



**ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ**

**Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών –
Τμήμα Μηχανολογίας**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΕΤΡΗΣΗ ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΜΕΘΑΝΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΣΕ
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΧΩΡΙΣ Η ΜΕ ΠΡΟ-
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ**

Φοιτητής

Παναγιώτης Τζαγκαράκης

Επιβλέπων

Μανιός Θρασύβουλος

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία με τίτλο «Μέτρηση Βιοχημικά Μεθανογόνου Δυναμικού σε οργανικά υπολείμματα χωρίς ή με προεπεξεργασία» πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια πτυχιακής εργασίας της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών του τμήματος Μηχανολογίας. Οι αναλύσεις διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Διαχείρισης και Επεξεργασίας Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών Αποβλήτων της Σχολής Τεχνολογίας Γεωπονίας του ΤΕΙ Κρήτης.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Θρασύβουλο Μανιό, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Τεχνολογίας Γεωπονίας του ΤΕΙ Κρήτης, υπεύθυνο του Εργαστηρίου Διαχείρισης και Επεξεργασίας Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών Αποβλήτων, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την εκπλήρωση της παρούσας εργασίας.

Στην συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Διαχείρισης και Επεξεργασίας Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών Αποβλήτων, του Τμήματος Τεχνολογίας Γεωπονίας για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και για την καθοδήγηση τους κατά την διεξαγωγή των πειραματικών διεργασιών. Συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Φουντουλάκη Μιχάλη, για την καθοδήγηση του σε θέματα χημικών αναλύσεων, την Μαραγκάκη Αγγελική για την συνεχή καθοδήγησή της κατά την διάρκεια της συνεργασίας μας τον κ. Σαμπαθιανάκη Γιάννη για την συμβολή του στην εύρεση των οργανικών υλικών, τον Δασκαλάκη Γιώργο και Μαρκάκη Νίκο, εργαστηριακούς συνεργάτες, όπου κάθε στιγμή ήταν δίπλα μου για την ορθή χρήση του εργαστηριακού εξοπλισμού.



**αφιερώνεται
στην οικογένεια μου
και στους φίλους μου**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το βιοαέριο αποτελεί μια από τις πλέον διαδεδομένες ΑΠΕ στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ωστόσο στην Ελλάδα δεν παρουσιάζει προς το παρόν αντίστοιχη πρόοδο. Την ίδια στιγμή όμως, σε όλες τις μεγάλες πόλεις έχουν εγκατασταθεί στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων συστήματα παραγωγής βιοαερίου, τα οποία λειτουργούν στοχεύοντας κυρίως στην επεξεργασία της λάσπης του βιολογικού καθαρισμού (ΛΒΚ) και όχι στη βέλτιστη παραγωγή βιοαερίου.

Οι ήδη εγκαταστημένες και εν λειτουργία μονάδες θα μπορούσαν με την προσθήκη και άλλων τύπων αποβλήτων να αυξήσουν δραματικά την παραγωγή τους σε βιοαέριο, αποδίδοντας έτσι σημαντικές ποσότητες ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. Με τον τρόπο αυτό ταυτόχρονα επιτυγχάνεται η παραγωγή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας και η επεξεργασία των αποβλήτων, χωρίς να απαιτούνται επιπρόσθετες εγκαταστάσεις με ότι συνεπάγεται αυτό.

Η αναερόβια συγχώνευση/συνεπεξεργασία κατάλληλα επιλεγμένων αποβλήτων παρουσιάζει εξαιρετικό επιστημονικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, καθώς, όπως έχει αποδειχθεί, το προερχόμενο από διαφορετικές πηγές μίγμα οργανικού φορτίου επιτρέπει τα συνεργατικά αποτελέσματα στον μεταβολισμό των αναερόβιων βακτηρίων, στην ενεργειακή απόδοση, στην επεξεργασία των εναπομεινάντων στερεών και συμβάλει στην μείωση του κόστους, καθώς στην πλειονότητα των περιπτώσεων αυξάνει την απόδοση σε βιοαέριο.

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι να γίνει μια συστηματική μελέτη της δυνατότητας παραγωγής βιοαερίου από διάφορα οργανικά υπολείμματα και να μετρηθεί το βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	v
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	8
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	11
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ.....	11
2.1 Εισαγωγή	11
2.2 Οργανικό κλάσμα αστικών αποβλήτων.....	11
2.3 Γλυκερίνη.....	12
2.4 Υπολείμματα Καφέ και Υπολείμματα βιομηχανίας χυμών (Πορτοκαλόφλουδες)	13
2.5 Φύκια	15
2.6 Απόβλητα κτηνοτροφικών μονάδων (κοπριές)	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	18
ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	18
3.1 Εισαγωγή	18
3.2 Μικροβιολογία Αναερόβιας Επεξεργασίας	19
3.2.1 Μικροβιολογία της μη μεθανογόνου φάσης.....	21
3.2.2 Μικροβιολογία της μεθανογόνου φάσης.....	23

3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση	24
3.3.1 Θερμοκρασία	25
3.3.2 pH.....	25
3.3.3 Αλκαλικότητα	26
3.3.4.Θρεπτικά	27
3.3.5 Τοξικές ουσίες	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	30
ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	30
4.1 Εισαγωγή	30
4.2 Μέτρηση pH	30
4.3 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD).....	33
4.4 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών.....	33
4.5 Προσδιορισμός αζώτου κατά kjeldahl.....	35
4.6 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	38
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	38
5.1 Εισαγωγή	38
5.2 Μελέτη βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	42
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	42
6.1 Εισαγωγή	42

6.2	Αποτελέσματα Φυσικοχημικών αναλύσεων υλικών	42
6.2.1	pH.....	42
6.2.2	Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά	43
6.2.3	Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD).....	46
6.2.4	Άζωτο κατά kjeldahl	47
6.2.5	Ολικός Οργανικός Άνθρακας TOC	48
6.3	Προσδιορισμός της απόδοσης σε βιοαέριο.....	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7		56
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....		56
7.1	Σχολιασμός φυσικοχημικών αναλύσεων	56
7.2	Σχολιασμός παραγωγής βιοαερίου	57
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το βιοαέριο αποτελεί μια από τις πλέον διαδεδομένες ΑΠΕ στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ωστόσο στην Ελλάδα δεν παρουσιάζει προς το παρόν αντίστοιχη πρόοδο. Την ίδια στιγμή όμως, σε όλες τις μεγάλες πόλεις έχουν εγκατασταθεί στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων συστήματα παραγωγής βιοαερίου, τα οποία λειτουργούν στοχεύοντας κυρίως στην επεξεργασία της λάσπης του βιολογικού καθαρισμού (ΛΒΚ) και όχι στη βέλτιστη παραγωγή βιοαερίου.

Οι ήδη εγκαταστημένες και εν λειτουργία μονάδες θα μπορούσαν με την προσθήκη και άλλων τύπων αποβλήτων να αυξήσουν δραματικά την παραγωγή τους σε βιοαέριο, αποδίδοντας έτσι σημαντικές ποσότητες ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. Με τον τρόπο αυτό ταυτόχρονα επιτυγχάνεται η παραγωγή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας και η επεξεργασία των αποβλήτων, χωρίς να απαιτούνται επιπρόσθετες εγκαταστάσεις με ότι συνεπάγεται αυτό.

Η αναερόβια συγχώνευση/συνεπεξεργασία κατάλληλα επιλεγμένων αποβλήτων παρουσιάζει εξαιρετικό επιστημονικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, καθώς, όπως έχει αποδειχθεί, το προερχόμενο από διαφορετικές πηγές μίγμα οργανικού φορτίου επιτρέπει τα συνεργατικά αποτελέσματα στον μεταβολισμό των αναερόβιων βακτηρίων, στην ενεργειακή απόδοση, στην επεξεργασία των εναπομεινάντων στερεών και συμβάλει στην μείωση του κόστους, καθώς στην πλειονότητα των περιπτώσεων αυξάνει την απόδοση σε βιοαέριο.

Οι περισσότερες αστικές και ημιαστικές περιοχές της χώρας μας παράγουν περίπου τα ίδια προϊόντα και κατά συνέπεια έχουν να αντιμετωπίσουν περίπου τα ίδια απόβλητα. Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει για τις σημαντικότερες αγροτοβιομηχανικές μονάδες που συναντά κανείς στην ελληνική περιφέρεια, όπως τα ελαιοτριβεία και τα τυροκομεία. Τα απόβλητα αυτά τα οποία έχουν πολύ υψηλό οργανικό φορτίο, θα

μπορούσαν να αξιοποιηθούν στους ήδη εγκατεστημένους και εν λειτουργία αναερόβιους αντιδραστήρες που υπάρχουν στις μονάδες βιολογικού καθαρισμού λυμάτων και οι οποίοι παράγουν σημαντικές ποσότητες βιοαερίου. Τέτοια απόβλητα είναι:

- Τα αστικά οργανικά υπολείμματα,
- Η γλυκερίνη που παράγεται στις μονάδες παραγωγής βιοντίζελ,
- Απόβλητα κτηνοτροφικών μονάδων,
- Υπολείμματα βιομηχανίας χυμών (πχ. Πορτοκαλόφλουδες) και υπολείμματα καφέ,
- Φύκια.

Για να φτάσουμε σε ασφαλή συμπεράσματα στην συγκεκριμένη εργασία εξετάζονται τα εξής:

- Φυσικοχημική ανάλυση των οργανικών υπολειμμάτων (πχ. COD, TS, VS, pH κα.)
- Προσδιορισμός βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού των αποβλήτων

Στην εργασία αυτή θα επιχειρηθεί να γίνει μια συστηματική μελέτη της δυνατότητας παραγωγής βιοαερίου από διάφορα οργανικά υπολείμματα και να μετρηθεί το βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό τους.

Συγκεκριμένα διεξάγονται φυσικοχημικές αναλύσεις σε:

- Οργανικό κλάσμα αστικών απορριμμάτων,
- Απόβλητα κτηνοτροφικών μονάδων,
- Γλυκερίνη,
- Πορτοκαλόφλουδες,
- Φύκια,

- Υπολείμματα καφέ,
- Αστική ιλύ βιολογικού Ηρακλείου και
- Αναερόβια λάσπη από τον βιολογικό Ηρακλείου.

Ενώ μετράτε το βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό σε:

- Πορτοκαλόφλουδες
- Φύκια
- Υπολείμματα Καφέ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ

2.1 Εισαγωγή

Ένα από τα πλέον δύσκολα προβλήματα της χώρας μας και των χωρών της νότιας Ευρώπης είναι η διαχείριση και αξιοποίηση των παραπροϊόντων, υπολειμμάτων και αποβλήτων αγροτοβιομηχανικών και αγροτοκτηνοτροφικών.

Μελετάται η αύξηση της απόδοσης των αναερόβιων αντιδραστήρων με την αξιοποίηση αγροτο-κτηνοτροφικών και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Για κάθε είδος αποβλήτων αναλύονται

Στο παρόν κεφάλαιο αναλύονται τα οργανικά υπολείμματα τα οποία εξετάζονται στην συγκεκριμένα εργασία.

2.2 Οργανικό κλάσμα αστικών αποβλήτων

Από τον καιρό των πρώτων οργανωμένων κοινωνιών τα παραπροϊόντα των δραστηριοτήτων του ανθρώπου αποτέλεσαν σημαντικό πρόβλημα. Στη σημερινή εποχή που οι δραστηριότητες αυτές γίνονται ολοένα και πιο σύνθετες η παραγωγή αυτών των παραπροϊόντων, των απορριμμάτων δηλαδή, αυξάνεται συνεχώς μεγεθύνοντας και τα απορρέοντα προβλήματα. Κάθε χρόνο από την ανθρώπινη δραστηριότητα δημιουργούνται εκατομμύρια τόνοι οικιακών απορριμμάτων που κυμαίνονται ανάλογα με τη χώρα, από 260 έως 725 kg το χρόνο για κάθε άτομο (άνδρα, γυναίκα ή παιδί).

Αστικά οργανικά απορρίμματα είναι τα ζωικής και κυρίως φυτικής προέλευσης «σκουπίδια», τα οποία παράγονται στην κουζίνα, στους κήπους, σε εμπορικά υποστατικά ή άλλους τύπους αστικών υποστατικών και σε δημόσιους χώρους, τα οποία

είναι εξ' ολοκλήρου βιοαποικοδομήσιμα. Τα υπολείμματα φαγητών, είναι απορρίμματα τα οποία είναι σε θέση να υποστούν αναερόβια ή αερόβια αποσύνθεση.

Παρακάτω παρουσιάζεται το επεξεργασμένο δείγμα αστικών αποβλήτων. Ουσιαστικά το παρόν δείγμα έχει δεχθεί πολτοποίηση ώστε να ληφθεί έν αιμογενές υλικό.



Εικόνα 2.1: Επεξεργασμένο δείγμα αστικών αποβλήτων.

2.3 Γλυκερίνη

Η γλυκερίνη είναι μια τρισθενής αλκοόλη η οποία απαντάται στη φύση σε όλα τα ζωικά και φυτικά λίπη στη μορφή γλυκεριδίων. Όταν αυτά τα λίπη υποστούν μετεστεροποίηση με την προσθήκη αλκοόλης (συνήθως μεθανόλη) για τον σχηματισμό βιοντίζελ, η γλυκερίνη ανακτάται στην αρχική της μορφή ως παραπροϊόν της αντίδρασης.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείτε παγκοσμίως μια αλματώδη αύξηση στην σύνθεση βιοντίζελ. Στην Ευρώπη για παράδειγμα, η ετήσια παραγωγή του συγκεκριμένου βιοκαυσίμου, από 1.065.000 τόνους το 2002 ανήλθε στους 3.184.000 τόνους το 2005 και στους 6.069.000 τόνους το 2006 (European Biodiesel Board, 2006). Αποτέλεσμα αυτής της αύξησης είναι να συσσωρεύονται σημαντικές ποσότητες

γλυκερίνης που όπως αναφέρθηκε είναι το κύριο παραπροϊόν της παραγωγής βιοντίζελ. Υπολογίζεται ότι κάθε 9 kg βιοκαυσίμου που παράγεται δημιουργείται 1 kg γλυκερίνης (Dasari et al. 2005).

Το παρόν δείγμα είναι παραπροϊόν παραγωγής βιοντίζελ το οποίο παράχθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης και Επεξεργασίας Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών Αποβλήτων για ερευνητικούς σκοπούς.



