



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

**Επεξεργασία Στραγγισμάτων Χωματερής με Βιοχημικές
Διεργασίες**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Παπακωνσταντίνου Ειρήνη

Επιβλέπων καθηγητής:

Βλυσίδης Απόστολος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2020

Πρόλογος

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.

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

Ευχαριστώ θερμά την υποψήφια διδάκτωρ Δήμητρα Θεοδόση για τις πολύτιμες πληροφορίες και καθοδήγηση που μου προσέφερε σε όλα τα στάδια της εκπόνησης της εργασίας.

Αισθάνομαι επίσης την ανάγκη να ευχαριστήσω τις συμφοιτήτριες και φίλες μου, Λήδα Μαραγκουδάκη και Πηνελόπη Κρέστα, με τις οποίες διεκπεραιώναμε το ίδιο χρονικό διάστημα τα πειράματά μας και η συνεργασία μου με τις οποίες ήταν ιδιαίτερα βοηθητική και ευχάριστη. Ευχαριστώ ακόμη όλα τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου για τη βοήθειά τους σε διάφορα επιστημονικά και διαδικαστικά ζητήματα που προέκυψαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια και στους φίλους μου για την υποστήριξή τους κατά την περίοδο εκπόνησης της εργασίας αυτής, αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας διερευνήθηκε η δυνατότητα στραγγισμάτων, προερχόμενων από το χώρο υγειονομικής ταφής Άνω Λιοσίων, να επεξεργαστούν αποτελεσματικά, ούτως ώστε να μπορέσουν να αποθεθούν στο περιβάλλον. Η προεπεξεργασία τους πραγματοποιήθηκε μέσω χημικής οξείδωσης Fenton και η κύρια αποδόμησή τους μέσω αναερόβιας χώνευσης. Η προσέγγιση του θέματος έγινε μέσω γραμμικού παραγοντικού σχεδιασμού, όπου αναζητήθηκαν οι βέλτιστες συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων Fenton για την επίτευξη της μείωσης του ρυπαντικού φορτίου του αποβλήτου. Για τον σκοπό αυτό, έγινε προσπάθεια να καταστρωθεί μαθηματικό μοντέλο που να συνδέει τις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων με το αναμενόμενο COD μετά την οξείδωση Fenton. Στη συνέχεια μελετήθηκε η αποτελεσματική ενεργειακή αξιοποίηση των αποβλήτων με αναερόβια χώνευση και για το λόγο αυτό δημιουργήθηκαν αναερόβιοι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch), στους οποίους εισήχθησαν επεξεργασμένα απόβλητα. Η μέτρηση της ενεργότητας της αναερόβιας λάσπης αποτέλεσε μέτρο για την απόδοση της διαδικασίας. Έγινε προσπάθεια συσχέτισης της προεπεξεργασίας με την παραγωγή βιοαερίου από τους αντιδραστήρες της αναερόβιας χώνευσης και συσχέτισης του ποσοστού μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο με την αναερόβια χώνευση. Τέλος, πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση της ενεργού κοκκώδους ύλης σε διαφορετικές χρονικές στιγμές της αναερόβιας χώνευσης και προσπάθεια συσχέτισης της αναερόβιας χώνευσης με τη διαδικασία κοκκοποίησης της λάσπης.

Από το μοντέλο που καταστρώθηκε με παράμετρο αριστοποίησης το αναμενόμενο COD μετά τη χημική επεξεργασία, το θειικό οξύ έδειξε να έχει θετική επίδραση στη μείωση του COD. Ωστόσο, το μοντέλο κρίθηκε μη επαρκές. Τα αποτελέσματα της αναερόβιας χώνευσης υποδηλώνουν ότι η χημική προεπεξεργασία έχει θετική επίδραση στην αναερόβια χώνευση και την παραγωγή βιοαερίου. Το ποσοστό μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο από την τροφοδοσία προκατεργασμένου με Fenton αποβλήτου στην αναερόβια χώνευση βρέθηκε 61,5%. Τέλος, από την κοκκομετρική ανάλυση υποδεικνύεται θετική επίδραση της αναερόβιας χώνευσης στη διαδικασία κοκκοποίησης της λάσπης.

