



**ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ**

**Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών –
Τμήμα Μηχανολογίας**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΣΥΝ-ΧΩΝΕΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ
ΜΕ ΑΣΤΙΚΗ ΙΛΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ**

Φοιτητής: ΚΑΣΑΠΗΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ

Αρ.Μητρώου: 5054

Επιβλέπων:

Μανιός Θρασύβουλος

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία με τίτλο « **Αναερόβια συν-χώνευση οργανικών υπολειμμάτων με αστική ιλύ για την παραγωγή βιοαερίου** » 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, και ιδιαιτέρως την Μαραγκάκη Αγγελική για την συνεχή καθοδήγησή της και παροχή βοήθειας κατά την διάρκεια της συνεργασίας μας



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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι αυξανόμενες ανάγκες της κοινωνίας για περισσότερη ενέργεια και παράλληλη απαίτηση για καθαρότερο περιβάλλον οδηγεί στην αξιοποίηση νέων πηγών ενέργειας. Επίσης η εξάρτηση από τα συμβατικά καύσιμα (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, ορυκτά καύσιμα) είναι μεγάλη και κάθε μεταβολή στην τιμή τους επηρεάζει άμεσα το κόστος παραγωγής και ειδικότερα στον πρωτογενή τομέα.

Παράλληλα έχουμε αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, που σημαίνει περισσότερες ανάγκες σε τρόφιμα και αύξηση των αποβλήτων που παράγονται στις κτηνοτροφικές μονάδες και στις γεωργικές εκμεταλλεύσεις. Για τους παραπάνω λόγους τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει προσπάθειες για παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμους πόρους, όπως φωτοβολταϊκά, ανεμογεννήτριες, αξιοποίηση βιομάζας, βιοαέριο κ.α.

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές διαθέσιμες διαδικασίες επεξεργασίας των βιομηχανικών-αστικών και άλλων ειδών αποβλήτων. Είναι μια μέθοδος που εφαρμόζεται εδώ και πολλά χρόνια για τα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα, η οποία δε συμβάλλει μόνο στην ελάττωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, αλλά και στην παραγωγή ενός χρήσιμου τελικού υποπροϊόντος, γνωστού ως “βιοαέριο”. Η παραγωγή βιοαερίου με τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης εφαρμόζεται, παραδοσιακά, στην επεξεργασία αποβλήτων σε πολλές και διαφορετικές, μικρές, οικογενειακού τύπου, εγκαταστάσεις στην Κίνα και στην Ινδία. Στην Ευρώπη, αυτή η πολλά υποσχόμενη τεχνική περιορίζεται σήμερα σε ένα μικρό μόνο αριθμό χωρών, οι οποίες εφαρμόζουν πολιτική ανάπτυξης τεχνικών φιλικών προς το περιβάλλον με ενθάρρυνση της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία διενεργήθηκαν φυσικοχημικές αναλύσεις σε δείγματα ιλύς, αστικών στερεών αποβλήτων, γλυκερίνης και κοπριάς και μελετήθηκε η δυνατότητα παραγωγής βιοαερίου με την χρήση αστικής ιλύς και οικιακών απορριμμάτων σε αναερόβιους αντιδραστήρες.

Abstract

The increasing demands of society for more energy and a parallel demand for cleaner environment leads to the exploitation of new energy sources. Also, the reliance on fossil fuels (oil, natural gas, fossil fuels) is great and every change in the value directly affects the cost of production and especially in the primary sector.

At the same time we increase the world's population, meaning more food needs and increasing waste produced on farms and on farms. For these reasons, in recent years there have been efforts to produce energy from renewable resources such as solar, wind, biomass utilization, biogas etc.

Anaerobic digestion is one of the most significant procedures available processing industrial-urban and other types of waste. It is a method used for many years for agri-food waste, which not only contributes to reducing environmental impact, but also in the production of a useful end-product, known as "biogas". Biogas production by the process of anaerobic digestion is applied traditionally in the treatment of waste in many different, small, family-type facilities in China and India. In Europe, this promising technique is currently limited to only a small number of countries, which implement development policy techniques environmentally friendly by encouraging the use of renewable energy sources.

In this thesis physicochemical analyzes carried out on samples of sludge, municipal solid waste, glycerin and manure and the biogas potential was studied using urban sludge and household waste in anaerobic reactors.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	vi
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	9
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	11
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ.....	11
2.1 Εισαγωγή	11
2.2 Αστική ιλύς.....	11
2.3 Αστικά στερεά απόβλητα.....	12
2.4 Γλυκερίνη.....	13
2.5 Απόβλητα κτηνοτροφικών μονάδων (κοπριές)	14
2.6 Διαδικασία προ-επεξεργασίας	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	17
ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	17
3.1 Εισαγωγή	17
3.2 Μικροβιολογία Αναερόβιας Επεξεργασίας	18
3.2.1 Μικροβιολογία της μη μεθανογόνου φάσης.....	20
3.2.2 Μικροβιολογία της μεθανογόνου φάσης.....	22
3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση	23

3.3.1 Θερμοκρασία	24
3.3.2 pH.....	24
3.3.3 Αλκαλικότητα	25
3.3.4.Θρεπτικά	26
3.3.5 Τοξικές ουσίες	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	29
ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	29
4.1 Εισαγωγή	29
4.2 Μέτρηση pH	29
4.3 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD).....	32
4.4 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών.....	32
4.5 Μέτρηση παραγόμενου όγκου και σύστασης βιοαερίου	34
4.6 Προσδιορισμός αζώτου κατά kjeldahl	34
4.7 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	38
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	38
5.1 Πειραματική διάταξη	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).....	45
6.2.4 Άζωτο κατά kjeldahl	46
6.2.5 Ολικός Οργανικός Άνθρακας TOC	47
6.3 Προσδιορισμός βιοαερίου, pH, ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TS – VS) αντιδραστήρα Α.....	48
6.4 Προσδιορισμός βιοαερίου, pH, ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TS – VS) αντιδραστήρα Β	51
6.5 Προσδιορισμός βιοαερίου, pH, ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TS – VS) αντιδραστήρα C (Κωνικές φιάλες).....	54
6.6 Αξιολόγηση κόστους λειτουργίας με διάφορα μίγματα	57
6.6.1 Εκτίμηση κόστους προμήθειας και μεταφοράς υπολειμμάτων	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	58
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	58
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αναερόβια χώνευση είναι μια μικροβιολογική διεργασία αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας, απουσία οξυγόνου, η οποία είναι συνήθης σε πολλά φυσικά περιβάλλοντα και εφαρμόζεται σήμερα για να παραχθεί το βιοαέριο σε αεροστεγείς δεξαμενές που λειτουργούν ως αντιδραστήρες, οι οποίες συνήθως ονομάζονται χωνευτήρες. Το βιοαέριο που παράγεται θεωρείται καύσιμο, γιατί αποτελείται κυρίως από CH_4 σε ποσοστό 60 με 90%, και με την καύση του παράγεται ενέργεια. Επίσης είναι οικολογικό γιατί δεν επηρεάζει το ισοζύγιο του CO_2 .

Η αναερόβια επεξεργασία της ιλύος έχει ως στόχο την μετατροπή της σε ένα αβλαβές και αφυδατωμένο υλικό. Κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, ένα κλάσμα των οργανικών στερεών μετατρέπεται βιολογικά σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ πολλοί παθογόνοι μικροοργανισμοί καταστρέφονται. Το τελικό προϊόν είναι μια σταθεροποιημένη ιλύς που μπορεί να εναποτεθεί με ασφάλεια στο έδαφος.

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

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.

Η παραγωγή βιοαερίου είναι μια πολύ γνωστή και παλιά βιολογική διεργασία. Τον 10^ο αιώνα π.Χ. το βιοαέριο χρησιμοποιούταν για θέρμανση νερού στην Ασσυρία και αργότερα τον 18^ο αιώνα π.Χ. στην Περσία. Ο Βενιαμίν Φραγκλίνος ήταν ο πρώτος που ανέφερε το 1764 ότι μπορούσε να βάλει φωτιά σε μια μεγάλη επιφάνεια ρηχής λασπώδους λίμνης στο New Jersey. Ο Alexander Volta στην Ιταλία ήταν ο πρώτος που περιέγραψε επιστημονικά τον σχηματισμό του βιοαερίου σε έλη και σε ιζήματα λιμνών το 1776. Τελικά ο Dalton έδωσε το σωστό χημικό τύπο του μεθανίου το 1804. Ο Poroff το 1875 ήταν ο πρώτος που ανέφερε ότι η σύνθεση του μεθανίου παραμένει σταθερή αυξάνοντας την θερμοκρασία.

Οι πρώτες αναερόβιες εγκαταστάσεις εμφανίζονται στην Ινδία το 1859 και αφορούν ζωικά απόβλητα. Αργότερα, μεταξύ των ετών 1914 και 1921 οι Imhoff και Blunk δοκίμασαν μια σειρά εφαρμογών που αφορούσε τη θέρμανση των χωνευτήρων. Τελικά, το 1926 εγκαταστάθηκε στη Γερμανία ο πρώτος χωνευτήρας ο οποίος λειτουργούσε με συνεχή θέρμανση και ο οποίος σήμανε την αρχή της συστηματικής βιομηχανικής παραγωγής βιοαερίου κάτω από αυξανόμενες θερμοκρασίες.

