



ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΑΚΩΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ ΚΑΙ ΑΝΘΟΚΟΜΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ ΓΛΥΚΕΡΙΝΗΣ (ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ)»



ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΤΣΕΛΕΠΙΔΑΚΗΣ

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ : Δρ. ΜΙΧΑΛΗΣ ΦΟΥΝΤΟΥΛΑΚΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΙΟΥΝΙΟΣ 2008

| | |
|--|----|
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 3 |
| 1. ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ | 5 |
| 1.1 Γενικά..... | 5 |
| 1.2 Μικροβιολογία της αναερόβιας επεξεργασίας | 5 |
| 1.3 Ομάδες βακτηρίων της αναερόβιας χώνευσης | 7 |
| 1.4 Μικροβιολογία της μη μεθανογόνου φάσης..... | 9 |
| 1.5 Μικροβιολογία της μεθανογόνου φάσης..... | 11 |
| 1.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση | 12 |
| 1.6.1 Θερμοκρασία..... | 13 |
| 1.6.2 pH..... | 14 |
| 1.6.3. Αλκαλικότητα..... | 15 |
| 1.6.4. Θρεπτικά..... | 16 |
| 1.6.5. Τοξικές ουσίες | 16 |
| 1.7 Κινητική της αναερόβιας επεξεργασίας..... | 19 |
| 1.8 Ρυθμοί κινητικής ανάπτυξης των επί μέρους βασικών σταδίων της αναερόβιας επεξεργασίας..... | 20 |
| 1.8.1. Υδρόλυση στερεού οργανικού υλικού | 20 |
| 1.8.2. Ζύμωση και αναερόβια οξείδωση των προϊόντων υδρόλυσης | 21 |
| 1.8.3.Μεθανογένεση | 22 |
| 2. ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ | 24 |
| 2.1 Εισαγωγή | 24 |
| 2.2 Αναερόβια επεξεργασία ιλύος | 25 |
| 2.3 Αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων..... | 27 |
| 2.4 Αναερόβια επεξεργασία στερεών αποβλήτων..... | 28 |
| 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ..... | 30 |
| 3.1 Εισαγωγή | 30 |
| 3.2 Μέτρηση pH | 30 |
| 3.3 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)..... | 30 |
| 3.4 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών | 31 |
| 3.5 Μέτρηση παραγόμενου όγκου και σύστασης βιοαερίου | 32 |
| Μέτρηση παροχής βιοαερίου..... | 32 |
| Μέτρηση σύστασης βιοαερίου..... | 32 |
| 4.1 Πειραματική Διατάξη | 34 |
| 4.2 Αποτελέσματα - Συμπεράσματα..... | 35 |

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

Η ύπαρξη αυτών των αερίων ήταν γνωστή από την αρχαιότητα. Σήμερα, η αναερόβια επεξεργασία με ταυτόχρονη παραγωγή μεθανίου είναι μια 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.

Από την άλλη πλευρά, 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 παρατηρείται 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. 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

Η καθαρή γλυκερίνη έχει μεγάλο εύρος εφαρμογών στις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμακευτικών, συνθετικών και καλλυντικών.

Γι' αυτό το λόγο η γλυκερίνη που παράγεται στις μονάδες σύνθεσης βιοντίζελ καθαρίζεται και διοχετεύεται στις διάφορες αυτές εφαρμογές.

Στην εργασία αυτή θα επιχειρηθεί να γίνει μια συστηματική μελέτη της δυνατότητας παραγωγής βιοαερίου από την γλυκερίνη και να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας των αναερόβιων χωνευτήρων για την διαδικασία αυτή.

1. ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

1.1 Γενικά

Αναερόβια χώνευση ονομάζεται η διεργασία κατά την οποία παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από οργανική ύλη με την παράλληλη δράση μικροοργανισμών απουσία οξυγόνου.

Ιστορικά, η παρατήρηση του Alessandro Volta (1776) ότι σε ιζήματα από 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 τον Louis Pasteur (1862).

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

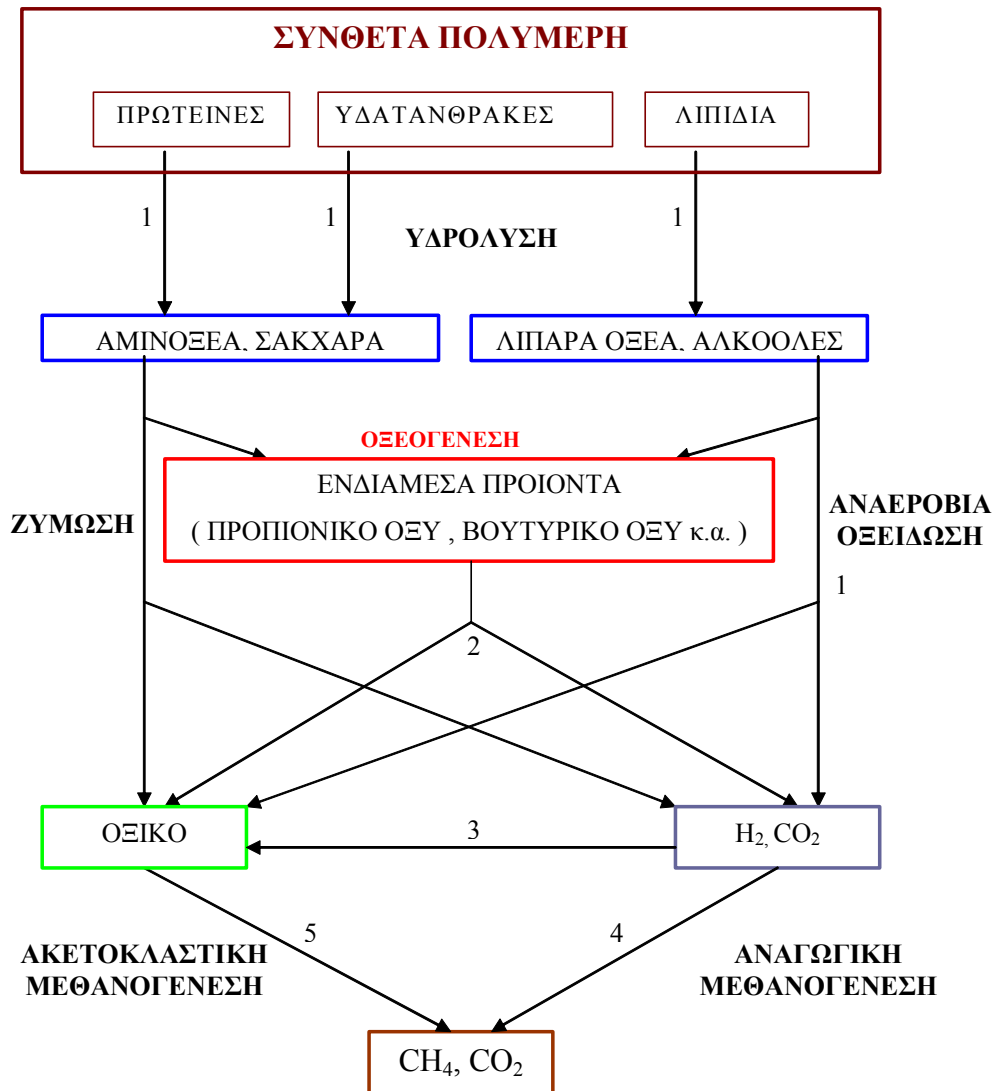
1.2 Μικροβιολογία της αναερόβιας επεξεργασίας

