



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

**Προεπεξεργασία Στραγγισμάτων Χωματερής Τεμπλονίου
Κέρκυρας με Φυσικοχημικές Διεργασίες**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μαραγκουδάκη Λήδα

Επιβλέπων: Βλυσίδης Απόστολος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2019

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Απόστολου Βλυσίδα κατά το ακαδημαϊκό έτος 2018-2019.

Θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου, κ. Απόστολο Βλυσίδα, για την επίβλεψη της εργασίας, την καθοδήγησή του και το χρόνο που διέθεσε για την παρακολούθηση της πορείας των πειραμάτων.

Ευχαριστώ θερμά την υποψήφια διδάκτωρ Δήμητρα Θεοδόση για τις πολύτιμες πληροφορίες που μου προσέφερε, την εκπαίδευση και καθοδήγηση στις πειραματικές μεθόδους, αλλά και τη βοήθειά της κατά τη συγγραφή της εργασίας.

Αισθάνομαι επίσης την ανάγκη να ευχαριστήσω τις συμφοιτήτριές και φίλες μου Ειρήνη Παπακωνσταντίνου και Πηνελόπη Κρέστα, με τις οποίες διεκπεραιώναμε το ίδιο χρονικό διάστημα τα πειράματά μας και η συνεργασία μου με τις οποίες βοήθησε στην ομαλή και πιο ευχάριστη διεξαγωγή των πειραμάτων. Ευχαριστώ επίσης όλα τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου για τη βοήθειά τους σε διάφορα, τεχνικά και μη, θέματα που προέκυψαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων όσο και για το φιλικό περιβάλλον στον εργαστηριακό χώρο κατά τους μήνες της συνεργασίας μας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου για την αμέριστη αγάπη και στήριξη σε κάθε βήμα της πορείας μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας διερευνήθηκε η χημική επεξεργασία με αντιδραστήρια Fenton, στραγγισμάτων από τον χώρο υγειονομικής ταφής στο Τεμπλόνη της Κέρκυρας. Η προσέγγιση του θέματος έγινε με τη βοήθεια γραμμικού παραγοντικού σχεδιασμού όπου αναζητήθηκαν οι 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 κατά τη βιολογική επεξεργασία. Για τον σκοπό αυτό έγινε προσπάθεια να καταστρωθούν μαθηματικά μοντέλα που να συνδέουν τις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων με το αναμενόμενο COD μετά την Fenton, την απόδοση της Fenton ως προς την απομάκρυνση COD, τη συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου μετά τη Fenton και τη δραστηριότητα της λάσπης κατά την αναερόβια χώνευση των προκατεργασμένων στραγγισμάτων. 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 δραστηριότητας της αναερόβιας λάσπης αποτέλεσε μέτρο για την απόδοση της διαδικασίας. Σύμφωνα με το μοντέλο για την πρόβλεψη του τελικού COD μετά την επεξεργασία με αντιδραστήρια Fenton, την μεγαλύτερη βαρύτητα την έχει το θειικό οξύ. Στον εξεταζόμενο χώρο, οι βέλτιστες συγκεντρώσεις για τη μεγαλύτερη απομάκρυνση COD βρέθηκαν 2,58 mL π.Η₂SO₄/L, 0,5 g FeSO₄*7H₂O/L και 0,4 mL H₂O₂ (50% κ.β.)/L. Όσον αφορά τη συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου, δεν προέκυψε μοντέλο που να περιγράφει τη σχέση του με τις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων Fenton. Από το μοντέλο που καταστρώθηκε με παράμετρο αριστοποίησης τη δραστηριότητα της λάσπης κατά το στάδιο της αποικοδόμησης του άμεσα εισαχθέντος COD, το θειικό οξύ έδειξε να έχει αρνητική επίδραση. Ωστόσο, το μοντέλο κρίθηκε μη επαρκές. Οι βέλτιστες συγκεντρώσεις, στον εξεταζόμενο χώρο, για τη μεγαλύτερη δραστηριότητα σε αυτό το στάδιο βρέθηκαν 2,22 mL π.Η₂SO₄/L, 1,5 g FeSO₄*7H₂O/L και 0,4 mL H₂O₂ (50% κ.β.)/L. Τέλος, σύμφωνα με το μοντέλο πρόβλεψης της δραστηριότητας της λάσπης κατά το στάδιο της απελευθέρωσης αποθηκευμένου COD, ο FeSO₄*7H₂O φάνηκε να επιδρά θετικά. Οι βέλτιστες

συγκεντρώσεις, στον εξεταζόμενο χώρο, για τη μεγαλύτερη δραστικότητα σε αυτό το στάδιο βρέθηκαν 2,22 mL π.H₂SO₄/L, 1,5 g FeSO₄*7H₂O/L και 1,2 mL H₂O₂ (50% κ.β.)/L.

ABSTRACT

In the present thesis, the chemical treatment with Fenton reagents of leachate collected from a landfill in Temploni, Corfu, was investigated. The approach of the subject was done by means of a linear factorial design where the optimum concentrations of Fenton reagents were sought to achieve both (1) the reduction of pollutant load of the wastewater and (2) the production of a more "digestible" substrate for anaerobic microorganisms during biological treatment. To this end, an attempt was made to develop mathematical models that correlate reagent concentrations with the expected COD after Fenton's reaction, Fenton's COD removal efficiency, post-Fenton ammoniacal nitrogen concentration, and sludge activity during anaerobic digestion of pre-treated leachate. The second approach aims to improve the energy recovery from waste stream via anaerobic digestion process. In this light, batch anaerobic reactors were constructed in which the treated waste were introduced. The activity of anaerobic sludge was a measure for the process' efficiency. According to the model for predicting COD after treatment with Fenton reagents, sulfuric acid is the major factor for the reduction of organic load. In the design area, the optimum concentrations for the highest COD removal were found to be 2.58 mL H₂SO₄/L, 0.5 g FeSO₄*7H₂O/L and 0.4 mL H₂O₂ (50 wt%)/L. Concerning the concentration of ammoniacal nitrogen, no model was derived describing its relation to the concentrations of Fenton reagents. From the model, which was optimized for sludge activity at the degradation stage of directly introduced COD, sulfuric acid was shown to have a negative effect. However, the model was considered inadequate. The optimum concentrations, in the design area, for the highest activity at this stage were found 2.22 mL H₂SO₄/ L, 1.5 g FeSO₄*7H₂O/L and 0.4 mL H₂O₂ (50 wt%)/ L. Finally, according to the model predicting sludge activity during the release stage of "stored" COD, FeSO₄*7H₂O appeared to have a positive effect. The optimum concentrations, in the design area, for the highest activity at this stage were found 2.22 mL H₂SO₄/ L, 1.5 g FeSO₄*7H₂O/L and 1.2 mL H₂O₂ (50 wt%)/ L.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1	ΣΚΟΠΟΣ	3
2	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	4
2.1	ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΤΑΦΗ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΤΡΑΓΓΙΣΜΑΤΩΝ	4
2.1.1	Περιγραφή μεθόδου.....	4
2.1.2	Καταλληλότητα του προς επιλογή χώρου.....	6
2.1.3	Βιολογικές διεργασίες αποδόμησης και παραγωγή βιοαερίου σε ΧΥΤΑ	8
2.1.4	Παραγωγή στραγγισμάτων.....	10
2.1.5	Διαχρονική μεταβολή σύστασης στραγγισμάτων	12
2.1.6	Ελληνικό Θεσμικό πλαίσιο	14
2.1.7	Υφιστάμενη κατάσταση στην Ελλάδα.....	15
2.2	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ FENTON	17
2.2.1	Τρόποι διαχείρισης υγρών αποβλήτων	17
2.2.2	Μηχανισμός αντίδρασης Fenton.....	19
2.2.3	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της Fenton.....	21
2.2.4	Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της Fenton	22
2.2.5	Εφαρμογές της διεργασίας Fenton στη βιομηχανία.....	24
2.3	ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	27
2.3.1	Γενικά για την αναερόβια χώνευση.....	27
2.3.2	Στάδια αναερόβιας χώνευσης.....	29
2.3.3	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης	31
2.3.4	Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της αναερόβιας χώνευσης.....	32
2.3.5	Κοκκώδης λάσπη	35
3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	37
3.1	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	37
3.2	ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ.....	37
3.2.1	Το παρόν απόβλητο.....	37
3.2.2	Υλικά.....	38
3.2.3	Όργανα – Συσκευές.....	39
3.3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.....	40
3.3.1	Διάταξη αναερόβιας χώνευσης	40
3.4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	42
3.4.1	Πειραματική διαδικασία χημικής οξείδωσης Fenton	42

3.4.2	Πειραματική διαδικασία αναερόβιας χώνευσης.....	43
3.5	ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	44
3.5.1	Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)	44
3.5.2	Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS, VSS)..	47
3.5.3	Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs)	48
3.5.4	Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου (NH ₃ -N)	48
3.5.5	Προσδιορισμός δραστηριότητας λάσπης.....	50
3.6	ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	50
4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	55
4.1	ΔΙΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ	55
4.1.1	Διερευνητικά πειράματα χημικής οξείδωσης Fenton.....	55
4.1.2	Διερευνητικά πειράματα αναερόβιας χώνευσης.....	58
4.2	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΧΗΜΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ FENTON.....	61
4.2.1	Παραγοντικό πείραμα 1.....	61
4.2.2	Παραγοντικό πείραμα 2.....	63
4.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ.....	66
4.3.1	Πειράματα ενεργοποίησης της αναερόβιας λάσπης με οξικό οξύ.....	66
4.3.2	Πειράματα τροφοδότησης προεπεξεργασμένων με χημική οξείδωση Fenton δειγμάτων	68
4.3.3	Προσδιορισμός ποσοστού μεθανίου στο βιοαέριο.....	71
5	ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	72
5.1	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	72
5.1.1	Παραγοντικό πείραμα 1.....	72
5.1.2	Παραγοντικό πείραμα 2.....	77
5.2	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	89
5.2.1	Διερευνητικά πειράματα	89
5.2.2	Επεξεργασία στραγγισμάτων με χημική οξείδωση Fenton.....	92
5.2.3	Αναερόβια χώνευση	95
5.2.4	Συνολικά συμπεράσματα	100
5.3	ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΑ ΘΕΜΑΤΑ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΈΡΕΥΝΑ.....	102
6	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	104
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	111
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.....	116

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο σύγχρονος καταναλωτικός τρόπος ζωής και η συνεχής βιομηχανική και εμπορική ανάπτυξη σε πολλές χώρες του κόσμου τις τελευταίες δεκαετίες συνοδεύονται από ταχεία αύξηση τόσο στην παραγωγή αστικών όσο και βιομηχανικών στερεών αποβλήτων. Η υγειονομική ταφή, ως μέθοδος για την τελική διάθεση των αστικών στερεών αποβλήτων, εξακολουθεί να είναι ευρέως αποδεκτή και να χρησιμοποιείται κυρίως λόγω των οικονομικών οφελών της (Z. Wang et al., 2019). Ωστόσο, ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που σχετίζονται με το σχεδιασμό, τη λειτουργία και τη μακροχρόνια φροντίδα των χώρων υγειονομικής ταφής είναι η διαχείριση των στραγγισμάτων που σχηματίζονται όταν το νερό διεισδύει μέσα στα εναποτιθέμενα απόβλητα (Hamidi A. Aziz, Zahari, Adlan, & Yung-Tse Hung, 2012).

Τα στραγγίσματα παράγονται κυρίως λόγω των ομβρίων υδάτων που περνούν διαμέσου του στρώματος των απορριμμάτων και εκπλένουν τους ρύπους μεταφέροντάς τους στην υγρή φάση (Nakhate, Patil, & Marathe, 2018; Vilar, Rocha, Mota, Saraiva, & Boaventura, 2011). Η σύνθεσή τους εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως τη σύνθεση των αποβλήτων, την υδρολογία του τόπου, το σχεδιασμό και τη λειτουργία του χώρου υγειονομικής ταφής και την ηλικία του. Τα στραγγίσματα που παράγονται από τα αστικά στερεά απόβλητα είναι ένα μείγμα οργανικών ενώσεων και προϊόντων αποσύνθεσής τους, ανόργανων ενώσεων, διαλυτών ιόντων, χουμικών και φουλβικών ουσιών, κολλοειδών στερεών, ακόμη και βαρέων μετάλλων. Χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις BOD και COD, καθώς και από μεγάλη περιεκτικότητα σε αμμωνία και βαρέα μέταλλα (Hamidi A. Aziz et al., 2012; Deng & Englehardt, 2006). Γίνεται, λοιπόν, αντιληπτό ότι είναι απαραίτητο να υποβληθούν σε επεξεργασία ώστε να μειωθεί το ρυπαντικό τους φορτίο πριν αποδοθούν στο περιβάλλον. Αν δεν αντιμετωπιστούν σωστά, υπάρχει ο κίνδυνος να προκαλέσουν ρύπανση των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων, να διεισδύσουν στο έδαφος και να υποβαθμίσουν την ποιότητά του, να βλάψουν τα κοντινά οικοσυστήματα, τη χλωρίδα, την πανίδα κλπ. Ως εκ τούτου, τα στραγγίσματα πρέπει να επεξεργάζονται αποτελεσματικά πριν την απόρριψή τους (Sil & Kumar, 2016).

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 έχουν διεξαχθεί πολυάριθμες εργαστηριακές μελέτες σχετικά με τη διαχείριση των στραγγισμάτων με βιολογικές και χημικές

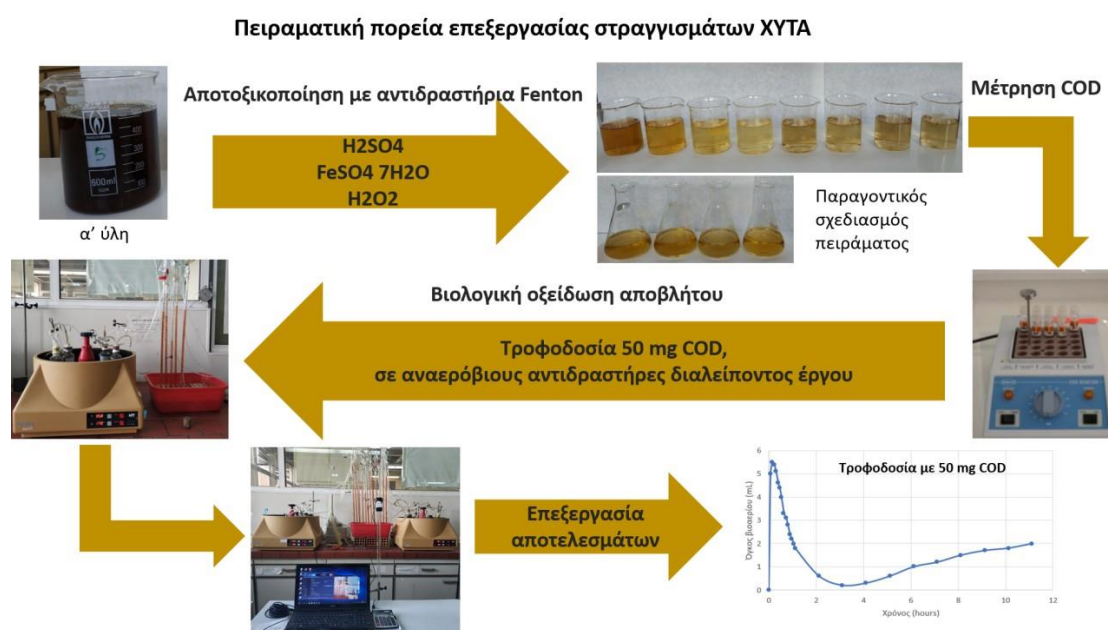
διαδικασίες. Η επεξεργασία των στραγγισμάτων με τις συμβατικές βιολογικές μεθόδους αποδείχθηκε πως δεν είναι τόσο αποτελεσματική εξαιτίας της μεγάλης τοξικότητάς τους και των δύσκολα αποικοδομήσιμων ρύπων που περιέχουν. Έτσι, άρχισε να δίνεται μεγαλύτερη προσοχή στις φυσικοχημικές μεθόδους για την προεπεξεργασία ή την πλήρη επεξεργασία τέτοιων αποβλήτων. Τέτοιες μέθοδοι είναι η κροκιδωση- συσσωμάτωση, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, η χημική οξείδωση, το φιλτράρισμα με μεμβράνες συμπεριλαμβανομένου της αντίστροφης ώσμωσης και της νανοδιήθησης, κ.ά. (Deng & Englehardt, 2006).

Η διεργασία Fenton είναι μια μέθοδος χημικής οξείδωσης που παράγει ισχυρές οξειδωτικές ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) για την αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων και έχει επιβεβαιωθεί ότι είναι μια αποτελεσματική προσέγγιση στην επεξεργασία των στραγγισμάτων (Z. Wang et al., 2019). Ο Leszczyński επεξεργάστηκε ένα δείγμα στραγγισμάτων με την κλασική μέθοδο Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$) και εξέτασε την απόδοσή της ως προς την απομάκρυνση του COD ανάλογα με τις προστιθέμενες ποσότητες H_2O_2 και Fe(II) διαπιστώνοντας ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση (85,8%) σημειώθηκε σε συγκεντρώσεις H_2O_2 και Fe(II) 4,5 g/L και 2,3 g/L, αντιστοίχως. Ακόμα, στο ίδιο δείγμα χρησιμοποίησε μια μέθοδο φωτο-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}/\text{UV}$) και παρατήρησε ότι με τη χρήση UV ακτινοβολίας επετεύχθη μεγαλύτερη απόδοση και μάλιστα σε μικρότερο χρόνο αντίδρασης. Οι Nakhate, Patil και Marathe μελέτησαν την επεξεργασία στραγγισμάτων νεαρής ηλικίας συνδυάζοντας τη διαδικασία Fenton με οζόνωση ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}/\text{O}_3$) σε ένα μόνο βήμα και εφάρμοσαν σχεδιασμό Box-Behnken για τη βελτιστοποίηση των κυριότερων λειτουργικών παραμέτρων (δοσολογία O_3 , συγκέντρωση Fe^{2+} , συγκέντρωση H_2O_2) ως προς την ελάττωση του COD και του χρώματος, καταφέροντας την απομάκρυνσή τους κατά 89,74% και 81,33%, αντίστοιχα, στις βέλτιστες συνθήκες. Οι Wang *et al.* δοκίμασαν μια προηγμένη διεργασία Fenton σε συνδυασμό με ηλεκτρόλυση (Electro-Fenton) χρησιμοποιώντας σίδηρο μηδενικού σθένους (Fe^0) ως πηγή σιδήρου σε ηλεκτρολυτικό κελί και πέτυχαν πάνω από 70% μείωση του COD των στραγγισμάτων. Από την άλλη, οι Baiju *et al.* συνέθεσαν μολυβδοφωσφορικό σίδηρο (FeMoPO) για τη χρήση του ως ετερογενή καταλύτη σε μια διεργασία electro-Fenton και κατάφεραν να ελαττώσουν το COD των στραγγισμάτων κατά 82%, ενώ ακολούθησε βιολογική επεξεργασία με μικτή καλλιέργεια βακτηρίων πετυχαίνοντας συνολικά 97% μείωση του COD. Οι Asaithambi *et al.* συνέκριναν διάφορες προχωρημένες μεθόδους οξείδωσης (AOPs) βασισμένες

στη χρήση όζοντος και υπερήχων (US) και βρήκαν πως το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης COD (95%) και χρώματος (100%) επετεύχθη με μια μέθοδο Fenton συνδυασμένη με οζόνωση και υπερήχους ($O_3/US/H_2O_2/Fe(II)$).

1.1 Σκοπός

Όπως γίνεται αντιληπτό η προηγμένη μέθοδος χημικής οξείδωσης Fenton αποτελεί μια ελκυστική μέθοδο στον τομέα διαχείρισης αποβλήτων, ιδιαίτερα για την επεξεργασία τοξικών και δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων υγρών αποβλήτων, όπως είναι τα στραγγίσματα των χωματερών. Στην παρούσα διπλωματική εργασία η διεργασία Fenton προτείνεται ως στάδιο προ-επεξεργασίας των στραγγισμάτων πριν την βιολογική τους οξείδωση μέσω αναερόβιας χώνευσης. Στόχος, δηλαδή είναι μια πρώιμη μελέτη του συνδυασμού των δύο αυτών μεθόδων προκειμένου να προταθεί μια απλή, οικονομικά ρεαλιστική και αποτελεσματική διαδικασία απορρύπανσης των στραγγισμάτων ώστε να μπορέσουν να αποτεθούν στο περιβάλλον. Η προεπεξεργασία δεν θα έχει στόχο μόνο την μέγιστη δυνατή μείωση του οργανικού φορτίου, αλλά και να κάνει το προς αποικοδόμηση απόβλητο όσο το δυνατόν πιο εύπεπτο για τους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης με σκοπό την μεγαλύτερη δυνατή παραγωγή βιοαερίου.



Εικόνα 1.1 Λογική πορεία διεξαγωγής πειραμάτων

2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Υγειονομική Ταφή Απορριμμάτων και Παραγωγή Στραγγισμάτων

2.1.1 Περιγραφή μεθόδου

Υγειονομική ταφή ονομάζεται η διαδικασία ταφής των απορριμμάτων, η οποία είναι σχεδιασμένη με τέτοιο τρόπο ώστε να ελαχιστοποιούνται οι επιπτώσεις στο περιβάλλον και στη δημόσια υγεία. Στο παρελθόν η διάθεση των αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ) λάμβανε χώρα σε μη στεγανοποιημένους χώρους (σκουπιδότοπους) ή απλά σε χώρους με απλό φυσικό στρώμα αργίλου με περιοδική επικάλυψη και τέλος τοποθέτηση τελικής επικάλυψης (Βλυσίδης, Γρηγοροπούλου & Λυμπεράτος, 2018).

Η μέθοδος που ακολουθείται για την απόθεση των απορριμμάτων δεν είναι ίδια για κάθε χώρο υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ), αλλά εξαρτάται από τη μορφολογία του εδάφους και το είδος των απορριμμάτων που πρόκειται να διατεθούν. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές μέθοδοι εκ των οποίων οι τρεις πιο συνηθισμένες είναι η μέθοδος των διαδοχικών τάφρων, η επιφανειακή μέθοδος και η μέθοδος πλήρωσης κοιλοτήτων του εδάφους (Berge et al., 2019):

- Κατά την πλήρωση με τη μέθοδο των διαδοχικών τάφρων, ανασκάπτεται η πρώτη τάφος, καλύπτεται με συνθετικές στρώσεις ή / και χαμηλής διαπερατότητας στρώσεις αργίλου ώστε να εμποδίζεται η κίνηση των στραγγισμάτων και των αερίων στο υπέδαφος και στη συνέχεια διαστρώνεται με απόβλητα. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για τις επόμενες τάφρους. Αυτή η μέθοδος υγειονομικής ταφής είναι η πλέον κατάλληλη για περιοχές όπου ο υδροφόρος ορίζοντας βρίσκεται αρκετά μακριά από την επιφάνεια και όπου το εκσκαφέν έδαφος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό επικάλυψης.
- Η επιφανειακή μέθοδος διαφέρει από την μέθοδο των διαδοχικών τάφρων στο γεγονός ότι δεν πραγματοποιείται εκσκαφή. Τα απόβλητα τοποθετούνται πάνω στην επιφάνεια του εδάφους. Αυτή η μέθοδος προτιμάται όταν το έδαφος είναι

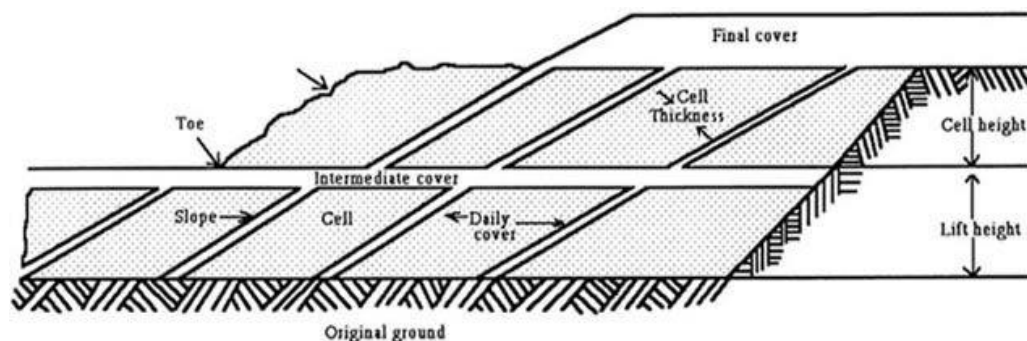
ακατάλληλο για εκσκαφή ή όταν ο υδροφόρος ορίζοντας είναι κοντά στην επιφάνεια. Το υλικό κάλυψης μπορεί να εξασφαλισθεί είτε από μια εξωτερική πηγή και να μεταφερθεί στον χώρο υγειονομικής ταφής είτε από επί τόπου ανασκαφή.

- Η μέθοδος πλήρωσης κοιλοτήτων του εδάφους περιλαμβάνει την τοποθέτηση των αποβλήτων σε φυσικές ή τεχνητές κοιλότητες του εδάφους, όπως φαράγγια, χαράδρες, ρεματιές, λατομεία, ορυχεία. Σε αυτήν την τεχνική, η διαδικασία πληρώσεως και συμπίεσης των απορριμμάτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη γεωμετρία του χώρου.

Γενικά, η απόθεση των απορριμμάτων στους σύγχρονους ΧΥΤΑ γίνεται σε μορφή στρώσεων ύψους περίπου 2-3 m, οι οποίες συμπιέζονται με τη βοήθεια μηχανημάτων. Ο όγκος των συμπιεσμένων αποβλήτων που τοποθετείται σε κάθε προκαθορισμένη λειτουργική περίοδο, συνήθως μία ημέρα, ονομάζεται κύτταρο (cell). Κάθε στρώση απορριμμάτων ή αλλιώς ταμπάνι (lift) αποτελείται από πολλά κύτταρα τοποθετημένα το ένα δίπλα στο άλλο. Οι στρώσεις τοποθετούνται διαδοχικά η μία πάνω στην άλλη μέχρι να φθάσουν το τελικό ύψος που προβλέπεται από τον αρχικό σχεδιασμό του χώρου. Κάθε κύτταρο έχει ίδιο διαμορφωμένο και στεγανοποιημένο πυθμένα με σαφή υδραυλικά όρια από το προηγούμενο και το επόμενο και ίδιο σύστημα συλλογής στραγγισμάτων (Βλυσίδης, Γρηγοροπούλου & Λυμπεράτος, 2018).

Στο τέλος κάθε ημέρας, αφού τοποθετηθεί και το τελευταίο φορτίο αποβλήτων, τα απορρίμματα επικαλύπτονται με μια στρώση χώματος ή άλλου αδρανούς υλικού πάχους 15-30 cm, η οποία πρέπει επίσης να συμπιεσθεί. Η κάλυψη αυτή εξασφαλίζει τον έλεγχο της ποσότητας του νερού που διεισδύει στα απόβλητα, τον έλεγχο της διασποράς απορριμμάτων και σκόνης, τη μείωση της εισροής αέρα και συνεπώς την αποφυγή αυταναφλέξεων στον χώρο, καθώς και τον περιορισμό της εμφάνισης μικρών ζώων και εντόμων, όπως τρωκτικά και μύγες (Berge et al., 2019). Συχνά απαιτείται μια ενδιάμεση κάλυψη, διπλάσιου περίπου πάχους από την ημερήσια κάλυψη, πάνω από τις περιοχές της χωματερής που δεν πρόκειται να προστεθεί νέο ταμπάνι για πάνω από 12 μήνες (Barlaz, Chanton, & Green, 2009). Όταν ο χώρος υγειονομικής ταφής φθάσει στην τελική του χωρητικότητα, τοποθετείται η τελική κάλυψη που αποτελείται από πολλαπλά στρώματα χώματος ή / και γεωμεμβρανών, με σκοπό να «σφραγισθεί» ο χώρος, να μειωθεί η εισροή νερού και να υποστηριχθεί η επιφανειακή βλάστηση φυτών

(Aziz *et al.*, 2014; Βλυσίδης, Γρηγοροπούλου & Λυμπεράτος, 2018). Στην Εικόνα 2.1 παρουσιάζεται μια τυπική εγκάρσια τομή ενός ΧΥΤΑ.



Εικόνα 2.1. Εγκάρσια τομή χώρου υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (Wong, 1999)

2.1.2 Καταλληλότητα του προς επιλογή χώρου

Η επιλογή της τοποθεσίας είναι ένα από τα πιο δύσκολα βήματα της διαδικασίας σχεδιασμού ενός ΧΥΤΑ. Η καταλληλότητα του χώρου συνδέεται τόσο με τις πιθανές επιπτώσεις που μπορεί να έχει ο ΧΥΤΑ στο περιβάλλον όσο και με τις επιπτώσεις που μπορεί να έχουν οι φυσικές συνθήκες και οι ανθρωπογενείς παράγοντες στην απόδοση του ΧΥΤΑ (Hamidi Abdul Aziz *et al.*, 2014). Τα κριτήρια επιλογής του χώρου αφορούν την απαιτούμενη χωρητικότητα, τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής, τη διαθεσιμότητα του υλικού κάλυψης, την προσβασιμότητα στον χώρο κ.ά..

Χωρητικότητα. Στη διαδικασία επιλογής της τοποθεσίας, η διαθέσιμη έκταση γης αποτελεί βασικό παράγοντα. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το συνολικό κόστος που συνδέεται με το σχεδιασμό, την αδειοδότηση, τη λειτουργία, το κλείσιμο και την μετέπειτα φροντίδα ενός χώρου υγειονομικής ταφής, είναι επιθυμητό να επιλέγεται ένας χώρος αρκετά μεγάλος ώστε να δέχεται απόβλητα για αρκετά χρόνια. Ιδανικά, θα πρέπει να αναζητηθεί ένας χώρος με επαρκή χωρητικότητα για 10 έως 20 χρόνια λειτουργίας.

Υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά περιοχής. Τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά περιλαμβάνουν το ύψος του υδροφόρου ορίζοντα, την υδροπερατότητα του εδάφους, τα χαρακτηριστικά των επιφανειακών υδάτων, την παρουσία υγροτόπων και

πλημμυρικών περιοχών, την ετήσια βροχόπτωση, την ύπαρξη ρηγματών και τον βαθμό σεισμικής δραστηριότητας της περιοχής. Στην ιδανική περίπτωση, ο ΧΥΤΑ θα πρέπει να εγκατασταθεί σε περιοχή μικρής υδροπερατότητας με τον υδροφόρο ορίζοντα να βρίσκεται χαμηλά. Οι χώροι υγειονομικής ταφής δεν θα πρέπει να βρίσκονται κοντά σε υγροτόπους ώστε να αποφευχθεί η ρύπανση αυτών των οικολογικά ευαίσθητων περιοχών. Επίσης, δεν πρέπει να βρίσκονται κοντά σε πεδία πλημμυρών για να ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος έκπλυσης των θαμμένων αποβλήτων κατά τη διάρκεια πλημμύρας. Για παρόμοιους λόγους ασφαλείας και υγείας, αποφεύγεται η κατασκευή χώρων υγειονομικής ταφής σε σεισμικά ευαίσθητες περιοχές.

Διαθεσιμότητα υλικού κάλυψης. Η διαθεσιμότητα του υλικού επικάλυψης αποτελεί επίσης σημαντικό παράγοντα στην απόφαση της τοποθεσίας του ΧΥΤΑ. Όπως αναφέρθηκε, τα συμπιεσμένα στερεά απόβλητα πρέπει να καλύπτονται από υλικό πάχους 15-30 cm στο τέλος κάθε ημέρας. Αυτό δημιουργεί μεγάλες ανάγκες για υλικό κάλυψης και μπορεί να οδηγήσει σε απαγορευτικό κόστος εάν αυτό το υλικό πρέπει να μεταφερθεί από σημείο που βρίσκεται μακριά από το χώρο υγειονομικής ταφής.

Πρόσβαση. Ένας ΧΥΤΑ είναι σημαντικό να βρίσκεται σχετικά κοντά στην περιοχή που έχει σχεδιαστεί να εξυπηρετεί, έτσι ώστε να ελαττώνονται τα έξοδα μετακίνησης. Ταυτόχρονα, όμως, η εγκατάστασή του πολύ κοντά σε κατοικημένη περιοχή θα εξέθετε τους κατοίκους της περιοχής στους περιβαλλοντικούς και υγειονομικούς κινδύνους που μπορεί να προκαλέσει ένας ΧΥΤΑ. Η ιδανική τοποθεσία θα ήταν, λοιπόν, αρκετά μακριά από την πόλη ώστε να μην αποτελεί απειλή για τους κατοίκους, αλλά και αρκετά κοντά για να είναι εύκολα προσβάσιμη. Επιπλέον, οι δρόμοι που επιτρέπουν την πρόσβαση σε έναν ΧΥΤΑ πρέπει να είναι κατάλληλοι ώστε να διευκολύνεται η διέλευση των οχημάτων που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν (Republic of Yemen. Ministry of Local Administration, 2010).

Άλλα κριτήρια. Ένας χώρος υγειονομικής ταφής πρέπει να βρίσκεται σε απόσταση μεγαλύτερη των δύο χιλιομέτρων από το πλησιέστερο αεροδρόμιο, καθώς τα πτηνά που προσελκύνονται από τους ΧΥΤΑ (π.χ. γλάροι) ενδέχεται να δημιουργήσουν βλάβες στα αεροσκάφη. Ακόμα, οι περιοχές που πλήττονται από ισχυρούς ανέμους δυσχεραίνουν τον έλεγχο των απορριμμάτων και επομένως δεν είναι κατάλληλες για χώρους υγειονομικής ταφής. Παράλληλα, ο χώρος δεν θα πρέπει να βρίσκεται κοντά σε συστήματα υποδομών όπως γραμμές μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας και αγωγούς

αερίου, νερού ή αποχέτευσης (Republic of Yemen. Ministry of Local Administration, 2010).

2.1.3 Βιολογικές διεργασίες αποδόμησης και παραγωγή βιοαερίου σε ΧΥΤΑ

Τα ΑΣΑ, που αποτελούν την πλειοψηφία των αποβλήτων που αποτίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής, περιέχουν υψηλό ποσοστό οργανικής ύλης (συνήθως μεγαλύτερο από 50%), το οποίο μπορεί να αποικοδομηθεί με επιτυχία από μικροοργανισμούς (Stepniewski, Pawlowska, Widomski, Pawlowski, & Hung, 2014). Γενικά, η βιοαποικοδόμηση θεωρείται ότι πραγματοποιείται σε 5 κύρια στάδια (Reinhart & Townsend, 1997; Stepniewski et al., 2014; Tchobanoglous & Kreith, 2002; Vallero & Blight, 2019):

Φάση I – Αρχική προσαρμογή. Η βιολογική αποσύνθεση συμβαίνει υπό αερόβιες συνθήκες λόγω της ποσότητας αέρα που είναι παγιδευμένη εντός της χωματερής. Οι αερόβιοι μικροοργανισμοί μεταβολίζουν ένα μέρος του οργανικού κλάσματος των αποβλήτων και παράγουν απλούστερους υδρογονάνθρακες, διοξείδιο του άνθρακα, νερό και θερμότητα.

Φάση II – Μεταβατική φάση. Η μείωση του διαθέσιμου O_2 οδηγεί σε λιγότερο αερόβιες και περισσότερο αναερόβιες συνθήκες. Τα προϊόντα της Φάσης I, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια, υδρολύονται σε σάκχαρα, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο, αμμωνία και οργανικά οξέα. Καθώς κυριαρχούν αναερόβιες συνθήκες, τα νιτρικά και θειικά ανάγονται σε αέριο άζωτο και υδρόθειο. Ακόμα, μια ομάδα μικροοργανισμών ξεκινά τη μετατροπή του οργανικού υλικού σε οργανικά οξέα και άλλα ενδιάμεσα προϊόντα, όπως περιγράφεται στη φάση III.

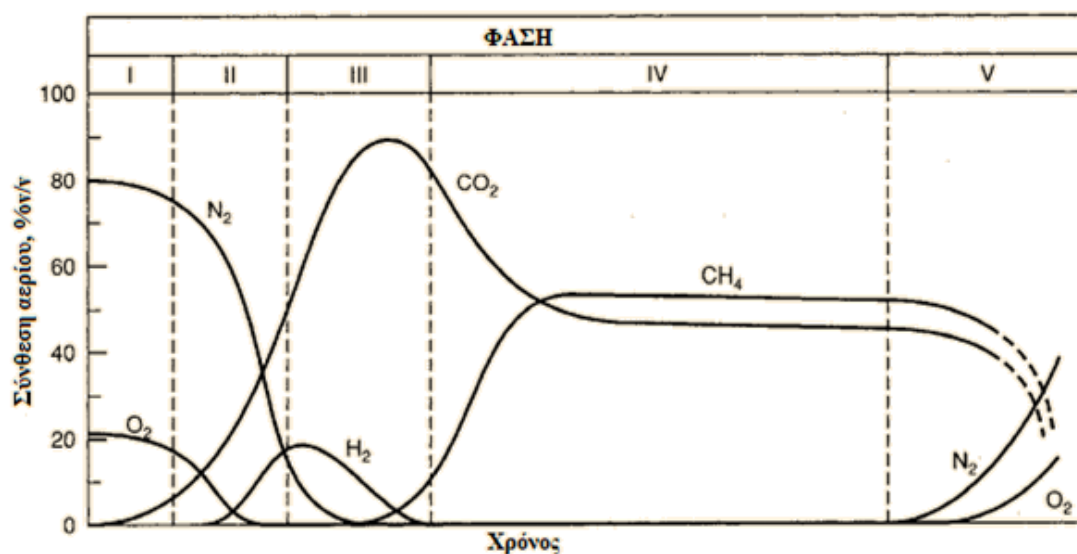
Φάση III – Οξινη φάση. Η βακτηριακή δραστηριότητα που ξεκίνησε στη φάση II επιταχύνεται με την παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων οργανικών οξέων και μικρότερων ποσοτήτων υδρογόνου. Αρχικά, γίνεται υδρόλυση των ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους (π.χ. λιπίδια, οργανικά πολυμερή και πρωτεΐνες) σε ενώσεις κατάλληλες για χρήση από τους μικροοργανισμούς ως πηγή ενέργειας και άνθρακα. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η βακτηριακή μετατροπή των ενώσεων αυτών σε ενδιάμεσες ενώσεις κατώτερου μοριακού βάρους όπως οξικό οξύ (CH_3COOH) και

άλλων πιο πολύπλοκων οργανικών οξέων. Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) είναι το κύριο αέριο που παράγεται σε αυτήν τη φάση. Επίσης, παράγονται μικρές ποσότητες αερίου υδρογόνου (H_2). Οι μικροοργανισμοί που εμπλέκονται σε αυτή τη φάση αποτελούνται από προαιρετικά και υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια που συχνά αναφέρονται ως οξικογόνα.

Φάση IV – Μεθανογένεση. Πρόκειται για το στάδιο με τη μεγαλύτερη διάρκεια και το κύριο στάδιο παραγωγής αερίου. Κυριαρχεί μια δεύτερη ομάδα μικροοργανισμών, η οποία μετατρέπει το οξικό οξύ και το αέριο υδρογόνο, που σχηματίζονται στην όξινη φάση, σε μεθάνιο (CH_4) και CO_2 . Τα βακτήρια που ευθύνονται για αυτή τη μετατροπή είναι υποχρεωτικά αναερόβια και ονομάζονται μεθανογόνα.

Φάση V – Ωρίμανση. Τα θρεπτικά συστατικά και το διαθέσιμο υπόστρωμα περιορίζονται. Έτσι, οι βιολογικές διεργασίες και η παραγωγή αερίων πραγματοποιούνται με πολύ αργούς ρυθμούς. Επειδή η παραγωγή αερίων έχει στην ουσία σταματήσει, μπορεί να εισχωρήσουν ξανά στην χωματερή ατμοσφαιρικά αέρια και να σχηματιστούν οξειδωμένες μορφές ουσιών. Παράλληλα, η αργή αποικοδόμηση των ανθεκτικών οργανικών κλασμάτων μπορεί να συνεχιστεί με την παραγωγή δύσκολα αποδομήσιμων ουσιών χουμικού και φουλβικού οξέος.

Στο Διάγραμμα 2.1 παρουσιάζεται η χρονική μεταβολή της σύστασης του παραγόμενου αερίου σε έναν ΧΥΤΑ.



Διάγραμμα 2.1. Γενικευμένες φάσεις παραγωγής αερίων σε ΧΥΤΑ (Tchobanoglous & Kreith, 2002)

Η διάρκεια των επιμέρους φάσεων ποικίλλει ανάλογα με την κατανομή των οργανικών συστατικών στον χώρο, τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών ουσιών, την περιεκτικότητα των αποβλήτων σε υγρασία, τη μεταφορά της υγρασίας διαμέσου των αποβλήτων και τον βαθμό συμπίκνωσης των απορριμμάτων (Tchobanoglous & Kreith, 2002).

Το μίγμα αερίων που παράγεται και συλλέγεται κατά την αναερόβια αποσύνθεση της οργανικής ύλης (βιοαέριο) σε έναν ΧΥΤΑ αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (45-60%) και διοξείδιο του άνθρακα (40-60%). Η σημαντική παραγωγή βιοαερίου συνήθως ξεκινάει ένα ή δύο χρόνια μετά τη διάθεση των αποβλήτων στον ΧΥΤΑ και μπορεί να συνεχιστεί για 10 έως 60 χρόνια ή και περισσότερο (EPA, 2011). Το σύστημα συλλογής αερίων αποτελείται από κατακόρυφα φρέατα συλλογής βιοαερίου, που τοποθετούνται μετά το κλείσιμο ή κατά τη διάρκεια πλήρωσης ενός κυττάρου, και αγωγούς σύνδεσης. Το βιοαέριο που ανακτάται από έναν ΧΥΤΑ είτε καίγεται στον πυρσό καύσης είτε χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ή και τα δύο. Σε πολλά μέρη του κόσμου μετά τη συλλογή του βιοαερίου γίνεται διαχωρισμός του CO₂ από το CH₄, με σκοπό να προστεθεί το μεθάνιο στο εθνικό δίκτυο φυσικού αερίου ή να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση (Vallero & Blight, 2019).

2.1.4 Παραγωγή στραγγισμάτων

Τα στραγγίσματα είναι αποτέλεσμα δύο φαινομένων που συμβαίνουν σε έναν χώρο υγειονομικής ταφής (Alibardi & Cossu, 2019):

- διείσδυση νερού στην εναποτιθέμενη μάζα αποβλήτων, και
- μεταφορά μάζας από τα απόβλητα στο διερχόμενο υγρό

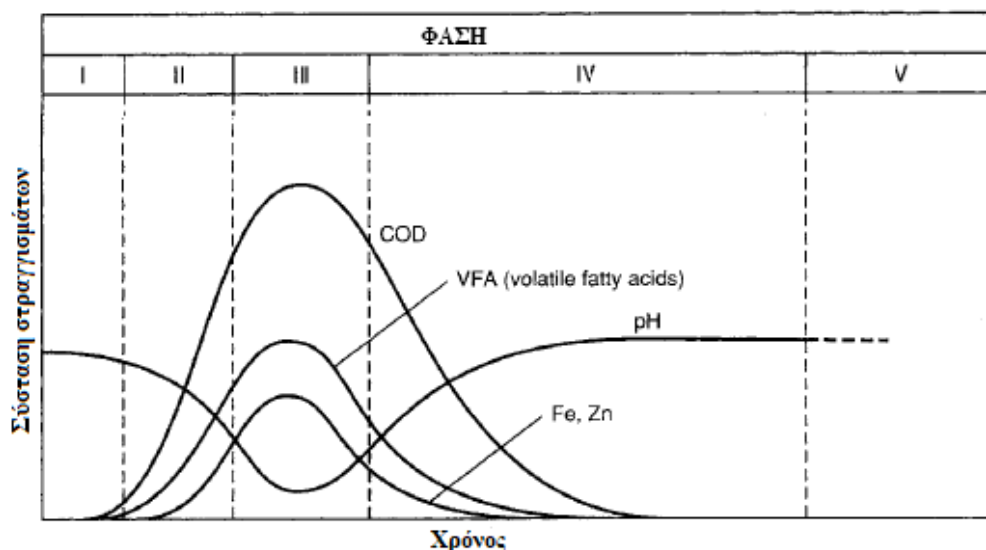
Τα στραγγίσματα σχηματίζονται ως επί το πλείστον από τον όγκο της βροχής που διαπερνά την επιφάνεια ενός ΧΥΤΑ. Επιπλέον, η αποσύνθεση της οργανικής ύλης παράγει πρόσθετο νερό και ένα ευρύ φάσμα άλλων ουσιών, συμπεριλαμβανομένου του μεθανίου, του διοξειδίου του άνθρακα και ενός πολύπλοκου μίγματος οργανικών οξέων, αλδεϋδών, αλκοολών και απλών σακχάρων, οι οποίες διαλύονται στην υγρή φάση. Σε παλιές χωματερές που δε διαθέτουν στεγανοποιημένο πυθμένα ή δεν έχουν σχεδιαστεί σωστά, τα στραγγίσματα μπορεί ακόμα να παράγονται από τα υπόγεια ύδατα που εισέρχονται στον χώρο (Sil & Kumar, 2016).