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι να γίνει μια συστηματική μελέτη της δυνατότητας παραγωγής βιοαερίου σε εργαστηριακό αναερόβιο αντιδραστήρα με προσθήκη αστικών στερεών αποβλήτων στην αστική ιλύ καθώς επίσης και να μελετηθούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων (ιλύ, αστικά στερεά απόβλητα, γλυκερίνη και κορπιά).

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 αγροτοβιομηχανικών και αγροτοκτηνοτροφικών παραπροϊόντων, υπολειμμάτων και αποβλήτων. Μελετάται η αύξηση της απόδοσης των αναερόβιων αντιδραστήρων με την αξιοποίηση αγροτοκτηνοτροφικών και αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων.

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

2.2 Αστική ιλύς

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

2.3 Αστικά στερεά απόβλητα

Με τον όρο στερεά απόβλητα εννοούμε συνήθως τα υλικά εκείνα που περιέχουν υγρασία κάτω από 85-90%. Υπάρχουν πολλά γεωργικά και βιομηχανικά απόβλητα που ικανοποιούν το κριτήριο αυτό. Ωστόσο, κυρίως αναφερόμαστε στα αστικά στερεά απορρίμματα, η ημερήσια παραγωγή των οποίων στην Ευρώπη ανέρχεται τους 400.000 τόνους. Λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκύπτουν από την εναπόθεση τους στους Χ.Υ.Τ.Α και της αναμενόμενης οδηγίας για την απαγόρευση της πρακτικής αυτής, αναζητούνται νέοι τρόποι για την επεξεργασία τους. Η αναερόβια χώνευση του οργανικού κλάσματος των στερεών απορριμμάτων είναι πλέον μια ανταγωνιστική μέθοδος επεξεργασίας.

Για τη διεργασία αυτή χρησιμοποιούνται αναερόβιοι αντιδραστήρες με μεγάλους χρόνους παραμονής αφού το περιοριστικό βήμα για τη λειτουργία των μονάδων είναι ο ρυθμός υδρόλυσης των στερεών. Επίσης, η ποιότητα των απορριμμάτων παίζει καθοριστικό ρόλο για την επιτυχή λειτουργία των χωνευτήρων. Έτσι, ο τρόπος διαλογής του οργανικού κλάσματος των απορριμμάτων καθώς και η ανάμιξη των στερεών απορριμμάτων με άλλα απόβλητα πλούσια σε οργανικό φορτίο καθορίζουν και την ποσότητα του μεθανίου που παράγεται (Πίνακας 2.1) (Nallathambi Gunaseelan, 1997).

Πίνακας 2.1: Απόδοση στην παραγωγή μεθανίου κατά την επεξεργασία διαφορετικών ποιοτικά στερεών αποβλήτων (Nallathambi Gunaseelan, 1997).

Απόβλητα	Απόδοση σε CH ₄ (m ³ kg ⁻¹ VS
Α.Σ.Α (μηχανική διαλογή)	0.390
Α.Σ.Α (μηχανική διαλογή) + ιλύς	0.403
Α.Σ.Α (διαλογή στην πηγή)	0.399
Α.Σ.Α + στερεά απόβλητα φρούτων & λαχανικών	0.510

Α.Σ.Α : Αστικά Στερεά Απόβλητα

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



Εικόνα 2.1: Επεξεργασμένο δείγμα αστικών αποβλήτων.

2.4 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.

2.5 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 2.3: Δείγμα κοπριάς.

2.6 Διαδικασία προ-επεξεργασίας

Παρακάτω ακολουθούν οι μέθοδοι προεπεξεργασίας για τα υλικά μας.

Η μέθοδος προεπεξεργασίας η οποία ακολουθείται είναι η μηχανική μέθοδος. Σε ειδικό τεμαχιστή τοποθετούνται τα υλικά μας ώστε να επιτευχθεί μείωση του αρχικού μεγέθους των σωματιδίων των υλικών. Το τελικό προϊόν το οποίο χρησιμοποιείται αραιώνεται σε αναλογία 1 προς 3 με νερό, τελικό προϊόν παρουσιάζεται παρακάτω. Η μέθοδος προεπεξεργασίας που ακολουθήσαμε μας βοηθά στην πιο εύκολη βιοαποδομησιμότητας των υλικών μας.



Εικόνα 2.4: Μηχανική προεπεξεργασία ΑΣΑ.

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.

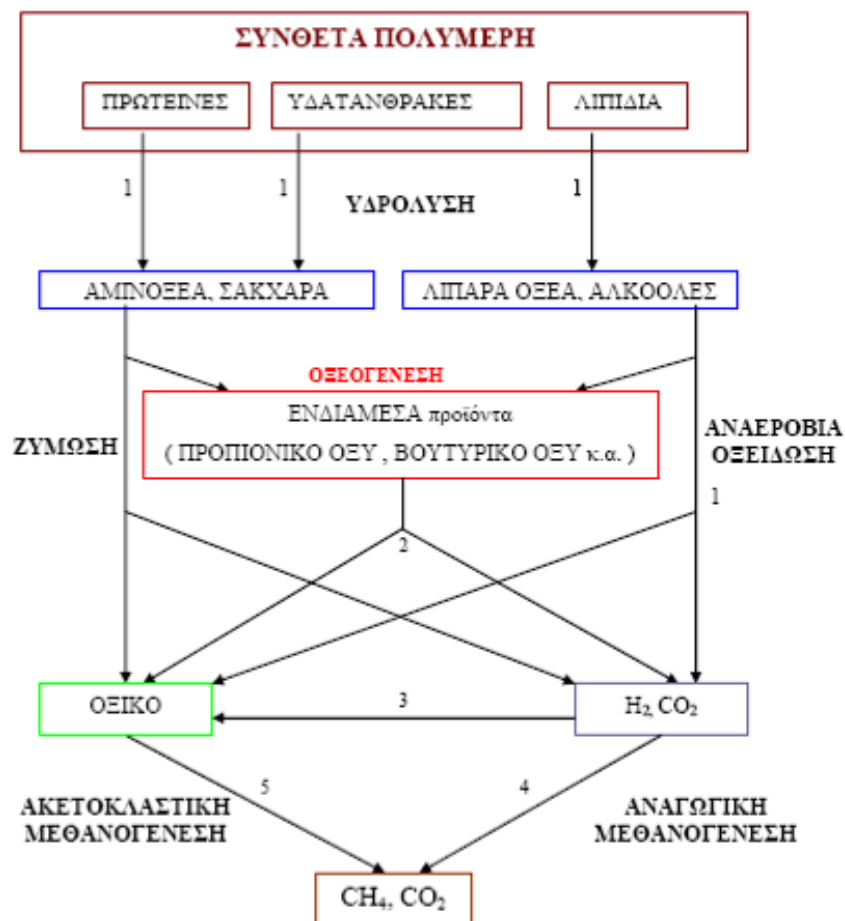
3.2 Μικροβιολογία Αναερόβιας Επεξεργασίας

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

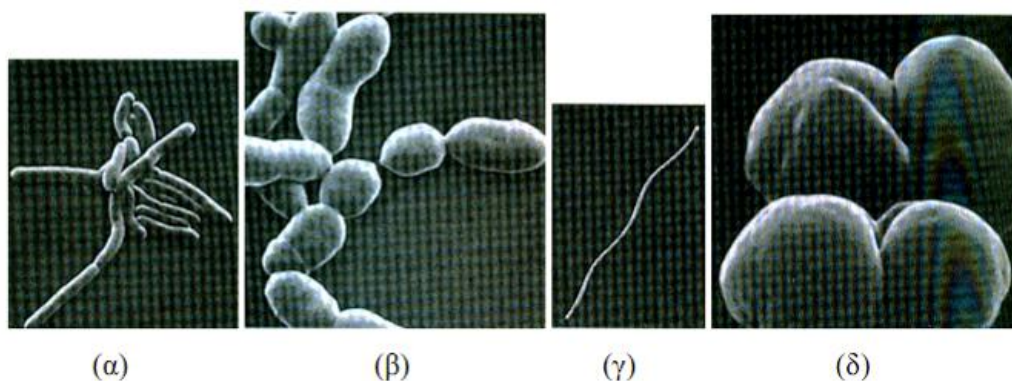
Γένος	Είδος	Αναφορά
Aerobacter	A. Aerogenes	Toerien (1967a)
Aeromonas	Aeromonas sp.	Kotze et al. (1968)
Alcaligenes	A. boykerii	Toerien (1967b)
Bacillus	B. cereus	Hattingh et al. (1967)
Bacteroides	Bacteroides sp.	Post et al (1967)
Clostridium	C. aminovalericum	Hardman and Stadman (1960)
Escherichia	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 μεθανογένου 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 1 μm) γ) *Methanospirillum hungatti* (διάμετρος κυττάρου 0.4 μm) δ) *Methanosarcina barkeri* (διάμετρος κυττάρου 1.7 μm).

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

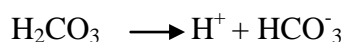
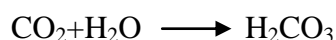
η αμμωνία αντίστοιχα. Η αύξηση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων είναι από τα πιο κοινά προβλήματα των αναερόβιων αντιδραστήρων και συμβαίνει συνήθως όταν οι οξικογόνοι και ή οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν παρεμποδιστεί με αποτέλεσμα τα οξέα να μην καταναλώνονται από αυτούς και να συσσωρεύονται 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 (H_2S) και γενικότερα τα θειούχα ανιόντα (HS^- , S_2^-) 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.



