



ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ



ΣΧΟΛΗ
ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

“Οργάνωση και Διοίκηση Βιομηχανικών Συστημάτων”

Ειδίκευση: Συστήματα Διαχείρισης της Ενέργειας και Προστασίας
Περιβάλλοντος

ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΤΣΑΠΕΚΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΜΠΑΤΖΙΑΣ ΦΡΑΓΚΙΣΚΟΣ, ΟΜΟΤΙΜΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΣΙΔΗΡΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ, ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΣΙΟΝΤΟΡΟΥ ΧΡΙΣΤΙΝΑ, ΛΕΚΤΟΡΑΣ

(Αθήνα, 2012)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ΜΠΣ Συστήματα Διαχείρισης της Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, τον επιβλέποντα της εργασίας μου, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας, κ. Δημήτριο Σιδηρά, για την ευκαιρία που μου παρείχε πραγματοποιήσω την παρούσα εργασία και βέβαια για την επιστημονική καθοδήγηση του.

Τον Ομότιμο Καθηγητή του Τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας, κ. Φραγκίσκο Μπατζιά, για την προθυμία του να συμμετάσχει στην Εξεταστική Επιτροπή. Την Λέκτορα του Τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας, κ. Χριστίνα Σιοντόρου, για την ευγένεια της να συμμετάσχει στην Εξεταστική Επιτροπή.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια κ. Ειρήνη Αγγελιδάκη και τον Μεταδιδακτορικό Ερευνητή κ. Παναγιώτη Κούγια για την ευκαιρία που μου παρείχαν να εργαστώ στο Bioenergy Group της σχολής Environmental Engineering του Danmarks Tekniske Universitet, με σκοπό την εκπόνηση της πειραματικής διαδικασίας. Η πειραματική διαδικασία αποτέλεσε μέρος του ερευνητικού προγράμματος: «Solutions for foaming problems in biogas plants», αριθμός έργου 2009-1-10255 και υποστηρίζεται από το PSO F&U program under ForskEL, Danish Energy Council.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου και τους γονείς μου για την αμέριστη στήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια αφιερώνοντάς τους τη δουλειά αυτή.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων έχει διαδοθεί ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια και παγκοσμίως δημιουργούνται συνεχώς εργοστάσια παραγωγής βιοαερίου. Σε αρκετές μονάδες παραγωγής βιοαερίου έχουν παρατηρηθεί φαινόμενα αφρισμού των υγρών αποβλήτων. Ο αφρός συνήθως εμφανίζεται στον κυρίως αντιδραστήρα ή στην δεξαμενή αποθήκευσης.

Ο αφρισμός οδηγεί σε λειτουργικά προβλήματα, όπως μη λειτουργία των συσκευών ανάμιξης ή κατάρρευση των αντλιών. Πιθανός είναι ο σχηματισμός νεκρών ζωνών στον αντιδραστήρα κάτι που οδηγεί σε μείωση του λειτουργικού όγκου του χωνευτήρα. Ως αποτέλεσμα, των παραπάνω μειώνεται η παραγωγή του βιοαερίου και εμφανίζονται αρνητικές οικονομικές επιπτώσεις λόγω των απωλειών εισοδήματος και επιπρόσθετα κόστη για τον καθαρισμό της εγκατάστασης. Επιπλέον, προκαλούνται περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω της υπερχειλίσης του αφρού από τις δεξαμενές.

Ένας διαδεδομένος τρόπος αντιμετώπισης των προβλημάτων αφρισμού είναι η προσθήκη χημικών αντιαφριστικών ενώσεων με σκοπό την κατάρρευση του αφρού. Τα προβλήματα φαινομένων αφρισμού από λύματα κτηνοτροφικών μονάδων και η προσπάθεια καταστολής τους με χημικές μεθόδους δεν έχει μελετηθεί εκτενώς στην βιβλιογραφία.

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα ουσιών που είναι γνωστές για τις αντιαφριστικές τους ιδιότητες αλλά δεν είχαν εξεταστεί προηγουμένως σε συστήματα χώνευσης λυμάτων κτηνοτροφικών μονάδων που αντιμετώπιζαν προβλήματα αφρισμού. Οι εξεταζόμενες ουσίες είναι: κραμβέλαιο, ελαϊκό οξύ, οκτανοϊκό οξύ, τριβουτυλοφωσφορική ένωση (TBP) και η εμπορική ουσία Struktol SB 2080.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα αερισμού σε υγρά απόβλητα βουστασίων που περιείχαν ξεχωριστά τις εξεταζόμενες ουσίες. Επίσης, αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης λειτουργούσαν σε θερμοφιλες συνθήκες (55°C), υπό συγκεκριμένες παραμέτρους για να δημιουργηθεί αφρός. Στην συνέχεια προστέθηκαν οι αντιαφριστικές ουσίες με σκοπό την καταπολέμηση του φαινομένου. Η ικανότητα των ουσιών να καταστείλουν τον σχηματιζόμενο αφρό καταγράφηκε και αξιολογήθηκε.

Στο *Κεφάλαιο 1* παρουσιάζεται μια γενική αναφορά για τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Αναφέρονται στοιχεία για τη προέλευση, τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων σε διάφορους βιομηχανικούς κλάδους.

Στο *Κεφάλαιο 2* δίνεται μια σύντομη περιγραφή των διαθέσιμων τεχνικών για την επεξεργασία των βιομηχανικών λυμάτων και πραγματοποιείται μια εισαγωγή στην αναερόβια επεξεργασία.

Στο *Κεφάλαιο 3* αναφέρονται οι βασικές αρχές, η μικροβιολογία, τα στάδια και η στοιχειομετρία της αναερόβιας επεξεργασίας και γίνεται εκτενής αναφορά στα συστήματα αναερόβιας χώνευσης. Αναφέρονται γενικά οι παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια επεξεργασία και πιο αναλυτικά τα φαινόμενα αφρισμού στην αναερόβια χώνευση.

Στο *Κεφάλαιο 4* παρουσιάζεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των διαθέσιμων συστημάτων αναερόβιας επεξεργασίας. Αναφέρονται οι διάφοροι τύποι χωνευτήρων και αναλύονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους.

Στο *Κεφάλαιο 5* επεξηγούνται οι διάφορες μέτρησεις που λαμβάνουν χώρα κατά την επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται οι τρόποι μέτρησης των χαρακτηριστικών των λυμάτων. Οι αναφερθείσες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία.

Στο *Κεφάλαιο 6* δίνεται μια περιγραφή των πειραματικών διαδικασιών (Αερισμός υγρών κτηνοτροφικών αποβλήτων και Αναερόβια χώνευση υγρών κτηνοτροφικών αποβλήτων). Με το πέρας των πειραμάτων αποτιμούνται οι αντιαφριστικές ικανότητες των εξεταζομένων ουσιών και πραγματοποιείται σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Στο *Κεφάλαιο 7* αναφέρονται αναλυτικά τα συμπεράσματα από την εφαρμογή των επιλεγμένων ουσιών για την καταπολέμηση φαινομένων αφρισμού. Προτείνεται η εφαρμογή συγκεκριμένης αντιαφριστικής ένωσης σε εργοστάσια παραγωγής βιοαερίου, για την αντιμετώπιση προβλημάτων αφρισμού.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΥΓΡΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	10
1.1. Ρυπαντικό Φορτίο.....	10
1.2. Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Λυμάτων Διάφορων Βιομηχανιών.....	11
1.3. Φυσικά Χαρακτηριστικά	14
1.3.1. Στερεά	14
1.3.2. Χρώμα	17
1.3.3. Οσμή	18
1.3.4. Θερμοκρασία	19
1.3.5. Θολότητα	19
1.4. Χημικά Χαρακτηριστικά	19
1.4.1. Οργανικό Περιεχόμενο Αποβλήτων.....	20
1.4.2. Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο.....	20
1.4.3. Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο.....	22
1.4.4. Ολικός Οργανικός Άνθρακας	22
1.4.5. Ολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο.....	23
2. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	24
2.1. Στάδια Επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.....	24
2.2. Προεπεξεργασία (Pretreatment)	25
2.3. Βιολογική Επεξεργασία (Biological Treatment).....	27
3. ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	29
3.1. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Αναερόβιας Επεξεργασίας.....	29
3.2. Χαρακτηριστικά Παραγόμενου Βιοαερίου	32
3.3. Βασικές Αρχές Αναερόβιας Επεξεργασίας και Στοιχειομετρία	34
3.4. Μικροβιολογία και Στάδια Αναερόβιας Επεξεργασίας	35
3.5. Παράγοντες που Επηρεάζουν την Αναερόβια Επεξεργασία.....	40
3.5.1. Θερμοκρασία	40
3.5.2. pH.....	41
3.5.3. Χημική Σύσταση Τροφοδοσίας.....	42
3.5.4. Τοξικότητα	43
3.5.5. Οργανική Φόρτιση και Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής.....	44
3.5.6. Αφρισμός	45
3.6. Φαινόμενα αφρισμού στην αναερόβια χώνευση	46
3.6.1. Σύσταση τροφοδοσίας.....	46
3.6.2. Μικροβιολογική σύσταση.....	47
3.6.3. Παράμετροι λειτουργίας.....	47
3.6.4. Πρόληψη και καταστολή	47
3.6.5. Χημικές μέθοδοι καταπολέμησης.....	48
4. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	51
4.1. Συμβατική αναερόβια χώνευση	51
4.2. Συμβατική αναερόβια χώνευση δύο σταδίων	53
4.3. Αναερόβιοι Χωνευτήρες – Μέθοδος Αναερόβιας Επαφής	54
4.4. Ταχύρρυθμοι Αναερόβιοι Χωνευτήρες.....	55
4.5. Χωνευτήρες Ανοδικής Ροής - Προσκολλημένης Βιομάζας	60
4.6. Αναερόβια φίλτρα	60
4.7. Καλυμμένη αναερόβια λεκάνη.....	62
5. ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	63
5.1. Εισαγωγή.....	63

5.2. Μέτρηση τάσης για αφρισμό και σταθερότητας αφρισμού.....	63
5.3. Μέτρηση pH.....	65
5.4. Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών.....	65
5.5. Προσδιορισμός αμμωνίας και ολικού αζώτου	67
5.6. Μέτρηση πτητικών λιπαρών οξέων	68
5.7. Μέτρηση παραγωγής βιοαερίου	69
5.8. Μέτρηση σύστασης παραγόμενου βιοαερίου	70
6. ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΑΦΡΙΣΜΟΥ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	
ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ	71
6.1. Αερισμός υγρών κτηνοτροφικών αποβλήτων.....	71
6.1.1. Αποτελεσματικότητα αντιαφριστικών ουσιών σε διαφορετικά υποστρώματα.....	73
6.1.1. Αποτελεσματικότητα αντιαφριστικών ουσιών σε διαφορετικούς τρόπους έγχυσης	75
6.2. Αναερόβια χώνευση υγρών κτηνοτροφικών αποβλήτων.....	77
6.2.1. Προσθήκη κραμβελαίου για την καταπολέμηση αφρισμού	79
6.2.2. Προσθήκη ελαϊκού οξέος για την καταπολέμηση αφρισμού.....	82
6.2.3. Προσθήκη οκτανοϊκού οξέος για την καταπολέμηση αφρισμού	85
6.2.4. Προσθήκη τριβουτυλοφωσφορικής ένωσης (TBP) για την καταπολέμηση αφρισμού.....	88
6.2.5. Προσθήκη εμπορικής ουσίας (Struktol SB 2080) για την καταπολέμηση αφρισμού.....	91
6.2.6. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αναερόβιας επεξεργασίας	93
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	97
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	98

Περιεχόμενα Σχήματα

ΣΧΗΜΑ 1.1. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΤΑ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΙ ΣΕ ΕΝΑ ΥΓΡΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ (ΒΛΥΣΙΔΗΣ, 2005)	16
ΣΧΗΜΑ 3.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ (ΚΑΘΕΤΟΣ ΑΞΟΝΑΣ) ΩΣ ΚΛΑΣΜΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΆΝΘΡΑΚΑ (ΟΡΙΖΟΝΤΙΟΣ ΑΞΟΝΑΣ) (LYBERATOS, 2002)	33
ΣΧΗΜΑ 3.2. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ ΣΕ ΒΙΟΑΕΡΙΟ (ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΑ ΒΗΜΑΤΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ) (ANGELΙΔΑΚΙ ET AL., 2011)	36
ΣΧΗΜΑ 3.3. ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΑΦΡΙΣΜΟΥ ΣΕ ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ (PARRELLA AL., 2011)...45	
ΣΧΗΜΑ 3.4. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΡΑΣΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΤΟΛΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΑΦΡΙΣΜΟΥ (MARINOVA & DENKON, 2001).....	49
ΣΧΗΜΑ 4.1. ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ Α) ΜΕΡΙΚΗΣ ΑΝΑΜΙΞΗΣ, Β) ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΠΛΗΡΟΥΣ ΑΝΑΜΙΞΗΣ (HALL, 1992).....	52
ΣΧΗΜΑ 4.2. ΔΙΑΤΑΞΗ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΔΥΟ ΣΤΑΔΙΩΝ (HALL, 1992)	53
ΣΧΗΜΑ 4.3. ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΕΠΑΦΗΣ (ΓΕΩΡΓΙΟΠΟΥΛΟΥ, 2007).....	55
ΣΧΗΜΑ 4.4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ UASB (SEGHEZZO ET AL., 1998)	56
ΣΧΗΜΑ 4.5. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ Α) UASB ΚΑΙ Β) EGSB (SEGHEZZO ET AL., 1998)	57
ΣΧΗΜΑ 4.6. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ABR (ΑΝΑΕΡΟΒΙC BAFFLED REACTOR) (SALLIS, 2003)	58
ΣΧΗΜΑ 4.7. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ Α) ABR ΚΑΙ Β) SFABR (SALLIS, 2003)	59
ΣΧΗΜΑ 4.8. ΔΙΑΤΑΞΗ Α) ΑΝΟΔΙΚΩΝ, Β) ΚΑΘΟΔΙΚΩΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ (ΣΚΙΑΔΑΣ, 1998).....	61
ΣΧΗΜΑ 4.9. ΔΟΜΗ ΚΑΛΥΜΜΕΝΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΛΕΚΑΝΗΣ (ΣΚΙΑΔΑΣ, 1998)	62
ΣΧΗΜΑ 5.1. ΠΛΑΣΤΙΚΟΣ ΚΥΛΙΝΔΡΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΤΑΣΗΣ ΓΙΑ ΑΦΡΙΣΜΟ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΑΦΡΙΣΜΟΥ (Α) 100 ML ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (Β) ΕΠΕΙΤΑ ΑΠΟ 10 MIN.....	64
ΣΧΗΜΑ 5.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΡΗ-ΜΕΤΡΟ	65
ΣΧΗΜΑ 5.3. ΦΟΥΡΝΟΙ 105°C ΚΑΙ 550°C ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΟΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ.....	66
ΣΧΗΜΑ 5.4. GC SHIMADZU GC-2010 ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ.....	68
ΣΧΗΜΑ 5.5. ΜΕΤΡΗΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ	69
ΣΧΗΜΑ 5.6. GC-BIOGAS TCD ΓΙΑ ΤΟ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ	70
ΣΧΗΜΑ 6.1. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΓΧΥΣΕΩΣ (Α) ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΚΑΙ (Β) ΑΠΟ ΤΟΝ ΠΥΘΜΕΝΑ.....	72
ΣΧΗΜΑ 6.2. ΤΑΣΗ ΓΙΑ ΑΦΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΝΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΣ 0,05%, 0,1% ΚΑΙ 0,5% (V/V) ΑΝΤΙΑΦΡΙΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ	74
ΣΧΗΜΑ 6.3. ΤΑΣΗ ΓΙΑ ΑΦΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΣ 0,05%, 0,1% ΚΑΙ 0,5% (V/V) ΑΝΤΙΑΦΡΙΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ	74
ΣΧΗΜΑ 6.4. ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΚΡΑΜΒΕΛΛΑΙΟΥ ΜΕΙΩΣΗΣ ΟΓΚΟΥ ΑΦΡΟΥ, ΜΕΣΩ ΕΓΧΥΣΕΩΣ ΤΟΥ ΑΠΟ (Α) ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΚΑΙ (Β) ΤΟΝ ΠΥΘΜΕΝΑ ΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ	76
ΣΧΗΜΑ 6.5. ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΛΑΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΟΓΚΟΥ ΑΦΡΟΥ, ΜΕΣΩ ΕΓΧΥΣΕΩΣ ΤΟΥ ΑΠΟ (Α) ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΚΑΙ (Β) ΤΟΝ ΠΥΘΜΕΝΑ ΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ	76
ΣΧΗΜΑ 6.6. ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΟΓΚΟΥ ΑΦΡΟΥ, ΜΕΣΩ ΕΓΧΥΣΕΩΣ ΤΟΥ ΑΠΟ (Α) ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΚΑΙ (Β) ΤΟΝ ΠΥΘΜΕΝΑ ΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ	76
ΣΧΗΜΑ 6.7. ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ (Α) STRUKTOL SB 2080 ΚΑΙ (Β) ΤΡΙΒΟΥΤΥΛΟΦΩΣΦΟΡΙΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ (ΤΒΡ) ΜΕΣΩ ΕΓΧΥΣΕΩΣ ΤΟΥΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΠΥΘΜΕΝΑ ΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ	77
ΣΧΗΜΑ 6.8. ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΠΛΗΡΟΥΣ ΑΝΑΜΙΞΗΣ	78
ΣΧΗΜΑ 6.9. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΚΡΑΜΒΕΛΛΑΙΟΥ.....	79
ΣΧΗΜΑ 6.10. ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΚΡΑΜΒΕΛΛΑΙΟΥ.....	80

ΣΧΗΜΑ 6.11. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΑΦΡΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΚΡΑΜΒΕΛΛΑΙΟΥ.....	81
ΣΧΗΜΑ 6.12. ΡΗ ΚΑΙ ΠΤΗΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (VFA) ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΚΡΑΜΒΕΛΛΑΙΟΥ.....	82
ΣΧΗΜΑ 6.13. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΕΛΑΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....	83
ΣΧΗΜΑ 6.14. ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΕΛΑΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....	83
ΣΧΗΜΑ 6.15. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΑΦΡΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΕΛΑΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....	84
ΣΧΗΜΑ 6.16. ΡΗ ΚΑΙ ΠΤΗΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (VFA) ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΕΛΑΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....	85
ΣΧΗΜΑ 6.17. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....	86
ΣΧΗΜΑ 6.18. ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....	86
ΣΧΗΜΑ 6.19. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΑΦΡΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....	87
ΣΧΗΜΑ 6.20. ΡΗ ΚΑΙ ΠΤΗΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (VFA) ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....	88
ΣΧΗΜΑ 6.21. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΤΡΙΒΟΥΤΥΛΟΦΩΣΦΟΡΙΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ (TBP).....	88
ΣΧΗΜΑ 6.22. ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΤΡΙΒΟΥΤΥΛΟΦΩΣΦΟΡΙΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ (TBP).....	89
ΣΧΗΜΑ 6.23. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΑΦΡΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΤΡΙΒΟΥΤΥΛΟΦΩΣΦΟΡΙΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ (TBP).....	90
ΣΧΗΜΑ 6.24. ΡΗ ΚΑΙ ΠΤΗΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (VFA) ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΤΡΙΒΟΥΤΥΛΟΦΩΣΦΟΡΙΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ (TBP).....	90
ΣΧΗΜΑ 6.25. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΕΜΠΟΡΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ STRUKTOL SB 2080.....	91
ΣΧΗΜΑ 6.26. ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΕΜΠΟΡΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ STRUKTOL SB 2080.....	92
ΣΧΗΜΑ 6.27. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΑΦΡΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΕΜΠΟΡΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ STRUKTOL SB 2080.....	92
ΣΧΗΜΑ 6.28. ΡΗ ΚΑΙ ΠΤΗΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (VFA) ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR, ΟΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΕ Η ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΕΜΠΟΡΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ STRUKTOL SB 2080.....	93
ΣΧΗΜΑ 6.29. ΚΑΤΑΣΤΟΛΗ ΑΦΡΟΥ ΣΤΙΣ ΦΑΣΕΙΣ I, II ΚΑΙ III.....	94
ΣΧΗΜΑ 6.30. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΤΙΣ ΦΑΣΕΙΣ I, II ΚΑΙ III.....	96

Περιεχόμενοι Πίνακες

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1. ΡΥΠΑΝΤΕΣ ΛΥΜΑΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΩΝ (ΒΛΥΣΙΔΗΣ, 2005)	13
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2. ΤΙΜΕΣ ΒΟΔ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΩΝ (ΒΛΥΣΙΔΗΣ, 2005)	21
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1. ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΧΩΝΕΥΜΕΝΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ	72
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2. ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΩΝ	73
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3 ΠΛΑΝΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΠΕΡΙΟΔΩΝ	78

1. ΥΓΡΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Υγρά Βιομηχανικά Απόβλητα ονομάζονται τα απόβλητα που προέρχονται από τις παραγωγικές διαδικασίες μιας βιομηχανίας. Έχουν μεγάλες εκροές σε όγκο στο σημείο εκροής των παραγωγικών διεργασιών, δεν έχουν σταθερή ροή και η ποιότητα τους εξαρτάται από τις εκάστοτε παραγωγικές διαδικασίες. Η παραγωγή αποβλήτων σε μια βιομηχανική εγκατάσταση παρουσιάζεται είτε με συνεχή ροή είτε με διακεκομμένη ροή και εξαρτάται από τη λειτουργία των εγκαταστάσεων. Η διακοπή της ροής παραγωγής αποβλήτων είναι δυνατόν να λαμβάνει χώρα στα πλαίσια ενός 24ωρου, όταν π.χ. έχουμε παραγωγή για μια ή δυο βάρδιες ή να είναι εποχιακή, όπως συμβαίνει με ορισμένες αγροτικές βιομηχανίες όπως είναι τα ελαιουργεία και τα εργοστάσια ζάχαρης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, κάποια ρεύματα αποβλήτων απαιτούν ειδική διαχείριση σε σχέση με τα υπόλοιπα και είτε ανακυκλώνονται μετά από κατάλληλη επεξεργασία (π.χ. όξινα υγρά απόβλητα από διεργασίες παραγωγής στη σιδηροβιομηχανία και τις επιμεταλλώσεις), είτε αποθηκεύονται και εν συνεχεία υπόκεινται σε χωριστή επεξεργασία και διάθεση όπως τα τοξικά απόβλητα.

Στον όρο βιομηχανικά απόβλητα εκτός από τα απόβλητα των παραγωγικών δραστηριοτήτων της βιομηχανίας εμπεριέχονται και τα απόβλητα από τις εκπλύσεις των χώρων, των δαπέδων και του εξοπλισμού, τη θέρμανση και τη ψύξη των εγκαταστάσεων καθώς επίσης και τα απόβλητα που παράγονται από τυχαίες διαρροές και απορροές που προκαλούνται από βροχοπτώσεις.

1.1. Ρυπαντικό Φορτίο

Ανάλογα με τις παραγωγικές δραστηριότητες της βιομηχανίας, τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα φέρουν ρυπαντικό φορτίο που ανήκει σε μια από τις ακόλουθες κατηγορίες (Degremont, 1991):

- *Αδιάλυτα στερεά*, όπως τα επιπλέοντα ελαιώδη στερεά, οι ρητίνες, οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, τα αιωρούμενα στερεά, τα οξείδια, υδροξείδια, η κολλοειδή άμμος κλπ., που διαχωρίζονται με φυσικές διεργασίες και με ή χωρίς κροκίδωση.
- *Οργανικές ενώσεις*, όπως τα χρώματα, τα απορρυπαντικά, οι μακρομοριακές φαινολικές ενώσεις και οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες που διαχωρίζονται με προσρόφηση.

- *Ιόντα μετάλλων και ανιόντα που διαχωρίζονται με ιζηματοποίηση.* Αυτής της κατηγορίας τοξικά και μη τοξικά μέταλλα είναι τα ακόλουθα: Fe, Cu, Zn, Ni, Al, Hg, Pb, Cr, Cd, Ti, Be, που σε ορισμένη περιοχή τιμών του pH παράγουν ιζήματα υδροξειδίων ή θειούχων ενώσεων. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν επίσης τα ανιόντα PO_4^{-3} , SO_4^{-2} και SO_3^{-2} .
- *Ενώσεις που απομακρύνονται με εμφύσηση, όπως H_2S , NH_3 , SO_2 , φαινόλες, ελαφρείς ή αρωματικοί και χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες κλπ.*
- *Ενώσεις οι οποίες απαιτούν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, όπως ιόντα CN^- , Cr^{+6} , S^{-2} , Cl_2 , NO_2^- κλπ.*
- *Ανόργανα οξέα και βάσεις όπως υδροχλωρικό, νιτρικό, θειικό, υδροφθορικό κλπ. και ένας αριθμός βάσεων όπως το καυστικό νάτριο.*
- *Ενώσεις οι οποίες απομακρύνονται με ιονταλλαγή ή αντίστροφη όσμωση, όπως τα ραδιενεργά στοιχεία, I^* , Mo^* , Cs^* , τα άλατα ισχυρών βάσεων και οξέων, οι ιονισμένες οργανικές ενώσεις (ιονταλλαγή) ή οι μη ιονισμένες οργανικές ενώσεις (αντίστροφη όσμωση).*
- *Βιοαποδομήσιμες ουσίες.* Οι ενώσεις αυτές καλύπτουν ένα μεγάλο φάσμα οργανικών ενώσεων όπως τα σάκχαρα, οι πρωτεΐνες, οι φαινόλες κλπ. Μετά από εγκλιματισμό των μικροοργανισμών που εκτελούν τη βιοαποδόμηση είναι δυνατόν να αποδομούνται ενώσεις όπως φορμαλδεΰδη, απορρυπαντικά, ανιλίνη, αρωματικοί υδρογονάνθρακες καθώς και να οξειδώνονται ανόργανες ενώσεις.

1.2. Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Λυμάτων Διάφορων Βιομηχανιών

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα περιέχουν περισσότερα είδη ρυπαντών σε σχέση με τα υγρά αστικά απόβλητα (λύματα) και πρέπει να προσδιορίζονται για κάθε βιομηχανική δραστηριότητα χωριστά. Γενικότερα οι κλάδοι που διαχωρίζεται η βιομηχανία ανάλογα με τη δραστηριότητα είναι: αγροτικές βιομηχανίες τροφίμων, βιομηχανία πετρελαίου, βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα, βιομηχανία ενέργειας, μεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές βιομηχανίες, κλωστοϋφαντουργεία και χημικές βιομηχανίες. Στη συνέχεια παρατίθενται γενικά στοιχεία για τη ποιότητα των παραγόμενων αποβλήτων ορισμένων βιομηχανικών κλάδων:

- *Αγροτικές Βιομηχανίες Τροφίμων:* Στο κλάδο αυτό ανήκουν τα χοιροτροφεία, τα σφαγεία, τα πτηνοσφαγεία, τα βυρσοδευεία, οι γαλακτοκομικές βιομηχανίες, οι βιομηχανίες παραγωγής μύτρας, χυμών και αμύλου, τα οινοπνευματοποιεία, τα

ελαιουργεία, οι βιομηχανίες επεξεργασίας φρούτων και λαχανικών, παραγωγής ζάχαρης. Η ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων εξαρτάται από τη παραγωγική διαδικασία. Το κοινό αυτών των βιομηχανιών είναι ότι παράγουν απόβλητα που περιέχουν βιοαποδομήσιμο οργανικό φορτίο και το γεγονός ότι τα υγρά απόβλητα αυτού του κλάδου απαλλάσσονται του ρυπαντικού φορτίου κυρίως με βιολογικές μεθόδους (Λέκκας, 2001).

- *Οι Γαλακτοκομικές Βιομηχανίες* περιλαμβάνουν στη παραγωγή τους διεργασίες όπως παστερίωση και συσκευασία, παραγωγή τυριού, καζεΐνης και βουτύρου. Το συνολικό παραγόμενο οργανικό φορτίο εξαρτάται από εάν γίνεται ανάκτηση τυρόγαλου.
- *Βιομηχανία Πετρελαίου*: Ο κλάδος αυτός παράγει υγρά απόβλητα κατά την εξόρυξη και τη μεταφορά της ακατέργαστης πρώτης ύλης και των προϊόντων της διύλισης, κατά τη διύλιση και κατά τη παραγωγή των πετροχημικών προϊόντων. Η ποιότητα των αποβλήτων εξαρτάται από τη διεργασία. Η πετροχημική βιομηχανία, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το πετρέλαιο, παράγει μια μεγάλη ποικιλία χημικών προϊόντων όπως το πολυαιθυλένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο, το πολυπροπυλένιο, τους πολυεστέρες, τη πολυουρεθάνη, το πολυβουταδιένιο, τις συνθετικές ρητίνες, τις εποξυ-ρητίνες, τις ακρυλικές ρητίνες, τις φαινολικές ρητίνες, τα οξειδωμένα ή χλωριωμένα προϊόντα, τα προϊόντα των αερίων σύνθεσης, τα μονομερή του βινυλίου και δημιουργεί ισχυρά ρεύματα υγρών αποβλήτων, τα οποία πριν διατεθούν στο περιβάλλον πρέπει να υποβληθούν σε επεξεργασία καθαρισμού με φυσικοχημικές και σε μερικές περιπτώσεις με βιολογικές διεργασίες.
- *Βιομηχανία Σιδήρου και Χάλυβα*: Στο κλάδο της σιδηροβιομηχανίας τέσσερις χωριστές διεργασίες παράγουν υγρά απόβλητα: η παραγωγή κόκ, η οξίνιση, οι πλυντρίδες αερίων και η έλαση.
- *Παραγωγή Ενέργειας*: Η παραγωγή ενέργειας αποτελεί την κύρια υπεύθυνη δραστηριότητα για την ατμοσφαιρική υποβάθμιση, τόσο στα αστικά κέντρα όσο και σε παγκόσμια κλίμακα. Όμως η παραγωγή ενέργειας έχει ως αποτέλεσμα και τη δημιουργία υγρών ρευμάτων αποβλήτων.
- *Χημικές Βιομηχανίες*: Ο Πίνακας 1.1. παρουσιάζει τα είδη των ρυπαντών που συναντούνται στα υγρά απόβλητα των σημαντικότερων χημικών βιομηχανιών (Λέκκας, 2001).

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1. ΡΥΠΑΝΤΕΣ ΛΥΜΑΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΩΝ (ΒΛΥΣΙΔΗΣ, 2005)

Βιομηχανία	Προέλευση Αποβλήτων	Ρυπαντές
Παραγωγή Χλωρίου	Πλύση αερίων και δαπέδων Απώλειες άλμης	Hg σε μεταλλική μορφή και ιόντα (Δυνατότητα ανακύκλωσης Hg)
NH ₃	Συμπυκνώματα 1 m ³ /tn	NH ₄ HCO ₃ 1-4g/l Μεθανόλη 0,2-0,8 g/l
NH ₄ NO ₃	Συμπυκνώματα 0,5 m ³ /tn	NH ₄ NO ₃ 2-3 g/l NH ₄ OH 0,2-0,8 g/l
	Πλυσίματα δαπέδων	NH ₄ NO ₃ ,SS
Υπερφωσφορικά	Απόβλητα πλύσης αερίων	Πολύ όξινα απόβλητα: H ₂ SO ₄ , H ₂ SiF ₆ , HF, H ₃ PO ₄
H ₃ PO ₄	Απόβλητα πλύσης αερίων	Γύψος, μεγάλες ποσότητες ιλύος, SiO ₂ , CaF ₂ , Ca ₃ (PO ₄) ₂
Βιομηχανία Απορρυπαντικών	Διαδικασίες Παραγωγής	Θεικό αλκυλοβενζόλιο (ABS), βορικά, τριπολυφωσφορικά, θεικές λιπαρές αλκοόλες, θεικές ενώσεις ανοικτής αλύσεως

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα είτε αποβάλλονται κατευθείαν στο περιβάλλον και πρέπει επομένως να απαλλάσσονται από τους ρυπαντές σε ικανοποιητικό για τους αποδέκτες επίπεδο, είτε αποβάλλονται στο αποχετευτικό δίκτυο όπου και πάλι απαιτείται η επεξεργασία τους σε βαθμό που θα επιτρέπει την ασφαλή αποχέτευση τους και τη τελική επεξεργασία τους μαζί με τα λύματα σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Για τη διάθεση των αποβλήτων θεσπίζονται προδιαγραφές (ανώτερα όρια αποβολής) οι οποίες θα πρέπει να τηρούνται τόσο κατά την άμεση διάθεση τους στο περιβάλλον όσο και κατά τη διάθεση τους σε αποχετευτικό δίκτυο.

1.3. Φυσικά Χαρακτηριστικά

Τα φυσικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ταξινομούνται στις εξής κατηγορίες:

- Στερεά
- Χρώμα
- Οσμή
- Θερμοκρασία
- Θολότητα
- Διαλυμένο οξυγόνο

1.3.1. Στερεά

Ένα από τα σπουδαιότερα φυσικά χαρακτηριστικά των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων είναι τα στερεά που περιέχονται σε αυτά και τα οποία διαχωρίζονται σε:

- i. Στέρεα που αιωρούνται και τα οποία με την πάροδο του χρόνου είτε θα καθιζάνουν είτε θα επιπλεύσουν
- ii. Στερεά που βρίσκονται σε κολλοειδή διασπορά και τα οποία για να καθιζάνουν ή για να επιπλεύσουν απαιτούν διαδικασίες κροκίδωσης
- iii. Διαλυμένα στερεά

Ορίζουμε ολικά στερεά TS (Total Solids) ενός υγρού αποβλήτου το στερεό υπόλειμμα το οποίο παραμένει μετά από εξάτμιση σε θερμοκρασία 103-105°C προζυγισμένου δείγματος αποβλήτου και εκφράζεται σε mg/L ή σε % αναλογία (βάρος ανά όγκο).

Τα ολικά στερεά υποδιαιρούνται σε αιωρούμενα SS (Suspended Solids) και σε διαλυτά στερεά ή στερεά που δύνανται να διηθηθούν DS (Dissolved Solids) (APHA, 1998). Ο διαχωρισμός αυτός επιτυγχάνεται με διήθηση γνωστού όγκου υγρών αποβλήτων μέσω προκαθορισμένου φίλτρου. Το μέγεθος του φίλτρου που συνήθως επιλέγεται για αυτό το σκοπό κατακρατεί αιωρούμενα στερεά ελάχιστης διαμέτρου ίσης περίπου με 1 μικρό.

Τα αιωρούμενα στερεά διακρίνονται σε στερεά που δύνανται να καθιζάνουν και μη. Ο όρος καθιζάνοντα στερεά (Settleable Solids) αποδίδεται σε εκείνο το κλάσμα των αιωρούμενων στερεών που καθιζάνει κάτω από συνθήκες ηρεμίας με την επίδραση της βαρύτητας. Το μέγεθος των καθιζανόντων στερεών μιας απορροής

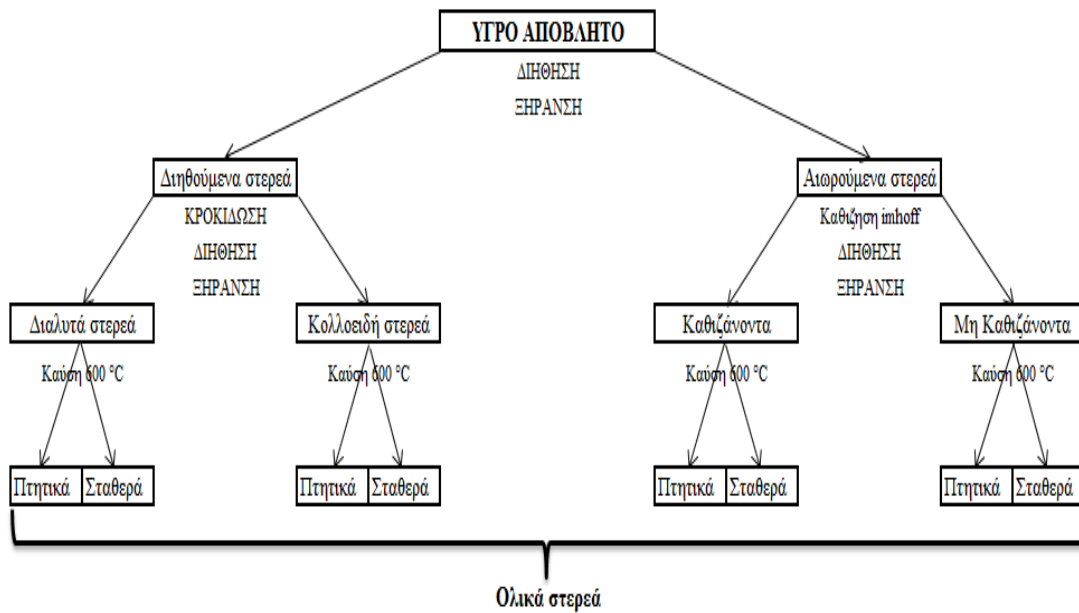
αποτελεί σημαντική παράμετρο φυσικής συμπεριφοράς της απορροής τους φυσικούς υδάτινους αποδέκτες όπου καταλήγει.

Το κλάσμα των διηθησίμων στερεών αποτελείται από κolloειδή και διαλυμένα στερεά. Η κατηγορία των κolloειδών στερεών αποτελείται από στερεά που η διάμετρος τους κυμαίνεται από 1mm έως 1μ (ΑΡΗΑ, 1998). Δεν είναι δυνατόν να καθιζάνουν διότι η εξωτερική τους επιφάνεια φέρνει ηλεκτρικά φορτία και η απομάκρυνση τους από το αιώρημα απαιτεί βιολογική οξειδωση ή κροκίδωση. Τα διαλυμένα στερεά αποτελούνται από μόρια και ιόντα οργανικά και ανόργανα που βρίσκονται σε πραγματική διάλυση στα υγρά απόβλητα.

Κάθε μία από τις παραπάνω κατηγορίες περιλαμβάνει οργανικά και ανόργανα συστατικά. Στον τομέα της κατεργασίας των υγρών αποβλήτων αυτά αναφέρονται σαν πτητικά (volatile) και σταθερά (fixed) συστατικά.

