



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

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

Ιωσήφ Γ. Φουντουλάκης

Αθήνα, Μάρτιος 2012

Επιβλέπων Καθηγητής: Δ. Μαμάης

Ευχαριστίες

Κατ' αρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Δανιήλ Μαμάη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου την παρούσα διπλωματική εργασία καθώς και για την καθοδήγηση κατά τη διάρκεια εκπόνησής της. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω το λέκτορα καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο για τις συμβουλές και τις παρατηρήσεις κατά τη διεξαγωγή της διπλωματικής εργασίας.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Αντωνίου Κορνηλία για την αμέριστη βοήθεια και καθοδήγηση για το σχεδιασμό και την πραγματοποίηση των πειραμάτων.

Επίσης, θα ήταν μεγάλη παράλειψη να μην ευχαριστήσω τον καλό φίλο και συνάδελφο Οικονομόπουλο Παναγιώτη, για την άψογη συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια εκπόνησης των πειραματικών διπλωματικών μας εργασιών καθώς και το καλό φίλο και συνάδελφο Κατρή Κώστα που συνέβαλε στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υπόλοιπους φοιτητές και τους εργαζόμενους του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας για την εξαιρετική συνεργασία μας και τη βοήθειά τους σε όποιο πρόβλημα παρουσιάστηκε.

Τέλος, νιώθω την ανάγκη να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς την οικογένειά μου για την έμπρακτη συμπαράσταση που μου έχουν δείξει μέχρι τώρα για την επίτευξη και ολοκλήρωση των στόχων μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία στοχεύει στη μελέτη της επίδρασης της οργανικής φόρτισης στον αναερόβιο χωνευτή μίγματος ιλύος και λιπών, που έχουν συλλεχθεί στην προεπεξεργασία και στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης ως υπόστρωμα μαζί με την παχυμένη ιλύ.

Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε τέσσερις μονόβάθμιους μεσόφιλους χωνευτές. Οι χωνευτές λειτουργούσαν όλοι με τον ίδιο χρόνο παραμονής (15 ημέρες). Στους τρεις από τους χωνευτές λάμβανε χώρα τροφοδοσία με λίπη και ιλύ. Η αναλογία ιλύος λιπών σε όρους προστιθέμενων πτητικών στερεών (VS) ήταν ίδια στον καθένα από τους τρεις χωνευτές και μάλιστα ήταν 40:60. Αντίθετα, η οργανική φόρτιση διέφερε στον καθένα από τους τρεις χωνευτές και πιο συγκεκριμένα ήταν $3,67 \text{ gVS/L}\cdot\text{d}$ στον M_{60} και $4,50 \text{ gVS/L}\cdot\text{d}$ στον M_{60+} και M_{60+}^{Fe} . Ο τέταρτος χωνευτής αποτελούσε τον χωνευτή ελέγχου M_c προκειμένου να γίνει η σύγκριση με τους άλλους χωνευτές και η τροφοδοσία του πραγματοποιούνταν μόνο με ιλύ, ενώ είχε μία τυπική οργανική φόρτιση ($2,00 \text{ g VS /L}\cdot\text{d}$).

Η απόδοση των χωνευτών αξιολογήθηκε με βάση την παραγωγή του βιοαερίου ανά μονάδα μάζας πτητικών στερεών που καταστρέφονται, την καταστροφή των πτητικών στερεών και την καταστροφή του ολικού COD, ενώ τα λειτουργικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν ήταν η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων καθώς και η συγκέντρωση της αλκαλικότητας της χωνεμένης ιλύος. Επίσης, εξετάστηκε το φαινόμενο του αφρισμού στους χωνευτές μέσω δοκιμών αφρισμού. Επιπρόσθετα, μελετήθηκε το δυναμικό παραγωγής μεθανίου του συνδυασμού λιπών και παχυμένης ιλύος. Τέλος, διερευνήθηκαν τα χαρακτηριστικά της ιλύος και εξετάστηκε η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου και της αμμωνίας κατά Kjendahl (TKN).

Η επεξεργασία των εργαστηριακών αποτελεσμάτων οδήγησε στα παρακάτω συμπεράσματα:

Σε ό, τι αφορά την παραγωγή βιοαερίου, ο αναερόβιος χωνευτής που αποδίδει καλύτερα είναι ο M_{60} , ενώ η απόδοση των χωνευτών M_{60+} και M_{60+}^{Fe}

είναι σαφώς υποδεέστερη λόγω υψηλής οργανικής φόρτισης. Η απόδοση των χωνευτών, αναφορικά με την καταστροφή πτητικών στερεών και ολικού COD διαφέρει από χωνευτή σε χωνευτή και μάλιστα είναι μεγαλύτερη στο χωνευτή M_{60} , γεγονός που δικαιολογεί την υψηλότερη παραγωγή βιοαερίου.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των πτητικών λιπαρών οξέων υποδεικνύουν ως σταθερότερο περιβάλλον αυτό του M_C , M_{60} , καθώς οι άλλοι δύο χωνευτές (M_{60+} και M_{60+}^{Fe}) παρουσιάζουν αρκετά υψηλότερες τιμές. Σε ό,τι αφορά το χωνευτή M_{60} , η τιμή του λόγου VFAs/αλκαλικότητα εμπίπτει στο εύρος της βέλτιστης λειτουργίας των χωνευτών (0,1-0,2), γεγονός που υποδηλώνει πως αν και η παρουσία των λιπών στο υπόστρωμα ευνοεί την αυξημένη παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων, εντούτοις οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα να διασπούν τα οξέα και να διατηρούν το σύστημα σε ισορροπία. Για τους χωνευτές M_{60+} και M_{60+}^{Fe} οι τιμές των λόγων VFAs/αλκαλικότητα τείνουν προς το όριο λειτουργίας των χωνευτών (0,5) και συνεπώς, οδηγούνται σε αστοχία.

Σε ό,τι έχει να κάνει με τη δημιουργία και τη διατήρηση αφρού, οι χωνευτές M_C και M_{60+} παρουσιάζουν υψηλή τιμή δυναμικού αφρισμού η οποία δικαιολογεί εν μέρει τη μειωμένη απόδοσή τους, αναφορικά με την παραγωγή βιοαερίου, που επαληθεύει τη μειωμένη καταστροφή των πτητικών στερεών. Επίσης, παρατηρούμε ότι η ποσοστιαία μείωση του δυναμικού αφρισμού για τον M_{60} σε σχέση με το χωνευτή ελέγχου είναι αμελητέα.

Ο χωνευτής M_{60+}^{Fe} παρουσιάζει καλύτερα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας, καθώς η προσθήκη σιδήρου βελτιώνει τα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας.

EXTENDED ABSTRACT

Sewage sludge is a byproduct of the wastewater treatment process and contains putrescent biodegradable organic substances and non-biodegradable material, in which pathogens and possibly toxic chemicals can be found, resulting in difficulties, regarding its disposal. Anaerobic mesophilic digestion is widely applied in wastewater treatment plants for the stabilization of the sludge. A multitude of various design and operational parameters have been applied, and experiments with several substrates have been conducted in order to make this particular method, a more efficient one.

The present study aims at the effect of organic loading rate on the performance of anaerobic digester in mesophilic conditions with a combination of thickened sewage sludge and grease trap sludge as a substrate.

Towards this scope four single-stage mesophilic anaerobic systems were examined. The same retention time (15 days) was maintained, throughout the course of the experiments. Three of the digesters were fed with a mixture of thickened sludge and grease. The ration of thickened sludge versus grease, in terms of inserted volatile solids, was the same in each of the digesters, and more precisely, it was 40:60. In contrast, the organic loading rate differed in each of the digesters and they were the following: 3.67 g VS/ L/d for M_{60} , 4.50 g VS/L/d for M_{60+} , 4.50 g VS/L/d for M_{60+}^{Fe} . As far as the anaerobic digester M_{60+}^{Fe} is concerned, its performance was examined with the addition of micronutrients and more precisely, solution of ferric chloride (Fe) of concentration 100 mg/L. The fourth anaerobic system constituted the control digester (M_c) and it was just fed with thickened sludge, in order to compare its results with the ones from the others digesters.

The performance of the digesters was evaluated with respect to biogas production per mass of volatile acids destroyed, volatile solids and total COD destruction, whereas the operational parameters which were examined, were temperature, pH, concentration of volatile fatty acids and alkalinity. The extent, to which the foaming effect caused by colloidal matter, made its presence

perceptible, was also monitored through foaming tests. In addition to that, the dewaterability characteristics of the digested sludges, concentration of ammonium nitrate and TKN (Total Kjendahl Nitrogen) were also explored.

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

As far as the biogas production is concerned, the anaerobic digester which has the optimal performance is M_{60} , while the performance of the digesters M_{60+} and M_{60+}^{Fe} is absolutely lower because of high organic loading rate. The performance of the digesters regarding with volatile solids reduction and total COD differs from digester to digester and is absolutely higher in the digester M_{60} something which justifies the higher biogas production.

Regarding the digesters' capacity to reclaim as much as they can from the inserted, as well the increased, organic load, the superiority of M_{60} is indisputable. Specifically, the biogas yield is $0.76 \text{ m}^3/\text{kg}$ added VS for M_{60} , $0.08 \text{ m}^3/\text{kg}$ added VS for M_c . Therefore, the 23% increase of organic loading rate led to 82% decrease of the biogas yield. The values for biogas per reduced VS ($1,20 \text{ m}^3/\text{kg}$ VS for M_{60} , $0.26 \text{ m}^3/\text{kg}$ VS for M_{60+} , $0.09 \text{ m}^3/\text{kg}$ VS for M_{60+}^{Fe} , $1.35 \text{ m}^3/\text{kg}$ VS for M_c), biogas per added COD ($0.35 \text{ m}^3/\text{kg}$ COD for M_{60} , $0.04 \text{ m}^3/\text{kg}$ VS for M_{60+} , $0.01 \text{ m}^3/\text{kg}$ VS for M_{60+}^{Fe} , $0.23 \text{ m}^3/\text{kg}$ VS for M_c) and biogas per reduced COD ($0.43 \text{ m}^3/\text{kg}$ COD for M_{60} , $0.09 \text{ m}^3/\text{kg}$ VS for M_{60+} , $0.03 \text{ m}^3/\text{kg}$ VS for M_{60+}^{Fe} , $0.38 \text{ m}^3/\text{kg}$ VS for M_c) confirm the performance of M_{60} . Percentage increase of the hourly biogas production is 187% up from M_c for M_{60} and just 15% for M_{20} .

The results of the values of the volatile fatty acids (VFAs) indicated as more stable environment than of M_c and M_{60} , as the other two digesters (M_{60} , M_{60+}) present significantly higher values. As for the digester M_{60} , the value of the ratio VFA/alkalinity falls into the range of the optimal performance, suggesting that even though the presence of lipids in the substrate favors the increased production of VFAs, the anaerobes have the capacity of keeping up with a faster pace and dissolve the acids, thus preserve the systems' balance. As for the digesters M_{60+} , M_{60+}^{Fe} , the values of the ratios

VFAs/alkalinity tended to the function limit of the digesters and consequently they failed.

It must be noted that the digesters with higher organic loading rate, initially, went through a, more prolonged than usual, lag phase. The lag phase was characterized by lower pH values and constant addition of base, and significantly low biogas production.

As far as the foaming and conservation of foam are concerned, the digesters M_c and M_{60+} , present high value foaming potential which justifies partially their reduced performance, regarding with biogas production, which verifies the reduced destruction of volatile solids. Furthermore, we could observe that the percentage decrease of foaming potential for the digester M_{60} , comparing with the control digester, is negligible.

To sum up, a research was elaborated as for the optimization of the performance of the anaerobic digesters compared with the performance of other anaerobic digesters previous papers. Comparing the data of the parameters of those anaerobic digesters , we proved that we reached very close to the optimum of the performance. Finally, co-digestion of sewage sludge and grease, which is collected during pre-treatment and primary settling tank, consists a very attractive method, as it elevates the anaerobic system's performance. As for the biogas production, it reinforces the power autonomy of the wastewater treatment plant at the same time, provided that organic loading rate is not ranged at high rates for the reasons we aforementioned.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ- ΣΚΟΠΟΣ	10
1.1 Διάρθρωση της εργασίας	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	13
2.1 Εισαγωγή	13
2.2 Κατηγοριοποίηση της υλός	13
2.3 Μέθοδοι επεξεργασίας της υλός	14
2.4 Αναερόβια χώνευση	17
2.4.1 Εισαγωγή	17
2.4.2 Αρχές αναερόβιας χώνευσης	21
2.4.3 Μικροβιολογία αναερόβιας χώνευσης	26
2.4.3.1 Ενζυματική ικανότητα για να αποδομήσουν το υπόστρωμα	30
2.4.3.2 Βακτήρια που σχηματίζουν μεθάνιο	30
2.4.4 Κινητική αναερόβιας χώνευσης	33
2.4.4.1 Ρυθμοί κινητικής ανάπτυξης των επιμέρους βασικών σταδίων της αναερόβιας επεξεργασίας	36
2.4.4.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση μαθηματικών μοντέλων αναερόβιας χώνευσης	39
2.4.5. Λειτουργικές παράμετροι	48
2.4.5.1 Θερμοκρασία	48
2.4.5.2 Χρόνοι παραμονής	50
2.4.5.3 Οργανική Φόρτιση	54
2.4.5.4 Ανάδευση	57
2.4.5.5 pH και αλκαλικότητα και πτητικά οξέα	60
2.4.5.5.1 Αλκαλικότητα	62
2.4.5.5.2 Αλληλεπίδραση ανάμεσα στην αλκαλικότητα και πτητικά οξέα	62
2.4.5.5.3 Αλκαλικότητα απαραίτητη για τη διαδικασία	63
2.4.5.5.4 Χημικά προϊόντα για συμπλήρωση αλκαλικότητας	63
2.4.5.6 Θρεπτικές ουσίες	64
2.4.5.7 Τοξικότητα και έλεγχός τους	66
2.4.5.7.1 Τοξικότητα από άλατα	67
2.4.5.7.2 Τοξικότητα από αμμωνία	68
2.4.5.7.3 Τοξικότητα από σουλφίδια	69
2.4.5.7.4 Τοξικότητα από μέταλλα	71
2.4.5.7.5 Ιόντα μετάλλων (Na, K, Mg, Ca και Al)	72
2.4.5.7.6 Οργανικές ουσίες	72
2.4.5.7.7 Υδρογόνο και Οξυγόνο	73
2.4.6 Απόδοση χωνευτή	75
2.4.6.1 Βιοαέριο	75
2.4.6.2 Καταστροφή πτητικών στερεών	77
2.4.6.3 Παθογόνοι μικροοργανισμοί	77
2.4.6.4 Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), αλκαλικότητα και διαλυτό COD	79
2.4.6.5 Συσχέτιση αναερόβιας χώνευσης και αφυδατωσιμότητας	81
2.4.7 Προβλήματα κατά τη λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης	81
2.4.7.1 Υψηλή υδραυλική φόρτιση	83
2.4.7.2 Υψηλή οργανική φόρτιση	84
2.4.7.3 Αφρισμός	85
2.6.8 Συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας και τύποι αναερόβιων διαδικασιών	87

2.4.8.1 Συμβατικά συστήματα	88
2.4.8.1.1 Χαμηλού ρυθμού αναερόβιος χωνευτής ιλύος	90
2.4.8.1.2 Μονοβάθμιος υψηλού ρυθμού αναερόβιος χωνευτής ιλύος	91
2.6.8.1.3 Διβάθμιος υψηλού ρυθμού αναερόβιος χωνευτής ιλύος	92
2.4.8.2 Υψηλού ρυθμού συστήματα	93
2.4.8.2.1 Αιωρούμενη βιομάζα	94
2.4.8.2.2 Προσκολλημένη βιομάζα	95
2.4.8.3 Θερμοκρασία	96
2.5 Χώνευση λιπών	98
2.5.1 Εισαγωγή-συνεπεξεργασία	98
2.5.2 Γενικά για τα λίπη	100
2.5.3 Σύσταση και διάσπαση των λιπών	102
2.5.4 Αναχαίτιση των αναερόβιων μικροοργανισμών από τα LCFAs	104
2.5.4.1 Εγκλιματισμός μικροοργανισμών στην τοξική επίδραση των LCFAs.	106
2.5.5 Συνεπεξεργασία ιλύος και λιπών σε αναερόβιους χωνευτές	106
2.6 Αναερόβια χώνευση με προσθήκη σιδήρου	109
2.6.1 Εισαγωγή	109
2.6.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση. Επίδραση στη συγκέντρωση, VFAs, στην παραγωγή μεθανίου και σε άλλους παράγοντες	109
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ	115
3.1 Περιγραφή εργαστηριακής διάταξης	115
3.2 Τροφοδοσία και λειτουργικά χαρακτηριστικά χωνευτών	118
3.2.1 Τροφοδοσία	118
3.2.2 Λειτουργικά χαρακτηριστικά	121
3.3 Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων	122
3.4 Περιγραφή αναλυτικών μεθόδων	123
3.4.1 Μέτρηση θερμοκρασίας	123
3.4.2 Μέτρηση pH	124
3.4.3 Μέτρηση βιοαερίου	124
3.4.4 Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών (TS και VS)	125
3.4.4.1 Ολικά στερεά (Total solids, TS)	126
3.4.4.2 Πτητικά στερεά (Volatile solids, VS)	127
3.4.5 Ολικό, Κολλοειδές και Διαλυτό COD	128
3.4.5.1 Ολικό COD	132
3.4.5.2 Κολλοειδές και Διαλυτό COD	133
3.4.6 Test αφρισμού	135
3.4.7 Αλκαλικότητα	137
3.4.8 Πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids, VFAs)	139
3.4.9. Πειράματα αφυδατωσιμότητας	142
3.4.9.1. Περιγραφή πειράματος CST	142
3.4.10 Πειράματα Αμμωνίας	144
3.4.10.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο	144
3.4.10.2 Περιγραφή Πειραμάτων	146
3.4.11 Αρχή λειτουργίας αέριου χρωματογράφου	147
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	152
4.1 Εισαγωγή	152

4.2 Χαρακτηριστικά υποστρώματος των συστημάτων	153
4.3 Εποπτική παρουσίαση γενικών αποτελεσμάτων	154
4.4 Θερμοκρασία	156
4.5 pH	157
4.6 Παραγωγή βιοαερίου	158
4.7 Καταστροφή πτητικών στερεών	168
4.8 Καταστροφή ολικού COD	170
4.9 Διαλυτό COD	171
4.10 Πτητικά λιπαρά οξέα	174
4.11 Αλκαλικότητα	175
4.12 Δοκιμές Αφρισμού	178
4.13 Αφυδατωσιμότητα	180
4.14 Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου	181
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	183
5.1 Συμπεράσματα	183
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	187
6.1 Ελληνική βιβλιογραφία	187
6.2 Ξενόγλωσση βιβλιογραφία	189
6.3 Διαδικτυακές πηγές	194
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	195
Παράρτημα Ι: Πίνακες τιμών πειραματικών μετρήσεων	195

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ- ΣΚΟΠΟΣ

Η ιλύς αποτελεί το βασικότερο παραπροϊόν της επεξεργασίας των λυμάτων και αποτελείται από αποσυντιθέμενες βιοδιασπάσιμες οργανικές ουσίες και μη-βιοδιασπάσιμο υλικό στο οποίο υπάρχουν παθογόνοι μικροοργανισμοί και πιθανά τοξικά χημικά, γεγονός που οδηγεί στη δυσχερή διάθεσή της και συνακόλουθα να αποτελεί ένα κυρίαρχο κοινωνικό και περιβαλλοντικό ζήτημα. Η αναερόβια χώνευση στις μεσόφιλες συνθήκες εφαρμόζεται κυρίως στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων για τη σταθεροποίηση της ιλύος. Έχει εφαρμοστεί ένα πλήθος διαφορετικών παραμέτρων σε ό, τι αφορά τις σχεδιαστικές και λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου, καθώς, επίσης έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα με μία ποικιλία υποστρωμάτων τα οποία μπορούν να προσδώσουν περαιτέρω αποδοτικότητα στη χώνευση της ιλύος.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της επίδρασης της οργανικής φόρτισης στην απόδοση λειτουργίας μονοβάθμιων μεσοφιλικών συστημάτων αναερόβιας χώνευσης μίγματος ιλύος και λιπών. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε τρία μονοβάθμια μεσόφιλα συστήματα με χρόνο παραμονής 15 ημερών, διατηρώντας σταθερή μεν την αναλογία ιλύος λιπών, μεταβάλλοντας δε την οργανική φόρτιση.

Το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας περιελάμβανε μία διάταξη μονοβάθμιων μεσόφιλων συστημάτων. Τη διάταξη αποτελούσαν δύο χωνευτές με ίδια αναλογία εισερχομένων VS από ιλύ και λίπη 40:60 και ο χωνευτής ελέγχου (100:0), εξετάστηκαν οι δύο πρώτοι χωνευτές με οργανικές φορτίσεις 3,67 g VS/ L*d και 4,50 g VS/ L*d καθώς και ο χωνευτής ελέγχου με οργανική φόρτιση 2,00 g VS/ L*d. Στη συνέχεια προστέθηκε διάλυμα χλωριούχου σιδήρου (FeCl_3) συγκέντρωσης 100 mg/L για να εξεταστεί η απόδοση του χωνευτή με τη μεγαλύτερη οργανική φόρτιση. Ο χρόνος παραμονής στερεών στο σύστημα ταυτιζόταν με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής και αντιστοιχούσε σε δεκαπέντε (15) ημέρες. Η τροφοδοσία του συστήματος γινόταν με μίγμα παχυμένης ιλύος πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης με προέλευση την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (Ε.Ε.Λ.) της Ψυττάλειας.

Το θέμα της απόδοσης εξετάστηκε με κύρια κριτήρια το παραγόμενο βιοαέριο, την καταστροφή των πτητικών στερεών και την κατανάλωση του ολικού COD. Επίσης, λειτουργικές παράμετροι των συστημάτων που ερευνήθηκαν ήταν η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων και η συγκέντρωση της αλκαλικότητας της χωνεμένης ιλύος. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών αφυδατωσιμότητας και δοκιμές αφρισμού για τον προσδιορισμό δυναμικού και της σταθερότητας του αφρισμού της χωνεμένης ιλύος και της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου και του ολικού αζώτου κατά Kjendahl (TKN).

1.1 Διάρθρωση της εργασίας

Η εργασία περιλαμβάνει εκτός από την παρούσα εισαγωγή, άλλα τέσσερα Κεφάλαια, τη βιβλιογραφία και τα παραρτήματα.

Στο δεύτερο Κεφάλαιο της εργασίας, παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο σχετικά με το θέμα της παρούσας έρευνας. Πιο συγκεκριμένα, αναλύονται οι βασικές αρχές και η μικροβιολογία της αναερόβιας χώνευσης, η κινητική και η παρουσίαση των μοντέλων της αναερόβιας χώνευσης καθώς και οι διάφορες λειτουργικές παράμετροι που ενδέχεται να επηρεάσουν τη διεργασία. Επίσης, περιγράφονται οι παράγοντες ελέγχου της απόδοσης της αναερόβιας χώνευσης αλλά και τα προβλήματα λειτουργίας που είναι δυνατόν να εμφανιστούν. Ακόμα περιγράφονται ορισμένοι τύποι αναερόβιων χωνευτών. Στη συνέχεια αναλύεται η προσθήκη λιπών στο υπόστρωμα της αναερόβιας χώνευσης και γίνεται μία βιβλιογραφική ανασκόπηση παρόμοιων πειραμάτων που έχουν αναφερθεί. Στο τέλος αυτού του κεφαλαίου, γίνεται μία βιβλιογραφική ανασκόπηση πάνω στην προσθήκη σιδήρου (FeCl_3) στους μεσόφιλους αναερόβιους χωνευτές σε ορισμένες λειτουργικές παραμέτρους.

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

Στο τέταρτο Κεφάλαιο, γίνεται ενδελεχής παρουσίαση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών αναλύσεων.

Τέλος, μετά την παράθεση των βιβλιογραφικών πηγών, στο παράρτημα παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των προγραμματισμένων μετρήσεων από την πειραματική διάταξη των χωνευτών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Εισαγωγή

Η αποτελεσματική διαχείριση των αποβλήτων στις μέρες μας είναι όλο και αυξανόμενα πιο απαιτητική λόγω κυρίως οικονομικών και περιβαλλοντικών προβλημάτων όπως είναι ο ευτροφισμός και οι μειούμενοι πόροι για ορυκτά καύσιμα και πρώτες ύλες. Η ορθολογική διαχείριση των λυμάτων, λοιπόν, σχετίζεται άμεσα, με τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αυτών κατά τη λειτουργία των οποίων το σημαντικότερο παραπροϊόν που παράγεται είναι η ιλύς (λάσπη) και δευτερευόντως, εσχαρίσματα και άμμος. Τα παραπροϊόντα αυτά διαθέτουν μεγάλο αριθμό πολύτιμων συστατικών, όπως θρεπτικά συστατικά και οργανικά, που έχουν υψηλή θερμική αξία, με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλα για ένα μεγάλο εύρος χρήσεων (Luste and Luostarinen, 2009).

Τα προϊόντα αυτά, όμως είναι συγχρόνως και φορείς ανεπιθύμητων ρυπαντών, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα, τα συνθετικά οργανικά και οι παθογόνοι μικροοργανισμοί, με αποτέλεσμα ο τρόπος τελικής διάθεσής τους να έχει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, όπως είναι οι εκπομπές στον αέρα, ο κίνδυνος για τη δημόσια υγεία και η πιθανότητα ρύπανσης εδαφικών και υδατικών πόρων. Συνεπώς, η επεξεργασία και η διάθεση των παραπροϊόντων επεξεργασίας είναι μία σημαντική παράμετρος, που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά το σχεδιασμό των Ε.Ε.Λ(Κάρτσωνας Ν. 2005).

2.2 Κατηγοριοποίηση της ιλύος

Σύμφωνα με τους Αβραμίδη Χ., (2011), Ανδρεαδάκη Α., (1986) και Κάρτσωνα (2005), ανάλογα με το στάδιο επεξεργασίας των λυμάτων, διακρίνονται οι ακόλουθες κατηγορίες ιλύος:

Πρωτοβάθμια ιλύς: Είναι η ιλύς που παράγεται κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων. Στην τυπική πρωτοβάθμια καθίζηση η ιλύς συνήθως συμπυκνώνεται σε ικανοποιητικό βαθμό στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας

καθίζησης και έχει παρατηρηθεί ότι επιτυγχάνονται συγκεντρώσεις της τάξης του 3-6% σε στερεά (30000 mg/L-60000 mg/L). Στην περίπτωση της χημικά υποβοηθούμενης καθίζησης (για μεγαλύτερη απομάκρυνση στερεών ή φωσφόρου) οι συγκεντρώσεις εξαρτώνται από το κροκιδωτικό που θα χρησιμοποιηθεί.

Βιολογική ιλύς: Είναι η ιλύς που παράγεται κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων. Η ιλύς από το σύστημα ενεργού ιλύος έχει χαρακτηριστικά που δεν επιτρέπουν σημαντική συμπύκνωση τους στη δεξαμενή τελικής καθίζησης. Στην περίπτωση της ενεργού ιλύος μία χαρακτηριστική τιμή της συγκέντρωσης της πλεονάζουσας ιλύος είναι 800 mg/L δηλαδή 0,8% γενικά δε κυμαίνονται οι συγκεντρώσεις από 0,5-1,5%

Μικτή ιλύς: Είναι μίγμα πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος. Η συγκέντρωση του μίγματος αυτού μπορεί να φτάσει (ακόμα και στην περίπτωση πλεονάζουσας ιλύος από σύστημα ενεργού ιλύος) σε ικανοποιητικά επίπεδα (από 3-6 %) όσο δηλαδή περίπου και η συγκέντρωση της πρωτοβάθμιας ιλύος.

Τριτοβάθμια ιλύς: Είναι η ιλύς που παράγεται κατά την τριτοβάθμια ή προωθημένη επεξεργασία των λυμάτων.

2.3 Μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος

Σύμφωνα με τους Αβραμίδη Χ., (2011) και Ανδρεαδάκη Α., (1986,2008), όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, οι βασικότεροι ανασταλτικοί παράγοντες που αφορούν την άμεση διάθεση της ιλύος είναι η ύπαρξη παθογόνων μικροοργανισμών και συνθετικών οργανικών, η κακοσμία και το υψηλό ποσοστό υγρασίας (98-99%).

Συνεπώς, οι διάφορες μέθοδοι διαχείρισης της λυματολάσπης στοχεύουν αφενός μεν, στη μείωση του οργανικού φορτίου (με αποτέλεσμα την αποφυγή των δυσάρεστων οσμών) και την αδρανοποίηση της ιλύος με παράλληλη καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, αφετέρου δε, στη μείωση του όγκου με απομάκρυνση της υγρασίας. Η ομάδα των διεργασιών που επιτυγχάνουν το πρώτο σκέλος αποτελούν τις μεθόδους σταθεροποίησης.

Πιο αναλυτικά, οι συγκεκριμένες εφαρμοζόμενες διεργασίες είναι οι παρακάτω:

Πάχυνση: Ο πρωταρχικός σκοπός της πάχυνσης των ιλύων είναι η μείωση του όγκου τους έτσι ώστε να διευκολυνθούν οι λειτουργίες της σταθεροποίησης και αφυδάτωσης. Χρησιμοποιούνται συνήθως τρεις μέθοδοι πάχυνσης: με βαρύτητα, με επίπλευση και με φυγοκέντρωση. Η πάχυνση με βαρύτητα είναι η συνηθέστερη και μπορεί να εφαρμοστεί σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από την πάχυνση της πλεονάζουσας ιλύος από βιολογικές διαδικασίες χωρίς ανάμιξη της με την πρωτοβάθμια ιλύ. Οι άλλες μέθοδοι είναι κατάλληλες, για την περίπτωση αυτή.

Σταθεροποίηση: Η παραγόμενη σε μία εγκατάσταση επεξεργασίας λάσπη και πιο συγκεκριμένα ανάλογα με το στάδιο επεξεργασίας (πρωτοβάθμια και βιολογική πλεονάζουσα ιλύς) περιέχει σημαντικό ποσοστό οργανικών στερεών. Το ποσοστό αυτό στις πρωτοβάθμιες λάσπες εξαρτάται από το ποσοστό των οργανικών στερεών των εισερχομένων λυμάτων (συνήθως 70%) ενώ στη βιολογική ιλύ από λειτουργικές συνθήκες. Η σταθεροποίηση των ιλύων αποσκοπεί να μειώσει το οργανικό φορτίο ούτως ώστε, όταν διατεθεί η λάσπη να μην παρατηρηθεί αποσύνθεση των οργανικών συστατικών και επομένως, αποξυγόνωση, οσμές και άλλες δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Ένα άλλο πρόβλημα που δημιουργείται με τη διάθεση μη σταθεροποιημένων ιλύων έχει άμεση σχέση με τον κίνδυνο μικροβιακής μόλυνσης. Οι πρωτοβάθμιες ιλύες περιέχουν ένα μεγάλο ποσοστό κολλοβακτηριδίων ενώ και οι βιολογικές ιλύες, παρά τη σοβαρή μείωση των κολλοβακτηριδίων κατά τη βιολογική επεξεργασία, (περίπου 90%) είναι βεβαρυμένες με υψηλές συγκεντρώσεις παθογόνων μικροοργανισμών. Κίνδυνοι μικροβιακής μόλυνσης από τη διάθεση των ιλύων αυτών υπάρχουν τόσο σε σχέση με τα υπόγεια και επιφανειακά νερά που δέχονται τα στραγγίδια της λάσπης όσο και με τον περιβάλλοντα χώρο διάθεσης, ιδίως κατά τη διάθεση της ιλύος σαν λίπασμα. Σταθεροποίηση της λάσπης - μείωση οργανικών και παθογόνων- είναι προφανές ότι μπορεί να γίνει με αερόβιες διαδικασίες - αερόβια χώνευση- σε αναλογία με το σύστημα ενεργού ιλύος. Συνήθως σε μεγάλες εγκαταστάσεις είναι συμφέρουσα η αναερόβια

σταθεροποίηση (αναερόβια χώνευση) για λόγους που θα αναφερθούν παρακάτω. Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι σταθεροποίηση της ιλύος μπορεί να επιτευχθεί με προσθήκη ασβέστη ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) και αύξηση της τιμής του pH. Με τη μέθοδο αυτή δεν επιτυγχάνεται μείωση των οργανικών, αλλά μία αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών και κατά συνέπεια η μέθοδος αυτή δεν είναι συγκρίσιμη με τη χώνευση (αερόβια ή αναερόβια) και θα πρέπει να εφαρμόζεται με επιφύλαξη περισσότερο σαν μέτρο προσωρινής σταθεροποίησης παρά σαν οριστική λύση.

Αφυδάτωση: Πολλές φορές πριν από την τελική διάθεση ή επαναχρησιμοποίηση της λάσπης επιβάλλεται για οικονομικούς ή περιβαλλοντικούς λόγους ο κατά το δυνατόν μεγαλύτερος διαχωρισμός του νερού από τα στερεά της λάσπης. Με τον τρόπο αυτό, η λάσπη μεταπίπτει σε ημιστερεά κατάσταση με ταυτόχρονα σοβαρή μείωση του όγκου της. Η λάσπη μετά τη χώνευση και τη δευτεροβάθμια πάχυνση βρίσκεται σε υδαρή ακόμη κατάσταση αν και το ποσοστό των στερεών είναι αρκετά υψηλό, κοντά στο 5%. Με τη διαδικασία της αφυδάτωσης, το ποσοστό των στερεών αυξάνεται σε 20-30% με συνηθέστερη τιμή κοντά στο 25%. Στην ημιστερεά αυτή κατάσταση ο όγκος της λάσπης περιορίζεται στο 1/3 του αρχικού όγκου.

Θερμική επεξεργασία: Οι δύο κυριότερες μέθοδοι, που είναι η ξήρανση και η καύση, έχουν ως αποτέλεσμα τη μεγάλη μείωση του όγκου και την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών. Η ξήρανση επιτυγχάνει ποσοστό υγρασίας μικρότερο από 10%. Η καύση εφαρμόζεται σε ανεπεξέργαστη (μη χωνεμένη ιλύ) όταν ο τύπος του αποδέκτη επιτρέπει κάτι τέτοιο.

Απολύμανση (υγειονομοποίηση): Στόχος της υγειονομοποίησης είναι η ελαχιστοποίηση του κινδύνου μετάδοσης των παθογόνων και η προστασία της δημόσιας υγείας κατά την εδαφική εφαρμογή και επαναχρησιμοποίηση της ιλύος. Ως κριτήριο αξιολόγησης των μεθόδων υγειονομοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί η αποτελεσματικότητα κάποιου ή κάποιων ενδεικτικών οργανισμών. Οι περισσότερες μέθοδοι υγειονομοποίησης βασίζονται σε κάποια μορφή θερμικής καταστροφής των παθογόνων.

Οι σημαντικότερες μέθοδοι που έχουν προταθεί ως δοκιμές ή έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία είναι οι ακόλουθες:

- Θερμόφιλη αναερόβια χώνευση σε θερμοκρασία τουλάχιστον 53 ° C (συνήα κλειστή – batch- διεργασία για 20 λεπτά).
- Λιπασματοποίηση (κομποστοποίηση)
- Επεξεργασία με ασβέστη σε pH 12,0 ή και άνω διατηρώντας τη θερμοκρασία του μίγματος τουλάχιστον 55 ° C για 2 ώρες.
- Επεξεργασία με ασβέστη διατηρώντας το pH του μίγματος στο 12 ή παραπάνω για διάστημα 3 μηνών.
- Ξήρανση με θερμοκρασία της ιλύος μεγαλύτερη από 80 ° C και μείωση του περιεχομένου νερού κάτω από 10%

Θέρμανση της λάσπης για τουλάχιστον 30 λεπτά στους 65-70 ° C (παστερίωση) ακολουθούμενη από ψύξη και μεσόφιλη αναερόβια χώνευση σε θερμοκρασία 35 ° C με μέσο χρόνο παραμονής 12 ημερών.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου θα περιγραφεί αναλυτικά η μέθοδος της αναερόβιας χώνευσης που αποτελεί και το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

2.4 Αναερόβια χώνευση

2.4.1 Εισαγωγή

Η αναερόβια χώνευση είναι μία από τις παλαιότερες διεργασίες οι οποίες χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία κυρίως ιλύος βιολογικού καθαρισμού αλλά και αποβλήτων ισχυρού οργανικού φορτίου. Αποτελεί μία από τις βασικότερες και τις πιο συνηθισμένες διαδικασίες για την επεξεργασία και διάθεση των παραπροϊόντων επεξεργασίας στις Ε.Ε.Λ., κύρια χαρακτηριστικά της οποίας είναι η μείωση της μάζας, η σταθεροποίηση, η παραγωγή μεθανίου και οι βελτιωμένες ιδιότητες αφυδάτωσης. Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μία βιώσιμη λύση για τη διαχείριση της οργανικής ύλης (οργανικών αποβλήτων) και

των παραπροϊόντων καθώς παράγει ανανεώσιμες μορφές ενέργειας όπως βιοαέριο και δίνει τη δυνατότητα ανακύκλωσης υλικών ιδιαίτερα των θρεπτικών συστατικών. Ταυτόχρονα, επιτρέπει την ελεγχόμενη σταθεροποίηση και συνεπώς τα μειωμένα από τα επεξεργασμένα απόβλητα υλικά. Αντικαθιστώντας μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και υλικών με χρήση του βιοαερίου και των προϊόντων της χώνευσης, τα αέρια του φαινομένου του θερμοκηπίου (SO₂, CO₂ κλπ.) και άλλες εκπομπές από την παραγωγή ενέργειας από τις πετροχημικές βιομηχανίες λιπασμάτων, μπορούν να μειωθούν (Γαβαλά Χ., 2000, Luste and Luostarinen, 2009).

Κατά την αναερόβια χώνευση, η διάσπαση των οργανικών υλών γίνεται με τη βοήθεια αναερόβιων μικροοργανισμών. Είναι γνωστό ότι υπάρχει η δυνατότητα περιγραφής μαθηματικού μοντέλου ανάλογο με αυτό που περιγράφει το σύστημα της ενεργού ιλύος και όπου ως τροφή θεωρείται η βιολογική και πρωτοβάθμια ιλύς και ως δρώσα βιομάζα οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί, με τη βοήθεια ανάλογων κινητικών (π.χ. πρώτης τάξης, Monod) που μπορούν να περιγράψουν τον αναερόβιο μεταβολισμό (Ανδρεαδάκης Α., 2008).

Η διάσπαση των απλών διαλυμένων οργανικών ουσιών γίνεται σε δύο τουλάχιστον διακριτά στάδια. Στο πρώτο στάδιο οι απλές οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε διάφορα πτητικά οξέα (τα οποία τελικά με τη βοήθεια της ειδικής κατηγορίας των βακτηριδίων παραγωγής H₂ μάλλον μετατρέπονται όλα σε φορμικό οξύ, οξεϊκό οξύ, CO₂ και H₂). Ο κύριος σκοπός της σταθεροποίησης είναι να καταστήσει την ιλύ αδρανή, να μειώσει τις οσμές και να ελαττώσει τον αριθμό των παθογόνων μικροοργανισμών της ιλύος. Μερικές φορές η σταθεροποίηση επιτυγχάνεται με προσθήκη ασβέστη, η μέθοδος όμως αυτή έχει το σοβαρό μειονέκτημα να μη μειώνει το ποσοστό των οργανικών υλών της ιλύος, με αποτέλεσμα η σταθεροποίηση να έχει προσωρινό χαρακτήρα. Συνήθως, χρησιμοποιούνται βιολογικές διεργασίες είτε αερόβιες είτε αναερόβιες. Η μετατροπή αυτή σε πτητικά οξέα γίνεται με τη βοήθεια μιας κατηγορίας βακτηρίων, βακτηρίων παραγωγής οξέων που είναι επαμφοτερίζοντες μικροοργανισμοί (δρουν σε αναερόβιες ή αερόβιες συνθήκες). Στο δεύτερο στάδιο γίνεται η μετατροπή των προϊόντων του πρώτου σταδίου

δηλαδή των πτητικών οξέων σε μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Η διεργασία αυτή γίνεται με τη βοήθεια άλλης κατηγορίας μικροοργανισμών των παραγώγων μεθανίου που είναι αυστηρά αναερόβιοι (Ανδρεαδάκης Α., 1986).

Σε ό, τι αφορά τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης, αφενός μεν τα σοβαρότερα μειονεκτήματα αυτής είναι το υψηλό αρχικό κόστος κατασκευής και η λειτουργική της ευαισθησία, που δεν την καθιστούν ιδιαίτερα πρόσφορη για μικρές εγκαταστάσεις, αφετέρου δε το σημαντικότερο πλεονέκτημά της συνίσταται στην παραγωγή μεθανιούχου αερίου μίγματος (συνήθως 60-70% CH_4 και 30-40 % CO_2) ως τελικού προϊόντος διάσπασης της οργανικής ύλης. Το αέριο αυτό αποτελεί μια χρήσιμη πηγή ενέργειας που στις περισσότερες περιπτώσεις υπερκαλύπτει τις ανάγκες για θέρμανση του χωνευτή και η περίσσεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση κτηρίων ή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της εγκατάστασης καθαρισμού.

Στη συνέχεια περιγράφονται αναλυτικότερα τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των αναερόβιων διαδικασιών.

Πλεονεκτήματα:

- Χαμηλή παραγωγή στερεών, περίπου 3-5 φορές χαμηλότερη από ότι στις αερόβιες διαδικασίες
- Χαμηλή ενέργεια κατανάλωσης, συνήθως συσχετισμένη με ένα εισρέον αντλιοστάσιο, που οδηγεί σε πολύ χαμηλά λειτουργικά κόστη
- Χαμηλές απαιτήσεις γης
- Χαμηλό κόστος κατασκευής
- Παραγωγή μεθανίου, ένα υψηλό θερμιδογόνου δύναμης αέριο καύσιμο
- Δυνατότητα συντήρησης της βιομάζας, χωρίς τροφοδοσία αντιδραστήρα για αρκετούς μήνες
- Ανοχή σε υψηλές οργανικές φορτίσεις
- Εφαρμογή σε μικρή και ευρεία κλίμακα

- Χαμηλή κατανάλωση θρεπτικών

Μειονεκτήματα:

- Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί αναχαιτίζονται από ένα μεγάλο αριθμό χημικών ενώσεων
- Η εκκίνηση της διαδικασίας μπορεί να είναι αργή απουσία της προσαρμοσμένης λυματολάσπης
- Κάποια μορφή της μετεπεξεργασίας είναι συνήθως αναγκαία
- Η βιοχημεία και μικροβιολογία της αναερόβιας χώνευσης είναι πολύπλοκες και απαιτούν ακόμα περαιτέρω μελέτη
- Πιθανή αναπαραγωγή δυσσομίας παρόλο που μπορεί να ελεγχθεί
- Πιθανή αναπαραγωγή λυμάτων με δυσάρεστο αποτέλεσμα
- Μη ικανοποιητική απομάκρυνση φωσφόρου αζώτου και παθογόνων

Σε ό,τι αφορά τη σύγκριση αερόβιας και αναερόβιας χώνευσης οι βασικές διαφορές τους έγκεινται στο γεγονός πως δεν παράγεται μεθάνιο και απαιτείται οξυγόνο στη μεν αερόβια, στη δε αναερόβια, ισχύει το αντίθετο. Επίσης, η αναερόβια χώνευση είναι οικονομοτεχνικά συμφέρουσα για σχεδιασμό μεγάλων εγκαταστάσεων σε σχέση με την αερόβια που είναι ιδιαίτερα δαπανηρή λόγω της μεγάλης κατανάλωσης ενέργειας (Ανδρεαδάκης Α.,2003).

Πίνακας 2.1: Διαφορές της αναερόβιας και της αερόβιας χώνευσης

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ	ΧΩΝΕΥΤΗΣ	
	Αερόβιος	Αναερόβιος
Προσθήκη πηγής αλκαλικότητας	Αν πραγματοποιεί νιτροποίηση	Ναι
Ρυθμός καταστροφής οργανικών	Γρήγορος	Αργός
Καταστροφή ξενοβιοτικών ουσιών	Όχι	Ναι
Κατασκευαστικά-σχεδιαστικά κόστη	Υψηλότερα	Χαμηλότερα
Ανάγκες σε θέρμανση	Όχι	Ναι
Δημιουργία δυσσομίας	Ναι	Όχι
Παραγωγή μεθανίου	Όχι	Ναι
Απαιτήσεις σε θρεπτικά	Υψηλότερες	Χαμηλότερες
Λειτουργικά κόστη	Υψηλότερα	Χαμηλότερα
Απαιτήσεις σε οξυγόνο	Ναι	Όχι
Καταστροφή παθογόνων	Μικρότερη	Μεγαλύτερη
Ευαισθησία σε αλλαγές	Μικρότερη	Μεγαλύτερη
Κόστη απόρριψης λάσπης	Υψηλότερα	Χαμηλότερα
Παραγωγή λάσπης	Υψηλότερη	Χαμηλότερη
Χρόνος παραμονής στερεών	Μικρότερος	Μεγαλύτερος
Χρόνος εκκίνησης	Μικρότερος	Μεγαλύτερος

Πηγή: Gerardi, (2003)

2.4.2 Αρχές αναερόβιας χώνευσης

Ανόργανοι δέκτες ηλεκτρονίων, όπως θειικό ιόν ή CO_2 , χρησιμοποιούνται στην οξείδωση οργανικού κλάσματος κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Ο σχηματισμός του μεθανίου δε συμβαίνει στο μέσον όπου οξυγόνο, νιτρικό ιόν ή θειικό ιόν είναι διαθέσιμα ως δέκτες ηλεκτρονίων. Η παραγωγή μεθανίου συμβαίνει σε διάφορα φυσικά οικοσυστήματα, όπως βάλτοι, έδαφος, καθιζήματα ποταμών, λίμνες και θάλασσες όσο και στα πεπτικά όργανα στα περιττώματα των ζώων, όπου το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι γύρω στο -300 mV . Εκτιμάται ότι η αναερόβια χώνευση με το σχηματισμό μεθανίου ευθύνεται για την πλήρη ανοργανοποίηση του 5-10% όλου του οργανικού κλάσματος διαθέσιμο πάνω στη Γη.

Η αναερόβια χώνευση αντιπροσωπεύει ένα προσεγγιστικά ισορροπημένο σύστημα, όπου διαφορετικοί πληθυσμοί μικροοργανισμών παρουσιάζουν εξειδικευμένες λειτουργίες και η διάσπαση των οργανικών χημικών ενώσεων θεωρείται μία διαδικασία δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο, μία ομάδα ζυμωτικών και αναερόβιων βακτηρίων μετατρέπει (από την υδρόλυση και ζύμωση) τις σύνθετες οργανικές χημικές ενώσεις (υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λίπη) σε απλούστερα οργανικά υλικά, κυρίως πτητικά λιπαρά οξέα όσο και διοξείδιο του άνθρακα και αέριο υδρογόνο.

Στο δεύτερο στάδιο, τα οργανικά οξέα και υδρογόνο μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Αυτή η μετατροπή πραγματώνεται από μία ειδική ομάδα μικροοργανισμών, που ονομάζονται μεθανογόνα που είναι αυστηρά αναερόβια. Τα μεθανογόνα εξαρτώνται από ένα υπόστρωμα που προσφέρεται από μικροοργανισμούς που σχηματίζουν οξέα αποτελώντας, επιπλέον, μία συντροφική αλληλεπίδραση.

Τα μεθανογόνα διενεργούν δύο πρωταρχικές λειτουργίες στα αναερόβια συστήματα, παράγουν ένα αδιάλυτο αέριο (μεθάνιο) που επιτρέπει την απομάκρυνση οργανικού άνθρακα από το περιβάλλον και διατηρούν τη μερική πίεση του H_2 αρκετά χαμηλή για να επιτρέψουν τις συνθήκες στο ενδιάμεσο για ζυμωτικά και βακτήρια που παράγουν οξέα, για να παράγουν πιο οξειδωμένα διαλυτά προϊόντα, όπως οξικό οξύ. Όσο τα μεθανογόνα καταλαμβάνουν την τελική θέση στο αναερόβιο περιβάλλον κατά τη διάρκεια αποδόμησης οργανικών χημικών ενώσεων, οι εγγενείς χαμηλοί ρυθμοί ανάπτυξής τους συνήθως αντιπροσωπεύουν έναν περιοριστικό παράγοντα στη διαδικασία χώνευσης σαν σύνολο.

1. Υδρόλυση

Από τη στιγμή που οι μικροοργανισμοί δεν είναι ικανοί να αφομοιώνουν σωματίδια οργανικής ύλης, η πρώτη φάση στη διαδικασία αναερόβιας χώνευσης συνίσταται στην υδρόλυση των σύνθετων σωματιδιακών υλικών (πολυμερή) σε απλούστερα διαλυτά υλικά (μονομερή) που μπορούν να διεισδύσουν μέσω των μεμβρανών του κυττάρου των ζυμωτικών βακτηρίων. Τα σωματίδια μετατρέπονται σε διαλυτά υλικά από τη δράση των εξωενζύμων που εκκρίνονται

από τα υδρολυτικά ζυμωτικά βακτήρια. Η υδρόλυση των πολυμερών συνήθως συμβαίνει αργά σε αναερόβιες συνθήκες, και αρκετοί παράγοντες μπορεί να επηρεάσουν το βαθμό και το ρυθμό στον οποίο το υπόστρωμα υδρολύεται (Letting *et al.*, 1996):

- Λειτουργική θερμοκρασία του αντιδραστήρα
- Χρόνος παραμονής του υποστρώματος στον αντιδραστήρα
- Σύνθεση υποστρώματος (λιγνίνη, υδατάνθρακας, πρωτεΐνη και συστατικά λιπών)
- Μέγεθος μορίων
- pH της χωνεμένης λάσπης
- συγκέντρωση των προϊόντων από υδρόλυση (πτητικά λιπαρά οξέα)

Τα διαλυτά προϊόντα από τη φάση της υδρόλυσης μεταβολίζονται μέσα στα κύτταρα και στα ζυμωτικά βακτήρια και μετατρέπονται σε αρκετές απλούστερες χημικές ενώσεις που εκκρίνονται από τα κύτταρα. Οι χημικές ενώσεις που παράγονται περιλαμβάνουν πτητικά λιπαρά οξέα, αλκοόλες, λακτικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο, θείο εκτός από τα νέα βακτηριακά κύτταρα.

2. Οξεογένεση

Η οξεογένεση διενεργείται από μια μεγάλη και ποικίλη ομάδα ζυμωτικών μικροοργανισμών. Συνήθη είδη ανήκουν στην ομάδα των *Clostridia*, που αποτελεί αναερόβιο είδος που σχηματίζουν σπόρους ικανούς να επιβιώσουν σε πολύ δυσμενείς συνθήκες και η οικογένεια *Bacteroidaceae*, οργανισμοί ευρισκόμενοι στο πεπτικό σύστημα, συμμετέχοντας στην αποδόμηση των σακχάρων και των αμινοξέων. Τα οξικογενή βακτήρια είναι υπεύθυνα για την οξείδωση των προϊόντων που αναπαράγονται στη φάση της οξεογένεσης σε ένα υπόστρωμα κατάλληλο για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Τα προϊόντα που αναπαράγονται από οξικογενή βακτήρια είναι το οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του οξικού και του προπιονικού οξέος, ένα μεγάλο ποσό υδρογόνου σχηματίζεται, προκαλώντας το pH στο υδατικό μέσο να μειώνεται. Ωστόσο, υπάρχουν δύο τρόποι από τους οποίους το υδρογόνο καταναλώνεται από το μέσο:

- i. Μέσω των μεθανογόνων μικροοργανισμών, που χρησιμοποιούν υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα που παράγουν μεθάνιο και
- ii. Μέσω του σχηματισμού των οργανικών οξέων όπως προπιονικά και βουτυρικά οξέα που σχηματίζονται μέσω της αντίδρασης ανάμεσα σε υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και οξικό οξύ.

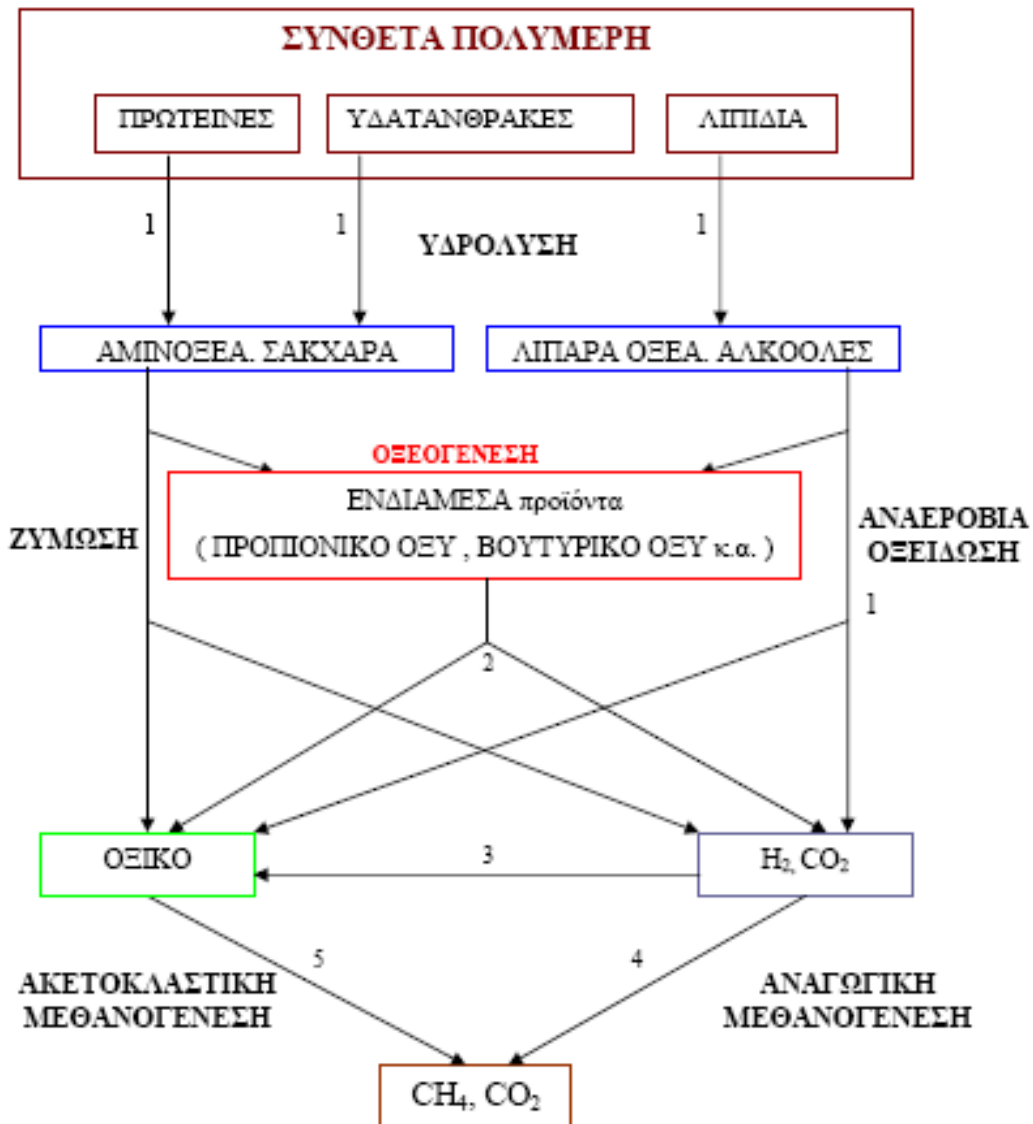
Ανάμεσα σε όλα τα προϊόντα που μεταβολίζονται από τα οξεογενή βακτήρια, μόνο το υδρογόνο και το οξικό οξύ μπορούν άμεσα να χρησιμοποιηθούν από μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Ωστόσο, τουλάχιστον, 50% του βιοδιασπάσιμου COD μετατρέπεται σε προπιονικά και βουτυρικά οξέα, που αργότερα αποσυντίθενται σε οξικό οξύ και υδρογόνο από τη δράση των οξεογενών βακτηρίων.

3. Μεθανογένεση

Η τελική φάση σε όλη τη διαδικασία αναερόβιας αποδόμησης των οργανικών χημικών ενώσεων σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα πραγματοποιείται από τα μεθανογόνα αρχαιοβακτήρια. Χρησιμοποιούν μόνο έναν περιορισμένο αριθμό υποστρωμάτων, περιλαμβάνοντας οξικό οξύ, υδρογόνο/CO₂, φορμικό οξύ, μεθανόλη, μεθυλαμίνες και μονοξείδιο του άνθρακα. Από τη σκοπιά της ομοιότητας για το υπόστρωμα και την έκταση της παραγωγής μεθανίου, οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί κατηγοριοποιούνται σε δύο κύριες ομάδες, μια που σχηματίζει μεθάνιο από οξικό οξύ ή μεθανόλη και η άλλη που παράγει μεθάνιο από υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, όπως παρακάτω:

- Ακετοκλαστικά μεθανογόνα (μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν το οξικό οξύ)
- Υδρογονοτροφικά μεθανογόνα (μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν το υδρογόνο)

(Chernicharo C.,2007)



Σχήμα 2.1: Μετατροπή του οργανικού υλικού προς μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (Pavlostathis και Giraldo-Gomez,1991).

Οι κύριες ομάδες βακτηρίων που παίρνουν μέρος σε αυτές τις αντιδράσεις χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες: (1) βακτήρια ζύμωσης, (2) οξικογόνα βακτήρια που παράγουν υδρογόνο, (3) οξικογόνα βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο, (4) μεθανογόνα βακτήρια που ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα, (5) ακετοκλαστικά μεθανογόνα βακτήρια.

2.4.3 Μικροβιολογία αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση μπορεί να θεωρηθεί ένα σύστημα όπου αρκετές ομάδες μικροοργανισμών δουλεύουν διαδραστικά στη μετατροπή του σύνθετου οργανικού κλάσματος σε τελικά προϊόντα, όπως μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο, νερό και αμμωνία εκτός από νέα βακτηριακά κύτταρα.

Αν και η αναερόβια χώνευση θεωρείται γενικά μια διεργασία δύο φάσεων, μπορεί να υποκατηγοριοποιηθεί σε ποικίλα μεταβολικά στάδια με τη συμμετοχή αρκετών μικροβιακών ομάδων, καθένα με διαφορετική φυσιολογική συμπεριφορά όπως απεικονίζεται παραπάνω. Έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία διαφόρων ομάδων μικροοργανισμών στο στάδιο της μη μεθανογόνου φάσης της αναερόβιας χώνευσης όπως είναι τα βακτήρια, τα πρωτόζωα και οι μύκητες ενώ έχουν απομονωθεί πολλά είδη των μικροοργανισμών αυτών.

Τουλάχιστον 300 διαφορετικά είδη βακτηρίων βρίσκονται στα περιττώματα ενός ανθρώπου. Τα περισσότερα από αυτά τα βακτήρια είναι αυστηρά αναερόβια. Η πλειοψηφία των βακτηρίων είναι προαιρετικά αναερόβια. Το *Escherichia coli* είναι ένα κοινό προαιρετικό αναερόβιο στα περιττώματα.

Τα βακτήρια από τα κόπρανα όσο και εκατοντάδες εδαφικών και υδάτινων βακτηρίων που είναι ένα σύστημα μεταφοράς μέσω εισροής και διήθησης βρίσκονται στα εισρέοντα της επεξεργασίας δημοτικών αποβλήτων. Τα βακτήρια που κοινά βρίσκονται στις Ε.Ε.Λ. κατηγοριοποιούνται σε ομάδες σύμφωνα με:

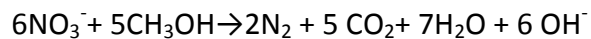
1. Την απόκριση τους σε ελεύθερο μοριακό οξυγόνο και
2. Την ενζυματική δυνατότητα να αποδομούν το υπόστρωμα στον αναερόβιο χωνευτή.

Τα βακτήρια μπορεί να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις ομάδες σύμφωνα με την απόκριση τους στο ελεύθερο μοριακό οξυγόνο. Αυτές οι ομάδες είναι:

- 1) Αυστηρά αερόβια
- 2) Προαιρετικά αναερόβια
- 3) Αναερόβια

Τα αυστηρά αερόβια είναι ενεργά και αποδομούν το υπόστρωμα μόνο παρουσία ελεύθερου μοριακού οξυγόνου. Αυτοί οι οργανισμοί είναι παρόντες σε σχετικά μεγάλους αριθμούς. Παρουσία ελεύθερου μοριακού οξυγόνου πραγματοποιούν σημαντικούς ρόλους στην αποδόμηση των αποβλήτων. Ωστόσο αυστηρά αερόβια πεθαίνουν σε αναερόβιο χωνευτή, όταν απουσιάζει O₂ (ελεύθερο μοριακό οξυγόνο).

Προαιρετικά αναερόβια είναι ενεργά, παρουσία ή απουσία ελεύθερου μοριακού οξυγόνου. Αν υπάρχει O₂, χρησιμοποιείται για την ενζυματική δραστηριότητα και την αποδόμηση των αποβλήτων. Αν δεν υπάρχει, άλλο μόριο για παράδειγμα, νιτρικό ιόν (NO₃⁻) χρησιμοποιείται για να αποδομήσει απόβλητα όπως μεθανόλη. Όταν νιτρικά ιόντα χρησιμοποιούνται, συμβαίνει απονιτροποίηση και παράγεται αέριο άζωτο.



Περίπου 80% των βακτηρίων μέσα στις αερόβιες διαδικασίες είναι προαιρετικά αναερόβια. Αυτοί οι οργανισμοί είναι σε σχετικά μεγάλους αριθμούς όχι μόνο στις αερόβιες διαδικασίες αλλά και στις αναερόβιες διαδικασίες.

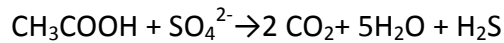
Κατά τη διάρκεια της αποδόμησης των αποβλήτων μέσα σε ένα αναερόβιο χωνευτή, προαιρετικά αναερόβια βακτήρια, για παράδειγμα *Enterobacter spp.*, παράγουν μία ποικιλία οξέων και αλκοολών και υδρογόνο από υδατάνθρακες, λίπη και πρωτεΐνες. Μερικοί οργανισμοί για παράδειγμα, *Escherichia coli* παράγουν δύσσομες χημικές ενώσεις όπως ινδόλη και σκατόλη.

Τα αναερόβια είναι ανενεργά παρουσία ελεύθερου μοριακού οξυγόνου και μπορεί να υποκατηγοριοποιηθούν σε δύο υποομάδες:

- i. Τα είδη που είναι ανθεκτικά στο οξυγόνο
- ii. Τα είδη που δεν είναι ανθεκτικά στο οξυγόνο

Μερικά αναερόβια είναι ισχυροί παραγωγοί οξέων όπως *Streptococcus spp.*, όπου άλλα αναερόβια όπως *Desulfomarculum spp.*, μειώνουν το θειικό ιόν (SO₄²⁻) και το υδρόθειο (H₂S). Αν και τα είδη που είναι ανθεκτικά στο οξυγόνο επιβιώνουν παρουσία O₂ αυτοί οι οργανισμοί δεν μπορούν να

πραγματοποιήσουν κυτταρικές δραστηριότητες συμπεριλαμβάνοντας την αποδόμηση του υποστρώματος παρουσία O₂.



Πολυάριθμα βακτήρια που σχηματίζουν οξέα σχετίζονται με τα βακτήρια που σχηματίζουν μεθάνιο. Αυτοί οι οργανισμοί συμπεριλαμβάνουν προαιρετικά αναερόβια που ζυμώνουν απλές διαλυτές οργανικές χημικές ενώσεις και αυστηρά αναερόβια που ζυμώνουν σύνθετες πρωτεΐνες και υδατάνθρακες.

