



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Αναερόβια αποδόμηση αποβλήτων βιομηχανίας πατάτας μετά
από προκατεργασία με οξειδωτικές διαδικασίες Fenton.

Διπλωματική Εργασία
της **Κρέστα Πηνελόπης**

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

Αθήνα, Ιούνιος 2019

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία σαφώς και δεν είναι μόνο αποτέλεσμα προσωπικής εργασίας και προσπάθειας. Η εκπόνησή της δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την παρουσία, καθοδήγηση και βοήθεια ενός συνόλου ανθρώπων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Βλυσίδα Απόστολο τόσο για την ανάθεση του θέματος, όσο και για την καθοδήγησή του στα κομβικά σημεία της έρευνας. Πρωτίστως όμως για τον τρόπο του να μεταδίδει την γνώση του πιο πολύ ως δάσκαλος.

Στη συνέχεια την υποψήφια διδάκτωρ Δήμητρα Θεοδόση, που κλίθηκε να με «ενσωματώσει» και στον τρόπο λειτουργίας του εργαστηρίου και στον τρόπο σκέψης. Ήταν παρούσα καθ' όλα τα στάδια εκπόνησης της εργασίας, εργαστηριακές ώρες και μη. Προβληματίστηκε, ενδιαφέρθηκε και δούλεψε σαν να αποτελούσε δικό της έργο.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου που ήταν πρόθυμα να βοηθήσουν σε επιστημονικά και διαδικαστικά ζητήματα.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τις συμφοιτήτριές μου Λήδα Μαραγκουδάκη και Ειρήνη Παπακωνσταντίνου που διεκπεραιώναμε το ίδιο χρονικό διάστημα τα πειράματά μας και υπήρξε μεγάλη βοήθεια.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου που σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου με στήριξαν από κάθε άποψη.

Περίληψη

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας διερευνήθηκε η χημική επεξεργασία με αντιδραστήρια Fenton, αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανία παραγωγής chips . Η προσέγγιση του θέματος έγινε με τη βοήθεια γραμμικού παραγοντικού σχεδιασμού όπου αναζητήθηκαν βέλτιστες συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων Fenton για την επίτευξη τόσο (1) της μείωσης του ρυπαντικού φορτίου του αποβλήτου όσο και (2) της δημιουργίας ενός πιο «εύπεπτου» υποστρώματος για τους αναερόβιους μικροοργανισμούς. Για τον σκοπό έγινε προσπάθεια να καταστρωθούν μαθηματικά μοντέλα που να συνδέουν τις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων με το αναμενόμενο COD μετά την Fenton, την απόδοση της Fenton και την k_{max} παραγωγής βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα βελτιστοποίησης. Η δεύτερη προσέγγιση αποσκοπεί στην αποτελεσματική ενεργειακή αξιοποίηση των αποβλήτων με αναερόβια χώνευση και για το λόγο αυτό δημιουργήθηκαν αναερόβιοι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) στους οποίους εισήχθησαν τα επεξεργασμένα απόβλητα. Η μέτρηση της ειδικής μεθανογόνου δραστηρότητας της αναερόβιας λάσπης αποτέλεσε μέτρο για την απόδοση της διαδικασίας. Για τον έλεγχο της απόδοσης της χημικής οξειδωσης επιλέχθηκε η απόδοση σε όρους διαλυτού COD καθώς και η απόδοση των οξειδωμένων υποστρωμάτων στην αναερόβια χώνευση.

Από τα μαθηματικά μοντέλα που καταστρώθηκαν μόνο αυτό που συνδέει τις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων με το αναμενόμενο COD μετά την επεξεργασία θεωρήθηκε αξιόπιστο, το οποίο υποδεικνύει ότι την μεγαλύτερη βαρύτητα κατά την αντίδραση Fenton για μείωση του οργανικού φορτίου την έχει ο σίδηρος. Ωστόσο από την αναερόβια χώνευση υποδεικνύεται ότι η βέλτιστη Fenton δεν αποτελεί και το ευκολότερο υπόστρωμα για τους μικροοργανισμούς.

Από το τελικό πείραμα βελτιστοποίησης προκύπτει ότι στον εξεταζόμενο χώρο, για απόβλητα βιομηχανίας παραγωγής chips βέλτιστες συγκεντρώσεις είναι 440μL π.Η₂SO₄/L , 1,316 gr FeSO₄*7H₂O/L και 800 μL H₂O₂/L.

Λέξεις κλειδιά: *Αναερόβια Χώνευση, Fenton, Ειδική μεθανογόνος δραστηρότητα, αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.*

Abstract

In the course of this thesis, chemical treatment with Fenton reagents, in a chips production industry's wastewater, was investigated. The approach of the subject was done by means of a linear factorial design where optimum concentrations of Fenton reagents were sought to achieve both (1) the reduction of pollutant load of the wastewater and (2) the creation of a more digestible substrate for the anaerobic microorganisms. For this purpose, an attempt was made to construct mathematical models linking reagent concentrations with the expected COD after Fenton reaction, Fenton's efficiency and k_{max} of biogas production during anaerobic digestion. After that, Optimization experiments were performed. The second approach is improve the energy recovery of waste during anaerobic digestion process. For this purpose, the pre-treated wastewater was inserted in anaerobic batch reactors. The measurement of the specific methanogenic activity of anaerobic sludge was a measure of the process's performance. In order to investigate the chemical oxidation efficiency, we choose to measure the the soluble COD, and the yield of the oxidized substrates in the anaerobic digestion.

Of the mathematical models that constructed, only the one that connect the reagent concentrations with the expected COD after pre-treatment was considered reliable, indicating that in the Fenton reaction, iron is the major factor for organic load's reduction. However, from anaerobic digestion process, it is suggested that optimum Fenton is not the easiest substrate for microorganisms.

From the final optimization experiment, it is obvious that, for chips production waste, optimal concentrations are $440\mu\text{L } \pi.\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{L}$, $1.316 \text{ gr FeSO}_4 * 7\text{H}_2\text{O} / \text{L}$ and $800 \mu\text{L H}_2\text{O}_2 / \text{L}$.

Key words: Anaerobic digestion, Fenton, Specific methanogenic activity, batch bioreactors.

Πίνακας περιεχομένων

1. Εισαγωγή	7
1.1. Σκοπός	9
2. Θεωρητικό Υπόβαθρο	10
2.1. Η βιομηχανία πατάτας και τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων της.	10
2.1.1. Βιομηχανία παραγωγής πατάτας για την παραγωγή chips.....	10
2.1.2 Διαδικασία παραγωγής chips.....	11
2.1.3 Υγρά Απόβλητα : σημεία δημιουργίας και τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά	11
2.1.4 Νομοθεσία και όρια στην Ελλάδα.....	13
2.1.5 Τρόποι διαχείρισης υγρών αποβλήτων.....	14
2.1.6 Περιγραφή Ελληνικής Μονάδας Παραγωγής Chips	16
2.2. Χημική οξείδωση υγρών αποβλήτων με αντιδραστήρια Fenton.	17
2.2.1 Τρόποι διαχείρισης υγρών αποβλήτων.....	17
2.2.2 Μηχανισμός Αντίδρασης αντιδραστηρίου Fenton.....	18
2.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση και βέλτιστες συνθήκες	20
2.2.4 Εφαρμογές και πλεονεκτήματα.....	24
2.3. Αναερόβια Χώνευση.....	25
2.3.1 Στάδια Αναερόβιας Αποικοδόμησης Οργανικών Αποβλήτων.....	26
2.3.2 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Αναερόβιας Χώνευσης	30
2.3.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης	30
2.3.4 . Ο ρόλος της κοκκώδους λάσπης στην αναερόβια χώνευση	33
3. Πειραματικό Μέρος	35
3.1 Πειραματική Μεθοδολογία	35
3.1.1 Πειραματική Μεθοδολογία Χημικής Οξείδωσης Fenton	35
3.1.2 Αναερόβια Χώνευση.....	38
3.2 Πειραματικές Διατάξεις.....	40
3.3 Πειραματικές διαδικασίες	42
3.3.1 Πειραματική διαδικασία χημικής οξείδωσης Fenton.....	42
3.3.2 Πειραματική Διαδικασία Αναερόβιας Χώνευσης.....	43
3.4 Μέθοδοι ανάλυσης	44
3.4.1 Μέτρηση Μέγιστης Ενεργότητας Λάσπης (SMA).....	44
3.4.2 Μέτρηση TSS-VSS	44
3.4.3 Προσδιορισμός Περιεκτικότητας Μεθανίου στο βιοαέριο(%).....	45

3.4.4 Προσδιορισμός των Πτητικών Λιπαρών Οξέων (VFA's)	45
3.4.5 Μέθοδος μέτρησης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)	45
4. Πειραματικά Αποτελέσματα	48
4.1 Διερευνητικά πειράματα αναερόβιας χώνευσης.....	48
4.2 Διερευνητικά Πειράματα Χημικής Οξειδωσης με Αντιδραστήρια Fenton	52
4.3 Αποτελέσματα Παραγοντικών Πειραμάτων Χημικής Οξειδωσης με αντιδραστήρια Fenton.....	53
4.4 Αποτελέσματα Αναερόβιας Χώνευσης.....	57
4.4.1 Πειράματα Οξικού Οξέος.....	57
4.4.2 Πειράματα Χημικής Οξειδωσης με αντιδραστήρια Fenton.....	60
5. Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	65
5.1. Επεξεργασία Αποτελεσμάτων	65
5.1.1. Εξίσωση πρόβλεψης C.O.D.....	65
5.1.2 Εξίσωση Πρόβλεψης Απόδοσης (eff%).....	68
5.1.3 Εξίσωση Πρόβλεψης k_{max1} (max slope (1))	70
5.1.4 Εξίσωση Πρόβλεψης k_{max2} (max slope (2))	71
5.1.5 Βελτιστοποίηση Χημικής Οξειδωσης Fenton.....	72
5.1.6 Αναερόβια Χώνευση.....	74
5.2 Συμπεράσματα	76
5.2.1 Χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton	76
5.2.1.1 Διερευνητικά Πειράματα Χημικής Οξειδωσης με Αντιδραστήρια Fenton	76
5.2.1.2 Παραγοντικά πειράματα Fenton	77
5.2.1.3 Εξίσωση πρόβλεψης COD.....	77
5.2.1.3 Εξίσωση Πρόβλεψης Απόδοσης (eff%).....	78
5.2.1.4 Πειράματα βελτιστοποίησης.....	78
5.2.2 Αναερόβια χώνευση και ειδική μεθανογόνος δραστικότητα ιλύος.....	78
5.2.2.1 Συμπεράσματα από πρωταρχικά πειράματα αναερόβιας χώνευσης σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.....	78
5.2.2.2 Πειράματα οξικού οξέος.....	80
5.2.2.3 Συμπεράσματα από πειράματα σε αναερόβιους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου ύστερα από προκατεργασία τους με αντιδραστήρια Fenton.	81
5.3 Προτεινόμενα Θέματα για περαιτέρω έρευνα	83
7. Βιβλιογραφία.....	84
7. Παράρτημα.....	88
7.1 Πειραματικά δεδομένα οξικού οξέος.....	88

1. Εισαγωγή

Η παραγωγή γεωμήλων στην Ασία και την περιοχή του Ειρηνικού αυξάνεται, με την Κίνα και την Ινδία να είναι η πρώτη και η τρίτη, αντίστοιχα χώρες, όσον αφορά την παραγόμενη ποσότητα και την καλλιεργούμενη έκταση. Οι πατάτες μεταποιούνται σε ποικίλα προϊόντα όπως σε chips, κατεψυγμένες πατάτες που παράγουν απόβλητα με τη μορφή φλούδας, πολτού και υγρών αποβλήτων[1]. Η ποσότητα των αποβλήτων που παράγονται από μια βιομηχανία μεταποίησης πατάτας αντιπροσωπεύει περίπου το 12-20% της επεξεργασμένης πρώτης ύλης [2]. Τα απόβλητα που απελευθερώνονται από τη βιομηχανία μεταποίησης γεωμήλων είναι κυρίως υπό τη μορφή μη χρησιμοποιούμενων οργανικών υλικών και υγρά απόβλητα που προέρχονται κυρίως από τα πλυσίματα των μονάδων τα οποία, όταν διατίθενται στην ξηρά, δημιουργούν ρύπανση του περιβάλλοντος. Το νερό αυτό από τις γραμμές παραγωγής επιβαρύνεται με άμυλο της τάξης του 0,5%, καθώς συχνά αναμιγνύεται με τηγανέλαια. Αν και οι ποσότητες αυτές είναι φαινομενικά μικρές χρήζουν αντιμετώπισης λόγω των φυσικών τους χαρακτηριστικών.

Λόγω του αμύλου που αποτελεί πολυμερές της γλυκόζης τα αμυλούχα υγρά απόβλητα έχουν υψηλό COD. Οι κόκκοι του αμύλου είναι αδιάλυτοι σε κρύο νερό αλλά ταυτόχρονα διογκώνονται απορροφώντας νερό έως και 25 % ενώ υπό ορισμένες συνθήκες μπορούν να φτιάξουν ένα κολλοειδές διάλυμα αμύλου [3]. Συνεπώς, αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν την διαχείρισή τέτοιων αποβλήτων, δύσκολη. Η επεξεργασία του αμύλου σε μονάδα βιολογικού καθαρισμού δε σημειώνει υψηλές αποδόσεις λόγω της χαμηλής αποδοσιμότητας του από τους μικροοργανισμούς, που προκαλείται από την φύση της δομής του, με αποτέλεσμα πολλές φορές να περνά ανεπεξέργαστο στους τελικούς αποδέκτες ή να συσσωρεύεται στις μονάδες καταστρέφοντας τον εξοπλισμό.

Η εξέλιξη του τρόπου διαχείρισης ενός τέτοιου τύπου αποβλήτου έχει απασχολήσει αρκετά τόσο επιστήμονες όσο και βιομηχανίες. Οι Zoutberg G. et.al ασχολήθηκαν με την αναερόβια επεξεργασία λυμάτων από τη βιομηχανία μεταποίησης πατάτας. Απέδειξαν ότι η επεξεργασία αυτού του τύπου αποβλήτων σε αντιδραστήρες UASB έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε πολλές εταιρείες. Εκτός από την τεχνολογία Biothane UASB παρουσίασαν και μια νέα αναερόβια τεχνολογία: την τεχνολογία Biobed EGSB [4]. Ο M.Kobya et.al [5] με την μέθοδο της ηλεκτροχημικής κροκίδωσης (EC) με ηλεκτρόδια αλουμινίου και σιδήρου κατάφεραν απόδοση στη μείωση του οργανικού φορτίου 60% και 98% αντίστοιχα. Οι Jingxing M. et.al κατάφεραν αύξηση της απόδοσης ενός UASB αντιδραστήρα που επεξεργάζονταν υγρά απόβλητα πατάτας προσθέτοντας μέσα γλυκερόλη. Παρατήρησαν τόσο αύξηση της ειδικής μεθανογόνου δραστηρότητας της λάσπης όσο και μείωση του COD ως 85% [6]. Οι B. Malladi et.al επιδίωξαν σε μείγμα υγρών και στερεών αποβλήτων πατάτας να πραγματοποιήσουν θερμόφιλη αναερόβια χώνευση (55°C) και κατέγραψαν 98% μείωση του BOD στο υπερκείμενο υγρό [7]. Αντίθετα οι Sayed S. et.al προτίμησαν αερόβιο αντιδραστήρα πλευρικής μεμβράνης (MBR) και επετεύχθη 94,4 % βιοαποικοδόμηση του αποβλήτου[8]. Οι Nanniga H. et.al κατάφεραν 83% μείωση του COD πριν την είσοδο του αποβλήτου σε αντιδραστήρα UASB, τοποθετώντας πριν την είσοδο μια δεξαμενή καθίζησης και έναν αντιδραστήρα ανοδικής ροής χωρίς κατακράτηση υλός [9].

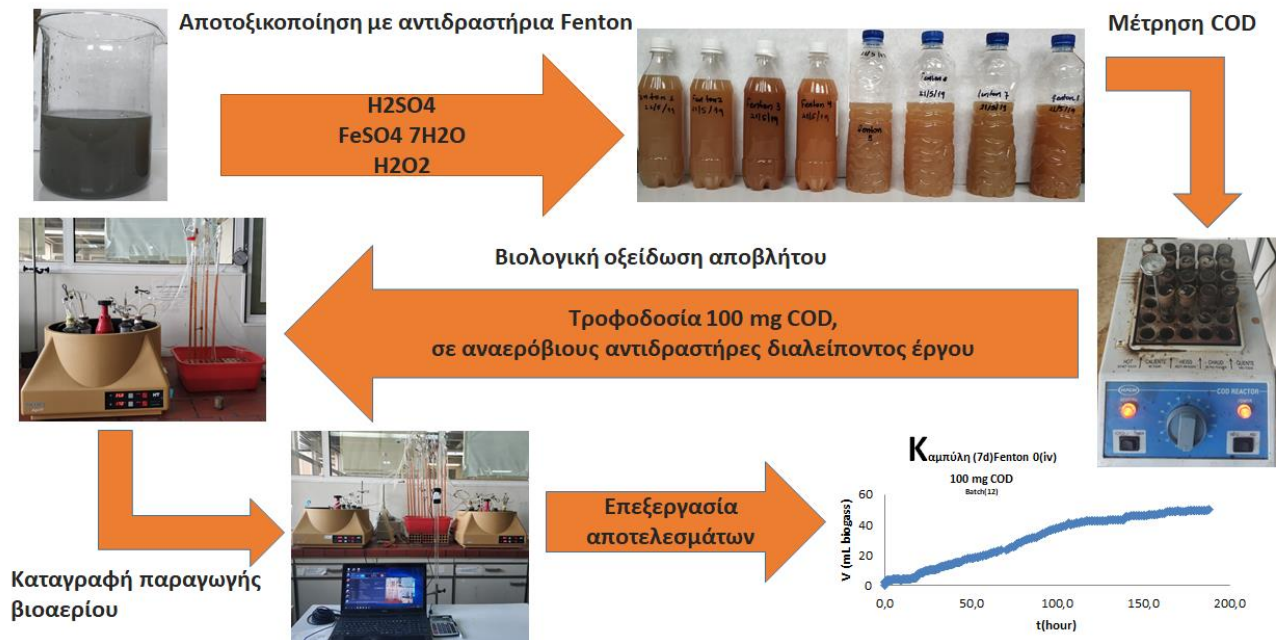
Σήμερα, η επεξεργασία των τοξικών οργανικών ουσιών στα λύματα προσελκύει μεγαλύτερη προσοχή λόγω των επιβλαβών επιπτώσεών τους στο περιβάλλον. Κατά τη

διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, οι χημικές διεργασίες του Fenton έχουν μελετηθεί προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η αποτελεσματικότητά τους στην αποτοξικοποίηση υγρών αποβλήτων [10], [11]. Η οξείδωση κατά Fenton είναι μία από τις πιο γνωστές μεταλλικές καταλυόμενες αντιδράσεις οξείδωσης των αναμειξίμων με το νερό οργανικών ενώσεων. Τα αντιδραστήρια του Fenton έχουν όχι μόνο την λειτουργία οξείδωσης αλλά και την κροκίδωση με το σχηματισμό συμπλοκών σιδήρου. Προτείνεται η χρήση αυτής της χημικής οξείδωσης ως προκαταρκτική επεξεργασία για να ληφθεί ένα εκρέον υγρό κατάλληλο για περαιτέρω βιολογική επεξεργασία [12]. Λόγω των αυξανόμενων ανθρώπινων απαιτήσεων, παρατηρούνται όλο και πιο επιβαρυνόμενα απόβλητα στα ρεύματα εκροής, με αποτέλεσμα η αποτελεσματικότητα των συμβατικών τεχνικών επεξεργασίας να μειώνεται και η προηγμένη μέθοδος Fenton (AFP) να εφαρμόζεται για αυξημένη ικανότητα επεξεργασίας και καλύτερη ενεργειακή απόδοση. Ο Anand G. Chakinala έδειξε ότι ένας συνδυασμός υδροδυναμικής σπηλαίωσης και ετερογενούς προχωρημένης διαδικασίας Fenton (AFP) βασισμένης στη χρήση μηδενικού σθένους σιδήρου ως καταλύτη έχει ερευνηθεί για την επεξεργασία πραγματικών βιομηχανικών λυμάτων [13]. Επιπλέον χρησιμοποίησε μια τροποποιημένη προχωρημένη διαδικασία Fenton (AFP) που παρουσιάζεται ως μια νέα μεθοδολογία για την επεξεργασία των φαινολικών λυμάτων [14]. Οι Parag R. Gogate και Aniruddha B. Pandit έδειξαν ότι οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης ακολούθησαν έναν παρόμοιο μηχανισμό αποτοξικοποίησης και ως εκ τούτου υπήρχε άφθονο εύρος συνδυασμών των διαφορετικών τεχνικών με συνεργιστικό τρόπο. Ανάλογα με την κριτική ανάλυση των διαφόρων διαδικασιών, ένα υβριδικό σχήμα μοντέλου έχει σχεδιαστεί για επιχειρήσεις μεγάλης κλίμακας. Οι S. Karthikeyan et.al επεξεργάστηκαν υφαντικά λύματα με ομοιογενείς και ετερογενείς διαδικασίες οξείδωσης Fenton και κατάφεραν απομάκρυνση του COD κατά 30% [15]. Οι Martins R. et.al επεξεργάστηκαν ένα μείγμα έξι φαινολικών ενώσεων, που αντιστοιχούν σε ένα αρχικό TOC 370 mgC/L, με αντιδραστήρια Fenton, με στόχο τη βελτίωση της βιοαποδομησιμότητας των βιομηχανικών λυμάτων και επιτεύχθηκε απομάκρυνση TOC στην περιοχή από 15,0-58,8% [16].

1.1. Σκοπός

Όπως γίνεται αντιληπτό τόσο η αναερόβια χώνευση, όσο και η προηγμένη μέθοδος οξειδωσης Fenton θεωρούνται εδραιωμένες μέθοδοι στον τομέα της διαχείρισης των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων και όχι μόνο. Η παρούσα διπλωματική εργασία αποσκοπεί στην διερεύνηση του συνδυασμού των δύο αυτών μεθόδων προκειμένου να προταθεί μια απλή, οικονομικά ρεαλιστική και αποτελεσματική διεργασία ικανή να εφαρμοστεί στην βιομηχανία. Η χημική οξείδωση Fenton προτείνεται ως στάδιο προ-επεξεργασίας των αποβλήτων πριν την αναερόβια χώνευση. Σκοπός είναι μια ολιστική προσέγγιση της μεθόδου, δηλαδή ο σίδηρος που αξίζει να σημειωθεί πως είναι ένα σχετικά οικονομικό αντιδραστήριο, να χρησιμοποιηθεί πλέον ως βασικό αντιδραστήριο της οξειδωσης, με έναν όχι πλέον μονοδιάστατο ρόλο. Πιο συγκεκριμένα εκτός από τη μείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου, ταυτόχρονα θα αποσκοπεί στην αύξηση της απόδοσης της αναερόβιας χώνευσης. Η προ-επεξεργασία δεν θα έχει στόχο μόνο την μέγιστη δυνατή μείωση του οργανικού φορτίου, αλλά να κάνει το προς αποικοδόμηση απόβλητο όσο το δυνατόν πιο εύπεπτο για τους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης με σκοπό την μεγαλύτερη δυνατή παραγωγή βιοαερίου.

Πειραματική πορεία επεξεργασίας υγρού αποβλήτου βιομηχανίας παραγωγής chips



Σχήμα 1 : Λογική πορεία διεξαγωγής πειραμάτων.

2. Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1. Η βιομηχανία πατάτας και τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων της.

2.1.1. Βιομηχανία παραγωγής πατάτας για την παραγωγή chips.

Η πατάτα για χρόνια παράγεται και καταναλώνεται σε υψηλά επίπεδα παγκοσμίως, δεδομένου ότι παρ' όλο που ευδοκμεί πιο αποδοτικά σε υγρά κλίματα, προσαρμόζεται και αναπτύσσεται εύκολα και σε άλλα. Επιπλέον, το γεγονός της υψηλής περιεκτικότητάς της σε υδατάνθρακες και πρωτεΐνες, δικαιολογεί γιατί αποτελεί προϊόν ευρείας αποδοχής [17]. Παρόλο που οι απώλειες αμύλου που προκαλούνται από το ξεφλούδισμα της πατάτας κυμαίνονται από 15 έως 40%, ανάλογα με τη διαδικασία που εφαρμόζεται στον ατμό, την τριβή και το ξεφλούδισμα η κατανάλωση πατάτας από την άποψη των μεταποιημένων προϊόντων τις τελευταίες δεκαετίες εξελίσσεται και καταλαμβάνει όλο και μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς [18]. Ετησίως περίπου 30 εκατομμύρια τόνοι πατάτας ή σχεδόν το 10% της παγκόσμιας καλλιέργειας γεωμήλων μετατρέπονται σε καταναλωτικά προϊόντα, κυρίως στην ΕΕ και τη Βόρεια Αμερική, όπου ένα έως δύο τρίτα της ημερήσιας κατανάλωσης γεωμήλων υφίσταται σε επεξεργασμένη μορφή όπως chips και παρεμφερή προϊόντα [19]. Η μεταποίηση πατάτας είναι ιδιαίτερα βιομηχανοποιημένη, τεχνολογικά προηγμένη και καθοδηγούμενη από τις αυξανόμενες ανάγκες της αγοράς. Η ποιότητα των προϊόντων της και η οικονομική επιτυχία αυτής της βιομηχανίας, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις διαθέσιμες πρώτες ύλες γεωμήλων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η βιομηχανία παραγωγής chips έχει παγκοσμίως, όγκο αγοράς ύψους 16,791 εκατ. δολαρίων για το 2019, ενώ ταυτόχρονα η μέση κατά κεφαλήν κατανάλωση ανέρχεται για την Ευρώπη και την Ελλάδα για το 2019 στα 1,7 kg και 1,1 kg αντίστοιχα [20], καθώς η αγορά αναμένεται να αυξηθεί ετησίως κατά 2,8% (CAGR 2019-2023).

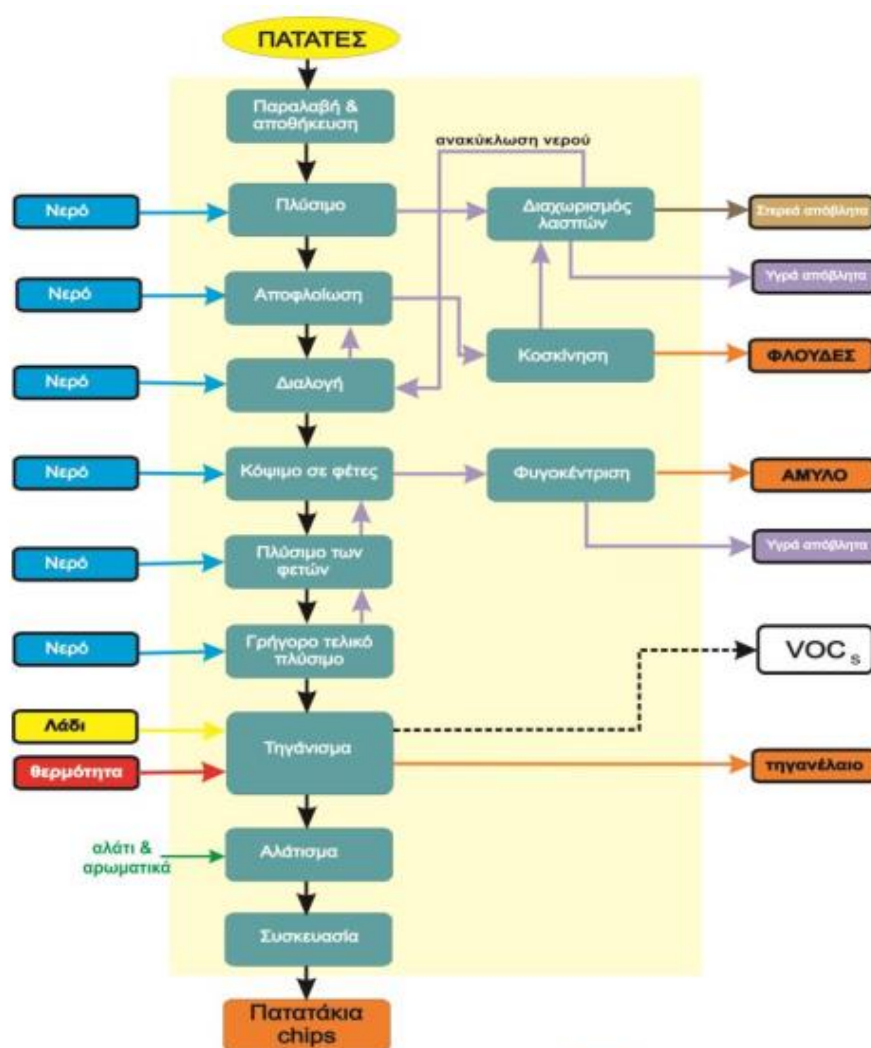
Μεγάλοι όγκοι λυμάτων και οργανικών αποβλήτων παράγονται στην επεξεργασία πατάτας λόγω του νερού που χρησιμοποιείται για το πλύσιμο, το ξεφλούδισμα και τις πρόσθετες επεξεργασίες [21]. Το πρόβλημα της διαχείρισης των αποβλήτων αμυλοποιίας (PSW) προκαλεί μεγάλη ανησυχία σε αυτές τις βιομηχανίες. Η ανακύκλωση του νερού και το στερεό μέρος χρησιμοποιούνται ως ζωοτροφές μόνο σε βιομηχανίες μεγάλης κλίμακας. Η απόρριψη αποβλήτων πατάτας συχνά προκαλεί καθίζηση σε αγωγούς αποστράγγισης και προκαλεί περιβαλλοντικούς κινδύνους [18]. Συνεπώς γίνεται εύκολα κατανοητή η ανάγκη για μελέτη και η εύρεση λύσεων για την διαχείριση και την επεξεργασία των αποβλήτων τέτοιου είδους βιομηχανιών.

2.1.2 Διαδικασία παραγωγής chips

Η παραγωγική διαδικασία, που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία επεξεργασίας πατάτας, διαφέρει από χώρα σε χώρα. Διαφορές υπάρχουν ακόμη και μεταξύ των κατασκευαστικών εταιρειών της ίδιας της χώρας [22].

Ωστόσο, συνοπτικά μια γενική μορφή της επεξεργασίας της πατάτας προς παρασκευή chips περιλαμβάνει πάντα 5 βασικά στάδια: τον τεμαχισμό αποφλοιωμένων πατατών, το πλύσιμο των φετών σε δροσερό νερό, το ξέπλυμα, την μερική ξήρανση και το τηγάνισμα σε λίπος ή λάδι [23].

Παρακάτω παρατίθεται το αντίστοιχο διάγραμμα ροής:



Σχήμα 2 : Διαδικασία παραγωγής chips[22]

2.1.3 Υγρά Απόβλητα : σημεία δημιουργίας και τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά

Κατά την βιομηχανική παραγωγή chips δημιουργούνται διάφορα είδη περιβαλλοντικής ρύπανσης περιλαμβάνοντας αέριες εκπομπές, στερεά και υγρά απόβλητα.

Οι αέριες εκπομπές προέρχονται κυρίως από μηχανές καύσης μαζούτ ή υγραερίου ενώ συχνά υπάρχουν και οσμές που προέρχεται από μη σωστή επεξεργασία των υγρών αποβλήτων [22].

Οι βιομηχανίες που εκμεταλλεύονται ως πρώτη ύλη την πατάτα ξεφλουδίζουν τις πατάτες για την παραγωγής των chips πατάτας και άλλων παρόμοιων προϊόντων. Έχει υπολογιστεί ότι τα παραγόμενα απόβλητα από αυτή τη διαδικασία είναι κατά μέσο όρο 90 kg ανά τόνο πατάτας[18]. Επίσης σημαντικός όγκος στερεών αποβλήτων προκύπτει και από τα στάδια πλυσίματος, από τις κατεργασίες εκλύσεως του αμύλου αλλά και κατά τη συσκευασία [22].

Παρατηρώντας την διαδικασία παραγωγής, γίνεται αντιληπτό ότι λόγω τον μεγάλων ποσοτήτων νερού που απαιτούνται για την πραγματοποίηση των διαφόρων διεργασιών, ο μεγαλύτερος όγκος αποβλήτων μιας τέτοιας βιομηχανίας είναι τα υγρά απόβλητα. Χαρακτηριστικά, για ένα τόνο πατάτας απαιτούνται 4,78 tn νερού: για την αρχική πλύση πατάτας 0,57 tn, 0,73 tn για αποφλοιώση, 0,28 tn για τη μεταφορά νερού, 1,66 tn για κοπή και στη συνέχεια την πλύση τους και 1,54 tn για πλύσιμο μηχανών και δαπέδων [18].

Λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή κατανάλωση νερού που δεν ενσωματώνεται στο τελικό προϊόν, γίνεται κατανοητό ότι παράγεται σημαντική ποσότητα αποβλήτων που φέρει συστατικά που σχετίζονται με υλικά, όπως άμυλο, λάδι και λίπος [24]. Συνεπώς, τέτοιου τύπου απόβλητα περιέχουν υψηλές τιμές BOD5 και COD που μπορούν να φτάσουν κατά περίπτωση έως 7000 mg/L και 10000 mg/L αντίστοιχα [24]. Επίσης έχουν υψηλές συγκεντρώσεις βιοαποικοδομήσιμων συστατικών όπως άμυλο (περίπου 1,66%) και οργανικές ενώσεις ως πρωτεΐνες (περίπου 0,7%), πέρα από τις υψηλές συγκεντρώσεις χημικού οξυγόνου (COD) και ολικών αιωρούμενων στερεών(TSS) [23],[25]. Επειδή όμως τα απόβλητα αυτά προέρχονται από ήδη πλυμένες πατάτες, έχουν χαμηλό μικροβιακό φορτίο, συμπεριλαμβανομένης μικρής ποσότητας κολοβακτηριδίων και δεν υπάρχουν παθογόνοι οργανισμοί όπως Salmonella, Bacillus cereus ή σταφυλόκοκκοι [25].

Παρατίθεται πίνακας με τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ανά διεργασία επεξεργασίας της πατάτας [22].

<i>a/a</i>	<i>ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ</i>	<i>ΠΑΡΟΧΗ</i>	<i>TSS</i>	<i>VSS</i>	<i>COD</i>	<i>BOD5</i>
		<i>m³/ tn</i>	<i>Kg / tn</i>	<i>kg/tn</i>	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>
1	<i>ΠΡΟΠΛΥΣΙΜΟ ΠΑΤΑΤΑΣ</i>	<i>0.57</i>	<i>12.2</i>	<i>1.0</i>	<i>736</i>	27
2	<i>ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ ΠΑΤΑΤΑΣ</i>	<i>0.73</i>	<i>50.4</i>	<i>43.8</i>	<i>8004</i>	3165
3	<i>ΔΙΑΛΟΓΗ ΚΑΤΑ ΜΕΓΕΘΗ</i>	<i>0.28</i>	<i>8.3</i>	<i>7.4</i>	<i>8188</i>	3312
4	<i>ΚΟΨΙΜΟ ΣΕ CHIPS</i>	<i>0.5</i>	<i>12.4</i>	<i>11.4</i>	<i>8464</i>	3539
5	<i>ΥΔΡΟΜΕΤΑΦΟΡΑ CHIPS</i>	<i>0.35</i>	<i>18</i>	<i>17.3</i>	<i>8832</i>	3854
6	<i>ΤΕΛΙΚΟ ΠΛΥΣΙΜΟ ΦΕΤΩΝ</i>	<i>0.8</i>	<i>3.1</i>	<i>8.7</i>	<i>8832</i>	3854
7	<i>ΠΛΥΣΙΜΟ ΔΑΠΕΔΩΝ</i>	<i>0.5</i>	<i>1.01</i>	<i>0.3</i>	<i>2300</i>	261
	<i>ΣΥΝΟΛΟ</i>	<i>3.73</i>	<i>111.4</i>	<i>89.9</i>	<i>5552</i>	<i>2067</i>

Πίνακας 2.1: Ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ανά διεργασία επεξεργασίας μονάδας.

2.1.4 Νομοθεσία και όρια στην Ελλάδα

Τα περισσότερα εργοστάσια επεξεργασίας απλής πατάτας βρίσκονται σε αραιοκατοικημένες περιοχές όπου το φορτίο των αποβλήτων τους είναι εξαιρετικά μεγάλο σε σύγκριση με το εγχώριο φορτίο λυμάτων. Αντίθετα, τα εργοστάσια παραγωγής chips, τα οποία αναπτύσσονται σε αριθμό και μέγεθος, βρίσκονται κοντά σε μητροπολιτικές περιοχές, όπου τα λύματα απορρίπτονται ευκολότερα σε δημοτικές εγκαταστάσεις [26] και συνεπώς οι βιομηχανίες μεταποίησης γεώμηλων στην Ελλάδα υπόκεινται στην Νομοθεσία για τα όρια ποιότητας εκροής αστικών αποβλήτων.

Η ελληνική νομοθεσία, με στόχο τη διασφάλιση της προστασίας του περιβάλλοντος και της Δημόσιας υγείας, από τις αρνητικές επιπτώσεις της διάθεσης ανεπεξέργαστων ή ανεπαρκώς επεξεργασμένων αστικών λυμάτων, καθώς και των λυμάτων από ορισμένους βιομηχανικούς τομείς, έχει ενσωματώσει μέσω της Κοινής Υπουργικής Απόφασης Κ.Υ.Α. 5673/400/1997 (Φ.Ε.Κ. 192Β/14-3-1997), με τίτλο "Μέτρα και Όροι για την επεξεργασία των Αστικών Λυμάτων", την οδηγία της ΕΟΚ, 91/271/ΕΟΚ, για την επεξεργασία και διάθεση αστικών λυμάτων, όπως αυτή τροποποιήθηκε με την Οδηγία 98/15/ΕΕ.

Οι παρακάτω πίνακες της νομοθεσίας, ορίζουν τις απαιτήσεις για απορρίψεις από μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων, ως εξής:

Παράμετροι	Συγκέντρωση	Ελάχιστη εκατοστιαία μείωση (1)	Μέθοδοι μέτρησης αναφοράς
Ολικός φώσφορος	2 mg/L P (10.000-100.000 ι.π.) (Άνω των 100.000 ι.π.)	80 40 σύμφωνα με το άρθρο 4 παρ. 2	Φασματομετρία μοριακής απορρόφησης
Ολικό άζωτο (2)	15 mg/L N (10.000-100.000 ι.π.) 10 mg/L N (άνω των 100.000 ι.π.)(3)	70-80	Ομογενοποιημένο, αδιάθιτο, ακατακάθιστο δείγμα. Διχρωμικό κάλιο
Μείωση ανάλογα με το φορτίο των εισερχόμενων λυμάτων Ολικό άζωτο σημαίνει το άθροισμα του ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (οργανικό άζωτο και NH ₃), του αζώτου των νιτρικών ιόντων (NO ⁻³) και του αζώτου των νιτρωδών ιόντων (NO ⁻²) Εναλλακτικά ο ημερήσιος όρος δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 20mg/L. Η απαίτηση αυτή			

αναφέρεται σε θερμοκρασία ύδατος τουλάχιστον 12°C κατά τη λειτουργία του βιοαντιδραστήρα της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων. Αντί για την προϋπόθεση της θερμοκρασίας μπορεί να εφαρμοστεί ένας περιορισμένος χρόνος λειτουργίας αναλόγως με τις τοπικές κλιματικές συνθήκες.

