



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

**Δυναμικό Μοντέλο Ελέγχου Αναερόβιας Χώνευσης  
Αποβλήτων Βιομηχανίας Πατάτας σε Αντιδραστήρα  
Τύπου UASB**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

της

**ΣΟΦΙΑΣ Ι. ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΥ**

**Επιβλέπων :** Απόστολος Βλυσίδης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2017

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί αποτέλεσμα όχι μόνο προσωπικής προσπάθειας αλλά και σημαντικής συμβολής ορισμένων άλλων ανθρώπων που δίχως την καταλυτική παρουσία και βοήθειά τους δεν θα είχε ολοκληρωθεί.

Πρωτίστως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας καθηγητή κ. Απόστολο Βλυσίδα, όχι μόνο για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, αλλά και για την καθοδήγηση και τις συμβουλές του με τις οποίες κατάφερα να ολοκληρώσω την διπλωματική μου εργασία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Γιώργο Σεϊντή για την συνεισφορά του στην προσπάθεια μου αυτή, τόσο κατά την διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων όσο και κατά την συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ξεχωριστές ευχαριστίες οφείλω στην βιομηχανία της TASTY FOODS A.E που μου έδωσε την δυνατότητα να εκπονήσω μέρος της εργασίας αυτής εκεί, καθώς και στους ανθρώπους της για τις συμβουλές τους και την φιλική τους διάθεση.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στους φίλους και την οικογένειά μου για όλη την στήριξη τους καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

## Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η ανάπτυξη του βέλτιστου δυναμικού μαθηματικού μοντέλου για την πρόβλεψη και τον έλεγχο της τιμής του λόγου πτητικών λιπαρών οξέων (ΠΛΟ) /αλκαλικότητα (ΑΛΚ) ,καθώς και της τιμής της απόδοσης σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα τύπου UASB. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι καθημερινές αναλύσεις ρουτίνας στα απόβλητα επεξεργασίας πατάτας στην βιομηχανία TASTY FOODS A.E και οι οποίες αξιοποιήθηκαν υπολογιστικά με την χρήση του λογισμικού πακέτου OriginLab.

Συγκεκριμένα, αρχικά αξιοποιήθηκαν μια σειρά δεδομένων αναλύσεων ρουτίνας της βιομηχανίας για την χρονική περίοδο Μάρτιος 2014-Απρίλιος 2016 , με βάση τα οποία δοκιμάστηκαν διάφορα δυναμικά μοντέλα πρόβλεψης του λόγου ΠΛΟ/ΑΛΚ, καθώς και της απόδοσης της αναερόβιας χώνευσης σύμφωνα με την θεωρία των χρονοσειρών. Για τον προσδιορισμό των γραμμικών συντελεστών των μοντέλων, που ορίζονται από τις χρονοσειρές, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της μεγιστοποίησης του συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  με τη μέθοδο των υπολοίπων καθώς και με τη μέθοδο Simplex μέσω έτοιμων υπολογιστικών πακέτων , όπως του Solver στο Excel.

Η συσχέτιση των παραμέτρων αριστοποίησης (ΠΛΟ/ΑΛΚ „απόδοση) εξετάστηκαν με τις υπόλοιπες παραμέτρους με χρόνο υστέρησης (time lag) έως και 10 μέρες. Με την παραπάνω μεθοδολογία προέκυψαν αρκετά μοντέλα, πέντε εκ των οποίων εκπλήρωναν τις αρχικές προδιαγραφές χρήσης που είχαν τεθεί . Στην συνέχεια, ακολούθησε η επιβεβαίωση των μοντέλων. Η εγκυρότητα των μοντέλων αξιολογήθηκε με την χρήση της συνάρτησης F για δεδομένα του ίδιου αντιδραστήρα αλλά σε δύο διαφορετικές χρονικές περιόδους (Μάιος-Σεπτέμβριος 2016 και Μάιος-Ιούλιος 2017) από την περίοδο προσδιορισμού των μοντέλων. Η ημερήσια συλλογή των δεδομένων, είτε για τον προσδιορισμό των μοντέλων είτε για την επιβεβαίωση τους αφορούσαν τις εξής παραμέτρους :τη θερμοκρασία και το pH στον αντιδραστήρα, τη παροχή του αποβλήτου, τη παροχή βιοαερίου, τη συγκέντρωση ΠΛΟ και την αλκαλικότητα του περιεχομένου του αναερόβιου αντιδραστήρα, την συγκέντρωση COD εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα .

Βάσει των αποτελεσμάτων της παραπάνω διαδικασίας, τρία μοντέλα για το λόγο ΠΛΟ/ΑΛΚ και ένα μοντέλο για την απόδοση της διεργασίας κρίθηκαν ικανοποιητικά. Ακολούθησε σύγκριση των διαφόρων μοντέλων ως προς την αποτελεσματικότητα πρόβλεψης τους. Η παρούσα διπλωματική απέδειξε ότι τα δυναμικά μοντέλα αποτελούν ένα σπουδαίο εργαλείο για τον έλεγχο πολύπλοκων συστημάτων και διεργασιών όπως είναι η αναερόβια χώνευση αποβλήτων. Επιπλέον, μπορούν να αποκαλύψουν αλληλοσυσχετίσεις παραμέτρων σε βάθος χρόνου τέτοιες που δεν είναι εύκολο άμεσα να προσδιοριστούν.

Λέξεις Κλειδιά: αναερόβια χώνευση, αντιδραστήρας UASB, απόβλητα επεξεργασίας πατάτας, ανάλυση χρονοσειρών, ανάλυση παλινδρόμησης με την μέθοδο των υπολοίπων, δυναμικό μοντέλο

## Abstract

The purpose of this study was the development of the optimal dynamic mathematical model in order to predict and control the VFA/ALK ratio, as well as the process efficiency in an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor (UASBR). For this purpose, routine analyses from the biological treatment plant in the potato chips manufacturing industry TASTY FOODS SA were used and were computationally processed with the OriginLab software.

In particular, initially a series of data analyses of the potato wastewater treatment plant was collected for the time period of March 2014 to April 2016 and utilized in order to develop various dynamic models for the VFA/ALK ratio, as well as the process efficiency of the anaerobic digestion based on the theory of time series analysis. For the determination of the linear coefficients of the developed models, that are defined by the time series, the technique of the maximization of the  $R^2$  was used based on the regression analysis by residuals, as well as the Simplex method. The latter one was implemented by using the commercial software package *solver* in Excel.

The correlation of the optimization parameters ( $VFA/ALK_t$ ,  $efficiency_t$ ) were examined with respect to the other parameters with a lag time of up to 10 days. Using the aforementioned methodology, various models were developed, five of which were capable to fulfill the initial requirements that were set. Furthermore, the models' adequacy was checked by F test by using data of the same UASB reactor but at two different time periods (from May to September 2016 and from May to July 2017). The daily data collection, either for the development or the validation of the models incorporates the following parameters: temperature and pH of the digester, wastewater's flow rate, biogas production rate, total influent and effluent COD, VFA concentration and alkalinity.

Based on the results of the above process, three models for the VFA/ALK ratio and one model for the process efficiency were proved to be satisfactory. The developed models were compared with respect to their predictability effectiveness. This thesis proved that the dynamic models comprise a powerful tool for the control of complex systems and processes such as the anaerobic digestion of wastes. In addition, they can reveal how critical time-dependent parameters affect each other.

Keywords: anaerobic digestion, UASB reactor, potato processing wastewater, time series analysis, regression analysis by residuals, dynamic model

## Πίνακας περιεχομένων

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	7
1.1	ΣΚΟΠΟΣ.....	7
1.2	ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΔΟΜΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	8
2	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ .....	9
2.1	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΤΑΤΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	9
2.1.1	Βιομηχανίες επεξεργασίας πατάτας για την παραγωγή chips .....	9
2.1.2	Τα υγρά απόβλητα επεξεργασίας πατάτας .....	10
2.1.3	Μέθοδοι διαχείρισης των υγρών αποβλήτων πατάτας .....	11
2.1.4	Η μονάδα στην βιομηχανία TASTY FOODS A.E .....	12
2.2	ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ .....	14
2.2.1	Γενικά .....	14
2.2.2	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης.....	15
2.2.3	Η μικροβιολογία της αναερόβιας χώνευσης.....	16
2.2.4	Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.....	17
2.2.5	Συστήματα αναερόβιας χώνευσης.....	20
2.2.7	Ο αντιδραστήρας UASB.....	22
2.2.8	Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του UASB.....	24
2.3	ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ UASB.....	24
2.3.1	Μοντέλα πρόβλεψης.....	25
2.3.2	Ανάλυση χρονοσειρών .....	26
2.3.3	Βασικά χαρακτηριστικά χρονοσειράς .....	26
2.3.4	Τα στάδια εύρεσης του μοντέλου .....	28
2.3.5	Κριτήρια για την επιλογή του μοντέλου.....	29
3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ .....	31
3.1	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	31
3.1.1	Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).....	31
3.1.2	Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων(VFA) και αλκαλικότητας(ALK) .....	32
3.1.3	Προσδιορισμός θερμοκρασίας και pH .....	32
3.1.4	Προσδιορισμός παροχής αποβλήτου και βιοαερίου.....	33
3.2	ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	33

4. 1 ΣΤΑΔΙΟ ΕΥΡΕΣΗΣ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ.....	35
4.1.1 Μοντέλο 1.....	39
4.1.2 Μοντέλο 2.....	39
4.1.3 Μοντέλο 3.....	40
4.1.4 Μοντέλο 4.....	40
4.1.5 Μοντέλο 5.....	41
4.1.6 Μοντέλο 6.....	41
4.2 ΕΛΕΓΧΟΣ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ (VALIDATION) .....	42
4.2.1 Έλεγχος σε βραχυπρόθεσμη βάση.....	42
4.2.2 Έλεγχος σε μακροπρόθεσμη βάση .....	46
5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ .....	53
5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	53
5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ .....	54
6.1 ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	55
6.2 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	57
6.3 ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ .....	57
7 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ .....	58
ΠΙΝΑΚΑΣ Ι ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΜΑΡΤΙΟ ΤΟΥ 2014 ΕΩΣ ΤΟΝ ΑΠΡΙΛΙΟ ΤΟΥ 2016 .....	58
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΜΑΙΟ ΤΟΥ 2016 ΕΩΣ ΤΟΝ ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟ ΤΟΥ 2016 .....	70
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙΙ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΜΑΙΟ ΤΟΥ 2017 ΕΩΣ ΤΟΝ ΙΟΥΛΙΟ ΤΟΥ 2017 .....	73

## Περιεχόμενα πινάκων

Πίνακας 2. 1 Ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ανά διεργασία επεξεργασίας πατάτας .....	11
Πίνακας 4. 1 Επίπεδα της ανάλυσης παλινδρόμησης για το Μοντέλο 1 .....	39
Πίνακας 4. 2 Επίπεδα της ανάλυσης παλινδρόμησης για το μοντέλο 2 .....	40
Πίνακας 4. 3 Επίπεδα της ανάλυσης παλινδρόμησης για το μοντέλο 3 .....	40
Πίνακας 4. 4 Επίπεδα της ανάλυσης παλινδρόμησης για το μοντέλο 4 .....	41
Πίνακας 4. 5 Επίπεδα της ανάλυσης παλινδρόμησης για το μοντέλο 5 .....	41
Πίνακας 4. 6 Έλεγχος εγκυρότητας των μοντέλων .....	44
Πίνακας 4. 7 Σύνοψη των αποτελεσμάτων για τα μοντέλα πρόβλεψης του λόγου VFA/ALK(Μάιος-Σεπτέμβριος 2016).....	44
Πίνακας 4. 8 Έλεγχος εγκυρότητας των μοντέλων (Μάιος-Ιούλιος 2017) .....	48
Πίνακας 4. 9 Σύνοψη των αποτελεσμάτων για τα μοντέλα πρόβλεψης του λόγου VFA/ALK (Μάιος-Ιούλιος 2017).....	48
Πίνακας 4. 10 Χαρακτηριστικά του αποβλήτου και λειτουργικές παράμετροι κατά τις διάφορες χρονικές περιόδους.....	50
Πίνακας 4. 11 Μέση τιμή και διακύμανση των χαρακτηριστικών του αποβλήτου και των παραμέτρων λειτουργίας κατά τις διάφορες χρονικές περιόδους.....	51

## Περιεχόμενα διαγραμμάτων

Διάγραμμα 4. 1 Χρονική μεταβολή του λόγου VFA/ALK .....	35
Διάγραμμα 4. 2 Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης COD εισόδου .....	35
Διάγραμμα 4. 3 Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης COD εξόδου.....	36
Διάγραμμα 4. 4 Χρονική μεταβολή της παροχής του αποβλήτου.....	36
Διάγραμμα 4. 5 Χρονική μεταβολή της οργανικής φόρτισης εισόδου.....	36
Διάγραμμα 4. 6 Χρονική μεταβολή της οργανικής φόρτισης εξόδου .....	37
Διάγραμμα 4. 7 Χρονική μεταβολή της παροχής του βιοαερίου.....	37
Διάγραμμα 4. 8 Χρονική μεταβολή του pH στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.....	37
Διάγραμμα 4. 9 Χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.....	38
Διάγραμμα 4. 10 Χρονική μεταβολή του λόγου VFA/ALK για ομαδοποιημένα δεδομένα .....	38
Διάγραμμα 4. 11 Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για την περίοδο Μάιος-Σεπτέμβριος 2016(Μοντέλο 1).....	42
Διάγραμμα 4. 12 Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για την περίοδο Μάιος-Σεπτέμβριος 2016(Μοντέλο 2).....	42
Διάγραμμα 4. 13 Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για την περίοδο Μάιος-Σεπτέμβριος 2016(Μοντέλο 3).....	43
Διάγραμμα 4. 14 Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για την περίοδο Μάιος-Σεπτέμβριος 2016(Μοντέλο 4).....	43
Διάγραμμα 4. 15 Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για την περίοδο Μάιος-Σεπτέμβριος 2016(Μοντέλο 5).....	43
Διάγραμμα 4. 16 Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές της απόδοσης για την περίοδο Μάιος-Σεπτέμβριος 2016.....	45
Διάγραμμα 4. 17 Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του COD εξόδου για την περίοδο Μάιος-Σεπτέμβριος 2016 .....	45
Διάγραμμα 4. 18 Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017 (Μοντέλο 1) .....	46
Διάγραμμα 4. 19 Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017 (Μοντέλο 2) .....	46
Διάγραμμα 4. 20 Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017 (Μοντέλο 3) .....	47
Διάγραμμα 4. 21 Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017 (Μοντέλο 4) .....	47
Διάγραμμα 4. 22 Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017 (Μοντέλο 5) .....	47
Διάγραμμα 4. 23 Χρονική μεταβολή του λόγου VFA/ALK για την περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017.....	48
Διάγραμμα 4. 24 Χρονική μεταβολή της οργανικής φόρτισης εισόδου για την περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017 .....	49
Διάγραμμα 4. 25 Χρονική μεταβολή της οργανικής συγκέντρωσης εισόδου για την περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017 .....	49



Διάγραμμα 4. 26 Χρονική μεταβολή της οργανικής συγκέντρωσης εξόδου για την περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017 .....	49
Διάγραμμα 4. 27 Χρονική μεταβολή του pH στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για την περίοδο Μάιος -Ιούλιος 2017 .....	50
Διάγραμμα 4. 28 Χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για την περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017 .....	50
Διάγραμμα 4. 29 Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές της απόδοσης για την περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017 .....	52
Διάγραμμα 4. 30 Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του COD εξόδου για την περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017 .....	52

## Περιεχόμενα εικόνων

Εικόνα 2. 1 Διάγραμμα ροής της διαδικασίας παραγωγής chips.....	10
Εικόνα 2. 2 Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων πατάτας στην βιομηχανία TASTY FOODS A.E.....	13
Εικόνα 2. 3 Η μονάδα επεξεργασίας λυμάτων της TASTY FOODS A.E.....	13
Εικόνα 2. 4 Ο πυρσός καύσης του παραγόμενου από την αναερόβια χώνευση βιοαερίου.....	14
Εικόνα 2. 5 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής για τα στάδια διάσπασης και μετατροπής της οργανικής ύλης κατά την αναερόβια χώνευση .....	17
Εικόνα 2. 6 Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα UASB.....	23
Εικόνα 2. 7 Τυπική κατηγοριοποίηση των μοντέλων πρόβλεψης.....	25
Εικόνα 2. 8 Σχηματισμοί που προκύπτουν από την ύπαρξη μη στασιμότητας σε μια χρονοσειρά.....	27
Εικόνα 2. 9 Διάγραμμα ροής της διαδικασίας πρόβλεψης μοντέλου .....	29
Εικόνα 3. 1 Heating block NANOCOLOR VARIO 4.....	31
Εικόνα 3. 2 Φωτόμετρο NANOCOLOR D500 .....	32
Εικόνα 3. 3 Διάγραμμα ροής της διαδικασίας ανάλυσης παλινδρόμησης με τη μέθοδο των υπολοίπων .....	34

# 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 ΣΚΟΠΟΣ

Ο σύγχρονος τρόπος ζωής και η ολοένα και μεγαλύτερη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου, πέρα από τις φανερές θετικές συνέπειες που είχε για τον άνθρωπο, επέφερε αναπόφευκτα και αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση για αγαθά και ενέργεια οδήγησε στην υπερεκμετάλλευση φυσικών πόρων, διαταράσσοντας με τον τρόπο αυτό την οικολογική ισορροπία. Η πραγματικότητα αυτή είναι πια ευρέως γνωστή και η περιβαλλοντική συνείδηση επιτάσσει την συνεχή προσπάθεια ανεύρεσης νέων τεχνολογιών για την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών προβλημάτων της σύγχρονης κοινωνίας. Βασική στήριξη σε αυτήν την κατεύθυνση προσφέρει ο τομέας της διαχείρισης αποβλήτων. Ειδικά τα τελευταία χρόνια, πέρα από την διαχείριση των αστικών λυμάτων, σημαντική προτεραιότητα κατέχει η επεξεργασία και ο καθαρισμός των βιομηχανικών αποβλήτων, τα οποία μάλιστα έχουν πολλές φορές, ανάλογα βέβαια την δραστηριότητα τους, μεγάλα ρυπαντικά φορτία, καθώς και πλήθος τοξικών ενώσεων.( Industrial Waterworld,2017)

Όσον αφορά τη χώρα μας η βιομηχανική δραστηριότητα σαφώς έχει μειωθεί λόγω της οικονομικής κρίσης κατά τα τελευταία χρόνια. Παρόλα αυτά η γεωγραφική θέση και το μεσογειακό κλίμα της Ελλάδας την καθιστούν ως μια από τις χώρες με τους περισσότερους πλουτοπαραγωγικούς πόρους. Συγκεκριμένα, η Ελλάδα δραστηριοποιείται σημαντικά μεταξύ άλλων στον κλάδο των πετρελαίων, στον τομέα επεξεργασίας μετάλλων και στον τομέα των τροφίμων και ποτών (inf.gr). Όσον αφορά την διαχείριση των αποβλήτων που προκύπτουν από την βιομηχανική αυτή δραστηριότητα, εφόσον θεωρούνται περιβαλλοντικά μη αποδεκτά για διάθεση, σύμφωνα με την νομοθεσία πρέπει είτε να συλλέγονται και να μεταφέρονται στις πλησιέστερες μονάδες διαχείρισης αποβλήτων είτε η ίδια η βιομηχανία είναι υποχρεωμένη να εγκαθιστά σύστημα καθαρισμού του αποβλήτου της. Σε αντίθετη περίπτωση η βιομηχανία αναλαμβάνει την πληρωμή προστίμου.( ypeka.gr)

Στην βιβλιογραφία υπάρχει μεγάλο πλήθος διεργασιών και μεθόδων με τις οποίες επιτυγχάνεται καθαρισμός των αποβλήτων μιας βιομηχανίας, έτσι ώστε αυτά να είναι εντός των απαιτούμενων προδιαγραφών ώστε να διατεθούν στον υδροφόρο ορίζοντα. Η επιλογή εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, μερικοί εκ των οποίων είναι το είδος του αποβλήτου, το οικονομοτεχνικό κόστος της διεργασίας καθώς και η τεχνογνωσία που απαιτείται. Η συνήθης πρακτική για την διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων δεν αφορά καθαρά μια και μόνο τεχνολογία, αλλά απαιτεί τον συνδυασμό διαφόρων διεργασιών για την ολοκληρωμένη διαχείριση αυτών, η οποία σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να επιτύχει όχι μόνο καθαρισμό του αποβλήτου, αλλά και παραγωγή νέων προϊόντων με υψηλή προστιθέμενη αξία.

Η αναερόβια χώνευση είναι μια από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μεθόδους για τον καθαρισμό των βιομηχανικών αποβλήτων εξαιτίας της ικανότητάς της να επιτυγχάνει υψηλή απομάκρυνση οργανικού φορτίου με ταυτόχρονη παραγωγή

ενέργειας (Ersahin,2011). Μία από τις βασικές , όμως, προκλήσεις που καλείται να αντιμετωπίσει κάθε βιομηχανία είναι ο κίνδυνος αποσταθεροποίησης τέτοιων συστημάτων, γεγονός που οφείλεται κυρίως στην περίπλοκη μικροβιολογία της διεργασίας.(Λυμπεράτος&Βαγενάς,2012).

Είναι, λοιπόν, επιτακτική η ανάγκη της ύπαρξης ενός <<δείκτη>>, με τον οποίο μπορεί να ελέγχεται η πορεία της διεργασίας, ώστε να ανιχνεύονται τυχόν αστοχίες της σε όσο γίνεται πιο σύντομο χρονικό διάστημα. Μέχρι στιγμής, το πιο αποτελεσματικό μέτρο ελέγχου της διεργασίας είναι η μέτρηση του λόγου πτητικών λιπαρών οξέων προς αλκαλικότητα(VFA/ALK). Υψηλή συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων στο σύστημα φανερώνει ότι τα ενδιάμεσα οργανικά οξέα που παράγονται κατά την αποικοδόμηση της οργανικής ύλης δεν καταναλώνονται για την παραγωγή βιοαερίου. Από την άλλη ,η όξινη ανθρακική αλκαλικότητα δείχνει την συγκέντρωση του διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα στο σύστημα. Χαμηλές τιμές αλκαλικότητας φανερώνουν μειωμένη συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο παράγεται ως προϊόν των βιοαντιδράσεων στα διάφορα στάδια της χώνευσης, και συνεπώς παρεμπόδιση της μεθανογένεσης. Για καλή λειτουργία του αναερόβιου χωνευτήρα η τιμή του λόγου αυτού πρέπει να είναι μικρότερη από 0.2 (Βλυσίδης, 2017).

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εύρεση ενός μοντέλου πρόβλεψης του λόγου αυτού, έτσι ώστε να καθίσταται δυνατός ο έλεγχος της διεργασίας και η έγκαιρη παρέμβαση σε περίπτωση αστοχιών για την αποτροπή της αποσταθεροποίησης του συστήματος της αναερόβιας χώνευσης. Παράλληλα, εξετάζεται και η απόδοση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης ως εξαρτημένη μεταβλητή για την εύρεση μοντέλου, λόγω του γεγονότος ότι αποτελεί μια σημαντική και συνάμα εύκολα αντιληπτή παράμετρος για κάθε αναερόβιο σύστημα.

## **1.2 ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΔΟΜΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Με βάση την παραπάνω φιλοσοφία, η παρούσα διπλωματική εργασία περιλαμβάνει πέρα από την **Εισαγωγή** και τα εξής κεφάλαια:

Στο Κεφάλαιο 2 αναλύεται το θεωρητικό υπόβαθρο που απαιτείται για την εκπόνησή της, τόσο όσον αφορά την γνώση της επιστήμης και μηχανικής περιβάλλοντος όσο και των υπολογιστικών-μαθηματικών εργαλείων που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται η πειραματική μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε.

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν και επεξεργάστηκαν με την χρήση του λογισμικού πακέτου.

Στο Κεφάλαιο 5 αναλύονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εργασία, καθώς και παρουσιάζονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

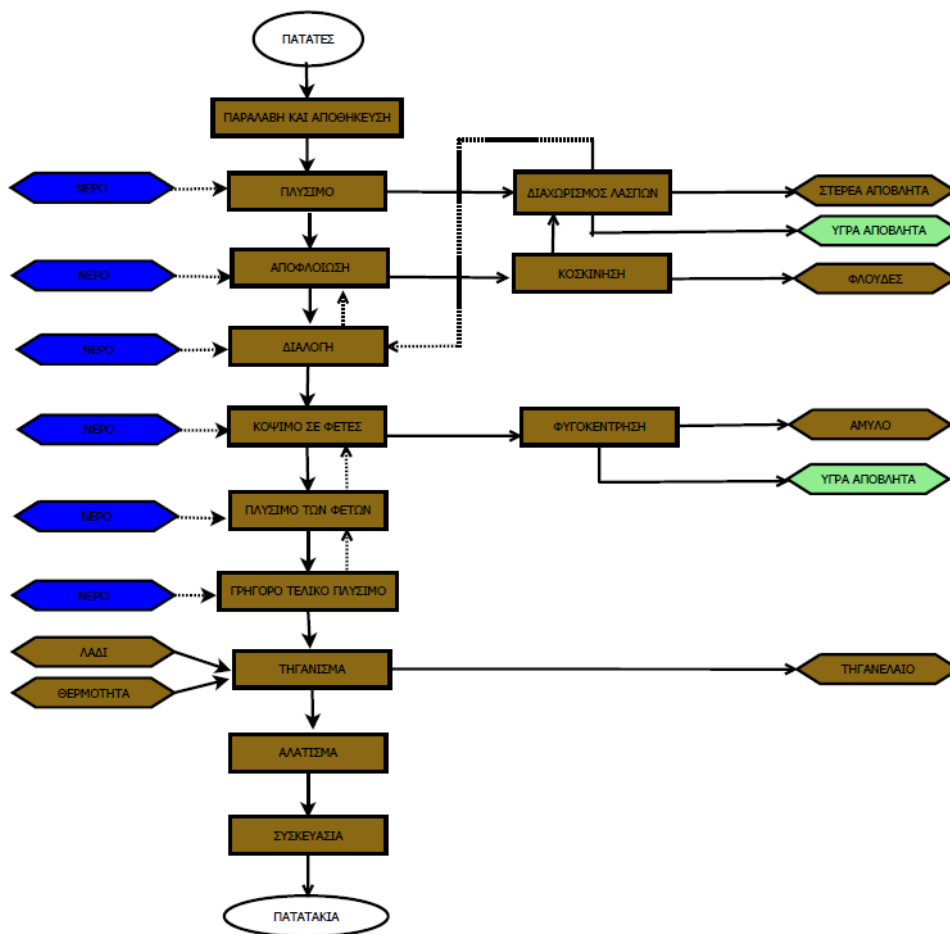
Τέλος, στο Κεφάλαιο 6, αναφέρεται η βιβλιογραφία που αξιοποιήθηκε για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

# 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

## 2.1 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΤΑΤΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

### 2.1.1 Βιομηχανίες επεξεργασίας πατάτας για την παραγωγή chips

Η πατάτα θεωρείται ένα από τα τρόφιμα που παράγεται και καταναλώνεται σε μεγάλη κλίμακα παγκοσμίως. Η προσαρμοστικότητα της στα διάφορα κλίματα, η γρήγορη ανάπτυξή της σε συνδυασμό με την υψηλή περιεκτικότητα της σε υδατάνθρακες και πρωτεΐνες, την καθιστούν ένα προϊόν ευρείας αποδοχής (Wood et al, 2017). Αν και η διατροφική αξία της πατάτας είναι μεγαλύτερη όταν αυτή καταναλώνεται φρέσκια, η αύξηση του καταναλωτισμού και οι γρήγοροι ρυθμοί ζωής στις σύγχρονες κοινωνίες οδηγούν στην αύξηση της προτίμησης προς τα επεξεργασμένα προϊόντα πατάτας όπως είναι τα chips (fao.org, 2008). Η μέθοδος για την παραγωγή τέτοιων προϊόντων διαφέρει από χώρα σε χώρα, ενώ διαφορές παρατηρούνται και μεταξύ των κατασκευαστικών εταιρειών της ίδιας χώρας (Βλυσίδης et al, 2005). Τα βασικότερα στάδια της επεξεργασίας περιλαμβάνουν την παραλαβή και το πλύσιμο της πατάτας, την αποφλοιώση και το κόψιμό της σε λεπτές φέτες και τέλος το τηγάνισμα για την παρασκευή των chips. (Lisinska & Leszczynski, 1989). Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται συνοπτικά η μέθοδος παραγωγής, καθώς και τα απόβλητα που παράγονται σε κάθε στάδιο της επεξεργασίας (Βλυσίδης et al, 2005).



**Εικόνα 2. 1** Διάγραμμα ροής της διαδικασίας παραγωγής chips

### 2.1.2 Τα υγρά απόβλητα επεξεργασίας πατάτας

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα, η παραγωγική διαδικασία απαιτεί μεγάλες ποσότητες νερού, οι οποίες ποικίλουν ανάλογα με το μέγεθος της μονάδας και το είδος των διεργασιών που εφαρμόζονται στην παραγωγική διαδικασία (Hung et al, 2006). Χαρακτηριστικά, αξίζει να αναφερθεί ότι απαιτούνται περίπου  $3,73\text{m}^3$  νερού ανά τόνο παραγόμενου προϊόντος. (Βλυσίδης et al, 2015). Βέβαια, η κατανάλωση αυτή εξαρτάται και από την ύπαρξη συστημάτων ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης του νερού, όποτε αυτό είναι δυνατό, όποτε και μπορεί να μειωθούν αρκετά οι απαιτήσεις σε νερό. Όπως είναι φανερό οι υψηλές καταναλώσεις σε νερό οδηγούν σε υψηλές ποσότητες παραγωγής υγρών αποβλήτων.

Αναλυτικότερα, οι μεγαλύτεροι όγκοι αποβλήτων παράγονται κατά τα στάδια πλυσίματος της πρώτης ύλης και των φετών πατάτας, καθώς και κατά το στάδιο της αποφλοΐωσης. Υγρά απόβλητα παράγοντα επίσης από το πλύσιμο των δαπέδων και του εξοπλισμού (Mironescu, 2011). Τα υγρά αυτά περιέχουν λάδια, γράσα και διάφορα απορρυπαντικά καθαρισμού. Τα υγρά απόβλητα που παράγονται κατά το πρωταρχικό στάδιο πλυσίματος της πατάτας περιέχουν κυρίως συστατικά του εδάφους και για το λόγο αυτό θα μπορούσαν να απορριφθούν ακίνδυνα στο

περιβάλλον . Τα υγρά όμως απόβλητα που παράγονται κατά την επεξεργασία της πρώτης ύλης περιέχουν άμυλο υπό την μορφή αιωρούμενων στερεών, τυχόν στερεά απόβλητα από το στάδιο της αποφλοιώσης, και διάφορα συστατικά που υπάρχουν διαλυμένα. Τέτοια συστατικά είναι κυρίως πρωτεΐνες, αζωτούχες ενώσεις, συνδετικοί ιστοί, οργανικά οξέα και ανόργανα συστατικά ( Pailthorp et al,1987). Επιπλέον, περιέχουν σημαντικές ποσότητες λιπών και ελαίων που προκύπτουν από διαρροές του τηγανελαίου στην υγρή φάση των αποβλήτων. Όλα τα παραπάνω ερμηνεύουν το υψηλό οργανικό φορτίο αυτών των αποβλήτων. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ανά διεργασία επεξεργασίας της πατάτας (Βλυσίδης et al,2005).

	ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ	ΠΑΡΟΧΗ	TSS	VSS	COD	BOD5
		m <sup>3</sup> /tn	kg/tn	kg/tn	mg/L	mg/L
1	ΠΡΟΠΛΥΣΙΜΟ ΠΑΤΑΤΑΣ	0.57	12.2	1.0	736	27
2	ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ ΠΑΤΑΤΑΣ	0.73	50.4	43.8	8004	3165
3	ΔΙΑΛΟΓΗ ΚΑΤΑ ΜΕΓΕΘΗ	0.28	8.3	7.4	8188	3312
4	ΚΟΨΙΜΟ ΣΕ CHIPS	0.5	12.4	11.4	8464	3539
5	ΥΔΡΟΜΕΤΑΦΟΡΑ CHIPS	0.35	18	17.3	8832	3854
6	ΤΕΛΙΚΟ ΠΛΥΣΙΜΟ ΦΕΤΩΝ	0.8	3.1	8.7	8832	3854
7	ΠΛΥΣΙΜΟ ΔΑΠΕΔΩΝ	0.5	1.01	0.3	2300	261
	ΣΥΝΟΛΟ	3.73	111.4	89.9	5552	2067

**Πίνακας 2. 1** Ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ανά διεργασία επεξεργασίας πατάτας

### 2.1.3 Μέθοδοι διαχείρισης των υγρών αποβλήτων πατάτας

Η ολοκληρωμένη διαχείριση των υγρών αποβλήτων πατάτας περιλαμβάνει συνήθως τρία στάδια επεξεργασίας(Hung et al,2006):

#### 1)Πρωτογενής επεξεργασία

Το στάδιο αυτό είναι απαραίτητο για την απομάκρυνση των αιωρούμενων ή και καθιζανόντων στερεών ,καθώς και των λιπών και των τηγανελαίων. Συνήθεις διεργασίες που αξιοποιούνται για το σκοπό αυτό είναι η επίπλευση και η πρωτογενής καθίζηση.

#### 2)Δευτερογενής επεξεργασία

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται η βιοαποδόμηση της οργανικής ύλης. Σε ορισμένες περιπτώσεις απαιτείται αμέσως μετά την πρωτογενή επεξεργασία μια ουδετεροποίηση του pH ώστε να μην επηρεάζει αρνητικά την λειτουργία των βιολογικών μικροοργανισμών. Η βιολογική αποικοδόμηση των υγρών αποβλήτων μπορεί να πραγματοποιηθεί σε φυσικά ή τεχνητά συστήματα. Παραδείγματα φυσικών συστημάτων αποτελούν οι φυσικοί υδροβιότοποι και οι λίμνες αερισμού, ενώ στα τεχνητά συστήματα περιλαμβάνονται οι κλασικές βιολογικές διεργασίες (αερόβιες/αναερόβιες) που χρησιμοποιούνται για την απομείωση του οργανικού φορτίου. Αναερόβια τεχνολογικά συστήματα που έχουν αξιοποιηθεί κατά καιρούς

είναι αντιδραστήρες τύπου UASB, EGSB, αναερόβια φίλτρα και ρευστοποιημένες κλίνες, ενώ στα αερόβια τεχνολογικά συστήματα αξιοποιείται ευρύτατα το σύστημα ενεργού ιλύος. Η συνήθης βιομηχανική πρακτική είναι ο συνδυασμός αναερόβιου και αερόβιου συστήματος ως μέθοδος διαχείρισης αποβλήτων.

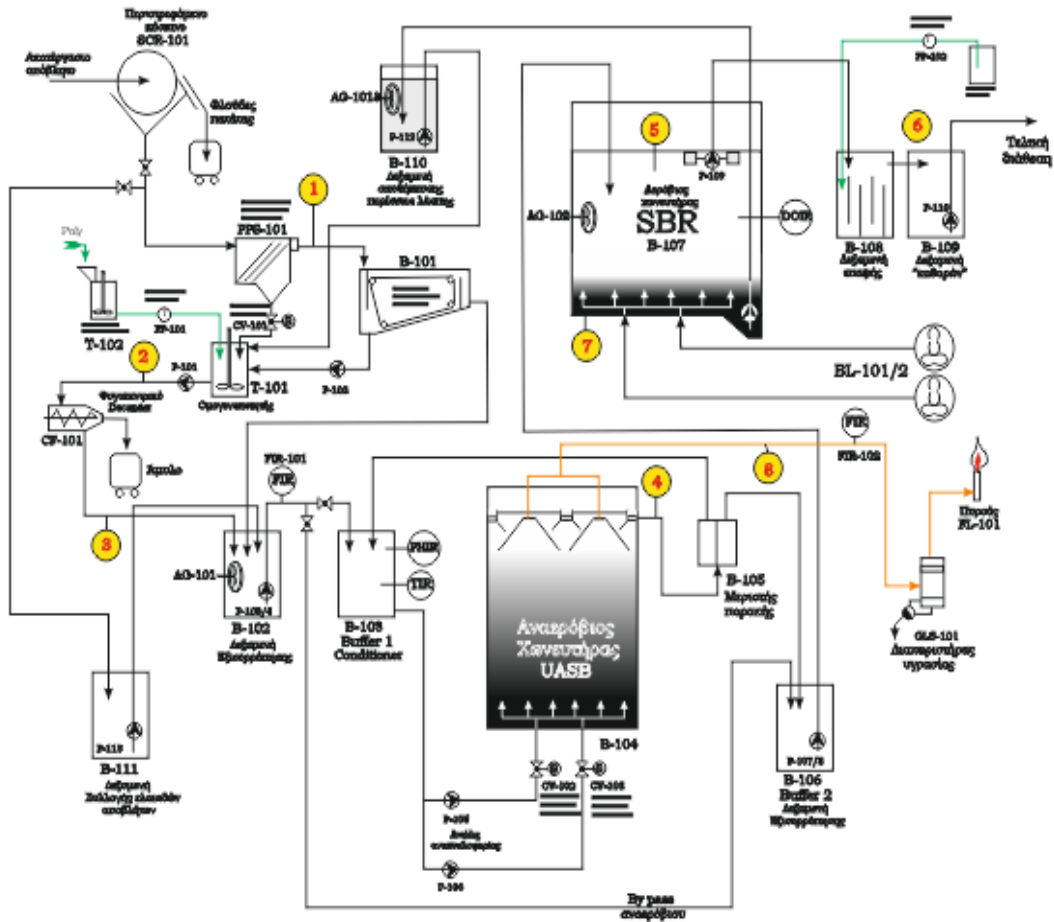
### 3) Τριτογενής επεξεργασία

Η επεξεργασία αυτή πραγματοποιείται κυρίως στις χώρες που οι προδιαγραφές για την διάθεση των αποβλήτων στους υδάτινους αποδέκτες είναι πολύ αυστηρές. Αξιοποιούνται για την απομάκρυνση θρεπτικών, αιωρούμενων στερεών, οργανικών ή ανόργανων συστατικών που έχουν παραμείνει στο απόβλητο. Στις διεργασίες που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνονται μεταξύ άλλων η χημική κροκίδωση, η απολύμανση και η αντίστροφη όσμωση.

#### 2.1.4 Η μονάδα στην βιομηχανία TASTY FOODS A.E

Στην παρούσα διπλωματική εξετάστηκε η αναερόβια βιολογική επεξεργασία σε αντιδραστήρα UASB ως μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων. Αυτό επιτεύχθηκε μέσω της παρακολούθησης του συστήματος επεξεργασίας των αποβλήτων στη βιομηχανική μονάδα της TASTY FOODS A.E στον Άγιο Στέφανο Αττικής. Το σύστημα αυτό στηρίζεται στο συνδυασμό ενός αναερόβιου αντιδραστήρα UASB και ενός αερόβιου αντιδραστήρα SBR. Όπως φαίνεται και παρακάτω στο διάγραμμα ροής της μονάδας, το απόβλητο αρχικά διέρχεται από μονάδα απομάκρυνσης των τηγανελαίων σε σύστημα διαχωρισμού παράλληλων πλακών (PPS) και κατόπιν από μονάδα βαρυτικού διαχωρισμού σε δεξαμενή πρωτογενούς καθίζησης με σκοπό την απομάκρυνση των αιωρημάτων αμύλου. Στη συνέχεια το απόβλητο περνάει σε μια μικρή δεξαμενή (Buffer 1) για την εξισορρόπηση της παροχής και τη ρύθμιση του pH και η εκροή της δεξαμενής αυτής τροφοδοτεί τον αντιδραστήρα UASB. Εκεί το λύμα υπόκειται σε αναερόβια χώνευση, κατά την οποία ένα μεγάλο ποσοστό του οργανικού άνθρακα που υπάρχει στο λύμα υδρολύεται και αφομοιώνεται από ετερότροφους μικροοργανισμούς. Μετά το τέλος της αναερόβιας επεξεργασίας το απόβλητο περνάει και πάλι σε μια δεύτερη μικρή δεξαμενή (Buffer 2). Η εκροή της δεξαμενής αυτής αποτελεί την τροφοδοσία του αερόβιου αντιδραστήρα SBR. Στον αντιδραστήρα αυτόν πραγματοποιείται αερόβια βιολογική οξείδωση για την περαιτέρω απομάκρυνση του οργανικού άνθρακα, καθώς και απομάκρυνση του αζώτου. Εναλλακτικά, υπάρχει η δυνατότητα παράκαμψης (by-pass) του αντιδραστήρα UASB. Σε αυτή την περίπτωση όταν η παραγωγή είναι αυξημένη και ο όγκος του αποβλήτου δεν μπορεί να διαχειριστεί εξ ολοκλήρου από τον UASB, μέρος αυτού μπορεί να διοχετευθεί απευθείας από το Buffer 1 στον αντιδραστήρα SBR. Τέλος το επεξεργασμένο απόβλητο διέρχεται από δεξαμενή που περιέχει χλωρίνη για την καταστροφή τυχόν παθογόνων μικροοργανισμών έτσι ώστε να μπορεί να διατεθεί με ασφάλεια στο περιβάλλον. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της μονάδας.





**Εικόνα 2. 2** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων πατάτας στην βιομηχανία TASTY FOODS A.E



**Εικόνα 2. 3** Η μονάδα επεξεργασίας λυμάτων της TASTY FOODS A.E



**Εικόνα 2. 4** Ο πυρσός καύσης του παραγόμενου από την αναερόβια χώνευση βιοαερίου

## **2.2 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ**

### **2.2.1 Γενικά**

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, η οποία λαμβάνει χώρα και στη φύση μπορεί να προσδιοριστεί ως η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανικό υλικό, απουσία οξυγόνου, μετατρέπεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα .(Λυμπεράτος & Βαγενάς, 2012).

Η αναερόβια χώνευση έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα και είναι μια από τις παλαιότερες μεθόδους σταθεροποίησης ιλύος λυμάτων. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε από τον Louis στο τέλος του 19<sup>ου</sup> αιώνα κατά την επεξεργασία δημοτικών αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση σε στερεά και εν συνεχεία στην πόλη Vesoul της Γαλλίας, ο Mouras σχεδίασε και κατασκεύασε χωνευτήρες για την επεξεργασία της ιλύος λυμάτων. Αργότερα, η αναερόβια χώνευση εφαρμόστηκε και στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων κυρίως μέσου και υψηλού οργανικού φορτίου.(Γεωργιοπούλου, 2007)

Στην εποχή μας η αναερόβια επεξεργασία είναι μια ευρύτατα χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη σταθεροποίηση της παραγόμενης λάσπης στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, ενώ χρησιμοποιείται ακόμα και για την επεξεργασία στερεών απορριμμάτων και άλλων υγρών αποβλήτων. Τα τελευταία χρόνια διεξάγεται σημαντική έρευνα για την δυνατότητα παραγωγής

ενέργειας μέσω της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης. (Λυμπεράτος & Βαγενάς, 2012)

Η ανάγκη για μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκύπτουν από το σύγχρονο τρόπο ζωής, καθώς και οι συνεχείς προσπάθειες των τελευταίων ετών για εξοικονόμηση ενεργειακών αποθεμάτων καθιστούν την αναερόβια χώνευση ως μια ελκυστική μέθοδο διαχείρισης αποβλήτων.

### **2.2.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης**

Η αναερόβια βιολογική επεξεργασία προσφέρει συγκριτικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων ανταγωνιστικών τεχνολογιών διαχείρισης αποβλήτων. Μερικά από αυτά είναι:

1) Το παραγόμενο από τη διεργασία βιοαέριο μπορεί να καθαριστεί και να καεί. Η αποδιδόμενη θερμική και ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να αξιοποιηθεί ώστε να καλύψει τις ενεργειακές απαιτήσεις της μονάδας. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται το κόστος επένδυσης της εγκατάστασης, μέσω της μείωσης των λειτουργικών εξόδων. (Bitton, 2005)

2) Είναι κατάλληλη για απόβλητα υψηλής οργανικής φόρτισης όπως είναι τα βιομηχανικά απόβλητα. (Ersahin, 2011)

3) Παράγεται αισθητά λιγότερη περίσσεια λάσπης σε σχέση με τις αερόβιες διεργασίες, γεγονός που μειώνει το κόστος συντήρησης του εξοπλισμού (Gómez, 2011). Παράλληλα, η λάσπη αυτή είναι καλά σταθεροποιημένη λόγω των θρεπτικών που περιέχει και μπορεί να διατεθεί στην αγορά ως εδαφοβελτιωτικό. (Haandel and Lettinga, 1994)

4) Έχει χαμηλές απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά (N και P).

5) Επιτυγχάνεται υψηλή απομάκρυνση οργανικού φορτίου.

6) Το παραγόμενο βιοαέριο αποτελεί ένα προϊόν υψηλής προστιθέμενης αξίας το οποίο μπορεί να πουληθεί ως καύσιμο.

Βέβαια, η αναερόβια χώνευση παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα, τα οποία είναι:

1) Δεν μπορεί να θεωρηθεί ως ολοκληρωμένη μέθοδος διαχείρισης καθώς η εκροή της διεργασίας απαιτεί συνήθως περαιτέρω επεξεργασία ώστε να διατεθεί στο περιβάλλον. Για το λόγο αυτό, η αναερόβια επεξεργασία χρησιμοποιείται συνήθως συνδυαστικά με άλλες μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων για τον καθαρισμό αυτών.

2) Χρειάζεται μεγαλύτερος χρόνος εκκίνησης της διεργασίας (περίοδος start-up), λόγω του μεγαλύτερου χρόνου που απαιτείται για τον εγκλιματισμό της μικροβιακής καλλιέργειας (Gerardi, 2003). Η προσθήκη αναερόβιων μικροοργανισμών (μαγιά) μειώνει αυτό το χρονικό διάστημα αισθητά και αποτελεί συνήθως πρακτική.

3) Η ευαισθησία των μεθανογόνων μικροοργανισμών σε πλήθος τοξικών ενώσεων και σε απότομες μεταβολές συνθηκών λειτουργίας απαιτεί συνεχή παρακολούθηση (Tchobanoglous et al., 2003). Η ύπαρξη αυτόματων συστημάτων ελέγχου και ρύθμισης εξαλείφει πρακτικά αυτό το μειονέκτημα.

Τα παραπάνω δικαιολογούν την έντονη παρουσία των αναερόβιων συστημάτων στην βιομηχανική πρακτική, καθώς και το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για αύξηση της τεχνογνωσίας στον τομέα της αναερόβιας επεξεργασίας.

### **2.2.3 Η μικροβιολογία της αναερόβιας χώνευσης**

Όπως και στην αερόβια βιολογική οξείδωση, έτσι και στην αναερόβια βιολογική επεξεργασία οι βασικοί πρωταγωνιστές της διεργασίας είναι τα βακτήρια. Οι μικροοργανισμοί αυτοί αποδομούν το οργανικό φορτίο με απώτερο σκοπό την επιβίωση και την αναπαραγωγή τους. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, η όλη διεργασία μπορεί να περιγραφεί σε τέσσερα στάδια (Lauwers et al., 2013):

#### I. ΥΔΡΟΛΥΣΗ

#### II. ΟΞΕΟΓΕΝΕΣΗ

#### III. ΟΞΙΚΟΓΕΝΕΣΗ

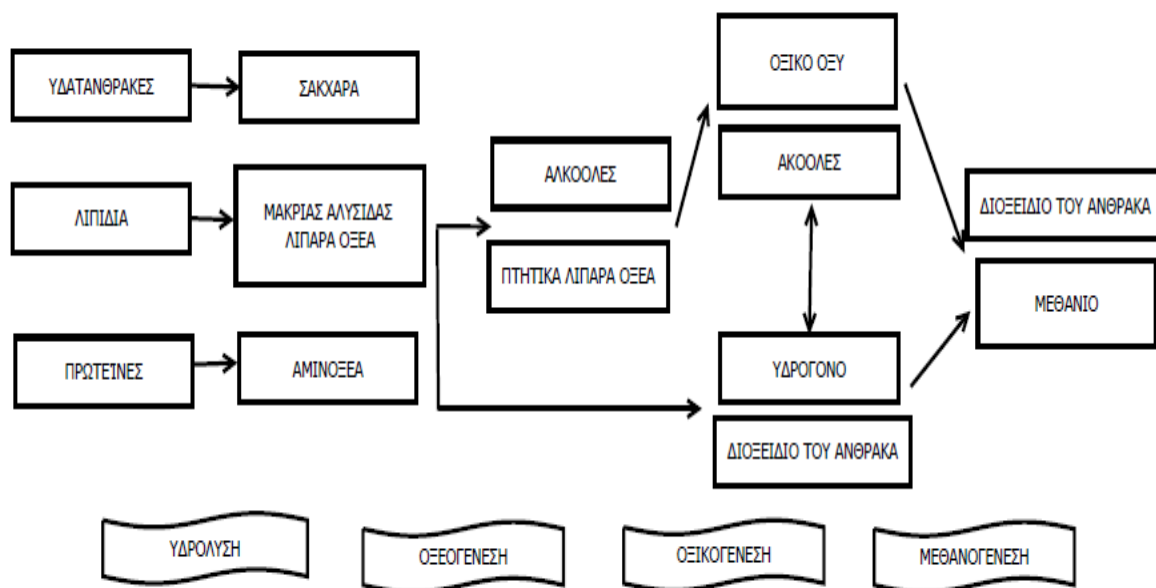
#### IV. ΜΕΘΑΝΟΓΕΝΕΣΗ

Κατά το πρώτο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης πραγματοποιείται η διάσπαση των υψηλού μοριακού βάρους οργανικών ενώσεων σε απλούστερες διαλυτές ενώσεις, οι οποίες είναι δυνατό να μεταβολιστούν από τους μικροοργανισμούς. Για το σκοπό αυτό, τα ζυμωτικά βακτήρια εκκρίνουν εξωκυτταρικά ένζυμα με τη δράση των οποίων τα βιολογικά πολυμερή (υδατάνθρακες, λιπίδια, πρωτεΐνες) μετατρέπονται σε oligομερή ή μονομερή (σάκχαρα, λιπαρά οξέα μακριάς αλυσίδας, αμινοξέα).

Στη συνέχεια τα σάκχαρα, τα μακριάς αλυσίδας λιπαρά οξέα και τα αμινοξέα μετατρέπονται υπό την δράση διαφόρων ειδών βακτηρίων σε μίγμα πτητικών λιπαρών οξέων (προπιονικό, βουτυρικό κ.α.) και αλκοολών, αλλά και σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

Κατά το στάδιο της οξικογένεσης, τα ανωτέρω πτητικά λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες μετατρέπονται από τα οξικογόνα βακτήρια σε οξικό οξύ, παράγοντας ταυτόχρονα υδρογόνο. Οξικό οξύ μπορεί επίσης να παραχθεί από υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα υπό την επίδραση μιας άλλης ομάδας οξικογόνων βακτηρίων, τα οποία καταναλώνουν υδρογόνο.

Τέλος, τα μεθανογόνα, αυστηρά αναερόβια, βακτήρια παράγουν μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από οξικό οξύ (ακετοκλαστικά μεθανογόνα βακτήρια), καθώς και μεθάνιο από υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα (υδρογονοτροπικά μεθανογόνα βακτήρια). Η ακετοκλαστική μεθανογένεση είναι υπεύθυνη για το 70% του παραγόμενου μεθανίου.



**Εικόνα 2. 5** Απλοποιημένο διάγραμμα ροής για τα στάδια διάσπασης και μετατροπής της οργανικής ύλης κατά την αναερόβια χώνευση

#### 2.2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης

Ο σχεδιασμός ενός τέτοιου επιτυχημένου οικοσυστήματος απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, διότι:

- Ο ρυθμός ανάπτυξης της υδρόλυσης είναι περίπου τριπλάσιος σε σχέση με το ρυθμό ανάπτυξης της μεθανογένεσης, συνεπώς υπάρχει μια μόνιμη τάση ανισορροπίας (Βλυσίδης et al,2005).
- Το υδρογόνο το οποίο αποτελεί βασικό συστατικό για την παραγωγή μεθανίου κατά την υδρογονοτροπική μεθανογένεση ταυτόχρονα λειτουργεί παρεμποδιστικά κατά το στάδιο οξυγένεσης και ακετογένεσης .(Lauwers et al,2013)
- Το πλήρες δίκτυο βιοαντιδράσεων είναι πολύ πιο περίπλοκο και περιλαμβάνει , για παράδειγμα, την απομάκρυνσηθειικών και νιτρικών ενώσεων από διάφορα άλλα βακτήρια που συνυπάρχουν στο σύστημα και λειτουργούν ανταγωνιστικά προς την παραγωγή μεθανίου. (Lauwers et al,2013).

Από τα παραπάνω καθίσταται σαφές ότι η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι μια ευαίσθητη διεργασία και η αποδοτικότητά της, δηλαδή η ικανότητα απομείωσης του οργανικού φορτίου, εξαρτάται από τον έλεγχο ορισμένων βασικών παραμέτρων λειτουργίας:

1) Θερμοκρασία: Η θερμοκρασία αποτελεί μια κρίσιμη λειτουργική παράμετρο, διότι η αύξηση της θερμοκρασίας έως ένα βαθμό λειτουργεί ευεργετικά αυξάνοντας το ρυθμό ανάπτυξης των βακτηρίων και συνεπώς την αποδοτικότητα της διεργασίας. Τα

διάφορα είδη βακτηρίων διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο αναπτύσσονται (Awad Abdelgadir et al,2014):

-θερμόφιλα (βέλτιστη ανάπτυξη άνω των 50°C)

-μεσόφιλα ( βέλτιστη ανάπτυξη στους 30-40 °C)

-ψυχρόφιλα (βέλτιστη ανάπτυξη κάτω των 20 °C)

Η παραπάνω κατηγοριοποίηση των βακτηρίων δεν είναι απόλυτη καθώς υπάρχουν βακτήρια που μπορούν να προσαρμοστούν σε περισσότερες από μια θερμοκρασιακές περιοχές.

Στην πράξη προτιμώνται η θερμόφιλη και η μεσόφιλη αναερόβια χώνευση έναντι της ψυχρόφιλης, λόγω της μεγαλύτερης αποδοτικότητας αυτών των συστημάτων. Ιδιαίτερα η θερμόφιλη λειτουργία (≈55°C) των αναερόβιων χωνευτήρων παρουσιάζει συγκριτικά πλεονεκτήματα σε σχέση με την μεσόφιλη(≈37°C) όπως(Λυμπεράτος&Βαγενάς,2012):

-αύξηση του ρυθμού υδρόλυσης των πολυμερών και γενικότερα αυξημένη αποδοτικότητα

-καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών

Η θερμόφιλη όμως αναερόβια χώνευση παρουσιάζει και τα εξής μειονεκτήματα:

-αυξημένο κίνδυνο αστοχίας του συστήματος λόγω της ευαισθησίας των μεθανογόνων βακτηρίων σε τοξικές ενώσεις

-ασύμφορο ενεργειακό κόστος της διεργασίας

Για τους παραπάνω λόγους η μεσόφιλη λειτουργία προτιμάται έναντι της θερμόφιλης.

2)pH και αλκαλικότητα: Στις περισσότερες των περιπτώσεων η αναερόβια βιολογική οξείδωση επιτυγχάνεται με ικανοποιητική απόδοση κοντά σε ουδέτερο pH. Συγκεκριμένα, τα οξεογόνα και οξικογόνα βακτήρια της διεργασίας αναπτύσσονται ικανοποιητικά και σε χαμηλές τιμές pH, με βέλτιστο εύρος 5-6. Αντίθετα το μεθανογενή βακτήρια αναπτύσσονται στο βέλτιστο εύρος 6.7-7.4. Γενικά, σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα το pH απαιτείται να βρίσκεται μεταξύ των τιμών 6-8, διαφορετικά τα οξεογόνα-οξικογόνα βακτήρια αναπτύσσονται με γρηγορότερους ρυθμούς σε σχέση με τα μεθανογόνα με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των οξέων, την μείωση του pH και την αδυναμία των μεθανογόνων να διαχειριστούν το φορτίο αυτό( Liu and Tay, 2004). Η κατάσταση αυτή αποτρέπει συνήθως με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας όξινων ανθρακικών αλάτων για την διατήρηση της τιμής του pH στα επιθυμητά αυτά όρια. Συνεπώς, η αλκαλικότητα και το pH συνδέονται άμεσα και αποτελούν βασικές παραμέτρους για την εξασφάλιση της σταθερότητας σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα. Έτσι, η αλκαλικότητα εκφράζει τη ρυθμιστική ικανότητα στις μεταβολές του pH και

παράγεται στα απόβλητα κυρίως μέσω του ιοντισμού ανθρακικών και αμμωνιακών αλάτων που είτε προϋπάρχουν λόγω σύστασης στα υγρά απόβλητα είτε προστίθενται σκοπίμως.(Tabatabaei et al,2011)

3)Χημική σύσταση της τροφοδοσίας: Τα βακτήρια προκειμένου να ικανοποιήσουν τις βιοσυνθετικές τους ανάγκες και να αποδομήσουν τις σύνθετες οργανικές ενώσεις χρειάζονται και άλλα στοιχεία πέρα από άνθρακα. Συγκεκριμένα, ο λόγος C:N πρέπει να είναι 15- 25:1 (Dobre et al,2014) , αν και έχουν προταθεί διαφοροποιήσεις των τιμών του λόγου αυτού. Δεδομένου ότι το άζωτο αποτελεί κύριο στοιχείο των πρωτεϊνών και των νουκλεϊκών οξέων, είναι φανερός ο καθοριστικός ρόλος της σύστασης της τροφοδοσίας για την ανάπτυξη των βακτηρίων. Πέρα από τα παραπάνω, υπάρχουν και στοιχεία που ενώ απαιτούνται σε πολύ μικρές ποσότητες η παρουσία τους είναι υποβοηθητική είτε για την αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης των βακτηρίων είτε για την σταθερότητα της διεργασίας(Gomez,2011). Τέτοια ιχνοστοιχεία είναι ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το μαγνήσιο, το μολυβδαίνιο, το ασβέστιο, το νάτριο, το βάριο, το σελήνιο, το βολφράμιο και το νικέλιο.

4)Η παρουσία και η συγκέντρωση τοξικών ενώσεων: Τα μεθανογόνα βακτήρια είναι τα πιο ευαίσθητα βακτήρια της διεργασίας. Έχει βρεθεί ότι η ύπαρξη ορισμένων ενώσεων μειώνουν τον ρυθμό μεθανογένεσης και συνεπώς οδηγεί στην συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων και την μείωση του pH . Έτσι, η ύπαρξη ενώσεων οι οποίες καταστέλλουν την δράση κυρίως των ευαίσθητων μεθανογόνων μικροοργανισμών οδηγεί στην μείωση της αποδοτικότητας του συστήματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις πραγματοποιείται και πλήρης αστοχία του συστήματος, λόγω της αδρανοποίησης ενζύμων και βακτηρίων . Μερικές τέτοιες ενώσεις που λειτουργούν ως παρεμποδιστές της διεργασίας είναι (YeChen, et.al,2008):

(i) Το οξυγόνο: Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι αυστηρά αναερόβιοι συνεπώς η ύπαρξη οξυγόνου ακόμα και σε ίχνη μπορεί να καταστείλει την παραγωγή του βιοαερίου.

(ii) Η αμμωνία: Παρόλο που η αμμωνία και το αμμώνιο αποτελούν πηγές θρεπτικών συστατικών για τα βακτήρια , η παρουσία τους σε υψηλές συγκεντρώσεις (>4000mg/L NH<sub>3</sub> -N) μπορούν να παρεμποδίσουν τη λειτουργία των μεθανογόνων βακτηρίων.

(iii) Μακριάς αλυσίδας λιπαρά οξέα: Σε υψηλές συγκεντρώσεις τα μακριάς αλυσίδας λιπαρά οξέα που μπορούν να παραχθούν κατά το στάδιο της υδρόλυσης είναι δυνατό να προσκολληθούν πάνω στους μικροοργανισμούς και να μειώσουν την επιφάνεια επαφής μεταξύ βακτηρίου και αποβλήτου, επηρεάζοντας έτσι το ρυθμό αποδόμησης του οργανικού φορτίου. Παράλληλα, μεταβάλλουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες με τις οποίες λειτουργούν οι μικροοργανισμοί. Τα ανώτερα όρια συγκεντρώσεων εξαρτώνται από το είδος του μορίου και το μήκος της αλυσίδας.

Άλλες τοξικές ενώσεις θεωρούνται διάφορα οργανικά οξέα (π.χ. χλωροφαινόλες), τα σουλφίδια, διάφορα ιόντα μετάλλων (Na, K, Mg, Ca, και Al) σε υψηλές συγκεντρώσεις και τα βαρέα μέταλλα.

5) Υδραυλικός χρόνος παραμονής(HRT): Ως υδραυλικός χρόνος παραμονής ορίζεται το χρονικό διάστημα, κατά το οποίο το διαθέσιμο προς χώνευση υλικό παραμένει στον αντιδραστήρα και δίνεται από τη σχέση:  $HRT = VR/Q$

όπου VR είναι ο όγκος του χωνευτήρα και Q η ημερήσια ογκομετρική παροχή απόβλητου.

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ενός χωνευτήρα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος ώστε να επιτρέπει στους αναερόβιους μικροοργανισμούς να ολοκληρώσουν το κυτταρικό τους κύκλο (τουλάχιστον 2h). Ο βέλτιστος χρόνος εξαρτάται κυρίως από το είδος της ουσίας που θα αποικοδομηθεί και τη θερμοκρασία λειτουργίας. Όσο μικρότερος είναι ο ρυθμός αποικοδόμησης, τόσο μεγαλύτερο είναι το HRT.

6) Ρυθμός οργανικής φόρτισης(OLR): Ο ρυθμός με τον οποίο το οργανικό υλικό παρέχεται σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης, είναι καθοριστικής σημασίας για τη σταθερότητα της διεργασίας. Υψηλός ρυθμός οργανικής φόρτισης μπορεί να επιφέρει προβλήματα όπως τη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων και άλλων παρεμποδιστών με αποτέλεσμα την εκτροπή της διεργασίας, ενώ υπερβολικά χαμηλός ρυθμός οργανικής φόρτισης θα μειώσει το ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών με αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης του συστήματος. (Liu and Tay 2004).Όσον αφορά την συγκέντρωση COD, αυτή πρέπει να είναι πάνω από περίπου 400mg/L.

Με βάση τα παραπάνω, διαφαίνεται πόσο ευαίσθητο είναι ένα σύστημα αναερόβιας επεξεργασίας. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (ΠΛΟ) καθορίζει ως ένα βαθμό την ευστάθεια του συστήματος. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης και η όξινη ανθρακική αλκαλικότητα (ΑΛΚ) καθώς μέσω αυτής ρυθμίζονται οι μεταβολές του pH στο αναερόβιο σύστημα, οι υψηλές διακυμάνσεις του οποίου μπορεί να προκαλέσουν ακόμα και εκτροπή της διεργασίας. Συμπερασματικά, η τιμή του λόγου ΠΛΟ/ΑΛΚ παίζει σπουδαίο ρόλο στην κατανόηση της κατάστασης λειτουργίας στην οποία βρίσκεται ο αναερόβιος χωνευτήρας.

### **2.2.5 Συστήματα αναερόβιας χώνευσης**

Πέρα από τις λειτουργικές συνθήκες, σημαντική παράμετρος για την βελτίωση της αποδοτικότητας της αναερόβιας χώνευσης αποτελεί η κατάλληλη επιλογή του είδους του αντιδραστήρα που θα χρησιμοποιηθεί. Υπάρχουν διάφορα είδη χωνευτήρων και η επιλογή του κατάλληλου τύπου αντιδραστήρα εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του αποβλήτου καθώς και από το τεχνικοοικονομικό κόστος (Bitton, 2005).