Τα προϊόντα της ζύμωσης ποικίλλουν πολύ εξαρτώμενα από τα βακτήρια που συμπεριλαμβάνονται στη διαδικασία ζύμωσης. Επιπλέον, αλλαγές στις λειτουργικές συνθήκες καταλήγουν επίσης σε αλλαγές στις συγκεντρώσεις των οξέων και των αλκοολών που παράγονται κατά τη ζύμωση. Αλλαγές στις συγκεντρώσεις των οξέων και των αλκοολών αλλάζουν σημαντικά τα υποστρώματα διαθέσιμα για τα βακτήρια που σχηματίζουν μεθάνιο, τη δραστηριότητα τους και συνεπώς την απόδοση των χωνευτών.

Οι αυστηρά αναερόβιοι μικροοργανισμοί βρίσκονται όπου υπάρχουν αναερόβιες συνθήκες, δηλαδή σε λίμνες, πυθμένες ποταμών, ανθρώπινα έντερα και αναερόβιους χωνευτές. Τα αναερόβια επιβιώνουν και αποδομούν το υπόστρωμα πιο αποτελεσματικά όταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής (**Oxidation Reduction Potential**) του περιβάλλοντός τους είναι ανάμεσα σε -200 και -400 millivolts (mV). Οποιοδήποτε ποσό διαλυμένου οξυγόνου σε αναερόβιο χωνευτή αυξάνει το (ORP) της ιλύος και αποθαρρύνει την αναερόβια δραστηριότητα περιλαμβάνοντας υδρόλυση, οξικογένεση και μεθανογένεση. Επιπλέον, ιλύες και λύματα που τρέφονται σε ένα αναερόβιο χωνευτή δεν έπρεπε να έχουν μοριακό οξυγόνο. Εγκατεστημένες και παχυμένες ιλύες συνήθως δεν έχουν μία συγκέντρωση υπολειμματικού διαλυμένου οξυγόνου. Αυτές οι ιλύες έχουν τυπικά ένα χαμηλό ORP (-100 έως -300 mV).

Το ORP είναι μια μέτρηση σχετικών ποσών οξειδωμένων υλικών όπως νιτρικά ιόντα (NO₃⁻) και θειικά ιόντα (SO₄²⁻) και μειωμένα υλικά, όπως αμμώνιο (NH₄⁺). Όσο αυξάνει το ORP πάνω από +50 mV, ελεύθερο μοριακό οξυγόνο είναι διαθέσιμο στα λύματα ή στην ιλύ και μπορεί να χρησιμοποιηθεί από αερόβια και

προαιρετικά αναερόβια για την αποδόμηση οργανικών χημικών ενώσεων. Αυτή η αποδόμηση συμβαίνει κάτω από όξινες συνθήκες.

(Gerardi M., 2003)

Πίνακας 2.2 : Κατάταξη των μικροοργανισμών με κριτήριο τη σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο (Αγγελής 2000)

Μικροοργανισμοί	Ιδιότητα
1. Αερόβιοι (aerobes)	Χρησιμοποιούν το μοριακό οξυγόνο
2. Προαιρετικά αναερόβιοι (facultative anaerobes)	Χρησιμοποιούν το μοριακό οξυγόνο αλλά μπορούν να ζήσουν με ζυμωτικό μεταβολισμό και σε αναερόβιες συνθήκες
3. Υποχρεωτικά αναερόβιοι (obligate anaerobes)	Δεν διαθέτουν την ικανότητα χρήσης του μοριακού οξυγόνου
3α. Αδιάφοροι αναερόβιοι (indifferent anaerobes)	Μπορούν να επιβιώσουν και σε αερόβιες συνθήκες
3β. Ανθεκτική στον αέρα αναερόβιοι (aerotolerant anaerobes)	Έχουν κάποιο όριο ανοχής στη συγκέντρωση οξυγόνου στο περιβάλλον τους
3γ. Αυστηρά αναερόβιοι (strict anaerobes)	Πεθαίνουν ακόμα και με ίχνη ελεύθερου οξυγόνου στο περιβάλλον τους

Πίνακας 2.3 Ομάδες Αναερόβιων Βακτηριδίων

Ομάδα	Παράδειγμα	Ιδιότητα
Οξυγόνο-ανθεκτικά	Desulfovibrio SP	Μειώνει SO_4^{2-} σε H_2S
	Desulfomarculum SP	Μειώνει SO_4^{2-} Σε H_2S
Οξυγόνο-μη ανθεκτικά	Methanobacterium formicum	Παράγει CH_4
	Methanobacterium propionicum	Παράγει CH_4

(Gerardi , 2003)

Πίνακας 2.4: Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (ORP) και κυτταρική δραστηριότητα

Περίπου ORP mV	Μόριο φορέα για αποδόμηση Οργανικών Χημικών Ενώσεων	Συνθήκη
>+50	O ₂	Οξική
+50 se -50	NO ₃ ⁻ ή NO ₂ ⁻	Αναερόβια
<-50	SO ₄ ⁻²	Αναερόβια
<-100	Οργανική Χημική Ένωση	Αναερόβια
<-300	CO ₂	Αναερόβια

(Gerardi , 2003)

2.4.3.1 Ενζυματική ικανότητα για να αποδομήσουν το υπόστρωμα

Τα βακτήρια αποδομούν το υπόστρωμα μέσω της χρήσης των ενζύμων. Τα ένζυμα είναι πρωτεϊνικά μόρια που δρουν καταλυτικά στις βιοχημικές αντιδράσεις. Δύο τύποι ενζύμων περιλαμβάνονται στην αποδόμηση του υποστρώματος –ενδοένζυμα και εξωένζυμα.

Τα ενδοένζυμα παράγονται στο κύτταρο και αποδομούν διαλυτό υπόστρωμα μέσα στο κύτταρο. Τα εξωένζυμα παράγονται στο κύτταρο αλλά για να δράσουν ελευθερώνονται στο εξωκυτταρικό περιβάλλον. Όταν βρίσκεται σε επαφή με το υπόστρωμα, το εξωένζυμο διαλυτοποιεί μοριακά και κolloειδή υποστρώματα. Όταν διαλυτοποιούνται, αυτά τα υποστρώματα εισέρχονται στο κύτταρο και αποδομούνται από ενδοένζυμα. Η παραγωγή των εξωενζύμων και η διαλυτοποίηση των μοριακών και κolloειδών υποστρωμάτων παίρνουν συνήθως αρκετές ώρες.

(Chernicharo C., 2007)

2.4.3.2 Βακτήρια που σχηματίζουν μεθάνιο

Μία πρόσθετη κατηγοριοποίηση των μικροοργανισμών της χώνευσης μπορεί να γίνει βάσει του σταδίου του οποίου συμμετέχουν. Γενικά, μπορεί να γίνει ένας διαχωρισμός ανάμεσα στη μη μεθανογόνο φάση και στη μεθανογόνο φάση της χώνευσης.

Για τη μη μεθανογόνο φάση της χώνευσης, σε ό, τι αφορά την υδρόλυση του σύνθετου οργανικού υλικού λαμβάνουν μέρος διάφορα βακτήρια όπως είναι τα κυτταρινολυτικά βακτήρια που παίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή

αμμωνίας κατά τη διάσπαση των αμινοξέων, τα αμυλολυτικά βακτήρια, τα πρωτεΐνολυτικά βακτήρια και τα λιπολυτικά βακτήρια. Έχει βρεθεί ότι τα υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια παίζουν σημαντικό ρόλο στην υδρολυτική ενεργότητα του χωνευτήρα, ιδιαίτερα όταν επεξεργάζονται αστικά λύματα. Σε παρόμοια συμπεράσματα έφθασαν και οι Toerien *et al* (1967) υποστηρίζοντας ότι τα υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια είναι η κύρια ομάδα μικροοργανισμών για την παραγωγή οξέων, σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες (Burbank *et al.* 1966) που θεωρούσαν τα προαιρετικά αναερόβια βακτήρια ως τα σημαντικότερα για την παραγωγή οξέων.

Ορισμένα από τα βακτήρια που υπάρχουν στους αναερόβιους αντιδραστήρες, όπως τα υποχρεωτικά αερόβια νιτροποιητικά βακτήρια, εισάγονται σε αυτούς μέσω της τροφοδοσίας και θεωρούνται παθητικοί μικροοργανισμοί που δεν είναι όμως σε ενεργή μορφή (Hobson *et al.*, 1974). Σημαντικό ρόλο στην όλη διαδικασία παίζουν δύο ιδιαίτερες μορφές αναερόβιων βακτηρίων, τα θεικοαναγωγικά που ανάγουν τα SO_4^{2-} σε υδρόθειο και τα ομοοξικογόνα που μετατρέπουν το CO_2 και το H_2 σε οξικό.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο μεταβολισμός των μη μεθανογόνων βακτηρίων. Για την πλήρη διάσπαση του οργανικού υλικού απαιτείται ένα πλήθος διαφορετικών βακτηρίων προκειμένου να έρθει σε πέρας ένας αριθμός αντιδράσεων απαραίτητων για την αποδόμηση του πολύπλοκου υποστρώματος. Έχει βρεθεί η παρουσία διαφόρων εξωκυτταρικών ενζύμων όπως είναι η κελοβιάση, η πρωτεάση και η αμυλάση σε αναερόβιους αντιδραστήρες. Τα εξωκυτταρικά ένζυμα ή εξωένζυμα, διασπούν το σύνθετο οργανικό υπόστρωμα (λίπη, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες) σε μικρότερα μόρια.

Ειδικότερα, η αποδόμηση των λιπιδίων αρχίζει με τη βοήθεια του ενζύμου λιπάση προκαλώντας β-οξειδωση. Ο τελικός δέκτης ηλεκτρονίων για τη β-οξειδωση των μακρομοριακών λιπαρών οξέων κάτω από αναερόβιες συνθήκες είναι το διοξείδιο του άνθρακα (McCarty *et al.*, 1968). Από την άλλη μεριά, οι πρωτεΐνες διασπώνται εξωκυτταρικά σε πολυπεπίδια και αμινοξέα από την πρωτεάση. Περαιτέρω διάσπαση των αμινοξέων γίνεται με τη βοήθεια διαφόρων διαφορετικών μηχανισμών, ανάλογα με τους μικροοργανισμούς που

εμπλέκονται κάθε φορά. Τα τελικά προϊόντα της αποδόμησης των πρωτεϊνών είναι τα οργανικά οξέα.

Τέλος, οι υδατάνθρακες αποδομούνται με τη βοήθεια διαφόρων ενζύμων παράγοντας διάφορα προϊόντα όπως: υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα, αιθανόλη, μυρμηκικό, οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, βαλερικό, γαλακτικό οξύ και διάφορα άλλα οξέα. Τα προϊόντα αυτά της ζύμωσης διαφέρουν ανάλογα με το είδος ή το γένος των βακτηρίων καθώς επίσης και με τις συνθήκες που αναπτύσσονται (Hobson *et al.*, 1974)

Τα τελικά προϊόντα του μη μεθανογόνου πληθυσμού είναι τα κορεσμένα λιπαρά οξέα, το υδρογόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και η αμμωνία. Οι ενώσεις αυτές είναι πολύ σημαντικές για τη λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης, καθώς αποτελούν ενεργειακές πηγές για την ανάπτυξη ακολούθως των βακτηρίων.

Τα τελικά προϊόντα της μη μεθανογόνου φάσης χρησιμοποιούνται στη συνέχεια από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, για την τελική μετατροπή του σύνθετου οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα.

Για τη μικροβιολογία της μεθανογόνου φάσης, η παραγωγή μεθανίου είναι το βασικό χαρακτηριστικό των μεθανογόνων μικροοργανισμών και αποτελεί το κύριο καταβολικό προϊόν τους. Φυλογενετικά, οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί ανήκουν στα αρχαιοβακτήρια που διαφέρουν από τα κοινά βακτήρια σε ορισμένα χαρακτηριστικά, όπως είναι η θέση των λιπιδίων στην κυτταρική μεμβράνη, η έλλειψη πεπτιδογλυκάνης στην αλληλουχία των RNA .

Έχει βρεθεί μία μεγάλη ποικιλία μεθανογόνων μικροοργανισμών που διαφέρουν σε μέγεθος και σχήμα. Επίσης, υπάρχουν τόσο θετικοί όσο και αρνητικοί κατά Gram μεθανογόνοι. Για αυτό το λόγο, η κατάταξη τους δε γίνεται με βάση το στίγμα τους κατά Gram αλλά με βάση την αλληλουχία της αλυσίδας του RNA.

Όλοι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν NH_4^+ ως πηγή αζώτου ενώ σε όλα τα είδη είναι απολύτως απαραίτητα το νικέλιο, ο σίδηρος και το κοβάλτιο ως ιχνοστοιχεία. Επίσης, έχει βρεθεί ένας σημαντικός αριθμός

συνενζύμων που είναι μοναδικά και τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στη λειτουργία των οργανισμών αυτών (Ferry 1993).

(Φουντουλάκης Μ. 2005)

2.4.4 Κινητική αναερόβιας χώνευσης

Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης αποτελείται από σύνθετες αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος διάφοροι μικροβιακοί πληθυσμοί. Για την προσομοίωση και την πρόβλεψη των συνθηκών λειτουργίας των αναερόβιων αντιδραστήρων έχουν αναπτυχθεί διάφορα μαθηματικά μοντέλα που βασίζονται σε βασικές αρχές μικροβιακής κινητικής.

Γενικά, η κινητική βιολογικής ανάπτυξης βασίζεται σε δύο θεμελιώδεις σχέσεις: το ρυθμό ανάπτυξης και το ρυθμό κατανάλωσης υποστρώματος. Εφόσον η ανάπτυξη ενός μικροοργανισμού σχετίζεται με τη συγκέντρωσή του ο ρυθμός ανάπτυξής του δίνεται από τη σχέση:

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

Όπου:

X: η συγκέντρωση των μικροοργανισμών

t: ο χρόνος

μ : ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών

b: ο ειδικός ρυθμός θανάτου των μικροοργανισμών

Από την άλλη μεριά η κατανάλωση δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{dX / dt}{Y}$$

Όπου:

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

Η επίδραση της συγκέντρωσης του περιοριστικού υποστρώματος στο ρυθμό μικροβιακής ανάπτυξης περιγράφεται από διάφορα μαθηματικά μοντέλα. Το απλούστερο και ευρύτερα χρησιμοποιούμενο μοντέλο είναι το μοντέλο Monod:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S}$$

Όπου:

μ_{\max} : ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης

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

S : η συγκέντρωση του υποστρώματος.

Οι παραπάνω θεμελιώδεις σχέσεις μαζί με την εφαρμογή απλών ισοζυγίων μάζας για τη βιομάζα και το υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη εξισώσεων σε διάφορους βιοαντιδραστήρες.

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

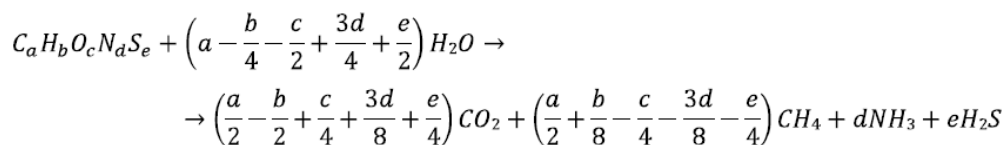
$$\frac{dF}{dt} = -k_h F$$

Όπου:

F : η συγκέντρωση του αποδομήσιμου οργανικού υλικού

k_h : ο συντελεστής του ρυθμού υδρόλυσης

Για τη συνολική μετατροπή του οργανικού υλικού σε μεθάνιο ο McCarty (1972) ανέπτυξε την παρακάτω στοιχειομετρική εξίσωση:



Όπου $d=4n+a-2b-3c$

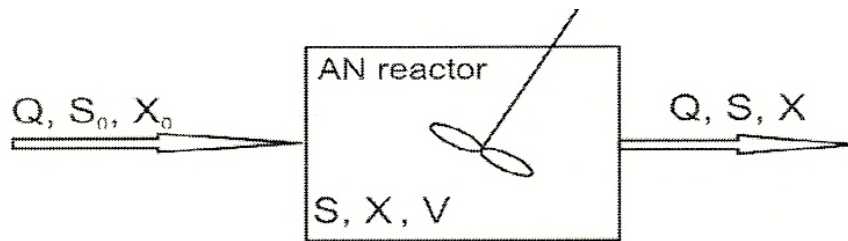
s : το κλάσμα των αποβλήτων που μετατρέπονται σε κύτταρα

ε: το κλάσμα των αποβλήτων που μετατρέπονται σε μεθάνιο για ενέργεια

$C_5H_7O_2N$: εμπειρικός τύπος βακτηριακής μάζας (π.χ.VSS)

Το βιοαέριο γενικά αποτελείται από μεθάνιο $-CH_4$ (55-70%, σπάνια περισσότερο) διοξείδιο του άνθρακα $-CO_2$ (27-44%) και άλλα που θεωρούνται ίχνη αερίων συνήθως κάτω από το όριο της ανίχνευσης (NH_3 -αμμωνία, CO-μονοξείδιο του άνθρακα, N_2 -άζωτο).

Οι περισσότεροι αναερόβιοι χωνευτές λειτουργούν ως συνεχούς ροής πλήρους μίξης αντιδραστήρες σχεδιάζονται στη βάση της μείωσης των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS)



Σχήμα 2.2 :Αναερόβιος αντιδραστήρας πλήρους μίξης χωρίς επανακυκλοφορία

Η ισορροπία μάζας για αποδομήσιμα VSS στη λάσπη μπορεί στη συνέχεια να γραφεί ως παρακάτω:

$$V_r \frac{dS}{dt} = Q \times S_o - Q \times S + V_r \times r_{su} \quad \text{εξίσωση 1}$$

Συσσώρευση=Εισροή-Εκροή+ρυθμός χρησιμοποίησης

για να αναπτυχθεί το μαθηματικό μοντέλο, ο ρυθμός της χρησιμοποίησης VSS πρέπει να προσδιοριστεί. Αποκτώντας ένα πολύ συγκεκριμένο μαθηματικό μοντέλο της συνθετότητας της χώνευσης και της υδροδυναμικής της διαδικασίας. Η αναερόβια χώνευση είναι μία διαδικασία τριών φάσεων. Η παρουσία διαφορετικών τύπων βακτηρίων, η πολυκύμαντη φύση της απομάκρυνσης υποστρώματος και ένας υψηλός αριθμός παραμέτρων που επηρεάζουν τη διαδικασία χώνευσης κάνουν ακόμη πιο δύσκολο να οικοδομήσουν ένα πλήρες μοντέλο. Ωστόσο, υπάρχουν πολύ απλές εκφράσεις για τον προσδιορισμό της χρησιμοποίησης των VSS

$$r_{su} = -k \times S^n \quad \text{εξίσωση 2}$$

Όταν η εξίσωση 2 εισέρχεται στην εξίσωση 1 ο τελικός τύπος της εξίσωσης 1 γίνεται:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Q}{V_r} (S_o - S) - k \times S^n \quad \text{εξίσωση 3}$$

Υποθέτοντας σταθερές στατικές συνθήκες ($dS/dt=0$) και θεωρώντας ότι $V/Q=\theta$, η εξίσωση παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$\theta = \frac{(S_o - S)}{k \times S^n} \quad \text{εξίσωση 4}$$

Ο ρυθμός απομάκρυνσης (διαδικασία αποτελεσματικότητας) του αποδομήσιμου VSS μπορεί να εκφραστεί ως:

$$E_{d_{vss}} = \frac{S_o - S}{S_o} \quad \text{εξίσωση 5}$$

Ο ρυθμός απομάκρυνσης (διαδικασία αποτελεσματικότητας) τελικού VSS μπορεί να εκφραστεί ως:

$$E_{vss} = \frac{S_o - S_\theta}{S_o + S_n} \quad \text{εξίσωση 6}$$

όπου S_n το μη βιοδιασπάσιμο κλάσμα των οργανικών στερεών.

(Φουντουλάκης Μ. 2005, Ros *et al*/2003)

2.4.4.1 Ρυθμοί κινητικής ανάπτυξης των επιμέρους βασικών σταδίων της αναερόβιας επεξεργασίας

Υδρόλυση στερεού οργανικού υλικού. Τα οργανικά πολυμερή υλικά δεν μπορούν να καταναλωθούν από τους μικροοργανισμούς αν δεν διασπαστούν σε μικρότερες διαλυτές ενώσεις που μπορούν να περάσουν από την κυτταρική μεμβράνη. Έτσι, η διαλυτοποίηση του σύνθετου οργανικού υλικού είναι το πρώτο βήμα της αναερόβιας βιοαποδόμησης. Τα κύρια συστατικά του σύνθετου οργανικού υποστρώματος είναι οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λίπη.

Οι υδατάνθρακες αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Τα προϊόντα της υδρόλυσης της κυτταρίνης είναι η κελοβιόζη (cellulobiose) και η γλυκόζη, ενώ η ημικυτταρίνη μετατρέπεται σε πεντόζη, εξόζη και ουρονικό οξύ (uronic acid). Η λιγνίνη είναι μια πολύ δύσκολα βιοδιασπάσιμη ένωση και η

αποδόμησή της είναι το καθοριστικό βήμα του ρυθμού υδρόλυσης των υδατανθράκων (περιέχουν λιγνίνη) σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα (Pavlostathis και Giraldo-Gomez, 1991). Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της σταθεράς του ρυθμού υδρόλυσης των υδατανθράκων αναφέρουν τιμές από $0,04 \text{ d}^{-1}$ έως $0,13 \text{ d}^{-1}$ για την κυτταρίνη, $0,54 \text{ d}^{-1}$ για την ημικυτταρίνη και $0,02 \text{ d}^{-1}$ έως $1,08 \text{ d}^{-1}$ για σύνθετα υποστρώματα (Gujer and Zehnder, 1983). Ωστόσο, μελέτες που έχουν γίνει στην κυτταρίνη σε καθαρές καλλιέργειες μικροοργανισμών (π.χ. *Ruminococcus albus*) αναφέρουν σταθερές υδρόλυσης μέχρι και $2,88 \text{ d}^{-1}$ (Stack and Cotta, 1986).

Οι πρωτεΐνες υδρολύονται από εξωκυτταρικά ένζυμα (πρωτεάσες) σε πολυπεπίδια και αμινοξέα. Συγκριτικά, λίγοι οργανισμοί έχουν την ικανότητα να παράγουν τα ένζυμα αυτά και σε σημαντικές ποσότητες για τη διάσπαση των πρωτεϊνών. Στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται μία εύκολα καταναλώσιμη πηγή αζώτου για να είναι σε θέση ο μικροοργανισμός να συνθέσει τις πρωτεάσες. Σε γενικές γραμμές, η υδρόλυση των πρωτεϊνών κάτω από αναερόβιες συνθήκες είναι πιο βραδεία από την υδρόλυση των υδατανθράκων (Pavlostathis και Giraldo-Gomez, 1991). Οι Gujer and Zehnder, 1983 προτείνουν τιμές σταθεράς υδρόλυσης των πρωτεϊνών από $0,02 \text{ d}^{-1}$ έως $0,03 \text{ d}^{-1}$.

Η υδρόλυση των λιπιδίων κάτω από αναερόβιες συνθήκες πραγματοποιείται αρχικά από τις λιπάσες, που μετατρέπουν τα λίπη στα αντίστοιχα λιπαρά οξέα και σε ενώσεις που περιέχουν γλυκερόλη και γαλακτόζη. Στη συνέχεια, τα προϊόντα αυτά μετατρέπονται με διάφορες ζυμωτικές διαδικασίες σε πτητικά λιπαρά οξέα, διοξείδιο του άνθρακα (McInerney, 1988). Η σταθερά του ρυθμού υδρόλυσης των λιπιδίων κυμαίνεται από $0,08 \text{ d}^{-1}$ έως $1,7 \text{ d}^{-1}$ (Gujer and Zehnder, 1983)

Ζύμωση και αναερόβια οξείδωση των προϊόντων υδρόλυσης. Έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες σχετικά με την αναερόβια ζύμωση ή οξείδωση των διαλυτών υδατανθράκων, λιπαρών οξέων και αμινοξέων σε διάφορες λειτουργικές συνθήκες. Οι διαλυτοί υδατάνθρακες μετατρέπονται μετά τη ζύμωσή τους από αναερόβια βακτήρια κυρίως σε αιθανόλη, οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Οι παρατηρούμενες τιμές της σταθεράς κορεσμού για

τη μετατροπή διαφόρων διαλυτών υδατανθράκων (κελοβιόζη, γλυκόζη, μαλτόζη) για κινητική Monod είναι μεταξύ 0,004 έως 11,76 mM ενώ ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης κυμαίνεται από 0,2 μέχρι 20 h⁻¹ (Russell and Baldwin, 1979)

Τα μακρομοριακά λιπαρά οξέα που βρίσκονται σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα διασπώνται αρχικά σε μικρότερου μοριακού βάρους λιπαρά οξέα. Η διαδικασία αυτή βιοαποδόμησης των λιπαρών οξέων ονομάστηκε “αναερόβια οξείδωση” από τους Gujer and Zehnder, (1983). Γενικά, παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού διάσπασης των ουσιών αυτών καθώς αυξάνει το μήκος της αλυσίδας ή καθώς μειώνεται ο βαθμός κορεσμού των ακόρεστων λιπαρών οξέων (Novak και Carlson, 1970). Τα μικρομοριακά λιπαρά οξέα (π.χ. προπιονικό οξύ, βουτυρικό οξύ) στη συνέχεια μετατρέπονται σε οξικό και αέριο υδρογόνο. Η μετατροπή αυτή ονομάζεται οξικογένεση. Για την επιτυχή διάσπαση των μικρομοριακών λιπαρών οξέων είναι απαραίτητο να απομακρύνεται σημαντική ποσότητα του υδρογόνου που παράγεται. Οι Lawrence και McCarty (1969) αναφέρουν ότι ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος για το προπιονικό και βουτυρικό οξύ στους 35 ° C είναι 7,7g COD/g COD βιομάζας d⁻¹ και 8,1 g COD/g COD βιομάζας d⁻¹ αντίστοιχα.

Τέλος, η ζύμωση των αμινοξέων που είναι μία πολύ σύνθετη διαδικασία οδηγεί στην παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων και υδρογόνου (Pavlostathis και Giraldo-Gomez, 1991).

Μεθανογένεση. Το τελικό στάδιο της αναερόβιας χώνευσης είναι η παραγωγή μεθανίου. Η μεθανογένεση γίνεται είτε με κατανάλωση οξικού οξέος είτε με σύνθεση υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα.

Το οξικό οξύ είναι το σημαντικότερο υπόστρωμα για τα μεθανογόνα βακτήρια. Για παράδειγμα, σε αναερόβιους αντιδραστήρες που επεξεργάζονται ιλύ, το 65-70% του παραγόμενου μεθανίου προέρχεται από την κατανάλωση του οξικού οξέος (Jeris and McCarty, 1965). Μελέτες που έγιναν χρησιμοποιώντας καθαρές καλλιέργειες *Methanosarcina barkeri* έδειξαν ότι το 97% του άνθρακα του οξικού οξέος μετατρέπεται σε μεθάνιο και το υπόλοιπο ενσωματώνεται στη βιομάζα (Wandey και Aivasidis, 1983). Οι Pavlostathis και Giraldo-Gomez, (1991) αναφέρουν ότι ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος για το οξικό από

μικτές και καθαρές καλλιέργειες ακετοκλαστικών μεθανοβακτηρίων κυμαίνεται από 2,6 mgCOD/mgVSS d⁻¹ έως 26 mgCOD/mgVSS d⁻¹.

Γενικά, οι τιμές των κινητικών παραμέτρων δεν εξαρτώνται μόνο από το υπόστρωμα αλλά και από τον τύπο της μικροβιακής καλλιέργειας και τις συνθήκες λειτουργίας του αναερόβιου συστήματος. Με εξαίρεση το στάδιο της υδρόλυσης που περιγράφεται με κινητική πρώτης τάξης, όλα τα άλλα στάδια της αναερόβιας χώνευσης (ζύμωση υδατανθράκων, οξείδωση λιπαρών οξέων, μεθανογένεση) μπορούν να περιγραφούν χρησιμοποιώντας κινητική Monod. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι κινητικές σταθερές για τις διάφορες διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την αναερόβια επεξεργασία (Pavlostathis και Giraldo-Gomez, 1991). Όπως φαίνεται από τον πίνακα, υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις τιμές που, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οφείλονται στις διαφορετικές συνθήκες (διαλείποντος έργου ή συνεχούς λειτουργίας αντιδραστήρες, θερμοκρασία) που πραγματοποιήθηκε η αναερόβια χώνευση.

(Φουντουλάκης Μ., 2005)

Πίνακας 2.5: Σύνοψη των τιμών των κινητικών σταθερών για διάφορα υποστρώματα της μεσόφιλης αναερόβιας επεξεργασίας (Pavlostathis and Giraldo Gomez 1991)

Υπόστρωμα	Διαδικασία	KC(gCOD/gVSSd ⁻¹)	Ks mgCOD/L)	μmax (d ⁻¹)
Υδατάνθρακες	Οξεογένεση	1,33-70,6	22,5-63	7,2-30
Λιπαρά οξέα	Αναερόβια οξείδωση	0,77-17,1	12-31,80	0,085-12
Οξικό	Μεθανογένεση	2,6-11,6	11-42,1	0,08-0,7
H ₂ /CO ₂	Μεθανογένεση	1,92-90	4x10 ⁻⁵ -0,6	0,05-4,07

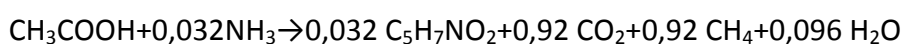
2.4.4.2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση μαθηματικών μοντέλων αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση είναι μία πολυεπίπεδη διεργασία που περιλαμβάνει τη δραστηριότητα πολλαπλών μικροβίων. Συνήθως, τέτοιου είδους διεργασίες συμπεριλαμβάνουν ένα συγκεκριμένο στάδιο που αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα, καθώς, αφού ο ρυθμός διεξαγωγής του είναι ο πιο αργός, συγκρατεί σε χαμηλά επίπεδα το ρυθμό της συνολικής διεργασίας (Hill ,1977). Ο Lawrence (1971) όρισε ως περιοριστικό παράγοντα το βήμα το οποίο θα προκαλέσει

αστοχία της διαδικασίας. Οι πρώτες προσπάθειες για μοντελοποίηση της αναερόβιας χώνευσης οδήγησαν σε μοντέλα που περιγράφουν μόνο τον περιοριστικό παράγοντα. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια μίας ευρείας σειράς λειτουργικών συνθηκών, ο περιοριστικός παράγοντας δεν είναι πάντα ο ίδιος. Μπορεί να εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των λυμάτων, την υδραυλική φόρτιση, τη θερμοκρασία κλπ. (Speece 1983). Ο Andrews (1969) για παράδειγμα θεώρησε την οξικογενή μεθανογένεση ως περιοριστική, ο O' Rourke (1968) τη μετατροπή των λιπαρών οξέων σε βιοαέριο και ο Eastman και ο Ferguson (1981) την υδρόλυση των βιοαποδομήσιμων αιωρούμενων στερεών.

Στη συνέχεια δίνεται μία σύντομη περιγραφή των μοντέλων αναερόβιας χώνευσης που έχουν αναπτυχθεί έως τώρα για να περιγράψουν συστήματα αιωρούμενης ανάπτυξης.

Το μοντέλο Graef και Andrews (1974) συμπεριλαμβάνει μόνο τα ακετοκλαστικά μεθανογόνα. Η μετατροπή των λιπαρών οξέων σε βιοαέριο θεωρείται περιοριστική. Τα πτητικά λιπαρά οξέα εκφράζονται σαν οξικό οξύ και ο χημικός τύπος των μεθανογόνων υποτίθεται ότι είναι $C_5H_7NO_2$. Η όλη αντίδραση, σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, μπορεί να παρουσιασθεί ως ακολούθως:



Οι κινητικές του Monod με αναστολή του υποστρώματος δίνονται κατωτέρω (Andrews, 1969):

$$\mu = \frac{\mu_{max}}{1 + \frac{K_s}{S} + \frac{I}{K_i}}$$

Όπου

μ ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης

μ_{max} ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης

K_s η σταθερά μισής ταχύτητας

S η συγκέντρωση του υποστρώματος περιοριστικής ανάπτυξης

K_i η σταθερά αναχαίτισης

Η συγκέντρωση του αναχαιτιστή

Χωρίς να διαχωρίζεται το οξικό οξύ, θεωρείται το περιοριστικό υπόστρωμα S, όσο και ο αναχαιτιστής. Το pH εκτιμάται από μία ισορροπία συνολικών ιόντων. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο ένας χωνευτής αναμένεται να αστοχήσει οποτεδήποτε για κάποιο λόγο, η συγκέντρωση των λιπαρών οξέων αυξάνει. Αυτό προκαλεί μία πτώση στο pH και άνοδο στη συγκέντρωση του αδιάσπαστου οξικού οξέος. Αυτό με τη σειρά του προκαλεί πτώση στο ρυθμό ανάπτυξης του μεθανογόνου πληθυσμού έως ότου ξεπλυθούν, αν παραταθεί η κατάσταση. Το Graef και Andrews μοντέλο μπορεί επίσης να προβλέψει την απόκριση του χωνευτή στην είσοδο ενός αναχαιτιστή. Οι ίδιοι χρησιμοποίησαν το μοντέλο τους για την εκκίνηση της προσομοίωσης του χωνευτή για υδραυλική και οργανική υπερφόρτιση και την είσοδο ενός αναχαιτιστή.

Άλλα μοντέλα που επίσης περιγράφουν τις ανασταλτικές κινητικές Monod του υποστρώματος (Andrews) των μεθανογόνων είναι:

- Hill και Barth (1977) που επίσης θεώρησαν την υδρόλυση, οξεογένεση και την αναχαίτιση της αμμωνίας.
- Kleinstreuer και Powegha (1982) που συμπεριλαμβάνει υδρόλυση των βιοδιασπάσιμων στερεών, οξικογένεση και μεθανογένεση που εξαρτάται από το pH και τη θερμοκρασία.
- Moletta *et al* (1986) που συμπεριλαμβάνει επίσης ένα επίπεδο οξεογένεσης, που σχηματίζει οξικό οξύ από γλυκόζη και αναστέλλονται από αδιάσπαστο οξικό οξύ.
- Smith *et al* (1988) ένα αργό και ένα γρήγορο επίπεδο υδρόλυσης υποτίθεται, όπου η οξεογένεση των διαλυτών ενδιάμεσων και η μεθανογένεση επίσης λαμβάνονται υπόψη.

Το μοντέλο του Hill (1982) υποθέτει ότι η μεθανογένεση εξαρτάται από τα ολικά λιπαρά οξέα. Αυτό το μοντέλο ιδιαίτερα αναπτυσσόταν για την περιγραφή των κοπράνων και των περιττωμάτων των ζώων. Το μοντέλο υποθέτει αναχαίτιση από τη συγκέντρωση των ολικών λιπαρών οξέων. Οι παρακάτω βακτηριακές ομάδες υποτίθεται ότι συμμετέχουν στην όλη διαδικασία χώνευσης. Όλα τα πέντε επίπεδα υποτίθεται ότι αναχαιτίζονται από συγκεντρώσεις υψηλών

λιπαρών οξέων. Αυτή η αναστολή εκφράζεται αμφότερη και στο ρυθμό ανάπτυξης και στο ρυθμό αποσύνθεσης. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο η αναερόβια χώνευση είναι δυνατόν να αναχαιτισθεί λόγω των VFAs. Πιο συγκεκριμένα, η αναχαίτιση προκαλεί μείωση στο ρυθμό της κατανάλωσης των VFAs οδηγώντας σε συσσώρευση οξέων. Πάνω από μία συγκεκριμένη κρίσιμη συγκέντρωση VFAs, ο χωνευτής αποτυγχάνει ανεξάρτητα από την τιμή του pH. Αυτό για καθένα από τα πέντε επίπεδα αντίδρασης. Όσο οι περισσότεροι συντελεστές και αρκετοί κινητικοί ρυθμοί δεν ήταν διαθέσιμοι, αυτές οι παράμετροι εκτιμήθηκαν για να φτιαχτούν οι πιλοτικής και πλήρους κλίμακας αναερόβιοι χωνευτές.

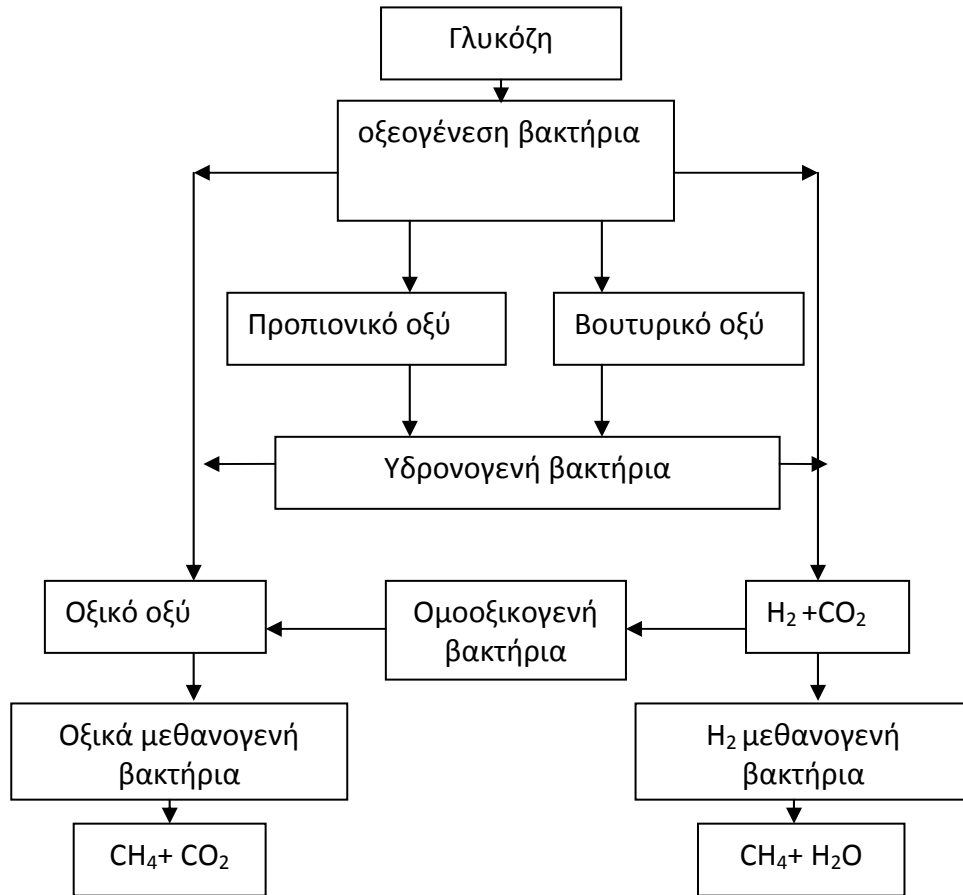
Πίνακας 2.6: Μοντέλα που θεωρούν τη συγέντρωση των ολικών VFA ως κλειδί παράμετρο (Lyberatos and Skiadas, 1999)

Μοντέλο	Ομάδα βακτηρίων	Διαδικασίες	Κινητικές (λειτουργία)	Υπολογισμένη αναχαιτίση
Hill (1982)	Οξεογενή βακτήρια (γλυκόζη)	Οξεογένεση	Monod	Ολικά VFAs
	Υδρογονογενή βακτήρια (ολικό προπιονικό και βουτυρικό οξύ)	οξικογένεση	Monod	Ολικά VFAs
	Ομοξικογενή βακτήρια H ₂ και CO ₂	ομοοξικο-γένεση	Monod	Ολικά VFAs
	H ₂ μεθανογενή βακτήρια (H ₂ και CO ₂)	μεθανογένεση		
	Οξικά μεθανογενή βακτήρια (ολικό οξικό οξύ)	μεθανογένεση		
Bryers	(αδιάλυτο οργανικό κλάσμα)	υδρόλυση	Πρώτη τάξη	
	Βακτήρια που σχηματίζουν οξύ (αμινοξέα, απλά σάκχαρα λιπαρά οξέα)	οξεογένεση οξικογένεση	Monod Monod	
	Βακτήρια που χρησιμοποιούν το προπιονικό οξύ (ολικό προπιονικό οξύ)	οξικογένεση	Monod	
	Μεθανογενή βακτήρια (ολικό οξικό οξύ, υδρογόνο)	μεθανογένεση	Monod (pH)	

Πίνακας 2.7: Μοντέλα που θεωρούν την συγκέντρωση ολικών πτητικών λιπαρών οξέων ως παράμετρο (Lyberatos and Skiadas, 1999)

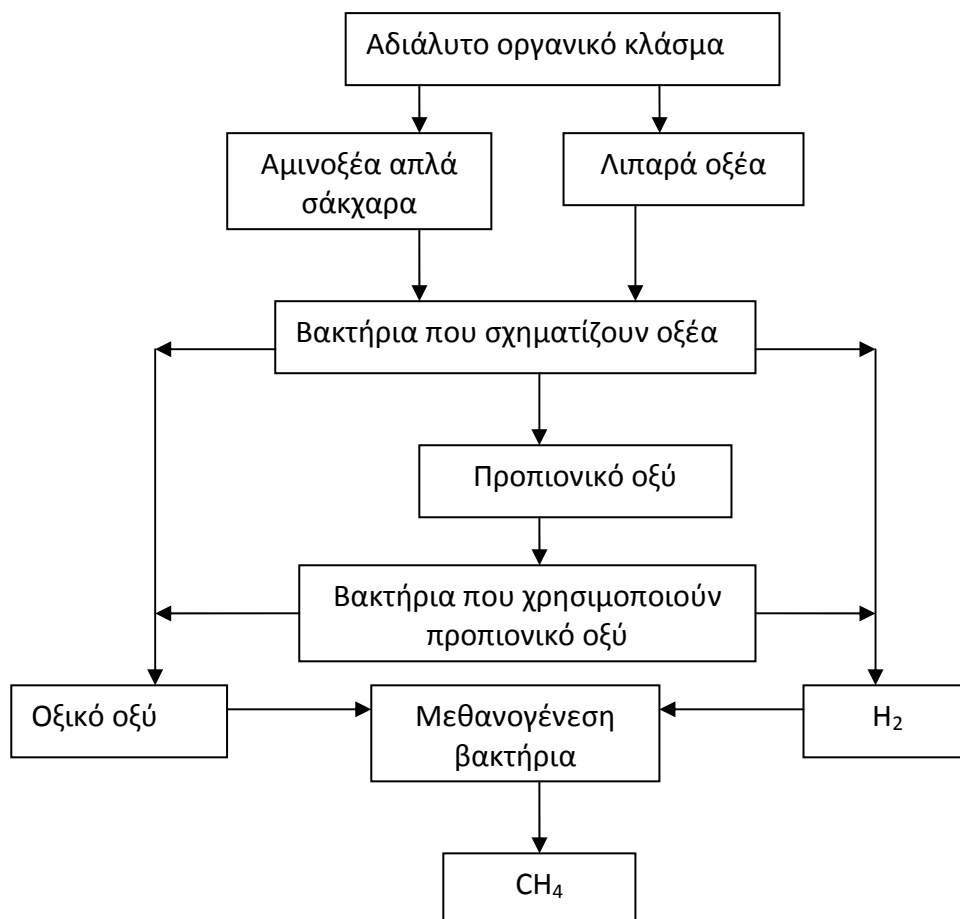
Μοντέλο	Περιοριστικό στάδιο	Προβλεπόμενες συνέπειες της αστοχίας του χωνευτή	Κατάλληλα για την χώνευση
Hill (1982)	οξικογένεση	συσσώρευση VFA	απόβλητα ζώων
Bryers (1985)	οξικογένεση	συσσώρευση VFA	βιοδιασπάσιμα οργανικά σωματίδια

Πίνακας 2.8: Χάρτης ροής του μοντέλου Hill (1982)



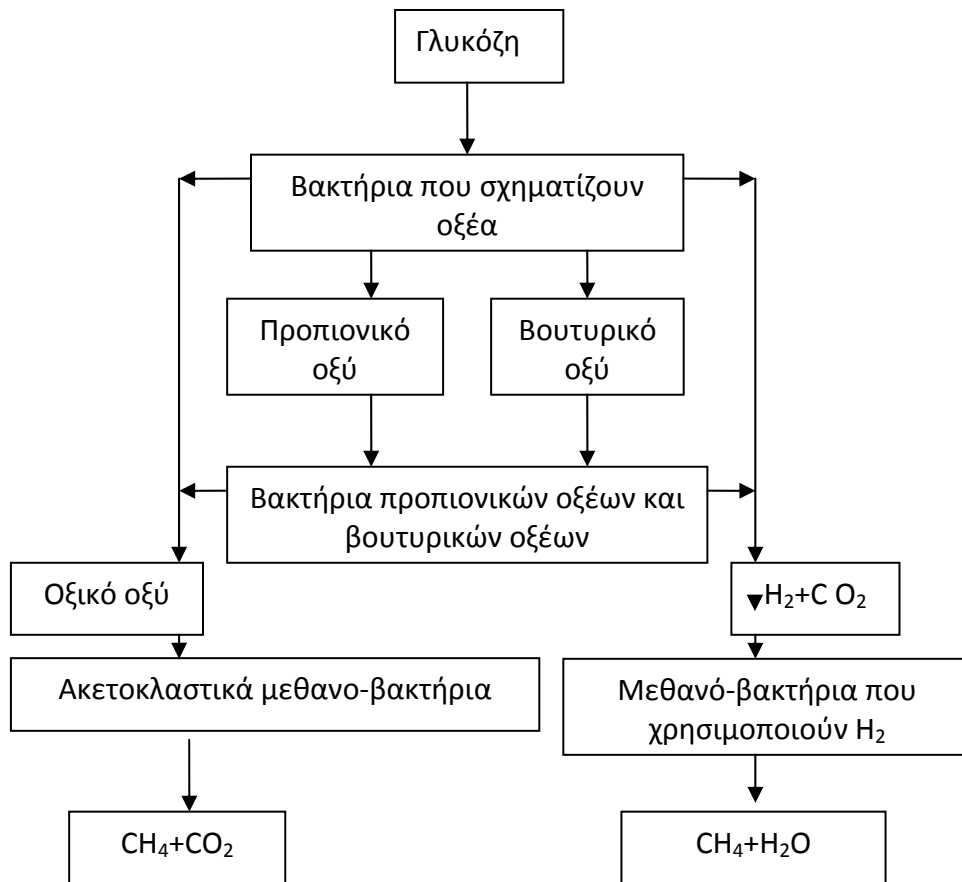
Ένα άλλο μοντέλο, το οποίο επίσης θεωρεί τη συγκέντρωση ολικών πτητικών λιπαρών οξέων ως παράμετρο, αλλά χρησιμοποιείται επίσης για την επίδραση άλλων παραμέτρων όπως το pH, είναι αυτό των Bryers (1985).

Πίνακας 2.9:Χάρτης Ροής του μοντέλου Bryers (1985)



Ο Mosey (1983) θεώρησε τη μερική πίεση υδρογόνου ως τη ρυθμιστική παράμετρο της αναερόβιας χώνευσης της γλυκόζης. Αυτό επιδρά στο δυναμικό οξειδοαναγωγής στην υγρή φάση. Το μοντέλο θεωρεί ότι τέσσερις ομάδες βακτηρίων συμμετέχουν στη μετατροπή της γλυκόζης σε CO₂ και CH₄.

Πίνακας 2.10:Χάρτης ροής του Mosey (1983) και Pullammanappallil



Όλα τα μοντέλα που περιγράφηκαν έως τώρα είναι ικανά να προβλέψουν την αστοχία του χωνευτή, που προκαλείται από μια ιδιαίτερη διαταραχή είτε μέσω πτώσης του pH, ή μέσω συσσώρευσης πτητικών λιπαρών οξέων. Τέτοια είναι κοινά παρατηρούμενη συμπεριφορά στους χωνευτές επεξεργάζοντας δημοτικά λύματα και υψηλού οργανικού περιεχομένου βιομηχανικά λύματα. Το μοντέλο των Angelidaki *et al.* (1993) θεωρεί τα στάδια της υδρόλυσης, της οξεογένεσης, της οξικογένεσης και της μεθανογένεσης. Η ελεύθερη αμμωνία υποτίθεται ότι αναχαιτίζει τη μεθανογένεση, ενώ το οξικό οξύ υποτίθεται ότι αναχαιτίζει την οξεογένεση. Ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των βακτηρίων και ο βαθμός ιονισμού της αμμωνίας υποτίθεται ότι εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και το pH. Οπουδήποτε ελεύθερη αμμωνία (υψηλό pH) αναχαιτίζει τη μεθανογένεση, το οξικό οξύ συσσωρεύεται. Αυτό προκαλεί αναστολή στην οξικογένεση και μία συνεχή συσσώρευση προπιονικών και βουτυρικών οξέων, οδηγώντας στην

αναστολή της οξύνισης. Το μοντέλο αυτό είναι ικανό για να περιγράψει τη συμπεριφορά των χωνευτών που τροφοδοτούνται με κοπριά. Η συσσώρευση των VFA μειώνει το pH προκαλώντας μείωση στη συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας και την αναχαίτιση της μεθανογένεσης. Η διαδικασία είναι έτσι αυτορρυθμιστική, αν και το μέγεθος της διαταραχής είναι μεγαλύτερο από το σύστημα που μπορεί να αντισταθεί. Όταν αυτό συμβαίνει, το pH πέφτει σημαντικά, προκαλώντας την αστοχία του χωνευτή.

Τα λίπη μπορούν να προκαλέσουν αναστολή της διαδικασίας (Angelidaki και Ahring, 1992). Ωστόσο, δείχτηκε ότι πάνω από 80% των προστιθέμενων λιπών αποδομήθηκε μετά από μία περίοδο προσαρμογής, από ανάμιξη των λιπών και της ιλύος. Η αποδόμηση αποβλήτων που περιέχουν σημαντικές ποσότητες πρωτεϊνών, προκαλεί διαταραχή στο χωνευτή. Μετά από μία περίοδο προσαρμογής αυτά τα απόβλητα μπορούν να αποδομηθούν (Ahring *et al.*, 1992). Το μοντέλο των Gavala *et al.* (1996) περιγράφει τη διαδικασία συνεπεξεργασίας αγροτικών και βιομηχανικών λυμάτων. Υποτίθεται ότι τα λύματα που περιέχουν υδατάνθρακες και πρωτεΐνες υδρολύονται στο στάδιο της οξεογένεσης, σε διαλυτούς υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και στη συνέχεια μετατρέπονται σε οξικό οξύ και προπιονικό οξύ, ενώ στο βήμα της οξικογένεσης το προπιονικό οξύ μετατρέπεται σε οξικό. Τελικά, το μεθάνιο παράγεται από ακετοκλαστικά μεθανογόνα.

Σε ό, τι αφορά το μοντέλο ADM1 (Anaerobic Digestion Model 1, IWA International Water Association) που το ανέπτυξε το κύριο χαρακτηριστικό του είναι η θεώρηση των βασικών βημάτων της χώνευσης. τα βήματα αυτά είναι η διάσπαση του υποστρώματος (μη βιολογικό στάδιο), η υδρόλυση, η οξεογένεση, η οξικογένεση και τέλος η μεθανογένεση με επτά διαφορετικά είδη βακτηρίων. Από το 1992 μέχρι σήμερα, το μοντέλο ADM1 έχει δοκιμαστεί και χρησιμοποιηθεί για ένα μεγάλο πλήθος υποστρωμάτων (Lyberatos and Skiadas 1999).

Χαρακτηριστικό πρόσφατο παράδειγμα αποτελεί εκείνο των Derbal *et al.* (2008) που εφάρμοσαν χώνευση του οργανικού κλάσματος στερεών αποβλήτων μαζί με ενεργό ιλύ και σύγκριναν τα πειραματικά αποτελέσματα με την

προσομοίωση που προέκυψε από το μοντέλο. Κατέληξαν στο συμπέρασμα πως το μοντέλο προσομοιάζει σε ικανοποιητικό βαθμό τις μετρήσιμες παραμέτρους από τα πειράματα που διεξήχθησαν, με εξαίρεση την αρχική περίοδο προσαρμογής.

Τέλος, οι Palatsi *et al* (2009) εξέτασαν με τη βοήθεια του μοντέλου IWA ADM1 και παρέιχαν μία καλύτερη ματιά στη φύση της διαδικασίας αναστολής της αναερόβιας χώνευσης από μεγάλου μοριακού βάρους λιπαρά οξέα (LCFA).

2.4.5. Λειτουργικές παράμετροι

Αν και η αναερόβια χώνευση χρησιμοποιείται ευρύτερα για τη σταθεροποίηση της ύλης, η σύνθετη και ευαίσθητη φύση της διεργασίας επιβάλλει τη διατήρηση συγκεκριμένων συνθηκών. Ακόμα και μία μικρή διαταραχή των συνθηκών αυτών είναι ικανή να οδηγήσει το χωνευτή σε αστοχία. Οι παράμετροι που συμβάλλουν στη διατήρηση των βέλτιστων συνθηκών για ένα χωνευτή είναι οι εξής:

Φυσικές παράμετροι

- Θερμοκρασία
- Χρόνος παραμονής στερεών
- Συγκέντρωση στερεών
- Ανάδευση
- Οργανική φόρτιση

Χημικές παράμετροι

- pH
- Αλκαλικότητα
- Πτητικά λιπαρά οξέα
- Θρεπτικά
- Τοξικότητα (Gerardi M., 2003)

2.4.5.1 Θερμοκρασία

Ανάμεσα στους φυσικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη μικροβιακή ανάπτυξη, η θερμοκρασία είναι μία από τις πιο σημαντικές στην επιλογή των ειδών. Οι μικροοργανισμοί δεν είναι ικανοί να ελέγχουν την εσωτερική τους

θερμοκρασία και, συνεπώς, η θερμοκρασία μέσα στο κύτταρο προσδιορίζεται από την εξωτερική θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Αυτά τα εύρη των θερμοκρασιών μπορούν να συσχετισθούν με μικροβιακή ανάπτυξη στις περισσότερες των βιολογικών διαδικασιών

- Ψυχροφιλικό εύρος: ανάμεσα σε 4 και περίπου 15 ° C
- Μεσοφιλικό εύρος: ανάμεσα σε 20 και περίπου 40 ° C
- Θερμοφιλικό εύρος: ανάμεσα 45 και 65 ° C

Σε καθένα από τα τρία εύρη, όπου η μικροβιακή ανάπτυξη είναι πιθανή, τρεις τιμές θερμοκρασιών χρησιμοποιούνται συνήθως για να χαρακτηρίσουν την ανάπτυξη των ειδών των μικροοργανισμών.

- Ελάχιστη θερμοκρασία, κάτω από την οποία η ανάπτυξη είναι αδύνατη
- Βέλτιστη θερμοκρασία, στην οποία η ανάπτυξη είναι μέγιστη
- Μέγιστη θερμοκρασία, πάνω από την οποία η ανάπτυξη είναι επίσης αδύνατη

Οι μέγιστες και ελάχιστες θερμοκρασίες ορίζουν τα όρια του εύρους στα οποία η ανάπτυξη είναι δυνατή, και η βέλτιστη θερμοκρασία είναι εκείνη στην οποία ο ρυθμός ανάπτυξης είναι μέγιστος. Ο μικροβιακός ρυθμός ανάπτυξης στις θερμοκρασίες που τείνουν στο ελάχιστο είναι τυπικά χαμηλός, αλλά αυξάνει εκθετικά όσο ανεβαίνει η θερμοκρασία, φτάνοντας στο μέγιστο κοντά στην ιδανική θερμοκρασία. Από τον ιδανικό ρυθμό ανάπτυξης, η αύξηση λίγων βαθμών προκαλεί μία απότομη πτώση στο ρυθμό ανάπτυξης, στην τιμή 0.

Ο μικροβιακός σχηματισμός του μεθανίου μπορεί να συμβεί σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασίας (0 σε 97 °C). Δύο ιδανικά επίπεδα θερμοκρασιών έχουν συσχετισθεί με την αναερόβια χώνευση, ένα στο μεσοφιλικό εύρος (30-35 °C) και άλλο στο θερμοφιλικό εύρος (50-55 °C) . Οι περισσότεροι από τους αναερόβιους χωνευτές έχουν σχεδιαστεί στο μεσοφιλικό εύρος, παρόλο που η λειτουργία τους είναι δυνατή στο θερμοφιλικό εύρος. Ωστόσο, η λειτουργική εμπειρία των αναερόβιων χωνευτών στο εύρος δεν είναι πολύ λειτουργική και πολλές ερωτήσεις ακόμη επίκεινται, όπως αν τα οφέλη υπερβαίνουν τα μειονεκτήματα, περιλαμβάνοντας την απαραίτητη προσθετική ενέργεια για να θερμαίνονται οι

χωνευτές, η φτωχή ποιότητα του υπερκειμένου υγρού και η αστάθεια της διαδικασίας.

Οι εξωτερικές επιδράσεις της θερμοκρασίας στα βακτηριακά κύτταρα είναι επίσης σημαντικές. Για παράδειγμα, ο βαθμός της διάσπασης αρκετών χημικών στοιχείων εξαρτάται από τη θερμοκρασία όπως στην ειδική περίπτωση της αμμωνίας. Η θερμοδυναμική αρκετών αντιδράσεων έχει επίδραση από τη θερμοκρασία όπως την εξάρτηση της πίεσης υδρογόνου στους αναερόβιους χωνευτές, όπου η ζύμωση συμβαίνει με κατάλληλο τρόπο.

Η σημασία των ποσοτικών δεδομένων που επιδρά στη θερμοκρασία του μικροβιακού πληθυσμού είναι ότι μία σημαντική μείωση μπορεί να επιτευχθεί στον όγκο αντιδραστήρα, αν λειτουργεί κοντά στην ιδανική θερμοκρασία, μιας και ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης του μικροβιακού πληθυσμού ανεβαίνει όσο η θερμοκρασία ανεβαίνει. Αν και είναι επιθυμητές οι υψηλές θερμοκρασίες, διατηρώντας μία ομοιόμορφη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα μπορεί να είναι πιο σημαντικός, μιας και η αναερόβια διαδικασία θεωρείται πολύ ευαίσθητη σε απότομες αλλαγές θερμοκρασίας που μπορεί να προκαλέσει μία ανισορροπία ανάμεσα στους δύο μεγαλύτερους μικροβιακούς πληθυσμούς και τη συνεπή αστοχία της διαδικασίας

Η θερμοκρασία επιδρά στις βιολογικές διαδικασίες με δύο τρόπους:

- i. Επηρεάζοντας τους ενζυματικούς ρυθμούς αντίδρασης
- ii. Επηρεάζοντας τους ρυθμούς διάχυσης του υποστρώματος, αν και η διάχυση είναι σημαντικός παράγοντας ιδιαίτερα σε πλήρους κλίμακας αντιδραστήρες.

(Chernicharo C., 2007)

2.4.5.2. Χρόνοι παραμονής

Ο όγκος του χωνευτή μπορεί να οριστεί στη βάση του χρόνου παραμονής στερεών (Solids Retention Time) από τη στιγμή που η διαδικασία της χώνευσης είναι μία λειτουργία του απαιτούμενου χρόνου από τους μικροοργανισμούς για να χωνεύσουν το οργανικό υλικό και να αναπαραχθεί.

Υπάρχουν δύο σημαντικοί χρόνοι παραμονής σε ένα αναερόβιο χωνευτή. Είναι ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT) και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT). Ο SRT είναι ο χρόνος που τα βακτήρια (στερεά) είναι στον αναερόβιο χωνευτή. Οι SRT και HRT είναι το ίδιο για αναερόβιο χωνευτή που δεν έχει επανακυκλοφορία. Αν η επανακυκλοφορία των στερεών ενσωματώνεται στη λειτουργία του χωνευτή, τότε οι SRT και HRT μπορεί να ποικίλλουν σημαντικά.

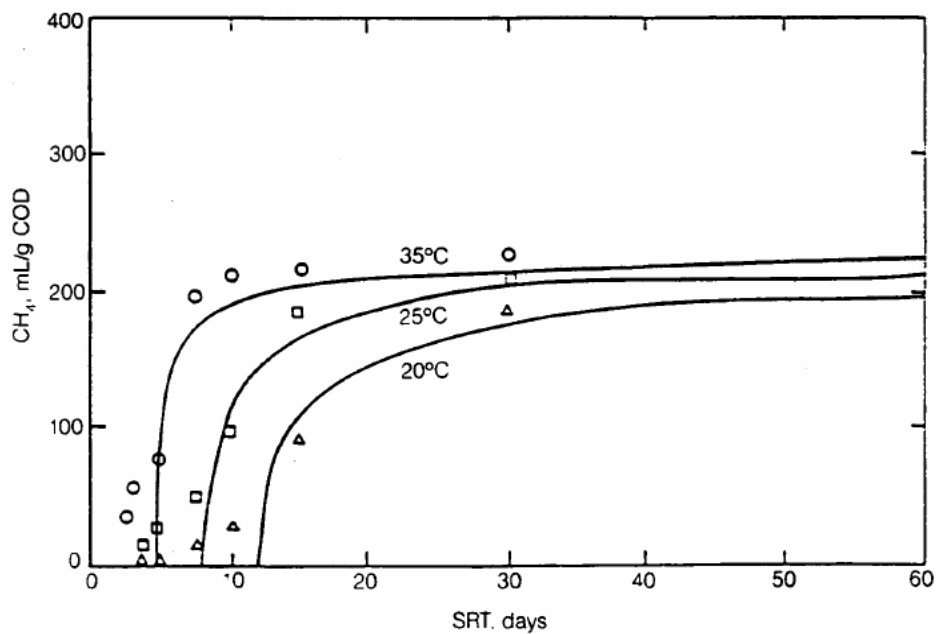
Ο χρόνος αναπαραγωγής, που είναι ο απαιτούμενος χρόνος για ένα πληθυσμό των βακτηρίων να διπλασιαστεί σε μέγεθος, των βακτηρίων που σχηματίζουν μεθάνιο συγκρινόμενα με τα αερόβια και τα προαιρετικά αναερόβια βακτήρια είναι μεγάλος, έτσι τυπικοί SRTs για αναερόβιους χωνευτές είναι μεγαλύτεροι των 12 ημερών, ενώ οι χρόνοι παραμονής μικρότεροι των 10 ημερών δεν συστήνονται. Ο συντομότερος SRT για μία θερμοκρασία χώνευσης των 35 ° C είναι 10 ημέρες. Για τιμές του SRT που υπερβαίνουν τις 12-13 ημέρες (στους 35 ° C) οι αλλαγές στην καταστροφή των πτητικών στερεών είναι σχετικά μικρές. Επιλέγοντας το σχεδιασμό του SRT για αναερόβιο χωνευτή η κορυφαία υδραυλική φόρτιση πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Αυτό δείχνει ότι ο SRT, όχι ο HRT είναι ο πιο σημαντικός χρόνος παραμονής. Ο SRT δεν επηρεάζεται πολύ από τη φύση των λυμάτων ή της ιλύος υπό επεξεργασία, αν τα λύματα ή η ιλύς δεν είναι τοξικά στα βακτήρια.

Οι αναερόβιοι χωνευτές που χρησιμοποιούν μέσα για την ανάπτυξη των βακτηρίων υπέρ της ανάπτυξης της βιομάζας των βακτηρίων που προσκολλώνται στα μέσα. Η βιομάζα αποφεύγει την έκπλυση μεγάλων αριθμών βακτηρίων και επιτρέπει υψηλές τιμές SRT.