Η ποσότητα και η σύνθεση των στραγγισμάτων εξαρτάται κυρίως από την ποσότητα και τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων, την ηλικία της χωματερής, τον όγκο των βροχοπτώσεων, την ποσότητα των απορροών από την επιφάνεια καθώς και την εξάτμιση από τον χώρο υγειονομικής ταφής. Το υψηλό ρυπαντικό φορτίο τους τα καθιστά σοβαρό περιβαλλοντικό κίνδυνο σε περίπτωση διαφυγής στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Οι περισσότεροι ΧΥΤΑ έχουν σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να ελαχιστοποιούν την ποσότητα παραγωγής των στραγγισμάτων (Sil & Kumar, 2016) και να αποτρέπουν τη κατείσδυσή τους στο υπέδαφος. Έτσι, πραγματοποιείται φυσική ή / και τεχνητή στεγανοποίηση του πυθμένα και των πρανών, ενώ ακόμα κατασκευάζεται δίκτυο συλλογής των στραγγισμάτων πάνω από τον στεγανό πυθμένα, διαμέσου του οποίου τα στραγγίσματα ρέουν και καταλήγουν σε δεξαμενή αποθήκευσης.

Τα στραγγίσματα που συλλέγονται πρέπει στη συνέχεια να υποστούν επεξεργασία ώστε να μπορέσουν να αποδοθούν στο περιβάλλον. Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για την μετέπειτα διαχείρισή τους εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά τους και την ποσότητά τους. Ένας από τους πιο απλούς και οικονομικούς τρόπους είναι η διοχέτευσή τους σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια αυτή η μέθοδος αμφισβητείται όλο και περισσότερο λόγω της παρουσίας δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων ενώσεων και βαρέων μετάλλων που μειώνουν την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας (Renou, Givaudan, Poulain, Dirassouyan, & Moulin, 2008). Ακόμα, πολλές φορές γίνεται επανακυκλοφορία των στραγγισμάτων στο εσωτερικό του ΧΥΤΑ. Αυτός ο τρόπος από τη μία βελτιώνει την ποιότητα των στραγγισμάτων, αλλά από την άλλη μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την αναερόβια χώνευση των απορριμμάτων και να προκαλέσει συσσώρευση υγρών στην περιοχή (Gao et al., 2014; Stegmann, Heyer, & Cossu, 2005). Ωστόσο, πέρα από αυτές τις απλές τεχνικές, εφαρμόζεται ένα ευρύ φάσμα μεθόδων επεξεργασίας παγκοσμίως, που περιλαμβάνει τόσο βιολογικές όσο και φυσικοχημικές διεργασίες, το οποίο συνεχώς εξελίσσεται.

2.1.5 Διαχρονική μεταβολή σύστασης στραγγισμάτων

Η ηλικία του χώρου υγειονομικής ταφής είναι ένας από τους κυριότερους παράγοντες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των στραγγισμάτων. Κατά τις δύο πρώτες φάσεις (αρχική προσαρμογή και μεταβατική φάση), το pH των στραγγισμάτων, αν έχουν σχηματιστεί, αρχίζει να μειώνεται λόγω της παρουσίας οργανικών οξέων και των αυξημένων συγκεντρώσεων CO₂ στο χώρο. Κατά τη διάρκεια της όξινης φάσης, οι συγκεντρώσεις των οργανικών οξέων και του CO₂ αυξάνονται απότομα και έτσι το pH των στραγγισμάτων πέφτει σε τιμή 5 ή και χαμηλότερη. Η ταχεία συσσώρευση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) οδηγεί σε σημαντική αύξηση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD₅) και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) των στραγγισμάτων. Εξαιτίας του χαμηλού pH αυξάνεται και η διαλυτότητα των μεταλλικών ιόντων στο νερό. Επιπλέον, πολλά απαραίτητα θρεπτικά συστατικά διαλύονται στο νερό και απομακρύνονται μαζί με τα στραγγίσματα. Κατά τη μεθανογένεση, επειδή τα VFAs μεταβολίζονται από τα μεθανογόνα βακτήρια, το pH των στραγγισμάτων αυξάνεται σε πιο ουδέτερες τιμές, στην περιοχή από 7 έως 8. Καθώς παράγεται αέριο CH₄ και CO₂, οι συγκεντρώσεις των BOD₅ και COD μειώνονται με ταχύ ρυθμό. Παράλληλα, με υψηλότερες τιμές pH, λιγότερα ανόργανα συστατικά διαλυτοποιούνται, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο στραγγίσμα να μειωθεί επίσης. Κατά τη διάρκεια της φάσης ωρίμανσης, τα στραγγίσματα συχνά περιέχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις χουμικών και φουλβικών οξέων, τα οποία είναι δύσκολο να υποστούν περαιτέρω βιολογική επεξεργασία (Tchobanoglous & Kreith, 2002; Vallero & Blight, 2019). Στο Διάγραμμα 2.2 παρουσιάζεται η σύσταση των στραγγισμάτων συναρτήσει της ηλικίας της χωματερής.



Διάγραμμα 2.2. Χρονική μεταβολή της σύστασης των στραγγισμάτων (Tchobanoglous & Kreith, 2002)

Είναι γνωστό ότι τα οργανικά συστατικά των στραγγισμάτων χαρακτηρίζονται από διαφορετική βιοαποικοδομησιμότητα. Ένα μέτρο βιοαποικοδομησιμότητας είναι η αναλογία BOD_5/COD . Γενικά, ο υψηλός λόγος BOD_5/COD ($>0,6$) χαρακτηρίζει τα στραγγίσματα χωματερών μικρής ηλικίας ($<1-2$ ετών) και υποδηλώνει ότι μεγάλο μέρος του οργανικού υλικού είναι βιοαποικοδομήσιμο. Αντίθετα, ο χαμηλός λόγος BOD_5/COD ($<0,1$) αντιστοιχεί σε ώριμα στραγγίσματα από χωματερές μεγάλης ηλικίας (>10 ετών) και υποδεικνύει την ύπαρξη δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων ουσιών (S. Q. Aziz, Aziz, Bashir, & Abu Amr, 2012; Deng & Englehardt, 2006).

Πέρα από τα οργανικά, ο κυριότερος ίσως ρύπος στα στραγγίσματα είναι η αμμωνία. Η μεταφορά του διαλυτού αζώτου από τα αστικά στερεά απόβλητα στα στραγγίσματα συνεχίζεται για μεγάλο χρονικό διάστημα συγκριτικά με τα διαλυτά οργανικά. Το αμμωνιακό άζωτο υπάρχει σε στραγγίσματα νεαρής ηλικίας λόγω της απαμίνωσης των αμινοξέων κατά την αποδόμηση των οργανικών ενώσεων. Τα στραγγίσματα από ΧΥΤΑ μεγάλης ηλικίας είναι πλούσια σε αμμωνιακό άζωτο λόγω της υδρόλυσης και ζύμωσης των αζωτούχων βιοαποικοδομήσιμων υποστρωμάτων. Η συγκέντρωση της αμμωνίας σε στραγγίσματα διαφορετικών ΧΥΤΑ μπορεί να κυμαίνεται από μερικές δεκάδες ή εκατοντάδες $mg NH_4 / L$ έως και πάνω από $10000 mg NH_4 / L$ (Kulikowska & Klimiuk, 2008).

Τα βασικά χαρακτηριστικά των στραγγισμάτων σε σχέση με την ηλικία του ΧΥΤΑ συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.1).

Πίνακας 2.1. Χαρακτηριστικά στραγγισμάτων διαφορετικής ηλικίας (S. Q. Aziz et al., 2012)

	Ηλικία		
	Μικρή (<5 ετών)	Μέση (5-10 ετών)	Μεγάλη (>10 ετών)
pH	<6,5	6,5-7,5	>7,5
COD (mg/L)	>10000	4000-10000	<4000
BOD₅/COD	0,5-1,0	0,1-0,5	<0,1
Οργανικές ενώσεις	80% VFAs	5%-30% VFAs + χουμικά & φουλβικά οξέα	Χουμικά & φουλβικά οξέα
NH₃-N (mg/L)	<400	Μ.Δ.*	>400
TOC/COD	<0,3	0,3-0,5	>0,5
TKN (mg/L)	100-200	Μ.Δ.*	Μ.Δ.*
Περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα	Χαμηλή έως μέτρια	Χαμηλή	Χαμηλή
Βιοαποικοδομησιμότητα	Σημαντική	Μέτρια	Χαμηλή

* =Μη διαθέσιμο

2.1.6 Ελληνικό Θεσμικό πλαίσιο

Η Ελλάδα αποτελεί κράτος – μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης και η νομοθεσία της πρέπει να εναρμονίζεται με τις κοινοτικές οδηγίες για τη διαχείριση των απορριμμάτων. Στόχος των Νομοθετικών ρυθμίσεων είναι η πρόληψη ή ο περιορισμός των αρνητικών επιπτώσεων και οποιουδήποτε άλλου κινδύνου προκύπτει από έναν ΧΥΤΑ σε όλη την διάρκεια του κύκλου ζωής του, τόσο για την ανθρώπινη υγεία, όσο και για το περιβάλλον και ειδικότερα της ρύπανσης των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, του εδάφους, της ατμόσφαιρας. Η εθνική περιβαλλοντική πολιτική έχει σαν βασική προτεραιότητα την ορθολογική διαχείριση των αποβλήτων, η οποία στηρίζεται στην μείωση, επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση και ασφαλή διάθεσή τους (Ζέρβα, 2018).

Όσον αφορά τα στραγγίσματα μετά τη συλλογή τους, πρέπει απαραίτητα (βάσει και της ΚΥΑ 114218/17-11-1997 για την κατάρτιση πλαισίου προδιαγραφών και γενικών

προγραμμάτων) να υποστούν κατάλληλη επεξεργασία πριν την τελική τους διάθεση. Η μέθοδος διάθεσης και επεξεργασίας ποικίλει κατά περίπτωση. Σε κάθε ενδεχόμενο κρίνεται απαραίτητος ο διαρκής έλεγχος της ποιότητας των επιφανειακών και υπόγειων νερών στην ευρύτερη περιοχή του ΧΥΤΑ ώστε να ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα (Σιγούρου, 2016). Τα όρια εκροής δεν θα πρέπει σε οποιαδήποτε περίπτωση να είναι μεγαλύτερα από τα αναφερόμενα στην κοινή υπουργική απόφαση 5673/400/1997 «Μέτρα και όροι για την επεξεργασία αστικών λυμάτων» (ΦΕΚ 192/Β/1997), που εκδόθηκε σε συμμόρφωση με την ευρωπαϊκή οδηγία 1991/271/ΕΟΚ και τροποποιήθηκε με την υπ' αριθμόν 19661/1982/1999 κοινή υπουργική απόφαση (ΦΕΚ 1811/Β/1999) και την υπ' αριθμόν 48392/939/2002 κοινή υπουργική απόφαση (ΦΕΚ 405/Β/2002). Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τον Πίνακα 1 του Παραρτήματος Ι του άρθρου 16 της προαναφερθείσας υπουργικής απόφασης, η απαίτηση για απόρριψη εκροής δεν πρέπει να ξεπερνά τα 25 mg/L όσον αφορά το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD₅), τα 125 mg/L για το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) και τα 35 mg/L για τα Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS). Επιμέρους νομαρχιακές αποφάσεις μπορούν να θέσουν αυστηρότερα όρια διάθεσης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για τους φυσικούς αποδέκτες κάθε νομού.

2.1.7 Υφιστάμενη κατάσταση στην Ελλάδα

Σύμφωνα με στοιχεία της στατιστικής υπηρεσίας της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (Eurostat), η ετήσια παραγωγή αστικών αποβλήτων στην Ελλάδα ανέρχεται σε 504 kg κατά κεφαλή για το έτος 2017, ενώ για τα έτη 2007 και 2000 ήταν 453 kg κατά κεφαλή και 412 kg κατά κεφαλή αντίστοιχα. Παρατηρείται, λοιπόν, πως η διάθεση των απορριμμάτων αποτελεί ένα πρόβλημα που διογκώνεται με την πάροδο του χρόνου. Παράλληλα, η μέση ετήσια παραγωγή αστικών αποβλήτων της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το έτος 2017 υπολογίζεται σε 486 kg/άτομο, συνεπώς, η Ελλάδα ξεπερνά τον μέσο όρο της Ε.Ε..

Η Ελλάδα ανήκει στις χώρες που εξακολουθούν να βασίζονται σε μεγάλο βαθμό στην υγειονομική ταφή όσον αφορά τη διαχείριση των ΑΣΑ. Συγκεκριμένα, για το έτος 2014 εκτιμάται ότι το 81% των ΑΣΑ οδηγήθηκε σε χώρους υγειονομικής ταφής, ενώ μόνο το υπόλοιπο 19% ανακυκλώθηκε ή κομποστοποιήθηκε (Eurostat, 2016). Στην Ελλάδα

υπάρχουν αρκετοί ενεργοί ΧΥΤΑ και αρχίζουν και κατασκευάζονται οι πρώτοι ΧΥΤΥ (Χώροι Υγειονομικής Ταφής Υπολειμμάτων). Οι σημαντικότεροι ΧΥΤΑ εξυπηρετούν τις ανάγκες των μεγάλων αστικών κέντρων (Αθήνα, Θεσσαλονίκη, Πάτρα, Λάρισα, Βόλος κ.α.), παράλληλα όμως λειτουργούν και ΧΥΤΑ με πολύ μικρή δυναμικότητα. Σύμφωνα με τα επίσημα στοιχεία του Υπουργείου Εσωτερικών και των Περιφερειακών Σχεδιασμών Διαχείρισης Απορριμμάτων (2010), λειτουργούν 77 ΧΥΤΑ, προς εξυπηρέτηση 7.861.586 κατοίκων και ετήσια δυναμικότητα 3 εκατ. τόνους.

Μία άλλη τεχνική που ακολουθούταν πριν από την υγειονομική ταφή είναι αυτή της απλής διάθεσης των ΑΣΑ στους λεγόμενους ΧΑΔΑ, Χώρους Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων, και τους ΧΔΑ, Χώρους Διάθεσης Απορριμμάτων, όπου γίνεται ανεξέλεγκτη και ημιελεγχόμενη διάθεση - απόρριψη των απορριμμάτων, χωρίς να λαμβάνεται κανένα μέτρο υγειονομικής ταφής και οι οποίοι δυστυχώς λειτουργούν ακόμα σε αρκετές περιοχές (Σιγούρου, 2016). Για αυτές τις παράνομες χωματερές η Ελλάδα καταδικάστηκε από το Ευρωπαϊκό Δικαστήριο για μη συμμόρφωση με την οδηγία- πλαίσιο για τα απόβλητα. Το 2000, το Δικαστήριο επέβαλε πρόστιμο ύψους 20.000 ευρώ για τη λειτουργία παράνομων χώρων εναπόθεσης απορριμμάτων στα Χανιά της Κρήτης. Το 2005, το Ευρωπαϊκό Δικαστήριο καταδίκασε πάλι την Ελλάδα για τη λειτουργία τουλάχιστον 1.125 παράνομων ή ανεξέλεγκτων χωματερών. Τον Δεκέμβριο του 2014, η Ελλάδα διατάχθηκε να καταβάλει πρόστιμο στην Ευρωπαϊκή Επιτροπή ύψους 10 εκατομμυρίων ευρώ και πρόσθετο πρόστιμο κάθε έξι μήνες για τους 70 παραμένοντες παράνομους χώρους υγειονομικής ταφής (Manousaki & Konstandakoroulou, 2018). Σήμερα, καταβάλλονται προσπάθειες για τη μείωση του αριθμού των παράνομων χώρων υγειονομικής ταφής που συνεχίζουν να λειτουργούν ή απαιτούν αποκατάσταση και έχουν σημειωθεί σημαντικά βήματα.

Όσον αφορά τα στραγγίσματα, η παραγωγή τους εκτιμάται σε 15-20 L/m³ ΑΣΑ κατά τον πρώτο χρόνο και για τα επόμενα 5 χρόνια σε 2-3 L/m³. Λαμβάνοντας υπόψη μια ενδεικτική μέση τιμή για την πυκνότητα των ΑΣΑ μεταξύ 200-400 kg/m³ και με δεδομένο ότι στην Ελλάδα η ποσότητα των παραγόμενων ΑΣΑ ανέρχεται περίπου σε 5.400.000 τόνους το χρόνο, εκτιμάται ότι η παραγόμενη ποσότητα στραγγισμάτων ανέρχεται σε 432 x 10⁶ λίτρα το χρόνο (Ζέρβα, 2018).

2.2 Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με Χημική Οξειδωση Fenton

2.2.1 Τρόποι διαχείρισης υγρών αποβλήτων

Ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων έχει αναπτυχθεί για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, τόσο βιολογικές όσο και φυσικοχημικές, ορισμένες από τις οποίες παρατίθενται ακολούθως.

Βιολογικές μέθοδοι

- **Αερόβια διεργασία:** η βιοαποικοδόμηση πραγματοποιείται από μικροοργανισμούς οι οποίοι μετατρέπουν τις οργανικές ενώσεις κυρίως σε CO₂ και στερεά βιολογικά προϊόντα (ιλύς) με τη χρήση ατμοσφαιρικού O₂. Συστήματα αναερόβιας χώνευσης είναι οι αερόβιες λίμνες, οι συμβατικές διεργασίες ενεργού ιλύος, οι αερόβιοι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας (SBR), οι βιοαντιδραστήρες κινούμενης κλίνης (MBBR), τα βιολογικά φίλτρα, κ.ά. (Renou et al., 2008).
- **Αναερόβια διεργασία:** η οργανική ύλη μετατρέπεται σε βιοαέριο και σε μικρότερο βαθμό σε βιολογική ιλύ απουσία οξυγόνου. Τέτοια συστήματα είναι οι συμβατικοί αναερόβιοι χωνευτήρες, οι αναερόβιοι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας (SBR), οι αναερόβιοι χωνευτήρες ανοδικής ροής (UASB), τα αναερόβια φίλτρα, οι υβριδικοί αντιδραστήρες, οι αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης, κ.ά. (Renou et al., 2008).

Φυσικοχημικές μέθοδοι

- **Κροκίδωση-συσσωμάτωση:** αποσταθεροποίηση των αιωρούμενων σωματιδίων (συνήθως κολλοειδών) με κατάλληλα χημικά – κροκιδωτικά μέσα με αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση και την αύξηση της ταχύτητας καθίζησής τους (Βλυσίδης et al., 2018).
- **Χημική κατακρήμνιση:** απομάκρυνση ιοντικών συστατικών με την προσθήκη αντίθετα φορτισμένων ιόντων για τη μείωση της διαλυτότητάς τους και το σχηματισμό αδιάλυτων αλάτων. Συνήθως χρησιμοποιείται για την

απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με την προσθήκη υδροξειδίων, σουλφιδίων ή ανθρακικών ιόντων (Zueva, 2018).

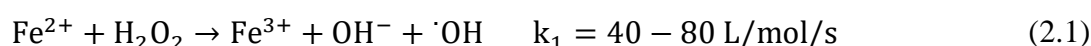
- **Καθίζηση:** φυσική διεργασία διαχωρισμού των αιωρούμενων σωματιδίων, το ειδικό βάρος των οποίων είναι μεγαλύτερο από του νερού.
- **Επίπλευση:** διαχωρισμός ουσιών με μικρότερο ειδικό βάρος από του νερού (συνήθως ελαιώδεις) σε υγρό που αφήνεται σε ηρεμία. Ακόμα, ο διαχωρισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω παροχέτευσης αέρα σε λεπτή διασπορά, στη διεπιφάνεια των φυσαλίδων του οποίου προσκολλώνται οι ελαιώδεις ουσίες και παρασύρονται στην ελεύθερη επιφάνεια (Βλυσίδης et al., 2018).
- **Διήθηση:** εξαναγκασμός του υγρού να διέλθει μέσα από διηθητικό μέσο, το πορώδες του οποίου καθορίζει τις διαστάσεις των σωματιδίων που κατακρατούνται. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκει και ο διαχωρισμός με μεμβράνες, όπως μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση και αντίστροφη ώσμωση (Singh & Hankins, 2016; Βλυσίδης et al., 2018).
- **Προσρόφηση:** μεταφορά μάζας ενός συστατικού, κυρίως οργανικών ουσιών, από την υγρή φάση στην επιφάνεια ενός πορώδους στερεού. Το πιο συνηθισμένο προσροφητικό υλικό είναι ο ενεργός άνθρακας (Tareq, Azam, & Akter, 2019).
- **Ιοντοεναλλαγή:** μεταφορά ιόντων από ένα αδιάλυτο στερεό (όπως συνθετική ρητίνη ή τροποποιημένο φυσικό ζεόλιθο) προς την υγρή φάση και αντίστροφα, με σκοπό την απομάκρυνση των εύκολα εναλλάξιμων ιόντων από το υγρό (κυρίως βαρέων μετάλλων και αμμωνιακών ιόντων).
- **Απογύμνωση αερίου:** μεταφορά μιας πτητικής ουσίας, όπως οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα, αμμωνία και πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), από την υγρή στην αέρια φάση μέσω διαβίβασης αέρα σε τυρβώδες ρεύμα υγρού (Artiola, 2019).
- **Απολύμανση:** καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών με χημικά μέσα, όπως υπεροξείδιο του υδρογόνου, όζον, χλώριο ή ακτινοβολία (Βλυσίδης et al., 2018).
- **Εξουδετέρωση:** προσθήκη οξέος ή βάσεως με σκοπό τη ρύθμιση του pH.
- **Αναγωγή:** απομάκρυνση αναγωγίμων ρύπων, κυρίως μεταλλικών ιόντων, με κατάλληλο αναγωγικό μέσο (Βλυσίδης et al., 2018).

- **Οξείδωση:** μετατροπή των μη βιοαποικοδομήσιμων ρύπων σε ενώσεις που βιοαποικοδομούνται ευκολότερα με κατάλληλα χημικά οξειδωτικά μέσα (π.χ. Cl_2 , ClO_2 , O_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2). Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται και οι Προχωρημένες Μέθοδοι Οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs) οι οποίες βασίζονται στον σχηματισμό εξαιρετικά δραστικών ελεύθερων ριζών, κυρίως $\cdot\text{OH}$.

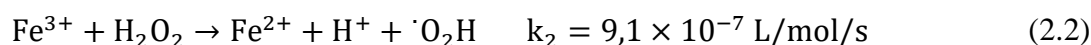
2.2.2 Μηχανισμός αντίδρασης Fenton

Η αντίδραση Fenton ανακαλύφθηκε από τον H. J. H. Fenton το 1894, ο οποίος υποστήριξε ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) μπορεί να ενεργοποιηθεί από τα σιδηρούχα (Fe^{2+}) άλατα για την οξείδωση του τρυγικού οξέος (Baburonnusami & Muthukumar, 2014), όμως η εφαρμογή της ως οξειδωτική διαδικασία για την αποικοδόμηση τοξικών οργανικών ουσιών εμφανίστηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1960 (Neyens & Baeyens, 2003).

Η χημική οξείδωση Fenton ανήκει στις Προχωρημένες Μεθόδους Οξείδωσης (AOPs) και περιγράφεται από την καταλυτική αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) από ιόντα δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) προς σχηματισμό ισχυρά οξειδωτικών ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) (πρότυπο δυναμικό οξείδωσης: 2,8 V) σε όξινο περιβάλλον (Bello, Raman, & Asghar, 2019; Neyens & Baeyens, 2003), όπως παρουσιάζεται στην Εξίσωση (2.1).

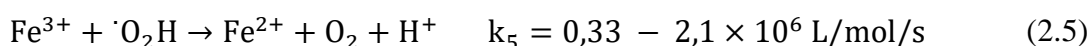
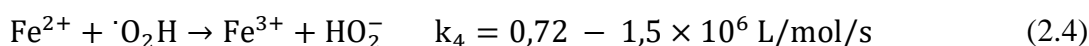
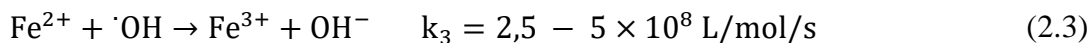


Η Εξίσωση (2.1) θεωρείται ο «πυρήνας» της διεργασίας Fenton. Ωστόσο, για να κατανοηθεί ο μηχανισμός της, πρέπει να ληφθούν υπόψη και άλλες αντιδράσεις. Τα παραγόμενα ιόντα τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) μπορούν να αντιδράσουν με H_2O_2 και να σχηματίσουν και πάλι ιόντα Fe^{2+} , αλλά και ρίζες υδροϋπεροξυλίου ($\text{O}_2\text{H}\cdot$), όπως φαίνεται στην Εξίσωση (2.2). Αυτή η αντίδραση ονομάζεται αντίδραση τύπου Fenton (Fenton-like). Οι ρίζες υδροϋπεροξυλίου μπορούν επίσης να προσβάλλουν οργανικές ουσίες, αλλά είναι λιγότερο δραστικές από τις ρίζες υδροξυλίου.

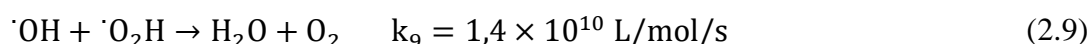
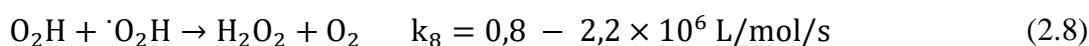
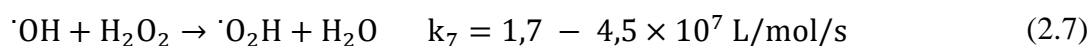
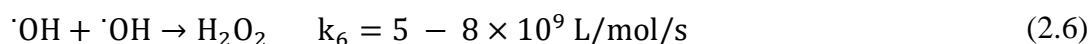


Ο ρυθμός της αντίδρασης (2.1) είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν της αντίδρασης (2.2) με αποτέλεσμα τη συσσώρευση του Fe^{3+} στο διάλυμα.

Οι ακόλουθες αντιδράσεις εμπλέκονται στη διεργασία Fenton.



Οι Εξισώσεις (2.2)-(2.5) αντιπροσωπεύουν τα στάδια περιορισμού του ρυθμού της Fenton, αφού το H_2O_2 καταναλώνεται και ο Fe^{2+} αναγεννάται. Οι Εξισώσεις (2.6)-(2.9) είναι αντιδράσεις ρίζας-ρίζας και αντίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου-ρίζας που πραγματοποιούνται επίσης κατά τη διεργασία Fenton:



Απουσία ή παρουσία οργανικών μορίων, η αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε μοριακό οξυγόνο και νερό συμβαίνει σύμφωνα με την Εξίσωση (2.10).



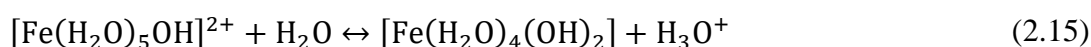
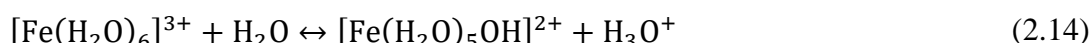
Οι Εξισώσεις (2.1)-(2.9) αποδεικνύουν ότι η διαδικασία Fenton ακολουθεί έναν πολύπλοκο μηχανισμό. Η παραγωγή της επιθυμητής ρίζας υδροξυλίου λαμβάνει χώρα κατά την έναρξη της αλυσιδωτής αντίδρασης (Εξ. (2.1)). Εντούτοις οι ρίζες $\cdot\text{OH}$ μπορούν να απενεργοποιηθούν με ιόντα σιδήρου (Εξ.(2.3), υπεροξειδίου του υδρογόνου (Εξ. (2.7), ρίζες υδροϋπεροξυλίου (Εξ. (2.9)) ή /και ακόμη και με τις ίδιες τις ρίζες υδροξυλίου (Εξ. (2.6)).

Η προηγούμενη ανάλυση δείχνει ότι το H_2O_2 μπορεί να δρα τόσο ως γεννήτρια ριζών (Εξ. (2.1) όσο και ως αναστολέας (Εξ. (2.7)). Οι ρίζες υδροξυλίου προσβάλλουν τις οργανικές ενώσεις μέσω ενός από τους τρεις μηχανισμούς: (i) προσθήκη υδροξυλίου, (ii) απόσπαση υδρογόνου ή (iii) μεταφορά ηλεκτρονίου. Οι οργανικές ρίζες (R^\cdot) που παράγονται είναι πολύ δραστικές και μπορούν να οξειδωθούν περαιτέρω. Στη συνέχεια, αυτές οι ρίζες είτε σχηματίζουν διμερή είτε αντιδρούν με ιόντα σιδήρου,

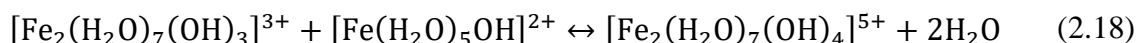
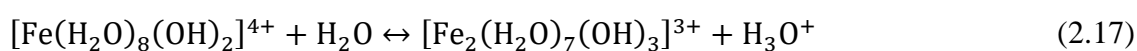
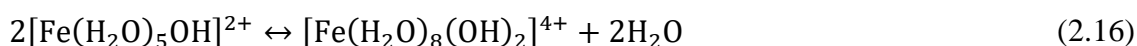
όπως φαίνεται στις Εξισώσεις (2.11), (2.12), (2.13) (Baburonnusami & Muthukumar, 2014; Neyens & Baeyens, 2003).



Τα παραγόμενα Fe^{3+} αντιδρούν με τα ιόντα υδροξυλίου και σχηματίζουν υδροξυ-σύμπλοκα του τρισθενούς σιδήρου:



Στην περιοχή pH 3 έως 7 τα παραπάνω σύμπλοκα έχουν την τάση να πολυμερίζονται, ενώ διαδοχικές υδρολυτικές αντιδράσεις παράγουν σύμπλοκα με μεγαλύτερο αριθμό υδροξυλίων:



Τα σύμπλοκα αυτά ευθύνονται για την έντονη κροκιδωτική δράση της Fenton. Πιθανώς, παράγονται κολλοειδή υδροξυ-πολυμερή και τελικά αδιάλυτα συσσωματώματα ένυδρου οξειδίου του σιδήρου που κατακρημνίζονται. Οργανικά μόρια και αιωρούμενα στερεά παρασύρονται από τα συσσωματώματα και καθιζάνουν (Neyens & Baeyens, 2003; Φιλιππακοπούλου, Λουκάκης, Ρόρη, & Βλυσίδης, 1999).

2.2.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της Fenton

Η διαδικασία Fenton διαθέτει αρκετά σημαντικά πλεονεκτήματα για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων (Oturán & Aaron, 2014; N. Wang, Zheng, Zhang, & Wang, 2016):

- i. Μεγάλη απόδοση.
- ii. Μικροί χρόνοι αντίδρασης.

- iii. Απλή και ευέλικτη λειτουργία που επιτρέπει την εφαρμογή της σε υπάρχουσες εγκαταστάσεις.
- iv. Εύχρηστα και σχετικά φθηνά χημικά αντιδραστήρια.
- v. Μη τοξική διεργασία - το H_2O_2 διασπάται σε προϊόντα που δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον, όπως H_2O και O_2 .
- vi. Μηδενικές ενεργειακές απαιτήσεις, καθώς πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση.

Παρ' όλα αυτά, επισημαίνονται επίσης τα ακόλουθα μειονεκτήματα (Cossu, Ehrig, & Muntoni, 2019; Oturan & Aaron, 2014):

- i. Πιθανό υψηλό κόστος και κίνδυνοι λόγω αποθήκευσης και μεταφοράς του H_2O_2 .
- ii. Ανάγκη σημαντικών ποσοτήτων χημικών για τη μείωση του pH στην περιοχή 2-3 πριν από την οξείδωση των διαλυμάτων ή/και για την εξουδετέρωση των κατεργασμένων διαλυμάτων πριν από τη διάθεσή τους.
- iii. Απώλεια καταλύτη λόγω καθίζησης του Fe^{3+} σε $pH > 3$ και συσσώρευση ιλύος σιδήρου που πρέπει να αφαιρεθεί στο τέλος της επεξεργασίας και να απορριφθεί κατάλληλα.
- iv. Πιθανή πρόκληση αφρισμού λόγω του CO_2 που παράγεται από ανθρακικές ενώσεις σε όξινο pH ή λόγω οργανικών παραγόντων αφρισμού στο διάλυμα.

2.2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της Fenton

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της χημικής οξείδωσης Fenton είναι το pH του διαλύματος, οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων (Fe^{2+} και H_2O_2) και η θερμοκρασία.

pH. Το pH του διαλύματος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη διεργασία Fenton. Το βέλτιστο pH για την αντίδραση έχει βρεθεί ότι είναι περίπου 3. Σε υψηλότερες τιμές pH, ο Fe^{3+} καθιζάνει ως $Fe(OH)_3$, χάνοντας έτσι την καταλυτική του ικανότητα. Κατά συνέπεια, παράγονται λιγότερες ρίζες υδροξυλίου λόγω της παρουσίας λιγότερων ελεύθερων ιόντων σιδήρου. Ακόμα, με αύξηση του pH το δυναμικό οξείδωσης των $\cdot OH$ μειώνεται από $E_0=2,8$ V σε $E_{14}=1,95$ V και επιταχύνεται η αυτό-αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε οξυγόνο και νερό (Εξ. (2.10)). Παράλληλα, οι $\cdot OH$

απενεργοποιούνται από τα ανθρακικά και τα όξινα ανθρακικά ιόντα λόγω των ακόλουθων αντιδράσεων:



Σε pH κάτω από 3, παρατηρείται επίσης μείωση της αποτελεσματικότητας της Fenton. Η απενεργοποίηση των $\cdot\text{OH}$ από τα κατιόντα υδρογόνου σύμφωνα με την Εξίσωση (2.21) γίνεται ισχυρότερη:



Σε πολύ χαμηλές τιμές του pH σχηματίζονται, επίσης, ιόντα $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, τα οποία αντιδρούν πιο αργά με το H_2O_2 . Επιπλέον, το H_2O_2 διαλύεται παρουσία υψηλής συγκέντρωσης H^+ και σχηματίζονται σταθερά ιόντα $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$, τα οποία μειώνουν την ικανότητα αντίδρασης του H_2O_2 με τα ιόντα δισθενούς σιδήρου (Baburonnusami & Muthukumar, 2014; Umar, Aziz, & Yusoff, 2010; N. Wang et al., 2016; Φιλιππακοπούλου et al., 1999).

Συγκέντρωση Fe^{2+} . Το Fe^{2+} δρα ως καταλύτης για την αποσύνθεση του H_2O_2 . Έτσι, ο ρυθμός αποικοδόμησης των ρύπων αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων δισθενούς σιδήρου. Ωστόσο, μεγάλη ποσότητα Fe^{2+} μπορεί επίσης να οδηγήσει σε απενεργοποίηση των $\cdot\text{OH}$ (Εξ. (2.3)), γεγονός που μειώνει την απόδοση της διαδικασίας. Επιπλέον, η υψηλή συγκέντρωση Fe^{2+} θα μπορούσε επίσης να προκαλέσει υπερβολική παραγωγή ιλύος σιδήρου στο τέλος της διεργασίας, αλλά και αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου σιδήρου στο απόβλητο που μπορεί να υπερβαίνει τα επιτρεπόμενα όρια εκροής για τα λύματα. (Baburonnusami & Muthukumar, 2014; Bello et al., 2019; N. Wang et al., 2016).

Συγκέντρωση H_2O_2 . Η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου καθορίζει την ποσότητα $\cdot\text{OH}$ που θα παραχθεί στη διαδικασία. Αυτό σημαίνει ότι όσο περισσότερο H_2O_2 προστίθεται, ενδεχομένως τόσο περισσότερο $\cdot\text{OH}$ θα παράγεται, ανάλογα πάντα και με τη συγκέντρωση του Fe^{2+} και τις άλλες συνθήκες λειτουργίας, αυξάνοντας έτσι την αποικοδόμηση των οργανικών. Ωστόσο, μεγάλη ποσότητα H_2O_2 μπορεί να οδηγήσει σε απενεργοποίηση των ριζών υδροξυλίου παράγοντας τις λιγότερο δραστικές ρίζες HO_2^{\cdot} (Εξ. (2.7)). Ακόμα, το H_2O_2 που δεν καταναλώνεται συνεισφέρει

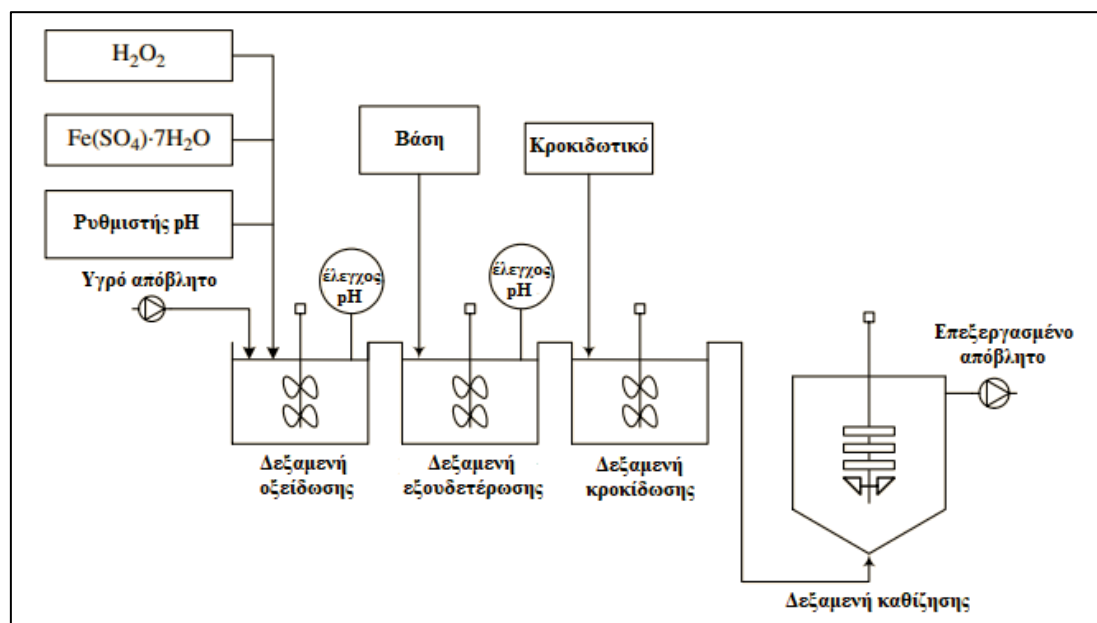
στο COD παρεμποδίζοντας τη μέτρησή του και επομένως δεν συνιστάται η υπερβολική ποσότητα. Επίσης, η παρουσία του H_2O_2 είναι επιβλαβής για πολλούς οργανισμούς και μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη συνολική αποτελεσματικότητα της αποικοδόμησης, σε περιπτώσεις όπου η οξείδωση του Fenton χρησιμοποιείται ως προκατεργασία στη βιολογική οξείδωση (Baburonnusami & Muthukumar, 2014; Bello et al., 2019).

Θερμοκρασία. Αν και η θερμοκρασία έχει θετική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της Fenton, η αύξηση της απομάκρυνσης των ρύπων λόγω της θερμοκρασίας είναι σχετικά μικρή σε σύγκριση με τους άλλους παράγοντες. Η θερμοκρασία κάτω από 8,3 °C έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού αντίδρασης και του ποσοστού απομάκρυνσης του COD. Από την άλλη πλευρά, θερμοκρασίες υψηλότερες από 50 °C ενδέχεται να επηρεάσουν αρνητικά την απομάκρυνση του COD, επειδή τα συσσωματώματα μπορεί να αποσταθεροποιηθούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, επιταχύνεται η διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (Εξ.(2.10)). Επειδή, λοιπόν, οι υπερβολικά χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες επηρεάζουν αρνητικά την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας, το εύρος 20-30 °C θεωρείται ως το πιο λογικό λόγω της σχετικά υψηλότερης αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας (Umar et al., 2010; Φιλιππακοπούλου et al., 1999).

2.2.5 Εφαρμογές της διεργασίας Fenton στη βιομηχανία

Μία τυπική αναπαράσταση της διεργασίας Fenton φαίνεται στην Εικόνα 2.2. Συνήθως χρησιμοποιείται ένας αναδεδυόμενος αντιδραστήρας διαλείποντος έργου όπου το pH ελέγχεται εντός της περιοχής 3-3,5. Ο δισθενής σίδηρος (Fe^{2+}) προστίθεται συχνότερα ως θειικός σίδηρος και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) ως υδατικό διάλυμα 35%. Τις περισσότερες φορές η διαδικασία πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση. Το δοχείο του αντιδραστήρα πρέπει να είναι επικαλυμμένο με υλικό ανθεκτικό στα οξέα, επειδή η διάβρωσή του μπορεί να αποτελέσει σοβαρό πρόβλημα. Η προσθήκη των αντιδραστηρίων πραγματοποιείται με την ακόλουθη σειρά: υγρό απόβλητο μαζί με αραιό διάλυμα θειικού οξέος (για τη διατήρηση των όξινων συνθηκών), καταλύτης (άλας Fe^{2+}) σε όξινο διάλυμα, βάση ή οξύ για ρύθμιση του pH και τελικά υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η έξοδος του αντιδραστήρα Fenton οδηγείται σε δεξαμενή εξουδετέρωσης και μετά από προσθήκη

κροκιδωτικού, ο $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και άλλα παρασυρόμενα στερεά διαχωρίζονται με καθίζηση (Bautista, Mohedano, Casas, Zazo, & Rodriguez, 2008).



Εικόνα 2.2. Τυπική αναπαράσταση της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με τη διαδικασία Fenton (Bautista et al., 2008)

Τις τελευταίες δεκαετίες, η διαδικασία Fenton εφαρμόζεται όλο και περισσότερο σε βιομηχανικά απόβλητα, λάσπες και ρυπασμένα εδάφη με σκοπό τη μείωση της τοξικότητας, τη βελτίωση της βιοαποικοδομησιμότητας και την απομάκρυνση χρώματος και οσμών. Στη συνέχεια αναφέρονται ορισμένες από τις συνηθέστερες εφαρμογές της Fenton σε βιομηχανικά απόβλητα (Bautista et al., 2008).

Χημική βιομηχανία. Η επικίνδυνη φύση των αποβλήτων των χημικών βιομηχανιών, αλλά και οι ολοένα αυστηρότεροι κανονισμοί για τα όρια απόρριψης επέβαλαν την εφαρμογή προηγμένων τεχνολογιών για την επεξεργασία τους. Μεταξύ αυτών των τεχνολογιών, η χημική οξείδωση Fenton έχει κερδίσει το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Η παραγωγή φυτοφαρμάκων, απορρυπαντικών, καλλυντικών, πετρελαϊκών προϊόντων, δέρματος, χρωμάτων, ρητινών αποτελούν μερικά παραδείγματα χημικών βιομηχανικών δραστηριοτήτων, τα απόβλητα των οποίων συχνά υφίστανται επεξεργασία με τη διεργασία Fenton.

Φαρμακοβιομηχανία. Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των φαρμακοβιομηχανιών ήταν πάντοτε δύσκολη λόγω της μεγάλης ποικιλίας των χημικών

που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή φαρμάκων, γεγονός που οδηγεί σε λύματα μεταβλητής σύνθεσης με διακυμάνσεις του ρυπαντικού φορτίου. Οι ουσίες που συντίθενται είναι συνήθως δομικά πολύπλοκες οργανικές χημικές ουσίες που είναι δύσκολα βιοαποικοδομήσιμες. Για το λόγο αυτό, οι συμβατικές βιολογικές μέθοδοι είναι ακατάλληλες για την επεξεργασία τους. Η διαδικασία Fenton έχει αποδειχθεί αποτελεσματική ως προς τη βελτίωση της βιοαποικοδομησιμότητάς τους και τη μείωση της τοξικότητάς τους.