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 4.2: Δείγμα κοπριάς.



Εικόνα 4.3: Τοποθέτηση Δείγματος.



Εικόνα 4.4: Προσθήκη νερού.



Εικόνα 4.5: Ανάδευση.



Εικόνα 4.6: Διήθηση.

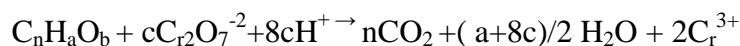


Εικόνα 4.7: Μέτρηση pH διηθήματος.

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 Μέτρηση παραγόμενου όγκου και σύστασης βιοαερίου

Μέτρηση παροχής βιοαερίου

Η μέτρηση του παραγόμενου όγκου βιοαερίου γινόταν σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Το παραγόμενο βιοαέριο διοχετευόταν σε φιάλη, η οποία ήταν γεμάτη με οξυνισμένο υδατικό διάλυμα ($\text{pH} < 3$) και σφραγισμένη αεροστεγώς με ελαστικό πώμα το οποίο έφερε δύο ανοίγματα, ένα για το εισερχόμενο βιοαέριο κι ένα για το εκτοπιζόμενο υγρό.

Μέτρηση σύστασης βιοαερίου

Το βιοαέριο που παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων περιέχει κυρίως μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα αλλά και ίχνη άλλων αερίων όπως υδρογόνου, υδρόθειου, αζώτου. Κάτω όμως από συνθήκες ομαλής λειτουργίας μπορούμε να θεωρήσουμε χωρίς σημαντικό σφάλμα, ότι το βιοαέριο αποτελείται μόνο από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα.

4.6 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:

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

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

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

όπου:

c: η συγκέντρωση του τιτλοδοτικού διαλύματος σε N,

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

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

Παρακάτω απεικονίζεται η διαδικασία:



Εικόνα 4.10: Σύστημα απόσταξης Varpodest.

4.7 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Για τον προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα αρχικά αλέθονται τα δείγματα ενώ πρώτα έχουν ξηρανθεί στους 105⁰C 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 (CO₂). 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:

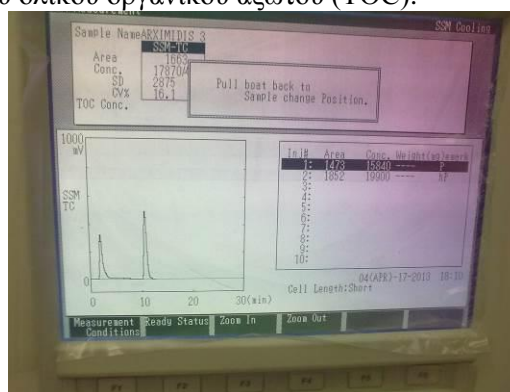
- TC = Total Carbon (ολικός άνθρακας),
- TOC = Total Organic Carbon (ολικός οργανικός άνθρακας),
- NPOC = Non Purgeable Organic carbon (Μη πτητικός οργανικός άνθρακας),
- POC = Purgeable Organic carbon (Πτητικός οργανικός άνθρακας),
- IC = Inorganic Carbon (Ανόργανος άνθρακας).



Εικόνα 4.11: Μηχάνημα προσδιορισμού ολικού οργανικού αζώτου (TOC).



Εικόνα 4.12: Εισαγωγή στερεών δειγμάτων.



Εικόνα 4.13: Καταγραφή αποτελεσμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

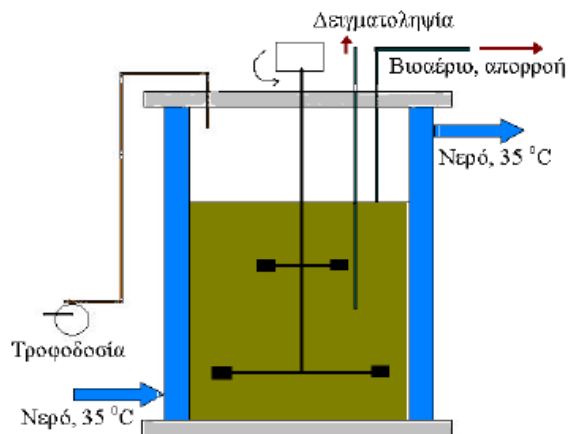
5.1 Πειραματική διάταξη

Για τη μελέτη της αναερόβιας επεξεργασίας χρησιμοποιήθηκε ένας αναερόβιος αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας (CSTR). Ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα είναι 1 L. Όπως βλέπουμε από την εικόνα 5.1, ο αντιδραστήρας έχει διπλότοιχα τοιχώματα, από τα οποία περνά θερμαινόμενο νερό στους 35 °C με την βοήθεια υδατόλουτρου. Η απορροή του αντιδραστήρα πραγματοποιείται με φυσική ροή (χωρίς αντλία) λόγω της αύξησης της πίεσης στο εσωτερικό από την παραγωγή βιοαερίου. Η ανάδευση εξασφαλίζεται από ένα αργόστροφο κινητήρα ο οποίος έχει εγκατασταθεί στην κορυφή του αντιδραστήρα. Το υλικό του αντιδραστήρα αναδεύεται περιοδικώς για δεκαπέντε λεπτά δύο φορές την ώρα.

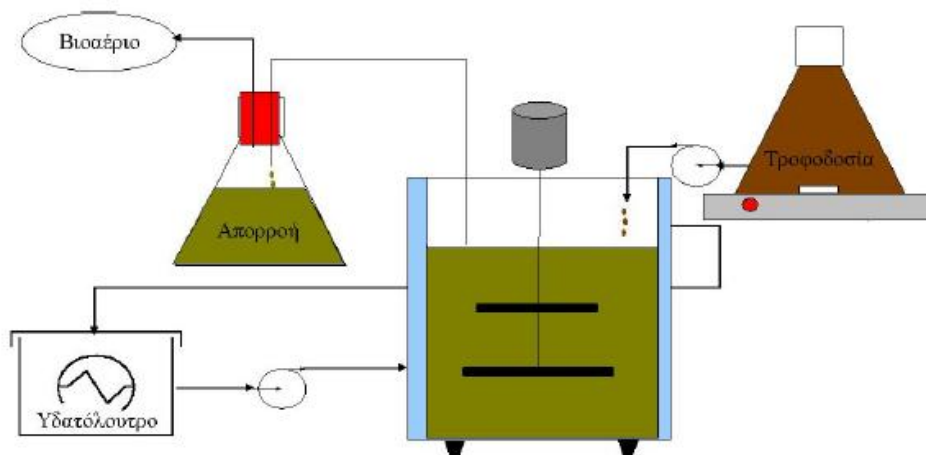
Αρχικά, ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με αναερόβια ιλύ που προέρχεται από τον Βιολογικό Καθαρισμό της πόλης του Ηρακλείου, και περιείχε 13,69 g / L TS, 9,68 g / L VS και 16.4 g / L COD. Πρώτη ύλη προστέθηκε μια φορά την ημέρα με συνολικό όγκο τροφοδοσίας του 40ml ημερησίως και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

Η τροφοδοσία του συστήματος διατηρούταν σε κλειστή φιάλη σε θερμοκρασία 4°C. Το σύστημα είναι εφοδιασμένο με ρυθμιζόμενης ροής περισταλτική αντλία που τροφοδοτεί το βιοαντιδραστήρα. Επίσης η απορροή συλλέγεται σε κλειστή φιάλη, ενώ το παραγόμενο βιοαέριο καταλήγει σε σακουλάκι αποθήκευσης όπου το βιοαέριο μετριέται με εκτόπιση νερού.

Στην εικόνα 5.2 παρουσιάζεται συνολικά η διάταξη που χρησιμοποιείται για τη λειτουργία του αναερόβιου CSTR.



Εικόνα 5.1: Πειραματική διάταξη αναερόβιου αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας (CSTR).



Εικόνα 5.2: Πειραματική διάταξη αναερόβιας επεξεργασίας αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας (CSTR).



Εικόνα 5.3: Μέτρηση παραγόμενου βιοαερίου

Για την μελέτη της αναερόβιας επεξεργασίας της χρησιμοποιήθηκαν δυο αναερόβιοι αντιδραστήρες λειτουργικού όγκου 1 lt B & C και ένας αναερόβιος αντιδραστήρας λειτουργικού όγκου 3lt – αντιδραστήρας A. Οι αντιδραστήρες λειτουργούσαν συνεχώς με μορφή άντλησης-πλήρωσης (draw-fill) σε υδραυλικό χρόνο παραμονής στερεών 24 ημέρες. Η θερμοκρασία των αντιδραστήρων διατηρούνταν σταθερή στους 35°C με τη βοήθεια υδατόλουτρου.

Η τροφοδοσία ήταν ιλύ από τον βιολογικό καθαρισμό λυμάτων του Ηρακλείου για τους δύο αντιδραστήρες οι οποίοι λειτούργησαν χρησιμοποιώντας αυτήν την τροφή για 41 ημέρες. Ενώ ο τρίτος αντιδραστήρας C 1lt λειτούργησε χρησιμοποιώντας αυτήν την τροφή για 6 ημέρες. Αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ) στη συνέχεια προστέθηκαν στην τροφή, έτσι ώστε ο αντιδραστήρας να τροφοδοτείται συνεχώς με 95% ιλύ και 5% απόβλητα τροφίμων. Τα χαρακτηριστικά των αντιδραστήρων κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την έξοδο του αντιδραστήρα.



