ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΥΡΟΚΟΜΕΙΩΝ

Επιβλέπων: Α. Βλυσίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π

Μαργαρίτη Βασιλική

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο οργανικής χημικής τεχνολογίας στην σχολή των Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ευχαριστώ τον καθηγητή μου κ. Α.Βλυσίδη που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα καθώς και για την καθοδήγησή του κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους διδάκτορες κα. Σοφία Μάη, κα. Έλλη-Μαρία Μπαραμπούτη και κ. Αιμίλιο Σταμάτογλου για την βοήθεια τους και την άμεση ανταπόκριση σε οποιαδήποτε θέμα προέκυπτε σχετικά με την διπλωματική εργασία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διδάκτορα κ. Μανόλη Τσίμα για την άψογη συνεργασία μας, την πολύτιμη βοήθειά του και στήριξη καθ’ όλη τη διάρκεια εκπόνησής της.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. ΤΥΡΟΚΟΜΙΚΕΣ ΜΟΝΑΔΕΣ-ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΟΝΑΔΑΣ ΤΥΡΟΚΟΜΕΙΟΥ ……8

1.1. Παστερίωση……9
1.2. Καλλιέργειες «εκκινητών» ……10
1.3. Πήξη του γάλακτος ……11
1.4. Συναίρεση τυροπήγματος ……11
1.5. Διαίρεση τυροπήγματος ……12
1.6. Στράγγισμα ……12
1.7. Αναθέρμανση και ανάδευση ……13
1.8. Ανάδευση μετά την αναθέρμανση ……13
1.9. Εξαγωγή του τυροπήγματος από το καζάνι ……14
1.10. Πίεση του τυριού ……15
1.11. Αλάτισμα ……16
1.12. Ωρίμανση και αποθήκευση ……17

2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΥΡΟΚΟΜΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ……19

2.1. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις τυροκομικής μονάδας ……19
2.2. Τυρόγαλο: σύσταση και ρόλος ως ρυπαντής ……22
2.3. Υγρά βιομηχανικά απόβλητα ……22
2.4. Κατανάλωση νερού ……25
2.5. Κατανάλωση ενέργειας ……26

3.ΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΊΔΩΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ……27

3.1. Γενικά ……27
3.2. Αντιδράσεις Fenton ……28
3.3. Εφαρμογή σε τεχνολογίες αντιρρύπανσης ……30

4.ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ ……32

4.1. Εισαγωγή ……32
4.2. Στάδια αναερόβιας χώνευσης ……34
4.3. Διαλυτοποίηση των αδιάλυτων οργανικών ουσιών ……35
4.4. Παραγωγή λιπαρών οργανικών οξέων ……36
4.5. Σχηματισμός υδρογόνου και οξικού οξέος ……36
4.6. Σχηματισμός μεθανίου ……37
4.7. Περιβαλλοντικοί και λειτουργικοί παράγοντες ……37
4.8. Αναερόβια χώνευση και παραγωγή ενέργειας ……40

5. ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΥΡΟΚΟΜΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ……41

5.1. Εισαγωγή ……41
5.2.Γενική θεώρηση ……41
5.3. Σύντομη τεχνική περιγραφή τεχνολογίας ……42
5.4. Οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton ……44
5.5. Αναερόβια χώνευση ……46

6. ΣΚΟΠΟΣ ……51

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ……53

7.1. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας ……53
7.2. Μέθοδοι αναλύσεων ……54
7.2.1. Μέθοδος προσδιορισμού του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου……54
7.2.2. Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα ……57
7.2.3. Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου ……58
7.2.4. Προσδιορισμός ολικού αζώτου ……60
7.2.5. Προσδιορισμός θειικών με ανάφλεξη υπολείμματος ……62
7.2.6. Προσδιορισμός αιωρούμενων στερεών ……63
7.2.7. Προσδιορισμός ολικού σιδήρου ……65
7.2.8. Προσδιορισμός ορθοφωσφορικών ……68
7.2.9. Προσδιορισμός λιπών ……69
7.2.10. Παροχή και σύσταση βιοαερίου ……70

8. ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ……71

9. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ……77

9.1. Γενικά ……77
9.2. Ανεπεξέργαστο απόβλητο ……83
9.3. Χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton ……83
9.4. Αναερόβια χώνευση ……87

10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ……91

11.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ……92

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η απόδοση μίας νέας τεχνικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων τυροκομείου. Τα απόβλητα επεξεργάζονταν σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο ήταν η προεπεξεργασία με την μέθοδο της χημικής οξείδωσης χρησιμοποιώντας αντιδραστήρια Fenton. Το δεύτερο στάδιο ήταν η επεξεργασία του αποβλήτου με την μέθοδο της αναερόβιας χώνευσης. Ο αναερόβιος χωνευτήρας ήταν τύπου ανοδικής ροής (UASB).

Για τη μελέτη της επεξεργασίας του αποβλήτου λήφθηκαν 16 σειρές δειγμάτων από τρεις θέσεις: ανεπεξέργαστο απόβλητο, έξοδος χημικής οξείδωσης και έξοδος αναερόβιου. Στην συνέχεια μετρήθηκαν οι παρακάτω παράμετροι: χημικά απαιτούμενο οξυγόνο, ολικός οργανικός άνθρακας, ολικό οργανικό άζωτο, αμμωνιακά ιόντα, φωσφορικά ιόντα, θειικά ιόντα, σίδηρος, ολικά αιωρούμενα στερεά, ολικά διαλυμένα στερεά, λίπη, σύσταση και όγκος του παραγόμενου βιοαερίου από την αναερόβια χώνευση.

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων τυροκομείων λόγω του μεγάλου οργανικού φορτίου και της μεγάλης ποσότητας λιπών, με τις μέχρι τώρα τεχνικές δεν αποδείχθηκε αποτελεσματική. Η καινοτομία αυτής της μονάδας επεξεργασίας αποβλήτου που μελετάμε ήταν ότι μέσω της χημικής οξείδωσης με τα αντιδραστήρια Fenton κατάφερε να μειώσει τα λίπη κατά περίπου 80% και στην έξοδο της αναερόβιας χώνευσης το ποσοστό των λιπών ήταν τόσο χαμηλό ώστε να βρίσκεται εκτός των ορίων ευαισθησίας της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε. Η αναερόβια χώνευση ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματική αφού υπήρξε μείωση του ρυπαντικού φορτίου του αποβλήτου (ο ολικός οργανικός άνθρακας μειώθηκε κατά περίπου 90%) και ικανοποιητική παραγωγή βιοαερίου. Επιπλέον ο σίδηρος και τα θειικά που προστέθηκαν κατά την χημική οξείδωση αφομοιώθηκαν αποτελεσματικά από το σύστημα.

ABSTRACT

The subject of the present thesis was the study of the efficiency of a new method for the treatment of wastewater originating from a cheesemaking factory. The wastewater was treated in two steps: The first step was the pretreatment using the method of chemical oxidation with Fenton reagents. The second step was the treatment of waste using an anaerobic digestion process. The anaerobic digester was an upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB).

To study the processing of the dairywaste, 16 sets of samples of three locations were received: unrefined wastewater, the effluent of the chemical oxidation and the effluent of the anaerobic digester. The following parameters were determined: chemical oxygen demand, total organic carbon, total kjeldahl nitrogen, ammonium ions, phosphoric ions, sulfuric ions, iron, total suspended solids, total dissolved solids, fats, composition and volume of the biogas produced from anaerobic digestion.

The methods that have already been used for the treatment of wastewater originating from cheese making factories have not been effective due to the large organic load and high amount of fats of the waste. The innovation of the waste treatment installation, which was under study, was that by using the Fenton reagents for the chemical oxidation, the greases were reduced by about 80% and at the exit of the anaerobic digestion the percentage of greases was so low that it was outside the limits of sensitivity of the method used. Anaerobic digestion was particularly effective as a reduction of the organic load of the sludge was observed (TOC reduced by about 90%) as well as satisfactory biogas production. Furthermore the iron and the sulfuric ions added during chemical oxidation were effectively assimilated by the system.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 ΤΥΡΟΚΟΜΙΚΕΣ ΜΟΝΑΔΕΣ- ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΟΝΑΔΑΣ ΤΥΡΟΚΟΜΕΙΟΥ

Τα τυροκομεία αποτελούν μία βιομηχανική δραστηριότητα η οποία απορρίπτει μεγάλες ποσότητες οργανικής ρύπανσης στο περιβάλλον. Μία μέση ποσοτική και ποιοτική σύσταση των υγρών αποβλήτων ενός τυροκομείου έχει ως εξής: 8.7 tn υγρών αποβλήτων για κάθε tn χρησιμοποιούμενου γάλακτος, 20560 mg COD/l, 5322 mg BOD5/l, 463 mg λιπών και ελαίων/l, 159 Οργανικού αζώτου/l και 21 mg Φωσφόρου/l. Είναι εμφανές ότι τα απόβλητα αυτά περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού ρυπαντικού φορτίου, χωρίς όμως να περιέχονται σε αυτά τοξικότητες όπως φαινολικές ενώσεις, οργανοχλωριωμένες ενώσεις ή βαρέα μέταλλα. Παρόλα αυτά, οι κλασικές τεχνικές επεξεργασίας τόσο της αναερόβιας όσο και της αερόβιας χώνευσης, τεχνικές που συνηθίζονται να εφαρμόζονται σε παρόμοια απόβλητα, αποδείχθηκαν αναποτελεσματικές, λόγω της σημαντικής ποσότητας λιπών που περιέχεται σε αυτά.

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια συνοπτική παρουσίαση των σταδίων της παραγωγικής διαδικασίας ενός τυροκομείου. Η μεταβολή του γάλακτος σε τυρί μέχρι την τελική του μορφοποίηση περίπου μια μέρα ή λίγες μέρες μετά την παραγωγή του διέρχεται από τις φάσεις: ***Πήξη του γάλακτος, διαίρεση του τυροπήγματος, στράγγισμα, αναθέρμανση και ανάδευση, εξαγωγή της τυρομάζας (καλούπιασμα), πίεση του τυριού, αλάτισμα και τέλος ωρίμανση και αποθήκευση.*** Ανάλογα με το είδος του τυριού που παράγεται, οι διάφορες φάσεις διαφέρουν μεταξύ τους ή και μπορεί να παραλειφθούν εντελώς.

Στις περισσότερες τυροκομικές μονάδες ακολουθούνται τα ίδια στάδια για την παρασκευή των βασικότερων τυροκομικών προϊόντων. Καταρχήν γίνεται μεταφορά του γάλακτος στη μονάδα από τους παραγωγούς και τους σταθμούς συγκέντρωσης και ψύξεως οι οποίες έχουν εγκατασταθεί σε επιλεγμένες τοποθεσίες της ευρύτερης περιοχής. Η μεταφορά γίνεται σε 4 ^{o}C μέσα σε ανοξείδωτα βυτία, που πληρούν τις προδιαγραφές υγιεινής και ασφάλειας του γάλακτος. Με αντλίες εισέρχεται στο εσωτερικό της μονάδας και αποθηκεύεται προσωρινά σε δεξαμενές παραλαβής σε θερμοκρασία 4 ^{o}C.
Κατά την παραλαβή του γάλακτος στη μονάδα είναι απαραίτητος ο ποιοτικός έλεγχος, ο οποίος περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

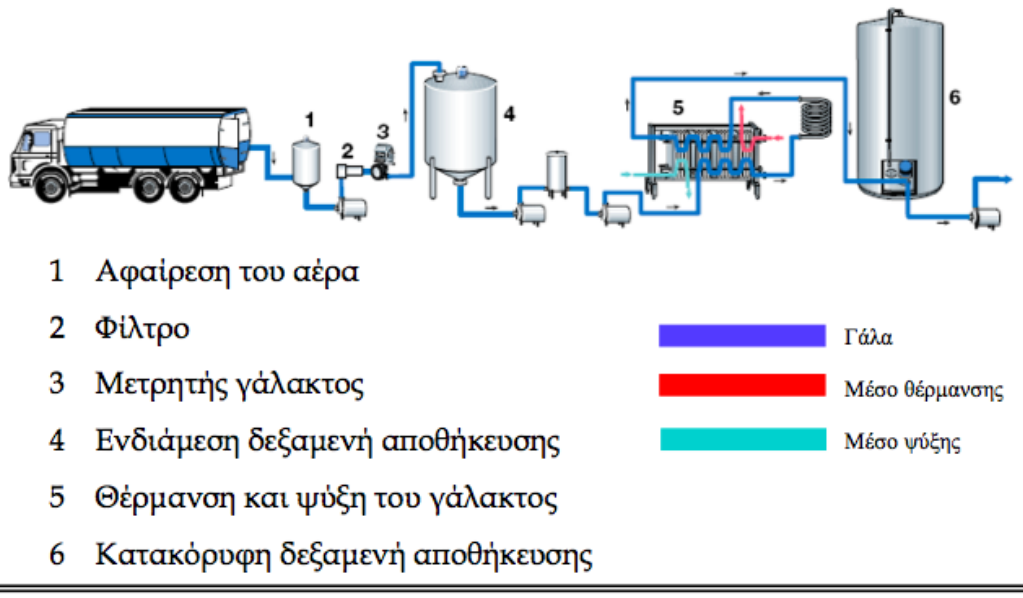
- Έλεγχος της θερμοκρασίας
- Έλεγχος οξύτητας
- Έλεγχος αντιβιοτικών

- Περιεκτικότητα λίπους, λακτόζης, πρωτεϊνών, στερεού υπολείμματος και στερεού υπολείμματος άνευ λίπους

Δύο φορές το μήνα είναι απαραίτητοι οι έλεγχοι από διαπιστευμένα εξωτερικά εργαστήρια που περιλαμβάνουν έλεγχο αντιβιοτικών και μέτρηση ολικής μικροβιακής χλωρίδας.

Την παραλαβή του γάλακτος τη διαδέχεται η μεταφορά του με ανοξείδωτους σωλήνες στις δεξαμενές. Εκεί το γάλα προθερμαίνεται σε θερμοκρασία 34 ^{o}C και ακολουθεί φυγοκέντρηση για επιπλέον καθαρισμό του γάλακτος. Μετά ακολουθεί η προσωρινή αποθήκευση και ψύξη.

Κατά την ψύξη οι πρωτεϊνες και τα άλατα του γάλακτος αλλάζουν χαρακτήρα, πράγμα που επηρεάζει τις ιδιότητες της παρασκευής τυριού. Έχει βρεθεί με έρευνες ότι το 25% του ασβεστίου κατακρημνίζεται μετά απο 24 ώρες αποθήκευσης του γάλακτος στους 5 ^{o}C . Η μείωση αυτή ωστόσο είναι παροδική αφού με την παστερίωση το ασβέστιο επαναδιαλύεται και αποκαθίστανται οι ιδιότητες του γάλακτος.
Στην εικόνα 1.1 φαίνεται η διάταξη ενός σταθμού υποδοχής γάλακτος και τα βασικά πρώτα στάδια της επεξεργασίας του. Το επόμενο στάδιο είναι η παστερίωση.

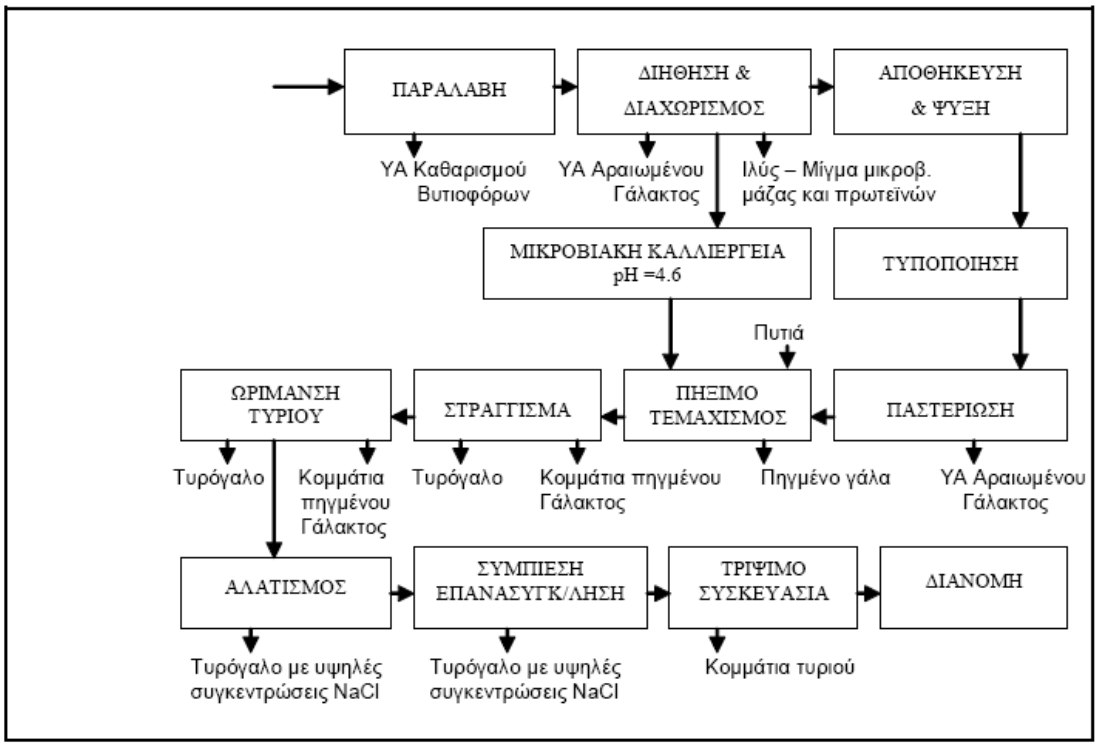


Εικόνα 1.1: Σταθμός υποδοχής γάλακτος και τα βασικά πρώτα στάδια της επεξεργασίας του.

1.1. Παστερίωση

Προτού αρχίσει η πραγματική κατασκευή τυριών, το γάλα υποβάλλεται συνήθως στην προγενέστερη επεξεργασία με σκοπό να δημιουργήσει τους βέλτιστους όρους για την παραγωγή. Αν και το τυρί που γίνεται από απαστεριώτο γάλα θεωρείται ότι έχει καλύτερα γεύση και άρωμα, οι περισσότεροι παραγωγοί προτιμούν να παστεριώνουν το γάλα επειδή η ποιότητά του είναι σπάνια τόσο αξιόπιστη ώστε να το διακινδυνεύσουν.

Η παστερίωση πρέπει να είναι επαρκής για να αδρανοποιήσει τα βακτήρια που είναι ικανά να μεταβάλουν δυσμενώς την ποιότητα του τυριού, π.χ. ***κολοβακτήρια***. Μία αποτελεσματική παστερίωση επιτυγχάνεται στους 72 - 73°C για 15 – 20 min. Εντούτοις διάφοροι σπορογενείς μικροοργανισμοί μπορούν να επιζήσουν σε συνθήκες παστερίωσης και κατόπιν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα ποιότητας κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ωρίμανσης. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο ***tyrobutyricum clostridium***, ο οποίος παράγει βουτυρικό οξύ και μεγάλους όγκους αερίου υδρογόνου κατά την ζύμωση του γαλακτικού οξέος, προϊόντα που αλλοιώνουν σημαντικά τη σύσταση του τυριού προσδίδοντας το παράλληλα μία δυσάρεστη γεύση. Όμως η εφαρμογή εντονότερης θερμικής προεπεξεργασίας του γάλακτος θα εγκυμονούσε κινδύνους στην ουσιαστική αλλοίωση των ιδιοτήτων του. Για την αδρανοποίηση των σπορογενών βακτηρίων συνηθίζονται να χρησιμοποιούνται χημικά πρόσθετα όπως είναι το νιτρικό άλας νατρίου ($NaNO_3$). Η αδρανοποίηση αυτή μπορεί να γίνει και με μηχανικά μέσα.



Σχήμα 1-2: Βασικά στάδια παραγωγής τυριού

1.2. Καλλιέργειες «εκκινητών»

Η καλλιέργεια «εκκινητών» είναι η λεγόμενη «μαγιά» με την οποία ξεκινά η ζύμωση του γάλακτος και αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα για την τελική ποιότητα του τυριού.

Χρησιμοποιούνται δύο κύριοι τύποι «εκκινητών» για την παρασκευή των τυριών:

- ***μεσοφιλικές καλλιέργειες*** με ένα βέλτιστο θερμοκρασίας μεταξύ 20 και 40°C

- ***θερμοφιλικές καλλιέργειες*** που αναπτύσσονται μέχρι και 45°C.

Οι πολύ συχνά χρησιμοποιημένοι «εκκινητές» είναι συνήθως ***μικτές καλλιέργειες*** αποτελούμενες τόσο από μεσόφιλους όσο και από θερμόφιλους μικροοργανισμούς. Στις καλλιέργειες αυτές οφείλεται η παραγωγή του γαλακτικού οξέος του CO_2 καθώς και το τελικό άρωμα του τυριού. Στο διοξείδιο του άνθρακα οφείλεται η δημιουργία των κοιλοτήτων στους διάφορους τύπους τυριών.

1.3. Πήξη του γάλακτος

Μετά την κατάλληλη προετοιμασία του γάλακτος και τις διάφορες ουσίες, που προστίθενται σε αυτό, στο τέλος προστίθεται η πυτιά, για να γίνει η πήξη. Η πυτιά, αν είναι υγρή, διαλύεται σε οκταπλάσια περίπου ποσότητα νερού και αν είναι σε σκόνη σε περισσότερο νερό. Προστίθεται και λίγο αλάτι, για να διευκολύνει την διάλυση της πυτιάς, αλλά δρα και σαν προσωρινό συντηρητικό. Το διάλυμα της πυτιάς ρίχνεται στο γάλα αργά με συνεχή ανάδευση του γάλακτος, που εξακολουθεί και μετά την προσθήκη πυτιάς, ώστε να διασκορπιστεί καλά μέσα σε όλο το γάλα. Στα μαλακά τυριά η ποσότητα της πυτιάς ρυθμίζεται να είναι τόση, ώστε η πήξη να γίνεται σε 50-60 λεπτά σε θερμοκρασία 30-32 ^{o}C ενώ στα σκληρά τυριά η πήξη γίνεται σε 35-40 λεπτά σε θερμοκρασία 35-37°C. Με θερμοκρασία υψηλή και με χρησιμοποίηση μεγάλης ποσότητας πυτιάς, το τυρόπηγμα γίνεται πολύ σκληρό. Το αποτέλεσμα είναι ακόμη πιο έντονο, όταν στο γάλα έχει αναπτυχθεί υψηλή οξύτητα.

1.4. Συναίρεση τυροπήγματος

Το πήγμα του γάλακτος μπορεί να προέλθει είτε από ανάπτυξη οξύτητας σε pH 4,6 είτε από τη δράση ενζύμων και για την περίπτωση της τυροκομίας τη δράση της πυτιάς στη φυσιολογική οξύτητα του γάλακτος. Το όξινο πήγμα κρατά τη δομή του περισσότερο χρονικό διάστημα από ότι το πήγμα της πυτιάς – το τυρόπηγμα. Με την πάροδο του χρόνου παρατηρείται αποβολή του ορού και συστολή του πήγματος που στο όξινο πήγμα γίνεται πιο αργά από ότι στο τυρόπηγμα. Έτσι, από το όξινο πήγμα δημιουργείται ένα μεγάλο παρασκεύασμα, όπως η στραγγιστή γιαούρτη ενώ από το τυρόπηγμα , με τη συνδρομή και άλλων παραγόντων δημιουργείται ένα στερεό παρασκεύασμα – το τυρί.

Τα μυκήλλια της πηγμένης καζεΐνης σχηματίζουν το τρισδιάστατο πλέγμα που εμπερικλείει τον ορό και τα λιποσφαίρια, αρχίζουν να συστέλλονται οπότε το όλο τυρόπηγμα συστέλλεται, μικραίνει δηλαδή σε όγκο αποβάλλοντας ορό- το τυρόγαλα. Αυτό λέγεται συναίρεση και σε αυτή βασίζεται και η τυροκομία. Οι παράγοντες που βοηθούν το φαινόμενο είναι το σπάσιμο (διαίρεση – κόψιμο) του τυροπήγματος, η οξύτητα και η θέρμανση. Ο τυροκόμος με τις επεξεργασίες που

κάνει στο τυρόπηγμα χρησιμοποιεί τους παραπάνω παράγοντες σε συνδυασμό και σε διάφορο βαθμό τον καθένα από αυτούς, για να καταλήξει στο επιθυμητό είδος τυριού.

1.5. Διαίρεση του τυροπήγματος

Μετά την ολοκλήρωση της πήξεως του γάλακτος αρχίζει το τυρόπηγμα να γίνεται όλο και πιο σκληρό ενώ συγχρόνως αποβάλλει τον ορό που συγκρατούσε στα διάκενα του τρισδιάστατου πλέγματος μαζί με τα λιποσφαίρια. Η εμφάνιση του τυρογάλακτος είναι ένδειξη ότι το τυρόπηγμα πέρασε το χρονικό όριο που έπρεπε να κοπεί, δηλαδή να διαιρεθεί με τον τυροκόπτη.

Η διαίρεση κόβει το τρισδιάστατο πλέγμα και έτσι διευκολύνει την συναίρεση, δηλαδή την έξοδο του τυρογάλακτος από το τυρόπηγμα και η σύγχρονη συστολή του πήγματος. Η διαίρεση επηρεάζει το στράγγισμα του τυροπήγματος, την απόδοση, την δομή και υφή του τυριού και την πορεία της ωριμάνσεως και επομένως είναι κεφαλαιώδους σημασίας για την τυροκομία.Ο βαθμός διαίρεσης είναι διάφορος στα διάφορα είδη τυριών. Γενικά, τα μαλακά τυριά διαιρούνται λίγο και τα σκληρά πολύ.

1.6. Στράγγισμα

Στράγγισμα είναι η αποβολή του τυρογάλακτος από το τυρόπηγμα, ώστε αυτό να μετασχηματιστεί σε τυρί. Μετά τη διαίρεση το τυρόπηγμα αφήνεται σε ανάπαυση για κάποιο χρονικό διάστημα, 10-15 λεπτά, για να βγει το περισσότερο μέρος του τυρογάλακτος. Σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία το στράγγισμα δεν γίνεται σχεδόν καθόλου και τα τυριά γίνονται πολύ μαλακά, οπότε διατρέχουν πολλούς κινδύνους να υποβαθμιστούν ποιοτικά ή και να χαλάσουν εντελώς. Στους 20° C περίπου το στράγγισμα γίνεται μέτρια, στους 30° C γίνεται γρήγορα και στους 40°C γίνεται πολύ γρήγορα. Όσο πιο γρήγορα γίνεται το στράγγισμα, τόσο πιο σκληρό γίνεται το τυρί. Η θερμοκρασία ευνοεί γενικά τα διάφορα φυσικοχημικά φαινόμενα και με την έννοια αυτή επηρεάζει τη συναίρεση, αλλά συγχρόνως ευνοεί και τη δραστηριότητα της μικροχλωρίδας του τυροπήγματος σαν αποτέλεσμα της οποίας είναι η δημιουργία οξύτητας που επίσης ευνοεί τη συναίρεση. Έτσι, η θερμοκρασία είναι βασικός παράγοντας για το στράγγισμα.

Η οξύτητα είναι επίσης βασικός παράγοντας για το στράγγισμα, διότι με την ανάπτυξη οξύτητας οι πρωτεΐνες έρχονται προς το ισοηλεκτρικό τους σημείο, όπου η ικανότητά τους να συγκρατούν υγρασία είναι η μικρότερη δυνατή και εξάλλου η οξύτητα ενεργοποιεί τα ένζυμα της πυτιάς, η οποία εξακολουθεί να δρα πάνω στις πρωτεΐνες και μετά το σχηματισμό του τυροπήγματος. Σαν αποτέλεσμα της συναίρεσης φαίνεται το τυρόπηγμα να συστέλλεται και να απομακρύνεται από τα τοιχώματα του καλουπιού, όπου βρίσκεται.

1.7. Αναθέρμανση και ανάδευση

Για τα σκληρά τυριά η αποβολή του τυρογάλακτος που επιτυγχάνεται με τη διαίρεση του τυροπήγματος δεν επαρκεί και για αυτό χρησιμοποιούνται και άλλοι τρόποι για την αποβολή του τυρογάλακτος που πλεονάζει. Ένας από τους τρόπους αυτούς είναι η θέρμανση του τυροπήγματος με σύγχρονη ανάδευση και για αντιδιαστολή από την πρώτη θέρμανση του γάλακτος για τη φάση της πήξεως λέγεται «αναθέρμανση».
Η αναθέρμανση επιταχύνει την απώλεια υγρασίας, διότι υποβοηθά την δράση της πυτιάς ενώ συγχρόνως χαλαρώνει το πήγμα μειώνοντας έτσι την ικανότητά του να συγκρατεί υγρασία. Συγχρόνως, ευνοεί την ανάπτυξη των μικροοργανισμών της καλλιέργειας, τα οποία δημιουργούν οξύτητα που επίσης ευνοεί την αποβολή υγρασίας.

Ο βαθμός αναθερμάνσεως και η διάρκεια επηρεάζουν, όπως είναι επόμενο το είδος των μικροοργανισμών του τυροπήγματος υποβοηθώντας στην επικράτηση εκείνων που θα δημιουργήσουν την κατάλληλη οξύτητα στο τυρόπηγμα και θα επιφέρουν την επιθυμητή ωρίμανση στο τυρί. Γενικά, οι χαμηλές θερμοκρασίες αναθερμάνσεως σε συνδυασμό με χονδροκομμένο τυρόπηγμα και περιορισμένη οξύτητα αφήνουν περισσότερη υγρασία στο τυρόπηγμα και δίνουν μαλακό τυρί ενώ οι υψηλές θερμοκρασίες σε συνδυασμό με έντονη διαίρεση του τυροπήγματος και αυξημένη δραστηριότητα της καλλιέργειας δίνουν πιο στεγνό, ελαστικό και σκληρό πήγμα , οπότε το τυρί γίνεται σκληρό και μπορεί να διατηρηθεί επί μακρότερο χρονικό διάστημα αλλά ωριμάζει πιο αργά από το μαλακό τυρί. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι όταν η οξύτητα του τυροπήγματος που μετράται σαν ογκομετρούμενη ή pH στο τυρόγαλα είναι αυξημένη ή το τυρόπηγμα έντονα διαιρεμένο, τότε η αναθέρμανση γίνεται πιο γρήγορα για να ολοκληρωθεί σε συντομότερο χρονικό διάστημα αλλά και το ύψος της αναθερμάνσεως μπορεί να είναι μεγαλύτερο για αν επιφέρει ανάσχεση της μικροβιακής δράσεως και να μη δημιουργείται περισσότερη οξύτητα. Αντίθετα, με ανεπαρκή οξύτητα ή χονδροκομμένο τυρόπηγμα επιμηκύνεται ο χρόνος αναθερμάνσεως και η θερμοκρασία διατηρείται κυρίως στα χαμηλά επίπεδα δράσεως της καλλιέργειας για δημιουργία οξύτητας και να δοθεί χρόνος να βγει το τυρόγαλα από το χοντρό κομμάτι τυροπήγματος.

1.8. Ανάδευση μετά την αναθέρμανση

Στα περισσότερα σκληρά τυριά και κυρίως στα βελτιωμένα ή όταν το μέγεθός τους θα είναι μεγάλο μπορεί να ολοκληρωθεί η αναθέρμανση με την απαραίτητη ταυτόχρονη ανάδευση χωρίς όμως τα τεμάχια του τυροπήγματος να έχουν αποβάλλει όλη την υγρασία που έπρεπε. Στις περιπτώσεις αυτές σταματά η αναθέρμανση αλλά συνεχίζεται η ανάδευση μέχρι και μισή ώρα μετά την αναθέρμανση, όπως γίνεται στα τυριά ελβετικού τύπου. Στο στάδιο αυτό τα τεμάχια του τυροπήγματος μικραίνουν λόγω αποβολής υγρασίας , η συναίρεση έχει συντελεσθεί κατά το μεγαλύτερο της μέρος και από μέγεθος φουντουκιού αποκτούν μέγεθος ρυζιού. Για να αποφασισθεί επακριβώς το στάδιο στο οποίο θα πρέπει να σταματήσει και η ανάδευση γίνεται μέτρηση της οξύτητας του τυρογάλακτος που όταν εκφράζεται σε βαθμούς Dornic είναι 1-2 βαθμοί υψηλότερη από την οξύτητα του τυρογάλακτος κατά τη διαίρεση για τα περισσότερα τυριά. Παράλληλα, με την οξύτητα θα πρέπει ο τυροκόμος να παρακολουθεί και την ευκολία με την οποία συγκολλάνε οι κόκκοι του τυροπήγματος ιδίως στα τυριά ελβετικού τύπου. Η ανάδευση

γενικά παρατείνεται περισσότερο, όταν το τυρόπηγμα είναι μαλακοπηγμένο, η οξύτητα του τυρογάλακτος χαμηλή και η αύξησή της αργή , όταν η λιποπεριεκτικότητα του τυροπήγματος είναι αυξημένη, όταν οι κόκκοι του τυροπήγματος είναι σχετικά μεγάλοι και όταν η αναθέρμανση έγινε μάλλον σύντομα. Η ανάδευση συντομεύεται στις αντίθετες περιπτώσεις ή ρυθμίζεται ανάλογα με τη σχετικότητα των παραγόντων αυτών μεταξύ τους. Είναι όμως δυνατόν να γίνουν και άλλες επεμβάσεις. Αν για παράδειγμα, η οξύτητα προχωρά γρήγορα ενώ η ανάδευση πρέπει να συνεχίζεται, τότε αφαιρείται ένα μέρος από το τυρόγαλα και αντικαθίσταται με νερό για να κρατηθεί η οξύτητα σταθερή.
Η απόφαση για το σημείο στο οποίο θα πρέπει να σταματήσει η ανάδευση είναι κρίσιμη διότι αν η αποβολή υγρασίας είναι ανεπαρκής, το τυρί θα ωριμάσει πολύ γρήγορα, θα διατηρείται μικρότερο χρονικό διάστημα και θα κινδυνεύσει από φούσκωμα, ρωγμές και σήψη. Αν η αποβολή υγρασίας είναι υπερβολική το τυρί θα κολλάει στο καλούπι, θα έχει μειωμένη υγρασία, η ωρίμανσή του θα καθυστερήσει και εν τέλει η γεύση του δεν θα είναι σωστή. Στην τελική απόφαση δεν πρέπει να καθοδηγείται ο τυροκόμος μόνο από τη μέτρηση της οξύτητας διότι αυτή επηρεάζει με την αποβολή υγρασίας από τους κόκκους του τυροπήγματος αλλά δεν είναι ο μοναδικός παράγων.

1.9. Εξαγωγή του τυροπήγματος από το καζάνι

Στα μαλακά τυριά, όπου συνήθως δεν γίνεται αναθέρμανση, το τυρόπηγμα μετά τη διαίρεση αφήνεται για λίγο να αναπαυθεί. Κατά το διάστημα αυτό το τυρόγαλα βγαίνει στην επιφάνεια και αν είναι πολύ μπορεί να απομακρυνθεί με άντληση ή κατά άλλο τρόπο. Ακολουθεί κατόπιν η μεταφορά του τυροπήγματος από το καζάνι στα διάτρητα καλούπια με τρυπητές κουτάλες. Για το λόγο αυτό η φάση της εξαγωγής του τυροπήγματος από το καζάνι μπορεί επίσης να ονομασθεί «καλούπιασμα» ή «διαχωρισμός του τυροπήγματος από το τυρόγαλα».