Υψηλές τιμές SRT έχουν πλεονεκτήματα για τους αναερόβιους χωνευτές. Υψηλές τιμές SRT μεγιστοποιούν την ικανότητα απομάκρυνσης, μειώνουν τον απαιτούμενο όγκο χωνευτή και παρέχουν ικανότητα για προστασία έναντι των επιδράσεων των μεγάλων φορτίσεων και τοξικών χημικών ενώσεων στις ιλύες και στα λύματα. Υψηλές τιμές SRT βοηθούν να επιτρέψουν βιολογικό εγκλιματισμό στις τοξικές χημικές ενώσεις. Υψηλές τιμές SRT μπορούν να επιτευχθούν μέσω δύο μέτρων. Πρώτον, ο όγκος του χωνευτή μπορεί να

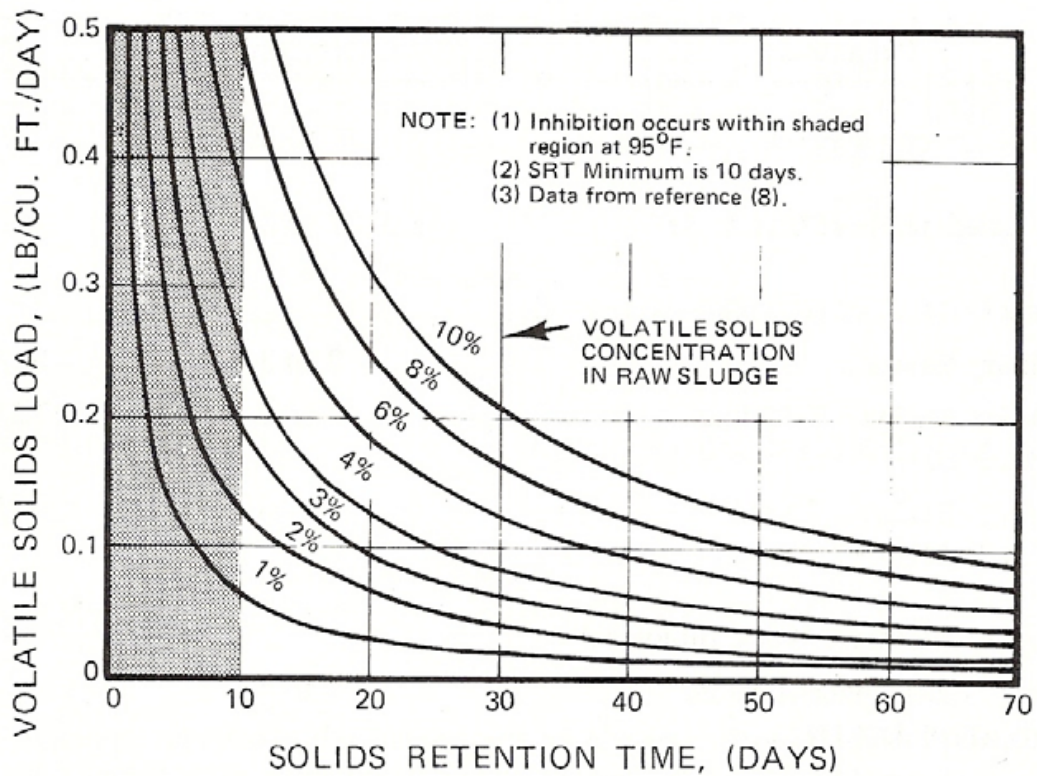
αυξηθεί. Δεύτερον, η συγκέντρωση των βακτηρίων (στερεών) μπορεί να αυξηθεί (Gerardi M., 2003).

Γενικά, η αύξηση του χρόνου παραμονής επιδρά θετικά στην απόδοση της διαδικασίας, όπως συμβαίνει και με τη θερμοκρασία. Η συνδυασμένη επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής είναι πολύ σημαντική για την αναερόβια χώνευση. Στο διάγραμμα 2.1 φαίνεται η σχέση της θερμοκρασίας με το χρόνο της χώνευσης.



Διάγραμμα 2.1: Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης. (Πηγή: Ανδρεαδάκης και Μαμάης, 2009)

Οι παράγοντες που επιδρούν στο χρόνο παραμονής των χωνευτών είναι η οργανική φόρτιση του χωνευτή, το ποσοστό των οργανικών στερεών ως προς τα ολικά και η συγκέντρωση των στερεών στην εισερχόμενη ιλύ. Στο διάγραμμα 2.2 φαίνεται η συσχέτιση μεταξύ των παραπάνω παραμέτρων.



Διάγραμμα 2.2: Συσχέτιση χρόνου παραμονής, οργανικής φόρτισης και οργανικών στερεών στην τροφοδοσία. (Πηγή: U.S. E.P.A., 1976)

Πίνακας 2.11: Προτεινόμενο SRT για το σχεδιασμό απολύτως υψηλού ρυθμού χωνευτών

Λειτουργική θερμοκρασία (°C)	Ελάχιστο SRT (d)	Ελάχιστο SRT _{des} (d) σχεδιασμού
18	11	28
24	8	20
30	6	14
35	4	10
40	4	10

(Appels, 2008)

2.4.5.3 Οργανική Φόρτιση

Σε αυτή την υποενότητα, σε ό, τι αφορά την οργανική φόρτιση θα εξεταστεί πιο αναλυτικά η επίδραση της οργανικής φόρτισης στην απόδοση των αναερόβιων χωνευτών. Η ογκομετρική οργανική φόρτιση αναφέρεται στο φορτίο του οργανικού υλικού που εφαρμόζεται καθημερινά ανά μονάδα όγκου του φίλτρου ή του μέσου όπως υπολογίζεται:

$$L_v = (Q \cdot S_0) / V$$

Όπου

L_v = ογκομετρική οργανική φόρτιση (kg COD ή VS/ m³d)

Q = μέση εισερχόμενη παροχή (m³/ d)

S_0 = εισερχόμενη συγκέντρωση COD ή VS (kg COD ή VS/ m³)

V = ολικός όγκος του φίλτρου ή του όγκου που καταλαμβάνεται από το μέσον (m³)

Επειδή η κυρίαρχη εφαρμογή των αναερόβιων χωνευτών είναι η αποδόμηση μοριακών και κολλοειδών αποβλήτων της τροφοδοσίας ιλύος στερεών (VS), μία από τις πιο κοινές μεθόδους που χρησιμοποιούσαν για να διαστασιολογήσουν χωνευτές είναι να προσδιορίσουν τον απαιτούμενο όγκο στη βάση ενός παράγοντα φόρτισης. Αν και ένας αριθμός διαφορετικών παραγόντων έχει προταθεί, οι δύο που μοιάζουν να υπερτερούν βασίζονται σε kg των πτητικών στερεών ανά m³ της απόδοσης του χωνευτή και τα κιλά των πτητικών στερεών προστιθέμενα ανά ημέρα ανά kg πτητικών στερεών στο χωνευτή. Η ομοιότητα ανάμεσα σε εκείνους τους παράγοντες φόρτισης και αναλογία τροφής/μικροοργανισμών είναι φαινομενική. Εφαρμόζοντας αυτούς τους παράγοντες φόρτισης, ένας άλλος παράγοντας που θα έπρεπε να ελεγχθεί είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής λόγω της σχέσης του με την ανάπτυξη και έκπλυση οργανισμών και στον τύπο του χρησιμοποιημένου χωνευτή.

Ιδανικά, η χωρίς ανάδευση δεξαμενή χώνευσης ενός σταδίου έχει τρία στρώματα με το υπερκείμενο στην κορυφή, την ενεργό ζώνη χώνευσης στη μέση και την παχυμένη λάσπη στον πυθμένα. Εξαιτίας των απαιτήσεων αποθήκευσης για τη χωνεμένη λάσπη και το υπερκείμενο και της πλεονάζουσας παραγωγικής

ικανότητας που παράγεται για ημερήσιες διακυμάνσεις στις φορτίσεις ιλύος, η ογκομετρική φόρτιση για σταθερού ρυθμού χωνευτές είναι χαμηλή. Χρόνοι παραμονής που βασίζονται σε m^3 της ανεπεξέργαστης αντλούμενης λάσπης ποικίλλουν από 30 σε περισσότερες από 90 ημέρες για αυτό τον τύπο της δεξαμενής. Οι προτεινόμενες φορτίσεις στερεών για χωνευτές σταθερού ρυθμού είναι από 0,5 σε 1,6 kg/m^3d των πτητικών στερεών .

Για υψηλού-ρυθμού χωνευτές, ρυθμοί φόρτισης (1,6 σε 4,8 kg/m^3d) των πτητικών στερεών και υδραυλικοί χρόνοι παραμονής από 10 σε 20 d είναι εφικτοί. Η ανάδευση έχει αποδειχτεί να είναι πρόβλημα σε ρυθμούς φόρτισης ιλύος μεγαλύτερους από 4,0 kg/m^3d . Η επίδραση της συγκέντρωσης της ιλύος και υδραυλικού χρόνου παραμονής στα πτητικά στερεά καταγράφεται στον παρακάτω πίνακα.

Ο βαθμός σταθεροποίησης που αποκτάται μετράται συχνά επίσης από το ποσοστό μείωσης στα πτητικά στερεά. Αυτή η μείωση μπορεί να σχετιστεί είτε με το μέσο κυτταρικό χρόνο παραμονής ή το χρόνο παραμονής που βασίζεται στην ανεπεξέργαστη τροφή ιλύος. Επειδή η ανεπεξέργαστη τροφή ιλύος μπορεί να μετρηθεί εύκολα, αυτή η μέθοδος είναι η πιο κοινά χρησιμοποιούμενη.

Σχεδιασμένες και προτεινόμενες φορτίσεις για αναερόβιους χωνευτές που αναδεύονται και θερμαίνονται είναι (3,2-7,2 $kgVS/m^3/d$). Ωστόσο, ρυθμοί φόρτισης (0,5-0,6 $kgVS/m^3/d$) είναι τυπικοί. Υψηλότερους ρυθμούς φόρτισης θα μπορούσε να επεξεργαστεί αν μία πιο συγκεντρωμένη λάσπη μπορούσε να τραφεί στο χωνευτή (Metcalf & Eddy, 1991).

Οι φορτίσεις των πτητικών στερεών στους αναερόβιους χωνευτές ελέγχονται στις περισσότερες Ε.Ε.Λ. από την αποτελεσματικότητα των δεξαμενών πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης απομακρύνοντας και συγκεντρώνοντας ιλύ. Επιπλέον, η πάχυνση της λάσπης είναι ένας σημαντικός λειτουργικός παράγοντας επιδρώντας στην απόδοση του χωνευτή.

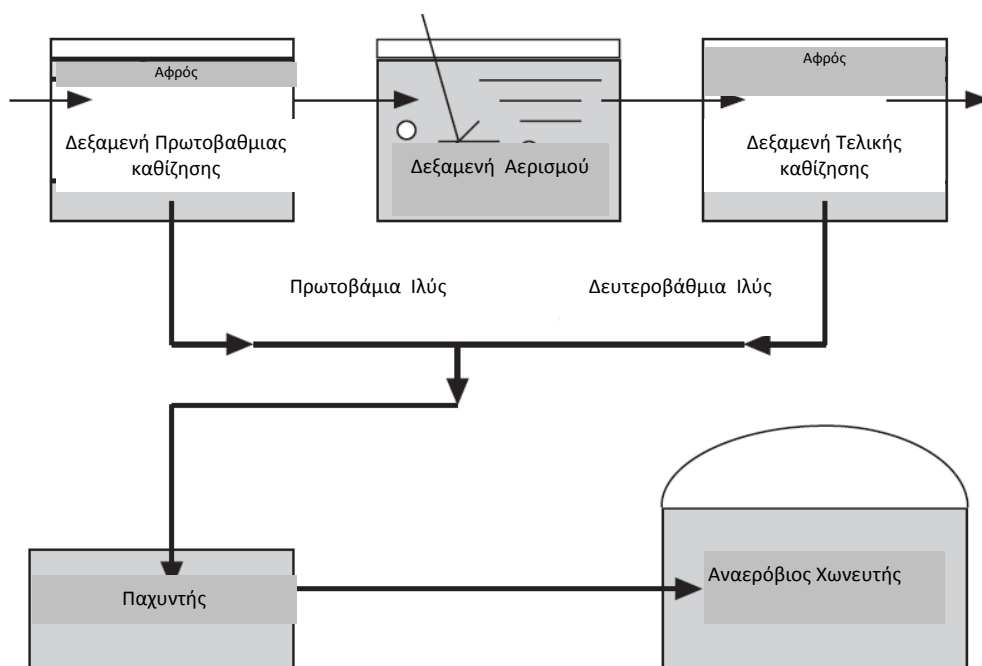
Τυπικά, ιλύες ή τροφή ιλύος έχοντας χαμηλού περιεχομένου στερεά μεταφέρονται σε δημοτικούς αναερόβιους χωνευτές. Αυτές οι διαλυτές τροφές επιδρούν απότομα στη λειτουργία του χωνευτή. Μειώνουν τον υδραυλικό χρόνο

παραμονής, μειώνουν την καταστροφή των πτητικών στερεών και μειώνουν την παραγωγή μεθανίου.

Η ανάμιξη πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος μπορεί να βοηθήσει στη βελτίωση της απόδοσης του αναερόβιου χωνευτή. Η πρωτοβάθμια ιλύς μπορεί να αναμιχθεί με παχυμένη πλεονάζουσα ενεργό ιλύ, οι αναμεμιγμένες πρωτοβάθμιες και δευτεροβάθμιες ιλύες μπορεί να παχυνθούν.

Το ποσοστό της πρωτοβάθμιας ιλύος στη τροφή της ιλύος μπορεί να επιδράσει στη μείωση της VS στον αναερόβιο χωνευτή. Γενικά, με αυξανόμενο ποσοστό πρωτοβάθμιας ιλύος στην τροφή ιλύος του χωνευτή, μία αύξηση της μείωσης των VS μπορεί να είναι δυνατή.

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των αναερόβιων χωνευτών επηρεάζεται όχι μόνο από την ποσότητα της τροφής της ιλύος αλλά επίσης από τις ποσότητες της χωνεμένης ιλύος, του υπερκειμένου. Η χωνεμένη ιλύς και το υπερκείμενο μπορεί να απομακρυνθούν σε μία συνηθισμένη βάση, πρέπει να απομακρυνθούν όσο χρειάζεται εξασφαλίζοντας επαρκή χρόνο παραμονής. Κοινά λειτουργικά προβλήματα που συσχετίζονται με αναερόβιους χωνευτές υπεραντλούνται της ακατέργαστης ιλύος και της πλεονάζουσας απόσυρσης χωνεμένης ιλύος (Gerardi M., 2003).



Σχήμα 2.3: Μίξη πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος (Πηγή: Gerardi , 2003)

Πίνακας 2.12: Επίδραση της συγκέντρωσης ιλύος και του κεντρικού χρόνου παραμονής στην οργανική φόρτιση πτητικών στερεών

Συγκέντρωση ιλύος %	Οργανική φόρτιση πτητικών στερεών, lb/ft ³ ·d			
	10d ^b	12d	15d	20d
4	0,19	0,16	0,13	0,1
5	0,24	0,2	0,16	0,12
6	0,28	0,24	0,19	0,14
7	0,33	0,28	0,22	0,17
8	0,38	0,32	0,25	0,19
9	0,43	0,36	0,29	0,21
10	0,48	0,4	0,32	0,24

(Metcalf and Eddy 1991)

2.4.5.4 Ανάδευση

Η κατάλληλη ανάδευση της αναερόβιας χώνευσης είναι σημαντική για την επίτευξη βέλτιστης απόδοσης. Η ανάδευση παρέχει στενή επαφή ανάμεσα στην τροφή της ιλύος και της ενεργού βιομάζας, αποδίδοντας ομοιομορφία στη θερμοκρασία, στη συγκέντρωση του υποστρώματος και άλλων χημικών, φυσικών και βιολογικών πλευρών σε όλο το χωνευτή αποφεύγοντας αμφότερα με το σχηματισμό της επιφάνειας των στρωμάτων και την απόθεση της ιλύος στον πυθμένα δεξαμενής. Λόγω της αύξησης των φυσαλίδων αερίου και των θερμικών ρευμάτων μεταφοράς δημιουργούμενων από την προσθήκη της θερμαινόμενης ιλύος, υπάρχει πάντα κάποιος βαθμός φυσικής ανάδευσης στη δεξαμενή χώνευσης. Ωστόσο, επειδή είναι το μεγαλύτερο συστατικό δεν είναι επαρκές για μια βέλτιστη απόδοση, επιπλέον βοηθητική ανάδευση είναι απαραίτητη. Μέθοδοι βοηθητικής ανάδευσης είναι η εξωτερική αντλούμενη επανακυκλοφορία, εσωτερική μηχανική ανάδευση και εσωτερική ανάδευση με αέριο.

- i. Εξωτερική αντλούμενη επανακυκλοφορία: σε εξωτερική αντλούμενη επανακυκλοφορία ένα μεγάλο ποσό της χωνεμένης ιλύος αποσύρεται από το κέντρο του χωνευτή αντλείται μέσω εξωτερικού εναλλάκτη θερμότητας όπου η χωνεμένη ιλύς αναμιγνύεται με την ακατέργαστη ιλύ και θερμαίνεται.

- ii. Εσωτερική μηχανική ανάδευση: Το μηχανικό σύστημα ανάδευσης χρησιμοποιεί γενικά χαμηλής ταχύτητας ίσιους στροβίλους. Και στα δύο συστήματα, η λάσπη μεταφέρεται από περιστρεφόμενα “στροφεία” όπου αναδεύονται με το περιεχόμενο της δεξαμενής χώνευσης. Η μηχανική δράση άντλησης παρέχεται από φυγόκεντρες αντλίες, γενικά ξεκινώντας σε ένα εσωτερικό ή εξωτερικό σωλήνα για να υποστηρίξει την κατακόρυφη ανάδευση. Η ανάδευση υποστηρίζεται από την κυκλοφορία της ιλύος.
- iii. Εσωτερική μίξη με αέριο. Είναι μία πετυχημένη μέθοδος ανάδευσης περιεχομένου του χωνευτή. Τα συστήματα αέριας ανάδευσης μπορούν είτε να διυλιστούν είτε όχι. Σε μη διυλισμένα συστήματα το αέριο συλλέγεται στην κορυφή της δεξαμενής χώνευσης συμπιέζεται και μετά απελευθερώνεται μέσω διαχυτών ή σε σειρά ακτινικών μερών λογχών από το χωνευτή. Το περιεχόμενο του χωνευτή αναδεύεται απελευθερώνοντας φυσαλίδες αερίου που ανεβαίνουν και ωθούν την ιλύ προς την επιφάνεια.

Έχει δειχτεί ότι οι τρόποι ανάδευσης για αναερόβιους χωνευτές ελέγχουν το ρυθμό παραγωγής του βιοαερίου. Στις υψηλότερες ταχύτητες, μία μικρή μείωση συνέβη στην παραγωγή αερίου, για να τμήσει πιθανώς δυνάμεις διαχωρίζοντας τα υδρολυτικά βακτήρια από τα πολυμερή υποστρώματα (Appels *et al.*, 2008).

Η διαδικασία υψηλού ρυθμού αναερόβιας χώνευσης είναι κάτι που απαιτεί πλήρη μίξη των περιεχομένων του χωνευτή είτε αδιάλειπτα, είτε περιοδικά, για να διατηρήσει μία ομογενή “αναδευμένου υγρού” φάση σε όλα τα μέρη της δεξαμενής. Το κριτήριο για την ανάδευση είναι να διατηρηθούν τα οργανικά υλικά σε αιώρηση προκειμένου να αυξηθεί η επαφή ανάμεσα στα οργανικά υποστρώματα και μικροοργανισμούς και να βελτιωθεί η διαδικασία ζύμωσης. Η ανάδευση των αναερόβιων ιλύων επιτυγχάνει τρεις μεγάλους στόχους:

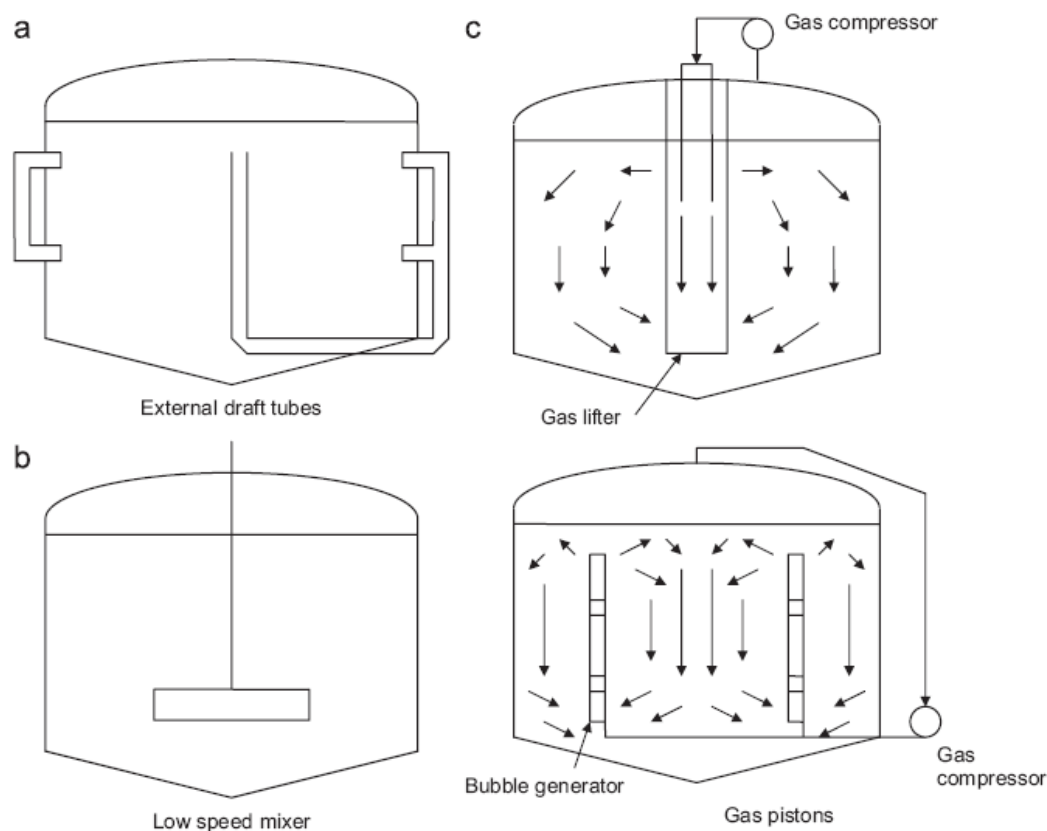
1. οι οργανισμοί διατηρούνται συνεχώς σε επαφή με την παροχή υποστρώματος
2. η παροχή υποστρώματος διανέμεται ομοιόμορφα και γίνεται διαθέσιμη
3. οι συγκεντρώσεις των αναχαιτιστικών βιολογικών ενδιάμεσων προϊόντων διατηρούνται στα ελάχιστα επίπεδα

Ο απαιτούμενος βαθμός της ανάδευσης βασίζεται στη διατήρηση της ομογενοποίησης μέσα στον αντιδραστήρα. Σε ένα χωνευτή που αναδεύεται η ενεργός αποσύνθεση οργανικής ύλης συμβαίνει στον αναδευμένο όγκο. Αντίστροφα, οι ζώνες που δεν αναδεύονται παραμένουν στάσιμες και εν μέρει χάνονται στη διαδικασία χώνευσης. Ιδανικά, ένας υψηλού ρυθμού χωνευτής θα έπρεπε να προσεγγίζει μία 100% αναδευμένη συνθήκη χωρίς νεκρές ζώνες. Αποτελεσματική ανάδευση επίσης μειώνει το σχηματισμό στρωμάτων στο ελάχιστο, και, αν δεν χωρίσει, μπορεί να μειώσει σημαντικά τον αποτελεσματικό όγκο του χωνευτή και μπορεί επίσης να εμποδίσει την απελευθέρωση του αερίου από την υγρή φάση. Αν η ανάδευση δεν είναι αποτελεσματική, κομμάτια υλικού σε διαφορετικά στάδια της χώνευσης, διαφορετικά pH και διαφορετικές θερμοκρασίες θα συμβούν, και θα είναι όλες εκείνες που θα αναστείλουν τον όλο ρυθμό της διαδικασίας.

Χρησιμοποιώντας τη μηχανική ανάδευση, η διαταραχή συνεπάγεται από τη χρήση περιστρεφόμενων στροφείων όπως κουμπιά, στρόβιλοι. Στη διαδικασία της διάχυσης του αερίου, το αέριο της ιλύος πρώτα συμπιέζεται σε ένα φυσητήρα ή αεριοσυμπιεστή και ύστερα πιέζεται στον αντιδραστήρα.

Έχει καταγραφεί ότι η μέθοδος της ανάδευσης είχε μικρή επίδραση στη διαδικασία της χώνευσης αν η επαρκής ανάδευση επιτυγχανόταν.

Διαλείπουσα επανακυκλοφορία ιλύος έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλά συστήματα χώνευσης και σε ένα σύστημα η δυσκολία αντιμετωπίστηκε διατηρώντας καλή ανάδευση όταν η ανάμιξη της χώνευσης περιείχε πάνω από 6% ολικά στερεά. Ωστόσο, κάποιος έχει προτείνει ότι συμπληρωματική ανάδευση είναι υποχρεωτική και συνεχής (Stafford D.A., 1981)



Σχήμα 2.4: Τύποι μίξης υλούς: a) Ανακυκλοφορία με εξωτερική αντλία, b) Εσωτερική μηχανική μίξη, c) Μίξη με αέριο (Πηγή: Appels , 2008)

2.4.5.5 pH και αλκαλικότητα και πτητικά οξέα

Αυτοί οι τρεις περιβαλλοντικοί παράγοντες συνδέονται αδιάρρηκτα ο ένας με τον άλλον, όντας εξίσου σημαντικά στον έλεγχο και στην κατάλληλη λειτουργία των αναερόβιων διεργασιών. Το pH επιδρά στη διαδικασία σε δύο κύριους τρόπους (Lettinga *et al* , 1996):

άμεσα: επιδρώντας, για παράδειγμα, στη δραστηριότητα των ενζύμων αλλάζοντας την πρωτεϊνική τους δομή, και μπορεί να συμβεί δραστικά σαν αποτέλεσμα των αλλαγών στο pH.

Έμμεσα: επιδρώντας στην τοξικότητα ενός αριθμού χημικών ενώσεων.

Οι μικροοργανισμοί που παράγουν μεθάνιο έχουν βέλτιστη ανάπτυξη στο εύρος του pH ανάμεσα σε 6,6 και 7,4 αν και η σταθερότητα μπορεί να επιτευχθεί στο σχηματισμό του μεθανίου σε μεγαλύτερο εύρος pH ανάμεσα σε 6,0 και 8,0. Οι τιμές του pH κάτω από 6,0 και πάνω από 8,3 έπρεπε να αποφευχθούν, όσο μπορούν να αναστείλουν τους μικροοργανισμούς που σχηματίζουν μεθάνιο. Το

βέλτιστο pH εξαρτάται από τον τύπο των μικροοργανισμών που συμπεριλαμβάνεται στη διαδικασία χώνευσης, όσο και ο τύπος του υποστρώματος. Ο παρακάτω πίνακας αυτής της υποενοότητας παρουσιάζει τις τιμές των βέλτιστων ευρών του pH για την αποδόμηση των διαφορετικών υποστρωμάτων.

Σε ό, τι αφορά τη σταθερότητα της διαδικασίας, το γεγονός ότι τα βακτήρια που παράγουν οξέα είναι πολύ λιγότερο ευαίσθητα στο pH, πως οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι ιδιαίτερα σημαντικοί, όσο τα οξεογενή βακτήρια μπορεί να είναι ακόμη πολύ ενεργά, ακόμα για τις τιμές του pH τόσο χαμηλά όσο στο 4,5. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι η παραγωγή των οξέων σε αντιδραστήρα μπορεί να συνεχιστεί ελεύθερα, αν και η παραγωγή μεθανίου έχει πρακτικά διακοπεί λόγω των χαμηλών τιμών του pH. Σαν αποτέλεσμα, τα περιεχόμενα του αντιδραστήρα θα γίνουν όξινα.

Τα βακτήρια που παράγουν οξέα έχουν ένα βέλτιστο ρυθμό ανάπτυξης στο εύρος του pH ανάμεσα σε 5,0 και 6,0, με μία υψηλότερη ανοχή σε χαμηλότερες τιμές του pH. Επιπλέον, ο έλεγχος του pH έχει ως στόχο κυρίως την εξάλειψη του κινδύνου αναστολής των μεθανογόνων μικροοργανισμών από τις τιμές του pH, αποφεύγοντας την αστοχία της διαδικασίας.

Η λειτουργία του αναερόβιου αντιδραστήρα με το pH σταθερά κάτω από το 6,5 ή πάνω από 8,0 μπορεί να προκαλέσει μία σημαντική μείωση στο ρυθμό παραγωγής μεθανίου. Επιπρόσθετα, ξαφνικές αλλαγές pH μπορούν απότομα να επιδράσουν στη διεργασία, και στην ανάκτηση που θα εξαρτώνται από μία σειρά από παράγοντες, σχετιζόμενα από τον τύπο της καταστροφής που προκαλούν τους μικροοργανισμούς (είτε μόνιμη ή προσωρινή).

(Chernicharo C., 2007)

Πίνακας 2.13: Βέλτιστα εύρη pH για την αποδόμηση των διαφορετικών υποστρωμάτων

Υπόστρωμα	Βέλτιστο pH
Φορμικό οξύ	6,8 – 7,3
Οξικό οξύ	6,5 – 7,1
Προπιονικό οξύ	7,2 – 7,5

(Chernicharo, 2007)

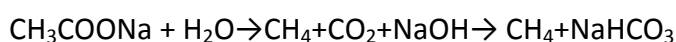
2.4.5.5.1 Αλκαλικότητα

Η αλκαλικότητα μπορεί να κατανοηθεί ως η ρυθμιστική ικανότητα ενός διαλύματος για να αποφύγει τις αλλαγές στο pH. Οι δύο κύριοι παράγοντες που επιδρούν στο pH στις αναερόβιες διαδικασίες είναι το καρβονικό οξύ και πτητικά οξέα. Στο εύρος του pH ανάμεσα στο 6,0 και 7,5 η ρυθμιστική ικανότητα του αναερόβιου συστήματος εξαρτάται από το CO₂, το αλκαλικό σύστημα που, σε ισορροπία με τη διάσπαση του καρβονικού οξέος τείνει να ρυθμίσει τη συγκέντρωση του ιόντος υδρογόνου.

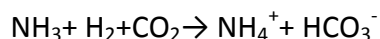
2.4.5.5.2 Αλληλεπίδραση ανάμεσα στην αλκαλικότητα και πτητικά οξέα

Η αλληλεπίδραση ανάμεσα στην αλκαλικότητα και πτητικά οξέα κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να εξουδετερώσει τα οξέα που σχηματίζονται στη διαδικασία. Αμφότερες, η αλκαλικότητα και τα πτητικά λιπαρά οξέα παράγονται πρωταρχικά από την αποσύνθεση των οργανικών χημικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της χώνευσης, ως ακολούθως:

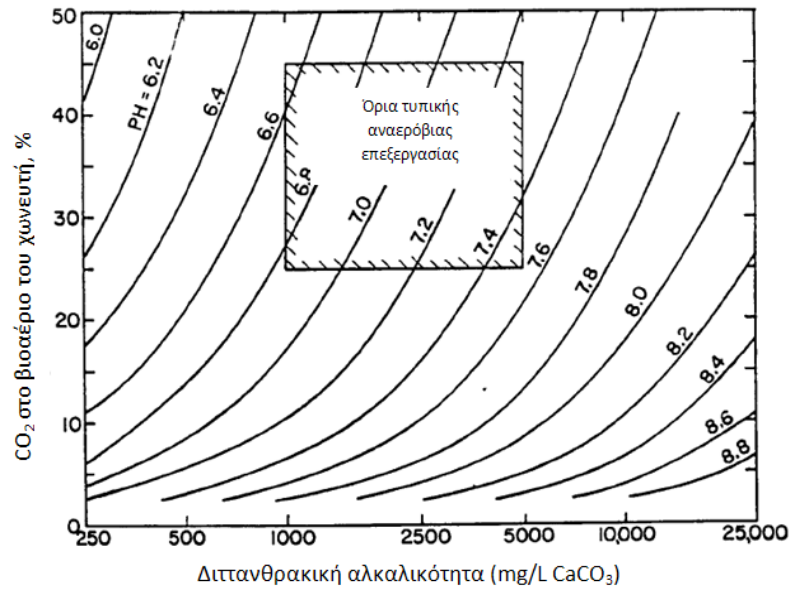
- Μετατροπή των ενδιάμεσων πτητικών λιπαρών οξέων. Η χώνευση του οξικού νατρίου, για παράδειγμα, μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό του διττανθρακικού νατρίου:



- Μετατροπή των πρωτεϊνών και αμινοξέων με το σχηματισμό της αμμωνίας (NH₄⁺). Ο συνδυασμός ανάμεσα σε αμμωνία και καρβονικό οξύ σε διάλυμα οδηγεί στο σχηματισμό της διττανθρακικής αμμωνίας.



Η χώνευση άλλων οργανικών χημικών ενώσεων που δεν οδηγούν σε ένα κατιόν σαν τελικό προϊόν και δεν παράγει αλκαλικότητα. Αυτό συμβαίνει, για παράδειγμα στην αποδόμηση των υδατανθράκων και αλκοολών. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό λόγω της υψηλής μικροβιακής σύνθεσης κατά τη διάρκεια της αποδόμησης των υδατανθράκων, που μπορούσαν να καταλήξουν σε μείωση της αλκαλικότητας, θα έπρεπε η παρούσα αμμωνία να χρησιμοποιηθεί σαν πηγή αζώτου για βιολογική σύνθεση.



Διάγραμμα 2.3: Σχέση μεταξύ pH και διττανθρακικής αλκαλικότητας κοντά στους 35 °C (Πηγή: U.S. E.P.A., 1976)

2.4.5.5.3 Αλκαλικότητα απαραίτητη για τη διαδικασία

Από λειτουργική πλευρά, αν η αλκαλικότητα αναπαράγεται από τα εισρέοντα λύματα, η διατήρηση των υψηλών επιπέδων της αλκαλικότητας στο σύστημα είναι επιθυμητή γιατί υψηλές συγκεντρώσεις των πτητικών οξέων θα μπορούσαν να προφυλαχθούν χωρίς να προκαλέσουν ουσιαστική πτώση στο pH. Ωστόσο, αν η συμπλήρωση της αλκαλικότητας είναι απαραίτητη, ύστερα η επιλογή των χημικών ενώσεων θα εκτιμηθεί με όρους εφαρμοσιμότητας και οικονομίας. Η ελάχιστη αποδεκτή απαίτηση αλκαλικότητας εξαρτάται από τη συγκέντρωση της λάσπης, έναν αποφασιστικό παράγοντα για να προσδιορίσει το δυναμικό αναπαραγωγής των οξέων στο σύστημα.

Σύμφωνα με το Haandel και Lettinga (1994), το πιο σημαντικό θέμα που σχετίζεται με την τιμή και την σταθερότητα του pH είναι αν η αλκαλικότητα του μέσου (εισρέουσα αλκαλικότητα (Feed)) και η αναπαραγόμενη αλκαλικότητα είναι επαρκείς να διατηρήσουν στον εαυτό τους τα επίπεδα που θεωρούνται ασφαλή.

2.4.5.5.4 Χημικά προϊόντα για συμπλήρωση αλκαλικότητας

Αρκετά χημικά προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ελέγξουν το pH των αναερόβων διαδικασιών συμπεριλαμβάνοντας υδροξείδιο του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), οξείδιο του ασβεστίου (CaO), ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3)

διττανθρακικό νάτριο (NaHCO_3). Αυτά τα χημικά προϊόντα μπορούν να διαχωρισθούν σε δύο ομάδες:

- Εκείνα που παρέχουν διττανθρακική αλκαλικότητα άμεσα (NaOH , NaHCO_3 , NH_4HCO_3)
- Εκείνα που αντιδρούν με διοξείδιο του άνθρακα για να σχηματίσει διττανθρακική αλκαλικότητα (CaO , Ca(OH)_2 , NH_3)

Ο ασβέστης είναι συνήθως η φθηνότερη πηγή αλκαλικότητας, αλλά όσο είναι πολύ αδιάλυτο προϊόν, μπορεί να προκαλέσει σοβαρά λειτουργικά προβλήματα. Το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με ασβέστη για να σχηματίσει διττανθρακικό νάτριο, που μπορεί να προκαλέσει κενό στους κλειστούς χωνευτές.

Αν το παρόν διοξείδιο του άνθρακα είναι ανεπαρκές να αντιδράσει εντελώς με ασβέστη, το τελικό pH μπορεί να είναι πολύ υψηλό, μπορεί να είναι τόσο βλαβερό όσο ένα πολύ χαμηλό pH. Ο σχηματισμός των ανεπιθύμητων ακαθαρσιών μπορεί να προκαλέσει σοβαρά λειτουργικά προβλήματα.

Το διττανθρακικό νάτριο είναι εύκολο να χειριστεί, είναι πολύ διαλυτό και, αντίθετα με τον ασβέστη, ούτε απαιτεί διοξείδιο του άνθρακα ούτε αυξάνει το pH ουσιαστικά όταν η δόση είναι πλεονάζουσα. Ωστόσο το κόστος του προϊόντος είναι πολύ υψηλό.

Η χρήση της αμμωνίας ως πηγή αλκαλικότητας εξαρτάται ουσιαστικά από τις τοπικές συνθήκες. Για παράδειγμα η χρήση της άνυδρης αμμωνίας παρόλο που είναι φθηνή, μπορεί να είναι απαγορευτική γιατί τα λύματα θα περιέχουν πλεονάζον ποσό αμμωνίας. Εκτός από αυτό, φροντίδα θα έπρεπε να ληφθεί για να αποφευχθεί η τοξικότητα της βιομάζας της αμμωνίας.

(Chernicharo C. 2007)

2.4.5.6 Θρεπτικές ουσίες

Οι θρεπτικές ανάγκες των μικροβιακών πληθυσμών που συμπεριλαμβάνονται σε διεργασίες βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων, συνήθως εγκαθιδρύονται από τη χημική σύνθεση των μικροβιακών κυττάρων. Όσο η συγκεκριμένη σύνθεση είναι σπάνια γνωστή, οι θρεπτικές απαιτήσεις προσδιορίζονται, βασισμένες στην εμπειρική σύνθεση των μικροβιακών κυττάρων. Τέτοια θεώρηση βασίζεται στο

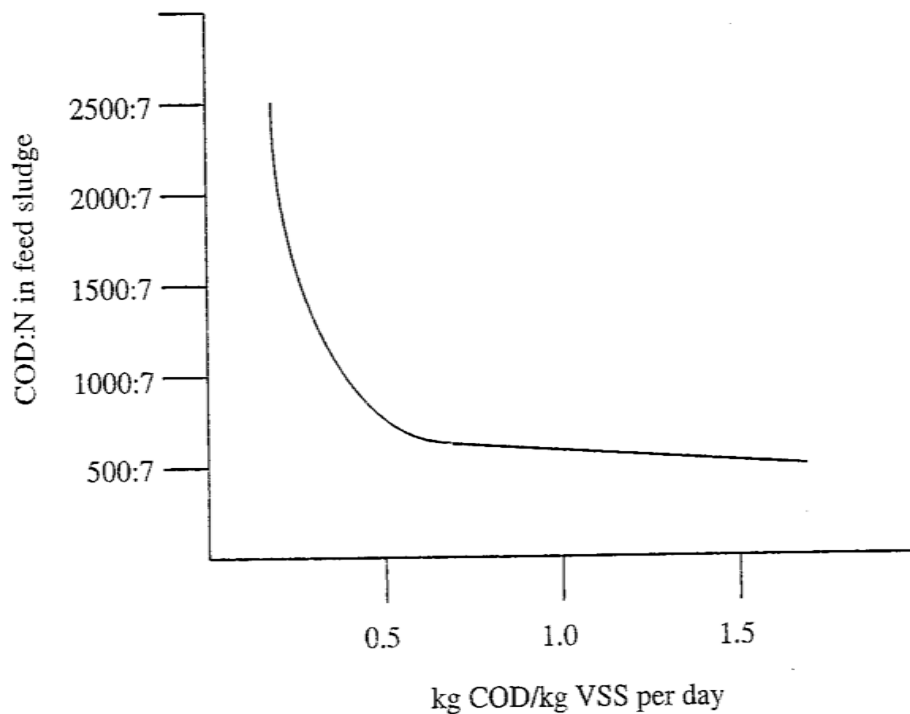
γεγονός ότι σχεδόν όλα τα ζωντανά κύτταρα σχηματίζονται από παρόμοιους τύπους χημικών ενώσεων, και ότι, τέτοια κύτταρα παρουσιάζουν παρόμοια χημική σύνθεση, απαιτώντας επιπλέον τα ίδια στοιχεία στις ίδιες σχετικές αναλογίες.

Για τη διεργασία της βιολογικής επεξεργασίας, τα ανόργανα θρεπτικά απαραίτητα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών θα έπρεπε να παρέχονται σε επαρκή ποσά. Αν η ιδανική συγκέντρωση των θρεπτικών δεν παρέχεται, θα έπρεπε να υπάρχει κάποια μορφή αποζημίωσης, είτε εφαρμόζοντας μικρότερα φορτία στο σύστημα επεξεργασίας, ή επιτρέποντας μια μειωμένη αποτελεσματικότητα του συστήματος. Η παρουσία ή απουσία μικροθρεπτικών στα λύματα, γενικά εκτιμάται από εργαστηριακή έρευνα. Μερικές φορές, η συνδυασμένη επεξεργασία αρκετών τύπων των λυμάτων μπορεί να αποζημιώνεται για την έλλειψη των μικροθρεπτικών σε κάποια απόβλητα.

Οικιακά λύματα γενικά παρουσιάζουν όλους τους κατάλληλους τύπους των θρεπτικών σε κατάλληλες συγκεντρώσεις, παρέχοντας έτσι ένα ιδανικό περιβάλλον για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών χωρίς περιορισμούς για την αναερόβια διαδικασία χώνευσης. Μια πιθανή εξαίρεση είναι η διαθεσιμότητα του επαρκούς σιδήρου στην ιλύ που αναπαράγεται σε επεξεργασία οικιακών λυμάτων, που μπορεί να περιορίσει τη μεθανογενή δραστηριότητα. Από την άλλη μεριά, βιομηχανικά απόβλητα είναι πιο ιδιαίτερα σε σύνθεση και μπορεί να απαιτήσουν μια θρεπτική συμπλήρωση για ιδανική αποδόμηση.

Τα παρακάτω θρεπτικά είναι απαραίτητα για τη διατροφική τόνωση των μεθανογενών μικροοργανισμών: άζωτο, θείο, φώσφορος, σίδηρος, κοβάλτιο, νικέλιο, μόλυβδος, σελήνιο, βιταμίνη B12.

(Chernicharo C. 2007)



Διάγραμμα 2.4: Οι απαιτήσεις σε θρεπτικά του αναερόβιου χωνευτή σε σχέση με το COD της εισερχόμενης ιλύος (Πηγή: Gerardi, 2003)

2.4.5.7 Τοξικότητα και έλεγχός τους

Η κατάλληλη αποδόμηση της οργανικής λάσπης από οποιαδήποτε βιολογική διεργασία εξαρτάται από τη διατήρηση ευνοϊκού περιβάλλοντος για μικροοργανισμούς, περιλαμβάνοντας είτε τον έλεγχο είτε τον περιορισμό των τοξικών υλικών. Από τη στιγμή που οποιαδήποτε χημική ένωση που περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι τοξική από την άποψη των τοξικών επιπέδων, εκτός των τοξικών υλικών. Από αυτή την πλευρά σύμφωνα με τους Sreese et al (1986), οι παρακάτω θεωρήσεις είναι συναφείς:

- Τι είναι οι απαιτούμενες συγκεντρώσεις που προκαλούν τοξικότητα;
- Είναι η τοξική επίδραση αναστρέψιμη ή βακτηριοκτόνα;
- Τι είναι το δυναμικό εγκλιματισμού των μικροοργανισμών;

Η τοξικότητα έχει θεωρηθεί ένας από τους κύριους λόγους για μη γενικευμένη χρήση της αναερόβιας χώνευσης, μιας και υπάρχει διαδεδομένη κατανόηση ότι η αναερόβια ιλύς δεν είναι ικανή για να ανέχεται την τοξικότητα. Είναι αλήθεια ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί μπορούν πιο εύκολα να αναχαιτιστούν από τοξίνες, λόγω του σχετικά μικρού κλάσματος υποστρώματος που μετατρέπεται σε κύτταρα και σε μακρά περίοδο αναπαραγωγής αυτών των μικροοργανισμών.

Ωστόσο, μικροοργανισμοί συνήθως έχουν συγκεκριμένη ικανότητα προσαρμογής στις αναστελλόμενες συγκεντρώσεις των περισσότερων χημικών ενώσεων, με την προϋπόθεση ότι ο ελαχιστοποιημένος αντίκτυπος της τοξικότητας από κάποια μέτρα σχεδιασμού, όπως χρόνος παραμονής στερεών και ελαχιστοποιημένος χρόνος παραμονής τοξινών στο σύστημα (Chernicharo C., 2007).

Οι ακόλουθες μέθοδοι ελέγχου για τοξικά υλικά προτάθηκαν από τον McCarty 1964.

- Απομάκρυνση των τοξικών υλικών παρόντα στη λάσπη
- Διάλυση κάτω από το τοξικό όριο
- Σχηματισμός αδιάλυτων σύνθετων ή ιζήματα
- Ανταγωνισμός της τοξικότητας με μέσα χρήσης άλλης χημικής ένωσης

Αρκετές οργανικές και ανόργανες χημικές ενώσεις μπορεί να είναι τοξικές ή αναχαιτιστές στην αναερόβια διαδικασία, αν και η γενική επιρροή που καταλήγει από την προσθήκη των περισσότερων από αυτά μπορεί να ποικίλλουν τονώνοντας τα τοξικά. Η μικροβιακή δραστηριότητα συνήθως τονώνεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αλλά εξαρτάται από τον τύπο της παρούσας χημικής ένωσης. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση, η αναχαιτίση μπορεί να γίνει υψηλή, και ο ρυθμός της μικροβιακής δραστηριότητας μπορεί να εκπέσει στο μηδέν. (Αβραμίδης Χ, 2011, Chen Ye *et al*/2008)

2.4.5.7.1 Τοξικότητα από άλατα

Η τοξικότητα από άλατα συνήθως σχετίζεται με το κατιόν, και όχι με το ανιόν του άλατος. Οι εκτιμήσεις της τοξικότητας του κατιόντος διεξήχθησαν από τους Kugelmaη και McCarty (1965) έδειξαν την παρακάτω αύξουσα σειρά αναστολής βασισμένη στη μοριακή συγκέντρωση: Na^+ (0,32M), NH_4^+ (0,25M), Ca^{2+} (0,11M) και Mg^{2+} (0,08M). Ωστόσο, πιο πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι οι αναχαιτιστικές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι υψηλότερες με την προϋπόθεση ότι χρησιμοποιούνται σε συγκεντρώσεις τόνωσης όπως δείχνεται στον παρακάτω πίνακα. Τα ανταγωνιστικά στοιχεία προστίθενται συνήθως από μέσα των χλωριούχων αλάτων.

(Chernicharo C., 2007)

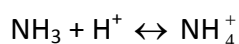
Πίνακας 2.14

Συγκέντρωση (mg/L)			
Κατιόν	Τόνωση	Μέτρια αναχαίτιση	Δυνατή αναχαίτιση
Ασβέστιο	100 - 200	2500 – 4500	8000
Μαγνήσιο	75 - 150	1000 – 1500	3000
Κάλιο	200 - 400	2500 – 4500	12000
Νάτριο	100 - 200	3500 – 5500	8000

McCarty (1964)

2.4.5.7.2 Τοξικότητα από αμμωνία

Συνήθως, η παρουσία της διττανθρακικής αμμωνίας, που καταλήγει από τη χώνευση της πλούσιας σε ουρία ή πρωτεϊνικές χημικές ενώσεις ιλύος, είναι ωφέλιμη στον χωνευτή σαν πηγή αζώτου και για αλλαγές pH. Ωστόσο, αμφότερα το ιόν του αμμωνίου (NH_4^+) και η ελεύθερη αμμωνία (NH_3) μπορούν να γίνουν αναχαιτιστές όταν είναι παρόντα σε υψηλές συγκεντρώσεις. Αυτοί οι δύο τύποι της αμμωνίας είναι ισορροπημένοι, με τη σχετική συγκέντρωση του καθένα εξαρτώμενου από το pH του μίγματος ιλύος και λιπών, όπως ενδείκνυται στην επόμενη εξίσωση:



Για υψηλές συγκεντρώσεις των ιόντων υδρογόνου (pH ίσο ή χαμηλότερο από 7,2), η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά, έτσι ώστε η αναχαίτιση να σχετιστεί με τη συγκέντρωση του ιόντος του αμμωνίου. Για υψηλότερα επίπεδα, η συγκέντρωση του ιόντος υδρογόνου μειώνεται και η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Σε αυτή την κατάσταση, η ελεύθερη αμμωνία μπορεί να γίνει ο ανασταλτικός παράγοντας. Μελέτες έχουν δείξει ότι οι συγκεντρώσεις της ελεύθερης αμμωνίας πάνω από 1500 mg/L είναι τοξική στους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, ενώ το μέγιστο όριο ασφάλειας για το ιόν του αμμωνίου είναι περίπου 3000 mg/L. Οι συγκεντρώσεις της ελεύθερης αμμωνίας που μπορούν να έχουν είτε ωφέλιμη είτε αρνητική επίδραση στον αρνητικό πίνακα.

Για τους θερμοφίλους χωνευτές, είναι πιο ευαίσθητοι στην τοξικότητα από αμμωνία καθώς κατά τη θερμοφιλή χώνευση, τα πρωτεϊνικά υλικά διασπώνται πιο ολοκληρωμένα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας.

(Chernicharo C., 2007)

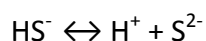
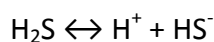
Πίν.2.15:Επιδράσεις της ελεύθερης αμμωνίας στις αναερόβιες διαδικασίες

Συγκέντρωση (ως N,mg/l)	Επίδραση
50-200	Θετική (ωφέλεια)
200-1000	Όχι αρνητική
1500-3000	Ανασταλτική για pH>7,4-7,6
Πάνω από 3000	Τοξική

Φουντουλάκης (2005)

2.4.5.7.3 Τοξικότητα από σουλφίδια

Η τοξικότητα από θείο είναι ένα δυναμικό πρόβλημα στην αναερόβια επεξεργασία, πρώτα κυρίως στη βιολογική μείωση των θειϊκών και οργανικών χημικών ενώσεων που περιέχουν θείο και επίσης για την αναερόβια αποδόμηση των χημικών ενώσεων πλούσιων σε πρωτεΐνες. Το μειωμένο θειϊκό ιόν οδηγεί στο σχηματισμό του H₂S που διαχωρίζεται σε νερό, σύμφωνα με τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις (Jansen 1995):



Η διάσπαση των ειδών σχετίζεται με τη θερμοκρασία και το pH του μίγματος, ενώ θεωρείται αυξημένη για μία θερμοκρασία των 25 °C. Από την ανάλυση του διαγράμματος, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι:

- Ο μη ιονισμένος σχηματισμός (H₂S) είναι το κύριο διαλυμένο στοιχείο για τιμές pH χαμηλότερες από 7
- Ο ιονισμένος σχηματισμός (HS⁻) επικρατεί για τιμές pH χαμηλότερες από 7 και 14
- Η συγκέντρωση του ελεύθερου θείου (S²⁻) είναι αμελητέα στο εύρος του pH που σχετίζεται με την επεξεργασία λυμάτων.

Η αναχαίτιση από το θείο εξαρτάται από τη συγκέντρωση του υδρόθειου (H₂S) στο μέσον, δείχνει ότι η αναχαίτιση από το θείο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH, μέσα στο εύρος pH, που σχετίζεται με την αναερόβια χώνευση(6,5-8). Η διανομή διαγράμματος δείχνει ότι, για μία τιμή pH ίση με 7, γύρω στο 50% των θειούχων θα είναι είτε παρόντα στην αέρια φάση (H₂Sgas) είτε διαλυμένα στην υγρή φάση (H₂Sliq). Η υψηλότερη ή χαμηλότερη παρουσία των θειούχων στην αέρια φάση θα εξαρτάται από την παραγωγή αερίου στο σύστημα. Όσο

μεγαλύτερη η παραγωγή του CH₄ στον αντιδραστήρα, τόσο μεγαλύτερο το ποσό των θειούχων στον αέριο τύπο που απομακρύνεται από την υγρή φάση. Συνεπώς, η τοξικότητα του H₂S θα μειώνεται όσο η συγκέντρωση του εισερχόμενου COD μειώνεται (μεγαλύτερη παραγωγή του CH₄). Γενικά, υποτίθεται ότι για COD/SO₄²⁻ αναλογία υψηλότερη από 10, τα προβλήματα τοξικότητας δε θα συμβούν στον αναερόβιο αντιδραστήρα.

Από την πρακτική μεριά, είναι σημαντικό να προσδιορίσουμε την ευαισθησία της βιομάζας στο θειούχο. Το ποσό των θειούχων (ιόντων) που παράγεται στην αναερόβια επεξεργασία εξαρτάται από τους παρακάτω κύριους παράγοντες

- COD/SO₄²⁻ αναλογία στην εισροή (μία χαμηλή αναλογία καταλήγει σε υψηλή παραγωγή θειούχων)
- Σύνθεση του οργανικού υποστρώματος
- pH και θερμοκρασία του μίγματος
- Αποτέλεσμα του ανταγωνισμού ανάμεσα στους μεθανογενείς μικροοργανισμούς

Για το σχεδιασμό και λειτουργία των αναερόβιων αντιδραστήρων, είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τη μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του αδιάσπαστου H₂S. Οι αναερόβιοι αντιδραστήρες με υψηλή ικανότητα παραμονής βιομάζας μπορούν να ανεχτούν υψηλότερα επίπεδα θειούχων, υπολογίζοντας περίπου σε 170 mg/L (Speece, 1986). Τα θειούχα στη μορφή του H₂S γίνονται πολύ τοξικά όταν είναι παρόντα σε συγκεντρώσεις, η λειτουργία του συστήματος είναι συνεχής και η βιομάζα υποβληθεί σε κάποιο εγκλιματισμό. Οι συγκεντρώσεις των θειούχων που μετρούνται από 50 σε 100 mg/L, μπορούν να ανεχθούν με μικρό ή χωρίς σύστημα εγκλιματισμό.

Αν η συγκέντρωση των θειούχων στον αντιδραστήρα υπερβαίνει τις μέγιστες ανεκτές τιμές, ειδικά μέτρα θα έπρεπε να αναληφθούν για να διασφαλίσουν μία καλή απόδοση του συστήματος:

- αύξηση pH στον αντιδραστήρα, έτσι ώστε ο διαχωρισμός του H₂S στην υγρή φάση να ευνοεί το σχηματισμό του HS⁻. Μόνο 10% των σουλφιδίων θα είναι παρόντα σε αδιάσπαστη μορφή αν το pH στον αντιδραστήρα είναι ίσο με 8.

- Διαλύση του εισερχόμενου, στοχεύοντας στη μείωση της συγκέντρωσης των σουλφιδίων στον αντιδραστήρα.
- Ιζήματα σουλφιδίων, χρησιμοποιώντας άλατα σιδήρου
- Αύξηση COD/SO₄²⁻, για να ευνοήσει την απελευθέρωση του H₂S από την υγρή φάση στην αέρια φάση.

(Chernicharo C., 2007)

2.4.5.7.4 Τοξικότητα από μέταλλα

Τοξικά στοιχεία και χημικές ενώσεις όπως χρώμιο, χρωμικά, νικέλιο, ψευδάργυρος, χαλκός, αρσενικό και κυανίδια, μεταξύ άλλων, ταξινομούνται ως υψηλές τοξικές ανόργανες τοξίνες. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία χαμηλών συγκεντρώσεων χαλκού ψευδαργύρου και νικελίου σε διαλυτή κατάσταση θεωρείται υψηλά τοξική, και αυτά τα άλατα σχετίζονται με περισσότερα από τα προβλήματα τοξικότητας που προκαλούνται από μέταλλα σε αναερόβια επεξεργασία.

Οι συγκεντρώσεις των περισσότερων τοξικών μετάλλων που μπορούν να ανεχθούν σε αναερόβια επεξεργασία σχετίζονται με τις συγκεντρώσεις των σουλφιδίων διαθέσιμες να συνδυαστούν με τα μέταλλα και μετά να σχηματίσουν αδιάλυτα θειούχα άλατα. Τα σουλφίδια από μόνα τους είναι πολύ τοξικά στην αναερόβια επεξεργασία, αλλά όταν συνδυαστούν με μέταλλα, σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα που δεν έχουν δυσμενή επίδραση.

Μία από τις πιο αποτελεσματικές προσεγγίσεις για τον έλεγχο της τοξικότητας είναι η προσθήκη επαρκών ποσών σουλφιδίων για την καθίζηση των μετάλλων. Περίπου 1,8-2,0 mg/L των μετάλλων καθιζάνει ως μεταλλικά σουλφίδια από την προσθήκη 1,0 mg/L θείου (S²⁻). Αυτό το φαινόμενο είναι μία καλή εναλλακτική για την επεξεργασία των βιομηχανικών μετάλλων που περιέχουν μέταλλα. Αν αυτή η αναλογία (1 mg/L θείου: 2mg/L μετάλλων) δεν επαληθεύεται κατά την επεξεργασία, συστήνεται η προσθήκη σουλφιδίου του νατρίου ή ενός θειϊκού άλατος (Chernicharo C., 2007).

2.4.5.7.5 Ιόντα μετάλλων (Na, K, Mg, Ca και Al)

Η τοξικότητα των αλάτων έχει μελετηθεί στο βιολογικό πεδίο εδώ και αρκετές δεκαετίες. Υψηλά επίπεδα αλάτος προκαλούν βακτηριακά κύτταρα να αφυδατώνονται λόγω της οσμωτικής πίεσης (de Baere et al., 1984, Yerkes et al, 1997). Αν και τα κατιόντα των αλάτων στο διάλυμα πρέπει πάντα να σχετίζονται με τα ανιόντα, η τοξικότητα των αλάτων βρέθηκε να προσδιορίζεται κυρίως από το κατιόν (McCarty και McKinney 1961). Τα ιόντα μετάλλων που περιλαμβάνουν νάτριο, κάλιο, ασβέστιο και μαγνήσιο είναι παρόντα στην εισροή των αναερόβιων χωνευτών. Μπορεί να απελευθερώνονται από την ανάλυση του οργανικού υλικού ή μπορεί να προστίθενται ως χημικά προσαρμογής pH (Grady et al., 1999). Απαιτούνται για μικροβιακή ανάπτυξη και συνεπώς επηρεάζουν ειδικό ρυθμό ανάπτυξης όπως οποιαδήποτε άλλη θρεπτική ουσία. Ενώ μεσαίες συγκεντρώσεις τονώνουν τη μικροβιακή ανάπτυξη, πλεονάζοντα ποσά μειώνουν την ανάπτυξη και ακόμα υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν σοβαρή αναχαίτιση ή τοξικότητα (Soto *et al*, 1993a).

(Chernicharo C., 2007)

2.4.5.7.6 Οργανικές ουσίες

Ένα μεγάλο εύρος οργανικών χημικών ενώσεων μπορούν να αναχαιτίσουν τις αναερόβιες διαδικασίες. Τα οργανικά χημικά που είναι φτωχά διαλυτά σε νερό ή προσροφημένα στις επιφάνειες των στερεών της ιλύος μπορεί να συσσωρεύσουν υψηλά επίπεδα σε αναερόβιους χωνευτές. Η συσσώρευση μη πολικών ρυπαντών σε βακτηριακές μεμβράνες προκαλεί τη μεμβράνη να διαστέλλεται και να διαρρέει, διαταράσσοντας τις κλίσεις των ιόντων και πραγματικά λύση των κυττάρων.

Τα εύρη της αναχαίτισης συγκέντρωσης ποικίλλουν ευρέως για ειδικές τοξικές ουσίες. Οι παράμετροι που επιδρούν στην τοξικότητα των οργανικών χημικών ενώσεων περιλαμβάνουν συγκέντρωση τοξικών ουσιών, συγκέντρωση βιομάζας, χρόνο έκθεσης των τοξικών ουσιών, ηλικία κυττάρου, ίχνη τροφής, εγκλιματισμός και θερμοκρασία (Yang and Speece, 1986). Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, βιοαποδόμηση κάποιων τοξικών ουσιών γενικά οδηγούν σε σημαντική

αναχαίτιση αναερόβιων διαδικασιών. Σε ίσες συγκεντρώσεις στερεών, νεότερες καλλιέργειες αποδείχτηκαν να είναι πιο εύρωστες και ανθεκτικές στις τοξικές ουσίες από ότι οι παλαιότερες καλλιέργειες.

Όσο με άλλες ανασταλτικές ουσίες, μικροβιακός εγκλιματισμός είναι μία σημαντική παράμετρος εκτιμώντας τις ανασταλτικές επιδράσεις των οργανικών ουσιών. Τέσσερις αλληλένδετοι μηχανισμοί από τους οποίους προσαρμογή μπορεί να συμβεί έχουν προταθεί:

- 1) Εμπλουτισμός των οργανισμών που μπορούν να αποδομήσουν τις τοξικές χημικές ενώσεις
- 2) Επαγωγή ειδικών ενζύμων για την αποδόμηση
- 3) Γενετική μηχανική
- 4) Εξουθένωση των προτιμώμενων υποστρωμάτων πριν από τη μετάβαση σε ξενοφοβικό υπόστρωμα. Εγκλιματισμός αναερόβιων μικροοργανισμών αυξάνει την ανοχή τους σε μεγάλες συγκεντρώσεις των τοξικών ουσιών και βελτιώνει τη βιοαποδομησιμότητα των τοξικών ουσιών.

2.4.5.7.7 Υδρογόνο και Οξυγόνο

Υδρογόνο

Το μοριακό υδρογόνο δημιουργείται σε διάφορα στάδια της αναερόβιας χώνευσης. Η οξεογένεση των λιπαρών οξέων μπορεί να λειτουργήσει μόνο αν δεν υπάρχει συσσώρευση υδρογόνου και αυτό καταναλώνεται από τα μεθανογόνα βακτήρια. Στους χωνευτές, το υδρογόνο μπορεί να μειωθεί και αν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή οξικού οξέος μαζί με το διοξείδιο του άνθρακα. Ένας αποδοτικός και λειτουργικός χωνευτής έχει πολύ μικρή συγκέντρωση διαλυμένου υδρογόνου και επιτυγχάνει πλήρη μετατροπή του οργανικού υποστρώματος σε οξικό οξύ (Αβραμίδης Χ., 2011, Appels *et al.*, 2008, Chen Ye *et al.*, 2008).

Οξυγόνο

Το οξυγόνο είναι τοξικό ακόμα και σε ίχνη για τα αυστηρώς αναερόβια μεθανογόνα βακτήρια. Μελέτες, ωστόσο, έδειξαν ότι ενώ οι μεθανογόνοι δεν

αναπτύσσονται και δεν παράγουν μεθάνιο, ορισμένοι από αυτούς είναι αρκετά ανθεκτικοί στο οξυγόνο.

Αν και έχουν προσδιοριστεί οι τιμές και το εύρος των συγκεντρώσεων, όπου μία ουσία γίνεται τοξική για τα μεθανογόνα βακτήρια, συχνά μπορεί να γίνει η υπέρβαση των τοξικών συγκεντρώσεων και να μην αναχαιτιστεί η ανάπτυξη των μικροοργανισμών, κυρίως λόγω της προσαρμογής τους στο περιβάλλον που ζουν. Για τον καθορισμό των τοξικών τιμών συγκεκριμένων ανόργανων και οργανικών λυμάτων των αναερόβιων χωνευτών λαμβάνονται υπόψη πολλοί παράγοντες. Αυτοί οι παράγοντες είναι οι εξής:

- Η ικανότητα των μικροοργανισμών να προσαρμοστούν σε μία συγκεκριμένη σταθερή συγκέντρωση της τοξικής ουσίας
- Η απουσία ή παρουσία άλλων τοξικών ουσιών
- Οι αλλαγές στις συνθήκες λειτουργίας

Η τοξικότητα μπορεί να χαρακτηριστεί ως βραχυχρόνια ή ως μακροχρόνια. Βραχυχρόνια τοξικότητα μπορεί να προκληθεί από μία απότομη έκθεση ενός μη προσαρμοσμένου βακτηριακού πληθυσμού σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ενός ρύπου. Η μακροχρόνια τοξικότητα, ωστόσο, είναι αποτέλεσμα μίας σταδιακής και μακρόχρονης έκθεσης ενός μη προσαρμοσμένου πληθυσμού βακτηρίων σε κάποια τοξική ουσία.