Η αναερόβια βιοαποδόμηση του σύνθετου οργανικού υλικού περιγράφεται ως μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων με οριζόντιες και

παράλληλες αντιδράσεις (Σχήμα 1.1). Αρχικά, σύνθετες πολυμερικές ενώσεις όπως είναι οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λίπη υδρολύονται από εξωκυτταρικά ένζυμα 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 1.1.

1. Υδρόλυση του σύνθετου οργανικού υλικού
2. Ζύμωση των αμινοξέων και των σακχάρων
3. Αναερόβια οξείδωση των μεγάλου 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 1.1 Μετατροπή του οργανικού υλικού προς μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

1.3 Ομάδες βακτηρίων της αναερόβιας χώνευσης

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 1.1 παρουσιάζεται η κατάταξη των μικροοργανισμών ανάλογα με την ικανότητα τους να χρησιμοποιούν - και με ποιο τρόπο - το οξυγόνο.

Πίνακας 1.1 Κατάταξη των μικροοργανισμών με κριτήριο τη σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο.

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

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 μια ξεχωριστή φυσιολογικά ομάδα αυστηρώς αναερόβιων βακτηρίων που ονομάζονται μεθανογόνα βακτήρια.

1.4 Μικροβιολογία της μη μεθανογόνου φάσης

Έχει διαπιστωθεί η παρουσία διαφόρων ομάδων μικροοργανισμών στο στάδιο της μη μεθανογόνου φάσης της αναερόβιας χώνευσης όπως είναι τα βακτήρια, τα πρωτόζωα και οι μύκητες ενώ έχουν απομονωθεί πολλά είδη των μικροοργανισμών αυτών. 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 1.2 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 έφθασαν

και οι Toerien et al. (1967) υποστηρίζοντας ότι τα υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια είναι η κύρια ομάδα μικροοργανισμών για την παραγωγή οξέων, σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες που θεωρούσαν τα προαιρετικά αναερόβια βακτήρια ως τα σημαντικότερα για την παραγωγή οξέων.

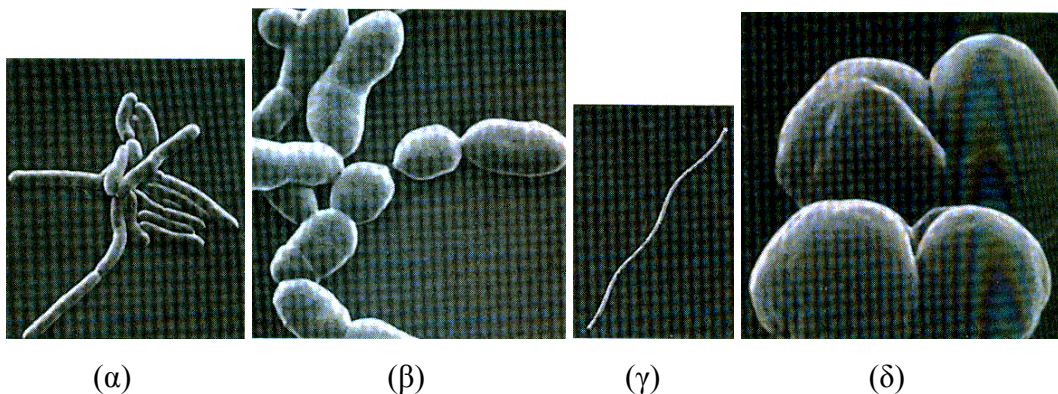
Πίνακας 1.2 Μη μεθανογόνα βακτήρια που έχει διαπιστωθεί η παρουσία τους στην αναερόβια χώνευση

| Γένος | Είδος | Αναφορά |
|----------------------|--------------------------|----------------------------|
| <i>Aerobacter</i> | <i>A.aerogenes</i> | Toerien (1967a) |
| <i>Aeromonas</i> | <i>Aeromonas sp.</i> | Kotze et al. (1968) |
| <i>Alcaligenes</i> | <i>A. boukerii</i> | Toerien (1967b) |
| <i>Bacillus</i> | <i>B. cereus</i> | Hattingh et al. (1967) |
| <i>Bacteroides</i> | <i>Bacteroides sp.</i> | Post et al. (1967) |
| <i>Clostridium</i> | <i>C. aminovalericum</i> | Hardman and Stadman (1960) |
| <i>Escherichia</i> | <i>E. coli</i> | McCarty et al. (1962) |
| <i>Leptospira</i> | <i>L. biflexa</i> | Toerien (1967b) |
| <i>Micrococcus</i> | <i>M. candidus</i> | Toerien (1967a) |
| <i>Neisseria</i> | <i>N. catarrhalis</i> | McCarty et al. (1962) |
| <i>Pseudomonas</i> | <i>P. denitrificans</i> | Burbank et al. (1966) |
| <i>Sarcina</i> | <i>S. lutea</i> | Burbank et al. (1966) |
| <i>Streptococcus</i> | <i>S. diploides</i> | Buck et al. (1953) |
| <i>Streptomyces</i> | <i>S. bikiniensis</i> | Toerien (1967a) |

1.5 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.

Έχει βρεθεί μια μεγάλη ποικιλία μεθανογόνων μικροοργανισμών που διαφέρουν σε μέγεθος και σχήμα (Εικόνα 1.1).



