



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ
ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΙΛΥΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΣΕ ΜΟΝΑΔΕΣ
ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ**

ΑΔΡΑΚΤΑΣ-ΡΕΝΤΗΣ ΘΕΟΧΑΡΗΣ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2012

Επιβλέπων: Κ. Νουτσόπουλος, Λέκτορας ΕΜΠ

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**«ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
ΤΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΙΛΥΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΣΕ ΜΟΝΑΔΕΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ»**

Επιβλέπων: Κ. Νουτσόπουλος, Λέκτορας ΕΜΠ

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

Θεοχάρης Αδρακτάς-Ρέντης

Αθήνα, Ιούλιος 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία δεν θα μπορούσε να είχε ολοκληρωθεί χωρίς την πολύτιμη βοήθεια και υποστήριξη των καθηγητών μου και των συναδέλφων οι οποίοι με βοήθησαν όχι μόνο κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, αλλά και κατά παρουσίαση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω των επιβλέποντα καθηγητή μου στο ΕΜΠ, κύριο Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, ο οποίος όχι μόνο με βοήθησε στην επιλογή του θέματος της εργασίας αυτής, αλλά συντόνισε και την πορεία της από την Αθήνα προσφέροντας την υποστήριξή του και τις γνώσεις του όπου χρειαζόταν. Είμαι επίσης ιδιαίτερα ευγνώμων προς τους επιβλέποντες καθηγητές μου στο Aalborg University Copenhagen (AAU), κύριο Ιωάννη Σκιαδά και κυρία Χαρίκλεια Γαβαλά, για την καθοδήγηση τους, την υπομονή τους και τη νέα γνώση που μου παρείχαν πάνω στο αντικείμενο τις αναερόβιας χώνευσης.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω το προσωπικό της Cambi, και συγκεκριμένα τον κύριο Lars Rohold (στο τμήμα marketing) και τον κύριο Pål Jahre Nieslen (Cambi R&D manager) αλλά και τον κύριο Carsten Fjordside του ΚΕΛ στο Naestved για τη βοήθειά τους και την διάθεση των απαραίτητων υλικών και εξοπλισμού για την διεκπεραίωση των πειραμάτων. Ευχαριστώ επίσης το διευθυντή και το προσωπικό του Αναδόχου Λειτουργίας και Συντήρησης του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων στην Ψυτάλλεια, και ιδιαίτερα τις κυρίες Γιάννα Ντρουμπογιάννη και Δήμητρα Κόλλια, οι οποίες ήταν πρόθυμες να μου παρέχουν τα υλικά και τις πληροφορίες που χρειάστηκα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων στο AAU.

Επιπλέον δεν θα μπορούσα να μην αναγνωρίσω τη συμβολή και υποστήριξη των τεχνικών και του προσωπικού στο εργαστήριο του AAU, και ιδιαίτερα την κυρία Gitte Hinz-Berg η οποία ήταν υπεύθυνη στο τμήμα του εργαστηρίου από εργαζόμενοι, καθώς και τους συμφοιτητές μου στο πανεπιστήμιο του Aalborg στην Κοπεγχάγη. Είμαι ιδιαίτερα ευγνώμων προς την Esperanza Jurado Escobar, διδακτορική φοιτήτρια, για την εξαιρετική συνεργασία μας και για τη βοήθεια που μου παρείχε κατά την πρώτη περίοδο εξοικείωσής μου με το εργαστήριο, τον εργαστηριακό εξοπλισμό και τις πειραματικές διαδικασίες που ήταν απαραίτητες

για την εργασία μου. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τη Χριστίνα Μίρτσου, μεταπτυχιακή φοιτήτρια, για την βοήθειά της, τις συζητήσεις μας και τις πολλές ώρες που περάσαμε μαζί στο εργαστήριο, κυρίως κατά το τελευταίο στάδιο των πειραμάτων.

Τέλος, δεν μπορώ να μην ευχαριστήσω τον πατέρα μου, Δημήτρη Αδρακτά, για τη συμβολή του στο σύνολο της εργασίας, τη βοήθειά του και την προθυμία του, αλλά και την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ σε μία άλλη χώρα και ένα καινούργιο περιβάλλον στα πλαίσια και του προγράμματος ανταλλαγής φοιτητών «Erasmus».

Χωρίς τη συμβολή των ανθρώπων που προανέφερα, δεν θα ήταν δυνατό να φέρω εις πέρας τη συγκεκριμένη εργασία και επομένως είμαι ειλικρινά ευγνώμων για το χρόνο και την προσπάθεια που αφιέρωσαν στη δουλειά μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	Εισαγωγή	1
1.1	Σκοπός της Παρούσας Εργασίας	1
1.2	Διάρθρωση	1
2	Θεωρητικά Στοιχεία	3
2.1	Μέθοδοι – Στάδια Επεξεργασίας Ιλύος	3
2.2	Αναερόβια Χώνευση	4
2.2.1	Ιστορική Αναδρομή	5
2.2.2	Ανάλυση της Διεργασίας	7
2.2.3	Μελλοντικές Πρακτικές	22
2.3	Μέθοδοι Προεπεξεργασίας	23
2.3.1	Επεξεργασία με Υπέρηχους	25
2.3.2	Χημική Επεξεργασία	28
2.3.3	Εμβάπτιση σε Υδατικό Διάλυμα Αμμωνίας (SAA)	35
2.3.4	Σύγκριση των Μεθόδων	36
3	Μεθοδολογία και Πειραματικές μέθοδοι	38
3.1	Αναλυτικές Μέθοδοι	38
3.1.1	Προσδιορισμός TS/VS	38
3.1.2	pH	40
3.1.3	Μέτρηση COD	41
3.1.4	Ανάλυση των VFA	43
3.1.5	Συγκέντρωση Μεθανίου (GC)	44

3.1.6	Μέτρηση Αμμωνιακού Αζώτου (NH_4-N)	45
3.1.7	Ολικό Άζωτο	46
3.1.8	Ολικός Φώσφορος	50
3.2	Μέθοδοι Προεπεξεργασίας	54
3.2.1	Εμβάπτιση σε Υδατικό Διάλυμα Αμμωνίας	54
3.2.2	Προεπεξεργασία Θερμικής Υδρόλυσης της <i>Cambi</i>	56
3.3	Πειραματικές Διατάξεις	58
3.3.1	Batch Πειράματα	58
3.3.2	Συνεχές Σύστημα	61
4	Παρουσίαση και Σχολιασμός των Αποτελεσμάτων	69
4.1	Χαρακτηρισμός Βιομάζας	69
4.1.1	TS/VS	72
4.1.2	COD	73
4.1.3	Άζωτο	74
4.1.4	Φώσφορος	75
4.2	Batch Πειράματα	75
4.3	Συνεχές Σύστημα	87
4.3.1	Γενική Συζήτηση και Παρατηρήσεις	87
5	Συμπεράσματα	101
6	Βιβλιογραφικές Αναφορές	105

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η αξιολόγηση διαφόρων μεθόδων προεπεξεργασίας της βιολογικής ιλύος ως προς τη βελτιστοποίηση της παραγωγής μεθανίου κατά τη διάρκεια της μεσόφιλης αναερόβιας χώνευσης. Ειδικότερα, για το σκοπό αυτό δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι προεπεξεργασίας, η θερμική υδρόλυση που εφαρμόζεται κυρίως από την Νορβηγική εταιρεία Cambi και η εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας η οποία διερευνάται σε πειραματικό στάδιο από το Aalborg University Copenhagen (AAU) ως μέθοδος προεπεξεργασίας πριν την αναερόβια χώνευση.

Για να είναι η σύγκριση όσο το δυνατόν πιο αντικειμενική και πλήρης, χρησιμοποιήθηκε βιολογική ιλύς από δύο διαφορετικά Κέντρα Επεξεργασίας Λυμάτων, αυτό της Ψυτάλλειας και του Naestved (Δανία). Κατά τη πειραματική διαδικασία, χρησιμοποιήθηκε χωνευτής συνεχούς τροφοδοσίας, ωφέλιμης χωρητικότητας 2.9L, ενώ παράλληλα εκτελέστηκαν και πειράματα προσδιορισμού του δυναμικού παραγωγής μεθανίου (methane potential). Η προεπεξεργασία με αμμωνία πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακή κλίμακα εντός του εργαστηρίου βιοτεχνολογίας του Aalborg University Copenhagen, ενώ η επεξεργασία με θερμική υδρόλυση πραγματοποιήθηκε σε πιλοτική διάταξη της Cambi στο Όσλο της Νορβηγίας.

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων που εκτελέστηκαν φαίνεται πως οι μέθοδοι προεπεξεργασίας της βιολογικής ιλύος που εξετάστηκαν μπορεί να αυξήσουν σημαντικά τόσο το δυναμικό παραγωγής μεθανίου (αύξηση έως και 48% παρατηρήθηκε στα πειράματα προσδιορισμού του δυναμικού παραγωγής μεθανίου) όσο και το ρυθμό παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση. Ωστόσο πρέπει να επισημανθεί πως η σκοπιμότητα εφαρμογής οποιασδήποτε μεθόδου θα πρέπει να εξετάζεται για κάθε περίπτωση ξεχωριστά, καθότι το κόστος (κατασκευής των εγκαταστάσεων στη περίπτωση της θερμικής υδρόλυσης και προμήθειας-ανάκτησης χημικών στη περίπτωση της αμμωνίας) είναι σημαντικό.

ABSTRACT

Aim of this thesis was the assessment of different pretreatment methods of excess secondary wastewater sludge in relation to the methane produced during mesophilic anaerobic digestion. Specifically, two different pretreatment methods were tested, namely thermal hydrolysis that is implemented extensively by the Norwegian company Cambi and Soaking in Aqueous Ammonia that is currently being tested at an experimental level in Aalborg University Copenhagen (AAU) as a pretreatment before anaerobic digestion.

In order for the comparison to be as objective and thorough as possible, sludge from two different WWTP was used, namely the Waste Water Treatment Plants in Psytalia and in Naestved (Denmark). During the experimental procedure, a continuous flow digester was used, with a capacity of 2.9L, and batch experiments were carried out to determine the methane potential of each substrate. The ammonia pretreatment was carried out at a laboratory scale in the biotechnology lab of Aalborg University Copenhagen, whereas the thermal hydrolysis was performed in a pilot plant operated by Cambi in Oslo, Norway.

Judging from the experimental results, it appears that the pretreatment methods tested have a positive impact on both the methane production rate as well as the ultimate methane production through anaerobic digestion (an increase of up to 48% was observed for the methane potential experiments). However, we must stress the fact that each case needs to be evaluated separately, since the cost (the construction cost in the case of the thermal hydrolysis pretreatment and the cost of the supply and recovery of the chemicals in the case of SAA) is considerable.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί διπλωματική εργασία και εκπονήθηκε στα πλαίσια της φοίτησής στη Σχολή Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν η εξέταση και αξιολόγηση διαφορετικών μεθόδων προεπεξεργασίας της βιολογικής (δευτεροβάθμιας) ιλύος, με πρωταρχικό κριτήριο την αύξηση της παραγωγής μεθανίου κατά τη μεσόφιλη αναερόβια χώνευσή της. Συγκεκριμένα εξετάστηκε τόσο η θερμική υδρόλυση (με τη μέθοδο της Cambi) όσο και η εμβάπτιση σε διάλυμα αμμωνίας ως μέθοδοι προεπεξεργασίας, συγκρίνοντας κάθε φορά τα προκύπτοντα αποτελέσματα με αυτά του ανεπεξέργαστου υλικού.

Για την κατά το δυνατόν αντικειμενική και επαρκή σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων προεπεξεργασίας χρησιμοποιήθηκε βιολογική ιλύς από δύο εγκαταστάσεις πλήρους κλίμακας, του ΚΕΛ Ψυτάλλειας και του ΚΕΛ της πόλης Naestved της Δανίας. Αξιοποιήθηκε τόσο ένα συνεχές σύστημα με χρόνο παραμονής 20 ημερών, ενώ παράλληλα εκτελέστηκαν και batch πειράματα..

1.2 ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ

Η παρούσα εργασία αποτελείται από πέντε κύρια κεφάλαια, εκτός της βιβλιογραφίας. Μετά την εισαγωγή, στο δεύτερο κεφάλαιο, αναλύεται η μέθοδος της αναερόβιας χώνευσης και συγκεκριμένα αρχικά γίνεται μία βιβλιογραφική και ιστορική ανασκόπηση της μεθόδου, ενώ στη συνέχεια αναλύονται τα στάδια της διεργασίας και πραγματοποιείται τόσο μία αναφορά σε μελλοντικές πρακτικές όσο και, εκτενέστερα, στις μεθόδους προεπεξεργασίας της ιλύος με στόχο τη βελτιστοποίηση της μεθόδου.

Το τρίτο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στη μεθοδολογία και τις πειραματικές μεθόδους, όπου αναλύονται διεξοδικά οι διάφορες μέθοδοι και αναλύσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκτέλεση του πειραματικού σκέλους της εργασίας.

Στο τέταρτο κεφάλαιο πραγματοποιείται η παρουσίαση και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων. Συγκεκριμένα παρουσιάζεται ο πίνακας των χαρακτηριστικών των

υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ στη συνέχεια παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα τόσο του συνεχούς συστήματος όσο και των batch πειραμάτων τα οποία και αξιολογούνται.

Στο πέμπτο κεφάλαιο ερμηνεύονται τα αποτελέσματα και παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εκτέλεση των πειραμάτων. Με βάση τα συμπεράσματα αυτά επιχειρείται η αξιολόγηση των μεθόδων προεπεξεργασίας που εξετάστηκαν και η σκοπιμότητα της αξιοποίησής τους στις εγκαταστάσεις που εξετάστηκαν, αλλά και γενικότερα.

2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

2.1 ΜΕΘΟΔΟΙ – ΣΤΑΔΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΙΛΥΟΣ

Η επεξεργασία τόσο των αστικών όσο και των βιομηχανικών λυμάτων, πραγματοποιείται, σχεδόν κατά αποκλειστικότητα, σε ειδικά σχεδιασμένα Κέντρα Επεξεργασίας Λυμάτων η λειτουργία των οποίων στηρίζεται κατά ένα μεγάλο βαθμό σε φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες.

Είναι ευρέως αποδεκτό πως ένα από τα κρίσιμότερα περιβαλλοντικά ζητήματα που καλείται να διαχειριστεί ένα ΚΕΛ είναι η διαχείριση της παραγόμενης ιλύος, η οποία τείνει να αυξάνεται όσο επεκτείνονται τα αποχετευτικά δίκτυα και οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το ζήτημα της επεξεργασίας και μετέπειτα διάθεσης της ιλύος να έχει αναδειχτεί ως μείζον πρόβλημα (τόσο περιβαλλοντικά όσο και οικονομικά), ιδιαίτερα καθώς τα περιβαλλοντικά κριτήρια για την ασφαλή διάθεσή της γίνονται όλο και αυστηρότερα.

Υπάρχουν πολλά στάδια από τη συλλογή της ιλύος μέχρι και την τελική της διάθεση ή αξιοποίηση. Οι διεργασίες και πρακτικές που εφαρμόζονται έχουν στόχο το τελικό προϊόν να είναι εύκολα διαχειρίσιμο, φιλικό προς το περιβάλλον και να μην εγκυμονεί κινδύνους για τη δημόσια υγεία. Για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος, τα συνήθη στάδια που ακολουθούνται κατά την επεξεργασία της ιλύος είναι αρχικά η πάχυνσή της είτε με παχυντές βαρύτητας, είτε με χρήση ειδικά σχεδιασμένων μηχανικών παχυντών όπως είναι τα τύμπανα ή οι τράπεζες πάχυνσης, η μετέπειτα αναερόβια χώνευση και αφυδάτωσή της (με συστήματα όπως είναι τα φυγόκεντρα και οι ταινιοφιλτρόπρες), ενώ ενδέχεται στη συνέχεια να ξηραίνεται ή/και να απολυμαίνεται αναλόγως με τις ανάγκες της εκάστοτε εγκατάστασης και τον τρόπο/τόπο της τελικής διάθεσης.

Το στάδιο που έχει προσελκύσει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον και έχει προοπτική να βελτιωθεί περαιτέρω, είναι η αναερόβια χώνευση της λάσπης. Λόγω και των πρόσφατων περιβαλλοντικών πολιτικών (πχ ο περιορισμός των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου) αλλά και της νομοθεσίας (πχ η οδηγία—πλαίσιο της ΕΕ για τα απόβλητα), το ενδιαφέρον τόσο για τον περιορισμό της παραγόμενης λάσπης και

της κατά το δυνατόν καλύτερης υγειονομοποίησης-σταθεροποίησής της αλλά και για την βέλτιστη ενεργειακή απόδοση των ΚΕΛ είναι ιδιαίτερα υψηλό, με την αναερόβια χώνευση να αποτελεί το κλειδί για την επίτευξη των στόχων αυτών. Λόγω της κρισιμότητας και της πολυπλοκότητας της διεργασίας, κρίνεται συνεπώς σκόπιμη η ανάλυσή της σε βάθος.

2.2 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

Η αναερόβια¹ χώνευση είναι η πιο διαδεδομένη διεργασία για τη σταθεροποίηση και υγειονομοποίηση της ιλύος. Ενώ στην αναερόβια επεξεργασία συμμετέχουν διάφοροι τύποι μικροοργανισμών, η αναερόβια χώνευση βασίζεται κυρίως στο μεταβολισμό βακτηρίων τα οποία μετατρέπουν το βιολογικά διασπάσιμο υλικό της ιλύος (τόσο το διαλυτό όσο και το σωματιδιακό) σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Καθώς το μεθάνιο δεν είναι εύκολα διαλυτό, το μεγαλύτερο μέρος του διαφεύγει της υγρής φάσης και μπορεί να συλλεχτεί από το άνω τμήμα του χωνευτή (Bitton, 1994) (Grady et al., 1999).

Η αναερόβια επεξεργασία της ιλύος παρουσιάζει πολλά και σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι της αερόβιας επεξεργασίας, τα σημαντικότερα εκ των οποίων εκτίθενται παρακάτω: (Bitton, 1994) (Grady et al., 1999)

- Η αναερόβια χώνευση δεν απαιτεί παρουσία O_2 καθώς χρησιμοποιεί το CO_2 (το οποίο βρίσκεται σε αφθονία σε ένα χωνευτή) ως αποδέκτη ηλεκτρονίων. Λαμβάνοντας υπόψη πως η παροχέτευση του απαιτούμενου οξυγόνου ανεβάζει σημαντικά το λειτουργικό και κατασκευαστικό κόστος μίας εγκατάστασης, το πλεονέκτημα της αναερόβιας επεξεργασίας είναι φανερό
- Η παραγόμενη ιλύς κατά την αναερόβια επεξεργασία είναι σημαντικά χαμηλότερη (3-20 φορές) συγκριτικά με την αντίστοιχη αερόβια, λόγω της μειωμένης ενεργειακής απόδοσης των βακτηρίων υπό αναερόβιες συνθήκες. Συγκεκριμένα, μόλις το 5% του CO_2 (ανόργανου άνθρακα) μετατρέπεται σε βιομάζα, συγκριτικά με το 50% περίπου σε αερόβιες συνθήκες.

¹ Αναερόβια καλείται μία διεργασία η οποία απαιτεί απουσία τόσο οξυγόνου όσο και νιτρικού αζώτου

- Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που προκύπτει από τη διάσπαση του υποστρώματος επιστρέφει στο περιβάλλον με τη μορφή CH₄, το οποίο εν συνεχεία συλλέγεται και χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας στην εγκατάσταση. Το μεθάνιο έχει θερμιδική αξία της τάξης των 9000 kcal/m³ και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για τη θέρμανση των χωνευτών ή/και για την παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας μέσω μηχανών συμπαραγωγής (εσωτερικής καύσης ή τουρμπίνες) και γεννήτριας (ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης της τάξης του 35-42%, θερμικός 45-55%)
- Επίσης, μέσω της αναερόβιας χώνευσης πολλοί παθογόνοι μικροοργανισμοί αδρανοποιούνται, κάτι το οποίο συνήθως απαιτείται πριν την τελική διάθεση της ιλύος σύμφωνα με της διατάξεις της ΕΕ (EU Directive 86/278)? και την νέα ΚΥΑ
- Οι χωνευτές μπορούν να λειτουργήσουν με υψηλότερες φορτίσεις στερεών, με αποτέλεσμα να ελαχιστοποιείται ο απαιτούμενος συνολικός όγκος των αντιδραστήρων

Παρά τα πλεονεκτήματα ωστόσο, η αναερόβια χώνευση χαρακτηρίζεται και από κάποια μειονεκτήματα, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω: (Bitton, 1994)

- Ως διεργασία, είναι πιο αργή συγκριτικά με την αερόβια επεξεργασία, με αποτέλεσμα να απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής
- Είναι πιο ευαίσθητη σε διαταραχές από τοξικές ουσίες και περιβαλλοντικούς παράγοντες (θερμοκρασία, pH,...)
- Συνήθως απαιτείται συγκριτικά μεγάλο χρονικό διάστημα για την εκκίνηση των αντιδραστήρων και την επίτευξη σταθερών συνθηκών λειτουργίας
- Λόγω της ευαισθησίας της διεργασίας, απαιτείται στενή παρακολούθηση από εξειδικευμένο προσωπικό

2.2.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Αναερόβιες διεργασίες χρησιμοποιούνταν για περισσότερο από 100 χρόνια ως βασικές μέθοδοι επεξεργασίας λυμάτων, με στόχο τη σταθεροποίηση των παραγόμενων στερεών (Grady et al., 1999). Συνήθη πρακτική αποτελούσε η χρήση

ενός μεγάλου δοχείου από σκυρόδεμα όπου αποθηκεύονταν τα λύματα, χωρίς να παρέχεται θέρμανση ή μίξη, με χρόνους παραμονής που κυμαίνονταν κοντά στις 60 ημέρες ή περισσότερες. Αυτές οι πρωταρχικές σιπητικές δεξαμενές επέτρεπαν την αργή αποσύνθεση και σταθεροποίηση των λυμάτων υπό αναερόβιες συνθήκες, αλλά είναι προφανές πως η αποτελεσματικότητά τους ήταν περιορισμένη.

Η πρώτη εφαρμογή πλήρους κλίμακας πραγματοποιήθηκε τη δεκαετία του 1890, στο Exeter του Ηνωμένου Βασιλείου όπου αξιοποιήθηκε η αναερόβια διεργασία για την επεξεργασία λυμάτων. Έκτοτε, η χρήση στοιχειωδών αναερόβιων χωνευτών εξαπλώθηκε ευρέως ως μέθοδος σταθεροποίησης της ιλύος (Ostrem, 2004). Παρόλα αυτά, τα πρώτα τέτοια συστήματα χαρακτηρίστηκαν από σημαντικές λειτουργικές δυσκολίες που παρεμπόδιζαν την καθολική τους υιοθέτηση, κυρίως λόγω της καθίζησης στερεών (συσσώρευση άμμου) και το σχηματισμό αφρού στην επιφάνεια των αντιδραστήρων και επομένως κατέστη σαφής η αναγκαιότητα της περεταίρω διερεύνησης και βελτιστοποίησης της διεργασίας.

Με την πρόοδο στον τομέα της μικροβιολογίας τη δεκαετία του '30, κατέστη δυνατή η αναγνώριση των αναερόβιων βακτηρίων που είναι υπεύθυνα για την αποσύνθεση και σταθεροποίηση της ιλύος και την παραγωγή μεθανίου, με συνέπεια να πραγματοποιηθούν περεταίρω έρευνες για τον προσδιορισμό των ιδανικών συνθηκών για την ανάπτυξή τους. Με τον τρόπο αυτό σταδιακά ανακαλύφθηκε πως εξασφαλίζοντας σταθερή θερμοκρασία κοντά στους 35°C και συνθήκες πλήρους μίξης, η διεργασία βελτιωνόταν σημαντικά, απαιτώντας μικρότερος χρόνους παραμονής ενώ ταυτόχρονα αυξανόταν η αποσύνθεση. Οι έρευνες αυτές οδήγησαν τελικώς στην ανάπτυξη του αναερόβιου χωνευτή με τη σημερινή του μορφή (η οποία προέκυψε αρχικά στην Ευρώπη κατά τα μέσα του 20^{ου} αιώνα), με χρόνους παραμονής να κυμαίνονται κοντά στις 15-20 ημέρες.

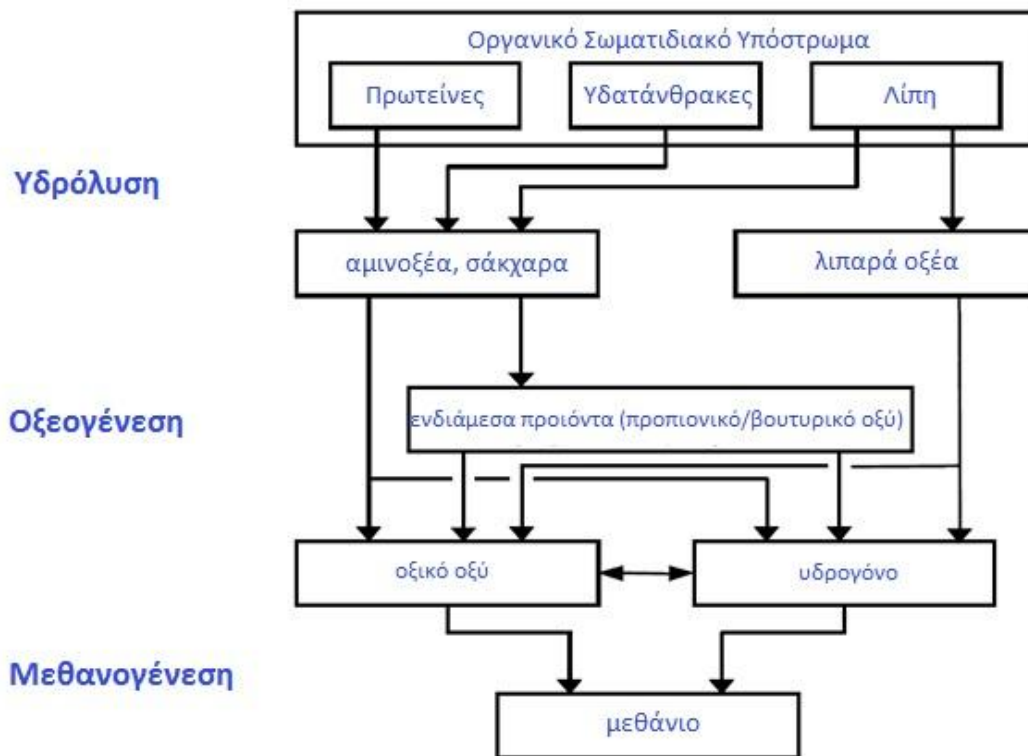
Στη σύγχρονη εποχή, οι αυστηρές περιβαλλοντικές διατάξεις, οι περιορισμοί στην διάθεση απορριμμάτων, το διαρκώς αυξανόμενο ενεργειακό κόστος και η στροφή προς εναλλακτικές πηγές ενέργειας καθώς και η κρατικά προωθούμενη έρευνα έχουν οδηγήσει σε σημαντική βελτίωση της αναερόβιας χώνευσης, κυρίως εντός της ΕΕ (Ostrem, 2004). Η εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης έχει πλέον επεκταθεί και

στην επεξεργασία βιομηχανικών, γεωργικών και δημοτικών λυμάτων, για την επεξεργασία του οργανικού κλάσματος των λυμάτων, την παραγωγή βιοαερίου, την παράλληλη μείωση της ποσότητας και την υγειονομοποίηση της παραγόμενης λάσπης καθώς και τον περιορισμό των οσμών. Η χωροθέτηση και ο περιορισμός της διαθέσιμης έκτασης των περισσότερων μονάδων επεξεργασίας λυμάτων έχουν οδηγήσει στην ανάγκη ανάπτυξης αναερόβιων χωνευτών ικανών να λειτουργήσουν υπό μεγαλύτερη φόρτιση, απαιτώντας μικρότερους χρόνους παραμονής, ωθώντας έτσι την έρευνα και την αναζήτηση τρόπων περεταίρω βελτίωσης της διαδικασίας. Ιδιαίτερα η Δανία και η Γερμανία βρίσκονται στο επίκεντρο της έρευνας και ανάπτυξης για την αναερόβια χώνευση, ωθούμενες και από μία αυστηρή περιβαλλοντική νομοθεσία για τη διάθεση των λυμάτων.

2.2.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

2.2.2.1 ΒΙΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Η αναερόβια χώνευση μπορεί να αξιοποιηθεί για την επεξεργασία ποικίλων οργανικών υλικών όπως η κοπριά, τα οργανικά απόβλητα, η ιλύς, ή ακόμα και το χαρτί ή το άχυρο. Η αποσύνθεση του οργανικού κλάσματος μέσω της αναερόβιας χώνευσης επιτυγχάνεται χάρη σε μία σειρά βιοχημικών αντιδράσεων μέρος του μεταβολισμού αναερόβιων βακτηρίων που αναπτύσσονται φυσικά σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου και νιτρικού αζώτου. Η βιοχημεία που περιγράφει τις διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης είναι αρκετά πολύπλοκη, και για την καλύτερη κατανόησή της οι διάφορες βιοχημικές αντιδράσεις μπορούν να χωριστούν σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες ή βήματα, ανάλογα με το σκοπό τους και το τελικό προϊόν που προκύπτει. Αρχικά, το σωματιδιακό οργανικό υλικό και τα πολύπλοκα μόρια διαλύονται στα μονομερή τους (*υδρόλυση*), έπειτα το διαλυτό υπόστρωμα μεταβολίζεται για το σχηματισμό οξικού οξέως (ενίοτε μετά τον προηγούμενο σχηματισμό άλλων Πτητικών Λιπαρών Οξέων), διοξειδίου του άνθρακα και H_2 (*acidogenesis/acetogenesis*) και τελικά το οξικό οξύ, το υδρογόνο και μέρος του διοξειδίου του άνθρακα μεταβολίζονται για το σχηματισμό μεθανίου (*μεθανογένεση*).

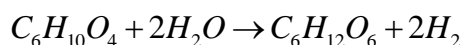


Το παραγόμενο μεθάνιο είναι υπεύθυνο για τη μείωση του COD/BOD που προκύπτει κατά την αναερόβια χώνευση ενώ αποτελεί και το μηχανισμό για την μετέπειτα σταθεροποίηση του βιοδιασπώμενου οργανικού φορτίου που περιέχεται αρχικά στο προς επεξεργασία υλικό. Εάν δε λάβουμε υπόψη τη μεθανογένεση, η μείωση του COD είναι ελάχιστη και σχετίζεται με το σχηματισμό του H_2 . Έχει αποδειχτεί πως οι μικροοργανισμοί που οξειδώνουν το H_2 για το σχηματισμό μεθανίου χαρακτηρίζονται από ταχεία ανάπτυξη και περιέχονται στους περισσότερους αναερόβιους χωνευτές, και κατά συνέπεια το μεγαλύτερο μέρος του σχηματιζόμενου H_2 μετατρέπεται σε μεθάνιο κατά την αναερόβια χώνευση. Παρόλα αυτά, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου μεθανίου προκύπτει από το μεταβολισμό του οξικού οξέος, η εξασφάλιση επαρκούς ανάπτυξης των οξικολυτικών μεθανογόνων (οι οποίοι είναι πιο ευάλωτοι σε περιβαλλοντικούς παράγοντες και χαρακτηρίζονται από συγκριτικά χαμηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης) είναι ιδιαίτερα κρίσιμη για την επίτευξη της επιθυμητής σταθεροποίησης κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

2.2.2.1.1 ΥΔΡΟΛΥΣΗ

Η υδρόλυση είναι η διεργασία κατά την οποία σύνθετες οργανικές ενώσεις διασπώνται στα διαλυτά μονομερή τους. Συγκεκριμένα, οι πρωτεΐνες μετατρέπονται σε αμινοξέα, τα λίπη σε λιπαρά οξέα, η γλυκερίνη, τα τριγλυκερίδια και οι σύνθετοι υδατάνθρακες (πολυσακχαρίτες, κυτταρίνη, λιγνίνη, άμυλο και ίνες) υδρολύονται σε απλά σάκχαρα όπως η γλυκόζη. Η υδρόλυση εκτελείται από υδρολυτικά ή fermentative βακτήρια, με τη βοήθεια συγκεκριμένων ενζύμων που παράγουν όπως η κυτταράση, η πρωτεΐνάση και η λιπάση. Όσο πιο σύνθετη η πρώτη ύλη, τόσο πιο αργή είναι η διαδικασία της υδρόλυσης, ιδιαίτερα όσον αφορά τα ανεπεξέργαστα κυτταρολυτικά απόβλητα που περιέχουν λιγνίνη. Για το λόγο αυτό, η αναερόβια χώνευση δεν κρίνεται ιδιαίτερα αποτελεσματική στην επεξεργασία τέτοιου είδους λυμάτων.

Ένα παράδειγμα χημικής αντίδρασης όπου ένα πολύπλοκο οργανικό υλικό μετατρέπεται στα δομικά του στοιχεία είναι η ακόλουθη όπου οργανικά απορρίμματα (στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιείται ένας προσεγγιστικός χημικός τύπος) υδρολύεται στα μονομερή του (στην προκειμένη περίπτωση τη γλυκόζη). (Ostrem, 2004)



2.2.2.1.2 ΟΞΕΟΓΕΝΕΣΗ

Όπως προαναφέρθηκε, η υδρόλυση ακολουθείται από την οξεογένεση, όπου το υδρολυμένο οργανικό υλικό μεταβολίζεται από τα οξεογόνα βακτήρια για το σχηματισμό κυρίως λιπαρών οξέων κοντής αλυσίδας (πτητικών) όπως η αιθανόλη, η μεθανόλη, η ακετόνη κ.α. αλλά και αλκοολών. Η συγκεκριμένη συγκέντρωση των διαφόρων οργανικών συστατικών που προκύπτουν ποικίλει και εξαρτάται τόσο από το είδος των βακτηρίων όσο και από τις επικρατούσες συνθήκες όπως είναι το pH και η θερμοκρασία. (Ostrem, 2004)

Παρακάτω δίνονται δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα χημικών εξισώσεων που περιγράφουν τη διαδικασία της οξεογένεσης, πρώτα η μετατροπή της γλυκόζης σε αιθανόλη και έπειτα η μετατροπή της σε προπιονικό οξύ.



2.2.2.1.3 ΟΞΙΚΟΓΕΝΕΣΗ

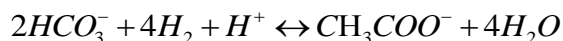
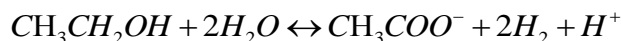
Η οξικογένεση είναι το υποστάδιο που ακολουθεί την οξεογένεση, αλλά και οι δύο διεργασίες μαζί θεωρείται πως αποτελούν ένα ενιαίο δεύτερο στάδιο το οποίο είναι το στάδιο υπεύθυνο για τη μείωση του COD στα λύματα. Το οξικό οξύ είναι το κύριο προϊόν της ζύμωσης των υδατανθράκων, η οποία μαζί με άλλες διεργασίες μεταβολισμού αποτελεί τη χαρακτηριστική διεργασία του εν λόγω σταδίου. Το προϊόν των αντιδράσεων αυτών είναι το οξικό οξύ μαζί με το διοξείδιο του άνθρακα και το αέριο υδρογόνο.

Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να αναφερθούμε στη σπουδαιότητα της συγκέντρωσης του ελεύθερου υδρογόνου στην διαδικασία οξείδωσης που λαμβάνει χώρα σε αυτό το στάδιο. Τα λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας τα οποία σχηματίζονται από την υδρόλυση των λιπιδίων στη συνέχεια οξειδώνονται σε οξικό ή προπιονικό οξύ, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζεται αέριο υδρογόνο. Το υδρογόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις ωστόσο λειτουργεί ως ανασταλτικός παράγοντας για την οξείδωση και κατά συνέπεια η παρουσία βακτηρίων συλλογής ελεύθερου υδρογόνου (HMBs) τα οποία καταναλώνουν το ελεύθερο υδρογόνο είναι ιδιαίτερα κρίσιμη για την εξασφάλιση της οξείδωσης όλων (ή των περισσότερων) οξέων.

Ως παράδειγμα, εάν εξετάσουμε τη χημική αντίδραση όπου το προπιονικό οξύ μετατρέπεται σε οξικό που παρατίθεται στη συνέχεια, η στάθμη ελεύθερης ενέργειας είναι +76.1 kJ το οποίο σημαίνει πως πρέπει να καταναλωθεί ενέργεια για να εκτελεστεί η προκειμένη αντίδραση και άρα είναι θερμοδυναμικά μη πρακτική. Παρόλα αυτά, όταν τα επίπεδα υδρογόνου πέσουν χάρη στη δράση των HMBs, η ελεύθερη ενέργεια παίρνει αρνητική τιμή το οποία σημαίνει πως από την αντίδραση παράγεται ενέργεια. (Ostrem, 2004)



Άλλες χαρακτηριστικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο στάδιο αυτό παρουσιάζονται παρακάτω, και συγκεκριμένα η μετατροπή της γλυκόζης, της αιθανόλης και των δισακχαριτών αντίστοιχα, σε οξικό οξύ.