Εικόνα 2.2: Δείγμα γλυκερίνης.

2.4 Υπολείμματα Καφέ και Υπολείμματα βιομηχανίας χυμών (Πορτοκαλόφλουδες)

Σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Γεωργίας το σύνολο της παραγωγής εσπεριδοειδών στην Ελλάδα κάθε χρόνο, είναι περί τους 1.000.000 τόνους, από τους οποίους περίπου μόνο το 1/3 επεξεργάζονται προς χυμοποίηση από 18 συνολικά μονάδες από τις οποίες οι 11 βρίσκονται στην Πελοπόννησο. Από αυτές τις ποσότητες το 80% αφορούν πορτοκάλια, το 12.4% λεμόνια, το 6.2% μανταρίνια και περίπου 1% grape fruit.

Τα εργοστάσια θέλουν να δίνουν αυτούσια τα στερεά απόβλητα στους κτηνοτρόφους για ζωοτροφή σχεδόν δωρεάν, διότι τους δημιουργούν προβλήματα διάθεσης και ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Μια προτεινόμενη μεθοδολογία διαχείρισης των στερεών αποβλήτων εσπεριδοειδών είναι η αναερόβιος ζύμωση.

Ο καφές είναι ένα από τα μεγαλύτερα γεωργικά προϊόντα που χρησιμοποιείται κυρίως για ροφήματα. Σύμφωνα με το Τμήμα Γεωργίας των Η.Π.Α. η παγκόσμια παραγωγή καφέ είναι 7,35 δισεκατομμύρια kg ανά έτος.

Τα στερεά απόβλητα του καφέ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λίπασμα, ως πρώτη ύλη για παραγωγή αιθανόλης και ως pellets καυσίμων αλλά και στην αναερόβια ζύμωση.

Το δείγμα πορτοκαλόφλουδων δέχθηκε για τις αναλύσεις πολτοποίηση ώστε το υπό εξέταση υλικό να είναι ομογενές.



Εικόνα 2.3: Δείγμα καφέ.



Εικόνα 2.4: Δείγμα πορτοκαλόφλουδων.

2.5 Φύκια

Μέσω της αναερόβιας χώνευσης είναι δυνατή η επεξεργασία σχεδόν κάθε οργανικής ύλης, π.χ. βιοδιασπώμενα απορρίμματα, όπως απορρίμματα χαρτιού, κομμένα χόρτα, αποφάγια, αστικά λύματα, ζωικά απόβλητα και μακροάλγη (θαλάσσια φύκια). Ένα πλεονέκτημα που έχει η χρήση της θαλάσσιας άλγης ως πρώτης ύλης έναντι των χερσαίων φυτών είναι ότι δεν υπάρχει αντικατάσταση των εδωδιμων καλλιεργειών με καλλιέργειες βιοκαυσίμων αφού η θαλάσσια άλγη δεν χρειάζεται ούτε γη ούτε και γλυκό νερό.

Τα φύκη διαφοροποιούνται από τους μύκητες και τα πρωτόζωα κυρίως ως προς την ικανότητα που έχουν να φωτοσυνθέτουν. Τα φύκη ποικίλουν από μονοκύτταρους μικροοργανισμούς μέχρι μεγάλα επιμήκη πολυκύτταρικά συσσωματώματα τα οποία έχουν μήκος έως και 30m. Τα κύτταρα από τα οποία αποτελούνται αυτά τα συσσωματώματα διατηρούνται ανεξάρτητα και αυτό το γεγονός τα διαφοροποιεί από τα φυτά που είναι κι αυτά φωτοσυνθετικοί οργανισμοί.

Συστήματα επεξεργασίας λυμάτων όπου παρατηρείται και παρουσία φυκών είναι τα σταλαγματικά φίλτρα και οι λίμνες οξείδωσης. Η κατάταξη των φυκών βασίζεται κυρίως στον τύπο της χλωροφύλλης που φέρουν, στη δομή του κυττάρου τους και στο είδος του οργανικού υλικού που αποταμιεύεται. Έτσι διακρίνουμε τα

χλωρόφυτα, τα χρυσόφυτα, τα πυρρόφυτα, τα ροδόφυτα, τα φαιόφυτα και τα ευγλενόφυτα. Τα είδη των φυκών που παρουσιάζουν ενδιαφέρον σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι τα χλωρόφυτα, τα χρυσόφυτα και τα ευγλενόφυτα.



Εικόνα 2.5: Δείγμα Φυκιών.

2.6 Απόβλητα κτηνοτροφικών μονάδων (κοπριάς)

Η ενεργειακή αξιοποίηση της κοπριάς έχει θετικά και αρνητικά σχόλια. Μπορεί να φαίνεται σαν μία ωφέλιμη μέθοδος όπου θα συμβάλλει στη μείωση των ποσοτήτων της κοπριάς παγκοσμίως. Όμως σε κάθε χώρα διαφέρει ο τρόπος ενεργειακής αξιοποίησης της κοπριάς λόγω των διαφορετικών παραγωγικών συνθηκών που επικρατούν. Αυτές οι παραγωγικές συνθήκες είναι η σύνθεση της κοπριάς, η νομοθεσία, τα συνθετικά καύσιμα, οι εκπομπές, και οι τεχνικές προκλήσεις.

Το βιοαέριο που βασίζεται στη κοπριά είναι μία ακόμη νέα τεχνολογία που διαδίδεται σε ολόκληρο τον κόσμο λόγω των υποχρεώσεων της προστασίας του περιβάλλοντος από τις εκπομπές αερίων, για να ξαναχρησιμοποιηθούν τα υλικά, και

για τη παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας. Το βιοαέριο περιέχει μεγάλες ποσότητες μεθανίου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ανανεώσιμη πηγή ενέργειας με ποικίλες μεθόδους. Επίσης, η υπολειμματική ύλη, δηλαδή το υπόλειμμα που περίσσεψε, συμπεριλαμβάνει όλα τα ιχνοστοιχεία του πρώτου αρχικού υλικού, δίνοντας τη δυνατότητα για ανακύκλωση. Η τεχνολογία του βιοαερίου αποτελεί πλέον τη πιο βιώσιμη μέθοδο για την ενεργειακή αξιοποίηση της κοπριάς, διότι την ίδια στιγμή και ανακυκλώνονται τα ιχνοστοιχεία και ελαχιστοποιούνται οι εκπομπές.



Εικόνα 2.6: Δείγμα κοπριάς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

3.1 Εισαγωγή

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης η οποία λαμβάνει χώρα και στη φύση μπορεί να προσδιοριστεί ως η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανικό υλικό, απουσία οξυγόνου, μετατρέπεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα (Toerien and Hattingh, 1969).

Ιστορικά η ύπαρξη αυτών των αερίων ήταν γνώστη από την αρχαιότητα, ωστόσο η παρατήρηση του Alessandro Volta (1776) ότι σε ιζήματα σε βαλτώδεις περιοχές παράγεται ένα εύφλεκτο αέριο οδήγησε την επιστημονική κοινότητα στην μελέτη της βιολογικής παραγωγής του μεθανίου.

Ένα αιώνα νωρίτερα ο Leeuwenhoek (1680) ήταν ο πρώτος επιστήμονας που παρατήρησε αναερόβιους μικροοργανισμούς. Ωστόσο, την εποχή εκείνη δεν ήταν ακόμη κατανοητή η ανακάλυψη του αυτή. Έτσι έπρεπε να περάσουν περίπου 200 χρόνια για να πιστοποιηθεί η ύπαρξη αναερόβιων βακτηρίων από Louis Pasteur (1862). Το 1913 ο Beijerinck επανέλαβε με ακρίβεια τα πειράματα του Leeuwenhoek και ταυτοποίησε το αναερόβιο μικροοργανισμό *Clostridium butyricum*.

Σήμερα, η αναερόβια επεξεργασία με ταυτόχρονη παραγωγή μεθανίου είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την σταθεροποίηση της παραγόμενης λάσπης στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, ενώ χρησιμοποιείται ακόμη για την επεξεργασία στερεών απορριμμάτων και αστικών λυμάτων (Metcalf and Eddy, 1991, Gunaseelan, 1977, Van Starkenburg, 1997).

Από τις αρχές του προηγούμενου αιώνα μέχρι τώρα έχουν δημοσιευθεί πολλές εργασίες για την λειτουργία αναερόβιων αντιδραστήρων. Ωστόσο, υπήρχαν δυσκολίες

στην σύγκριση των αποτελεσμάτων, λόγω του μεγάλου πλήθους υποστρωμάτων και μικροοργανισμών που λαμβάνουν μέρος στη συνολική διεργασία. Γι' αυτό το λόγο τα τελευταία χρόνια καταβλήθηκαν σημαντικές προσπάθειες για να συνδεθούν η μικροβιολογία και η βιοχημεία της αναερόβιας χώνευσης και οι θεωρητικές και πρακτικές παρατηρήσεις των αναερόβιων βιοαντιδραστήρων.

Στο κεφάλαιο αυτό σημειώνονται οι κύριες αναφορές για την μικροβιολογία και την βιοχημεία της αναερόβιας επεξεργασίας καθώς και η σημερινή τεχνολογία για την λειτουργία αναερόβιων αντιδραστήρων.

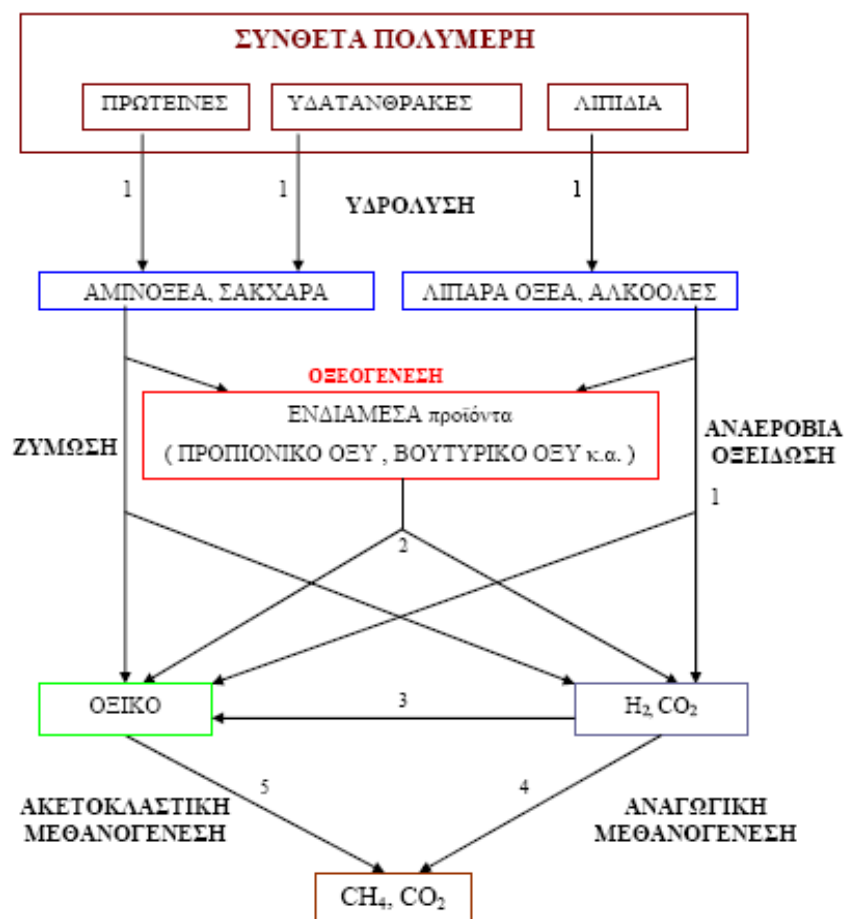
3.2 Μικροβιολογία Αναερόβιας Επεξεργασίας

Η αναερόβια βιοαποδόμηση του σύνθετου οργανικού υλικού περιγράφεται ως μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων με οριζόντιες και παράλληλες αντιδράσεις (Σχήμα 3.1) (Pavlostathis and Giraldo-Gomez,1991). Αρχικά σύνθετες πολυμερικές ενώσεις όπως είναι οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λίπη υδρολύονται από εξωτερικά ενζυμα σε διαλυτά προϊόντα μικρότερου μεγέθους έτσι ώστε να μπορούν να εισχωρήσουν διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης στο εσωτερικό του κυττάρου. Αυτές οι σχετικά απλές διαλυτές ενώσεις ζυμώνονται ή οξειδώνονται αναερόβια σε πτητικά λιπαρά οξέα, αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και αμμωνία. Τα πτητικά λιπαρά οξέα μετατρέπονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος, παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, είτε από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από το υδρογόνο είτε από το οξικό.

Η συνολική διαδικασία της μετατροπής του σύνθετου οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να υποδιαιρεθεί σε 7 στάδια ανάλογα με το σχήμα 3.1 (Pavlostathis and Giraldo-Gomez,1991):

1. Υδρόλυση του σύνθετου οργανικού υλικού,
2. Ζύμωση των αμινοξέων και των σακχάρων,
3. Αναερόβια οξείδωση των μεγάλων μήκους λιπαρών οξέων και αλκοολών,
4. Αναερόβια οξείδωση των ενδιάμεσων προϊόντων,

5. Παραγωγή οξικού από διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο,
6. Μετατροπή του οξικού σε μεθάνιο,
7. Παραγωγή μεθανίου με αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από υδρογόνο,



Σχήμα 3.1: Μετατροπή του οργανικού υλικού προς μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991).

Οι κύριες ομάδες βακτηρίων που παίρνουν μέρος σε αυτές τις αντιδράσεις χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- (1) βακτήρια ζύμωσης,
- (2) οξικογόνα βακτήρια που παράγουν υδρογόνο,
- (3) οξικογόνα βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο
- (4) μεθανογόνα βακτήρια που ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα

(5) ακετοκλαστικά μεθανογόνα βακτήρια.

Ένα γενικό κριτήριο κατάταξης των μικροοργανισμών είναι η σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζεται η κατάταξη των μικροοργανισμών ανάλογα με την ικανότητα τους να χρησιμοποιούν – και με ποιο τρόπο – το οξυγόνο.