Γενικά, αναφέρονται δύο μηχανισμοί με τους οποίους ένας βακτηριακός πληθυσμός προσαρμόζεται στη μακρόχρονη τοξικότητα. Ο πρώτος αφορά στην τροποποίηση των ενζυμικών συστημάτων έτσι ώστε να διασπών τοξικές οργανικές ουσίες. Ο δεύτερος έγκειται στην ανάπτυξη ενός νέου σχετικά μεγάλου πληθυσμού που μέσω της διαδικασίας της εξέλιξης θα έχει αναπτύξει την ικανότητα διάσπασης τοξικών ουσιών.

Οι δείκτες της τοξικότητας μπορεί να παρουσιαστούν αμέσως ή σε βάθος χρόνου ανάλογα με τον τύπο της τοξικότητας (στιγμιαία ή χρόνια) και τη συγκέντρωση της τοξικής ουσίας. Δείκτες τοξικότητας αποτελούν η απουσία του υδρογόνου, η μείωση του μεθανίου, της αλκαλικότητας και του pH, και η αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων. Αν υπάρχει υποψία τοξικότητας, θα πρέπει να γίνει εκτενής προσδιορισμός όλων των χημικών ουσιών που περιέχονται στην ιλύ

πριν βγουν τα τελικά συμπεράσματα. Πιθανές λύσεις στα προβλήματα τοξικότητας εκτός από την εξουδετέρωση του χημικού που την προκαλεί από τα λύματα, πρέπει να μελετούνται στο εργαστήριο σε πιλοτικούς χωνευτές (Αβραμίδης Χ. 2011, Αντωνίου Κ. 2008, Μαντζαβίνου Π. 2009).

2.4.6 Απόδοση χωνευτή

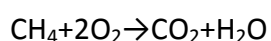
Η απόδοση ενός χωνευτή μπορεί να εκτιμηθεί με βάση τη μείωση των πτητικών στερεών (VS) και την παραγωγή του μεθανίου. Γι' αυτό το λόγο απαιτείται η συστηματική παρακολούθηση του χωνευτή έτσι ώστε να αποφευχθεί η αστοχία του. Η αποφυγή της αστοχίας του χωνευτή επιτυγχάνεται ελέγχοντας τις τιμές που λαμβάνει ο λόγος των πτητικών λιπαρών οξέων (οξύτητα) προς την αλκαλικότητα και η σύνθεση της οξύτητας. Όταν εξασφαλιστεί η σταθερότητα του συστήματος, επιτυγχάνεται η βελτιστοποίηση της απόδοσης του συστήματος που αποτελεί πρωταρχικό σκοπό.

(Αβραμίδης Χ. 2011, Lafitte-Troque S. *et al.* 1999)

2.4.6.1 Βιοαέριο

Η αναερόβια χώνευση των δημοτικών λυμάτων καταλήγει στην παραγωγή των αερίων. Συλλογικά, αυτά τα αέρια αναφέρονται ως αέριο χωνευτή ή βιοαέριο. Είναι το μόνο αέριο οικονομικής αξίας που παράγεται σε έναν αναερόβιο χωνευτή. Σε έναν κατάλληλο λειτουργικό χωνευτή, το περισσότερο από το αέριο που παράγεται από μία ημερήσια τροφοδοσία εμφανίζεται μέσα σε 24 ώρες.

Το μεθάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πηγή καυσίμου. Είναι ένα φυσικό εύφλεκτο αέριο. Το μεθάνιο είναι άοσμο και η καύση του είναι καθαρή. Όταν το μεθάνιο αναμιγνύεται με διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται σε έναν αναερόβιο χωνευτή, η αξία της θερμότητας μειώνεται σημαντικά.



Τυπικά, η απόδοση βιοαερίου σε δημοτικούς αναερόβιους χωνευτές είναι 0,75-1,0 m³/kg VS των πτητικών στερεών που αποδομούνται. Η αξία της θερμότητας του βιοαερίου είναι περίπου 500-600Btu/ft³, πολύ χαμηλότερη από ότι εκείνης του μεθανίου εξαιτίας της διάλυσης του μεθανίου από το διοξείδιο του άνθρακα. Με αυξανόμενες ποσότητες του διοξειδίου του άνθρακα στο

βιοαέριο, μειώνεται η αξία της θερμότητας του βιοαερίου. Αν το περιεχόμενο του διοξειδίου του άνθρακα του βιοαερίου γίνει πολύ μεγάλο, το βιοαέριο δε θα επιτρέψει για μία διατηρούμενη καύση και πρόσθετο καύσιμο θα απαιτηθεί. Αν το κλάσμα του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνει πάνω από 30% η συγκέντρωση των οξέων στη λάσπη αυξάνει και το pH πέφτει κάτω από 7,0. Σε τιμές του pH κάτω από 7,0, συμβαίνει σημαντική οξική ζύμωση.

Πολυάριθμα αέρια παράγονται σε έναν αναερόβιο χωνευτή. Τα αέρια που παράγονται στις μέγιστες ποσότητες είναι μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Από τον όγκο, το μεθάνιο είναι 60%-65% και το διοξείδιο του άνθρακα είναι 35-40%. Οι περισσότερες δημοτικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας χρησιμοποιούν βιοαέριο για να θερμάνουν τους χωνευτές σε 32-35 °C. Το βιοαέριο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη θέρμανση κτηρίων. Το βιοαέριο που δεν χρησιμοποιείται για τη θέρμανση των χωνευτών απλά φλέγεται.

Όταν η αναερόβια χώνευση των λυμάτων διακόπτεται από αλλαγές σε λειτουργικές συνθήκες, πολυάριθμες αδιάλυτες και πτητικές χημικές ενώσεις παράγονται. Αυτές οι χημικές ενώσεις μπορεί να απελευθερώνονται οποτεδήποτε η αναερόβια χώνευση των οργανικών ενώσεων διακόπτεται. Πολλές από αυτές τις ενώσεις είναι δύσσομες και συχνά απελευθερώνονται στα δίκτυα αποχέτευσης, σταθμούς ανύψωσης, δεξαμενή τελικής καθίζησης, παχυντή και αναερόβιο χωνευτή.

Οι οργανικές χημικές ενώσεις περιλαμβάνουν μεθάνιο και πτητικές οργανικές χημικές ενώσεις. Οι πτητικές χημικές οργανικές ενώσεις περιέχουν πτητικά λιπαρά οξέα, χημικές ενώσεις που περιέχουν άζωτο και πτητικές θειϊκές χημικές ενώσεις. Η παραγωγή των προαναφερθεισών χημικών ενώσεων είναι συνήθως λόγω της αποδόμησης των πρωτεϊνικών αποβλήτων.

Τα ανόργανα αέρια μοριακό άζωτο (N_2) και οξείδιο του αζώτου παράγονται μέσω ανοξικής αναπνοής (απονιτροποίησης) στον αναερόβιο χωνευτή. Η ανοξική αναπνοή μπορεί να συμβεί με τη μεταφορά των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) στο χωνευτή με λύες ή την προσθήκη των χημικών ενώσεων που περιέχουν νιτρικά όπως νιτρικό νάτριο για την αύξηση αλκαλικότητας του χωνευτή.

2.4.6.2 Καταστροφή πτητικών στερεών

Η καταστροφή του οργανικού υλικού αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους σκοπούς της αναερόβιας χώνευσης. Το γεγονός αυτό καθιστά απαραίτητη τη μέτρηση του COD και των VS προκειμένου να καθοριστεί η συνολική απόδοση της διαδικασίας. Πολλές φορές χρησιμοποιείται και το BOD για τον καθορισμό της αποδοτικότητας του συστήματος.

Σαν δείκτης ανισορροπίας της χώνευσης, η καταστροφή των πτητικών στερεών και εν γένει του οργανικού φορτίου δεν είναι τόσο ευαίσθητη. Λειτουργεί σε μεγαλύτερο βαθμό επιβεβαιώνοντας την εκάστοτε τάση που υποδεικνύουν οι μετρήσεις των πτητικών οξέων, του pH, της αλκαλικότητας και της παραγωγής μεθανίου. Η συχνή παρακολούθηση, όμως, των εισερχόμενων πτητικών στερεών μπορεί να δείξει αν μία ενδεχόμενη ανατροπή των συνθηκών του συστήματος οφείλεται σε υψηλή οργανική φόρτιση και ακόμα και να αποτρέψει μία μη αναστρέψιμη αστοχία.

Στη συνέχεια παρατίθενται κάποια τυπικά ποσοστά μείωσης των VS για τους διαφόρους τύπους ιλύων.

- Πρωτοβάθμια: 40-70%
- Δευτεροβάθμια: 20-50%
- Μίγμα : 40-60%

(Αβραμίδης Χ. 2011)

2.4.6.3 Παθογόνοι μικροοργανισμοί

Η ιλύς που προέρχεται από την επεξεργασία των λυμάτων, περιέχει ένα πλήθος παθογόνων, ο αριθμός και ο τύπος των οποίων ποικίλλουν. Η φύση, η ποικιλότητα και οι συγκεντρώσεις των παθογόνων στα λύματα εξαρτώνται από την υγεία και το μέγεθος του πληθυσμού που εξυπηρετείται από το δίκτυο αποχέτευσης και το είδος της βιομηχανίας στην περιοχή. Μεγαλύτερες διακυμάνσεις παρατηρούνται σε μικρά συστήματα αποχέτευσης, αφού στις περιπτώσεις αυτές, τα περιττώματα ανθρώπων, που ενδεχόμενα έχουν υψηλή επιβάρυνση, αντιπροσωπεύουν μεγάλο ποσοστό του συνόλου των λυμάτων, με αποτέλεσμα στα λύματα να περιέχονται από μηδενικές έως σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις παθογόνων.

Τα βακτήρια, αν και πολλαπλασιάζονται κάτω από κατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες αδρανοποιούνται σε μεγάλο ποσοστό με την έκθεσή τους σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 70 °C για μικρό χρονικό διάστημα. Τα παθογόνα βακτήρια των θηλαστικών έχουν βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης από 35-40 °C ενώ ο ρυθμός αύξησής τους μειώνεται δραστικά σε θερμοκρασίες μικρότερες από 25 °C. Για τον πολλαπλασιασμό τους είναι αναγκαία η ύπαρξη θρεπτικών συστατικών και νερού. Επισημαίνεται ότι οι συνθήκες, οι οποίες είναι ακατάλληλες για την αύξηση των βακτηρίων, δεν είναι απαραίτητες και θανατηφόρες για αυτά. Οι ιοί δεν πολλαπλασιάζονται έξω από τα ζωντανά κύτταρα του ξενιστή τους, αλλά μπορούν να επιβιώσουν υπό δυσμενείς περιβαλλοντικές συνθήκες. Γενικά, η επιβίωση των παθογόνων μικροοργανισμών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, οι επικρατούσες ανταγωνιστικές συνθήκες, καθώς επίσης και τα χαρακτηριστικά των ειδών τους. Η φθορά των μικροοργανισμών είναι βαθμιαία και η κινητική τους ακολουθεί τον εκθετικό νόμο.

Κατά τη θερμόφιλη χώνευση, για τη σταθεροποίηση της ιλύος, ο χρόνος παραμονής ανέρχεται σε μερικές ημέρες, ενώ η αδρανοποίηση των παθογόνων μπορεί να επιτευχθεί σε μερικές ώρες. Εξασφαλίζεται επομένως σε κάθε περίπτωση επαρκής χρόνος έκθεσης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 55 °C, με αποτέλεσμα η ιλύς να θεωρείται ουσιαστικά με μηδενικές συγκεντρώσεις παθογόνων. Για την καλύτερη απόδοση στη μείωση του αριθμού των παθογόνων, η αφαίρεση της επεξεργασμένης ιλύος πρέπει να γίνεται πριν από την προσθήκη ακατέργαστης λάσπης στο βιολογικό αντιδραστήρα. Θα πρέπει να διασφαλίζεται ότι μετά την τροφοδότηση και πριν από την επόμενη απομάκρυνση, η ιλύς θα παραμείνει για τουλάχιστον για 4 ώρες στον αντιδραστήρα σε θερμοκρασία 55 °C.

Κατά τη μεσόφιλη χώνευση, η θερμοκρασία κυμαίνεται από 30 °C έως 35 °C και ο χρόνος παραμονής από 15-20 ημέρες. Η παρατεταμένη έκθεση σε μεσοφιλικές θερμοκρασίες έχει επίδραση στην επιβίωση των παθογόνων. Επισημαίνεται εξάλλου, ότι η επίδραση της θερμοκρασίας ενισχύεται και από τη δημιουργία οξέων και άλλων ανταγωνιστικών ενώσεων κατά τη διαδικασία της

χώνευσης. Εντούτοις, επειδή οι διαφορετικοί μικροοργανισμοί έχουν διαφορετικούς χρόνους παραμονής σε αυτές τις θερμοκρασίες και επειδή το φορτίο παθογόνων ποικίλλει στην ιλύ δεν είναι δυνατό με τη μεσόφιλη χώνευση να παραχθεί ιλύς, στην οποία ουσιαστικά να μην υπάρχουν συγκεντρώσεις παθογόνων. Για την καλύτερη απόδοση στη μείωση του αριθμού των παθογόνων, η αφαίρεση της επεξεργασμένης ιλύος πρέπει να γίνεται πριν από την προσθήκη της ακατέργαστης ιλύος.

(Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος 2005)

2.4.6.4 Πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), αλκαλικότητα και διαλυτό COD

Έχει παρατηρηθεί πως τα κριτήρια για την απόδοση του χωνευτή που περιγράφηκαν στις παραπάνω παραγράφους όπως η μείωση των πτητικών στερεών, η σύσταση του βιοαερίου δεν οδηγούν σε γρήγορα αποτελέσματα ώστε να προβλεφτούν απότομες αλλαγές στο σύστημα.

Για μεγάλο χρονικό διάστημα έχει αναγνωριστεί ότι η συγκέντρωση των VFAs είναι μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους για τον ακριβή έλεγχο της αναερόβιας χώνευσης (Chynoweth και Mah 1971, Fischer 1983, Hill and Bolte 1989, McCarty και McKinney 1961). Η συσσώρευση των VFAs αντανακλά μία κινητική αποσύνδεση ανάμεσα στους παραγωγούς οξέων και στους καταναλωτές και είναι τυπική για καταστάσεις μετατόπισης. Πολλοί ερευνητές έχουν συσχετίσει τη σταθερότητα της διαδικασίας στις συγκεντρώσεις των ατομικών VFAs στον αντιδραστήρα (Hill *et al.* 1987, Kaspar and Wuhrmann 1978, Hill and Holmberg 1988, Varef *et al* 1977). Συγκεντρώσεις οξικών οξέων υψηλότερες από 13mM έχουν προταθεί να υποδείξουν την δυσλειτουργία.

Ο Hill (1982) πρότεινε ότι ο λόγος προπιονικού / οξικού οξέος έπρεπε να είναι κάτω από 1,4. Μακρομοριακά VFAs και ιδιαίτερα τα ισότοπά τους έχουν προταθεί ως δείκτες της διαδικασίας (Angelidaki *et al*/1993)

Οι τοξικές επιδράσεις των υψηλών συγκεντρώσεων VFA στη διαδικασία αναερόβιας χώνευσης έχουν μελετηθεί και αναφερθεί από αρκετούς συγγραφείς (Ahrling και Westermann 1988; Goris 1989 Gourdon and Vermande 1987) και η τελική πτώση στο pH θεωρείται γενικά ο κύριος λόγος της τοξικότητας (Hill 1982, Mosey and Fernandes 1984). Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι υψηλές

συγκεντρώσεις των VFAs δεν έχουν δυσμενή επίδραση στη διαδικασία του βιοαερίου (Boone 1980 Gourdon and Vermande 1987). Ωστόσο έχει δειχθεί ότι αποδόμηση του προπιονικού και του βουτυρικού οξέος αναστέλλεται από οξικό οξύ (Ahring and Westermann 1988 Kasper and Wuhrmann 1978). Ο ιδιαίτερος ρόλος του ατομικού VFAs σε όλη την αναερόβια διαδικασία έχει υπάρξει αντικείμενο συζήτησης και δεν έχει κατανοηθεί πλήρως.

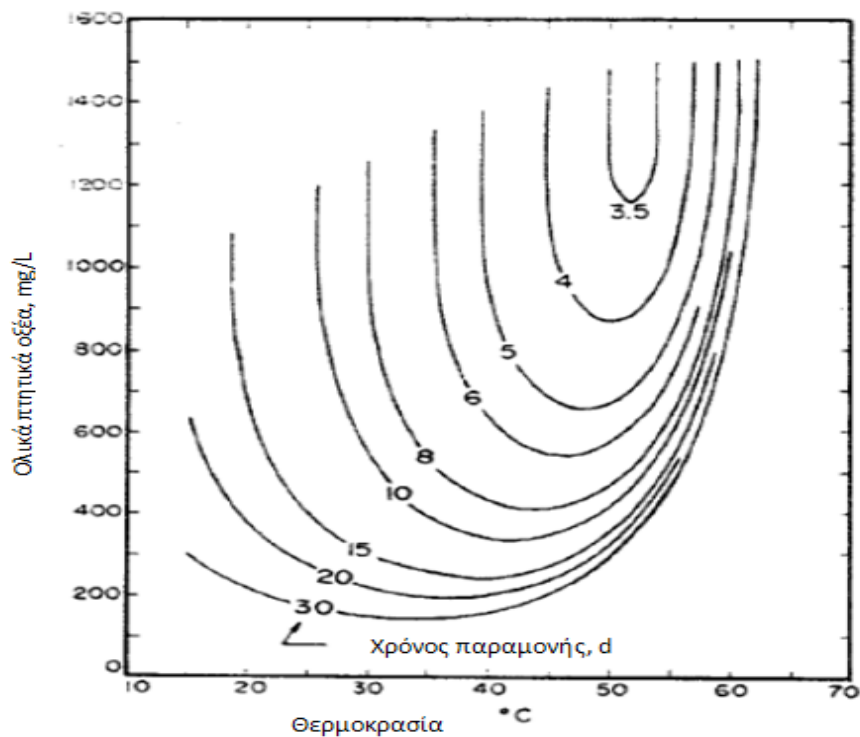
Αν και τα πτητικά οξέα ποικίλλουν σε μήκος, τα περισσότερα πτητικά οξέα που παράγονται σε αναερόβιο χωνευτή είναι μικρομοριακά οξέα.

Αυτά τα μικρομοριακά οξέα είναι γνωστά ως πτητικά οξέα γιατί μπορούν να εξαερωθούν ή να εξατμιστούν. Από αυτά τα οξέα, το οξικό οξύ είναι το κυρίαρχο οξύ που παράγεται σε αναερόβιο χωνευτή. Περίπου το 85% του περιεχομένου των πτητικών οξέων του αναερόβιου χωνευτή είναι οξικό οξύ. Όλα τα πτητικά οξέα είναι διαλυτά στο νερό.(Angelidaki-Ahring 1997, Gerardi 2003)

Όσο τα απόβλητα αποδομούνται, νέα βακτηριακά κύτταρα ή λάσπη παράγονται. Η κυτταρική ανάπτυξη ή το ποσό της ιλύος που παράγεται εκφράζεται σαν απόδοση βιομάζας. Το COD είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση της τροφής σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η οξείδωση της τροφής επιτυγχάνεται με την προσθήκη ενός ισχυρού οξειδωτικού του διχρωμικού καλίου, σε όξινες συνθήκες και υψηλή θερμοκρασία.

Όσο περισσότερο τρέφονται τα πτητικά στερεά στο χωνευτή, τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσό των πτητικών οξέων στο χωνευτή. Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσό των πτητικών οξέων στο χωνευτή, τόσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση των πτητικών οξέων στην αλκαλικότητα του χωνευτή και το pH. Επιπλέον, οι ιλύες που έχουν υψηλό πτητικό περιεχόμενο, έπρεπε να μεταφέρονται αργά στον αναερόβιο χωνευτή. Ένα αποδεκτό ή φυσιολογικό εύρος παραγωγής βιοαερίου είναι 0,4-0,6 L/g COD μετατρεπόμενα στους 35° C. Μία μείωση στον όγκο του βιοαερίου στο ρυθμό της παραγωγής βιοαερίου, ή ποσοστό στη σύνθεση του μεθανίου είναι ένας πρώιμος δείκτης αποτυχίας του χωνευτή. Το διαλυτό COD έχει ρόλο ανάλογο με πτητικά οξέα. Η μείωση του

είναι σημαντική, γιατί όταν η χωνεμένη ίλυς αφυδατωθεί, το διαλυτό COD θα επιστρέψει στην αρχή της ΕΕΛ μέσω των στραγγιδίων (Lin and Shien ,2001).



Διάγραμμα 2.5: Συγκέντρωση πτητικών οξέων σε σχέση με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής (πηγή: U.S. E.P.A., 1976)

2.4.6.5 Συσχέτιση αναερόβιας χώνευσης και αφυδατωσιμότητας

Σημαντικό ρόλο για την αφυδατωσιμότητα παίζει επίσης η προέλευση της λάσπης που χωνεύεται. Έτσι, η πρωτοβάθμια λάσπη αφυδατώνεται πιο εύκολα ακόμα και αν χωνευτεί σε θερμοφιλικές συνθήκες σε σχέση με την ενεργό ιλύ ή και μίγμα πρωτοβάθμιας ενεργού ιλύος.

(Αβραμίδης Χ. 2011)

2.4.7 Προβλήματα κατά τη λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης

Κάτω από σταθερές συνθήκες ο αναερόβιος χωνευτής λειτουργεί χωρίς δυσκολία. Επαρκής ανάδευση και κατάλληλη, ομοιόμορφη θερμοκρασία συμβάλλουν σε σταθερές συνθήκες. Ωστόσο, διακοπές σε αυτές τις συνθήκες συμβαίνουν, καταλήγοντας σε προβληματικούς και ασταθείς χωνευτές.

Επτά βασικές συνθήκες είναι υπεύθυνες για προβληματικούς και ασταθείς αναερόβιους χωνευτές. Πολλές από τις συνθήκες έμμεσα ή άμεσα σχετίζονται και περιλαμβάνουν, υψηλή υδραυλική φόρτιση, υψηλή οργανική φόρτιση, αλλαγές pH, διακυμάνσεις θερμοκρασίας, μεγάλη απομάκρυνση ιλύος και ξαφνικές αλλαγές. Η παρουσία του αέρα (οξυγόνου) είναι πιθανή.

Υπάρχουν αρκετοί δείκτες ασταθών αναερόβιων χωνευτών. Αυτοί οι δείκτες είναι είτε αυξήσεις ή μειώσεις στις ιδιαίτερες λειτουργικές τιμές. Οι δείκτες περιλαμβάνουν μειώσεις στην παραγωγή μεθανίου, μειώσεις στην παραγωγή βιοαερίου και παραγωγή μεθανίου, μειώσεις στην αλκαλικότητα και pH, μείωση στην καταστροφή των πτητικών στερεών και αυξάνει σε συγκέντρωση πτητικών οξέων και ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα στο βιοαέριο.

Σε σχέση με τους δείκτες των ασταθών χωνευτών, αρκετά σχόλια είναι αξιοσημείωτα. Η παραγωγή βιοαερίου δεν είναι τόσο εποικοδομητική όσο η παραγωγή μεθανίου, γιατί μόνο η παραγωγή μεθανίου αντιπροσωπεύει τελική αποδόμηση των οργανικών χημικών στοιχείων. Αν και μία αύξηση στην παραγωγή μεθανίου συσχετίζεται με ασταθή χωνευτή, μείωση στην παραγωγή μεθανίου μπορεί να συσχετιστεί με μία αλλαγή (λιγότερο υπόστρωμα) στη σύνθεση της τροφής της ιλύος.

Η παραγωγή του μεθανίου και η αλκαλικότητα μπορεί να συσχετιστούν και αυτή η συσχέτιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης ασταθούς χωνευτή. Μία μείωση στην παραγωγή μεθανίου και μία μείωση στην αλκαλικότητα δείχνουν τοξικότητα που συμβαίνει στα βακτήρια που σχηματίζουν μεθάνιο. Μία μείωση στην παραγωγή μεθανίου και καμία σημαντική αλλαγή στην αλκαλικότητα δείχνουν τοξικότητα που συμβαίνει στα βακτήρια που σχηματίζουν μεθάνιο και στα βακτήρια που σχηματίζουν οξέα. Μία αύξηση στα εισερχόμενα πτητικά στερεά θα συμβεί αν αναχαιτιστούν και οι δύο ομάδες των βακτηρίων. Ωστόσο, αυτή η αύξηση θα πάρει τουλάχιστον έναν υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT).

(Gerardi M. 2003)

Πίνακας 2.15: Συνθήκες υπεύθυνες για προβληματικού αναερόβιους χωνευτές.

Συνθήκη	Παράδειγμα
Υψηλή υδραυλική φόρτιση	Υπεράντληση της διαλυμένης τροφής της ιλύος
Υψηλή οργανική φόρτιση	Υπεράντληση της συγκεντρωμένης τροφής ιλύος
Αλλαγές pH	Πτώση στο pH (<6,8) και απώλεια αλκαλικότητας
Διακυμάνσεις θερμοκρασίας	Υπεράντληση τροφής ιλύος
Τοξικότητα	Ειδικά ανόργανα και οργανικά απόβλητα
Μεγάλη απομάκρυνση ιλύος	Υπερβολική απόσυρση ιλύος και μειωμένος χρόνος παραμονής
Ξαφνικές αλλαγές	Ταχεία αύξηση στη συγκέντρωση νιτρικού ιόντος

(Gerardi 2003)

Πίνακας 2.16 : Δείκτες Ασταθών Αναερόβιων Χωνευτών

Δείκτης	Μείωση	Αύξηση
Παραγωγή βιοαερίου	X	
Παραγωγή μεθανίου	X	
Αλκαλικότητα, pH	X	
Καταστροφή πτητικών στερεών	X	
Συγκέντρωση πτητικών οξέων		X
Ποσοστό CO ₂ σε βιοαέριο		X

(Gerardi 2003)

2.4.7.1 Υψηλή υδραυλική φόρτιση

Η υδραυλική φόρτιση αναφέρεται στον όγκο των λυμάτων που εφαρμόζονται καθημερινά ανά μονάδα επιφάνειας του μέσου από την εξίσωση

$$HRT=Q/A$$

$$HRT=\text{υδραυλική φόρτιση (m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d)}$$

$$Q=\text{μέση εισερχόμενη παροχή(m}^3/\text{d)}$$

$$A=\text{επιφάνεια περιοχής του μέσου(m}^2\text{)}$$

Έχει δειχθεί ότι τα φίλτρα που είναι ικανά να παράγουν λύματα καλής ποιότητας όταν λειτουργούν κάτω από την επιφάνεια, η HRT κυμαίνεται από 6-15 m³/m²*d.

Πιο συγκεκριμένα, η υψηλή υδραυλική φόρτιση ως υδραυλικός χρόνος παραμονής μειώνεται σε μία τιμή στο οποίο τα βακτήρια που σχηματίζουν μεθάνιο δεν μπορούν να αναπαράγονται αρκετά για να αποφευχθεί η έκπλυση. Η υψηλή υδραυλική φόρτιση μπορεί να είναι το αποτέλεσμα της μεταφοράς πολύ μεγάλης ποσότητας διαλυμένης ύλης της οποίας η παραγωγή υπερβαίνει την απόδοση του χωνευτή. Η συσσώρευση των λιπών συνεισφέρει στη μειωμένη απόδοση χωνευτή. Μία έκπλυση της αλκαλικότητας συνοδεύεται από μία υψηλή υδραυλική φόρτιση.

Η έκπλυση της αλκαλικότητας καταλήγει σε μείωση της απόδοσης του χωνευτή και τη δημιουργία οργανικών οξέων. Η δημιουργία των οργανικών οξέων συχνά αναφέρεται σε όξινο χωνευτή. Εξουδετερώνοντας μερικά από τα οξέα με αλκαλικές ή καυστικές χημικές ενώσεις μπορεί να επιταχυνθεί η ανάκτηση ενός όξινου χωνευτή.

Πρόσθετοι προβληματισμοί που σχετίζονται με υψηλή υδραυλική φόρτιση περιλαμβάνουν:

- Αυξημένες απαιτήσεις θέρμανσης
- Αυξημένη αφυδάτωση ύλης και αυξημένο κόστος διάθεσης
- Μειωμένη παραγωγή μεθανίου
- Μειωμένη καταστροφή πτητικών στερεών

Διαλυτές ακατέργαστες ύλες παράγονται μέσω αρκετών λειτουργικών συνθηκών. Οι ύλες μπορεί να είναι το αποτέλεσμα του σχεδιασμού της δεξαμενής καθίζησης, απομάκρυνσης εξοπλισμού ύλης και αντλητικών σχεδίων ύλης, ειδικά σε ήπιες θερμοκρασίες λυμάτων. Προβληματισμοί που σχηματίζονται με την παραγωγή δυσοσμίων κατά τη διάρκεια ήπιων θερμοκρασιών στα λύματα συχνά επιβάλλουν ότι οι διαλυμένες ύλες θα έπρεπε να αντλούνται στο χωνευτή πριν μπορεί να συμβεί επαρκής πάχυνση.

(Gerardi M. 2003)

2.4.7.2 Υψηλή οργανική φόρτιση

Η οργανική φόρτιση είναι ένα μέτρο βιολογικής μετατροπής του συστήματος της αναερόβιας χώνευσης. Τροφοδοτώντας το σύστημα πάνω από τη βιώσιμη του οργανική φόρτιση καταλήγει σε χαμηλή απόδοση βιοαερίου εξαιτίας της

συσσώρευσης των ανασταλτικών ουσιών στο χωνευτή υδαρούς ποσότητας (λιπαρά οξέα). Κάτω από αυτές τις συνθήκες, ο ρυθμός τροφοδοσίας του συστήματος πρέπει να μειωθεί. Η οργανική φόρτιση είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος ελέγχου σε συνεχή συστήματα. Πολλές εγκαταστάσεις έχουν καταγράψει αστοχία στο σύστημα της υψηλής οργανικής φόρτισης. Η οργανική φόρτιση εκφράζεται σε kg COD ή VS ανά m³ αντιδραστήρα. Επιπρόσθετα, μία υψηλή οργανική φόρτιση συνοδεύεται συνήθως από μία σχετικά υψηλή συγκέντρωση νιτρογενών αποβλήτων σε δημοτικές Ε.Ε.Λ.. Η απελευθέρωση της αμμωνίας κατά τη διάρκεια της αποδόμησης των νιτρογενών αποβλήτων μπορεί να καταλήξει στην τοξικότητα της αμμωνίας.

(Gerardi M. 2003, Final Report Remade Scotland November 2003)

2.4.7.3 Αφρισμός

Ο αφρισμός είναι ένα σοβαρό πρόβλημα σε πολλούς αναερόβιους χωνευτές και μοιάζει να γίνεται από τα πιο κυρίαρχα προβλήματα στους αναερόβιους χωνευτές. Κανείς δεν ξέρει τον ακριβή λόγο, όσο δεν υπάρχει κοινός παρονομαστής, ωστόσο, οι ερευνητές πιστεύουν ότι η αύξηση στις προηγμένες διαδικασίες βιολογικής επεξεργασίας και τις ανταποκρινόμενες αλλαγές στην ποσότητα και τα χαρακτηριστικά στα απόβλητα ενεργών στερεών είναι παράγοντες κλειδιά. Ο αφρισμός καταγράφεται να συμβαίνει πιο συχνά αν η αναλογία των απόβλητων ενεργών στερεών στη συνολική ιλύ υπερβαίνει το 40%. Υπάρχουν συνήθως πολλαπλοί παράγοντες στον αφρισμό του χωνευτή:

- Τροφή ιλύος στους χωνευτές
- Διαλείπουσα τροφοδοσία χωνευτών
- Χωριστή τροφοδοσία ή ανεπαρκής ανάμιξη αποβλήτων ενεργών στερεών και πρωτοβάθμιας ιλύος
- Ανεπαρκής ή διαλείπουσα ανάδευση χωνευτών
- Πλεονάζον λίπος και αφρός στην τροφή, ιδιαίτερα αν τρέφεται διακοπτόμενα (batch)
- Περιεχόμενο αποβλήτων ενεργών στερεών υπερβαίνει το 40-50% του συνολικού ποσού της τροφής της ιλύος

- Νηματοειδή βακτήρια ειδικά *Nocardia*, σε τροφή ενεργού ιλύος στους χωνευτές
- Παρουσία οργανισμού Β, ένα αναερόβιο νηματοειδές βακτήριο που λέγεται ότι αναπαράγεται στο χωνευτή και ευδοκιμεί κάτω από συνθήκες υψηλών φορτίσεων πτητικών στερεών.

Ενώ κάποιος αφρισμός συμβαίνει πάντα, ο προβληματικός αφρισμός μπορεί να καταλήξει σε απώλεια όγκου ενεργού χωνευτή. Είναι δεδομένο ότι ο αφρισμός περιέχεται κάτω από το κάλυμμα του χωνευτή και δεν αναμιγνύεται με τη δουλειά του αερίου συστήματος σωληνώσεων. Ο αφρισμός ορίζεται ως πλεονάζων αν συνδέεται με τις σωληνώσεις από όπου αποδρά το περιεχόμενο του αναερόβιου χωνευτή.

Οι εγκαταστάσεις που σχεδιάζονται για να χτίσουν νέους χωνευτές θα έπρεπε να θεωρούν τα στοιχεία σχεδιασμού που μπορούν να μειώσουν το δυναμικό για αφρισμό όσο επίσης τις επιδράσεις αφρισμού στο βοηθητικό εξοπλισμό. Πολλές χρησιμότητες έχουν εκτιμήσει την τεχνολογία του χωνευτή όπως προσθέτοντας υπέρηχο για την προεπεξεργασία της ενεργού ιλύος αποβλήτων πριν από τη χώνευση ή μετατροπή σε διβάθμια χώνευση. Ενώ τέτοιες αλλαγές μπορεί να μειώσουν ή να ελέγξουν τον αφρισμό, συχνά συμπεριλαμβάνουν ακριβές προσθήκες από την άποψη του κεφαλαιακού κόστους και κόστους παρακολούθησης. Συνεπώς, πριν την επένδυση στην τεχνολογία σε ό, τι αφορά τις αλλαγές στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις, οι επιχειρήσεις κοινής ωφέλειας θα έπρεπε να θεωρούν λειτουργικές αλλαγές που θα μπορούσαν να μετριάσουν τον αφρισμό.

Τα συστήματα αναερόβιας χώνευσης είναι σύνθετα και δεν λειτουργούν με αυτόματο πιλότο, απαιτούν καθημερινή δειγματοληψία, ανάλυση, καταγραφή δεδομένων και προσαρμογές διαδικασίας ελέγχου. Πλεονάζων αφρισμός είναι ελέγξιμος αν ο χειριστής διαχειρίζεται το χρόνο και πηγές για να παρακολουθεί το σύστημα. Ο σκοπός του χειριστή της εγκατάστασης θα έπρεπε να ελαχιστοποιεί τους παράγοντες που επιδεινώνουν τον αφρισμό παρά να περιορίζουν όλα μαζί τον αφρισμό.

(Neil Massart *et al*/2006)

2.6.8 Συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας και τύποι αναερόβιων διαδικασιών

Η ουσία της διαδικασίας της βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων έγκειται στην ικανότητα των μικροοργανισμών που συμπεριλαμβάνονται για να χρησιμοποιήσουν βιοαποδομήσιμες οργανικές χημικές ενώσεις και να τα μετατρέψουν σε παραπροϊόντα που μπορούν να απομακρυνθούν από το σύστημα επεξεργασίας. Τα παραπροϊόντα που σχηματίζονται, μπορούν να είναι σε στερεά (βιολογική ιλύς), υγρή (νερό) ή αέρια (διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο κλπ.) μορφή. Σε οποιαδήποτε χρησιμοποιούμενη επεξεργασία αερόβια ή αναερόβια, η ικανότητα για τη χρήση των οργανικών χημικών ενώσεων θα εξαρτάται από τη μικροβιακή δραστηριότητα της βιομάζας στο σύστημα.

Μέχρι πρόσφατα, η χρήση των αναερόβιων διαδικασιών για την επεξεργασία υγρών λυμάτων θεωρήθηκε αντιοικονομική και προβληματική. Ο μειωμένος ρυθμός ανάπτυξης της αναερόβιας βιομάζας ειδικά για τα μεθανογόνα αρχαιοβακτήρια κάνει τον έλεγχο της διαδικασίας ιδιαίτερο, από τη στιγμή που η ανάκτηση του συστήματος είναι πολύ αργή όταν η αναερόβια βιομάζα είναι εκτεθειμένη σε δυσμενείς περιβαλλοντικές συνθήκες.

Με την επέκταση της έρευνας στην περιοχή της αναερόβιας επεξεργασίας υψηλού ρυθμού συστήματα έχουν αναπτυχθεί. Ουσιαστικά, χαρακτηρίζονται από την ικανότητά του να διατηρούν μεγάλα ποσά βιομάζας υψηλής δραστηριότητας, ακόμα και με την εφαρμογή των χαμηλών υδραυλικών χρόνων παραμονής. Έτσι, ένας χρόνος παραμονής υψηλών στερεών διατηρείται ακόμα και με την εφαρμογή υψηλής υδραυλικής φόρτισης στο σύστημα. Το αποτέλεσμα είναι συμπαγείς αντιδραστήρες με όγκους κατώτερους των συμβατικών αναερόβιων χωνευτών, ωστόσο διατηρώντας τον υψηλό βαθμό της σταθεροποίησης. Σε αυτή την υποενοότητα τα κύρια αναερόβια που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία λυμάτων περιγράφονται. Ταξινομούνται σε τρεις μεγάλες ομάδες, όπως παρακάτω:

- 1) Συμβατικά συστήματα
- 2) Υψηλού ρυθμού συστήματα
 - Αιωρούμενη ανάπτυξη

- Προσκολλημένη ανάπτυξη

3) Θερμοκρασία

- Ψυχροφιλική
- Μεσοφιλική
- Θερμοφιλική

(Chernicharo C. 2007)

2.4.8.1 Συμβατικά συστήματα

Η ονομασία συμβατικά συστήματα χρησιμοποιείται για να ταξινομήσει αντιδραστήρες που λειτουργούν με χαμηλά ογκομετρικά οργανικά φορτία, όσο δεν έχουν μηχανισμούς διατήρησης για μεγάλες ποσότητες βιομάζας υψηλής δραστηριότητας. Φανερά, μία καλά ορισμένη γραμμή διαχωρισμού δεν υφίσταται ανάμεσα στα συμβατικά και στα συστήματα υψηλού ρυθμού. Τα παραδείγματα που παρουσιάζονται εδώ είναι μόνο για το σκοπό της ταξινόμησης κάποιων τύπων αντιδραστήρων, βασισμένα σε κάποιες πλευρές που τα διαφοροποιούν από υψηλού ρυθμού αντιδραστήρες που είναι:

- Απουσία διατήρησης μηχανισμών στερεών στο σύστημα: η διατήρηση της βιομάζας σε αναερόβια συστήματα βελτιώνεται σε σημαντικό βαθμό μέσω μηχανισμών που ευνοούν την ακινητοποίηση των μικροοργανισμών εντός του χωνευτή όπως προσκόλληση και κοκκίδωση. Η απουσία τέτοιων μηχανισμών εμποδίζει τη διατήρηση μεγάλων ποσών βιομάζας στο σύστημα επεξεργασίας.
- Μεγάλοι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής και χαμηλές ογκομετρικές φορτίσεις: η απουσία μηχανισμών παραμονής στερεών στο σύστημα υπονοεί την ανάγκη για συμβατικούς αντιδραστήρες για να σχεδιαστούν και να λειτουργήσουν με μεγάλους υδραυλικούς χρόνους παραμονής, για να εγγυηθεί ότι η βιομάζα θα μείνει στο σύστημα για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα για την ανάπτυξή του.
- Χαμηλές ογκομετρικές φορτίσεις: ο σχεδιασμός αντιδραστήρων με μεγάλους υδραυλικούς χρόνους παραμονής υπονοεί έχοντας δεξαμενές με μεγάλους όγκους και σαν αποτέλεσμα χαμηλές ογκομετρικές φορτίσεις εφαρμοσμένες στο σύστημα (kg COD/m^3 αντιδραστήρα*d ή kgVS/ m^3 αντιδραστήρα*d)

Οι συμβατικοί χωνευτές χρησιμοποιούνται κυρίως για τη σταθεροποίηση της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος, προερχόμενης από επεξεργασία λυμάτων και για την επεξεργασία των βιομηχανικών λυμάτων με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών. Αποτελούνται συνήθως από καλυμμένα κυκλικά ή ωοειδείς δεξαμενές προεντεταμένου σκυροδέματος. Το κάτω μέρος των τοίχων είναι συνήθως κεκλιμένο, με τρόπο ώστε να ευνοήσει την καθίζηση και απομάκρυνση των πιο απομακρυσμένων στερεών. Η κάλυψη του αντιδραστήρα μπορεί να καλυφθεί ή να επιπλέει (κινητό).

Από τη στιγμή που προτιμάται η χρήση των συμβατικών χωνευτών για τη σταθεροποίηση των αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση μοριακού υλικού, η υδρόλυση αυτών των στερεών μπορεί να γίνει το περιοριστικό στάδιο της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης. Ο βαθμός υδρόλυσης επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες όπως:

- Θερμοκρασία
- Χρόνος παραμονής
- Σύνθεση υποστρώματος μέγεθος μορίου

Έτσι με το σκοπό της βελτιστοποίησης της υδρόλυσης του μοριακού υλικού, οι συμβατικοί χωνευτές μπορεί να θερμανθούν με θερμοκρασίες λειτουργίας κυμαίνονται συνήθως από 25-35 ° C. Η φάση της υδρόλυσης εξελίσσεται πολύ αργά όταν οι χωνευτές λειτουργούν σε θερμοκρασίες κάτω από 20 ° C.

Όσο οι συμβατικοί χωνευτές δεν έχουν ιδιαίτερα μέσα για παραμονή της βιομάζας στο σύστημα, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής έπρεπε να είναι αρκετά μεγάλος για να εγγυηθεί τη μονιμότητα και τον πολλαπλασιασμό στο σύστημα ενώ ενεργοποιώντας όλες τις φάσεις της αναερόβιας χώνευσης για να επεξεργαστούν κατάλληλα.

Εξαρτώμενο από την ύπαρξη των συσκευών ανάδευσης και από τον αριθμό των επιπέδων, τρεις κύριες διαμορφώσεις χωνευτών έχουν εφαρμοστεί:

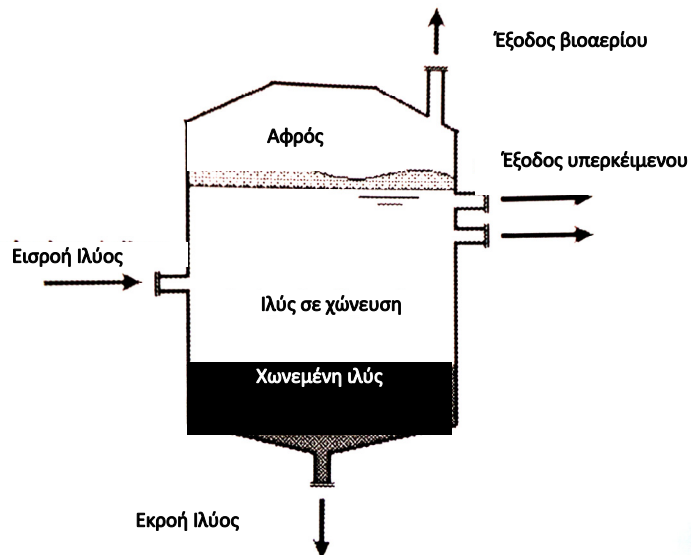
- Χαμηλού ρυθμού αναερόβιος χωνευτής ιλύος
- Μονοβάθμιος υψηλού ρυθμού αναερόβιος χωνευτής ιλύος
- Διβάθμιος υψηλού ρυθμού αναερόβιος χωνευτής ιλύος

(Chernicharo C. 2007)

2.4.8.1.1 Χαμηλού ρυθμού αναερόβιος χωνευτής ιλύος

Ο χαμηλού ρυθμού χωνευτής δεν έχει συσκευές ανάδευσης και συνήθως αποτελεί μία απλή δεξαμενή, όπου η χώνευση, πάχυνση ιλύος και σχηματισμός υπερκειμένου συμβαίνουν ταυτόχρονα. Ακατέργαστη ιλύς προστίθεται στο μέρος του χωνευτή όπου η ιλύς υπόκειται σε ενεργό χώνευση και απελευθερώνεται βιοαέριο. Με την κίνηση της ταχύτητας της ροής του βιοαερίου, μόρια ιλύος και άλλα υλικά επίπλευσης παίρνονται στην επιφάνεια, σχηματίζοντας ένα στρώμα πήξης. Σαν αποτέλεσμα της χώνευσης, η ιλύς στρωματώνεται κάτω από το στρώμα πήξης και τέσσερις διαφορετικές ζώνες σχηματίζονται μέσα στον αντιδραστήρα όπως χαρακτηρίζεται: ζώνη πήξης, ζώνη υπερκειμένου, ζώνη ενεργού χώνευσης και σταθεροποιημένη ζώνη ιλύος.

Το υπερκείμενο υγρό και σταθεροποιημένη ιλύς περιοδικά απομακρύνονται από το χωνευτή. Εξαιτίας της στρωμάτωσης της ιλύος και της απουσίας ανάδευσης όχι πάνω από 50% του όγκου του χωνευτή χρησιμοποιούνται στη διαδικασία χώνευσης με μεγάλο αντιδραστήρα που απαιτείται για να επιτύχει καλή σταθεροποίηση ιλύος. Από την πλευρά αυτών των περιορισμών, χαμηλού ρυθμού χωνευτές χρησιμοποιούνται κυρίως σε μικρές εγκαταστάσεις επεξεργασίας.



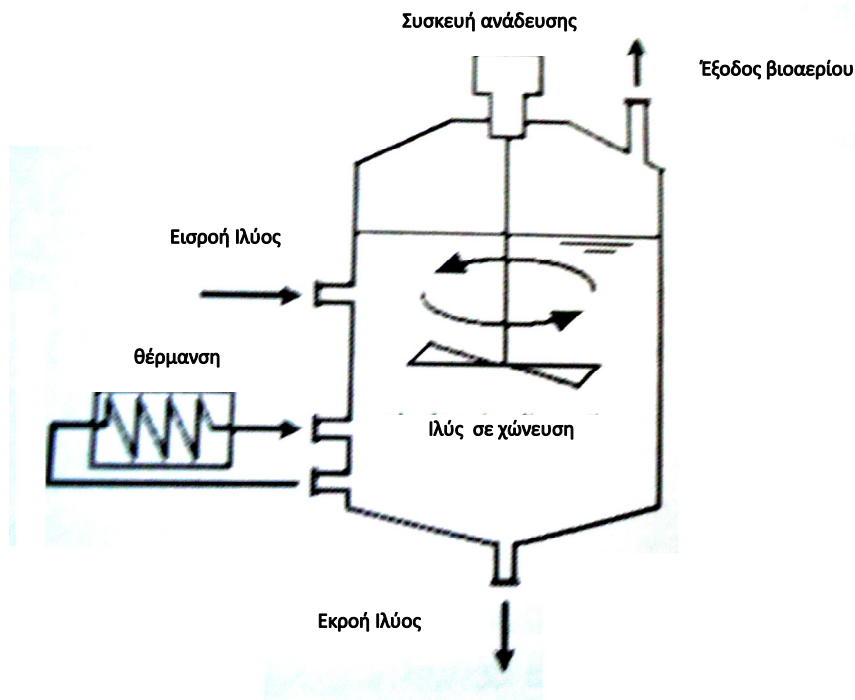
Σχήμα 2.5: Σχηματική παρουσίαση ενός χαμηλού ρυθμού αναερόβιου χωνευτή ιλύος (Chernicharo 2007)

2.4.8.1.2 Μονοβάθμιος υψηλού ρυθμού αναερόβιος χωνευτής ιλύος

Ο μονοβάθμιος υψηλού ρυθμού αναερόβιος χωνευτής ενσωματώνει συμπληρωματικούς θερμαντικούς και αναδευτικούς μηχανισμούς, εκτός ότι λειτουργεί σε ομοιόμορφους ρυθμούς τροφοδοσίας και με την προηγούμενη πάχυνση της ακατέργαστης ιλύος, για να εγγυηθεί περισσότερο ομοιόμορφες συνθήκες σε όλο το χωνευτή. Σαν αποτέλεσμα, ο όγκος της δεξαμενής μπορεί να μειωθεί και η σταθερότητα της διαδικασίας βελτιώνεται.

Ο προτεινόμενος χρόνος παραμονής των στερεών για το σχεδιασμό της πλήρους μίξης των χωνευτών απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα και την υψηλή εξάρτηση αυτών σε σχέση με τη λειτουργική θερμοκρασία του χωνευτή μπορεί να παρατηρηθεί. Όταν μεγεθύνεται ο αντιδραστήρας, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής θα είναι ίσος με το χρόνο παραμονής των στερεών όσο το σύστημα δεν έχει μηχανισμό παραμονής στερεών.

Διαφορετικές τεχνικές όπως επανακυκλοφορία αερίου, επανακυκλοφορία ιλύος ή μηχανικοί αναδευτήρες ποικίλων διαμορφώσεων μπορούν να χρησιμοποιήσουν για να αποκτήσουν την ανάμιξη της ιλύος μέσα στο χωνευτή.



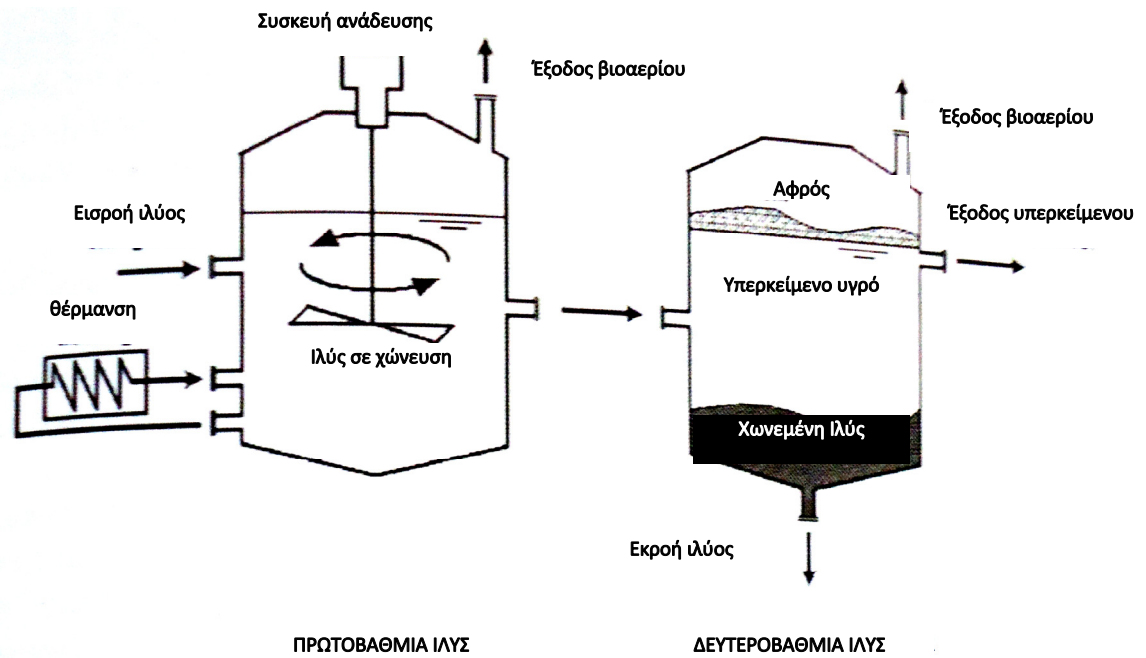
Σχήμα 2.6: Σχηματική παρουσίαση μονοβάθμιου υψηλού ρυθμού αναερόβιου χωνευτή ιλύος (Chernicharo 2007)

2.6.8.1.3 Διβάθμιος υψηλού ρυθμού αναερόβιος χωνευτής ιλύος

Βασικά, ο δεύτερος χωνευτής συνίσταται στην ενσωμάτωση μίας δεύτερης δεξαμενής λειτουργώντας σε σειρά με ένα υψηλού ρυθμού πρωτοβάθμιο χωνευτή όπως στο σχήμα. Σε αυτή τη διαμόρφωση, η πρώτη δεξαμενή χρησιμοποιείται για τη χώνευση της ιλύος, και μπορεί επιπλέον να εξοπλίζεται με θερμαντικές και αναδευτικές συνθήκες. Η δεύτερη δεξαμενή χρησιμοποιείται για την αποθήκευση της χωνεμένης ιλύος, οδηγώντας στο σχηματισμό διαυγασμένου υπερκειμένου.

Υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες δύο δεξαμενές σχεδιάζονται με πανομοιότυπο τρόπο, έτσι ώστε, είτε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρωτοβάθμιος χωνευτής είτε μπορεί να είναι μία ανοιχτή δεξαμενή χωρίς θέρμανση.

(Metcalf and Eddy, 1991)



Σχήμα 2.7: Σχηματική παρουσίαση ενός διβάθμιου υψηλού ρυθμού αναερόβιου χωνευτή ιλύος (Chernicharo 2007)

2.4.8.2 Υψηλού ρυθμού συστήματα

Οι αναερόβιοι αντιδραστήρες που λειτουργούν με μικρούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής πρέπει να ενσωματώνονται στην παραμονή μηχανισμών βιομάζας έτσι ώστε να αναδημιουργούνται τα λεγόμενα υψηλού ρυθμού συστήματα. Αρκετοί τύποι υψηλού ρυθμού αναερόβιων αντιδραστήρων χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των λυμάτων και μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες ομάδες, σύμφωνα με τον τύπο της ανάπτυξης της βιομάζας στο σύστημα.

Η ιδέα της αιωρούμενης βακτηριακής ανάπτυξης συσχετίζεται με την παρουσία ελεύθερων βακτηριακών νιφάδων ή κοκκίδων. Από την άλλη μεριά, η ιδέα της προσκολλημένης βακτηριακής ανάπτυξης απαιτεί την ανάπτυξη των βακτηρίων που συνοδεύουν σε μία αδρανή υποστήριξη υλικού που οδηγεί σε σχηματισμό βιολογικής ταινίας.

(Gerardi M., 2003)

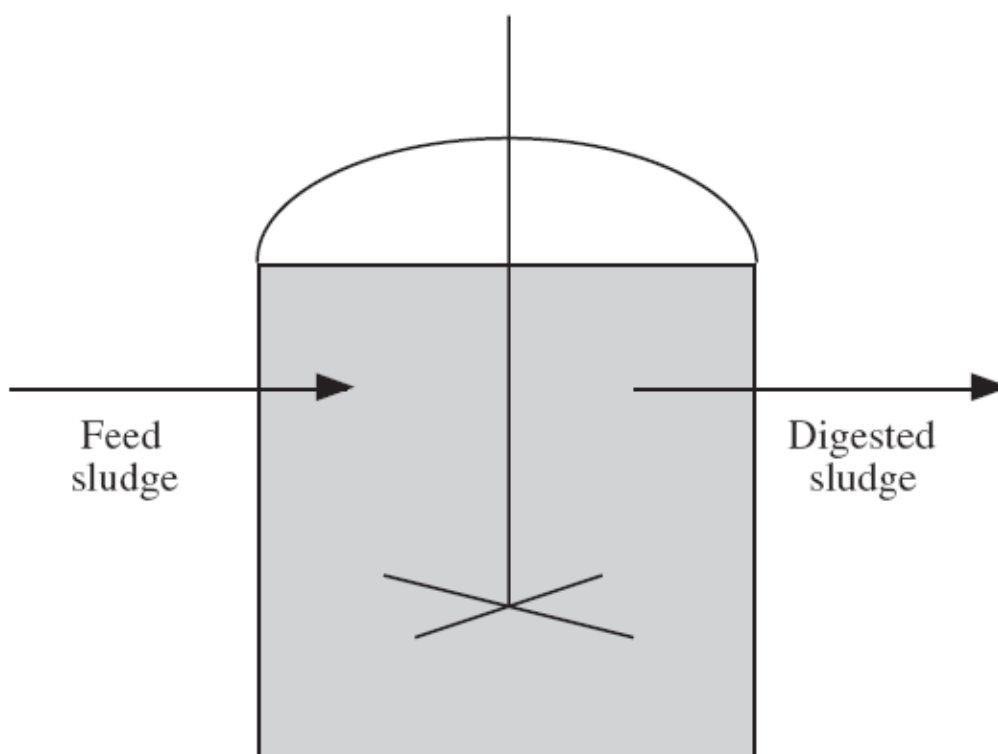
2.4.8.2.1 Αιωρούμενη βιομάζα

Τα βακτήρια αιωρούνται μέσα στο χωνευτή μετά από διακοπτόμενη ή συνεχή ανάμιξη που να διανέμει στο σύνολο του όγκου του χωνευτή.

Επειδή οι χωνευτές πλήρους μίξης δεν περιλαμβάνουν ένα μέσο συγκράτησης και συσπείρωσης της βιομάζας, ο χρόνος παραμονής στερεών είναι ίσος με τον υδραυλικό.

Τέτοιοι χωνευτές είναι κατάλληλοι για την επεξεργασία σωματιδιακών κολλοειδών και διαλυτών αποβλήτων, ενώ έχουν και τη δυνατότητα να αραιώνουν τις τοξικές ουσίες. Επιπρόσθετα, διευκολύνουν την ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας του υποστρώματος, των θρεπτικών συστατικών και του pH. Σε αντιδιαστολή απαιτούν μεγάλους όγκους προκειμένου να εξασφαλιστεί ο επιθυμητός χρόνος παραμονής της βιομάζας και η αποδοτικότητά τους μπορεί να περιοριστεί εξαιτίας της διαφυγής των λιγότερο διαλυτών συστατικών με την εκροή.

(Gerardi M. 2003)

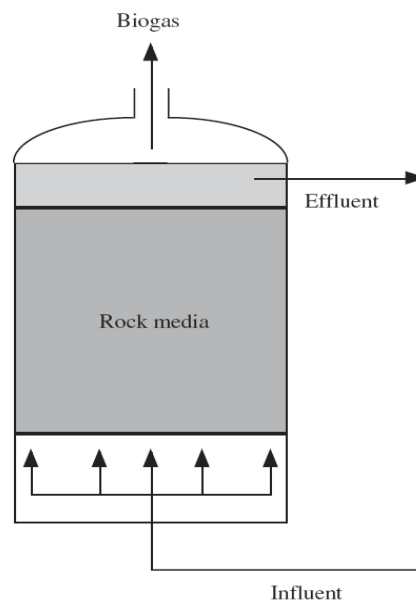


Σχήμα 2.8 : Χωνευτής αιωρούμενης βιομάζας (Πηγή: Gerardi , 2003)

2.4.8.2.2 Προσκολλημένη βιομάζα

Καθώς η ανάπτυξη των βακτηρίων απαιτεί σχετικά μεγάλες χρονικές περιόδους, το μέσο που χρησιμοποιείται σε τέτοιου είδους συστήματα συγκρατεί τα βακτήρια και οδηγεί σε μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών και χαμηλούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής.

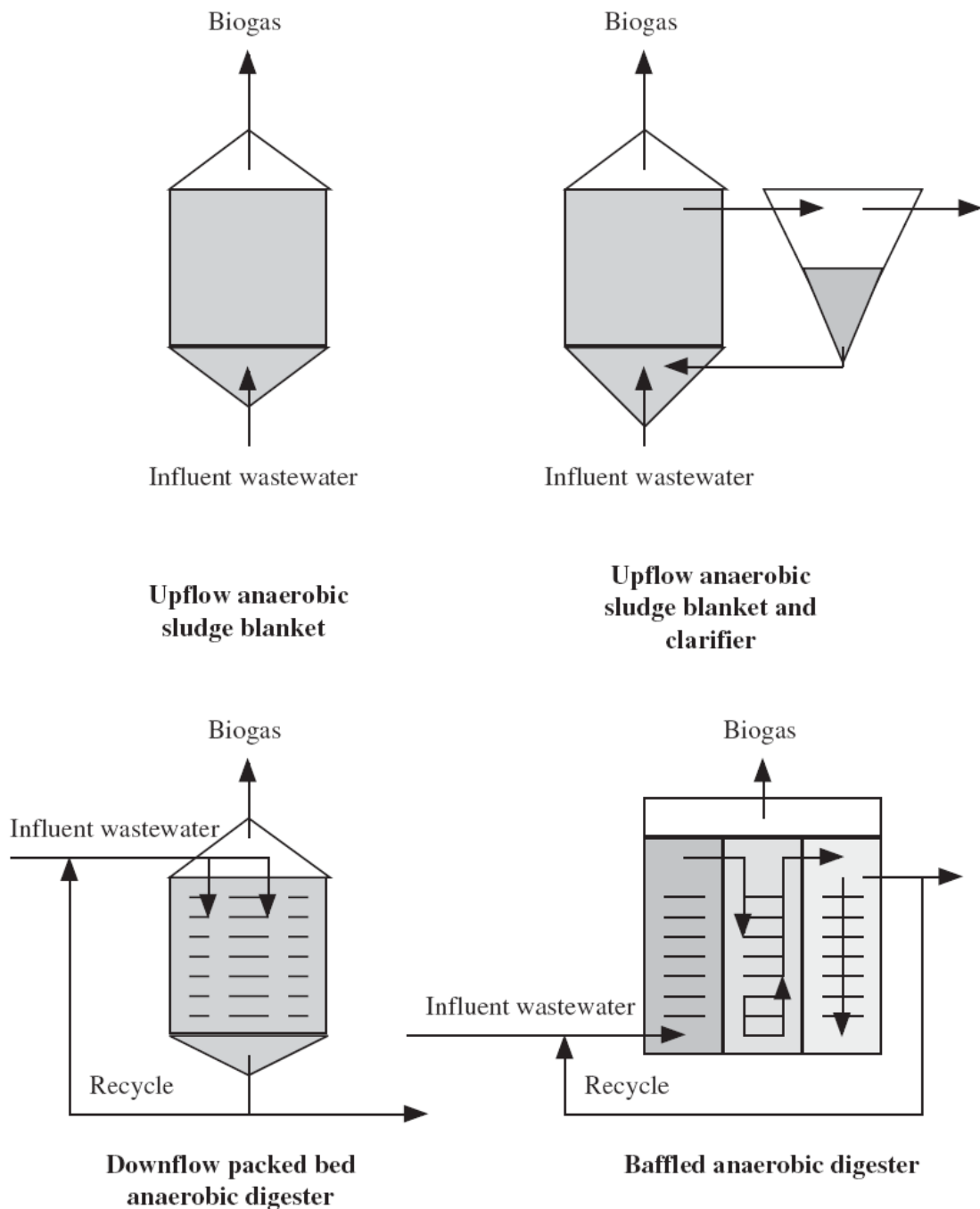
Τα βακτήρια αναπτύσσονται σε δενδριτικούς σχηματισμούς πάνω στο υποστηρικτικό μέσο ή σαν συστάδες στα κενά του μέσου. Το μέσο είναι συνήθως χαλίκι, πλαστικό ή πέτρα.



Σχήμα 2.9: Χωνευτής προσκολλημένης βιομάζας (Πηγή: Gerardi , 2003)

Η διαδικασία σε τέτοιους χωνευτές έχει ως εξής: η λάσπη περνά πάνω και μέσω της κλίνης του υλικού. Τα διαλυτά συστατικά απορροφώνται στα βακτήρια ενώ τα αδιάλυτα προσροφώνται στην επιφάνεια των κυττάρων των βακτηρίων. Η ροή των λυμάτων μπορεί να είναι ανοδική ή καθοδική.