Βιομηχανία χαρτοπολλτού και χάρτου. Η βιομηχανία χαρτοπολλτού και χάρτου παράγει σημαντικούς όγκους υγρών αποβλήτων, περίπου 80 m³/t χαρτιού. Περισσότερες από 250 χημικές ουσίες έχουν ταυτοποιηθεί στα λύματα που προκύπτουν από τα διάφορα στάδια παραγωγής χαρτιού. Ενώ μερικοί από αυτούς τους ρύπους είναι φυσικά εκχυλίσματα του ξύλου (ταννίνες, ρητινικά οξέα, λιγνίνη κλπ.), άλλοι είναι ξενοβιοτικές ουσίες που σχηματίζονται κυρίως κατά την παραγωγή χαρτοπολλτού (χλωριωμένες λιγνίνες, φαινόλες, διοξίνες, φουράνια, κ.ά.). Αυτά τα απόβλητα έχουν υψηλά οργανικά φορτία, που σε ορισμένες περιπτώσεις μπορούν να φτάσουν πάνω από 10.000 mg/L COD. Και σε αυτήν την περίπτωση η οξείδωση Fenton έχει αποδειχθεί εξαιρετικά αποδοτική πετυχαίνοντας υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης COD και αποχρωματισμό του λύματος.

Βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας. Η βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας είναι γνωστή για την υψηλή κατανάλωση νερού καθώς και για την ποσότητα και την ποικιλία των χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στις διαφορετικές επιμέρους διεργασίες. Η χαμηλή βιοαποικοδομησιμότητα των λυμάτων από τα στάδια βαφής και φινιρίσματος οφείλεται κυρίως στην εκτεταμένη χρήση διαφόρων χρωστικών και χημικών (όπως πολυβινυλική αλκοόλη, επιφανειοδραστικές ουσίες κ.λπ.). Συνεπώς, τα λύματα της κλωστοϋφαντουργίας χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη (COD, BOD₅), αιωρούμενα στερεά, χρώμα και τιμές pH από 2 έως 12. Η Fenton λειτουργεί αποτελεσματικά σε τέτοιου είδους απόβλητα μειώνοντας το COD και προκαλώντας αποχρωματισμό.

Βιομηχανία τροφίμων. Η τεχνολογία Fenton χρησιμοποιείται επίσης για την επεξεργασία λυμάτων που προέρχονται από τη βιομηχανία τροφίμων. Το πιο συνηθισμένο είδος αποβλήτου που υπόκειται σε επεξεργασία Fenton είναι τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων και των βιομηχανιών παραγωγής επιτραπέζιας ελιάς.

Ανάμεσα στους σημαντικότερους ρύπους που περιέχουν συγκαταλέγονται οι πολυφαινόλες και ορισμένα βαρέα μέταλλα. Η αναερόβια χώνευση ήταν η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την επεξεργασία αυτών των λυμάτων. Ωστόσο, οι φαινολικές ενώσεις αναστέλλουν τη βιολογική επεξεργασία σε μεγάλο βαθμό εφόσον είναι τοξικές για τα μεθανογόνα βακτήρια ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Στραγγίσματα χωματερών. Όπως αναλύθηκε στην Παράγραφο 2.1.5, τα στραγγίσματα των χώρων υγειονομικής ταφής είναι πολύ τοξικά και δύσκολα βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα. Οι βιολογικές διεργασίες έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικές μόνο σε στραγγίσματα νεαρής ηλικίας με υψηλή βιοαποικοδομησιμότητα (BOD₅/COD). Ωστόσο, καθώς αυξάνεται η ηλικία της χωματερής η βιοαποικοδομησιμότητα των στραγγισμάτων ελαττώνεται δυσχεραίνοντας τη βιολογική επεξεργασία. Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται διάφορες φυσικοχημικές μέθοδοι ως εναλλακτική λύση, ανάμεσα στις οποίες και η χημική οξείδωση Fenton.

2.3 Αναερόβια Επεξεργασία Αποβλήτων

2.3.1 Γενικά για την αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση μπορεί να προσδιοριστεί ως η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανικό υλικό μετατρέπεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από διάφορες ομάδες μικροοργανισμών, απουσία οξυγόνου. Αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο για τη βιολογική οξείδωση αποβλήτων και έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική σε απόβλητα με υψηλό οργανικό φορτίο. Κατά τη διαδικασία της χώνευσης, οι οργανικές ενώσεις αποδομούνται συνεχώς από «εξειδικευμένους» αναερόβιους μικροοργανισμούς πετυχαίνοντας έτσι τη σταθεροποίηση του υποστρώματος. Ταυτόχρονα μειώνονται οι οσμές, οι παθογόνοι μικροοργανισμοί και η μάζα του οργανικού υλικού που χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία. Ως προϊόν παράγεται βιοαέριο (αέριο που αποτελείται κυρίως από CH₄ και CO₂), αλλά και μικρή ποσότητα χωνεμένου υπολείμματος (λάσπη). Η αναερόβια χώνευση είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη σταθεροποίηση της ιλύος

που παράγεται από τις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αστικών λυμάτων, ενώ χρησιμοποιείται ακόμη για την επεξεργασία του οργανικού κλάσματος των Α.Σ.Α., των αστικών λυμάτων και υγρών και στερεών βιομηχανικών αποβλήτων (Βλυσίδης et al., 2018).

Το βιοαέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, αλλά περιέχει και μικρές ποσότητες υδρόθειου, αμμωνίας και άλλων αερίων (Pramanik, Suja, Zain, & Pramanik, 2019). Η σύνθεσή του αναλύεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.2). Θεωρητικά, η απομάκρυνση 1 kg COD έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή 0,35 m³ μεθανίου (σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης). Αυτή η ποσότητα είναι η μέγιστη που μπορεί να παραχθεί αν όλο το COD μετατραπεί σε μεθάνιο. Στην πράξη, όμως, η διαδικασία παράγει λιγότερο μεθάνιο από τη θεωρητική τιμή (περίπου 0,27-0,30 m³ μεθάνιο ανά κιλό COD που απομακρύνεται), καθώς μέρος του COD χρησιμοποιείται για παραγωγή μικρής ποσότητας κυτταρικής μάζας. Ένας άλλος λόγος στον οποίο μπορεί να οφείλεται αυτή η διαφορά ανάμεσα στην θεωρία και την πράξη είναι η πιθανή απορρόφηση μέρους του άνθρακα από την κοκκώδη λάσπη. Το καθαρό μεθάνιο έχει θερμογόνο δύναμη 39.800 kJ/m³ (Ahammad & Sreekrishnan, 2016). Το προκύπτον βιοαέριο μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά και να χρησιμοποιηθεί είτε άμεσα είτε να αναβαθμιστεί σε αέριο υψηλότερης ποιότητας κατάλληλο ως καύσιμο μεταφορών (βιομεθάνιο) ή σε φυσικό αέριο. Εναλλακτικά, μπορεί να αξιοποιηθεί στην παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας (Pereira, Slingerland, Van Lier, & Rabbinge, 2013).

Η βιολογική λάσπη που παραμένει ως υπόλειμμα μετά τη διαδικασία της χώνευσης μπορεί να αξιοποιηθεί και αυτή. Το πιο συνηθισμένο πεδίο εφαρμογής αυτού του υποπροϊόντος είναι η χρήση του ως οργανικό λίπασμα στις γεωργικές δραστηριότητες και μπορεί είτε να χρησιμοποιηθεί ως έχει σαν υγρό λίπασμα είτε να διαχωριστεί το στερεό του μέρος (κομπόστ) και να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα υψηλής ποιότητας (Balaman, 2019).

Βλέπουμε, λοιπόν, πως πέρα από το βασικό σκοπό που επιτελεί (σταθεροποίηση υποστρώματος), προσφέρει και κάποια παράπλευρα πλεονεκτήματα, γεγονός που την καθιστά μια πολύ ελκυστική μέθοδο για την επεξεργασία αποβλήτων.

Πίνακας 2.2. Σύσταση βιοαερίου (Bharathiraja et al., 2018)

Συστατικό	Χημικός τύπος	Σύσταση (v/v)
Μεθάνιο	CH ₄	40-75%
Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	15-60%
Υγρασία	H ₂ O	1-5%
Άζωτο	N ₂	0-5%
Υδρογόνο	H ₂	Ίχνη
Υδρόθειο	H ₂ S	0-5000 ppm
Οξυγόνο	O ₂	< 2%
Αμμωνία	NH ₃	0-500 ppm
Άλλα αέρια	-	< 2%

2.3.2 Στάδια αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση των σύνθετων οργανικών ουσιών πραγματοποιείται από διάφορες ομάδες μικροοργανισμών σε μία σειρά πολύπλοκων βιοχημικών διεργασιών και παράλληλων αντιδράσεων. Η διαδικασία πέψης μπορεί να απλουστευθεί στα παρακάτω 4 στάδια:

Υδρόλυση. Αδιάλυτες πολυμερικές ενώσεις όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια υδρολύονται σε απλούστερες διαλυτές ενώσεις, όπως μονοσακχαρίτες και ολιγοσακχαρίτες, αμινοξέα και λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας, μέσω της δράσης εξωκυτταρικών ενζύμων που εκκρίνονται από υποχρεωτικά αναερόβια και προαιρετικά αναερόβια υδρολυτικά βακτήρια (Khanal, Nindhia, & Nitayavardhana, 2019). Συγκεκριμένα, τα ένζυμα αυτά «τεμαχίζουν» τα σύνθετα μόρια σε μικρότερα, ώστε να μπορέσουν στη συνέχεια να εισχωρήσουν στο εσωτερικό των κυττάρων και να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας και τροφής. Ο ρυθμός αποικοδόμησης κατά τη διάρκεια του σταδίου της υδρόλυσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του υποστρώματος. Γενικά, η αποδόμηση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης πραγματοποιείται πιο αργά από την αποσύνθεση των πρωτεϊνών (Adekunle & Okolie, 2015).

Οξεογένεση. Τα διαλυτά υποστρώματα που παράγονται κατά την υδρόλυση απορροφώνται από διάφορα προαιρετικά και υποχρεωτικά αναερόβια οξεογόνα

βακτήρια και διασπώνται σε ενδιάμεσα προϊόντα, όπως πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) χαμηλού μοριακού βάρους (π.χ., οξικό, προπιονικό, βουτυρικό και βαλερικό οξύ), αλκοόλες, υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και αμμωνία μέσω ζύμωσης ή αναερόβιας οξείδωσης (Adekunle & Okolie, 2015; Khanal et al., 2019). Η οξεογένεση πολλές φορές πραγματοποιείται με γρήγορους ρυθμούς και οδηγεί σε συσσώρευση των VFAs, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε αποτυχία της διεργασίας (Khanal et al., 2019).

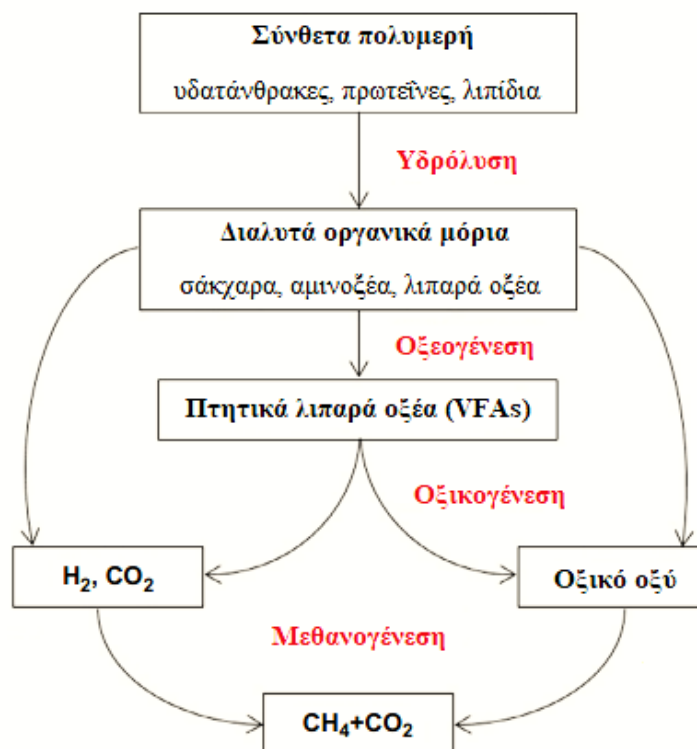
Οξικογένεση. Πολλά από τα VFAs και τις αλκοόλες, για παράδειγμα το βουτυρικό, το προπιονικό οξύ, και η αιθανόλη, που παράγονται κατά το στάδιο της οξεογένεσης μετατρέπονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα από οξικογόνα βακτήρια που παράγουν υδρογόνο (Khanal et al., 2019). Η οξικογένεση, στην πραγματικότητα, είναι θερμοδυναμικά μη ευνοϊκή, καθώς το παραγόμενο υδρογόνο συσσωρεύεται αυξάνοντας σημαντικά τη μερική του πίεση, γεγονός που οδηγεί σε παύση της δραστηριότητας των οξικογόνων βακτηρίων, τα οποία επιβιώνουν μόνο σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου στο περιβάλλον. Ο λόγος, λοιπόν, που επιβιώνουν είναι η συμβιωτική τους σχέση με τα βακτήρια που καταναλώνουν H_2 , όπως τα υδρογονοτροφικά μεθανογόνα, τα ομοοξικογόνα (μετατρέπουν το CO_2 και το H_2 σε οξικό) και τα βακτήρια που ανάγουν τα θειικά σε υδρόθειο (Adekunle & Okolie, 2015; Τσιμπερδώνης, 2014).

Μεθανογένεση. Πραγματοποιείται παραγωγή μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα με μεθανογόνα βακτηρίδια υπό αυστηρά αναερόβιες συνθήκες, είτε με μετατροπή του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο (υδρογονοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια) είτε με μετατροπή του οξικού οξέος σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα (οξικοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια) (Εξ. (2.22) και (2.23) αντίστοιχα) (Khanal et al., 2019; Τσιμπερδώνης, 2014).



Αν και το CO_2 μπορεί να μετατραπεί σε μεθάνιο και νερό μέσω της Εξίσωσης (2.22), ο κύριος μηχανισμός δημιουργίας μεθανίου είναι μέσω του οξικού οξέος (Εξ. (2.23)) (Gould, 2015).

Η συνολική διαδικασία της μετατροπής του σύνθετου οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζεται συνοπτικά στην Εικόνα 2.3.



Εικόνα 2.3. Μετατροπή του οργανικού υλικού προς μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (Lin, Xu, Ge, & Li, 2019)

2.3.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση, ως μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων, διαθέτει αρκετά πλεονεκτήματα, τα κυριότερα των οποίων είναι (Lettinga, 1995; Φέσα, 2011; Φουντουλάκης, 2005):

- i. Υψηλή απόδοση.
- ii. Επεξεργασία αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου.
- iii. Μη απαίτηση οξυγόνου για την πραγματοποίησή της. Η παροχή οξυγόνου θα προσέθετε επιπλέον κόστος στη διεργασία.
- iv. Χαμηλό λειτουργικό κόστος.
- v. Μικρές απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά (N, P κλπ.) λόγω μικρής παραγωγής βιομάζας.
- vi. Μικρή παραγωγή βιολογικής ύλης.
- vii. Παραγωγή βιοαερίου που μπορεί να καλύψει μεγάλο μέρος των ενεργειακών αναγκών της εγκατάστασης.

- viii. Χρήση του χωνεμένου υπολείμματος ως εδαφοβελτιωτικό.
- ix. Μεγάλη ανθεκτικότητα μικροοργανισμών, αφού μπορούν να διατηρούνται χωρίς τροφή για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Από την άλλη, η αναερόβια χώνευση έχει και ορισμένα μειονεκτήματα (Lettinga, 1995; Φέσα, 2011; Φουντουλάκης, 2005):

- i. Αργή διαδικασία.
- ii. Μεγάλη ευαισθησία στις μεταβολές των συνθηκών λειτουργίας.
- iii. Ευαισθησία των μικροοργανισμών σε τοξικές ουσίες.
- iv. Μεγάλο χρονικό διάστημα εκκίνησης της διαδικασίας. Ωστόσο, η χρήση αρχικής λάσπης υψηλής ποιότητας μπορεί να επιταχύνει τη διαδικασία.
- v. Λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες (30-35 °C ή 50-55 °C) που συνεπάγεται κατανάλωση ενέργειας.

2.3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της αναερόβιας χώνευσης

Υπάρχουν αρκετές συνθήκες και μεταβλητές που πρέπει να ρυθμιστούν προκειμένου να επιτευχθεί αποτελεσματική διάσπαση των οργανικών ενώσεων. Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη λειτουργία ενός χωνευτήρα πρέπει να ελέγχονται έτσι ώστε να ενισχύεται η μικροβιακή δραστηριότητα και κατά συνέπεια να αυξάνεται η απόδοση της αναερόβιας χώνευσης. Μερικές από αυτές τις παραμέτρους είναι:

Θερμοκρασία. Η επιλογή της θερμοκρασίας είναι κρίσιμη καθώς επηρεάζει την επίδοση των μικροοργανισμών και την ενεργειακή απόδοση του συστήματος. Υπάρχουν τρεις διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές στις οποίες μπορεί να διεξαχθεί η αναερόβια χώνευση: η ψυχρόφιλη (~25 °C), η μεσόφιλη (~35 °C) και η θερμόφιλη (~55 °C). Οι περισσότερες εφαρμογές, όμως, εκτελούνται υπό μεσόφιλες και θερμόφιλες συνθήκες (Siddique & Wahid, 2018). Η μεσόφιλη περιοχή προσφέρει μεγαλύτερη σταθερότητα στη διεργασία σε σύγκριση με τη θερμόφιλη, από την άποψη ότι είναι λιγότερο ευαίσθητη στις διακυμάνσεις των περιβαλλοντικών παραγόντων (όπως pH και τοξικές ουσίες). Ακόμα, οι μεσόφιλοι χωνευτήρες, λόγω της μεγαλύτερης μικροβιακής ποικιλομορφίας που ευνοείται σε αυτές τις συνθήκες, μπορούν να

διαχειριστούν το ίδιο αποτελεσματικά διαφορετικά είδη υποστρωμάτων (Πούμπουρας, 2015). Από την άλλη, οι θερμοφίλες συνθήκες παρέχουν υψηλότερους ρυθμούς αποικοδόμησης των υποστρωμάτων, μικρότερους χρόνους παραμονής και καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών (Pramanik et al., 2019). Όσον αφορά το βιοαέριο, με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο ρυθμός παραγωγής αερίου, ωστόσο μειώνεται η περιεκτικότητά του σε μεθάνιο λόγω της μείωσης της διαλυτότητας του CO₂ (Siddique & Wahid, 2018). Επομένως, συμπεραίνουμε ότι η θερμοκρασία αποτελεί βασική παράμετρο για την ανάπτυξη των μικροβίων και την παραγωγή βιοαερίου.

pH και VFAs. Οι μικροοργανισμοί είναι ευαίσθητοι στο pH. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι διαφορετικά βακτήρια απαιτούν και διαφορετικές βέλτιστες τιμές pH για την ανάπτυξή τους. Οι υδρολυτικοί και οξεογόνοι μικροοργανισμοί προτιμούν τιμές pH στο εύρος 5,5-6,5, ενώ το βέλτιστο pH για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς είναι κοντά στο 7,0. Για τη μέγιστη απόδοση μεθανίου, πολλοί ερευνητές συνιστούν τη διατήρηση του pH μεταξύ 6,8 και 7,2 (Siddique & Wahid, 2018). Το pH είναι στενά συνδεδεμένο με την παραγωγή των VFAs και οι χαμηλές τιμές του υποδηλώνουν υπερβολική παραγωγή VFAs (Lin et al., 2019). Το χαμηλό pH μπορεί να αναστείλει την οξεογένεση, ενώ τιμές κάτω από 6,4 μπορεί να είναι τοξικές για τα μεθανογόνα βακτήρια (Monnet, 2003). Για τη ρύθμιση του pH μπορεί να προστεθεί κάποια βάση, όπως υδροξείδιο του ασβεστίου, εάν είναι απαραίτητο.

Λόγος C/N. Ο λόγος C / N είναι μια κρίσιμη παράμετρος για τη μικροβιακή ανάπτυξη και δραστηριότητα στην αναερόβια χώνευση. Ο άνθρακας (C) και το άζωτο (N) είναι δύο βασικά θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη μικροβίων: ο άνθρακας χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας και το άζωτο για τη σύνθεση πρωτεϊνών και νουκλεϊκών οξέων. Υψηλός λόγος C/N οδηγεί σε μείωση του ρυθμού βιοαποικοδόμησης με αποτέλεσμα την παραγωγή λιγότερου αερίου, ενώ χαμηλός λόγος C/N τείνει να παράγει υπερβολική αμμωνία, γεγονός που παρεμποδίζει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Και οι δύο περιπτώσεις μπορούν να προκαλέσουν αναστολή της αναερόβιας χώνευσης. Έχει βρεθεί ότι οι βέλτιστοι λόγοι C: N στους αναερόβιους χωνευτές είναι μεταξύ 20 και 30 (Lin et al., 2019; Monnet, 2003).

Υδραυλικός χρόνος παραμονής. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (hydraulic retention time, HRT) σχετίζεται με την κινητική της ανάπτυξης των βακτηρίων και είναι η κύρια παράμετρος διαστασιολόγησης των αναερόβιων χωνευτήρων. Ο HRT είναι ο μέσος

χρόνος που το υπόστρωμα παραμένει μέσα στον χωνευτήρα και πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να επιτρέπει την καλύτερη δυνατή μετατροπή της οργανικής ύλης σε βιοαέριο (Πούμπουρας, 2015). Εάν ο HRT είναι μικρότερος από τον χρόνο ανάπτυξης των μικροοργανισμών, προκαλείται έκπλυση των μικροοργανισμών και συνεπώς αποτυχία του συστήματος. Η τιμή του ποικίλει ανάλογα με τις παραμέτρους της διεργασίας, όπως θερμοκρασία και σύνθεση του υποστρώματος. Ένας χρόνος υδραυλικής παραμονής 10-40 ημερών είναι απαραίτητος για την επεξεργασία οργανικών αποβλήτων σε μεσόφιλες συνθήκες, ενώ μικρότερος χρόνος παραμονής μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη θερμοφιλή περιοχή (Pramanik et al., 2019).

Ανασταλτικοί και τοξικοί παράγοντες. Έχει βρεθεί ότι ένας μεγάλος αριθμός ουσιών μπορεί να αναστείλει τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης. Η αναστολή συνήθως υποδηλώνεται με μείωση του σταθερού ρυθμού παραγωγής αερίου και με συσσώρευση οργανικών οξέων. Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στις ουσίες αυτές σε σχέση με τους υπόλοιπους. Ορισμένοι από τους σημαντικότερους αναστολείς είναι οι εξής: α) *αμμωνία*: παράγεται από τη βιολογική αποικοδόμηση αζωτούχων ενώσεων, όπως πρωτεΐνες και ουρία. Το ιόν αμμωνίου (NH_4^+) και η ελεύθερη αμμωνία (NH_3) είναι οι δύο κύριες μορφές ανόργανου αμμωνιακού αζώτου σε υδατικό διάλυμα. Η ελεύθερη αμμωνία έχει προταθεί ότι είναι η κύρια αιτία αναστολής δεδομένου ότι μπορεί να διαπερνά ελεύθερα την κυτταρική μεμβράνη. Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί αναστολής, όπως η αλλαγή του ενδοκυτταρικού pH, η αύξηση της απαίτησης ενέργειας συντήρησης και η αναστολή ενζυμικής αντίδρασης. β) *υδρόθειο*: παράγεται μέσω της αναγωγής των θεικών ιόντων από ειδική ομάδα βακτηρίων. Το διαλυτό υδρόθειο είναι τοξικό άνω μιας ορισμένης συγκέντρωσης, αφού αναστέλλει την μεταβολική δραστηριότητα των αναερόβιων βακτηρίων και ιδιαίτερα των μεθανογόνων. γ) *βαρέα μέταλλα*: αν και σε μικρές συγκεντρώσεις μπορεί να χρησιμεύουν ως ενεργοποιητές που ενισχύουν την ενζυμική δραστηριότητα των μεθανογόνων βακτηρίων, σε μεγάλες συγκεντρώσεις ενδέχεται να προκαλέσουν τοξικές συνθήκες σε έναν χωνευτήρα αδρανοποιώντας τα ενζυμικά συστήματα των κυττάρων (Chen, Cheng, & Creamer, 2008; Τσιμπερδώνης, 2014).

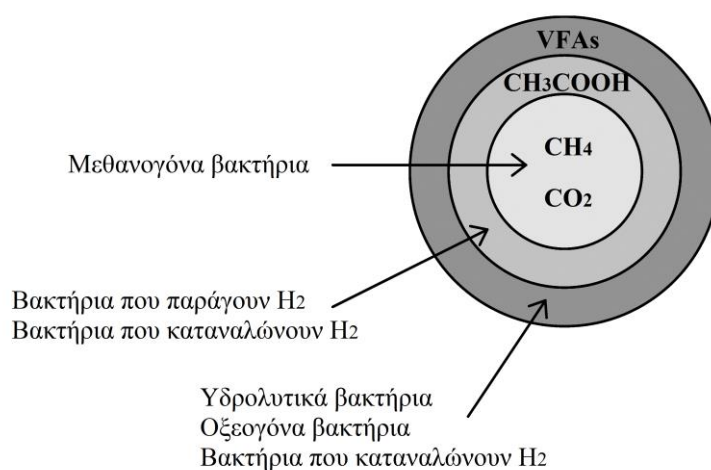
2.3.5 Κοκκώδης λάσπη

Η σωστή δημιουργία και οργάνωση των βιολογικών συστημάτων παίζει κύριο ρόλο στη λειτουργία των περισσότερων αναερόβιων χωνευτήρων. Τα αναερόβια βακτήρια οργανώνονται σε μικροβιακές κοινότητες σχηματίζοντας κόκκους, ο καθένας από τους οποίους αποτελεί ένα ολοκληρωμένο οικοσύστημα αποδόμησης διαλυτών οργανικών ενώσεων και παραγωγής μεθανίου. Ο σχηματισμός της κοκκώδους αναερόβιας λάσπης είναι μια αρκετά περίπλοκη διαδικασία και επηρεάζεται από πολλές φυσικοχημικές παραμέτρους. Παρόλο που γίνονται συνεχώς υποθέσεις σχετικά με το μηχανισμό δημιουργίας των κόκκων, η διαδικασία κοκκοποίησης (granulation) δεν έχει διευκρινιστεί ακόμα πλήρως (Vlyssides, Barampouti, & Mai, 2008).

Το σημείο έναρξης της διεργασίας σχηματισμού των κόκκων είναι η συσσωμάτωση των βακτηρίων ή η προσκόλλησή τους στην επιφάνεια αδρανούς υλικού (πυρήνας). Όταν υπάρχουν διαθέσιμοι αδρανείς πυρήνες, επικρατεί ο δεύτερος μηχανισμός. Τα βακτήρια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις, ελκτικές δυνάμεις Van der Waals και απωστικές αλληλεπιδράσεις λόγω ενυδάτωσης. Το ρόλο της «συγκολλητικής ουσίας» των κόκκων παίζουν τα εξωκυτταρικά πολυμερή (Extracellular Polymer Substances, EPS), τα οποία διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση και διατήρηση των κόκκων. Τα EPS παράγονται από μικροοργανισμούς και αποτελούνται κυρίως από πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, λιπίδια, φαινόλες και νουκλεϊκά οξέα (Lim & Kim, 2014). Είναι γνωστό ότι το επιφανειακό φορτίο των μικροοργανισμών είναι συνήθως αρνητικό και έτσι έχουν την τάση να απωθούνται. Η σύνδεση των βακτηρίων με μεταλλικά κατιόντα μέσω χημικών δεσμών οδηγεί σε μείωση της ηλεκτροστατικής άπωσης και προωθεί την ανάπτυξη των κόκκων. Το ίδιο συμβαίνει και με τα μόρια των EPS. Επομένως, θετικά ιόντα υψηλού σθένους, όπως τα Ca^{++} , Mg^{++} και Fe^{++} «γεφυρώνουν» με ισχυρούς δεσμούς τα EPS με τα βακτήρια καθώς και τα EPS μεταξύ τους. Τα EPS σχηματίζουν μια εξωτερική στοιβάδα μέσα στην οποία βρίσκονται παγιδευμένα τα βακτήρια. Αρκετοί ερευνητές έδειξαν ότι τα EPS μπορούν να προστατεύουν τα βακτήρια από το περιβάλλον φιλτράροντας τις τοξικές ουσίες από την περιφέρεια στο κέντρο (Vlyssides et al., 2008; Μάη, 2006).

Όσον αφορά τη δομή των κόκκων, σύμφωνα με το μοντέλο πολλαπλών στρωμάτων (Εικόνα 2.4), η μικροβιολογική σύνθεση των κόκκων είναι διαφορετική σε κάθε

στρώμα. Το εσωτερικό στρώμα αποτελείται κυρίως από μεθανογόνα βακτήρια που μπορεί να λειτουργούν ως κέντρα πυρήνωσης απαραίτητα για την έναρξη ανάπτυξης κόκκων. Τα βακτήρια που παράγουν H_2 και τα βακτήρια που καταναλώνουν H_2 είναι τα κυρίαρχα είδη στο μεσαίο στρώμα. Στο εξωτερικό στρώμα εντοπίζονται διάφορα είδη, συμπεριλαμβανομένων των υδρολυτικών και των οξεογόνων βακτηρίων. Για τη μετατροπή των οργανικών υλικών, η χωρική οργάνωση των μικροοργανισμών στους κόκκους της λάσπης είναι ζωτικής σημασίας (Vlyssides et al., 2008).



Εικόνα 2.4. Σχηματική αναπαράσταση κόκκου σύμφωνα με το μοντέλο πολλαπλών στρωμάτων

Οι περισσότεροι οξεογόνοι μικροοργανισμοί παρουσιάζουν υδροφιλικά χαρακτηριστικά, ενώ οι οξικογόνοι και οι μεθανογόνοι που απομονώνονται από κόκκους λάσπης εμφανίζουν ισχυρά υδροφοβική επιφάνεια. Τα παραπάνω δίνουν μια φυσικοχημική εξήγηση για το γεγονός ότι οι οξεογόνοι μικροοργανισμοί τις περισσότερες φορές βρίσκονται στο εξωτερικό στρώμα των κόκκων της αναερόβιας λάσπης (Μάη, 2006).

Επειδή τα μεθανογόνα βακτήρια βρίσκονται στο εσωτερικό στρώμα του κόκκου, το παραγόμενο βιοαέριο δημιουργεί σπές κολλοειδών διαστάσεων καθώς διαφεύγει από τους κόκκους. Ως αποτέλεσμα, δημιουργείται ένας μη συμπαγής κόκκος με υψηλό πορώδες και μεγάλη ειδική επιφάνεια (Vlyssides et al., 2008).

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Πειραματική μεθοδολογία

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στόχος είναι η χημική οξείδωση στραγγισμάτων χωματερής με αντιδραστήρια Fenton με σκοπό στη συνέχεια την αποτελεσματικότερη αναερόβια επεξεργασία τους. Για τον έλεγχο της απόδοσης της χημικής οξείδωσης επιλέχθηκε κατά πρώτον η απόδοση σε όρους διαλυτού COD και κατά δεύτερον η ικανότητα των μικροοργανισμών να αποικοδομούν τα χημικά οξειδωμένα υποστρώματα κατά την αναερόβια επεξεργασία. Για τον λόγο αυτό δημιουργήθηκαν αναερόβιοι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) στους οποίους εισήχθησαν τα προεπεξεργασμένα απόβλητα και μετρήθηκε η δραστικότητα της αναερόβιας ύλης από τον ρυθμό παραγωγής βιοαερίου. Η προσέγγιση του όλου θέματος έγινε μέσω παραγοντικού σχεδιασμού πειραμάτων με σκοπό την εύρεση της διεύθυνσης στον πολυδιάστατο χώρο για το «πλησίασμα» του άριστου σημείου. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης των αντιδραστηρίων Fenton στην απόδοση της διεργασίας μέσω της ανάπτυξης μαθηματικών μοντέλων που περιγράφουν τη μεταξύ τους σχέση. Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφονται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία και οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν.

3.2 Υλικά και Εξοπλισμός

3.2.1 Το παρόν απόβλητο

Το δείγμα στραγγισμάτων που αποτέλεσε το προς εξέταση απόβλητο στην παρούσα έρευνα, συλλέχθηκε από τον χώρο υγειονομικής ταφής στο Τεμπλόι του δήμου Κέρκυρας κατά το μήνα Ιανουάριο 2019. Πρόκειται για χωματερή μεγάλης ηλικίας που λειτουργεί από το 2007. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου (Πίνακας 3.1).

Πίνακας 3.1 Χαρακτηρισμός αποβλήτου

Ποιοτικό χαρακτηριστικό	Τιμή (mg/L)
pH	7,8
sCOD	2075
Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFA's)	1431
Ολικά Στερεά (TS)	3430
Αιωρούμενα Στερεά (SS)	45
Διαλυμένα Στερεά (DS)	3389
Αμμωνιακά (NH ₃)	953
Χλωριόντα (Cl ⁻)	330
Θειικά (SO ₄ ²⁻)	5,1
Φωσφορικά (PO ₄ ³⁻)	0,19
K	18,10
Na	23,20
Ca	0,583

Τα παραγόμενα στραγγίσματα καταλήγουν με τη βοήθεια αγωγών σε υπόγεια δεξαμενή συλλογής στραγγισμάτων διαστάσεων 15 m x 10 m x 2,9 m βάθος, συνολικού όγκου 435 m³ και ωφέλιμου όγκου 360 m³.

3.2.2 Υλικά

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής υλικά - αντιδραστήρια:

- Διαδικασία Fenton: πυκνό θειικό οξύ (π. H₂SO₄), επταένυδρος θειικός υποσίδηρος (FeSO₄ · 7H₂O), διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) 50% κ.β.
- Μέτρηση COD: θειικός άργυρος (Ag₂SO₄), πυκνό θειικό οξύ (π. H₂SO₄), διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇), θειικός υδράργυρος (HgSO₄), ένυδρος εναμμώνιος θειικός σίδηρος (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O), 1,10-φενανθρολίνη, επταένυδρος θειικός υποσίδηρος (FeSO₄ · 7H₂O)
- Αναερόβια χώνευση: ενεργός ιλύς από μονάδα βιολογικού καθαρισμού λυμάτων βιομηχανίας παραγωγής chips, οξικό οξύ (CH₃COOH)

- Μέτρηση αμμωνιακού αζώτου: καυστικό νάτριο (NaOH), βορικό οξύ (H_3BO_3), χλωριούχο κάλιο (KCl), χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl), θειικό οξύ 0,02 N
- Μέτρηση VFAs: διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4) 20% v/v

3.2.3 Όργανα – Συσκευές

Τα όργανα και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία είναι τα εξής:

- Μαγνητικοί αναδευτήρες
- Ηλεκτρονικό πεχάμετρο
- Πιπέτες ρυθμιζόμενου όγκου
- Συσκευή Φυγοκέντρωσης
- Αντιδραστήρας COD
- Αναλυτικός ζυγός 4 δεκαδικών ψηφίων
- 2 υδατόλουτρα 8 θέσεων με ρυθμιζόμενη θέρμανση και ανάδευση
- Περισταλτική αντλία
- Κάμερα
- Φορητός Η/Υ
- Φούρνος
- Πυριατήριο
- Συσκευή απόσταξης Kjeldahl
- Συσκευή διήθησης υπό κενό
- Αντλία κενού
- Αέριος χρωματογράφος
- Υαλικά σκεύη (ογκομετρικοί κύλινδροι, ποτήρια ζέσεως, κωνικές φιάλες, φιάλες, χωνιά, ογκομετρικά σифώνια, φιαλίδια, προχοΐδες, μπουκάλια, κωνική φιάλη κενού)
- Μεταλλικά σκεύη (σπαθίδα, λαβίδες Mohr)
- Πλαστικά σκεύη (μπουκάλια, ποτηράκια, σύριγγες, ενώσεις τύπου T)
- Μαγνήτες

3.3 Πειραματική Διάταξη

3.3.1 Διάταξη αναερόβιας χώνευσης

Για την αναερόβια επεξεργασία των δειγμάτων στήθηκε κατάλληλη διάταξη με αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) και σύστημα παρακολούθησης της παραγωγής βιοαερίου, βασισμένη στη λειτουργία Serum Bottle Technique του Hungate. Για την κατασκευή χρειάστηκαν τα παρακάτω υλικά και συσκευές:

Συσκευές:

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

Υλικά:

- 13 γυάλινα μπουκάλια όγκου 400 mL
- 13 φελλοί ίδιας διαμέτρου με το στόμιο των μπουκαλιών
- Πλαστικά σωληνάκια και σωληνάκια σιλικόνης μικρής διαμέτρου
- 13 προχοϊδες των 50 mL
- Ενώσεις τύπου T
- Λαβίδες Mohr
- Σιλικόνη
- Λεκάνη
- Βάση

Διαδικασία κατασκευής:

Το κάθε μπουκάλι αποτελεί έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου μικρής κλίμακας, ο οποίος πληρώνεται περίπου μέχρι το 1/3 με βιολογική λάσπη (100 g) και στη συνέχεια συμπληρώνεται με νερό όγκου ίσου με το 1/2 του όγκου του μπουκαλιού. Ως πώμα του κάθε μπουκαλιού χρησιμοποιείται φελλός, στον οποίο δημιουργούνται 3 οπές με τη βοήθεια τρυπανιού. Από την 1^η οπή περνάει το σωληνάκι (1) που φθάνει σχεδόν στον

πυθμένα του αντιδραστήρα, με σκοπό να τροφοδοτείται το υπόστρωμα από αυτό και να οδηγείται απευθείας στη λάσπη. Από τη 2^η οπή περνάει το σωληνάκι (2) που φθάνει περίπου στο μέσο του μπουκαλιού ώστε να είναι εφικτό να λαμβάνεται υγρό μίγμα προς αναλύσεις κατά τη διάρκεια του πειράματος. Τα δύο παραπάνω σωληνάκια κλείνονται με βαλβίδες Mohr για να μην έρχονται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Στην 3^η οπή εφαρμόζεται το σωληνάκι (3) που φθάνει λίγο πιο κάτω από το πάωμα έτσι ώστε να μην έρχεται σε επαφή με το υγρό και διαμέσου αυτού να διέρχεται το παραγόμενο βιοαέριο του οποίου ο όγκος θα μετράται σε προχοΐδα (βλ Εικόνα 3.1.A).

Η κάθε προχοΐδα συνδέεται στην κορυφή της με ένα σωληνάκι που στο πέρας του έχει μια ένωση T. Η μια έξοδος της ένωσης συνδέεται με το σωληνάκι (3) και η άλλη συνδέεται με το σωληνάκι (4) το οποίο μπορεί να εφαρμόζεται σε περισταλτική αντλία (όταν δεν είναι συνδεδεμένο με την αντλία πρέπει να κλείνεται και αυτό με σφικτήρα). Οι προχοΐδες τοποθετούνται με τη βοήθεια βάσης σε λεκάνη με νερό που περιέχει επίσης λίγες σταγόνες δείκτη φεροΐνης, ώστε να προσδίδει πορτοκαλί χρώμα στο νερό, και μικρή ποσότητα π. H_2SO_4 , ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη μυκήτων.

Στη συνέχεια, γίνεται προσθήκη σιλικόνης σε όλα τα σημεία του συστήματος από τα οποία είναι πιθανόν να εισρεύσει αέρας (π.χ. γύρω από τους φελλούς, στις ενώσεις των σωλήνων, στις τρύπες του φελλού). Οι αντιδραστήρες τοποθετούνται εντός υδατόλουτρου που έχει δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας και κυκλικής ανάδευσης. Απέναντι ακριβώς από τη διάταξη υπάρχει κάμερα συνδεδεμένη με τον υπολογιστή που είναι σε λειτουργία 24h/7d για την καταγραφή της παραγωγής βιοαερίου (βλ. Εικόνα 3.1.B).

Για το πείραμα προσδιορισμού του ποσοστού μεθανίου στο βιοαέριο χρησιμοποιήθηκε η ίδια διάταξη, μόνο που στη λεκάνη στην οποία είναι βυθισμένες οι προχοΐδες αντί για νερό υπάρχει ένα διάλυμα NaOH με δείκτη φαινολοφθαλεΐνης που έχει την ικανότητα να δεσμεύει το CO_2 .

A**B**

Εικόνα 3.1. Γυάλινο μπουκάλι (αντιδραστήρας batch) συνδεδεμένο με προχοΐδα (A) και συνολική πειραματική διάταξη αναερόβιας χώνευσης (B)

3.4 Πειραματική Διαδικασία

3.4.1 Πειραματική διαδικασία χημικής οξείδωσης Fenton

Αρχικά, ογκομετρούνται 300 mL δείγματος και μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσεως. Προστίθεται μαγνήτης και το ποτήρι τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα στις 120 rpm. Στη συνέχεια, γίνεται μέτρηση και καταγραφή του αρχικού pH του διαλύματος. Με σιφώνι προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα πυκνού H_2SO_4 και γίνεται ξανά μέτρηση και καταγραφή του pH. Κατόπιν, προστίθενται τα αντιδραστήρια Fenton: ζυγίζεται η επιθυμητή ποσότητα $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ σε ζυγό ακριβείας και προστίθεται στο ποτήρι, ενώ έπειτα με σιφώνι προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα H_2O_2 (50%



Εικόνα 3.2 Δείγμα στραγγισμάτων σε μαγνητικό αναδευτήρα κατά την επεξεργασία με χημική οξείδωση Fenton

κ.β.). Το διάλυμα αφήνεται για 2 ώρες υπό ανάδευση. Μετά το πέρας των 2 ωρών αφαιρείται το ποτήρι ζέσεως από τον αναδευτήρα και αφήνεται σε ηρεμία. Παρατηρείται αποχρωματισμός του διαλύματος και δημιουργία ιζήματος. Γίνεται για ακόμη μια φορά μέτρηση και καταγραφή του pH του διαλύματος. Τέλος, το υπερκείμενο υγρό μεταφέρεται προσεκτικά σε πλαστικό μπουκάλι και αποθηκεύεται στο ψυγείο, ώστε μετέπειτα να χρησιμοποιηθεί σε αναλύσεις και να τροφοδοτηθεί σε αναερόβιο χωνευτήρα.

3.4.2 Πειραματική διαδικασία αναερόβιας χώνευσης

Αφού πρώτα γίνει μέτρηση του διαλυτού COD (sCOD) του δείγματος που πρόκειται να τροφοδοτηθεί στον αναερόβιο χωνευτήρα (δείγμα που έχει υποστεί προεπεξεργασία με αντίδραση Fenton ή αρχικό απόβλητο), υπολογίζεται ο όγκος του δείγματος που θα τροφοδοτηθεί στον αντιδραστήρα σύμφωνα με την ποσότητα COD που θέλουμε να εισαχθεί. Λαμβάνεται μια ποσότητα δείγματος (λίγο μεγαλύτερη από την υπολογισμένη) και φυγοκεντρείται στις 6000 rpm. Γίνεται προσεκτική απόχυση του υπερκείμενου υγρού και μετριέται η υπολογισμένη ποσότητα. Στη συνέχεια, αφαιρείται ο αντιδραστήρας από το υδατόλουτρο και με τη βοήθεια σύριγγας πραγματοποιείται η τροφοδοσία από το σωληνάκι (1). Το σωληνάκι (4) συνδέεται με την περισταλτική αντλία, η οποία αφαιρεί αέρα από το σύστημα με αποτέλεσμα να δημιουργείται υποπίεση και η στάθμη του χρωματισμένου υγρού στην προχοΐδα να ανεβαίνει. Το ύψος της στάθμης ρυθμίζεται στο 0. Αμέσως μετά ενεργοποιείται η κάμερα ώστε να γίνεται λήψη στιγμιότυπων ανά προκαθορισμένο χρονικό διάστημα και ο αντιδραστήρας επανατοποθετείται στο υδατόλουτρο, το οποίο είναι ρυθμισμένο στους 35 °C και στις 195 rpm. Το βιοαέριο καθώς παράγεται ασκεί πίεση στο υγρό της προχοΐδας κατεβάζοντας τη στάθμη του. Η μεταβολή, λοιπόν, της στάθμης αντικατοπτρίζει το παραγόμενο αέριο. Έτσι, από τα συλλεχθέντα στιγμιότυπα γίνεται καταγραφή του ύψους της στάθμης για κάθε χρονική στιγμή και κατασκευάζεται το διάγραμμα όγκου του παραγόμενου αερίου συναρτήσει του χρόνου. Στην *Εικόνα 3.3* φαίνεται τυπικό στιγμιότυπο από την κάμερα καταγραφής της παραγωγής βιοαερίου.