Τα πτητικά ή οργανικά συστατικά προσδιορίζονται με προσεκτική ανάφλεξη και καύση του προς ανάλυση στερεού στους 600°C. Η απώλεια βάρους του δείγματος κατά την παραπάνω καύση αποτελεί το οργανικό ή πτητικό περιεχόμενο του. Όλες οι οργανικές ενώσεις, στη θερμοκρασία των 600°C, οξειδώνονται σε αέρια προϊόντα ενώ οι ανόργανες ενώσεις παραμένουν σαν στάχτη (ΑΡΗΑ, 1998). Στην θερμοκρασία των 600°C ο υπολειμματικός άνθρακας που τυχόν παράγεται από τις οργανικές ενώσεις (π.χ. υδατάνθρακες) με διεργασίες πυρόλυσης κατά την διάρκεια της προθέρμανσης του δείγματος από την θερμοκρασία του περιβάλλοντος στους 600°C, οξειδώνεται με ικανοποιητική ταχύτητα.

Η καύση των πτητικών στερεών λαμβάνει χώρα σε ειδικούς φούρνους όπου η θερμοκρασία ελέγχεται με μεγάλη ακρίβεια. Στην πράξη τα πτητικά στερεά εκφράζονται σαν επί τις % ποσοστό κατά βάρος του συνόλου του βάρους των στερεών, είτε πρόκειται για τα ολικά στερεά είτε πρόκειται για τα αιωρούμενα στερεά. Στο Σχήμα 1.1. παρουσιάζονται οι διάφορες κατηγορίες στερεών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα καθώς επίσης και η μεθοδολογία και μέτρησης τους (Βλυσίδης, 2005).



Σχήμα 1.1. Διαχωρισμός και ανάλυση κατά κατηγορίες των στερεών που περιέχονται σε ένα υγρό απόβλητο (Βλυσίδης, 2005)

Η μέτρηση όλων των κατηγοριών των στερεών που περιέχονται σε ένα υγρό απόβλητο χρησιμοποιείται σαν μέτρο εκτίμησης του ρυπαντικού φορτίου του αποβλήτου. Επίσης δίνει μια εκτίμηση των αποτελεσμάτων που θα είχε η εφαρμογή διάφορων μεθόδων προεπεξεργασίας στο απόβλητο. Ο προσδιορισμός όλων των κλασμάτων των στερεών, έχει μεγάλη σημασία ιδιαίτερα για τα βιομηχανικά απόβλητα τα οποία συνήθως περιέχουν σημαντικές ποσότητες διαλυτών ανόργανων αλάτων καθώς και πτητικών αιωρούμενων στερεών.

Η απομάκρυνση των ολικών διαλυμένων στερεών TDS (Total Dissolved Solids) από τα βιομηχανικά απόβλητα αποτελεί μία από τις δυσκολότερες και σε μερικές περιπτώσεις τις δαπανηρότερες μεθόδους επεξεργασίας των αποβλήτων. Συνιστάται για την διατήρηση της πανίδας, τα ολικά διαλυμένα στερεά σε έναν υδάτινο αποδέκτη να μην υπερβαίνουν τα 50 mmoles ή 1,5g/l ισοδύναμα NaCl (Βλυσίδης, 2005). Αν στα συστατικά του αποβλήτου περιέχονται και τοξικά στερεά τότε η παραπάνω τιμή απόρριψης ελαττώνεται ανάλογα με την περίπτωση.

Ακόμα συνιστάται η συγκέντρωση των διαλυμένων στερεών να μην υπερβαίνει το 1/3 της φυσιολογικής τιμής διαλυμένων στερεών του υδάτινου αποδέκτη διότι τα διαλυμένα στερεά επηρεάζουν ευαίσθητες ισορροπίες των οικοσυστημάτων κυρίως στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Για τα θαλασσινά νερά συνιστάται τα απορριπτόμενα απόβλητα να μη μεταβάλλουν την αλατότητα του υδάτινου στρώματος περισσότερο από ένα εύρος μεγέθους 10% της φυσιολογικής του τιμής.

1.3.2. Χρώμα

Πολλά υγρά απόβλητα, ιδιαίτερα τα βιομηχανικά, είναι έντονα χρωματισμένα και μερικά μάλιστα περιέχουν χρωματισμένα συστατικά που είναι πολύ ανθεκτικά στην βιολογική διάσπαση. Μεταξύ των βιομηχανιών που συνήθως συμβάλλουν στο χρώμα του υδάτινου αποδέκτη είναι οι χαρτοβιομηχανίες, τα υφαντουργεία, οι βιομηχανίες πετροχημικών, οι βιομηχανίες παράγωγης χρωμάτων, οι οινοπνευματοποιίες και οι βιομηχανίες παραγωγής μαγιάς.

Τα νερά που έχουν φυσικά χρώματα είναι καστανοκίτρινα στην εμφάνιση. Διαλύματα χλωροπλατινικού καλίου (K_2PtCl_6) παρουσία μικρών ποσοτήτων χλωριούχου κοβαλτίου ($CoCl_2$) παράγουν χρώματα που μοιάζουν πάρα πολύ με τα φυσικά. Η απόχρωση του χρώματος μπορεί να μεταβάλλεται ώστε να πλησιάζει πολύ τις φυσικές αποχρώσεις μεταβάλλοντας την ποσότητα των χημικών αντιδραστηρίων. Η συνηθισμένη διαδικασία μέτρησης περιλαμβάνει την προετοιμασία ενός αποθεματικού διαλύματος K_2PtCl_6 που περιέχει 500 mg/l λευκόχρυσου στο οποίο προστίθεται και μια μικρή ποσότητα χλωριούχου κοβαλτίου για να προσδώσει την κατάλληλη χροιά. Αυτό το διάλυμα αντιστοιχεί σε 500 μονάδες χρώματος (Βλυσίδης, 2005).

Όταν τα προς ανάλυση δείγματα περιέχουν αιωρούμενα στερεά, το χρώμα που προκαλείται από αυτά λέγεται «φαινομενικό χρώμα», σε αντίθεση από το χρώμα που προκαλείται από κolloειδείς διασπορές και ονομάζεται «πραγματικό χρώμα» και του οποίου η μέτρηση ενδιαφέρει την ανάλυση χρώματος.

Δείγματα που έχουν χρώμα μικρότερο από 70 μονάδες, μετρούνται συγκρίνοντας τα απευθείας με έτοιμα πρότυπα διαλύματα. Για δείγματα με χρώμα μεγαλύτερο από 70 μονάδες, είναι απαραίτητη η κατάλληλη αραιώση τους με αποσταγμένο νερό ώστε το χρώμα τους να βρίσκεται μέσα στο χρωματικό διάστημα των πρότυπων διαλυμάτων (Βλυσίδης, 2005).

Βιομηχανικές εκροές σε υδάτινους αποδέκτες όπου πρέπει να προστατευτεί η διατήρηση της ζωής των ψαριών και των άλλων υδρόβιων ειδών, είναι απαραίτητο να είναι σύμφωνες με ορισμένα πρότυπα χρώματος αποβλήτου, διότι από το φως που προσπίπτει στην επιφάνεια ενός υδάτινου στρώματος, το 10% πρέπει να μπορεί

να φτάνει στον βυθό της φωτοσυνθετικής ζώνης όπου και είναι απαραίτητο για την διατήρηση ικανοποιητικών συγκεντρώσεων οξυγόνου.

Αν το χρώμα ενός υδάτινου αποδέκτη είναι πάνω από 50 μονάδες μπορεί να περιορίσει σημαντικά την φωτοσύνθεση και μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου να καταστρέψει την ισορροπία μεταξύ των διάφορων μορφών υδρόβιας ζωής.

Στην περίπτωση των θαλασσινών νερών, πρέπει οι προσθήκες χρώματος από απόβλητα να περιορίζονται μόνο σ' αυτές που έχουν αποδειχτεί σίγουρα μη δηλητηριώδεις για την υδρόβια ζωή. Αν πρόκειται για νερά που προορίζονται για αγροτική χρήση, συνίσταται το χρώμα τους να μην ξεπερνά τις 15 μονάδες, διότι ακόμη και αν δεν έχει επιπτώσεις στη δημόσια υγεία είναι απαράδεκτο από αισθητική άποψη. Σύμφωνα με την κείμενη νομοθεσία το χρώμα του πόσιμου νερού δε μπορεί να υπερβαίνει τις 5 μονάδες (Βλυσίδης, 2005).

1.3.3. Οσμύ

Πολλά βιομηχανικά απόβλητα περιέχουν διάφορα ανόργανα άλατα και μεταλλικά ιόντα καθώς και μια ποικιλία οργανικών χημικών ενώσεων που παρουσιάζουν σοβαρά προβλήματα οσμής. Όταν η τιμή της οσμής ξεπερνά τις τρεις μονάδες με βάση το τεστ της ν-βουτυλικής αλκοόλης, θεωρείται απορριπτέα (Βλυσίδης, 2005).

Η απομάκρυνση της άσχημης οσμής των βιομηχανικών αποβλήτων, μπορεί να επιτευχθεί κατά την κατεργασία τους για την απομάκρυνση των κύριων ρυπαντικών τους συστατικών. Ειδικές μέθοδοι για την απομάκρυνση της δυσοσμίας είναι των αποβλήτων είναι η κροκίδωση, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, ο αερισμός, η χλωρίωση και γενικότερα η οξείδωση με διάφορα οξειδωτικά μέσα όπως είναι το όζον και το υπερμαγγανικό κάλιο. Για την μέτρηση της οσμής χρησιμοποιείται ο οριακός αριθμός οσμής που είναι η διάλυση του δείγματος σε άοσμο νερό που απαιτείται ακριβώς για να πάψει η οσμή να είναι ανιχνεύσιμη.

1.3.4. Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι μια πολύ σπουδαία παράμετρος αφού επηρεάζει την υδρόβια ζωή, την ταχύτητα των χημικών και βιοχημικών αντιδράσεων και την καταλληλότητα του για παραγωγικές χρήσεις.

Μια ξαφνική αλλαγή της θερμοκρασίας που προκαλείται από την εκβολή μεγάλης ποσότητας θερμών βιομηχανικών απορροών, μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα τη μεγάλη θνησιμότητα της υδρόβιας ζωής.

Όπως είναι γνωστό το οξυγόνο είναι λιγότερο διαλυτό στο ζεστό νερό από ότι στο κρύο. Μια αύξηση της θερμοκρασίας του υδάτινου αποδεκτή, συνδυασμένη και με τον αυξημένο ρυθμό βιοχημικών αντιδράσεων που προκαλεί, μπορεί να δημιουργήσει κατά τους καλοκαιρινούς μήνες σοβαρότατα προβλήματα μείωσης της συγκέντρωσης του οξυγόνου με όλα τα συνακόλουθα δυσάρεστα αποτελέσματα.

1.3.5. Θολότητα

Αιωρούμενα στερεά, αργιλώδη ή λασπώδη σωματίδια, διασκορπισμένα οργανικά συστατικά, μικροοργανισμοί και άλλα τελικά που η τάξη μεγέθους τους κυμαίνεται από κολλοειδή μέχρι χοντρή διασποράς, εμποδίζουν το φως να διαδοθεί μέσα από το νερό διαχέοντας ή απορροφώντας τις ακτίνες. Αυτή η παρεμβολή στην δίοδο του φωτός μέσα από το νερό αναφέρεται ως θολότητα. Μια μονάδα θολότητας καθορίζεται σαν 1 mg/L SiO₂/L στο αιώρημα του νερού.

Διατίθενται ένας αριθμός εργαστηριακών συσκευών που χρησιμοποιούν σταθερή πηγή φωτός και σύστημα φωτοηλεκτρικού κυττάρου. Για υπαίθριες μετρήσεις στα επιφανειακά νερά, χρησιμοποιούνται φορητά φωτοηλεκτρικά χρωματόμετρα.

Οι συνηθισμένες διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση της θολότητας από τα υγρά απόβλητα, στις περιπτώσεις που αυτό κρίνεται απαραίτητο, είναι η κροκίδωση, η συσσωμάτωση, η καθίζηση και η διήθηση.

1.4. Χημικά Χαρακτηριστικά

Υπάρχει μια τεράστια ποικιλία οργανικών μορίων από τα πιο απλά μέχρι τα πιο σύνθετα στην δομή, που μπορούν να περιέχονται στα διάφορα βιομηχανικά απόβλητα. Η συνεχής σύνθεση καινούριων οργανικών μορίων τα τελευταία χρόνια από την οργανική βιομηχανία είναι υπεύθυνη για αυτό το αποτέλεσμα (Αϊβαζίδης, 2000).

Πέρα από το χημικό χαρακτήρα των διάφορων οργανικών ουσιών, ποικίλει ευρύτητα και η ικανότητα τους να οξειδώνονται βιολογικά, δηλαδή να βιοαποικοδομούνται. Στην κατηγορία των βιοαποικοδομήσιμων οργανικών συστατικών μπορούμε να αναφέρουμε τους υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λίπη, τα τελευταία με πολύ αργούς ρυθμούς.

Στα βιομηχανικά όμως απόβλητα υπάρχει μεγάλη ποικιλία οργανικών ουσιών που δεν αποικοδομούνται βιολογικά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα αλκυλιώμενα σουλφονικά Βενζένια (ABS) που για πολλά χρόνια χρησιμοποιούνται σαν επιφανειακές ενεργές ουσίες στην βιομηχανία απορρυπαντικών, δημιουργώντας τεράστια προβλήματα ρύπανσης των επιφανειακών υδάτων. Επίσης, τα χλωριωμένα παρασιτοκτόνα (όπως το DDT) είναι από τις πιο ανθεκτικές ενώσεις στην βιολογική αποικοδόμηση, παραμένοντας στο νερό για πολλούς μήνες ή και χρόνια.

1.4.1. Οργανικό Περιεχόμενο Αποβλήτων

Έχουν αναπτυχθεί κατά καιρούς διάφορες μέθοδοι για τον προσδιορισμό του οργανικού περιεχομένου των αποβλήτων. Εργαστηριακές μέθοδοι που συνήθως χρησιμοποιούνται γι' αυτό τον σκοπό είναι το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand) BOD, το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand) COD, ο ολικός άνθρακας (Total Organic Carbon) TOC και το ολικό απαιτούμενο οξυγόνο (Total Oxygen Demand) TOD (APHA, 1998). Συμπληρωματική αυτών των εργαστηριακών μεθόδων είναι η θεωρητική απαίτηση οξυγόνου (Theoretical Oxygen Demand) Thod που προσδιορίζεται από τη χημική σύσταση του οργανικού συστατικού εφόσον είναι γνωστός ο χημικός του τύπος.

1.4.2. Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο

Σαν Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο, ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που καταναλώνεται από τους αερόβιους μικροοργανισμούς του περιβάλλοντος για την βιοοξείδωση ενός λίτρου αποβλήτου στην θερμοκρασία των 20°C. Το BOD είναι η παράμετρος που χρησιμοποιείται συχνά για τον καθαρισμό του οργανικού ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων. Υπολογίζεται συνήθως για χρόνο διάρκειας του πειράματος στις 5 ημέρες (BOD₅), καθώς έχει αποδειχτεί ότι αποτελεί σημαντικό ποσοστό του ολικού BOD και κυμαίνεται για περιπτώσεις πολλών βιομηχανικών αποβλήτων στο 70-80% του τελικού BOD (APHA, 1998).

Τα βιομηχανικά απόβλητα έχουν συχνά εξαιρετικά υψηλές τιμές BOD. Γενικά υπολογίζεται ότι μια μέση τιμή του BOD οργανικών βιομηχανικών απορροών, όταν συνδυάζονται διάφορα ρεύματα νερών από την βιομηχανική εγκατάσταση, όπως νερά βιομηχανικής κατεργασίας ή νερά για ξέπλυση, είναι της τάξης των 3500 mg/l δηλαδή μεγαλύτερη από 10 φορές της τιμής ενός οικιακού λύματος. Στον Πίνακα 1.2. που ακολουθεί παρουσιάζονται ενδεικτικά, τιμές BOD αποβλήτων από διάφορες βιομηχανίες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2. ΤΙΜΕΣ BOD ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΩΝ (ΒΛΥΣΙΔΗΣ, 2005)

Πηγή Αποβλήτων	BOD_{5,20°C} mg/l
Εργοστάσια παραγωγής ζάχαρης	450-2.000
Ζυθοποιίες (Ελαφριά απόβλητα)	500-1.200
Ζυθοποιίες (Βαριά απόβλητα)	11.500-26.500
Κονσερβοποιίες	300-4.000
Οινοπνευματοποιίες	20.000-45.000
Τυροκομία	16.000-25.000
Χαρτοβιομηχανίες	300-2.000
Βυρσοδεφία	500-5.000
Κρεατοβιομηχανίες	600-2.000
Βαφεία υφάνσεων	50-1.750
Εριουργεία	200-10.000
Βιομηχανίες αεριούχων ποτών	300-1.000
Ελαιουργεία	40.000-60.000

Το ρυπαντικό φορτίο των βιομηχανικών αποβλήτων μπορεί να συσχετιστεί με τον αριθμό των ατόμων που θα χρειαζόντουσαν για να συνεισφέρουν με τα λύματα τους μια ισοδύναμη ποσότητα BOD₅. Ο όρος «ισοδύναμο πληθυσμού» είναι δυνατόν να μεταφράσει την ρυπαντική ισχύ μιας βιομηχανικής αποβολής σε όρους οικιακών λυμάτων.

Μεγάλα προβλήματα μπορούν να δημιουργηθούν όταν βιομηχανικά απόβλητα με υψηλό BOD₅ χύνονται σε εγκαταστάσεις κατεργασίας αστικών λυμάτων. Η μέση τιμή BOD₅ για τα οικιακά λύματα είναι περίπου 250-450 mg/l και γι' αυτό ρεύματα αστικών λυμάτων που δέχονται βιομηχανικά απόβλητα δεν πρέπει, τα βιομηχανικά απόβλητα, να έχουν μεγαλύτερο BOD₅ από 500 mg/l, εφόσον θέλουμε να αποφύγουμε την υπερφόρτωση του συστήματος επεξεργασίας των αστικών λυμάτων.

Η μέτρηση του BOD είναι το μόνο τεστ που η εφαρμογή του δίνει ένα μέτρο της υπάρχουσας ποσότητας οργανικού υλικού που μπορεί να οξειδωθεί βιολογικά και έτσι να εκτιμηθεί ο βαθμός οξείδωσης που θα επέλθει και το ποσό που θα αυξηθεί το BOD υδατικών αποδεκτών. Είναι λοιπόν η τιμή του BOD το καλύτερο κριτήριο που χρησιμοποιείται στον έλεγχο ρύπανσης υδάτινων ρευμάτων.

1.4.3. Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο

Σαν χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η ανάλυση για το χημικά απαιτούμενο χρησιμοποιείται επίσης για την μέτρηση του οργανικού φορτίου υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

Η τιμή του COD είναι πάντοτε υψηλότερη από αυτή του BOD αφού περισσότερες ενώσεις μπορούν να οξειδωθούν χημικά παρά βιολογικά. Κατά την μέτρηση του COD είναι δυνατόν να οξειδωθούν και μερικές ανόργανες ενώσεις καθώς επίσης είναι δυνατόν να μην οξειδωθούν όλες οι οργανικές ενώσεις, π.χ. αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

Η μέτρηση του COD σε συνδυασμό με τη μέτρηση του BOD μπορεί να αποτελέσει ένδειξη για την ύπαρξη τοξικών συνθηκών και την παρουσία οργανικών ουσιών που δεν βιοαποικοδομούνται. Ο λόγος COD/BOD₅ αποτελεί έναν δείκτη τοξικότητας του αποβλήτου. Όσο ο λόγος αυτός πλησιάζει στην μονάδα τόσο πιο εύκολα βιοαποικοδομείται το απόβλητο και επομένως ενδείκνυται μια βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου (ήπια οξείδωση), ενώ όσο ο λόγος απομακρύνεται από τη μονάδα τόσο το απόβλητο γίνεται και πιο δύσκολο σε μια βιολογική επεξεργασία. Στη περίπτωση αυτή πιθανώς μια χημική οξείδωση, σαν μέθοδος προεπεξεργασίας του αποβλήτου, μπορεί να βελτιώσει τον λόγο αυτόν.

Η ανάλυση του COD προτιμάται πολύ συχνά στον έλεγχο των εγκαταστάσεων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, κατά την διάρκεια της λειτουργίας τους, διότι μπορεί να δώσει γρήγορα και με μεγαλύτερη ακρίβεια αποτελέσματα.

1.4.4. Ολικός Οργανικός Άνθρακας

Ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC) αποτελεί μια άλλη παράμετρο μέτρησης του οργανικού φορτίου του υγρού αποβλήτου και είναι ένα μέτρο κατάλληλο για μετρήσεις μικρών συγκεντρώσεων οργανικής ύλης (ΑΡΗΑ, 1998). Με τις σύγχρονες αναλυτικές συσκευές ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού

άνθρακα είναι πολύ απλή διαδικασία. Ένας αυτόματος αναλυτής TOC απαιτεί ελάχιστη ποσότητα υγρού δείγματος το οποίο εισάγεται σε ειδική στήλη με καταλύτη όπου καίγεται σε υψηλή θερμοκρασία προς διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Η ανάλυση του TOC έχει το πλεονέκτημα ότι ολοκληρώνεται σε λίγα λεπτά και τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg/L TOC.

1.4.5. Ολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο

Μία άλλη μέθοδος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων είναι η μέτρηση του ολικά απαιτούμενου οξυγόνου. Υπάρχουν πειραματικές ενδείξεις για πολύ στενό συσχετισμό μεταξύ του ολικού απαιτούμενου οξυγόνου και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, αν αυτό εξαρτάται από τη φύση των συστατικών που περιέχονται στα απόβλητα, π.χ. η αμμωνία οξειδώνεται κατά την μέτρηση του TOD ενώ δεν οξειδώνεται κατά την μέτρηση του COD και επομένως τα απόβλητα που παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα σε αμμωνία έχουν τιμή του TOD πολύ υψηλότερη από αυτή του COD.

2. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η επεξεργασία των αποβλήτων αποβλέπει στην απομάκρυνση, εξουδετέρωση ή κατάλληλη τροποποίηση των επιβλαβών χαρακτηριστικών τους έτσι ώστε να εξαλειφθούν ή να ελαττωθούν σε αποδεκτό επίπεδο οι δυσμενείς, για τον τελικό αποδέκτη (έδαφος, επιφανειακά νερά κλπ.), συνέπειες.

Τα βιομηχανικά απόβλητα παρουσιάζουν ιδιάζοντα χαρακτήρα και ποικιλία στη ποιότητα τους, περιέχουν πολλές φορές δύσκολα βιοαποδομήσιμες ή τοξικές ουσίες, που παρεμποδίζουν την κανονική ανάπτυξη του βιολογικού παράγοντα, γι' αυτό απαιτείται πριν οδηγηθούν στο δίκτυο συλλογής να υπόκεινται σε ειδική (κατά περίπτωση) προεπεξεργασία, ανάλογα με τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά, εντός του εργοστασίου, για απομάκρυνση ή εξουδετέρωση των ανεπιθύμητων ειδικών χαρακτηριστικών. Οι διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας (εκτός από τις καθαρά χημικές), που συνήθως χρησιμοποιούνται, αποτελούν απομίμηση με ελεγχόμενες ευνοϊκές συνθήκες των διεργασιών που πραγματοποιούνται στη φύση όταν διατεθούν τα υγρά απόβλητα.

2.1. Στάδια Επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Από την πρακτική εφαρμογή διαφόρων συνδυασμών διαδικασιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων έχουν διαμορφωθεί τρία κυρίως βασικά στάδια επεξεργασίας που εκφράζουν το βαθμό της επεξεργασίας της τελικής εκροής (Μαρκαντωνάτος, 1986):

Προεπεξεργασία ή Μηχανική Επεξεργασία (Pretreatment): Περιλαμβάνει συνήθως την εσχάρωση, την αφαίρεση άμμου και επιπλεόντων υλικών, την αφαίρεση λιπών και ελαίων, τη προκαθίζηση, την φυσικοχημική επεξεργασία και την επεξεργασία της παραγόμενης ιλύος.

Δευτεροβάθμια Επεξεργασία (Secondary Treatment): Εάν οι απαιτήσεις για διάθεση στον αποδέκτη είναι υψηλές ακολουθεί η δευτεροβάθμια επεξεργασία για την απομάκρυνση, κατά το δυνατόν, των πολύ λεπτών και διαλυμένων ουσιών. Η επεξεργασία αυτή αποτελείται, είτε από την βιολογική αποδόμηση των οργανικών ουσιών και εν συνεχεία την απομάκρυνση των σχηματιζόμενων αιωρημάτων με καθίζηση, είτε από την χημική επεξεργασία των αποβλήτων (εφαρμόζεται σε κάποιους κλάδους βιομηχανιών).

Τριτοβάθμια Επεξεργασία (Tertiary or Advanced Treatment):

Ακολουθεί τα δυο προηγούμενα στάδια και επιτυγχάνει την απομάκρυνση κυρίως του αζώτου (με μορφή αμμωνίας NH_3 ή νιτρικών NO_3) και του φωσφόρου (PO_4), είτε για την αντιμετώπιση των κινδύνων ευτροφισμού του τελικού αποδέκτη (λίμνη, ποτάμι ή θάλασσα), είτε και για επαναχρησιμοποίηση της τελικής απορροής για δευτερεύουσες χρήσεις ή ακόμα και για ύδρευση μετά από περαιτέρω επεξεργασία (ενεργός άνθρακας, απολύμανση). Οι εφαρμοζόμενες κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία διεργασίες είναι είτε φυσικές (όπως αερισμός για την απομάκρυνση της NH_3 ή αντίστροφη ώσμωση για NO_3 και PO_4) είτε χημικές (όπως ιζηματοποίηση για απομάκρυνση PO_4) και είτε βιολογικές (ανάπτυξη μικροφυκών, απονιτροποίηση).

2.2. Προεπεξεργασία (Pretreatment)

Η διεργασία αυτή επιτυγχάνει την συγκράτηση σχετικά μεγάλων υλικών για να προστατευτούν οι εγκαταστάσεις και ο εξοπλισμός από μηχανικές εμφράξεις και φθορές.

➤ Εσχάρωση (Screening)

Η διεργασία αυτή επιτυγχάνει την συγκράτηση σχετικά μεγάλων υλικών για να προστατευτούν οι εγκαταστάσεις και ο εξοπλισμός από μηχανικές εμφράξεις και φθορές. Διακρίνονται τα κάτωθι δυο είδη εσχάρωσης (Μαρκαντωνάτος, 1986):

- Εσχάρωση Αδρομερών: Επιτυγχάνει την συγκράτηση των σχετικά ευμεγεθών στερεών, ώστε να αποφευχθούν προβλήματα εμφράξεως και δυσλειτουργίας.
- Εσχάρωση Λεπτοφυών (Κοσκίνισμα): Επιτυγχάνει την συγκράτηση μικρότερων στερεών, με χρήση κόσκινου μορφής κεκλιμένου δίσκου ή τυμπάνου το οποίο αποτελείται από πλέγμα κατασκευασμένο από ανοξείδωτο σύρμα ή νήμα με ανοίγματα 0,23-3,3 mm.

➤ Εξισορρόπηση (Equalization)

Όταν η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων περιλαμβάνει το στάδιο της βιολογικής επεξεργασίας, τότε αυτό το στάδιο θα πρέπει να τροφοδοτείται συνεχώς και όχι διακοπτόμενα, με αποτέλεσμα να απαιτείται εξισορρόπηση της παροχής (ροής). Η διεργασία εξισορρόπησης παροχής εφαρμόζεται κυρίως σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, ειδικότερα στις περιπτώσεις όπου

είτε η παροχή δεν έχει σταθερή ροή είτε η λειτουργία των βιομηχανικών εγκαταστάσεων περιορίζεται σε μια ή δυο βάρδιες ή είναι εποχιακή κλπ.

Επίσης, τα απόβλητα στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις παράγονται σε περισσότερα από ένα ρεύματα, συνήθως διαφορετικής σύστασης που εξαρτάται από την αντίστοιχη παραγωγική διεργασία, με αποτέλεσμα πριν τη βιολογική επεξεργασία να απαιτείται ανάμιξη και ομογενοποίηση όλων των παραγόμενων ρευμάτων για παραγωγή ενός ομοιόμορφου ποιοτικά αποβλήτου.

➤ Προκαθίζηση (Primary Sedimentation)

Με την προκαθίζηση επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των μεγαλύτερων και βαρύτερων αιωρούμενων στερεών. Η δεξαμενή προκαθίζησης (ή πρωτοβάθμιας καθίζησης) θεωρείται μια βασική μονάδα για την επεξεργασία των αποβλήτων και η λειτουργία της επιφέρει σημαντική μείωση της ταχύτητας ροής των αποβλήτων με αποτέλεσμα τα μεγαλύτερα και βαρύτερα αιωρούμενα υλικά να καθιζάνουν στον πυθμένα. Εφόσον η δεξαμενή σχεδιασθεί σωστά (λαμβάνοντας υπόψη όλες τις απαιτούμενες παράμετροι) και λειτουργεί κανονικά, επιτυγχάνεται απομάκρυνση σημαντικού ποσοστού αιωρούμενων στερεών (περίπου 40-70%) ανάλογα με το χρόνο παραμονής (Λυμπεράτος, 1998).

➤ Φυσικοχημική Επεξεργασία (Chemical precipitation and flotation)

Η φυσικοχημική επεξεργασία επιτυγχάνει μείωση του οργανικού φορτίου, το οποίο σε μεγάλο βαθμό εξαρτάται από τη φύση των οργανικών ουσιών που περιέχονται στα απόβλητα. Χρησιμοποιείται στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων όπου η ύπαρξη ορισμένων οργανικών και ανόργανων χημικών ουσιών παρεμποδίζει τη βιολογική δραστηριότητα. Κατά την φυσικοχημική επεξεργασία παράγονται μεγαλύτερες ποσότητες ιλύος σε σύγκριση με την βιολογική επεξεργασία και η παραγόμενη ιλύς περιέχει όλο το αρχικό ρυπαντικό φορτίο και τα χημικά που προστίθενται υπό μορφή ιζημάτων.

• Κροκίδωση

Παίζει βασικό ρόλο κατά την φυσικοχημική επεξεργασία και πραγματοποιείται με προσθήκη κροκιδωτικών υπό ανάδευση, ενώ η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται από την επιλογή κατάλληλου κροκιδωτικού (επιλέγεται σύμφωνα με την χημική σύσταση των αποβλήτων). Η χρήση μεγάλων ποσοτήτων κροκιδωτικών έχει ως συνέπεια την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ιλύος. Ως κροκιδωτικά χρησιμοποιούνται διάφορες κατηγορίες πολυμερών (πολυηλεκτρολύτες) και ανόργανα κροκιδωτικά (άλατα σιδήρου και αργιλίου όπως

υδράσβεστος). Η προσθήκη κροκιδωτικών επιτυγχάνει την συσσωμάτωση των αιωρούμενων στερεών, ενώ η προσθήκη ιόντων σιδήρου και ασβεστίου καθώς και υδροξυλιόντων δημιουργεί ιζήματα, μετατρέποντας τις διαλυμένες ουσίες σε αδιάλυτες που απομακρύνονται ευκολότερα με καθίζηση ή επίπλευση (Corbitt, 1990).

- Επίπλευση

Χρησιμοποιείται για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν σημαντικό φορτίο λεπτών σωματιδίων και λιπών (απόβλητα σφαγείων, βυρσοδεψείων, κονσερβοποιείων τροφίμων, διυλιστηρίων πετρελαίου, πλυντηρίων κλπ.) και είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για απόβλητα που δημιουργούν αφρισμό. Γενικότερα, με την επίπλευση επιτυγχάνεται η απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών με ειδικό βάρος μεγαλύτερο από 1,0, τα οποία απαιτούν ιδιαίτερα μακροχρόνια καθίζηση, σε πολύ συντομότερο χρόνο. Η επίπλευση συνίσταται στην εισαγωγή μικρών φυσαλλίδων αέρα (συνήθως ατμοσφαιρικού) στα απόβλητα, οι οποίες προσκολλούνται στα αιωρούμενα σωματίδια και δημιουργούν αρκετή άνωση σαν πλωτήρες, ώστε να τα ανεβάζουν στην επιφάνεια με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η άνοδος σωματιδίων ειδικού βάρους μεγαλύτερου από το υγρό, αλλά και σωματιδίων με μικρότερο ειδικό βάρος (π.χ. λίπη) (Μαρκαντωνάτος, 1986).

2.3. Βιολογική Επεξεργασία (Biological Treatment)

Η βιολογική επεξεργασία εφαρμόζεται μετά το στάδιο της προεπεξεργασίας και στηρίζεται στη βιοχημική αποδόμηση και τη μετατροπή πολύ λεπτών και διαλυμένων οργανικών ουσιών σε συσσωματώματα, τα οποία απομακρύνονται με καθίζηση. Διακρίνεται ανάλογα με τους μικροοργανισμούς (παίζουν σπουδαιότερο ρόλο και είναι υπεύθυνοι για τη διάσπαση και τη σταθεροποίηση των οργανικών ουσιών) σε: αερόβια, όπου επιτυγχάνεται σταθεροποίηση από αερόβιους και επαμφοτερίζοντες μικροοργανισμούς, αναερόβια, όπου επιτυγχάνεται σταθεροποίηση από αναερόβιους και επαμφοτερίζοντες και αερόβια-αναερόβια, όπου λαμβάνουν μέρος και τα τρία παραπάνω είδη των οργανισμών (Μαρκαντωνάτος, 1986). Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν ένα μέρος του υποστρώματος σε διεργασίες αποσύνθεσης, εξασφαλίζοντας την απαιτούμενη, για τις λειτουργικές τους ανάγκες, ενέργεια (βιοαντίδραση ενέργειας), ενώ παράλληλα χρησιμοποιούν ένα άλλο μέρος του υποστρώματος για σύνθεση της κυτταρικής τους δομής (βιοαντίδραση σύνθεσης). Οι δυο συνολικές βιοαντιδράσεις συντελούνται

παράλληλα για κάθε μικροοργανισμό, το δε ποσό υποστρώματος που καταναλώνεται σε κάθε βιοαντίδραση εξαρτάται από τη διατιθέμενη ενέργεια. Οι βασικές κατηγορίες βιολογικής επεξεργασίας περιγράφονται στη συνέχεια (Metcalf & Eddy, 2004):

- **Αερόβια Επεξεργασία** Η αποδόμηση των οργανικών πραγματοποιείται παρουσία στοιχειακού οξυγόνου, είναι πολύ ταχύτερη από την αναερόβια με κύρια τελικά προϊόντα CO_2 , H_2O και NO_3^- , ορισμένα μη διασπάσιμα οργανικά υλικά και υπολειμματικό (οργανικό) κυτταρικό υλικό. Στην αερόβια επεξεργασία, η παροχή οξυγόνου δίνει άφθονη ενέργεια στις βιοοξειδώσεις του υποστρώματος και μετατρέπει σε νέα κυτταρική μάζα το μεγαλύτερο μέρος του βιοαποικοδομούμενου BOD.
- **Αναερόβια Επεξεργασία:** Η αποδόμηση οργανικών πραγματοποιείται απουσία οξυγόνου. Εφαρμόζεται ως επί το πλείστον για χώνευση ιλύος προερχόμενης από συστήματα καθιζήσεως και για επεξεργασία πυκνών βιομηχανικών ή άλλων αποβλήτων. Παρουσιάζεται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.
- **Αερόβια - Αναερόβια Επεξεργασία:** Μικτή επεξεργασία, πραγματοποιείται σε δεξαμενές σταθεροποίησης με αρκετό βάθος, όπου στο ανώτερο στρώμα διατηρούνται αερόβιες συνθήκες εξαιτίας του ατμοσφαιρικού οξυγόνου ή του παραγόμενου οξυγόνου από φύκη (μηχανισμός φωτοσύνθεσης), ενώ στο κατώτερο στρώμα επικρατούν αναερόβιες συνθήκες (δεν διεισδύει το φως).

3. ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Κατά την αναερόβια επεξεργασία, πραγματοποιείται αποδόμηση των οργανικών, απουσία οξυγόνου, με δράση αναερόβιων μικροοργανισμών, οι οποίοι απουσία οξυγόνου αναπτύσσονται χρησιμοποιώντας τις οργανικές ενώσεις ως πηγή ενέργειας (Angenent et al., 2004). Η διεργασία αυτή ονομάζεται ζύμωση (fermentation) και παράγει μια ποικιλία μεταβολικών προϊόντων όπως αλκοόλες, λιπαρά οξέα, μεθάνιο και υδρογόνο. Η δημιουργία προϊόντος εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας, τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας και τα εμπλεκόμενα είδη μικροοργανισμών. Η διεργασία της ζύμωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση του περιεχόμενου στην τροφοδοσία οργανικού φορτίου και την παραγωγή καυσίμων, βιοντήζελ, υδρογόνου ή μεθανίου. Εφαρμόζεται για την επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου (π.χ. βιομηχανίες παραγωγής οινοπνεύματος, ζυμών, αμύλου και εκτροφής ζώων κλπ.) και επιτυγχάνει αρκετά υψηλή βιοαποδόμηση (ως και 90%) και για την επεξεργασία της παραγόμενης από αερόβιες επεξεργασίες βιομάζας.

3.1. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Αναερόβιας Επεξεργασίας

Η αναερόβια επεξεργασία πραγματοποιείται είτε σε κλειστές είτε σε ανοιχτές δεξαμενές υπό ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και ανάμιξης. Στις κλειστές δεξαμενές προβλέπεται η δυνατότητα συλλογής των παραγόμενων αέριων, τα οποία περιέχουν σημαντική ποσότητα μεθανίου, περίπου 70%, το οποίο με περαιτέρω επεξεργασία παράγει διάφορες μορφές ενέργειας (θερμική, ηλεκτρική). Στην αναερόβια επεξεργασία της ιλύος, ένα ποσοστό 35-40% των στερεών αποσυντίθεται, ενώ για κάθε kg βιοαποδομούμενων στερεών παράγεται περίπου 1m³ μεθανίου. Ζωικά απόβλητα (ορνιθοτροφείων, χοιροτροφείων, βουστάσιων κλπ.) έχουν υποβληθεί με επιτυχία σε αναερόβια επεξεργασία με ρυθμό φόρτισης 1,0-3,50 kg TVS/ημ. m³ δεξαμενής χώνευσης. Ο χρόνος παραμονής κυμαίνεται από 10 έως 60 ημέρες και οι μικρότεροι χρόνοι παραμονής αντιστοιχούν σε ταχύρρυθμη επεξεργασία, η οποία εξασφαλίζεται με εντατική ανάμιξη και έλεγχο της θερμοκρασίας. Στις κατάλληλες συνθήκες αναερόβιας επεξεργασίας, οι τιμές του pH βρίσκονται στην ουδέτερη περιοχή, η θερμοκρασία ισούται με 35°C, η συγκέντρωση των πτητικών οξέων ισούται περίπου με 300-1000 mg/l και η δεξαμενή είναι απόλυτα κλειστή και υπό καλή ανάμιξη.