Εξαιτίας των μεγάλων χρόνων παραμονής της βιομάζας, τα μεθανογόνα βακτήρια μπορούν να εγκλιματιστούν πιο εύκολα σε διάφορες αναχαιτιστικές ουσίες, όπως η αμμωνία, η φορμαλδεΰδη και τα σουλφίδια, καθιστώντας έτσι τους συγκεκριμένους χωνευτές ιδανικούς για επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων. Στη συνέχεια, παρατίθενται σχηματικά διάφορα είδη χωνευτών προσκολλημένης βιομάζας.



Σχήμα 2.10: Χωνευτές προσκολλημένης βιομάζας (Πηγή: Gerardi , 2003)

2.4.8.3 Θερμοκρασία

✓ **Ψυχρόφιλη:** Η ψυχρόφιλη χώνευση και παραγωγή μεθανίου συντελείται σε θερμοκρασίες 5-20 ° C. Λόγω της περιορισμένης δραστηριότητας των αναερόβιων μικροοργανισμών σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες, η ψυχρόφιλη χώνευση εφαρμόζεται σε μικρής κλίμακας μονάδες, όπως οι δεξαμενές Imhoff και οι σηπτικές δεξαμενές. Οι

χαμηλές θερμοκρασίες έχουν σαν αποτέλεσμα χρόνους παραμονής στερεών μεγαλύτερους από 100 ημέρες.

✓ **Μεσοφιλική:** Η μεσόφιλη χώνευση και παραγωγή μεθανίου συντελείται σε μέτριες θερμοκρασίες της τάξης των 30-35 ° C. Η μεσόφιλη χώνευση έχει ευρεία εφαρμογή στην επεξεργασία δημοτικών και βιομηχανικών λυμάτων και προσφέρει δύο πρακτικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τη θερμόφιλη χώνευση. Το κυριότερο από αυτά είναι το γεγονός πως στη φύση οι μεσόφιλοι αναερόβιοι μικροοργανισμοί απαντώνται σε μεγαλύτερη αφθονία από τους θερμόφιλους. Επιπρόσθετα, είναι πολύ φθηνότερη η διατήρηση μεσοφιλικών θερμοκρασιών, από ότι θερμόφιλων. Πέραν αυτών, έχει αποδειχθεί πως η μεσοφιλική χώνευση είναι πιο αποδοτική στην καταστροφή των πτητικών στερεών (Reusser, Zelinka, 2004). Επίσης, η αποδόμηση των λιπών και των ελαίων είναι πιο αποτελεσματική σε μεσόφιλα συστήματα. Οι θερμόφιλες συνθήκες, έχει αποδειχθεί πως, οδηγούν σε αναχαίτιση εξαιτίας των LCFAs, σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις ελαϊκού οξέος. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της διαφορετικής δομής των κυττάρων των μεσόφιλων και των θερμόφιλων βακτηρίων. Το γεγονός πως οι κόκκοι που σχηματίζει η λάσπη σε μεσόφιλες συνθήκες είναι πιο συμπαγείς από αυτούς σε θερμόφιλες συνθήκες συμβάλλει στη μικρότερη τοξικότητα στα LCFAs, καθώς η ελεύθερη επιφάνεια στη μεσόφιλη λάσπη είναι μικρότερη (Hwu C.S., Lettinga G., 1997, Reusser S., Zelinka G., 2004).

✓ **Θερμοφιλική:** Η θερμόφιλη χώνευση και παραγωγή μεθανίου συντελείται σε υψηλές θερμοκρασίες τάξης των 50-60 ° C. Πολλές φορές εφαρμόζεται για την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων, αφού χρησιμοποιείται η θερμότητα των ίδιων των λυμάτων για να θερμάνει τους χωνευτές. Εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών η παραγωγή μεθανίου είναι σχετικά γρήγορη και επιτελείται σημαντική μείωση των παθογόνων. Από την άλλη, η θερμόφιλη χώνευση έχει και πολλά μειονεκτήματα. Το πιο βασικό είναι το αυξημένο λειτουργικό κόστος. Ακόμα, ο αριθμός των θερμόφιλων μεθανογόνων μικροοργανισμών είναι

περιορισμένος, η βακτηριακή ανάπτυξη είναι αργή και ο μικροβιακός πληθυσμός χαρακτηρίζεται από υψηλούς ρυθμούς θανάτου. Τέλος τα βακτήρια είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στις εναλλαγές της θερμοκρασίας.

(Αβραμίδης Χ. 2011, Van Lier J.B.,1996)

2.5 Χώνευση λιπών

2.5.1 Εισαγωγή-συνεπεξεργασία

Η αναερόβια χώνευση προσφέρει αρκετά οφέλη πάνω στη χώνευση των χωριστών υλικών όπως αυξημένη αποτελεσματικότητα κόστους αυξημένη απόδοση επεξεργασμένων υλικών λόγω επιδράσεων, περισσότερο βέλτιστη υγρασία και περιεχόμενο θρεπτικών και διάλυση των ανασταλτικών χημικών ενώσεων όπως αμμωνία, προϊόντα αποδόμησης όσο και αυξημένη παραγωγή μεθανίου (Mata-Alvarez, 2000). Όσο μπορεί επίσης να προσφέρει νέες διαδρομές για διάδοση των ασθενειών και έτσι ελαχιστοποιεί τις επιλογές επαναχρησιμοποίησης για το επεξεργασμένο υλικό, απαιτεί προσεκτικό σχέδιο και θεώρηση. Η αναερόβια συγχώνευση της λυματολάσπης με ταξινομημένο οργανικό κλάσμα των δημοτικών στερεών αποβλήτων (Edelmann, 2000, Sosnowski, 2003), απόβλητα ζαχαροπλαστικής (Lafitte-Troque and Forster 2000), δημοτικά στερεά απόβλητα (Stroot *et al*,2001) και ιλύες και χαρτί βιομηχανίας και παραγωγή ενζύμου (Eipola *et al*, 2001) έχουν μελετηθεί νωρίτερα.

Η ιλύς των λιπών αποτελείται από λιπώδη υλικά χωρισμένα από λύματα εστιατορίων και κουζινών. Νωρίτερα, κυρίως ενταφιαζόταν, αλλά λόγω της αυστηρότερης περιβαλλοντικής νομοθεσίας, όπως η Οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης στον ενταφιασμό βιοαποδομήσιμων αποβλήτων (31/199/EU), δεν επιτρέπεται πλέον. Αν και είναι ζωικό παραπροϊόν (ABP) όταν παράγεται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας κρέατος, δεν περιλαμβάνεται στον κανονισμό του ζωικού παραπροϊόντος της Ε.Ε. (1774/2002/EU). Η κομποστοποίηση μπορεί να εφαρμοστεί στην ιλύ των λιπών, αλλά το περιεχόμενο της υψηλής υγρασίας το κάνει τεχνικά ακατάλληλο. Η αναερόβια χώνευση προσφέρει μία καλύτερη επιλογή. Η χώνευση της ιλύος των λιπών μόνο, δεν είναι εφικτή λόγω των

σχετικά μικρών ποσών που παράγονται και της υψηλής πιθανότητας της αναστολής από LCFAs. Έτσι, συνεπεξεργασία με τη λυματολάσπη προσφέρει την πιο ελκυστική πιθανότητα. Οι Davidsson *et al.* (2008) μελέτησαν αυτή την επιλογή με ιλύ λιπών από εστιατόρια και κουζίνες αλλά κανένα δεν έχει πράγματι χωνεύσει το περισσότερο συγκεντρωμένο ζωικό παραπροϊόν τύπου ιλύος λιπών από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας κρεάτων.

Τα ζωικά παραπροϊόντα από τη βιομηχανία επεξεργασίας κρέατος περιέχουν αρκετά διαφορετικά υλικά. Ιστός κρέατος και λιπών έχουν υψηλό δυναμικό ενέργειας εξαιτίας του τυπικά υψηλού περιεχομένου λιπιδίων και πρωτεϊνών. Η αναερόβια χώνευση και των δύο τύπων των ζωικών παραπροϊόντων προκαλείται λόγω της υψηλής δυνατότητας για αμμωνία και της αναστολής λιπαρών οξέων (Salminen and Rintala, 2002) ή της κυτταρίνης και χημικών στοιχείων λιγνίνης (Rosenwinkel and Meyer, 1999 Buendia *et al.* 2008, Luste *et al.* 2009). Οι χημικές ενώσεις της λιγνίνης δρουν σαν κόλλα ανάμεσα στα νήματα των πολυσακχαριτών και ινών ελαττώνοντας έτσι την αποδόμησή τους, ενώ το 12% της κυτταρίνης εκτιμάται ότι παραμένει στο στρώμα επίπλευσης και τον αντιδραστήρα βιοαερίου και ο λόγος C/N μπορεί να οδηγήσει σε μείωση (Rosenwinkel and Meyer, 1999).

Η συνεπεξεργασία διαφορετικών ζωικών παραπροϊόντων και λυματολάσπης θα μπορούσε να είναι ωφέλιμη λόγω της διάλυσης των ανασταλτικών υποστρωμάτων, το βελτιωμένο περιεχόμενο θρεπτικών και τις επιδράσεις ανάμεσα στα επεξεργασμένα υλικά καταλήγοντας σε καλύτερη αποδόμηση των δύο (Mata-Alvarez *et al.*, 2000). Επιπλέον, η προσθήκη των διαφορετικών ζωικών παραπροϊόντων σε χωνευτή λυματολάσπης αυξάνει την οργανική φόρτιση του χωνευτή καταλήγοντας έτσι σε υψηλότερη παραγωγή μεθανίου. Η συνεπεξεργασία της λυματολάσπης με ιλύ λιπών από εγκαταστάσεις επεξεργασίας κρεάτων καταγράφεται να είναι πολύ αποτελεσματική (Luostarinen *et al.*, 2009). Όσο η συνεπεξεργασία αυξάνει επίσης το περιεχόμενο των θρεπτικών (νιτρικό αμμώνιο, κάλιο, φώσφορος ασβέστιο, μαγνήσιο) του οξέος στο χωνευτή συγκρινόμενη με τη χωνευόμενη λυματολάσπη μόνο (Field *et al.*, 1985) το οξύ στο χωνευτή μπορεί να έχει καλύτερες προοπτικές π.χ.

κηπουρική και γεωργία δεδομένου ότι η ποιότητα της υγιεινής και χαμηλού περιεχομένου βλαβερών ουσιών, όπως των βαρέων μετάλλων έχουν επιβεβαιωθεί. Το οργανικό κλάσμα των δημοτικών στερεών αποβλήτων (Derbal , 2009) τα απόβλητα ζαχαροπλαστικής (Lafitte-Troque και Forster 2000), τα απόβλητα φρούτων και λαχανικών (Habiba , 2009, Heo *et al*, 2003), τα απόβλητα πλούσια σε λίπη (Luostarinen, 2009, Kabouris, 2009) έχουν μελετηθεί για αναερόβια συγχώνευση με λυματολάπη. Ανάμεσα σε αυτά τα υποστρώματα, απόβλητα πλούσια σε λίπη θεωρούνται να είναι πιο ελκυστικά λόγω του υψηλού δυναμικού μεθανίου. Θεωρητικά, το δυναμικό του μεθανίου των λιπών είναι 1014 L/kg πτητικών στερεών (VS) (Buswell and Neave, 1930), που είναι πολύ υψηλότερος από αυτών των υδατανθράκων (π.χ. 370 L/kg VS για γλυκόζη) και πρωτεϊνών (740 L/kg TS) (Zurancic and Jemec, 2010). Οι επιδράσεις της αναερόβιας συγχώνευσης της λυματολάσπης και αποβλήτων πλούσιων σε λίπη έχουν καταγραφεί από αρκετούς ερευνητές. Μία αύξηση στην απόδοση μεθανίου του 9-27% παρατηρήθηκε όταν το λίπος (10-30% του ολικού προστιθέμενου VS) αναμιγνύεται με λυματολάσπη (Davidsson, 2008). Με την προσθήκη του λίπους (πάνω από το 46% του ολικού VS) στη λυματολάσπη, η απόδοση μεθανίου αυξήθηκε κατά 66% (Luostarinen *et al.*2009 Kabouris *et al.* 2009) καταγράφηκε 2,95 φορές αύξηση στην απόδοση μεθανίου με την προσθήκη αφυδατωμένων λιπών στη λυματολάσπη(Luostarinen *et al.* 2008, Luste *et al.*2009,Wan *et al.* 2009).

2.5.2 Γενικά για τα λίπη

Τα λίπη (χαρακτηριζόμενα ως έλαια και λιπαρά οξέα) είναι ένα από τα πιο σημαντικά συστατικά των φυσικών τροφών και πολλών συνθετικών χημικών ενώσεων και γαλακτωμάτων. Τα δεύτερα βρίσκονται περισσότερο σε φαρμακευτικά και καλλυντικά βιομηχανικά λύματα. Επιπλέον, τα λίπη αποτελούν έναν από τους μεγαλύτερους ρύπους που βρίσκεται στα δημοτικά απόβλητα που μπορεί να βρουν το δρόμο τους μέσα σε επιφάνεια υδάτων. Το ποσό των λυμάτων πλούσιων σε λίπη αυξάνει κάθε χρόνο λόγω της αστικοποίησης και της εκβιομηχάνισης.

Αιωρούμενα λίπη μπορούν να απομακρυνθούν από τα λύματα με φυσικές μεθόδους. Άλλα χημικά ή/ και φυσικά σταθεροποιημένα λίπη γαλακτωμάτων θα έπρεπε να διαχειριστούν με κατάλληλο τρόπο. Αυτό είναι απαραίτητο γιατί τα λίπη που περνούν μέσω φυσικοχημικής επεξεργασίας συνεισφέρουν στα επίπεδα του BOD και του COD στα λύματα. Έτσι οι διαδικασίες της βιολογικής επεξεργασίας χρησιμοποιούνται συνήθως για να απομακρύνουν γαλακτωμένα λίπη από λύματα. Ωστόσο, η ακριβής συμπεριφορά των λιπών στα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας δεν είναι αρκετά καλά κατανοητή.

Η βιολογική επεξεργασία των λιπών μπορεί να επιτευχθεί από αερόβια ή αναερόβια χώνευση. Η αναερόβια χώνευση της βιολογικής αποδόμησης των οργανικών ουσιών σε διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο, ενώ αερόβια χώνευση οξειδώνει οργανικές ουσίες σε διοξείδιο του άνθρακα και οξυγόνο που χρησιμοποιεί το νερό. Η αναερόβια επεξεργασία έχει πλεονεκτήματα στην αερόβια επεξεργασία σε εκείνη που υπάρχει λιγότερη ενέργεια απαιτούμενη και το μεθάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας. Οι αντιδραστήρες μπορούν εύκολα να επανεκκινήσουν ύστερα από αρκετούς μήνες κλεισίματος (Beccari *et al.*, 1996). Ωστόσο, υπάρχουν κάποια μειονεκτήματα σε αυτή τη μέθοδο όταν συγκρίνεται με την αερόβια χώνευση. Η αερόβια επεξεργασία είναι πιο επιρρεπής στην αστοχία από αλλαγές στις συνθήκες του αντιδραστήρα, όσο από δυσκολίες κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα ακόμα και κάτω από σταθερές συνθήκες (Fongastitkul *et al.*, 1994). Άλλα μειονεκτήματα στη χρήση της αναερόβιας χώνευσης περιλαμβάνουν ένα μεγαλύτερο χρόνο παραμονής και μία συγκριτική έλλειψη των διαδικασιών της επεξεργασίας των λιπών (Rinzema, 1988). Επιπλέον, υπάρχει έλλειψη κατανόησης της ταυτότητας και της συνθετότητας των μικροοργανισμών που συμπεριλαμβάνονται σε αυτή τη διαδικασία λόγω του περιορισμού των παραδοσιακών μεθόδων.

Στην αναερόβια χώνευση, ακολουθώντας την υδρόλυση των LCFAs από τα λίπη, τα LCFAs αποδομούνται ακόμη περισσότερο, κυρίως από β-οξείδωση, σε οξικό οξύ και υδρογόνο και τελικά μετατρέπονται σε μεθάνιο ή διοξείδιο του άνθρακα από μεθανογένεση (Komatsu *et al.*, 1991). Ωστόσο, ακόμα χαμηλές συγκεντρώσεις των LCFAs μπορεί να είναι αναχαιτιστικές στη διαδικασία (Hanaki

1981, Koster 1986, Angelidaki, 1990). Προτάθηκε ότι τα LCFAs είναι τοξικά στα βακτήρια λόγω της καταστροφικής τους επίδρασης στο κανάλι μεταφοράς των βακτηριακών κυττάρων επάγοντας τη λύση των πρωτόπλαστων (Galbraith ,1971, Galbraith and Miller 1973). Σημαντική δουλειά έχει ως εκ τούτου διενεργηθεί στη μείωση της τοξικότητας των LCFAs στους αναερόβιους μικροοργανισμούς (Koster 1986, Hwu 1996, Rinzema *et al*,1993). Αυτές οι μελέτες περιορίστηκαν στην προσθήκη των χημικών και η βελτίωση των τεχνολογιών του αντιδραστήρα και η απόδοση παρακολούθηθηκε από έμμεσες παραμέτρους όπως ρυθμούς παραγωγής COD, BOD, VFA. Οι επιδράσεις των LCFAs άμεσα στις μικροβιακές ομάδες δεν έχουν ερευνηθεί εκτενώς (Chipasa K.B. 2006, Kuang Y. 2002).

2.5.3 Σύσταση και διάσπαση των λιπών

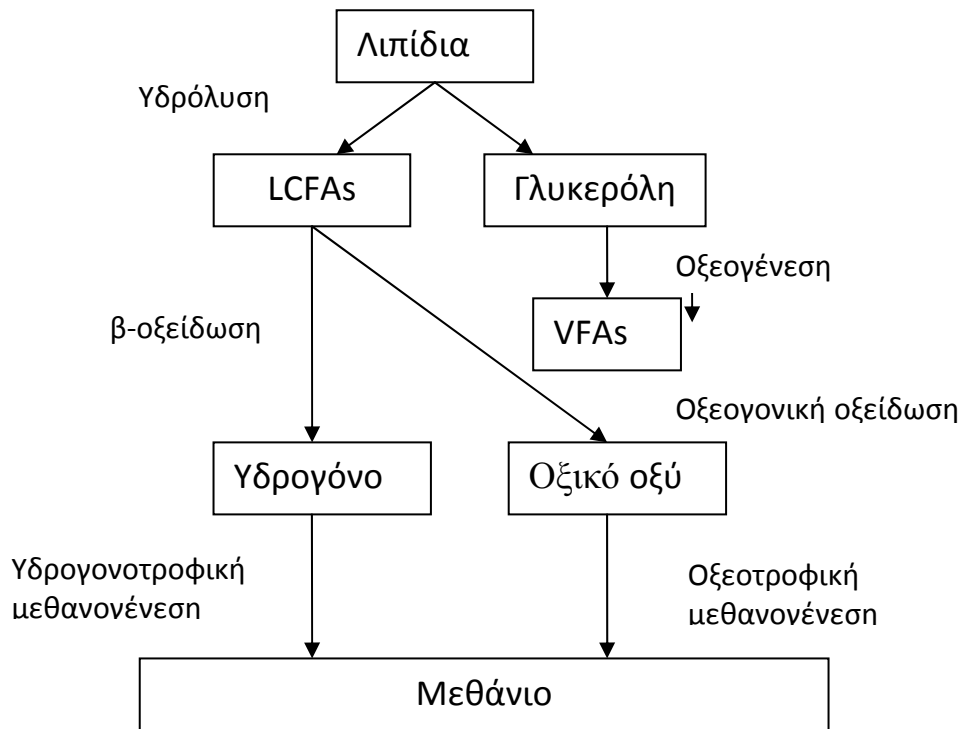
Ανεπεξέργαστα αστικά οικιακά λύματα μεταφέρουν ένα μεγάλο ποσό οργανικού υλικού. Τα λίπη συνθέτουν το 20-25% αυτού του οργανικού υλικού με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 40-100 mg/L (Mahlie 1940, Bowerman and Dryden 1962, Barttelbort 1966, Loehr και de Nawarra 1969). Οι κύριες πηγές για τα λύματα σε ακατέργαστα οικιακά λύματα είναι τα νερά της κουζίνας και περιττώματα των ανθρώπων. Τα απόβλητα της κουζίνας περιέχουν 14-36% των λιπών (Keefer και Kratz,1934) παράγονται από έλαια λαχανικών και λίπη ζώων, το πρώτο είναι πλούσιο σε β-σιτοστερόλη και τα δεύτερα περιέχουν μεγάλα ποσά χοληστερόλης (Gunstone,1967, Wolff 1968,Segura 1988). Περιττώματα περιείχαν 4-23% των λιπών (Mahlie,1940) και το κλάσμα των λιπαρών τους οξέων κυριαρχείται από τρεις χημικές ενώσεις. Οι 5β-στανόλες κοπροστανόλη, 24 μεθυλ-κοπροστανόλη και 24 αιθυλ-κοπροστανόλη εκπροσωπούν το 50% τουλάχιστον των στερολών των περιττωμάτων (Martin , 1973). Παράγονται από βακτηριακή υδρογόνωση της χοληστερόλης και β-σιτοστερόλης σε έντερα των θηλαστικών (Enaroth , 1964).

Το ολεϊκό οξύ πρωταρχικά βρίσκεται σε έλαια ενώ το στεαρικό οξύ είναι παρόν στο λίπος (O' Brien 1998). Κάτω από αναερόβιες συνθήκες αυτά τα LCFAs παράγονται όταν τα λίπη και τα έλαια υδρολύονται. Τα LCFAs μπορούν να αποδομούνται αργά κάτω από αναερόβιες συνθήκες για μικρότερα οξέα αλλά μπορεί επίσης να αναχαιτίσουν αναερόβια μικροβιακή δραστηριότητα (Koster

and Cramer, 1987, Hanaki, 1981). Η αργή αποδόμηση των LCFAs και το δυναμικό αναχαίτισης άλλης μικροβιακής δραστηριότητας από αυτές τις χημικές ενώσεις πρέπει να θεωρηθούν όταν σχεδιάζονται και λειτουργούν τα συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας για έλαια λαχανικών που περιέχουν λύματα.

Τα ολείκα και στεαρικά οξέα είναι υψηλά αδιάλυτα σε νερό, με υδατικές διαλυτότητες των μόνο σχετικά 3 mg/L στους 20 ° C (Ralston and Hoerr ,1942). Αλλά πολλές προηγούμενες έρευνες χρησιμοποιούν εγκλιματισμένες καλλιέργειες με θεωρημένες πολύ υψηλές συγκεντρώσεις 1800 mg/L ολεϊκού οξέος που επωάζεται στους 35 °C (Canovas-Diaz *et al.*, 1991) και 370 mg/L που ενσωματώνεται στους 55 °C (Angelidaki and Ahring ,1995). Τα προϊόντα της αποδόμησης παρατηρήθηκαν από ολεϊκό οξύ, πρωταρχικά C16 και C14 οξέα αλλά προϊόντα του LCFA δεν ανιχνεύθηκαν από στεαρικά οξέα (Novak and Carlson,1970, Angelidaki and Ahring 1995). Τέτοιες υψηλές συγκεντρώσεις των LCFAs ήταν πιθανόν παρόντα στο γαλάκτωμα ή προσροφημένα σε στερεά. Χαμηλότερες συγκεντρώσεις πολύ κοντύτερα στο όριο διαλυτότητας που μπορεί να παρέχουν μία καλύτερη εκπροσώπηση της διαδικασίας αποδόμησης που αποτελεί τη βάση, δεν έχουν ερευνηθεί (Quemeneur M. *et al.*, 1996, Lalman J.A. *et al.* 2000).

Η πορεία των λιπιδίων κατά την αναερόβια χώνευση παρουσιάζεται σχηματικά στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.11: Μονοπάτι του αναερόβιου μεταβολισμού των λιπιδίων (Πηγή: Kuang, 2002)

2.5.4 Αναχαιτίση των αναερόβιων μικροοργανισμών από τα LCFAs

Με τον παγκόσμια αυξανόμενο πληθυσμό και τα αυξανόμενα επίπεδα διαβίωσης, η διάθεση της εγκατάστασης των αποβλήτων ελαίων έχει γίνει σπουδαίο θέμα. Τα βιομηχανικά λύματα και οικιακή λυματολάσπη έχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις λιπών που κυμαίνονται από 20% - 65% (Quemeneur, 1994, Broughton, 1998). Λύματα ελαιολάσπης, λύματα οικιακής κουζίνας και άλλη εγκατάσταση λυμάτων ελαίων είναι οι συνέπειες των αυξανόμενων πληθυσμών. Τα κύρια συστατικά των προαναφερθέντων λυμάτων είναι μακρομοριακά οξέα ποικίλων χρωμάτων.

Οι επιδράσεις των LCFAs στους αναερόβιους μικροοργανισμούς σε βακτήρια (Demeyer και Henderrickx, 1967 Viviani 1970) εστιάζεται στα χωνευτικά και θρεπτικά προβλήματα. Η επίδραση τους σε αυτά τα βακτήρια αρχικά εξετάστηκε χρησιμοποιώντας φτωχά ορισμένα σε καλλιέργεια περιπτώματα και συμπεριλαμβανομένων των *in vivo* πειραμάτων στα οποία τα βακτηρία αυτών δεν μπορούν να παρακολουθηθούν. Ο Galbraith (1973) βρήκαν ότι χαμηλές συγκεντρώσεις των LCFAs μπορούσαν να επάγουν λύση των πρωτόπλαστων βακτηριακών κυττάρων σε pH 7,4. Λίγες μελέτες που συμπεριλαμβάνονται *in vitro* μελέτες οι οποίες καθαρά μεθανογόνες ομάδες χρησιμοποιήθηκαν.

Ήταν δύσκολο, ωστόσο, να δείχθει η πραγματική αναστολή των LCFAs στην αναερόβια χώνευση χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο, επιπλέον, η τοξικότητα του LCFA δεν ερευνήθηκε για κάθε αναερόβια μικροβιακή ομάδα.

Ο Hwu (1997) κατέγραψε ότι η τοξικότητα των LCFAs ποικίλλει με τον τύπο της αναερόβιας ιλύος και συσχετίζεται περισσότερο στα φυσικά τους χαρακτηριστικά, την ειδική επιφάνεια και τη διανομή μεγέθους. Πρότεινε επίσης ότι η τοξικότητα του ολεϊκού οξέος ήταν υψηλότερη στην ίλυ της κροκίδωσης από ότι στην ίλυ της κοκκίδωσης κάτω από 3 δοκιμασμένες θερμοκρασίες των 30,40 και 55°C. Αυτό ήταν λόγω μεγαλύτερης ειδικής επιφάνεια με ένα επακόλουθα υψηλότερο δυναμικό για καταστροφή των αναερόβιων βακτηρίων. Οι Rinzema (1988) και Koster και Cramer (1987), κατέγραψαν επίσης ότι η αναστολή του LCFA κυρίως σχετιζόταν στη συγκέντρωσή του και στο γεγονός ότι η αναλογία του LCFA και της βιομάζας ήταν λιγότερο σημαντική. Το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας της αναερόβιας αποδόμησης των λιπών συμπεριλαμβάνει τη χημική μηχανική, τη μαθηματική μοντελοποίηση και το σχεδιασμό του αντιδραστήρα (Lettinga *et al.*, 1997). Οι λεπτομερείς μικροβιολογικές μελέτες αυτού του πεδίου περιορίστηκαν στις παραδοσιακές τεχνικές, που δε θα μπορούσαν επαρκώς να παρακολουθήσουν τις σύνθετες αναερόβιες μικροβιακές κοινότητες (Claskin, 1994b).

Η αναστολή της αναερόβιας χώνευσης από τα LCFAs ερευνήθηκε πρωταρχικά στο παρελθόν όσο η επίδραση του στα μεθανογόνα χρησιμοποιεί τη μέτρηση των παραμέτρων όπως VFAs, όγκος μεθανίου και διαφορά εισερχομένων

λυμάτων με αυτές τις παραμέτρους (Koster and Cramer, 1986 Hawaki, 1981). Η μεθανογένεση αναστάλθηκε από συγκεντρώσεις υψηλότερες από ειδική συγκέντρωση των LCFAs. Υπήρχε ωστόσο μια μικρή τόνωση της μεθανογένεσης όταν η συγκέντρωση ήταν χαμηλότερη από ότι αυτή η συγκέντρωση (Hanaki *et al.*, 1983). Πολυάριθμες αλληλεπιδράσεις σύνθετων μεταβολικών ομάδων έχουν παρατηρηθεί κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης των LCFAs όπως κορεσμός των ακόρεστων LCFAs (Hanaki 1983). Λιγά είναι γνωστά για τον υποπληθυσμό κάτω από την αναστολή LCFA (Kuang Y. , 2002).

2.5.4.1 Εγκλιματισμός μικροοργανισμών στην τοξική επίδραση των LCFAs.

Παλαιότερα έχει αποδειχθεί ότι η αναχαίτιση από τα LCFAs είναι ένα παροδικό και αναστρέψιμο φαινόμενο. Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί υστερούν από μια περίοδο καθυστέρησης έχουν τη δυνατότητα να μετατρέψουν σε μεθάνιο που έχουν συσσωρευτεί με επιτυχία (Pereira *et al.* , 2004). Οι χωνευτές οι οποίοι τροφοδοτούνται με υπόστρωμα μικρότερης συγκέντρωσης σε λιπίδια, φαίνεται να προσαρμόζονται πιο εύκολα στην τοξικότητα των λιπαρών οξέων (Rinzema 1988, Hwu, 1997).

Ο εγκλιματισμός εισάχθηκε από ακόλουθη αναστολή και διαδικασία αναχαίτισης. Η επακόλουθη έκθεση της αναερόβιας βιομάζας σε μια ανασταλτική συγκέντρωση του LCFA βελτίωσαν την απόδοση αναχαίτισης του συστήματος. Οι Palatsi *et al* (2010) κατέληξαν στο συμπέρασμα πως ισχύει μια μετάλλαξη της φυσιολογίας των υφισταμένων βακτηρίων. Επιπρόσθετα, επιβεβαίωσαν τη μεγαλύτερη επίδραση της τοξικότητας των λιπιδίων στους μεθανογόνους.

2.5.5 Συνεπεξεργασία ιλύος και λιπών σε αναερόβιους χωνευτές

Στη συνέχεια θα γίνει μία ανασκόπηση κάποιων ερευνητικών δημοσιεύσεων, που έχουν γίνει ως τώρα, και αφορούν στην αναερόβια συνεπεξεργασία λιπών και λυματολάσπης. Τα κριτήρια με τα οποία επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες μελέτες για να παρατεθούν εδώ είναι η θεματική συνάφειά τους με το θέμα της

διπλωματικής εργασίας. Πιο συγκεκριμένα οι παρακάτω έρευνες ασχολούνται με:

- Συγχώνευση ιλύος και υλικών πλούσιων σε λίπη
- Πειραματισμός με την αναλογία ιλύος λιπών και την οργανική φόρτιση
- Εύρεση δυναμικού παραγωγής μεθανίου των λιπών
- Μεσόφιλη χώνευση

➤ Οι Luostarinen *et al* (2008) εξέτασαν τη συγχώνευση λιπών από μία εγκατάσταση επεξεργασίας κρεάτων σε διακοπτόμενα (batch) και σε πειράματα σε αντιδραστήρες στους 35 ° C. Τα λίπη είχαν υψηλό δυναμικό παραγωγής μεθανίου (918 m³/tVS_{added}), αλλά η παραγωγή μεθανίου άρχισε αργά. Όταν αναμίχθηκαν με λυματολάσπη, η παραγωγή μεθανίου άρχισε αμέσως και το δυναμικό αύξανε με αυξανόμενο περιεχόμενο λιπών. Ημισυνεχής συνεπεξεργασία των δύο υλικών βρέθηκε σκόπιμη στην προσθήκη λιπών του 46% της τροφής μετρούμενο σε πτητικά στερεά (υδραυλικός χρόνος παραμονής 16 ημέρες, μέγιστη οργανική φόρτιση 3,46 kgVS/m³*d). Η παραγωγή μεθανίου ήταν σημαντικά υψηλότερη και καμία επίδραση στα χαρακτηριστικά των χωνεμένων υλικών δε σημειώθηκε σε σύγκριση με τη χωνεμένη ιλύ μόνο. Σε μεγαλύτερες προσθήκες λιπών (55% και 71% της τροφής μετρούμενο σε πτητικά στερεά), η αποδόμηση δεν ήταν πλήρης και η παραγωγή μεθανίου είτε παρέμενε ίδια ή μειωνόταν.

➤ Οι Kabouris *et al* (2009) ερεύνησαν την αναερόβια βιοαποδομησιμότητα ενός μίγματος δημοτικής πρωτοβάθμιας ιλύος παχυμένης ενεργού ιλύος αποβλήτων (TWAs) και λίπος και έλαια (FOG) εκτιμήθηκαν χρησιμοποιώντας ημισυνεχόμενη τροφή, εργαστηριακής κλίμακας αναερόβιοι χωνευτές που λειτουργούν στη μεσοφιλική (35 °C) και θερμοφιλική (52 °C) θερμοκρασία. Προσθήκη ενός μεγάλου κλάσματος FOG (48% της ολικής VS φόρτισης) σε PS+TWAs μίξη, που καταλήγει σε 2,95 φορές μεγαλύτερη από δόση μεθανίου 152 έναντι 449 mL μεθανίου και STP/g VS που προστίθεται στους 52 °C. Το υψηλό οργανικό φορτίο κλάσματος FOG δεν ήταν ανασταλτικό στη διεργασία.

➤ Οι Luste and Luostarinen (2009) ερεύνησαν την αναερόβια συνεπεξεργασία από παραπροϊόντα ζώων (ABP) από βιομηχανία επεξεργασίας κρέατος καθώς λυματολάσπη μελετήθηκε στους 35 °C για συνεπεξεργασία όπως παραπροϊόντα σε χωνευτές σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Οι τρεις αντιδραστήρες τράφηκαν με μίγμα ζωικών παραπροϊόντων (ABP) και λυματολάσπη σε αναλογία 1:7(v/v) στην ίδια αναλογία αλλά με υγειονοποίηση (70 °C, 60 min) και σε αναλογία του 1:3 (v/v). Υδραυλικός χρόνος παραμονής μειώθηκε από 25 σε 20 ημέρες και τελικά σε 14 ημέρες, ενώ οργανικές φορτίσεις (OLR) που κυμαίνονται από 1,8 σε 4,0 kg VS/m³ day. Η υψηλότερη ειδική απόδοση μεθανίου επιτεύχθηκαν με 20 ημέρες HRT (υδραυλικό χρόνο παραμονής) (1) 400±30 (2)430±40 (3)410±30 m³ CH₄/t VS. Η υγειονοποίηση βελτίωσε την παραγωγή μεθανίου σε ένα επίπεδο πάνω από την υψηλότερη οργανική φόρτιση που εφαρμόστηκε (αναλογία τροφής 1:3), ενώ η ποιότητα του οξέος παρέμεινε η ίδια στους άλλους αντιδραστήρες.

➤ Οι Wan *et al* (2011) εξέτασαν τη συνεπεξεργασία παχυμένης ενεργού ιλύος αποβλήτων (TWAs) και λιπών και ελαίων (FOG) συμπεριφέρθηκε ημισυνεχώς κάτω από μεσοφιλικές συνθήκες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η καθημερινή απόδοση μεθανίου σε σταθερές συνθήκες ήταν 598 L/kg VS προστιθέμενο όταν TWAs και FOG(64% του ολικού VS) ήταν συγχωνευμένες που ήταν 137% υψηλότερες από ότι αυτές αποκτήθηκαν από τη χώνευση του TWAs μόνο. Η σύνθεση του βιοαερίου σταθεροποιήθηκε σε περιεχόμενο CH₄ και CO₂ του 66,8% και 29,5%. Μικροθρεπτικά προστέθηκαν στη συνεπεξεργασία, αλλά δεν βελτίωσαν την παραγωγή βιοαερίου και τη σταθεροποίηση της χώνευσης. Με υψηλότερη προσθήκη του FOG (74% του συνολικού VS) ο χωνευτής αρχικά απέτυχε αλλά σιγά σιγά εγκλιματίστηκε, ωστόσο, η απόδοση μεθανίου ήταν μόνο περίπου στο 50% του αντιδραστήρα με την ίδια οργανική φόρτιση.

2.6 Αναερόβια χώνευση με προσθήκη σιδήρου

2.6.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, η αναερόβια χώνευση είναι μία διεργασία που αποσκοπεί κατά κύριο λόγο στη μείωση του οργανικού φορτίου της ιλύος και την εξουδετέρωση των παθογόνων μικροοργανισμών με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου. Το βιοαέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο το οποίο έχει υψηλή θερμική αξία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παρέχει ενέργεια στην εγκατάσταση και διοξείδιο του άνθρακα. Όπως έχει αναφερθεί τα δύο κύρια στάδια της αναερόβιας χώνευσης είναι η οξεογένεση και η μεθανογένεση με τη δεύτερη να είναι η πιο ευαίσθητη και συνεπώς η πιο κρίσιμη στον έλεγχο της διαδικασίας. Λόγω του μεγάλου κόστους που αντιπροσωπεύει η επεξεργασία της ιλύος στο συνολικό κόστος λειτουργίας μίας εγκατάστασης καθώς και των όλο και αυστηρότερων περιορισμών που τίθενται από τη νομοθεσία όσον αφορά στην ποιότητα της προς διάθεση ιλύος, γίνονται συνεχώς έρευνες ώστε να βρεθούν τρόποι αποδοτικότερης λειτουργίας των επιμέρους συνιστωσών της εν λόγω επεξεργασίας. Στα πλαίσια αυτά διερευνάται η προσθήκη τριχλωριούχου σιδήρου κατά τη διαδικασία της χώνευσης και η επίδραση αυτής τόσο στην ίδια τη διαδικασία όσο και στα μετέπειτα στάδια επεξεργασίας της ιλύος (Luostarinen *et al.*, 2010).

2.6.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση. Επίδραση στη συγκέντρωση, VFAs, στην παραγωγή μεθανίου και σε άλλους παράγοντες

Σύμφωνα με τους D.J. Hoban και van den Berg (1979), η ύπαρξη σιδήρου κατά την αναερόβια χώνευση, σε μεγάλες ποσότητες θεωρείται τοξική, αν και λιγότερο τοξική σε σχέση με άλλα βαρέα μέταλλα. Όμως έχει δειχθεί ότι η προσθήκη σιδήρου μπορεί να αυξήσει σημαντικά το ρυθμό μετατροπής του οξικού οξέος σε μεθάνιο. Επίσης, σύμφωνα με τον Mah και τους συνεργάτες του φαίνεται ότι ένα ή περισσότερα μέταλλα φαίνεται να περιορίζουν τη δράση των βακτηρίων που μετατρέπουν το οξικό οξύ σε μεθάνιο. Εφόσον η μετατροπή του οξικού οξέος σε μεθάνιο ευθύνεται για τα δύο τρίτα της παραγωγής βιοαερίου

κατά την αναερόβια χώνευση (Spreese,1987), η θετική επιρροή του σιδήρου σε αυτή τη διαδικασία καθιστά τη μελέτη της προσθήκης του ιδιαίτερα σημαντική. Οι D.J.Hoban *et al* πραγματοποίησαν πειράματα σε καλλιέργειες μεθανογόνων βακτηρίων ειδικά επιλεγμένων για τη μελέτη της μετατροπής του οξικού οξέος σε μεθάνιο, προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση του σιδήρου και η αναγκαία συχνότητα προσθήκης αυτού. Βρέθηκε ότι με την προσθήκη σιδήρου στην αρχή η αύξηση του ρυθμού μετατροπής του οξικού οξέος ήταν αμελητέα, στη συνέχεια ταχεία και μετά εξασθενούσε. Όταν γινόταν επιπλέον προσθήκη σιδήρου σε αυτό το σημείο και πριν παρουσιασθεί μείωση της δραστηριότητας, η μετατροπή του οξικού οξέος σε μεθάνιο αυξανόταν ταχέως χωρίς να παρεμβληθεί και άλλη περίοδος υστέρησης. Μετρήσεις δείχνουν ότι μετά την προσθήκη σιδήρου παρουσιαζόταν ταχεία αύξηση της βιομάζας. Τα παραπάνω υποδεικνύουν ότι ο σίδηρος αποτελούσε περιοριστικό παράγοντα ανάπτυξης. Συγκεκριμένα, σε δείγματα στα οποία προστέθηκε σίδηρος (5mM), ο ρυθμός κατανάλωσης του οξικού οξέος ήταν πενταπλάσιος σε σχέση με τα συστήματα ελέγχου στα οποία δεν είχε γίνει προσθήκη σιδήρου. Η έρευνα εστίασε και στην εύρεση της κατάλληλης δόσης σιδήρου και προς αυτή την κατεύθυνση δοκιμάστηκε ποικιλία δόσεων (μέχρι 20 mM) και παρατηρήθηκε ότι ακόμα και σε σχετικά μεγάλες ποσότητες τα δείγματα με σίδηρο απέδιδαν καλύτερα από τα συστήματα ελέγχου αν και στις αντίστοιχες δόσεις η παρουσία σιδήρου μπορεί να είναι ανασταλτική στο αρχικό διάστημα προσαρμογής (2-4 ημέρες). Σημαντική είναι και η μέτρηση του διαλυτού σιδήρου που είναι βιοδιαθέσιμος καθώς ο σίδηρος αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα, το φώσφορο και τα σουλφίδια σχηματίζοντας καθιζάνοντα συσσωματώματα με αποτέλεσμα να μην είναι διαθέσιμος για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, με κυρίαρχη την επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα. Συνεπώς η ποσότητα του σιδήρου που παραμένει σε διάλυση εξαρτάται σημαντικά από την ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από τους μικροοργανισμούς, καθώς και από την αρχική ποσότητα σιδήρου που προστέθηκε και το χρονικό διάστημα που αυτή είχε για να δράσει. Από τα αποτελέσματα εξάχθηκε το συμπέρασμα ότι τα βέλτιστα επίπεδα διαλυτού σιδήρου που μεγιστοποιούν τη μετατροπή του οξικού οξέος σε μεθάνιο, ήταν 0,2 έως 2mmol/L, τα οποία επιτεύχθηκαν με προσθήκη συνολικής

ποσότητας FeCl_3 από 5 έως 10 mmol/L. Πέρα από τα δείγματα τα οποία ήταν ειδικά μελετημένα ώστε το οξικό οξύ να είναι το μοναδικό υπόστρωμα για τους μικροοργανισμούς μελετήθηκαν λιγότερο αναλυτικά και δείγματα από χωνευτές αστικών λυμάτων στα οποία η προσθήκη σιδήρου επίσης είχε θετικά αποτελέσματα. Στο τέλος των πειραμάτων τα επίπεδα διαλυτού σιδήρου στα δείγματα στα οποία έγινε προσθήκη ήταν χαμηλά αν και υψηλότερα σε σχέση με τα δείγματα ελέγχου λόγω της αντίδρασης του σιδήρου με το διοξείδιο του άνθρακα το οποίο παραγόταν σε μεγάλες ποσότητες όταν ο ρυθμός μετατροπής του οξικού οξέος ήταν υψηλός με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενώσεων του σιδήρου που καθιζάνουν. Συνεπώς, απαιτείται επιπλέον έρευνα για την επίδραση σταθερών επιπέδων διαλυτού σιδήρου. Σε ένα γενικότερο επίπεδο η μελέτη έδειξε ότι τα μεθανογόνα βακτήρια παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλές απαιτήσεις σε διαλυτό σίδηρο (0,2-2 mmol/L) σε σχέση με τις συνήθεις που κυμαίνονται σε επίπεδα μικρότερα των 0,01 mmol/L. Βέβαια αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι ο σίδηρος έχει θετικά αποτελέσματα στα μεθανογόνα βακτήρια δεν σημαίνει κατ' ανάγκη ότι η επιρροή του είναι εξίσου θετική στην όλη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης στην οποία συμμετέχει και πλήθος άλλων βακτηρίων (όπως τα οξεογόνα). Δεδομένου όμως ότι η πιο ευαίσθητη διαδικασία και συνεπώς αυτή που ελέγχει τη διαδικασία είναι η μεθανογένεση, είναι αρκετά ασφαλής η υπόθεση ότι η προσθήκη σιδήρου θα οδηγήσει σε αύξηση της απόδοσης της αναερόβιας χώνευσης.

Σύμφωνα με τους Daniel H. Zitomer *et al.*, 2008 πιθανά πλεονεκτήματα της θερμοφίλης έναντι της μεσόφιλης χώνευσης αποτελούν η αυξανόμενη αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών και καταστροφή των πτητικών στερεών, καθώς και η αυξημένη παραγωγή βιοαερίου. Από την άλλη πλευρά, η μεσόφιλη χώνευση φαίνεται πιο αποτελεσματική στον έλεγχο των οσμών και τη διατήρηση της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) σε επιθυμητά επίπεδα. Λόγω των ξεχωριστών πλεονεκτημάτων δύο διεργασιών έχουν αρχίσει συχνά να υιοθετούνται συστήματα θερμοφίλων-μεσόφιλων χωνευτών σε σειρά με την αδρανοποίηση των παθογόνων, την καταστροφή των πτητικών στερεών και την παραγωγή βιοαερίου να λαμβάνουν χώρα κατά κύριο λόγο στον πρώτο θερμοφιλο χωνευτή, ενώ ο έλεγχος της οσμής και η μείωση των VFAs

πραγματοποιούνται στο μεγαλύτερο μέρος τους στον ακόλουθο μεσόφιλο αντιδραστήρα. Ένα ακόμη μειονέκτημα της θερμόφιλης χώνευσης είναι η δυσκολία επίτευξης σταθερών συνθηκών, ειδικά κατά το πρώτο έτος λειτουργίας του χωνευτή. Η προσθήκη θρεπτικών σε θερμόφιλους χωνευτές (Ca, Ni, Fe και Co) έχει βρεθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική για την υπέρβαση εμποδίων όπως η αυξημένη συγκέντρωση VFAs και έχει επίσης βοηθήσει την αύξηση του παραγόμενου βιοαερίου. Σε μεσόφιλους χωνευτές η προσθήκη Fe, Co και Ni επίσης βρέθηκε να προάγει την παραγωγή βιοαερίου υπό το καθεστώς αφθονίας οξικού οξέος (Spreese 1988). Έχει επίσης βρεθεί ότι οι θερμόφιλοι χωνευτές απαιτούν μεγαλύτερες ποσότητες προστιθέμενων θρεπτικών, γεγονός το οποίο υποδεικνύει είτε πτώση της βιοδιαθεσιμότητας αυτών είτε αύξηση των αναγκών σε θρεπτικά των μικροοργανισμών υπό θερμόφιλες συνθήκες. Έγιναν πειράματα τόσο υπό θερμόφιλες όσο και υπό μεσόφιλες συνθήκες σε δείγματα στα οποία έχει γίνει προσθήκη ξεχωριστά προπιονικού και οξικού οξέος ώστε το υπόστρωμα να μην αποτελεί περιοριστικό παράγοντα και εξετάστηκε η προσθήκη ξεχωριστά Fe, Co και Ni καθώς και μιγμάτων αυτών. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η προσθήκη ενός ή και των τριών προαναφερθέντων στοιχείων γενικά βελτιώνει την κατανάλωση του προπιονικού και του οξικού οξέος, υπάρχουν όμως περιπτώσεις που ενώ η προσθήκη ενός θρεπτικού αύξησε την παραγωγή μεθανίου, η προσθήκη και των τριών δεν είχε το ίδιο θετικό αποτέλεσμα. Ο λόγος αυτού παραμένει αδιευκρίνιστος. Η κατανάλωση προπιονικού οξέος φάνηκε να υποβοηθάται περισσότερο από την προσθήκη θρεπτικών σε σχέση με αυτή του οξικού. Τέλος, σε ό, τι αφορά τα θερμόφιλα συστήματα, αυτά στα οποία το προπιονικό οξύ αποτελούσε την τροφή παρουσίασαν σημαντική βελτίωση ενώ σε αυτά τα οποία τροφοδοτήθηκαν με οξικό οξύ η βελτίωση ήταν αμελητέα. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς είναι συχνά αναφερόμενο πρόβλημα η υψηλή συγκέντρωση προπιονικού οξέος στην εκροή θερμόφιλων χωνευτών και φαίνεται ότι η συμπλήρωση με θρεπτικά μπορεί να δώσει λύση.

Η απαίτηση των αναερόβιων μικροοργανισμών σε ιχνοστοιχεία είναι ιδιαίτερη εξαιτίας της ποικιλίας των ενζύμων που περιέχουν κοβάλτιο, σίδηρο και νικέλιο και εμπλέκονται στη βιοχημεία της ζύμωσης και παραγωγής μεθανίου (Marcel H.

Zandvoort *et al.*, 2003). Συγκεκριμένα για το σίδηρο, η ανάγκη του είναι ξεκάθαρη καθώς συμμετέχει σε ενώσεις με το θείο, είναι υπεύθυνος για τη μεταφορά ηλεκτρονίων και είναι παρών σε διάφορα ένζυμα και κυτοχρώματα. Για παράδειγμα, η περιεκτικότητα σε σίδηρο του βακτηρίου *Methanosarcina barkeri* είναι 2150 μg/gξηρού κυττάρου σε αντίθεση με την περιεκτικότητα σε νικέλιο και κοβάλτιο για τα οποία οι αντίστοιχες τιμές είναι 135 και 60. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσθήκης και των τριών ιχνοστοιχείων και διαπιστώθηκε ότι η επιρροή του σιδήρου στη μεθανογένεση ήταν ιδιαίτερα έντονη, ενώ το νικέλιο και το κοβάλτιο δεν φάνηκε να προκαλούν αξιοσημείωτες διαφορές. Παρατηρήθηκε γραμμική αύξηση της μεθανογένεσης με την προσθήκη Fe. Σε πειράματα που έγιναν με υπόστρωμα τη μεθανόλη, μεγαλύτερο ποσοστό αυτής μετατράπηκε σε VFAs παρουσία σιδήρου. Στη συνέχεια αναφέρεται στη μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων στην ιλύ σε σχέση με την τροφή (λόγω έκπλυσης με την εκροή αλλά και λόγω σχηματισμού νέων κόκκων). Ενώ για το νικέλιο αύξησή της κατά 10 φορές της συγκέντρωσης στην εισροή οδήγησε σε συγκέντρωση νικελίου ιλύος παρόμοια με αυτή της εισροής, με αντίστοιχη αύξηση του σιδήρου, η συγκέντρωση αυτού στην ιλύ παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα. Αναφέρεται σε συγκέντρωση άλλων μετάλλων (σελήνιο, μολυβδένιο, χαλκός). Ιδιαίτερα σε υπόστρωμα μεθανόλης, έρχεται σε αντιδιαστολή με το οξικό οξύ και προκαλεί υψηλά VFAs. Συμπερασματικά, ο σίδηρος βοήθησε τη μεθανογόνο δραστηριότητα. Αυτό όμως δεν ήταν ιδιαίτερα αντιληπτό στην απόδοση του αντιδραστήρα γεγονός το οποίο ενδεχομένως να οφείλεται στο ότι ο σίδηρος είτε ξεπλενόταν από το σύστημα είτε γινόταν μη βιοδιαθέσιμος. Σημαντικό εμπόδιο στην αξιοποίηση του σιδήρου μπορεί να αποτελέσει η αποτυχία δημιουργίας πλήρως αναερόβιων συνθηκών με αποτέλεσμα την οξείδωση του σιδήρου σε Fe^{3+} ή $Fe(OH)_3$, το οποίο σχηματίζει κολλοειδή. Εναλλακτικά, κολλοειδή σωματίδια σχηματίζονται και μέσω ενώσεων FeS . Ο σχηματισμός κολλοειδών συμβάλλει στην έκπλυση του σιδήρου από το σύστημα καθώς αυτά δεν παγιδεύονται αλλά παραμένουν στο ανάμικτο υγρό και φεύγουν με την εκροή. Στο κοβάλτιο και το νικέλιο η αύξησή του όπως προαναφέρθηκε, οδήγησε σε αύξηση της συγκέντρωσης τους στην ιλύ, κάτι που δεν συνέβη με το σίδηρο. Οι διαφορές αυτές στη συγκράτηση των διαφορετικών

στοιχείων συνιστούν την ιδιαίτερη προσοχή που πρέπει να δοθεί στη διαδικασία βελτιστοποίησης της δόσης συμπλήρωσης θρεπτικών στους αναερόβιους αντιδραστήρες (Hoban D.J. *et al* 1979, Zandvoort M.H *et al* 2003, Zitomer D.H *et al* 2008).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

3.1 Περιγραφή εργαστηριακής διάταξης

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

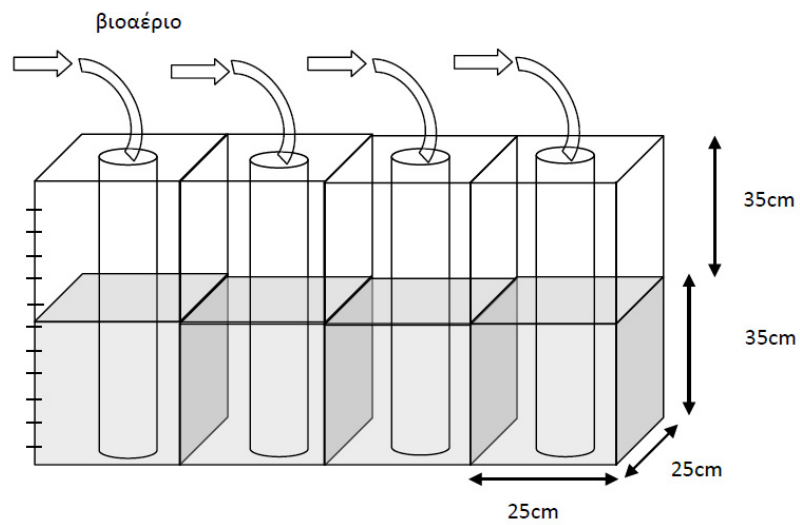
Το εργαστηριακό σύστημα αποτελούνταν από συνολικά 3 μεσόφιλους χωνευτές, δηλαδή 3 γυάλινες κωνικές φιάλες των 5 L, τοποθετημένες σε δύο υδατόλουτρα με μαγνητικούς αναδευτήρες. Τα δύο υδατόλουτρα έχουν εσωτερικές διαστάσεις 505 mm x 300 mm x 200 mm (μήκος x πλάτος x βάθος) και το καθένα διαθέτει 2 θέσεις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



Εικόνα 3.1: Ανοξείδωτα υδατόλουτρα με τους τρεις χωνευτές

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

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



Εικόνα 3.2: Σχηματική απεικόνιση διάταξης συλλογής βιοαερίου

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



Εικόνα 3.3: Διάταξη συλλογής βιοαερίου

Όπως έχει προαναφερθεί, το βιοαέριο αποτελείται κατά 25-45% από CO_2 , του οποίου η διαλυτότητα είναι πολύ μεγάλη, σε αντίθεση με του μεθανίου (CH_4)

που είναι μικρή. Γι' αυτό οι κύλινδροι συλλογής του βιοαερίου γεμίζονται με νερό οξινισμένο με HCl ώστε το pH να παραμένει κάτω από 4 και άρα να μη διαλύεται το CO₂ στο νερό.

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

3.2 Τροφοδοσία και λειτουργικά χαρακτηριστικά χωνευτών

3.2.1 Τροφοδοσία

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

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

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

Ο τρόπος παρασκευής της τροφής πραγματοποιούνταν σε όρους VS. Οι χωνευτές M₆₀₊, ο M₆₀₊^{Fe} και ο M₆₀ τροφοδοτούνταν με 60% των προστιθέμενων VS προερχόμενα από λίπη. Επίσης, κατά τη διάρκεια λειτουργίας του χωνευτή M₆₀₊^{Fe} προστέθηκε Fe συγκέντρωσης 100 mg/L για να διερευνηθεί η απόδοση λειτουργίας αυτού του αναερόβιου χωνευτή.

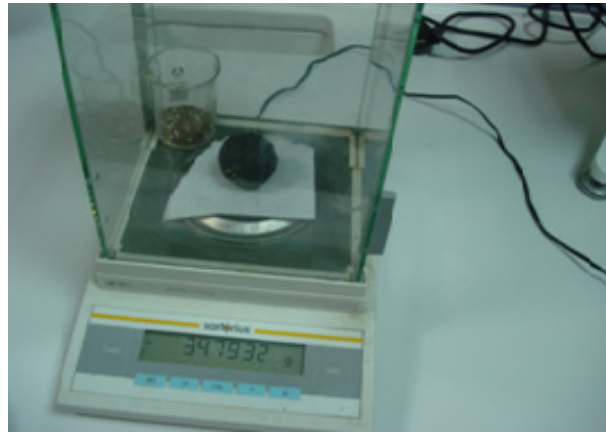
Ο τέταρτος χωνευτής δεν τροφοδοτούνταν με λίπη, παρά μόνο με παχυμένη ιλύ, αποτελώντας τον χωνευτή (control) ελέγχου (M_c). Ορίστηκαν σταθερές οργανικές φορτίσεις για κάθε χωνευτή. Για τους M_c και M₆₀ μετρήθηκαν οι μέσοι όροι των φορτίσεων που είχαν προηγουμένως (2,00 και 3,67 grVSfeed/L/d, αντίστοιχα) και διατηρήθηκαν. Για τον M₆₀₊ και M₆₀₊^{Fe} ορίστηκαν να έχουν

οργανική φόρτιση ίση με 4,5 grVSfeed/L/d για να εξεταστεί η επίδραση της οργανικής φόρτισης στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης.

Η διαδικασία τροφοδοσίας είχε ως εξής:

- ✓ Παραλαβή παχυμένης ιλύος και λιπών από τη Ψυττάλεια σε εβδομαδιαία βάση
- ✓ Μέτρηση των ολικών και πτητικών στερεών των παραπάνω υλικών
- ✓ Υπολογισμός της μάζας των λιπών, του όγκου της παχυμένης και του όγκου του νερού που απαιτούνται σε κάθε χωνευτή προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές αναλογίες σε πτητικά στερεά και οι επιθυμητές οργανικές φορτίσεις

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



Εικόνα 3.4: Διαδικασία παρασκευής feed (τροφής)

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

3.2.2 Λειτουργικά χαρακτηριστικά

Η λειτουργία των μεσόφιλων χωνευτών έγινε σε δύο φάσεις:

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

Κατά τη δεύτερη φάση (05/07/2011 – 05/08/2011) λειτούργησαν οι χωνευτές M_c και M_{60+}^{Fe} .

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

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

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

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά των τριών μονοβάθμιων χωνευτών

Χωνευτής	HRT (d)	Ημερήσια παροχή ιλύος (ml/d)	Αναλογία ιλύος:λιπών σε πτητικά στερεά	Φάση λειτουργίας
M_c	15	200	100:00	1η & 2η
M_{60}	15	200	40:60	1η
M_{60+}	15	100	40:60	1η
M_{60+}^{Fe}	15	100	40:60	2η

3.3 Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

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

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

Το πρόγραμμα των εργαστηριακών αναλύσεων είχε ως εξής:

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

8) Αμμωνιακό άζωτο: το αμμωνιακό άζωτο μετριόταν μία φορά την εβδομάδα σε όλους τους χωνευτές και την τροφοδοσία.

9) Ολικό Kjeldahl άζωτο (TKN): το ολικό Kjeldahl άζωτο μετρήθηκε μία φορά για κάθε χωνευτή και τροφοδοσία.

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

Πίνακας 3.2: Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

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

3.4 Περιγραφή αναλυτικών μεθόδων

3.4.1 Μέτρηση θερμοκρασίας

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

3.4.2 Μέτρηση pH

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



Εικόνα 3.5: Φορητό pHμετρο

3.4.3 Μέτρηση βιοαερίου

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

$$\text{Παραγόμενο βιοαέριο } \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{hr}} \right) = \frac{\pi * R^2 * (\text{στάθμη πριν} - \text{στάθμη μετά})}{\Delta t}$$

Όπου:

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

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

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

Όπου:

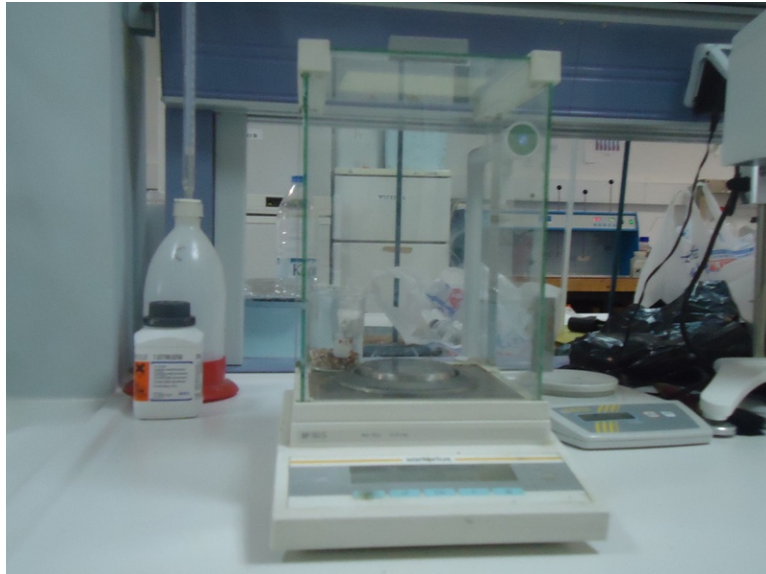
- Παραγόμενο βιοαέριο (m³/h), όπως υπολογίστηκε παραπάνω
- Βαρομετρική πίεση, από τα στοιχεία του <http://www.meteo.ntua.gr/>
- Standard ατμοσφαιρική πίεση= 1013,25 hPa

3.4.4 Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών (TS και VS)

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

Χρησιμοποιούνταν:

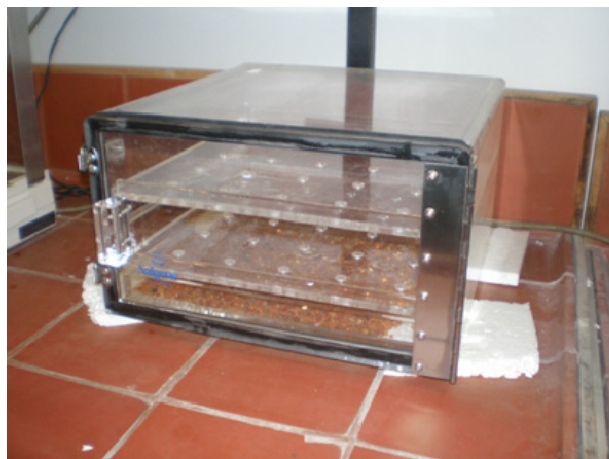
- Ένας αναλυτικός ζυγός (εικόνα 3.6)
- Φούρνοι 103 °C και 550 °C (εικόνα 3.8 και 3.9)
- Ένας ξηραντήρας (εικόνα 3.7)
- Κάψες χωρητικότητας μέχρι 50 mL (εικόνα 3.10)



Εικόνα 3.6: Αναλυτικός ζυγός ακριβείας

3.4.4.1 Ολικά στερεά (Total solids, TS)

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



Εικόνα 3.7: Ξηραντήρας

Η συγκέντρωση των ολικών στερεών προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

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

Όπου:

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



Εικόνα 3.8: Φούρνος 103°C

3.4.4.2 Πτητικά στερεά (Volatile solids, VS)

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

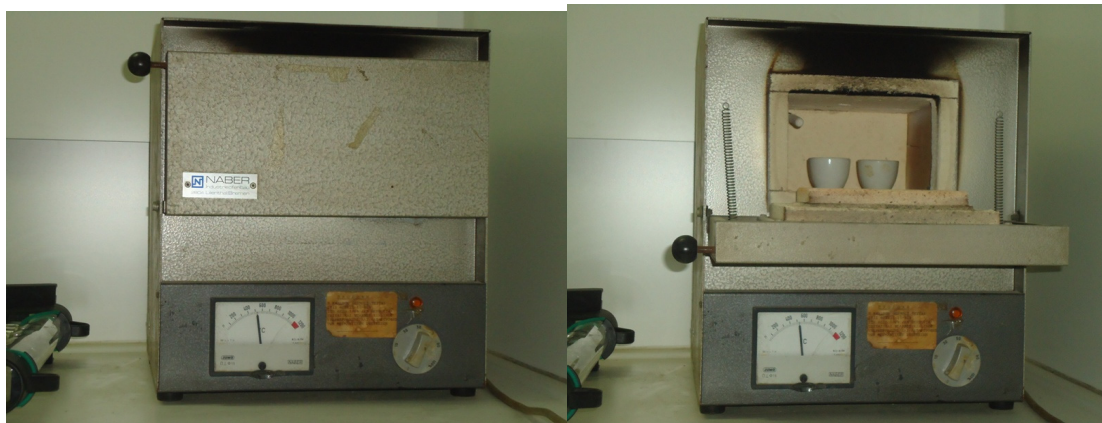
Η συγκέντρωση των πτητικών στερεών υπολογίζεται από τη σχέση:

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

Όπου:

- $m_{550^{\circ}C}$: μάζα της κάψας μετά την καύση στους 550 °C (mg)

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



Εικόνα 3.9: Φούρνος 550°C



Εικόνα 3.10: Κάψες χωρητικότητας μέχρι 50 mL

3.4.5 Ολικό, Κολλοειδές και Διαλυτό COD

Η μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του οργανικού φορτίου της λύσης. Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου, που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων, που περιέχεται στο δείγμα. Η μέτρηση του COD διαρκεί περίπου 2 ώρες και πραγματοποιείται σε ιδιαίτερα όξινο περιβάλλον (50%

H₂SO₄), σε θερμοκρασία 150 °C και παρουσία Ag₂SO₄, που ενεργεί σαν καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι διάφορες οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO₂, H₂O, NH₄⁺, PO₄⁻³, SO₄⁻² και το διχρωμικό ανιόν Cr⁺⁶ (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr⁺³ (πράσινο). Οι μόνες ενώσεις, που παρουσιάζουν κάποιο μειωμένο ποσοστό οξείδωσης είναι πτητικά οργανικά οξέα, που λόγω της πτητικότητάς τους δεν οξειδώνονται τόσο αποτελεσματικά. Για την καλύτερη οξείδωση αυτών των ενώσεων προστίθεται το Ag₂SO₄.