Εικόνα 1.1 Κύτταρα μεθανογόνων αρχαιοβακτηρίων που δείχνουν την μορφολογική ποικιλία των μικροοργανισμών αυτών. α) *Methanobrevibacter ruminantium* (διάμετρος κυττάρου 0.7 μm) β) *Methanobacterium AZ* (διάμετρος κυττάρου 1 μm) γ) *Methanospirillum hungatii* (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 1.3 παρουσιάζονται οι κυριότερες αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου.

Πίνακας 1.3 Κυριότερες αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου.

| Αντιδράσεις | | ΔG° (KJ) |
|---|--|-------------------------|
| Υπόστρωμα | προϊόντα | |
| 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 απαραίτητα το νικέλιο, ο σίδηρος και το κοβάλτιο ως ιχνοστοιχεία. επίσης, έχει βρεθεί ένας σημαντικός αριθμός συνενζύμων που είναι μοναδικά και τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στη λειτουργία των οργανισμών αυτών.

1.6 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 στη διαδικασία παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια επεξεργασία. Ο έλεγχος αυτών των παραγόντων εξασφαλίζει και την σωστή λειτουργία της αναερόβιας επεξεργασίας.

1.6.1 Θερμοκρασία

Η μεθανογένεση είναι μια διεργασία η οποία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία. Μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν βρεθεί σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιακών περιοχών από 2 °C σε θαλάσσια ιζήματα μέχρι πάνω από 100°C σε γεωθερμικές περιοχές. Γενικά οι ρυθμοί των αντιδράσεων αυξάνονται με την θερμοκρασία μέχρι τους 60°C. Για παράδειγμα, ο χρόνος διπλασιασμού της παραγόμενης ποσότητας H₂-CO₂ στους 37°C για τον *Methanococcus voltae* είναι περίπου 2 ώρες ενώ ο αντίστοιχος χρόνος για τον *Methanococcus thermolithotrophicus* στους 65°C είναι 1 ώρα.

Για την λειτουργία των αναερόβιων αντιδραστήρων έχουν βρεθεί δύο βέλτιστες θερμοκρασιακές περιοχές, η μεσόφιλη (~35 °C) και η θερμόφιλη (55 °C με 60 °C), ανάμεσα στις οποίες οι ρυθμοί μειώνονται. Η μείωση αυτή θεωρείται ότι οφείλεται στην έλλειψη προσαρμογής των μικροοργανισμών. Ωστόσο, έχει αναφερθεί αναερόβια επεξεργασία λυμάτων σε χωνευτήρες που λειτουργούσαν ακόμη και στους 15 °C.

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 τη 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 90 °C, τα λιπίδια που σχηματίζουν τη μεμβράνη θα πρέπει να έχουν ειδικά χαρακτηριστικά για να διατηρούν 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.

1.6.2 pH

Οι περισσότερες διεργασίες αναερόβιας επεξεργασίας λειτουργούν σε περίπου ουδέτερο pH. Διαφοροποιήσεις από αυτή 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 ή οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν παρεμποδιστεί με αποτέλεσμα τα οξέα να μην καταναλώνονται από αυτούς και να συσσωρεύονται στον χωνευτήρα. Η ευαισθησία στη μείωση του pH είναι μεγαλύτερη για τα μεθανογόνα βακτήρια απ' 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 ουδέτερου pH. Η *Methanosarcina barkeri* και η *Methanosarcina vacuolata*, δυο

μεθανοβακτήρια που καταναλώνουν οξικό, αναπτύσσονται και σε pH~5. Επίσης μεθανογόνοι μικροοργανισμοί σε βαλτώδη τύρφη παράγουν σημαντικές ποσότητες μεθανίου σε pH~3 ενώ η βέλτιστη τιμή τους είναι σε pH~6. Από την άλλη μεριά, έχει παρατηρηθεί ανάπτυξη μεθανοβακτηρίων σε pH~9.

1.6.3. Αλκαλικότητα

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

Η επαρκής ποσότητα αλκαλικότητας είναι σημαντική για τη ρύθμιση του pH. Σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα παράγεται αλκαλικότητα (κατά τη διάσπαση των οργανικών υποστρωμάτων) 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 :

$$[\text{H}^+] = k_1 \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Σε 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 CaCO₃. Όταν η συγκέντρωση των πτητικών οξέων είναι μικρή σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα, η ολική αλκαλικότητα είναι σχεδόν ίση με την διττανθρακική αλκαλικότητα.

1.6.4. 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 των 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. Παρόμοια ο βέλτιστος λόγος N:P είναι 7:1.

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.

1.6.5. Τοξικές ουσίες

Η διαδικασία της παραγωγής μεθανίου μπορεί να παρεμποδιστεί 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 ξеноβιοτικές 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.

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. Η συγκέντρωση αμμωνίας που παρεμποδίζει την παραγωγή μεθανίου είναι μεταξύ 1500 και 3000 mg/l ενώ από 4000 mg/l και πάνω επέρχεται πλήρης αναστολή της διεργασίας. Από την άλλη μεριά, ο μη μεθανογόνος πληθυσμός επηρεάζεται σε συγκεντρώσεις αμμωνίας μεγαλύτερες από 6000 mg/l.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων παρεμποδίζει την μεθανογένεση. Οι επιπτώσεις που

έχουν 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.ά.) παρεμποδίζουν τη δραστηριότητα των οξικολυτικών 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.

Η παρουσία βαρέων μετάλλων 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 ανθεκτικότητά τους σε αυτά. Γενικά η σειρά που μειώνεται η τοξικότητα των μετάλλων είναι $Ni > Ca > Pb > Cr > Zn$.

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 200-1500 mg/l. Η τοξικότητα του υδρόθειου όπως και των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από το pH.

Τέλος η παρουσία διαφόρων 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.

1.7 Κινητική της αναερόβιας επεξεργασίας.

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

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

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S} \quad (3)$$

όπου μ_{\max} : ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης

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

S: η συγκέντρωση του υποστρώματος

1.8 Ρυθμοί κινητικής ανάπτυξης των επί μέρους βασικών σταδίων της αναερόβιας επεξεργασίας

1.8.1. Υδρόλυση στερεού οργανικού υλικού

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

Οι υδατάνθρακες αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Τα προϊόντα της υδρόλυσης της κυτταρίνης είναι η κελοβιόζη (cellobiose) και η γλυκόζη, ενώ η ημικυτταρίνη μετατρέπεται σε πεντόζη, εξόζη και ουρονικό οξύ (uronic acid). Η λιγνίνη είναι μια πολύ δύσκολα βιοδιασπάσιμη ένωση και η αποδόμηση της είναι το καθοριστικό βήμα του ρυθμού υδρόλυσης των υδατανθράκων (που περιέχουν λιγνίνη) σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα.