Ο καλύτερος τρόπος να εκτιμηθεί η αναερόβια επεξεργασία είναι να συγκριθεί η ισορροπία της ως προς COD σε σχέση με την αντίστοιχη της αερόβιας επεξεργασίας. Κατά την αναερόβια επεξεργασία, το μεγαλύτερο ποσοστό του COD μετατρέπεται σε μεθάνιο, ελάχιστη ποσότητα του COD μετατρέπεται σε ιλύ και καμία σημαντική εισροή δεν απαιτείται για την ενεργοποίηση του συστήματος. Σε αντίθεση, κατά την αερόβια επεξεργασία το μεγαλύτερο ποσοστό του COD μετατρέπεται κυρίως σε ιλύ. Ταυτόχρονα το σύστημα πρέπει να τροφοδοτείται συνεχώς με οξυγόνο, κάτι που οδηγεί σε μεγάλες καταναλώσεις ενέργειας (kWh) για τη λειτουργία των αεριστήρων και κατ'επέκταση σε μεγάλο κόστος λειτουργίας.

Η αναερόβια χώνευση έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα και είναι από τις παλαιότερες μεθόδους σταθεροποίησης ιλύος λυμάτων. Χρησιμοποιείται ως ενδιάμεση επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με υψηλό οργανικό φορτίο και εφαρμόζεται κατά την επεξεργασία αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου, όπως τα απόβλητα που παράγονται από αγροτικές βιομηχανίες (Metcalf & Eddy, 2004). Είναι η προτεινόμενη μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου, λόγω της μικρής παραγωγής βιομάζας συγκριτικά με την αερόβια επεξεργασία.

Τα πλεονεκτήματα της αναερόβιας επεξεργασίας ως μέθοδο επεξεργασίας αποβλήτων είναι τα ακόλουθα:

- Μη ύπαρξη οποιουδήποτε περιορισμού στη συγκέντρωση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων, σε αντίθεση με την αερόβια επεξεργασία (όπου εφαρμόζονται περιορισμοί για την ικανοποίηση της απαίτησης σε οξυγόνο). Η μέθοδος αυτή μπορεί να επεξεργαστεί υγρά βιομηχανικά απόβλητα υψηλών οργανικών φορτίων, υλικά που δεν βιοαποδομούνται με αερόβιες διεργασίες (όπως κυτταρίνη) καθώς και υλικά που προκαλούν προβλήματα (όπως λιπαρές ουσίες). Κατά την αναερόβια μέθοδο πραγματοποιείται σταθεροποίηση των ρευμάτων των αποβλήτων που περιέχουν υψηλά οργανικά φορτία.
- Παραγωγή μειωμένης ποσότητας περίσσειας σταθεροποιημένης ιλύος. Θα πρέπει να σημειωθεί επιπλέον ότι η παραγόμενη ιλύς μπορεί να διατεθεί ως εδαφοβελτιωτικό διότι περιέχει N, P και άλλα θρεπτικά καθώς και οργανική ύλη που βελτιώνουν την γονιμότητα και την δομή του εδάφους.
- Μικρές απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά (όπως N και P) κατά την διεργασία.

- Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί, σε αντίθεση με τους αερόβιους, μπορούν να διατηρούνται χωρίς τροφή για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, χωρίς να σημειώνεται καμία σημαντική μείωση στην ενεργότητά τους.
- Παραγωγή βιοαερίου. Ταυτόχρονα με την διεργασία πραγματοποιείται και παραγωγή διαφόρων μορφών ενέργειας με την μορφή βιοαερίου (το βιοαέριο χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας και ένα μέρος αυτής της ενέργειας μπορεί να ιδιοκαταναλωθεί από την εγκατάσταση της επεξεργασίας).
- Καταναλώνεται ελάχιστη σχετικά ενέργεια, κυρίως για θέρμανση, η οποία εφαρμόζεται για να επιτευχθεί μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών. Συνεπώς κατά την εφαρμογή της αναερόβιας επεξεργασίας εξοικονομείται ενέργεια, το αντίστοιχο λειτουργικό κόστος είναι μικρότερο σε σχέση με τις αερόβιες επεξεργασίες και επί πλέον παράγεται μεθάνιο που χρησιμοποιείται ως καύσιμο. Επίσης η επεξεργασία μπορεί να λειτουργήσει με ταυτόχρονη παραγωγή διαφόρων μορφών ενέργειας (θερμικής, ηλεκτρικής και καύσιμα).
- Δεν παρουσιάζονται προβλήματα όχλησης στην περιοχή εφαρμογής (όπως οσμές, έντομα, καταιονισμός σταγόνων, θόρυβος), τα οποία είναι συναφή με τις αερόβιες μεθόδους επεξεργασίας, διότι η επεξεργασία πραγματοποιείται σε τελειώς κλειστά δοχεία για αποκλεισμό της επαφής του αέρα με τα απόβλητα.

Τα μειονεκτήματα της αναερόβιας επεξεργασίας ως μεθόδου επεξεργασίας αποβλήτων είναι τα ακόλουθα:

- Η αναερόβια βιοαποδόμηση είναι αργή διεργασία σε σχέση με την αερόβια. Απαιτούνται μεγάλες δεξαμενές που να εξασφαλίζουν τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής. Οι δεξαμενές πρέπει να είναι κλειστές για αποκλεισμό του αέρα, με αποτέλεσμα το κόστος κατασκευής των μονάδων αυτών να είναι μεγάλο σε σύγκριση με το αντίστοιχο κόστος των αερόβιων δεξαμενών.
- Απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα για την εκκίνηση της διεργασίας (από 8 έως και 12 εβδομάδες). Όμως με την λειτουργία των εγκαταστάσεων σε ετήσια βάση, ούτος ώστε να επιτυγχάνεται δημιουργία μεγαλύτερων ποσοτήτων αναερόβιων μικροοργανισμών, (μικροοργανισμών διαθέσιμων να αποτελέσουν τη "μαγιά" των νέων αντιδραστήρων) το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται.
- Η μεγάλη ευαισθησία των μεθανογόνων μικροοργανισμών σε πλήθος τοξικών ενώσεων.
- Το αναερόβιο περιβάλλον ευνοεί την αύξηση μικροοργανισμών που ανάγουν το θείο και συνεπώς την παραγωγή υδρόθειου. Η παραγωγή θειούχων

ανιόντων έχει μεν ευνοϊκή επίδραση στην καθίζηση των μετάλλων (ως θειούχα άλατα που έχουν πολύ μικρή διαλυτότητα), συγχρόνως όμως μειώνει το pH και επηρεάζει αρνητικά την αύξηση των μικροοργανισμών.

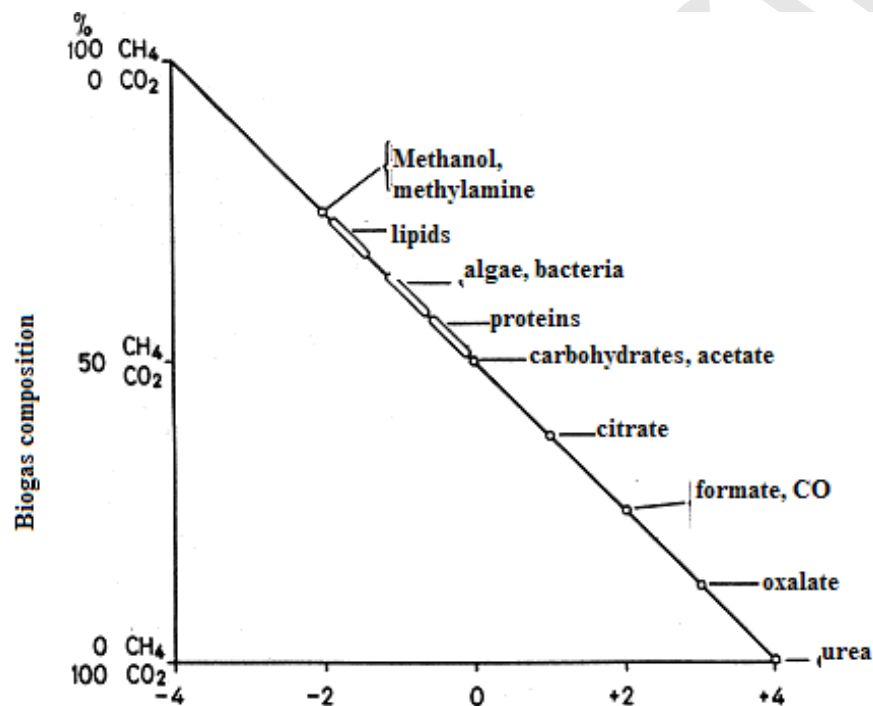
- Η σχετικά χαμηλή ευστάθεια των αναερόβιων συστημάτων επεξεργασίας, η οποία όμως τείνει να εξαλειφθεί με την ολοκληρωμένη γνώση των βασικών αρχών της διεργασίας.
- Η αναερόβια αποδόμηση είναι ευαίσθητη στις μεταβολές του pH και παρεμποδίζεται από μια σειρά ουσιών που περιέχονται στα βιομηχανικά απόβλητα και την ιλύ (όπως μέταλλα, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, ανιοντικά απορρυπαντικά και θειούχα ανιόντα).
- Επειδή η αναερόβια διεργασία ξεκινά από υπόστρωμα υψηλής συγκέντρωσης, η βιοαποδόμηση ακόμη και όταν γίνεται σε υψηλά ποσοστά, αφήνει μία συγκέντρωση οργανικών μη αποδεκτών για διάθεση στο περιβάλλον. Σε αυτήν την περίπτωση, η αναερόβια επεξεργασία πρέπει να συμπληρώνεται και με μια αερόβια. Όταν χρησιμοποιείται για επεξεργασία της παραγόμενης από την μέθοδο ενεργού ιλύος λάσπης, το υγρό υπόλειμμα επιστρέφει από την δεξαμενή αναερόβιας χώνευσης στην αρχή των εγκαταστάσεων της ενεργού ιλύος για περαιτέρω αερόβια επεξεργασία και τα επεξεργασμένα απόβλητα με την μέθοδο αυτή μπορεί να έχουν συγκέντρωση BOD ίση με 150 mg/l και υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας και φωσφόρου.

3.2. Χαρακτηριστικά Παραγόμενου Βιοαερίου

Η βιολογική μέθοδος που παράγει ενέργεια κατά κύριο λόγο είναι η αναερόβια χώνευση (βιοσταθεροποίηση), η οποία παράγει βιοαέριο. Η μέθοδος αυτή είναι ηπιότερη και δεν χαρακτηρίζεται από περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Κατά την αναερόβια χώνευση η οργανική ύλη μετατρέπεται σε μίγμα αερίων το οποίο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο άνθρακα (CO_2) γνωστό ως βιοαέριο. Το μίγμα αερίων παράγεται από οργανικά απόβλητα (όπως ζωικό λίπασμα ή απόβλητα επεξεργασίας τροφίμων) και το παραγόμενο βιοαέριο έχει περιεκτικότητα 30-35% σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και 65-70% σε μεθάνιο (CH_4). Οι αναερόβιες διεργασίες μπορούν είτε να εμφανιστούν φυσικά είτε σε ένα ελεγχόμενο περιβάλλον όπως εγκαταστάσεις βιοαερίου (Lyberatos, 2002).

Το βιοαέριο μπορεί να συλλεχθεί είτε παθητικά (κυρίως όταν έχουμε μεγάλη παραγωγή) είτε ενεργητικά (με αντλίες). Η ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου

βιοαερίου σε μεθάνιο εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα στο υπόστρωμα. Οι υδατάνθρακες μετατρέπονται σε ίσες ποσότητες μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, η μεθανόλη και τα λιπίδια μετατρέπονται περισσότερο σε μεθάνιο από διοξείδιο του άνθρακα, το μεθανικό οξύ και το οξαλικό οξύ δίνουν μεγαλύτερη ποσότητα μεθανίου από διοξείδιο του άνθρακα, ενώ δεν παράγεται καθόλου μεθάνιο από την υδρόλυση της ουρίας. Στο Σχήμα 3.1 απεικονίζεται η σύνθεση του βιοαερίου ανάλογα με την οξειδωτική κατάσταση του οργανικού άνθρακα (Lyberatos, 2002).



ΣΧΗΜΑ 3.1. Σύνθεση Βιοαερίου (κάθετος άξονας) ως Κλάσμα Οξείδωσης Οργανικού Άνθρακα (οριζόντιος άξονας) (Lyberatos, 2002)

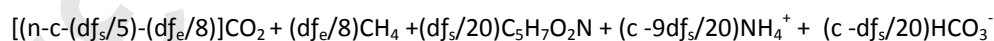
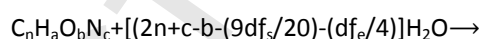
Το μεθάνιο είναι μια ανανεώσιμη πηγή καυσίμων/ενέργειας. Το αέριο μεθάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά αντί του φυσικού αερίου ή του προπανίου (όμως σε αυτή τη περίπτωση θα πρέπει να δοθεί προσοχή κατά τη χρήση διότι το αέριο μεθάνιο είναι εκρηκτικό όταν αναμιγνύεται με οξυγόνο). Επίσης, το μεθάνιο μπορεί να συμπιεστεί, να εμφιαλωθεί και να αποθηκευτεί, όμως στις περισσότερες περιπτώσεις η εφαρμογή αυτών των μεθόδων δεν είναι πρακτική. Η πιο οικονομική και καλύτερη μέθοδος αποθήκευσης του αερίου μεθανίου είναι οι δεξαμενές συλλογής. Το μεθάνιο μπορεί να μεταφερθεί μέσα σε κατάλληλες συσκευασίες (storage bags) ή σε φιάλες αερίου, όμως αυτό δεν είναι απόλυτα

ασφαλές και η καλύτερη χρήση του μεθανίου είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή/και η χρήση του ως υποκατάστατο του φυσικού αερίου για θέρμανση. Το μεθάνιο μπορεί να υποβληθεί σε καθαρισμό για την αφαίρεση ανεπιθύμητων προσμίξεων και μπορεί να μετατραπεί σε υγρή φάση με διάφορους συνδυασμούς και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο μόνο του ή με ανάμιξη με βενζίνη.

3.3. Βασικές Αρχές Αναερόβιας Επεξεργασίας και Στοιχειομετρία

Τα ένζυμα σε ένα ζωντανό κύτταρο καταλύουν ένα μεγάλο αριθμό χημικών αντιδράσεων. Το συνολικό ποσό των χημικών αντιδράσεων, καλείται μεταβολισμός και αποτελείται από αντιδράσεις που επιτυγχάνουν το μεταβολισμό των σύνθετων οργανικών ενώσεων σε απλούστερες ενώσεις, παράγοντας ενέργεια και αντιδράσεις που είναι αρμόδιες για τη βιοσύνθεση. Ανάλογα με τη χημική σύνθεση του μέσου ανάπτυξης, διαφορετικά είδη μικροβίων επικρατούν, τα οποία καταναλώνουν το οργανικό υπόστρωμα, παράγοντας προϊόντα και την απαραίτητη ενέργεια για τις λειτουργίες του κυττάρου. Σε ένα γόνιμο περιβάλλον, όπως συμβαίνει στις πιο πολλές εφαρμογές αναερόβιας χώνευσης, πολλά διαφορετικά μικροβιακά είδη μπορούν να αναπτυχθούν ταυτόχρονα. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών ειδών εξαρτώνται από τις συνθήκες που επικρατούν (θερμοκρασία, pH, αλκαλικότητα, οργανικές ενώσεις) και τα διαφορετικά είδη συνυπάρχουν "ανταλλάσσοντας" χημικές ενώσεις, μια διεργασία που επιτρέπει την συνύπαρξή τους (δηλαδή το προϊόν ενός είδους είναι το υπόστρωμα για κάποιο άλλο είδος).

Η αναερόβια χώνευση είναι μια μικροβιακή διεργασία που εμπλέκει μια μικτή μικροβιακή κοινότητα της οποίας οι πληθυσμοί αλλάζουν μακροπρόθεσμα και επηρεάζονται από παράγοντες όπως το pH, την θερμοκρασία, το οργανικό φορτίο, τον χρόνο παραμονής κλπ. Η γενική αντίδραση μπορεί να γραφτεί υπό τη μορφή (Lyberatos, 2002):



όπου $d = 4n+a-2b-3c$

Η "βιοαντίδραση" περιγράφει την μετατροπή των αποβλήτων (δότης ηλεκτρονίων) με μια "μέση" σύνθεση που περιγράφεται από τον εμπειρικό τύπο $C_nH_aO_bN_c$, ενώ η παραγόμενη μικροβιακή μάζα θεωρείται ότι έχει μια μέση σύνθεση που περιγράφεται από τον εμπειρικό τύπο $C_5H_7O_2N$ (Rittmann & McCarty, 2001).

Επίσης θεωρείται το οργανικό υπόστρωμα ως δότης ηλεκτρονίων και ότι τα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται εν μέρει για την σύνθεση των κυττάρων (κατά ένα κλάσμα f_s) και εν μέρει για παραγωγή ενέργειας (κατά ένα κλάσμα f_e ίσο με $(1-f_s)$). Η ακριβής στοιχειομετρία καθορίζεται γνώριζοντας τις σταθερές n , a , b και c εφ' όσον είναι γνωστή η παράμετρος f . Αυτή η παράμετρος εξαρτάται από συνθήκες όπως η θερμοκρασία, το ποσοστό αποσύνθεσης της βιομάζας και ο χρόνος παραμονής των στερεών μέσω της σχέσης:

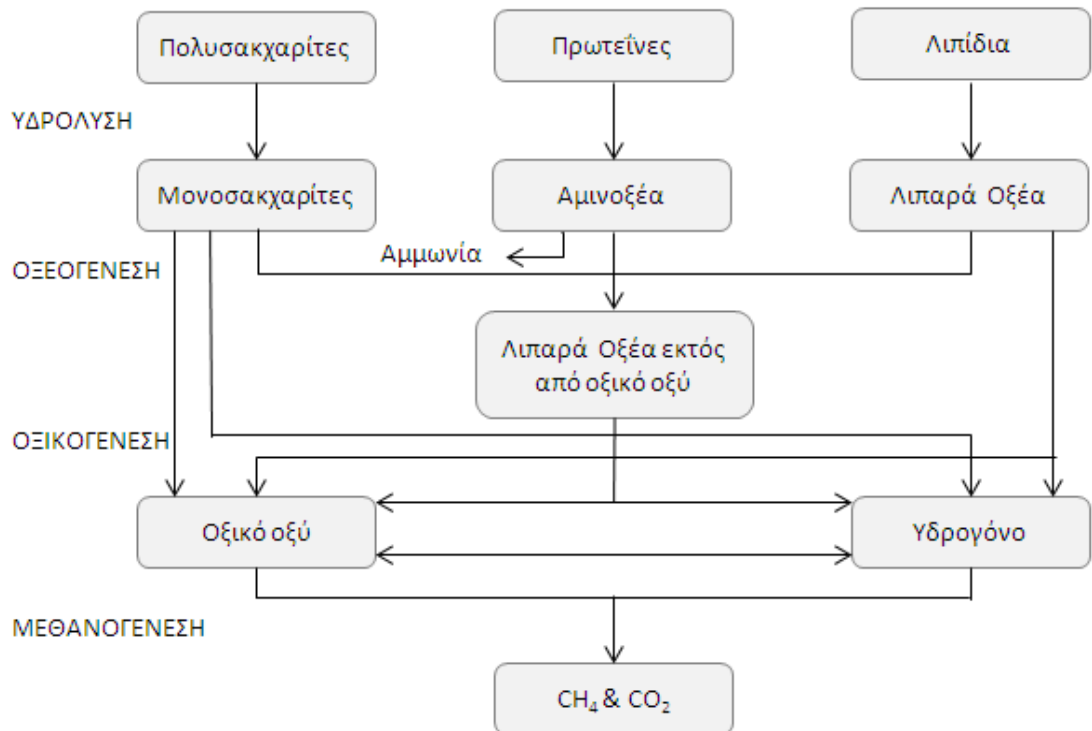
$$f_s = f_s^0 [1 + (1 - f_d)b\theta_x / (1 + b\theta_x)]$$

- f_d : βιοδιασπάσιμο κλάσμα αποβλήτων
- b : σταθερά ποσοστού αποσύνθεσης
- θ_x : χρόνος παραμονής

Ανάλογα με το υπόστρωμα, το κλάσμα f_s παίρνει διαφορετική τιμή. Η τυπική τιμή για υδρογονάνθρακες ισούται με 0,28, ενώ η τυπική τιμή για ιλύ αστικών αποβλήτων ισούται με 0,11.

3.4. Μικροβιολογία και Στάδια Αναερόβιας Επεξεργασίας

Κατά τη μετατροπή του οργανικού υλικού σε βιοαέριο διακρίνονται τέσσερα στάδια. Το στάδιο της υδρόλυσης των οργανικών μακρομορίων (όπως λιπίδια, πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες και νουκλεϊνικά οξέα) σε αντίστοιχα μονομερή και ολιγομερή (όπως λιπαρά οξέα και γλυκερόλη, μονοσακχαρίτες, αμινοξέα, αζωτούχες βάσεις), το στάδιο οξεογένεσης, όπου τα μονομερή και ολιγομερή μετατρέπονται σε λιπαρά οξέα, αμίνες και αλκοόλες ως ένα ορισμένο βαθμό, καθώς επίσης παράγοντας υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Στο τρίτο στάδιο, οξικογένεση, τα προϊόντα της οξεογένεσης μετατρέπονται κυρίως σε οξικό οξύ και υδρογόνο. Στο τέταρτο και τελευταίο στάδιο, μεθανογένεση, οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί (archaea) παράγουν μεθάνιο από οξικό οξύ (acetoclastic methanogens) και υδρογόνο (hydrogenotrophic methanogens) (Lyberatos, 2002). Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στα χαρακτηριστικά κάθε σταδίου και τη σημασία τους στη συνολική διεργασία. Επίσης, παρουσιάζονται οι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στην αναερόβια αποικοδόμηση. Η συνολική διεργασία μετατροπής της οργανικής ουσίας σε βιοαέριο απεικονίζεται στο Σχήμα 3.2.



ΣΧΗΜΑ 3.2. Μετατροπή της Οργανικής Ουσίας σε Βιοαέριο (Μικροβιακά Βήματα Αναερόβιας Χώνευσης) (Angelidaki et al., 2011)

✓ Υδρόλυση

Οι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να μεταβολίσουν απ' ευθείας τις μοριακές οργανικές ουσίες, καθώς η κυτταρική τους μεμβράνη είναι αδιαπέραστη. Πρέπει λοιπόν να προηγηθεί διαλυτοποίηση ή αλλιώς υδρόλυση των οργανικών σωματιδίων προς διαλυτά πολυμερή και στην συνέχεια προς διμερή ή μονομερή τα οποία μπορούν να εισαχθούν στο κύτταρο και να μεταβολιστούν. Έτσι, κατά το πρώτο στάδιο, την υδρόλυση, ουσίες υψηλού μοριακού βάρους (οργανικά μακρομόρια όπως πολυμερή λιπίδια, πολυσακχαρίτες, νουκλεϊνικά οξέα και πρωτεΐνες), υδρολύονται με την βοήθεια ενζύμων προς ουσίες χαμηλού μοριακού βάρους (μονομερή όπως λιπαρά οξέα, μονοσακχαρίτες, αμινοξέα, πουρίνες και πυριδίνες), ενώσεις που στην πλειονότητά τους είναι υδατοδιαλυτές και αποτελούν κατάλληλο υπόστρωμα βιολογικής αύξησης (Angelidaki et al., 2011). Η παραδοσιακή σημασία της υδρόλυσης είναι η "χημική αποσύνθεση" κατά την οποία μια ένωση διασπάται σε άλλες ενώσεις με την πρόσληψη νερού και λαμβάνει χώρα με την δράση ενζύμων, τις υδρολύσεις, τα οποία δρουν είτε εξωκυτταρικά στην περίπτωση βιοπολυμερών, είτε ενδοκυτταρικά στην περίπτωση μικρών διμερών (π.χ. λακτόζη).

✓ Οξεογένεση

Κατά το δεύτερο στάδιο, την οξειογένεση, οι διαλυτές οργανικές ενώσεις (δηλαδή τα παραγόμενα κατά το προηγούμενο στάδιο, την υδρόλυση, μονομερή) βιοαποδομούνται με δράση ενός ετερογενούς μικροβιακού πληθυσμού παράγοντας ταυτόχρονα ένα μίγμα πτητικών λιπαρών οξέων σε ανάλογα ποσά που εξαρτώνται από την οργανική σύνθεση, τα διαθέσιμα είδη και τις λειτουργικές παραμέτρους του αντιδραστήρα (Angelidaki et al., 2011). Το κυρίαρχο είδος των μικροοργανισμών σε αυτό το στάδιο είναι τα βακτήρια, ενώ έχουν αναφερθεί και μικροί πληθυσμοί πρωτόζωων, μυκήτων και ζυμών. Στο σύνολό του ο οξειογόνος πληθυσμός, αποτελεί περίπου το 90% του συνολικού πληθυσμού των μικροοργανισμών σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα.

✓ **Οξικογένεση**

Στο τρίτο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, την οξικογένεση, συντελείται η μετατροπή των ανωτέρω πτητικών λιπαρών οξέων καθώς και των αλκοολών σε οξικό οξύ με ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου από τα οξικογόνα βακτήρια. Το οξικό οξύ είναι ένα σημαντικό ενδιάμεσο προϊόν που παράγεται κατά τον αναερόβιο μεταβολισμό των οργανικών ενώσεων (αποτελεί τη πρόδρομο ένωση για το σχηματισμό μεθανίου). Γενικά, μπορούμε να διακρίνουμε δύο διαφορετικούς τύπους μηχανισμών, οι οποίοι καταλήγουν στη παραγωγή οξικού οξέος, το μηχανισμό οξικογόνων υδρογονώσεων και το μηχανισμό οξικογόνων αφυδρογονώσεων (Angelidaki et al., 2011). Ο πρώτος μηχανισμός πραγματοποιείται με ταυτόχρονη ανάπτυξη δύο ομάδων μικροοργανισμών, τους μικροοργανισμούς που υποχρεωτικά ανάγουν τα πρωτόνια ή αλλιώς παράγουν υδρογόνο κατά το μεταβολισμό τους και τους μικροοργανισμούς που έχουν την δυνατότητα να χρησιμοποιούν διάφορους δέκτες ηλεκτρονίων κατά την αποδόμηση των οργανικών υποστρωμάτων. Οι τελευταίοι, ανάλογα με την υψηλή ή όχι συγκέντρωση υδρογόνου στο περιβάλλον τους, ρυθμίζουν τον μεταβολισμό τους προς την παραγωγή λιγότερο ή περισσότερο οξειδωμένων προϊόντων αντίστοιχα. Ο δεύτερος μηχανισμός περιλαμβάνει την παραγωγή οξικού οξέος κυρίως από διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνου από μονοξείδιο του άνθρακα και νερό και από μεθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα. Αυτά τα βακτήρια έχουν τη δυνατότητα να αναπτυχθούν και με άλλα οργανικά υποστρώματα όπως σάκχαρα, γαλακτικό οξύ κ.α.

✓ **Μεθανογένεση**

Κατά το τέταρτο στάδιο, την μεθανογένεση, τα μεθανογόνα βακτήρια παράγουν μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από οξικό οξύ, καθώς και μεθάνιο από

υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα (Angelidaki et al., 2011). Τα μεθανογόνα βακτήρια είναι αναερόβιοι μικροοργανισμοί απαντώνται στην φύση σε ανοξικό περιβάλλον. Έκλυση μεθανίου προερχόμενου από βιολογική πηγή έχει ανιχνευθεί και σε αρκετά υπεραλατούχο περιβάλλον. Ακόμα και από θερμοφιλό περιβάλλον έχουν απομονωθεί ενεργά είδη μεθανογόνων.

Ως πηγή ενέργειας για τα μεθανογόνα βακτήρια χρησιμοποιείται περιορισμένος αριθμός απλών οργανικών ενώσεων. Μέχρι σήμερα έχει διαπιστωθεί ότι υποστρώματα μεθανογόνων μικροοργανισμών είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθανικό οξύ, το οξικό οξύ, η μεθανόλη, το διμεθυλοσουλφίδιο και οι μεθυλαμίνες καθώς και το μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο χρησιμοποιείται από ορισμένα είδη μεθανογόνων. Παλαιότερα υπήρχε η πεποίθηση ότι όλοι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είχαν την ικανότητα να παράγουν μεθάνιο από υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, όμως διαπιστώθηκε ότι αν και τα περισσότερα είδη έχουν αυτή την ικανότητα, υπάρχουν και κάποια που χρησιμοποιούν το οξικό οξύ ως υπόστρωμα. Αυτά τα είδη μεθανογόνων έχουν χωριστεί σε δύο κατηγορίες, στα "οξικοτροφικά" και στα "υποχρεωτικά μεθυλότροφα" τα οποία μεταβολίζουν μόνο μεθανόλη, μεθυλαμίνες και διμεθυλοσουλφίδιο. Έχει αποδειχθεί ότι τόσο οι οξικότροφοι όσο και οι μεθυλότροφοι μικροοργανισμοί παράγουν μεθάνιο απ' ευθείας από τις μεθυλομάδες (-CH₃) και όχι μέσω του διοξειδίου του άνθρακα. Μεταξύ των μεθανογόνων χρηστών υδρογόνου υπάρχουν αρκετά είδη τα οποία μεταβολίζουν το μεθανικό οξύ και το μονοξείδιο του άνθρακα (Lyberatos, 2002). Τέλος, κάποια είδη μεθανογόνων μικροοργανισμών είναι ικανά να μεταβολίσουν σχεδόν όλα τα μέχρι τώρα γνωστά υποστρώματα.

Μετά την ολοκλήρωση των σταδίων της αναερόβιας χώνευσης το οργανικό φορτίο των αποβλήτων έχει μετατραπεί κυρίως σε βιοαέριο και σε ένα μικρό ποσοστό βιοστερεών. Δεδομένου ότι η διαλυτότητα του μεθανίου είναι πολύ μικρή, αυτό δραπετεύει ως αέριο. Κατά συνέπεια ένα σημαντικό τμήμα της ενέργειας που δημιουργείται από το οργανικό φορτίο μετατρέπεται σε βιοαέριο αφήνοντας μόνο ένα μικρό κλάσμα της αρχικής ενέργειας για αφομοίωση από τη βιομάζα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μόνο ένα μικρό μέρος από την παραγόμενη ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί από την βιομάζα.

Στον αναερόβιο χωνευτήρα έχουμε συνύπαρξη αναερόβιων μικροοργανισμών που εκτελούν την βιοαποδόμηση. Μια ομάδα μικροοργανισμών ευθύνεται για την υδρόλυση των αρχικών οργανικών πολυμερών και των λιπιδίων

προς απλούστερες χημικές ενώσεις, ενώ μια δεύτερη ομάδα αναερόβιων μικροοργανισμών διασπά τις ουσίες προς απλά οργανικά οξέα. Το πιο κοινό οξύ που συναντάμε στους αναερόβιους χώνευτήρες είναι το οξικό οξύ. Η δεύτερη ομάδα των μικροοργανισμών περιγράφεται ως μη μεθανογόνοι ή οξεογόνοι ή σχηματιστές οξέων. Μια τρίτη ομάδα, είναι οι μικροοργανισμοί που μετατρέπουν το υδρογόνο και το παραγόμενο οξικό οξύ σε αέριο μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Οι μικροοργανισμοί αυτοί είναι αυστηρώς αναερόβιοι και ονομάζονται μεθανογόνοι (Angelidaki et al., 2011). Τα μεθανογόνα έχουν μικρή ταχύτητα αύξησης, που είναι περιοριστικός παράγοντας της ταχύτητας της αναερόβιας επεξεργασίας. Η αύξηση των μεθανογόνων μικροοργανισμών παρεμποδίζεται από μια σειρά ουσιών που είναι δυνατόν να υπάρχουν στα απόβλητα. Η ισορροπία μεταξύ της παραγωγής οξέων και της παραγωγής μεθανίου είναι κρίσιμη.

Οι μικροοργανισμοί που παράγουν μεθάνιο είναι ευαίσθητοι στις μεταβολές του pH. Η βέλτιστη τιμή του pH ισούται με 6,2, ενώ εάν το pH μειωθεί κάτω από αυτή την τιμή τότε είναι πιθανή η διακοπή της παραγωγή μεθανίου και αυξάνεται η συγκέντρωση των οξέων με αποτέλεσμα την παραγωγή ιλύος δυσάρεστης οσμής. Αυτή η ευαισθησία των μικροοργανισμών που παράγουν μεθάνιο προκαλεί αστάθεια στην διεργασία της αναερόβιας αποδόμησης. Τα μεθανογόνα χρησιμοποιούν περιορισμένο αριθμό ουσιών ως υπόστρωμα όπως υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα, μυρμηκικό οξύ, μεθανόλη, οξικό οξύ, μεθυλαμίνη και μονοξείδιο του άνθρακα. Το μεθάνιο είναι αδιάλυτο και η έκλυση του από το διάλυμα επιτυγχάνει την σταθεροποίηση των αποβλήτων. Αν παραχθούν ικανοποιητικές ποσότητες, όπως συμβαίνει κατά την αναερόβια χώνευση της παραγόμενης ιλύος από την επεξεργασία λυμάτων, το μεθάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση της υπό χώνευσης ιλύος.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι σημαντικές δυσκολίες κατά την εφαρμογή της αναερόβιας επεξεργασίας είναι ότι απαιτούνται συμπυκνωμένα υποστρώματα και συνεπώς καθίσταται κατάλληλη για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων με υψηλά οργανικά φορτία και παραγόμενης από αερόβιες επεξεργασίες ιλύος και ότι οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί δρουν σε πολύ μικρές ταχύτητες σε σχέση με τους αντίστοιχους αερόβιους. Συνεπώς όταν εφαρμόζεται στην επεξεργασία λυμάτων απαιτούνται εγκαταστάσεις μεγάλου μεγέθους έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής.

3.5. Παράγοντες που Επηρεάζουν την Αναερόβια Επεξεργασία

Στην αναερόβια επεξεργασία, παίζουν σημαντικό ρόλο πολλές ομάδες μικροοργανισμών, οι οποίοι λόγω της διαφορετικής φυσιολογίας τους κατά την ανάπτυξη τους και την δράση τους είναι ευαίσθητοι σε πολλούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, το pH, η σύσταση του οργανικού υποστρώματος τροφοδοσίας, τα θρεπτικά συστατικά, οι τοξικές ουσίες και ο αφρισμός. Ο έλεγχος των παραγόντων αυτών είναι ιδιαίτερα σημαντικός για την αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται αναλυτικά οι προαναφερόμενοι παράγοντες, ενώ ο αφρισμός αναλύεται παρακάτω σε επόμενο κεφάλαιο.

3.5.1. Θερμοκρασία

Η παραγωγή ενεργειακά χρήσιμου μεθανίου αλλά και η σημαντική μείωση του οργανικού φορτίου που επιτυγχάνεται κατά την μεθανογένεση, την καθιστούν ως το σπουδαιότερο στάδιο της διεργασίας. Τα μεθανογόνα βακτήρια είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στις μεταβολές της θερμοκρασίας, συνεπώς οι συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώρα η διεργασία πρέπει να είναι οι βέλτιστες για την ανάπτυξη τους. Γενικά έχει διαπιστωθεί μικροβιακή δραστηριότητα σε θερμοκρασιακά όρια που κυμαίνονται από 0°C έως 100°C. Το ανώτατο θερμοκρασιακό όριο για την ανάπτυξη καθορίζεται από την θερμική σταθερότητα των συστατικών κάθε ζωντανού οργανισμού. Οι μικροοργανισμοί με βάση την θερμοκρασιακή περιοχή που αναπτύσσονται διακρίνονται σε τρεις κύριες ομάδες, δηλαδή θεرمόφιλοι (θερμοκρασιακή περιοχή άνω των 50°C), μεσόφιλοι (θερμοκρασιακή περιοχή 30-40°C), ψυχρόφιλοι (θερμοκρασιακή περιοχή κάτω των 20 °C) (Angelidaki et al., 2011). Επίσης υπάρχουν βακτήρια που μπορούν να αναπτυχθούν σε περισσότερες από μια θερμοκρασιακές περιοχές.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην παραγωγή μεθανίου κατά την αναερόβια επεξεργασία οργανικού υλικού, έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές και είναι γεγονός ότι ο ρυθμός παραγωγής του μεθανίου αυξάνει με την θερμοκρασία. Επίσης κατά την θεرمόφιλη αναερόβια επεξεργασία επιτυγχάνονται αυξημένοι ρυθμοί αντίδρασης και συνεπώς μεγαλύτερο ποσοστό αποδόμησης οργανικών στερεών, καλύτερος διαχωρισμός υγρής-στερεάς φάσης και καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών. Οι υψηλές όμως ενεργειακές απαιτήσεις σε συνδυασμό με την μεγάλη ευαισθησία σε τοξικές ουσίες καθιστούν την θεرمόφιλη αναερόβια επεξεργασία οικονομικά ασύμφορη και δύσκολα εφαρμόσιμη.

Η βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας των αναερόβιων βιοαντιδραστήρων έχει απασχολήσει αρκετούς ερευνητές, όμως τα συμπεράσματα σχετικά με τους ρυθμούς ανάπτυξης των μικροοργανισμών σε αναερόβιους χωνευτήρες συναρτῆσει της θερμοκρασίας, είναι αντικρουόμενα. Αυτό αποδίδεται στα διαφορετικά είδη μικροοργανισμών, τα οποία επικρατούν σε κάθε αναερόβιο βιοαντιδραστήρα ανάλογα με τον τύπο του, τον υδραυλικό χρόνο παραμονής των στερεών και την τροφοδοσία την οποία δέχεται. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι οι απότομες θερμοκρασιακές μεταβολές μπορούν να αποβούν μοιραίες στην αναερόβια διεργασία.

Επίσης, τα συστατικά μερικών σύνθετων υποστρωμάτων μπορεί να είναι μη-βιοδιασπάσιμα όποτε σε αυτή την περίπτωση ελαττώνεται η δυνατότητα εφαρμογής της αναερόβιας χώνευσης με αποτέλεσμα η αφαίρεση των οργανικών να είναι ανεπαρκής. Για να επιτευχθεί πλήρης αφαίρεση του οργανικού φορτίου απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες (35°C - 50°C).