1) Συμβατικός αναερόβιος αντιδραστήρας: Αποτελεί τον πιο απλό σχεδιασμό αναερόβιου χωνευτήρα και αποτελείται συνήθως από μια κυλινδρική δεξαμενή. Σε αυτούς τους χωνευτήρες δεν πραγματοποιείται θέρμανση ή ανάδευση με αποτέλεσμα η βιομάζα να συγκεντρώνεται στον πυθμένα και το υπερκείμενο υγρό να συλλέγεται στο πάνω τμήμα του αντιδραστήρα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο ενεργός όγκος του



αντιδραστήρα να είναι σχετικά μικρός σε σχέση με το μέγεθός του , γι αυτό και ο αντιδραστήρας αυτός χρησιμοποιείται στην περίπτωση διαχείρισης μικρών ποσοτήτων αποβλήτων.

2)Μέθοδος επαφής στον αναερόβιο χωνευτήρα: Εναλλακτικά, όταν στον αναερόβιο αντιδραστήρα υπάρχει μερική ανακυκλοφορία της λάσπης μέσω της προσθήκης δεξαμενής καθίζησης μετά τον αναερόβιο επικρατούν καλύτερες συνθήκες κατακράτησης της βιομάζας και άρα αυξημένη απόδοση του αντιδραστήρα. Στα συστήματα αυτά πραγματοποιείται ανάδευση της τροφοδοσίας για ομογενοποίηση.

3)Ταχύρρυθμοι αναερόβιοι χωνευτήρες: Στους αντιδραστήρες αυτούς επικρατεί θέρμανση και ανάδευση με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής και να αυξάνεται η απόδοση του συστήματος. Ως αποτέλεσμα, οι χωνευτήρες αυτοί μπορούν να διαχειριστούν ικανοποιητικά τα ισχυρά βιομηχανικά απόβλητα. Ανάλογα με το είδος του αποβλήτου που τροφοδοτείται καθώς και την αποδοτικότητα που επιζητείται υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες που αξιοποιούνται με την χρήση ενός ή και δύο αντιδραστήρων σε σειρά. Τέτοιοι αντιδραστήρες είναι(Σταματελάτου,1999):

i) Αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής μέσω στρώματος ιλύος (UASB)

Ο αντιδραστήρας αυτός βασίζεται στην τεχνική της κοκκοποίησης της βιολογικής λάσπης. Πρόκειται για ένα κυλινδρικό δοχείο στο οποίο η παροχή του αποβλήτου πραγματοποιείται από τον πυθμένα και διέρχεται μέσω του στρώματος της λάσπης που έχει δημιουργηθεί.

ii) Αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (ABR)

Στον αντιδραστήρα αυτό το απόβλητο εξαναγκάζεται να κινείται μέσω διαδοχικών διαμερισμάτων ανοδικής και καθοδικής ροής. Κατά την ανοδική ροή πραγματοποιείται η επαφή αποβλήτου και λάσπης ενώ η καθοδική ροή εξυπηρετεί την μεταφορά στο επόμενο ανοδικής ροής διαμέρισμα. Παραλλαγή αυτού του αντιδραστήρα αποτελεί ο αναερόβιος αντιδραστήρας με περιοδικούς ανακλαστήρες στον οποίο είναι δυνατή η ρύθμιση της εναλλαγής του ρόλου των τεσσάρων διαμερισμάτων με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να εξυπηρετεί διαφόρων ειδών οργανικές φορτίσεις.

iii) Αναερόβια φίλτρα

Σε αυτό το είδος των αντιδραστήρων το προς επεξεργασία απόβλητο εισέρχεται κατακόρυφα με ανοδική ή καθοδική πορεία σε μία στήλη που περιέχει κάποιο αδρανές υλικό συνήθως χαλίκι. Βασική κατασκευαστική παράμετρος είναι το μέγεθος των κόκκων του πληρωτικού υλικού καθώς και ο χώρος μεταξύ των σωματιδίων του υλικού , σημεία στα οποία συγκρατείται η βιομάζα.

iv) Διασταλλόμενες και ρευστοποιημένες κλίνες

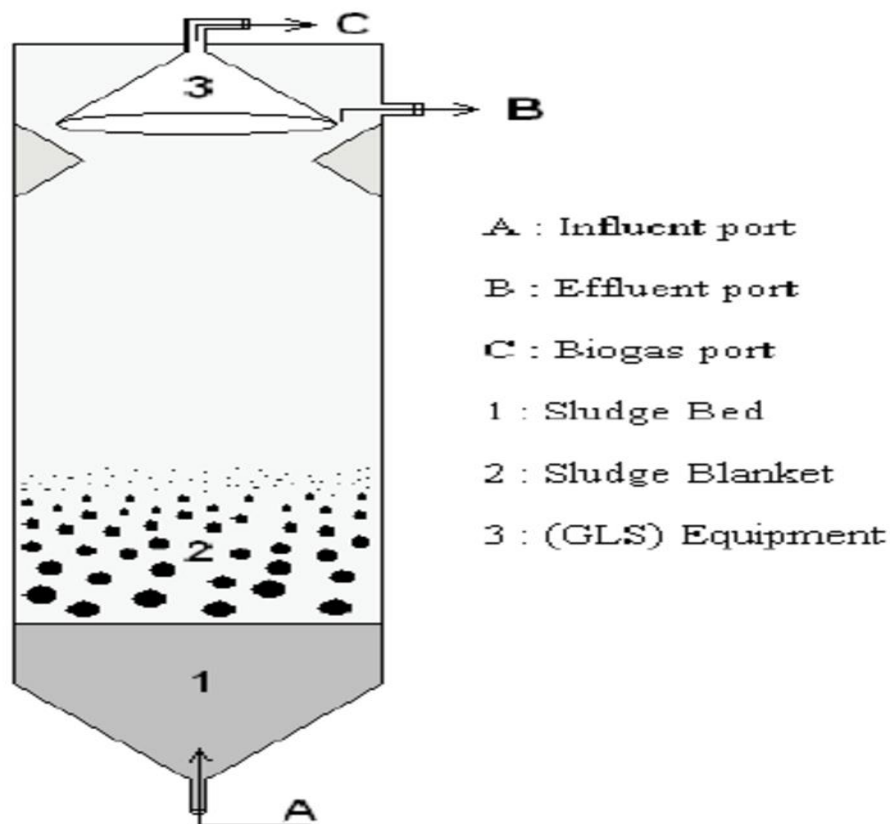
Πρόκειται για στήλες με προκαθορισμένη ταχύτητα ανόδου του αποβλήτου, το οποίο έρχεται σε επαφή με πληρωτικό υλικό που υπάρχει στον αντιδραστήρα. Το πληρωτικό υλικό εξυπηρετεί το σκοπό της κατακράτησης της βιομάζας και πρέπει να είναι αδρανές. Και σε αυτή την περίπτωση το μέγεθος των κόκκων του πληρωτικού υλικού παίζει καθοριστικό πόλο για την διεργασία. Μεγάλη κοκκοποίηση δημιουργεί μεγάλη επιφάνεια επαφής βιομάζας και αποβλήτου, συνεπώς και υψηλές αποδόσεις του αντιδραστήρα. Επομένως, απαιτείται υψηλή τεχνογνωσία και κόστος κατασκευής για ένα τέτοιο αντιδραστήρα.

### 2.2.7 Ο αντιδραστήρας UASB

Ο αντιδραστήρας αυτός είναι ένα ταχύρυθμο σύστημα επεξεργασίας αποβλήτων. Βασίζεται στην τεχνική της κοκκοποίησης της βιολογικής λάσπης. Κάθε κόκκος αποτελεί ένα πλήρες αναερόβιο οικοσύστημα με τα ευαίσθητα μεθανογενή βακτήρια να βρίσκονται στο κέντρο και περιφερειακά σε ιεραρχική σειρά όλες οι υπόλοιπες κατηγορίες μικροοργανισμών (Βλυσίδης et al,2005) Όπως δηλώνει και η ονομασία του, το απόβλητο διέρχεται ανοδικά μέσα από το στρώμα κοκκώδους βιολογικής λάσπης, η οποία καθιζάνει στον πυθμένα του αντιδραστήρα λόγω βαρύτητας. Με τον τρόπο αυτό οι μικροοργανισμοί που περιέχει η βιομάζα αποικοδομούν το οργανικό φορτίο του αποβλήτου, το οποίο εξέρχεται από μια έξοδο στο άνω τμήμα του αντιδραστήρα. Το σύστημα μπορεί να περιλαμβάνει ανακυκλοφορία του αποβλήτου έτσι ώστε η ταχύτητα ανόδου του υγρού εντός του αντιδραστήρα να κυμαίνεται περίπου στο εύρος 0.1-1.4 m/h. Με την ταχύτητα αυτή η κοκκώδης λάσπη βρίσκεται σε ικανοποιητική αιώρηση ώστε να επιτρέπει στο απόβλητο να διέρχεται από την μάζα της, ενώ ταυτόχρονα να μην παρασέρνονται οι κόκκοι.(Gomez,2011)

Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα (Habeeb et al,2011) ο αντιδραστήρας χωρίζεται σε δύο κύριες ζώνες: στην ζώνη της καθίζησης (πάνω τμήμα) και στη ζώνη της χώνευσης (κάτω τμήμα). Το κάτω τμήμα του αντιδραστήρα περιλαμβάνει την στρωματοποιημένη ιλύ στον πυθμένα και πάνω από αυτή μια περιοχή όπου οι κόκκοι βρίσκονται σε μικρότερα συσσωματώματα Σε αυτή την περιοχή πραγματοποιείται η αποδόμηση του αποβλήτου από τα βακτήρια. Στον πάνω τμήμα του αντιδραστήρα υπάρχει διαχωριστήρας φάσεων. Πρόκειται για έναν ανεστραμμένο κώνο, ο ρόλος του οποίου είναι να ξεχωρίζει τις τρεις φάσεις (στερεά βιομάζα –υγρό απόβλητο-βιοαέριο) που συνυπάρχουν στον αντιδραστήρα. Αναλυτικότερα, η ύπαρξη του διαχωριστήρα δίνει τον απαιτούμενο χρόνο στα μικρά στερεά σωματίδια βιομάζας να μπορέσουν να συσσωματωθούν με μεγαλύτερα ώστε να μην διαταραχθεί η ζώνη καθίζησης και να μην συμπαρασυρθούν με το παραχθέν βιοαέριο διαμέσου του κώνου έξω από τον αντιδραστήρα.(Λουπασάκη,2014).Όσον αφορά τις σχεδιαστικές παραμέτρους, για αποτελεσματική απόδοση του αντιδραστήρα η ζώνη χώνευσης καταλαμβάνει το 30-60% του συνολικού όγκου, εκ του οποίου ποσοστού το 20-30% αφορά την στρωματοποιημένη ιλύ, ενώ ο

διαχωριστήρας φάσεων αποτελεί το 15-30% του όγκου του αντιδραστήρα.(iwapublishing.com)



**Εικόνα 2. 6** Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα UASB

Με την παραπάνω τεχνική επιτυγχάνεται πολύ καλή κατακράτηση της βιομάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Έτσι, το σύστημα αυτό περιλαμβάνει όλα τα πλεονεκτήματα της αναερόβιας επεξεργασίας ενώ επιτυγχάνει υψηλές αποδόσεις (μέχρι και  $15\text{kg COD/m}^3/\text{d}$ ) σε μικρούς σχετικά υδραυλικούς χρόνους παραμονής ( $2.5\text{-}8\text{d}$ ) (Βλυσίδης, 2017). Αξίζει να σημειωθεί, βέβαια, ότι και σε αυτή την περίπτωση λόγω του χαμηλού ρυθμού παραγωγής βιομάζας κατά την αναερόβια χώνευση, ο χρόνος εκκίνησης της διεργασίας είναι μεγάλος (Gerardi, 2003). Η εξ αρχής προσθήκη κοκκοποιημένης λάσπης, η οποία περιέχει τους αναερόβιους μικροοργανισμούς που απαιτούνται, μειώνει αισθητά το χρόνο αυτό. Ένα πρόβλημα που παρατηρείται στην περίπτωση του αντιδραστήρα αυτού είναι η απαίτηση το απόβλητο να είναι απαλλαγμένο από αιωρούμενα στερεά τα οποία θα παρεμπόδιζαν την διεργασία και θα μειώναν την απόδοση του αντιδραστήρα (Βλυσίδης, 2017). Το χαμηλό συγκριτικά λειτουργικό και κατασκευαστικό κόστος του συστήματος αυτού σε σχέση με άλλα ταχύρρυθμα συστήματα αντισταθμίζει κατά πολύ το κόστος για την προκατεργασία που απαιτείται στο απόβλητο. Ένα άλλο συγκριτικό πλεονέκτημα που μπορεί να αναφερθεί είναι η ταχεία και συνεχώς εξελισσόμενη τεχνογνωσία σχετικά με αυτό τον αντιδραστήρα, γεγονός που αφενός δείχνει την απήχηση του σε παγκόσμια κλίμακα και αφετέρου αμβλύνει συνεχώς τις όποιες αδυναμίες του.

### 2.2.8 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του UASB

Εκτός από τις παραμέτρους που επηρεάζουν όλα τα αναερόβια βιολογικά συστήματα, η απόδοση σε έναν αντιδραστήρα UASB επηρεάζεται και από τους ακόλουθους παράγοντες:

1) Ο χρόνος παραμονής της βιομάζας στον αντιδραστήρα: Η βιομάζα που παράγεται καθιζάνει λόγω βαρύτητας στον πυθμένα του αντιδραστήρα και συνεπώς, αφενός μεν μειώνει τον χώρο ο οποίος είναι διαθέσιμος για την αποδόμηση του οργανικού φορτίου και αφετέρου ελαττώνει ως ένα βαθμό την ταχύτητα ανόδου του υγρού επηρεάζοντας έτσι την αιώρηση των κόκκων. Μια συχνότητα αδειασμάτων μικρού μέρους της λάσπης κάθε 1-4 μήνες προτείνεται ως μια καλή τακτική για διατήρηση υψηλής απόδοσης του αντιδραστήρα (Barros et al, 2015). Από την άλλη, μικρότερη συχνότητα αδειασμάτων ( $SRT < 10d$  για μεσόφιλες συνθήκες) οδηγεί επίσης σε μειωμένη απόδοση, καθώς υπάρχει ο κίνδυνος το μικροβιακό φορτίο να μειωθεί υπερβολικά. (Λυμπεράτος & Βαγενάς, 2012).

2) Η ύπαρξη συστήματος ανακυκλοφορίας και ανάδευσης: Η ύπαρξη συστήματος ανακυκλοφορίας της λάσπης βελτιώνει την απόδοση του αντιδραστήρα καθώς με αυτόν τον τρόπο η νέα τροφοδοσία αναμειγνύεται με αυτήν που έχει ήδη εν μέρει αποικοδομηθεί. Έτσι, βελτιώνονται οι συνθήκες ανάμιξης, μπορεί να αυξηθεί ως ένα βαθμό ο ρυθμός οργανικής φόρτισης χωρίς τον κίνδυνο υπερφόρτωσης του συστήματος, βελτιώνεται η ρυθμιστική ικανότητα εντός του αντιδραστήρα χωρίς την προσθήκη χημικών και επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση COD και παραγωγή βιοαερίου, λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης της ενεργούς βιομάζας. Επιπλέον, η ύπαρξη συστήματος ανάδευσης εντός του αντιδραστήρα βελτιώνει ακόμα περισσότερο την απόδοσή του καθώς ενισχύει την διατήρηση ικανοποιητικής αιώρησης των κόκκων, καθαρίζει το παραχθέν βιοαέριο από τυχόν υπολείμματα χωνευμένης ιλύος και βοηθάει στην ομογενοποίηση θερμοκρασίας και συγκέντρωσης εντός του συστήματος (Tabatabaei et al, 2011)

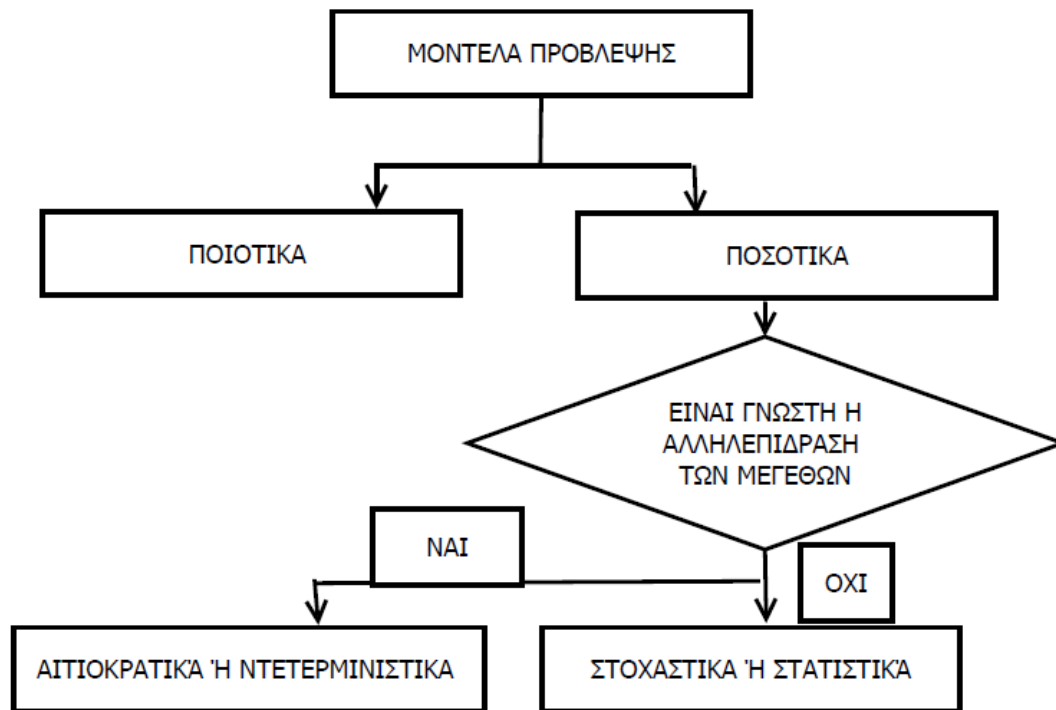
3) Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και η ταχύτητα ανόδου: Υψηλός χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα UASB σχετίζεται με μικρή τιμή της ταχύτητας ανόδου, γεγονός που βοηθά την ανάπτυξη των ήδη υφιστάμενων βακτηρίων και αποτρέπει τον σχηματισμό νέων κόκκων λάσπης. Αντίθετα, μικρός υδραυλικός χρόνος σημαίνει μεγάλη ταχύτητα ανόδου και ως ένα όριο υποβοηθά την κοκκοποίηση της λάσπης. (Gomez, 2011)

### 2.3 ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ UASB

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι η αναερόβια χώνευση σε αντιδραστήρα UASB είναι μια ευαίσθητη και πολύπλοκη διεργασία που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Ο έλεγχος του συστήματος UASB μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσα από την αξιοποίηση στοχαστικών μοντέλων πρόβλεψης.

### 2.3.1 Μοντέλα πρόβλεψης

Οι μέθοδοι πρόβλεψης χωρίζονται στις ποιοτικές και τις ποσοτικές. Ενώ οι ποιοτικές μέθοδοι στηρίζονται σε αυθαίρετες υποκειμενικές προβλέψεις, οι ποσοτικές βασίζονται σε μαθηματικά και στατιστικά μοντέλα. Με τον τρόπο αυτό οι ποσοτικές μέθοδοι πλεονεκτούν έναντι των ποιοτικών, καθώς έχουν καθολική ισχύ για το συγκεκριμένο πάντα πρόβλημα. Οι ποσοτικές μέθοδοι στην συνέχεια χωρίζονται στις αιτιοκρατικές ή ντετερμινιστικές και τις στοχαστικές ή στατιστικές μεθόδους. Στις αιτιοκρατικές μεθόδους, η σχέση που διέπει το φαινόμενο είναι πλήρως γνωστή (Abraham & Ledolter, 2008). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα διάφορα μοντέλα, των οποίων η εύρεση βασίζεται σε ισοζύγια μάζας (Lauwers et al, 2013) Αντίθετα στα στατιστικά μοντέλα υπεισέρχεται πάντα ο όρος του σφάλματος, λόγω της παρουσίας μεταβλητών που δεν μπορούν να ελεγχθούν. Για παράδειγμα στα πειράματα υπεισέρχεται το σφάλμα του πειραματιστή, το οποίο ως μεταβλητή δεν είναι ελέγξιμη. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται συνοπτικά η κατηγοριοποίηση των μοντέλων πρόβλεψης.



**Εικόνα 2. 7** Τυπική κατηγοριοποίηση των μοντέλων πρόβλεψης

Όσον αφορά τις βιολογικές διεργασίες, τα ντετερμινιστικά μοντέλα παρέχουν και ερμηνεύουν πληροφορίες σχετικά με τον μηχανισμό με τον οποίο πραγματοποιείται μια βιολογική δράση. Το μειονέκτημα τους είναι ότι είναι πολύπλοκα και απαιτούν υψηλή θεωρητική γνώση του φαινομένου που εξετάζεται όσο και μαθηματική και υπολογιστική εμβάθυνση. Αντίθετα τα στοχαστικά μοντέλα, και ειδικότερα αυτά που βασίζονται σε ανάλυση παλινδρόμησης παρουσιάζουν το πλεονεκτήματα της απόκτησης αποτελεσμάτων με εύκολο και γρήγορο τρόπο.

### 2.3.2 Ανάλυση χρονοσειρών

Μια συνήθης τακτική για την εύρεση του κατάλληλου στοχαστικού μοντέλου είναι η αξιοποίηση των ιστορικών δεδομένων, των παρελθοντικών δηλαδή τιμών του μεγέθους που εξετάζεται. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται η ανάλυση των χρονοσειρών. Η ανάλυση χρονοσειρών στηρίζεται στην κατανόηση και την ερμηνεία του τρόπου μεταβολής μιας μεταβλητής στο χρόνο, έτσι ώστε να είναι δυνατή η πρόβλεψη των μελλοντικών τιμών της. Αυστηρότερα, ως χρονοσειρά ορίζεται η αλληλουχία ποσοτικών παρατηρήσεων μιας μεταβλητής, οι οποίες λαμβάνονται σε ίσα χρονικά διαστήματα. (Box et al,2005). Αν θεωρήσουμε ως  $x_n$  την τελευταία τιμή της μεταβλητής που λαμβάνουμε σε  $n$  χρόνο, τότε η χρονοσειρά απεικονίζεται μαθηματικά ως:

$$\{x_t\}_{t=1}^n = \{x_1, \dots, \dots, \dots, x_n\} \quad (1)$$

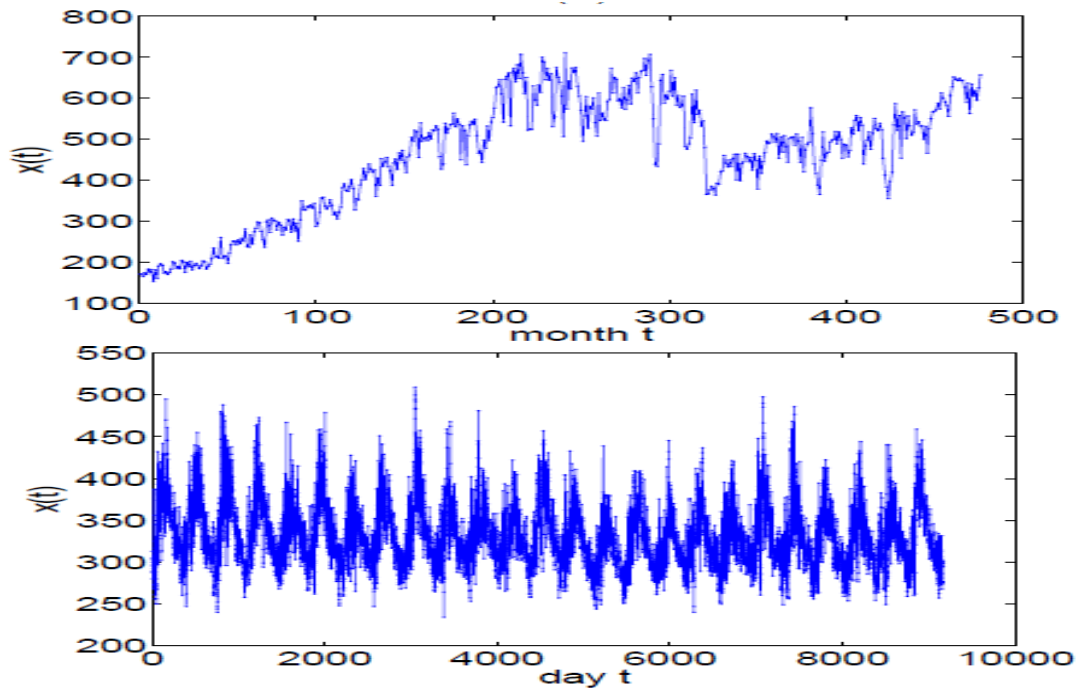
Με τον τρόπο αυτό είναι σαφές ότι το σύστημα ή η διεργασία που εξετάζεται μελετάται δυναμικά, καθώς παρατηρείται πως εξελίσσεται με το χρόνο. Στα τεχνικά προβλήματα ο χρόνος αυτός στον οποίο λαμβάνεται η τιμή της μεταβλητής αποτελεί τον χρόνο δειγματοληψίας. Βέβαια, στις περισσότερες των περιπτώσεων δεν αρκεί η πληροφορία μιας και μόνο χρονοσειράς, καθώς σημασία δεν έχει μόνο πως το μέγεθος που εξετάζεται (εξαρτημένη μεταβλητή) επηρεάζεται από προηγούμενες τιμές της ίδιας μεταβλητής (ανεξάρτητη μεταβλητή) σε συγκεκριμένους χρόνους, οι οποίοι καλούνται υστερήσεις (time lags). Η παραπάνω διαδικασία καλείται αυτοσυσχέτιση (autocorrelation). Πρακτικά παρουσιάζει ενδιαφέρον πως η εξαρτημένη μεταβλητή επηρεάζεται από μία ή περισσότερες άλλες ανεξάρτητες μεταβλητές για διάφορες υστερήσεις και η διαδικασία τότε αναφέρεται ως ετεροσυσχέτιση (cross-correlation). Στην πράξη οι δύο διαδικασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά για την εύρεση ενός μοντέλου.

### 2.3.3 Βασικά χαρακτηριστικά χρονοσειράς

Βασικά χαρακτηριστικά που εξετάζονται σε μια χρονοσειρά είναι τα εξής. (Cryer and Chan,2008):

#### 1) Στασιμότητα (stationarity)

Ο όρος αυτός, όπως υποδηλώνει και η ονομασία του, χρησιμοποιείται όταν οι τιμές της χρονοσειράς δεν μεταβάλλονται με τον χρόνο. Στην πραγματικότητα στάσιμη χρονοσειρά θεωρείται η χρονοσειρά της οποίας ο μέσος και η διασπορά θεωρούνται σταθερές, ενώ υπάρχει διακύμανση των τιμών. Μια μη στάσιμη συμπεριφορά περιλαμβάνει μεγάλες διακυμάνσεις στο χρόνο και σε αυτή την κατηγορία περιέχονται διάφοροι σχηματισμοί. Μερικοί εξ αυτών είναι οι τάσεις (trends), η περιοδικότητα ή εποχικότητα κ.α (Montgomery et. al,2008).



**Εικόνα 2. 8** Σχηματισμοί που προκύπτουν από την ύπαρξη μη στασιμότητας σε μια χρονοσειρά

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.8 η τάση (πάνω) παρατηρείται όταν υπάρχει αργή μετακίνηση του μέσου με το χρόνο ενώ στην περιοδικότητα υπάρχει ένα μοτίβο το οποίο επαναλαμβάνεται περιοδικά. Όταν η επανάληψη αυτή συνδέεται με συγκεκριμένες εποχές του χρόνου η περιοδικότητα καλείται εποχικότητα. Τέτοια διάγραμμα χρονοσειρών είναι πολύ χρήσιμα καθώς μπορούν να αποδώσουν τις ιδιαιτερότητες ενός συστήματος ή μιας διεργασίας. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι και σε αυτήν την περίπτωση η ύπαρξη μη στασιμότητας σε ένα σύστημα για μεγάλες χρονικές περιόδους δυσχεραίνει την διαδικασία της πρόβλεψης, καθώς ο μέσος δεν διατηρείται σταθερός και για αυτό το λόγο πολλές φορές απαιτείται πρώτα η απαλοιφή τέτοιων σχημάτων πριν την ανάλυση της χρονοσειράς. Για το σκοπό αυτό αναφέρονται διάφορες τεχνικές στην βιβλιογραφία. Σε κάθε περίπτωση η απαλοιφή τέτοιων σχηματισμών πραγματοποιείται εφόσον δεν αφορούν την δυναμική του συστήματος που εξετάζεται.

## 2) Αιτιοκρατία (determinism) και στοχαστικότητα (stochasticity)

Με βάση την κατάταξη που αφορά τα μοντέλα, η ίδια λογική ακολουθείται και για τις χρονοσειρές. Σε κάθε φυσικό πρόβλημα ενυπάρχουν πάντα διακυμάνσεις που οφείλονται στην τυχαιότητα, συνεπώς μπορεί να θεωρηθεί με την γενικότερη έννοια του όρου ότι όλες οι χρονοσειρές είναι στοχαστικές. Η μεγαλύτερη πρόκληση στην ανάλυση πραγματικών χρονοσειρών είναι ο εντοπισμός του αιτιοκρατικού μέρους του συστήματος που παράγει η χρονοσειρά. Όταν αυτό δεν έχει σημαντική συνεισφορά και ο θόρυβος είναι αυτός που καθορίζει την εξέλιξη του συστήματος, ακολουθείται η στατιστική περιγραφή του συστήματος, όπου οι μετρήσεις αντιμετωπίζονται πια ως ανεξάρτητες. Σε αντίθετη περίπτωση, οπότε και το σύστημα είναι κυρίως

αιτιοκρατικό με κάποιες στοχαστικές διαταραχές πολύ μικρής συνεισφοράς, οι προσεγγίσεις που ακολουθούνται αφορούν τα αιτιοκρατικά δυναμικά συστήματα και τότε είναι δυνατή η πρόβλεψη του συστήματος με μεγάλη ακρίβεια. Σε κάθε περίπτωση βέβαια, απαιτείται προσεκτικός χειρισμός για την ερμηνεία ενός συστήματος ως στοχαστικό ή αιτιοκρατικό, καθώς ακολουθούν διαφορετικές προσεγγίσεις και μεθόδους επεξεργασίας.

### 3) Γραμμικότητα (linearity) και μη-γραμμικότητα (nonlinearity)

Στα γραμμικά συστήματα οι μεταβλητές του συστήματος αλληλεπιδρούν γραμμικά. Όταν οι τιμές της χρονοσειράς μπορούν να γραφτούν ως γραμμικός συνδυασμός των προηγούμενων παρατηρήσεων, το σύστημα είναι γραμμικό, ενώ όταν κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει το σύστημα είναι μη γραμμικό. Συνήθως τα μη γραμμικά συστήματα παρέχουν μεγαλύτερη ακρίβεια, καθώς μπορεί να συνυπολογιστεί η συνδυασμένη επίδραση των προηγούμενων παρατηρήσεων.