Πίνακας 3.1: Κατάταξη των μικροοργανισμών με κριτήριο σχέση της κυτταρικής λειτουργίας με το οξυγόνο (Αγγελής, 2000)

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

Γενικά στην αναερόβια χώνευση μπορούμε να πούμε ότι σε πρώτο στάδιο ένα ετερογενές σύμπλεγμα μικροοργανισμών μετατρέπει τις πρωτεΐνες, τους υδατάνθρακες και τα λίπη, κυρίως σε λιπαρά οξέα και σε ένα δεύτερο στάδιο, τα τελικά προϊόντα του μεταβολισμού των μικροοργανισμών του πρώτου σταδίου μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από μία ξεχωριστή φυσιολογικά ομάδα αυστηρώς αναερόβιων βακτηρίων που ονομάζονται μεθανογόνα βακτήρια (Toerien and Hattingh, 1969). Στη συνέχεια μελετώνται ξεχωριστά οι δύο αυτές κύριες ομάδες μικροοργανισμών που συμβάλλουν στην αναερόβια επεξεργασία.

3.2.1 Μικροβιολογία της μη μεθανογόνου φάσης

Έχει διαπιστωθεί η παρουσία διάφορων ομάδων μικροοργανισμών στο στάδιο της μη μεθανογόνου φάσης της αναερόβιας χώνευσης όπως είναι τα βακτήρια,

πρωτόζωα και οι μύκητες ενώ έχουν απομονωθεί πολλά είδη των μικροοργανισμών αυτών. Η ύπαρξη, ο αριθμός, ο τύπος και το είδος των μικροοργανισμών αυτών κάτω από αναερόβιες συνθήκες εξαρτάται από τα ποιοτικά και τα ποσοτικά χαρακτηριστικά των προς επεξεργασία αποβλήτων.

Η κύρια κατηγορία μικροοργανισμών που απαντώνται στους αναερόβιους αντιδραστήρες είναι τα βακτήρια. Στη μη μεθανογόνο φάση υπάρχουν είτε προαιρετικά αναερόβια είτε υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια. Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται διάφορα είδη μη μεθανογόνων βακτηρίων που έχουν καταγραφεί στην αναερόβια χώνευση. Όσον αφορά την υδρόλυση του σύνθετου οργανικού υλικού λαμβάνουν μέρος διάφορα βακτήρια όπως είναι τα κυτταρινολυτικά βακτήρια που παράγουν κυρίως οξικό και προπιονικό οξύ, τα ημικυτταρινολυτικά βακτήρια που παίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή αμμωνίας κατά την διάσπαση των αμινοξέων, τα αμυλολυτικά βακτήρια, τα πρωτεϊνολυτικά βακτήρια και τα λιπολυτικά βακτήρια. Έχει βρεθεί ότι τα υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια παίζουν σημαντικό ρόλο στην υδρολυτική ενεργότητα του χωνευτήρα, ιδιαίτερα όταν επεξεργάζονται αστικά λύματα. Σε παρόμοια συμπεράσματα έφτασαν και οι Toerien et al. (1967) υποστηρίζοντας ότι τα υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια είναι η κύρια ομάδα μικροοργανισμών για την παραγωγή οξέων, σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες που θεωρούσαν τα προαιρετικά αναερόβια βακτήρια ως τα σημαντικότερα για την παραγωγή οξέων.

Πίνακας 3.2: Μη μεθανογόνα βακτήρια που έχει διαπιστωθεί η παρουσία τους στην αναερόβια χώνευση

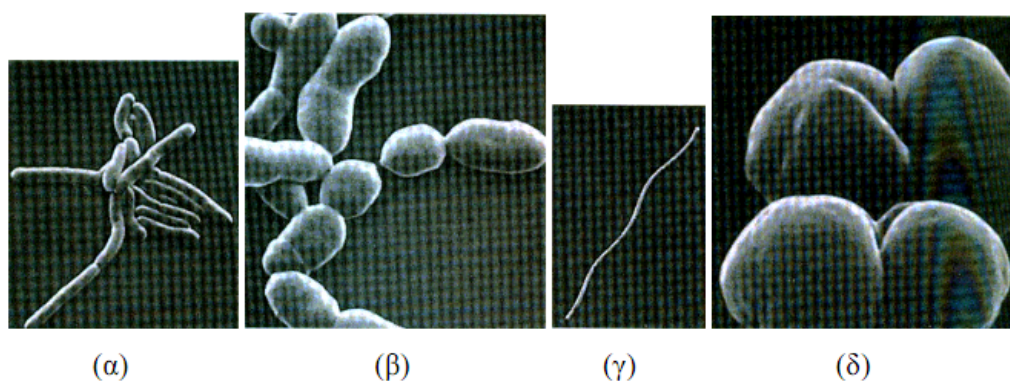
Γένος	Είδος	Αναφορά
Aerobacter	A. Aerogenes	Toerien (1967a)
Aeromonas	Aeromonas sp.	Kotze et al. (1968)
Alcaligenes	A. boykerii	Toerien (1967b)
Bacillus	B. cereus	Hattingh et al. (1967)
Bacteroides	Bacteroides sp.	Post et al (1967)
Clostridium	C. aminovalericum	Hardman and Stadman (1960)
Escherichia	E. coli	McCarty et al. (1962)
Leptospira	L. biflexa	Toerien (1967b)

Micrococcus	M. candidus	Toerien (1967a)
Neisseria	N. catarrhalis	McCarty et al. (1962)
Pseudomonas	P. denitrificans	Burbank et al. (1966)
Sarcina	S. lutea	Burbank et al (1966)
Streptococcus	S. diploides	Buck et al. (1953)
Streptomyces	S. bikiniensis	Toerien (1967a)

3.2.2 Μικροβιολογία της μεθανογόνου φάσης

Η παραγωγή μεθανίου είναι το βασικό χαρακτηριστικό των μεθανογόνων μικροοργανισμών και αποτελεί το κύριο καταβολικό προϊόν τους. Φυλογενετικά οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί ανήκουν στα αρχαιοβακτήρια που διαφέρουν από τα κοινά βακτήρια σε ορισμένα χαρακτηριστικά, όπως είναι η θέση των λιπιδίων στην κυτταρική μεμβράνη, η έλλειψη πεπτιδογλυκάνης, διαφορές στην αλληλουχία του RNA κ.α (Ferry, 1993).

Έχει βρεθεί μια μεγάλη ποικιλία μεθανογόνων μικροοργανισμών που διαφέρουν σε μέγεθος και σχήμα (Εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1: Κύτταρα μεθανογόνων αρχαιοβακτηρίων που δείχνουν την μορφολογική ποικιλία των μικροοργανισμών αυτών α) *Methanobrevibacter ruminantium* (διάμετρος κυττάρου 0.7 μm) β) *Methanobacterium AZ* (διάμετρος κατάρρου 1μm) γ) *Methanospirillum hungatti* (διάμετρος κυττάρου 0.4μm) δ) *Methanosarcina barkeri* (διάμετρος κυττάρου 1.7μm).

Υπάρχουν τρεις διαφορετικές ομάδες υποστρωμάτων που μπορούν να καταναλώσουν οι οργανισμοί αυτοί παράγοντας ενέργεια για τις λειτουργίες του

κυττάρου α)τύπου διοξειδίου του άνθρακα β) μεθυλομάδες γ) οξικό. Στον πίνακα 3.3 παρουσιάζονται οι κυριότερες αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου.

Πίνακας 3.3: Κυριότερες αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου

Υπόστρωμα	Αντιδράσεις προϊόντα	ΔG^0 (KJ)
Τύπου CO ₂ →		
CO ₂ + 4H ₂ →	CH ₄ +2H ₂ O	-131
4HCOOH + 4H ⁺ →	CH ₄ +3CO ₂ +2H ₂ O	-145
4CO + 2H ₂ O →	CH ₄ +3CO ₂	-210
Μεθυλομάδες		
4CH ₃ OH →	3CH ₄ +CO ₂ +2H ₂ O	-319
4CH ₃ NH ₃ Cl + 2H ₂ O →	3CH ₄ +CO ₂ +4NH ₄ Cl	-230
Οξικό		
CH ₃ COO ⁻ + H ₂ O →	CH ₄ +3CO ₂ +2H ₂ O	-31

Όλοι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν NH₄⁺ ως πηγή αζώτου ενώ σε όλα τα είδη είναι απολύτως απαραίτητο το νικέλιο, ο σίδηρος και το κοβάλτιο ως ιχνοστοιχεία. Επίσης έχει βρεθεί ένας σημαντικός αριθμός συνενζύμων που είναι μοναδικά και τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στη λειτουργία των μικροοργανισμών αυτών.

3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Εκτός από τα απαραίτητα υποστρώματα και τους κατάλληλους μικροβιακούς πληθυσμούς υπάρχουν και ορισμένοι περιβαλλοντικοί παράγοντες, όπως είναι η θερμοκρασία, το pH, η αλκαλικότητα, τα θρεπτικά στοιχεία και οι τοξικές ουσίες που επιδρούν στην διαδικασία παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια επεξεργασία. Ο έλεγχος αυτών των παραγόντων εξασφαλίζει και την σωστή λειτουργία της αναερόβιας επεξεργασίας.

3.3.1 Θερμοκρασία

Η μεθανογένεση είναι μια διαδικασία η οποία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία. Μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν βρεθεί σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιακών περιοχών από 2⁰C σε θαλάσσια ιζήματα μέχρι πάνω από 100⁰C σε γεωθερμικές περιοχές. Γενικά οι ρυθμοί των αντιδράσεων αυξάνονται με την θερμοκρασία μέχρι τους 60⁰C. Για παράδειγμα ο χρόνος διπλασιασμού της παραγόμενης ποσότητας H₂-CO₂ στους 37⁰C για τον *Methanococcus voltae* είναι περίπου 2 ώρες ενώ ο αντίστοιχος χρόνος για τον *Methanococcus thermolithotrophicus* στους 65⁰C είναι 1 ώρα.

Για την λειτουργία των αναερόβιων αντιδραστήρων έχουν βρεθεί δύο βέλτιστες θερμοκρασιακές διαφορές, η μεσόφιλη (35⁰C) και η θερμόφιλη (55⁰C με 60⁰C), ανάμεσα στις οποίες οι ρυθμοί μειώνονται. Η μείωση αυτή θεωρείται ότι οφείλεται στην έλλειψη προσαρμογής των μικροοργανισμών (Macki and Bryant, 1981). Ωστόσο έχει αναφερθεί αναερόβια επεξεργασία λυμάτων σε χωνευτήρες που λειτουργούσαν ακόμη και στους 15⁰C (Zeeman et al, 1988).

Αυτή η θερμοφιλική τάση των μεθανογόνων μικροοργανισμών είναι κοινή σχεδόν για όλα τα αρχαιοβακτήρια. Για να προσαρμοστεί ένας μικροοργανισμός σε υψηλές θερμοκρασίες θα πρέπει να μπορεί να διατηρήσει την δομή και τις λειτουργίες των μακρομορίων του (πρωτεΐνες, νουκλεϊνικά οξέα και λιπίδια) καθώς αυξάνει η θερμοκρασία. Φαίνεται ότι οι μεθανογόνοι έχουν αυτούς τους κατάλληλους μηχανισμούς να διατηρούν σταθερές τις πρωτεΐνες τους. Επίσης, επειδή μόνο τα αρχαιοβακτήρια μπορούν να αναπτυχθούν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 90⁰ C, τα λιπίδια που σχηματίζουν την μεμβράνη θα πρέπει να έχουν ειδικά χαρακτηριστικά για να διατηρήσουν την συνοχή της. Αξιοσημείωτο είναι ότι ενώ οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αντέχουν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, απότομες μεταβολές τις θερμοκρασίας μπορούν να αποβούν μοιραίες για την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

3.3.2 pH

Οι περισσότερες διεργασίες αναερόβιας επεξεργασίας λειτουργούν σε περίπου ουδέτερο pH. Διαφοροποιήσεις από αυτήν την περιοχή παρατηρούνται εξαιτίας της συσσώρευσης όξινων ή βασικών μεταβολικών προϊόντων όπως είναι τα λιπαρά οξέα ή

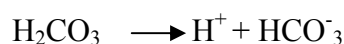
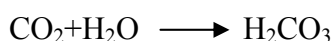
η αμμωνία αντίστοιχα. Η αύξηση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων είναι από τα πιο κοινά προβλήματα των αναερόβιων αντιδραστήρων και συμβαίνει συνήθως όταν οι οξικογόνοι και ή οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν παρεμποδιστεί με αποτέλεσμα τα οξέα να μην καταναλώνονται από αυτούς και να συσσωρεύονται στον χώνευτήρα. Η ευαισθησία στην μείωση του pH είναι μεγαλύτερη για τα μεθανογόνα βακτήρια από ότι στα ζυμωτικά βακτήρια. Κατά συνέπεια ενώ η παραγωγή των οξέων από τους ζυμωτικούς μικροοργανισμούς συνεχίζεται, η μεθανογένεση έχει παρεμποδιστεί αυξάνοντας συνεχώς το πρόβλημα της οξύτητας στον αντιδραστήρα και οδηγώντας τελικά σε αποτυχία τη διεργασία.

Ωστόσο, παραγωγή μεθανίου έστω και σε μικρές ποσότητες μπορεί να συμβεί είτε σε όξινο είτε σε βασικό περιβάλλον υποδηλώνοντας ότι η μεθανογένεση δεν περιορίζεται μόνο στα όρια του ουδετέρου pH. Η *Methanosarcina barkeri* και η *Methanosarcina vacuolata*, δύο μεθανοβακτήρια που καταναλώνουν οξικό, αναπτύσσονται και σε pH~5. Επίσης μεθανογόνοι μικροοργανισμοί σε βαλτώδη τύρφη παράγουν σημαντικές ποσότητες μεθανίου και σε pH~3 ενώ η βέλτιστη τιμή τους είναι σε pH~6. Από την άλλη μεριά, έχει παρατηρηθεί ανάπτυξη μεθανοβακτηρίων σε pH~9.

3.3.3 Αλκαλικότητα

Μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν βρεθεί σε διαφορετικής αλκαλικότητας περιβάλλοντα, από γλυκά μέχρι υπεραλατούχα νερά. Ωστόσο έχει αναφερθεί ότι αλκαλικότητες πάνω από 0.2M Na⁺ παρεμποδίζουν την παραγωγή μεθανίου (Boone, 1991).