3.5.2. pH

Στις περισσότερες περιπτώσεις η μετατροπή του οργανικού υλικού επιτυγχάνεται σε μια συγκεκριμένη περιοχή τιμών pH (7,0-7,2). Όμως πολλά είδη βακτηρίων μπορούν να αναπτυχθούν ικανοποιητικά σε τιμές pH που κυμαίνονται σε μία περιοχή μεταξύ 6,0 και 9,0. Για την αναερόβια ζύμωση οι τιμές του pH κυμαίνονται από 5,5 έως 8,5 (Angelidaki et al., 2011). Οξύτητα υψηλότερη ή χαμηλότερη από αυτή την περιοχή του pH εμποδίζει την ζύμωση. Η εισροή μεγάλης ποσότητας ανεπεξέργαστου αποβλήτου μπορεί να προκαλέσει υπερβολική οξύτητα και τα βακτήρια παραγωγής αερίου δεν είναι σε θέση να αφομοιώσουν τα οξέα γρήγορα. Η προσθήκη μικρής ποσότητας αμμωνίας μπορεί να αυξήσει την τιμή του pH, εάν όμως η τιμή αυτή γίνει πολύ υψηλή (όχι αρκετά όξινο περιβάλλον) η ζύμωση επιβραδύνεται έως ότου η διεργασία ζύμωσης σχηματίσει αρκετό όξινο οξείδιο του άνθρακα (διτανθρακική αλκαλικότητα) έτσι ώστε να αποκατασταθεί η ισορροπία.

Δύο σημαντικοί παράγοντες που επιδρούν στο καθορισμό της τιμής του pH ενός χωνευτήρα, είναι η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFA) και η αλκαλικότητα (εκφράζεται ως CaCO_3/l). Η αλκαλικότητα οφείλεται κυρίως στα ιόντα HCO_3^- τα οποία προέρχονται από την παραγωγή CO_2 κατά την αποδόμηση των οργανικών ενώσεων. Τα λιπαρά οξέα τα οποία παράγονται κατά την

οξεογένεση, τείνουν να μειώσουν την τιμή του pH του βιοαντιδραστήρα, όμως υπό ομαλές συνθήκες, αυτή η μείωση ρυθμίζεται με τα ιόντα HCO_3^- και την κατανάλωση οξέων κατά τα στάδια της οξικογένεσης και μεθανογένεσης. Υπό αντίξοες συνθήκες (π.χ. παρεμπόδιση της μεθανογένεσης, απότομη αύξηση λιπαρών οξέων) η ρυθμιστική ικανότητα του συστήματος μπορεί να ανατραπεί με συνέπεια την πτώση της τιμής του pH και την τελική αποτυχία της διεργασίας, σε περίπτωση που δεν υπάρξει έγκαιρη επέμβαση στο σύστημα. Μία μέθοδος διαφύλαξης της τιμής του pH στα όρια της επιθυμητής περιοχής είναι η αύξηση της αλκαλικότητας του συστήματος με προσθήκη αμμωνίας (NH_3), υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) ή ανθρακικού νατρίου (NaHCO_3) (Bitton, 2005).

3.5.3. Χημική Σύσταση Τροφοδοσίας

Η χημική σύσταση του υποστρώματος είναι ο κύριος παράγοντας διαμόρφωσης των χαρακτηριστικών ενός αναερόβιου χωνευτήρα. Η επιβίωση των μικροοργανισμών εξαρτάται από την ικανότητα τους να αναπτυχθούν στο μέσο, δηλαδή από τα οργανικά και τα ανόργανα συστατικά του υποστρώματος (συνήθως επικρατούν αριθμητικά οι μικροοργανισμοί που επιτυγχάνουν τον μεταβολισμό τους). Τα σχηματιζόμενα μεταβολικά προϊόντα εμπλουτίζουν περαιτέρω την καλλιέργεια σε βακτήρια, τα οποία οδηγούν την διεργασία σε τελικά προϊόντα (όπως μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα). Εάν κάποια συστατικά πολυσύνθετων υποστρωμάτων είναι μη βιοαποδομήσιμα τότε δεν έχουμε πλήρη απομάκρυνση του οργανικού υλικού. Η γνώση των χαρακτηριστικών του υποστρώματος είναι ουσιαστικής σημασίας για την κατανόηση της συμπεριφοράς ενός χωνευτήρα αλλά και για τον σχεδιασμό των διεργασιών της αναερόβιας επεξεργασίας.

Για την ομαλή και προπαντός την βέλτιστη λειτουργία της αναερόβιας επεξεργασίας, τα βακτήρια εκτός από άνθρακα, χρειάζονται και άλλα στοιχεία προκειμένου να ικανοποιήσουν τις λειτουργικές τους ανάγκες. Απαιτούμενα ιχνοστοιχεία, για τα αναερόβια βακτήρια, είναι ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το μολυβδένιο, το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το νάτριο, το βάριο, το σελήνιο και το νικέλιο. Αυτές οι θρεπτικές ουσίες συνήθως υπάρχουν σε επαρκείς συγκεντρώσεις στα περισσότερα απόβλητα.

Η εξισορρόπηση ενός αποβλήτου σε άζωτο μπορεί να γίνει με προσθήκη είτε ουρίας (NH_2CONH_2), είτε ιόντων NH_4^+ , ενώ η εξισορρόπηση σε φώσφορο επιτυγχάνεται κυρίως με προσθήκη ιόντων PO_4^{3-} . Συνεπώς, η τροφοδοσία της

αναερόβιας χώνευσης πρέπει να είναι: (1) πλούσια σε οργανικές ενώσεις, (2) μη τοξική σε επιθυμητούς αναερόβιους πληθυσμούς και (3) να περιέχει ικανοποιητικές ποσότητες σε θρεπτικές ουσίες.

3.5.4. Τοξικότητα

Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί και ειδικότερα οι μεθανογόνοι, είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι σε αρκετές ουσίες. Η παρεμπόδιση των μεθανογόνων έχει ως αποτέλεσμα την μειωμένη παραγωγή μεθανίου και την αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών οξέων. Ορισμένες από τις ενώσεις που παρεμποδίζουν ή και ακόμη σταματούν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών παρουσιάζονται παρακάτω.

- ✓ **Οξυγόνο:** Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι αυστηρά αναερόβιοι και συνεπώς επηρεάζονται αρνητικά ακόμα και από ίχνη οξυγόνου. Επομένως κατά την λειτουργία των αντιδραστήρων απαιτείται η εξασφάλιση ερμητικά κλειστών καλυμμάτων που κρατούν τον αέρα έξω.
- ✓ **Νιτρώδη και Νιτρικά:** Οι ενώσεις αυτές έχουν τη δυνατότητα να αναστείλουν την αναερόβια χώνευση και πρέπει πρώτα να μειώνονται πριν πραγματοποιηθεί η μεθανογένεση.
- ✓ **Αμμωνία (NH₃):** Η αμμωνία στη μη ιονισμένη μορφή της, είναι πολύ τοξική για τα μεθανογόνα βακτήρια. Παρόλα αυτά μικρή τοξικότητα παρατηρείται σε τιμές pH στην ουδέτερη περιοχή (σε υψηλότερο pH το ποσοστό μη ιονισμένης αμμωνίας είναι μεγαλύτερο). Η αμμωνία αρχίζει να δρα παρεμποδιστικά σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται στην περιοχή από 1.500 mg/l έως 3.000 mg/l και τιμές pH > 7,4 , ενώ σε συγκεντρώσεις πάνω από 3.000 mg/l είναι τοξική για κάθε τιμή του pH (Βλυσίδης, 2005).
- ✓ **Ανόργανα στοιχεία:** Τα ανόργανα κατιόντα Na⁺, K⁺, Ca⁺² και Mg⁺² σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλούν παρεμπόδιση στην διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (De Baere et al., 1984).
- ✓ **Ανώτερα Λιπαρά Οξέα:** Τα ανώτερα λιπαρά οξέα (όπως λαουρικό, μυριστικό, ολεϊκό) παρεμποδίζουν την δραστηριότητα των οξικοχρηστικών μεθανογόνων βακτηρίων.
- ✓ **Βαρέα Μέταλλα:** Τα βαρέα μέταλλα, όπως Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cr⁶⁺, που περιέχονται κυρίως στα βιομηχανικά απόβλητα, παρεμποδίζουν την αναερόβια χώνευση όταν παρουσιάζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις, ενώ σε πολλές περιπτώσεις απαιτούνται από την διεργασία ως θρεπτικές ουσίες αλλά

σε μικρές συγκεντρώσεις. Η ακολουθία των βαρέων μετάλλων ως προς την έκταση της παρεμπόδισης που προκαλούν είναι η εξής: $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{6+} > Pb^{2+}$. Η τοξικότητα των μετάλλων μειώνεται όταν ακολουθεί αντίδραση με υδρόθειο (H_2S) που οδηγεί στο σχηματισμό αδιάλυτων θειούχων ιζημάτων (Βλυσίδης, 2005). Παρόλα αυτά, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ορισμένα βαρέα μέταλλα όπως Ni και Co είναι απαραίτητα σε ίχνη για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

- ✓ **Χλωριωμένοι Υδρογονάνθρακες:** Οι χλωριωμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες είναι τοξικοί για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Ειδικά το χλωροφόρμιο ($CHCl_3$) είναι πολύ τοξικό και οδηγεί σε πλήρη παρεμπόδιση του μεταβολισμού των μεθανογόνων βακτηρίων όταν η συγκέντρωση του υπερβεί την τιμή 1 mg/L (Βλυσίδης, 2005).
- ✓ **Αρωματικές Ενώσεις:** Οι καθαρές καλλιέργειες μεθανογόνων παρεμποδίζονται από αρωματικές ενώσεις (όπως βενζόλιο, τολουόλιο, φαινόλες). Η σχετική τοξικότητα των φαινολικών ενώσεων για μεθανογένεση είναι: νιτροφαινόλες > χλωροφαινόλες > υδροξυφαινόλες.
- ✓ **Φορμαλδεΐδη:** Τα μεθανοβακτήρια παρεμποδίζονται σημαντικά όταν εκτίθενται σε συγκέντρωση φορμαλδεΐδης ($HCHO$) της τάξεως των 100mg/L. Παρόλα αυτά η λειτουργία τους αποκαθίσταται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις φορμαλδεΐδης.
- ✓ **Θειούχα και Θεϊκά Ανιόντα (HS^- , S^{2-}):** Το υδρόθειο (H_2S) και γενικότερα τα θειούχα ανιόντα (HS^- , S^{2-}) είναι από τους πιο ισχυρούς παρεμποδιστές της αναερόβιας επεξεργασίας. Επειδή η διάχυση μέσα από την κυτταρική μεμβράνη είναι πιο γρήγορη για τα αδιάσπαστα μόρια από ότι για τα ιονισμένα, η τοξικότητα του υδρόθειου εξαρτάται από το pH. Το υδρόθειο είναι τοξικό για τα μεθανογόνα βακτήρια όταν η συγκέντρωση του είναι μεγαλύτερη από 150-200 mg/L (Βλυσίδης, 2005). Τα οξεογόνα βακτήρια είναι λιγότερο ευαίσθητα στο υδρόθειο απ' ότι τα μεθανογόνα.

3.5.5. Οργανική Φόρτιση και Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής

Ως υδραυλικό χρόνο παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT) ορίζεται το χρονικό διάστημα, κατά το οποίο το διαθέσιμο προς χώνευση υλικό παραμένει σ' αυτόν και δίνεται από τη σχέση:

$$HRT = V_R/F_w$$

- V_R είναι ο όγκος του χωνευτήρα
- F_w η ημερήσια ογκομετρική παροχή απόβλητου.

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ενός χωνευτήρα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος ώστε να επιτρέπει στους αναερόβιους μικροοργανισμούς να ολοκληρώσουν το κυτταρικό τους κύκλο. Ο ρυθμός με τον οποίο το οργανικό υλικό παρέχεται σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης, είναι καθοριστικής σημασίας για τη σταθερότητα της διεργασίας. Υψηλός ρυθμός οργανικής φόρτισης μπορεί να επιφέρει προβλήματα όπως τη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων και άλλων παρεμποδιστών με αποτέλεσμα την εκτροπή της διεργασίας.

3.5.6. Αφρισμός

Ο αφρός σε ένα υγρό σύστημα εν γένει αποτελείται από μια ασυνεχή αέρια φάση, διεσπαρμένη σε μια υγρή φάση. Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζεται μια μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που αντιμετώπιζε προβλήματα αφρισμού. Όταν η αέρια φάση εισάγεται κάτω από την επιφάνεια του υγρού τότε το υγρό εκτείνεται ώστε να περικλείσει το αέριο σε έναν υγρό υμένα, δημιουργώντας έτσι αφρό (Ganidi et al., 2009). Μια πιο λεπτομερής περιγραφή των φαινομένων αφρισμού παρουσιάζεται στο επόμενο υποκεφάλαιο της παρούσης Διατριβής.



Σχήμα 3.3. Εμφάνιση αφρισμού σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων (Parrella Al., 2011)

3.6 Φαινόμενα αφρισμού στην αναερόβια χώνευση

Στην αναερόβια χώνευση συναντάται αφρός, του οποίου η αέρια φάση αποτελείται από διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο. Ο αφρισμός στην αναερόβια χώνευση μπορεί επίσης να δημιουργηθεί ή/και να ενισχυθεί από τους παρακάτω παράγοντες:

- ✓ Συστήματα μίξης
- ✓ Υψηλή συγκέντρωση ουσιών που προκαλούν ή ενισχύουν τον αφρισμό στην εισερχόμενη ιλύ
- ✓ Υπερβολική αλκαλικότητα και μεγάλο ποσοστό CO₂ στο βιοαέριο
- ✓ Παραγωγή επιφανειοδραστικών ουσιών, ως ενδιάμεσα προϊόντα κατά τη βιοαποδόμηση του οργανικού υλικού
- ✓ Συσσώρευση ουσιών κατά τη διεργασία της χώνευσης που δρουν επιφανειοδραστικά. Η συσσώρευση του οξικού οξέος προκαλεί προβλήματα αφρισμού στην αναερόβια χώνευση

Ο αφρός στην αναερόβια χώνευση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες ανάλογα την σταθερότητα του, α) ασταθής αφρός που προκαλείται από λιπαρές ουσίες ή νηματοειδείς μικροοργανισμούς και έχει διάρκεια ζωής λίγα δευτερόλεπτα και β) μετασταθείς με διάρκεια ζωής αρκετές ημέρες, φαινόμενο που παρουσιάζεται σε ασταθείς αντιδραστήρες. Η σταθερότητα του αφρού επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους όπως είναι το pH, το ιξώδες, υδροφοβικότητα και η εμφάνιση των στερεών σωματιδίων (Vardar-Sukan, 1998).

Ο σχηματισμός αφρού εξαρτάται από πολλές παραμέτρους. Συγκεκριμένα χημικά συστατικά (συσσώρευση επιφανειοδραστικών ουσιών και μείωση της επιφανειακής τάσης), συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία και ανάμιξη) και μικροβιολογικός πληθυσμός (νηματοειδής μικροοργανισμοί) είναι κρίσιμοι παράμετροι προκειμένου να αποφευχθεί η δημιουργία συμβάντων αφρισμού.

3.6.1. Σύσταση τροφοδοσίας

Η σύσταση της τροφοδοσίας ενός αναερόβιου χωνευτήρα περιέχει μια ποικιλία διαφορετικών οργανικών ουσιών. Οι ουσίες αυτές συμπεριφέρονται ως ενώσεις ικανές να μειώσουν την επιφανειακή τάση του διαλύτη και κατά συνέπεια να προκαλέσουν την δημιουργία αφρού στο διάλυμα. Η υψηλή περιεκτικότητα του οργανικού φορτίου σε λιπίδια και πρωτεΐνες θεωρούνται ως κύριο πρόβλημα του

αφρισμού. Τα λιπίδια και οι πρωτεΐνες έχουν την ικανότητα να σταθεροποιούν τον αφρό (Boe et al., 2012).

Μία άλλη ομάδα ενώσεων που συχνά αναφέρεται ως αιτία αφρισμού είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFA). Το οξικό οξύ έχει εξεταστεί και αναλυθεί ευρύτερα, σε σύγκριση με άλλα πτητικά λιπαρά οξέα, επειδή θεωρείται ότι έχει μεγαλύτερη επίδραση στη δημιουργία αφρισμού (Ross & Ellis, 1992; Pagilla et al., 1997). Σε περιπτώσεις οργανικής υπερφόρτωσης ενός χωνευτήρα, το κύριο προϊόν της οξικογένεσης, οξικό οξύ, συσσωρεύεται και μπορεί να εντείνει φαινόμενα αφρισμού (Barjenbruch et al., 2000).

3.6.2. Μικροβιολογική σύσταση

Μολονότι οι νηματοειδείς μικροοργανισμοί είναι κυρίως αερόβιοι μικροοργανισμοί, έχουν την ικανότητα να επιβιώνουν σε αναερόβια χώνευση και να εντείνουν φαινόμενα αφρισμού. Η παρουσία και ο πληθυσμός δύο ειδών νηματοειδών μικροοργανισμών είναι υπεύθυνοι για το σχηματισμό των βιολογικών αφρών: *Microthrix parvicella* (*M. parvicella*) και *Gordonia amarae* (*G. amarae*) ή *Nocardia amarae* (Ganidi et al., 2009). Εξαιτίας της υδροφοβικότητάς τους, κινούνται προς την επιφάνεια του υγρού, όπου ο αφρός εμφανίζεται και προσκολλώνται στις φυσαλίδες που βρίσκονται εκεί.

3.6.3. Παράμετροι λειτουργίας

Οι παράμετροι λειτουργίας ενός αντιδραστήρα είναι πολύ σημαντικοί για να αποφευχθεί η δημιουργία αφρού. Τα χαρακτηριστικά ενός χωνευτήρα, όπως είναι το σύστημα αναμίξεως και το σχήμα του χωνευτήρα, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και ο οργανικός ρυθμός φόρτισης και η θερμοκρασία μπορούν να επηρεάσουν το σχηματισμό αφρού (Dalmau et al., 2010).

3.6.4. Πρόληψη και καταστολή

Αν και ο αφρισμός είναι ένα σοβαρό πρόβλημα σε συστήματα αναερόβιας χώνευσης και έχει καταγραφεί σε πολλές μονάδες παραγωγής βιοαερίου, εμφανίζονται διαφορούμενες απόψεις σχετικά με την αποτελεσματικότητα των διαθέσιμων μεθόδων καταστροφής του (Riera et al., 2006). Μια ποικιλία από διαφορετικές τεχνικές και μεθόδους, οι οποίες φαίνεται να έχουν την ικανότητα να καταστείλουν τον αφρό είναι διαθέσιμες.

Οι μέθοδοι για την πρόληψη και την καταστολή του αφρού κατατάσσονται σε τέσσερις μεγάλες ομάδες: μηχανικές, φυσικές, βιολογικές και χημικές μέθοδοι

(Vardar-Sukan, 1998; Riera et al., 2006). Οι μηχανικές και φυσικές μέθοδοι βασίζονται σε θερμικές, ηλεκτρολογικές και μηχανολογικές εφαρμογές (Riera et al., 2006). Οι πιο κοινές μηχανικές εφαρμογές είναι: μπεκ, συστήματα κενού, περιστρεφόμενοι δίσκοι, πτερωτές, αναδευτήρες, φυγοκεντρωτές, κυκλώνες και δονήσεις. Οι φυσικές μέθοδοι για τον έλεγχο του αφρού χωρίζονται σε τρεις μικρότερες ομάδες: α) υπέρηχοι, β) θερμική επεξεργασία και γ) ηλεκτρική επεξεργασία. Το κύριο μειονέκτημα τους είναι ότι επηρεάζουν τον πληθυσμό των μικροοργανισμών και πιθανόν δεν είναι κατάλληλοι για την αναερόβια χώνευση (Vardar-Sukan, 1998).

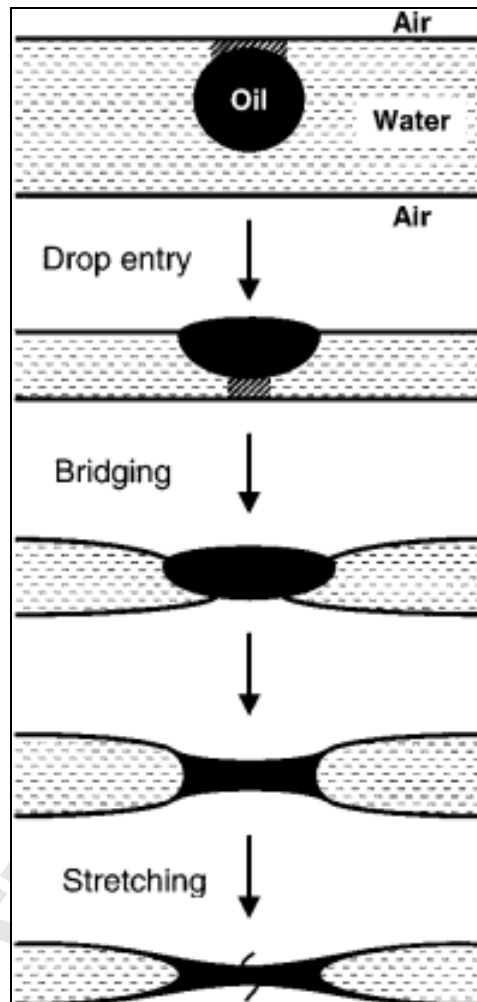
Οι βιολογικές μέθοδοι στοχεύουν στην πρόληψη ή καταστολή αφρού με την προσθήκη των βακτηριοφάγων (Petronski et al., 2011). Αυτή η εφαρμογή βασίζεται στον εμβολιασμό του αντιδραστήρα με συγκεκριμένα είδη βακτηριοφάγων, τα οποία είναι ικανά να καταπολεμήσουν τους μικροοργανισμούς που ευθύνονται για το σχηματισμό αφρού. Οι χημικές μέθοδοι αναφέρονται στην προσθήκη ουσιών με αντιαφριστικές δυνατότητες, οι οποίες είναι ικανές να μειώσουν την επιφανειακή τάση του διαλύτη (Joshi et al., 2009). Μια πιο λεπτομερής περιγραφή των χημικών μεθόδων παρουσιάζεται στο επόμενο υποκεφάλαιο της παρούσης Διατριβής.

3.6.5. Χημικές μέθοδοι καταπολέμησης

Οι αντιαφριστικές ουσίες είναι χημικές ενώσεις που είναι σε θέση να αλλάξουν τις ιδιότητες της φάσης αερίου/υγρού. Προστίθενται πριν να εμφανιστεί αφρός προκειμένου να αποτρέψουν την εμφάνιση του ή μετά τη δημιουργία του, ώστε να τον καταστείλουν. Σε γενικές γραμμές, η προσθήκη αυτών των ουσιών είναι μια απλή τεχνική για την καταπολέμηση του. Υπάρχει μια ποικιλία από διαφορετικές ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιαφριστικές ουσίες. Συνήθως αποτελούνται από ένα έλαιο ή υδρογονάνθρακα, διασκορπισμένα υδρόφοβα στερεά σωματίδια ή ένα μίγμα των παραπάνω ουσιών (Marginova & Denkov, 2001). Η αποτελεσματικότητά τους ποικίλει ανάλογα με το μέσο που θα χρησιμοποιηθούν. Μολονότι, αυτές οι ουσίες μπορούν να μειώσουν αποτελεσματικά τον όγκο του αφρού, είναι δυνατόν να παρουσιάσουν κάποιες αρνητικές επιπτώσεις στην διαδικασία, όπως είναι η μείωση του μικροβιακού πληθυσμού και φαινόμενα μεταφοράς μάζας.

Η βασική αρχή της δράσης μιας αντιαφριστικής ουσίας είναι να αποσταθεροποιήσει την ασύμμετρη μεμβράνη αέρα/υγρού, έτσι ώστε να εισέλθει η

ένωση μέσα στην φυσαλίδα του αφρού και στη συνέχεια να ακολουθήσει η καταστροφή του αφρού (Garrett, 1993). Το Σχήμα 3.4 παρουσιάζει τον μηχανισμό καταστροφής του αφρού μέσω του σχηματισμού μιας ασταθούς γέφυρας. Πλήθος ερευνών αποδεικνύουν ότι τα δομικά στοιχεία του αφρού διαρρηγνύονται από την εφαρμογή αντιαφριστικών ουσιών (Marinova & Denkov, 2001).



Σχήμα 3.4. Μηχανισμός δράσης χημικής ένωσης με σκοπό την καταστολή φαινομένων αφρισμού (Marinova & Denkov, 2001)

Οι αντιαφριστικές ενώσεις είναι επιφανειακά ενεργές ουσίες που είναι σε θέση να αποσταθεροποιήσουν τον αφρό σε βιοδιεργασίες. Επιπλέον, είναι σε θέση να μειώσουν το ιξώδες του υγρού, την πρόληψη δημιουργίας μετασταθούς αφρού ή να καταστείλουν ήδη σχηματισμένους αφρούς. Οι πιο κοινές ενώσεις είναι έλαια, λιπαρά οξέα, εστέρες, αλκοόλες, πολυγλυκόλες, θειώδη και σουλφονικά (Ganidi, 2008). Μια ιδανική ουσία που να περιέχει όλα τα θετικά χαρακτηριστικά δεν έχει βρεθεί. Ωστόσο, τα επιθυμητά χαρακτηριστικά αυτών των ουσιών ποικίλουν και

παρουσιάζονται παρακάτω. Η διάρκεια και η απόδοση μιας τέτοιας ουσίας εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους. Πρώτα από όλα, οι αντιαφριστικές ενώσεις πρέπει να ενεργούν σε σύντομο χρονικό διάστημα, να είναι αποτελεσματικές για μακροχρόνια περίοδο και να μην έχουν αρνητικές επιπτώσεις σε όλη την διαδικασία. Ιδανικές ενώσεις για κάθε εφαρμογή δεν υπάρχουν αλλά μερικά γενικά επιθυμητά χαρακτηριστικά είναι: μη εύφλεκτά, μη-εκρηκτικά, μη-διαβρωτικά, μη-πτητικά, μη-μεταβολιζόμενα από μικροοργανισμούς και μη-τοξικά για τους μικροοργανισμούς, χαμηλό BOD και COD, αδιάλυτα στο υπόστρωμα, μη χημικές αλληλεπιδράσεις με το προϊόν, βιοαποικοδομήσιμα και υδροφοβικές ιδιότητες.

4. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η επιλογή κατάλληλων βιοαντιδραστήρων είναι πολύ σημαντική για την ανάπτυξη αποτελεσματικών αναερόβιων βιοδιεργασιών. Στα τελευταία χρόνια διάφοροι τύποι χωνευτήρων έχουν αναπτυχθεί και κάθε τύπος έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Η επιλογή κατάλληλου αντιδραστήρα εξαρτάται από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου.

Κριτήρια για αυτή την επιλογή είναι το τεχνοοικονομικό κόστος και τα φυσικά, χημικά, βιολογικά χαρακτηριστικά του προς επεξεργασία αποβλήτου. Οι συνθήκες που πρέπει να πληρεί ένα αποδοτικό αναερόβιο σύστημα είναι (Lettinga, 1995):

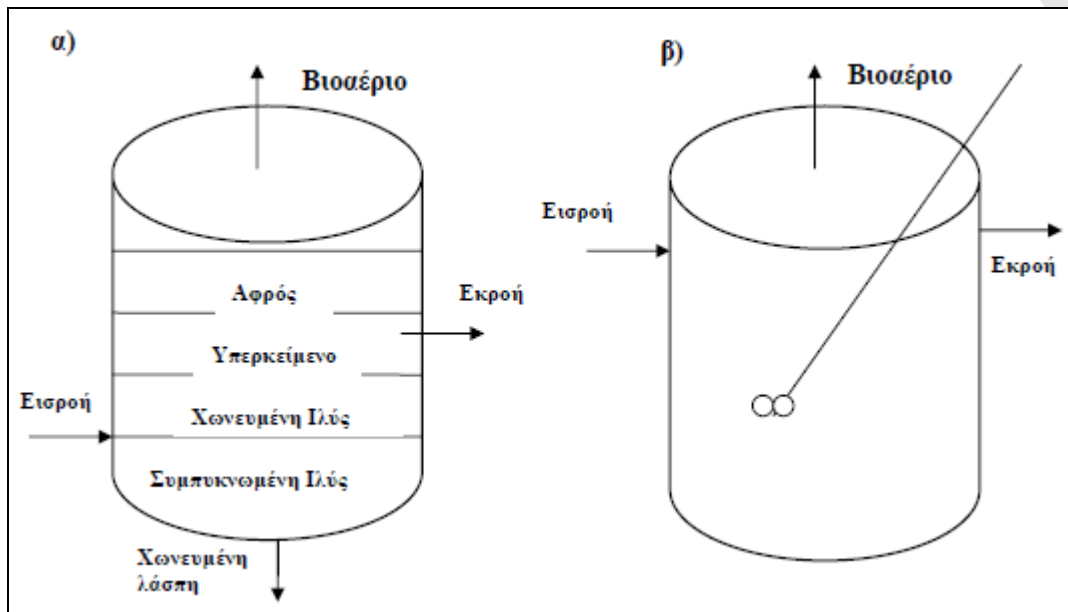
- Υψηλή κατακράτηση της ενεργού βιομάζας στον αντιδραστήρα, κατά την διάρκεια της λειτουργίας του.
- Επαρκής επαφή μεταξύ της βιομάζας και του διαθέσιμου προς χώνευση απόβλητου.
- Υψηλούς ρυθμούς αντιδράσεων και απουσία περιορισμών από φαινόμενα μεταφοράς.
- Ικανότητα προσαρμογής της βιομάζας σε διαφορετικούς τύπους αποβλήτων.
- Επικράτηση ευνοϊκών περιβαλλοντικών συνθηκών για τους μικροοργανισμούς, στις επιβαλλόμενες λειτουργικές συνθήκες.

4.1. Συμβατική αναερόβια χώνευση

Οι χωνευτήρες αυτοί θεωρούνται οι πιο απλοί βιοαντιδραστήρες κατά την φάση της κατασκευής. Χρησιμοποιούνται για επεξεργασία μικρών ποσοτήτων, παραγόμενης από επεξεργασία αποβλήτων, ύλης ή μικρών ποσοτήτων υγρών αποβλήτων με υψηλό οργανικό φορτίο. Στην επιφάνεια του ρευστού μέσα στον χωνευτήρα συγκεντρώνονται οι λιπαρές ουσίες και παρασύρονται από τις φυσαλίδες του παραγόμενου από τα μεθανογόνα βακτηρίδια αερίου. Σε αυτόν τον τύπο χωνευτήρα χρησιμοποιείται περίπου ο μισός όγκος του ως αντιδραστήρας, ενώ ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα συμπίπτει με τον υδραυλικό χρόνο και κυμαίνεται από 30 έως 60 ημέρες. Οι φορτίσεις σε αυτήν τη κατηγορία κυμαίνονται από 0,5 έως 1,6 (kg VSS)/(m³d).

Η λειτουργία τους βασίζεται στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών σε αιώρημα και η ανάμιξη μπορεί να είναι πλήρης ή μερική Σχήμα 4.1. Γίνεται είτε με

μηχανικό αναδευτήρα είτε με ανακυκλοφορία του παραγόμενου βιοαερίου ή και με ανακυκλοφορία υγρού μέσα από εναλλάκτες θερμότητας.



Σχήμα 4.1. Συμβατικές διατάξεις αναερόβιας χώνευσης α) Μερικής ανάμιξης, β) αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης (Hall, 1992)

Η διεργασία συμβατικής αναερόβιας χώνευσης ενός σταδίου παρουσιάζει τα παρακάτω πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα (Hall, 1992):

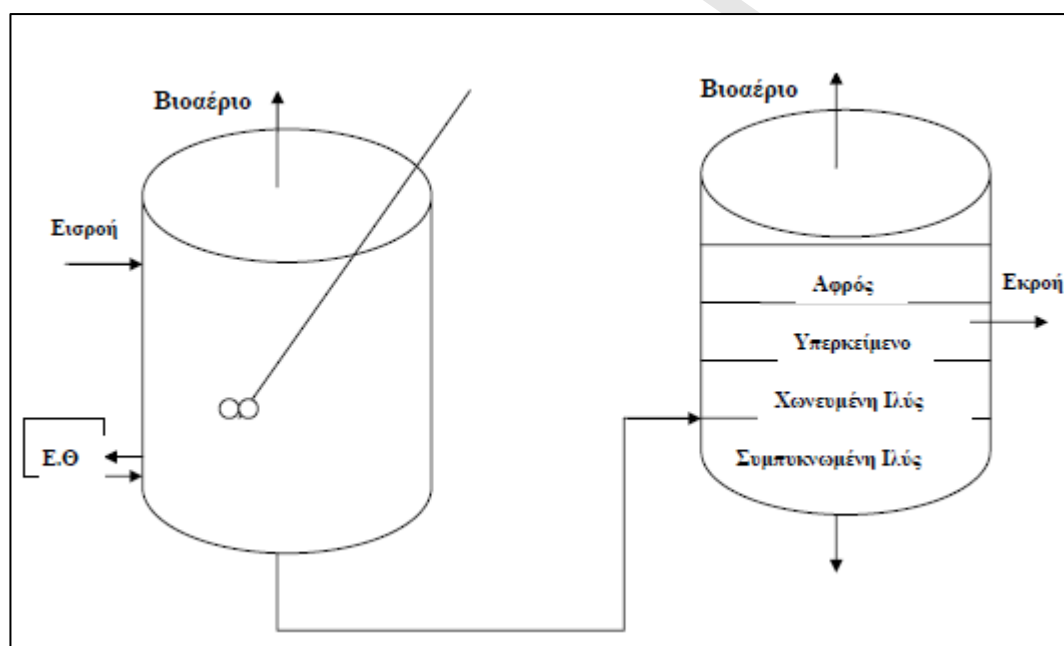
- Είναι κατάλληλη για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών
- Είναι κατάλληλη για πολύ ισχυρά υγρά απόβλητα
- Η λειτουργία της και η παρακολούθησή της είναι απλή
- Η πλήρης ανάδευση ελαχιστοποιεί τους νεκρούς όγκους
- Δεν λαμβάνονται υπόψη οι ιδιότητες καθίζησης της βιομάζας.

Τα μειονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι τα εξής:

- Απαιτούνται συνήθως μεγάλοι όγκοι αντιδραστήρων
- Η ανάμιξη είναι δύσκολη, για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών
- Η απόδοση μετατροπής του οργανικού υλικού σε βιοαέριο είναι χαμηλή και είναι ευαίσθητη σε τοξικές ουσίες και αιφνίδιες αυξήσεις της οργανικής φόρτισης.

4.2. Συμβατική αναερόβια χώνευση δύο σταδίων

Η συμβατική αναερόβια χώνευση των δύο σταδίων λαμβάνει χώρα σε δύο χωνευτήρες, εκ των οποίων θερμαίνεται συνήθως μόνο ο πρώτος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2. Τυπικά κατά το πρώτο στάδιο πραγματοποιείται υδρόλυση των στερεών και οξεογένεση, ενώ στο δεύτερο στάδιο, η διαλυμένη οργανική ουσία μετατρέπεται σε βιοαέριο από μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η αύξηση του ποσοστού του βήματος της υδρόλυσης-οξεογένεσης και συνεπώς του ποσοστού της γενικής διεργασίας, δεδομένου ότι η υγρή φάση, πλούσια σε διαλυμένη οργανική ουσία, αφαιρείται στο δεύτερο στάδιο και ξαναγεμίζεται με μεθανογενή εκροή χαμηλού οργανικού φορτίου και pH περίπου ίσου με την τιμή 7,5.



Σχήμα 4.2. Διάταξη συμβατικής αναερόβιας χώνευσης δύο σταδίων (Hall, 1992)

Η διεργασία συμβατικής αναερόβιας χώνευσης δύο σταδίων παρουσιάζει τα παρακάτω πλεονεκτήματα (Hall, 1992):

- Είναι κατάλληλη για πολύ ισχυρά υγρά απόβλητα
- Η λειτουργία της και η παρακολούθησή της είναι απλή
- Η πλήρης ανάδευση ελαχιστοποιεί τις νεκρούς όγκους
- Είναι εφικτή σχετικά υψηλότερη απόδοση μετατροπής οργανικού υλικού
- Απαιτείται μικρότερος όγκος χωνευτήρων.

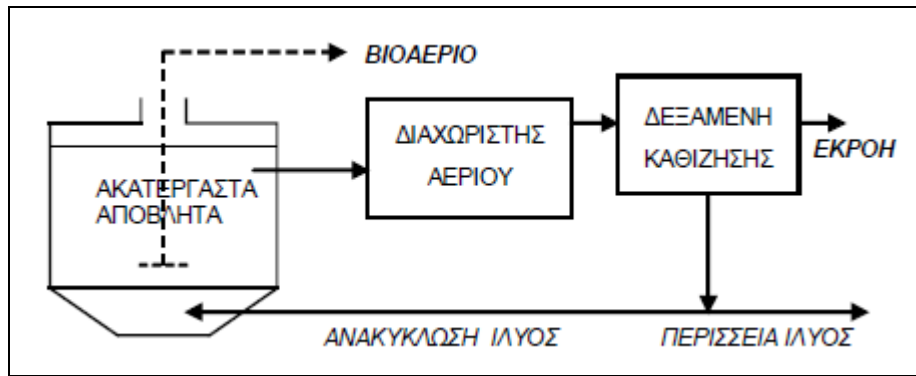
Τα μειονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι τα εξής:

- Τα χαρακτηριστικά καθίζησης επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας
- Δεν είναι κατάλληλη για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση στερεών
- Μπορεί να είναι απαραίτητη η προεπεξεργασία για την βελτίωση των χαρακτηριστικών καθίζησης της βιομάζας.

4.3. Αναερόβιοι Χωνευτήρες – Μέθοδος Αναερόβιας Επαφής

Η μέθοδος αναερόβιας επαφής είναι η αντίστοιχη της μεθόδου ενεργού ιλύος με πλήρη ανάμιξη. Η εκροή του χωνευτήρα καθιζάνει υπό αναερόβιες συνθήκες και ένα ποσοστό της ιλύος επιστρέφει στο χωνευτήρα. Η ανακυκλοφορία της ιλύος επιτρέπει τον έλεγχο του χρόνου παραμονής και άρα τον έλεγχο της συγκέντρωσης των μεθανογόνων μικροοργανισμών της ιλύος που οφείλονται στην έκλυση φυσαλίδων. Ο ελάχιστος χρόνος παραμονής της ιλύος για την διατήρηση των μεθανογόνων μικροοργανισμών ισούται με 4 ημέρες. Ο κρίσιμος χρόνος παραμονής (υπό τον οποίο η απόδοση μειώνεται δραστικά) ισούται με 10 ημέρες (Metcalf & Eddy, 2004). Ο συντελεστής απόδοσης παραγωγής έχει αναφερθεί ίσος με 0,2 kg MLVSS/kg COD ενώ η απόδοση για την απομάκρυνση του COD αναφέρεται περίπου ίση με το 95%. Οι δεξαμενές καθίζησης που εγκαθίστανται στην αναερόβια επαφή λειτουργούν περισσότερο ως πυκνωτές παρά ως συμβατικές δεξαμενές καθίζησης, τροφοδοτούνται με ιλύ υψηλής συγκέντρωσης σε στερεά και κατά το σχεδιασμό οι ταχύτητες καθίζησης κυμαίνονται από 0,05 m/h έως 0,2 m/h.