Οι πρωτεΐνες υδρολύονται από εξωκυτταρικά ένζυμα (πρωτεάσες) σε πολυπεπίδια και αμινοξέα. Συγκριτικά, λίγοι οργανισμοί έχουν την ικανότητα να παράγουν τα ένζυμα αυτά και σε σημαντικές ποσότητες για την διάσπαση των πρωτεϊνών. Στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται μια εύκολα καταναλώσιμη πηγή αζώτου για να είναι σε θέση ο μικροοργανισμός να συνθέσει τις πρωτεάσες. Σε γενικές γραμμές, η

υδρόλυση των πρωτεϊνών κάτω από αναερόβιες συνθήκες είναι πιο βραδεία από την υδρόλυση των υδατανθράκων.

Η υδρόλυση των λιπιδίων κάτω από αναερόβιες συνθήκες πραγματοποιείται αρχικά από τις λιπάσες, που μετατρέπουν τα λίπη στα αντίστοιχα λιπαρά οξέα και σε ενώσεις που περιέχουν γλυκερόλη και γαλακτόζη. Στη συνέχεια, τα προϊόντα αυτά μετατρέπονται με διάφορες ζυμωτικές διαδικασίες σε πτητικά λιπαρά οξέα, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο.

1.8.2. Ζύμωση και αναερόβια οξείδωση των προϊόντων υδρόλυσης

Έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες σχετικά με την αναερόβια ζύμωση ή οξείδωση των διαλυτών υδατανθράκων, λιπαρών οξέων και αμινοξέων σε διάφορες λειτουργικές συνθήκες. Οι διαλυτοί υδατάνθρακες μετατρέπονται μετά τη ζύμωση τους από αναερόβια βακτήρια κυρίως σε αιθανόλη, οξικό, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

Τα μεγάλου μοριακού βάρους λιπαρά οξέα που βρίσκονται σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα διασπώνται αρχικά σε μικρότερου μοριακού βάρους λιπαρά οξέα. Η διαδικασία αυτή βιοαποδόμησης των λιπαρών οξέων ονομάστηκε ‘αναερόβια οξείδωση’ από τους Gujer και Zehnder (1983). Γενικά, παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού διάσπασης των ουσιών αυτών καθώς αυξάνει το μήκος της αλυσίδας ή καθώς μειώνεται ο βαθμός κορεσμού των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Τα μικρού μοριακού βάρους λιπαρά οξέα (π.χ προπιονικό, βουτυρικό) στη συνέχεια μετατρέπονται σε οξικό και αέριο υδρογόνο. Η μετατροπή αυτή ονομάζεται οξικογένεση. Για την επιτυχή διάσπαση των λιπαρών οξέων

μικρού μοριακού βάρους είναι απαραίτητο να απομακρύνεται σημαντική ποσότητα του υδρογόνου που παράγεται.

Τέλος, η ζύμωση των αμινοξέων που είναι μια πολύ σύνθετη διαδικασία οδηγεί στην παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων, ηλεκτρικού (succinate) και υδρογόνου. Συγκριτικά, η ζύμωση των αμινοξέων που παράγονται από την υδρόλυση πρωτεϊνών είναι γρήγορη με αποτέλεσμα το περιοριστικό βήμα στο ρυθμό βιοδιάσπασης των πρωτεϊνών να είναι η υδρόλυση.

1.8.3.Μεθανογένεση

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

Το οξικό είναι το σημαντικότερο υπόστρωμα για τα μεθανογόνα βακτήρια. Για παράδειγμα, σε αναερόβιους αντιδραστήρες που επεξεργάζονται ιλύ, το 65-70% του παραγόμενου μεθανίου προέρχεται από την κατανάλωση οξικού. Μελέτες που έγιναν χρησιμοποιώντας καθαρές καλλιέργειες *Methanosarcina barkeri* έδειξαν ότι το 97% του άνθρακα του οξικού μετατρέπεται σε μεθάνιο και το υπόλοιπο ενσωματώνεται στη βιομάζα.

Το υπόλοιπο 30-35% του μεθανίου που παράγεται στους βιοαντιδραστήρες προέρχεται από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από το υδρογόνο. Η σημασία των μεθανοβακτηρίων που παράγουν μεθάνιο με αυτό τον τρόπο (καταναλώνοντας δηλαδή υδρογόνο) είναι πολύ σημαντική, αφού μέσω αυτού του μηχανισμού καθορίζονται οι ρυθμοί άλλων αντιδράσεων, προϊόντων των οποίων είναι και

το υδρογόνο. Έχουν απομονωθεί και μελετηθεί πολλά μεθανογόνα βακτήρια που χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα το CO₂ και το H₂.

2. ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.1 Εισαγωγή

Η αναερόβια χώνευση είναι τις περισσότερες φορές η πιο συμφέρουσα οικονομικά βιολογική μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων, λόγω της υψηλής ανάκτησης ενέργειας (παραγωγή βιοαερίου) και των περιορισμένων περιβαλλοντικών επιπτώσεων του συστήματος κατά την λειτουργία του. Η διεργασία βρίσκει εφαρμογή εδώ και πολλές δεκαετίες, κυρίως στην επεξεργασία ιλύος, με στόχο την μείωση των στερεών και της υγρασίας (σταθεροποίηση της ιλύος). Ο σχεδιασμός αναερόβιων αντιδραστήρων που επιτυγχάνουν σημαντική μείωση των διαλυτών οργανικών σε μικρούς χρόνους παραμονής είχε ως αποτέλεσμα, η αναερόβια χώνευση να μπορεί να συναγωνισθεί τα αερόβια συστήματα και στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Επίσης, τα τελευταία χρόνια, λόγω της εκτεταμένης χρήσεως των Χ.Υ.Τ.Α που πλέον τείνουν να καταργηθούν, έχουν αναπτυχθεί βιολογικά συστήματα για την αναερόβια χώνευση του οργανικού κλάσματος των στερεών απορριμμάτων.

