιμότητα της

χρήσης TBR αντιδραστήρων ως κρίσιμο κρίκο στην ενεργειακή αξιοποίηση του πλεονάζοντος υδρογόνου και του CO₂.

Λέξεις-κλειδιά:

Power-to-Methane, βιολογική μεθανογένεση, Trickle Bed Reactor, ανανεώσιμη ενέργεια, μεθάνιο, υδρογόνο, CO₂, βιοαέριο, υδρογονοτροφικά μεθανογόνα, ενεργειακή μετάβαση, αμμωνιακό άζωτο.

ABSTRACT

Global efforts to reduce dependency on fossil fuels, coupled with the urgent need to address climate change, underscore the importance of transitioning to low-carbon energy alternatives. In this context, moving towards a sustainable energy system based primarily on renewable sources presents various technical challenges, particularly those related to the intermittent nature of energy production, storage capacity, and grid balancing.

An emerging technology with strong potential for utilizing surplus renewable energy is the Power-to-Methane (PtM) process. This approach converts hydrogen—produced via electrolysis—together with carbon dioxide into methane through the biological activity of specific microorganisms. The resulting methane is of high quality and suitable for direct injection into natural gas networks, making this pathway particularly attractive for circular carbon utilization.

This thesis focuses on the experimental investigation of an anaerobic Trickle Bed Reactor (TBR), specifically designed to optimize gas-liquid mass transfer during methanogenesis. The reactor, with a total packed bed volume of 51 liters, operated under mesophilic conditions (39°C) and atmospheric pressure for a total duration of 166 days. Activated sludge from a municipal wastewater treatment facility was used as the inoculum, and the feed gas ratio of H₂ to CO₂ was maintained at the stoichiometric value of 4:1.

Different phases of operation were examined, with various synthetic gas mixtures used to simulate real biogas compositions, along with assessment of key process parameters such as gas pressure, feed composition, and microbial performance. In the fourth operational phase, a CH₄/CO₂ mixture (85:25)—similar to that produced in UASB-type digesters—was applied, yielding the highest methane productivity recorded: 3.93 L/LEMPTY_BED/d, with H₂ feeding rate of 14.10 L/LEMPTY_BED/d and CH₄+N₂ output concentration of 80.8%.

Following the addition of extra activated sludge to enhance the hydrogenotrophic methanogenic community, methane productivity increased significantly to 10.6 L/LEMPTY_BED/d, with an outlet concentration (CH₄+N₂) of 91.5%. Moreover, elevated levels of ammoniacal nitrogen (N-NH₃ > 2500 mg/L) achieved through NH₄Cl addition were found to suppress volatile fatty acid production—particularly acetate—by inhibiting the acetoclastic pathway, without substantially affecting hydrogenotrophic methanogen growth.

This study contributes to a deeper understanding of biological methanation under near-realistic conditions and supports the technical and economic feasibility of using TBR reactors as a key solution for converting excess hydrogen and CO₂ into storable renewable methane.

Keywords:

Power-to-Methane, biological methanation, Trickle Bed Reactor, renewable energy, methane, hydrogen, CO₂, biogas, hydrogenotrophic methanogens, energy transition, ammoniacal nitrogen.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	12
Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό μέρος.....	14
Ενότητα 2.1 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	14
Ενότητα 2.2 Μετατροπή και τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας.....	15
Ενότητα 2.3 Power-to-Gas	16
Ενότητα 2.4 Ηλεκτρόλυση Νερού	17
Ενότητα 2.5 Καταλυτική Μεθανοποίηση	19
Ενότητα 2.6 Βιολογική Μεθανοποίηση	20
Ενότητα 2.7 Ο Ρόλος του μικροβιώματος στη βιολογική μεθανοποίηση.....	20
2.7.1 Ομοοξεογένεση.....	22
2.7.2 Οξεοκλαστική Οδός (Acetoclastic Pathway).....	23
2.7.3 Υδρογονοτροφική μεθανογένεση.....	23
Ενότητα 2.8 Συστήματα In-Situ.....	24
Ενότητα 2.9 Ex-situ συστήματα	26
Ενότητα 2.10 Θεωρία των δύο λεπτών στρωμάτων.....	27
Ενότητα 2.11 Τύποι Αντιδραστήρων	28
2.11.1 Αντιδραστήρας Συνεχούς Λειτουργίας και Πλήρους Ανάμιξης (CSTR)	28
2.11.2 Αντιδραστήρας Κοίλων Ινών (HollowFiberReactor, HFR).....	29
2.11.3 Αντιδραστήρας Στήλης Φυσαλίδων (BubbleColumnReactor, BCR)	29
2.11.4 Αντιδραστήρας Στάγδην Κλίνης (TrickleBedReactor, TBR).....	30
2.12. Πληρωτικό υλικό.....	31
Ενότητα 2.13 Λειτουργικές συνθήκες.....	31
2.13.1 Θερμοκρασία	31
2.13.2 Πίεση.....	32
2.13.3. pH – Μέτρο Οξύτητας.....	32
2.13.4 Ρυθμός Διαβροχής και Ανακυκλοφορίας Υγρού Μέσου στον Πληρωμένο Όγκο	34
2.13.5 Θρεπτικά Συστατικά και Ιχνοστοιχεία	34
2.13.6 Αμμωνιακό Άζωτο (NH_4^+).....	35
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος.....	36
Ενότητα 3.1 Πειραματική Διάταξη.....	36
3.1.2 Διαμόρφωση του packed-bed	36

3.1.3 Δοχείο Αποθήκευσης Υγρού Μέσου.....	38
3.1.4 Υποστηρικτικός Εξοπλισμός.....	39
3.1.5 Σύστημα Θέρμανσης Αντιδραστήρα.....	41
3.1.6 Σύστημα Ασφαλείας για την Ανίχνευση και Αντιμετώπιση Διαρροής Υδρογόνου	42
3.1.7 Διάταξη Παραγωγής, Αποθήκευσης και Τροφοδοσίας Πράσινου Υδρογόνου	44
Ενότητα 3.2 Πειραματική Διαδικασία:	45
3.2.1 Προετοιμασία του Εμβολιαζόμενου Μέσου	45
3.2.2 Διαδικασία Εκκίνησης του Αντιδραστήρα (Start-up)	47
3.2.3 Μέτρο της Οξύτητας – pH.....	47
3.2.4 Προσδιορισμός αλκαλικότητας διαλύματος	48
3.2.5 Προσδιορισμός Ολικών και Πτητικών Στερεών (TS / VS)	50
3.2.6 Προσδιορισμός Ολικών και Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS / VSS).....	51
3.2.7 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (Volatile Fatty Acids - VFAs)	52
3.2.8 Ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία (GasChromatography – GC).....	53
3.2.9 Υγρή Χρωματογραφία (High Performance Liquid Chromatography - HPLC).....	54
3.2.10. Προσδιορισμός Αμμωνιακού Αζώτου (N–NH ₃)	56
3.2.11 Μέτρηση Σύστασης Αερίου Φάσης	58
3.2.12 Προσδιορισμός Παραγωγικότητας Βιομεθανίου	59
3.2.13 Προσδιορισμός συγκέντρωσης φωσφορικών	61
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα και σχολιασμός	62
Ενότητα 4.1 Βασικά χαρακτηριστικά εμβολιαζόμενου μέσου	66
Ενότητα 4.2 Δεδομένα αέριας τροφοδοσίας συστήματος.....	68
4.2.1 Φάση 1	68
4.2.2 Φάση 2	69
4.2.3 Φάση 3	70
4.2.4 Φάση 4	70
Ενότητα 4.3: Χαρακτηριστικά Σύστασης και Ρυθμός Παραγωγής Αναβαθμισμένου Βιομεθανίου	71
4.3.1 Σχολιασμός συστασης παραγόμενου βιοαερίου φάσης 1.....	73
4.3.2 Σχολιασμός συστασης παραγόμενου βιοαερίου φάσης 2.....	74
4.3.3 Σχολιασμός συστασης παραγόμενου βιοαερίου φάσης 3.....	75
4.3.4 Σχολιασμός συστασης παραγόμενου βιοαερίου φάσης 4.....	76
Ενότητα 4.4: Βαθμός Μετατροπής	79

4.4.1 Βαθμοί απόδοσης φάσης 1	82
4.4.2 Βαθμοί απόδοσης φάσης 2	83
4.4.3 Βαθμοί απόδοσης φάσης 3	84
4.4.4 Βαθμοί απόδοσης φάσης 4	85
Ενότητα 4.5 Ποσοστιαία συσταση αρχικού και αναβαθμισμένου βιοαερίου	85
Ενότητα 4.6 pH και αλκαλικότητα	87
4.6.1. Φάση 1	89
4.6.2. Φάση 2	89
4.6.3 Φάση 3	90
4.6.4 Φάση 4	91
Ενότητα 4.7 Αμμωνιακό Άζωτο	91
Ενότητα 4.8 Πτητικά Λιπαρά Οξέα	93
Ενότητα 4.10 Φωσφορικά	95
Ενότητα 4.11 Προσθήκη θρεπτικών συστατικών	96
Ενότητα 4.12 Ολικά Στερεά (TS) και πτητικά Στερεά (VS)	97
Κεφάλαιο 5: Σύγκριση αποτελεσμάτων με βιβλιογραφία	98
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα	106
Κεφάλαιο 7: Προτάσεις βελτίωσης	107
Βιβλιογραφία	108

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 Ποσοστά διείδυσης των ανανεωσιμων πηγών ενέργειας στην Ευρωπαϊκή Ένωση (2023) ^[2] ..	12
Εικόνα 2: Διάγραμμα τεχνολογίας Power-to-Methane: μετατροπή ενέργειας σε CH ₄ ^[3]	13
Εικόνα 3 Εξέλιξη της κατανάλωσης ενέργειας ανά πηγή από το 2000 έως το 2022 ^[6]	14
Εικόνα 4 Σύγκριση τεχνολογιών αποθήκευσης ως προς διάρκεια και χωρητικότητα ^[3]	15
Εικόνα 5 Αρχές λειτουργίας αλκαλικής, μεμβρανικής και στερεάς ηλεκτρόλυσης νερού	19
Εικόνα 6: Οπτική αναπαράσταση της διάταξης ενός TBR, ενός από τα πλέον υποσχόμενα είδη αντιδραστήρων για τη διεργασία της βιομεθανοποίησης. [70]	31
Εικόνα 7: Διάγραμμα ροής ημι-πιλοτικού αντιδραστήρα TBR	36
Εικόνα 8: Πληρωτικό υλικό υψηλής ειδικής επιφάνειας (955m ² /m ³) HXF13KLL+	37
Εικόνα 9: Πληρωτικό υλικό χαμηλής ειδικής επιφάνειας (420m ² /m ³) HXF25KLL	37
Εικόνα 10: Κατανομή του υλικού πλήρωσης στον εσωτερικό όγκο του αντιδραστήρα	38
Εικόνα 11: Δοχείο συλλογής και αποθήκευσης του υγρού θρεπτικού διαλύματος	39
Εικόνα 12: Αντλία διαβροχής και ανάμιξης VPER-HF 100	40

Εικόνα 13: Αντλία τροφοδότησης διαλυμάτων θρεπτικών συστατικών (VPER-N-1-3).....	40
Εικόνα 14: Ανοξείδωτο θερμαντικό δοχείο για παροχή θερμού νερού στο αντιδραστήρα.....	42
Εικόνα 15: Ανιχνευτής συγκέντρωσης υδρογόνου στον αέρα.....	43
Εικόνα 16: Ηλεκτροβάννα για τη διακοπή παροχής αερίου υδρογόνου.....	43
Εικόνα 17: Διάγραμμα ροής της εγκατάστασης του δικτύου πράσινου υδρογόνου.....	45
Εικόνα 18: Ηλεκτρονικό πεχάμετρο SanxinPHS-3D-01 LabpHMeter και ηλεκτρόδιο HANNAinstrumentsHI1230	48
Εικόνα 19: Εργαστηριακή διάταξη για τον προσδιορισμό της αλκαλικότητας.....	49
Εικόνα 20: Αέριος χρωματογράφος SHIMADZUAOC-20s με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID) για τον προσδιορισμό VFAs.	54
Εικόνα 21: Υγρός Χρωματογράφος Υψηλής Απόδοσης Agilent 1260 InfinityII.	56
Εικόνα 22: ΦωτόμετροAquaculturePhotometerHI83303.	58
Εικόνα 23: Δειγματοληπτική σακούλα αερίων.....	59
Εικόνα 24: Φορητός Αναλυτής βιο-αερίου GFM 406.....	59
Εικόνα 25: Πειραματική διάταξη προσδιορισμού ροής εξόδου βιοαερίου με ανάστροφο κύλινδρο.	61
Εικόνα 26 Ειδικά αντιδραστήρια R1 και R2 για τον προσδιορισμό φωσφορικών.....	62
Εικόνα 27 Φωτόμετρο NANOCOLOR 500 D.....	62

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Φάσεις Λειτουργίας , με ροή αερίων σε ml/min	64
Πίνακας 2 Φάσεις Λειτουργίας, παροχές εισόδου αερίων σε (L/LEMPY_BED/d).....	66
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά ενεργού υλός και αρχικές συγκεντρώσεις πτητικών λιπαρών οξέων.....	67
Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στο εμβολιαζόμενο μέσο με χρήση ICP-OES και σύγκριση με προτεινόμενες βιβλιογραφικές τιμές.	67
Πίνακας 5: Ελάχιστη, Μέγιστη και μέση παραγωγικότητα μεθανίου στην έξοδο σε mL/min ανά φάση .	78
Πίνακας 6: Ελάχιστη, Μέγιστη και μέση παραγωγικότητα μεθανίου στην έξοδο σε L/LEMPY-BED/d ανά φάση	78
Πίνακας 7: Ελάχιστο, Μέγιστο και Μέσο Ποσοστό μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο ανά φάση.....	79
Πίνακας 8: Αναλυτικοί υπολογισμοί βαθμού μετατροπής κάθε χημικού στοιχείου.....	80
Πίνακας 9: Ελάχιστη, Μέγιστη και μέση απόδοση και βαθμός μετατροπής κατά την φάση 1.....	83
Πίνακας 10: Ελάχιστη, Μέγιστη και μέση απόδοση και βαθμός μετατροπής κατά την φάση 2.....	84
Πίνακας 11: Ελάχιστη, Μέγιστη και μέση απόδοση και βαθμός μετατροπής κατά την φάση 3.....	85
Πίνακας 12: Ελάχιστη, Μέγιστη και μέση απόδοση και βαθμός μετατροπής κατά την φάση 4.....	85
Πίνακας 13: Σύγκριση όγκου και είδους πληρωτικών υλικών μεταξύ της παρούσας μελέτης και της μελέτης των Strübingetal., 2017.....	98
Πίνακας 14: Παροχή H ₂ , παραγωγικότητα [L/LEMPY-BED/d], ποσοστό CH ₄ στο παραγόμενο αέριο και χρόνος παραμονής αερίων, ανά φάση και για τη βέλτιστη ημέρα λειτουργίας του συστήματος TBREMΠ.	100
Πίνακας 15: Παροχή H ₂ , παραγωγικότητα [L/LTBR/d], ποσοστό CH ₄ στο παραγόμενο αέριο και χρόνος παραμονής αερίων, ανά φάση και για τη βέλτιστη ημέρα λειτουργίας του συστήματος TBREMΠ.	101

Πίνακας 16: Παροχή εισερχόμενου H ₂ , παραγωγικότητα [L/LTRICKLE_BED/d], ποσοστό μεθανίου στο παραγόμενο αέριο και χρόνος παραμονής αερίων, σύμφωνα με τη μελέτη των Strübingetal. (2017)..	101
Πίνακας 17: Παροχή εισόδου H ₂ , παραγωγικότητα (σε L/LTRICKLE_BED/d) και ποσοστό μεθανίου στο αέριο προϊόν και χρόνος παραμονής αερίων στην μελέτη του Rachbaueretal.,2016	104
Πίνακας 18: Παροχή εισόδου H ₂ , παραγωγικότητα (σε L/LTRICKLE_BED/d) και ποσοστό μεθανίου στο αέριο προϊόν και χρόνος παραμονής αερίων στην μελέτη του Burkhardtetal.,2014.....	104

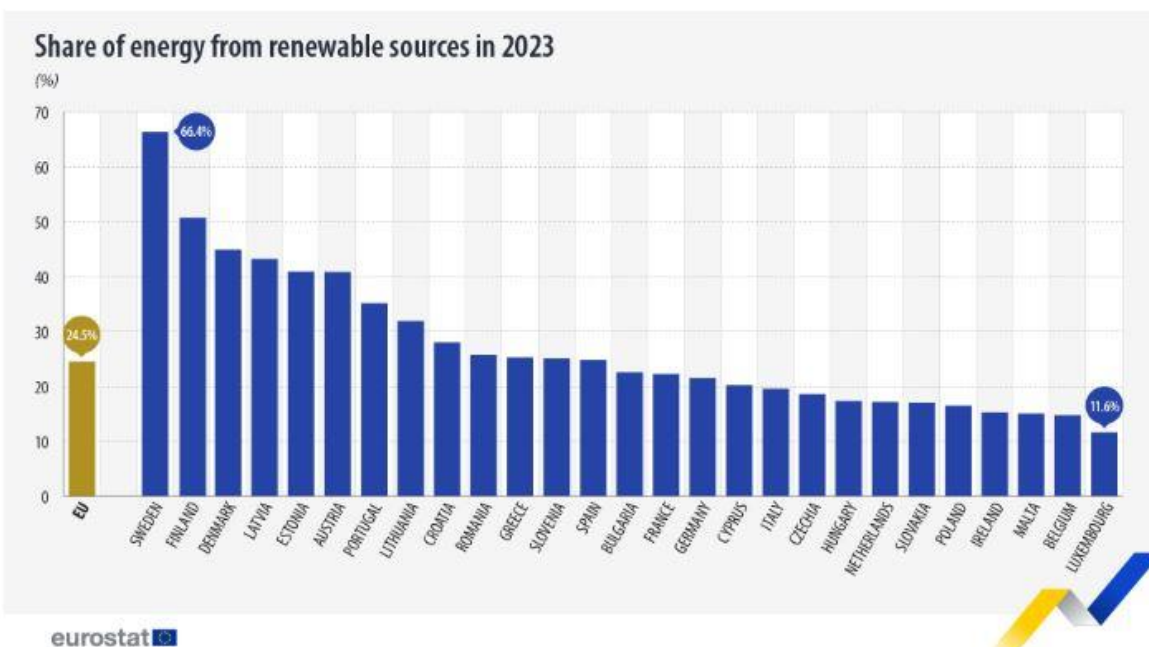
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Απεικόνιση παροχής εισόδου αερίων σε κάθε φάση λειτουργίας.....	68
Διάγραμμα 2 Διαγραμματική απεικόνιση σύστασης παραγόμενου βιοαερίου	73
Διάγραμμα 3 Βαθμοί μετατροπής και βαθμός απόδοσης της διεργασίας.....	82
Διάγραμμα 4 Απεικόνιση συστασεων αερίων εισόδου σε κάθε φάση λειτουργίας.	87
Διάγραμμα 5: Απεικόνιση συστασεων αερίων εξόδου σε κάθε φάση λειτουργίας.	87
Διάγραμμα 6 Μεταβολή του pH του υγρού μέσου συναρτήσει του χρόνου	88
Διάγραμμα 7 Μεταβολή της αλκαλικότητας του υγρού μέσου συναρτήσει του χρόνου	89
Διάγραμμα 8 Μεταβολή της συγκέντρωσης N-NH ₃ στο υγρό μέσο συναρτήσει του χρόνου	91
Διάγραμμα 9 Μεταβολή της συγκέντρωσης του οξικού οξέος στο υγρό μέσο σε συνάρτηση με τον χρόνο	94
Διάγραμμα 10 Εξέλιξη της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων στο υγρό μέσο σε συνάρτηση με τον χρόνο	94
Διάγραμμα 11 Μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφορικών στο υγρό μέσο σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά τη δεύτερη και τρίτη φάση του πειράματος.	96
Διάγραμμα 12 Διακύμανση της συγκέντρωσης των TS και VS στο υγρό μέσο καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος	97
Διάγραμμα 13 Χρονική εξέλιξη του λόγου πτητικών προς ολικά στερεά (VS/TS) στο υγρό μέσο του αντιδραστήρα	98
Διάγραμμα 14: Σύγκριση παραγωγικότητας CH ₄ συναρτήσει της παροχής H ₂ στην είσοδο σε L/LTRICKLE_BED/d	102
Διάγραμμα 15 Σύγκριση παραγωγικότητας CH ₄ συναρτήσει της παροχής H ₂ στην είσοδο σε L/LEMPY-BED/d	102
Διάγραμμα 16: Συνολική σύγκριση παραγωγικότητας CH ₄ συναρτήσει της παροχής H ₂ στην είσοδο σε L/LTRICKLE_BED/d	105
Διάγραμμα 17 Συνολική σύγκριση του ποσοστού CH ₄ και N ₂ στο αέριο προϊόν συναρτήσει της παροχής H ₂ σε L/LEMPY-BED/d.....	105

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Η ανάγκη για ριζική αναδιάρθρωση του ενεργειακού συστήματος στην Ευρωπαϊκή Ένωση αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της στρατηγικής για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής. Σύμφωνα με τον ενεργειακό χάρτη πορείας της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, η ΕΕ έχει δεσμευθεί να μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά 80–95% έως το 2050, σε σχέση με τα επίπεδα του 1990 [1]. Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος, είναι αναγκαία η ταχεία διείσδυση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ), σε συνδυασμό με την ενεργειακή αναβάθμιση των υποδομών και την ανάπτυξη ευέλικτων τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας.

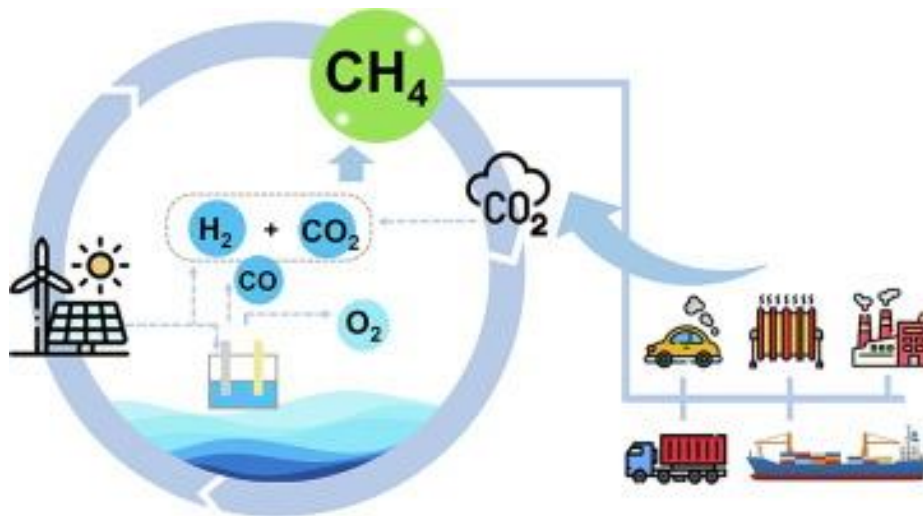
Παρά τη σταθερή πρόοδο, η οποία οδήγησε το ποσοστό της ενέργειας από ΑΠΕ στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας της ΕΕ στο 24,5% το 2023, υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις μεταξύ των κρατών-μελών. Η Σουηδία βρίσκεται στην κορυφή της κατάταξης με 67,1%, ενώ η Ελλάδα κινείται κοντά στον ευρωπαϊκό μέσο όρο με 22,7% [2]. Παρόλο που η παραγωγή ενέργειας από ΑΠΕ αυξάνεται διαρκώς, η στοχαστική φύση της ηλιακής και της αιολικής ενέργειας δημιουργεί έντονα προβλήματα αστάθειας στο δίκτυο, λόγω των διακυμάνσεων στην προσφορά σε σχέση με τη ζήτηση.



Εικόνα 1 Ποσοστά διείσδυσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην Ευρωπαϊκή Ένωση (2023)^[2]

Η εποχικότητα και οι βραχυχρόνιες μεταβολές στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ, καθιστούν αναγκαία την ανάπτυξη τεχνολογιών που θα επιτρέπουν την αποθήκευση της πλεονάζουσας ενέργειας. Σε αυτό το πλαίσιο, οι τεχνολογίες Power-to-X, και συγκεκριμένα το Power-to-Methane (PtM), προβάλλουν ως μια πολλά υποσχόμενη λύση. Η τεχνολογία PtM βασίζεται στη μετατροπή ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική μορφή, και συγκεκριμένα σε μεθάνιο (CH₄), μέσω της αντίδρασης διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) με υδρογόνο (H₂). Το παραγόμενο

συνθετικό φυσικό αέριο μπορεί να αποθηκευτεί ή να τροφοδοτήσει το υπάρχον δίκτυο διανομής.[3]



Εικόνα 2: Διάγραμμα τεχνολογίας Power-to-Methane: μετατροπή ενέργειας σε CH₄[3]

Σε αντίθεση με το υδρογόνο, το οποίο παρουσιάζει περιορισμούς στη χρήση του λόγω της χαμηλής ενεργειακής του πυκνότητας και της δυσκολίας έγχυσης του στο δίκτυο (τυπικά μόλις 0–12%), το μεθάνιο προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα. Συγκεκριμένα, διαθέτει υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα (10 kWh/m³ έναντι 3 kWh/m³ του H₂) και μπορεί να ενσωματωθεί πλήρως στο υπάρχον σύστημα φυσικού αερίου.[4]

Η βιολογική μεθανογένεση αποτελεί μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα προσέγγιση του PtM, καθώς αξιοποιεί μικροοργανισμούς —τους υδρογονοτροφικούς μεθανογόνους— για τη μετατροπή του CO₂ και του H₂ σε CH₄, σε ήπιες συνθήκες λειτουργίας. Η διεργασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί σε Trickle Bed Reactors (TBRs), οι οποίοι παρέχουν μεγάλη επιφάνεια επαφής αερίου-υγρού-βιομάζας, επιτρέποντας υψηλή απόδοση και σταθερότητα στην παραγωγή βιομεθανίου.[5]

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στην ανάπτυξη μιας αποδοτικής και ευέλικτης βιολογικής διεργασίας Power-to-Methane. Στόχος είναι η εις βάθος μελέτη της βιομετατροπής CO₂ σε CH₄ μέσω της χρήσης ενός αναερόβιου αντιδραστήρα τύπου TBR, καθώς και η διερεύνηση της λειτουργικής αποδοτικότητας του αντιδραστήρα, με σκοπό την πιθανή του εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα ως λύση για μακροχρόνια αποθήκευση ενέργειας.

Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό μέρος

Ενότητα 2.1 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

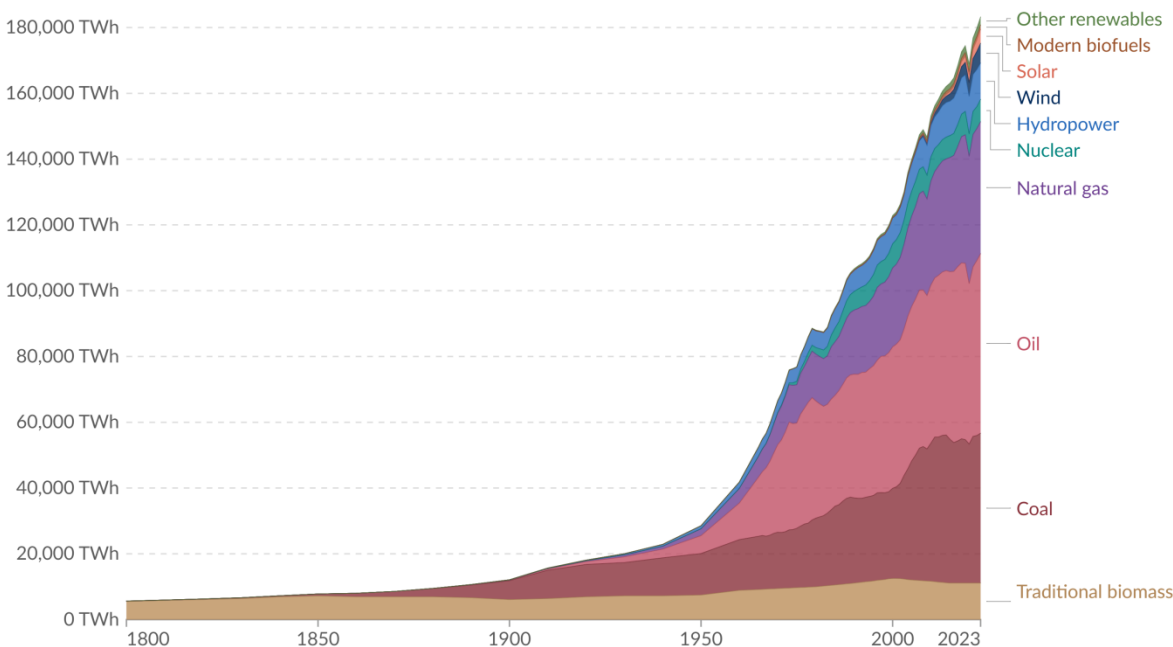
Η παραγωγή ενέργειας αποτελεί βασική αιτία για την υπερθέρμανση του πλανήτη. Τα τελευταία χρόνια, η παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση αυξάνεται σταθερά – για παράδειγμα, την περίοδο 2009–2019 σημειώθηκε άνοδος της τάξης του 19%.^[6] Αυτός είναι και ο λόγος που θεωρείται απαραίτητη η μετάβαση σε ένα ενεργειακό μοντέλο βασισμένο σε ανανεώσιμες πηγές, ώστε να επιτευχθούν οι στόχοι περιορισμού των εκπομπών CO₂.

Παρότι οι επενδύσεις στις ΑΠΕ αυξάνονται, η συμμετοχή τους στο παγκόσμιο ενεργειακό μείγμα παραμένει σχετικά μικρή. Συγκεκριμένα, το 2023 οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας κάλυψαν περίπου το 14,6% της συνολικής κατανάλωσης, ενώ τα ορυκτά καύσιμα εξακολουθούσαν να κατέχουν την κυρίαρχη θέση με ποσοστό πάνω από 80%.^[7]

Η Ευρωπαϊκή Ένωση στοχεύει στη σταδιακή μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα, επιδιώκοντας τουλάχιστον το 42,5% της ενεργειακής της κατανάλωσης να καλύπτεται από ΑΠΕ μέχρι το 2030, και να γίνει κλιματικά ουδέτερη μέχρι το 2050.^[8] Μερικά κράτη, όπως η Νορβηγία, η Σουηδία και η Ισλανδία, έχουν ήδη πετύχει ποσοστά άνω του 50% στην κάλυψη των αναγκών τους με ανανεώσιμες πηγές.

Global primary energy consumption by source

Primary energy¹ is based on the substitution method² and measured in terawatt-hours³.

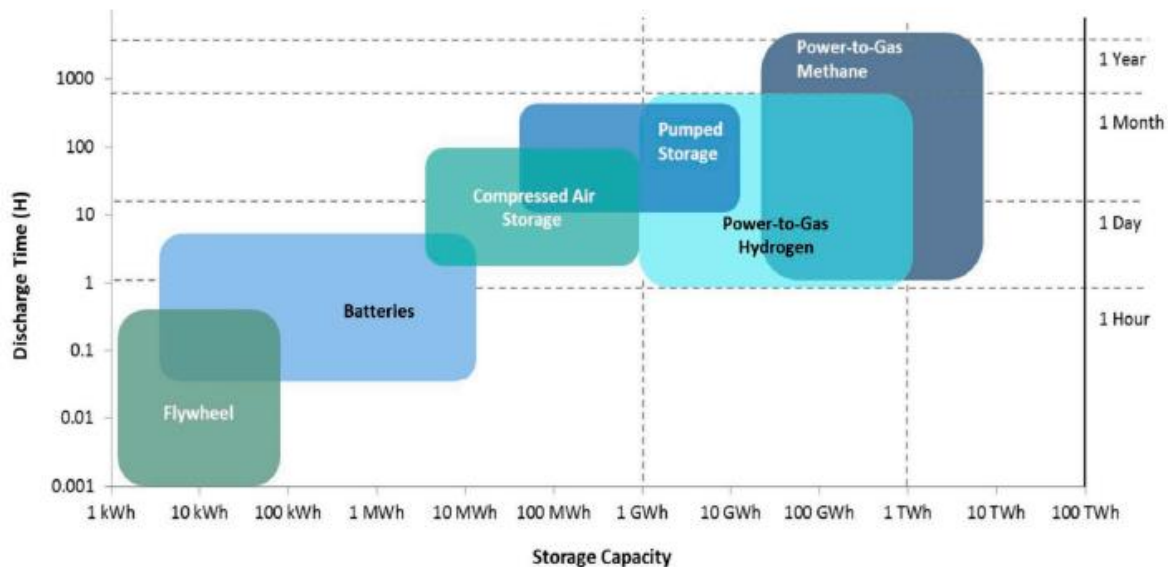


Εικόνα 3 Εξέλιξη της κατανάλωσης ενέργειας ανά πηγή από το 2000 έως το 2022^[6]

Ενότητα 2.2 Μετατροπή και τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας

Η αυξημένη διείσδυση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας απαιτεί και την ανάπτυξη αποδοτικών λύσεων αποθήκευσης. Επειδή η παραγωγή από ΑΠΕ είναι μεταβαλλόμενη (π.χ. αιολική ή ηλιακή), χρειάζονται τεχνολογίες που θα εξασφαλίζουν την εξισορρόπηση του δικτύου.

Στην Εικόνα 4 φαίνεται η κατανομή των διαφόρων τεχνολογιών αποθήκευσης ανάλογα με τον χρόνο απόδοσης και τη συνολική χωρητικότητα. Τα συστήματα αντλησιοταμίευσης παραμένουν τα πιο αποδοτικά όσον αφορά τον όγκο αποθήκευσης και τη διάρκεια, αλλά έχουν περιορισμούς, καθώς απαιτούν συγκεκριμένα γεωγραφικά χαρακτηριστικά. Από την άλλη, οι μπαταρίες προσφέρουν μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα αλλά έχουν μικρότερη διάρκεια ζωής και χαμηλότερη συνολική ικανότητα αποθήκευσης.[8]



Εικόνα 4 Σύγκριση τεχνολογιών αποθήκευσης ως προς διάρκεια και χωρητικότητα^[3]

Μία από τις πιο υποσχόμενες τεχνολογίες για μακροχρόνια αποθήκευση είναι το Power-to-Gas. Μέσω της ηλεκτρόλυσης, παράγεται υδρογόνο από ανανεώσιμο ρεύμα και στη συνέχεια μπορεί να συνδυαστεί με CO₂ για την παραγωγή μεθανίου. Το μεθάνιο αυτό αποθηκεύεται ή διοχετεύεται σε υπάρχοντα δίκτυα φυσικού αερίου, επιτρέποντας μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα και αποθήκευση για εβδομάδες ή και μήνες.[8]

Ενότητα 2.3 Power-to-Gas

Η τεχνολογία Power-to-Gas (PtG) αποτελεί μία καινοτόμο προσέγγιση για τη μετατροπή και αποθήκευση πλεονάζουσας ανανεώσιμης ενέργειας, με εφαρμογές στην ηλεκτροπαραγωγή, τη θέρμανση και τις μεταφορές. Η βασική αρχή της τεχνολογίας βασίζεται στην ηλεκτρόλυση του νερού, κατά την οποία, με τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, παράγεται υδρογόνο (H_2) και οξυγόνο. Η απόδοση αυτής της διαδικασίας μπορεί να φτάσει έως και το 70%, καθιστώντας την αρκετά αποδοτική για αξιοποίηση σε μεγάλη κλίμακα.[9]

Το παραγόμενο υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί και να χρησιμοποιηθεί με διάφορους τρόπους: είτε ως καύσιμο για κυψέλες καυσίμου και μεταφορικά μέσα, είτε ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση χημικών ενώσεων, όπως μεθανόλη, μυρμηκικό οξύ, φορμαλδεΐδη και υδρογονάνθρακες μικρής αλυσίδας.[10] Ωστόσο, η απευθείας χρήση του H_2 στο υπάρχον ενεργειακό δίκτυο παρουσιάζει προκλήσεις, κυρίως λόγω της χαμηλής πυκνότητάς του, της υψηλής διαπερατότητας μέσω υλικών και της αυξημένης του ευφλεκτότητας. Οι παράγοντες αυτοί καθιστούν την αποθήκευση και τη μεταφορά του δύσκολες και δαπανηρές. Επιπλέον, η έγχυσή του στο υπάρχον δίκτυο φυσικού αερίου περιορίζεται σε ποσοστά μεταξύ 0,5% και 6%, καθώς η προσθήκη του μεταβάλλει τις θερμοδυναμικές και καύσιμες ιδιότητες του μίγματος.[11]

Μία σημαντική εναλλακτική είναι η μετατροπή του H_2 σε μεθάνιο (CH_4), μέσω της διαδικασίας της μεθανοποίησης. Η αντίδραση αυτή περιλαμβάνει τη συνδυασμένη χρήση υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), το οποίο μπορεί να προέρχεται από βιογενείς ή βιομηχανικές πηγές. Η παραγόμενη ένωση, γνωστή και ως υποκατάστατο φυσικό αέριο (SNG – Substitute Natural Gas), έχει θερμοχημικά χαρακτηριστικά παρόμοια με αυτά του φυσικού αερίου, και μπορεί να ενσωματωθεί χωρίς τεχνικούς περιορισμούς στο υφιστάμενο δίκτυο μεταφοράς και διανομής.

Αυτή η μορφή αποθήκευσης προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες τεχνολογίες, καθώς μπορεί να εξασφαλίσει μακροχρόνια αποθήκευση ενέργειας χωρίς σημαντικές απώλειες. Το παραγόμενο μεθάνιο μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, για θέρμανση ή για χρήση στις μεταφορές, διευρύνοντας το φάσμα εφαρμογών της τεχνολογίας Power-to-Gas και ενισχύοντας τη διασυνδεσιμότητα μεταξύ διαφορετικών τομέων του ενεργειακού συστήματος. Στην πράξη, για την ασφαλή και αποδοτική ενσωμάτωσή του στο δίκτυο, απαιτούνται συγκεντρώσεις μεθανίου της τάξεως του 80% έως 96%. [12]

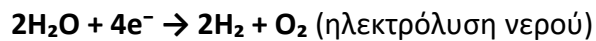
Η τεχνολογία Power-to-Gas, αν και βρίσκεται ακόμη σε στάδιο ανάπτυξης και πιλοτικών εφαρμογών, θεωρείται ένα κρίσιμο εργαλείο για την επίτευξη ενός βιώσιμου ενεργειακού

συστήματος, ιδίως για την υποστήριξη του μετασχηματισμού προς μια κοινωνία με μηδενικές καθαρές εκπομπές.

Ενότητα 2.4 Ηλεκτρόλυση Νερού

Η ηλεκτρόλυση του νερού αποτελεί το πρώτο στάδιο της αλυσίδας Power-to-Gas. Μια τυπική ηλεκτρόλυτική κυψέλη αποτελείται από μια εξωτερική τροφοδοσία, άνοδο για την οξείδωση του νερού (ανοδικό καταλυτικό στρώμα) και κάθοδο για την αναγωγή του νερού (καθοδικό καταλυτικό στρώμα). Κατά την ηλεκτρόλυση του νερού, το συνεχές ρεύμα διέρχεται από τα ηλεκτρόδια όταν εφαρμόζεται τάση και με αυτό το νερό διασπάται σε H₂ και O₂. [12]

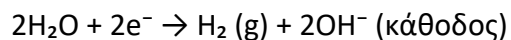
Η αντίδραση 1:



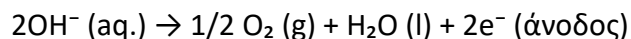
Έχουν αναπτυχθεί διάφορα συστήματα για την ηλεκτρόλυση νερού, όπως η αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού, οι μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων και η ηλεκτρόλυση νερού στερεών οξειδίων. Παρόλο που τα συστήματα αυτά χρησιμοποιούν διαφορετικά υλικά και λειτουργούν υπό διαφορετικές συνθήκες, βασίζονται στις ίδιες θεμελιώδεις αρχές. [13]

Η ηλεκτρόλυση αλκαλικού νερού είναι ευρέως διαδεδομένη ως η πιο αναπτυγμένη τεχνολογία ηλεκτρόλυσης νερού. Συνήθως χρησιμοποιείται ένα υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH) ή υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) λόγω της υψηλής αγωγιμότητας σε σύσταση 20-40% κατά βάρος. Ο αλκαλικός ηλεκτρολύτης είναι ιδιαίτερα διαβρωτικός, με αποτέλεσμα να προκαλεί υψηλό κόστος συντήρησης. Τα αέρια του προϊόντος που εξέρχονται από την κυψέλη διαχωρίζονται από τον εναπομείναντα ηλεκτρολύτη, ο οποίος αντλείται πίσω στην κυψέλη. Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην κάθοδο και στην άνοδο αντίστοιχα είναι οι εξής:

Η αντίδραση 2:



Η αντίδραση 3:

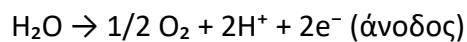


Το νερό που ανάγεται στην κάθοδο παράγει H₂ σύμφωνα με την αντίδραση 2, ενώ τα ανιόντα κυκλοφορούν διαμέσου του διαφράγματος προς την άνοδο. Το σχηματιζόμενο υδρογόνο μπορεί να φτάσει σε επίπεδο καθαρότητας από 99,5 έως 99,9%.

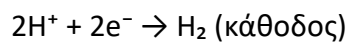
Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι πως πρόκειται για μια παλιά και καλά εδραιωμένη μέθοδο, με την απόδοση της διεργασίας να κυμαίνεται στο 70%. Συγκριτικά, πρόκειται για την πιο φθηνή μέθοδο, με κόστος επένδυσης 800-1500€/KW και κόστη συντήρησης στο 2-3% του ετήσιου κόστους επένδυσης.

Σχετικά με τις μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων, αρχικά στην πλευρά της ανόδου το μόριο του νερού διασπάται για να παραχθούν οξυγόνο (O₂), πρωτόνια (H⁺) και ηλεκτρόνια (e⁻). Το παραγόμενο οξυγόνο εξαλείφεται από την ανοδική επιφάνεια, τα υπόλοιπα πρωτόνια μεταφέρονται μέσω της μεμβράνης αγωγής πρωτονίων προς την πλευρά της καθόδου, ενώ τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος προς την πλευρά της καθόδου. Σε εκείνη την πλευρά, τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια ανασυνδυάζονται προκειμένου να παραχθεί αέριο H₂.

Η αντίδραση 4:



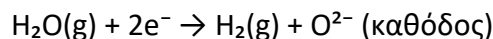
Η αντίδραση 5:



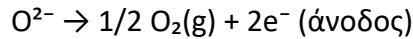
Οι αποδόσεις της διεργασίας αυτής είναι παρόμοιες με αυτές της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης, όμως νέες έρευνες δείχνουν ότι η απόδοση αναμένεται να φτάσει στο 87-93%. Το κόστος της διεργασίας είναι αρκετά υψηλό λόγω των ακριβών μεμβρανών, σε συνδυασμό με τους καταλύτες ευγενή μετάλλων (Pt, Ir). Τα κόστη επένδυσης κυμαίνονται μεταξύ 1400 και 2100 €/KW, ενώ τα κόστη συντήρησης κυμαίνονται από 3 έως 5% του ετήσιου κόστους επένδυσης.

Τέλος, σχετικά με την ηλεκτρόλυση νερού στερεών οξειδίων, η μέθοδος αυτή λειτουργεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες (700-1000°C), με το νερό να καταναλώνεται σε μορφή ατμού και οδηγεί στην παραγωγή πράσινου υδρογόνου και οξυγόνου. Στην πλευρά της καθόδου, το μόριο του νερού ανάγεται σε υδρογόνο (H₂) και ιόν οξειδίου (O²⁻) με την προσθήκη δύο ηλεκτρονίων. Το H₂ απελευθερώνεται από την καθοδική επιφάνεια, ενώ το O²⁻ μεταφέρεται μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων προς την πλευρά της ανόδου. Στη συνέχεια, τα ιόντα αυτά ανάγονται περαιτέρω για την παραγωγή O₂ και ηλεκτρονίων, ενώ το παραγόμενο O₂ απελευθερώνεται από την ανοδική επιφάνεια. Τέλος, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στην πλευρά της καθόδου μέσω της θετικής έλξης της καθόδου.