Η επαρκής ποσότητα αλκαλικότητας είναι σημαντική για την ρύθμιση του pH. Σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα παράγεται αλκαλικότητα (κατά την διάσπαση των οργανικών υπολειμμάτων) κυρίως σε μορφή διττανθρακικών που βρίσκονται σε ισορροπία με το διοξείδιο του άνθρακα στην αέρια φάση (στο συγκεκριμένο pH). Οι εξισώσεις που αναπαριστούν την ισορροπία αυτή είναι οι εξής



Η συγκέντρωση των ιόντων $[H^+]$ και του pH του συστήματος μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση ισορροπίας:

$$[H^+] = k_1 \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}$$

Στις τιμές pH από 6.6 μέχρι 7.4 και σε τυπική σύσταση διοξειδίου του άνθρακα στην αέρια φάση 30 με 40%, η διττανθρακική αλκαλικότητα κυμαίνεται από 1000mg/l μέχρι 5000mg/l $CaCO_3$. Όταν η συγκέντρωση των πτητικών οξέων είναι μικρή σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα, η ολική αλκαλικότητα είναι σχεδόν ίση με την διττανθρακική αλκαλικότητα (Malina et al, 1991).

3.3.4. Θρεπτικά

Για να πραγματοποιηθεί η διάσπαση των οργανικών μορίων και να παραχθεί μεθάνιο χρειάζεται να υπάρχουν στον αναερόβιο αντιδραστήρα κάποια απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη και τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Γενικά τα επίπεδα στην τροφοδοσία των βασικών θρεπτικών C και N συνήθως εκφράζονται με το λόγο COD/N που πρέπει να κυμαίνεται από 400/7 έως 1000/7 (Henze and Harremoes, 1983). Παρόμοια ο βέλτιστος λόγος N/P είναι 7/1 (Stronach et al, 1986).

Επίσης διάφορα ιχνοστοιχεία είναι απαραίτητα για τη μεθανογένεση όπως είναι ο σίδηρος, το νικέλιο, το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το βάριο, το βολφράμιο, ο μόλυβδος, το σελήνιο και το κοβάλτιο. Τα στοιχεία αυτά συνήθως εμπλέκονται στο ενζυμικό σύστημα των μεθανογόνων και οξικογόνων βακτηρίων. Στις περισσότερες περιπτώσεις αναερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων τα ιχνοστοιχεία που είναι απαραίτητα βρίσκονται σε περίσσεια στην τροφοδοσία (Stronach et al, 1986).

3.3.5 Τοξικές ουσίες

Η διαδικασία παραγωγής μεθανίου μπορεί να προσδιοριστεί από διάφορες ουσίες που είναι τοξικές για την μεθανογένεση όπως είναι το οξυγόνο, η αμμωνία, τα λιπαρά οξέα, τα βαρέα μέταλλα, τα θειούχα και θειικά ιόντα και διάφορες άλλες ξενοβιοτικές ενώσεις.

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

αναπτύσσονται και δεν παράγουν μεθάνιο, ορισμένοι από αυτούς είναι αρκετά ανθεκτικοί στο οξυγόνο. Για παράδειγμα ο *Methanobrevibacter arboriphilus* και ο *Methanobacterium thermoautotrophicum* μπορούν να συντηρηθούν για μερικές ώρες μετά την έκθεση τους στο οξυγόνο, ενώ ο *Methanosarcina barkeri* αντέχει για πάνω από 24 ώρες (Kiener and Leisinger, 1983).

Η αμμωνία επίσης μπορεί να δράσει παρεμποδιστικά στην διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης. Η τιμή της συγκέντρωσης που είναι τοξική στους μικροοργανισμούς εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως είναι το pH και η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων, καθώς και από τον τρόπο που εκτίθεται στα μεθανοβακτήρια, με την ελεύθερη μορφή να θεωρείται γενικά πιο τοξική από την ιονισμένη μορφή (Malina et al, 1991). Η συγκέντρωση αμμωνίας που παρεμποδίζει την παραγωγή μεθανίου είναι μεταξύ 1500 και 3000mg/l ενώ από 4000mg/l και πάνω επέρχεται πλήρης αναστολή της διεργασίας (Stronach et al, 1986). Από την άλλη μεριά, ο μη μεθανογόνος πληθυσμός επηρεάζεται σε συγκεντρώσεις αμμωνίας μεγαλύτερες από 6000mg/l (Cross et al, 1983).

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων παρεμποδίζει την μεθανογένεση. Οι επιπτώσεις που είχαν οι ουσίες αυτές εξαρτώνται συχνά και από άλλες περιβαλλοντικές συνθήκες (pH, αλκαλικότητα) που επικρατούν στον αναερόβιο αντιδραστήρα. Πτητικά οξέα, όπως το οξικό και το βουτυρικό, εμφανίζουν μικρή τοξικότητα όταν το pH είναι ουδέτερο. Αντίθετα το προπιονικό οξύ είναι τοξικό και για τα μεθανογόνα και για τα οξεογόνα βακτήρια. Επίσης τα ανώτερα λιπαρά οξέα (π.χ. στεατικό, παλμιτικό, λαουρικό κ.α.) παρεμποδίζουν τη δραστηριότητα των οξυκολιτικών μεθανογόνων βακτηρίων. Γενικά τα πτητικά λιπαρά οξέα αναγνωρίζονται ως τα πιο σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα της αναερόβιας διεργασίας και προτείνονται ως οι παράμετροι ελέγχου όλης της διαδικασίας (Pind et al, 1999).

Η παρουσία βαρέων σε συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων όπως είδαμε είναι απαραίτητη για την λειτουργία πολλών βακτηρίων. Ωστόσο όταν οι ουσίες αυτές βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, επιδρούν αρνητικά στην αναερόβια χώνευση. Είναι δύσκολο να προσδιοριστούν με ακρίβεια τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που αρχίζουν να είναι τοξικά, αφού εξαρτώνται από τις συνθήκες λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα, ενώ είναι πιθανό τα βακτήρια να προσαρμόζονται στην παρουσία μετάλλων και να αυξάνει σταδιακά η ανθεκτικότητα

τους σε αυτά. Γενικά η σειρά που μειώνεται η τοξικότητα των μετάλλων είναι Ni>Ca>Pb>Cr>Zn (Hayes et al, 1978).

Το υδρόθειο (H₂S) και γενικότερα τα θειούχα ανιόντα (HS⁻, S₂⁻) είναι από τους πιο ισχυρούς παρεμποδιστές της αναερόβιας χώνευσης. Μελέτες έδειξαν ότι είναι τοξικό για τα μεθανογόνα βακτήρια σε συγκεντρώσεις μεταξύ 200-1500mg/l. Η τοξικότητα του υδρόθειου όπως και των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από το pH.

Τέλος, η παρουσία διάφορων ανθρωπογενών ενώσεων στην αναερόβια διεργασία έχει αρνητικές επιπτώσεις στο σύστημα. Γενικά διάφορες οργανικές ενώσεις που περιλαμβάνουν αλκύλομάδες, αλογονοομάδες, νιτροομάδες, και θειοομάδες, παρεμποδίζουν την παραγωγή μεθανίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται όλες οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας πτυχιακής εργασίας καθώς και τα εργαστηριακά μηχανήματα.

4.2 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH στα υγρά δείγματα έγινε με την χρήση φορητού πεχαμέτρου της Crison GLP 21 ενώ πρώτα τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν.



Εικόνα 4.1: Πεχάμετρο της Crison GLP 21.

Όσον αφορά τα στερεά δείγματα ο προσδιορισμός του pH προσδιορίζεται με την παρακάτω διαδικασία:

- Τοποθετούμε τους δύο κυλίνδρους στη βάση τους και γεμίζουμε τον κάτω (μικρό κύλινδρο) και μέχρι τη μέση του επάνω (μεγάλο κύλινδρο) – Κύλινδρος εσωτερικής διαμέτρου 42mm ($\pi^2 = 13,85\text{cm}^2$) και ύψος 58mm, με χωρητικότητα 80cm^3 ,
- Τοποθετούμε το βαρύδιο (βάρους 1385g) και μετά κόβουμε με μαχαίρι τον κάτω κύλινδρο και τον αδειάζουμε σε πλαστικό ποτήρι,
- Προσθέτουμε 120mL απιονισμένο νερό και ανακατεύουμε επί 15 min. Αφήνουμε το δείγμα μέσα στο νερό για 2h,
- Τοποθετούμε διηθητικό χαρτί σε πορσελάνινο χωνί Buchner και διηθούμε όλη νύχτα,
- Στο διήθημα μετράμε pHμε το πεχάμετρο της εικόνας 4.1.

Παρακάτω απεικονίζεται η διαδικασία:



Εικόνα 4.1: Δείγμα κοπριάς.



Εικόνα 4.2: Τοποθέτηση Δείγματος.



Εικόνα 4.3: Προσθήκη νερού.



Εικόνα 4.4: Ανάδευση.



Εικόνα 4.5: Διήθηση.

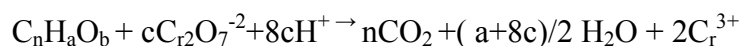


Εικόνα 4.6: Μέτρηση pH διηθήματος.

4.3 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Ως Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (ΧΑΟ) ορίζεται η ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου, που απαιτείται για την οξείδωση των συστατικών ενός δείγματος από ισχυρά οξειδωτικό μέσο. Ο προσδιορισμός του ΧΑΟ βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι οργανικές ενώσεις, με ελάχιστες εξαιρέσεις μπορούν να οξειδωθούν από ισχυρά οξειδωτικά. Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) με θέρμανση και σε ισχυρά όξινες συνθήκες. Ως καταλύτης για την οξείδωση των αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιείται θειϊκός άργυρος ($AgSO_4$). Για την αποφυγή της δέσμευσης των ιόντων αργύρου από χλωριούχα, βρωμιούχα, και ιωδιούχα ιόντα, τα οποία συνήθως υπάρχουν στα απόβλητα, γίνεται προσθήκη ιόντων υδραργύρου με τη μορφή θειϊκού υδραργύρου ($HgSO_4$), τα οποία συμπλοκοποιούνται με τα ιόντα αλογόνων, οδηγώντας τα σε ίζημα.

Η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται γενικά από την εξίσωση:



Όπου
$$c = \frac{2}{3}n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου έγινε με τη μέθοδο της κλειστής επαναρροής που περιγράφεται στο Standard Methods, με φωτομέτρηση στα 600 nm των ιόντων Cr^{3+} που προκύπτουν από την οξείδωση του οργανικού υλικού.

4.4 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Το σύνολο των στερεών που υπάρχουν στα ύδατα (αιρούμενα, διαλυμένα καθιζάνοντα) αποτελούν τα ολικά στερεά, η μέτρηση των οποίων παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το επίπεδο επιβάρυνσης που έχει υποστεί ο υδατικός αποδέκτης. Τόσο τα αιωρούμενα στερεά όσο και τα ολικά στερεά διακρίνονται σε πτητικά (Volatile, VS) και σταθερά (Fixed, FS). Τα πτητικά είναι αυτά που αεριοποιούνται σε θερμοκρασία 550°C και αντιπροσωπεύουν κυρίως τα οργανικά στερεά ενώ τα σταθερά είναι το υπόλειμμα της καύσης και αποτελούνται από ανόργανα στερεά.

Ο προσδιορισμός των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο, που περιγράφεται στο βιβλίο “Standard Methods for the examination of water and wastewater”.

Ολικά αιωρούμενα στερεά (ΟΑΣ) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα καλώς αναμειγμένου δείγματος τοποθετείται σε προζυγισμένη κάψα. Το υλικό ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο στους 103-105 °C. Η αύξηση του βάρους της κάψας αντιπροσωπεύει τα ολικά αιωρούμενα στερεά.

Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά αποτελούν το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών, το οποίο εξαερώνεται στους 550°C. Για τον προσδιορισμό τους, η κάψα στην οποία έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά πυρακτώνεται, μέχρι σταθερού βάρους σε πυραντήριο στους 550°C. Η μείωση του βάρους της κάψας αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά.

Παρακάτω απεικονίζεται η διαδικασία:



Εικόνα 4.8: Τοποθέτηση δειγμάτων στους 105°C για 24h.



Εικόνα 4.9: Τοποθέτηση δειγμάτων στους 550°C για 2h.

4.5 Προσδιορισμός αζώτου κατά kjeldahl

Ορισμένη ποσότητα ξηρού δείγματος τοποθετείται στον πυθμένα ενός σωλήνα καύσης. Η οργανική ουσία οξειδώνεται μεθειϊκό οξύ παρουσία καταλύτη, το άζωτο (εκτός από αυτό των νιτρικών) μετατρέπεται ποσοτικά σε αμμωνία και αυτή σεθειϊκό αμμώνιο.



Τοθειϊκό αμμώνιο σεθερμό αλκαλικό περιβάλλον διασπάται και παράγεται αμμωνία, η οποία ψύχεται και διαβιβάζεται σε διάλυμα βορικού οξέος όπου δεσμεύεται με την μορφή βορικού αμμωνίου. Ακολουθεί ογκομέτρηση μεθειϊκό οξύ. Ο όγκος του προτύπου διαλύματος 0,1N που καταναλώθηκε μετατρέπεται σε ποσότητα αζώτου. Οι αντιδράσεις παραγωγής και δέσμευσης της αμμωνίας έχουν ως εξής:



Ο υπολογισμός του Αζώτου γίνεται με βάση τις παρακάτω εξισώσεις ανάλογα σε τι μέγεθος επιθυμούμε να εκφράσουμε τη συγκέντρωση:

$$\alpha. \quad \%N = \frac{1,4 * c * (V - Vb)}{\text{Βάρος δείγματος σε g}}$$

$$\beta. \quad \text{mgN/L} = \frac{14000 * c * (V - Vb)}{\text{Όγκος δείγματος σε mL}}$$

$$\gamma. \quad \text{mgN/Kg ή ppmN} = \frac{14000 * c * (V - Vb)}{\text{Βάρος δείγματος σε g}}$$

όπου:

c: η συγκέντρωση του τιτλοδοτικού διαλύματος σε N,

V: ο όγκος του τιτλοδοτικού διαλύματος σε mL που απαιτήθηκε κατά την τιτλοδότηση του δείγματος,

Vb: ο όγκος του τιτλοδοτικού διαλύματος σε mL που απαιτήθηκε κατά τη τιτλοδότηση του τυφλού δείγματος.

Παρακάτω απεικονίζεται η διαδικασία:



Εικόνα 4.10: Σωλήνες καύσης.