Εικόνα 5.4: Πειραματική διάταξη αναερόβιων αντιδραστήρων (αστική ιλύ, ΑΣΑ)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των αναλύσεων καθώς και τα αποτελέσματα παραγωγής βιοαερίου. Οι ιδιότητες των δειγμάτων για κάθε σειρά μετρήσεων παρουσιάζονται στις παρακάτω παραγράφους.

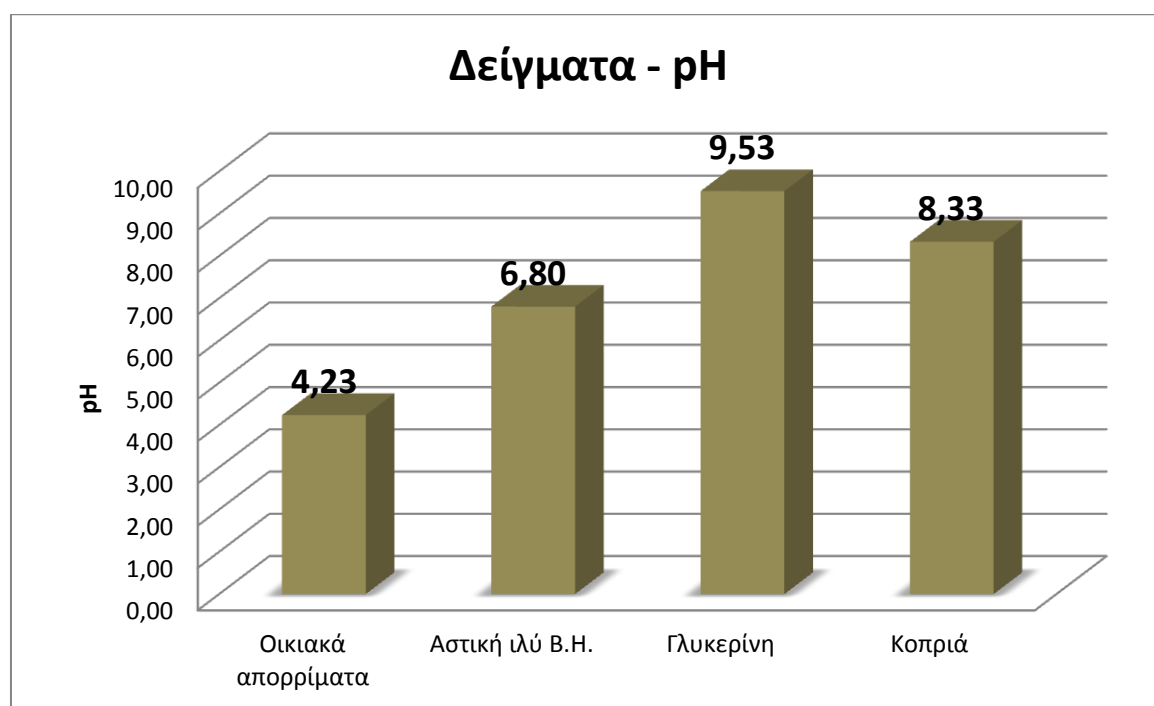
6.2 Αποτελέσματα Φυσικοχημικών αναλύσεων υλικών

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	4.23	0.06
Λάσπη-Αστική ιλύ Βιολογικού Ηρακλείου	6.60	7.20	3	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



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 παρουσιάζουν αρκετά όξινο pH ενώ η γλυκερίνη και η κοπριά αρκετά αλκαλικό. Την βέλτιστη τιμή παρουσιάζει η αστική ιλύ.

6.2.2 Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά

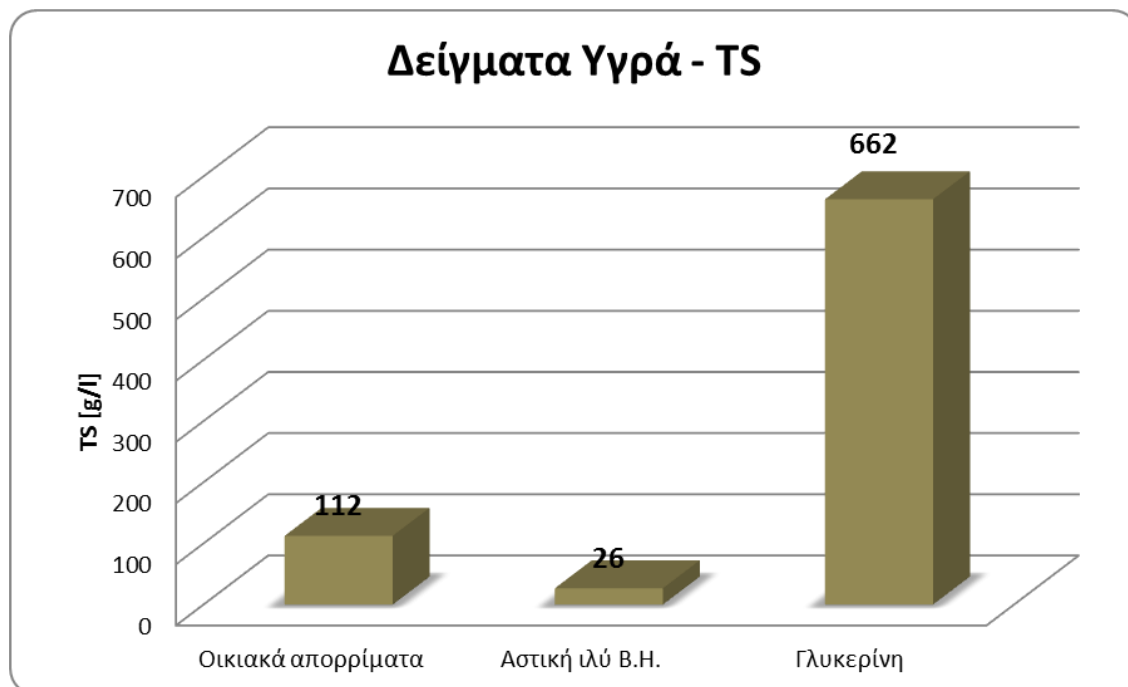
Στους παρακάτω πίνακες παρατίθεται οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα.

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

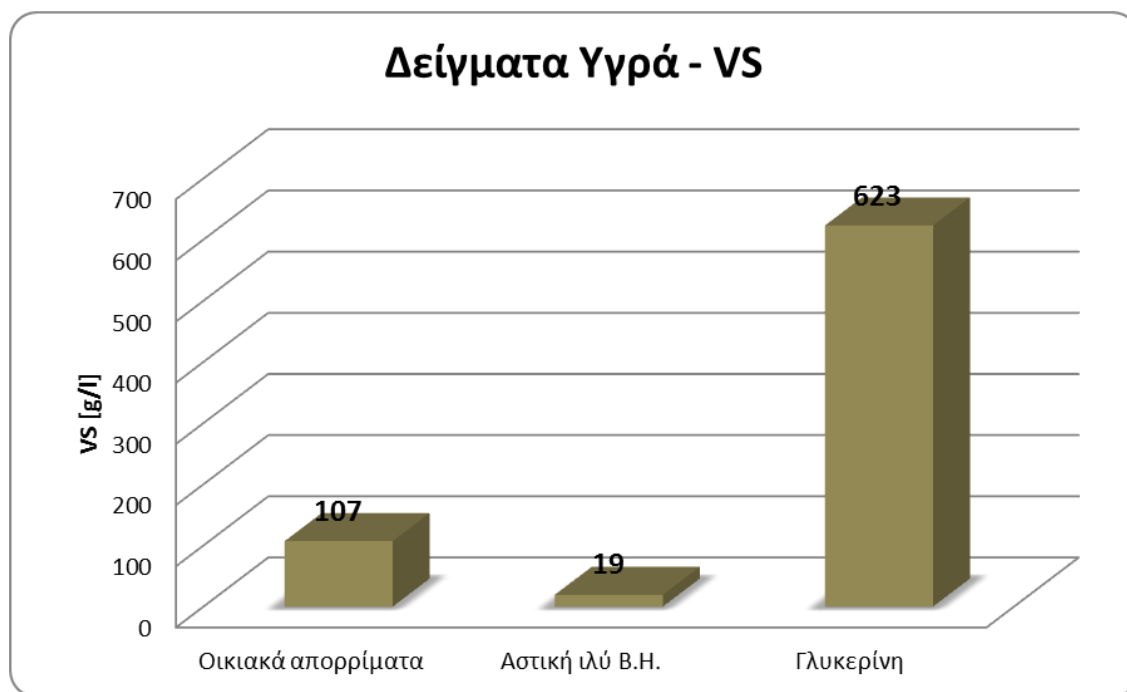
Δείγμα	Min	Max	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
Οικιακά απορρίμματα	108	115	3	112	4
Λάσπη-Αστική ιλύ Βιολογικού Ηρακλείου	26	28	3	26	1
Γλυκερίνη	631	684	3	662	28
Κοπριά	834	878	3	850	24

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

Δείγμα	Min	Max	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή	Τοπική 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

**Διάγραμμα 6.2:** Ολικά στερεά υγρών 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.



Διάγραμμα 6.3: Πτητικά αιωρούμενα στερεά υγρών δειγμάτων.

Στο διάγραμμα 6.3 απεικονίζονται σε υγρά δείγματα τα πτητικά στερεά από τα οποία η γλυκερίνη παρουσιάζει την μεγαλύτερη μέση τιμή και την ελάχιστη η αστική ιλύ.