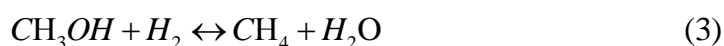


Άξιο αναφοράς είναι επίσης και το γεγονός πως ο μεταβολισμός του οργανικού υλικού σε οργανικά οξέα στα στάδια που περιγράφονται παραπάνω έχει ως συνέπεια την πτώση του pH του συστήματος. Ένα όξινο περιβάλλον (με pH να κυμαίνεται γύρω στο 4.5 με 5.5) μπορεί να είναι ευνοϊκό για την ανάπτυξη των οξεογόνων και οξικογόνων βακτηρίων, έχει ωστόσο αρνητική επίπτωση στην ανάπτυξη των ευαίσθητων μεθανογόνων βακτηρίων τα οποία συμμετέχουν στο επόμενο στάδιο της διεργασίας και είναι υπεύθυνα για τη μετατροπή των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) σε μεθάνιο.

2.2.2.1.4 ΜΕΘΑΝΟΓΕΝΕΣΗ

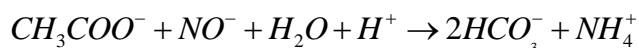
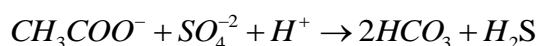
Το τελευταίο στάδιο αναφέρεται στον μεταβολισμό των μεθανογόνων αναερόβιων βακτηρίων τα οποία είναι υπεύθυνα για τη μετατροπή του διαλυτού οργανικού υλικού σε μεθάνιο. Τα δύο τρίτα της συνολικής παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση προκύπτουν κατά το μεταβολισμό είτε του οξικού οξέως (ο οποίος περιγράφεται από τη χημική αντίδραση 1 ακολουθούμενη από τη χημική αντίδραση 2) είτε από την αντίστοιχη μετατροπή αλκοολών, όπως είναι η μεθυλική αλκοόλη, (χημική αντίδραση 3) ενώ το υπόλοιπο ένα τρίτο προκύπτει από την αντίδραση του διοξειδίου του άνθρακα με το αέριο υδρογόνο (εξίσωση 4). (Ostrem, 2004)





Όπως προαναφέρθηκε, οι μεθανογόνοι είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, ως προς το pH συνήθως προτιμάται ένα ουδέτερο ή λίγο αλκαλικό περιβάλλον ενώ ο ρυθμός ανάπτυξής τους μειώνεται όσο το περιβάλλον γίνεται όξινο. Εάν το pH πέσει κάτω από 6, οι μεθανογόνοι δεν μπορούν να επιβιώσουν και η διεργασία διακόπτεται. Κατά συνέπεια, είναι φανερό πως το pH σε έναν αναερόβιο χωνευτή πρέπει να παρακολουθείται στενά και να διατηρείται σταθερά πάνω από το 7 (με ιδανικές τιμές στο εύρος 6.8 με 7.4) διότι εάν το pH πέσει κάτω από το 7, παρεμποδίζεται η ανάπτυξη των μεθανογόνων με συνέπεια η τιμή του pH να πέσει ακόμα περισσότερο και να κινδυνεύσει να σταματήσει πλήρως η διεργασία, η οποία θα είναι πολύ δύσκολο να ανακάμψει.

Πρέπει ακόμα να αναφερθεί πως λόγω των μειωμένων ρυθμών ανάπτυξης των μεθανογόνων συγκριτικά με τους οξεογόνους, η μέγιστη δυνατή φόρτιση του συστήματος πρακτικά καθορίζεται από την ανάπτυξη των μεθανογόνων και τη δυνατότητά τους να μεταβολίσουν τα οξέα με τον ίδιο ρυθμό που αυτά παράγονται. Κατά συνέπεια, οι κινητικές του συστήματος μπορούν να περιγραφούν από τις κινητικές μόνο των μεθανογόνων, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω: (Ostrem, 2004)



2.2.2.2 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

Η αναερόβια χώνευση είναι μία ευαίσθητη διεργασία που περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση διαφόρων τύπων βακτηρίων τα οποία πρέπει να συνυπάρξουν αρμονικά για να διατηρηθεί η ισορροπία του συστήματος. Αλλαγές σε διάφορες παραμέτρους του συστήματος ενδέχεται να προκαλέσουν διαταραχή της ισορροπίας αυτής, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση ενδιάμεσων προϊόντων (όπως

είναι το υδρογόνο ή τα VFAs) που μπορεί να προκαλέσουν τη διακοπή της διεργασίας.

Οι παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της αναερόβιας χώνευσης ποικίλουν και περιλαμβάνουν παράγοντες που αφορούν την τροφοδοσία του συστήματος, όπως ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT) και η υδραυλική φόρτιση, περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως είναι το pH, η θερμοκρασία ή η παρουσία τοξινών, αλλά και λειτουργικούς παράγοντες όπως η ανάμιξη ή οι ιδιότητες του υλικού πριν τη χώνευση. Παραδοσιακά οι αναερόβιες διεργασίες θεωρούνταν αναξιόπιστες και ασταθείς, αλλά με την αναγνώριση των παραμέτρων που την επηρεάζουν, τη στενή παρακολούθησή τους και την εξασφάλιση των ιδανικών συνθηκών κατέστη εφικτή η βελτίωση της σταθερότητας των διεργασιών αυτών σε σημείο σήμερα να θεωρούνται εφάμιλλης σταθερότητας με αντίστοιχες αερόβιες διεργασίες (Grady et al., 1999). Κατά συνέπεια, είναι φανερό η ανάγκη κατανόησης των παραμέτρων αυτών και κρίσιμη για την εξασφάλιση του σωστού σχεδιασμού και της ορθής λειτουργίας των αναερόβιων συστημάτων. Αυτές οι παράμετροι και η σπουδαιότητά τους αναλύονται διεξοδικά παρακάτω.

2.2.2.2.1 ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ (SRT)

Ο χρόνος παραμονής στερεών είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά το σχεδιασμό ενός αναερόβιου χωνευτή. Καθορίζει τον τύπο των μικροοργανισμών που μπορούν να αναπτυχθούν καθώς και το βαθμό υλοποίησης ορισμένων βιοχημικών διεργασιών (όπως είναι η ενζυματική υδρόλυση).

Διάφοροι τύποι αναερόβιων χωνευτών (όπως τα anaerobic contact systems, Uplow Anaerobic Sludge Blanket – UASB or Downflow StationaryFixed Film – DSFF systems) μπορούν να επιτύχουν πολύ υψηλούς χρόνους παραμονής στερεών, ακόμα και μέχρι 100 ημέρες, όπως έχει επαληθευτεί σε πιλοτικά συστήματα, χρόνοι παραμονής που είναι πολύ υψηλότεροι από αυτούς που απαιτούνται για την επαρκή επεξεργασία των λυμάτων και αποτελούν ένδειξη της συσσώρευσης περίσσειας βιομάζας στους χωνευτές. Ένα σύστημα που λειτουργεί με υψηλό χρόνο παραμονής στερεών μπορεί να επιτύχει πολύ σταθερή απόδοση και να οδηγήσει σε

υψηλό βαθμό υδρόλυσης του σωματιδιακού οργανικού υλικού, κάτι το οποίο αποτελεί σημαντικό παράγοντα κατά της επεξεργασία συγκεκριμένων τύπων ιλύος. Τέτοια συστήματα μπορούν επίσης να παραμείνουν ανενεργά για μεγάλα χρονικά διαστήματα (ακόμα και αρκετών μηνών) και να επιτύχουν επαρκή απόδοση ακόμα και σύντομα μετά την επανεκκίνησή τους. Παρόλα αυτά, υψηλοί χρόνοι παραμονής στερεών αποτελούν συχνά ένδειξη σημαντικά υποφορτισμένων συστημάτων τα οποία θα μπορούσαν να λειτουργήσουν υπό υψηλότερη φόρτιση επιτυγχάνοντας ικανοποιητική επεξεργασία των λυμάτων με σημαντικά χαμηλότερο κόστος, και άρα κρίνεται σημαντική η εύρεση του ιδανικού συνδυασμού κόστους και απόδοσης/σταθερότητας ενός χωνευτή. (Grady et al., 1999)

Ο χρόνος παραμονής στερεών ενός χωνευτή δεν είναι πάντα γνωστός, αλλά ακόμα και τότε μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί. Καταρχάς, σε ένα «ιδανικό» τυπικό χωνευτή συνεχούς ροής, ο χρόνος παραμονής στερεών είναι ίσος με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) ο οποίος είναι εύκολο να υπολογιστεί. Σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα επαφής, η ρυθμός της απομάκρυνσης περίσσειας στερεών ρυθμίζεται έτσι ώστε να επιτευχθεί ο επιθυμητός χρόνος παραμονής στερεών, κατ'αντιστοιχία με τη ρύθμιση των MLSS σε ένα σύστημα ενεργούς ιλύος. Ακόμα και σε πιο πολύπλοκα συστήματα όπως ρευστοποιημένης ή εκτονούμενης κλίνης ή UASB συστήματα, υπάρχουν συγκεκριμένες μέθοδοι για τον προσδιορισμό και τον έλεγχο του χρόνου παραμονής στερεών σε ένα χωνευτή, αλλά σε αναερόβιο φίλτρο χαμηλής φόρτισης (AF) ή DSFF συστήματα γενικά δεν είναι δυνατός ο καθορισμός του χρόνου παραμονής (θεωρητικά μπορεί να επιτευχθεί αφαιρώντας τμήματα του μέσου που χρησιμοποιείται, κάτι το οποίο όμως δε συστήνεται καθώς δεν είναι πρακτικά εφαρμόσιμο σε ένα συστήματα πλήρους κλίμακας).

2.2.2.2.2 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Η θερμοκρασία είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της αναερόβιας χώνευσης καθώς έχει άμεση επίδραση στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών, και ιδιαίτερα των μεθανογόνων οι οποίοι είναι και οι πιο ευαίσθητοι. Οι περισσότεροι αναερόβιοι χωνευτές σχεδιάζονται να λειτουργούν σε μία από τις δύο ζώνες βέλτιστης ανάπτυξης των μεθανογόνων και συγκεκριμένα

είτε στη μεσόφιλη (η οποία κυμαίνεται μεταξύ των 30°C και 40°C) είτε στη θερμόφιλη (50°C με 60°C) ζώνη. Παρόλο που αναερόβιες διεργασίες μπορούν να λάβουν χώρα ακόμα και σε θερμοκρασίες κοντά στους 10°C, πρακτικά η χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας για ένα χωνευτή ορίζεται γύρω στους 20°C με 25°C, θερμοκρασίες οι οποίες ωστόσο δεν συνηθίζεται να υιοθετούνται καθώς εκτός των βέλτιστων ζωνών η ανάπτυξη των μικροοργανισμών μειώνεται σημαντικά με αποτέλεσμα να απαιτούνται πολύ υψηλότεροι χρόνοι παραμονής στερεών για την επίτευξη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων. Διακυμάνσεις στη θερμοκρασία μπορεί επίσης να έχουν αρνητική επίπτωση στην απόδοση του χωνευτή και ιδανικά η θερμοκρασία πρέπει να μεταβάλλεται λιγότερο από $\pm 1^\circ\text{C}$ κάθε μέρα (Grady et al., 1999). Έχει παρατηρηθεί ότι ακόμα και μεταβολές της τάξης των 2°C μπορεί να έχουν δραματική επίπτωση στην απόδοση ενός συστήματος.

Ένα ζήτημα το οποίο βρίσκεται συχνά στο προσκήνιο και έχει οδηγήσει σε εκτεταμένες συζητήσεις και έρευνες αφορά στη θερμόφιλη χώνευση και ιδιαίτερα εάν η βελτιωμένη απόδοση δικαιολογεί το αυξημένο λειτουργικό κόστος εξαιτίας της υψηλότερης θερμοκρασίας. Τα σημαντικότερα δυνατά πλεονεκτήματα της θερμόφιλης χώνευσης περιλαμβάνουν τους αυξημένους ρυθμούς σταθεροποίησης της ιλύος (που οδηγεί σε μικρότερο απαιτούμενο όγκο χωνευτών), τη βελτιωμένη απόδοση της αφυδάτωσης για την εκροή, τα μεγαλύτερα ποσοστά αδρανοποίησης των παθογόνων και την αύξηση της παραγωγής βιοαερίου. Παρόλα αυτά, η θερμόφιλη χώνευση χαρακτηρίζεται από υψηλότερο λειτουργικό κόστος και αυξημένη αστάθεια της διεργασίας, λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης των VFAs, αυξημένη ευαισθησία στις θερμοκρασιακές μεταβολές, αυξημένη τοξικότητα της αμμωνίας, αυξημένο αφρισμό καθώς και αυξημένα προβλήματα οσμών συγκριτικά με την μεσόφιλη χώνευση (Grady et al., 1999). Κατά συνέπεια, είναι συζητήσιμο εάν τα πλεονεκτήματα αντισταθμίζουν τα μειονεκτήματα της μεθόδου και εν γένει εξαρτάται από τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά κάθε περίπτωσης, καθώς τα πιθανά οφέλη κάθε εφαρμογής ποικίλλουν και κρίνεται σκόπιμη η αξιολόγηση της κάθε περίπτωσης ξεχωριστά.

2.2.2.2.3 pH

Μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζει την αναερόβια χώνευση είναι το pH. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ιδιαίτερα οι μεθανογόνοι είναι πιο ευαίσθητοι σε αλλαγές του pH από άλλους μικροοργανισμούς και απαιτούν ουδέτερο ή ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον για την ανάπτυξή τους. Κατά συνέπεια, παρόλο που το ανεκτό εύρος του pH για τα βακτήρια που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση κυμαίνεται από 5.5 έως και 8.5, όσο πιο κοντά βρίσκεται στο ουδέτερο 7 τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα οι μεθανογόνοι να παρουσιάσουν επαρκείς ρυθμούς ανάπτυξης καθώς ευδοκιμούν σε περιβάλλον με pH από 6.7 έως 7.4 και ιδανικά από 7.0 έως 7.2 (Grady et al., 1999).

Ένας από τους μεγαλύτερους κινδύνους για έναν αναερόβιο χωνευτή αποτελεί η συσσώρευση οξέων. Όταν το οργανικό φορτίο αυξάνεται απότομα, τα οξεογόνα βακτήρια είναι φυσικό να παρουσιάσουν μεγαλύτερους ρυθμούς ανάπτυξης με αποτέλεσμα την παράλληλη αύξηση της παραγωγής των οργανικών οξέων (VFAs). Εάν οι μεθανογόνοι δεν καταφέρουν να ανταποκριθούν στην αυξημένη αυτή παραγωγή, τα οργανικά πτητικά οξέα αρχίζουν να συσσωρεύονται στο χωνευτή. Λόγω της ύπαρξης αλκαλικότητας στο χωνευτή, το pH δεν αναμένεται να πέσει αμέσως, αλλά εάν το αρχικό αίτιο δεν ανατραπεί και εάν οι μεθανογόνοι δεν καταφέρουν να αυξήσουν τους ρυθμούς μεταβολισμού των VFAs τότε το pH αναμένεται να πέσει απότομα και ραγδαία (λαμβάνοντας τιμές ακόμα και κάτω του 5.0) με αποτέλεσμα να διακοπεί η διεργασία της μεθανογένεσης. Στην περίπτωση αυτή, ο χωνευτής πρακτικά καθίσταται μη ενεργός και λέγεται πως «ξίνισε».

Για να αποφευχθεί η συσσώρευση οξέων και η πτώση του pH, απαιτείται η στενή παρακολούθηση του χωνευτή και η άμεση λήψη διορθωτικών μέτρων σε περίπτωση που παρατηρηθεί διατάραξη της ισορροπίας της λειτουργίας του. Ιδιαίτερα κατά την εκκίνηση του χωνευτή δεν σπανίζει η προσθήκη αλκαλικότητας, όπως είναι το ανθρακικό ασβέστιο ή το υδράσβεστο, έτσι ώστε να αποφευχθεί η πτώση του pH (Grady et al., 1999), αλλά παρόμοια μέτρα μπορούν να εφαρμοστούν και σε περίπτωση που παρατηρηθεί πτώση του pH κατά την λειτουργία του χωνευτή. Σε ορισμένες περιπτώσεις ενδέχεται να χρειαστεί και η προσθήκη κάποιου αλκαλίου

(όπως είναι το υδροξείδιο του θείου ή του νατρίου) για να εξουδετερωθούν τα επιπλέον οξέα που αρχίζουν να συσσωρεύονται, ή η μείωση του ρυθμού τροφοδοσίας έτσι ώστε να επιτραπεί η ανάπτυξη και η προσαρμογή των μεθανογόνων, προτού αυξηθεί πάλι η τροφοδοσία. Σε κάθε περίπτωση κρίνεται αναγκαία η παρακολούθηση της συγκέντρωσης των VFAs στο χωνευτή και των αλλαγών στη σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου (χαμηλότερες συγκεντρώσεις μεθανίου είναι ενδεικτικές της πιθανής συσσώρευσης οξέων ή άλλης διαταραχής), δηλαδή των παραμέτρων που επηρεάζονται πρώτα σε περίπτωση διαταραχής της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης, ακολουθούμενες από την πτώση του pH και τελικά τη μείωση της παραγωγής βιοαερίου.

2.2.2.2.4 ΑΝΑΣΤΑΛΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Υπάρχουν ορισμένα χημικά (ή ακόμα και οργανικά) στοιχεία που είτε περιέχονται στα λύματα ή παράγονται ως ενδιάμεσα προϊόντα στις διάφορες διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης, και τα οποία μπορούν να επηρεάσουν δραματικά τη διεργασία. Συγκεκριμένα, παρεμπόδιση καλείται η κατάσταση όπου ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης ορισμένων μικροοργανισμών μειώνεται λόγω της παρουσίας κάποιου ανασταλτικού παράγοντα, με αποτέλεσμα να απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής για να επιτευχθεί ο ίδιος βαθμός επεξεργασίας. Αντιθέτως, η τοξικότητα προκύπτει όταν η συγκέντρωση ενός ανασταλτικού παράγοντα φτάσει σε τέτοιο σημείο όπου προκαλεί τοξική αντίδραση και ο επηρεαζόμενος μικροοργανισμός εξουδετερώνεται, με αποτέλεσμα να τίθεται άμεσα σε κίνδυνο ολόκληρη η διεργασία.

Η διάκριση μεταξύ παρεμπόδισης και τοξικότητας δεν είναι πάντα σαφής, αλλά κατά κανόνα η παρεμπόδιση προηγείται της τοξικότητας όσο η συγκέντρωση ενός συστατικού αυξάνεται (Grady et al., 1999). Εκτός από τα εν δυνάμει ανασταλτικά οργανικά συστατικά (όπως είναι τα VFAs) τα οποία επηρεάζουν ιδιαίτερα τους μεθανογόνους, υπάρχουν επίσης και αρκετές ανόργανες ουσίες οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν παρεμπόδιση, σημαντικότερες εκ των οποίων είναι τα κατιόντα ελαφρών μετάλλων, η αμμωνία, το θείο και τα βαρέα μέταλλα.

Παρότι οι μικροοργανισμοί (κυρίως οι μεθανογόνοι) είναι ευαίσθητοι σε αυξημένες συγκεντρώσεις διαφόρων υλικών, μπορούν ωστόσο να προσαρμοστούν στις ανασταλτικές συγκεντρώσεις των περισσότερων στοιχείων αρκεί η τοξική επίπτωση να ελαχιστοποιείται από διάφορες παραμέτρους του συστήματος όπως είναι ο μεγάλος χρόνος παραμονής στερεών και η ελαχιστοποίηση του χρόνου παραμονής των τοξινών στο σύστημα (Chernicharo, 2007). Ως προς τον έλεγχο και περιορισμό της συγκέντρωσης των ανασταλτικών ουσιών έχουν προταθεί από τον McCarthy (1964) διάφορες μέθοδοι όπως είναι η αφαίρεση των τοξικών ουσιών που περιέχονται στα λύματα, η αραίωση των τοξινών έτσι ώστε η συγκέντρωσή τους να βρίσκεται κάτω από τα επιθυμητά επίπεδα, ο σχηματισμός αδιάλυτων συμπλεγμάτων ή ιζημάτων και ο ανταγωνισμός της τοξικότητας με χρήση ενός άλλου στοιχείου.

2.2.2.2.4.1 ΟΞΥΓΟΝΟ

Καταρχάς καθώς οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι καθαρά αναερόβιοι, επηρεάζονται αρνητικά από την παρουσία οξυγόνου ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. (Bitton, 1994)

2.2.2.2.4.2 ΠΤΗΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (VFA)

Σε ουδέτερες τιμές του pH, τα πτητικά λιπαρά οξέα όπως είναι το οξικό ή το βουτυρικό οξύ δεν είναι ιδιαίτερα τοξικά για τους μεθανογόνους. Το προπιονικό οξύ ωστόσο είναι τοξικό τόσο για τα μεθανογόνα όσο και για τα οξεογόνα βακτήρια. Επίσης, συσσώρευση λιπαρών οξέων μπορεί να οδηγήσει σε πτώση του pH το οποίο να οδηγήσει στην αναχαίτιση της διεργασίας (βλ προηγούμενο κεφάλαιο). (Bitton, 1994)

2.2.2.2.4.3 ΆΛΑΤΑ

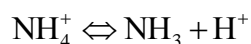
Η τοξικότητα από τα άλατα συνήθως σχετίζεται με το κατιόν και όχι το ανιόν του άλατος. Οι τοξικές συγκεντρώσεις για τα κατιόντα κυμαίνονται από 0.08M για το Mg^{2+} έως και 0.32M για το Na^+ με τα Ca^{2+} , K^+ και NH_4^+ να λαμβάνουν ενδιάμεσες τιμές, αλλά έχει αποδειχθεί από πρόσφατες μελέτες πως οι τοξικές συγκεντρώσεις μπορούν να λάβουν και υψηλότερες τιμές εάν υπάρξει ένα στάδιο προσαρμογής για

τους μικροοργανισμούς. Επίσης, εάν υπάρχει ήδη ή προστεθεί ένα ανταγωνιστικό ιόν στο υπόστρωμα, η παρεμπόδιση μπορεί να περιοριστεί. Αποτελεσματικότερα ιόντα για το σκοπό αυτό αποτελούν τα ιόντα νατρίου (Na) και καλίου (K), τα οποία συνήθως προστίθενται υπό μορφή αλάτων χλωρίου. (Chernicharo, 2007)

2.2.2.2.4.4 ΑΜΜΩΝΙΑ

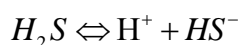
Συνήθως η διττανθρακική αμμωνία η οποία προκύπτει από το μεταβολισμό των λυμάτων που περιέχουν ουρία ή πρωτεΐνες, είναι ευεργετική για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης καθώς αποτελεί πηγή αζώτου αλλά λειτουργεί και ως ρυθμιστής για αλλαγές στο pH. Παρόλα αυτά, τόσο το ιόν του αμμωνίου (NH_4^+) όσο και η ελεύθερη αμμωνία (NH_3) ενδέχεται να αναχαιτίσουν τη διεργασία όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις (και συγκεκριμένα μεγαλύτερες των 3.000 mg/l και 150 mg/l αντίστοιχα). Η ελεύθερη αμμωνία είναι περισσότερο τοξική από το ιόν του αμμωνίου και δρα ανασταλτικά σε συγκεντρώσεις από 1500-3000 mg/l. (Bitton, 1994)

Η παρουσία της μίας ή της άλλης μορφής της αμμωνίας εξαρτάται από το pH του χωνευτή. Η παρακάτω αμφίδρομη αντίδραση περιγράφει την αλληλεπίδραση των δύο και για τιμή του pH ίση ή μικρότερη από 7.2 πραγματοποιείται με μεγαλύτερη συχνότητα από το αριστερό προς στο δεξί μέλος (και άρα ανασταλτικό παράγοντα αποτελεί το ιόν το αμμωνίου), ενώ για υψηλότερες τιμές του pH (λιγότερα κατιόντα υδρογόνου) η ισορροπία μεταβάλλεται και ανασταλτικό παράγοντα αποτελεί η ελεύθερη αμμωνία. (Chernicharo, 2007)



2.2.2.2.4.5 ΘΕΙΟ

Το θείο που περιέχεται σε ένα αναερόβιο χωνευτή είναι είτε υπό τη μορφή υδρόθειου (H_2S) είτε υπό τη μορφή ιόντος HS^- . Η υπεροχή του ενός ή του άλλου εξαρτάται από το pH του χωνευτή (με το υδρόθειο να υπερισχύει για pH χαμηλότερο του 7 και το ιονισμένο θείο για pH από 7 έως 14) σύμφωνα και με την παρακάτω αμφίδρομη αντίδραση:



Η παρεμπόδιση λόγω θείου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του μη ιονισμένου υδρόθειου, καθώς η διάχυση του υδρόθειου στην κυτταρική μεμβράνη πραγματοποιείται γρηγορότερα από ότι του ιόντος του θείου, και άρα εξαρτάται άμεσα από το pH του χωνευτή. Όταν το pH έχει τιμή ίση με το 7, περίπου η μισή ποσότητα του θείου θα βρίσκεται με τη μορφή του τοξικού υδρόθειου και η άλλη μισή με τη μορφή του λιγότερου τοξικού ιόντος του θείου (HS^-), ενώ όσο μειώνεται το pH το ποσοστό του υδρόθειου αυξάνεται εκθετικά.

Όσον αφορά το υδρόθειο, αυτό μπορεί να βρίσκεται είτε στην αέρια μορφή (H_2S_{gas}) είτε να είναι διαλυμένο στην υγρή φάση (H_2S_{liq}). Η συγκέντρωση του υδρόθειου στην αέρια φάση εξαρτάται άμεσα από την παραγωγή βιοαερίου, καθώς όσο αυξάνεται η παραγωγή βιοαερίου τόσο θα αυξάνεται και η ποσότητα του υδρόθειου το οποίο παρασέρνεται και από την υγρή φάση μεταβαίνει στην αέρια. Κατά συνέπεια, όσο μεγαλύτερη είναι η παραγωγή βιοαερίου τόσο μικρότερος είναι ο κίνδυνος να προκύψει τοξικότητα λόγω υδρόθειου στο χωνευτή. Οι μεθανογόνοι είναι περισσότερο ευαίσθητοι στην παρουσία υδρόθειου συγκριτικά με τα οξεογόνα βακτήρια, και συγκεκριμένα οι μεθανογόνοι υπεύθυνοι για την οξείδωση του υδρογόνου είναι οι πιο επιρρεπείς. (Bitton, 1994)

Ως προς την τοξική συγκέντρωση υδρόθειου, οι αντιδραστήρες με μεγάλο χρόνο παραμονής στερεών (όπως είναι οι αντιδραστήρες UASB ή αναερόβιων φίλτρων) εν γένει έχουν μεγαλύτερη ανοχή (με την κρίσιμη τιμή να λαμβάνει τιμές κοντά στα 170 mg H_2S/l), ενώ συγκεντρώσεις κοντά στα 50-100 mg H_2S/l είναι ανεκτές. Σε περίπτωση που η συγκέντρωση υδρόθειου στο χωνευτή αρχίζει να προσεγγίζει (ή ξεπεράσει) τα επικίνδυνα επίπεδα, τότε πρέπει να ληφθούν επανορθωτικά μέτρα όπως είναι η αύξηση του pH (που θα έχει ως συνέπεια τη μετατροπή του υδρόθειου σε HS^-), η αραιώση της εισροής (και άρα η μείωση της συγκέντρωσης θείου στην είσοδο του αντιδραστήρα) ή η δημιουργία μη διαλυτών ιζημάτων του θείου με χρήση αλάτων του σιδήρου.

Τέλος, το θείο μπορεί να αποτελέσει ανασταλτικό παράγοντα και εμμέσως καθώς το θειικό άλας μπορεί να λειτουργήσει ως αποδέκτης ηλεκτρονίων για μία ομάδα

βακτηρίων τα οποία ενδέχεται να ανταγωνίζονται τους μεθανογόνους, αφού και οι δύο ομάδες αξιοποιούν το ίδιο υπόστρωμα. (Bitton, 1994)

2.2.2.2.4.6 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Το χρώμιο, το νικέλιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το αρσενικό και τα κυανιούχα αποτελούν έντονα τοξικά ανόργανα στοιχεία και ενώσεις ακόμα και αν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε ένα χωνευτή. Ιδιαίτερα ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και το νικέλιο σε διαλυτή μορφή σχετίζονται με την πλειονότητα των προβλημάτων τοξικότητας λόγω ύπαρξης μετάλλων κατά την αναερόβια χώνευση. Τα βαρέα μέταλλα κατατάσσονται κατά αύξουσα σειρά τοξικότητας ως εξής: Ni > Cu > Cd > Cr > Pb. (Bitton, 1994)

Κύριος μηχανισμός ελέγχου της συγκέντρωσης (και της τοξικότητας) των μετάλλων αυτών αποτελεί η αλληλεπίδρασή τους με το θείο που οδηγεί στο σχηματισμό αδιάλυτων αλάτων του θείου. Παρόλο που το θείο (και συγκεκριμένα το υδρόθειο) είναι τοξικό για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, όταν αντιδρά με τα μέταλλα και σχηματίζει αδιάλυτα άλατα δεν επηρεάζει τη διεργασία και άρα σε περίπτωση όπου παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων συνηθίζεται η προσθήκη θεικού νατρίου ή κάποιου θεικού άλατος με στόχο την απομάκρυνση των τοξικών ενώσεων. (Chernicharo, 2007)

2.2.2.2.5 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ

Έχει αποδειχτεί πως ένα αποτελεσματικό σύστημα ανάδευσης είναι ιδιαίτερα κρίσιμο για την επιτυχημένη λειτουργία ενός αναερόβιου χωνευτή και για το λόγο αυτό αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα του σχεδιασμού του. Μέσω της επαρκούς ανάδευσης οι μικροοργανισμοί βρίσκονται σε άμεση και διαρκή επαφή με το υπόστρωμα, η συσσώρευση ανασταλτικών παραγόντων περιορίζεται και οι περιβαλλοντικές συνθήκες σταθεροποιούνται στοιχεία τα οποία είναι στοιχεία ιδιαίτερος σημαντικά για τη σταθερή και βέλτιστη λειτουργία ενός αναερόβιου συστήματος.

Πολλές διαφορετικές τεχνολογίες έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί για την ανάμιξη των χωνευτών, είτε μηχανικού τύπου είτε συστήματα μίξης που χρησιμοποιούν το

παραγόμενο βιοαέριο είτε συνδυασμός των δύο. Όμως, λόγω της ύπαρξης ινωδών υλικών όπως είναι οι ίνες χαρτιού ή οι τρίχες στο εσωτερικό των χωνευτών, τα οποία τυλίγονται γύρω από τους μηχανικούς αναδευτήρες, τα συστήματα που βασίζονται στην εμφύσηση βιοαερίου τείνουν να είναι πιο αξιόπιστα και συνήθως προτιμώνται έναντι των αντίστοιχων μηχανικών.

2.2.3 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΑΚΤΙΚΕΣ

Μία παραλλαγή της κλασικής αναερόβιας χώνευσης η οποία έχει αρχίσει να εφαρμόζεται αφορά σε ένα σύστημα δύο σταδίων. Στα συστήματα αυτά, μέρος του βιοδιασπώμενου σωματιδιακού οργανικού υλικού πρώτα υδρολύεται και μεταβολίζεται σε VFAs (οξεογένεση) μέσω της αναερόβιας χώνευσης, σε ένα σύστημα όμοιο με αυτό ενός κλασικού αναερόβιου χωνευτή, αλλά στη συνέχεια αντί να συνεχιστεί η κλασική μέθοδος επεξεργασίας, τα VFAs διαχωρίζονται από το σωματιδιακό υλικό μέσω επίπλευσης και στη συνέχεια οδηγούνται σε ένα BNR (Biological Nutrient Removal) σύστημα για να ενισχυθεί η απόδοσή του. Τέλος, τα εναπομείναντα στερεά συγκεντρώνονται για περαιτέρω επεξεργασία.

2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Παρόλο που κανείς δεν μπορεί να αμφισβητήσει την αποτελεσματικότητα της αναερόβιας χώνευσης και την υπεροχή της (στις περισσότερες περιπτώσεις) έναντι εναλλακτικών πρακτικών, όπως είναι η αερόβια επεξεργασία που χρησιμοποιείται παλαιότερα, υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου κυρίως λόγω του θετικού ενεργειακού της ισοζυγίου, σε καιρούς μάλιστα όπου η αειφόρος ανάπτυξη και η ανεξάρτηση από τα απολιθωμένα καύσιμα βρίσκονται στο προσκήνιο περισσότερο από ποτέ. Κατά συνέπεια, πραγματοποιείται πληθώρα ερευνών και πειραμάτων με στόχο τη βελτίωση της διεργασίας και την εύρεση των ιδανικών συνθηκών έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί το ενεργειακό κέρδος, με το μικρότερο δυνατό κόστος. Πολλές μελέτες έχουν διεξαχθεί σχετικά με τα οφέλη της θερμόφιλης χώνευσης ή της χώνευσης δύο φάσεων (θερμόφιλης-μεσόφιλης), ωστόσο μεγαλύτερη προοπτική φαίνεται πως έχουν οι διάφορες μέθοδοι προεπεξεργασίας της ιλύς πριν την αναερόβια χώνευση, οι οποίες τελευταία προσελκύουν και το μεγαλύτερο επιστημονικό και επιχειρηματικό ενδιαφέρον. Τέτοιες μέθοδοι στοχεύουν στη μεγιστοποίηση της παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση της ιλύος, διατηρώντας παράλληλα το κόστος σε λογικά επίπεδα.

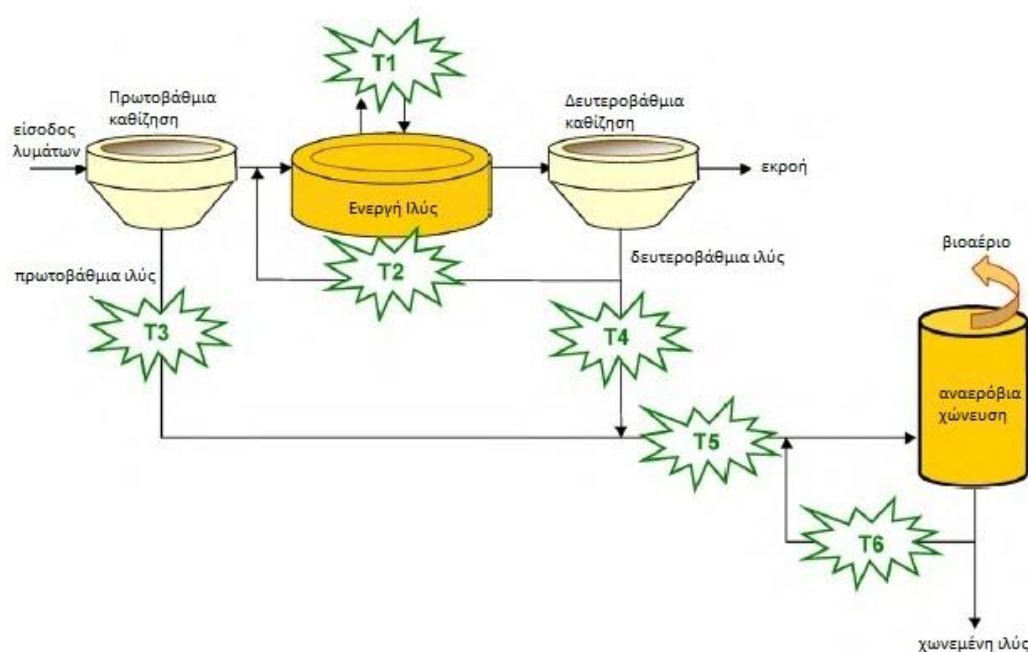
Πολλές είναι οι μέθοδοι που έχουν εξεταστεί ή/και εφαρμοστεί στην πράξη, και συμπεριλαμβάνουν βιολογικές (όπως είναι ένα θερμόφιλο ή υπερθερμόφιλο στάδιο προεπεξεργασίας με μικρό χρόνο παραμονής), μηχανικές (όπως οι υπέρηχοι ή η εφαρμογή υψηλής πίεσης), μεθόδους προεπεξεργασίας με αλκάλια και θερμική υδρόλυση (Carrere et al., 2010). Έχει υποστηριχθεί ότι ήπιες μέθοδοι όπως είναι οι βιολογικές ή οι μηχανικές, επηρεάζουν το ρυθμό αποσύνθεσης του οργανικού υλικού, ενώ πιο επιθετικές μέθοδοι προεπεξεργασίας επηρεάζουν τόσο το ρυθμό όσο και το βαθμό αποσύνθεσης (degradability) του επεξεργαζόμενου υλικού (Carrere et al., 2010).