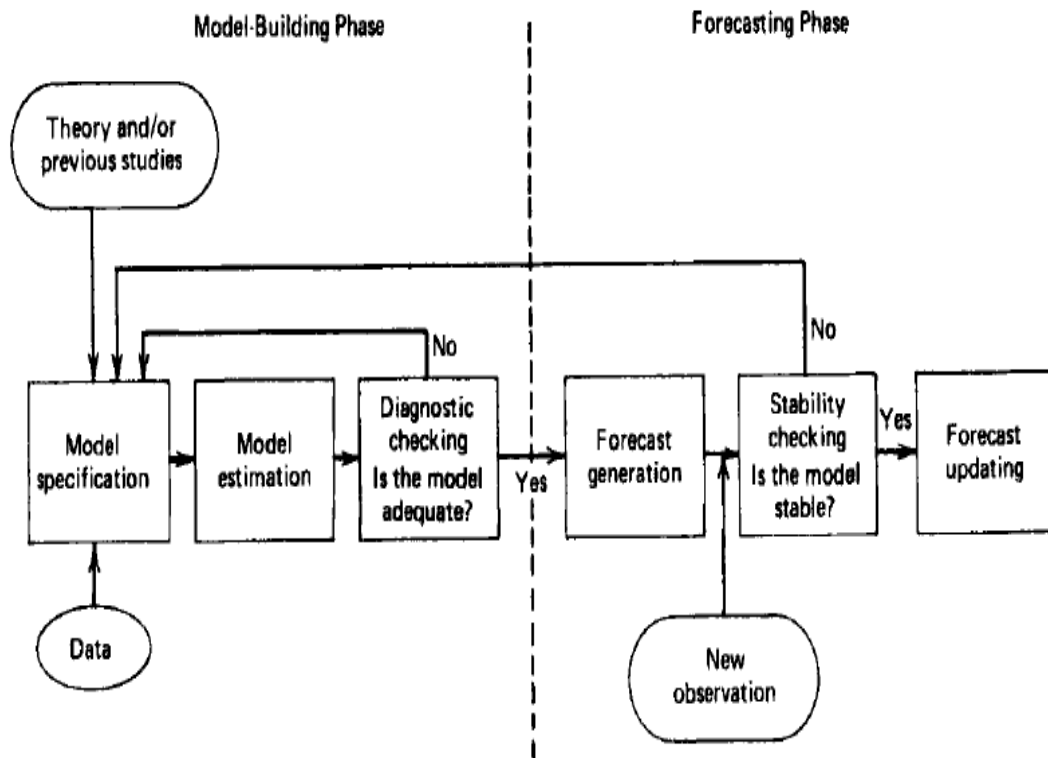
Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα στοχαστικά και τα αιτιοκρατικά συστήματα μπορεί να είναι γραμμικά ή μη γραμμικά. Στην πράξη βέβαια, τα αιτιοκρατικά συστήματα δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως γραμμικά, καθώς έχουν απλές λύσεις, ενώ τα στοχαστικά μοντέλα είναι δύσκολο να εξετασθούν ως μη γραμμικά, καθώς ο θόρυβος δεν επιτρέπει τον εντοπισμό πολύπλοκων σχέσεων και απαιτείται να έχει ορισθεί εξαρχής μια συγκεκριμένη μη γραμμική μορφή που θέλουμε να ερευνήσουμε.

#### 2.3.4 Τα στάδια εύρεσης του μοντέλου

Προκειμένου να βρεθεί το κατάλληλο μοντέλο πρόβλεψης, η διαδικασία που ακολουθείται αποτελείται από δύο στάδια, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα ((Abraham and Ledolter, 2008)). Στο πρώτο στάδιο, το στάδιο στησίματος του μοντέλου ή αλλιώς μοντελοποίηση, αξιοποιούνται ιστορικά δεδομένα για τον εντοπισμό ενός μοντέλου, καθώς και θεωρητικές γνώσεις που μπορούν να καθοδηγήσουν τον ερευνητή σε ορισμένες συσχετίσεις. Η ανάλυση και η εκτίμηση του μοντέλου γίνεται με διάφορες μεθόδους, μια εκ των οποίων είναι και η ανάλυση παλινδρόμησης. Ο έλεγχος του μοντέλου γίνεται σε αυτή την περίπτωση με την τιμή του τετραγώνου του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2$ ). Εάν αυτός δεν είναι υψηλός (ικανοποιητικές τιμές του  $R^2$  στην βιβλιογραφία αναφέρουν >90%) το μοντέλο δεν έχει επάρκεια και η παραπάνω διαδικασία πρέπει να επαναληφθεί. Βέβαια αξίζει να αναφερθεί ότι η τιμή αυτή δεν είναι απόλυτη καθώς κάθε σύστημα παρουσιάζει ιδιαιτερότητες και πρέπει να συνυπολογιστούν διάφορα κριτήρια για την αποδοχή ή απόρριψη ενός μοντέλου. Στην συνέχεια, ακολουθεί το στάδιο της πρόβλεψης, όπου γίνεται περαιτέρω αξιολόγηση του μοντέλου, μέσω της σύγκρισης νέων πραγματικών δεδομένων και αυτών που υπολογίζονται από το μοντέλο. Η διαδικασία αυτή πρακτικά δεν γίνεται μόνο εδώ αλλά και κατά το στάδιο στησίματος του μοντέλου ώστε ο ερευνητής να έχει καλύτερη εποπτεία για την πρόοδο του. Και σε αυτήν την περίπτωση υπάρχουν διάφορα τεστ που πραγματοποιούν την σύγκριση των δεδομένων, όπως για παράδειγμα στατιστικά εργαλεία που συγκρίνουν τους μέσους ή



τις κατανομές των δειγμάτων, συναρτήσεις που πραγματοποιούν στατιστικούς ελέγχους κλπ. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εξαρτάται από περιορισμούς αυτών, την ακρίβεια που επιζητείται κ.α. Τέλος, αφού εξεταστεί η εγκυρότητα του μοντέλου και θεωρηθεί αποδεκτό, αυτό πρέπει να ελέγχεται και να αναβαθμίζεται αν χρειαστεί, καθώς νέες συνθήκες μπορούν να μεταβάλλουν την υπάρχουσα κατάσταση.



Εικόνα 2. 9 Διάγραμμα ροής της διαδικασίας πρόβλεψης μοντέλου

### 2.3.5 Κριτήρια για την επιλογή του μοντέλου

Πέρα από την αβεβαιότητα που υπάρχει στον μέλλον και η όποια θα μπορούσε να θεωρηθεί ως κίνδυνος για την απόρριψη ενός μοντέλου, πολλές φορές και η ανάλυση των παρατηρήσεων που αναφέρονται στο παρελθόν (ιστορικά δεδομένα) δεν είναι πάντα εύκολη. Σε πολλές περιπτώσεις είναι σχεδόν αδύνατος ο διαχωρισμός των χαρακτηριστικών και των σχέσεων που διέπουν τα δεδομένα από τις τυχαίες διακυμάνσεις της μεταβλητής (οι οποίες αναφέρονται με το γενικό όρο «θόρυβος»). Η μοντελοποίηση του θορύβου μπορεί να οδηγήσει σε εντελώς λανθασμένες προβλέψεις. Έτσι, δικαιολογείται η προτίμηση των ερευνητών στα απλά μοντέλα πρόβλεψης. Εκτός από την βαθμό πολυπλοκότητας, άλλοι λόγοι για την επιλογή της κατάλληλης τεχνικής ενός μοντέλου είναι ο βαθμός ακρίβειας που επιζητείται, το κόστος της μεθόδου για την εύρεσή του, ο βραχυπρόθεσμος ή μακροπρόθεσμος ορίζοντας πρόβλεψης, καθώς και το πλήθος των δεδομένων που παρέχεται (Abraham and Ledolter, 2008).

Συγκεκριμένα, στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιείται το μοντέλο παλινδρόμησης με την μέθοδο των υπολοίπων. Ενώ υπάρχουν και άλλα μοντέλα που χρησιμοποιούνται για ανάλυση χρονοσειρών(Cryer and Chan,2008), η συγκεκριμένη μέθοδος επιλέχθηκε γιατί ικανοποιούσε τα παραπάνω κριτήρια. Συγκεκριμένα:

- 1) Είναι απλή στην κατανόηση και την χρήση της, συνεπώς με βάση όσα ειπώθηκαν παραπάνω, καθιστά την αναβάθμιση του μοντέλου εύκολη διαδικασία.
- 2) Παρέχει ικανοποιητική ακρίβεια, λαμβάνοντας υπόψη όλα τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του συστήματος που εξετάζεται, η οποία κατά τη μοντελοποίηση μπορεί να ελέγχεται συνεχώς μέσω του  $R^2$  (Vlyssides et al,2005)
- 3) Το κόστος αφορά μόνο το λογισμικό που απαιτείται, το οποίο είναι χαμηλό. Η μέθοδος εφαρμόζεται και στο περιβάλλον του excel αλλά για μεγαλύτερη ακρίβεια χρησιμοποιούνται άλλα πακέτα όπως το OriginLab.
- 4) Ο ορίζοντας της πρόβλεψης δεν απαιτείται να είναι μακροπρόθεσμος.
- 5) Η ανάλυση χρειάζεται μικρό σχετικά πλήθος δεδομένων( π.χ. για 3 ανεξάρτητες μεταβλητές απαιτούνται εμπειρικά  $180 \cdot 3 = 540$  μετρήσεις για κάθε μεταβλητή) , τα οποία στηρίζονται σε αναλύσεις ρουτίνας(Vlyssides et al,2005)

# 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

## 3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Οι αναλυτικές μέθοδοι που πραγματοποιήθηκαν αφορούσαν την μέτρηση της οργανικής συγκέντρωσης του αποβλήτου στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα, της παροχής του αποβλήτου στο σύστημα, της παροχής του εξερχόμενου βιοαερίου, του λόγου VFA/ALK και της θερμοκρασίας και του pH στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

### 3.1.1 Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (ΧΑΟ ή COD) είναι η ποσότητα του οξυγόνου η οποία απαιτείται για την ολική χημική οξείδωση των οργανικών συστατικών μιας ουσίας. Με τον τρόπο αυτό εκφράζει έμμεσα την ποσότητα του οργανικού φορτίου που υπάρχει μέσα στο απόβλητο. Συχνά εκφράζεται σε μάζα οξυγόνου που καταναλώνεται σε ορισμένο όγκο διαλύματος, το οποίο σε μονάδες SI είναι χλιοστόγραμμα ανά λίτρο (mg/L).

Ο προσδιορισμός του COD γίνεται με τα αντιδραστήρια Test 0-29 08.14 NANOCOLOR COD 160 Chemical Oxygen Demand, MACHEREY-NAGEL σύμφωνα με τη μέθοδο Photometric Water Analysis NANOCOLOR. Λαμβάνονται με σιφώνι 2 mL από τα δείγματα και προστίθενται στα ειδικά αντιδραστήρια. Τα αντιδραστήρια τοποθετούνται σε ειδικό φούρνο χώνευσης (Heating blocks), NANOCOLOR VARIO 4, ο οποίος είναι ρυθμισμένος στους 148 °C και παραμένουν εκεί για δύο ώρες. Με το πέρας των δύο ωρών τα δείγματα απομακρύνονται από το φούρνο και αφήνονται να ψυχθούν σε θερμοκρασία δωματίου. Κατά τη διάρκεια αυτή, και περίπου μετά από 15 λεπτά, τα δείγματα ανακινούνται έτσι ώστε να μην παρατηρείται το ίζημα του καταλύτη ( $\text{HgSO}_4$ ) στον πυθμένα του φιαλιδίου. Μετά από περίπου 20-30 λεπτά τα δείγματα φωτομετρούνται σε φωτόμετρο NANOCOLOR 500D της εταιρείας MACHEREY-NAGEL με μέθοδο που είναι εγκατεστημένη στο όργανο.



Εικόνα 3. 1 Heating block NANOCOLOR VARIO 4



Εικόνα 3. 2 Φωτόμετρο NANOCOLOR D500

### 3.1.2 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων(VFA) και αλκαλικότητας(ALK)

Ο προσδιορισμός των πτητικών λιπαρών οξέων και της αλκαλικότητας γίνεται με τιτλοδοτική μέθοδο.(Van der Laan and Hobma, 1978) Το δείγμα που λαμβάνεται από την έξοδο του αντιδραστήρα διηθείται υπό κενό. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διήθηση ήταν “filter papers MN GF6” με διάμετρο 70 mm.Στη συνέχεια, από το διήθημα λαμβάνονται 50ml και αραιώνονται σε ποτήρι ζέσεως με 50ml νερού. Ακολουθεί τιτλοδότηση με HCl 0.1N μέχρι το pH=3.Καταγράφονται τα ml που καταναλώθηκαν κατά την τιτλοδότηση( $V_1$ ). Έπειτα, πραγματοποιείται θέρμανση και το δείγμα αφήνεται να βράσει για περίπου 3min.Η θέρμανση γίνεται με την προσθήκη πυρήνων βρασμού για να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας σε όλο τον όγκο του υγρού. Μετά το βρασμό, το δείγμα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για περίπου 2 λεπτά και πραγματοποιείται, εν συνεχεία , τιτλοδότηση με NaOH 0.1N μέχρι pH=6.5.Καταγράφονται τα ml που καταναλώθηκαν κατά την τιτλοδότηση( $V_2$ ). Οι παρακάτω εξισώσεις δίνουν τις συγκεντρώσεις πτητικών λιπαρών οξέων και αλκαλικότητας (meq/L).

$$VFA = \frac{100}{50} \times \frac{V_2 \times 101 - 100 + V_1}{99.23} \quad (2)$$

$$Alk = \frac{100}{50} (V_1 - V_2) \quad (3)$$

### 3.1.3 Προσδιορισμός θερμοκρασίας και pH

Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας και του pH στο εσωτερικό του αντιδραστήρα πραγματοποιείται με την χρήση καταγραφικού οργάνου, η ένδειξη του οποίου εμφανίζεται αυτόματα στην οθόνη του υπολογιστή. Για το σκοπό αυτό υπάρχει ηλεκτρόδιο και αισθητήρας για την μετάδοση του σήματος στον υπολογιστή.

### 3.1.4 Προσδιορισμός παροχής αποβλήτου και βιοαερίου

Η παροχή του αποβλήτου στον αντιδραστήρα UASB καθώς και η παροχή του βιοαερίου μετρώνται αυτόματα με την χρήση ροόμετρων.

## 3.2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων στηρίζεται στην ανάλυση παλινδρόμησης με την μέθοδο των υπολοίπων (residual analysis). Αναλυτικά η μέθοδος περιγράφεται ακολουθώντας τα εξής στάδια (Ingels, 1980):

ΒΗΜΑ 1: Επιλέγεται η ανεξάρτητη μεταβλητή η οποία συσχετίζεται καλύτερα με την μεταβλητή που εξετάζεται. Κριτήριο για την επιλογή αποτελεί το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης ( $R_0^2$ ). Μοντέλα που εξετάστηκαν ήταν:

$$Y = a + bX \quad (4)$$

$$Y = ae^{bX} \quad (5)$$

$$Y = a + b \log X \quad (6)$$

$$Y = a + b\sqrt{X} \quad (7)$$

$$Y = a + \frac{b}{X} \quad (8)$$

$$Y = aX^2 + bX + c \quad (9)$$

Η ανάλυση περιορίστηκε στα παραπάνω μοντέλα έτσι ώστε να έχει φυσικό νόημα η ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Ακολουθεί ανάλυση παλινδρόμησης και υπολογίζονται οι νέες τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής.

ΒΗΜΑ 2: Υπολογίζονται τα υπόλοιπα, δηλαδή οι διαφορές των αρχικών  $Y$  μεταβλητών από τις νέες υπολογιζόμενες  $Y$  μεταβλητές.

ΒΗΜΑ 3: Επιλέγεται η ανεξάρτητη μεταβλητή η οποία συσχετίζεται καλύτερα με τα υπόλοιπα που υπολογίστηκαν στο παραπάνω βήμα. Κριτήριο για την επιλογή αποτελεί το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης ( $R_1^2$ ). Τα εξεταζόμενα μοντέλα είναι και πάλι αυτά που αναφέρονται παραπάνω. Ακολουθεί ανάλυση παλινδρόμησης.

ΒΗΜΑ 4: Ο νέος όρος που προκύπτει από την συσχέτιση προστίθεται στο παραπάνω μοντέλο και υπολογίζονται οι νέες τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής.

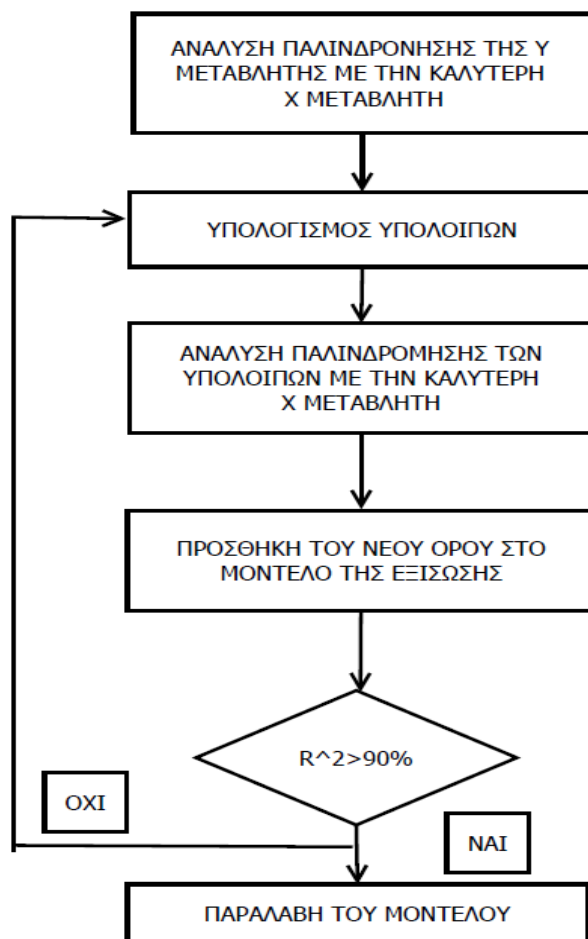
ΒΗΜΑ 5: Υπολογίζονται τα υπόλοιπα όπως και παραπάνω. Το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης υπολογίζεται από την σχέση:

$$R^2 = R_0^2 + R_1^2(1 - R_0^2) + \dots \quad (10)$$

Η παραπάνω διαδικασία (ΒΗΜΑΤΑ 3 -5)επαναλαμβάνεται μέχρι το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης να έχει ικανοποιητική τιμή.

ΒΗΜΑ 6: Λαμβάνεται η τελική μορφή του μοντέλου με την προσθήκη και του τελευταίου όρου της.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται συνοπτικά η παραπάνω διαδικασία.



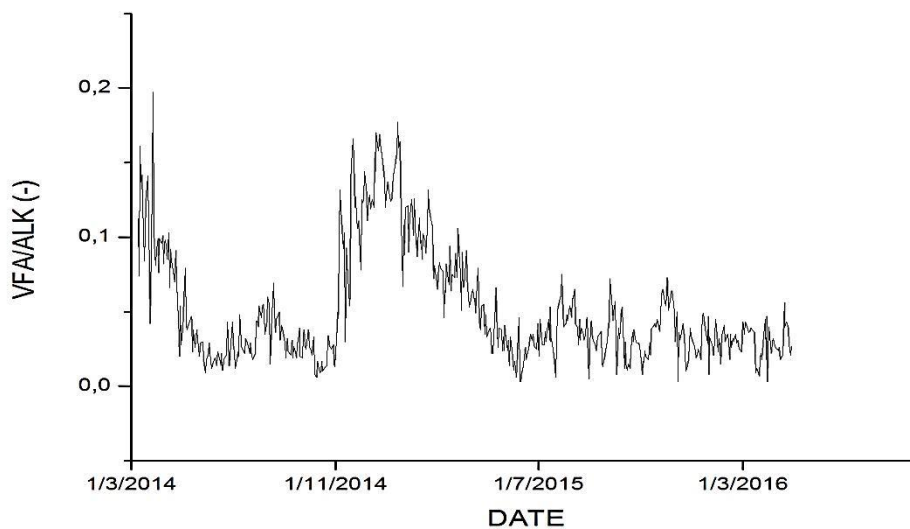
**Εικόνα 3. 3** Διάγραμμα ροής της διαδικασίας ανάλυσης παλινδρόμησης με τη μέθοδο των υπολοίπων

Πέρα από την παραπάνω μέθοδο, τα πειραματικά δεδομένα επεξεργάστηκαν και με την χρήση του SOLVER του λογιστικού φύλλου του Excel. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην ελαχιστοποίηση του αθροίσματος του τετραγώνου της διαφοράς πειραματικών τιμών και τιμών που προκύπτουν από το μοντέλο(Sum Square Residuals,SSR). Αναλυτικότερα, βρίσκονται οι μεταβλητές που έχουν την καλύτερη συσχέτιση με την μεταβλητή που εξετάζεται και τα τετράγωνα του συντελεστή συσχέτισης ορίζονται ως αρχικές τιμές στις παραμέτρους των μεταβλητών αυτών. Στην συνέχεια με επαναληπτική διαδικασία, το πρόγραμμα του solver μεταβάλλει συνεχώς τις παραμέτρους έχοντας ως στόχο την ελαχιστοποίηση του SSR.

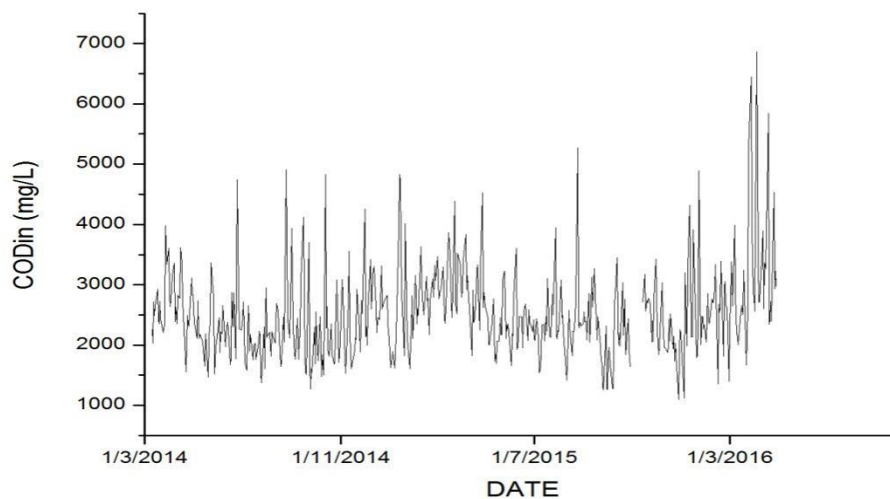
# 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

## 4.1 ΣΤΑΔΙΟ ΕΥΡΕΣΗΣ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

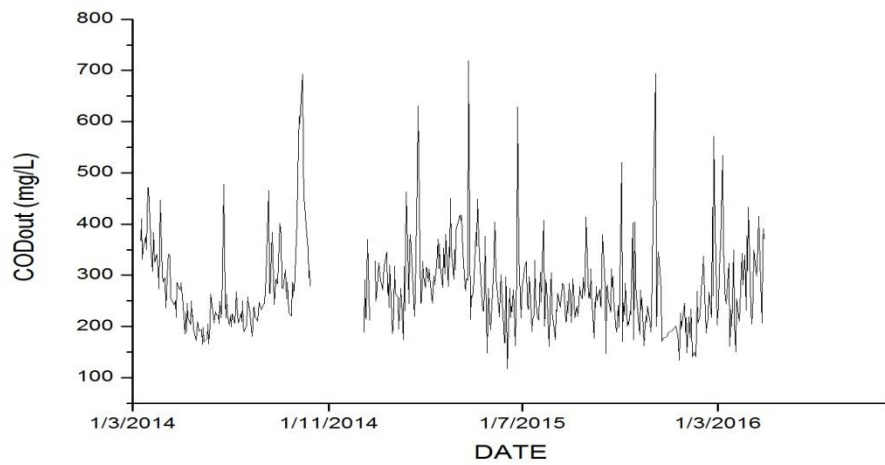
Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται πως μεταβάλλονται τα διάφορα χαρακτηριστικά του αποβλήτου κατά την χρονική περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα από τον Μάρτιο του 2014 έως τον Απρίλιο του 2016. Τα πειραματικά δεδομένα φαίνονται αναλυτικά στον [Πίνακα I](#) των παραρτημάτων.



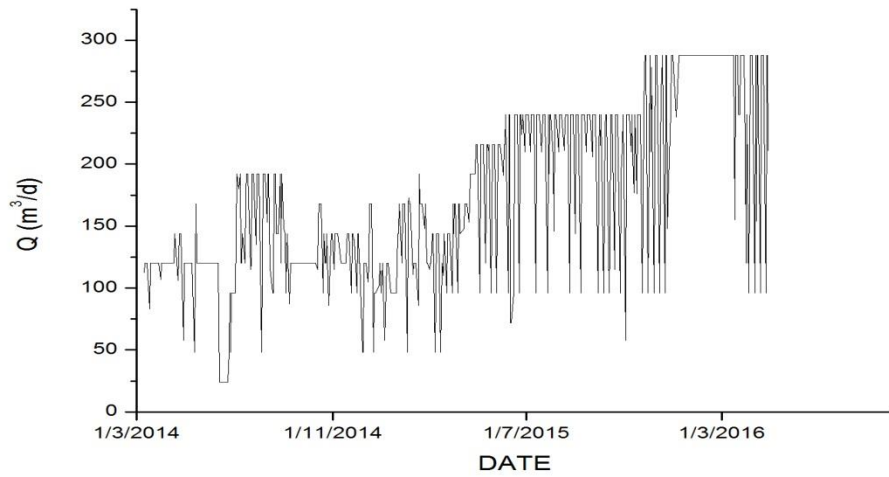
**Διάγραμμα 4.1** Χρονική μεταβολή του λόγου VFA/ALK



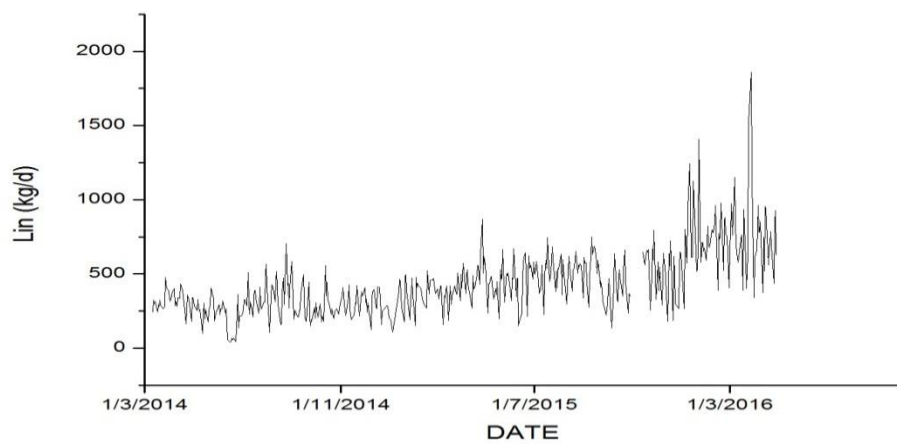
**Διάγραμμα 4.2** Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης COD εισόδου



**Διάγραμμα 4. 3** Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης COD εξόδου

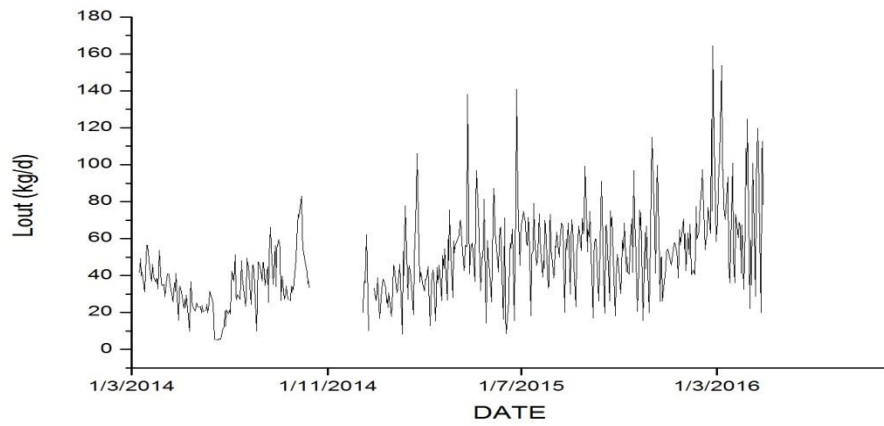


**Διάγραμμα 4. 4** Χρονική μεταβολή της παροχής του αποβλήτου

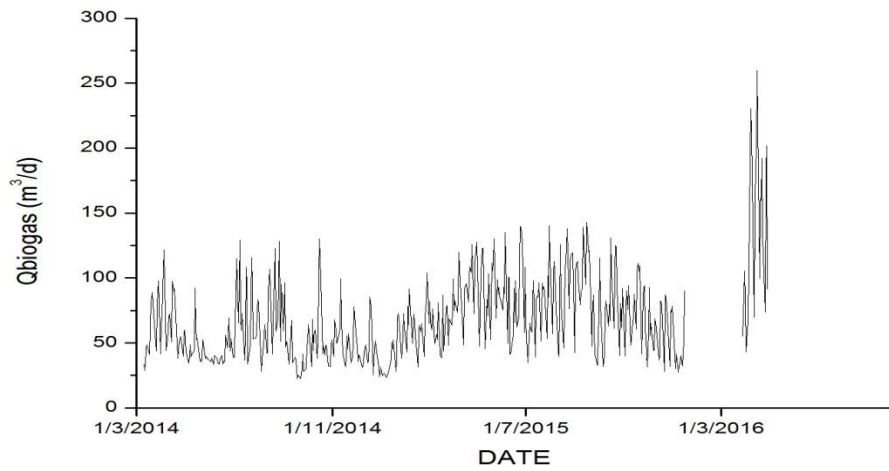


**Διάγραμμα 4. 5** Χρονική μεταβολή της οργανικής φόρτισης εισόδου

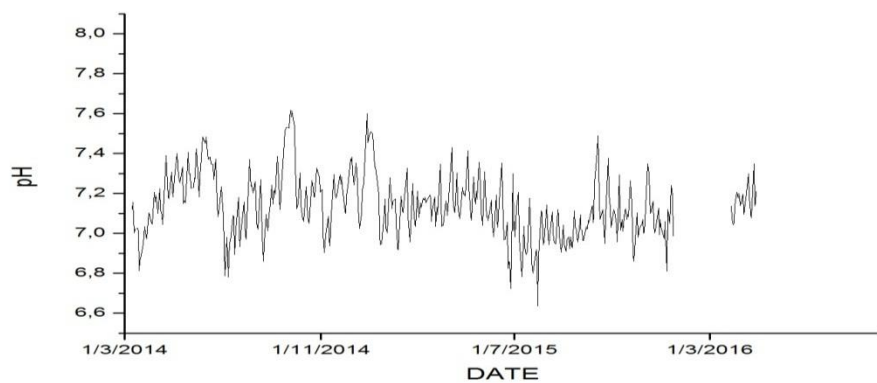




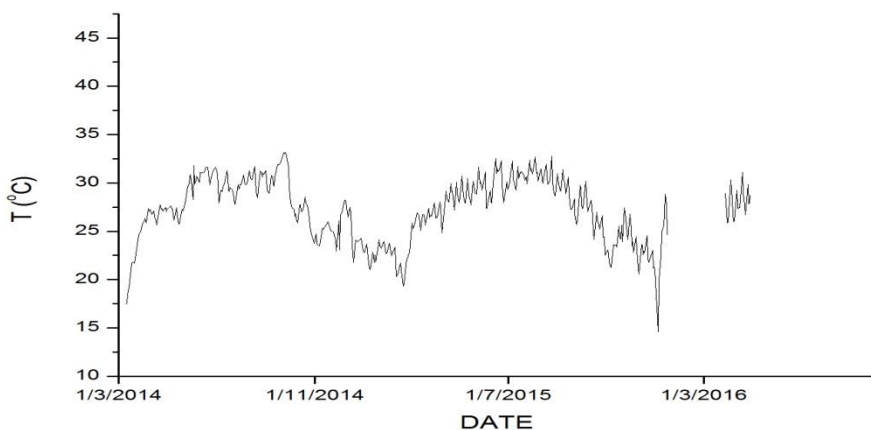
**Διάγραμμα 4. 6** Χρονική μεταβολή της οργανικής φόρτισης εξόδου



**Διάγραμμα 4. 7** Χρονική μεταβολή της παροχής του βιοαερίου

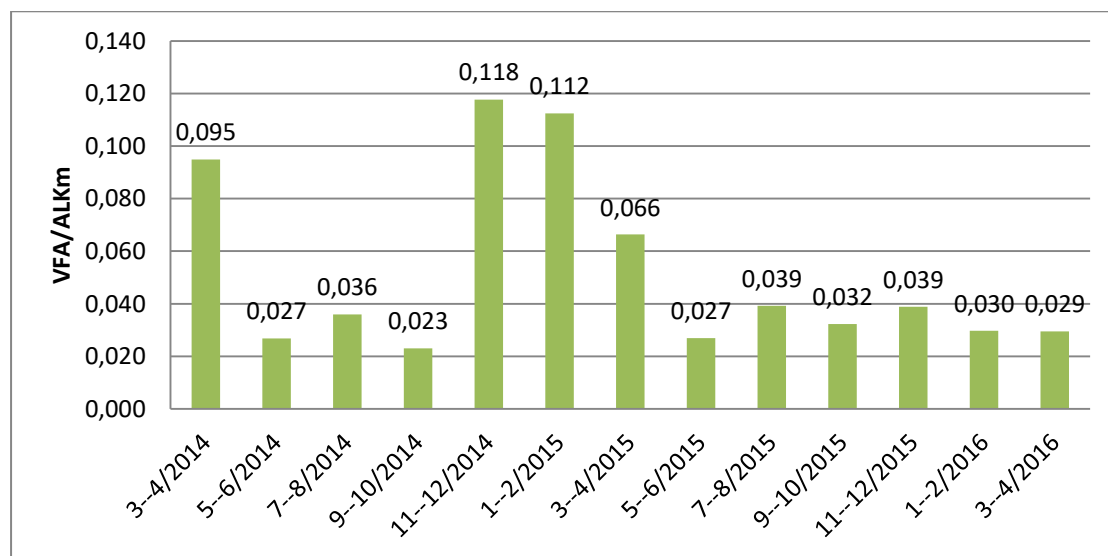


**Διάγραμμα 4. 8** Χρονική μεταβολή του pH στο εσωτερικό του αντιδραστήρα



**Διάγραμμα 4. 9** Χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα

Τα παραπάνω διαγράμματα φανερώνουν μεγάλη διακύμανση των τιμών των διαφόρων παραμέτρων. Συγκεκριμένα, οι διακυμάνσεις στην οργανική συγκέντρωση εισόδου και εξόδου οφείλονται στο γεγονός ότι η παραγωγή chips από την βιομηχανία δεν είναι σταθερή και ίδια κάθε μέρα. Εφόσον παράγονται διαφορετικά προϊόντα, αναμενόμενο είναι τα απόβλητα που προέρχονται από την παραγωγή τους να ποικίλουν ως προς την οργανική φόρτιση καθώς και την ποσότητα αποβλήτου που παράγεται. Ως αποτέλεσμα η μονάδα βιολογικού καθαρισμού, προκειμένου να μπορέσει να διαχειριστεί το οργανικό φορτίο στο σύνολό του, μεταβάλλει την παροχή του αποβλήτου στον αντιδραστήρα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το διάγραμμα του λόγου VFA/ALK. Στο παρακάτω διάγραμμα αναλύεται η εξάρτηση του λόγου αυτού από την θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η οποία πρακτικά είναι και η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.