Γενικά, τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της αναερόβιας επεξεργασίας είναι: α) Η μικρή παραγωγή βιολογικής ιλύος, β) Η υψηλή απόδοση της επεξεργασίας, γ) το χαμηλό αρχικό κεφάλαιο, δ) η μη απαίτηση οξυγόνου, ε) η παραγωγή μεθανίου (καύσιμο), στ) οι μικρές απαιτήσεις σε θρεπτικά, και ζ) το χαμηλό λειτουργικό κόστος. Από την άλλη μεριά, η σχετικά μεγάλη ευαισθησία της διεργασίας και η λειτουργία της σε υψηλές θερμοκρασίες (30-35°C ή 50-55°C) μπορούν να αποτελέσουν μειονεκτήματα για την αποδοτική εφαρμογή της. Σε γενικές γραμμές, η μέχρι τώρα εμπειρία από την λειτουργία των μονάδων έδειξε ότι η αναερόβια χώνευση είναι περισσότερο συμφέρουσα

για επεξεργασία λυμάτων με οργανικό φορτίο πάνω από 2.000 mg COD/L. Ωστόσο δεν αποκλείεται η επιτυχία συστημάτων που λειτουργούν και κάτω από αυτό το όριο.

Στη συνέχεια, θα μελετηθούν οι τεχνολογικές εφαρμογές της αναερόβιας χώνευσης στην επεξεργασία ιλύος, υγρών και στερεών αποβλήτων και οι συνθήκες που πρέπει να υπάρχουν για την σωστή λειτουργία των συστημάτων αυτών.

2.2 Αναερόβια επεξεργασία ιλύος

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 μείωση της μάζας και του όγκου της ιλύος από τη μετατροπή των πτητικών στερεών του οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, συνήθως φθάνει το 30-40% της αρχικής προστιθέμενης ποσότητας. Η σταθεροποιημένη ιλύς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό σε αγροτικές καλλιέργειες καθώς περιέχει άζωτο, φώσφορο και άλλα θρεπτικά.

Όπως αναφέρθηκε για την αποδοτική λειτουργία ενός αναερόβιου αντιδραστήρα, απαιτείται να ρυθμιστούν διάφοροι παράμετροι του συστήματος όπως είναι το pH, η αλκαλικότητα, η θερμοκρασία, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής κ.α. Στον πίνακα 2.1 αναφέρονται οι

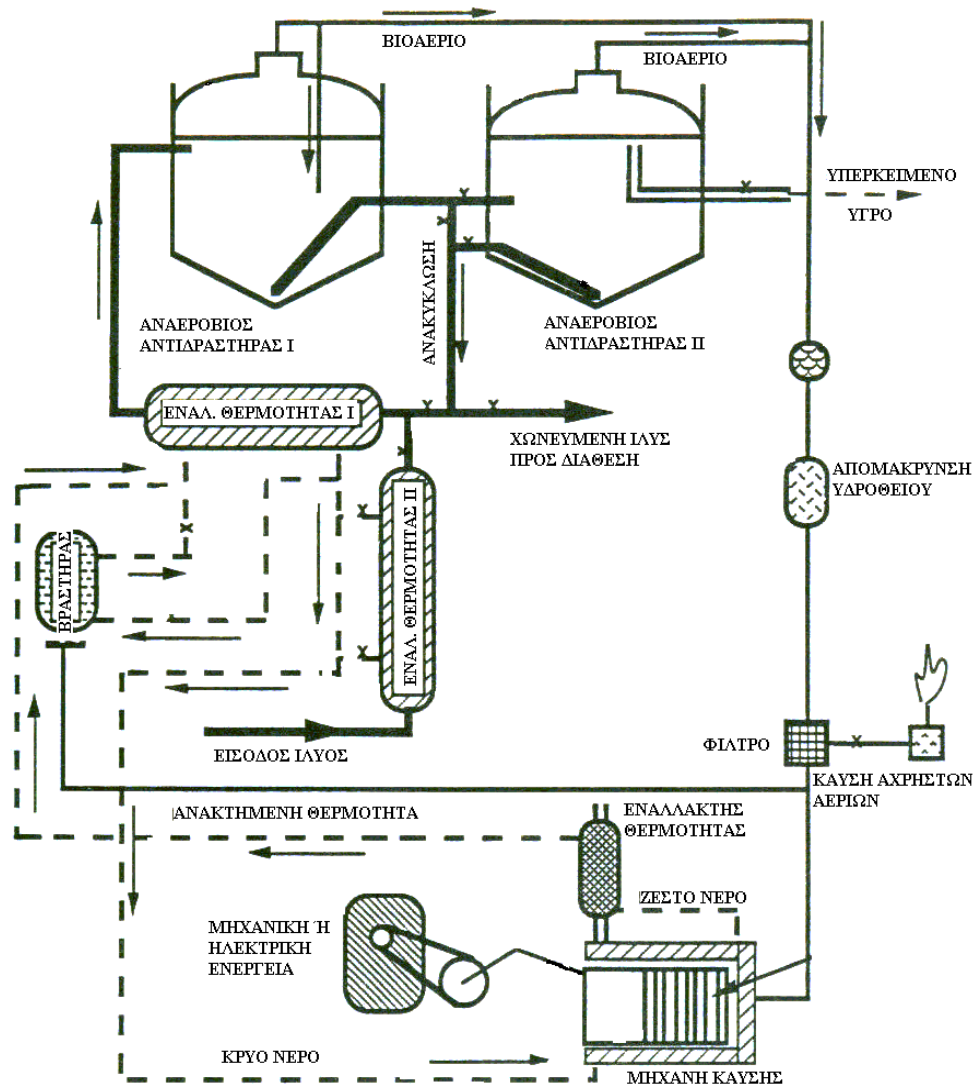
βέλτιστες και οι μέγιστες συνθήκες λειτουργίας αναερόβιας επεξεργασίας ιλύος.

Πίνακας 2.1 Περιβαλλοντικές και λειτουργικές συνθήκες για μέγιστη παραγωγή μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση ιλύος.

| Μεταβλητή | Βέλτιστη τιμή | Ακραίες τιμές |
|--|---------------|---------------|
| pH | 6.8-7.4 | 6.4-7.8 |
| Οξειδοαναγωγικό δυναμικό (ORP) (mV) | -520 με -530 | -490 με -550 |
| Πτητικά οξέα (mg/l οξικού οξέος) | 50-500 | >2000 |
| Αλκαλικότητα (mg/l CaCO ₃) | 1500-3000 | 1000-5000 |
| Θερμοκρασία | | |
| Μεσόφιλη | 30-35 °C | 20-40 °C |
| Θερμόφιλη | 50-56 °C | 45-60 °C |
| Υδραυλικός χρόνος παραμονής (d) | 10-15 | 7-30 |
| Σύσταση βιοαερίου | | |
| CH ₄ (%κ.ο) | 65-70 | 60-75 |
| CO ₂ (%κ.ο) | 30-35 | 25-40 |

Το μεθάνιο που παράγεται από τη διεργασία μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί από το σύστημα (ως πηγή ενέργειας) για τη διατήρηση της θερμοκρασίας που λειτουργεί ο αντιδραστήρας καθώς και για την θέρμανση των κτιρίων, και την παραγωγή μηχανικής ή ηλεκτρικής ενέργειας. Στο σχήμα 2.1, παρουσιάζεται ένα τέτοιο

ολοκληρωμένο σύστημα αναερόβιας επεξεργασίας ιλύος που χρησιμοποιεί το παραγόμενο μεθάνιο.