Στις εγκαταστάσεις αναερόβιας επαφής μεταξύ των δυο μονάδων (χωνευτήρα και δεξαμενής καθίζησης) παρεμβάλλεται η διάταξη απαέρωσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3, για την απαλλαγή των αποβλήτων από το παραχθέν βιοαέριο, γεγονός που είναι απαραίτητη προϋπόθεση για επίτευξη καλής απόδοσης κατά την καθίζηση. Η μέθοδος αναερόβιας επαφής δεν είναι ευαίσθητη στις διακυμάνσεις του οργανικού φορτίου και είναι κατάλληλη για επεξεργασία υγρών αποβλήτων με υψηλά φορτία (πχ. αποβλήτων οινοπνευματοποιείων, βιομηχανιών παραγωγής χαρτιού, χημικών βιομηχανιών και σακχαροβιομηχανιών).



Σχήμα 4.3. Μέθοδος Αναερόβιας Επαφής (Γεωργιοπούλου, 2007)

4.4. Ταχύρρυθμοι Αναερόβιοι Χωνευτήρες

Οι ταχύρρυθμοι αναερόβιοι χωνευτήρες στοχεύουν στην επίτευξη κατανάλωσης υψηλού ποσοστού υποστρώματος. Στο εσωτερικό του χωνευτήρα εφαρμόζεται πλήρης ανάδευση και θέρμανση και συνεπώς ο χρόνος παραμονής είναι σημαντικά μικρότερος. Σε αυτή την κατηγορία χωνευτήρων προβλέπεται συλλογή και αποθήκευση του παραγόμενου βιοαερίου και λειτουργία σε θερμοκρασίες της θερμοφιλικής περιοχής.

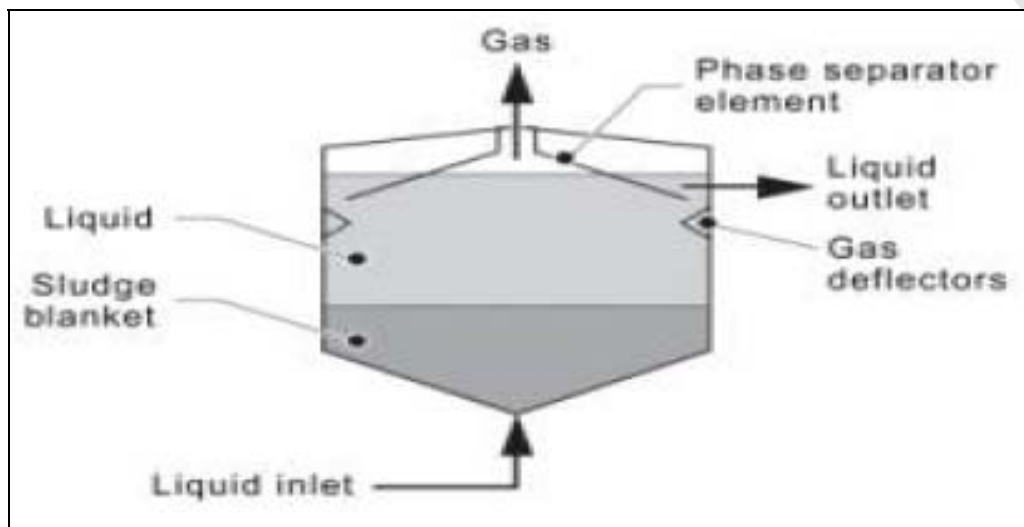
Η προς χώνευση ύλη μπορεί να αντλείται προς τους χωνευτήρες ασυνεχώς αλλά σε μικρά και ίσα χρονικά διαστήματα για να διατηρούνται σταθερές οι συνθήκες στο εξωτερικό του χωνευτήρα. Κατά τον σχεδιασμό των αναερόβιων χωνευτήρων τα κριτήρια οργανικού φορτίου πρέπει να εφαρμόζονται σε συνδυασμό και με τον χρόνο παραμονής.

Η ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου είναι 65-70% σε μεθάνιο και 30-35% σε διοξείδιο του άνθρακα και περιέχει και μικρές ποσότητες από άλλα αέρια όπως υδρόθειο (Metcalf & Eddy, 2004). Η αποθήκευση του βιοαερίου πραγματοποιείται είτε σε χωριστό δοχείο συλλογής είτε και μέσα στον ίδιο τον χωνευτήρα (υπό την προϋπόθεση ότι διαθέτει κινούμενη οροφή για την αποθήκευση του παραγόμενου βιοαερίου).

Τα πιο αντιπροσωπευτικά ταχύρρυθμα αναερόβια συστήματα ανάπτυξης αιωρούμενης βιομάζας (suspended growth high-rate anaerobic reaction systems) είναι ο Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) και ο Anaerobic Baffled Reactor (ABR).

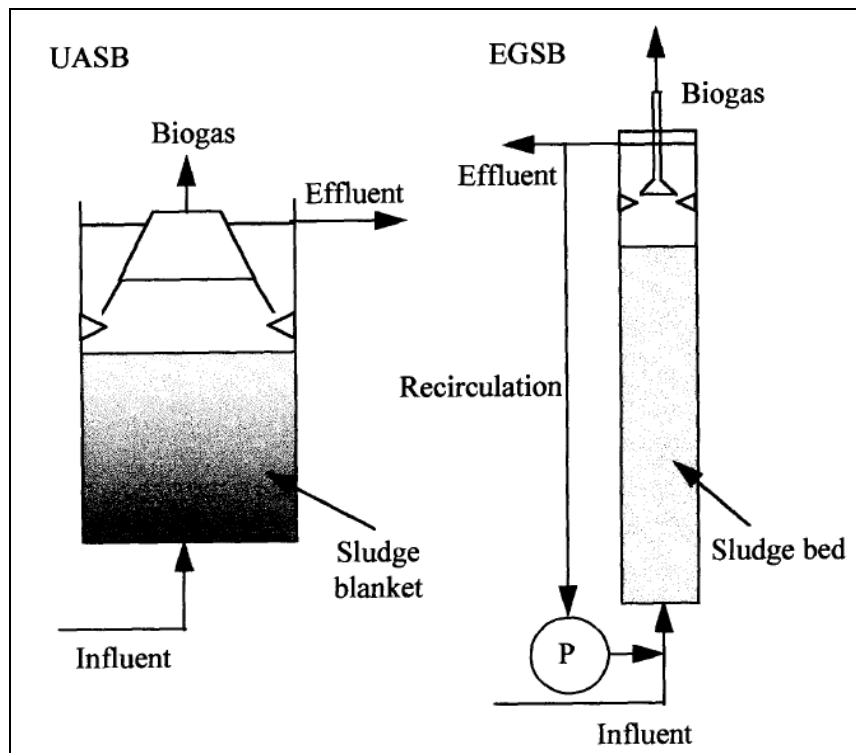
Ο αντιδραστήρας ανοδικής ροής μέσω στρώματος λάσπης (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASBR) είναι ένας μη αναδευόμενος αντιδραστήρας, που επιτρέπει τη στρωτή διάχυση του υποστρώματος, το οποίο

εισέρχεται από τη βάση του, στη μικροβιακή λάσπη που έχει κατακαθίσει στον αντιδραστήρα, δημιουργώντας έτσι ένα είδος κλίνης.



Σχήμα 4.4. Αντιδραστήρας UASB (Seghezzo et al., 1998)

Παρόμοιος τύπος αντιδραστήρα με τον UASBR είναι ο διασταλμένης κλίνης κοκκώδους ιλύος (Expanded Granular Sludge Bed Reactor, EGSR) όπου συγκριτικά με τον UASBR επιτυγχάνεται υψηλότερος ρυθμός οργανικής φόρτισης και καλύτερη ομογενοποίηση του υλικού. Μία σημαντική διαφορά με τον UASBR, είναι ότι λόγω της επιμήκους κατασκευής του, η υδροστατική πίεση στη λάσπη που βρίσκεται στο κάτω τμήμα είναι αυξημένη (Σχήμα 4.5). Αυτό μπορεί να επηρεάσει αρνητικά το μικροβιακό πληθυσμό (Seghezzo et al., 1998).



Σχήμα 4.5. Συγκριτικές Διατάξεις α) UASB και β) EGSB (Seghezze et al., 1998)

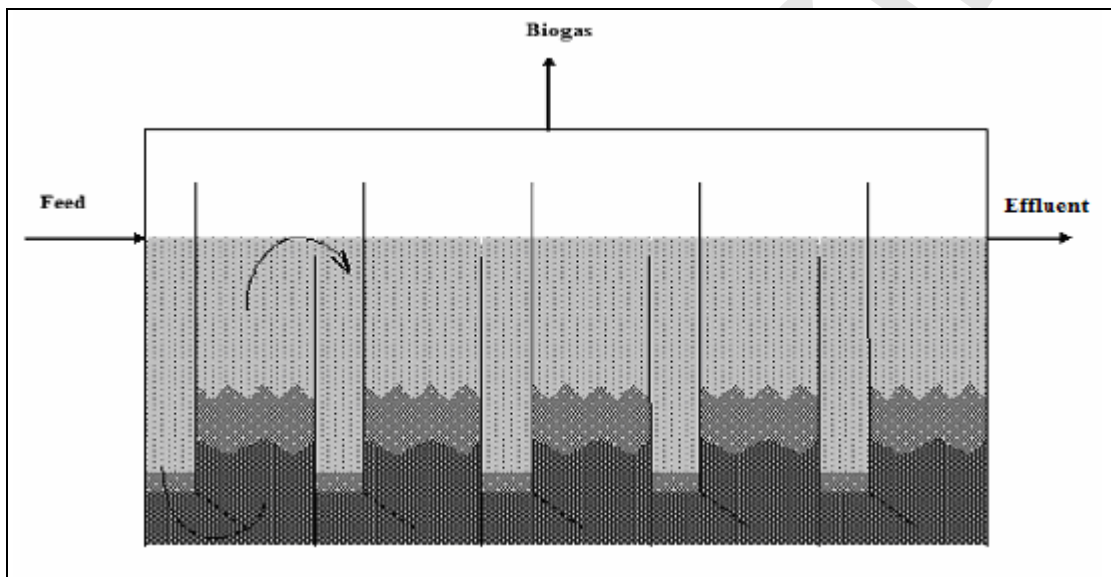
Οι χωνευτήρες UASBR παρουσιάζουν τα παρακάτω πλεονεκτήματα (Hall, 1992):

- Λειτουργούν με υψηλή συγκέντρωση βιομάζας και μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών.
- Ο σχεδιασμός τους είναι σχετικά απλός.
- Δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες για μεταφορά μάζας.
- Απαιτείται μικρός όγκος χωνευτήρων.
- Είναι εφικτή υψηλή απόδοση αφαίρεσης οργανικού υλικού.
- Παρουσιάζουν σταθερότητα σε διακυμάνσεις της τροφοδοσίας, λόγω αυξημένης συγκέντρωσης βιομάζας.
- Η έκλυση βιοαερίου εξασφαλίζει ομοιόμορφες συνθήκες λειτουργίας στο εσωτερικό του χωνευτήρα.
- Ευνοείται ο σχηματισμός συμπαγών κόκκων βιομάζας.

Τα μειονεκτήματα των UASBR είναι τα εξής:

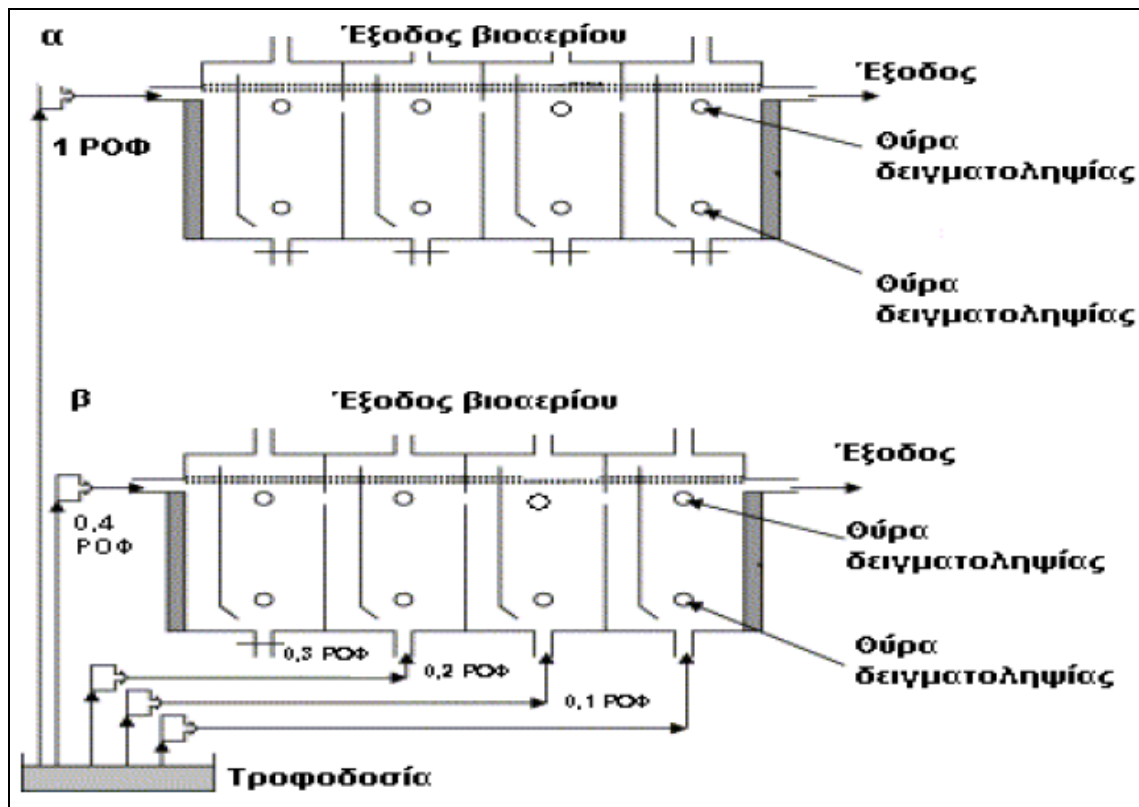
- Τα χαρακτηριστικά καθίζησης επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας.
- Δεν είναι κατάλληλοι για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση στερεών.
- Ο σχηματισμός συμπαγών κόκκων βιομάζας απαιτεί τον έλεγχο και τη ρύθμιση πολλών λειτουργικών παραμέτρων.

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR), χωρίζεται σε διαμερίσματα με κατακόρυφους ανακλαστήρες και εξαναγκάζει το απόβλητο να ρέει πάνω και κάτω από αυτούς, καθώς κατευθύνεται από την είσοδο προς στην έξοδο (Σχήμα 4.6). Οι μικροοργανισμοί ανυψώνονται και καθιζάνουν ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της ροής και την παραγωγή βιοαερίου, τελικά όμως τείνουν να συσσωρεύονται στο κάτω τμήμα του χωνευτήρα. Με τον τρόπο αυτό το απόβλητο έρχεται σε επαφή με μεγαλύτερη ποσότητα ενεργού λάσπης, καθώς διέρχεται μέσα από τον αντιδραστήρα.



Σχήμα 4.6. Αντιδραστήρας ABR (Anaerobic Baffled Reactor) (Sallis, 2003)

Ένας αντιδραστήρας όπου η λειτουργία του βασίζεται σε αυτή του ABR, είναι ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες διαμοιρασμένης τροφοδοσίας (split-feed anaerobic baffled reactor, SFABR). Στον αντιδραστήρα τύπου SFABR τροφοδοτούνται ταυτόχρονα όλα τα διαμερίσματα (Σχήμα 4.7). Έτσι εξασφαλίζεται ο καλύτερος εγκλιματισμός και η ισοκατανομή της βιομάζας στα διαμερίσματα, υψηλό ποσοστό αποδόμησης οργανικού υλικού και μείωση της ευαισθησίας του συστήματος σε τοξικές ουσίες λόγω του διαμοιρασμού της τροφοδοσίας (Sallis, 2003).



Σχήμα 4.7. Συγκριτικές Διατάξεις α) ABR και β) SFABR (Sallis, 2003)

Ο ABR έχει τα παρακάτω πλεονεκτήματα (Hall, 1992):

- Χαρακτηρίζεται από απλό σχεδιασμό και φθηνή κατασκευή.
- Δεν απαιτείται ιδιαίτερη κατασκευή για διαχωρισμό βιοαερίου-στερεών-υγρού.
- Η εναλλασσόμενη ανοδική και καθοδική ροή ελαχιστοποιεί την έκπλυση της βιομάζας.
- Μπορεί να λειτουργήσει για μεγάλα χρονικά διαστήματα, χωρίς να είναι απαραίτητη η αφαίρεση περίσσειας λάσπης.
- Είναι σταθερός σε διαταραχές της οργανικής ή της υδραυλικής φόρτισης.

Τα μειονεκτήματα του ABR είναι ότι:

- Είναι κατάλληλος μόνο για την χώνευση αποβλήτων με μικρή συγκέντρωση στερεών.
- Η κατακράτηση βιομάζας εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά καθίζησης.
- Ο χρόνος παραμονής στερεών εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής.

4.5. Χωνευτήρες Ανοδικής Ροής - Προσκολλημένης Βιομάζας

Σε αυτή την κατηγορία διακρίνονται δυο τύποι αναερόβιων χωνευτήρων:

Αναερόβιοι Χωνευτήρες Προσκολλημένης Βιομάζας σε Σταθερό Μέσο

Αναερόβιοι χωνευτήρες με σταθερό πληρωτικό υλικό (όπως πλαστικό), όπου αναπτύσσεται η βιομάζα. Εφαρμόζονται σε απόβλητα με οργανικό φορτίο 6-15 kg COD/m³d (Metcalf & Eddy, 2004). Συχνά εφαρμόζεται η ανακυκλοφορία επεξεργασμένων αποβλήτων και χρησιμοποιούνται για σχετικά αραιά απόβλητα αγροτικών βιομηχανιών.

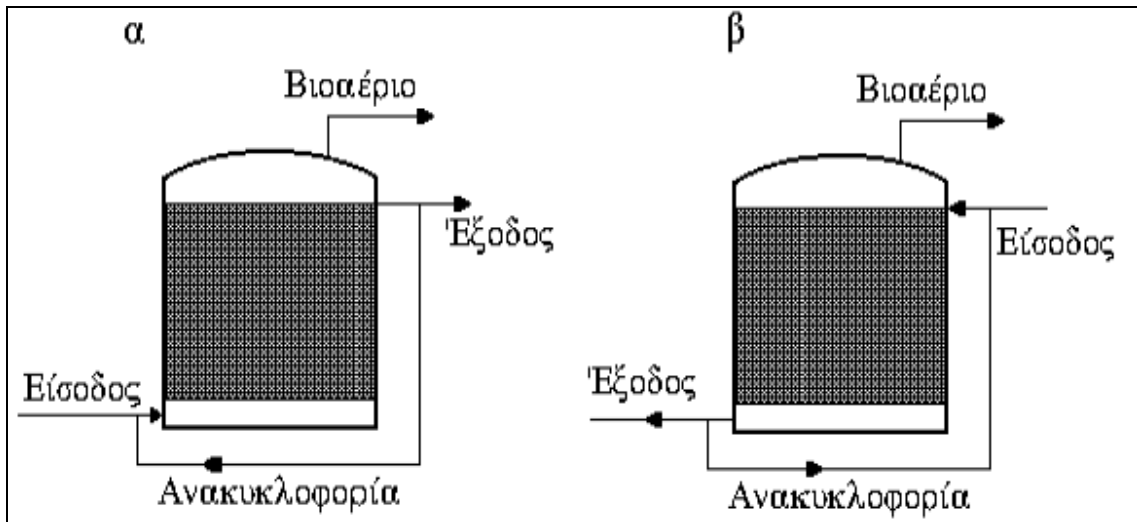
Αναερόβιοι Χωνευτήρες Βιομάζας σε Αιωρούμενο Μέσο

Στη κατηγορία αυτή η βιομάζα προσκολλάται σε αιωρούμενο αδρανές υλικό το οποίο παραμένει μαζί με τη προσκολλημένη βιομάζα σε αιώρηση. Η αιώρηση διατηρείται με την ροή των αποβλήτων. Εφαρμόζεται η τεχνολογία του ρευστοποιημένου στρώματος ενός αδρανούς υλικού πάνω στο οποίο αναπτύσσεται η βιομάζα. Η διάταξη προσομοιάζει με φίλτρο διήθησης νερού στην φάση της πλύσης κατ'αντιροή και σε πλήρη ρευστοποίηση. Για την επίτευξη της ρευστοποίησης του πληρωτικού υλικού απαιτούνται ταχύτητες υγρών από 5 έως 10 m/h (Metcalf & Eddy, 2004). Τα φορτία που εφαρμόζονται σε αυτούς τους αντιδραστήρες είναι πολύ υψηλά (30-60 kg COD /m³d), με απόδοση επεξεργασίας από 70 έως 90%. Επίσης δέχονται απόβλητα με τιμή COD ίση με 2,5 g/l ή υψηλότερη. Η μέθοδος αυτή έχει εφαρμογή σε υγρά απόβλητα αγροτικών βιομηχανιών.

4.6. Αναερόβια φίλτρα

Στα αναερόβια φίλτρα, (Σχήμα 4.8) το προς επεξεργασία απόβλητο εισέρχεται κατακόρυφα είτε ανοδικά είτε καθοδικά σε μία στήλη που είναι γεμάτη με κάποιο αδρανές στερεό πληρωτικό υλικό όπως χαλίκι, γυάλινες χάντρες ή διάτρητο πολυεστέρα.

Το πληρωτικό υλικό δρα ως μία επιφάνεια στην οποία προσκολλώνται οι μικροοργανισμοί. Μεγάλο μέρος της βιομάζας βρίσκεται στον χώρο ανάμεσα στα σωματίδια του πληρωτικού υλικού, όπου εγκλωβίζεται και συμβάλλει σε μεγάλο βαθμό στην αποδόμηση του οργανικού υλικού.



Σχήμα 4.8. Διάταξη α) ανοδικών, β) καθοδικών αναερόβιων φίλτρων (Σκιαδάς, 1998)

Τα αναερόβια φίλτρα παρουσιάζουν τα παρακάτω πλεονεκτήματα (Hall, 1992):

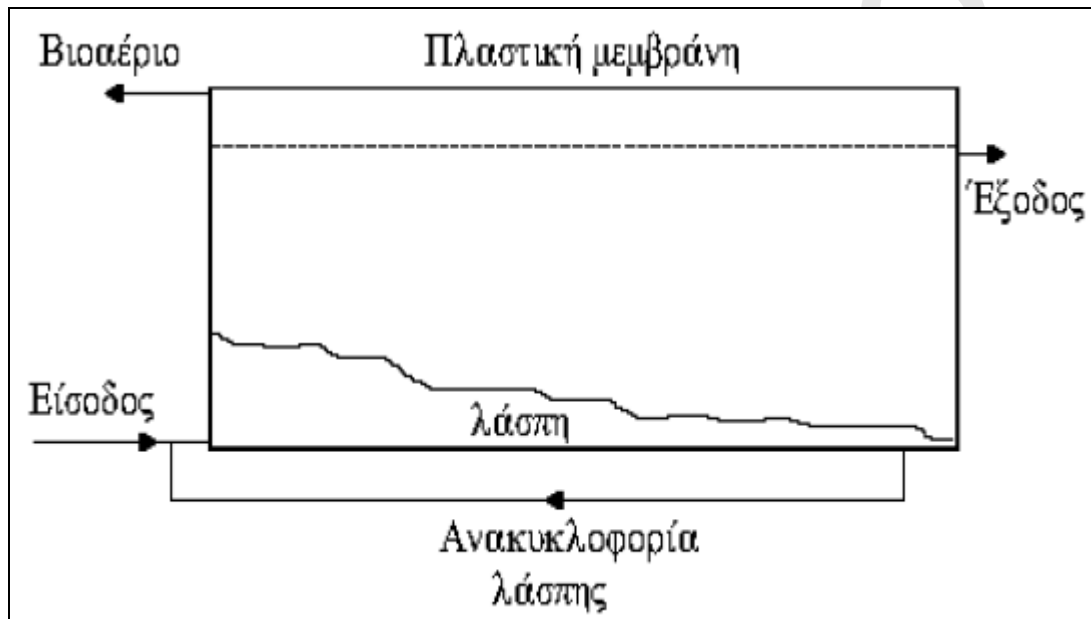
- Λειτουργούν με υψηλή συγκέντρωση βιομάζας και μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών
- Δέχονται υψηλούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης σε μικρού όγκου αντιδραστήρες
- Παρουσιάζουν σταθερότητα σε διακυμάνσεις της τροφοδοσίας
- Δεν απαιτείται μηχανική ανάδευση
- Η έκλυση βιοαερίου και η ανακυκλοφορία εξασφαλίζουν ομοιόμορφες συνθήκες λειτουργίας στο εσωτερικό του φίλτρου.

Τα μειονεκτήματα των αναερόβιων φίλτρων είναι:

- Η υπερβολική συσσώρευση βιομάζας μπορεί να έχει αρνητικό αποτέλεσμα στην ομαλή λειτουργία του φίλτρου
- Είναι ακατάλληλα για επεξεργασία αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών
- Πρέπει να γίνεται περιοδική απομάκρυνση βιομάζας
- Η λήψη δειγμάτων από το εσωτερικό του φίλτρου είναι δύσκολη
- Το κόστος του πληρωτικού υλικού και της στήριξης του είναι υψηλό.

4.7. Καλυμμένη αναερόβια λεκάνη

Είναι μια βραδύρρυθμη διεργασία αναερόβιας χώνευσης, η οποία αποτελεί βελτίωση της μεθόδου επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με αναερόβιες λίμνες (Hall, 1992). Το απόβλητο εισρέει από τη μια άκρη της μακρόστενης ορθογωνικής δεξαμενής και εκρέει από την άλλη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.9.



Σχήμα 4.9. Δομή καλυμμένης αναερόβιας λεκάνης (Σκιαδάς, 1998)

5. ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

5.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στη πειραματική διαδικασία.

5.2. Μέτρηση τάσης για αφρισμό και σταθερότητας αφρισμού

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του αφρισμού μετρήθηκαν μέσω της διαδικασίας αερισμού των δειγμάτων. Η συσκευή αποτελούταν από ένα πλαστικό ακρυλικό κύλινδρο (4.5 cm διάμετρος, 40 cm ύψος) με ένα κεραμικό διαχυτήρα αέρος να τοποθετείται στο κάτω μέρος της στήλης (Σχήμα 5.1). Μετά από κάθε περίοδο αερισμού ο διαχυτήρας αέρα αντικαθίσταντο ή καθαριζόταν με αποσταγμένο νερό που περιείχε 5% HCl. Η πίεση του αέρα ελεγχόταν με ένα μετρητή πίεσης και ο ρυθμός ροής αέρα ήταν σταθερός και ίσος με 120 mL/min για όλα τα πειράματα. Πριν από κάθε αερισμό, ο ρυθμός ροής ελεγχόταν με ένα μετρητή παροχής. Επιπλέον, κατά τον αερισμό ο πλαστικός κύλινδρος σφραγιζόταν με ένα ελαστικό πώμα, που είχε δύο ανοίγματα: το ένα άνοιγμα συνδεόταν με το διαχυτήρα αέρα και το άλλο διατηρήθηκε ελεύθερο για την έξοδο του αέρα, για την αποφυγή υπερπίεσης στη στήλη. Δείγμα 100 mL εισερχόταν στον ογκομετρικό κύλινδρο και μετά από 10 min αερισμού, η ροή του αέρα διακοπτόταν και το ύψος του παραγόμενου αφρού μέσα στον κύλινδρο μετριοταν. Μετά από μία ώρα χωρίς αερισμό, ο όγκος αφρού μετριοταν και πάλι. Το δυναμικό αφρισμού ορίστηκε χρησιμοποιώντας δύο παραμέτρους: τάση για αφρισμό (FT) και την σταθερότητα του αφρού (FS).

$$FT \left(mL \text{ foam} \cdot \text{min} \cdot mL^{-1} \right) = \frac{V_{\text{foam},a}}{Q} \quad [3.4]$$

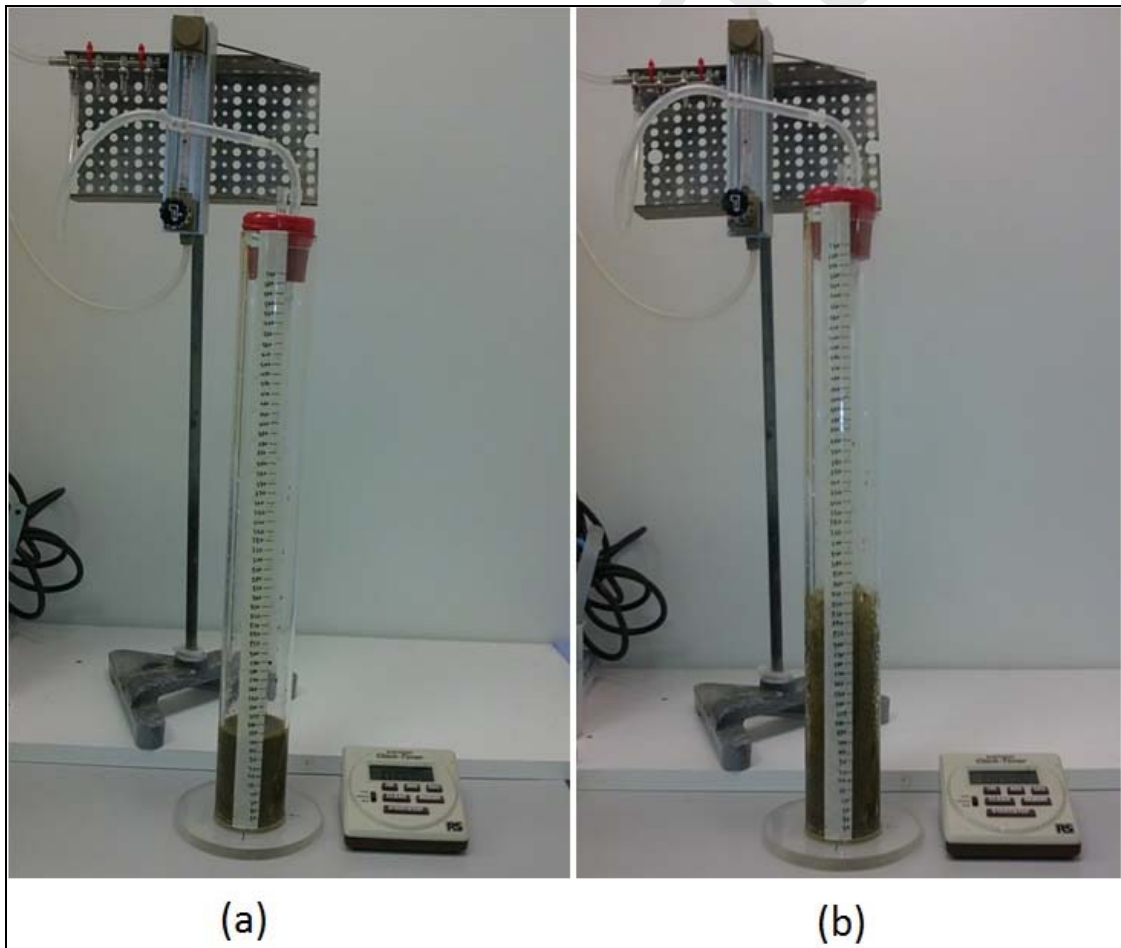
$$FS (\%) = \frac{V_{\text{foam},b}}{V_{\text{foam},a}} \quad [3.5]$$

$V_{\text{foam},a}$ → Ο όγκος του αφρού μετά από 10 min αερισμού, cm^3

$V_{\text{foam},b}$ → Ο όγκος του αφρού μετά από 60 min, mL

Q → Ροή αέρος, mL/min.

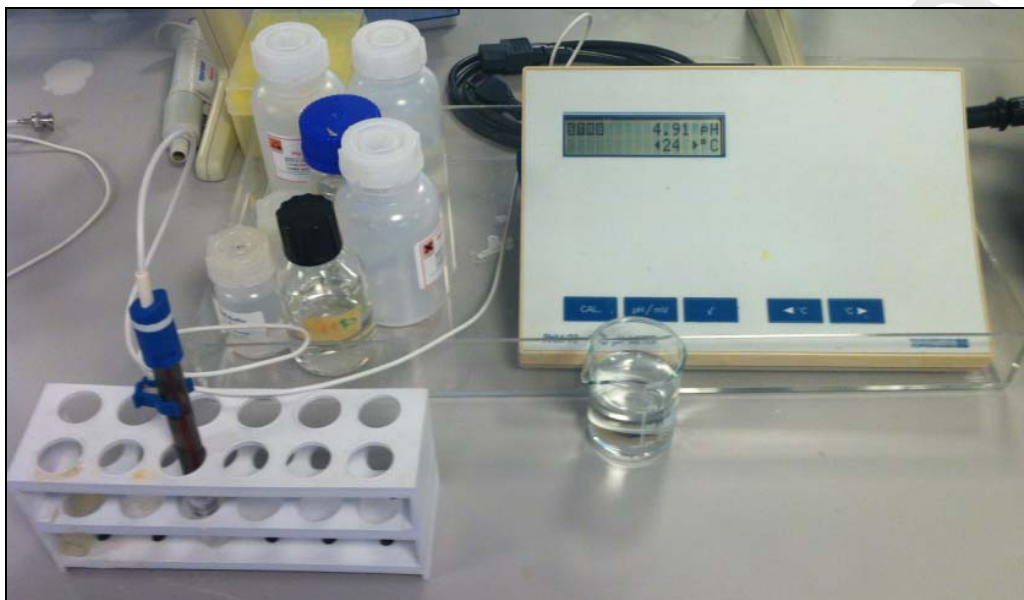
Η τάση για αφρισμό [$\text{mL}_{\text{αφρού}}/(\text{mL}_{\text{air}} \cdot \text{min})$] υπολογίστηκε από τον όγκο του αφρού (mL) αμέσως μετά τον αερισμό, δια τον ρυθμό ροής αέρα (mL/min). Η σταθερότητα του αφρού προσδιορίστηκε ως ποσοστό του αφρού που παραμένει στο κύλινδρο 1 ώρα μετά την λήξη του αερισμού, σε σύγκριση με τον όγκο του αφρού αμέσως μετά την λήξη του αερισμού. Για τα πειράματα όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα των αντιαφριστικών ενώσεων μέσω των εναλλακτικών μεθόδων εισαγωγής τους, το ύψος του αφρού που σχηματιζόταν στη στήλη, καταγράφονταν κάθε λεπτό. Οι ενώσεις εξετάστηκαν σε 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις 0,05%, 0,1% και 0,5% v/v. Κάθε πείραμα αερισμού πραγματοποιήθηκε εις διπλούν.



Σχημα 5.1. Πλαστικός κύλινδρος για την μέτρηση της τάσης για αφρισμό και σταθερότητας αφρισμού (α) 100 mL δείγματος (β) έπειτα από 10 min

5.3. Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH γίνεται με την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου, φορητού, βαθμονομημένου, ηλεκτρονικού pH-μέτρου μέσα σε δείγμα όγκου 10-20 mL (Σχήμα 5.2).



Σχήμα 5.2. Ηλεκτρονικό pH-μετρό

5.4. Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Ολικά αιωρούμενα στερεά (ΟΑΣ) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα καλώς αναμεμιγμένου δείγματος διηθείται σε προζυγισμένο ηθμό ινών (ΑΡΗΑ, 1998). Το υλικό που κατακρατείται στον ηθμό ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο στους 103–105°C (Σχήμα 5.3). Η αύξηση του βάρους του ηθμού αντιπροσωπεύει τα ολικά αιωρούμενα στερεά. Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (ΠΑΣ) 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.



Σχήμα 5.3. Φούρνοι 105°C και 550°C για τον προσδιορισμό των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Οι τιμές των ολικών (TS) και πτητικών (VS) αιωρούμενων στερεών ως ποσοστό του αρχικού υγρού δείγματος, υπολογίζονται από τις παρακάτω εξισώσεις

$$TS \left(g \cdot L^{-1} \right) = \frac{(m_{TS} - m_e)}{(m_s - m_e)} \cdot 100m - \% \quad [5.1]$$

$$VS \left(g \cdot L^{-1} \right) = \frac{(m_{TS} - m_{VS})}{(m_s - m_e)} \cdot 100m - \%, \quad [5.2]$$

TS → Ολικά στερεά, m-%

m_e → Μάζα του άδειου ηθμού, g

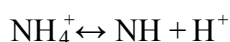
m_{TS} → Μάζα του δείγματος και του ηθμού μετά από 24 h στους 105°C, g

m_{VS} → Μάζα του δείγματος και του ηθμού μετά από after 24 h at 550°C, g

m_s → Αρχική μάζα του δείγματος και του ηθμού

5.5. Προσδιορισμός αμμωνίας και ολικού αζώτου

Στο προς ανάλυση δείγμα προστίθεται ρυθμιστικό διάλυμα τετραβορικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) και υδροξειδίου του νατρίου και ρυθμίζεται το pH στο 9,5 με πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, με αποτέλεσμα να μεταφέρεται η χημική ισορροπία των ιόντων αμμωνίου προς τα δεξιά.