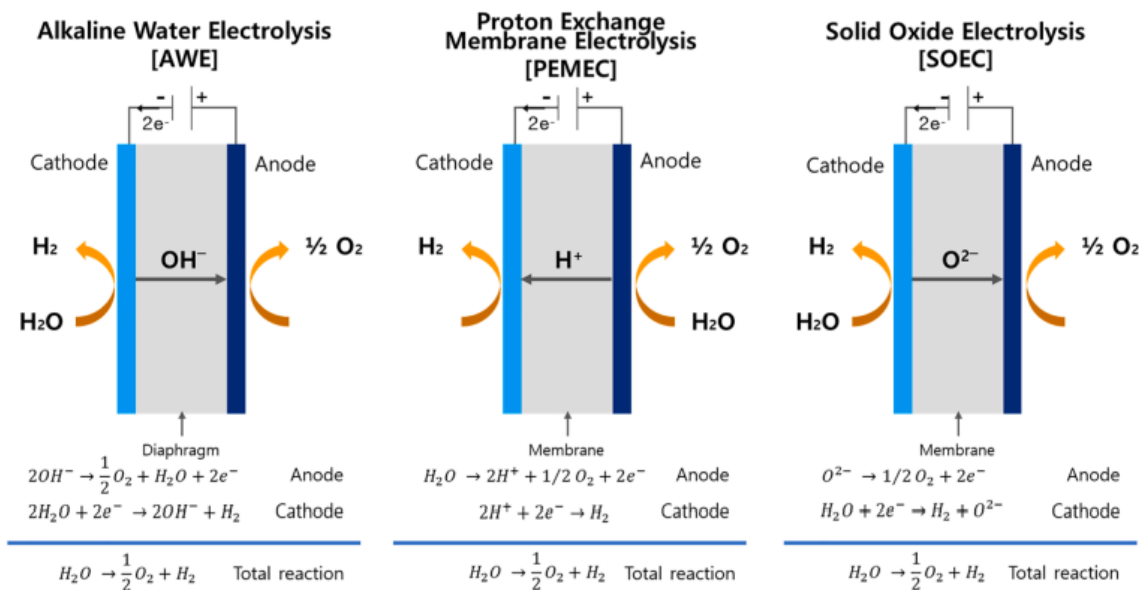
Η αντίδραση 6:



Η αντίδραση 7:



Παρόλο των υψηλότερων ηλεκτρικών αποδόσεων της διεργασίας αυτής (90-95%), η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας μειώνει τη συνολική ενεργειακή απόδοση στο 50-90%. Ταυτόχρονα, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, το παραγόμενο υδρογόνο είναι αναμιγμένο με ατμό, με αποτέλεσμα να απαιτείται περαιτέρω διαδικασία διαχωρισμού. Άλλα προβλήματα που προκαλούνται είναι η ταχεία αποδόμηση του υλικού και η περιορισμένη μακροπρόθεσμη σταθερότητα. Λόγω του πρώιμου σταδίου της διεργασίας, οι εκτιμήσεις κόστους έχουν μεγάλο βαθμό αβεβαιότητας, με το κόστος να εκτιμάται γύρω από τα 3570€/KW.



Εικόνα 5 Αρχές λειτουργίας αλκαλικής, μεμβρανικής και στερεάς ηλεκτρόλυσης νερού

Ενότητα 2.5 Καταλυτική Μεθανοποίηση

Η καταλυτική μεθανοποίηση αποτελεί μια ώριμη τεχνολογία που έχει μελετηθεί εντατικά τις τελευταίες δεκαετίες. Βασίζεται στην εξώθερμη αντίδραση μεταξύ διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και υδρογόνου (H_2), η οποία αποδίδει μεθάνιο (CH_4) και θερμότητα. Η αντίδραση πραγματοποιείται συνήθως σε θερμοκρασίες μεταξύ 200–550°C και πιέσεις έως 100 bar, με αποδόσεις που φτάνουν το 80–85% [14].

Ωστόσο, λόγω της εξώθερμης φύσης της, απαιτείται αυστηρός θερμικός έλεγχος. Αν και η θερμοδυναμική ευνοεί χαμηλότερες θερμοκρασίες, πρακτικά οι υψηλές θερμοκρασίες

προτιμώνται για την επιτάχυνση της κινητικής της αντίδρασης, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει φαινόμενα σύντηξης (sintering) και απενεργοποίησης του καταλύτη [15]. Οι συνηθέστεροι καταλύτες περιλαμβάνουν μέταλλα όπως το νικέλιο (Ni), το ρουθένιο (Ru) και το παλλάδιο (Pd), με το νικέλιο να αποτελεί οικονομικά την επικρατέστερη επιλογή [16].

Η διαδικασία απαιτεί εξαιρετικά καθαρά ρεύματα CO₂ και H₂, απαλλαγμένα από προσμίξεις όπως H₂S και αλογονίδια, καθώς ακόμα και συγκεντρώσεις κάτω του 1 ppmn μπορούν να μειώσουν δραστικά τη δραστηριότητα του καταλύτη [14]. Αυτό περιορίζει τη δυνατότητα αξιοποίησης βιοαερίου χωρίς σημαντική προεπεξεργασία.

Τέλος, η καταλυτική μεθανοποίηση είναι λιγότερο ευέλικτη σε δυναμικές συνθήκες λειτουργίας, με θερμοκρασιακές διακυμάνσεις να προκαλούν απότομες μειώσεις στην απόδοση, ενώ απαιτείται επαναθέρμανση πάνω από 200°C για την επανεκκίνηση της διεργασίας [15].

Ενότητα 2.6 Βιολογική Μεθανοποίηση

Η βιολογική μεθανοποίηση (BM) αποτελεί μια αναδυόμενη τεχνολογία με χαμηλό ενεργειακό αποτύπωμα, που βασίζεται στη δράση υδρογονοτροφικών μεθανογόνων μικροοργανισμών. Αυτοί μετατρέπουν CO₂ και H₂ σε CH₄ σε ήπιες συνθήκες (35–70°C, 1–10 bar), χωρίς την ανάγκη πολύπλοκων καταλυτικών συστημάτων [17].

Η ανθεκτικότητα των μικροοργανισμών σε προσμίξεις όπως H₂S και NH₃ καθιστά δυνατή την άμεση χρήση ακατέργαστου βιοαερίου χωρίς εντατική καθαριστική διαδικασία. Έτσι, η BM είναι ιδανική για ενσωμάτωση σε μονάδες αναερόβιας χώνευσης, αυξάνοντας την ενεργειακή αξία του βιοαερίου από 20 MJ/m³ σε 38 MJ/m³, περιορίζοντας το κόστος αναβάθμισης [18].

Το κόστος παραγωγής μεθανίου με BM κυμαίνεται μεταξύ 0,47–0,80 €/Nm³, με βασικό περιοριστικό παράγοντα το κόστος του πράσινου H₂ [19]. Παρόλα αυτά, η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και η συμβατότητα με υφιστάμενες υποδομές την καθιστούν ελκυστική για μικρής κλίμακας ή αποκεντρωμένες εφαρμογές [20].

Ενότητα 2.7 Ο Ρόλος του μικροβιώματος στη βιολογική μεθανοποίηση

Η αποτελεσματικότητα της βιολογικής μεθανοποίησης (BM) εξαρτάται σε καθοριστικό βαθμό από τη σύνθεση, τη δομή, αλλά και τη δυναμική του μικροβιώματος που δραστηριοποιείται στο βιοαντιδραστήρα. Το μικροβίωμα αυτό αποτελείται από ένα πολύπλοκο οικοσύστημα μικροοργανισμών, το οποίο περιλαμβάνει μεθανογόνους αρχαίους οργανισμούς καθώς και διάφορα άλλα βακτήρια που συμμετέχουν σε συνεργατικές ή ανταγωνιστικές μεταβολικές

διεργασίες. Οι μεθανογόνοι οργανισμοί, οι οποίοι αποτελούν τον τελικό κρίκο στην παραγωγή μεθανίου (CH_4), μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες ανάλογα με το μεταβολικό μονοπάτι που ακολουθούν:

- Υδρογονοτροφικοί μεθανογόνοι: Αυτοί χρησιμοποιούν υδρογόνο (H_2) ως ηλεκτροδότη και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) ως ηλεκτραποδέκτη για την παραγωγή μεθανίου μέσω της αντίδρασης $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Είναι οι κυριότεροι συμμετέχοντες στη διεργασία της βιολογικής μεθανοποίησης πράσινου υδρογόνου, καθιστώντας τους ιδιαίτερα σημαντικούς για εφαρμογές Power-to-Gas [21].
- Οξικοκλαστικοί μεθανογόνοι: Χρησιμοποιούν οξικό οξύ (CH_3COOH) για την παραγωγή μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα μέσω της αντίδρασης $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$. Παρότι αποτελούν σημαντικό κομμάτι της αναερόβιας χώνευσης, η παρουσία τους στη ΒΜ είναι μικρότερη σε σύγκριση με τους υδρογονοτροφικούς [21].
- Μεθυλοτροφικοί μεθανογόνοι: Αυτοί μεταβολίζουν μεθυλιωμένες ενώσεις, όπως η μεθανόλη, οι μεθυλαμίνες και τα μεθυλοθειόλες, για την παραγωγή μεθανίου. Το μονοπάτι αυτό είναι λιγότερο κοινό αλλά παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε περιβάλλοντα πλούσια σε οργανικές ενώσεις με μεθυλικές ομάδες [21].

Η σύνθεση του μικροβιώματος και οι σχετικές αναλογίες των παραπάνω μεθανογόνων εξαρτώνται από μια σειρά παραμέτρων όπως η θερμοκρασία (μεσοφιλικές ή θερμοφιλικές συνθήκες), το pH, η μερική πίεση του H_2 , η συγκέντρωση των υποστρωμάτων και η παρουσία τοξικών παραγόντων.

Εξίσου κρίσιμο ρόλο παίζουν οι ανταγωνιστικοί μικροοργανισμοί, οι οποίοι διεκδικούν τα ίδια υποστρώματα με τους μεθανογόνους. Ιδιαίτερη σημασία έχουν οι ομοξεογόνοι μικροοργανισμοί, οι οποίοι καταναλώνουν H_2 και CO_2 για να συνθέσουν οξικό οξύ. Η δραστηριότητά τους μπορεί να αποστερήσει από τους υδρογονοτροφικούς μεθανογόνους τα απαραίτητα υποστρώματα, μειώνοντας έτσι την καθαρή παραγωγή μεθανίου. Παρόμοια ανταγωνιστικά φαινόμενα μπορούν να προκληθούν από θειογόνα βακτήρια, τα οποία καταναλώνουν H_2 για την αναγωγή θειικών σε H_2S , ένα προϊόν τοξικό για τους μεθανογόνους [22].

Η οικολογική σταθερότητα του μικροβιώματος – δηλαδή η ικανότητά του να παραμένει λειτουργικό παρά τις μεταβολές στο περιβάλλον – είναι καθοριστικής σημασίας για τη διασφάλιση της συνεχούς και αποδοτικής παραγωγής μεθανίου. Η προσαρμοστικότητα του μικροβιακού πληθυσμού σε διακυμάνσεις της θερμοκρασίας, του pH και της παροχής H_2 αποτελεί έναν από τους βασικούς παράγοντες επιτυχίας σε ρεαλιστικά λειτουργικά σενάρια, όπου η παραγωγή H_2 ενδέχεται να είναι ασυνεχής λόγω της στοχαστικότητας των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Η σύγχρονη έρευνα επικεντρώνεται στην κατανόηση των συμβιωτικών σχέσεων μεταξύ των μικροοργανισμών, καθώς και στη χρήση τεχνολογιών όπως το metagenomics και το metatranscriptomics, για την ανάλυση των μικροβιακών κοινοτήτων σε μοριακό επίπεδο. Οι τεχνολογίες αυτές επιτρέπουν την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν τη βιολογική μεθανοποίηση και μπορούν να οδηγήσουν σε στρατηγικές εμπλουτισμού και στοχευμένου ελέγχου του μικροβιώματος, ώστε να βελτιστοποιηθεί η απόδοση και η σταθερότητα της διεργασίας [22].

2.7.1 Ομοοξεογένεση

Η ομοοξεογένεση αποτελεί έναν κρίσιμο βιοχημικό μηχανισμό σε αναερόβιες συνθήκες, κατά τον οποίο μικροοργανισμοί μετατρέπουν το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και το μοριακό υδρογόνο (H_2) σε οξικό οξύ (CH_3COOH) μέσω της μεταβολικής οδού Wood–Ljungdahl. Πρόκειται για μια διαδικασία κατά την οποία επιτυγχάνεται επιμήκυνση της αλυσίδας άνθρακα από C1 σε C2, χρησιμοποιώντας το H_2 ως βασικό δότη ηλεκτρονίων [23].

Θερμοδυναμικά, η αντίδραση είναι ευνοϊκή σε ουδέτερο pH, καθώς η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs κυμαίνεται από -75 έως -95 kJ/mol, ανάλογα με τη θερμοκρασία [24]. Ωστόσο, όταν η θερμοκρασία του περιβάλλοντος υπερβαίνει τους 45°C και η μερική πίεση του H_2 είναι κάτω από 10^{-2} kPa, παρατηρείται μείωση στη δραστηριότητα των ομοοξεογόνων, οδηγώντας συχνά σε παύση της παραγωγής οξικού [25].

Η οδός Wood–Ljungdahl στηρίζεται στην ενζυμική σύνθεση ακετυλο-CoA από δύο κλάδους: τον μεθυλικό και τον καρβονυλικό. Οι κρίσιμες ενζυμικές μονάδες περιλαμβάνουν την αφυδρογονάση του μονοξειδίου του άνθρακα (CODH) και τη σύνθεση του ακετυλο-CoA [26]. Μετά τον σχηματισμό του ακετυλο-CoA, η μετατροπή σε οξικό πραγματοποιείται μέσω των ενζύμων φωσφοτρανσακετυλάση και κινάσης του οξικού, αποδίδοντας θεωρητικά 1 mol ATP ανά mol παραγόμενου οξικού [27]. Ωστόσο, λόγω της ενεργειακής απαίτησης για τη μετατροπή του φορμικού οξέος σε φορμυλ-THF, το καθαρό ενεργειακό όφελος είναι σχεδόν μηδενικό [28].

Η χαμηλή διαθεσιμότητα H_2 επηρεάζει άμεσα τη δυναμική της ομοοξεογένεσης. Όταν η μερική πίεση του H_2 μειωθεί δραματικά, η συνολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος δεν είναι επαρκής ώστε να υποστηρίξει τη συνέχεια της αντίδρασης, καθιστώντας την μη βιώσιμη. Επιπλέον, η ομοοξεογένεση είναι αντιστρέψιμη, και σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις H_2 , ενδέχεται να προτιμάται η αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή η οξειδωση του οξικού, η οποία όμως απαιτεί υψηλή ενέργεια (περίπου +104 kJ/mol) και είναι λιγότερο διαδεδομένη μεταξύ των μικροοργανισμών [29].

Ενδεικτικά, μελέτες έχουν δείξει πως σε περιβάλλοντα με χαμηλές μερικές πιέσεις H_2 , υπερισχύουν οι υδρογονοτροφικοί μεθανογόνοι οργανισμοί έναντι των ομοοξεογόνων. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται από τη βελτιστοποιημένη ενεργειακή απόδοση της υδρογονοτροφικής μεθανογένεσης σε τέτοιες συνθήκες [30].

2.7.2 Οξεοκλαστική Οδός (Acetoclastic Pathway)

Η οξεοκλαστική μεθανογένεση αφορά την άμεση μετατροπή του οξικού οξέος σε μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και αποτελεί τη δεύτερη κύρια βιοχημική οδό παραγωγής CH_4 σε αναερόβιες συνθήκες. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται αποκλειστικά από δύο γένη μεθανογόνων μικροοργανισμών: *Methanosarcina* και *Methanothrix* (πρώην *Methanosaeta*) [31].

Η μεταβολική αυτή διαδρομή ξεκινά με την ενεργοποίηση της καρβοξυλομάδας του οξικού μέσω φωσφορυλίωσης εξαρτώμενης από ATP, υπό την καταλυτική δράση της κινάσης του οξικού. Η φωσφοτρανσακετυλάση στη συνέχεια μετατρέπει το παραγόμενο acetyl-phosphate σε acetyl-CoA [32].

Ακολούθως, η μεθυλοομάδα του ακετυλο-CoA προσδένεται σε ένα σύμπλοκο φορέα, όπως η τετραϋδροσαρκοσιναπτεριδίνη (H_4SPT), ενώ το καρβονυλικό υπόλειμμα (CO) απομακρύνεται. Η αναγωγική απομεθυλίωση της μεθυλοομάδας οδηγεί στη δέσμευσή της σε ένα συνένζυμο M, το οποίο τελικά μεταφέρει την ομάδα στο συνένζυμο B, όπου παράγεται το μόριο του μεθανίου [33].

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής, επιτυγχάνεται παραγωγή 1 mol ATP ανά mol παραγόμενου CH_4 , κυρίως μέσω της δημιουργίας ηλεκτροχημικής βαθμίδας ιόντων και λειτουργίας της συνθετάσης ATP που βρίσκεται στη μεμβράνη των μεθανογόνων κυττάρων [34].

Σε σύγκριση με την υδρογονοτροφική και την ομοοξεογενετική μεθανογένεση, η οξεοκλαστική οδός εμφανίζει υψηλή απόδοση υπό θερμοκρασίες μεσαίου φάσματος και σε περιβάλλοντα με αυξημένη συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων, ωστόσο είναι πιο ευάλωτη σε διακυμάνσεις του pH και σε τοξικότητα μεταλλικών ιόντων [35].

2.7.3 Υδρογονοτροφική μεθανογένεση

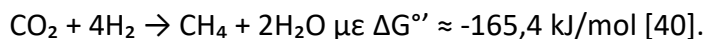
Η υδρογονοτροφική μεθανογένεση αποτελεί μία από τις βασικές βιοχημικές διαδρομές μέσω των οποίων τα μεθανογόνα αρχαία παράγουν μεθάνιο αξιοποιώντας υδρογόνο (H_2) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Αυτοί οι μικροοργανισμοί, που κατατάσσονται στο βασίλειο των

αρχαιοβακτηρίων, χρησιμοποιούν έναν εξειδικευμένο μεταβολικό κύκλο –γνωστό ως κύκλος του Wolfe– ο οποίος επιτρέπει τη διατήρηση ενέργειας κατά την αναγωγή του CO₂ [36].

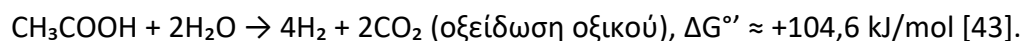
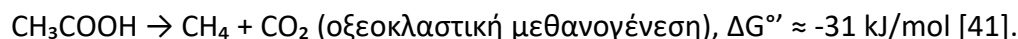
Η διαδικασία ξεκινά με τη μείωση του CO₂ μέσω φερρεδοξίνης σε φορμυλο-μεθανοφουράνιο (formyl-MFR), ακολουθούμενη από σειρά αντιδράσεων που οδηγούν στο σχηματισμό μεθυλο-τετραϋδρομεθανοπτερίνης (CH₃-H₄MPT). Αυτή η ένωση στη συνέχεια υποβάλλεται σε αναγωγή με την εμπλοκή των συνενζύμων M και B, οδηγώντας τελικά στην παραγωγή CH₄. Σημαντικό ρόλο σε αυτή τη διαδικασία διαδραματίζει το φαινόμενο του electron bifurcation, που επιτρέπει την ανακύκλωση των ηλεκτρονικών μεταφορέων με χρήση H₂ [37].

Τα υδρογονοτροφικά μεθανογόνα διακρίνονται σε δύο ομάδες: αυτά που περιλαμβάνουν κυτοχρώματα και εκείνα που δεν διαθέτουν τέτοια, κάτι που επηρεάζει καθοριστικά τη στρατηγική διατήρησης ενέργειας και το καθαρό ενεργειακό τους κέρδος [38]. Η απόδοση παραγωγής ενέργειας ποικίλει: οργανισμοί χωρίς κυτοχρώματα έχουν μικρότερο κέρδος, περίπου 0,3 mol ATP ανά mol CH₄, ενώ εκείνοι με κυτοχρώματα μπορούν να φτάσουν έως 1,5 mol ATP ανά mol CH₄ [39].

Η βασική αντίδραση της υδρογονοτροφικής μεθανογένεσης περιγράφεται ως:



Συνοπτικά, οι πιο σημαντικές αντιδράσεις που συναντώνται στη μικροβιακή μετατροπή περιλαμβάνουν:



Η υδρογονοτροφική οδός θεωρείται ιδιαίτερα αποδοτική σε συνθήκες χαμηλής μερικής πίεσης υδρογόνου. Αυτό την καθιστά σημαντική σε εφαρμογές βελτίωσης της παραγωγικότητας βιοαντιδραστήρων, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται στρατηγικές όπως η in-situ ή η ex-situ έγχυση H₂ για την ενίσχυση της παραγωγής CH₄. Νεότερες μελέτες στοχεύουν όχι μόνο στην αύξηση της απόδοσης των αντιδραστήρων μέσω ελεγχόμενης παροχής υποστρωμάτων, αλλά και στην απομόνωση εξειδικευμένων υδρογονοτροφικών στελεχών με ανώτερη μεταβολική δραστηριότητα [44].

Ενότητα 2.8 Συστήματα In-Situ

Η τεχνολογία in-situ μεθανοποίησης αφορά την απευθείας προσθήκη μοριακού υδρογόνου (H₂) μέσα σε έναν υπάρχοντα αναερόβιο χωνευτή, προκειμένου να μετατραπεί το παραγόμενο

CO₂ –από τη διάσπαση της οργανικής ύλης– σε μεθάνιο (CH₄) μέσω της δράσης υδρογονοτροφικών μεθανογόνων. Η συγκεκριμένη προσέγγιση ενισχύει την παραγωγή μεθανίου χωρίς την ανάγκη για ξεχωριστό αντιδραστήρα εμπλουτισμού, μειώνοντας έτσι το κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας [45].

Ένα πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι αξιοποιεί το υπάρχον μικροβιακό οικοσύστημα του χωνευτή, ενώ ταυτόχρονα προσφέρει μια ενισχυμένη ενεργειακή απόδοση, καθώς το CO₂ και τα απαραίτητα θρεπτικά παρέχονται εσωτερικά από το ίδιο το υπόστρωμα. Ο εξοπλισμός συνήθως περιλαμβάνει τον αναερόβιο αντιδραστήρα και μια ηλεκτρολυτική κυψέλη για παραγωγή H₂ επί τόπου.

Ωστόσο, η τεχνολογία συνοδεύεται από συγκεκριμένες τεχνικές προκλήσεις. Η απευθείας έγχυση H₂ μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες αυξήσεις του pH, εξαιτίας της κατανάλωσης CO₂, γεγονός που αποσταθεροποιεί το σύστημα. Οι τιμές του pH άνω του 8,5 ενδέχεται να προκαλέσουν αναστολή στη δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών [46]. Επιπλέον, καθώς αυξάνεται το pH, η ισορροπία αμμωνίας μετατοπίζεται προς την ελεύθερη NH₃, η οποία είναι τοξική για πολλά μικροβιακά είδη [47].

Ένα άλλο σημαντικό ζήτημα είναι η φυσική περιορισμένη διαλυτότητα του H₂ στο νερό. Η χαμηλή αυτή διαλυτότητα επιβραδύνει τη μεταφορά H₂ από τη φάση του αερίου σε αυτή του υγρού, μειώνοντας την πρόσβαση των μικροοργανισμών στο απαραίτητο H₂ και περιορίζοντας την αποδοτικότητα της αντίδρασης [48]. Ως αποτέλεσμα, μπορεί να διαταραχθούν και άλλες κρίσιμες διεργασίες του χωνευτή όπως η οξεογένεση και η οξεοκλαστική μετατροπή.

Για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα, έχουν αναπτυχθεί τεχνικές που βελτιώνουν την επαφή του αερίου με το υγρό. Παραδείγματα αποτελούν οι διαχυτές κεραμικού τύπου στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα ή οι μονάδες hollow fiber, που αυξάνουν την ενεργή επιφάνεια και ενισχύουν τη διάχυση H₂ [49]. Επίσης, δομές με πακτωμένες κλίνες –όπως κεραμικά σφουγγάρια ή Raschig δακτύλιοι– προσφέρουν βελτιωμένη υποστήριξη για τη μικροβιακή προσκόλληση και αύξηση της απόδοσης [50].

Η επιτυχία των in-situ συστημάτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ισορροπία των μεταβολικών διεργασιών. Η ενίσχυση της υδρογονοτροφικής μεθανογένεσης δεν θα πρέπει να επηρεάζει αρνητικά τα πρώτα στάδια της χώνευσης, όπως την υδρόλυση και τη ζύμωση. Επιπλέον, οι θερμοφιλικές συνθήκες φαίνεται να ευνοούν την απόδοση, αν και τα περισσότερα συστήματα λειτουργούν μεσοφιλικά, κάτι που ενδέχεται να περιορίζει τα πλεονεκτήματα της θερμοκρασιακής ενίσχυσης [51].

Η απόδοση των in-situ συστημάτων έχει αξιολογηθεί σε διάφορες μελέτες, κυρίως μέσω αντιδραστήρων τύπου CSTR και UASB. Τα δεδομένα δείχνουν μια γραμμική σχέση μεταξύ της παραγωγικότητας σε μεθάνιο και του ποσοστού του στο παραγόμενο αέριο. Ενώ η μέση

παραγωγικότητα κυμαίνεται κοντά στα $0,45 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/(\text{m}^3 \text{ αντιδραστήρα} * \text{ ημέρα})$, κάποιες εφαρμογές με προηγμένα συστήματα έγχυσης έχουν φτάσει μέχρι και τα $2,5 \text{ m}^3/(\text{m}^3 * \text{d})$, αποτελώντας ωστόσο εξαιρέσεις [52].

Παρά την πρόοδο, η σαφής αποτίμηση της συμβολής της βιολογικής μεθανοποίησης σε σχέση με τη συνολική λειτουργία του χωνευτή παραμένει δύσκολη. Οι μεταβλητές της αναερόβιας χώνευσης, όπως η ποιότητα του υποστρώματος και η σταθερότητα της μικροβιακής κοινότητας, επηρεάζουν άμεσα την αποδοτικότητα της διαδικασίας [53].

Ενότητα 2.9 Ex-situ συστήματα

Τα ex-situ συστήματα βιολογικής μεθανοποίησης αναπτύσσονται παράλληλα με αναερόβιους χωνευτές βιοαερίου, ωστόσο η διαδικασία μετατροπής υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο λαμβάνει χώρα σε ξεχωριστό αντιδραστήρα. Η χωριστή αυτή διαχείριση επιτρέπει τον ανεξάρτητο έλεγχο κρίσιμων λειτουργικών παραμέτρων, όπως η πίεση και η θερμοκρασία, γεγονός που ευνοεί την καλλιέργεια υδρογονοτροφικών μεθανογόνων βακτηρίων κάτω από βέλτιστες συνθήκες [54].

Η σύσταση του εγχέομένου αερίου στα συστήματα αυτά ποικίλλει και μπορεί να περιλαμβάνει καθαρό υδρογόνο σε συνδυασμό με βιοαέριο ή ακόμα και συνθετικό αέριο που αποτελείται από CO_2 , H_2 και CH_4 [55]. Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται διαφέρουν ως προς τη μορφολογία και το σχεδιασμό τους και περιλαμβάνουν τύπους όπως συνεχούς ανάδευσης (CSTR), trickle-bed, στήλες φυσαλίδων, αντιδραστήρες με μεμβράνες ή ροής βύσματος (plug-flow) [56].

Η έγχυση των αερίων μπορεί να επιτευχθεί μέσω εξειδικευμένων διαχυτών, όπως κεραμικών ή ανοξείδωτων, καθώς και με τη χρήση κοίλων ινών ή κεραμικών μεμβρανών Al_2O_3 [57].

Όσον αφορά το μικροβιακό φορτίο, τα ex-situ συστήματα μπορούν να λειτουργήσουν είτε με καθαρές καλλιέργειες υδρογονοτροφικών μεθανογόνων είτε με μικτές μικροβιακές κοινότητες από αναερόβιους χωνευτές. Παρόλο που οι καθαρές καλλιέργειες επιτυγχάνουν συχνά υψηλότερους ρυθμούς μεθανοποίησης, οι μικτές καλλιέργειες παρουσιάζουν πλεονεκτήματα, όπως η αυξημένη ανθεκτικότητα σε διακυμάνσεις λειτουργικών συνθηκών και η απουσία ανάγκης για αποστείρωση [58].

Οι συνθήκες τροφοδοσίας υδρογόνου στα συστήματα αυτά εμφανίζουν μεγάλη διακύμανση, με ρυθμούς που κυμαίνονται από $0,19 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \text{ αντιδραστήρα})$ έως και $230 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \text{ αντιδραστήρα})$, με τη συντριπτική πλειοψηφία των μελετών να αναφέρει βέλτιστα αποτελέσματα στην περιοχή των $2-10 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \text{ αντιδραστήρα})$ [59]. Ανεξαρτήτως τύπου αντιδραστήρα, η καθαρότητα του παραγόμενου μεθανίου υπερβαίνει συχνά το 90%, ενώ σε

πολλές περιπτώσεις ξεπερνά το 95%, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο για άμεση έγχυση σε δίκτυα φυσικού αερίου [60].

Συνολικά, έχει διαπιστωθεί ότι οι ρυθμοί παραγωγής μεθανίου σε ex-situ συστήματα είναι έως και τριπλάσιοι σε σχέση με τα αντίστοιχα in-situ [61]. Παρ' όλα αυτά, βασικός περιοριστικός παράγοντας παραμένει ο ρυθμός μεταφοράς μάζας του υδρογόνου από τη φάση του αερίου στην υγρή φάση, ο οποίος καθορίζει την αποδοτικότητα της μεθανογόνου βιομετατροπής [62].

Ενότητα 2.10 Θεωρία των δύο λεπτών στρωμάτων.

Η μεταφορά μάζας μεταξύ ενός αερίου και ενός υγρού πραγματοποιείται μέσω δύο βασικών μηχανισμών: της μοριακής διάχυσης και της συναγωγής. Μια από τις πλέον καθιερωμένες θεωρίες για τη μοντελοποίηση της διαδικασίας απορρόφησης αερίου σε υγρό είναι η θεωρία των δύο λεπτών στρωμάτων. Σύμφωνα με αυτήν, η μεταφορά της αέριας φάσης προς την υγρή δεν είναι άμεση, αλλά γίνεται σταδιακά, περνώντας από σταθερές, λεπτές στοιβάδες που περιβάλλουν τη διεπιφάνεια των δύο φάσεων. Αυτές οι στοιβάδες, τόσο στην πλευρά του αερίου όσο και σε εκείνη του υγρού, λειτουργούν ως αντιστάσεις, καθώς σε αυτές η μεταφορά μάζας πραγματοποιείται αποκλειστικά μέσω μοριακής διάχυσης, αντίθετα με τους κύριους όγκους των φάσεων, όπου κυριαρχεί η αναταραχή λόγω συναγωγής.[63]

Η θεωρία υποθέτει ότι στον κύριο όγκο τόσο του αερίου όσο και του υγρού, η συγκέντρωση του διαλυμένου αερίου παραμένει ομοιογενής. Αντίθετα, μέσα στα λεπτά στρώματα εμφανίζεται ένα γραμμικό προφίλ συγκέντρωσης. Η ολική αντίσταση στη μεταφορά προκύπτει κυρίως από αυτά τα στρώματα.

Ο ρυθμός με τον οποίο μεταφέρεται το αέριο H_2 από την αέρια στη υγρή φάση, μπορεί να εκφραστεί από την εξίσωση του Jensenetal:

$$r_{g-l} = k_L a (C_L^* - C_L) \quad (\text{εξ. 1})$$

Όπου :

- $r_{g-l} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right)$ είναι ο ρυθμός μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού
- $k_L a \left(\frac{1}{\text{s}} \right)$ είναι οογκομετρικός συντελεστής μεταφοράς μάζας
- $C_L^* \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)$ η συγκέντρωση του διαλυμένου αερίου H_2 σε ισορροπία με την μερική πίεση του κύριου όγκου του αερίου
- $C_L \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)$ είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου αερίου H_2 στον κύριο όγκο του υγρού.

Το C_L^* υπολογίζεται σύμφωνα με τον νόμο του Henry:

$$C_L^* = \frac{p_i}{H} \text{ (εξ. 2)}$$

Όπου :

- p_i είναι η μερική πίεση του αέριου υδρογόνου στον κύριο όγκο του αερίου
- $H \left(\frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}} \right)$ είναι η σταθερά του νόμου του Henry.

Το $k_L a$ είναι το γινόμενο του συντελεστή μεταφοράς υγρού φίλμ $k_L \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right)$ και της ειδικής κατ' όγκο διεπιφάνειας $a \left(\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \right)$ μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης. Το k_L εκφράζεται ως εξής:

$$k_L = \frac{D_i}{\delta_l} \text{ (εξ. 3)}$$

Όπου

- D_i είναι ο συντελεστής διάχυσης αερίου $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)$ και
- δ_l είναι το πάχος του στρώματος υγρού φίλμ.

Από τα παραπάνω συνάγεται ότι η βελτίωση της διαδικασίας μεταφοράς μάζας από την αέρια στην υγρή φάση μπορεί να επιτευχθεί μέσω διαφόρων παραμέτρων. Ειδικότερα, η αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου ενισχύει την κινητήρια δύναμη της μεταφοράς, επιταχύνοντας τη διαδικασία. Παράλληλα, η διεύρυνση της διεπιφάνειας επαφής μεταξύ των δύο φάσεων ευνοεί την αλληλεπίδρασή τους, διευκολύνοντας την απορρόφηση. Επιπλέον, η επιλογή λειτουργικών συνθηκών που ενισχύουν τον συντελεστή διάχυσης συμβάλλει στην ταχύτερη μεταφορά του αερίου μέσω των σταθερών στρωμάτων. Τέλος, η μείωση του πάχους του υγρού στρώματος μειώνει την αντίσταση στη διάχυση, οδηγώντας σε αποτελεσματικότερη μεταφορά μάζας [64].

Ενότητα 2.11 Τύποι Αντιδραστήρων

2.11.1 Αντιδραστήρας Συνεχούς Λειτουργίας και Πλήρους Ανάμιξης (CSTR)

Ο αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας με πλήρη ανάμιξη (CSTR) αποτελεί μία από τις πλέον διαδεδομένες επιλογές για τη βιολογική μεθανοποίηση, κυρίως λόγω της απλότητας λειτουργίας και του εύκολου ελέγχου παραμέτρων όπως η θερμοκρασία και το pH. Ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου σε CSTR κυμαίνεται ευρέως, από **0,86 έως 288 $\frac{L_{CH_4}}{L_R \cdot d}$** , ενώ η σύσταση του παραγόμενου μεθανίου σπάνια ξεπερνά το **95% v/v** [65]. Η μεταφορά μάζας βελτιώνεται με τη μείωση της διαμέτρου των φυσαλίδων και την αύξηση της ενέργειας ανάδευσης. Η ταχύτητα ανάδευσης κυμαίνεται συνήθως από **100 έως 1.500 rpm**, ενώ η ενεργειακή κατανάλωση για την ανάδευση μπορεί να φτάσει έως και το **10% της ενεργειακής αξίας του παραγόμενου CH₄**. Σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές, οι μηχανικοί περιορισμοί του συστήματος ανάδευσης

καθιστούν δυσχερή την κλιμάκωση. Επιπλέον, η ανάγκη για συνεχή ανάδευση καθιστά το σύστημα ενεργειακά δαπανηρό και περιορίζει τη δυνατότητα εφαρμογής σε πολύ μεγάλους όγκους [66].

Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων, η έρευνα επικεντρώνεται στη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του αντιδραστήρα, στον σχεδιασμό αποδοτικότερων αναδευτήρων και στην ενσωμάτωση αποδοτικών συστημάτων διάχυσης αερίων. Παρά τις τεχνολογικές προόδους, οι περιορισμοί αυτοί οδηγούν στη διερεύνηση εναλλακτικών τύπων αντιδραστήρων για τη βιολογική μεθανοποίηση.

2.11.2 Αντιδραστήρας Κοίλων Ινών (HollowFiberReactor, HFR)

Ο αντιδραστήρας κοίλων ινών αξιοποιεί μεμβράνες μικροπόρων (συνήθως από πολυμερικά υλικά όπως PVDF ή πολυσουλφόνη) για τη διάχυση του αερίου στην υγρή φάση μέσω της επιφάνειας των ινών [67]. Η διάταξη αυτή παρέχει μεγάλη ειδική επιφάνεια, ενισχύοντας σημαντικά τη μεταφορά μάζας, ενώ επιτρέπει την ακριβή ρύθμιση των ροών αερίου.

Ένα βασικό πλεονέκτημα των HFR είναι η απουσία φυσαλίδων στην υγρή φάση, γεγονός που μειώνει τις απώλειες αερίων και αυξάνει την καθαρότητα του παραγόμενου μεθανίου. Παράλληλα, επιτυγχάνεται υψηλή απόδοση ακόμα και σε μικρότερους όγκους αντιδραστήρα. Ωστόσο, η απόδοση μπορεί να μειωθεί λόγω της συσσώρευσης βιοφίλμ στις μεμβράνες, προκαλώντας αύξηση της αντίστασης μεταφοράς μάζας. Η συντήρηση και η περιοδική καθαριότητα του συστήματος είναι απαραίτητες για τη διατήρηση της αποδοτικότητας.

2.11.3 Αντιδραστήρας Στήλης Φυσαλίδων (BubbleColumnReactor, BCR)

Ο αντιδραστήρας στήλης φυσαλίδων αποτελεί έναν απλό και οικονομικό τύπο αντιδραστήρα χωρίς κινούμενα μέρη. Το αέριο εγχέεται στη βάση του αντιδραστήρα, σχηματίζοντας φυσαλίδες που ανέρχονται μέσω της υγρής φάσης, προσφέροντας ανακίνηση και μεταφορά μάζας.

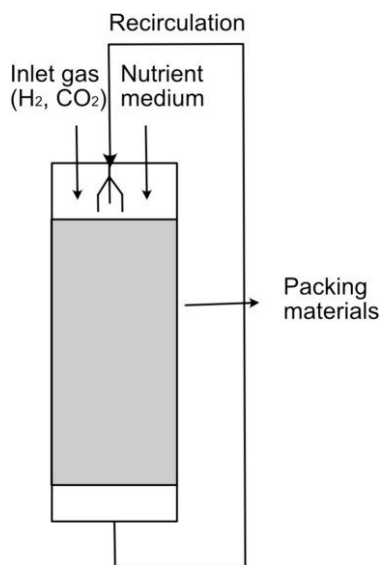
Η απόδοση εξαρτάται άμεσα από τη γεωμετρία του αντιδραστήρα, το μέγεθος των φυσαλίδων και τη ροή αερίου. Η χρήση διαχυτήρων μικρών πόρων επιτρέπει τη δημιουργία μικρότερων φυσαλίδων, αυξάνοντας την ειδική επιφάνεια επαφής και συνεπώς τη μεταφορά μάζας. Η απλότητα λειτουργίας και η δυνατότητα μεγάλης κλίμακας εφαρμογής είναι βασικά πλεονεκτήματα. Παράλληλα, δεν απαιτείται εξωτερική ανάδευση, μειώνοντας έτσι τις ενεργειακές απαιτήσεις. Ωστόσο, σε μεγάλη κλίμακα, παρατηρείται ανομοιομορφία στη ροή και σχηματισμός περιοχών με περιορισμένη ανάμειξη, γεγονός που μπορεί να μειώσει την απόδοση της διεργασίας [68].

2.11.4 Αντιδραστήρας Στάγδην Κλίνης (TrickleBedReactor, TBR)

Ο αντιδραστήρας στάγδην κλίνης (TBR) χρησιμοποιεί μία σταθερή κλίνη πληρωτικών υλικών (συνήθως βιοφορείς υψηλής ειδικής επιφάνειας), τα οποία επικαλύπτονται από λεπτό φιλμ υγρού που τροφοδοτείται στάγδην από την κορυφή. Το αέριο μπορεί να ρέει είτε συγχρόνως είτε αντίθετα προς το υγρό, διευκολύνοντας τη διάχυση αερίων στο υγρό φιλμ όπου επιβιώνουν οι μικροοργανισμοί .

Η μεγάλη ειδική επιφάνεια της κλίνης επιτρέπει υψηλό φορτίο βιομάζας και αποτελεσματική μεταφορά μάζας. Παράλληλα, η συνεχής ροή του υγρού αποτρέπει τη συσσώρευση τοξικών ενώσεων και εξασφαλίζει την ανανέωση των θρεπτικών στοιχείων. Ο σχεδιασμός TBR ευνοεί την εμβολική ροή, με υψηλό λόγο ύψους προς διάμετρο, προσεγγίζοντας ιδανικά την ευθύγραμμη ροή χωρίς ανάμιξη, γεγονός που βελτιώνει τον έλεγχο του χρόνου παραμονής και της αντίδρασης [69].

Ένας κρίσιμος παράγοντας για την αποτελεσματική μετατροπή του CO_2 σε CH_4 στους αντιδραστήρες τύπου TBR είναι ο κατάλληλος χρόνος παραμονής του αερίου υποστρώματος. Αυτός ο χρόνος σχετίζεται άμεσα με τον χρόνο επαφής του υδρογόνου (H_2) με το βιοφίλμ που αναπτύσσεται πάνω στα υλικά πλήρωσης του αντιδραστήρα. Σε διάφορες μελέτες έχουν διερευνηθεί διαφορετικοί χρόνοι παραμονής αερίου (GRT), που κυμαίνονται από 7 ώρες έως και 18 λεπτά, επιτυγχάνοντας υψηλή καθαρότητα μεθανίου (>95%) στο παραγόμενο βιομεθάνιο. Ο συγκεκριμένος τύπος αντιδραστήρα παρουσιάζει τις περισσότερες παραλλαγές διατάξεων που καταφέρνουν να φτάσουν τα πρότυπα καθαρότητας για έγχυση στο δίκτυο, σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες αντιδραστήρων [70]. Στο πλαίσιο αξιολόγησης της επίδρασης των υλικών πλήρωσης στη διαδικασία βιομεθανοποίησης, έχουν μελετηθεί διάφοροι τύποι υλικών. Το υγρό μέσο κυκλοφορεί συνεχώς στον TBR, διασφαλίζοντας την παροχή απαραίτητων θρεπτικών συστατικών, γεγονός που καθιστά περιττή τη συνεχή μηχανική ανάμειξη. Οι TBR αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη επιλογή για βιοαντιδραστήρες μεγάλης κλίμακας, καθώς συνδυάζουν χαμηλό ενεργειακό κόστος, μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλή αποδοτικότητα.



Εικόνα6: Οπτική αναπαράσταση της διάταξης ενός TBR, ενός από τα πλέον υποσχόμενα είδη αντιδραστήρων για τη διεργασία της βιομεθανοποίησης.[70]

2.12. Πληρωτικό υλικό

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του πληρωτικού υλικού επηρεάζουν καθοριστικά τόσο τον σχηματισμό του βιοφίλμ όσο και την αποτελεσματικότητα της μεταφοράς μάζας μεταξύ αερίου και υγρού φάσης, γεγονός που το καθιστά κρίσιμο παράγοντα για την απόδοση της βιολογικής μεθανοποίησης. Συνήθως επιλέγονται υλικά με υψηλή ειδική επιφάνεια, ώστε να προσφέρεται μεγαλύτερη περιοχή για την προσκόλληση των μικροοργανισμών και τη διάδρασή τους με την αέρια φάση, ενισχύοντας έτσι τη μεταφορά H_2 . Η ειδική επιφάνεια των υλικών που χρησιμοποιούνται κυμαίνεται γενικά από 305 έως 3500 m^2/m^3 . [71] Εκτός από την ειδική επιφάνεια, σημαντικά είναι επίσης το είδος του υλικού, ο βαθμός πορώδους και η ικανότητα κατακράτησης υγρού. Επιπλέον, το σχήμα του πληρωτικού υλικού έχει μεγάλη σημασία, καθώς μπορεί να παρεμποδίζει τη ροή του ανακυκλούμενου υγρού, προκαλώντας ανομοιόμορφη διαβροχή του βιοφίλμ.

Ενότητα 2.13 Λειτουργικές συνθήκες

2.13.1 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία λειτουργίας στους αντιδραστήρες τύπου TBR για ex-situ βιολογική μεθανοποίηση κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 35°C και 65°C, που αντιστοιχούν σε μεσόφιλες και θερμόφιλες συνθήκες αντίστοιχα. [72] Αν και η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει τη διαλυτότητα των αερίων στο υγρό μέσο, η ταυτόχρονη αύξηση των ρυθμών διάχυσης τείνει να εξισορροπεί αυτή την επίδραση, με αποτέλεσμα η συνολική μεταφορά μάζας να μην επηρεάζεται αρνητικά.

Συγκριτικά, τα θερμόφιλα συστήματα επιτυγχάνουν υψηλότερη παραγωγή μεθανίου ανά μονάδα όγκου λόγω ενισχυμένης μικροβιακής δραστηριότητας, ενώ τα μεσόφιλα παρουσιάζουν μεγαλύτερη ποικιλομορφία μικροοργανισμών, χωρίς αυτό να είναι απαραίτητα αρνητικό. Ωστόσο, η δημιουργία και σταθεροποίηση του βιοφίλμ φαίνεται να είναι πιο δύσκολη υπό θερμόφιλες συνθήκες.