Λέξεις κλειδιά: *Αναερόβια χώνευση, Χημική οξείδωση Fenton, Στραγγίσματα χωματερής, Ενεργότητα λάσπης, Κοκκομετρική ανάλυση λάσπης*

Landfill leachate treatment via biochemical processes

Abstract

In the present thesis, the possibility of effective treatment of leachate, collected from the landfill of Ano Liosia, so that it could be disposed in the environment, was investigated. Landfill leachate was pre-treated by Fenton chemical oxidation, as major degradation was realized through anaerobic digestion. 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 a reduction of pollutant load of the wastewater. To this end, an attempt was made to develop a mathematical model that correlates reagent concentrations with the expected COD after Fenton's reaction. Effective energy recovery from the waste stream via anaerobic digestion process was then studied. Therefore, batch anaerobic reactors were constructed in which treated waste was introduced. The activity of anaerobic sludge was a measure of the process' efficiency. Attempts were made to correlate chemical pretreatment with biogas production in anaerobic digestion reactors and methane content in the produced biogas with anaerobic digestion. Finally, a granular analysis of the granular activated sludge was performed at different times of the anaerobic digestion process and an attempt was made to correlate the anaerobic digestion with the sludge granulation process.

From the model, optimized for the expected COD after chemical treatment, sulfuric acid has shown to have a positive effect on COD reduction. However, the model was considered inadequate. The results of anaerobic digestion indicate that chemical pretreatment has a positive effect on anaerobic digestion and biogas production. The percentage of methane in the biogas produced from Fenton pre-treated feed in anaerobic digestion was found to be 61.5%. Finally, the granulometric analysis indicates a positive effect of anaerobic digestion on the sludge granulation process.

Keywords: Anaerobic digestion, Fenton chemical oxidation, Landfill leachate, Sludge activity, Granular sludge analysis

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1	Σκοπός	3
2	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	4
2.1	Υγειονομική ταφή απορριμμάτων και παραγωγή στραγγισμάτων	4
2.1.1	Περιγραφή μεθόδου	4
2.1.2	Στάδια αποσύνθεσης απορριμμάτων	6
2.1.3	Παραγωγή στραγγισμάτων	12
2.1.4	Μεταβολή σύστασης στραγγισμάτων	13
2.2	Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με χημική οξείδωση Fenton	15
2.2.1	Τρόποι διαχείρισης υγρών αποβλήτων	15
2.2.2	Μηχανισμός χημικής οξείδωσης Fenton	16
2.2.3	Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση Fenton	19
2.2.4	Εφαρμογές	23
2.2.5	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χημικής οξείδωσης Fenton	23
2.3	Αναερόβια χώνευση.....	25
2.3.1	Γενικά για την αναερόβια χώνευση.....	25
2.3.2	Στάδια αναερόβιας χώνευσης	26
2.3.3	Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης	29
2.3.4	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης.....	32
2.3.5	Κοκκώδης λάσπη.....	33
3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	38
3.1	Πειραματική μεθοδολογία	38
3.2	Υλικά και εξοπλισμός	39
3.2.1	Το παρόν απόβλητο	39
3.2.2	Υλικά.....	40
3.2.3	Όργανα – Συσκευές.....	41
3.3	Πειραματική διάταξη	42
3.3.1	Διάταξη αναερόβιας χώνευσης	42
3.4	Πειραματική διαδικασία	45
3.4.1	Πειραματική διαδικασία χημικής οξείδωσης Fenton.....	45
3.4.2	Πειραματική διαδικασία αναερόβιας χώνευσης	45
3.4.3	Πειραματική διαδικασία κοκκομετρίας λάσπης.....	47
3.5	Μέθοδοι ανάλυσης	48
3.5.1	Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).....	48
3.5.2	Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS, VSS) ...	51
3.5.3	Προσδιορισμός ενεργότητα ιλύος	52
3.6	Παραγοντικός σχεδιασμός	52