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

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

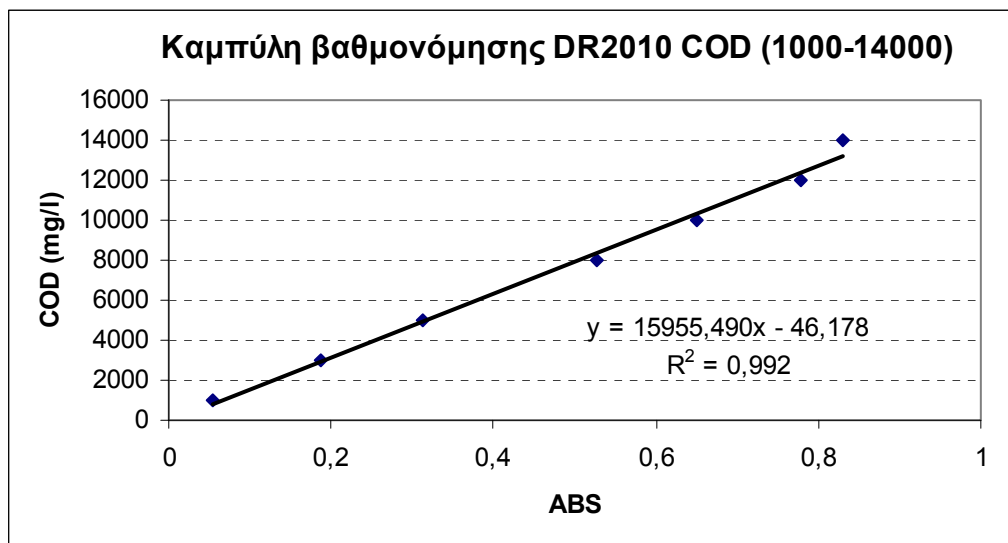
Όπου:

- I: η ένταση μονοχρωματικού φωτός (620nm) που διερχόταν μέσα από το δείγμα
- I₀: η ένταση μονοχρωματικού φωτός (620nm) που διερχόταν μέσα από απεσταγμένο νερό με αντιδραστήρια (blank)
- A: απορροφητικότητα δείγματος
- W: μήκος δέσμης φωτός που διερχόταν διαμέσου του φιαλιδίου που περιείχε το δείγμα
- α: σταθερά για δεδομένο διάλυμα και μήκος κύματος

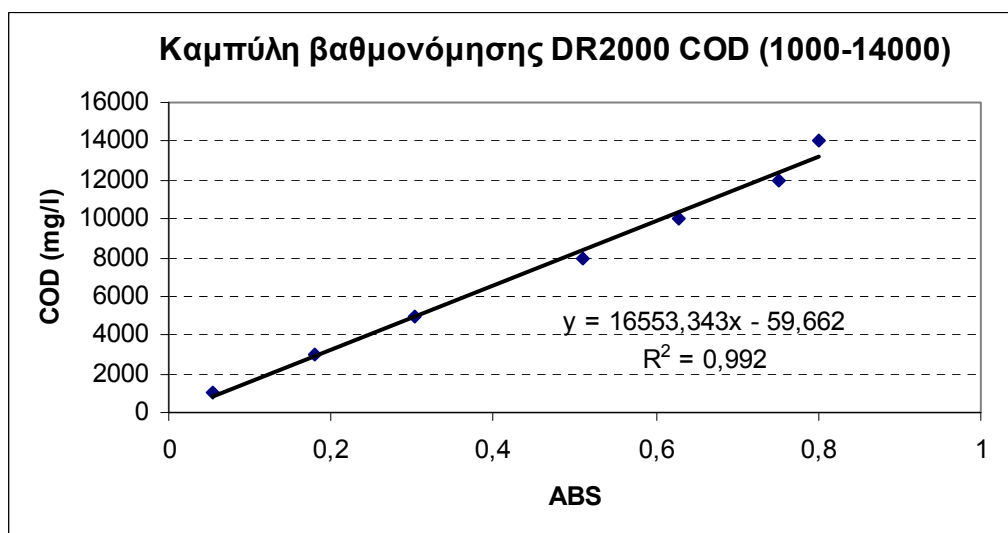
Για τον προσδιορισμό της σταθεράς α, χρησιμοποιείται μια σειρά από πρότυπα γνωστής συγκέντρωσης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, έγινε η κατασκευή της πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης για τη μέτρηση του COD. Χρησιμοποιήθηκε η ίδια καμπύλη τόσο για δείγματα με υψηλό οργανικό φορτίο, όσο και για τα δείγματα με χαμηλό οργανικό φορτίο. Τα πρότυπα κατασκευάστηκαν από οξικό οξύ με συγκέντρωση 20000 mg/L με κατάλληλες

αραιώσεις και είχαν εύρος από 0-15000 mg/L. Οι απορροφήσεις των γνωστών συγκεντρώσεων των προτύπων μετρήθηκαν, στη συνέχεια, με φασματοόμετρο ορατού φωτός.

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



Διάγραμμα 3.1: Καμπύλη βαθμονόμησης COD



Διάγραμμα 3.2: Καμπύλη βαθμονόμησης COD

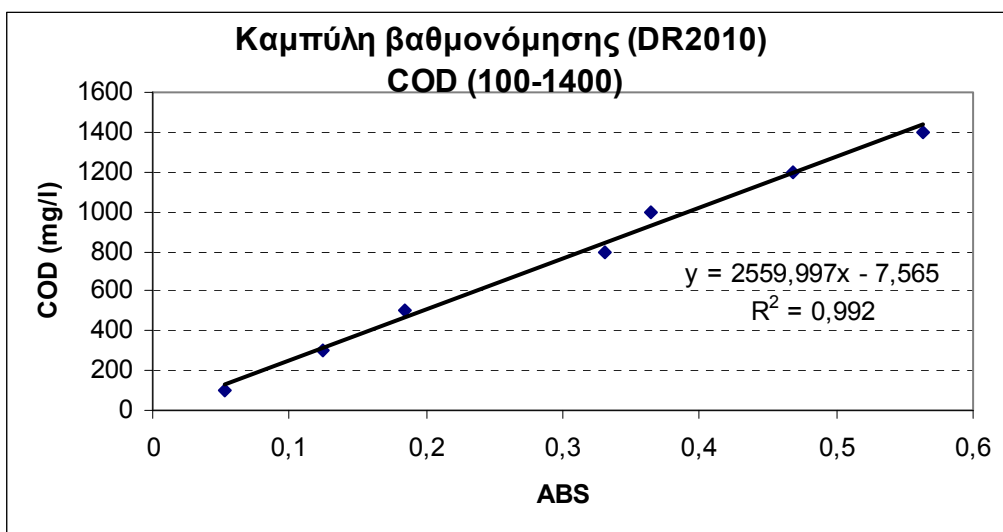
Άρα, οι καμπύλες $y=15955,490 \cdot x-46,178$ και $y=16553,343x-59,662$ χρησιμοποιήθηκαν για συγκεντρώσεις COD από 0-15000 mg/L, ανάλογα κάθε

φορά σε ποιο φασφατοφωτόμετρο γινόταν η μέτρηση. Και οι δύο καμπύλες έχουν ικανοποιητικό συντελεστή συσχέτισης ($R=0,992$).

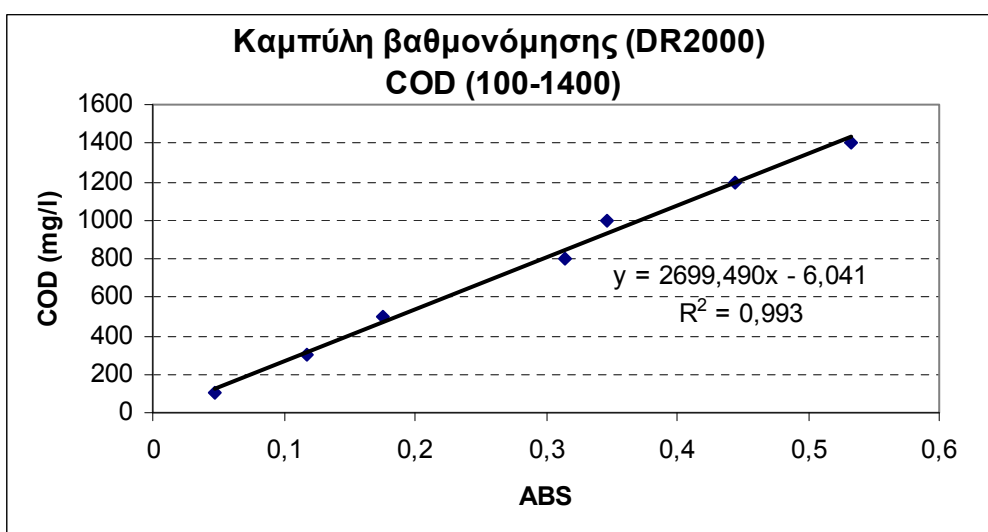
Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την κατασκευή πρότυπων καμπύλων βαθμονόμησης σε εύρος 0-1500 mg/L.

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

Οι δυο καμπύλες φαίνονται παρακάτω.



Διάγραμμα 3.3: Καμπύλη βαθμονόμησης COD



Διάγραμμα 3.4: Καμπύλη βαθμονόμησης COD

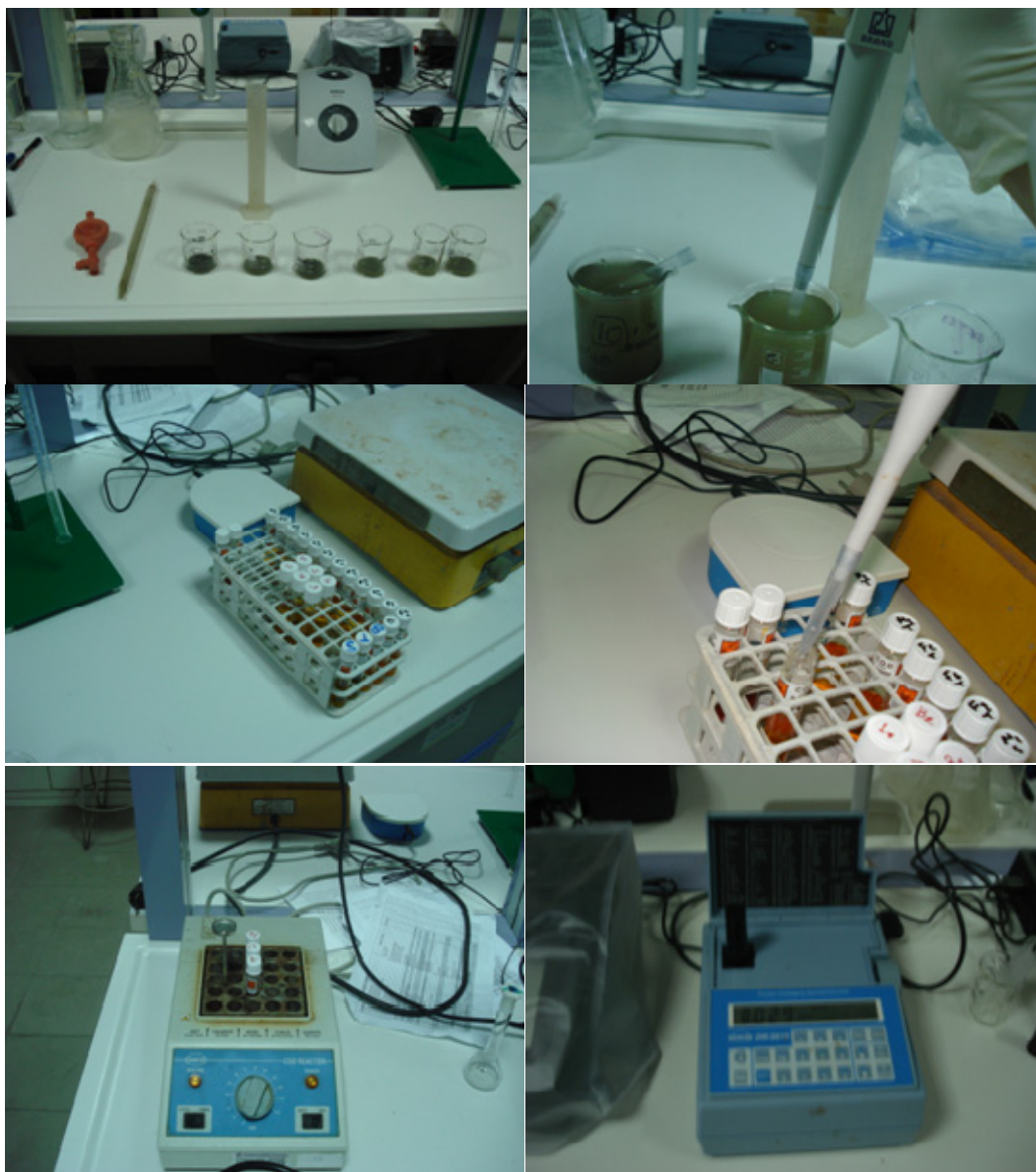
Η μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. (ALPHA, 1987).

Για τη διαδικασία χρησιμοποιούνταν:

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

3.4.5.1 Ολικό COD

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



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

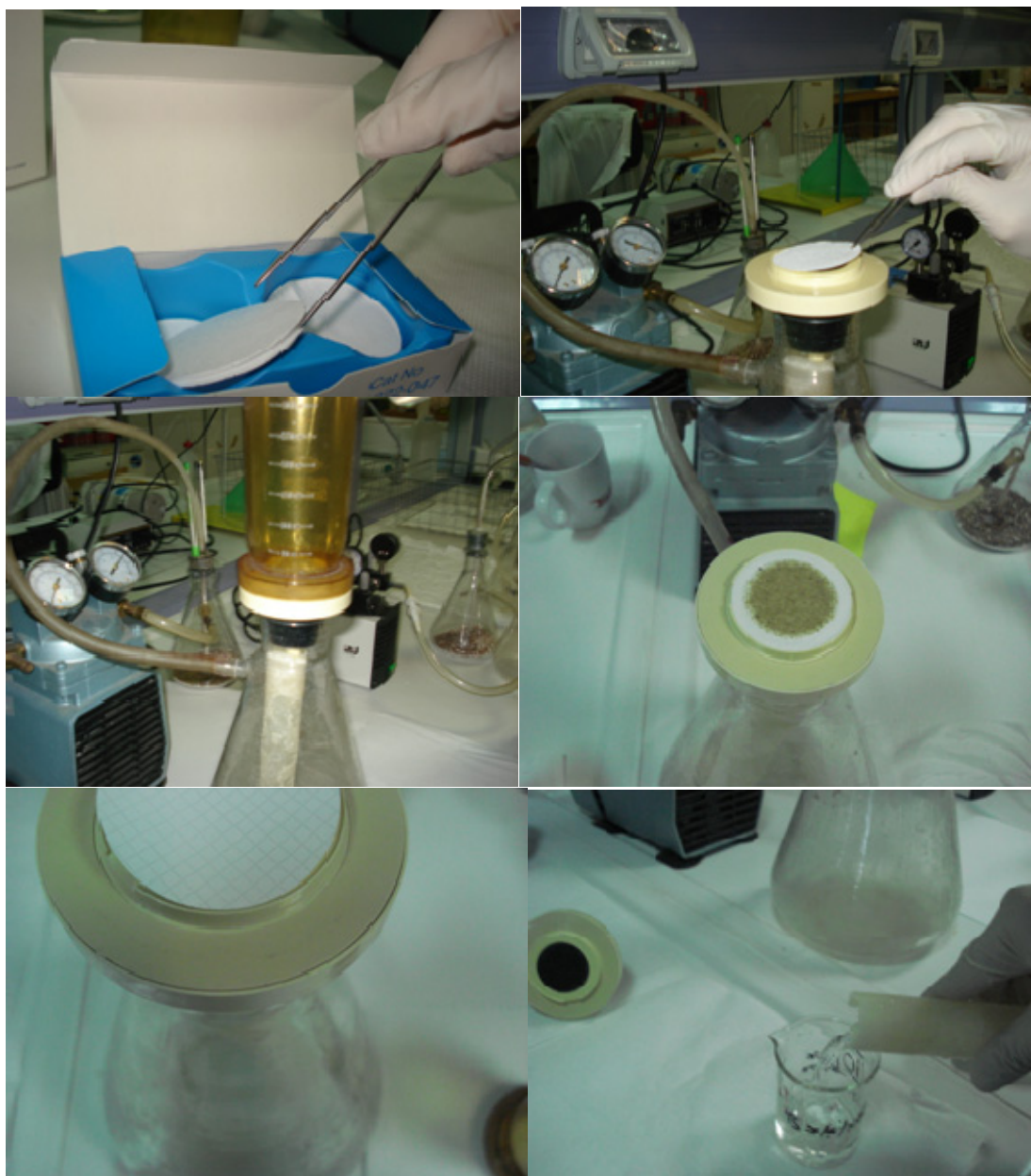
3.4.5.2 Κολλοειδές και Διαλυτό COD

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

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

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

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



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

3.4.6 Test αφρισμού

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

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

Για τις δοκιμές αφρισμού χρησιμοποιούνταν:

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

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

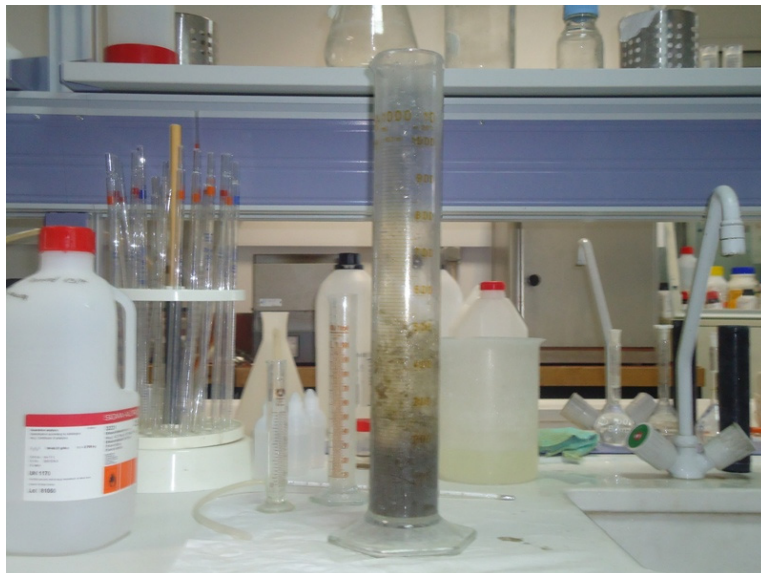
Στη συνέχεια, εισάγονταν στον ογκομετρικό κύλινδρο, ο οποίος είχε προηγουμένως ξεπλυθεί με αιθανόλη για να μην προσκολλήσει ο αφρός στα τοιχώματα.

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

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



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



Εικόνα 3.14: Δοκιμή αφρισμού

3.4.7 Αλκαλικότητα

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

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

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

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

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

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

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

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

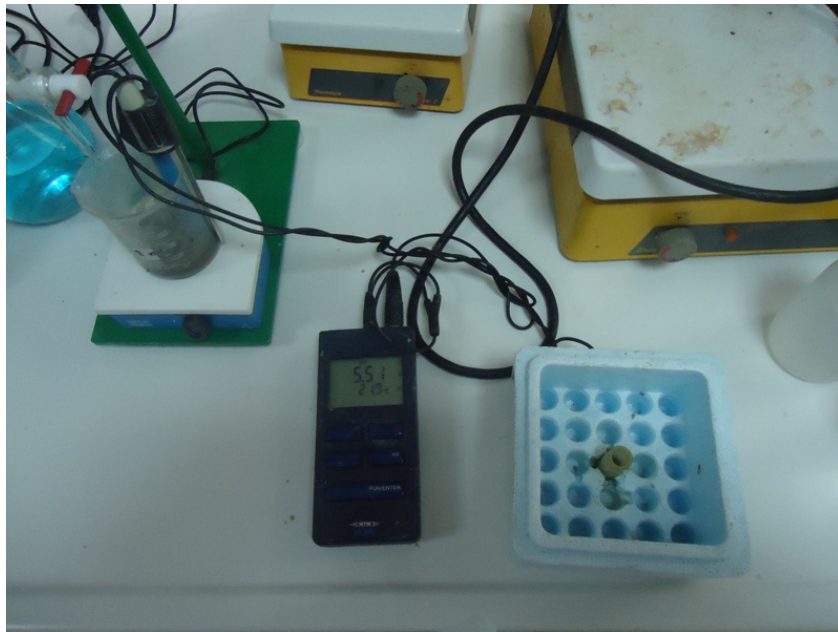
- Προχοϊδα των 50 mL
- ποτήρι ζέσεως των 100 mL
- αναδευτήρας
- φορητό pHμετρο

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

$$Alk(CaCO_3 \text{ mg/l}) = \frac{(mlH_2SO_4) \cdot (6NH_2SO_4) \cdot (eq.wt.CaCO_3) \cdot (1000mg)}{50ml \text{ δείγματος}}$$

Όπου:

- mL H₂SO₄: όγκος διαλύματος θειικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση
- 6N H₂SO₄: ισοδύναμο θειικό οξύ ανά λίτρο διαλύματος τιτλοδότησης
- eq. wt. CaCO₃ = 50



Εικόνα 3.15: Μέτρηση αλκαλικότητας

3.4.8 Πτητικά λιπαρά οξέα (Volatile Fatty Acids, VFAs)

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

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

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για αυτή τη μέθοδο είναι:

- Φυγόκεντρος

- φιάλη απόσταξης των 500mL
- συμπυκνωτής περίπου 76cm
- pHμετρο ή τιτλοδότης
- τυπική διάταξη απόσταξης με θέρμανση με γκαζάκι

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

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

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

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

Ο παράγοντας ανάκτησης υπολογίζεται ως εξής:

$$f = a/b$$

Όπου:

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

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

Πίνακας 3.3: Υπολογισμός παράγοντα ανάκτησης

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

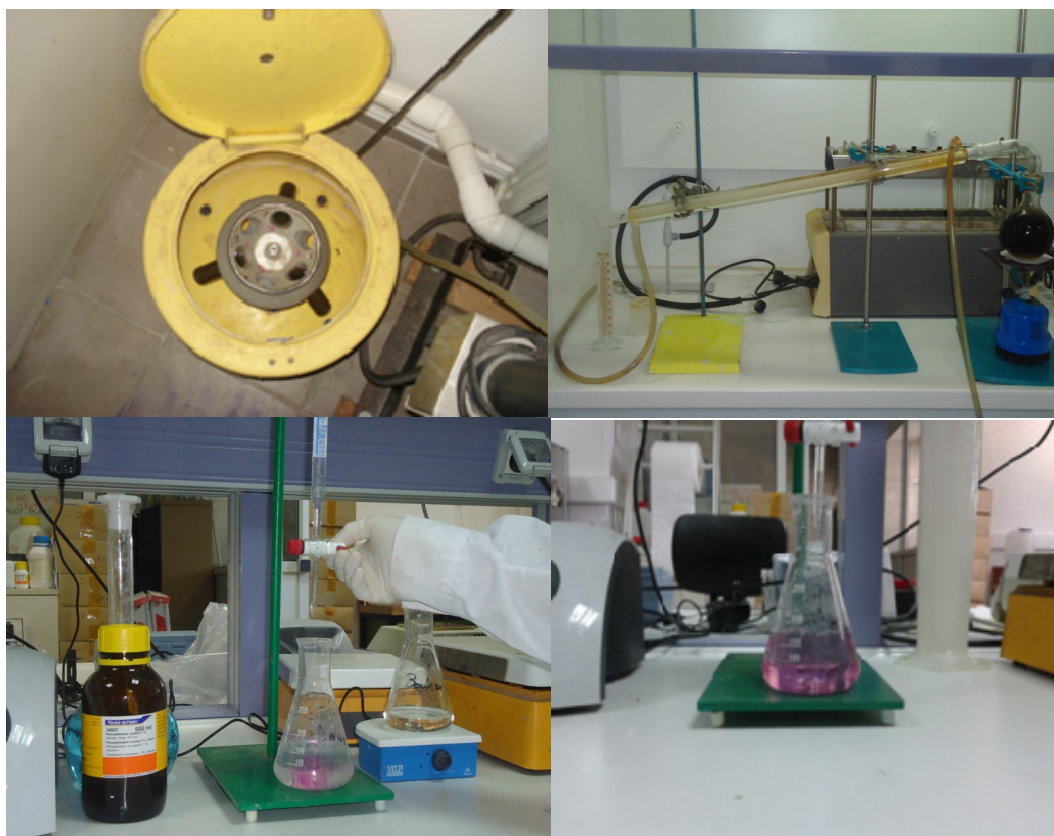
Η ανάλυση των δειγμάτων περιγράφεται παρακάτω. Αρχικά φυγοκεντρίζονταν 200 mL δείγματος για 5 min και ομογενοποιούνταν το υπερκείμενο υγρό. Τοποθετούνταν 100 mL από το υπερκείμενο στη φιάλη απόσταξης των 500 mL και προστίθενταν 100 mL απιονισμένου νερού και 5 mL H₂SO₄ 18N και αναμιγνύονταν για να μην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

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

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

Όπου:

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



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

3.4.9. Πειράματα αφυδατωσιμότητας

3.4.9.1. Περιγραφή πειράματος CST

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

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



Εικόνα 3.18: Συσκευή CST

Η συσκευή CST αποτελείται από:

- Τον ηλεκτρονικό μηχανισμό, ο οποίος φέρει οθόνη ανάγνωσης του χρόνου τριχοειδούς αναρρόφησης (σε sec), διακόπτη On/Off, πλήκτρο reset και υποδοχή για σύνδεση της κεφαλής
- Ορθογωνική κεφαλή από plexiglass η οποία συνδέεται με καλώδιο με τον ηλεκτρονικό μηχανισμό μέσω της προαναφερθείσας υποδοχής στην οποία βιδώνεται. Η εν λόγω κεφαλή φέρει άνοιγμα για τη χοάνη στην οποία τοποθετείται το δείγμα καθώς και δύο χαραγμένους ομόκεντρους δακτυλίους με διαφορά ακτίνας 1 cm. Κάθε δακτύλιος φέρει έναν αισθητήρα (ηλεκτρόδιο). Κατά τη διήθηση της υγρής φάσης, η μέτρηση του CST ξεκινά τη στιγμή που το νερό θα έρθει σε επαφή με τον αισθητήρα του εσωτερικού δακτυλίου και τελειώνει όταν αυτό αγγίξει το ηλεκτρόδιο του εξωτερικού (συνολική απόσταση 1 cm διά μέσου του διηθητικού μέσου).
- Μία χοάνη για την τοποθέτηση του υπό εξέταση δείγματος με εσωτερική διάμετρο 1,8 cm.

- Ορθογωνική βάση από plexiglass για την εναπόθεση του χρωματογραφικού χαρτιού, πάνω από το οποίο τοποθετείται η ορθογωνική κεφαλή στην οποία προσαρμόζεται η χοάνη.

Μετά τη συναρμολόγηση της συσκευής και την τοποθέτηση του διακόπτη On/Off στη θέση On, εισαγόταν στη χοάνη δείγμα μικρού όγκου (συνολικά 5mL περίπου) το οποίο αφηνόταν να διηθηθεί διά μέσου του φίλτρου. Όταν η υγρή φάση έφτανε τόσο στον πρώτο όσο και στο δεύτερο δακτύλιο, ακουγόταν ένας χαρακτηριστικός ήχος ο οποίος σήμαινε την έναρξη και τη λήξη αντίστοιχα της μέτρησης του χρόνου τριχοειδούς αναρρόφησης. Η ένδειξη καταγραφόταν, τα μέλη της συσκευής καθαρίζονταν και επανασυναρμολογούνταν και η συσκευή ήταν έτοιμη για το επόμενο δείγμα.

3.4.10 Πειράματα Αμμωνίας

3.4.10.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο

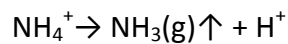
Ο στόχος του πειράματος τούτου είναι ο προσδιορισμός του ολικού Kjendahl αζώτου που περιλαμβάνει όλες τις ανόργανες και οργανικές αζωτούχες ενώσεις που περιέχουν N με αριθμό οξείδωσης -III.

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

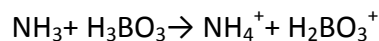
Συνεπώς υψηλές τιμές συγκεντρώσεων νιτρικών σε ένα αποδέκτη υποδηλώνουν ότι έχει μεσολαβήσει ένα σημαντικό χρονικό διάστημα από τη μόλυνση του αποδέκτη με λύματα και αποτελούν μια πρώτη ένδειξη μειωμένης επικινδυνότητας του αποδέκτη.

Η απόσταξη της αμμωνίας συντελείται με την διοχέτευση υδρατμών στο δείγμα. Η απόσταξη γίνεται σε αλκαλικές συνθήκες ώστε η πλειονότητα του αμμωνιακού αζώτου να βρίσκεται με τη μορφή αμμωνίας που παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό. Κάτω από συνθήκες βρασμού του δείγματος η αμμωνία ελευθερώνεται σύμφωνα με την κατωτέρω αντίδραση:

θερμότητα

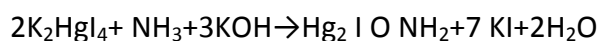


Σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση η παραγωγή αέριας αμμωνίας έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή οξέος (ιόντων υδρογόνου) και συνεπώς τη μείωση του pH και πιθανόν τον τερματισμό της ανωτέρω αντίδρασης. Για τη διατήρηση του pH σε τιμές περίπου 9,5 προστίθεται διάλυμα NaOH κανονικότητας 6N. Οι υδρατμοί και η αέρια αμμωνία συλλέγονται σε διάλυμα βορικού οξέος που αντιδρά με την αμμωνία με αποτέλεσμα να παράγεται αμμώνιο όπως φαίνεται από την κάτωθι αντίδραση:



Σε αυτή τη φάση έχει ολοκληρωθεί η μέθοδος καθώς όλο το αμμωνιακό άζωτο έχει απομακρυνθεί από το δείγμα και έχει συλλεχθεί σε διάλυμα βορικού οξέος. Στη συνέχεια μπορεί να εφαρμοσθεί οποιαδήποτε μέθοδος μέτρησης αμμωνιακού αζώτου (Standards Methods).

Για τη διπλωματική εργασία η ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου θα μετρηθεί σύμφωνα με τη μέθοδο μέτρησης αμμωνιακού αζώτου με τη μέθοδο Nessler. Μίγμα ιωδιούχου καλίου και ιωδιούχου υδραργύρου (αντιδραστήριο Nessler) αντιδρούν με το αμμωνιακό άζωτο σε αλκαλικές συνθήκες και παράγουν ένα κολλοειδές διάλυμα χρώματος καφεκιτρίνου, σύμφωνα με την κάτωθι αντίδραση:



Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της αμμωνίας με αποτέλεσμα να μπορεί να γίνει φασματογραφικά ο προσδιορισμός του συνολικού αμμωνιακού αζώτου στο διάλυμα. Συχνά δείγματα που δεν έχουν υποστεί απόσταξη και περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις μαγνησίου και ασβεστίου αντιδρούν με το αντιδραστήριο Nessler και δημιουργούν θολότητα που εμποδίζει την ακριβή μέτρηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας. Για την αποφυγή τέτοιων προβλημάτων προσθέτουμε 1-2 σταγόνες Rochelle Salt ή EDTA που δεσμεύουν τη σκληρότητα και δεν επιτρέπουν τη δημιουργία ιζημάτων.

3.4.10.2 Περιγραφή Πειραμάτων

Σε ό, τι αφορά τον προσδιορισμό της αμμωνίας, πρώτα πρώτα φυγοκεντρούμε τα δείγματα χώνευσης. Στη συνέχεια, τα αραιώνουμε με GF/C και τα διηθούμε με 0,45 μm . Μετά παίρνουμε δείγμα διηθημένων της χώνευσης ίσο με 5mL, ενώ προηγουμένως έχουμε πάρει δείγμα 10 mL βορικού οξέος, καθώς βάζουμε 2-3 σταγόνες NaOH κανονικότητας 6N για τη δημιουργία αλκαλικών συνθηκών και τοποθετούμε το δείγμα σε ένα ειδικό κύλινδρο. Ύστερα πραγματοποιείται η απόσταξη του δείγματος που δημιουργήσαμε προηγουμένως σε συσκευή απόσταξης αμμωνίας τύπου BUCHI K-314 έως 75 mL. Τέλος, λαμβάνοντας το αποσταγμένο δείγμα κάνουμε αραιώση προσθέτοντας αντιδραστήριο Nessler ποσότητας 2 mL, το ανακινούμε και παραμένει ακίνητο για 10 λεπτά με σκοπό τη δημιουργία κίτρινου χρώματος και μετράμε τελικά τη συγκέντρωση της αμμωνίας με το φασματοφωτόμετρο με μήκος κύματος στα 410nm.



Εικόνα 3.19: Πειράματα αμμωνίας και TKN

3.4.11 Αρχή λειτουργίας αέριου χρωματογράφου

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

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

Η αέρια χρωματογραφία κατανομής βασίζεται στη θεωρία πλακών, σύμφωνα με την οποία, η κίνηση μιας ουσίας μέσα από τη χρωματογραφική στήλη θεωρείται ως μετακίνηση μέσω διαδοχικών ζωνών εξισορρόπησης, που ονομάζονται θεωρητικές πλάκες. Μία θεωρητική πλάκα αποτελεί τον απαιτούμενο όγκο της στήλης, ώστε μέσα σε αυτόν να μπορεί να αποκατασταθεί η ισορροπία μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης. Η ισορροπία αυτή περιγράφεται από τον συντελεστή κατανομής:

$$K=C_S/C_M$$

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

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

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

Φέρον Αέριο. Αποτελεί την κινητή φάση και πρέπει να είναι χημικά αδρανές έναντι του υλικού κατασκευής του μηχανήματος, του πληρωτικού υγρού της στήλης και των προς διαχωρισμό ουσιών. Η επιλογή του φέροντος αερίου γίνεται κυρίως βάσει του τύπου του ανιχνευτή, γιατί πρέπει να διαφέρει από τις διαχωριζόμενες ουσίες ως προς τουλάχιστον μία ιδιότητα, όπως τη θερμική αγωγιμότητα ή την πυκνότητα στην οποία βασίζεται η λειτουργία του ανιχνευτή. Συνήθως χρησιμοποιούνται He, N₂, Ar, H₂, CO₂ με προτιμότερο το He, λόγω της μεγάλης θερμικής αγωγιμότητάς του και της μικρής πυκνότητας, που επιτρέπει τη χρησιμοποίηση μεγαλύτερων ταχυτήτων ροής αερίου, με αντίστοιχη μείωση του χρόνου αναλύσεως. Το φέρον αέριο μεταφέρεται από τη φιάλη όπου

βρίσκεται σε πίεση 100-200 atm, μέσω ενός ρυθμιστή (μειωτήρα) πίεσεως, ο οποίος με τη βοήθεια ενδιάμεσων θαλάμων μειώνει δραστικά την πίεση στις 1 με 2 atm. Ένα ροόμετρο μέσα από το οποίο διέρχεται το αέριο μετράει με μεγάλη ακρίβεια την ταχύτητά του.

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

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

Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας. Ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID, Flame Ionization Detector) βασίζει τη λειτουργία του στο γεγονός ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα (εξαιτίας του ιονισμού) ενός αερίου είναι ανάλογη της

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

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

Υλικά:

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

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

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

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

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

Πίνακας 3.4: Προστιθέμενες μάζες μεθανίου για Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1 Εισαγωγή

Οι εργαστηριακοί χωνευτές, λειτούργησαν, όπως περιγράφηκαν αναλυτικά παραπάνω από 19/4/2011 έως 05/8/2011. Η εργαστηριακή διάταξη αποτελούταν από τρεις μονοβάθμιους αναερόβιους χωνευτές, οι οποίοι ήταν σε μεσόφιλες συνθήκες (35 ° C) με χρόνο παραμονής 15 ημέρες. Στους δύο εξ αυτών γινόταν πρόσθεση λιπών για τη διερεύνηση της επίδρασης της οργανικής φόρτισης (M_{60} , M_{60+}) στην απόδοση της χώνευσης ενώ ο τρίτος χωνευτής χρησίμευε ως σύστημα ελέγχου της διαδικασίας. Πιο συγκεκριμένα τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των χωνευτών ήταν τα εξής:

- Μεσόφιλος χωνευτής ελέγχου με αναλογία ιλύος λιπών 100:0 σε πτητικά στερεά, με οργανική φόρτιση 2,00 gVS/L*d
- Μεσόφιλος χωνευτής ελέγχου με αναλογία ιλύος λιπών 40:60 και οργανική φόρτιση 3,67 gVS/L*d
- Μεσόφιλος χωνευτής ελέγχου με αναλογία ιλύος λιπών 40:60 και οργανική φόρτιση 4,50 gVS/L*d. Στον ίδιο χωνευτή, στη δεύτερη φάση που αναφέρθηκε στο τρίτο κεφάλαιο, προστέθηκε σίδηρος (Fe) συγκέντρωσης 100 mg/L.

Σε ό, τι αφορά τη σταθεροποίηση της διαδικασίας, δεν απαιτήθηκε χρονικό διάστημα σταθεροποίησης των λειτουργικών συνθηκών, διότι η διαδικασία αποτέλεσε συνέχεια των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν από τον Αβραμίδη Χ..

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

χαρακτηριστικά της αφυδατωσιμότητας της λύος για κάθε εργαστηριακό χωνευτή.

4.2 Χαρακτηριστικά υποστρώματος των συστημάτων

Το υπόστρωμα παρασκευαζόταν από παχυμένη λύ και λίπη τα οποία παραλαμβάνονταν σε εβδομαδιαία βάση από τις εγκαταστάσεις της Ψυττάλειας. Η παχυμένη λύς αποτελούσε μίγμα πρωτοβάθμιας και δευτερόβαθμιας λύος σε αναλογία 1:1. Οι οργανικές φορτίσεις σε κάθε χωνευτή διατηρούνταν σταθερές (2,00 g VS/L*d για M_C, 3,67 g VS/L*d για τον M₆₀, και 4,50 g VS/L*d για τον M₆₀₊) και ανάλογα με τις μετρήσεις των πτητικών στερεών των λιπών και της παχυμένης λύος προέκυπταν οι ποσότητες που έπρεπε να προστεθούν από το κάθε υλικό (συμπεριλαμβανομένου του νερού οπότε ήταν απαραίτητο να αραιωθεί το μίγμα) για να επιτευχθούν οι επιθυμητές οργανικές φορτίσεις και τα προερχόμενα από λίπη πτητικά να βρίσκονται στη σωστή αναλογία. Έτσι παρασκευάζονται τρία υποστρώματα (Feed C, Feed 60, Feed 60+). Στον παρακάτω πίνακα δίνονται ο μέσος όρος και η διακύμανσή του σε διάστημα εμπιστοσύνης 95% των ποιοτικών χαρακτηριστικών του δείγματος.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων των τριών χωνευτ

Χαρακτηριστικά	Feed					
	FeedC		Feed ₆₀		Feed ₆₀₊	
	M.O.	Σφάλμα	M.O.	Σφάλμα	M.O.	Σφάλμα
Ολικά στερεά (mg/L)	34750	1184	63707	1585	68442	2199
Πτητικά στερεά (mg/L)	26983	524	53000	1113	56192	1586
Ολικό COD (mg/L)	49481	6763	118912	9014	122680	9082
Διαλυτό COD (mg/L)	5239	1311	4790	843	6007	992
% sol/tot COD	10,58		4,02		5,69	
Alk (mg/L)	4200	392	4800	0	4371	311
Δυναμικό Αφρισμού (mL)	325	115	530	0	448	78
Σταθερότητα Αφρισμού (s)	804	154	230	14	613	212

4.3 Εποπτική παρουσίαση γενικών αποτελεσμάτων

Ο πίνακας που ακολουθεί δίνει συνοπτικά τα αποτελέσματα της μελέτης των αναερόβιων συστημάτων.

Πίνακας 4.2: Γενικά αποτελέσματα

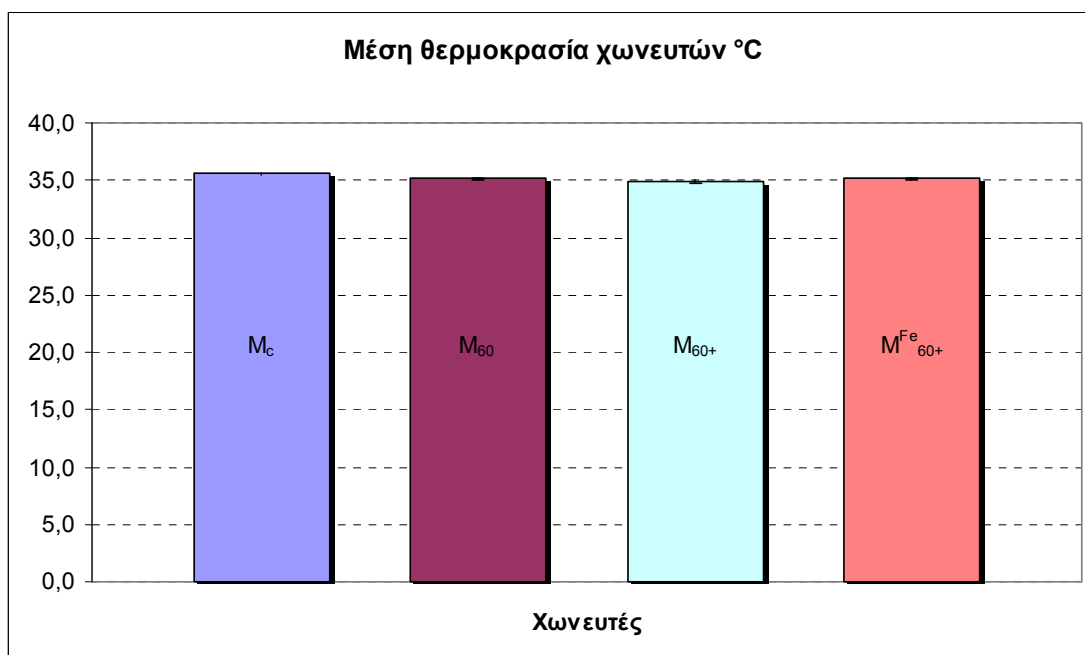
Χαρακτηριστικά	Χωνευτές							
	M _c		M ₆₀		M ₆₀₊		M ₆₀₊ ^{Fe}	
	M.O.	Σφάλμα	M.O.	Σφάλμα	M.O.	Σφάλμα	M.O.	Σφάλμα
Θερμοκρασία	35,4	0,1	35,1	0,1	34,9	0,1	35,1	0,1
pH	7,33	0,01	7,20	0,01	6,90	0,05	6,89	0,18
Παραγωγή βιοαερίου (cm ³ /h)	106,3	5,9	335,2	17,3	40,1	7,2	12,8	4,7
Ολικά στερεά (mg/L)	24799	420	29083	573	50903	2906	52269	2863
Πτητικά στερεά (mg/L)	14887	228	19653	300	38963	2420	39288	2218
% καταστροφή VS	44,26	1,50	62,70	1,34	32,69	4,02	29,94	3,79
Biogas/VSR (m ³ /kg VS _{red})	1,04	0,08	1,20	0,08	0,25	0,05	0,09	0,04
Biogas/VSin (m ³ /kg VS _{in})	0,47	0,02	0,76	0,01	0,08	0,01	0,03	0,01
Ολικό COD (mg/L)	23680	3506	19915	3316	54220	1883	80876	9122
% Reduction tot COD	62,70	6,40	76,10	7,10	44,90	8,90	43,20	5,40
Διαλυτό COD (mg/L)	513	131	657	123	6141	513	3929	1367
% Reduction sol COD	90,2	0,7	85,9	0,7				
% sol/tot COD	2,17		3,30		11,33		4,86	
Biogas/COD _{in} (m ³ /kg COD _{in})	0,23	0,04	0,35	0,04	0,04	0,01	0,01	0,01
Biogas/COD _{red} (m ³ /kg COD _{red})	0,38	0,10	0,43	0,06	0,09	0,04	0,03	0,01
VFAs (mg/L)	639	92	843	86	2885	250	2652	361
Alk (mg/L)	7425	748	5700	1247	9400	1694	6000	416
VFAs/alk	0,07	0,01	0,14	0	0,27	0,02	0,43	0,06
CST (s)	116,5						81,6	
Δυναμικό Αφρισμού (mL)	427	50	415	49	480	14	483	14
Σταθερότητα αφρισμού (s)	209	63	263	115	299	57	540	96

4.4 Θερμοκρασία

Η μέση θερμοκρασία λειτουργίας των χωνευτών και η διακύμανσή της σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης φαίνονται στον πίνακα 4.3 και στο διάγραμμα 4.1.

Πίνακας 4.3: Μέση θερμοκρασία χωνευτών

Χωνευτής	Μέση Θερμοκρασία (°C)
M_c	35,4±0,1
M_{60}	35,1±0,1
M_{60+}	34,9±0,1
M_{60+}^{Fe}	35,1±0,1



Διάγραμμα 4.1: Μέση θερμοκρασία χωνευτών

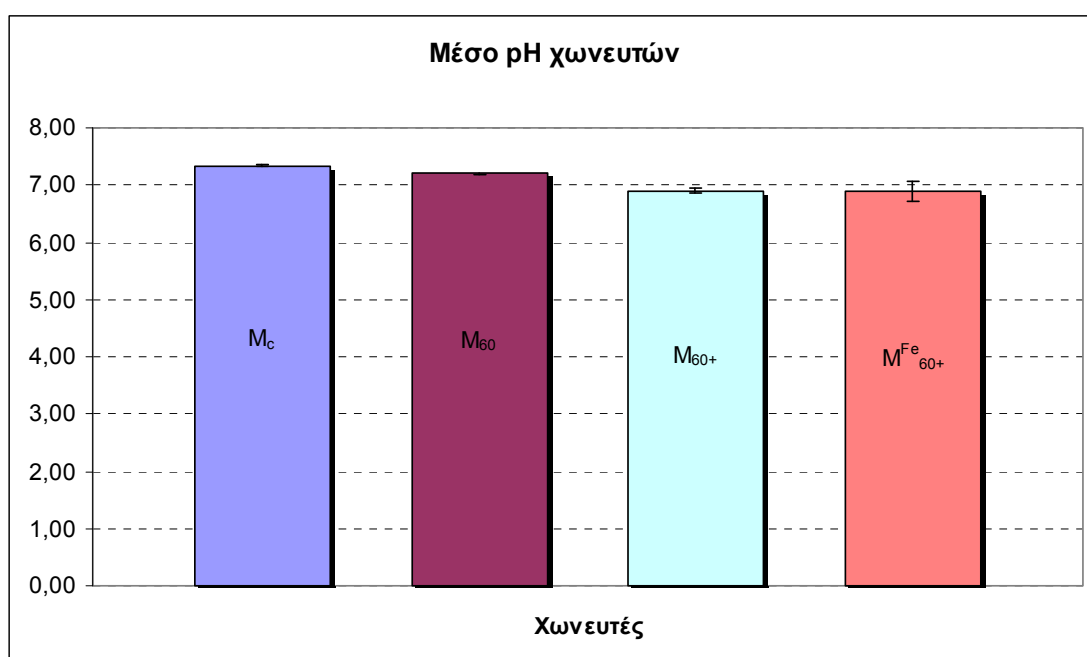
Από το διάγραμμα φαίνεται ότι οι θερμοκρασίες των τριών συστημάτων παρέμειναν σταθερές σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων με μικρές μεταβολές βοηθώντας την καλή λειτουργία των τριών συστημάτων.

4.5 pH

Το μέσο pH των χωνευτών και η διακύμανσή του σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης φαίνονται στον πίνακα 4.4 και στο διάγραμμα 4.2.

Πίνακας 4.4: Μέσο pH χωνευτών

Χωνευτής	Μέσο pH
M_c	$7,33 \pm 0,01$
M_{60}	$7,20 \pm 0,01$
M_{60+}	$6,90 \pm 0,05$
M_{60+}^{Fe}	$6,89 \pm 0,18$



Διάγραμμα 4.2: Μέσο pH χωνευτών

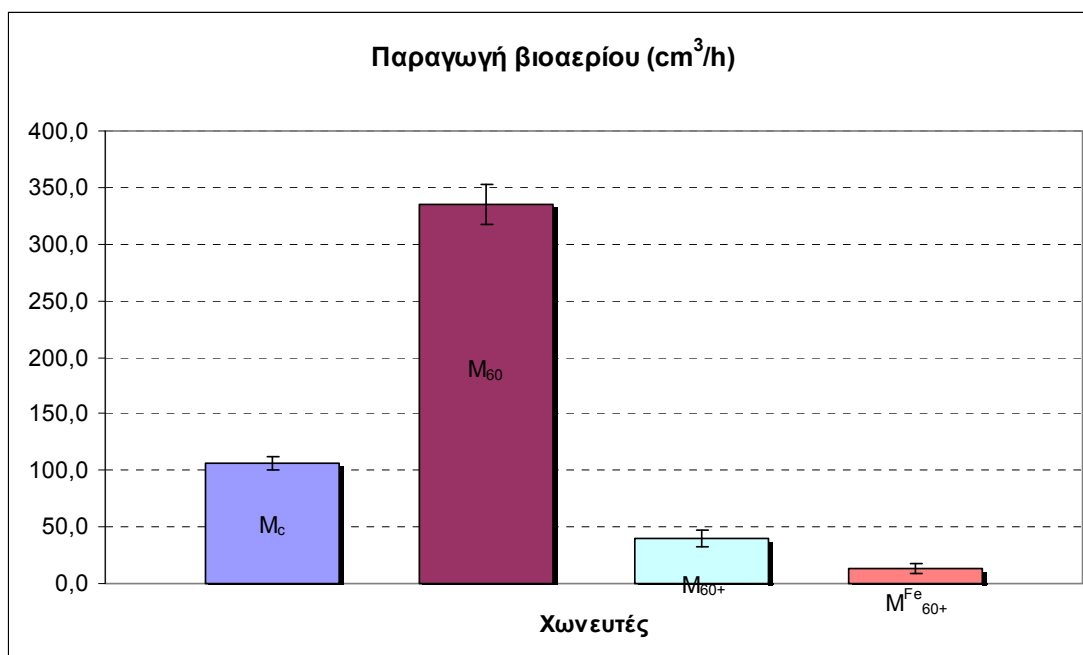
Το pH, σε γενικές γραμμές κυμάνθηκε μεταξύ 6,89 και 7,33 δηλαδή εντός των επιθυμητών ορίων (6,5-8). Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, αν και δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τριών χωνευτών, το pH μειώνεται παράλληλα με την αύξηση της οργανικής φόρτισης, ενώ διατηρείται η αναλογία λιπών στους χωνευτές. Επίσης παρατηρείται, ένα ασταθές περιβάλλον, για τη σωστή λειτουργία της χώνευσης, που έχει δημιουργηθεί στο χωνευτή M_{60+}^{Fe} . Λόγω της αστάθειας του συγκεκριμένου χωνευτή προστέθηκε μικρή ποσότητα οξειδίου του ασβεστίου (CaO), για τη σταθεροποίηση της τιμής του pH. Η φόρτιση αυτού του χωνευτή με τόσο υψηλή οργανική φόρτιση δεν επέτρεψε τη σταδιακή προσαρμογή του, σε αντίθεση με τους άλλους χωνευτές. Όπως αναφέρθηκε στην υποενότητα 2.6.7.2, τροφοδοτώντας το σύστημα σε υψηλή οργανική φόρτιση καταλήγει σε χαμηλή απόδοση βιοαερίου, εξαιτίας της συσσώρευσης μεγάλης ποσότητας λιπαρών οξέων στο χωνευτή. Το γεγονός αυτό συμβάλλει στην τελική πτώση στο pH και θεωρείται γενικά ο κύριος λόγος της τοξικότητας. Έτσι είναι αναμενόμενο ότι οι χωνευτές M_c και ο M_{60} έχουν υψηλότερο pH από τους M_{60+} M_{60+}^{Fe} τα οποία συμφωνούν και με τα αποτελέσματα των πτητικών λιπαρών οξέων.

4.6 Παραγωγή βιοαερίου

Η μέση ωριαία παραγωγή βιοαερίου των χωνευτών και η διακύμανσή της σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης φαίνονται στον πίνακα 4.5 και στο διάγραμμα 4.3.

Πίνακας 4.5: Μέση ωριαία παραγωγή βιοαερίου χωνευτών

Χωνευτής	Μέση ωριαία παραγωγή βιοαερίου (cm ³ /h)
M_c	106,3±5,9
M_{60}	335,2±17,3
M_{60+}	40,1±7,2
M_{60+}^{Fe}	12,8±4,7

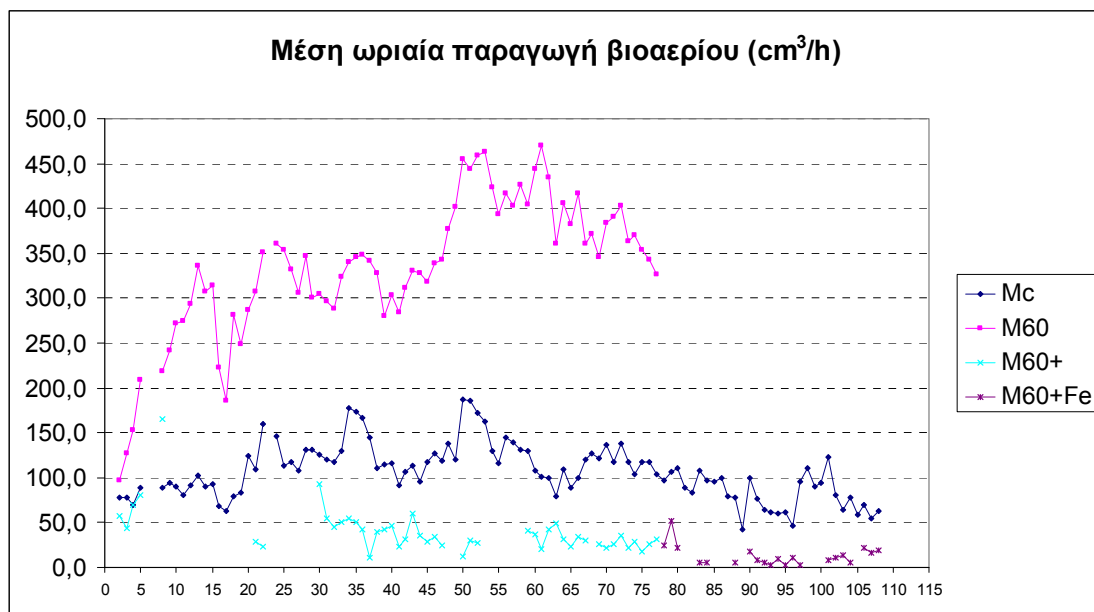


Διάγραμμα 4.3: Μέση ωριαία παραγωγή βιοαερίου χωνευτών

Με βάση το διάγραμμα και τον πίνακα, οι υψηλότερες ωριαίες τιμές παραγόμενου βιοαερίου εμφανίζονται στο χωνευτή M₆₀, ο οποίος υπερέρχει σαφώς έναντι των άλλων δύο χωνευτών. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την καταλληλότητα των λιπών ως υπόστρωμα των αναερόβιων χωνευτών. Επίσης, παραβάλλοντας στοιχεία από τη διπλωματική εργασία του Αβραμίδη Χ.(2011) για το χωνευτή M₂₀ δηλαδή αναλογία ιλύος/λιπών 80:20 σε kg πτητικών στερεών με οργανική φόρτιση 2,00 gVS/L*d και συγκρίνοντάς τον με τους χωνευτές της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παρατηρούμε ότι η ποσοστιαία αύξηση της ωριαίας παραγωγής βιοαερίου έναντι του χωνευτή ελέγχου M_c είναι μόλις 15% για τον M₂₀. Παρατηρούμε, λοιπόν, πως, συγκρίνοντας τους χωνευτές M₆₀ και M₆₀₊ που έχουν οργανική φόρτιση 3,67 gVSfeed/L*d και 4,50 gVSfeed/L*d, για αύξηση της οργανικής φόρτισης κατά 23% οδηγεί σε ποσοστιαία μείωση του ωριαίου παραγόμενου βιοαερίου κατά 82%.

Τέλος, η αναερόβια λειτουργία του χωνευτή M₆₀₊ (στην πρώτη φάση) και του χωνευτή με την ίδια οργανική φόρτιση αλλά με προσθήκη χλωριούχου σιδήρου FeCl₃ συγκέντρωσης 100 mg/L) έχει υποστεί αναχαίτιση κατά τα φαινόμενα, καθώς αποδίδει μόνο το 34,4% και το 12% στην πρώτη φάση, το 11% και το 4% στη δεύτερη φάση, της απόδοσης του M₆₀ και του M_c, αντίστοιχα. Αξίζει να

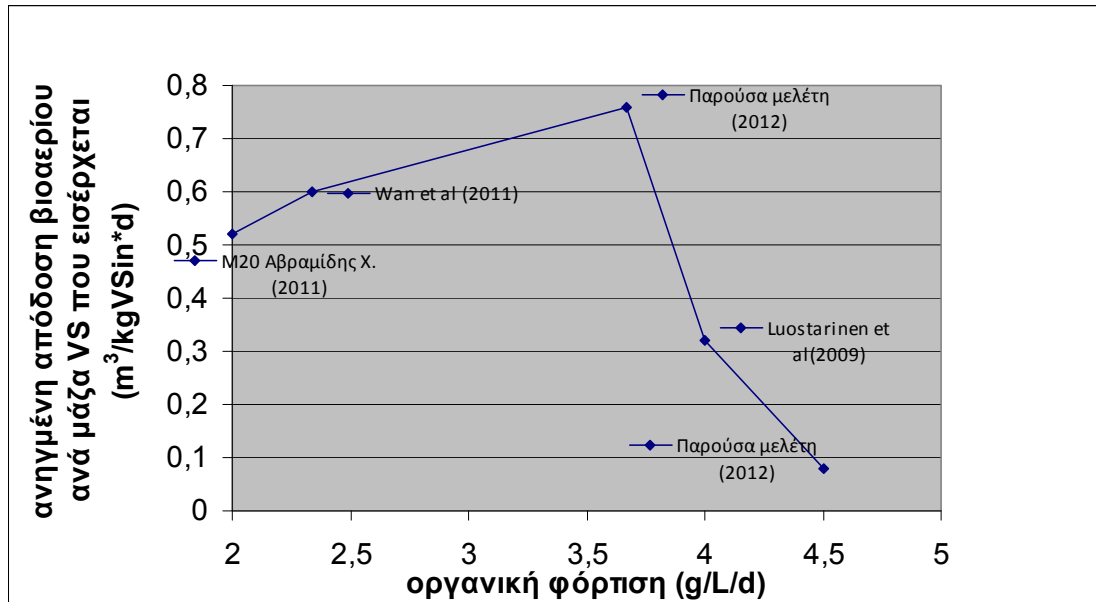
σημειωθεί, ότι σύμφωνα με την υποενότητα 2.8 οι D.J. Hoban et al έδειξαν ότι κατά τις πρώτες μέρες της αναερόβιας χώνευσης η προσθήκη του σιδήρου συνέβαλε αποφασιστικά στην αύξηση της βιομάζας, όμως λόγω της μείωσης του ρυθμού κατανάλωσης του οξικού οξέος σε μεθάνιο αποδείχτηκε ότι ο σίδηρος αποτελούσε περιοριστικό παράγοντα ανάπτυξης .



Διάγραμμα 4.4: Μέση ωριαία παραγωγή βιοαερίου χωνευτών κατά τις ημέρες που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις

Στο διάγραμμα 4.4 παρουσιάζεται η μέση ωριαία παραγωγή του βιοαερίου τις ημέρες που πραγματοποιήθηκε. Επιπρόσθετα, παρουσιάζεται το διάγραμμα της ανηγμένης απόδοσης βιοαερίου σε συνάρτηση με την οργανική φόρτιση με δεδομένα τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας και των δημοσιεύσεων που αναφέρονται στην επόμενη παράγραφο. Από το διάγραμμα 4.4 πρέπει να αποσαφηνιστεί ότι οι χωνευτές και κυρίως οι χωνευτές με λίπη δεν χρειάστηκαν να παρουσιάσουν την αναμενόμενη φάση εγκλιματισμού στα λίπη, διότι τα πειράματα αυτά στους συγκεκριμένους αναερόβιους χωνευτές αποτελούν συνέχεια των πειραμάτων που είχαν πραγματοποιηθεί από το μεταπτυχιακό φοιτητή Αβραμίδη Χ., αφού είχαν εγκλιματιστεί ήδη οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί. Επιπρόσθετα, μπορεί να παρατηρηθεί κατά τη δέκατη πέμπτη ημέρα αναχαίτιση στον M₆₀, αλλά αυξάνει η ωριαία παραγωγή βιοαερίου.

Επίσης, για το χωνευτή με τη μεγαλύτερη οργανική φόρτιση τόσο στην πρώτη όσο και στη δεύτερη φάση, η αναχαίτιση επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη μέση ωριαία παραγωγή βιοαερίου.