Παρόλο που η μεθανοποίηση είναι εξώθερμη διεργασία, οι αντιδραστήρες τύπου TBR έχουν μεγάλες επιφάνειες, γεγονός που οδηγεί σε σημαντικές απώλειες θερμότητας. Επομένως, απαιτείται εξωτερική θέρμανση και θερμική μόνωση. Η θέρμανση μπορεί να γίνεται με τη χρήση κυκλοφορούντος θερμού νερού ή θερμαντικού μανδύα. Στην περίπτωση εφαρμογών βιομηχανικής κλίμακας, είναι απαραίτητο να πραγματοποιείται τεχνοοικονομική αξιολόγηση για τον καθορισμό της ιδανικής θερμοκρασίας, λαμβάνοντας υπόψη τη σύνθεση και τον όγκο του παραγόμενου μεθανίου.[73]

2.13.2 Πίεση

Η πίεση λειτουργίας στον αντιδραστήρα παίζει σημαντικό ρόλο στη συνολική απόδοση της διεργασίας. Αυξημένη πίεση ευνοεί τόσο τη διαλυτότητα των αερίων όσο και τον ρυθμό μεταφοράς μάζας μεταξύ αερίου και υγρού, ενισχύοντας την αποδοτικότητα της μεθανοποίησης. Αν και τα περισσότερα συστήματα λειτουργούν υπό πίεση περιβάλλοντος, ορισμένες εφαρμογές έχουν εξετάσει την επίδραση υψηλότερων πιέσεων με θετικά αποτελέσματα.[74]

Σε πιλοτικές ή εργαστηριακές δοκιμές, η αύξηση της πίεσης έχει δείξει βελτίωση στη μετατροπή των υποστρωμάτων και στην ποιότητα του παραγόμενου μεθανίου. Σε κάποιες περιπτώσεις, παρατηρείται ταυτόχρονη μείωση του pH λόγω της μεγαλύτερης διαλυτότητας του CO₂, ενώ σε άλλες αυξάνεται η παραγωγικότητα χωρίς περαιτέρω όφελος σε πολύ υψηλές πιέσεις. Επιπλέον, η ελαφρά αύξηση της πίεσης μπορεί να μειώσει τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής χωρίς να υποβαθμιστεί η ποιότητα του προϊόντος.

Η εφαρμογή πίεσης πάνω από την ατμοσφαιρική προσφέρει πλεονεκτήματα όσον αφορά την απευθείας έγχυση του μεθανίου στο δίκτυο φυσικού αερίου, όπου απαιτούνται υψηλότερες πιέσεις. Ωστόσο, σε αντιδραστήρες με όγκο άνω του 1 λίτρου, η λειτουργία σε πιέσεις μεγαλύτερες από 1,5 bar απαιτεί ειδικές προβλέψεις ασφαλείας και συνεπάγεται αυξημένα κόστη κατασκευής και συντήρησης. [73] Η λειτουργία υπό πίεση παραμένει τεχνικά απαιτητική, καθώς σχετίζεται με κινδύνους διαρροής ή κατασκευαστικής αστοχίας.

2.13.3. pH - Μέτρο Οξύτητας

Το pH αποτελεί έναν καθοριστικό παράγοντα για τη διαδικασία της βιολογικής μεθανοποίησης. Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί λειτουργούν αποδοτικά εντός ενός pH εύρους μεταξύ 6,5 και 8,5. Σε αρκετές μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι η παραγωγή μεθανίου

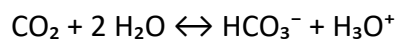
παρεμποδίζεται όταν το pH πέσει κάτω από 6,5, ενώ τιμές λίγο πάνω από 8,5 δεν φαίνεται να έχουν αρνητική επίδραση.[75]

Οι κύριοι λόγοι που μπορεί να οδηγήσουν σε μεταβολή του pH είναι η αλλαγή στις μερικές πιέσεις των αερίων, η μείωση της ρυθμιστικής ικανότητας του υγρού μέσου, καθώς και η συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων (VFA) ή ιόντων αμμωνίου (NH₄⁺). Η αύξηση των VFA μπορεί να προέλθει από τη διάσπαση βιομάζας ή άλλων οργανικών ενώσεων, με το οξικό οξύ να αποτελεί το κυριότερο παράγωγο από ομοοξεογόνους μικροοργανισμούς. Αυτοί, σε αντίθεση με τους μεθανογόνους, αντέχουν καλύτερα σε υψηλές μερικές πιέσεις υδρογόνου και μπορούν να λειτουργούν σε ευρύτερο φάσμα pH (από 5,4 έως 9,8).

Επομένως, αυξημένες πιέσεις ή παροχές αερίων ενδέχεται να ευνοήσουν τη συσσώρευση VFA, καθιστώντας πιο δύσκολη τη ρύθμιση του pH. Το οξικό οξύ μπορεί είτε να μετατραπεί σε μεθάνιο μέσω των οξεοκλαστικών μικροοργανισμών, διαδικασία που καταναλώνει ιόντα H⁺ και ανεβάζει το pH, είτε να οδηγήσει σε παραγωγή μακροαλυσσωτών VFA μέσω επιμήκυνσης αλυσίδας (chainelongation). Ωστόσο, η συσσώρευση VFA από μόνη της δεν επηρεάζει απαραίτητα το pH, εκτός αν έχει εξαντληθεί η ρυθμιστική ικανότητα του μέσου.

Για τη ρύθμιση του pH έχουν εφαρμοστεί διάφορες στρατηγικές. Μια βασική μέθοδος είναι η προσθήκη διαλυμάτων οξέων (όπως HCl) ή βάσεων (όπως NaOH). Επίσης, χρησιμοποιούνται ρυθμιστικά διαλύματα – πιο συχνά φωσφορικά – αν και το κόστος τους (περίπου 100 €/kg) τα καθιστά απαγορευτικά για βιομηχανική χρήση.

Μια άλλη προσέγγιση αφορά την τροποποίηση του λόγου CO₂:H₂ σε τιμή διαφορετική από τη στοιχειομετρική (1:4). Η διάλυση του CO₂ στο νερό λαμβάνει χώρα μέσω των εξής αντιδράσεων:



Από τις παραπάνω αντιδράσεις προκύπτει ότι αυξημένη αναλογία CO₂ ή μειωμένη μετατροπή του οδηγεί σε συσσώρευση HCO₃⁻ και μείωση του pH. Η διαλυτότητα του CO₂ αυξάνεται σημαντικά όταν το pH πλησιάζει το 8, επιτρέποντας σχεδόν τον διπλασιασμό της συγκέντρωσής του στο υγρό. Στις υψηλές τιμές pH, το CO₂ βρίσκεται κυρίως υπό ιονισμένες μορφές, δηλαδή HCO₃⁻ και CO₃²⁻. Το σημείο ισορροπίας της αντίδρασης CO₂/HCO₃⁻ είναι στο pH = 6,3 και για την αντίδραση HCO₃⁻/CO₃²⁻ στο pH = 10,3.[74]

Το HCO₃⁻ παίζει κρίσιμο ρόλο ως ρυθμιστικό ιόν και η απουσία του, λόγω πλήρους κατανάλωσης του CO₂, μπορεί να προκαλέσει αύξηση του pH. Αντιστρόφως, η υπερβολική

παρουσία CO₂ οδηγεί σε πτώση του pH. Για αυτό, η χρήση του λόγου CO₂/H₂ ως εργαλείο ρύθμισης του pH δεν μπορεί να προσφέρει σταθερότητα μακροπρόθεσμα. Τέλος, η ισορροπία NH₄⁺/NH₃ μπορεί να λειτουργήσει ως ρυθμιστικό σύστημα σε υψηλές συγκεντρώσεις NH₄⁺ (π.χ. >800 mg/L), συνεισφέροντας στη σταθερότητα του pH.

2.13.4 Ρυθμός Διαβροχής και Ανακυκλοφορίας Υγρού Μέσου στον Πληρωμένο Όγκο

Ο ρυθμός με τον οποίο διαβρέχεται ο πληρωμένος όγκος ενός TBR αντιδραστήρα και η στρατηγική ανακυκλοφορίας του υγρού μέσου παίζουν καθοριστικό ρόλο για τη βιολογική σταθερότητα και απόδοση της διεργασίας.[76] Ο βασικός στόχος της ανακυκλοφορίας είναι αφενός η δημιουργία ενός σταθερού και ενεργού βιοφίλμ πάνω στα πληρωτικά υλικά, και αφετέρου η συνεχής παροχή θρεπτικών στοιχείων στους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Η κατανομή του υγρού σε όλη την επιφάνεια του πληρωτικού είναι κρίσιμη. Αν η ροή είναι άνιση, μπορεί να δημιουργηθούν "ξηρές ζώνες" (dry zones) ή "κανάλια", περιοχές δηλαδή όπου το υγρό δεν κυκλοφορεί, με αποτέλεσμα να περιορίζεται η επιφάνεια για μικροβιακή ανάπτυξη και να μειώνεται η συνολική βιοδραστηριότητα του αντιδραστήρα.

Οι βασικές στρατηγικές για τη βελτιστοποίηση του ρυθμού διαβροχής περιλαμβάνουν την αύξηση της συχνότητας και της έντασης της ανακυκλοφορίας. Ωστόσο, μια υπερβολική διαβροχή μπορεί να οδηγήσει σε πάχυνση του υγρού φιλμ γύρω από το βιοφίλμ, δημιουργώντας αντίσταση στη μεταφορά μάζας και άρα περιορίζοντας την παραγωγή μεθανίου. [77] Επιπλέον, η υψηλή παροχή υγρού επιτείνει τις διατμητικές δυνάμεις, οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν αποκόλληση της βιομάζας, απώλεια μικροοργανισμών, αλλά και έκπλυση σημαντικών θρεπτικών στοιχείων.

Το είδος του πληρωτικού υλικού έχει εξίσου σημαντική επίδραση στη διατήρηση του υγρού φιλμ. Για παράδειγμα, τα κεραμικά υλικά όπως η άργιλος διαθέτουν αυξημένη ικανότητα κατακράτησης υγρασίας συγκριτικά με τα πλαστικά, γεγονός που τα καθιστά πιο κατάλληλα για τη διασφάλιση σταθερής διαβροχής.

Ανάλογα με το σχεδιασμό, εφαρμόζονται είτε συνεχείς είτε περιοδικές μέθοδοι διαβροχής (π.χ. ανά 60 λεπτά για μερικά λεπτά). Παρά τις ποικίλες στρατηγικές, δεν υπάρχουν ακόμη σαφείς προδιαγραφές για τον βέλτιστο ρυθμό διαβροχής. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι χαμηλή ή μηδενική διαβροχή οδηγεί σε σημαντική μείωση της απόδοσης. Για την ενίσχυση της ομοιομορφίας της διανομής του υγρού, έχουν αξιοποιηθεί βοηθητικά συστήματα όπως πλάκες διανομής, ακροφύσια ψεκασμού και συσκευές τύπου "drip funnel".[78]

2.13.5 Θρεπτικά Συστατικά και Ιχνοστοιχεία

Η χορήγηση θρεπτικών συστατικών αποτελεί βασικό παράγοντα για τη σταθερή λειτουργία των TBR αντιδραστήρων, καθώς αυτά υποστηρίζουν τη βιολογική δραστηριότητα των μεθανογόνων. Τα κύρια απαραίτητα στοιχεία είναι τα μακροθρεπτικά (άζωτο, θείο) και τα ιχνοστοιχεία όπως σίδηρος (Fe), νικέλιο (Ni) και κοβάλτιο (Co), τα οποία συμμετέχουν στη λειτουργία κρίσιμων ενζύμων της μεθανογόνου οδού.

Η έλλειψη των παραπάνω στοιχείων μπορεί να οδηγήσει σε μειωμένη βιολογική δραστηριότητα. Ο Fe ειδικά, είναι αναντικατάστατος για τη λειτουργία των μεταβολικών ενζύμων. Τα συνθετικά μέσα (π.χ. διαλύματα αλάτων) και τα μη συνθετικά μέσα (όπως χωνεμένο υπόλειμμα βιοαερίου) χρησιμοποιούνται ως πηγές θρεπτικών στοιχείων. Τα μη συνθετικά μέσα, αν και πιο οικονομικά, απαιτούν προεπεξεργασία για απομάκρυνση παθογόνων και ανεπιθύμητων μικροοργανισμών.[79]

Η παρουσία μεταβολικού νερού από τη διαδικασία μεθανογένεσης οδηγεί σε αραιώση του υγρού μέσου, άρα και των θρεπτικών ουσιών, καθιστώντας αναγκαία την τακτική συμπλήρωση. Σε κάποιες μελέτες εφαρμόστηκε η χρήση συμπλοκοποιητών όπως EDTA για αύξηση της διαλυτότητας των μεταλλικών ιόντων και πρόληψη καθιζήσεων.

Όσον αφορά το θείο, οι υδρογονοτροφικοί μικροοργανισμοί αξιοποιούν μόνο τα σουλφίδια και όχι τα θειικά. Η προσθήκη Na_2S μπορεί να αυξήσει την παραγωγικότητα μεθανίου, αλλά η υπερβολική του χρήση προκαλεί κατακρήμνιση ιχνοστοιχείων. Εναλλακτικά, εξετάστηκε η αξιοποίηση του H_2S του βιοαερίου, όμως οι χαμηλές του συγκεντρώσεις δεν επαρκούν για την κάλυψη των αναγκών.[80]

2.13.6 Αμμωνιακό Άζωτο (NH_4^+)

Το NH_4^+ είναι η βασική μορφή αζώτου που καταναλώνεται από τους μεθανογόνους σε αναερόβιες συνθήκες και επηρεάζει την ανάπτυξη της μικροβιακής βιομάζας. Λειτουργεί επίσης ως ρυθμιστικός παράγοντας του pH, καθώς η ισορροπία $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ δρα ρυθμιστικά.

Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα, το NH_4^+ μειώνεται τόσο λόγω κατανάλωσης από τους μικροοργανισμούς όσο και λόγω αραιώσης από την παραγωγή μεταβολικού νερού. Η αναστολή των μικροοργανισμών από την αμμωνία παρατηρείται όταν ξεπερνούνται συγκεκριμένα όρια συγκεντρώσεων.

Συγκεκριμένα, υδρογονοτροφικοί μικροοργανισμοί εμφανίζουν υψηλότερη ανθεκτικότητα σε σύγκριση με τους οξεοκλάστες. Μελέτες έχουν δείξει ότι η συγκέντρωση NH_4^+ 3,5 g/L αποτελεί κρίσιμο σημείο για την αναστολή της ανάπτυξης, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις η υδρογονοτροφική οδός παραμένει ενεργή, ενισχύοντας την παραγωγή CH_4 . Η στοχευμένη προσθήκη NH_4Cl σε επίπεδα 1500–3000 mg/L μπορεί να προωθήσει την επιθυμητή μικροβιακή ποικιλότητα.[81]

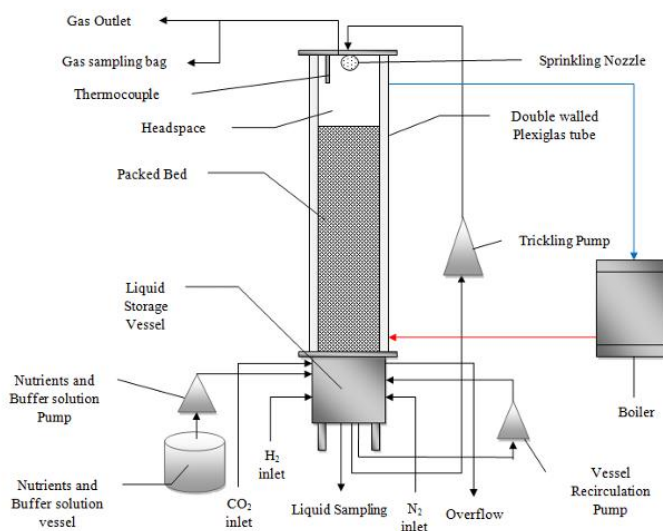
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος

Ενότητα 3.1 Πειραματική Διάταξη

Η βασική μονάδα του ημι-πilotικού αντιδραστήρα TrickleBed αποτελείται από έναν διπλότοιχο σωλήνα κατασκευασμένο από plexiglass, με ύψος 2000 mm και εσωτερική διάμετρο 212 mm. Ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα ανέρχεται στα 70,5 λίτρα, με τον λόγο ύψους προς διάμετρο να είναι 8,3. Η ανακυκλοφορία του υγρού πραγματοποιείται από την κορυφή του αντιδραστήρα μέσω μιας διάτρητης σφαίρας από ανοξείδωτο ασάλι, η οποία διαθέτει οπές διαμέτρου 2 mm. Η τροφοδοσία του αερίου γίνεται από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα, λειτουργώντας σε αντιρροή ως προς το υγρό μέσο.

Το διάκενο του διπλότοιχου επιτρέπει τη ροή νερού για θέρμανση, με συνολικό όγκο 7 λίτρα, και είναι θερμομονωμένο με υλικό Thermoflex 331, το οποίο αποτελείται από πολυαιθυλένιο επιστρωμένο με φύλλο αλουμινίου. Η θερμοκρασία παρακολουθείται στο κενό τμήμα στο άνω μέρος του αντιδραστήρα (Headspace) με τη χρήση θερμοστοιχείου.

Οι παροχές των αερίων H_2 και CO_2 ρυθμίζονται μέσω ροόμετρων (042-15-GL, Aalborg Instruments and Controls Inc.), με εύρος λειτουργίας 31,2–553 ml/min για το υδρογόνο και 10–100 ml/min για το διοξείδιο του άνθρακα. Η ρύθμιση της ροής αζώτου έγινε μέσω ξεχωριστού βαθμονομημένου ροόμετρου, σε εύρος 150–350 ml/min.



Εικόνα7: Διάγραμμα ροής ημι-πilotικού αντιδραστήρα TBR

3.1.2 Διαμόρφωση του packed-bed

Κατά τη διάρκεια όλων των πειραματικών φάσεων της παρούσας εργασίας, ο όγκος του στρώματος πλήρωσης (packed-bed) αντιστοιχούσε στο 73% του συνολικού όγκου του

αντιδραστήρα, δηλαδή περίπου 51 λίτρα. Για την πλήρωση χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά είδη πληρωτικών υλικών, κατασκευασμένα από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE):

- Το υλικό HXF13KLL+, με υψηλή ειδική επιφάνεια $955 \text{ m}^2/\text{m}^3$ και πορώδες 0,658
- Το υλικό HXF25KLL, με χαμηλότερη ειδική επιφάνεια $420 \text{ m}^2/\text{m}^3$ και πορώδες 0,918

Η διάταξη των υλικών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ακολουθεί την εξής διαμόρφωση:

12 LHXF25KLL – 7,5 LHXF13KLL+ – 12 LHXF25KLL – 7,5 LHXF13KLL+ – 12 LHXF25KLL

Ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα (VRV), δηλαδή ο καθαρός όγκος του packed-bed που αντιστοιχεί στον διαθέσιμο χώρο για τη ροή των ρευστών (εξαιρουμένου του όγκου που καταλαμβάνουν τα πληρωτικά υλικά), υπολογίστηκε στα 43 λίτρα.



Εικόνα8: Πληρωτικό υλικό υψηλής ειδικής επιφάνειας ($955 \text{ m}^2/\text{m}^3$) HXF13KLL+



Εικόνα9: Πληρωτικό υλικό χαμηλής ειδικής επιφάνειας ($420 \text{ m}^2/\text{m}^3$) HXF25KLL



Εικόνα10: Κατανομή του υλικού πλήρωσης στον εσωτερικό όγκο του αντιδραστήρα

3.1.3 Δοχείο Αποθήκευσης Υγρού Μέσου

Στη χαμηλότερη θέση της πειραματικής διάταξης, ακριβώς κάτω από τον σωλήνα του αντιδραστήρα, βρίσκεται το δοχείο αποθήκευσης του υγρού μέσου. Το δοχείο αυτό διαθέτει συνολική χωρητικότητα 10 λίτρων και είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο ασάλι, ώστε να διασφαλίζεται η χημική του ανθεκτικότητα, η μηχανική του σταθερότητα, καθώς και η καταλληλότητά του για εφαρμογές όπου απαιτείται αποφυγή διάβρωσης.

Η σύνδεσή του με το κάθετο τμήμα του αντιδραστήρα, το οποίο είναι κατασκευασμένο από διάφανο υλικό plexiglass, επιτυγχάνεται μέσω μεταλλικών φλαντζών, που εξασφαλίζουν σταθερή και στεγανή σύνδεση. Στο ενδιάμεσο των δύο αυτών τμημάτων έχει τοποθετηθεί ένα διάτρητο μεταλλικό διαχωριστικό, το οποίο επιτελεί δύο σημαντικές λειτουργίες: αφενός λειτουργεί ως στήριγμα για το υλικό πλήρωσης του αντιδραστήρα (packed-bed), αποτρέποντας την πτώση του προς τη βάση, και αφετέρου διαμορφώνει έναν κωνικό ελεύθερο χώρο στο κάτω μέρος της διάταξης, με εκτιμώμενο όγκο περίπου 1 λίτρο, που επιτρέπει τη συλλογή και την αποστράγγιση του υγρού μέσου, χωρίς να παρεμποδίζεται η σταθερότητα της κατακόρυφης ροής.

Το δοχείο διαθέτει τρεις διαφορετικές εισόδους για την παροχή αερίων, επιτρέποντας ευελιξία στις πειραματικές συνθήκες. Ιδιαίτερη σημασία έχει η είσοδος στο άνω τμήμα του δοχείου, μέσω της οποίας εισάγεται διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Η στρατηγική επιλογή της συγκεκριμένης θέσης και του αερίου σχετίζεται με τη ρύθμιση του pH του υγρού μέσου: η συνεχής παροχή CO₂ συμβάλλει στη σταθεροποίηση του pH και την αποφυγή της ανεπιθύμητης όξυνσης, η οποία μπορεί να προκύψει κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ή λόγω παραγωγής μεταβολικών υποπροϊόντων.

Για την απομάκρυνση της περίσσειας υγρού, που ενδέχεται να προκύψει κυρίως από την παραγωγή μεταβολικού νερού (π.χ. μέσω αντιδράσεων ή συμπύκνωσης), το δοχείο είναι εφοδιασμένο με έξοδο υπερχειλίσης. Αυτό εξασφαλίζει την ασφαλή και συνεχή λειτουργία του συστήματος, χωρίς τον κίνδυνο ανεπιθύμητης αύξησης της στάθμης του υγρού.

Τέλος, στον πυθμένα του δοχείου υπάρχουν τρεις διακριτές έξοδοι, καθεμία εκ των οποίων εξυπηρετεί συγκεκριμένο σκοπό:

1. Έξοδος για δειγματοληψία, επιτρέποντας τη συλλογή υγρού για ανάλυση κατά τη διάρκεια ή μετά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.
2. Έξοδος για διαβροχή, μέσω της οποίας το υγρό μέσο ανακυκλοφορεί προς τον αντιδραστήρα, διασφαλίζοντας την ομοιογενή κατανομή και ύγρανση του packed-bed.
3. Έξοδος σύνδεσης με την αντλία ανάμιξης, μέσω της οποίας εξασφαλίζεται η κυκλοφορία και ανάδευση του υγρού μέσα στο σύστημα, υποστηρίζοντας την ομοιόμορφη κατανομή των αντιδραστηρίων και των προϊόντων.



Εικόνα 11: Δοχείο συλλογής και αποθήκευσης του υγρού θρεπτικού διαλύματος

3.1.4 Υποστηρικτικός Εξοπλισμός

Για την εύρυθμη λειτουργία του αντιδραστήρα, κρίσιμη είναι η παρουσία και αξιοποίηση κατάλληλου υποστηρικτικού εξοπλισμού, που εξασφαλίζει την ομαλή κυκλοφορία και διαχείριση των ρευστών στο σύστημα. Πιο συγκεκριμένα, η διαβροχή του packed-bed, δηλαδή

η συνεχής ύγρανση του υλικού πλήρωσης με το θρεπτικό υγρό μέσο, επιτυγχάνεται μέσω περισταλτικής αντλίας τύπου VPER-HF 100, κατασκευής Fluid Water and Technology Systems (FWT), με έδρα την Ariccia, Ιταλία (Via Cancelliera 16, 000072 ARICCIA RM).



Εικόνα12: Αντλία διαβροχής και ανάμιξης VPER-HF 100

Η συγκεκριμένη αντλία διαθέτει ονομαστική ικανότητα παροχής 100 λίτρων ανά ώρα (L/h). Ωστόσο, μετά από εργαστηριακή βαθμονόμηση υπό πραγματικές συνθήκες λειτουργίας, διαπιστώθηκε ότι η πραγματική παροχή της ανέρχεται στα 85 L/h, τιμή που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές διαδικασίες. Η ίδια αντλία χρησιμοποιείται σε δεύτερη θέση και για τη λειτουργία ανάμιξης του υγρού μέσου στο δοχείο αποθήκευσης, εξυπηρετώντας την ομογενοποίηση του περιεχομένου, ώστε να διασφαλίζεται σταθερή σύσταση του υγρού πριν την ανακυκλοφορία ή τη δειγματοληψία.

Για την προσθήκη φρέσκου θρεπτικού μέσου στο αντιδραστήριο σύστημα, χρησιμοποιήθηκε διαφορετικός τύπος περισταλτικής αντλίας, συγκεκριμένα η VPER-N-1-3, η οποία προσφέρει μέγιστη ροή 1 L/h. Η χαμηλή αυτή παροχή είναι ιδανική για την αργή και ελεγχόμενη προσθήκη των απαραίτητων θρεπτικών στοιχείων, επιτρέποντας την επίτευξη σταθερών συνθηκών καλλιέργειας χωρίς απότομες μεταβολές στη συγκέντρωση των ουσιών.



Εικόνα13: Αντλία τροφοδότησης διαλυμάτων θρεπτικών συστατικών (VPER-N-1-3)

Η αντλία ανάμιξης, η οποία όπως προαναφέρθηκε είναι τύπου VPER-HF 100, ενεργοποιείται σε καθημερινή βάση για διάστημα 10 λεπτών, πριν από τη διαδικασία συλλογής δειγμάτων από το σύστημα. Ο σκοπός αυτής της διαδικασίας είναι να διασφαλιστεί η ομοιομορφία του υγρού δείγματος, αποφεύγοντας πιθανές διαστρωματώσεις ή συγκεντρώσεις μεταβολιτών που θα

μπορούσαν να επηρεάσουν την ακρίβεια των αναλύσεων. Η στρατηγική αυτή ενισχύει τη συγκρισιμότητα και αξιοπιστία των πειραματικών δεδομένων.

3.1.5 Σύστημα Θέρμανσης Αντιδραστήρα

Η θερμική διαχείριση του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται μέσω ενός αυτόνομου συστήματος θέρμανσης, το οποίο περιλαμβάνει δοχείο θέρμανσης κατασκευασμένο από ανοξείδωτο ατσάλι, υλικό το οποίο εξασφαλίζει υψηλή αντοχή στη διάβρωση, μακροχρόνια σταθερότητα και καταλληλότητα για συνεχή λειτουργία υπό αυξημένες θερμοκρασίες. Η παραγωγή θερμότητας εντός του δοχείου αυτού επιτυγχάνεται μέσω ενσωματωμένης ηλεκτρικής αντίστασης, η οποία παρέχει στο σύστημα τη δυνατότητα ελεγχόμενης και σταθερής αύξησης της θερμοκρασίας του νερού που χρησιμοποιείται ως θερμικό ρευστό.

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας πραγματοποιείται μέσω ηλεκτρονικού πίνακα ελέγχου, ο οποίος είναι ρυθμισμένος ώστε να παρακολουθεί και να διατηρεί σταθερή τη θερμοκρασία του νερού εξόδου από το δοχείο θέρμανσης, προτού αυτό οδηγηθεί προς τον αντιδραστήρα. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας γίνεται αυτόματα με ανατροφοδότηση από αισθητήρες, εξασφαλίζοντας ακριβή και αξιόπιστη θερμική σταθερότητα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας.

Στο χαμηλότερο σημείο του δοχείου θέρμανσης είναι συνδεδεμένος κυκλοφορητής, ο οποίος είναι υπεύθυνος για τη συνεχή κυκλοφορία του θερμού νερού προς το διπλό τοίχωμα (jacket) του αντιδραστήρα. Ο κυκλοφορητής εξασφαλίζει ομοιόμορφη ροή και σταθερή θερμοκρασία στο εσωτερικό του διπλότοιχου, συμβάλλοντας στην αποτελεσματική θερμική μετάδοση προς το περιεχόμενο του αντιδραστήρα.

Η μεταφορά του θερμού νερού από το δοχείο θέρμανσης προς τον αντιδραστήρα και αντίστροφα πραγματοποιείται μέσω ειδικών μονωμένων αγωγών. Η θερμική μόνωση των αγωγών αυτών έχει καθοριστική σημασία, καθώς περιορίζει σημαντικά τις απώλειες θερμότητας προς το περιβάλλον, διασφαλίζοντας ενεργειακή αποδοτικότητα και σταθερό έλεγχο της θερμοκρασίας εντός του συστήματος.



Εικόνα14: Ανοξείδωτο θερμαντικό δοχείο για παροχή θερμού νερού στο αντιδραστήρα

3.1.6 Σύστημα Ασφαλείας για την Ανίχνευση και Αντιμετώπιση Διαρροής Υδρογόνου

Δεδομένου ότι το αέριο υδρογόνο (H_2) χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλό βαθμό επικινδυνότητας, εξαιτίας της εξαιρετικά εύφλεκτης και εκρηκτικής φύσης του, κρίθηκε απαραίτητη η ενσωμάτωση συστήματος ανίχνευσης και πρόληψης διαρροών στο πειραματικό σύστημα. Πιο συγκεκριμένα, εγκαταστάθηκε ανιχνευτής αερίου τύπου TS293K (HydrogenTrap), ο οποίος έχει σχεδιαστεί για να παρακολουθεί σε πραγματικό χρόνο τη συγκέντρωση υδρογόνου στο χώρο του εργαστηρίου.

Ο εν λόγω ανιχνευτής είναι άμεσα συνδεδεμένος με σύστημα συναγερμού, το οποίο ενεργοποιείται αυτόματα σε περίπτωση που εντοπιστεί συγκέντρωση υδρογόνου μεγαλύτερη από 0,8% v/v στον αέρα. Η συγκεκριμένη τιμή αποτελεί κρίσιμο όριο ασφαλείας, πέρα από το οποίο αυξάνεται σημαντικά ο κίνδυνος ανάφλεξης.



Εικόνα 15: Ανιχνευτής συγκέντρωσης υδρογόνου στον αέρα

Προκειμένου να ενισχυθεί περαιτέρω το επίπεδο προστασίας, ο ανιχνευτής H_2 είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικά ελεγχόμενη βάνα (ηλεκτροβάνα), η οποία είναι τοποθετημένη στην έξοδο της φιάλης υδρογόνου. Σε περίπτωση εντοπισμού επικίνδυνης διαρροής, η ηλεκτροβάνα ενεργοποιείται αυτόματα και διακόπτει άμεσα την παροχή του αερίου, αποτρέποντας την περαιτέρω απελευθέρωση του στον περιβάλλοντα χώρο και μειώνοντας σημαντικά την πιθανότητα ατυχήματος.



Εικόνα16: Ηλεκτροβάνα για τη διακοπή παροχής αερίου υδρογόνου

Σε κάθε περίπτωση ανίχνευσης διαρροής, ο συναγερμός ενεργοποιείται αυτόματα και εκπέμπει ηχητικό και οπτικό σήμα, ώστε να ειδοποιηθεί άμεσα το υπεύθυνο εργαστηριακό προσωπικό. Το σύστημα ειδοποίησης είναι συνδεδεμένο με το κεντρικό σύστημα παρακολούθησης του εργαστηρίου, εξασφαλίζοντας ταχεία απόκριση και λήψη των απαραίτητων μέτρων. Η ολοκληρωμένη αυτή στρατηγική πρόληψης και αντιμετώπισης διαρροών εντάσσεται στο γενικότερο πλαίσιο της εφαρμογής πρωτοκόλλων ασφαλείας υψηλών προδιαγραφών στο πειραματικό περιβάλλον.

3.1.7 Διάταξη Παραγωγής, Αποθήκευσης και Τροφοδοσίας Πράσινου Υδρογόνου

Για την εφαρμογή πράσινου υδρογόνου ως πρώτη ύλη στον εμπλουτισμό βιοαερίου, σχεδιάστηκε και εγκαταστάθηκε ένα πλήρως λειτουργικό πειραματικό σύστημα παραγωγής και διανομής H₂, με σκοπό τη δημιουργία ενός αυτόνομου, περιβαλλοντικά φιλικού και ενεργειακά αποδοτικού κυκλώματος. Το σύστημα βασίζεται στην τεχνολογία ηλεκτρόλυσης με χρήση ανανεώσιμης ενέργειας και περιλαμβάνει όλα τα βασικά στάδια: παραγωγή, αποθήκευση, ρύθμιση πίεσης και τελική τροφοδοσία των αντιδραστήρων.

Η καρδιά του συστήματος είναι ο ηλεκτρολύτης EnapterElectrolyserEL 2.1, ο οποίος χρησιμοποιεί την προηγμένη τεχνολογία ηλεκτρόλυσης με ανιονική ανταλλαγή μεμβράνης (AEM – AnionExchangeMembrane). Η τεχνολογία αυτή συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας και της υψηλής καθαρότητας του παραγόμενου αερίου. Ο EL 2.1 είναι μία συμπαγής, αρθρωτή μονάδα (modular) με δυνατότητα παραγωγής έως και 500 κανονικών λίτρων H₂ ανά ώρα (NL/h), ποσότητα που αντιστοιχεί περίπου σε 1,08 kg καθαρού H₂ την ημέρα. Το παραγόμενο υδρογόνο φέρει καθαρότητα 99,9%, με υπολειμματική υγρασία περίπου 1000 ppmH₂O.

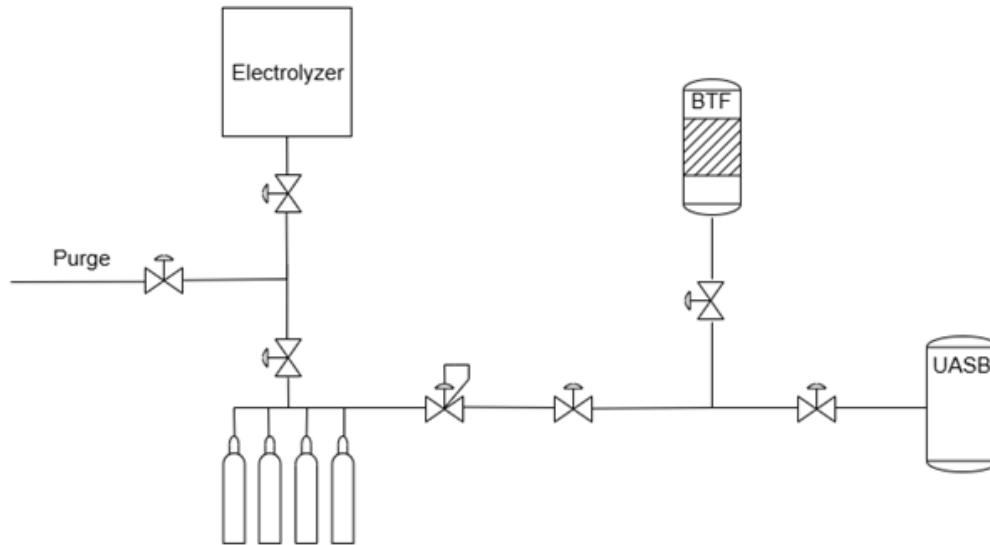
Η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για τη λειτουργία του ηλεκτρολύτη παρέχεται αποκλειστικά από φωτοβολταϊκά πάνελ, διασφαλίζοντας έτσι ότι το σύστημα βασίζεται 100% σε ανανεώσιμη ενέργεια, προσδίδοντας στον παραγόμενο H₂ τον χαρακτηρισμό "πράσινος". Η κατανάλωση ισχύος της μονάδας ανέρχεται σε 2,4 kW κατά τη λειτουργία, ενώ η ειδική κατανάλωση ενέργειας είναι 4,8 kWh ανά Nm³ παραγόμενου υδρογόνου, τιμή εξαιρετικά ανταγωνιστική για εφαρμογές μικρής και μεσαίας κλίμακας.

Το παραγόμενο υδρογόνο διοχετεύεται μέσω ενός δικτύου σωληνώσεων υψηλής αντοχής σε τέσσερις φιάλες αποθήκευσης των 50 λίτρων έκαστη, υπό πίεση περίπου 35 bar. Για λόγους ασφάλειας και ακριβούς ελέγχου ροής, το δίκτυο περιλαμβάνει διαφραγματικές βαλβίδες, οι οποίες εξασφαλίζουν αξιόπιστη απομόνωση και ελαχιστοποίηση απωλειών ή διαρροών. Επιπλέον, η διάταξη περιλαμβάνει ρυθμιστή πίεσης, που επιτρέπει την τροφοδοσία του αντιδραστήρα με σταθερή και ελεγχόμενη ροή H₂, ανεξάρτητα από την πίεση στις φιάλες αποθήκευσης.

Η λειτουργία, παρακολούθηση και διαχείριση του ηλεκτρολύτη υλοποιείται μέσω του EnapterEnergyManagementSystem (EMS), το οποίο υποστηρίζει απομακρυσμένο έλεγχο μέσω Ethernet και πρωτοκόλλου ModbusTCP, επιτρέποντας αυτοματοποιημένες διαδικασίες λειτουργίας, συλλογής δεδομένων και ασφάλειας.

Ο ηλεκτρολύτης απαιτεί καθαρό νερό με αγωγιμότητα μικρότερη των 20 μS/cm, και η κατανάλωσή του ανέρχεται σε περίπου 400 mL ανά ώρα λειτουργίας. Η μονάδα λειτουργεί ιδανικά σε περιβαλλοντικές θερμοκρασίες 5°C έως 50°C και σχετική υγρασία έως 95% (χωρίς συμπύκνωση), ενώ διαθέτει βαθμό προστασίας IP20. Με βάρος 54 kg και διαστάσεις 482 × 634 × 307 mm, τοποθετείται εύκολα σε εργαστηριακό περιβάλλον, καταλαμβάνοντας μόλις 7U χώρου σε τυπικό rack.

Η πλήρης διάταξη, από την παραγωγή μέχρι την τελική διάθεση του υδρογόνου στους αντιδραστήρες, απεικονίζεται σχηματικά, όπου παρουσιάζεται η διασύνδεση του ηλεκτρολύτη με το σύστημα αποθήκευσης και τροφοδοσίας.



Εικόνα17: Διάγραμμα ροής της εγκατάστασης του δικτύου πράσινου υδρογόνου

Ενότητα 3.2 Πειραματική Διαδικασία:

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται με λεπτομέρεια οι αναλυτικές μετρήσεις και τα πειραματικά δεδομένα που συλλέχθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας. Οι μετρήσεις αυτές κρίθηκαν απαραίτητες τόσο για τη συνεχή παρακολούθηση και αξιολόγηση της απόδοσης και της ορθής λειτουργίας του συστήματος, όσο και για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων σχετικά με τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος. Μέσω της συστηματικής καταγραφής των παραμέτρων λειτουργίας και της εφαρμογής κατάλληλων αναλυτικών τεχνικών, κατέστη δυνατή η πλήρης τεκμηρίωση της διαδικασίας, η εντοπισμός πιθανών αποκλίσεων, καθώς και η αξιολόγηση της ποιότητας και της καταλληλότητας του παραγόμενου προϊόντος σε σχέση με τις προκαθορισμένες προδιαγραφές.

3.2.1 Προετοιμασία του Εμβολιαζόμενου Μέσου

Ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με εμβολιαζόμενο μέσο συνολικού όγκου 10 L ανά φάση. Το μέσο αυτό αποτελούνταν αποκλειστικά από ενεργό ιλύ, η οποία προήλθε από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων (ΚΕΛ) Μεταμόρφωσης. Προ της εισαγωγής της στον αντιδραστήρα, η ιλύς υπεβλήθη σε μηχανική προεπεξεργασία, συγκεκριμένα σε κοσκίνισμα με κόσκινο διαμέτρου 1,6 mm, με σκοπό την απομάκρυνση χονδρόκοκκων στερεών.

Η διαδικασία αυτή είναι κρίσιμη, καθώς συμβάλλει στην αποφυγή εμφράξεων (clogging) στο σύστημα, διασφαλίζοντας την ομαλή ροή του μέσου και την αποτελεσματική επαφή των

μικροοργανισμών με το πληρωτικό υλικό. Επιπλέον, μέσω της ανακυκλοφορίας του μέσου διαμέσου της διάτρητης σφαίρας, επιτυγχάνεται ομοιογενής κατανομή της μικροβιακής μάζας σε όλο τον αντιδραστήρα. Σκοπός του εμβολιασμού είναι η εμπλουτισμένη τροφοδοσία του συστήματος με τους απαραίτητους μεθανογόνους μικροοργανισμούς και τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την έναρξη της βιομεθανογόνου διεργασίας.

Σύμφωνα με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας και όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 2.13.6, η παρουσία αμμωνιακού αζώτου σε συγκεντρώσεις μεταξύ 1500–7000 mg/L κρίνεται ιδιαίτερα ευνοϊκή, καθώς αναστέλλει την οξεοκλαστική πορεία της αναερόβιας αποδόμησης και περιορίζει την παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων (VFA), χωρίς να επηρεάζεται αρνητικά η δραστηριότητα των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων.

Για την επίτευξη επιθυμητών επιπέδων N-NH₃, πραγματοποιήθηκε εμπλουτισμός του μέσου με 77 gNH₄Cl. Η ποσότητα αυτή προέκυψε από στοιχειομετρικό υπολογισμό, βασισμένο στα μοριακά βάρη:

- Ατομικό βάρος Αζώτου (Ar_N) = 14,0067 g/mol
- Μοριακό βάρος NH₄Cl (Mr) = 53,4915 g/mol

Από την αναλογία των μαζών προκύπτει ότι το ποσοστό μάζας αζώτου στο NH₄Cl είναι:

$$M\% = \frac{Ar_N}{Mr_{NH_4Cl}} = \frac{14,0067 \frac{g}{mol}}{53,4915 \frac{g}{mol}} = 26,2\%$$

Άρα με την προσθήκη 77gNH₄Cl η συνολική μάζα Ν που υπάρχει είναι :

$$m_N = M\% * m_{NH_4Cl} = 0,262 * 77g = 20,2g$$

Για την φάση 1 το αμμωνιακό άζωτο που υπάρχει στο εμβολιαζόμενο μέσο είναι ίσο

$$m_{N_{αρχικά}} = V_{αρχ} * C_{N-NH_3} = 3,7g$$

Όπου :

- $V_{αρχ}(L)$ Ο όγκος του εμβολιαζόμενου μέσου ίσος με 10L
- C_{N-NH_3} Η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στο εμβολιαζόμενο μέσο ίσο με 0,37g/L

Συνεπώς η θεωρητική τελική συγκέντρωση σε αμμωνιακό άζωτο είναι

$$C_{N-NH_3(T)} = \frac{(m_{N_{αρχικά}} + m_{N_{προσθήκη}})}{V} = 2,39 \frac{g}{L}$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι η εν λόγω συγκέντρωση αποτελεί θεωρητική τιμή. Στην πράξη, λόγω μη ιδανικών συνθηκών ανάμιξης και ελλιπούς ομογενοποίησης, η πραγματική συγκέντρωση ενδέχεται να αποκλίνει σημαντικά, όπως καταδεικνύεται και από τα πειραματικά δεδομένα.

3.2.2 Διαδικασία Εκκίνησης του Αντιδραστήρα (Start-up)

Η διαδικασία start-up εφαρμόστηκε σε προηγούμενες φάσεις αρχικής λειτουργίας του συστήματος. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε καθαρισμός του αντιδραστήρα, ώστε να απομακρυνθούν υπολείμματα και ανεπιθύμητα μικροοργανισμικά φορτία από προηγούμενες χρήσεις. Στη συνέχεια, ο αντιδραστήρας υποβλήθηκε σε flushing με άζωτο επί 30 λεπτά, με σκοπό την εκτόπιση του οξυγόνου και τη δημιουργία αναερόβιου περιβάλλοντος, απαραίτητου για την επιβίωση και δράση των αναερόβιων μικροοργανισμών.

Μετά την πλήρωση του αντιδραστήρα με το εμβολιαζόμενο μέσο, πραγματοποιήθηκε ανακυκλοφορία αυτού για 1 ώρα, με παροχή 85 L/h, η οποία αντιστοιχεί σε 1,98 L/LEMPY_BED/h. Η εν λόγω φάση ανακυκλοφορίας είναι καθοριστική για την ομοιόμορφη διασπορά της μικροβιακής κοινότητας επάνω στο πληρωτικό υλικό και την ενίσχυση της προσκόλλησης των μικροοργανισμών, με στόχο την αποδοτική έναρξη της βιομεθανογόνου διεργασίας.