4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	59
4.1	Διερευνητικά πειράματα.....	59
4.1.1	Διερευνητικά πειράματα χημικής οξείδωσης Fenton	59
4.1.2	Διερευνητικά πειράματα αναερόβιας χώνευσης.....	61
4.2	Αποτελέσματα παραγοντικών πειραμάτων χημικής οξείδωσης Fenton ...	62
4.2.1	Παραγοντικό πείραμα 1.....	62
4.2.2	Παραγοντικό πείραμα 2.....	64
4.3	Αποτελέσματα αναερόβιας χώνευσης.....	66
4.3.1	Πειράματα τροφοδότησης των αναερόβιων αντιδραστήρων με οξικό οξύ	66
4.3.2	Πειράματα τροφοδότησης δειγμάτων προεπεξεργασμένων με χημική οξείδωση Fenton.....	68
4.4	Αποτελέσματα κοκκομετρίας λάσπης.....	72
5	ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	74
5.1	Επεξεργασία αποτελεσμάτων.....	74
5.1.1	Παραγοντικό πείραμα 1.....	74
5.1.2	Παραγοντικό πείραμα 2.....	79
5.1.3	Αναερόβια χώνευση – 1 ^η σειρά πειραμάτων	85
5.1.4	Αναερόβια χώνευση – 2 ^η σειρά πειραμάτων	86
5.1.5	Κοκκομετρική ανάλυση λάσπης.....	87
5.2	Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	91
5.2.1	Διερευνητικά πειράματα	91
5.2.2	Επεξεργασία στραγγισμάτων με χημική οξείδωση Fenton.....	92
5.2.3	Επεξεργασία στραγγισμάτων με αναερόβια χώνευση.....	95
5.2.4	Κοκκομετρική ανάλυση λάσπης.....	99
5.3	Προτεινόμενα θέματα για περαιτέρω έρευνα	101
6	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	103
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I.....	107
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II.....	108

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες, παρατηρείται μεγάλη αύξηση του όγκου των αστικών, αλλά και των βιομηχανικών αποβλήτων, ως αποτέλεσμα του σύγχρονου τρόπου ζωής του ανθρώπου. Η περιβαλλοντική κρίση που διανύουμε οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην έλλειψη πρόληψης της ρύπανσης, και στην απόρριψη των αποβλήτων αυτών στο περιβάλλον ανεξέλεγκτα, θέτοντας σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία. Η ανάγκη, λοιπόν, για σωστή διαχείριση και επεξεργασία των αποβλήτων είναι επιτακτική. Η υγειονομική ταφή, αποτελεί ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο για τη διάθεση των αστικών αποβλήτων, καθώς έχει χαμηλές τεχνικές απαιτήσεις και παρουσιάζει σημαντικά οικονομικά οφέλη (Vaverkonά, 2019). Η λειτουργία ενός Χώρου Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ), στηρίζεται στην εναπόθεση των αστικών στερεών αποβλήτων σε έναν κατάλληλα διαμορφωμένο χώρο επί του εδάφους με σκοπό την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Ωστόσο, ένα μείζον ζήτημα που προκύπτει από τη λειτουργία ενός ΧΥΤΑ, αποτελεί η δημιουργία στραγγισμάτων, υδατικών αποβλήτων που παράγονται ως συνέπεια της διήθησης των ομβρίων υδάτων μέσω των αποβλήτων, των χημικών και βιολογικών διεργασιών στα κύτταρα των αποβλήτων και της εγγενούς περιεκτικότητας σε νερό των ίδιων των αποβλήτων. Τα στραγγίσματα θεωρούνται σήμερα ως ισχυρά βιομηχανικά λύματα που παρουσιάζουν σημαντικές χωρικές και χρονικές διακυμάνσεις (Tatsi & Zouboulis, 2002). Η σύνθεση και η υδρογεωλογική συγκέντρωση των μολυσματικών ουσιών επηρεάζονται από τον τύπο των αποβλήτων που έχουν κατατεθεί, και από παράγοντες σχετιζόμενους με τον ΧΥΤΑ, όπως η ηλικία του (Ehrig, 1984). Η απόρριψη των στραγγισμάτων των χώρων υγειονομικής ταφής μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, καθώς τα στραγγίσματα των αποβλήτων μπορούν να διαπεράσουν τα υπόγεια ύδατα ή να αναμειχθούν με επιφανειακά ύδατα και να προκαλέσουν ρύπανση του εδάφους και των υδάτων. Η παρουσία πολλών οργανικών ρύπων στα λύματα, τα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα μπορεί να προκύψουν από μολυσμένα εδάφη, γεωργικές απορροές, βιομηχανικά λύματα και διαρροές αποθήκευσης επικίνδυνων ουσιών. Ακόμη, το στραγγισμένο απόβλητο περιέχει

μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης (βιοαποικοδομήσιμο και μη βιοαποικοδομήσιμο άνθρακα), αμμωνία-άζωτο, βαρέα μέταλλα, χλωριωμένα οργανικά και ανόργανα άλατα (Wang et al., 2019). Όλα αυτά συντελούν στη ανάδειξη των στραγγισμάτων ως σοβαρή απειλή για τη δημόσια υγεία, καθώς οι περισσότεροι από αυτούς τους οργανικούς ρύπους είναι τοξικοί, μεταλλαξιογόνοι ή δυνητικά καρκινογόνοι για τον άνθρωπο, τα ζώα και την υδρόβια ζωή γενικά. Κρίνεται, επομένως, απαραίτητη, η επεξεργασία τους πριν την απόρριψή τους (Baburonnusami & Muthukumar, 2014).

Έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές μέθοδοι για τη διαχείριση των στραγγισμάτων, αρκετές εκ των οποίων προέρχονται από την τεχνολογία επεξεργασίας λυμάτων και πόσιμου νερού, όπως η αναερόβια και αερόβια βιολογική αποικοδόμηση, η χημική οξείδωση, η πήξη-καταβύθιση, η προσρόφηση με ενεργό άνθρακα, οι διεργασίες φωτοοξειδώσεως και διεργασίες με χρήση μεμβρανών (Boumechhour, Rabah, Lamine, & Said, 2013; Kamaruddin et al., 2017).

Η χημική οξείδωση Fenton είναι μια μέθοδος χημικής οξείδωσης που παράγει ισχυρές οξειδωτικές ρίζες υδροξυλίου για την αποικοδόμηση του οργανικού φορτίου που περιέχεται στα στραγγίσματα και έχει αποδειχθεί ότι τα επεξεργάζεται αποτελεσματικά. Οι *Mashal, Abu-daheriah, & Ahmad* επεξεργάστηκαν στραγγίσματα χωματερής με οξείδωση Fenton με αναλογία αντιδραστηρίων 1/10 ($\text{Fe}_2^+ / \text{H}_2\text{O}_2$) και κατάφεραν απομάκρυνση του COD έως 50 – 80%, ενώ με τη χρήση υψηλών (τριπλών) δόσεων αντιδραστηρίων Fenton το ποσοστό απομάκρυνσης έφτασε μέχρι και το 90%, απαιτώντας όμως μεγαλύτερο χρόνο. Οι *Santin-Gusman, Moreno-Andrés, Cisneros-Abad, & Aguilar-Ramírez* εξετάζοντας τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της επεξεργασίας στραγγισμάτων, σε όρους απομάκρυνσης COD, διαπίστωσαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό (79,5%) σημειώθηκε σε αναλογία αντιδραστηρίων 2/1 ($\text{FeSO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$).

Ωστόσο, οι τελικές συγκεντρώσεις των αποβλήτων συχνά είναι υψηλότερες από αυτές των αποδεκτών τιμών και, κατά συνέπεια, πρέπει να πραγματοποιηθεί μετεπεξεργασία πριν από την εκροή τους στο περιβάλλον. Μια άλλη, συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας των στραγγισμάτων αποτελεί η αναερόβια χώνευση, λόγω της αποτελεσματικότητάς της αλλά και της παραγωγής βιοαερίου

προς ενεργειακή αξιοποίηση που την κάνει ιδιαιτέρως ελκυστική. Οι *Ghosh & Hasan* εξετάζοντας μια τροποποίηση της αναερόβιας χώνευσης για την επεξεργασία στραγγισμάτων σε ένα μερικώς διφασικό αναερόβιο χωνευτήρα, πέτυχαν απομάκρυνση COD 79%, και ποσοστό μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο 35-39%. Οι *Feng et al.* πραγματοποίησαν αναερόβια χώνευση με χρήση κοκκώδους λάσπης για την επεξεργασία στραγγισμάτων χωματερής, επιτυγχάνοντας 81,8%. Ο συνδυασμός των μεθόδων μπορεί να επιφέρει ακόμη μεγαλύτερες αποδόσεις, ελαχιστοποιώντας το περιβαλλοντικό αποτύπωμα και αυξάνοντας τα ενεργειακά και οικονομικά οφέλη.