Στα σκληρά τυριά μετά την αναθέρμανση και την ανάδευση, το τυρόπηγμα αφήνεται για λίγο να αναπαυθεί και να κατακαθίσει στον πυθμένα του καζανιού, εφόσον η εξαγωγή του δεν θα γίνει μηχανικά. Το τυρόγαλα που μαζεύεται πάνω από το τυρόπηγμα απομακρύνεται κατά το μεγαλύτερό του μέρος για να μην εμποδίσει την εξαγωγή του τυροπήγματος, που θα ακολουθήσει. Το τυρόπηγμα πιέζεται στον πυθμένα του καζανιού για να σχηματίσει εκεί κάτω μία πλάκα που είτε τυλίγεται είτε μένει όπως είναι και κόβεται σε λωρίδες κάθε μία από τις οποίες υπολογίζεται να γεμίσει ένα καλούπι. Στην περίπτωση των τυριών ελβετικού τύπου, το τυρόπηγμα δεν πιέζεται στον πυθμένα του καλουπιού αλλά μπαίνει μια τσαντίλα κάτω από το τυρόπηγμα, κατά ορισμένη τεχνική, και ανασηκώνεται παίρνοντας μια ποσότητα τυροπήγματος, όση χρειάζεται για να γεμίσει ένα καλούπι. Τόσο στη μία όσο και στην άλλη περίπτωση, το τυρόπηγμα μπαίνει στο καλούπι, που εσωτερικά έχει τσαντίλα. Αναδιπλώνονται τα άκρα της τσαντίλας από πάνω και το τυρόπηγμα με το καλούπι πηγαίνει στο πιεστήριο.

Εικόνα 1.3: Εσωτερικό τυροκομικής μονάδας όπου φαίνεται η διαδικασία στράγγισης του τυροπήγματος.

Αν και στη φάση αυτή φαίνεται να ξεχωρίζει το τυρόπηγμα από το τυρόγαλα, εντούτοις το τυρόγαλα στην πραγματικότητα αρχίζει να ξεχωρίζει από τότε που αρχίζει η συναίρεση και συνεχίζει με έντονο ρυθμό και μέσα στο καλούπι. Αυτό εξακολουθεί μέχρι η θερμοκρασία του τυροπήγματος να μειωθεί στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και το pH να μειωθεί στο ελάχιστο δυνατό όριό του. Δηλαδή, απαιτείται χρονική περίοδος που καλύπτει και τη φάση πιέσεως. Ωστόσο, όμως το τυρόγαλα εξακολουθεί να βγαίνει και από το τυρί σε μικρή βέβαια κλίμακα και κατά το αλάτισμα. Αυτό, όμως, οφείλεται σε φαινόμενα οσμωτικής πιέσεως και σχετικής υγρασίας περιβάλλοντος, για αυτό η σημασία είναι περιορισμένη και δεν πρέπει το αλάτισμα να υπολογισθεί σαν βασικός παράγοντας στην απομάκρυνση τυρογάλακτος από την τυρομάζα, ιδίως όσον αφορά τα σκληρά τυριά.

1.10. Πίεση του τυριού

Το τυρόπηγμα μέσα στους τυροτύπους – τα καλούπια – περιβαλλόμενο ή μη από τσαντίλα υποβάλλεται σε πίεση. Η φάση αυτή είναι ουσιαστικά ή τελευταία στη διαδοχή των τρόπων απομακρύνσεως όσο το δυνατόν περισσότερου τυρογάλακτος από το τυρόπηγμα, βοηθούμενη από τη συνεχιζόμενη αύξηση της οξύτητας.
Το τυρόπηγμα παίρνει το σχήμα που έχει το καλούπι, με την πίεση συγκολλάνε οι κόκκοι, σχηματίζεται η επιδερμίδα και μορφοποιείται τελικά το τυρί, που λέγεται «κεφάλι».

Η αύξηση της πιέσεως είναι πιο συχνή στα αρχικά στάδια και αραιώνεται καθώς το τυρί μορφοποιείται και σκληραίνει. Έτσι, η πρώτη αύξηση γίνεται στα 15 λεπτά, η δεύτερη σε μισή ώρα από την προηγούμενη, η τρίτη σε μια ώρα από την προηγούμενη και ούτω καθεξής. Σε κάθε αλλαγή πιέσεως γίνεται συνήθως και αλλαγή τσαντίλας. Δηλαδή σταματά για λίγο η πίεση, ξετυλίγεται η τσαντίλα και πηγαίνει για πλύσιμο και αντί αυτής χρησιμοποιείται άλλη καθαρή, βρεγμένη και στημένη για να μη κολλήσει στο τυρί. Επίσης, κατά τις αλλαγές γίνεται αναστροφή του τυριού και εφόσον υπάρχουν προεξοχές από τα άκρα, αποκόπτονται με κοφτερό μαχαιρίδιο για να αποκτήσουν τα τυριά λεία επιφάνεια.

Κατά την τελευταία αλλαγή χρησιμοποιείται στεγνή τσαντίλα για να απορροφήσει τα υγρά της επιδερμίδας και να αποκτήσει το τυρί πιο στερεή και ανθεκτική επιφάνεια. Η τελευταία αυτή αλλαγή ανάλογα με το είδος του τυριού, γίνεται συνήθως το απόγευμα της ημέρας της τυροκομήσεως ενώ η πίεση σταματά το επόμενο πρωί, δηλαδή ύστερα από 20 περίπου ώρες.

Τόσο η ένταση όσο και η διάρκεια της πιέσεως εξαρτώνται από το είδος του τυριού και την κατάσταση του τυροπήγματος κατά την εξαγωγή του από το τυρόγαλα. Αν το τυρόπηγμα αναθερμάνθηκε περισσότερο από το κανονικό, η οξύτητα του τυρογάλακτος ήταν αυξημένη και το γάλα αποκορυφωμένο, δηλαδή συνθήκες που ευνοούν την απώλεια υγρασίας τότε η πίεση είναι ελαττωμένη. Όταν όμως το τυρί δεν στραγγίζει, τα κεφάλια είναι μεγάλα και το γάλα με αυξημένη λιποπεριεκτικότητα τότε η πίεση αυξάνεται σε ένταση και παρατείνεται σε διάρκεια, μόνο που η αρχική πίεση πρέπει να είναι μικρή.

Η θερμοκρασία του χώρου πιέσεως πρέπει να μην είναι πολύ υψηλή διότι ευνοεί τη γρήγορη αύξηση της οξύτητας στο τυρί και τις έντονες ζυμώσεις γενικότερα που μπορεί να καταλήξουν σε φούσκωμα, αλλά και η πολύ χαμηλή θερμοκρασία δεν είναι καλή, διότι συστέλλεται και σκληραίνει γρήγορα η επιφάνεια του τυριού, πράγμα που δεν επιτρέπει την έξοδο υγρών από το τυρί ούτε την είσοδο του αλατιού στο εσωτερικό κατά το αλάτισμα που θα ακολουθήσει.

1.11. Αλάτισμα

Από την αρχαιότητα, το κοινό μαγειρικό αλάτι, το χλωριούχο νάτριο – NaCl – είχε θεωρηθεί απαραίτητο να καταναλώνεται με πολλές τροφές και κυρίως τα λαχανικά. Για την αναπλήρωσή τους θα πρέπει να καταναλώνονται αλατισμένα τρόφιμα, όπως είναι μερικά αλμυρά τυριά μεταξύ των οποίων η Φέτα και ο Τελεμές που από την άποψη αυτή δεν είναι τυχαίο το γεγονός ότι καταναλώνονται κατά προτίμηση από κοινωνίες ανθρώπων που ζουν σε θερμές περιοχές του κόσμου.

Προδιαγραφές

Το αλάτι της τυροκομίας πρέπει να είναι καθαρό, όπως και το αλάτι της αρτοποιΐας. Ακάθαρτο αλάτι σημαίνει προσθήκη άγνωστης μικροχλωρίδας στο τυρί, αλλά είναι δυνατόν σε ακραίες περιπτώσεις να αλλάξει ακόμη και το φυσιολογικό χρώμα του τυριού προς το σκούρο χρώμα.

Κανονικά πρέπει το αλάτι σε διάλυμα μέχρι 10% να είναι άχρουν, να περιέχει υγρασία κάτω από 4% και το ξηρό αλάτι κάτω από 0,2%. Κατά τον κώδικα τροφίμων δεν πρέπει να περιέχει αρσενικό και μόλυβδο σε ποσότητες μεγαλύτερες από 3 και 10 ppm αντίστοιχα, όπως και οι άλλες συντηρητικές ουσίες των τροφίμων. Ως προς τα υπολείμματα άλλων στοιχείων ισχύουν οι προδιαγραφές του FAO από τα οποία ο σίδηρος δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,001% διότι προκαλεί κόκκινα στίγματα στο τυρί και ο χαλκός το 0,0002% διότι επιδρά στη μικροχλωρίδα, τις ενζυμικές δράσεις και τα οξειδωτικά φαινόμενα στο τυρί.

Τρόποι αλατίσματος

Το αλάτισμα των τυριών γίνεται κατά τρεις τρόπους ή με συνδυασμούς αυτών:

- Κατευθείαν ανάμειξη άλατος – τυροπήγματος.
- Ξηρό αλάτισμα ή αλάτισμα επιφανείας.
- Αλάτισμα σε άλμη.

Σκοπός και επίδραση αλατίσματος στο τυρί

Το φυσικό συντηρητικό του τυριού είναι η οξύτητά του. Αυτός είναι και ένας από τους βασικότερους λόγους για τον οποίο η καλλιέργεια που προστίθεται στο τυροκομούμενο γάλα πρέπει να δράσει αμέσως. Τυριά που έχουν pH > 5.2 κυρίως στα αρχικά στάδια ωριμάνσεως πάντοτε υπόκεινται σε επικίνδυνες ζυμώσεις.

Σαν φυσικό συντηρητικό θα μπορούσε να θεωρηθεί επίσης το αλάτι που προστίθεται στο τυρί. Η εντύπωση του κοινού είναι ότι το αλάτι χρησιμοποιείται για να νοστιμεύει το τυρί όπως και τα άλλα τρόφιμα, στην πραγματικότητα όμως η χρησιμοποιείται για την συντήρηση του τυριού. Επειδή, το αλάτι έχει σοβαρή επίδραση στη μικροχλωρίδα του τυριού και επειδή η παρουσία του επηρεάζει πολλές ενζυμικές δράσεις στο τυρί, είναι επόμενο ότι επηρεάζει πολλαπλά την ωρίμανση του τυριού. Γενικά μπορεί να λεχθεί ότι το αλάτι:

(α) Αναστέλλει την ανάπτυξη των ανεπιθύμητων και επιβραδύνει την ανάπτυξη πολλών επιθυμητών μικροοργανισμών, ενώ ευνοεί άλλους για την ανάπτυξή τους, ρυθμίζοντας έτσι τη συσχέτιση της πληθυσμιακής δυνάμεως των διαφόρων ομάδων μικροοργανισμών και κατ' επέκταση την δραστηριότητά τους και τα γενικά βιολογικά φαινόμενα στο τυρί.

(β) Συντελεί στις φυσικοχημικές μεταβολές στο τυρί.

(γ) Προσδίδει γεύση στο τυρί και το κάνει ορεκτικό.

1.12. Ωρίμανση και αποθήκευση

<u>Ωρίμανση</u>

Μετά την πήξη, το τυρί, περνά από μία ολόκληρη σειρά φυσικοχημικών και βιολογικών διαδικασιών μετασχηματισμού.

Αυτές οι αλλαγές έχουν επιπτώσεις στη λακτόζη, στην πρωτεΐνη και στο λίπος και αποτελούν μια διαδικασία που ονομάζεται ωρίμανση και η οποία ποικίλλει ευρέως μεταξύ των σκληρών, μετρίως μαλακών και μαλακών τυριών. Ιδιαιτερότητες στην διεργασία ωρίμανσης εμφανίζονται ακόμη και στον ίδιο τύπο τυριού.

Αποσύνθεση λακτόζης

Οι τεχνικές που έχουν επινοηθεί για την παραγωγή των διαφορετικών ειδών τυριού κατευθύνονται πάντα προς τον έλεγχο και τη ρύθμιση της αύξησης της δραστηριότητας των βακτηρίων γαλακτικού οξέος. Κατά αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να επηρεαστεί ταυτόχρονα και ο βαθμός και η ταχύτητα της ζύμωσης της λακτόζης. Το γαλακτικό οξύ που περιέχεται στο τελικό

προϊόν του τυριού, κατά την διεργασία της ωρίμανσης μετασχηματίζεται κυρίως σε προπιονικό οξύ και δευτερευόντως σε οξικό οξύ χωρίς να αποκλείεται και η παραγωγή του βουτυρικού οξέος το οποίο όμως είναι ανεπιθύμητο διότι η παρουσία του συνοδεύεται εκτός από δυσάρεστη οσμή και με την παραγωγή υδρογόνου.
Η ζύμωση της λακτόζης προκαλείται από το ένζυμο lactase που είναι παρόν στα βακτήρια αποσύνθεσης του γαλακτικού οξέος.

Πρωτεϊνική αποσύνθεση

Η ωρίμανση του τυριού, ειδικά το σκληρό τυρί, χαρακτηρίζεται πρώτα απ' όλα από την αποσύνθεση της πρωτεΐνης του. Ο βαθμός πρωτεϊνικής αποσύνθεσης έχει επιπτώσεις στην ποιότητα του τυριού. Η αποσύνθεση της πρωτεΐνης επέρχεται από ενζυμικά συστήματα.

Αποθήκευση

Ο σκοπός της αποθήκευσης είναι να δημιουργηθούν οι εξωτερικοί όροι που είναι απαραίτητοι για να ελέγξουν τον ωριμάζοντας κύκλο του τυριού όσο το δυνατόν περισσότερο. Για κάθε τύπο τυριού, ένας συγκεκριμένος συνδυασμός θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας πρέπει να διατηρηθεί στα διαφορετικά δωμάτια αποθήκευσης κατά τη διάρκεια των διάφορων σταδίων της ωρίμανσης.

Οι διαφορετικοί τύποι τυριών απαιτούν τις διαφορετικές θερμοκρασίες και τη σχετική υγρασία (RH) στα δωμάτια αποθήκευσης. Οι κλιματολογικοί όροι είναι μεγάλης σπουδαιότητας στο ποσοστό ωρίμανσης, την απώλεια βάρους, το σχηματισμό φλοιών και την ανάπτυξη της χλωρίδας επιφάνειας με άλλα λόγια στη συνολικό φύση ή το χαρακτηριστικό του τυριού.

2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΥΡΟΚΟΜΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ

Τα τυροκομεία αποτελούν μία βιομηχανική δραστηριότητα η οποία, όπως και οι περισσότερες αγροτοβιομηχανίες παράγει απόβλητα που χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω μία μέση ποσοτική και ποιοτική σύσταση των υγρών αποβλήτων ενός τυροκομείου έχει ως εξής: 8.7 tn υγρών αποβλήτων για κάθε tn χρησιμοποιούμενου γάλακτος, 20.560 mg COD/l, 5.322 mg BOD5/l, 463 mg λιπών και ελαίων/l, 159 Οργανικού αζώτου/l και 21 mg Φωσφόρου/l. Μόνο στον Ελλαδικό χώρο παράγονται ετησίως σύμφωνα με στατιστικά δεδομένα του 2007 7.577.377 τόνοι υγρών αποβλήτων τυροκομείων που περιέχουν 184.130 τόνους COD. Μεγάλο πρόβλημα παρατηρείται με αυτά καθώς όλες αυτές οι ποσότητες αποβλήτων απορρίπτονται στο περιβάλλον σχεδόν ανεπεξέργαστες διότι καμία μέθοδος επεξεργασίας ή αξιοποίησης δεν αποδείχθηκε ικανοποιητική ως προς την τεχνική και βιώσιμη απόδοσή της.

Τα απόβλητα αυτά περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού ρυπαντικού φορτίου, οι οποίες οφείλονται στους υδρογονάνθρακες, τις πρωτείνες και τα λίπη που προέρχονται από το γάλα, χωρίς να περιέχονται σε αυτά τοξικότητες όπως φαινολικές ενώσεις, οργανοχλωριωμένες ενώσεις ή βαρέα μέταλλα. Παρ΄ όλα αυτά, οι κλασικές τεχνικές επεξεργασίας τόσο της αναερόβιας όσο και της αερόβιας χώνευσης, τεχνικές που συνηθίζονται να εφαρμόζονται σε παρόμοια απόβλητα, αποδείχθηκαν αναποτελεσματικές. Αυτό οφείλεται στις υψηλές συγκεντρώσεις των λιπών που περιέχονται στα απόβλητα αυτά και τα οποία είναι πολύ δύσκολο να απομακρυνθούν προ της επεξεργασίας τους. Γενικά, τα λίπη και τα έλαια είναι δύσκολο να αφομοιωθούν από συστήματα βιολογικών καθαρισμών. Επί πλέον δημιουργούν παρεμποδιστικές συνθήκες ανάπτυξης των μικροοργανισμών λόγω παρεμβολής τους στα συστήματα ανταλλαγής ύλης και ενέργειας των κυττάρων.

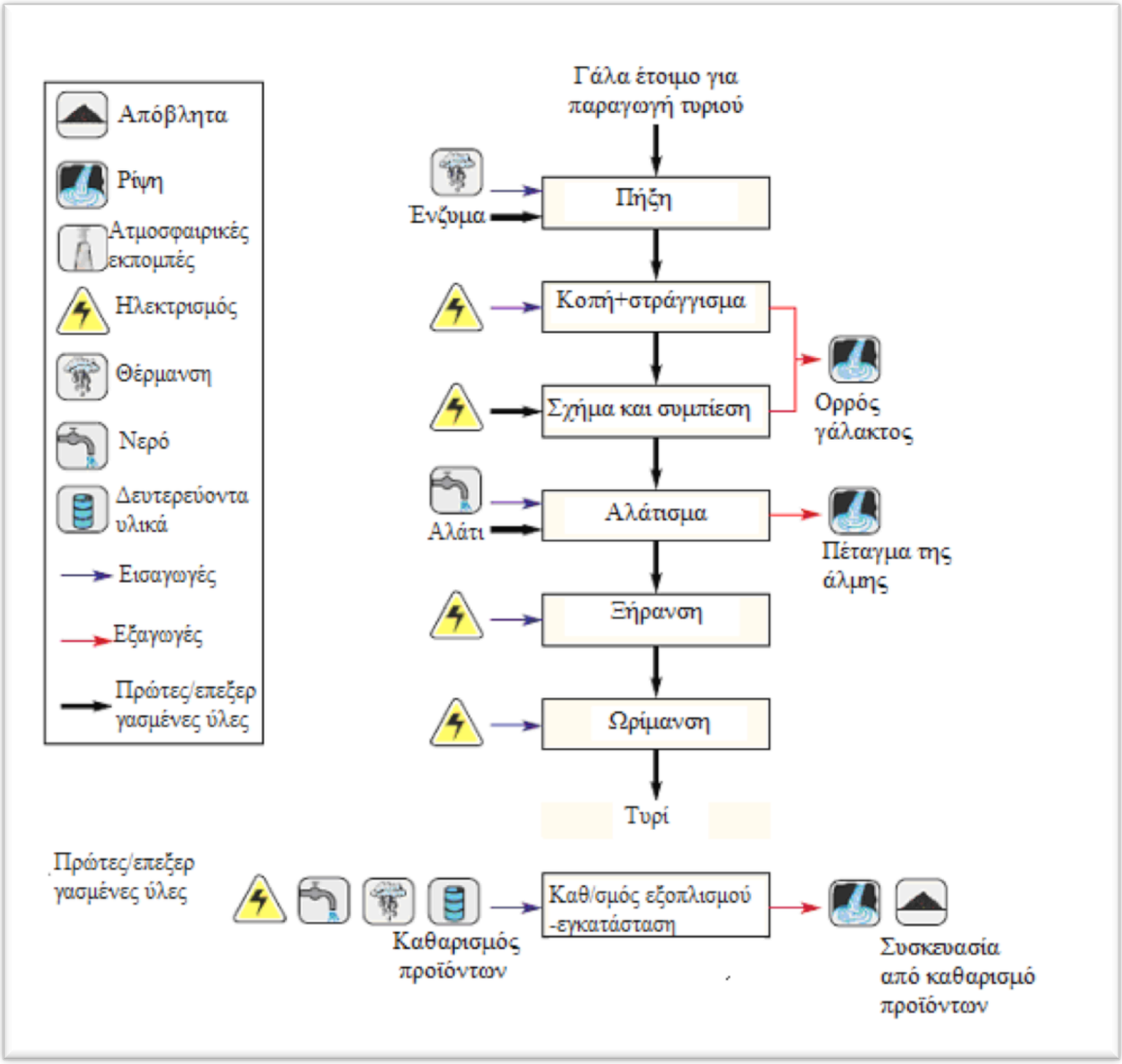
2.1. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις τυροκομικής μονάδας

Οι κύριες περιβαλλοντικές επιπτώσεις μίας τυροκομικής μονάδας, σχετίζονται με τη μεγάλη κατανάλωση νερού και ενέργειας, την παραγωγή του υδάτινων αποβλήτων με ένα υψηλό οργανικό περιεχόμενο, καθώς και την παραγωγή και τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων. Από δευτερεύουσα σπουδαιότητα είναι οι εκπομπές των αερίων και των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και ο θόρυβος.

Οι ρυπαντικές ουσίες που υπάρχουν στα βιομηχανικά απόβλητα αλλοιώνουν τα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού. Οι ουσίες αυτές ανάλογα με τις ιδιότητες, τη

συμπεριφορά και την επίδρασή τους διακρίνονται σε φυσικούς και χημικούς ρυπαντές. Οι ουσιαστική γνώση των ρυπαντικών ουσιών, φυσικών (αδιάλυτες, διαλυτές, κολλοειδείς), ή χημικών (ανόργανες, οργανικές, ραδιενεργά και τοξικά στοιχεία) είναι βασική προϋπόθεση για τον σχεδιασμό και τον έλεγχο της λειτουργίας των εγκαταστάσεων επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων

Είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι οι περιβαλλοντικές πτυχές μπορεί να διαφέρουν από μια εγκατάσταση σε άλλη, καθώς αυτό εξαρτάται από τους παράγοντες όπως το μέγεθος και η ηλικία της εγκατάστασης, ο εξοπλισμός, η χρήση των προγραμμάτων καθαρισμού, η συνειδητοποίηση των υπαλλήλων, κ.λ.π.
Στα παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι περιβαλλοντικές πτυχές μίας τυπικής τυροκομικής μονάδας:

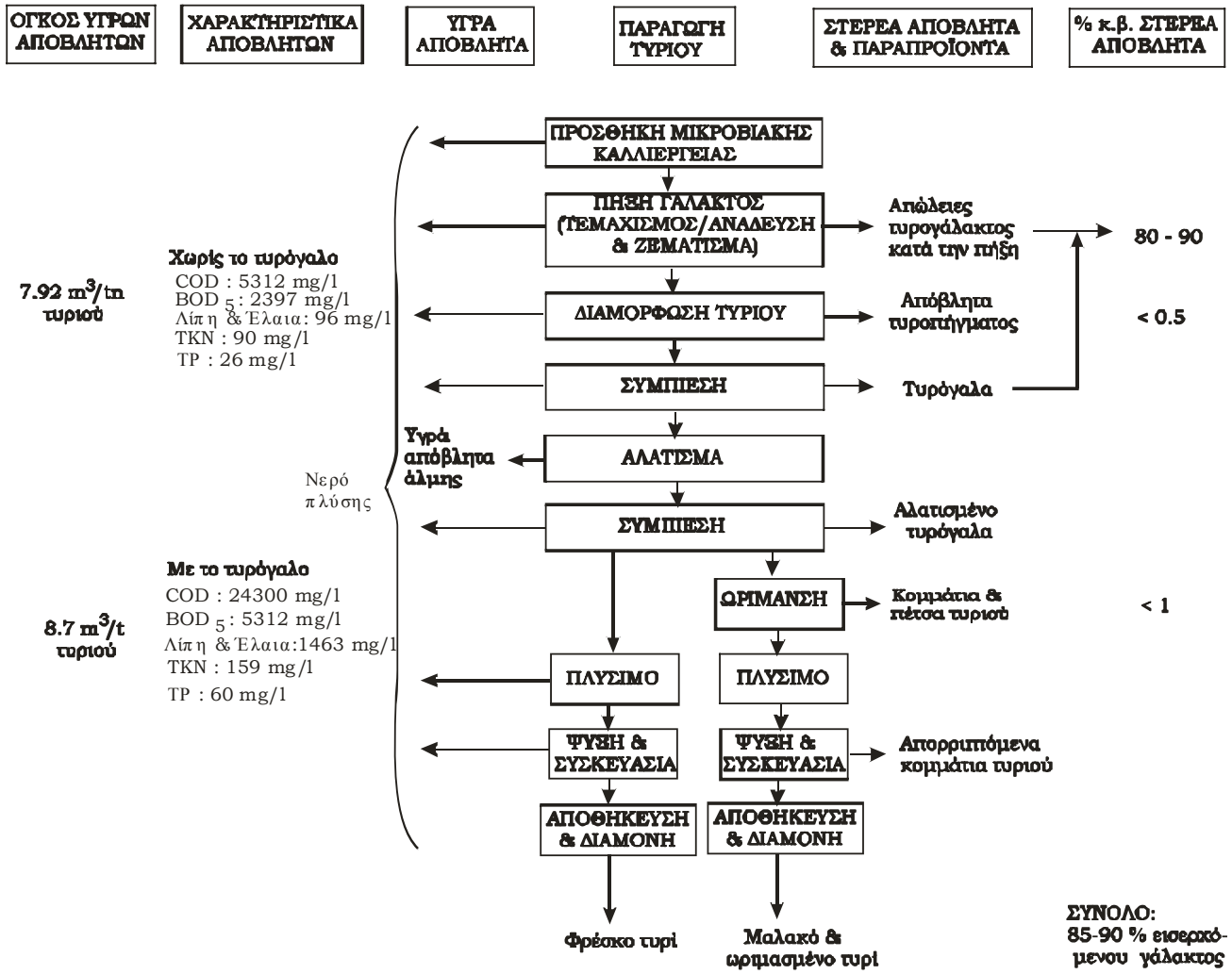


Σχήμα 2-1: *Περιβαλλοντικές επιπτώσεις τυροκομικής μονάδας*

Όπως είναι εμφανές από το παραπάνω διάγραμμα, στην συντριπτική πλειοψηφία των σταδίων της παραγωγής τυριού έχουμε κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Παραγωγή αποβλήτων έχουμε κατά τα στάδια της κοπής, του στραγγίσματος, της συμπίεσης και του αλατίσματος, καθώς κατά τις διαδικασίες του στραγγίσματος και της συμπίεσης έχουμε αποβολή ορού γάλακτος, κατά την

διαδικασία δε του αλατίσματος αποβάλλεται η άλμη. Σημαντική ποσότητα αποβλήτων προκύπτει επίσης και από την διαδικασία του καθαρισμού του εξοπλισμού και της εγκατάστασης.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται προσεγγιστικά τα ισοζύγια παραγωγής υγρών και στερεών αποβλήτων κατά τις διάφορες φάσεις τυροκόμησης για την παραγωγή ενός τόνου τυριού.



Σχήμα 2-2: *Ισοζύγια παραγωγής αποβλήτων*

Συνοπτικά, από το παραπάνω σχήμα προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα:

1. Για την παραγωγή ενός kg τυριού απαιτούνται 4.5 kg γάλακτος

2. Για κάθε kg γάλακτος που χρησιμοποιείται στην τυροκομεία παράγονται παράλληλα 8.7 kg αποβλήτων μαζί με το τυρόγαλα ή 7.92 kg αποβλήτων όταν έχει διαχωριστεί το τυρόγαλα.

3. Κάθε kg αποβλήτων με τυρόγαλα περιέχει 24.3 g COD, 5.3 g BOD, 1.46 g λίπη, 0.159 g TNK και 60 mg P.

4. Κάθε kg αποβλήτων χωρίς τυρόγαλα περιέχει 5.312 g COD, 2.397 g BOD, 96 mg λίπη, 90 mg TNK και 26 mg P.

2.2. Τυρόγαλο: σύσταση και ρόλος ως ρυπαντής

Η συνεχώς αυξανόμενη παραγωγή γαλακτοκομικών και τυροκομικών προϊόντων, έχει σαν αποτέλεσμα την υψηλή παραγωγή τυρόγαλου. Σύμφωνα με τον Castillo (1990), παράγονται $145*10^6$ τόνοι τυρόγαλου ετησίως, ποσότητα που αντιστοιχεί σε $6*10^6$ τόνους λακτόζης. Εάν ληφθεί υπόψη ότι για την παρασκευή ενός κιλού τυριού, παράγονται εννέα κιλά τυρόγαλου (Gonzalez Siso, 1996) και με δεδομένο ότι το τυρόγαλο έχει πολύ μικρή περιεκτικότητα σε γάλα, γίνεται εύκολα κατανοητό το πρόβλημα διαχείρισης κυρίως που δημιουργείται από την παραγωγή τέτοιων ποσοτήτων του συγκεκριμένου αποβλήτου.

Το τυρόγαλο αποτελεί έναν σημαντικό ρυπαντή για το περιβάλλον. Για να γίνει κατανοητός ο ρόλος του τυρόγαλου ως αποβλήτου είναι αναγκαία μια πιο λεπτομερή αναφορά στη σύστασή του. Το τυρόγαλο είναι το υγρό υπόλοιπο που ακολουθεί την καθίζηση και την απομάκρυνση της καζεϊνης του γάλακτος κατά τη διαδικασία παραγωγής τυριού. Το παραπροϊόν αυτό αντιπροσωπεύει περίπου το 85-95% του όγκου του γάλακτος και συγκρατεί περίπου το 55% από τα θρεπτικά του συστατικά. Από αυτά σε μεγαλύτερη αφθονία απαντάται η λακτόζη (4,5-5% w/v), οι διαλυτές πρωτεϊνες (0,6-0,8% w/v), τα λιπίδια (0,4-0,5%w/v) και τα μεταλλικά άλατα (8-10% του ξηρού εκχυλίσματος), ενώ αποτελείται κατά 93% από νερό (Mishra et al., 2000). Τα μεταλλικά άλατα του τυρόγαλου είναι κυρίως χλωριούχο νάτριο και χλωριούχο κάλιο σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50% και άλατα του ασβεστίου. Στο τυρόγαλο βρίσκονται και άλλα συστατικά σε πολύ μικρές αναλογίες, όπως γαλακτικό και κιτρικό οξύ, μη πρωτεϊνικές αζωτούχες ενώσεις όπως ουρία και ουρικό οξύ και βιταμίνες του συμπλέγματος Β (Venetsaneas et al., 2009; Gonzallez Siso, 1996).

Το είδος του τυρόγαλου που προκύπτει κάθε φορά εξαρτάται από την παραγωγική διαδικασία και την καθίζηση της καζεϊνης και διακρίνεται σε όξινο (pH<5) είτε σε βασικό (pH 6-7). Το όξινο συνήθως περιέχει λιγότερες πρωτεϊνες και χρησιμοποιείται πολύ για βρώση λόγω της όξινης γεύσης του και της υψηλής περιεκτικότητας σε άλατα (Mawson, 1994).

Το τυρόγαλο είναι υψηλής περιεκτικότητας σε οργανική ύλη. Οι τιμές του τυρόγαλου σε βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD_5) κυμαίνονται από 30.000-50.000 ppm και σε χημικά απαιτούμενο οξυγόνο από 60.000-80.000 ppm(Gonzalez Siso, 1996).

2.3. Υγρά βιομηχανικά απόβλητα

Υγρά Βιομηχανικά Απόβλητα (ΥΒΑ) ονομάζονται τα απόβλητα που προέχονται 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. 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, θεϊκό, 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 και ενώσεις όπως φορμαλδεΰδη, απορρυπαντικά, ανιλίνη, αρωματικοί υδρογονάνθρακες καθώς και να οξειδώνονται ανόργανες ενώσεις.

Το σημαντικότερο περιβαλλοντικό πρόβλημα της τυροκομικής βιομηχανίας είναι η παραγωγή των υγρών βιομηχανικών απόβλητων, λόγω του όγκου και του ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων (πρώτιστα οργανικών φορτίων). Σε μία τυροκομική μονάδα, ο όγκος των απόβλητων κυμαίνεται από 2 έως 4 λίτρα υγρών απόβλητων/ λίτρα γάλα, η οποία είναι μεγαλύτερη απ' ότι στην βιομηχανία βουτύρου όπου ο όγκος κυμαίνεται από 1-3 λίτρα υγρών απόβλητων/ λίτρα γάλα, αλλά μικρότερη από την επεξεργασία του γάλακτος (παστερίωση- αποστείρωση), όπου εκεί κυμαίνεται από 2,5-9 λίτρα υγρών απόβλητων/ λίτρα γάλα.
Τα υγρά απόβλητα που παράγονται μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή τους: σε επεξεργασία και καθαρισμό ή ψύξη, όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2-1: *Υγρά απόβλητα τυροκομικής μονάδας*

Προέλευση αποβλήτων	Περιγραφή	Χαρακτηριστικά	Όγκος, m^3/t γάλακτος
Καθαρισμός και επεξεργασία	Καθαρισμός επιφανειών, δεξαμενών, αντλιών, Η/Μ εξοπλισμού. Απώλεια προϊόντος, άλμης, ενζύμων κ.λ.π.	Μεγάλο pH, υψηλό οργανικό φορτίο (BOD, COD), έλαια και λίπη, στερεά	0,8 – 1,5
Ψύξη	Νερό από τους ψυκτικούς πύργους κ.λ.π.	Υψηλές θερμοκρασίες, Υψηλή αγωγιμότητα	2 – 4

Κατά την διαδικασία του καθαρισμού των επιφανειών, των δεξαμενών των αντλιών και του εξοπλισμού, διαπιστώνεται παραγωγή αποβλήτων με υψηλό pH (λόγω της χρήσης αλκαλικών καθαριστικών), με υψηλό οργανικό φορτίο, με μεγάλες ποσότητες λιπών και στερεών. Οι συντριπτικά μεγαλύτερες ποσότητες αποβλήτων παράγονται κατά την διαδικασία της ψύξης, η οποία γίνεται με την χρήση νερού. Τα απόβλητα αυτά βρίσκονται σε υψηλές θερμοκρασίες και παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα. Επίσης, παρατηρείται μεγάλο φορτίο από τα απορρίμματα των ορών γάλακτος καθώς και από την επαναχρησιμοποίηση της άλμης, όπου παράγονται περιοδικά απορρίμματα που περιέχουν μεγάλο οργανικό φορτίο.

Στη σύνθεση του γάλακτος εκτός από το νερό υπάρχουν λίπη, πρωτεΐνες, σάκχαρα και μεταλλικά άλατα. Εκτός από τα συστατικά του γάλακτος, τα γαλακτοκομικά προϊόντα μπορούν να περιέχουν σάκχαρα, άλατα, χρωστικές ουσίες, σταθεροποιητές, κ.λ.π., ανάλογα με τον τύπο προϊόντος και την τεχνολογία παραγωγής που χρησιμοποιείται. Όλα αυτά τα συστατικά εμφανίζονται στα βιομηχανικά υδατικά απόβλητα σε έναν μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό, είτε μέσω της διάλυσης τους είτε από την μεταφορά τους από τον καθαρισμό του ύδατος.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μεγάλες ποσότητες αποβλήτων σε μια τυροκομική μονάδα προέρχονται από τον καθαρισμό των σωληνώσεων, του εξοπλισμού, των δεξαμενών αποθήκευσης, καθώς επίσης και από δυσλειτουργίες και λανθασμένους χειρισμούς. Ένα βασικό χαρακτηριστικό των αποβλήτων αυτών είναι το γεγονός ότι μπορούν να παρουσιάσουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς την σύσταση και τα χαρακτηριστικά. Συναντώνται υψηλές εποχικές διακυμάνσεις, οι οποίες σχετίζονται με τον όγκο του γάλακτος που υποβάλλεται σε επεξεργασία, ο οποίος είναι μεγάλος κατά τους θερινούς μήνες και μικρότερος κατά τους χειμερινούς. Επίσης, η χρήση όξινων και αλκαλικών καθαριστικών οδηγεί σε μεγάλες διακυμάνσεις στο pH των αποβλήτων.