Πίνακας 2.2 : Όρια εκροής όπως ορίζονται από την νομοθεσία.

Ο όρος ι.π. που αναφέρεται στους πίνακες ορίζεται σύμφωνα με τη νομοθεσία ως 1 ι.π. = μονάδα ισοδύναμου πληθυσμού.

2.1.5 Τρόποι διαχείρισης υγρών αποβλήτων

Βιομηχανικά απόβλητα ονομάζονται τα απόβλητα που απορρίπτονται από κτίρια και χώρους που χρησιμοποιούνται για οποιαδήποτε εμπορική ή βιομηχανική δραστηριότητα και τα οποία δεν είναι οικιακά λύματα ή όμβρια ύδατα. Είναι δηλαδή τα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών ή βιοτεχνικών εγκαταστάσεων, που δημιουργούνται κατά την παραγωγική διαδικασία και μπορεί να περιέχουν υπολείμματα των υλών που χρησιμοποιούνται. Δεν συμπεριλαμβάνονται τα λύματα του προσωπικού τα οποία κατατάσσονται στα αστικά λύματα [27].

Το βασικό τρίπτυχο που ενδιαφέρει στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι οι μικροοργανισμοί, η περιεχόμενη οργανική ύλη η οποία αποτελεί την τροφή των μικροοργανισμών και το οξυγόνο το οποίο είναι απαραίτητο για την ενέργεια και την επιβίωση των μικροοργανισμών [27].

Τα απόβλητα από μονάδες επεξεργασίας πατάτας περιέχουν κυρίως υδατάνθρακες όπως άμυλα, σάκχαρα, πηκτίνη, καθώς και βιταμίνες και άλλα συστατικά του κυτταρικού τοιχώματος. Περίπου το 75% της συνολικής οργανικής ύλης είναι διαλυτό, επομένως δεν μπορεί να αφαιρεθεί μόνο με μηχανικά ή φυσικά μέσα. Έτσι, οι βιολογικές και χημικές οξειδώσεις είναι τα προτιμώμενα μέσα για την επεξεργασία των λυμάτων [28],[29].

Ένα ολοκληρωμένο σύστημα επεξεργασίας αποβλήτων αποτελείται συνήθως από 4 βασικές φάσεις: προ-επεξεργασία, πρωτογενής επεξεργασία, δευτερογενής επεξεργασία και τέλος τριτογενής ή προηγμένη επεξεργασία.

Προ-επεξεργασία, κατά την οποία απομακρύνονται υλικά όπως πανιά, χαλίκια, άμμος, μικρά τεμάχια ξύλου και πλαστικού, λάδια, λίπη κλπ, τα οποία συνήθως προκαλούν ζημιές στο μηχανολογικό εξοπλισμό και προβλήματα στη συντήρηση και τη λειτουργία των συστημάτων επεξεργασίας [27].

Η **πρωτογενής επεξεργασία** περιλαμβάνει την απομάκρυνση αιωρούμενων, καθιζήσιμων στερεών και ελαίων με διαλογή, επίπλευση και καθίζηση. Η μάζα των καθαρών στερεών ονομάζεται ακατέργαστη λάσπη, η οποία απομακρύνεται με μηχανική ξύστρα και αντλίες. Υλικά όπως το πετρέλαιο και το γράσο φτάνουν στην επιφάνεια του διαυγαστήρα, όπου συλλέγονται με σύστημα επιφανειακής απομάκρυνσης και απομακρύνονται από τη δεξαμενή για περαιτέρω επεξεργασία.

Συστήματα που χρησιμοποιούνται για τα παραπάνω 2 στάδια κυρίως είναι:

- ✓ Εσχάρωση
- ✓ Κοσκίνισμα
- ✓ Εξάμμωση (αμμοσυλλέκτης)
- ✓ Λιποσυλλογή (ελαιοδιαχωριστήρες)
- ✓ Επίπλευση
- ✓ Πρωτοβάθμια καθίζηση

Η **δευτεροβάθμια επεξεργασία** λυμάτων ακολουθεί συνήθως την πρωτοβάθμια και αποσκοπεί στη περαιτέρω μείωση του διαλυτού οργανικού φορτίου (BOD) και των αιωρούμενων στερεών (S.S.), ενώ ακόμα μπορεί να στοχεύει στη μείωση των αζωτούχων (N) και φωσφορικών (P) ενώσεων, που μπορεί να υπάρχουν στα υγρά απόβλητα. Με δεδομένο ότι το κυριότερο ρυπαντικό φορτίο είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος οργανικής σύνθεσης, η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων στηρίζεται στη βιοχημική αποικοδόμηση και μετατροπή των πολύ λεπτών και διαλυμένων οργανικών ουσιών σε συσσωματώματα, τα οποία στη συνέχεια απομακρύνονται με καθίζηση. Διακρίνεται ανάλογα με τους μικροοργανισμούς οι οποίοι παίζουν το σπουδαιότερο ρόλο και είναι υπεύθυνοι για τη διάσπαση και τη σταθεροποίηση των οργανικών ουσιών σε:

- ✓ αερόβια, κατά την οποία επιτυγχάνεται διάσπαση και σταθεροποίηση από αερόβιους– και επαμφοτερίζοντες μικροοργανισμούς,
- ✓ αναερόβια, κατά την οποία επιτυγχάνεται διάσπαση και σταθεροποίηση από αναερόβιους και επαμφοτερίζοντες μικροοργανισμούς και
- ✓ αερόβια-αναερόβια, κατά την οποία επιτυγχάνεται διάσπαση και σταθεροποίηση και– από τα τρία είδη των οργανισμών (αερόβιοι, αναερόβιοι και επαμφοτερίζοντες).

Κατά τη βιολογική διεργασία οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν ένα μέρος της τροφής (του υποστρώματος) σε διεργασίες αποσύνθεσης, εξασφαλίζοντας την απαιτούμενη για τις λειτουργικές τους ανάγκες ενέργεια, ενώ παράλληλα χρησιμοποιούν ένα άλλο μέρος του υποστρώματος για τη σύνθεση της κυτταρικής τους δομής [27].

Η βιολογική επεξεργασία μπορεί να επιτευχθεί με μηχανικές μεθόδους, φυσικές και χημικές διεργασίες. 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 αφομοίωση του οργανικού φορτίου. Η ροή από τις βιολογικές μονάδες διαβιβάζεται στη συνέχεια σε δευτερογενείς μονάδες καθίζησης έτσι ώστε τα βιολογικά στερεά που σχηματίζονται στη μονάδα οξείδωσης να μπορούν να απομακρυνθούν πριν από την τελική εκκένωση του επεξεργασμένου εκρέοντος υλικού. Αναερόβια τεχνολογικά συστήματα που έχουν αξιοποιηθεί κατά καιρούς είναι αντιδραστήρες τύπου UASB, EGSB, αναερόβια φίλτρα και ρευστοποιημένες κλίνες, ενώ στα αερόβια τεχνολογικά συστήματα αξιοποιούν ευρύτατα το σύστημα ενεργού ιλύος. Η συνήθης βιομηχανική πρακτική είναι ο συνδυασμός αναερόβιου και αερόβιου συστήματος ως μέθοδος διαχείρισης αποβλήτων.

Η **τριτοβάθμια επεξεργασία** 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 [30].

2.1.6 Περιγραφή Ελληνικής Μονάδας Παραγωγής Chips

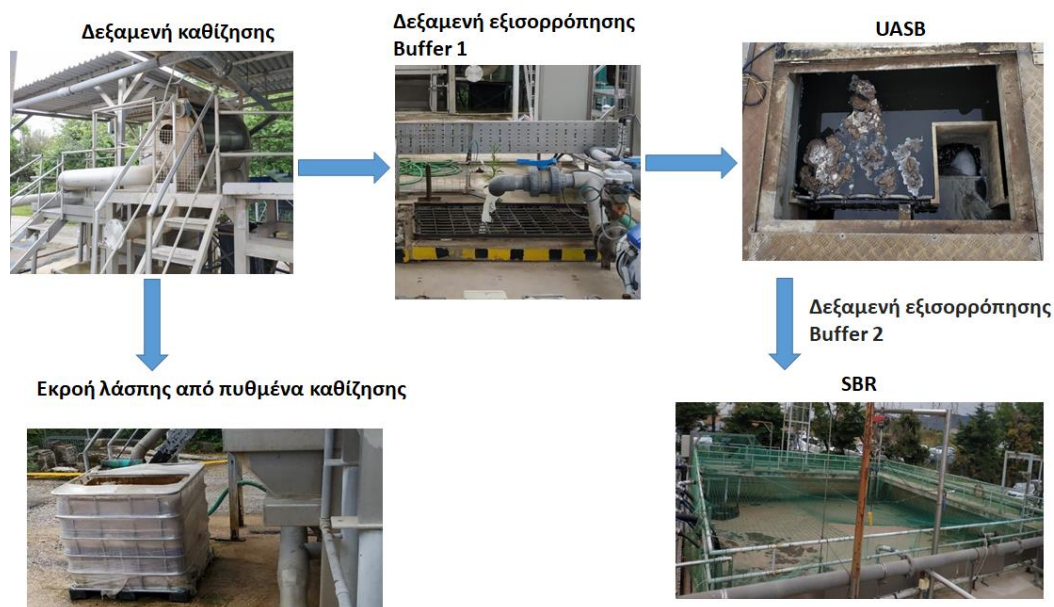
Το συνολικό σύστημα στηρίζεται στο συνδυασμό ενός αναερόβιου αντιδραστήρα UASB και ενός αερόβιου αντιδραστήρα SBR. Πριν την εισαγωγή του αποβλήτου στον βιολογικό καθαρισμό απαραίτητη είναι μια προ-επεξεργασία για την σωστή λειτουργία του και την αποφυγή προβλημάτων. Το μίγμα οργανικών και αδρανών υλικών του αποβλήτου καθώς προέρχεται από επεξεργασία πατάτας αποτελείται από υπολείμματα της, φλοιούς, χρώματα κ.α., καθώς επίσης και λιπών και ελαίων λόγω του τηγανίσματος. Συνεπώς 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, όπου επιδιώκεται διαχωρισμός των οργανικών από τα αδρανή συστατικά, τα λίπη και έλαια. Είναι πολύ σημαντικό τα έλαια να μην περάσουν στον βιολογικό καθαρισμό καθώς αποτελούν τοξικό παράγοντα για τους μικροοργανισμούς.

Το απόβλητο που προκύπτει από την πρωτογενή επεξεργασία, περνάει σε μια πρώτη μικρή δεξαμενή εξισορρόπησης (Buffer 1) προκειμένου να ρυθμιστεί η τιμή του pH και η τροφοδοσία για τον αναερόβιο αντιδραστήρα UASB να είναι όσο το δυνατόν πιο ομογενοποιημένη. Από το Buffer 1 λαμβάνεται το απαραίτητο απόβλητο για την υλοποίηση των πειραμάτων και την εξαγωγή στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Δεδομένου ότι η παραγωγικότητα του εργοστασίου δεν είναι σταθερή καθώς και η σύσταση του αποβλήτου μεταβάλλεται, υπάρχουν περιπτώσεις όπου το οργανικό φορτίο ξεπερνά την δυναμικότητα του αναερόβιου χωνευτήρα με αποτέλεσμα ένα κλάσμα της εξόδου του Buffer 1 να πηγαίνει κατευθείαν σε μια 2η δεξαμενή εξισορρόπησης.

Σε ένα αντιδραστήρα τύπου UASB πραγματοποιείται αναερόβια χώνευση, όπου το μεγαλύτερο ποσοστό του οργανικού φορτίου υδρολύεται και αφομοιώνεται από ετερότροφους μικροοργανισμούς. Μετά από ορισμένο χρόνο παραμονής, η εκροή του UASB οδηγείται σε μια δεύτερη δεξαμενή εξισορρόπησης (Buffer 2). Το μείγμα της εξόδου του UASB με το κλάσμα της εξόδου του Buffer 1 που τον παρέκαμψαν αποτελεί την τροφοδοσία ενός αερόβιου αντιδραστήρα SBR προκειμένου να απομακρυνθεί ο εναπομείναντας οργανικός άνθρακας αλλά και του αζώτου. Τέλος η έξοδος του αντιδραστήρα SBR διέρχεται από μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης για να επιτευχθούν τα όρια φωσφόρου που έχουν ορισθεί [30].

Σχήμα 3 : Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων πατάτας



2.2. Χημική οξείδωση υγρών αποβλήτων με αντιδραστήρια Fenton.

2.2.1 Τρόποι διαχείρισης υγρών αποβλήτων

Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες διαχειρίσεις των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων[31]:

- **Φυσικές μέθοδοι**, όπως καθίζηση, επίπλευση, ανταλλαγή ιόντων, απορρόφηση και άλλες μέθοδοι που δεν αλλάζουν απαραίτητα την χημική σύσταση του προς επεξεργασία αποβλήτου.
- **Βιολογικές μέθοδοι**, οι οποίες συμπεριλαμβάνουν ζωντανούς οργανισμούς που χρησιμοποιούν οργανικά και κατά περίπτωση ανόργανα υποστρώματα ως τροφή αλλάζοντάς του έτσι ολοκληρωτικά τα χημικά και φυσικά τους χαρακτηριστικά. Όπως για παράδειγμα η αερόβια και αναερόβια χώνευση.
- **Χημικές μέθοδοι**, όπως χημική κατακρήμνιση, χημική οξείδωση, σχηματισμός αδιάλυτου αερίου και άλλες χημικές αντιδράσεις που συμπεριλαμβάνουν ανταλλαγή ή αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων.

Οι Χημικές μέθοδοι βασίζονται στις εξής ιδιότητες [31]:

- (1) Τα χημικά χαρακτηριστικά των ρύπων όσον αφορά την τάση τους να αντιδρούν ή να αλληλεπιδρούν με χημικά επεξεργασίας και
- (2) τα χημικά χαρακτηριστικά των προϊόντων της αντίδρασης μεταξύ των ρύπων και των χημικών επεξεργασίας, όσον αφορά τις διαλυτότητες τους, τις μεταβλητές τους ή κάποια άλλη ιδιότητα που σχετίζεται με την αδυναμία του προϊόντος να παραμείνει σε υδατικό διάλυμα ή εναιώρημα.

Γενικά, 6 χημικές διεργασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων [31]:

1. Αντίδραση για να παραχθεί αδιάλυτο στερεό
2. Αντίδραση για να παραχθεί αδιάλυτο αέριο
3. Μείωση της επιφανειακής φόρτισης για την παραγωγή κολλοειδούς εναιωρήματος
4. Αντίδραση για την παραγωγή μιας βιολογικής αποικοδομήσιμης ουσίας από μια μη – αποικοδομήσιμη.
5. Αντίδραση για την καταστροφή ή απενεργοποίηση του χημικού παράγοντα
6. Οξείδωση για την παραγωγή μιας ουσίας που μπορεί να διαχειριστεί ευκολότερα με μια από τις παραπάνω μεθόδους.

Στις χημικές μεθόδους οξείδωσης συμπεριλαμβάνονται και οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης που ορίζονται ως οι διεργασίες που παράγουν ελεύθερες ρίζες (υδροξυλίου) σε επαρκείς ποσότητες ώστε να είναι σε θέση να οξειδώνουν την πλειονότητα των σύνθετων χημικών ουσιών που υπάρχουν στο υγρό απόβλητο.

Οι διάφορες διαδικασίες προ-επεξεργασίας με στόχο την αύξηση της αποδοτικότητας της αναερόβιας χώνευσης, δηλαδή αύξηση της παραγωγής βιοαερίου και μείωση του χρόνου κατακράτησης, μπορούν να ταξινομηθούν στις χημικές όπως η προ-επεξεργασία Fenton

που μελετάται στην παρούσα διπλωματική εργασία. Το υπεροξειδίο του υδρογόνου, το αντιδραστήριο Fenton και το όζον είναι συνήθως χρησιμοποιούμενα χημικά για μια προηγμένη διαδικασία οξείδωσης [32].

Παρακάτω παρατίθενται επιγραμματικά μερικές από αυτές [33]:

- Ομογενής Κατάλυση
- Ετερογενής Κατάλυση
- Ηλεκτροχημική Οξείδωση
- Οζόνωση
- Υγρή Οξείδωση
- Μικροκύματα
- PulsedPlasmaOxidation
- Αντίδραση άλατος σιδήρου

Χημικό Είδος	Δυναμικό Οξείδωσης (V)
Φθόριο, F ₂	3,03
Ρίζα Υδροξυλίου, ·OH	2,80
Ατομικό Οξυγόνο, O	2,42
Υπεροξειδίο του Υδρογόνου, H ₂ O ₂	1,77
Υπεροξειδική Ρίζα, HOO·	1,70
Υπερμαγγανικό, KMnO ₄	1,67
Υπερβρωμιώδες Οξύ, HBrO	1,59
Υπερχλωριώδες Οξύ, HClO	1,49
Χλώριο, Cl ₂	1,36

Πίνακας 2.3: Δυναμικό Οξείδωσης Διαφόρων Ειδών

Η οξείδωση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε δύο απλές κατηγορίες.

Στην οξείδωση **ανόργανων ενώσεων** κατά την οποία αποβάλλονται ηλεκτρόνια προς σχηματισμό ατόμων ισχυρότερων οξειδωτικών στάθμεων, όπως για παράδειγμα Fe²⁺ σε Fe³⁺ και στην οξείδωση **οργανικών ενώσεων** όπου ένας συνδυασμός αυτών αντιδρά με O₂ παράγοντας ως προϊόν μια πιο οξειδωμένη ένωση. Τα προϊόντα μιας τέτοιας πλήρους οξείδωσης είναι διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και νερό.

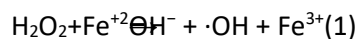
Ωστόσο τα συστήματα αυτά εμφανίζουν μια πολυπλοκότητα κυρίως λόγω του μεγάλου αριθμού πιθανών αντιδράσεων, δυσκολεύοντας έτσι την πρόβλεψη των τελικών προϊόντων

2.2.2 Μηχανισμός Αντίδρασης αντιδραστηρίου Fenton

Ένα μίγμα ιόντων σιδήρου (Fe²⁺) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) ονομάζεται αντιδραστήριο Fenton. Χρησιμοποιεί το Fe²⁺ για να αντιδράσει με το υπεροξειδίο του υδρογόνου, δημιουργώντας ·OH με σημαντική οξειδωτική ισχύ για την αποικοδόμηση τοξικών οργανικών ενώσεων. Η χημεία αυτού του αντιδραστηρίου ξεκίνησε το 1894 όταν ο Fenton το έθεσε σε εφαρμογή για να αποικοδομήσει το τρυγικό οξύ [34],[35].

Ο κλασικός αποδοκός μηχανισμός Fenton αντιπροσωπεύεται από τις αντιδράσεις (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9) που παρατίθενται παρακάτω. Η εξίσωση (1) αναγνωρίζεται ως αντίδραση Fenton και υποδηλώνει την οξείδωση σιδήρου προς ιόντα σιδήρου για να αποσυνθέσει το H₂O₂ σε ρίζες υδροξυλίου. Θεωρείται ως ο πυρήνας της χημείας Fenton.

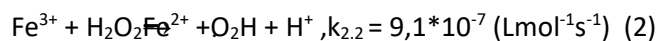
Ωστόσο, πρέπει να θεωρηθούν και άλλες αντιδράσεις για την πλήρη κατανόηση της διαδικασίας:



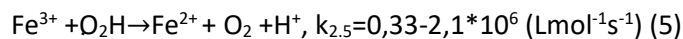
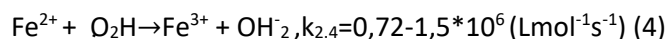
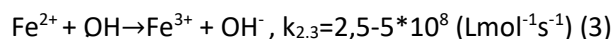
$$k_{1.2} = 40-80 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Τα παραγόμενα ιόντα σιδήρου μπορούν να μειωθούν με αντίδραση η οποία έχει περίσσεια υπεροξειδίου του υδρογόνου για επανασηματοποίηση ιόντων σιδήρου και περισσότερων ριζών όπως φαίνεται στην εξίσωση (2). Αυτή η αντίδραση ονομάζεται αντίδραση τύπου Fenton και είναι πιο αργή από την αντίδραση Fenton και καθιστά δυνατή την αναγέννηση του Fe^{2+} σε έναν αποτελεσματικό κυκλικό μηχανισμό. Κατά την αντίδραση, εκτός από την αναγέννηση των ιόντων σιδήρου, παράγονται ρίζες υδροϋπεροξυλίου (O_2H), οι οποίες μπορούν να ενεργήσουν σε οργανικές μολυσματικές ουσίες, ενώ συγχρόνως είναι λιγότερο ευαίσθητες από τις ρίζες υδροξυλίου.

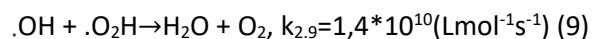
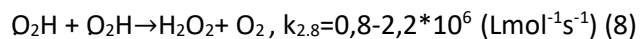
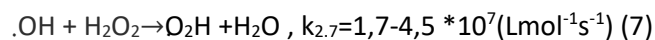
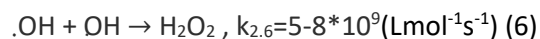
Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι ο σίδηρος που προστίθεται σε μικρή ποσότητα δρα ως καταλύτης ενώ το H_2O_2 καταναλώνεται συνεχώς για να παράξει ρίζες υδροξυλίου.



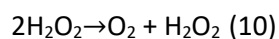
Οι ακόλουθες αντιδράσεις εμπλέκονται στη χημεία Fenton:



Οι αντιδράσεις (2), (3), (4), (5) αναπαριστούν τα στάδια περιορισμού του ρυθμού αφού το υπεροξείδιο του υδρογόνου καταναλώνεται και ο διασπασμένος σίδηρος αναγεννάται σε ιόντα τρισθενή σιδήρου. Οι (6), (7), (8), (9) είναι αντιδράσεις μεταξύ ριζών ή αντιδράσεις μεταξύ ριζών και υπεροξειδίου του υδρογόνου:

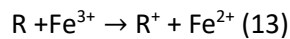
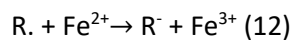
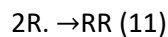


Είτε παρουσία, είτε απουσία κάποιου οργανικού μορίου που πρόκειται να οξειδωθεί, η αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε μοριακό οξυγόνο και νερό συμβαίνει σύμφωνα με την αντίδραση (10) :



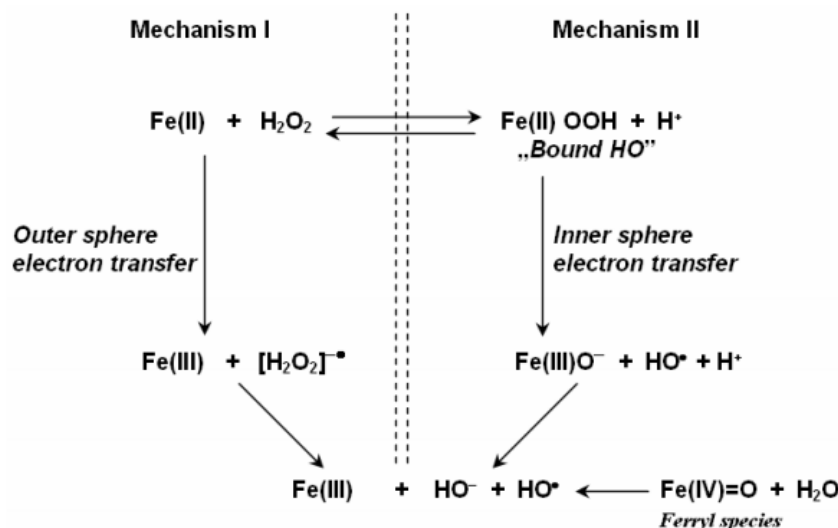
Η προηγούμενη ανάλυση δείχνει ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί να δρα τόσο για την παραγωγή ριζών (αντ. (1)) όσο και ως ουσία που απομακρύνει ή απενεργοποιεί τα

ανεπιθύμητα προϊόντα (αντ. (7)). Οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να προσβάλουν οργανικές ρίζες που παράγονται από τα οργανικά που υπάρχουν στα λύματα. Αυτές οι ρίζες είτε σχηματίζουν διμερή ή αντιδρούν με ιόντα δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου, όπως φαίνεται στην εξίσωση (11) [36].



Όπως γίνεται αντιληπτό από τις παραπάνω αντιδράσεις ο σίδηρος λειτουργεί ουσιαστικά σαν καταλύτης στην όλη διαδικασία. Όμως, δεδομένου ότι η αναγωγή του Fe^{3+} είναι σαφώς βραδύτερη από αυτή της οξείδωσης του Fe^{2+} , συνεπώς ο σίδηρος υπάρχει κυρίως στη μορφή Fe^{3+} [33].

Παρακάτω δίνεται προτεινόμενος μηχανισμός [37]:



Σχήμα 4: Βασικές αντιδράσεις και ενδιάμεσα στάδια κλασικής Fenton και παραλλαγών της

2.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση και βέλτιστες συνθήκες

Όπως φαίνεται στις ανωτέρω αντιδράσεις, το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιείται για την οξείδωση του οργανικών ουσιών και του δισθενούς σιδήρου. Λειτουργεί ως αναγωγικό όταν αντιδρά με ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα και παράγει το ελεύθερο οξυγόνο με αποσύνθεση από μόνο του. Συνεπώς, ο μηχανισμός αυτών των αντιδράσεων σε σχέση με το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι αρκετά πολύπλοκος και μπορεί να αλλάξει με τις συνθήκες της αντίδρασης και τον τύπο του καταλύτη. Γενικά, η διαδικασία οξείδωσης

Κατά Fenton αποτελείται από τέσσερα στάδια (Bigda, 1995), τα οποία είναι: ρύθμιση του pH, αντίδραση οξειδωσης, εξουδετέρωση και συμπλοκοποίηση και καθίζηση.

Σημαντικότερη παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση είναι:

- pH
- συγκέντρωση των ιόντων σιδήρου
- συγκέντρωση/επίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου
- τύπος του ρυθμιστικού διαλύματος
- θερμοκρασία
- αρχική συγκέντρωση ρύπων
- χημική κροκίδωση

pH

Το pH αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα για την αποτελεσματικότητα της Fenton κυρίως λόγω του παράγοντα ειδικής συσσώρευσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του σιδήρου.

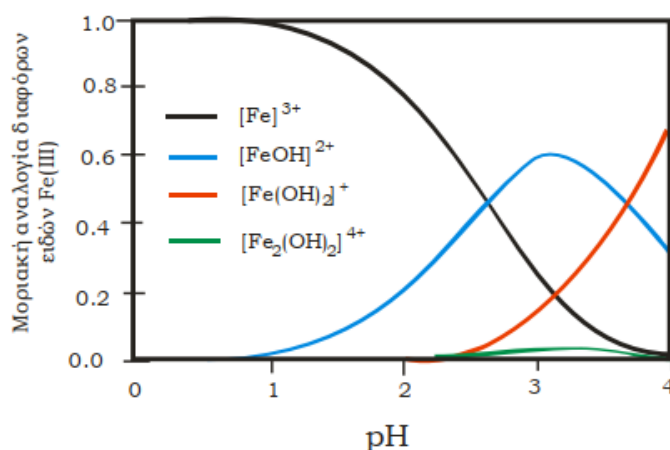
▪ Υψηλό pH

Η δραστικότητα του αντιδραστηρίου μειώνεται σε υψηλότερο pH λόγω της παρουσίας σχετικά αδρανών οξυδροξειδίων σιδήρου και σχηματισμού ιζήματος υδροξειδικού σιδήρου. Σε αυτή την περίπτωση, παράγονται λιγότερες ρίζες υδροξυλίου λόγω της παρουσίας λιγότερο ελεύθερων ιόντων σιδήρου. Το δυναμικό οξειδωσης των ριζών υδροξυλίου μειώνεται με αυξανόμενο pH. Επιπλέον, επιταχύνεται η αυτό-αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (αντ. (10)) σε υψηλό pH [36], [38].

▪ Χαμηλό pH

Σε pH κάτω από 3, παρατηρήθηκε μείωση της αποτελεσματικότητας αποικοδόμησης. Σε πολύ χαμηλές τιμές του pH υπάρχουν είδη σιδήρου $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, τα οποία αντιδρούν πιο αργά με το υπεροξείδιο του υδρογόνου σε σχέση με άλλα είδη. Επιπροσθέτως, το υπεροξείδιο διαλύεται παρουσία υψηλής συγκέντρωσης ιόντων H^+ προς σχηματισμό σταθερότερου ιόντος $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$. Τα ιόντα οξειδίου καθιστούν το υπεροξείδιο του υδρογόνου σταθερότερο και μειώνει την ικανότητά του να αντιδρά με τα ιόντα σιδήρου.

Ως εκ τούτου, η αποτελεσματικότητα της διεργασίας Fenton για την αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων μειώνεται τόσο σε υψηλό όσο και σε χαμηλό pH [36], [38].



- **Βέλτιστο pH**

Το βέλτιστο pH έχει παρατηρηθεί ότι είναι κοντά στο 3 στις περισσότερες περιπτώσεις.

Συγκέντρωση ιόντων σιδήρου

Συνήθως ο ρυθμός αποικοδόμησης αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων σιδήρου. Ωστόσο, η έκταση της αύξησης μερικές φορές έχει μια ορισμένη συγκέντρωση ιόντων σιδήρου που από εκείνη και πάνω λαμβάνουν χώρα αρνητικές επιδράσεις. Έτσι, μια τεράστια αύξηση στα ιόντα σιδήρου θα οδηγήσει σε αύξηση της ποσότητας αλάτων σιδήρου σε περίσσεια, η οποία θα συμβάλει στην αύξηση της συνολικής περιεκτικότητας διαλυμένων στερεών το οποίο δεν είναι επιθυμητό [39],[38], [36].

Συγκέντρωση/επίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου

Η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην τελική αποτελεσματικότητα της διεργασίας της αποικοδόμησης. Έχει παρατηρηθεί ότι η ποσοστιαία αποικοδόμηση του ρύπου αυξάνεται με αύξηση της δοσολογίας του υπεροξειδίου του. Ωστόσο, πρέπει να δίνεται προσοχή κατά την επιλογή της δόσης οξειδωτικού. Το υπολειμματικό υπεροξείδιο του υδρογόνου συνεισφέρει στο C.O.D. Επίσης, η παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι επιβλαβής σε πολλούς από τους μικροοργανισμούς και επηρεάζει σημαντικά τη συνολική αποτελεσματικότητα αποικοδόμησης ιδιαίτερα κατά την χρήση της οξειδωσης Fenton ως προ-επεξεργασία στην βιολογική οξειδωση.

Η επίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, εάν υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες, είναι ότι δρα ως ουσία που απομακρύνει/απενεργοποιεί τις παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου. Επομένως, η ποσότητα προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου θα πρέπει να ρυθμιστεί κατά τέτοιο τρόπο ώστε να μην υπάρχει περίσσεια.

Τύπος ρυθμιστικού διαλύματος

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, καθώς παρατηρείται μέγιστη υποβάθμιση των ρύπων σε pH περίπου 3, το pH λειτουργίας θα πρέπει να διατηρείται αμετάβλητο γύρω από τη βέλτιστη τιμή του 3. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση κατάλληλου ρυθμιστικού διαλύματος.

Θερμοκρασία

Δεν υπάρχουν πολλές μελέτες που να δείχνουν την επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς αποικοδόμησης και οι συνθήκες περιβάλλοντος μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ασφάλεια με καλή απόδοση.

Αρχική συγκέντρωση ρύπων

Συνήθως μειώνεται η αρχική συγκέντρωση των ρύπων αλλά πρέπει να αναλυθούν οι αρνητικές επιπτώσεις της επεξεργασίας μεγάλης ποσότητας αποβλήτων προτού καθοριστεί ο λόγος αραίωσης. Για τα πραγματικά βιομηχανικά λύματα, η αραίωση είναι απαραίτητη πριν από οποιαδήποτε αποικοδόμηση με οξείδωση Fenton.

Κροκίδωση/Χημική Κατακρήμνιση

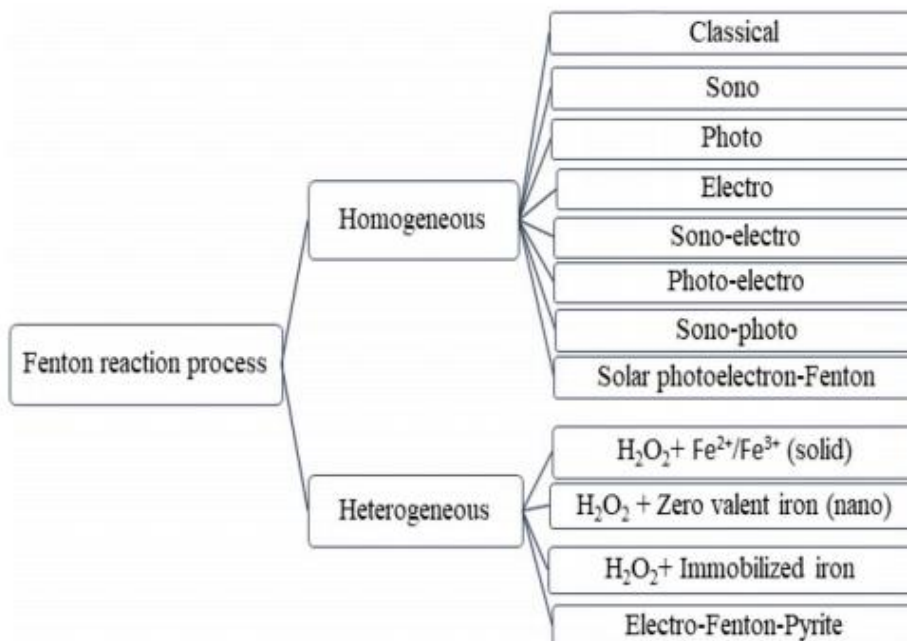
Το στάδιο της κροκίδωσης συνιστάται μετά την οξείδωση Fenton προκειμένου να διατηρηθεί η συγκέντρωση του διαλυτού σιδήρου στα προκαθορισμένα όρια. Συνήθως επιτυγχάνεται με προσθήκη ισχυρής βάσης όπως το καυστικό νάτριο.

Επίδραση των ανόργανων ιόντων

Οι οργανικές ενώσεις όταν οξειδώνονται με αντιδράσεις Fenton μπορεί να παρεμποδιστούν από φωσφορικά, θειικά, οργανοθειούχα ιόντα και τα ιόντα φθορίου, βρωμίου, και χλωρίου, ανάλογα με τις συγκεντρώσεις τους. Συνήθως ανιόντα τέτοιου τύπου υπάρχουν αρχικά στο απόβλητο ή σχηματίζονται ως τελικά προϊόντα από τις αντιδράσεις αποδόμησης.

Η παρεμπόδιση από τα είδη αυτά μπορεί να οφείλεται σε καθίζηση του σιδήρου, ή σε απενεργοποίηση των ριζών $\text{HO}\bullet$, ή στο σχηματισμό σχετικά αδρανών συμπλόκων με τον τρισθενή σίδηρο (Fe^{3+}). Τα νιτρικά ή υπερχλωρικά ιόντα δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με τα Fe^{3+} ή Fe^{2+} και ούτε αντιδρούν με το $\text{HO}\bullet$. Η παρεμπόδιση της αντίδρασης Fenton από Cl^- και Br^- γίνεται λόγω της αντίδρασής τους με το $\text{HO}\bullet$ καθώς αυτά τα ιόντα είναι σχετικά αδύναμοι υποκαταστάτες του Fe^{3+} [40].

Πέρα από την κλασική μέθοδο Fenton που εξετάστηκε διεξοδικά υπάρχουν και άλλες παραλλαγές που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία λυμάτων με υψηλό οργανικό φορτίο, οι οποίες χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις ομογενείς και τις ετερογενείς και παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 5 : Τύποι διαφόρων διεργασιών Fenton που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία οργανικών ρύπων σε νερό [34].

2.2.4 Εφαρμογές και πλεονεκτήματα

Η Fenton ως διεργασία σε όλες της τις μορφές χρησιμοποιείται ευρύτατα σε πολλούς τομείς, τόσο ως τρόπο διαχείρισης αποβλήτων ως έχει, όσο και σαν προ-επεξεργασία σε βιολογικές μεθόδους διαχείρισης. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι:

- Απόβλητα βιομηχανικής παραγωγής βαφών
- Απόβλητα λεύκανσης χαρτομάζας
- Γεωργικά και Κτηνοτροφικά οργανικά απόβλητα
- Στραγγίσματα Υγειονομικής ταφής (Χ.Υ.Τ.Α)
- Επεξεργασία Ύδατος
- Απόβλητα από βιομηχανίες Φαρμάκων

Από την πληθώρα εφαρμογών αντιλαμβανόμαστε την ευρεία χρήση της μεθόδου αφού τα πλεονεκτήματά της είναι πολλά.

Παρακάτω καταγράφονται μερικά από αυτά όπως: Αποδοτική σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) και ατμοσφαιρική πίεση, Απλός εξοπλισμός μεθόδου, Εύκολα διαθέσιμα αντιδραστήρια, Εύκολος τρόπος αποθήκευσης και διαχείρισης από τον άνθρωπο υλικά, Ο Fe είναι μη τοξικός και βρίσκεται σε αφθονία στη φύση, το H₂O₂ είναι περιβαλλοντικά ασφαλές, Υψηλοί ρυθμοί αποικοδόμησης των οργανικών ενώσεων, Τις περισσότερες φορές επιλύει το πρόβλημα, δεν το μεταφέρει, Αδρανοποίηση των τοξικών οργανικών ενώσεων, ρίζες .OH έχουν μη επίλεκτη πρόσβαση στις διάφορες οργανικές ενώσεις, συνεπώς εφαρμόζονται σχεδόν σε όλα τα απόβλητα με οργανικούς ρύπους, Μείωση τοξικών μορίων

και διάσπαση μακρομορίων επιτυγχάνεται με αποτέλεσμα την αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας όταν ακολουθεί βιολογική επεξεργασία

Όμως όπως κάθε μέθοδος έχει και **μειονεκτήματα**. Όταν πραγματοποιείται σε μεγάλες ποσότητες αποβλήτου παράγονται μεγάλες ποσότητες δευτερογενούς λάσπης λόγω τις συνεχούς απώλειας ιόντων σιδήρου και το σχηματισμό στερεών ιλύων. Έχουν αναφερθεί πολλά οικονομικά και περιβαλλοντικά μειονεκτήματα με την δευτερογενή λάσπη που παράγεται κατά την Fenton. Επίσης, σε σύγκριση με τις βιολογικές μεθόδους έχει υψηλότερο κόστος. Επιπλέον πραγματοποιείται σπατάλη οξειδωτικών ουσιών λόγω της απομάκρυνσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου μέσω αντιδράσεων ριζών και την αυτο-αποσύνθεση.