Εικόνα 4.11: Σύστημα απόσταξης Vapodest.

4.6 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Για τον προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα αρχικά αλέθονται τα δείγματα ενώ πρώτα έχουν ξηρανθεί στους 105°C για 24 ώρες και στη συνέχεια ζυγίζεται και καταγράφεται το βάρος (g) μικρής ποσότητας δείγματος τοποθετημένη σε ειδικά καψίδια τα οποία τοποθετούσαμε στο μηχάνημα προσδιορισμού άνθρακα και καταγράφεται η τιμή του TC.

Αναλυτικότερα το δείγμα μας εισάγεται στο σωλήνα καύσης που περιέχεται ο καταλύτης και ο συνολικός άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται και σχηματίζει διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Αέριο εισέρχεται στο σωλήνα καύσης και παραλαμβάνει το σχηματιζόμενο διοξείδιο του άνθρακα καθώς και τα άλλα προϊόντα της προηγούμενης οξείδωσης τα οποία μεταφέρονται σε ένα αφυγραντή και απομακρύνεται η υγρασία ενώ παράλληλα τα αέρια της οξείδωσης ψύχονται. Στη συνέχεια το αέριο περνάει μέσα από μία παγίδα αλογόνων όπου συγκρατούνται τα αλογόνα που πιθανός να περιέχει και καταλήγει στην κυψελίδα ενός ανιχνευτή NDIR στον οποίο ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα.

Το μηχάνημα προσδιορισμού άνθρακα προσδιορίζει τις ακόλουθες τιμές:

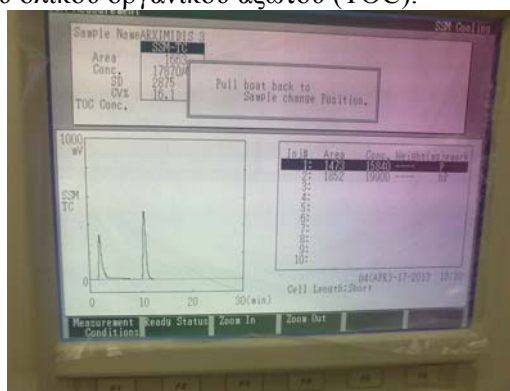
- TC = Total Carbon (ολικός άνθρακας),
- TOC = Total Organic Carbon (ολικός οργανικός άνθρακας),
- NPOC = Non Purgeable Organic carbon (Μη πτητικός οργανικός άνθρακας),
- POC = Purgeable Organic carbon (Πτητικός οργανικός άνθρακας),
- IC = Inorganic Carbon (Ανόργανος άνθρακας).



Εικόνα 4.13: Μηχάνημα προσδιορισμού ολικού οργανικού αζώτου (TOC).



Εικόνα 4.14: Εισαγωγή στερεών δειγμάτων.



Εικόνα 4.15: Καταγραφή αποτελεσμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία η οποία ακολουθείται για την μελέτη βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού τριών διαφορετικών υλικών. Μελετήθηκαν τρία (3) διαφορετικά δείγματα. Ένα δείγμα καφέ, ένα δείγμα πορτοκαλόφλουδων και ένα δείγμα από φύκια. Η πειραματική μελέτη για κάθε υλικό παρουσιάζεται στις παρακάτω παραγράφους.

5.2 Μελέτη βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού

Το βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό (Biochemical Methane Potential) είναι μια μέτρηση της βιοαποδομησιμότητας των προς εξέταση ουσιών (Owen et al, 1979) σε πειράματα διαλείποντος έργου. Στη συγκεκριμένη εργασία, χρησιμοποιήθηκε η οδηγία του οργανισμού περιβαλλοντικής προστασίας των Ηνωμένων Πολιτειών (US Environmental Protection Agency) με τίτλο: “Fate, Transport and Transformation Test Guidelines-OPPTS 835.3400 Anaerobic Biodegradability of Organic Chemicals” που βασίζεται ακριβώς στην μέτρηση του βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού των οργανικών ενώσεων (Owen et al, 1979, Healy and Young, 1977, Miller and Wolin, 1974).

Περιληπτικά για το πείραμα: 40ml αναερόβιας ιλύος, 40ml υδατικό διάλυμα (Πίνακας 5.1) και 1 ή 2g από το κάθε υλικό προστίθενται σε ειδικά φιαλίδια (serum bottles) χωρητικότητας 160ml. Στα επιλεγμένα φιαλίδια, τοποθετείται και η προς εξέταση ουσία (καφές, πορτοκαλόφλουδες, φύκια) σε ποσότητα ίση με 1 ή 2g. Για κάθε υλικό μελετώνται 3 φιαλίδια για ποσότητα 1g και 3 φιαλίδια για ποσότητα 2g. Κατά την διάρκεια του πειράματος, μετράται η παραγωγή βιοαερίου. Η βιοαποδομησιμότητα

των υλικών υπολογίζεται συγκρίνοντας την παραγωγή βιοαερίου στα φιαλίδια που δεν περιέχουν το προς εξέταση υλικό (τυφλό) με αυτά που περιέχουν την εξεταζόμενη ουσία.

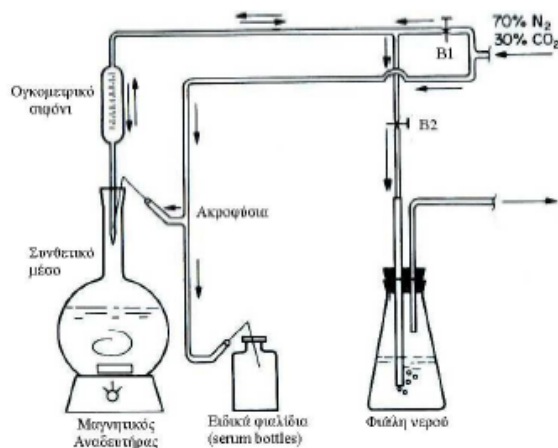
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η σύσταση του υδατικού διαλύματος. Σε ένα λίτρο απιονισμένο νερό προσθέτουμε τα συστατικά του πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Συστατικά του υδατικού διαλύματος

Συστατικά	Συγκέντρωση [g/l]	Ποσότητες [ml]
Διάλυμα S-1: Ριζαζουρίνη	0.5	2
Διάλυμα S-2: (NH ₄) ₂ HPO ₄ NH ₄ Cl	20 100	2
Διάλυμα S-3: CaCl ₂ MgCl ₂ ·6H ₂ O KCl MnCl ₂ ·4H ₂ O CoCl ₂ ·4H ₂ O H ₃ BO ₃ CuCl ₂ Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O ZnCl ₂	18 180 130 2 3 0.6 0.23 1 0.2	10
Διάλυμα S-4: FeCl ₂ ·4H ₂ O	368	2
Na ₂ S·9H ₂ O	50	10
NaHCO ₃	-	2.64g

Το εμβόλιο της αναερόβιας ιλύος που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από τον αναερόβιο αντιδραστήρα του βιολογικού καθαρισμού λυμάτων του Δήμου Ηρακλείου με υδραυλικό χρόνο παραμονής της ιλύος ~24 ημέρες.

Κατά την διαδικασία του πειράματος προστίθενται 2ml διαλύματος S-1, 2ml διαλύματος S-2 και 10ml διαλύματος S-3, στην συνέχεια προστίθενται 2ml διαλύματος S-4 και 10ml διαλύματος S-5 και 2.64g NaHCO₃ σε 1 λίτρο απιονισμένο νερό. Το διάλυμα αυτό αποτελεί το υδατικό διάλυμα. Στην συνέχεια και 1 ή 2g του εξεταζόμενου δείγματος και 40ml αναερόβιας ιλύος. Η προσθήκη του συνθετικού υποστρώματος και της αναερόβιας μαγιάς στα δοχεία παρουσιάζονται στο σχήμα 5.1.



Εικόνα 5.1: Σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας για την αναερόβια μεταφορά του συνθετικού μέσου στα ειδικά φιαλίδια (serum bottles).

Με κατάλληλο άνοιγμα και κλείσιμο των βαλβίδων, επιτυγχάνεται η προσθήκη του μέσου κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Στη συνέχεια, τα φιαλίδια (serum bottles) τοποθετούνται σε υδατόλουτρο στους 35°C για 8 περίπου εβδομάδες.

Παρακάτω απεικονίζεται η διαδικασία:



Εικόνα 5.2: Ειδικά serum με υδατικό διάλυμα.



Εικόνα 5.3: Τοποθέτηση σε υδατόλουτρο στους 35°C.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών αναλύσεων των υλικών καθώς και τα αποτελέσματα παραγωγής βιοαερίου με μέτρηση του βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού. Αναλύθηκαν επτά (7) διαφορετικά δείγματα υλικών για φυσικοχημικές αναλύσεις και τρία από αυτά μελετήθηκαν για την παραγωγή βιοαερίου με μέτρηση του βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού. Οι ιδιότητες των δειγμάτων για κάθε σειρά μετρήσεων παρουσιάζονται στις παρακάτω παραγράφους.

6.2 Αποτελέσματα Φυσικοχημικών αναλύσεων υλικών

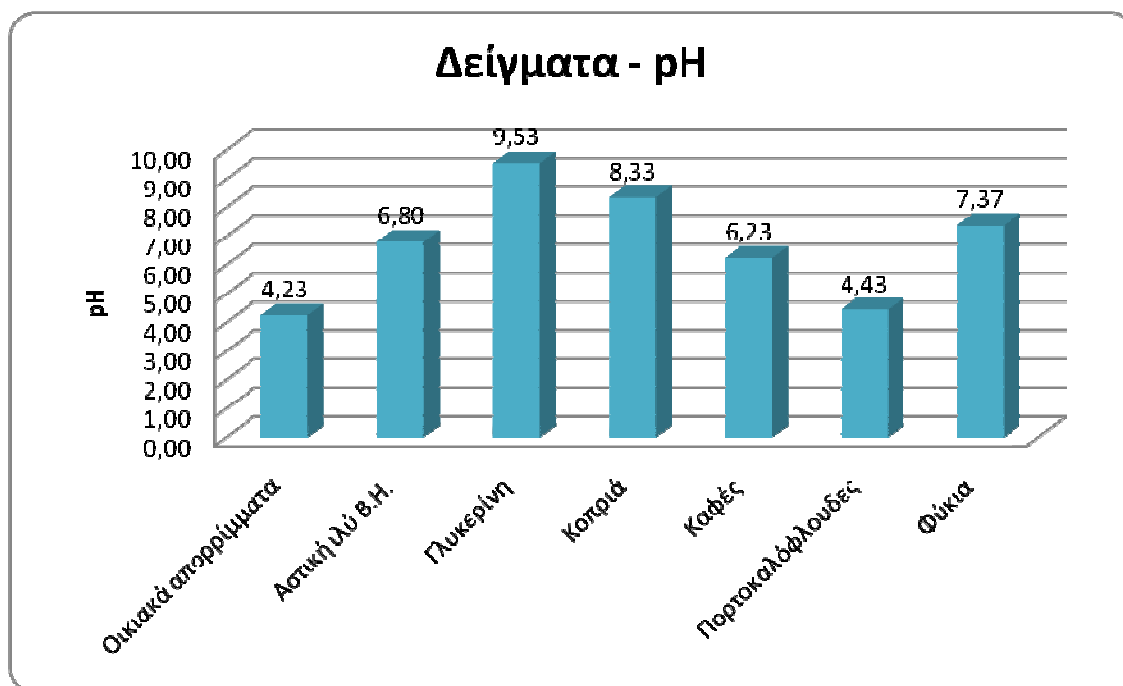
6.2.1 pH

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθεται οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα.

Πίνακας 6.1: Μετρήσεις pH

Δείγμα	Min	Max	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
Οικιακά απορρίμματα	4.20	4.30	3.00	4.23	0.06
Λάσπη-Αστική ιλύ Βιολογικού Ηρακλείου	6.60	7.20	3.00	6.80	0.35
Γλυκερίνη	9.40	9.60	3.00	9.53	0.12
Κοπριά	8.20	8.40	3.00	8.33	0.12
Καφές	6.10	6.40	3.00	6.23	0.15
Πορτοκαλόφλουδες	4.00	4.80	3.00	4.43	0.40

Φύκια	7.20	7.50	3.00	7.37	0.15
-------	------	------	------	------	------



Διάγραμμα 6.1: pH Δειγμάτων.

Στο διάγραμμα 6.1 παρουσιάζονται οι τιμές του pH για τα εξεταζόμενα υλικά. Η γλυκερίνη παρουσιάζει την μέγιστη τιμή 9.53 ενώ την ελάχιστη την παρουσιάζουν τα οικιακά απορρίμματα 4.23. Παρατηρείται ότι τα οικιακά απορρίμματα και οι πορτοκαλόφλουδες παρουσιάζουν αρκετά όξινο pH ενώ η γλυκερίνη και η κοπριά αρκετά αλκαλικό. Τις βέλτιστες τιμές παρουσιάζουν η αστική ιλύ και τα φύκια.

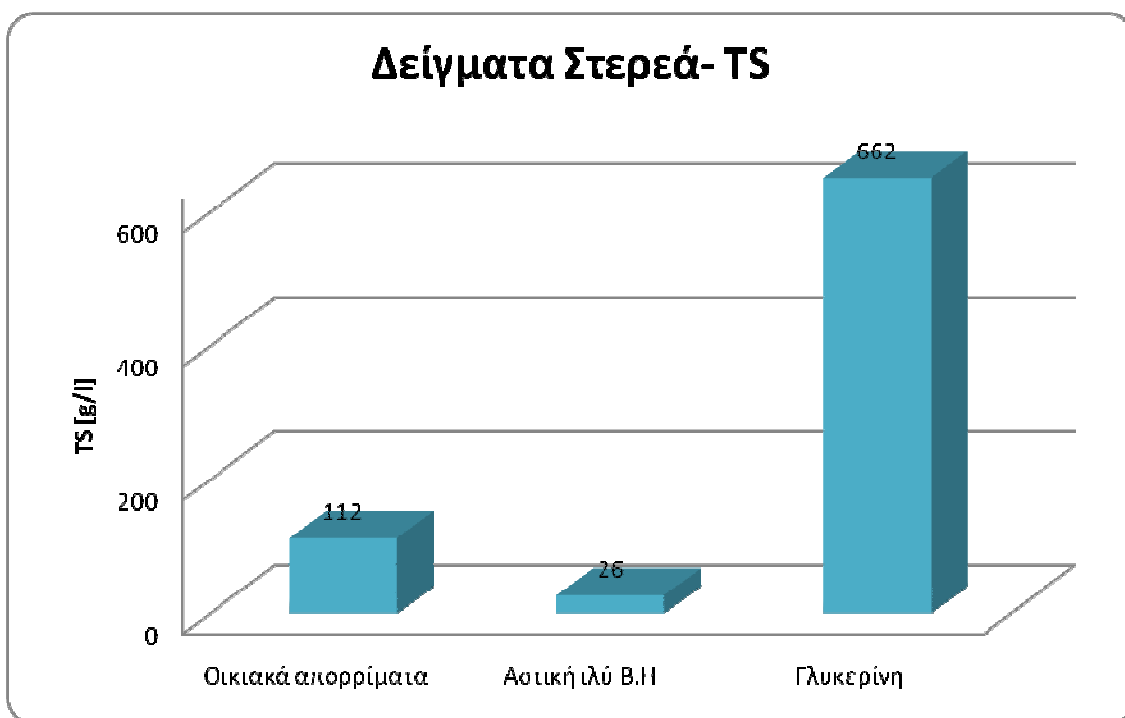
6.2.2 Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθεται οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα.