Ο χαρακτηρισμός των βιομηχανικών αποβλήτων ως προς την ρύπανση που προκαλούν γίνεται με την μέτρηση μιας σειράς από παραμέτρους: θερμοκρασία, pH, χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), ολικός οργανικός άνθρακας (TOC), στερεά, άζωτο, φώσφορος, λίπη και έλαια, θειϊκά ιόντα,

διάφορα μέταλλα. Στην περίπτωση μιας τυροκομικής μονάδας, τα απόβλητά της χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο, η μεγαλύτερη ποσότητα του οποίου προέρχεται από το γάλα και τα παράγωγά του. Από την άλλη, το άζωτο που συναντάται σε αυτού του είδους τα απόβλητα οφείλεται στις πρωτεΐνες του γάλακτος και παρουσιάζεται σε διάφορες μορφές: είτε σαν οργανικό άζωτο (πρωτεΐνες, ουρία) είτε σε διάφορες μορφές ιόντων όπως αμμωνιακά(NH_4^+), νιτρώδη(NO_2^-), νιτρικά(NO_3^-). Ο φώσφορος συναντάται συνήθως σε ανόργανες μορφές, όπως ορθοφωσφορικά ιόντα (PO_4^{3-}) και πολυφωσφορικά ιόντα ($P_2O_7^-$), αλλά και σε οργανικές. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρουσιάζονται σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις νατρίου Na οι οποίες οφείλονται στη χρήση μεγάλων ποσοτήτων αλκαλικών καθαριστικών για των καθαρισμό των εγκαταστάσεων και του εξοπλισμού.

Συγκεντρωτικά τα βασικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τα απόβλητα μιας τυροκομικής μονάδας είναι τα ακόλουθα:

- Ένα ***υψηλό οργανικό περιεχόμενο,*** λόγω της παρουσίας συστατικών του γάλακτος.
- ***Έλαια και λίπη,*** λόγω των λιπών του γάλακτος και άλλων γαλακτοκομικών προϊόντων
- Υψηλά επίπεδα του ***αζώτου και φωσφόρου,*** κυρίως λόγω του καθαρισμού και της απολύμανσης.
- ***Μεγάλες εναλλαγές στο pH,*** στα απόβλητα των όξινων και αλκαλικών επεξεργασιών, πρώτιστα από τις διαδικασίες καθαρισμού, με ένα pH που βρίσκεται στη περιοχή 2-11.
- ***Υψηλή αγωγιμότητα***, ειδικά λόγω των αποβλήτων χλωριούχου νατρίου από το αλάτισμα του τυριού.
- ***Εναλλαγές στη θερμοκρασία***, που προκαλείται από το νερό που χρησιμοποιείται για την ψύξη.

Επίσης, η απώλεια του γάλακτος, είναι μια σημαντική συμβολή στο ρυπαντικό φορτίο των τελικών αποβλήτων αποχέτευσης (UNEP, 2000). Η απώλεια του γάλακτος μπορεί να φθάσει μεταξύ 0.5-2.5 % του ποσού γάλακτος που λαμβάνεται ή στις πιο δυσμενείς περιπτώσεις μέχρι 3-4 τοις εκατό. Ένα λίτρο γάλακτος είναι κατά προσέγγιση ισότιμο με BOD_5 περίπου 110,000mg O_2/l και με COD περίπου 210.000 mg O_2/l.

Κατά την παραγωγή τυριού, απώλεια γάλακτος έχουμε από:

- Διαρροές από τις δεξαμενές αποθήκευσης.
- Απώλειες στις δεξαμενές ανάδευσης.
- Διαρροές από τα καλούπια και τις φόρμες.
- Τον ανακριβή χωρισμό του ορού γάλακτος από το τυρί.
- Τις διαδικασίες καθαρισμού

2.4. Κατανάλωση νερού

Οι τυροκομικές βιομηχανίες καταναλώνουν σημαντικές ποσότητες νερού στις διαδικασίες τους καθημερινά, προκειμένου να διατηρηθούν οι απαραίτητες συνθήκες υγιεινής και οι υγειονομικοί όροι. Η διαδικασία, στην οποία παρατηρείται η μέγιστη κατανάλωση ύδατος είναι στο αλάτισμα. Επίσης, μεγάλη κατανάλωση ύδατος παρατηρείται στις δευτερεύουσες παραγωγικές διαδικασίες, όπως η ψύξη, ο καθαρισμός, η απολύμανση και η παραγωγή ατμού. Γενικά η κατανάλωση νερού σε ένα τυροκομείο ανέρχεται σε 4.2 kg νερού για κάθε kg παραγόμενου τυριού.

2.5. Κατανάλωση ενέργειας

Η ενέργεια καταναλώνεται για να εξασφαλίσει την ποιότητα των τυροκομικών προϊόντων, ειδικά εκείνα που υποβάλλονται σε θερμική επεξεργασία, σε ψύξη και αποθήκευση. Γενικότερα, η κατανάλωση ενέργειας παρατηρείται σε όλα τα παραγωγικά στάδια καθώς και στα δευτερεύουσες διαδικασίες, και θεωρείται μέτρια σε σχέση με άλλες διεργασίες πάνω σε γαλακτοκομικά προϊόντα.

Παρακάτω, παρατίθενται ο πίνακας με τις πιο συνηθισμένες μορφές ενέργειας που χρησιμοποιούνται στις τυροκομικές βιομηχανίες:

Πίνακας 2-2: Μορφές ενέργειας σε τυροκομική βιομηχανία

Ενέργεια	Χρήσεις	Εξοπλισμός
Θερμότητα	Παραγωγή ατμού και ζεστό νερό, Καθαρισμός	Παστεριωτές, Αποστειρωτές, Συστήματα καθαρισμού
Ηλεκτρισμός	Ψύξη, Φωτισμός, Εξαερισμός, Λειτουργία του εξοπλισμού	Ηλεκτρικός εξοπλισμός(Αντλίες, αναδευτήρες,κ.α), Φώτα

Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας σε μια τυροκομική βιομηχανία, εκτός από το στάδιο της ψύξης που ήδη αναφέρθηκε, γίνεται και για τον φωτισμό και τον εξαερισμό των εγκαταστάσεων, καθώς και για την λειτουργία του ηλεκτρικού εξοπλισμού. Από την άλλη μεριά, θερμότητα είναι απαραίτητη για την παραγωγή ατμού και ζεστού νερού για την λειτουργία των παστεριωτών και των αποστειρωτών, αλλά και για τον καθαρισμό των εγκαταστάσεων και του εξοπλισμού.

Συνήθως η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας ανέρχεται σε 127 kwh για κάθε τόνο χρησιμοποιούμενου γάλακτος ενώ η θερμική ενέργεια ανέρχεται σε 185.000 kcal για κάθε τόνο χρησιμοποιούμενου γάλακτος.

Όπως και στην περίπτωση της κατανάλωσης νερού, η κατανάλωση ενέργειας εξαρτάται από το προϊόν που παράγεται και από άλλους παράγοντες, όπως η ηλικία και το μέγεθος της εγκατάστασης, ο βαθμός αυτοματοποίησης, η χρησιμοποιούμενη τεχνολογία, η διαχείριση του καθαρισμού, το σχέδιο της εγκατάστασης ή η αποταμίευση της ενέργειας.

3 Χημική οξείδωση αποβλήτων

3.1. Γενικά

Οι περισσότερες από τις οργανικές ενώσεις που περιέχονται στα απόβλητα είναι δύσκολο να υποστούν βιολογική επεξεργασία εξαιτίας της μεγάλης σταθερότητας ή τοξικότητας που παρουσιάζουν. Επιπλέον, ορισμένα από τα οργανικά συστατικά των αποβλήτων παρουσιάζουν μεγάλους χρόνους εγκλιματισμού, με αποτέλεσμα να γίνεται δύσκολη και χρονοβόρα η βιολογική αποδόμησή τους με τη μέθοδο της ενεργούς ιλύος [1].

Μια αποτελεσματική μέθοδος αποδόμησης τέτοιων οργανικών συστατικών είναι η χημική οξείδωση. Τα οξειδωτικά μέσα που συνήθως χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία αυτή είναι το μοριακό χλώριο (Cl_2), το υποχλωριώδες ασβέστιο ($Ca(ClO)_2$), το υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$) ,το όζον (O_3), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και η ρίζα υδροξυλίου (OH^g). Η καταλυτική οξείδωση με υπεροξείδιο του υδρογόνου και ενδιάμεσο σχηματισμό ριζών υδροξυλίου αναλύεται παρακάτω [1].

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 είναι άχρωμο και άοσμο υγρό, διαθέσιμο σε διαλύματα 70 και 30%. Τα πυκνά διαλύματα του είναι τοξικά και ερεθιστικά. Η διάσπαση του (σε ελαφρώς αλκαλικό περιβάλλον) δίνει νερό και οξυγόνο κατά το σχήμα:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

Οι δραστικές μορφές στις οποίες διασπάται είναι συνδυασμοί Η-Ο όπως $-OH$, $-H_2O$ ατομικό *O*, υπεροξέα $-RCO_3H$, μεταλλικά υπεροξέα $M(OH)(OOH)$. Βασικό μειονέκτημά του ως οξειδωτικό είναι το κόστος του που είναι υψηλό σε σχέση με άλλα οξειδωτικά [9].

Οι ρίζες υδροξυλίου OH^g είναι άκρως δραστικά ενδιάμεσα (Eo=+3.06V) και δεν είναι εκλεκτικά. Οι τεχνικές οξείδωσης που τα χρησιμοποιούν ονομάζονται Προχωρημένες Διεργασίες Οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes-AOPs). Δεν αποθηκεύονται και γι' αυτό θα πρέπει να δημιουργούνται επί τόπου, όπως γίνεται με το συνδυασμό των αντιδραστηρίων Fenton. Ο μηχανισμός δράσης των ριζών υδροξυλίου σε οργανικά μόρια είναι πολύπλοκος:

Αφαίρεση Η από ομάδα $-CH_2$

Προσθήκη της ρίζας
Μεταφορά ηλεκτρονίου

Η αντίδραση προχωρά αλυσιδωτά (έναρξη, διάδοση, τερματισμός) με προσβολή τόσο των αρχικών μορίων όσο και των ενδιαμέσων. Η κινητική των αντιδράσεων των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου είναι ταχύτερη από αυτή των υπολοίπων οξειδωτικών. Δεδομένου ότι είναι μη εκλεκτικές, μεγάλο ποσοστό τους καταναλώνεται σε μη χρήσιμες αντιδράσεις (παρουσία δισανθρακικών, φυσικής οργανικής ύλης) που συνήθως δεν θεωρούνται ρύποι. Είναι δράσεις ιδιαίτερα ευαίσθητες στο pH του διαλύματος επεξεργασίας και στην ικανότητα απορρόφησης του φωτός που είναι απαραίτητη, συνεπώς αντενδείκνυται παρουσία θολερότητας [9].

3.2. Αντιδράσεις Fenton

Η διεργασία Fenton είναι μια μέθοδος προεπεξεργασίας αποβλήτων με συνδυασμό χημικής οξείδωσης και κροκίδωσης οργανικών ενώσεων. Πραγματοποιείται με προσθήκη στο απόβλητο μίγματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και θειικού υποσιδήρου ($FeSO_4$) (αντιδραστήριο Fenton). Έχει εφαρμοστεί με επιτυχία στην επεξεργασία αποβλήτων από κλωστοϋφαντουργεία, βαφεία, μονάδες παραγωγής καλλυντικών, φαρμάκων και απορρυπαντικών και γενικότερα αποβλήτων που παρουσιάζουν μικρή βιοαποικοδομησιμότητα και υψηλές συγκεντρώσεις λιπών, ελαίων και λιπαντικών.

Μηχανισμός

Το 1894 ο H.J.H Fenton έδειξε ότι το μίγμα Fe^{2+} - H_2O_2 προκαλεί οξείδωση σε ορισμένα οργανικά οξέα. Το μίγμα αυτό ονομάστηκε αντιδραστήριο Fenton και στη συνέχεια αποδείχθηκε ότι οξειδώνει αποτελεσματικά αρκετά οργανικά υποστρώματα, μέσω του σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (OH^g). Οι αντιδράσεις Fenton βρίσκουν εφαρμογή στη σύνθεση ενώσεων, στη χημεία της ατμόσφαιρας, στη βιολογία και σε τεχνολογίες αντιρρύπανσης.

Οι Walling & Kato πρότειναν ότι σε όξινες συνθήκες, υπό την παρουσία H_2O_2, Fe^{2+} και οργανικού υποστρώματος πραγματοποιούνται οι ακόλουθες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις:

(1)

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^g \quad (2)$$

$$HO^g + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^- \quad (3)$$

$$HO^g + RH \rightarrow H_2O + R^g$$

$$R^g + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+}$$

Οι ρίζες υδροξυλίου HO^g προσβάλλουν την οργανική ένωση RH και την αποικοδομούν. Οι αντιδράσεις (1) και (2) είναι αντιδράσεις έναρξης και τερματισμού, ενώ οι (3) αντιδράσεις διάδοσης. Επιπλέον είναι πιθανές οι ακόλουθες παράπλευρες αντιδράσεις:

(4) $$HO^{g} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{g}$$

(5) $$2R^{g} \rightarrow R - R$$

Λόγω της αντίδρασης (4) το H_2O_2 απενεργοποιεί τις HO^{g}, επομένως η αύξηση της συγκέντρωσής του δεν οδηγεί πάντα σε αύξηση της αποτελεσματικότητας της οξείδωσης. Στην αντίδραση διμερισμού (5) μπορεί να αποδοθεί η δυνατότητα της αντίδρασης Fenton να αποχρωματίζει ενώσεις.

Τα παραγόμενα Fe^{3+} αντιδρούν με τα ιόντα υδροξυλίου και σχηματίζουν σύμπλοκα:

(6) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}+H_2O) \rightarrow [Fe(H_2O)_5OH]^{2+}+H_3O^{+}$

(7) $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}+H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+}+H_3O$

Στην περιοχή pH 3.5 έως 7 τα παραπάνω σύμπλοκα έχουν την τάση να πολυμερίζονται, ενώ διαδοχικές υδρολυτικές αντιδράσεις παράγουν σύμπλοκα με μεγαλύτερο αριθμό υδροξυλίων:

(8) $2[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} \rightarrow [Fe(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}+2H_2O$

(9) $[Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}+H_2O \rightarrow [Fe_2(H_2O)_7(OH)_3]^{3+}+H_3O^{+}$

(10) $[Fe_2(H_2O)_7(OH)_3]^{3+}+ [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} \rightarrow [Fe_3(H_2O)_5(OH)_4]^{5+}+H_2O$

Επομένως, με μια σειρά υδρολυτικών αντιδράσεων, που συνοδεύονται από αντιδράσεις αφυδάτωσης, σχηματίζονται σύμπλοκα Fe^{3+} με υδροξύλια. Καθώς το φορτίο των συμπλόκων μειώνεται λόγω της αύξησης του αριθμού των υδροξυλίων, η άπωση μεταξύ των ιόντων μειώνεται και αυξάνεται η τάση τους να πολυμερίζονται. Πιθανώς παράγονται κολλοειδή υδροξυ-πολυμερή και τελικά αδιάλυτα συσσωματώματα ένυδρου οξειδίου του σιδήρου που κατακρημνίζονται. Σε αυτά οφείλεται η έντονη κροκιδωτική δράση του αντιδραστηρίου Fenton. Οργανικά μόρια και αιωρούμενα σωματίδια παρασύρονται απο τα συσσωματώματα και καθιζάνουν. Ένα σημαντικό ποσοστό μείωσης του COD του αποβλήτου με τη διεργασία Fenton οφείλεται σε αυτήν την κροκιδωτική-συσσωματική δράση. Κατά τη χημική οξείδωση παράγεται μεγάλος αριθμός μικρών συσσωματωμάτων (flocks) που έχουν πολύ μικρή ταχύτητα καθίζησης. Η ταχύτητα καθίζησης αυξάνεται σημαντικά με την προσθήκη πολυηλεκτρολυτών.

Ωστόσο αυτή η ποσότητα σιδήρου που καταναλώνεται ως τρισθενής σίδηρος και καθιζάνει μαζί με τα συσσωμάτωματα αποτελεί απώλεια για το σύστημα. Απαιτείται είτε συμπληρωματική εγκατάσταση για την ανάκτησή του είτε εν τέλει απορρίπτεται και χρειάζεται εμπλουτισμός του αποβλήτου με νέο σίδηρο, γεγονός που αυξάνει το κόστος.

Παράγοντες αποτελεσματικότητας

Το pH παίζει αποφασιστικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της οξείδωσης που προκαλούν οι HO^g , λόγω της εξάρτησης του δυναμικού οξείδωσης από το pH (E^o=2,8 V και E^{14}=1,95 V). Το H_2O_2 είναι ασταθές σε αλκαλικό pH (διασπάται σε οξυγόνο και νερό) και έτσι το σύστημα Fe^{2+} - H_2O_2 χάνει την οξειδωτική του δράση καθώς αυξάνεται το pH. Επιπλέον οι HO^g απενεργοποιούνται από τα ανθρακικά και τα όξινα ανθρακικά ιόντα λόγω των ακόλουθων αντιδράσεων:

(11) $$HO^g + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_{3g}^-$$

(12) $$HO^g + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_{3g}^-$$

Για να εξασφαλιστεί η επάρκεια των HO^g απαιτείται η απομάκρυνση των ανθρακικών, των οποίων η συγκέντρωση εξαρτάται από το pH και είναι μηδενική σε pH μικρότερο από το 3. Η βέλτιστη περιοχή pH για τη διεξαγωγή της οξείδωσης είναι από από 2 έως 3. Στις τιμές pH 5 – 7 το COD παρουσιάζεται φαινομενικά υψηλότερο, λόγω της παρουσίας περίσσειας H_2O_2που δεν καταστρέφεται σε χαμηλή αλκαλικότητα. Όσο περισσότερο H_2O_2 έχει απομείνει, τόσο υψηλότερο εμφανίζεται το COD, γιατί κατά τον προσδιορισμό του τα Cr^{6+} ανάγονται από το H_2O_2 σε Cr^{3+}. Όταν το pH είναι μεγαλύτερο από 9, το COD εμφανίζεται χαμηλότερο λόγω της διάσπασης του H_2O_2. Επίσης, και η παρουσία Fe^{2+} στο απόβλητο προκαλεί στην τιμή του COD μια φαινομενική αύξηση.

Η αύξηση των προστιθέμενων ποσοτήτων H_2O_2 και $FeSO_4$ αυξάνει το ποσοστό COD που καταστρέφεται. Όμως το H_2O_2 που δεν καταναλώθηκε δημιουργεί παρεμποδίσεις στη μέτρηση του COD. Έχει βρεθεί ότι 1ppm H_2O_2 συνεισφέρει 0,27ppm στο COD. Η χημική συσσωμάτωση μειώνει τη συγκέντρωση του διαλυμένου σιδήρου στο απόβλητο και αυτό είναι ένα επιπλέον πλεονέκτημά της. Επίσης αυξάνει τον αποχρωματισμό του αποβλήτου.

Ως βέλτιστη θερμοκρασία διεξαγωγής της αντίδρασης Fenton αναφέρονται οι 30°C. Σε χαμηλότερες τιμές θερμοκρασίας παρατηρείται μια απότομη αύξηση του τελικού COD, λόγω του μικρού ρυθμού της αντίδρασης. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η αύξηση του τελικού COD είναι αρκετά πιο ομαλή και οφείλεται στη μείωση της δραστικότητας του H_2O_2 λόγω της διάσπασής του. Ο χρόνος που απαιτείται για αποτελεσματική οξείδωση εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερος απ’ ότι σε υψηλότερες .

3.3. Εφαρμογή σε τεχνολογίες αντιρρύπανσης

Η μέθοδος της χημικής οξείδωσης βρίσκει εφαρμογή σε διάφορες περιπτώσεις σε εγκαταστάσεις αντιρρύπανσης. Καταρχάς χρησιμοποιείται κατά την **επεξεργασία υγρών αποβλήτων** ποικίλων βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων οι αντιδράσεις Fenton έχουν δύο σημαντικά πλεονεκτήματα: πρώτον το ότι το H_2O_2 δεν επιβαρύνει το σύστημα καθώς διασπάται σε νερό και δεύτερον το ότι ο απαιτούμενος εξοπλισμός είναι απλός. Είναι κατάλληλη για προεπεξεργασία αποβλήτων με υψηλό COD πριν τον βιολογικό

καθαρισμό ή για την αποικοδόμηση τοξικών και δύσκολα αποδομήσιμων αποβλήτων. Έχει αναφερθεί η αποτελεσματική επεξεργασία αποβλήτου με COD 14.000ppm. Επίσης απόβλητα φαρμακοβιομηχανιών επεξεργάστηκαν με αποτέλεσμα τη μείωση του COD κατά 92-95%. Συνήθως επιτυγχάνει μείωση του COD (έως και 90%), του χρώματος (έως και 97%), της θολερότητας και της τοξικότητας (ο λόγος COD/BOD_5 του αποβλήτου). Η μείωση του λόγου COD/BOD_5 οφείλεται στην αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων σε άλλες περισσότερο βιοαποικοδομήσιμες και στην αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου, λόγω της διάσπασης του H_2O_2 σε οξυγόνο και νερό.

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται επίσης για τον **καθαρισμό** προεπεξεργασμένων βιομηχανικών αποβλήτων με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του νερού στην παραγωγή. Συχνά ακολουθεί καθαρισμός με χρήση ενεργού άνθρακα ή ρητινών ιοντοεναλλαγής.

Επιπροσθέτως η χημική οξείδωση εφαρμόζεται με επιτυχία για **την απορρύπανση εδαφών** μολυσμένων από χλωριωμένους διαλύτες, καθώς οι ρίζες HO^g είναι αποτελεσματικές στην αποικοδόμηση δύσκολα αποικοδομήσιμων ρυπαντών όπως οι χλωριωμένοι διαλύτες. Έχει αναφερθεί η απορρύπανση εδαφών μολυσμένων με τεραχλωροαιθυλένιο, τριχλωροαιθυλένιο και πενταχωροφαινόλη μέσω των αντιδράσεων Fenton.

Τέλος η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται για την **απορρύπανση νερών** που έχουν μολυνθεί από αρωματικούς υδρογονάνθρακες και χλωριωμένες φαινολικές ενώσεις. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μπορεί να φθάσει το 99.9% .

4 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

4.1. Εισαγωγή

Η αναερόβια χώνευση είναι μια φυσική διεργασία η οποία μετατρέπει βιομάζα σε ενέργεια και χρησιμοποιείται με επιτυχία τα τελευταία 80 χρόνια για την σταθεροποίηση των οργανικών λασπών. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε για τη πρωτογενή καθίζηση αστικών λυμάτων. Στη συνέχεια εφαρμόστηκε σε χημικά επεξεργασμένες λάσπες μετά την αποφωσφόρωση, σε βιολογικές λάσπες που προέρχονταν από συστήματα ενεργούς ιλύος ή βιολογικά φίλτρα και σε μίγματα λασπών από επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων με ποικίλα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά.

Ο κύριος σκοπός της αναερόβιας χώνευσης είναι η σταθεροποίηση του οργανικού υλικού με ταυτόχρονη μείωση των οσμών, της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών και της μάζας του οργανικού υλικού που χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της βιολογικής μετατροπής του οργανικού υλικού σε μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) υπό αναερόβιες συνθήκες (απουσία οξυγόνου). Η μετατροπή επιτυγχάνεται μέσω της δράσης πολλών κατηγοριών βακτηρίων που αλληλοεξαρτώνται το ένα από το άλλο κατά τη διεξαγωγή τεσσάρων διαδοχικών σταδίων. Τα τέσσερα αυτά στάδια περιλαμβάνουν:

1. Διαλυτοποίηση του οργανικού υλικού (υδρόλυση)
2. Παραγωγή λιπαρών οργανικών οξέων (οξυγένεση ή ζύμωση)
3. Παραγωγή υδρογόνου και οξικού οξέος (οξικογένεση)
4. Παραγωγή μεθανίου (μεθανογένεση)

Για την ακρίβεια, η σύσταση του αερίου μείγματος (βιοαέριο) που παράγεται ποικίλει ανάλογα με την σύσταση των αποβλήτων και άλλους περιβαλλοντικούς παράγοντες. Μια τυπική σύσταση αερίου μείγματος είναι 70- 75% CH_4, 20-25% CO_2 και 5% H_2S και άλλα αέρια (NO_2, H_2, CO). Ένα μέρος του μεθανίου που παράγεται σε αναερόβιες μονάδες χρησιμοποιείται για τη θέρμανση των βιοαντιδραστήρων στη θερμοκρασία της ζύμωσης, το οποίο έχει θερμική αξία 24- 28*106 J/m^3 και η παραγωγή του φθάνει τα 0.75 έως 1.2 m^3/kg οργανικής μάζας που αποικοδομείται. Ένα πρόβλημα που σχετίζεται με τη χρήση του αερίου που παράγεται από τη ζύμωση είναι η

περιεκτικότητά του σε H_2S, η οποία μπορεί να προκαλέσει δυσάρεστες οσμές και διάβρωση, και γι' αυτό πρέπει να απομακρυνθεί πριν από τη χρήση του.

Οι αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες αρχικά είχαν σχεδιαστεί ως κλειστές στατικές δεξαμενές. Σε πιο πρόσφατους σχεδιασμούς, το περιεχόμενο του βιοαντιδραστήρα αναδεύεται, ενώ παράλληλα ο βιοαντιδραστήρας θερμαίνεται. Η ανάδευση επιτυγχάνεται είτε με ανακύκλωση μέρους του αερίου, είτε με μηχανικό τρόπο. Η αναερόβια ζύμωση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε στερεές κλίνες που περιέχουν αδρανή πληρωτικά υλικά. Τα βακτήρια αναπτύσσονται στην επιφάνεια και στους εσωτερικούς πόρους των υλικών και τα υγρά απόβλητα ρέουν αργά προς τον πυθμένα κατά μήκος της κλίνης. Διατάξεις ανακύκλωσης των στερεών έχουν αναπτυχθεί σε συμβατικούς βιοαντιδραστήρες που προσομοιάζουν τις μονάδες ενεργοποιημένης ιλύος. Οι χρόνοι παραμονής των στερεών είναι σημαντικά υψηλότεροι συγκριτικά με τους αντίστοιχους υδραυλικούς χρόνους αυτών των συστημάτων, με αποτέλεσμα συσσώρευσης βιομάζας και υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης. Βιοαντιδραστήρες συνεχούς εμβολικής ροής που λειτουργούν από κάτω προς τα πάνω, απαντώνται συχνά σε αναερόβιες ζυμώσεις.

Το παραγόμενο βιοαέριο φυλάσσεται είτε εντός του βιοαντιδραστήρα είτε σε εξωτερικό δοχείο αποθήκευσης. Ο ακριβής όγκος του δοχείου αυτού εξαρτάται από την κατανάλωση οργανικού υλικού και την απόδοση της μονάδας σε βιοαέριο. Αν η μηχανή παραγωγής ηλεκτρισμού λειτουργεί συνεχώς, απαιτείται μικρότερος όγκος δοχείου για το βιοαέριο σε σχέση με μια που λειτουργεί σε ώρες αιχμής. Ακόμα, γίνεται διάκριση και ως προς την πίεση λειτουργίας (χαμηλής, μέσης, υψηλής πίεσης δοχεία) η οποία καθορίζεται από μια ρυθμιστική βαλβίδα κατά μήκος της σωλήνωσης προς τη μηχανή παραγωγής ηλεκτρισμού. Αν το βιοαέριο φυλάσσεται εντός του χωνευτήρα, τότε τοποθετείται μια ελαστική μεμβράνη(1-2mm) που θα διαστέλλεται κάθε φορά που η παραγωγή του αερίου αυξάνεται.

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). Επίσης 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 ενεργότητάς 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 ενέργεια μπορεί να ιδιοκαταναλωθεί από την εγκατάσταση της επεξεργασίας).

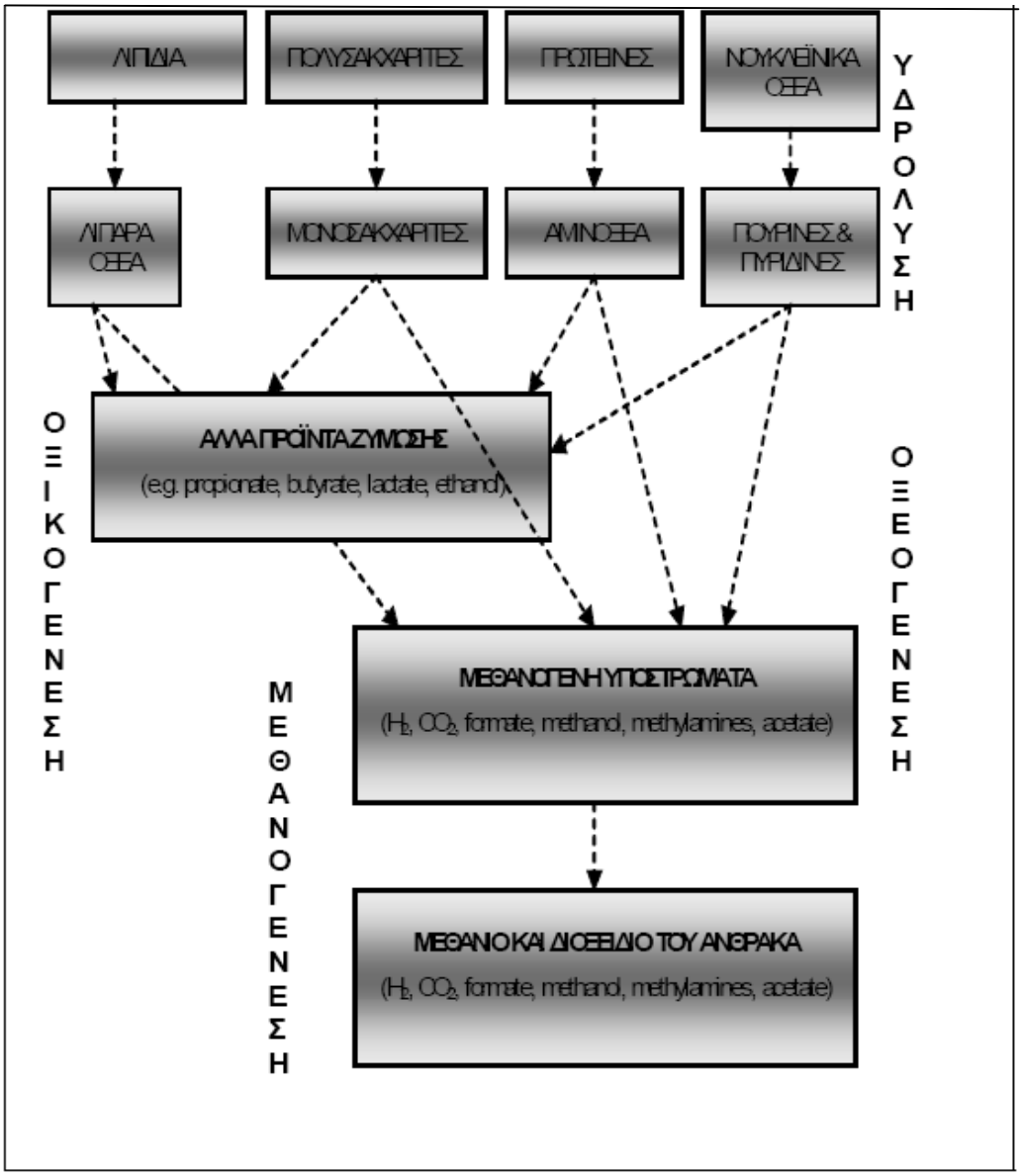
- Καταναλώνεται ελάχιστη σχετικά ενέργεια, κυρίως για θέρμανση, η οποία εφαρμόζεται για να επιτευχθεί μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών. Συνεπώς κατά την εφαρμογή της αναερόβιας επεξεργασίας εξοικονομείται ενέργεια, το αντίστοιχο κόστος λειτουργίας είναι μικρότερο σε σχέση με τις αερόβιες επεξεργασίες 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, καταιωνισμός σταγόνων, θόρυβος κα), τα οποία είναι συναφή με τις αερόβιες μεθόδους επεξεργασίας, διότι η επεξεργασία πραγματοποιείται σε τελείως κλειστά δοχεία για αποκλεισμό της επαφής του αέρα με τα απόβλητα.

Η ποικίλη προέλευση των υποστρωμάτων στα οποία εφαρμόζεται η μέθοδος και η συχνή απουσία εμπειρίας του προσωπικού, δημιουργούν πολλά προβλήματα στην πράξη, με αποτέλεσμα η μέθοδος συχνά να κατηγορείται για έλλειψη αξιοπιστίας και σταθερότητας. Η κατανόηση των βασικών αρχών της αναερόβιας χώνευσης είναι το κλειδί στην αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων.

4.2. Στάδια αναερόβιας χώνευσης

Τα στάδια των βιολογικών αντιδράσεων που συμμετέχουν σε μια τυπική διεργασία αναερόβιας ζύμωσης και οδηγούν στην μετατροπή της οργανικής ουσίας σε βιοαέριο , απεικονίζονται στο ακόλουθο σχήμα 4-1.

Ανάλογα με τη σύσταση των οργανικών αποβλήτων, το καθοριστικό για τον ρυθμό στάδιο στη σειρά των αντιδράσεων είναι η ενζυμική υδρόλυση των αδιάλυτων υλικών ή η παραγωγή μεθανίου από πτητικά οξέα. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η δυνατότητα βελτιστοποίησης κάθε σταδίου ανεξάρτητα παρέχοντας τις βέλτιστες συνθήκες για κάθε ομάδα βακτηρίων, με αποτέλεσμα καλύτερο έλεγχο και σταθερότητα της διεργασίας. Εντούτοις, λόγω της αλληλοεξάρτησης των διαφόρων βακτηρίων που συμμετέχουν στη διεργασία, ο διαχωρισμός των σταδίων είναι κατάλληλος μόνο για υποστρώματα όπου το στάδιο της υδρόλυσης είναι το ρυθμιστικό στάδιο.