Όλες οι μέθοδοι προεπεξεργασίας οδηγούν στη διάσπαση των σύνθετων οργανικών ενώσεων σε απλούστερα μόρια (τα οποία είναι πολύ πιο εύκολα βιοδιασπάσιμα), και κατά συνέπεια διευκολύνουν και βελτιώνουν τον πρωταρχικό στόχο της

αναερόβιας χώνευσης που είναι η μείωση του οργανικού υλικού στο τελικό προϊόν, η οποία συνήθως είναι άμεσα συνδεδεμένη με την παραγωγή μεθανίου (Yadvica et al., 2004). Ένα ακόμα πλεονέκτημα της προεπεξεργασίας είναι ο περιορισμός των οσμών στο τελικό προϊόν (λόγω της εκτεταμένης απομάκρυνσης του βιοδιασπώμενου κλάσματος) καθώς και η αδρανοποίηση ή καταστροφή των περισσότερων παθογόνων. Τέλος, βελτιώνοντας το ρυθμό διάσπασης, ορισμένες μέθοδοι προεπεξεργασίας μπορούν να επιτρέψουν τη λειτουργία των χωνευτών υπό υψηλότερη φόρτιση καθώς είναι δυνατή η επίτευξη του ίδιου βαθμού επεξεργασίας με μικρότερο χρόνο παραμονής.

Το στάδιο προεπεξεργασίας μπορεί να ενταχθεί σε ένα παραδοσιακό ΚΕΛ σε διάφορα στάδια, ανάλογα με το είδος της μεθόδου αλλά και το επιθυμητό αποτέλεσμα. Μπορεί για παράδειγμα να τοποθετηθεί απευθείας μέσα στην αερόβια δεξαμενή (T1), στην επανακυκλοφορία λύος (T2), μετά τη δεξαμενή τελικής καθίζησης για την επεξεργασία της περίσσειας βιολογικής λύος (T4), μετά τη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης για την επεξεργασία της πρωτοβάθμιας λύος (T3), μετά την ανάμειξη της πρωτοβάθμιας με τη βιολογική λύ και πριν τη χώνευση της (T5) ή τελικά στην επανακυκλοφορία της λύος μέσα στο χωνευτή (T6). Οι διατάξεις T1 και T2 στοχεύουν στη μείωση της παραγωγής λύος είτε μέσω της αύξησης του χρόνου παραμονής στην αερόβια δεξαμενή είτε βελτιώνοντας την αερόβια διάσπαση του οργανικού υλικού, αλλά απαιτούν παράλληλα αυξημένη παροχέτευση οξυγόνου (υψηλότερο κόστος λειτουργίας) και δεν βελτιώνουν την παραγωγή βιοαερίου. Επίσης, η πρωτοβάθμια λύς είναι συνήθως εύκολα βιοδιασπάσιμη υπό αναερόβιες συνθήκες, και κατά συνέπεια περεταίρω επεξεργασία αναμένεται να έχει περιορισμένη αποτελεσματικότητα η οποία να μην δικαιολογεί το πρόσθετο κόστος. Αντιθέτως, η δευτεροβάθμια λύς είναι πιο δύσκολα βιοδιασπάσιμη (ιδίως όταν ο χρόνος παραμονής στην αερόβια δεξαμενή είναι μεγάλος), με την υδρόλυση να αποτελεί συνήθως τον περιοριστικό παράγοντα και κατά συνέπεια η χώνευσή της έχει περιθώρια βελτίωσης. Κατά συνέπεια, ευρεία εφαρμογή βρίσκει η προεπεξεργασία της περίσσειας βιολογικής λύος πριν τη χώνευση, έτσι ώστε να μεγιστοποιηθούν τα οφέλη (αυξημένη διάσπαση του οργανικού υλικού με παράλληλη αύξηση της παραγωγής μεθανίου) περιορίζοντας

ταυτόχρονα το κόστος. Το στάδιο της προεπεξεργασίας, μπορεί τέλος να ενταχθεί και στην επανακυκλοφορία εντός του χωνευτή, για την αύξηση της διάσπασης του αδρανούς ή δύσκολα βιοδιασπάσιμου υλικού, καθώς το εύκολα διασπάσιμο κλάσμα έχει ήδη διασπαστεί εντός του χωνευτή. Αυτή η εφαρμογή έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε περιπτώσεις όπου το κόστος της επεξεργασίας είναι ανάλογο της ποσότητας του οργανικού υλικού που επεξεργάζεται (όπως είναι για παράδειγμα η οζόνωση) καθώς επιτυγχάνει συγκρίσιμα αποτελέσματα με πολύ χαμηλότερο κόστος. Κύριο μειονέκτημα αυτής της προσέγγισης ωστόσο, αποτελεί η αδρανοποίηση της ενεργούς βιομάζας κατά την προεπεξεργασία με αποτέλεσμα οι υψηλοί ρυθμοί επανακυκλοφορίας να πρέπει να αποφεύγονται προκειμένου να μην κινδυνεύσει η διεργασία με διακοπή (Carrere et al., 2010).



Σχήμα 2-1: Σχεδιάγραμμα που απεικονίζει τις δυνατές θέσεις τοποθέτησης μιας μονάδας προεπεξεργασίας της ιλύος σε ένα τυπικό ΚΕΑ (Carrere et al., 2010)

2.3.1 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ

Η επεξεργασία με χρήση υπερήχων έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση των συσσωματωμάτων ή/και τη λύση του κυττάρου των μικροοργανισμών. Η προεπεξεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί σε υψηλές ή χαμηλές συχνότητες, με κύριο μηχανισμό δράσης τη σπηλαιώση στις χαμηλές κυρίως συχνότητες αλλά και τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται λόγω του σχηματισμού ριζών OH , HO_2 και H στις υψηλές συχνότητες. Λόγω σπηλαιώσης, σχηματίζονται φυσαλίδες

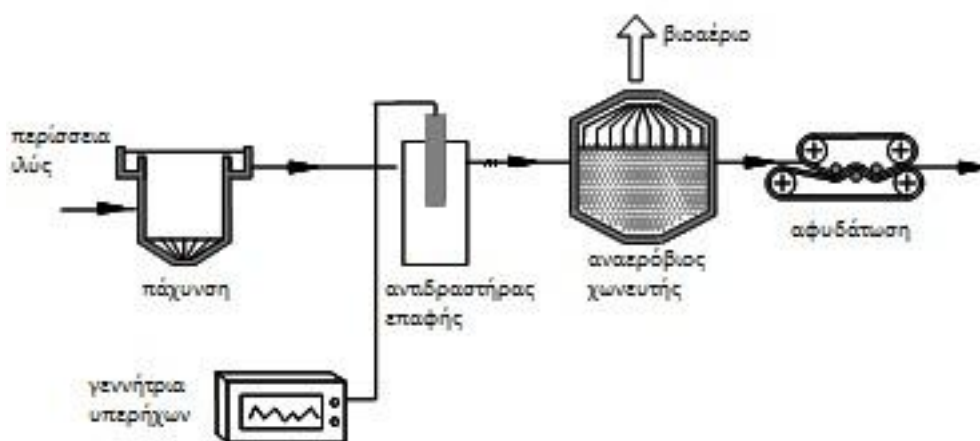
στην υγρή φάση οι οποίες μεγαλώνουν και τελικά σκάνε, απελευθερώνοντας τοπικά υψηλή ενέργεια με τη μορφή θερμοκρασίας και πίεσης. Οι χαμηλές συχνότητες (20 – 40 kHz) έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικότερες για την επεξεργασία ιλύος (Carrere et al., 2010), με τα αποτελέσματα να εξαρτώνται άμεσα από το χρόνο επεξεργασίας και την ισχύ, δηλαδή από τη συνολική αποδιδόμενη ενέργεια, με την ισχύ ωστόσο να έχει μεγαλύτερη επιρροή από ότι ο χρόνος παραμονής.

Εξαιτίας της δράσης των υπερήχων τα κύτταρα παραμορφώνονται, με αποτέλεσμα την δημιουργία τάσεων, ενώ αντιστέκονται όσο οι αναπτυσσόμενες τάσεις είναι μικρότερες από την αντοχή του κυτταρικού τοιχώματος. (Neyens & Baeyens, 2003) Η απαιτούμενη ενέργεια για τη λύση των κυττάρων ωστόσο είναι υψηλή και προηγουμένως παρατηρείται η αδρανοποίηση των μικροοργανισμών. Συγκεκριμένα, οι Salsabil et al. απέδειξαν πειραματικά πως με συχνότητα 20 kHz και ισχύ 60W, σε ιλύ με 7.8 gTS/l, δεν παρατηρήθηκε λύση της κυτταρικής μεμβράνης ενώ σύμφωνα με τους Li et al. η λύση των κυττάρων ξεκινά όταν ο βαθμός αποσύνθεσης (disintegration degree), ο οποίος ορίζεται ως το πηλίκο του διαλυτού COD προς το μέγιστο διαλυτό COD που προκύπτει από την υδρόλυση με χρήση αλκαλίων, ξεπερνά το 40% (Carrere et al., 2010).

Συχνά αναφέρεται ένα ορισμένο κατώφλι για την απαιτούμενη ειδική ενέργεια διαλυτοποίησης της ιλύος, το οποίο κυμαίνεται από τα 1000 στα 16000 kJ/kgTS και το οποίο εξαρτάται από τη συγκέντρωση των TS στην ιλύ. Υψηλότερα ποσοστά TS απαιτούν μικρότερη ειδική ενέργεια, και άρα η μέθοδος έχει υψηλότερη απόδοση, καθώς αυξάνονται τα φαινόμενα σπηλαιώσης και παράλληλα οι φυσαλίδες (cavitation bubbles) έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να επηρεάσουν σωματίδια ιλύος (Anon., 2012). Όμως, όσο υψηλότερο το ποσοστό των TS τόσο υψηλότερο και το ιξώδες της ιλύος, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση του σχηματισμού των φυσαλίδων σπηλαιώσης και άρα, όπως αναφέρουν και οι Show et al., το ιδανικό εύρος για τα TS της ιλύος κυμαίνεται από 2.3% έως 3.2% (Carrere et al., 2010).

Στην πράξη, οι υπέρηχοι στα ενεργειακά επίπεδα που χρησιμοποιούνται προκαλούν τη μείωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων των μικροοργανισμών χωρίς ωστόσο να καταστρέφεται η κυτταρική τους δομή, καθώς η λύση του κυττάρου

απαιτεί ιδιαίτερα υψηλή ενέργεια (μεγαλύτερη των 60000 kJ/kgTS). Η μείωση αυτή ευνοεί στη συνέχεια την ενζυματική υδρόλυση καθώς αυξάνεται η επιφάνεια επαφής της ιλύος με τους μικροοργανισμούς, αυξάνοντας έτσι την βιοδιασπαιμότητά της (Anon., 2012).



Σχήμα 2-2: Ενδεικτική διάταξη μονάδας επεξεργασίας με χρήση υπερήχων

Πειράματα σχετικά με τη χρήση υπερήχων ως μεθόδου προεπεξεργασίας ιλύος δείχνουν αύξηση της παραγωγής μεθανίου αναλογικά με την παρεχόμενη ενέργεια. Από τα πειράματα αυτά προκύπτει αύξηση του παραγόμενου βιοαερίου από 24% έως 140% σε batch πειράματα ενώ σε συνεχή ή ημι-συνεχή συστήματα η αντίστοιχη αύξηση κυμαίνεται από 10% έως 45% (Carrere et al., 2010). Πλεονέκτημα της χρήσης υπερήχων αποτελεί επίσης η μείωση των προβλημάτων bulking και σχηματισμού αφρού στους χωνευτές, ενώ τα αποτελέσματα σχετικά με την βελτίωση της αφυδατωσιμότητας της ιλύος μετά την προεπεξεργασία είναι αντικρουόμενα και συνήθως δείχνουν βελτίωση της συμπεριφοράς της ιλύος για μικρό βαθμό αποσύνθεσης (2-5%) (Carrere et al., 2010).

Η επεξεργασία με χρήση υπερήχων έχει βρει ευρεία εφαρμογή σε κέντρα επεξεργασίας λυμάτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το ΚΕΛ στο Bamberg της Γερμανίας (Carrere et al., 2010), το οποίο επεξεργάζεται λύματα 290.000 ισοδύναμων κατοίκων και λειτουργεί από το 2004 με δύο μονάδες υπερήχων των 5kW οι οποίες επεξεργάζονται το 90% της παραγόμενης ιλύος. Στην εγκατάσταση έχει παρατηρηθεί αύξηση του παραγόμενου βιοαερίου της τάξης του 30% και με βάση τα πρώτα αποτελέσματα εκτιμάται πως η απόσβεση της μονάδας θα γίνει σε

τρία χρόνια, ενώ ενδέχεται να αποφευχθεί η κατασκευή ενός τέταρτου χωνευτή (Αnon., 2011). Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί επίσης η ευκολία εγκατάστασης και διαχείρισης της μονάδας, η οποία έχει επίσης και μικρές χωροταξικές απαιτήσεις (Αnon., 2012). Ωστόσο, η χρήση υπερήχων έχει αμφισβητηθεί κυρίως λόγω της μη συνέπειας των αποτελεσμάτων τα οποία σε αρκετές περιπτώσεις δεν δικαιολογούν το υψηλό κόστος λειτουργίας (λόγω της μεγάλης κατανάλωσης ενέργειας) και συντήρησης των μονάδων. Από τις μηχανικές μεθόδους προεπεξεργασίας, εν γένει η χρήση υπερήχων είναι εκείνη με τις μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις.

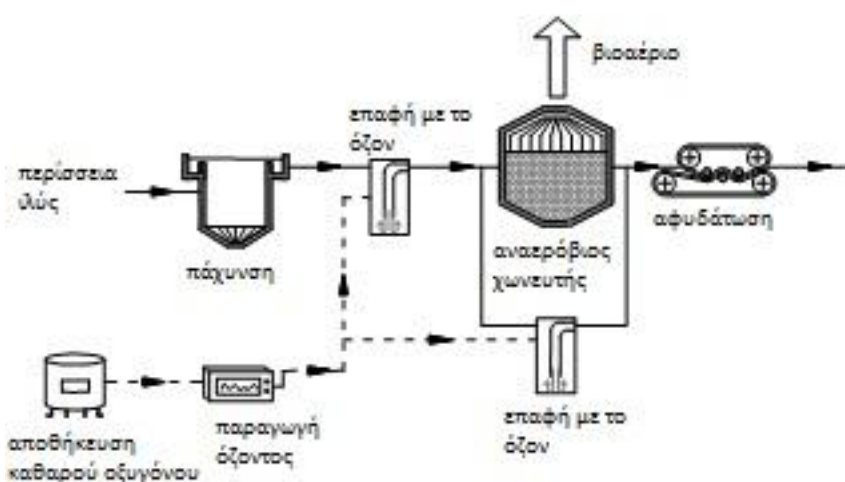
2.3.2 ΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

2.3.2.1 ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Η πιο διαδεδομένη χημική μέθοδος οξείδωσης είναι η οζόνωση, η οποία οδηγεί στη μερική διαλυτοποίηση της ιλύος, με την επίδραση να αυξάνεται ανάλογα με τη δόση. Όμως, επειδή το όζον είναι οξειδωτικό ενδέχεται να μειωθεί η παραγωγή μεθανίου καθώς μέρος του οργανικού υλικού οξειδώνεται πριν τη χώνευση, ενώ μεγάλη δόση όζοντος μπορεί να οδηγήσει και στη μείωση του τελικά διαθέσιμου διαλυτού οργανικού υλικού λόγω της οξείδωσής του (Carrere et al., 2010). Σύμφωνα με πολλές μελέτες, η βέλτιστη δόση όζοντος ορίζεται στα 0.10 gO₃/gCOD ή 0.15 gO₃/gTS.

Η οζόνωση χρησιμοποιήθηκε αρχικά στα μέσα του '90 σε συνδυασμό με την αερόβια επεξεργασία λυμάτων. Στα συστήματα αυτά, η δευτεροβάθμια ιλύς μετά τη ΔTK επεξεργάζεται με προσθήκη όζοντος και στη συνέχεια επιστρέφει στη δεξαμενή αερισμού. Συνέπεια της μεθόδου ήταν η ελαφριά αύξηση της συγκέντρωσης του αζώτου και των αιωρούμενων στερεών στην εκροή, τα οποία ωστόσο διατηρούνταν εντός των θεσμοθετημένων ορίων. (Carrere et al., 2010)

Η οζόνωση ωστόσο συνδυάζεται επίσης με την αναερόβια χώνευση, ως μέθοδος προεπεξεργασίας της ιλύος ή μεταεπεξεργασίας με παράλληλη ανακυκλοφορία της ιλύος, καθώς λόγω της διαλυτοποίησης της ιλύος βελτιώνεται η διαδικασία της υδρόλυσης η οποία αποτελεί και τον περιοριστικό παράγοντα στην αναερόβια χώνευση (Ανοη., 2012). Σύμφωνα με τους Goel et al. , η μέθοδος είναι πιο αποτελεσματική στην περίπτωση της μετα-επεξεργασίας με ανακυκλοφορία της χωνεμένης ιλύος, ενώ παράλληλα μειώνεται και το καταναλισκόμενο όζον καθώς η απαιτούμενη παροχέτευση εξαρτάται άμεσα από την ποσότητα του οργανικού υλικού στη λάσπη.



Σχήμα 2-3: Ενδεικτική διάταξη μονάδας οζόνωσης

Αν και η ιλύς εν γένει φιλτράρεται δυσκολότερα μετά την οζόνωση, σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται αύξηση της αφυδατωσιμότητας της ιλύος μετά την προεπεξεργασία συγκριτικά με την ανεπεξέργαστη χωνεμένη ιλύ, με αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση του ποσοστού DS στην αφυδατωμένη ιλύ. Βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος λειτουργίας και είναι οικονομικά βιώσιμη ως λύση σε περιπτώσεις όπου το κόστος διάθεσης της ιλύος είναι ιδιαίτερα υψηλό ή σε εγκαταστάσεις με σημαντικά προβλήματα αφρισμού και bulking.

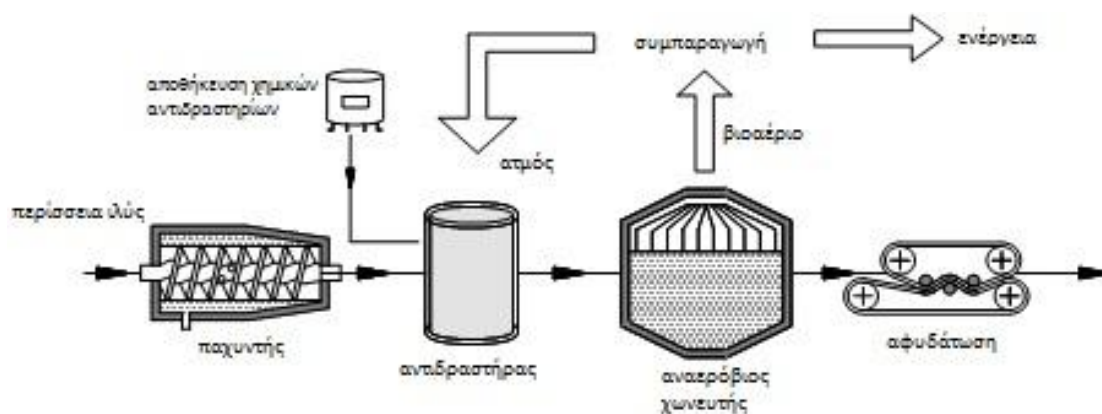
2.3.2.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΑΛΚΑΛΙΑ

Η επεξεργασία με προσθήκη αλκαλίων είναι αρκετά αποτελεσματική στη διαλυτοποίηση της ιλύος με πιο αποτελεσματικό το NaOH και μετά ακολούθως το KOH, Mg(OH)₂ και τέλος το Ca(OH)₂. Υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων του νατρίου ή

του καλίου (Na^+ , K^+) ωστόσο ενδέχεται να παρεμποδίσουν την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, κάτι το οποίο πρέπει να ληφθεί υπόψη στην περίπτωση όπου χρησιμοποιηθούν ενώσεις των στοιχείων αυτών στο στάδιο προεπεξεργασίας. Λόγω της ευαισθησίας της αναερόβιας χώνευσης στο pH, πρέπει επίσης να δοθεί προσοχή έτσι ώστε το pH να διατηρηθεί κοντά στα ανεκτά επίπεδα για τους μεθανογόνους (δηλ. 6.6-7.6). Σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να χρειαστεί παρέμβαση για τη διατήρηση του pH σε ουδέτερα επίπεδα, αλλά συνήθως μετά την υδρόλυση το pH μεταβάλλεται αυθόρμητα και μπορεί να μεταβεί και πάλι μόνο του στην ανεκτή ζώνη.

Η προεπεξεργασία με αλκάλια συχνά συνδυάζεται με παράλληλη θερμική επεξεργασία της ιλύος. Η επεξεργασία πραγματοποιείται ωστόσο σε μικρότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με τη θερμική υδρόλυση (της τάξεως των 120°C - 130°C), ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας προέρχεται συνήθως από εξώθερμες χημικές αντιδράσεις. Η αύξηση του παραγόμενου μεθανίου είναι μέτρια, για παράδειγμα προεπεξεργασία με προσθήκη NaOH (pH 12) και μετέπειτα επεξεργασία με μικροκύματα στους 160°C οδήγησε σε αύξηση της παραγωγής μεθανίου κατά 10% συγκριτικά με την περίπτωση της επεξεργασίας αποκλειστικά με μικροκύματα (Carrere et al., 2010). Πιθανό μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η αύξηση της περιεκτικότητας της ιλύος σε άλατα (το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας της ιλύος συγκριτικά με άλλες μεθόδους προεπεξεργασίας όπου παρατηρείται μείωση), ενώ συγκεκριμένα για την περίπτωση προσθήκης KOH ενδέχεται να μειωθεί και η αφυδατωσιμότητα της ιλύος (Carrere et al., 2010). Παρόλα αυτά γενικά η προεπεξεργασία με αλκάλια οδηγεί στην αύξηση της αφυδατωσιμότητας της ιλύος, αλλά τα στραγγίδια είναι συνήθως πλούσια σε θρεπτικά (N, P) τα οποία επιστρέφουν στην είσοδο της εγκατάστασης (Anon., 2012).

Η μέθοδος δεν έχει βρει ιδιαίτερη εφαρμογή σε πλήρη κλίμακα, κυρίως λόγω του πρόσθετου κόστους των χημικών αλλά και της θέρμανσης της ύλης ενώ δεν επιτυγχάνονται αντίστοιχα αποτελέσματα τα οποία να την καθιστούν οικονομικά βιώσιμη.



Σχήμα 2-4: Ενδεικτική διάταξη μονάδας επεξεργασίας με προσθήκη αλκαλίων

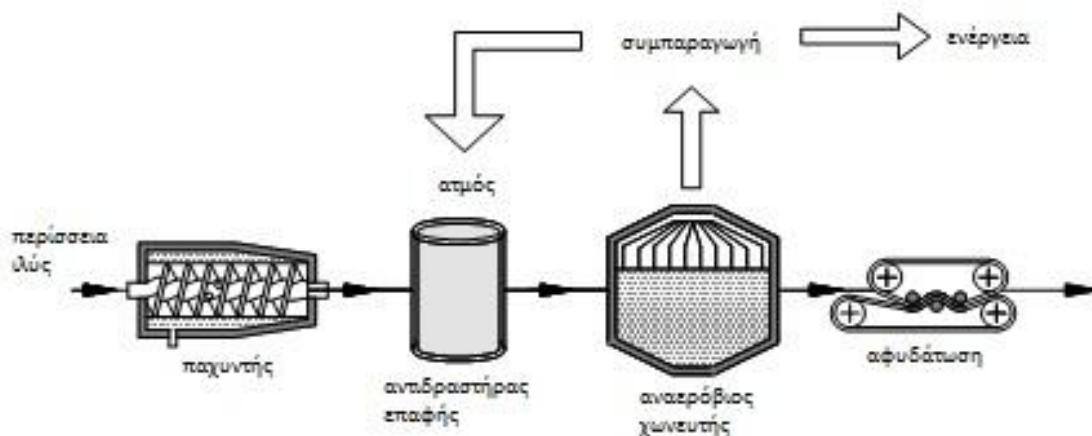
2.3.2.3 ΘΕΡΜΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ

Η θερμική υδρόλυση είναι μία διεργασία κατά την οποία ένα υλικό επεξεργάζεται σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας (άνω των 100°C) για ένα μικρό χρονικό διάστημα (της τάξεως των μερικών λεπτών). Αρχικά η μέθοδος εφαρμοζόταν είτε στους 150°C είτε στους 180°C με στόχο τη βελτίωση της αφυδατωσιμότητας της ύλης, (Carrere et al., 2010) κυρίως λόγω της απελευθέρωσης του δεσμευμένου νερού στα κύτταρα των μικροοργανισμών αλλά και της διάσπασης των συσσωματωμάτων.

Ωστόσο, αργότερα διαπιστώθηκε πως η θερμική επεξεργασία βελτιώνει επίσης και τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, καθώς οδηγεί σε μερική διάλυτοποίηση του σωματιδιακού οργανικού υλικού με συνέπεια την άμεση βελτίωση τόσο της διασπασιμότητας όσο και του ρυθμού διάσπασης του επεξεργασμένου υλικού. Παρόλο που τα λιπίδια και οι υδατάνθρακες είναι εύκολα βιοδιασπάσιμα, οι πρωτεΐνες προστατεύονται από την κυτταρική μεμβράνη. Με την θερμική επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες όμως επιτυγχάνεται η καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών και η λύση των κυττάρων, με αποτέλεσμα οι πρωτεΐνες να είναι εύκολα προσβάσιμες στους αναερόβιους μικροοργανισμούς. Αυτό έχει ως

αποτέλεσμα την αύξηση του οργανικού υλικού που μεταβολίζεται και άρα στη μείωση των οργανικών στην εκροή αλλά και την αύξηση στην παραγωγή μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση. Η βιοδιασπασιμότητα της ιλύος αυξάνεται επίσης και λόγω της σημαντικής αύξησης της ολικής επιφάνειας των σωματιδίων που βρίσκεται σε επαφή με τους μικροοργανισμούς, ενώ η ιλύς εν γένει ομογενοποιείται και σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι με τη χρήση μηχανικών μεθόδων προεπεξεργασίας (Neyens & Baeyens, 2003).

Σε αντίθεση με άλλες μεθόδους θερμικής επεξεργασίας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (στους 70°C για παράδειγμα), όπου η βελτίωση της χώνευσης αποδίδεται κυρίως στην ενζυματική υδρόλυση, με συνέπεια ο χρόνος παραμονής να φτάνει ακόμα και τις αρκετές ημέρες, στην περίπτωση της θερμικής υδρόλυσης ο χρόνος παραμονής συνήθως δεν επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου και κυμαίνεται κοντά στα 30-60 λεπτά (Neyens & Baeyens, 2003), ενώ έχει προταθεί ακόμα και επεξεργασία με χρόνο παραμονής ακόμα και 60 δευτερολέπτων (στους 170°C). Η ιδανική θερμοκρασία που προτείνεται συνήθως για την προεπεξεργασία βρίσκεται στο εύρος 160-180 βαθμών, με την αντίστοιχη πίεση να βρίσκεται στα 600-2500kPa. Περιέργως, οι Dwyer et al. διαπίστωσαν ότι παρόλο που επεξεργασία σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 150°C οδηγούσαν σε υψηλότερη διαλυτοποίηση, η παραγωγή μεθανίου δεν παρουσίαζε αύξηση. Έχει διαπιστωθεί επίσης, ότι μία προεπεξεργασία σε ακραία υψηλές θερμοκρασίες (υψηλότερες από 170-190°C) η παραγωγή μεθανίου μειώνεται, δηλαδή το υλικό καθίσταται λιγότερο βιοδιασπάσιμο παρότι είναι περισσότερο διαλυτό. Αυτή η διαπίστωση συνήθως αποδίδεται στις αντιδράσεις «Maillard» οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό μελανοειδών, τα οποία είναι δύσκολο ή ακόμα και αδύνατο να αποδομηθούν με βιολογικές διεργασίες (Carrere et al., 2010) (Anon., 2012). Οι Haug et al. κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η θερμική προεπεξεργασία έχει μεγαλύτερη επίπτωση στη βιολογική ιλύ, αλλά πως όλες οι ιλεις αφυδατώνονται πιο αποτελεσματικά μετά από προεπεξεργασία στους 175°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία επίσης διαπιστώθηκε αύξηση της παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση της τάξεως του 60-70%, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες η παραγωγή βιοαερίου παρουσίαζε μείωση (Neyens & Baeyens, 2003).



Σχήμα 2-5: Ενδεικτική διάταξη μονάδας θερμικής επεξεργασίας υλός

Η αύξηση στην παραγωγή μεθανίου εξαρτάται από την αρχική βιοδιασπασιμότητα της υλός, ενώ η μέθοδος έχει μεγαλύτερη επίπτωση σε δύσκολα βιοδιασπασίμα υλικά και άρα είναι αποτελεσματικότερη στην επεξεργασία βιολογικής υλός παρά πρωτοβάθμιας. Επίσης, ενώ σε γενικές γραμμές η απόδοση της θερμικής υδρόλυσης δεν σχετίζεται με την ηλικία της υλός, σε περιπτώσεις μεγάλης ηλικίας της λάσπης εξακολουθεί να υπάρχει μία βασική συσχέτιση (Carrere et al., 2010).

Εκτός από την αύξηση στην παραγωγή μεθανίου, άλλα πλεονεκτήματα της θερμικής υδρόλυσης αποτελούν η μείωση της παραγόμενης υλός, η αδρανοποίηση των μικροοργανισμών (παστερίωση της υλός) και η βελτίωση της αφυδατωσιμότητας της υλός (που οδηγεί στην ευκολότερη διαχείρισή της και σε μικρότερο κόστος επεξεργασίας και διάθεσης). Επίσης, οι ενεργειακές απαιτήσεις της μεθόδου, που είναι κυρίως θερμικές, μπορούν συνήθως να καλυφθούν και πολλές φορές να υπερκαλυφθούν από την αυξημένη παραγωγή μεθανίου (το οποίο έχει πολύ καλή θερμική απόδοση). Μειονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν το αυξημένο ποσοστό αδρανών διαλυτών οργανικών υλικών, ο αυξημένος κίνδυνος αναχαίτισης της αναερόβιας χώνευσης από την αμμωνία λόγω της αυξημένης απόδοσης, και πιθανώς το μειωμένο ποσοστό κράτυνσης στερεών στα φυγόκεντρα ή τις ταινιοφιλτρόπρες λόγω της αύξησης των λεπτότερων σωματιδίων στην υλός (Carrere et al., 2010) (Anon., 2012).

2.3.2.4 ΚΑΤΟΧΥΡΩΜΕΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ - ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

Ορισμένες επιχειρήσεις έχουν ήδη καταθέσει πατέντες και διαθέσει στο εμπόριο μεθόδους προεπεξεργασίας που βασίζονται στην αναερόβια χώνευση. Οι δύο σημαντικότερες μέθοδοι είναι αυτή της Cambi και της Veolia Water (Biothelis™), οι οποίες χρησιμοποιούν αμφότερες θερμική επεξεργασία στους 150-180°C χρησιμοποιώντας εκτοξευόμενους υδρατμούς και με διάρκεια από 30 έως 60 λεπτά.

Το πρώτο ΚΕΛ που χρησιμοποίησε την τεχνολογία που προτείνεται από την Cambi ήταν το 1995 στην πόλη Hamar της Νορβηγίας, ενώ πλέον λειτουργούν περισσότερες από 20 εγκαταστάσεις σε 4 ηπείρους (αλλά κυρίως στην Ευρώπη) (Anon., 2011). Η μέθοδος της Cambi έχει βρει ευρεία εφαρμογή σε πλήρη κλίμακα και αποτελεί μία καλώς δοκιμασμένη μέθοδο με πολλά πλεονεκτήματα πέραν της αυξημένης παραγωγής βιοαερίου (η οποία γενικά κυμαίνεται στα επίπεδα των 350 m³ ανά ξηρό τόνο τροφοδοσίας) (Panter et al., 2006). Συγκεκριμένα, παρά το πρόσθετο κόστος της επεξεργασίας, αυτό ανακτάται λόγω του μειωμένου απαιτούμενου όγκου των χωνευτών και των υψηλότερων φορτίσεων, με την οργανική φόρτιση να φτάνει τιμές ακόμα και 5-6 kgVS/m³ ανά ημέρα (Panter et al., 2006). Επίσης, παρά τις υψηλές φορτίσεις το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού υλικού εγγυάται πως θα βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα (κοντά στο 60%), ενώ μετά την αφυδάτωση θα επιτυγχάνεται ποσοστό στερεών μεγαλύτερο του 30% (TS)² με το τελικό προϊόν να είναι κλάσης Α (δηλαδή πολύ καλής ποιότητας με βελτιωμένες προοπτικές διάθεσης). Τέλος, η εφαρμογή της μεθόδου απαιτεί μικρή απαιτούμενη έκταση και περιορισμένες πρόσθετες εγκαταστάσεις με αποτέλεσμα να μπορεί να ενταχθεί χωρίς σημαντικές παρεμβάσεις σε μεγάλο αριθμό εγκαταστάσεων. Η ανταγωνιστική μέθοδος που προτείνεται από την Veolia πρωτοεφαρμόστηκε το 2006 στο ΚΕΛ της πόλης Saumur της Γαλλίας και τώρα επεκτείνεται, για το λόγο αυτό δεν υπάρχουν πολλά στοιχεία διαθέσιμα.

Πρέπει να αναφερθεί πως παρόλο που σε εγκαταστάσεις πλήρους κλίμακας η θερμική επεξεργασία επιτυγχάνεται μέσω εκτόξευσης υδρατμών, σε εργαστηριακά πειράματα υπό κλίμακα συνηθίζεται να χρησιμοποιείται αυτόκαυστο (autoclave) ή

² Τεστ που έχουν διεξαχθεί από την Cambi παρουσιάζουν αύξηση της αφυδατωσιμότητας της προεπεξεργασμένης υλούς κατά 60% με 80% (Neyens & Baeyens, 2003).

φούρνος μικροκυμάτων. Οι Mottet et al συνέκριναν την προεπεξεργασία με υδρατμούς με την ηλεκτρική θέρμανση (και οι δύο στους 165°C) αλλά δεν βρήκαν σημαντικές διαφορές στην παραγωγή μεθανίου (Carrere et al., 2010). Οι Eskicioglu et al εκτέλεσαν ένα παρόμοιο πείραμα συγκρίνοντας τη θέρμανση με μικροκύματα και τη συμβατική μέθοδο με χρήση λουτρού (και οι δύο στους 96°C) και κατέληξαν πως παρόλο που και οι δύο μέθοδοι είχαν το ίδιο αποτέλεσμα ως προς την ικανότητα διαλυτοποίησης της λύος, το δείγμα που επεξεργάστηκε με χρήση μικροκυμάτων είχε ελαφρά αυξημένη παραγωγή μεθανίου (+16% μετά από μεσοφιλική χώνευση με χρόνο παραμονής 15 ημερών) συγκριτικά με το άλλο δείγμα (Carrere et al., 2010).

2.3.3 ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΑΜΜΩΝΙΑΣ (SAA)

Μία μέθοδος προεπεξεργασίας που αρχίζει να βρίσκει εφαρμογή είναι η εμφύσηση σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας (SAA). Παρόλο που η συγκεκριμένη μέθοδος δεν έχει δοκιμαστεί ακόμα για την επεξεργασία λύος, έχει ερευνηθεί διεξοδικά η εφαρμογή της στην επεξεργασία ινών, άχυρου και άλλων στερεών υποστρωμάτων με στόχο τη χρήση τους κυρίως για την παραγωγή βιοκαυσίμων και τη μεγιστοποίηση της παραγωγής αιθανόλης.

Κύριος στόχος της προεπεξεργασίας των ενεργειακών καλλιιεργειών είναι η διάσπαση του περιβλήματος ημικυτταρίνης/λιγνίνης, το οποίο περιβάλλει την κυτταρίνη και δρα ως φυσικός και χημικός φραγμός για τα ένζυμα και τους μικροοργανισμούς (Kang et al., 2011) (Kim et al., 2008) Προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η μετατροπή της λιγνίνης - κυτταρίνης μέσω βιολογικών διεργασιών, κρίνεται απαραίτητη η προεπεξεργασία του υποστρώματος καθώς παρόλο που υπάρχουν αναερόβιοι μικροοργανισμοί οι οποίοι μπορούν να υδρολύσουν την κυτταρίνη ή/και την ημικυτταρίνη, δεν έχουν βρεθεί φυσικά ένζυμα και μικροοργανισμοί ικανοί να διασπάσουν τη λιγνίνη.