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
Οικιακά απορρίμματα	110	346	7	190	78
Λάσπη-Αστική ιλύ Βιολογικού Ηρακλείου	24	39	3	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.

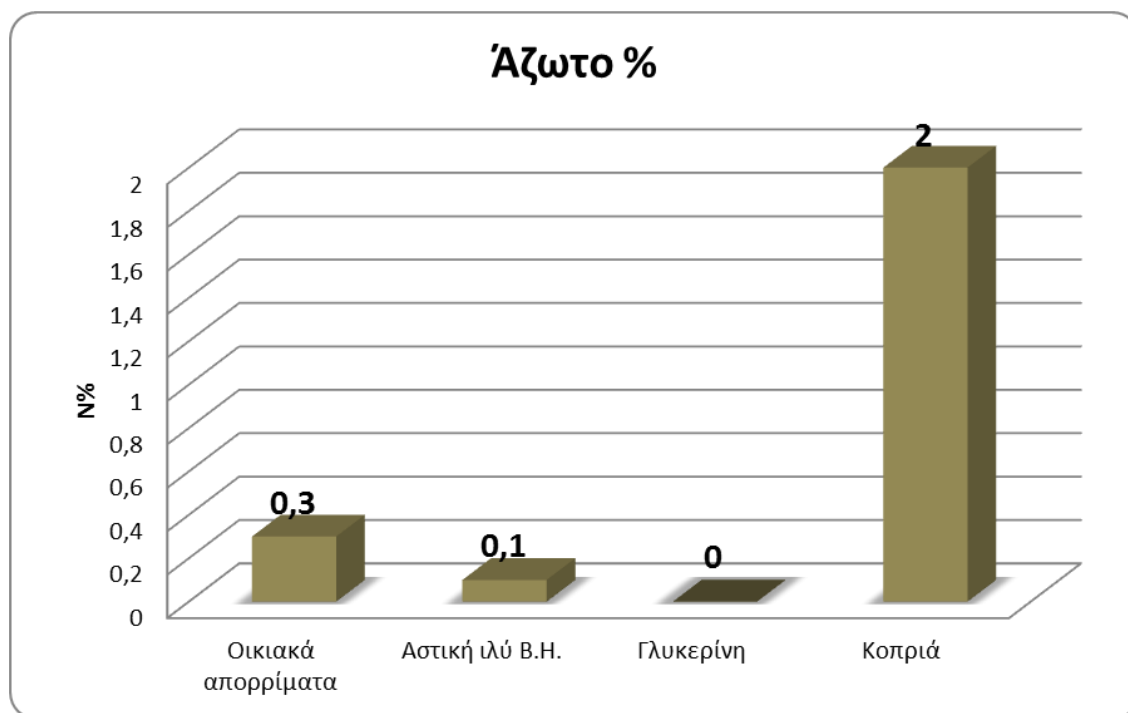
6.2.4 Άζωτο κατά kjeldahl

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

Πίνακας 6.5: Προσδιορισμός αζώτου κατά kjeldahl

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

Στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνολικά τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών αναλύσεων.



Διάγραμμα 6.4: Άζωτο κατά kjeldahl [%N]

Στο διάγραμμα 6.4 απεικονίζεται η % περιεκτικότητα σε άζωτο των υπό εξέταση υλικών. Η κοπριά παρουσιάζει την μεγαλύτερη μέση τιμή και την ελάχιστη η γλυκερίνη.

6.2.5 Ολικός Οργανικός Άνθρακας TOC

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα για την κοπριά η οποία είναι στερεό δείγμα.

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

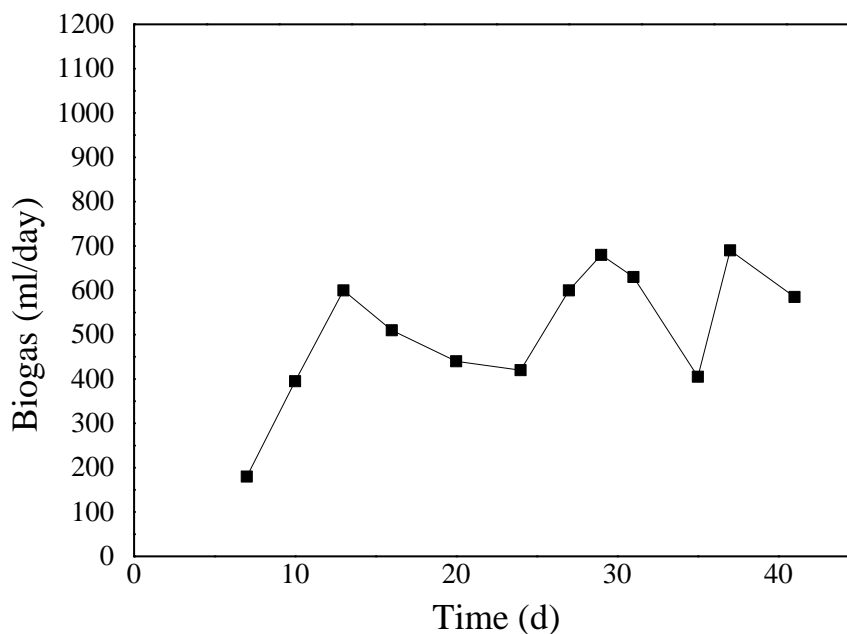
Δείγμα	Min	Max	Πλήθος Τιμών	Μέση Τιμή [mg/gr]	Τυπική απόκλιση
Κοπριά	344.3	367.7	3	357.9	12.2

Πίνακας 6.7: Αναλύσεις υλικών τροφοδοσίας

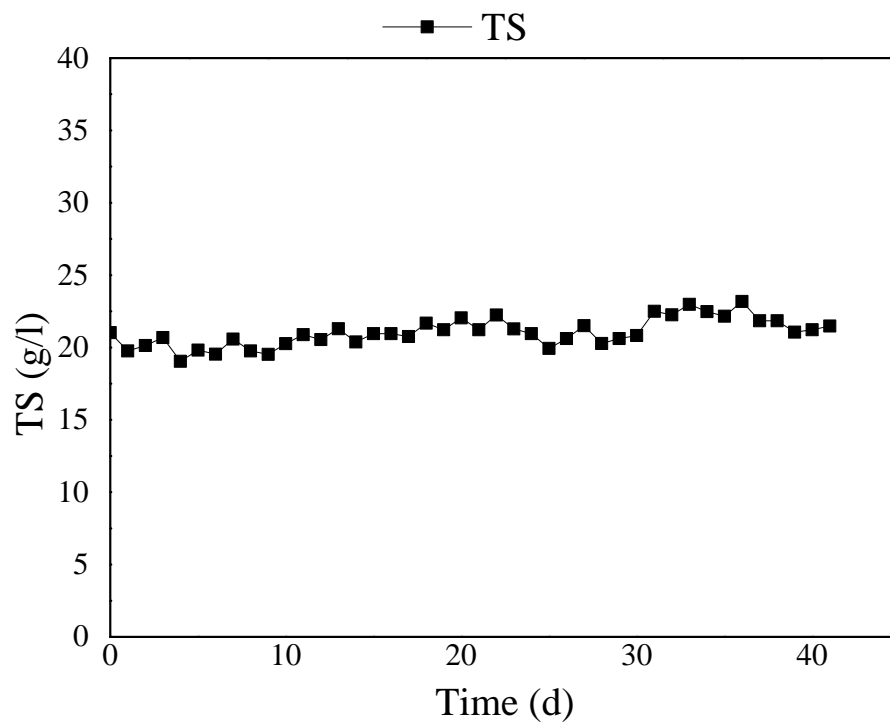
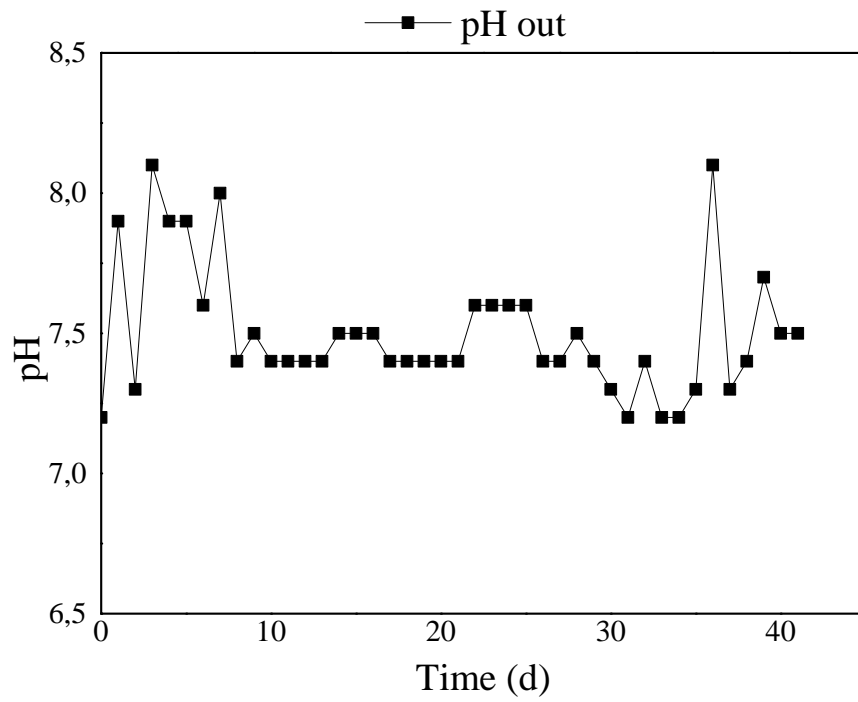
Παράμετρος	Αστική ιλύ	Οικιακά απορρίμματα	Αστική ιλύ + Οικιακά απορρίμματα
pH	6.8 ± 0.35	4.2 ± 0.1	6.1 ± 0.2
TS (g/l)	26 ± 1	112 ± .0	37.0 ± 11.2
VS (g/l)	19 ± 1	107.0 ± 4	23.0 ± 3.2