Για το πείραμα προσδιορισμού του ποσοστού μεθανίου στο βιοαέριο: Ίδια ποσότητα δείγματος εισάγεται ξανά στον ίδιο αντιδραστήρα, αλλά αυτή τη φορά η προχοΐδα με την οποία είναι συνδεδεμένος ο αντιδραστήρας βυθίζεται σε διάλυμα NaOH με δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Συλλέγονται και πάλι τα στιγμιότυπα και κατασκευάζεται διάγραμμα παραγωγής μεθανίου συναρτήσεως του χρόνου. Από τη σύγκριση των κλίσεων των διαγραμμάτων παραγωγής βιοαερίου και παραγωγής μεθανίου για το ίδιο δείγμα υπολογίζεται το ποσοστό του μεθανίου.



Εικόνα 3.3 Στιγμιότυπο καταγραφής παραγωγής βιοαερίου

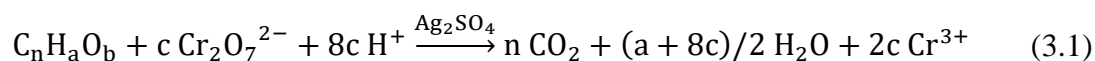
3.5 Μέθοδοι Ανάλυσης

3.5.1 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD) είναι μια μέτρηση του ισοδύναμου οξυγόνου του τμήματος της οργανικής ύλης σε ένα δείγμα, που είναι επιδεκτικό σε οξείδωση από ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Με τον τρόπο αυτό το COD εκφράζει έμμεσα την ποσότητα του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε ένα απόβλητο. Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό του COD στην παρούσα έρευνα βασίστηκε στο βιβλίο *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/AWWA/WPCF, 1980).

Αρχή της μεθόδου

Η οξείδωση πραγματοποιείται με ένα ισχυρό χημικό οξειδωτικό μέσο σε όξινες συνθήκες και υψηλή θερμοκρασία παρουσία καταλύτη. Το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$) έχει επιλεγεί για τη μέτρηση του COD, 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 H_2SO_4 εξασφαλίζει το έντονα όξινο περιβάλλον, ενώ ο Ag_2SO_4 παίζει καταλυτικό ρόλο για τις δύσκολα οξειδούμενες ενώσεις. Η προσθήκη $HgSO_4$ δεσμεύει τα χλωριόντα υπό τη μορφή συμπλόκων του τύπου $HgCl_4^{2-}$, μειώνει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα τους για παραπέρα αντιδράσεις, ενώ παράλληλα ομογενοποιεί το διάλυμα σε περίπτωση αιωρούμενων ή μη στερεών. Κάτω από αυτές τις συνθήκες οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO_2 , H_2O , NH_4^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , και τα ιόντα χρωμίου ανάγονται από Cr^{6+} (πορτοκαλί) σε Cr^{3+} (πράσινο). Η στοιχειομετρία της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD δίνεται από την Εξίσωση (3.1):



όπου $c=2/3n+a/6-b/3$

Μετά την οξείδωση της οργανικής ύλης με διχρωμικό, απαιτείται η μέτρηση της υπολειπόμενης συγκέντρωσης διχρωμικού καλίου για τον υπολογισμό της ποσότητας του διχρωμικού που καταναλώθηκε. Η περίσσεια διχρωμικού καλίου τιτλοδοτείται με εναμμώνιο θεικό σίδηρο ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$). Το ποσό του οξειδούμενου οργανικού υλικού, που μετράται ως ισοδύναμο O_2 είναι ανάλογο με το $K_2Cr_2O_7$ που καταναλώνεται.

Αντιδραστήρια

α) *Διάλυμα χρωμοθεικού οξέος:* 10,25 g Ag_2SO_4 διαλύονται σε 1 L π. H_2SO_4 . Η διάλυση είναι δύσκολη και απαιτεί 1-2 μέρες. 750 mL του διαλύματος αυτού αναμιγνύονται με 250 mL διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 0,25 N, το οποίο έχει παρασκευαστεί με διάλυση 12,26 g ξηραμένου για μία ημέρα (σε 105 °C) $K_2Cr_2O_7$ σε 1 L 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 HgSO₄*: Λίγα g HgSO₄ διαλύονται σε 500 mL απιονισμένο νερό ώστε να παρασκευαστεί διαυγές κορεσμένο διάλυμα.

γ) *Διάλυμα εναμμώνιου θειικού σιδήρου (FAS) 0,01 N*: Σε 3,9 g Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O προστίθενται λίγο απιονισμένο νερό, 8 mL π. H₂SO₄ και στη συνέχεια απιονισμένο νερό μέχρι όγκο 1 L. Το διάλυμα αυτό είναι ασταθές και εξασθενίζει με την πάροδο του χρόνου, οπότε βρίσκεται ο συντελεστής διόρθωσής του πριν από κάθε χρήση ως εξής: Σε κωνική φιάλη των 100 mL αναμιγνύονται 10-20 mL απιονισμένο νερό, 1 mL K₂Cr₂O₇ 0,25 N και 3 mL στάγδην π. H₂SO₄. Μετά τη ψύξη του μίγματος προστίθεται 1 σταγόνα δείκτη φεροΐνης και γίνεται τιτλοδότηση με εναμμώνιο θειικό σίδηρο 0,01 N. Συνεπώς: Σ.Δ. = 25/ V, όπου V τα καταναλωθέντα mL εναμμώνιου θειικού σιδήρου και 25 η αντίστοιχη θεωρητική κατανάλωση.

δ) *Δείκτης φεροΐνης*: 1,485 g 1,10-φενανθρολίνης διαλύονται μαζί με 695 mg FeSO₄·7H₂O σε απιονισμένο νερό μέχρι τελικό όγκο 100 mL.

Διαδικασία μέτρησης

Για τη μέτρηση του διαλυτού COD (sCOD), το δείγμα αρχικά φυγοκεντρείται για 10 min στις 6000 rpm. Λαμβάνεται το υπερκείμενο υγρό, το οποίο, εφόσον χρειάζεται, αραιώνεται κατάλληλα ώστε να είναι μέσα στα όρια εφαρμογής της μεθόδου (300-600 mg/L). Στη συνέχεια, λαμβάνονται 2 κυβέτες, όπου στη μία τοποθετούνται 2 mL απιονισμένο νερό (τυφλό δείγμα) και στην άλλη 2 mL δείγματος. Σε κάθε κυβέτα προστίθενται 0,2 mL δ/τος HgSO₄ και 4 mL δ/τος χρωμοθειικού οξέος. Η κάθε κυβέτα κλείνεται και ανακινείται και ακολουθεί επώαση για 2 ώρες σε αντιδραστήρα COD που



Εικόνα 3.4 Αντιδραστήρας COD

έχει προθερμανθεί στους 147 °C. Μετά το πέρας των 2 ωρών, οι κυβέτες ψύχονται σε υδατόλουτρο και στη συνέχεια μεταφέρεται το περιεχόμενο της καθεμιάς σε μικρή κωνική χρησιμοποιώντας λίγο απιονισμένο νερό. Ακολουθεί ογκομέτρηση με εναμμώνιο θειικό σίδηρο 0,01 N και 1 σταγόνα δείκτη φεροΐνης. Το δείγμα, έχοντας

αρχικά πράσινο χρώμα, στη συνέχεια αποχρωματίζεται και στο τέλος της ογκομέτρησης αποκτά κόκκινο-κεραμιδί χρώμα.

Υπολογισμοί

Το COD του δείγματος υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{COD (mg/L)} = \text{mL (τυφλού - δείγματος)} \cdot \Sigma. \Delta. \cdot \text{αραιώση} \cdot 40 \quad (3.2)$$

3.5.2 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS, VSS)

Ο υπολογισμός των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών έγινε με βάση το βιβλίο *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/AWWA/WPCF, 1980).

Ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids, TSS) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά που περιέχονται σε ένα δείγμα. Αρχικά, τοποθετείται ηθμός σε πυριατήριο (TAIEFY900) 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 διηθούνται 10 mL από αυτό 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 διαφορά βάρους αντιστοιχεί στα TSS, δηλαδή:

$$\text{TSS} = \frac{(W_{105^\circ\text{C}} - W_{\eta\theta\mu\omicron\upsilon}) \times 1000}{V} \quad (3.3)$$

όπου

TSS: τα ολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)

$W_{105^\circ\text{C}}$: το βάρος του ηθμού και του καταλοίπου του δείγματος μετά την ξήρανση (g)

$W_{\eta\theta\mu\omicron\upsilon}$: το βάρος του προξηραμένου ηθμού πριν τη διήθηση (g)

V: ο όγκος του δείγματος (mL)

Πτητικά αιωρούμενα στερεά (Volatile Suspended Solids, VSS) είναι τα ολικά αιωρούμενα στερεά που εξαχνώνονται στους 550 °C. Για τον προσδιορισμό τους, ο ηθμός στον οποίο έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά εισάγεται σε πυριατήριο στους 550 °C για 2 ώρες και ζυγίζεται. Η διαφορά βάρους αντιστοιχεί στα VSS, δηλαδή:

$$\text{TSS} = \frac{(W_{105^{\circ}\text{C}} - W_{550^{\circ}\text{C}}) \times 1000}{V} \quad (3.4)$$

όπου

VSS: τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/L)

$W_{550^{\circ}\text{C}}$: το βάρος του ηθμού και του καταλοίπου μετά την καύση (g)

3.5.3 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs)

Ο υπολογισμός των πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids, VFAs) πραγματοποιείται σε αέριο χρωματογράφο της εταιρείας Shimadzu (GC2010). Η στήλη διαχωρισμού είναι τριχοειδής (Hewlett Packard 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 30 μL H_2SO_4 20% v/v. Στη συνέχεια πραγματοποιείται ανάδευση για να διαχωριστούν τα σχηματιζόμενα θεϊκά ιζήματα και το μίγμα εγχέεται με μικροσύριγγα σε ειδικό φιαλίδιο (septum vial) 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.

3.5.4 Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_3\text{-N}$)

Η μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της συσκευής απόσταξης KjelFlex K-360 όπως περιγράφεται στις οδηγίες της εταιρείας Buchi. Η αμμωνία που περιέχεται στο δείγμα αποστάζεται και προσδιορίζεται ογκομετρικά με τιτλοδότηση. Για την απόσταξη της αμμωνίας χρησιμοποιείται διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH), ενώ για τη δέσμευσή της βορικό οξύ (H_3BO_3).

Αντιδραστήρια

α) *Διάλυμα βορικού οξέος 2% w/v*: ζυγίζονται 20 g H_3BO_3 και 3 g KCl και διαλύονται σε 1 L νερό αγωγιμότητας < 50 $\mu S/cm$. Προστίθεται αραιό NaOH (0,1-0,01 M) στάγδην μέχρι το pH να φτάσει 4,65.

β) *Διάλυμα καυστικού νατρίου 32% w/v*: 320 g NaOH προστίθενται σε 1 L απιονισμένο νερό. Ακολουθεί ανάδευση για περίπου 45' και ψύξη στο ψυχρόλουτρο μέχρι θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Διαδικασία μέτρησης

Για τη μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου, το υγρό δείγμα αρχικά διηθείται υπό κενό. Λαμβάνονται 50 mL διηθημένου δείγματος (εάν χρειαστεί πραγματοποιείται αραιώση σε τελικό όγκο 50 mL) και τοποθετούνται σε φιάσκα. Σε άλλη φιάσκα τοποθετείται το λευκό δείγμα (blank), δηλαδή 50 mL απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια, προετοιμάζεται το πρότυπο διάλυμα (standard) αραιώνοντας 5 mL χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) σε 95 mL νερό και τοποθετείται κι αυτό μέσα σε φιάσκα. Αφού ετοιμαστούν τα δείγματα, τίθεται σε λειτουργία η συσκευή απόσταξης Kjeldahl. Πραγματοποιείται η διαδικασία preheating, priming και cleaning της συσκευής και τοποθετείται η φιάσκα του πρώτου δείγματος. Μετά το πέρας της απόσταξης, το δείγμα συλλέγεται σε κωνική φιάλη και ακολουθεί και πάλι η διαδικασία cleaning της συσκευής προκειμένου να τοποθετηθεί το επόμενο προς απόσταξη δείγμα. Τα προκύπτοντα δείγματα τιτλοδοτούνται με διάλυμα θεικού οξέος κανονικότητας 0,02 N (τιτλοδότης) και 3-4 σταγόνες μικτού δείκτη MI5 μέχρι να πάρουν ελαφρώς ροζ χρώμα.



Εικόνα 3.5 Συσκευή απόσταξης Kjeldahl

Υπολογισμοί

Η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου (NH_3-N) υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Recovery} = \frac{(\text{mL H}_2\text{SO}_4\text{standard} - \text{mL H}_2\text{SO}_4\text{blank}) \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Ar}_N}{\text{mL}_{\text{standard}}} 1000 \text{ (mg/L)} \quad (3.5)$$

$$\text{NH}_3 - \text{N} = \frac{(\text{mL H}_2\text{SO}_4\text{sample} - \text{mL H}_2\text{SO}_4\text{blank}) \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Ar}_N}{\frac{\text{mL}_{\text{sample}}}{\text{Recovery}}} 1000 \text{ (mg/L)} \quad (3.6)$$

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0195$$

$$\text{Ar}_N = 14,007$$

3.5.5 Προσδιορισμός δραστηκότητας λάσπης

Η δραστηκότητα της λάσπης είναι ένα μέγεθος για τον χαρακτηρισμό της βιοχημικής δράσης των οργανισμών που υπάρχουν στην αναερόβια βιομάζα που εξετάζεται. Ορίζεται ως ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ανά ποσότητα ιλύος. Στο παρόν πείραμα η δραστηκότητα προσδιορίζεται γραφικά μέσω της μέγιστης κλίσης (k_{max}) που καταγράφεται στα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου. Έτσι, η δραστηκότητα της ιλύος υπολογίστηκε ως εξής:

$$\text{Δραστηκότητα λάσπης} \left(\frac{\text{mL biogas}}{\text{g VSS} \cdot \text{d}} \right) = \frac{k_{\text{max}} (\text{mL biogas/h}) \cdot 24 (\text{h/d})}{\text{ποσότητα λάσπης} (\text{g VSS})} \quad (3.7)$$

3.6 Παραγοντικός Σχεδιασμός Πειραμάτων

Ο πειραματικός σχεδιασμός αποτελείται από έναν αριθμό δοκιμών (πειραμάτων) που πραγματοποιούνται με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση των παραγόντων, σε μία πειραματική περιοχή τιμών, στις μεταβλητές εξόδου. Ως παράγοντες ορίζονται οι μεταβλητές εισόδου ενός πειράματος που μπορούν να προσδιοριστούν και να ελεγχθούν. Οι μεταβλητές εξόδου ενός πειράματος είναι μία σειρά αποτελεσμάτων (απαντήσεων) που προκύπτουν από την διεξαγωγή του πειράματος. Η μεταβλητή εξόδου που μας ενδιαφέρει να αριστοποιήσουμε προσδιορίζοντας τις κατάλληλες τιμές των παραγόντων, ονομάζεται παράμετρος αριστοποίησης. Τα αποτελέσματα ενός

πειράματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατάλληλα ώστε να προκύψει ένα μαθηματικό μοντέλο που εκφράζεται με μία εξίσωση συσχετισμού των παραμέτρων αριστοποίησης (Y) με τους παράγοντες (X_1, X_2, \dots, X_k). Μία τέτοια εξίσωση ονομάζεται *συνάρτηση απόκρισης*.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k) \quad (3.8)$$

Το πεδίο τιμών ενός παράγοντα, έστω κι αν αυτό είναι συνεχές, μπορεί να διαχωριστεί σε ισόποσες διακριτές τιμές οι οποίες ονομάζονται *επίπεδα τιμών*. Ένας συμμετρικός παραγοντικός σχεδιασμός είναι μια πειραματική διευθέτηση στην οποία εκλέγεται ένας μικρός ακέραιος αριθμός ρ επιπέδων για κάθε έναν από τους k παράγοντες και διεξάγονται ρ^k πειράματα που αποτελούν τους συνδυασμούς αυτών των επιπέδων. Ανάλογα με την εκλογή του ρ μιλάμε για ($\rho-1$) τάξεως σχεδιασμό (Βλυσίδης, 2006). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε σχεδιασμός 2^3 , δηλαδή επιλέχθηκαν $\rho=2$ επίπεδα τιμών (παραγοντικό πείραμα 1^{ης} τάξης) και 3 παράγοντες προς εξέταση. Η συνάρτηση απόκρισης που προκύπτει είναι 1^{ου} βαθμού. Οι δυο τιμές του κάθε παράγοντα είναι το κατώτερο και το ανώτερο επίπεδο που έχουν κωδικοποιηθεί αντίστοιχα στις τιμές -1 και +1. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.2) παρουσιάζονται όλοι οι συνδυασμοί μεταξύ των παραγόντων σε έναν σχεδιασμό 2^3 . Οι σειρές αντιστοιχούν σε διαφορετικές δοκιμές και οι στήλες στις τιμές των παραγόντων.

Πίνακας 3.2. Πίνακας παραγοντικού σχεδιασμού 2^3

Δοκιμή	X_1	X_2	X_3	Y
1	-1	-1	-1	Y_1
2	-1	-1	+1	Y_2
3	-1	+1	-1	Y_3
4	-1	+1	+1	Y_4
5	+1	-1	-1	Y_5
6	+1	-1	+1	Y_6
7	+1	+1	-1	Y_7
8	+1	+1	+1	Y_8

Η επιλογή, όμως, των φυσικών τιμών των παραγόντων που αντιστοιχούν στις κωδικοποιημένες τιμές -1 και +1 δε γίνεται τυχαία. Το πρώτο στάδιο του παραγοντικού σχεδιασμού είναι η επιλογή ενός βασικού επιπέδου ή αλλιώς *επιπέδου μηδέν*, που

μπορεί να θεωρηθεί σαν το αρχικό σημείο από όπου θα ξεκινήσουμε για να βρούμε το άριστο σημείο και γύρω από το οποίο θα εφαρμόσουμε τον σχεδιασμό των πειραμάτων. Το σημείο αυτό επιλέγεται με βάση τις πληροφορίες ή τη βιβλιογραφία που διαθέτουμε ή/και την εμπειρία μας ως πειραματιστές για την επιφάνεια που κινείται ο παράγοντας αριστοποίησης. Στη συνέχεια, ορίζεται η υποπεριοχή γύρω από το βασικό επίπεδο ώστε η επιφάνεια του Y που περικλείεται να μπορεί να αντικατασταθεί με ένα γραμμικό μοντέλο. Από το επίπεδο 0 προσδιορίζονται τα επίπεδα -1 (κατώτερο) και +1 (ανώτερο) της υποπεριοχής με βάση το βήμα που έχει επιλεγεί για τον κάθε παράγοντα. Η κάθε τιμή της υποπεριοχής ενός παράγοντα κωδικοποιείται με τον παρακάτω τύπο:

$$x_j = \frac{\bar{X}_j - X_{j0}}{\Delta X_j} \quad (3.9)$$

όπου

x_j : η κωδικοποιημένη τιμή του παράγοντα

\bar{X}_j : η φυσική τιμή του παράγοντα

X_{j0} : η φυσική τιμή του παράγοντα στο βασικό επίπεδο

ΔX_j : Το βήμα αλλαγής του παράγοντα

j : ο αύξων αριθμός του παράγοντα

Στόχος του σχεδιασμού πειραμάτων 2^k είναι η εκτίμηση των συντελεστών του γραμμικού μοντέλου:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + \dots + b_k X_k \quad (3.10)$$

Εκτελώντας τα πειράματα του πίνακα σχεδιασμού του παραγοντικού πειράματος 2^k και βρίσκοντας την στήλη των Y είναι εύκολο να υπολογιστούν τα b_j βάσει του τύπου:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji} Y_i}{N} \quad j = 0, 1, \dots, k \quad (3.11)$$

όπου i ο αύξων αριθμός της δοκιμής και N το σύνολο των δοκιμών

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. 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.

Ωστόσο, δεν έχουμε πάντοτε την εγγύηση πως με την επιλογή του συγκεκριμένου πεδίου τιμών των παραγόντων εξασφαλίζεται η γραμμικότητα του μοντέλου. Μια από τις πιο συχνά απαντώμενες αιτίες μη γραμμικότητας είναι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων, δηλαδή το γεγονός ότι η δράση ενός παράγοντα εξαρτάται από το επίπεδο που βρίσκεται ένας άλλος παράγοντας. Ένα παραγοντικό πείραμα κάνει δυνατή την ποσοτική εκτίμηση μιας τέτοιας ενδοδράσης. Από το γινόμενο των στηλών των παραγόντων που αλληλεπιδρούν κατασκευάζεται η στήλη της ενδοδράσης. Ο συντελεστής της ενδοδράσης υπολογίζεται από τον τύπο (3.11). Η πλήρης ανάπτυξη ενός παραγοντικού σχεδιασμού 2^3 φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.3).

Πίνακας 3.3. Πλήρης ανάπτυξη ενός παραγοντικού σχεδιασμού 2^3

Δοκιμή	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_2X_3	X_1X_3	$X_1X_2X_3$	Y
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	Y_1
2	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	Y_2
3	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	Y_3
4	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	Y_4
5	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	Y_5
6	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	Y_6
7	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	Y_7
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Y_8

Για την εκτίμηση του πειραματικού σφάλματος πραγματοποιείται μία σειρά n πειραμάτων στο κέντρο του σχεδιασμού δηλ. στο σημείο 0 και υπολογίζονται τα εξής μεγέθη:

$$\text{Μέση τιμή: } \bar{Y} = \frac{Y_1+Y_2+\dots+Y_n}{n} \quad (3.12)$$

$$\text{Διασπορά: } s^2 = \frac{\sum_{q=1}^n (Y_q - \bar{Y})^2}{n-1} \quad (3.13)$$

$$\text{Τυπική απόκλιση: } s = \sqrt{s^2} \quad (3.14)$$

Η σημαντικότητα του κάθε συντελεστή b_j της εξίσωσης ελέγχεται χρησιμοποιώντας το κριτήριο της κατανομής student-t:

$$|b_j| > t \cdot s \quad (3.15)$$

Για να είναι σημαντικός ένας συντελεστής θα πρέπει η απόλυτη τιμή του να είναι μεγαλύτερη από το γινόμενο της τιμής t και της τυπικής απόκλισης των κεντρικών πειραμάτων. Η τιμή t προκύπτει από τον πίνακα τυποποιημένων τιμών της κατανομής student για συγκεκριμένους βαθμούς ελευθερίας και επίπεδο σημαντικότητας. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε να γίνουν $n=4$ δοκιμές στο επίπεδο μηδέν για εκτίμηση του πειραματικού σφάλματος. Επομένως, οι βαθμοί ελευθερίας της διασποράς είναι $n-1=3$. Ως επίπεδο σημαντικότητας επιλέχθηκε το 5% και συνεπώς η τιμή t που βρέθηκε από τον πίνακα της κατανομής student είναι $t= 2,353$.

Μετά τον προσδιορισμό των συντελεστών του γραμμικού μοντέλου πραγματοποιείται έλεγχος της επάρκειάς του. Αυτό σημαίνει ότι ελέγχεται αν το μοντέλο εκφράζει ικανοποιητικά την πραγματικότητα. Κατ' αρχήν ορίζεται η διασπορά της επάρκειας σύμφωνα με τη σχέση:

$$s_{ad}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - Y'_i)^2}{N - 1} \quad (3.16)$$

Όπου

Y_i : η πειραματική τιμή της i δοκιμής

Y'_i : η τιμή της i δοκιμής που υπολογίζεται από την γραμμική σχέση

Για τον έλεγχο της επάρκειας πρέπει να υπολογιστεί ο λόγος της διασποράς της επάρκειας προς τη διασπορά του στατιστικού σφάλματος του πειράματος:

$$F = s_{ad}^2 / s^2 \quad (3.17)$$

Στον αριθμητή πρέπει να βρίσκεται η διασπορά με τη μεγαλύτερη τιμή. Σύμφωνα με το κριτήριο Fisher ο λόγος F πρέπει να ακολουθεί την κατανομή F με επίπεδο σημαντικότητας 5%. Δηλαδή, για να είναι επαρκές το μοντέλο πρέπει ο λόγος F να είναι μικρότερος από μια τιμή που βρίσκεται από πίνακες της κατανομής F με βάση τους βαθμούς ελευθερίας των διασπορών.

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Διερευνητικά Πειράματα

4.1.1 Διερευνητικά πειράματα χημικής οξείδωσης Fenton

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην παρούσα διπλωματική εργασία σκοπός είναι μια ολιστική προσέγγιση της διαχείρισης των στραγγισμάτων ενός ΧΥΤΑ ξεκινώντας με διεργασίες αποτοξικοποίησης με αντιδραστήρια Fenton σε διάφορες συγκεντρώσεις. Τα διερευνητικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν είχαν σκοπό την εύρεση ενός καλού κεντρικού σημείου στο χώρο (επίπεδο μηδέν) γύρω από το οποίο θα σχεδιαστεί το παραγοντικό πείραμα.

Στα πρώτα πειράματα χημικής οξείδωσης Fenton σε δείγματα στραγγισμάτων ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: καταγραφή αρχικού pH αποβλήτου, προσθήκη πυκνού H_2SO_4 μέχρι pH περίπου ίσο με 4,5-5 και καταγραφή των mL που απαιτήθηκαν, προσθήκη 1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ανά L αποβλήτου, προσθήκη 1 mL H_2O_2 (50%) ανά L αποβλήτου, καταγραφή του pH στην έναρξη της Fenton, καταγραφή του pH μετά το πέρας 2 ωρών (λήξη της Fenton), προσθήκη NaOH (1M) μέχρι pH=5,4 και καταγραφή του απαιτούμενου όγκου, προσθήκη κροκιδωτικού υλικού (10 g/L) (~ 10-20 mL). Μετά την καθίζηση γινόταν μέτρηση του διαλυτού COD για τον υπολογισμό του ποσοστού απομάκρυνσής του.

Το κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε σε όγκο 250 mL αποβλήτου. Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι η Fenton έχει βέλτιστη απόδοση σε pH περίπου ίσο με 3 (Vasquez-Medrano, Prato-Garcia, & Vedrenne, 2018). Η προσθήκη, λοιπόν, του θεικού οξέος είχε σκοπό τη διόρθωση του pH. Επιλέχθηκε μείωση του pH μέχρι την τιμή 4,5-5, καθώς κατά τη διάρκεια της Fenton το pH μειώνεται περαιτέρω με αποτέλεσμα να φτάνει στην επιθυμητή περιοχή. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.1) παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των αρχικών διερευνητικών πειραμάτων.

Πίνακας 4.1. Αποτελέσματα διερευνητικών πειραμάτων χημικής οξείδωσης Fenton I,II,III

	<i>Fenton I</i>	<i>Fenton II</i>	<i>Fenton III</i>
Ημ/νία	6/3/2019	7/3/2019	18/3/2019
pH αρχικό	7,8	7,8	7,6
π. H₂SO₄ (mL/ L δείγματος)	2,56	2,48	2,44
pH μετά από H₂SO₄	4,5	4,9	4,6
FeSO₄*7H₂O (g/ L δείγματος)	1	1	1
H₂O₂ (50% κ.β.) (mL/ L δείγματος)	1	1	1
pH στην έναρξη της αντίδρασης	3,3	3,5	3,4
pH μετά από 2 ώρες	3,1	3,2	3,1
NaOH (1 M) (mL/ L δείγματος)	5,76	4,47	5,20
pH μετά από NaOH	5,4	5,4	5,5
Κροκιδωτικό	NAI	NAI	NAI
Αρχικό sCOD (mg/L)	2385,5	2062,6	2300,2
Τελικό sCOD (mg/L)	1145,6	1055,9	1187,6
Απόδοση (%)	52,0	48,8	48,4

Η απόδοση υπολογίστηκε με βάση τη σχέση:

$$\text{Απόδοση}\% = \frac{\text{sCOD}_{\text{αρχικό}} - \text{sCOD}_{\text{τελικό}}}{\text{sCOD}_{\text{αρχικό}}} 100\% \quad (4.1)$$

Στη συνέχεια, εκτελέστηκαν δύο επιπλέον πειράματα Fenton (IV, V). Στο πείραμα IV εξετάστηκε το ενδεχόμενο διπλασιασμού της συγκέντρωσης του H₂O₂, ενώ το πείραμα V πραγματοποιήθηκε χωρίς προσθήκη NaOH και κροκιδωτικού μετά το πέρας της αντίδρασης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.2).

Πίνακας 4.2. Αποτελέσματα διερευνητικών πειραμάτων χημικής οξείδωσης Fenton IV,V

	<i>Fenton IV</i>	<i>Fenton V</i>
Ημ/νία	22/3/2019	27/3/2019

pH αρχικό	7,6	7,8
π. H₂SO₄ (mL/ L δείγματος)	2,60	2,52
pH μετά από H₂SO₄	4,9	5
FeSO₄*7H₂O (g/ L δείγματος)	1	1
H₂O₂ (50% κ.β.) (mL/ L δείγματος)	2	1
pH στην έναρξη της αντίδρασης	3,5	3,8
pH μετά από 2 ώρες	3,3	3,5
NaOH (1 M) (mL/ L δείγματος)	3,8	-
pH μετά από NaOH	5,4	-
Κροκιδωτικό	ΝΑΙ	ΟΧΙ
Αρχικό sCOD (mg/L)	2265,1	2140,3
Τελικό sCOD (mg/L)	1205,0	1089,4
Απόδοση (%)	46,8	49,1

Στην Εικόνα 4.1 φαίνεται η διαφορά στο χρώμα μεταξύ του αρχικού αποβλήτου και των αποβλήτων μετά από επεξεργασία με χημική οξείδωση Fenton με και χωρίς προσθήκη NaOH και κροκιδωτικού. Στα δύο τελευταία παρατηρείται επίσης σχηματισμός ιζήματος στον πάτο του ποτηριού.



Εικόνα 4.1 Αρχικό απόβλητο (αριστερά), απόβλητο μετά από Fenton χωρίς προσθήκη NaOH και κροκιδωτικού (στη μέση) και απόβλητο μετά από Fenton με προσθήκη NaOH και κροκιδωτικού (δεξιά)

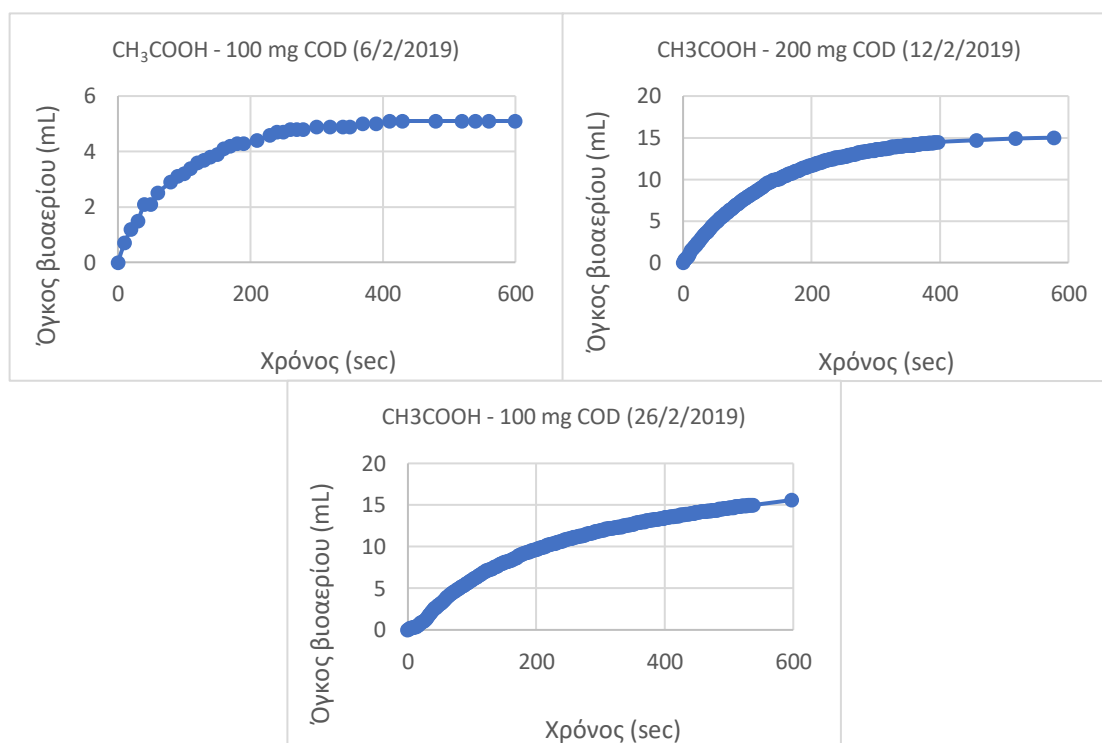
4.1.2 Διερευνητικά πειράματα αναερόβιας χώνευσης

Για τη λήψη αποφάσεων σχετικά με τη διαδικασία διεξαγωγής των τελικών πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν ορισμένα δοκιμαστικά πειράματα. Τα πειράματα αυτά έλαβαν χώρα σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου εμβολιασμένο με αναερόβια λάσπη, όπως περιγράφεται στην Παράγραφο 3.3.1. Η λάσπη αυτή ήταν γηρασμένη, καθώς δεν είχε πρόσβαση σε τροφή για 4 χρόνια. Προκειμένου, λοιπόν, να εξετασθεί η ενεργότητά της, ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε αρχικά με υπόστρωμα αναφοράς και στη συνέχεια με χημικά οξειδωμένα στραγγίσματα από τα διερευνητικά πειράματα Fenton. Ως υπόστρωμα αναφοράς επιλέχθηκε το οξικό οξύ (CH_3COOH) διότι αποτελεί την απλούστερη τροφή πτητικού οξέος για τα αναερόβια βακτήρια και επιπλέον θεωρείται συστατικό «κλειδί» για το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης αφού κατά τη διαδικασία της αναερόβιας αποσύνθεσης, περίπου το 72% του μεθανίου παράγεται από οξικό (Βλυσίδης et al., 2018). Έτσι, γίνεται αντιληπτό ότι η ικανότητα της ιλύος για τη μετατροπή του οξικού σε μεθάνιο αποτελεί βασικό παράγοντα για την ικανότητα αναερόβιας χώνευσης. Συνεπώς με τον τρόπο αυτό είναι δυνατός ο υπολογισμός της μέγιστης ενεργότητας της βιολογικής λάσπης, αφού δεν υπάρχουν ουσιαστικά παρεμποδιστικοί παράγοντες στο διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς υπόστρωμα. Ωστόσο, τα πειράματα αυτά δεν είχαν μόνο στόχο τον υπολογισμό της μέγιστης ενεργότητας της λάσπης, αλλά και την αύξησή της καθώς σύμφωνα με μελέτες έχει παρατηρηθεί με χρήση αιθανόλης ή οξικού οξέος ως υπόστρωμα, αύξηση κατά 10-20% της ενεργότητας (Hussain & Dubey, 2017). Η λάσπη που χρησιμοποιήθηκε βρέθηκε ότι περιέχει 278 mg VSS/mL. Η ποσότητα της λάσπης που εισήχθη στον αντιδραστήρα ήταν 115 mL. Συνεπώς, η λάσπη μέσα στον αντιδραστήρα περιείχε συνολικά 32 g VSS. Για τη σύγκριση της ενεργότητας της λάσπης σε κάθε τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκαν οι μέγιστες κλίσεις που καταγράφηκαν στα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου (Διάγραμμα 4.1, Διάγραμμα 4.2). Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.3) συνοψίζονται τα αποτελέσματα των τροφοδοσιών.

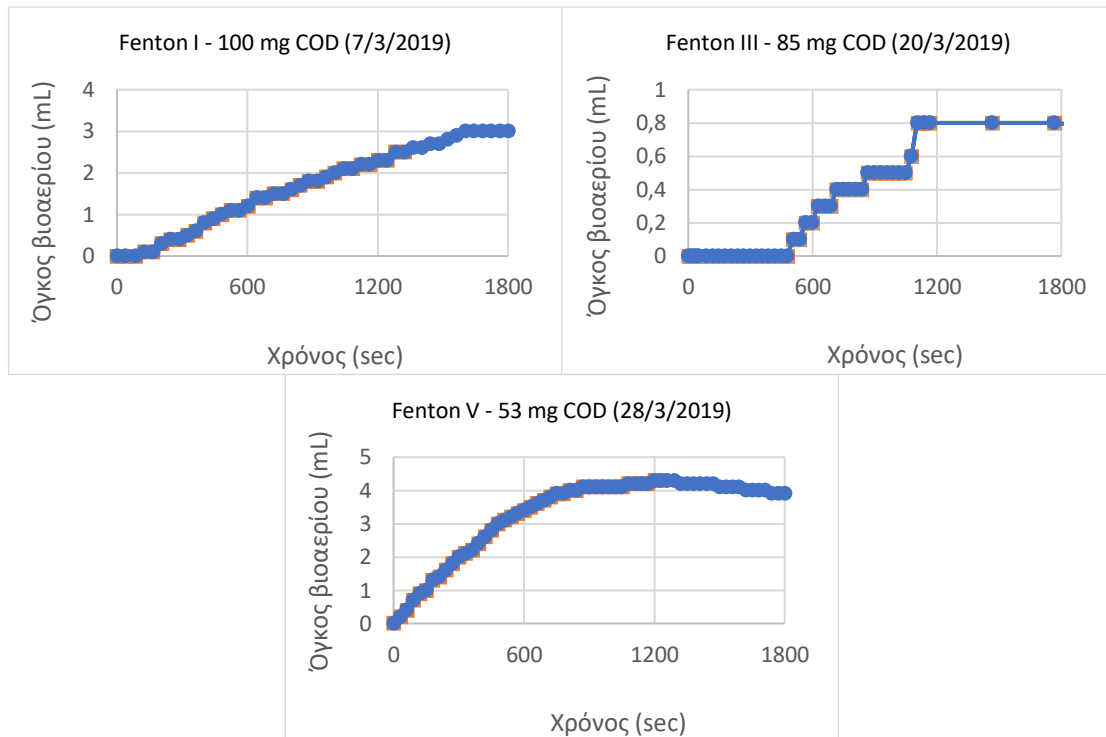
Πίνακας 4.3. Αποτελέσματα διερευνητικών πειραμάτων αναερόβιας χώνευσης

Υπόστρωμα	COD _{in} (mg)	Ημ/νία εισαγωγής	Μέγιστη κλίση (mL βιοαερίου/h)
Οξικό οξύ	100	6/2/2019	252
Οξικό οξύ	200	12/2/2019	720
Οξικό οξύ	100	26/2/2019	360

Fenton I	100	7/3/2019	18
Fenton III	85	20/3/2019	24
Fenton V	53	28/3/2019	36

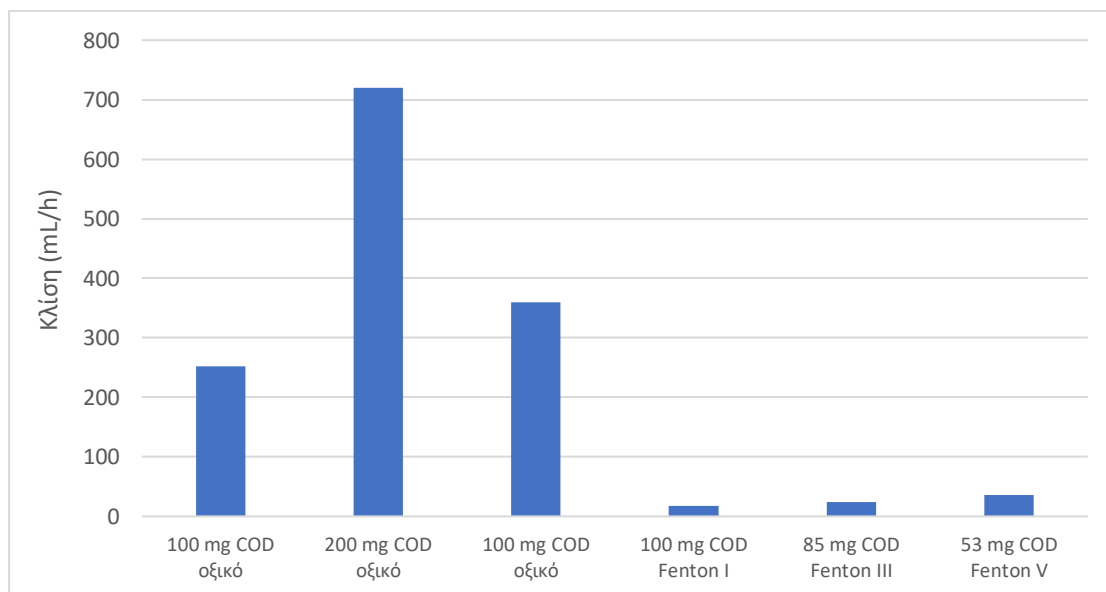


Διάγραμμα 4.1. Καμπύλες παραγωγής βιοαερίου για τις τροφοδοτήσεις του αντιδραστήρα με οξικό οξύ (διερευνητικά πειράματα)



Διάγραμμα 4.2. Καμπύλες παραγωγής βιοαερίου για τις τροφοδοτήσεις του αντιδραστήρα με χημικά οξειδωμένα στραγγίσματα (Fenton I, III, V) (διερευνητικά πειράματα)

Στο ραβδόγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.3) απεικονίζεται η μεταβολή της ικανότητας της ύλης να αποικοδομεί το υπόστρωμα ανάλογα με τον τύπο και την ποσότητα αυτού.



Διάγραμμα 4.3. Ραβδόγραμμα μέγιστης κλίσης για το σύνολο των τροφοδοσιών του αντιδραστήρα με χρονολογική σειρά

4.2 Αποτελέσματα Παραγοντικών Πειραμάτων Χημικής Οξείδωσης Fenton

Με βάση τις πληροφορίες που συλλέχθηκαν από τα παραπάνω διερευνητικά πειράματα, πραγματοποιήθηκαν ταυτόχρονα δύο 2^3 παραγοντικά πειράματα χημικής οξείδωσης Fenton, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω. Οι παράγοντες που επιλέχθηκαν ήταν οι συγκεντρώσεις του θεικού οξέος (X_1), του επταένδρου θεικού υποσιδήρου (X_2) και του υπεροξειδίου του υδρογόνου (X_3). Τα παραγοντικά πειράματα είχαν το ίδιο βασικό επίπεδο, αλλά διαφορετικά βήματα αλλαγής των παραγόντων. Συγκεκριμένα, στο παραγοντικό πείραμα 2 επιλέχθηκε μικρότερη περιοχή σχεδιασμού.

4.2.1 Παραγοντικό πείραμα 1

Στον Πίνακα 4.4 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα 3 επίπεδα του παραγοντικού πειράματος 1 που σχεδιάστηκε. Το βασικό επίπεδο (0) ορίστηκε με βάση τα διερευνητικά πειράματα που διεξήχθησαν, ενώ τα βήματα ορίστηκαν εμπειρικά.

Πίνακας 4.4. Συγκεντρωτικά οι παράγοντες και οι κωδικοποιημένες τιμές τους για το 1^ο παραγοντικό πείραμα

Επίπεδο	Παράγοντες		
	π. H_2SO_4 (mL/L δείγματος)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (g/L δείγματος)	H_2O_2 (50%) (mL/L δείγματος)
+1	2,6	1,75	1,4
0	2,4	1	0,8
-1	2,2	0,25	0,2

Οι 8 διαφορετικοί συνδυασμοί συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων που προέκυψαν σύμφωνα με τον παραγοντικό σχεδιασμό δίνονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 4.5). Ακόμα, πραγματοποιήθηκε μια σειρά δοκιμών στο κέντρο του σχεδιασμού (0) ώστε να εκτιμηθεί το πειραματικό σφάλμα.

Πίνακας 4.5. Αναλυτικός πίνακας σχεδιασμού 1^{ου} παραγοντικού πειράματος

	X₁	X₂	X₃
	π. H ₂ SO ₄ (mL/L δείγματος)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L δείγματος)	H ₂ O ₂ (50%) (mL/L δείγματος)
+1	2,6	1,75	1,4
0	2,4	1	0,8
-1	2,2	0,25	0,2
Fenton			
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
	<i>Επανάληψεις κέντρου</i>		
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0

Στον Πίνακα 4.6 συνοψίζονται τα αποτελέσματα του 1^{ου} παραγοντικού πειράματος, δηλαδή το pH στο τέλος της Fenton, το διαλυτό COD και η απόδοση της Fenton (ως προς την απομάκρυνση COD). Το αρχικό pH του δείγματος στραγγισμάτων που εξετάστηκε ήταν **pH=7,86**, ενώ το αρχικό **sCOD= 2075,0 mg/L**.