1.1 Σκοπός

Όπως γίνεται αντιληπτό, τόσο η προηγμένη μέθοδος χημικής οξειδωσης Fenton, όσο και η αναερόβια χώνευση αποτελούν ευρέως αποδεκτές και χρησιμοποιούμενες μεθόδους διαχείρισης υγρών αποβλήτων, όπως είναι τα στραγγίσματα από τους χώρους υγειονομικής ταφής. Στην παρούσα διπλωματική εργασία ερευνάται ο συνδυασμός των μεθόδων για την επεξεργασία των στραγγισμάτων, με τη μέθοδο Fenton να αποτελεί την προ-επεξεργασία του αποβλήτου. Σκοπός, δηλαδή, είναι μια ολιστική προσέγγιση του συνδυασμού των δύο μεθόδων με σκοπό την επίτευξη μιας οικονομικά ρεαλιστικής, και αποτελεσματικής διαχείρισης των στραγγισμάτων με ενεργειακά οφέλη. Η προεπεξεργασία αποσκοπεί όχι μόνο στην αποτοξικοποίηση των στραγγισμάτων, αλλά και στο να κάνει το προς αποικοδόμηση απόβλητο όσο το δυνατόν πιο εύπεπτο για τους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης, με σκοπό την παραγωγή βιοαερίου. Ακόμη, μελετάται η επίδραση της αναερόβιας χώνευσης προεπεξεργασμένου αποβλήτου στην κοκκοποίηση της λάσπης του αντιδραστήρα.

2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

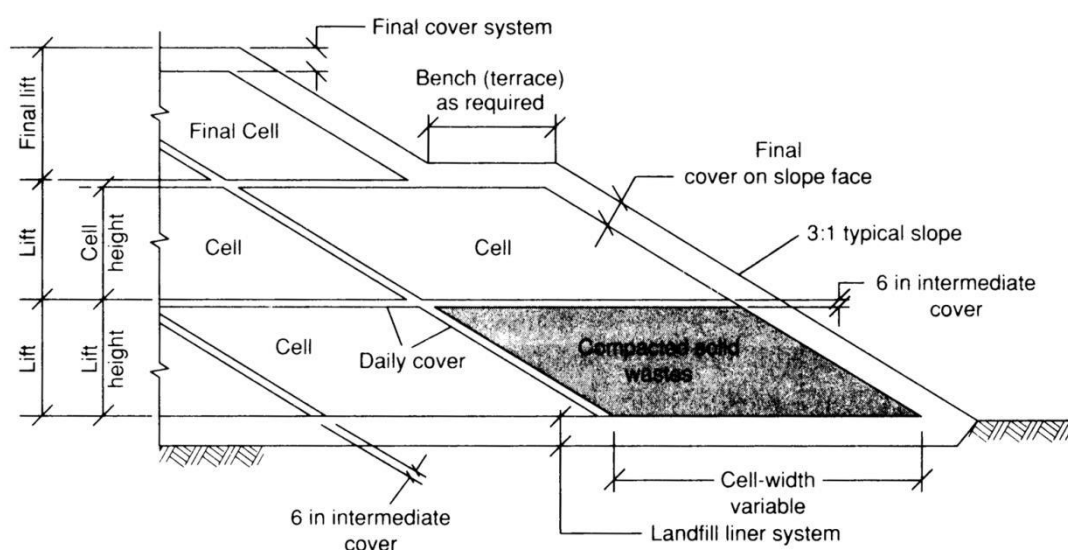
2.1 Υγειονομική ταφή απορριμμάτων και παραγωγή στραγγισμάτων

2.1.1 Περιγραφή μεθόδου

Υγειονομική ταφή ονομάζεται η διαδικασία ταφής των απορριμμάτων με την οποία ελαχιστοποιούνται οι επιπτώσεις στο περιβάλλον και στη δημόσια υγεία. Ο όρος “υγειονομική ταφή” χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1930 στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ, για να περιγράψει μια απλή δραστηριότητα διάστρωσης, συμπίεσης και κάλυψης αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ) με εδαφικό υλικό σε ημερήσια βάση. Τα κύρια γνωρίσματα, που διαφοροποιούσαν τη διαδικασία αυτή από τις μέχρι τότε συνήθεις διαδικασίες απόρριψης στο έδαφος ήταν η *συμπύεση* και η *ημερήσια κάλυψη*. Στο παρελθόν η διάθεση των 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.