Σχήμα 4-1: *Μετατροπή της Οργανικής Ουσίας σε Βιοαέριο (Μικροβιακά Βήματα Αναερόβιας Χώνευσης) (Lyberatos G., 2001)*

4.3. Διαλυτοποίηση των αδιάλυτων οργανικών ουσιών

Τα απόβλητα μπορεί να περιέχουν μεγάλες ποσότητες στερεών που αποτελούνται από κυτταρινούχα υλικά (χαρτιά, αγροτικά απόβλητα), αμυλούχες ενώσεις (απόβλητα πατάτας) και άλλες σύνθετες οργανικές ενώσεις. Τα συστατικά αυτά δεν είναι στην πραγματικότητα εύκολα μεταβολίσιμα από τους μικροοργανισμούς και η υδρόλυση τους είναι ουσιώδης για τη μετατροπή τους σε μορφή και μέγεθος τέτοια ώστε να μπορούν να διαπεράσουν το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων και να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας ή θρεπτικών υλικών. Η διαλυτοποίηση των συστατικών αυτών με όξινη ή ενζυμική υδρόλυση (κυτταρινάσες, γλυκοαμυλάσες, λιπάσες, πρωτεάσες) είναι το πρώτο βήμα της αναερόβιας ζύμωσης. Η ενζυμική υδρόλυση

πραγματοποιείται μέσω της δράσης εξωκυτταρικών υδρολυτικών ενζύμων που παράγονται και εκκρίνονται από ειδικά βακτήρια.

Επιπλέον πρέπει να επισημανθεί ότι δεν μπορούν όλα τα είδη των οργανικών υλικών να υδρολυθούν σε απλές ενώσεις αφομοιώσιμες από τα βακτήρια, εξαιτίας της δομής τους, της παρουσίας σύνθετων δεσμών που δεν υδρολύονται, της παρεμπόδισης των βακτηρίων να τις προσεγγίζουν και άλλων παραγόντων. Αυτά τα συστατικά ονομάζονται μη αποικοδομήσιμα και αποτελούν σημαντικό τμήμα των λασπών.

4.4. Παραγωγή λιπαρών οργανικών οξέων

Οι διαλυτοποιημένες οργανικές ουσίες μεταβολίζονται από ανερόβια βακτήρια παράγοντας πτητικά οργανικά οξέα όπως οξικό, βουτυρικό, φορμικό και προπιονικό καθώς και λιπαρά οξέα με αλυσίδες μικρού μήκους. Οι οργανισμοί που παράγουν οξέα είναι ένα μείγμα από προαιρετικά αναερόβιους, όπως τα εντερικά βακτήρια, οι οποίοι αποκαλούνται παραγωγοί οξέων. Ο σχηματισμός αλκοόλης (βουτανόλη, προπανόλη, αιθανόλη) λαμβάνει επίσης χώρα αλλά σε μικρότερο βαθμό. Ταυτόχρονα σχηματίζονται H_2 και CO_2. Οι βέλτιστες συνθήκες για αυτό το στάδιο είναι T=35°C και pH=4-6 .

4.5. Σχηματισμός υδρογόνου και οξικού οξέος

Μέχρι σήμερα θεωρούνταν ότι το υδρογόνο παράγεται από τα ζυμωτικά βακτήρια και από τα υδρογονοπαράγωγα οξικογενή βακτήρια. Το οξικό οξύ παράγεται επίσης από αυτά τα βακτήρια και επιπλέον από τα οξικογενή βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο. Πρόσφατα έχει δειχτεί ότι το υδρογόνο παίζει ρόλο κλειδί στον έλεγχο της παραγωγής και κατανάλωσης των οργανικών οξέων.

Η μερική πίεση του H_2 στο βιοαντιδραστήρα μπορεί να επηρεάσει το μεταβολισμό σε μεγάλο βαθμό γι' αυτό και δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 10^{-4} atm. Η υψηλή συγκέντρωση του υδρογόνου παρεμποδίζει την περαιτέρω αποικοδόμηση των οργανικών οξέων σε οξικό οξύ και έτσι η συσσώρευση του υδρογόνου αποτελεί πρόβλημα για πολλά οξικογενή βακτήρια και πρέπει να απομακρύνεται από το σύστημα προκειμένου να συνεχιστεί η παραγωγή των οξέων χαμηλού μοριακού βάρους. Ευτυχώς, το υδρογόνο χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας από τα μεθανογενή βακτήρια και καταναλώνεται γρήγορα κατά την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο σύμφωνα με τη σχέση:

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

Λόγω του σημαντικού ρυθμιστικού του ρόλου, το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της αποτελεσματικότητας της αναερόβιας διεργασίας.

4.6. Παραγωγή μεθανίου

Η σταθεροποίηση των οργανικών λασπών συμβαίνει κατά της φάση της μεθανογένεσης μέσω της μετατροπής του οξικού οξέος σε μεθάνιο, το οποίο είναι ουσιαστικά αδιάλυτο στο νερό, εύκολα διαχωρίζεται από τη λάσπη στην αέρια φάση και απομακρύνεται από το σύστημα. Επίσης παράγεται CO_2 το οποίο ή απομακρύνεται ως αέριο ή μετατρέπεται σε διττανθρακική αλκαλικότητα. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι μόνο το μυρμηκικό οξύ, το οξικό οξύ, η μεθανόλη, η μεθυλαμίνη και το υδρογόνο μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγές ενέργειας για τα μεθανογενή βακτήρια. Από αυτά, το οξικό οξύ και το υδρογόνο είναι τα κύρια υποστρώματα, με το 72% του μεθανίου να παράγεται από τη διάσπαση του οξικού οξέος:

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$$

Και το υπόλοιπο 28% από την αναγωγή του CO_2 (13% από το προπιονικό οξύ και 15% από άλλα ενδιάμεσα) χρησιμοποιώντας H_2 ως πηγή ενέργειας.

Τα μεθανοπαράγωγα βακτήρια είναι αυστηρά αναερόβια και το οξυγόνο είναι ισχυρά τοξικό γι' αυτά. Ανάμεσα στα μεθανοπαράγωγα που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό είναι τα methanobacterium, τα methanobacillus καθώς και τα methanococcus και τα methanosarcina.

Η παραγωγή του αερίου έχει άμεση σχέση με τον ρυθμό διάσπασης της οργανικής ουσίας. Για κάθε μια μονάδα COD που καταστρέφεται παράγονται 0.35 m^3/kg CH_4. Χρησιμοποιώντας αυτά τα δεδομένα μπορούμε να υπολογίσουμε την δυναμικότητα της μονάδας. Υπολογίζοντας την ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου μπορούμε να εκτιμήσουμε κατά πόσο έχει σχεδιαστεί σωστά η μονάδα. Η βέλτιστη παραγωγή μεθανίου από την επεξεργασία των αστικών λασπών είναι 60-75%.

4.7. Περιβαλλοντικοί και λειτουργικοί παράγοντες

Αρχικά είναι σημαντικό να αναφέρουμε τους παράγοντες «κλειδιά» που καθορίζουν την ανάπτυξη των βακτηρίων και επιδρούν στο βέλτιστο σχεδιασμό και στην αποδοτικότητα της αναερόβιας χώνευσης. Η αποδοτικότητα θα κριθεί από την ανάπτυξη και διατήρηση ενός μεγάλου, σταθερού και ζωντανού πληθυσμού από μεθανογενή βακτήρια. Οι παράγοντες αυτοί είναι:

- ✓ Βέλτιστος χρόνος παραμονής
- ✓ Ικανοποιητική ανάμιξη (επαφή βακτηρίων- υποστρώματος)
- ✓ Κατάλληλο pH
- ✓ Έλεγχος της θερμοκρασίας
- ✓ Επαρκής συγκέντρωση θρεπτικών ουσιών
- ✓ Απουσία ή αφομοίωση των τοξικών ουσιών
- ✓ Κατάλληλα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας

Ο χρόνος παραμονής των βιολογικών στερεών (Solids Retention Time, SRT) σχετίζεται με την κινητική της διεργασίας, ειδικότερα με την κινητική της ανάπτυξης των βακτηρίων και είναι η

κύρια παράμετρος διαστασιολόγησης των αναερόβιων χωνευτήρων. Ο SRT ορίζεται ως ο λόγος της μάζας των στερεών που περιέχονται στον αντιδραστήρα προς τη μάζα των στερεών που εξέρχονται ή και καταναλώνονται από το σύστημα κάθε μέρα. Στους συμβατικούς χωνευτήρες και στους χωνευτήρες υψηλού ρυθμού τροφοδοσίας και ενός σταδίου, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής HRT είναι ίσος με τον SRT δηλαδή SRT=HRT=V/Q. Η σχέση μεταξύ φορτίου πτητικών στερεών και HRT εξαρτάται από τη συγκέντρωση των στερεών στην τροφοδοσία και συγκεκριμένα, για σταθερή συγκέντρωση στερεών στη λάσπη τροφοδοσίας, μικρότερος υδραυλικός χρόνος οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού του οργανικού φορτίου. Έχει ακόμα αποδειχθεί ότι ο χωνευτήρας είναι πιο αποτελεσματικός αν η τροφοδοσία της λάσπης είναι πιο παχιά, δηλαδή έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση στερεών, πράγμα που επιδιώκεται σήμερα και στην πράξη.

Η επαρκής ανάμιξη του περιεχομένου του αντιδραστήρα είναι απαραίτητη για να εξασφαλίσει αποτελεσματική χρησιμοποίηση όλου του όγκου του χωνευτήρα, να εμποδίσει την στρωμάτωση και τις διαβαθμίσεις της θερμοκρασίας, να διασπείρει τα τελικά προϊόντα του μεταβολισμού και τα τοξικά υλικά που περιέχονται στην τροφοδοσία και να διατηρήσει άμεση επαφή μεταξύ των βακτηρίων, των βακτηριακών ενζύμων και του υποστρώματος. Η επίδραση της ανεπαρκούς ανάμιξης στην κινητική της διεργασίας εκδηλώνεται με μείωση του δραστικού όγκου του συστήματος, επομένως και μείωση του SRT και τελικά μπορεί να οδηγήσει το σύστημα σε αποτυχία. Άλλοι παράγοντες που σχετίζονται με ανεπαρκή ανάμιξη είναι ο αφρισμός, η επίπλευση ακαθαρσιών και η υπερβολική απόθεση στερεών.

Η ιδανική περιοχή pH για αποτελεσματική χώνευση είναι μεταξύ 6.5 – 7.6. Παρόλο που η αναερόβια διεργασία της αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας σε μεθάνιο είναι πολυσύνθετη και συμπεριλαμβάνει διάφορα είδη βακτηρίων, το στάδιο που είναι πιο ευαίσθητο στο pH είναι αυτό της μεθανογένεσης. Κατά τη διάρκεια ενός μη σταθερού συστήματος, είναι δυνατό να δημιουργηθούν πτητικά οξέα από οξικογενή βακτήρια. Αν το σύστημα δε δουλεύει κάτω από ικανοποιητικές συνθήκες τότε η τιμή του pH θα κατέβει πολύ χαμηλά με αποτέλεσμα να ελαττωθεί η διεργασία της παραγωγής μεθανίου. Μια εσφαλμένη εντύπωση είναι ότι αν το pH κατεβεί κάτω από 6 τότε το σύστημα είναι δραστικό «νεκρό». Έρευνες που έχουν γίνει από τους Clark και Speece έδειξαν ότι η ανάκτηση από pH 5 ωθείται και ολοκληρώνεται μέσα σε ένα διάστημα 12 hr, ενώ άλλοι ερευνητές το προσδιορίζουν μέσα σε 24hr. Αύξηση του pH σε 9 έχει ως αποτέλεσμα την παύση της διεργασίας.

Η αναερόβια χώνευση μπορεί να λειτουργήσει σε δυο θερμοκρασίες: της μεσόφιλης φάσης (30-38°C) και της θερμόφιλης φάσης (50-60 ^{o}C). Τα περισσότερα συστήματα που δουλεύουν με αστικά λύματα έχουν σχεδιαστεί για τη μεσόφιλη φάση. Παρόλα αυτά η θερμόφιλη φάση έχει σημαντικά πλεονεκτήματα:

- Αυξάνει τον ρυθμό αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας, παράγοντας περισσότερο μεθάνιο για μικρότερο όγκο αντιδραστήρα
- Βελτιώνει τα χαρακτηριστικά της αφυδάτωσης
- Αυξάνει το ρυθμό καταστροφής των παθογόνων μικροοργανισμών, εξασφαλίζοντας την ασφαλή περαιτέρω διάθεση του προϊόντος.

Ενώ μειονεκτεί στο ότι:

- Εμφανίζει υψηλό ενεργειακό κόστος

- Είναι χαμηλής ποιότητας

Έχει αποδειχθεί ότι η αύξηση της θέρμανσης απαιτεί σημαντική αύξηση του μεθανίου και ελάττωση του όγκου του αντιδραστήρα έτσι ώστε να γίνει η διεργασία οικονομικά συμφέρουσα και να έρθει σε πλεονεκτικότερη θέση από τη διεργασία της μεσόφιλης φάσης. Τέλος αν η SRT είναι αρκετή δεν υπάρχει ουσιώδης διαφορά και σε θερμοκρασία που να είναι από 20-35 ^{o}C ενώ απαραίτητη είναι η γρήγορη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας για την αποτελεσματική λειτουργία της μονάδας.

Για να έχουμε ικανοποιητικό αποτέλεσμα στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης πρέπει να έχουμε ικανοποιητική συγκέντρωση θρεπτικών και κυρίως άζωτο και φώσφορο. Το άζωτο που συνήθως βρίσκεται κατά το 12% στη μορφή $C_6H_7O_2N$, χρησιμοποιείται για την σύνθεση της πρωτεΐνης, ενζύμων, RNA και DNA. Γνωρίζοντας ότι 1g των βακτηρίων ισοδυναμεί με 1.42g COD και γνωρίζοντας το COD του υγρού, μπορούμε να υπολογίσουμε την παραγωγή βιομάζας και την απαιτούμενη ποσότητα αζώτου. Η δε απαιτούμενη ποσότητα φωσφόρου που χρειάζονται τα βακτήρια ανέρχεται από 1/7- 1/5 της αντίστοιχης ποσότητας αζώτου και απαιτείται για τη σύνθεση της ATP, RNA και DNA. Τα άλλα θρεπτικά που απαιτούνται είναι ο σίδηρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο, το θείο, το ασβέστιο και μερικά ίχνη μικροοργανισμών. Πρέπει να σημειώσουμε ότι ενώ η αστική λάσπη συνήθως περιέχει σημαντικές ποσότητες θρεπτικών συστατικών, δεν ισχύει το ίδιο και για τα βιομηχανικά απόβλητα στα οποία απαιτείται η προσθήκη κάποιων εξ αυτών. Τα μέταλλα αυτά θα πρέπει να είναι σε διάλυση έτσι ώστε να είναι διαθέσιμα για την ανάπτυξη των βακτηρίων.

Η παρεμποδιστική δράση των τοξικών ουσιών στην αναερόβια χώνευση οφείλεται στο ότι μεταβάλλουν την κινητική της αποσύνθεσης του οργανικού υλικού. Το μέγεθος της βλαβερής επίδρασης εξαρτάται από τη φύση και την συγκέντρωση της παρεμποδιστικής ουσίας. Συνήθη τοξικά υποστρώματα είναι ανόργανα υλικά όπως τα αμέταλλα και οι αλκαλικές γαίες, βαρέα μέταλλα, το αμμωνιακό άζωτο, το θείο και μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων. Οι τοξικές ουσίες μπορεί να είναι συνεχώς παρούσες στην τροφοδοσία ή να διοχετεύονται κατά διαστήματα στην τροφοδοσία (προσωρινή τοξικότητα). Λύση στο πρόβλημα της τοξικότητας δίνει η κατάλληλη τιμή του SRT καθώς δεν εξασφαλίζει μόνο τη σταθερότητα της διεργασίας αλλά επίσης επιτρέπει τη προσωρινή λειτουργία υπό συνθήκες έκπλυσης πριν την αποτυχία, έτσι ώστε να έχει ο χειριστής τον κατάλληλο χρόνο για να εξουδετερώσει την αιτία της τοξικότητας. Κατάλληλοι αντιδραστήρες για την αντιμετώπιση τόσο της μόνιμης όσο και της παροδικής τοξικότητας είναι αυτοί που εξασφαλίζουν μεγάλους SRT όπως το αναερόβιο φίλτρο, η ρευστοποιημένη κλίνη, η αναερόβια κλίνη ανοδικής ροής και ο αναερόβιος χωνευτήρας με δίσκους.

Η λάσπη εισάγεται στον αντιδραστήρα με δυο τρόπους: συνεχώς και ασυνεχώς. Για τις περισσότερες πρακτικές εφαρμογές η συνεχής τροφοδοσία επιτρέπει την επεξεργασία μεγαλύτερης ποσότητα λάσπης από την ασυνεχή τροφοδοσία. Η ασυνεχής τροφοδοσία αν και πιο βολική για μικρές μονάδες και λιγότερη ακριβή, παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα. Συγκεκριμένα, υπό ασυνεχείς συνθήκες τα βακτήρια υφίστανται εναλλάξ καταστάσεις «πείνας» και υπερσιτισμού από το υπόστρωμα. Καθώς τα οξυπαράγωγα και τα υδρογοπαράγωγα βακτήρια αναπτύσσονται με πολύ γρηγορότερους ρυθμούς από τα οξικοπαράγωγα και τα υδρογονοφάγα βακτήρια, η ασυνεχής τροφοδοσία οδηγεί σε αιχμές στην παραγωγή οξέων και υδρογόνου και πιθανώς αμμωνιακού αζώτου προκαλώντας μείωση του pH, αν δεν υπάρχει επαρκής αλκαλικότητα για να εξουδετερώσει την περίσσεια οξέων. Η συνεχής τροφοδοσία προτιμάται

επομένως επειδή δημιουργεί ένα περισσότερο σταθερό και ομοιόμορφο περιβάλλον για τα βακτήρια. Ωστόσο, για μεγάλους SRT (π.χ 30 ημέρες) οι αιχμές που δημιουργούνται κατά την ασυνεχή τροφοδοσία ελαχιστοποιούνται.

4.8. Αναερόβια χώνευση και παραγωγή ενέργειας

Σήμερα, η αναερόβια χώνευση εφαρμόζεται τόσο για την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα όσο και για την σταθεροποίηση οργανικών αποβλήτων.

Σε ένα αναερόβιο οικοσύστημα, το βιοαέριο αποτελεί το τελικό προϊόν «εκτόνωσης» μιας μακριάς αλυσίδας ενδιάμεσων βιοαντιδράσεων. Υπάρχουν πλήθος τέτοιων αλυσιδωτών βιοαντιδράσεων αποδόμησης του οργανικού υποστρώματος προς το τελικό προϊόν (βιοαέριο). Έτσι, δημιουργείται ένα πολύπλοκο πλέγμα πιθανών «δρόμων» που χαρακτηρίζει τα αναερόβια συστήματα και αποτελεί ειδοποιό διαφορά τους από τα αερόβια. Η απουσία οξυγόνου στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης ελαττώνει σημαντικά την ενέργεια που ελευθερώνεται κατά την διαδικασία της αποδόμησης δημιουργώντας εξαιρετικά ανταγωνιστικό περιβάλλον για τους μικροοργανισμούς στην τελική επικράτηση ενός συγκεκριμένου «δρόμου». Αποτέλεσμα της χαμηλής διατιθέμενης ελεύθερης ενέργειας είναι η εξέλιξη της αναερόβιας χώνευσης κυρίως προς προϊόντα αποδόμησης (βιοαέριο) και δευτερευόντως προς προϊόντα σύνθεσης (νέα κυτταρική μάζα). Το έντονα ανταγωνιστικό όμως περιβάλλον μεταξύ των βακτηρίων αποτελεί παράγοντα αστάθειας των αναερόβιων βιολογικών συστημάτων. Όσο φτωχότερο σε ενέργεια το οργανικό υπόστρωμα, τόσο μεγαλύτερος είναι ο ανταγωνισμός επιβίωσης των «δρόμων» μεταξύ τους καθιστώντας το αναερόβιο οικοσύστημα ολοένα και πιο ασταθές.

Η διαδικασία σταθεροποίησης, που ακολουθεί η διεθνής πρακτική, τέτοιων συστημάτων είναι η αύξηση του χρόνου επαφής της διατιθέμενης μικροβιακής μάζας με το οργανικό υπόστρωμα, με παράλληλη διατήρηση του υποστρώματος σε χαμηλές συγκεντρώσεις ώστε να αποφεύγονται τυχόν τοξικές παρεμποδίσεις του επί των βακτηριακών καλλιεργειών. Η πρακτική αυτή, όμως, καθιστά την απόδοση της αναερόβιας αποδόμησης των οργανικών υποστρωμάτων, στις περισσότερες περιπτώσεις, ανταγωνιστική της βιώσιμης ενεργειακής αξιοποίησης του παραγόμενου μεθανίου. Περιορίζεται δηλαδή μόνο στις περιπτώσεις των εύκολα βιο-αποδομούμενων υποστρωμάτων. Επομένως, η ενδογενής αστάθεια των αναερόβιων συστημάτων επιτάσσει την αποδοτική σταθεροποίηση (αποδόμηση) των υποστρωμάτων ώστε να είναι δυνατή η ενεργειακή αξιοποίησή τους.

Όλα σχεδόν τα οργανικά υποστρώματα διαθέτουν ένα μικρό ή μεγάλο εύκολα βιο-αποδομούμενο ποσοστό το οποίο θα μπορούσε να αξιοποιηθεί ενεργειακά με ικανοποιητική απόδοση μέσω της αναερόβιας χώνευσης εφόσον όμως το υπόλοιπο ποσοστό δεν δημιουργούσε προϋποθέσεις τοξικότητας λόγω αναγκαστικής συσσώρευσής του. Γι΄ αυτό, μόνο τα υποστρώματα με μεγάλο ποσοστό εύκολα βιο-διασπομένων συστατικών έχουν προοπτική ενεργειακής αξιοποίησης. Θα μπορούσαν πιθανώς να αξιοποιηθούν ενεργειακά και τα υποστρώματα, με μικρό ποσοστό εύκολα βιο-διασπομένων συστατικών, αν βρισκόταν ένας αξιόπιστος παράγοντας σταθεροποίησης των βιοαντιδράσεων που θα μπορούσε να «αναιρέσει» την τοξικότητα των υποστρωμάτων λόγω της υψηλής συγκέντρωσής τους.

5 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΥΡΟΚΟΜΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ

5.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται περιγραφή μιας καινούριας τεχνολογίας για την επεξεργασία αποβλήτων τυροκομείου. Η διαδικασία συνδυάζει δύο τεχνικές: την οξειδωτική διαδικασία fenton ακολουθούμενη από μία διαδικασία αναερόβιας βιολογικής χώνευσης σε αντιδραστήρες UASB ώστε να αποτελέσουν μία ολοκληρωμένη και βιώσιμη λύση τόσο για την επεξεργασία των αποβλήτων των τυροκομείων όσο και την αποδοτική παραγωγή ενέργειας από αυτά. Ο χρόνος παραμονής του αποβλήτου στον αντιδραστήρα οξείδωσης είναι από 1 έως 24 ώρες, εξαρτωμένου του χρόνου από το ρυπαντικό φορτίο του αποβλήτου. Περαιτέρω παραμονή του αποβλήτου από δύο ώρες στην οξείδωση έχει μικρή επίδραση στην ακολουθούμενη αναερόβια χώνευση του οξειδωμένου αποβλήτου.

5.2. Γενική θεώρηση

Ο σχεδιασμός των μονάδων επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων απαιτεί την λεπτομερή εξέταση μιας σειράς από παραμέτρους όπως:

- Τα διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας
- Τα σημεία και ο τρόπος παραγωγής ρύπων(στερεών ,υγρών, αερίων) κατά την λειτουργία της μονάδας
- Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά και οι ποσότητες των παραγόμενων αποβλήτων
- Ο τελικός αποδέκτης των επεξεργασμένων αποβλήτων
- Τα διαθέσιμα οικονομικά μέσα

Τα ιδιαίτερα τεχνολογικά προβλήματα που αντιμετωπίζει η επεξεργασία των αποβλήτων των τυροκομείων εξ΄ αιτίας των χαρακτηριστικών τους είναι:

- το υψηλό οργανικό ρυπαντικό φορτίο τους
- η μεγάλη συγκέντρωση των λιπών που περιέχουν
- η υψηλή συγκέντρωση οργανικού αζώτου που περιέχουν.

Σε τέτοια υψηλά οργανικά φορτία η εφαρμογή ενός συστήματος αερόβιου ενεργού ιλύος είναι εντελώς αντιοικονομικό και επί πλέον η υψηλή συγκέντρωση λιπών δεν επιτρέπει την ικανοποιητική ανάπτυξη της μικροβιακής μάζας.

Ένα σύστημα αναερόβιας βιολογικής χώνευσης θα μπορούσε να ελαττώσει το οργανικό φορτίο στο επίπεδο που μία αερόβια βιολογική επεξεργασία θα μπορούσε να είναι αποδοτική. Επί πλέον η παραγωγή του μεθανίου θα μπορούσε να την καταστήσει και βιώσιμη. Όμως δύο παράγοντες καθιστούν δύσκολη την εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης στα απόβλητα των τυροκομείων:

1. Η υψηλή συγκέντρωση λιπών. Συγκεντρώσεις λιπών πάνω από 40 mg/l καθιστούν την αναερόβια χώνευση προβληματική, και
2. Η υψηλή συγκέντρωση οργανικού αζώτου σε σχέση με τον οργανικό άνθρακα του αποβλήτου καθιστά αδύνατη την διαδικασία της αερόβιας νιτροποίησης – απονιτροποιήσης που ακολουθεί την αναερόβια χώνευση.

Σε αυτούς τους δύο τεχνολογικούς λόγους οφείλεται η αδυναμία της εφαρμογής της αναερόβιας χώνευσης στα απόβλητα των τυροκομείων.

Στο εργαστήριο (Εργαστήριο Οργανικής και Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ) αναπτύχθηκαν τα τελευταία χρόνια δύο τεχνικές που ο συνδυασμός τους θα μπορούσε να αναιρέσει τα δύο προαναφερόμενα προβλήματα και να καταστήσει την αναερόβια χώνευση όχι μόνο μία αποτελεσματική μέθοδο επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των τυροκομείων αλλά και να εξαχθεί σημαντική ποσότητα ενέργειας ώστε να την καταστήσει και βιώσιμη.

1η τεχνική: Την οξειδωτική διαδικασία με αντιδραστήρια fenton. Η διαδικασία αυτή έχει αποδειχθεί πολύ ικανοποιητική για την διάσπαση των λιπών και ελαίων ώστε αυτά να καταστούν βιοαποδομήσιμα σε μια αναερόβια βιολογική χώνευση.

2η τεχνική: Την χρήση ιόντων Fe^{++} για την αποτελεσματική δημιουργία κοκκώδους βιολογικής λάσπης υψηλής ενεργότητας (> 0.5 kg CODr/kg VSS –d) σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα τύπου κλίνης λάσπης ανοδικής ροής UASBR (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor).

Γίνεται προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων των τυροκομείων με οξειδωτικές διεργασίες με αντιδραστήρια fenton (Fe^{++} + H_2O_2) και μετέπειτα η τροφοδοσία όλων των προϊόντων της οξείδωσης σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα τύπου UASB για την βιομετατροπή κατά 85% περίπου του οργανικού άνθρακα που περιέχεται στο απόβλητο σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Η διαδικασία οξείδωσης διασπά όλες τις λιπαρές ουσίες, που περιέχονται στα απόβλητα, σε οργανικές ενώσεις ικανές να βιοαποδομηθούν ευκόλως σε μία διαδικασία αναερόβιας χώνευσης και επί πλέον ο Fe^{+++} , προϊόν της οξείδωσης, που απομένει στο απόβλητο μετά την οξείδωση, αποτελεί παράγοντα περαιτέρω ανάπτυξης και σταθεροποίησης της κοκκώδους λάσπης ενός χωνευτήρα τύπου UASB.

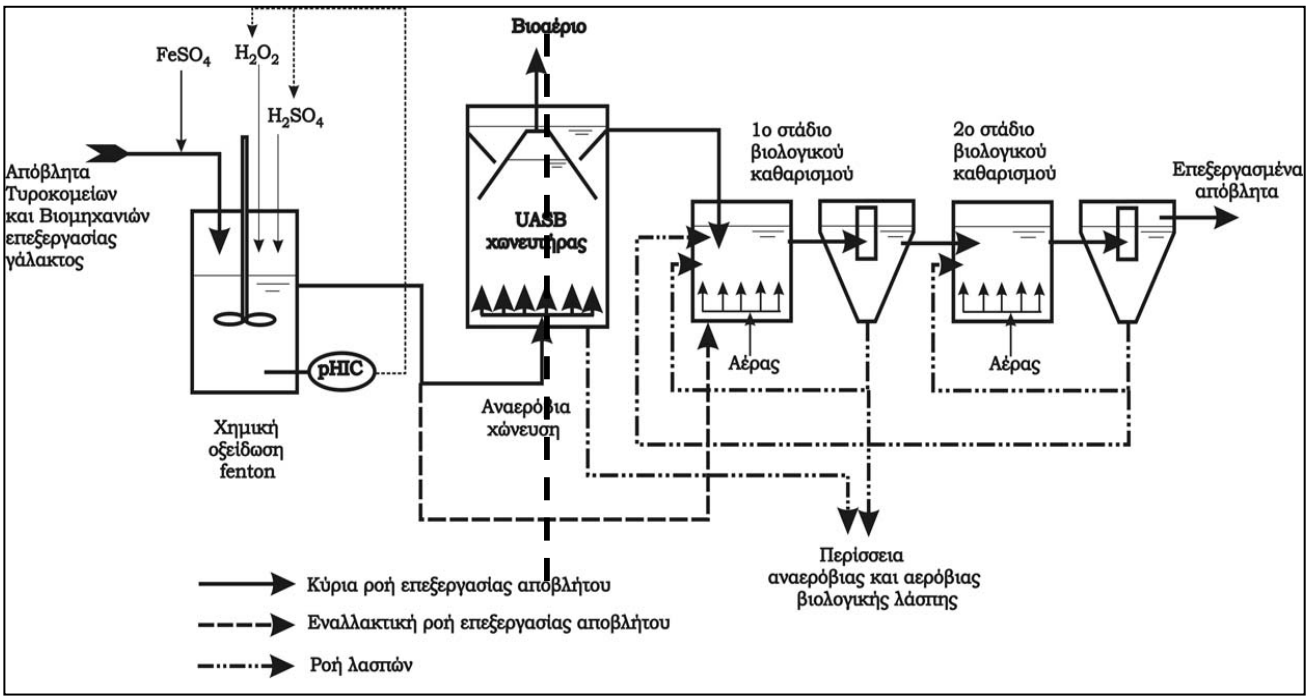
5.3. Σύντομη τεχνική περιγραφή τεχνολογίας

Η αναφερόμενη τεχνολογία που συνδυάζει την χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton και την αναερόβια χώνευση με αντιδραστήρα ανοδικής ροής (UASB) εφαρμόζεται για την επεξεργασία των αποβλήτων του τυροκομείου του Λουκά Δ. Λούκα & Υιος Ο.Ε. Στον πίνακα παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων αποβλήτων.

Αναλυτικότερα, το απόβλητο αρχικά περνά από φίλτρο προκειμένου να απομακρυνθουν τα κομμάτια τυριού. Στη συνέχεια συλλέγεται σε μια υπόγεια δεξαμενή όγκου 28 m^3, η οποία λειτουργεί ως δεξαμενή σταθεροποίησης.

Το πρώτο στάδιο της μεθόδου περιλαμβάνει έναν αντιδραστήρα οξείδωσης ο οποίος αποτελείται από ένα δοχείο όγκου 20 m^3, από ένα σύστημα ανάδευσης του περιεχομένου του δοχείου, ένα σύστημα δοσομετρικής τροφοδοσίας του υγρού αποβλήτου, ένα σύστημα δοσομετρικής τροφοδοσίας του θειικού υποσιδήρου (FeSO4), είτε σε στερεά είτε σε διαλυμένη μορφή, ένα σύστημα δοσομετρικής τροφοδοσίας του υπεροξειδίου του υδρογόνου και ένα σύστημα ρύθμισης του pH στο περιεχόμενο του δοχείου. Η τροφοδοσία του αποβλήτου μπορεί να είναι είτε συνεχής είτε διαλείπουσα. Τροφοδοτείται κατόπιν ο θειικός υποσίδηρος σε αναλογία 2-10 kg για κάθε m3 αποβλήτου εξαρτωμένης της αναλογίας από το είδος του παραγόμενου τυριού από το οποίο προήλθε το απόβλητο. Κατόπιν εισάγεται το υπεροξείδιο του υδρογόνου (30-60%) σε αναλογία 0.2 έως 2 λίτρα για κάθε kg υποσιδήρου ρυθμιζόμενης της ποσότητας από το επιθυμητό pH. Όσο εξελίσσεται η οξείδωση τόσο το pH τείνει να ελαττωθεί. Επομένως το pH της οξείδωσης είναι μία ισχυρή ένδειξη για την επιτυχή εξέλιξή της. Το άριστο pH της οξείδωσης εξαρτάται από το είδος γάλακτος που έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή του τυριού. Έτσι το pH κυμαίνεται από 2 έως 5 και η ρύθμισή του στην επιθυμητή τιμή γίνεται από την σωστή δοσομέτρηση του H_2O_2. Ο χρόνος παραμονής του αποβλήτου στον αντιδραστήρα οξείδωσης είναι από 1 έως 24 ώρες, εξαρτωμένου από το ρυπαντικό φορτίο του αποβλήτου. Παραμονή του αποβλήτου στην οξείδωση πάνω από δύο ώρες έχει μικρή επίδραση στην ακολουθούμενη αναερόβια χώνευση του οξειδωμένου αποβλήτου.

Το δεύτερο στάδιο της μεθόδου, σε συνέχεια της οξείδωσης, σύστημα αναερόβιας χώνευσης σε χωνευτήρα τύπου UASB, ο οποίος αποτελείται από μια κυλινδρική δεξαμενή όγκου 50 m^3. Το οξειδωμένο απόβλητο τροφοδοτούμενο στον αναερόβιο χωνευτήρα αποδομείται μετατρέποντας τον περιεχόμενο σ΄ αυτό οργανικό άνθρακα σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα κατά 70% τουλάχιστον. Ο σίδηρος που περιέχεται στο οξειδωμένο απόβλητο ενσωματώνεται στην κοκκώδη βιολογική λάσπη του χωνευτήρα υπό την μορφή του FeS ενισχύοντας σημαντικά τις κοκκώδεις ιδιότητες της λάσπης που αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για τη σωστή και αποδοτική λειτουργία του χωνευτήρα τύπου UASB. Θα μπορούσε να συνδυαστεί με την οξείδωση του αποβλήτου οποιοσδήποτε τύπος αναερόβιου χωνευτήρα αλλά ο χωνευτήρας τύπου UASB έχει τη μεγαλύτερη δυνατή αξιοποίηση των πλεονεκτημάτων της οξειδωτικής διαδικασίας fenton. Το βιοαέριο το οποίο παράγεται χρησιμοποιείται στην συνέχεια για την θέρμανση νερού. Το νερό αυτό χρησιμοποιείται για την θέρμανση της ανακυκλοφορίας, προκειμένου να διατηρηθεί η θερμοκρασία του αντιδραστήρα στους 30-35° C. Η ανακυκλοφορία βοηθά επίσης στο να διατηρείται η ταχύτητα ανοδικής ροής στο 1 m/h.



5.4. *Οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton*

Η διάσπαση των λιπών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα των τυροκομείων μπορεί να επιτευχθεί με αντιδραστήρια fenton (Fe^{++} + H_2O_2). Επίσης τα προϊόντα της διάσπασης είναι πλέον ευκόλως βιοαποδομήσιμα με οποιαδήποτε κλασική τεχνική βιολογικής αποδόμησης είτε αναερόβιας είτε αερόβιας χώνευσης είτε και με συνδυασμό αυτών. Μάλιστα, μετά την οξείδωση, το απόβλητο μαζί με τα προϊόντα οξείδωσης μπορούν, παρ΄ όλο το χαμηλό τους pH (pH=3-5), να εισαχθούν απευθείας, χωρίς προηγουμένως να εξουδετερωθούν, στο σύστημα βιολογικού καθαρισμού.