3.2.3 Μέτρο της Οξύτητας - pH

Η μέτρηση του pH αποτελεί θεμελιώδη διαδικασία στον χαρακτηρισμό χημικών δειγμάτων, καθώς αποτυπώνει τον βαθμό οξύτητας ή αλκαλικότητας ενός υδατικού διαλύματος. Ορίζεται μαθηματικά ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων υδροξονίου (H_3O^+), δηλαδή $pH = -\log[H_3O^+]$. Η παρακολούθηση του pH καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας είναι κρίσιμη για την αξιολόγηση της σταθερότητας, της χημικής ισορροπίας και της ποιότητας του υπό μελέτη δείγματος.

Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, οι μετρήσεις του pH πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ηλεκτρονικού πεχάμετρου τύπου Sanxin PHS-3D-01 Lab pH Meter, σε συνδυασμό με γυάλινο ηλεκτρόδιο της εταιρείας HANNA Instruments, μοντέλο HI1230. Η συσκευή προσφέρει υψηλή ακρίβεια και αξιοπιστία, ενώ η επιλογή του συγκεκριμένου ηλεκτροδίου βασίστηκε στη χημική του συμβατότητα με τα υπό ανάλυση δείγματα και στη σταθερότητά του κατά τις επαναλαμβανόμενες μετρήσεις.

Πριν από κάθε χρήση, το πεχάμετρο υποβαλλόταν σε διαδικασία βαθμονόμησης με πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα γνωστής τιμής pH (π.χ. pH 4.00, 7.00 και 10.00), ώστε να διασφαλιστεί η εγκυρότητα και η ακρίβεια των ενδείξεων. Η βαθμονόμηση γινόταν σε καθημερινή βάση, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή.

Αμέσως μετά τη βαθμονόμηση, το ηλεκτρόδιο εμβαπτιζόταν προσεκτικά στο εκάστοτε δείγμα, αποφεύγοντας την έκθεση στον αέρα για παρατεταμένο χρονικό διάστημα. Η μέτρηση γινόταν

μόλις σταθεροποιείται η ένδειξη στην οθόνη της συσκευής, εξασφαλίζοντας ακρίβεια και επαναληψιμότητα. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό η μέτρηση του pH να πραγματοποιείται αμέσως μετά τη δειγματοληψία, καθώς η αλληλεπίδραση του δείγματος με τον ατμοσφαιρικό αέρα — ιδίως λόγω απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα— μπορεί να οδηγήσει σε μεταβολή της πραγματικής τιμής του pH.

Μετά από κάθε μέτρηση, το ηλεκτρόδιο ξεπλένεται σχολαστικά με απιονισμένο νερό ώστε να απομακρύνονται πιθανά κατάλοιπα και να διασφαλίζεται η καθαρότητά του για μελλοντική χρήση.



Εικόνα1: Ηλεκτρονικό πεχάμετρο SanxinPHS-3D-01 LabpHMeter και ηλεκτρόδιο HANNAinstrumentsHI1230

3.2.4 Προσδιορισμός αλκαλικότητας διαλύματος

Η αλκαλικότητα ενός διαλύματος αποτελεί ένδειξη της ικανότητάς του να εξουδετερώνει τα οξέα και να αποτρέπει σημαντικές διακυμάνσεις στην τιμή του pH. Πρακτικά, πρόκειται για την χημική «αντίσταση» του διαλύματος σε προσθήκες οξέων, λειτουργώντας ως ρυθμιστικό σύστημα. Η αλκαλικότητα δενταυτίζεται με την αλκαλική τιμή του pH, αλλά σχετίζεται με την παρουσία συγκεκριμένων ανιονικών συστατικών που έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν ιόντα υδρογόνου.

Τα βασικά ιόντα που συμβάλλουν στην ανάπτυξη της αλκαλικότητας είναι τα διττανθρακικά (HCO_3^-), τα ανθρακικά (CO_3^{2-}) και τα ιόντα υδροξυλίου (OH^-). Παράλληλα, ορισμένα ανόργανα άλατα όπως τα φωσφορικά και τα πυριτικά ενισχύουν την αλκαλικότητα, αν και συνεισφέρουν σε μικρότερο βαθμό. Η ακριβής εκτίμηση της αλκαλικότητας είναι κρίσιμη για την κατανόηση της σταθερότητας και της ρυθμιστικής ικανότητας ενός υδατικού συστήματος, όπως για παράδειγμα σε βιοαντιδραστήρες ή φυσικά νερά.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ολικής αλκαλικότητας βασίστηκε στις οδηγίες του διεθνούς αναγνωρισμένου εγχειριδίου “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (Έκδοση 109). Η μεθοδολογία περιλαμβάνει ογκομέτρηση (τιτλοδότηση) με πρότυπο ισχυρό οξύ, και πιο συγκεκριμένα με θειικό οξύ (H_2SO_4) κανονικότητας 0,1 N.

Η διαδικασία έχει ως εξής: Λαμβάνονται 10 mL από το υγρό δείγμα του αντιδραστήρα και μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσεως, το οποίο αποτελεί το τιτλοδοτούμενο διάλυμα. Στη συνέχεια, το δείγμα τιτλοδοτείται με διάλυμα H_2SO_4 0,1 N, το οποίο προστίθεται σταδιακά μέσω προχοϊδας, στάγδην, προκειμένου να ελεγχθεί με ακρίβεια η μεταβολή του pH. Η προσθήκη του οξέος συνεχίζεται μέχρι το διάλυμα να φτάσει σε pH 4,5, το οποίο αποτελεί το τελικό σημείο της τιτλοδότησης, καθώς σε αυτήν την τιμή θεωρείται ότι έχει εξουδετερωθεί πλήρως η αλκαλικότητα.

Μετά την ολοκλήρωση της τιτλοδότησης, ο όγκος του οξέος που απαιτήθηκε καταγράφεται και χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της ολικής αλκαλικότητας του δείγματος, εκφρασμένης σε mg $CaCO_3/L$, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$Alkalinity = \frac{V_{H_2SO_4}}{V_{\text{δείγματος}}} * N_{H_2SO_4} * 50000$$

Όπου :

- $V_{H_2SO_4}$ ο όγκος του τιτλοδότη
- $V_{\text{δείγματος}}$ ο όγκος του δείγματος
- $N_{H_2SO_4}$ η κανονικότητα του τιτλοδότη ($N_{H_2SO_4} = 0,1N$)



Εικόνα19: Εργαστηριακή διάταξη για τον προσδιορισμό της αλκαλικότητας.

3.2.5 Προσδιορισμός Ολικών και Πτητικών Στερεών (TS / VS)

Η ποσοτική ανάλυση των ολικών στερεών (Total Solids - TS) και των πτητικών στερεών (Volatile Solids - VS) που περιέχονται στο υγρό δείγμα του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε βάσει των προδιαγραφών του αναγνωρισμένου εγχειριδίου “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (Έκδοση 109), το οποίο αποτελεί πρότυπο για την εκτίμηση φυσικοχημικών παραμέτρων σε υγρά δείγματα.

Η διαδικασία ξεκινά με την προετοιμασία της κάψας, η οποία αποτελεί το βασικό δοχείο για την εκτέλεση των θερμικών επεξεργασιών. Πιο συγκεκριμένα, η κάψα τοποθετείται σε φούρνο αποτέφρωσης (muffle furnace) και θερμαίνεται στους 550°C για 15 λεπτά, με σκοπό να απομακρυνθούν πιθανά κατάλοιπα υγρασίας ή οργανικών ουσιών που μπορεί να υπάρχουν από την αποθήκευση στον ατμοσφαιρικό αέρα. Αφού ολοκληρωθεί η θέρμανση, η κάψα μεταφέρεται σε ξηραντήρα προκειμένου να ψυχθεί σταδιακά και να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ώστε να αποφευχθούν σφάλματα στη μέτρηση της μάζας.

Όταν η κάψα έχει σταθεροποιηθεί θερμοκρασιακά, ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό υψηλής ακρίβειας και καταγράφεται η αρχική της μάζα (m_c). Στη συνέχεια, με χρήση αποστειρωμένης πιπέτας, προστίθεται όγκος 10 mL από το υγρό δείγμα στον εσωτερικό χώρο της κάψας. Το δείγμα αυτό υποβάλλεται σε θερμική αφυδάτωση σε θερμαντικό φούρνο στους 105°C για διάστημα 24 ωρών, ώστε να εξατμιστεί πλήρως η ελεύθερη υγρασία που περιέχει.

Μετά την ολοκλήρωση της αφυδάτωσης, η κάψα μεταφέρεται ξανά στον ξηραντήρα για να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια ζυγίζεται εκ νέου. Η νέα μάζα (m_{105}) περιλαμβάνει τόσο τα ανόργανα όσο και τα οργανικά στερεά που παρέμειναν μετά την απομάκρυνση του νερού. Από τη διαφορά των μαζών προκύπτει η συγκέντρωση ολικών στερεών στο δείγμα, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$TS = \frac{m_{105} - m_c}{V_{sample}}$$

Στη συνέχεια, προκειμένου να διαχωριστεί το πτητικό (οργανικό) κλάσμα των στερεών από το μη πτητικό (ανόργανο), η κάψα με το αποξηραμένο δείγμα τοποθετείται σε φούρνο αποτέφρωσης στους 550°C για 2 ώρες. Η θερμοκρασία αυτή επιτρέπει την καύση και εξάτμιση των οργανικών ενώσεων και του χημικά δεσμευμένου νερού, αφήνοντας στην κάψα μόνο ανόργανα υπολείμματα (στάχτη και άλατα).

Αφού ολοκληρωθεί η αποτέφρωση, η κάψα μεταφέρεται εκ νέου στον ξηραντήρα για να ψυχθεί σταδιακά και, όταν σταθεροποιηθεί, ζυγίζεται για τρίτη φορά ώστε να καταγραφεί η

τελική της μάζα (m_{550}). Η διαφορά μεταξύ της δεύτερης και της τρίτης μάζας αντιστοιχεί στα πτητικότερα και η συγκέντρωσή τους υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

$$VS = \frac{(m_{105} - m_{550})}{V_{sample}}$$

Όπου:

- m_{105} η μάζα της κάψας μετά από ξήρανση στους 105°C (g),
- m_{550} η μάζα της κάψας μετά από αποτέφρωση στους 550°C (g),
- V_{sample} ο όγκος του δείγματος σε λίτρα (στην παρούσα περίπτωση, 0,01 L).

Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τη διακριτή ποσοτική ανάλυση του οργανικού και ανόργανου κλάσματος των στερεών ενός υγρού δείγματος και χρησιμοποιείται ευρέως σε εφαρμογές περιβαλλοντικής παρακολούθησης και επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

3.2.6 Προσδιορισμός Ολικών και Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS / VSS)

Η ποσοτική ανάλυση των ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids - TSS) και των πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids - VSS) στο υγρό μέσο του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις οδηγίες που παρατίθενται στο πρότυπο εγχειρίδιο "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (έκδοση 110), το οποίο αποτελεί διεθνές σημείο αναφοράς για την ανάλυση υδατικών δειγμάτων.

Η διαδικασία ξεκινά με την κατάλληλη προετοιμασία του φίλτρου διήθησης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται γυάλινο ή ινώδες φίλτρο πορώδους $0,55\ \mu\text{m}$, το οποίο αποστειρώνεται αρχικά σε θερμοαντήρα υψηλής θερμοκρασίας στους 550°C για 15 λεπτά, ώστε να απομακρυνθούν πιθανές προσμίξεις, υγρασία και οργανικά υπολείμματα που μπορεί να έχουν απορροφηθεί από την ατμόσφαιρα.

Μετά την έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία, το φίλτρο μεταφέρεται προσεκτικά σε ξηραντήρα για να ψυχθεί έως ότου αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όταν σταθεροποιηθεί θερμοκρασιακά, ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό υψηλής ακρίβειας και καταγράφεται η αρχική του μάζα, η οποία θα χρησιμοποιηθεί στους υπολογισμούς.

Ακολουθεί το στάδιο της διήθησης υπό κενό, όπου 10 mL από το υγρό δείγμα τοποθετούνται στο φίλτρο, ώστε να διαχωριστεί το αιωρούμενο κλάσμα των στερεών από τη διαλυμένη φάση. Μετά την ολοκλήρωση της διήθησης, το φίλτρο μαζί με τα συλλεχθέντα στερεά υποβάλλεται σε θερμική αφυδάτωση σε φούρνο στους 105°C για 24 ώρες, προκειμένου να εξατμιστεί η ελεύθερη υγρασία.

Στη συνέχεια, το φίλτρο μεταφέρεται εκ νέου στον ξηραντήρα για να φτάσει ξανά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τότε πραγματοποιείται δεύτερη ζύγιση. Η διαφορά μεταξύ

της μάζας του φίλτρου μετά τη θερμική επεξεργασία και της αρχικής του μάζας αντιστοιχεί στη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS). Ο υπολογισμός τους γίνεται με βάση την εξίσωση:

$$TSS = \frac{m_{105} - m_f}{V_{sample}}$$

Όπου:

- m_f είναι η αρχική μάζα του φίλτρου (g),
- m_{105} η μάζα του φίλτρου μετά από 24 ώρες στους 105°C (g),
- V_{sample} ο όγκος του δείγματος σε λίτρα (0,01 L).

Για την εκτίμηση των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS), το φίλτρο με το ξηρό υπόλειμμα τοποθετείται για δεύτερη φορά στον θερμομαντήρα αποτέφρωσης (mufflefurnace) στους 550°C, αλλά για 15 λεπτά αυτή τη φορά. Η θερμική αυτή επεξεργασία προκαλεί την καύση των οργανικών στερεών, αφήνοντας πίσω μόνο το ανόργανο (μη πτητικό) υπόλειμμα. Μετά την αποτέφρωση, το φίλτρο ψύχεται και πάλι σε ξηραντήρα και ζυγίζεται για τρίτη φορά, ώστε να προσδιοριστεί η τελική του μάζα (m_{550}). Από τη διαφορά των μαζών πριν και μετά την αποτέφρωση προκύπτει η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών:

$$VSS = \frac{(m_{105} - m_{550})}{V_{sample}}$$

Όπου:

- m_{550} είναι η μάζα του φίλτρου μετά την αποτέφρωση στους 550°C (g).

Η μέθοδος αυτή προσφέρει σημαντική πληροφόρηση για τον ποιοτικό διαχωρισμό των στερεών σε οργανικά και ανόργανα αιωρούμενα συστατικά, επιτρέποντας την αξιολόγηση της βιολογικής δραστηριότητας σε αντιδραστήρες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ή άλλων περιβαλλοντικών δειγμάτων.

3.2.7 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (Volatile Fatty Acids - VFAs)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) αποτελούν μια ομάδα χαμηλού μοριακού βάρους οργανικών ενώσεων, οι οποίες περιλαμβάνουν οξέα με έως και έξι άτομα άνθρακα. Τα πιο κοινά VFAs που ανιχνεύονται σε αναερόβια περιβάλλοντα είναι το οξικό οξύ (C_2), το προπιονικό (C_3), το βουτυρικό και ισοβουτυρικό (C_4), καθώς και το βαλερικό και ισοβαλερικό οξύ (C_5). Οι ενώσεις αυτές παράγονται κυρίως κατά τη διάρκεια της αναερόβιας αποδόμησης οργανικής ύλης, ιδιαίτερα στη φάση της οξεογένεσης, και αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα στον μεταβολισμό των υποστρωμάτων από τα μικροβιακά στελέχη που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση.

Η συγκέντρωση των VFAs σε ένα αναερόβιο σύστημα αποτελεί κρίσιμο δείκτη για τη σταθερότητα και την αποδοτικότητα της διεργασίας. Η υπερβολική συσσώρευσή τους μπορεί να προκαλέσει πτώση του pH, γεγονός που με τη σειρά του οδηγεί σε δυσμενείς επιπτώσεις στη βιολογική δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών και γενικότερα στην αποσταθεροποίηση της διαδικασίας αναερόβιας χώνευσης. Επιπλέον, τα επίπεδα των VFAs παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την κυρίαρχη μικροβιακή κοινότητα, καθώς και για τον βαθμό αναστολής της υδρογονοτροφικής μεθανογένεσης. Σε περιπτώσεις όπου η αλκαλικότητα του συστήματος είναι υψηλή – όπως αναλύθηκε στο αντίστοιχο θεωρητικό μέρος – οι επιπτώσεις των VFAs στην τιμή του pH μπορεί να μην είναι εμφανείς, με αποτέλεσμα να μην ανιχνεύεται έγκαιρα ενδεχόμενη συσσώρευση.

Η ακριβής και αξιόπιστη μέτρηση της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων είναι επομένως απαραίτητη για την παρακολούθηση της διεργασίας και την αποτροπή φαινομένων αναστολής. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται προηγμένες τεχνικές ανάλυσης, όπως η Αέρια Χρωματογραφία (GasChromatography – GC) και η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HighPerformanceLiquidChromatography – HPLC), μέσω των οποίων επιτυγχάνεται τόσο ο ποιοτικός όσο και ο ποσοτικός προσδιορισμός των επιμέρους οξέων.

3.2.8 Ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία (GasChromatography – GC)

Η ανάλυση των πτητικών λιπαρών οξέων με τη μέθοδο της Αέριας Χρωματογραφίας πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του αναλυτικού οργάνου ShimadzuGC-2010 Plus, το οποίο είναι κατάλληλα εξοπλισμένο για υψηλής ακρίβειας μετρήσεις οργανικών πτητικών ενώσεων.

Αρχικά, λαμβάνεται δείγμα από την υγρή φάση του αντιδραστήρα, το οποίο στη συνέχεια υπόκειται σε διήθηση υπό κενό, χρησιμοποιώντας φίλτρο πορώδους 55 μm . Το διήθημα που προκύπτει συλλέγεται και προετοιμάζεται για ανάλυση. Συγκεκριμένα, αναμιγνύεται ποσότητα 1 mL από το διήθημα με 30 μL διαλύματος θειικού οξέος (H_2SO_4) σε συγκέντρωση 20% v/v μέσα σε φιαλίδιο τύπου Eppendorf. Το μείγμα αυτό αναδεύεται με τη χρήση vortex, με σκοπό την καθίζηση των θειικών αλάτων που ενδέχεται να σχηματιστούν.

Ακολουθεί φιλτράρισμα του διαλύματος με φίλτρο πορώδους 0,22 μm (Whatman) ώστε να απομακρυνθούν τυχόν στερεά κατάλοιπα και μικροσωματίδια, εξασφαλίζοντας καθαρότητα για την ανάλυση. Το τελικό καθαρό διάλυμα μεταφέρεται σε ειδικό φιαλίδιο (septumvial), το οποίο εισάγεται αυτόματα στο σύστημα χρωματογραφίας μέσω του δειγματολήπτη ShimadzuAOC-20s.

Το δείγμα (κινητή φάση) εισέρχεται σε τριχοειδή στήλη διαχωρισμού τύπου Hewlett-PackardFFAP, μήκους 30 μέτρων, με εσωτερική διάμετρο 0,53 mm και πάχος φιλμ 1 μm (σταθερή φάση). Η προώθηση του δείγματος εντός της στήλης επιτυγχάνεται με χρήση ηλίου (He) ως φέροντος αερίου υψηλής καθαρότητας, με παροχή 30 mL/min. Καθώς το δείγμα κινείται μέσω της στήλης, τα επιμέρους χημικά συστατικά του διαχωρίζονται βάσει των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων και του χρόνου που απαιτείται για την έξοδό τους από τη στήλη – παράμετρος γνωστή ως χρόνος παραμονής (retentiontime).

Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται στο σύστημα είναι τύπου Φλόγας Ιονισμού (Flame Ionization Detector – FID), ο οποίος λειτουργεί σε θερμοκρασία 230°C και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος στην ανίχνευση οργανικών ενώσεων. Η θερμοκρασιακή διαβάθμιση της στήλης έχει ρυθμιστεί ως εξής: αρχική θερμοκρασία 105°C, με αύξηση 15°C ανά λεπτό μέχρι τους 160°C και έπειτα αύξηση κατά 20°C ανά λεπτό έως τους 225°C, όπου και παραμένει για 3 λεπτά.

Τα αποτελέσματα της χρωματογραφικής ανάλυσης εμφανίζονται σε μορφή χρωματογραφήματος, στο οποίο απεικονίζονται διακριτές κορυφές που αντιστοιχούν στα επιμέρους λιπαρά οξέα. Κάθε χημική ένωση αναγνωρίζεται βάσει του χρόνου παραμονής της στην στήλη, ενώ το εμβαδόν της κορυφής συσχετίζεται γραμμικά με τη συγκέντρωση της αντίστοιχης ουσίας στο δείγμα.

Για τον ακριβή ποσοτικό προσδιορισμό, πραγματοποιείται κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης (calibration curve), χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης. Μέσω της σύγκρισης του εμβαδού κάθε κορυφής του δείγματος με εκείνα της καμπύλης, υπολογίζεται η τελική συγκέντρωση κάθε πτητικού λιπαρού οξέος στο δείγμα.



Εικόνα20: Αέριος χρωματογράφος SHIMADZU GC-2020 με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID) για τον προσδιορισμό VFAs.

3.2.9 Υγρή Χρωματογραφία (High Performance Liquid Chromatography - HPLC)

Η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) αποτελεί μία από τις πλέον αξιόπιστες και ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές για τον προσδιορισμό οργανικών ενώσεων που βρίσκονται σε υγρή φάση, όπως είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs). Η τεχνική αυτή επιτρέπει τόσο τον ποιοτικό όσο και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων αυτών, παρέχοντας υψηλή ακρίβεια, επαναληψιμότητα και ευαισθησία.

Η πειραματική διάταξη της HPLC που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία περιλαμβάνει τα εξής επιμέρους συστατικά:

- Ισοκρατική αντλία (Agilent 1260 InfinityIIQuaternaryPump): Παρέχει σταθερή παροχή της κινητής φάσης κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, διασφαλίζοντας την ομαλή ροή του δείγματος μέσω της στήλης.
- Αυτόματος δειγματολήπτης (Agilent 1260 InfinityIIPreparativeAutosampler): Αναλαμβάνει την αυτοματοποιημένη και ακριβή εισαγωγή των δειγμάτων στο σύστημα, περιορίζοντας τα σφάλματα που μπορεί να προκύψουν από τη χειροκίνητη χρήση.
- Στήλη διαχωρισμού (AgilentHi-PlexH): Εξειδικευμένη στήλη μεγάλων διαστάσεων (7,7 × 300 mm) και μεγέθους σωματιδίων 8 μm, κατάλληλη για την ανάλυση οργανικών οξέων, υδατανθράκων και άλλων πολικών ενώσεων.
- Ανιχνευτής υπεριώδους ακτινοβολίας (Agilent 1260 InfinityIIDiodeArrayDetector - DAD): Χρησιμοποιείται για την απορρόφηση φωτός στο υπεριώδες φάσμα, επιτρέποντας την αναγνώριση των ενώσεων με βάση το χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησής τους.
- Ανιχνευτής δείκτη διάθλασης (Agilent 1260 InfinityIIRefractiveIndexDetector - RID): Συμπληρωματικός ανιχνευτής, κατάλληλος για ενώσεις που δεν εμφανίζουν σημαντική απορρόφηση στο υπεριώδες φάσμα.

Η προετοιμασία του δείγματος πριν την ανάλυση είναι ένα κρίσιμο βήμα για την αποφυγή βλαβών στον εξοπλισμό και τη διασφάλιση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων. Αρχικά, από το υγρό δείγμα του αντιδραστήρα πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό μέσω φίλτρου με διάμετρο πόρων 0,55 μm. Το συλλεγόμενο διήθημα υφίσταται περαιτέρω διήθηση με χρήση φίλτρου τύπου Whatman, διαμέτρου 0,22 μm, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν μικροσωματίδια ή στερεά υπολείμματα που ενδέχεται να προκαλέσουν φθορά στη στήλη ή στους ανιχνευτές. Το καθαρισμένο δείγμα τοποθετείται σε ειδικό φιαλίδιο κατάλληλο για χρήση στο σύστημα HPLC. Από το δείγμα αυτό, όγκος 20 μL εισάγεται αυτόματα στον χρωματογράφο μέσω του αυτοματοποιημένου συστήματος δειγματοληψίας.

Η θερμοκρασία της στήλης κατά τη διάρκεια της ανάλυσης διατηρείται σταθερή στους 50 °C, προκειμένου να επιτευχθεί σταθερός και αναπαραγώγιμος διαχωρισμός των ενώσεων. Η κινητή φάση διοχετεύεται με σταθερή παροχή 0,6 mL/min, εξασφαλίζοντας ομαλή διέλευση του δείγματος μέσα από τη στήλη.

Οι ενώσεις που εξετάζονται παρουσιάζουν χαρακτηριστικά απορρόφησης στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος, με μέγιστη απορρόφηση στα 210 nm. Αυτό επιτρέπει την αξιόπιστη ανίχνευσή τους μέσω του DAD. Επιπλέον, η παρουσία του RID ενισχύει την ικανότητα ταυτοποίησης ενώσεων που δεν εμφανίζουν ισχυρή απορρόφηση στο υπεριώδες, μέσω της μέτρησης της μεταβολής του δείκτη διάθλασης του εκρέοντος διαλύματος σε σύγκριση με την καθαρή κινητή φάση.

Η ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων πραγματοποιείται με βάση τους χρόνους παραμονής τους (retentiontimes) και τα φάσματα απορρόφησης, ενώ η συγκέντρωσή τους υπολογίζεται μέσω κατάλληλων καμπυλών βαθμονόμησης, κατασκευασμένων από πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης.



Εικόνα21: Υγρός Χρωματογράφος Υψηλής Απόδοσης Agilent 1260 InfinityII.

3.2.10. Προσδιορισμός Αμμωνιακού Αζώτου ($N-NH_3$)

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου ($N-NH_3$) στα δείγματα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φωτόμετρου τύπου HI83303 AquaculturePhotometer, σε συνδυασμό με το εξειδικευμένο κιτ αντιδραστηρίων HI-93733-01 AmmoniaHR της εταιρείας HannaInstruments, το οποίο είναι κατάλληλο για μετρήσεις υψηλής συγκέντρωσης (HighRange) αμμωνίας.

Λόγω του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου, που φθάνει έως τα 100 mg/L, τα δείγματα συχνά απαιτούν αραιώση ώστε η τελική συγκέντρωση να εμπίπτει εντός του εύρους ποσοτικού προσδιορισμού της συσκευής. Η διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων περιλαμβάνει αρχικά διήθηση υπό κενό μέσω μεμβράνης πόρων 0,55 μm , με σκοπό την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών που θα μπορούσαν να επηρεάσουν την ακρίβεια της μέτρησης ή να επηρεάσουν την οπτική διαύγεια του διαλύματος.

Στη συνέχεια, λαμβάνεται όγκος 1 mL από το διήθημα, το οποίο υφίσταται αραιώση σε αναλογίες 1:25, 1:50 ή 1:100, ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση. Καθώς η αραιώση

επηρεάζει αντιστρόφως την ακρίβεια της μέτρησης, επιλέγεται η μικρότερη δυνατή αναλογία αραιώσης που εξασφαλίζει ότι το δείγμα παραμένει εντός των ορίων ανίχνευσης.

Ακολούθως, 1 mL από το αραιωμένο διάλυμα μεταφέρεται σε ειδικό γυάλινο φιαλίδιο, στο οποίο προστίθενται 9 mL από το αντιδραστήριο HI-93733-01 AmmoniaHR. Το μείγμα αυτό χρησιμοποιείται ως το «λευκό» (blank) διάλυμα. Το φιαλίδιο τοποθετείται στην ειδική θέση μέτρησης του φωτόμετρου και με το πλήκτρο “Zero” γίνεται η βαθμονόμηση της συσκευής ώστε να μηδενιστεί η απορρόφηση, εμφανίζοντας την ένδειξη 00,0 mg/L.

Στη συνέχεια, προστίθενται 3 σταγόνες οξινισμένου αντιδραστηρίου, οι οποίες ενεργοποιούν την αντίδραση ανάπτυξης χρώματος. Το φιαλίδιο επανατοποθετείται στο φωτομετρικό όργανο και ενεργοποιείται το χρονόμετρο (timer) της συσκευής. Η αντίδραση ολοκληρώνεται εντός 3,5 λεπτών, διάστημα κατά το οποίο το σύστημα αναλύει την ένταση απορρόφησης του χρώματος που σχηματίζεται.

Μετά το πέρας του χρόνου μέτρησης, το όργανο εμφανίζει στην οθόνη τις τιμές των συγκεντρώσεων σε τρεις μορφές:

- Αμμωνιακό άζωτο (N-NH₃),
- Αμμωνία (NH₃), και
- Ιόντα αμμωνίου (NH₄⁺).

Η πραγματική συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στο αρχικό δείγμα υπολογίζεται με πολλαπλασιασμό της αναγραφόμενης τιμής επί τον αντίστοιχο συντελεστή αραιώσης. Σε περίπτωση που η ένδειξη για το N-NH₃ υπερβαίνει τα 100,0 mg/L, κρίνεται απαραίτητο να επαναληφθεί η μέτρηση με νέα, μεγαλύτερη αναλογία αραιώσης ώστε να διασφαλιστεί η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων.



Εικόνα22: ΦωτόμετροAquaculturePhotometerHI83303.

3.2.11 Μέτρηση Σύστασης Αερίου Φάσης

Για τον προσδιορισμό της σύστασης του παραγόμενου αερίου από τον αντιδραστήρα, χρησιμοποιήθηκε φορητός αναλυτής βιοαερίου τύπου GFM 406 της εταιρείας GasData. Το συγκεκριμένο όργανο έχει σχεδιαστεί για την επιτόπια και αξιόπιστη ανάλυση των κύριων συστατικών του βιοαερίου και αξιοποιεί υπέρυθρους αισθητήρες (infrared sensors) για την ποσοτική μέτρηση μεθανίου (CH_4) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Οι υπέρυθροι αισθητήρες λειτουργούν μέσω απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας σε συγκεκριμένα μήκη κύματος που αντιστοιχούν σε κάθε αέριο, προσφέροντας υψηλή επιλεκτικότητα και ακρίβεια.

Επιπλέον, το GFM 406 παρέχει τη δυνατότητα μέτρησης και άλλων σημαντικών παραμέτρων της αέριας φάσης, όπως η συγκέντρωση οξυγόνου (O_2), μονοξειδίου του άνθρακα (CO), υδρόθειου (H_2S) και υδρογόνου (H_2), μέσω ηλεκτροχημικών κυψελών. Οι κυψέλες αυτές λειτουργούν με βάση την αρχή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης/αναγωγής, παρέχοντας αξιόπιστα αποτελέσματα για χαμηλές συγκεντρώσεις αερίων ρύπων ή ιχνοστοιχείων.

Η δειγματοληψία πραγματοποιείται είτε απευθείας από την έξοδο του αντιδραστήρα, είτε μέσω ειδικών σακουλών συλλογής αερίων (sampling gas bags) χωρητικότητας 1 ή 5 λίτρων, οι οποίες είναι κατασκευασμένες από υλικά κατάλληλα για τη διατήρηση της αέριας φάσης χωρίς απώλειες ή επιμολύνσεις. Η χρήση σακούλας επιτρέπει την αποθήκευση και μεταφορά του δείγματος προς το αναλυτικό όργανο, ενώ μειώνει τον κίνδυνο απότομων μεταβολών στη σύσταση λόγω εξωτερικών παραγόντων.

Η μέθοδος αυτή καθιστά δυνατή την άμεση και ποσοτική εκτίμηση της σύστασης του παραγόμενου βιοαερίου, παρέχοντας πολύτιμα δεδομένα για την αξιολόγηση της απόδοσης του αντιδραστήρα και την ποιότητα του παραγόμενου καυσίμου.



Εικόνα 2: Δειγματοληπτική σακούλα αερίων



Εικόνα24: Φορητός Αναλυτής βιο-αερίου GFM 406

3.2.12 Προσδιορισμός Παραγωγικότητας Βιομεθανίου

Η εκτίμηση της παραγωγικότητας βιομεθανίου σε πειραματικές διατάξεις μικρής κλίμακας αποτελεί κρίσιμο στάδιο για την αξιολόγηση της απόδοσης της διεργασίας. Παραδοσιακά, η

μέτρηση του παραγόμενου αερίου μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με τη χρήση εμπορικών μετρητών αερίου τύπου φυσικού αερίου, είτε μέσω κλικογράφου (gasdrum/rotameter). Ωστόσο, στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, καμία από τις δύο μεθόδους δεν ήταν κατάλληλη για την πειραματική διάταξη και τις χαμηλές παροχές αερίου που παρατηρήθηκαν.

Συγκεκριμένα, οι τυπικοί μετρητές φυσικού αερίου παρουσιάζουν κατώφλια λειτουργίας που υπερβαίνουν τις παροχές του συστήματος, με αποτέλεσμα η μέτρηση να είναι ασαφής ή αδύνατη. Από την άλλη πλευρά, η χρήση κλικογράφου, αν και ενδείκνυται για πολύ χαμηλές ροές, δεν ήταν εφαρμόσιμη λόγω του ότι οι εκροές αερίου της διάταξης κινούνταν σε ενδιάμεσο εύρος, δηλαδή εκτός του βέλτιστου φάσματος λειτουργίας της συσκευής.

Ως εκ τούτου, επιλέχθηκε μια εναλλακτική και απλή εργαστηριακή μέθοδος, η οποία βασίζεται στη χρήση ογκομετρικού κυλίνδρου σε διάταξη ανάστροφου εκτοπισμού όγκου μέσω ύδατος. Πιο αναλυτικά, χρησιμοποιήθηκε ογκομετρικός κύλινδρος χωρητικότητας 100 mL ή 500 mL, ο οποίος βυθιζόταν πλήρως σε λουτρό νερού, εξασφαλίζοντας την πλήρη απομάκρυνση του εγκλωβισμένου αέρα και την πλήρη πλήρωσή του με νερό. Ο κύλινδρος στηριζόταν σταθερά σε εργαστηριακό στατώ με τέτοιο τρόπο ώστε το στόμιό του να παραμένει κάτω από την επιφάνεια του λουτρού, αλλά προσβάσιμο για την εισαγωγή του αερίου.

Ο αγωγός εξόδου του αντιδραστήρα συνδεόταν αεροστεγώς και εισαγόταν εντός του κυλίνδρου, επιτρέποντας την είσοδο του παραγόμενου αερίου και την εκτόπιση ισοδύναμου όγκου ύδατος. Η μέτρηση του χρόνου που απαιτείται για την πλήρη εκτόπιση του όγκου του κυλίνδρου (100 mL ή 500 mL) πραγματοποιούνταν με τη χρήση χρονομέτρου. Η διαδικασία επαναλαμβανόταν τουλάχιστον τρεις φορές, ώστε να διασφαλιστεί η επαναληψιμότητα και η αξιοπιστία των μετρήσεων, και υπολογιζόταν ο μέσος χρόνος εκτόπισης.

Η παροχή αερίου (Q) εκφρασμένη σε mL/min, υπολογιζόταν με βάση την παρακάτω σχέση:

$$Q = \frac{V_{ογκ} * 60}{\bar{t}}$$

Όπου:

- Q είναι η παροχή του παραγόμενου αερίου (mL/min)
- $V_{ογκ}$ είναι ο όγκος του εκτοπιζόμενου νερού (mL), δηλαδή η χωρητικότητα του κυλίνδρου
- \bar{t} είναι ο μέσος χρόνος εκτόπισης του αντίστοιχου όγκου (δευτερόλεπτα)

Η μέθοδος αυτή, αν και απλή, παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα για χαμηλές έως μέτριες ροές αερίου και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε εργαστηριακές κλίμακες, όπου η ακρίβεια και το κόστος των εμπορικών συσκευών μπορεί να είναι απαγορευτικά.



Εικόνα25: Πειραματική διάταξη προσδιορισμού ροής εξόδου βιοαερίου με ανάστροφο κύλινδρο.

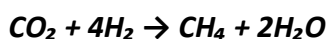
3.2.13 Προσδιορισμός συγκέντρωσης φωσφορικών

Στο πλαίσιο της παρακολούθησης της κατανάλωσης φωσφορικών και, γενικότερα, της αξιολόγησης της διαθεσιμότητας θρεπτικών στοιχείων κατά τη διάρκεια του πειράματος, εφαρμόστηκε η μέθοδος NANOCOLOR^{Ortho-Phosphate}Test 1-78. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη χημική αντίδραση των ορθοφωσφορικών με ειδικά αντιδραστήρια και στην επακόλουθη φωτομετρική ανάλυση του δείγματος.

Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε ως εξής: Χρησιμοποιήθηκαν δύο ογκομετρικοί κύλινδροι, εκ των οποίων ο ένας προοριζόταν για το δείγμα και ο άλλος για το blank. Στον κύλινδρο του δείγματος προστέθηκαν 4 mL από το διήθημα του δείγματος που είχε συλλεχθεί από τον αντιδραστήρα και στη συνέχεια 0,4 mL από το αντιδραστήριο R1 και 0,4 mL από το αντιδραστήριο R2, σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή. Ο κύλινδρος του blank περιείχε μόνο απιονισμένο νερό, χωρίς προσθήκη δείγματος ή αντιδραστηρίων.

άνθρακα (CO₂) σε μεθάνιο (CH₄) εξετάστηκε μέσα από μια πειραματική διαδικασία που διαχωρίστηκε σε τέσσερις διακριτές φάσεις λειτουργίας. Οι φάσεις αυτές ορίστηκαν με βάση τη φόρτιση αερίου του αντιδραστήρα (Gas Load), και συγκεκριμένα την αύξηση της παροχής των αντιδρώντων αερίων, δηλαδή του υδρογόνου (H₂) και είτε του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) είτε του μείγματος CH₄/CO₂ αλλά και από την σύσταση του εισερχόμενου αερίου μίγματος προσομοίωσης βιοαερίου.

Σε όλες τις φάσεις, η αναλογία H₂/CO₂ διατηρήθηκε εντός του εύρους 3,5–4,5, προσέγγιση η οποία επιλέχθηκε ώστε να βρίσκεται πλησίον της θεωρητικά στοιχειομετρικής αναλογίας της αντίδρασης των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων μικροοργανισμών, η οποία δίνεται ως εξής:



Η επιλογή της συγκεκριμένης αναλογίας αποσκοπούσε στη βελτιστοποίηση της απόδοσης της διεργασίας, εξασφαλίζοντας αφενός επαρκή παροχή H₂ και αφετέρου περιορισμό των απωλειών αερίων. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια και των τεσσάρων φάσεων, η θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος διατηρήθηκε σε μεσόφιλες συνθήκες, συγκεκριμένα στους 39 ± 2 °C. Η απόφαση αυτή βασίστηκε στη διαπίστωση, όπως αναλύθηκε στο θεωρητικό μέρος, ότι παρόλο που οι υδρογονοτροφικοί μεθανογόνοι αναπτύσσονται ταχύτερα υπό θερμόφιλες συνθήκες, η παραγωγή μεθανίου υψηλής καθαρότητας είναι εφικτή και υπό μεσόφιλες θερμοκρασίες. Επιπροσθέτως, η διατήρηση χαμηλότερης θερμοκρασίας συνεπάγεται σημαντικό ενεργειακό όφελος, κάτι που καθιστά τη μέθοδο πιο βιώσιμη και οικονομικά αποδοτική, ιδιαίτερα σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, όπως οι βιομηχανικοί αντιδραστήρες, όπου η μείωση του κόστους λειτουργίας αποτελεί καθοριστικό παράγοντα.

Η πίεση εισόδου των αερίων διατηρήθηκε σταθερή και στις τέσσερις φάσεις στο 1 bar, εξασφαλίζοντας ομοιόμορφες συνθήκες λειτουργίας. Ο ρυθμός διαβροχής του αντιδραστήρα καθορίστηκε σε 0,46 L/L_{EMPTY_BED}/day, ενώ η διαβροχή πραγματοποιούνταν δύο φορές ημερησίως, με την αντλία ανακυκλοφορίας να λειτουργεί για επτά λεπτά κάθε φορά. Κάθε διαβροχή περιλάμβανε παροχή 10 L, και οι δύο διαβροχές γίνονταν σε διάστημα 12 ωρών μεταξύ τους. Η συχνότητα αυτή κρίθηκε κατάλληλη για την εξασφάλιση της απαιτούμενης υγρασίας του καταλύτη και τη βέλτιστη επαφή μεταξύ των φάσεων.

Κατά τη πρώτη και δεύτερη φάση της διεργασίας προστέθηκε στην τροφοδοσία αδρανές αέριο (N₂), το οποίο επιτέλεσε διπλό ρόλο. Αφενός, η παρουσία του ως μη αντιδρώντος αερίου βοήθησε στην προσομοίωση του μεθανίου, προσδίδοντας μεγαλύτερη ρεαλιστικότητα στις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα τύπου Trickle Bed (TBR), όπου ο στόχος είναι η αναβάθμιση του βιοαερίου σε μεθάνιο υψηλής καθαρότητας. Αφετέρου, λαμβάνοντας υπόψη τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, η οποία προβλέπει ότι από 5 mol αερίων αντιδρώντων (1 mol CO₂ + 4 mol H₂) παράγεται μόλις 1 mol CH₄, είναι αναμενόμενη η πτώση της συνολικής

πίεσης εντός του αντιδραστήρα καθώς προχωρά η αντίδραση. Σε συνθήκες υψηλής μετατροπής, η εισροή αδρανούς αερίου όπως το N_2 μπορεί να λειτουργήσει ως ρυθμιστικός παράγοντας, αποτρέποντας την υπερβολική μείωση της πίεσης και διατηρώντας πιο σταθερές συνθήκες λειτουργίας. Ταυτόχρονα, στην δεύτερη φάση επιλέχτηκε να εξεταστεί η παροχή πράσινου υδρογόνου στο σύστημα σε σύγκριση με αυτο του εμπορίου.

Σχετικά με τις συνθέσεις των αερίων που χρησιμοποιήθηκαν, κατά τη φάση 1 και φάση 3 αξιοποιήθηκε προκαθορισμένο μείγμα CH_4/CO_2 με αναλογία 60/40 % v/v, ενώ στην τέταρτη φάση επιλέχθηκε η χρήση δύο ξεχωριστών φιαλών CH_4 και CO_2 σε αναλογία 75/25 % v/v για την προσομοίωση βιοαερίου από αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης UASB. Η επιλογή αυτή στόχευε στην προσομοίωση ενός εμπλουτισμένου βιοαερίου που εισέρχεται στον TBR για περαιτέρω αναβάθμιση, με στόχο την παραγωγή μεθανίου υψηλής καθαρότητας. Παράλληλα, αυτές οι προσομοιώσεις λειτούργησαν και ως μέσο επαλήθευσης των αποτελεσμάτων που είχαν παρατηρηθεί στη δεύτερη φάση, όπου η προσομοίωση του μεθανίου είχε επιτευχθεί με χρήση αδρανούς αερίου (N_2).

Η διάκριση και ανάλυση των φάσεων αυτών επιτρέπει την αξιολόγηση των επιδόσεων του αντιδραστήρα υπό διαφορετικά σενάρια λειτουργίας, συμβάλλοντας στην κατανόηση της δυναμικής της διεργασίας και στη διαμόρφωση βέλτιστων παραμέτρων λειτουργίας για την παραγωγή μεθανίου υψηλής καθαρότητας από ανανεώσιμες πηγές.

Πίνακας1: Φάσεις Λειτουργίας , με ροή αερίων σε ml/min

Phase	Days	H_2 in (mL/min)	CO_2 in (mL/min)	N_2 in (mL/min)	CH_4	Inert gas	GRT (min)
1	1-17	415	100	37	150	CH_4+N_2	61
2	18-85	120	30	210	-	N_2	119
3	85-130	164	46	-	69	CH_4	153
4	131-166	231	76	-	231	CH_4	78

Στο πλαίσιο της πειραματικής διερεύνησης της διεργασίας βιομεθανοποίησης, είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί η αέρια φόρτιση (GasLoad) του αντιδραστήρα για κάθε ουσία, ώστε να είναι δυνατή η αξιολόγηση της λειτουργίας του συστήματος υπό διαφορετικές συνθήκες. Η μονάδα μέτρησης που υιοθετείται είναι τα $L/L_{EMPTY_BED}/d$, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία[82], ώστε να υπάρχει δυνατότητα σύγκρισης με άλλες μελέτες που ακολουθούν αντίστοιχα πειραματικά πρωτόκολλα.