Σχήμα 2.2 Αναερόβια χώνευση συστήματος με ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση βιοαερίου. Μελέτες έδειξαν ότι παράγονται περίπου 0.75 με 1.0 m³ βιοαερίου ανά kg πτητικών στερεών που απομακρύνονται.

2.3 Αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Η αναερόβια χώνευση αστικών λυμάτων μπορεί να αποτελέσει μια αποτελεσματική λύση για την διαχείριση των αποβλήτων αυτών. Πειραματικές μελέτες, καθώς και αντιδραστήρες που βρίσκονται ήδη σε

λειτουργία, απέδειξαν ότι είναι εφικτή η αναερόβια επεξεργασία αστικών λυμάτων σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 20°C.

Οι καθοριστικοί παράγοντες για τη διεργασία είναι η θερμοκρασία των λυμάτων, οι συγκεντρώσεις τυχόν τοξικών ενώσεων, οι διακυμάνσεις στη ροή και την ποιότητα των λυμάτων και τα χαρακτηριστικά των αιωρούμενων στερεών. Σήμερα υπάρχουν εκατοντάδες αναερόβιοι χώνευτήρες που επεξεργάζονται υγρά αστικά λύματα κυρίως στις ανεπτυγμένες χώρες.

Το σημαντικότερο πρόβλημα των μονάδων αυτών είναι η σχετικά 'κακή' ποιότητα της απορροής, για το λόγο αυτό συνήθως είναι απαραίτητη η επεξεργασία της απορροής και με κάποια άλλη μέθοδο.

Επίσης η αναερόβια χώνευση εφαρμόζεται για την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων τα οποία περιέχουν υψηλό οργανικό φορτίο. Παράδειγμα τέτοιων αποβλήτων που μπορούν να διαχειριστούν με αναερόβια επεξεργασία είναι τα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα.

2.4 Αναερόβια επεξεργασία στερεών αποβλήτων.

Με τον όρο στερεά απόβλητα εννοούμε συνήθως στα 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.

3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται όλες οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

3.2 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH γινόταν με τη χρήση φορητού πεχαμέτρου GLP 21 της CRISON.

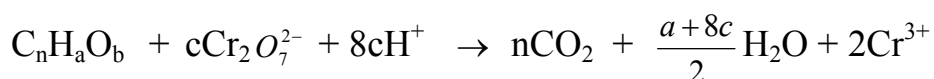


3.3 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

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 θειικός 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 θειικού 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.



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

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

3.4 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών

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 αναμεμειγμένου δείγματος διηθείται σε προζυγισμένο ηθμό ινών ύαλου. Το υλικό που κατακρατείται στον ηθμό ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο στους 103 –105 °C . Η αύξηση του βάρους του ηθμού 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 ο ηθμός στον οποίο έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά πυρακτώνεται, μέχρι σταθερού βάρους σε πυραντήριο στους 550 °C . Η μείωση του βάρους του ηθμού αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά.

3.5 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 (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. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Πειραματική Διατάξη

Για την μελέτη της αναερόβιας επεξεργασίας της γλυκερίνης χρησιμοποιήθηκαν τρεις (2 + 1 μάρτυρας) αναερόβιοι αντιδραστήρες λειτουργικού όγκου 1 lt. Οι αντιδραστήρες λειτουργούσαν συνεχώς με μορφή άντλησης-πλήρωσης (draw-fill) σε υδραυλικό χρόνο παραμονής στερεών 20 ημέρες. Η θερμοκρασία των αντιδραστήρων διατηρούνταν σταθερή στους 35°C με τη βοήθεια υδατόλουτρου (Εικόνα 4.1).



Εικόνα 4.1 Πειραματική διάταξη αναερόβιων αντιδραστήρων

Η τροφοδοσία των αντιδραστήρων ήταν πρωτοβάθμια επεξεργασμένη ιλύ από το βιολογικό καθαρισμό του Δήμου Ηρακλείου. Τα κύρια χαρακτηριστικά της πρωτοβάθμιας ιλύος παρουσιάζονται στο πίνακα 4.1 Στο πρώτο αντιδραστήρα δεν προστέθηκε γλυκερίνη (μάρτυρας), στο δεύτερο αντιδραστήρα προστέθηκε στην τροφοδοσία γλυκερίνη σε ποσοστό 1% και στο τρίτο αντιδραστήρα προστέθηκε στην τροφοδοσία γλυκερίνη σε ποσοστό 3%.

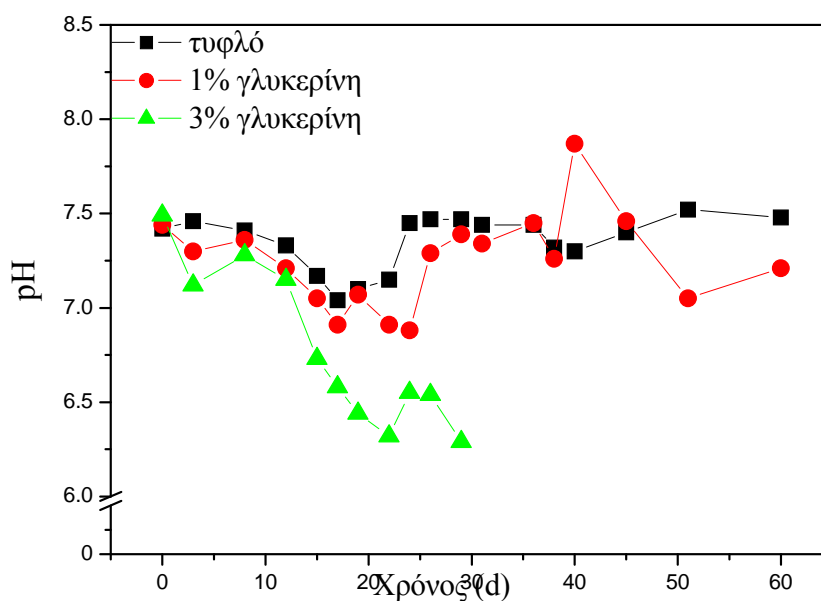
Οι παράμετροι λειτουργίας του συστήματος που μελετήθηκαν περιλάμβαναν το pH, το διαλυμένο χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (ΧΑΟ), τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά, την παραγωγή και την σύσταση βιοαερίου.