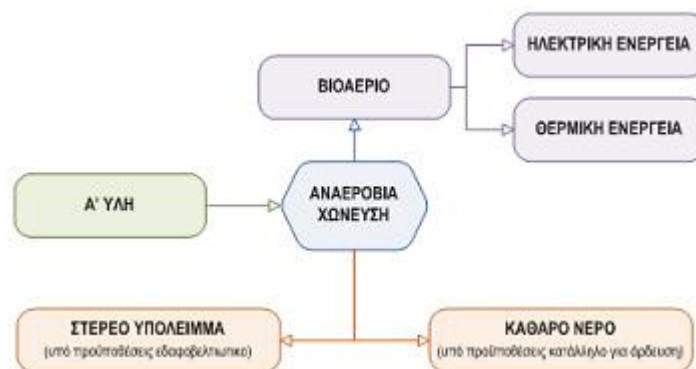
2.3. Αναερόβια Χώνευση

Η χημική οξείδωση αποτελεί βασική τεχνολογία απορρύπανσης ωστόσο από μόνη της μπορεί να έχει απόδοση έως και 70%, σε αντίθεση με την βιολογική που φτάνει το 100%. Η ολοκληρωμένη επεξεργασία των λυμάτων εμπεριέχει πάντα μία βιολογική οξείδωση, όχι μόνο για λόγους απόδοσης αλλά και για ομαλή προσαρμογή του αποβλήτου, στο περιβάλλον που απορρέεται.

Η βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων διακρίνεται σε δύο βασικές κατηγορίες, σε αερόβια και αναερόβια δηλαδή η διάσπαση των οργανικών ουσιών γίνεται παρουσία ή απουσία του οξυγόνου. Βασικά προϊόντα της αερόβιας ύστερα από κατανάλωση των οργανικών ουσιών αποτελούν το CO₂ και το νερό, ενώ κατά την αναερόβια αποδόμηση εκλύονται αέρια όπως υδρόθειο, μεθάνιο, CO₂ και αμμωνία.

Αναερόβια Χώνευση

Η αναερόβια χώνευση (AD) είναι μια ελκυστική επιλογή για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων στην οποία μπορεί να επιτευχθεί τόσο η ανάκτηση ενέργειας όσο και ο έλεγχος της ρύπανσης. Η αναερόβια αποικοδόμηση ή πέψη συνεπάγεται με τη διάσπαση της βιομάζας με μια συντονισμένη δράση ενός ευρέος φάσματος μικροοργανισμών υπό την απουσία οξυγόνου [41].



Σχήμα 6 : Διάγραμμα ροής Αναερόβιας Χώνευσης[42]

2.3.1 Στάδια Αναερόβιας Αποικοδόμησης Οργανικών Αποβλήτων

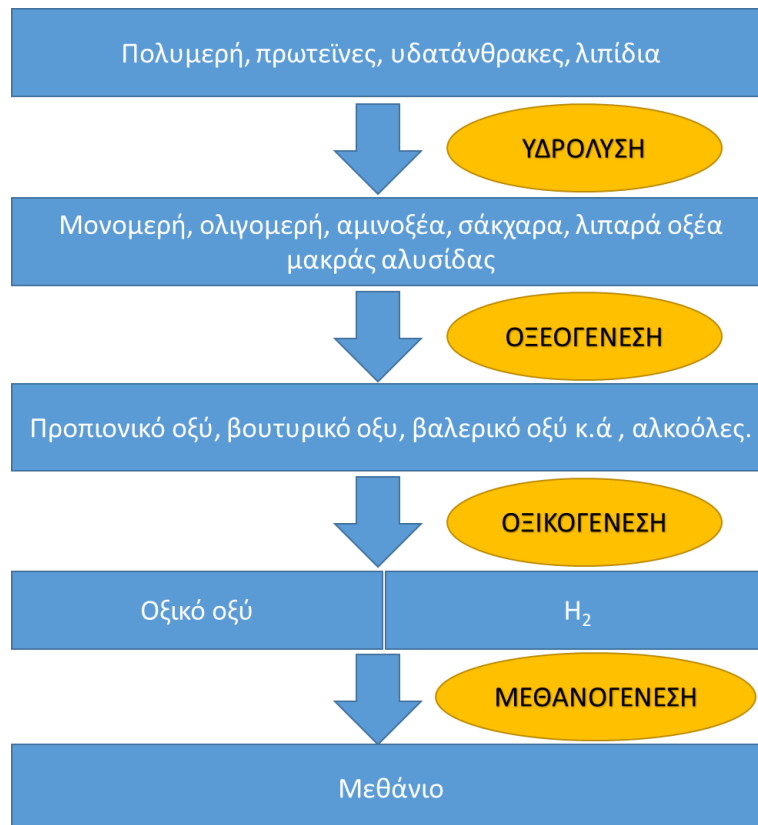
Η μικροβιολογία του αναερόβιου μετασχηματισμού οργανικών αποβλήτων είναι μια διαδικασία που περιλαμβάνει πολλά διαφορετικά βακτηριακά είδη, όπως τα υδρολυτικά, τα οξεογόνα, τα ακετογόνα (ή οξικογόνα) και τέλος τα μεθανογόνα βακτήρια που παράγουν CO₂ και CH₄ ως τα κύρια προϊόντα της διαδικασίας της πέψης[43], [44]. Όλη η διεργασία μπορεί να περικλείει τέσσερα στάδια: i) Υδρόλυση, ii) Οξεογένεση, iii) Οξικογένεση, iv) Μεθανογένεση.

Παρακάτω αναλύεται το κάθε στάδιο.

1. Υδρόλυση

Κατά την διάρκεια της υδρόλυσης των πολυμερισμένων, κυρίως αδιάλυτων οργανικών ενώσεων, όπως οι υδατάνθρακες και οι πρωτεΐνες, τα λίπη αποσυντίθενται σε διαλυτά μονομερή και διμερή, δηλαδή μονοσακχαρίτες, αμινοξέα και λιπαρά οξέα. Το στάδιο της μεθανογένεσης πραγματοποιείται μέσω εξωκυτταρικών ενζύμων που παράγονται από κατάλληλα στελέχη υδρολυτικών βακτηρίων. Η υδρόλυση των πολυμερών που είναι δύσκολο να αποσυντεθούν όπως η κυτταρίνη, θεωρείται ότι είναι ένα στάδιο που περιορίζει την ταχύτητα διάσπασης των αποβλήτων [45], [46].

Η ταχύτητα της διαδικασίας υδρόλυσης εξαρτάται από παραμέτρους όπως το μέγεθος των σωματιδίων, το pH, η παραγωγή ενζύμων, η διάχυση και η προσρόφηση των ενζύμων στα σωματίδια των αποβλήτων που υποβάλλονται στη διαδικασία αποικοδόμησης. Η υδρόλυση διεξάγεται από βακτήρια από την ομάδα των σχετικών αναερόβιων γενών όπως *Streptococcus* και *Enterobacterium* [47].



Σχήμα 7: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής για τα στάδια διάσπασης και μετατροπής της οργανικής ύλης κατά την αναερόβια χώνευση.

II. Οξεογένεση (φάση οξείδωσης)

Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου, βακτήρια μετατρέπουν υδατοδιαλυτές χημικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένων προϊόντων υδρόλυσης, σε οργανικά οξέα βραχείας αλυσίδας (μυρμηκικό, οξικό, προπιονικό, βουτυρικό και πεντανοϊκό), αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη), αλδεΐδες, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Από την αποσύνθεση πρωτεϊνών, προκύπτουν αμινοξέα και πεπτίδια, τα οποία μπορεί να είναι πηγή ενέργειας για τους αναερόβιους μικροοργανισμούς. Η οξεογένεση μπορεί να είναι αμφίδρομη λόγω των διαφόρων πληθυσμών μικροοργανισμών. Η διαδικασία αυτή μπορεί να χωριστεί σε δύο τύπους: υδρογόνωση και αφυδρογόνωση. Το βασικό μονοπάτι των μετασχηματισμών περνάει μέσω οξικών αλάτων, CO_2 και H_2 , ενώ άλλα προϊόντα οξεογένεσης δεν διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο. Η συσσώρευση ηλεκτρονίων με ενώσεις όπως το γαλακτικό, αιθανόλη, προπιονικό, βουτυρικό και τα μεγαλύτερα πτητικά λιπαρά οξέα είναι η βακτηριακή απόκριση σε μια αύξηση της συγκέντρωσης υδρογόνου στο διάλυμα. Τα νέα προϊόντα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας από μεθανογόνα βακτήρια και πρέπει να μετατραπούν με την διαδικασία της ακετογένεσης [48], [49]. Τα βακτήρια αυτού του σταδίου, μπορεί να ανήκουν σε προαιρετικά αναερόβια και χρησιμοποιούν οξυγόνο που εισάγεται τυχαία στη διαδικασία, δημιουργώντας ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη των υποχρεωτικά αναερόβιων.

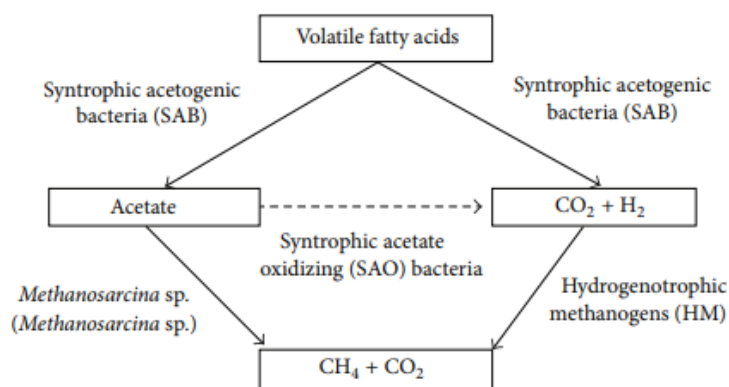
III. Ακετογένεση

Σε αυτή τη διαδικασία, τα οξικόγωνα βακτήρια, μετατρέπουν τα προϊόντα της προηγούμενης φάσης σε οξικό οξύ και υδρογόνο. Αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τα μεθανογόνα βακτήρια [50]. Ως αποτέλεσμα της ακετογένεσης, απελευθερώνεται υδρογόνο, το οποίο ωστόσο μπορεί να παρουσιάσει τοξικά αποτελέσματα στους μικροοργανισμούς που πραγματοποιούν αυτή τη διαδικασία. Συνεπώς, είναι απαραίτητη η συμβίωση των ακετογόνων βακτηρίων με άλλα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο[50]. Η ακετογένεση είναι μια φάση που απεικονίζει την αποτελεσματικότητα της παραγωγής βιοαερίου, επειδή περίπου το 70% του μεθανίου προέρχεται από το οξικό οξύ. Στη φάση της ακετογένεσης σχηματίζονται περίπου 25% οξικών ενώσεων και παράγεται περίπου 11% υδρογόνο στη διαδικασία αποικοδόμησης αποβλήτων[50].

IV. Μεθανογένεση

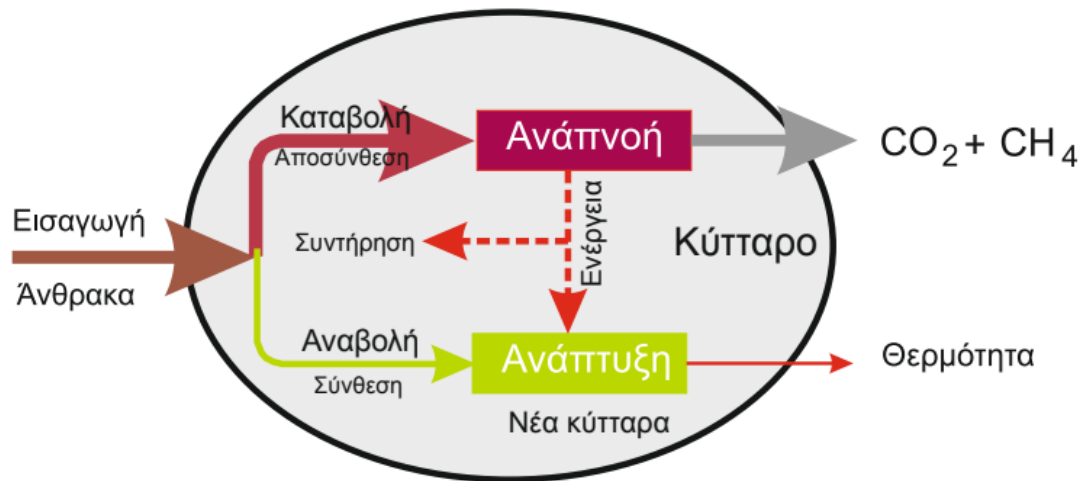
Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται παραγωγή μεθανίου από μεθανογόνα βακτήρια. Μεθάνιο σε αυτή τη φάση της διαδικασίας παράγεται από υποστρώματα τα οποία είναι προϊόντα αποικοδόμησης προηγούμενων φάσεων, όπως οξικό και μυρμηκικό οξύ, H_2 , CO_2 , και μεθανόλη, μεθυλαμίνη ή διμεθυλοσουλφίδιο.

Παρά το γεγονός ότι μόνο μερικά βακτήρια είναι σε θέση να παράγουν μεθάνιο από οξικό οξύ, η συντριπτική πλειοψηφία του CH_4 προκύπτει από μετατροπές του οξικού οξέος από μεθανογόνα ετερότροφα βακτήρια. Μόνο το 30% του μεθανίου που παράγεται σε αυτή τη διαδικασία προέρχεται από την αναγωγή του CO_2 . Κατά την διεργασία αυτή το H_2 καταναλώνεται, πράγμα που δημιουργεί καλές συνθήκες για την ανάπτυξη βακτηρίων που δημιουργούν οργανικά οξέα μικρής αλυσίδας κατά την οξογένεση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την χαμηλή παραγωγή H_2 κατά την ακετογονική φάση. Μια συνέπεια τέτοιων μετατροπών μπορεί να είναι το βιοαέριο πλούσιο σε διοξείδιο του άνθρακα, διότι μόνο το αμελητέο τμήμα του θα μετατραπεί σε μεθάνιο.



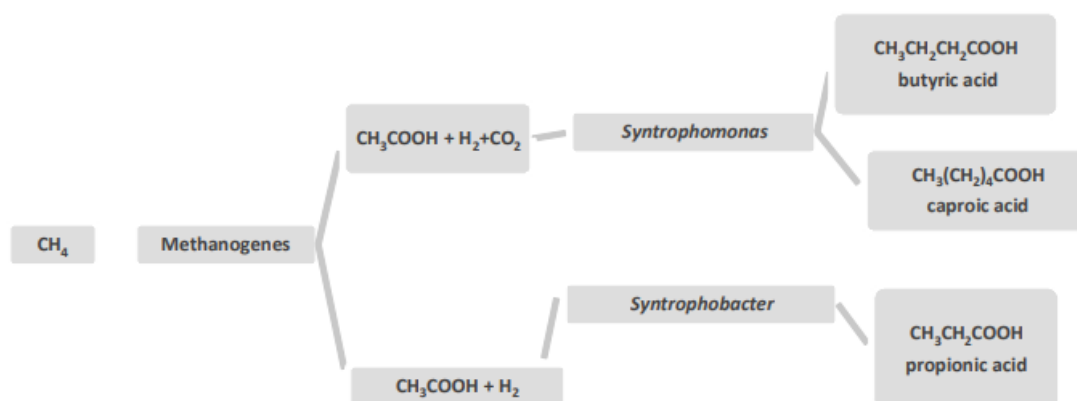
Σχήμα 8 : Μεθανογένεση στην αναερόβια χώνευση όπως τεκμηριώνεται για τα συστήματα αντιδραστήρων απλής επεξεργασίας αποβλήτων [51].

Παρακάτω αναπαριστάται σχηματικά τι συμβαίνει σε κάθε ένα κύτταρο της ενεργής λάσπης κατά τη διεργασία της αναερόβιας αποικοδόμησης.



Σχήμα 9 : Διεργασίες κυττάρου κατά την αναερόβια χώνευση.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί η σημαντικότητα της συνεργασίας των μικροοργανισμών κατά την ζύμωση προς παραγωγή μεθανίου, διότι οι μετατροπές σύνθετων οργανικών ενώσεων σε CH_4 και CO_2 δεν θα ήταν αν δεν υπήρχε συνεργασία διαφορετικών ομάδων μικροοργανισμών. Ως Syntrophy (συντροφία) χαρακτηρίζεται μια μορφή συμβίωσης δύο μεταβολικά διαφορετικών ομάδων βακτηρίων, γεγονός που καθιστά δυνατή την υποβάθμιση διαφορετικών υποστρωμάτων.



Σχήμα 10 : Μεταβολισμός λιπαρών οξέων κατά τη διάρκεια Syntrophy [52].

2.3.2 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Αναερόβιας Χώνευσης

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου μέσω της ανάκτησης μεθανίου.	Μακρύς χρόνος ανάκτησης: μπορεί να χρειαστεί περισσότερος χρόνος για να επιστρέψει το σύστημα στις κανονικές συνθήκες λειτουργίας, εάν συμβεί απότομη φόρτωση υψηλού φορτίου.
Υψηλή απόδοση επεξεργασίας για τη βιοαποικοδομήσιμη ύλη	
Παραγωγή αερίου μεθανίου (πιθανή πηγή καυσίμων)	Μεγάλος χρόνος εκκίνησης
Υψηλός βαθμός σταθεροποίησης των αποβλήτων είναι δυνατός.	
Απλότητα.	Υψηλή ευαισθησία των μεθανογόνων βακτηρίων σε μεγάλο αριθμό χημικών ενώσεων.
Ευελιξία: η αναερόβια επεξεργασία μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί είτε σε πολύ μεγάλη είτε σε πολύ μικρή κλίμακα.	Η αναερόβια τεχνολογία μικρής και μεσαίας κλίμακας για την επεξεργασία στερεών αποβλήτων στις χώρες μεσαίου και χαμηλού εισοδήματος εξακολουθεί να είναι σχετικά νέα.
Εξοικονόμηση χώρου (υψηλότερα ποσοστά φόρτωσης απαιτούν μικρότερους όγκους αντιδραστήρων εξοικονομώντας έτσι το κόστος διάθεσης).	
Λιγότερες απαιτήσεις ενέργειας και οξυγόνου.	Αφαίρεση χαμηλού παθογόνου και θρεπτικού συστατικού
Ως επικαλυμτική του εδάφους μπορεί να χρησιμοποιηθεί αβλαβής υπολειμματική ύλη.	Πιθανές κακές οσμές.
Απαιτήσεις χαμηλών θρεπτικών ουσιών και χημικών ουσιών	

Πίνακας 2.4: Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Αναερόβιας Χώνευσης[41].

2.3.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μια ευαίσθητη διεργασία και η αποδοτικότητά της εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την επιβίωση των μικροοργανισμών. Οι κύριες παράμετροι σχετίζονται με τις συνθήκες λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα (θερμοκρασία, pH, ρυθμός οργανικής φόρτισης (OLR), HRT, SRT και ταχύτητα ροής) και χαρακτηριστικά εισροής όπως κατανομή μεγέθους σωματιδίων.

Παρακάτω θα αναλυθούν οι σημαντικότεροι εξ αυτών [41].

Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι μια από τις σημαντικότερες λειτουργικές παραμέτρους, διότι η αύξηση της θερμοκρασίας σε λογικά πλαίσια μπορεί να ευνοήσει το ρυθμό ανάπτυξης των βακτηρίων και συνεπώς να επιτευχθεί αύξηση της αποδοτικότητας της διεργασίας. Τα βακτήρια ανάλογα με το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο αναπτύσσονται διακρίνονται σε

:*θερμόφιλα* (βέλτιστη ανάπτυξη άνω των 50°C), *μεσόφιλα* (βέλτιστη ανάπτυξη στους 30-40 °C), *ψυχρόφιλα* (βέλτιστη ανάπτυξη κάτω των 20 °C). Στην πράξη προτιμώνται η θερμόφιλη και η μεσόφιλη αναερόβια χώνευση έναντι της ψυχρόφιλης, λόγω της μεγαλύτερης αποδοτικότητας αυτών των συστημάτων. Πολλές φορές οι βιομηχανίες λόγω οικονομικών παραγόντων, αποφεύγουν τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του αναερόβιου χωνευτήρα, ωστόσο υπάρχουν ορισμένα είδη βιομηχανιών στα οποία αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες φυσικά [41].

pH

Συνήθως, τα μεθανογόνα βακτήρια στα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων είναι πιο δραστικά στην κλίμακα ουδέτερου pH (7.0) [53]. Στη μεσόφιλη χώνευση κατάλληλο εύρος pH για τους περισσότερους οργανισμούς είναι 6.5-8.5[54]. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι αρκετά ευαίσθητοι στις μεταβολές του pH, ενώ οι οξικογόνοι μπορεί να έχουν χαμηλότερη βέλτιστη τιμή από τους πρώτους. Πέρα από αυτό το εύρος, η αποικοδόμηση μπορεί να προχωρήσει, αλλά με μικρότερη αποτελεσματικότητα. Η βιομάζα που αναστέλλεται σε pH 9 είναι ικανή να βρεθεί στην πρώτη της κατάσταση μετά την προσαρμογή του pH στην ουδετερότητα, αλλά αυτή που αναστέλλεται σε pH 5 δεν θα μπορούσε να επανέλθει[55].

Χρόνος υδραυλικής παραμονής (HRT)

Είναι ένα μέτρο της μέσης διάρκειας χρόνου που ένα υπόστρωμα παραμένει σε έναν βιοαντιδραστήρα. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ενός χωνευτήρα πρέπει να είναι τόσο 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.

$$HRT = V_R / V$$

Όπου V_R ο όγκος του χωνευτήρα (m^3)

και V ο όγκος του υποστρώματος που τροφοδοτείται στη μονάδα του χρόνου (m^3/d)

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. Όσον αφορά την συγκέντρωση COD, αυτή πρέπει να είναι πάνω από περίπου 400mg/L [41].

Χρόνος κατακράτησης ιλύος (SRT):

Η SRT είναι γνωστή ως η βασική παράμετρος που επηρεάζει τις βιοχημικές και φυσικές ιδιότητες της ιλύος και αφορά το χρόνο συγκράτησης των στερεών. Το SRT πρέπει να είναι αρκετά βραδύ ώστε να παρέχει επαρκή μεθανογόνο δραστηριότητα στις επικρατούσες συνθήκες. Η μεθανογένεση ξεκινά από SRT μεταξύ 5 και 15 ημερών στους 25 °C και μεταξύ 30 και 50 ημερών στους 15 °C. Η μέγιστη μεθανογένεση βρέθηκε στους 25 °C ανήλθε στο 51% και 25% στους 15 °C. Η μέγιστη υδρόλυση λαμβάνει χώρα στις 75 ημέρες SRT και ανήλθε σε 50% στους 25 °C και 24% στους 15 °C [56]. Η SRT και η θερμοκρασία έχουν σημαντική επίδραση στην υδρόλυση πρωτεϊνών, υδατανθράκων και λιπιδίων. Το πιο σημαντικό τμήμα της πέψης πρωτεϊνών, υδατανθράκων και λιπιδίων εμφανίζεται μέσα στις πρώτες 15 και 10 ημέρες σε θερμοκρασίες διεργασίας 25 °C και 35 °C, αντίστοιχα [57].

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. 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 [30]. Συνεπώς για να πραγματοποιηθεί η διάσπαση των οργανικών μορίων και να παραχθεί μεθάνιο χρειάζεται επίσης να υπάρχουν στον αναερόβιο αντιδραστήρα κάποια απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη και των μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Γενικά, τα επίπεδα στην τροφοδοσία των βασικών θρεπτικών C και N συνήθως εκφράζονται με το λόγο COD:N που πρέπει να κυμαίνεται από 400:7 έως 1000:7. Παρόμοια ο βέλτιστος λόγος N:P είναι 7:1. Επίσης διάφορα ιχνοστοιχεία είναι απαραίτητα για τη μεθανογένεση, όπως ο σίδηρος, το νικέλιο, το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το βάριο, το βολφράμιο, ο μόλυβδος, το σελήνιο και το κοβάλτιο. [58]

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:

- Το οξυγόνο όπου για τους αυστηρά αναερόβιους μεθανογόνους μικροοργανισμούς η ύπαρξη οξυγόνου ακόμα και σε πολύ χαμηλά επίπεδα μπορεί να μειώσει την παραγωγή του βιοαερίου.
- Η αμμωνία. Παρόλο που η αμμωνία και το αμμώνιο αποτελούν πηγές θρεπτικών συστατικών για τα βακτήρια, σε υψηλές συγκεντρώσεις (>4000mg/L NH₃ -N) μπορούν να παρεμποδίσουν τη λειτουργία των μεθανογόνων βακτηρίων.

- Κατά το στάδιο της υδρόλυσης είναι πιθανό να παραχθούν *μακρομόρια λιπαρών οξέων* τα οποία προσκολλώνται πάνω στους μικροοργανισμούς μειώνοντας έτσι την επιφάνεια επαφής τους με το προς επεξεργασία απόβλητο. Απόρροια αυτού αποτελεί η μείωση του ρυθμού αποδόμησής του αποβλήτου και κατά συνέπεια την μείωση της παραγωγής μεθανίου. Παράλληλα, μεταβάλλονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μικροοργανισμών.
- 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.
- Το υδρόθειο (H₂S) και γενικότερα τα θειούχα ανιόντα (HS⁻, S₂⁻) είναι από τους πιο ισχυρούς παρεμποδιστές της αναερόβιας χώνευσης. Μελέτες έδειξαν ότι είναι τοξικό για τα μεθανογόνα βακτήρια σε συγκεντρώσεις από 200 μέχρι 1500 mg/L. Η τοξικότητα του υδρόθειου όπως και των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από το pH.

Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας για την μέγιστη παραγωγή μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση υλός:

Μεταβλητή	Βέλτιστη τιμή
pH	6.8-7.4
Οξειδοαναγωγικό δυναμικό (ORP) (mV)	-520 με -530
Πτητικά οξέα (mg/L οξικού οξέος)	50-500
Αλκαλικότητα (mg/L CaCO ₃)	1500-3000
Θερμοκρασία	
Μεσόφιλη	30-35 °C
Θερμόφιλη	50-56 °C
Υδραυλικός χρόνος παραμονής (d)	10-15
Σύσταση βιοαερίου	
CH ₄ (%κ.ο)	65-70
CO ₂ (%κ.ο)	30-35

Πίνακας 2.5 : Περιβαλλοντικές και λειτουργικές συνθήκες για μέγιστη παραγωγή [58]

2.3.4 . Ο ρόλος της κοκκώδους λάσπης στην αναερόβια χώνευση

Σε όποιο τύπο αντιδραστήρα πραγματοποιείται αναερόβια χώνευση ένας από τους βασικότερους ρόλους για την αποτελεσματική λειτουργία τους έχει η σωστή δομή και οργάνωση των βιολογικών οικοσυστημάτων εντός αυτών. Τα αναερόβια βακτήρια έχουν την τάση να οργανώνονται σε ολοκληρωμένα συστήματα αποδόμησης όπου το κάθε ένα να ισορροπεί με όλα τα άλλα, στην κατάλληλη θέση, αναλαμβάνοντας το έργο που του αναλογεί. Η αυθόρμητη αυτή οργάνωση οδηγεί στη δημιουργία κόκκων που ο καθένας από αυτούς αποτελεί ένα ολοκληρωμένο οικοσύστημα αποδόμησης διαλυτών οργανικών ενώσεων μέχρις ότου να παραχθεί μεθάνιο. Ο μηχανισμός δημιουργίας των συσσωματωμάτων ή κόκκων (granulation) μέχρι σήμερα δεν έχει διασαφηνιστεί πλήρως. Για τη δημιουργία ενός κόκκου απαιτείται ένας πυρήνας κοκκοποίησης και μία συγκολλητική ουσία. Το ρόλο του πυρήνα μπορούν να αναλάβουν ανόργανοι κρύσταλλοι

(π.χ. θειούχα μέταλλα), οργανικά στερεά, νεκρά κύτταρα κ.ά., ενώ το ρόλο της συγκολλητικής ουσίας μπορεί να παίζουν οι πολυσακχαρίτες (EPS, Extracellular Poly Saccharides). Η δημιουργία της στοιβάδας των EPS σχηματίζεται χάρη στη δράση των υδρολυτικών βακτηρίων τα οποία διασπούν και πολυμερίζουν τους υδατάνθρακες που συχνά αποτελούν συστατικά του αποβλήτου. Τα αναερόβια βακτήρια οργανώνονται σε βαθμίδες εντός του κόκκου ανάλογα με το στάδιο αποδόμησης που αναλαμβάνουν. Έτσι τα οξικογόνα και μεθανογόνα βακτήρια καταλαμβάνουν το κέντρο του κόκκου ενώ τα οξεογόνα και τα υδρολυτικά βακτήρια καταλαμβάνουν την περιφέρεια του κόκκου. Τα EPS θεωρούνται απαραίτητα για την σωστή δόμηση του κόκκου επομένως απαιτείται μέρος του COD του αποβλήτου (περίπου το 1/3 τουλάχιστον) να αποτελείται από οργανικά μεγαλομόρια, ιδιαίτερα υδατανθράκων. Η στοιβάδα των υδρολυτικών-οξεογόνων βακτηρίων είναι υδρόφιλη ενώ η στοιβάδα των οξικογόνων και μεθανογόνων βακτηρίων είναι υδρόφοβη. Η ύπαρξη της υδρόφιλης εξωτερικής στοιβάδας είναι απαραίτητη για την συγκρότηση του κόκκου, διότι έτσι αποφεύγεται η συγκόλληση του κόκκου με το βιοαέριο γεγονός που θα είχε σαν αποτέλεσμα την επίπλευση του κόκκου και όχι την καθίζησή του. Η στέρηση της υδρόφιλης στοιβάδας μετατρέπει την λάσπη από κοκκώδη (granular) σε 'λασπώδη' (flocculant) που εύκολα επιπλέει και παρασέρνεται από την ροή του υγρού. Τα υδρολυτικά βακτήρια φέρουν κυρίως αρνητικά φορτία στην επιφάνεια της κυτταρικής τους μεμβράνης κι έτσι έχουν την τάση να συνδέονται με χημικούς δεσμούς με μεταλλικά κατιόντα. Το ίδιο συμβαίνει και με τα μόρια των EPS. Επομένως δισθενή μέταλλα, όπως τα Ca^{++} , Mg^{++} και Fe^{++} , «γεφυρώνουν» με ισχυρούς δεσμούς τους πολυσακχαρίτες με τα βακτήρια καθώς και τους πολυσακχαρίτες μεταξύ τους. Οι πρωτεΐνες αποδομούνται εύκολα από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς, όμως το φαινόμενο της 'κρυστάλλωσης' των EPS δημιουργεί προϋποθέσεις εγκλωβισμού τους που η έντασή του εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων τους. Τα λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους (LCFA, Long Chain Fatty Acids) διαλυτοποιούνται και αποδομούνται δύσκολα και με αργό ρυθμό στην αναερόβια χώνευση. Το φαινόμενο της «κρυστάλλωσης» των πολυσακχαριτών επιδεινώνει επιπλέον την αποδόμηση αυτών των λιπαρών οξέων τα οποία, ανάλογα με τη δομή και το μέγεθός τους, μπορούν να συγκρατηθούν από αυτούς είτε μηχανικά είτε με χημικούς δεσμούς. Σε ανάπτυξη του φαινομένου αυτού είναι συνηθισμένο να αποσπώνται κομμάτια της επιφάνειας του κόκκου (ξεφλούδισμα) που περιέχουν πολυσακχαρίτες με πρωτογενή λίπη και πρωτεΐνες τα οποία με επίπλευση συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του αντιδραστήρα. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι ο αφρισμός στην αναερόβια χώνευση οφείλεται κυρίως σε πρωτεΐνες που δεν έχουν αποδομηθεί. Η δημιουργία 'κρυσταλλωμένου' EPS και ο εγκλωβισμός λιπών και πρωτεϊνών μεταβάλλει το χρώμα των κόκκων σε γκριζούς ακόμα και άσπρους γεγονός που αποτελεί μακροσκοπική ένδειξη του φαινομένου. Η χρήση της κοκκώδους τεχνολογίας στην αναερόβια χώνευση έχει ακόμα ένα μεγάλο πλεονέκτημα: ο κόκκος προστατεύει τα ευαίσθητα στην τοξικότητα μεθανογενή βακτήρια φιλτράροντας τις τοξικότητες από την περιφέρεια στο κέντρο. Έτσι, γενικά, οι αντιδραστήρες κοκκώδους λάσπης, όπως ο UASB, έχουν πολύ μεγαλύτερη αντοχή και προσαρμογή στις τοξικότητες από ότι οι υπόλοιποι αναερόβιοι αντιδραστήρες [59], [60].

3. Πειραματικό Μέρος

3.1 Πειραματική Μεθοδολογία

Ως στόχος του πειραματικού μέρους όπως έχει ξανααναφερθεί είναι η χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton με σκοπό στην συνέχεια την αποτελεσματικότερη αναερόβια επεξεργασία τους. Η προσέγγιση του θέματος έγινε με τη βοήθεια γραμμικού παραγοντικού. Για την αξιολόγηση της ενεργειακής αξιοποίησης των αποβλήτων πραγματοποιήθηκε αναερόβια χώνευση και για το λόγο αυτό δημιουργήθηκαν αναερόβιοι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) στους οποίους εισήχθησαν τα επεξεργασμένα απόβλητα. Η μέτρηση της ενεργότητας της αναερόβιας λάσπης αποτέλεσε μέτρο για την απόδοση της διαδικασίας. Για τον έλεγχο της απόδοσης της χημικής οξείδωσης επιλέχθηκε κατά πρώτον η απόδοση σε όρους διαλυτού C.O.D και κατά δεύτερον η απόδοση των οξειδωμένων υποστρωμάτων στην αναερόβια χώνευση. Παρακάτω αναλύονται οι λόγοι για τους οποίους επιλέχθηκε ο συγκεκριμένος τρόπος προσέγγισης του θέματος.

3.1.1 Πειραματική Μεθοδολογία Χημικής Οξείδωσης Fenton

3.1.1.1 Παραγοντικός Σχεδιασμός

Ο παραγοντικός σχεδιασμός είναι μια πολύ δημοφιλής μέθοδος πειραματικής σχεδίασης σε χημικές έρευνες, όπου η έμφαση δίνεται στον εντοπισμό των παραγόντων που επηρεάζουν ή στην εκτίμηση των αλληλεπιδράσεών τους. Υπάρχουν πολλές καλές διαδικασίες ανάλυσης προφίλ πειραμάτων, όπως ο συμμετρικός παραγοντικός σχεδιασμός.

Πριν από τον οποιοδήποτε παραγοντικό σχεδιασμό είναι σημαντικό να προσδιοριστούν σωστά : (1) οι **παράμετροι αριστοποίησης** του πειράματος, δηλ. οι μεταβλητές εξόδου του μοντέλου που θα σχεδιαστεί και (2) όλοι οι **παράγοντες** που είναι γνωστό ότι επηρεάζουν το προς εξέταση σύστημα.

Η λογική ενός τέτοιου είδους σχεδιασμού στηρίζεται στην χρήση των αποτελεσμάτων ενός πειράματος με κατάλληλο τρόπο ώστε να προκύψει ένα μαθηματικό μοντέλο που εκφράζεται με μία εξίσωση συσχετισμού των παραμέτρων αριστοποίησης με τους παράγοντες. Μία τέτοια εξίσωση ονομάζεται **συνάρτηση ανταπόκρισης**.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k).$$

Αποφάσεις που πρέπει να παρθούν πριν τον σχεδιασμό είναι επίσης η επιλογή του σημείου έναρξης, το οποίο θα αποτελεί το βασικό επίπεδο και στη συνέχεια το πεδίο ορισμού των τιμών των παραγόντων προκειμένου να οριοθετηθεί ο χώρος που θα εξετασθεί γύρω από το βασικό επίπεδο.

Ο συμμετρικός παραγοντικός σχεδιασμός είναι μια πειραματική διεύθυνση όπου ένας ακέραιος αριθμός p επιπέδων, κατά προτίμηση μικρός επιλέγεται για τον κάθε παράγοντα k προκειμένου να πραγματοποιηθούν p^k πειράματα με όλους τους πιθανούς συνδυασμούς. Αν $p=2$ λαμβάνει χώρα 1ης τάξεως σχεδιασμός ή παραγοντικό πείραμα 1ης τάξεως. Η συνάρτηση απόκρισης ενός τέτοιου πειράματος είναι πρωτοβάθμια [61].

Στο παράρτημα υπάρχει βιβλιογραφία με όλη την θεωρία πίσω από το σχεδιασμό που διεξήχθη.

Οι λόγοι για τους οποίους επιλέχθηκε ένα συμμετρικό παραγοντικό πείραμα για την δημιουργία ενός μοντέλου περιγραφής της συμπεριφοράς του αποβλήτου από βιομηχανία παραγωγής chips υπό την επεξεργασία του με αντιδραστήρια Fenton σε ένα συγκεκριμένο διάστημα του χώρου είναι ότι :

Για κάθε πείραμα δίνει τις περισσότερες πληροφορίες σε σύγκριση με άλλες μη σχεδιασμένες προσεγγίσεις.

- 1.Ελαχιστοποιεί τον χρόνο έρευνας.
- 2.Έχει μεγάλη αποτελεσματικότητα σε συστήματα με πολλές παραμέτρους.
- 3.Δίνει σαφή και αξιόπιστα συμπεράσματα.
- 4.Ο έλεγχος γίνεται με κοινά αποδεκτά κριτήρια.
- 5.Ο προσδιορισμός των παραμέτρων αλληλεπίδρασης είναι ποσοτικός και μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές τους και εκτός του πεδίου των πειραμάτων.
- 6.Εύρεση πεδίου κίνησης για βελτιστοποίηση των πειραμάτων απευθείας.

3.1.1.2 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά ενός υγρού αποβλήτου κατηγοριοποιούνται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: τα φυσικά, τα βιολογικά και τα χημικά.

Στον παρακάτω πίνακα καταγράφονται τα περισσότερα από αυτά, ανά κατηγορία.

Φυσικά	Βιολογικά	Χημικά
Αιωρούμενα Στερεά	Ολικά Κολοβακτηρίδια	Βιολογικά Απαιτούμενο Οξυγόνο
Διαλυτότητα		Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο
Θερμοκρασία		Υπερμαγνητική τιμή PV
Θσμές	Ειδικοί Μικροοργανισμοί	Ολικός Οργανικός Άνθρακας
ρΗ		Αμμωνία
Θολερότητα		Λίπη-Έλαια
	Τοξικότητα	Τοξικές Ουσίες
		Θειούχα
		Κυανιούχες Ενώσεις
		Απορρυπαντικά
		Βαρέα Μέταλλα
		Τοξικά Μέταλλα

Πίνακας 3.1 : Ποιοτικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων.