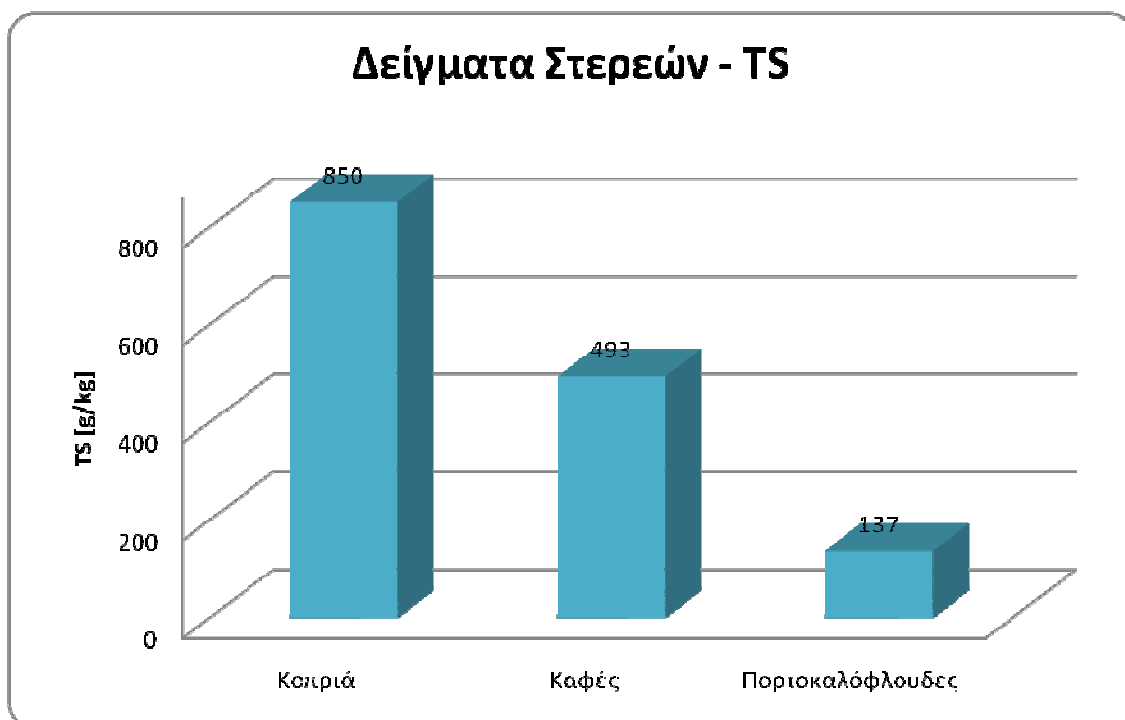
Πίνακας 6.2: Ολικά στερεά TS [g/l] ή [g/kg]

Δείγμα	Min	Max	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
Οικιακά απορρίμματα	108	115	3	112	4
Λάσπη-Αστική ιλύ Βιολογικού Ηρακλείου	26	28	3	26	1
Γλυκερίνη	631	684	3	662	28
Κοπριά	834	878	3	850	24
Καφές	442	583	3	493	78

Πορτοκαλόφλουδες	135	138	3	137	2
------------------	-----	-----	---	-----	---



Διάγραμμα 6.2: Ολικά στερεά υγρών δειγμάτων.



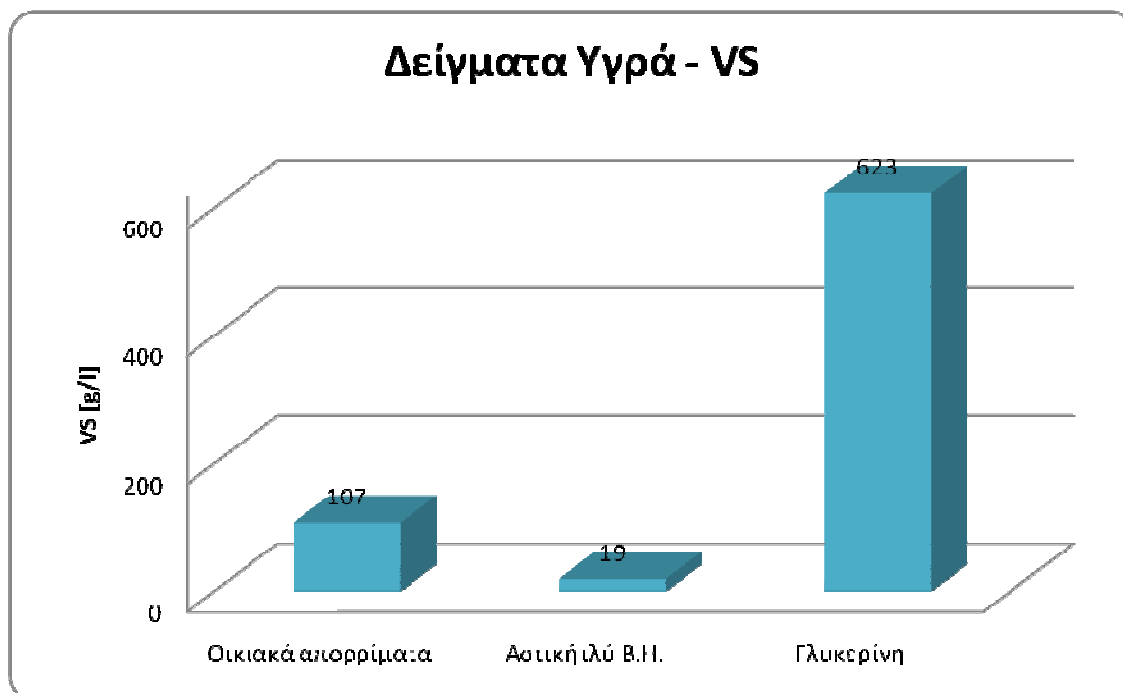
Διάγραμμα 6.3: Ολικά στερεά στερεών δειγμάτων.

Στο διάγραμμα 6.2 απεικονίζονται σε υγρά δείγματα τα ολικά στερεά από τα οποία η γλυκερίνη παρουσιάζει την μεγαλύτερη μέση τιμή και την ελάχιστη η αστική ιλύ.

Στο διάγραμμα 6.3 απεικονίζονται σε στερεά δείγματα τα ολικά στερεά από τα οποία η κοπριά παρουσιάζει την μεγαλύτερη μέση τιμή και την ελάχιστη οι πορτοκαλόφλουδες.

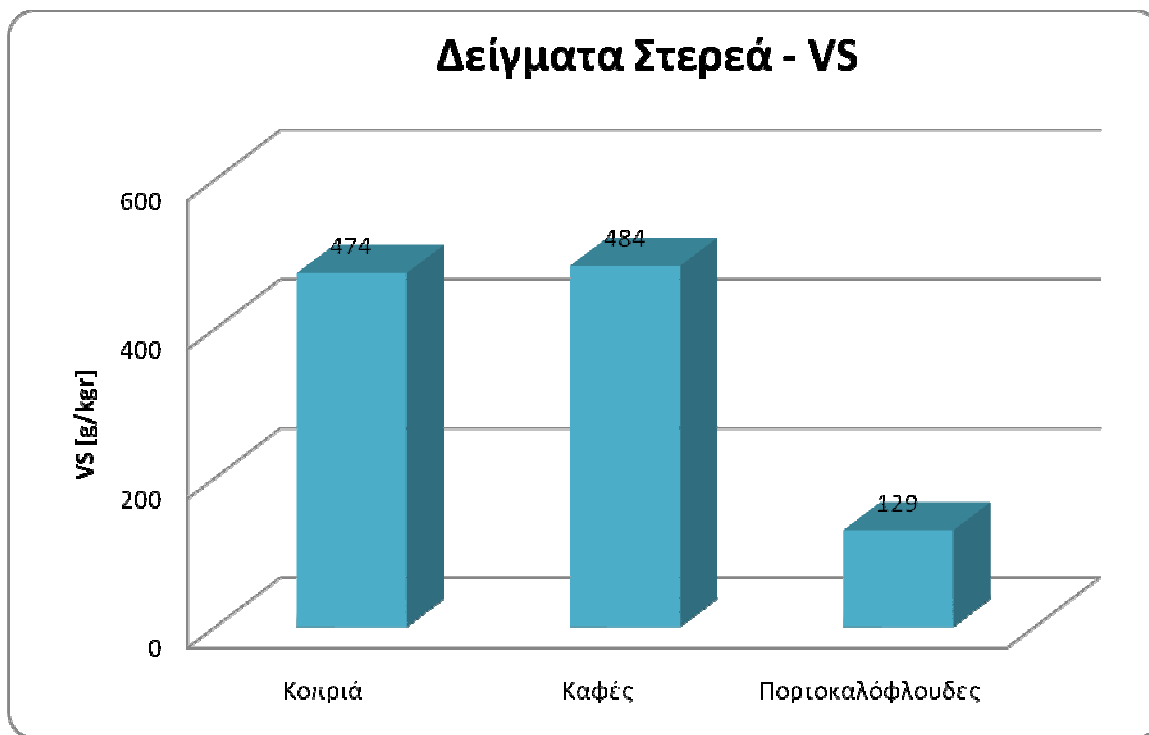
Πίνακας 6.3: Πτητικά αιωρούμενα στερεά VS [g/l] ή [g/kg]

Δείγμα	Min	Max	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
Οικιακά απορρίμματα	103	110	3	107	4
Λάσπη-Αστική ιλύ Βιολογικού Ηρακλείου	19	20	3	19	1
Γλυκερίνη	593	646	3	623	27
Κοπριά	467	485	3	474	10
Καφές	435	571	3	484	76
Πορτοκαλόφλουδες	127	131	3	129	2



Διάγραμμα 6.4: Πτητικά αιωρούμενα στερεά υγρών δειγμάτων.

Στο διάγραμμα 6.4 απεικονίζονται σε υγρά δείγματα τα πτητικά στερεά από τα οποία η γλυκερίνη παρουσιάζει την μεγαλύτερη μέση τιμή και την ελάχιστη η αστική ιλύ.



Διάγραμμα 6.5: Πτητικά αιωρούμενα στερεά στερεών δειγμάτων.

Στο διάγραμμα 6.5 απεικονίζονται σε στερεά δείγματα τα πτητικά στερεά από τα οποία ο καφές παρουσιάζει την μεγαλύτερη μέση τιμή και την ελάχιστη οι πορτοκαλόφλουδες.

6.2.3 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθεται οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα.

Πίνακας 6.4: Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο COD [g/l]

Δείγμα	Min	Max	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή [g/l]	Τυπική απόκλιση
Λάσπη-Αστική ιλύ Βιολογικού Ηρακλείου	24	39	3.00	33	8
Γλυκερίνη	1908	2792	3.00	2409	454

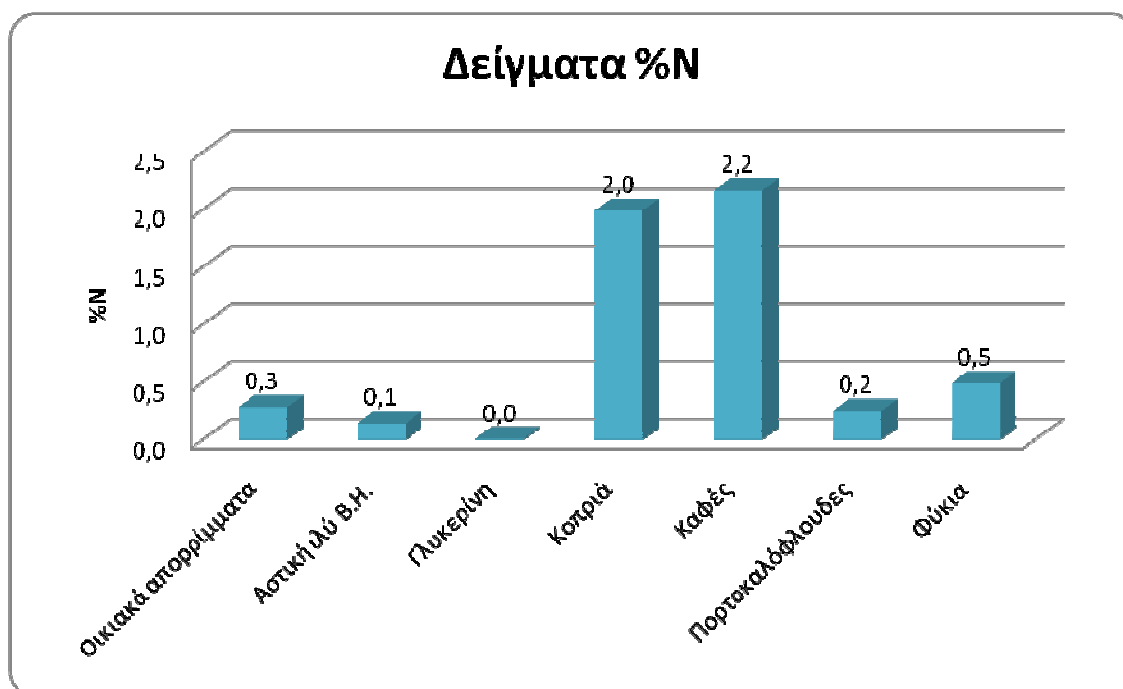
Παρατηρείται ότι η γλυκερίνη παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη τιμή COD σε σχέση με την αστική ιλύ. Επομένως απαιτείται για την οξείδωση των συστατικών ενός δείγματος γλυκερίνης από ισχυρά οξειδωτικό μέσο μεγαλύτερη ποσότητα οξυγόνου.