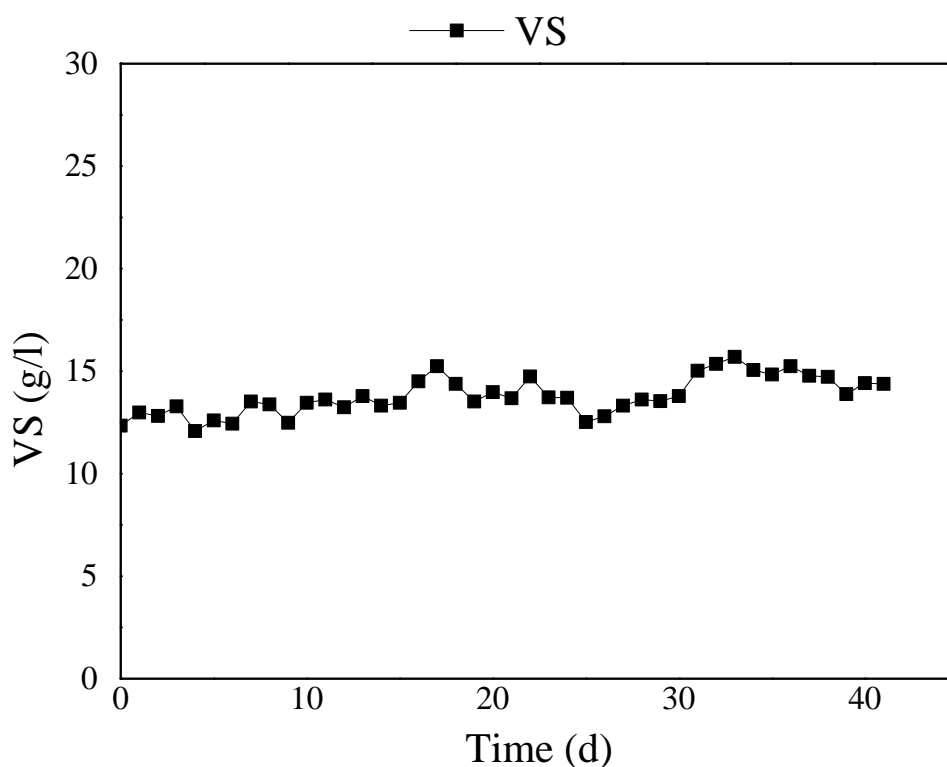
6.3 Προσδιορισμός βιοαερίου, pH, ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TS – VS) αντιδραστήρα A

Αντιδραστήρας A – 3lt – Αστική ιλύ



Διάγραμμα 6.5: Παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση λυματολάσπης – Αντιδραστήρας A.



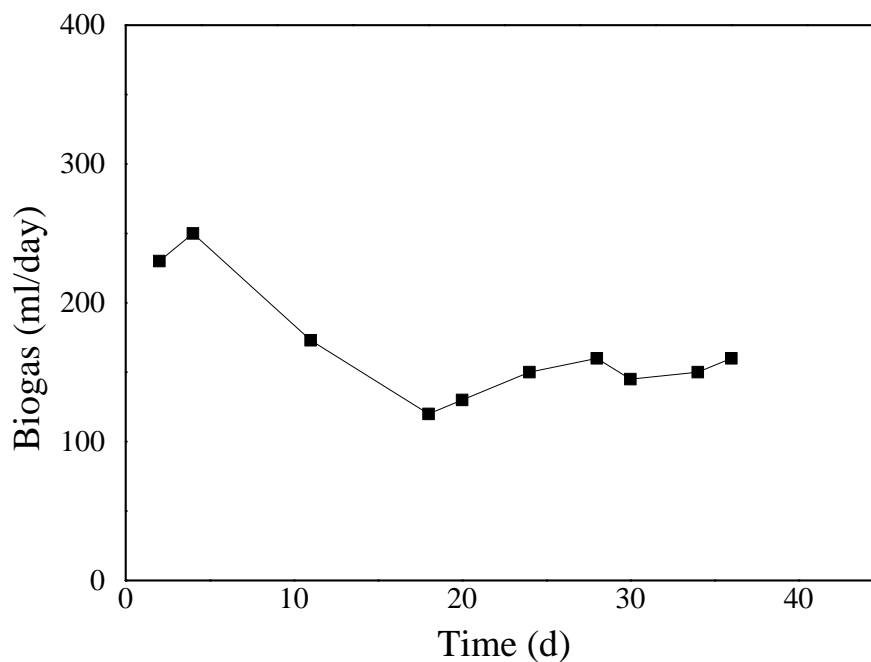


Διαγράμματα 6.6: Διαγράμματα (a) pH αντιδραστήρα A, (b) TS αντιδραστήρα A και (c) VS αντιδραστήρα A κατά την αναερόβια χώνευση λυματολάσπης.

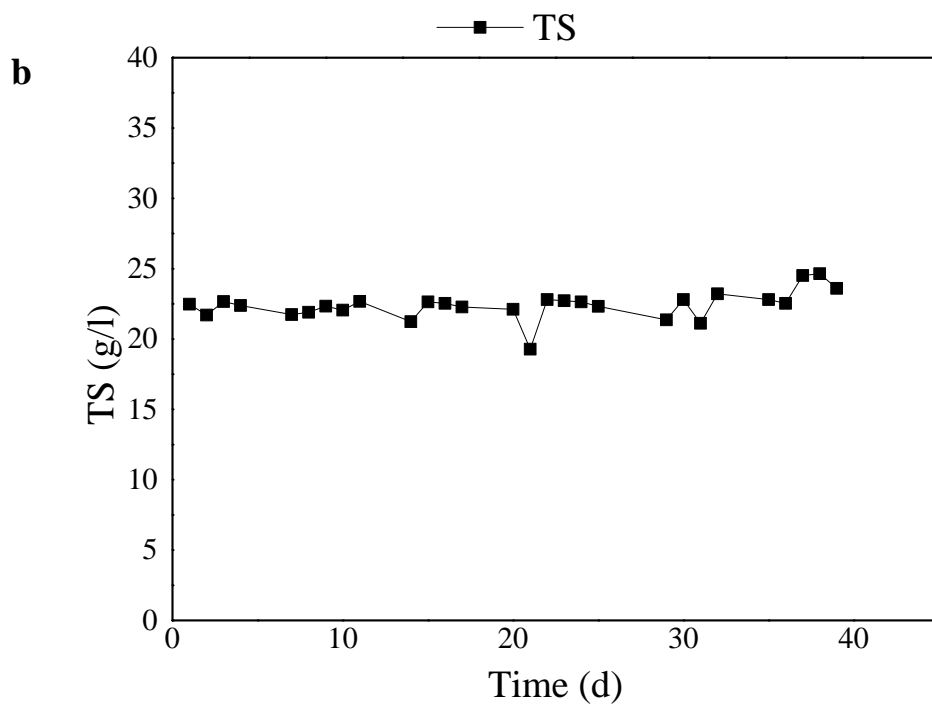
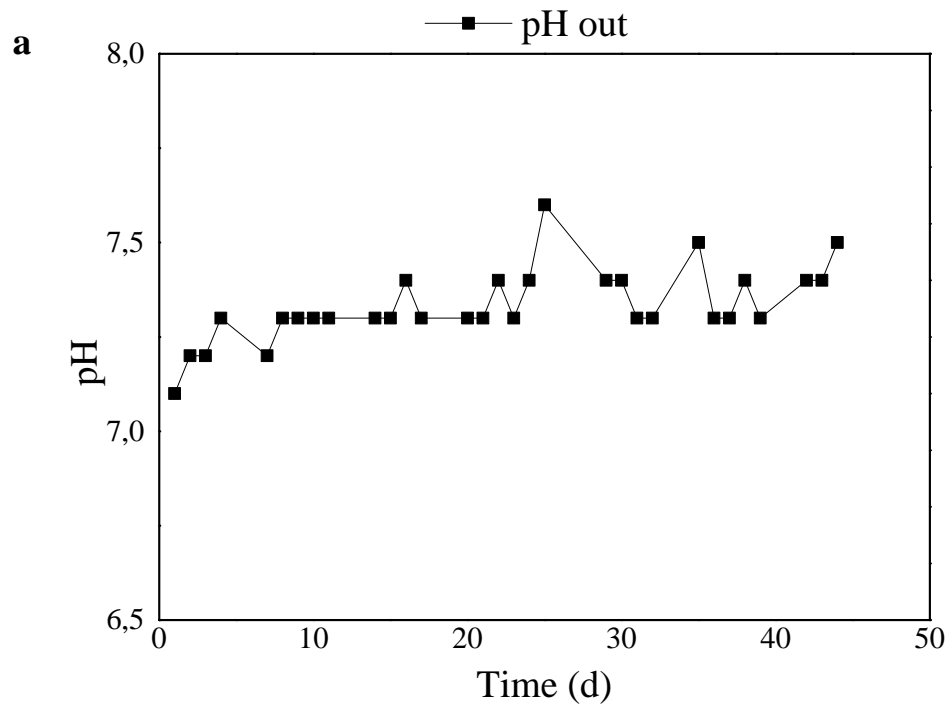
Στα διαγράμματα 6.6 απεικονίζονται οι αναλύσεις pH, TS και VS στον αντιδραστήρα A όπου τροφοδοτείται με ιλύ. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, το pH στον αντιδραστήρα ήταν περίπου σταθερό μεταξύ 7.2 και 8.1 (Διάγραμμα 6.6 a) με μέση τιμή 7.5, ενώ η τιμή της τροφοδοσίας είχε μέση τιμή 6.8. Η απομάκρυνση των TS ήταν 20 % (Διάγραμμα 6.6 b) ενώ των VS ήταν 27 % (Διάγραμμα 6.6 c). Σε σταθερές συνθήκες, η παραγωγή βιοαερίου ήταν 511 ± 148 ml/d ή 170 ml/l/d (Διάγραμμα 6.5).