Ένα από τα σημαντικότερα στοιχεία, στην ανάλυση για την μελέτη και την εξέλιξη των διαδικασιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι το **Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο** ή εν συντομία **C.O.D**, με το οποίο ασχολείται κατά κύριο λόγο η παρούσα διπλωματική εργασία. Επιλέχθηκε ως ο κύριος παράγοντας που αξίζει να μελετηθεί, διότι εμμέσως

αντικατοπτρίζει το ρυπαντικό φορτίο των υποστρωμάτων. Επιπλέον η χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton έχει άμεση επίδραση στο C.O.D καθώς μπορεί να διασπάσει μεγάλα οργανικά μόρια. Ταυτόχρονα τα οργανικά μόρια των υγρών αποβλήτων αποτελούν υπόστρωμα ανάπτυξης των αναερόβιων βακτηρίων.

Με τον όρο C.O.D (Chemical Oxygen Demand) εννοούμε την ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε CO₂ και H₂O. Η οξείδωση αφορά το σύνολο των οργανικών ενώσεων που περιέχονται σε ένα δείγμα και μπορούν να οξειδωθούν με ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο [27].

Το COD δίνει το οργανικό φορτίο του προς εξέταση αποβλήτου ανεξάρτητα αν αυτό διασπάτε βιολογικά ή όχι. Επομένως κατά τον υπολογισμό του B.O.D από τον λόγο BOD/COD τα αποτελέσματα μπορεί να είναι παραπλανητικά αν στο απόβλητο υπάρχουν μέσα χλωριούχες ενώσεις ή λιπαρά οξέα. Η τιμή του COD δεν έχει καμία άμεση σχέση με το οξυγόνο που απαιτείται για αυτο-καθαρισμό της υδάτινης μάζας που μπορεί να δεχθεί το απόβλητο, διότι οργανικές ουσίες που δεν διασπώνται βιολογικά οξειδώνονται και αντίστροφα. Το COD μπορεί να συσχετιστεί με την τιμή του BOD για συγκεκριμένο απόβλητο που προέρχεται από την ίδια την βιομηχανία, επομένως ως παράμετρος είναι εύκολη και χρήσιμη για εύκολη παρακολούθηση της αποδοτικότητας της λειτουργίας των συστημάτων επεξεργασίας.

Η τιμή του COD προσεγγίζει για τα βιομηχανικά απόβλητα με οργανικό φορτίο την ολική τιμή BOD.

3.1.1.3 Συλλογιστική πορεία

Με σκοπό να βρεθούν οι βέλτιστες ποσότητες αντιδραστηρίων Fenton για την οξείδωση αποβλήτου από βιομηχανία παραγωγής chips ώστε να μειωθεί το οργανικό φορτίο του και να διασπαστούν τα μακρομόρια αμύλου και τα διάφορα λίπη που ενδέχεται να περιέχει το προς επεξεργασία απόβλητο, πραγματοποιήθηκαν 12 διαφορετικοί τύπου Fenton, με διαφορές στις ποσότητες των αντιδραστηρίων που υπεισέρχονται. Οι μεταβολές αυτές στις συγκεντρώσεις αυτών δεν είναι τυχαίες αλλά ορίζονται από παραγοντικό πείραμα που σχεδιάστηκε για τον σκοπό αυτό. Επομένως, οι παράμετροι που άλλαζαν σε κάθε επιμέρους πείραμα ήταν οι ποσότητες π.Η₂SO₄, FeSO₄*7H₂O και H₂O₂ (50% κ.β) με αποτέλεσμα και βάση παραγοντικού σχεδιασμού να ακολουθήσουν 2³ πειράματα και 4 επαναλήψεις στο κέντρο προκειμένου να βρεθεί και η στατιστική σημαντικότητα. Ωστόσο, προκειμένου να βρεθεί το βασικό επίπεδο ή αλλιώς το σημείο 0 του πειράματος χρειάστηκε μια σειρά πειραμάτων ανεξάρτητων των παραγοντικών κατά τα οποία τα αντιδραστήρια που προστίθενται δοσομετρούνται με βάση βέλτιστες τιμές pH για κάθε στάδιο της διαδικασίας. Στη συνέχεια με βάση την μέγιστη απόδοση μείωσης του COD επιλέχθηκαν καθορισμένες τιμές για το κέντρο του παραγοντικού πειράματος. Ύστερα από την διεξαγωγή των πειραμάτων (12) που προέκυψαν από τον παραγοντικό σχεδιασμό ακολούθησαν πειράματα βελτιστοποίησης με την μέθοδο της βηματικής αναρρίχησης ώστε να βρεθούν οι βέλτιστες ποσότητες αντιδραστηρίων Fenton για το χώρο που εξετάστηκε.

Μετά την ολοκλήρωση μιας σειράς πειραμάτων, εντός του ίδιου δωδεκάωρου γίνεται μέτρηση διαλυτού C.O.D για αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

3.1.2 Αναερόβια Χώννευση

3.1.2.1 Ειδική μεθανόνοος δραστικότητα αναερόβιας λάσπης

Η ειδική μεθανόνοος δραστικότητα προσδιορίζει την ικανότητα παραγωγής μεθανίου της λύος, για ένα συγκεκριμένο υπόστρωμα σε επίπεδα συγκεντρώσεων όπου δεν το καθιστά περιοριστικό παράγοντα [62]. Η ποσότητα του ενεργού μεθανογόνου πληθυσμού σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα είναι κρίσιμος παράγοντας για την επίτευξη αποτελεσματικής επεξεργασίας λυμάτων.

Η βιοαποικοδόμηση οποιουδήποτε υποστρώματος προσδιορίζεται με τροφοδοσία γνωστής ποσότητας υποστρώματος σε προκαθορισμένη ποσότητα λύος. Η εκτίμηση της δραστηριότητας λύος που είναι γνωστή ως SMA γίνεται με τροφοδοσία μιας γνωστής ποσότητας υποστρώματος σε μια καθορισμένη ποσότητα λύος προς δοκιμή.

Ο προσδιορισμός της SMA είναι χρήσιμος για την εκτίμηση του αρχικού ρυθμού οργανικής φόρτισης κατά την περίοδο έναρξης ενός αντιδραστήρα. Η τακτική οριοθέτηση της SMA σε περαιτέρω φάσεις παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ανάπτυξη λύος. Μια αλλαγή στη δραστικότητα λύος προσδιορίζει μία αναστολή ή συσσώρευση βραδέως αποικοδομήσιμου ή ακόμη και μη βιοαποικοδομήσιμου οργανικού υποστρώματος [63].

Η SMA προσδιορίζεται με ρυθμό παραγωγής μεθανίου ή ρυθμό εξάντλησης υποστρώματος και ποσότητα λύος. Λόγω της φύσης του πειράματος στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκε η πρώτη προσέγγιση, οπότε:

$$SMA (mL CH_4*(grVSS)^{-1}*d^{-1}) = \frac{\max slope (mL meth)/h * 24(h/d)}{\text{amount of sludge (gr VSS)}}$$

Από τον παραπάνω τύπο βλέπουμε πως είναι απαραίτητος ο υπολογισμός της μέγιστης κλίσης παραγωγής μεθανίου και της συνολικής ποσότητας πτητικών στερεών (VSS) μέσα στον κάθε αντιδραστήρα.

3.1.2.2 Συλλογιστική πορεία

Σε κάθε αντιδραστήρα προστέθηκαν 100 gr ενεργούς λάσπης. Θεωρώντας ότι κατά το χρονικό διάστημα που θα διαρκέσει το πείραμα της παρούσας διπλωματικής, η αύξηση της βιομάζας θα είναι αμελητέα, ενώ πραγματοποιήθηκε μέτρηση πτητικών στερεών, η οποία είναι απαραίτητη για την περαιτέρω επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Όπως προαναφέρθηκε στον κάθε αντιδραστήρα προστέθηκε μέσα ενεργή λάσπη. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως αυτή η λάσπη προέρχεται από βιολογικό καθαρισμό που βρίσκεται σε λειτουργία, με αποτέλεσμα να έχει ήδη αποθηκευμένη τροφή. Συνεπώς, για διάστημα δύο εβδομάδων το σύστημα τέθηκε σε λειτουργία χωρίς προσθήκη κάποιου υποστρώματος, υπό ευνοϊκές συνθήκες για τους μικροοργανισμούς ενός αναερόβιου συστήματος, δηλ. θερμοκρασία 35°C και ανάδευση στα 196 rpm. Στις ίδιες συνθήκες έλαβαν χώρα όλα τα διαφορετικά πειράματα που ακολούθησαν με στόχο να επιτευχθεί ο υπολογισμός της μέγιστης ειδικής μεθανογόνος δραστικότητας.

Στον κάθε ένα αντιδραστήρα προστέθηκε απόβλητο με διαφορετική σύσταση αντιδραστηρίων Fenton. Προκειμένου να μπορούν τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα

πραγματοποιήθηκε αρχικά τροφοδοσία με οξικό οξύ, δηλ. η αναερόβια διάταξη υποβλήθηκε σε υπόστρωμα 100mg οξικού οξέος για 3 συνεχόμενες φορές . Επιλέχθηκε το οξικό οξύ ως υπόστρωμα διότι αποτελεί συστατικό «κλειδί» για το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης των μικροοργανισμών αφού κατά τη διαδικασία αναερόβιας αποσύνθεσης, περίπου 72% μεθάνιο παράγεται από οξικό. Έτσι, γίνεται αντιληπτό ότι η ικανότητα της ύλης για τη μετατροπή του οξικού σε μεθάνιο αποτελεί βασικό παράγοντα για την ικανότητα αναερόβιας χώνευσης. Συνεπώς με τον τρόπο αυτό είναι δυνατό, αφού δεν υπάρχουν ουσιαστικά παρεμποδιστικοί παράγοντες στο διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς υπόστρωμα, ο υπολογισμός της μέγιστης ενεργότητας της βιολογικής λάσπης.

Η διαδικασία αυτή δεν εξυπηρετεί μόνο στον υπολογισμό μιας μέγιστης ενεργότητας χαρακτηριστικής για τον κάθε αντιδραστήρα αλλά και για την αύξηση της ενεργότητας της υπάρχουσας λάσπης. Σύμφωνα με μελέτες έχει παρατηρηθεί με χρήση αιθανόλης ή οξικού ως υπόστρωμα, αύξηση κατά 20% της ενεργότητας [63]. Σε πρωταρχικά πειράματα διερεύνησης έγινε δοκιμή αντικατάστασης του οξικού οξέος με οξικό νάτριο, προκειμένου να υπάρχει ακρίβεια ως προς την ποσότητα που προστίθεται εντός των αντιδραστήρων, αφού το οξικό νάτριο βρίσκεται σε μορφή κρυσταλλικής σκόνης, που εύκολα μπορεί να ζυγιστεί σε ζυγό ακριβείας και όλη η ποσότητα να προστεθεί μέσα, σε αντίθεση με το εξαιρετικά πτητικό οξικό οξύ. Ωστόσο η προσέγγιση αυτή δεν ακολουθήθηκε διότι οι αποδόσεις ήταν αισθητά μικρότερες αφού το νάτριο αποτελεί συχνά παρεμποδιστικό, ακόμα και τοξικό παράγοντα σε υψηλές συγκεντρώσεις για τους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης.

Αφού έγινε καταγραφή της μέγιστης κλίσης σε κάθε ένας από τους 13 αντιδραστήρες, το σύστημα συνέχισε να λειτουργεί μέχρι να ξανα-επέλθει ισορροπία για να είναι όσο το δυνατόν πιο αξιόπιστα τα αποτελέσματα των τροφοδοτήσεων των οξειδωμένων αποβλήτων πατάτας. Σε περίπτωση που το σύστημα δεν φτάσει σε ισορροπία και τροφοδοτηθεί τότε, η παραγωγή που θα παρατηρηθεί δεν θα είναι ρεαλιστική εφόσον θα οφείλεται και σε C.O.D λόγω αποθηκευμένου οξικού οξέος.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται τροφοδοσία με τους διαφορετικούς τύπους Fenton σε κάθε έναν αντιδραστήρα ξεχωριστά. Κατά τις φάσεις υψηλής παραγωγής γινόταν λήψη αέριων δειγμάτων με βοήθεια σύριγγας με σκοπό να βρεθεί η σύσταση του βιοαερίου. Το σύστημα αφήνεται σε λειτουργία για μια βδομάδα και όταν παρατηρείται μεγάλη μείωση παραγωγής βιοαερίου, μετρήθηκαν με βοήθεια αέριας χρωματογραφίας των VFAs του υγρού, μείγματος του αντιδραστήρα, βρέθηκαν μηδενικά οπότε αποφασίστηκε τερματισμός της καταγραφής, η απόφαση αυτή πάρθηκε διότι η ευστάθεια της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται από την συγκέντρωση των ενδιάμεσων προϊόντων όπως είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα (οξικά, προπιονικά, βουτυρικά, γαλακτικά κλπ). Η παρουσία τους αποτελεί σημαντική ένδειξη βακτηριακής δραστηριότητας, συνεπώς και η απουσία τους το αντίθετο.

3.2 Πειραματικές Διατάξεις

3.2.1 Διάταξη Αναερόβιας Χώνευσης

Για τον υπολογισμό της ενεργότητας της λάσπης που χρησιμοποιήθηκε για την βιοαποικοδόμηση των επεξεργασμένων με διάφορες τύπου Fenton αποβλήτου, όσο και για την μέτρηση του βιοαερίου που παράγεται κατά την βιοαποικοδόμησή του, κρίθηκε απαραίτητη η κατασκευή μιας νέας πειραματικής διάταξης.

Η διάταξη αποτελεί ένα συνεχές σύστημα παρακολούθησης της παραγωγής βιοαερίου βασισμένο στην λειτουργία του Serum Bottle Technique του Hungate.

Για την κατασκευή χρειάστηκαν τα παρακάτω υλικά και κατασκευές:

Συσκευές:

- 2 υδατόλουτρα με ρυθμιζόμενη θέρμανση και ανάδευση, 8 θέσεων το καθένα
- Ηλεκτρική αντλία
- Κάμερα
- Η/Υ

Υλικά:

- 13 γυάλινα μπουκάλια συνολικού όγκου 400 mL
- 13 φελλοί ίδιας διαμέτρου με την οποί των μπουκαλιών
- Πλαστικοί σωλήνες μικρής διαμέτρου
- 13 προχοϊδες των 50 mL
- Ενώσεις τύπου T
- Λεκάνη
- Βάση
- Λαβίδες Morh (σφηκτικές)
- Σιλικόνη

Διαδικασία κατασκευής

Το κάθε μπουκάλι αποτελεί για το πείραμα έναν μικρής κλίμακας αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, ο οποίος πρόκειται να πληρωθεί περίπου μέχρι το 1/3 με λάσπη και στη συνέχεια περίπου μέχρι το τα 2/4 να συμπληρωθεί νερό.

Με τη βοήθεια τρυπανιού, δημιουργούνται στο φελλό κάθε αντιδραστήρα, 3 οπές ίδιας διαμέτρου με τα διαθέσιμα σωληνάκια. Από την κεντρική οπή περνάει **σωλήνας (1)** όπου το μήκος του φτάνει σχεδόν ως τον πυθμένα του αντιδραστήρα, με σκοπό να τροφοδοτείται το υπόστρωμα από αυτό προκειμένου να πηγαίνει



Εικόνα 1: Γυάλινο μπουκάλι που χρησιμοποιήθηκε ως αντιδραστήρας batch, πληρωμένο ως το 1/3 με ενεργή λάσπη.

απευθείας στη λάσπη. Στην άλλη οπή περνάει **σωλήνας (2)** που φτάνει ως το μέσο του αντιδραστήρα ώστε να είναι εφικτό κατά τη διάρκεια του πειράματος να λαμβάνεται υγρό μείγμα προς αναλύσεις. Τέλος, στην τελευταία οπή τοποθετείται **σωλήνας(3)** μήκους που φτάνει λίγο πάνω από το 1/4 του αντιδραστήρα με σκοπό να λαμβάνει το βιοαέριο που αναμένεται να παραχθεί μετά από κάθε τροφοδοσία.

Η κάθε μια από τις προχοΐδες συνδέεται στην κορυφή της με ένα σωληνάκι που στο πέρα του έχει μια ένωση T. Στη μια έξοδο της ένωσης συνδέεται ο σωλήνας (3) (πέρας του στο αέριο τμήμα αντιδραστήρα) προκειμένου όταν παράγεται ή απορροφάται αέριο ο ήδη υπάρχων αέρας που υπάρχει σε αυτά να συμπιέζεται ή να απορροφάται και η μεταβολή αυτή του όγκου να αποτυπώνεται σε mL στην συνδεδεμένη με αυτό προχοΐδα. Η δεύτερη έξοδος του T συνδέεται με ένα άλλο σωλήνα ο οποίος εξυπηρετεί στο ανέβασμα υγρού στις προχοΐδες με βοήθεια της περισταλτικής αντλίας .

Οι προχοΐδες με την υποστήριξη βάσης τοποθετούνται εντός λεκάνης γεμισμένης με νερό, μερικές σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και λίγες σταγόνες H_2SO_4 .

Αφού σε όλους τους αντιδραστήρες προστεθούν 100 gr λάσπης (περίπου ως το 1/3 του όγκου τους) και μέχρι το μέσο με νερό, κλείνονται με τον προαναφερθέν κατασκευασμένο φελλό. Στη συνέχεια διεξοδικά και με προσοχή γίνεται προσθήκη σιλικόνης σε όλα τα πιθανά σημεία που μπορεί να πάρει ανεπιθύμητο αέρα το σύστημα, π.χ. γύρω από το φελλό, στις ενώσεις των σωλήνων, γύρω από τις τρύπες του φελλού.

Τα σωληνάκια δειγματοληψίας και αυτά που ενώνονται με την αντλία κλείνονται με σφικτήρες για δημιουργία κενού.

Οι αντιδραστήρες τοποθετούνται εντός του υδατόλουτρου που έχει δυνατότητα ρυθμίσεις θερμοκρασίας και κυκλικής ανάδευσης.

Απέναντι ακριβώς από την διάταξη υπάρχει μια κάμερα συνδεδεμένη με υπολογιστή που είναι σε λειτουργία 24h/7d.



Εικόνα 2: Τελική πειραματική διάταξη μέτρησης παραγωγής βιοαερίου.

3.3 Πειραματικές διαδικασίες

3.3.1 Πειραματική διαδικασία χημικής οξείδωσης Fenton

Αντιδραστήρια

- Απόβλητο βιομηχανίας παραγωγής chips
- Πυκνό θειικό οξύ, π. H_2SO_4
- Ένυδρος θειικός υποσίδηρος, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
- Υπεροξειδίο του υδρογόνου, H_2O_2 (50% κ.β)

Εξοπλισμός

- Εργαστηριακός ζυγός ακριβείας
- Αλουμινόχαρτο για ζύγιση
- Μαγνήτης ανάδευσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Εργαστηριακό πουάρ
- Σιφόνια των 2 mL
- Ποτήρι ζέσεως 500 mL
- Ογκομετρικός σωλήνας των 250 mL
- pH-μετρο
- Πλαστικό δοχείο φύλαξης τελικού δείγματος

Διαδικασία

1. Ογκομετρούνται 250 mL αποβλήτου βιομηχανίας παραγωγής chips και μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσεως .
2. Προστίθεται μαγνήτης και το ποτήρι τοποθετείτε σε μαγνητικό αναδευτήρα και τίθεται σε λειτουργία.
3. Γίνεται μέτρηση και καταγραφή του αρχικού pH του διαλύματος.
4. Με σιφόνι προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα π. H_2SO_4 .
5. Γίνεται μέτρηση και καταγραφή του pH διαλύματος.
6. Ζυγίζεται η επιθυμητή ποσότητα $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ και προστίθεται εντός του ποτηριού ζέσεως.
7. Με σιφόνι προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα H_2O_2 (50% κ.β), σε αυτό το σημείο το διάλυμα αρχίζει να αποκτά χαρακτηριστικό πορτοκαλί χρώμα της αντίδρασης του υπεροξειδίου με τον σίδηρο και παρατηρείται η δημιουργία ιζήματος .
8. Γίνεται μέτρηση και καταγραφή του pH του διαλύματος.
9. Αφήνεται 2 ώρες σε ανάδευση.
10. Μετά το πέρας των 2 ωρών γίνεται μέτρηση και καταγραφή του pH για ακόμα μια φορά.
11. Το δείγμα αποθηκεύεται σε πλαστικό δοχείο και μπαίνει στο ψυγείο μέχρις ότου να τροφοδοτηθεί στον αναερόβιο αντιδραστήρα αφού υπολογιστεί η τιμή του sC.O.D του.

3.3.2 Πειραματική Διαδικασία Αναερόβιας Χώνευσης

Αντιδραστήρια

- Διάλυμα CH_3COOH ($0,953 \cdot 10^3 \text{ g/L}$)
- Οξειδωμένο και μη δείγμα αποβλήτου βιομηχανίας παραγωγής chips

Σκοπός της δημιουργίας της διάταξης είναι η προσθήκη διαφορετικών υποστρωμάτων εντός των αντιδραστήρων και παρακολούθηση του ρυθμού παραγωγής και της ποσότητας του βιοαερίου.

Οι **συσκευές** που χρειάστηκαν :

- Ογκομετρικός σωλήνας
- Σύριγγα 100 mL

Διαδικασία :

1. Υπολογισμός επιθυμητής ποσότητας COD τροφοδοσίας σύμφωνα με τις μετρήσεις.
2. Ογκομέτρηση υπολογισμένης ποσότητας.
3. Έξοδος αντιδραστήρα από το υδατόλουτρο.
4. Με βοήθεια σύριγγας 100 mL από τον σωλήνα (1) πραγματοποιείται η τροφοδοσία.
5. Ο σωλήνας (2) συνδέεται με την αντλία και η στάθμη του υγρού στην προχοΐδα ανεβαίνει στο 0.
6. Ρύθμιση χρονικού διαστήματος λήψης στιγμιότυπων από κάμερα και έναρξη κάμερας.
7. Επανατοποθέτηση αντιδραστήρα εντός υδατόλουτρου, ρυθμισμένου στους $35 \text{ }^\circ\text{C}$.
8. Καταγραφή δεδομένων από τα στιγμιότυπα σε διαγράμματα.



Εικόνα 3: Στιγμιότυπο θόνης καταγραφής παραγωγής βιοαερίου.

3.4 Μέθοδοι ανάλυσης

3.4.1 Μέτρηση Μέγιστης Ενεργότητας Λάσσης (SMA)

Η SMA προσδιορίζεται με ρυθμό παραγωγής μεθανίου ή ρυθμό εξάντλησης υποστρώματος και ποσότητα ιλύος. Λόγω της φύσης του πειράματος στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκε η πρώτη προσέγγιση, οπότε:

$$SMA (mL CH_4 * (grVSS)^{-1} * d^{-1}) = \frac{\text{max slope (mL meth)/h} * 24(h/d)}{\text{amount of sludge (gr VSS)}}$$

Η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου **καθορίζεται γραφικά**, όπου η καμπύλη σχηματίζεται από όλα τα σημεία (χρόνος, ένδειξη mL προχοϊδας) που έχουν αποτυπωθεί στα στιγμιότυπα των φωτογραφιών. Οι φωτογραφίες διαβάζονται πάντα από το ίδιο άτομο προκειμένου το σφάλμα του παρατηρητή να είναι σταθερό.

3.4.2 Μέτρηση TSS-VSS

Ο υπολογισμός των ολικών και πτητικών στερεών έγινε με βάση της «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater» [64].

Όταν τα δείγματα είναι υγρά τότε:

(1) **Ολικά αιωρούμενα στερεά** (Total Suspended Solids) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά που περιέχονται στο δείγμα. Αρχικά ηθμός τοποθετείται σε πυριατήριο (ΤΑΙΕΦΥ900) στους 550°C για 40 λεπτά, έτσι ώστε να αφαιρεθεί όλη η υγρασία που περιέχει και στη συνέχεια ζυγίζεται. Το δείγμα αναμιγνύεται καλά και στη συνέχεια διηθείται στον προζυγισμένο ηθμό. Ο ηθμός με το υλικό που έχει κατακρατηθεί ξηραίνεται εντός φούρνου στους 105 °C για 24 ώρες και στη συνέχεια ζυγίζεται. Η αύξηση του βάρους του ηθμού αποτελεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids). Πιο συγκεκριμένα:

$TSSg/L = (\text{βάρους ηθμού μετά την διήθηση} - \text{βάρους ηθμού πριν την διήθηση} - g) * 100 / L$ δείγματος

Εν συνεχεία, ο ηθμός με τα ολικά αιωρούμενα στερεά τοποθετείται εντός πυριατηρίου στους 550 °C για 2 ώρες και ζυγίζεται. Η μείωση του βάρους του ηθμού λόγω εξαέρωσης του κλάσματος των ολικών αιωρούμενων στερεών αντιστοιχεί στα (2) **πτητικά αιωρούμενα στερεά** (Volatile Suspended Solids). Αντίστοιχα ισχύει:

$VSSg/L = (\text{βάρους ηθμού μετά την εξαέρωση} - \text{βάρους ηθμού μετά την διήθηση} - g(550^{\circ}C)) * 100 / L$ δείγματος

Αν το δείγμα είναι στερεό όπως στην περίπτωση της ενεργούς λάσσης, ακολουθείται η παραπάνω διαδικασία για υπολογισμό TS και VS αντίστοιχα, όπου δεν πραγματοποιείται διήθηση και αντί για ηθμούς γίνεται χρήση πυρίμαχων καψών.

3.4.3 Προσδιορισμός Περιεκτικότητας Μεθανίου στο βιοαέριο(%)

Για τη μέτρηση της περιεκτικότητας του μεθανίου χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος Shimadzu(GC-2014) με φέρων αέριο το αργό. Η χρωματογραφική στήλη Carboxen 1000 είναι μήκους 5 μέτρων και εσωτερικής διαμέτρου 2,1mm. Σε κάθε μέτρηση εντέθηκε 1ml αερίου δείγματος. Η καύση του μεθανίου είναι αυτή που προσφέρει τη θερμογόνο δύναμη επομένως είναι αναγκαίος ο προσδιορισμός της % περιεκτικότητας του στο παραγόμενο βιοαέριο. Το ποσοστό του μεθανίου που περιέχεται στο βιοαέριο μετράται με εισαγωγή δείγματος με ένεση στον χρωματογράφο. Για τον προσδιορισμό του ποσοστού μεθανίου χρησιμοποιείται θερμοκρασιακό πρόγραμμα στο οποίο αρχικά η θερμοκρασία της στήλης είναι στους 40°C ,αυξάνεται σταδιακά με ρυθμό 10 °C ανά λεπτό μέχρι τους 185 °C και στη συνέχεια παραμένει σταθερή για 5 λεπτά. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των αερίων γίνεται με την βοήθεια “πρότυπων καμπυλών”, που έχουν προκύψει από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα αερίων με διαφορετικές συγκεντρώσεις μεθανίου.

3.4.4 Προσδιορισμός των Πτητικών Λιπαρών Οξέων (VFA's)

Ο υπολογισμός των πτητικών λιπαρών οξέων (VolatileFattyAcids) πραγματοποιείται σε αέριο χρωματογράφο της εταιρείας Shimadzu (GC2010). Η στήλη διαχωρισμού είναι τριχοειδής (HewlettPackard FFAP, μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0.53 mm και φιλμ 1 μm) και ο ανιχνευτής είναι φλόγας ιονισμού. Το φέρον αέριο είναι ήλιον υψηλής καθαρότητας.

Από το διήθημα του εκάστοτε δείγματος λαμβάνεται 1mL στο οποίο προστίθενται 30μL H₂SO₄ 20% v/v. Στη συνέχεια πραγματοποιείται ανάδευση για να διαχωριστούν τα σχηματιζόμενα θειικά ιζήματα και το μίγμα εγχέεται με μικροσύριγγα σε ειδικό φιαλίδιο (septumvials) το οποίο τοποθετείται στην υποδοχή του χρωματογράφου. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των οξέων γίνεται με την χρήση πρότυπων καμπυλών οι οποίες προκύπτουν από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα οξέων υψηλής καθαρότητας για διάφορες αραιώσεις.

3.4.5 Μέθοδος μέτρησης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Ο καθορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου C.O.D. (Chemical Oxygen Demand) είναι μία μέτρηση του ισοδύναμου οξυγόνου αυτού του τμήματος της οργανικής ύλης σε ένα δείγμα, που είναι επιδεικτικό σε οξείδωση από ένα ισχυρό χημικό οξειδωτικό. Είναι μία σημαντική, γρήγορα μετρούμενη παράμετρος για μελέτες βιομηχανικών αποβλήτων και για έλεγχο εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού.

Αρχή της μεθόδου

Η οξείδωση πραγματοποιείται με ένα ισχυρό χημικό οξειδωτικό σε όξινες συνθήκες και υψηλή θερμοκρασία παρουσία καταλύτη. Το διχρωμικό κάλιο K₂C₂O₇ έχει επιλεγεί για τη μέτρηση C.O.D., γιατί παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα οξειδωτικά όσον αφορά την ευκολία οξείδωσης, την ευκολία εφαρμογής σε μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων και την ευκολία χειρισμού. Το H₂SO₄ εξασφαλίζει το έντονα όξινο περιβάλλον, ενώ ο AgSO₄ παίζει καταλυτικό ρόλο για τις δύσκολα οξειδούμενες ενώσεις, όπως κυτταρίνη, οξικό οξύ και γενικά γραμμικές αλειφατικές ενώσεις. Η προσθήκη HgSO₄ δεσμεύει τα χλωριόντα υπό

μορφή διαλυτών συμπλόκων του τύπου HgCl^{-2} μειώνει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητά τους για παραπέρα αντιδράσεις, ενώ παράλληλα ομογενοποιεί το δείγμα σε περίπτωση

αιωρούμενων ή μη στερεών. Το δείγμα θερμαίνεται μαζί με γνωστές ποσότητες των παραπάνω αντιδραστηρίων και η περίσσεια διχρωμικού καλίου τιτλοδοτείται με εναμμόνιο θειικό σίδηρο. Το ποσό του οξειδούμενου οργανικού υλικού, που μετράται ως ισοδύναμο CO_2 είναι ανάλογο με το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ που καταναλώνεται.

Αντιδραστήρια

α). Διάλυμα χρωμοθειικού οξέος

10.25 gr AgSO_4 διαλύονται σε 1 lt π. H_2SO_4 Η διάλυση είναι δύσκολη και απαιτεί 1-2 μέρες. 750 mL του διαλύματος αυτού αναμιγνύονται με 250 mL διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.25 N, το οποίο έχει παρασκευαστεί με διάλυση 12.26 gr ξηραμένου για μία ημέρα (σε 105°C) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ σε 1 lt απιονισμένο νερό. Η ανάμιξη αυτή είναι έντονα εξώθερμη και γίνεται στάγδην και με μεγάλη προσοχή. Το όλο διάλυμα τοποθετείται σε έγχρωμο μπουκάλι και διατηρείται στο ψυγείο.

β) Διάλυμα HgSO_4

Λίγα gr HgSO_4 διαλύονται σε 500 mL απιονισμένο νερό ώστε να παρασκευαστεί διαυγές κορεσμένο διάλυμα.

γ) Διάλυμα εναμμόνιου θειικού σιδήρου 0,01 N

σε 3.9 gr $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ προστίθενται λίγο απιονισμένο νερό, 2 ml π. H_2SO_4 και στη συνέχεια απιονισμένο νερό μέχρι όγκο 1 lt.

Το διάλυμα αυτό είναι ασταθές και εξασθενίζει με την πάροδο του χρόνου, οπότε βρίσκεται ο συντελεστής του διόρθωσης πριν από κάθε χρήση ως εξής: Σε κωνική φιάλη των 100 mL αναμιγνύονται 10-20 mL απιονισμένο νερό, 1 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.25 N και 3 mL στάγδην π. H_2SO_4 . Μετά τη ψύξη του μίγματος προστίθεται 1 σταγόνα δείκτη φερόινης και γίνεται τιτλοδότηση με εναμμόνιο θειικό σίδηρο 0.01 N. Συνεπώς: $\Sigma.\Delta = 25/V$, όπου V τα καταναλωθέντα mL εναμμόνιου θειικού σιδήρου και 25 η αντίστοιχη θεωρητική κατανάλωση.

δ) Δείκτης φερόινης

1.485 gr 1,10-φενανθρολίνης διαλύονται μαζί με 695 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ σε απιονισμένο νερό μέχρι τελικό όγκο 100 mL.

Διαδικασία μέτρησης

α) Το δείγμα φυγοκεντρείται για 10 min στις 5000 στροφές/min.

β) Λαμβάνεται το υπερκείμενο υγρό, το οποίο, εφόσον χρειάζεται, αραιώνεται κατάλληλα ώστε να είμαστε μέσα στα όρια εφαρμογής της μεθόδου (300-600 mg/lt).



Εικόνα 4: Αντιδραστήρας COD εργαστηρίου.

- γ) Λαμβάνονται 2 κυβέτες, όπου στη μία τοποθετούνται 2 ml απιονισμένο νερό (τυφλό δείγμα) και στην άλλη 2 ml δείγματος,
- δ) Σε κάθε κυβέττα προστίθενται 0.2 ml δ/τος HgSO_4 και 4 ml χρωμοθειικού οξέος.
- ε) Ακολουθεί επώαση για 2 ώρες σε αντιδραστήρα C.O.D. που έχει προθερμανθεί στους 147 °C.
- στ) Οι κυβέττες ψύχονται σε υδατόλουτρο και στη συνέχεια μεταφέρεται το περιεχόμενο καθεμιάς σε μικρή κωνική χρησιμοποιώντας λίγο απιονισμένο νερό.
- ζ) Ακολουθεί ογκομέτρηση με εναμμόνιο θεικό σίδηρο 0.01 N και 1 σταγόνα δείκτη φερόϊνη. Το δείγμα, έχοντας αρχικά πράσινο χρώμα, στη συνέχεια αποχρωματίζεται και στο τέλος της ογκομέτρησης αποκτά καφέ χρώμα.

Υπολογισμοί

Το C.O.D. του δείγματος προσδιορίζεται ως εξής:

$$\text{C.O.D. (mg/l)} = \text{ml (τυφλού - δείγματος)} * \Sigma.\Delta * \text{αραίωση} * 40$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι για μεγαλύτερη ακρίβεια χρησιμοποιούνται 2 τουλάχιστον ίδια δείγματα και λαμβάνεται ο μέσος όρος των ογκομετρήσεων.

Αξιπιστία της μεθόδου Η τεχνική και η ποιότητα των αντιδραστηρίων εκτιμούνται με πρότυπο διάλυμα γλυκόζης. Διάλυμα 468.6 mgr γλυκόζης σε 1 lt αποσταγμένο νερό έχει θεωρητική τιμή C.O.D. = 500 mg/L.

4. Πειραματικά Αποτελέσματα

4.1 Διερευνητικά πειράματα αναερόβιας χώνευσης

Όπως έχει προαναφερθεί κατά την πειραματική μεθοδολογία στην παράγραφο 3.1, έτσι ώστε να παρθούν αποφάσεις για τις συνθήκες διεξαγωγής των τελικών πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν δοκιμαστικά πειράματα. Με βάση τα αποτελέσματα αυτών έγινε η επιλογή του υποστρώματος αναφοράς ανάμεσα σε οξικό οξύ και οξικό νάτριο και οι φορές επανάληψης της τροφοδοσίας αυτού. Κριτήριο ήταν η αύξηση της ενεργότητας της λάσπης μετά από κάθε επανάληψη τροφοδοσίας. Επιπλέον, τροφοδοτήθηκαν και διάφορα είδη αποβλήτων ώστε να παρατηρηθεί προσεγγιστικά πόσο παρεμποδίζεται η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης από τα ανεπεξέργαστα απόβλητα. Τέλος, ελέγχθηκε και η απόδοση μη κοκκώδους ενεργού ιλύος.

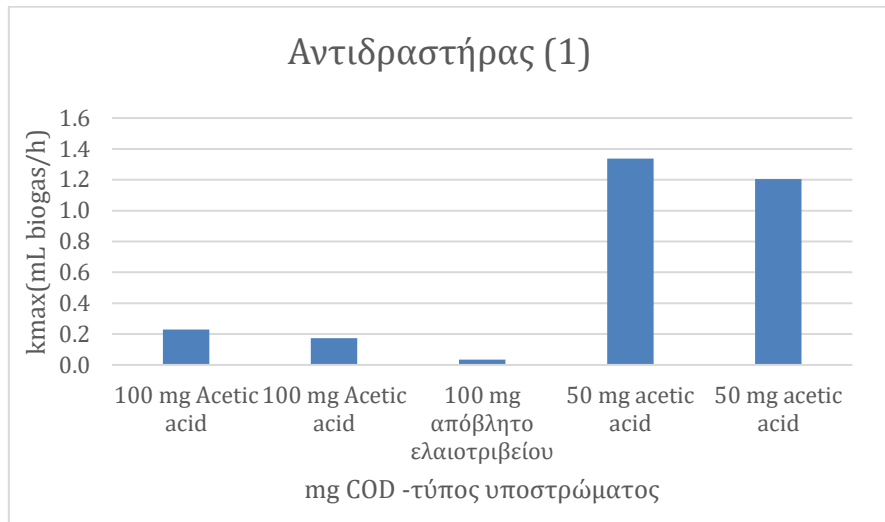
Για όλα τα παραπάνω χρησιμοποιήθηκε διάταξη ίδια με αυτή που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.2.1 με διαφορά των αριθμό των αντιδραστήρων του συστήματος, οι οποίοι αντί για 13 ήταν 4.

Παρακάτω παρατίθενται πίνακες με όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν σε κάθε αντιδραστήρα, με χρονική σειρά καθώς και κάποια χαρακτηριστικά διαγράμματα που σχεδιάστηκαν από αυτά.

Αντιδραστήρας	Υπόστρωμα	CODin	Ημερομηνία εισαγωγής	Μέγιστη Κλίση(mL/h)
Batch 1	Οξικό οξύ	100 mg	21/12/2018	61,92
	Οξικό οξύ	100 mg	9/1/2019	46,8
	Απόβλητο ελαιοτριβείου	100 mg	12/1/2019	9
	Οξικό οξύ	50 mg	21/2/2019	360
	Οξικό οξύ	50 mg	26/2/2019	324

Πίνακας 4.1: Μέγιστες κλίσης κατανάλωσης διαφορετικών υποστρωμάτων αντιδραστήρα (1).