6.2.4 Άζωτο κατά kjeldahl

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθεται οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα. Παρατίθεται το %N.

Πίνακας 6.5: Προσδιορισμός αζώτου κατά kjeldahl [%N]

Δείγμα	Min	Max	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
Οικιακά απορρίμματα	0.2	0.3	2	0.3	0
Λάσπη-Αστική ιλύ Βιολογικού Ηρακλείου	0.1	0.1	2	0.1	0
Γλυκερίνη	0	0	2	0	0
Κοπριά	1.7	2.5	3	2	0.4
Καφές	2.0	2.2	3	2.2	0.10
Πορτοκαλόφλουδες	0.2	0.2	3	0.2	0
Φύκια	0.5	0.5	3	0.5	0



Διάγραμμα 6.6: Άζωτο κατά kjeldahl [%N]

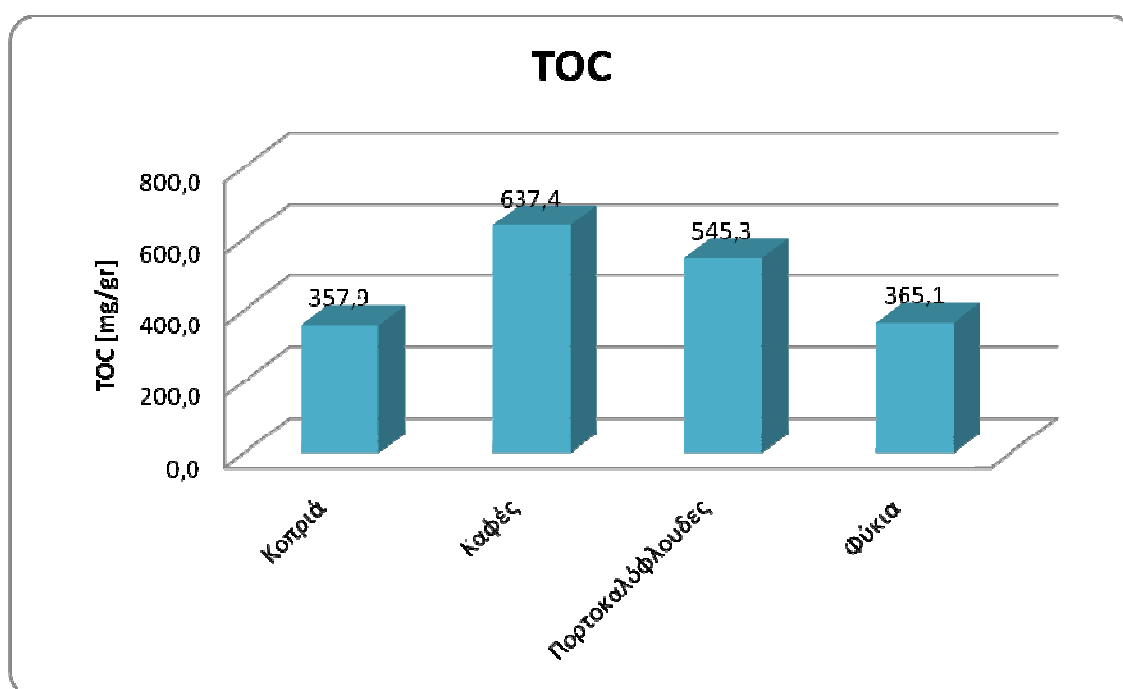
Στο διάγραμμα 6.6 απεικονίζεται η % περιεκτικότητα σε άζωτο των υπο εξέταση υλικών. Ο καφές παρουσιάζει την μεγαλύτερη μέση τιμή και την ελάχιστη η γλυκερίνη.

6.2.5 Ολικός Οργανικός Άνθρακας TOC

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθεται οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα για κάθε στερεό δείγμα.

Πίνακας 6.6: Ολικός Οργανικός Άνθρακας TOC [mg/gr]

Δείγμα	Min	Max	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή [mg/gr]	Τυπική απόκλιση
Κοπριά	344.3	367.7	3	357.9	12.2
Καφές	624	652.5	3	637.4	14.3
Πορτοκαλόφλουδες	543.6	547.0	3	545.3	1.7
Φύκια	340.2	379.1	3	365.1	21.6



Διάγραμμα 6.7: Ολικός Οργανικός Άνθρακας TOC στερεών δειγμάτων.

Στο διάγραμμα 6.7 απεικονίζεται ο ολικός οργανικός άνθρακας των στερεών δειγμάτων των υπό εξέταση υλικών. Ο καφές παρουσιάζει την μεγαλύτερη μέση τιμή και την ελάχιστη η κοπριά.

6.3 Προσδιορισμός της απόδοσης σε βιοαέριο

Στη συγκεκριμένη παράγραφο παρουσιάζεται η μέθοδος προσδιορισμού του βιοαερίου καθώς και οι μετρήσεις για κάθε υλικό.

Κάθε μέρα μετράτε η παραγωγή βιοαερίου με την εισχώρηση σύριγγας σε κάθε serum. Παρακάτω απεικονίζεται η διαδικασία μέτρησης.





Εικόνα 6.1: Μέτρηση βιοαερίου.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι καθημερινές καταγραφές των παραγόμενων ποσοτήτων βιοαερίου. Οι μετρήσεις έγιναν για 2 μήνες (8 εβδομάδες).

Πίνακας 6.7: Παραγωγή Βιοαερίου [ml]

Ημερομηνία		23/4/13	24/4/13	24/4/13	25/4/13	25/4/13	26/4/13	26/4/13	28/4/13
Ωρα		19:00	9:00	17:00	9:30	17:00	9:30	17:00	11:00
Δείγμα	Βάρος [gr]	Βιοαέριο [ml]							
Πορτοκαλό φλουδες	1	24	52	30	36	17	20	12	35
		21	51	32	38	17	20	12	33
		18	52	35	39	18	22	11	33
Πορτοκαλό φλουδες	2	20	61	37	43	18	20	15	43
		20	62	39	50	17	20	11,5	46
		19	62	40	48	18	26	11	51
Φύκια	1	10	21	9	12	7	9	4,5	20
		10	20	11	13	10	9	4	20
		11	20	9	11	8,5	9	3,5	20
Φύκια	2	9	20	11	13	8,5	11	3	25
		10	22	9	15	6,5	9	2,5	25
		11	22	8	13	6,5	8	2,5	22
Καφές	1	13	40	26	40	26	50	23,5	91

		13	43	26	40	25	49	28,5	87
		14	40	25	44	25	49	28	95
Καφές	2	13,5	41	24	39	25	8	85	165
		16	39	23	42	26	60	35	158
		14	39	24	43	26	60	36	171
Τυφλό	-	8,5	22	10	13	6	6,5	3,5	20
		7	19	9	15	9	7,5	2,5	22
		9,5	19	8	11	9	6,5	2	27

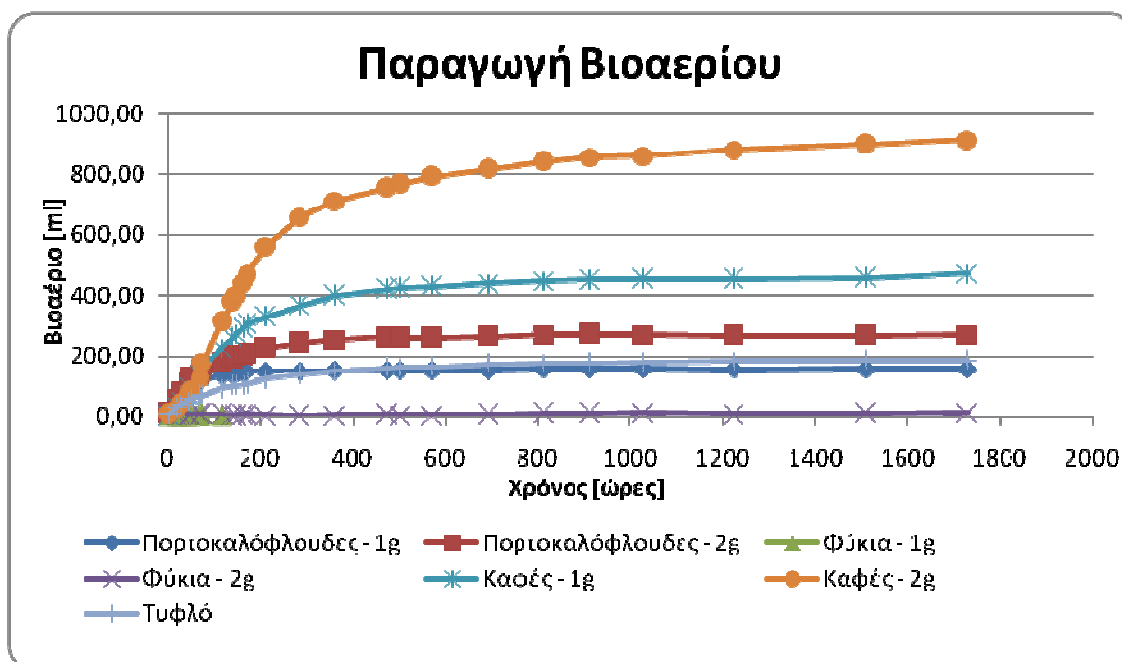
Πίνακας 6.8: Παραγωγή Βιοαερίου [ml]

Ημερομηνία		29/4/13	29/4/13	30/4/1 3	30/4/13	2/5/13	5/5/13	8/5/13	13/5/1 3
Ωρα		9:30	17:30	9:30	17:00	11:00	11:30	16:00	9:30
Δείγμα	Βάρος [gr]	Βιοαέριο [ml]							
Πορτοκαλό φλουδες	1	15	6	7	8	18	16	13	12
		13	2,5	2,5	9	17	15	12	12
		14	2,5	3	3	19	14	13	13
Πορτοκαλό φλουδες	2	23	9	10	5,5	40	32	23	19
		22,5	9,5	6,5	7,5	34	33	18	16
		25,5	8,5	6,5	3	41	27	22	17
Φύκια	1	4	3,5	1,5	2,5	4,5	19	11	10
		3,5	2	2	2,5	4	18	11	11
		3,5	2,5	1,5	3	5	19	10	10
Φύκια	2	8,5	1,5	1,5	2	17	12	13	11
		3,5	2,5	1,5	2,5	10	11	13	11
		3,5	3,5	20	2,5	15	12	12	11
Καφές	1	42	16	21	13	43	50	43	33
		47	16	22	12	40	53	43	31
		45,5	18	22	13	47	53	41	31
Καφές	2	75	24	45	22	115	120	58	56
		78	25	45,5	25	120	102	65	51
		70	24	42	25	115	105	68	54
Τυφλό	-	11	1,5	2	3	20	18	11	8
		10,5	1,5	1,5	2	19	11	10	10
		8	1	2	1,5	15	13	10	14

Πίνακας 6.9: Παραγωγή Βιοαερίου [ml]

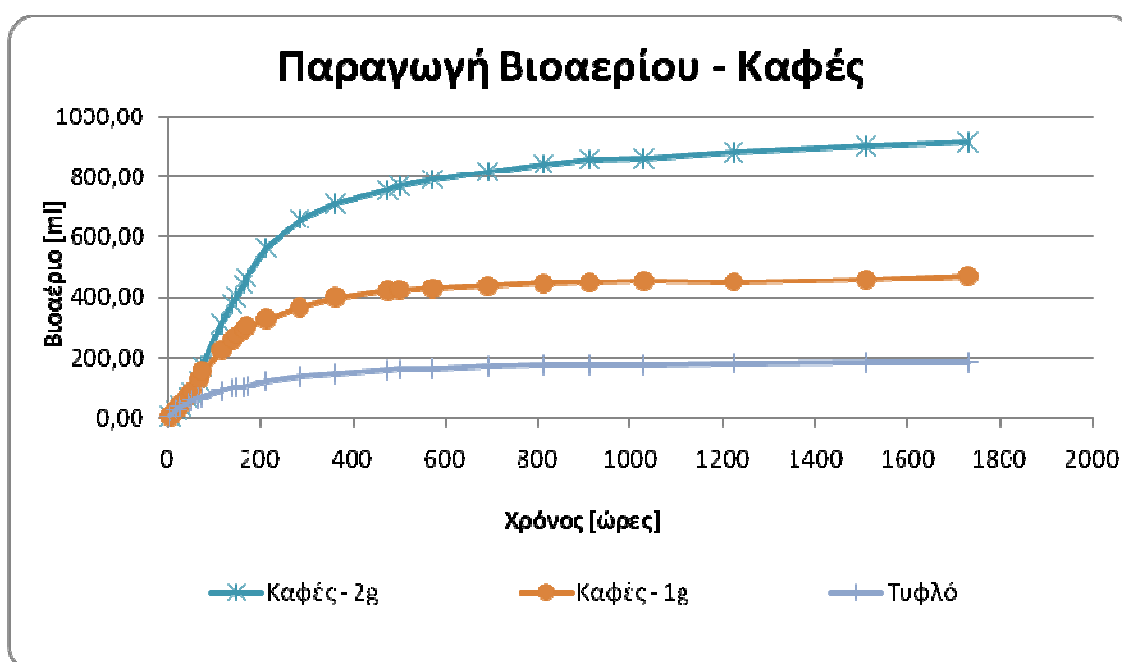
Ημερομηνία		14/5/2 013	17/5/2 013	22/5/2 013	27/5/2 013	31/5/2 013	5/6/20 13	13/6/2 013	25/6/2 013	4/7/20 13
Ωρα		10:30	10:00	9:30	9:30	13:30	11:00	12:00	11:30	16:00
Δείγμα	Βάρος [gr]	Βιοαέριο [ml]								
Πορτοκαλό φλουδες	1	1	1,5	9	7	1	1,5	3	3,5	2,5
		1	1,5	12	5	1,5	1	2,5	3	2
		1	1,5	10	5	2	1,5	2	3	2
Πορτοκαλό φλουδες	2	2	1,5	12	9	3,5	1	2	2,5	2,5
		2	2,5	14	7,5	2	1	2	2	2
		1	2,5	12	6,5	2,5	2	1,5	2	2
Φύκια	1	2	2	9,5	4	2	1,5	1,5	1,5	3,5
		1,5	2	10,5	4	2	1,5	1	1,5	2
		1,5	2	10	3,5	1,5	3	1	1,5	2
Φύκια	2	1,5	1,4	10,5	6,5	2,5	2	1,5	2,5	5
		1	1,5	11,5	5	3	2	2,5	3	3,5
		1,5	1,7	12	4,5	3	2	2	3	2,5
Καφές	1	8	6	19	12	5	3	4	6,5	16
		6	6	21	10	5	2,5	4,5	5,5	15
		6	6	17	10	3,5	8	4,5	5,5	16
Καφές	2	17	23	36	27	17	6,5	25	19,5	13
		17	24	32	25	17	6,5	25	20	14
		16	25	35	28	18	1,5	25	23	20
Τυφλό	-	3,5	1	8,5	2	1,5	1,5	8	1,5	1,5
		4	1	10	2,5	0,5	1,5	4	1	1,5
		2	1	9	2	1		3	1	1,5

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου στα φιαλίδια κατά την διάρκεια του πειράματος μέτρησης του βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού.