Εικόνα 5-1: *Μονάδα χημικής οξείδωσης με αντιδραστήρια Fenton*

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της όλης διεργασίας είναι:

α) Το **pH**. Το pH παίζει αποφασιστικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της οξείδωσης που προκαλούν οι $HO^{\cdot}$, λόγω της εξάρτησης του δυναμικού οξείδωσης από το pH (E^0=2,8V και E^{14}=1,95V).

β) Οι προστιθέμενες ποσότητες **H_2O_2** και **$FeSO_4$** . Η αύξηση των προστιθέμενων ποσοτήτων H_2O_2 και $FeSO_4$ αυξάνει το ποσοστό COD που οξειδώνεται.

γ) Η **θερμοκρασία**. Ως βέλτιστη θερμοκρασία διεξαγωγής της αντίδρασης Fenton αναφέρονται οι 30°C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η αύξηση του τελικού COD είναι αρκετά πιο ομαλή και οφείλεται στη μείωση της δραστικότητας του H_2O_2 λόγω της διάσπασής του.

δ) Ο **χρόνος οξείδωσης.** Ο χρόνος που απαιτείται για αποτελεσματική οξείδωση εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερος από ότι σε υψηλότερες.

Κατά την εφαρμογή των αντιδράσεων Fenton στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των τυροκομείων και των βιομηχανιών επεξεργασίας γάλακτος παρουσιάζονται τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

α) Είναι μία αποτελεσματική διεργασία ως προς την διάσπαση των λιπαρών οργανικών ενώσεων (έως και 100%) σε προϊόντα που μπορούν εύκολα να βιοαποδομηθούν
β) Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους επεξεργασίας οι αντιδράσεις Fenton έχουν το πλεονέκτημα ότι δεν προσθέτουν στο απόβλητο επί πλέον τοξικότητα λόγω χημικών προσθέτων καθότι το περίσσιο H_2O_2 διασπάται, κατά την διάρκεια της οξείδωσης, σε νερό και οξυγόνο ενώ οι ποσότητες του σιδήρου και των θειικών, μετά την οξείδωση, αποτελούν θρεπτικά συστατικά για την περαιτέρω βιολογική αφομοίωση των οργανικών προϊόντων της οξείδωσης.
γ) Η βιοαποδομησιμότητα του αποβλήτου μετά τις οξειδωτικές διεργασίες Fenton αυξάνεται καθότι μειώνεται ακόμα περισσότερο ο λόγος COD/BOD_5 του αποβλήτου. Η μείωση οφείλεται στην αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων σε απλούστερες και περισσότερο βιοαποικοδομήσιμες και στην αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου, λόγω της διάσπασης του H_2O_2 σε οξυγόνο και νερό. Έτσι πλέον βιολογικές διεργασίες για την πλήρη επεξεργασία του αποβλήτου γίνονται πολύ πιο αποτελεσματικές
δ) Ο απαιτούμενος εξοπλισμός είναι απλός καθώς και η λειτουργικότητα της μονάδας είναι απλή. Έτσι από την μία πλευρά η τεχνολογία αυτή γίνεται προσιτή τόσο οικονομικά όσο και λειτουργικά για κάθε τυροκομείο και από την άλλη οι δυσκολίες λόγω περιοδικής λειτουργίας των τυροκομείων εξαλείφονται.
ε) Τα προϊόντα οξείδωσης μετά την διεργασία Fenton μπορούν να οδηγηθούν, όπως θα περιγραφεί παρακάτω, σε μονάδα αναερόβιας χώνευσης για παραγωγή μεθανίου ένα προϊόν το οποίο μπορεί να δώσει την δυνατότητα απόσβεσης του κόστους εφαρμογής της διαδικασίας.

Οι ενώσεις του θείου κατά την βιολογική τους αποδόμηση από τα θειοβακτήρια, παρουσία οργανικού άνθρακα και κάτω από αναερόβιες συνθήκες, παράγουν υδρόθειο (H_2S). Το H_2S

αντιδρά άμεσα και ποσοτικά με τα κατιόντα του Fe^{++} παράγοντας σουλφίδιο του σιδήρου FeS το οποίο είναι κρυσταλλικό ίζημα. Αποδείχθηκε πως οι κρύσταλλοι αυτοί αποτελούν ιδανικά κέντρα για να συσσωρευτούν γύρω τους οι μικροοργανισμοί και να δημιουργήσουν ένα ολοκληρωμένο οικολογικό σύστημα κόκκου. Επί πλέον εντός ενός ανεπτυγμένου κόκκου συνεχίζουν να δημιουργούνται επί πλέον κέντρα FeS εφόσον νέα ιόντα Fe^{++} μπορούν να εισέλθουν από τους αγωγούς «αναπνοής» του κόκκου και να διεισδύσουν σε ικανό βάθος ώστε να αντιδράσουν με τη ζώνη παραγωγής του υδρόθειου. Έτσι σιγά-σιγά οικοδομείται ένας πολυκεντρικός κόκκος που είναι σταθερότερος, πιο «δεμένος», από στατική πλευρά και έτσι έχει την δυναμική να αναπτυχθεί σε μεγάλης διαμέτρου κόκκους.

5.5. Αναερόβια χώνευση

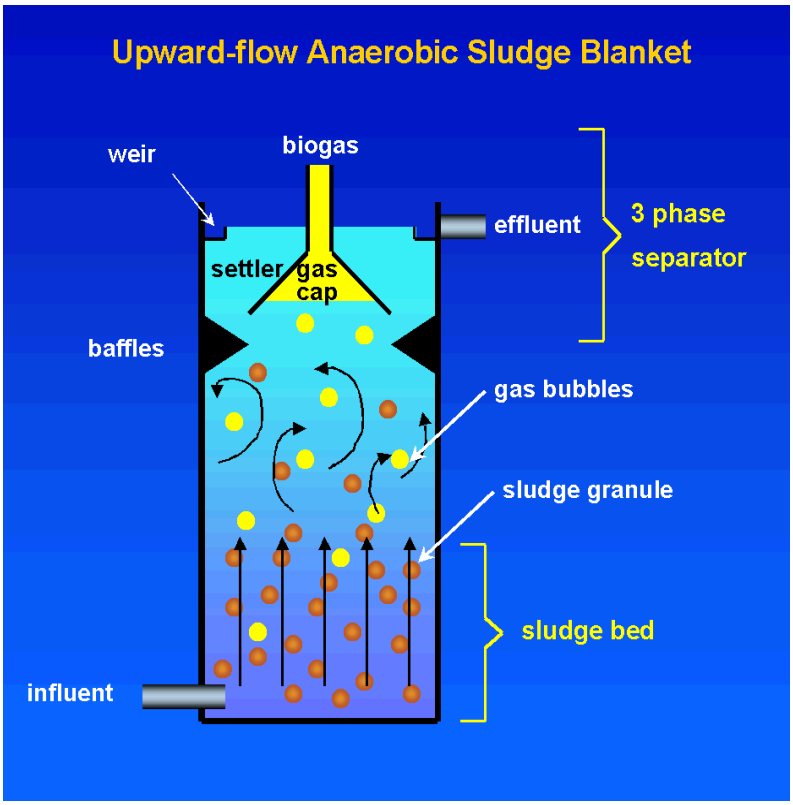
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων με υψηλό οργανικό φορτίο αποτελεί μία κλασική μέθοδο παραγωγής ενέργειας από βιομάζα με τη μορφή μεθανίου. Τα τελευταία χρόνια, μάλιστα, μεγάλη εφαρμογή έχουν βρει, στην αναερόβια χώνευση βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, οι αντιδραστήρες ανοδικής ροής UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) λόγω υψηλών ρυθμών αποδόμησης που μπορούν να πετύχουν. Την ικανότητά τους αυτή την οφείλουν στην κοκκώδη μορφή που αποκτά η βιολογική λάσπη, μέσα στους αντιδραστήρες αυτούς, και η οποία λόγω μεγέθους των κόκκων της έχει μεγάλη ταχύτητα καθίζησης ώστε να μην παρασύρεται από την ανοδική ροή του αποβλήτου και παράλληλα να αποκτά μεγάλους ρυθμούς αφομοίωσης των οργανικών ρύπων λόγω μεγάλης πυκνότητας που αποκτά.

Όμως οι λιπαρές ουσίες δύσκολα βιοαποδομούνται σε διεργασίες αναερόβιας βιολογικής χώνευσης. Επί πλέον η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων λιπαρών ουσιών στο υγρό απόβλητο δημιουργεί ανυπέρβλητα προβλήματα παρεμπόδισης της μεθανογένεσης κατά την αναερόβια βιολογική αποδόμηση και των υπολοίπων (εκτός λιπαρών) οργανικών υποστρωμάτων. Έτσι υγρά βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις λιπαρών ουσιών, όπως είναι τα υγρά απόβλητα των τυροκομείων και των βιομηχανιών επεξεργασίας γάλακτος, έχουν πολύ χαμηλές αποδόσεις κατά την εφαρμογή αναερόβιων βιολογικών διεργασιών ως προς την ελάττωση τόσο των ρυπαντικών τους φορτίων όσο, κατά συνέπεια, και της παραγωγής μεθανίου. Επί πλέον, οι λιπαρές ουσίες, έχουν την ικανότητα να αποδιοργανώνουν την λειτουργία των κόκκων, σε έναν αντιδραστήρα UASB, μετατρέποντας την κοκκώδη λάσπη (granular sludge) σε υδαρή λάσπη (mud sludge) και κατά συνέπεια καταργώντας όλα τα πλεονεκτήματα των αντιδραστήρων UASB.

Τα απόβλητα των τυροκομείων περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού ρυπαντικού φορτίου και θα μπορούσε, ιδανικά, να αξιοποιηθεί για την παραγωγή μεθανίου μέσου της αναερόβιας χώνευσης. Στη σημερινή μας εποχή αποτελεί ζητούμενο η παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές όπως είναι η παραγωγή μεθανίου από υδαρή βιομάζα. Παρ΄ όλα αυτά, οι κλασικές τεχνικές αναερόβιας χώνευσης αποδείχθηκαν αναποτελεσματικές. Αυτό οφείλεται στις υψηλές συγκεντρώσεις των λιπών που περιέχονται στα απόβλητα αυτά και τα οποία είναι πολύ δύσκολο να απομακρυνθούν προ της επεξεργασίας τους. Γενικά, τα λίπη και τα έλαια είναι δύσκολο να αφομοιωθούν από συστήματα βιολογικών καθαρισμών. Επί πλέον δημιουργούν παρεμποδιστικές συνθήκες ανάπτυξης των μικροοργανισμών λόγω παρεμβολής τους στα συστήματα ανταλλαγής ύλης και ενέργειας των κυττάρων.

Εικόνα 5-2 : *Αντιδραστήρας αναερόβιας χώνευσης*

Η απόδοση μιας αναερόβιας χώνευσης είναι προϊόν τριών συντελεστών: της συγκέντρωσης της μικροβιακής μάζας, της ενεργότητας της, και τέλος την αποτελεσματικότητα επαφής της με το θρεπτικό υπόστρωμα. Ως προς την αύξηση της αποτελεσματικότητας επαφής της μικροβιακής μάζας καθώς και ως προς την αύξηση της συγκέντρωσής της οι χωνευτήρες ακολούθησαν την εξής πορεία κατά χρονική προτεραιότητα: χωνευτήρες χωρίς ανάδευση (χωνευτήρες λάσπης), χωνευτήρες πλήρους ανάδευσης, χωνευτήρες σταθεράς κλίνης, χωνευτήρες ρευστοστερεάς κλίνης και τέλος χωνευτήρες ανοδικής ροής μέσα από κλίνη βιολογικής λάσπης UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket).



Σχήμα 5-1: *Αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής(UASB)*

Ως προς την αύξηση της ενεργότητας της βιολογικής μάζας η πορεία σχεδιασμού των χωνευτήρων ακολούθησε την παρακάτω πορεία κατά χρονική σειρά: χωνευτήρες λάσπης, χωνευτήρες ενός σταδίου, χωνευτήρες δύο σταδίων, χωνευτήρες σταθεράς κλίνης και τέλος χωνευτήρες τύπου UASB.

Οι χωνευτήρες τύπου UASB δύο σταδίων, σήμερα, έχουν πλέον επικρατήσει παγκοσμίως. Στους χωνευτήρες αυτούς υπάρχει μία κλίνη βιολογικής λάσπης, συσσωρευμένη στον πυθμένα του χωνευτήρα, μέσα από την οποία διέρχεται το υγρό απόβλητο, επανειλημμένα , με στρωτή ροή, ομοιόμορφα από κάτω προς τα επάνω (ανοδική ροή). Η ανοδική ροή του αποβλήτου, για να μη παρασύρει τη βιολογική λάσπη στην έξοδο του χωνευτήρα, πρέπει η ταχύτητα ανόδου του αποβλήτου να μην είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα καθόδου της λάσπης η οποία εξαρτάται από την διάμετρο των κόκκων της.

Τα πλεονεκτήματα των χωνευτήρων UASB βασίζονται στην κοκκώδη μορφή που αποκτά η βιολογική λάσπη (granular sludge) κάτω από προκαθορισμένες λειτουργικές προδιαγραφές και διαδικασίες. Ο κάθε κόκκος της λάσπης, όπως έχει αποδειχθεί, αποτελεί ένα ολόκληρο οικοσύστημα συνεργαζομένων βακτηρίων με διαβαθμισμένη και συντεταγμένη λειτουργία. Η περιφερειακή αυτή διαβάθμιση των μικροοργανισμών, ουσιαστικά, χωρίζει τον κάθε κόκκο σε πολλές εξειδικευμένες βαθμίδες (ζώνες) που η κάθε μία τρέφεται από την προηγούμενη και τα προϊόντα της τρέφουν την επόμενη. Με τον τρόπο αυτό η ανάπτυξη των μικροοργανισμών, των διαφόρων σταδίων αποδόμησης, αναπτύσσονται και λειτουργούν συνεργατικά και όχι ανταγωνιστικά. Το σπουδαιότερο είναι ότι ο κάθε κόκκος αναπτύσσεται σε μέγεθος με

αυτορυθμιζόμενες διαδικασίες εφ΄ όσον υπάρχει αρμονική συμβίωση των διαφόρων κατηγοριών βακτηρίων.

Όσο μεγαλύτερη είναι η διάμετρος των κόκκων, σ΄ έναν χωνευτήρα UASB, τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα καθίζησης τους και τόσο μεγαλύτερη μπορεί να είναι η ταχύτητα ανόδου του αποβλήτου μέσα στον χωνευτήρα UASB. Όσο μεγαλύτερη η επιτρεπόμενη ταχύτητα ανόδου τόσο μεγαλύτερη μπορεί να είναι η στοιβάδα της βιολογικής λάσπης και τόσο μεγαλύτερος ο επιτρεπόμενος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ανά μονάδα όγκου του UASB και επομένως και η επιτρεπόμενη φόρτιση του χωνευτήρα (kg COD/m^3/d)

Οι κόκκοι αυτοί όταν αποδιοργανώνονται χάνουν την κοκκώδη μορφή τους, δηλαδή την συνοχή τους, που οφείλεται στην ικανοποιητική συνεργατικότητα των μικροοργανισμών. Όταν αποδιοργανωθούν οι κόκκοι τότε αποκτούν «λασπώδη» μορφή (mud sludge) και χάνουν τις λειτουργικές και ρεολογικές ιδιότητές τους που προαναφέραμε και ο χωνευτήρας UASB μεταπίπτει σε χωνευτήρα λάσπης με πολύ μικρότερη απόδοση.
Αιτίες αποδιοργάνωσης των κόκκων είναι:

α) Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων λιπών και ελαίων στο απόβλητο.
β) Η μεγάλη διάμετρος του κόκκου.

Επιπλέον πλεονεκτήματα των UASB αντιδραστήρων είναι η υψηλή συγκέντρωση της βιομάζας, οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής των στερεών, ο απλός σχεδιασμός, το γεγονός ότι ευνοούνται η μεταφορά μάζας και θερμότητας, η απαίτηση μικρού όγκου αντιδραστήρα (σε σχέση με τα αντίστοιχα συμβατικά συστήματα), η λειτουργία χωρίς προβλήματα σε μεγάλη ποικιλία τροφοδοσίας. Τα κυριότερα μειονεκτήματα αυτών των αντιδραστήρων είναι ότι η καθίζηση μπορεί να περιορίσει την απόδοση της διεργασίας, τα απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση σε στερεά καθιστούν τη διεργασία ακατάλληλη (δεδομένου ότι εμποδίζεται η κοκκοποίηση και οι συνθήκες λειτουργίας περιορίζουν την υδρόλυση), ενώ ο σχηματισμός κόκκων απαιτεί έλεγχο πολλών παραμέτρων της λειτουργίας.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6 ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι να εξεταστεί η αποτελεσματική λειτουργία συστήματος επεξεργασίας αποβλήτων τυροκομείου.

Τα κύρια χαρακτηριστικά των αποβλήτων μιας τυροκομικής μονάδας είναι το υψηλό οργανικό φορτίο, λόγω της παρουσίας συστατικών του γάλακτος, και η παρουσία σε αυτά ελαίων και λιπών, τα οποία οφείλονται στα λίπη του γάλακτος και των γαλακτοκομικών προϊόντων. Άλλη μια βασική παράμετρος που επηρεάζει την σύσταση των αποβλήτων είναι η χρήση αλκαλικών και όξινων καθαριστικών, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τα απόβλητα αυτά να παρουσιάζουν μεγάλες εναλλαγές στο pH, το οποίο βρίσκεται στην περιοχή 2-11. Επιπλέον, έχουμε υψηλά επίπεδα αζώτου και φωσφόρου, κυρίως λόγω του καθαρισμού και της απολύμανσης, και υψηλή αγωγιμότητα, η οποία οφείλεται στα απόβλητα χλωριούχου νατρίου από το αλάτισμα του τυριού. Τέλος, έχουμε σημαντικές εναλλαγές στην θερμοκρασία των αποβλήτων, οι οποίες προκαλούνται από το νερό που χρησιμοποιείται στην ψύξη.

Λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιαιτερότητες που παρουσιάζουν τα απόβλητα μιας τυροκομικής μονάδας, έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες σχεδιασμού συστήματος, κατάλληλου για την επεξεργασία τους. Σε γενικές γραμμές η αναερόβια χώνευση προτιμάται για την επεξεργασία αυτού του είδους των αποβλήτων, καθώς είναι γνωστή η αποτελεσματικότητα της μεθόδου στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων, ειδικά αγροβιομηχανιών τα οποία παρουσιάζουν υψηλό οργανικό φορτίο. Αντιθέτως, οι υψηλές ενεργειακές ανάγκες καθώς και το μέγεθος της εγκατάστασης που απαιτεί η μέθοδος της αερόβιας χώνευσης την καθιστούν μη οικονομική λύση σε σύγκριση με την αναερόβια. Επιπλέον, η αναερόβια χώνευση οδηγεί στην παραγωγή βιοαερίου το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καλύψει ενεργειακές ανάγκες.

Όμως, η ύπαρξη δύο παραγόντων καθιστά δύσκολη την εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης στα απόβλητα των τυροκομείων. Πρώτον, η υψηλή συγκέντρωση λιπών καθιστά την μέθοδο αναποτελεσματική, διότι είναι δύσκολο να αφομοιωθούν από τα βιολογικά συστήματα και δημιουργούν παρεμποδιστικές συνθήκες ανάπτυξης των μικροοργανισμών λόγω παρεμβολής τους στα συστήματα ανταλλαγής ύλης και ενέργειας των κυττάρων. Δεύτερον, η υψηλή συγκέντρωση οργανικού αζώτου σε σχέση με τον οργανικό άνθρακα του αποβλήτου καθιστά αδύνατη την διαδικασία της αερόβιας νιτροποίησης – απονιτροποιήσης που ακολουθεί την αναερόβια χώνευση. Σε αυτούς τους δύο τεχνολογικούς λόγους οφείλεται η αδυναμία της εφαρμογής της αναερόβιας χώνευσης στα απόβλητα των τυροκομείων.

Προκειμένου να ανασχεθούν οι προαναφερθέντες παράγοντες, σημαντικό ρόλο μπορεί να παίξει ένα στάδιο προεπεξεργασίας με την μέθοδο της χημικής οξείδωσης με αντιδραστήρια Fenton. Η διαδικασία αυτή έχει αποδειχθεί πολύ ικανοποιητική για την διάσπαση των λιπών και ελαίων ώστε αυτά να καταστούν βιοαποδομήσιμα σε μια αναερόβια βιολογική χώνευση.
Το συγκεκριμένο σύστημα επεξεργασίας το οποίο εξετάζεται περιλαμβάνει δύο στάδια:

1. Στάδιο προεπεξεργασίας μέσω χημικής οξείδωσης με αντιδραστήρια Fenton
2. Στάδιο επεξεργασίας σε αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης

Γίνεται προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων των τυροκομείων με οξειδωτικές διεργασίες με αντιδραστήρια fenton (Fe^{++} + H_2O_2) και μετέπειτα η τροφοδοσία όλων των προϊόντων της οξείδωσης σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα τύπου UASB για την βιομετατροπή κατά 85% περίπου του οργανικού άνθρακα που περιέχεται στο απόβλητο σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Η διαδικασία οξείδωσης διασπά όλες τις λιπαρές ουσίες, που περιέχονται στα απόβλητα, σε οργανικές ενώσεις ικανές να βιοαποδομηθούν ευκόλως σε μία διαδικασία αναερόβιας χώνευσης και επί πλέον ο Fe^{+++} , προϊόν της οξείδωσης, που απομένει στο απόβλητο μετά την οξείδωση, αποτελεί παράγοντα περαιτέρω ανάπτυξης και σταθεροποίησης της κοκκώδους λάσπης ενός χωνευτήρα τύπου UASB.

Σε τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν λήψη δειγμάτων από προκαθορισμένα σημεία και εξέταση τους ως προς συγκεκριμένες ρυπαντικές παραμέτρους(COD, άζωτο, φώσφορος, λίπη κ.α.) με στόχο την εκτίμηση της πορείας και της αποτελεσματικής λειτουργίας της μονάδας.

7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

7.1. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Λαμβάνονταν δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα από τρία προκαθορισμένα σημεία: την έξοδο των ανεπεξέργαστων αποβλήτων, της έξοδο της χημικής οξείδωσης και την έξοδο της αναερόβιας χώνευσης. Προτεραιότητα δόθηκε στα δείγματα της εξόδου της χημικής οξείδωσης και του αναερόβιου χωνευτήρα. Με την παραλαβή των δειγμάτων από το τυροκομείο, αυτά τοποθετούνταν στο ψυγείο για να αποφευχθεί η αλλοίωση των προς μέτρηση παραμέτρων, αν και όλες οι διαδικασίες πραγματοποιήθηκαν με τα δείγματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι παράμετροι που μετρήθηκαν είναι οι εξής:

1. Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο(COD)
2. Ολικός οργανικός άνθρακας(TOC)
3. Ολικά αιωρούμενα και διαλυμένα στερεά (TSS/VSS)
4. Αμμωνιακό άζωτο ($N\text{-}NH_4^-$)
5. Ολικό άζωτο (TKN)
6. Φωσφορικά ιόντα (PO_4^{3-})
7. Λίπη
8. Θειικά ιόντα (SO_4^{2-})
9. Σίδηρος(Fe)

Αμέσως μετά την παραλαβή των δειγμάτων ποσότητα 500ml κάθε καλά ομογενοποιημένου δείγματος διηθούνταν με ξηρό προζυγισμένο ηθμό (MN 640m), έτσι ώστε να προσδιοριστούν τα ολικά και τα πτητικά αιωρούμενα στερεά. Το διήθημα που προέκυπτε από τον προσδιορισμό των TSS/VSS διηθούνταν εκ νέου υπό κενό με ηθμό MN 640d (blue ribbon). Το διήθημα που προέκυπτε από την δεύτερη διήθηση αποθηκεύονταν σε πλαστικό μπουκάλι, ενώ μέρος του φυγοκεντρούνταν και στην συνέχεια χρησιμοποιούνταν για την πραγματοποίηση κατάλληλων αραιώσεων, έτσι ώστε να είναι τα μετρούμενα δείγματα μέσα στα όρια ευαισθησίας από τις μεθόδους μέτρησης που πραγματοποιήθηκαν.

Οι απαιτούμενες αραιώσεις για κάθε μέθοδο παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 7.1: *Αραιώσεις ανά μέθοδο*

Παράμετρος	Αρχικό απόβλητο	Έξοδος Fenton	Έξοδος Αναερόβιου	Παρατηρήσεις
COD	1:100, 1:50	1:100,1:50	1:10	Διηθημένο
TOC	1:10	1:10	5:6	Διηθημένο, με προσθήκη 1ml H2PO4
TSS/VSS	1:1	1:1	1:1	Ανεπεξέργαστο
N-NH4	1:100	1:100	1:100	Διηθημένο
NO3	1:1	1:1	1:1	Διηθημένο
Πέψη - TKN	1:1	1:1	1:1	Διηθημένο
PO4	1:100, 1:50	1:100, 1:50	1:10	Διηθημένο
Λίπη	1:1	1:1	1:1	Ανεπεξέργαστο
SO4	1:1	1:1	1:1	Διηθημένο
Fe	1:1	1:100	1:1	Διηθημένο

Αν και οι ποσότητες που απαιτούνταν για τις δοκιμές δεν ήταν μεγάλες, η παρασκευή των αραιωμένων δειγμάτων έγινε σε κατά το δυνατόν μεγάλο όγκο για να ελαχιστοποιηθούν τα σφάλματα. Ειδικά για τα δείγματα της εξόδου του αναερόβιου χωνευτήρα, γινόταν μία επιπλέον αραίωση 1:10 για τον προσδιορισμό των αμμωνιακών. Τα δείγματα αποθηκεύονταν στο ψυγείο σε κατάλληλο δοχείο.

Στην συνέχεια πραγματοποιούνταν οι απαιτούμενες αναλύσεις σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους.

7.2. Μέθοδοι Αναλύσεων

7.2.1. Μέθοδος προσδιορισμού του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου COD (Chemical Oxygen Demand) είναι μια μέτρηση του ισοδύναμου οξυγόνου της οργανικής ύλης σε ένα δείγμα που είναι επιδεκτικό στην οξείδωση από ισχυρό χημικό οξειδωτικό. Σαν χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ορίζεται η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

Είναι μια σημαντική, γρήγορα μετρούμενη παράμετρος για μελέτες βιομηχανικών αποβλήτων και για εγκαταστάσεις βιολογικών καθαρισμών. Συνίσταται για τον γρήγορο και ακριβή χαρακτηρισμό των αποβλήτων σε αντίθεση με το BOD του οποίου ο προσδιορισμός παρουσιάζει περιορισμούς, όπως ο μακρύς χρόνος που απαιτείται για την διεξαγωγή του πειράματος, καθώς και τα αμφίβολα αποτελέσματα στις περιπτώσεις που το απόβλητο περιέχει τοξικές ουσίες οι οποίες νεκρώνουν τους μικροοργανισμούς και δεν μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά το BOD.

Ουσιαστικά η μέτρηση του COD εκφράζει την ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται από το δείγμα του αποβλήτου κατά την πέψη του σε διάλυμα διχρωμικού καλίου παρουσία διαλύματος πυκνού θειικού οξέος.

Σχεδόν όλα τα οργανικά στοιχεία οξειδώνονται πλήρως, με την εξαίρεση ορισμένων αρωματικών ενώσεων όπως η πυριτίνη, το βενζόλιο και το τολουόλιο. Επιπλέον, η παρουσία χλωριούχων ενώσεων και λιπαρών οξέων δίνει παραπλανητική τιμή για το COD. Το COD δίνει το ολικό οργανικό φορτίο του αποβλήτου ανεξάρτητα αν μπορεί να διασπαστεί βιολογικά και επομένως από την αναλογία BOD/COD είναι δυνατό να υπολογιστεί η ποσότητα του οργανικού φορτίου που μπορεί να διασπαστεί βιολογικά. Η τιμή του δεν έχει καμία απευθείας σχέση με το οξυγόνο που απαιτείται για αυτοκαθαρισμό της υδάτινης μάζας η οποία μπορεί να δεχτεί τα απόβλητα, διότι οργανικές ουσίες που δεν διασπώνται βιολογικά οξειδώνονται και το αντίστροφο.

Το COD γενικά μπορεί να συσχετιστεί με την τιμή του BOD για συγκεκριμένο απόβλητο που προέρχεται από την ίδια βιομηχανία επομένως ως παράμετρος είναι χρήσιμη για την εύκολη παρακολούθηση της αποδοτικότητας της λειτουργίας των συστημάτων επεξεργασίας καθώς και της ρύπανσης του υδροφορέα. Η τιμή του προσεγγίζει για τα βιομηχανικά απόβλητα την ολική τιμή του BOD.

Αρχή της μεθόδου

Η οξείδωση πραγματοποιείται με ισχυρό χημικό οξειδωτικό, σε όξινες συνθήκες, ψηλές θερμοκρασίες και παρουσία καταλύτη. Το διχρωμικό κάλιο $K_2Cr_2O_7$ έχει επιλεγεί για την μέτρηση του COD γιατί παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σχέση με τα άλλα οξειδωτικά στην ευκολία οξείδωσης, στην ευκολία εφαρμογής σε μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων και την ευκολία χειρισμού. Το H_2SO_4 εξασφαλίζει το έντονα όξινο περιβάλλον, ενώ το Ag_2SO_4 καταλύει την οξείδωση δύσκολα οξειδούμενων ενώσεων, όπως η κυτταρίνη, το οξικό οξύ και γενικά οι γραμμικές αλειφατικές ενώσεις, ενώ αντιδρά με τα χλωριόντα σχηματίζοντας ιζήματα τα οποία οξειδώνονται μερικώς και αλλοιώνουν το τελικό αποτέλεσμα της μέτρησης. Η παρουσία χλωριόντων σε ορισμένα απόβλητα μπορεί να δημιουργήσει ανακρίβειες και λόγω της οξείδωσής τους σε στοιχειακό χλώριο. Η προσθήκη $HgSO_4$ δεσμεύει τα χλωριόντα υπό μορφή διαλυτών συμπλόκων του τύπου $HgCl^{-4}$, μειώνει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητά τους για παραπέρα αντιδράσεις, ενώ παράλληλά ομογενοποιεί το διάλυμα σε περίπτωση αιωρούμενων ή μη στερεών.

Το δείγμα θερμαίνεται μαζί με γνωστές ποσότητες των παραπάνω αντιδραστηρίων και η περίσσεια των διχρωμικών ιόντων τιτλοδοτείται με εναμμώνιο θειικό σίδηρο. Το ποσό του οξειδούμενου οργανικού υλικού, που μετράται ως ισοδύναμο O_2, είναι ανάλογο με το $K_2Cr_2O_7$ που καταναλώνεται.

Αντιδραστήρια

1. *Διάλυμα χρωμοθειικού οξέος*: 10,25 g Ag_2SO_4 διαλύονται σε 750 ml H_2SO_4. Η διάλυση είναι δύσκολη και απαιτεί 1-2 μέρες σε σκοτεινό και ξηρό μέρος. Το διάλυμα αυτό αναμιγνύεται με 250 ml $K_2Cr_2O_7$ με 0,25 N, το οποίο έχει παρασκευαστεί με διάλυση 12,258 gr $K_2Cr_2O_7$(ξηραμένου στους 103-105° C για 2 ώρες) σε 1l απιονισμένο νερό. Η αντίδραση αυτή είναι έντονα εξώθερμη και γίνεται με μεγάλη προσοχή. Το διάλυμα τοποθετείται σε έγχρωμο μπουκάλι και αποθηκεύεται σε σκοτεινό χώρο και σε χαμηλή θερμοκρασία. Ο στερεός θειικός

άργυρος μπορεί να παρασκευαστεί από $AgNO_3$ διαλυμένο στο νερό με λίγο HNO_3. Με προσθήκη πυκνού H_2SO_4 καταβυθίζεται Ag_2SO_4 που διηθείται και στη συνέχεια ξηραίνεται.

2. *Διάλυμα $HgSO_4$*: μικρή ποσότητα στερεού $HgSO_4$ προστίθεται απιονισμένο νερό και καταβυθίζεται κίτρινο ίζημα. Προστίθενται λίγα ml πυκνού H_2SO_4 για διαλυτοποίηση του κίτρινου ιζήματος. Το αιώρημα διηθείται και φυλάσσεται το διήθημα(κορεσμένο διάλυμα).
3. *Διάλυμα εναμμώνιου θειικού σιδήρου 0,01 N*: σε 3,9 gr $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ (No 20), προστίθεται λίγο απιονισμένο νερό και 2 ml πυκνού H_2SO_4 και στη συνέχεια απιονισμένο νερό μέχρι όγκου 1 L. Το διάλυμα αυτό είναι ασταθές και εξασθενίζει με την πάροδο του χρόνου, οπότε βρίσκεται ο συντελεστής διόρθωσή του ύστερα από κάθε χρήση: σε κωνική φιάλη των 100mL αναμιγνύονται 10-20 mL απιονισμένο νερό, 1 mL $K_2Cr_2O_7$ 0,25 N και 3 mL πυκνού H_2SO_4. Μετά την ψύξη του δείγματος προστίθεται μια σταγόνα δείκτη φεροίνης και γίνεται τιτλοδότηση με εναμμώνιο θειικό σίδηρο 0,01 N. Συνεπώς Σ.Δ.= 25/V, όπου V τα mL του εναμμώνιου θειικού σιδήρου που καταναλώθηκαν και 25 η αντίστοιχη θεωρητική κατανάλωση.
4. *Δείκτης φεροίνης*: 1,485 gr 1-10 φαινανθρολίνης διαλύονται μαζί με 695 mgr $FeSO_4.7H_2O$ σε απιονισμένο νερό μέχρι όγκο 100 mL.

<u>Εξοπλισμός</u>

1. Αντιδραστήρας COD
2. Συσκευή φυγοκέντρισης
3. Σωλήνες φυγοκέντρισης 10 mL
4. Σιφώνια 0,2,1,5,10 mL
5. Κωνική φιάλη των 100 mL
6. Ογκομετρικές φιάλες των 50 και 100 mL
7. Κυβέτες του αντιδραστήρα COD

<u>Διαδικασία</u>

- Το δείγμα φυγοκεντρείται για 10 λεπτά στις 5000 rpm.
- Λαμβάνεται το υπερκείμενο υγρό, το οποίο, αν χρειάζεται, αραιώνεται κατάλληλα ώστε να είναι μέσα στα όρια εφαρμογής της μεθόδου (COD=50- 1000 mg/L). Μεγαλύτερη ακρίβεια έχει η μέθοδος στην περιοχή 300-600 mg/L. Πρακτικά αυτό σημαίνει βέλτιστη κατανάλωση κατά την τιτλοδότηση 9-17 mL. Αν η αραίωση δεν είναι επαρκής, το δείγμα μετά την θέρμανση θα πρασινίσει και αμέσως μετά την προσθήκη φεροίνης το διάλυμα θα αποκτήσει αμέσως την απόχρωση του τελικού σημείου
- Λαμβάνονται δύο κυβέτες, από τις οποίες στην μία τοποθετούνται 2 mL απιονισμένο νερό(τυφλό δείγμα) και στην άλλη δύο mL δείγματος.
- Στην κάθε κυβέτα προστίθενται 0,2 mL διαλύματος $HgSO_4$ και 4 mL χρωμοθειικού οξέος. Η κυβέτα κλείνεται με πώμα και ανακινείται. Αν εμφανιστεί θόλωμα σημαίνει ότι υπάρχουν κι άλλα χλωριόντα.
- Ακολουθεί επώαση για δύο ώρες σε αντιδραστήρα COD και στους 147° C

- Μεταφέρεται το περιεχόμενο της κάθε μιας σε κωνική φιάλη ξεπλένοντας την κυβέτα με απιονισμένο νερό.
- Ακολουθεί ογκομέτρηση με εναμμώνιο θειικό σίδηρο 0,01 N και μία σταγόνα δείκτη φεροίνη. Το δείγμα έχει αρχικά πράσινο χρώμα, στην συνέχεια αποχρωματίζεται και στο τέλος της ογκομέτρησης έχει κεραμιδί χρώμα.