Πίνακας 4.1 Χαρακτηριστικά πρωτοβάθμιας ιλύος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.

| Παράμετροι | | Α/βαθμια ιλύς |
|-----------------|---------|---------------|
| pH | | 6.72 |
| TS | (g/l) | 32.3 |
| VS | (g/l) | 23.9 |
| Δ/το COD | (mg/l) | 1220 |
| Ολικό COD | (mg/l) | 33520 |
| Norg (Kjeldahl) | (mg /l) | 1108 |

4.2 Αποτελέσματα - Συμπεράσματα

Στο διάγραμμα 1 παρουσιάζεται η μεταβολή του pH σε συνάρτηση με τον χρόνο (60 ημέρες) στους 3 αντιδραστήρες. Όπως παρατηρούμε στον αντιδραστήρα που περιείχε 3% γλυκερίνη παρουσιάζεται συνεχιζόμενη πτώση στην τιμή του pH εξαιτίας της συσσώρευσης πτητικών λιπαρών οξέων. Από την άλλη πλευρά, στον αντιδραστήρα με προσθήκη 1% γλυκερίνης παρατηρείται μια μάλλον ομαλή εξέλιξη στην τιμή του pH. Αυτό συμβαίνει γιατί τα πτητικά λιπαρά οξέα δεν συσσωρεύονταν σε μεγάλο βαθμό κι έτσι η διάσπασή τους γινόταν ομαλά. Η μέση τιμή του pH στην μόνιμη κατάσταση (μετά από 30 ημέρες λειτουργίας) στον μάρτυρα και στον αντιδραστήρα που προστέθηκε γλυκερίνη 1% ήταν 7.4 (πίνακας 4.2)



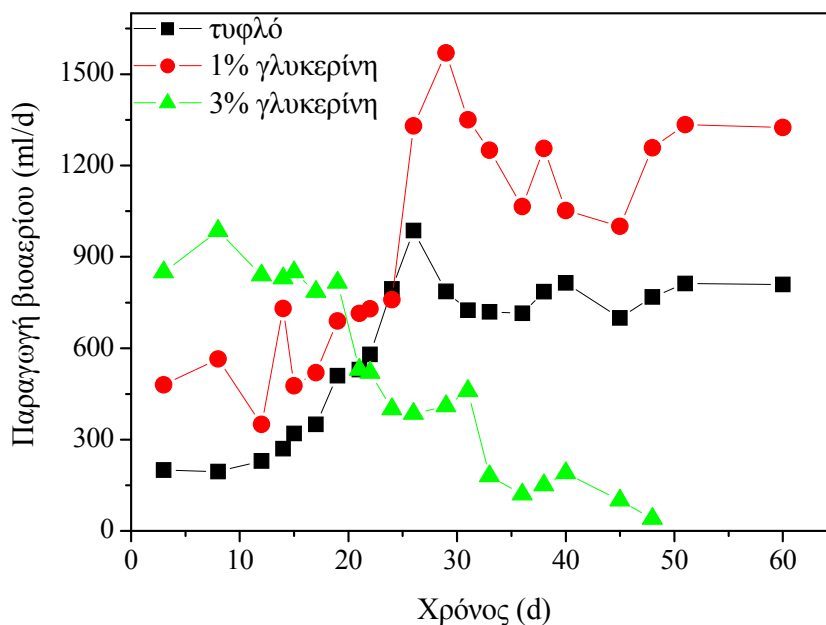
Διάγραμμα 1. Μεταβολή της τιμής του pH από την συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων.

Στο διάγραμμα 2 παρουσιάζεται η μεταβολή του παραγόμενου βιοαερίου σε συνάρτηση με το χρόνο (60 ημέρες). Όπως παρατηρούμε, η προσθήκη 1% γλυκερίνης στον αντιδραστήρα επιφέρει σημαντική αύξηση στην τιμή του παραγόμενου βιοαερίου. Ενώ με την προσθήκη 3% γλυκερίνης τα αποτελέσματα είναι αρνητικά για την λειτουργία του συγκεκριμένου αντιδραστήρα.

Πίνακας 4.2 Χαρακτηριστικά των αντιδραστήρων στην μόνιμη κατάσταση λειτουργίας

| | μάρτυρας | 1% γλυκερίνη | 3% γλυκερίνη |
|-----------------|------------|--------------|--------------|
| pH | 7,4 ± 0,1 | 7,4 ± 0,3 | <6,5 |
| COD (mg/l) | 1354 ± 216 | 1807 ± 511 | >4000 |
| Βιοαέριο (ml/d) | 766 ± 48 | 1193 ± 132 | 0 |
| TS (g/l) | 24,9 ± 0,9 | 23,1 ± 1,4 | >30 |

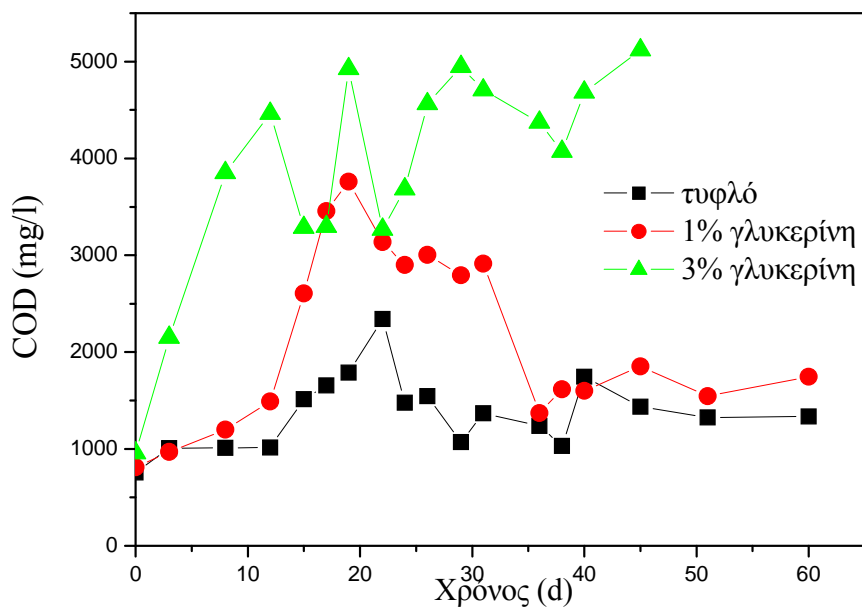
Σύμφωνα με τον πίνακα 4.2 ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου στον αντιδραστήρα που προστέθηκε γλυκερίνη 1% σε σχέση με τον μάρτυρα αυξήθηκε από 766ml/d σε 1193ml/d δηλαδή κατά 55,7%.