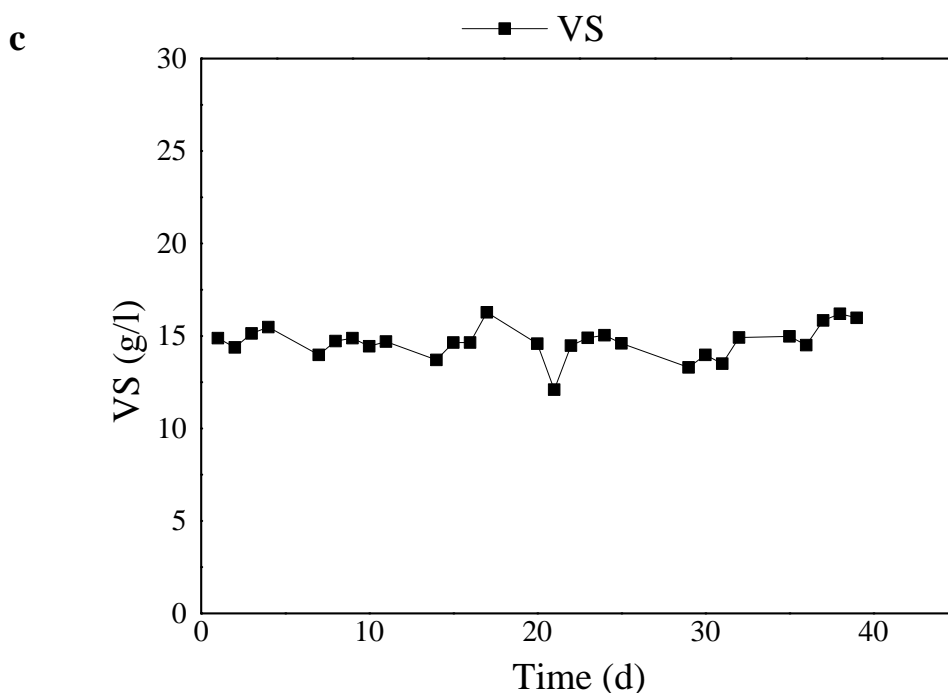
6.4 Προσδιορισμός βιοαερίου, pH, ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TS – VS) αντιδραστήρα B

Αντιδραστήρας B – 1lt – Αστική ιλύ



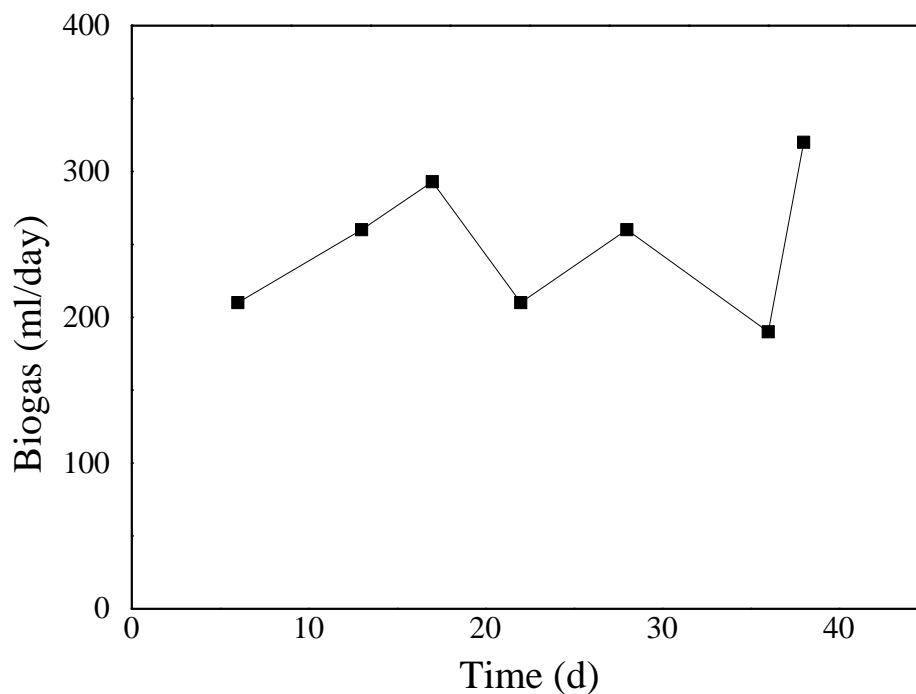
Διάγραμμα 6.7: Παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση λυματολάσπης – Αντιδραστήρας B.



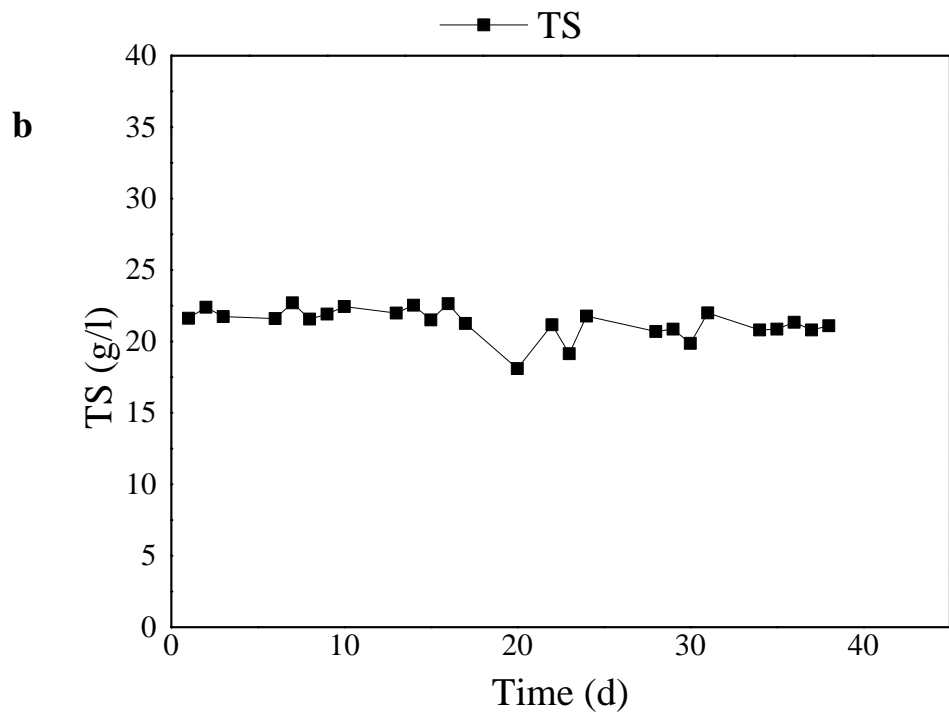
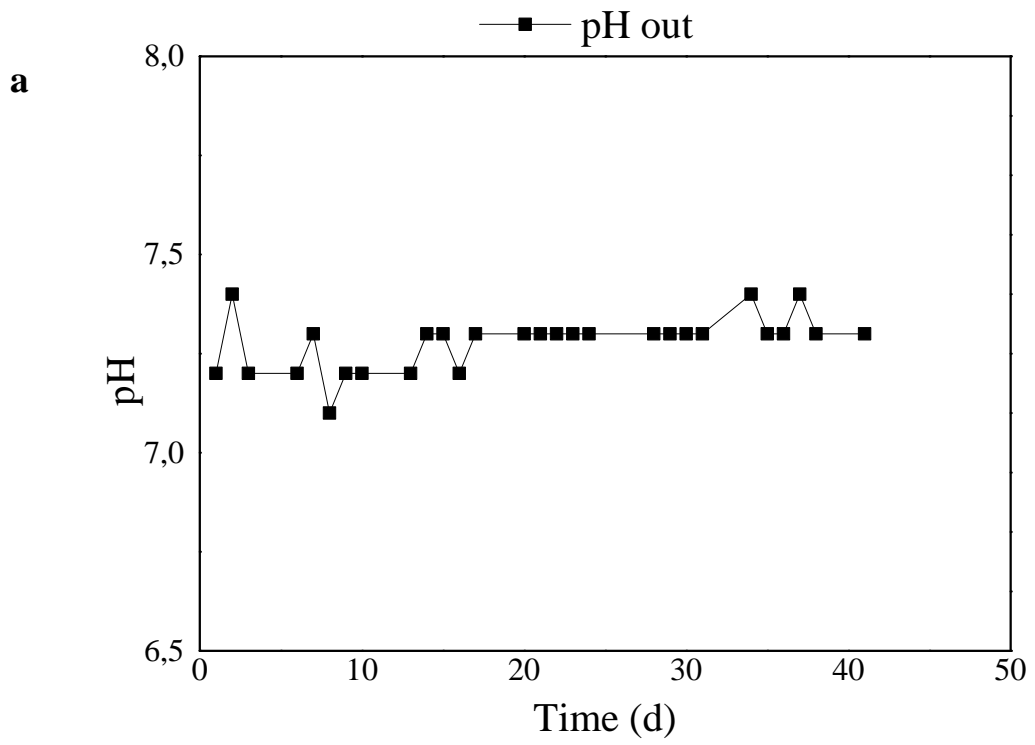