Η εμφύσηση σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας συγκεκριμένα, αποτελεί μία αποτελεσματική μέθοδο προεπεξεργασίας με αλκάλια, η οποία αφαιρεί τη λιγνίνη χωρίς την εκτενή αποσύνθεση των υδρογονανθράκων, ενώ παράλληλα προκαλεί και το πρήξιμο της βιομάζας και άρα αυξάνει την ωφέλιμη επιφάνεια της κυτταρίνης. Η

μέθοδος επίσης ελαχιστοποιεί την αλληλεπίδραση με την ημικυτταρίνη κατά την προεπεξεργασία (Kim et al., 2008), διασπά τις κρυσταλλικές δομές ενώ η αμμωνία ανακτάται εύκολα λόγω της πτητικότητας της και άρα μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί (Fu & Holtzapfle, 2010).

Οι περισσότερες έρευνες σχετικά με τη μέθοδο έχουν διεξαχθεί για την επεξεργασία κοτσανιών καλαμποκιού και έχει βρεθεί πως η εμφάνιση σε υδατική αμμωνία συγκέντρωσης NH_4 της τάξης του 10-15% και σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 65°C έως 90°C για 12-24 ώρες, οδηγεί στα ευνοϊκότερα αποτελέσματα (Kang et al., 2011). Η διήθηση σε ανακυκλούμενη αμμωνία (ammonia recycled percolation – ARP) χρησιμοποιεί υδατική αμμωνία σε ένα αντιδραστήρα συνεχούς ροής που περιέχει βιομάζα στους 160-180°C. Σε πειράματα επεξεργασίας κοτσανιών καλαμποκιού μέσω ARP η απομάκρυνση της λιγνίνης ήταν της τάξης του 73%, η ξυλάνη διαλυτοποιήθηκε κατά περίπου 50%, ενώ διατηρήθηκε περισσότερο από το 92% της κυτταρίνης (Fu & Holtzapfle, 2010). Η εμφάνιση σε διάλυμα υδατικής αμμωνίας (SAA) αποτελεί μία παραλλαγή της παραπάνω μεθόδου και σε αντίστοιχα πειράματα προεπεξεργασίας κοτσανιών καλαμποκιού υπό ήπιες συνθήκες (θερμοκρασία δωματίου, ατμοσφαιρική πίεση και χρόνο επεξεργασίας 10-60 ημέρες) παρατηρήθηκε μείωση της λιγνίνης κατά 55-74% ενώ διατηρήθηκε περίπου το 100% της γλυκάνης και το 85% της ξυλάνης. (Fu & Holtzapfle, 2010)

2.3.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

Δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί άμεσα σύγκριση των διαφορετικών μεθόδων προεπεξεργασίας από διαφορετικά πειράματα ή εγκαταστάσεις, καθώς τα αποτελέσματα εξαρτώνται άμεσα από το είδος και τα χαρακτηριστικά της ύλης αλλά και τις συνθήκες (και τη συγκεκριμένη μαγιά) της αναερόβιας χώνευσης. Παρόλα αυτά έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες μελέτες όπου εξετάζονται τα αποτελέσματα διάφορων μεθόδων προεπεξεργασίας κάτω από τις ίδιες συνθήκες.

Η σύγκριση των μεθόδων γίνεται συνήθως με βάση της αποτελεσματικότητά τους (ως προς την αφυδατωσιμότητα ή την αύξηση της παραγωγής μεθανίου για παράδειγμα), το κόστος εφαρμογής τους (κυρίως το ενεργειακό αλλά και το πρόσθετο κόστος λόγω της επιστροφής θρεπτικών στην είσοδο της εγκατάστασης)

αλλά και το κόστος των χημικών (το οποίο αφορά κυρίως την οζόνωση και την επεξεργασία με αλκάλια).

Οι Bougrier *et al.* εκτέλεσαν batch πειράματα μεσόφιλης αναερόβιας χώνευσης για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των υπερήχων, της θερμικής υδρόλυσης και της οζόνωσης στη βιολογική ιλύ. Συγκεκριμένα για την οζόνωση χρησιμοποιήθηκε δόση 0.10 και 0.16 gO₃/gTS, η επεξεργασία με υπερήχους πραγματοποιήθηκε με ειδική ενέργεια ίση με 6250 και 9350 kJ/kgTS, ενώ η θερμική υδρόλυση έγινε στους 170°C και 190°C. (Carrere *et al.*, 2010)

Ως προς τη διαλυτοποίηση αποτελεσματικότερη αποδείχθηκε η θερμική υδρόλυση η οποία οδήγησε επίσης και στην μείωση του ιξώδους της ιλύος και τη βελτίωση της διηθητικότητας, ενώ αντίθετα η επεξεργασία με υπερήχους είχε μικρή μόνο επίπτωση στη διαλυτοποίηση και τη μείωση των σωματιδίων. Η χρήση υπερήχων βελτίωσε της βιοδιασπασιμότητα του σωματιδιακού υλικού, ενώ η θερμική υδρόλυση παρόλο που οδηγεί στην αύξηση της διαλυτοποίησης της ιλύος δεν βελτιώνει τη βιοδιασπασιμότητα του εναπομείναντος σωματιδιακού υλικού. Τέλος, ως προς την παραγωγή μεθανίου και οι τρεις μέθοδοι έδωσαν θετικά αποτελέσματα καθώς από την παραγωγή των 221 mlCH₄/gCOD_{in} της ανεπεξέργαστης ιλύος, η οζόνωση έδωσε ελαφριά αύξηση στα 246-271 mlCH₄/gCOD_{in} ενώ τόσο η επεξεργασία με υπερήχους όσο και η θερμική υδρόλυση οδήγησαν σε αύξηση της παραγωγής στα 325-334 mlCH₄/gCOD_{in} (47-51% αύξηση).

3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για την παρακολούθηση της λειτουργίας του χωνευτή, την επίδραση των μεθόδων προεπεξεργασίας που εξετάστηκαν και για τον πλήρη χαρακτηρισμό των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία, εκτελέστηκαν οι παρακάτω αναλύσεις έτσι ώστε να προσδιοριστούν οι παράμετροι που είναι οι σημαντικότερες για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Για τους χαρακτηρισμούς εκτελέστηκαν οι αναλύσεις όπως περιγράφονται στο εγχειρίδιο “Standard Methods for the examination of water and wastewater” (American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF), 2005).

3.1.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ TS/VS

Ο προσδιορισμός των ολικών στερεών (TS) και των πτητικών (οργανικών) στερεών (VS) ενός υλικού, παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη σύσταση του υλικού οι οποίες είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τις βιολογικές διεργασίες. Επίσης, προσδιορίζοντας τα TS και VS ενός δείγματος πριν και αφού εκτελεστεί μία διεργασία (όπως είναι η αναερόβια χώνευση ή κάποια προεπεξεργασία για παράδειγμα) μπορούμε να εξάγουμε χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την επίδρασή της στο υλικό (όπως για παράδειγμα τη διάσπαση του οργανικού υλικού κατά την αναερόβια χώνευση ή τη διαφυγή πτητικών στερεών κατά την εκτέλεση μιας μεθόδου προεπεξεργασίας).

Ο προσδιορισμός των TS και VS των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με βάση την πρότυπη μέθοδο (American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF), 2005). Συγκεκριμένα, αφού ζυγιστούν οι απαιτούμενες κάψες (3 για κάθε υλικό που αναλύεται, καθώς αποτελεί τυπική πρακτική κάθε ανάλυση να πραγματοποιείται εις τριπλούν για αποφυγή λάθους και για λόγους στατιστικής ανάλυσης) σε ζυγό εργαστηριακού τύπου (με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων) τοποθετείται σε κάθε κάψα το δείγμα, το οποίο πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό και για το λόγω αυτό

εξάγεται υπό συνθήκες πλήρους μίξης (το οποίο συνήθως επιτυγχάνεται με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα). Συνήθως, για υγρά δείγματα αρκεί μία ποσότητα 10ml, ενώ σε περίπτωση που το υλικό είναι πολύ πηχτό και δεν είναι δυνατή η λήψη ακριβώς 10ml με χρήση πιπέτας, εξάγονται 10g κατά προσέγγιση με χρήση ζυγού ακρίβειας 2 δεκαδικών ψηφίων. Στη συνέχεια οι κάψες ζυγίζονται εκ νέου στο ζυγό ακρίβειας έτσι ώστε τα TS και VS να υπολογιστούν τόσο κατ' όγκο (όπου είναι δυνατό) όσο και κατά βάρος (επί τοις εκατό).

Για τη μέτρηση των TS, μετά τη ζύγισή τους, οι κάψες τοποθετούνται σε φούρνο ο οποίος λειτουργεί σταθερά σε θερμοκρασία 105°C και χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση της υγρασίας που περιέχεται στα δείγματα χωρίς την απομάκρυνση οργανικού υλικού. Τα δείγματα παραμένουν στο φούρνο κατά τη διάρκεια της νύχτας και στη συνέχεια απομακρύνονται από το φούρνο, τοποθετούνται σε έναν ξηραντήρα μέχρι να κρυώσουν και τελικά ζυγίζονται στο ζυγό ακρίβειας. Τα ολικά στερεά που περιέχονται στο δείγμα υπολογίζονται με βάση τους παρακάτω τύπους:

$$TS [mg/l] = \frac{W_{105^{\circ}C} - W_{crucible}}{V_{sample}} \qquad TS [\%] = \frac{W_{105^{\circ}C} - W_{crucible}}{m_{sample}}$$

Όπου:

- $W_{105^{\circ}C}$: το βάρος (μάζα) της κάψας μετά το φούρνο των 105°C
- $W_{crucible}$: το αρχικό βάρος (μάζα) της κάψας, χωρίς προσθήκη υλικού
- V_{sample} : ο όγκος του δείγματος, εάν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια
- m_{sample} : η μάζα του δείγματος (υπολογίζεται από τη διαφορά μεταξύ της μάζας της κάψας μετά την προσθήκη του δείγματος και της αρχικής μάζας της κάψας)

Μετά τον προσδιορισμό των TS, οι κάψες τοποθετούνται σε φούρνο που λειτουργεί σε θερμοκρασία 550°C και ο οποίος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των VS. Στους 550°C, όλο το οργανικό (πηκτικό) υλικό που περιέχεται στο δείγμα καίγεται

και στο τέλος παραμένει μόνο το ανόργανο κλάσμα (στάχτη) του αρχικού δείγματος. Προκειμένου να διασφαλιστεί η καταστροφή του συνόλου του οργανικού υλικού, τα δείγματα παραμένουν στο φούρνο των 550°C για τρεις ώρες. Στη συνέχεια ακολουθεί η ίδια διαδικασία όπως και για τα TS, δηλαδή τα δείγματα τοποθετούνται στον ξηραντήρα μέχρι να κρυώσουν και στη συνέχεια ζυγίζονται στο ζυγό ακριβείας του εργαστηρίου. Τελικά, τα οργανικά στερεά του δείγματος προσδιορίζονται με βάση την παρακάτω φόρμουλα:

$$VS [mg/l] = \frac{W_{105^{\circ}C} - W_{550^{\circ}C}}{V_{sample}} \quad TS [\%] = \frac{W_{105^{\circ}C} - W_{550^{\circ}C}}{m_{sample}}$$

Όπου:

- $W_{105^{\circ}C}$: το βάρος (μάζα) της κάψας μετά το φούρνο των 105°C
- $W_{550^{\circ}C}$: το βάρος (μάζα) της κάψας μετά το φούρνο των 550°C
- V_{sample} : ο όγκος του δείγματος, εάν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια
- m_{sample} : η μάζα του δείγματος (υπολογίζεται από τη διαφορά μεταξύ της μάζας της κάψας μετά την προσθήκη του δείγματος και της αρχικής μάζας της κάψας)

3.1.2 pH

Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με χρήση ενός pH-μετρου με ηλεκτρόδιο, ικανού να προσδιορίζει το pH με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων. Το pH-μετρο βαθμονομούταν κάθε φορά πριν τη χρήση με βάση δύο ρυθμιστικά διαλύματα ακριβείας σύμφωνα με τη μέθοδο Autocal TEC. Είναι ιδιαίτερα σημαντική η παρακολούθηση τυχόν αλλαγών του pH του χωνευτή έτσι ώστε να αποφευχθούν εγκαίρως τυχόν παρεμποδίσεις (το pH ωστόσο είναι η τρίτη κατά σειρά παράμετρος που μεταβάλλεται και για το λόγω αυτό εάν παρατηρηθούν σημαντικές μεταβολές, ίσως είναι ήδη αργά για τη λήψη επανορθωτικών μέτρων) αλλά και για τον προσδιορισμό και χαρακτηρισμό της λειτουργίας του χωνευτή υπό σταθερές συνθήκες.

3.1.3 ΜΕΤΡΗΣΗ COD

Καθώς το BOD (παράμετρος πιο άμεσα συνδεδεμένη με τις βιολογικές διεργασίες) είναι ιδιαίτερα δύσκολο να προσδιοριστεί απευθείας, συνήθως αναλύεται το COD το οποίο χρησιμοποιείται ως δείκτης και για το οργανικό υλικό που περιέχεται σε ένα δείγμα (υπάρχουν διάφορες υπολογιστικές μέθοδοι που συνδέουν το μετρούμενο COD με το BOD ενός δείγματος, καθώς το δεύτερο αποτελεί κλάσμα του πρώτου). Στο παρόν πείραμα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις τόσο για το διαλυτό όσο και για το ολικό COD κάθε υλικού που χρησιμοποιήθηκε, έτσι ώστε να προσδιοριστεί πληρέστερα η σύνθεσή τους αλλά και να κατανοηθεί η επίδραση των διαφόρων μεθόδων προεπεξεργασίας, και συγκεκριμένα στο ποσοστό του διαλυτού κλάσματος του COD. Ο προσδιορισμός του COD πραγματοποιήθηκε με χρήση φωτομετρικής μεθόδου, μετρώντας την απορρόφηση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος από το δείγμα. Το εργαστήριο του Aalborg University Copenhagen (AAU) ήταν εξοπλισμένο με δύο διαφορετικούς τύπους κυψελίδων για τη μέτρηση του COD σε δύο διαφορετικά εύρη, με το μικρό εύρος να χρησιμοποιείται για COD από 100 έως 2000 mg/l (και απαιτούσε προσθήκη 2ml δείγματος στην κυψελίδα για τη λήψη της μέτρησης) και το μεγάλο για COD από 5 έως 60 g/l (και απαιτούσε αντίστοιχα προσθήκη 0.2ml στην κυψελίδα).

Για τη μέτρηση του COD πρώτα πρέπει να ετοιμαστούν τα δείγματα. Για το προσδιορισμό του ολικού COD, χρησιμοποιείται ένα ομογενές δείγμα από το υλικό το οποίο στη συνέχεια αραιώνεται τόσες φορές ώστε το τελικό δείγμα να έχει COD που να βρίσκεται μέσα στα όρια της μεθόδου (κυψελίδας) που θα χρησιμοποιηθεί. Συνήθως χρησιμοποιούνταν οι κυψελίδες του μικρού εύρους, και το αρχικό δείγμα αραιωνόταν 100 φορές. Μετά την αραιώση του δείγματος, η αντίστοιχη ποσότητα δείγματος προστίθετο στην κυψελίδα (η οποία προηγουμένως ανακινείται προκειμένου να διαλυθούν τα περιεχόμενα χημικά) η οποία στη συνέχεια ανακινείται καλά και τοποθετείται σε ειδική συσκευή χώνευσης στους 148°C για 2 ώρες (βλ παρακάτω εικόνα)



Σχήμα 3-1: Αραιωμένα δείγματα για τον προσδιορισμό του ολικού COD



Σχήμα 3-2: Εξαγωγή δείγματος υπό συνθήκες πλήρους μίξης



Σχήμα 3-3: Τοποθέτηση των κυψελίδων για χώνευση

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της χώνευσης, οι κυψελίδες πρώτα ανακινούνται και στη συνέχεια αφήνονται να κρυώσουν μέχρι να φτάσουν σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια τοποθετούνται στο φωτόμετρο το οποίο διαβάζει το barcode κάθε κυψελίδας, επιλέγει το κατάλληλο πρόγραμμα για τον προσδιορισμό του COD, μετράει την απορρόφηση και τελικά προβάλλει την τιμή για το COD. Κάθε υλικό αναλύθηκε εις τριπλούν, δηλαδή πραγματοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές αραιώσεις και τρεις αντίστοιχες μετρήσεις.

Για τη μέτρηση του διαλυτού COD ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία, με τη διαφορά πως το υλικό αρχικά τοποθετούνταν σε φυγοκεντρητή (στις 9000 rpm για 10 λεπτά) και στη συνέχεια φιλτράρονταν μέσω φίλτρου 0.2μm έτσι ώστε να εξαχθεί το διαλυτό κλάσμα του δείγματος. Στη συνέχεια το δείγμα αραιωνόταν κατάλληλα (συνήθως 10 φορές για τα ανεπεξέργαστα και 25 φορές για τα επεξεργασμένα δείγματα) και ακολουθούσαν η ίδια διαδικασία όπως και για τον προσδιορισμό του ολικού COD. Τα περισσότερα δείγματα αναλύθηκαν εις τριπλούν.



Σχήμα 3-4: Τοποθέτηση των κυψελίδων στο φωτόμετρο και καταγραφή της τιμής του COD

3.1.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ VFA

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) παρακολουθούνται στενά προκειμένου να εντοπιστεί εγκαίρως οποιαδήποτε διαταραχή στη λειτουργία του χωνευτή και να ληφθούν τα αναγκαία μέτρα έτσι ώστε να αποφευχθεί κάποια σημαντική παρεμπόδιση της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης. Η μέτρηση των VFAs και η έγκαιρη ανίχνευση τυχόν συσσώρευσής τους είναι ιδιαίτερα κρίσιμης σημασίας, καθώς η συγκέντρωση των VFAs είναι η πρώτη ανιχνεύσιμη παράμετρος που προδίδει κάποια διαταραχή στη λειτουργία του χωνευτή.

Για την προετοιμασία των δειγμάτων, αρχικά εξάγεται ένα ομογενές δείγμα από το χωνευτή, το οποίο στη συνέχεια φυγοκεντρείται στις 9000 rpm για 10 λεπτά. Μετά προστίθεται φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) σε 2ml από το φυγοκεντρίμενο δείγμα προκειμένου να πέσει το pH και στη συνέχεια φυγοκεντρείται ξανά και φιλτράρεται μέσα από φίλτρα των 0.45μm. Περίπου 0.5-1 ml του τελικού δείγματος αρκεί για την διεξαγωγή της ανάλυσης.

Για τη μέτρηση των VFAs, τα τελικά δείγματα αναλύονται σε αέριο χρωματογράφο (και συγκεκριμένα το μοντέλο Clarus 400 της PerkinElmer) με flame ionization detector και a capillary column (Hewlett Packard FFAP 30 m, εσωτερική διάμετρος 0.53mm, φιλμ 1mm).



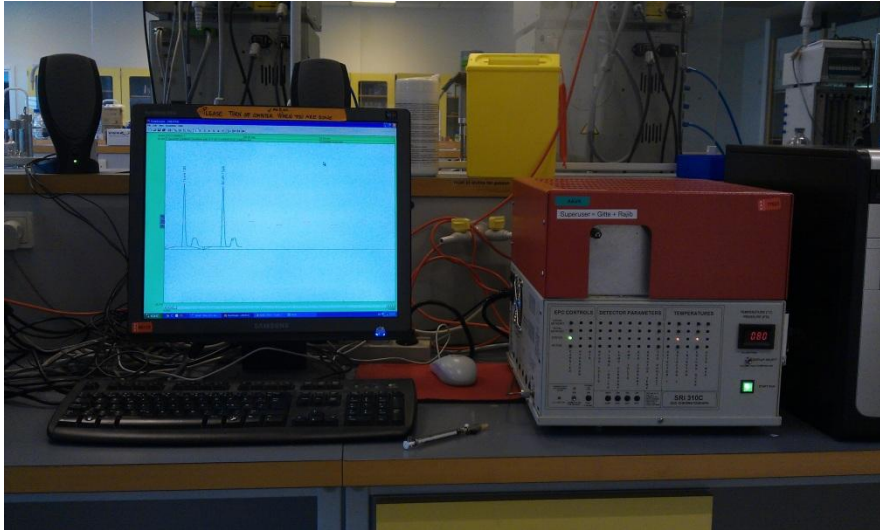
Σχήμα 3-5: Ο αέριος χρωματογράφος (GC) που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των VFA

3.1.5 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ (GC)

Η συγκέντρωση μεθανίου είναι η δεύτερη παράμετρος που μεταβάλλεται σε περίπτωση διαταραχής της λειτουργίας του χωνευτή ενώ είναι επίσης απαραίτητο να προσδιοριστεί και για τον υπολογισμό της παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση (πολλαπλασιάζοντας την μετρούμενη παραγωγή βιοαερίου με την αντίστοιχη συγκέντρωση μεθανίου). Είναι λοιπόν εμφανής η ανάγκη παρακολούθησης της μεταβολής της συγκέντρωσης του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο. Το ποσοστό του μεθανίου προσδιοριζόταν με χρήση αέριου χρωματογράφου (SRI GC model 310) εξοπλισμένου με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας και packed column (Porapak-Q, length 6ft and inner diameter 2.1mm), ο οποίος ήταν ειδικά σχεδιασμένος για ανάλυση αέριων δειγμάτων.

Αρχικά εγχέεται πρότυπο αέριο δείγμα 0.2ml στο GC (με γνωστή συγκέντρωση μεθανίου ίση με 30%) και με κατάλληλο πρόγραμμα μετράται η επιφάνεια της κορυφής (συνήθως πραγματοποιούνται 6 ενέσεις του πρότυπου αερίου για λόγους στατιστικής). Στη συνέχεια πραγματοποιούνται ενέσεις από το βιοαέριο που παράγεται στο συνεχές σύστημα (συνήθως τρία δείγματα κάθε φορά) και η συγκέντρωση μεθανίου υπολογίζεται με βάση τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{CH}_4 [\%] = \frac{\text{Εμβ}_{\text{δειγματος}}}{\text{Εμβ}_{\text{προτυπου}}} \cdot 30\%$$



Σχήμα 3-6: Ο αέριος χρωματογράφος (GC) που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μεθανίου

3.1.6 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ($\text{NH}_4\text{-N}$)

Η μέθοδος για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου είναι αρκετά παρόμοια με την μέθοδο προσδιορισμού του COD. Χρησιμοποιούνται ειδικές κυψελίδες για τη μέτρηση της απορρόφησης και τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου και το εργαστήριο στο AAU ήταν εξοπλισμένο με δύο είδη κυψελίδων για διαφορετικά εύρη: το χαμηλό για συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου από 0.015 έως 2.00 mg/l και το υψηλό για συγκεντρώσεις από 1 έως 12 mg/l.

Καθώς το αμμωνιακό άζωτο είναι διαλυτό, το δείγμα χρειάζεται αρχικά να φυγοκεντρηθεί και στη συνέχεια να φιλτραρισθεί, ακολουθώντας αντίστοιχη μεθοδολογία με αυτή της μέτρησης του διαλυτού COD, έτσι ώστε να χρησιμοποιηθεί μόνο το διαλυτό κλάσμα. Τα περισσότερα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν χωρίς αραιώση καθώς αναμένεται χαμηλή συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στα λύματα, εκτός από τα υλικά προεπεξεργασμένα με αμμωνία τα οποία αραιώθηκαν 500 φορές πριν τη μέτρηση (παρά την απόσταξη και την απομάκρυνση της μεγαλύτερης ποσότητας αμμωνίας, είναι φυσικό στα δείγματα αυτά το αμμωνιακό άζωτο να είναι αρκετά υψηλότερο συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα). Το δείγμα (0.5 ml για το μεγάλο εύρος) εισάγεται στην κυψελίδα, στη συνέχεια αφαιρείται το αλουμινόχαρτο από το καπάκι για να εκτεθεί η σκόνη, το οποίο ύστερα βιδώνεται στην κυψελίδα η οποία ανακινείται καλά για

να διαλυθεί το χημικό και αφήνεται για ακριβώς 15 λεπτά (καθώς το δείγμα μπορεί να είναι ασταθές μετά από το διάστημα αυτό) πριν μετρηθεί η απορρόφηση με το φωτόμετρο και σημειωθεί η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου που προκύπτει.



Σχήμα 3-7: Μέτρηση της απορρόφησης των κυψελίδων

3.1.7 ΟΛΙΚΟ ΑΖΩΤΟ

Για τη μέτρηση του ολικού αζώτου στα διάφορα υλικά ακολουθήθηκε η μέθοδος που προτείνεται στο εγχειρίδιο “Standard Methods for the examination of water and wastewater” (American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF), 2005) και συγκεκριμένα η micro-Kjeldahl μέθοδος για τη χώνευση ακολουθούμενη από την απόσταξη του δείγματος και τελικώς της τιτλοδότηση με θειικό οξύ (H_2SO_4) 0.02N.

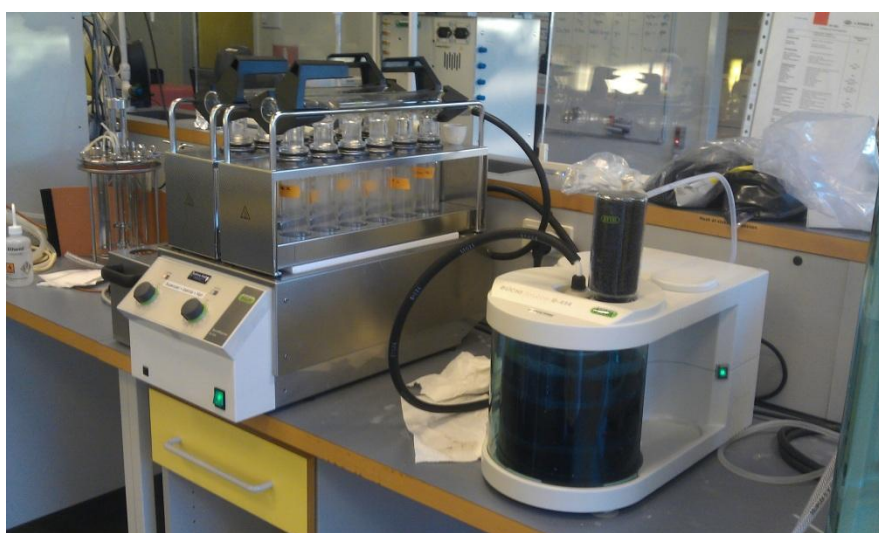
Προετοιμασία των δειγμάτων

Αρχικά πρέπει να ετοιμαστούν τα δείγματα και συγκεκριμένα χρειάζεται να βρεθούν οι κατάλληλες αραιώσεις έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση του ολικού αζώτου να βρίσκεται μέσα στα όρια της μεθόδου (χρησιμοποιήθηκαν 25ml δείγματος και κατά συνέπεια το εύρος της μεθόδου σύμφωνα με το εγχειρίδιο ήταν από 8 έως 80 mg ολικού αζώτου ανά λίτρο). Αφού βρεθούν οι κατάλληλες αραιώσεις για κάθε υλικό, συνήθως παρασκευαζόταν 1 λίτρο του αραιωμένου δείγματος (λόγω της μεγάλης απαιτούμενης αραιώσης και της εξαιρετικά μικρής ποσότητας από το αρχικό δείγμα που έπρεπε να είναι και αντιπροσωπευτική και ακριβής, κρίθηκε σκόπιμη η χρήση

μεγάλης ποσότητας) από το οποίο 25ml προστίθεντο στους σωλήνες της micro Kjeldahl συσκευής (χωρητικότητας 300ml) και προετοιμάζονταν για τη χώνευση. Για κάθε υλικό ετοιμάζονταν τρία δείγματα για ανάλυση, δηλαδή πραγματοποιούνταν τρεις αραιώσεις. Επίσης, ετοιμαζόταν και ένα δείγμα από το αποσταγμένο νερό που χρησιμοποιούνταν για τις αραιώσεις το οποίο αντιμετωπιζόταν με τον ίδιο τρόπο όπως και τα υπόλοιπα δείγματα κατά την εκτέλεση της μεθόδου, έτσι ώστε να διορθωθούν τα τελικά αποτελέσματα.

Χώνευση

Αφού τα δείγματα (συμπεριλαμβανομένων των προτύπων που αναλύονταν πολλές φορές για επιβεβαίωση της ορθότητας των αποτελεσμάτων και της σωστής εκτέλεσης της μεθόδου) τοποθετηθούν στους σωλήνες, προστίθενται 10ml από το αντιδραστήριο χώνευσης μαζί με μερικά γυάλινα σφαιρίδια (προκειμένου να περιοριστούν οι μικροεκρήξεις κατά τη χώνευση) και όλοι οι σωλήνες, 12 στο σύνολο, τοποθετούνται στη συσκευή. Η συσκευή ταχείας χώνευσης αρχικά λειτουργεί σε μέτρια ένταση έως ότου τα δείγματα αποκτήσουν ένα αχνό πράσινο χρώμα και παρατηρηθούν αναθυμιάσεις, όπου και αυξάνεται η ένταση της συσκευής (πλησιάζοντας τη μέγιστη) και αφήνεται να λειτουργήσει για 30 ακόμα λεπτά.



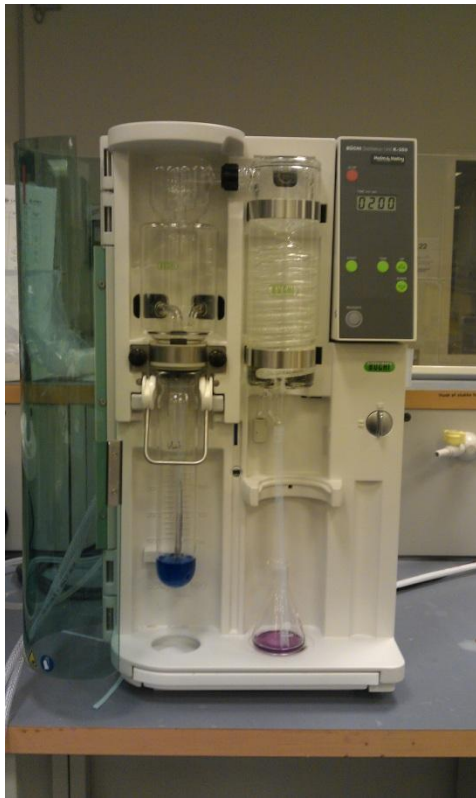
Σχήμα 3-8: Συσκευή ταχείας χώνευσης μαζί με το φίλτρο ενεργού άνθρακα για τις όξινες αναθυμιάσεις



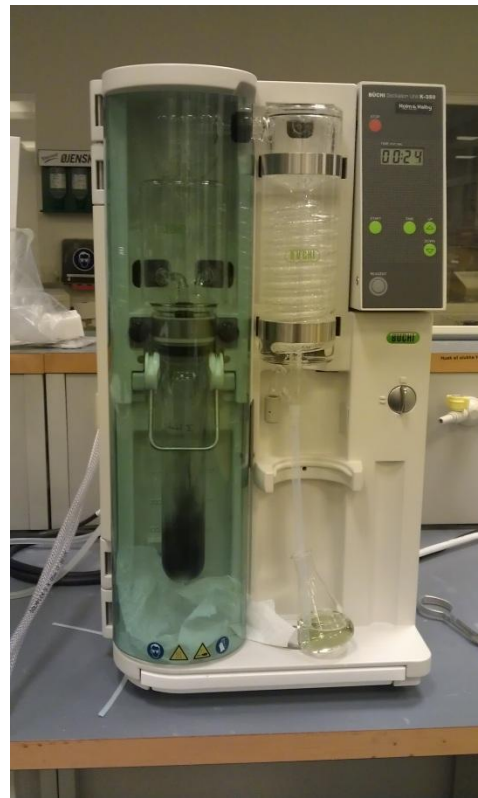
Σχήμα 3-9: τα δείγματα αφήνονται να κρυσώσουν (παρατηρείται μία ανοιχτή πράσινη απόχρωση)

Απόσταξη

Αφού περάσουν τα 30 λεπτά, τα δείγματα αφήνονται να κρυσώσουν και στη συνέχεια προστίθενται 20ml αποσταγμένου νερού (εάν παρατηρηθεί δημιουργία ιζήματος τα δείγματα ανακινούνται μέχρι να διαλυθεί). Για την απόσταξη προστίθενται ακόμα 10ml sodium hydroxide-thiosulfate (έτσι ώστε το pH να ανέβει πάνω από 11.0) και στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετούνται στη συσκευή απόσταξης για δύο λεπτά. Για την απόσταξη και τη μετέπειτα τιτλοδότηση, χρησιμοποιούνται και 10ml δείκτη βορικού οξέος μέσα σε μία φιάλη Erlenmeyer, όπου ρέει επίσης και το απόσταγμα από τη συσκευή.



Σχήμα 3-10: Το δείγμα τοποθετείται στη συσκευή απόσταξης (με έντονο μοβ χρώμα φαίνεται ο δείκτης βορικού οξέως)



Σχήμα 3-11: Μετά την απόσταξη ο δείκτης αποκτά ένα ανοιχτό πράσινο χρώμα

Τιτλοδότηση

Αφού το απόσταγμα συγκεντρωθεί στη φιάλη Erlenmeyer μαζί με το δείκτη, το ολικό άζωτο κάθε δείγματος προσδιορίζεται μέσω τιτλοδότησης. Για την τιτλοδότηση χρησιμοποιήθηκε προχοίδα (ακρίβειας 0.05ml) με την οποία προστίθετο διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4) 0.02N στη φιάλη με το δείγμα μέχρι να εξουδετερωθεί η πράσινη απόχρωση και να αντικατασταθεί από αχνή μοβ. Στη συνέχεια σημειωνόταν ο ακριβής όγκος του οξέος που προστέθηκε και το ολικό άζωτο υπολογίζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο :

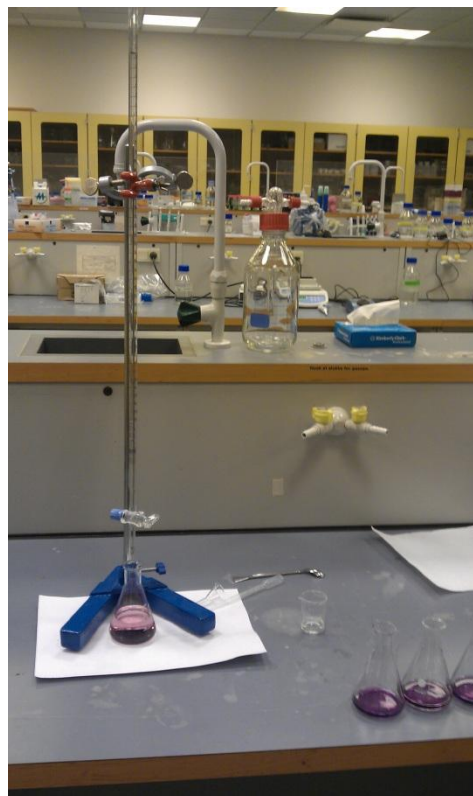
$$\frac{mgNH_3-N}{kgTS} = \frac{(A-B) \cdot 280}{gTS_{sample}}$$

Όπου:

- A: Το οξύ που προστέθηκε στο δείγμα
- B: Το οξύ που προστέθηκε στο blank
- gTS_{sample} : Τα TS (σε γραμμάρια) που περιέχονται στο δείγμα των 25ml

Προκειμένου να ελεγχθεί εάν κάθε δείγμα ήταν μέσα στα όρια της μεθόδου (8-80 mgN/l), χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη σχέση η οποία υπολογίζει το ολικό άζωτο του δείγματος σε μιλιγραμμάρια ανά λίτρο και η οποία θα έπρεπε να δίνει αποτέλεσμα στο εύρος 8-80.

$$\frac{\text{mgNH}_3\text{-N}}{\text{L}} = \frac{(A - B) \cdot 280}{ml_{\text{sample}}}$$



3.1.8 ΟΛΙΚΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ

Ο ολικός φώσφορος των δειγμάτων προσδιορίστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στο εγχειρίδιο “Standard Methods for the examination of water and wastewater” (American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF), 2005) και συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Persulphate για τη χώνευση and η μέθοδος του Ascorbic acid για τη φωτομέτρηση.