**Διάγραμμα 4. 10** Χρονική μεταβολή του λόγου VFA/ALK για ομαδοποιημένα δεδομένα

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνονται οι μέσοι όροι του λόγου VFA/ALK που υπολογίστηκαν για κάθε δύο μήνες λειτουργίας. Παρατηρείται ότι κατά τους θερινούς μήνες οι τιμές του λόγου διατηρούνται χαμηλές, ενώ τον χειμώνα αυξάνονται. Σημαντική βελτίωση στην συμπεριφορά αυτή παρατηρείται κατά τον χειμώνα του 2016, γεγονός που φανερώνει συνθήκες σταθερότητας και αυξημένης απόδοσης. Το αποτέλεσμα αυτό αντανακλάται και στην παραγωγή βιοαερίου, η οποία αυξάνεται σημαντικά τους πιο πρόσφατα παρατηρούμενους μήνες.

#### 4.1.1 Μοντέλο 1

Οι μεταβλητές που συσχετίστηκαν με τον λόγο VFA/ALK ήταν:

- Ο λόγος VFA/ALK με χρόνο υστέρησης t=1 ημέρα
- Ο λόγος VFA/ALK με χρόνο υστέρησης t=9 ημέρες
- Το pH με χρόνο υστέρησης t=10 ημέρες

Το δυναμικό μοντέλο που αναπτύχθηκε για την συσχέτιση του λόγου VFA/ALK με αυτές τις μεταβλητές ήταν:

$$\frac{\widehat{VFA}}{ALK} = 0.85825 \frac{VFA}{ALK_{t-1}} + 0.11258 \frac{VFA}{ALK_{t-9}} - 0.00752 pH_{t-10}^2 + 0.10162 pH_{t-10} - 0.34075 \quad (11) \quad (R^2 = 75.5\%)$$

Οι μεταβλητές στα διάφορα επίπεδα της ανάλυσης παλινδρόμησης φαίνονται στον πίνακα 4.1

ΕΠΙΠΕΔΟ	ΚΑΛΥΤΕΡΑ ΣΥΣΧΕΤΙΖΟΜΕΝΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΗ	ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗΣ R <sup>2</sup> ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΕΠΙΠΕΔΑ
ΠΡΩΤΟ	VFA/ALK <sub>t-1</sub>	73.7
ΔΕΥΤΕΡΟ	VFA/ALK <sub>t-9</sub>	1.7
ΤΡΙΤΟ	pH <sub>t-10</sub>	0.1

Πίνακας 4. 1 Επίπεδα της ανάλυσης παλινδρόμησης για το Μοντέλο 1

#### 4.1.2 Μοντέλο 2

Οι μεταβλητές που συσχετίστηκαν με τον λόγο VFA/ALK ήταν:

- Η θερμοκρασία με χρόνο υστέρησης t=0 ημέρες
- Η παροχή του αποβλήτου με χρόνο υστέρησης t=0 ημέρες

Το δυναμικό μοντέλο που αναπτύχθηκε για την συσχέτιση του λόγου VFA/ALK με αυτές τις μεταβλητές ήταν:

$$\frac{\widehat{VFA}}{ALK} = 1.0287 \times 10^{-4} T_{t-0}^2 - 0.01141 T_{t-0} - 1,77011 \times 10^{-4} Q_{t-0} + 0.31537 \quad (12) \quad (R^2 = 35.1\%)$$

Οι μεταβλητές στα διάφορα επίπεδα της ανάλυσης παλινδρόμησης φαίνονται στον πίνακα 4.2

ΕΠΙΠΕΔΟ	ΚΑΛΥΤΕΡΑ ΣΥΣΧΕΤΙΖΟΜΕΝΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΗ	ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗΣ R <sup>2</sup> ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΕΠΙΠΕΔΑ
ΠΡΩΤΟ	T <sub>t=0</sub>	26.2
ΔΕΥΤΕΡΟ	Q <sub>t=0</sub>	8.9

**Πίνακας 4. 2** Επίπεδα της ανάλυσης παλινδρόμησης για το μοντέλο 2

#### 4.1.3 Μοντέλο 3

Οι μεταβλητές που συσχετίστηκαν με τον λόγο VFA/ALK ήταν:

- Ο λόγος VFA/ALK με χρόνο υστέρησης t=9 ημέρες
- Η θερμοκρασία με χρόνο υστέρησης t=0 ημέρες
- Η συγκέντρωση εξόδου με χρόνο υστέρησης t=9 ημέρες

Το δυναμικό μοντέλο που αναπτύχθηκε για την συσχέτιση του λόγου VFA/ALK με αυτές τις μεταβλητές ήταν:

$$\frac{\widehat{VFA}}{ALK} = 0.7585 \frac{VFA}{ALK_{t=9}} + 3.39452 \times 10^{-5} T_{t=0}^2 - 0.00315 T_{t=0} - 3.63143 \times 10^{-5} TCOD_{out_{t=9}} + 0.07853 \quad (13) \quad (R^2 = 63.5\%)$$

Οι μεταβλητές στα διάφορα επίπεδα της ανάλυσης παλινδρόμησης φαίνονται στον πίνακα 4.3

ΕΠΙΠΕΔΟ	ΚΑΛΥΤΕΡΑ ΣΥΣΧΕΤΙΖΟΜΕΝΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΗ	ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗΣ R <sup>2</sup> ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΕΠΙΠΕΔΑ
ΠΡΩΤΟ	VFA/ALK <sub>t=9</sub>	61.3
ΔΕΥΤΕΡΟ	T <sub>t=0</sub>	1.3
ΤΡΙΤΟ	TCOD <sub>out<sub>t=9</sub></sub>	0.9

**Πίνακας 4. 3** Επίπεδα της ανάλυσης παλινδρόμησης για το μοντέλο 3

#### 4.1.4 Μοντέλο 4

Οι μεταβλητές που συσχετίστηκαν με τον λόγο VFA/ALK ήταν:

- Ο λόγος VFA/ALK με χρόνο υστέρησης t=4 ημέρα
- Ο λόγος VFA/ALK με χρόνο υστέρησης t=9 ημέρες
- Η συγκέντρωση εξόδου με χρόνο υστέρησης t=9 ημέρες

Το δυναμικό μοντέλο που αναπτύχθηκε για την συσχέτιση του λόγου VFA/ALK με αυτές τις μεταβλητές ήταν:

$$\frac{\widehat{VFA}}{ALK} = 0.78394 \frac{VFA}{ALK_{t=4}} + 0.15813 \frac{VFA}{ALK_{t=9}} - 2.74932 \times 10^{-5} TCOD_{out_{t=9}} + 7.97 \times 10^{-3} \quad (14) \quad (R^2 = 66.5\%)$$

Οι μεταβλητές στα διάφορα επίπεδα της ανάλυσης παλινδρόμησης φαίνονται στον πίνακα 4.4

ΕΠΙΠΕΔΟ	ΚΑΛΥΤΕΡΑ ΣΥΣΧΕΤΙΖΟΜΕΝΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΗ	ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗΣ R <sup>2</sup> ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΕΠΙΠΕΔΑ
ΠΡΩΤΟ	VFA/ALK <sub>t-4</sub>	63.3
ΔΕΥΤΕΡΟ	VFA/ALK <sub>t-9</sub>	2.6
ΤΡΙΤΟ	TCOD <sub>out,t-9</sub>	0.6

**Πίνακας 4. 4** Επίπεδα της ανάλυσης παλινδρόμησης για το μοντέλο 4

#### 4.1.5 Μοντέλο 5

Οι μεταβλητές που συσχετίστηκαν με τον λόγο VFA/ALK ήταν:

- Ο λόγος VFA/ALK με χρόνο υστέρησης t=9 ημέρες
- Η παροχή βιοαερίου με χρόνο υστέρησης t=4 ημέρες
- Η θερμοκρασία με χρόνο υστέρησης t=9 ημέρες

Το δυναμικό μοντέλο που αναπτύχθηκε για την συσχέτιση του λόγου VFA/ALK με αυτές τις μεταβλητές ήταν:

$$\frac{\widehat{VFA}}{ALK} = 0.7585 \frac{VFA}{ALK_{t-9}} + 0.50881 \frac{1}{Q_{B,t-4}} - 0.01166 \sqrt{T_{t-9}} - 0.06335 \quad (15)$$

$$(R^2 = 63.4\%)$$

ΕΠΙΠΕΔΟ	ΚΑΛΥΤΕΡΑ ΣΥΣΧΕΤΙΖΟΜΕΝΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΗ	%R <sup>2</sup> ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΕΠΙΠΕΔΑ
ΠΡΩΤΟ	VFA/ALK <sub>t-9</sub>	61.3
ΔΕΥΤΕΡΟ	Q <sub>B,t-4</sub>	1.2
ΤΡΙΤΟ	T <sub>t-9</sub>	0.9

**Πίνακας 4. 5** Επίπεδα της ανάλυσης παλινδρόμησης για το μοντέλο 5

#### 4.1.6 Μοντέλο 6

Τα παραπάνω μοντέλα αφορούν την τιμή του λόγου VFA/ALK και όπως έχει ήδη αναφερθεί αποτελεί ένα δείκτη της κατάστασης λειτουργίας του αντιδραστήρα. Επειδή μια από τις πιο σημαντικές μεταβλητές στον αντιδραστήρα είναι και η απόδοση του, καθώς και το γεγονός ότι η μεταβλητή αυτή είναι εύκολα αντιληπτή από τον καθένα στο παρακάτω μοντέλο εξετάζεται ως εξαρτημένη μεταβλητή.

Το δυναμικό μοντέλο που αναπτύχθηκε με την χρήση του solver ήταν:

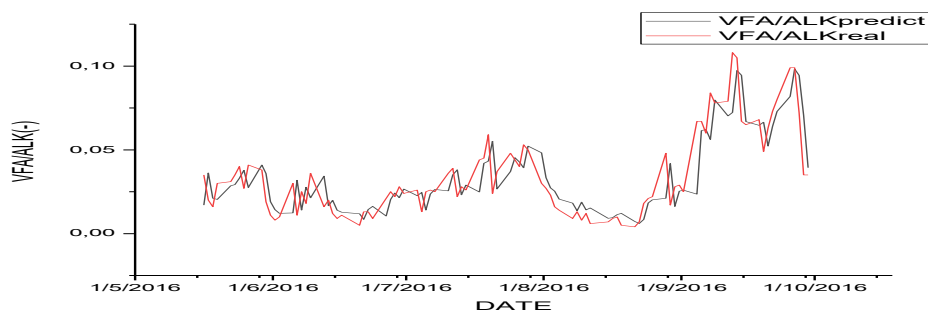
$$\frac{COD_{in} - COD_{out}}{COD_{in}} = (34,08844 + 0.037074 \times (T_{t-7} + T_{t-8} + T_{t-9}) + 0.004458 \times COD_{in,t-1} + 2.470767 \times (pH_{t-2} + pH_{t-3}) + 0.001048 \times Q_{t-3} + 0.0247 \times Q_{t-9})/100 \quad (SSR=1.21) \quad (16)$$

Η παραπάνω εξίσωση παρουσιάζεται ως ένα ισχυρό εργαλείο ελέγχου της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης καθώς περιέχει χειραγωγήσιμες μεταβλητές και μάλιστα σε μακρινούς σχετικά χρόνους υστέρησης.

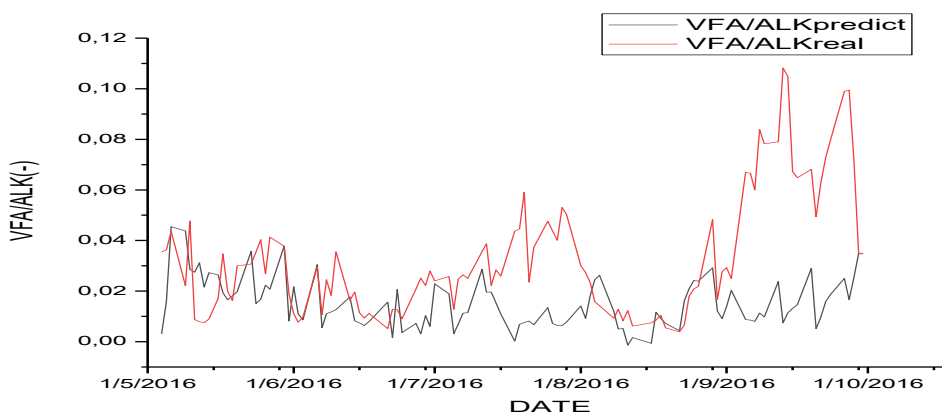
## 4.2 ΕΛΕΓΧΟΣ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ (VALIDATION)

### 4.2.1 Έλεγχος σε βραχυπρόθεσμη βάση

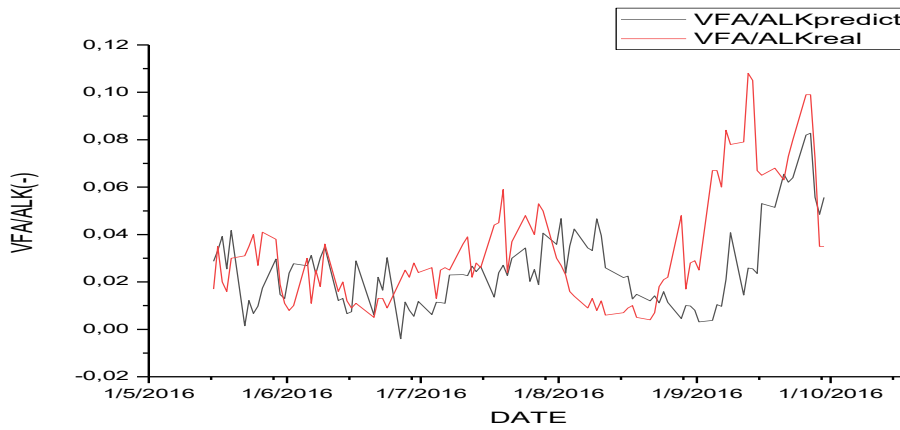
Οι τιμές του τετραγώνου του συντελεστή συσχέτισης δεν παρέχουν επαρκείς πληροφορίες για την εγκυρότητα του μοντέλου. Ο έλεγχος της εγκυρότητας του κάθε μοντέλου πραγματοποιήθηκε με την κατανομή F και τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 4.6. Παράλληλα, στα διαγράμματα 4.11-4.15 φαίνεται η άμεση σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (προβλεπόμενων από το μοντέλο) και πειραματικών τιμών σε μια νέα χρονική περίοδο. (Μάιος-Σεπτέμβριος 2016). Τα πειραματικά δεδομένα φαίνονται στον [πίνακα II](#) των παραρτημάτων.



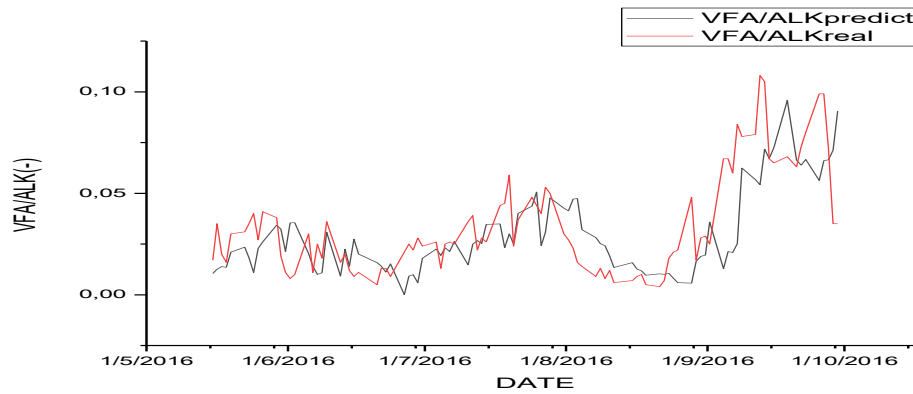
**Διάγραμμα 4. 11** Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για την περίοδο Μάιος-Σεπτέμβριος 2016(Μοντέλο 1)



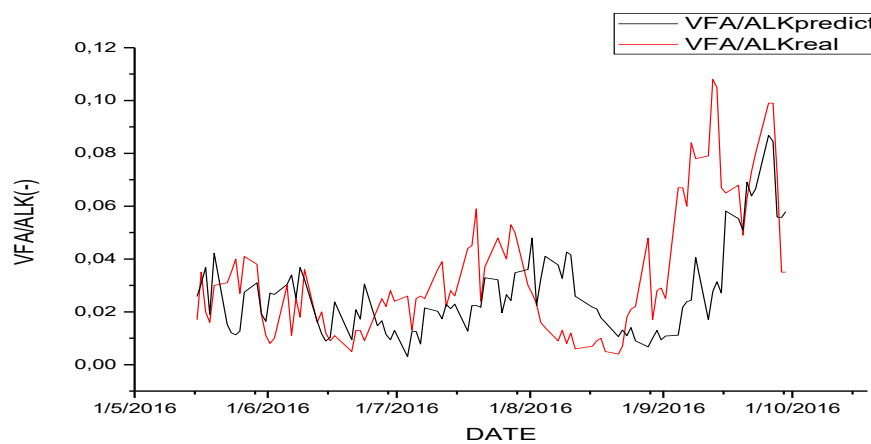
**Διάγραμμα 4. 12** Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για την περίοδο Μάιος-Σεπτέμβριος 2016(Μοντέλο 2)



**Διάγραμμα 4. 13** Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για την περίοδο Μάιος-Σεπτέμβριος 2016(Μοντέλο 3)



**Διάγραμμα 4. 14** Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για την περίοδο Μάιος-Σεπτέμβριος 2016(Μοντέλο 4)



**Διάγραμμα 4. 15** Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για την περίοδο Μάιος-Σεπτέμβριος 2016(Μοντέλο 5)

ΜΟΝΤΕΛΟ	ΤΙΜΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ	ΤΙΜΗ ΠΙΝΑΚΑ(α=0.05)	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ
1	0.84	2.75-2.79	ΕΓΚΥΡΟ
2	4.83	2.75-2.79	ΑΠΟΡΡΙΠΤΕΤΑΙ
3	3.12	2.75-2.79	ΑΠΟΡΡΙΠΤΕΤΑΙ
4	2.01	2.75-2.79	ΕΓΚΥΡΟ
5	2.69	2.75-2.79	ΕΓΚΥΡΟ

**Πίνακας 4. 6** Έλεγχος εγκυρότητας των μοντέλων

Όπως φαίνεται και από τον παραπάνω πίνακα, αλλά και διαισθητικά από τα παραπάνω διαγράμματα, τα μοντέλα 1,4 και 5 κρίθηκαν ικανοποιητικά, με το μοντέλο 1 να παρουσιάζει την καλύτερη επίδοση. Το μοντέλο όμως αυτό παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι ο μικρότερος χρόνος υστέρησης στο μοντέλο είναι 1 ημέρα συνεπώς η δυνατότητά του για έλεγχο της διεργασίας είναι περιορισμένη. Αντίθετα τα μοντέλα 4 και 5 έχουν ελάχιστο χρόνο υστέρησης ίσο 4 ημέρες, συνεπώς παρουσιάζονται ως ισχυρά εργαλεία για έλεγχο. Επιπλέον στα μοντέλα 1 και 3 υπεισέρχονται χειραγωγήσιμες μεταβλητές (pH και T), δυστυχώς όμως με χαμηλή συσχέτιση. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι κανένα μοντέλο δεν υπερτερεί του άλλου και η επιλογή ενός μεταξύ των τριών έγκειται σε ένα συμβιβασμό μεταξύ της ακρίβειας που επιζητείται και του χρονικού ορίζοντα ελέγχου που απαιτείται. Άλλη μια σημαντική παρατήρηση είναι οι μεγάλοι χρόνοι υστέρησης που υπάρχουν και στα τρία μοντέλα (9 και 10 ημέρες) και πιθανός οφείλονται και αναφέρονται στον χρόνο που απαιτείται για την υδρόλυση τυχόν αιωρούμενων σωματιδίων αμύλου.(Vlyssides et al,2005)

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται συνοπτικά τα παραπάνω αποτελέσματα.

ΜΟΝΤΕΛΟ	ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΕΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ	R2	SSR	F-value
1	VFA/ALK <sub>t-1</sub> , VFA/ALK <sub>t-9</sub> , pH <sub>t-10</sub>	75,5%	0,016	0.84
2	T <sub>t-0</sub> , Q <sub>t-0</sub>	35,1%	0,102	4.83
3	VFA/ALK <sub>t-9</sub> , T <sub>t-0</sub> , TCODout <sub>t-9</sub>	63,5%	0,060	3.12
4	VFA/ALK <sub>t-4</sub> , VFA/ALK <sub>t-9</sub> , TCODout <sub>t-9</sub>	66,5%	0,038	2.01
5	VFA/ALK <sub>t-9</sub> , Q <sub>Bt-4</sub> , T <sub>t-9</sub>	63,4%	0,052	2.69

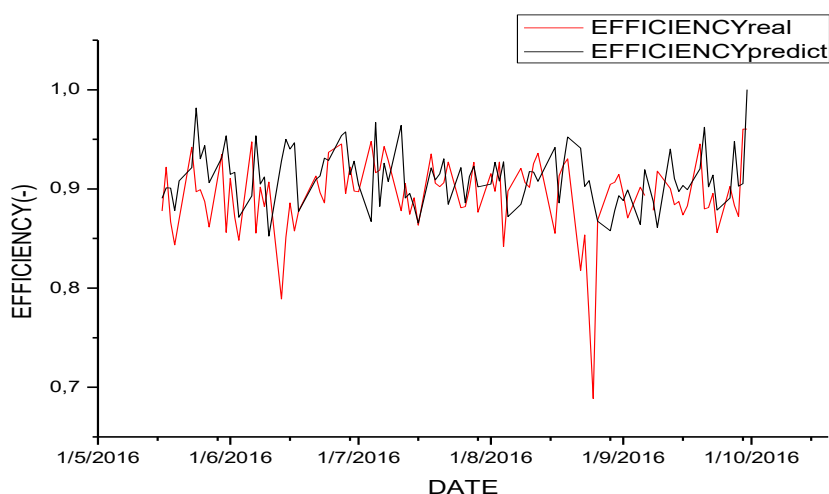
**Πίνακας 4. 7** Σύνοψη των αποτελεσμάτων για τα μοντέλα πρόβλεψης του λόγου VFA/ALK(Μάιος-Σεπτέμβριος 2016)

Συγκρίνοντας τις τιμές R<sup>2</sup> των παραπάνω μοντέλων με αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας φαίνεται εκ πρώτης όψεως ότι τα μοντέλα που προκύπτουν δεν είναι έγκυρα. Ο έλεγχος όμως εγκυρότητας έδειξε ότι τα μοντέλα 1,4 και 5 είναι ικανοποιητικά και μπορούν να αξιοποιηθούν ως μέτρο ελέγχου της διεργασίας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο σφάλμα της μέτρησης (s<sup>2</sup>≈0.0002). Ο προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων και αλκαλικότητας γίνεται με τιτλοδότηση, συνεπώς το πειραματικό σφάλμα που υπάρχει μειώνει την αυστηρότητα του ελέγχου. Μία άλλη παρατήρηση είναι ότι, όπως διαπιστώνεται και από τον παραπάνω πίνακα, η τιμή του R<sup>2</sup> δεν μπορεί από μόνη της να θεωρηθεί κριτήριο για την αποδοχή ή την απόρριψη ενός μοντέλου(Antwi et al,2017). Για παράδειγμα, κοιτώντας μόνο το R<sup>2</sup> θα ανέμενε

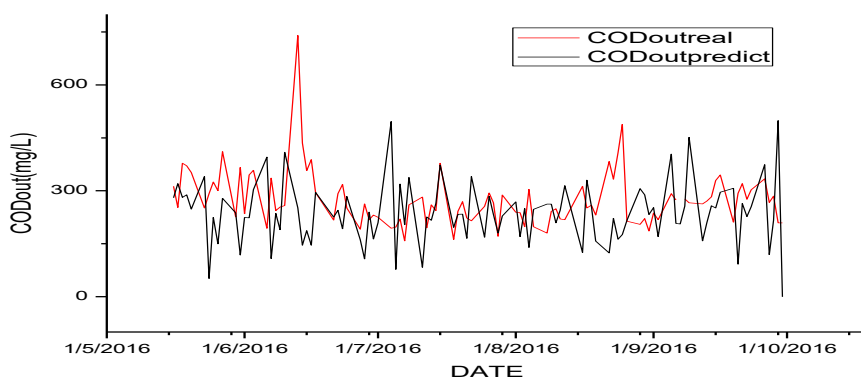


κανείς ότι το μοντέλο 3 θα έχει την ίδια συμπεριφορά με το μοντέλο 5, και όμως απορρίπτεται. Τέλος, στον πίνακα φαίνονται και οι τιμές του αθροίσματος των τετραγώνων της διαφοράς πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών (Sum Square Residuals), οι οποίες αποτελούν ένα καλό πρώτο κριτήριο για σύγκριση μεταξύ μοντέλων.

Όσον αφορά την ικανότητα πρόβλεψης της απόδοσης, παρακάτω συγκρίνεται η πειραματική και προβλεπόμενη απόδοση, και μέσω αυτής και το πειραματικό και προβλεπόμενο COD εξόδου.



**Διάγραμμα 4. 16** Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές της απόδοσης για την περίοδο Μάιος-Σεπτέμβριος 2016



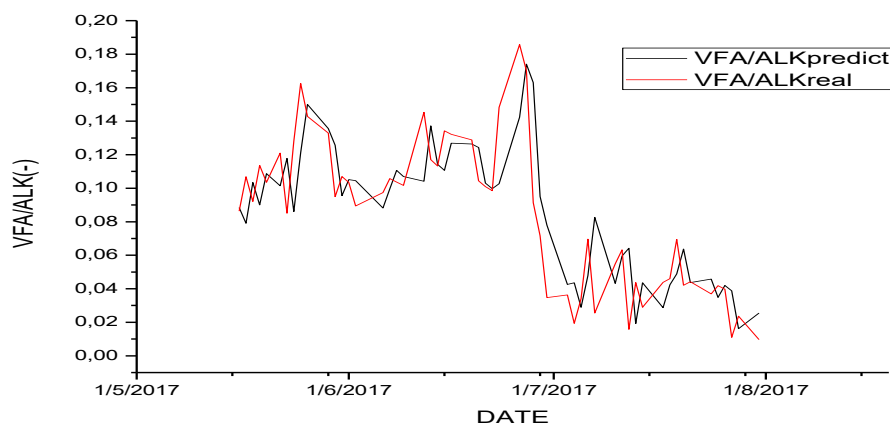
**Διάγραμμα 4. 17** Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του COD εξόδου για την περίοδο Μάιος-Σεπτέμβριος 2016

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα οι προβλέψεις υπερεκτιμούν τοπικά την τιμή της απόδοσης και αντίστοιχα υποτιμούν τη συγκέντρωση εξόδου. Αυτό οφείλεται ενδεχομένως στο γεγονός ότι με την μέθοδο επίλυσης στο solver

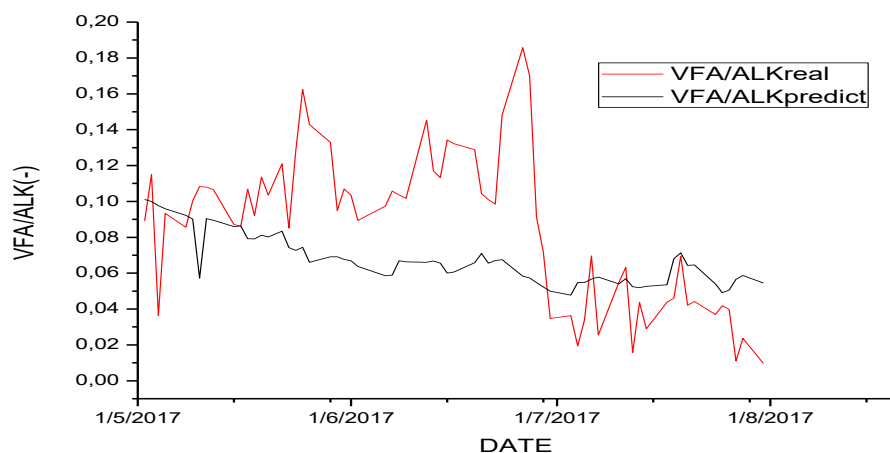
επιτυγχάνεται η εύρεση τοπικά βέλτιστων λύσεων ώστε να ελαχιστοποιηθεί η τιμή SSR.