Υπολογισμοί

Το COD του δείγματος υπολογίζεται ως εξής:
COD(mg/L)=mL(τυφλού – δείγματος)*ΣΔ*αραίωση*40

Για μεγαλύτερη ακρίβεια μετρώνται τουλάχιστον δύο ίδια δείγματα και λαμβάνεται ο μέσος όρος των ογκομετρήσεων.

7.2.2. Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα TOC

Ο οργανικός άνθρακας στο νερό και στα απόβλητα αναπαριστά πολλές διαφορετικές ενώσεις και βαθμίδες οξείδωσης. Μερικές από αυτές τις ενώσεις άνθρακα μπορούν να οξειδωθούν περαιτέρω με βιολογικές ή χημικές διεργασίες. Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσουν αυτά τα κλάσματα. Εξαιτίας της παρουσίας οργανικού άνθρακα που δεν αντιστοιχεί ούτε σε BOD, ούτε σε COD, αυτά τα τεστ δεν αποτελούν ένα ικανοποιητικό μέτρο του ολικού οργανικού άνθρακα. Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) είναι επομένως μια πιο βολική και πιο άμεση έκφραση από το COD και το BOD, αλλά δεν παρέχει την ίδια πληροφορία. Εάν μια βρεθεί μια ικανοποιητικά σταθερή εμπειρική σχέση μεταξύ του TOC και του COD ή του BOD, το TOC μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του COD και του BOD. Αντίθετα με τα COD και BOD, το TOC είναι ανεξάρτητο από τη βαθμίδα οξείδωσης της οργανικής ύλης και δεν μετρά άλλα οργανικά ενωμένα στοιχεία, όπως το άζωτο και το υδρογόνο, που μπορούν να συνεισφέρουν στο απαιτούμενο οξυγόνο του COD και BOD.

Οι αναλυτές του TOC προσφέρουν έναν τρόπο μέτρησης του ολικού οργανικού άνθρακα. Ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται προς διοξείδιο του άνθρακα μέσω θερμότητας και οξυγόνου, υπεριώδους ακτινοβολίας, χημικών οξειδωτικών ή με συνδυασμούς αυτών.
Ο ανόργανος άνθρακας του δείγματος πρέπει να εξαλειφθεί, διότι συνήθως είναι ένα μεγάλο τμήμα του ολικού άνθρακα. Ο προσδιορισμός του ολικού άνθρακα και του ολικού ανόργανου άνθρακα, με προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα από τη διαφορά είναι συνήθης. Οι προσδιορισμοί αυτοί εξαρτώνται από την ποσότητα του οργανικού άνθρακα που είναι παρούσα στο δείγμα και την ακρίβεια των δύο τιμών, η διαφορά των οποίων αναζητείται.
Για τον υπολογισμό του ολικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε αναλυτής micro N/C HT1300 Analytikjena. Ακολουθώντας τις οδηγίες χρήσης του οργάνου, προσδιορίζεται ο ολικός οργανικός άνθρακας.

7.2.3. Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου NH_3 (Μέθοδος Nessler)

Γενικά

Στη φύση υπάρχουν τρεις κυρίως δεξαμενές αζώτου στη φύση που συμμετέχουν στο κύκλο του αζώτου:

1. η ατμόσφαιρα
2. ανόργανες αζωτούχες ενώσεις (νιτρικά, νιτρώδη, αμμωνία)
3. οργανικές ενώσεις αζώτου (πρωτεΐνες, ουρία, ουρικό οξύ)

σαν δείκτες αζωτούχου ρύπανσης χρησιμοποιούνται οι ανόργανες μορφές αζώτου.

Στα νερά και στα απόβλητα οι μορφές του αζώτου που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι, με σειρά ελαττούμενης κατάστασης οξείδωσης: νιτρικά, νιτρώδη, αμμωνία και οργανικό άζωτο. Το οργανικό άζωτο περιλαμβάνει ενώσεις όπως πρωτεΐνες, πεπτίδια, νουκλεϊκά οξέα και ουρία και πολλές συνθετικές ενώσεις. Το οργανικό άζωτο και η αμμωνία μπορούν να προσδιοριστούν μαζί και αναφέρονται ως ολικό άζωτο ή άζωτο κατά Kjeldahl. Ο τελευταίος όρος αναφέρεται στην αντίστοιχη μέθοδο προσδιορισμού. Το ολικά οξειδωμένο άζωτο είναι το άθροισμα του νιτρικού και του νιτρώδους αζώτου. Όλες οι παραπάνω μορφές του αζώτου, καθώς και το αέριο άζωτο, μπορούν να μετατραπούν βιοχημικά από τη μία στην άλλη και αποτελούν συστατικά του κύκλου του αζώτου.

Η αμμωνία υπάρχει σε φυσική κατάσταση στα επιφανειακά νερά και στα απόβλητα. Παράγεται κατά μεγάλο μέρος από την αποαμίνωση των ενώσεων που περιέχουν οργανικό άζωτο και από την υδρόλυση της ουρίας. Μπορεί επίσης να παραχθεί φυσικά από την αναγωγή των νιτρικών κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιείται η φασματοφωτομετρική μέθοδος Nessler.

Η μέτρηση της αμμωνίας πραγματοποιείται με βάση την ακόλουθη αντίδραση:

$$2\ K_2\ HgI_4 + NH_3 + 3\ KOH \rightarrow \underset{\text{καφέ-κίτρινο}}{Hg_2\ I\ O\ NH_2} + 7\ KI + 2\ H_2O$$

Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος Nessler βασίζεται στην έντονη απορρόφηση των χρωμάτων (κίτρινο ως πορτοκαλί) που παράγονται κατά την αντίδραση Nessler – αμμωνίας σε μία ευρεία περιοχή μήκους κύματος (400 – 500nm) και σε συγκεκριμένο χρόνο μετά την προσθήκη.

Αντιδραστήρια

Αντιδραστήριο Nessler

Διαλύονται 100gr HgI_2 (No 188) και 70g KI (No 110) σε μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού και το μίγμα αυτό προστίθεται αργά και υπό ανάδευση σ' ένα κρύο διάλυμα 160gr NaOH (No 134) σε 500ml νερό. Ακολουθεί αραίωση στο 1l. Διατηρείται στο ψυγείο, σε σκουρόχρωμη γυάλινη φιάλη με πλαστικό ή λαστιχένιο πώμα και μακριά από το φως, προκειμένου να παραμείνει σταθερό για περίπου ένα χρόνο κάτω από φυσιολογικές εργαστηριακές συνθήκες. Χρειάζεται προσοχή στο χειρισμό του γιατί είναι τοξικό.

Διάλυμα άλατος Rochelle

Διαλύονται 50gr $KNaC_4H_4O_6.4H_2O$ (No 115) σε 100ml απιονισμένο νερό. Απομακρύνεται η αμμωνία που συνήθως υπάρχει στο άλας, εξατμίζοντας στο διάλυμα μέχρι όγκο 70ml. Αφού αυτό κρυώσει, ακολουθεί αραίωση στα 100ml. Το διάλυμα άλατος Rochelle εμποδίζει την καθίζηση των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου παρουσία του αλκαλικού αντιδραστηρίου Nessler και έχει ρόλο σταθεροποιητή.

Διάλυμα ZnSO4

Διαλύονται 100g $ZnSO_4.7H_2O$ (No 154) σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται στο 1l. Η προεπεξεργασία με $ZnSO_4$ και άλκαλι πριν την άμεση εφαρμογή της μεθόδου καταβυθίζει τα άλατα των Ca, Fe, Mg, και S, τα οποία σχηματίζουν θολερότητα όταν αντιδρούν με το αντιδραστήριο Nessler κι εμποδίζουν έτσι τη φασματοφωτομετρική μέτρηση του δείγματος.

Αμμωνιακό διάλυμα stock

3,819g άνυδρου NH_4Cl (No 61), ξηραμένου στους 100oC, διαλύονται σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται σε 1L (1.000ppm N). Ισχύει 1ml=1mg N=1,22mg NH3).

Πρότυπο αμμωνιακό διάλυμα

10ml αμμωνιακού stock διαλύματος αραιώνονται με απιονισμένο νερό μέχρι 1L (10ppm N). Ισχύει 1ml = 10μg N = 12,2μg NH_3. Από το διάλυμα αυτό με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάζονται τα πρότυπα διαλύματα για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 1, 2, 3, 4 και 5ppm N.

Διαδικασία

Αν το δείγμα είναι θολό ή χρωματισμένο, λαμβάνουμε 50ml δείγματος ή αραιωμένου δείγματος – ώστε να είμαστε μέσα στα όρια ευαισθησίας της μεθόδου- προσθέτουμε 0,5ml διαλύματος $ZnSO_4$ και αναμιγνύουμε καλά. Προσθέτουμε λίγες σταγόνες διαλύματος NaOH (0,2 – 0,25ml) (συνήθως 1-4N), ώστε το pH να φτάσει στην τιμή 10,5. Αφήνουμε το μίγμα για λίγα λεπτά (έως 10min) μέχρις ότου καταβυθιστεί ένα βαρύ ίζημα και μείνει ένα καθαρό και άχρωμο υπερκείμενο υγρό. Ακολουθεί φυγοκέντρηση ή διήθηση.

- Η τιμή pH του προς μέτρηση διαλύματος δεν θα πρέπει να είναι ακραία και σε κάθε περίπτωση νέου είδος δείγματος θα πρέπει να ελέγχεται η επίδρασή της στο αποτέλεσμα

- Λαμβάνονται 10ml από το προεπεξεργασμένο (ή μη) δείγμα, το οποίο δεν πρέπει να παρουσιάζει θολερότητα ή χρώμα.
- Προστίθεται 1 σταγόνα (0,05ml) διαλύματος Rochelle και ακολουθεί ανάδευση (Vortex)
- Προστίθεται 0,2ml του αντιδραστηρίου Nessler και ακολουθεί ανάδευση (Vortex)
- Μετά από ακριβώς 12 λεπτά, μετράται η απορρόφηση με το φασματοφωτόμετρο Hitachi 2000 σε μήκος κύματος 415nm (Πρόγραμμα 13).
- Καταγράφεται τόσο η απορρόφηση, όσο και η τιμή της συγκέντρωσης.

Υπολογισμοί

Η μέθοδος βασίζεται στο νόμο Lambert – Beer (η απορρόφηση μιας ακτινοβολίας, όταν περνά μέσα από ένα διάλυμα, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του διαλύματος). Ισχύει δηλαδή η σχέση: C = K (ABS-A0). Με τη βοήθεια κατάλληλου προγράμματος που χρησιμοποιεί την καμπύλη αναφοράς, η περιεκτικότητα του δείγματος σε αμμωνιακού αζώτου δίνεται κατευθείαν από το όργανο. Η τιμή αυτή πολλαπλασιάζεται με την αραίωση.

Παρατηρήσεις

Κατά τον χειρισμό του HgI_2, για την Παρασκευή του αντιδραστηρίου Nessler πρέπει να δίνεται μεγάλη προσοχή. Παρατηρήθηκε ότι ο HgI2 διαβρώνει το αλουμινόχαρτο, όταν αυτό χρησιμοποιείται για τη ζύγιση. Επίσης το αντιδραστήριο Nessler διαβρώνει τον μεταλλικό δακτύλιο του πώματος της φιάλης στην οποία τοποθετείται, ενώ οι ατμοί του και μόνο προκαλούν διάβρωση στο αλουμινόχαρτο.

Η καμπύλη αναφοράς πρέπει να επανακαθορίζεται για κάθε νέο αντιδραστήριο Nessler.

7.2.4. Προσδιορισμός ολικού αζώτου

Σχήμα Ι-1. Συσκευή χώνευσης Hach

Γενικά

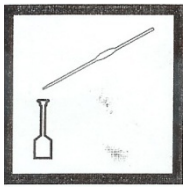
Το οργανικό άζωτο και η αμμωνία μπορούν να προσδιοριστούν μαζί και ανφέρονται ως ολικό άζωτο Kjeldahl, ένας όρος ο οποίος αντανακλά την μέθοδο η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό τους. Το οργανικό άζωτο περιλαμβάνει ουσίες όπως οι πρωτεΐνες, τα πεπτίδια, το νουκλεϊκό οξύ και η ουρία και πολυάριθμες συνθετικές ουσίες.

Η συσκευή χώνευσης της Hach που παρουσιάζεται στο Σχήμα Ι-1, έχει σχεδιαστεί για τη χώνευση ενός μεγάλου αριθμού τύπων δείγματος για τον επακόλουθο προσδιορισμό του ολικού αζώτου Kjeldahl, αρκετών μεταλλικών στοιχείων και θρεπτικών. Τέτοια δείγματα είναι προϊόντα τροφίμων, σπόροι, λάσπες αποβλήτων, λουτρά επιμετάλλωσης, ιστοί φυτών, λιπάσματα, ποτά και έλαια.

Η χώνευση αυτή απαιτεί μόνο ένα κλάσμα του συνολικού χρόνου που απαιτείται με τις παραδοσιακές μεθόδους. Το χωνεμένο δείγμα

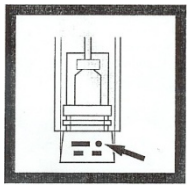
μπορεί να οδηγηθεί σε φασματοφωτομετρικές, νεφελομετρικές ή και στοιχειομετρικές μεθόδους για τον τελικό προσδιορισμό του. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων με αυτού του είδους τη χώνευση συγκρίνονται ευνοϊκά σε ακρίβεια με αυτά που λαμβάνονται από τις παραδοσιακές αναλυτικές μεθόδους.

Η μεθοδολογία που ακολουθείται κατά τη χώνευση των στερεών περιγράφεται παρακάτω και αποτελείται από τα εξής βήματα[1]:



1. Μεταφέρονται 5mL ή λιγότερο υγρού μέσα σε μία φιάλη χώνευσης των 100mL, όπως υποδεικνύεται από πίνακες για την ποσότητα δείγματος και όγκου ανάλυσης για υγρά που ακολουθούν την διαδικασία αυτή.

2. Προσθέτονται 4mL πυκνού θειικού οξέος (ειδικό βάρος 1,84) μέσα στη φιάλη χώνευσης.



3. Η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 400°C. Όταν επιτευχθεί η κατάλληλη θερμοκρασία, ανοίγει η παροχή του νερού στην αντλία αναρρόφησης και εξασφαλίζεται ότι πραγματοποιείται αναρρόφηση μέσα στην διαχωριστική στήλη.

4. Τοποθετείται, το βαρίδιο για τη φιάλη και στη συνέχεια η διαχωριστική στήλη με το χωνί πάνω στη φιάλη. Έπειτα, η φιάλη τοποθετείται στο θερμαντήρα και το δείγμα βράζει για 4 λεπτά. Αποφεύγεται ο βρασμός του δείγματος μέχρι πλήρους ξήρανσής του. Εάν δεν υπάρχει θειικό οξύ μέσα στη φιάλη μετά το τέλος του βρασμού, δεν προχωρά η διαδικασία στο 5° βήμα. Στην περίπτωση αυτή το δείγμα απορρίπτεται και χρησιμοποιείται περισσότερο θειικό οξύ στο 2° βήμα της διαδικασίας της χώνευσης, διαφορετικά γίνεται επιλογή ενός μικρότερου ποσού δείγματος και αντίστοιχου όγκου ανάλυσης.

5. Εάν το θειικό οξύ δεν είναι ορατό μέσα στη φιάλη, δεν συνεχίζει η διαδικασία στο βήμα αυτό.

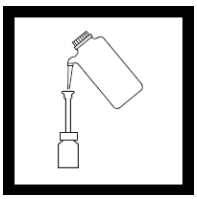
Προσθέτονται 10mL υπεροξειδίου του υδρογόνου (καθαρότητας 50%) στο δείγμα μέσω της χοάνης της διαχωριστικής στήλης, χρησιμοποιώντας κάλυμμα για τα δάκτυλα. Ψύχεται για 30 δευτερόλεπτα και επιστρέφεται η συσκευή στην θερμαινόμενη πλάκα. Αρχικά προσθέτονται τα 2mL υπεροξειδίου, και μετά από λίγο γίνεται και η προσθήκη του υπόλοιπου.

[1] Hach, Digesdahl Digestion Apparatus, Instruction Manual, Models 23130-20,-21.

6. Μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης του υπεροξειδίου του υδρογόνου ακολουθεί βρασμός μέχρι να εξατμιστεί η περίσσεια του υπεροξειδίου, θερμαίνοντας για ένα λεπτό ακόμη. Δε γίνεται θέρμανση μέχρι ξήρανσης του δείγματος.

7. Η ζεστή φιάλη απομακρύνεται από το θερμαντήρα και αφήνεται να κρυώσει. Η διαχωριστική στήλη αφαιρείται από τη φιάλη χώνευσης.

8. Το υγρό που προκύπτει μετά τη χώνευση αραιώνεται περίπου στα 100mL με απιονισμένο νερό.
   Υποσημείωση: Στην αρχή προστίθεται νερό αργά. Αν είναι απαραίτητο, ψύχεται η φιάλη για να μπορεί κανείς να τη χειριστεί.



9. Εάν διακρίνεται κάποια θολότητα στο δείγμα, αυτό φιλτράρεται ή αφήνεται χρόνος ώστε το άνω τμήμα του δείγματος να διαυγάσει.

10. Όταν η φιάλη κρυώσει κι άλλο, έτσι ώστε το νερό να μην εξατμίζεται με την προσθήκη του, το διάλυμα αραιώνεται μέχρι τη χαραγή των 100ml με απιονισμένο νερό.

Στην συνέχεια ακολουθεί ρύθμιση του pH του διαλύματος κοντά στο 7 κ αραίωσή του.

Τέλος γίνεται μέτρηση του ολικού αζώτου στο αραιωμένο διάλυμα με τη μέθοδο Nessler.

7.2.5. Προσδιορισμός θειικών (SO_4^{2-}) με ανάφλεξη υπολείμματος

Γενικά

Τα θειικά είναι ευρέως διαδεδομένα στη φύση και μπορεί να βρίσκονται στα φυσικά νερά σε συγκεντρώσεις από μερικά έως αρκετές χιλιάδες ppm. Η επιλογή της μεθόδου για τον προσδιορισμό των θειικών εξαρτάται από τη συγκέντρωση των θειικών στα δείγματα, καθώς και από την απαιτούμενη ακρίβεια. Οι βαρυμετρικές μέθοδοι (Standard methods 20 C και D) είναι κατάλληλες για τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων SO_4^{2-} πάνω από 10 mg/L.

Αρχή της μεθόδου

Τα θειικά καταβυθίζονται σε διάλυμα που περιέχει υδροχλωρικό οξύ (HCl) ως θειικό βάριο ($BaSO_4$) με την προσθήκη χλωριούχου βαρίου ($BaCl_2$). Η καταβύθιση λαμβάνει χώρα σε υψηλή θερμοκρασία και μετά από ικανό χρονικό διάστημα το ίζημα διηθείται, ξεπλένεται με νερό ελεύθερο χλωριόντων (Cl^-), αναφλέγεται και ζυγίζεται ως $BaSO_4$.

Αντιδραστήρια

1. Υδροχλωρικό οξύ, HCl 1+1

2. Διάλυμα χλωριούχου βαρίου

100g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ σε 1L απιονισμένου νερού. Πριν τη χρήση διηθείται το διάλυμα. 1mL του αντιδραστηρίου αυτού είναι δυνατό να καθιζάνει περίπου 40mg SO_4.

Πειραματική διαδικασία

Πριν την πραγματοποίηση της μέτρησης το δείγμα πρέπει να βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

- Παραλαμβάνεται δείγμα διηθημένο με ηθμό blue ribbon (100 – 250ml). Το δείγμα θα πρέπει να περιέχει περίπου 50mg SO_4^{2-}.
- Το pH του ρυθμίζεται στο 2,5 χρησιμοποιώντας HCl 1:1.
- Το διάλυμα θερμαίνεται στους 60°C.
- Αναδεύοντας ελαφρά, προστίθενται αργά 20ml (για κάθε 100ml δείγματος) διαλύματος $BaCl_2$ 10% w/v θερμοκρασίας 60°C. Το διάλυμα διατηρείται στη θερμοκρασία αυτή για τουλάχιστον 2 ώρες.
- Αφού το διάλυμα επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, διηθείται
- Το διηθητικό χαρτί τοποθετείται στον φούρνο κ θερμαίνεται στους 800°C. Παραμένει στον φούρνο για 1 ώρα αφότου αυτός φτάσει τους 800°C κ στην συνέχεια ζυγίζεται.

Υπολογισμός

Ο υπολογισμός των θειϊκών ιόντων του δείγματος γίνεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\text{mg } SO_4 / \text{L} = \frac{\text{mg } BaSO_4 \cdot 411{,}6}{\text{mL δείγματος}}$$

7.2.6. Προσδιορισμός αιωρούμενων στερεών

Ο όρος στερεά αναφέρεται στο μέρος της ύλης που αιωρείται ή διαλύεται στο νερό ή τα απόβλητα. Ο όρος ολικά στερεά αναφέρεται στο υλικό υπόλειμμα που αφήνεται στο σκεύος μετά από την εξάτμιση ενός δείγματος και την ξήρανσή του σε έναν φούρνο σε μια καθορισμένη θερμοκρασία. Τα αιωρούμενα στερεά χωρίζονται σε αυτά που καθιζάνουν και σε μη καθιζάνοντα οργανικά ή ανόργανα και είναι η κύρια αιτία της θολερότητας των αποβλήτων. Τα στερεά μπορούν να έχουν επιπτώσεις στην ποιότητα του νερού ή των αποβλήτων με διάφορους τρόπους. Τα νερά με υψηλές ποσότητες διαλυμένων στερεών είναι γενικά κατώτερης γεύσης και μπορούν να προκαλέσουν μια δυσμενή αντίδραση στον καταναλωτή. Για αυτούς τους λόγους, ένα όριο 500 mg /L είναι επιθυμητό για τα πόσιμα νερά.

Ο προσδιορισμός των αιωρούμενων στερεών αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες για τον σχεδιασμό των συστημάτων επεξεργασίας διότι απόβλητα με υψηλό φορτίο αιωρούμενων στερεών μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα στα συστήματα επεξεργασίας. Η απομάκρυνσή τους, η οποία είναι δυνατή με φυσικές μεθόδους έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση

του φορτίου στα επικείμενα συστήματα επεξεργασίας. Ο προσδιορισμός τους πραγματοποιείται μέσω διήθησης με κατάλληλα φίλτρα και ξήρανση στους 105ºC. Γενικά τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

α) φίλτρα με πόρους

β) στρωματικά φίλτρα

Τα πρώτα (π.χ. μεμβράνες) φέρουν πόρους συγκεκριμένης διαμέτρου (π,χ. 0,22, 0,45) και απομακρύνουν τα σωματίδια στην επιφάνειά τους μην επιτρέποντας τη διέλευση σωματιδίων διαμέτρου μεγαλύτερης της διαμέτρου των πόρων που φέρουν. Τα δεύτερα συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματος του φίλτρου, παγιδεύοντάς τα μέσα σε ένα πλέγμα από ανόργανες ίνες από τις οποίες αποτελείται το φίλτρο (π.χ. glass fiber filters GF/C). Συνήθως τα φίλτρα τύπου μεμβρανών και συγκεκριμένα αυτά που φέρουν πόρους διαμέτρου 0,45μm χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό διαλυτών ενώσεων. Τα στρωματικά φίλτρα χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό των διαφόρων κλασμάτων των στερεών.
Ο τύπος του χωνιού, το μέγεθος των πόρων, η πορομετρία, η λεπτότητα του φίλτρου και η φύση, το μέγεθος των σωματιδίων και η ποσότητα της ύλης που αποτίθεται στο φίλτρο είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τον διαχωρισμό μεταξύ διαλυμένων και αιωρούμενων στερεών. Τα διαλυμένα στερεά είναι το κλάσμα των στερεών που περνά από φίλτρα 2.0 μm(ή μικρότερα) κάτω από ορισμένες συνθήκες. Τα αιωρούμενα στερεά είναι το κλάσμα των στερεών που συγκρατείται από τα φίλτρα

Πειραματικές συσκευές

- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας
- Φούρνοι 105ºC και 550ºC για τη μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών.
- Φίλτρα MN 640m .
- Συσκευή διήθησης.
- Κάψες χωρητικότητας μέχρι 100ml

Πειραματική διαδικασία

Κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιούνται οι απαιτούμενες αναλύσεις με τον ακόλουθο τρόπο:

Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών

1. Ζύγιση προξηραμένου φίλτρου MN 640m

2. Διήθηση κατάλληλου όγκου δείγματος(συνήθως 500 mL) καλά ομογενοποιημένου διαμέσου του προζυγισμένου φίλτρου.

3. Ξήρανση φίλτρου στους 105ºC για 24h.

4. Ζύγιση του φίλτρου.

Προσδιορισμός πτητικών αιωρούμενων στερεών

Αποτελεί συνέχεια του προσδιορισμού των αιωρούμενων ολικών στερεών.

1. Τοποθέτηση του φίλτρου σε κάψα στους 550ºC για 2h.

2. Ζύγιση της κάψας.

Υπολογισμοί

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) μπορούν να υπολογιστούν από τη σχέση:

$$\mathrm{TSS}\left(\mathrm{mg}/\mathrm{L}\right) = \frac{(\mathrm{A}-\mathrm{B})\cdot 1000}{\text{όγκος δείγματος, mL}}$$

όπου A= μάζα φίλτρου και στερεών (mg)

B= μάζα φίλτρου (mg).

Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) μπορούν να υπολογιστούν από τη σχέση:

$$\mathrm{VSS}\left(\mathrm{mg}/\mathrm{L}\right) = \frac{(\mathrm{A}-\mathrm{B})\cdot 1000}{\text{όγκος δείγματος, mL}}$$

όπου A= μάζα κάψας και στερεών (mg) πριν την τοποθέτηση στους 550°C

B= μάζα κάψας και στερεών (mg) μετά την τοποθέτηση στους 550°C.

7.2.7. Προσδιορισμός ολικού σιδήρου

Ο **σίδηρος** αποτελεί σε μικρές ποσότητες, απαραίτητο συστατικό για την ανάπτυξη των οργανισμών. Υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου παρατηρούνται συνήθως στα υπόγεια ύδατα λόγω της διέλευσής τους από πετρώματα πλούσια σε άλατα σιδήρου. Συνεχής κατανάλωση νερού με μεγάλη περιεκτικότητα σε σίδηρο μπορεί να προκαλέσει στον άνθρωπο και ειδικότερα στα παιδιά, βλάβες στους ιστούς. Επίσης, υπόγεια ύδατα πλούσια σε σίδηρο, όταν εξέρχονται στην επιφάνεια

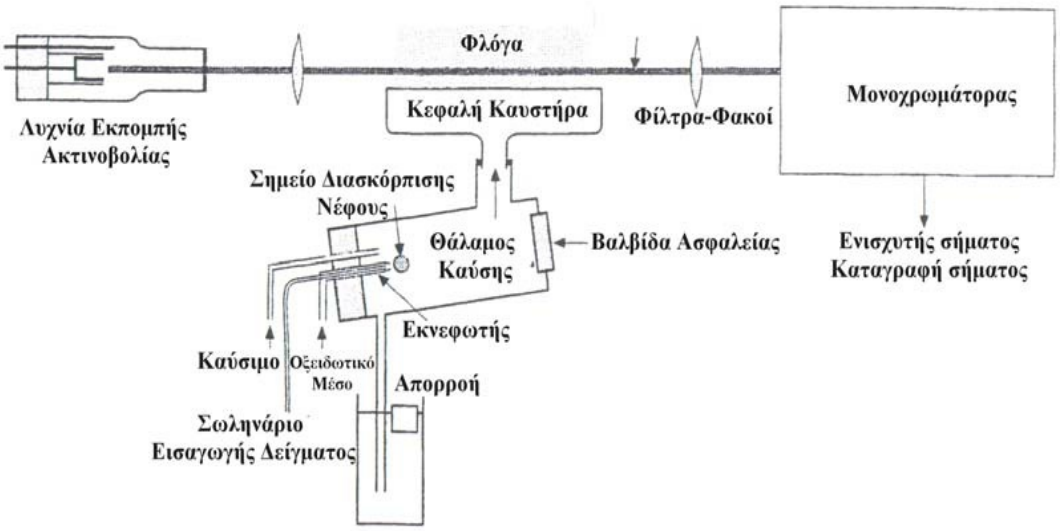
του εδάφους γίνονται θολά λόγω οξείδωσης του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή που σχηματίζει κολλοειδές ίζημα.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, στα απόβλητα περιέχονται μικρές ποσότητες σιδήρου. Όμως, κατά το στάδιο της προεπεξεργασίας με την μέθοδο της χημικής οξείδωσης με αντιδραστήρια Fenton, προστίθεται σίδηρος στο προς επεξεργασία απόβλητο. Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητη η μέτρηση του σιδήρου, προκειμένου να έχουμε μια καλύτερη εικόνα σχετικά με την αποτελεσματικότητα των αντιδράσεων Fenton.

Ο προσδιορισμός του ολικού σιδήρου Fe γίνεται με την χρήση ενός οργάνου ατομικής απορρόφησης Perkin Elmer 2380.

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης(AAS) είναι μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες φασματομετρικές μεθόδους ανάλυσης μεμονωμενων στοιχείων κυρίως μετάλλων σε διάφορα δείγματα. Βασίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται στην θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Με την AAS μπορούν να προσδιοριστούν 70 περίπου στοιχεία, με όρια ανίχνευσης 0,01-10 ppm. Υπάρχει δυνατότητα να προκύψουν και καλύτερα όρια ανίχνευσης για μερικά στοιχεία με την χρήση οργανικού διαλύτη.

Η διάταξη της μεθόδου περιλαμβάνει μία πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατομοποίησης του δείγματος και ένα ανιχνευτή μονοχρωμάτορα.



Σχήμα 7.2.1.: *Διάταξη AAS*

Η πηγή της ακτινοβολίας αποτελείται συνήθως από μία κυλινδρική καθοδική λυχνία. Το εσωτερικό του κυλίνδρου αποτελείται από το στοιχείο προς ανίχνευση. Εφαρμόζοντας τάση στη λυχνία ιονίζουμε το αέριο που υπάρχει στο εσωτερικό της. Τα κατιόντα του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου συγκρούονται με τα άτομα του προς ανίχνευση στοιχείου. Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα τα άτομα από την κάθοδο να απομακρύνονται ιονισμένα και

τελικά να εκπέμπουν ακτινοβολία (μήκους κύματος από ορατό έως υπεριώδες) η οποία είναι χαρακτηριστική για το στοιχείο που ανιχνεύουμε. Για κάθε στοιχείο που ανιχνεύουμε συνήθως απαιτείται διαφορετική λυχνία. Έχουν κατασκευαστεί λυχνίες με τις οποίες μπορούν να ανιχνευτούν περισσότερα από ένα διαφορετικά στοιχεία.

Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την λυχνία είναι η ακτινοβολία που απαιτείται για να ιονίσει τα άτομα που παράγονται στο καυστήρα (ατομοποίηση). Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer.

c•b•ε=-logT=PPlog=Ao (27)

όπου

A είναι η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα

P_o είναι η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας

T είναι η διαπερατότητα

b είναι η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

ε μοριακή απορροφητικότητα

c συγκέντρωση

7.2.8. Προσδιορισμός ορθοφωσφορικών PO_4^{3-}-P (Μέθοδος $SnCl_2$)

Γενικά

Ο φώσφορος στα φυσικά νερά και στα απόβλητα βρίσκεται συνήθως με την μορφή διαφόρων τύπων φωσφορικών. Αυτές οι μορφές συνήθως διακρίνονται σε ορθοφωσφορικά, σε συμπυκνωμένα φωσφορικά(πύρο-, μετά- και πολυφωσφορικά) και οργανικά ενωμένα φωσφορικά. Ο προσδιορισμός του P ολοκληρώνεται σε δύο στάδια:

1. Μετατροπή της μορφής του P που μας ενδιαφέρει σε ευδιάλυτα ορθοφωσφορικά
2. Χρωματομετρικό προσδιορισμό των ευδιάλυτων ορθοφωσφορικών

Τα φωσφορικά που ανταποκρίνονται στις φωτομετρικές αναλύσεις χωρίς προκαταρκτική υδρόλυση ή οξειδωτική χώνευση του δείγματος αναφέρονται ως *ορθοφωσφορικά*. Τα κλάσματα των φωσφορικών που μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά μόνο με οξειδωτική αποσύνθεση του οργανικού υλικού, αναφέρονται ως *οργανικά ή οργανικά ενωμένα φωσφορικά*. Για τα

συμπυκνωμένα φωσφορικά προτιμάται ο όρος *φωσφορικά υδρολυόμενα με οξύ*, γιατί με όξινη υδρόλυση στα θερμοκρασία βρασμού του νερού μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά.

Εφαρμόζεται η μέθοδος $SnCl_2$ για τον προσδιορισμό μόνο των ορθοφωσφορικών και όχι του ολικού P. Συνήθως παραλείπεται το στάδιο της χώνευσης και γίνεται απευθείας χρωματομετρικός προσδιορισμός.

Αρχή της μεθόδου

Σε ένα αραιωμένο διάλυμα ορθοφωσφορικών, το μολυβδαινικό αμμώνιο αντιδρά κάτω από όξινες συνθήκες και σχηματίζει ένα ετεροπολικό οξύ το μολυβδοφωσφορικό οξύ. Αυτό ανάγεται μέσω του $SnCl_2$ στο έντονα έγχρωμα μπλε σύμπλοκο του μολυβδαινίου.

Αντιδραστήρια

- *Διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου $(NH_4)_6 Mo_7O_{24}.4H_2O$:* 25 γρ $(NH_4)_6 Mo_7O_{24}.4H_2O$ σε 175 mL απιονισμένο νερό(Διάλυμα Α). 280 mL π. H2SO4 προσθέτονται προσεκτικά σε 400 mL απιονισμένο νερό και το μίγμα αφήνεται να κρυώσει (Διάλυμα Β). Τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται και αραιώνονται στο 1 L.
- *Διάλυμα $SnCl_2.2H_2O$:* 2,5 γρ $SnCl_2.2H_2O$ διαλύονται σε 100 mL γλυκερόλης. Η διάλυση επιταχύνεται με την θέρμανση σε υδρόλουτρο και ανάδευση. Αυτό το αντιδραστήριο είναι σταθερό και δεν απαιτεί ούτε ειδική ούτε συντηρητική αποθήκευση.
- *Πρότυπο διάλυμα φωσφορικών:* 219,5 mg άνυδρου KH_2PO_4 διαλύονται στο απιονισμένο νερό και αραιώνονται στο 1 L(50 ppm). Σημ: MB_{KH2PO4} = 136,1, MB_P = 31.