Σχήμα 3-12: Τιτλοδότηση με προσθήκη θειικού οξέος 0.02N με χρήση προχοϊδας

Προετοιμασία των δειγμάτων

Όπως και με το ολικό άζωτο, πρώτα πρέπει να βρεθεί η κατάλληλη αραιώση των υλικών έτσι ώστε τα τελικά δείγματα να βρίσκονται εντός των ορίων ανίχνευσης της μεθόδου. Το εύρος καθορίζεται από τα standards που προετοιμάζονται για τη μέθοδο, τα οποία συνήθως έχουν συγκέντρωση φωσφόρου από 0.1 έως 1 mgP/l. Αφού προετοιμαστούν τα δείγματα (μαζί και τα πέντε standards και ένα blank από το αποσταγμένο νερό που χρησιμοποιήθηκε για την αραιώση), 50ml από το καθένα τοποθετούνται σε κατάλληλα σκεύη για το αυτόκαυστο (autoclave) ενώ

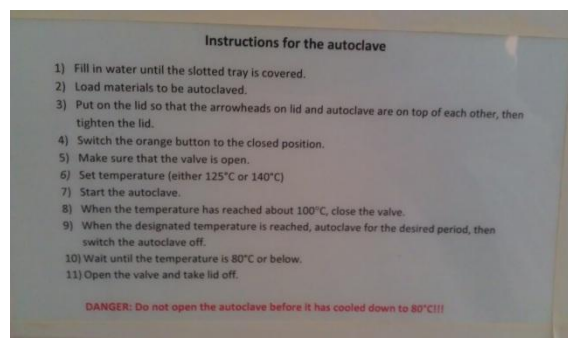
προστίθενται ακόμα 0.05ml δείκτη Φαινολοφθαλείνης (εάν αναπτυχθεί αχνό κόκκινο χρώμα, αυτό εξουδετερώνεται με προσθήκη 0.05ml διαλύματος 30% (v/v) H_2SO_4) μαζί με 1ml 30% (v/v) H_2SO_4 και 0.4g υπερθειικού αμμωνίου $(NH_4)_2S_2O_8$.

Χώνευση Υπερθειικών

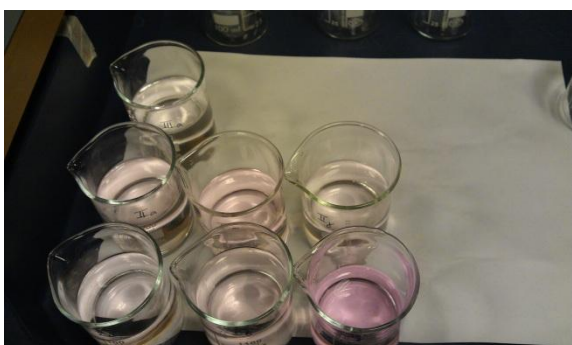
Η χώνευση πραγματοποιείται με χρήση ενός αυτόκαυστου (autoclave) και συγκεκριμένα τα δείγματα επεξεργάζονται για 30 λεπτά στους $125^\circ C$. Στη συνέχεια πρώτα αφήνονται να κρυώσουν και ύστερα προστίθενται 0.05ml διαλύματος υδατικού δείκτη Φαινολοφθαλείνης. Το οξύ που είχε προστεθεί για τη χώνευση εξουδετερώνεται με προσεκτική προσθήκη διαλύματος $NaOH$ 1N μέχρι το δείγμα να αποκτήσει ένα αχνό ροζ χρώμα. Στο τέλος, κάθε δείγμα μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη των 100ml και αραιώνεται με προσθήκη αποσταγμένου νερού.



Σχήμα 3-13: Το (παλιό) autoclave στο AAU



Σχήμα 3-14: Οδηγίες χρήσης για το autoclave



Σχήμα 3-15: Εξουδετέρωση του οξέος με προσθήκη $NaOH$



Μέθοδος Ascorbic Acid

Αρχικά πρέπει να παρασκευαστεί το συνδυασμένο αντιδραστήριο για τα δείγματα (εκείνη τη στιγμή καθώς παραμένει σταθερό για μόνο 4 ώρες), το οποίο περιέχει 50ml 5N H_2SO_4 , 5ml διαλύματος Potassium antimonyl tartrate, 15ml διαλύματος Ammonium molybdate and 30ml διαλύματος ascorbic acid (τα επιμέρους διαλύματα είχαν προετοιμαστεί νωρίτερα και σε κατάλληλη συγκέντρωση όπως περιγράφεται στο “Standard Methods for the examination of water and wastewater”).

Στη συνέχεια, 50ml του δείγματος αναμιγνύονται με 0.5ml διαλύματος υδατικού δείκτη Φαινολοφθαλείνης σε μία φιάλη Erlenmeyer και εάν αναπτυχθεί κόκκινο χρώμα, αυτό εξουδετερώνεται με προσθήκη 5N H_2SO_4 (συνήθως μία σταγόνα είναι αρκετή). Στο τέλος, προστίθενται και 8ml του συνδυασμένου αντιδραστήριου και το δείγμα αναμιγνύεται διεξοδικά και αφήνεται να ξεκουραστεί.



Σχήμα 3-15: Παρασκευάζοντας το συνδυασμένο αντιδραστήριο

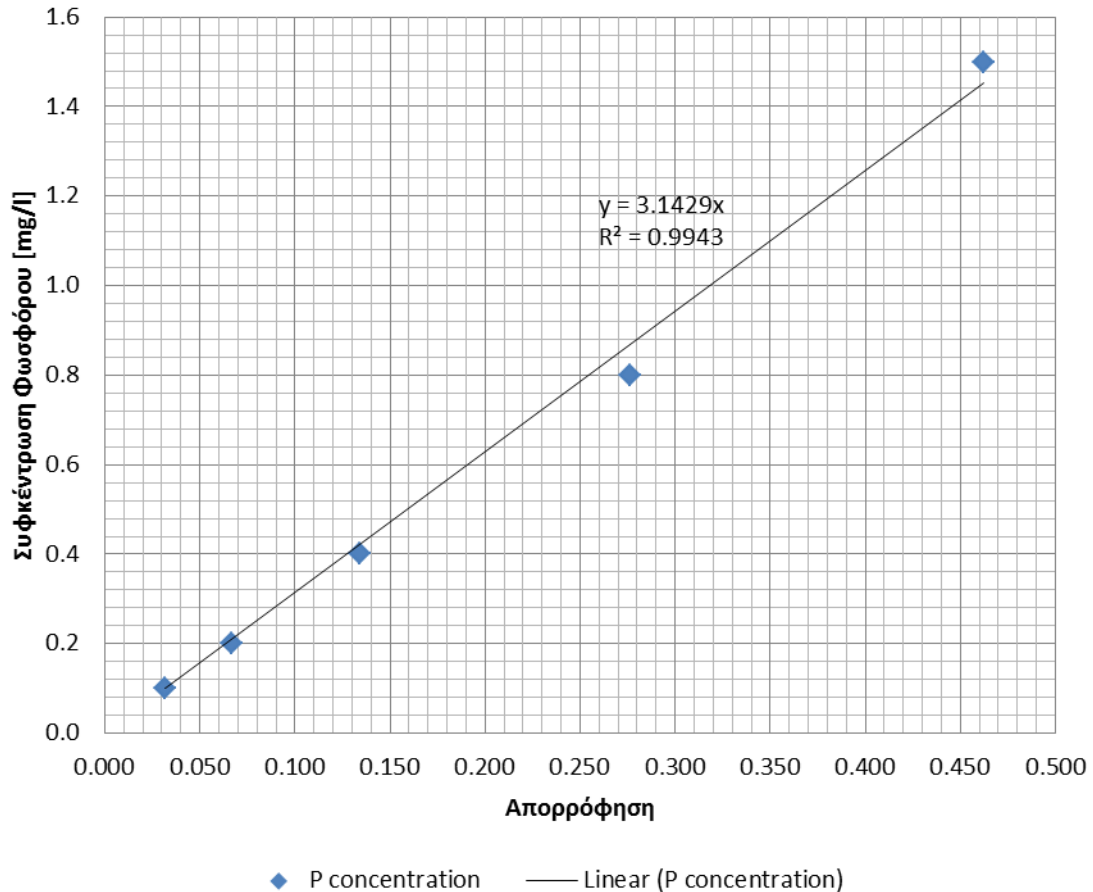
Φωτομετρική ανάλυση

Μετά από τουλάχιστον 10 λεπτά (αλλά όχι περισσότερα από 30), μετράται η απορρόφηση του κάθε δείγματος (συμπεριλαμβανομένων των standards και του blank) στα 880nm με το φωτόμετρο του εργαστηρίου.



Σχήμα 3-16: Μέτρηση της απορρόφησης του blank και των standards

Στη συνέχεια, κατασκευάζεται το διάγραμμα Απορρόφησης – Συγκέντρωσης P για τα standards (αφού προηγουμένως αφαιρείται η απορρόφηση του blank) και υπολογίζεται η εξίσωση της ευθείας. Έτσι, η συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου κάθε δείγματος προκύπτει από την εξίσωση αυτή, η οποία συνδέει την απορρόφηση που μετράται με τη συγκέντρωση φωσφόρου σε κάθε δείγμα.



Σχήμα 3-17: Διάγραμμα συσχέτισης απορρόφησης και συγκέντρωσης φωσφόρου στο δείγμα

3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

3.2.1 ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΑΜΜΩΝΙΑΣ

Η προεπεξεργασία με εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο βιοτεχνολογίας του ΑΑΥ σε εργαστηριακή κλίμακα. Η επεξεργασία εκτελέστηκε σε κλειστές γυάλινες φιάλες σύμφωνα με την ακόλουθη μέθοδο. Αφού υπολογιστούν τα TS του υλικού, υπολογίζεται και η κατάλληλη ποσότητα η οποία τοποθετείται κατά προσέγγιση στη γυάλινη φιάλη μαζί με διάλυμα αμμωνίας (συγκέντρωσης 32%) σε αναλογία 10ml διαλύματος για κάθε προστιθέμενο γραμμάριο TS. Στη συνέχεια, η φιάλη σφραγίζεται με ένα γυάλινο πώμα και χαρτί παραφίνης και το μίγμα αφήνεται για τρεις ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 3-18: Οι γυάλινες φιάλες (μικρό μέγεθος) που μένουν για τρεις μέρες σε θερμοκρασία δωματίου

Μετά την πάροδο τριών ημερών, η φιάλη ανοίγεται και προστίθεται αποσταγμένο νερό σε αναλογία 10ml για κάθε γραμμάριο TS στο δείγμα (δηλαδή πρακτικά ίδια ποσότητα νερού με το διάλυμα αμμωνίας). Στη συνέχεια η φιάλη τοποθετείται σε κατάλληλη συσκευή απόσταξης έτσι ώστε να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος της παραπανήσιας αμμωνίας και να αποφευχθεί τυχόν διαταραχή της λειτουργίας του χωνευτή. Η απόσταξη πραγματοποιείται υπό πίεση 0.3 atm και μέγιστη θερμοκρασία 90 °C με χρήση ενός περιστροφικού evaporator (Buchi Rotavapor-II with Buchi Vacuum Controller V-850). Προκειμένου να προσδιοριστούν οι κατάλληλες συνθήκες για την απόσταξη (διάρκεια και θερμοκρασία), η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου μετρούταν ανά χρονικά διαστήματα και η απόσταξη συνεχίστηκε έως ότου η συγκέντρωση πέσει κάτω ενός ορίου) και συγκεκριμένα κάτω των 3 g/l στο προεπεξεργασμένο υλικό).

Στο τέλος υπολογίζονται τα TS και VS του προεπεξεργασμένου υλικού, έτσι ώστε να προετοιμαστούν τα πειράματα προσδιορισμού του δυναμικού παραγωγής μεθανίου (methane potential) ενώ αργότερα πραγματοποιήθηκε και πλήρης χαρακτηρισμός των υλικών (τα οποία εν τω μεταξύ διατηρούνταν κατεψυγμένα στους -30°C).



Σχήμα 3-19: Buchi Rotavapor-II with Buchi Vacuum Controller V-850 που χρησιμοποιήθηκε για την απόσταξη

3.2.2 ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΤΗΣ CAMBI

Η δεύτερη μέθοδος προεπεξεργασίας που εξετάστηκε ήταν η προεπεξεργασία θερμικής υδρόλυσης όπως προτείνεται από την Cambi. Για την αξιολόγηση της μεθόδου αρχικά χρησιμοποιήθηκε προεπεξεργασμένη ιλύς απευθείας από την εγκατάσταση του Naestved όπου αξιοποιείται ήδη η μέθοδος επεξεργασίας της Cambi σε πλήρη κλίμακα (επεξεργασία με χρήση ατμού στα 5.5 bar για 30 λεπτά με μετέπειτα έκρηξη) (Fjorside, 2001) και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα της ίδιας ιλύς πριν την προεπεξεργασία.

Εκτός από την ιλύ που προμηθεύτηκε από την εγκατάσταση στο Naestved, πραγματοποιήθηκε επίσης προεπεξεργασία δειγμάτων σε μία πιλοτική εγκατάσταση της Cambi στο Όσλο, σε μικρότερη κλίμακα. Έτσι, ιλύς τόσο από το ΚΕΛ στο Naestved όσο και από την εγκατάσταση στην Ψυτάλλεια μεταφέρθηκε στο Όσλο όπου και επεξεργάστηκε με χρήση μιας δοκιμαστικής μονάδας εκτοξευόμενων υδρατμών (stem explosion test unit). Τα υλικά αρχικά εισάγονται στη μονάδα από ένα χωνί στην κορυφή της και στη συνέχεια επεξεργάζονται με ατμό σε υψηλή πίεση (6bar) και θερμοκρασία (165°C) για 35 λεπτά. Η συνήθης πρακτική σε πλήρη κλίμακα είναι η επεξεργασία του υλικού για 30 λεπτά, αλλά προστέθηκαν 5 λεπτά επιπλέον διότι τα δείγματα διατηρούνταν κρύα για τη μεταφορά τους, ενώ σε εγκαταστάσεις πλήρους κλίμακας το υλικό βρίσκεται σε υψηλότερη αρχική

θερμοκρασία. Επίσης, λόγω δυσλειτουργίας της βαλβίδας απελευθέρωσης της πίεσης, το σύστημα αυτοματοποίησης δεν λειτούργησε σωστά με συνέπεια η θερμοκρασία και πίεση να χρειάζεται να διατηρείται χειροκίνητα κοντά στα επιθυμητά επίπεδα. Στην περίπτωση της λύσης από της εγκατάσταση στην Ψυτάλλεια μάλιστα, η θερμοκρασία έφτασε τους 195°C (και η πίεση τα 13 bar) προτού διαπιστωθεί το πρόβλημα, αλλά πραγματοποιήθηκε μία ακόμα προεπεξεργασία μερικές μέρες μετά και αφού είχε επισκευαστεί η βαλβίδα.

Η πιλοτική μονάδα της Cambi είναι ικανή να παροχετεύσει υδρατμούς με πίεση μέχρι και 30 bar και θερμοκρασία μέχρι 240°C και έχει χωρητικότητα 25 λίτρων.



Σχήμα 3-20: Πιλοτική μονάδα εκτοξευόμενων υδρατμών (Όσλο)

3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

3.3.1 BATCH ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

Για την εκτέλεση των πειραμάτων προσδιορισμού του δυναμικού παραγωγής μεθανίου (methane potential) προστίθεται σε ένα φιαλίδιο μαγιά (*Inoculum*) μαζί με το υπόστρωμα που θέλουμε να εξετάσουμε υπό αναερόβιες συνθήκες, και στη συνέχεια μετράται η παραγωγή μεθανίου ανά τακτά χρονικά διαστήματα και για συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Τα αποτελέσματα ενός batch πειράματος διαφέρουν και δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα με εκείνα ενός συνεχούς συστήματος (όπου υπάρχει συνεχής τροφοδοσία και εκροή) αλλά μπορούμε να οδηγηθούμε σε ένα ασφαλές συμπέρασμα ως προς την ευκολία αποδόμησης του υποστρώματος και της δυνατής παραγωγής μεθανίου (Ultimate methane potential) μέσω της αναερόβιας χώνευσης. Για το λόγο αυτό τέτοιου είδους πειράματα αποτελούν αναπόσπαστο τμήμα της έρευνας σχετικά με την αναερόβια χώνευση και την παραγωγή μεθανίου.

3.3.1.1 ΑΚΟΛΟΥΘΟΥΜΕΝΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για τα περισσότερα batch πειράματα χρησιμοποιήθηκαν φιαλίδια των 100ml (πραγματικής χωρητικότητας 117ml), εκτός από την περίπτωση της ανεπεξέργαστης ιλύος από το Naestved η οποία επειδή ήταν ιδιαίτερα παχύρρευστη και δύσκολα διαχειρίσιμη τοποθετήθηκε σε κατάλληλα γυάλινα μπουκάλια των 325ml. Για κάθε υπόστρωμα που εξετάστηκε χρησιμοποιούνταν τρία δείγματα, με φόρτιση 0.02 gVS υποστρώματος ανά ml προστιθέμενης μαγιάς, καθώς και άλλα τρία που περιείχαν μόνο μαγιά ως δείγματα ελέγχου (καθώς μικρή ποσότητα βιοαερίου παράγεται για κάποιο χρονικό διάστημα από τη μαγιά και χωρίς προσθήκη υποστρώματος). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται αναλυτικά στη συνέχεια.

Αρχικά προστίθεται η υπολογισμένη ποσότητα υποστρώματος στα φιαλίδια (εκτός των τριών φιαλιδίων ελέγχου) τα οποία στη συνέχεια ξεπλένονταν συνεχώς με αέριο μίγμα CO₂ και N₂ έτσι ώστε να σιγουρευτεί η αντικατάσταση όλου του περιεχόμενου αέρα και να εξασφαλιστούν οι αναερόβιες συνθήκες. Ύστερα προστίθεται η μαγιά (η οποία προέρχεται από την εκροή του συνεχούς συστήματος)

και συγκεκριμένα 30ml για τα μικρά και 100ml για τα μεγάλα φιαλίδια, υπό συνθήκες πλήρους μίξης και ενώ ξεπλένεται και αυτή με το αέριο μίγμα. Τελικά, οι φιάλες κλείνονται με λαστιχένιο πώμα και σφραγίζονται με μεταλλικό δακτύλιο έτσι ώστε να μην επιτραπεί η είσοδος αέρα αλλά και να μην διαφύγει βιοαέριο λόγω της ανάπτυξης πίεσης στο εσωτερικό των δοχείων.



Σχήμα 3-21: Φιαλίδια για τα πειράματα methane potential που φυλάσσονται εντός του εκκολαπτηρίου

Στη συνέχεια οι φιάλες τοποθετούνται σε εκκολαπτήριο το οποίο διατηρεί σταθερή θερμοκρασία στους 37°C. Προκειμένου να εξασφαλιστεί επαρκής ανάδευση των δειγμάτων, τα φιαλίδια ανακινούνται μία φορά την ημέρα, το οποίο θεωρείται πως επαρκεί για τέτοιου είδους πειράματα. Τις πρώτες 10 ημέρες, η παραγωγή βιοαερίου μετράται με χρήση του GC (βλ κεφάλαιο 3.1.5) κάθε 2 με 3 ημέρες, ενώ μετά την 10^η ημέρα, όπου και ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου συνήθως παρουσιάζει μείωση, παίρνεται μέτρηση μία φορά την εβδομάδα.

Τέλος, μετά τις 30 ημέρες, συνήθως λαμβάνεται μία μέτρηση κάθε 10 ημέρες.

Προκειμένου να εκτιμηθεί το τελικό δυναμικό παραγωγής μεθανίου (ultimate methane potential) κάθε υποστρώματος, λαμβάνονται μετρήσεις για τουλάχιστον 50 ημέρες μετά την έναρξη κάθε πειράματος.

Για τον υπολογισμό του παραγόμενου μεθανίου με το GC, αρχικά πραγματοποιούνται ενέσεις με το τυποποιημένο μίγμα αερίου (30% CH₄), παίρνοντας κάθε φορά 0.2ml από το αέριο με σύριγγα ακριβείας 0.01ml. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται ενέσεις (συνήθως 2) από κάθε φιαλίδιο, παίρνοντας

0.2ml δείγματος βιοαερίου υπό πίεση. Το παραγόμενο βιοαέριο υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\text{CH}_4 \text{ [ml]} = \frac{\text{Area}_{\text{biogas}}}{\text{Area}_{\text{standard}}} \cdot 30\% \cdot (\text{empty volume in the container})$$

Εάν παρατηρηθεί ιδιαίτερα υψηλή πίεση στο εσωτερικό των φιαλιδίων (το δείγμα από 0.2ml υπό πίεση εκτονωθεί σε 0.4-0.5ml ή περισσότερο υπό ατμοσφαιρική πίεση), πραγματοποιείται απελευθέρωση της πίεσης καθώς υπάρχει κίνδυνος διαφυγής αερίου ή/και μη δυνατότητα λήψης μελλοντικών μετρήσεων. Έτσι, αφού ληφθεί η αρχική μέτρηση, με μία βελόνα τρυπάται το λαστιχένιο πώμα και διαφεύγει το βιοαέριο. Για τον υπολογισμό την ακριβούς ποσότητας του μεθανίου που διαφεύγει (προκειμένου να προστίθεται στη συνέχεια σε όλες τις μετέπειτα μετρήσεις για το συγκεκριμένο φιαλίδιο), λαμβάνεται μία ακόμα μέτρηση μετά την απελευθέρωση και το μεθάνιο που χάθηκε υπολογίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$\text{CH}_4 \text{ [ml]} = \text{biogas produced}_{\text{prior to the pressure release}} - \frac{\text{Area}_{\text{after release}}}{\text{Area}_{\text{standard}}} \cdot 30\% \cdot (\text{empty volume})$$

3.3.1.2 ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

Πειράματα προσδιορισμού του δυναμικού παραγωγής μεθανίου (methane potential) εκτελέστηκαν για όλα τα υποστρώματα, δηλαδή για κάθε υλικό πριν και μετά όποιου είδους προεπεξεργασίας. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν τα ακόλουθα υποστρώματα:

- **N1:** Ιλύς από το ΚΕΛ στο Naestved (από τις 25/3) πριν οποιαδήποτε προεπεξεργασία
- **N2:** Ιλύς από το ΚΕΛ στο Naestved (από τις 25/3) προεπεξεργασμένη με αμμωνία (στις 28/5)
- **N3:** Ιλύς από το ΚΕΛ στο Naestved μετά την επεξεργασία της Cambi στην εγκατάσταση (από τις 25/3)
- **N4:** Ιλύς από το ΚΕΛ στο Naestved (από τις 4/7) πριν οποιαδήποτε προεπεξεργασία
- **N5:** Ιλύς από το ΚΕΛ στο Naestved (από τις 4/7) προεπεξεργασμένη με αμμωνία (στις 12/7)
- **N6:** Ιλύς από το ΚΕΛ στο Naestved (από τις 4/7) προεπεξεργασμένη στην πιλοτική εγκατάσταση της Cambi στο Όσλο (στις 11/7)
- **Ψ1:** Βιολογική ιλύς από το ΚΕΛ στην Ψυτάλλεια (ανεπεξεργαστη –από τις 21/6)
- **Ψ2:** Βιολογική ιλύς από το ΚΕΛ στην Ψυτάλλεια (από τις 21/6) προεπεξεργασμένη με αμμωνία (την 1/7)
- **Ψ3:** Βιολογική ιλύς από το ΚΕΛ στην Ψυτάλλεια (από τις 21/6) προεπεξεργασμένη στην πιλοτική εγκατάσταση της Cambi στο Όσλο (στις 11/7)
- **Ψ4:** Βιολογική ιλύς από το ΚΕΛ στην Ψυτάλλεια (δείγμα λίγο μετά τις 21/6) προεπεξεργασμένη στην πιλοτική εγκατάσταση της Cambi στο Όσλο (στις 14/7)

3.3.2 ΣΥΝΕΧΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ

3.3.2.1 ΣΥΝΑΡΜΟΓΗ – ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Εκτός των πειραμάτων προσδιορισμού του δυναμικού παραγωγής μεθανίου (methane potential), λειτούργησε επίσης και ένα συνεχές σύστημα με στόχο την άντληση αποτελεσμάτων τα οποία να πλησιάζουν όσο είναι δυνατόν τις συνθήκες λειτουργίας ενός χωνευτή σε πλήρη κλίμακα. Τα πειράματα προσδιορισμού του δυναμικού παραγωγής μεθανίου (methane potential) δίνουν μία καλή εικόνα για τη δυνατή παραγωγή μεθανίου, αλλά επειδή είναι batch πειράματα (ενώ η

συντριπτική πλειοψηφία των αναερόβιων χωνευτών λειτουργεί με συνεχή ροή) δεν είναι δυνατή η άμεση συσχέτιση και ο υπολογισμός της αναμενόμενης παραγωγής μεθανίου υπό τυπικές συνθήκες λειτουργίας. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας ένα συνεχές σύστημα υπό κλίμακα, το οποίο ωστόσο είναι αρκετά χρονοβόρο συγκριτικά με τα batch πειράματα και αρκετά πιο πολύπλοκο να λειτουργήσει.

Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται κατά κύριο λόγο από ένα σιδερένιο δοχείο ενεργού όγκου 2.9 λίτρων (συνολικού όγκου κατά προσέγγιση 4 λίτρων), το οποίο διαθέτει διπλά τοιχώματα έτσι ώστε να επιτρέπεται η ροή θερμαινόμενου νερού ανάμεσά τους με στόχο τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας στο εσωτερικό του χωνευτή. Το ρέον νερό διατηρούταν σε σταθερή θερμοκρασία (και ίση με 37°C) με τη βοήθεια αυτοματοποιημένου λουτρού το οποίο κυκλοφορούσε αφιονισμένο νερό από το λουτρό διά μέσω των τοιχωμάτων του χωνευτή καταλήγοντας πίσω στο λουτρό. Το δοχείο του χωνευτή διαθέτει επίσης μία υποδοχή εισροής και μία εκροής οι οποίες συνδέονταν δια μέσω σωλήνων με το δοχείο τροφοδοσίας και το δοχείο εκροής αντίστοιχα. Ακόμα, ένας μηχανικός αναδευτήρας στο εσωτερικό του δοχείου (αποτελούμενος από δύο έλικες) ήταν υπεύθυνος για τη διατήρηση συνθηκών πλήρους μίξης στο εσωτερικό του χωνευτή (κυρίως κατά τη διάρκεια της τροφοδοσίας).



Σχήμα 3-22: Συναρμογή του χωνευτή

Η πρώτη ύλη για την τροφοδοσία του χωνευτή διατηρείται σε ένα γυάλινο ποτήρι των δύο λίτρων το οποίο είναι τοποθετημένο πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα έτσι ώστε να διατηρείται καλά αναμιγμένο, να αποφεύγεται ο σχηματισμός στρωμάτωσης και να εξασφαλίζεται πως η τροφοδοσία του χωνευτή πραγματοποιείται υπό συνθήκες πλήρους μίξης. Ο αναδευτήρας της τροφοδοσίας, όπως και του χωνευτή, ήταν ρυθμισμένος με χρονοδιακόπτη να λειτουργεί κάθε 4 ώρες για 15 λεπτά, ενώ ειδικά για την τροφοδοσία ήταν ρυθμισμένος να λειτουργεί για 15 λεπτά πριν και για άλλα 15 λεπτά μετά την τροφοδοσία (η οποία πραγματοποιούταν με τη βοήθεια μηχανικής αντλίας που είχε ρυθμιστεί να λειτουργεί για ένα λεπτό στις 14.8 rpm).

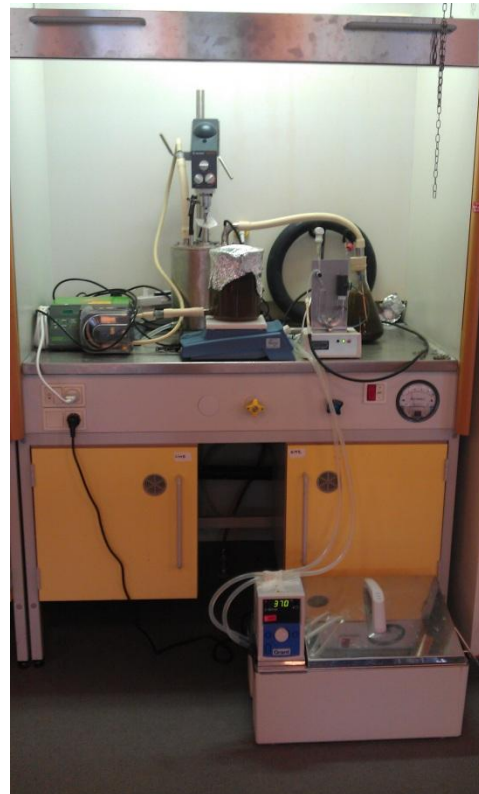
Η εκροή του συστήματος συλλεγόταν σε μία φιάλη Erlenmeyer του ενός λίτρου η οποία ήταν σφραγισμένη με λαστιχένιο πώμα στο οποίο είχε ανοιχτεί μία οπή έτσι ώστε να συνδέεται με το σωλήνα εκροής. Το πώμα διέθετε επίσης και μία μικρότερη οπή από την οποία ξεκινούσε το σωληνάκι για τη ροή του βιοαερίου, το οποίο κατέληγε στο μετρητή δια μέσω μιας σαμπρέλας εξομάλυνσης της πίεσης. Ο μετρητής βιοαερίου αποτελείτο από ένα γυάλινο μανόμετρο το οποίο περιείχε λάδι παραφίνης (για την ελαχιστοποίηση της εξάτμισης) και το οποίο είχε ρυθμιστεί προηγουμένως έτσι ώστε να ενεργοποιεί έναν αισθητήρα για κάθε 10ml διερχόμενου βιοαερίου. Μόλις ενεργοποιηθεί ο αισθητήρας, ανοίγει αυτόματα μία βαλβίδα επιτρέποντας έτσι τη διαφυγή του βιοαερίου και το μηδενισμό της

σχετικής διαφοράς πίεσης, επανεκινώντας έτσι το μετρητή. Κάθε φορά που ενεργοποιείται ο αισθητήρας, ένας συνδεδεμένος ψηφιακός μετρητής αυξανόταν κατά 1 (και έτσι κάθε «κλικ» αντιστοιχεί σε 10ml παραγόμενου βιοαερίου). Καθώς όμως ο μετρητής ήταν άμεσα συνδεδεμένος με την εκροή του χωνευτή, εκτός από τον όγκο του παραγόμενου βιοαερίου μετρούταν επίσης και ο όγκος της εκροής. Έτσι, κατά τον υπολογισμό του συνολικά παραγόμενου βιοαερίου για μια χρονική περίοδο, ο όγκος της εκροής (ο οποίος μετρούταν κάθε φορά που άδειαζε το δοχείο εκροής) πρέπει να αφαιρεθεί από την υπολογιζόμενη ποσότητα με βάση τα κλικ του μετρητή.

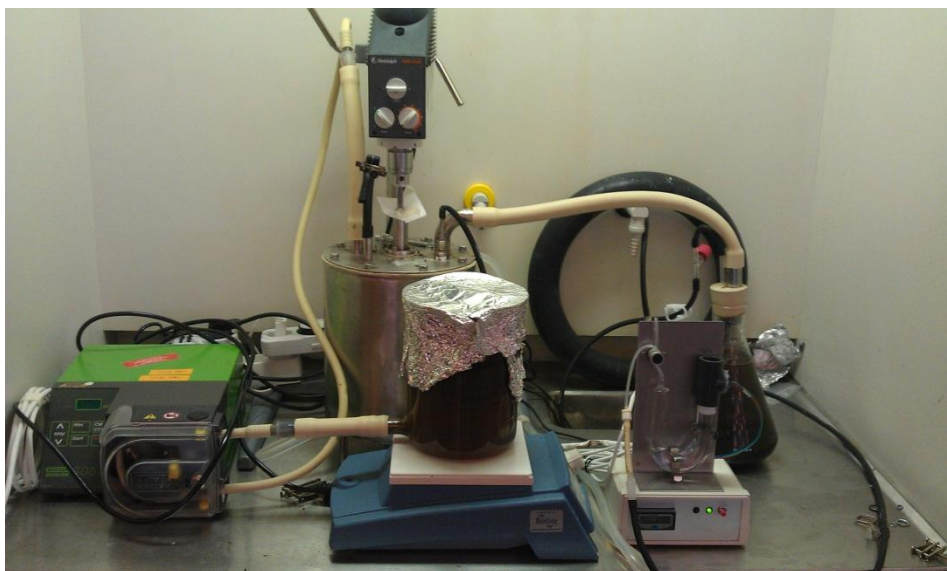
Κατά τη συναρμολόγηση του συστήματος, όλες οι βίδες και οι συναρμογές μονώθηκαν με χρήση Teflon έτσι ώστε να διασφαλιστεί πως το σύστημα είναι αεροστεγές και άρα είναι αδύνατη η εισροή οξυγόνου και η διαφυγή βιοαερίου. Ο χωνευτής μετά την ολοκλήρωση της συναρμολόγησης ελέγχθηκε για τυχόν διαρροές με παροχέτευση αέρα υπό πίεση στο σύστημα και χρήση σαπουνόνερου στα επίφοβα σημεία έτσι ώστε να παρατηρηθεί σχηματισμός λεπτών φυσαλίδων στα σημεία όπου υπήρχε διαρροή αέρα και στη συνέχεια να ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα για τον περιορισμό της. Όταν αντιμετωπίστηκαν όλες οι διαρροές, ο χωνευτής γεμίστηκε με μαγιά προερχόμενη από το χωνευτή της εγκατάστασης στο Naestved και ξεκίνησε η τροφοδοσία του.



Σχήμα 3-23: Συναρμολόγηση του συνεχούς συστήματος



Σχήμα 3-24: Το συνεχές σύστημα σε λειτουργία



Σχήμα 3-25: Κοντινή λήψη του συνεχούς συστήματος σε λειτουργία

3.3.2.2 ΕΚΚΙΝΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Κατά την εκκίνηση του χωνευτή και με στόχο τη σταδιακή προετοιμασία της μαγιάς έτσι ώστε να δεχτεί τα πλήρη φορτία λειτουργίας, ο χωνευτής τροφοδοτούταν

καθημερινά με 200ml δευτεροβάθμιας (μη παχυμένης) ιλύος από το Naestved, με ποσοστό ολικών στερεών κοντά στο 8%, για περισσότερο από 20 ημέρες (και συγκεκριμένα από τις 27/4/11 έως τις 17/5/11). Όταν σταθεροποιήθηκε η παραγωγή βιοαερίου, το pH, η συγκέντρωση των VFA και η σύσταση του βιοαερίου, η τροφοδοσία άλλαξε στην παχυμένη ιλύ από το Naestved – N1 (η οποία ωστόσο αραιωνόταν με μη παχυμένη έτσι ώστε να είναι πιο εύκολα διαχειρίσιμη, καθώς το ποσοστό των ολικών στερεών άγγιζε το 17%). Αρχικά βαθμονομήθηκε η αντλία προκειμένου να προσδιοριστεί η κατάλληλη ταχύτητα (rpm) έτσι ώστε η παροχέτευση να είναι ίση με 150ml το λεπτό και στη συνέχεια συνδέθηκε με το ποτήρι το οποίο περιείχε το μίγμα τροφοδοσίας (500g παχυμένης ιλύος αραιωμένης μέχρι τα δύο λίτρα με μη παχυμένη).

Κατά τη διάρκεια της εκκίνησης προέκυψαν διάφορα προβλήματα τα οποία χρειάστηκε να αντιμετωπιστούν, κυρίως με τη μέτρηση του βιοαερίου. Αρχικά Διαπιστώθηκε μία μικρή διαρροή στο χωνευτή η οποία και διορθώθηκε νωρίς, ενώ στη συνέχεια δημιουργήθηκε μία ρωγμή σε ένα πλαστικό εξάρτημα του μετρητή, το οποίο διέθετε και τον αισθητήρα, με αποτέλεσμα να παρατηρηθεί διαρροή της παραφίνης. Το εν λόγω κομμάτι αντικαταστάθηκε και ο μετρητής βαθμονομήθηκε εκ νέου. Ακόμα, περισσότερες από μία φορές παρατηρήθηκε διαφυγή βιοαερίου από το λαστιχένιο πώμα του δοχείου εκροής, το οποίο έπρεπε να εφαρμόσει πολύ σφιχτά. Τα προβλήματα αυτά ωστόσο δεν επηρέασαν το πείραμα και την καταγραφή των παραμέτρων λειτουργίας καθώς ήταν λίγες και ασήμαντες, ενώ η περίοδος εκκίνησης του συστήματος ούτως ή άλλως χρησιμοποιείται για την εξασφάλιση της ασφαλούς λειτουργίας του συστήματος και τον εντοπισμό τέτοιων προβλημάτων πριν ξεκινήσει το κυρίως πείραμα.