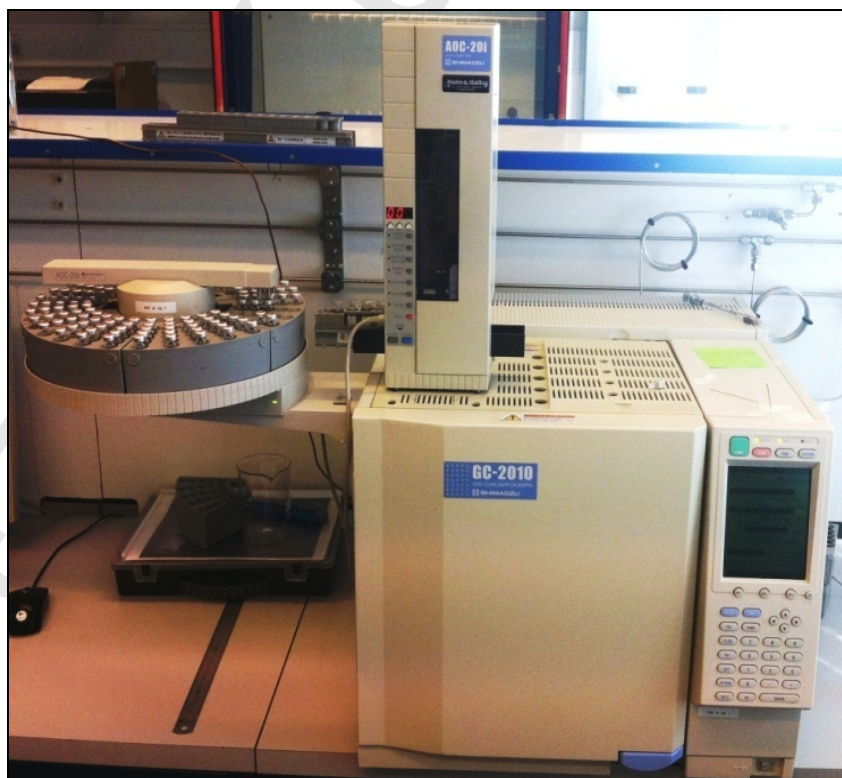
Στη συνέχεια ακολουθεί απόσταξη, μέχρι να συλλεχθεί όγκος αποστάγματος ίσος με το 70-80% του αρχικού όγκου του δείγματος. Το απόσταγμα συλλέγεται μέσα σε μία κωνική φιάλη που περιέχει διάλυμα βορικού οξέος (H_3BO_3) και δείκτη. Ο δείκτης είναι διάλυμα προπανόλης με τις χρωστικές ουσίες methyl blue και methyl red. Το διάλυμα αυτό κατακρατεί την αμμωνία που περιέχεται στο απόσταγμα, μετατρέποντας τη σε ιόντα αμμωνίου. Στο τέλος της απόσταξης, προσδιορίζεται η ισοδύναμη ποσότητα αμμωνίας στο διάλυμα με τιτλοδότηση του αποστάγματος με πρότυπο διάλυμα θειικού οξέος.

Η μέθοδος Kjeldahl προσδιορίζει το άζωτο που βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα -3. Χρησιμοποιείτε συσκευή μικρο-Kjeldahl με φιάλες χωρητικότητας 50 mL δείγματος. Η βασική αρχή του προσδιορισμού είναι η εξής: παρουσία θειικού οξέος (H_2SO_4), θειικού καλίου (K_2SO_4) και θειικού υδραργύρου (HgSO_4) και κάτω από θερμοκρασία βρασμού του θειικού οξέος (340°C), το οργανικό άζωτο και η ελεύθερη αμμωνία μετατρέπονται σε αμμωνιακό άλας (NH_4HSO_4), αφού προηγηθεί οξείδωση του οργανικού υλικού.

Μετά το τέλος της χώνευσης, προστίθεται αντιδραστήριο υδροξειδίου του νατρίου για την ανύψωση της τιμής του pH και αντιδραστήριο θειοθειικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) για τη διάσπαση των συμπλόκων του υδραργύρου με τα αμμωνιόνια, και ακολουθεί απόσταξη. Η αποσταχθείσα αμμωνία κατακρατείται από διάλυμα βορικού οξέος και δείκτη. Η ποσότητα της προσδιορίζεται εν συνεχεία με τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα θειικού οξέος 0,02 N (APHA, 1998).

5.6. Μέτρηση πτητικών λιπαρών οξέων

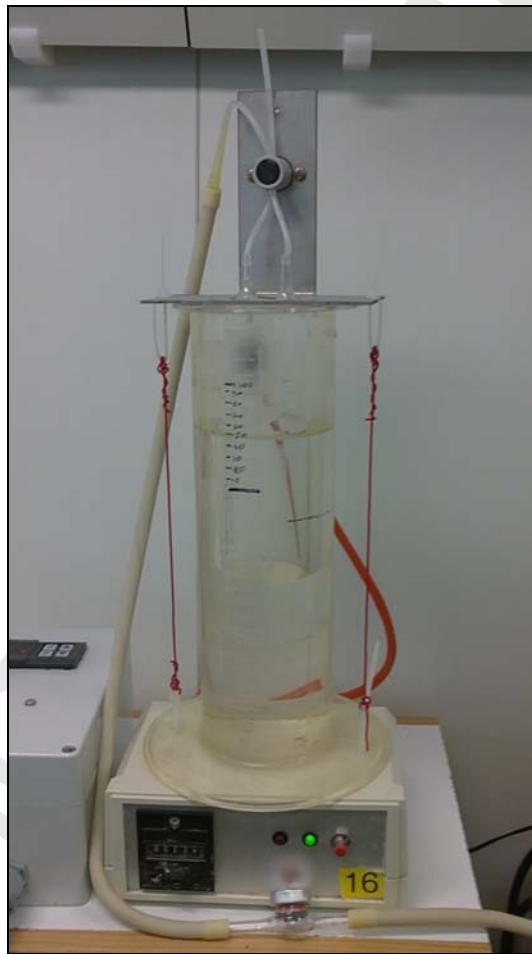
Για τη μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος GC Shimadzu GC-2010 (Σχήμα 5.4). Τα δείγματα λαμβάνονταν απευθείας από τους αντιδραστήρες. 3,0 mL νερού και 3,0 mL δείγματος συλλεγόντουσαν σε πλαστικά δοχεία. Το δείγμα, μαζί με το νερό, οξιζόταν με την προσθήκη 400,0 μL από 34% H_3PO_4 για να ελαχιστοποιηθεί η μικροβιακή δραστηριότητα. Ακολουθούσε φυγοκέντριση σε ταχύτητα 13400 rpm για 12 min. Έπειτα 1,0 mL υπερκειμένου δείγματος τοποθετούνταν σε υάλινο φιαλίδιο με τη προσθήκη 100,0 μL πρότυπου διαλύματος (1,1 mM 4-Methyl valeric acid). Η διαδικασία γινόταν εις διπλούν και τα δείγματα αποθηκευόντουσαν στους -18°C μέχρι να γίνει η ανάλυση από τον αέριο χρωματογράφο. Ο αέριος χρωματογράφος GC Shimadzu GC-2010 είναι εξοπλισμένος με Ανιχνευτή Ιονισμού Φλόγας (FID) και τριχοειδή στήλη (ZB - FFAP, 30 m, 0,53 mm ID \times 1,0 μm) για τον διαχωρισμό των ουσιών. Το υγρό δείγμα εγχέονταν στον αέριο χρωματογράφο και ο προσδιορισμός των πτητικών λιπαρών οξέων επιτεύχθηκε με τη βοήθεια μίας γραμμικής καμπύλης βαθμονόμησης, που λαμβάνονταν σύμφωνα με τα πρότυπα βαθμονόμησης.



Σχήμα 5.4. GC Shimadzu GC-2010 για τον προσδιορισμό των πτητικών λιπαρών οξέων

5.7. Μέτρηση παραγωγής βιοαερίου

Το παραγόμενο βιοαέριο μετρούνταν καθημερινά με την μέθοδο εκτοπίσεως ύδατος. Κάθε αντιδραστήρας συνδέθηκε με ένα μετρητή αερίου (Σχήμα 5.5). Η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου εισέρχονταν στην στήλη του μετρητή αερίου εκτοπίζοντας ίση ποσότητα νερού. Οι μετρητές αερίου ήταν εξοπλισμένοι με ένα ηλεκτρο-οπτικό αισθητήρα. Όταν 100,0 mL του βιοαερίου εισέρχονταν στο μετρητή αερίου, το εκτοπισμένο νερό έφτανε στο ύψος του αισθητήρα και το παγιδευμένο βιοαέριο απελευθερωνόταν. Ταυτόχρονα, ο αισθητήρας έστελνε σήμα στον συνδεδεμένο απαριθμητή για την μέτρηση παραγωγής βιοαερίου.



Σχήμα 5.5. Μετρητής παραγωγής βιοαερίου

5.8. Μέτρηση σύστασης παραγόμενου βιοαερίου

Η περιεκτικότητα σε μεθάνιο στο παραγόμενο βιοαέριο, στους αντιδραστήρες συνεχόμενης ανάμιξης, προσδιορίστηκε με την χρήση του αέριου χρωματογράφου GC Shimadzu (Σχήμα 5.6). Η θερμοκρασία του εγχυτήρα και του ανιχνευτή ήταν ρυθμισμένη στους 50°C. Η θερμοκρασία του κλιβάνου ήταν επίσης στους 50°C. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε υδρογόνο και ο όγκος έγχυσης δείγματος ήταν 0,5 mL. Η γραμμική βαθμονόμησης λαμβάνονταν με πρότυπο αέριο, το οποίο περιείχε 30% N₂, 30% CO₂ και 40% CH₄, σε δείγματα των 0,2 mL, 0,5 mL και 1,0 mL. Η καμπύλη βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του ποσοστού του μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα στα δείγματα.



Σχήμα 5.6. GC-biogas TCD για το προσδιορισμό της σύστασης του παραγόμενου βιοαερίου

6. ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΑΦΡΙΣΜΟΥ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

Στο τρέχων κεφάλαιο παρουσιάζεται η ικανότητα καταστολής του αφρισμού διάφορων χημικών ουσιών. Ο αφρός δημιουργείται σε αντιδραστήρες οι οποίοι τροφοδοτούνται με λύματα βουστασίου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Bioenergy group της σχολής Environmental Engineering του Danmarks Tekniske Universitet. Η πειραματική διαδικασία αποτέλεσε μέρος του προγράμματος: «PSO F&U program under ForskEL ‘Solutions for foaming problems in biogas plants’, 2009-1-10255» και υποστηρίζεται από το Danish Energy Council.

Οι αντιδραστήρες αντιμετώπιζαν σοβαρά επεισόδια αφρού, τα οποία προκλήθηκαν μέσω σταδιακής αύξησης του οργανικού φορτίου στην τροφοδοσία. Οι ενώσεις που εξετάστηκαν στα πειράματα, έχουν αναφερθεί σε προηγούμενες έρευνες για την αντιαφριστική τους ικανότητα. Παρ'όλα αυτά, καμία από αυτές τις ενώσεις δεν ελέγχθηκε σε παρόμοια συστήματα αναερόβιας χώνευσης.

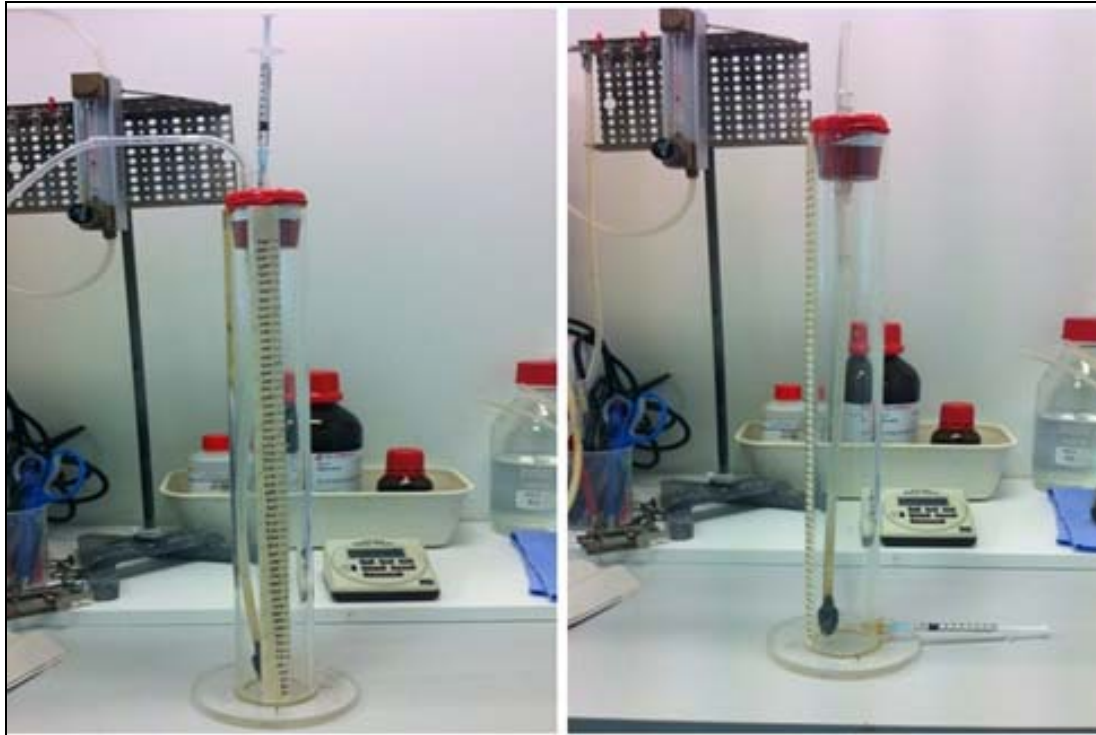
Η αποτελεσματικότητα των εξεταζομένων ουσιών, μη εμπορικών και εμπορικών ενώσεων, ελέγχθηκε: α) φυσικοχημικά μέσω πειραμάτων αερισμού και β) σε αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης (Continuous Stirred Tank Reactors) που λειτουργούσαν υπό θερμοφιλες συνθήκες (55°C). Η προσθήκη των ουσιών εξετάστηκε σε 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις: 0,05%, 0,1% και 0,5% v/v.

6.1. Αερισμός υγρών κτηνοτροφικών αποβλήτων

Για τα πειράματα αερισμού πραγματοποιήθηκαν 2 διαφορετικά πειράματα:

1. Κατά την διάρκεια της πρώτης φάσης 5 ουσίες (κραμβέλαιο, ελαϊκό οξύ, οκτανοϊκό οξύ, TBP και Struktol SB 2080), γνώστες για την ικανότητα τους να καταπολεμούν τον αφρισμό, εξετάστηκαν σε 2 διαφορετικά υποστρώματα. Σε υγρά απόβλητα βουστασίου που προήλθαν από αντιδραστήρες που αντιμετώπιζαν προβλήματα αφρισμού λόγω αύξησης του οργανικού ρυθμού φόρτισης και σε ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα βουστασίου.

2. Κατά την διάρκεια της δεύτερης φάσης των πειραμάτων, εξετάστηκαν πιθανές διαφορές στην αποτελεσματικότητα των προαναφερθέντων αντιαφριστικών ενώσεων, μέσω διαφορετικής εισαγωγής τους στην δοκιμαστική στήλη (Σχήμα 6.1).



(α)

(β)

Σχήμα 6.1. Εναλλακτικές μέθοδοι εγχύσεως (α) από την επιφάνεια και (β) από τον πυθμένα

Όσον αφορά στο πρώτο εξεταζόμενο μέσο, του πρώτου πειραματος, η υπερφόρτιση των αντιδραστήρων επιτεύχθηκε με τη προσθήκη γλυκόζης στην τροφοδοσία. Οι αντιδραστήρες είχαν λειτουργικό όγκο 1,5 L, συνολικό όγκο 2,0 L και λειτουργούσαν υπό θερμοφιλες συνθήκες με υδραυλικό χρόνο παραμονής 15 ημέρες και οργανικό ρυθμό φόρτισης 6,5 g VS/L_Rday. Τα χαρακτηριστικά των χωνευμένων λυμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1. ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΧΩΝΕΥΜΕΝΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ

Παράμετροι	Μονάδες	Τιμές
pH	-	8,25
Ολικά Στερεά (TS)	g/L	69,62
Πτητικά Στερεά (VS)	g/L	48,75
Ολικό Άζωτο (TKN)	g/L	2,76
Αμμωνία (NH ₄ -N)	g/L	1,27
Ολικά VFA	g/L	2,11

Όσον αφορά στο δεύτερο μέσο, το υποστρώμα για τα πειράματα ήταν υγρά απόβλητα που προήλθαν από το εργοστάσιο παραγωγής βιοαερίου στο Hashøj της Δανίας. Στα δείγματα προστέθηκε γλυκόζη (55,2 g/L) προκειμένου να προσομοιωθεί η σύσταση του υποστρώματος, με την σύσταση της τροφοδοσίας των αντιδραστήρων πλήρους ανάμιξης (CSTR) που βρισκόντουσαν υπό λειτουργία. Τα χαρακτηριστικά των υγρών κτηνοτροφικών αποβλήτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2. ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΩΝ

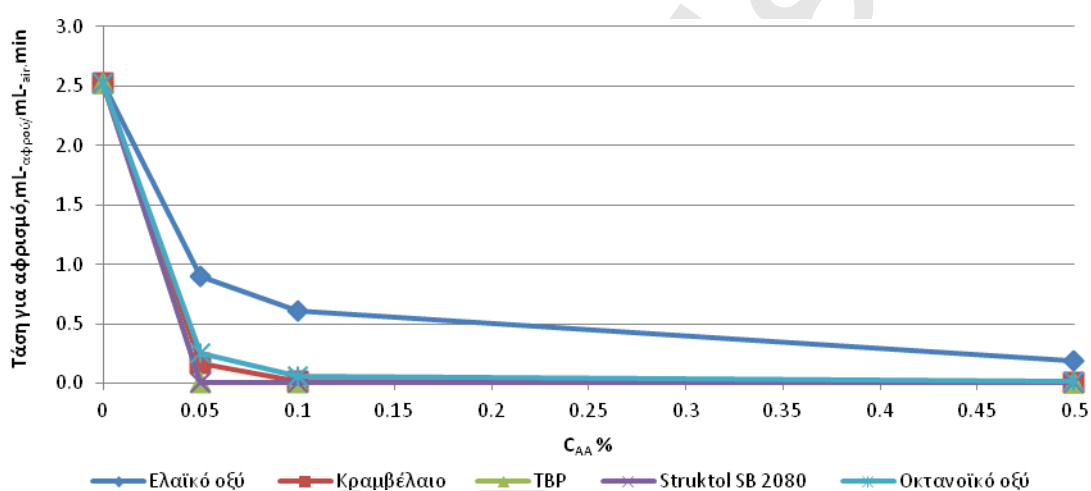
Παράμετροι	Μονάδες	Τιμές
pH	-	7,43±0,01
Ολικά Στερεά (TS)	g/L	61,59±0,77
Πτητικά Στερεά (VS)	g/L	47,52±0,62
Ολικό Άζωτο (TKN)	g/L	3,30±0,17
Αμμωνία (NH ₄ -N)	g/L	2,11±0,14
Πρωτεΐνες	g/L	7,42±0,14
Ολικά VFA	g/L	5,54±0,1

6.1.1. Αποτελεσματικότητα αντιαφριστικών ουσιών σε διαφορετικά υποστρώματα

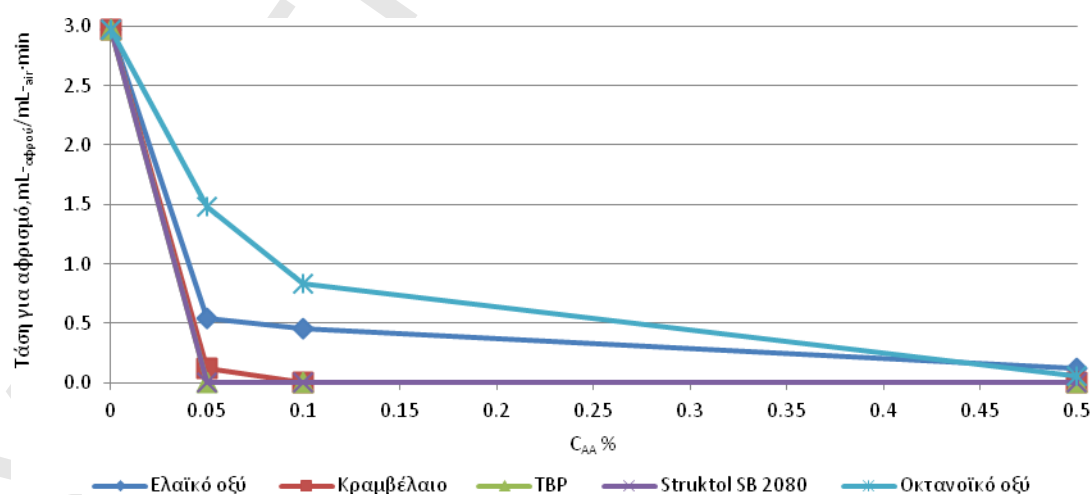
Η τάση αφρισμού των νωπών λυμάτων βοοειδών ήταν περίπου 2,5 mL-αφρού/mL-air·min. Η προσθήκη των εξεταζόμενων ουσιών στο δείγμα είχε θετικό αντίκτυπο στη μείωση του αφρού (Σχήμα 6.2). Στην αναφερόμενη βιβλιογραφία, η προτεινόμενη δόση των αντιαφριστικών ενώσεων είναι 0,1% v/v (Vardar-Sukan, 1998). Ωστόσο, είναι αξιοσημείωτο ότι μετά την προσθήκη των εξεταζόμενων ουσιών, επετεύχθη ελάττωση στην τάση για αφρισμό ακόμη και στη χαμηλότερη συγκέντρωση (0,05% v/v). Το Σχήμα 6.3 απεικονίζει την τάση για αφρισμό των χωνευμένων λυμάτων τα οποία ελήφθησαν από αντιδραστήρες που είχαν φαινόμενα αφρισμού, λόγω οργανικής υπερφόρτισης. Όπως φαίνεται, τα χωνεμένα λύματα παρουσίασαν υψηλότερη αρχική τάση για αφρισμό, ίση με 3,0 mL-αφρού/mL-air·min, σε σύγκριση με την τάση αφρισμού των ανεπεξέργαστων λυμάτων. Η αποτελεσματικότητα καταπολέμησης του αφρού του κραμβελαίου, της τριβουτυλοφωσφορικής ένωσης (TBP) και του Struktol SB 2080 είναι παρόμοια και στις 3 συγκεντρώσεις και στα δύο υποστρώματα. Εν αντιθέσει, τα δύο δοκιμαζόμενα λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας άνθρακα (Long Chain Fatty Acids) ήταν λιγότερο αποτελεσματικά στην καταστολή αφρού σε συγκεντρώσεις 0,05% και 0,1% v/v,

αλλά η αποτελεσματικότητά τους βελτιώθηκε σημαντικά στην μέγιστη συγκέντρωση (0,5% v/v). Σταθερότητα αφρισμού δεν παρατηρήθηκε σε κανένα δείγμα, τόσο για τα επεξεργασμένα όσο και για τα ανεπεξεργαστα λύματα.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των 5 ουσιών αποδείχθηκε ότι η τριβουτυλοφωσφορική ένωση και η εμπορική ουσία Struktol SB 2080, ήταν οι πιο αποτελεσματικές. Αυτές οι ενώσεις ήταν σε θέση να εξαφανίσουν εντελώς τον αφρό, ακόμα και στη χαμηλότερη δόση. Το κραμβέλαιο, το ελαϊκό οξύ και το οκτανοϊκό οξύ ήταν αποτελεσματικά στη μείωση της τάσης για αφρισμού και στην κατάρρευση του σχηματιζόμενου αφρού.



Σχήμα 6.2. Τάση για αφρισμό των ανεπεξεργαστων λυμάτων περιέχοντας 0,05%, 0,1% και 0,5% (v/v) αντιαφριστικών ουσιών



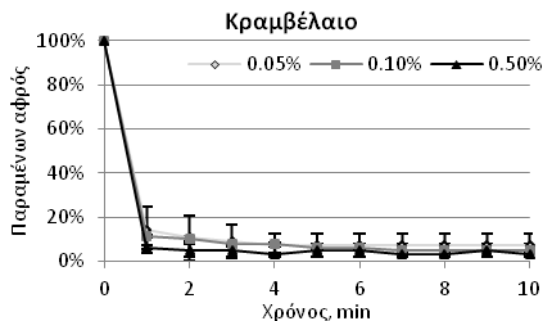
Σχήμα 6.3. Τάση για αφρισμό των επεξεργασμένων λυμάτων περιέχοντας 0,05%, 0,1% και 0,5% (v/v) αντιαφριστικών ουσιών

6.1.1. Αποτελεσματικότητα αντιαφριστικών ουσιών σε διαφορετικούς τρόπους έγχυσης

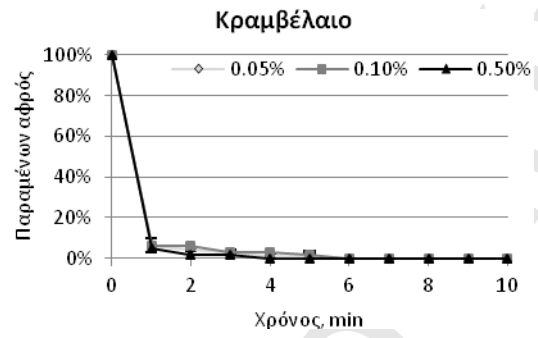
Η ικανότητα των αντιαφριστικών ουσιών να καταπολεμούν τον αφρό, εξετάστηκε φυσικοχημικά με δύο διαφορετικές τρόπους εισαγωγής των ουσιών στην δοκιμαστική στήλη. Τα δείγματα αποτελούνταν από ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα βουστασιών στα οποία είχε προστεθεί γλυκόζη, για να έχει το εξεταζόμενο μέσο την ίδια σύσταση με την τροφή που χρησιμοποιούνταν στα πειράματα της αναερόβιας χώνευσης. Ο σκοπός αυτών των δοκιμών ήταν να εξεταστούν οι πιθανές διαφορές της δραστηριότητας των ενώσεων, σε σχέση με τις διαφορετικές μεθόδους εγχύσεως. Όπως περιγράφηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, δύο μέθοδοι έγχυσης ελέγχθηκαν, από την επιφάνεια και τον πυθμένα της στήλης.

Τα αποτελέσματα από τη μέθοδο εγχύσεως από την επιφάνεια της στήλης έδειξαν ότι το κραμβέλαιο, το ελαϊκό οξύ και το οκτανοϊκό οξύ ήταν σε θέση να μειώσουν τον αφρό σε μεγάλη κλίμακα (Σχήμα 6.4, Σχήμα 6.5 και Σχήμα 6.6). Ωστόσο, τα αποτελέσματα από τη μέθοδο εγχύσεως από τον πυθμένα της στήλης έδειξαν ότι το κραμβέλαιο, το ελαϊκό οξύ και το οκτανοϊκό οξύ ήταν πιο αποτελεσματικά. Ειδικά, το κραμβέλαιο και το οκτανοϊκό οξύ κατάφεραν να καταστείλουν πλήρως το σχηματισμένο αφρό, ακόμα και στη χαμηλότερη συγκέντρωση (Σχήμα 6.4 και Σχήμα 6.6). Πιθανώς οι αντιαφριστικές ουσίες διασπείρονται ευρύτερα όταν προστίθενται απευθείας στο υπόστρωμα, φαινόμενο που οδηγεί σε αύξηση της αποτελεσματικότητας τους.

Η προσθήκη της τριβουτυλοφωσφορικής ένωσης και του Struktol SB 2080 είχαν σχεδόν τα ίδια αποτελέσματα (Σχήμα 6.7). Σε αμφότερες τις εξεταζόμενες μεθόδους, κατάφεραν να καταστείλουν τον αφρό εντελώς. Κατά τη διάρκεια της μεθόδου εγχύσεως από τον πυθμένα της στήλης, ο χρόνος που απαιτείται για την κατάρρευση του αφρού, ήταν μεγαλύτερος σε σχέση με την μέθοδο εγχύσεως από την επιφάνεια της στήλης. Θα πρέπει να τονιστεί ότι κατά τη διάρκεια της έγχυσης από την επιφάνεια της στήλης, οι δύο αυτές ενώσεις παρουσίασαν άμεση ικανότητα καταστολής του αφρού καθώς κατάφεραν να εξαφανίσουν τον αφρό ακαριαία. Τα αποτελέσματα τους δεν παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα Επιπλέον, στις δύο προαναφερθείσες ενώσεις παρατηρήθηκε ότι η αύξηση στη συγκέντρωση της προστιθέμενης ένωσης, οδήγησε σε μείωση του απαιτούμενου χρόνου για την ολική κατάρρευση αφρού.

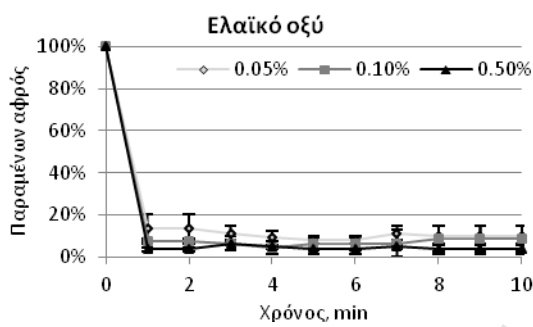


(α)

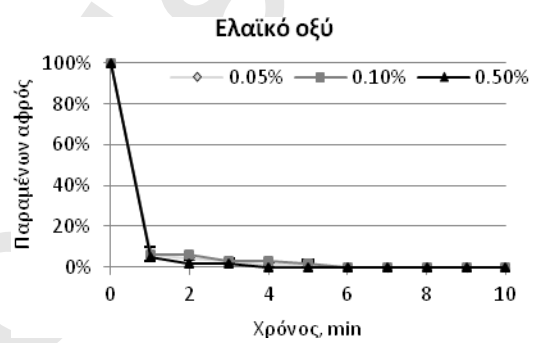


(β)

Σχήμα 6.4. Ικανότητα κραμβελαιίου μείωσης όγκου αφρού, μέσω εγχύσεως του από (α) την επιφάνεια και (β) τον πυθμένα της στήλης

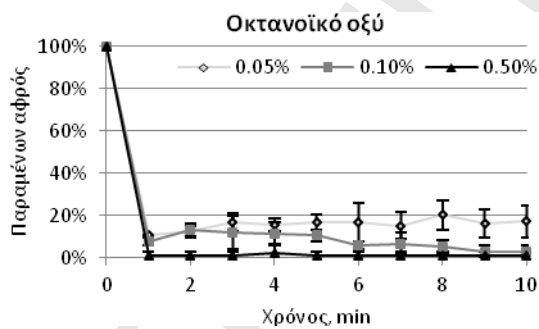


(α)

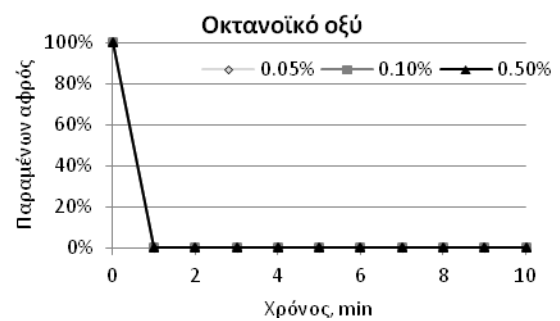


(β)

Σχήμα 6.5. Ικανότητα ελαϊκού οξέος μείωσης όγκου αφρού, μέσω εγχύσεως του από (α) την επιφάνεια και (β) τον πυθμένα της στήλης

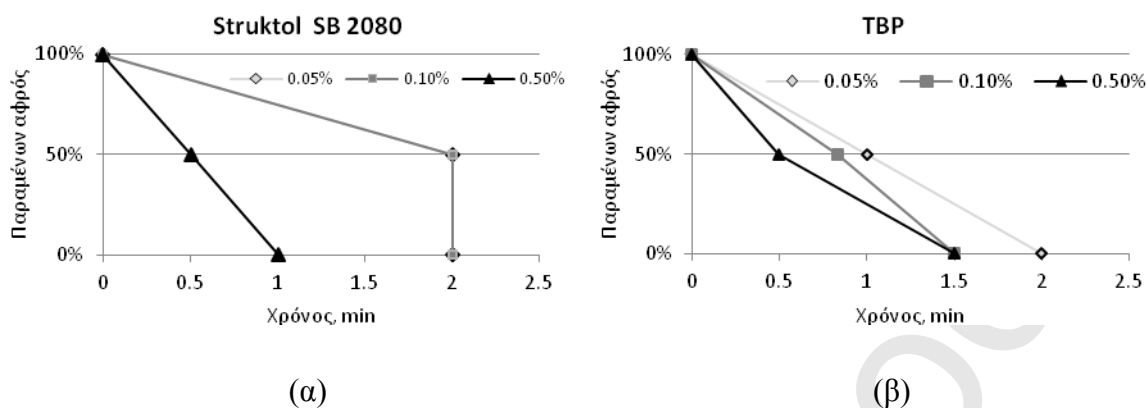


(α)



(β)

Σχήμα 6.6. Ικανότητα οκτανοϊκού οξέος μείωσης όγκου αφρού, μέσω εγχύσεως του από (α) την επιφάνεια και (β) τον πυθμένα της στήλης



Σχήμα 6.7. Ικανότητα (α) Struktol SB 2080 και (β) τριβουτυλοφωσφορικής ένωσης (TBP) μέσω εγχύσεως τους από τον πυθμένα της στήλης

6.2. Αναερόβια χώνευση υγρών κτηνοτροφικών αποβλήτων

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης (CSTR) και η πειραματική περίοδος διήρκησε 146 ημέρες (Σχήμα 6.8). Ο λειτουργικός όγκος των αντιδραστήρων ήταν 1,5 L και ο συνολικός όγκος 2,0 L. Κάθε αντιδραστήρας ήταν εξοπλισμένος με μία συσκευή ανάδευσης για να διατηρείται ομοιογενές το υπόστρωμα και να αποφευχθεί η δημιουργία νεκρών ζωνών. Οι αντιδραστήρες λειτουργούσαν υπό θερμοφίλες συνθήκες και η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 55°C με τη βοήθεια ηλεκτρικών θερμικών καλυμμάτων. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ήταν 15 ημέρες και η συχνότητα τροφοδοσίας ήταν δύο φορές την ημέρα, κάθε 12 ώρες, χρησιμοποιώντας περισταλτικές αντλίες. Η ημερήσια ογκομετρική παροχή ήταν 100 mL. Οι φιάλες στις οποίες τοποθετούνταν η τροφή, ήταν επίσης εξοπλισμένες με μαγνητικούς αναδευτήρες και 30 λεπτά πριν από την τροφοδοσία, οι αναδευτήρες ήταν σε λειτουργία, προκειμένου να διατηρηθεί η πρώτη ύλη ομογενοποιημένη. Η παραγωγή βιοαερίου μετρούνταν καθημερινά με την μέθοδο εκτόπισης του νερού, χρησιμοποιώντας βαθμονομημένους μετρητές βιοαερίου.



Σχημα 6.8. Τοποθέτηση αντιδραστήρων πλήρους ανάμιξης

Τέσσερις αντιδραστήρες χρησιμοποιήθηκαν για τις εξεταζόμενες ουσίες και στον πέμπτο η τροφοδοσία αποτελούνταν μόνο από λύματα βουστασίου, δηλαδή ο αντιδραστήρας διατηρήθηκε ως ‘μάρτυρας’. Το πείραμα χωρίστηκε σε 3 φάσεις. Κατά την πρώτη φάση, οι αντιαφριστικές ενώσεις προστέθηκαν στους αντιδραστήρες σε περιεκτικότητα 0,05% v/v. Κατά την διάρκεια της δεύτερης και της τρίτης φάσης οι δόσεις ήταν 0,1% και 0,5% v/v αντιστοίχως. Κάθε φάση ακολουθούταν από μια περίοδο ανάκτησης, κατά την οποία η τροφοδοσία περιείχε μόνο λύματα βουστασίου. Οι φάσεις I, II και III διήρκησαν τις ημέρες 49-67, 88-102 και 125-139 αντίστοιχα. Η περίοδος ανάκτησης διαρκούσε έως ότου ο όγκος αφρού στον αντιδραστήρα να επανέρθει στην τιμή, που είχε πριν να προστεθεί η αντιαφριστική ένωση στην τροφοδοσία. Οι ουσίες που εξετάστηκαν ήταν: κραμβέλαιο, ελαϊκό οξύ, οκτανοϊκό οξύ, τριβουτυλοφωσφορική ένωση και το εμπορικό προϊόν Struktol SB 2080. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, οι ακόλουθες παράμετροι μετριόντουσαν: pH, πτητικά λιπαρά οξέα, όγκος αφρού στους αντιδραστήρες, παραγωγή βιοαερίου και ποσοστό μεθανίου στο βιοαέριο. Το πειραματικό πλάνο απεικονίζεται στον Πίνακα 6.3.

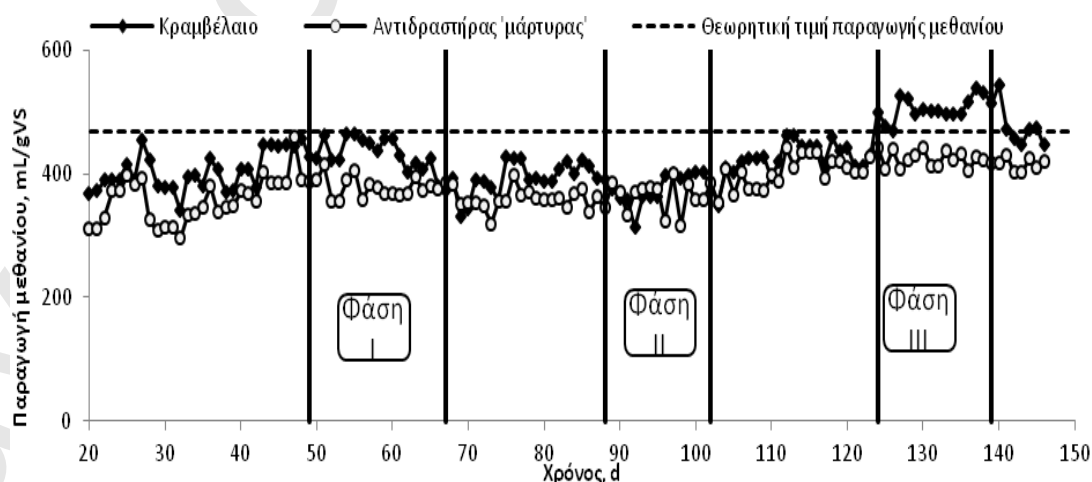
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3 ΠΛΑΝΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΠΕΡΙΟΔΩΝ

Περίοδος εκκίνησης	Φάση I	Περίοδος ανάκτησης	Φάση II	Περίοδος ανάκτησης	Φάση III	Περίοδος ανάκτησης
Χωρίς προσθήκη ουσίας	0,05% v/v ουσίας	Χωρίς προσθήκη ουσίας	0,1% v/v ουσίας	Χωρίς προσθήκη ουσίας	0,5% v/v ουσίας	Χωρίς προσθήκη ουσίας

Κατά την εκκίνηση της πειραματικής διαδικασίας όλοι οι αντιδραστήρες τροφοδοτούνταν με λύματα βοοειδών και ο οργανικός ρυθμός φόρτισης αυξήθηκε βαθμιαία με την προσθήκη γλυκόζης. Στην αρχή οι αντιδραστήρες τροφοδοτούνταν μόνο με λύματα από τα βοοειδή (χωρίς γλυκόζη) και ο οργανικός ρυθμός φόρτισης ήταν 3,18 g VS/L_Rday. Έπειτα, αυξήθηκε σταδιακά σε 5,5 g VS/L_Rday, 6,0 g VS/L_Rday και τέλος 6,5 g VS/L_Rday προκειμένου να μειωθεί η πιθανότητα αναστολής της αναερόβιας χώνευσης. Η περίοδος εκκίνησης του πειράματος δεν απεικονίζεται στα διαγράμματα των επομένων υποκεφαλαίων και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων μετά την 20^η ημέρα λειτουργίας των αντιδραστήρων.