Διάγραμμα 4.5: Παρουσίαση της ανηγμένης απόδοσης βιοαερίου σε συνάρτηση με την οργανική φόρτιση βάσει πειραματικών μετρήσεων

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για την παρούσα διπλωματική εργασία συγκρίνονται με αυτά της δημοσίευσης των Luostarinen *et al* (2009), κατά την οποία για παρόμοια αναλογία ιλύος λιπών (45:55) είχαν 254 cm³/hr βιοαερίου με οργανική φόρτιση 3,99 g/L/d. Επίσης, συγκρίνονται με αυτά της δημοσίευσης των Wan *et al.* (2011) κατά την οποία για παρόμοια αναλογία ιλύος λιπών (36:64) είχαν 173,9 cm³/hr βιοαερίου με οργανική φόρτιση 2,34 g/L/d και με προσθήκη μικροθρεπτικών με ίδια οργανική φόρτιση και είχαν 1,67 cm³/hr βιοαερίου, γεγονός που επαληθεύει φθίνουσα απόδοση βιοαερίου της αναερόβιας χώνευσης αυξανόμενης της οργανικής φόρτισης, που οφείλεται στη συσσώρευση λιπαρών οξέων που είναι ανασταλτικές ουσίες. Επιπρόσθετα, όλα τα παραπάνω αποτελέσματα συγκρίνονται με τα αποτελέσματα του μεταπτυχιακού φοιτητή Αβραμίδα Χ. με διαφορετική αναλογία ιλύος λιπών (80:20), όπου παρατηρούμε ότι για μειωμένη οργανική φόρτιση και μειωμένη αναλογία ιλύος λιπών συνεπάγεται μειωμένη ανηγμένη απόδοση βιοαερίου, το οποίο οφείλεται στη μειωμένη αναλογία ιλύος λιπών από το χωνευτή ελέγχου.

Τέλος, φαίνεται ότι υπάρχει μία βέλτιστη τιμή οργανικής φόρτισης για χωνευτές με αναλογία 40:60.

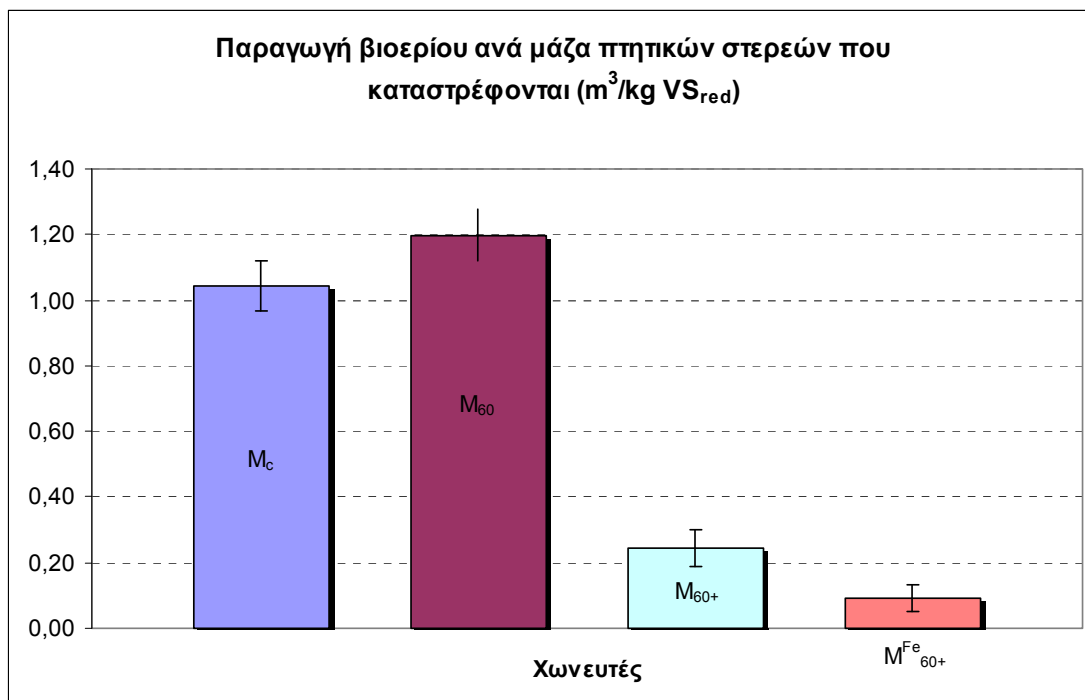
Πίνακας 4.6: Παρουσίαση πειραματικών μετρήσεων

Έρευνα	Οργανική φόρτιση (g/L*d)	Ανηγμένη απόδοση βιοαερίου (m ³ /kgVS _{in} *d)	Καταστροφή πτητικών στερεών (%)	Παραγωγή βιοαερίου (cm ³ /h)
Παρούσα μελέτη	3,67	0,76	63	335,2
Παρούσα μελέτη	4,50	0,08	33	20,1
Luostarinen et al (2009)	4,00	0.32	72	254
Wan et al (2011)	2,34	0,60	57	174

Στον πίνακα που ακολουθεί, φαίνεται η παραγωγή βιοαερίου ανά kg πτητικών στερεών που καταστρέφονται και η στατιστική επεξεργασία της σε 95% διάστημα και στη συνέχεια οι τιμές απεικονίζονται γραφικά.

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

Χωνευτής	Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά kg πτητικών στερεών που καταστρέφονται (m ³ /kg VS _{red})
M _c	1,04±0,08
M ₆₀	1,20±0,08
M ₆₀₊	0,25±0,05
M ₆₀₊ ^{Fe}	0,09±0,04



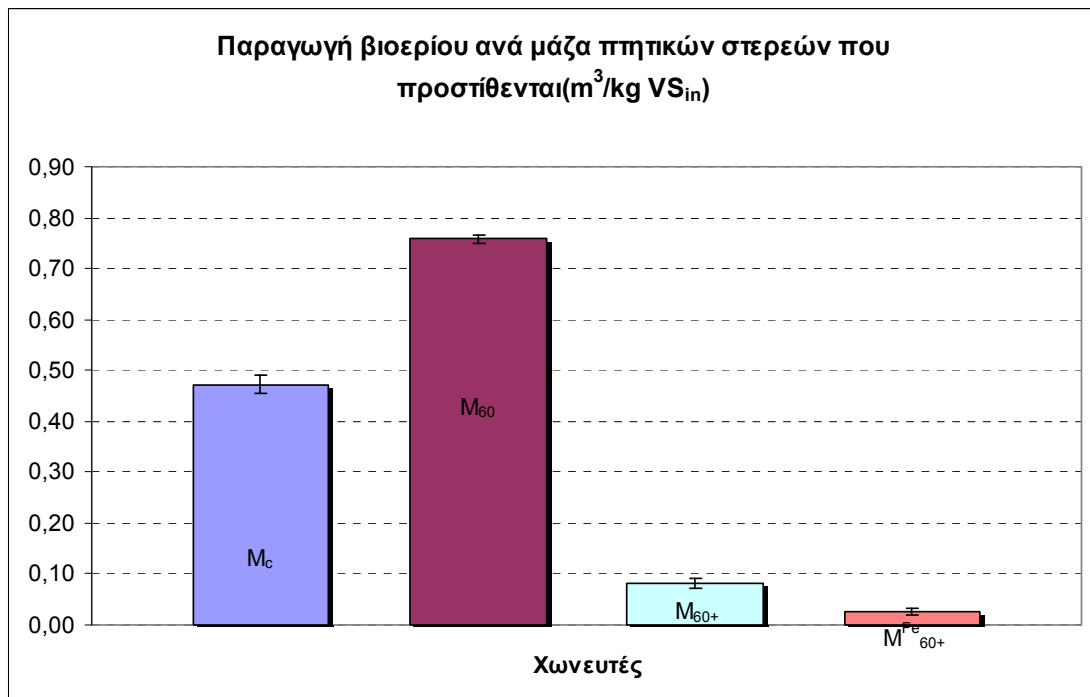
Διάγραμμα 4.6: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά kg πτητικών στερεών που καταστρέφονται

Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η παραγωγή βιοαερίου ανά μονάδα μάζας πτητικών στερεών που καταστρέφονται είναι μεγαλύτερη στον M_{60} , ενώ στους άλλους δύο χωνευτές (M_{60+} , M_{60+}^{Fe}) είναι ελάχιστα αυξημένη στον πρώτο. Ο τέταρτος χωνευτής χαρακτηρίζεται από, πρακτικά, πολύ μικρή παραγωγή βιοαερίου ανά μονάδα μάζας πτητικών στερεών που καταστρέφονται. Είναι πιθανόν στην περίπτωση του M_{60+}^{Fe} , η προσθήκη του σιδήρου δεν βελτιώνει την παραγωγή βιοαερίου.

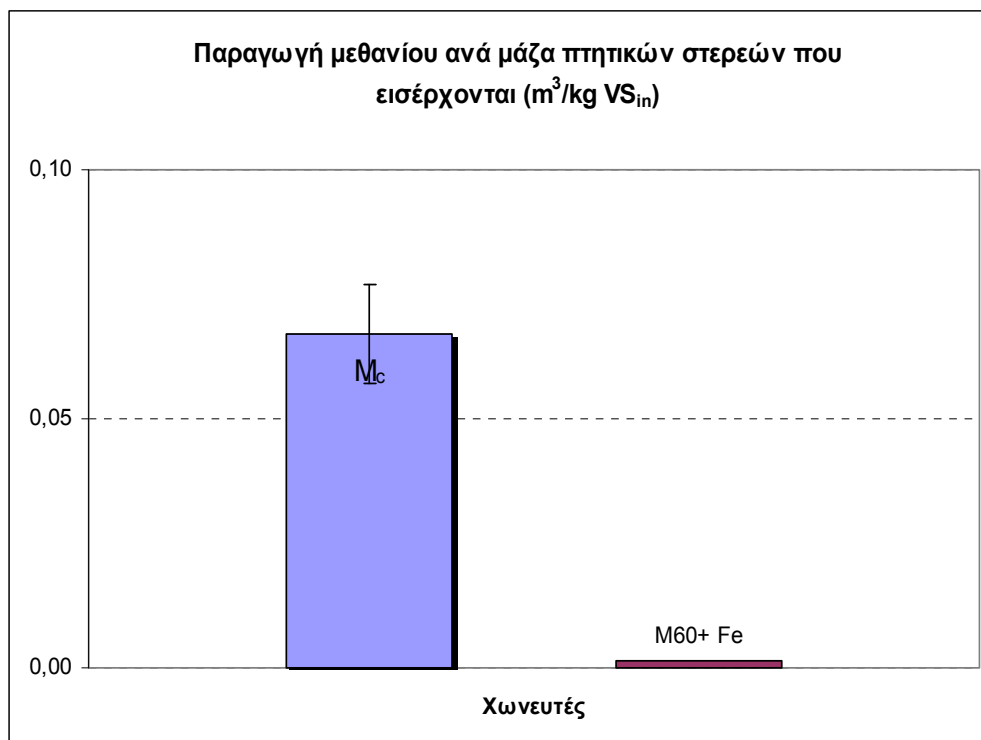
Κάποιες ακόμα παράμετροι, οι οποίες βοηθούν στο σχηματισμό μίας πιο σαφούς εικόνας για την απόδοση του συστήματος στην παραγωγή βιοαερίου, είναι η παραγωγή βιοαερίου ανά VS που εισέρχονται στο σύστημα από το υπόστρωμα, η παραγωγή βιοαερίου ανά COD που εισέρχεται και η παραγωγή βιοαερίου ανά COD που καταστρέφεται. Τα αποτελέσματα αυτών των παραμέτρων παρουσιάζονται στους επόμενους πίνακες και απεικονίζονται στα γραφήματα που ακολουθούν.

Πίνακας 4.8: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά kg πτητικών στερεών που προστίθενται

Χωνευτής	Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά kg προστιθέμενων πτητικών στερεών ($m^3/kg VS_{in}$)
M_c	$0,47 \pm 0,02$
M_{60}	$0,76 \pm 0,01$
M_{60+}	$0,08 \pm 0,01$
M_{60+}^{Fe}	$0,03 \pm 0,01$



Διάγραμμα 4.7: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά kg πτητικών στερεών που προστίθενται

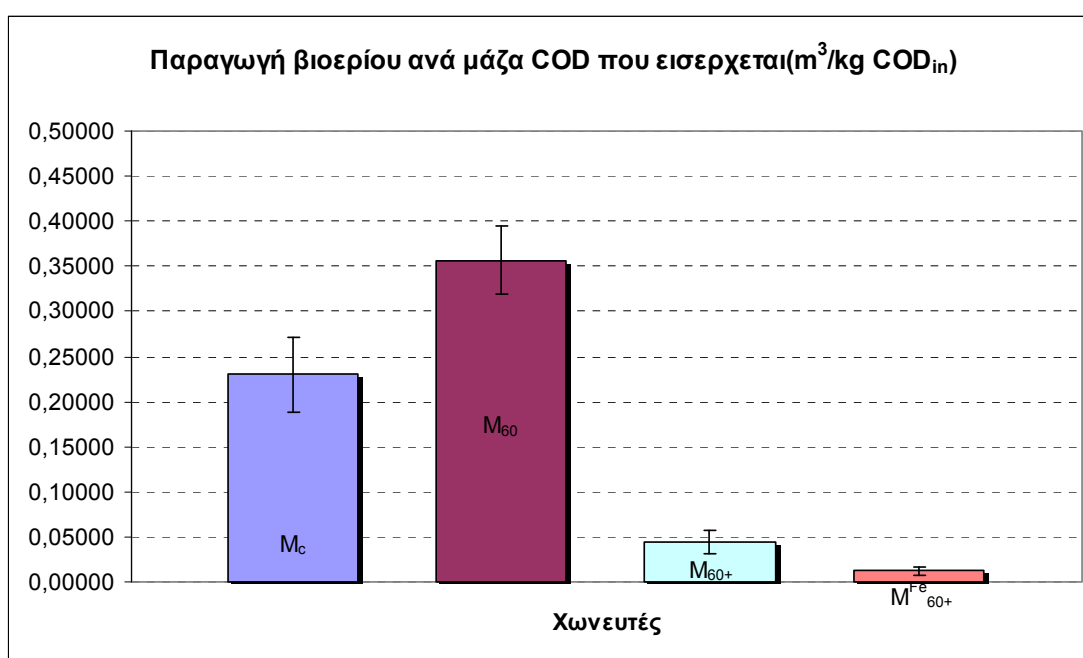


Διάγραμμα 4.8: Παραγωγή μεθανίου ανά kg πτητικών στερεών που προστίθενται

Το δυναμικό παραγωγής βιοαερίου για τις τέσσερις πειραματικές διατάξεις ήταν 0,47 (M_c), 0,76 (M_{60}), και 0,08 (M_{60+} -πρώτη φάση), 0,03 (M_{60+}^{Fe} - δεύτερη φάση) m^3/kg προστιθέμενων VS. Όπως φαίνεται η προσθήκη λιπών στο υπόστρωμα είναι σε θέση να οδηγήσει σε ικανοποιητική αύξηση στην παραγωγή βιοαερίου. Όμως οι υψηλές οργανικές φορτίσεις καταλήγουν σε χαμηλή απόδοση βιοαερίου εξαιτίας της συσσώρευσης των λιπαρών οξέων όπως τονίζεται στην υποενότητα 2.6.7.2, , γεγονός που επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων των λιπαρών οξέων.

Πίνακας 4.9: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά COD που προστίθεται

Χωνευτής	Μέση Παραγωγή βιοαερίου ανά μάζα COD που εισέρχεται ($\text{m}^3/\text{kg COD}_{\text{in}}$)
M_c	$0,23 \pm 0,04$
M_{60}	$0,35 \pm 0,04$
M_{60+}	$0,04 \pm 0,01$
M_{60+}^{Fe}	$0,01 \pm 0,01$

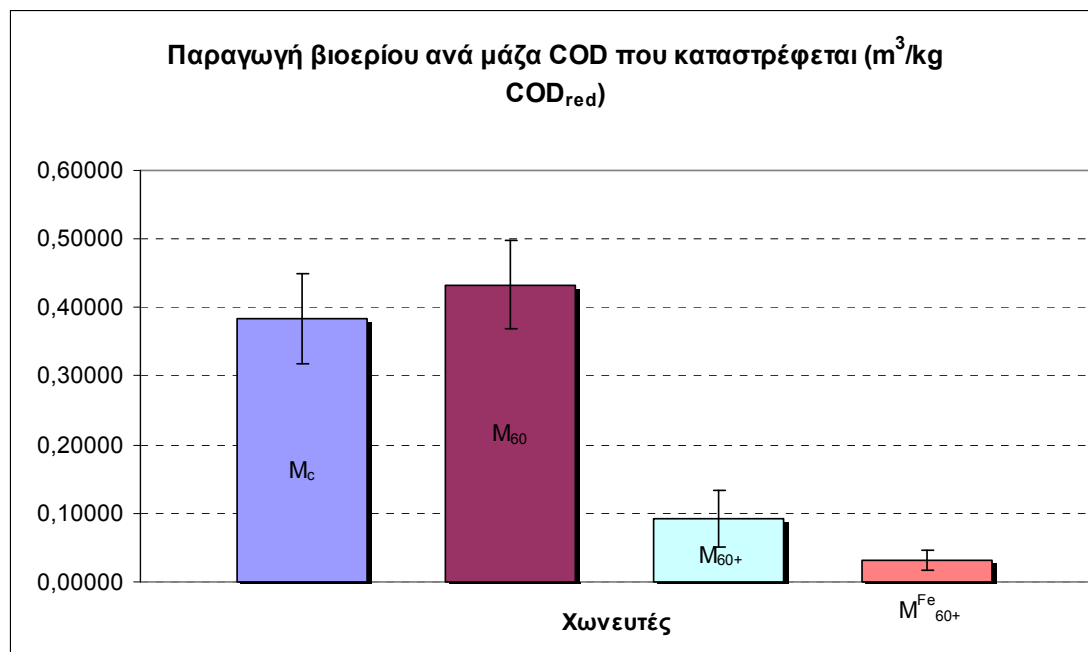


Διάγραμμα 4.9: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά COD που προστίθεται

Τα αποτελέσματα της παραγωγής βιοαερίου, ανηγμένης σε μάζα εισερχόμενου COD, αναδεικνύουν για μία ακόμη φορά το μεγάλο δυναμικό που έχουν τα υποστρώματα. Παρατηρούμε, επίσης, πως με την αύξηση της οργανικής φόρτισης σημειώνεται μείωση του δυναμικού παραγωγής του βιοαερίου.

Πίνακας 4.10: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά COD που προστίθεται

Χωνευτής	Μέση Παραγωγή βιοαερίου ανά μάζα COD που καταστρέφεται ($\text{m}^3/\text{kg COD}_{\text{out}}$)
M_c	$0,38 \pm 0,10$
M_{60}	$0,43 \pm 0,06$
M_{60+}	$0,09 \pm 0,04$
M_{60+}^{Fe}	$0,03 \pm 0,01$



Διάγραμμα 4.10: Μέση παραγωγή βιοαερίου ανά COD που προστίθεται

Παρατηρείται και πάλι η υπεροχή του M_{60} έναντι των άλλων χωνευτών στο δυναμικό παραγωγής μεθανίου. Παρατηρούμε πως ο M_{20} (πρβλ. διπλωματική εργασία μεταπτυχιακού φοιτητή Αβραμίδη Χ., $0,47 \pm 0,10 \text{ m}^3/\text{kg COD}$) υπερτερεί ελάχιστα συγκρινόμενος με το χωνευτή ελέγχου στην απόδοση παραγωγής βιοαερίου. Παρά το γεγονός αυτό, γίνεται αντιληπτή από τα διαγράμματα η ευνοϊκή επιρροή της προσθήκης λιπών (60% στο σύνολο των VS) και της μέσης οργανικής φόρτισης ($3,67 \text{ gVS}/\text{L} \cdot \text{d}$) στην απόδοση του αναερόβιου συστήματος, καθώς ταυτόχρονη αύξηση της οργανικής φόρτισης καταλήγει σε χαμηλή

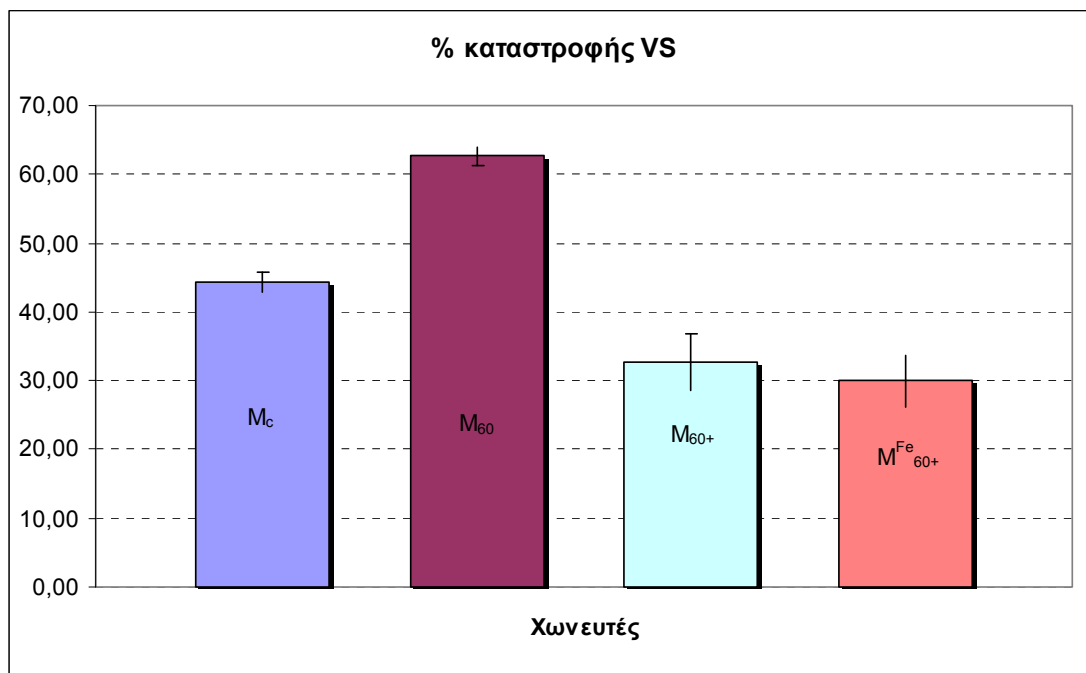
απόδοση βιοαερίου, εν προκειμένω χαμηλή παραγωγή βιοαερίου ανά μάζα COD που καταστρέφεται.

4.7 Καταστροφή πτητικών στερεών

Η καταστροφή των πτητικών στερεών είναι βασικό κριτήριο για την απόδοση της αναερόβιας χώνευσης. Τα αποτελέσματα από τα διαφορετικά εργαστηριακά συστήματα, καθώς και η στατιστική τους επεξεργασία σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης φαίνονται στον επόμενο πίνακα και ακολουθεί η γραφική τους παράσταση.

Πίνακας 4.11: Ποσοστό καταστροφής VS

Χωνευτής	Μέσο ποσοστό καταστροφής πτητικών στερεών (% VS)
M_c	44,26±1,50
M_{60}	62,70±1,34
M_{60+}	32,69±4,02
M_{60+}^{Fe}	29,94±3,79



Διάγραμμα 4.11: Ποσοστό καταστροφής VS

Οι διαφορές μεταξύ των τριών χωνευτών (M_c , M_{60} , M_{60+}), σε ό, τι αφορά το ποσοστό καταστροφής πτητικών στερεών μεταβάλλονται σε σημαντικό βαθμό, όπως φαίνεται στο διάγραμμα. Πιο συγκεκριμένα, όσο για τη σύγκριση της καταστροφής των πτητικών στερεών για τους χωνευτές M_{60} και M_{60+} , η απόδοση του M_{60+} εμφανίζεται μειωμένη σε σχέση με τα αποτελέσματα που έδωσε αναφορικά με την παραγωγή βιοαερίου. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην αυξημένη οργανική φόρτιση του συγκεκριμένου χωνευτή, δηλαδή εισέρχονται περισσότερα πτητικά στερεά, οπότε είναι λογικό το ποσοστό μείωσης να είναι μικρότερο. Επίσης, η απόδοση του M_{60} εμφανίζεται αυξημένη σε σχέση με τα αποτελέσματα που έδωσε αναφορικά σε ό,τι αφορά την απόδοση του χωνευτή M_{20} (πρβλ. διπλωματική εργασία μεταπτυχιακού φοιτητή Αβραμίδα Χ., $58,85 \pm 4,83$ %VS).

Τα ποσοστά καταστροφής και για τους τρεις χωνευτές, κυμαίνονται εντός των ορίων που θέτει η βιβλιογραφία για τη χώνευση μίγματος πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος (30-60%) αν και οι δύο χωνευτές M_{60} και M_{60+} , λαμβάνοντας υπόψη το διάστημα εμπιστοσύνης, μπορούν να αποδώσουν και καλύτερα.

Σε ό, τι αφορά τον χωνευτή M_{60+}^{Fe} στη δεύτερη φάση (προσθήκη μικροθρεπτικών και πιο συγκεκριμένα χλωριούχου σιδήρου $FeCl_3$ συγκέντρωσης 100 mg/L) κατέληξε στη χαμηλότερη καταστροφή πτητικών στερεών (29,9%).

Το αποτέλεσμα για τον M_{60} συμβαδίζει με το αποτέλεσμα των Wan *et al.*, (2011), οι οποίοι για οργανική φόρτιση 2,34 g/L/d και παρόμοια αναλογία ιλύος λιπών (προσθήκη 64% VS λιπών), είχαν απόδοση 57% στην καταστροφή των πτητικών στερεών, καθώς το αποτέλεσμα των Luostarinen *et al.* (2009) είχαν, για οργανική φόρτιση 4,00 g/L/d είχαν, για προσθήκη 55% VS λιπών, απόδοση 72% στην καταστροφή των πτητικών στερεών. Επίσης, τα αποτελέσματα για την απόδοση του χωνευτή M_{60+}^{Fe} στην καταστροφή των πτητικών στερεών συμβαδίζουν με το αποτέλεσμα των Wan *et al.* (2011) όπου για οργανική φόρτιση, με προσθήκη 75% VS λιπών είχαν απόδοση 29,4% στην καταστροφή των πτητικών στερεών με προσθήκη μικροθρεπτικών.

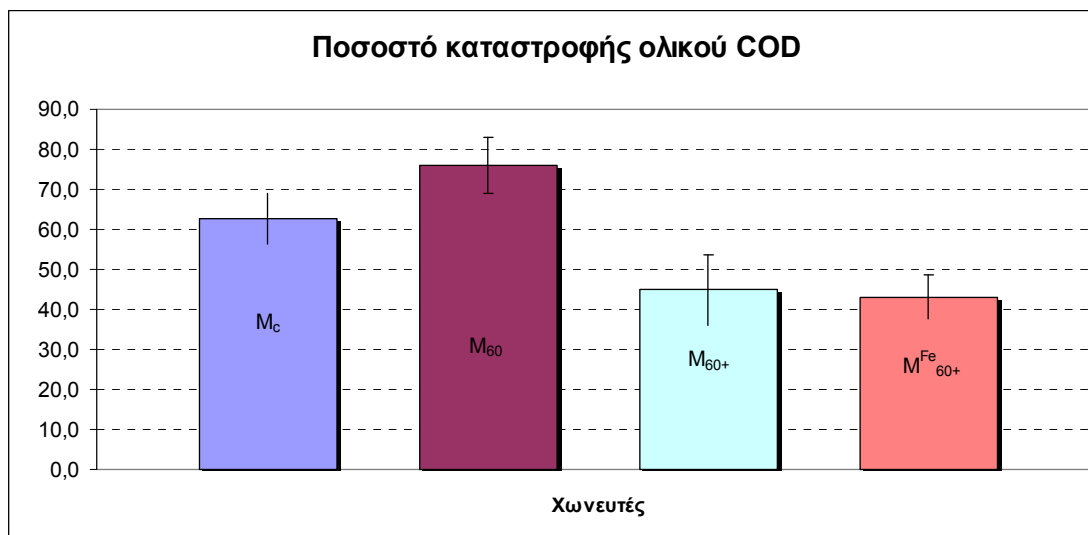
4.8 Καταστροφή ολικού COD

Η καταστροφή του ολικού COD αποτελεί, όπως και η καταστροφή των πτητικών στερεών, περιγραφή της μείωσης του οργανικού φορτίου. Από το διάγραμμα, είναι εμφανές πως η καταστροφή του ολικού COD αντικατοπτρίζει τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την καταστροφή των VS. Όλοι οι χωνευτές έχουν ουσιαστικά ανάλογα αποτελέσματα.

Στη συνέχεια, παρατίθενται αποτελέσματα άλλης μίας μελέτης για την καταστροφή του ολικού COD. Οι Kabouris *et al.*, (2009) πέτυχαν απομάκρυνση 47,8% για μεσόφιλο χωνευτή με οργανική φόρτιση 4,35 gVS/L/d τροφοδοτούμενο με 47,6% VS λιπών. Το αποτέλεσμα αυτό είναι άμεσα συγκρίσιμο με αυτά των παραπάνω αποτελεσμάτων, για τους χωνευτές M_c , M_{60} , και M_{60+} σε ό, τι αφορά το ολικό COD.

Πίνακας 4.12: Ποσοστό καταστροφής ολικού COD

Χωνευτής	Μέσο ποσοστό καταστροφής ολικού COD (% tot. COD)
M_c	62,70±6,40
M_{60}	76,10±7,10
M_{60+}	44,90±8,90
M_{60+}^{Fe}	43,20±5,40



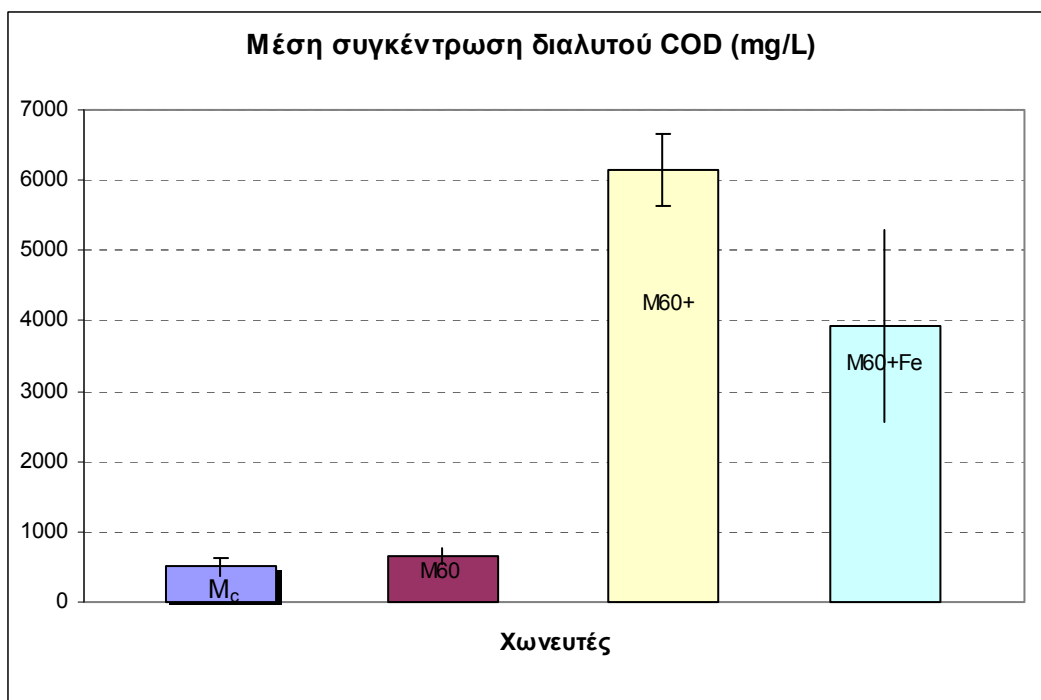
Διάγραμμα 4.12: Ποσοστό καταστροφής ολικού COD

4.9 Διαλυτό COD

Η μέση τιμή και το διάστημα εμπιστοσύνης 95% του κολλοειδούς και διαλυτού COD μικρού μοριακού βάρους, δηλαδή των στερεών που διέρχονται από τη μεμβράνη με μέγεθος σπών 0,45 μm και απεικονίζεται στον πίνακα 4.13 και στο διάγραμμα 4.13

Πίνακας 4.13: Μέση συγκέντρωση διαλυτού COD

Χωνευτής	Μέση συγκέντρωση διαλυτού COD (mg/L)
M_c	513±131
M_{60}	657±123
M_{60+}	6141±513
M_{60+}^{Fe}	3929±1367

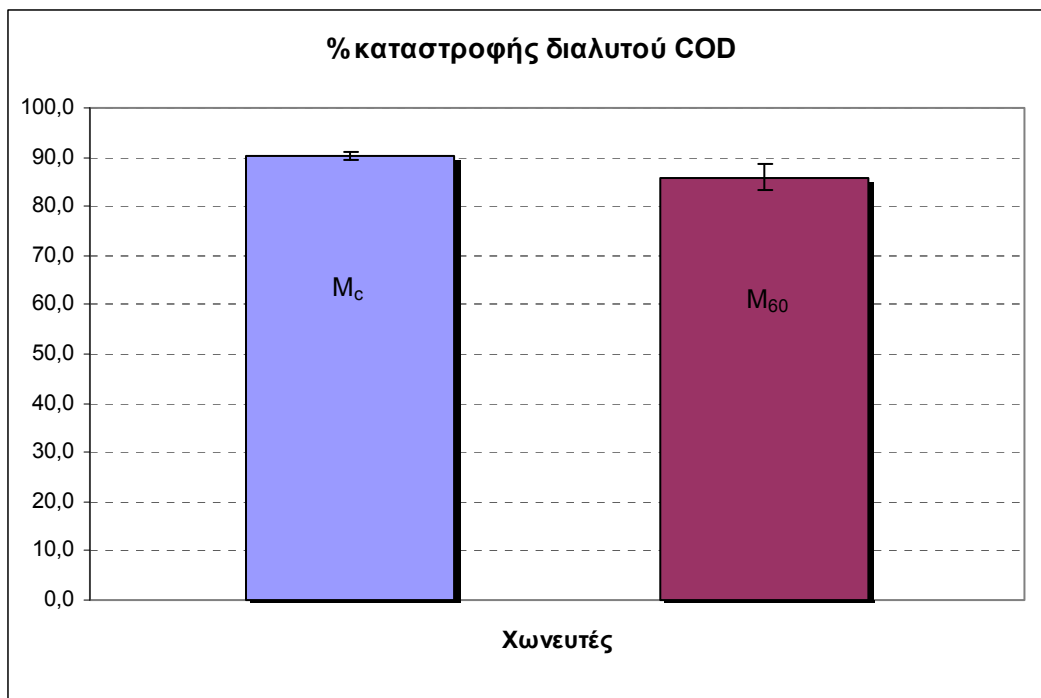


Διάγραμμα 4.13: Μέση συγκέντρωση διαλυτού COD

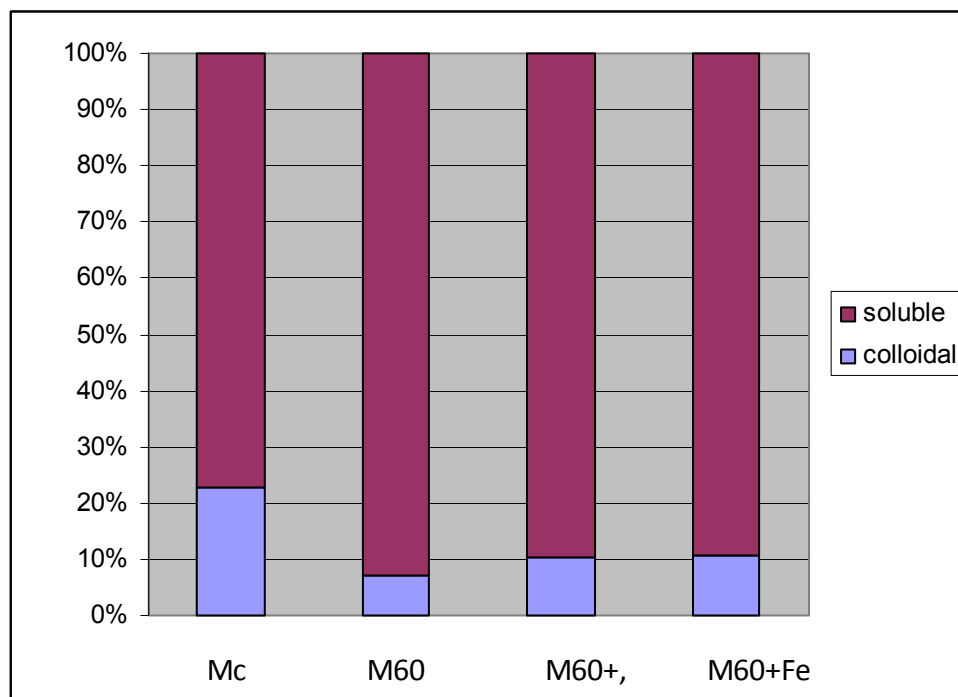
Από το διάγραμμα παρατηρούμε την αυξημένη συγκέντρωση διαλυτού COD στους χωνευτές (M₆₀₊ και M_{60+Fe}) σε σχέση με το χωνευτή ελέγχου και τον M₆₀. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα αποτελέσματα της παραγωγής του βιοαερίου και της συγκέντρωσης των VFAs από τα οποία φαίνεται ότι ενώ το οργανικό φορτίο, υδρολύεται και παράγονται τα πτητικά λιπαρά οξέα, δεν προχωρά το τρίτο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, η μεθανογένεση.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας με αυτά της δημοσίευσης των Luostarinen *et al* (2008), παρατηρούμε ότι οι τιμές για το χωνευτή ελέγχου και το χωνευτή M₆₀ ανάμεσα στις δύο έρευνες είναι πολύ κοντά μεταξύ τους (620 mg/L για το χωνευτή ελέγχου και 750 mg/L για το χωνευτή M₅₅).

Στη συνέχεια παραθέτουμε το διάγραμμα για το ποσοστό καταστροφής του διαλυτού COD και το διάγραμμα κλασματοποίησης διαλυτού κολλοειδούς COD.



Διάγραμμα 4.14: Ποσοστό καταστροφής διαλυτού COD



Διάγραμμα 4.14: Ποσοστό κλασματοποίησης διαλυτού και κολλοειδούς COD

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα κλασματοποίησης διαλυτού και κολλοειδούς COD, στο χωνευτή M_{60} , τα κολλοειδή διαλυτοποιούνται αφού προχωράει η υδρόλυση, παράγονται πτητικά λιπαρά οξέα και μετέπειτα βιοαέριο. Εντούτοις, στους χωνευτές, M_{60+} , M_{60+}^{Fe} όπως προκύπτει από το

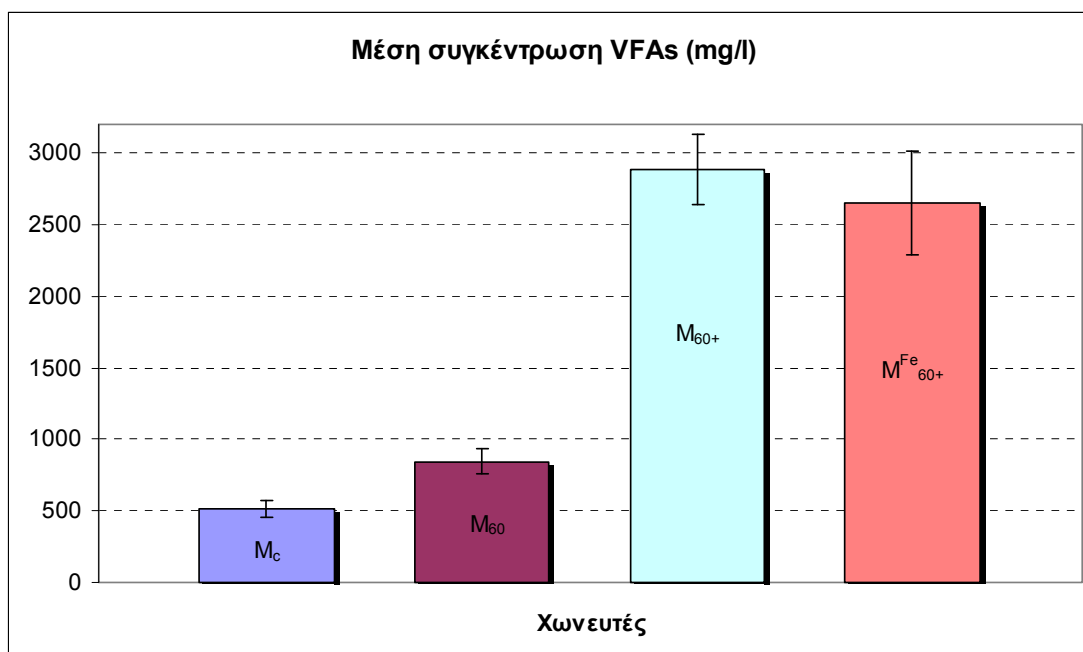
διάγραμμα κλασματοποίησης, φαίνεται ότι υπάρχει υψηλή συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων VFAs τα οποία είναι σε διαλυτή μορφή και αποτελούν σημαντικό παράγοντα αστάθειας του συστήματος, με αποτέλεσμα να αναχαιτίζεται η μεθανογένεση.

4.10 Πτητικά λιπαρά οξέα

Η εξισορρόπηση τους παραγωγής των πτητικών λιπαρών οξέων κατά το στάδιο τους οξεογένεσης) και τους κατανάλωσης τους (κατά το στάδιο τους μεθανογένεσης) αποτελεί βασική προϋπόθεση επιτυχούς λειτουργίας του χωνευτή. Στον επόμενο πίνακα φαίνονται οι τιμές των VFAs και η στατιστική τους επεξεργασία σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης και ακολουθεί η γραφική απεικόνιση.

Πίνακας 4.15: Μέση συγκέντρωση VFAs

Χωνευτής	Μέση συγκέντρωση VFAs (mg/L)
M _c	639±92
M ₆₀	843±86
M ₆₀₊	2885±250
M ₆₀₊ ^{Fe}	2652±361



Διάγραμμα 4.15: Μέση συγκέντρωση VFAs

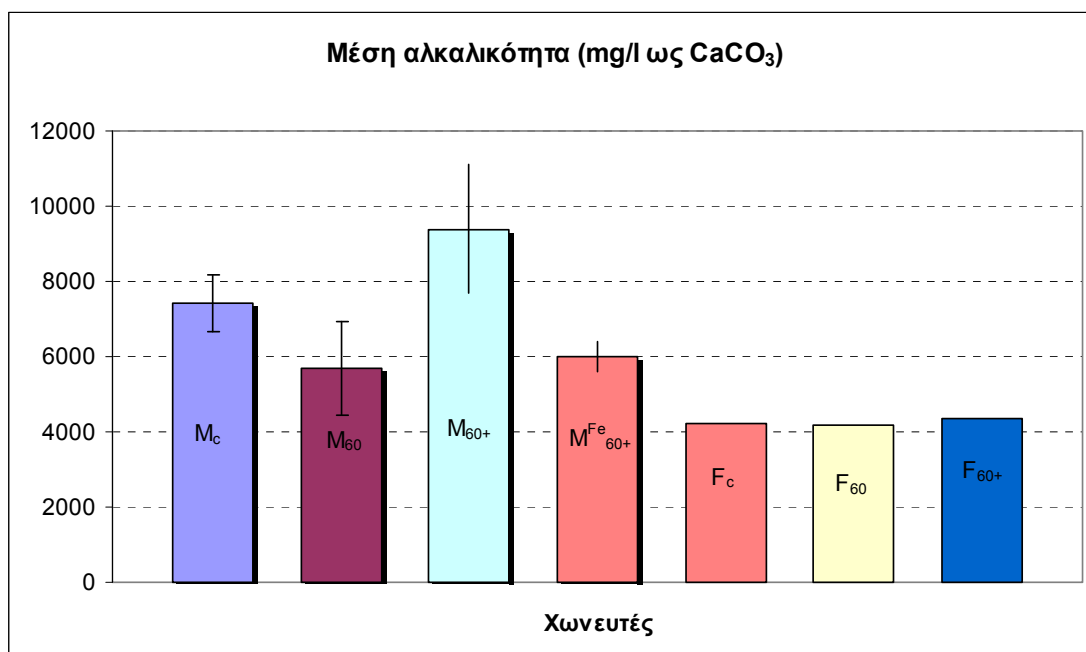
Σε ό, τι αφορά το χωνευτή M_{60} , παρουσιάζει αυξημένη συγκέντρωση, ειδικά για μεσόφιλο χωνευτή, γεγονός που αποδίδεται στην αυξημένη συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων. Στη συνέχεια, για το χωνευτή M_{60+} , λόγω της αύξησης της οργανικής φόρτισης και όπως έχουμε δείξει σε προηγούμενη υποενότητα του ίδιου κεφαλαίου, έχουν συσσωρευτεί πτητικά λιπαρά οξέα. Κατά τη δεύτερη φάση, στον ίδιο χωνευτή, με την προσθήκη μικροθρεπτικών, φαίνεται από το σφάλμα ότι η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων παραμένει αμετάβλητη.

4.11 Αλκαλικότητα

Τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις που αφορούν στην αλκαλικότητα εξετάζονται σε συσχέτιση με τα αποτελέσματα των πτητικών λιπαρών οξέων, καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η αλκαλικότητα, τόσο πιο ικανό είναι το σύστημα στο να εξουδετερώνει τα πτητικά λιπαρά οξέα, χωρίς να μεταβάλλεται απότομα το pH και να απορρυθμίζεται ο χωνευτής. Η μέση τιμή της αλκαλικότητας με το διάστημα εμπιστοσύνης 95% είναι στον παρακάτω πίνακα, ενώ η γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων ακολουθεί.

Πίνακας 4.16: Μέση αλκαλικότητα

Χωνευτής	Μέση αλκαλικότητα ως Ca CO ₃ (mg/L)
M _c	7425±748
M ₆₀	5700±1247
M ₆₀₊	9400±1694
M ₆₀₊ ^{Fe}	6000±416



Διάγραμμα 4.16: Μέση αλκαλικότητα

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, όλοι οι χωνευτές έχουν επαρκή αλκαλικότητα. Η αλκαλικότητα κυμαίνεται όπως και στις άλλες βιβλιογραφίες. Για το χωνευτή M₆₀₊, παρατηρούμε ότι παρουσιάζει αυξημένη αλκαλικότητα σε σχέση με τους υπόλοιπους χωνευτές, λόγω αυξημένης οργανικής φόρτισης. Για το χωνευτή M₆₀₊^{Fe} παρατηρούμε ότι, σύμφωνα με βιβλιογραφία, η αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών οξέων που δεν συνοδεύεται από παράλληλη αύξηση της αλκαλικότητας είναι μία ένδειξη κακής λειτουργίας του χωνευτή, γεγονός που επαληθεύεται για το συγκεκριμένο χωνευτή.

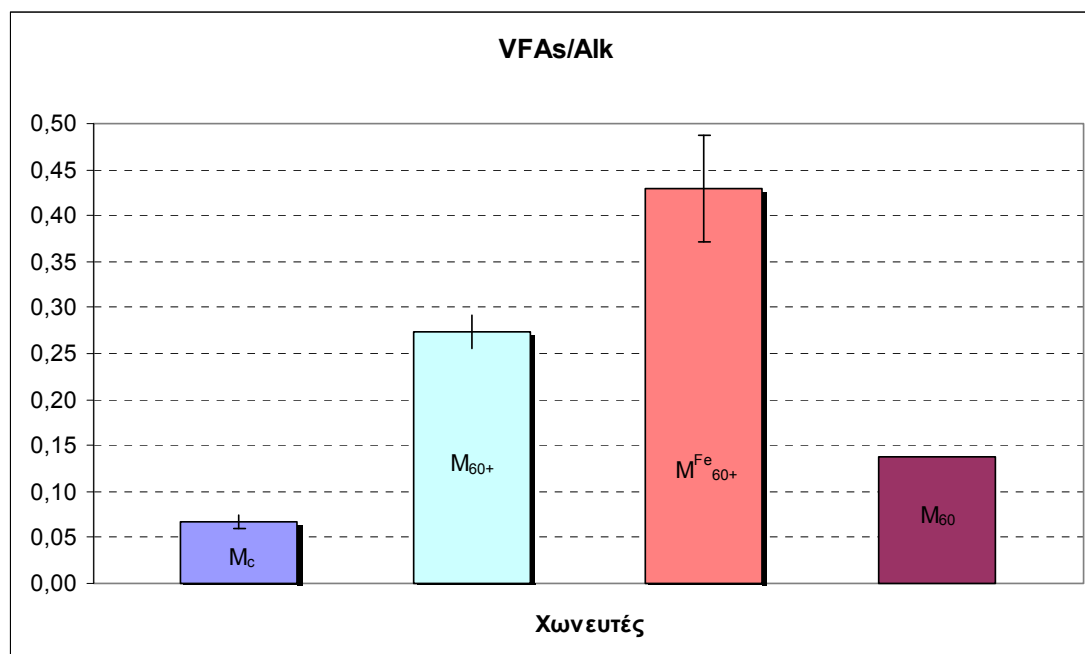
Συγκριτικά, τα πειράματα που διεξήχθησαν από τους Luste and Luostarinen (2010) έδωσαν αποτελέσματα που κυμάνθηκαν από 5500 έως 6700 mg CaCO₃/L

για αναλογίες λιπών ιλύος 1:3, ενώ τα αποτελέσματα των Wan *et al*/(2011) ήταν τα εξής: 8862,7 mg CaCO₃/L για το χωνευτή ελέγχου και 5540,4 mg CaCO₃/L για τον τροφοδοτούμενο με λίπη χωνευτή, με ποσοστό 64% VS.

Μία σημαντική παράμετρος για τη λειτουργία των χωνευτών είναι ο λόγος των πτητικών λιπαρών οξέων προς την αλκαλικότητα. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσες τιμές μαζί με το διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Πίνακας 4.17: Λόγος VFAs/Alk

Χωνευτής	Μέση τιμή λόγου VFAs/Alk
M _c	0,07±0,01
M ₆₀	0,14±0,00
M ₆₀₊	0,27±0,02
M ₆₀₊ ^{Fe}	0,43±0,06



Διάγραμμα 4.17: Λόγος VFAs/Alk

Οι τιμές για τους τρεις μεσοφίλους χωνευτές κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα και είναι χαμηλότεροι από το ανώτερο επιτρεπτό όριο των 0,5. Μάλιστα, το εύρος τους M₆₀₊ και M₆₀₊^{Fe} με τη μεγαλύτερη οργανική φόρτιση (0,1-0,2) δεν

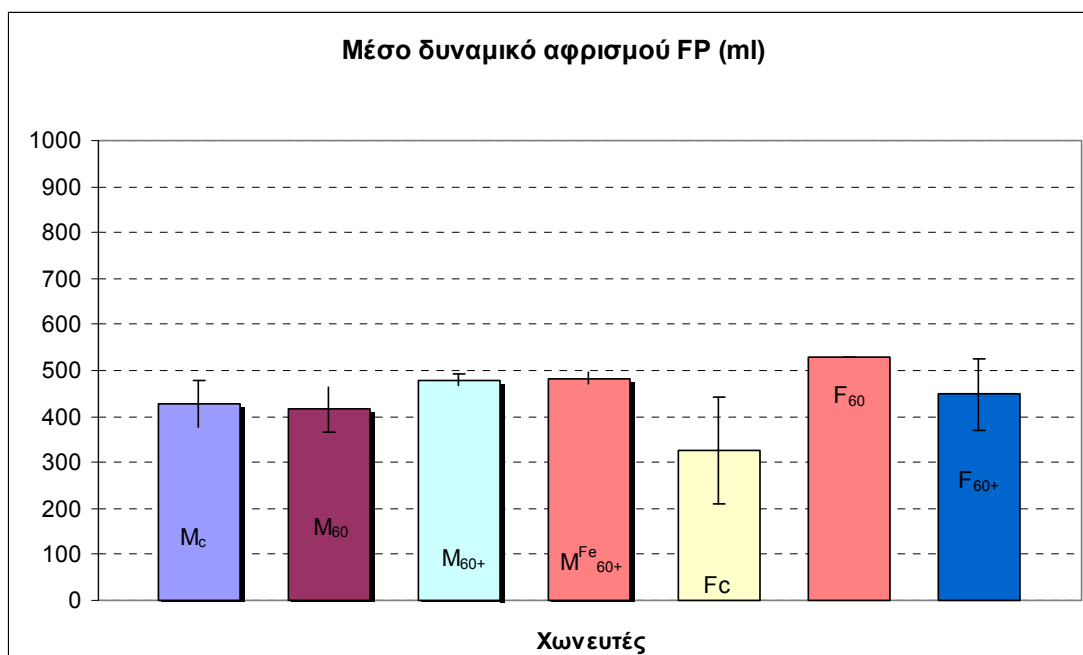
εμπίπτει σε αυτό της βέλτιστης λειτουργίας τους, το οποίο συμφωνεί με τα υπόλοιπα αποτελέσματα για τη μη ικανοποιητική απόδοση των χωνευτών αυτών.

4.12 Δοκιμές Αφρισμού

Δύο είναι τα κρίσιμα μεγέθη στις δοκιμές αφρισμού, το δυναμικό αφρισμού, το δυναμικό αφρισμού (FP σε mL) και η σταθερότητα του αφρισμού (FS σε s). Τα αποτελέσματα για το δυναμικό αφρισμού και η στατιστική τους επεξεργασία σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης στον επόμενο πίνακα και ακολουθεί γραφική απεικόνισή τους.

Πίνακας 4.18: Μέσο δυναμικό αφρισμού

Χωνευτής	Μέσο δυναμικό αφρισμού (mL)
M_c	427±50
M_{60}	415±49
M_{60+}	480±14
M_{60+}^{Fe}	483±14



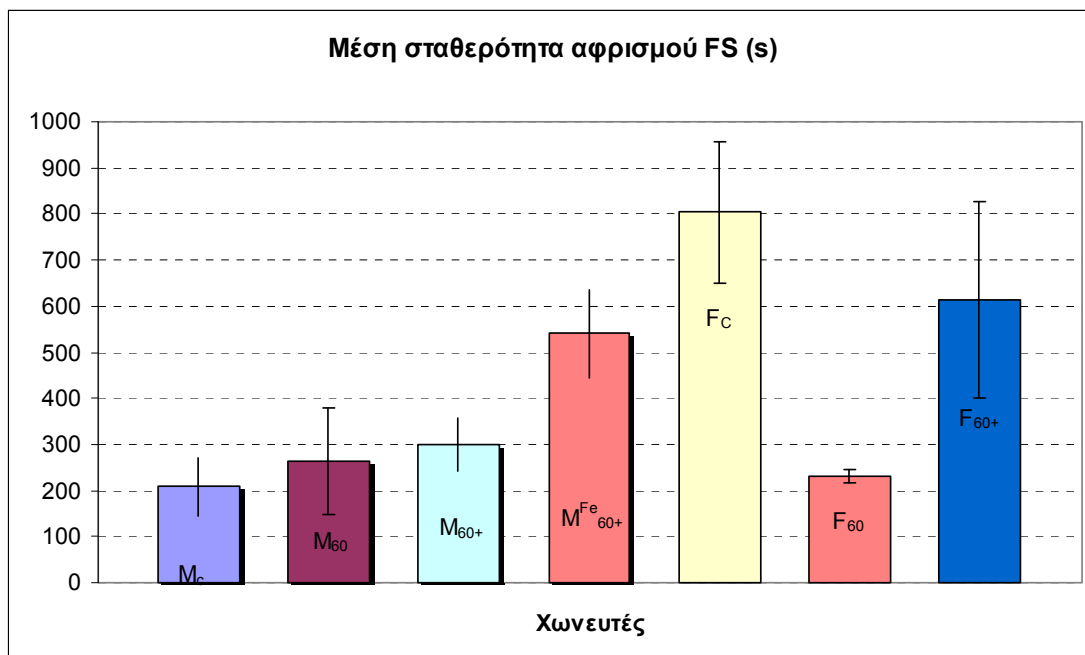
Διάγραμμα 4.18: Μέσο δυναμικό αφρισμού

Ο αφρισμός συνδέεται άμεσα με κολλοειδείς ουσίες (προέρχονται από την υδρόλυση) και νηματοειδείς μικροοργανισμούς. Σε γενικές γραμμές, τα αποτελέσματα για τους χωνευτές είναι παρόμοια.

Στη συνέχεια, φαίνεται η σταθερότητα του αφρισμού και η στατιστική επεξεργασία σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης και ακολουθεί γραφική απεικόνιση.

Πίνακας 4.19: Μέση σταθερότητα αφρισμού

Χωνευτής	Μέση σταθερότητα αφρισμού (s)
M_c	209±63
M_{60}	263±115
M_{60+}	299±57
M_{60+}^{Fe}	540±96



Διάγραμμα 4.19: Μέση σταθερότητα αφρισμού

Η σταθερότητα του αφρισμού των χωνευτών M_c , M_{60} και M_{60+} είναι στατιστικά η ίδια, με εξαίρεση τον M_{60+}^{Fe} που όπως φαίνεται η προσθήκη σιδήρου επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη σταθερότητα του αφρισμού αφού προκαλεί γεφυρώσεις σωματιδίων με αποτέλεσμα να σταθεροποιείται και ο παραγόμενος αφρισμός. Επίσης, παρατηρούμε ότι η προσθήκη λιπών στην παχυμένη ιλύ μειώνει τη σταθερότητα αφρισμού.

4.13 Αφυδατωσιμότητα

Σε ό, τι αφορά τα χαρακτηριστικά της αφυδατωσιμότητας της παραγόμενης χωνεμένης ιλύος, τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την παράμετρο CST, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και στο παρακατω διάγραμμα

Πίνακας 4.20: Σύγκριση της τιμής CST

Χωνευτής	CST(s)
M _c	116,5
M ₆₀₊ ^{Fe}	81,6
M ₂₀	103,5

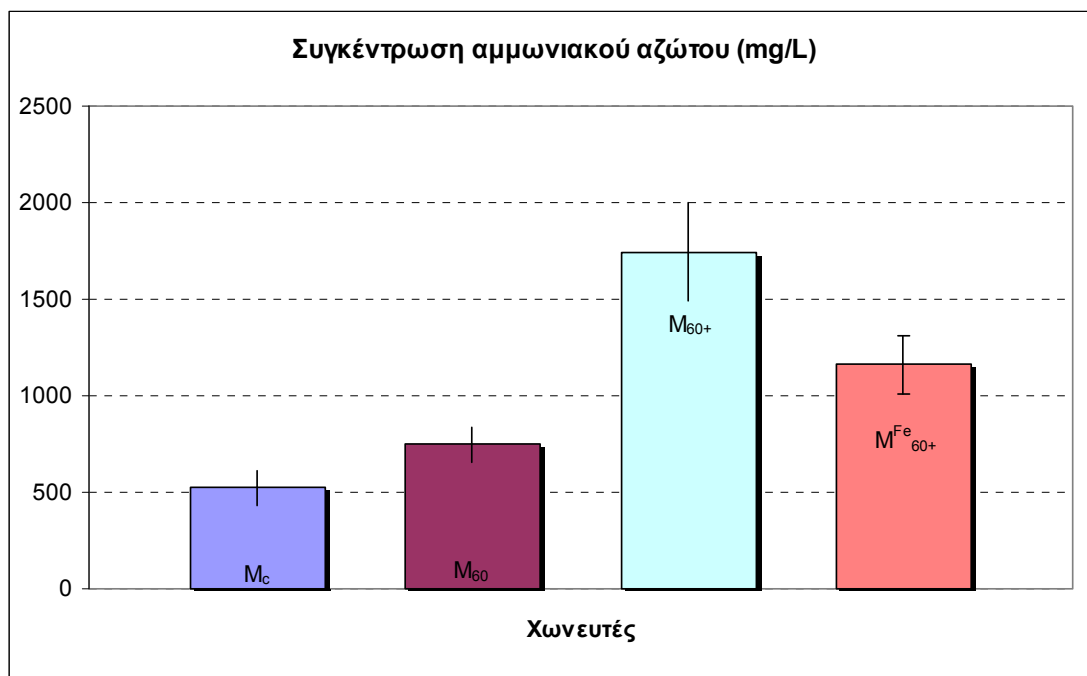
Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, παραθέτουμε και συγκρίνουμε τα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας του χωνευτή με τη μεγαλύτερη οργανική φόρτιση με αυτά του χωνευτή του Αβραμίδη Χ. (2011). Παρατηρούμε ότι για προστιθέμενη δόση πολυηλεκτρολύτη PE ίση με 0 g PE/kg TSS, ο χωνευτής με τη μεγαλύτερη οργανική φόρτιση στη δεύτερη φάση, δηλαδή με την προσθήκη μικροθρεπτικών (M₆₀₊^{Fe}) παρουσιάζει τα καλύτερα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας, εξαιτίας της προσθήκης Fe το οποίο βελτιώνει τα χαρακτηριστικά της αφυδατωσιμότητας, αφού εξουδετερώνει τα αρνητικά φορτία της ιλύος και δημιουργεί συσσωματώματα.

4.14 Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου

Η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου είναι ένα άλλο σημαντικό κριτήριο για την απόδοση της αναερόβιας χώνευσης. Τα αποτελέσματα από τα διαφορετικά εργαστηριακά συστήματα, καθώς, και η στατιστική τους επεξεργασία σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης φαίνονται στον επόμενο πίνακα και ακολουθεί η γραφική τους παράσταση.

Πίνακας 4.21: Συγκέντρωση Αμμωνιακού Αζώτου

Χωνευτής	Συγκέντρωση Αμμωνιακού Αζώτου (mg/L)
M _c	522±132
M ₆₀	749±90
M ₆₀₊	1744±254
M ₆₀₊ ^{Fe}	1161±153



Διάγραμμα 4.20: Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου

Όπως είναι γνωστό, η υψηλή συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου προσδίδει αλκαλικότητα, καθώς η παραγωγή αλκαλικότητας είναι αποτέλεσμα της απελευθέρωσης αμμωνίας. Επίσης, με την προσθήκη λιπών, αυξάνεται ο λόγος C/N. Τα βέλτιστα σημεία των αμμωνιακών είναι έως 1500 mg/L καθώς αυξανόμενη αυτής της τιμής έχουμε παρεμπόδιση απελευθέρωσης αμμωνιακών. Πιο συγκεκριμένα, για όλους τους παραπάνω λόγους, είναι εύλογο οι χωνευτές M₆₀₊ και M₆₀₊^{Fe} να έχουν υψηλή συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου καθώς το διάγραμμα των αμμωνιακών είναι όμοιο με το διάγραμμα της αλκαλικότητας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε τέσσερα διαφορετικά συστήματα αναερόβιας χώνευσης εργαστηριακής κλίμακας. Τα πειράματα διεξήχθησαν με χρόνο παραμονής 15 ημερών και σε θερμοκρασία 35 ° C. Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των πειραματικών μετρήσεων του τετάρτου Κεφαλαίου, συνοψίζονται στα παρακάτω και εστιάζονται στην επίδραση της οργανικής φόρτισης στους χωνευτές:

- Ο βασικός στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η αξιολόγηση της λειτουργικότητας υλός και λιπών, προερχόμενων από μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Για το σκοπό αυτό εκτιμήθηκαν ίσες περιεκτικότητες του υποστρώματος σε λίπη (60% σε εισερχόμενα VS) με διαφορετικές οργανικές φορτίσεις (3,67 g VS/L*d για το χωνευτή M₆₀, 2,00 g VS/L*d για το χωνευτή ελέγχου M_C και 4,50 g VS/ L*d για το χωνευτή M₆₀₊) . Αυτά τα αποτελέσματα, φάνηκε πως η φόρτιση του χωνευτή M₆₀ με ρυθμό 3,67 g VS/L*d, μπορεί να οδηγήσουν σε σημαντική αύξηση της παραγωγής του βιοαερίου.
- Η υπεροχή του M₆₀ έναντι των άλλων χωνευτών είναι αναμφισβήτητη σε ό,τι αφορά την ικανότητά του να αξιοποιεί το μεγαλύτερο ποσοστό του εισερχόμενου, καθώς και του καταναλισκόμενου, οργανικού φορτίου. Το δυναμικό παραγωγής για τις τρεις πειραματικές διατάξεις ήταν 0,47 (M_C), 0,76 (M₆₀) και 0,08 (M₆₀₊) και 0,03 (M₆₀₊^{Fe}) m³/kg προστιθέμενων VS. Όπως φαίνεται , η προσθήκη λιπών στο υπόστρωμα και η αυξημένη οργανική φόρτιση είναι σε θέση να οδηγήσει σε ικανοποιητική αύξηση στην παραγωγή βιοαερίου. Ανάλογα αποτελέσματα και από τις τιμές για το βιοαέριο που παράγεται ανά καταναλισκόμενο VS (1,04 m³/kg VS για τον M_C, 1,20 m³/kg για τον M₆₀, 0,25 m³/kg για τον M₆₀₊, 0,09 m³/kg για τον

$M_{60+^{Fe}}$) και καταναλισκόμενο COD ($0,38 \text{ m}^3/\text{kg COD}$ για τον M_C , $0,43 \text{ m}^3/\text{kg}$ για τον M_{60} , $0,09 \text{ m}^3/\text{kg}$ για τον M_{60+} , $0,03 \text{ m}^3/\text{kg}$ για τον $M_{60+^{Fe}}$).