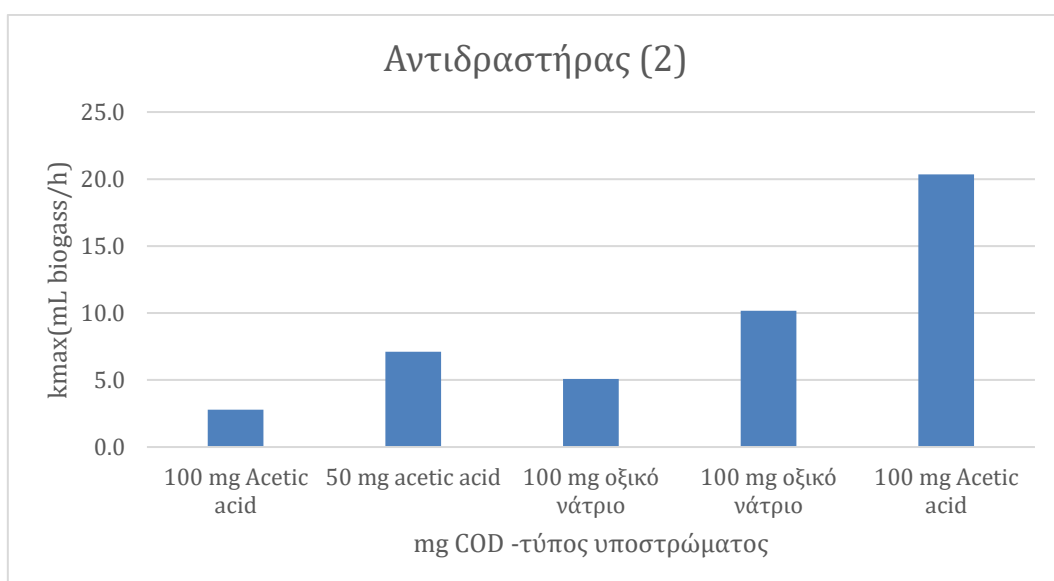
Στο παρακάτω ραβδόγραμμα απεικονίζεται η μεταβολή της ικανότητας της ιλύος να αποικοδομεί το υπόστρωμα ανάλογα με τον τύπο και την ποσότητα αυτού.



Διάγραμμα 1: Ραβδόγραμμα μέγιστων κλίσεων (k_{max}) για διαφορετικά υποστρώματα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα (1)

Αντιδραστήρες	Υπόστρωμα	COD in	Ημερομηνία εισαγωγής	Μέγιστη κλίση (mL/h)
Batch 2	Οξικό οξύ	100 mg	10/1/2019	39,6
	Οξικό οξύ	50 mg	5/2/2019	100,8
	Οξικό νάτριο	100 mg	5/2/2019	72
	Οξικό νάτριο	100 mg	6/2/2019	144
	Οξικό οξύ	100 mg	26/2/2019	288

Πίνακας 4.2: Μέγιστες κλίσεις κατανάλωσης διαφορετικών υποστρωμάτων αντιδραστήρα (2).



Διάγραμμα 2: Ραβδόγραμμα μέγιστης κλίσης (k_{max}) για διαφορετικά υποστρώματα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα (2)

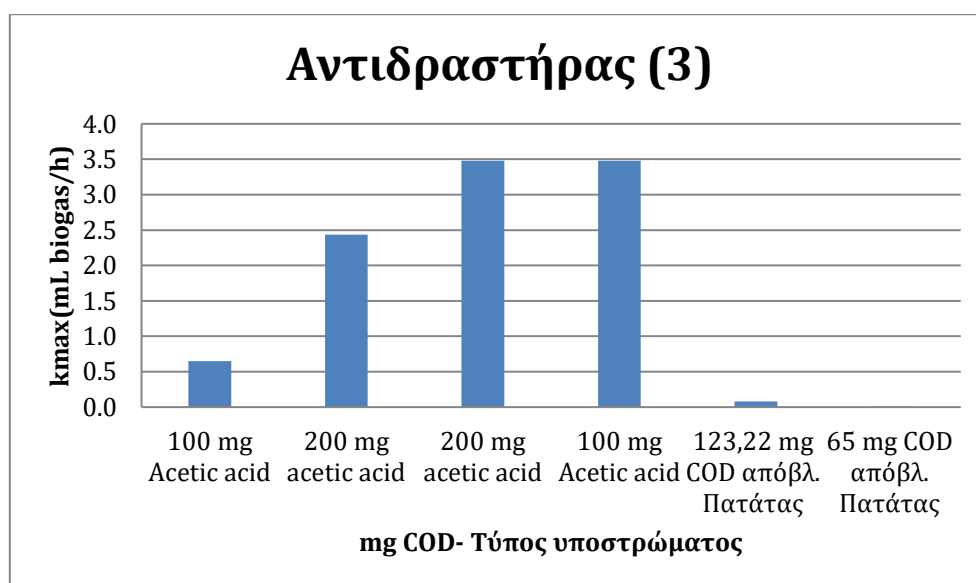
Με την βοήθεια του ραβδογράμματος γίνεται ευκολότερα αντιληπτή η καλύτερη αφομοίωση του οξικού οξέος έναντι του οξικού νατρίου ως υπόστρωμα αναφοράς.

Στον παρακάτω αντιδραστήρα προτού εισαχθεί μέσα η κοκκώδης λάσπη, οι κόκκοι της διασπάστηκαν.

Αντιδραστήρας	Υπόστρωμα	CODin	Ημερομηνία εισαγωγής	Μέγιστη Κλίση(mL/h)
Batch 3	Οξικό οξύ	100 mg	25/1/2019	201,6
	Οξικό οξύ	200 mg	5/2/2019	756
	Οξικό οξύ	200 mg	7/2/2019	1080
	Οξικό οξύ	100 mg	26/2/2019	1080
	Απόβλητο πατάτας	123,22 mg	6/3/2019	29,45
	Απόβλητο πατάτας	65 mg	13/3/2019	0,93

Πίνακας 4.3:Μέγιστες κλίσεις παραγωγής βιοαερίου από την κατανάλωση διαφορετικών υποστρωμάτων αντιδραστήρα (3) με μη κοκκώδη λάσπη.

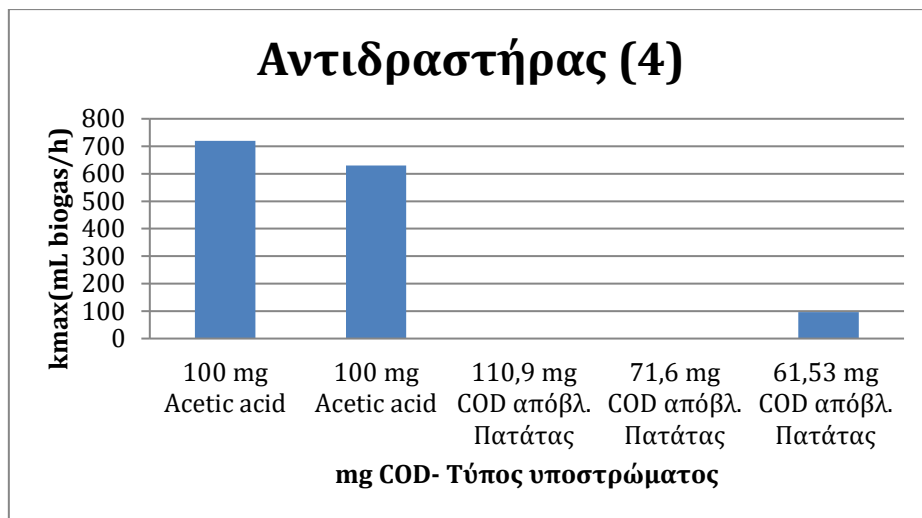
Το παραπάνω φαινόμενο παρατηρείται ευκολότερο στο παρακάτω ραβδόγραμμα.



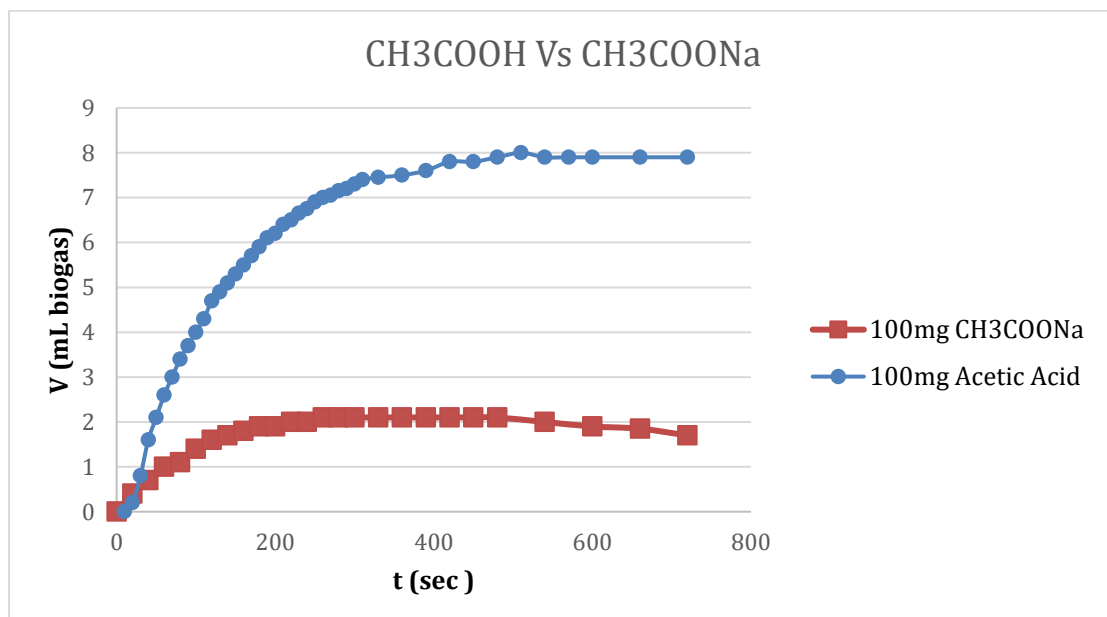
Διάγραμμα 3: Μέγιστης κλίσης (kmax) για διαφορετικά υποστρώματα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα (3)

Αντιδραστήρας	Υπόστρωμα	CODin	Ημερομηνία εισαγωγής	Μέγιστη Κλίση(mL/h)
Batch 4	Οξικό οξύ	100 mg	12/2/2019	720
	Οξικό οξύ	100 mg	27/2/2019	630
	Απόβλητο πατάτας	110,9 mg	6/3/2019	1,2
	Απόβλητο πατάτας	71,6 mg	8/3/2019	0,5
	Απόβλητο πατάτας	61,53 mg	13/3/2019	96

Διάγραμμα 4.4: Μέγιστες κλίσης παραγωγής βιοαερίου από κατανάλωση διαφορετικών υποστρωμάτων αντιδραστήρα (4)



Διάγραμμα 4: Μέγιστης κλίσης (kmax) για διαφορετικά υποστρώματα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα (4)



Διάγραμμα 5 : Σύγκριση υποστρώματος οξικού οξέος και οξικού νατρίου σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου.

4.2 Διερευνητικά Πειράματα Χημικής Οξείδωσης με Αντιδραστήρια Fenton

Όπως έχει προαναφερθεί, στην παρούσα διπλωματική εργασία σκοπός είναι μια ολιστική προσέγγιση της διαχείρισης υγρών αποβλήτων πατατοβιομηχανίας, ξεκινώντας με διεργασίες αποτοξικοποίησης με αντιδραστήρια Fenton σε διάφορες συγκεντρώσεις. Με κεντρικό άξονα την παραπάνω προσέγγιση τα αρχικά πειράματα είχαν σκοπό την εύρεση ενός καλού βασικού σημείου στο χώρο που θα σχεδιαστεί το παραγοντικό πείραμα, μέσω του οποίου επιδιώκεται ο καλύτερος δυνατός συνδυασμός συγκεντρώσεων αντιδραστηρίων Fenton.

Καταστρώθηκαν 4 διαφορετικοί συνδυασμοί συγκεντρώσεων και η επιλογή ή μη προσθήκης οξικού νατρίου για τον τερματισμό της αντίδρασης όπως φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Τύποι Fenton	Fenton 1	Fenton 2	Fenton 3	Fenton 4
mL π.H ₂ SO ₄	μέχρι pH=4,5	μέχρι pH=5	μέχρι pH=4,6	μέχρι pH=5
gr FeSO ₄ *7H ₂ O	1 g/L	1 g/L	2 g/L	1 g/L
mL H ₂ O ₂	1 mL/L	2 mL/L	2 g/L	1 mL/L
mL NaOH	-	μέχρι pH=5,4	μέχρι pH=5,4	μέχρι pH=5,4

Πίνακας 4.5: Συνδυασμοί αντιδραστηρίων Fenton για διερευνητικά πειράματα.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την διεξαγωγή 4 διαφορετικών πειραμάτων για 250 mL αποβλήτου από βιομηχανία παραγωγής chips.

	Fenton 1	Fenton 2	Fenton 3	Fenton 4
Ημερομηνία	6/3/2019	6/3/19	4/3/2019	4/3/2019
ποσότητα αποβλήτου (mL)	250	500	500	1000
pH (αρχικό)	6,9	6,6	6,5	6,6
mL π.H ₂ SO ₄	0,2	0,22	0,22	0,51
pH (μετά π.H ₂ SO ₄)	4,3	4,8	4,6	3,5
gr FeSO ₄ *7H ₂ O	0,25	0,5	1	1
mL H ₂ O ₂	0,25	1	1	1
pH (μετά από 2 ώρες)	3	3,5	2,8	2,9
mL NaOH	-	4	7,7	14
pH (μετά NaOH)	-	5,4	5,4	5,3
COD (mg/L)				
Ημερομηνία μέτρησης	8/3/19	8/3/19	7/3/19	8/3/2019
s.C.O.D in	972,26	1084	1083,7	972
s.C.O.D out	656,105	1100	984,3	819
Απόδοση %	32,5	-1,51	9,17	15,73

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα χημικής οξείδωσης τύπων Fenton 1,2,3,4.

Δίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων επανάληψης στον πίνακα που ακολουθεί:

	Fenton 1 (2η Επανάληψη)	Fenton 1 (3η Επανάληψη)	Fenton 1 (4η Επανάληψη)
Ημερομηνία	6/3/2019	6/3/2019	6/3/2019
Τύπος Αποβλήτου	Υγρό απόβλητο βιομηχανίας chips	Υγρό απόβλητο βιομηχανίας chips	Υγρό απόβλητο βιομηχανίας chips
ποσότητα αποβλήτου (mL)	250	250	250
pH (αρχικό)	6,9	6,9	6,9
mL π. H₂SO₄	0,2	0,18	0,15
pH (μετά π. H₂SO₄)	4,4	4,1	4,2
gr FeSO₄*7H₂O	0,25	0,25	0,25
mL H₂O₂	0,25	0,25	0,25
pH (μετά από 1 ώρα)	3	2,8	2,9
mL NaOH	-	-	-
pH (μετά NaOH)	-	-	-
	C.O.D (mg/L)		
Ημερομηνία μέτρησης	8/3/2019	8/3/2019	8/3/2019
sC.O.D_{in}	972,26	972,26	972,26
sC.O.D_{out}	615,311	649,306	642,507
Απόδοση %	36,71	33,22	33,92

Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα επαναλήψεων Fenton 1.

4.3 Αποτελέσματα Παραγοντικών Πειραμάτων Χημικής Οξειδωσης με αντιδραστήρια Fenton

Με τα δεδομένα από τα παραπάνω αποτελέσματα καταστρώθηκαν δύο παραγοντικά πειράματα που παρουσιάζονται παρακάτω.

Το 1^ο με βασικό επίπεδο αυτό που υπέδειξε η Fenton 1. Τα βήματα ορίστηκαν εμπειρικά.

	X ₁	X ₂	X ₃
	H ₂ SO ₄ (mL/L)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L)	H ₂ O ₂ (50%) (mL/L)
+	0,1	1,5	1,2
0	0,8	1	0,8
-	0,6	0,5	0,4

Πίνακας 4.8: Συγκεντρώσεις αντιδραστηρίων Fenton 1^ο παραγοντικού πειράματος.

Δεδομένου ότι επιδιώκεται η προσέγγιση μιας ελκυστικής μεθόδου, ρεαλιστική στις απαιτήσεις της βιομηχανίας, οι οποίες δεν είναι άλλες από την σπατάλη όσο το δυνατόν λιγότερων χημικών, όσο για οικονομικούς λόγους, όσο και για περιβαλλοντικούς,

καταστρώθηκε ένα 2^ο παραγοντικό πείραμα με ίδιες αναλογίες αντιδραστηρίων αλλά με τις συγκεντρώσεις τους στο ήμισυ.

	X ₁	X ₂	X ₃
	H ₂ SO ₄ (mL/L)	FeSO ₄ *7H ₂ O(g/L)	H ₂ O ₂ (50%)(mL/L)
+	0,4	0,75	0,6
0	0,5	0,5	0,4
-	0,3	0,25	0,2

Πίνακας4.9: Συγκεντρώσεις αντιδραστηρίων Fenton 2^{ου} παραγοντικού πειράματος.

Οι συνδυασμοί για εξαγωγή των τελικών πειραμάτων καταστρώθηκαν με βάση την θεωρία του παραγοντικού σχεδιασμού που δίνεται αναλυτικά στο παράρτημα της παρούσας εργασίας.

Παρουσιάζεται ο πίνακας με τους τελικούς συνδυασμούς όπως ορίζει η μέθοδος.

Πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων, συγκεκριμένα τεσσάρων, στο κέντρο του σχεδιασμού δηλ. στο σημείο 0 ώστε να εκτιμηθεί το σφάλμα του πειράματος.

	Παραγοντικό (1)			Παραγοντικό (2)		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
	H ₂ SO ₄ (mL/L)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L)	H ₂ O ₂ (50%) (mL/L)	H ₂ SO ₄ (mL/L)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L)	H ₂ O ₂ (50%) (mL/L)
+	0,8	1,5	1,2	0,4	0,75	0,6
0	1	1	0,8	0,5	0,5	0,4
-	0,6	0,5	0,4	0,3	0,25	0,2
Τύπος Fenton						
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1
	Επαναλήψεις Κέντρου			Επαναλήψεις Κέντρου		
0(i)	0	0	0	0	0	0
0(ii)	0	0	0	0	0	0
0(iii)	0	0	0	0	0	0
0(iv)	0	0	0	0	0	0

Πίνακας4.10: Αναλυτικός πίνακας σχεδιασμού παραγοντικών πειραμάτων

Σύμφωνα με τους συνδυασμούς που υποδεικνύει ο παραπάνω πίνακας, παρατίθενται πίνακες με την αναλυτική πορεία υλοποίησης των πειραμάτων των, με ταυτόχρονη καταγραφή των τιμών του pH μετά από κάθε στάδιο. Καθώς και πίνακες με τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε όρους διαλυτού C.O.D.

Τύπος Fenton	1	2	3	4	5	6	7	8
Ημερομηνία	24/5/2019	24/5/2019	24/5/2019	24/5/2019	24/5/2019	24/5/2019	24/5/2019	24/5/2019
Τύπος Αποβλύτου	πατάτας	πατάτας	Πατάτας	πατάτας	πατάτας	Πατάτας	πατάτας	πατάτας
Ποσότητα αποβλύτου (mL)	250	250	250	250	250	250	250	250
pH (αρχικό)	7,61	7,45	7,57	8	7,75	7,88	7,18	7,22
π.Η ₂ SO ₄ (μL)	150	150	150	150	250	250	250	250
pH (μετά π.Η ₂ SO ₄)	2,86	2,7	2,91	2,76	2,02	2,1	2,09	2,08
FeSO ₄ *7H ₂ O (gr)	0,125	0,125	0,375	0,375	0,125	0,125	0,375	0,375
H ₂ O ₂ (μL)	100	300	100	300	100	300	100	300
pH	2,78	2,67	2,84	2,72	2,02	2,09	2,14	2,15
pH (2h)	2,7	2,6	2,8	2,65	2,16	2,24	2,1	2,15
pH(3d)	2,67	2,57	2,79	2,61	2,09	2,09	2,1	2,13

Πίνακας4.11 :Πορεία υλοποίησης και τιμές pH παραγοντικού πειράματος (1)

Τύπος Fenton	0(i)	0(ii)	0(iii)	0(iv)
Ημερομηνία	24/5/2019	24/5/2019	24/5/2019	24/5/2019
Τύπος Αποβλύτου	πατάτας	Πατάτας	Πατάτας	Πατάτας
ποσότητα αποβλύτου (mL)	250	250	250	250
pH (αρχικό)	7,41	7,41	7,56	7,5
π.Η ₂ SO ₄ 9 (μL)	200	200	200	200
pH (μετά π.Η ₂ SO ₄)	2,32	2,32	2,47	2,32
FeSO ₄ *7H ₂ O (gr)	0,25	0,25	0,25	0,25
H ₂ O ₂ (μL)	200	200	200	200
pH	2,39	2,39	2,43	2,4
pH (2h)	2,36	2,36	2,41	2,38
pH(3d)	2,37	2,37	2,4	2,38

Πίνακας 4.12:Πορεία υλοποίησης και τιμές pH επαναλήψεων στο κέντρο του παραγοντικού πειράματος (1)

- Το pH μετρήθηκε μετά από 3 μέρες για να επιβεβαιωθεί η αρχική υπόθεση ότι η αντίδραση δεν συνεχίζεται μετά το πέρας των πρώτων δύο ωρών.

Τύπος Fenton	1	2	3	4	5	6	7	8
Ημερομηνία μέτρησης	27/5/2019	27/5/2019	27/5/2019	27/5/2019	27/5/2019	27/5/2019	27/5/2019	27/5/2019
sC.O.Din αποβλήτου (mg/L)	1853,5	1853,5	1853,5	1853,5	1853,5	1853,5	1853,5	1853,5
sC.O.Dout μετά Fenton(mg/L)	1301,52	1553,94	1364,62	1096,43	1774,8	1790,57	1664,3	1719,58
Απόδοση %	29,8	16,2	26,4	40,8	4,2	3,4	10,2	7,2

Πίνακας4.13 : Αποτελέσματα της χημικής οξειδωσης σε όρους COD του πίνακα 10.

Τύπος Fenton	0(i)	0(ii)	0(iii)	0(iv)
Ημερομηνία μέτρησης	27/5/2019	27/5/2019	27/5/2019	27/5/2019
sC.O.Din αποβλήτου (mg/L)	1853,5	1853,5	1853,5	1853,5
sC.O.Dout μετάFenton(mg/L)	1472,06	1472,06	1487,8	1498,7
Απόδοση %	20,6	20,6	19,7	19,1

Πίνακας4.14 : Αποτελέσματα της χημικής οξειδωσης σε όρους CODτου πίνακα 10 για το κέντρο.

- Βέλτιστη συγκριτικά αποφάνθηκε ηFenton 4 η οποία είχε την ελάχιστη συγκέντρωση π.Η₂SO₄και τις μέγιστες FeSO₄*7H₂O και H₂O₂
- Την μικρότερη απόδοση είχε η Fenton 6 με υψηλές συγκεντρώσεις π.Η₂SO₄, H₂O₂και χαμηλή FeSO₄*7H₂O.

Τύπος Fenton	1	2	3	4	5	6	7	8
Ημερομηνία	21/5/2019	21/5/2019	21/5/2019	21/5/2019	22/5/2019	22/5/2019	22/5/2019	22/5/2019
Τύπος Αποβλήτου	πατάτας	πατάτας	πατάτας	πατάτας	πατάτας	πατάτας	πατάτας	πατάτας
ποσότητα αποβλήτου (mL)	500	500	500	500	500	500	500	500
pH (αρχικό)	6,51	6,51	6,6	6,51	6,58	6,56	6,53	6,59
μL π.Η ₂ SO ₄	150	150	150	150	250	250	250	250
pH (μετά π.Η ₂ SO ₄)	8,51	4,92	4,96	4,48	3,96	4,1	4	4,6
gr FeSO ₄ *7H ₂ O	9,51	0,25	0,75	0,75	0,25	0,25	0,75	0,75
μL H ₂ O ₂	10,51	300	100	300	100	300	100	300
pH	11,51	4,61	4,53	3,43	3,56	3,56		3,16
pH (2h)	12,51	4,58	5,84	3,7	3,36	3,37	3,17	2,8
pH(7d)	4,58	4,58	5,46	3,66	3,35	3,29	3,2	2,76

Πίνακας4.15 : Πορεία υλοποίησης και τιμές pH παραγοντικού πειράματος (2)

Τύπος Fenton	0(i)	0(ii)	0(iii)	0(iv)
Ημερομηνία	22/5/2019	22/5/2019	22/5/2019	22/5/2019
Τύπος Αποβλήτου	πατάτας	πατάτας	πατάτας	πατάτας
ποσότητα αποβλήτου (mL)	500	500	500	500
pH (αρχικό)	6,76	6,76	6,74	6,77
π.Η ₂ SO ₄ 9 (μL)	200	200	200	200
pH (μετά π.Η ₂ SO ₄)	4,44	4,5	4,49	4,49
FeSO ₄ *7H ₂ O (gr)	0,5	0,5	0,5	0,5
H ₂ O ₂ (μL)	200	200	200	200
pH	3,43	3,52	3,51	3,55
pH (2h)	3,27	3,37	3,34	3,32
pH(7)	3,23	3,34	3,35	3,3

Πίνακας4.16 : Πορεία υλοποίησης και τιμές pH επαναλήψεων στο κέντρο παραγοντικού πειράματος (2)

Τύπος	1		2		3		4		5		6		7		8	
Ημερομηνία μέτρησης	21/5	22/5	21/5	22/5	21/5	22/5	21/5	22/5	21/5	22/5	21/5	22/5	21/5	22/5	21/5	22/5
sC.O.Din αποβλήτου (mg/L)	168	231	168	231	168	231	168	231	259	231	259	231	259	231	259	231
sC.O.Dout Fenton (mg/L)	4,5	6,6	4,5	6,6	4,5	6,6	4,5	6,6	3,8	6,6	3,8	6,6	3,8	6,6	3,8	6,6
sC.O.Dout μετά Fenton (mg/L)	143	214	171	188	136	215	132	214	223	221	217	201	213	203	226	216
Απόδοση %	6,3	0,3	4,5	1,6	1,1	6	3,5	0,3	3,4	0,8	0,1	4,8	8,4	8,4	5,1	3
sC.O.Din - sC.O.Dout	14,7	7,6	-1,8	18,8	19,2	6,9	21,4	7,6	13,9	4,6	16,3	13,0	17,6	12,0	12,7	6,6
sC.O.Din - sC.O.Dout	248,	176,	-30	435	323,	160,	361	176,	360,	105,	423,	301,	455,	278,	328,	153,
	2	3			4	6		3	4	8	7	8	4	2	7	6

Πίνακας 4.17: Αποτελέσματα της χημικής οξείδωσης σε όρους COD του πίνακα 14.

Τύπος Fenton	0(i)	0(ii)	0(iii)	0(iv)
Ημερομηνία μέτρησης	22/5	22/5	22/5	22/5
sC.O.Din ποβλήτου (mg/L)	2316,6	2316,6	2316,6	2316,6
sC.O.Dout μετά Fenton (mg/L)	2305	2320,6	2289,3	2195
Απόδοση %	0,5	-0,2	1,2	5,2
sC.O.Din - sC.O.Dout	11,6	-4	27,3	121,6

Πίνακας 4.18 : Αποτελέσματα της χημικής οξείδωσης σε όρους COD του πίνακα 15 για το κέντρο.

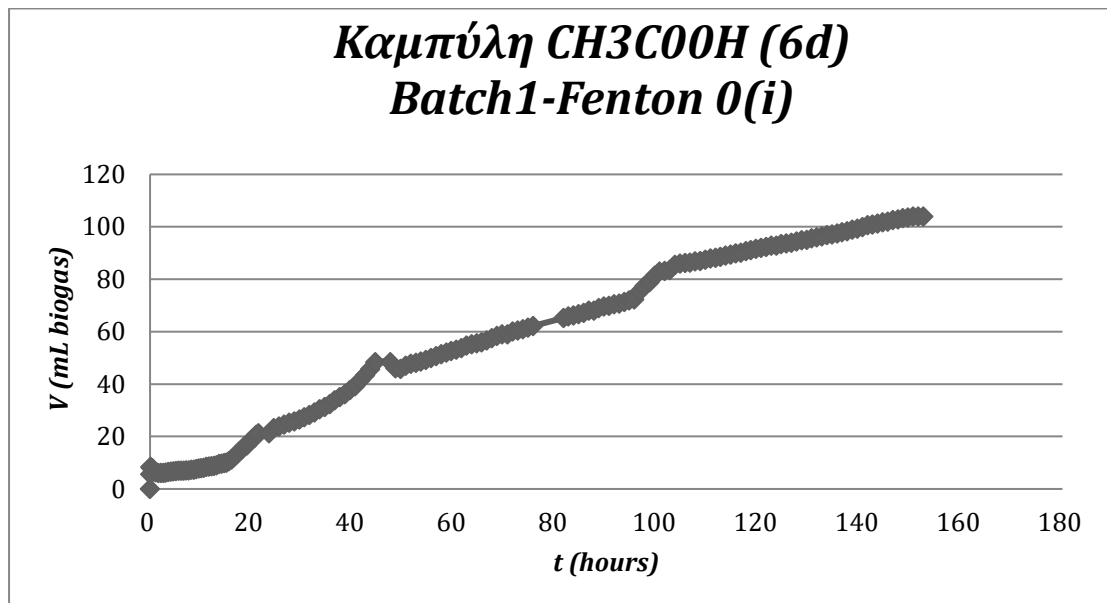
4.4 Αποτελέσματα Αναερόβιας Χώνευσης

4.4.1 Πειράματα Οξικού Οξέος

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί το δεύτερο στάδιο αξιολόγησης των χημικά οξειδωμένων αποβλήτων πατάτας. Όπως εξηγήθηκε και στην πειραματική μεθοδολογία, προκειμένου να είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των διαφορετικών αντιδραστήρων είναι αναγκαίος ένας τρόπος κανονικοποίησης αυτών. Αναφορά αποτέλεσε η μέγιστη δυνατή ικανότητα των μικροοργανισμών να αποικοδομούν το υπόστρωμά τους. Αυτή μπορεί να βρεθεί με προθήκη βέλτιστου υποστρώματος, δηλ οξικού οξέος. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα που θα παρουσιαστούν σε αυτή την παράγραφο.

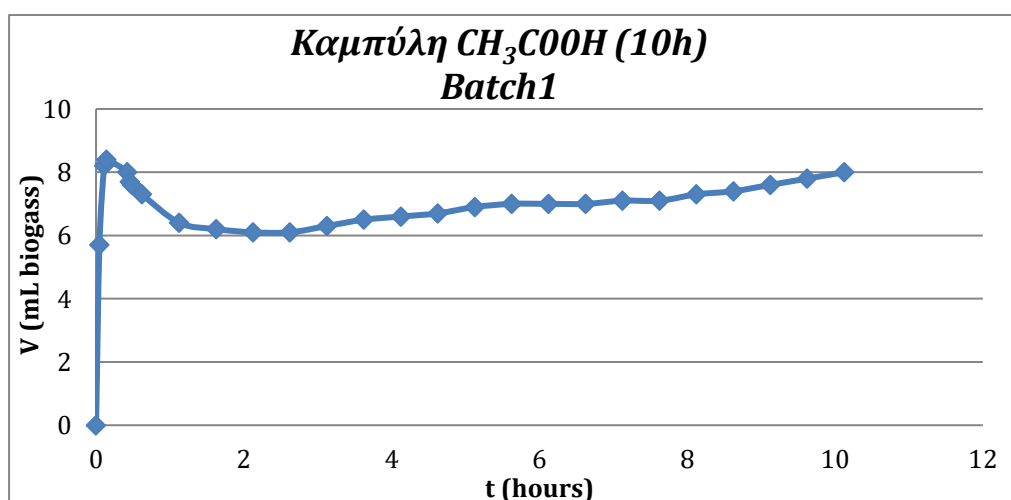
Η διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 3.3.2 του πειραματικού μέρους.

Παρακάτω δίνεται χαρακτηριστικό διάγραμμα 6 ημερών παραγωγής βιοαερίου με 100mg υποστρώματος οξικού οξέος. Θεωρητικά αναμένεται παραγωγή περίπου 50 mL βιοαερίου.



Διάγραμμα 5: Παραγωγή βιοαερίου 6 ημερών αντιδραστήρα (1) συναρτήσεως του χρόνου με υπόστρωμα CH_3COOH .

Στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζεται η παραγωγή βιοαερίου που προκύπτει από τροφοδοσία οξικού οξέος στον αντιδραστήρα 1. Από το παρόν διάγραμμα υπολογίστηκαν 2 μέγιστες κλίσεις. Η πρώτη παρατηρείται απευθείας μετά την τροφοδοσία και αφορά την άμεση κατανάλωση της νέας τροφής που παρέχεται στο σύστημα από τους «πιο ενεργούς» μικροοργανισμούς. Δηλαδή οι οργανισμοί καταναλώνουν το τμήμα της τροφοδοσίας που είναι έτοιμο για το στάδιο της μεθανογένεσης. Στην συνέχεια παρατηρείται αύξηση του όγκου στην προχοΐδα, δηλαδή μια μορφή απορρόφησης. Το φαινόμενο αυτό στο διάγραμμα αποτυπώνεται με αρνητική κλίση. Τα παραπάνω μπορούν να παρατηρηθούν καλύτερα εστιάζοντας το διάγραμμα 5 στις πρώτες 10 ώρες λειτουργίας του αντιδραστήρα μετά την τροφοδοσία. Το αντίστοιχο διάγραμμα δίνεται παρακάτω.



Διάγραμμα 6: Παραγωγή βιοαερίου των 10 πρώτων ωρών αντιδραστήρα (1) συναρτήσεως του χρόνου με υπόστρωμα CH_3COOH .

Κατά το στάδιο της απορρόφησης έγινε προσπάθεια δειγματοληψίας αερίου που υπάρχει εντός του αντιδραστήρα προκειμένου να βρεθεί η σύστασή του εκείνη την χρονική στιγμή και να δοθεί μια εξήγηση στο φαινόμενο. Ωστόσο αυτό δεν ήταν εφικτό. Όλα τα αποτελέσματα της χρωματογραφίας υποδείκνυαν μόνο την ύπαρξη ατμοσφαιρικού αέρα, γεγονός που οδήγησε στο συμπέρασμα πως κατά την δειγματοληψία με σύριγγα το δείγμα μολυνόταν με αέρα.

Ως δεύτερη μέγιστη κλίση ορίστηκε αυτή που παρατηρείται μετά την παρουσία του φαινομένου προσρόφησης. Αυτή αφορά τον υψηλότερο ρυθμό αποικοδόμησής του υποστρώματος από τους υπολοίπους μικροοργανισμούς

Το παραπάνω είναι ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα. Η δημιουργία ενός τέτοιου τύπου διαγράμματος πραγματοποιήθηκε για όλους τους αντιδραστήρες που πειράματος τα οποία δίνονται στο παράρτημα.

Στον ακόλουθο πίνακα καταγράφονται τα αποτελέσματα και από τα 13 διαγράμματα οξικού οξέος που έγιναν.

	<i>max Slope (1)</i> <i>(mLbiogas/h)</i>	<i>max Slope(2)</i> <i>(mLbiogas/h)</i>
Batch	Οξικού οξέος	Οξικού οξέος
b1	60	3,15
b2	122,45	12,44
b3	63,9	14,5
bA	32	3
b4	28	3,7
b5	66,31	2,2
b6	43,6	0,8
b7	42	0,48
b8	65	0,8
b9	63,2	7,05
b10	96,6	26
b11	171	1,32
b12	90	2,22

Πίνακας4.19 : Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μέγιστων ρυθμών πειραμάτων οξικού οξέος αναερόβιας χώνευσης.

4.4.2 Πειράματα Χημικής Οξειδωσης με αντιδραστήρια Fenton

Προκειμένου να εξεταστεί η δυνατότητα ενεργειακής αξιοποίησης των οξειδωμένων διαλυμάτων σε όλα τα δείγματα προσεγγίστηκε το διαλυτό COD. Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι όγκοι δειγμάτων για COD_{in} ίσο με 100mgσε κάθε αντιδραστήρα.

Τύπος Τροφοδοσίας	sCOD (mg/L)	V_{τροφοδοσίας} (mL)	Αντιδραστήρας Τροφοδοσίας
Αρχικό Απόβλητο	2580,2	39	9
Fenton (1)	1552	65	A
Fenton (2)	2134	47	3
Fenton (3)	1539	65	2
Fenton (4)	999	100	8
Fenton (5)	2046,7	49	6
Fenton (6)	2793,6	36	7
Fenton (7)	1891,5	53	10
Fenton (8)	1736,3	58	5
Fenton 0 (i)	1658,7	60	1
Fenton 0 (ii)	1629,6	61	4
Fenton 0 (iii)	1723	58	11
Fenton 0 (iv)	1881,8	53	12

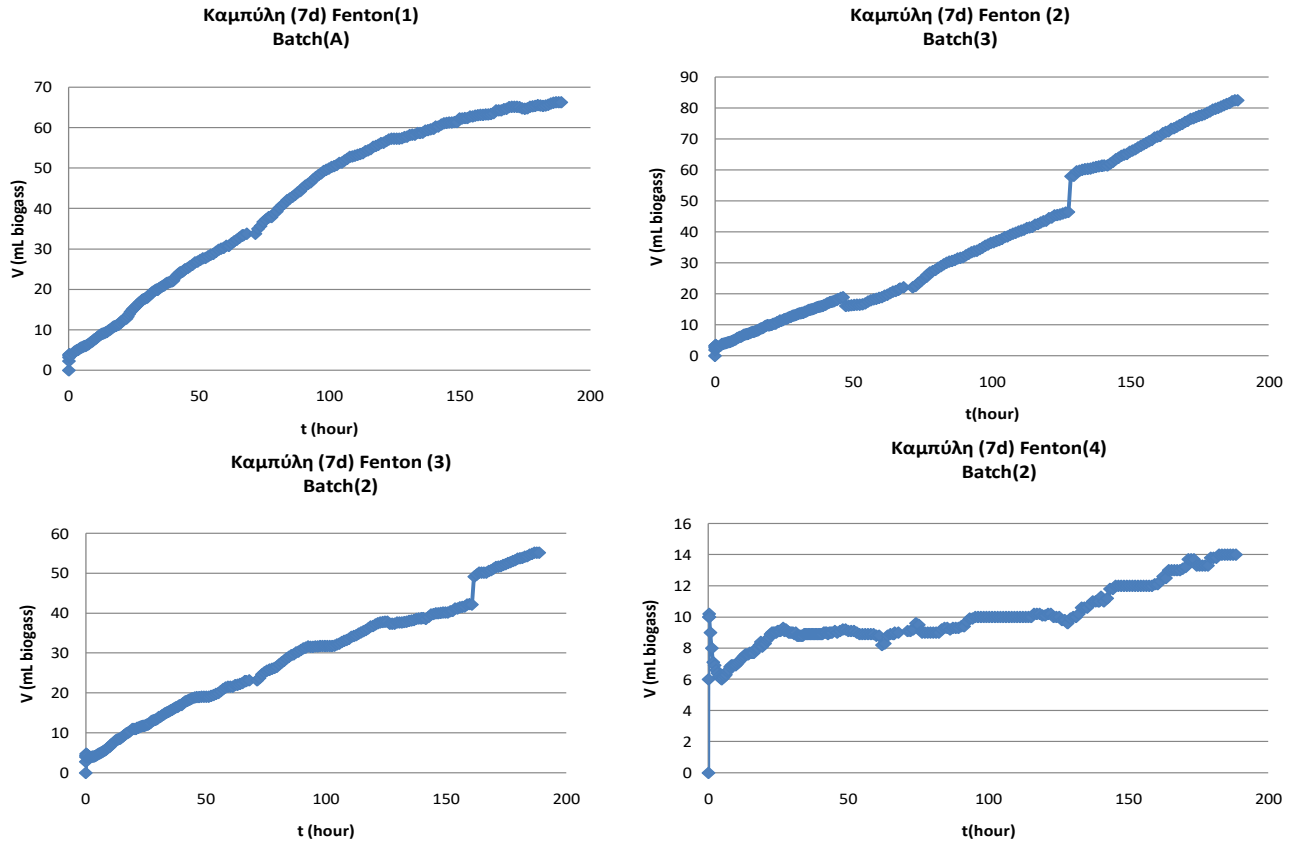
Πίνακας 4.20 : Τροφοδοσίες πειραμάτων αναερόβιας χώνευσης.