#### 4.2.2 Έλεγχος σε μακροπρόθεσμη βάση

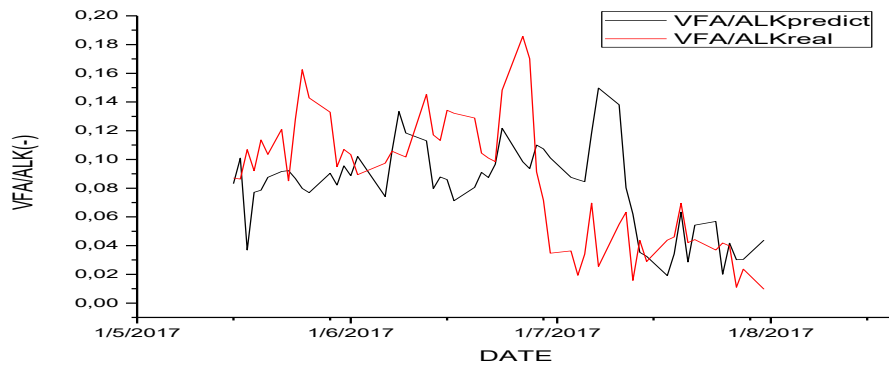
Τα παραπάνω μοντέλα αποδείχθηκαν ικανοποιητικά όταν ο χρονικός ορίζοντας της πρόβλεψης είναι βραχυπρόθεσμος. Ομοίως εξετάζεται η εγκυρότητα των μοντέλων και στην νέα χρονική περίοδο από Μάιο έως Ιούλιο του 2017. Οι πειραματικές μετρήσεις δίνονται στον [πίνακα III](#) των παραρτημάτων.



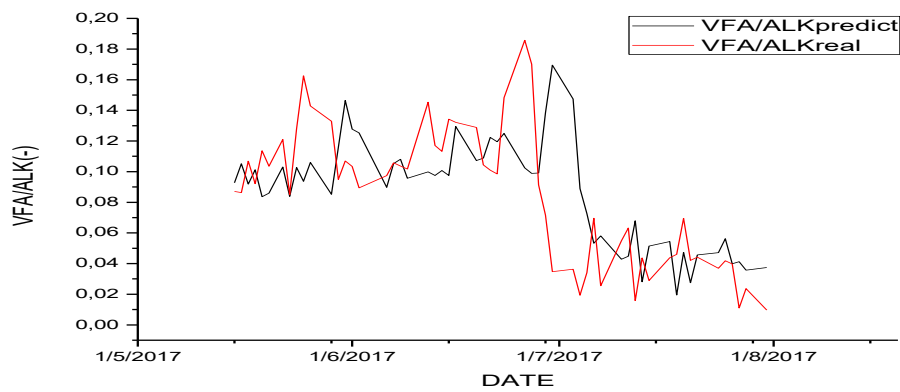
**Διάγραμμα 4. 18** Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017 (Μοντέλο 1)



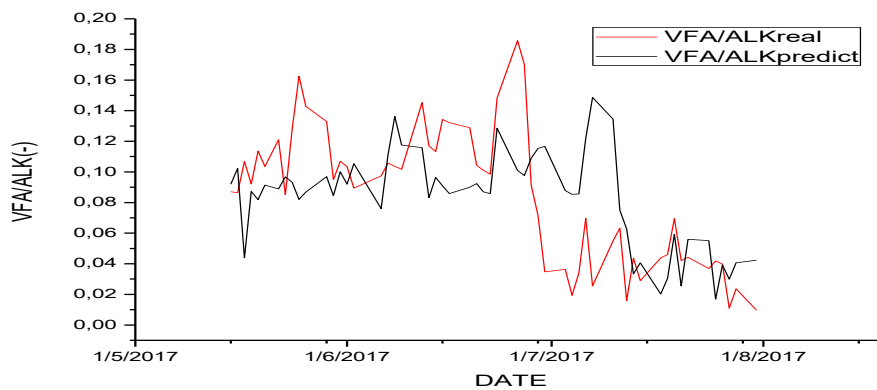
**Διάγραμμα 4. 19** Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017 (Μοντέλο 2)



**Διάγραμμα 4. 20** Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017 (Μοντέλο 3)



**Διάγραμμα 4. 21** Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017 (Μοντέλο 4)



**Διάγραμμα 4. 22** Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του λόγου VFA/ALK για περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017 (Μοντέλο 5)

ΜΟΝΤΕΛΟ	ΤΙΜΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ	ΤΙΜΗ ΠΙΝΑΚΑ( $\alpha=0.05$ )	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ
1	3.04	2.79	ΑΠΟΡΡΙΠΤΕΤΑΙ
2	9.57	2.79	ΑΠΟΡΡΙΠΤΕΤΑΙ
3	8.90	2.79	ΑΠΟΡΡΙΠΤΕΤΑΙ
4	7.63	2.79	ΑΠΟΡΡΙΠΤΕΤΑΙ
5	8.38	2.79	ΑΠΟΡΡΙΠΤΕΤΑΙ

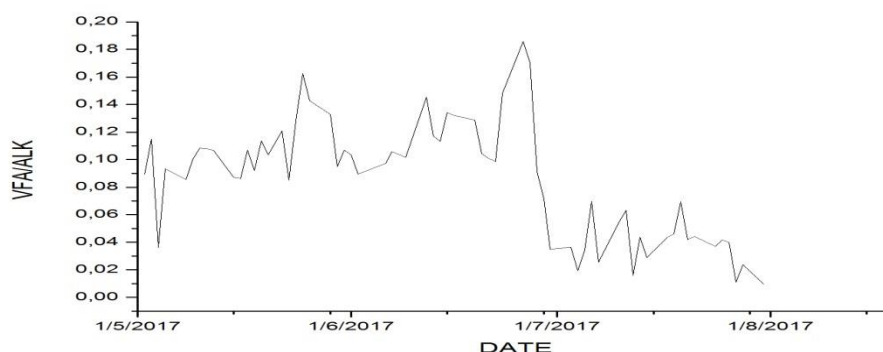
**Πίνακας 4. 8** Έλεγχος εγκυρότητας των μοντέλων (Μάιος-Ιούλιος 2017)

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται και πάλι συνοπτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

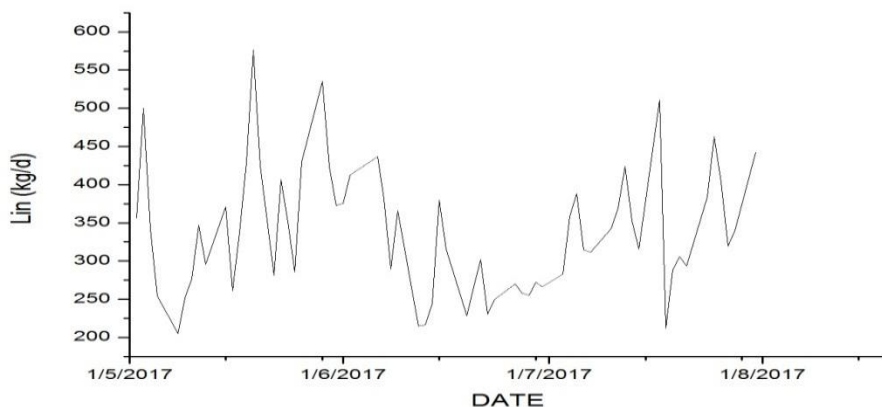
ΜΟΝΤΕΛΟ	ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΕΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ	R2	SSR	F-value
1	VFA/ALK <sub>t-1</sub> , VFA/ALK <sub>t-9</sub> , pH <sub>t-10</sub>	75,5%	0,033	3.04
2	T <sub>t-0</sub> , Q <sub>t-0</sub>	35,1%	0,122	9.57
3	VFA/ALK <sub>t-9</sub> , T <sub>t-0</sub> , TCODout <sub>t-9</sub>	63,5%	0,097	8.90
4	VFA/ALK <sub>t-4</sub> , VFA/ALK <sub>t-9</sub> , TCODout <sub>t-9</sub>	66,5%	0,083	7.63
5	VFA/ALK <sub>t-9</sub> , Q <sub>Bt-4</sub> , T <sub>t-9</sub>	63,4%	0,092	8.38

**Πίνακας 4. 9** Σύνοψη των αποτελεσμάτων για τα μοντέλα πρόβλεψης του λόγου VFA/ALK (Μάιος-Ιούλιος 2017)

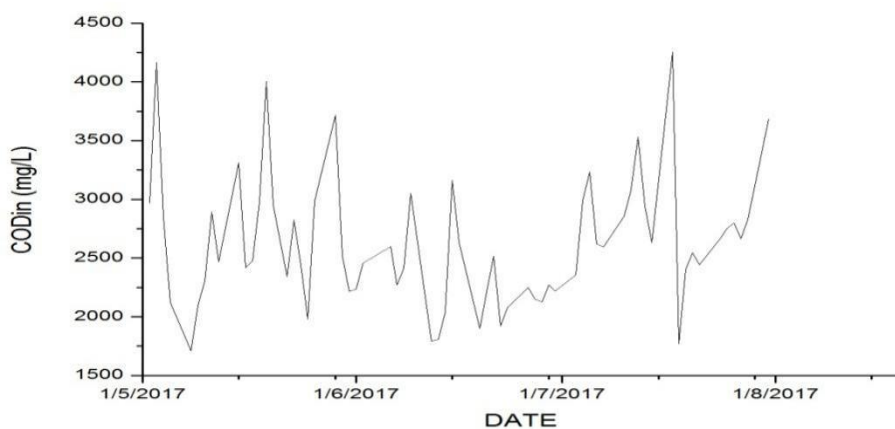
Όπως διαπιστώνεται στον παραπάνω πίνακα τα μοντέλα 1,4 και 5 που κρίθηκαν ικανοποιητικά σε μια σύντομη χρονική περίοδο πρόβλεψης, αποτυγχάνουν να προβλέψουν ικανοποιητικά την τιμή του λόγου VFA/ALK ένα χρόνο μετά. Μια πρώτη εκτίμηση του λόγου αυτού είναι το γεγονός ότι έχουν αλλάξει οι λειτουργικές συνθήκες στον αντιδραστήρα. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής ορισμένων παραμέτρων με το χρόνο για την περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017. Επιπλέον, ακολουθούν πίνακες με τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου και τις παραμέτρους λειτουργίας του αντιδραστήρα (Vαντιδραστήρα=600m<sup>3</sup>)



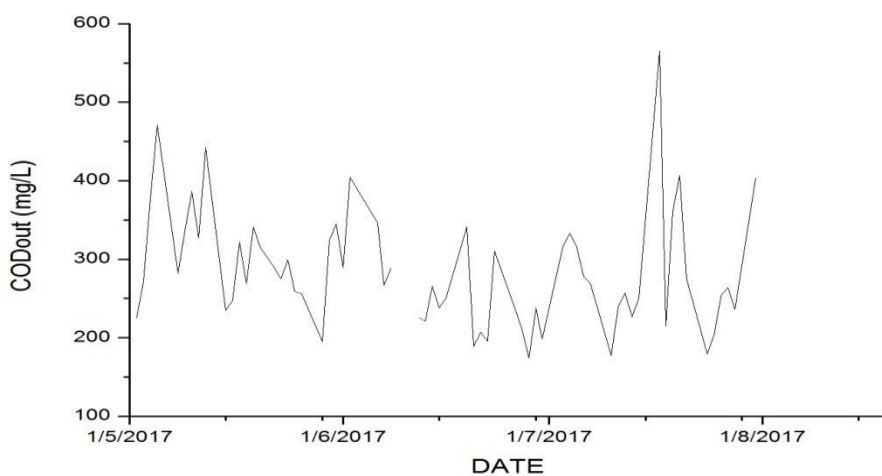
**Διάγραμμα 4. 23** Χρονική μεταβολή του λόγου VFA/ALK για την περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017



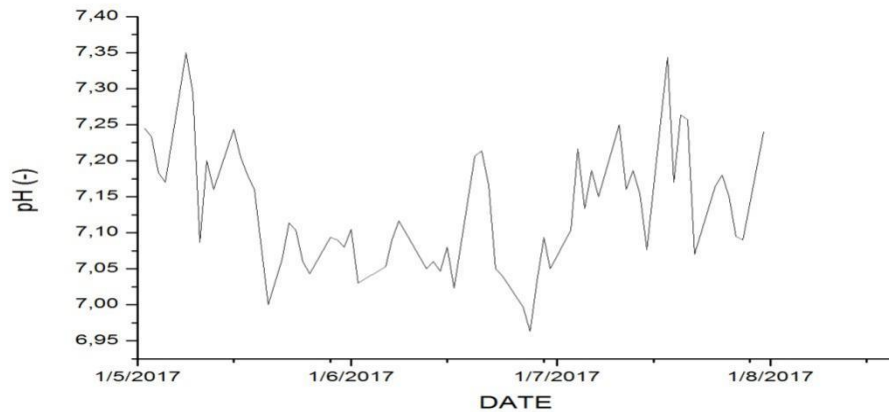
**Διάγραμμα 4. 24** Χρονική μεταβολή της οργανικής φόρτισης εισόδου για την περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017



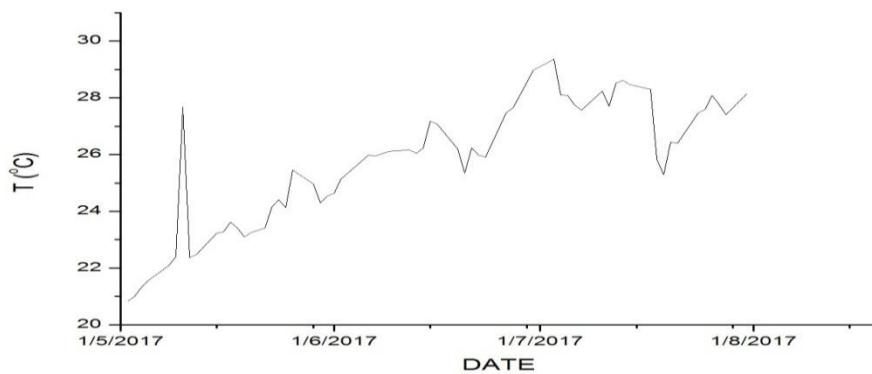
**Διάγραμμα 4. 25** Χρονική μεταβολή της οργανικής συγκέντρωσης εισόδου για την περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017



**Διάγραμμα 4. 26** Χρονική μεταβολή της οργανικής συγκέντρωσης εξόδου για την περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017



**Διάγραμμα 4. 27** Χρονική μεταβολή του pH στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για την περίοδο Μάιος -Ιούλιος 2017



**Διάγραμμα 4. 28** Χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για την περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017

TIME PERIOD	3/14--4/16	5/16--9/16	5/17--7/17	ΒΕΛΤΙΣΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ
CODin(mg/L)	1100-6867	1567-5270	1710-4253	>400
CODout(mg/L)	118-719	158-740	174-565	
Απόδοση(%)	56-97	69-96	78-95	>90
Q(m <sup>3</sup> /d)	24-288	96-312	108-168	
VFA(mg CH <sub>3</sub> COOH/L)	2-188	3-77	11-171	
ALK(mg CaCO <sub>3</sub> /L)	467-1015	554-850	748-961	
VFA/ALK(-)	0,003-0,197	0,004-0,108	0,009-0,186	<0,2
HRT(d)	2,1-25	1,9-6,3	3,6-5,5	2.5-8
Qbiogas(m <sup>3</sup> /d)	22,6-260	36-158	22-163	
pH(-)	6,6-7,9	6,7-7,5	6,96-7,35	6,7-7,4
T(°C)	14,6-33,2	27,5-35,3	20,8-29,4	≈37(ΜΕΣΟΦΙΛΗ)
OLR(kg/m <sup>3</sup> /d)	0,1-3,1	1,92-6,25	0,34-0,96	≤15

**Πίνακας 4. 10** Χαρακτηριστικά του αποβλήτου και λειτουργικές παράμετροι κατά τις διάφορες χρονικές περιόδους

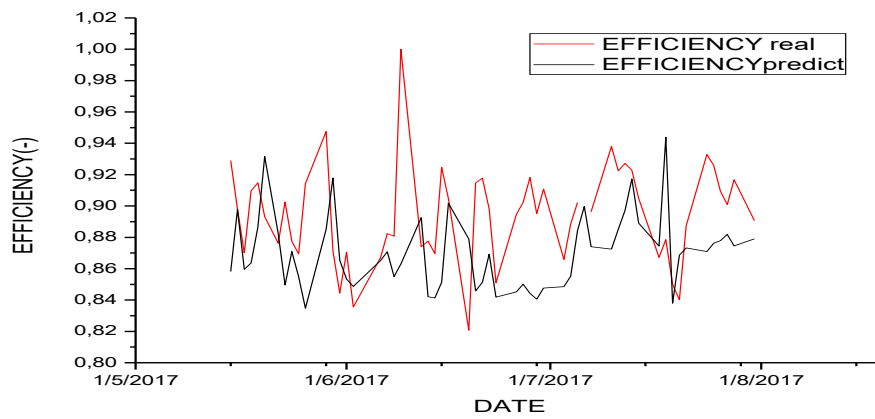
TIME PERIOD	3/14--4/16		5/16--9/16		5/17--7/17	
	AVERAGE	VARIANCE	AVERAGE	VARIANCE	AVERAGE	VARIANCE
CODin(mg/L)	2500	533141,2	2700	394567,9	2623	315649,5
CODout(mg/L)	276	7602,4	279	6622,9	284,5	5722,8
Απόδοση(%)	88	0,0023	89	0,0016	89	0,0011
Q(m <sup>3</sup> /d)	176,6	4969,6	242	3405,4	128	270,6
VFA(mg CH <sub>3</sub> COOH/L)	47,4	0,37	26,4	<b>0,09</b>	89,3	<b>0,51</b>
ALK(mg CaCO <sub>3</sub> /L)	768	3,8	697	1,7	871	1,4
VFA/ALK(-)	0,05	0,0014	0,033	<b>0,0006</b>	0,086	<b>0,0018</b>
HRT(d)	4,3	10,1	3	1,44	4,7	0,27
Qbiogas(m <sup>3</sup> /d)	70,6	1218,8	93	950,6	82	1233
pH(-)	7,13	0,0257	7,15	0,0119	7,13	0,0071
T(°C)	27,2	11	31,6	3	25,8	5
OLR(kg/m <sup>3</sup> /d)	0,73	0,13	1,06	0,085	0,56	0,02

**Πίνακας 4. 11** Μέση τιμή και διακύμανση των χαρακτηριστικών του αποβλήτου και των παραμέτρων λειτουργίας κατά τις διάφορες χρονικές περιόδους

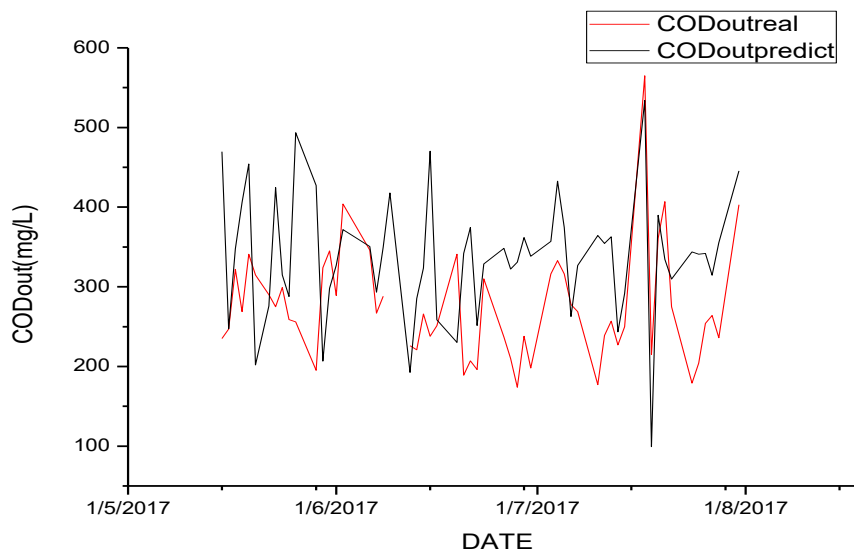
Από την σύγκριση των παραπάνω διαγραμμάτων με τα αρχικά διαγράμματα παρατηρείται ότι η ανικανότητα πρόβλεψης των μοντέλων είναι δικαιολογημένη.

Στο διάγραμμα του VFA/ALK σε σχέση με το χρόνο φαίνεται ότι ακόμα και αν ο χαμηλός αυτός λόγος δείχνει συνθήκες καλής λειτουργίας υπάρχουν έντονες διακυμάνσεις της τιμής αυτού για ένα τόσο μικρό χρονικό διάστημα. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στις υπερβολικά μεγάλες διακυμάνσεις του οργανικού φορτίου τόσο ως προς την συγκέντρωση όσο και ως προς την ποσότητα που παρέχεται στον αντιδραστήρα που οδηγούν σε αυξομειώσεις στο pH, γεγονός που υποδεικνύει χαμηλή ρυθμιστική ικανότητα, σε συνδυασμό με την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας. Αναλυτικότερα, από τους παραπάνω πίνακες συμπεραίνεται ότι οι μεγάλες διακυμάνσεις στον λόγο VFA/ALK οφείλονται στις μεγάλες διακυμάνσεις της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων στον αντιδραστήρα και όχι στην μείωση της αλκαλικότητας, γεγονός ίσως που οφείλεται με την σειρά του στην μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας. Μάλιστα φαίνεται μια μικρή αύξηση στην αλκαλικότητα και αυτό επιβεβαιώνεται από την μείωση της διακύμανσης στο pH. Παρόλη την καλύτερη ρύθμιση του pH, η μέση παραγωγή βιοαερίου μειώνεται αντί να αυξάνεται με την απόδοση να διατηρείται σε καλύτερο εύρος τιμών. Τα παραπάνω δικαιολογούν την σημασία που έχει ο τύπος του αντιδραστήρα στην αποτελεσματικότητα της αναερόβιας χώνευσης. Ο αντιδραστήρας UASB φαίνεται να λειτουργεί αρνητικά σε χαμηλότερες παροχές και αυξημένους χρόνους παραμονής, και κυρίως σε θερμοκρασίες που αποκλίνουν από τις μεσόφιλες συνθήκες.

Τα παραπάνω φαίνονται και στα διαγράμματα της απόδοσης και του CODout.



**Διάγραμμα 4. 29** Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές της απόδοσης για την περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017



**Διάγραμμα 4. 30** Υπολογιστικές και πειραματικές τιμές του COD εξόδου για την περίοδο Μάιος-Ιούλιος 2017



# 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

## 5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ανάπτυξη δυναμικών μοντέλων πρόβλεψης μπορεί να αξιοποιηθεί ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης. Τόσο η ανάλυση παλινδρόμησης με την μέθοδο των υπολοίπων όσο και η επίλυση στον Solver του Excel παρέχουν μοντέλα τα οποία λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιαιτερότητες της μονάδας μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εργαλεία ελέγχου. Συγκεκριμένα τα τρία μοντέλα που προέκυψαν για την πρόβλεψη του λόγου VFA/ALK θεωρούνται ικανοποιητικά. Η επιλογή ενός μεταξύ των τριών εξαρτάται από την ακρίβεια που απαιτείται καθώς και από τις απαιτήσεις για τον χρονικό ορίζοντα πρόβλεψης. Επιπλέον, οι μεγάλοι χρόνοι υστέρησης που παρατηρούνται και στα τρία μοντέλα φανερώνουν αστοχία κατά την προκατεργασία του αποβλήτου καθώς αναφέρονται ενδεχομένως στον χρόνο υδρόλυσης αιωρούμενων στερεών αμύλου που δεν έχουν απομακρυνθεί. Ομοίως, το μοντέλο που προέκυψε για την απόδοση κρίθηκε ικανοποιητικό και μάλιστα παρουσιάζεται ως ιδιαίτερα χρήσιμο διότι οι ανεξάρτητες μεταβλητές του είναι ως επί το πλείστον χειραγωγήσιμες και αναφέρονται σε μακρινούς χρόνους υστέρησης.

Παρόλα αυτά η ισχύς των μοντέλων φαίνεται να έχει βραχυπρόθεσμο χαρακτήρα, διότι οι παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία είναι πολλοί. Για παράδειγμα, υπερβολικά απότομες αυξομειώσεις στην οργανική φόρτιση και την ποσότητα του αποβλήτου στον αντιδραστήρα UASB οδηγούν σε απότομες αυξομειώσεις στην συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων, με αποτέλεσμα ενδεχομένως διακυμάνσεις στο pH αν η όξινη ανθρακική αλκαλικότητα είναι χαμηλή. Μία τέτοια κατάσταση είναι συχνή στις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων που διαχειρίζονται τα λύματα μιας βιομηχανίας. Πιθανώς η λύση στο πρόβλημα αυτό είναι η τακτική αναθεώρηση του μοντέλου, αν οι συνθήκες στον αντιδραστήρα αλλάξουν αισθητά. Ειδικότερα, σημαντική παράμετρος για την αποδοτική λειτουργία του UASB είναι η διατήρηση της θερμοκρασίας στην μεσόφιλη περιοχή.

## **5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ**

Για τους παραπάνω λόγους απαιτείται η αυτοματοποίηση της διαδικασίας ανάπτυξης στοχαστικών μοντέλων. Υπάρχουν διάφορα υπολογιστικά προγράμματα για το σκοπό αυτό, τα οποία μέχρι πρότινος χρησιμοποιούνταν κυρίως για προβλέψεις στις οικονομικές και κοινωνικές επιστήμες. Πλέον, γίνεται όλο και περισσότερο σαφής η ανάγκη για έλεγχο και ρύθμιση διεργασιών και η τεχνογνωσία στον τομέα αυτό συνεχώς εξελίσσεται.

Επιπλέον, ενδιαφέρον θα είχε η ανάπτυξη δυναμικού μοντέλου χρησιμοποιώντας ως εξαρτημένη μεταβλητή το ποσοστό του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο και εν συνεχεία η ανεύρεση μεθόδων ελέγχου των ανεξάρτητων μεταβλητών για την κατά το δυνατόν μεγιστοποίηση της τιμής του, σε συνδυασμό με την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου. Έπειτα θα μπορούσε να διεξαχθεί οικονομοτεχνική μελέτη για την συγκριτική αξιολόγηση του παραγόμενου βιοαερίου σε σχέση με το φυσικό αέριο.

Τέλος, θα μπορούσε να εξεταστεί η συνδυαστική επίδραση παραμέτρων όπως η συγκέντρωση θεικών και νιτρικών στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, και με τον τρόπο αυτό να ερμηνευθεί καλύτερα ο μικροβιολογικός πληθυσμός της αναερόβιας χώνευσης.

# 6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

## 6.1 ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

A.Abdelgadir, X.Chen, J.Liu, X.Xie, J.Zhang, K.Zhang, H. Wang, N. Liu (2014), *Characteristics, Process Parameters, and Inner Components of Anaerobic Bioreactors*, BioMed Research International Journal, 2014,1-10

Antwi P, Li J, Shi E, Boadi P., Ayivi F. (2017) *Modeling Biogas Fermentation from Anaerobic Digestion: Potato Starch Processing Wastewater Treated Within an Up flow Anaerobic Sludge Blanket*. Journal of Bioremediation and Biodegradation, 8(2), 1-9

B. Abraham, J. Ledolter (2008) , *Statistical Methods for forecasting*, Wiley Series in Probability and Statistics, New Jersey

Barampouti E., Mai S., Vlyssides A. (2005) *Dynamic modeling of biogas production in an UASB reactor for potato processing wastewater treatment.*, Chemical Engineering Journal,106 ,53-58

Bitton G. (2005),*Wastewater Microbiology* ,Wiley Series in Ecological and Applied Microbiology, . Third Edition

D.C. Montgomery C. L. Jennings, M. Kulahci (2008), *Introduction to Time Series Analysis and Forecasting*, Wiley Series in Probability and Statistics, New Jersey

G.E.P. Box, J.S. Hunter, W.G.Hunter (2005), *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery*, Wiley Series in Probability and Statistics, 2nd Edition

Gerardi, M. H. (2003). *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. John Wiley & Sons, Wastewater Microbiology Series

Haandel A. C., Lettinga G. (1994). *Anaerobic Sewage Treatment: A Practical Guide for Regions with a Hot Climate* ,John Wiley & Sons, Chichester, England

J. Lauwers , L. Appels , I. P. Thompson , J. Degrève , J. F. Van Impe , R. Dewil (2013) *Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations* , Progress in Energy and Combustion Science, 39 , 383-402

J.B.R van der Laan and S.W Hobma,H<sub>2</sub>O,11(1978), 20,465-4678

J.D Cryer, K.S. Chan(2008),*Time Series Analysis with applications in R*, Springer, Second edition

K. Wood, J.Carragher, R.Davis(2017), *Australian consumers' insights into potatoes - Nutritional knowledge, perceptions and beliefs*, *Appetite*, ,114, 169-174

K.K. Barros, S. Gavazza, L. Florencio, M. T. Kato(2015), *The influence of excess sludge discharge on the performance of a full-scale UASB reactor*, *Water Practice & Technology* ,10(2),250-25

Liu Y., Tay J. (2004). *State of the Art of Biogranulation Technology for Wastewater Treatment*, *Biotechnology Advances* ,22 ,533.–563

M. E. Ersahin, H. Ozgun, R. K. Dereli ,I. Ozturk(2011), *Anaerobic Treatment of Industrial Effluents:An Overview of Applications*, In:Waste Water Treatment and Reutilization, Prof. Fernando SebastiÃ¡n GarcÃ¡a Einschlag (Ed.), InTech, 4-28

M.Mironescu(2011), *Investigations on wastewaters at potato processing and starch recovery and characterisation*, *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 17(2), 134-138

M.Tabatabaei, A.Sulaiman, Ali M. Nikbakht ,N.Yusof , G.Najafpour(2011)*Influential Parameters on Biomethane Generation in Anaerobic Wastewater Treatment Plants*, In: Alternative Fuel, Dr. Maximino Manzanera (Ed.), InTech,227-262

P Dobre, F. Nicolae, F.Matei(2014), *Main factors affecting biogas production - an overview*, *Romanian Biotechnological Letters*, 19(3),9283-9296

R. E. Pailthorp J. W. Filbert ,G. A. Richter(1987), *Treatment and Disposal of Potato Wastes*, In: Potato Processing, W.F. Talburt and O.Smith (eds),Nostrand Reinhold Co, New York,747-788

R. R. GÃ³mez (2011), *Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor: modeling*, Thesis submitted Chemical Engineering and Technology Department of Royal Institute of Technology, Stockholm

R.M. Ingels(1980), *How to use the computer to analyze test data*, *Chemical Engineering Journal*, 145–156

S. A. Habeeb, A.B.A. Latiff, Z. B. Daud, Z. B. Ahmad(2011), *A review on granules initiation and development inside UASB Reactor and the main factors affecting granules formation process*, *International Journal of Energy and Environment*, 2(2), 311-320

Tchobanoglous G., Burton F., Stensel H. (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, Fourth Edition, McGraw Hill, New York

Y. Chen, J. J. Cheng \*, K. S. Creamer(2008), *Inhibition of anaerobic digestion process: A review*,. *Bioresource Technology* ,99, 4044–4064

Y. Hung , H. H. Lo, A. Awad and H. Salman(2006),*Potato Wastewater Treatment*, In: *Waste treatment in the Food Industry*, Taylor & Francis Group ,193-254

## **6.2 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

Βλυσίδης Α., (2017) *Βιολογική οξείδωση βιομηχανικών αποβλήτων*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Βλυσίδης Α., Μάη Σ., Μπαραμπούτη Ε.Μ.(2005), *Βιομηχανική ρύπανση*, Εκδόσεις Ι.Σιδέρης, Αθήνα

Γεωργιοπούλου Γ.Μ.(2007),*Ανάπτυξη μεθόδων για την επιλογή της καλύτερης διαθέσιμης τεχνολογίας για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων*, Διδακτορική διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών

Λουπασάκη Ε.(2014),*Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με αναερόβιο αντιδραστήρα UASB & συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης*, Διδακτορική διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης

Λυμπεράτος Γ., Βαγενάς Δ(2012)., *Διαχείριση υγρών αποβλήτων*, Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα

Σταματελάτου Α.(1999), *Βελτιστοποίηση συστημάτων αναερόβιας χώνευσης*, Διδακτορική διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών

## **6.3 ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ**

<http://www.waterworld.com/>

<http://www.inr.gr/>

<http://www.ypeka.gr>

<http://www.fao.org/potato-2008/en/potato/index.html>

<https://www.iwapublishing.com/news/flow-anaerobic-sludge-blanket-reactor-uasb>

# 7

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

### ΠΙΝΑΚΑΣ Ι ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΜΑΡΤΙΟ ΤΟΥ 2014 ΕΩΣ ΤΟΝ ΑΠΡΙΛΙΟ ΤΟΥ 2016

DATE	vfa/alk(-)	CODin(mg/L)	CODout(mg/L)	Q(m <sup>3</sup> /d)	Lin(kg/d)	Lout(kg/d)	Qbiogas(m <sup>3</sup> /d)	ph(-)	T(oC)
28/4/2016	0,027	2975	371	211	627,73	78,28	91,6	7,21	28,70
27/4/2016	0,021	3227	391	288	929,28	112,61	202	7,15	27,96
26/4/2016	0,028	2937	366	288	845,76	105,41	183,28	7,14	27,82
25/4/2016	0,039	4533	207	96	435,20	19,87	73,76	7,35	29,84
22/4/2016	0,043	2400	368	288	691,20	105,98	131,36	7,08	26,71
21/4/2016	0,040	2727	416	288	785,28	119,81	192,24	7,10	27,70
20/4/2016	0,056	2423	366	288	697,92	105,41	159,6	7,15	28,33
19/4/2016	0,033	2347	316	288	675,84	91,01	161,44	7,17	28,94
18/4/2016	0,021	5845	299	96	561,12	28,70	99,84	7,30	31,08
15/4/2016	0,018	3263	350	288	939,84	100,80	259,84	7,17	27,45
14/4/2016	0,026	3320	266	288	956,16	76,61	198,4	7,15	27,49
13/4/2016	0,024	3370	226	154	518,98	34,80	185,44	7,11	27,36
12/4/2016	0,025	2600	205	288	748,80	59,04	158,08	7,10	27,42
11/4/2016	0,025	3897	232	96	374,08	22,27	69,76	7,20	29,24
8/4/2016	0,027	2957	433	288	851,52	124,70	212,08	7,14	26,06
7/4/2016	0,032	2713	310	288	781,44	89,28	230,48	7,18	25,99
6/4/2016	0,030	2705	378	288	779,04	108,86	193,92	7,20	26,77
5/4/2016	0,023	3343	232	288	962,88	66,82	147,12	7,18	28,26
4/4/2016	0,022	6867	339	96	659,20	32,54	67,6	7,21	30,32
1/4/2016	0,040	2560	281	240	614,40	67,44	42,96	7,14	27,08
31/3/2016	0,003	2827	343	120	339,20	41,16	83,2	7,06	25,91
30/3/2016	0,047	2847	309	215	612,03	66,44	105,28	7,04	25,85
29/3/2016	0,018	3967	239	288	1142,40	68,83	70,8	7,07	27,96
28/3/2016	0,045	6450	210	288	1857,60	60,48	54,8	7,14	28,96
24/3/2016	0,018	5280	254	288	1520,64	73,15			
23/3/2016	0,022	2630	150	240	631,20	36,00			
22/3/2016	0,019	1670	205	240	400,80	49,20			
21/3/2016	0,007	2057	350	288	592,32	100,80			
18/3/2016	0,012	3243	200	288	934,08	57,60			
17/3/2016	0,009	2507	233	155	388,53	36,12			
16/3/2016	0,021	2653	161	288	764,16	46,37			
15/3/2016	0,036	2550	324	288	734,40	93,31			
11/3/2016	0,039	2007	244	288	577,92	70,27			
10/3/2016	0,037	2223	268	288	640,32	77,18			
9/3/2016	0,037	2440	338	288	702,72	97,34			
8/3/2016	0,036	2907	338	288	837,12	97,34			

7/3/2016	0,040	3993	534	288	1150,08	153,79			
4/3/2016	0,043	2643	360	288	761,28	103,68			
3/3/2016	0,035	3380	312	288	973,44	89,86			
2/3/2016	0,041	2590	233	288	745,92	67,10			
1/3/2016	0,043	2467	230	288	710,40	66,24			
29/2/2016	0,023	1403	203	288	404,16	58,46			
26/2/2016	0,025	2613	393	288	752,64	113,18			
25/2/2016	0,028	2673	571	288	769,92	164,45			
24/2/2016	0,031	3057	260	288	880,32	74,88			
23/2/2016	0,029	2973	433	288	856,32	124,70			
22/2/2016	0,035	1813	218	288	522,24	62,78			
19/2/2016	0,030	3390	267	288	976,32	76,90			
18/2/2016	0,032	2617	218	288	753,60	62,78			
17/2/2016	0,026	2540	208	288	731,52	59,90			
16/2/2016	0,035	2680	205	288	771,84	59,04			
15/2/2016	0,018	1353	187	288	389,76	53,86			
12/2/2016	0,035	3343	338	288	962,88	97,34			
11/2/2016	0,032	2930	306	288	843,84	88,13			
9/2/2016	0,030	2700	273	288	777,60	78,62			
8/2/2016	0,041	2770	221	288	797,76	63,65			
5/2/2016	0,034	2397	207	288	690,24	59,62			
4/2/2016	0,015	2357	269	288	678,72	77,47			
3/2/2016	0,027	2417	189	288	696,00	54,53			
2/2/2016	0,032	2855	141	288	822,24	40,61			
1/2/2016	0,023	2053	150	288	591,36	43,20			
29/1/2016	0,045	2337	141	288	672,96	40,61			
28/1/2016	0,033	2263	200	288	651,84	57,60			
27/1/2016	0,021	2457	235	288	707,52	67,68			
26/1/2016	0,021	2480	178	288	714,24	51,26			
25/1/2016	0,026	2007	219	288	577,92	63,07			
22/1/2016	0,033	4890	148	288	1408,32	42,62			
21/1/2016	0,008	2333	218	288	672,00	62,78			
20/1/2016	0,047	1833	189	288	528,00	54,43			
19/1/2016	0,029	1793	246	288	516,48	70,70			
15/1/2016	0,045	3910	196	288	1126,08	56,45	90,16	6,99	24,65
14/1/2016	0,049	2133	226	288	614,40	65,09	52,08	7,19	27,75
13/1/2016	0,047	2133	134	288	614,40	38,59	32,4	7,24	28,81
12/1/2016	0,036	3290	170	288	947,52	48,96	35,2	7,14	26,80
11/1/2016	0,018	4317	183	288	1243,20	52,70	40,56	7,05	25,59
8/1/2016	0,025	3267	201	288	940,80	57,89	31,92	7,12	24,95
7/1/2016	0,021	1987	198	288	572,16	57,02	27,6	6,81	22,88
5/1/2016	0,019	3205	195	250	801,25	48,75	41,36	7,06	19,94
4/1/2016	0,027	1120	192	238	266,56	45,70	30,4	6,97	14,59
31/12/2015	0,032	2200	189	288	633,60	54,43	78,4	7,04	21,02

30/12/2015	0,034	2260	186	288	650,88	53,57	73,76	7,07	21,32
29/12/2015	0,039	1913	183	288	551,04	52,70	74,64	6,99	21,18
28/12/2015	0,018	1100	180	243	267,30	43,74	31,92	7,13	23,05
24/12/2015	0,010	2030	177	148	300,44	26,20	78,56	7,02	21,91
23/12/2015	0,035	1730	174	288	498,24	50,11	84,96	7,00	21,77
22/12/2015	0,035	2147	171	288	618,24	49,25	87,04	7,04	22,26
21/12/2015	0,042	1933	271	96	185,60	26,02	28,32	7,16	24,56
18/12/2015	0,033	2517	346	288	724,80	99,65	79,04	7,10	22,77
17/12/2015	0,031	2063	322	268	552,97	86,30	81,92	7,18	22,95
16/12/2015	0,036	2433	238	262	637,53	62,36	82,4	7,30	22,59
15/12/2015	0,003	1977	200	206	407,19	41,20	40,56	7,32	23,59
14/12/2015	0,050	1877	694	96	180,16	66,62	37,12	7,35	23,65
11/12/2015	0,030	1960	399	288	564,48	114,91	61,76	7,06	20,60
10/12/2015	0,050	1967	317	288	566,40	91,30	65,76	7,01	21,22
9/12/2015	0,060	2220	210	288	639,36	60,48	68,64	7,00	22,12
8/12/2015	0,064	2400	189	206	494,40	38,93	44,72	7,07	23,00
7/12/2015	0,064	3040	207	96	291,84	19,87	44	7,05	24,42
4/12/2015	0,051	1973	240	278	548,59	66,72	65,2	7,02	22,78
3/12/2015	0,070	1847	208	210	387,80	43,68	55,12	7,00	23,89
2/12/2015	0,073	2023	220	288	582,72	63,36	92,8	6,98	23,51
1/12/2015	0,061	2240	204	210	470,40	42,84	58,16	7,10	25,29
30/11/2015	0,054	3430	162	96	329,28	15,55	31,44	7,02	26,81
27/11/2015	0,065	2760	257	288	794,88	74,02	62,16	6,86	24,13
26/11/2015	0,063	2060	234	288	593,28	67,30	94,32	6,89	24,81
25/11/2015	0,062	2407	272	278	669,05	75,52	93,12	7,02	25,56
24/11/2015	0,045	2053	184	240	492,80	44,16	85,6	7,14	26,27
23/11/2015	0,037	2683	214	96	257,60	20,54	41,52	7,26	27,44
20/11/2015	0,045	2773	261	240	665,60	62,64	109,44	7,08	23,93
19/11/2015	0,040	2700	282	240	648,00	67,68	105,12	7,10	25,65
18/11/2015	0,040	2740	404	240	657,60	96,96	111,12	7,07	24,22
17/11/2015	0,042	2563	174	240	615,20	41,76	105,44	7,12	24,32
16/11/2015	0,041	3180	402	176	559,68	70,75	61,04	7,11	25,51
13/11/2015	0,038	2707	223	240	649,60	53,52	87,52	7,01	23,37
12/11/2015	0,021		230	177		40,71	70,4	7,07	23,58
11/11/2015	0,029		204	206		42,02	60,96	7,02	23,50
10/11/2015	0,024		209	240		50,16	53,12	7,09	23,62
9/11/2015	0,018		200	210		42,00	48,32	7,29	23,55
6/11/2015	0,020		285	240		68,40	94,4	6,96	21,28
5/11/2015	0,024		223	240		53,52	75,52	7,04	21,37
4/11/2015	0,016		247	240		59,16	90,24	7,09	21,76
3/11/2015	0,017		171	240		41,04	76,8	7,11	22,67
2/11/2015	0,008		520	58		30,18	40,08	7,12	23,08
30/10/2015	0,027		198	240		47,52	92,08	7,03	22,54
29/10/2015	0,029	1640	242	213	349,32	51,55	61,84	7,13	24,43



27/10/2015	0,029	1917	198	192	368,00	38,02	80,72	7,20	24,40
26/10/2015	0,030	2440	189	96	234,24	18,14	40,56	7,38	26,58
23/10/2015	0,038	1843	254	240	442,40	60,96	93,12	7,08	25,20
22/10/2015	0,030	2757	299	240	661,60	71,76	124,32	6,95	25,67
21/10/2015	0,036	2447	278	240	587,20	66,72	125,04	7,01	25,89
20/10/2015	0,025	2163	313	240	519,20	75,12	107,44	7,07	26,18
19/10/2015	0,012	3037	228	115	349,22	26,22	61,12	7,12	26,97
16/10/2015	0,015	1980	256	240	475,20	61,44	105,36	7,07	24,17
15/10/2015	0,011	2207	281	240	529,60	67,44	130,88	7,15	24,84
14/10/2015	0,015	2010	274	240	482,40	65,76	67,04	7,36	26,47
13/10/2015	0,030	2330	147	134	312,22	19,70	79,6	7,49	27,50
12/10/2015	0,012	3457	274	96	331,84	26,30	62,96	7,41	28,24
9/10/2015	0,053	2653	379	240	636,80	90,96	82,4	7,25	27,34
8/10/2015	0,048	1853	307	240	444,80	73,68	74,32	7,08	27,04
7/10/2015	0,038	1267	237	230	291,33	54,51	40,8	7,05	27,96
6/10/2015	0,032	1293	244	176	227,63	42,94	35,76	7,14	29,05
5/10/2015	0,039	1405	273	96	134,88	26,21	31,84	7,13	30,16
2/10/2015	0,008	1960	249	240	470,40	59,76	80,56	7,06	27,41
1/10/2015	0,057	1843	278	215	396,32	59,77	115,36	7,07	27,32
30/9/2015	0,052	1263	237	240	303,20	56,88	66,24	7,02	27,76
29/9/2015	0,051	1277	247	206	262,99	50,88	61,36	7,02	29,42
28/9/2015	0,044	2317	177	96	222,40	16,99	32,72	7,03	29,75
25/9/2015	0,072	1250	265	240	300,00	63,60	41,36	6,96	26,16
24/9/2015	0,044	1323	312	240	317,60	74,88	59,04	6,97	25,69
23/9/2015	0,041	1663	254	240	399,20	60,96	86,72	7,02	25,95
22/9/2015	0,037	1883	271	240	452,00	65,04	69,84	7,02	26,80
21/9/2015	0,030	1983	256	206	408,57	52,74	47,36	7,09	28,38
18/9/2015	0,018	2463	414	240	591,20	99,36	120,96	6,96	27,31
17/9/2015	0,018	2087	275	240	500,80	66,00	120,32	6,98	27,31
16/9/2015	0,013	2423	261	240	581,60	62,64	130,24	7,02	27,26
15/9/2015	0,015	2777	296	240	666,40	71,04	142,96	7,03	28,71
14/9/2015	0,037	3267	254	210	686,00	53,34	95,12	7,11	30,61
11/9/2015	0,034	2627	263	240	630,40	63,12	126,8	6,93	29,20
10/9/2015	0,033	3123	278	240	749,60	66,72	139,28	6,94	28,88
9/9/2015	0,029	2560	244	240	614,40	58,56	91,76	6,98	30,04
8/9/2015	0,024	2050	220	240	492,00	52,80	90,64	6,92	30,23
7/9/2015	0,027	2857	240	96	274,24	23,04	79,44	6,98	31,39
4/9/2015	0,032	2087	217	210	438,20	45,57	98,4	6,97	29,14
3/9/2015	0,036	2397	249	240	575,20	59,76	112,88	6,91	29,19
2/9/2015	0,044	2390	293	240	573,60	70,32	110,88	6,93	29,84
1/9/2015	0,042	2553	239	240	612,80	57,36	104,16	6,95	30,41
31/8/2015	0,005	2350	208	144	338,40	29,95	42,48	7,04	30,96
28/8/2015	0,046	2320	285	240	556,80	68,40	119,36	6,91	28,65
27/8/2015	0,043	2380	225	240	571,20	54,00	118,32	6,96	28,97

26/8/2015	0,034	2280	249	240	547,20	59,76	115,52	6,99	29,54
25/8/2015	0,031	2340	211	240	561,60	50,52	114,16	7,09	30,09
24/8/2015	0,035	5270	209	96	505,92	20,06	76,4	7,12	32,77
21/8/2015	0,039	2727	279	240	654,40	66,96	138,08	6,95	30,21
20/8/2015	0,031	2260	285	240	542,40	68,40	112,24	6,95	29,94
19/8/2015	0,045	2220	260	240	532,80	62,40	107,44	6,97	29,83
18/8/2015	0,028	2230	260	236	526,28	61,36	76,96	7,00	30,72
17/8/2015	0,040	1823	237	211	384,72	50,01	46	7,11	31,94
14/8/2015	0,042	2297	265	240	551,20	63,60	80,64	6,98	30,49
13/8/2015	0,065	2577	230	240	618,40	55,20	125,6	6,94	29,94
12/8/2015	0,059	2173	233	240	521,60	55,92	78	6,99	30,28
11/8/2015	0,059	1707	174	240	409,60	41,76	39,84	7,05	31,32
10/8/2015	0,046	1420	184	210	298,20	38,64	43,36	7,14	31,45
7/8/2015	0,054	2057	228	240	493,60	54,72	88	6,96	30,16
6/8/2015	0,046	2217	305	240	532,00	73,20	105,68	6,94	31,09
5/8/2015	0,044	2493	279	240	598,40	66,96	112,64	6,99	30,99
4/8/2015	0,048	2460	239	146	359,16	34,89	104,08	7,10	31,56
3/8/2015	0,042	3080	161	206	634,48	33,17	57,2	7,11	32,66
31/7/2015	0,040	2223	280	240	533,60	67,20	115,2	6,88	30,91
30/7/2015	0,060	2237	291	240	536,80	69,84	140,08	6,64	31,27
29/7/2015	0,075	2103	228	192	403,84	43,78	85,12	6,86	31,47
28/7/2015	0,061	2163	200	240	519,20	48,00	101,84	6,92	31,21
27/7/2015	0,059	3947	407	96	378,88	39,07	53,52	6,90	32,35
24/7/2015	0,051	2500	247	240	600,00	59,28	90,24	6,80	29,91
23/7/2015	0,030	2847	306	240	683,20	73,44	93,28	6,82	30,66
22/7/2015	0,006	2480	266	240	595,20	63,84	91,12	6,86	30,52
21/7/2015	0,012	2130	212	240	511,20	50,88	95,92	6,99	30,25
20/7/2015	0,017	2140	217	210	449,40	45,57	51,68	7,18	30,94
17/7/2015	0,032	3110	258	240	746,40	61,92	96,32	6,91	31,18
16/7/2015	0,030	2230	329	240	535,20	78,96	85,52	6,90	31,03
15/7/2015	0,053	2477	223	240	594,40	53,52	86,4	6,89	31,08
14/7/2015	0,031	2067	214	240	496,00	51,36	83,92	6,93	30,48
13/7/2015	0,045	2343	190	96	224,96	18,24	39,2	7,04	31,71
10/7/2015	0,030	2337	278	240	560,80	66,72	98	6,78	29,26
9/7/2015	0,037	1850	298	240	444,00	71,52	83,36	6,84	29,58
8/7/2015	0,028	1633	233	240	392,00	55,92	58,16	6,89	29,93
7/7/2015	0,028	1537	244	240	368,80	58,56	60,16	6,98	30,38
6/7/2015	0,028	2137	327	210	448,70	68,67	65,28	7,21	32,24
3/7/2015	0,045	2437	312	240	584,80	74,88	34,64	7,13	30,83
2/7/2015	0,020	2080	286	240	499,20	68,64	54,24	6,98	29,63
1/7/2015	0,028	2113	283	240	507,20	67,92	66,96	7,06	29,59
30/6/2015	0,042	2423	249	240	581,60	59,76	108,4	7,01	29,30
29/6/2015	0,025	2210	217	210	464,10	45,57	57,92	7,30	30,13
26/6/2015	0,027	2337	341	240	560,80	81,84	127,44	6,72	28,79

25/6/2015	0,032	2390	629	224	535,43	140,90	138,8	6,86	27,94
24/6/2015	0,035	2587	307	240	620,80	73,68	139,84	6,86	29,07
23/6/2015	0,031	2073	235	240	497,60	56,40	113,76	6,82	29,70
22/6/2015	0,035	2227	162	96	213,76	15,55	69,84	7,06	32,33
19/6/2015	0,025	2683	272	240	644,00	65,28	62,16	6,97	31,40
18/6/2015	0,023	2557	228	240	613,60	54,72	98	6,97	31,15
17/6/2015	0,018	2417	240	240	580,00	57,60	65,68	7,07	31,49
16/6/2015	0,026	1957	218	240	469,60	52,32	92,08	7,17	30,95
15/6/2015	0,024	2463	274	96	236,48	26,30	56,32	7,35	32,57
12/6/2015	0,010	2473	118	72	178,08	8,50	42,08	7,16	30,04
11/6/2015	0,010	2123	261	72	152,88	18,79	41,28	7,08	28,92
10/6/2015	0,003	1967	297	240	472,00	71,28	99,68	7,03	27,89
9/6/2015	0,004	1930	168	240	463,20	40,32	101,04	7,06	28,06
8/6/2015	0,046	3607	170	96	346,24	16,32	49,84	7,19	29,19
5/6/2015	0,012	2797	277	240	671,20	66,48	134,96	6,98	27,84
4/6/2015	0,006	2150	301	216	464,40	65,02	87,84	7,02	27,34
3/6/2015	0,017	2190	273	216	473,04	58,97	92,96	7,03	27,38
2/6/2015	0,011	1663	219	191	317,70	41,83	75,44	7,17	31,13
29/5/2015	0,033	2353	294	216	508,32	63,50	86,4	7,06	29,25
28/5/2015	0,014	2263	371	216	488,88	80,14	92,64	7,09	29,84
27/5/2015	0,019	2333	404	216	504,00	87,26	87,44	7,08	30,08
26/5/2015	0,031	2113	329	216	456,48	71,06	98,64	7,14	29,91
25/5/2015	0,024	3230	267	96	310,08	25,63	69,12	7,31	31,66
22/5/2015	0,041	3077	194	216	664,56	41,90	130,4	7,04	28,85
21/5/2015	0,024	2170	214	216	468,72	46,22	112,88	7,09	28,90
20/5/2015	0,033	2170	237	216	468,72	51,19	105,6	7,10	28,97
19/5/2015	0,024	2453	274	216	529,92	59,18	111,6	7,24	29,30
18/5/2015	0,038	2070	148	96	198,72	14,21	52,56	7,36	30,19
15/5/2015	0,039	2070	377	216	447,12	81,32	103,52	7,17	27,71
14/5/2015	0,026	1697	272	211	358,00	57,29	70,64	7,21	28,24
13/5/2015	0,037	1847	230	216	398,88	49,68	83,6	7,15	28,44
12/5/2015	0,049	1727	231	216	372,96	49,90	73,28	7,17	28,78
11/5/2015	0,066	2767	266	120	332,00	31,92	45,44	7,28	30,48
8/5/2015	0,022	2240	338	216	483,84	73,01	123,28	7,07	27,89
7/5/2015	0,026	2223	372	216	480,24	80,35	122,96	7,09	27,98
6/5/2015	0,022	2007	449	216	433,44	96,98	103,84	7,19	28,62
5/5/2015	0,034	2003	357	216	432,72	77,11	75,28	7,23	29,58
4/5/2015	0,039	2447	384	96	234,88	36,86	47,44	7,41	30,74
30/4/2015	0,033	2637	267	216	569,52	57,67	127,52	7,19	27,95
29/4/2015	0,048	2870	256	216	619,92	55,30	115,36	7,20	28,65
28/4/2015	0,035	2623	261	192	503,68	50,11	112,64	7,20	28,93
27/4/2015	0,055	4523	214	192	868,48	41,09	72,8	7,23	30,11
24/4/2015	0,054	3270	719	192	627,84	138,05	125,84	7,11	27,16
23/4/2015	0,038	2247	290	192	431,36	55,68	104,16	7,07	27,91

22/4/2015	0,040	2877	294	192	552,32	56,45	108,72	7,12	29,16
21/4/2015	0,044	3330	270	168	559,44	45,36	102,4	7,16	29,13
20/4/2015	0,079	3245	278	153	496,49	42,53	81,6	7,30	29,93
17/4/2015	0,049	2440	347	168	409,92	58,30	95,68	7,10	27,99
16/4/2015	0,059	2373	417	168	398,72	70,06	93,44	7,13	28,27
15/4/2015	0,057	2917	407	168	490,00	68,38	90,88	7,19	28,38
14/4/2015	0,065	1827	418	148	270,35	61,86	48,48	7,43	29,14
9/4/2015	0,053	2990	389	144	430,56	56,02	107,12	7,13	24,84
8/4/2015	0,067	3153	311	168	529,76	52,25	119,76	7,09	25,93
7/4/2015	0,073	2927	351	168	491,68	58,97	83,68	7,14	27,66
6/4/2015	0,091	3837	292	96	368,32	28,03	73,44	7,16	28,02
3/4/2015	0,067	3413	353	168	573,44	59,30	82,8	7,04	26,43
2/4/2015	0,066	2917	450	168	490,00	75,60	74,8	7,04	26,51
1/4/2015	0,090	2797	336	144	402,72	48,38	99,28	7,03	26,31
31/3/2015	0,051	2957	355	168	496,72	59,64	75,6	7,16	27,21
30/3/2015	0,075	3327	278	96	319,36	26,69	63,76	7,35	27,94
27/3/2015	0,106	3520	380	144	506,88	54,72	68,56	7,09	26,54
26/3/2015	0,073	2513	302	144	361,92	43,49	48,4	7,13	26,71
24/3/2015	0,089	2690	353	144	387,36	50,83	79,12	7,03	26,41
23/3/2015	0,073	4383	276	96	420,80	26,50	77,36	7,18	27,38
20/3/2015	0,075	2457	318	144	353,76	45,79	43,84	7,11	26,11
19/3/2015	0,064	2680	362	110	294,80	39,82	86,96	7,06	25,62
18/3/2015	0,076	3077	312	115	353,82	35,88	51,52	7,18	26,24
17/3/2015	0,094	3500	371	120	420,00	44,52	38,72	7,19	26,70
16/3/2015	0,068	3870	320	48	185,76	15,36	40,4	7,18	26,73
13/3/2015	0,082	2927	281	144	421,44	40,46	80,96	7,16	25,08
12/3/2015	0,063	2660	299	144	383,04	43,06	52,8	7,15	25,84
11/3/2015	0,064	2363	279	144	340,32	40,18	56,72	7,18	26,53
10/3/2015	0,046	2440	246	144	351,36	35,42	54,32	7,17	26,68
9/3/2015	0,077	3300	267	48	158,40	12,82	49,44	7,18	26,94
6/3/2015	0,079	2923	312	144	420,96	44,93	76,56	7,13	25,90
5/3/2015	0,083	2910	287	144	419,04	41,33	60,08	7,15	25,69
4/3/2015	0,079	2770	314	120	332,40	37,68	65,52	7,08	25,25
3/3/2015	0,074	3063	316	120	367,60	37,92	81,92	7,13	25,87
2/3/2015	0,065	3473	275	115	399,43	31,63	65,12	7,21	25,37
27/2/2015	0,081	3073	297	120	368,80	35,64	103,76	7,03	22,75
26/2/2015	0,072	3323	327	120	398,80	39,24	82,48	7,05	22,73
25/2/2015	0,083	2793	249	168	469,28	41,83	70,16	7,13	22,21
24/2/2015	0,107	3093	245	148	457,81	36,26	39,84	7,25	22,16
20/2/2015	0,120	2730	631	168	458,64	106,01	64,8	6,96	19,55
19/2/2015	0,132	2167	488	168	364,00	81,98	58,64	7,01	19,31
18/2/2015	0,105	2777	339	168	466,48	56,95	63,68	7,08	20,38
17/2/2015	0,089	2730	266	192	524,16	51,07	60,08	7,33	20,97
16/2/2015	0,097	3137	220	86	269,75	18,92	31,68	7,29	21,76

13/2/2015	0,102	2503	329	120	300,40	39,48	55,52	7,15	20,54
12/2/2015	0,085	2640	352	120	316,80	42,24	65,52	7,10	20,53
11/2/2015	0,098	2783	379	120	334,00	45,48	72,16	7,11	20,31
10/2/2015	0,096	3017	362	120	362,00	43,44	66,48	7,15	21,75
9/2/2015	0,113	3637	245	111	403,67	27,20	49,6	7,19	23,35
6/2/2015	0,087	2500	463	168	420,00	77,78	82,96	6,92	22,73
5/2/2015	0,098	2603	341	168	437,36	57,29	91,6	6,92	22,44
4/2/2015	0,095	2353	231	173	407,13	39,96	64,16	7,01	22,83
3/2/2015	0,126	2840	317	168	477,12	53,26	78,4	7,03	23,28
2/2/2015	0,101	3160	174	48	151,68	8,35	42,88	7,17	23,78
30/1/2015	0,125	2113	274	168	355,04	46,03	61,68	7,16	22,73
29/1/2015	0,114	2820	239	168	473,76	40,15	72,64	7,12	22,70
28/1/2015	0,104	2180	226	168	366,24	37,97	55,76	7,19	23,07
27/1/2015	0,090	2127	195	168	357,28	32,76	44	7,21	23,61
26/1/2015	0,121	1603	256	120	192,40	30,72	38	7,28	23,97
23/1/2015	0,120	2107	266	168	353,92	44,69	70,4	7,00	23,22
22/1/2015	0,088	2693	318	144	387,84	45,79	72,64	7,02	23,44
21/1/2015	0,108	3443	230	144	495,84	33,12	68,8	7,02	23,44
20/1/2015	0,067	4017	196	120	482,00	23,52	36,72	7,17	24,14
19/1/2015	0,088	1825	186	96	175,20	17,86	28,08	7,11	23,61
16/1/2015	0,164	2860	320	96	274,56	30,72	52,24	6,95	21,83
15/1/2015	0,160	3716	237	96	356,70	22,75	45,76	6,95	22,55
14/1/2015	0,177	4723	284	96	453,44	27,26	50,72	6,94	21,76
13/1/2015	0,156	4833	266	96	464,00	25,54	38,16	6,99	22,40
12/1/2015	0,154	3957	346	96	379,84	33,22	34,24	7,19	22,86
9/1/2015	0,141	2163	318	120	259,60	38,16	25,92	7,31	21,02
8/1/2015	0,134	1870	294	120	224,40	35,28	24,48	7,33	21,22
7/1/2015	0,126	1620	272	120	194,40	32,64	23,2	7,33	21,64
5/1/2015	0,124	1890	289	58	109,62	16,76	26,72	7,50	23,69
2/1/2015	0,137	1627	325	120	195,20	39,00	24,72	7,51	22,80
31/12/2014	0,129	2095	274	96	201,12	26,30	30,96	7,49	22,97
30/12/2014	0,120	2353	249	120	282,40	29,88	24,24	7,45	23,82
29/12/2014	0,138	2830	329	102	288,66	33,56	31,68	7,60	24,26
24/12/2014	0,163	2710		96	260,16		51,44	7,25	23,89
23/12/2014	0,169	2600		96	249,60		38,4	7,22	24,06
22/12/2014	0,158	3310	212	48	158,88	10,18	25,44	7,10	24,11
19/12/2014	0,170	2423	370	168	407,12	62,16	77,6	7,02	21,77
18/12/2014	0,144	2460	214	168	413,28	35,95	85,52	7,13	23,55
17/12/2014	0,153	2447	221	168	411,04	37,13	50	7,25	25,50
16/12/2014	0,120	2207	291	120	264,80	34,92	35,68	7,31	26,78
15/12/2014	0,125	2620	188	105	275,10	19,74	34,72	7,35	27,47
12/12/2014	0,119	3307		120	396,80		48,72	7,24	26,47
11/12/2014	0,128	3173		120	380,80		43,52	7,30	27,43
10/12/2014	0,125	2833		120	340,00		35,04	7,38	28,10