Για τον υπολογισμό της αέριας φόρτισης, είναι πρωτίστως απαραίτητο να εκτιμηθεί ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα (V_{RV}) ο οποίος αντιπροσωπεύει τον πραγματικά διαθέσιμο όγκο για

τη διεξαγωγή της αντίδρασης, δηλαδή τον κενό χώρο μεταξύ των πληρωτικών υλικών εντός της κλίνης. Ο ενεργός αυτός όγκος υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$V_{RV} = V_A * \epsilon_A + V_M * \epsilon_M$$

Όπου:

- **V_{RV} (L):** Ενεργός όγκος του αντιδραστήρα
- **V_A (L):** Όγκος των λευκών πληρωτικών υλικών HXF25KLL, ίσος με 36 L
- **V_M (L):** Όγκος των μαύρων πληρωτικών HXF13KLL+, ίσος με 15 L
- **ϵ_A :** Πορώδες των λευκών πληρωτικών, ίσο με 0,918
- **ϵ_M :** Πορώδες των μαύρων πληρωτικών, ίσο με 0,658

Αντικαθιστώντας τις τιμές στην εξίσωση, προκύπτει:

$$V_{RV}=36*0,918+15*0,658=42,9L$$

Ο υπολογισμένος όγκος 42,9 λίτρων αντιστοιχεί στον ενεργό χώρο όπου λαμβάνει χώρα η αέρια-υγρή αντίδραση, και αποτελεί βασική παράμετρο για την εκτίμηση τόσο της αέριας φόρτισης όσο και του χρόνου παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα.

Στη συνέχεια, η αέρια φόρτιση (GasLoad) για κάθε εισερχόμενο αέριο υπολογίζεται βάσει της εξίσωσης:

$$(GasLoad)_i = \frac{F_i}{V_{RV}} * \frac{24 * 60}{1000}$$

Όπου:

- **F (ml/min):** Παροχή της χημικής ουσίας i (π.χ. H_2 , CO_2 , CH_4 , N_2)
- **V_{RV} (L):** Ενεργός όγκος του αντιδραστήρα

Ο συντελεστής $24 \cdot 60 / 1000 = 1,44$ προκύπτει από τη μετατροπή των μονάδων της παροχής από mL/min σε L/ημέρα, ώστε το τελικό αποτέλεσμα να είναι εκφρασμένο σε L αερίου / L κενού αντιδραστήρα / ημέρα.

Η παράμετρος αυτή αποτελεί δείκτη της επιβάρυνσης του συστήματος με αντιδρώντα και είναι κρίσιμη για την αξιολόγηση της κινητικής συμπεριφοράς και της βιολογικής δραστηριότητας εντός της κλίνης.

Επιπλέον, υπολογίστηκε και ο χρόνος παραμονής των αερίων (GRT, GasRetentionTime) στον αντιδραστήρα με τις παροχές των αερίων σε mL/min, με βάση την εξίσωση:

$$GRT = \frac{V_{RV}}{F_{CO_2} + F_{H_2} + F_{N_2} + F_{CH_4}} * \frac{1}{1000}$$

Ο GRT εκφράζει τον μέσο χρόνο παραμονής των αερίων στο ενεργό τμήμα του αντιδραστήρα πριν εξέλθουν. Ωστόσο, πρέπει να επισημανθεί ότι η τιμή αυτή είναι προσεγγιστική, καθώς οι υψηλοί βαθμοί μετατροπής —ιδιαίτερα στην αντίδραση $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ — οδηγούν σε μείωση του συνολικού αριθμού mol αερίων και, κατ' επέκταση, σε μεταβολή της πίεσης και της ροής εντός του αντιδραστήρα. Αυτή η δυναμική συμπεριφορά δεν επιτρέπει ακριβή υπολογισμό του πραγματικού χρόνου παραμονής, γι' αυτό και ο GRT δεν χρησιμοποιείται συστηματικά ως παράμετρος αναφοράς στη βιβλιογραφία, αλλά κυρίως ως ενδεικτική τιμή.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους παραπάνω υπολογισμούς συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα, όπου παρουσιάζονται οι τιμές αέριας φόρτισης για κάθε φάση λειτουργίας και για κάθε εξεταζόμενο αέριο.

Πίνακας 2 Φάσεις Λειτουργίας, παροχές εισόδου αερίων σε (L/L_{EMPTY_BED}/d)

Phase	Days	H ₂ _{in} (L/L _{EMPTY_BED} /d)	CO ₂ _{in} (L/L _{EMPTY_BED} /d)	N ₂ _{in} (L/L _{EMPTY_BED} /d)	CH ₄ _{in} (L/L _{EMPTY_BED} /d)	Inert gas	GRT (min)
1	1-17	13,9	3,35	1,24	5,03	CH ₄ +N ₂	61
2	18-85	4,02	30	1	-	N ₂	119
3	85-130	5,5	1,54	-	2,32	CH ₄	153
4	131-166	7,75	2,55	-	7,75	CH ₄	78

Ενότητα 4.1 Βασικά χαρακτηριστικά εμβολιαζόμενου μέσου

Στο πλαίσιο προηγούμενης διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε αξιολόγηση των χαρακτηριστικών του εμβολιαζόμενου μέσου.

Με βάση τα αποτελέσματα των αναλυτικών μετρήσεων, η ενεργός ιλύς της παρουσίασε μέτρια συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων, με το οξικό και προπιονικό οξύ να εμφανίζουν τιμές 270 mg/L και 158 mg/L αντίστοιχα. Παρότι οι τιμές αυτές παραμένουν σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, υποδηλώνουν παρουσία υπολειμματικής μικροβιακής δραστηριότητας που ενδέχεται να επηρεάσει την ισορροπία του συστήματος.

Το pH καταγράφηκε στο 7,6, ενώ η αλκαλικότητα ανήλθε στα 10.300 mg CaCO₃/L, υποδεικνύοντας ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα του υγρού μέσου, ικανή να μετριάσει απότομες μεταβολές στην οξύτητα του συστήματος. Η περιεκτικότητα σε ολικά στερεά (TS)

έφτασε τα 43,6 g/L, ενώ τα πτητικά στερεά (VS) ήταν 24,13 g/L, με τον λόγο VS/TS να ανέρχεται σε 0,55, υποδεικνύοντας σημαντική βιολογική δραστικότητα της ιλύος παρά το κοσκίνισμα.

Η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου μετά την προσθήκη 77 g NH₄Cl αυξήθηκε σε 2.015 mg/L, τιμή που είναι συμβατή με τις θεωρητικά αναμενόμενες.

Πίνακας3: Χαρακτηριστικά ενεργού ιλύος και αρχικές συγκεντρώσεις πτητικών λιπαρών οξέων[87].

pH	7,6
Alkalinty (mg CaCO ₃ /L)	10300
N-NH₃ (mg/L)	464
N-NH₃ (mg/L)'	2015
TS (g/L)	43,6
VS (g/L)	24,13
TSS(g/L)	32,34
VSS(g/L)	15,22
Acetic (mg/L)	270
Propionic	158
Isobutyric	84
Butyric	63
Isovaleric	70

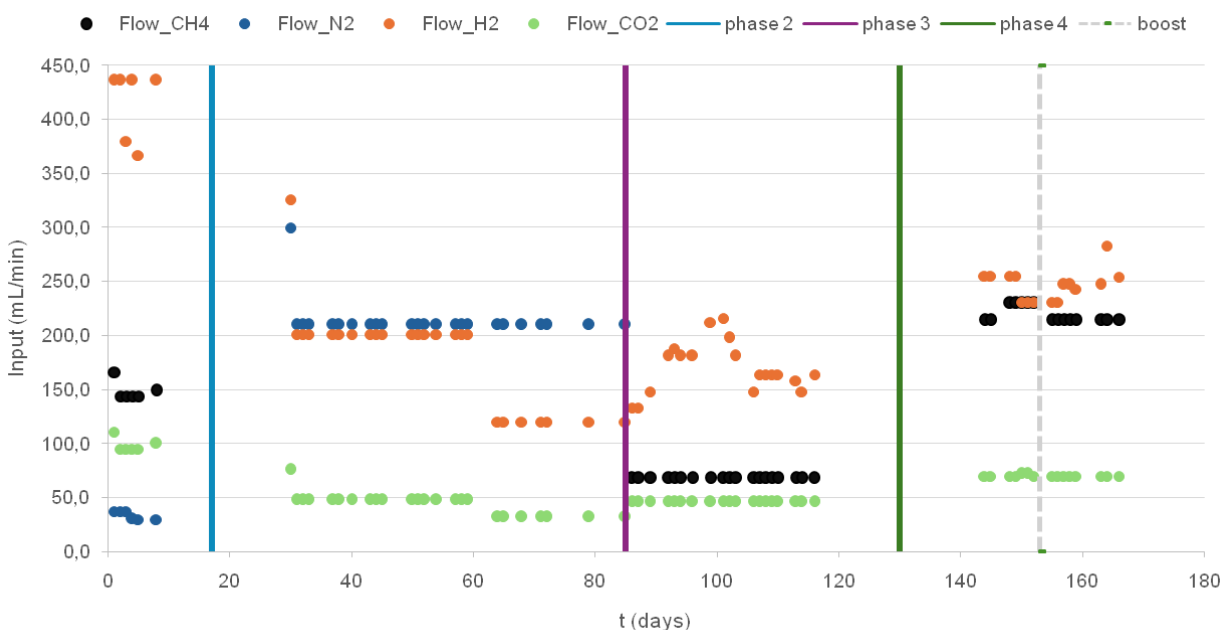
Τέλος, η ανάλυση ιχνοστοιχείων μέσω ICP-OES έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις των περισσότερων μετάλλων (Ni, Mn, Cu, Zn, Co) βρίσκονται εντός των προτεινόμενων ορίων. Εξαίρεση αποτελεί το σίδηρο (Fe), το οποίο μετρήθηκε σε ελαφρώς χαμηλότερη συγκέντρωση (0,215 mg/L) σε σχέση με τη βιβλιογραφικά προτεινόμενη κατώτερη τιμή (0,28 mg/L). Ωστόσο, καθώς η μέτρηση πραγματοποιήθηκε μεταγενέστερα και δεν παρατηρήθηκε αρνητική επίδραση στη λειτουργία του συστήματος, η συμπληρωματική προσθήκη Fe προγραμματίστηκε σε επόμενο στάδιο.

Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στο εμβολιαζόμενο μέσο με χρήση ICP-OES και σύγκριση με προτεινόμενες βιβλιογραφικές τιμές.

(mg /L)	Ni	Mn	Fe	Cu	Zn	Co
Αρχικές συγκεντρώσεις	0,096	0,089	0,215	0,060	0,787	0,01163
Προτεινόμενης συγκέντρωσης	0,005-0,5	0,005-0,05	0,28-50,4	0,06-64	-	0,003-0,06

Ενότητα 4.2 Δεδομένα αέριας τροφοδοσίας συστήματος.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται αναλυτικά το προφίλ τροφοδοσίας των αερίων που εφαρμόστηκε σε κάθε μία από τις φάσεις του πειράματος. Το διάγραμμα αυτό αποτυπώνει τη χρονική κατανομή και τις ποσότητες των αερίων που εισήχθησαν στο σύστημα, προσφέροντας μια συνολική εικόνα της στρατηγικής τροφοδοσίας που ακολουθήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια των διαφορετικών φάσεων που μελετήθηκαν. Μέσα από αυτή την απεικόνιση είναι δυνατή η αξιολόγηση των συνθηκών λειτουργίας και η σύγκριση μεταξύ των επιμέρους φάσεων ως προς τη διαχείριση των αερίων υποστρωμάτων.



Διάγραμμα 1: Απεικόνιση παροχής εισόδου αερίων σε κάθε φάση λειτουργίας.

4.2.1 Φάση 1

Κατά τη συγκεκριμένη φάση του πειράματος, η παροχή των αερίων στο σύστημα καθορίστηκε με ακρίβεια ώστε να εξασφαλιστούν οι κατάλληλες συνθήκες για την υποστήριξη της μικροβιακής δραστηριότητας. Συγκεκριμένα, η ροή του αζώτου (N_2), το οποίο χρησιμοποιήθηκε κυρίως για την απομάκρυνση του οξυγόνου από το σύστημα (inert atmosphere), ρυθμίστηκε στα 37 mL/min. Το αέριο υδρογόνο (H_2), το οποίο αποτελεί βασικό υπόστρωμα για τους υδρογονοτροφικούς μεθανογόνους μικροοργανισμούς, τροφοδοτήθηκε με ρυθμό 418 mL/min κατά μέσο όρο μιας και λόγω ροομέτρου υπήρξαν κάποιες αστάθειες. Παράλληλα, το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), απαραίτητο για τη μετατροπή του υδρογόνου σε μεθάνιο, τροφοδοτήθηκε με ρυθμό 100 mL/min. Η αναλογία μεταξύ H_2 και CO_2 διαμορφώθηκε σε 4,18:1, τιμή η οποία θεωρείται κατάλληλη για την υποστήριξη της δραστηριότητας των

υδρογονοτροφικών μεθανογόνων, εξισορροπώντας την απόδοση της διεργασίας και την παραγωγή μεθανίου. Η παροχή του μεθανίου στην είσοδο του αντιδραστήρα καθορίστηκε στα 150 mL/min, με στόχο την προσομοίωση συνθηκών αυξημένης συγκέντρωσης μεθανίου και την παρακολούθηση της επίδρασής του στο μικροβιακό οικοσύστημα του αντιδραστήρα.

Επιπλέον, την πέμπτη ημέρα του πειράματος πραγματοποιήθηκε ενίσχυση του μικροβιακού φορτίου του συστήματος μέσω της προσθήκης νέου εμβολιαζόμενου μέσου. Συγκεκριμένα, εισήχθη ενεργός ιλύς προερχόμενη από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης, με σκοπό την ενίσχυση της κοινότητας των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων μικροοργανισμών. Η επιλογή της συγκεκριμένης πηγής έγινε λόγω της αποδεδειγμένης μικροβιακής ποικιλότητας και δραστηριότητας που παρουσιάζει η εν λόγω μονάδα, γεγονός που αναμένεται να συμβάλει στη βελτίωση της σταθερότητας και της αποδοτικότητας της μεθανογόνου διεργασίας.

4.2.2 Φάση 2

Κατά τη διάρκεια της δεύτερης φάσης εφαρμόστηκε συγκεκριμένο πρωτόκολλο τροφοδοσίας αερίων με στόχο τη διασφάλιση σταθερών συνθηκών λειτουργίας και την αξιολόγηση της συμπεριφοράς του συστήματος υπό διαφορετικές πηγές υδρογόνου. Η παροχή αζώτου (N_2), το οποίο χρησιμοποιείται για την εκτόπιση του οξυγόνου και τη δημιουργία αναερόβιου περιβάλλοντος, διατηρήθηκε σταθερά στα 210 mL/min καθ' όλη τη διάρκεια της φάσης.

Το υδρογόνο (H_2), που αποτελεί βασικό υπόστρωμα για τη μεθανογένεση μέσω της υδρογονοτροφικής οδού, τροφοδοτήθηκε με παροχή από 200 έως 120 mL/min. Παράλληλα, το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) παρεχόταν με ροή 50-30 mL/min. Η αναλογία H_2/CO_2 κυμάνθηκε εντός των ορίων 3,75 έως 4,2, τιμές οι οποίες θεωρούνται βέλτιστες για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης παραγωγής μεθανίου χωρίς την πρόκληση συσσώρευσης υποπροϊόντων ή αναστολών στο μικροβιακό οικοσύστημα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η φάση αυτή σχεδιάστηκε ώστε να εξεταστεί η επίδραση της προέλευσης του υδρογόνου στην απόδοση του συστήματος. Για το μισό χρονικό διάστημα της φάσης χρησιμοποιήθηκε συμβατικό, εμπορικά διαθέσιμο υδρογόνο από φιάλη, ενώ κατά το υπόλοιπο διάστημα, συγκεκριμένα από την μέρα 45 και μετά εφαρμόστηκε "πράσινο" υδρογόνο, παραγόμενο επιτόπου μέσω ηλεκτρολυτικής διάταξης. Το εν λόγω σύστημα ηλεκτρόλυσης (Electrolyzer) ήταν εγκατεστημένο στη Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ και περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα 3.1.7 της παρούσας εργασίας.

Η συγκεκριμένη διάκριση επέτρεψε την άμεση σύγκριση μεταξύ των δύο τύπων υδρογόνου ως προς τη σταθερότητα της διεργασίας, την ενεργειακή απόδοση, αλλά και την πιθανή διαφοροποίηση στη σύνθεση της μικροβιακής κοινότητας, συμβάλλοντας σημαντικά στη συνολική αξιολόγηση της βιωσιμότητας χρήσης πράσινου υδρογόνου σε αναερόβιες διεργασίες παραγωγής μεθανίου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτή τη φάση δεν επιλέχθηκε η χρήση σύνθετης φιάλης υδρογόνου, όπως είχε εφαρμοστεί στις υπόλοιπες φάσεις, λόγω έλλειψης διαθεσιμότητας από τον εμπορικό συνεργάτη που παρείχε το σχετικό προϊόν. Η απουσία αυτού του τύπου φιάλης οδήγησε στην επιλογή εναλλακτικής στρατηγικής παροχής μεμονωμένων αερίων, χωρίς όμως να επηρεαστεί αρνητικά η συνολική απόδοση του πειράματος.

4.2.3 Φάση 3

Κατά την τρίτη φάση του πειράματος, πραγματοποιήθηκαν σημαντικές τροποποιήσεις στις συνθήκες τροφοδοσίας αερίων με στόχο την αξιολόγηση της απόκρισης του συστήματος σε χαμηλότερες παροχές, συγκριτικά με τις προηγούμενες φάσεις λειτουργίας. Η συνολική ροή υδρογόνου (H_2) μειώθηκε και σταθεροποιήθηκε στα 164 mL/min, ενώ η ροή του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) διαμορφώθηκε στα 46 mL/min. Η αναλογία H_2/CO_2 διατηρήθηκε σταθερή στο 3,56, επίπεδο το οποίο κρίνεται ιδανικό για την ενίσχυση της υδρογονοτροφικής μεθανογένεσης. Αντίθετα με προηγούμενες φάσεις, το άζωτο (N_2) αφαιρέθηκε πλήρως από την παροχή αερίων, αντικαθιστάμενο κατά κύριο λόγο από μείγμα μεθανίου/διοξειδίου του άνθρακα (CH_4/CO_2) σε αναλογία 60/40, μέσω σύνθετης φιάλης. Η παροχή του μεθανίου στην είσοδο του συστήματος καθορίστηκε στα 69 mL/min.

Η χρήση της σύνθετης φιάλης (CH_4/CO_2) στην παρούσα φάση είχε διπλό στόχο: αφενός την προσομοίωση συνθηκών που θα μπορούσαν να παρατηρηθούν σε βιοαντιδραστήρες οι οποίοι τροφοδοτούνται με αέρια εκρών, και αφετέρου τη μελέτη της λειτουργικής συμπεριφοράς του μικροβιακού συστήματος σε συνθήκες μειωμένων παροχών αερίων υποστρωμάτων, σε σύγκριση με την πρώτη φάση λειτουργίας.

Επιπλέον, σε όλη τη διάρκεια της φάσης αυτής χρησιμοποιήθηκε πράσινο υδρογόνο, το οποίο παραγόταν επιτόπου μέσω της ηλεκτρολυτικής διάταξης, συμβάλλοντας έτσι στον πειραματικό σχεδιασμό με βάση τις αρχές της βιωσιμότητας και της ενεργειακής αυτάρκειας. Η χρήση ανανεώσιμου υδρογόνου επέτρεψε την εξέταση της δυνατότητας ενσωμάτωσης ενός πλήρως πράσινου ενεργειακού φορέα στο σύστημα αναερόβιας επεξεργασίας.

4.2.4 Φάση 4

Στην τέταρτη και τελευταία φάση του πειράματος, επιλέχθηκε να προσομοιωθεί ένα βιοαέριο με σύνθεση 75% μεθάνιο (CH_4) και 25% διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), με σκοπό να διερευνηθεί η απόδοση του συστήματος αναβάθμισης σε διαφορετικές αναλογίες συστατικών. Η επιλογή αυτής της σύνθεσης βασίστηκε στα αποτελέσματα που είχαν καταγραφεί σε παράλληλη διπλωματική εργασία, η οποία πραγματοποιούνταν στο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών και αφορούσε τη λειτουργία αναερόβιου αντιδραστήρα τύπου UASB, ο οποίος τροφοδοτούνταν με απόβλητα πατατοβιομηχανίας, κυρίως υπολείμματα πατάτας.

Η εν λόγω φάση αποτέλεσε μια ευκαιρία να αξιολογηθεί η αποδοτικότητα της αναβάθμισης του βιοαερίου από τον αντιδραστήρα και σε διαφορετική σύσταση από την έως τώρα εξεταζόμενη, καθώς και να διερευνηθεί η ικανότητα της μικροβιακής κοινότητας να προσαρμοστεί στις νέες συνθήκες.

Για την επίτευξη της επιθυμητής σύνθεσης (75% CH₄ / 25% CO₂), χρησιμοποιήθηκαν φιάλες καθαρού μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα. Η ροή του μεθανίου ρυθμίστηκε στα 231 mL/min, τιμή που αντιστοιχούσε στη χαμηλότερη δυνατή παροχή λόγω των τεχνικών περιορισμών του υπάρχοντος ροομέτρου. Αντίστοιχα, η ροή του CO₂ καθορίστηκε στα 76 mL/min, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή αναλογία.

Η παροχή υδρογόνου αυξήθηκε στα 231 mL/min, ώστε να εξασφαλιστεί η απαιτούμενη ποσότητα για τη διεξαγωγή της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂ προς CH₄. Με τις παραπάνω ρυθμίσεις, η αναλογία H₂/CO₂ διαμορφώθηκε περίπου στο 3,3.

Προκειμένου να ενισχυθεί η μικροβιακή κοινότητα των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων, πραγματοποιήθηκε την 153η ημέρα του πειράματος προσθήκη εμβολιαζόμενου μέσου. Συγκεκριμένα, προστέθηκε ενεργός ιλύς από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης, πλούσια σε μικροοργανισμούς μεθανογόνους που χρησιμοποιούν υδρογόνο. Η ενίσχυση αυτή αποσκοπούσε στη βελτίωση της αποδοτικότητας της βιολογικής μετατροπής του CO₂ σε CH₄, καθώς και στη σταθεροποίηση της διεργασίας.

Η φάση αυτή αποτέλεσε ένα κρίσιμο στάδιο αξιολόγησης της ευελιξίας και αποδοτικότητας του αντιδραστήρα σε μεταβαλλόμενες συνθήκες, καθώς και της δυνατότητας αξιοποίησης διαφόρων ποιοτήτων βιοαερίου στο πλαίσιο της ενεργειακής αναβάθμισης.

Ενότητα 4.3: Χαρακτηριστικά Σύστασης και Ρυθμός Παραγωγής Αναβαθμισμένου Βιομεθανίου

Η αξιολόγηση της σύστασης του παραγόμενου βιομεθανίου αποτελεί κρίσιμο βήμα για την κατανόηση της αποδοτικότητας της διεργασίας αναβάθμισης του βιοαερίου. Για τον προσδιορισμό της ποιοτικής σύστασης των αερίων προϊόντων χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές μεθοδολογίες:

- Η αέρια χρωματογραφία (GasChromatography), η οποία προσφέρει υψηλή ακρίβεια και ανάλυση ως προς τα ποσοστά των επιμέρους αερίων (CH₄, CO₂, H₂, κ.λπ.), και
- Ο φορητός αναλυτής αερίων GFM 406, ο οποίος επιτρέπει την άμεση μέτρηση των βασικών συστατικών στην έξοδο του αντιδραστήρα, διευκολύνοντας τον συνεχή έλεγχο των διεργασιών στο πεδίο.

Η παραγωγικότητα του μεθανίου υπολογίστηκε βάσει της παρακάτω εξίσωσης, η οποία εκφράζει την ποσότητα μεθανίου που παράγεται ανά μονάδα χρόνου:

$$P_{CH_4} = Y_{CH_4} * Q_{out}$$

Όπου:

- P_{CH_4} : η παραγωγικότητα μεθανίου σε mL/min,
- Y_{CH_4} : το ποσοστό μεθανίου στο συνολικό αέριο στην έξοδο (% v/v),
- Q_{out} : η ογκομετρική παροχή αερίου στην έξοδο του αντιδραστήρα (mL/min).

Με ανάλογο τρόπο, η επιμέρους ροή κάθε αερίου (π.χ., CO₂, H₂, N₂) στην έξοδο μπορεί να υπολογιστεί μέσω της ίδιας εξίσωσης, η οποία συνδέει το ποσοστό κάθε συστατικού με τη συνολική παροχή αερίου.

Προκειμένου να καταστεί δυνατή η σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τη διεθνή βιβλιογραφία και να αξιολογηθεί η αποδοτικότητα σε σχέση με τον όγκο του αντιδραστήρα, η παραγωγικότητα του μεθανίου μετατράπηκε σε μονάδες λίτρων μεθανίου ανά λίτρο αντιδραστήρα ανά ημέρα ($L_{CH_4}/L_{em\ p\ t\ y\ Bed}/d$). Η μετατροπή αυτή έγινε σύμφωνα με την εξίσωση:

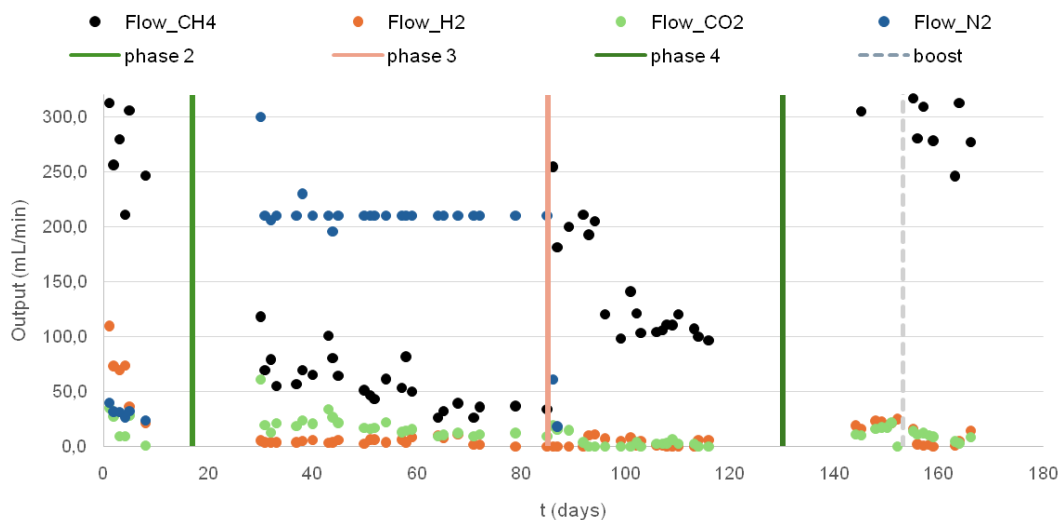
$$P_{CH_4} = \Pi_{CH_4} * Q_{out} * \frac{24 * 60}{1000} * \frac{1}{V_r}$$

Όπου:

- P_{CH_4} : η παραγωγικότητα μεθανίου σε $L_{CH_4}/L_{em\ p\ t\ y\ Bed}/d$,
- Q_{out} : η ογκομετρική παροχή στην έξοδο (mL/min),
- Π_{CH_4} : η συγκέντρωση μεθανίου στην έξοδο (% v/v),
- V_r : ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα (σε L),
- Οι παράγοντες 24 και 60 αντιστοιχούν στη μετατροπή από λεπτά σε ημέρες, ενώ η διαίρεση με το 1000 γίνεται για τη μετατροπή από mL σε L.

Η παραπάνω μαθηματική προσέγγιση παρέχει τη δυνατότητα να εξεταστεί η αποδοτικότητα του συστήματος ανεξαρτήτως κλίμακας, και να συγκριθεί με άλλες αντίστοιχες τεχνολογίες αναερόβιας χώνευσης.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, όσον αφορά τόσο την παραγωγικότητα του μεθανίου όσο και την ογκομετρική ροή των υπόλοιπων αερίων στην έξοδο του αντιδραστήρα, παρουσιάζονται αναλυτικά στο ακόλουθο διάγραμμα. Η ανάλυση αυτών των δεδομένων επιτρέπει την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων σχετικά με τη δυναμική του συστήματος και την αποτελεσματικότητα της διεργασίας μεθανογένεσης υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες.



Διάγραμμα 2 Διαγραμματική απεικόνιση σύστασης παραγόμενου βιοαερίου

4.3.1 Σχολιασμός συστασης παραγόμενου βιοαερίου φάσης 1

Κατά την εξεταζόμενη πειραματική φάση, εφαρμόστηκε ένα αυξημένο φορτίο τροφοδοσίας αερίων, με σκοπό να αξιολογηθεί η ικανότητα της υπάρχουσας μικροβιακής κοινότητας, και ιδιαίτερα των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων, να διαχειριστεί υψηλές παροχές αντιδρώντων αερίων και να επιτευχθεί πλήρης μετατροπή αυτών σε βιομεθάνιο. Οι ροές των αερίων στην είσοδο του αντιδραστήρα, όπως απεικονίζονται και στο Διάγραμμα 1, διαμορφώθηκαν ως εξής:

- Υδρογόνο (H_2): 415 mL/min
- Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2): 100 mL/min
- Μεθάνιο (CH_4): 150 mL/min (προσθήκη για προσωμοίωση βιοαερίου)
- Άζωτο (N_2): 37 mL/min

Η αναλογία $H_2:CO_2$ υπολογίστηκε κατά μέσο όρο στο 4,18, τιμή αρκετά υψηλή, ενδεικτική περίσσειας υδρογόνου στο σύστημα. Παρόλα αυτά, η παραγωγικότητα του μεθανίου ήταν εντυπωσιακά υψηλή από την πρώτη ημέρα της φάσης, γεγονός που υποδεικνύει ότι η μικροβιακή κοινότητα είχε ήδη αναπτύξει ισχυρή υδρογονοτροφική δραστηριότητα. Ενδεικτικά, την πρώτη ημέρα, παρόλο που παρατηρούνταν σημαντικές ποσότητες H_2 (109 mL/min) και CO_2 (34 mL/min) στην έξοδο, η παραγωγικότητα του CH_4 ανήλθε στα 313 mL/min, υποδηλώνοντας αποτελεσματική μεθανογένεση.

Στο διάστημα μεταξύ των ημερών 2 έως 5, πραγματοποιήθηκε σταδιακή μείωση της τροφοδοσίας H_2 και CO_2 , με σκοπό να εξεταστεί η προσαρμοστικότητα της μικροβιακής

κοινότητας. Για παράδειγμα, κατά τη δεύτερη ημέρα οι παροχές προσαρμόστηκαν στα 95 mL/min για CO₂ και 380 mL/min για H₂. Κατά την περίοδο αυτή παρατηρήθηκε ήπια βελτίωση στην αποδοτικότητα του αντιδραστήρα, κυρίως λόγω της σταδιακής εξοικείωσης της μικροβιακής κοινότητας με τις νέες συνθήκες και της εξισορρόπησης των αναλογιών των αντιδρώντων αερίων. Ωστόσο, η βελτίωση αυτή δεν κρίθηκε επαρκής, καθώς παρέμεναν μη αμελητέες ποσότητες αερίων στην έξοδο, δείγμα ατελούς μετατροπής.

Προκειμένου να αντιμετωπιστεί η περιορισμένη μετατροπή και να ενισχυθεί η βιολογική απόδοση του αντιδραστήρα, την πέμπτη ημέρα της φάσης πραγματοποιήθηκε παρέμβαση ενίσχυσης της μικροβιακής κοινότητας. Συγκεκριμένα, μέσω της αντλίας ανακυκλοφορίας, προστέθηκαν 3 λίτρα ενεργού ιλύος προερχόμενης από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης (ΚΕΛ). Η ιλύς είχε υποβληθεί σε προκατεργασία, η οποία περιλάμβανε μηχανικό κοσκίνισμα (με άνοιγμα οπής 1,6 mm) και προσθήκη 72 gNH₄Cl, με στόχο την ενίσχυση του διαθέσιμου αζώτου στο μέσο.

Η απόφαση για την προσθήκη εμβολιαζόμενου μέσου στηρίχθηκε σε δύο βασικές παρατηρήσεις:

1. Η υπάρχουσα μικροβιακή κοινότητα, που είχε αναπτυχθεί στα πληρωτικά υλικά του αντιδραστήρα, πιθανόν δεν είχε φτάσει σε επαρκή πληθυσμιακή πυκνότητα ώστε να διαχειριστεί τις υψηλές παροχές αερίων, ιδιαίτερα με τόσο χαμηλούς χρόνους παραμονής, γεγονός που οδήγησε σε ατελή κατανάλωση των αντιδρώντων.
2. Ενδεχομένως παρουσιαζόταν έλλειψη σε απαραίτητα θρεπτικά συστατικά ή ιχνοστοιχεία, παρά το γεγονός ότι από την ημέρα 151 πραγματοποιούνταν καθημερινή προσθήκη 100 mL συνθετικού διαλύματος θρεπτικών και είχαν προηγηθεί αναλύσεις μέσω του ICP-OES, χωρίς να εντοπιστεί συγκεκριμένο έλλειμμα.

Η ανταπόκριση του συστήματος στην ενίσχυση με ενεργό ιλύ υπήρξε ιδιαίτερα θετική. Μέχρι την τελευταία ημέρα της φάσης, παρατηρήθηκε πλήρης κατανάλωση του CO₂ στην έξοδο του αντιδραστήρα, ενώ η ροή του H₂ μειώθηκε σημαντικά στα 21 mL/min. Την ίδια στιγμή, η παραγωγικότητα του μεθανίου παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα, αγγίζοντας τα 246 mL/min, αποδεικνύοντας την επιτυχία της παρέμβασης.

Τα παραπάνω αποτελέσματα καθιστούν σαφές ότι η στοχευμένη ενίσχυση της μικροβιακής κοινότητας με προεπεξεργασμένη ενεργό ιλύ μπορεί να αποτελέσει μια αποτελεσματική στρατηγική για την υποστήριξη της βιολογικής διεργασίας σε συνθήκες υψηλών φορτίων αερίων. Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση τόσο σε επίπεδο βιοκινητικής ανάλυσης όσο και σε μικροβιακή ταυτοποίηση, ώστε να προσδιοριστούν με ακρίβεια οι μικροοργανισμοί-κλειδιά και οι ιδανικές συνθήκες για τη μέγιστη αποδοτικότητά τους.

4.3.2 Σχολιασμός συστασης παραγόμενου βιοαερίου φάσης 2

Κατά τη δεύτερη πειραματική φάση, και αφού είχε προηγηθεί ικανοποιητική σταθεροποίηση των βασικών παραμέτρων λειτουργίας του αντιδραστήρα, έγινε η μετάβαση σε τροφοδοσία με πράσινο υδρογόνο, το οποίο παραγόταν μέσω ηλεκτρολύσεως από το σύστημα ηλεκτρόλυσης

εγκατεστημένο στις υποδομές της σχολής. Η χρήση ανανεώσιμης προέλευσης υδρογόνου, γνωστού και ως «πράσινο υδρογόνο», αποτελεί μια σημαντική επιλογή στη σύγχρονη ενεργειακή μετάβαση και στοχεύει στη δημιουργία βιώσιμων, κυκλικών βιομηχανικών συστημάτων χαμηλού περιβαλλοντικού αποτυπώματος.

Η τροφοδοσία με πράσινο υδρογόνο ξεκίνησε την 45η ημέρα του πειράματος. Παράλληλα, για τις ανάγκες της φάσης αυτής, η παροχή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) ρυθμίστηκε σταθερά στα 30 mL/min, ενώ η αναλογία $\text{H}_2:\text{CO}_2$ διατηρήθηκε σε τιμές μεταξύ 3,75 και 4,20. Αυτή η προσέγγιση στοχεύει στην ύπαρξη περίσσειας υδρογόνου ώστε να εξασφαλιστεί η πλήρης μετατροπή του CO_2 σε CH_4 μέσω της υδρογονοτροφικής μεθανογένεσης.

Ωστόσο, η μείωση των συνολικών παροχών αερίων στην είσοδο του αντιδραστήρα, συγκριτικά με προηγούμενες φάσεις του πειράματος, οδήγησε σε ανάλογη μείωση της παραγωγικότητας του μεθανίου, με τη μέση παραγόμενη ροή CH_4 να ανέρχεται στα περίπου 60 mL/min. Παρά τη χαμηλότερη παραγωγικότητα, αξίζει να σημειωθεί πως το σύστημα συνέχισε να καταναλώνει το μεγαλύτερο ποσοστό του εισερχόμενου H_2 , με την έξοδό του να περιορίζεται στα περίπου 5 mL/min. Αυτό αποδεικνύει την υψηλή αποδοτικότητα της μικροβιακής κοινότητας, η οποία παρέμεινε ενεργή και αποτελεσματική ακόμη και σε συνθήκες μειωμένου φορτίου.

Επιπλέον, παρατηρήθηκε σημαντική κατανάλωση και του CO_2 , με τη ροή του στην έξοδο να διαμορφώνεται κατά μέσο όρο γύρω στα 20 mL/min, υποδεικνύοντας ότι η μετατροπή του σε μεθάνιο συνεχίστηκε με σχετικά ικανοποιητική αποτελεσματικότητα. Η αναλυτική παρουσίαση των ελαχίστων, μεγίστων και μέσων τιμών των βασικών μεταβλητών του πειράματος παρατίθεται σε σχετικό πίνακα που ακολουθεί.

Σημαντική παρατήρηση αποτελεί το γεγονός ότι, παρά τη μετάβαση από τεχνικό ή καθαρό υδρογόνο σε πράσινο υδρογόνο από ηλεκτρόλυση, δεν καταγράφηκε ουσιαστική διαφοροποίηση στην απόδοση του αντιδραστήρα, τουλάχιστον σε επίπεδο παραγωγικότητας βιομεθανίου ή κατανάλωσης αερίων. Αυτό το εύρημα ενισχύει την άποψη ότι η πηγή προέλευσης του υδρογόνου δεν επηρεάζει άμεσα την αποδοτικότητα της διεργασίας, εφόσον η καθαρότητα και η παροχή του παραμένουν εντός των απαιτούμενων προδιαγραφών. Η χρήση πράσινου υδρογόνου, επομένως, αποτελεί μια τεχνικά βιώσιμη και περιβαλλοντικά φιλική λύση, χωρίς συμβιβασμούς ως προς τη λειτουργική απόδοση του συστήματος.

4.3.3 Σχολιασμός συστασης παραγόμενου βιοαερίου φάσης 3.

Κατά την τρίτη πειραματική φάση, πραγματοποιήθηκε επαναληπτική εφαρμογή της σύστασης 60/40 μεθανίου/διοξειδίου του άνθρακα, όπως είχε γίνει και στην πρώτη φάση του πειράματος. Η σημαντική διαφορά αυτής της φάσης ήταν ότι οι παροχές των αερίων εισόδου είχαν μειωθεί σημαντικά, με στόχο να αξιολογηθεί η απόδοση του συστήματος σε

χαμηλότερες ροές και συνεπώς σε μεγαλύτερους χρόνους παραμονής, υπό σταθερές συνθήκες.

Η μείωση της ροής στόχευε στη βελτιστοποίηση της κατανάλωσης των αντιδρώντων αερίων από τη μικροβιακή κοινότητα και στην αύξηση της απόδοσης μετατροπής σε μεθάνιο. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης παρουσιάστηκαν διακυμάνσεις στην τροφοδοσία του υδρογόνου, οι οποίες οφείλονταν κυρίως σε περιορισμένη διαθεσιμότητα υδρογόνου εκείνη την περίοδο. Αυτή η αστάθεια είχε ως αποτέλεσμα να παρατηρηθούν μεταβολές στην παραγωγικότητα του μεθανίου.

Παρά τις πτώσεις στην παραγωγή, τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν ως ιδιαίτερα θετικά όσον αφορά την αποδοτικότητα του συστήματος. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στην έξοδο (CO_2) παρέμεινε ιδιαίτερα χαμηλή, γεγονός που καταδεικνύει την πλήρη ή σχεδόν πλήρη κατανάλωσή του. Επιπλέον, το υδρογόνο καταναλώθηκε εξ ολοκλήρου, σε αντίθεση με την πρώτη φάση του πειράματος, κατά την οποία υπήρχαν υπολείμματα ακατανάλωτου H_2 στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Η συνολική εικόνα της φάσης αυτής καταδεικνύει ότι οι χαμηλότερες ροές τροφοδοσίας – τόσο του συνθετικού μείγματος όσο και του υδρογόνου – συνετέλεσαν σε υψηλότερη αποδοτικότητα μετατροπής, βελτιώνοντας τη λειτουργική σταθερότητα του αντιδραστήρα. Το μικροβιακό σύστημα είχε τον απαραίτητο χρόνο για την πλήρη κατανάλωση των αντιδρώντων και τη μέγιστη δυνατή μετατροπή τους σε βιομεθάνιο, υποδεικνύοντας ότι η λειτουργία σε μειωμένες παροχές μπορεί να αποτελεί μια ιδιαίτερα αποτελεσματική στρατηγική, ειδικά σε περιπτώσεις όπου απαιτείται υψηλή ενεργειακή αποδοτικότητα ή οικονομία αερίων.

4.3.4 Σχολιασμός συστασης παραγόμενου βιοαερίου φάσης 4.

Η τέταρτη και τελική φάση του πειραματικού σχεδιασμού περιλάμβανε την αξιολόγηση του συστήματος σε συνθήκες τροφοδοσίας με αναβαθμισμένη σύσταση βιοαερίου, διαφορετική από εκείνες που εφαρμόστηκαν στις προηγούμενες φάσεις (1 και 3). Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε μείγμα 75% CH_4 και 25% CO_2 , το οποίο προσομοιώνει σύσταση βιοαερίου παραγόμενου από αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης τύπου UASB, βασισμένο σε οργανικά απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων – και πιο συγκεκριμένα, πατατοπολτού.

Η επιλογή αυτής της αναλογίας στόχευε στη διερεύνηση της δυνατότητας αναβάθμισης βιοαερίων διαφορετικής προέλευσης με τη χρήση της τεχνολογίας που αναπτύχθηκε στο παρόν πείραμα. Παράλληλα, εφαρμόστηκαν παροχές εισόδου υψηλότερες από τη φάση 3 αλλά χαμηλότερες από αυτές της φάσης 1, προκειμένου να επιτευχθεί ένα ισορροπημένο λειτουργικό περιβάλλον που θα επέτρεπε την ταυτόχρονη αύξηση της παραγωγικότητας και τη σταθερότητα της μικροβιακής λειτουργίας.

Τα αποτελέσματα της φάσης αυτής ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά και ξεχώρισαν σε σχέση με τις προηγούμενες φάσεις. Η παραγωγικότητα του μεθανίου έφτασε σε εξαιρετικά υψηλά επίπεδα, αγγίζοντας κατά μέσο όρο τα 300 mL/min, γεγονός που καθιστά τη φάση αυτή τη βέλτιστη ως προς την παραγόμενη ποσότητα CH₄.

Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το υδρογόνο καταναλωνόταν σχεδόν εξ ολοκλήρου, δείχνοντας πως η μικροβιακή κοινότητα είχε πλέον αναπτύξει υψηλή ικανότητα υδρογονοτροφικής μεθανογένεσης. Παράλληλα, η μετατροπή του CO₂ ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματική, με σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του στην έξοδο, η οποία σταθεροποιήθηκε περίπου στα 15 mL/min, ενώ η αρχική παροχή του CO₂ στην είσοδο ανερχόταν στα 76 mL/min. Αυτό μεταφράζεται σε ποσοστό μετατροπής άνω του 80%, υποδηλώνοντας πολύ υψηλή αποδοτικότητα του συστήματος για τις συνθήκες της φάσης αυτής.

Η επιτυχής λειτουργία του αντιδραστήρα σε αυτή τη φάση επιβεβαιώνει τη δυναμική του συστήματος στην αξιοποίηση βιοαερίων διαφορετικής σύνθεσης, και ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου η περιεκτικότητα σε μεθάνιο είναι ήδη αυξημένη. Το γεγονός ότι το σύστημα κατάφερε να λειτουργήσει με τόσο υψηλή παραγωγικότητα και πλήρη κατανάλωση των αερίων αντιδρώντων δείχνει την ωρίμανση και λειτουργική σταθερότητα της μικροβιακής κοινότητας, καθώς και την αποτελεσματικότητα του συνολικού σχεδιασμού του πειράματος.

Προκειμένου να αποκτηθεί μια σφαιρική και συγκριτική εικόνα της αποδοτικότητας του συστήματος καθ' όλη τη διάρκεια των πειραματικών φάσεων, κρίθηκε σκόπιμη η παρουσίαση των βασικών δεικτών παραγωγικότητας του παραγόμενου μεθανίου. Συγκεκριμένα, στους πίνακες που ακολουθούν, παρατίθενται για κάθε φάση οι ελάχιστες, μέγιστες και μέσες τιμές παραγωγικότητας, ώστε να είναι δυνατή η αντικειμενική σύγκριση των επιδόσεων του συστήματος υπό τις διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας που εφαρμόστηκαν.