Το COD μετρήθηκε όπως υποδεικνύεται στην παράγραφο 3.4.5 με συντελεστή διόρθωσης ίσο με 0,97.

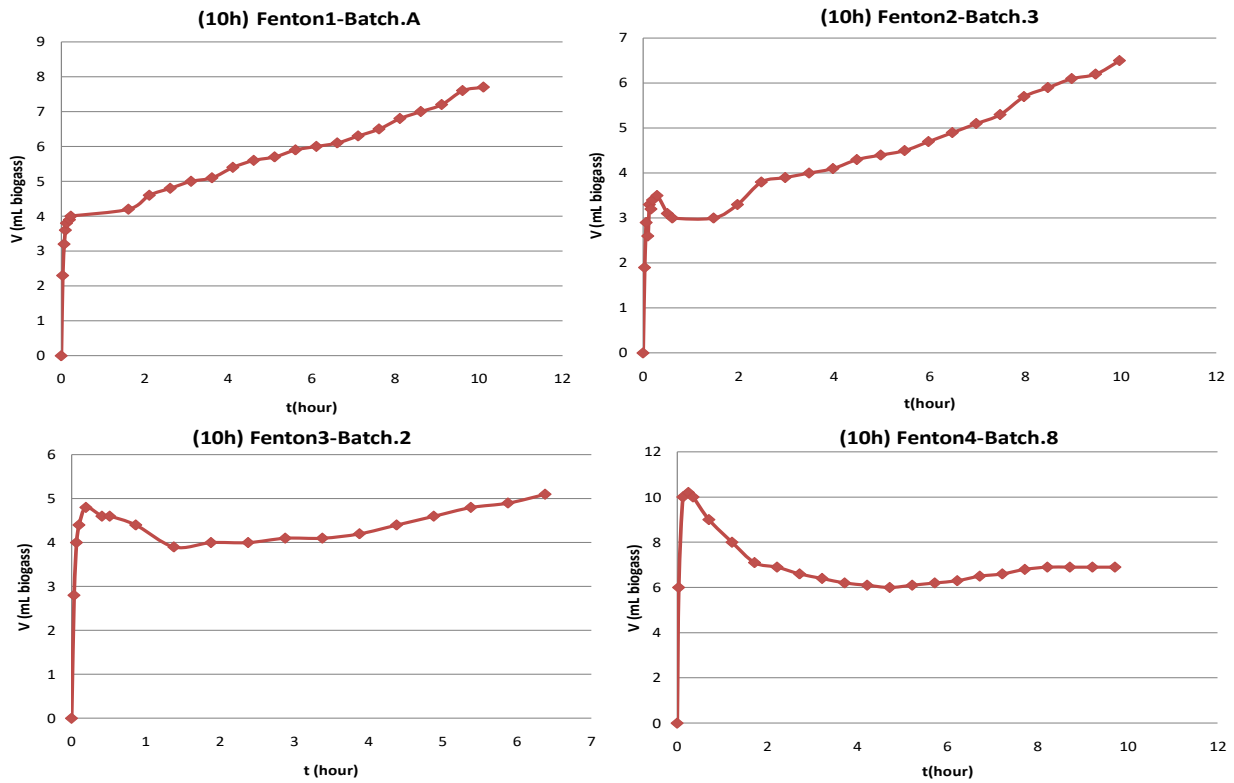
Να σημειωθεί ότι οι τιμές του COD_{in} διαφέρουν από αυτές που παρουσιάζονται στον πίνακα 16,17. Αυτό συμβαίνει γιατί η μέτρηση CODεπαναλήφθηκε την επόμενη μέρα (28/5) όπου έγινε και η τροφοδοσία, με χρήση καινούργιου διαλύματος τιτλοδότησης, συνεπώς με διαφορετικό συντελεστή διόρθωσης.

Τα διαγράμματα που σχεδιάστηκαν από την διεκπεραίωση των πειραμάτων όπως δίνονται στον πίνακα δίνονται παρακάτω καθώς και διαγράμματα τα οποία εστιάζουν στην μορφή της καμπύλης των 10 πρώτων ωρών των πειραμάτων.

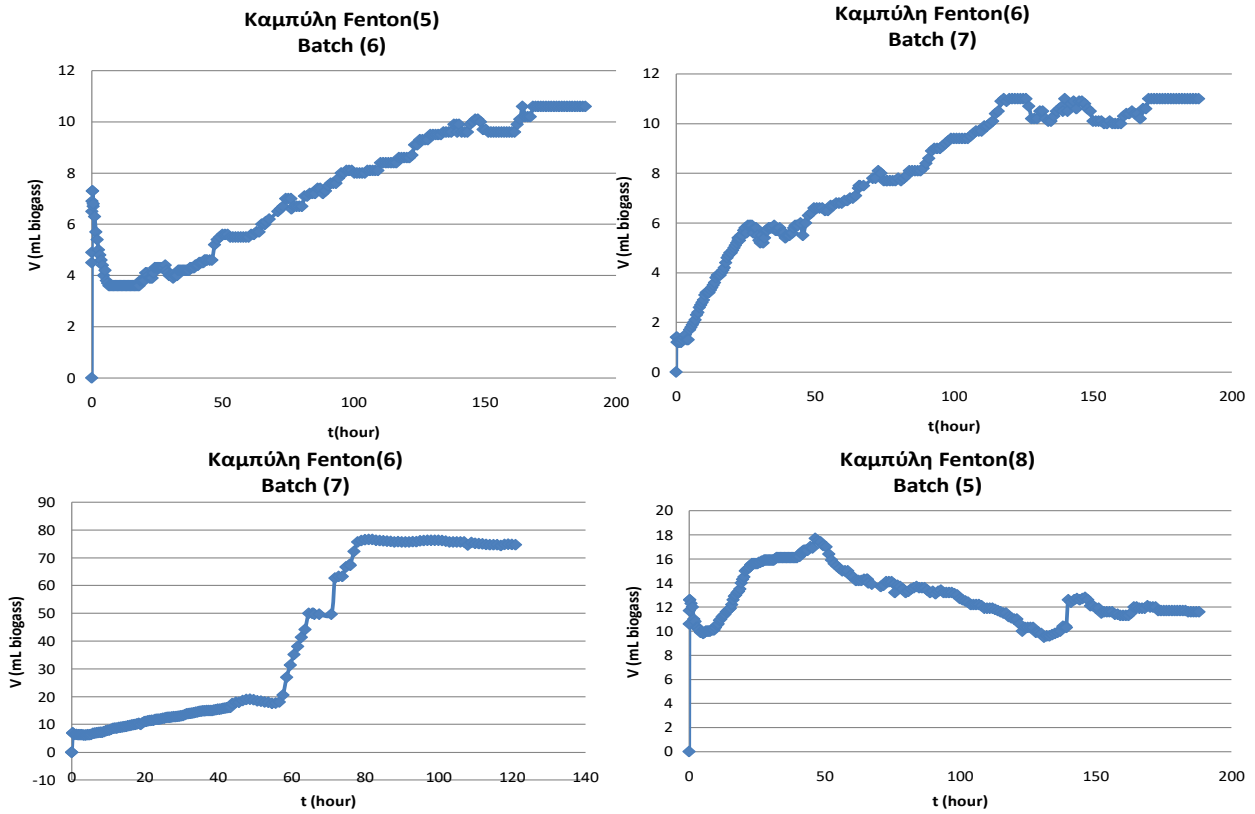
Πίνακας 4.21 : Καμπύλες παραγωγής βιοαερίου τροφοδοσίας Fenton 1,2,3,4.



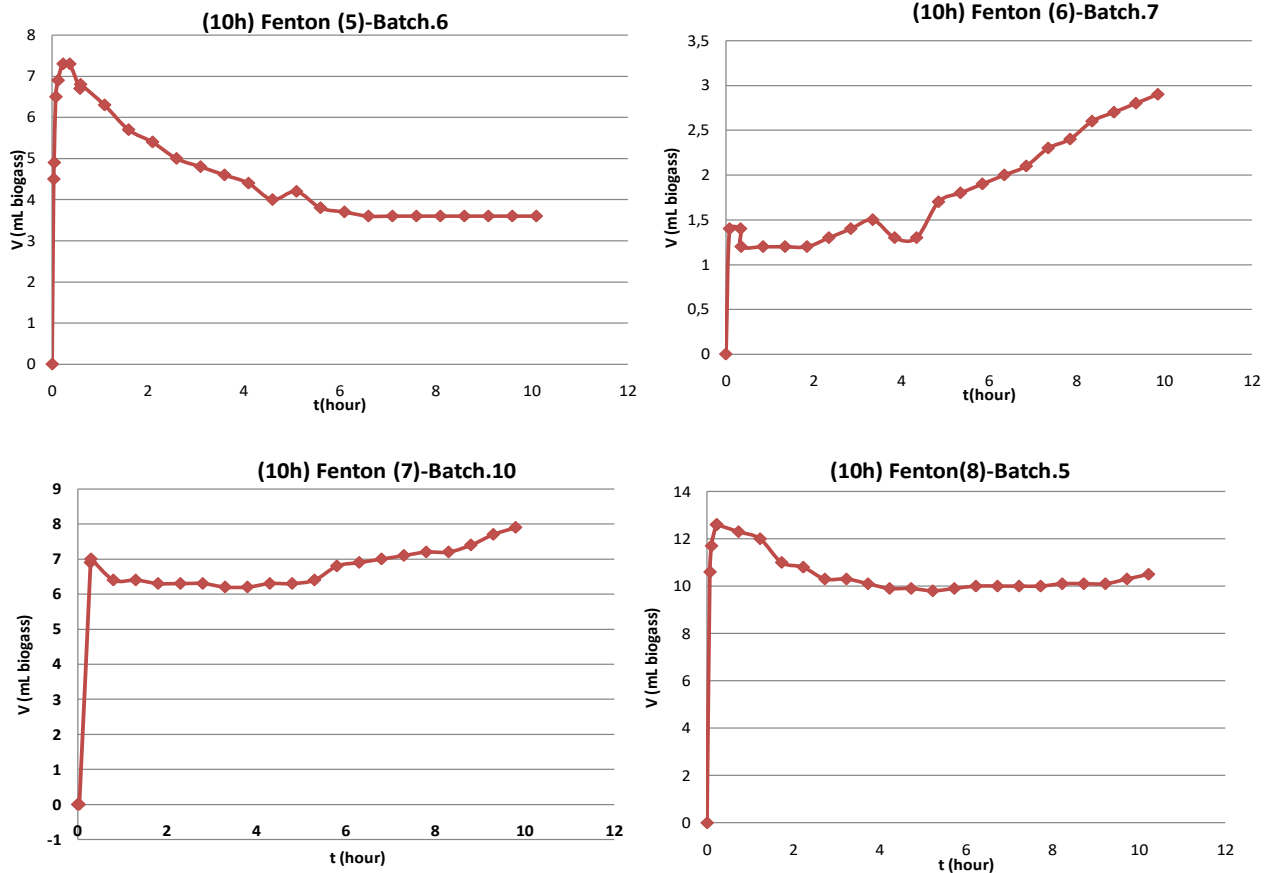
Πίνακας 4.22 : Καμπύλες παραγωγής βιοαερίου 10 πρώτων ωρών τροφοδοσίας Fenton 1,2,3,4.



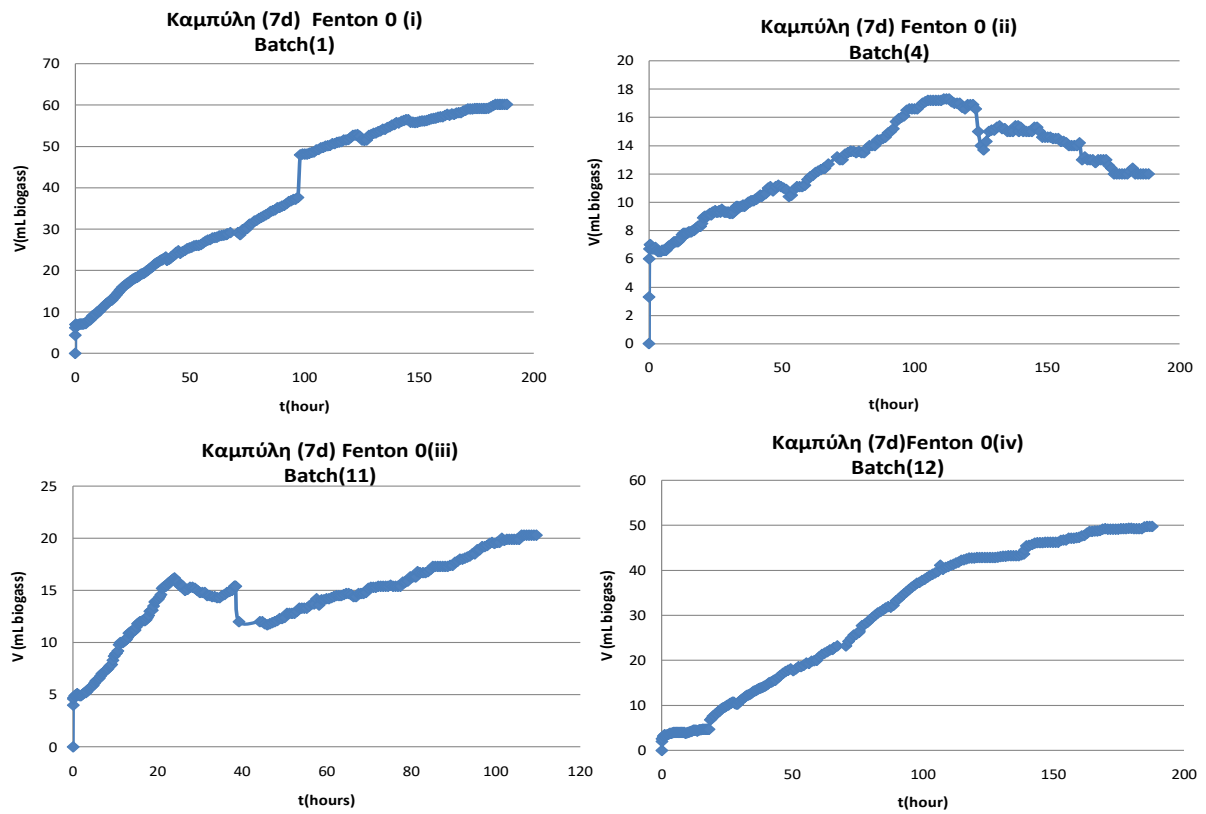
Πίνακας 4.23: Καμπύλες παραγωγής βιοαερίου τροφοδοσίας Fenton 5,6,7,8.



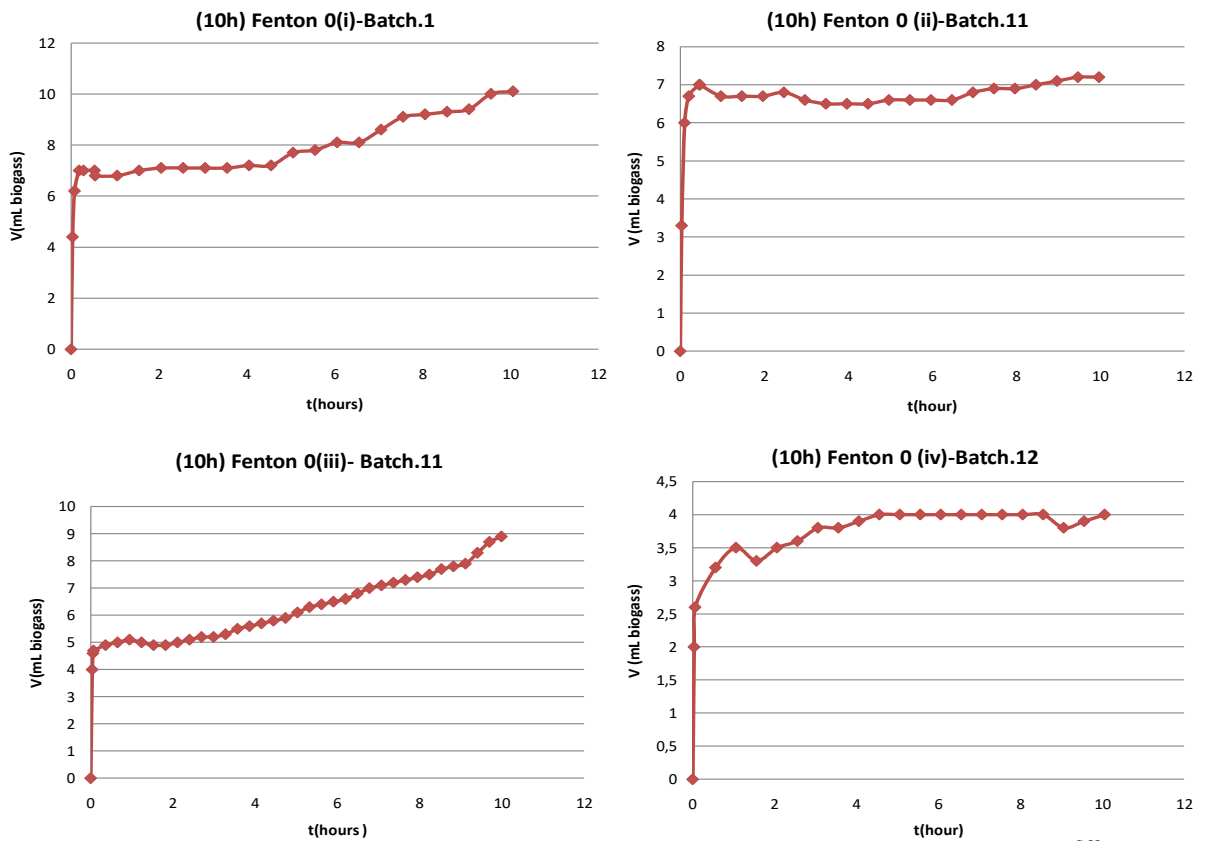
Πίνακας 4.24: Καμπύλες παραγωγής βιοαερίου 10 πρώτων ωρών τροφοδοσίας Fenton 5,6,7,8.



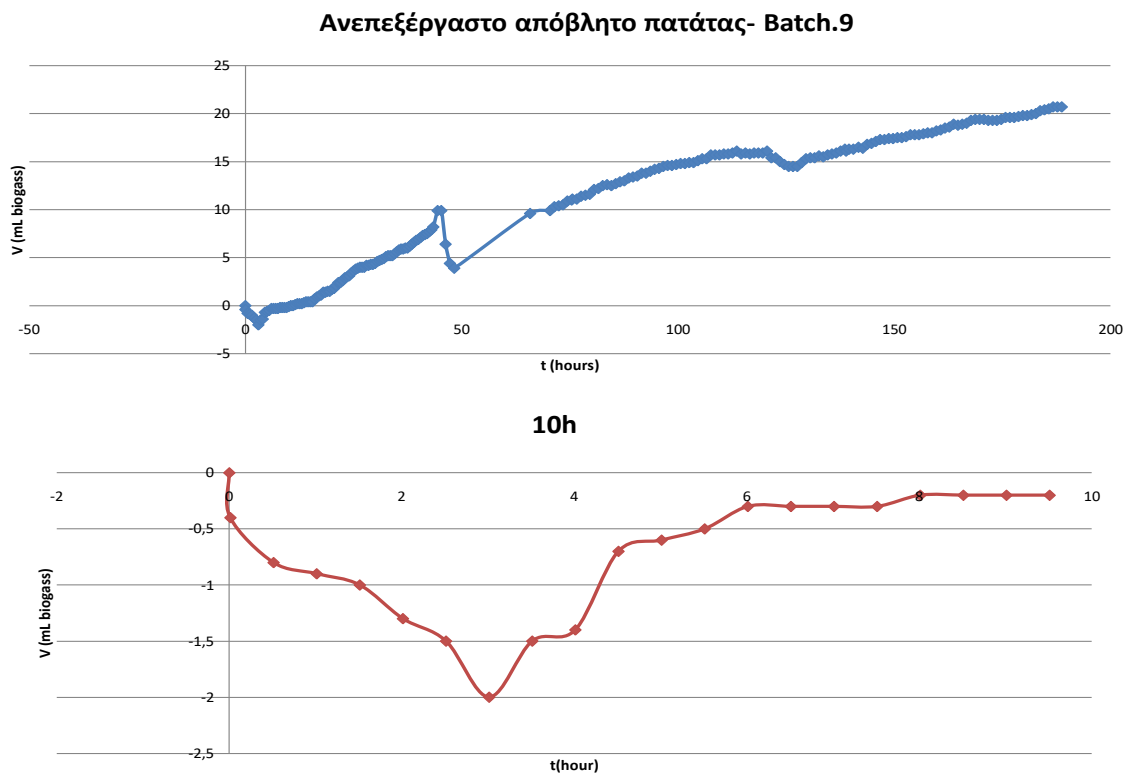
Πίνακας 4.25: Καμπύλες παραγωγής βιοαερίου τροφοδοσίας Fenton επαναλήψεων στο κέντρο.



Πίνακας 4.26: Καμπύλες παραγωγής βιοαερίου πρώτων 10 ωρών τροφοδοσίας Fenton επαναλήψεων στο κέντρο.



Πίνακας 4.27: Καμπύλη 7 ημερών και 1 ωρών, από τροφοδοσία μη επεξεργασμένου αποβλήτου.



Από την επεξεργασία των παραπάνω διαγραμμάτων στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι μέγιστες κλίσης παραγωγής βιοαερίου.

Batch	Τύπος Υποστρώματος	<i>max slope (1)</i>	<i>max slope (2)</i>
		K_{max_1} (mL biogas/h)	K_{max_2} (mL biogas/h)
b1	<i>fenton 0 (i)</i>	38,8	1,2
b2	<i>fenton 3</i>	44	7
b3	<i>fenton 2</i>	43,3	11,5
bA	<i>fenton 1</i>	17,4	1,2
b4	<i>fenton 0 (ii)</i>	14	0,8
b5	<i>fenton 8</i>	60	1
b6	<i>fenton 5</i>	32,3	0,6
b7	<i>fenton 6</i>	16,5	0,8
b8	<i>fenton 4</i>	40,8	0,6
b9	Απόβλητο	1,7	1,7
b10	<i>fenton 7</i>	23,33	6,4
b11	<i>fenton 0(iii)</i>	67,14	2,1
b12	<i>fenton 0(iv)</i>	45	4,2

Πίνακας 4.28: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μέγιστων ρυθμών παραγοντικών πειραμάτων αναερόβιας χώνευσης.

5. Συζήτηση Αποτελεσμάτων

5.1. Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Όπως έχει διαρθρωθεί το μεγαλύτερο μέρος της εργασίας, έτσι και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων θα διαρθρωθεί με βάση τους 2 άξονες που πραγματεύεται η παρούσα διπλωματική εργασία. Δηλαδή στο κομμάτι που αφορά την χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton και σε αυτό της αναερόβιας χώνευσης.

Στο κομμάτι που αφορά την χημική επεξεργασία έγινε προσπάθεια να εξαχθούν μοντέλα τα οποία μέσω απλών γραμμικών εξισώσεων θα μπορούν να συσχετίζουν τις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων Fenton που προστίθενται σε απόβλητο πατάτας με το COD που αναμένεται να έχει μετά την επεξεργασία. Ένα δεύτερο μοντέλο θα τις συσχετίζει με την απόδοση. Στη συνέχεια με βάση τα παραπάνω πραγματοποιήθηκαν πειράματα βελτιστοποίησης της καλύτερης σύστασης Fenton.

Στο κομμάτι που αφορά την αναερόβια χώνευση, με βάση τις μέγιστες κλίσης από τα πειράματα οξικού οξέος και των πειραμάτων τροφοδοσίας των διαλυμάτων με επεξεργασία όπως ορίστηκε από τον παραγοντικό σχεδιασμό, διατυπώθηκαν κανονικοποιημένες μέγιστες κλίσης και βάση αυτών υπολογίστηκαν για κάθε αντιδραστήρα η ενεργότητα της ενεργού ύλης.

Τέλος, με σκοπό την άμεση συσχέτιση προ-επεξεργασίας – αναερόβιας χώνευσης έγινε προσπάθεια δημιουργίας ενός απλού μαθηματικού μοντέλου που θα συνέδεε τις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων με τις αντίστοιχες k_{max} των αντιδραστήρων.

Όλα τα παραπάνω παρουσιάζονται αναλυτικά στις παραγράφους που ακολουθούν.

5.1.1. Εξίσωση πρόβλεψης C.O.D

Ζητάτε η δημιουργία μίας εξίσωσης της μορφής $Y=b_0 + b_1X_1+ \dots +k_kX_k$. Βασικός σκοπός λοιπόν είναι ο υπολογισμός των συντελεστών του μοντέλου. Έχοντας εκτελέσει τα πειράματα του παραγοντικού (πίνακας 4.10) σχεδιασμού και έχοντας υπολογίσει τις αντίστοιχες τιμές COD (Πίνακες 4.12, 4.13) είναι εύκολο να υπολογιστούν βάση του τύπου:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ij}x_i}{N}, \quad i=0,1, \dots,k$$

Το b_0 μπορεί να υπολογιστεί με τον ίδιο τύπο αρκεί στον πίνακα σχεδιασμού να προσθέσουμε την μεταβλητή x_0 στην αρχή του πίνακα, και η οποία παίρνει την τιμή -1. Έτσι η γραμμική εξίσωση γίνεται: $Y=b_0X_0+ b_1X_1 + \dots +b_kX_k$.

Οι συντελεστές των ανεξάρτητων μεταβλητών δείχνουν το μέγεθος επηρεασμού ή σημαντικότητας των παραγόντων. Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής αριθμητικά τόσο μεγαλύτερη είναι και η επιρροή του παράγοντα. Αν ένας συντελεστής έχει θετικό πρόσημο

τότε με μια αύξηση στην τιμή του παράγοντα η παράμετρος αριστοποίησης αυξάνει ενώ το αντίθετο συμβαίνει όταν ο παράγοντας είναι αρνητικός. Η τιμή ενός συντελεστή αντιστοιχεί στην συνεισφορά του δοθέντος παράγοντα στην τιμή την παραμέτρου αριστοποίησης καθώς ο παράγοντας περνά από το 0 επίπεδο στο -1 ή στο +1 επίπεδο[61].

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα που υπολογίστηκαν σε περιβάλλον xl.

Τύπος Fenton	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ *X ₂	X ₂ *X ₃	X ₁ *X ₃	X ₁ *X ₂ *X ₃
1	1302	-1302	-1302	-1302	1302	1302	1302	-1302
2	1554	-1554	-1554	1554	1554	-1554	-1554	1554
3	1365	-1365	1365	-1365	-1365	1365	1365	1365
4	1096	-1096	1096	1096	-1096	-1096	-1096	-1096
5	1775	1775	-1775	-1775	-1775	-1775	-1775	1775
6	1791	1791	-1791	1791	-1791	1791	1791	-1791
7	1664	1664	1664	-1664	1664	-1664	-1664	-1664
8	1719	1719	1719	1719	1719	1719	1719	1719
M.O.	1318	204	-72	7	27	11	11	70

Πίνακας 5.1: Πίνακας υπολογισμού συντελεστών εξίσωση πρόβλεψης COD.

- ✓ Οι M.O. αποτελούν τους συντελεστές της γραμμικής εξίσωσης.

Υπάρχουν πολλοί λόγοι γνωστοί και άγνωστοι που επιδρούν κατά την διάρκεια ενός πειράματος έτσι ώστε επαναλαμβάνοντας το ίδιο πείραμα με τις ίδιες συνθήκες, τους ίδιους παράγοντες στο ίδιο επίπεδο να μην παίρνουμε το ίδιο αποτέλεσμα. Έτσι δηλαδή εμφανίζεται κάποιο λογικό σφάλμα που πρέπει να υπολογιστεί ποσοτικά ώστε να είμαστε σε θέση να εκτιμήσουμε τις διαφορές που παρουσιάζονται κατά τον σχεδιασμό του πειράματος καθώς να εκτιμήσουμε και την ικανότητα του μοντέλου.

Έστω ότι μία δοκιμή επαναλήφθηκε “n” φορές και έχουμε πάρει Y₁, Y₂, ..., Y_n τιμές της παραμέτρου αριστοποίησης τότε ορίζονται, ποσοτικά το σφάλμα υπολογίζεται :

- Μέση τιμή: $\bar{Y} = Y_1 + Y_2 + \dots + Y_n$ (1)

- Διασπορά: $s^2 = \sum_{q=1}^n \frac{(Y_q - \bar{Y})^2}{n-1}$ (2)

- Τυπική απόκλιση: $s = \sqrt{s^2}$ (3)

με n-1 βαθμούς ελευθερίας διότι ο ένας βαθμός αντιστοιχεί στη μέση τιμή. Στον παρόν σχεδιασμό το σφάλμα υπολογίζεται από τις επαναλήψεις στο κέντρο.

Τα παραπάνω υπολογίστηκαν βάση των παραπάνω τύπων :

Επαναλήψεις Κέντρου	Y_n (COD(mg/L))	$(Y_q - \bar{Y})^2$
(i)	1472	104
(ii)	1472	104
(iii)	1487	22
(iv)	1498	247
M.O. /Διασπορά	1482	159

Πίνακας 5.2: Υπολογισμοί μέσης τιμής και διασποράς.

✓ Ο έλεγχος της σημαντικότητας των συντελεστών γίνεται ως εξής:

- Ορίζεται κατ' αρχήν η διασπορά των γραμμικών συντελεστών με τη σχέση: $s_b^2 = \frac{s_Y^2}{N}$, όπου N ο αριθμός των δοκιμών.

- Η σημαντικότητα οποιουδήποτε γραμμικού συντελεστή b_j , δίδεται από τη σχέση: $t = \frac{|b_j|}{\sqrt{s_b^2}}$.

- Από κατανομή Student για 0,95 και βαθούς ελευθερίας $n-1=3$ βρίσκεται συντελεστής 3,1825, πολλαπλασιάζω με $s.d*0,5$ και υπολογίζεται από ποιον αριθμό και πάνω κατά απόλυτη τιμή οι παράγοντές της εξίσωσης παίζουν σημαντικό ρόλο. Στην παρούσα περίπτωση ο αριθμός αυτός ανέρχεται στο 40 κατά.

-Επομένως σημαντική θεωρούνται ο σταθερός όρος b_0 και οι συντελεστές των μεταβλητών X_1 , X_2 , και $X_1X_2X_3$. Δηλαδή την συγκέντρωση του πυκνού θειικού οξέος, του σιδήρου και όπως είναι αναμενόμενο της αλληλεπίδρασης όλων των αντιδραστηρίων μεταξύ τους αντίστοιχα.

Έτσι η τελική εξίσωση διαμορφώνεται ως εξής:

$$Y' = 1318 + 204X_1 - 72X_2 + 70X_1X_2X_3 \quad (I)$$

Από την εξίσωση που καταστρώθηκε τοποθετούνται στις μεταβλητές οι τιμές των συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων που έγιναν τα πειράματα με σκοπό να διαπιστωθεί αν λειτουργεί ικανοποιητικά το μοντέλο και να βρεθεί το σφάλμα του. Τα παραπάνω παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Y (COD _{πειραματικό} (mg/L))	Y' (COD _{θεωρητικό} (mg/L))	(Y-Y') ²
1302	1116	34361
1554	1256	88659
1365	1112	63712
1096	972	15439
1775	1664	12195
1791	1524	70879
1664	1380	80620
1719	1520	39445

Πίνακας 5.3: Σύγκριση πειραματικών με εξίσωσης αποτελεσμάτων.

- ✓ Με τη βοήθεια των αποτελεσμάτων του παραπάνω πίνακα προκύπτει η τυπική απόκλιση ίση με 28951.

Για τον έλεγχο της εγκυρότητας του μοντέλου είναι αναγκαίος ο έλεγχος της ομοιογένειας δύο διασπορών οι οποίες προκύπτουν (1) από τον υπολογισμό του σφάλματος από τις επαναλήψεις του κέντρου (StandardDeviation), και (2) από αυτό της σύγκρισης των πειραματικών με της εξίσωσης αποτελεσμάτων (τυπική απόκλιση) . Αυτό γίνεται με τη βοήθεια της κατανομής F². Για n-1=7, m=3 και α=0,05 ο συντελεστής είναι ίσος με 8,89 μεγαλύτερος από το υπολογισμένο για το μοντέλο που είναι ίσο με 1,14.

5.1.2 Εξίσωση Πρόβλεψης Απόδοσης (eff%)

Ο τύπος υπολογισμού της απόδοσης είναι ο εξής:

$$eff\% = \frac{COD_{in} - COD_{out}}{COD_{in}}, \text{ όπου}$$

-COD_{in} : το υπολογισμένο COD πριν την χημική οξείδωση,

-COD_{out} : υπολογισμένο COD μετά την χημική οξείδωση.

Παρακάτω γίνεται η κατάστρωση του μοντέλου αυτού. Η λογική πορεία που ακολουθείται ταυτίζεται με αυτή της **εξίσωση πρόβλεψης C.O.** Οπότε θα παρουσιαστούν συνοπτικά τα αποτελέσματα.

Τύπος Fenton	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ *X ₂	X ₂ *X ₃	X ₁ *X ₃	X ₁ *X ₂ *X ₃
1	29,8	-29,8	-29,8	-29,8	29,8	29,8	29,8	-29,8
2	16,2	-16,2	-16,2	16,2	16,2	-16,2	-16,2	16,2
3	26,4	-26,4	26,4	-26,4	-26,4	-26,4	26,4	26,4
4	40,8	-40,8	40,8	40,8	-40,8	40,8	-40,8	-40,8
5	4,2	4,2	-4,2	-4,2	-4,2	4,2	-4,2	4,2
6	3,4	3,4	-3,4	3,4	-3,4	-3,4	3,4	-3,4
7	10,2	10,2	10,2	-10,2	10,2	-10,2	-10,2	-10,2
8	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
M.O.	17,3	-11,0	3,9	-0,4	-1,4	3,2	-0,6	-3,8

Πίνακας 5.4: Πίνακας υπολογισμού συντελεστών εξίσωσης πρόβλεψης eff%.

Επαναλήψεις Κέντρου	Y_n Eff%	$(Y_q - \bar{Y})^2$
(i)	20,6	11,05
(ii)	20,6	11,05
(iii)	19,7	5,88
(iv)	19,1	3,33
\bar{Y} /Διασπορά	17,28	10,44

Πίνακας 5.5: Υπολογισμοί μέσης τιμής και διασποράς(eff%).

-Από κατανομή- Student για 0,95 και βαθμούς ελευθερίας $n-1=3$ βρίσκεται συντελεστής 3,1825, πολλαπλασιάζετε με τη τυπική απόκλιση (τετραγωνική ρίζα διασποράς πίνακα:28), έτσι υπολογίζεται από ποιον αριθμό και πάνω οι παράγοντες της εξίσωσης παίζουν σημαντικό ρόλο. Στην παρούσα περίπτωση ο αριθμός αυτός ανέρχεται στο 10,28.

- Επομένως σημαντικοί θεωρούνται ο σταθερός όρος b_0 και ο συντελεστής της μεταβλητής X_1 . Δηλαδή της συγκέντρωσης του πυκνού θειικού οξέος.

Έτσι η τελική εξίσωση διαμορφώνεται ως εξής:

$$Y'_{eff} = 17,28 - 11X_1 \quad (II)$$

Από την εξίσωση που καταστρώθηκε τοποθετούνται στις μεταβλητές οι τιμές των συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων που έγιναν τα πειράματα με σκοπό να διαπιστωθεί αν λειτουργεί ικανοποιητικά το μοντέλο και να βρεθεί το σφάλμα του. Τα παραπάνω παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Y (COD _{πειραματικό} (mg/L))	Y' (COD _{θεωρητικό} (mg/L))	$(Y-Y')^2$
29,8	28,3	2,3
16,2	28,3	146,4
26,4	28,3	3,6
40,8	28,3	156,3
4,2	6,3	4,2
3,4	6,3	8,1
10,2	6,3	15,6
7,2	6,3	0,9

Πίνακας 5.6: Σύγκριση πειραματικών με εξίσωσης αποτελεσμάτων

- ✓ Με τη βοήθεια των αποτελεσμάτων του παραπάνω πίνακα προκύπτει η τυπική απόκλιση ίση με ίση με 24 βάση της εξίσωσης (3) για $n-1=7$.

Για τον έλεγχο της εγκυρότητας του μοντέλου είναι αναγκαίος ο έλεγχος της ομοιογένειας των διασπορών που προκύπτουν (1) από τον υπολογισμό του σφάλματος από τις επαναλήψεις του κέντρου, και (2) από της σύγκρισης των πειραματικών με της εξίσωσης αποτελεσμάτων (τυπική απόκλιση). Αυτό γίνεται με τη βοήθεια της κατανομής F^2 . Για $n=n-1=7$, $m=3$ και επίπεδο σημαντικότητας 0,05 ο συντελεστής είναι ίσος με 8,89 μεγαλύτερος από το υπολογισμένο για το μοντέλο που είναι ίσος με 0,22. Συνεπώς το μοντέλο κρίνεται έγκυρο.

5.1.3 Εξίσωση Πρόβλεψης k_{max1} (max slope (1))

Όπως διευκρινίστηκε παραπάνω για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας ορίστηκαν δύο μέγιστες κλίσης, αυτή που παρατηρείται άμεσα μετά την τροφοδοσία (max slope (1)) και αυτή μετά την παρατήρηση της αρνητικής κλίσης (max slope (2)) στα διαγράμματα. Έγινε προσπάθεια να καταστρωθούν γραμμικές εξισώσεις που να τις προσεγγίζουν μαθηματικά και για τις δύο παραπάνω ξεχωριστά.

Παρακάτω γίνεται η κατάστρωση του μοντέλου αυτού. Η λογική πορεία που ακολουθείται ταυτίζεται με αυτή της **εξίσωση πρόβλεψης C.O.D** οπότε θα παρουσιαστούν συνοπτικά τα αποτελέσματα.

Τύπος Fenton	X_0	X_1	X_2	X_3	$X_1 * X_2$	$X_2 * X_3$	$X_1 * X_3$	$X_1 * X_2 * X_3$
1	0,54	-0,54	-0,54	-0,54	0,54	0,54	0,54	-0,54
2	0,68	-0,68	-0,68	0,68	0,68	-0,68	-0,68	0,68
3	0,35	-0,35	0,35	-0,35	-0,35	-0,35	0,35	0,35
4	0,62	-0,62	0,62	0,62	-0,62	0,62	-0,62	-0,62
5	0,74	0,74	-0,74	-0,74	-0,74	0,74	-0,74	0,74
6	0,39	0,39	-0,39	0,39	-0,39	-0,39	0,39	-0,39
7	0,24	0,24	0,24	-0,24	0,24	-0,24	-0,24	-0,24
8	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90
M.O.	0,56	0,01	-0,03	0,09	0,03	0,14	-0,01	0,11

Πίνακας 5.7: Πίνακας υπολογισμού συντελεστών εξίσωσης πρόβλεψης k_{max1} .