Διαδικασία

Σε 50 mL αραιωμένου ή όχι δείγματος προσθέτουμε μια σταγόνα δείκτη φαινολοφθαλεινης. Αν το δείγμα γίνει ροζ τότε προσθέτουμε H_2SO_4 1 N ώσπου το δείγμα να αλλάξει χρώμα. Αυτό συμβαίνει όταν το pH γίνει όξινο. Λαμβάνουμε 10 mL από το δείγμα. Προσθέτουμε αναδεύοντας 0,4 mL μολυβδαινικού αμμωνίου και 0,05 mL διαλύματος $SnCl_2.2H_2O$(2 σταγόνες με το σιφόνι των 2 mL). Μετά από ανάδευση 10 λεπτών(όχι παραπάνω από 12 και πάντα ο ίδιος χρόνος) μετράμε την απορρόφηση στα 705 nm.

Υπολογισμοί

Με την βοήθεια κατάλληλου προγράμματος που χρησιμοποιεί την καμπύλη αναφοράς, η περιεκτικότητα του δείγματος σε ppm P-PO_4 δίνεται απευθείας από το όργανο.

7.2.9. Προσδιορισμός λιπών

Γενικά

Κατά τον προσδιορισμό των λιπών δεν μετράται η ποσότητα μιας συγκεκριμένης ουσίας. Αντίθετα, ομάδες από ουσίες με παρόμοια φυσικά χαρακτηριστικά καθορίζονται ποσοτικά με βάση την κοινή τους διαλυτότητα σε έναν οργανικό διαλύτη. Σαν λίπη και έλαια προσδιορίζονται οι ουσίες εκείνες οι οποίες ανακτώνται λόγω του ότι είναι διαλυτές στον συγκεκριμένο διαλύτη. Πρέπει λοιπόν να ξεκαθαριστεί ότι τα λίπη, σε αντίθεση με άλλες ουσίες, καθορίζονται σημαντικά από την μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό τους.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι κατάλληλη για βιολογικά λιπίδια και υδρογονάνθρακες. Μπορεί επίσης να είναι κατάλληλη και για βιομηχανικά απόβλητα, αν και η περιπλοκότητα του δείγματος μπορεί να οδηγήσει σε είτε υψηλά είτε χαμηλά αποτελέσματα, λόγω έλλειψης αναλυτικής ακρίβειας.

Οι ουσίες που προσδιορίζονται ως λίπη και έλαια μπορούν να επηρεάσουν την λειτουργία των συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων. Εάν βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες, τότε μπορεί να εμπλακούν στις αερόβιες και αναερόβιες βιολογικές διαδικασίες και να οδηγήσουν σε μείωση της αποτελεσματικότητας τους. Η γνώση της ποσότητας των λιπών μπορεί να βοηθήσει στον σωστό σχεδιασμό και λειτουργία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας αποβλήτων αλλά και να επιστήσει την προσοχή σε τυχόν δυσκολίες.

Διαδικασία

Ο προσδιορισμός των λιπών γίνεται μετά από καλή ομογενοποίηση του αρχικού δείγματος (πριν τη διήθηση) με εκχύλισή τους με εξάνιο.
Σε διαχωριστική χοάνη προστίθενται 450ml εξανίου και κατάλληλη ποσότητα δείγματος. Ακολουθεί έντονη ανάδευση της χοάνης για δύο λεπτά.
Ο όγκος του προς μέτρηση δείγματος εξαρτάται από την περιεκτικότητα του κάθε δείγματος σε λίπη. Όσο περισσότερα λίπη έχει το προς προσδιορισμό δείγμα, τόσο μικρότερη ποσότητά του εκχυλίζεται, έτσι ώστε μην κορεστεί το εξάνιο. Ο κορεσμός γίνεται αντιληπτός από την δημιουργία τρίτης στοιβάδας μεταξύ του εξανίου και του αποβλήτου. Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει ο όγκος του δείγματος να είναι γνωστός.
Το εξάνιο παραλαμβάνεται και τοποθετείται στην φιάλη του περιστροφικού εξατμιστήρα, η οποία θα πρέπει να έχει προηγουμένως ξηρανθεί και ζυγιστεί. Ακολουθεί εξάτμιση του εξανίου, ξήρανση της φιάλης κατά την διάρκεια της νύκτας και ζύγισή της σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Υπολογισμοί

Ο υπολογισμός της ποσότητας των λιπών στο δείγμα γίνεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\frac{\text{g Λιπών}}{\text{L}} = \frac{(\text{Φιάλη Μετά} - \text{Φιάλη Πριν}) * 1000}{\text{mL Sample}}$$

7.2.10. Παροχή και σύσταση βιοαερίου

Η παροχή του βιοαερίου μετριόταν συνεχώς με τη χρήση ενός wet gas meter (Ritter TG 032) το οποίο ήταν συνδεδεμένο με το PLC.

Αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της σύστασης του παραγόμενου βιοαερίου. Η διαμόρφωση του αεριοχρωματογραφικού συστήματος παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 7-2).

Πίνακας 7.2:. *Διαμόρφωση αεριοχρωματογραφικού συστήματος*

Φέρον αέριο	Ar
Παγίδα υγρασίας	Helwett Packard (HP)
Παγίδα οξυγόνου	HP
Αέριος Χρωματογράφος	HP 5890A
Εισαγωγέας	Split-splitless για πακεταρισμένες στήλες
Χρωματογραφική στήλη	Hayesep 100/120mesh, 9m, 1/8΄΄
Ανιχνευτής	Θερμικής Αγωγιμότητας TCD
Σύστημα παραλαβής ψηφιακών μετρήσεων	Η/Υ
Λογισμικό για την επεξεργασία των μετρήσεων	Clarity Lite

Η πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό της σύστασης του βιοαερίου παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7-3).

Πίνακας 7.3: *Θερμοκρασίες-ροές αερίων χρωματογραφικού συστήματος*

Θερμοκρασία εισαγωγέα	$200^{o}C$
Θερμοκρασία ανιχνευτή	$200^{o}C$
Θερμοπρογραμματισμός φούρνου	$30^{o}C$ για 5,1min, $10^{o}C$/min μέχρι τους $140^{o}C$ και για 10min σταθερή
Ροή φέροντος αερίου στη στήλη	$20mL\cdot min^{-1}$
Ροή φέροντος αερίου στον ανιχνευτή	$30mL\cdot min^{-1}$

8 ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι παρακάτω πίνακες συνοψίζουν τα πρωτογενή αποτελέσματα των αναλύσεων ανά μετρούμενο ρυπαντικό παράγοντα. Αναφέρεται ότι κάθε δοκιμή πραγματοποιήθηκε 2 φορές και οι τιμές που παρουσιάζονται αποτελούν μέσες τιμές.

Πίνακας 8.1 *Πειραματικά αποτελέσματα χημικά απαιτούμενου οξυγόνου COD(mg/L)*

Δείγμα	Ημερομηνία	Ανεπεξέργαστο Απόβλητο	Έξοδος Fenton	Έξοδος Αναερόβιου
409	1/5/2010	16400	16400	1240
411	2/5/2010	34900	25100	5160
412	3/5/2010	30200	28200	7140
413	4/5/2010	35200	22500	1480
414	5/5/2010	39900	28300	5120
417	8/5/2010	4600	4500	6280
422	13/5/2010		30100	3980
424	15/5/2010		25900	2420
430	21/5/2010	21500	32000	1120
433	24/5/2010	38400	28100	2380
438	29/5/2010		29100	960
445	5/6/2010		32800	650
447	7/6/2010	17300	21500	698
449	9/6/2010	26200	20000	718
451	11/6/2010	28600	21600	722
452	12/6/2010	26700	16900	840

Πίνακας 8.2 *Πειραματικά αποτελέσματα ολικού οργανικού άνθρακα TOC (mg/L)*

Δείγμα	Ημερομηνία	Ανεπεξέργαστο Απόβλητο	Έξοδος Fenton	Έξοδος Αναερόβιου
409	1/5/2010	8789	13960	1455
411	2/5/2010	11490	14960	1164
412	3/5/2010	14740	14771	1266
413	4/5/2010	15700	11000	774,72
414	5/5/2010	9891	12170	1214
417	8/5/2010	11260	11840	1267

422	13/5/2010		12330	1208
424	15/5/2010		11280	951
430	21/5/2010	14261	10410	670
433	24/5/2010	16300	16430	807
438	29/5/2010		12120	531,48
445	5/6/2010		12835	262,68
447	7/6/2010	12629	9274	349,44
449	9/6/2010	12480	9555	378,96
451	11/6/2010	13180	8844	356,1
452	12/6/2010	11050	7248	473,4

Πίνακας 8.3 *Πειραματικά αποτελέσματα αμμωνιακού αζώτου NH_4 (ml/L)*

Δείγμα	Ημερομηνία	Ανεπεξέργαστο Απόβλητο	Έξοδος Fenton	Έξοδος Αναερόβιου
409	1/5/2010	102,04	148,5	150,9
411	2/5/2010	320	273,5	390,3
412	3/5/2010	195,6	356,6	350,8
413	4/5/2010	115,41	325,8	182,8
414	5/5/2010	213,6	275,2	336,3
417	8/5/2010	316,5	295,6	300,2
422	13/5/2010		335,7	216,5
424	15/5/2010		158,4	326,4
430	21/5/2010	173,5	181,1	356
433	24/5/2010	275,8	238	367,1
438	29/5/2010		261,9	324,1
445	5/6/2010		536,2	213,1
447	7/6/2010	145,6	694,3	225,3
449	9/6/2010	276,4	973,8	184,6
451	11/6/2010	296,2	941	171,2
452	12/6/2010	324,1	1098,2	176,4

Πίνακας 8.4 *Πειραματικά αποτελέσματα ολικού οργανικού αζώτου κατά Kjeldahl, TKN (mg/L)*

Δείγμα	Ημερομηνία	Ανεπεξέργαστο Απόβλητο	Έξοδος Fenton	Έξοδος Αναερόβιου
414	5/5/2010	416,92	361,3	
417	8/5/2010	383,67	307,23	298,72
430	21/5/2010	258,42	346,29	273,05
433	24/5/2010	447,93	341,41	278,44
438	29/5/2010		387,38	338,1
445	5/6/2010		341,28	233,27
452	12/6/2010	384,45	272,69	136,33

Πίνακας 8.5 *Πειραματικά αποτελέσματα φωσφορικών ιόντων, PO_4^{3-} (mg/L)*

Δείγμα	Ημερομηνία	Ανεπεξέργαστο Απόβλητο	Έξοδος Fenton	Έξοδος Αναερόβιου
409	1/5/2010	130,2	108,41	35,03
411	2/5/2010	104,41	119,58	72,69
412	3/5/2010	151,17	115,03	78,9
413	4/5/2010	88,69	93,1	44,69
414	5/5/2010	137,93	92,96	78,62
417	8/5/2010	131,58	117,65	73,1
422	13/5/2010		163,03	78,48
424	15/5/2010		120	79,72
430	21/5/2010	86,76	119,44	81,79
433	24/5/2010	128,82	116,55	84,27
438	29/5/2010		111,17	52,13
445	5/6/2010		121,24	72,55
447	7/6/2010	60,96	78,07	57,93
449	9/6/2010	99,99	64,96	62,2
451	11/6/2010	149,37	64,96	56,69
452	12/6/2010	141,65	78,34	75,44

Πίνακας 8.6 *Πειραματικά αποτελέσματα θειικών ιόντων, SO_4^{2-} (mg/L)*

Δείγμα	Ημερομηνία	Ανεπεξέργαστο Απόβλητο	Έξοδος Fenton	Έξοδος Αναερόβιου
414	5/5/2010	45,1	148,5	16
417	8/5/2010	72,44	152,3	27,99
422	13/5/2010		155,58	23,46
424	15/5/2010		132,94	9,47
430	21/5/2010	23,98	68,7	11,71
433	24/5/2010	46,46	72,95	16,46
438	29/5/2010		227,96	35,51
445	5/6/2010		383,61	48,57
447	7/6/2010		410,37	
449	9/6/2010	32,93	647,86	17,64
451	11/6/2010		1226,33	
452	12/6/2010	55,31	903,54	15,73

Πίνακας 8.7 *Πειραματικά αποτελέσματα μέτρησης λιπών (g/L)*

Δείγμα	Ημερομηνία	Ανεπεξέργαστο Απόβλητο	Έξοδος Fenton	Έξοδος Αναερόβιου
409	1/5/2010	1,992	0,411	ND
411	2/5/2010	1,913	0,337	ND
412	3/5/2010	1,950	0,319	ND
413	4/5/2010	2,132	0,391	ND
414	5/5/2010	2,640	0,407	ND
417	8/5/2010	2,021	0,457	ND
422	13/5/2010	1,464	0,385	ND
424	15/5/2010	1,920	0,405	ND
430	21/5/2010	1,725	0,405	ND
433	24/5/2010	1,770	0,372	ND
438	29/5/2010	1,856	0,395	ND
445	5/6/2010	2,303	0,343	ND
447	7/6/2010	2,525	0,425	ND
449	9/6/2010	1,412	0,334	ND
451	11/6/2010	2,394	0,435	ND
452	12/6/2010	1,880	0,372	ND

Πίνακας 8.8 Πειραματικά *αποτελέσματα μέτρησης σιδήρου (mg/L)*

Δείγμα	Ημερομηνία	Ανεπεξέργαστο Απόβλητο	Έξοδος Fenton	Έξοδος Αναερόβιου
409	1/5/2010	10,2	178	8,38
411	2/5/2010	1,66	130,4	2,06
412	3/5/2010	4,34	56,2	3,56
413	4/5/2010	0,9	44	6,02
414	5/5/2010	3,64	44,2	1,96
417	8/5/2010	6,58	64,7	2,07
422	13/5/2010		57	4,94
430	21/5/2010	1,07	52	9
433	24/5/2010	2,78	39	0,89
445	5/6/2010		119	0,43
447	7/6/2010	2,31	93	1,56
449	9/6/2010	1,77	241	2,36
451	11/6/2010	1,8	462	1,85
452	12/6/2010	1,65	327	2,12

Πίνακας 8.9 *Πειραματικά αποτελέσματα TSS (g/L)*

Δείγμα	Ημερομηνία	Ανεπεξέργαστο Απόβλητο	Έξοδος Fenton	Έξοδος Αναερόβιου
409	1/5/2010	4,564	5,049	2,096
411	2/5/2010	19,502	5,757	2,965
412	3/5/2010	18,8905	5,778	3,846
413	4/5/2010	9,5455	6,103	3,345
414	5/5/2010	15,8785	5,761	1,356
417	8/5/2010	6,173	4,628	1,911
422	13/5/2010		2,512	4,114
430	21/5/2010	6,683	6,191	5,225
433	24/5/2010	14,312	5,829	4,839
447	7/6/2010	5,905	7,754	0,359
449	9/6/2010	6,191	9,209	0,732
451	11/6/2010	5,832	10,219	6,834
452	12/6/2010	9,131	9,402	6,394

Πίνακας 8.10 *Πειραματικά αποτελέσματα VSS (g/L)*

Δείγμα	Ημερομηνία	Ανεπεξέργαστο Απόβλητο	Έξοδος Fenton	Έξοδος Αναερόβιου
409	1/5/2010	4,299	4,3104	3,5468
411	2/5/2010	17,274	5,065	3,325
412	3/5/2010	18,572	5,201	2,5
413	4/5/2010	9,21	5,8	2,255
414	5/5/2010	15,554	5,493	0,861
417	8/5/2010	8,8585	4,307	1,13
422	13/5/2010		2,239	2,667
424	15/5/2010		3,187	2,2734
430	21/5/2010	6,218	5,795	3,526
433	24/5/2010	8,6915	5,412	3,103
438	29/5/2010		5,074	
445	5/6/2010		4,824	
447	7/6/2010	5,446	6,886	0,004667
449	9/6/2010	5,304	8,265333	0,432
451	11/6/2010	5,223	9,358667	4,965
452	12/6/2010	8,374	8,548	4,436

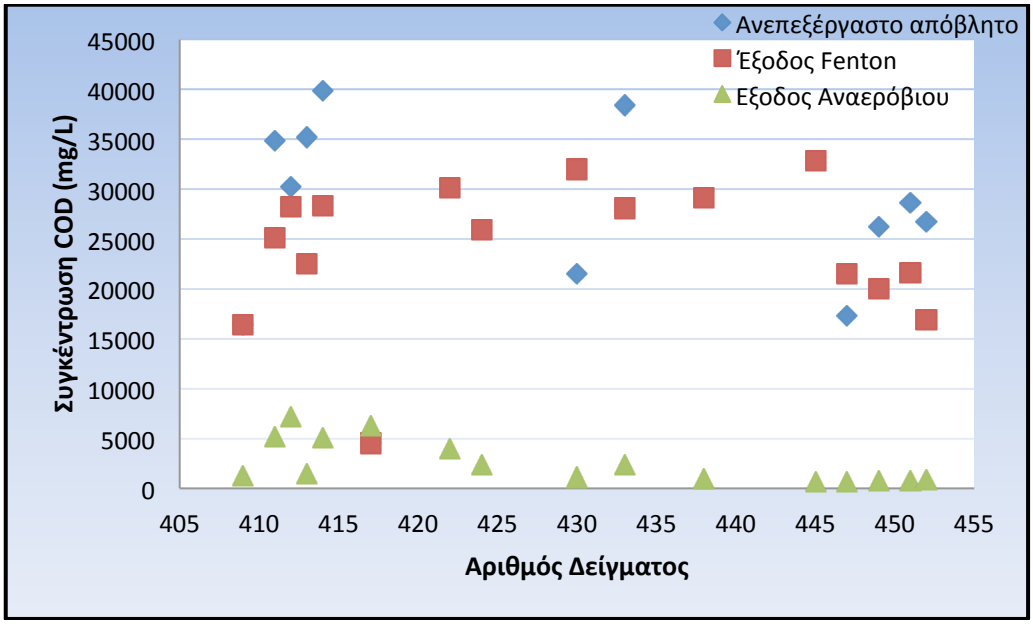
Πίνακας 8.11 *Πειραματικά αποτελέσματα σύστασης βιοαερίου (%)*

Δείγμα	Ημερομηνία	CH4	H2	H2S	CO2
409	1/5/2010	61,8	0,17	0,15	39,71
411	2/5/2010	58,11	0,15	0,14	40,85
412	3/5/2010	60,34	0,14	0,12	36,11
413	4/5/2010	61,6	0,12	0,11	39,65
414	5/5/2010	60,09	0,1	0,11	39,97
417	8/5/2010	55,61	0,09	0,1	37,48
422	13/5/2010	60,79	0,09	0,1	38,8
424	15/5/2010	58,35	0,08	0,1	38
430	21/5/2010	62,37	0,08	0,1	38,8
433	24/5/2010	58	0,07	0,1	43,68
438	29/5/2010	58,88	0,07	0,1	40,31
445	5/6/2010	63,37	0,06	0,1	41,06
447	7/6/2010	60,93	0,06	0,1	37,63
449	9/6/2010	55,04	0,06	0,1	40,35
451	11/6/2010	63,08	0,06	0,1	41,3
452	12/6/2010	60,26	0,06	0,1	40,62

9 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

9.1. Γενικά

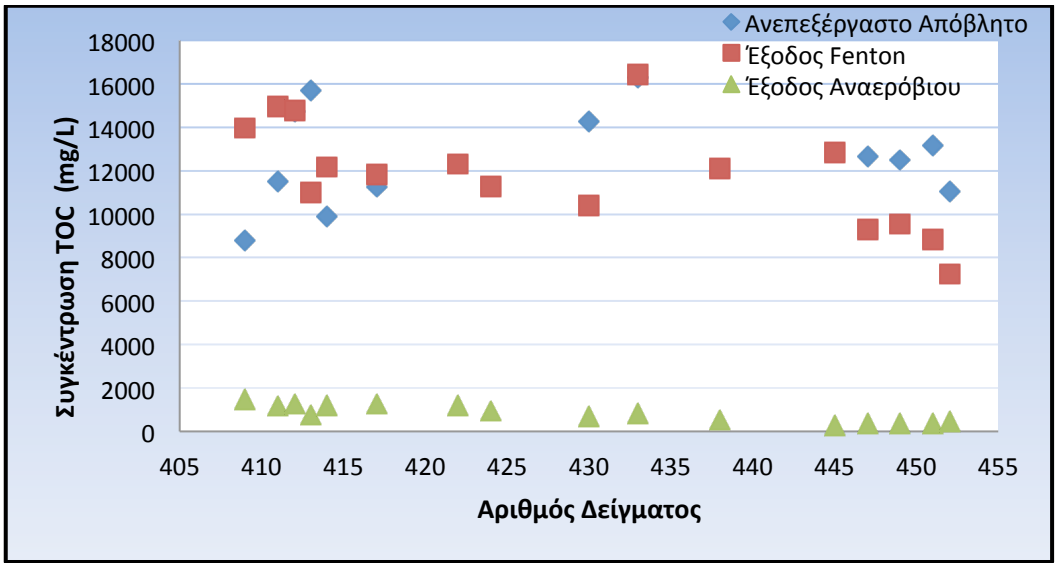
Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα στα οποία παρουσιάζονται οι μετρήσεις ανά παράγοντα σε συνάρτηση με τον χρόνο.



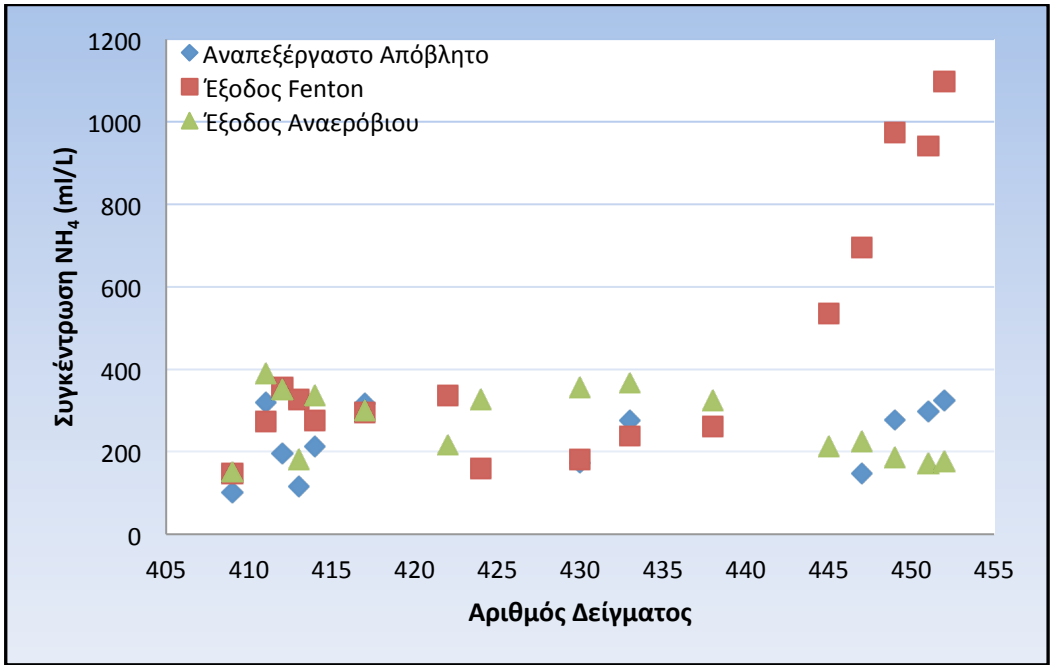
Σχήμα 9-1: *Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο*

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι στην έξοδο της χημικής οξείδωσης το COD αυξάνεται μέχρι κάποιο σημείο. Αυτό συμβαίνει διότι διασπώνται τα λίπη και συνεπώς η χημική οξείδωση επιτελεί με επιτυχία τον σκοπό της. Στην συνέχεια παρατηρείται μείωση του COD και επιστροφή στις αρχικές του τιμές. Αυτό συμβαίνει διότι τις τελευταίες μέρες που λήφθηκαν δείγματα η χημική οξείδωση δεν ήταν σε λειτουργία.

Παρατηρώντας το διάγραμμα του TOC συναρτήσει του χρόνου, διαπιστώνεται ότι έχει αντίστοιχη μορφή με το διάγραμμα του COD και επομένως θα μπορούσε να θεωρηθεί πρακτικά δυνατή η παρακολούθηση του οργανικού φορτίου μέσω του TOC. Επιπλέον γίνεται εμφανής η μείωση του TOC στο επεξεργασμένο απόβλητο συγκριτικά με το ανεπεξέργαστο.

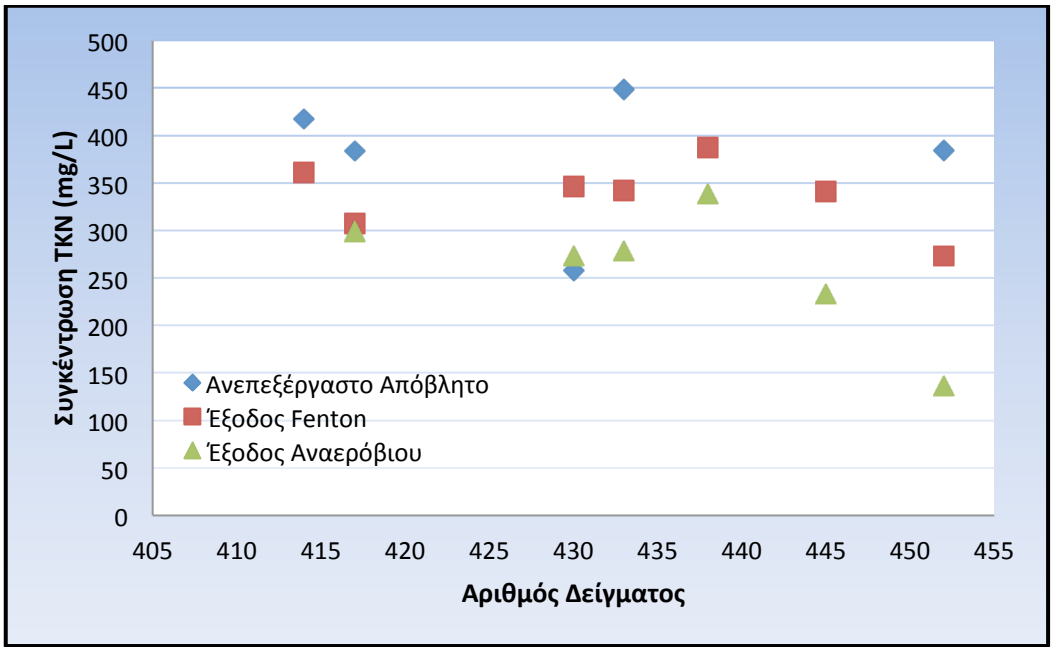


Σχήμα 9-2: *Ολικός οργανικός άνθρακας*

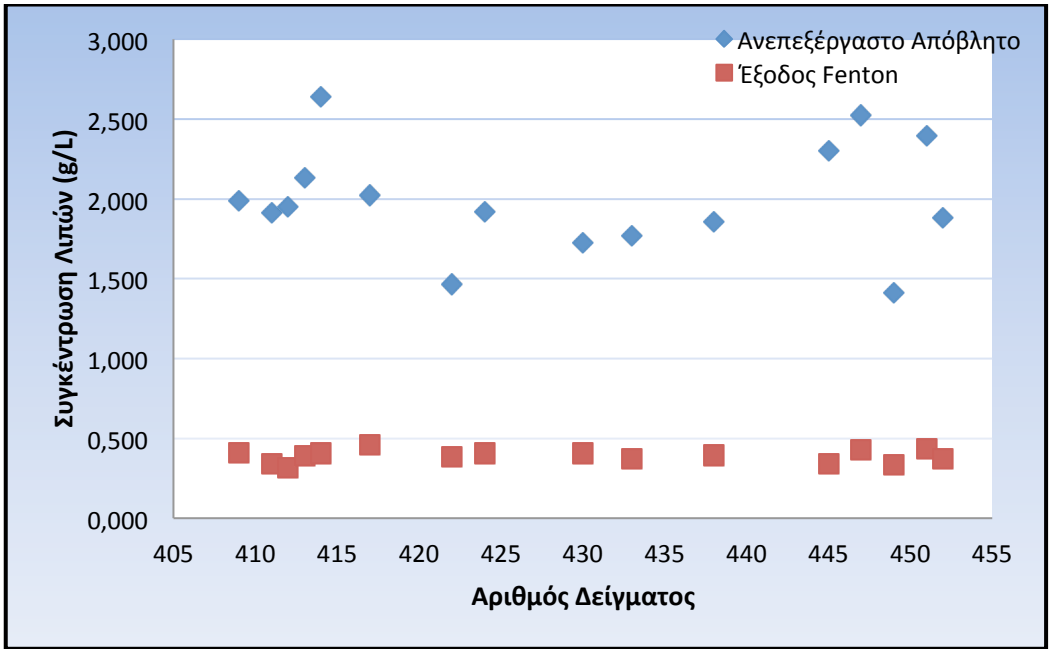


Σχήμα 9-3: *Αμμωνιακό άζωτο*

Στο διάγραμμα 9-4 παρουσιάζεται το ολικό οργανικό άζωτο συναρτήσει του χρόνου. Παρατηρείται ότι το άζωτο μειώνεται μετά την αναερόβια χώνευση.

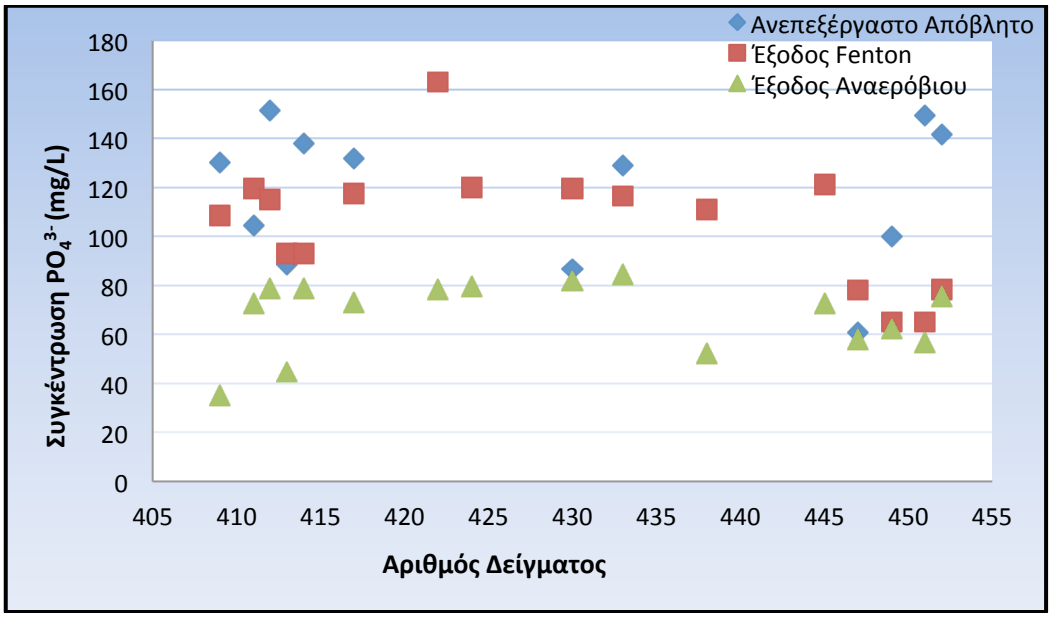


Σχήμα 9-3: *Ολικό οργανικό άζωτο*



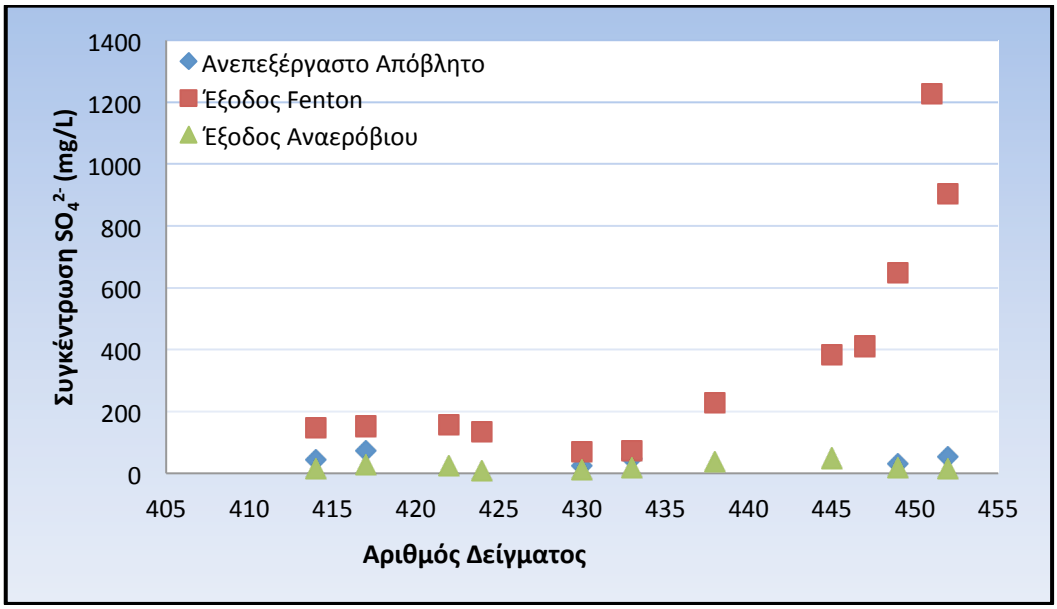
Σχήμα 9-4: *Λίπη*

Στο διάγραμμα 9-4 γίνεται εμφανής η μείωση των λιπών στην έξοδο της χημικής οξείδωσης συγκριτικά με το ανεπεξέργαστο απόβλητο και η επιτυχία της μεθόδου.



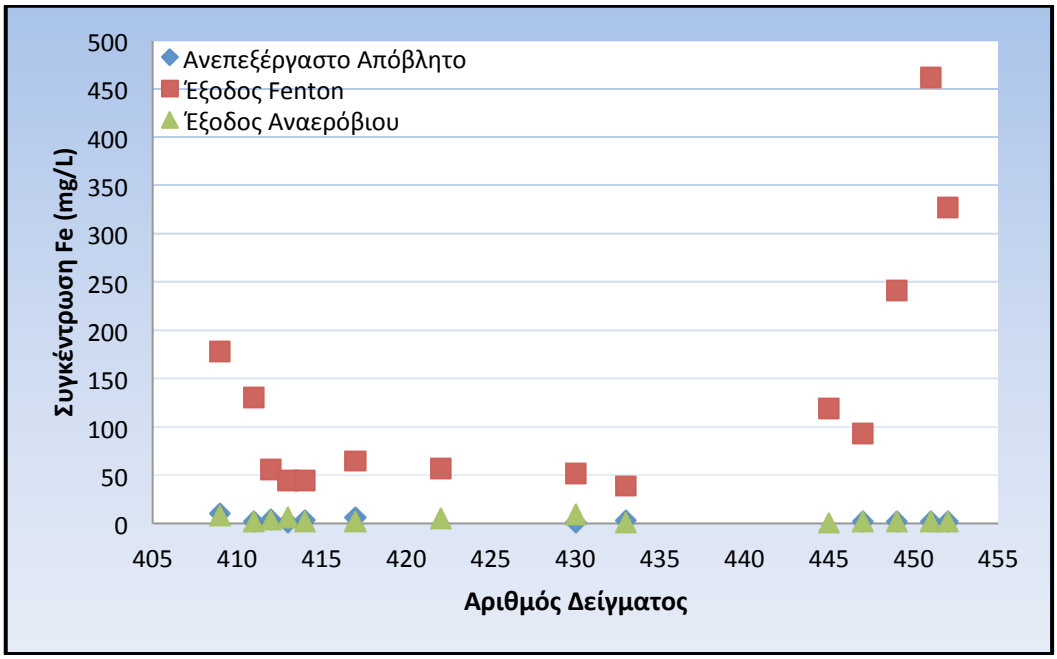
Σχήμα 9-5: *Φωσφορικά ιόντα*

Όσον αφορά τα φωσφορικά ιόντα, παρατηρείται ότι η συγκέντρωσή τους στην έξοδο του αναερόβιου είναι μειωμένη, λόγω δέσμευσής τους από το σίδηρο και καθίζησής τους.