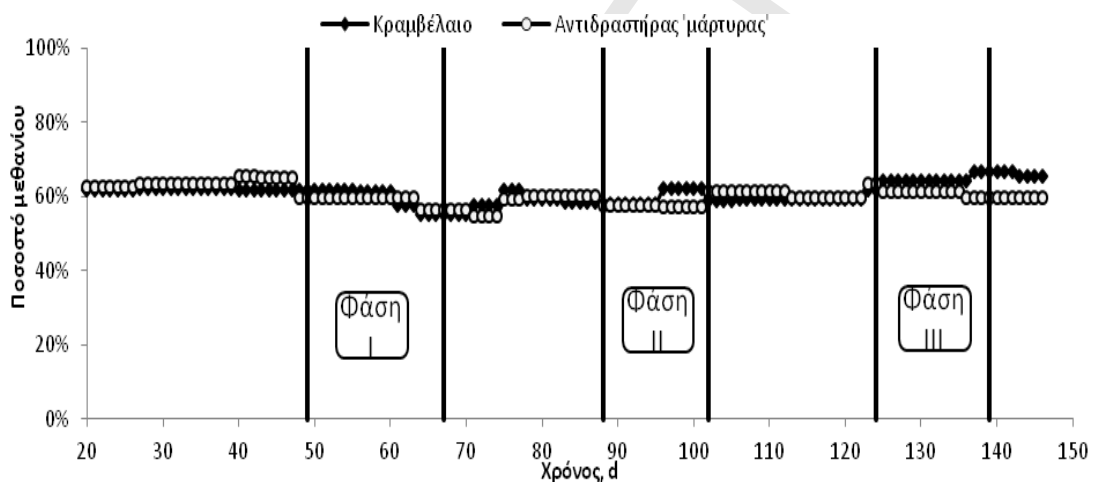
6.2.1. Προσθήκη κραμβελαιού για την καταπολέμηση αφρισμού

Στη φάση I, η προσθήκη του κραμβελαιού στον αντιδραστήρα ενίσχυσε την παραγωγή μεθανίου (433,66 mL CH₄/gVS) και η τιμή του παραγόμενου μεθανίου ήταν υψηλότερη σε σύγκριση με την παραγωγή μεθανίου του αντιδραστήρα που λειτουργούσε ως 'μάρτυρας' (378,27 mL CH₄/gVS) (Σχήμα 6.9). Η θεωρητική τιμή παραγωγής μεθανίου των υγρών αποβλήτων βοοειδών, απεικονίζεται στο Σχήμα 6.9, είναι περίπου 469 mL CH₄/gVS (Moller et al., 2004). Κατά τη διάρκεια της φάσης II, η παραγωγή μεθανίου στον αντιδραστήρα μειώθηκε κατά 60 mL CH₄/gVS περίπου. Παρόλ' αυτά η μέση τιμή της παραγωγής μεθανίου στον αντιδραστήρα όπου προστέθηκε το κραμβέλαιο ήταν ακόμη υψηλότερη από την παραγωγή μεθανίου του αντιδραστήρα 'μάρτυρα'. Κατά τη διάρκεια της φάσης III, η αύξηση στη συγκέντρωση του κραμβελαιού συνέβαλε στην αύξηση της παραγωγής μεθανίου (505,99 mL CH₄/gVS), σε σύγκριση με τις προηγούμενες εφαρμογές.



Σχήμα 6.9. Παραγωγή μεθανίου σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα του κραμβελαιού

Στη φάση I, η προσθήκη του κραμβελαίου στον αντιδραστήρα κράτησε τη μέση τιμή του ποσοστού του μεθανίου στο βιοαερίου σε επιθυμητά επίπεδα ($60,17 \pm 2,94\%$ CH₄). Στο τέλος της περιόδου η τιμή ήταν υψηλότερη σε σύγκριση με τον αντιδραστήρα που λειτουργούσε ως 'μάρτυρας' (Σχήμα 6.10). Κατά τη διάρκεια της φάσης II, η συγκέντρωση του μεθανίου στον αντιδραστήρα μειώθηκε ($59,65 \pm 2,19\%$ CH₄). Εντούτοις δεν είχε μεγάλη διαφορά σε σχέση με την προηγούμενη περίοδο. Κατά τη διάρκεια της φάσης III, η αύξηση στη συγκέντρωση του κραμβελαίου συνέβαλε στην αύξηση της περιεκτικότητας του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο ($64,70 \pm 1,10\%$ CH₄), σε σύγκριση με τις προηγούμενες εφαρμογές.

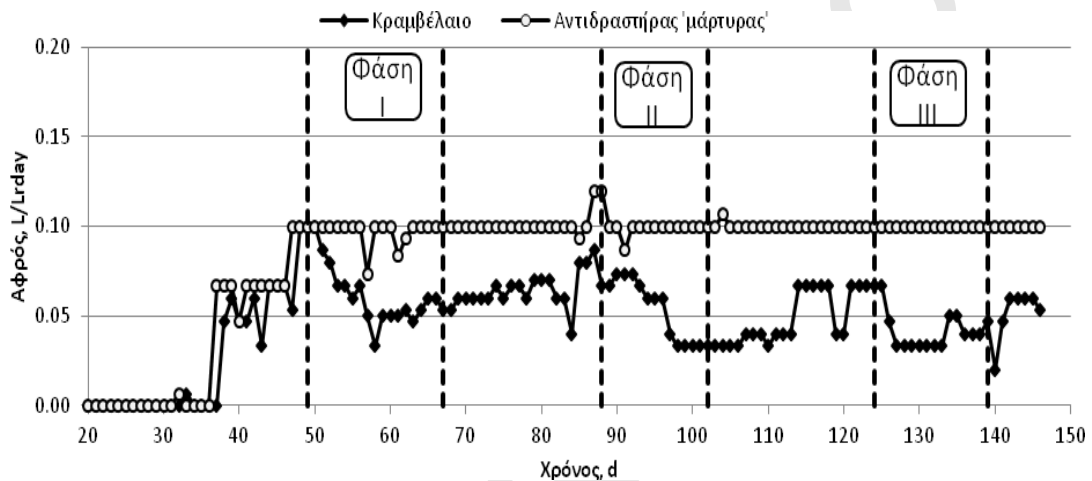


Σχήμα 6.10. Ποσοστό μεθανίου σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα του κραμβελαίου

Το Σχήμα 6.11 απεικονίζει τον όγκο του αφρού που δημιουργούνται στον αντιδραστήρα, διαιρούμενος με τον λειτουργικό όγκο του αντιδραστήρα, σε κάθε φάση. Παρατηρείται ότι το κραμβέλαιο κατάφερε να καταστείλει τον αφρό κατά 22,60%, 36,20% και 43,33% στο τέλος της φάσης I, II και III, αντιστοίχως. Κατά συνέπεια, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η αντιαφριστική αποδοτικότητα του κραμβελαίου αυξάνεται, καθώς η συγκέντρωση του στον αντιδραστήρα αυξάνεται.

Μετά από κάθε φάση του πειράματος ακολούθησε μια περίοδος ανάκαμψης, κατά την οποία δεν προστίθεντο αντιαφριστικές ενώσεις στους αντιδραστήρες. Ο σκοπός αυτής της περιόδου ανάκτησης ήταν να καταγράψει ο χρόνος που απαιτείται προκειμένου ο αφρός να επανέλθει στο ίδιο όγκο, δηλαδή όπως ήταν στην αρχή κάθε φάσης (δηλαδή ακριβώς πριν από την προσθήκη των αντιαφριστικών ενώσεων). Από αυτή την περίοδο ανάκτησης μπορεί να αξιολογηθεί αν είναι

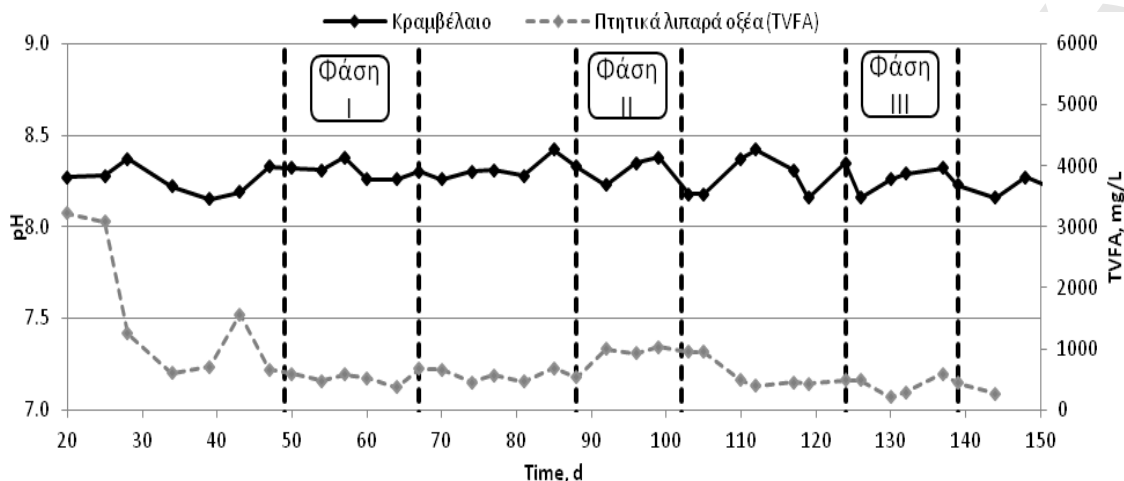
βραχυπρόθεσμη ή μακροπρόθεσμη η επίδραση των αντιαφριστικών ενώσεων. Για το κραμβέλαιο, μετά τη φάση I και II, η περίοδος αποκατάστασης του αντιδραστήρα ήταν 12 ημέρες. Αυτό υποδεικνύει ότι το κραμβέλαιο στις δύο αρχικές εξεταζόμενες συγκεντρώσεις (0,05% και 0,1% v/v) είχε χρονικά την ίδια επίδραση. Μετά το τέλος της φάσης III, ο αντιδραστήρας λειτούργησε για 7 ημέρες και δεν κατάφερε να επανέλθει στα αρχικά επίπεδα του αφρού.



Σχήμα 6.11. Σχηματισμός αφρού σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα του κραμβελαίου

Το Σχήμα 6.12 παρουσιάζει τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις για pH και πτητικά λιπαρά οξέα. Οι τιμές pH διατηρήθηκαν σε σταθερά επίπεδα και μεταξύ των τιμών 8,16-8,42, το οποίο εύρος είναι εντός της βέλτιστης κλίμακας για μεθανογένεση, η οποία είναι 5,5-8,5 (Angelidaki et al., 2011).

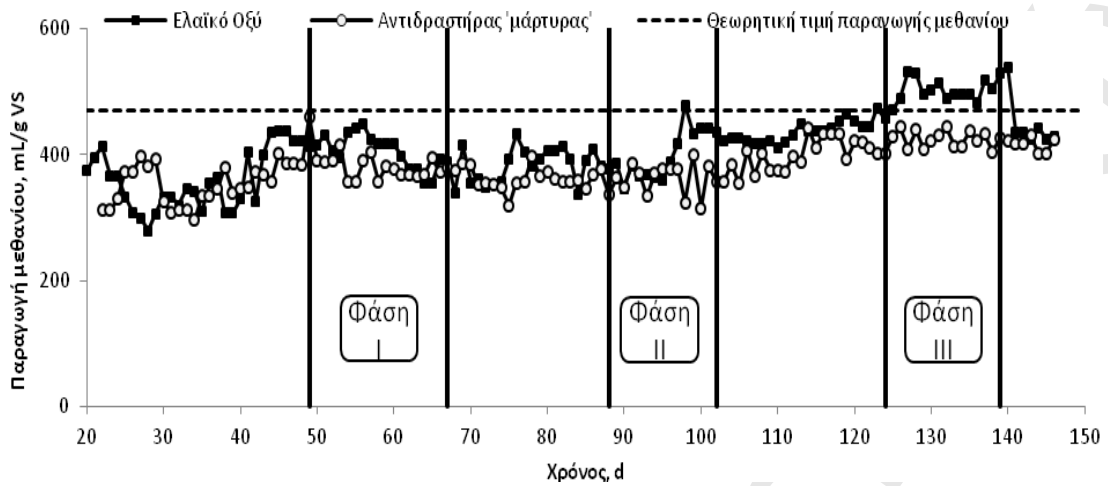
Ο προσδιορισμός των πτητικών λιπαρών οξέων (VFA) έδειξε ότι η συνολική συγκέντρωσή τους ήταν σε χαμηλά επίπεδα, κάτι που υποδεικνύει την σταθερότητα της αναερόβιας διαδικασίας κατά τη διάρκεια ολόκληρης της πειραματικής περιόδου. Είναι γνωστό ότι μία ενδεχόμενη αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων στον αντιδραστήρα, είναι στοιχείο που δείχνει ανισορροπία στην διαδικασία (Boe et al., 2007).



Σχήμα 6.12. pH και Πτητικά λιπαρά οξέα (VFA) σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα του κραμβελαίου

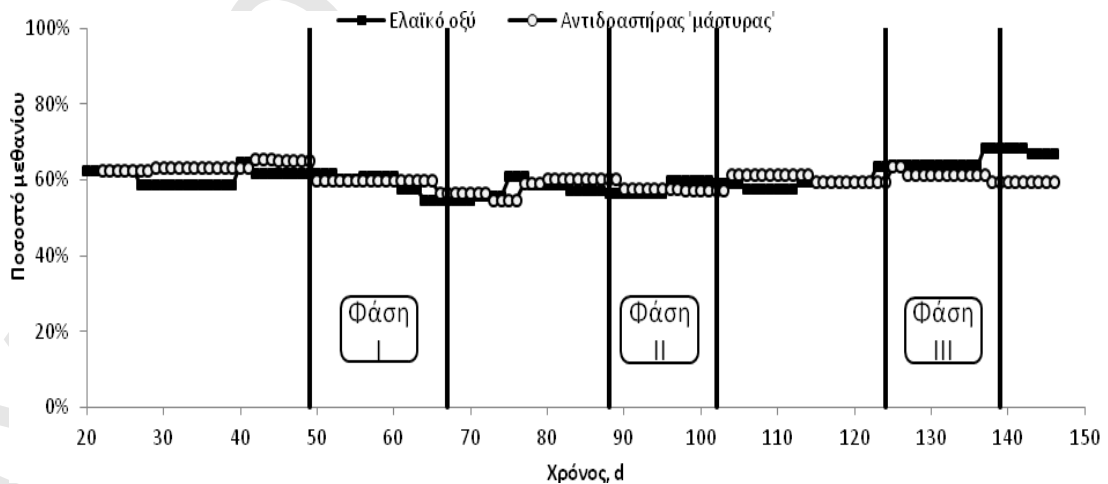
6.2.2. Προσθήκη ελαιϊκού οξέος για την καταπολέμηση αφρισμού

Το Σχήμα 6.13 παρουσιάζει την παραγωγή μεθανίου του αντιδραστήρα, στον οποίο εξετάστηκε η προσθήκη του ελαιϊκού οξέος, σε σύγκριση με την παραγωγή μεθανίου του αντιδραστήρα ‘μάρτυρα’. Στη φάση I, η μέση τιμή της παραγωγής μεθανίου ήταν 406,29 mL CH₄/gVS. Αντίστοιχα, η παραγωγή μεθανίου στον αντιδραστήρα ‘μάρτυρα’, ήταν χαμηλότερη (378,27 mL CH₄/gVS). Κατά τη διάρκεια της φάσης II, η παραγωγή μεθανίου μειώθηκε κατά περίπου 10 mL CH₄/gVS. Ωστόσο, η παραγωγή μεθανίου σε αυτή την περίοδο, παρέμεινε υψηλότερη σε σχέση με την απόδοση του αντιδραστήρα ‘μάρτυρα’. Παρομοίως με την προηγούμενη συγκέντρωση, στη φάση III, η αύξηση της δόσης του ελαιϊκού οξέος οδήγησε σε υψηλότερη απόδοση μεθανίου (502,66 mL CH₄/gVS).



Σχήμα 6.13. Παραγωγή μεθανίου σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα του ελαϊκού οξέος

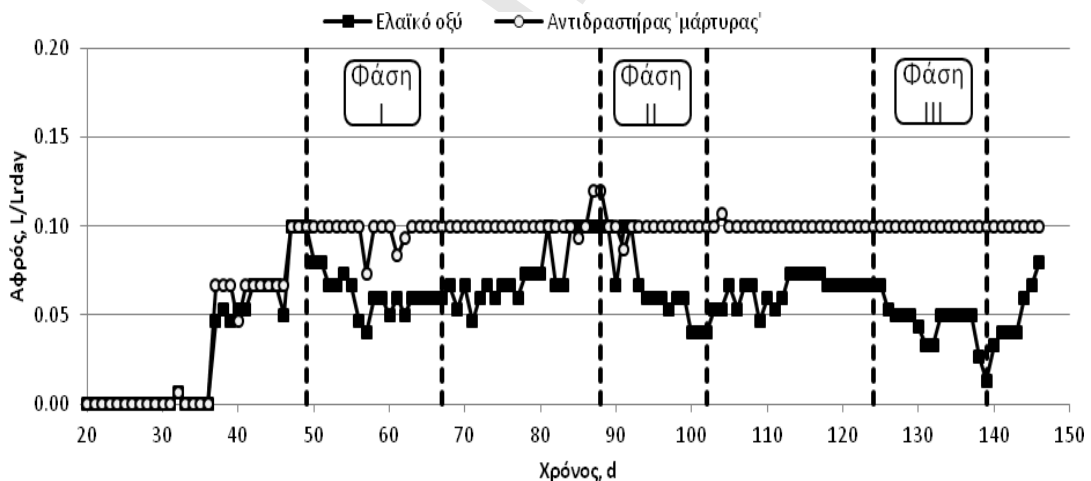
Στη φάση I, όπου εξετάστηκε η προσθήκη του ελαϊκού οξέος στην αρχική συγκέντρωση, η μέση τιμή του ποσοστού του μεθανίου στο βιοαερίου ήταν της τάξης του $59,35 \pm 2,57\%$. Στο τέλος της περιόδου η μέση τιμή του ήταν υψηλότερη σε σύγκριση με τον αντιδραστήρα που λειτουργούσε 'μάρτυρας' (Σχήμα 6.14). Κατά τη διάρκεια της φάσης II, η συγκέντρωση του μεθανίου στον αντιδραστήρα μειώθηκε ($57,18 \pm 1,76\% \text{ CH}_4$). Η τιμή διατηρήθηκε σχεδόν σταθερή σε σύγκριση με την προηγούμενη περίοδο. Κατά τη διάρκεια της φάσης III, η αύξηση της συγκέντρωσης συνέβαλε στην αύξηση της περιεκτικότητας του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο ($64,80 \pm 1,92\% \text{ CH}_4$), σε σχέση με τις προηγούμενες εξεταζόμενες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 6.14. Ποσοστό μεθανίου σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα του ελαϊκού οξέος

Ο όγκος του αφρού, που σχηματιζόταν στον αντιδραστήρα, διαιρούμενος με τον λειτουργικό όγκο του αντιδραστήρα, μετριόταν κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου (Σχήμα 6.15). Μετά την προσθήκη του ελαϊκού οξέος, η μείωση στο ύψος του αφρού ήταν 21,29%, 36,97% και 37,50% κατά τη φάση I, II και III, αντιστοίχως. Από τα αποτελέσματα, παρατηρείται ότι η αποτελεσματικότητα καταστολής του αφρού ελαϊκού οξέος αυξήθηκε, στην πρώτη αύξηση της συγκέντρωσης του από 0,05% σε 0,1% v/v. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της φάσης III, η αύξηση στην συγκέντρωση δεν βελτίωσε την απόδοση του ελαϊκού οξέος και η μείωση στο ύψος του αφρού ήταν σχεδόν σταθερή.

Για τη εξέταση του ελαϊκού οξέος, μετά τη φάση I, II και III ο αντιδραστήρας επανήλθε στα αρχικά επίπεδα αφρού μετά από 12, 12 και 7 ημέρες, αντιστοίχως. Το ελαϊκό οξύ στις δύο αρχικές συγκεντρώσεις (0,05% και 0,1% v/v), είχε την ίδια περίοδο ανάκτησης. Μολονότι, η μείωση στον αφρό ήταν ελαφρώς καλύτερη στη μεγαλύτερη συγκέντρωση του ελαϊκού οξέος (0,5% v/v), ο αντιδραστήρας επέστρεψε στο αρχικό όγκο αφρού 7 ημέρες μετά την διακοπή της προσθήκης αντιαφριστικής ουσίας.

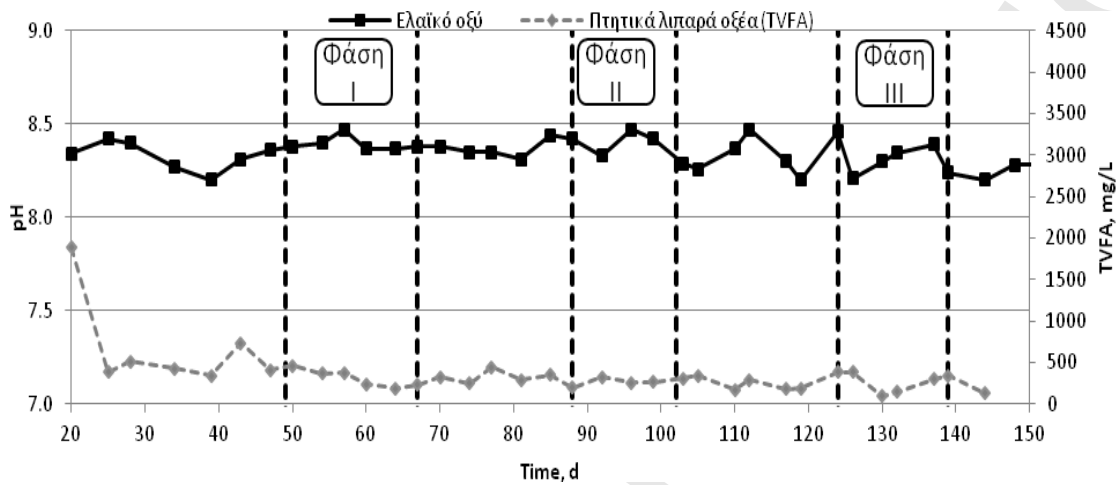


Σχήμα 6.15. Σχηματισμός αφρού σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα του ελαϊκού οξέος

Το Σχήμα 6.16 απεικονίζει τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις για pH και πτητικά λιπαρά οξέα. Οι τιμές pH διατηρήθηκαν σε σταθερά επίπεδα και μεταξύ των τιμών 8,20-8,47. Αυτό το εύρος είναι εντός της βέλτιστης τιμές για μεθανογένεση, η οποία είναι 5,5-8,5 (Angelidaki et al., 2011).

Ο προσδιορισμός των πτητικών λιπαρών οξέων (VFA) έδειξε ότι η συνολική συγκέντρωσή τους ήταν σε χαμηλά επίπεδα και στις 3 φάσεις του πειράματος. Τα

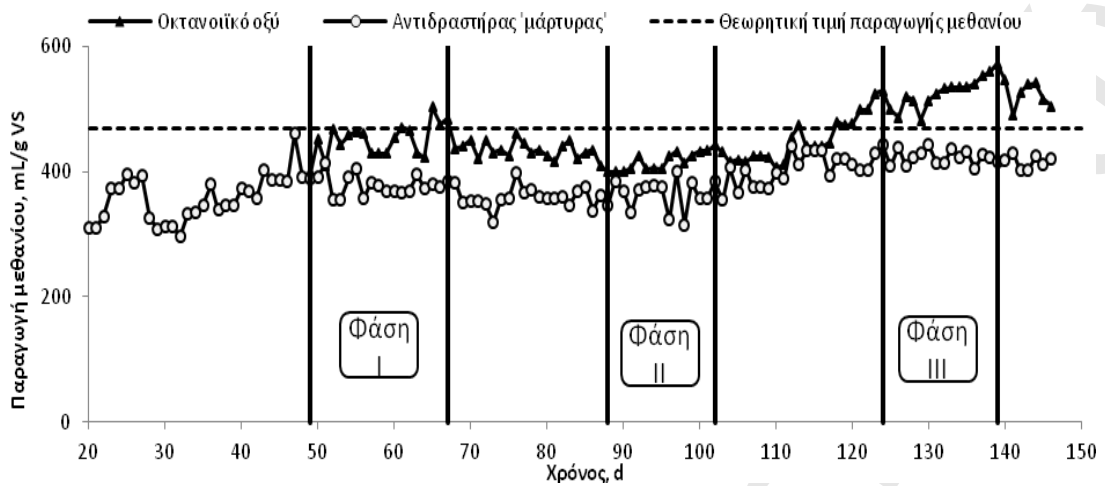
αποτελέσματα αποδεικνύουν την σταθερότητα της αναερόβιας διαδικασίας καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.



Σχήμα 6.16. pH και Πηκτικά λιπαρά οξέα (VFA) σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα του ελαϊκού οξέος

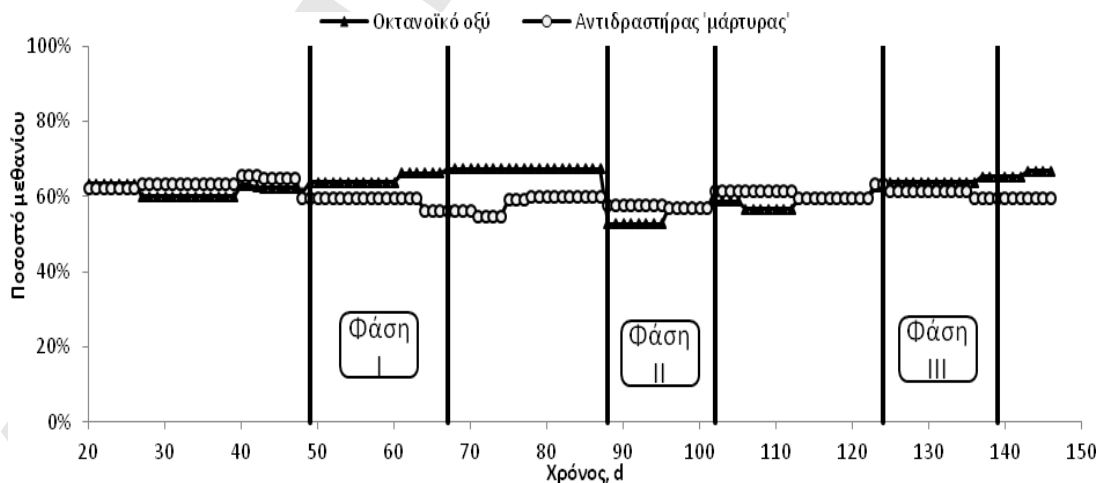
6.2.3. Προσθήκη οκτανοϊκού οξέος για την καταπολέμηση αφρισμού

Το Σχήμα 6.17 απεικονίζει την παραγωγή μεθανίου στον αντιδραστήρα όπου εξετάστηκε η προσθήκη του οκτανοϊκού οξέος. Κατά τη διάρκεια της χαμηλότερης δοσολογίας (0,05% v/v), η παραγωγή μεθανίου (447,92 mL CH₄/gVS) ήταν υψηλότερη σε σύγκριση με την παραγωγή μεθανίου στον αντιδραστήρα 'μάρτυρα' (378,27 mL CH₄/gVS). Κατά τη διάρκεια της φάσης II, η μέση τιμή της παραγωγής μεθανίου μειώθηκε κατά 30 mL/gVS. Ωστόσο, η μέση τιμή της παραγωγής, ήταν κατά περίπου 50 mL/gVS υψηλότερη από ότι η παραγωγή μεθανίου του αντιδραστήρα 'μάρτυρα'. Στη φάση III, η αύξηση της δοσολογίας του οκτανοϊκού οξέος ώθησε τη παραγωγή μεθανίου προς τα πάνω, σε σύγκριση με τις άλλες αντιαφριστικές ενώσεις (526.34 mL CH₄/gVS).



Σχήμα 6.17. Παραγωγή μεθανίου σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα του οκτανοϊκού οξέος

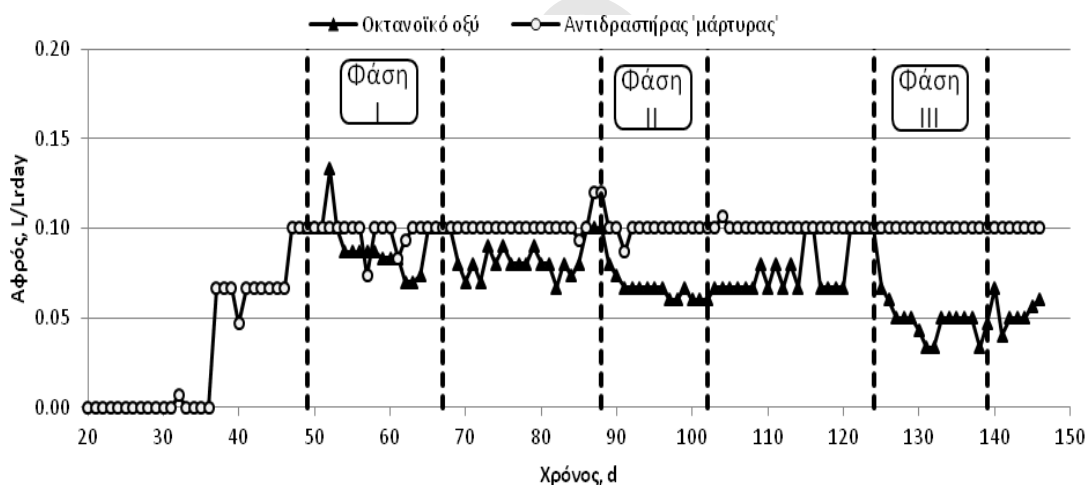
Στη φάση I, όπου εξετάστηκε η εφαρμογή του οκτανοϊκού οξέος στην πρώτη συγκέντρωση, η μέση τιμή του ποσοστού του μεθανίου στο βιοαερίου ήταν η υψηλότερη σε σχέση με τους υπόλοιπους αντιδραστήρες ($64,07 \pm 0,01\% \text{ CH}_4$) (Σχήμα 6.18). Κατά τη διάρκεια της φάσης II, η συγκέντρωση του μεθανίου στον αντιδραστήρα μειώθηκε σε σημαντικό βαθμό ($54,74 \pm 2,35\% \text{ CH}_4$). Κατά τη διάρκεια της φάσης III, η αύξηση στη συγκέντρωση της αντιαφριστικής ουσίας συνέβαλε στην αύξηση της περιεκτικότητας του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο ($64,15 \pm 174\% \text{ CH}_4$), σε σχέση με την προηγούμενη συγκέντρωση.



Σχήμα 6.18. Ποσοστό μεθανίου σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα του οκτανοϊκού οξέος

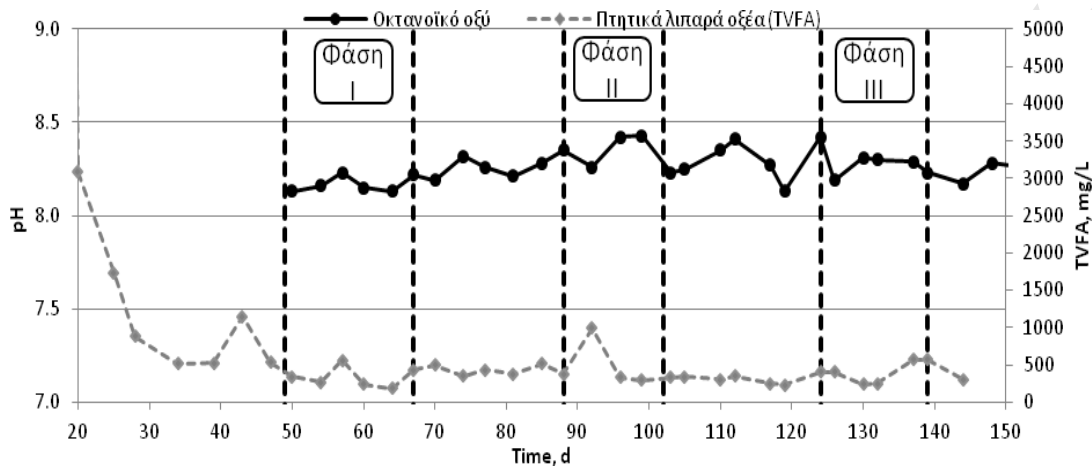
Το Σχήμα 6.19 απεικονίζει τον όγκο του αφρού που παρουσιάζονταν στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η εφαρμογή του οκτανοϊκού οξέος πέτυχε την μείωση του αφρού κατά 9,56%, 29,14% και 48,94% στο τέλος της φάσης I, II και III, αντιστοίχως. Ως αποτέλεσμα, η αποτελεσματικότητα του οκτανοϊκού οξέος ως αντιαφριστική ουσία έδειξε αξιοσημείωτη αύξηση, καθώς η συγκέντρωση του στον αντιδραστήρα αυξανόταν.

Σχετικά με την περίοδο ανάκτησης, μετά την φάση I και II, ο αντιδραστήρας χρειάστηκε 3 και 12 ημέρες για να επανέλθει, αντίστοιχα. Θα πρέπει να τονιστεί ότι το οκτανοϊκό οξύ αύξησε την χρονική επίδραση στον αντιδραστήρα, καθώς η συγκέντρωση του στον αντιδραστήρα αυξανόταν. Παρομοίως με τις προαναφερθείσες ουσίες (κραμβέλαιο και ολεϊκό οξύ), ο αντιδραστήρας δεν επέστρεψε στον αρχικό όγκο αφρού εντός 7 ημερών μετά την διακοπή της προσθήκης του οκτανοϊκού οξέος.



Σχήμα 6.19. Σχηματισμός αφρού σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα του οκτανοϊκού οξέος

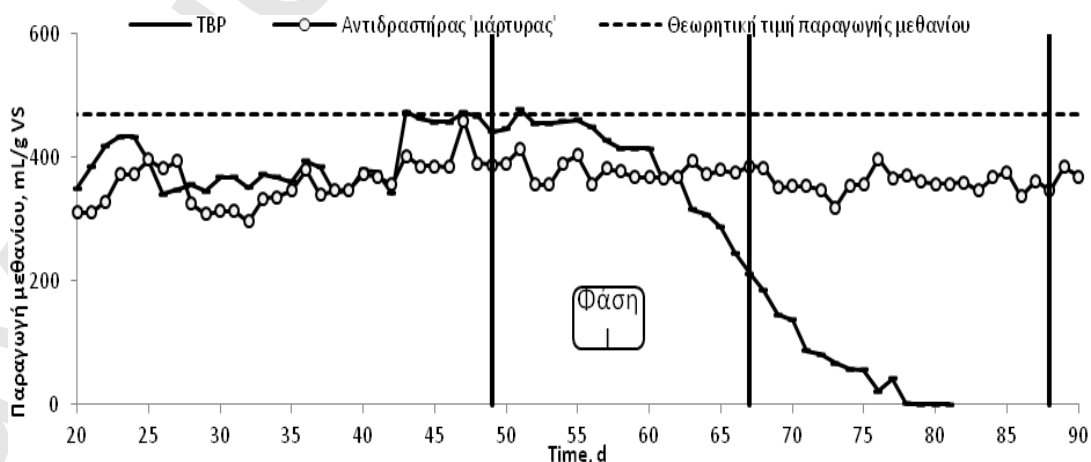
Στο Σχήμα 6.20 απεικονίζονται τα αποτελέσματα από τις μέτρησι ρΗ και πτητικών λιπαρών οξέων (VFA). Παρατηρείται ότι οι τιμές ρΗ διατηρήθηκαν σχεδόν σταθερές και μεταξύ των τιμών 8,13-8,43. Όπως και στις προηγούμενες ουσίες, κατά τη διάρκεια των τριών φάσεων, οι τιμές του ρΗ ήταν στο βέλτιστο εύρος για την μεθανογένεση. Ο προσδιορισμός των πτητικών λιπαρών οξέων έδειξε ότι η συνολική συγκέντρωσή τους ήταν χαμηλή μετά την περίοδο εκκίνησης, δηλαδή μετά από 20 ημέρες. Αυτό δείχνει σταθερότητα της διαδικασίας κατά τη διάρκεια ολόκληρης της πειραματικής περιόδου.



Σχήμα 6.20. pH και Πτητικά λιπαρά οξέα (VFA) σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα του οκτανοϊκού οξέος

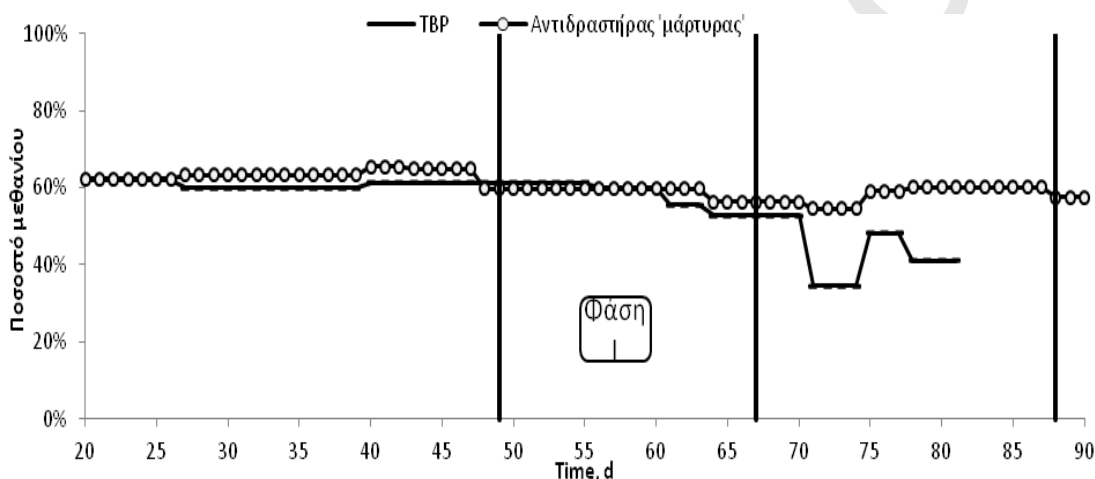
6.2.4. Προσθήκη τριβουτυλοφωσφορικής ένωσης (TBP) για την καταπολέμηση αφρισμού

Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες εξεταζόμενες ουσίες, η τριβουτυλοφωσφορική ένωση (TBP) εφαρμόστηκε μόνο στη χαμηλότερη δοσολογία, 0,05% v/v. Η τριβουτυλοφωσφορική ένωση είχε δυσμενείς επιπτώσεις και προκάλεσε αναστολή της αναερόβιας αποικοδόμησης. Όσον αφορά στην παραγωγή μεθανίου, είναι ξεκάθαρη η σημαντική μείωση που παρουσιάστηκε αφού προστέθηκε η συγκεκριμένη ουσία (Σχήμα 6.18). Στην φάση I, η προσθήκη της τριβουτυλοφωσφορικής ένωσης στον αντιδραστήρα μείωσε την παραγωγή μεθανίου. Στο τέλος αυτής της περιόδου, η παραγωγή του μεθανίου (245,53 mL CH₄/gVS) ήταν χαμηλότερη σε σύγκριση με την παραγωγή μεθανίου στον αντιδραστήρα ‘μάρτυρα’ (374,77 mL CH₄/gVS).