Ο Πίνακας 5 παρουσιάζει τις τιμές της παραγωγικότητας του μεθανίου εκφρασμένες σε mL/min, γεγονός που επιτρέπει την άμεση αντιπαραβολή με τα αποτελέσματα του Διαγράμματος 2, στο οποίο απεικονίζονται αναλυτικά οι ημερήσιες μετρήσεις. Από την άλλη πλευρά, ο Πίνακας 6 παραθέτει τα ίδια αποτελέσματα σε μονάδες L/L_{EMPTY_BED}/d, έτσι ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί αξιόπιστη σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με αντίστοιχα ευρήματα της διεθνούς βιβλιογραφίας και να αξιολογηθεί το σύστημα ως προς τη βιομηχανική του εφαρμογή.

Η παράθεση των στοιχείων σε δύο διαφορετικές μορφές μονάδων καθιστά τα δεδομένα πιο ευέλικτα για ερμηνεία, τόσο σε εσωτερικό επίπεδο πειραματικής ανάλυσης όσο και σε επίπεδο εξωτερικής βιβλιογραφικής τεκμηρίωσης.

Πίνακας5: Ελάχιστη, Μέγιστη και μέση παραγωγικότητα μεθανίου στην έξοδο σε mL/min ανά φάση

Phase	Days	P _{CH4_min} (mL/min)	P _{CH4_max} (mL/min)	P _{CH4_av} (mL/min)
1	1-17	211	313	268
2	18-85	26	117	58
3	86-130	97	254	136
4	131-166	245	437	299

Πίνακας6: Ελάχιστη, Μέγιστη και μέση παραγωγικότητα μεθανίου στην έξοδο σε L/LEMPY-BED/d ανά φάση

Phase	Days	P _{CH4_min} (L/LEMPY-BED/d)	P _{CH4_max} (L/LEMPY-BED/d)	P _{CH4_av} (L/LEMPY-BED/d)
1	1-17	7,08	10,50	9,01
2	18-85	0,88	3,94	1,95
3	86-130	3,25	8,51	4,56
4	131-166	8,23	14,68	10,04

Από τη συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στους Πίνακες 5 και 6, καθίσταται σαφές ότι η τέταρτη πειραματική φάση επέδειξε τη μέγιστη παραγωγικότητα μεθανίου σε σχέση με όλες τις υπόλοιπες φάσεις του πειράματος. Πιο συγκεκριμένα, η μέση παραγωγικότητα σε όρους παροχής (mL/min) ανήλθε στα 339 mL/min, ενώ σε όρους ειδικής παραγωγικότητας (L/LEMPY-BED/d) έφτασε στα 11,37, με τη μέγιστη τιμή να αγγίζει τα 14,68. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι η σύσταση του βιοαερίου (75/25) και οι επιλεγμένες ροές της φάσης 4 οδήγησαν σε ιδανικές συνθήκες μετατροπής, εξασφαλίζοντας σχεδόν πλήρη κατανάλωση του υδρογόνου και αποτελεσματική χρήση του CO₂. Συνεπώς, μπορεί να υποστηριχθεί με ασφάλεια ότι η τέταρτη φάση αποτελεί το αποδοτικότερο στάδιο λειτουργίας του αντιδραστήρα, τόσο από πλευράς σταθερότητας όσο και απόδοσης βιομεθανίου.

Τα παραπάνω αποτελέσματα αποκτούν ακόμη μεγαλύτερη σημασία όταν εξεταστούν σε συνδυασμό με το ποσοστό του μεθανίου (v/v %) που ανιχνεύεται στην έξοδο του αντιδραστήρα. Η σκέτη παραγωγικότητα δεν αρκεί από μόνη της για να αξιολογηθεί η αποδοτικότητα του συστήματος, αν δεν συνοδεύεται από την καθαρότητα του παραγόμενου αερίου. Για τον λόγο αυτό, στους επόμενους πίνακες παρουσιάζονται τα στοιχεία που αφορούν τη συγκέντρωση του μεθανίου στην έξοδο κατά τη διάρκεια κάθε φάσης. Συγκεκριμένα, ο Πίνακας 7 παρουσιάζει τις ελάχιστες, μέγιστες και μέσες τιμές ποσοστού μεθανίου (v/v %) στο παραγόμενο αέριο. Η παράθεση αυτών των τιμών επιτρέπει μια ολιστική σύγκριση μεταξύ των φάσεων, καθώς συνυπολογίζεται τόσο η ποσότητα όσο και η ποιότητα του μεθανίου, προσφέροντας έτσι ένα πληρέστερο κριτήριο αξιολόγησης της ενεργειακής απόδοσης του αντιδραστήρα.

Πίνακας7: Ελάχιστο, Μέγιστο και Μέσο Ποσοστό μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο ανά φάση.

Phase	Days	Y _{CH₄_min} (%)	Y _{CH₄_max} (%)	Y _{CH₄_av}
1	1-17	62,9	83,5	70,8
2	18-85	10,3	29	19,2
3	86-130	76,1	98,5	94,2
4	131-166	90,4	98,1	94,0

Ενότητα 4.4: Βαθμός Μετατροπής

Για την πλήρη αξιολόγηση της λειτουργίας του συστήματος και την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων σχετικά με την αποδοτικότητα της διεργασίας, είναι απαραίτητο να εξεταστεί όχι μόνο η παραγωγικότητα του μεθανίου, αλλά και ο βαθμός μετατροπής των αντιδρώντων αερίων (H₂, CO₂). Η ανάλυση αυτή παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για την πορεία της αντίδρασης και τις πιθανές απώλειες ή παρεκκλίσεις από την επιθυμητή διεργασία.

Για τον υπολογισμό του βαθμού μετατροπής, προηγήθηκε ο υπολογισμός της μοριακής παροχής κάθε συστατικού στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα, βάσει της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων:

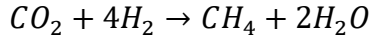
$$F_i = \frac{P * Q_i}{R * T}$$

Όπου:

- F_i είναι η μοριακή παροχή (mmol/min) κάθε αερίου,
- P είναι η πίεση (θεωρήθηκε 1 bar),
- Q_i είναι η ογκομετρική παροχή (mL/min),
- R η σταθερά των ιδανικών αερίων (0,08314 (mL·bar)/(mmol·K)),
- T η θερμοκρασία λειτουργίας (312,15 K ή 39°C).

Στη συνέχεια, υπολογίστηκε ο βαθμός απόδοσης της αντίδρασης παραγωγής μεθανίου ως προς το περιοριστικό αντιδρών. Για τη μεγάλη πλειονότητα των ημερών του πειραματικού κύκλου, το περιοριστικό αντιδρών ήταν το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Ωστόσο, προκειμένου να εξαχθούν ακριβή και αξιόπιστα συμπεράσματα σχετικά με την αποδοτικότητα της διεργασίας, κρίθηκε απαραίτητο να υπολογιστεί και να αξιολογηθεί ο βαθμός μετατροπής και για τα υπόλοιπα δύο αέρια αντιδρώντα, δηλαδή το υδρογόνο (H₂) και το παραγόμενο μεθάνιο (CH₄).

Η κύρια βιολογική αντίδραση που εξετάζεται στο παρόν πείραμα είναι αυτή που καταλύεται από τους υδρογονοτροφικούς μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Η παρακάτω αντίδραση αποτελεί τον κύριο μηχανισμό βιομεθανιογένεσης που εξετάζεται, ενώ η σύγκριση των βαθμών μετατροπής των συμμετεχόντων αερίων προσφέρει σαφή ένδειξη για το κατά πόσο η αντίδραση πραγματοποιείται με τον επιθυμητό τρόπο ή αν παρεμβάλλονται παράλληλες ανεπιθύμητες διεργασίες.



Πίνακας8: Αναλυτικοί υπολογισμοί βαθμού μετατροπής κάθε χημικού στοιχείου

	Ρυθμός εισόδου (mmol/min)	Μεταβολή στο εσωτερικό (mmol/min)	Ρυθμόςεξόδου (mmol/min)
CO ₂	$F_{CO_2 in}$	$F_{CO_2 in} * X$	$F_{CO_2} = F_{CO_2 in} * (1 - X)$
H ₂	$F_{H_2 in} = \theta_{H_2} * F_{CO_2 in}$	$-\frac{\nu_{H_2}}{\nu_{CO_2}} * F_{CO_2 in} * X$	$F_{H_2} = F_{CO_2 in} * (\theta_{H_2} - \frac{\nu_{H_2}}{\nu_{CO_2}} * X)$
CH ₄	0	$\frac{\nu_{CH_4}}{\nu_{CO_2}} * X$	$F_{CH_4} = F_{CO_2 in} \frac{\nu_{CH_4}}{\nu_{CO_2}} * X$

Όπου

- $\theta_i = \frac{F_{i in}}{F_{CO_2 in}}$
- ν_i ο στοιχειομετρικός συντελεστής κάθε ένωσης στην παραπάνω αντίδραση

Συνεπώς ο βαθμός μετατροπής για την κάθε ουσία υπολογίζεται σύμφωνα με τους ακόλουθους τύπους

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}}{F_{CO_2 in}} * \frac{\nu_{CO_2}}{\nu_{CH_4}}$$

$$X_{CO_2} = \left(1 - \frac{F_{CO_2}}{F_{CO_2 in}}\right)$$

$$X_{H_2} = \left(\theta_{H_2} - \frac{F_{H_2}}{F_{CO_2 in}}\right) * \frac{\nu_{CO_2}}{\nu_{H_2}}$$

Προκειμένου να διασφαλιστεί η ακρίβεια στην εκτίμηση του βαθμού μετατροπής, για τις ημέρες κατά τις οποίες η αναλογία H₂:CO₂ ήταν μικρότερη από 4, θεωρήθηκε ως περιοριστικό αντιδρών το H₂ και όχι το CO₂, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως βάση στους αρχικούς υπολογισμούς. Συνεπώς, για τις συγκεκριμένες ημέρες, η προσέγγιση τροποποιήθηκε κατάλληλα, με εφαρμογή της ίδιας μεθοδολογίας αλλά προσαρμοσμένης ως προς τη νέα στοχαστική αναφορά (H₂), ώστε να αντικατοπτρίζεται σωστά ο περιοριστικός ρόλος του υδρογόνου στην αντίδραση.

Θεωρητικά, στην περίπτωση που η μόνη αντίδραση που λαμβάνει χώρα εντός του βιοαντιδραστήρα είναι η αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα μέσω υδρογόνου από υδρογονοτροφικούς μεθανογόνους μικροοργανισμούς τότε οι βαθμοί μετατροπής και των

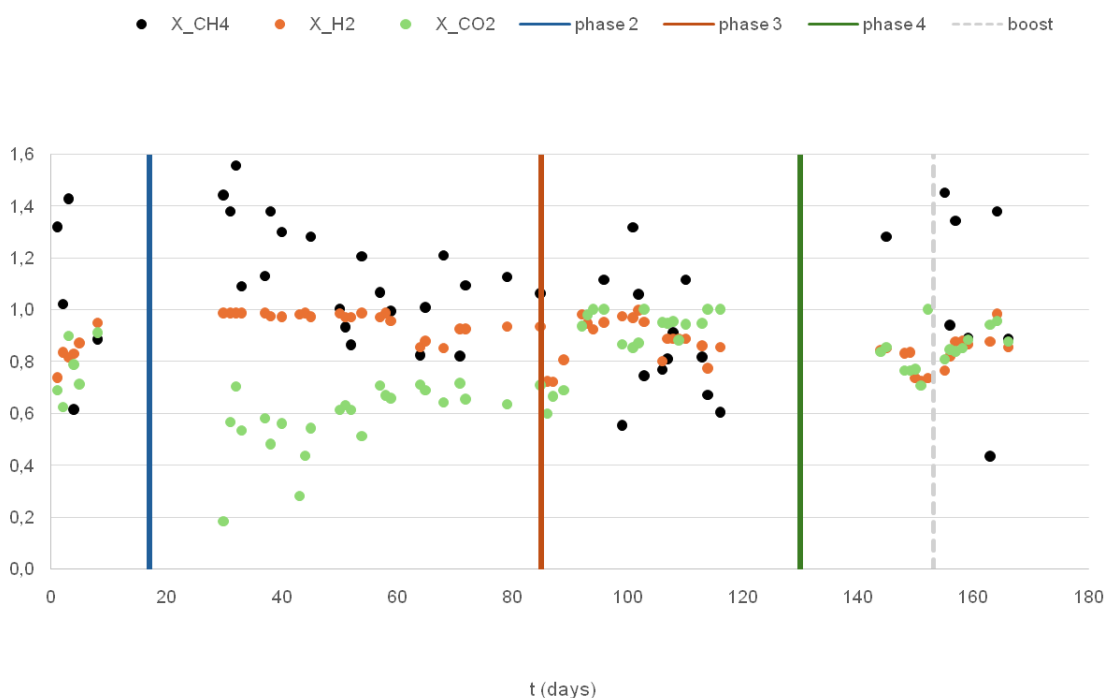
τριών συμμετεχόντων αερίων (CO_2 , H_2 και CH_4) αναμένεται να είναι ισοδύναμοι, όταν εκφραστούν με βάση τους στοιχειομετρικούς συντελεστές. Δηλαδή, η κατανάλωση και η παραγωγή κάθε ένωσης θα πρέπει να ανταποκρίνεται στις αντίστοιχες θεωρητικές αναλογίες, εφόσον δεν υφίστανται άλλες παρεμβαλλόμενες χημικές ή βιολογικές διεργασίες.

Ωστόσο, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 3 που παρουσιάζεται στη συνέχεια, διαπιστώνονται σαφείς αποκλίσεις μεταξύ των υπολογιζόμενων βαθμών μετατροπής των αντιδρώντων αερίων. Το γεγονός αυτό αποτελεί ισχυρή ένδειξη πως εντός του συστήματος δεν λαμβάνει χώρα αποκλειστικά η κύρια υδρογονοτροφική αντίδραση, αλλά πιθανώς συνυπάρχουν και παράλληλες ανεπιθύμητες αντιδράσεις. Αυτές μπορεί να προέρχονται είτε από ομοοξεογόνους μικροοργανισμούς, οι οποίοι παράγουν λιπαρά οξέα ή αλκοόλες, είτε από οξοεκλάστες, που συμβάλλουν στη μετατροπή ενδιάμεσων ενώσεων, επηρεάζοντας τη συνολική μεταβολική εικόνα του συστήματος.

Πέραν της επίδρασης των παράλληλων αντιδράσεων, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί και στο γεγονός ότι ο υπολογισμός του βαθμού μετατροπής δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τη σύσταση του παραγόμενου αερίου, αλλά και από την ογκομετρική παροχή των αερίων στην έξοδο του αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, οι διακυμάνσεις στην πίεση ή στις συνθήκες λειτουργίας μπορούν να προκαλέσουν μείωση της εσωτερικής πίεσης του αντιδραστήρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της παροχής αερίων στην έξοδο, στοιχείο που επηρεάζει άμεσα τον υπολογισμό των μοριακών παροχών και κατ' επέκταση του βαθμού μετατροπής.

Σε τέτοια σενάρια, ενδέχεται να καταγράφεται φαινομενικά χαμηλός βαθμός μετατροπής, χωρίς αυτό να αντανάκλα την πραγματική αποδοτικότητα του συστήματος ή την ποιότητα του παραγόμενου αερίου. Δηλαδή, ακόμη και με χαμηλό υπολογισμένο βαθμό μετατροπής, η συγκέντρωση του μεθανίου στην έξοδο ενδέχεται να παραμένει υψηλή και σταθερή, γεγονός που επιβεβαιώνει την αποτελεσματικότητα της βιολογικής διεργασίας υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες.

Κατά συνέπεια, ο βαθμός μετατροπής αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο αξιολόγησης της αποδοτικότητας του συστήματος, ωστόσο απαιτεί κριτική ερμηνεία, ιδίως σε περιόδους μεταβαλλόμενων λειτουργικών συνθηκών. Η αξιόπιστη εξαγωγή συμπερασμάτων επιτυγχάνεται όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση λειτουργικής σταθερότητας (steady state) και δεν υπόκειται σε εξωτερικές ή εσωτερικές διακυμάνσεις. Τα αναλυτικά αποτελέσματα των υπολογισμών για τους βαθμούς μετατροπής παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 3, και αποτελούν τη βάση για την αξιολόγηση της συνολικής λειτουργίας του αντιδραστήρα σε κάθε πειραματική φάση.



Διάγραμμα 3 Βαθμοί μετατροπής και βαθμός απόδοσης της διεργασίας

4.4.1 Βαθμοί απόδοσης φάσης 1

Κατά την αρχική φάση του πειράματος, παρατηρείται ότι η μικροβιακή κοινότητα που είναι υπεύθυνη για τη βιολογική μετατροπή των αερίων εμφανίζει περιορισμένη ικανότητα προσαρμογής στις αυξημένες συνθήκες φόρτισης. Πιο συγκεκριμένα, η παροχή υψηλών ποσοτήτων H_2 και CO_2 στον αντιδραστήρα φαίνεται να υπερβαίνει την ικανότητα του βιοαντιδραστήρα να τα επεξεργαστεί αποτελεσματικά, με αποτέλεσμα την προσωρινή αποσταθεροποίηση της διεργασίας.

Η παραπάνω διαπίστωση επιβεβαιώνεται και ποσοτικά: κατά την ημέρα 1, ο υπολογιζόμενος βαθμός απόδοσης του CH_4 ως προς το περιοριστικό αντιδρών (CO_2) είναι 1,32, γεγονός που υποδηλώνει ότι, θεωρητικά, έχει παραχθεί περισσότερο μεθάνιο σε σύγκριση με την ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που έχει καταναλωθεί. Ωστόσο, αυτό συνοδεύεται από αποκλίσεις στους βαθμούς μετατροπής των δύο βασικών αντιδρώντων. Πιο συγκεκριμένα, ο βαθμός μετατροπής του CO_2 καταγράφεται στο 0,70 και του H_2 στο 0,75. Οι τιμές αυτές αποκλίνουν σημαντικά από τη θεωρητική τιμή 1, κάτι που υποδηλώνει ότι μεγάλο μέρος των εισερχόμενων αερίων παραμένει αμετάβλητο, μη καταναλισκόμενο εντός του συστήματος.

Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύεται ως ένδειξη ότι το σύστημα βρισκόταν σε φάση βιολογικής προσαρμογής, κατά την οποία η μικροβιακή κοινότητα προσπαθεί να προσαρμοστεί στις νέες,

αυξημένες συγκεντρώσεις των υποστρωμάτων. Παρότι, όπως καταγράφεται και στο Διάγραμμα 3, οι βαθμοί μετατροπής βρίσκονται σχετικά κοντά στη μονάδα, η απόκλιση τους είναι ενδεικτική της μη βέλτιστης λειτουργίας. Σε αυτό το πλαίσιο, η ενίσχυση του συστήματος μέσω ανανέωσης της μικροβιακής κοινότητας, δηλαδή η προσθήκη φρέσκου εμβολιαζόμενου μικροβιακού φορτίου, αποδείχθηκε κρίσιμης σημασίας. Η παρέμβαση αυτή είχε ως στόχο την ενίσχυση της βιοκαταλυτικής ικανότητας του συστήματος, ώστε να επιταχυνθεί η σταθεροποίηση και η αποδοτική μετατροπή των εισερχόμενων αερίων.

Τα αποτελέσματα αυτής της παρέμβασης είναι άμεσα ορατά. Τρεις ημέρες μετά την προσθήκη, οι υπολογισμένοι βαθμοί μετατροπής τόσο του CO₂ όσο και του H₂ παρουσιάζουν σημαντική αύξηση, πλησιάζοντας τη θεωρητική τιμή της μονάδας. Η απόδοση του συστήματος βελτιώνεται εμφανώς, στοιχείο που επιβεβαιώνεται και από τις αναλύσεις της σύστασης του αερίου στην έξοδο. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του CO₂ περιορίζεται στο 0,3%, ενώ το H₂ φθάνει το 7,1%, καταδεικνύοντας αυξημένο ρυθμό κατανάλωσης των εισερχόμενων αερίων και συνεπώς μεγαλύτερη αποδοτικότητα της διαδικασίας μεθανογένεσης.

Με βάση τα παραπάνω, εκτιμάται ότι περαιτέρω βελτιστοποίηση της αναλογίας H₂:CO₂ στην είσοδο, ενδεχομένως με στόχο την ακριβή προσέγγιση της στοιχειομετρικής αναλογίας 4:1, θα μπορούσε να οδηγήσει σε ακόμα μεγαλύτερη κατανάλωση του H₂. Το υδρογόνο, ως γνωστόν, καταναλώνεται σε τετραπλάσια ποσότητα σε σχέση με το διοξείδιο του άνθρακα, γεγονός που το καθιστά κρίσιμο παράγοντα για τη συνολική αποδοτικότητα της μεθανογένεσης.

Ωστόσο, είναι σημαντικό να τονιστεί πως τα παραπάνω συμπεράσματα προκύπτουν από δεδομένα που αντιστοιχούν στην τελευταία ημέρα της πρώτης φάσης του πειράματος. Επομένως, παρά τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα, δεν είναι δυνατή η εξαγωγή ασφαλών και οριστικών συμπερασμάτων, καθώς απαιτείται περαιτέρω παρακολούθηση και σταθεροποίηση του συστήματος σε βάθος χρόνου. Τα αποτελέσματα για τους βαθμούς μετατροπής της τέταρτης φάσης παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 9, προσφέροντας χρήσιμα δεδομένα για την αξιολόγηση της απόδοσης του αντιδραστήρα μετά την ενίσχυση της μικροβιακής κοινότητας.

Πίνακας9: Ελάχιστη, Μέγιστη και μέση απόδοση και βαθμός μετατροπής κατά την φάση 1

X	min	max	average
CH ₄	0,61	1,43	1,05
H ₂	0,74	1,56	0,95
CO ₂	0,63	0,91	0,77

4.4.2 Βαθμοί απόδοσης φάσης 2

Κατά τη δεύτερη φάση του πειράματος, οι βαθμωτές αποδόσεις των παραμέτρων (CH₄, H₂, CO₂), αφού αποκλείστηκαν οι τιμές μεταβατικών καταστάσεων, κατέδειξαν τη σταθερή και

αποδοτική λειτουργία του συστήματος. Η παραγωγή μεθανίου κυμάνθηκε σε σχετικά σταθερά επίπεδα, με τη μέση τιμή να προσεγγίζει το 1,13, γεγονός που υποδηλώνει ικανοποιητική μικροβιακή δραστηριότητα παρά τη χαμηλότερη τροφοδοσία σε σύγκριση με προηγούμενες φάσεις.

Η αποδοτικότητα κατανάλωσης του υδρογόνου παρέμεινε ιδιαίτερα υψηλή, με μέση τιμή 0,95, επιβεβαιώνοντας τη σχεδόν πλήρη μετατροπή του εισερχόμενου H_2 . Αντίστοιχα, και το CO_2 καταναλώθηκε σε ικανοποιητικό βαθμό, με βαθμό απόδοσης εξόδου περίπου 0,62, στοιχείο που δείχνει ότι η μετατροπή προς μεθάνιο παρέμεινε λειτουργικά ενεργή.

Συνολικά, τα δεδομένα αυτά καταδεικνύουν ότι το σύστημα προσαρμόστηκε αποτελεσματικά στην τροφοδοσία με πράσινο υδρογόνο, διατηρώντας τόσο την παραγωγικότητα του μεθανίου όσο και την αποδοτικότητα της κατανάλωσης των υποστρωμάτων. Οι αποδόσεις παρέμειναν σε σταθερά επίπεδα, χωρίς να καταγραφούν σημαντικές διακυμάνσεις, γεγονός που ενισχύει τη βιωσιμότητα της διεργασίας και σε συνθήκες μειωμένου φορτίου.

Πίνακας 10: Ελάχιστη, Μέγιστη και μέση απόδοση και βαθμός μετατροπής κατά την φάση 2

X	min	max	average
CH ₄	0,82	1,59	1,13
H ₂	0,85	0,99	0,95
CO ₂	0,48	0,71	0,62

4.4.3 Βαθμοί απόδοσης φάσης 3

Κατά την τρίτη φάση του πειράματος, η οποία πραγματοποιήθηκε με τροφοδοσία συνθετικού βιοαερίου σύνθεσης 60% CH_4 και 40% CO_2 , οι βαθμωτές αποδόσεις των παραμέτρων (CH_4 , H_2 , CO_2) έπειτα από τον αποκλεισμό των μεταβατικών καταστάσεων ανέδειξαν σταθερή λειτουργική συμπεριφορά του αντιδραστήρα.

Η απόδοση σε μεθάνιο (CH_4) παρουσίασε τιμές κοντά στο 0,87, αποδεικνύοντας ότι, παρά την ύπαρξη μεθανίου στο εισερχόμενο ρεύμα, το σύστημα συνέχισε να ενισχύει τη μεθανίωση μέσω της δραστηριότητας των υδρογονοτροφικών μικροοργανισμών. Αντίστοιχα, η κατανάλωση του υδρογόνου (H_2) κυμάνθηκε στο 0,90, επιβεβαιώνοντας την αποτελεσματική μετατροπή του εισερχόμενου H_2 .

Η απόδοση κατανάλωσης του CO_2 παρουσίασε σχετική σταθερότητα, με ελάχιστη τιμή 0,85, μέγιστη 1,00 και μέση τιμή 0,94, στοιχείο που δηλώνει την αποτελεσματική συμμετοχή του στην παραγωγή μεθανίου και τη συνέχιση της μετατροπής παρά την παρουσία του στο αρχικό μίγμα.

Συνολικά, οι αποδόσεις της φάσης 3 υποδεικνύουν την ικανότητα του συστήματος να λειτουργεί αποδοτικά ακόμη και υπό συνθήκες τροφοδοσίας με εμπλουτισμένο βιοαέριο, διατηρώντας τόσο την παραγωγικότητα του μεθανίου όσο και την κατανάλωση των

υποστρωμάτων σε υψηλό επίπεδο. Η σταθερότητα των τιμών, χωρίς σημαντικές διακυμάνσεις, ενισχύει την αξιοπιστία της διεργασίας και υπό συνθήκες σύνθετης τροφοδοσίας.

Πίνακας11: Ελάχιστη, Μέγιστη και μέση απόδοση και βαθμός μετατροπής κατά την φάση 3

X	min	max	average
CH ₄	0,55	1,32	0,87
H ₂	0,77	1,00	0,90
CO ₂	0,85	1,00	0,94

4.4.4 Βαθμοί απόδοσης φάση 4

Κατά την τέταρτη φάση του πειράματος, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στις ροές τροφοδοσίας συγκριτικά με την προηγούμενη φάση. Η εντατικοποίηση της διεργασίας είχε ως συνέπεια να προκύψουν σφάλματα στις μετρήσεις της ροής εξόδου, γεγονός που επηρέασε την ακρίβεια στην εκτίμηση της πραγματικής παραγωγικότητας του μεθανίου.

Η παραγωγή μεθανίου (CH₄) παρουσίασε σχετική μεταβλητότητα, με τιμές μεταξύ 0,43 και 1,45, και μέση τιμή 1,04, ενδεικτική μικρότερης ακρίβειας στη μέτρηση λόγω των σφαλμάτων. Η κατανάλωση του υδρογόνου (H₂) κυμάνθηκε από 0,82 έως 0,98, με μέση τιμή 0,91, παραμένοντας σε ικανοποιητικά επίπεδα. Το CO₂ κατανάλωσης κυμάνθηκε από 0,84 έως 0,96, με μέσο όρο 0,90, επιβεβαιώνοντας ότι η μετατροπή σε μεθάνιο εξακολούθησε να πραγματοποιείται σε μεγάλο βαθμό.

Παρά τα παραπάνω τεχνικά ζητήματα, οι αποδόσεις των υποστρωμάτων εξακολουθούν να δείχνουν λειτουργική συνέπεια της διεργασίας. Ωστόσο, τα δεδομένα αυτής της φάσης απαιτούν προσεκτική ερμηνεία, καθώς η αυξημένη ροή και η επακόλουθη αστοχία στη μέτρηση της εκροής επηρεάζουν την αξιοπιστία της εκτίμησης της παραγωγικότητας του συστήματος.

Πίνακας12: Ελάχιστη, Μέγιστη και μέση απόδοση και βαθμός μετατροπής κατά την φάση 4

X	min	max	average
CH ₄	0,43	1,45	1,05
H ₂	0,82	0,98	0,91
CO ₂	0,84	0,96	0,90

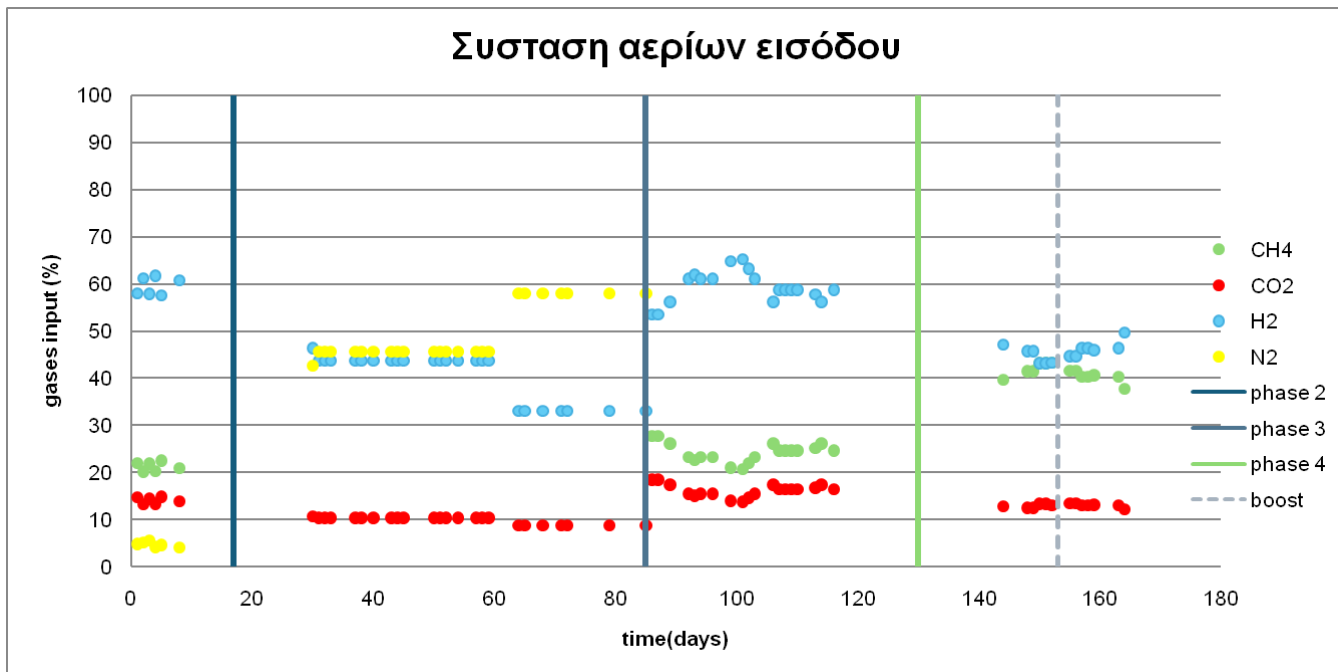
Ενότητα 4.5 Ποσοστιαία σύσταση αρχικού και αναβαθμισμένου βιοαερίου

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζεται και αναλύεται η χρονική εξέλιξη της ποσοστιαίας σύστασης των αερίων τόσο στην είσοδο όσο και στην έξοδο του αντιδραστήρα τύπου TBR (TrickleBedReactor) με βιομάζα σε μορφή λάσπης. Τα σχετικά διαγράμματα απεικονίζουν τις μεταβολές στις συγκεντρώσεις των κυριότερων αερίων (CH₄, CO₂, H₂ και N₂), ανά φάση λειτουργίας του συστήματος.

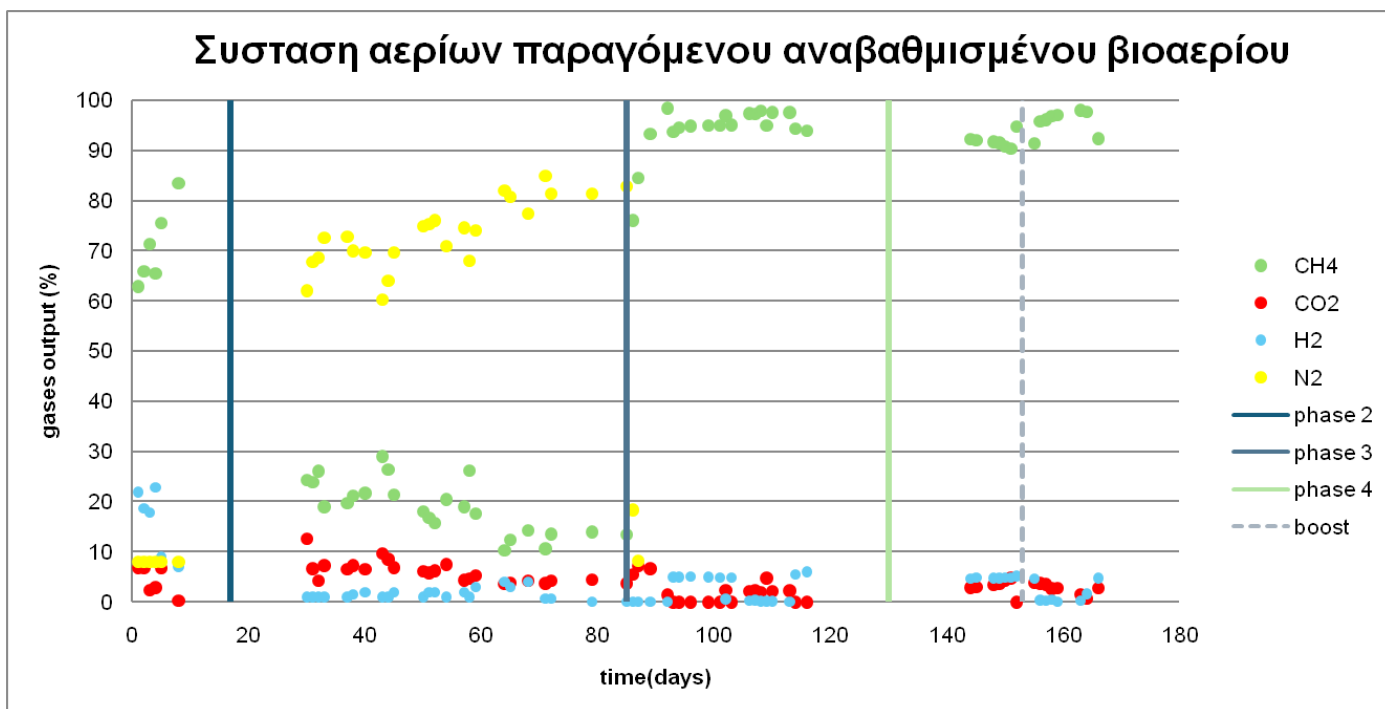
Στο πρώτο διάγραμμα απεικονίζεται η σύσταση των αερίων που τροφοδοτήθηκαν στον αντιδραστήρα σε συνάρτηση με τον χρόνο. Κατά την πρώτη φάση λειτουργία τροφοδοσία αποτελείται από σύνθετο αέριο, με κυρίαρχα συστατικά το μεθάνιο (CH_4) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), σε αναλογία περίπου 60/40. Η παρουσία του αζώτου (N_2) είναι αμελητέα ενώ το 60% της εισόδου αποτελείται από υδρογόνο. Στη δεύτερη φάση, η είσοδος μεταβάλλεται πλήρως, καθώς απουσιάζει εντελώς το μεθάνιο και το εισερχόμενο αέριο αποτελείται αποκλειστικά από CO_2 , H_2 και N_2 . Η φάση αυτή έχει σχεδιαστεί ώστε να διερευνηθεί η δυνατότητα παραγωγής μεθανίου μέσω βιολογικής αναγωγής του CO_2 με χρήση υδρογόνου. Στην τρίτη φάση επανέρχεται η τροφοδοσία με σύνθετο αέριο CH_4/CO_2 , παρόμοια με την πρώτη φάση με ελαφρώς ανεβασμένες τις συστασεις λόγω της απουσίας του αζώτου. Τέλος, κατά την τεταρτη φάση επιτυγχάνεται μια φάση ενίσχυσης (boost), διατηρώντας αναλογία μεθάνιο (CH_4) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), σε αναλογία περίπου 75/25.

Στο δεξί διάγραμμα παρουσιάζεται η σύσταση του παραγόμενου αερίου προϊόντος, δηλαδή του αναβαθμισμένου βιοαερίου, κατά τη διάρκεια των ίδιων φάσεων. Στην πρώτη φάση παρατηρείται ανοδική παραγωγή μεθανίου (CH_4) ενώ το υδρογόνο (H_2) καταναλώνεται και από ποσοστό 60% καταλήγει με την αναβάθμιση να κυμαίνεται στα 20% του παραγόμενου βιοαερίου, ενώ το CO_2 παραμένει σχεδόν σταθερό. Στη δεύτερη φάση, παρόλο που δεν υπάρχει καθόλου CH_4 στην τροφοδοσία, η συσταση του μεθανίου κυμαίνεται κοντά στο 20%. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι το παραγόμενο CH_4 προκύπτει από την αναγωγή του CO_2 μέσω του H_2 , μέσω μικροβιακής μεθανογένεσης. Το CO_2 μειώνεται σταδιακά, ενώ το H_2 μειώνεται πιο έντονα, υποδεικνύοντας την κατανάλωσή του. Στην τρίτη φάση, η σύσταση του παραγόμενου αερίου χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε CH_4 και πολύ χαμηλή συγκέντρωση CO_2 , επιβεβαιώνοντας την αποτελεσματική αναβάθμιση του βιοαερίου σε πιο χαμηλές ροές απ' ό,τι στην πρώτη φάση. Τέλος, κατά τη φάση ενίσχυσης, η ποιότητα του παραγόμενου βιοαερίου βελτιώνεται ακόμη περισσότερο. Το μεθάνιο ξεπερνά το 90% κατ' όγκο, ενώ το CO_2 σχεδόν μηδενίζεται, υποδεικνύοντας ένα προϊόν υψηλής ενεργειακής αξίας.

Συνολικά, η ανάλυση των διαγραμμάτων αποδεικνύει την ικανότητα του συστήματος να προσαρμόζεται στις διαφορετικές συνθήκες τροφοδοσίας και να παράγει βιοαέριο υψηλής καθαρότητας. Η φάση χωρίς παρουσία CH_4 στην είσοδο επιβεβαιώνει την ενεργή βιομεθανογένεση, ενώ η συνεχής μείωση του CO_2 και η αύξηση του CH_4 στο τελικό προϊόν αποτελούν ενδείξεις επιτυχημένης αναβάθμισης. Ο TBR αντιδραστήρας αποδεικνύεται κατάλληλος όχι μόνο για την επεξεργασία αλλά και για την παραγωγή βιοαερίου με ενεργειακή αξιοποίηση.



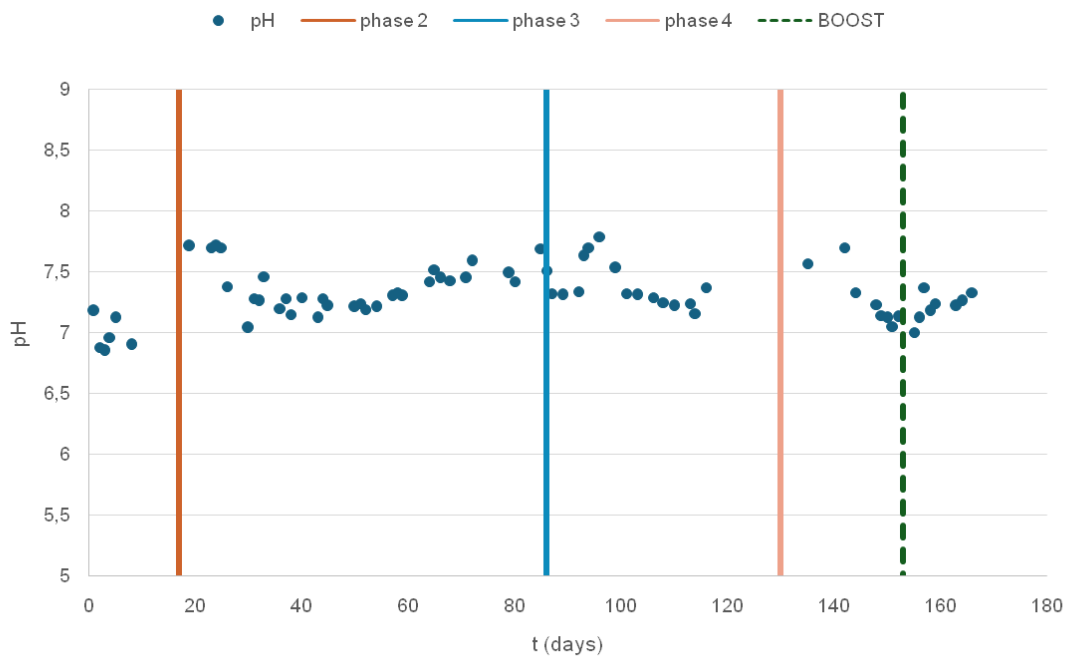
Διάγραμμα 4 Απεικόνιση συστασεων αερίων εισόδου σε κάθε φάση λειτουργίας.



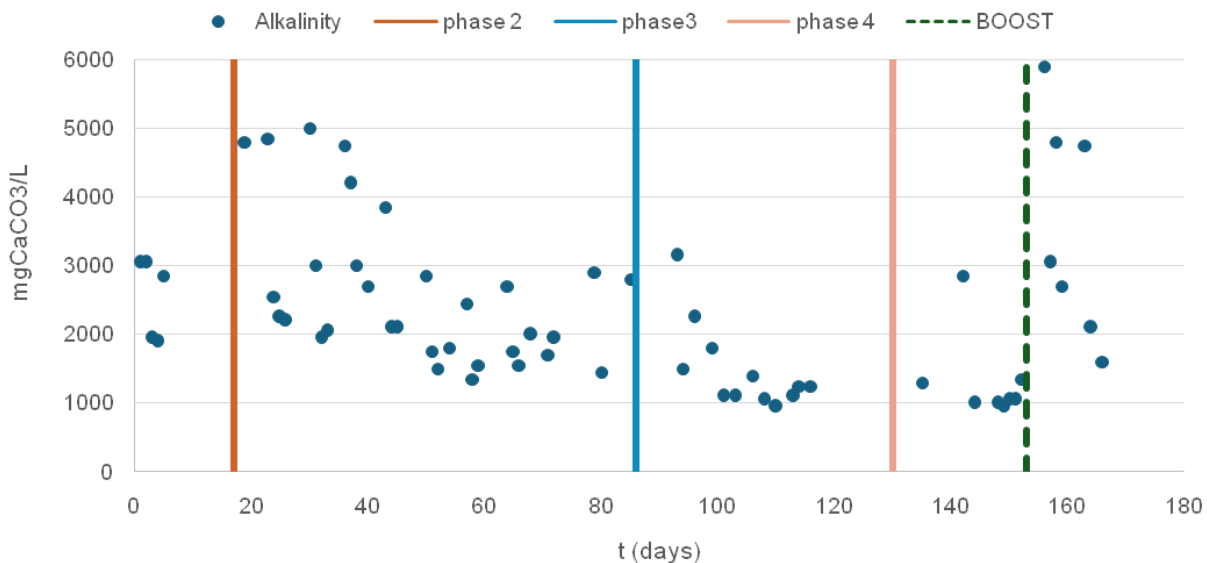
Διάγραμμα 5: Απεικόνιση συστασεων αερίων εξόδου σε κάθε φάση λειτουργίας.

Ενότητα 4.6Η και αλκαλικότητα

Στα διαγράμματα 6 και 7 αποτυπώνεται η χρονική εξέλιξη δύο κρίσιμων παραμέτρων του υγρού μέσου εντός του αντιδραστήρα, συγκεκριμένα του pH και της αλκαλικότητας, κατά τη διάρκεια των πειραματικών δοκιμών. Η παρακολούθηση αυτών των παραμέτρων είναι ιδιαίτερης σημασίας, καθώς συνδέονται άμεσα με τη σταθερότητα και την αποδοτικότητα της μικροβιακής δραστηριότητας. Η τιμή του pH επηρεάζει έντονα τη δράση των μεθανογόνων μικροοργανισμών και άλλων αναερόβιων πληθυσμών, ενώ η αλκαλικότητα λειτουργεί ως ρυθμιστικό σύστημα που αποτρέπει απότομες διακυμάνσεις του pH. Με την ανάλυση των μεταβολών αυτών των δεικτών κατά τις διάφορες φάσεις λειτουργίας, μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την σταθερότητα του συστήματος, την ικανότητά του να αντιστέκεται σε μεταβολές φορτίου και την ανάγκη πιθανής εξωτερικής ρύθμισης για τη διατήρηση ευνοϊκών συνθηκών για τη μεθανογένεση.