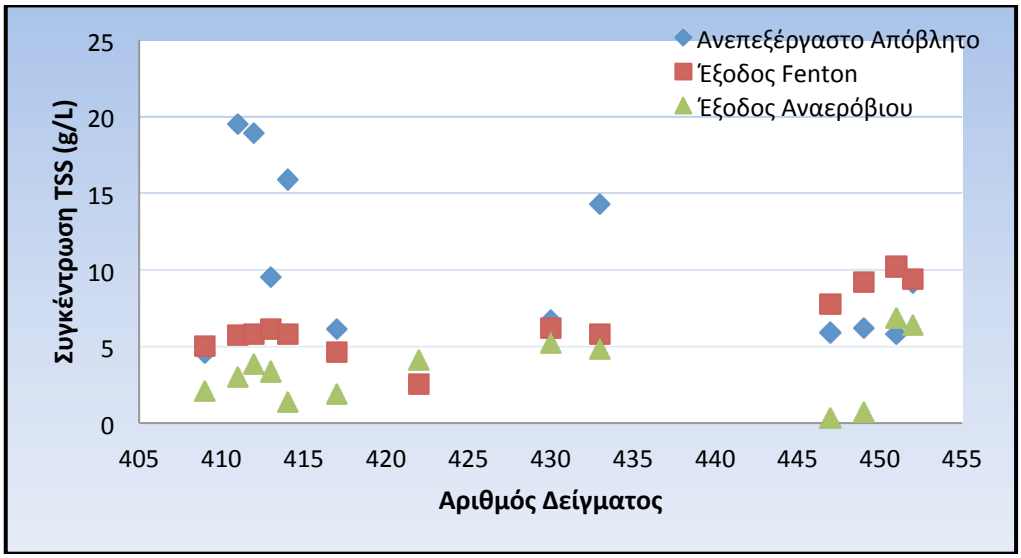


Σχήμα 9-6: *Θειικά ιόντα*

Από τα διαγράμματα 9-6 και 9-7 παρατηρείται ότι στην έξοδο του αναερόβιου είναι μειωμένοι τόσο ο σίδηρος όσο και τα θειικά ιόντα. Συνεπώς συγκρατούνται αποτελεσματικά από τη λάσπη, στη μορφή θειούχου σιδήρου.

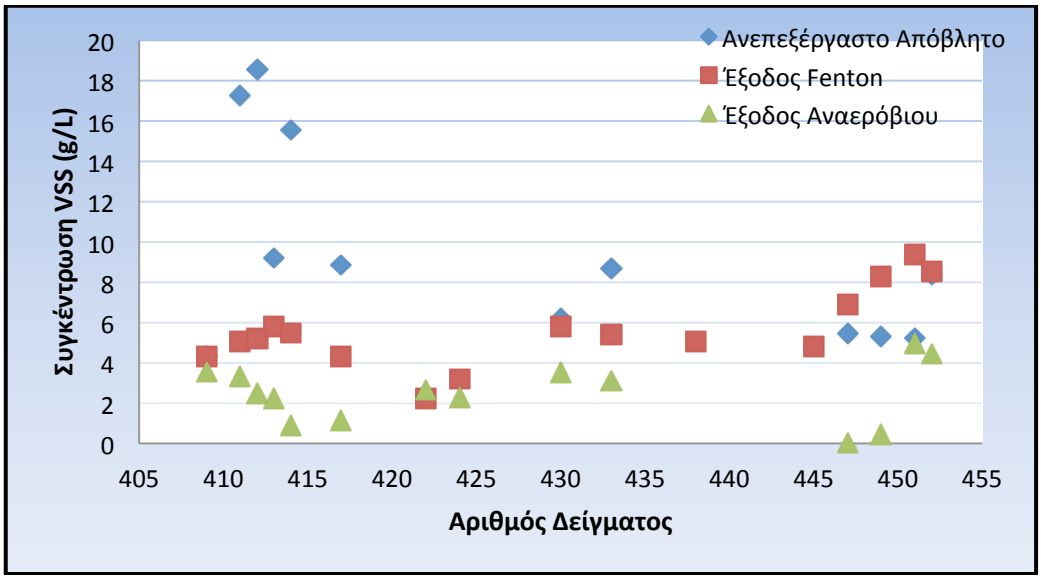


Σχήμα 9-7: *Σίδηρος*

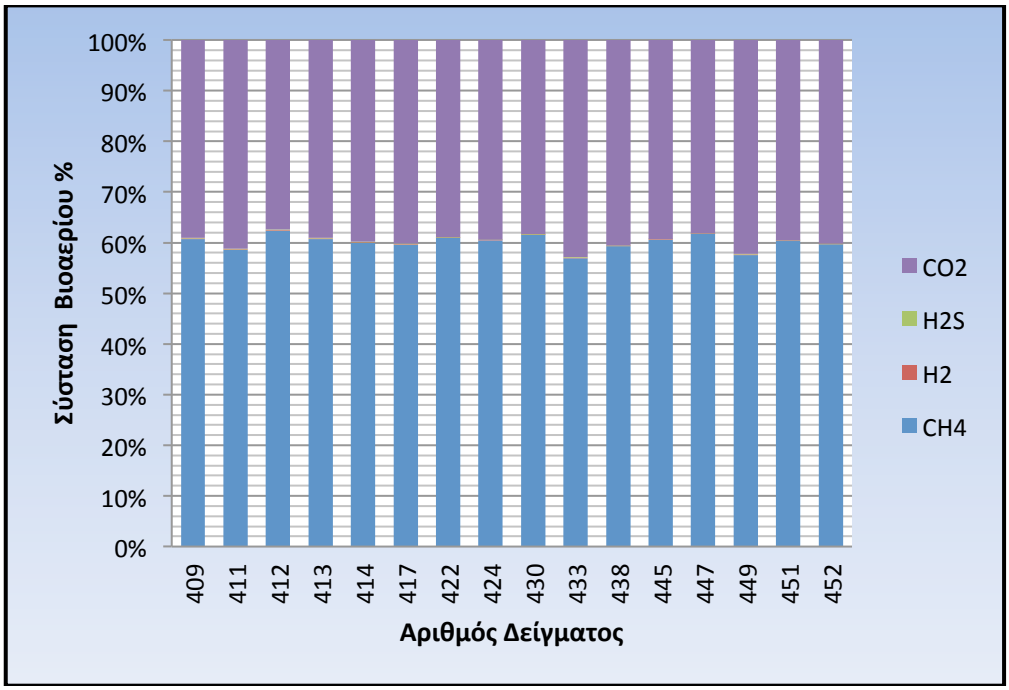


Σχήμα 9-7: *Ολικά αιωρούμενα στερεά*

Στα διαγράμματα 9-7 και 9-8 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών αντίστοιχα σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Σχήμα 9-7: *Πτητικά αιωρούμενα στερεά*



Σχήμα 9-7: *Σύσταση παραγόμενου βιοαερίου*

Στο διάγραμμα 9-7 παρουσιάζεται η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου. Παρατηρούνται υψηλά ποσοστά μεθανίου ενώ σχεδόν απουσιάζει το ανεπιθύμητο H_2S.

9.2. Ανεπεξέργαστο απόβλητο

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 9.1) συνοψίζεται η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση των βασικών ρυπαντικών χαρακτηριστικών του αποβλήτου που συλλέχθηκε και ακολούθως χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Είναι προφανές ότι, κάτω από κανονικές συνθήκες λειτουργίας μιας μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων, η ποιότητα του εισερχόμενου ρεύματος θα παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις. Από τις τιμές του πίνακα γίνεται εμφανές το μεγάλο οργανικό φορτίο του αποβλήτου, ενώ και η τιμή των λιπών, η οποία μπορεί να ξεπεράσει και τα 2 g/L σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι ενδεικτική του ότι η άμεση βιολογική επεξεργασία του θα ήταν αναποτελεσματική.

Πίνακας 9.1: *Μέσοι όροι και αποκλίσεις πειραματικών μετρήσεων ανεπεξέργαστου αποβλήτου*

Παράμετρος	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
COD (mg/L)	26658	38.8%
TOC (mg/L)	12648	18.2%
NH_4 (ml/L)	229.6	35.8%
TKN (mg/L)	378.3	19.1%
PO_4 (mg/L)	117.6	24.4%
SO_4 (mg/L)	46.03	36.9%
Λίπη (g/L)	1.99	17.2%
Fe (mg/L)	3.22	84.4%
TSS (g/L)	10.21	53.3%
VSS (g/L)	9.41	52.8%

9.3. Χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δειγμάτων από την έξοδο της χημικής οξείδωσης προέκυψε ο παρακάτω Πίνακας 9-1, στον οποίο παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των μετρούμενων παραμέτρων καθώς και οι τυπικές αποκλίσεις.

Πίνακας 9.2: *Μέσοι όροι και αποκλίσεις πειραματικών μετρήσεων εξόδου χημικής οξείδωσης*

Παράμετρος	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση
COD (mg/L)	23938	30,1%
TOC (mg/L)	11814	20,8%
NH4 (ml/L)	443,4	70,2%
TKN (mg/L)	336,8	11,0%
PO4 (mg/L)	105,3	24,1%
SO4 (mg/L)	377,5	97,6%
Λίπη (mg/L)	0,38	10,0%

Fe (mg/L)	136,2	93,0%
TSS (g/L)	6,47	33,1%
VSS (g/L)	5,61	33,7%

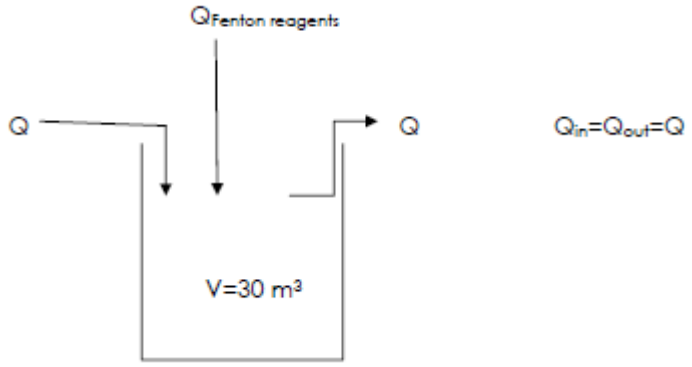
Παρατηρούμε στον παραπάνω πίνακα ότι υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις στα πειραματικά αποτελέσματα, κάτι το οποίο δικαιολογείται, καθώς έχουμε σημαντικές διακυμάνσεις στην σύσταση και στην ποσότητα των αποβλήτων και αλλαγές στις ποσότητες των αντιδραστηρίων Fenton που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης, οι αποκλίσεις αυτές μπορεί να οφείλονται και σε πειραματικά σφάλματα κατά την διενέργεια των μετρήσεων.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου της τυροκομικής μονάδας παρατηρούμε ότι υπήρξε μείωση των λιπών και των ελαίων της τάξης του 80%. Όπως έχει αναφερθεί ο βασικός σκοπός του σταδίου της προεπεξεργασίας είναι η διάσπαση των λιπών, καθώς και άλλων μη βιοαποδομήσιμων συστατικών τα οποία δημιουργούν προβλήματα στη συνέχεια κατά την αναερόβια χώνευση. Το οργανικό φορτίο του αποβλήτου δεν μειώθηκε σημαντικά, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε και αύξησή του, κάτι που είναι σε συμφωνία με την υπόθεση ότι αδιάλυτες στο νερό ενώσεις διασπώνται σε απλούστερες ενώσεις. Συγκεντρωτικά οι μεταβολές των παραμέτρων έπειτα από την χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 9-3: *% μεταβολή παραμέτρων μετά την χημική οξείδωση (αρνητικό ποσοστό υποδηλώνει αύξηση)*

Παράμετρος	Μεταβολή %
COD	11,7%
TOC	4,7%
NH_4	-116,2%
TKN	10,4%
PO_4	12,0%
SO_4	-664,0%
Λίπη	80,2%
Fe	-7180,9%
TSS	13,5%
VSS	14,7%

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται γραφικά η χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton.



Σχήμα 9.2.1: *Χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton*

Κατά την κατάστρωση των ισοζυγίων για την χημική οξείδωση θεωρούμε ότι η δεξαμενή όγκου V είναι πάντα γεμάτη, συνεπώς ο όγκος παραμένει σταθερός. Ακόμη θεωρούμε ότι κατά την διάρκεια μιας ημέρας έχουμε σταθερές συνθήκες, συνεπώς η συσσώρευση είναι αμελητέα και ότι η τροφοδοσία της δεξαμενής ισούται με την παροχή της εξόδου και με την παροχή του αναερόβιου αντιδραστήρα. Τέλος, η παροχή των αντιδραστηρίων Fenton $Q_{Fenton\ reagents}$ θεωρείται αμελητέα για υδραυλικούς υπολογισμούς.

Ο υπολογισμός του Q γίνεται ουσιαστικά μέσω του υπολογισμού της εξόδου της δεξαμενής χημικής οξείδωσης, γνωρίζοντας τις ώρες λειτουργίας της αντλίας μετά την έξοδο της χημικής οξείδωσης και την παροχή της. Όπως έχει αναφερθεί, η εγκατάσταση ελέγχεται από σύστημα PLC. Όλες οι αναλογικές και ψηφιακές ενδείξεις των οργάνων μεταφέρονται στην αναλογική και ψηφιακή είσοδο του PLC και κατόπιν επεξεργασίας τους από κατάλληλο πρόγραμμα υπολογιστή, δίνονται και οι ανάλογες εντολές λειτουργίας. Τα δεδομένα που συλλέγονται από το PLC, καταχωρούνται συνεχώς και συντεταγμένα στην μνήμη του υπολογιστή. Με βάση τις καταγεγραμμένες ώρες λειτουργίας της αντλίας που βρίσκεται μετά την έξοδο της χημικής οξείδωσης και γνωρίζοντας ότι η παροχή της αντλίας είναι 4 m^3/h υπολογίστηκε ο όγκος των προεπεξεργασμένων αποβλήτων και προσαρμόστηκαν τα δεδομένα αυτά στην παρακάτω εξίσωση

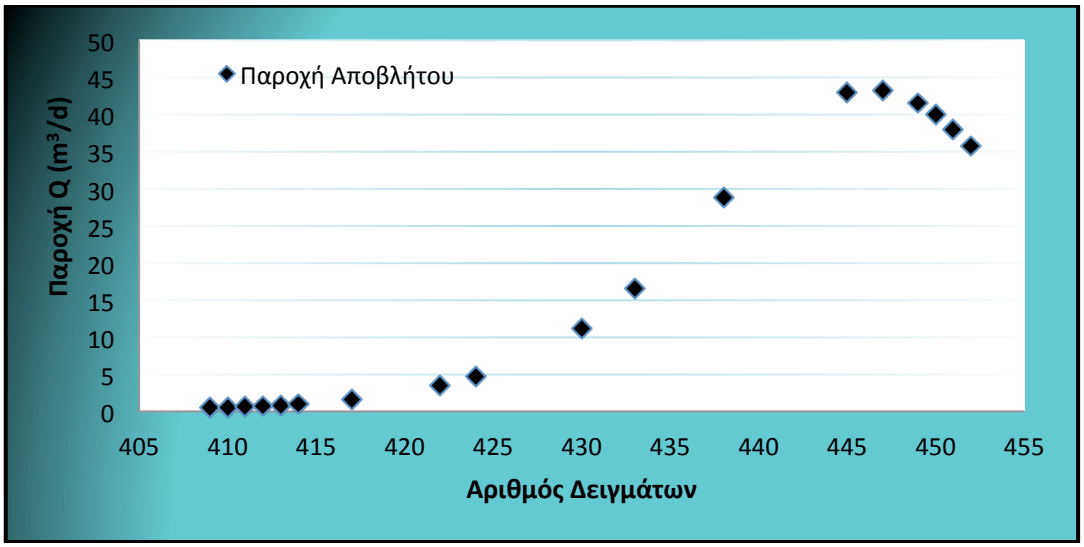
$$V = A_1 + e^{(-\frac{t}{t1})} + \gamma_0 \quad (9\text{-}1)$$

και η πρώτη παράγωγός της (9-2) είναι η παροχή του αποβλήτου σε συνάρτηση με τον χρόνο.

$$Q = \frac{dy}{dt} = -\frac{A_1}{t_1} e^{(-\frac{t}{t_1})} \quad (9\text{-}2)$$

Η παραπάνω εξίσωση χρησιμοποιήθηκε κατά την κατάστρωση των ισοζυγίων και τους υπολογισμούς.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα της μεταβολής της παροχής του αποβλήτου σε συνάρτηση με το χρόνο.



Σχήμα 9.2.2 Διάγραμμα μεταβολής παροχής αποβλήτου

Η κατάστρωση των ισοζυγίων μάζας του άνθρακα έγινε με βάση την εξίσωση:

Είσοδος – Έξοδος + Παραγωγή – Κατανάλωση = Συσσώρευση

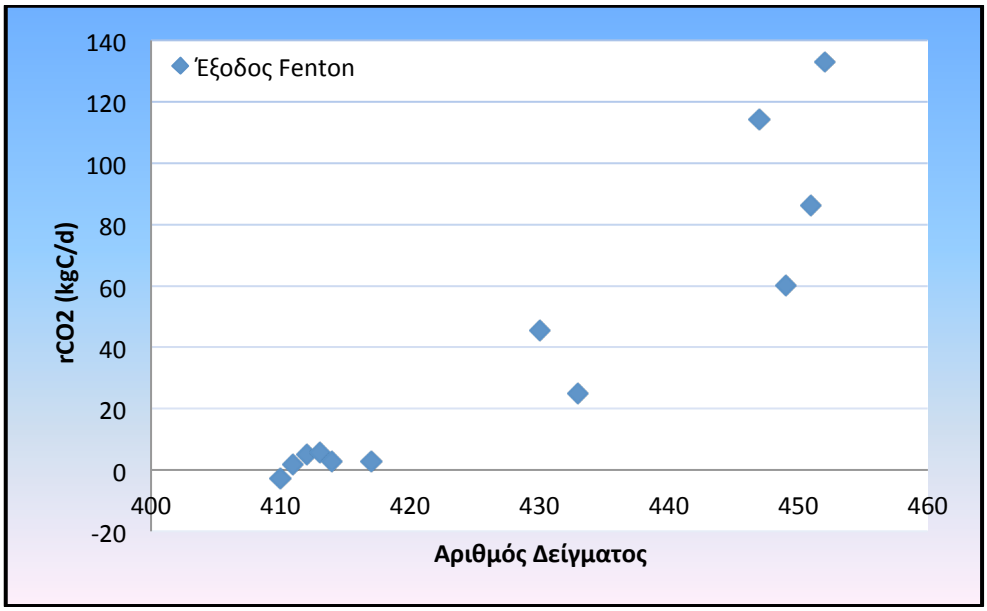
Κατά την διαδικασία δεν έχουμε παραγωγή άνθρακα, αλλά μόνο κατανάλωση για την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση το ισοζύγιο είναι:

$$\left(\frac{rOCin}{1000}+\frac{VSSin}{2}-\frac{rOCout}{1000}-\frac{VSSout}{2}\right)Q-r_{CO2}=\left(\frac{droc}{dt}+\frac{dVSS}{dt}\right)V \quad (9\text{-}3)$$

Εφόσον θεωρούμε μόνιμες συνθήκες η συσσώρευση ισούται με μηδέν, άρα το ισοζύγιο γράφεται τελικά:

$$\left(\frac{rOCin}{1000}+\frac{VSSin}{2}-\frac{rOCout}{1000}-\frac{VSSout}{2}\right)Q=T_{CO2} \quad (9\text{-}4)$$

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα της παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) σε συνάρτηση με τον χρόνο (Σχήμα 9.2.3). Παρατηρείται αύξηση της παραγωγής με τον χρόνο, κάτι που δικαιολογείται από την αύξηση της φόρτισης του ανεπεξέργαστου αποβλήτου.



Σχήμα 9.2.3: *παραγόμενο CO_2 σε συνάρτηση με τον χρόνο*

9.4. Αναερόβια Χώνευση

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δειγμάτων από την έξοδο του αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης προέκυψε ο παρακάτω Πίνακας 9-4, στον οποίο παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των μετρούμενων παραμέτρων καθώς και οι τυπικές αποκλίσεις.

Πίνακας 9-4: *Μέσοι όροι και αποκλίσεις πειραματικών μετρήσεων εξόδου αναερόβιας χώνευσης*

Παράμετρος	Τιμή	Τυπικές αποκλίσεις
COD (mg/L)	2557	87,2%
TOC (mg/L)	821	48,9%
NH_4 (ml/L)	267,0	31,3%
TKN (mg/L)	259,7	26,7%
PO_4 (mg/L)	67,8	21,6%
SO_4 (mg/L)	22,254	54,3%
Λίπη (g/L)	ND	-
Fe (mg/L)	3,371429	80,0%
TSS (mg/L)	3,385846	61,2%
VSS (mg/L)	2,501776	58,9%

Παρατηρούμε επίσης σημαντικές αποκλίσεις στα πειραματικά αποτελέσματα οι οποίες οφείλονται στους λόγους που αναφέρθηκαν και παραπάνω στα αποτελέσματα της χημικής οξείδωσης.

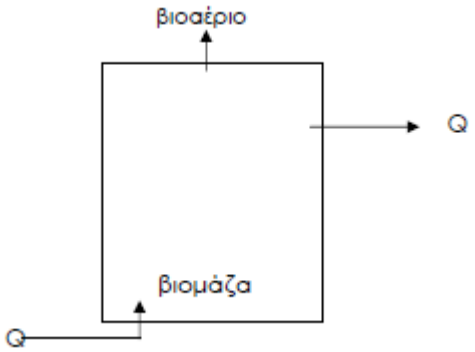
Στον πίνακα 9-5 που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι επί τοις εκατό % μειώσεις των μετρούμενων παραμέτρων στην έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Πίνακας9-5: *% μειώσεις μετρούμενων παραμέτρων στην έξοδο του αναερόβιου*

Παράμετρος	Τιμή
COD	83,0%
TOC	93,2%
NH4	6,7%
TKN	22,8%
PO4	33,0%
SO4	87,6%
ΛΙΠΗ	100%
Fe	95,3%
TSS	41,7%
VSS	50,3%

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τα αποτελέσματα των αντίστοιχων παραμέτρων της εξόδου της δεξαμενής χημικής οξείδωσης παρατηρείται ότι:
1. Έχουμε μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) κατά περίπου 83% και του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) κατά περίπου 93,2%.
2. Έχουμε αποτελεσματική απομάκρυνση του σιδήρου Fe και των θειικών ιόντων SO_4^{2-}, καθώς μειώθηκαν κατά 87,6% και 95,3% αντίστοιχα.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται γραφικά η αναερόβια χώνευση.



Σχήμα 9.3.1: *Αναερόβιος Αντιδραστήρας*

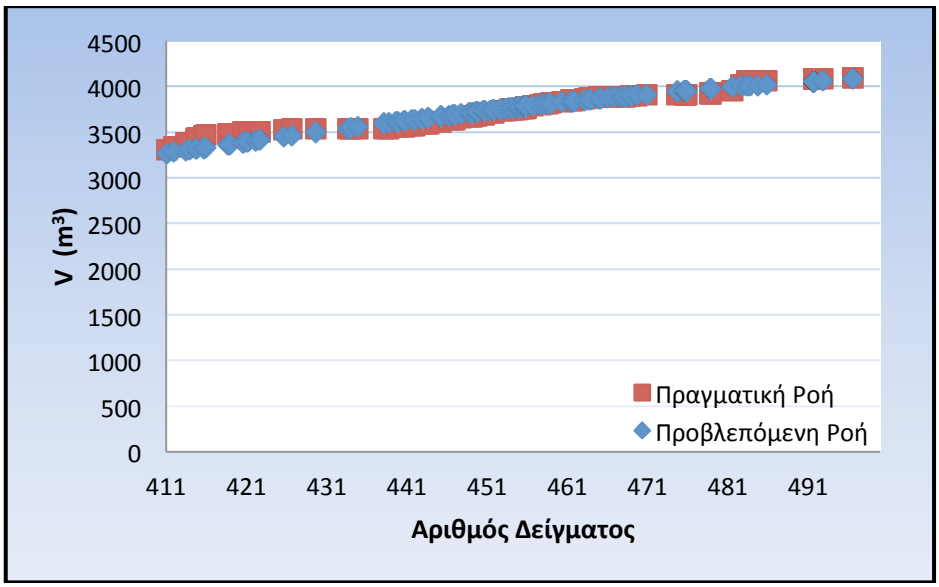
Θεωρούμε ότι κατά την διάρκεια μιας ημέρας έχουμε σταθερές συνθήκες, συνεπώς η συσσώρευση στα ισοζύγια θεωρείται ίση με μηδέν και ότι η τροφοδοσία της δεξαμενής ισούται με την παροχή της εξόδου. Η παροχή του βιοαερίου μετριόταν συνεχώς με τη χρήση ενός wet gas meter (Ritter TG 032) το οποίο ήταν συνδεδεμένο με το PLC. Τα καταγεγραμμένα δεδομένα προσαρμόστηκαν στην παρακάτω εξίσωση:

$$V = A2 + (A1 - A2)/(1 + e^{\left(\frac{d(t-t1)}{dt}\right)}) \quad (9\text{-}8)$$

Όπου A1= 2367,476 A2= 4304,72

Η πρώτη παράγωγος της εξίσωσης 9-8 δίνει την ογκομετρική παροχή του βιοαερίου.

Στο Σχήμα 9.3.1 παρουσιάζονται σχηματικά τα καταγεγραμμένα δεδομένα και ο προβλεπόμενος όγκος του βιοαερίου σύμφωνα με την εξίσωση 9-8.



Σχήμα 9.3.1: Διάγραμμα όγκου βιοαερίου

Η κατάστρωση των ισοζυγίων μάζας του άνθρακα έγινε με βάση την εξίσωση:

Είσοδος – Έξοδος + Παραγωγή – Κατανάλωση = Συσσώρευση

Όπως και στο ισοζύγιο του άνθρακα για την χημική οξείδωση θεωρούμε ότι έχουμε μόνιμες συνθήκες, άρα η συσσώρευση ισούται με μηδέν.

Δηλαδή:

$$Q * \frac{TOCin}{1000} + Q * \frac{VSSin}{2} - Q * \frac{TOCout}{1000} - Biogass - Biomass - Cabs = \frac{dC}{dt} V = 0$$

(9-5)

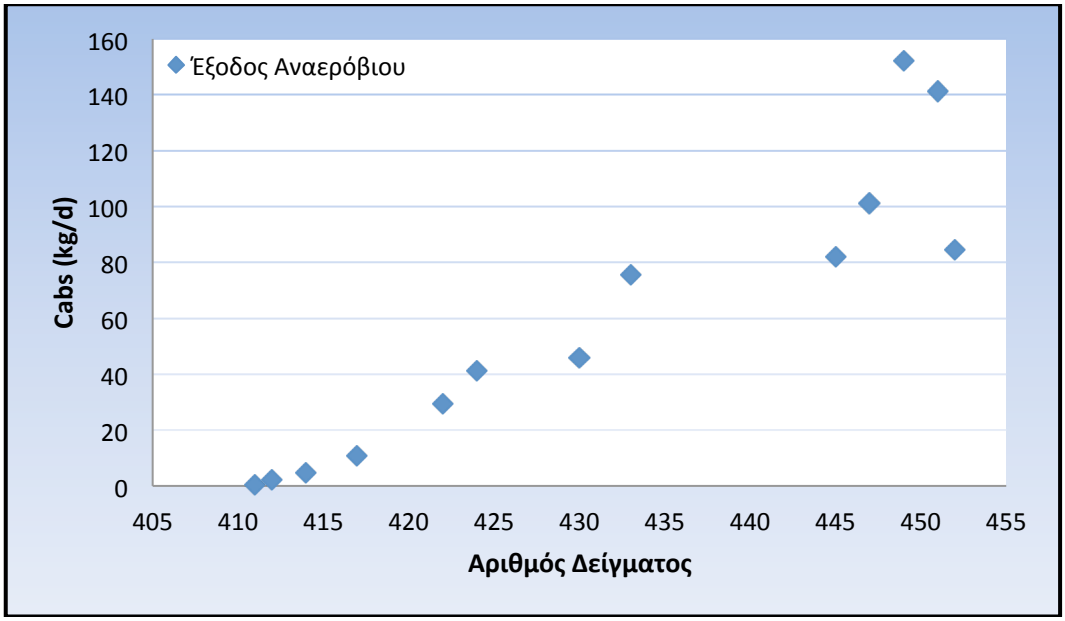
όπου:

$$Biogass = \frac{Q_{biogass}}{22{,}4} * \frac{12}{1000} \qquad (9\text{-}6)$$

$$Biomass = 3 * \frac{Y}{1-Y} * Biogass \qquad (9\text{-}7)$$

Για τον υπολογισμό της βιομάζας που παράχθηκε πολλαπλασιάζουμε με το 3, καθώς θεωρούμε ότι έχουμε τρία είδη μικροοργανισμών μέχρις ότου να καταλήξουμε στην παραγωγή του βιοαερίου. Y είναι το ποσοστό του άνθρακα που μετατρέπεται σε βιομάζα και θεωρείται ίσο με 0,1. Κατά την κατάστρωση του ισοζυγίου, διαπιστώνεται μια σημαντική έλλειψη η οποία αναφέρεται και στην

βιβλιογραφία και την ονομάζουμε απορροφούμενος άνθρακας Cabs. Ο απορροφούμενος άνθρακας υπολογίζεται σε συνάρτηση με τον χρόνο με βάση την Εξίσωση 9-5. Σύμφωνα με την εξίσωση 9-5 υπολογίστηκε ο απορροφούμενος άνθρακας Cabs. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω σχήμα 9.3.2.



Σχήμα 9.3.2: *Απορροφούμενος άνθρακας σε συνάρτηση με τον χρόνο*

10 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Όσον αφορά το στάδιο της προεπεξεργασίας με χημική οξείδωση Fenton τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα διπλωματική εργασία είναι ότι το στάδιο αυτό καθιστά την αναερόβια χώνευση που ακολουθεί εφαρμόσιμη, καθώς έχουμε μείωση των λιπών και των αύξηση της δυνατότητας βιοδιάσπασης του αποβλήτου. Συγκεκριμένα:
   - Παρατηρήθηκε μείωση των λιπών και των ελαίων, τα οποία δημιουργούν προβλήματα κατά την διαδικασία της βιολογικής τους αποδόμησης, κατά 80%
   - Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε αύξηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), του ολικού αζώτου κατά Kjedhal (TKN) και του φωσφόρου. Από αυτό προκύπτει ότι έχουμε διάσπαση των περίπλοκων εν αιωρήσει συστατικών του αποβλήτου έπειτα από την χημική οξείδωση σε απλούστερα υδατοδιαλυτά.

2. Αναφορικά με την διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποτελεσματική, καθώς:
   - παρατηρείται μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) κατά περίπου 90%.
   - έχουμε ικανοποιητική παραγωγή βιοαερίου, στο οποίο περιέχεται υψηλό ποσοστό μεθανίου (CH_4) και απουσιάζει το υδρόθειο (H_2S)
   - παρατηρείται αποτελεσματική απομάκρυνση των δευτερευόντων ρυπαντών, όπως είναι ο σίδηρος (Fe) και τα θειικά ιόντα (SO_4^{-2}).

3. Η παραγωγή βιοαερίου κατά την διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης διατηρείται σε ικανοποιητικά επίπεδα, κάτι το οποίο αντανακλά την επιτυχή μετατροπή του πλούσιου ενεργειακά υποστρώματος σε πράσινη ενέργεια. Συγκεκριμένα, η σύσταση του βιοαερίου ήταν:
   - 59,91% CH_4
   - 39,65% CO_2
   - 0,09**%** H_2
   - 0,11% H_2S

11 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ανυφαντάκης Εμμανουήλ, (2004) «Τυροκομία: χημεία, φυσικοχημεία,μικροβιολογία, Εκδόσεις Σταμούλης
2. Βλυσίδης Απόστολος(2007) «Βιομηχανική Ρύπανση», Εκδόσεις ΕΜΠ
3. Γρηγοροπούλου Ε. (2005), «Διαχείριση βιομηχανικών αποβλήτων»,ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Αθήνα
4. Ζερφυρίδης Γρηγόρης, (2001) «Τεχνολογία προϊόντων Γάλακτος», 2η έκδοση, Θεσσαλονίκη, Γιαχούδης
5. Κούκιος Μ., Οικονομίδης Δ., Ντούλια Δ., Ρήγας Φ., Γιμουχόπουλος Κ.,Βλυσίδης Α.(2001), «Σχεδιασμός Εγκαταστάσεων Καθαρών Βιομηχανιών-Εργαστηριακές Ασκήσεις», Αθήνα Φεβρουάριος 2001, Εκδόσεις ΕΜΠ
6. Όξενκιουν- Πετροπούλου Μ., Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης. Φασματομετρικές Μέθοδο, Εκδ. Συμμετρία, Αθήνα, 2006.
7. Shuler Michael L./ Fikret Kargi (2005), «ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΒΙΟΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ-Βασικές Έννοιες» , Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα
8. IPPC Τροφίμων, 2007
9. APHA, Standard methods for the examination of water and waste water, American Public Health Association, Washington D.C., 1985
10. Burak Demirel, Orhan Yenigun , Turgut T. Onay, Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review, Institute of Environmental Sciences, Bogazici University,Istanbul, Turkey, 2004
11. Patrick F. Fox, PhD5 DSc, Timothy P. Guinee, PhD, Timothy M. Cogan, PhD, Paul L. H. McSweeney, PhD, Fundamentals of Cheese Science, Aspen Publications. Maryland, 2000
12. German Solar Energy Society (DGS) and Ecofys (2005), «Planning and installing bioenergy systems: a guide for installers, architects and engineers», James & James (Science Publishers) Ltd, UK
13. L.W. Hulshoff Pol, S.I. de Castro Lopes, G. Lettinga, P.N.L. Lens, Anaerobic sludge granulation, Sub-Department of Environmental Technology, Agricultural University of Wageningen, The Netherlands, 2004
14. Paul L. H. McSweeney, Cheese Problems Solved, Woodhead Publishing Limited, Cambridge
Lyberatos G., & Pullammanappallil P., (2002). *Anaerobic Digestion in Suspended Growth Bioreactors*. Principles of Environmental Biotechnology and Bioengineering. Handbook of Environmental Engineering, Volume 1A, The Humana Press, Inc., Totowa, NJ, USA
15. United Nations (UNEP), Cleaner Production Assessment in Dairy Processing,2000

Διαδίκτυο
1. http://www.foodsci.uoguelph.ca/cheese/welcom.htm
2. www.cheese.idx.gr/
3. www.uasb.com