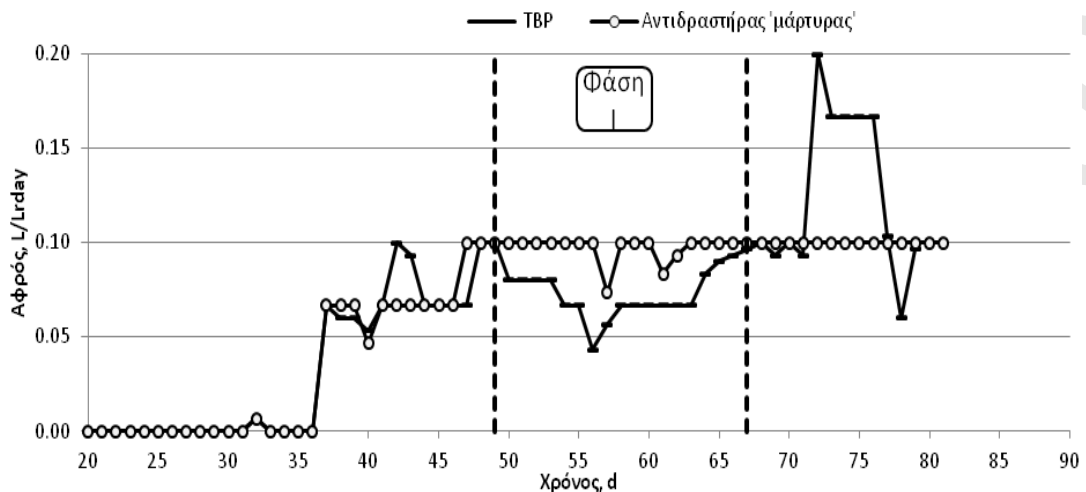
Σχήμα 6.21. Παραγωγή μεθανίου σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα της τριβουτυλοφωσφορικής ένωσης (TBP)

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η τριβουτυλοφωσφορική ένωση (TBP) εφαρμόστηκε μόνο στη χαμηλότερη συγκέντρωση, 0,05% v/v. Η αντιαφριστική ένωση είχε αρνητική επίπτωση στο ποσοστό του παραγόμενου μεθανίου και παρατηρήθηκε σημαντική μείωση μετά την προσθήκη της. Η μέση τιμή στην φάση I ήταν η χαμηλότερη, σε σχέση με τις υπόλοιπες εξεταζόμενες ουσίες στην ίδια συγκέντρωση αλλά και σε σύγκριση με τον αντιδραστήρα ‘μάρτυρα’ ($59,15 \pm 4,01\%$ CH₄).



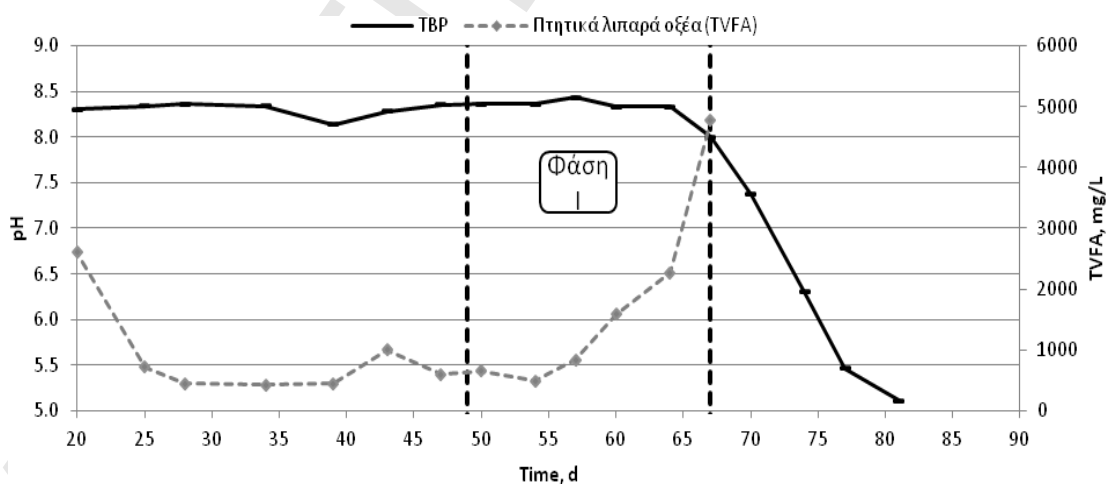
Σχήμα 6.22. Ποσοστό μεθανίου σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα της τριβουτυλοφωσφορικής ένωσης (TBP)

Το Σχήμα 6.23 απεικονίζει τον όγκο του αφρού που δημιουργήθηκε στον αντιδραστήρα στην φάση I. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι η τριβουτυλοφωσφορική ένωση κατάφερε να μειώσει το ποσοστό του σχηματιζόμενου αφρού κατά 12,50%. Κατά συνέπεια, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η αποδοτικότητα της ουσίας ήταν η χαμηλότερη σε σχέση τις άλλες εξεταζόμενες ουσίες. Παρά ταύτα, στις φυσικοχημικές δοκιμασίες (πειράματα αερισμού) παρουσίασε την υψηλότερη απόδοση. Όπως, αναφέρθηκε ανωτέρω, η τριβουτυλοφωσφορική ένωση ανέστειλε τη αναερόβια αποικοδόμηση λόγω τοξικότητας. Ο αντιδραστήρας δεν κατάφερε να επανέλθει σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας και λόγω αυτού του γεγονότος δεν ερευνήθηκε περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης.



Σχήμα 6.23. Σχηματισμός αφρού σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα της τριβουτυλοφωσφορικής ένωσης (TBP)

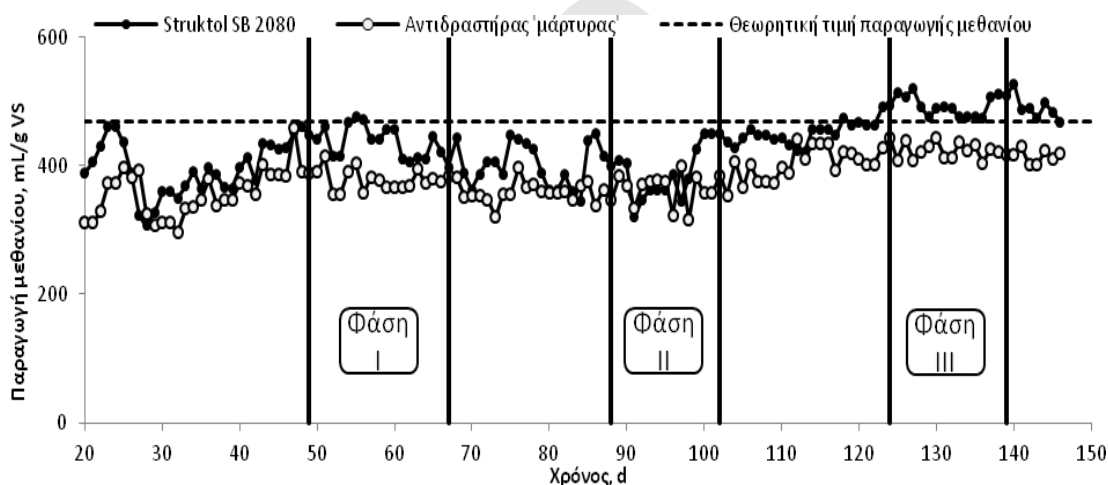
Το Σχήμα 6.24 παρουσιάζει τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις pH και πτητικών λιπαρών οξέων (VFA). Στην φάση I, οι τιμές του pH ήταν μεταξύ 8,0-8,36 δηλαδή εντός της βέλτιστης κλίμακας για μεθανογένεση. Ωστόσο, μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι τιμές pH μειώθηκαν δραματικά μετά το τέλος της φάσης I. Επιπλέον, φαίνεται ότι υπάρχει συσσώρευση των πτητικών λιπαρών οξέων στον αντιδραστήρα μετά την προσθήκη της χημικής ουσίας. Η συνολική συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων υπολογίστηκε σε 4767 mg/L, κατά τέλος της φάσης I. Στοιχείο που υποδηλώνει ανισορροπία της αναερόβιας διαδικασίας.



Σχήμα 6.24. pH και Πτητικά λιπαρά οξέα (VFA) σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα της τριβουτυλοφωσφορικής ένωσης (TBP)

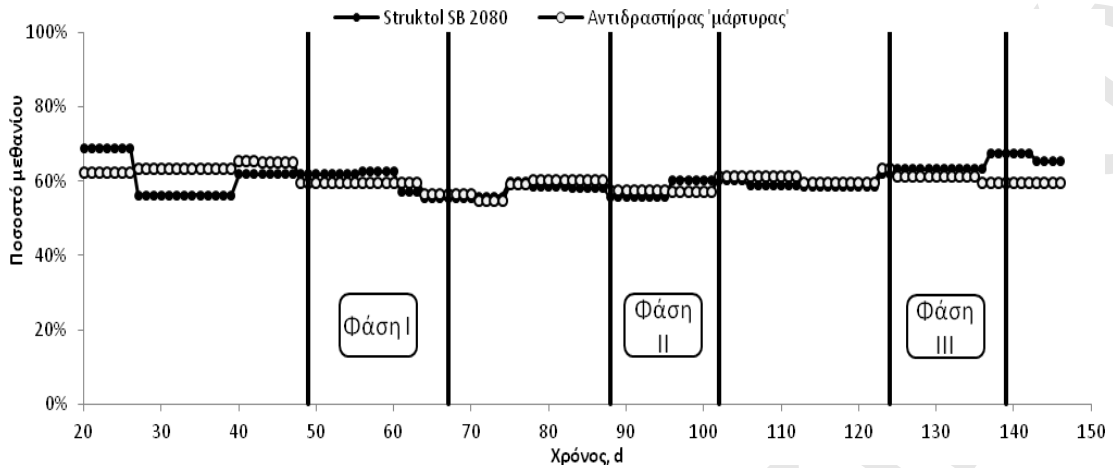
6.2.5. Προσθήκη εμπορικής ουσίας (Struktol SB 2080) για την καταπολέμηση αφρισμού

Τα αποτελέσματα από την εξέταση της εμπορικής ουσίας Struktol SB 2080 παρουσιάζονται στις ακόλουθες παραγράφους. Στη χαμηλότερη συγκέντρωση, το Struktol SB 2080 οδήγησε σε μεγαλύτερη παραγωγή μεθανίου (438,87 mL CH₄/gVS) σε σύγκριση με την παραγωγή μεθανίου στον αντιδραστήρα ‘μάρτυρα’ (378,27 mL CH₄/gVS) (Σχήμα 6.25). Κατά τη διάρκεια της φάσης II, η παραγωγή του μεθανίου στον εξεταζόμενο αντιδραστήρα και η παραγωγή μεθανίου στον αντιδραστήρα ‘μάρτυρα’, είχαν παρόμοιες τιμές, αλλά τις τελευταίες ημέρες αυτής της περιόδου, ο αντιδραστήρας που περιείχε Struktol SB 2080 παρουσίασε υψηλότερες τιμές παραγωγής μεθανίου. Κατά την τρίτη φάση, η αύξηση στην δοσολογία της εμπορικής ουσίας συνέβαλε σε υψηλότερη παραγωγή μεθανίου (494,10 mL CH₄/gVS), σε σύγκριση με τις προηγούμενες συγκεντρώσεις.



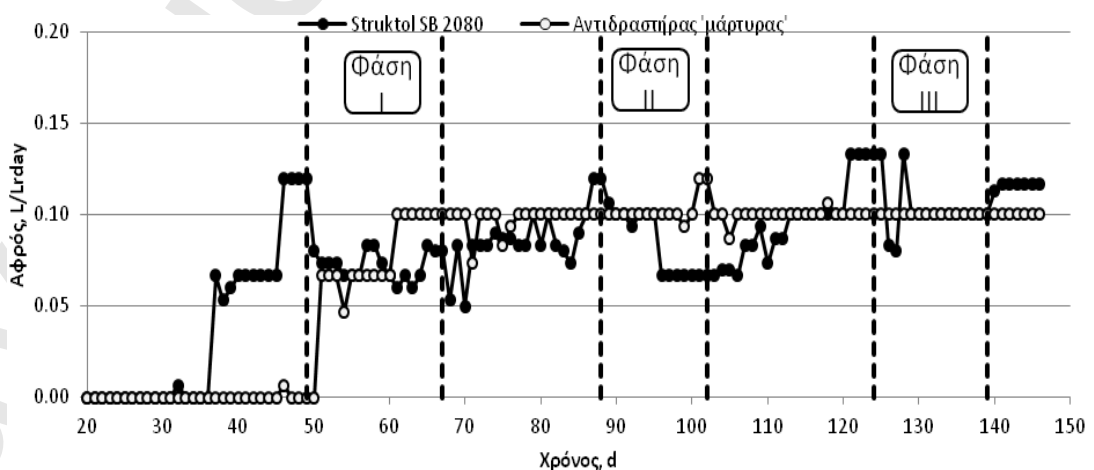
Σχήμα 6.25. Παραγωγή μεθανίου σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα της εμπορικής ουσίας Struktol SB 2080

Στη φάση I, η προσθήκη της εμπορικής ουσίας στον αντιδραστήρα κράτησε τη μέση τιμή του ποσοστού του μεθανίου στο βιοαέριου σε επιθυμητά επίπεδα ($60,10 \pm 3,34\%$ CH₄), αν και στο τέλος της περιόδου η τιμή του ήταν χαμηλότερη σε σύγκριση με τον αντιδραστήρα που λειτουργούσε έως ‘μάρτυρας’ (Σχήμα 6.26). Κατά τη διάρκεια της φάσης II, η συγκέντρωση του μεθανίου στον αντιδραστήρα μειώθηκε ($57,83 \pm 2,29\%$ CH₄). Κατά τη διάρκεια της φάσης III, η αύξηση στη συγκέντρωση του Struktol SB 2080 συνέβαλε θετικά στην αύξηση της περιεκτικότητας του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο ($64,03 \pm 0,62\%$ CH₄), σε σύγκριση με τις προηγούμενες εφαρμογές.



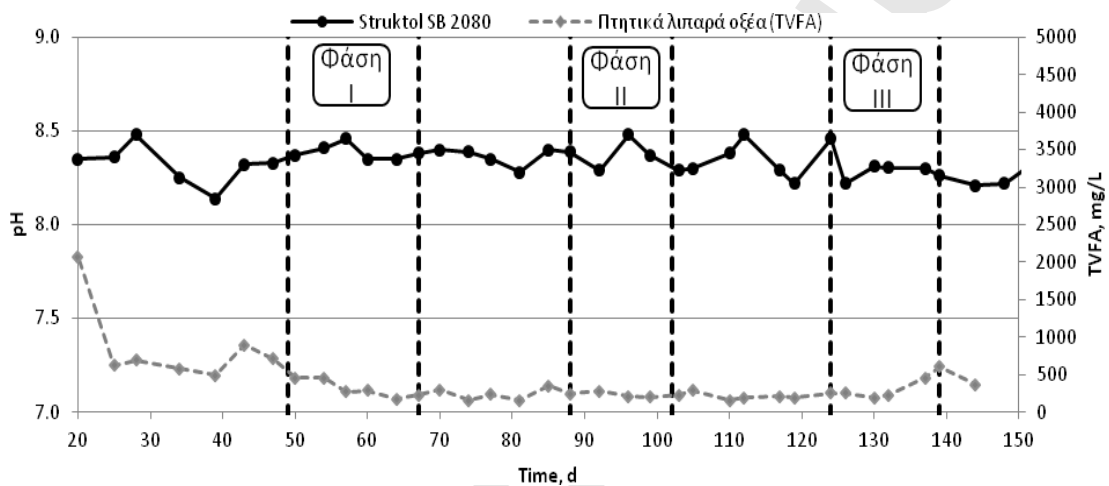
Σχήμα 6.26. Ποσοστό μεθανίου σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα της εμπορικής ουσίας Struktol SB 2080

Ο όγκος του αφρού, που δημιουργήθηκε στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια των τριών φάσεων, απεικονίζεται στο Σχήμα 6.27. Φαίνεται ότι το Struktol SB 2080 κατάφερε να μειώσει την δημιουργία αφρού κατά 20,48%, 24,45% και 25,18% στο τέλος της φάσης I, II και III, αντιστοίχως. Η αποδοτικότητα της αντιαφριστικής ουσίας Struktol SB 2080 ήταν σχεδόν σταθερή, ειδικά όταν η συγκέντρωση της εμπορικής ουσίας ήταν μεταξύ 0,1 και 0,5% v/v. Για το Struktol SB 2080, μετά τη φάση I και II, η περίοδος ανάκτησης του αντιδραστήρα ήταν 8 και 10 ημέρες, αντίστοιχα. Από αυτά τα αποτελέσματα, συμπεραίνεται ότι το Struktol SB 2080, έχει πιο μακροπρόθεσμη διάρκεια, καθώς η συγκέντρωση του στον αντιδραστήρα αυξάνεται. Όσον αφορά στην τρίτη συγκέντρωση, 7 ημέρες μετά την παύση της προσθήκης της αντιαφριστικής ουσίας, ο αντιδραστήρας δεν είχε επανέλθει στα ίδια επίπεδα αφρού.



Σχήμα 6.27. Σχηματισμός αφρού σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα της εμπορικής ουσίας Struktol SB 2080

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις pH και πτητικών λιπαρών οξέων (VFA) παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.28. Κατά τη διάρκεια των τριών φάσεων του πειράματος, οι τιμές pH παρέμειναν μεταξύ των τιμών 8,22-8,48. Οι τιμές αυτές βρίσκονται μέσα στην βέλτιστη κλίμακα για την μεθανογένεση. Ο προσδιορισμός των πτητικών λιπαρών οξέων έδειξε ότι η συνολική συγκέντρωσή τους δεν ήταν σε υψηλά επίπεδα και ότι η αναερόβια διαδικασία ήταν σταθερή κατά τη διάρκεια του πειράματος.



Σχήμα 6.28. pH και Πτητικά λιπαρά οξέα (VFA) σε αντιδραστήρα CSTR, όπου εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα της εμπορικής ουσίας Struktol SB 2080

6.2.6. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αναερόβιας επεξεργασίας

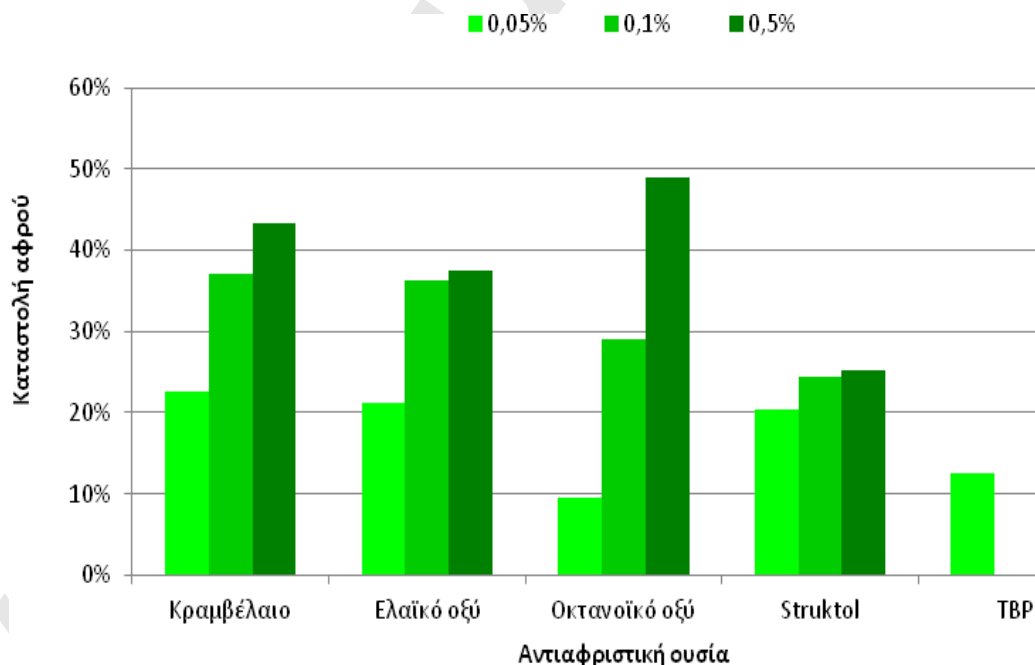
Η ανάλυση των δεδομένων σχετικά με την αποτελεσματικότητα των αντιαφριστικών ενώσεων, παρουσίασε χρήσιμες πληροφορίες για την αποδοτικότητα τους. Κατά την πρώτη φάση, η προσθήκη όλων των ουσιών εκτός από την τριβουτυλοφωσφορική ένωση, οδήγησε σε παρόμοια επίπεδα καταστολής του αφρού. Ωστόσο, το κραμβέλαιο έδειξε ελαφρώς υψηλότερη απόδοση (22,6%) σε σύγκριση με τις άλλες ουσίες. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η λιγότερο αποτελεσματική ουσία ήταν η τριβουτυλοφωσφορική ένωση (TBP), αν και παρουσίασε σημαντική αποτελεσματικότητα στα φυσικοχημικά πειράματα μέσω της δοκιμής αερισμού.

Στη δεύτερη φάση, η προσθήκη του κραμβελαίου και του ελαϊκού οξέος παρουσίασαν περίπου τα ίδια αποτελέσματα. Ωστόσο, το κραμβέλαιο είχε την υψηλότερη απόδοση (37,0%). Η αποτελεσματικότητα του οκτανοϊκού οξέος αυξήθηκε παράλληλα με την αύξηση της συγκέντρωσης του στον αντιδραστήρα. Η προσθήκη της εμπορικής ουσίας είχε ελαφρώς καλύτερη απόδοση, σε σύγκριση με

την αρχική εξεταζόμενη συγκέντρωση. Θα πρέπει να τονιστεί ότι η αποτελεσματικότητα του Struktol SB 2080 παρουσίασε μεγαλύτερη ικανότητα καταστροφής του αφρού, όταν δοκιμάστηκε φυσικοχημικά μέσω της δοκιμής αερισμού.

Στη φάση ΙΙΙ, η προσθήκη του κραμβελαίου βελτίωσε την αποτελεσματικότητα του σε σύγκριση με τη φάση ΙΙ και παρουσίασε αύξηση της τάξης του 7% περίπου. Η προσθήκη του ελαϊκού οξέος είχε σχεδόν την ίδια αποτελεσματικότητα, σε σύγκριση με την προηγούμενη συγκέντρωση. Η απόδοση του οκτανοϊκού οξέος αυξήθηκε σημαντικά και κατάφερε να καταστείλει τον διαμορφωμένο αφρό κατά 48,94%. Σε αντίθεση, το Struktol SB 2080 είχε σχεδόν την ίδια απόδοση σε σύγκριση με την προηγούμενη συγκέντρωση.

Γενικά μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι στην φάση Ι, το κραμβέλαιο παρουσίασε την υψηλότερη απόδοση καταστολής αφρού. Κατά τη διάρκεια της φάσης ΙΙ το κραμβέλαιο και το ελαϊκό οξύ είχαν σχεδόν την ίδια αποτελεσματικότητα, ενώ στην τρίτη φάση η πιο αποτελεσματική ουσία ήταν το οκτανοϊκό οξύ. Τα ποσοστά καταστροφής του αφρού στις 3 συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.29.



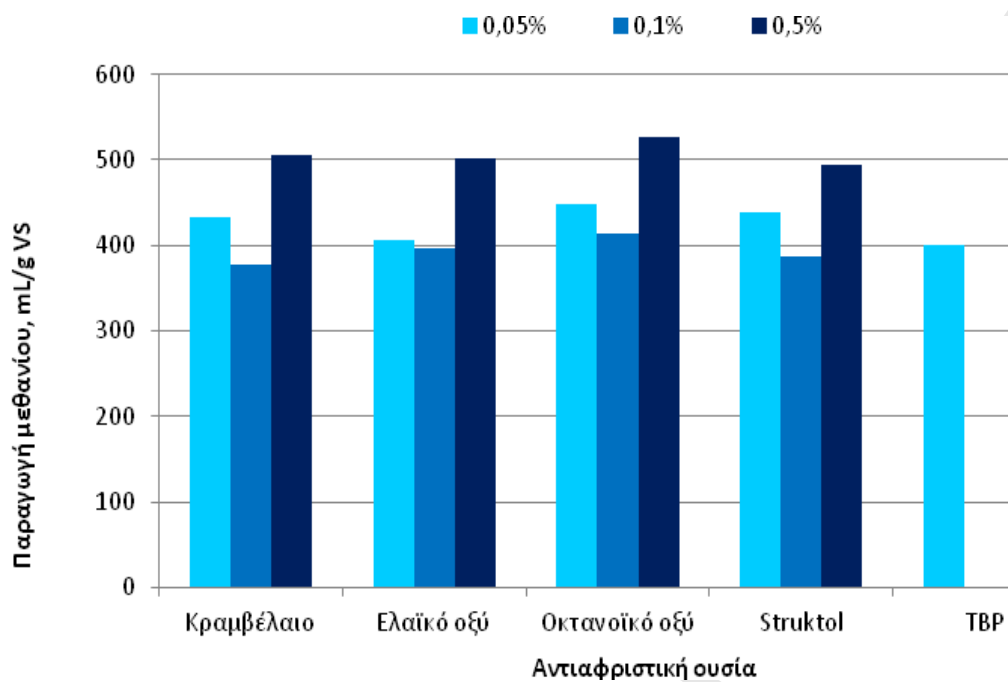
Σχήμα 6.29. Καταστολή αφρού στις φάσεις Ι, ΙΙ και ΙΙΙ

Μια ακόμη σημαντική παράμετρος που ελήφθη υπόψη κατά τη διάρκεια του πειράματος ήταν η παραγωγή μεθανίου. Στην πρώτη φάση, οι προσθήκες όλων των

αντιαφριστικών ενώσεων, εκτός της τριβουτυλοφωσφορικής ένωσης, παρουσίασαν περίπου την ίδια παραγωγή μεθανίου. Ωστόσο, ο αντιδραστήρας που περιείχε οκτανοϊκό οξύ είχε την υψηλότερη παραγωγή μεθανίου (447,92 mL CH₄/gVS). Επιπλέον, το κραμβέλαιο και το Struktol SB 2080 παρουσίασαν περίπου τα ίδια αποτελέσματα, δηλαδή 433,66 και 438,87 mL CH₄/gVS, αντίστοιχα. Η προσθήκη της τριβουτυλοφωσφορικής ένωσης, που προκάλεσε αναστολή της διαδικασίας λόγω τοξικότητάς, παρουσίασε την μικρότερη παραγωγή μεθανίου στο τέλος της φάσης I (245,53 mL CH₄/gVS).

Στη δεύτερη φάση, η προσθήκη των αντιαφριστικών ενώσεων ακολουθήθηκε από μείωση στις μέσες τιμές παραγωγής μεθανίου. Το φυσικό έλαιο είχε τη χαμηλότερη παραγωγή μεθανίου κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης. Το ελαιϊκό και οκτανοϊκό οξύ είχαν παρόμοιες μέσες τιμές παραγωγής μεθανίου, αλλά το οκτανοϊκό οξύ είχε ελαφρώς υψηλότερη (414,49 mL CH₄/gVS) σε σύγκριση με τις άλλες ενώσεις. Η αύξηση της συγκέντρωσης του Struktol SB 2080 οδήγησε σε μικρή πτώση της παραγωγής μεθανίου, περίπου 12% (386,32 mL CH₄/gVS). Ωστόσο, η παραγωγή μεθανίου ήταν ακόμη υψηλότερη, σε σύγκριση με τον αντιδραστήρα 'μάρτυρα' (362,26 mL CH₄/gVS).

Κατά τη διάρκεια της φάσης III, η προσθήκη όλων των ουσιών ακολουθήθηκε από μία αύξηση στις μέσες τιμές παραγωγής μεθανίου. Σε αντίθεση με την προηγούμενη φάση, η προσθήκη του κραμβελαιίου και του ελαιϊκού οξέος σε συγκέντρωση 0,5% v/v αύξησε σημαντικά την παραγωγή μεθανίου κατά 34% και 27%, αντίστοιχα. Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης, ο αντιδραστήρας που περιείχε το οκτανοϊκό οξύ παρήγαγε τη μεγαλύτερη ποσότητα μεθανίου (526,34 mL CH₄/gVS). Η αυξημένη συγκέντρωση του Struktol SB 2080 στον αντιδραστήρα ακολουθήθηκε από μια αύξηση περίπου 28%, παραγωγής μεθανίου (494,10 mL CH₄/gVS) σε σύγκριση με την προηγούμενη φάση. Οι μέσες τιμές παραγωγής μεθανίου στους αντιδραστήρες παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.30.



Σχήμα 6.30. Παραγωγή μεθανίου στις φάσεις I, II και III

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από το πέρας το πειραμάτων για την καταπολέμηση φαινομένων αφρισμού σε συστήματα αναερόβιας χώνευσης, εξήχθησαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- ✓ Μετά τον αερισμό, τα δείγματα που περιείχαν αντιαφριστικές ουσίες δεν εμφάνισαν σταθερό αφρό.
- ✓ Οι εξεταζόμενες ουσίες είχαν αξιοσημείωτη ικανότητα καταστολής του αφρού στα πειράματα αερισμού.
- ✓ Η μέθοδος εγχύσεως από την επιφάνεια της στήλης είχε χρονικά πιο άμεσο αντίκτυπο στην μείωση του αφρού.
- ✓ Η μέθοδος εγχύσεως από τον πυθμένα της στήλης οδήγησε σε υψηλότερα ποσοστά καταστολής αφρού.
- ✓ Τα πειράματα στους αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης έδειξαν ότι το κραμβέλαιο ήταν η πιο αποτελεσματική αντιαφριστική ουσία στις συγκεντρώσεις 0,05% και 0,1% v/v.
- ✓ Στη μέγιστη εξεταζόμενη συγκέντρωση, το οκτανοϊκό οξύ εμφάνισε τα καλύτερα αποτελέσματα σε ποσοστό καταστολής αφρού (48,94%).
- ✓ Η προσθήκη της τριβουτυλοφωσφορικής ένωσης σε συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, προκαλεί αναστολή της χώνευσης.
- ✓ Όλες οι αντιαφριστικές ενώσεις, εκτός της τριβουτυλοφωσφορικής ένωσης, δεν είχαν αρνητική επίδραση στην παραγωγή βιοαερίου στους αντιδραστήρες.

Ως γενικό συμπέρασμα, μπορεί να εξαχθεί ότι η προσθήκη του κραμβελαίου ως αντιαφριστική ένωση φαίνεται να είναι η καλύτερη λύση από τις πέντε εξεταζόμενες ουσίες. Η προσθήκη του κραμβελαίου στις συγκεντρώσεις από 0,05 και 0,1% v/v παρουσίασε αξιοσημείωτη αποτελεσματικότητα. Το προαναφερθέν εύρος συγκεντρώσεων είναι το προτεινόμενο εύρος, σύμφωνα με την βιβλιογραφία και τις προδιαγραφές των εμπορικών αντιαφριστικών προϊόντων. Η αποτελεσματικότητα του κραμβελαίου, σε συσχέτιση με το χαμηλό του κόστος, δείχνει ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε εργοστάσια παραγωγής βιοαερίου, για την αντιμετώπιση προβλημάτων αφρισμού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αϊβαζίδης Α., 2000. Τεχνολογία και Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων, Δ.Π.Θ., Ξάνθη.
2. Angelidaki, I., Sørensen, A., Schmidt, J., 2011. The anaerobic process. Environment & Resources, Technical University of Denmark, Lyngby.
3. Angenent, L.T., Karim, K., Al-Dahhan, M.H., Wrenn, B.A., Domínguez-Espinosa, R., 2004. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. Trends in Biotechnology 22, 477-485.
4. APHA, 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington, DC.
5. Bitton Gabriel, 2005. Wastewater microbiology, Third edition, John Wiley and Sons.
6. Βλυσίδης Α., ΕΜΠ., 2005. Σχεδιασμός Εγκαταστάσεων Αντιρρύπανσης Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων, Αθήνα.
7. Barjenbruch, M., Hoffmann, H., Kopplow, O., Tränckner, J., 2000. Minimizing of foaming in digesters by pre-treatment of the surplus-sludge. Water Science and Technology 42, 235-241.
8. Boe, K., Batstone, D.J., Angelidaki, I., 2007. An innovative online VFA monitoring system for the anaerobic process, based on headspace gas chromatography. Biotechnology and Bioengineering 96, 712-721.
9. Boe, K., Kougias, P.G., Pacheco, F., O-Thong, S., Angelidaki, I., 2012. Effect of substrates and intermediate compounds on foaming in manure digestion systems. Water Science and Technology in press.
10. Corbitt R.A., (1990). Standard Handbook of Environmental Engineering. McGraw-Hill Inc: New York.
11. Γεωργιοπούλου Μ., 2007. Ανάπτυξη Μεθόδων για την Επιλογή της Καλύτερης Διαθέσιμης Τεχνολογίας για την Επεξεργασία Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.
12. Dalmau, J., Comas, J., Rodríguez-Roda, I., Pagilla, K., Steyer, J.-P., 2010. Model development and simulation for predicting risk of foaming in anaerobic digestion systems. Bioresource Technology 101, 4306-4314.
13. De Baere, A.L., Devocht, M., Van Assche, P., Verstraete, W., Influence of High NaCl and NH₄Cl Salt Levels on Methanogenic Associations, Water Research,

- 18, 543-548, 1984.
14. Degremont, 1991. Water Treatment Handbook, Chapter 2, 6th Edition, Lavoisier Publishing, Paris.
 15. Ganidi, N., 2008. Anaerobic foaming causes. School of Applied Science. Cranfield University.
 16. Ganidi, N., Tyrrel, S., Cartmell, E., 2009. Anaerobic digestion foaming causes – A review. *Bioresource Technology* 100, 5546-5554.
 17. Garrett, P.R., 1993. Defoaming: Theory and Industrial Applications. M. Dekker.
 18. Hall E.R., 1992. Anaerobic treatment of wastewaters in suspended growth and fixed film processes, In: Water Quality Management Library, Ed. Malina, J.F. and Pohland, F.G., Technomic Publishing Company.
 19. Joshi, K.S., Baumann, A., Jeelani, S.A.K., Blickenstorfer, C., Naegeli, I., Windhab, E.J., 2009. Mechanism of bubble coalescence induced by surfactant covered antifoam particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 339, 446-453.
 20. Λέκκας Θ.Δ., 2001. Περιβαλλοντική Μηχανική II: Διαχείριση Υδατικών Πόρων, Κόσμος ΠΙΕΜΕΡ, Αθήνα.
 21. Lettinga, G., 1995. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems, *Antonie van Leeuwenhoek* 67, 3-28.
 22. Lyberatos G., and Pullammanappallil P., 2002. Anaerobic Digestion in Suspended Growth Bioreactors. Principles of Environmental Biotechnology and Bioengineering. Handbook of Environmental Engineering, Volume 1A, The Human Press, Inc., Totowa, NJ, USA.
 23. Λυμπεράτος Γ. 1998, Μηχανική Υγρών Αποβλήτων, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών.
 24. Marinova, K.G., Denkov, N.D., 2001. Foam Destruction by Mixed Solid–Liquid Antifoams in Solutions of Alkyl Glucoside: Electrostatic Interactions and Dynamic Effects. *Langmuir* 17, 2426-2436.
 25. Μαρκαντωνάτος Γ. 1986. Επεξεργασία και Διάθεση Υγρών Αποβλήτων, Graphic Arts, Αθήνα.
 26. Metcalf and Eddy, Inc. 2004. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th Edition, McGraw-Hill, New York.

27. Moller, H.B., Sommer, S.G., Ahring, B.K., 2004. Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. *Biomass and Bioenergy* 26, 485-495.
28. Pagilla, K.R., Craney, K.C., Kido, W.H., 1997. Causes and effects of foaming in anaerobic sludge digesters. *Water Science and Technology* 36, 463-470.
29. Parrella Al., 2011. Digester Foaming experiences: Western Lake Superior Sanitary District.
30. Petrovski, S., Seviour, R.J., Tillett, D., 2011. Prevention of *Gordonia* and *Nocardia* stabilized foam formation by using bacteriophage GTE7. *Applied and Environmental Microbiology* 77, 7864-7867.
31. Riera, E., Gallego-Juárez, J.A., Mason, T.J., 2006. Airborne ultrasound for the precipitation of smokes and powders and the destruction of foams. *Ultrasonics Sonochemistry* 13, 107-116.
32. Rittmann B. E. and McCarty P. L. 2001. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. International Edition, McGraw-Hill Education.
33. Ross, R.D., Ellis, L.-A.M., 1992. Laboratory-Scale Investigation of Foaming in Anaerobic Digesters. *Water Environment Research* 64, 154-162.
34. Sallis, J.P., Uyakin, S., 2003. Granule Development in a Split-Feed Anaerobic Baffled Reactor, *Bioresource Technology* 89, 255-265.
35. Seghezzi, L., Zeeman, G., van Liel, B.J., Hamelers, M.V.H., Lettinga, G., 1998. A review: The Anaerobic Treatment of Sewage in UASB and EGSB Reactors, *Bioresource Technology* 65, 175-190.
36. Σκιαδάς, Ι., 1998. “Περιοδικός Αναερόβιος Χωνευτήρας Εναλλασσόμενης Καθοδικής και Ανοδικής Ροής”, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.
37. Vardar-Sukan, F., 1998. Foaming: Consequences, prevention and destruction. *Biotechnology Advances* 16, 913-948.