Διάγραμμα 6 Μεταβολή του pH του υγρού μέσου συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 7 Μεταβολή της αλκαλικότητας του υγρού μέσου συναρτήσει του χρόνου

4.6.1. Φάση 1

Κατά την αρχική φάση, το pH κυμαίνεται σε τιμές γύρω στο 7, γεγονός που υποδεικνύει σχετικά ουδέτερες συνθήκες, ευνοϊκές για την αναερόβια χώνευση. Παράλληλα, κατά τις πρώτες ημέρες λειτουργίας του συστήματος – και πιο συγκεκριμένα την 4η και 5η ημέρα – παρατηρείται μείωση της αλκαλικότητας του υγρού μέσου σε τιμές περίπου 2000 mgCaCO₃/L. Η αλκαλικότητα, η οποία λειτουργεί ως βασικός ρυθμιστικός παράγοντας για την αποφυγή οξίνισης, εμφανίζει ευαισθησία στις μεταβολές της σύστασης των παραγόμενων αερίων. Η συγκεκριμένη πτώση της αλκαλικότητας φαίνεται να σχετίζεται με την αντίστοιχη μείωση του ποσοστού διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στο παραγόμενο αέριο, το οποίο κατά τις ίδιες ημέρες κυμάνθηκε μόλις στο 2,4% και 2,9%. Τα ποσοστά αυτά είναι εμφανώς χαμηλότερα σε σύγκριση με εκείνα των υπόλοιπων ημερών, όπου το CO₂ κυμαινόταν σταθερά γύρω στο 6,8%–6,9%.

4.6.2. Φάση 2

Κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα, η σύσταση του εισερχόμενου αερίου διαφοροποιείται σημαντικά, καθώς τροφοδοτείται πλέον αποκλειστικά με CO₂, H₂ και N₂, χωρίς την παρουσία μεθανίου. Αυτή η μεταβολή επηρεάζει άμεσα τη δυναμική του συστήματος, με έντονες επιπτώσεις τόσο στο pH του υγρού μέσου όσο και στην αλκαλικότητα.

Όπως απεικονίζεται στο σχετικό διάγραμμα, κατά την είσοδο στη δεύτερη φάση, παρατηρείται πτώση της τιμής του pH, η οποία σταθεροποιείται γύρω στο 7,2. Η ελαφρά αυτή όξυνση του περιβάλλοντος μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη παρουσία CO₂ στο σύστημα. Το διοξείδιο του άνθρακα, όταν διαλυθεί στο υδατικό περιβάλλον, σχηματίζει ανθρακικό οξύ (H₂CO₃), το

οποίο μειώνει το pH μέσω της παραγωγής ιόντων H^+ . Η ισορροπία αυτή συνδέεται άμεσα με τη ρυθμιστική ικανότητα του μέσου, η οποία εκφράζεται από την αλκαλικότητα.

Η αλκαλικότητα, όπως φαίνεται στο αντίστοιχο διάγραμμα, παρουσιάζει πτωτική πορεία στη διάρκεια της δεύτερης φάσης. Από αρχικές τιμές της τάξης των 3000–5000 mgCaCO₃/L, υποχωρεί σταδιακά σε επίπεδα κάτω των 2000 mgCaCO₃/L. Η μείωση αυτή υποδηλώνει τη συνεχή κατανάλωση των ρυθμιστικών ενώσεων του μέσου (κυρίως όξινων ανθρακικών και ανθρακικών ιόντων), προκειμένου να διατηρηθεί το pH εντός αποδεκτών ορίων παρά την αυξημένη παροχή CO₂. Η εξάντληση αυτών των ενώσεων μειώνει την ικανότητα του συστήματος να αντιστέκεται σε περαιτέρω οξίνιση, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει τη σταθερότητα της μικροβιακής κοινότητας και την απόδοση των αντιδράσεων.

Ένα ακόμα ενδιαφέρον στοιχείο αποτελεί η σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης CO₂ στο αέριο εξόδο, η οποία από περίπου 10% υποχωρεί σταδιακά στο 4%. Το φαινόμενο αυτό ενδέχεται να οφείλεται είτε στην αυξημένη κατανάλωση CO₂ από την μικροβιακή κοινότητα μέσω διεργασιών όπως η υδρογόνοτροφη μεθανογένεση ($CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$), είτε σε φαινόμενα απορρόφησης του CO₂ στο υδατικό περιβάλλον. Η μείωση του CO₂ στην έξοδο συνδέεται επίσης με την ενίσχυση της σταθερότητας του pH, καθώς λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα διαφεύγει προς το παραγόμενο αέριο, επιτρέποντας στο σύστημα να ανακτήσει μέρος της αλκαλικής του ισορροπίας.

Συνοψίζοντας, η δεύτερη φάση χαρακτηρίζεται από ένα ευαίσθητο μεταβατικό στάδιο όπου ο αντιδραστήρας προσαρμόζεται στην απουσία μεθανίου και στη νέα σύνθεση των εισερχόμενων αερίων. Η πτώση της αλκαλικότητας και η σχετική σταθεροποίηση του pH καταδεικνύουν τη σημασία της επάρκειας ρυθμιστικών συστημάτων εντός του μέσου για την αποφυγή όξινων διαταραχών, οι οποίες θα μπορούσαν να αναστείλουν τη μικροβιακή δραστηριότητα και να επηρεάσουν τη συνολική αποδοτικότητα του συστήματος.

4.6.3 Φάση 3

Κατά τη φάση 3, το pH παρουσιάζει μια τάση ανάκαμψης και σταθεροποίησης σε ελαφρώς υψηλότερες τιμές (περίπου 7,4–7,6), γεγονός που υποδηλώνει ότι η μικροβιακή κοινότητα προσαρμόστηκε στις νέες συνθήκες και πιθανόν ξεκίνησε πιο έντονη βιομεθανογένεση, η οποία συνοδεύεται από κατανάλωση CO₂. Στην τρίτη φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα, όπου εκτός από τα αέρια CO₂, H₂ και N₂ προστίθεται και σύνθετο υπόστρωμα, παρατηρείται σταδιακή και σταθερή μείωση της αλκαλικότητας. Οι αρχικές τιμές, που βρίσκονταν στην περιοχή των 2000–3000 mgCaCO₃/L, μειώνονται προοδευτικά, φτάνοντας κάτω από τα 1000 mgCaCO₃/L. Η πτώση αυτή πιθανότατα σχετίζεται με την αυξημένη βιολογική δραστηριότητα που προκαλεί η εισαγωγή του σύνθετου υποστρώματος, καθώς και με τη μεταβολική παραγωγή όξινων ενώσεων, η οποία καταναλώνει τα ρυθμιστικά αποθέματα του συστήματος. Η τάση αυτή υποδηλώνει ότι το σύστημα σταδιακά χάνει μέρος της ικανότητάς του να

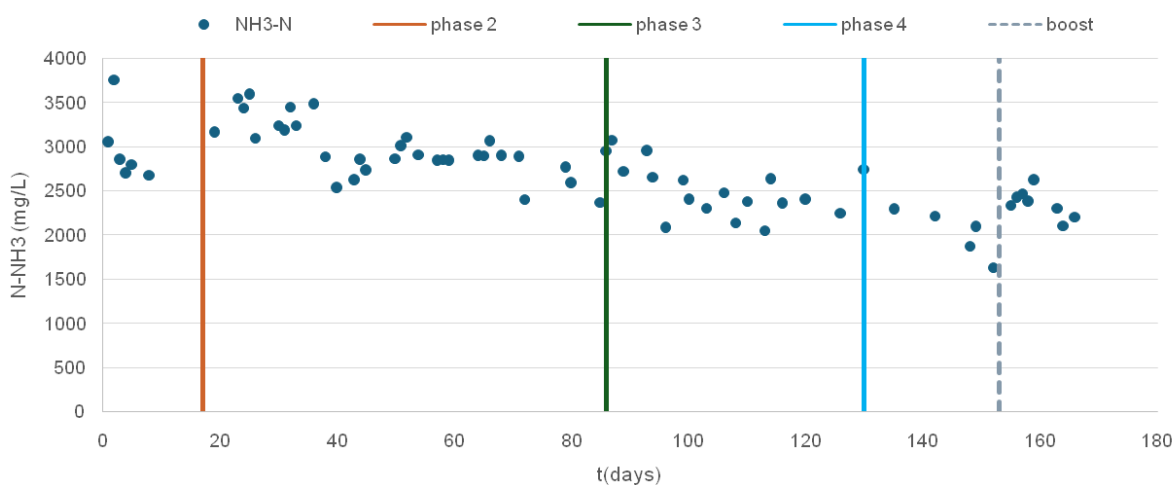
απορροφά χημικές διαταραχές, καθιστώντας κρίσιμη τη συνεχή παρακολούθηση της αλκαλικότητας.

4.6.4 Φάση 4

Στη φάση 4 το pH παραμένει σε σχετικά σταθερό επίπεδο, αν και παρατηρείται σταδιακή πτώση προς τις τελευταίες ημέρες της φάσης, ενδεχομένως λόγω μεταβολών στην παραγωγή οξέων ή κορεσμού της ρυθμιστικής ικανότητας του μέσου. Τέλος, με την προσθήκη 2 lt εμβολιαζομένου μέσου και 84g αμμωνίας το pH δείχνει τάσεις ανάκαμψης, στοιχείο που ενδεχομένως μαρτυρά την αποκατάσταση της μικροβιακής ισορροπίας.

Συνολικά, η παρακολούθηση της εξέλιξης του pH κατά την πορεία των πειραμάτων αποκαλύπτει τη στενή σχέση ανάμεσα στις λειτουργικές φάσεις, τη σύσταση των εισερχόμενων αερίων και τη σταθερότητα του βιολογικού συστήματος, ενισχύοντας την ανάγκη συνεχούς παρακολούθησης και ελέγχου αυτού του κρίσιμου παραμέτρου.

Ενότητα 4.7 Αμμωνιακό Άζωτο



Διάγραμμα 8 Μεταβολή της συγκέντρωσης N-NH3 στο υγρό μέσο συναρτήσει του χρόνου

Στο εξεταζόμενο διάγραμμα παρατηρείται μία συνεχής και προοδευτική μείωση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου σε όλες τις φάσεις λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί σε συνδυασμό φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα εντός του συστήματος.

Αρχικά, ένας βασικός παράγοντας που συμβάλλει στη μείωση της συγκέντρωσης είναι η παραγωγή μεταβολικού νερού, το οποίο προκύπτει από τη δραστηριότητα των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων μικροοργανισμών. Η αντίδραση τους με υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα για την παραγωγή μεθανίου συνοδεύεται από το σχηματισμό νερού,

αυξάνοντας τον συνολικό όγκο του υγρού μέσου στον αντιδραστήρα. Η σταδιακή αυτή αύξηση του υγρού όγκου οδηγεί σε φαινόμενο αραίωσης της αμμωνίας, με αποτέλεσμα τη μείωση της καταγεγραμμένης συγκέντρωσής της.

Δευτερευόντως, ένα μικρό ποσοστό της αμμωνίας απομακρύνεται από το σύστημα σε αέρια μορφή, συμπαρασυρόμενο από τα παραγόμενα αέρια προϊόντα, κυρίως μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Ωστόσο, όπως τεκμηριώνεται και παρακάτω, ο μηχανισμός αυτός φαίνεται να συμβάλλει ελάχιστα στη συνολική μείωση του αμμωνιακού αζώτου.

Ο σημαντικότερος, ωστόσο, μηχανισμός μείωσης φαίνεται να είναι η βιολογική κατανάλωση του αμμωνιακού αζώτου από τη μικροβιακή κοινότητα του αντιδραστήρα. Το αμμωνιακό άζωτο λειτουργεί ως η μοναδική διαθέσιμη πηγή αζώτου για τη σύνθεση κυτταρικού υλικού και την εν γένει ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Κατά συνέπεια, ένα μεγάλο μέρος της πτώσης στη συγκέντρωση της αμμωνίας αποδίδεται στη βιοσύνθεση και τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, όπως περιγράφεται και στο θεωρητικό υπόβαθρο, υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου επιδρούν ανασταλτικά στη δραστηριότητα των οξεοκλαστικών μικροοργανισμών, ενώ παράλληλα εμποδίζουν τη βιοσύνθεση πτητικών λιπαρών οξέων (VFA), με κυριότερο το οξικό οξύ. Πράγματι, η διατήρηση της συγκέντρωσης σε επίπεδα άνω των 2000 mg/L είχε ως αποτέλεσμα την πλήρη αναστολή της παραγωγής οξικού οξέος, ενώ παρατηρήθηκε μερική αναστολή της ανάπτυξης της οξεοκλαστικής μικροχλωρίδας.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος, ο στόχος ήταν η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου να διατηρείται μεταξύ 2500 και 4000 mg/L, εύρος που θεωρείται κατάλληλο για την ισορροπημένη ανάπτυξη της μικροβιακής κοινότητας χωρίς έντονα ανασταλτικά φαινόμενα. Η επίδραση της υψηλής συγκέντρωσης γίνεται εμφανής κατά την 150η ημέρα λειτουργίας, όπως αποτυπώνεται στο διάγραμμα 3. Τη συγκεκριμένη ημέρα, η απόδοση του μεθανίου ήταν 1,62, ενώ ο βαθμός μετατροπής του CO₂ ανερχόταν στο 0,77. Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν ότι, παρά την αναστολή των οξεοκλάστων, μέρος του οξικού οξέος που είχε ήδη παραχθεί οδηγήθηκε σε μετατροπή προς μεθάνιο μέσω της οξεοκλαστικής οδού. Η επιπλέον παραγωγή μεθανίου σε σχέση με το θεωρητικά αναμενόμενο από τη δράση μόνο των υδρογονοτροφικών μικροοργανισμών αποτελεί ένδειξη της συμμετοχής της οξεοκλαστικής μεταβολικής οδού.

Η συγκεκριμένη παρατήρηση επιβεβαιώνει ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου δεν επιφέρουν πλήρη αναστολή των οξεοκλάστων, αλλά περιορίζουν τη δραστηριότητά τους, επηρεάζοντας τη δυναμική της παραγωγής μεθανίου και οξικού οξέος στο σύστημα.

Ιδιαίτερη σημασία παρουσιάζει η 152η ημέρα του πειράματος, κατά την οποία πραγματοποιήθηκε προσθήκη 84g NH₄Cl στον αντιδραστήρα, με σκοπό την ενίσχυση της μικροβιακής κοινότητας σε άζωτο, δεδομένου ότι η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου είχε

υποχωρήσει κάτω από τα επιθυμητά επίπεδα. Όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα 8, η προσθήκη αυτή είχε ως αποτέλεσμα την παύση της καθοδικής πορείας της συγκέντρωσης και τη σταθεροποίησή της. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ότι η απομάκρυνση αμμωνίας με αέρια προϊόντα δεν αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό απώλειας, επιβεβαιώνοντας πως οι κύριες αιτίες παραμένουν η αραιώση λόγω μεταβολικού νερού και η καταναλωτική δράση των μικροοργανισμών για την κάλυψη των βιολογικών τους αναγκών.

Συνοψίζοντας, η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στο αναερόβιο σύστημα επηρεάζεται από ένα πλέγμα διεργασιών, με πρωτεύοντα ρόλο να διαδραματίζουν η βιολογική κατανάλωση και η υδροαραιώση. Η κατανόηση αυτών των μηχανισμών είναι κρίσιμη για τη βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα και την αποδοτική παραγωγή μεθανίου με παράλληλη αποφυγή ανασταλτικών φαινομένων.

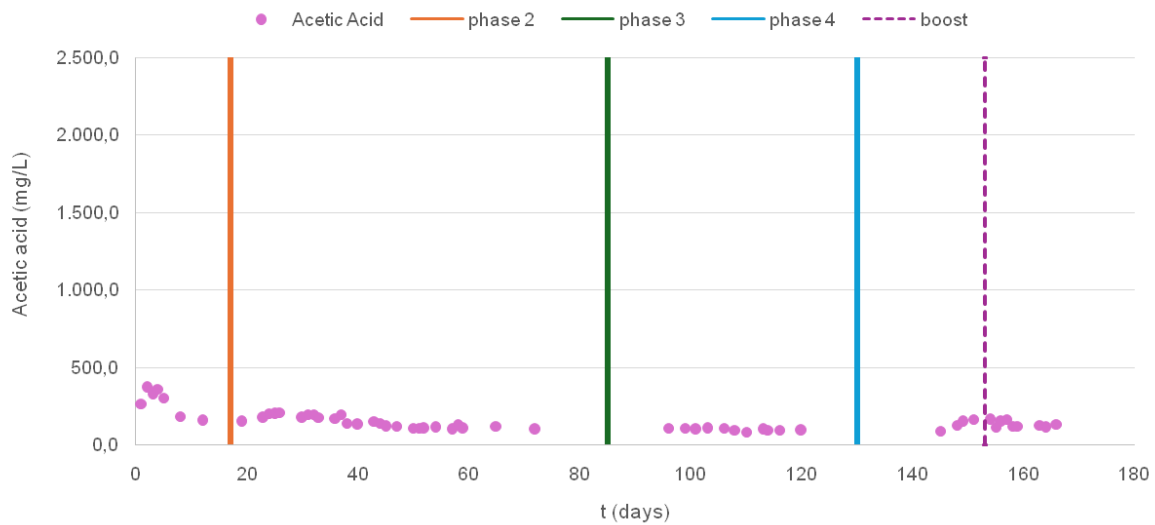
Ενότητα 4.8 Πτητικά Λιπαρά Οξέα

Στο Διάγραμμα 9 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του οξικού οξέος κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου, ενώ στο Διάγραμμα 10 αποτυπώνεται η πορεία συγκέντρωσης άλλων πτητικών λιπαρών οξέων, συγκεκριμένα του προπιονικού, του ισοβουτυρικού, του βουτυρικού και του ισοβαλερικού οξέος. Από τη συνολική ανάλυση των δεδομένων προκύπτει ότι τα δύο πτητικά λιπαρά οξέα που επικράτησαν καθ' όλη τη διάρκεια των φάσεων λειτουργίας ήταν το οξικό και το προπιονικό οξύ. Τα υπόλοιπα οξέα παρέμειναν σε χαμηλές συγκεντρώσεις, συγκεκριμένα κάτω από τα 250 mg/L, και δεν φαίνεται να διαδραμάτισαν κρίσιμο ρόλο στη συνολική μεταβολική δραστηριότητα του συστήματος.

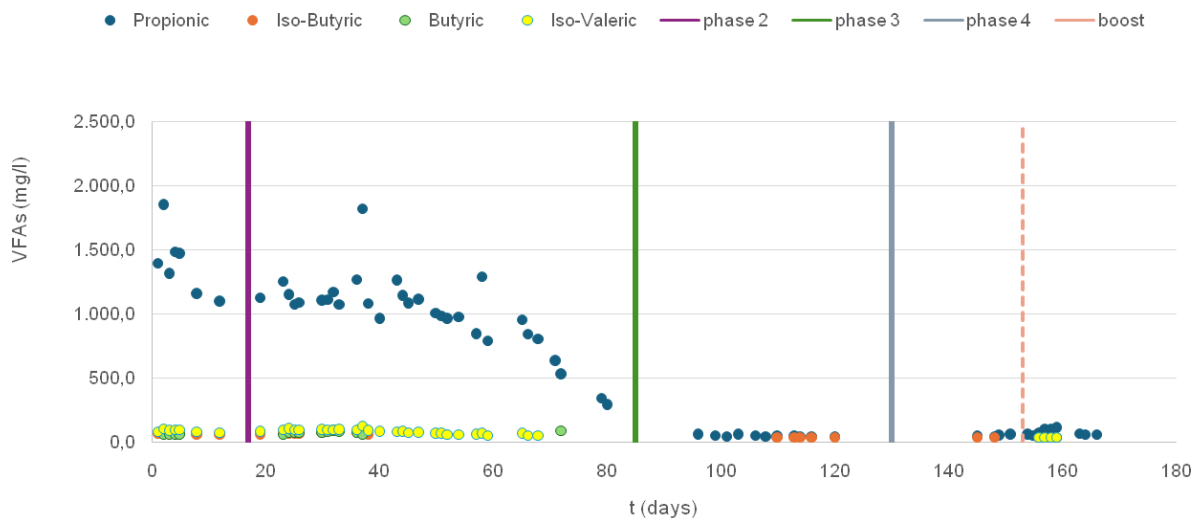
Η παρουσία οξικού οξέος αποδίδεται κυρίως στη δράση των ομοξεογόνων βακτηρίων, τα οποία αποτελούν σημαντικό μέρος της ζυμωτικής μικροβιακής κοινότητας και ευθύνονται για τη μετατροπή των οργανικών υποστρωμάτων σε οξικό οξύ. Αντίστοιχα, η παραγωγή προπιονικού οξέος είναι πιθανό να σχετίζεται με μηχανισμούς επιμήκυνσης της ανθρακικής αλυσίδας, γεγονός που υποδεικνύει εναλλακτικές μεταβολικές οδούς, ιδίως σε φάσεις όπου μεταβάλλεται η διαθεσιμότητα των υποστρωμάτων ή η μικροβιακή σύνθεση.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, παρά την ανασταλτική επίδραση της υψηλής συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου, παρατηρείται σταδιακή κατανάλωση του οξικού οξέος, η οποία αποδίδεται στη δράση των οξεοκλαστικών μεθανογόνων μικροοργανισμών. Οι μικροοργανισμοί αυτοί είναι ικανοί να μετατρέπουν το οξικό οξύ σε μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), ακόμα και υπό δυσμενείς συνθήκες. Είναι γνωστό ότι η οξειδωση του οξικού οξέος προς CH_4 και CO_2 μέσω της οξεοκλαστικής οδού είναι θερμοδυναμικά μη ευνοϊκή εκτός εάν διατηρείται χαμηλή μερική πίεση υδρογόνου (H_2). Στο πλαίσιο του συγκεκριμένου πειράματος, οι μετρήσεις κατέδειξαν ότι η συγκέντρωση του H_2 διατηρήθηκε σε χαμηλά επίπεδα κατά το μεγαλύτερο μέρος της λειτουργίας, διευκολύνοντας έτσι τη λειτουργία της οξεοκλαστικής μεταβολικής οδού.

Συνοψίζοντας, η ανάλυση των πτητικών λιπαρών οξέων επιβεβαιώνει ότι το οξικό και το προπιονικό οξύ αποτέλεσαν τα κυρίαρχα ενδιάμεσα προϊόντα ζύμωσης στο αναερόβιο σύστημα. Η συμπεριφορά τους επηρεάστηκε άμεσα από την παρουσία και τη δράση των αντίστοιχων μεταβολικών ομάδων μικροοργανισμών, αλλά και από τις λειτουργικές συνθήκες, όπως η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου και η μερική πίεση υδρογόνου. Παρά τους τεχνικούς περιορισμούς στη συλλογή δεδομένων, τα ευρήματα αυτά συνεισφέρουν ουσιαστικά στην κατανόηση της μικροβιακής δυναμικής του αντιδραστήρα και στην αποτίμηση της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας αναερόβιας χώνευσης.



Διάγραμμα 9 Μεταβολή της συγκέντρωσης του οξικού οξέος στο υγρό μέσο σε συνάρτηση με τον χρόνο



Διάγραμμα 10 Εξέλιξη της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων στο υγρό μέσο σε συνάρτηση με τον χρόνο

Βάσει των δεδομένων που παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 9 και 10, παρατηρείται ότι, καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου, οι συγκεντρώσεις των πτητικών λιπαρών οξέων παραμένουν γενικά σε χαμηλά επίπεδα. Εξάίρεση αποτελεί το προπιονικό οξύ, το οποίο εμφανίζει σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σύγκριση με τα υπόλοιπα VFA, όπως το ισοβουτυρικό, το βουτυρικό και το ισοβαλερικό, που διατηρούνται σε επίπεδα μικρότερα των 250 mg/L.

Η σχετικά αυξημένη συγκέντρωση του προπιονικού οξέος ενδέχεται να σχετίζεται με την επικράτηση μικροοργανισμών που ακολουθούν τη μεταβολική οδό της επιμήκυνσης της ανθρακικής αλυσίδας ή άλλες ζυμωτικές διεργασίες οι οποίες ευνοούνται από την παρουσία συγκεκριμένων υποστρωμάτων ή από συνθήκες περιορισμένου pH και υψηλής συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου. Το προπιονικό οξύ, σε αντίθεση με το οξικό, καταναλώνεται πιο δύσκολα από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, γεγονός που εξηγεί την αρχικά αυξημένη του συγκέντρωση.

Ωστόσο, με την πάροδο του χρόνου, παρατηρείται σταδιακή πτώση της συγκέντρωσής του, κάτι που ενδέχεται να αποδίδεται είτε στη βελτίωση των συνθηκών του αντιδραστήρα (π.χ. σταθεροποίηση pH, μείωση αμμωνίας) είτε στην προσαρμογή της μικροβιακής κοινότητας που οδηγεί στην ενεργοποίηση μεταβολικών οδών ικανών να διασπάσουν το προπιονικό οξύ, όπως μέσω της συνδυασμένης δράσης οξειδωτικών βακτηρίων και υδρογονοτροφικών μεθανογόνων σε συνθήκες χαμηλής μερικής πίεσης υδρογόνου.

Συνεπώς, η συμπεριφορά του προπιονικού οξέος αποτελεί σημαντικό δείκτη της δυναμικής και της σταθερότητας του συστήματος, αλλά και της λειτουργικής επάρκειας της μικροβιακής κοινότητας, ιδίως σε φάσεις αυξημένης τοξικότητας λόγω αμμωνίας.

Ενότητα 4.10 Φωσφορικά

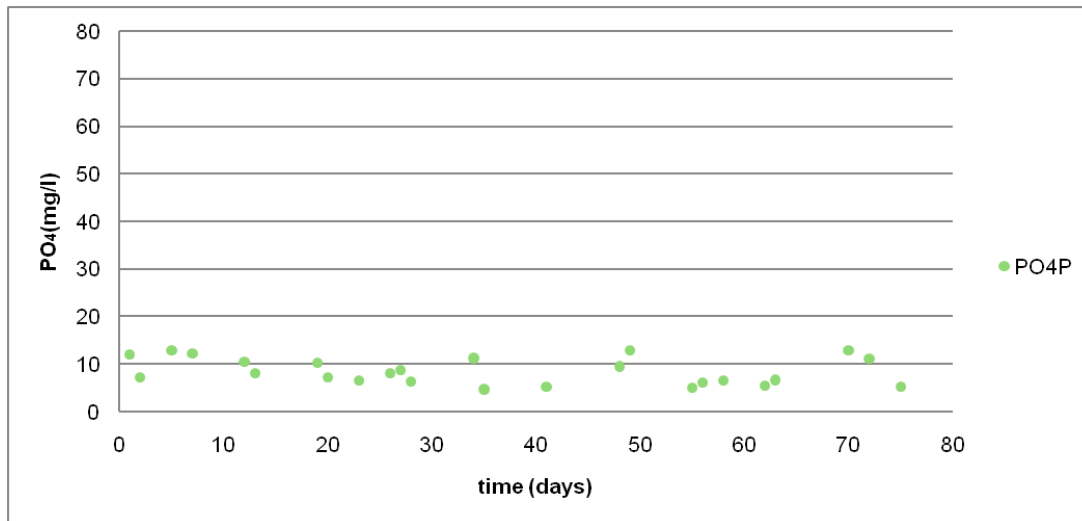
Κατά τη διάρκεια της δεύτερης και τρίτης φάσης του πειράματος πραγματοποιήθηκε συστηματική παρακολούθηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στο υγρό μέσο, με τη χρήση φωτομέτρου. Η συγκεκριμένη ανάλυση κρίθηκε απαραίτητη, καθώς τα φωσφορικά αποτελούν βασικό θρεπτικό συστατικό για τη μικροβιακή ανάπτυξη και, επομένως, η πιθανή μεταβολή της συγκέντρωσής τους θα μπορούσε να επηρεάσει τη βιολογική δραστηριότητα του συστήματος.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις παρουσιάζονται στο αντίστοιχο διάγραμμα παρακάτω (διαγράμμα 11) και καταδεικνύουν ότι τα επίπεδα φωσφορικών παρέμειναν σε χαμηλές και σταθερές τιμές καθ' όλη τη διάρκεια των δύο φάσεων. Η σταθερότητα αυτή υποδηλώνει ότι οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα δεν επηρέασαν σημαντικά τη συγκέντρωση των φωσφορικών στο υγρό μέσο.

Η παρατήρηση αυτή μπορεί να ερμηνευθεί με δύο τρόπους: είτε η μικροβιακή κοινότητα κατανάλωνε τα φωσφορικά με σταθερό ρυθμό, συμβαδίζοντας με την παροχή ή την

ενσωματωμένη ποσότητα του θρεπτικού, είτε το σύστημα βρισκόταν σε ισορροπία ως προς τη διαθεσιμότητα και την κατανάλωση φωσφόρου. Επιπλέον, η απουσία απότομων διακυμάνσεων ή έντονων αποκλίσεων ενισχύει την υπόθεση ότι δεν υπήρξε κάποια εξωτερική ή εσωτερική μεταβολή που να επηρέασε τον κύκλο του φωσφόρου στο σύστημα.

Συμπερασματικά, η παρακολούθηση των φωσφορικών κατέδειξε πως, κατά τις εν λόγω φάσεις του πειράματος, ο φωσφόρος δεν αποτέλεσε περιοριστικό παράγοντα για τη λειτουργία του αντιδραστήρα, ούτε φαίνεται να συνδέεται άμεσα με τις παρατηρούμενες μεταβολές στην απόδοση ή στη σύσταση της μικροβιακής κοινότητας.



Διάγραμμα 11 Μεταβολή της συγκέντρωσης φωσφορικών στο υγρό μέσο σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά τη δεύτερη και τρίτη φάση του πειράματος.

Ενότητα 4.11 Προσθήκη θρεπτικών συστατικών

Κατά το πρώτο μισό της φάσης 4 του πειράματος, και συγκεκριμένα την ημέρα 151, πραγματοποιήθηκε προσθήκη θρεπτικών συστατικών στο σύστημα, με σκοπό την ενίσχυση της μικροβιακής δραστηριότητας και την πιθανή βελτίωση της λειτουργίας του αντιδραστήρα. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε βασίστηκε στη μελέτη των Seifertetal., 2014[83], με τη διαφοροποίηση ότι δεν περιλάμβανε τα άλατα $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $\text{NaSeO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

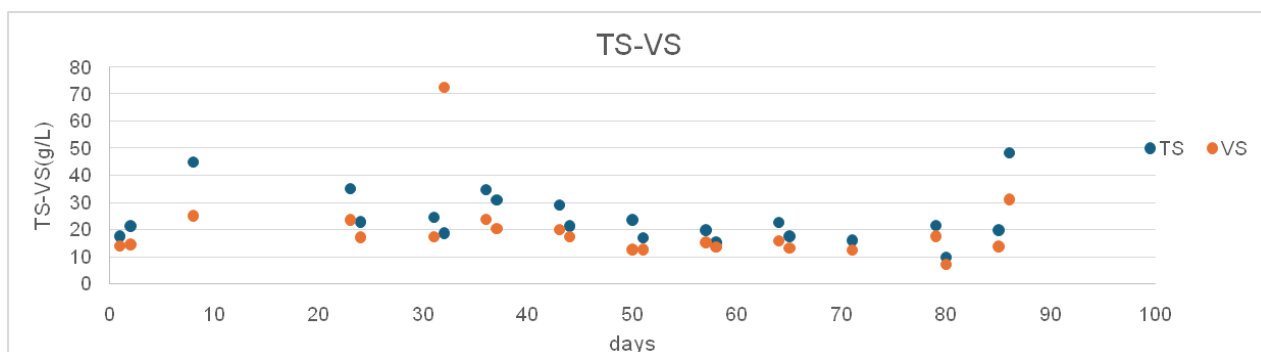
Η τελική σύσταση του διαλύματος ήταν η εξής:

- EDTA: 0,75 g/L
- $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 0,75 g/L
- $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 9,0 mg/L
- $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 1,5 mg/L
- $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0,187 mg/L
- K_2HPO_4 : 0,187 mg/L

Ωστόσο, όπως προκύπτει από την ανάλυση των διαγραμμάτων στις προηγούμενες ενότητες, η προσθήκη των παραπάνω στοιχείων δεν οδήγησε σε εμφανή βελτίωση της λειτουργίας του συστήματος. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα μικροθρεπτικά και μακροθρεπτικά στοιχεία δεν αποτελούσαν περιοριστικό παράγοντα για τη βιολογική δραστηριότητα ή την αποδοτικότητα του αντιδραστήρα στις συνθήκες που επικρατούσαν. Συνεπώς, είναι πιθανό ότι η μικροβιακή κοινότητα διέθετε ήδη επαρκή αποθέματα των συγκεκριμένων στοιχείων ή ότι οι δυσμενείς παράμετροι της λειτουργίας οφείλονταν σε άλλους, μη θρεπτικούς, παράγοντες.

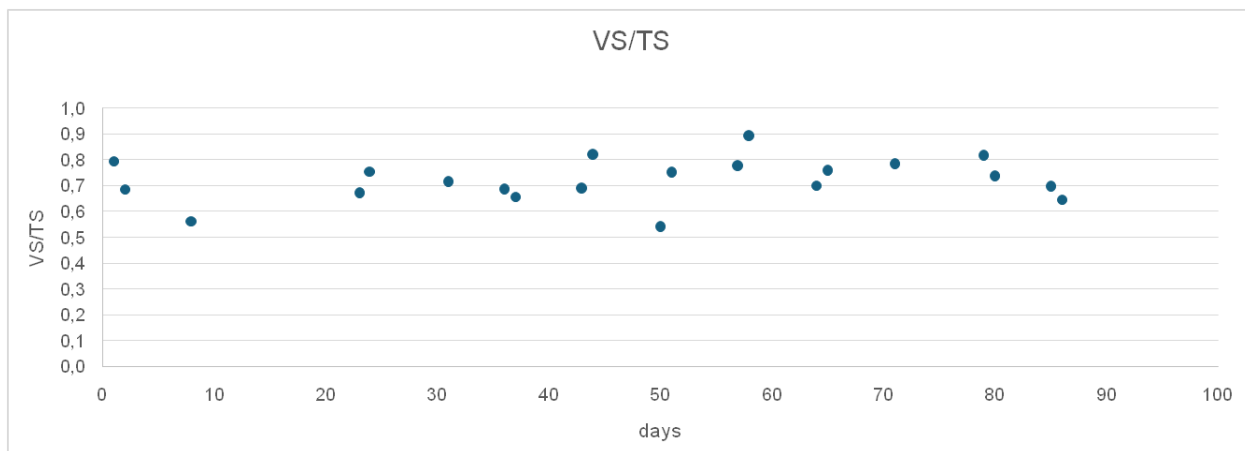
Ενότητα 4.12 Ολικά Στερεά (TS) και πτητικά Στερεά (VS)

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν τα ολικά στερεά (Total Solids – TS) και τα πτητικά στερεά (Volatile Solids – VS) του συστήματος αποτυπώνονται στο Διάγραμμα 12. Οι δύο αυτές παράμετροι παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τη γενική σταθερότητα του αντιδραστήρα και την οργανική φόρτιση που δέχεται. Τα ολικά στερεά αντιπροσωπεύουν τη συνολική περιεκτικότητα του δείγματος σε ανόργανη και οργανική ύλη, ενώ τα πτητικά στερεά αντιστοιχούν στο βιοαποικοδομήσιμο ή οργανικό κλάσμα του συνόλου των στερεών.



Διάγραμμα 12 Διακύμανση της συγκέντρωσης των TS και VS στο υγρό μέσο καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος

Στο Διάγραμμα 13 παρουσιάζεται η εξέλιξη του λόγου VS/TS σε συνάρτηση με τον χρόνο. Ο λόγος αυτός αποτελεί έναν σημαντικό δείκτη για την εκτίμηση της ποιότητας και της αναλογίας οργανικής ύλης στο σύστημα. Σταθερές ή σχετικά υψηλές τιμές του λόγου VS/TS υποδεικνύουν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των στερεών είναι οργανικής φύσης και επομένως δυνητικά αποικοδομήσιμο από τη μικροβιακή κοινότητα, κάτι που είναι επιθυμητό για την αποτελεσματική παραγωγή βιοαερίου. Αντίθετα, πτωτικές τάσεις ή σημαντικές διακυμάνσεις ενδέχεται να υποδεικνύουν είτε αύξηση της ανόργανης ύλης στο σύστημα είτε μεταβολές στην αποδοτικότητα της διεργασίας βιοαποικοδόμησης.



Διάγραμμα 13 Χρονική εξέλιξη του λόγου πηκτικών προς ολικά στερεά (VS/TS) στο υγρό μέσο του αντιδραστήρα

Η παρακολούθηση των δύο αυτών δεικτών σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες φυσικοχημικές και βιολογικές παραμέτρους συμβάλλει στη συνολική αξιολόγηση της απόδοσης του αντιδραστήρα και στην κατανόηση των μεταβολών που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του.

Κεφάλαιο 5: Σύγκριση αποτελεσμάτων με βιβλιογραφία

Κρίνεται ιδιαίτερα χρήσιμη η συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της παρούσας πειραματικής μελέτης με εκείνα της μελέτης των Strübingetal., 2017^[84], καθώς υφίστανται σημαντικές ομοιότητες τόσο στη διαμόρφωση της πειραματικής διάταξης όσο και στις γενικές συνθήκες λειτουργίας. Αξίζει να σημειωθεί πως η συγκεκριμένη μελέτη αποτελεί μία από τις πιο επιτυχημένες εφαρμογές συστήματος τύπου TrickleBedReactor (TBR) για τη βιομεθανοποίηση, με απόδοση μεθανίου έως 98% και παραγωγικότητα 15,4 m³/(m³_trickle_bed·d).

Παρακάτω παρατίθεται αναλυτικά η σύγκριση των δύο μελετών, εστιάζοντας στις βασικές διαφοροποιήσεις που ενδέχεται να δικαιολογούν και τις αποκλίσεις στα αποτελέσματα.

Πίνακας 13: Σύγκριση όγκου και είδους πληρωτικών υλικών μεταξύ της παρούσας μελέτης και της μελέτης των Strübingetal., 2017

Παράμετρος	Παρούσα μελέτη	Strübing et al., 2017
Συνολικός όγκος πληρωτικών υλικών (L)	51	58,1
Πληρωτικά χαμηλής ειδικής επιφάνειας (L)	36	29,05
Ειδική επιφάνεια (m ² /m ³)	420	313
Πληρωτικά υψηλής ειδικής επιφάνειας (L)	15	29,05
Ειδική επιφάνεια (m ² /m ³)	955	859

Ενεργός όγκος αντιδραστήρα (L)	42,9	48,05
Λόγος όγκου αερίου / tricklebed (L/L)	0,841	0,827

Η διαφοροποίηση στον λόγο και την επιλογή των πληρωτικών υλικών στην παρούσα εργασία προέκυψε από εμπειρικά δεδομένα προηγούμενης έρευνας[87]], η οποία έδειξε ότι η χρήση μεγάλης ποσότητας πληρωτικών υψηλής ειδικής επιφάνειας ενέχει τον κίνδυνο έμφραξης (clogging) του αντιδραστήρα, ιδίως σε παρατεταμένη λειτουργία. Συνεπώς, επιλέχθηκε συνειδητά η αύξηση της αναλογίας των πληρωτικών χαμηλής επιφάνειας, με στόχο την εξασφάλιση σταθερότητας ροής, ακόμη και με πιθανή μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας για τη βιολογική δράση.

Η μείωση της συνολικής ειδικής επιφάνειας έχει ως φυσικό επακόλουθο τη μείωση της βιομάζας που μπορεί να αναπτυχθεί στο σύστημα, γεγονός που ενδέχεται να επηρεάσει αρνητικά τη συνολική αποδοτικότητα μεθανοποίησης, ιδίως στην περίπτωση όπου οι ρυθμοί παροχής H_2 είναι αυξημένοι και απαιτείται υψηλός μικροβιακός μεταβολισμός.

Η σύσταση της εισερχόμενης αέριας φάσης αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την απόδοση ενός TBR συστήματος, καθώς επηρεάζει τη μερική πίεση των υποστρωμάτων, τη μεταφορά μάζας, καθώς και τον χρόνο παραμονής του αερίου εντός του αντιδραστήρα.

Στην παρούσα εργασία, εφαρμόστηκε διαφορετική στρατηγική τροφοδοσίας, προκειμένου να προσομοιωθεί η αναβάθμιση βιοαερίου, όπως θα υλοποιούνταν σε πραγματικό σενάριο:

- Φάσεις 1: Χρήση N_2 (5%) ενώ χρησιμοποιήθηκε μίγμα CH_4/CO_2 (60/40) ώστε να προσομοιωθεί βιοαέριο υψηλής περιεκτικότητας σε μεθάνιο.
- Φάση 2: Το N_2 αυξάνεται στο 50%, ως φέρον αέριο, ώστε να αναπαρασταθεί η ύπαρξη αδρανών συστατικών στη ροή. Τα υπόλοιπα αέρια ήταν H_2 και CO_2 .

Αντίθετα, στη μελέτη των Strübingetal., η τροφοδοσία ήταν αμιγώς CO_2 και H_2 , χωρίς προσθήκη φέροντος αερίου, γεγονός που είχε ως αποτέλεσμα την υψηλή μερική πίεση H_2 , στοιχείο κρίσιμο για τη βέλτιστη απόδοση των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων.

Η χρήση N_2 στην παρούσα εργασία, αν και απαραίτητη για τη ρεαλιστική προσομοίωση, οδήγησε σε χαμηλότερες μερικές πιέσεις ενεργών υποστρωμάτων (ιδίως του H_2) και, κατά συνέπεια, σε μικρότερη διαθεσιμότητα προς τους μικροοργανισμούς, περιορίζοντας δυνητικά τη συνολική βιολογική δραστηριότητα. Επιπλέον, η παρουσία αδρανούς αερίου συμβάλλει στη μείωση του χρόνου παραμονής των αντιδρώντων αερίων (GasRetentionTime - GRT), καθιστώντας τη μετατροπή λιγότερο αποδοτική.

Ένα ακόμη σημαντικό σημείο διαφοροποίησης αφορά τη θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα:

- Παρούσα μελέτη: Επιλέχθηκε μεσόφιλη θερμοκρασία (39-41 °C), με σκοπό τη βελτιστοποίηση της ενεργειακής απόδοσης και την εξοικονόμηση κόστους λειτουργίας, καθιστώντας τη μέθοδο ελκυστικότερη για βιομηχανική εφαρμογή.
- Strübingetal. (2017): Εφαρμόστηκαν θερμοφίλες συνθήκες (55 °C), που προάγουν την ανάπτυξη και δραστηριότητα των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων, αλλά με αυξημένο ενεργειακό κόστος.

Η θερμοφιλή λειτουργία επιταχύνει τους μικροβιακούς ρυθμούς μεταβολισμού και μπορεί να συμβάλει στην ταχύτερη και πιο πλήρη μετατροπή των υποστρωμάτων, αλλά δεν είναι απαραίτητα βιώσιμη σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Αντίθετα, η μεσόφιλη λειτουργία ενδέχεται να έχει χαμηλότερη απόδοση, αλλά προσφέρει καλύτερη ενεργειακή ισορροπία.

Η παρούσα μελέτη διαφέρει ουσιαστικά από εκείνη των Strübingetal. όσον αφορά κρίσιμες παραμέτρους σχεδιασμού και λειτουργίας, όπως ο όγκος και η ποιότητα των πληρωτικών υλικών, η σύσταση της αέριας φάσης και η θερμοκρασία. Παρότι αυτές οι διαφοροποιήσεις ενδέχεται να έχουν επιφέρει μειωμένη τελική απόδοση σε μεθάνιο, συνιστούν συνειδητές τεχνικές επιλογές, προσανατολισμένες προς ένα ρεαλιστικότερο και βιομηχανικά εφαρμόσιμο σενάριο. Ειδικότερα, η χρήση μεσόφιλων θερμοκρασιών και η συμπερίληψη φέροντος αερίου (N₂) προσομοιάζουν καλύτερα τις συνθήκες ενός πιλοτικού ή πλήρους κλίμακας συστήματος αναβάθμισης βιοαερίου.

Συνεπώς, παρότι το σύστημα της παρούσας εργασίας δεν πέτυχε τα απόλυτα επίπεδα αποδοτικότητας της μελέτης των Strübingetal., συμβάλλει ουσιαστικά στην κατανόηση των παραμέτρων που πρέπει να βελτιστοποιηθούν για την τεχνολογική εξέλιξη και ενεργειακή αποδοτικότητα της βιομεθανοποίησης σε TBR συστήματα.

Για την σύγκριση των αποτελεσμάτων με μελέτες βιβλιογραφίας χρειάστηκε να συλλεχθούν δεδομένα για την εισοδου υδρογόνου, την παραγωγικότητα του μεθανίου, τη σύσταση μεθανίου (και αζώτου όπου υπήρχε) στο αέριο προϊόν καθώς και τα GRT για κάθε φάση λειτουργίας. Ως μέγιστη παραγωγικότητα συμβολίζεται η ημέρα 163 μετά την προσθήκη της ενεργού ιλύος για την ενίσχυση των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων, καθώς η ημέρα αυτή θεωρείται η βέλτιστη ημέρα λειτουργίας του συστήματος.