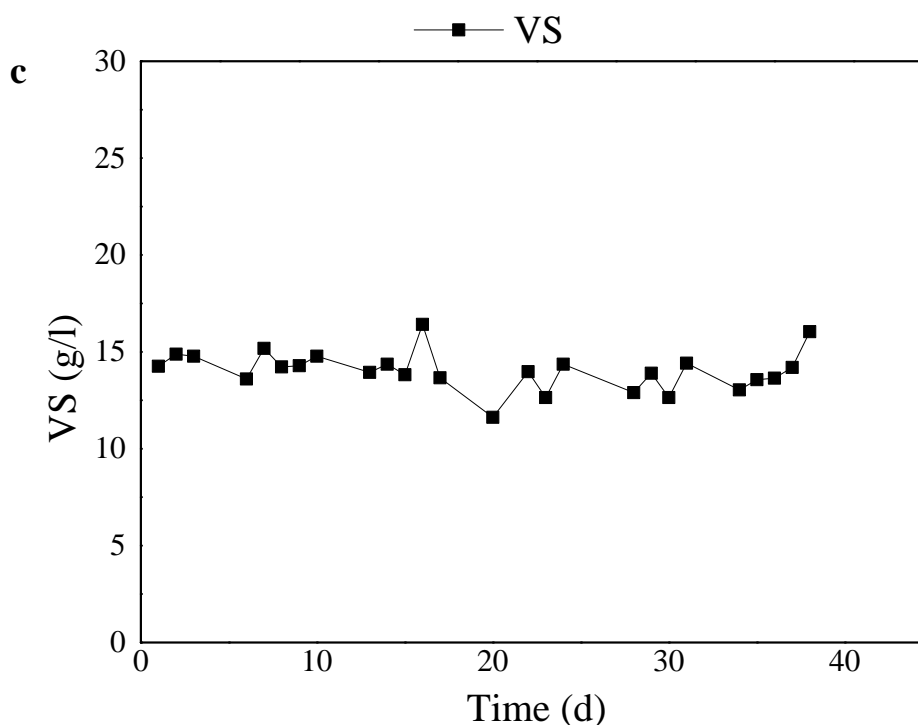
Διάγραμμα 6.8 Διαγράμματα (a) pH αντιδραστήρα Β, (b) TS αντιδραστήρα Β και (c) VS αντιδραστήρα Β κατά την αναερόβια χώνευση λυματολάσπης.

Στο διάγραμμα 6.8 απεικονίζονται οι αναλύσεις pH, TS και VS στον αντιδραστήρα Β όπου τροφοδοτείται με ιλύ. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, το pH στον αντιδραστήρα ήταν περίπου σταθερό μεταξύ 7.1 και 7.6 (Διάγραμμα 6.8a) με μέση τιμή 7.3, ενώ η τιμή της τροφοδοσίας είχε μέση τιμή 6.8. Η απομάκρυνση των TS ήταν 14 % (Διάγραμμα 6.8b) ενώ των VS ήταν 23 % (Διάγραμμα 6.8c). Σε σταθερές συνθήκες, η παραγωγή βιοαερίου ήταν 167 ± 42 ml/l/d (Διάγραμμα 6.7).

6.5 Προσδιορισμός βιοαερίου, pH, ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TS – VS) αντιδραστήρα C (Κωνικές φιάλες)**Αντιδραστήρας C – 1lt – Αστική ιλύ & ΑΣΑ**

Διάγραμμα 6.9: Παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση λυματολάσπης – Αντιδραστήρας C.





Διάγραμμα 6.10: Διαγράμματα (a) pH αντιδραστήρα C, (b) TS αντιδραστήρα C και (c) VS αντιδραστήρα C κατά την αναερόβια χώνευση λυματολάσπης & ΑΣΑ.

Όπως φαίνεται στα Διαγράμματα 6.3 και 6.5, παρατηρείται μια αύξηση της παραγωγής βιοαερίου κατά την προσθήκη 5% αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ) με παραγωγή κατ'εκτίμηση 82 ml/l/d βιοαερίου.

Στο διάγραμμα 6.5 απεικονίζονται οι αναλύσεις pH, TS και VS στον αντιδραστήρα C όπου τροφοδοτείται με ιλύ και 5 % αστικά στερεά απόβλητα. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, το pH στον αντιδραστήρα ήταν περίπου σταθερό μεταξύ 7.1 και 7.4 (Διάγραμμα 6.10α), ενώ η τιμή της τροφοδοσίας ήταν περίπου 6.1. Η απομάκρυνση των TS ήταν 42 % ενώ των VS ήταν 39 %. Σε σταθερές συνθήκες, η παραγωγή βιοαερίου με και χωρίς προσθήκη ΑΣΑ ήταν 167 ± 42 ml/l/d και 249 ± 48 ml/l/d αντίστοιχα. Ως εκ τούτου, η προσθήκη ΑΣΑ ενίσχυσε την παραγωγή βιοαερίου περίπου 82 ml/l/d. Συμπερασματικά η χρήση των αστικών στερεών αποβλήτων ως συν-υποστρώματος στην αναερόβια χώνευση παρουσιάζει μεγάλη βελτίωση στην απόδοση του βιοαερίου, επομένως αυτά τα οργανικά υπολείμματα είναι πολύ ελπιδοφόρα.

6.6 Αξιολόγηση κόστους λειτουργίας με διάφορα μίγματα

6.6.1 Εκτίμηση κόστους προμήθειας και μεταφοράς υπολειμμάτων

Σε κάθε περίπτωση τα υπολείμματα θα πρέπει να αγοραστούν από κάπου σε τιμές που όλο και αυξάνουν και στη συνέχεια να επεξεργαστούν. Παρακάτω ακολουθούν

Η εκτίμηση του κόστους έγινε με βάση μιας σειρά παραδοχές, που είχαν ως εξής:

- Κόστος μετακίνησης φορτηγού ανεξάρτητα από φορτίο: 1,50€/km,
- Μέσος όγκος μεταφοράς / διαδρομή: 25m³.

Οργανικά αστικά απόβλητα: Εκτιμάται κόστος 15-60€/tn.

Σύμφωνα με έρευνα, την βιβλιογραφία και τις παραπάνω τιμές για τα υπολείμματα γίνεται η εκτίμηση – παραδοχή ότι το κόστος τους κυμαίνεται από 20-40€/tn, (λαμβάνοντας υπόψη την μεταφορά 15 ή 25km).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Βάσει των αποτελεσμάτων στο παραπάνω κεφάλαιο αναφέρονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά τα πειράματα:

- Παρατηρείται ότι η μέση τιμή του TS στον αντιδραστήρα A (3lt), B (1lt) και C (1lt) μειώθηκε κατά 20%, 14% και 42% από τη μέση τιμή της τροφοδοσίας, αντίστοιχα.
- Παρατηρείται ότι η μέση τιμή του VS στον αντιδραστήρα A, B και C μειώθηκε κατά 27%, 23% και 39% από τη μέση τιμή της τροφοδοσίας, αντίστοιχα.

Σε σταθερές συνθήκες, η παραγωγή βιοαερίου με και χωρίς προσθήκη ΑΣΑ ήταν:

- 170 ml/l/d αντιδραστήρας A (μόνο ιλύς),
- 167 ± 42 ml/l/d αντιδραστήρας B (μόνο ιλύς) και
- 249 ± 48 ml/l/d αντιδραστήρας C (ιλύς +5% ΑΣΑ).

Ως εκ τούτου, η προσθήκη ΑΣΑ ενίσχυσε την παραγωγή βιοαερίου περίπου 82 ml/l/d.

Σε σταθερές συνθήκες, η παραγωγή βιοαερίου με και χωρίς προσθήκη ΑΣΑ ήταν 167 ± 42 ml/l/d και 249 ± 48 ml/l/d αντίστοιχα. Ως εκ τούτου, η προσθήκη ΑΣΑ ενίσχυσε την παραγωγή βιοαερίου περίπου 82 ml/l/d. Συμπερασματικά η χρήση των αστικών στερεών αποβλήτων ως συν- υποστρώματος στην αναερόβια χώνευση παρουσιάζει μεγάλη βελτίωση στην απόδοση του βιοαερίου, επομένως αυτά τα οργανικά υπολείμματα είναι πολύ ελπιδοφόρα. Όσον αφορά το κόστος για τα υπολείμματα γίνεται η εκτίμηση – παραδοχή ότι κυμαίνεται από 20-40€/tn. Επομένως ανάλογα την δυναμικότητα της μονάδας η προσθήκη είναι βιώσιμη όταν τα ΑΣΑ σαν πρώτη ύλη μπορούν να μεταφερθούν από μικρή απόσταση <15km.

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.