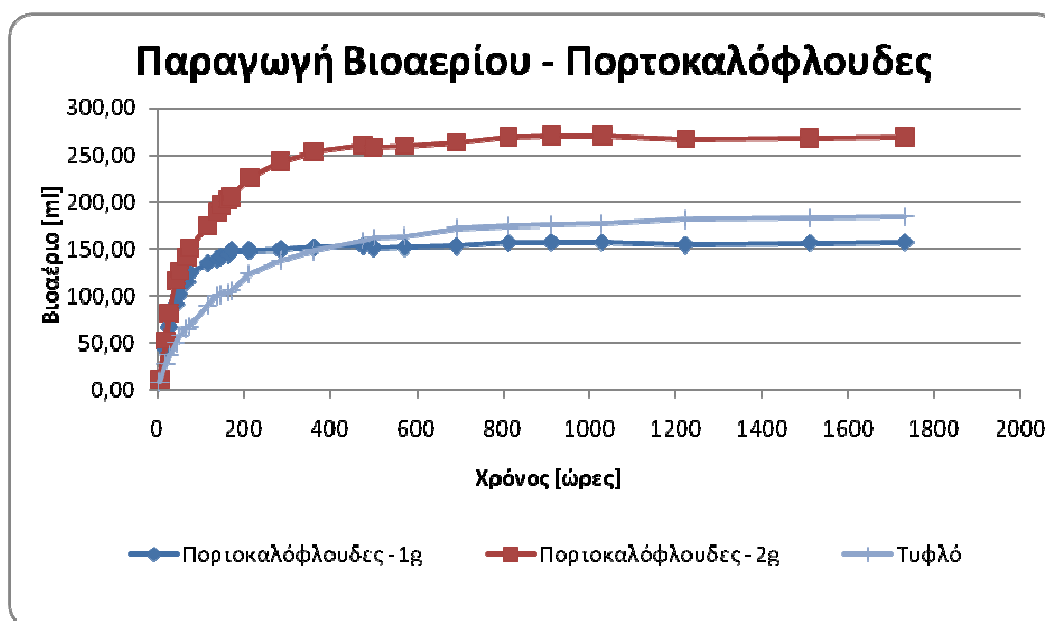
Διάγραμμα 6.8: Παραγωγή βιοαερίου για όλα τα υλικά.

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι τα υπολείμματα καφέ έχουν την μεγαλύτερη δυνατότητα παραγωγής βιοαερίου. Ενώ όσο αυξάνεται η ποσότητα αυξάνεται και η ποσότητα βιοαερίου που παράγεται. Την ελάχιστη δυνατότητα παρουσιάζουν τα φύκια.



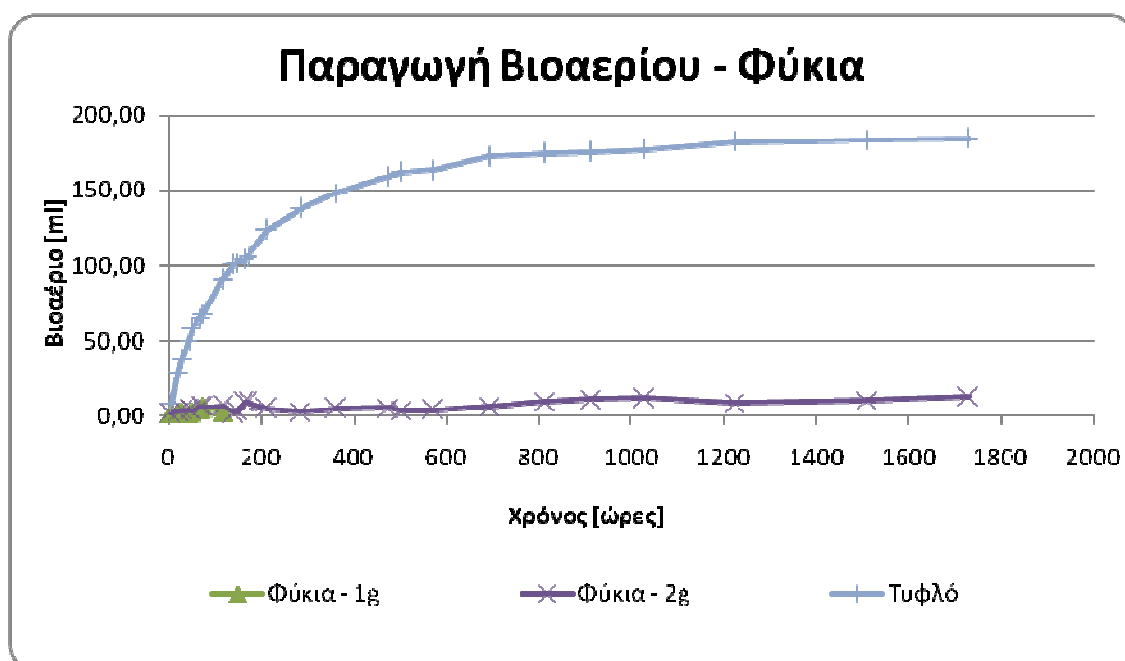
Διάγραμμα 6.9: Παραγωγή βιοαερίου από υπολείμματα καφέ.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι από 2g υπολείμματα καφέ παράχθηκαν αθροιστικά περίπου 900ml στους δύο μήνες ενώ από 1g υπολείμματα καφέ παράχθηκαν αθροιστικά περίπου 450ml, η μισή ποσότητα. Στο τυφλό δείγμα περίπου 180ml στους 2 μήνες. Επομένως το μεθανογόνο δυναμικό των υπολειμμάτων καφέ είναι κατά πολύ μεγαλύτερο από την ιλύ. Επομένως μπορούμε να πούμε ότι τα υπολείμματα καφέ είναι ένα υλικό εύκολα βιοαποδομήσιμο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαερίου δίνοντας εξαιρετικά υψηλές αποδόσεις.



Διάγραμμα 6.10: Παραγωγή βιοαερίου από πορτοκαλόφλουδες.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι από 2g πορτοκαλόφλουδες παράχθηκαν αθροιστικά περίπου 270ml στους δύο μήνες ενώ από 1g πορτοκαλόφλουδες παράχθηκαν αθροιστικά περίπου 160ml. Στο τυφλό δείγμα περίπου 180ml στους 2 μήνες. Επομένως το μεθανογόνο δυναμικό των πορτοκαλόφλουδων στα 2g είναι αρκετά μεγαλύτερο από την ιλύ όταν εμφανίζεται σε μεγαλύτερες ποσότητες. Παρατηρείται ότι μετά από 18 ημέρες περίπου δεν αυξάνεται η ποσότητα παραγωγής βιοαερίου από τις πορτοκαλόφλουδες για τα 1g. Επομένως μπορούμε να πούμε ότι οι πορτοκαλόφλουδες είναι ένα υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαερίου δίνοντας αρκετά υψηλές αποδόσεις.



Διάγραμμα 6.11: Παραγωγή βιοαερίου από φύκια.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι τα συγκεκριμένα δείγματα από φύκια δεν παράγουν μεγαλύτερη ποσότητα βιοαερίου από την ιλύ. Επομένως δεν προτείνεται η χρήση τους.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται συγκεντρωτικά το βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό για κάθε υλικό.

Πίνακας 6.1: Βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό για κάθε υλικό [ml/g]

Δείγμα	Βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό [ml/g]
Καφές	464.3 ± 10
Πορτοκαλόφλουδες	145.6 ± 16.1
Φύκια	6.35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Βάσει των αποτελεσμάτων στο παρόν κεφάλαιο αναφέρονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις εργαστηριακές αναλύσεις για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα.

7.1 Σχολιασμός φυσικοχημικών αναλύσεων

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του κεφαλαίου 6 προκύπτουν τα παρακάτω:

- Τα οικιακά απορρίμματα και οι πορτοκαλόφλουδες παρουσιάζουν αρκετά όξινο pH ενώ η γλυκερίνη και η κοπριά αρκετά αλκαλικό, επομένως απαιτείται επεξεργασία πριν την χρήσης τους σε αναερόβιους αντιδραστήρες ή προσθήκη κατάλληλων αντιδραστηρίων για την ρύθμιση του pH. Τις βέλτιστες τιμές παρουσιάζουν η αστική ιλύ και τα φύκια.
- Παρατηρείται ότι η γλυκερίνη παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη τιμή COD σε σχέση με την αστική ιλύ. Επομένως απαιτείται για την οξείδωση των συστατικών ενός δείγματος γλυκερίνης από ισχυρά οξειδωτικό μέσο μεγαλύτερη ποσότητα οξυγόνου.
- Επιπροσθέτως θα πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω του πολύ υψηλού οργανικού φορτίου που περιέχει η γλυκερίνη θα πρέπει να αραιώνεται κατά την τροφοδοσία της στους αναερόβιους αντιδραστήρες για να μην δημιουργούνται προβλήματα υπερφόρτισης (overloading).

7.2 Σχολιασμός παραγωγής βιοαερίου

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το μεθανογόνο δυναμικό των υπολειμμάτων καφέ είναι κατά πολύ μεγαλύτερο από τα υπόλοιπα υλικά καθώς και από την ιλύ. Επομένως μπορούμε να πούμε ότι τα υπολείμματα καφέ είναι ένα υλικό εύκολα βιοαποδομήσιμο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαερίου δίνοντας εξαιρετικά υψηλές αποδόσεις.

Τέλος τα συγκεκριμένα δείγματα από φύκια δεν παράγουν μεγαλύτερη ποσότητα βιοαερίου από την ιλύ. Επομένως δεν προτείνεται η χρήση τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Borges, M., Díaz, L., Gavín, J., Brito, A. (2011). "Estimation of the content of fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel samples from dynamic viscosity measurements". *Fuel Processing Technology*, Volume 92, pp. 597–599.
2. Δημητριάδης, Σ., Μιχιώτης, Α. (2007), «Διοίκηση Παραγωγικών Συστημάτων – Βασικές θεωρητικές αρχές και εφαρμογές στη λήψη επιχειρηματικών αποφάσεων», Εκδ. «Κριτική» Αθήνα.
3. <http://www.aenaon.net>.
4. <http://www.agroenergy.gr>.
5. Boone, D. (1991). "Strain GP6 is proposed as the neotype strain of *Methanothrix soehngenii* pro synonym. *Methanothrix cocillii* and *Methanosaeta concillii*". Request for an opinion. *Int. J. Syst. Bacteriol.* 41, 588-589.
6. Cross, W., Chian, S., Pohland, F., Harper, S., Kharkar, S., Cheng, S. and Lu, F. (1983) "Anaerobic Biological Treatment of Coal Gasifier Effluent", in *Biotechnology and Bioengineering Symposium No 12*, Scott, C.D. editor., John Wiley & Sons, 349-36.
7. Draaijer, H., Maas, J.A.W., Schaapman, J.E. and Khan, A. (1991). "Performance of the 5 mld UASB Reactor for Sewage Treatment at Kanpur, India" 6th Int. Symp. Anaerobic Digestion, May, Sao Paulo, Brazil, 115-124.
8. Gunaseelan V.N. (1997). "Anaerobic digestion of biomass for methane production: a review. *Biomass and Bioenergy*". 13, 83-114.
9. Kiener A. and Leisinger T. (1983). "Oxygen sensitivity of methanogenic bacteria. *Syst. Appl. Microbiol.*". 150, 249-253.

10. Pavlostathis S.G. and Giraldo-Gomez E. (1991). "Kinetics of anaerobic Treatment: a critical review. Critical reviews in Environ Control". 21(5-6), 411-490.
11. Pind, F.P., Angelidaki, I., Ahring, B.K. (1999). "The use of VFA measurements as process indicators in anaerobic reactors treating manure". II, 41-44. IAWQ. II International symposium on anaerobic digestion of solid waste. Barcelona 15-17 June.
12. Stronach, S.M., Rudd, T. and Lester, J.N. (1986). "Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment, Springer-Verlag". 21-38.
13. Toerien D.F. and Hattingh W.H.J. (1969). "Anaerobic digestion I. The microbiology of anaerobic digestion. Water Res". 3, 385-416.
14. Zeeman, G., Vens, T.J.M., Koster-Treffers, M.E. and Lettinga, G. (1988). "Start-up of low temperature digestion of manure". In Anaerobic Digestion 1988, Hall E.R. and Hobson P.N. Ed., Pergamon Press, Oxford, 397-406.
15. Αγγελής Γ. (2000). "Ολοκληρωμένη διαχείριση αποβλήτων ελαιουργείων με χρήση αυτόνομων και συνδυασμένων βιοτεχνολογικών μεθόδων επεξεργασίας". Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών. Σχολή Πολυτεχνική. Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
16. Φουντουλάκης Μ. (2005). "Τύχη και επιπτώσεις ξενοβιοτικών ουσιών κατά την αναερόβια χώνευση στερεών και υγρών αποβλήτων". Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών. Σχολή Πολυτεχνική. Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
17. Σφακιανάκη Μ. (2012). "Αναερόβια χώνευση υπολειμμάτων κίτρου για την παραγωγή βιοαερίου". Πτυχιακή εργασία. ΤΕΙ Κρήτης.
18. Κωνσταντός Γ. (2010). "Αναερόβια χώνευση γλυκερίνης για την παραγωγή βιοαερίου". Πτυχιακή εργασία. ΤΕΙ Κρήτης.