3.3.2.3 ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Μετά το αρχικό στάδιο εκκίνησης του συστήματος, η τροφοδότηση του χωνευτή πραγματοποιούταν με χρήση αντλίας προγραμματισμένης να λειτουργεί κάθε μέρα (στις 12:15μμ) για ένα λεπτό στις 14.8rpm (παροχετεύοντας περίπου 150ml). Ο ρυθμός τροφοδότησης ορίστηκε στα 150ml την ημέρα έτσι ώστε ο χωνευτής να λειτουργεί με χρόνο παραμονής περίπου ίσο με 20 ημέρες, ο οποίος είναι ο

συνηθέστερος χρόνος παραμονής και στους χωνευτές πλήρους κλίμακας. Η τροφοδοσία συνεχιζόταν με ένα συγκεκριμένο υπόστρωμα ενώ παράλληλα παρακολουθούνταν και οι παράμετροι λειτουργίας (παραγωγή και σύσταση βιοαερίου, pH, VFA, TS/VS) έως ότου αποκτούσε και διατηρούσε μία σταθερή λειτουργία (steady state) για αρκετές μέρες ώστε να συλλεχθούν όλα τα στοιχεία που είναι απαραίτητα για τον πλήρη χαρακτηρισμό της λειτουργίας του χωνευτή με το συγκεκριμένο υπόστρωμα. Στη συνέχεια άλλαξε η τροφοδοσία και ακολουθούταν πάλι η ίδια διαδικασία. Καθώς για να επιτευχθεί η σταθερή λειτουργία του χωνευτή, απαιτείται συνήθως σταθερή τροφοδοσία για τουλάχιστον 2-3 χρόνους παραμονής (δηλαδή 40-60 ημέρες), υπήρχε χρόνος για να εξεταστούν μόνο τρία (από τα 6 διαφορετικά) υποστρώματα στο συνεχές σύστημα λόγω του συγκεκριμένου χρονοδιαγράμματος που έπρεπε να τηρηθεί. Έτσι, ο χωνευτής λειτούργησε με τα ακόλουθα τρία υλικά (ταξινομημένα με χρονολογική σειρά):

- N1: Ιλύς προερχόμενη από το ΚΕΛ στο Naestved πριν την επεξεργασία της Cambi (από τις 25/3, αραιωμένη) – με φόρτιση στερεών $2.51 \text{ kgTS/m}^3/\text{d}$ ή $1.61 \text{ kgVS/m}^3/\text{d}$
- Ψ3: Δευτεροβάθμια ιλύς από το ΚΕΛ στην Ψυτάλλεια (από τις 21/6) προεπεξεργασμένη στην πιλοτική εγκατάσταση της Cambi στο Όσλο (στις 11/7) – χρησιμοποιήθηκε μόνο για μικρό χρονικό διάστημα και μέχρι να έρθει η επόμενη παρτίδα καθώς η ιλύς αραιώθηκε πολύ κατά την επεξεργασία
- Ψ4: Δευτεροβάθμια ιλύς από το ΚΕΛ στην Ψυτάλλεια (δείγμα λίγο μετά τις 21/6) προεπεξεργασμένη στην πιλοτική εγκατάσταση της Cambi στο Όσλο (στις 14/7) – με φόρτιση στερεών $2.07 \text{ kgTS/m}^3/\text{d}$ ή $1.61 \text{ kgVS/m}^3/\text{d}$
- N3: Ιλύς προερχόμενη από το ΚΕΛ στο Naestved μετά την προεπεξεργασία της Cambi στην εγκατάσταση (από τις 25/3) – με φόρτιση στερεών $1.68 \text{ kgTS/m}^3/\text{d}$ ή $1.09 \text{ kgVS/m}^3/\text{d}$

Κατά τη λειτουργία, όλες οι κύριες παράμετροι του χωνευτή παρακολουθούνταν στενά. Το pH του χωνευτή μεταβαλλόταν οριακά και κατά το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα παρέμενε κοντά στο 7.6-7.7. Η σύσταση βιοαερίου παρουσίασε μεγαλύτερη μεταβολή, αλλά κατά κύριο λόγο η συγκέντρωση

μεθανίου λάμβανε τιμές κοντά στο 65-66% κατά την τροφοδοσία με N1, 62-63% κατά την τροφοδοσία του χωνευτή με Ψ4 και παρέμενε γύρω στο 60-61% κατά την τροφοδοσία του με N3. Τα VFA είχαν εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις υπό φυσιολογικές συνθήκες (πολύ συχνά κάτω του ανιχνεύσιμου ορίου του GC) με εξαίρεση την περίοδο όπου ο χωνευτής τροφοδοτούταν με ιλύ από την εγκατάσταση στην Ψυτάλλεια, όπου το οξικό οξύ ήταν ελαφρώς αυξημένο και παρέμενε κοντά στα 0.5mM (το οποίο όμως είναι επίσης πολύ κάτω του ορίου του 1mM το οποίο είναι ένα τυπικό όριο για την ασφαλή λειτουργία ενός χωνευτή).

4 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Προκειμένου να ερμηνευτούν ορθότερα και πληρέστερα τα πειραματικά αποτελέσματα, ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στον πλήρη χαρακτηρισμό της βιομάζας που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές διαδικασίες. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν διάφορες αναλύσεις (όπως περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 3.1) με στόχο τον ακριβή προσδιορισμό των τιμών παραμέτρων όπως είναι τα TS/VS, το ολικό και διαλυτό COD, ο ολικός φώσφορος, το ολικό άζωτο και το αμμωνιακό άζωτο. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών παρουσιάζονται εποπτικά στον πίνακα που ακολουθεί.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μεταβολή του διαλυτού COD στη βιομάζα πριν και μετά τις μεθόδους προεπεξεργασίας, σε συνδυασμό και με τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια. Γενικά μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα πως μετά την προεπεξεργασία, το διαλυτό κλάσμα του COD αυξανόταν σημαντικά (σε ορισμένες περιπτώσεις ακόμα και κατά 500%) με συνέπεια τη βελτίωση της αναερόβιας χώνευσης, καθώς διευκολύνεται η υδρόλυση της βιομάζας που συνήθως αποτελεί και τον περιοριστικό παράγοντα της διεργασίας.

Το ολικό COD ωστόσο παραμένει πρακτικά αμετάβλητο πριν και μετά την προεπεξεργασία, το οποίο είναι και αναμενόμενο καθώς δεν αναμένουμε να υπάρξει απώλεια οργανικού υλικού κατά τη διάρκεια της προεπεξεργασίας. Το ίδιο ισχύει και για τον ολικό φώσφορο και το ολικό άζωτο, καθώς δεν υπάρχει λόγος να υπάρξει μεταβολή των θρεπτικών που περιέχονται στη βιομάζα και άρα οι τιμές των παραμέτρων παρέμειναν πρακτικά σταθερές.

Προφανής εξαίρεση αποτέλεσε η περίπτωση της ιλύος προεπεξεργασμένης με αμμωνία, καθώς ακόμα κι αν η περισσότερη παραπανήσια ποσότητα αμμωνίας αφαιρέθηκε με την απόσταξη, είναι αναμενόμενο ένα μικρό μέρος να παραμείνει στην ιλύ. Επομένως, στις αναλύσεις παρατηρήθηκε αυξημένη συγκέντρωση αμμωνίου συγκριτικά με τη μη επεξεργασμένη ιλύ, το οποίο οδήγησε και σε

ισόποση αύξηση του ολικού αζώτου. Ωστόσο, το οργανικό άζωτο παρέμεινε σταθερό (υπολογιζόμενο εμμέσως), το οποίο είναι και φυσικό.

Γενικά, οι αναλύσεις έδωσαν λογικά και ερμηνεύσιμα αποτελέσματα, ενώ η τυπική απόκλιση (των τριών δειγμάτων που αναλύονται κάθε φορά) ήταν μικρή και άρα είναι ασφαλές να πούμε πως οι τιμές που προέκυψαν είναι αρκετά ακριβείς και αξιόπιστες.

Πίνακας 1: Χαρακτηρισμός των υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν

	TS	VS	VS/TS	διαλυτό COD [g/gTS]		ολικό COD [g/gTS]		NH ₄ -N [mg/l]	NH ₄ -N [mg/gTS]		ολικό άζωτο - TN [mg/gTS]		TN (% επί των TS)	οργανικό N [mg/gTS]	ολικός φώσφορος - TP [mg/gTS]		TP (% επί των TS)
				Μ.Ο.	Τυπ. Απόκλιση	Μ.Ο.	Τυπ. Απόκλιση		Μ.Ο.	Τυπ. Απόκλιση	Μ.Ο.	Τυπ. Απόκλιση			Μ.Ο.	Τυπ. Απόκλιση	
Ψ1	5.17%	4.03%	77.92%	0.10	-	1.21	0.008	5.82	0.11	0.011	71.36	3.48	7.14%	71.25	33.06	0.10	3.31%
Ψ2	4.82%	3.09%	63.99%	0.61	-	1.30	0.023	1305.0	27.07	0.904	97.92	0.38	9.79%	70.85	32.84	0.93	3.28%
Ψ3	2.52%	1.96%	77.65%	0.66	0.005	1.11	0.116	4.01	0.16	0.014	72.48	3.74	7.25%	72.32	27.57	5.21	2.76%
Ψ4	3.92%	3.06%	77.96%	0.50	0.011	1.15	0.166	7.75	0.20	0.003	68.75	2.38	6.87%	68.55	29.52	1.87	2.95%
N1	16.70%	11.41%	68.31%	0.22	-	1.04	-	29.39	0.18	-	54.94	2.43	5.49%	54.76	25.69	1.73	2.57%
N4	14.41%	9.09%	63.06%	0.16	0.003	0.95	0.023	-	-	-	46.20	1.43	4.62%	-	28.77	2.28	2.88%
N2	7.55%	5.30%	70.12%	0.40	0.004	1.10	0.002	1885.0	24.96	1.065	-	0.11	5.17%	-	26.48	1.61	2.65%
N5	6.04%	3.88%	64.18%	0.40	-	0.88	0.023	1933.3	32.0	0.931	78.95	0.13	7.89%	46.94	28.78	0.63	2.88%
N3	9.39%	6.39%	68.07%	0.42	0.002	1.35	0.026	< 1	< 0.01	-	51.75	2.28	5.18%	51.75	23.88	0.88	2.39%
N6	11.10%	7.02%	63.25%	0.33	0.002	1.53	0.061	2.05	0.018	0.003	46.48	0.59	4.65%	46.46	29.13	1.29	2.91%
Τροφοδοσία N1	4.82%	3.09%	63.97%	0.22	0.0041	1.04	0.04	9.80	0.20	0.009	54.94		5.49%		25.69		2.57%
Τροφοδοσία Ψ4	3.92%	3.06%	77.96%	0.50		1.15		7.75	0.20		68.75		6.87%	68.55	29.52		2.95%
Τροφοδοσία N3	3.66%	2.48%	67.74%	0.44		1.14		< 0.41	< 0.011		51.75		5.18%	51.75	23.88		2.39%

4.1.1 TS/VS

Τα TS και VS των δειγμάτων προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3.1.1 και είναι η πρώτη ανάλυση που εκτελείτο κάθε φορά. Ο υπολογισμός των ολικών και πτητικών στερεών είναι απαραίτητος για την εκτέλεση των batch πειραμάτων, τα οποία είναι καλό να ξεκινούν όσο το δυνατόν γρηγορότερα μετά την παραλαβή κάθε υποστρώματος (προκειμένου να μην υπάρξει αλλοίωση του δείγματος και απομάκρυνση οργανικού υλικού).

Όσον αφορά την ιλύ προερχόμενη από την εγκατάσταση στην Ψυτάλλεια, παρατηρούμε πως εν γένει η ιλύς περιέχει μεγάλο ποσοστό οργανικών στερεών καθώς ο λόγος VS προς TS κυμαίνεται κοντά στο 78%. Συγκριτικά, η ιλύς από την εγκατάσταση του Naestved έχει αντίστοιχο λόγο ίσο με 63-68% (ανάλογα με την παρτίδα) οπότε είναι φανερό η μεγαλύτερη περιεκτικότητα της λάσπης του ΚΕΛ της Ψυτάλλειας σε οργανικά.

Μετά την προεπεξεργασία της ιλύος παρατηρήθηκε καταρχάς μία αραίωση της ιλύς (μικρότερα ποσοστά TS και VS) το οποίο στην περίπτωση της αμμωνίας οφείλεται πιθανότατα κυρίως στην προσθήκη του υδατικού διαλύματος, μέρος του οποίου παραμένει στο υπόστρωμα παρά την απόσταξη. Στην περίπτωση της θερμικής υδρόλυσης, η αραίωση οφείλεται στη μερική υγροποίηση των ατμών που χρησιμοποιούνται κατά την προεπεξεργασία και είναι ένα «ελάττωμα» της πιλοτικής διάταξης, το οποίο δεν εμφανίζεται στα συστήματα πλήρους κλίμακας. Ειδικά στην περίπτωση της Ψ3, παρατηρήθηκε μεγάλη αραίωση (περίπου 95%) και άρα η προεπεξεργασία κρίθηκε σκόπιμο να επαναληφθεί έτσι ώστε το συνεχές σύστημα να τροφοδοτηθεί με φορτίο στερεών κοντά στο προηγούμενο και να υπάρξει καλύτερη σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Εν γένει δεν υπήρχε απώλεια οργανικού υλικού κατά την προεπεξεργασία. Δηλαδή ο λόγος των VS προς TS πριν και μετά την κάθε προεπεξεργασία παρέμεινε πρακτικά σταθερός (μεταβολές υπήρξαν αλλά ήταν μικρές και στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος και της δειγματοληψίας), ενώ σε περίπτωση όπου υπήρχε απώλεια οργανικού φορτίου ο λόγος αυτός θα έπαιρνε μικρότερη τιμή λόγω της μείωσης των VS. Μείωση παρατηρήθηκε μόνο στην περίπτωση της προεπεξεργασίας με αμμωνία

για τη λάσπη από το ΚΕΛ της Ψυτάλλειας, όπου ο λόγος από το 78% έπεσε στο 64%. Παρόλα αυτά το ισοζύγιο μάζας (υπολογισμένο για τα TS) έκλεισε με περίπου 40 γραμμάρια TS τόσο στην είσοδο (ανεπεξεργαστη ιλύς) όσο και στην έξοδο (μετά την προεπεξεργασία).

4.1.2 COD

Το ολικό COD των δειγμάτων έλαβε τιμές κοντά στο 1 gCOD/gTS το οποίο ήταν και το αναμενόμενο. Συγκεκριμένα, στην ιλύ προερχόμενη από το ΚΕΛ της Ψυτάλλειας, το ολικό COD κυμάνθηκε από 1.11 έως 1.30 gCOD/gTS, με τη μικρότερη τιμή να προκύπτει για την προεπεξεργασμένη ιλύ στο Oslo (πρώτη παρτίδα) ενώ τη μεγαλύτερη για την προεπεξεργασμένη ιλύ με αμμωνία. Οι διαφορές ωστόσο δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικές, ειδικά αν ληφθεί υπόψη και η τυπική απόκλιση (που σε ορισμένες περιπτώσεις φτάνει και το 0.17 (τιμή η οποία είναι πολύ κοντά στο παρατηρούμενο εύρος τιμών). Στην ιλύ προερχόμενη από την εγκατάσταση του Naestved, οι αντίστοιχες τιμές κυμάνθηκαν από 0.88 έως 1.53 gCOD/gTS (χαμηλότερη τιμή στην N5 και μέγιστη στην N6). Η διακύμανση είναι μεγαλύτερη από ότι στην ιλύ προερχόμενη από την εγκατάσταση της Ψυτάλλειας, αλλά δικαιολογείται εν μέρει καθώς η μέτρηση του ολικού COD με ακρίβεια και η λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος στα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζει ορισμένες δυσκολίες.

Το διαλυτό COD ωστόσο παρουσιάζει έντονη διακύμανση ανάμεσα στα επεξεργασμένα και ανεπεξεργαστα δείγματα, καθώς λόγο της προεπεξεργασίας το διαλυτό κλάσμα του COD αναμένουμε να αυξηθεί. Στην ιλύ από το ΚΕΛ του Naestved εν προκειμένω, ενώ στο ανεπεξεργαστο υλικό το διαλυτό COD κυμαινόταν κοντά στο 0.16-0.22 gCOD/gTS, στην προεπεξεργασμένη ιλύ οι αντίστοιχες τιμές για το διαλυτό COD βρίσκονταν στο εύρος 0.33-0.42 gCOD/gTS (μέγιστη τιμή για την N3 και ελάχιστη για την N6). Παρατηρούμε επομένως πως η τιμή του διαλυτού COD στα προεπεξεργασμένα υλικά έλαβε πρακτικά την ίδια τιμή, η οποία ήταν κατά 82-150% μεγαλύτερη σε σχέση με την ανεπεξεργαστη ιλύ (αναλόγως με το αρχικό υλικό και την μέθοδο που εφαρμόστηκε).

Μεγαλύτερο ενδιαφέρον ωστόσο παρουσιάζει η λάσπη από το ΚΕΛ της Ψυτάλλειας. Η ιλύς Ψ1 είχε διαλυτό COD κοντά στα 0.10 gCOD/gTS, δηλαδή αρκετά μικρότερο σε σχέση με τις N1/N4. Παρόλα αυτά, μετά την προεπεξεργασία της ιλύος το διαλυτό COD έφτασε στα 0.50-0.66 gCOD/gTS (μέγιστη τιμή για την Ψ3 και ελάχιστη για την Ψ4), δηλαδή παρατηρήθηκε *αύξηση κατά 400-560%* σε σχέση με την Ψ1, η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική. Η μεταβολή του διαλυτού COD αποτελεί ένδειξη πως ενώ η ιλύς της Ψυτάλλειας είναι αρχικά δύσκολα βιοδιασπάσιμη, υπάρχει μεγάλο περιθώριο βελτίωσης της αναερόβιας χώνευσης μέσω της υδρόλυσης μέρους του οργανικού υλικού το οποίο στη συνέχεια είναι εύκολα προσβάσιμο από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς. Αυτό φαίνεται αρχικά πως μπορεί να επιτευχθεί σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό με την εφαρμογή οποιασδήποτε από τις εξεταζόμενες μεθόδους προεπεξεργασίας.

4.1.3 ΑΖΩΤΟ

Στη λάσπη από την εγκατάσταση στην Ψυτάλλεια, το ολικό άζωτο κυμάνθηκε από 7.14 - 9.79% ως ποσοστό επί των TS, με την τιμή να είναι πρακτικά σταθερή για όλα τα υλικά πλην της Ψ2. Το αμμώνιο (ανόργανο άζωτο) κυμάνθηκε αντίστοιχα από 4.01 έως 1305 mgNH₄-N/l ή 0.01 – 2.7% επί των TS. Αφαιρώντας το ανόργανο άζωτο από το ολικό μπορούμε να υπολογίσουμε εμμέσως το οργανικό άζωτο, το οποίο προκύπτει ίσο με 7-7.2% επί των TS για όλα τα υλικά, δηλαδή παρατηρούμε πως είναι πρακτικά αμετάβλητο.

Για την ιλύ από την εγκατάσταση στο Naestved, οι αντίστοιχες τιμές του ολικού αζώτου κυμάνθηκαν από 4.6% έως 7.9% ως ποσοστό επί των ολικών στερεών, ενώ το ανόργανο άζωτο προέκυψε ίσο με 2.05 έως 1933 mgNH₄-N/l ή από 0.02 έως 3.2% ως ποσοστό επί των TS. Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι το αμμώνιο στην περίπτωση της N3 βρισκόταν εκτός κλίμακας και δεν μπορούσε να μετρηθεί με τη φωτομετρική μέθοδο. Μπορούμε ωστόσο να συμπεράνουμε πως ήταν χαμηλότερο από 1mg/l ή 0.01% (καθώς αυτό ήταν το κατώτερο κατώφλι της μεθόδου). Το ανόργανο άζωτο το οποίο προκύπτει εάν αφαιρέσουμε το αμμώνιο από το ολικό άζωτο υπολογίστηκε στα 4.65-5.48% ως ποσοστό επί των TS.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα παρατηρούμε πως εν γένει, η λάσπη από το ΚΕΛ της Ψυτάλλειας είναι πιο πλούσια σε άζωτο από ότι η αντίστοιχη του ΚΕΛ στο Naestved. Συγκεκριμένα, το ολικό άζωτο είναι κατά περίπου 20 mg/gTS (ή κατά 40%) υψηλότερο σε σχέση με την ιλύ προερχόμενη από την εγκατάσταση στο Naestved. Το αμμώνιο (ανόργανο άζωτο) δεν ακολουθεί αυτή την αύξηση και άρα μπορούμε να συμπεράνουμε πως η αύξηση αυτή ανάμεσα στα δύο υλικά οφείλεται στο αυξημένο οργανικό άζωτο της ιλύος από το ΚΕΛ της Ψυτάλλεια σε σχέση με το ΚΕΛ στο Naestved, το οποίο ενδέχεται να οφείλεται και στη βιολογική απομάκρυνση αζώτου που πραγματοποιείται στην εγκατάσταση.

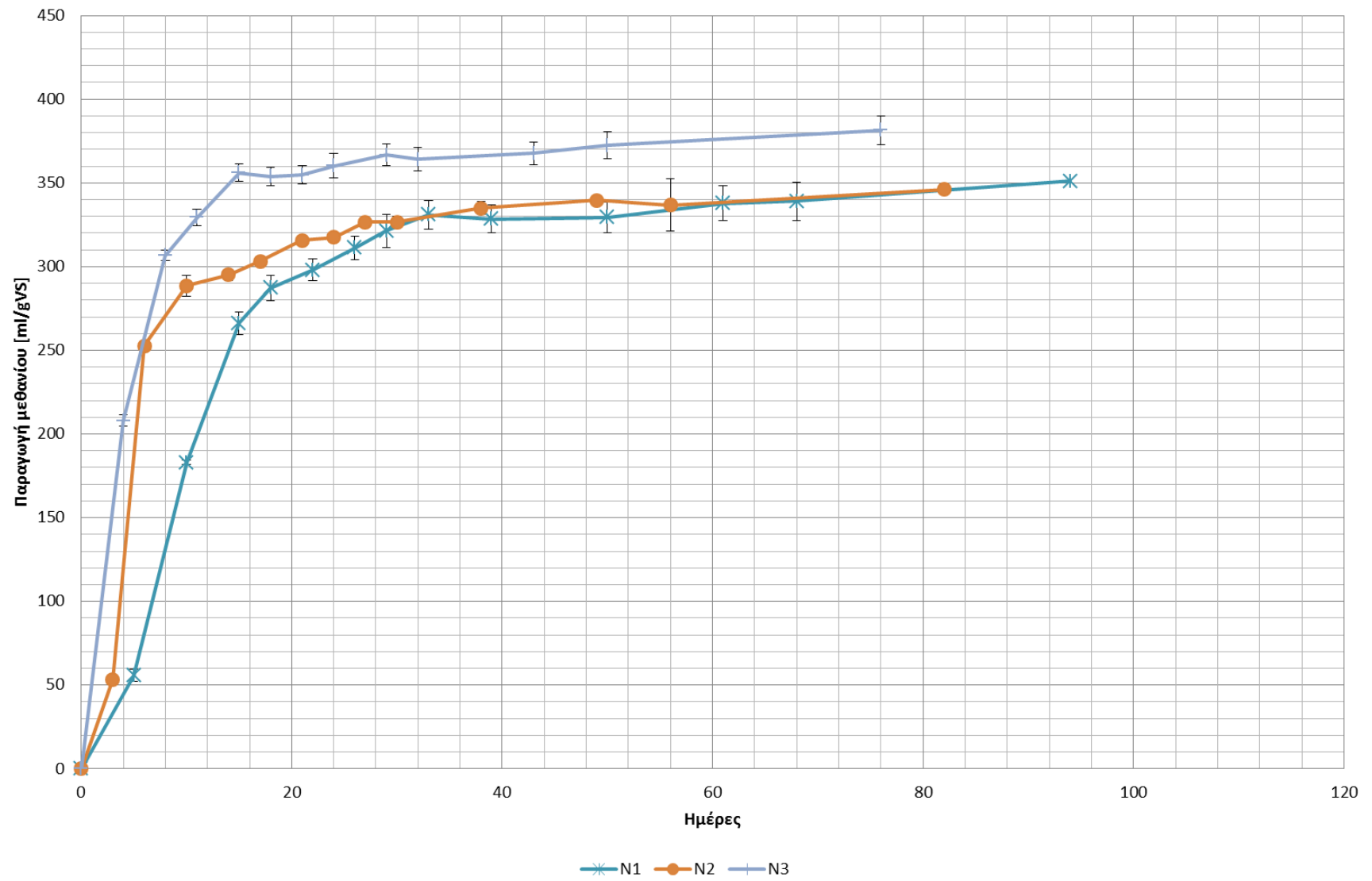
4.1.4 ΦΩΣΦΟΡΟΣ

Όσον αφορά το φώσφορο, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μόνο για τον ολικό φώσφορο σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3.1.8. Για την ιλύ της εγκατάστασης στην Ψυτάλλεια, οι τιμές που προέκυψαν κυμάνθηκαν από 27.6 έως 33.1 mgP/gTS ή 2.76% έως 3.31% ως ποσοστό επί των TS, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για την ιλύ από τα ΚΕΛ στο Naestved ήταν από 23.9 – 29.1 mgP/gTS ή 2.39% - 2.91% αντίστοιχα. Επομένως παρατηρούμε πως οι τιμές για την ιλύ από το ΚΕΛ της Ψυτάλλειας είναι ελαφρώς υψηλότερες, χωρίς ωστόσο να παρατηρείται σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο.

4.2 BATCH ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

Batch πειράματα εκτελέστηκαν για όλα τα διαφορετικά υλικά, προκειμένου να μπορέσουμε να συγκρίνουμε τόσο την ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου όσο και το ρυθμό παραγωγής για κάθε υπόστρωμα και να αναδειχθούν οι διαφορές μεταξύ ανεπεξέργαστων και προεπεξεργασμένων υλικών. Αρχικά έτρεξαν πειράματα με την N1 και τη N3. Στη συνέχεια η ανεπεξέργαστη ιλύς της εγκατάστασης στο Naestved επεξεργάστηκε και εργαστηριακά με εμβάπτιση σε υδαρή αμμωνία και έτρεξε ένα ακόμα batch πείραμα (N2). Παρακάτω παρατίθεται το γράφημα που απεικονίζει την αθροιστική παραγωγή μεθανίου για κάθε ένα υπόστρωμα (σε ml μεθανίου ανά γραμμάριο VS που προστέθηκε) κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Ειδικότερα, στο Σχήμα 4-1 παρουσιάζεται η αθροιστική παραγωγή μεθανίου για τα πειράματα με την πρώτη παρτίδα ιλύος από την εγκατάσταση επεξεργασίας στο Naestved (N1, N2, N3) υπολογισμένη σε ml ανά γραμμάριο VS στο υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε. Στη συνέχεια παρατίθενται και τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τη δεύτερη παρτίδα ιλύος που προμηθευτήκαμε από το ΚΕΛ στο Naestved (N4, N5, N6) αλλά και για την ιλύ από την εγκατάσταση επεξεργασίας στην Ψυτάλλεια (Ψ1, Ψ2, Ψ3 και Ψ4) στο Σχήμα 4-2 και Σχήμα 4-3 αντίστοιχα.



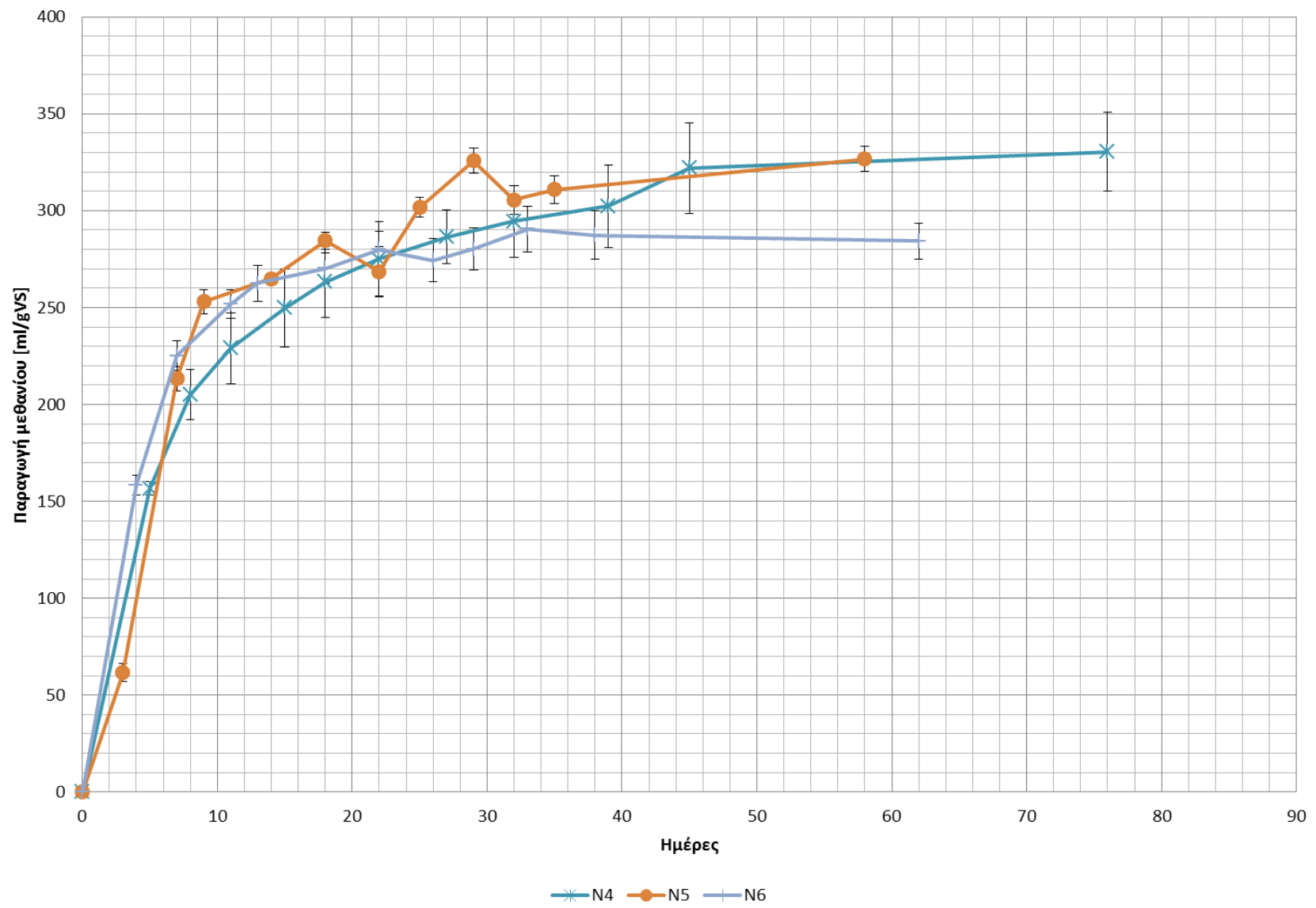
Σχήμα 4-1: Παραγωγή μεθανίου για την ιλύ από την εγκατάσταση στο Naestved

Κοιτώντας το παραπάνω διάγραμμα μπορούμε αρχικά να συμπεράνουμε πως η προεπεξεργασία με αμμωνία είχε εν γένει μικρή επίπτωση στην παραγωγή μεθανίου. Έτσι, ενώ παρατηρείται αυξημένος ρυθμός παραγωγής μεθανίου για τις πρώτες 10 ημέρες συγκριτικά με την ανεπεξέργαστη ιλύ, μετά τις 18 περίπου ημέρες η διαφορά στην παραγωγή μεθανίου μειώνεται σημαντικά και μετά τις 30 ημέρες η απόδοση των δύο υλικών είναι πρακτικά η ίδια. Όσον αφορά στην προεπεξεργασμένη ιλύ με τη μέθοδο της Cambi, παρατηρείται επίσης αυξημένος ρυθμός παραγωγής μεθανίου για τις πρώτες 15 ημέρες περίπου, υψηλότερος από όλα τα υλικά, αλλά μετά τις 15 ημέρες η πρόσθετη παραγωγή μεθανίου είναι πολύ μικρή και όχι ιδιαίτερα αυξημένη σε σχέση με τα υπόλοιπα υποστρώματα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στις 15 ημέρες η παραγωγή μεθανίου της θερμικά προεπεξεργασμένης ιλύος είναι κατά περίπου 20% υψηλότερη σε σχέση με την προεπεξεργασμένη με αμμωνία και κατά 34% περίπου υψηλότερη σε σχέση με την ανεπεξέργαστη. Αντίστοιχα, με την προεπεξεργασία με αμμωνία επιτεύχθηκε αύξηση στην παραγωγή μεθανίου κατά μόλις 12% μετά τις 15 ημέρες. Στις 50 ημέρες όπου έχουμε μία εικόνα για τη μέγιστη δυνατή παραγωγή βιοαερίου, η παραγωγή μεθανίου της θερμικά προεπεξεργασμένης ιλύς είναι αυξημένη κατά 12% περίπου σε σχέση με τα άλλα δύο υλικά τα οποία δίνουν πρακτικά την ίδια παραγωγή.

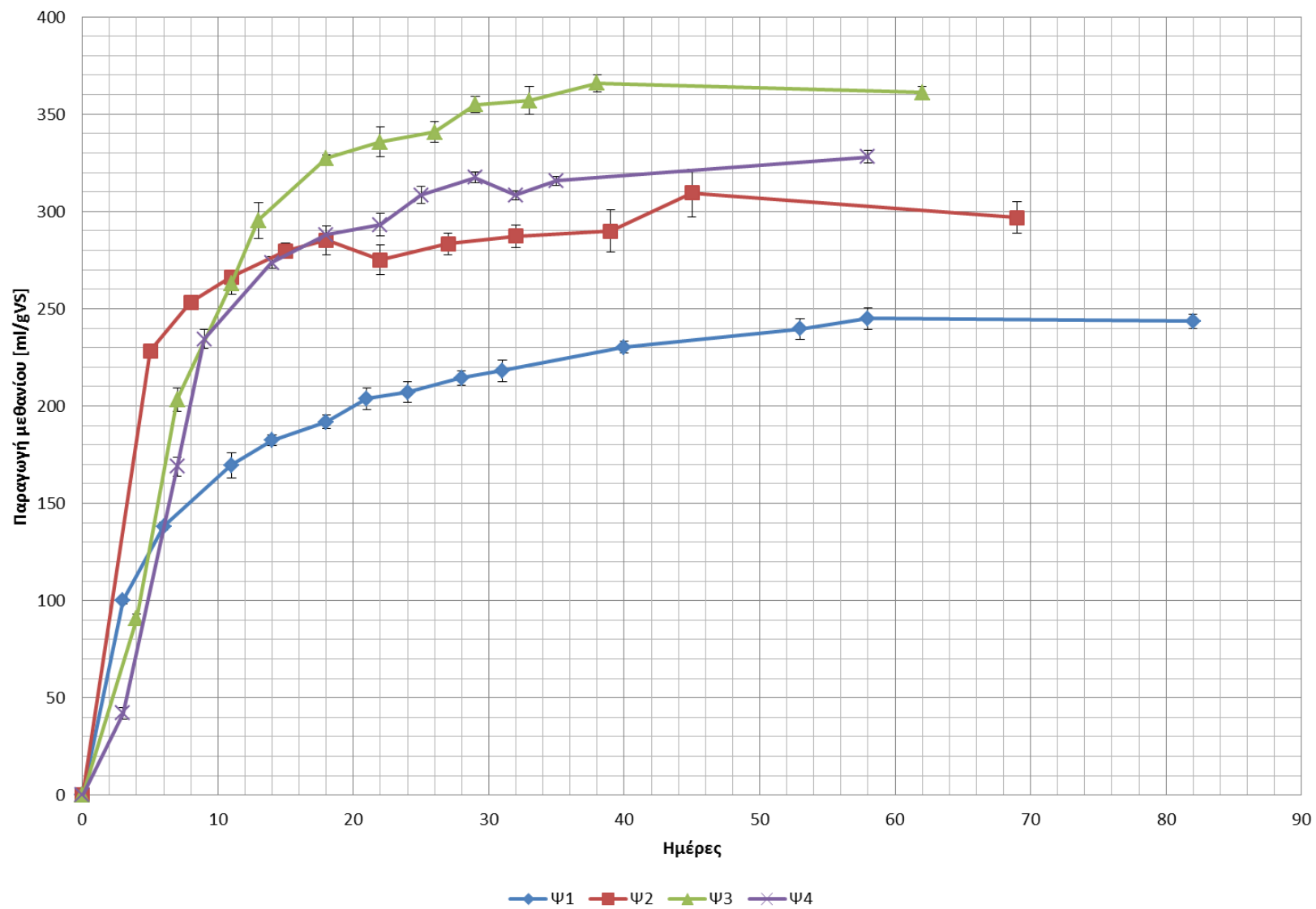
Κατά συνέπεια, μπορούμε να πούμε πως το βασικό όφελος της προεπεξεργασίας για τη λάσπη από το Naestved είναι η βελτίωση του ρυθμού παραγωγής μεθανίου, κυρίως δε για την θερμικά προεπεξεργασμένη ιλύ, το οποίο θα επέτρεπε ενδεχομένως τη λειτουργία των χωνευτών με μικρότερο χρόνο παραμονής επιτυγχάνοντας τα ίδια (ή και καλύτερα αποτελέσματα). Η αύξηση της παραγωγής ωστόσο δεν είναι τόσο σημαντική ώστε να είναι ξεκάθαρο εάν η προεπεξεργασία της Cambi είναι οικονομικά συμφέρουσα και ενεργειακά αυτάρκης για τη μονάδα του Naestved. Παρόλα αυτά, με τη θερμική υδρόλυση επιτυγχάνεται επίσης η υγειονομοποίηση της ιλύος, η οποία πληροί τις προδιαγραφές για την ασφαλή διάθεση και αξιοποίησή της, ενώ πιθανώς να έχει και καλύτερη συμπεριφορά στην αφυδάτωση, πλεονεκτήματα τα οποία ενδεχομένως να δικαιολογούν το αυξημένο κόστος παρά τη σχετικά μειωμένη αύξηση στην παραγωγή μεθανίου. Συνολικά

πάντως, είναι ξεκάθαρη η υπεροχή της θερμικής υδρόλυσης συγκριτικά με την επεξεργασία με αμμωνία καθώς οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα σε όλους τους τομείς, αλλά θα ήταν θεμιτή η πραγματοποίηση μίας πλήρους οικονομικής ανάλυσης και μελέτης σκοπιμότητας της εφαρμογής της στη συγκεκριμένη εγκατάσταση, προκειμένου να ληφθεί μία πλήρως τεκμηριωμένη απόφαση.