9/12/2014	0,111	2593		48	124,48		32,32	7,36	28,21
8/12/2014	0,128	3417		48	164,00		31,04	7,37	28,23
5/12/2014	0,144	2563		120	307,60		40,56	7,23	26,90
4/12/2014	0,125	2000		120	240,00		40,64	7,22	26,84
3/12/2014	0,123	2310		144	332,64		35,68	7,18	26,67
2/12/2014	0,125	2137		144	307,68		47,12	7,10	23,09
1/12/2014	0,078	4260		96	408,96		51,52	7,11	26,11
28/11/2014	0,111	2517		139	349,82		78	7,23	22,92
27/11/2014	0,106	2743		139	381,32		49,84	7,28	24,29
26/11/2014	0,112	2323		144	334,56		39,36	7,25	24,39
25/11/2014	0,127	1880		144	270,72		37,12	7,29	24,62
24/11/2014	0,120	2253		96	216,32		34,96	7,28	24,91
21/11/2014	0,166	2927		144	421,44		57,12	7,19	25,03
20/11/2014	0,149	2093		144	301,44		45,36	7,18	25,39
19/11/2014	0,136	2120		144	305,28		55,68	7,19	25,43
18/11/2014	0,062	1900		136	258,40		38,8	7,21	25,76
17/11/2014	0,054	1853		120	222,40		31,68	7,30	26,03
14/11/2014	0,093	1603		120	192,40		41,92	7,09	25,47
12/11/2014	0,030	2180		120	261,60		67,2	6,94	25,31
11/11/2014	0,103	3560		120	427,20		99,28	6,97	25,14
10/11/2014	0,092	2737		125	342,08		61,12	7,09	25,37
7/11/2014	0,118	1533		144	220,80		50,8	6,99	23,48
6/11/2014	0,132	1777		144	255,84		49,52	6,95	23,49
5/11/2014	0,103	2093		144	301,44		59,92	6,90	23,52
4/11/2014	0,048	2847		144	409,92		68	7,00	23,74
3/11/2014	0,050	3090		115	355,35		39,84	7,22	24,74
31/10/2014	0,013	2063		144	297,12		52,32	7,21	23,70
30/10/2014	0,015	1840		144	264,96		48,24	7,28	24,10
29/10/2014	0,028	1710		134	229,14		32	7,29	24,25
27/10/2014	0,025	3083		86	265,17		32,4	7,33	24,96
24/10/2014	0,028	1690		144	243,36		48,32	7,18	26,87
23/10/2014	0,034	1687		120	202,40		48,4	7,18	27,34
22/10/2014	0,034	1760		120	211,20		40,8	7,22	27,66
21/10/2014	0,014	1843		144	265,44		47,52	7,27	27,88
20/10/2014	0,013	2357		96	226,24		41,68	7,21	28,56
17/10/2014	0,011	1813		168	304,64		99,36	7,05	27,24
16/10/2014	0,010	1930		168	324,24		130,24	7,08	27,01
15/10/2014	0,017	2640		168	443,52		102	7,15	27,11
14/10/2014	0,010	2280		154	351,12		53,76	7,23	27,77
13/10/2014	0,009	4830		115	555,45		38,16	7,20	27,73
10/10/2014	0,017	1500		120	180,00		60,16	7,06	25,88
9/10/2014	0,006	1840	279	120	220,80	33,48	56,4	7,09	26,33
8/10/2014	0,007	1480	308	120	177,60	37,00	44,16	7,12	26,84
7/10/2014	0,009	2010	296	120	241,20	35,52	68,4	7,14	26,50

6/10/2014	0,033	2477	350	120	297,20	42,04	31,76	7,30	27,31
3/10/2014	0,021	1737	397	120	208,40	47,60	51,6	7,15	27,39
2/10/2014	0,024	2100	436	120	252,00	52,32	64,16	7,12	27,88
1/10/2014	0,026	2553	453	120	306,40	54,32	50,16	7,25	28,73
30/9/2014	0,035	1683	526	120	202,00	63,08	48,8	7,34	29,43
29/9/2014	0,038	2300	693	120	276,00	83,12	30,48	7,53	31,67
26/9/2014	0,025	1550	597	120	186,00	71,60	28,32	7,61	33,09
25/9/2014	0,027	1607	611	120	192,80	73,32	41,52	7,58	33,21
24/9/2014	0,038	1270	559	120	152,40	67,12	29,84	7,62	33,02
23/9/2014	0,034	1690	488	120	202,80	58,60	26,32	7,58	33,15
22/9/2014	0,019	3703	407	120	444,40	48,88	22,72	7,53	32,91
19/9/2014	0,020	1510	269	120	181,20	32,24	25,2	7,53	32,03
18/9/2014	0,039	1560	283	120	187,20	33,92	22,64	7,52	31,93
17/9/2014	0,031	1773	258	120	212,80	31,00	29,12	7,52	31,85
16/9/2014	0,028	2753	287	120	330,40	34,40	37,44	7,45	31,95
15/9/2014	0,019	4117	221	120	494,00	26,48	38,96	7,40	31,90
12/9/2014	0,027	3073	227	120	368,80	27,24	34,72	7,19	30,61
11/9/2014	0,019	2133	256	120	256,00	30,76	67,68	7,12	29,67
10/9/2014	0,031	2133	286	120	256,00	34,36	58,72	7,17	29,87
9/9/2014	0,028	1767	254	120	212,00	30,52	49,28	7,27	30,67
8/9/2014	0,021	2443	311	87	212,57	27,06	33,92	7,39	30,80
5/9/2014	0,024	1767	275	144	254,40	39,55	51,28	7,20	28,94
4/9/2014	0,032	1857	275	130	241,37	35,71	50,08	7,22	29,02
3/9/2014	0,028	2027	276	96	194,56	26,53	46,72	7,21	29,07
2/9/2014	0,019	2323	380	144	334,56	54,67	96,4	7,15	29,34
1/9/2014	0,029	3940	402	148	583,12	59,45	59,52	7,24	31,31
29/8/2014	0,039	2117	284	192	406,40	54,59	95,12	7,11	30,85
28/8/2014	0,041	2253	283	120	270,40	34,00	51,36	7,10	31,04
27/8/2014	0,032	2270	293	192	435,84	56,26	72,56	7,05	30,58
26/8/2014	0,031	2463	289	172	423,69	49,71	128,32	7,01	31,05
25/8/2014	0,050	4907	243	144	706,56	35,04	68	7,10	31,24
22/8/2014	0,045	2050	384	144	295,20	55,34	59,04	6,95	29,25
21/8/2014	0,036	2463	344	192	472,96	66,11	122,8	6,86	28,48
20/8/2014	0,042	1963	264	192	376,96	50,75	81,52	6,99	29,10
19/8/2014	0,049	1720	266	96	165,12	25,50	68,08	7,13	30,24
18/8/2014	0,069	1640	466	96	157,44	44,74	41,52	7,27	31,71
14/8/2014	0,015	2573	298	116	298,51	34,53	106,96	7,02	30,34
13/8/2014	0,055	2693	245	192	517,12	46,98	89,92	7,05	30,46
12/8/2014	0,060	2403	245	192	461,44	46,98	42,56	7,18	31,02
11/8/2014	0,044	2037	242	153	311,61	37,03	41,84	7,26	31,28
8/8/2014	0,035	2133	233	192	409,60	44,74	64,08	7,20	29,89
7/8/2014	0,049	2227	244	192	427,52	46,91	47,84	7,24	29,79
6/8/2014	0,055	1813	247	192	348,16	47,49	43,84	7,24	29,83
5/8/2014	0,052	1977	229	120	237,20	27,48	36,4	7,28	30,22

4/8/2014	0,046	2217	210	48	106,40	10,10	28,24	7,37	30,80
1/8/2014	0,054	2137	220	192	410,24	42,18	80,24	7,07	29,78
31/7/2014	0,040	2953	240	192	567,04	46,02	83,52	6,97	29,88
30/7/2014	0,044	2590	234	192	497,28	44,99	75,36	6,99	29,56
29/7/2014	0,043	1607	199	192	308,48	38,27	57,12	7,04	29,36
28/7/2014	0,022	2303	181	135	310,95	24,39	53,76	7,16	29,87
25/7/2014	0,019	1377	237	192	264,32	45,57	53,2	7,03	27,99
24/7/2014	0,018	1530	237	192	293,76	45,50	94,96	7,00	27,75
23/7/2014	0,023	2150	258	192	412,80	49,47	115,76	6,93	28,42
22/7/2014	0,029	2233	240	120	268,00	28,76	86,16	6,99	28,82
21/7/2014	0,022	2043	202	115	234,98	23,27	49,04	7,18	29,25
18/7/2014	0,029	1763	190	192	338,56	36,54	33,84	7,02	29,53
17/7/2014	0,031	2037	201	192	391,04	38,53	93,84	6,96	29,11
16/7/2014	0,032	2003	251	192	384,64	48,13	108,4	6,89	29,30
15/7/2014	0,022	1993	209	177	352,82	37,05	57,92	7,09	30,58
14/7/2014	0,023	1753	225	120	210,40	27,04	36,88	7,09	31,27
11/7/2014	0,027	2180	207	144	313,92	29,81	72,72	6,96	29,91
10/7/2014	0,042	1903	223	120	228,40	26,80	59,92	6,96	29,74
9/7/2014	0,048	2413	244	120	289,60	29,24	68,4	6,87	29,60
8/7/2014	0,020	2653	268	192	509,44	51,46	129,2	6,78	29,09
7/7/2014	0,023	1580	205	180	284,40	36,96	65,68	6,98	29,26
4/7/2014	0,012	1710	220	192	328,32	42,30	115,04	6,79	27,93
3/7/2014	0,024	2253	225	144	324,48	32,40	83,28	6,93	29,81
2/7/2014	0,025	2717	200	96	260,80	19,17	69,76	7,09	30,93
1/7/2014	0,029	2457	222	96	235,84	21,34	39,04	7,13	31,30
30/6/2014	0,043	2247	203	96	215,68	19,49	38,8	7,23	31,62
27/6/2014	0,014	2270	224	96	217,92	21,54	53,52	7,13	31,23
26/6/2014	0,014	2877	263	48	138,08	12,64	43,92	7,11	31,13
25/6/2014	0,033	3780	217	96	362,88	20,80	49,28	7,08	30,83
24/6/2014	0,043	4743	251	48	227,68	12,05	69,52	7,15	30,61
23/6/2014	0,021	1773	478	24	42,56	11,46	46,56	7,37	29,79
20/6/2014	0,018	2863	231	24	68,72	5,55	56,08	7,27	31,60
19/6/2014	0,011	2300	217	24	55,20	5,22	35,76	7,35	31,61
18/6/2014	0,011	2869	249	24	68,85	5,98	35,76	7,35	31,61
17/6/2014	0,022	1770	205	24	42,48	4,93	33,92	7,35	31,30
16/6/2014	0,014	1673	221	24	40,16	5,31	40,56	7,38	31,08
13/6/2014	0,023	2260	223	24	54,24	5,34	37,84	7,37	31,10
12/6/2014	0,019	2377	229	24	57,04	5,49	33,76	7,40	31,02
11/6/2014	0,014	2210	207	120	265,20	24,84	34,08	7,48	31,09
10/6/2014	0,019	1973	219	120	236,80	26,32	38,16	7,45	30,05
6/6/2014	0,014	2653	264	120	318,40	31,64	40,32	7,48	30,66
5/6/2014	0,012	2187	204	120	262,40	24,52	33,28	7,43	30,27
4/6/2014	0,017	2223	166	120	266,80	19,92	36,72	7,33	29,83
3/6/2014	0,029	1873	205	120	224,80	24,60	38,48	7,29	31,80



2/6/2014	0,022	2460	176	120	295,20	21,16	35,52	7,18	28,28
30/5/2014	0,018	2043	172	120	245,20	20,64	37,28	7,42	30,87
29/5/2014	0,009	1970	170	120	236,40	20,40	38,48	7,39	30,59
28/5/2014	0,012	1733	199	120	208,00	23,84	37,68	7,27	29,99
27/5/2014	0,018	1523	165	120	182,80	19,84	39,92	7,28	29,66
26/5/2014	0,030	2780	194	120	333,60	23,22	38,08	7,23	29,64
23/5/2014	0,029	3370	191	120	404,40	22,96	52,8	7,23	27,77
22/5/2014	0,020	2343	203	120	281,20	24,32	37,92	7,30	27,56
21/5/2014	0,026	2293	209	120	275,20	25,12	35,2	7,30	27,26
20/5/2014	0,031	2123	190	120	254,80	22,84	37,04	7,30	27,09
19/5/2014	0,038	1470	172	120	176,40	20,68	36,32	7,41	27,28
16/5/2014	0,026	2183	196	120	262,00	23,52	53,36	7,15	25,80
15/5/2014	0,038	1653	222	120	198,40	26,60	52,8	7,16	25,72
14/5/2014	0,023	1800	220	168	302,40	36,90	61,36	7,16	26,12
13/5/2014	0,044	1910	250	120	229,20	30,04	92,4	7,15	26,57
12/5/2014	0,047	2057	204	48	98,72	9,79	44,56	7,33	27,44
9/5/2014	0,042	2177	217	120	261,20	26,00	40,88	7,25	26,14
8/5/2014	0,040	2113	245	120	253,60	29,44	39,44	7,27	26,67
7/5/2014	0,038	2233	189	120	268,00	22,64	48,64	7,28	27,29
6/5/2014	0,041	2737	226	120	328,40	27,12	40,4	7,34	27,30
5/5/2014	0,079	2110	185	120	253,20	22,20	34,32	7,40	27,60
2/5/2014	0,038	2359	259	120	283,12	31,12	42,8	7,27	27,38
30/4/2014	0,028	2840	286	120	340,80	34,32	60,08	7,18	27,34
29/4/2014	0,054	2833	272	120	340,00	32,64	58	7,22	27,00
28/4/2014	0,020	3117	272	58	180,77	15,80	39,68	7,31	27,48
25/4/2014	0,069	2313	286	144	333,12	41,23	55,2	7,17	27,07
24/4/2014	0,091	2350	218	144	338,40	31,34	52,64	7,18	27,34
23/4/2014	0,081	2493	250	144	359,04	36,05	51,68	7,25	27,28
22/4/2014	0,070	1560	242	106	165,36	25,69	38,4	7,39	27,75
17/4/2014	0,092	2730	256	144	393,12	36,86	91,84	7,05	25,63
16/4/2014	0,066	3360	340	120	403,20	40,76	89,68	7,09	26,13
15/4/2014	0,103	3613	341	120	433,60	40,92	97,76	7,12	26,50
14/4/2014	0,085	2780	325	120	333,60	39,00	50,8	7,22	27,10
11/4/2014	0,098	2827	237	120	339,20	28,40	72,16	7,10	26,72
10/4/2014	0,096	2350	295	120	282,00	35,40	70,48	7,15	27,00
9/4/2014	0,082	2633	291	120	316,00	34,92	51,6	7,19	27,30
8/4/2014	0,101	2387	287	120	286,40	34,40	49,52	7,16	27,04
7/4/2014	0,096	3357	301	120	402,80	36,12	44	7,21	27,36
4/4/2014	0,099	3153	447	120	378,40	53,68	121,76	7,05	25,88
3/4/2014	0,076	2743	273	120	329,20	32,80	91,76	7,06	26,30
2/4/2014	0,099	2637	317	120	316,40	38,04	67,84	7,08	25,99
1/4/2014	0,092	2813	321	120	337,60	38,52	65,52	7,10	25,97
31/3/2014	0,081	3607	341	107	385,91	36,49	41,6	7,10	25,90
28/3/2014	0,103	3340	326	120	400,80	39,12	97,84	6,97	24,98

27/3/2014	0,197	3983	384	120	478,00	46,12	80,32	7,00	24,74
26/3/2014	0,088	2347	308	120	281,60	36,92	43,84	7,03	24,63
24/3/2014	0,042	2207	341	120	264,80	40,96	56,32	6,95	23,64
21/3/2014	0,141	2430	471	120	291,60	56,56	89,2	6,87	21,71
20/3/2014	0,134	2723	471	120	326,80	56,56	83,76	6,86	21,72
19/3/2014	0,124	2357	415	120	282,80	49,76	82,56	6,81	21,79
18/3/2014	0,102	2427	350	120	291,20	42,04	61,68	7,01	21,80
17/3/2014	0,084	2927	375	83	242,91	31,15	41,2	7,03	21,70
14/3/2014	0,142	2637	350	120	316,40	42,04	48,64	7,02	19,16
13/3/2014	0,137	2493	331	120	299,20	39,76	45,68	7,00	18,81
12/3/2014	0,161	2713	411	120	325,60	49,32	33,28	7,08	18,41
11/3/2014	0,074	2030	368	120	243,60	44,12	28,8	7,16	17,65
10/3/2014	0,113	2267	371	112	253,87	41,55	34	7,12	17,43

**ΠΙΝΑΚΑΣ Π ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΜΑΙΟ ΤΟΥ  
2016 ΕΩΣ ΤΟΝ ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟ ΤΟΥ 2016**

DATE	CODin(mg/L)	CODout(mg/L)	Q(m3/d)	Qbiogas(m3/d)	VFA(mEq/L)	ALK(mEq/L)	VFA/ALK(-)	PH(-)	T(οC)
30/9/2016	5270	209	96	76,4	0,52	15,0	0,035	7,12	32,77
29/9/2016	5270	209	96	76,40	0,52	15,0	0,035	7,12	32,77
28/9/2016	2230	285	288	87,04	1,07	14,9	0,072	7,16	28,03
27/9/2016	2290	267	246	86,40	1,28	12,9	0,099	7,44	31,07
26/9/2016	3430	334	96	46,4	1,25	12,6	0,099	7,45	35,00
23/9/2016	2103	303	240	57,84	1,09	13,7	0,080	7,19	30,89
22/9/2016	2643	276	226	68,24	0,96	13,2	0,073	7,25	31,94
21/9/2016	2697	320	240	63,28	0,82	13,0	0,063	7,25	32,71
20/9/2016	2440	293	240	59,28	0,64	12,9	0,049	7,17	33,71
19/9/2016	3857	211	96	40,48	0,87	12,8	0,068	7,20	34,09
16/9/2016	2943	345	240	64,24	0,79	12,2	0,065	7,10	31,68
15/9/2016	2607	329	240	60,08	0,81	12,1	0,067	7,11	31,99
14/9/2016	2510	283	240	55,04	1,16	11,0	0,105	7,05	32,35
13/9/2016	2337	271	240	60,88	1,27	11,7	0,108	7,14	33,20
12/9/2016	2640	263	96	41,92	0,89	11,3	0,079	7,20	35,30
9/9/2016	3247	266	240	55,12	0,92	11,8	0,078	7,16	32,70
8/9/2016	2277	277	240	43,84	1,00	12,0	0,084	7,20	32,36
7/9/2016	2147		240	50,16	0,71	11,9	0,060	7,24	33,07
6/9/2016	2573	274	240	69,84	0,78	11,8	0,067	7,15	32,97
5/9/2016	2977	292	210	58,96	0,78	11,7	0,067	7,16	34,10
2/9/2016	1687	218	240	62	0,33	13,1	0,025	7,08	30,55
1/9/2016	2260	237	240	61,28	0,38	12,9	0,029	7,11	31,84
31/8/2016	2183	186	240	56	0,36	12,9	0,028	7,15	32,83
30/8/2016	2370	221	240	62,96	0,20	12,2	0,017	7,16	32,20
29/8/2016	2150	205	96	44,96	0,55	11,5	0,048	7,15	34,03

26/8/2016	1630	214	240	55,44	0,25	11,5	0,022	6,95	29,86
25/8/2016	1567	488	240	59,52	0,24	11,6	0,021	6,94	29,80
24/8/2016	1777	408	240	78,88	0,23	13,0	0,018	6,98	30,44
23/8/2016	2277	333	240	78,24	0,09	13,6	0,007	7,03	31,38
22/8/2016	2103	383	268	67,36	0,06	14,5	0,004	7,16	32,80
19/8/2016	3320	231	240	66,08	0,08	14,7	0,005	7,26	33,25
18/8/2016	3423	259	240	70,48	0,15	14,5	0,010	7,25	32,83
17/8/2016	2897	251	240	86,4	0,12	14,4	0,009	7,28	32,30
16/8/2016	2163	313	246	71,60	0,11	14,8	0,007	7,38	34,81
12/8/2016	3403	218	288	98,96	0,09	14,5	0,006	7,14	32,63
11/8/2016	2953	220	312	85,68	0,17	14,1	0,012	7,13	32,37
10/8/2016	2533	249	288	100,4	0,12	14,5	0,008	7,13	31,88
9/8/2016	2590	242	288	113,12	0,18	13,7	0,013	7,12	31,92
8/8/2016	2270	180	223	64,64	0,13	13,6	0,009	7,18	32,88
5/8/2016	1937	198	240	96,24	0,19	13,6	0,014	7,04	29,41
4/8/2016	1923	304	240	110,4	0,23	14,5	0,016	7,04	29,74
3/8/2016	2713	198	240	113,04	0,35	15,3	0,023	7,07	30,93
2/8/2016	2323	238	240	76,88	0,41	15,0	0,027	7,22	32,82
1/8/2016	2823	239	177	61,60	0,39	12,8	0,030	7,23	34,20
29/7/2016	2333	288	288	83,28	0,70	14,0	0,050	7,10	31,36
28/7/2016	2337	171	288	79,92	0,76	14,3	0,053	7,11	31,64
27/7/2016	2667	266	288	98,72	0,57	14,1	0,040	7,09	31,64
26/7/2016	2495	294	288	117,36	0,62	14,1	0,044	7,15	31,47
25/7/2016	2150	256	220	85,12	0,69	14,5	0,048	7,18	32,66
22/7/2016	2947	215	288	86,24	0,55	14,7	0,037	7,14	31,57
21/7/2016	2380	223	288	88,56	0,34	14,6	0,024	7,14	31,28
20/7/2016	2753	269	288	124,64	0,77	13,0	0,059	7,15	31,39
19/7/2016	2567	242	288	125,36	0,56	12,6	0,045	7,21	31,54
18/7/2016	2500	162	268	70,16	0,58	13,2	0,044	7,31	33,71
15/7/2016	2770	378	288	131,68	0,34	13,1	0,026	7,07	30,72
14/7/2016	2240	244	278	121,44	0,34	12,1	0,028	7,02	30,22
13/7/2016	2070	260	240	88,24	0,25	11,4	0,022	7,07	30,69
12/7/2016	2067	195	240	87,12	0,49	12,7	0,039	7,11	30,70
11/7/2016	2313	282	185	60	0,48	13,6	0,036	7,22	30,83
8/7/2016	3647	260	288	131,04	0,37	14,8	0,025	7,04	30,61
7/7/2016	2760	158	272	126,64	0,35	13,1	0,026	7,10	31,22
6/7/2016	2717	220	288	136,72	0,31	12,7	0,025	7,09	31,52
5/7/2016	2353	197	288	124,88	0,17	13,0	0,013	7,15	32,30
4/7/2016	3733	194	144	47,04	0,34	13,3	0,026	7,21	34,44
1/7/2016	2190	225	230	137,68	0,33	13,6	0,024	7,02	30,40
30/6/2016	2263	231	288	83,68	0,36	12,8	0,028	7,13	31,71
29/6/2016	2800	218	240	84,64	0,29	13,0	0,022	7,13	32,58
28/6/2016	2513	263	288	105,92	0,32	12,7	0,025	7,10	32,32
27/6/2016	3500	191	210	79,28	0,31	14,7	0,021	7,17	34,46

24/6/2016	3987	251	288	111,68	0,14	15,0	0,009	7,09	32,21
23/6/2016	2790	318	186	106,72	0,20	15,5	0,013	7,18	32,43
22/6/2016	2823	292	288	141,60	0,19	14,7	0,013	7,15	32,63
21/6/2016	2493	217	148	77,28	0,07	14,3	0,005	7,24	35,03
17/6/2016	2407	295	288	112,24	0,17	15,5	0,011	7,13	31,32
16/6/2016	2727	388	288	113,52	0,15	15,7	0,009	7,15	31,62
15/6/2016	3130	357	288	148,64	0,17	15,1	0,012	7,12	31,43
14/6/2016	2923	435	288	137,04	0,30	15,3	0,020	7,14	31,26
13/6/2016	3507	740	172	88,16	0,26	15,7	0,016	7,32	33,59
10/6/2016	2773	258	288	107,6	0,53	14,8	0,036	7,22	30,38
9/6/2016	2157	254	288	117,68	0,29	15,7	0,018	7,20	30,55
8/6/2016	2483	244	288	122,88	0,35	14,3	0,025	7,18	30,70
7/6/2016	2327	336	288	126,56	0,14	13,5	0,011	7,14	31,82
6/6/2016	3693	194	96	80,24	0,44	14,8	0,030	7,19	33,75
3/6/2016	2360	358	288	107,12	0,15	15,5	0,010	7,10	31,19
2/6/2016	2687	345	288	133,68	0,12	15,5	0,008	6,73	30,72
1/6/2016	2630	235	240	147,28	0,17	15,1	0,011	7,06	30,29
31/5/2016	2543	366	288	129,44	0,27	14,5	0,019	7,11	31,27
30/5/2016	3473	226	96	77,92	0,56	14,7	0,038	7,16	32,17
27/5/2016	2970	411	288	132,8	0,60	14,4	0,041	7,11	28,86
26/5/2016	2663	300	288	128,56	0,42	15,8	0,027	7,11	28,57
25/5/2016	3223	325	288	117,76	0,62	15,4	0,040	7,12	29,61
24/5/2016	2837	292	288	121,28	0,54	15,2	0,035	7,11	29,92
23/5/2016	4337	251	96	35,52	0,50	16,4	0,031	7,36	32,60
20/5/2016	2700	352	288	119,92	0,44	14,8	0,030	7,09	29,04
19/5/2016	2370	371	288	107,28	0,24	14,8	0,016	7,14	29,36
18/5/2016	2840	378	288	108,32	0,29	14,6	0,020	7,22	29,65
17/5/2016	3243	253	288	76,64	0,46	13,3	0,035	7,21	29,13
16/5/2016	2560	313	240	134,16	0,23	13,3	0,017	7,07	29,39
14/5/2016	2467	365	278	133,84	0,12	13,0	0,009	6,88	28,00
13/5/2016	3560	397	288	157,76	0,11	14,7	0,008	6,83	28,72
12/5/2016	2620	237	249	149,2	0,11	14,4	0,008	6,99	28,23
11/5/2016	2283	476	288	146,96	0,13	15,3	0,009	7,09	27,67
10/5/2016	2510	286	288	142,24	0,65	13,6	0,048	7,07	27,48
9/5/2016	3427	180	96	81,84	0,32	14,5	0,022	7,17	30,95
6/5/2016	2940	252	144	94,16	0,72	16,5	0,044	7,14	29,01
5/5/2016	2593	265	288	115,12	0,58	15,9	0,036	7,18	29,78
4/5/2016	1990	360	248	68,88	0,60	16,9	0,035	7,50	33,86

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙΙ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΜΑΙΟ ΤΟΥ  
2017 ΕΩΣ ΤΟΝ ΙΟΥΛΙΟ ΤΟΥ 2017**

DATE	TCOD <sub>mean</sub> Buffer 1 (mg/L)	TCOD <sub>mean</sub> UASB (mg/L)	Ημερήσιος όγκος αποβλήτου (m <sup>3</sup> )	Q <sub>biogas_real</sub> (m <sup>3</sup> /d)	VFAs mean (mEq/L)	Alk mean (mEq/L)	VFA/ALK	pH mean	T mean (°C)
31/7/2017	3683	403	120	72,88	0,180	18,567	0,010	7,24	28,14
28/7/2017	2833	236	120	121,6	0,413	17,467	0,024	7,09	27,40
27/7/2017	2663	264	120	150	0,197	17,833	0,011	7,10	27,78
26/7/2017	2800	254	144	156,08	0,707	17,767	0,040	7,15	28,08
25/7/2017	2753	204	168	152,4	0,760	18,167	0,042	7,18	27,59
24/7/2017	2663	179	144	83,92	0,663	17,967	0,037	7,17	27,48
21/7/2017	2443	275	120	75,04	0,760	17,200	0,044	7,07	26,40
20/7/2017	2547	407	120	102	0,743	17,667	0,042	7,26	26,44
19/7/2017	2407	361	120	133,84	1,180	16,967	0,070	7,26	25,29
18/7/2017	1770	215	120	98	0,863	18,767	0,046	7,17	25,84
17/7/2017	4253	565	120	39,04	0,810	18,500	0,044	7,34	28,31
14/7/2017	2630	250	120	126,48	0,513	17,700	0,029	7,08	28,46
13/7/2017	2940	227	120	112,72	0,777	17,767	0,044	7,15	28,61
12/7/2017	3530	257	120	162,96	0,283	17,867	0,016	7,19	28,52
11/7/2017	3083	239	120	126,24	1,047	16,567	0,063	7,16	27,71
10/7/2017	2857	177	120	39,52	0,923	16,833	0,055	7,25	28,23
7/7/2017	2593	269	120	79,2	0,417	16,300	0,026	7,15	27,56
6/7/2017	2620	278	120	68,48	1,157	16,600	0,070	7,19	27,75
5/7/2017	3233	316	120	124	0,513	15,033	0,034	7,13	28,09
4/7/2017	2990	333	120	147,2	0,300	15,500	0,019	7,22	28,10
3/7/2017	2357	316	120	91,76	0,570	15,667	0,036	7,10	29,37
30/6/2017	2220	198	120	96,16	0,533	15,333	0,035	7,05	28,96
29/6/2017	2270	238	120	72,96	1,117	15,600	0,072	7,09	28,55
28/6/2017	2125	174	120	99,76	1,417	15,500	0,091	7,03	28,10
27/6/2017	2150	210	120	127,36	2,653	15,600	0,170	6,96	27,65
26/6/2017	2250	237	120	33,12	2,780	14,967	0,186	7,00	27,47
23/6/2017	2080	310	120	40,8	2,343	15,800	0,148	7,04	25,91
22/6/2017	1923	196	120	112,8	1,597	16,200	0,099	7,05	25,99
21/6/2017	2517	207	120	62,72	1,677	16,600	0,101	7,17	26,23
20/6/2017	2217	189	120	61,12	1,740	16,667	0,104	7,21	25,34
19/6/2017	1902	341	120	34,72	2,177	16,900	0,129	7,21	26,19
16/6/2017	2633	251	120	102,72	2,083	15,767	0,132	7,02	27,07
15/6/2017	3163	238	120	115,68	2,000	14,900	0,134	7,08	27,17
14/6/2017	2040	266	120	62,32	1,850	16,333	0,113	7,05	26,23
13/6/2017	1807	221	120	41,52	1,987	16,967	0,117	7,06	26,04
12/6/2017	1793	226	120	38,72	2,510	17,267	0,145	7,05	26,17
9/6/2017	3050		120	73,44	1,830	18,000	0,102	7,10	26,11
8/6/2017	2413	288	120	52,56	1,863	17,967	0,104	7,12	26,02

7/6/2017	2270	267	168	96,64	1,847	17,467	0,106	7,09	25,94
6/6/2017	2600	346	168	51,2	1,837	18,867	0,097	7,05	25,99
2/6/2017	2457	404	168	109,68	1,630	18,233	0,089	7,03	25,14
1/6/2017	2233	289	168	74,64	1,887	18,233	0,103	7,11	24,64
31/5/2017	2217	345	168	63,04	2,007	18,767	0,107	7,08	24,53
30/5/2017	2520	324	168	93,28	1,800	18,967	0,095	7,09	24,30
29/5/2017	3717	195	144	76,48	2,440	18,367	0,133	7,09	24,96
26/5/2017	2987	256	144	80,08	2,490	17,433	0,143	7,04	25,46
25/5/2017	1983	259	144	78	2,850	17,533	0,163	7,06	24,14
24/5/2017	2440	299	144	66,32	2,340	18,267	0,128	7,10	24,41
23/5/2017	2823	275	144	55,68	1,617	19,000	0,085	7,11	24,16
22/5/2017	2343	290	120	35,68	2,303	19,033	0,121	7,06	23,41
20/5/2017	2950	315	144	57,52	1,895	18,300	0,104	7,00	23,26
19/5/2017	4003	341	144	117,92	2,163	19,033	0,114	7,08	23,10
18/5/2017	2977	269	144	76,16	1,763	19,133	0,092	7,16	23,42
17/5/2017	2477	322	135,99	108,32	2,020	18,900	0,107	7,18	23,62
16/5/2017	2420	247	108	71,84	1,563	18,100	0,086	7,21	23,29
15/5/2017	3310	235	111,99	60,48	1,593	18,300	0,087	7,24	23,23
12/5/2017	2467	442	120	70,64	1,833	17,200	0,107	7,16	22,49
11/5/2017	2890	327	120	75,28	1,890	17,500	0,108	7,20	22,36
10/5/2017	2307	386	120	97,76	1,900	17,533	0,108	7,09	27,67
9/5/2017	2097	336	120	35,84	1,770	17,633	0,100	7,29	22,40
8/5/2017	1710	282	120	22	1,570	18,333	0,086	7,35	22,09
5/5/2017	2123	471	120	48,72	1,587	17,000	0,093	7,17	21,56
4/5/2017	2850	377	120	56,64	0,577	15,867	0,036	7,18	21,31
3/5/2017	4167	271	120	44	1,915	16,650	0,115	7,23	20,99
2/5/2017	2967	225	120	35,68	1,647	18,467	0,089	7,25	20,84