Πίνακας 14: Παροχή H₂, παραγωγικότητα [L/LEMPY-BED/d], ποσοστό CH₄ στο παραγόμενο αέριο και χρόνος παραμονής αερίων, ανά φάση και για τη βέλτιστη ημέρα λειτουργίας του συστήματος TBREMΠ.

Phase	Days	H ₂ _{in} (L/LEMPY-BED/d)	P _{CH4} (L/LEMPY-BED/d)	CH ₄ +N ₂ %	GRT (min)
1	1-17	13,9	4,02	78,83	61
2	18-85	4,02	1,95	88,73	119
3	85-130	5,5	1,39	95,59	153
4	131-166	7,75	2,81	93,97	78

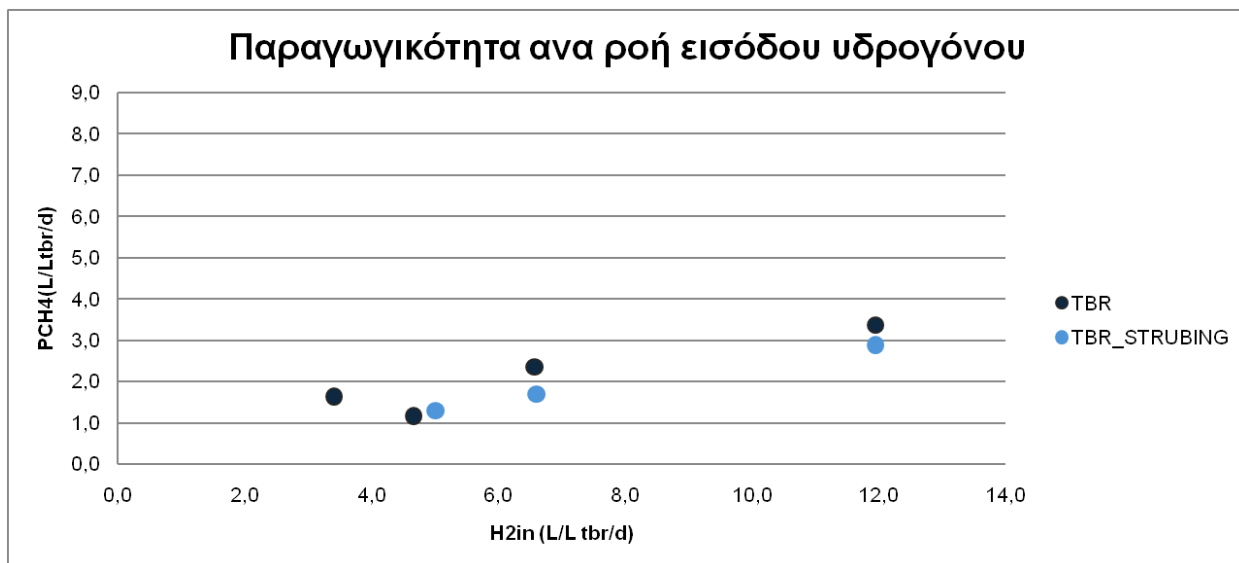
Καθώς στη μελέτη των Strübing και συν. (2017) η παραγωγικότητα και η τροφοδοσία του υδρογόνου (H₂) υπολογίζονται με μονάδα μέτρησης τα λίτρα ανά λίτρο αντιδραστήρα ανά ημέρα [L/(LTBR·d)], κρίθηκε σκόπιμο η παρούσα ανάλυση να ακολουθήσει την ίδια μεθοδολογία μονάδων. Με αυτόν τον τρόπο διασφαλίζεται η δυνατότητα άμεσης και αξιόπιστης σύγκρισης των αποτελεσμάτων, καθιστώντας τη σύγκριση πιο αντιπροσωπευτική και ουσιαστική. Η υιοθέτηση κοινών μονάδων μέτρησης μεταξύ διαφορετικών μελετών είναι ιδιαίτερα σημαντική για την αξιολόγηση της αποδοτικότητας των συστημάτων και για την εξαγωγή συγκρίσιμων συμπερασμάτων στο ευρύτερο επιστημονικό πλαίσιο.

Πίνακας15: Παροχή H₂, παραγωγικότητα [L/LTBR/d], ποσοστό CH₄ στο παραγόμενο αέριο και χρόνος παραμονής αερίων, ανά φάση και για τη βέλτιστη ημέρα λειτουργίας του συστήματοςTBREMΠ.

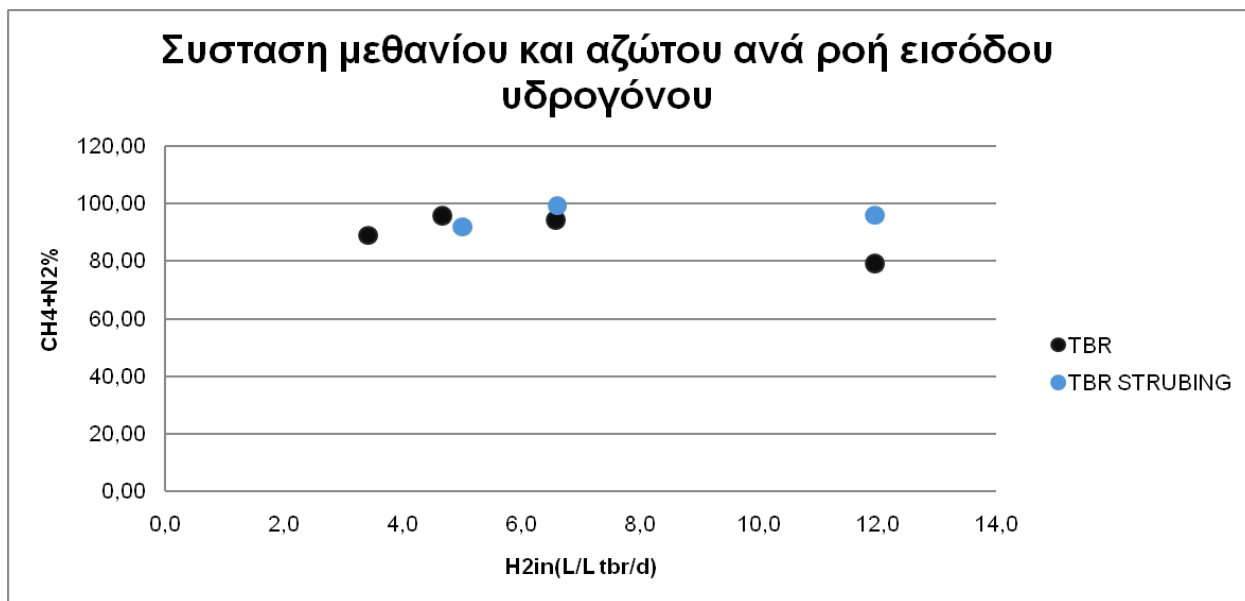
Phase	Days	H ₂ _{in} (L/LTBR/d)	P _{CH4} (L/LTBR/d)	CH ₄ +N ₂ %	GRT (min)
1	1-17	11,9	3,4	78,83	61
2	18-85	3,4	1,6	88,73	119
3	85-130	4,7	1,2	95,59	153
4	131-166	6,6	2,4	93,97	78

Πίνακας16: Παροχή εισερχόμενου H₂, παραγωγικότητα [L/LTRICKLE_BED/d], ποσοστό μεθανίου στο παραγόμενο αέριο και χρόνος παραμονής αερίων, σύμφωνα με τη μελέτη των Strübingetal. (2017).

Strübing			
H ₂ in(L/LTRICKLE_BED/d)	PCH ₄ _average (L/LTRICKLE_BED/d)	Y%(CH ₄ +N ₂)_average	GRT(min)
5,0	1,3	91,8	183
6,6	1,7	99,1	144
11,95	2,9	95,9	80



Διάγραμμα 14: Σύγκριση παραγωγικότητας CH₄ συναρτήσει της παροχής H₂ στην είσοδο σε L/LTRICKLE_BED/d



Διάγραμμα 15 Σύγκριση παραγωγικότητας CH₄ συναρτήσει της παροχής H₂ στην είσοδο σε L/EMPTY-BED/d

Από την επεξεργασία και ανάλυση των πειραματικών διαγραμμάτων, προκύπτει ότι τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρουσιάζουν σημαντική συγκρισιμότητα με εκείνα της μελέτης των Strübingetal. (2017), τόσο αναφορικά με την παραγωγικότητα του μεθανίου όσο και με τη συγκέντρωσή του στο τελικό αέριο προϊόν. Γενικά, παρατηρείται ότι το ποσοστό του CH₄ στην έξοδο του αντιδραστήρα ήταν ελαφρώς μειωμένο — κατά 1 έως 2 ποσοστιαίες μονάδες — σε σχέση με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας.

Η πιο έντονη απόκλιση παρατηρείται στη φάση 1 της λειτουργίας του συστήματος, όπου, αν και η παραγωγικότητα μεθανίου στο TBR αντιδραστήρα της παρούσας μελέτης ήταν υψηλότερη σε σύγκριση με εκείνη της αναφοράς, η ποιότητα του παραγόμενου μεθανίου, δηλαδή η καθαρότητα του CH₄ στην έξοδο, ήταν σαφώς χαμηλότερη. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση CH₄ στην έξοδο έφτασε το 80,8% στο παρόν σύστημα, ενώ στη μελέτη των Strübingetal. ανερχόταν στο 95,9%.

Όπως έχει ήδη σχολιαστεί, η διαφορά αυτή αποδίδεται κυρίως στα δομικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα της παρούσας διπλωματικής. Συγκεκριμένα, η μικρότερη συνολική ειδική επιφάνεια των πληρωτικών υλικών, ο μειωμένος ενεργός όγκος του αντιδραστήρα, καθώς και ο χαμηλός χρόνος παραμονής των αερίων — λόγω της παρουσίας φέροντος αερίου (CH₄ + N₂) — φαίνεται να περιορίζουν την αποδοτικότητα της διαδικασίας, κυρίως σε συνθήκες υψηλής αέριας φόρτισης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποιότητας του παραγόμενου αερίου.

Αντίστοιχη, αλλά μικρότερης έντασης, διαφορά εντοπίζεται και στη φάση 4. Εκεί, σύμφωνα με τη μελέτη των Strübingetal., το ποσοστό μεθανίου προσέγγιζε το 100%, ενώ στο σύστημα TBR της παρούσας εργασίας έφτασε το 95%, υποδεικνύοντας και πάλι μια ελαφρώς μειωμένη απόδοση σε επίπεδο καθαρότητας του παραγόμενου CH₄.

Αναφορικά με τη φάση 2, δεν κατέστη δυνατή μια άμεση και ουσιαστική σύγκριση, καθώς δεν υπήρχαν διαθέσιμα συγκρίσιμα δεδομένα στη μελέτη των Strübingetal. για τις αντίστοιχες συνθήκες λειτουργίας. Επιπλέον, στην παρούσα διπλωματική εργασία, η φάση αυτή χαρακτηριζόταν από σημαντικά χαμηλότερες ροές υδρογόνου, γεγονός που πιθανόν επηρέασε τόσο την παραγωγικότητα όσο και τη σύσταση του παραγόμενου αερίου.

Συνολικά, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι, παρά τις μικρές αποκλίσεις σε συγκεκριμένες φάσεις, το σύστημα που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία παρουσιάζει υψηλό βαθμό συγκρισιμότητας με αντίστοιχες βιβλιογραφικές προσεγγίσεις και σημαντικές προοπτικές βελτιστοποίησης, ιδίως με κατάλληλες παρεμβάσεις σε επίπεδο σχεδιασμού και λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα.

Επιπλέον, με σκοπό την πληρέστερη και πιο αντιπροσωπευτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, πραγματοποιείται σύγκριση με άλλες μελέτες που αφορούν συστήματα παρόμοιου ενεργού όγκου αντιδραστήρα. Πιο συγκεκριμένα, μία από τις βασικές μελέτες που επιλέχθηκε για σύγκριση είναι αυτή των Rachbaueretal. (2016)[85]. Στη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε ένας τριχοειδούς ροής αντιδραστήρας (TBR) με συνολικό όγκο 58 L, ο οποίος λειτουργούσε υπό μεσόφιλες συνθήκες και είχε ως κύριο στόχο την αναβάθμιση βιοαερίου με

περιεκτικότητα σε CO₂ μεταξύ 36–42%. Το πληρωτικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε διέθετε ειδική επιφάνεια 313 m²/m³.

Η συγκεκριμένη μελέτη παρουσιάζει αυξημένο βαθμό συγκρισιμότητας με το πειραματικό σύστημα της παρούσας εργασίας, για διάφορους λόγους. Αρχικά, και τα δύο συστήματα λειτουργούν σε μεσόφιλες θερμοκρασίες, γεγονός που επιτρέπει τη σύγκριση κάτω από παρόμοιο θερμικό περιβάλλον. Επιπλέον, στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται προσομοίωση της σύστασης του βιοαερίου είτε μέσω φέροντος αερίου (N₂) είτε μέσω έτοιμου μείγματος CH₄/CO₂ από συνθετική φιάλη, προσεγγίζοντας έτσι τις συνθήκες της μελέτης των Rachbaueretal. Τέλος, η πλειοψηφία των πληρωτικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν πείραμα διαθέτει ειδική επιφάνεια όμοια με εκείνη της αναφερόμενης μελέτης, ενισχύοντας ακόμη περισσότερο τη δυνατότητα άμεσης σύγκρισης των λειτουργικών επιδόσεων των δύο συστημάτων.

Πίνακας17: Παροχή εισόδου H₂ , παραγωγικότητα (σε L/LTRICKLE_BED/d) και ποσοστό μεθανίου στο αέριο προϊόν και χρόνος παραμονής αερίων στην μελέτη του Rachbaueretal.,2016

Rachbauer			
H ₂ in(L/LTRICKLE_BED/d)	P _{CH4_average} (L/LTRICKLE_BED/d)	Y% _(CH4+N2) _average	GRT (min)
5,02	1,1	98	180
6,5	1,8	97	138
10,95	2,52	84	78

Η δεύτερη μελέτη με την οποία πραγματοποιείται σύγκριση είναι αυτή των Burkhardtetal. (2014)[86]. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε επίσης σύστημα τύπου τριχοειδούς ροής (TBR) με συνολικό όγκο αντιδραστήρα 61 L, το οποίο λειτούργησε υπό μεσόφιλες θερμοκρασίες και σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Το πληρωτικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε διέθετε ειδική επιφάνεια 305 m²/m³.

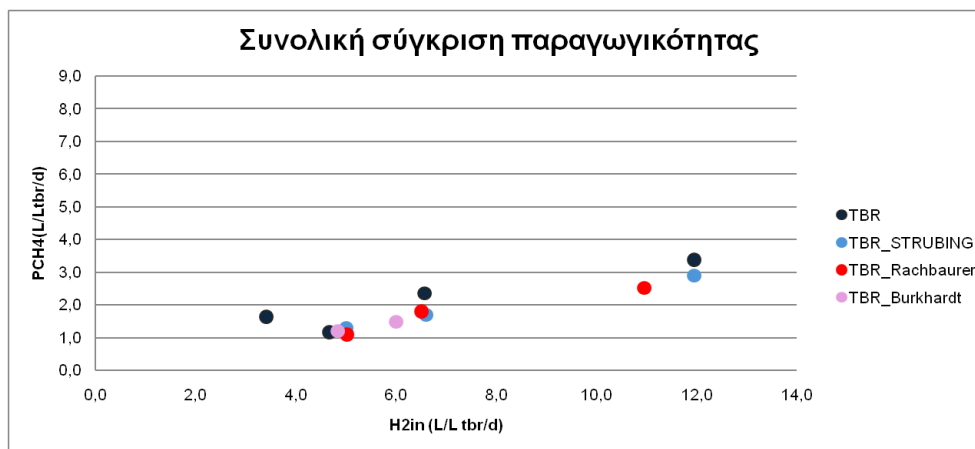
Και η μελέτη αυτή παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με τις συνθήκες της παρούσας διπλωματικής εργασίας, τόσο ως προς τον λειτουργικό όγκο του αντιδραστήρα όσο και ως προς τις θερμοκρασιακές και πιεστικές συνθήκες. Επιπλέον, η ειδική επιφάνεια του πληρωτικού υλικού είναι συγκρίσιμη με αυτή των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό σύστημα της παρούσας μελέτης, γεγονός που καθιστά τη σύγκριση των αποδόσεων εύλογη και εν δυνάμει χρήσιμη για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.

Πίνακας18: Παροχή εισόδου H₂ , παραγωγικότητα (σε L/LTRICKLE_BED/d) και ποσοστό μεθανίου στο αέριο προϊόν και χρόνος παραμονής αερίων στην μελέτη του Burkhardtetal.,2014

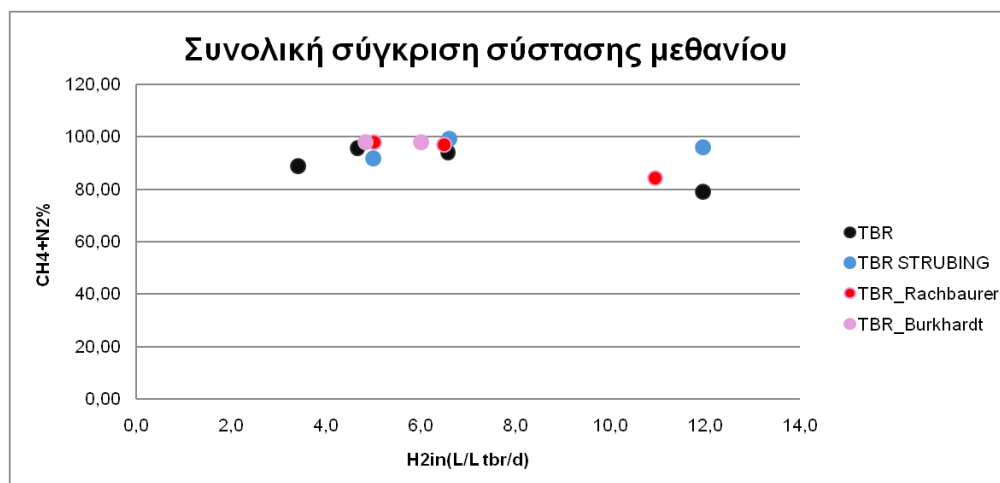
Burkhardt			
H ₂ in(L/LTRICKLE_BED/d)	P _{CH4_average} (L/LTRICKLE_BED/d)	Y% _(CH4+N2) _average	GRT(min)
4,83	1,2	98	298

6	1,49	98	240
---	------	----	-----

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα που συγκρίνουν κάθε μελέτη με την παρούσα.



Διάγραμμα 16: Συνολική σύγκριση παραγωγικότητας CH4 συναρτήσει της παροχής H2 στην είσοδο σε L/TRICKLE_BED/d



Διάγραμμα 17 Συνολική σύγκριση του ποσοστού CH4 και N2 στο αέριο προϊόν συναρτήσει της παροχής H2 σε L/EMPTY-BED/d

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας εμφανίζουν υψηλό βαθμό συγκρισιμότητας με τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα, με την πλησιέστερη συμφωνία να παρατηρείται σε σχέση με τη μελέτη των Rachbauer et al. (2016). Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στο γεγονός ότι, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες μελέτες, ο χρόνος παραμονής των αερίων στον αντιδραστήρα του παρόντος συστήματος είναι σημαντικά μικρότερος, παρότι εφαρμόζεται το ίδιο φορτίο υδρογόνου (H₂).

Αυτή η μείωση του χρόνου παραμονής αποδίδεται κυρίως σε δύο παράγοντες: πρώτον, στον μικρότερο συνολικό όγκο των πληρωτικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, και δεύτερον, στον μεγαλύτερο όγκο φέροντος αερίου (N₂ και CH₄) που εισάγεται στο σύστημα. Οι συνθήκες αυτές έχουν άμεσες θεωρητικές επιπτώσεις στη λειτουργία του αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα,

η ταχύτερη διέλευση των αερίων περιορίζει τον χρόνο που τα αντιδρώντα παραμένουν εντός του ενεργού όγκου και συνεπώς τον χρόνο που είναι διαθέσιμα για να συμμετάσχουν σε βιολογικές αντιδράσεις. Επιπλέον, η αύξηση της συνολικής αέριας ροής οδηγεί σε μείωση των μερικών πιέσεων των βασικών αντιδρώντων (κυρίως H_2 και CO_2), γεγονός που περιορίζει τον ρυθμό μεταφοράς μάζας προς τη μικροβιακή βιομεμβράνη. Αυτό με τη σειρά του ενδέχεται να επηρεάζει αρνητικά την αποδοτικότητα του συστήματος ως προς τη μετατροπή και την ποιότητα του παραγόμενου μεθανίου.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη λειτουργία του συστήματος βιολογικής μεθανοποίησης στον αντιδραστήρα τύπου τριχοειδούς ροής (TBR), διαφαίνεται ότι η διεργασία της βιολογικής μετατροπής H_2 και CO_2 σε μεθάνιο (CH_4) μέσω της δράσης υδρογονοτροφικών μεθανογόνων μικροοργανισμών μπορεί να εφαρμοστεί με ιδιαίτερα υψηλή αποδοτικότητα. Η τεχνολογία αυτή, στο πλαίσιο της προσέγγισης Power-to-Gas, παρουσιάζεται ως μια ιδιαίτερα υποσχόμενη λύση για την αναβάθμιση βιοαερίου και την αποθήκευση ενέργειας υπό τη μορφή συνθετικού μεθανίου.

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, το σύστημα απέδωσε μέγιστη παραγωγικότητα μεθανίου ίση με 10,6 L/LEMPTY_BED/d, με αντίστοιχη περιεκτικότητα CH_4 στο εξερχόμενο αέριο ίση με 91,5%. Αξιοσημείωτο είναι ότι επιτεύχθηκε και ιδιαίτερα ισορροπημένος συνδυασμός παραγωγικότητας και ποιότητας παραγόμενου αερίου, με τιμές 10,51 L/LEMPTY_BED/d και 97,7% CH_4 , αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν πως η σύσταση του παραγόμενου αερίου πληροί τις απαιτήσεις για έγχυση σε εθνικά δίκτυα φυσικού αερίου, όπως για παράδειγμα της Ολλανδίας, όπου το ελάχιστο αποδεκτό ποσοστό μεθανίου υπερβαίνει το 80%.

Παρά την ιδιαίτερα ικανοποιητική απόδοση του συστήματος, προκύπτουν ορισμένοι περιορισμοί οι οποίοι αναδεικνύουν περιθώρια περαιτέρω βελτιστοποίησης. Ένας τέτοιος περιορισμός συνδέεται με την προηγούμενη τροποποίηση του πληρωμένου όγκου του αντιδραστήρα – στο πλαίσιο προγενέστερης μελέτης – η οποία ενδέχεται να έχει επηρεάσει αρνητικά τη δυναμική του συστήματος να διαχειριστεί ακόμη υψηλότερες αέριες φορτίσεις.

Επιπλέον, ενώ η χρήση φέροντος αερίου (κυρίως N_2) αποτελεί πρακτική επιλογή για την εξισορρόπηση της πίεσης και την προσομοίωση του βιοαερίου, η υπέρμετρα αυξημένη ροή του (>75% σε σχέση με το CO_2) είχε ως συνέπεια τη σημαντική μείωση του χρόνου παραμονής των αερίων εντός του αντιδραστήρα. Παράλληλα, η εν λόγω συνθήκη επέφερε και μείωση στις μερικές πιέσεις των βασικών αντιδρώντων αερίων, γεγονός που επιδρά αρνητικά στον ρυθμό μεταφοράς μάζας από τη φάση του αερίου προς τη μικροβιακή κοινότητα. Αυτό το φαινόμενο περιορίζει την απόδοση της διεργασίας, τόσο ως προς την περαιτέρω αύξηση του φορτίου,

όσο και ως προς την τελική καθαρότητα του παραγόμενου μεθανίου (ειδικά για ποσοστά >97%).

Παρόλα αυτά, ακόμη και υπό τις συνθήκες αυτές, το σύστημα ανταποκρίθηκε με ικανοποιητικό τρόπο, παρουσιάζοντας υψηλές αποδόσεις και ποιότητα παραγόμενου αερίου. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει την ανθεκτικότητα και την επιχειρησιακή ευελιξία του σχεδιασμού του αντιδραστήρα TBR.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε και στη σημασία της ποιοτικής σύστασης του εμβολιαζόμενου μέσου. Συγκεκριμένα, το χρησιμοποιούμενο μικροβιακό υπόστρωμα οφείλει να διαθέτει τα εξής χαρακτηριστικά: χαμηλή συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), επαρκή αλκαλικότητα, pH στην αλκαλική περιοχή, υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά στερεά (VS), υψηλό λόγο VS/TS και ισορροπημένη συγκέντρωση απαραίτητων θρεπτικών συστατικών. Αυτοί οι παράγοντες ενισχύουν τη σταθερότητα και την ενεργότητα της υδρογονοτροφικής μεθανογόνου κοινότητας, και κατά συνέπεια αυξάνουν τη συνολική απόδοση του συστήματος.

Αξιοσημείωτο είναι επίσης το εύρημα που αφορά στη διαχείριση των VFAs μέσω της χρήσης NH_4Cl . Η διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου ($\text{N-NH}_3 > 2500 \text{ mg/L}$) φαίνεται πως λειτουργεί ανασταλτικά για την παραγωγή VFAs, αποτρέποντας τη στροφή προς την οξεοκλαστική οδό – μια από τις κυριότερες προκλήσεις στα περισσότερα TBR συστήματα. Το σημαντικό είναι ότι, παρά τις υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας, δεν παρατηρήθηκε ανασταλτική δράση στην ανάπτυξη των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων.

Τέλος, πρέπει να επισημανθεί ότι κατά τις φάσεις 3 και 4 της λειτουργίας, λόγω της αυξημένης ροής της σύνθετης φιάλης CH_4/CO_2 , υπήρξαν τεχνικές δυσκολίες στην ακριβή καταγραφή της ροής εξόδου. Αυτό ενδέχεται να έχει οδηγήσει σε αύξηση του περιθωρίου σφάλματος κατά την καταγραφή των μετρήσεων για αυτές τις φάσεις.

Συνολικά, τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης ενισχύουν την πεποίθηση πως η βιολογική μεθανοποίηση μέσω υδρογονοτροφικών μικροοργανισμών σε αντιδραστήρες τύπου TBR αποτελεί μια αποδοτική, βιώσιμη και τεχνολογικά εφαρμόσιμη λύση στο πλαίσιο της ενεργειακής μετάβασης και της κυκλικής οικονομίας.

Κεφάλαιο 7: Προτάσεις βελτίωσης

Η αποτελεσματική διεξαγωγή της διεργασίας βιολογικής μεθανοποίησης CO_2 και H_2 σε έναν αντιδραστήρα τύπου TrickleBedReactor (TBR) απαιτεί ένα σύστημα που να διασφαλίζει τόσο τη σταθερότητα της λειτουργίας του, όσο και την ακρίβεια των μετρήσεων, ιδιαίτερα όταν επιδιώκεται η εξαγωγή αξιόπιστων συμπερασμάτων και η βελτιστοποίηση της διαδικασίας. Στο πλαίσιο αυτό, κρίνεται αναγκαία η υιοθέτηση τεχνικών και λειτουργικών αναβαθμίσεων,

οι οποίες θα ενισχύσουν τόσο την αποδοτικότητα όσο και την αναλυτική προσέγγιση της διεργασίας.

Μια από τις πλέον κρίσιμες αλλαγές που πρέπει να εξεταστούν αφορά στην κατασκευή του κυρίως σωλήνα του αντιδραστήρα. Το Plexiglas, αν και εύχρηστο για εργαστηριακές κατασκευές και οπτική παρακολούθηση, εμφανίζει σοβαρούς περιορισμούς σε ό,τι αφορά τη μηχανική αντοχή, τη θερμική σταθερότητα και την αντίσταση σε εσωτερικές πιέσεις. Για το λόγο αυτό, προτείνεται η αντικατάστασή του με σωλήνα διπλού τοιχώματος από ανοξείδωτο ατσάλι, ο οποίος θα επιτρέπει την ασφαλή λειτουργία του συστήματος υπό υψηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες. Παράλληλα, η επιλογή υλικού υψηλής ανθεκτικότητας θα μειώσει σημαντικά τον κίνδυνο αστοχίας, ρηγμάτων ή διαρροών που ενδέχεται να προκύψουν λόγω μηχανικής κόπωσης ή θερμοκρασιακών μεταβολών.

Επιπλέον, η μετατροπή αυτή καθιστά δυνατή την προσαρμογή του συστήματος σε πιο απαιτητικές λειτουργικές συνθήκες, ενισχύοντας τη δυνατότητα του αντιδραστήρα να υποστηρίξει μελλοντικά σενάρια ενισχυμένης πίεσης ή λειτουργίας υπό ελαφρώς θερμοφιλό φάσμα, συνθήκες που μπορούν να αυξήσουν τον ρυθμό αντίδρασης και τη μετατροπή του CO₂ σε CH₄. Ταυτόχρονα, μέσω της χρήσης μεταλλικής κατασκευής, καθίσταται δυνατή και η εφαρμογή εξωτερικής θερμικής μόνωσης ή και ελεγχόμενης θέρμανσης του αντιδραστήρα, γεγονός που αυξάνει τον πειραματικό έλεγχο του συστήματος και βελτιώνει την ενεργειακή του αποδοτικότητα.

Ενδεικτικά, με τέτοια κατασκευή δίνεται επίσης η δυνατότητα ενσωμάτωσης αξιόπιστων υποδομών για αισθητήρες πίεσης, θερμοκρασίας και δειγματοληψίας, προσφέροντας την ευκαιρία για δημιουργία ενός εξελιγμένου αντιδραστήρα πειραματικής και ημι-πilotικής κλίμακας, με αυξημένες δυνατότητες μοντελοποίησης, παρακολούθησης και αυτοματισμού. Σημαντική είναι και η μείωση των κινδύνων κατά τη διαχείριση εύφλεκτων ή συμπιεσμένων αερίων (όπως το υδρογόνο και το μεθάνιο), καθώς το ατσάλι προσφέρει σαφώς υψηλότερη ασφάλεια σε περίπτωση απότομης αύξησης πίεσης ή διαρροής.

Εν κατακλείδι, η αντικατάσταση του σωλήνα με ανοξείδωτο χάλυβα δεν αποτελεί απλώς μια κατασκευαστική αλλαγή, αλλά μια καθοριστική αναβάθμιση που ανοίγει τον δρόμο για λειτουργία υπό πιο ρεαλιστικές και βιομηχανικά εφικτές συνθήκες, ενισχύοντας την αξιοπιστία, την ασφάλεια και το εύρος των μελετώμενων παραμέτρων στον αντιδραστήρα.

Βιβλιογραφία

1. European Commission. Energy Roadmap 2050. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Brussels, 2012.

2. Eurostat. Renewable energy statistics 2023. Available at: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Renewable_energy_statistics [Accessed: 19/12/2024].
3. Denholm, P. & Hand, M. (2011). Grid flexibility and storage required to achieve very high penetration of variable renewable electricity. *Energy Policy*, 39(3), 1817–1830.
4. European Commission. (2022). Questions and Answers on the new EU rules on gas storage. Available at: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/qanda_22_1937.
5. Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., Prabhakaran, P., & Bajohr, S. (2016). Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel*, 166, 276–296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>
6. Our World in Data. Energy Production and Consumption. Διαθέσιμο στο: <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption>
7. Wikipedia FR. Ressources et consommation énergétiques mondiales. Διαθέσιμο στο: https://fr.wikipedia.org/wiki/Ressources_et_consommation_énergétiques_mondiales
8. International Energy Agency (IEA). World Energy Outlook 2023 & Electricity 2024. Διαθέσιμο στο: <https://www.iea.org>
9. Götz, M. et al. (2016). Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*, 85, 1371–1390.
10. Schiebahn, S. et al. (2015). Power-to-Gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(12), 4285–4294.
11. Sterner, M. & Stadler, I. (2014). *Handbook of Energy Storage: Demand, Technologies, Integration*. Springer.
12. Smith, J., & Thomas, R. (2018). Electrolysis of water: An overview. *Journal of Renewable Energy*, 5(2), 134-145.
13. Brown, A., & Lee, K. (2020). Advances in alkaline water electrolysis technology. *International Journal of Energy Research*, 32(4), 459-470.
14. Gao, J., et al. (2012). Thermodynamic and kinetic analysis of CO₂ methanation: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 512–523.
15. Bremer, J., & Sundmacher, K. (2019). Operando analysis of methanation reactor behavior. *Chemical Engineering Science*, 193, 205–222.
16. Goepfert, A., et al. (2012). Recycling CO₂ into fuel: Catalyst performance and reaction conditions. *Energy & Environmental Science*, 5(7), 7833–7853.
17. Angelidaki, I., et al. (2018). Biogas upgrading through hydrogen addition: Biological approach. *Biotechnology Advances*, 36(2), 452–466.
18. Kougias, P. G., et al. (2017). Performance of hydrogenotrophic methanogenesis in anaerobic digesters. *Bioresource Technology*, 245, 1028–1034.
19. Burkhardt, M., & Busch, G. (2013). Biomethanation from CO₂ and H₂ in trickle-bed reactors. *Bioresource Technology*, 124, 321–328.
20. Guneratnam, A. J., et al. (2017). Enhancing the biomethanation of hydrogen: Reactor design and microbiological considerations. *Renewable Energy*, 105, 1–15.
21. Liu, Y., et al. (2020). Microbial community and hydrogenotrophic methanogenesis. *Frontiers in Microbiology*, 11, 578248.

22. Demirel, B., & Scherer, P. (2008). Dynamics of anaerobic digestion processes: Role of syntrophic partnerships. *Biomass and Bioenergy*, 32(2), 127–143.
23. Müller, V. et al. (2018). "The Wood-Ljungdahl pathway of CO₂ fixation: Stoichiometry, enzyme localization, and thermodynamic constraints." *Frontiers in Microbiology*, 9, 1365.
24. Thauer, R. K. (2011). "Anaerobic oxidation of methane with sulfate: On the reversibility of reactions in methanogenesis and methanotrophy." *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 75(4), 577–606.
25. Nevin, K. P., & Lovley, D. R. (2002). "Mechanisms for accessing insoluble Fe(III) oxide during dissimilatory Fe(III) reduction by *Geobacter* species." *Applied and Environmental Microbiology*, 68(5), 2294–2299.
26. Buckel, W., & Thauer, R. K. (2013). "Energy conservation via electron bifurcating ferredoxin reduction and proton/Na⁺ translocating ferredoxin oxidation." *Biochimica et Biophysica Acta*, 1827(2), 94–113.
27. Kotsyurbenko, O. R. (2005). "Methanogenesis under low hydrogen concentrations." *FEMS Microbiology Ecology*, 52(3), 389–398.
28. Schuchmann, K., & Müller, V. (2016). "Energetics and application of heterotrophy in acetogens." *Current Opinion in Biotechnology*, 38, 1–6.
29. Noguera, D. R. et al. (2011). "Microbial ecology and interactions in anaerobic digestion: The role of syntrophic relationships." *Bioresource Technology*, 102(22), 10343–10352.
30. Ferry, J. G. (2010). "Methanogenesis: Ecology, physiology, biochemistry & genetics." *Springer*.
31. Zinder, S. H. (1993). "Physiology ecology of methanogens." *Methanogenesis*, 128–206.
32. Deppenmeier, U. (2002). "The unique biochemistry of methanogenesis." *Progress in Nucleic Acid Research and Molecular Biology*, 71, 223–283.
33. Thauer, R. K., Jungermann, K., & Decker, K. (1977). "Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria." *Bacteriological Reviews*, 41(1), 100–180.
34. Lens, P. N. L. et al. (2015). "Biological waste treatment: principles, modeling and design." *IWA Publishing*.
35. Angelidaki, I., & Ellegaard, L. (2003). "Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants." *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 109(1-3), 95–105.
36. Thauer, R. K., Kaster, A. K., Seedorf, H., Buckel, W., & Hedderich, R. (2008). Methanogenic archaea: Ecologically relevant differences in energy conservation. *Nature Reviews Microbiology*, 6(8), 579–591. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1931>
37. Schink, B. (1997). Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 61(2), 262–280. <https://doi.org/10.1128/MMBR.61.2.262-280.1997>
38. Deppenmeier, U. (2002). The unique biochemistry of methanogenesis. *Progress in Nucleic Acid Research and Molecular Biology*, 71, 223–283. [https://doi.org/10.1016/S0079-6603\(02\)71045-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6603(02)71045-3)
39. Ferry, J. G. (2010). *Methanogenesis: Ecology, physiology, biochemistry & genetics*. Springer.

40. Kotelnikova, S. (2002). Microbial production and oxidation of methane in deep subsurface. *Earth-Science Reviews*, 58(3-4), 367–395. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(02\)00069-3](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(02)00069-3)
41. Liu, Y., & Whitman, W. B. (2008). Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic archaea. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1125, 171–189. <https://doi.org/10.1196/annals.1419.019>
42. Müller, V., & Frerichs, J. (2013). Acetogenic bacteria: Molecular biology and biochemistry. In H. Jungermann (Ed.), *Biochemistry of anaerobic bacteria* (pp. 263–295). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-30141-4_12
43. Angelidaki, I., Ellegaard, L., & Ahring, B. K. (2003). Applications of the anaerobic digestion process. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 82, 1–33. https://doi.org/10.1007/3-540-45839-5_1
44. Luo, G., & Angelidaki, I. (2012). Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture. *Biotechnology and Bioengineering*, 109(11), 2729–2736. <https://doi.org/10.1002/bit.24557>
45. Kougiyas, P. G., & Angelidaki, I. (2018). Biogas and its opportunities—a review. *Frontiers in Environmental Science*, 6, 102. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00102>
46. Luo, G., & Angelidaki, I. (2013). Co-digestion of manure and whey for in-situ biogas upgrading by the addition of H₂: Process performance and microbial insights. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97(3), 1373–1381. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4280-2>
47. Zeppilli, M., et al. (2019). Challenges in hydrogen bio-upgrading: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 112, 353–364. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.051>
48. Bassani, I., et al. (2015). In-situ biogas upgrading via hydrogenotrophic methanogenesis in a two-stage thermophilic reactor. *Bioresource Technology*, 178, 276–285. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.100>
49. Rachbauer, L., Beyer, R., Bochmann, G., & Fuchs, W. (2016). Characteristics of adapted hydrogenotrophic community: Enabling low H₂ partial pressure for high methane yield. *Bioresource Technology*, 210, 121–127.
50. Savvas, S., Donnelly, J., Patterson, T. P., & Esteves, S. R. (2018). Closed-loop biogas upgrading in anaerobic digesters using external and internal H₂ supply. *Bioresource Technology Reports*, 4, 87–96.
51. Sun, Q., Li, H., Yan, J., Liu, L., Yu, Z., & Yu, X. (2015). Selection of appropriate biogas upgrading technology—A review of biogas cleaning, upgrading and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 521–532.
52. Corbellini, V., et al. (2021). Optimization of H₂ mass transfer in a CSTR for in-situ biogas upgrading. *Biochemical Engineering Journal*, 172, 108055.
53. Tian, H., Fotidis, I. A., & Angelidaki, I. (2018). Biogas upgrading by novel strain of hydrogenotrophic methanogen in mixed culture. *Biotechnology for Biofuels*, 11(1), 55.
54. Smith, P., et al. (2020). *Advances in Ex-Situ Biomethanation: Operational Parameters and Microbial Ecology*. Renewable Energy Journal.

55. Chen, J., et al. (2019). *Synthesis Gas Upgrading via Biological Methanation*. Bioresource Technology.
56. Müller, B., et al. (2021). *Reactor Design for Enhanced Biological Methane Production*. Biochemical Engineering Journal.
57. Zhao, H., et al. (2022). *Gas Injection Technologies for Ex-Situ Methanation Systems*. Environmental Science & Technology.
58. Rossi, S., et al. (2018). *Pure vs Mixed Cultures in Hydrogenotrophic Methanogenesis*. Frontiers in Microbiology.
59. Lopez, G., et al. (2020). *H₂ Feeding Rates in Ex-Situ Biomethanation Processes*. Energy & Fuels.
60. Krause, M., et al. (2019). *Methane Purity Standards for Gas Grid Injection*. Journal of Cleaner Production.
61. Sieborg, T., et al. (2021). *Comparative Analysis of In-Situ and Ex-Situ Biomethanation*. Renewable and Sustainable Energy Reviews.
62. Andersen, S., et al. (2020). *Mass Transfer Limitations in Hydrogenotrophic Methanation*. Chemical Engineering Science.
63. Bird, R.B., Stewart, W.E., & Lightfoot, E.N. (2002). *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons.
64. Jensen, J.A., Petersen, M., & Kristensen, S.P. (2021). "Gas-liquid mass transfer in microbubble systems: Revisiting classical models." *Chemical Engineering Science*, 230, 116195.
65. Zhao, B., et al. (2018). "Optimization of CSTRs for biogas production." *Renewable Energy*, 127, 267–276.
66. Appels, L., et al. (2008). "Principles and potential of anaerobic digestion of waste-activated sludge." *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 755–781.
67. Wang, Y., et al. (2020). "Gas-Liquid Mass Transfer in Hollow Fiber Membrane Contactors." *Journal of Membrane Science*, 595, 117547.
68. Kantarci, N., et al. (2005). "Bubble column reactors." *Process Biochemistry*, 40(7), 2263–2283.
69. Luo, G., & Angelidaki, I. (2013). "Biological upgrading of biogas using hydrogen-producing extremophiles." *Bioresource Technology*, 136, 169–175
70. Chatzis, Alexandros, Petros Gkotsis, and Anastasios Zouboulis. "Biological methanation (BM): A state-of-the-art review on recent research advancements and practical implementation in full-scale BM units." *Energy Conversion and Management* 314 (2024): 118733.
71. Jønson, Brian Dahl, et al. "Pilot-scale study of biomethanation in biological trickle bed reactors converting impure CO₂ from a Full-scale biogas plant." *Bioresource Technology* 365 (2022): 128160.
72. Sposob, Michal, Radziah Wahid, and Keno Fischer. "Ex-situ biological CO₂ methanation using trickle bed reactor: Review and recent advances." *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 20 (2021): 1087-1102
73. Thema, Martin, et al. "Biological CO₂-methanation: an approach to standardization." *Energies* 12.9 (2019): 1670.

74. König, Maximilian, et al. "Solvents and supporting electrolytes in the electrocatalytic reduction of CO₂." *isience* 19 (2019): 135-160.
75. Bengelsdorf, Frank R., et al. "Bacterial anaerobic synthesis gas (syngas) and CO₂+ H₂ fermentation." *Advances in applied microbiology*. Vol. 103. Academic Press, 2018. 143-221.
76. Thema, M., et al. (2021). *Application of digestate as nutrient source for biological methanation*. *Renewable Energy*, 169, 97–106.
77. De Vrieze, J., et al. (2020). *Mitigation of trace element limitations in anaerobic digestion by digestate recirculation*. *Bioresource Technology*, 300, 122642.
78. Strübing, D., et al. (2017). *Biomethanation of hydrogen and carbon dioxide – a review*. *Chemie Ingenieur Technik*, 89(10), 1443–1457.
79. Savvas, S., et al. (2018). *Biomethanation performance of hydrogenotrophic cultures in response to ammonia and trace element supplementation*. *Bioresource Technology*, 257, 45–52.
80. Sprott, G.D., et al. (1986). *Tolerance of methanogens to high concentrations of ammonia*. *Canadian Journal of Microbiology*, 32(8), 593–596.
81. Fieckert Fenske, M., et al. (2023). *Evaluation of sulfur concentration in biogas systems for microbial requirements*. *Journal of Environmental Management*, 340, 117635.
82. Ashraf, Muhammad Tahir, et al. "Optimizing the dosing and trickling of nutrient media for thermophilic biomethanation in a biotrickling filter." *Biochemical Engineering Journal* 176 (2021): 108220
83. Schattauer, Alexander, et al. "Abundance of trace elements in demonstration biogas plants." *Biosystems engineering* 108.1 (2011): 57-65.
84. Strübing, Dietmar, et al. "High performance biological methanation in a thermophilic anaerobic trickle bed reactor." *Bioresource technology* 245 (2017): 1176-1183.
85. Rachbauer, Lydia, et al. "Biological biogas upgrading capacity of a hydrogenotrophic community in a trickle-bed reactor." *Applied Energy* 180 (2016): 483-490.
86. Burkhardt, Marko, Tobias Koschack, and Günter Busch. "Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in an anaerobic three-phase system." *Bioresource technology* 178 (2015): 330-333.
87. Εμμανουήλ Τσιλιφώνης, Διαχείριση αποβλήτων και αναβάθμιση βιοαερίου σε αντιδραστήρα TBR, διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, 2024 Αθήνα