Στο επόμενο στάδιο των πειραμάτων προσδιορισμού του δυναμικού παραγωγής μεθανίου (methane potential), συλλέχτηκαν καινούργια δείγματα τόσο από τη ΚΕΛ της Ψυτάλλειας όσο και από του Naestved. Στη συνέχεια, μέρος των δειγμάτων επεξεργάστηκε με αμμωνία στο εργαστήριο του AAU, ενώ ικανή ποσότητα μεταφέρθηκε αεροπορικών στο Όσλο για να επεξεργαστεί θερμικά με τη μέθοδο της Cambi σε κατάλληλη πιλοτική διάταξη. Μικρή ποσότητα των δειγμάτων διατηρήθηκε ανεπεξέργαστη στο εργαστήριο προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι απαραίτητες αναλύσεις και να ετοιμαστούν batch πειράματα, ενώ το υπόλοιπο μέρος διατηρήθηκε κατεψυγμένο στους -30°C . Σκοπός της προεπεξεργασίας στο Όσλο ήταν επίσης και η τροφοδότηση του συνεχούς συστήματος με λάσπη από το ΚΕΛ στην Ψυτάλλεια προεπεξεργασμένη με τη μέθοδο της Cambi. Καθώς όμως μετά την προεπεξεργασία η λάσπη αραιώθηκε σημαντικά (αλλά και της δυσλειτουργίας της βαλβίδας απελευθέρωσης της πίεσης λόγω της οποίας η προεπεξεργασία πραγματοποιήθηκε σε αυξημένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, βλ κεφ. 3.2.2) επαναλήφθηκε η προεπεξεργασία με νέο δείγμα από την εγκατάσταση μετά από λίγες μέρες, χωρίς όμως την παρουσία κάποιου από το εργαστήριο. Το νέο αυτό δείγμα αξιοποιήθηκε τόσο για πειράματα προσδιορισμού του δυναμικού παραγωγής μεθανίου (methane potential) και για την τροφοδότηση του χωνευτή. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσδιορισμού του δυναμικού παραγωγής μεθανίου (methane potential) παρουσιάζονται στα δύο γραφήματα που ακολουθούν:



Σχήμα 4-2: Παραγωγή μεθανίου για την ιλύ από την εγκατάσταση στο Naestved (δευτέρα παρτίδα)



Σχήμα 4-3: Παραγωγή μεθανίου για την ιλύ από την εγκατάσταση της Ψυτάλλειας

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα για την ιλύ από την εγκατάσταση στο Naestved, είναι εμφανές πως οι μέθοδοι προεπεξεργασίας τη ιλύος είχαν μικρή ή και καθόλου επίπτωση στο δείγμα ως προς την παραγωγή μεθανίου. Μάλιστα, ενώ τα αποτελέσματα αυτά δεν διαφέρουν σημαντικά με τα αποτελέσματα του προηγούμενου πειράματος με δείγματα από το ΚΕΛ του Naestved, ωστόσο δεν παρατηρείται η ίδια αύξηση στο ρυθμό παραγωγής μεθανίου κατά τις πρώτες μέρες, με αποτέλεσμα και τα τρία δείγματα να δίνουν πρακτικά τα ίδια αποτελέσματα. Συνολικά πάντως και εξετάζοντας και τα δύο πειράματα, μπορούμε να συμπεράνουμε ως εν γένει η προεπεξεργασία της λάσπης από το ΚΕΛ στο Naestved, τουλάχιστον με τις δύο μεθόδους που εξετάστηκαν, δεν αναμένεται να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση ούτε της παραγωγής ούτε του ρυθμού παραγωγής μεθανίου μέσω της αναερόβιας χώνευσης.

Παρόλα αυτά, πρέπει να αναφερθεί πως υπήρξαν διαφορές ανάμεσα στη N3 και τη N6 αλλά και τα αντίστοιχα ανεπεξέργαστα δείγματα N1 και N4. Έτσι, ενώ στην περίπτωση της N3 υπήρξε, έστω και μικρή, αύξηση τόσο στο ρυθμό όσο και στην ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου, δεν ισχύει το ίδιο και στην περίπτωση της N6 όπου ο ρυθμός παραγωγής ήταν πρακτικά ίδιος με της ανεπεξέργαστης ιλύος N4, ενώ μάλιστα παρατηρήθηκε και ελαφριά μείωση στην τελική ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου, κυρίως μετά τις 30 ημέρες (της τάξης του 5-14%). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί εν μέρει εάν κοιτάξουμε και τις τιμές του διαλυτού COD των, το οποίο είναι ίσο με 0.42 g/gTS για τη N3, ενώ πέφτει στα 0.33 g/gTS στην N6, συγκριτικά με τα 0.22 και 0.16 g/gTS αντίστοιχα των N1 και N4. Εφόσον το διαλυτό κλάσμα του COD είναι εκείνο που είναι άμεσα διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς και άρα είναι το πρώτο που καταναλώνεται, η διαφορά αυτή η μπορεί να εξηγήσει τη διαφορά στο ρυθμό παραγωγής του μεθανίου, καθώς μειώνεται η σχετική διαφορά μεταξύ ανεπεξέργαστου και επεξεργασμένου υλικού, και δεν παρατηρείται εκτεταμένη διαλυτοποίηση του COD στην περίπτωση της προεπεξεργασίας στο Όσλο. Η διαπιστούμενη διαφορά στα αποτελέσματα των δύο πειραμάτων μπορεί επίσης να οφείλεται σε πιθανή διαταραχή στη λειτουργία ή αλλαγή των χαρακτηριστικών της ιλύος στην εγκατάσταση του Naestved από όπου και αντλήθηκαν τα δείγματα, κάτι το οποίο θα μπορούσε να επηρεάζει την

προεπεξεργασία ή να παρεμποδίζει τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Όμως, χωρίς να έχουμε σχετική πληροφόρηση από την εγκατάσταση και χωρίς να έχει διαπιστωθεί άλλη σημαντική διαφοροποίηση στις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο, δεν διαθέτουμε επαρκή στοιχεία για να επιβεβαιώσουμε ή να απορρίψουμε ένα τέτοιο ενδεχόμενο. Τέλος, επειδή οι ακριβείς παράμετροι της θερμικής επεξεργασίας που εφαρμόζεται στην εγκατάσταση του Naestved δεν είναι γνωστές και η προεπεξεργασία στο Όσλο εκτελέστηκε σύμφωνα με τη συνήθη πρακτική για τη θερμική υδρόλυση, ενδέχεται να υπάρχουν διαφοροποιήσεις στις παραμέτρους των δύο μεθόδων προεπεξεργασίας το οποίο πιθανός να δικαιολογούσε τα προκύπτοντα αποτελέσματα.

Όσον αφορά στη λάσπη από την εγκατάσταση στην Ψυτάλλεια, τα αποτελέσματα των πειραμάτων ήταν πολύ πιο ενθαρρυντικά. Οι μέθοδοι προεπεξεργασίας που εφαρμόστηκαν αποδείχθηκαν πολύ πιο αποτελεσματικές και τόσο ο ρυθμός όσο και η ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου βελτιώθηκαν σημαντικά. Συγκεκριμένα, στις 20 ημέρες μετρήθηκε αύξηση της παραγωγής μεθανίου της τάξης του 41% για τη λάσπη προεπεξεργασμένη με αμμωνία συγκριτικά με την ανεπεξέργαστη ιλύ, ενώ στην περίπτωση της θερμικής επεξεργασίας παρατηρήθηκε αύξηση της τάξης του 66% και 45% για το μεθάνιο (για το πρώτο και το δεύτερο δείγμα αντίστοιχα). Η σημαντική αυτή αύξηση που παρατηρήθηκε δείχνει πως πιθανότατα η λάσπη του ΚΕΛ της Ψυτάλλειας δεν είναι εύκολα βιοδιασπασίμη (το οποίο επαληθεύεται και από το μικρό κλάσμα του διαλυτού COD στη Ψ1 αλλά και συγκρίνοντας τα πειραματικά αποτελέσματα με τα αντίστοιχα της N1, όπου η παραγωγή μεθανίου είναι σημαντικά μεγαλύτερη) και άρα υπάρχει μεγάλο περιθώριο βελτίωσης της βιοδιασπασιμότητάς της με την εισαγωγή ενός σταδίου προεπεξεργασίας, όπως είναι η θερμική υδρόλυση. Η διαφορά αυτή ενδέχεται εν μέρει να οφείλεται στο γεγονός πως η εγκατάσταση της Ψυτάλλειας λειτουργεί με πρωτοβάθμια καθίζηση και επομένως η ιλύς που χρησιμοποιήθηκε είναι καθαρά βιολογική, ενώ στην εγκατάσταση του Naestved παρακάμπτεται η πρωτοβάθμια καθίζηση και το σύνολο των οργανικών υλικών επεξεργάζεται αερόβια, με αποτέλεσμα η ιλύς που παράγεται να έχει ενδεχομένως διαφορετικά χαρακτηριστικά σε σχέση με την ιλύ

της εγκατάστασης στην Ψυτάλλεια και να είναι πιο εύκολα βιοδιασπάζσιμη υπό αναερόβιες συνθήκες. Επίσης, η σημαντική αύξηση στην παραγωγή μεθανίου που παρουσίασε το πρώτο δείγμα που επεξεργάστηκε θερμικά στο Όσλο, πιθανώς οφείλεται εν μέρει και στις συνθήκες αυξημένης πίεσης και θερμοκρασίας (συγκριτικά με το δεύτερο δείγμα) υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκε η επεξεργασία λόγω της μη σωστής λειτουργίας της βαλβίδας, κάτι το οποίο οδήγησε σε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση του οργανικού κλάσματος της ιλύος (αύξηση του ποσοστού του διαλυτού COD).

Επιλέχθηκε επίσης η παρουσίαση των αποτελεσμάτων υπό τη μορφή πίνακα, έτσι ώστε να υπάρχει μία εποπτική εικόνα των batch πειραμάτων, ιδιαίτερα ως προς την παραγωγή μεθανίου κατά τις πρώτες 20 ημέρες αλλά και της μέγιστης παραγωγής μεθανίου που μετρήθηκε στο τέλος του πειράματος. Υπολογίστηκε επίσης κάθε φορά και η σχετική αύξηση των προεπεξεργασμένων υποστρωμάτων σε σχέση με τα ανεπεξέργαστα, για να διευκολυνθεί η άντληση συμπερασμάτων. Ο πίνακας αυτός παρατίθεται στη συνέχεια.

Από τον πίνακα βλέπουμε ξεκάθαρα πως για την ιλύ από το ΚΕΛ στο Naestved, η αύξηση της παραγωγής μεθανίου δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική, και συγκεκριμένα κυμαίνεται από 6.8% έως 7.6% για τις N2 και N5 και από 2.2% έως 21.1% για τις N3 και N6 (μεγαλύτερη αύξηση παρατηρείται στη N3). Επίσης, εάν κοιτάξουμε το τελικό δυναμικό παραγωγής μεθανίου (ultimate methane potential) τότε παρατηρούμε πως είναι πρακτικά ίδιο ανεξαρτήτως προεπεξεργασίας, και μάλιστα σε ορισμένες περιπτώσεις είναι και ελαφρώς μειωμένο (το οποίο μπορεί να οφείλεται είτε σε απώλεια οργανικού υλικού είτε σε αύξηση του μη βιοδιασπώμενου κλάσματος κατά την προεπεξεργασία).

Όσον αφορά την ιλύ από το ΚΕΛ στην Ψυτάλλεια όμως, είναι ξεκάθαρο πως η αύξηση στην παραγωγή μεθανίου με την εφαρμογή και των δύο μεθόδων προεπεξεργασίας είναι ιδιαίτερα σημαντική. Συγκεκριμένα, με την εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας (Ψ2) επιτεύχθηκε αύξηση στην παραγωγή μεθανίου κατά 40.8% τις πρώτες 20 ημέρες, ενώ και το τελικώς παραγόμενο βιοαέριο αυξήθηκε κατά 21.8%. Αντίστοιχα, με την προεπεξεργασία της βιολογικής ιλύς με

την μέθοδο της Cambi (Ψ3 και Ψ4), η παραγωγή βιοαερίου στις 20 ημέρες αυξήθηκε κατά 45.4% και 66% (μεγαλύτερη αύξηση παρατηρήθηκε στην περίπτωση της Ψ3), ενώ η τελική παραγωγή αυξήθηκε κατά 34.7% και 48.2% αντίστοιχα.

Συνολικά λοιπόν, με βάση τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων μπορούμε να συμπεράνουμε πως το όφελος υλοποίησης ενός σταδίου προεπεξεργασίας στην περίπτωση του ΚΕΛ της Ψυτάλλειας ενδέχεται να είναι ιδιαίτερα σημαντικό. Φαίνεται πως υπάρχει μεγάλο περιθώριο αύξησης της παραγωγής μεθανίου από τη βιολογική ιλύ του ΚΕΛΨ, το οποίο αξίζει να διερευνηθεί περαιτέρω και να πραγματοποιηθεί μία τεchnοοικονομική μελέτη αξιολόγησης των πιθανών μεθόδων προεπεξεργασίας που θα μπορούσαν να εφαρμοστούν, συμπεριλαμβανομένης και της μεθόδου της Cambi η οποία φαίνεται να οδηγεί σε ιδιαίτερα ευνοϊκά αποτελέσματα, με σημαντικό όφελος για την ενεργειακή (και οικονομική) απόδοση της εγκατάστασης.

Πίνακας 2: Εποπτικός Πίνακας των αποτελεσμάτων των batch πειραμάτων

	Παραγωγή μεθανίου στις 20 ημέρες						Τελική παραγωγή μεθανίου (ultimate methane potential)						
	ml/gTS	Τυπική Απόκλιση	Αύξηση [%]	ml/gVS	Τυπική Απόκλιση	Αύξηση [%]	Χρόνος παραμονής	ml/gTS	Τυπική Απόκλιση	Αύξηση [%]	ml/gVS	Τυπική Απόκλιση	Αύξηση [%]
N1	199.92	4.72	-	292.67	6.91	-	94.00	239.85	7.83	-	351.12	11.47	-
N2	219.17	1.18	9.62%	312.55	1.68	6.79%	82.00	242.72	2.21	1.20%	346.14	3.15	-1.42%
N3	241.22	3.52	20.66%	354.39	5.18	21.09%	76.00	259.62	5.94	8.24%	381.42	8.73	8.63%
N4	172.95	12.08	-	269.11	18.80	-	76.00	212.35	13.14	-	330.41	20.45	-
N5	185.82	2.94	7.44%	289.51	4.58	7.58%	58.00	209.57	4.15	-1.31%	326.52	6.47	-1.18%
N6	173.98	4.81	0.60%	275.09	7.61	2.22%	62.00	179.85	5.86	-15.31%	284.36	9.26	-13.94%
Ψ1	155.66	3.27	-	199.76	4.19	-	82.00	189.78	2.81	-	243.55	3.61	-
Ψ2	222.47	3.62	42.92%	281.28	4.58	40.81%	69.00	234.67	6.40	23.66%	296.70	8.09	21.82%
Ψ3	257.43	3.58	65.39%	331.52	4.62	65.96%	62.00	280.34	2.47	47.72%	361.02	3.18	48.23%
Ψ4	226.46	3.96	45.49%	290.48	5.08	45.41%	58.00	255.68	2.48	34.73%	327.96	3.18	34.66%

4.3 ΣΥΝΕΧΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ

4.3.1 ΓΕΝΙΚΗ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

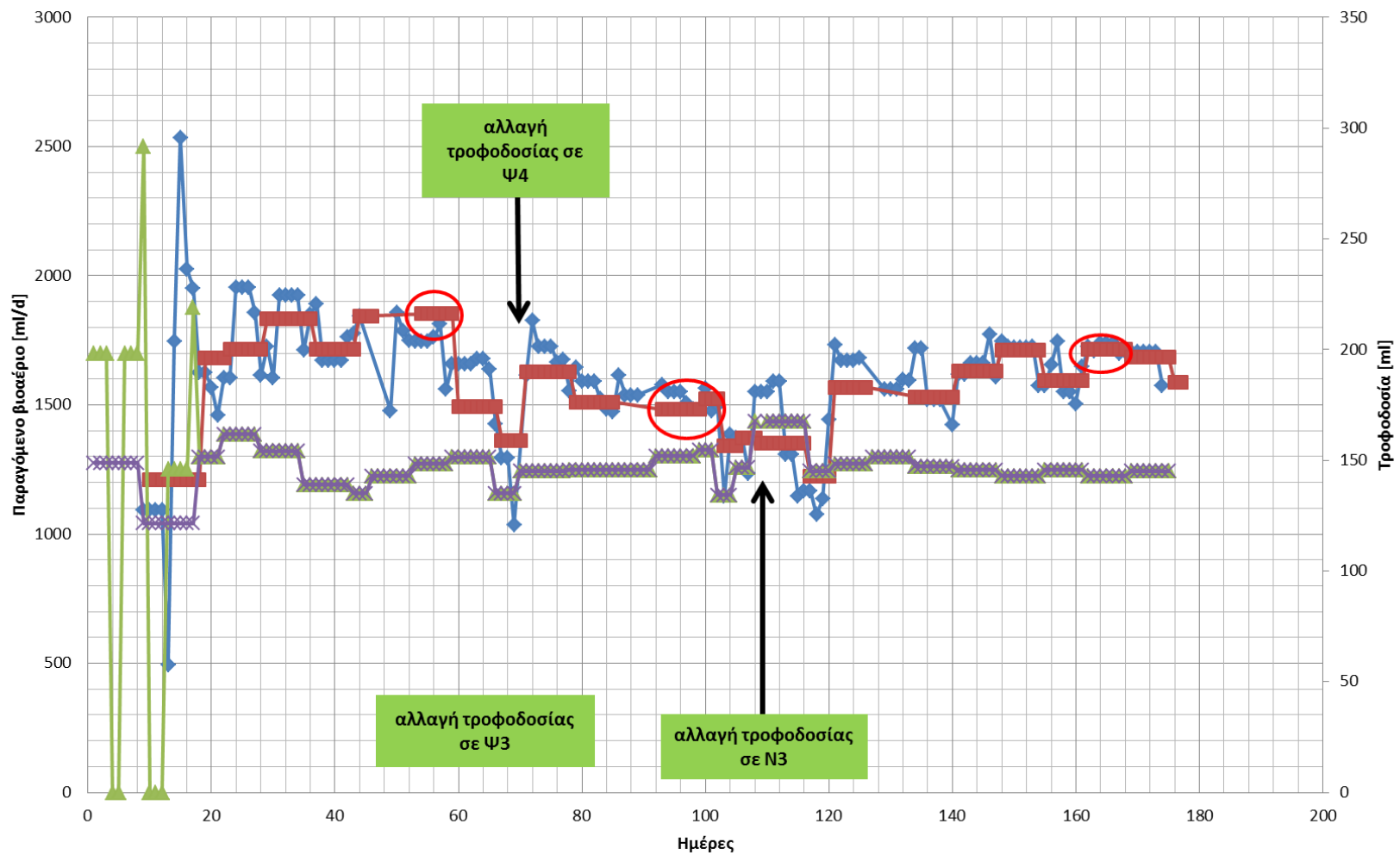
Όπως προαναφέρθηκε, αξιοποιήθηκε και ένα συνεχές σύστημα το οποίο τροφοδοτήθηκε διαδοχικά με τρία διαφορετικά υποστρώματα: N1, Ψ4 και N3. Η λειτουργία του χωνευτή παρακολουθούταν στενά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων (τα οποία διήρκεσαν περίπου 6 μήνες) έτσι ώστε να αποφευχθούν τυχόν διαταραχές και να χαρακτηριστεί πλήρως η σταθερή κατάσταση λειτουργίας του συστήματος. Το συνεχές σύστημα προσεγγίζει περισσότερο ένα σύστημα πλήρους κλίμακας και άρα τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι ιδιαίτερα χρήσιμα καθώς μπορούν να αξιοποιηθούν για την εκτίμηση της απόκρισης ενός χωνευτή πλήρους κλίμακας σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας. Η τροφοδοσία ήταν προγραμματισμένη με χρήση χρονοδιακόπτη και αντλίας έτσι ώστε το σύστημα το τροφοδοτείται με 150ml την ημέρα (ή όσο το δυνατόν πιο κοντά στην τιμή αυτή), και άρα δεδομένου του ωφέλιμου όγκου του χωνευτή (2.9 λίτρα) ο υδραυλικός χρόνος παραμονής υπολογίστηκε στις 19.3 ημέρες (στη πράξη ο χρόνος παραμονής κυμαινόταν από 17.3 έως 21.6 ημέρες).

Βασική αρχή της λειτουργίας ενός συνεχούς συστήματος αποτελεί η σταθερή τροφοδότηση του με ένα υπόστρωμα, έως ότου φτάσει μία σταθερή κατάσταση λειτουργίας (steady state) όταν σταθεροποιηθούν όλες οι παράμετροι (και κυρίως η παραγωγή μεθανίου). Αφού σταθεροποιηθεί η λειτουργία του χωνευτή, η τροφοδοσία συνεχίζεται για μερικές ακόμα ημέρες προκειμένου να επαληθευτεί η σταθερή κατάσταση αλλά και να χαρακτηριστεί πλήρως με τον προσδιορισμό των παραμέτρων λειτουργίας του συστήματος για την τροφοδότηση του με το συγκεκριμένο κάθε φορά υπόστρωμα. Στη συνέχεια αλλάζει η τροφοδοσία στο επόμενο υπόστρωμα και η ίδια διαδικασία ακολουθείται για όλα τα διαφορετικά υλικά (ή για όσα υπάρχει χρόνος, καθώς κάθε κύκλος απαιτεί συνήθως τουλάχιστον 2-3 χρόνους παραμονής για να ολοκληρωθεί). Τέλος, αφού ολοκληρωθεί η πειραματική διαδικασία και έχουν συλλεχθεί αρκετά στοιχεία για τον πλήρη προσδιορισμό της λειτουργίας του συστήματος με κάθε υπόστρωμα, μπορεί να

πραγματοποιηθεί εκτενής σύγκριση για τα διαφορετικά υλικά και την απόδοσή τους υπό αναερόβια χώνευση.

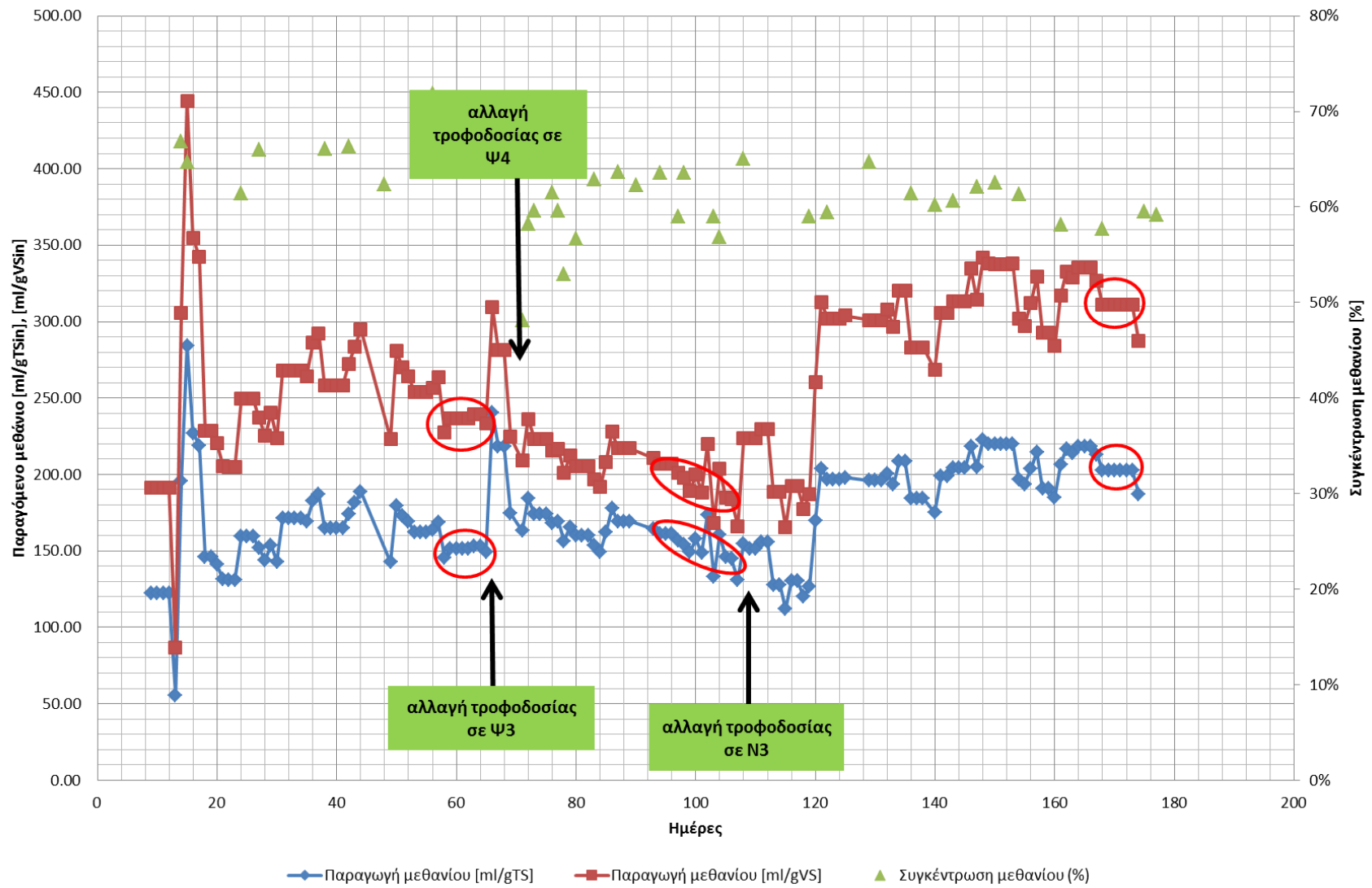
Συγκεκριμένα, οι παράμετροι που παρακολουθούνταν κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος, όπως έχει προαναφερθεί, ήταν το pH, τα VFAs, τα TS και VS τόσο στο χωνευτή όσο και στην εκροή του αλλά και η παραγωγή βιοαερίου και η συγκέντρωσή του σε μεθάνιο τα οποία ήταν και τα κρισιμότερα για το συγκεκριμένο πείραμα. Επίσης, το ολικό και διαλυτό COD εντός του χωνευτή αναλύονταν περιστασιακά. Προκειμένου να έχουμε μία εποπτική εικόνα της λειτουργίας του συστήματος, τυχόν διαταραχών αλλά και για να διευκολυνθεί η σύγκριση μεταξύ των υποστρωμάτων, κατασκευάστηκε σειρά γραφημάτων και πινάκων τα οποία παρουσιάζουν τη μεταβολή των μετρούμενων παραμέτρων και ορισμένα από τα οποία παρατίθενται στη συνέχεια.

Αναλυτικά, στο Σχήμα 4-4 απεικονίζεται η ημερήσια παραγωγή βιοαερίου (κατά προσέγγιση) υπολογισμένη σε ml την ημέρα, η μέση ημερήσια παραγωγή βιοαερίου (υπολογισμένη στο διάστημα μεταξύ δύο εκκενώσεων της φιάλης εκροής) αλλά και ημερήσια και μέση ημερήσια τροφοδοσία του χωνευτή, σε ml. Στο Σχήμα 4-5 παρουσιάζεται η ημερήσια παραγωγή μεθανίου (υπολογισμένη τόσο σε ml ανά τροφοδοτούμενο γραμμάριο TS όσο και σε ml ανά τροφοδοτούμενο γραμμάριο VS) και η χρονοσειρά της σύστασης του βιοαερίου σε μεθάνιο (επί %), ενώ στο Σχήμα 4-6 απεικονίζεται η μέση ημερήσια παραγωγή μεθανίου σε ml ανά ημέρα. Στη συνέχεια παρατίθεται το Σχήμα 4-7, όπου αφορά στη μέση ημερήσια παραγωγή μεθανίου (υπολογισμένη τόσο σε ml/gTS όσο και σε ml/gVS) μαζί με τη μέση ημερήσια τροφοδοσία του χωνευτή (σε gTS/d και gVS/d), ενώ η τροφοδοσία του χωνευτή παρουσιάζεται και ξεχωριστά στο Σχήμα 4-8. Τέλος, στα Σχήματα 4-9 και 4-10 απεικονίζεται η χρονοσειρά της συγκέντρωσης των VFAs μαζί με τη χρονοσειρά των μετρήσεων του pH του χωνευτή, και η χρονοσειρά των μετρήσεων για τα TS και VS τόσο στο εσωτερικό του χωνευτή όσο και στη φιάλη εκροής αντίστοιχα.

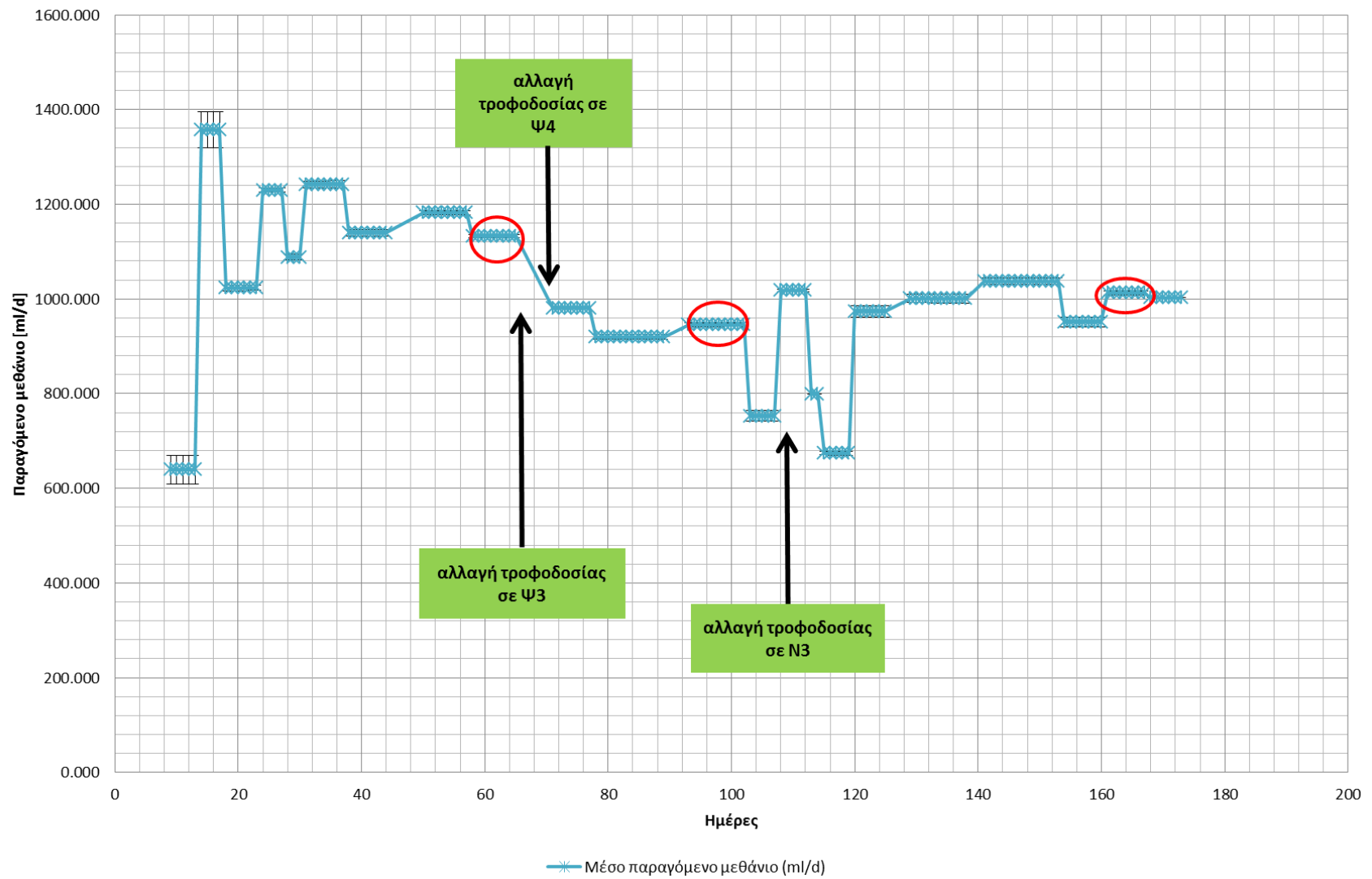


◆ Ημερήσια παραγωγή βιοαερίου (κατά προσέγγιση) ■ Μέση ημερήσια παραγωγή βιοαερίου
 ▲ Ημερήσια τροφοδοσία (κατά προσέγγιση) ✕ Μέση ημερήσια τροφοδοσία

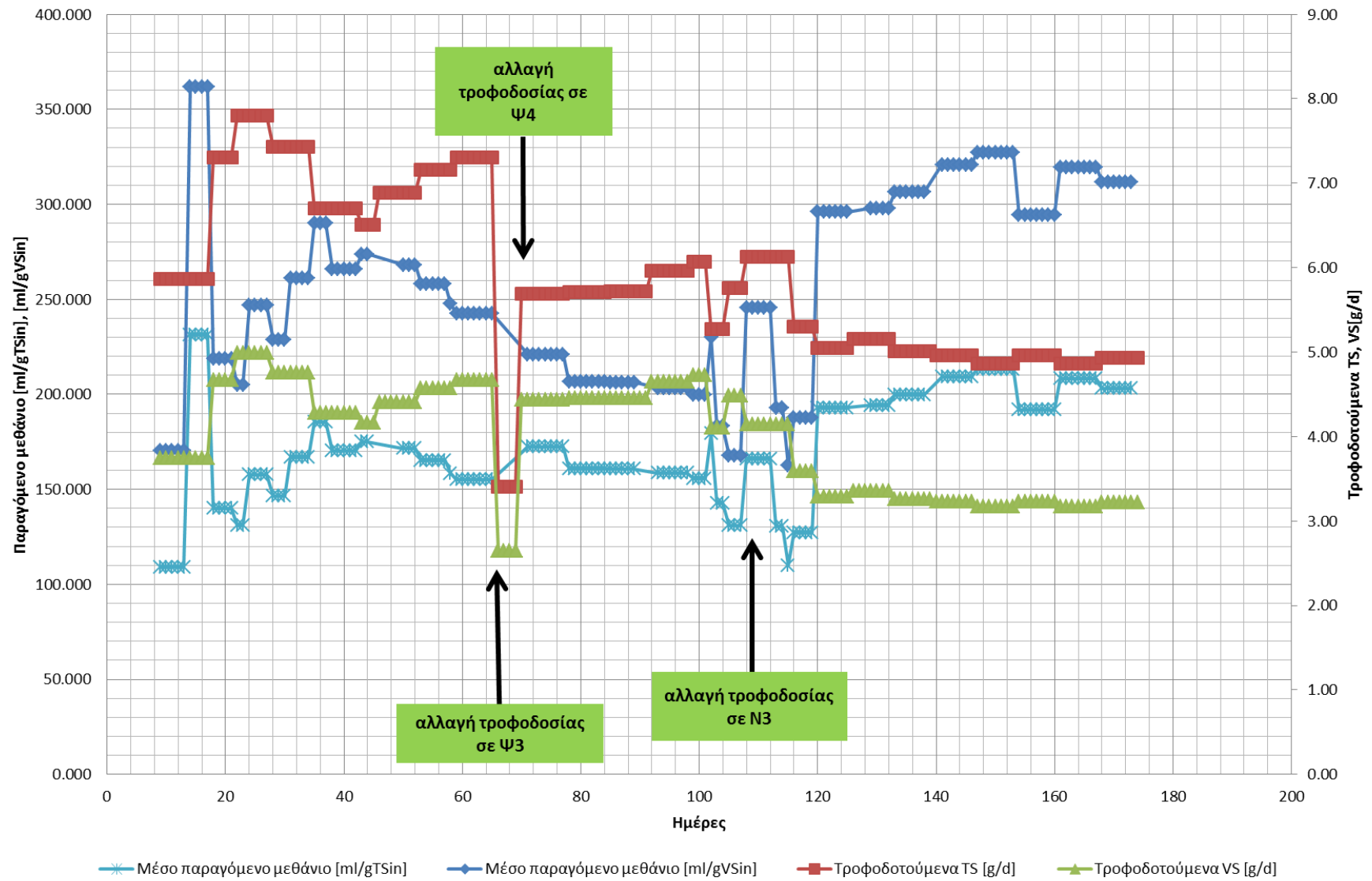
Σχήμα 4-4: Ημερήσια παραγωγή βιοαερίου και ημερήσια τροφοδοσία του χωνευτή