- Η ποσοστιαία αύξηση της ωριαίας παραγωγής βιοαερίου έναντι του χωνευτή ελέγχου M_C είναι 187% για τον M_{60} και μόλις 15% για τον M_{20} . Συνεπώς για αύξηση της οργανικής φόρτισης και διατηρώντας σταθερή την αναλογία ιλύος λιπών στους χωνευτές (40:60) η αντίστοιχη ποσοστιαία μείωση του παραγόμενου βιοαερίου είναι 82%.

- Η λειτουργία του τέταρτου χωνευτή $M_{60+^{Fe}}$, ο οποίος τροφοδοτούνταν με αυξημένη οργανική φόρτιση $4,5 \text{ g VS/L} \cdot \text{d}$, διατηρώντας ταυτόχρονα σταθερή την αναλογία ιλύος λιπών (40:60), αναχαιτίζεται σε βαθμό που δεν μπορεί να ανακάμψει. Συγκεκριμένα, κατά την τροφοδοσία του χωνευτή προστέθηκε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) για να διατηρηθεί η τιμή του pH σε σταθερά επίπεδα. Επίσης, έχει δειχθεί προηγουμένως ότι αποδίδει μόνο το 11% και το 4% της απόδοσης του M_{60} και του M_C αντίστοιχα. Οι κύριοι λόγοι για τη χαμηλή απόδοση βιοαερίου είναι η υψηλή οργανική φόρτιση όπως αποδείχτηκε στη βιβλιογραφική ανασκόπηση.

- Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, τέθηκε το ζήτημα της κατάλληλης οργανικής φόρτισης με βέλτιστο ποσοστό μείωσης των πτητικών στερεών για να επιτευχθεί η βέλτιστη ωριαία παραγωγή βιοαερίου. Συνεπώς, δημιουργήθηκε το διάγραμμα που εξετάζει την ανηγμένη απόδοση βιοαερίου σε συνάρτηση με την οργανική φόρτιση διατηρώντας σταθερή την αναλογία ιλύος:λιπών 40:60. Έχοντας τα δεδομένα από την παρούσα έρευνα και δεδομένα από τις δημοσιεύσεις των Luostarinen *et al* (2009) και Wan *et al* (2011) παραθέτουμε τα στοιχεία στον παρακάτω πίνακα και δημιουργούμε το διάγραμμα που είναι αναγκαίο για την εξαγωγή συμπερασμάτων. Στη συνέχεια παρατηρώντας από το διάγραμμα για $2,5-4,5 \text{ g VS/L} \cdot \text{d}$ καταλήγουμε στο συμπέρασμα για καταστροφή πτητικών στερεών 60% (που είναι στα ανεκτά όρια σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση), μπορεί να πραγματοποιηθεί η βέλτιστη απόδοση του βιοαερίου για οργανική φόρτιση στα $3,5 \text{ gVS/L} \cdot \text{d}$.

- Η καταστροφή των πτητικών στερεών, όπως και του ολικού COD διαφέρει από χωνευτή σε χωνευτή. Τα τρία συστήματα παρουσίασαν σταθερή λειτουργία με ικανοποιητική μείωση του οργανικού φορτίου. Ο M_{60} φαίνεται να εμφανίζει αυξημένη απόδοση σε σχέση με τα αποτελέσματα που έδωσε αναφορικά με την παραγωγή βιοαερίου. Το γεγονός αυτό μάλλον αποδίδεται στη χαμηλότερη οργανική φόρτιση του συγκεκριμένου χωνευτή. Ο M_{60+} , επίσης εμφανίζει μειωμένη απόδοση όπως και ο M_{60+}^{Fe} , σε ό, τι αφορά την καταστροφή των πτητικών στερεών και του ολικού COD λόγω της υψηλής οργανικής φόρτισης που όπως έχει προαναφερθεί, αποτελεί σημαντικό παράγοντα αστοχίας του χωνευτή.

- Οι χωνευτές M_C και M_{60} παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές στη συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων, με επακόλουθο να είναι σε θέση να καταναλώσουν τα λιπαρά οξέα που παράγονται κατά την οξεογένεση. Αντίθετα, οι χωνευτές M_{60+} και ο M_{60+}^{Fe} παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις που συμβάλλουν αποφασιστικά στην τοξικότητα της ιλύος, γεγονός που οφείλεται, στην υψηλή οργανική φόρτιση, με αποτέλεσμα, στην αυξημένη παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων από τους οξεογόνους, τα οποία δεν προλαβαίνουν να καταναλώσουν, ως ένα βαθμό, τα μεθανογόνα βακτήρια. Συμπερασματικά, αν και η παρουσία των λιπών στο υπόστρωμα ευνοεί την αυξημένη παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων, εντούτοις οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα να διασπούν τα οξέα και να διατηρούν το σύστημα σε ισορροπία.

- Οι τέσσερις χωνευτές παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στην τιμή της αλκαλικότητας, ιδιαίτερα ο χωνευτής M_{60+} με τους υπόλοιπους τρεις, ενώ οι τιμές των λόγων VFAs/αλκαλικότητα διαφέρουν ανάμεσα στους χωνευτές M_{60+} και M_{60+}^{Fe} και τους άλλους δύο καθώς, οι δύο πρώτοι προσεγγίζουν την τιμή 0,5 που είναι το όριο αστοχίας.

- Παρατηρούμε ότι οι χωνευτές M_C και M_{60+} παρουσιάζουν εξίσου υψηλή τιμή δυναμικού αφρισμού. Επίσης, παρατηρούμε την ποσοστιαία μείωση του δυναμικού αφρισμού για τον M_{60} σε σχέση με το χωνευτή ελέγχου. Η σταθερότητα του αφρισμού τριών από τους τέσσερις χωνευτές

(εκτός από τον M_{60+}^{Fe}) ενισχύει την άποψη πως η έντονη παρουσία λιπών δεν ευνοεί τη δράση των κολλοειδών ουσιών και, έτσι μειώνει την παρουσία αφρού καθώς και τα προβλήματα που αυτή συνεπάγεται. Όσο για τον M_{60+}^{Fe} , η αυξημένη παρουσία κολλοειδών ουσιών μπορεί να έχει προκαλέσει μειωμένη σταθερότητα του αφρισμού.

- Σε ό, τι αφορά τα καλύτερα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας ο χωνευτής M_{60+}^{Fe} παρουσιάζει καλύτερα χαρακτηριστικά συγκριτικά με το χωνευτή M_C . Αυτό δείχνει πως ο σίδηρος επηρεάζει θετικά τα χαρακτηριστικά αφυδατωσιμότητας.
- Τέλος, για τις συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου σχετίζονται άμεσα με την αλκαλικότητα, διότι η παραγωγή αλκαλικότητας είναι αποτέλεσμα απελευθέρωσης αμμωνίας. Γι' αυτό, οι χωνευτές M_{60+} , M_{60+}^{Fe} εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου.

Ανακεφαλαιώνοντας, η συγχώνευση της παχυμένης ιλύος και των λιπών που συλλέγονται στην προεπεξεργασία και στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης αποτελεί μία πολύ ελκυστική μέθοδο, καθώς η εφαρμογή της αυξάνει την απόδοση του συστήματος στην παραγωγή βιοαερίου (και συγκεκριμένα μεθανίου), ενισχύοντας έτσι την ενεργειακή αυτονομία της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων, ενώ παράλληλα είναι σε θέση να αποφέρει και επιπρόσθετα οικονομικά οφέλη σε αυτήν. Οι χωνευτές δεν εμφανίζουν αστάθεια στη λειτουργία τους, όταν το ποσοστό των λιπών είναι 60% προστιθέμενα VS και η οργανική φόρτιση είναι 3,67 g VS/L/d, όπως εξετάστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία. Οι οξεογόνοι ή οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί δεν έχουν παρεμποδιστεί με αποτέλεσμα τα οξέα να καταναλώνονται από αυτούς και να μην συσσωρεύονται στο χωνευτή. Με την προσθήκη λιπών, το δυναμικό αφρισμού σταθεροποιείται και τα χαρακτηριστικά της αφυδατωσιμότητας βελτιώνονται με προσθήκη σιδήρου. Παρά την υπεροχή των αποτελεσμάτων του τροφοδοτούμενου με 60% VS με οργανική φόρτιση 3,67 g VS/ L*d είναι αναγκαία η σύγκριση με άλλους χωνευτές ίδιας αναλογίας ιλύος λιπών για εξαγωγή συμπερασμάτων σε ό, τι αφορά την απόδοση της αναερόβιας χώνευσης με διαφορετικές φορτίσεις σε μεσόφιλες συνθήκες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

6.1 Ελληνική βιβλιογραφία

Αβραμίδης Χ., (2011) «Διερεύνηση της Επίδρασης της Περιεκτικότητας Λιπών στην Απόδοση της Αναερόβιας Χώνευσης Μίγματος Ιλύος και Λιπών», Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Ανδρεαδάκης Α., (1986) «Σημειώσεις Μαθήματος Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας και Διάθεσης Αστικών Αποβλήτων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Ανδρεαδάκης Α., Πανταζίδου Μ., Σταθόπουλος Α., Χατζημπίρος Κ., (2003) «Περιβαλλοντική Τεχνολογία», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Ανδρεαδάκης Α., (2008), «Σημειώσεις Μαθήματος Υγειονομικής Τεχνολογίας», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

Αντωνίου Κ., (2008) «Αξιολόγηση Λειτουργίας Αναερόβιων Χωνευτών σε Μικρούς Χρόνους Παραμονής», Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Γαβαλά Χ., (2000), «Νέες Δυνατότητες Εφαρμογής της Τεχνολογίας της Αναερόβιας Χώνευσης», Αίθουσα Σεμιναρίων ΕΙΧΗΜΥΘ

Κάρτσωνας Ν., (2005) «Εναλλακτικοί Τρόποι Διαχείρισης Παραπροϊόντων Επεξεργασίας από Μικρές Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων», Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων με Αποκεντρωμένα Συστήματα Επεξεργασίας, Καρδίτσα

Μαντζαβίνου Π., (2009), «Βελτιστοποίηση της μεσοφιλικής και θερμοφιλικής αναερόβιας χώνευσης με προσθήκη σιδήρου», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Μαμάης Δ., (2009) «Σημειώσεις Εργαστηριακών Μεθόδων Υγειονομικής Τεχνολογίας» Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος (2005), «Εναλλακτικοί Τρόποι Διαχείρισης των Παραπροϊόντων από Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων», Αθήνα

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

6.2 Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

Ahring B .K., Sandberg M., Angelidaki I., (1995), “Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digesters”, *Appl. Microbiology Biotechnology*, Vol. 43,559-565.

Aitken M., Walters G., Crunk P., Willis J., Farrell J., Schafer P., Arnett G., Turner B., (2005), “Laboratory Evaluation of Thermophilic- Anaerobic Digestion to Produce Class A Biosolids. 1. Stabilization Performance of a Continuous- Flow Reactor at Low Residence Time”, *Water Environment Research*, Vol.77, 3019-3027.

Appels L., Baeyens J., Degreve J., Dewil R., (2008) “Principles and Potential of the Anaerobic Digestion of Waste-Activated Sludge” *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 34, 755-781.

Battimelli A., Carrere H., Delgenes J.P., (2009) , “Saponification of Fatty Slaughterhouse Wastes for Enhancing Anaerobic Biodegradability”, *Bioresource Technology*, Vol.100, 3695-3700

Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S., (2008), “Inhibition of anaerobic digestion process: a review”, *Bioresource Technology*, Vol. 99, 4044-4064

Chernicharo C.A. de Lemos , (2007), “Anaerobic Reactors”, *IWA publishing*, Vol.4

Chipasa K.B., Medrzycka Z.K., (2006), “Behaviour of lipids in biological treatment processes”, *Journal Industrial Microbiology Biotechnology*, Vol.33, 635-645.

Cirne D.G., Paloumet X., Bjornsson L., Alves M.M., Mattiasson B., (2007), "Anaerobic digestion of lipid-rich waste- Effects of lipid concentration", *Renewable Energy*, Vol.32, 965-975 .

Davidsson A., Lovstedt C., la Cour Jansen J., Gruvberger C., Aspergen H., (2008), "Co-digestion of grease trap sludge and sewage sludge", *Waste Management*, Vol. 28, 986-992.

Derbal K., Bencheik-lehocine M., Cecchi F., Meniai A.H., Pavan P., (2008), "Application of the IWA ADM1 model to stimulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition". *Bioresource Technology*, Vol.100, 1539-1543.

Gerardi M., (2003), "The Microbiology of Anaerobic Digesters", *Wastewater Microbiology Series*.

Hoban D.J., van den Berg L., (1979), "Effect of Iron on Conversion of Acetic Acid to Methane During Methanogenic Fermentations", *Journal of Applied Bacteriology*, Vol. 47, 153-159

Hwu C.S., Lettinga G., (1997), "Acute Toxicity of Oleate to Acetate-Utilizing Methanogens in Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Sludges", *Enzyme and Microbial Technology*, Vol. 21, 297-301.

Kabouris J.C., Tezel U., Pavlostathis S.G.,Engelmann M., Dulanay J., R.A. Gillette, A.C. Tood (2009), "Methane Recovery from the Anaerobic Co-Digestion of Municipal Sludge and FOG", *Bioresource Technology*, Vol.100, 3701-3705.

Kuang Y., (2002), "Enhancing Anaerobic Degradation of Lipids in Wastewater by Addition of Co-Substrate", PhD Thesis, Murdoch University.

Lalman J.A., Bagley D.M., (2000) "Anaerobic Degradation and Methanogenic Inhibitory Effects of Oleic and Stearic Acids", *Wat. Res.*, Vol. 35, 2975-2983.

Lafitte-Troque S., Forster C., (1998), "Dual Anaerobic co-Digestion of Sewage Sludge and Confectionery Waste" *BioresourceTechnology*, Vol.71,77-82.

Lin C.F., Shien Y., (2001), "Sludge Dewatering Using Centrifuge With Thermal/Polymer Conditioning", *Water Science and Technology*, Vol.44, 321-325

Luostarinen S., Luste S., Silanpaa M., (2008) "Increased Biogas Production at Wastewater Treatment Plants Through Co-Digestion of Sewage Sludge with Grease Trap Sludge from a Meat Processing Plant", *Bioresource Technology*, Vol.100, 79-85.

Luste S., Luostarinen S., (2010), "Anaerobic Co-Digestion of Meat-Processing By-Products and Sewage Sludge-Effect of Hygienization and Organic Loading Rate", *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2657-2664

Lyberatos G., Skiadas I.V., (1999), "Modelling of anaerobic digestion-A review", *Global Nest The Int.*, Vol.2, 63-76.

Massart N., Bates R., Corning B., Neun G., (2006), "Design and Operational Considerations to Avoid Excessive Anaerobic Digester Foaming", *Water Environment Foundation* 2553-2575

Metcalf & Eddy, (1991), "Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse" *McGraw, Hill International Editions*, 3rd edition.

Palatsi J., Illa J., Prenafeta-Boldu F.X., Laurenzi M., Fernandez B., Angelidaki I., Flotats X., (2010), "Long-Chain Fatty Acids Inhibition and Adaptation Process in Anaerobic Thermophilic Digestion: Batch Tests, Microbial Community Structure and Mathematical Modelling", *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2243-2251.

Palatsi J., Laurenzi M., Andres M.V., Flotats X., Nielsen H.B., Angelidaki I., (2009), "Strategies for Recovering Inhibition Caused by Long Chain Fatty Acids on Anaerobic Thermophilic Biogas Reactors", *Bioresource Technology*, Vol.100, 4588-4596.

Quemeneur M., Marty Y., (1994) "Fatty Acids and Sterols in Domestic Wastewaters", *Wat. Res.*, Vol. 28, no 5, 1217-1226.

Reusser S., Zelinka G., (2004), " Laboratory-Scale Comparison of Anaerobic-Digestion Alternatives", *Water Environment Research*, Vol. 76, 360-379.

Roberts R., Daniels W., Forster C., (1999), "Two Stage Thermophilic- Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge", *Trans IChemE*, Vol. 77, 93-97.

Ros M., Zupancic G.D., (2003), "Thermophilic Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge", *Acta Chim.*, Vol. 50, 359-374.

Sathananthan S., Ching N.L., Ling T.M., Jeyaseelan S., "Development of a Mathematical Model for Anaerobic Digestion by Phase Separation"

Silvestre G., Rodriguez-Abalde A., Fernandez B., Flotats X., Bonmati A., (2011), "Biomass adaptation over anaerobic co-digestion of sewage sludge and trapped grease waste", *Bioresource Technology*

Stafford D.A. (1982), "The Effect of Mixing and Volatile Fatty Acids Concentrations on Anaerobic Digester Performance", *Biomass*, Vol. 2, 43-55.

Stamatelatou K., Kopsahelis A., Blika P., Lyberatos G., (2006), " Anaerobic Digestion of Olive Mill Wastewater in a Periodic Anaerobic Baffled Reactor (PABR)", 4th BioRemediation Conference.

Toerien D.F., Hattingh W.H.J., (1969), "Anaerobic digestion I : The Microbiology of Anaerobic Digestion", *Water Res.*, Vol. 3, 385-416.

Van Lier J.B., (1996), " Limitations of Thermophilic Anaerobic Wastewater Treatment and the Consequences for Process Design", *Antonie van Leeuwenhoek* , Vol. 69, 1-14.

Wan C., Zhou Q., Fu G., Li Y., (2011), "Semi-Continuous Anaerobic Co-Digestion of Thickened Waste Activated Sludge and Fat, Oil and Grease", *Waste Management*

Zandvoort M.H., Geerts R., Lettinga G., Lens Piet N.L. (2003), "Methanol Degradation in Granular Sludge Reactors at Sub-Optimal Metal Concentrations: Role of Iron, Nickel and Cobalt" *Enzyme and Microbial Technology* Vol. 33, 190-198.

Zhang P., Chen Y., Zhou Q., (2009), "Waste Activated Sludge Hydrolysis and Short-Chain Fatty Acids Accumulation under Mesophilic and Thermophilic Conditions: Effect of pH" *Water Research*,1-8.

Zitomer D.H., Johnson C.C, Speece R.E. (2008) " Metal Stimulation and Municipal Digester Thermophilic/Mesophilic Activity" *Journal of Environmental Engineering*

6.3 Διαδικτυακές πηγές

<http://www.meteo.ntua.gr/?=stn=timeseries&lang=2&var=22>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Παράρτημα Ι: Πίνακες τιμών πειραματικών μετρήσεων

Εδώ παραθέτουμε αναλυτικά των αναλύσεων των αναερόβιων χωνευτών. Συμπεριλαμβάνονται οι μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην εξαγωγή μέσω όρων καθώς και αυτές που προέκυψαν μετά από εσφαλμένους χειρισμούς, δυσλειτουργία των οργάνων ή κακή ποιότητα υποστρώματος.

Πίνακας Ι1: Θερμοκρασία και pH χωνευτών

Date	M _c		M ₆₀		M ₆₀₊	
	T	pH	T	pH	T	pH
20/04/11	35,0	7,37	35,0	7,30	35,0	7,58
21/04/11	35,0	7,35	35,0	7,25	34,5	7,48
22/04/11	35,0	7,38	34,5	7,24	34,0	7,41
23/04/11	35,0	7,38	35,0	7,24	34,5	7,23
24/04/11						
25/04/11	35,0	7,37	35,0	7,27	32,0	7,18
26/04/11	35,0	7,38	35,0	7,28	33,0	7,24
27/04/11	35,0	7,29	34,5	7,23	34,5	7,02
28/04/11	35,0	7,33	35,0	7,27	35,0	6,95
29/04/11	35,0	7,30	34,5	7,24	34,0	6,70
30/04/11	35,0	7,27	35,0	7,24	34,0	7,28
01/05/11	35,0	7,32	35,0	7,23	34,0	6,99
02/05/11	35,0	7,30	35,0	7,27	35,0	6,90
03/05/11	35,0	7,36	35,0	7,24	35,0	6,65
04/05/11	35,0	7,30	34,5	7,28	35,5	6,77
05/05/11	35,0	7,28	35,0	7,25	34,5	7,23
06/05/11	35,0	7,33	34,5	7,25	34,5	6,98
07/05/11	35,0	7,28	34,0	7,20	35,0	6,86
08/05/11	35,0	7,32	34,0	7,22	35,0	7,15
09/05/11	35,0	7,33	35,0	7,25	35,0	7,13
10/05/11	35,0	7,28	34,5	7,16	34,0	6,72
11/05/11	35,0	7,31	35,0	7,18	35,0	6,95
12/05/11	35,0	7,33	34,0	7,19	34,0	6,68
13/05/11	35,5	7,31	35,0	7,18	35,0	6,92
14/05/11	35,0	7,30	35,0	7,19	34,0	6,85
15/05/11	35,0	7,32	35,0	7,18	36,0	6,80
16/05/11	35,5	7,31	35,0	7,20	35,0	6,81
17/05/11	35,5	7,29	36,0	7,22	35,0	6,75
18/05/11	35,0	7,32	35,5	7,24	35,0	6,87
19/05/11	35,0	7,32	35,0	7,22	35,0	6,86
20/05/11	35,5	7,37	35,5	7,22	35,5	6,83
21/05/11	35,0	7,31	35,5	7,21	35,0	6,79

22/05/11	35,0	7,32	35,0	7,21	35,0	6,77
23/05/11	35,0	7,39	35,0	7,25	35,0	6,81
24/05/11	36,0	7,35	35,5	7,21	35,0	6,69
25/05/11	35,5	7,35	35,0	7,22	35,0	6,86
26/05/11	35,0	7,36	35,0	7,22	35,0	6,85
27/05/11	35,5	7,30	35,5	7,19	35,0	6,81
28/05/11	35,5	7,29	35,0	7,20	35,0	6,71
29/05/11	35,0	7,29	35,5	7,15	35,0	6,90
30/05/11	35,5	7,32	35,0	7,18	34,5	6,85
31/05/11	35,5	7,33	35,0	7,19	35,5	6,80
01/06/11	35,0	7,27	35,0	7,19	35,0	6,74
02/06/11	36,0	7,39	35,0	7,29	35,0	6,77
03/06/11	35,5	7,37	35,5	7,24	35,0	6,72
04/06/11	35,5	7,31	35,0	7,23	35,0	6,60
05/06/11	35,5	7,36	35,0	7,17	34,5	7,27
06/06/11	35,5	7,34	35,0	7,21	35,0	7,12
07/06/11	36,0	7,29	35,5	7,15	35,0	7,02
08/06/11	35,0	7,33	35,5	7,21	35,0	6,89
09/06/11	35,0	7,40	35,5	7,20	35,5	6,90
10/06/11	35,0	7,39	35,0	7,14	35,0	6,82
11/06/11	36,0	7,33	35,5	7,13	35,0	6,86
12/06/11	35,5	7,32	35,0	7,16	35,5	7,08
13/06/11	35,5	7,38	35,5	7,19	35,0	6,96
14/06/11	35,5	7,33	35,5	7,16	35,0	6,83
15/06/11	36,0	7,37	35,0	7,18	35,5	6,79
16/06/11	35,5	7,34	35,0	7,20	35,0	6,76
17/06/11	35,5	7,35	35,5	7,14	35,0	6,65
18/06/11	36,0	7,38	35,5	7,17	35,5	7,02
19/06/11	36,0	7,37	35,5	7,16	35,0	6,89
20/06/11	36,0	7,33	36,0	7,17	35,0	6,82
21/06/11	36,0	7,38	36,0	7,20	35,5	6,80
22/06/11	35,5	7,39	35,5	7,16	35,0	6,72
23/06/11	36,0	7,32	36,0	7,15	35,0	6,72
24/06/11	36,0	7,33	35,5	7,12	35,0	6,66
25/06/11	36,0	7,31	36,0	7,12	36,0	7,20
26/06/11	35,0	7,35	35,0	7,12	35,0	7,01
27/06/11	35,5	7,32	35,5	7,16	34,5	6,91
28/06/11	36,0	7,30	35,0	7,16	35,5	6,83
29/06/11	36,0	7,38	35,5	7,18	35,0	6,82
30/06/11	36,0	7,36	35,5	7,12	35,0	6,73
01/07/11	35,0	7,35	35,0	7,10	35,0	6,75
02/07/11	36,0	7,35	36,0	7,11	35,0	6,76
03/07/11	35,5	7,31	35,5	7,22	35,0	6,68
04/07/11	36,0	7,33			35,5	6,64

Πίνακας Ι2: Θερμοκρασία και pH χωνευτών

Date	Mc		M ^{Fe} ₆₀₊	
	T	pH	T	pH
05/07/11	35,5	7,35	35,0	7,11
06/07/11	36,0	7,35	35,0	7,01
07/07/11	36,0	7,42	35,0	7,01
08/07/11	35,5	7,38	35,0	6,70
09/07/11	35,5	7,40	35,0	6,50
10/07/11	35,5	7,32	35,0	9,21
11/07/11	35,5	7,37	34,5	7,81
12/07/11	36,0	7,37	35,0	7,18
13/07/11	36,0	7,36	35,5	6,99
14/07/11	35,5	7,39	35,5	6,68
15/07/11	36,0	7,37	35,0	6,58
16/07/11	35,0	7,42	34,5	6,42
17/07/11	36,0	7,37	35,0	6,87
18/07/11	35,5	7,38	35,0	6,80
19/07/11	36,0	7,37	36,0	6,68
20/07/11	36,0	7,38	35,5	6,54
21/07/11	35,5	7,32	35,5	6,95
22/07/11	36,0	7,31	35,5	6,89
23/07/11	36,0	7,33	35,0	6,71
24/07/11	35,5	7,30	35,0	6,48
25/07/11	36,0	7,30	35,0	6,72
26/07/11	35,5	7,27	35,0	6,49
27/07/11	36,0	-	35,0	6,67
28/07/11	36,0	7,28	35,0	6,50
29/07/11	36,0	7,30	35,5	6,73
30/07/11	35,5	7,25	35,0	6,52
31/07/11	36,0	7,30	35,5	6,92
01/08/11	35,5	7,31	35,0	6,96
02/08/11	36,0	7,25	35,0	7,00
03/08/11	36,0	7,30	35,5	6,97
04/08/11				6,87

Πίνακας 13: Καταστροφή πτητικών στερεών

Date	FeedC						Date	Mcontrol						
	V (ml)	μκάψας (gr)	m _{103C} (gr)	m _{550C} (gr)	TS (mg/l)	VS (mg/l)		V (ml)	m _{κάψας} (gr)	m _{103C} (gr)	m _{550C} (gr)	TS (mg/l)	VS (mg/l)	% VS reduction
24/3/11	20	32,24	32,86	32,37	31000	24500	23/3/11	20	32,05	32,42	32,2	18500	11000	55,10
							26/3/11	20	31,03	31,41	31,18	19000	11500	
							31/3/11	20	32,09	32,28	32,15	9500	6500	
							5/4/11	20	32,06	32,46	32,24	20000	11000	
							12/4/11	20	32,1	32,48	32,24	19000	12000	
19/4/11	20	32,09	32,76	32,23	33500	26500	19/4/11	20	32,06	32,5	32,22	22000	14000	47,17
20/4/11					33500	26500	20/4/11					22000	14000	47,17
21/4/11					33500	26500	21/4/11					22000	14000	47,17
22/4/11	20	32,74	33,3	32,85	28000	22500	22/4/11	20	32,06	32,29	32,15	11500	7000	68,89
23/4/11					28000	22500	23/4/11					11500	7000	68,89
24/4/11					28000	22500	24/4/11					11500	7000	68,89
25/4/11					28000	22500	25/4/11					11500	7000	68,89
26/4/11	20	32,06	32,71	32,2	32500	25500	26/4/11	20	31,03	31,54	31,22	25500	16000	37,25
27/4/11					32500	25500	27/4/11					25500	16000	37,25
28/4/11	20	32,73	33,35	32,87	31000	24000	28/4/11	20	31,03	31,51	31,2	24000	15500	35,42
29/4/11					31000	24000	29/4/11					24000	15500	35,42
30/4/11					31000	24000	30/4/11					24000	15500	35,42
1/5/11					31000	24000	5/1/2011					24000	15500	35,42
2/5/11	20	30,81	31,43	30,94	31000	24500	2/5/11	20	31,03	31,52	31,2	24500	16000	34,69
3/5/11					31000	24500	3/5/11					24500	16000	34,69
4/5/11					31000	24500	4/5/11					24500	16000	34,69
5/5/11					31000	24500	5/5/11					24500	16000	34,69
06/05/11	20	31,03	31,78	31,2	37500	29000	06/05/11	20	30,15	30,57	30,29	21000	14000	51,72
07/05/11					37500	29000						21000	14000	51,72
08/05/11					37500	29000						21000	14000	51,72
09/05/11	20	32,06	32,84	32,24	39000	30000	09/05/11	20	30,15	30,62	30,32	23500	15000	50
10/05/11					39000	30000						23500	15000	50
11/05/11					39000	30000						23500	15000	50

12/05/11	20	32,06	32,85	32,29	39500	28000	12/05/11	20	30,15	30,69	30,35	27000	17000	39,29
13/05/11					39500	28000						27000	17000	39,29
14/05/11					39500	28000						27000	17000	39,29
15/05/11					39500	28000						27000	17000	39,29
16/05/11	20	32,06	32,89	32,3	41500	29500	16/05/11	20	30,15	30,63	30,33	24000	15000	49,15
17/05/11					41500	29500						24000	15000	49,15
18/05/11					41500	29500						24000	15000	49,15
19/05/11					41500	29500						24000	15000	49,15
20/5/11					41500	29500						24000	15000	49,15
21/5/11					41500	29500						24000	15000	49,15
22/5/11					41500	29500						24000	15000	49,15
23/05/11	20	32,26	32,92	32,4	33000	26000	23/05/11	20	32,1	32,63	32,3	26500	16500	36,54
24/05/11					33000	26000	24/05/11					26500	16500	36,54
25/05/11					33000	26000	25/05/11					26500	16500	36,54
26/05/11	20	32,74	33,46	32,91	36000	27500	26/05/11	20	30,15	30,56	30,31	20500	12500	54,55
27/05/11					36000	27500						20500	12500	54,55
28/05/11					36000	27500						20500	12500	54,55
29/05/11					36000	27500						20500	12500	54,55
30/05/11	20	32,74	33,46	32,91	36000	27500	30/05/11	20	30,15	30,6	30,33	22500	13500	50,91
31/05/11					36000	27500						22500	13500	50,91
01/06/11					36000	27500						22500	13500	50,91
02/06/11	20	32,74	33,59	32,99	42500	30000	02/06/11	20	30,15	30,63	30,31	24000	16000	46,67
03/06/11					42500	30000						24000	16000	46,67
04/06/11					42500	30000						24000	16000	46,67
05/06/11					42500	30000						24000	16000	46,67
06/06/11	20	30,15	31,06	30,42	45500	32000	06/06/11	20	32,74	33,24	32,94	25000	15000	53,12
07/06/11					45500	32000						25000	15000	53,13
08/06/11					45500	32000						25000	15000	53,13
09/06/11	20	26,94	27,78	27,19	42000	29500	09/06/11	20	30,15	30,66	30,36	25500	15000	49,15
10/06/11					42000	29500						25500	15000	49,15
11/06/11					42000	29500						25500	15000	49,15

12/06/11					42000	29500						25500	15000	49,15
13/06/11	20	30,15	31	30,41	42500	29500	13/06/11	20	26,94	27,48	27,17	27000	15500	47,46
14/06/11					42500	29500						27000	15500	47,46
15/06/11					42500	29500						27000	15500	47,46
16/06/11	20	26,94	27,65	27,18	35500	23500	16/06/11	20	30,15	30,68	30,38	26500	15000	36,17
17/06/11					35500	23500						26500	15000	36,17
18/06/11					35500	23500						26500	15000	36,17
19/06/11					35500	23500						26500	15000	36,17
20/06/11					35500	23500						26500	15000	36,17
21/06/11					35500	23500						26500	15000	36,17
22/06/11					35500	23500						26500	15000	36,17
23/06/11	20	30,15	30,87	30,34	36000	26500	23/06/11	20	26,94	27,45	27,17	25500	14000	47,17
24/06/11					36000	26500						25500	14000	47,17
25/06/11					36000	26500						25500	14000	47,17
26/06/11					36000	26500						25500	14000	47,17
27/06/11	20	26,94	27,7	27,15	38000	27500	27/06/11	20	30,14	30,71	30,39	28500	16000	41,82
28/06/11					38000	27500						28500	16000	41,82
29/06/11					38000	27500						28500	16000	41,82
30/06/11					38000	27500						28500	16000	41,82
01/07/11					38000	27500						28500	16000	41,82
02/07/11					38000	27500						28500	16000	41,82
03/07/11					38000	27500						28500	16000	41,82
04/07/11					38000	27500						28500	16000	41,82
05/07/11					38000	27500						28500	16000	41,82
06/07/11					38000	27500						28500	16000	41,82
07/07/11	20	32,74	33,4	32,9	33000	25000	07/07/11	20	26,94	27,18	27,04	12000	7000	72,00
08/07/11					33000	25000						12000	7000	72,00
09/07/11					33000	25000						12000	7000	72,00
10/07/11					33000	25000						12000	7000	72,00
11/07/11	20	32,12	32,72	32,27	30000	22500	11/07/11	20	32,29	32,82	32,51	26500	15500	31,11
12/07/11					30000	22500						26500	15500	31,11

13/07/11					30000	22500						26500	15500	31,11
14/07/11	20	30,14	30,56	30,29	21000	13500	14/07/11	20	32,74	33,25	32,95	25500	15000	-11,11
15/07/11					21000	13500						25500	15000	-11,11
16/07/11					21000	13500						25500	15000	-11,11
17/07/11					21000	13500						25500	15000	-11,11
18/07/11	20	30,15	30,65	30,32	25000	16500	18/07/11	20	26,94	27,42	27,14	24000	14000	15,15
19/07/11					25000	16500						24000	14000	15,15
20/07/11					25000	16500						24000	14000	15,15
21/07/11	20	30,14	30,6	30,3	23000	15000	21/07/11	20	26,94	27,4	27,13	23000	13500	10,00
22/07/11					23000	15000						23000	13500	10,00
23/07/11					23000	15000						23000	13500	10,00
24/07/11					23000	15000						23000	13500	10,00
25/07/11	20	26,94	27,75	27,18	40500	28500	25/07/11	20	30,14	30,6	30,34	23000	13000	54,39
26/07/11					40500	28500						23000	13000	54,39
27/07/11					40500	28500						23000	13000	54,39
28/07/11	20	30,14	30,66	30,28	26000	19000	28/07/11	20	28,85	29,32	29,05	23500	13500	28,95
29/07/11					26000	19000						23500	13500	28,95
30/07/11					26000	19000						23500	13500	28,95
31/07/11					26000	19000						23500	13500	28,95
01/08/11	20	28,85	29,35	28,99	25000	18000	01/08/11	20	30,14	30,56	30,32	21000	12000	33,33

Date	Feed ₆₀						Date	M ₆₀						
	V (ml)	m _{κάρπας} (gr)	m _{103C} (gr)	m _{550C} (gr)	TS (mg/l)	VS (mg/l)		V (ml)	m _{κάρπας} (gr)	m _{103C} (gr)	m _{550C} (gr)	TS (mg/l)	VS (mg/l)	% VS reduction
24/3/11	20	32,09	33,23	32,25	57000	49000	23/3/11	20	30,87	31,35	31	24000	17500	
	20				57000	49000	26/3/11	20	32,05	32,65	32,21	30000	22000	
	20				57000	49000	31/3/11	20	32,24	32,79	32,39	27500	20000	
	20				57000	49000	5/4/11	20	32,25	32,79	32,41	27000	19000	
	20				57000	49000	12/4/11	20	30,81	31,32	30,98	25500	17000	
19/04/11	20	30,81	32,01	30,97	60000	52000	19/4/11	20	32,26	32,8	32,42	27000	19000	63,46
20/04/11					60000	52000						27000	19000	63,46
21/04/11					60000	52000						27000	19000	63,46
22/04/11	20	32,09	33,27	32,25	59000	51000	22/4/11	20	30,81	31,35	30,96	27000	19500	61,76
23/04/11					59000	51000						27000	19500	61,76
24/04/11					59000	51000						27000	19500	61,76
25/04/11					59000	51000						27000	19500	61,76
26/04/11	20	32,09	33,22	32,25	56500	48500	26/4/11	20	32,74	33,25	32,89	25500	18000	62,89
27/04/11					56500	48500						25500	18000	62,89
28/04/11	20	30,81	31,91	30,96	55000	47500	28/4/11	20	32,26	32,78	32,42	26000	18000	62,11
29/04/11					55000	47500						26000	18000	62,11
30/04/11					55000	47500						26000	18000	62,11
01/05/11					55000	47500						26000	18000	62,11
02/05/11	20	32,26	33,26	32,39	50000	43500	2/5/11	20	32,06	32,6	32,22	27000	19000	56,32
03/05/11					50000	43500						27000	19000	56,32
04/05/11					50000	43500						27000	19000	56,32
05/05/11					50000	43500						27000	19000	56,32
06/05/11	20	30,81	32,12	31,01	65500	55500	06/05/11	20	32,06	32,6	32,22	27000	19000	65,77
07/05/11					65500	55500						27000	19000	65,77
08/05/11					65500	55500						27000	19000	65,77
09/05/11	20	32,1	33,36	32,29	63000	53500	09/05/11	20	31,03	31,61	31,2	29000	20500	61,68
10/05/11					63000	53500						29000	20500	61,68

11/05/11					63000	53500						29000	20500	61,68
12/05/11	20	32,1	33,49	32,34	69500	57500	12/05/11	20	30,81	31,29	30,95	24000	17000	70,43
13/05/11					69500	57500						24000	17000	70,43
14/05/11					69500	57500						24000	17000	70,43
15/05/11					69500	57500						24000	17000	70,43
16/05/11	20	30,81	32,1	31,04	64500	53000	16/05/11	20	32,1	32,69	32,28	29500	20500	61,32
17/05/11					64500	53000						29500	20500	61,32
18/05/11					64500	53000						29500	20500	61,32
19/05/11					64500	53000						29500	20500	61,32
20/05/11					64500	53000						29500	20500	61,32
21/05/11					64500	53000						29500	20500	61,32
22/05/11					64500	53000						29500	20500	61,32
23/05/11	20	32,06	33,3	32,24	62000	53000	23/05/11	20	31,03	31,64	31,22	30500	21000	60,38
24/05/11					62000	53000						30500	21000	60,38
25/05/11					62000	53000						30500	21000	60,38
26/05/11	20	32,26	33,46	32,49	60000	48500	26/05/11	20	32,1	32,73	32,3	31500	21500	55,67
27/05/11					60000	48500						31500	21500	55,67
28/05/11					60000	48500						31500	21500	55,67
29/05/11					60000	48500						31500	21500	55,67
30/05/11	20	32,26	33,47	32,45	60500	51000	30/05/11	20	32,11	32,69	32,29	29000	20000	60,78
31/05/11					60500	52000						29000	20000	61,54
01/06/11					60500	52000						29000	20000	61,54
02/06/11	20	31,04	32,61	31,33	78500	64000	02/06/11	20	32,26	32,89	32,49	31500	20000	68,75
03/06/11					78500	64000						31500	20000	68,75
04/06/11					78500	64000						31500	20000	68,75
05/06/11					78500	64000						31500	20000	68,75
06/06/11	20	32,12	33,36	32,37	62000	49500	06/06/11	20	32,27	32,92	32,49	32500	21500	56,57
07/06/11					62000	49500						32500	21500	56,57
08/06/11					62000	49500						32500	21500	56,57
09/06/11	20	32,07	33,31	32,31	62000	50000	09/06/11	20	32,11	32,77	32,33	33000	22000	56,00
10/06/11					62000	50000						33000	22000	56,00

11/06/11					62000	50000						33000	22000	56,00
12/06/11					62000	50000						33000	22000	56,00
13/06/11	20	32,07	33,57	32,33	75000	62000	13/06/11	20	32,28	32,91	32,51	31500	20000	67,74
14/06/11					75000	62000						31500	20000	67,74
15/06/11					75000	62000						31500	20000	67,74
16/06/11	20	32,28	33,72	32,59	72000	56500	16/06/11	20	32,12	32,73	32,35	30500	19000	66,37
17/06/11					72000	56500						30500	19000	66,37
18/06/11					72000	56500						30500	19000	66,37
19/06/11					72000	56500						30500	19000	66,37
20/06/11					72000	56500						30500	19000	66,37
21/06/11					72000	56500						30500	19000	66,37
22/06/11					72000	56500						30500	19000	66,37
23/06/11	20	32,13	33,53	32,36	70000	58500	23/06/11	20	31,04	31,67	31,29	31500	19000	67,52
24/06/11					70000	58500						31500	19000	67,52
25/06/11					70000	58500						31500	19000	67,52
26/06/11					70000	58500						31500	19000	67,52
27/06/11	20	31,04	32,33	31,27	64500	53000	27/06/11	20	32,27	32,88	32,5	30500	19000	64,15
								20	31,04	31,71	31,21	33500	25000	
								20	32,28	33,05	32,47	38500	29000	

Date	Feed ₆₀₊						Date	M ₆₀₊						
	V (ml)	μκάρπας (gr)	m _{103C} (gr)	m _{550C} (gr)	TS (mg/l)	VS (mg/l)		V (ml)	μκάρπας (gr)	m _{103C} (gr)	m _{550C} (gr)	TS (mg/l)	VS (mg/l)	% VS reduction
22/4/11	20	26,94	28,37	27,12	71500	62500	22/4/11	20	31,03	31,54	31,19	25500	17500	72,00
23/4/2011					71500	62500						25500	17500	72,00
24/4/2011					71500	62500						25500	17500	72,00
25/4/2011					71500	62500						25500	17500	72,00
26/4/11	20	32,26	33,63	32,44	68500	59500	26/4/11	20	30,81	31,41	30,98	30000	21500	63,87
27/4/2011					68500	59500						30000	21500	63,87
28/4/11	20	32,09	33,38	32,26	64500	56000	28/4/11	20	32,06	32,72	32,23	33000	24500	56,25
29/4/2011					64500	56000						33000	24500	56,25
30/4/2011					64500	56000						33000	24500	56,25
1/5/2011					64500	56000						33000	24500	56,25
2/5/11	20	32,1	33,09	32,24	49500	42500	2/5/11	20	32,74	33,44	32,92	35000	26000	38,82
3/5/11					49500	42500						35000	26000	38,82
4/5/11					49500	42500						35000	26000	38,82
5/5/11					49500	42500						35000	26000	38,82
06/05/11	20	32,26	33,5	32,42	62000	54000	06/05/11	20	32,1	32,86	32,31	38000	27500	49,07
07/05/11					62000	54000						38000	27500	49,07
08/05/11					62000	54000						38000	27500	49,07
09/05/11	20	30,81	32,08	30,99	63500	54500	09/05/11	20	32,26	33,18	32,49	46000	34500	36,70
10/05/11					63500	54500						46000	34500	36,70
11/05/11					63500	54500						46000	34500	36,70
12/05/11	20	31,03	32,44	31,28	70500	58000	12/05/11	20	32,26	33,18	32,48	46000	35000	39,66
13/05/11					70500	58000						46000	35000	39,66
14/05/11					70500	58000						46000	35000	39,66
15/05/11					70500	58000						46000	35000	39,66
16/05/11	20	31,03	32,45	31,31	71000	57000	16/05/11	20	32,26	33,33	32,51	53500	41000	28,07

17/05/11					71000	57000						53500	41000	28,07
18/05/11					71000	57000						53500	41000	28,07
19/05/11					71000	57000						53500	41000	28,07
20/05/11					71000	57000						53500	41000	28,07
21/05/11					71000	57000						53500	41000	28,07
22/05/11					71000	57000						53500	41000	28,07
23/05/11	20	32,74	34,15	32,93	70500	61000	23/05/11	20	30,81	31,89	31,04	54000	42500	30,33
24/05/11					70500	61000						54000	42500	30,33
25/05/11					70500	61000						54000	42500	30,33
26/05/11	20	31,03	32,39	31,34	68000	52500	26/05/11	20	32,06	33,28	32,3	61000	49000	6,67
27/05/11					68000	52500						61000	49000	6,67
28/05/11					68000	52500						61000	49000	6,67
29/05/11					68000	52500						61000	49000	6,67
30/05/11	20	32,07	33,44	32,28	68500	58000	30/05/11	20	31,04	32,3	31,31	63000	49500	14,66
31/05/11					68500	58000						63000	49500	14,66
01/06/11					68500	58000						63000	49500	14,66
02/06/11	20	32,07	33,81	32,38	87000	71500	02/06/11	20	32,12	33,28	32,36	58000	46000	35,66
03/06/11					87000	71500						58000	46000	35,66
04/06/11					87000	71500						58000	46000	35,66
05/06/11					87000	71500						58000	46000	35,66
06/06/11	20	31,04	32,51	31,33	73500	59000	06/06/11	20	32,07	33,3	32,36	61500	47000	20,34
07/06/11					73500	59000						61500	47000	20,34
08/06/11					73500	59000						61500	47000	20,34
09/06/11	20	31,04	32,45	31,31	70500	57000	09/06/11	20	32,27	33,46	32,55	59500	45500	20,18
10/06/11					70500	57000						59500	45500	20,18
11/06/11					70500	57000						59500	45500	20,18
12/06/11					70500	57000						59500	45500	20,18
13/06/11	20	31,04	32,47	31,33	71500	57000	13/06/11	20	32,12	33,31	32,39	59500	46000	19,30
14/06/11					71500	57000						59500	46000	19,30
15/06/11					71500	57000						59500	46000	19,30
16/06/11	20	31,04	32,72	31,4	84000	66000	16/06/11	20	32,07	33,27	32,34	60000	46500	29,55

17/06/11					84000	66000						60000	46500	29,55
18/06/11					84000	66000						60000	46500	29,55
19/06/11					84000	66000						60000	46500	29,55
20/06/11					84000	66000						60000	46500	29,55
21/06/11					84000	66000						60000	46500	29,55
22/06/11					84000	66000						60000	46500	29,55
23/06/11	20	32,08	33,63	32,35	77500	64000	23/06/11	20	32,27	33,5	32,57	61500	46500	27,34
24/06/11					77500	64000						61500	46500	27,34
25/06/11					77500	64000						61500	46500	27,34
26/06/11					77500	64000						61500	46500	27,34
27/06/11	20	32,07	33,54	32,34	73500	60000	27/06/11	20	32,11	33,55	32,47	72000	54000	10,00

Προσθήκη FeCl														
07/07/11	20	32,11	33,42	32,32	65500	55000	07/07/11	20	32,27	33,09	32,46	41000	31500	42,73
08/07/11					65500	55000						41000	31500	42,73
09/07/11					65500	55000						41000	31500	42,73
10/07/11					65500	55000						41000	31500	42,73
11/07/11	20	32,74	33,89	32,92	57500	48500	11/07/11	20	26,94	27,86	27,2	46000	33000	31,96
12/07/11					57500	48500						46000	33000	31,96
13/07/11					57500	48500						46000	33000	31,96
14/07/11	20	32,11	33,65	32,41	77000	62000	14/07/11	20	32,28	33,22	32,52	47000	35000	43,55
15/07/11					77000	62000						47000	35000	43,55
16/07/11					77000	62000						47000	35000	43,55
17/07/11					77000	62000						47000	35000	43,55
18/07/11	20	32,3	33,65	32,56	67500	54500	18/07/11	20	32,12	33,14	32,37	51000	38500	29,36
19/07/11					67500	54500						51000	38500	29,36
20/07/11					67500	54500						51000	38500	29,36
21/07/11	20	31,06	32,36	31,3	65000	53000	21/07/11	20	32,12	33,27	32,4	57500	43500	17,92

22/07/11					65000	53000						57500	43500	17,92
23/07/11					65000	53000						57500	43500	17,92
24/07/11					65000	53000						57500	43500	17,92
25/07/11	20	31,04	32,51	31,31	73500	60000	25/07/11	20	32,27	33,45	32,56	59000	44500	25,83
26/07/11					73500	60000						59000	44500	25,83
27/07/11					73500	60000						59000	44500	25,83
28/07/11	20	32,11	33,54	32,36	71500	59000	28/07/11	20	31,04	32,28	31,34	62000	47000	20,34
29/07/11					71500	59000						62000	47000	20,34
30/07/11					71500	59000						62000	47000	20,34
31/07/11					71500	59000						62000	47000	20,34
01/08/11	20	31,05	32,41	31,29	68000	56000	01/08/11	20	32,11	33,33	32,42	61000	45500	18,75

Πίνακας Ι4: Καταστροφή ολικού COD.

Date	Mc				CODout (kg)	M ₆₀					M ₆₀₊				
	Dil	ABS	Measured COD	Final COD		Dil	ABS	Measured COD	Final COD	CODout (kg)	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	CODout (kg)
20/05/11	50	0,205	517	25862	0,0051723	50	0,165	415	20742	0,0041483	50	0,450	1144	57222	0,0057222
28/05/11	50	0,101	251	12550	0,0025099	50	0,194	489	24454	0,0048907	50	0,425	1080	54022	0,0054022
31/05/11	50	0,095	236	11782	0,0023563	50	0,12	300	14982	0,0029963	50	0,423	1075	53766	0,0053766
07/06/11	10	0,101	1565	15653	0,0031307	10	0,305	4820			10	0,567	9001		
10/06/11	10	0,038	560	5601	0,0011203	10	0,125	1948	19483	0,0038965	10	0,328	5187	51872	0,0051872
20/06/11	10	0,149	2331	23312	0,0046624	10	0,243	3831	38310	0,0076620	10	0,486	7708	77082	0,0077082
23/06/11	10	0,187	3036	30358	0,0060716	10	0,267	4360	43601	0,0087202	10	0,841	13862		

FeedC							Feed60						
Dil	ABS	Measured COD	Final COD	CODin (kg)	CODred (kg)	reduction %	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	CODin (kg)	CODred (kg)	reduction %
100	0,240	607	60683	0,0121367	0,0069643	57,4	100	0,486	1237	123659	0,0247319	0,0205835	83,2
100	0,187	471	47115	0,0094231	0,0069131	73,4	100	0,398	1011	101131	0,0202263	0,0153355	75,8
100	0,176	443	44299	0,0088599	0,0065035	73,4	100	0,448	1139	113931	0,0227863	0,0197899	86,9
10	0,42	6655	66551	0,0133103	0,0101796	76,5	10	0,779	12383	123831	0,0247663		
10	0,299	4725	47245	0,0094490	0,0083288		10	0,436	6910				
10	0,33	5219	52191	0,0104383	0,0057759	55,3	10	0,714	11346	113460	0,0226921		66,2
10	0,409	6711	67107	0,0134213	0,0073497	54,8	10	0,834	13746	137458	0,0274917		68,3

Feed60+						
Dil	ABS	Measured COD	Final COD	CODin (kg)	CODred (kg)	reduction %
100	0,520	1324	132363	0,0132363	0,0075142	56,8
100	0,322	817	81675	0,0081675	0,0027654	33,9
100	0,423	1075	107531	0,0107531	0,0053766	50,0
10	0,781	12415	124151			
10	0,269	4246	42458	0,0042458	-0,0009414	
10	0,792	12591	125906	0,0125906		38,8
10	0,759	12504	125043			

Date	Mc				M ^{Fe} ₆₀₊				
	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	CODout (kg)
08/07/11	10	0,146	2283	22833	10	0,408	6464	64637	0,0064637
15/07/11	10	0,182	2858	28577	10	0,543	8618	86177	0,0086177
19/07/11	10	0,143	2307	23075	10	0,437	7174	71741	0,0071741
22/07/11	10	0,095	1513	15129	10	0,595	9790	97896	0,0097896
26/07/11	10	0,109	1745	17447	10	0,437	7174	71741	0,0071741
29/07/11	10	0,217	3532	35324	10	0,595	9790	97896	0,0097896
01/08/11	10	0,142	2291	22909	10	0,463	7605	76045	0,0076045

FeedC							Feed60+						
Dil	ABS	Measured COD	Final COD	CODin (kg)	CODred (kg)	reduction %	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	CODin (kg)	CODred (kg)	reduction %
10	0,340	5379	53787	0,0107574	0,0061907	57,5	10	0,779	12383	123831	0,0123831	0,0059195	47,8
10	0,165	2586	25865				10	0,813	12926	129256	0,0129256	0,0043080	33,3
10	0,138	2225	22247				10	0,812	13382	133817	0,0133817	0,0062075	46,4
10	0,198	3218	32179	0,0064358	0,0034100	53,0	10	0,725	11942	119415	0,0119415	0,0021519	18,0
10	0,794	13084					10	0,865	14259	142590	0,0142590	0,0070848	49,7
10	0,242	3946	39462	0,0078925		10,5	10	0,761	12537	125374	0,0125374	0,0027479	21,9
10	0,207	3367	33669	0,0067338		32	10	0,752	12388	123885	0,0123885	0,0047839	39

Πίνακας 15: Καταστροφή διαλυτού COD.

Date	Mc				M ^{Fe} ₆₀₊				FeedC					Feed60+				
	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	reduction %	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	reduction %
07/07/11	5	0,043	103	513	10	0,124	310	3099	10	0,186	469	4686	89,1	10	0,307	778	7784	60,2
21/07/11	5	0,037	94	469	10	0,161	429	4286	10	0,117	310	3098	84,9	10	0,133	353	3530	-21,4
28/07/11	5	0,05	129	645	10	0,217	580	5797	10	0,107	283	2828	77,2	10	0,17	453	4529	-28,0
AVERAGE				542				4394				3537	83,7				5281	3,6
Stdev				75				1104				820	4,9				1816	40,1
CONF				84				1250				927	5,6				2055	45,4

Date	Mc				M ^{Fe} ₆₀₊				FeedC					Feed60+				
	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	reduction %	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	reduction %
07/07/11	5	0,039	92	461	10	0,098	243	2433	10	0,152	382	3816	87,9	10	0,26	658	6580	63,0
21/07/11	5	0,027	67	334	10	0,149	396	3962	10	0,11	291	2909	88,5	10	0,121	321	3206	-23,6
28/07/11	5	0,021	51	253	10	0,202	539	5393	10	0,096	253	2531	90,0	10	0,151	402	4016	-34,3
04/08/11														10	0,164	437	4367	
AVERAGE				350				3929				3085	88,8				4601	1,7
Stdev				86				1208				539	0,9				1438	43,6
CONF				97				1367				610	1,0				1628	49,3

GF/C 1,2µm

Date	Mc				M ₆₀₊				FeedC					Feed60+				
	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	reduction %	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	reduction %
27/5/11						0,340	863	0										
09/06/11	10	0,032	74	744	50	0,084	207	10374	50	0,06	146	7302	89,8	50	0,06	146	7302	-42,1
14/06/11	10	0,027	62	616	50	0,053	128	6406	50	0,066	161	8070	92,4	50	0,066	161	8070	20,6
17/06/11	5	0,05	120	602	10	0,298	755	7553	10	0,18	453	4532	86,7	10	0,268	679	6785	-11,3
24/06/11	5	0,057	138	692	10	0,259	655	6555	10	0,193	487	4865	85,8	10	0,225	568	5684	-15,3
AVERAGE				663				6838				6192	88,7				6960	
Stdev				58				509				1523	2,6				867	
CONF				56				576				1492	2,6				850	

memb 0,45µm

Date	Mc				M ₆₀₊				FeedC					Feed60+				
	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	reduction %	Dil	ABS	Measured COD	Final COD	reduction %
27/5/11						0,278	704	0										
09/06/11	10	0,026	59	590	50	0,055	133	6662	50	0,051	123	6150	90,4	50	0,053	128	6406	-4,0
14/06/11	10	0,03	69	692	50	0,053	128	6406	50	0,057	138	6918	90,0	50	0,061	149	7430	13,8
17/06/11	5	0,034	79	397	10	0,246	622	6222	10	0,146	366	3662	89,1	10	0,216	545	5454	-14,1
24/06/11	5	0,032	74	372	10	0,209	527	5275	10	0,168	423	4225	91,2	10	0,188	474	4737	-11,3
AVERAGE				513				6141				5239	90,2				6007	
Stdev				134				524				1338	0,7				1013	
CONF				131				513				1311	0,7				992	

Πίνακας Ι6: VFAs.

Date	Mc		M ₆₀		M ₆₀₊	
	ml NaOH	VFAs (mg/l)	ml NaOH	VFAs (mg/l)	ml NaOH	VFAs (mg/l)
27/05/11	3,3	314,5	17,6	1677,4	42,2	4022,0
01/06/11	7,9	752,9	8,2	781,5	32,6	3107,1
08/06/11	6	571,8	9,5	905,4	31,1	2964,1
22/06/11	6,2	590,9	-	-	27,1	2582,9

Date	Mc		M ^{Fe} ₆₀₊	
	ml NaOH	VFAs (mg/l)	ml NaOH	VFAs (mg/l)
06/07/11	4,1	390,8	13,9	1324,8
13/07/11	5,7	543,3	24,5	2335,1
20/07/11	5,9	562,3	25,9	2468,5
27/07/11	11	1048,4	34,4	3278,6
03/08/11	4,5	428,9	26,5	2525,7

Πίνακας Ι7: Αλκαλικότητα ως CaCO₃.

Date	Mc		M ₆₀		M ₆₀₊		Fc		F ₆₀		F ₆₀₊	
	ml H2SO4	alk (mg/l)	ml H2SO4	alk (mg/l)	ml H2SO4	alk (mg/l)	ml H2SO4	alk (mg/l)	ml H2SO4	alk (mg/l)	ml H2SO4	alk (mg/l)
8/6/2011	1,2	7200	1,1	6600	1,9	11400	0,8	4800	0,7	4200	0,7	4200
22/06/11	1,5	9000	-	-	1,5	9000	0,8	4800	0,7	4200	0,8	4800
01/07/11	1,2	7200	0,8	4800	1,3	7800	0,7	4200	0,7	4200	0,6	3600

Date	Mc		M ^{Fe} ₆₀₊		Fc		F ₆₀₊	
	ml H2SO4	alk (mg/l)	ml H2SO4	alk (mg/l)	ml H2SO4	alk (mg/l)	ml H2SO4	alk (mg/l)
06/07/11	1,3	7800	0,6	3600	0,6	3600	0,8	4800
13/07/11	1,2	7200	1	6000	0,5	3000	1,2	7200
20/07/11	1,5	9000	0,9	5400	0,5	3000	0,7	4200
27/07/11	1	6000	1	6000	0,7	4200	0,8	4800
03/08/11	1	6000	1,1	6600	0,6	3600	0,7	4200

Πίνακας 18: VFAs/Αλκαλικότητα.

VFAs/Alk		
Mc	M60	M60+
0,08	0,14	0,26
0,07	-	0,29
		0,27
		0,01
		0,02
VFAs/Alk		
Mc	M ^{Fe} ₆₀₊	
0,05	0,37	
0,08	0,39	
0,06	0,46	
0,17	0,55	
0,07	0,38	

Πίνακας 19: Αφρισμός

Date	Fc		F60		F60+	
	Foaming Potential (ml)	Foaming Stability (sec)	FP (ml)	FS (sec)	FP (ml)	FS (sec)
09/06/11	260	900	530	240	540	570
13/06/11	310	900	530	220	530	600

Mc		M60		M60+		Αραίωση					
FP (ml)	FS (sec)	FP (ml)	FS (sec)	FP (ml)	FS (sec)	Fc	F60	F60+	Mc	M60	M60+
455	294	450	346	470	258	71	48	43	118	91	50
460	315	380	180	490	340	71	40	42	111	95	50

Date	Fc		F60+		Mc		M ^{Fe} ₆₀₊		Αραίωση					
	Foaming Potential (ml)	Foaming Stability (sec)	FP (ml)	FS (sec)	FP (ml)	FS (sec)	FP (ml)	FS (sec)	Fc	F40	F60+	Mc	M40	M ^{Fe} ₆₀₊
18/07/11	330	420	470	110	320	160	480	600	120	53	44	125	88	59
25/07/11	230	900	330	900	500	140	470	420	74	51	41	130	83	51
01/08/11	630	-	520	600					120	55	44	143	83	49
05/08/11	190	900	300	900	400	135	500	600	120	55	44	143	83	49

Πίνακας 110: Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου.

Date	Mc						M ₆₀						M ₆₀₊					
	Dil	V _{δείγματος}	V _{αποστάγ}	ABS	Measured NH4-N	Final NH4-N	Dil	V _{δείγματος}	V _{αποστάγ}	ABS	Measured NH4-N	Final NH4-N	Dil	V _{δείγματος}	V _{αποστάγ}	ABS	Measured NH4-N	Final NH4-N
16/06/11	125	5	77	0,619	1,25	2408	250	5	77	0,682	1,37		100	5	81	0,602	1,22	1973
21/06/11	50	5	78	0,482	0,99	768	50	5	66	0,61	1,23	814	100	5	77	0,583	1,18	1819
27/06/11	50	5	72	0,312	0,66	472	50	5	76	0,438	0,90	684	100	5	83	0,421	0,87	1439

FeedC							Feed60							Feed60+							
Dil	V _{δείγματος}	V _{αποστάγ}	ABS	Measured NH4-N	Final NH4-N	reduction %	Dil	V _{δείγματος}	V _{αποστάγ}	ABS	Measured NH4-N	Final NH4-N	reduction %	Dil	V _{δείγματος}	V _{αποστάγ}	ABS	Measured NH4-N	Final NH4-N	reduction %	
				0,05							0,05							0,05			
100	5	72	0,357	0,74	1069	28,14	100	5	80	0,248	0,53	850	4,21	100	5	80	0,257	0,55	878	-107,21	
100	5	95	0,283	0,60	1138	58,55	100	5	69	0,325	0,68	939	27,19	100	5	79	0,327	0,68	1081	-33,06	

Date	Mc						M ^{Fe} ₆₀₊					
	Dil	V _{δείγματος}	V _{αποστάγ}	ABS	Measured NH4-N	Final NH4-N	Dil	V _{δείγματος}	V _{αποστάγ}	ABS	Measured NH4-N	Final NH4-N
18/07/11	50	20	82	1,215	2,41	493	100	5	93	0,152	0,34	641
25/07/11	50	5	79	0,346	0,72	570	100	5	80	0,293	0,62	989
02/08/11	50	5	77	0,178	0,40	304	100	5	84	0,334	0,70	1173
04/08/11	50	5	76	0,562	1,14	867	100	5	74	0,434	0,89	1320

FeedC							Feed60+						
Dil	V _{δείγματος}	V _{αποστάγ}	ABS	Measured NH4-N	Final NH4-N	reduction %	Dil	V _{δείγματος}	V _{αποστάγ}	ABS	Measured NH4-N	Final NH4-N	reduction %
100	5	91	0,152	0,34	628		100	5	82	0,198	0,43	712	
100	5	82	0,239	0,51	842	32,36	100	5	78	0,165	0,37	577	
100	5	75	0,328	0,69	1029	70,43	100	5	72	0,266	0,57	815	-43,86
100	5	79	0,387	0,80	1265	31,51	100	5	81	0,35	0,73	1181	-11,78

Πίνακας Ι11: CST.

		0		5		10		15		20	
Date	Ημέρα	Mc	M^{Fe}_{60+}	Mc	M^{Fe}_{60+}	Mc	M^{Fe}_{60+}	Mc	M^{Fe}_{60+}	Mc	M^{Fe}_{60+}
04/08/11		116,5	81,6	103,5	48,3	69,4	34,5	89,2	23,3	79	17,4