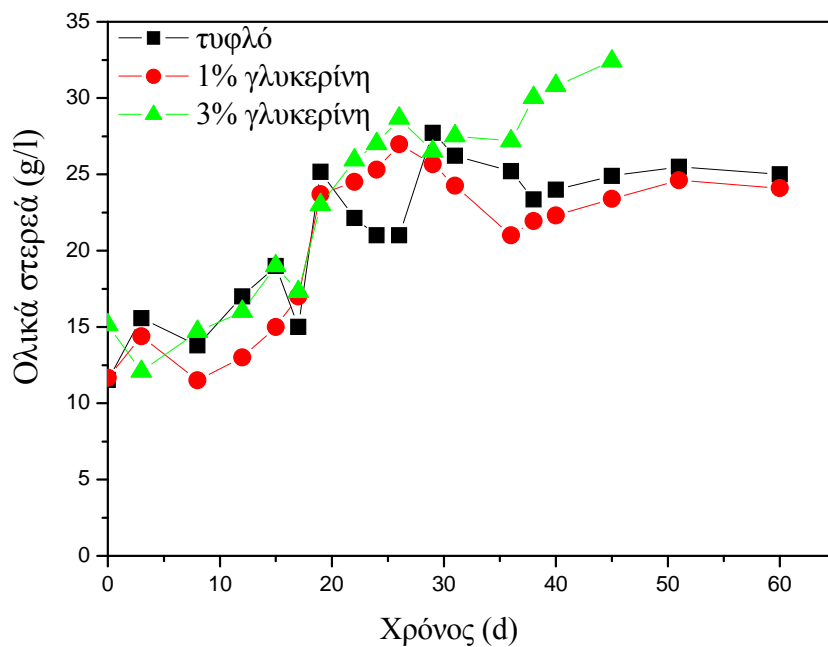
Διάγραμμα 2. Μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου κατά την διάρκεια λειτουργίας των αναερόβιων αντιδραστήρων.

Το COD στην έξοδο των αντιδραστήρων δεν παρουσίασε σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ του μάρτυρα και του αντιδραστήρα που τροφοδοτούνταν με 1% γλυκερίνη. Από την άλλη μεριά, στον αντιδραστήρα που είχε 3% γλυκερίνη είχαμε σταδιακή αύξηση του COD (Διάγραμμα 3).

Τα στερεά στον μάρτυρα ήταν 24.9 g/l, δηλαδή μειώθηκαν κατά 23% σε σχέση με την τροφοδοσία. Στον αντιδραστήρα με γλυκερίνη 1% η αντίστοιχη μέση μείωση βρέθηκε 28%.



Διάγραμμα 3. Μεταβολή της συγκέντρωσης του COD στους αντιδραστήρες κατά την διάρκεια του πειράματος.



Διάγραμμα 4. Μεταβολή των πτητικών στερεών κατά την διάρκεια λειτουργίας των αντιδραστήρων

Συμπερασματικά λοιπόν μπορούμε να πούμε ότι η προσθήκη γλυκερίνης στην τροφοδοσία αναερόβιων χωνευτήρων που επεξεργάζονται αστική ιλύ σε ποσοστό 1% κ.ο έχει σαν αποτέλεσμα την σημαντική αύξηση του παραγόμενου βιοαερίου σε ποσοστό πάνω από 50%. Από την άλλη μεριά προσθήκη γλυκερίνης σε ποσοστό 3% κ.ο επιφέρει σημαντική αστάθεια στην λειτουργία των αντιδραστήρων.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Altener, Bioexell training manual, Biogas from AD. 2004.
2. Angelidaki, I., Eleggaard, L., Ahring, B.K. 2000. A Comprehensive Model of Anaerobic Bioconversion of Complex Substrates to Biogas *Biotechnology and Bioengineering* **63** (3), 363-372
3. Demirbas, A. 2006. Biogas Potential of Manure and Straw Mixtures. *Energy Sources*, **28**, 71-78.
4. Dasari, M.A., Kiatsimkul, P.P., Sutterlin, W.R., Suppes G.J. 2005. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General* **281**(1-2), 225-231.
5. European Biodiesel Board. 2006. <http://www.ebb-eu.org>
6. Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Bozini N.A. and Lyberatos, G. 1996. Anaerobic codigestion of agricultural industries wastewaters. *Wat. Sci. Tech.* **34** (11), 67-75.
7. Hartenbower, B.P, Biogas production using glycerol, the biodiesel by-product, as the carbon source. Aiche annual meeting, San Francisco 2006.
8. Hashimoto A.G., 1986. Pretreatment of Wheat Straw for Fermentation to Methane. *Biotech. Bioeng.* **28**, 1857-1866.
9. Kalfas H., Skiadas, I.V., Gavala, H.N., Stamatelatou, K. and Lyberatos. G. 2006. Application of ADM1 for the simulation of anaerobic digestion of olive pulp under mesophilic and thermophilic conditions. *Wat. Sci. Tech.* **54**(4), 149-156.
10. Llabres-Luengo, P. and Mata-Alvarez, J. 1987. Kinetic Study of the anaerobic digestion of Straw-Pig manure Mixtures. *Biomass*, 129-142.
11. 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.

12. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1995. 19th edn, American Public Health Association/ American Water Works Association/ Water Environment Federation, Washington DC, USA
13. Thompson, J.C. and He, B. 2006. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. *Applied Eng. Agri.* **22**(2), 261-265.
14. Γαβαλά Χ. 1998. Αναερόβια συγχώνευση αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστημίου Πατρών.
15. Λυμπεράτος Γ. 1995. Μηχανική υγρών αποβλήτων. Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών.
16. Φουντουλάκης Μ. 2005. Τύχη και επίδραση ξενοβιοτικών ουσιών κατά την αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων και ιλύος. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστημίου Πατρών.
17. Τσώνης Σ. 1988. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πανεπιστημίου Πατρών.