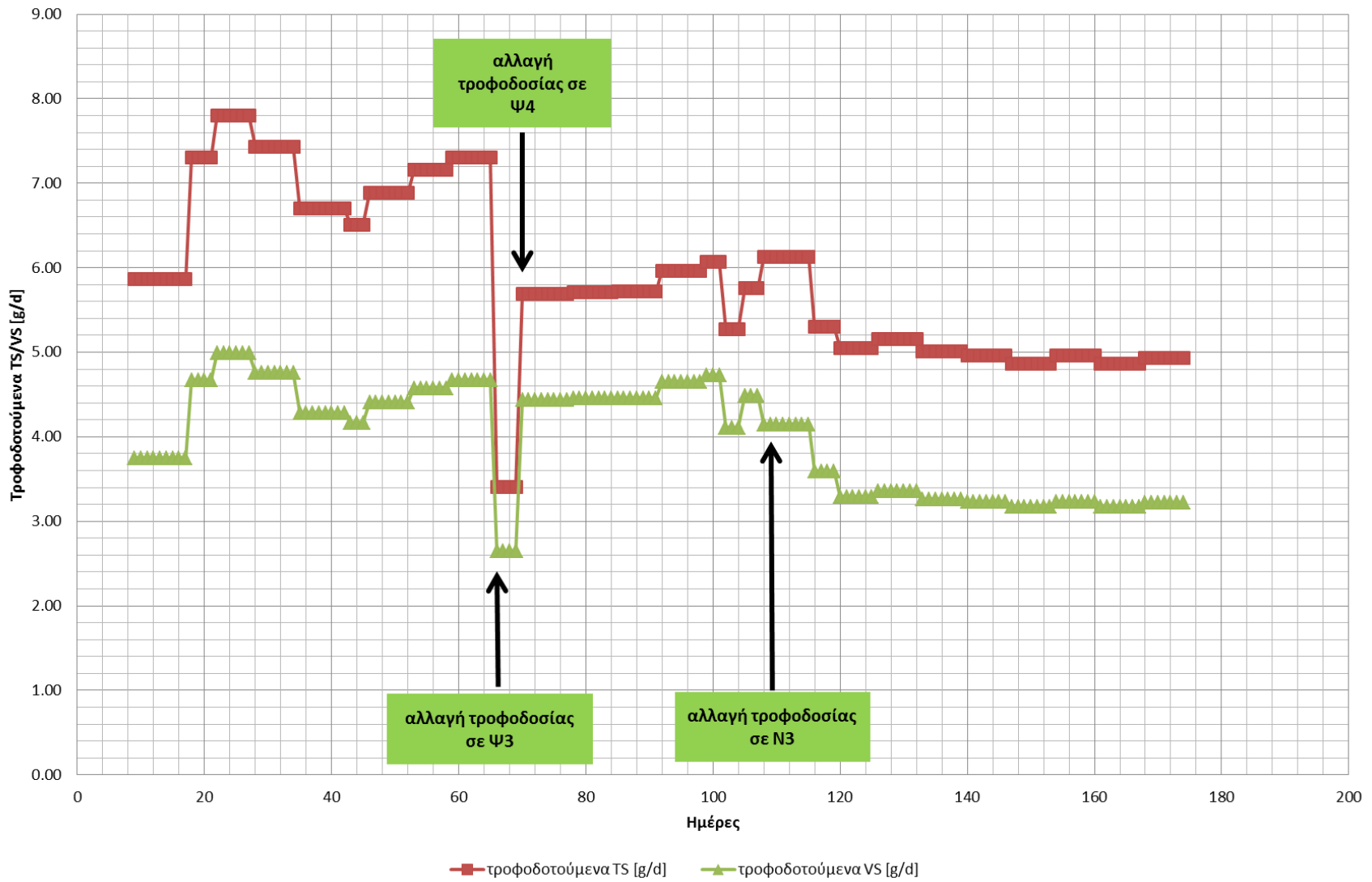
Σχήμα 4-5: Παραγωγή μεθανίου και σύσταση βιοαερίου



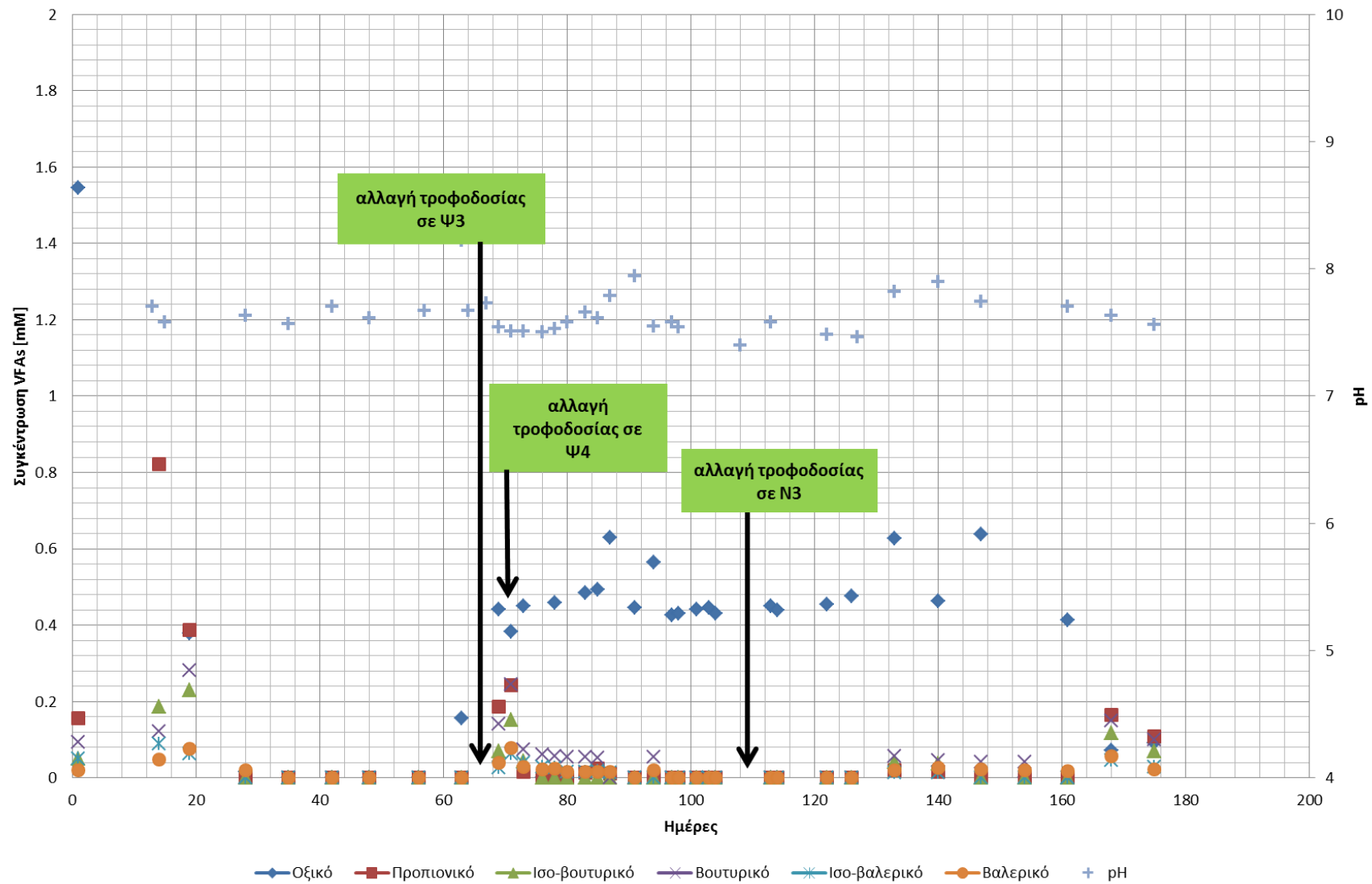
Σχήμα 4-6: Μέση ημερήσια παραγωγή μεθανίου



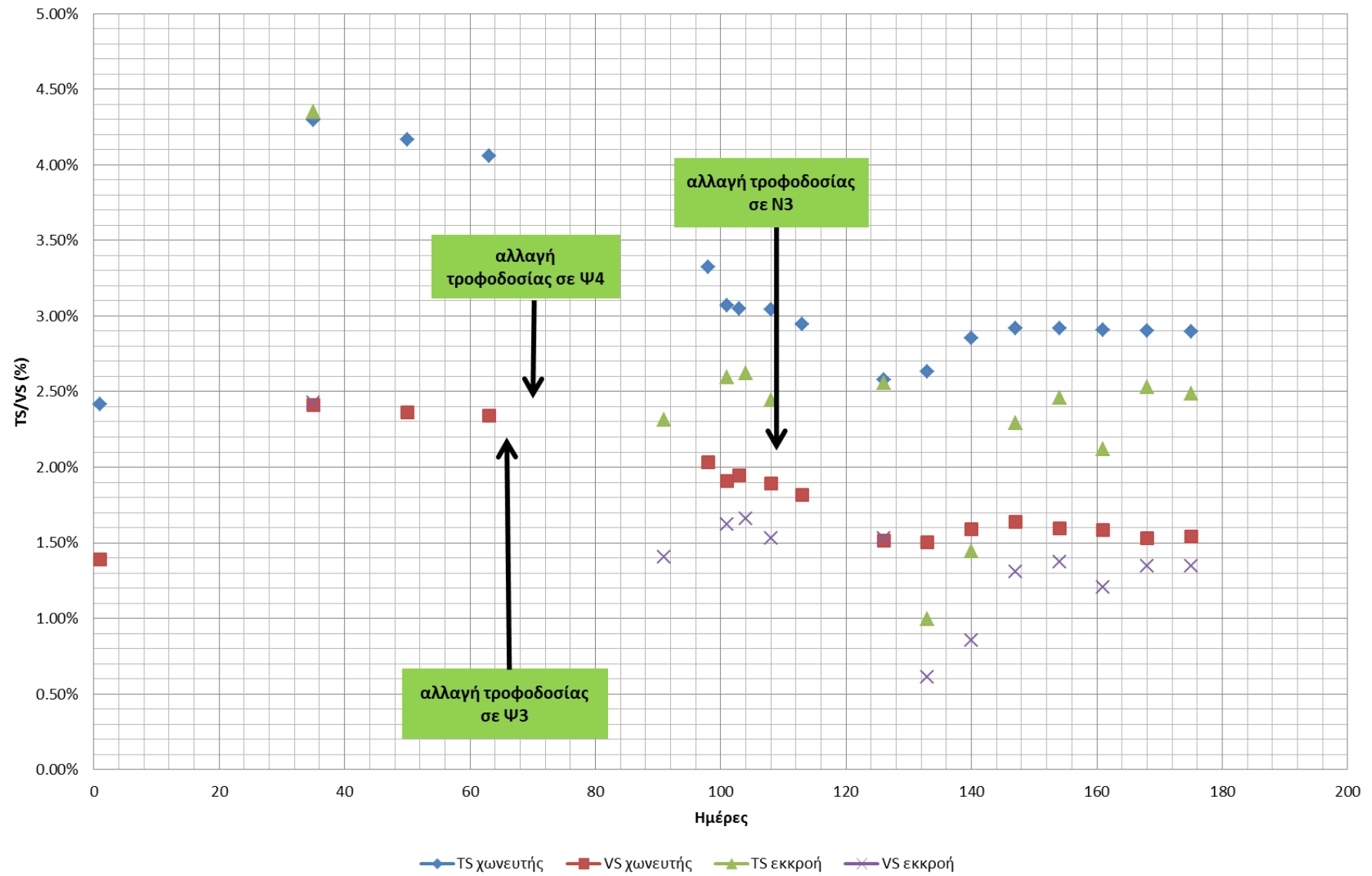
Σχήμα 4-7: Μέση ημερήσια παραγωγή μεθανίου ανά τροφοδοτούμενο γραμμάριο TS και VS



Σχήμα 4-8: Τροφοδοτούμενα TS και VS ανά ημέρα



Σχήμα 4-9: Συγκεντρώσεις πτητικών λιπαρών οξέων και μετρήσεις ρΗ



Σχήμα 4-10: Μετρήσεις ολικών και πηκτικών στερεών μέσα στο χωνευτή και στη φιάλη εκροής

Λόγω του περιορισμένου χρόνου και καθώς υπήρχε μόνο ένας χωνευτής στη διάθεσή μας, δεν ήταν δυνατό να τροφοδοτήσουμε το συνεχές σύστημα με όλα τα διαφορετικά υποστρώματα, γι' αυτό και έγινε μία επιλογή έτσι ώστε τα συμπεράσματα να είναι όσο το δυνατόν πιο πλήρη. Παρά τις ελλείψεις όμως, μπορούμε να βγάλουμε ορισμένα συμπεράσματα όπως για παράδειγμα ότι κατά την τροφοδοσία του συστήματος με την N3, η παραγωγή μεθανίου ήταν ελαφρά αυξημένη σε σχέση με την N1, κάτι το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων.

4.3.1.1 VFA

Ως προς τα VFA, κοιτώντας τη χρονοσειρά της συγκέντρωσής τους στο εσωτερικό του χωνευτή είναι φανερό πως η τιμή τους διατηρείται σε πολύ χαμηλά επίπεδα (σε πολλές περιπτώσεις ακόμα και κάτω του ορίου ανίχνευσης του GC). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως ο χωνευτής θα μπορούσε να λειτουργήσει με μικρότερο χρόνο παραμονής (ή ισοδύναμα υπό υψηλότερα φορτία) χωρίς να υπάρξει επίπτωση στην απόδοσή του, αφού το οξικό οξύ παρατηρούμε πως βρίσκεται το πολύ κοντά στο 0.5mM (όταν τροφοδοτείται με τη θερμικά προεπεξεργασμένη ιλύ) ενώ μπορεί να φτάσει μέχρι και το 1mM χωρίς να παρουσιαστεί πρόβλημα για την αναερόβια χώνευση. Επομένως πιθανότατα και ένας χωνευτής πλήρους κλίμακας να μπορεί να λειτουργήσει με μικρότερο χρόνο παραμονής όταν τροφοδοτείται με τα υλικά που εξετάστηκαν, και άρα να απαιτείται μικρότερος συνολικός όγκος χωνευτών μειώνοντας έτσι το κόστος κατασκευής και λειτουργίας της εγκατάστασης.

Στην περίπτωση της ιλύος από το ΚΕΛ στο Naestved ειδικότερα, όπου οι χωνευτές είναι σχεδιασμένοι να λειτουργούν με περίπου 37 ημέρες χρόνο παραμονής, κρίνεται σκόπιμη η διερεύνηση για τη δυνατότητα μείωσης του χρόνου παραμονής με τη λειτουργία λιγότερων χωνευτών για παράδειγμα. Παρόλα αυτά, για να τροφοδοτήσουμε τον εργαστηριακό χωνευτή αναγκαστήκαμε να αραιώσουμε σημαντικά την παχυμένη ιλύ από την εγκατάσταση στο Naestved, και άρα εάν οι χωνευτές της εγκατάστασης τροφοδοτούνται με το πηχτό υλικό ενδέχεται να έχουν σχεδιαστεί σωστά και να μην υπάρχει περιθώριο αύξησης του φορτίου λειτουργίας.

Όσον αφορά την εγκατάσταση επεξεργασίας στην Ψυτάλλεια, οι χωνευτές της εγκατάστασης έχουν σχεδιαστεί για χρόνο παραμονής της τάξης των 20 ημερών, αλλά με βάση τα λειτουργικά στοιχεία παρατηρείται συστηματική υπερφόρτιση του συστήματος, και άρα οι χωνευτές συχνά λειτουργούν με μειωμένο χρόνο παραμονής και αμφίβολα αποτελέσματα. Κατά συνέπεια, εκτός από την αύξηση της παραγωγής βιοαερίου, με τη θερμική επεξεργασία της ιλύος ενδέχεται να είναι δυνατή η λειτουργία των χωνευτών υπό υψηλότερα φορτία με αποτέλεσμα την καλύτερη απόδοσή τους, ενώ παράλληλα θα είναι δυνατή και η αποφυγή κατασκευής περισσότερων χωνευτών κάτι το οποίο συζητείται. Ωστόσο απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση και σύγκριση των φορτίων του πειραματικού συστήματος με τα πραγματικά φορτία της εγκατάστασης προτού καταλήξουμε σε ασφαλή και τεκμηριωμένα συμπεράσματα.

4.3.1.2 TS/VS

Από τις μετρήσεις των TS/VS στην έξοδο και γνωρίζοντας το αντίστοιχο ποσοστό της τροφοδοσίας, μπορούμε να υπολογίσουμε το ποσοστό διάσπασης του οργανικού υλικού κατά την αναερόβια χώνευση. Συγκεκριμένα, το ποσοστό αυτό είναι ίσο με 47% στην περίπτωση της Ψ4, ενώ στην περίπτωση της N3 η διάσπαση είναι της τάξης του 45.7%. Κατά τη διάρκεια της τροφοδοσίας του χωνευτή με N1, δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των TS/VS στην έξοδο του συστήματος και επομένως δεν μπορεί να υπολογιστεί επακριβώς το ποσοστό διάσπασης. Παρόλα αυτά, με βάση την ανάλυση δειγμάτων από το εσωτερικό του χωνευτή μπορούμε να συμπεράνουμε πως το αντίστοιχο ποσοστό θα ήταν μεγαλύτερο ή ίσο με 24%. Επίσης αναλύοντας το σύνολο των δειγμάτων μπορούμε να προσδιορίσουμε την ποσοστιαία διαφορά στη συγκέντρωση των VS των δειγμάτων από το εσωτερικό του χωνευτή με τα VS στην εκροή και επομένως να υπολογίσουμε μία πιο ακριβή εκτίμηση για το ποσοστό διάσπασης στην περίπτωση της ανεπεξεργαστης ιλύος από το Naestved, η οποία προκύπτει ίση με 36.7%. Επομένως, σε συμφωνία και με την αύξηση της παραγωγής βιοαερίου, με τη θερμική επεξεργασία της ιλύος αναμένουμε να αυξηθεί και το ποσοστό διάσπασης του οργανικού υλικού στην ιλύ.

4.3.1.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ CH₄

Ως προς την παραγωγή μεθανίου, μπορούμε να έχουμε μία καλύτερη εικόνα των αποτελεσμάτων εάν παρουσιαστούν με τη μορφή πίνακα. Στον πίνακα που ακολουθεί επομένως, παρουσιάζεται η παραγωγή μεθανίου κατά τη σταθερή κατάσταση λειτουργίας του συστήματος για κάθε υλικό, μαζί με τον υπολογισμένο υδραυλικό χρόνο παραμονής αλλά και τη φόρτιση στερεών. Έχει υπολογιστεί επίσης η απόδοση του συνεχούς συστήματος ως προς την παραγωγή μεθανίου ως ποσοστό του τελικού δυναμικού παραγωγής μεθανίου (Ultimate Methane Potential).

Καταρχάς, είναι φανερό η αύξηση της παραγωγής μεθανίου μετά την θερμική επεξεργασία της λάσπης από το ΚΕΛ στο Naestved. Η αύξηση αυτή είναι περίπου ίση με 44% όταν υπολογίζεται ανά TS και 41% όταν υπολογίζεται ανά τροφοδοτούμενο γραμμάριο VS. Επίσης, μετά την προεπεξεργασία το συνεχές σύστημα φτάνει το 83% και 87% (ανά TS και VS αντίστοιχα) της μέγιστης παραγωγής μεθανίου που προέκυψε από τα batch πειράματα, σε αντιπαράθεση με το 63% και 67% αντίστοιχα για την τροφοδοσία με ανεπεξέργαστη ιλύ. Η παρατηρούμενη αύξηση μπορεί αρχικά να φαίνεται ασύμφωνη με τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων (όπου παρατηρήθηκε αύξηση κοντά στο 20%), παρόλα αυτά εάν λάβουμε υπόψη των αυξημένο ρυθμό παραγωγής βιοαερίου για την προεπεξεργασμένη ιλύ κατά τις 15 πρώτες ημέρες, αλλά και ότι δεν υπάρχει πλήρης αντιστοιχία του χρόνου παραμονής σε ένα batch πείραμα με ένα συνεχές, τότε η παρατηρούμενη αύξηση δικαιολογείται. Επομένως, με βάση τα αποτελέσματα του συνεχούς συστήματος φαίνεται πως η επιλογή της προεπεξεργασίας της ιλύος στην εγκατάσταση του Naestved είναι περισσότερο δικαιολογημένη από ότι φαινόταν.

Όσον αφορά την ιλύ από το ΚΕΛ στην Ψυτάλλεια, δυστυχώς δεν διαθέτουμε στοιχεία σύγκρισης της προεπεξεργασμένης με την ανεπεξέργαστη ιλύ. Παρόλα αυτά, παρατηρούμε πως η παραγωγή μεθανίου του συνεχούς συστήματος για τροφοδοσία με Ψ4 είναι περίπου ίση με εκείνη για τροφοδοσία με N1, η οποία στα batch πειράματα είχε σημαντικά μεγαλύτερη απόδοση από την Ψ1 και προσέγγιζε περισσότερο το γράφημα της Ψ4. Επομένως, και πάλι τα αποτελέσματα του συνεχούς συστήματος βρίσκονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα των batch

πειραμάτων και άρα μπορούμε να εικάσουμε πως σε περίπτωση που είχαμε στοιχεία και για την παραγωγή μεθανίου του συνεχούς συστήματος για την Ψ_1 , θα παρατηρούσαμε σημαντική αύξηση όπως και στα batch πειράματα.

Πίνακας 3: Εποπτικός Πίνακας παρουσίασης των αποτελεσμάτων του συνεχούς συστήματος ως προς την παραγωγή μεθανίου

	Παραγωγή Μεθανίου				Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής		Φόρτιση Στερεών		Παραγωγή μεθανίου του συνεχούς συστήματος (ως κλάσμα της μέγιστης παραγωγής μεθανίου που προέκυψε από τα batch πειράματα)		
	ml/gTS	Τυπική Απόκλιση	ml/gVS	Τυπική Απόκλιση	Υπολογισμένη Τιμή	Τυπική Απόκλιση	kgTS/m ³ day	kgVS/m ³ day	ως προς τα TS		ως προς τα VS
N1	150.74	2.46	235.65	3.84	19.20	0.14	2.51	1.61	62.85%		67.11%
N2	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-
N3	216.52	2.39	332.29	3.67	20.30	0.00	1.68	1.09	83.40%		87.12%
N4	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-
N5	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-
N6	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-
Ψ1	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-
Ψ2	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-
Ψ3	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-
Ψ4	158.35	4.77	202.50	6.87	19.00	0.15	2.07	1.61	61.93%		61.74%

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της πειραματικής διαδικασίας ήταν η διερεύνηση της επίδρασης δύο μεθόδων προεπεξεργασίας σε δύο διαφορετικά υποστρώματα, συγκεκριμένα σε βιολογική ιλύ από το ΚΕΛ της Ψυτάλλειας και από το ΚΕΛ στο Naestved, κυρίως ως προς την παραγωγή μεθανίου. Για το σκοπό αυτό εκτελέστηκαν τόσο batch πειράματα, ενώ παράλληλα έτρεξε και ένα συνεχές σύστημα με τρία διαφορετικά υποστρώματα (ανεπεξέργαστη ιλύ από την εγκατάσταση στο Naestved και δύο προεπεξεργασμένα με τη μέθοδο της Cambi, ένα από κάθε εγκατάσταση) έτσι ώστε να αποκτήσουμε μία όσο το δυνατόν πιο πλήρη εικόνα στο χρονικό διάστημα που είχαμε στη διάθεσή μας.

Συγκεκριμένα, τα batch πειράματα εκτελέστηκαν με φόρτιση 16 με 17 kgVS/m³ και λαμβάνονταν μετρήσεις για διάστημα 60-80 ημερών, ενώ τα συνεχή συστήματα λειτούργησαν με φόρτιση περί το 1.09 με 1.61 kgVS/m³ και χρόνο παραμονής 19-20 ημερών. Επίσης, στο συνεχές σύστημα το pH κυμάνθηκε από 7.4 έως 7.9 και σταθεροποιούνταν κοντά στο 7.6, ενώ η συγκέντρωση μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο κυμάνθηκε από 53% έως 66%, με σταθεροποίηση κοντά στο 60%. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εκτέλεση των πειραμάτων συνοψίζονται παρακάτω.

Ως προς της ιλύ από την εγκατάσταση επεξεργασίας στο Naestved, παρόλο που δεν παρατηρήθηκε αύξηση στο τελικό δυναμικό παραγωγής μεθανίου (ultimate methane potential), παρατηρήθηκε ωστόσο αύξηση στο ρυθμό παραγωγής μεθανίου (στα πειράματα με την πρώτη παρτίδα ιλύος) το οποίο εξηγεί και την παρατηρούμενη αύξηση στην παραγωγή μεθανίου κατά την τροφοδοσία του συνεχούς συστήματος με την επεξεργασμένη ιλύ N3. Έτσι, στις 15 ημέρες χρόνου παραμονής για τα batch πειράματα παρατηρήθηκε μία αύξηση της τάξης του 34% για τη N3 και 20% για τη N2, ενώ στο συνεχές σύστημα και για χρόνο παραμονής 19-20 ημερών η αντίστοιχη αύξηση έφτασε το 40% ή η παραγωγή το 85% του UMP (από το 65% στην N1). Επίσης το συνεχές σύστημα λειτούργησε με φόρτιση στερεών 2.5 kgTS/m³/d ή 1.6 kgVS/m³/d για τη N1, ενώ στη N3 η φόρτιση ήταν μικρότερη στα 1.7 kgTS/m³/d ή 1.1 kgVS/m³/d, επομένως ενδέχεται η απόδοση του χωνευτή να

βελτιωνόταν και άρα η αύξηση να ήταν ακόμα μεγαλύτερη στην περίπτωση της προεπεξεργασμένης N3 εάν η φόρτιση ήταν στα επίπεδα της N1. Τέλος, η διαφορά που παρατηρήθηκε ανάμεσα στα batch πειράματα με την πρώτη και τη δεύτερη παρτίδα ιλύος από την εγκατάσταση στο Naestved (όπου δεν παρατηρήθηκε αντίστοιχη αύξηση στο ρυθμό παραγωγής) πιθανώς οφείλεται σε διαφορετικές παραμέτρους εφαρμογής της θερμικής επεξεργασίας στο ΚΕΛ του Naestved σε σχέση με την επεξεργασία που εφαρμόστηκε στο Όσλο (το διαλυτό COD ήταν 0.42 gCOD/gTS για τη N3 αλλά μόλις 0.33 gCOD/gTS για τη N6), αλλά και σε διαφορές στη σύσταση και τη συμπεριφορά της ιλύος τις οποίες ωστόσο δεν μπορέσαμε να ανιχνεύσουμε. Παρόλα αυτά θεωρήθηκαν περισσότερο αξιόπιστα τα αποτελέσματα για την πρώτη παρτίδα, καθώς είμαστε βέβαιοι για τη σωστή εκτέλεση της προεπεξεργασίας, ενώ παράλληλα τα αποτελέσματα φαίνεται να είναι πιο λογικά (και ιδιαίτερα όσον αφορά το UMP το οποίο μειώθηκε στα προεπεξεργασμένα υλικά N5 και N6, κάτι το οποίο δεν μπορεί να εξηγηθεί).

Τα πειράματα με την ιλύ από το ΚΕΛ της Ψυτάλλειας έδειξαν μεγάλη αύξηση τόσο στο τελικώς παραγόμενο μεθάνιο (UMP), το οποίο αυξήθηκε κατά 22% για την Ψ2 και κατά 48% και 35% για τις Ψ3 και Ψ4 αντίστοιχα σε σχέση με την ανεπεξέργαστη Ψ1, ενώ παρατηρήθηκε και σημαντική αύξηση στο ρυθμό παραγωγής του μεθανίου. Έτσι, σε χρόνο παραμονής 20 ημερών είχαμε αύξηση 41% στην ιλύ Ψ2, ενώ στις Ψ3 και Ψ4 μετρήθηκε αύξηση της τάξης του 66% και 45.5% αντίστοιχα συγκριτικά με την Ψ1. Φαίνεται λοιπόν πως με επεξεργασία σε ακόμα υψηλότερη πίεση και θερμοκρασία από τις τυπικές συνθήκες (195°C για την Ψ3 αντί για 165°C της Ψ4), αναμένεται να υπάρξει περαιτέρω αύξηση τόσο του ρυθμού όσο και του τελικώς παραγόμενου μεθανίου, το οποίο πιθανώς να αξίζει να διερευνηθεί σε περίπτωση που εξεταστεί το ενδεχόμενο εισαγωγής ενός σταδίου προεπεξεργασίας στην εγκατάσταση της Ψυτάλλειας. Σε κάθε περίπτωση πάντως είναι εμφανής η δυνατότητα βελτίωσης της παραγωγής μεθανίου από τη βιολογική ιλύ του ΚΕΛΨ, εφόσον και οι δύο μέθοδοι προεπεξεργασίας που εξετάστηκαν οδήγησαν σε σημαντική αύξηση της απόδοσης της αναερόβιας χώνευσης με βάση τα batch πειράματα. Όσον αφορά το συνεχές σύστημα, το παραγόμενο μεθάνιο για τη λειτουργία του χωνευτή με ιλύ Ψ4 έφτασε περίπου το 62% του τελικώς

παραγόμενου μεθανίου των batch πειραμάτων (αντίστοιχα επίπεδα δηλαδή με την ανεπεξέργαστη ιλύ N1). Καθώς ο χωνευτής δεν λειτούργησε με ανεπεξέργαστη ιλύ από το ΚΕΛ στην Ψυτάλλεια (Ψ1), δεν έχουμε κάποια τιμή σύγκρισης για την αύξηση της παραγωγής βιοαερίου, μπορούμε ωστόσο να εκτιμήσουμε πως η αύξηση θα ήταν σημαντική, εάν λάβουμε υπόψη μας τα υπόλοιπα αποτελέσματα των πειραμάτων.

Συγκρίνοντας την απόδοση του συνεχούς συστήματος για τα προεπεξεργασμένα υποστρώματα N3 και Ψ4, παρατηρούμε πως για τροφοδότηση του συστήματος με ιλύ N3 η αντίστοιχη παραγωγή μεθανίου είναι 330 ml/kgVS_{in}, ενώ στην περίπτωση όπου ο χωνευτής τροφοδοτείται με ιλύ Ψ4 η παραγωγή πέφτει στα 200 ml/kgVS_{in} περίπου. Ο αντίστοιχος υδραυλικός χρόνος παραμονής κατά τη λειτουργία του συστήματος ήταν στις 20.3 και 19 ημέρες, ενώ η φόρτιση στερεών ήταν 1.1 kgVS/m³/d για τη N3 και 1.6 kgVS/m³/d για την Ψ4. Η τιμή του pH κυμάνθηκε στα ίδια επίπεδα ανεξάρτητα της τροφοδοσίας και σταθεροποιήθηκε κοντά στο 7.5. Παρατηρούμε δηλαδή πως το σύστημα έχει καλύτερη απόδοση όταν τροφοδοτείται με ιλύ N3, παρά τη χαμηλότερη φόρτιση στερεών και ενώ το διαλυτό COD στην περίπτωση της N3 ήταν 0.42 g/gTS ενώ στην Ψ4 ήταν αυξημένο στα 0.66 g/gTS κάτι το οποίο φαινομενικά θα σήμαινε πως η προεπεξεργασία λειτούργησε καλύτερα στην περίπτωση της ιλύος από το ΚΕΛ της Ψυτάλλειας και άρα θα αναμέναμε και αυξημένη παραγωγή μεθανίου σε σχέση με τη N3. Παρόλα αυτά, φαίνεται πως λόγω των διαφορών στη σύσταση των δύο υποστρωμάτων αλλά ενδεχομένως και της διαφοράς της προεπεξεργασίας (η μία πραγματοποιήθηκε σε πιλοτική διάταξη στο Όσλο, ενώ η άλλη σε σύστημα πλήρους κλίμακας στην εγκατάσταση του Naestved με διαφορετικές ίσως παραμέτρους) τα αποτελέσματα είναι διαφορετικά από τα αναμενόμενα, με την ιλύ από την εγκατάσταση της Ψυτάλλειας να είναι πιο δύσκολα βιοδιασπάσιμη από εκείνη του Naestved και να οδηγεί σε μειωμένη παραγωγή μεθανίου.

Για το συνεχές σύστημα εν γένει μπορούμε να πούμε πως λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης των VFA και ειδικότερα του οξικού οξέος (το οποίο στην περίπτωση των προεπεξεργασμένων N3 και Ψ4 κυμαίνεται κοντά στα 0.5mM) φαίνεται πως οι χωνευτές θα μπορούσαν να λειτουργήσουν με μεγαλύτερη φόρτιση. Ειδικότερα

στην περίπτωση της ιλύος από την εγκατάσταση της Ψυτάλλειας, όπου τόσο η φόρτιση στην πειραματική διάταξη όσο και η μέση ετήσια φόρτιση στην πλήρη κλίμακα κυμαίνεται κοντά στα $1.6 \text{ kgVS/m}^3/\text{d}$, το γεγονός πως θα ήταν δυνατή η λειτουργία των χωνευτών υπό μεγαλύτερη φόρτιση έχει ιδιαίτερη σημασία, εφόσον η εγκατάσταση χαρακτηρίζεται και από προβλήματα υπερφόρτισης των χωνευτών.

American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF), 2005. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 21st ed. Washington, DC.

Anon., 1999. *Biological Wastewater Treatment*. New York, USA: Marcel Dekker, Inc. pp.599-671.

Anon., 2011. *Bamberg WWTP, Germany*. [Online] Available at: http://www.ultrawaves.co.uk/case_studies/case_study_bamberg.htm.

Anon., 2011. *Plant locations - cambi.no*. [Online] Available at: <http://www.cambi.no/wip4/location.epl?cat=10650>.

Anon., 2012. *Sludge Reduction: Technologies Integrated in the Sludge Handling Units*. [Online] Available at: <http://www.iwawaterwiki.org/xwiki/bin/view/Articles/MainTechnologiesTheReductionofSludgeProduction#HUIltrasonicdisintegration>.

Bitton, G., 1994. Anaerobic Digestion of Wastewater and Sludge. In *Wastewater Microbiology*. Wiley-Liss Inc. pp.229-45.

Carrere, H. et al., 2010. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials*.

Chernicharo, C.A.d.L., 2007. Biological Wastewater Treatment Series. In *Anaerobic Reactors*. London: IWA Publishing.

Fjorside, C., 2001. An operating tale from Næstved Sewage Treatment Plant. In *Municipal Wastewater Treatment Nordic Conference*. Copenhagen, 2001.

Fu, Z. & Holtzaple, M.T., 2010. Anaerobic Mixed-Culture Fermentation of Aqueous Ammonia-Treated Sugarcane Bagasse in Consolidated Bioprocessing. *Biotechnology and Bioengineering*.

I. Angelidaki, M.A.D.B.L.B.J.L.C.A.J.G.S.K.P.J.a.J.B.v.L., 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science & Technology*, pp.927-34.

Kang, K.E., Jeong, T.G., Sunwoo, C. & Park, D.-H., 2011. Pretreatment of rapeseed straw by soaking in aqueous ammonia. 15 September.

Kim, T.H., Taylor, F. & Hicks, K.B., 2008. Bioethanol production from barley hull using SAA (soaking in aqueous ammonia) pretreatment. *Bioresource Technology*.

Neyens, E. & Baeyens, J., 2003. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *Journal of Hazardous Materials*.

Ostrem, K., 2004. *Greening Waste: Anaerobic Digestion for Treating the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes*. Department of Earth and Environmental Engineering, Fu foundation of School of Engineering and Applied Science, Columbia University.

Panter, K. et al., 2006. THyPAD - From pilot to full scale at Hamar WWTP. *WEFTEC*.

Yadvica et al., 2004. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques - a review. *Bioresource technology*, 1 October.