Πίνακας 4.6. Αποτελέσματα pH, sCOD και απόδοσης για το 1^ο παραγοντικό πείραμα

Fenton	π. H ₂ SO ₄ (mL/L δείγματος)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L δείγματος)	H ₂ O ₂ (50%) (mL/L δείγματος)	pH στο τέλος της Fenton	sCOD (mg/L)	Απόδοση (%)
1	2,2	0,25	0,2	7,69	1890,8	8,9
2	2,2	0,25	1,4	7,63	1789,0	13,8
3	2,2	1,75	0,2	6,83	1454,5	29,9
4	2,2	1,75	1,4	7,04	1352,7	34,8
5	2,6	0,25	0,2	3,32	1236,3	40,4
6	2,6	0,25	1,4	3,39	1658,1	20,1
7	2,6	1,75	0,2	2,94	1236,3	40,4

8	2,6	1,75	1,4	2,98	1323,6	36,2
9	2,4	1	0,8	6,06	1643,9	20,8
10	2,4	1	0,8	6,36	1596,7	23,1
11	2,4	1	0,8	5,50	1595,9	23,1
12	2,4	1	0,8	6,55	1632,7	21,3

4.2.2 Παραγοντικό πείραμα 2

Όπως αναφέρθηκε το παραγοντικό πείραμα 2 πραγματοποιήθηκε σε μικρότερη περιοχή του χώρου, αλλά με ίδιο βασικό επίπεδο. Στον Πίνακα 4.7 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές των παραγόντων στα 3 επίπεδα.

Πίνακας 4.7. Συγκεντρωτικά οι παράγοντες και οι κωδικοποιημένες τιμές τους για το 2^ο παραγοντικό πείραμα

Επίπεδο	Παράγοντες		
	π. H ₂ SO ₄ (mL/L δείγματος)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L δείγματος)	H ₂ O ₂ (50%) (mL/L δείγματος)
+1	2,58	1,5	1,2
0	2,4	1	0,8
-1	2,22	0,5	0,4

Στον αναλυτικό πίνακα σχεδιασμού του 2^{ου} παραγοντικού πειράματος (Πίνακας 4.8) δίνονται οι 8 διαφορετικοί συνδυασμοί των παραγόντων, καθώς και τα κεντρικά πειράματα.

Πίνακας 4.8. Αναλυτικός πίνακας σχεδιασμού 2^{ου} παραγοντικού πειράματος

	X₁	X₂	X₃
	π. H ₂ SO ₄ (mL/L δείγματος)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L δείγματος)	H ₂ O ₂ (50%) (mL/L δείγματος)
+1	2,58	1,5	1,2
0	2,4	1	0,8
-1	2,22	0,5	0,4
Fenton			
1	-1	-1	-1

2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
	<i>Επαναλήψεις κέντρου</i>		
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0

Στον Πίνακα 4.9 συνοψίζονται τα αποτελέσματα του 2^{ου} παραγοντικού πειράματος, δηλαδή το pH στο τέλος της Fenton, το διαλυτό COD και η απόδοση της Fenton (ως προς την απομάκρυνση COD). Εφόσον το βασικό επίπεδο ήταν το ίδιο και τα δύο παραγοντικά πειράματα διεξήχθησαν την ίδια ημέρα, οι δοκιμές στο κεντρικό σημείο για την εκτίμηση του πειραματικού σφάλματος ήταν κοινές και για τα δύο πειράματα.

Πίνακας 4.9 Αποτελέσματα pH, sCOD και απόδοσης για το 2^ο παραγοντικό πείραμα

Fenton	π. H₂SO₄ (mL/L δείγματος)	FeSO₄*7H₂O (g/L δείγματος)	H₂O₂ (50%) (mL/L δείγματος)	pH στο τέλος της Fenton	sCOD (mg/L)	Απόδοση (%)
1	2,22	0,5	0,4	7,57	1651,7	20,4
2	2,22	0,5	1,2	7,51	1830,2	11,8
3	2,22	1,5	0,4	7,06	1485,7	28,4
4	2,22	1,5	1,2	7,02	1579,1	23,9
5	2,58	0,5	0,4	3,42	1093,5	47,3
6	2,58	0,5	1,2	3,36	1521,0	26,7
7	2,58	1,5	0,4	3,07	1307,3	37,0
8	2,58	1,5	1,2	2,98	1189,0	42,7
9	2,4	1	0,8	6,06	1643,9	20,8
10	2,4	1	0,8	6,36	1596,7	23,1
11	2,4	1	0,8	5,50	1595,9	23,1
12	2,4	1	0,8	6,55	1632,7	21,3

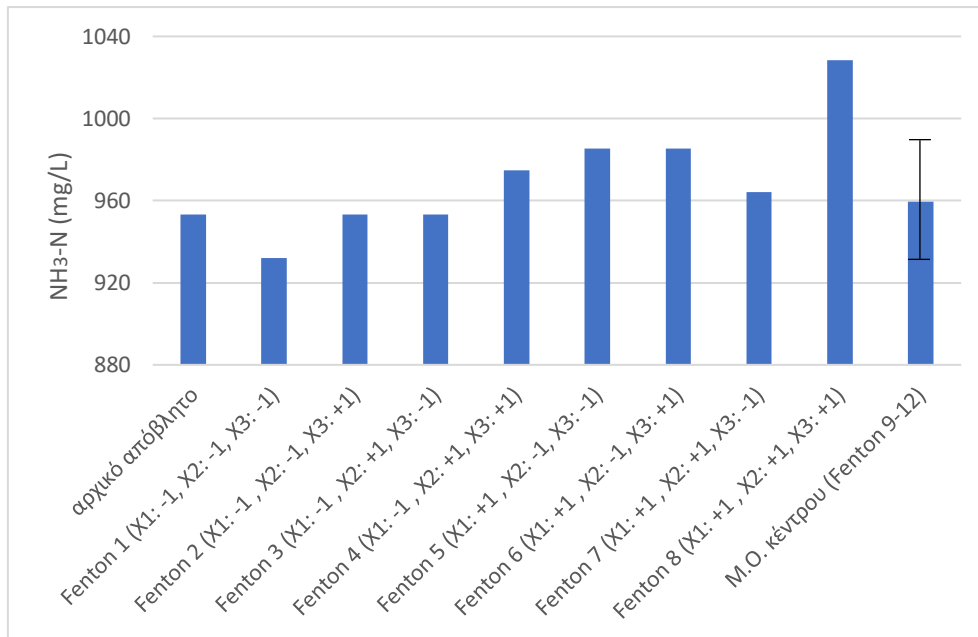
Με σκοπό να εξετασθεί η επίδραση της αντίδρασης Fenton στην απομάκρυνση της αμμωνίας, η οποία είναι ένας από τους σημαντικότερους ρύπους των στραγγισμάτων

και παράλληλα αποτελεί τοξικό παράγοντα για την αναερόβια χώνευση, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του αμμωνιακού αζώτου (NH₃-N) των δειγμάτων που προέκυψαν από τις αντιδράσεις Fenton του 2^{ου} παραγοντικού πειράματος, καθώς και του αρχικού αποβλήτου, σε συσκευή απόσταξης Kjeldahl. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 4.10). Το αρχικό απόβλητο (ανεπεξεργαστο δείγμα στραγγισμάτων) περιείχε **953,3 mg NH₃-N / L**.

Πίνακας 4.10 Αποτελέσματα συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου για το 2^ο παραγοντικό πείραμα

Fenton	π. H₂SO₄ (mL/L δείγματος)	FeSO₄*7H₂O (g/L δείγματος)	H₂O₂ (50%) (mL/L δείγματος)	NH₃-N (mg/L)
1	2,22	0,5	0,4	931,9
2	2,22	0,5	1,2	953,3
3	2,22	1,5	0,4	953,3
4	2,22	1,5	1,2	974,7
5	2,58	0,5	0,4	985,4
6	2,58	0,5	1,2	985,4
7	2,58	1,5	0,4	964,0
8	2,58	1,5	1,2	1028,3
9	2,4	1	0,8	974,7
10	2,4	1	0,8	985,4
11	2,4	1	0,8	921,2
12	2,4	1	0,8	956,9

Στο παρακάτω ραβδόγραμμα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου ανά δείγμα.



Διάγραμμα 4.4 Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου (2^ο παραγοντικό πείραμα)

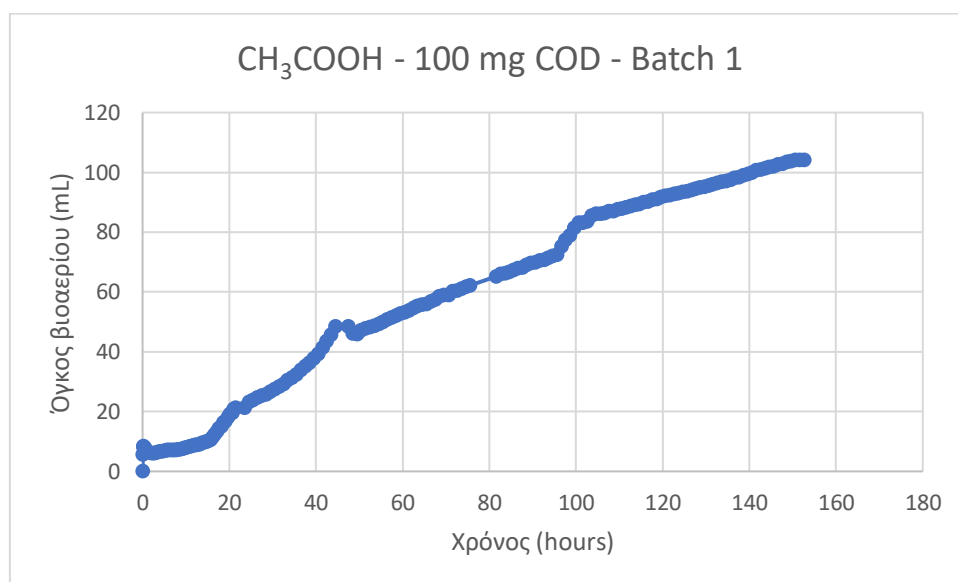
4.3 Αποτελέσματα Αναερόβιας Χώνευσης

Προκειμένου να υποστούν αναερόβια επεξεργασία τα δείγματα που προέκυψαν από το 2^ο παραγοντικό πείραμα, κατασκευάστηκαν 12 νέοι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) και ένας επιπλέον για την αναερόβια χώνευση ανεπεξέργαστου δείγματος στραγγισμάτων (αρχικό απόβλητο), όπως περιγράφεται στην Παράγραφο 3.3.1. Όλοι οι αντιδραστήρες εμβολιάστηκαν με ενεργό ιλύ από βιολογικό καθαρισμό βιομηχανίας παραγωγής chips. Αρχικά, οι αντιδραστήρες τροφοδοτήθηκαν με οξικό οξύ με σκοπό να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ενεργότητα της λάσπης και στη συνέχεια με τα δείγματα του 2^{ου} παραγοντικού πειράματος (Fenton 1-12) προκειμένου να μειωθεί περαιτέρω το ρυπαντικό τους φορτίο και παράλληλα να ελεγχθεί η δυνατότητα ενεργειακής αξιοποίησης του παραγόμενου βιοαερίου.

4.3.1 Πειράματα ενεργοποίησης της αναερόβιας λάσπης με οξικό οξύ

Ο κάθε αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με οξικό οξύ από 3 φορές με σκοπό να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ενεργότητα της λάσπης. Σε κάθε αντιδραστήρα γινόταν η εισαγωγή 100 mg CH₃COOH, τα οποία ισοδυναμούν με 100 mg COD. Στην 3^η τροφοδοσία γινόταν παράλληλη λήψη στιγμιότυπων με σκοπό να σχεδιαστεί το

διάγραμμα παραγωγής βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για τον κάθε αντιδραστήρα. Τα διαγράμματα που προέκυψαν από την τροφοδότηση των 13 αντιδραστήρων παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ι. Ενδεικτικά δίνεται το διάγραμμα του batch 1 (Διάγραμμα 4.5).



Διάγραμμα 4.5 Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου από την τροφοδοσία του batch 1 με οξικό οξύ

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.11) συγκεντρώνονται οι μέγιστες κλίσεις που καταγράφηκαν ανά αντιδραστήρα στα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου με υπόστρωμα το οξικό οξύ.

Πίνακας 4.11 Μέγιστες κλίσεις καμπυλών παραγωγής βιοαερίου από την τροφοδότηση οξικού οξέος

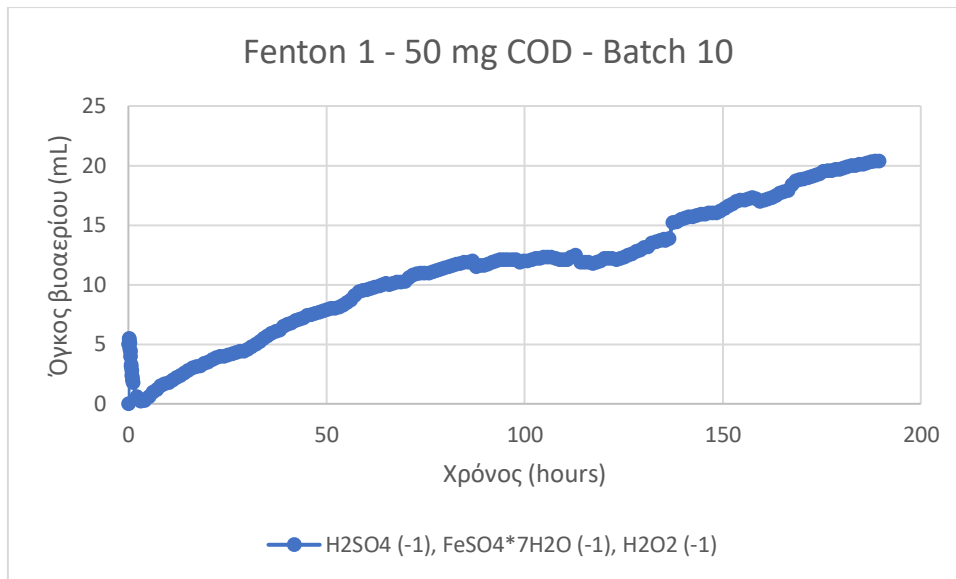
Batch	Μέγιστη κλίση (1) (mL βιοαερίου/h)	Μέγιστη κλίση (2) (mL βιοαερίου/h)
B1	60,0	3,2
B2	122,5	12,4
B3	63,9	14,5
B4	28,0	3,7
B5	66,3	2,2
B6	43,6	0,8
B7	42,0	0,5
B8	65,0	0,8
B9	63,2	7,1
B10	96,6	26,0

B11	171,0	1,3
B12	90,0	2,2
B13	32,0	3,0

Όταν άρχισε να παρατηρείται μειωμένη -σχεδόν μηδενική- παραγωγή βιοαερίου, ελήφθη δείγμα από το υγρό του κάθε αντιδραστήρα προκειμένου να μετρηθεί η συγκέντρωση των VFAs μέσω αέριας χρωματογραφίας, η οποία βρέθηκε ίση με μηδέν. Τα VFAs αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα της αναερόβιας χώνευσης και συνεπώς η απουσία τους δηλώνει τερματισμό της διεργασίας. Έτσι, αποφασίστηκε ότι οι αντιδραστήρες ήταν έτοιμοι πλέον να τροφοδοτηθούν με τα προς εξέταση δείγματα (Fenton 1-12 και αρχικό απόβλητο).

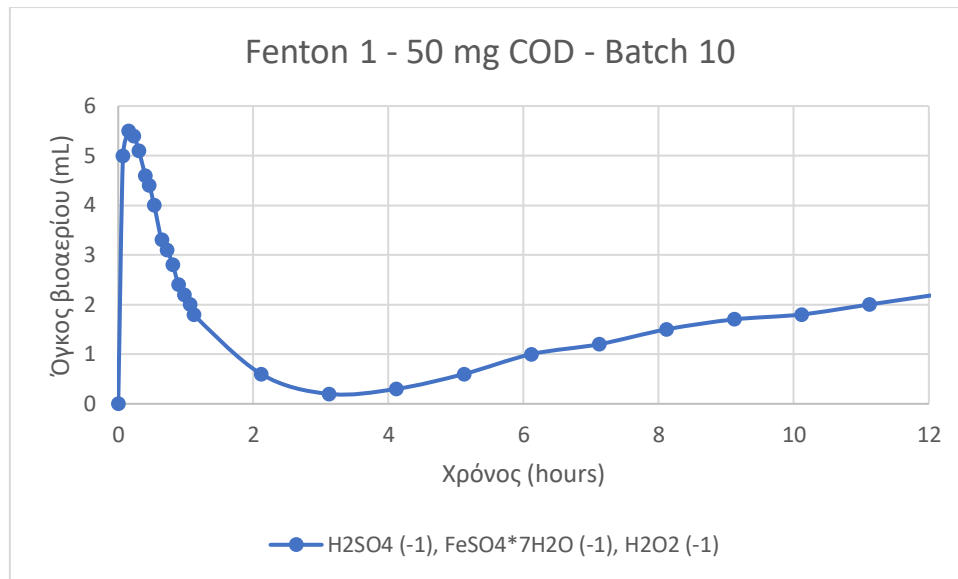
4.3.2 Πειράματα τροφοδότησης προεπεξεργασμένων με χημική οξείδωση Fenton δειγμάτων

Τα δείγματα που υπέστησαν επεξεργασία με χημική οξείδωση Fenton, αλλά και δείγμα από το αρχικό απόβλητο, στη συνέχεια φυγοκεντρώνονται και εισάγονται στους αντιδραστήρες. Η ποσότητα δείγματος που τροφοδοτείται σε κάθε αντιδραστήρα υπολογίζεται με βάση το διαλυτό COD του, έτσι ώστε σε κάθε batch να εισάγονται 50 mg COD. Τα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου που προέκυψαν παρατίθενται στο Παράρτημα II. Ενδεικτικά, δίνεται το διάγραμμα 8 ημερών από την τροφοδοσία της Fenton 1 στον batch 10 (Διάγραμμα 4.6). Θεωρητικά αναμένεται παραγωγή περίπου 25 mL βιοαερίου (Jingura & Kamusoko, 2017).



Διάγραμμα 4.6 Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου από την τροφοδοσία του batch 10 με την Fenton 1 για 8 ημέρες

Από το παρόν διάγραμμα υπολογίστηκαν 2 μέγιστες κλίσεις. Η πρώτη ($k_{max,1}$) παρατηρείται απευθείας μετά την τροφοδοσία. Στην συνέχεια παρατηρείται αύξηση του όγκου του υγρού στην προχοΐδα, δηλαδή μια μορφή προσρόφησης αερίου. Το φαινόμενο αυτό στο διάγραμμα αποτυπώνεται με αρνητική κλίση. Τα παραπάνω μπορούν να παρατηρηθούν καλύτερα εστιάζοντας το Διάγραμμα 4.6 στις πρώτες 12 ώρες λειτουργίας του αντιδραστήρα μετά την τροφοδοσία (Διάγραμμα 4.7). Έπειτα, αρχίζει πάλι να παράγεται βιοαέριο με μικρότερο ρυθμό αυτή τη φορά και σε αυτό το διάστημα καταγράφεται η δεύτερη μέγιστη κλίση ($k_{max,2}$). Όλα τα διαγράμματα παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά (βλ. Παράρτημα II).



Διάγραμμα 4.7 Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου από την τροφοδοσία του batch 10 με την Fenton 1 για τις 12 πρώτες ώρες

Οι μέγιστες κλίσεις που καταγράφηκαν από τις τροφοδοσίες συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.12).

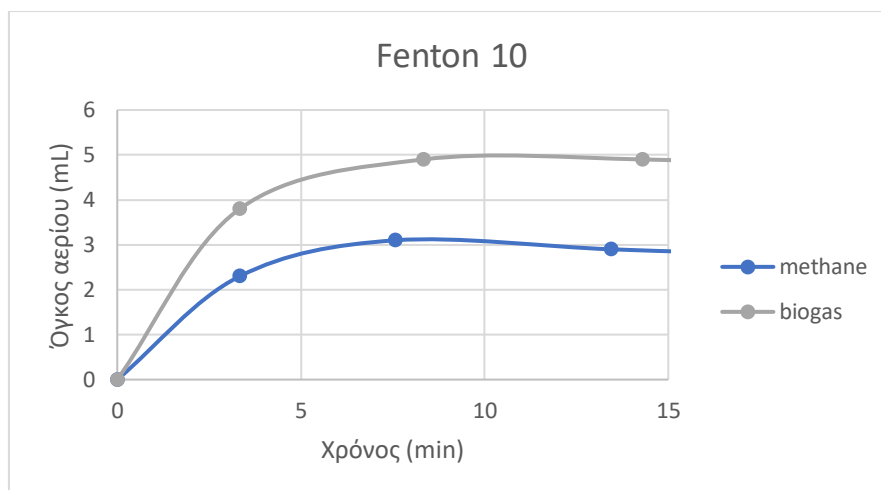
Πίνακας 4.12 Μέγιστες κλίσεις καμπυλών παραγωγής βιοαερίου από την τροφοδότηση των χημικά οξειδωμένων δειγμάτων (Fenton 1-12) και του αρχικού αποβλήτου

Υπόστρωμα	π. H ₂ SO ₄ (mL/L δείγματος)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L δείγματος)	H ₂ O ₂ (50%) (mL/L δείγματος)	Batch	K _{max,1} (mL βιοαερίου/h)	K _{max,2} (mL βιοαερίου/h)
Fenton 1	2,22	0,5	0,4	B10	36,5	0,093
Fenton 2	2,22	0,5	1,2	B5	29,1	0,032
Fenton 3	2,22	1,5	0,4	B6	38,0	0,074
Fenton 4	2,22	1,5	1,2	B7	10,4	0,076
Fenton 5	2,58	0,5	0,4	B8	18,7	0,076
Fenton 6	2,58	0,5	1,2	B13	7,7	0,059
Fenton 7	2,58	1,5	0,4	B11	13,3	0,124
Fenton 8	2,58	1,5	1,2	B12	14,6	0,090
Fenton 9	2,4	1	0,8	B1	13,7	0,072
Fenton 10	2,4	1	0,8	B2	33,5	0,042
Fenton 11	2,4	1	0,8	B3	17,8	0,085
Fenton 12	2,4	1	0,8	B4	9,7	0,056

Αρχικό απόβλητο	-	-	-	B9	35,5	0,047
-----------------	---	---	---	----	------	-------

4.3.3 Προσδιορισμός ποσοστού μεθανίου στο βιοαέριο

Προκειμένου να γίνει μια πρώτη εκτίμηση του ποσοστού μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο κατά την βιοαποικοδόμηση των προεπεξεργασμένων με χημική οξείδωση Fenton στραγγισμάτων, έγινε σύγκριση των κλίσεων των καμπυλών παραγωγής βιοαερίου και παραγωγής μεθανίου που αντιστοιχούν στους ίδιους χρόνους σε ένα από τα κεντρικά δείγματα (Fenton 10) (Διάγραμμα 4.8). Η κλίση στα πρώτα λεπτά του διαγράμματος παραγωγής βιοαερίου είναι 33,5 mL/h, ενώ η κλίση στο διάγραμμα παραγωγής μεθανίου 24,0 mL/h (Διάγραμμα 4.8). Επομένως, το ποσοστό μεθανίου είναι **72%**.



Διάγραμμα 4.8 Σύγκριση καμπυλών παραγωγής βιοαερίου και παραγωγής μεθανίου για το δείγμα Fenton 10

5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Η διαδικασία επεξεργασίας των αποτελεσμάτων για την εξαγωγή μαθηματικών μοντέλων που περιγράφουν την επιρροή των παραγόντων (X_1 : H_2SO_4 , X_2 : $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, X_3 : H_2O_2) στις παραμέτρους αριστοποίησης αναφέρεται στην Παράγραφο 3.6. Για το παραγοντικό πείραμα 1 έγινε προσπάθεια κατάστρωσης 2 μοντέλων με παραμέτρους αριστοποίησης (i) τη συγκέντρωση COD και (ii) την % απόδοση (απομάκρυνση COD), ενώ για το παραγοντικό πείραμα 2 έγινε προσπάθεια κατάστρωσης 4 μοντέλων με παραμέτρους αριστοποίησης (i) τη συγκέντρωση COD, (ii) την % απόδοση (απομάκρυνση COD), (iii) τη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου (NH_3-N) και (iv) τη δραστηριότητα της λάσπης.

5.1.1 Παραγοντικό πείραμα 1

5.1.1.1 Εξίσωση πρόβλεψης COD

Με βάση τις τιμές του sCOD του 1^{ου} παραγοντικού πειράματος (Πίνακας 4.5) υπολογίστηκαν οι συντελεστές b_j από την Εξίσωση (3.11). Στον Πίνακα 5.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι υπολογισμοί για την εξαγωγή των συντελεστών.

Πίνακας 5.1 Υπολογισμός συντελεστών εξίσωσης πρόβλεψης COD 1^{ου} παραγοντικού πειράματος

Fenton	X_0	X_1	X_2	X_3	$X_1 \cdot X_2$	$X_2 \cdot X_3$	$X_1 \cdot X_3$	$X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$
1	1890,8	-1890,8	-1890,8	-1890,8	1890,8	1890,8	1890,8	-1890,8
2	1789,0	-1789,0	-1789,0	1789,0	1789,0	-1789,0	-1789,0	1789,0
3	1454,5	-1454,5	1454,5	-1454,5	-1454,5	-1454,5	1454,5	1454,5
4	1352,7	-1352,7	1352,7	1352,7	-1352,7	1352,7	-1352,7	-1352,7
5	1236,3	1236,3	-1236,3	-1236,3	-1236,3	1236,3	-1236,3	1236,3
6	1658,1	1658,1	-1658,1	1658,1	-1658,1	-1658,1	1658,1	-1658,1
7	1236,3	1236,3	1236,3	-1236,3	1236,3	-1236,3	-1236,3	-1236,3
8	1323,6	1323,6	1323,6	1323,6	1323,6	1323,6	1323,6	1323,6

M.O.	1492,6	-129,1	-150,9	38,2	67,3	-41,8	89,1	-41,8
-------------	---------------	---------------	---------------	-------------	-------------	--------------	-------------	--------------

Οι Μ.Ο. αποτελούν τους συντελεστές (b_j) της γραμμικής εξίσωσης. Το πειραματικό σφάλμα και η σημαντικότητα των συντελεστών εκτιμήθηκαν με βάση τα 4 πειράματα στο κέντρο (Fenton 9-12). Από τις σχέσεις (3.12) και (3.13) υπολογίστηκαν η μέση τιμή και η διασπορά, αντίστοιχα, των κεντρικών πειραμάτων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2 Υπολογισμοί μέσης τιμής και διασποράς COD των κεντρικών πειραμάτων (1^ο παραγοντικό πείραμα)

Fenton στο Κέντρο	Y_q COD (mg/L)	$(Y_q - \bar{Y})^2$
9	1643,9	708,6
10	1596,7	425,5
11	1595,9	456,0
12	1632,7	236,0
Μέση τιμή (\bar{Y})	1617,3	-
Διασπορά (s^2)	-	608,7

Η τυπική απόκλιση βρέθηκε από τη σχέση (3.14) ίση με $s = 24,7$. Η σημαντικότητα των συντελεστών (b_j) ελέγχθηκε με βάση τη σχέση (3.15), σύμφωνα με την οποία για να είναι σημαντικός ένας συντελεστής θα πρέπει η απόλυτη τιμή του να είναι μεγαλύτερη από το γινόμενο της τιμής t και της τυπικής απόκλισης, s , των κεντρικών πειραμάτων. Από τον πίνακα τυποποιημένων τιμών της κατανομής student για βαθμούς ελευθερίας $n-1 = 3$ και επίπεδο σημαντικότητας 5%, η τιμή t βρέθηκε ίση με $t = 2,353$. Συνεπώς, για να είναι σημαντικός ένας συντελεστής θα πρέπει $|b_j| > 58,1$. Επομένως, σημαντικοί θεωρούνται οι συντελεστές των X_1 , X_2 , $X_1 \cdot X_2$ και $X_1 \cdot X_3$, δηλαδή του θειικού οξέος, του σιδήρου, της αλληλεπίδρασης του θειικού οξέος με τον σίδηρο και της αλληλεπίδρασης του θειικού οξέος με το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η τελική εξίσωση διαμορφώνεται ως εξής:

$$Y' = 1492,6 - 129,1 \cdot X_1 - 150,9 \cdot X_2 + 67,3 \cdot X_1 X_2 + 89,1 \cdot X_1 X_3 \quad (5.1)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (5.1) τις κωδικοποιημένες τιμές των μεταβλητών προέκυψαν οι προτεινόμενες τιμές Y' . Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται οι μεταβλητές σχεδιασμού (θειικό οξύ, σίδηρος, υπεροξείδιο του υδρογόνου) στις κωδικοποιημένες τιμές τους, καθώς επίσης και οι τελικές αποκρίσεις των πειραμάτων, οι προτεινόμενες τιμές και η απόκλιση μεταξύ πειραματικών και προτεινόμενων τιμών.

Πίνακας 5.3 Πειραματικές τιμές COD, προτεινόμενες τιμές COD και οι μεταξύ τους αποκλίσεις (1^ο παραγοντικό πείραμα)

	<i>Κωδικοποιημένες μεταβλητές</i>			<i>Απόκριση</i>	<i>Προτεινόμενη τιμή</i>	<i>Απόκλιση</i>
Fenton	X₁	X₂	X₃	Y (COD mg/L)	Y' (COD mg/L)	Y-Y'
1	-1	-1	-1	1890,8	1929,0	-38,2
2	-1	-1	+1	1789,0	1750,8	38,2
3	-1	+1	-1	1454,5	1492,6	-38,2
4	-1	+1	+1	1352,7	1314,5	38,2
5	+1	-1	-1	1236,3	1358,1	-121,8
6	+1	-1	+1	1658,1	1536,3	121,8
7	+1	+1	-1	1236,3	1190,8	45,5
8	+1	+1	+1	1323,6	1369,0	-45,5

Από τον έλεγχο της επάρκειας του μοντέλου, αρχικά υπολογίστηκε η διασπορά της επάρκειας από τη σχέση (3.16) και βρέθηκε ίση με $s_{ad}^2 = 5662,7$. Από τη σχέση (3.17) βρέθηκε ότι ο λόγος F ισούται με 9,30. Για βαθμούς ελευθερίας $n=7$ για τη διασπορά της επάρκειας και $m=3$ για τη διασπορά του στατιστικού σφάλματος του πειράματος η τιμή που βρέθηκε από τον πίνακα της κατανομής F για επίπεδο σημαντικότητας 5% είναι 8,89. Ωστόσο, $F > 8,89$, συνεπώς δεν ικανοποιείται το κριτήριο Fisher. Έτσι, το μοντέλο κρίνεται **μη επαρκές** και επομένως δεν εκφράζει ικανοποιητικά την πραγματικότητα.

5.1.1.2 Εξίσωση πρόβλεψης απόδοσης (eff%)

Στην παρούσα εργασία ως απόδοση της Fenton ορίζουμε το ποσοστό απομάκρυνσης του COD:

$$\text{eff}\% = \frac{\text{COD}_{\text{αρχικό}} - \text{COD}_{\text{τελικό}}}{\text{COD}_{\text{αρχικό}}} 100\% \quad (5.2)$$

Οι τιμές της απόδοσης των αντιδράσεων Fenton για το 1^ο παραγοντικό πείραμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6. Η λογική πορεία που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό των συντελεστών και την εξαγωγή του μαθηματικού μοντέλου είναι η ίδια με αυτήν της Παραγράφου 5.1.1.1. Για τον λόγο αυτό τα αποτελέσματα θα παρουσιαστούν συνοπτικά. Στον Πίνακα 5.4 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι υπολογισμοί για την εξαγωγή των συντελεστών (b_j).

Πίνακας 5.4 Υπολογισμός συντελεστών εξίσωσης πρόβλεψης eff% 1^ο παραγοντικού πειράματος

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	8,9	-8,9	-8,9	-8,9	8,9	8,9	8,9	-8,9
2	13,8	-13,8	-13,8	13,8	13,8	-13,8	-13,8	13,8
3	29,9	-29,9	29,9	-29,9	-29,9	-29,9	29,9	29,9
4	34,8	-34,8	34,8	34,8	-34,8	34,8	-34,8	-34,8
5	40,4	40,4	-40,4	-40,4	-40,4	40,4	-40,4	40,4
6	20,1	20,1	-20,1	20,1	-20,1	-20,1	20,1	-20,1
7	40,4	40,4	40,4	-40,4	40,4	-40,4	-40,4	-40,4
8	36,2	36,2	36,2	36,2	36,2	36,2	36,2	36,2
M.O.	28,1	6,2	7,3	-1,8	-3,2	2,0	-4,3	2,0

Πίνακας 5.5 Υπολογισμοί μέσης τιμής και διασποράς eff% των κεντρικών πειραμάτων (1^ο παραγοντικό πείραμα)

Fenton στο Κέντρο	Y _q eff%	(Y _q - \bar{Y}) ²
9	20,8	1,6
10	23,1	1,0
11	23,1	1,1

12	21,3	0,5
Μέση τιμή (\bar{Y})	22,1	-
Διασπορά (s^2)	-	1,41

Η τυπική απόκλιση υπολογίστηκε ίση με $s = 1,19$. Από τον πίνακα τυποποιημένων τιμών της κατανομής student για βαθμούς ελευθερίας $n-1=3$ και επίπεδο σημαντικότητας 5%, η τιμή t βρέθηκε ίση με $t = 2,353$. Συνεπώς, για να είναι σημαντικός ένας συντελεστής θα πρέπει $|b_j| > 2,8$. Επομένως, σημαντικοί θεωρούνται οι συντελεστές των X_1 , X_2 , $X_1 \cdot X_2$ και $X_1 \cdot X_3$, δηλαδή του θεικού οξέος, του σιδήρου, της αλληλεπίδρασης του θεικού οξέος με τον σίδηρο και της αλληλεπίδρασης του θεικού οξέος με το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η τελική εξίσωση διαμορφώνεται ως εξής:

$$Y' = 28,1 + 6,2 \cdot X_1 + 7,3 \cdot X_2 - 3,2 \cdot X_1 X_2 - 4,3 \cdot X_1 X_3 \quad (5.3)$$

Πίνακας 5.6 Πειραματικές τιμές eff%, προτεινόμενες τιμές eff% και οι μεταξύ τους αποκλίσεις (1^ο παραγοντικό πείραμα)

	<i>Κωδικοποιημένες μεταβλητές</i>			<i>Απόκριση</i>	<i>Προτεινόμενη τιμή</i>	<i>Απόκλιση</i>
Fenton	X₁	X₂	X₃	Y (eff%)	Y' (eff%)	Y-Y'
1	-1	-1	-1	8,9	7,1	1,8
2	-1	-1	+1	13,8	15,6	-1,8
3	-1	+1	-1	29,9	28,1	1,8
4	-1	+1	+1	34,8	36,6	-1,8
5	+1	-1	-1	40,4	34,5	5,9
6	+1	-1	+1	20,1	26,0	-5,9
7	+1	+1	-1	40,4	42,6	-2,2
8	+1	+1	+1	36,2	34,0	2,2

Και σε αυτήν την περίπτωση το μοντέλο κρίθηκε μη επαρκές, δηλ. $F > 8,89$.

5.1.2 Παραγοντικό πείραμα 2

5.1.2.1 Εξίσωση πρόβλεψης COD

Με βάση τις τιμές του sCOD του 2^{ου} παραγοντικού πειράματος (Πίνακας 4.9) υπολογίστηκαν οι συντελεστές b_j . Στον Πίνακα 5.7 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι υπολογισμοί για την εξαγωγή των συντελεστών.

Πίνακας 5.7 Υπολογισμός συντελεστών εξίσωσης πρόβλεψης COD 2^{ου} παραγοντικού πειράματος

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	1651,7	-1651,7	-1651,7	-1651,7	1651,7	1651,7	1651,7	-1651,7
2	1830,2	-1830,2	-1830,2	1830,2	1830,2	-1830,2	-1830,2	1830,2
3	1485,7	-1485,7	1485,7	-1485,7	-1485,7	-1485,7	1485,7	1485,7
4	1579,1	-1579,1	1579,1	1579,1	-1579,1	1579,1	-1579,1	-1579,1
5	1093,5	1093,5	-1093,5	-1093,5	-1093,5	1093,5	-1093,5	1093,5
6	1521,0	1521,0	-1521,0	1521,0	-1521,0	-1521,0	1521,0	-1521,0
7	1307,3	1307,3	1307,3	-1307,3	1307,3	-1307,3	-1307,3	-1307,3
8	1189,0	1189,0	1189,0	1189,0	1189,0	1189,0	1189,0	1189,0
M.O.	1457,2	-179,5	-66,9	72,6	37,4	-78,9	4,7	-57,6

Επειδή το βασικό επίπεδο του πειραματικού σχεδιασμού παρέμεινε ίδιο, δεν επαναλήφθηκαν τα πειράματα στο κέντρο. Συνεπώς, η εκτίμηση του πειραματικού σφάλματος είναι η ίδια με του 1^{ου} παραγοντικού πειράματος (Πίνακας 5.2). Δηλαδή η μέση τιμή των κεντρικών πειραμάτων είναι $\bar{Y}=1617,3$, η διασπορά $s^2=608,7$ και η τυπική απόκλιση $s=24,7$. Επιπλέον, για να είναι σημαντικός ένας συντελεστής θα πρέπει $|b_j|>58,1$. Επομένως σημαντικοί θεωρούνται οι συντελεστές των X_1 , X_2 , X_3 και $X_2 \cdot X_3$, δηλαδή του θεικού οξέος, του σιδήρου, του υπεροξειδίου του υδρογόνου και της αλληλεπίδρασης του σιδήρου με το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η τελική εξίσωση που προκύπτει είναι η εξής:

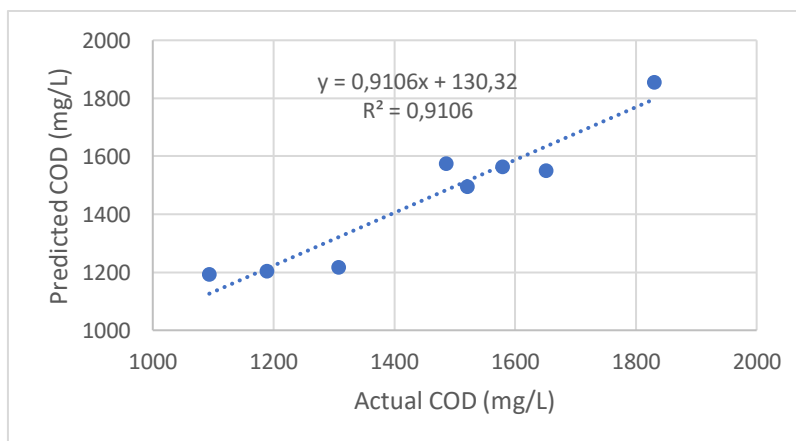
$$Y' = 1457,2 - 179,5 \cdot X_1 - 66,9 \cdot X_2 + 72,6 \cdot X_3 - 78,9 \cdot X_2 X_3 \quad (5.4)$$

Πίνακας 5.8 Πειραματικές τιμές COD, προτεινόμενες τιμές COD και οι μεταξύ τους αποκλίσεις (2^ο παραγοντικό πείραμα)

Fenton	Κωδικοποιημένες μεταβλητές			Απόκριση	Προτεινόμενη τιμή	Απόκλιση
	X ₁	X ₂	X ₃	Y (COD mg/L)	Y' (COD mg/L)	Y-Y'
1	-1	-1	-1	1651,7	1552,1	99,6
2	-1	-1	+1	1830,2	1855,1	-24,9
3	-1	+1	-1	1485,7	1576,0	-90,3
4	-1	+1	+1	1579,1	1563,5	15,6
5	+1	-1	-1	1093,5	1193,1	-99,6
6	+1	-1	+1	1521,0	1496,1	24,9
7	+1	+1	-1	1307,3	1217,0	90,3
8	+1	+1	+1	1189,0	1204,6	-15,6

Η διασπορά της επάρκειας υπολογίστηκε $s_{ad}^2 = 5408,7$ και ο λόγος $F = 8,88 < 8,89$. Συνεπώς, το μοντέλο κρίθηκε **επαρκές**.

Στο Διάγραμμα 5.1 που ακολουθεί φαίνεται η συσχέτιση πραγματικών και προβλεπόμενων τιμών.



Διάγραμμα 5.1 Συσχέτιση πραγματικών και προβλεπόμενων τιμών COD (παραγοντικό πείραμα 2)

5.1.2.2 Εξίσωση πρόβλεψης απόδοσης (eff%)

Με βάση τις τιμές της eff% του 2^{ου} παραγοντικού πειράματος (Πίνακας 4.9) υπολογίστηκαν οι συντελεστές b_j . Στον Πίνακα 5.9 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι υπολογισμοί για την εξαγωγή των συντελεστών.

Πίνακας 5.9 Υπολογισμός συντελεστών εξίσωσης πρόβλεψης eff% 2^{ου} παραγοντικού πειράματος

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	20,4	-20,4	-20,4	-20,4	20,4	20,4	20,4	-20,4
2	11,8	-11,8	-11,8	11,8	11,8	-11,8	-11,8	11,8
3	28,4	-28,4	28,4	-28,4	-28,4	-28,4	28,4	28,4
4	23,9	-23,9	23,9	23,9	-23,9	23,9	-23,9	-23,9
5	47,3	47,3	-47,3	-47,3	-47,3	47,3	-47,3	47,3
6	26,7	26,7	-26,7	26,7	-26,7	-26,7	26,7	-26,7
7	37,0	37,0	37,0	-37,0	37,0	-37,0	-37,0	-37,0
8	42,7	42,7	42,7	42,7	42,7	42,7	42,7	42,7
M.O.	29,8	8,7	3,2	-3,5	-1,8	3,8	-0,2	2,8

Η εκτίμηση του πειραματικού σφάλματος είναι η ίδια με του 1^{ου} παραγοντικού πειράματος (Πίνακας 5.5). Δηλαδή η μέση τιμή των κεντρικών πειραμάτων είναι $\bar{Y}=22,1$, η διασπορά $s^2=1,41$ και η τυπική απόκλιση $s=1,19$. Επιπλέον, για να είναι σημαντικός ένας συντελεστής θα πρέπει $|b_j|>2,8$. Επομένως σημαντικοί θεωρούνται οι συντελεστές των X₁, X₂, X₃ και X₂*X₃, δηλαδή του θεικού οξέος, του σιδήρου, του υπεροξειδίου του υδρογόνου και της αλληλεπίδρασης του σιδήρου με το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η τελική εξίσωση που προκύπτει είναι η εξής:

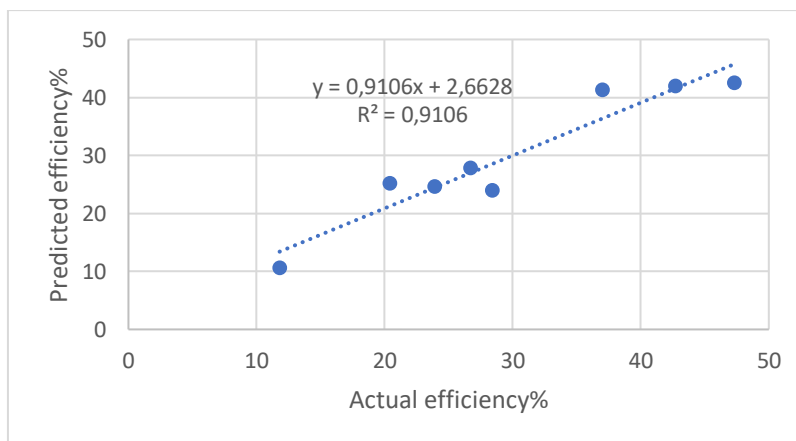
$$Y' = 29,8 + 8,7 \cdot X_1 + 3,2 \cdot X_2 - 3,5 \cdot X_3 + 3,8 \cdot X_2 X_3 \quad (5.5)$$

Πίνακας 5.10 Πειραματικές τιμές eff%, προτεινόμενες τιμές eff% και οι μεταξύ τους αποκλίσεις (2^ο παραγοντικό πείραμα)

Fenton	Κωδικοποιημένες μεταβλητές			Απόκριση	Προτεινόμενη τιμή	Απόκλιση
	X ₁	X ₂	X ₃	Y (eff%)	Y' (eff%)	Y-Y'
1	-1	-1	-1	20,4	25,2	-4,8
2	-1	-1	+1	11,8	10,6	1,2
3	-1	+1	-1	28,4	24,1	4,4
4	-1	+1	+1	23,9	24,7	-0,8
5	+1	-1	-1	47,3	42,5	4,8
6	+1	-1	+1	26,7	27,9	-1,2
7	+1	+1	-1	37,0	41,4	-4,4
8	+1	+1	+1	42,7	42,0	0,8

Με βάση το κριτήριο Fisher το μοντέλο κρίθηκε επαρκές, $F < 8,89$.