Επαναλήψεις Κέντρου	Y_n k_{max1}	$(Y_q - \bar{Y})^2$
(i)	0,65	0,012
(ii)	0,5	0,0017
(iii)	0,39	0,023
(iv)	0,5	0,0017
\bar{Y}/Διασπορά	0,54	0,68

Πίνακας 5.8: Υπολογισμοί μέσης τιμής και διασποράς (k_{max1}).

-Από κατανομή- Student για επίπεδο σημαντικότητας 0,95 και βαθμούς ελευθερίας $n-1=3$ βρίσκεται συντελεστής 3,1825, πολλαπλασιάζετε με τη τυπική απόκλιση (τετραγωνική ρίζα διασποράς πίνακα 5.8), έτσι υπολογίζεται από ποιον αριθμό και πάνω οι παράγοντες της εξίσωσης παίζουν σημαντικό ρόλο. Στην παρούσα περίπτωση ο αριθμός αυτός ανέρχεται στο 2,62. Το 2,62 είναι μεγαλύτερο από όλους του συντελεστές που υπολογίστηκαν στον πίνακα 5.7.

5.1.4 Εξίσωση Πρόβλεψης k_{max2} (max slope (2))

Παρακάτω γίνεται η κατάστρωση του μοντέλου αυτού. Η λογική πορεία που ακολουθείται ταυτίζεται με αυτή της **εξίσωση πρόβλεψης C.O.** Δοπότε θα παρουσιαστούν συνοπτικά τα αποτελέσματα.

Τύπος Fenton	X_0	X_1	X_2	X_3	$X_1 * X_2$	$X_2 * X_3$	$X_1 * X_3$	$X_1 * X_2 * X_3$
1	0,4	-0,4	-0,4	-0,4	0,4	0,4	0,4	-0,4
2	0,79	-0,79	-0,79	0,79	0,79	-0,79	-0,79	0,79
3	0,56	-0,56	0,56	-0,56	-0,56	-0,56	0,56	0,56
4	0,65	-0,65	0,65	0,65	-0,65	0,65	-0,65	-0,65
5	0,75	0,75	-0,75	-0,75	-0,75	0,75	-0,75	0,75
6	1,67	1,67	-1,67	1,67	-1,67	-1,67	1,67	-1,67
7	0,24	0,24	0,24	-0,24	0,24	-0,24	-0,24	-0,24
8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Μ.Ο.	0,72	0,12	-0,1825	0,2325	-0,1875	-0,095	0,1125	-0,02

Πίνακας 5.9: Πίνακας υπολογισμού συντελεστών εξίσωσης πρόβλεψης k_{max2} .

Επαναλήψεις Κέντρου	Y_n k_{max2}	$(Y_n - \bar{Y})^2$
(i)	0,35	0,037
(ii)	0,21	0,11
(iii)	1,59	1,1
(iv)	1,9	1,85
\bar{Y}/Διασπορά	0,82	1,03

Πίνακας 5.10: Υπολογισμοί μέσης τιμής και διασποράς (k_{max2}).

-Από κατανομή t- Student για επίπεδο σημαντικότητας 0,95 και βαθμούς ελευθερίας $n-1=3$ βρίσκεται συντελεστής 3,1825, πολλαπλασιάζετε με τη τυπική απόκλιση (τετραγωνική ρίζα διασποράς πίνακα 5.10), έτσι υπολογίζεται από ποιον αριθμό και πάνω οι παράγοντες της εξίσωσης παίζουν σημαντικό ρόλο. Στην παρούσα περίπτωση ο αριθμός αυτός ανέρχεται στο 3,23. Το 3,23 είναι μεγαλύτερο από όλους του συντελεστές που υπολογίστηκαν στον πίνακα 5.9.

5.1.5 Βελτιστοποίηση Χημικής Οξείδωσης Fenton

Με βάση τα αποτελέσματα του παραγοντικού πειράματος (1) και την βέλτιστη Fenton 4 στήθηκε μια σειρά πειραμάτων βηματικής αναρρίχησης στο χώρο γύρω από το σημείο που ορίζεται από τις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων της Fenton 4, με στόχο την εύρεση της «βέλτιστης συνταγής» για μείωση του COD στο συγκεκριμένο χώρο.

Με βάση την εξίσωση (I) που βγήκε από την εξίσωση πρόβλεψης του COD:

$$Y' = 1318 + 204X_1 - 72X_2 + 70X_1X_2X_3 \quad (I), \text{ με}$$

X_1 : συγκέντρωση π. H_2SO_4

X_2 : συγκέντρωση $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

X_3 : συγκέντρωση H_2O_2

Παρατηρείται ότι για μείωση της μεταβλητής Y' , δηλ. του COD πρέπει να μειωθεί η συγκέντρωση του π. H_2SO_4 και του H_2O_2 και να γίνει αύξηση σε αυτή του $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Στο παραγοντικό πείραμα (1) το βήμα ήταν ίσο με 50 μL . Για να μελετηθεί σε μικρές αποστάσεις ο περαιτέρω χώρος, ώστε να προσδιορισθεί η κατεύθυνση βελτιστοποίησης με αυθαίρετο τρόπο μειώνεται το βήμα για το π. H_2SO_4 στα 30 μL .

Τα βήματα υπολογίστηκαν με βάση την παράγραφο 2.6.1 των σημειώσεων του παραγοντικού σχεδιασμού πειραμάτων που βρίσκεται στο παράρτημα [61].

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα πειράματα βηματικής αναρρίχησης που καταστρώθηκαν:

	X_1	X_2	X_3
α/α πειραμάτων	H_2SO_4 (mL/L)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (g/L)	H_2O_2 (50%) (mL/L)
κέντρο	0,8	1	0,8
1	0,68	1,105	0,8
2	0,56	1,21	0,8
3	0,44	1,31	0,8
4	0,32	1,42	0,8
5	0,2	1,53	0,8
6	0,08	1,63	0,8

Πίνακας 5.11: Πειράματα βελτιστοποίησης.

Δεν επιλέχθηκε η μεταβολή της τιμής του υπεροξειδίου του υδρογόνου, καθώς ο συντελεστής του από την εξίσωση του γραμμικού μοντέλου, δεν φάνηκε στατιστικά σημαντικός. Μάλιστα φαίνεται να επηρεάζει τη διαδικασία μόνο ως γινόμενο, σε συνδυασμό δηλαδή με τη μεταβολή των άλλων δύο παραγόντων. Σε επόμενα πειράματα βελτιστοποίησης θα μπορούσαμε να αυξάνουμε την ποσότητά του αναλογικά με το θετικό υποσίδηρο ώστε να αυξάνεται το γινόμενο αυτό, με σκοπό να επέλθει μείωση του Y , δηλαδή του COD.

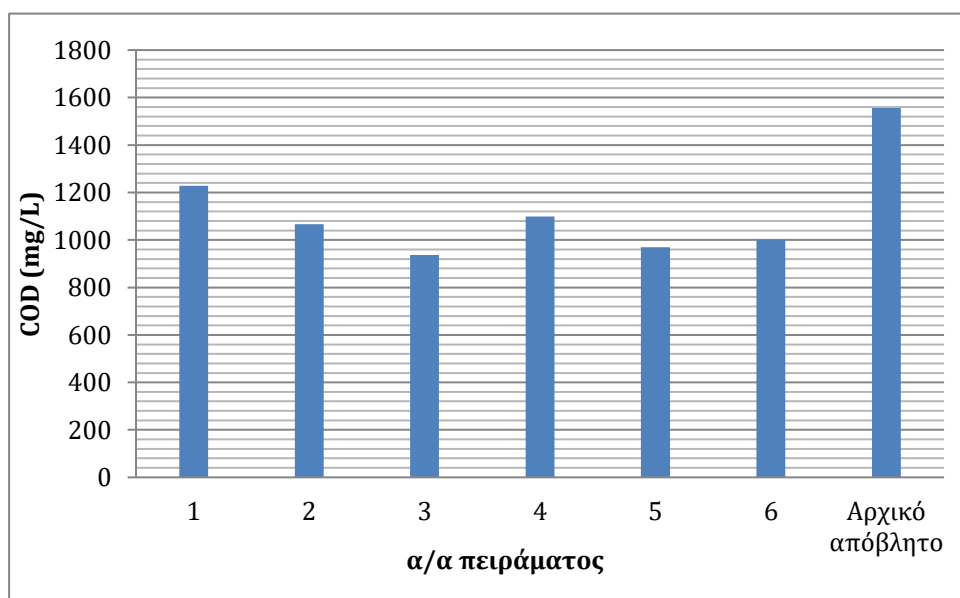
Στον πίνακα που ακολουθεί καταγράφεται η πορεία των πειραμάτων κατά την υλοποίησή τους.

Τύπος Fenton	1	2	3	4	5	6
Ημερομηνία	17/6/2019	17/6/2019	17/6/2019	17/6/2019	17/6/2019	17/6/2019
Τύπος Αποβλήτου	Πατάτας	Πατάτας	Πατάτας	Πατάτας	Πατάτας	Πατάτας
ποσότητα αποβλήτου (mL)	250	250	250	250	250	250
pH (αρχικό)	7,28	7,59	7,72	8	7,91	7,96
μL π.Η2SO4	170	140	110	80	50	20
pH (μετά π.Η2SO4)	2,56	3,7	4,44	5,08	5,9	6,72
gr FeSO4*7H2O	0,25	0,2763	0,329	0,3552	0,3815	0,4078
μL H2O2	200	200	200	200	200	200
pH	2,59	3,01	3,19	3,62	4,33	4,79
pH (μετά από 2 ώρα)	2,51	2,94	2,94	3,33	4,22	4,81

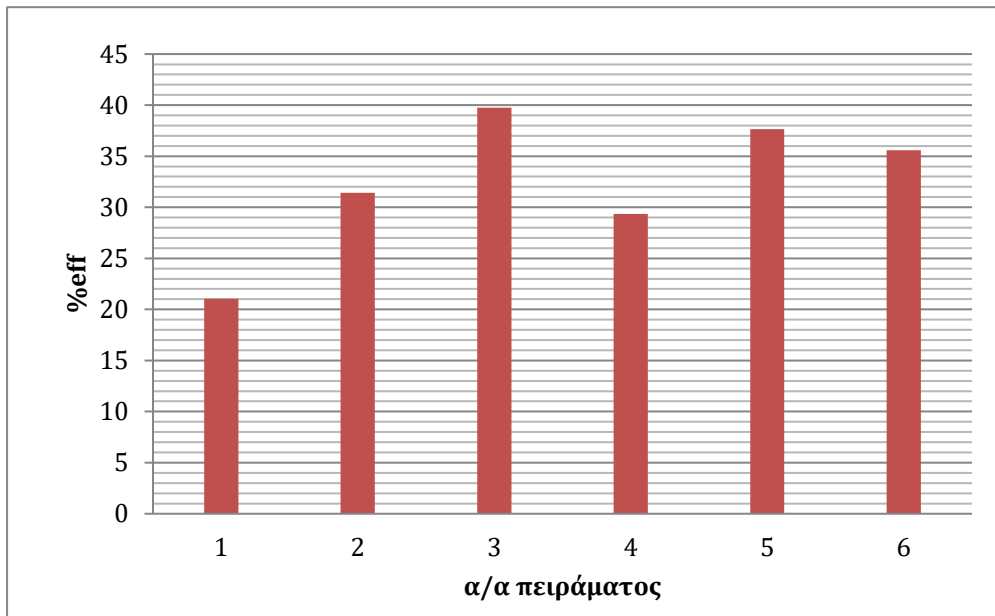
Πίνακας 5.12: Πορεία υλοποίησης και τιμές pH πειραμάτων βελτιστοποίησης.

Ημερομηνία μέτρησης	17/6/2019	17/6/2019	17/6/2019	17/6/2019	17/6/2019	17/6/2019
s.C.O.D πριν Fenton (mg/L)	1555,4	1555,4	1555,4	1555,4	1555,4	1555,4
s.C.O.D μετά Fenton (mg/L)	1228,16	1066,56	937,28	1098,88	969,6	1001,95
Απόδοση %	21,04	31,43	39,74	29,35	37,66	35,58

Πίνακας 5.13: Αποτελέσματα χημικής οξείδωσης σε όρους COD πίνακα 35



Διάγραμμα 7: Ποιοτική απεικόνιση ύψους του COD ανά πείραμα.



Διάγραμμα 8: Ποιοτική απεικόνιση %eff

5.1.6 Αναερόβια Χώνευση

Από τα πειράματα οξικού οξέος και την αναερόβια χώνευση των χημικά οξειδωμένων αποβλήτων, κανονικοποιήθηκαν οι υπολογισμένες κλίσεις με σκοπό των υπολογισμών συγκρίσιμων ειδικών μεθανογόνων δραστηριοτήτων. Οι υπολογισμένες κλίσεις είναι υπολογισμένες σε mL παραγόμενου βιοαερίου. Η μεθανογόνος παραγωγή υπολογίζεται ως το 0,7 της παραγωγής βιοαερίου.

Η μεθανογόνος δραστηριότητα της λύος σε κάθε ένα από τα πειράματα προσδιορίστηκε με

βάση τη σχέση: $K_{max} * \text{ποσοστό } CH_4\% * 24h / (gr \text{ VSS} * \text{συνολική ποσότητα λάσπης})$

Όπου το K_{max} προκύπτει από την κλίση της ευθείας ως $\Delta V / \Delta t$ σε mL/h.

Σε όλους τους αντιδραστήρες έχει προστεθεί 100gr κοκκώδης λάσπης με $VS = 47 \text{ mg/g}$.

Στους παρακάτω πίνακες δίνονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα και για τις δύο παρατηρούμενες κλίσεις.

Batch	Τύπος Υποστρώματος	<i>max Slope (1) (mL/h)</i>				<i>Ea (1)</i> (mL CH ₄ *g ⁻¹ VSS*d ⁻¹)
		Οξικού οξέος (mL/h)	Fenton (mL/h)	% μείωση	Κανονικοποιημένη k _{max} (1) (mLbiogas/h)	
b1	<i>fentin 0 (i)</i>	60	38,8	0,35	0,65	3,57
b2	<i>fenton 3</i>	122,45	44	0,64	0,36	1,28
b3	<i>fenton 2</i>	63,9	43,3	0,32	0,68	2,42
bA	<i>fenton 1</i>	32	17,4	0,46	0,54	1,94
b4	<i>fenton 0 (ii)</i>	28	14	0,50	0,50	1,79
b5	<i>fenton 8</i>	66,31	60	0,10	0,90	3,23
b6	<i>fenton 5</i>	43,6	32,3	0,26	0,74	2,65
b7	<i>fenton 6</i>	42	16,5	0,61	0,39	1,40
b8	<i>fenton 4</i>	65	40,8	0,37	0,63	2,24
b9	Απόβλητο	63,2	1,7	0,97	0,03	0,10
b10	<i>fenton 7</i>	96,6	23,33	0,76	0,24	0,86
b11	<i>fenton 0(iii)</i>	171	67,14	0,61	0,39	1,40
b12	<i>fenton 0(iv)</i>	90	45	0,50	0,5	1,79

Πίνακας 5.14 : Μεθανογόνος δραστηριότητα ιλύος υπολογισμένη βάση της πρώτης παρατηρούμενης κλίσης.

Batch	Τύπος Υποστρώματος	<i>max Slope(2) (mL/h)</i>				<i>Ea (2) (mL CH₄*g⁻¹VSS*d⁻¹)</i>
		Οξικού οξέος	Fenton	% μείωση	Κανονικοποιημένη k _{max} (2)	
b1	<i>fentin 0 (i)</i>	3,15	1,2	0,62	0,38	1,36
b2	<i>fenton 3</i>	12,44	7	0,44	0,56	2,01
b3	<i>fenton 2</i>	14,5	11,5	0,21	0,79	2,83
bA	<i>fenton 1</i>	3	1,2	0,60	0,40	1,43
b4	<i>fenton 0 (ii)</i>	3,7	0,8	0,78	0,22	0,77
b5	<i>fenton 8</i>	2,2	1	0,55	0,45	1,62
b6	<i>fenton 5</i>	0,8	0,6	0,25	0,75	2,68
b7	<i>fenton 6</i>	0,48	0,8	-0,67	1,67	5,96
b8	<i>fenton 4</i>	0,8	0,6	0,25	0,75	2,68
b9	Απόβλητο	7,05	1,7	0,76	0,24	0,86
b10	<i>fenton 7</i>	26	6,4	0,75	0,25	0,88
b11	<i>fenton 0(iii)</i>	1,32	2,1	-0,59	1,59	5,69
b12	<i>fenton 0(iv)</i>	2,22	4,2	-0,89	1,9	6,76

Πίνακας 5.15:Μεθανογόνος δραστηριότητα ιλύος υπολογισμένη βάση της δεύτερης παρατηρούμενης κλίσης.

5.2 Συμπεράσματα

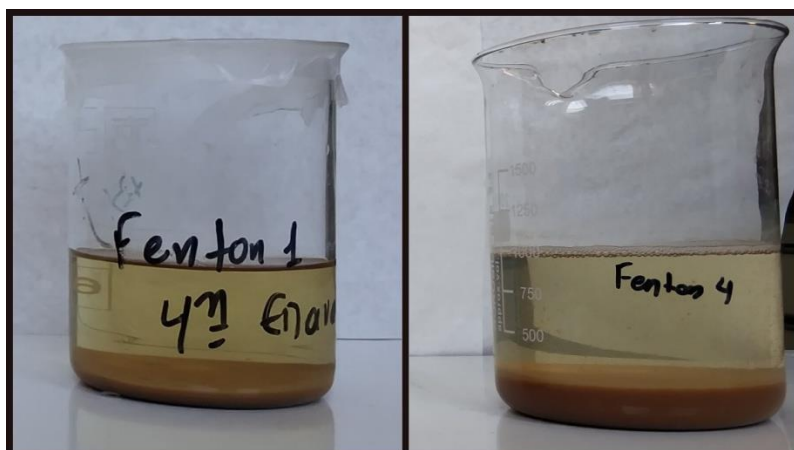
Η συγκεκριμένη έρευνα όπως έχει ειπωθεί, αφορά στην αναερόβια αποδόμηση υγρών αποβλήτων βιομηχανίας πατάτας ύστερα από κατεργασία τους με χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton. Είναι λοιπόν φανερό ότι προσεγγίζει το περιβαλλοντικό πρόβλημα της διαχείρισης υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σε δύο άξονες, 1) τη χημική και 2) τη βιολογική οξείδωση. Είναι κατανοητό ότι η επιτυχημένη χημική οξείδωση θεωρείται προαπαιτούμενο για να πετύχει τελικά η βιολογική, εφόσον η πρώτη, διευκολύνει τους αναερόβιους μικροοργανισμούς να λειτουργήσουν αποδοτικά στην αποδόμηση των αποβλήτων με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου, το οποίο θα μπορούσε να αποτελέσει και μελλοντικό καύσιμο. Επομένως τα αποτελέσματα θα σχολιαστούν ανά άξονα.

5.2.1 Χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton

5.2.1.1 Διερευνητικά Πειράματα Χημικής Οξείδωσης με Αντιδραστήρια Fenton

Βλ. Πίνακες 4.5/ 4.6 / 4.7

-Το καυστικό νάτριο προστίθεται προκειμένου να πραγματοποιηθεί εξουδετέρωση ώστε να μην προχωρήσει περαιτέρω η αντίδραση και να πραγματοποιηθεί κατακρήμνιση των συμπλόκων σιδήρου. Ωστόσο παρατηρήθηκε πως για τον συγκεκριμένο τύπου αποβλήτου ότι η καθίζηση πραγματοποιείται αυθόρμητα λίγα λεπτά μετά την απομάκρυνση του δοχείου από την ανάδευση. Οπότε σε κανένα από τα επόμενα πειράματα δεν έγινε χρήση του. Ταυτόχρονα η χρήση NaOH θα μπορούσε να έχει παρεμποδιστική δράση στους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης, η οποία αποτελεί το επόμενο στάδιο στη διαχείριση του εν λόγω αποβλήτου στη συγκεκριμένη εργασία.



Εικόνα 5 : (Δεξιά) : Χ.Ο. Fenton με προσθήκη NaOH, (αριστερά) : χωρίς προσθήκη NaOH.

-Η αρνητική απόδοση που παρατηρείται στην Fenton 2 οφείλεται στην περίσσεια υπεροξειδίου η οποία συνεισφέρει στο C.O.D.

-Μέγιστη απόδοση σημειώθηκε στην Fenton 1, η οποία επαναλήφθηκε για να επιβεβαιωθεί ότι η υψηλή αυτή απόδοση δεν οφείλεται σε κάποιο στατιστικό ή πειραματικό σφάλμα και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ως κέντρο του παραγοντικού πειράματος.

5.2.1.2 Παραγοντικά πειράματα Fenton

Στις Fenton 1,2,3,4 παρατηρούνται αυξημένες αποδόσεις με μέγιστη αυτήν της Fenton 4, σε αντίθεση με τις 5,6,7,8. Ειδοποιός διαφορά αυτής της κατηγοριοποίησης είναι η ποσότητα προσθήκης πυκνού θειικού οξέος, όπου στις πρώτες τέσσερις προστέθηκε μικρότερη ποσότητα σε σύγκριση με τις επόμενες. Στην περίπτωση των 5,6,7,8 το pH παίρνει τιμές μικρότερες του 2,5 με αποτέλεσμα όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.2.3 να σχηματίζονται είδη σιδήρου $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, τα οποία αντιδρούν πιο αργά με το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Ταυτόχρονα, το υπεροξείδιο διαλύεται παρουσία υψηλής συγκέντρωσης ιόντων H^+ προς σχηματισμό σταθερότερου ιόντος $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$. Τα ιόντα οξειδίου καθιστούν το υπεροξείδιο του υδρογόνου σταθερότερο και μειώνει την ικανότητά του να αντιδρά με τα ιόντα σιδήρου. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι να αποτυπώνεται μια μειωμένη αποτελεσματικότητα ως προς τη μείωση του COD σε αυτούς τους τύπους Fenton.

Βέλτιστη συγκριτικά αποφάνθηκε η Fenton 4 η οποία είχε την ελάχιστη συγκέντρωση π. H_2SO_4 και τις μέγιστες ποσότητες $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και H_2O_2 .

Την χαμηλότερη απόδοση είχε η Fenton 6 με υψηλές συγκεντρώσεις π. H_2SO_4 , H_2O_2 και χαμηλή $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Στα αποτελέσματα του πίνακα 4.17 και 4.18 παρατηρούμε πολύ μικρές ακόμα και αρνητικές αποδόσεις. Θα ήταν λάθος αυτά τα αποτελέσματα να αξιολογηθούν μονοσήμαντα και μεμονωμένα. Δεν σημαίνει πως για κάποιο λόγο αυξήθηκε το οργανικό φορτίο ή ότι η μείωση που επιτεύχθηκε είναι πολύ μικρή. Παρατηρώντας την διαφορά *s.C.O.Din* - *s.C.O.Dout* διαπιστώνεται ότι σε κάθε περίπτωση είναι μικρότερη του 500 mg/ L, δηλ μικρότερη της ευαισθησίας της μεθόδου. Εν κατακλείδι γίνεται η διαπίστωση πως οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων ήταν πολύ μικρές προκειμένου να έχουν επίδραση στο απόβλητο.

Συνεπώς έγινε χρήση των αποτελεσμάτων του παραγοντικού πειράματος (1) για την εξαγωγή συνάρτησης περιγραφής της συμπεριφοράς των συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων στο απόβλητο πατάτας.

5.2.1.3 Εξίσωση πρόβλεψης COD

Η εξίσωση που προκύπτει από τα παραγοντικά πειράματα για την πρόβλεψη του COD μετά από επεξεργασία με Χ.Ο. Fenton ορίζει ως σημαντικές μεταβλητές την X_1 , X_2 και την αλληλεπίδραση των $X_1X_2X_3$ μεταξύ τους. Μεγαλύτερη αρνητική επίδραση, δηλ με αύξηση της συγκέντρωσής του επέρχεται μείωση του COD, έχει το π. H_2SO_4 . Το – μπροστά από το συντελεστή του X_2 , δηλ της συγκέντρωσης του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, δείχνει πως με μείωση τη συγκέντρωσής του μπορεί να μειωθεί το COD. Η συγκέντρωση του π. H_2SO_4 έχει 65% μεγαλύτερη επίδραση στην μείωση του COD από αυτή του σιδήρου. Το αποτέλεσμα αυτό είναι λογικό μιας και χωρίς την προσθήκη θειικού οξέος στο απόβλητο πατάτας κυμαίνετε σε υψηλά pH γύρω από το 7 με αποτέλεσμα η δραστηριότητα του αντιδραστηρίου να μειώνεται λόγω της παρουσίας σχετικά αδρανών οξυδροξειδίων σιδήρου και σχηματισμού ιζήματος υδροξειδίου σιδήρου σε αυτές τις συνθήκες. Σε αυτή την περίπτωση, παράγονται λιγότερες ρίζες υδροξυλίου λόγω της παρουσίας λιγότερο ελεύθερων ιόντων σιδήρου. Το δυναμικό οξείδωσης των ριζών υδροξυλίου μειώνεται με αυξανόμενο pH. Επιπλέον, επιταχύνεται η αυτό-αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε υψηλό pH [36],[38]. Το αρνητικό πρόσημο στην συγκέντρωση του σιδήρου εκφράζει το ότι η έκταση της αύξησης μερικές φορές έχει μια ορισμένη συγκέντρωση ιόντων σιδήρου που από εκείνη και πάνω λαμβάνουν χώρα αρνητικές επιδράσεις, όπως για παράδειγμα μια στα ιόντα σιδήρου θα οδηγήσει σε αύξηση της ποσότητας αλάτων

σιδήρου σε περίσσεια, η οποία θα συμβάλει στην αύξηση της συνολικής περιεκτικότητας διαλυμένων στερεών το οποίο δεν είναι επιθυμητό [39],[38],[36]. Τέλος, με οι αλληλεπίδραση και των τριών αντιδραστηρίων μαζί εμπεριέχεται μέσα στην εξίσωση, αφού δεν θα ήταν δυνατό να πραγματοποιηθεί αποδοτικά χωρίς την ύπαρξη κάποιου εξ' αυτών.

5.2.1.3 Εξίσωση Πρόβλεψης Απόδοσης (*eff%*)

Θα αναμέναμε μια γραμμική εξίσωση αντίστοιχη με αυτή της πρόβλεψης του COD, αλλά με αρνητικά πρόσημα, αφού αποτελούν αλληλοεξαρτώμενα μεγέθη και μάλιστα με μείωση της συγκέντρωσης του COD πραγματοποιείται ανάλογη αύξηση στην απόδοση. Η μη «ταύτιση» των δύο εξισώσεων αποδίδεται στα πλαίσια του στατιστικού σφάλματος. Ωστόσο ενισχύει την άποψη της σημαντικότητας του π.Η₂SO₄ και τον ρόλο του στην απόδοση της διαδικασίας.

5.2.1.4 Πειράματα βελτιστοποίησης

Τόσο από τους πίνακες όσο και από τα ραβδογράμματα παρατηρείται αύξηση της απόδοσης κατά την πορεία των πειραμάτων μέχρι το 3^ο πείραμα και στη συνέχεια επέρχεται μείωση. Συνεπώς η βέλτιστη συγκέντρωση αντιδραστηρίων Fenton στον χώρο που ερευνάτε είναι αυτές του πειράματος 3.

Παρατηρείται ότι η αύξηση της απόδοσης είναι γραμμική, μετά το μέγιστο ωστόσο η μείωση της είναι τυχαία. Η μείωση αυτή υποδηλώνει την ανάγκη αλλαγής κατεύθυνσης για την περαιτέρω αύξηση της απόδοσης.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να ειπωθεί πως κατά τα πειράματα βελτιστοποίησης θα ήταν δυνατή και η μεταβολή του H₂O₂ αναλογικά με τον σίδηρο λόγω του γινομένου. Ωστόσο για λόγους απλοποίησης της διαδικασίας επιλέχθηκε να παραμείνει σταθερή η συγκέντρωσή του.

5.2.2 Αναερόβια χώνευση και ειδική μεθανογόνο δραστηριότητα ιλύος

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι το ποσοστό του μεθανίου στο βιοαέριο θεωρήθηκε ότι είναι 70%. Λόγω της δυσκολίας στη δειγματοληψία για τη μέτρησή του σε αέριο χρωματογράφο καθώς και του μικρού όγκου των αντιδραστήρων επιλέξαμε να προσεγγίσουμε αυτό το ποσοστό θεωρητικά θεωρώντας ότι δεν απέχει από την πραγματικότητα. Πειράματα που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με τη συγκεκριμένη έρευνα και αφορούν σε αναερόβιο αντιδραστήρα UASB (12L) ο οποίος λειτουργεί στους 35°C με ίδια λάσπη και τροφοδοτείται με ίδιο απόβλητο, το οποίο μάλιστα υπόκειται και σε προκατεργασία με αντιδραστήρια Fenton, δείχνουν το ποσοστό του μεθανίου κυμαίνεται σε ένα εύρος τιμών 70-95%. Επομένως θεωρήσαμε το ελάχιστο ποσοστό CH₄% στον UASB ως το ποσοστό που θα αντιστοιχεί και στους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.

5.2.2.1 Συμπεράσματα από πρωταρχικά πειράματα αναερόβιας χώνευσης σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.1 και Διάγραμμα, παρατηρούμε ότι ανεπεξέργαστα ή μη κατεργασμένα απόβλητα όπως αυτό του τριφασικού ελαιοτριβείου, παρουσιάζουν μειωμένη κλίση. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μη σωστή πέψη τους, λόγω παρεμποδιστικών για την αναερόβια χώνευση παραγόντων όπως είναι το λάδι. Επιπλέον θα

μπορούσαμε να πούμε ότι η μέγιστη ενεργότητα της λάσπης εμφανίζεται ύστερα από την τρίτη τροφοδοσία της με οξικό οξύ. Το γεγονός αυτό διαπιστώνεται και από τους Hussain και Dubey [65]. Επίσης βλέπουμε μεγάλη αύξηση του K_{max} ακόμα και στη τροφοδοσία με λιγότερα mg COD (50 mg), κάτι που πιθανόν εξηγείται είτε από τη φύση της κοκκώδους λάσπης, η οποία έχει την ικανότητα να αποθηκεύει COD και να το απελευθερώνει σταδιακά, είτε από την πλήρη προσαρμογή της ύστερα από διάστημα 2 μηνών.

Επιπλέον ο Πίνακας 4.2-Διάγραμμα 2, που αφορά σε έναν ακόμα αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, δείχνει την πιθανή παρεμπόδιση που μπορεί να προκαλέσει το οξικό νάτριο ως υπόστρωμα αναερόβιας χώνευσης. Παρατηρείται ότι παρόλο που το οξικό νάτριο τροφοδοτείται μετά από μια λάσπη ήδη δύο φορές τροφοδοτημένη με οξικό οξύ, η μέγιστη κλίση της παραμένει χαμηλή πιθανόν λόγω του νατρίου που αποτελεί παρεμποδιστικό παράγοντα για τους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης αφού επηρεάζει το pH και κατά συνέπεια την αλκαλικότητα. Επίσης, στην 2^η τροφοδοσία όπου οι μικροοργανισμοί έχουν ίσως προσαρμοστεί στην συνθήκη αυτή, σε σύγκριση με το οξικό οξύ παραμένει μικρότερη κατά σχεδόν 50%. Επομένως τα υπόλοιπα πειράματα συνεχίστηκαν με χρήση οξικού οξέος ως πρωταρχικό υπόστρωμα.

Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να σχολιαστούν τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.3-Διάγραμμα 4, ο οποίος δείχνει την κατανάλωση οξικού οξέος σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, του οποίου η λάσπη έχει υποστεί έντονη ανάδευση για 2 ώρες προκειμένου να διασπαστούν οι κόκκοι της. Όπως φαίνεται η μη κοκκώδης λάσπη, στην προσθήκη ενός εύκολου υποστρώματος όπως είναι το οξικό οξύ, παρουσιάζει πολύ μεγάλη τιμή K_{max} από την πρώτη κιάλας τροφοδοσία. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το οξικό οξύ δε χρειάζεται να διασχίσει όλα τα στρώματα που παρουσιάζονται στη δομή ενός κόκκου, για να μετατραπεί σε μεθάνιο. Έτσι έρχεται πιο άμεσα και χωρίς παρεμπόδιση στους κατάλληλους μικροοργανισμούς. Ωστόσο ένα πιο «δύσκολο» απόβλητο με πιο πολύπλοκη δομή, όπως αυτό της πατάτας δεν είναι άμεσα διαχειρίσιμο από τα βακτήρια, αφού εκλείπει η διαμερισματοποίηση των κόκκων η οποία θα μπορούσε να προστατεύσει τα πιο ευαίσθητα βακτήρια (μεθανογόνα) φιλτράροντας τυχόν τοξικότητες από την περιφέρεια προς το κέντρο. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι η σχετικά αυξημένη τιμή στο K_{max} κατά την πρώτη τροφοδοσία με απόβλητο πατατοβιομηχανίας, πιθανότατα οφείλεται στην μη ολοκληρωμένη κατανάλωση των προηγούμενων τροφοδοσιών. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από το υπερβολικά χαμηλό K_{max} της δεύτερης τροφοδοσίας με απόβλητο.

Στον επόμενο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου βλ. Πίνακα 4.5, παρατηρείται ότι μετά από 5 μέρες οι μικροοργανισμοί έχουν αρχίσει να προσαρμόζονται στο πιο δύσκολο υπόστρωμα και ο ρυθμός πέψης είναι αισθητά υψηλότερος. Φυσικά αυτό δεν οφείλεται μόνο στην προσαρμοστικότητά του, αλλά και στο γεγονός ότι έχει αποθηκευτεί τροφή από προηγούμενες τροφοδοσίες η οποία δεν είχε αποδομηθεί.

Από τα παραπάνω πειράματα λήφθησαν οι ακόλουθες αποφάσεις για τα τελικά πειράματα:

- ✓ Χρήση κοκκώδους λάσπης.
- ✓ Η ταυτόχρονη δημιουργία 13 καινούργιων αντιδραστήρων διαλείποντος έργου.
- ✓ Τροφοδοσία 100 mg οξικού οξέως η οποία θα επαναληφθεί για 3 φορές πριν την εισαγωγή του αποβλήτου αφού έχει υποστεί χημική οξειδωση.

- ✓ 100 mg COD σε κάθε τροφοδοσία προκειμένου να είναι διακριτή η μέγιστη κλίση αλλά το χρονικό διάστημα για ολοκλήρωση της πέψης να μην διαρκεί πάνω από μια εβδομάδα.
- ✓ Η προ-επεξεργασία του αποβλήτου κρίθηκε απαραίτητη.

5.2.2.2 Πειράματα οξικού οξέος

Όπως αναφέρθηκε και στην παράθεση των αποτελεσμάτων παρατηρήθηκε πως σε όλα τα διαγράμματα υπήρξε μια κοινή συμπεριφορά των αντιδραστήρων μετά την έναρξη της τροφοδοσίας και εντός διαστήματος 10 ωρών. Παρατηρείται μία απορρόφηση ή αρνητική κλίση στα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου. Το φαινόμενο αυτό εικάζεται πως λαμβάνει χώρα λόγω του ότι μετά την κατανάλωση της «άμεσης» τροφής που δίνεται κατά την τροφοδοσία (παρατήρηση πρώτης μέγιστης κλίσης), στο μεσοδιάστημα, το υπόστρωμα που δεν είναι εύκολα αποδομήσιμο, επεξεργάζεται στα στάδια πριν την μεθανογένεση. Μια ερμηνεία μπορεί να δοθεί αν φανταστούμε την δομή του κόκκου που περιγράφτηκε στο θεωρητικό μέρος, ως «σφουγγάρι». Επίσης, σε αυτό το διάστημα οι μικροοργανισμοί μπορεί απορροφούν O_2 που τυχόν υπάρχει στο σύστημα.

Για τη μετατροπή ενός οργανικού στόχου σε μεθάνιο, λαμβάνουν χώρα, χωροταξικές οργανώσεις μεθανογόνων και άλλων ειδών βακτηρίων σε κόκκους. Επειδή τα μεθανογόνα βρίσκονται στο εσωτερικό στρώμα του κόκκου προκειμένου να προφυλάσσονται από τοξικούς παράγοντες, το παραγόμενο βιοαέριο δημιουργεί σπές κολλοειδών διαστάσεων καθώς διαφεύγει από τους κόκκους. Ως αποτέλεσμα, δημιουργείται ένας μη συμπαγής κόκκος με υψηλό πορώδες και ειδική επιφάνεια.[66]. Καθώς το παραγόμενο αέριο δημιουργεί σπές, όταν αυτό σταματάει να παράγεται εύκολα προσροφάται υγρό που εγκλωβίζεται εντός αυτών.

Από τα πειράματα οξικού οξέος προσδιορίστηκε η ειδική μεθανογόνος ενεργότητα της λάσπης με υπόστρωμα οξικού οξέος σε ένα εύρος από 0,29 ως 1,75 $gCOD \cdot g^{-1}VSS \cdot d^{-1}$ βασιζόμενη στην max slope (1) σε θερμοκρασία 35°C. Λόγω της φύσης της διάταξης αρχικά η ειδική μεθανογόνος δραστηριότητα υπολογίστηκε σε μονάδες $mL CH_4 \cdot g^{-1}VSS \cdot d^{-1}$. Προκειμένου όμως να υπάρξουν συγκρίσιμα αποτελέσματα με την βιβλιογραφία η μονάδες μετατράπηκαν σύμφωνα με την στοιχειομετρία της αναερόβιας χώνευσης, που υποδεικνύει ότι υπό αναερόβιες συνθήκες ισχύει 0,35 L CH_4 /gr COD ή 0,5 L biogas/gr COD. Οι Soto et.al [67] διεξήγαγαν δοκιμασία μεθανογόνου ενεργότητας λάσπης χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα οξικό οξύ αντίστοιχα και παρατήρησαν ότι η δραστηριότητα ήταν μεταξύ 0,975 και 1,078 $g COD \cdot g^{-1}VSS \cdot d^{-1}$ στους 35°C. Επομένως λόγω των κοντινών με τη βιβλιογραφία τιμών της μεθανογόνου ενεργότητας, θεωρήσαμε ότι η πρώτη μέγιστη κλίση αφορά στην παραγωγή μεθανίου. Όσον αφορά την δεύτερη παρατηρούμενη παραγωγή βιοαερίου, που καταγράφεται ως αυξημένη κλίση στα διαγράμματα, πιστεύεται ότι ο ρυθμός αυτός προσεγγίζει καλύτερα τον μέσο ρυθμό της συνολικής διεργασίας καθώς η προσρόφηση αποβλήτου εντός των κόκκων της λάσπης οδηγεί σε σταδιακή παραγωγή βιοαερίου. Ωστόσο ο έγκυρος προσδιορισμός του είναι αρκετά δύσκολος επειδή υπάρχουν πολλές διακυμάνσεις στην παραγωγή βιοαερίου λόγω απροσδόκητων και ανεξέλεγκτων παραγόντων.