Στο Διάγραμμα 5.2 φαίνεται η συσχέτιση πραγματικών – προβλεπόμενων τιμών απόδοσης.



Διάγραμμα 5.2 Συσχέτιση πραγματικών και προβλεπόμενων τιμών eff% (παραγοντικό πείραμα 2)

5.1.2.3 Εξίσωση πρόβλεψης αμμωνιακού αζώτου (NH₃-N)

Με βάση τις τιμές των συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου του 2^{ου} παραγοντικού πειράματος (Πίνακας 4.10) υπολογίστηκαν οι συντελεστές b_j . Στον Πίνακα 5.11 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι υπολογισμοί για την εξαγωγή των συντελεστών.

Πίνακας 5.11 Υπολογισμός συντελεστών εξίσωσης πρόβλεψης αμμωνιακού αζώτου 2^{ου} παραγοντικού πειράματος

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	931,9	-931,9	-931,9	-931,9	931,9	931,9	931,9	-931,9
2	953,3	-953,3	-953,3	953,3	953,3	-953,3	-953,3	953,3
3	953,3	-953,3	953,3	-953,3	-953,3	-953,3	953,3	953,3
4	974,7	-974,7	974,7	974,7	-974,7	974,7	-974,7	-974,7
5	985,4	985,4	-985,4	-985,4	-985,4	985,4	-985,4	985,4
6	985,4	985,4	-985,4	985,4	-985,4	-985,4	985,4	-985,4
7	964,0	964,0	964,0	-964,0	964,0	-964,0	-964,0	-964,0
8	1028,3	1028,3	1028,3	1028,3	1028,3	1028,3	1028,3	1028,3
M.O.	972,0	18,7	8,0	13,4	-2,7	8,0	2,7	8,0

Οι Μ.Ο. αποτελούν τους συντελεστές (b_j) της γραμμικής εξίσωσης. Το πειραματικό σφάλμα και η σημαντικότητα των συντελεστών εκτιμήθηκαν με βάση τα 4 πειράματα στο κέντρο (Fenton 9-12). Τα αποτελέσματα των υπολογισμών της μέσης τιμής και της διασποράς των κεντρικών πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.12.

Πίνακας 5.12 Υπολογισμοί μέσης τιμής και διασποράς του αμμωνιακού αζώτου των κεντρικών πειραμάτων (2^ο παραγοντικό πείραμα)

Fenton στο κέντρο	Y _q NH ₃ -N (mg/L)	(Y _q - \bar{Y}) ²
9	974,7	229,5
10	985,4	668,2
11	921,2	1470,7
12	956,9	7,0
Μέση τιμή (\bar{Y})	959,6	-
Διασπορά (s²)	-	791,8

Η τυπική απόκλιση υπολογίστηκε ίση με **s=28,1**. Από τον πίνακα τυποποιημένων τιμών της κατανομής student για βαθμούς ελευθερίας n-1= 3 και επίπεδο σημαντικότητας 5%, η τιμή t ισούται με **t= 2,353**. Συνεπώς, για να είναι σημαντικός ένας συντελεστής θα πρέπει **|b_j|>66,2**. Βλέπουμε, λοιπόν, πως κανένας συντελεστής δεν ικανοποιεί

αυτήν τη συνθήκη. Επομένως, δεν προκύπτει μαθηματικό μοντέλο που να περιγράφει την επίδραση της συγκέντρωσης των αντιδραστηρίων της Fenton στην συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου.

5.1.2.4 Εξίσωση πρόβλεψης δραστηρότητας λάσπης (1) με βάση τις κανονικοποιημένες τιμές

Η δραστηρότητα της λάσπης είναι ανάλογη της μέγιστης κλίσης στα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου και υπολογίζεται από τη σχέση (3.7). Το δείγμα της λάσπης που χρησιμοποιήθηκε ως εμβόλιο στους αντιδραστήρες υπολογίστηκε ότι περιέχει **47 mg VSS/mL**. Επειδή, λοιπόν, σε κάθε αντιδραστήρα προστέθηκαν 100 mL λάσπης, βρέθηκε ότι τα **συνολικά VSS** σε κάθε αντιδραστήρα είναι **4,7 g**. Έτσι προσδιορίστηκε η δραστηρότητα της λάσπης στα πρώτα λεπτά μετά την τροφοδοσία σύμφωνα με την 1^η κλίση των διαγραμμάτων ($k_{max,1}$) για κάθε ένα από τα πειράματα τροφοδοσίας με χημικά οξειδωμένα απόβλητα, καθώς και με αρχικό απόβλητο (Πίνακας 5.13).

Πίνακας 5.13 Αποτελέσματα υπολογισμού δραστηρότητας λάσπης με βάση την 1^η κλίση

Fenton	π. H ₂ SO ₄ (mL/L δείγματος)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L δείγματος)	H ₂ O ₂ (50%) (mL/L δείγματος)	$k_{max,1}$ (mL βιοαερίου/h)	Δραστηρότητα (1) (mL βιοαερίου/ g VSS/d)
1	2,22	0,5	0,4	36,5	186,4
2	2,22	0,5	1,2	29,1	148,6
3	2,22	1,5	0,4	38	194,0
4	2,22	1,5	1,2	10,4	53,1
5	2,58	0,5	0,4	18,7	95,5
6	2,58	0,5	1,2	7,7	39,3
7	2,58	1,5	0,4	13,3	67,9
8	2,58	1,5	1,2	14,6	74,6
9	2,4	1	0,8	13,7	70,0
10	2,4	1	0,8	33,5	171,1
11	2,4	1	0,8	17,8	90,9
12	2,4	1	0,8	9,7	49,5

Αρχικό απόβλητο	-	-	-	35,5	181,3
--------------------	---	---	---	------	-------

Ωστόσο, οι παραπάνω δραστηρότητες δε μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους, αφού οι λάσπες στους αντιδραστήρες δεν έχουν την ίδια ενεργότητα παρόλο που έχουν προέλθει από το ίδιο δείγμα. Αυτό συμβαίνει διότι κανένα δείγμα λάσπης δε μπορεί να θεωρηθεί πλήρως ομοιογενές. Αυτό φαίνεται από τη σύγκριση των μέγιστων κλίσεων από τις τροφοδοτήσεις των αντιδραστήρων με ίση ποσότητα υποστρώματος αναφοράς (οξικό οξύ) (Πίνακας 4.11). Βλέπουμε ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των κλίσεων, γεγονός που αποδεικνύει τη διαφορά των ενεργοτήτων των ιλύων μεταξύ των αντιδραστήρων. Έτσι, λοιπόν, με σκοπό να γίνουν συγκρίσιμα τα αποτελέσματα των δραστηροτήτων κανονικοποιήθηκαν οι τιμές τους. Εφόσον θεωρούμε πως με την 3^η τροφοδοσία οξικού οξέος έχουμε φτάσει τη μέγιστη δυνατή ενεργότητα της λάσπης, οι τιμές του Πίνακας 4.11 είναι οι μέγιστες δυνατές για κάθε αντιδραστήρα. Έτσι λοιπόν προκειμένου να μπορέσει να γίνει «δίκαιη» σύγκριση μεταξύ των δραστηροτήτων υπολογίστηκαν οι κανονικοποιημένες τιμές ως το πηλίκο της δραστηρότητας από την τροφοδοσία αποβλήτου προς την δραστηρότητα από την τροφοδοσία οξικού στον ίδιο αντιδραστήρα. Οι δραστηρότητες από τις τροφοδοτήσεις των αντιδραστήρων με ίδια ποσότητα οξικού οξέος υπολογίστηκαν επίσης από τη σχέση (3.7). Τα αποτελέσματα των κανονικοποιημένων τιμών που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.14.

Πίνακας 5.14 Υπολογισμός κανονικοποιημένων τιμών δραστηροτήτων λάσπης (1)

Fenton	Batch	π. H ₂ SO ₄ (mL/L δείγματος)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L δείγματος)	H ₂ O ₂ (50%) (mL/L δείγματος)	Δραστηρότητα (1) (οξικό) (mL biogas/g VSS/d)	Δραστηρότητα (1) (απόβλητα) (mL biogas/g VSS/d)	Κανονικοποιημένες τιμές
1	B10	2,22	0,5	0,4	493,3	186,4	0,378
2	B5	2,22	0,5	1,2	338,6	148,6	0,439
3	B6	2,22	1,5	0,4	222,6	194,0	0,872
4	B7	2,22	1,5	1,2	214,5	53,1	0,248
5	B8	2,58	0,5	0,4	331,9	95,5	0,288
6	B13	2,58	0,5	1,2	163,4	39,3	0,241

7	B11	2,58	1,5	0,4	873,2	67,9	0,078
8	B12	2,58	1,5	1,2	459,6	74,6	0,162
9	B1	2,4	1	0,8	306,4	70,0	0,228
10	B2	2,4	1	0,8	625,5	171,1	0,273
11	B3	2,4	1	0,8	326,3	90,9	0,279
12	B4	2,4	1	0,8	143,0	49,5	0,346
Αρχικό απόβλητο	B9	-	-	-	322,7	181,3	0,562

Προκειμένου να διερευνηθεί εάν οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων Fenton επιδρούν με κάποιον τρόπο στη δραστηριότητα της λάσπης με βάση την 1^η κλίση, έγινε προσπάθεια κατάστρωσης μαθηματικού μοντέλου που να περιγράφει τη μεταξύ τους σχέση. Έτσι, με βάση τις κανονικοποιημένες τιμές των δραστηριοτήτων (1) υπολογίστηκαν οι συντελεστές b_j . Στον Πίνακα 5.15 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι υπολογισμοί για την εξαγωγή των συντελεστών της γραμμικής εξίσωσης.

Πίνακας 5.15 Υπολογισμός συντελεστών εξίσωσης πρόβλεψης κανονικοποιημένων δραστηριοτήτων λάσπης (1) 2^ο παραγοντικού πειράματος

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	0,378	-0,378	-0,378	-0,378	0,378	0,378	0,378	-0,378
2	0,439	-0,439	-0,439	0,439	0,439	-0,439	-0,439	0,439
3	0,872	-0,872	0,872	-0,872	-0,872	-0,872	0,872	0,872
4	0,248	-0,248	0,248	0,248	-0,248	0,248	-0,248	-0,248
5	0,288	0,288	-0,288	-0,288	-0,288	0,288	-0,288	0,288
6	0,241	0,241	-0,241	0,241	-0,241	-0,241	0,241	-0,241
7	0,078	0,078	0,078	-0,078	0,078	-0,078	-0,078	-0,078
8	0,162	0,162	0,162	0,162	0,162	0,162	0,162	0,162
M.O.	0,338	-0,146	0,002	-0,066	-0,074	-0,069	0,075	0,102

Το πειραματικό σφάλμα και η σημαντικότητα των συντελεστών εκτιμήθηκαν με βάση τα 4 πειράματα στο κέντρο (Fenton 9-12). Τα αποτελέσματα των υπολογισμών της μέσης τιμής και της διασποράς των κεντρικών πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.16.

Πίνακας 5.16 Υπολογισμοί μέσης τιμής και διασποράς κανονικοποιημένης δραστικότητας λάσπης (1) των κεντρικών πειραμάτων (2^ο παραγοντικό πείραμα)

Fenton στο κέντρο	Y _q Κανονικοποιημένες τιμές (1)	(Y _q - \bar{Y}) ²
9	0,228	2,86E-03
10	0,273	7,22E-05
11	0,279	6,25E-06
12	0,346	4,16E-03
Μέση τιμή (\bar{Y})	0,282	-
Διασπορά (s²)	-	0,00237

Η τυπική απόκλιση υπολογίστηκε ίση με $s=0,0487$. Από τον πίνακα τυποποιημένων τιμών της κατανομής student για βαθμούς ελευθερίας $n-1=3$ και επίπεδο σημαντικότητας 5%, η τιμή t ισούται με $t=2,353$. Συνεπώς, για να είναι σημαντικός ένας συντελεστής θα πρέπει $|b_j| > 0,114$. Επομένως, ο μόνος σημαντικός συντελεστής είναι του θεϊκού οξέος. Η εξίσωση που προκύπτει είναι:

$$Y' = 0,338 - 0,146 \cdot X_1 \quad (5.6)$$

Πίνακας 5.17 Πειραματικές κανονικοποιημένες τιμές (1), προτεινόμενες κανονικοποιημένες τιμές (1) και οι μεταξύ τους αποκλίσεις (2^ο παραγοντικό πείραμα)

Fenton	Κωδικοποιημένες μεταβλητές			Απόκριση	Προτεινόμενη τιμή	Απόκλιση
	X ₁	X ₂	X ₃	Y	Y'	Y-Y'
1	-1	-1	-1	0,378	0,484	-0,106
2	-1	-1	+1	0,439	0,484	-0,045
3	-1	+1	-1	0,872	0,484	0,388
4	-1	+1	+1	0,248	0,484	-0,236
5	+1	-1	-1	0,288	0,192	0,096
6	+1	-1	+1	0,241	0,192	0,049
7	+1	+1	-1	0,078	0,192	-0,114
8	+1	+1	+1	0,162	0,192	-0,030

Ωστόσο, το μοντέλο κρίθηκε **μη επαρκές** αφού $s_{ad}^2=0,034$ και $F=14,21>8,89$.

5.1.2.5 Εξίσωση πρόβλεψης δραστικότητας λάσπης (2) με βάση τις κανονικοποιημένες τιμές

Με όμοιο τρόπο από τη σχέση (3.7) προσδιορίστηκε η δραστικότητα της λάσπης σύμφωνα με τη 2^η κλίση των διαγραμμάτων ($k_{max,2}$) για κάθε ένα από τα πειράματα τροφοδοσίας με χημικά οξειδωμένα απόβλητα, καθώς και με αρχικό απόβλητο.

Πίνακας 5.18 Αποτελέσματα υπολογισμού δραστικότητας λάσπης με βάση την 2^η κλίση

Fenton	π. H₂SO₄ (mL/L δείγματος)	FeSO₄*7H₂O (g/L δείγματος)	H₂O₂ (50%) (mL/L δείγματος)	k_{max,2} (mL βιοαερίου/h)	Δραστικότητα (2) (mL βιοαερίου/ g VSS/d)
1	2,22	0,5	0,4	0,093	0,475
2	2,22	0,5	1,2	0,032	0,163
3	2,22	1,5	0,4	0,074	0,378
4	2,22	1,5	1,2	0,076	0,388
5	2,58	0,5	0,4	0,076	0,388
6	2,58	0,5	1,2	0,059	0,301
7	2,58	1,5	0,4	0,124	0,633
8	2,58	1,5	1,2	0,09	0,460
9	2,4	1	0,8	0,072	0,368
10	2,4	1	0,8	0,042	0,214
11	2,4	1	0,8	0,085	0,434
12	2,4	1	0,8	0,056	0,286
Αρχικό απόβλητο	-	-	-	0,047	0,240

Πίνακας 5.19 Υπολογισμός κανονικοποιημένων τιμών δραστηριοτήτων λάσπης (2)

Fenton	Batch	π. H ₂ SO ₄ (mL/L δείγματος)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L δείγματος)	H ₂ O ₂ (50%) (mL/L δείγματος)	Δραστηριότητα (2) (οξικό) (mL biogas/g VSS/d)	Δραστηριότητα (2) (απόβλητα) (mL biogas/g VSS/d)	Κανονικοποιημένες τιμές
1	B10	2,22	0,5	0,4	132,8	0,475	0,004
2	B5	2,22	0,5	1,2	11,2	0,163	0,015
3	B6	2,22	1,5	0,4	4,1	0,378	0,093
4	B7	2,22	1,5	1,2	2,6	0,388	0,152
5	B8	2,58	0,5	0,4	4,1	0,388	0,095
6	B13	2,58	0,5	1,2	15,3	0,301	0,020
7	B11	2,58	1,5	0,4	6,6	0,633	0,095
8	B12	2,58	1,5	1,2	11,2	0,460	0,041
9	B1	2,4	1	0,8	16,3	0,368	0,023
10	B2	2,4	1	0,8	63,3	0,214	0,003
11	B3	2,4	1	0,8	74,0	0,434	0,006
12	B4	2,4	1	0,8	18,9	0,286	0,015
Αρχικό απόβλητο	B9	-	-	-	36,3	0,240	0,007

Προκειμένου να διερευνηθεί εάν οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων Fenton επιδρούν με κάποιον τρόπο στη δραστηριότητα της λάσπης με βάση την 2^η κλίση, έγινε προσπάθεια κατάστρωσης μαθηματικού μοντέλου που να περιγράφει τη μεταξύ τους σχέση. Έτσι, με βάση τις κανονικοποιημένες τιμές των δραστηριοτήτων (2) υπολογίστηκαν οι συντελεστές b_j. Στον Πίνακα 5.20 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι υπολογισμοί για την εξαγωγή των συντελεστών της γραμμικής εξίσωσης.

Πίνακας 5.20 Υπολογισμός συντελεστών εξίσωσης πρόβλεψης κανονικοποιημένων δραστηριοτήτων λάσπης (2) 2^ο παραγοντικού πειράματος

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	0,004	-0,004	-0,004	-0,004	0,004	0,004	0,004	-0,004
2	0,015	-0,015	-0,015	0,015	0,015	-0,015	-0,015	0,015
3	0,093	-0,093	0,093	-0,093	-0,093	-0,093	0,093	0,093

4	0,152	-0,152	0,152	0,152	-0,152	0,152	-0,152	-0,152
5	0,095	0,095	-0,095	-0,095	-0,095	0,095	-0,095	0,095
6	0,020	0,020	-0,020	0,020	-0,020	-0,020	0,020	-0,020
7	0,095	0,095	0,095	-0,095	0,095	-0,095	-0,095	-0,095
8	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041
M.O.	0,064	-0,001	0,031	-0,007	-0,026	0,009	-0,025	-0,003

Το πειραματικό σφάλμα και η σημαντικότητα των συντελεστών εκτιμήθηκαν με βάση τα 4 πειράματα στο κέντρο (Fenton 9-12). Τα αποτελέσματα των υπολογισμών της μέσης τιμής και της διασποράς των κεντρικών πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.21.

Πίνακας 5.21 Υπολογισμοί μέσης τιμής και διασποράς κανονικοποιημένης δραστηριότητας λάσπης (2) των κεντρικών πειραμάτων (2^ο παραγοντικό πείραμα)

Fenton στο κέντρο	Y_q Κανονικοποιημένες τιμές (2)	(Y_q - \bar{Y})²
9	0,023	1,16E-04
10	0,003	6,95E-05
11	0,006	3,43E-05
12	0,015	1,17E-05
Μέση τιμή (\bar{Y})	0,012	-
Διασπορά (s²)	-	7,72E-05

Η τυπική απόκλιση υπολογίστηκε ίση με $s=0,0088$. Από τον πίνακα τυποποιημένων τιμών της κατανομής student για βαθμούς ελευθερίας $n-1=3$ και επίπεδο σημαντικότητας 5%, η τιμή t ισούται με $t=2,353$. Συνεπώς, για να είναι σημαντικός ένας συντελεστής θα πρέπει $|b_j| > 0,021$. Επομένως, σημαντικοί είναι οι συντελεστές του $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ και των αλληλεπιδράσεων του θεικού οξέος με τον $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ και του θεικού οξέος με το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η εξίσωση που προκύπτει είναι:

$$Y' = 0,064 + 0,031 \cdot X_2 - 0,026 \cdot X_1X_2 - 0,025 \cdot X_1X_3 \quad (5.7)$$

Πίνακας 5.22 Πειραματικές κανονικοποιημένες τιμές (2), προτεινόμενες κανονικοποιημένες τιμές (2) και οι μεταξύ τους αποκλίσεις (2^ο παραγοντικό πείραμα)

	<i>Κωδικοποιημένες μεταβλητές</i>			<i>Απόκριση</i>	<i>Προτεινόμενη τιμή</i>	<i>Απόκλιση</i>
Fenton	X₁	X₂	X₃	Y	Y'	Y-Y'
1	-1	-1	-1	0,004	-0,017	0,021
2	-1	-1	+1	0,015	0,033	-0,018
3	-1	+1	-1	0,093	0,096	-0,003
4	-1	+1	+1	0,152	0,146	0,006
5	+1	-1	-1	0,095	0,084	0,011
6	+1	-1	+1	0,020	0,034	-0,014
7	+1	+1	-1	0,095	0,095	0,001
8	+1	+1	+1	0,041	0,045	-0,004

Το μοντέλο κρίθηκε **επαρκές** αφού $s_{ad}^2 = 1,63E-04$ και $F = 1,98 < 8,89$.

5.2 Συμπεράσματα

Η συγκεκριμένη έρευνα, όπως έχει ειπωθεί, αφορά στην προεπεξεργασία στραγγισμάτων χωματερής με χημική οξείδωση Fenton και στη μετέπειτα αναερόβια αποδόμησή τους ώστε να μπορέσουν να αποτεθούν στο περιβάλλον. Είναι λοιπόν φανερό ότι προσεγγίζει το περιβαλλοντικό πρόβλημα της διαχείρισης υγρών 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 στη συνέχεια να αξιοποιηθεί ενεργειακά.

5.2.1 Διερευνητικά πειράματα

5.2.1.1 Διερευνητικά πειράματα χημικής οξείδωσης Fenton

- i. Ο διπλασιασμός της ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) στην αντίδραση Fenton (Fenton IV) δε φάνηκε να επηρεάζει την απόδοσή της ως προς την απομάκρυνση του COD (βλ. Πίνακας 4.2). Μάλιστα η απόδοση παρουσίασε μια μικρή μείωση συγκριτικά με τις Fenton στις οποίες χρησιμοποιήθηκε η μισή ποσότητα H_2O_2 (Fenton I, II, III) (Πίνακας 4.1). Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι η περίσσεια υπεροξειδίου συνεισφέρει στο COD δημιουργώντας παρεμποδίσεις στη μέτρησή του, καθώς μπορεί να καταναλώνει $K_2Cr_2O_7$ (Kang, Liao, & Chen, 2002). Έχει βρεθεί ότι 1 ppm H_2O_2 συνεισφέρει 0,27 ppm στο COD (Φιλιππακοπούλου et al., 1999). Για τον λόγο αυτό στο παραγοντικό πείραμα που ακολούθησε η συγκέντρωση του H_2O_2 έλαβε σχετικά χαμηλές τιμές.
- ii. Στην αντίδραση Fenton χωρίς προσθήκη NaOH και κροκιδωτικού (Fenton V) (Πίνακας 4.2) επίσης δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στην απόδοση ως προς COD συγκριτικά με τις αντιδράσεις Fenton στις οποίες προστέθηκε NaOH και κροκιδωτικό μετά το πέρας δύο ωρών (Fenton I, II, III) (Πίνακας 4.1). Το NaOH χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση του pH σε υψηλότερες τιμές (pH=5,4) προκειμένου να πραγματοποιηθεί καθίζηση του Fe^{3+} ως $Fe(OH)_3$ και να τερματιστεί η αντίδραση. Το κροκιδωτικό προστίθεται με σκοπό να βοηθήσει τη συσσωμάτωση και να αυξήσει την ταχύτητα καθίζησης μικρών συσσωματωμάτων με πολύ χαμηλή ταχύτητα καθίζησης που παράγονται κατά τη χημική οξείδωση. Στη Fenton V παρατηρήθηκε ότι η καθίζηση πραγματοποιείται σε ικανοποιητικό βαθμό και χωρίς τη χρήση NaOH και κροκιδωτικού (βλ. Εικόνα 4.1). Επειδή, λοιπόν, η απομάκρυνση του COD ήταν ικανοποιητική και επειδή στόχος μας είναι η χρήση όσο το δυνατόν μικρότερων ποσοτήτων χημικών κατά την επεξεργασία των αποβλήτων, επιλέχθηκε να μη γίνει προσθήκη NaOH και κροκιδωτικού στα επόμενα πειράματα.

5.2.1.2 Διερευνητικά πειράματα αναερόβιας χώνευσης

Στα πειράματα τροφοδότησης αναερόβιου αντιδραστήρα διαλείποντος έργου αρχικά με οξικό οξύ και στη συνέχεια με χημικά οξειδωμένα στραγγίσματα από τα διερευνητικά πειράματα (Fenton I, III, V) παρατηρήθηκαν τα εξής (βλ. Διάγραμμα 4.3):

- i. Από την πρώτη στη δεύτερη τροφοδοσία με οξικό οξύ παρατηρήθηκε αύξηση της μέγιστης κλίσης στα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου, δηλαδή αύξηση του ρυθμού αποικοδόμησης του υποστρώματος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στη δεύτερη τροφοδοσία αυξήθηκε η ποσότητα της τροφής από 100 mg COD σε 200 mg με αποτέλεσμα όπως είναι λογικό να αυξηθεί ο ρυθμός κατανάλωσης του υποστρώματος από τους μικροοργανισμούς. Στην τρίτη τροφοδοσία με 100 mg οξικού οξέος η μέγιστη κλίση αυξήθηκε συγκριτικά με την πρώτη παρόλο που τροφοδοτήθηκε η ίδια ποσότητα οξικού οξέος. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί είτε από το γεγονός ότι αυξήθηκε η ενεργότητα της λάσπης, καθώς έχει διαπιστωθεί ότι με χρήση οξικού οξέος ως υπόστρωμα η ενεργότητα της λάσπης μπορεί να αυξηθεί κατά 10-20% (Hussain & Dubey, 2017), είτε από τη φύση της κοκκώδους λάσπης, η οποία έχει την ικανότητα να αποθηκεύει COD από προηγούμενες τροφοδοσίες και να το απελευθερώνει σταδιακά.
- ii. Στην πρώτη τροφοδοσία του αντιδραστήρα με 100 mg COD χημικά προκατεργασμένου αποβλήτου (Fenton I) παρατηρήθηκε πολύ χαμηλή μέγιστη κλίση. Αυτό οφείλεται στο ότι η λάσπη δεν ήταν συνηθισμένη σε πιο «δύσκολες» τροφές, καθώς πριν τρεφόταν με οξικό οξύ το οποίο αποτελεί την απλούστερη τροφή πτητικού οξέος για τα αναερόβια βακτήρια. Έτσι, ένα προκατεργασμένο απόβλητο με χημική οξείδωση Fenton δεν είναι το ίδιο εύπεπτο για τους μικροοργανισμούς. Στη δεύτερη τροφοδοσία (μετά από 2 εβδομάδες) με μικρότερη ποσότητα COD (85 mg) χημικά προκατεργασμένου αποβλήτου με τις ίδιες συνθήκες Fenton (Fenton III), παρατηρήθηκε μεγαλύτερη κλίση συγκριτικά με τη Fenton I. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι οι μικροοργανισμοί μετά από περίπου δύο εβδομάδες άρχισαν να προσαρμόζονται στο πιο δύσκολο υπόστρωμα με αποτέλεσμα να αυξηθεί ο ρυθμός αποικοδόμησης του αποβλήτου παρόλο που εισήχθη μικρότερη ποσότητα COD στον αντιδραστήρα. Επίσης, αυτή η αύξηση του ρυθμού ίσως να οφείλεται και στην ικανότητα της κοκκώδους λάσπης να αδειάζει σταδιακά την «αποθήκη» COD, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.
- iii. Στην τρίτη τροφοδοσία του αντιδραστήρα με απόβλητο, εισήχθησαν 53 mg COD από την Fenton V, η οποία είχε υποστεί όμοια κατεργασία με τις άλλες δύο (Fenton I, III), αλλά χωρίς προσθήκη καυστικού νατρίου και κροκιδωτικού. Παρατηρήθηκε πως παρόλο που ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με

μικρότερη ποσότητα COD σε σχέση με τις δύο προηγούμενες τροφοδοσίες, σημείωσε τη μεγαλύτερη κλίση. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι το νάτριο σε μεγάλες συγκεντρώσεις αποτελεί παρεμποδιστικό παράγοντα για τους μικροοργανισμούς (Feijoo, Soto, Méndez, & Lema, 1995). Έτσι λοιπόν, αυτός ήταν ένας επιπλέον λόγος για τον οποίο αποφασίστηκε η μη χρήση NaOH στα παραγοντικά πειράματα Fenton.

5.2.2 Επεξεργασία στραγγισμάτων με χημική οξείδωση Fenton

5.2.2.1 Παραγοντικό πείραμα 1

Στον Πίνακα 4.5 φαίνεται ο αναλυτικός πίνακας σχεδιασμού του 1^{ου} παραγοντικού πειράματος με παράγοντες X_1 τη συγκέντρωση του π. θειικού οξέος, X_2 τη συγκέντρωση του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και X_3 τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

i. Εξίσωση πρόβλεψης COD

Το μαθηματικό μοντέλο που προέκυψε από τον παραγοντικό σχεδιασμό με παράμετρο αριστοποίησης το διαλυτό COD είναι:

$$Y' = 1492,6 - 129,1 \cdot X_1 - 150,9 \cdot X_2 + 67,3 \cdot X_1 X_2 + 89,1 \cdot X_1 X_3$$

Από το μοντέλο φαίνεται ότι τον μεγαλύτερο κατά απόλυτη τιμή συντελεστή έχει η συγκέντρωση του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Το $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ είναι εκείνο που δίνει τα ιόντα δισθενούς σιδήρου σε μια αντίδραση Fenton, τα οποία δρουν ως καταλύτης στη χημική οξείδωση. Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι με αύξηση του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, το COD του κατεργασμένου αποβλήτου μειώνεται. Αυτό είναι λογικό καθώς ο δισθενής σίδηρος αντιδρά με το υπεροξείδιο του υδρογόνου σχηματίζοντας τις ισχυρά οξειδωτικές ρίζες υδροξυλίου (HO^\cdot) (Εξ. (2.1)), οι οποίες ευθύνονται για την οξείδωση των οργανικών ρύπων. Έτσι, αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση των HO^\cdot και κατά συνέπεια σε μείωση του COD του αποβλήτου. Ο συντελεστής της συγκέντρωσης του θειικού οξέος έχει επίσης υψηλή τιμή και μάλιστα αρνητική. Αυτό σημαίνει πως με αύξηση του H_2SO_4 , το COD του αποβλήτου επίσης μειώνεται. Το H_2SO_4 προστίθεται στην αντίδραση προκειμένου να ρυθμιστεί το

pH στην επιθυμητή περιοχή. Όπως αναφέρθηκε στην Παράγραφο 2.2.4 το pH επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της Fenton και η βέλτιστη απόδοσή της έχει βρεθεί ότι είναι σε pH περίπου ίσο με 3. Σε υψηλότερες τιμές pH, ο Fe^{3+} καθιζάνει ως $Fe(OH)_3$, χάνοντας έτσι την καταλυτική του ικανότητα. Κατά συνέπεια, παράγονται λιγότερες ρίζες υδροξυλίου λόγω της παρουσίας λιγότερων ελεύθερων ιόντων σιδήρου. Ακόμα, με αύξηση του pH το δυναμικό οξείδωσης των $\cdot OH$ μειώνεται και επιταχύνεται η αυτό-αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε οξυγόνο και νερό (Εξ.(2.10)). Στο παρόν παραγοντικό πείραμα, στις δοκιμές που το θειικό οξύ έλαβε την κωδικοποιημένη τιμή -1 (Fenton 1-4), το pH του αποβλήτου στο τέλος της αντίδρασης Fenton ήταν γύρω στο 7, ενώ στις δοκιμές που έλαβε την τιμή +1 (Fenton 5-8), το pH έφτασε γύρω στο 3 (Πίνακας 4.6). Βλέπουμε, λοιπόν, σημαντικές διαφορές ως προς το pH ανάμεσα στα δύο επίπεδα. Το pH του αρχικού αποβλήτου ήταν 7,8, συνεπώς είναι λογικό το μοντέλο να υποδεικνύει πως με αύξηση του θειικού οξέος, που σημαίνει μείωση του pH, οδηγούμαστε σε μείωση του COD, αφού έτσι πλησιάζουμε πιο κοντά στην θεωρητικά βέλτιστη περιοχή τιμών pH. Τέλος, από τους συντελεστές των ενδοδράσεων, το μοντέλο δείχνει μικρή θετική επιρροή των αλληλεπιδράσεων του θειικού οξέος με το $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ και του θειικού οξέος με το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Οι ενδοδράσεις αυτές δεν μπορούν εύκολα να ερμηνευθούν αυξάνοντας έτσι την πολυπλοκότητα του μοντέλου.

Ωστόσο από τον έλεγχο επάρκειας του μοντέλου προέκυψε ότι το μοντέλο δεν είναι επαρκές, που σημαίνει ότι δεν εκφράζει ικανοποιητικά την πραγματικότητα.

ii. Εξίσωση πρόβλεψης απόδοσης (eff%)

Το μαθηματικό μοντέλο που προέκυψε από τον παραγοντικό σχεδιασμό με παράμετρο αριστοποίησης την απόδοση (ως απομάκρυνση COD) είναι:

$$Y' = 28,1 + 6,2 \cdot X_1 + 7,3 \cdot X_2 - 3,2 \cdot X_1X_2 - 4,3 \cdot X_1X_3$$

Όπως είναι λογικό, η γραμμική εξίσωση που προέκυψε είναι αντίστοιχη με αυτήν της πρόβλεψης COD με αντίθετα πρόσημα στους συντελεστές των παραγόντων και των ενδοδράσεών τους, αφού μείωση της συγκέντρωσης του COD σημαίνει μεγαλύτερη απόδοση, δηλαδή μεγαλύτερη απομάκρυνση του COD. Συνεπώς τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι τα ίδια.

5.2.2.2 Παραγοντικό πείραμα 2

Στον Πίνακα 4.8 φαίνεται ο αναλυτικός πίνακας σχεδιασμού του παραγοντικού πειράματος 2, το οποίο εκτελέστηκε παράλληλα με το παραγοντικό πείραμα 1, με παράγοντες X_1 τη συγκέντρωση του π. θειικού οξέος, X_2 τη συγκέντρωση του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και X_3 τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Για το πείραμα αυτό επιλέχθηκε μικρότερη περιοχή σχεδιασμού.

i. Εξίσωση πρόβλεψης COD

Το μαθηματικό μοντέλο που προέκυψε από τον παραγοντικό σχεδιασμό με παράμετρο αριστοποίησης το διαλυτό COD είναι:

$$Y' = 1457,2 - 179,5 \cdot X_1 - 66,9 \cdot X_2 + 72,6 \cdot X_3 - 78,9 \cdot X_2 X_3$$

Από το μοντέλο βλέπουμε πως το μεγαλύτερο συντελεστή αυτή τη φορά έχει, με διαφορά, η συγκέντρωση του θειικού οξέος. Ο συντελεστής έχει και πάλι αρνητικό πρόσημο που σημαίνει ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 συμβαίνει μείωση του COD. Όπως ειπώθηκε προηγουμένως το θειικό οξύ σχετίζεται με τη μείωση του pH και είναι λογικό η αύξησή του να συμβάλλει στην απομάκρυνση του COD. Επιπλέον, το μοντέλο δείχνει μια επίδραση του H_2O_2 στο COD, περίπου 60 φορές μικρότερη από αυτήν του H_2SO_4 . Το θετικό πρόσημο δηλώνει πως με αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 , το COD αυξάνεται. Θα ανέμενε κανείς το αντίθετο εφόσον μεγαλύτερη ποσότητα H_2O_2 θα οδηγούσε σε μεγαλύτερη παραγωγή ριζών υδροξυλίου. Ωστόσο, περίσσεια H_2O_2 είτε μπορεί να δημιουργήσει παρεμποδίσεις στη μέτρηση του ρυπαντικού φορτίου συνεισφέροντας στο COD, είτε να οδηγήσει σε απενεργοποίηση των ριζών υδροξυλίου παράγοντας τις λιγότερο δραστικές ρίζες υδροϋπεροξυλίου ($\cdot\text{O}_2\text{H}$) (Εξ. (2.7)) οι οποίες μπορούν με τη σειρά τους να απενεργοποιήσουν τις ρίζες $\cdot\text{OH}$ παράγοντας νερό και οξυγόνο (Εξ. (2.9)). Μια μικρότερη επίδραση στο COD φαίνεται να έχει ο $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Η επίδραση αυτή είναι αρνητική που σημαίνει ότι αύξηση της συγκέντρωσής του προκαλεί μείωση στη συγκέντρωση του COD. Αυτό εξηγείται λόγω της αύξησης των ιόντων σιδήρου τα οποία λειτουργούν σαν καταλύτης της αντίδρασης Fenton, όπως εξηγήθηκε παραπάνω. Μία ακόμα πληροφορία που μας δίνει το μοντέλο είναι η αρνητική επιρροή της αλληλεπίδρασης μεταξύ του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και του H_2O_2 στο COD, κάτι που αυξάνει την πολυπλοκότητα του μοντέλου.

Από τον έλεγχο της επάρκειας, το μοντέλο κρίθηκε επαρκές πράγμα που σημαίνει ότι εκφράζει ικανοποιητικά την πραγματικότητα. Επομένως, συγκριτικά με παραγοντικό πείραμα 1, το οποίο κρίθηκε μη επαρκές, είναι περισσότερο ικανοποιητικό.

ii. Εξίσωση πρόβλεψης απόδοσης (eff%)

Το μαθηματικό μοντέλο που προέκυψε από τον παραγοντικό σχεδιασμό με παράμετρο αριστοποίησης την απόδοση (ως απομάκρυνση COD) είναι:

$$Y' = 29,8 + 8,7 \cdot X_1 + 3,2 \cdot X_2 - 3,5 \cdot X_3 + 3,8 \cdot X_2X_3$$

Όπως είναι αναμενόμενο υπάρχει αντιστοιχία στα δύο μοντέλα (μοντέλο eff% και μοντέλο COD), αφού στην ουσία εκφράζουν το ίδιο πράγμα.

iii. Εξίσωση πρόβλεψης αμμωνιακού αζώτου (NH₃-N)

Στα προκατεργασμένα δείγματα που προέκυψαν από το παραγοντικό πείραμα 2 έγινε μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου (NH₃-N), προκειμένου να διερευνηθεί εάν υπάρχει κάποια σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων Fenton (παράγοντες) και της συγκέντρωσης NH₃-N (παράμετρος αριστοποίησης). Ωστόσο, δεν προέκυψε κάποιο γραμμικό μοντέλο. Οι τιμές του αμμωνιακού αζώτου κυμάνθηκαν περίπου στα ίδια επίπεδα σε όλα τα δείγματα Fenton (Fenton 1-12) (Πίνακας 4.10). Αξιοσημείωτο, όμως, είναι το γεγονός ότι η συγκέντρωση NH₃-N του ανεπεξέργαστου αποβλήτου είχε χαμηλότερη τιμή συγκριτικά με τις τιμές των περισσότερων επεξεργασμένων αποβλήτων με χημική οξείδωση Fenton. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί καλύτερα στο Διάγραμμα 4.4. Σύμφωνα με τους Dantas, José και Moreira (2003) σε μια αντίδραση Fenton οι οργανικές ενώσεις που περιέχουν άζωτο αποικοδομούνται παράγοντας αμμωνία και ίχνη νιτρικών. Επομένως, η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου είναι πιθανό να αυξήθηκε για αυτόν τον λόγο μετά την επεξεργασία του αποβλήτου με χημική οξείδωση.

5.2.3 Αναερόβια χώνευση

5.2.3.1 Πειράματα οξικού οξέος

Όπως αναφέρθηκε, οι αντιδραστήρες τροφοδοτήθηκαν αρχικά με οξικό οξύ προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ενεργότητα της λάσπης, δηλαδή η μέγιστη ικανότητά της να αποικοδομεί το κάθε υπόστρωμα, έτσι ώστε στη συνέχεια να γίνει η εισαγωγή των αποβλήτων. Αυτό είναι επιθυμητό καθώς με αυτόν τον τρόπο πετυχαίνουμε καλύτερη αποικοδόμηση του αποβλήτου, αλλά ταυτόχρονα και μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου το οποίο στη συνέχεια μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά. Παράλληλα, όμως, όπως είδαμε, το οξικό οξύ μπορεί να αποτελέσει υπόστρωμα αναφοράς έτσι ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των διαφορετικών αντιδραστήρων.

Τα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου από τις τροφοδοτήσεις των αντιδραστήρων με οξικό οξύ παρουσίασαν παρόμοια μορφή (βλ. Παράρτημα Ι). Στα πρώτα λεπτά αμέσως μετά την τροφοδοσία παρατηρείται απότομη παραγωγή βιοαερίου και καταγράφεται η 1^η κλίση του διαγράμματος ($k_{max,1}$). Στη συνέχεια, παρατηρείται μια μορφή προσρόφησης αερίου, η οποία αποτυπώνεται με αρνητική κλίση στο διάγραμμα. Το αέριο που προσροφάται από τους κόκκους της λάσπης πιθανότατα να είναι CO₂. Έπειτα, αρχίζει πάλι να παράγεται βιοαέριο με μικρότερο όμως ρυθμό αυτή τη φορά και στο διάστημα αυτό καταγράφεται η 2^η μέγιστη κλίση ($k_{max,2}$).

Από τα πειράματα οξικού οξέος προσδιορίστηκε η δραστηριότητα της λάσπης με υπόστρωμα οξικό οξύ σε ένα εύρος από 0,29 ως 1,75 g COD/g VSS/d σύμφωνα με την 1^η κλίση σε θερμοκρασία 35°C. Σύμφωνα με τη 2^η κλίση η δραστηριότητα υπολογίστηκε σε ένα εύρος από 0,0052 έως 0,27 g COD/g VSS/d. Λόγω της φύσης της διάταξης αρχικά η δραστηριότητα υπολογίστηκε σε μονάδες mL βιοαερίου/g VSS/d. Προκειμένου όμως να υπάρξουν συγκρίσιμα αποτελέσματα με την βιβλιογραφία οι μονάδες μετατράπηκαν σύμφωνα με το ότι για κάθε g COD που καταναλώνεται παράγεται περίπου 0,5 L βιοαέριο (Jingura & Kamusoko, 2017). Οι Soto et al. (1993) διεξήγαγαν δοκιμασία μεθανογόνου ενεργότητας λάσπης χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα οξικό οξύ και παρατήρησαν ότι η δραστηριότητα ήταν μεταξύ 0,975 και 1,078 g COD/g VSS/d στους 35°C. Επομένως, από σύγκριση των βιβλιογραφικών δεδομένων με τα πειραματικά αποτελέσματα, θεωρήσαμε ότι κυρίως η πρώτη μέγιστη κλίση αφορά στην παραγωγή βιοαερίου από την αποικοδόμηση του COD που εισήχθη άμεσα στον αντιδραστήρα και θα εστιάσουμε κυρίως σε αυτή. Όσον αφορά την δεύτερη παρατηρούμενη παραγωγή βιοαερίου που καταγράφεται στα διαγράμματα με μικρότερη κλίση, πιστεύεται ότι οφείλεται κυρίως στην κοκκώδη φύση τη λάσπης που

έχει την ικανότητα να απελευθερώνει σταδιακά βιοαέριο καταναλώνοντας COD που είχε ήδη αποθηκευμένο.

5.2.3.2 Επεξεργασία προκατεργασμένων στραγγισμάτων

Στα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου με υπόστρωμα τα χημικά οξειδωμένα απόβλητα παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με τα διαγράμματα οξικού οξέος (βλ. Παράρτημα II), δηλαδή μια απότομη πρώτη κλίση και στη συνέχεια μια δεύτερη μικρότερη που εικάζεται ότι οφείλεται στο «άδειασμα της αποθήκης COD» από τους κόκκους της λάσπης.

Η δραστηριότητα της λάσπης (σύμφωνα με την 1^η κλίση) προσδιορίστηκε σε ένα εύρος από 0,0786 έως 0,388 g COD/g VSS/d (Πίνακας 5.13). Βλέπουμε λοιπόν πως υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δραστηριοτήτων των διαφορετικών δειγμάτων Fenton. Το ανεπεξέργαστο δείγμα στραγγισμάτων παρουσίασε δραστηριότητα ίση με 0,363 g COD/g VSS/d. Από αναζήτηση στη διεθνή βιβλιογραφία (Πίνακας 5.23) βρέθηκε ότι οι τιμές της δραστηριότητας κατά την αναερόβια επεξεργασία στραγγισμάτων κυμαίνονται από 0,20-0,25 g COD/g VSS/d. Φαίνεται, λοιπόν, ότι το δείγμα στραγγισμάτων που εξετάστηκε στην παρούσα εργασία παρουσίασε υψηλή δραστηριότητα. Ωστόσο, όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια η μεγάλη αυτή δραστηριότητα στα πρώτα λεπτά της τροφοδοσίας ενδεχομένως να οφείλεται σε μια πρόιμη φάση της αναερόβιας χώνευσης του εισαχθέντος αποβλήτου.

Πίνακας 5.23 Δραστηριότητες λάσπης με υπόστρωμα δείγματα στραγγισμάτων από τη διεθνή βιβλιογραφία

Δραστηριότητα (g COD/g VSS/d)	Πηγή
0,200	Castilla et al. (2009)
0,226	Guo et al. (2015)
0,249	Yarimtepe & Oz (2015)

Στους batch αντιδραστήρες εισήχθησαν τα προκατεργασμένα με χημική οξείδωση Fenton στραγγίσματα (από το 2^ο παραγοντικό πείραμα) και διερευνήθηκε εάν υπάρχει

κάποια σύνδεση μεταξύ των συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων Fenton και της δραστηρότητας της λάσπης που αντιστοιχεί στις δύο μέγιστες κλίσεις.

i. Εξίσωση πρόβλεψης κανονικοποιημένης δραστηρότητας (1)

Όπως είπαμε η κλίση που κυρίως μας ενδιαφέρει είναι η πρώτη καθώς θεωρούμε ότι κυρίως σε αυτό το διάστημα πραγματοποιείται η κατανάλωση του εισαχθέντος COD. Το μαθηματικό μοντέλο που προέκυψε από τον παραγοντικό σχεδιασμό με παράμετρο αριστοποίησης την κανονικοποιημένη δραστηρότητα της λάσπης σύμφωνα με την 1^η κλίση είναι:

$$Y' = 0,338 - 0,146 \cdot X_1$$

Από την εξίσωση φαίνεται πως το θεϊκό οξύ είναι ο μόνος παράγοντας που φαίνεται να επιδρά στη δραστηρότητα της λάσπης. Μάλιστα έχει αρνητική επίδραση, κάτι που είναι λογικό καθώς το θεϊκό οξύ μειώνει το pH. Όπως αναφέρθηκε στην Παράγραφο 2.3.4 οι μικροοργανισμοί είναι ευαίσθητοι στο pH και για τη μέγιστη απόδοση μεθανίου, πολλοί ερευνητές συνιστούν τη διατήρηση του pH μεταξύ 6,8 και 7,2 (Siddique & Wahid, 2018). Τα δείγματα Fenton με την κωδικοποιημένη τιμή -1 για το θεϊκό οξύ είχαν pH γύρω στο 3. Επομένως, είναι λογικό να παρουσιάστηκε κάποιο είδος παρεμπόδισης για τους αναερόβιους μικροοργανισμούς κάτω από αυτές τις συνθήκες με αποτέλεσμα τη μείωση της δραστηρότητας.

Ωστόσο, από τον έλεγχο επάρκειας το μοντέλο κρίθηκε μη επαρκές, που σημαίνει ότι δεν εκφράζει ικανοποιητικά την πραγματικότητα.

ii. Εξίσωση πρόβλεψης κανονικοποιημένης δραστηρότητας (2)

Η δεύτερη κλίση που εμφανίζεται στα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου πιθανότατα να οφείλεται, όπως ήδη αναφέρθηκε, στην απελευθέρωση αποθηκευμένου COD από τους κόκκους της λάσπης, ή και στην αποικοδόμηση των δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων ουσιών που μπορεί να περιέχονται στο απόβλητο. Οι δράσεις αυτές πραγματοποιούνται αργά και επομένως η κλίση που παρατηρείται έχει μικρή τιμή. Το μαθηματικό μοντέλο που προέκυψε από τον παραγοντικό σχεδιασμό με παράμετρο αριστοποίησης την κανονικοποιημένη δραστηρότητα της λάσπης σύμφωνα με την 2^η κλίση είναι:

$$Y' = 0,064 + 0,031 \cdot X_2 - 0,026 \cdot X_1 X_2 - 0,025 \cdot X_1 X_3$$

Από το μοντέλο φαίνεται να υπάρχει κάποια επίδραση του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ στη δραστικότητα της λάσπης κατά τη φάση αυτή του μειωμένου ρυθμού παραγωγής βιοαερίου. Μεγάλη συγκέντρωση του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ μπορεί να οδηγήσει στη συσσώρευση ιόντων σιδήρου μετά το πέρας της αντίδρασης Fenton. Οι Vlyssides et al. (2008) σε πειράματα που πραγματοποίησαν σε αντιδραστήρα UASB παρατήρησαν ότι η προσθήκη ιόντων δισθενούς σιδήρου και η συγκράτησή τους στη κλίνη της λάσπης έχει θετική επίδραση στην ενεργότητα των οξεογόνων και μεθανογόνων μικροοργανισμών. Σύμφωνα με τη θεωρία που ανέπτυξαν, τα ιόντα δισθενούς σιδήρου βοηθούν στη δημιουργία αδρανών πυρήνων στην επιφάνεια των οποίων προσκολλάται η βιομάζα και ξεκινά η κοκκοποίηση. Ενδεχομένως, λοιπόν, η αυξημένη δραστικότητα που παρατηρήθηκε στις μεγάλες συγκεντρώσεις $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ να οφείλεται σε αυτό το φαινόμενο. Το μοντέλο δείχνει επίσης ότι υπάρχει κάποιο είδος αλληλεπίδρασης του H_2SO_4 με το $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και του H_2SO_4 με το H_2O_2 .

Από τον έλεγχο της επάρκειας, το μοντέλο κρίθηκε επαρκές και άρα εκφράζει ικανοποιητικά την πραγματικότητα.

5.2.3.3 Προσδιορισμός ποσοστού μεθανίου στο βιοαέριο

Με σκοπό να γίνει μια αρχική εκτίμηση του ποσοστού του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο από την βιολογική οξείδωση των προκατεργασμένων με αντιδραστήρια Fenton στραγγισμάτων και να διαπιστωθεί εάν αυτό μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά στο μέλλον, μετρήθηκε το ποσοστό του CH_4 του δείγματος Fenton 10 μέσω γραφικής μεθόδου (Διάγραμμα 4.8) όπως περιγράφεται στην Παράγραφο 3.4.2. Η περιεκτικότητα του μεθανίου στο βιοαέριο βρέθηκε 72% v/v, ποσοστό αρκετά υψηλό. Με μια πρώτη εκτίμηση, λοιπόν, θα λέγαμε πως ο συνδυασμός της χημικής οξείδωσης Fenton και της αναερόβιας επεξεργασίας στον συγκεκριμένο τύπο αποβλήτου πέρα από την απορρύπανσή του θα μπορούσε ίσως να αποφέρει οφέλη όσον αφορά τη χρήση του παραγόμενου βιοαερίου ως μελλοντική πηγή ενέργειας. Οι Xie et al. (2014) επεξεργάστηκαν δείγματα στραγγισμάτων σε αναερόβιο αντιδραστήρα DMBR και βρήκαν ότι το ποσοστό του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο κυμαινόταν σε ένα εύρος από 70-90%. Από την άλλη, οι Ghosh και Hasan (2013) επεξεργάστηκαν στραγγίσματα με υψηλό COD σε έναν εργαστηριακής κλίμακας διφασικό αναερόβιο

χωνευτήρα και μέτρησαν το ποσοστό του μεθανίου στο βιοαέριο σε ένα εύρος από 35% έως 39%. Βλέπουμε, λοιπόν, πως υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις ως προς το ποσοστό του μεθανίου στο βιοαέριο για διαφορετικά δείγματα στραγγισμάτων. Αυτό είναι λογικό καθώς όπως έχει αναφερθεί τα στραγγίσματα παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές από δείγμα σε δείγμα αφού η σύστασή τους επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η ηλικία της χωματερής, η σύσταση των εναποτιθέμενων αποβλήτων, οι κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής κ.α..

5.2.4 Συνολικά συμπεράσματα

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5.24) παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των πειραμάτων προκειμένου να γίνουν συγκρίσεις.

Πίνακας 5.24 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων

Δείγμα	H ₂ SO ₄	FeSO ₄ * 7H ₂ O	H ₂ O ₂	sCOD (mg/L)	eff%	δραστικότητα (1) (mL biogas/g VSS/d)	Κανονικο ποιημένη δραστικό- τητα (1)	δραστικότητα (2) (mL biogas/g VSS/d)	κανονικο ποιημένη δραστικό- τητα (2)
Fenton 1	-1	-1	-1	1651,7	20,4	186,4	0,378	0,475	0,004
Fenton 2	-1	-1	+1	1830,2	11,8	148,6	0,439	0,163	0,015
Fenton 3	-1	+1	-1	1485,7	28,4	194,0	0,872	0,378	0,093
Fenton 4	-1	+1	+1	1579,1	23,9	53,1	0,248	0,388	0,152
Fenton 5	+1	-1	-1	1093,5	47,3	95,5	0,288	0,388	0,095
Fenton 6	+1	-1	+1	1521,0	26,7	39,3	0,241	0,301	0,020
Fenton 7	+1	+1	-1	1307,3	37,0	67,9	0,078	0,633	0,095
Fenton 8	+1	+1	+1	1189,0	42,7	74,6	0,162	0,460	0,041
Fenton 9	0	0	0	1643,9	20,8	70,0	0,228	0,368	0,023
Fenton 10	0	0	0	1596,7	23,1	171,1	0,273	0,214	0,003
Fenton 11	0	0	0	1595,9	23,1	90,9	0,279	0,434	0,006
Fenton 12	0	0	0	1632,7	21,3	49,5	0,346	0,286	0,015
Ανεπεξεργαστο απόβλητο	-	-	-	2075,0	-	181,3	0,562	0,240	0,007

Από τον πίνακα φαίνεται ότι τη μεγαλύτερη απομάκρυνση sCOD παρουσίασε η Fenton 5 (47,3%), η οποία είχε υψηλή συγκέντρωση H_2SO_4 και χαμηλές συγκεντρώσεις $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ και H_2O_2 . Ωστόσο, η δραστηριότητα της λάσπης (σύμφωνα με την $k_{max,1}$) που τροφοδοτήθηκε με τη Fenton 5 βρέθηκε σχετικά χαμηλή (κανονικοποιημένη τιμή: 0,288). Ομοίως, η Fenton 2 με τη μικρότερη απομάκρυνση COD (11,8%) παρουσίασε σχετικά υψηλή δραστηριότητα (κανονικοποιημένη τιμή: 0,439) και όπως φαίνεται μεγαλύτερη από αυτήν της Fenton 5. Βλέπουμε, λοιπόν, πως τα δείγματα με μεγάλη απομάκρυνση COD δεν είναι απαραίτητα και πιο «εύπεπτα» για τους μικροοργανισμούς.

Επιπλέον δεν παρατηρείται κάποια αναλογία μεταξύ της δραστηριότητας της λάσπης κατά τη φάση παραγωγής βιοαερίου από το COD που εισήχθη άμεσα (με βάση την $k_{max,1}$), και της δραστηριότητας στη φάση απελευθέρωσης αποθηκευμένου COD (με βάση την $k_{max,2}$), δηλ. μια αρχική αυξημένη παραγωγή δεν προδιαθέτει για μια αυξημένη παραγωγή στη συνέχεια. Για παράδειγμα η Fenton 4 που παρουσίασε τη μεγαλύτερη δραστηριότητα κατά τη δεύτερη φάση, παρουσίασε μια από τις μικρότερες δραστηριότητες κατά τη φάση αποικοδόμησης του αποβλήτου. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο διότι οι διεργασίες των μικροοργανισμών στην δεύτερη φάση είναι απρόβλεπτες και τυχαίες και για αυτό το λόγο δεν είναι εύκολος ο χαρακτηρισμός των αποβλήτων βάσει αυτής.

Ενώ θα αναμέναμε στο ανεπεξέργαστο απόβλητο να αντιστοιχεί η χαμηλότερη δραστηριότητα, λόγω της πολύπλοκης δομής του και των δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων ενώσεων που περιέχει, κάτι τέτοιο δε συμβαίνει. Αντίθετα, παρουσίασε τη δεύτερη μεγαλύτερη δραστηριότητα (κανονικοποιημένη τιμή: 0,562). Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί από το γεγονός ότι σε ένα πρώιμο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης πριν τη μεθανογένεση, κατά την υδρόλυση των οργανικών ενώσεων παράγεται μίγμα CO_2 και H_2 , αντίδραση σχετικά γρήγορη. Ενδεχομένως, λοιπόν, η απότομη αυτή κλίση που εμφανίζεται στο διάγραμμα του αρχικού αποβλήτου να οφείλεται κυρίως σε αυτήν τη γρήγορη αντίδραση και όχι τόσο στην παραγωγή μεθανίου. Έτσι, θεωρούμε ότι οι κύριες δράσεις παραγωγής μεθανίου πραγματοποιούνται στο διάστημα που εμφανίζεται η 2^η κλίση. Η σχετικά χαμηλή τιμή της (κανονικοποιημένη τιμή: 0,007) εξηγεί τη δύσκολα βιοαποικοδομήσιμη φύση του αποβλήτου. Τα δείγματα που έχουν υποστεί επεξεργασία με χημική οξείδωση Fenton, επειδή είναι ήδη υδρολυμένα στο μεγαλύτερο μέρος τους, μπορούν να προσεγγίσουν πιο εύκολα το στάδιο της

μεθανογένεσης και επομένως η 1^η κλίση στα διαγράμματά αφορά και την παραγωγή μεθανίου.

Τέλος, είναι ανάγκη να σημειωθεί ότι η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της δραστηριότητας στην παρούσα εργασία εμπεριέχει υψηλό στατιστικό σφάλμα (σφάλμα μέτρησης COD, ανάγνωσης οργάνων κ.α.). Επιπλέον, λόγω της υψηλής απαίτησης του πειράματος σε χρόνο, δεν πραγματοποιήθηκε επανάληψή του. Έτσι, δεν μπορούν να εξαχθούν αξιόπιστα συμπεράσματα όσον αφορά τις συσχετίσεις της συγκέντρωσης των αντιδραστηρίων Fenton με την δραστηριότητα της ιλύος. Συνεπώς, ό,τι συμπέρασμα προκύπτει είναι με κάποια επιφύλαξη.

5.3 Προτεινόμενα Θέματα για Περαιτέρω Έρευνα

Στα πλαίσια της εξέλιξης της συγκεκριμένης διπλωματικής μελέτης θα μπορούσε:

- Ως προς την αποτοξικοποίηση:
 - ✓ Να ακολουθήσει πείραμα βελτιστοποίησης προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συγκεντρώσεις αντιδραστηρίων Fenton.
 - ✓ Να εξετασθούν περισσότεροι παράγοντες που θα μπορούσαν να επηρεάζουν την χημική οξειδωση με αντιδραστήρια Fenton όπως π.χ η θερμοκρασία και να ακολουθήσει ένας νέος παραγοντικός σχεδιασμός.
 - ✓ 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 απόβλητα.
- Ως προς την βιολογική επεξεργασία των στραγγισμάτων με χρήση αναερόβιας χώνευσης:
 - ✓ Να επαναληφθούν τα πειράματα με κάθε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου να τροφοδοτείται με όλα τα προεπεξεργασμένα με Fenton απόβλητα, προκειμένου να υπάρχει ομοιογένεια και ακριβώς ίδιες συνθήκες. Με αυτό τον τρόπο θα

επιτρεπόταν η άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων ως προς τον ρυθμό παραγωγής βιοαερίου.

- ✓ 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 πραγματοποιηθούν πειράματα προσδιορισμού του ποσοστού του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο για όλα τα προεπεξεργασμένα με Fenton απόβλητα και να γίνει προσπάθεια κατάστρωσης μοντέλου πρόβλεψης του ποσοστού αυτού σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων Fenton.
- ✓ Να γίνουν μετρήσεις βιοχημικού μεθανογόνου δυναμικού για τον προσδιορισμό της παραγωγής του μεθανίου κατά την αποδόμηση των συγκεκριμένων αποβλήτων.
- ✓ 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.

6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Adekunle, K. F., & Okolie, J. A. (2015). A Review of Biochemical Process of Anaerobic Digestion. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 06(03), 205–212. <https://doi.org/10.4236/abb.2015.63020>
- Ahammad, S. Z., & Sreekrishnan, T. R. (2016). Energy from Wastewater Treatment. In *Bioremediation and Bioeconomy* (pp. 523–536). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802830-8.00020-4>
- Alibardi, L., & Cossu, R. (2019). Leachate Generation Modeling. In *Solid Waste Landfilling*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-407721-8.00013-9>
- APHA/AWWA/WPCF. (1980). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (15th Editi; M. A. H. Franson, Ed.). American Public Health Association, Washington, D. C.
- Artiola, J. F. (2019). Industrial Waste and Municipal Solid Waste Treatment and Disposal. In *Environmental and Pollution Science (Third Edition)* (pp. 377–391). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814719-1.00021-5>
- Asaithambi, P., Sajjadi, B., Aziz, A. R. A., & Daud, W. M. A. B. W. (2017). Ozone (O₃) and sono (US) based advanced oxidation processes for the removal of color, COD and determination of electrical energy from landfill leachate. *Separation and Purification Technology*, 172, 442–449. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.041>
- Aziz, Hamidi A., Zahari, M. S. M., Adlan, M. N., & Yung-Tse Hung. (2012). Physicochemical Treatment Processes of Landfill Leachate. In *Handbook of Environment and Waste Management* (pp. 819–888). https://doi.org/10.1142/9789814327701_0019
- Aziz, Hamidi Abdul, Haque, A. A. M., Yusoff, M. S., & Hung, Y. (2014). Landfill for Solid Waste Disposal. In *Handbook of Environment and Waste Management* (pp. 177–364). https://doi.org/10.1142/9789814449175_0003
- Aziz, S. Q., Aziz, H. A., Bashir, M., & Abu Amr, S. (2012). Expected environmental risks of the produced leachate from Erbil landfill site on the surrounded water sources. *4th International Engineering Conference*, 1–12. Gaza, Palestine.
- Babuponusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557–572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Baiju, A., Gandhimathi, R., Ramesh, S. T., & Nidheesh, P. V. (2018). Combined heterogeneous Electro-Fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate. *Journal of Environmental Management*, 210, 328–337. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.019>
- Balaman, Ş. Y. (2019). Biomass-Based Production Systems. In *Decision-Making for*

- Biomass-Based Production Chains* (pp. 25–54). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814278-3.00002-9>
- Barlaz, M. A., Chanton, J. P., & Green, R. B. (2009). Controls on landfill gas collection efficiency: Instantaneous and lifetime performance. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 59(12), 1399–1404. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.59.12.1399>
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A., & Rodriguez, J. J. (2008). An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 1323–1338. <https://doi.org/10.1002/jctb.1988>
- Bello, M. M., Raman, A. A. A., & Asghar, A. (2019). A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 126, 119–140. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.028>
- Berge, N. D., Batarseh, E. S., Reinhart, D. R., Stegmann, R., Bolyard, S. C., & Lu, W. (2019). Landfill Operation. In *Solid Waste Landfilling* (pp. 845–866). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-407721-8.00040-1>
- Bharathiraja, B., Sudharsana, T., Jayamuthunagai, J., Praveenkumar, R., Chozhavendhan, S., & Iyyappan, J. (2018). Biogas production – A review on composition , fuel properties , feed stock and principles of anaerobic digestion Biogas production – A review on composition , fuel properties , feed stock and principles of anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90(April), 570–582. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.093>
- Castilla, P., Aguilar, L., Escamilla, M., Silva, B., Milan, Z., Monroy, O., & Meraz, M. (2009). Biological degradation of a mixture of municipal wastewater and organic garbage leachate in expanded bed anaerobic reactors and a zeolite filter. *Water Science and Technology*, 59(4), 723–728. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.019>
- Chen, Y., Cheng, J. J., & Creamer, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 4044–4064. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>
- Cossu, R., Ehrig, H.-J., & Muntoni, A. (2019). Physical–Chemical Leachate Treatment. In *Solid Waste Landfilling*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-407721-8.00028-0>
- Dantas, T. L. P., José, H. J., & Moreira, R. D. F. P. M. (2003). Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater. *Acta Scientiarum. Technology*, 25(1), 91–95. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v25i1.2254>
- Deng, Y., & Englehardt, J. D. (2006). Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.009>
- EPA. (2011). Available and emerging technologies for reducing greenhouse gas emissions from municipal solid waste landfills. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374854-6.00004-1>

- Eurostat. (2016). Environment in the EU. Retrieved August 12, 2019, from <https://ec.europa.eu/eurostat/documents/2995521/7214320/8-22032016-AP-EN.pdf>
- Eurostat. (2019). Municipal waste statistics. Retrieved August 12, 2019, from https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Municipal_waste_statistics
- Feijoo, G., Soto, M., Méndez, R., & Lema, J. M. (1995). Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: Antagonism and adaptation phenomena. *Enzyme and Microbial Technology*, *17*(2), 180–188. [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(94\)00011-F](https://doi.org/10.1016/0141-0229(94)00011-F)
- Gao, J., Oloibiri, V., Chys, M., Audenaert, W., Decostere, B., He, Y., ... Van Hulle, S. W. H. (2014). The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, *14*(1), 93–122. <https://doi.org/10.1007/s11157-014-9349-z>
- Ghosh, S., & Hasan, S. (2013). Anaerobic digestion of landfill leachate: A modified approach. *Int'l Jr of Microbiology and Immunology Research*, *2*, 56–63.
- Gould, M. C. (2015). Bioenergy and Anaerobic Digestion. In *Bioenergy*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-407909-0.00018-3>
- Guo, M., Xian, P., Yang, L., Liu, X., Zhan, L., & Bu, G. (2015). Effect of humic acid in leachate on specific methanogenic activity of anaerobic granular sludge. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *36*(21), 2740–2745. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1045040>
- Hussain, A., & Dubey, S. K. (2017). Specific methanogenic activity test for anaerobic degradation of influents. *Applied Water Science*, *7*(2), 535–542. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0305-z>
- Jingura, R. M., & Kamusoko, R. (2017). Methods for determination of biomethane potential of feedstocks: A review. *Biofuel Research Journal*, *4*(2), 573–586. <https://doi.org/10.18331/BRJ2017.4.2.3>
- Kang, S. F., Liao, C. H., & Chen, M. C. (2002). Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, *46*(6), 923–928. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00159-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00159-X)
- Khanal, S. K., Nindhia, T. G. T., & Nitayavardhana, S. (2019). Biogas From Wastes: Processes and Applications. In *Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches* (pp. 165–174). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64200-4.00011-6>
- Kulikowska, D., & Klimiuk, E. (2008). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*, *99*(13), 5981–5985. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.015>
- Leszczyński, J. (2018). Treatment of Landfill Leachate by Using Fenton and Photo-Fenton Processes. *Journal of Ecological Engineering*, *19*(5), 194–199.
- Lettinga, G. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie*

- van Leeuwenhoek*, 67(1), 3–28. <https://doi.org/10.1007/BF00872193>
- Lim, S. J., & Kim, T.-H. (2014). Applicability and trends of anaerobic granular sludge treatment processes. *Biomass and Bioenergy*, 60, 189–202. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.011>
- Lin, L., Xu, F., Ge, X., & Li, Y. (2019). Biological treatment of organic materials for energy and nutrients production — Anaerobic digestion and composting. In *Advances in Bioenergy* (1st ed., Vol. 4, pp. 121–181). <https://doi.org/10.1016/bs.aibe.2019.04.002>
- Manousaki, I., & Konstandakopoulou, F. (2018). Environmental appraisal of alternative municipal solid waste management scenarios: the case of Chania, Greece. *Progress in Industrial Ecology – An International Journal*, 12(4), 345–360. <https://doi.org/10.1504/PIE.2018.097149>
- Monnet, F. (2003). *An Introduction to Anaerobic Digestion of Organic Wastes*.
- Nakhate, P. H., Patil, H. G., & Marathe, K. V. (2018). Intensification of landfill leachate treatment by advanced Fenton process using classical and statistical approach. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 133(October), 148–159. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.10.004>
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1–3), 33–50. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0)
- Oturan, M. A., & Aaron, J.-J. (2014). Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577–2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
- Pereira, C. P. P., Slingerland, M., Van Lier, J. B., & Rabbinge, R. (2013). Anaerobic digestion as a key technology for biomass valorization: contribution to the energy balance of biofuel chains. In *The Biogas Handbook* (pp. 166–188). <https://doi.org/10.1533/9780857097415.1.166>
- Pramanik, S. K., Suja, F. B., Zain, S., & Pramanik, B. K. (2019). The anaerobic digestion process of biogas production from food waste: Prospects and constraints. *Bioresource Technology Reports*. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100310>
- Reinhart, D. R., & Townsend, T. G. (1997). *Landfill Bioreactor Design & Operation*. CRC Press.
- Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F., & Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 468–493. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077>
- Republic of Yemen. Ministry of Local Administration. (2010). Landfill Construction & Operation Manual. Retrieved August 1, 2019, from https://www.iu-info.de/fileadmin/user_upload/03_Arbeitsfelder/3.5_Kreislauf-_und_Abfallwirtschaft/2-Landfill_Construction_Operation_Manual.pdf

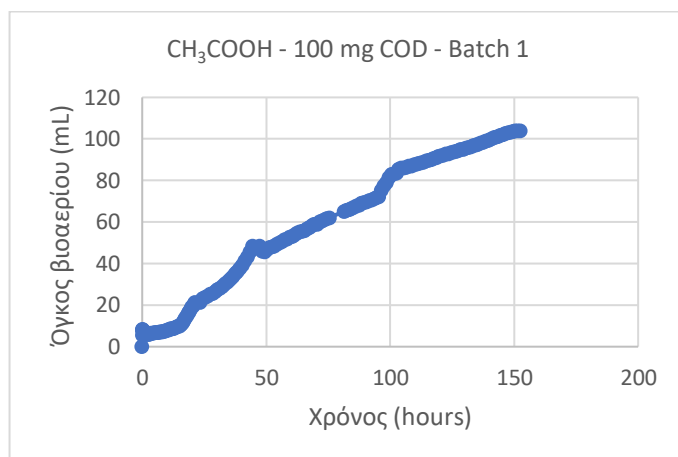
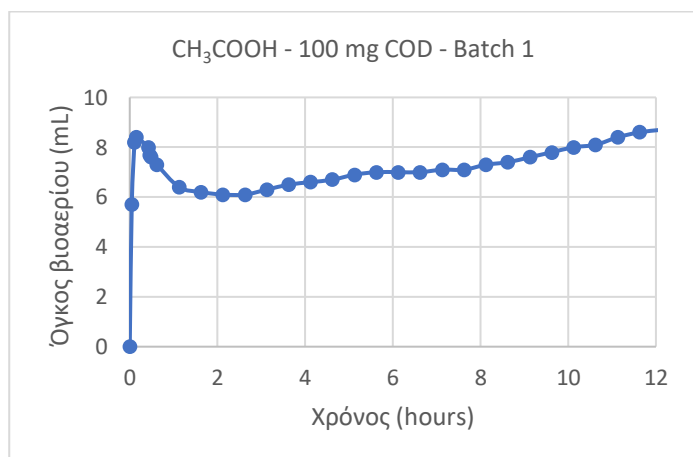
- Siddique, M. N. I., & Wahid, Z. A. (2018). Achievements and perspectives of anaerobic co-digestion: A review. *Journal of Cleaner Production*, *194*(1), 359–371. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.155>
- Sil, A., & Kumar, S. (2016). Landfill Leachate Treatment. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Solid Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63664-5.00017-4>
- Singh, R., & Hankins, P. N. (2016). Introduction to Membrane Processes for Water Treatment. In *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment* (pp. 15–52). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63312-5.00002-4>
- Soto, M., Méndez, R., & Lema, J. M. (1993). Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set up. *Water Research*, *27*(8), 1361–1376. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(93\)90224-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(93)90224-6)
- Stegmann, R., Heyer, K.-U., & Cossu, R. (2005). Leachate Treatment. *Tenth International Waste Management and Landfill Symposium*. <https://doi.org/10.1201/9780203740217-9>
- Stepniewski, W., Pawlowska, M., Widomski, M. K., Pawlowski, A., & Hung, Y. (2014). Landfilling of Municipal Solid Waste in Europe. In *Handbook of Environment and Waste Management* (pp. 365–401). https://doi.org/10.1142/97898144449175_0004
- Tareq, R., Azam, M. S., & Akter, N. (2019). Biochars and Biochar Composites: Low-Cost Adsorbents for Environmental Remediation. In *Biochar from Biomass and Waste* (pp. 169–209). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811729-3.00010-8>
- Tchobanoglous, G., & Kreith, F. (2002). Handbook of Solid Waste Management. In *Second Edition*. <https://doi.org/10.1036/0071356231>
- Umar, M., Aziz, H. A., & Yusoff, M. S. (2010). Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management*, *30*(11), 2113–2121. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.07.003>
- Vallero, D. A., & Blight, G. (2019). The Municipal Landfill. In *Waste* (2nd ed.). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815060-3.00012-8>
- Vasquez-Medrano, R., Prato-Garcia, D., & Vedrenne, M. (2018). Ferrioxalate-Mediated Processes. In *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment* (pp. 89–113). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00004-8>
- Vilar, J. P., Rocha, E. M. R., Mota, F. S., Saraiva, I., & Boaventura, R. A. R. (2011). *Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. 5*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.02.019>
- Vlyssides, A., Barampouti, E. M., & Mai, S. (2008). Granulation mechanism of a UASB reactor supplemented with iron. *Anaerobe*, *14*(5), 275–279. <https://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2008.09.003>
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical*

- Engineering*, 4(1), 762–787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- Wang, Z., Li, J., Tan, W., Wu, X., Lin, H., & Zhang, H. (2019). Removal of COD from landfill leachate by advanced Fenton process combined with electrolysis. *Separation and Purification Technology*, 208(June 2018), 3–11. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.048>
- Wong, M. H. (1999). Landfill; leachates, landfill gases. In *Environmental Geology. Encyclopedia of Earth Science*. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/1-4020-4494-1_195
- Xie, Z., Wang, Z., Wang, Q., Zhu, C., & Wu, Z. (2014). An anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for landfill leachate treatment: Performance and microbial community identification. *Bioresource Technology*, 161, 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.014>
- Yarimtepe, C. C., & Oz, N. A. (2015). *Enhanced biogas production from landfill leachate by low frequency ultrasound*. 168, 225–234. <https://doi.org/10.2495/sd150201>
- Zueva, S. (2018). Current legislation and methods of treatment of wastewater coming from waste electrical and electronic equipment processing. *Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling*, 213–240. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102057-9.00009-3>
- Βλυσίδης, Α. (2006). *Παραγοντικός Σχεδιασμός Πειραμάτων*. Αθήνα.
- Βλυσίδης, Α., Γρηγοροπούλου, Ε., & Λυμπεράτος, Γ. (2018). *Περιβαλλοντική Μηχανική-Σημειώσεις Παραδόσεων*. Αθήνα.
- Ζέρβα, Μ. (2018). *Μέθοδοι επεξεργασίας στραγγισμάτων Χ.Υ.Τ.Α. και ανάκτηση συστατικών από επεξεργασμένα στραγγίσματα. Περίπτωση μελέτης: Χ.Υ.Τ.Α. περιοχής Φλόκα Δυτικής Αχαΐας*. Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο. Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών. Διαχείριση Αποβλήτων.
- ΚΥΑ ΟΙΚ. 5673/400/1997. (ΦΕΚ 192/Β/1997). (n.d.). *Μέτρα και όροι για την επεξεργασία αστικών λυμάτων*.
- Μάη, Σ. (2006). *Επίδραση ιόντων δισθενούς σιδήρου στην λειτουργία ενός αναερόβιου χωνευτήρα, υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, τύπου UASB*.
- Πούμπουρας, Γ. (2015). *Σχεδίαση, κατασκευή και λειτουργία πρότυπης εγκατάστασης παραγωγής βιοαερίου από μίγμα ενσιρωμένου αραβοσίτου και υγρών μηχανικού διαχωρισμού αποβλήτων βουστασίου γαλακτοπαραγωγής*.
- Σιγούρου, Σ. (2016). *Διαχείριση όμβριων και στραγγισμάτων σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής. Η περίπτωση του ΧΥΤΥ Αλεξανδρούπολης*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Οικολογική Ποιότητα και Διαχείριση Υδάτων σε επίπεδο Λεκάνης Απορροής» των τμημάτων Βιολογίας, Γεωλογίας και Πολιτικών Μηχανικών.
- Τσιμπερδώνης, Α. (2014). *Αναερόβια Χώνευση για τη παραγωγή βιοαερίου από απόβλητα σε Περιοδικό Αναερόβιο Αντιδραστήρα με Ανακλαστήρες*.

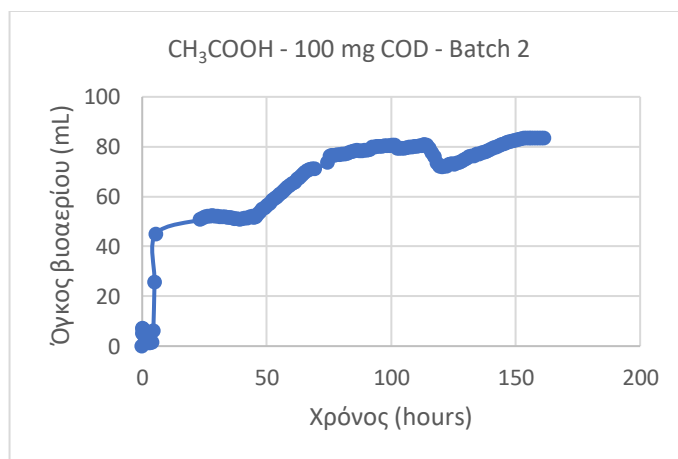
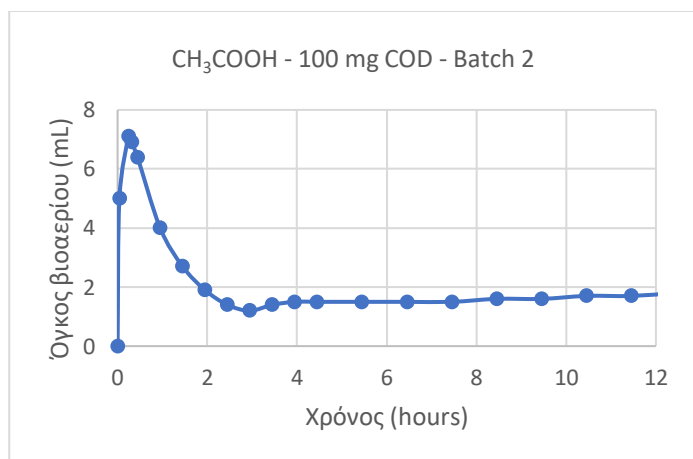
- Φέσα, Χ. (2011). *Αναερόβια χώνευση αποβλήτων τυπογραφείου χαρτονομισμάτων*.
- Φιλίππακοπούλου, Θ., Λουκάκης, Χ., Ρόρη, Ν., & Βλυσίδης, Α. (1999). Επεξεργασία Υγρών Τοξικών Αποβλήτων Χημικών Βιομηχανιών με Αντιδράσεις Fenton. *HELECO '99*, 344–351. Retrieved from http://library.tee.gr/digital/m1701_1750/m1732/m1732_fiolippakopoulou.pdf
- Φουντουλάκης, Μ. (2005). *Τύχη και Επίδραση Ξενοβιοτικών Ουσιών στην Αναερόβια Χώνευση Υγρών Αποβλήτων και Ιλύος*.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

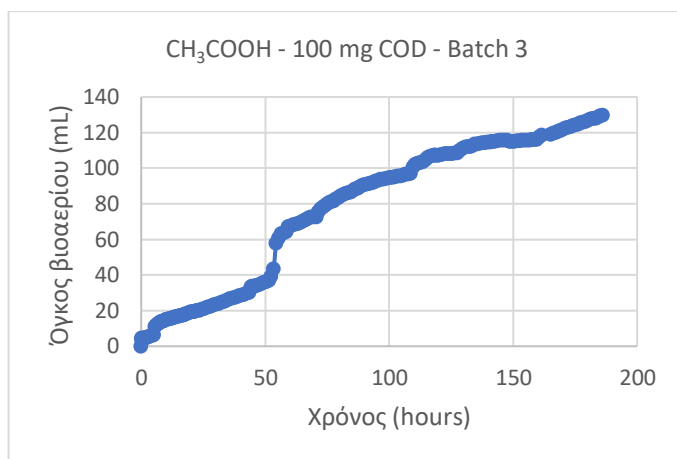
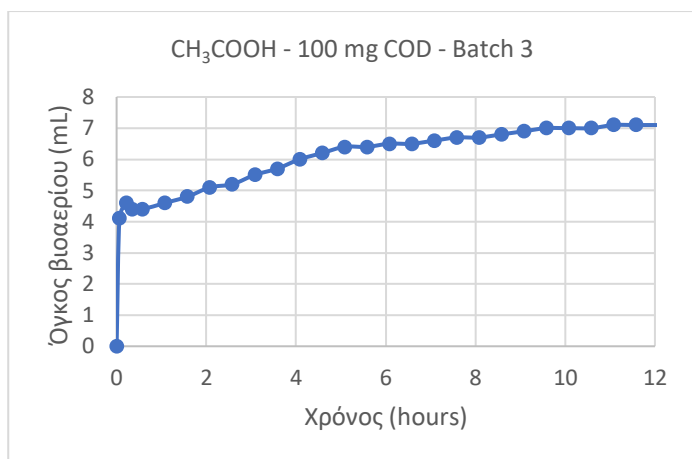
Παρατίθενται τα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου από τις τροφοδοτήσεις των αντιδραστήρων 1-13 με οξικό οξύ.



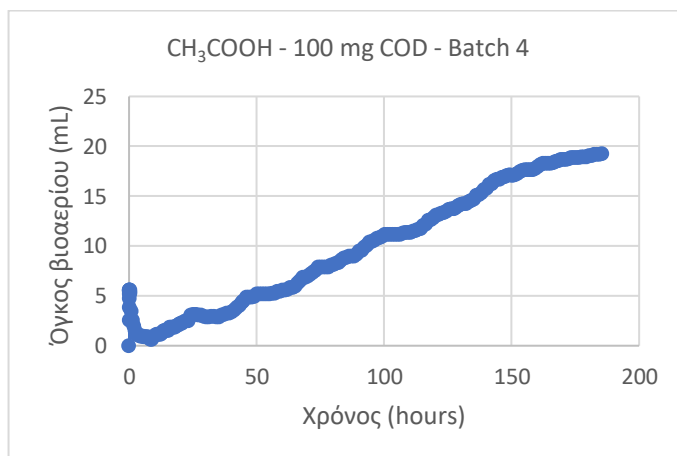
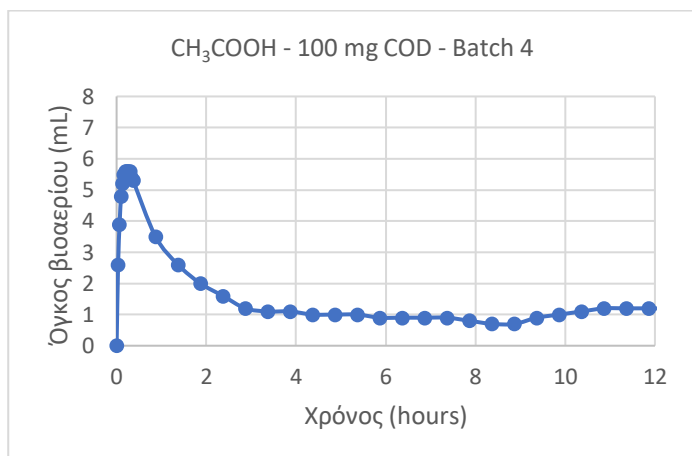
Διάγραμμα Ι. 1. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου με υπόστρωμα οξικό οξύ στον batch 1 για 12 ώρες (αριστερά) και ολοκληρωμένο διάγραμμα (δεξιά)



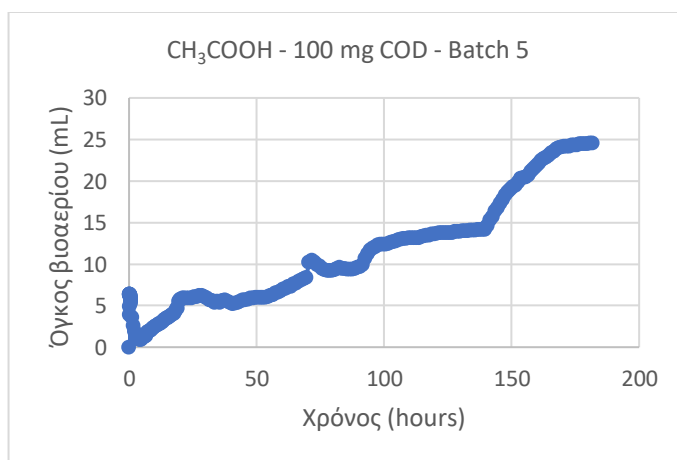
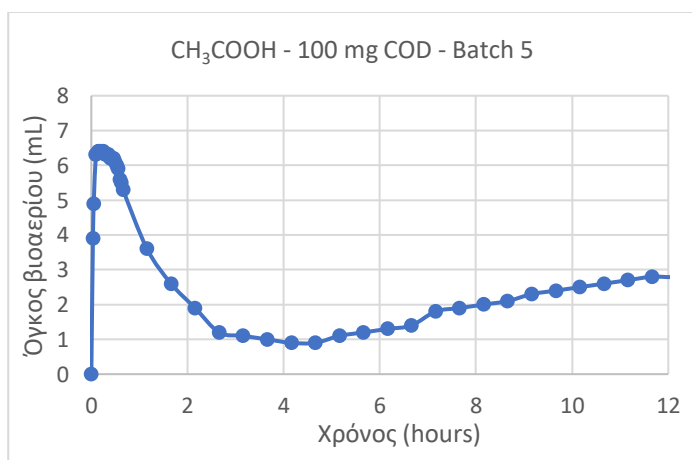
Διάγραμμα Ι. 2. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου με υπόστρωμα οξικό οξύ στον batch 2 για 12 ώρες (αριστερά) και ολοκληρωμένο διάγραμμα (δεξιά)



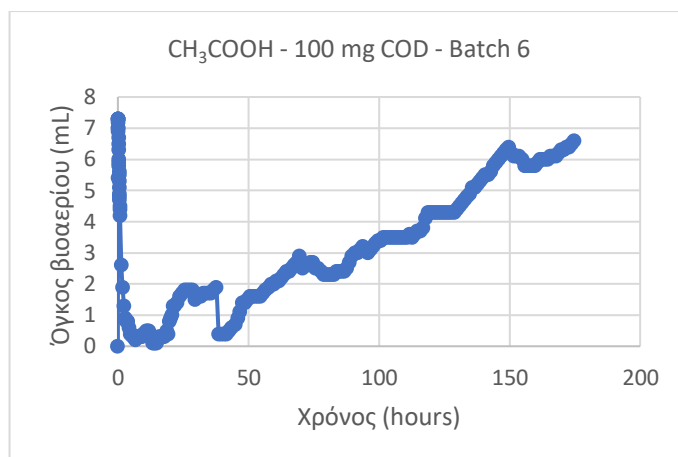
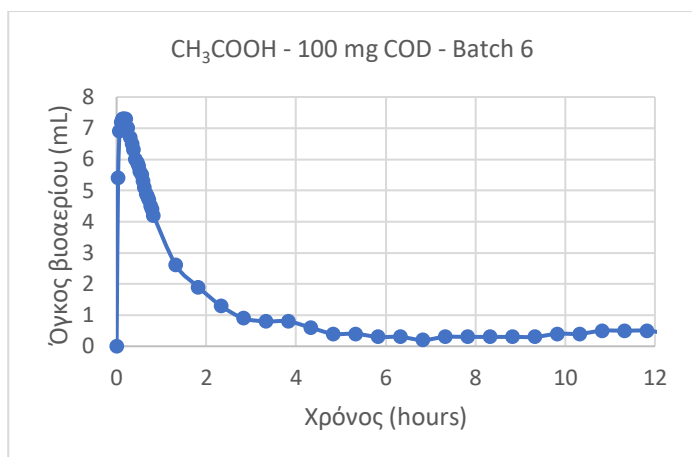
Διάγραμμα I. 3. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου με υπόστρωμα οξικό οξύ στον batch 3 για 12 ώρες (αριστερά) και ολοκληρωμένο διάγραμμα (δεξιά)