5.2.2.3 Συμπεράσματα από πειράματα σε αναερόβιους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου ύστερα από προκατεργασία τους με αντιδραστήρια Fenton.

Από την παρατήρηση των διαγραμμάτων που προκύπτουν από την τροφοδοσία των batch με χημικά οξειδωμένα απόβλητα γίνεται αντιληπτή η δυσκολία πρόβλεψης της συμπεριφοράς του συστήματος. Μια γραμμική συμπεριφορά του ρυθμού πέψης και συνεπώς της παραγωγής βιοαερίου δεν μπορεί να θεωρηθεί, γεγονός αναμενόμενο αφού μικροοργανισμοί καλούνται να διαχειριστούν πολλές διαφορετικές ουσίες και ως προς την δομή (π.χ. λάδια, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες κλπ) και ως προς το μέγεθος (μόρια μακράς αλυσίδας, μονομερή).

Συχνά παρατηρείται μια απότομη εκτόνωση σε σχέση με τον μέσο ρυθμό. Πιο χαρακτηριστικά αυτό μπορεί να παρατηρηθεί στα διαγράμματα των Fenton 2,3,7,8, 0(i), 0(ii), 0(iii). Αυτό συμβαίνει διότι η κοκκώδης λάσπη έχει την τάση να αποθηκεύει οργανικό φορτίο και να το απελευθερώνει σε μη καθορισμένο χρόνο, χωρίς να έχουν διευκρινιστεί οι συνθήκες κάτω από τις οποίες μπορεί αυτό να συμβεί.

Από το συνολικά διαγράμματα, αρχικά δεν παρατηρείται κάποια ομοιότητα μεταξύ τους, παρόλο που όλα τα πειράματα υλοποιήθηκαν υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες και με προσθήκη ίδιας ποσότητας COD σε κάθε αντιδραστήρα. Ωστόσο εστιάζοντας στις πρώτες 10 ώρες μετά την τροφοδοσία, παρατηρείται μια κοινή πορεία κατά την οποία στα πρώτα λεπτά που εισέρχεται το υπόστρωμα, παρατηρείται ένας υψηλός ρυθμός κατανάλωσης. Στη συνέχεια ακολουθεί ένα φαινόμενο που μπορεί να παρομοιωθεί με προσρόφηση υγρού και τέλος μια σταθεροποίηση μέχρι να ξεκινήσει πάλι η κατανάλωση με έναν αισθητά πιο αργό ρυθμό. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να ερμηνευθεί, όπως ερμηνεύτηκε παραπάνω στα πειράματα οξικού οξέος που παρατηρήθηκε το ίδιο φαινόμενο, δηλ με την θεωρία ότι ο κόκκος έχει μια δομή με πορώδες και ειδική επιφάνεια. Τμήματα προσρόφησης παρατηρούνται σε όλη την διάρκεια παρατήρησης της διαδικασίας. Συχνά, η παρατήρηση αυτού του φαινομένου ακολουθείται από μια αύξηση της παραγωγής μεθανίου σε σύγκριση με την μέση παραγωγή.

Τα συνολικά διαγράμματα των επαναλήψεων στο κέντρο δεν δείχνουν να έχουν ομοιότητες καθ'όλη τη διαδικασία παραγωγής μεθανίου, ωστόσο έχουν κοινή συμπεριφορά τις πρώτες 10 ώρες, γεγονός που δίνει μια μεγαλύτερη αξιοπιστία στην επιλογή της πρώτης μέγιστης κλίσης ως χαρακτηριστικής για τον υπολογισμό της μεθανογόνου ενεργότητας στον κάθε αντιδραστήρα.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το διάγραμμα που σχηματίζεται από τα δεδομένα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα με απόβλητο χωρίς καμία προ-επεξεργασία, αφού δεν παρατηρείται στην αρχή κάποια μέγιστη κλίση. Αντίθετα παρατηρείται μια αυξημένη αρνητική κλίση και ένα χρονικό διάστημα σταθεροποίησης της κλίσης, δηλ, μηδενικής παραγωγής. Η παραγωγή βιοαερίου λοιπόν που εμφανίζεται από τις πρώτες ώρες στα άλλα διαγράμματα, εδώ φαίνεται να μην υπήρξε ή η διάρκεια της ήταν τόσο μικρή που δεν μπόρεσε να αποτυπωθεί στο χρονικό διάστημα που είχε οριστεί για τη λήψη στιγμιότυπων οθόνης. Γίνεται επομένως αντιληπτό ότι η ποσότητα του υποστρώματος που είναι σε κατάλληλη για τους μικροοργανισμούς μορφή (δηλαδή μη τοξικές ενώσεις, μόρια μικρής αλυσίδας κ.ά), ώστε να είναι εύκολη η παραγωγή βιοαερίου, είναι ελάχιστη. Το γεγονός αυτό καθιστά την διαδικασία χρονοβόρα, αφού θα χρειαστεί περισσότερος χρόνος για την υδρόλυση του αποβλήτου. Συνεπώς, στο μη προ-κατεργασμένο απόβλητο η k_{max_1} ταυτίζεται με την k_{max_2}

αφού δεν παρατηρήθηκε αρχική αυξημένη παραγωγή βιοαερίου στην αρχή της τροφοδοσίας.

Επιπλέον σύμφωνα με τον πίνακα 5.14 και 5.15 δεν παρατηρείται κάποια αναλογία μεταξύ της πρώτης παρατηρούμενης κλίσης και τις δεύτερης, δηλ. μια αρχική αυξημένη παραγωγή δεν προδιαθέτει για μια αυξημένη παραγωγή στη συνέχεια. Για παράδειγμα ο αντιδραστήρας b.10 παρ' όλο που έχει μια από τις μικρότερες αρχικές κλίσεις, έχει την δεύτερη υψηλότερη k_{max2} . Γεγονός αναμενόμενο διότι όπως έχει ήδη αναφερθεί οι διεργασίες των μικροοργανισμών είναι απρόβλεπτες και τυχαίες για αυτό το λόγο δεν είναι εύκολος ο χαρακτηρισμός των αποβλήτων βάση αυτής.

Τόσο η εξίσωση που επιδιώκει να προβλέψει την k_{max1} όσο και την k_{max2} οι συντελεστές που υπολογίστηκαν είναι όλοι μικρότεροι από τον αριθμό σημαντικότητας σύμφωνα με την κατανομή Student. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο μεγάλο σφάλμα κατά τον υπολογισμό των κλίσεων, συνεπώς ένας συσχετισμός από την μεθοδολογία του παραγοντικού σχεδιασμού είναι αδύνατο να εξαχθεί. Επιπλέον η ανικανότητα διεξαγωγής γραμμικού μοντέλου από την παραγωγή βιοαερίου, υποδηλώνει την δυσκολία πρόβλεψης της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης και την ανάγκη επαναληψιμότητας των πειραμάτων.

Η ενεργότητα που καταγράφηκαν κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων μέτρησης της ειδική μεθανογόνος δραστηριότητα της λάσπης κυμάνθηκαν μεταξύ 0,10 έως 3,75 $mL CH_4 \cdot g^{-1} VSS \cdot d^{-1}$.

Το 0,10 $CH_4 \cdot g^{-1} VSS \cdot d^{-1}$ όπως ήταν αναμενόμενο αφορά το ανεπεξέργαστο απόβλητο. Μια χαμηλή ειδική μεθανογόνος δραστηριότητα ήταν αναμενόμενη λόγω των μακρομορίων αμύλου και των τοξικών λιπών που εμπεριέχει αυτό και λειτουργούν παρεμποδιστικά στην αναερόβια χώνευση. Επιπλέον το γεγονός ότι οι οργανικές ενώσεις δεν έχουν διασπαστεί όπως στις περιπτώσεις των προ-κατεργασμένων αποβλήτων, επιβραδύνει την υδρόλυση του αποβλήτου και συνεπώς την παραγωγή βιοαερίου.

Λόγω της υψηλής απαίτησης του πειράματος σε χρόνο που δεν επέτρεψε την επανάληψη των πειραμάτων και των υψηλών σφαλμάτων επειδή δεν υπήρχε πλήρης ομοιογένεια στην πειραματική διάταξη, αξιόπιστες συσχετίσεις για την συγκέντρωση των αντιδραστηρίων Fenton και την δραστηριότητα της ιλύος δεν είναι δυνατό να εξαχθούν.

Ωστόσο είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι κάθε αναερόβια λάσπη έχει διαφορετική ικανότητα να παράγει βιοαέριο κατά την αναερόβια χώνευση. Επιπλέον, κάθε απόβλητο έχει διαφορετικό δυναμικό ως προς την ικανότητα μετατροπής του σε μεθάνιο π.χ. υγρά απόβλητα που προέρχονται από εργοστάσιο cassavas (είδος υδατάνθρακα) έχουν ενεργότητα 0,28, αυτά από εργοστάσιο θαλασσινών 0,26 και από εργοστάσιο παραγωγής φοινικέλαιου 0,16 $g COD / (g VSS \cdot d)$ [68].

Οπότε σημαντικός πυλώνας στην παρούσα εργασία αποτελεί η εξέταση της ικανότητας του συγκεκριμένου αποβλήτου να παράγει βιοαέριο το οποίο μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για χημική ενέργεια, ηλεκτρική ενέργεια κ.α στη συνέχεια. Επίσης μια τέτοια μελέτη θα μπορούσε να σταθεί ως μια πρώτη εκτίμηση για την βέλτιστη επεξεργασία αποβλήτων σε βιολογικούς καθαρισμούς βιομηχανιών, εφόσον προσεγγίζει την αναερόβια χώνευση ως τελικό δέκτη του αποβλήτου. Κάτι τέτοιο σαφώς απαιτεί αρκετά επαναληπτικά πειράματα, καθώς και τεχνοοικονομική μελέτη για την οικονομική βιωσιμότητα της μεθόδου.

5.3 Προτεινόμενα Θέματα για περαιτέρω έρευνα

Στα πλαίσια της εξέλιξης συγκεκριμένης διπλωματικής μελέτης θα μπορούσε:

- ✓ Ως προς την αποτοξικοποίηση των υγρών αποβλήτων

Να επαναληφθεί το πείραμα για να επιβεβαιωθεί η ισχύς του γραμμικού μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα.

Να εξετασθούν περισσότεροι παράγοντες που θα μπορούσαν να επηρεάζουν την χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton όπως π.χ η θερμοκρασία και να ακολουθήσει ένας νέος παραγοντικός σχεδιασμός.

Να μελετηθούν περισσότερα επίπεδα και να ακολουθήσουν νέα πειράματα βελτιστοποίησης.

Να δημιουργηθούν μαθηματικά μοντέλα μέσω παραγοντικού σχεδιασμού και για άλλα χαρακτηριστικά του αποβλήτου που θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως παράγοντες για αναερόβια χώνευση όπως για παράδειγμα του ολικού αζώτου που αυτό περιέχει ή του φαινολικού περιεχομένου του.

Τέλος, να εφαρμοστεί ο παραγοντικός σχεδιασμός και σε άλλου είδους βιομηχανικά απόβλητα

- ✓ Ως προς την βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με χρήση αναερόβιας χώνευσης

Να επαναληφθούν τα πειράματα προκειμένου να μειωθεί το στατιστικό σφάλμα και να δημιουργηθεί γραμμικό μοντέλο μέσω παραγοντικού πειράματος, εφόσον αυτό είναι εφικτό.

Να βελτιωθούν οι αναερόβιες συνθήκες των αντιδραστήρων με εισαγωγή αέριου μίγματος N_2-CO_2 (70-30 % κ.ο) για την απομάκρυνση του O_2 .

Να γίνει χρήση διαλύματος καυστικού νατρίου μέσα από το οποίο θα περνάει το παραγόμενο βιοαέριο, ώστε να εξέρχεται στη βαθμονομημένη προχοΐδα ως μεθάνιο.

Επιπλέον να γίνει μέτρηση της κοκκομετρίας της αναερόβιας λάσπης του κάθε αντιδραστήρα προκειμένου να συσχετιστεί το κάθε προκατεργασμένο με αντιδραστήρια Fenton απόβλητο με την μεταβολή του μεγέθους των κόκκων της ιλύος.

Σε ένα επόμενο επίπεδο θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν τα συμπεράσματα της συγκεκριμένης μελέτης σε μεγαλύτερους αντιδραστήρες πιλοτικής κλίμακας ώστε να επιβεβαιωθεί η συνεισφορά της χημικής οξείδωσης κατά Fenton, στην διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης και κατά συνέπεια στη διαχείριση υγρών βιομηχανικών αποβλήτων και παραγωγή ενέργειας.

7. Βιβλιογραφία

- [1] “WORKSHOP TO COMMEMORATE THE INTERNATIONAL YEAR OF THE POTATO-2008.” [Online]. Available: <http://www.fao.org/3/i0200e/I0200E00.htm>. [Accessed: 26-Jun-2019].
- [2] NDDDB, “Potato waste | Dairy Knowledge Portal.” [Online]. Available: <https://www.dairyknowledge.in/article/potato-waste>. [Accessed: 27-Jun-2019].
- [3] E. S. and K. R. Apostolos Vlyssides, Elli Maria Barampouti, Sofia Mai, “Hydrolysis of starch using Fenton’s reagents as a key for waste integrated management in a potato processing industry,” Athens, 18, 2009.
- [4] G. R. Zoutberg and Z. Eker, “Anaerobic treatment of potato processing wastewater,” *Water Sci. Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 297–304, Jul. 1999.
- [5] M. Kobya, H. Hiz, E. Senturk, C. Aydinler, and E. Demirbas, “Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation,” *Desalination*, vol. 190, no. 1–3, pp. 201–211, Apr. 2006.
- [6] J. Ma, M. Van Wambeke, M. Carballa, and W. Verstraete, “Improvement of the anaerobic treatment of potato processing wastewater in a UASB reactor by co-digestion with glycerol,” *Biotechnol. Lett.*, vol. 30, no. 5, pp. 861–867, May 2008.
- [7] B. Malladi and S. C. Ingham, “Thermophilic aerobic treatment of potato-processing wastewater,” *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 9, no. 1, pp. 45–49, Jan. 1993.
- [8] S. K. I. Sayed, K. H. El-Ezaby, and L. Groendijk, “TREATMENT OF POTATO PROCESSING WASTEWATER USING A MEMBRANE BIOREACTOR.”
- [9] H. J. Nanninga and J. C. Gottschal, “Anaerobic purification of waste water from a potato-starch producing factory,” *Water Res.*, vol. 20, no. 1, pp. 97–103, Jan. 1986.
- [10] P. Bautista, A. F. Mohedano, J. A. Casas, J. A. Zazo, and J. J. Rodriguez, “An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 83, no. 10, pp. 1323–1338, Oct. 2008.
- [11] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, and S. Esplugas, “Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, no. 4, pp. 219–256, Feb. 2004.
- [12] W. Z. Tang and S. Tassos, “Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton’s reagent,” *Water Res.*, vol. 31, no. 5, pp. 1117–1125, May 1997.
- [13] A. G. Chakinala, P. R. Gogate, A. E. Burgess, and D. H. Bremner, “Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing,” *Chem. Eng. J.*, vol. 152, no. 2–3, pp. 498–502, Oct. 2009.
- [14] A. G. Chakinala, D. H. Bremner, P. R. Gogate, K.-C. Namkung, and A. E. Burgess, “Multivariate analysis of phenol mineralisation by combined hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 78, no. 1–2, pp. 11–18, Jan. 2008.
- [15] S. Karthikeyan, A. Titus, A. Gnanamani, A. B. Mandal, and G. Sekaran, “Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes,” *Desalination*, vol. 281, pp. 438–445, Oct. 2011.
- [16] R. C. Martins, A. F. Rossi, and R. M. Quinta-Ferreira, “Fenton’s oxidation process for

- phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement," *J. Hazard. Mater.*, vol. 180, no. 1–3, pp. 716–721, Aug. 2010.
- [17] K. Wood, J. Carragher, and R. Davis, "Australian consumers' insights into potatoes - Nutritional knowledge, perceptions and beliefs," *Appetite*, vol. 114, pp. 169–174, Jul. 2017.
- [18] S. Anbuselvi and A. Reji, "Extraction Of Starch From Potato Processing Waste Water And Its Effect On Growth Of Plants."
- [19] M. J. H. Keijbets, "Potato Processing for the Consumer: Developments and Future Challenges," *Potato Res.*, vol. 51, no. 3–4, pp. 271–281, Dec. 2008.
- [20] "Potato Chips - Europe | Statista Market Forecast." [Online]. Available: <https://www.statista.com/outlook/40110200/102/potato-chips/europe>. [Accessed: 06-Jun-2019].
- [21] L. K. Wang, *Waste treatment in the food processing industry*. Taylor & Francis, 2006.
- [22] Α. Βλυσίδης, Σ. Μάη, and Ε. Μ. Μπααραμπούτη, *Βιομηχανική Ρύπανση*, vol. Αθήνα. 2005.
- [23] A. Schieber, F. . Stintzing, and R. Carle, "By-products of plant food processing as a source of functional compounds — recent developments," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 12, no. 11, pp. 401–413, Nov. 2001.
- [24] J. Catarino, E. Mendonça, A. Picado, A. Anselmo, J. Nobre da Costa, and P. Partidário, "Getting value from wastewater: by-products recovery in a potato chips industry," *J. Clean. Prod.*, vol. 15, no. 10, pp. 927–931, Jan. 2007.
- [25] M. Mironescu, "Investigations on wastewaters at potato processing and starch recovery and characterisation," 2011.
- [26] Y.-T. Hung, H. Salman, H. Lo, and A. Awad, *Potato Wastewater Treatment*, no. d. 2006.
- [27] Ε. Νταρακάς, *Διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων*. 2010.
- [28] N. Bertola, L. Palladino, A. Bevilacqua, and N. Zaritzky, "Optimisation of the design parameters in an activated sludge system for the wastewater treatment of a potato processing plant," *J. Food Eng.*, vol. 40, no. 1–2, pp. 27–33, May 1999.
- [29] R. C. Loehr, *Agricultural waste management : problems, processes, and approaches*. Academic Press, 1974.
- [30] Σ. Ι. Ηλιοπούλου, "Δυναμικό Μοντέλο Ελέγχου Αναερόβιας Χώνευσης Αποβλήτων Βιομηχανίας Πατάτας σε Αντιδραστήρα Τύπου UASB," 2017.
- [31] Frank Woodard, "Methods for Treating Wastewaters from Industry," in *Industrial Waste Treatment Handbook*, Elsevier, 2006, pp. 149–334.
- [32] S. Pilli, T. T. More, S. Yan, R. D. Tyagi, and R. Y. Surampalli, "Fenton pre-treatment of secondary sludge to enhance anaerobic digestion: Energy balance and greenhouse gas emissions," *Chem. Eng. J.*, vol. 283, pp. 285–292, Jan. 2016.
- [33] Φ.-Ε. Μπόκαρη, "Προηγμένη Οξειδωση Οργανικού Φορτίου Εκροής," 2010.
- [34] B. Jain, A. Kumar Singh, H. Kim, E. Lichtfouse, and V. Sharma, "Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes," 2019.
- [35] S. Pilli, T. T. More, S. Yan, R. D. Tyagi, and R. Y. Surampalli, "Fenton pre-treatment of

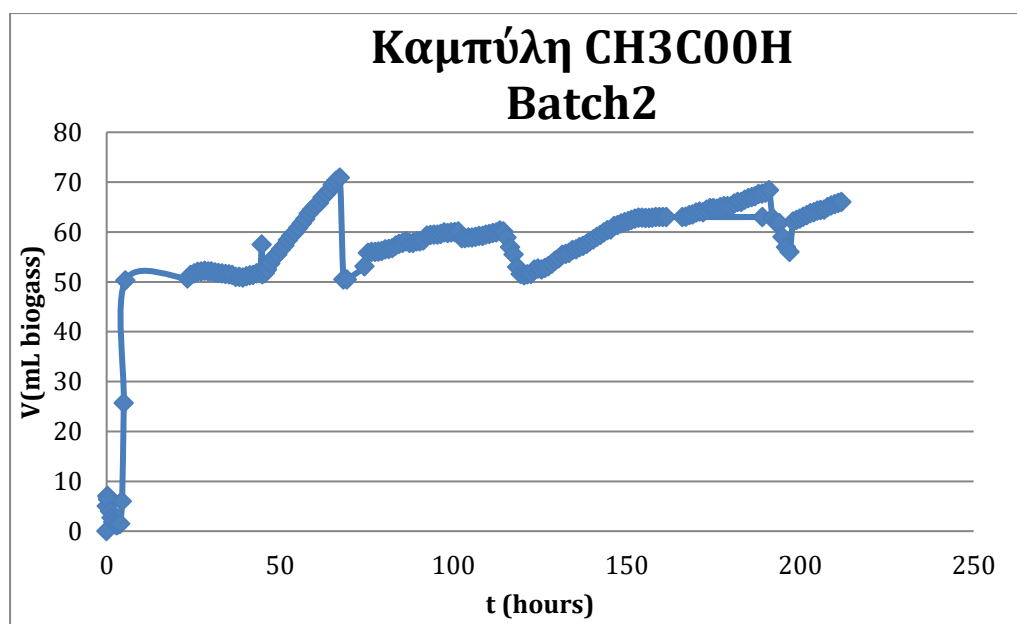
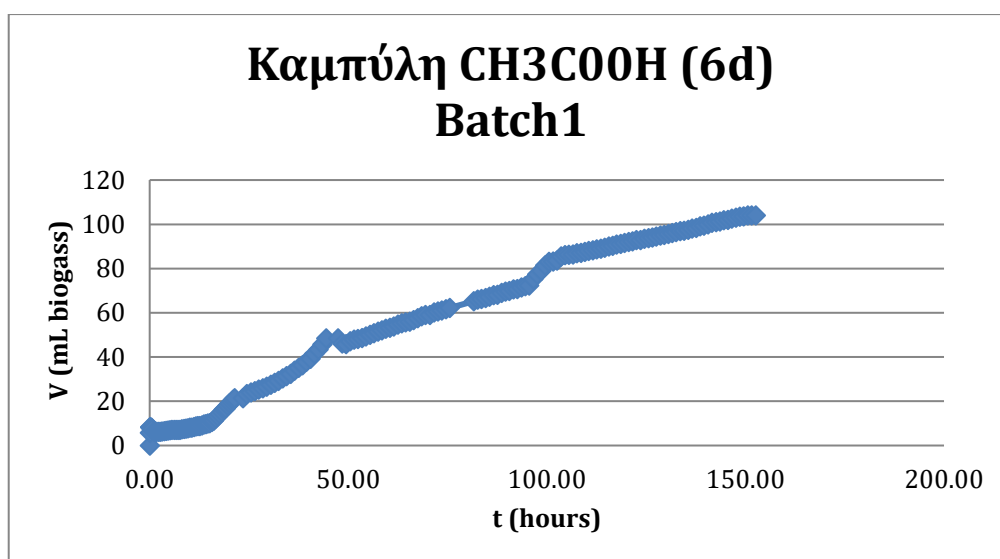
- secondary sludge to enhance anaerobic digestion: Energy balance and greenhouse gas emissions," *Chem. Eng. J.*, vol. 283, pp. 285–292, 2016.
- [36] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment," *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014.
- [37] K. Barbusiński, "FENTON REACTION-CONTROVERSY CONCERNING THE CHEMISTRY REAKCJA FENTONA-KONTROWERSJE DOTYCZAĆE CHEMIZMU."
- [38] P. R. Gogate and A. B. Pandit, "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions," *Adv. Environ. Res.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 501–551, Mar. 2004.
- [39] S. H. Lin, chi M. Lin, and H. G. Leu, "Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation," *Water Res.*, vol. 33, no. 7, pp. 1735–1741, May 1999.
- [40] Σ. Λουτατίδου, "Επίδραση των αντιδράσεων Fenton στην ενεργότητα της αναερόβιας χώνευσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου," 2012.
- [41] A. Abdelgadir *et al.*, "Characteristics, Process Parameters, and Inner Components of Anaerobic Bioreactors," *Biomed Res. Int.*, vol. 2014, pp. 1–10, 2014.
- [42] ACROENERGY, "Παραγωγή Βιοαερίου - Αναερόβια Χώνευση | Agroenergy.gr." [Online]. Available: <http://www.agroenergy.gr/categories/παραγωγή-βιοαερίου-αναερόβια-χώνευση>. [Accessed: 19-Jun-2019].
- [43] B. Demirel and P. Scherer, "The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review," *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology*, vol. 7, no. 2, pp. 173–190, Jun. 2008.
- [44] K. H. Nealson, "SEDIMENT BACTERIA: Who's There, What Are They Doing, and What's New?," *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, vol. 25, no. 1, pp. 403–434, May 1997.
- [45] R. Conrad, "Contribution of hydrogen to methane production and control of hydrogen concentrations in methanogenic soils and sediments," *FEMS Microbiol. Ecol.*, vol. 28, no. 3, pp. 193–202, Mar. 1999.
- [46] W. Parawira, J. S. Read, B. Mattiasson, and L. Björnsson, "Energy production from agricultural residues: High methane yields in pilot-scale two-stage anaerobic digestion," *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, no. 1, pp. 44–50, Jan. 2008.
- [47] R. A. Mah and M. R. Smith, "The Methanogenic Bacteria," in *The Prokaryotes*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1981, pp. 948–977.
- [48] P. A. M. Claassen *et al.*, "Utilisation of biomass for the supply of energy carriers," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 52, no. 6, pp. 741–755, Nov. 1999.
- [49] I. Ntaikou, G. Antonopoulou, and G. Lyberatos, "Biohydrogen Production from Biomass and Wastes via Dark Fermentation: A Review," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 1, no. 1, pp. 21–39, Mar. 2010.
- [50] B. Schink, "Energetics of Syntrophic Cooperation in Methanogenic Degradation," 1997.
- [51] F. Ali Shah, Q. Mahmood, M. Maroof Shah, A. Pervez, and S. Ahmad Asad, "Microbial Ecology of Anaerobic Digesters: The Key Players of Anaerobiosis," *Sci. World J.*, vol. 2014, pp. 1–21, 2014.

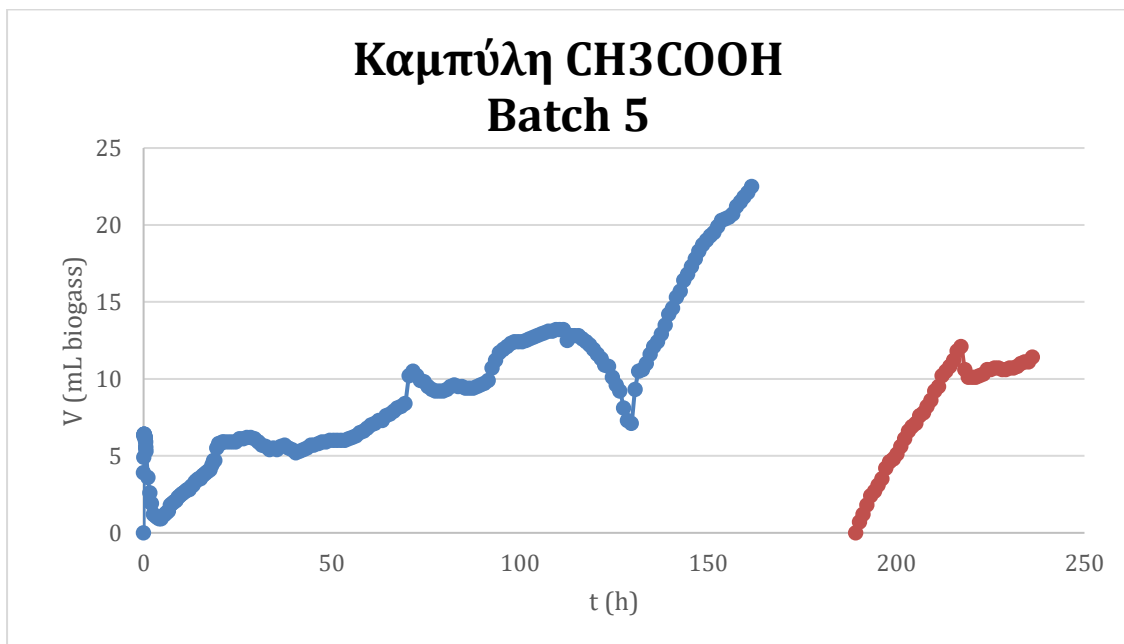
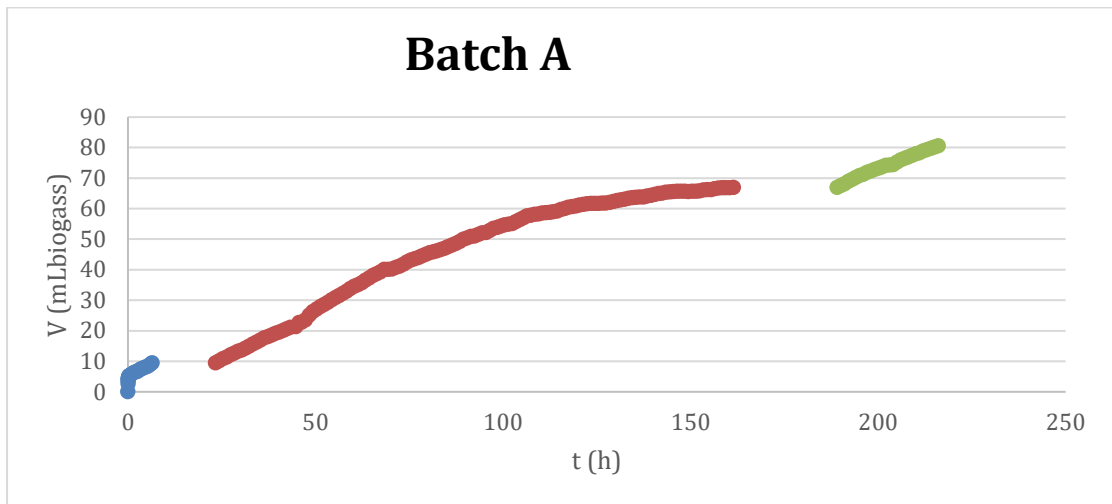
- [52] K. Ziemiński and M. Frąc, "Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms," *African J. Biotechnol.*, vol. 11, no. 18, pp. 4127–4139, 2012.
- [53] L. Florencio, A. Nozhevnikova, A. Langerak, A. J. M. Stams, J. A. Field, and G. Lettinga, "Acidophilic degradation of methanol by a methanogenic enrichment culture," *FEMS Microbiol. Lett.*, vol. 109, no. 1, pp. 1–6, May 1993.
- [54] N. G. Adrien, "Processing water, wastewater, residuals, and excreta for health and environmental protection: an encyclopedic dictionary.," *Process. water, wastewater, residuals, excreta Heal. Environ. Prot. an Encycl. dictionary.*, 2008.
- [55] H. H. P. Fang and X.-S. Jia, "SOLUBLE MICROBIAL PRODUCTS (SMP) OF ACETOTROPHIC METHANOGENESIS," 1998.
- [56] M. HALALSHEH, J. KOPPEL, J. DENELZEN, G. ZEEMAN, M. FAYYAD, and G. LETTINGA, "Effect of SRT and temperature on biological conversions and the related scum-forming potential," *Water Res.*, vol. 39, no. 12, pp. 2475–2482, Jul. 2005.
- [57] N. Mahmoud, G. Zeeman, H. Gijzen, and G. Lettinga, "Anaerobic stabilisation and conversion of biopolymers in primary sludge—effect of temperature and sludge retention time," *Water Res.*, vol. 38, no. 4, pp. 983–991, Feb. 2004.
- [58] Θ. Μανιός and Μ. Φουντουλάκης, *Αναερόβια Επεξεργασία. Τεχνολογικό Ίδρυμα Κρήτης*, 2009.
- [59] καθηγητής Ε. Απόστολος Βλυσίδης, "Ο ρόλος της κοκκώδους λάσπης στην αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων.," Αθήνα, 2000.
- [60] A. Vlyssides, E. M. Barampouti, S. Mai, and A. Moutsatou, "Effect of ferrus iron on the setting properties of granular sludge in a UASB reacton.," Athens, Greece, Waste Managment and Environment III.
- [61] Α. Βλυσίδης, "Παραγοντικός σχεδιασμός πειραμάτων.," 2006.
- [62] A. Hussain and S. K. Dubey, "Specific methanogenic activity test for anaerobic treatment of phenolic wastewater," *Desalin. Water Treat.*, vol. 52, no. 37–39, pp. 7015–7025, Nov. 2014.
- [63] A. Hussain and S. K. Dubey, "Specific methanogenic activity test for anaerobic degradation of influents," *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 535–542, May 2017.
- [64] A. P. H. Association, A. W. W. Association, and W. P. C. Federation, "Standard methods for the examination of water and wastewater. 17th edition.," 1989.
- [65] A. Hussain and S. K. Dubey, "Specific methanogenic activity test for anaerobic degradation of influents," *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 535–542, 2017.
- [66] A. Vlyssides, E. M. Barampouti, and S. Mai, "Granulation mechanism of a UASB reactor supplemented with iron," *Anaerobe*, vol. 14, no. 5, pp. 275–279, 2008.
- [67] M. Soto, R. Méndez, and J. M. Lema, "Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set up," *Water Res.*, vol. 27, no. 8, pp. 1361–1376, Aug. 1993.
- [68] Chairat Siripatana, Sunwanee Jijai, Sompong O-Thong, and Norli Ismail, "Specific Methanogenic Activities (SMA) and Biogas Production of Different Granules," 2014.

7. Παράρτημα

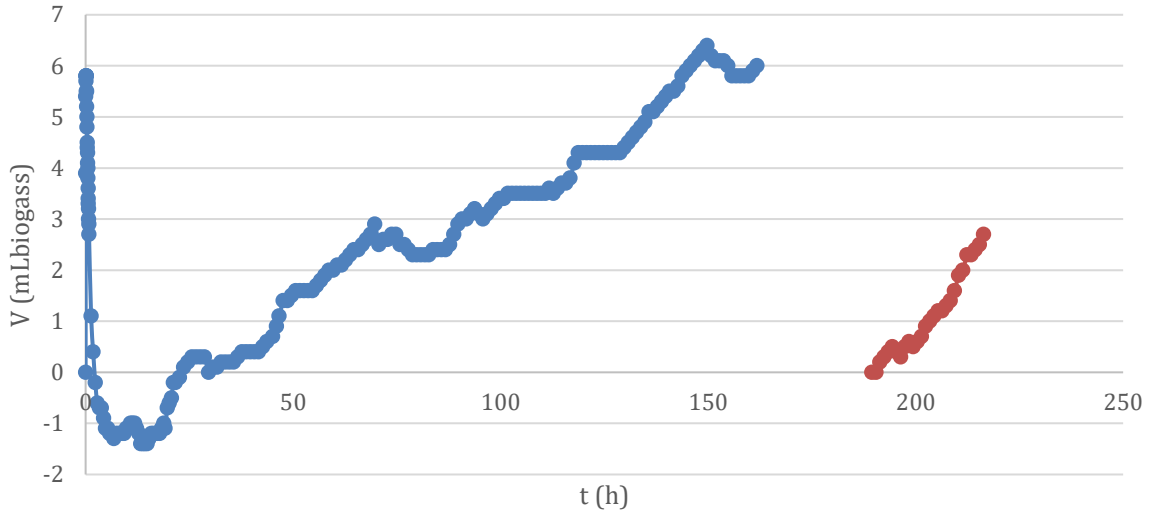
7.1 Πειραματικά δεδομένα οξικού οξέος

Παρακάτω δίνονται όλα τα διαγράμματα οξικού οξέος που σχεδιάστηκαν από την τελική (3^η) τροφοδότηση 100 mg COD υποστρώματος CH₃COOH.

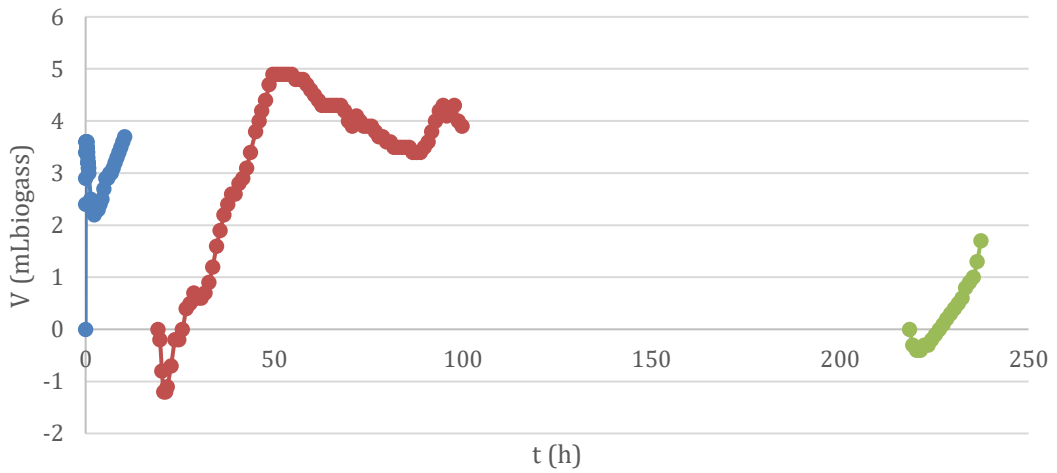




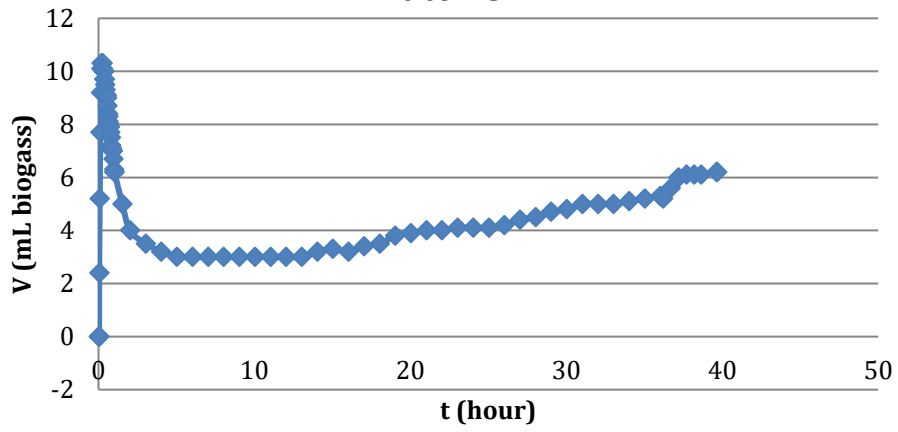
Καμπύλη CH₃COOH Batch 6



Καμπύλη CH₃COOH Batch 7



**Καμπύλη CH₃COOH
Batch 8**



**Καμπύλη CH₃COOH
Batch 9**