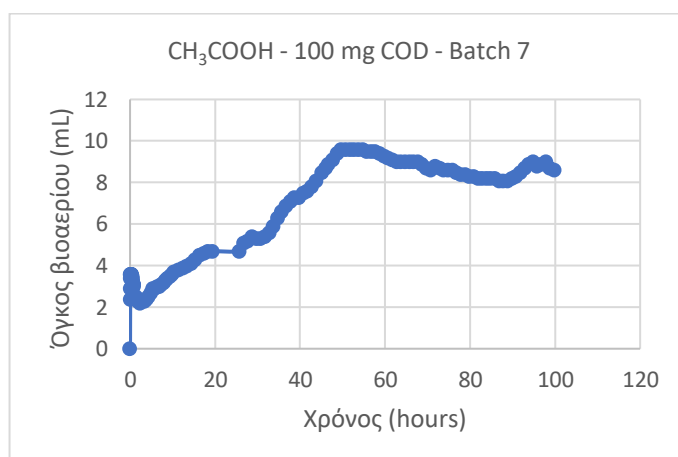
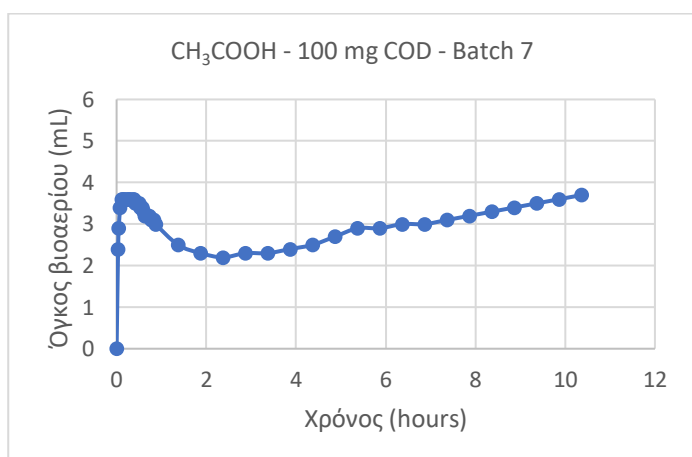
Διάγραμμα I. 4. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου με υπόστρωμα οξικό οξύ στον batch 4 για 12 ώρες (αριστερά) και ολοκληρωμένο διάγραμμα (δεξιά)



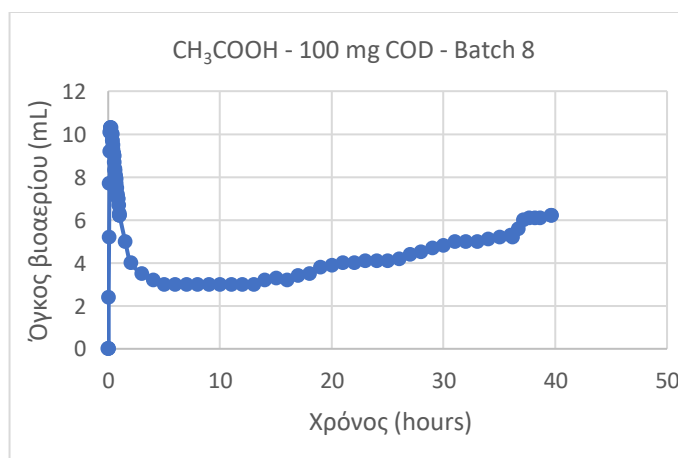
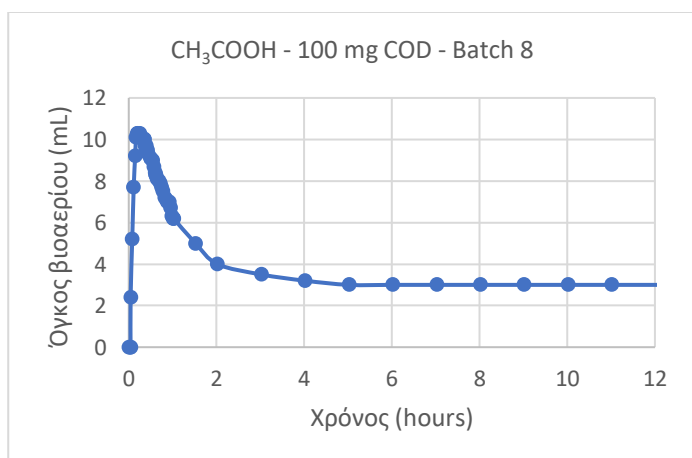
Διάγραμμα I. 5. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου με υπόστρωμα οξικό οξύ στον batch 5 για 12 ώρες (αριστερά) και ολοκληρωμένο διάγραμμα (δεξιά)



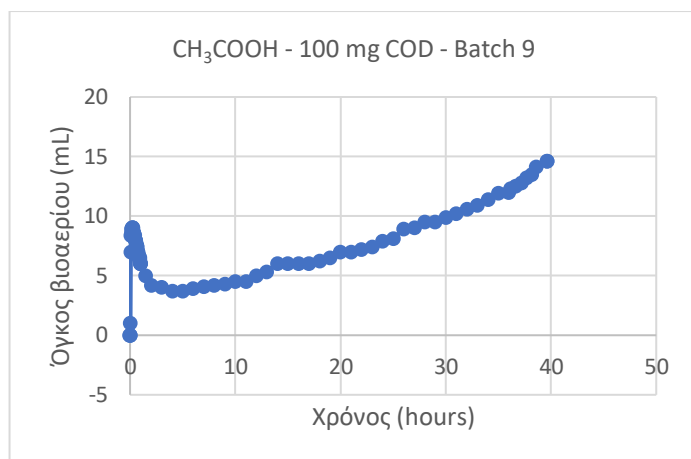
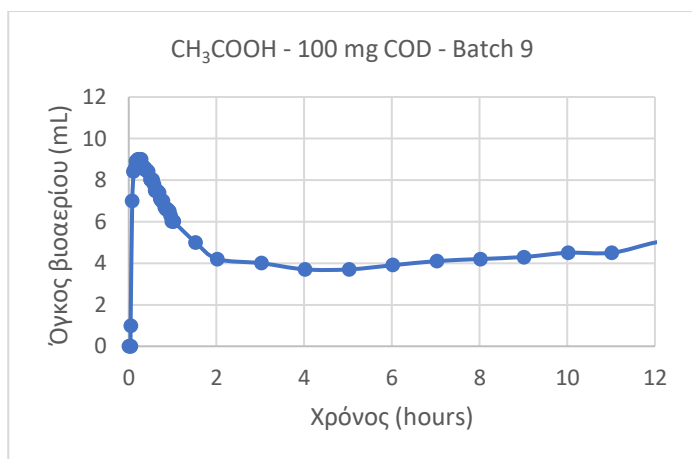
Διάγραμμα I. 6. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου με υπόστρωμα οξικό οξύ στον batch 6 για 12 ώρες (αριστερά) και ολοκληρωμένο διάγραμμα (δεξιά)



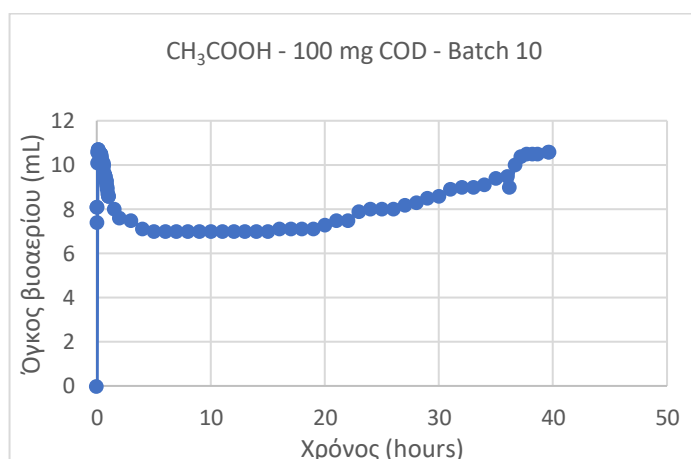
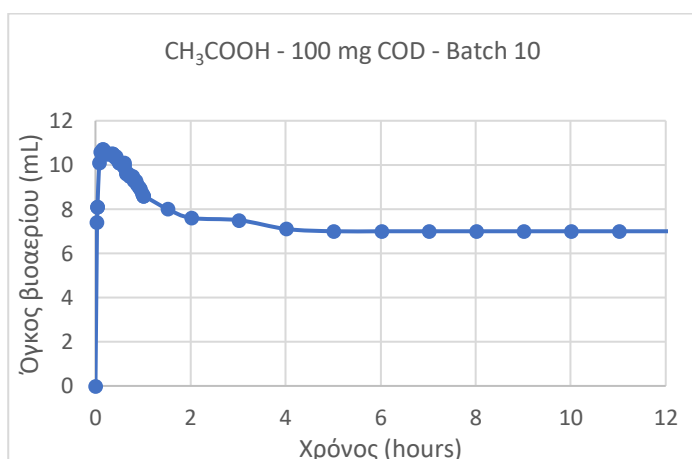
Διάγραμμα I. 7. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου με υπόστρωμα οξικό οξύ στον batch 7 για 12 ώρες (αριστερά) και ολοκληρωμένο διάγραμμα (δεξιά)



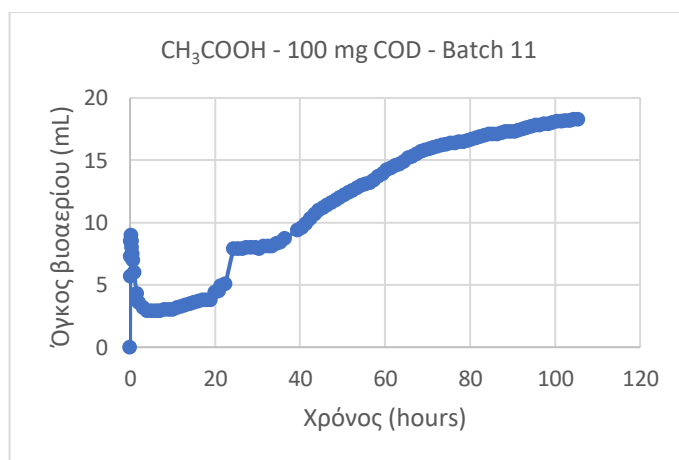
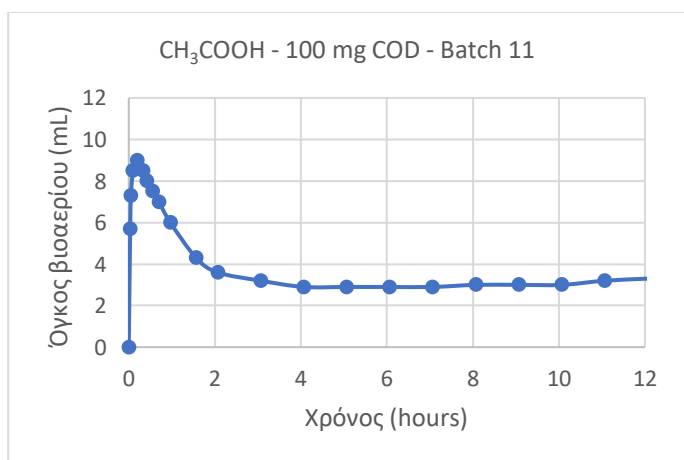
Διάγραμμα I. 8. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου με υπόστρωμα οξικό οξύ στον batch 8 για 12 ώρες (αριστερά) και ολοκληρωμένο διάγραμμα (δεξιά)



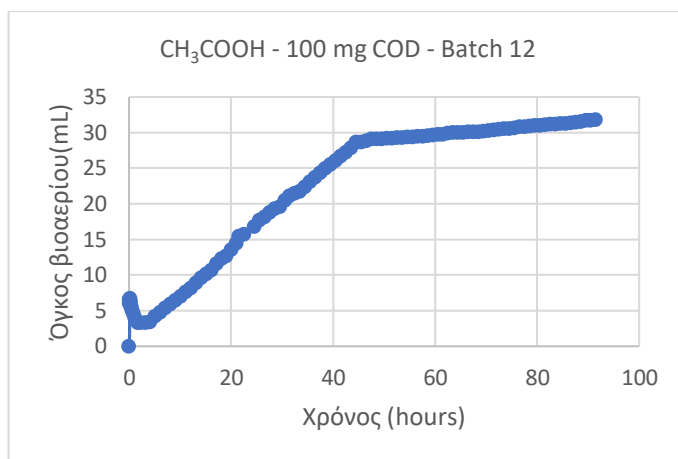
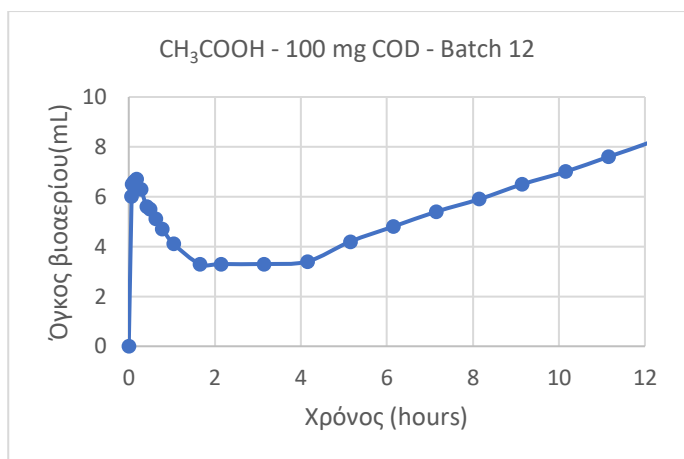
Διάγραμμα I. 9. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου με υπόστρωμα οξικό οξύ στον batch 9 για 12 ώρες (αριστερά) και ολοκληρωμένο διάγραμμα (δεξιά)



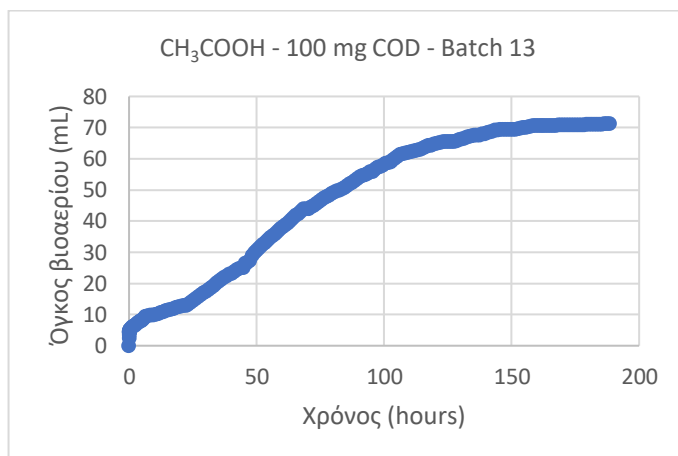
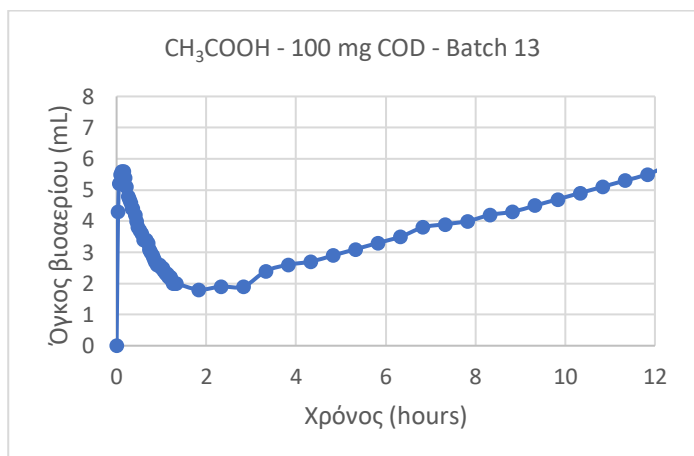
Διάγραμμα I. 10. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου με υπόστρωμα οξικό οξύ στον batch 10 για 12 ώρες (αριστερά) και ολοκληρωμένο διάγραμμα (δεξιά)



Διάγραμμα I. 11. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου με υπόστρωμα οξικό οξύ στον batch 11 για 12 ώρες (αριστερά) και ολοκληρωμένο διάγραμμα (δεξιά)



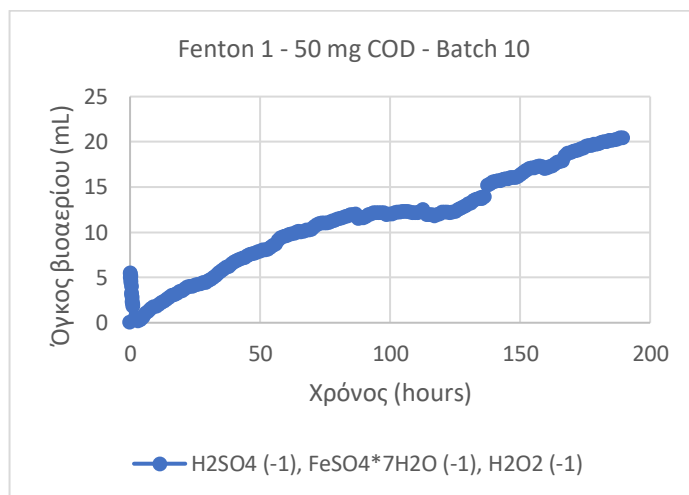
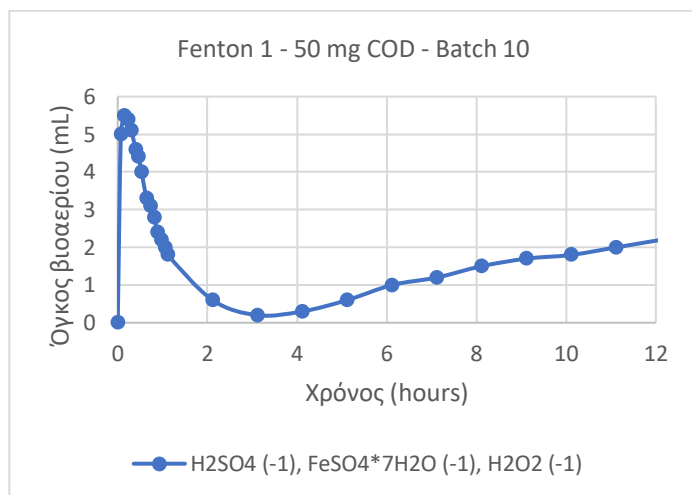
Διάγραμμα I. 12. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου με υπόστρωμα οξικό οξύ στον batch 12 για 12 ώρες (αριστερά) και ολοκληρωμένο διάγραμμα (δεξιά)



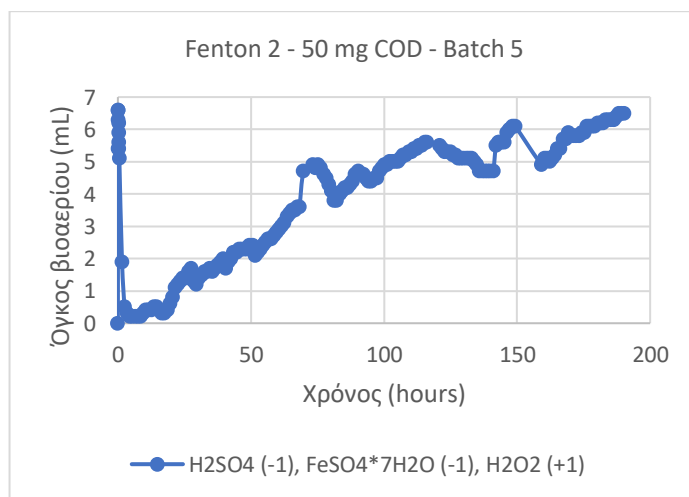
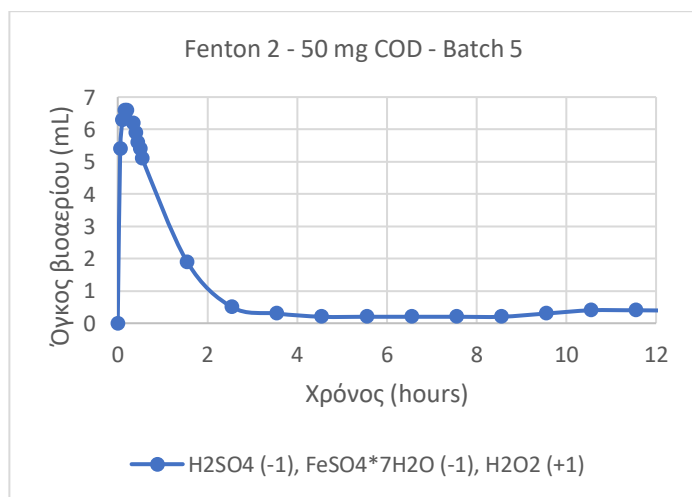
Διάγραμμα I. 13. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου με υπόστρωμα οξικό οξύ στον batch 13 για 12 ώρες (αριστερά) και ολοκληρωμένο διάγραμμα (δεξιά)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

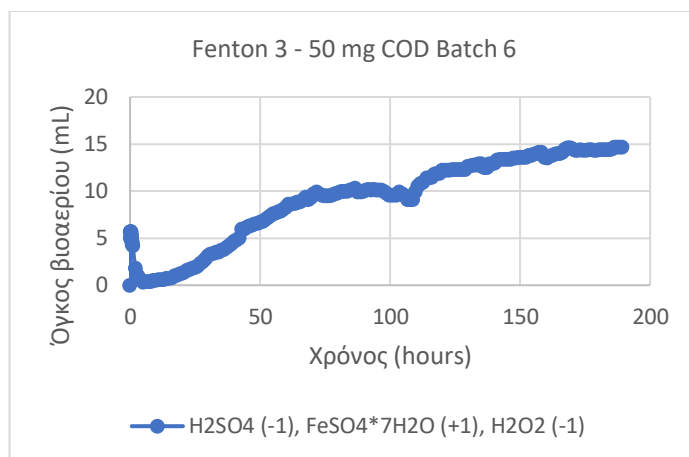
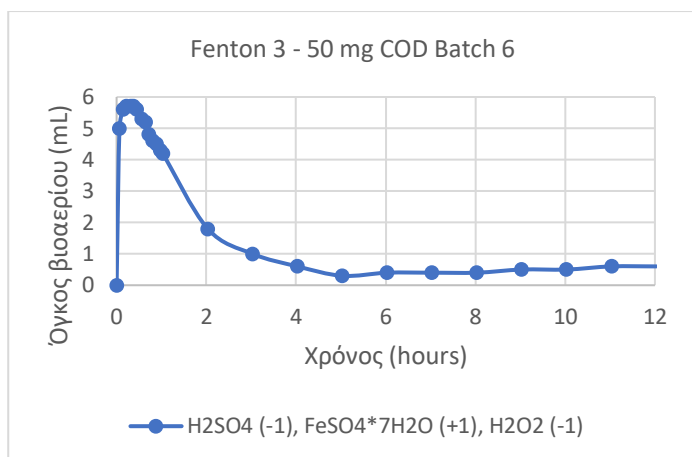
Παρατίθενται τα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου από τις τροφοδοτήσεις των αντιδραστήρων 1-13 με τα δείγματα που είχαν υποστεί χημική οξείδωση Fenton (2^ο παραγοντικό πείραμα), αλλά και με αρχικό απόβλητο.



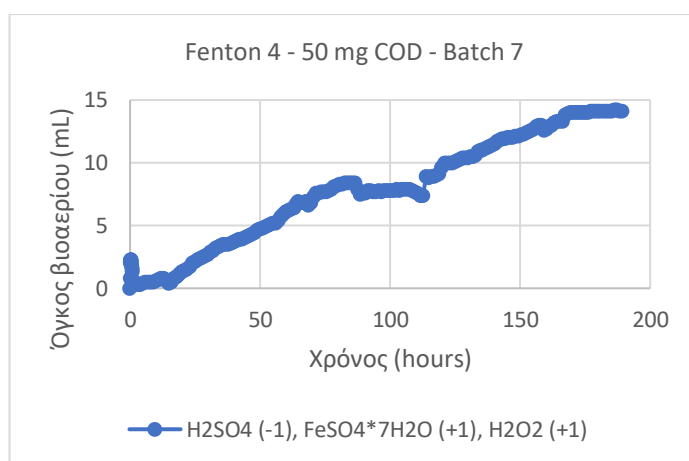
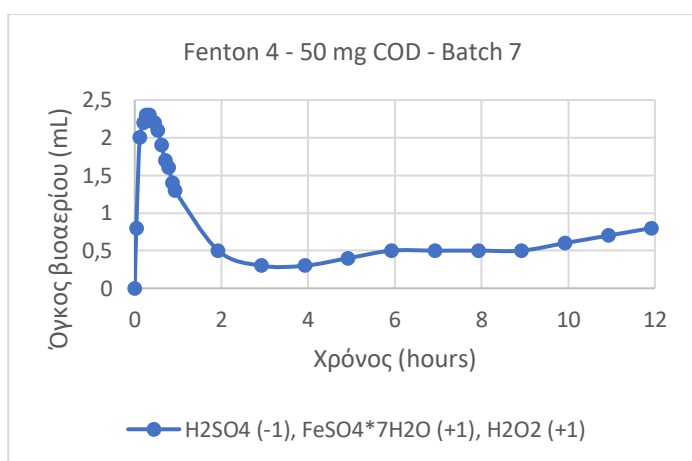
Διάγραμμα ΙΙ. 1. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου του δείγματος Fenton 1 για 12 ώρες (αριστερά) και για 200 h (δεξιά)



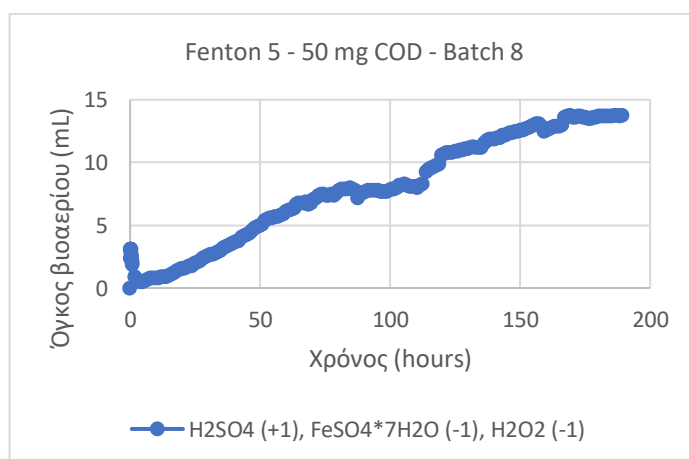
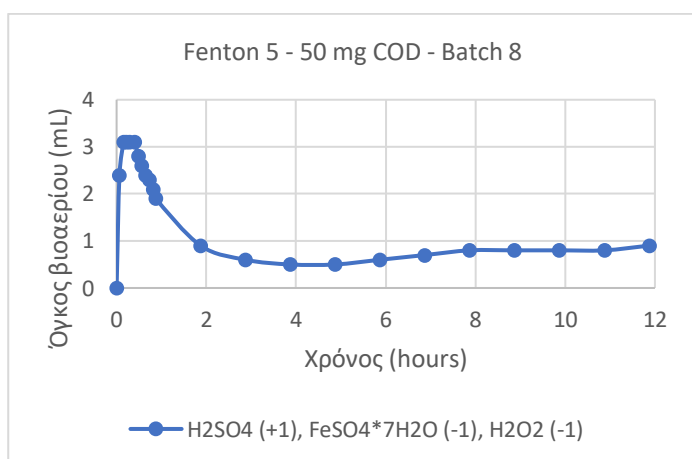
Διάγραμμα ΙΙ. 2. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου του δείγματος Fenton 2 για 12 ώρες (αριστερά) και για 200 h (δεξιά)



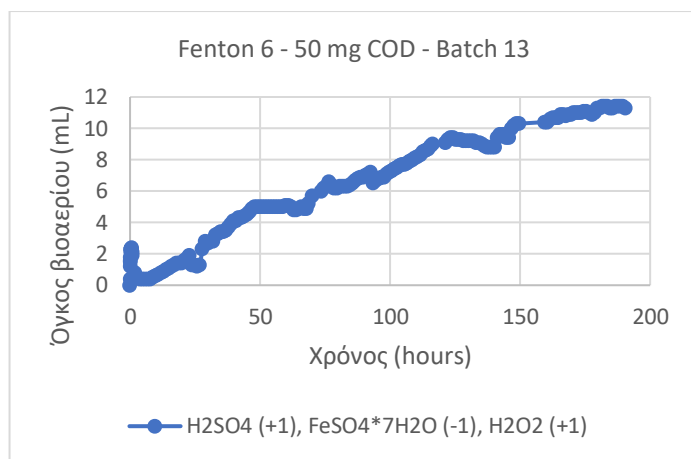
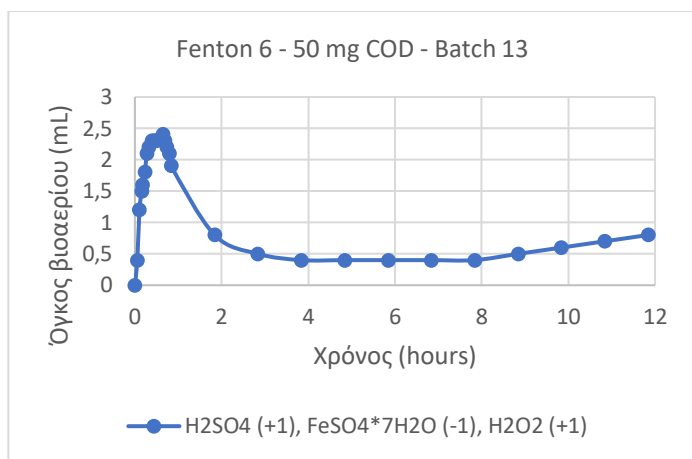
Διάγραμμα II. 3. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου του δείγματος Fenton 3 για 12 ώρες (αριστερά) και για 200 h (δεξιά)



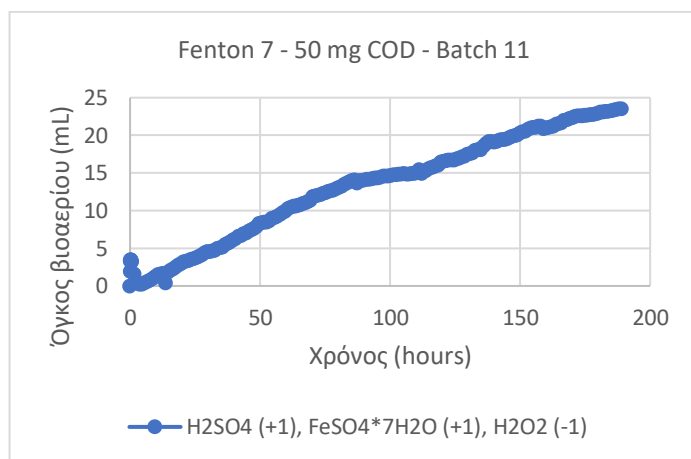
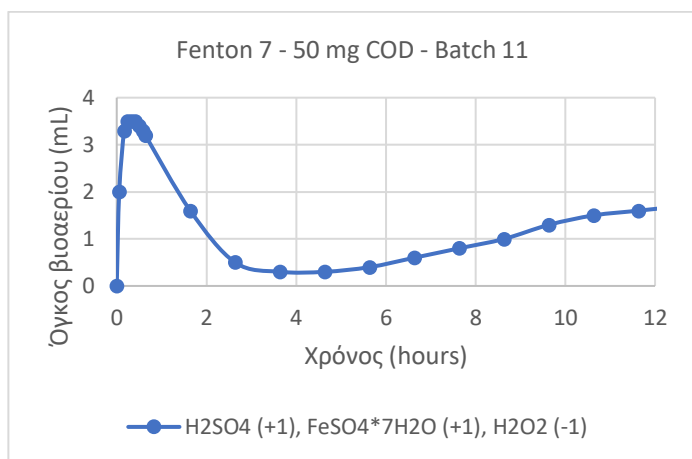
Διάγραμμα II. 4. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου του δείγματος Fenton 4 για 12 ώρες (αριστερά) και για 200 h (δεξιά)



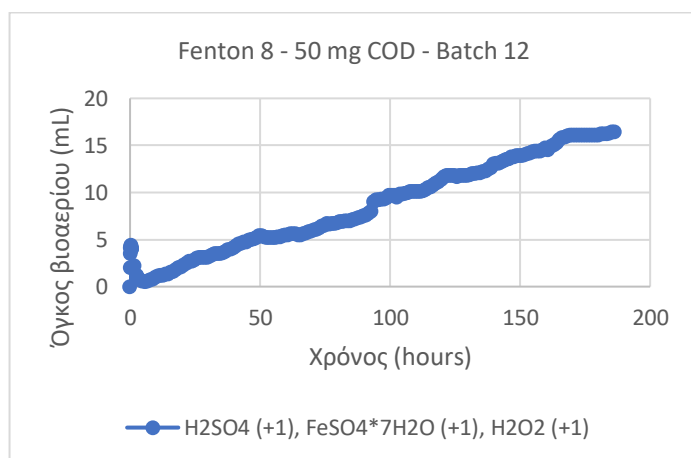
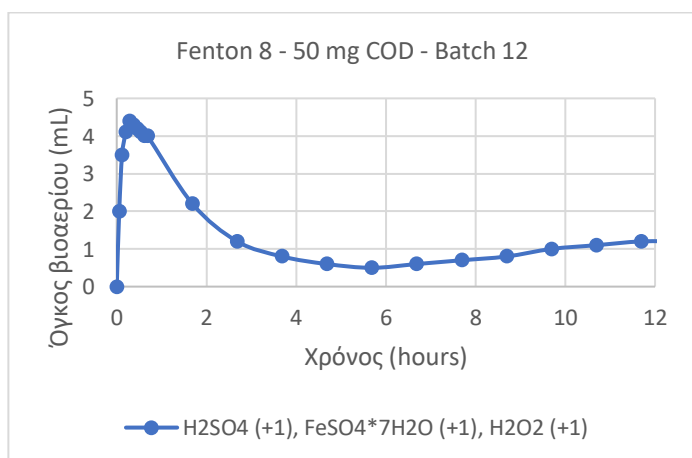
Διάγραμμα II. 5. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου του δείγματος Fenton 5 για 12 ώρες (αριστερά) και για 200 h (δεξιά)



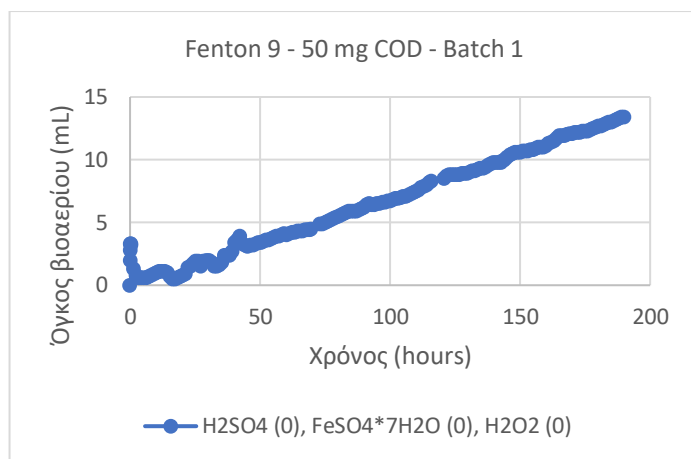
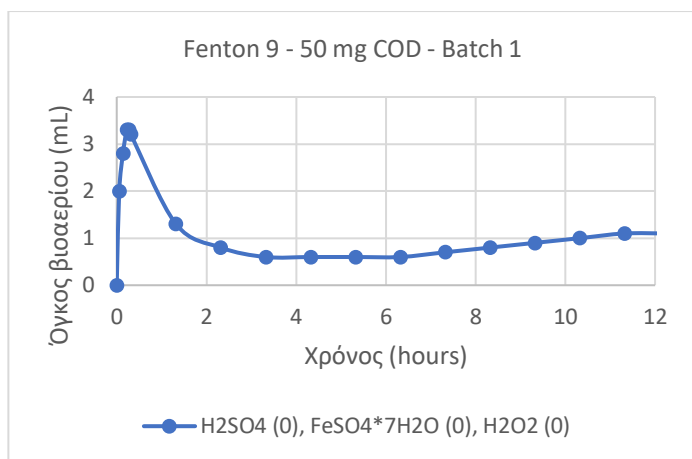
Διάγραμμα II. 6. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου του δείγματος Fenton 6 για 12 ώρες (αριστερά) και για 200 h (δεξιά)



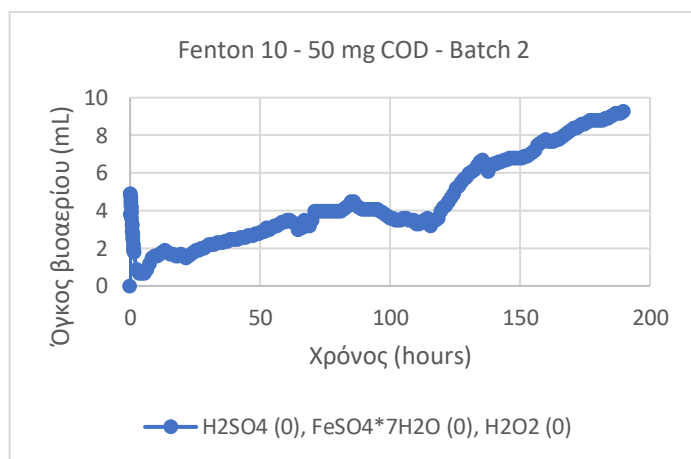
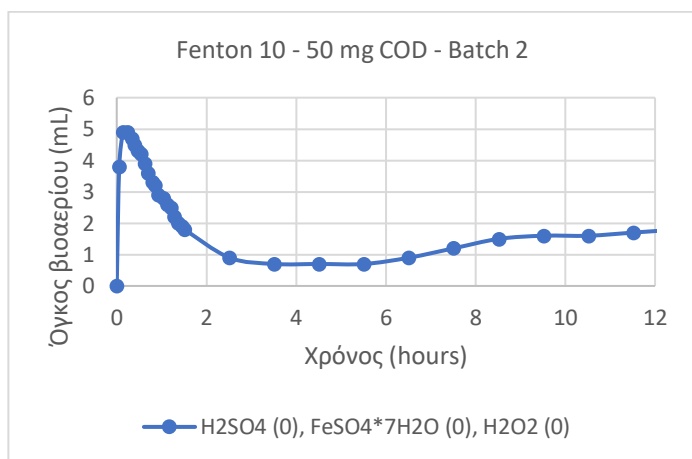
Διάγραμμα II. 7. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου του δείγματος Fenton 7 για 12 ώρες (αριστερά) και για 200 h (δεξιά)



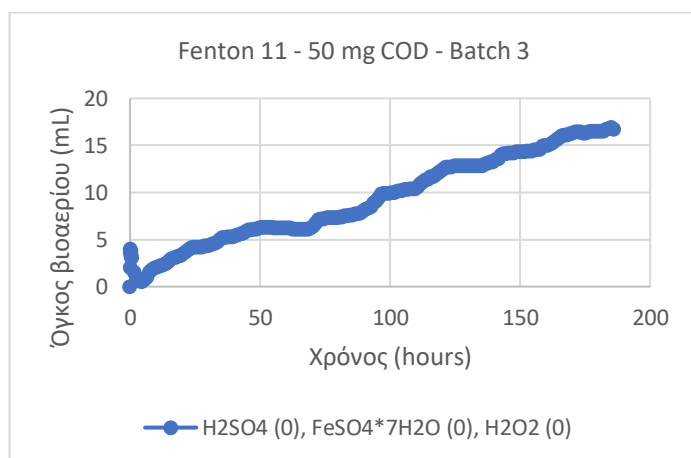
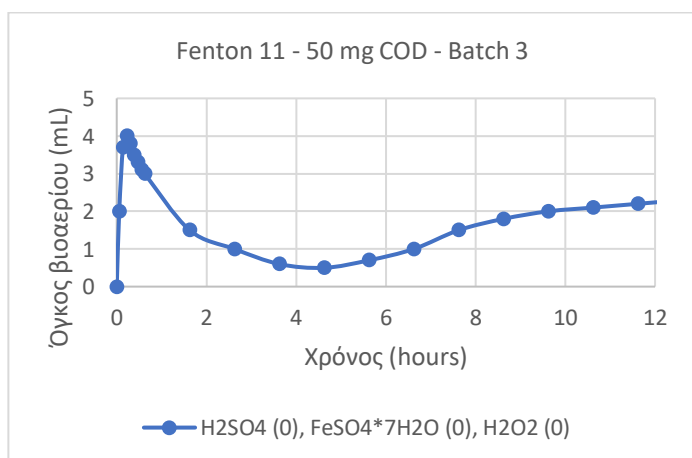
Διάγραμμα II. 8. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου του δείγματος Fenton 8 για 12 ώρες (αριστερά) και για 200 h (δεξιά)



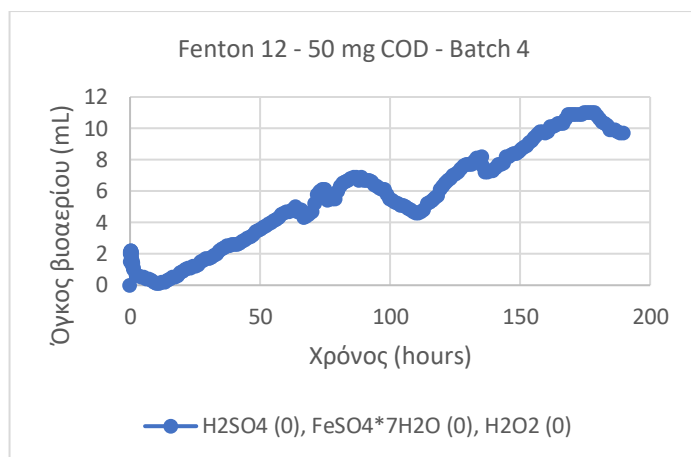
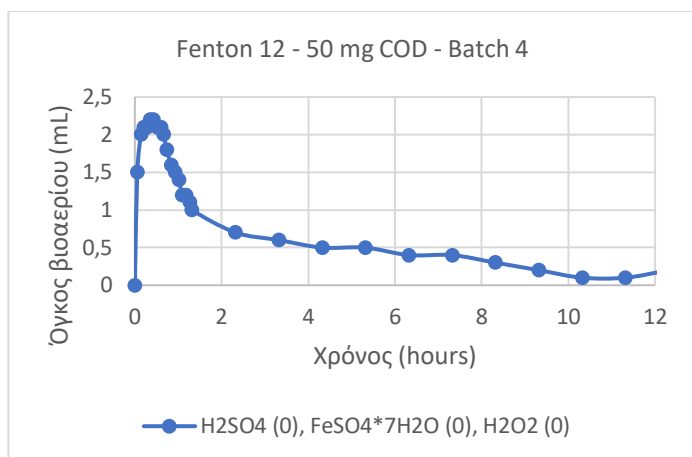
Διάγραμμα Π. 9. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου του δείγματος Fenton 9 για 12 ώρες (αριστερά) και για 200 h (δεξιά)



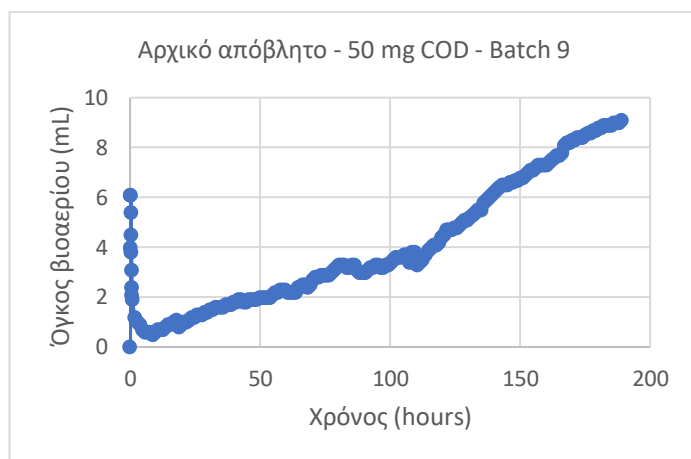
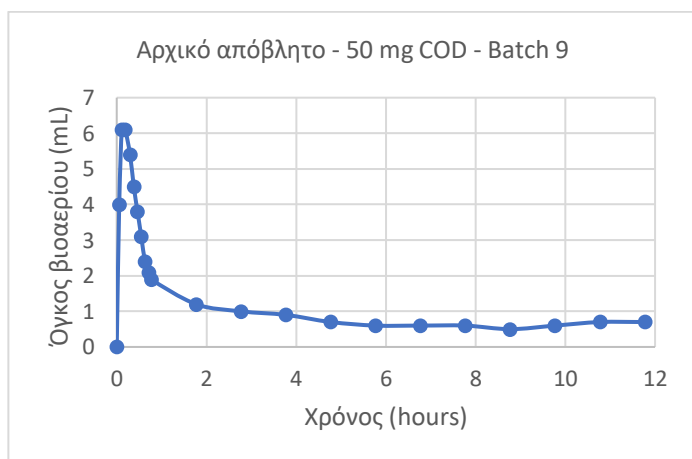
Διάγραμμα Π. 10. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου του δείγματος Fenton 10 για 12 ώρες (αριστερά) και για 200 h (δεξιά)



Διάγραμμα Π. 11. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου του δείγματος Fenton 11 για 12 ώρες (αριστερά) και για 200 h (δεξιά)



Διάγραμμα Π. 12. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου του δείγματος Fenton 12 για 12 ώρες (αριστερά) και για 200 h (δεξιά)



Διάγραμμα Π. 13. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου του αρχικού αποβλήτου για 12 ώρες (αριστερά) και για 200 h (δεξιά)