Η σύγχρονη τεχνολογία υγειονομικής ταφής επιτρέπει την κατασκευή και λειτουργία των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων σταδιακά με τη μέθοδο των κυττάρων. Κύτταρο (cell) ονομάζεται ο όγκος του υλικού που τοποθετείται σε κάθε προκαθορισμένη λειτουργική περίοδο, η οποία συνήθως είναι μια μέρα. Κάθε κύτταρο έχει ίδιο διαμορφωμένο και στεγανοποιημένο πυθμένα με σαφή υδραυλικά όρια από το προηγούμενο και το επόμενο και ίδιο σύστημα συλλογής στραγγισμάτων. Το ημερήσιο φορτίο τοποθετείται συμπιεσμένο σε στρώμα ύψους 2,5-4 m, ενώ η ημερήσια κάλυψη αποτελείται από 15-30 cm χώματος ή εδαφοβελτιωτικού που τοποθετείται προκειμένου να αποφευχθεί η διασπορά των απορριμμάτων και να ελεγχθεί η εισροή νερού στα απορρίμματα. Ένα πλήρες στρώμα απορριμμάτων αποτελούμενο από πολλά κύτταρα το ένα δίπλα στο άλλο ονομάζεται ταμπάνι (lift). Τα ταμπάνια τοποθετούνται το ένα πάνω από το άλλο μέχρι να επιτευχθεί πληρότητα του προβλεπόμενου χώρου. Το τελικό ταμπάνι περιλαμβάνει το τελικό στρώμα κάλυψης, το οποίο αποτελείται από πολλαπλά στρώματα χώματος ή / και υλικών γεωμεμβρανών, με σκοπό τη σφράγιση του χώρου,

την αύξηση των επιφανειακών απορροών, την παρεμπόδιση εισροής νερού και την υποστήριξη επιφανειακής βλάστησης φυτών (Α Βλυσίδης, Γρηγοροπούλου, & Λυμπεράτος, 2018). Στην Εικόνα 1 παρουσιάζεται μια τυπική εγκάρσια τομή ενός ΧΥΤΑ.



Εικόνα 1. Τυπική εγκάρσια τομή ενός ΧΥΤΑ

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 απόθεσης απορριμμάτων 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., 2018).

2.1.2 Στάδια αποσύνθεσης απορριμμάτων

Μέσα σε έναν ΧΥΤΑ λαμβάνουν χώρα βιολογικές διεργασίες και χημικές και φυσικές μετατροπές που οδηγούν στην παραγωγή διαφόρων συστατικών τόσο στα υγρά όσο και στα αέρια απόβλητα. Οι διεργασίες βιοαποικοδόμησης που πραγματοποιούνται σε έναν ΧΥΤΑ διακρίνονται σε 5 φάσεις (Vallero & Blight, 2019; Παληκύρας, 2007).

1^η φάση - Αρχική προσαρμογή

Η φάση της αρχικής προσαρμογής ξεκινά με την αρχική τοποθέτηση των στερεών αποβλήτων και τη συγκέντρωση υγρασίας μέσα στον ΧΥΤΑ. Παρατηρείται μια περίοδος εγκλιματισμού - ή αρχική φάση υστέρησης – η οποία διαρκεί από μερικές μέρες μέχρι εβδομάδες έως ότου αναπτυχθούν ικανά επίπεδα υγρασίας για την υποστήριξη μιας μικροβιακής κοινότητας. Η φάση αυτή είναι αερόβια, με το οξυγόνο να προέρχεται από τον ατμοσφαιρικό αέρα που εγκλωβίζεται στα διάκενα των απορριμμάτων κατά την εναπόθεσή τους. Κατά τη φάση αυτή συμβαίνουν διάφορες μεταβολές στα περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά του κελιού, προκειμένου να δημιουργηθούν ευνοϊκές συνθήκες για τη βιοχημική αποσύνθεση των απορριμμάτων. Συγκεκριμένα αρχίζει να παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων, που οφείλεται στον ταχύ μεταβολισμό των οξυγενών βακτηρίων και στη μη κατανάλωσή τους από τα μεθανοβακτήρια, αφού τα τελευταία δεν έχουν ακόμη αρχίσει να αναπτύσσονται. Καθώς οι αερόβιοι μικροοργανισμοί μεταβολίζουν ένα μέρος του οργανικού κλάσματος των αποβλήτων, παράγουν απλούστερους υδρογονάνθρακες, νερό, θερμότητα και διοξείδιο του άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι το βασικό αέριο κατά το στάδιο αυτό και παράγεται σε ισομοριακές ποσότητες με το καταναλισκόμενο οξυγόνο. Η βασική πηγή τόσο των αερόβιων όσο και των αναερόβιων μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνα για την αποδόμηση των απορριμμάτων, είναι τα ίδια τα απορρίμματα και το χώμα που χρησιμοποιείται για την κάλυψή τους.

2^η φάση - Μεταβατική φάση

Κατά τη μεταβατική φάση γίνεται μετάβαση από αερόβιο περιβάλλον σε αναερόβιο, σαν αποτέλεσμα της κατανάλωσης του οξυγόνου από τα αερόβια βακτήρια. Καθώς η αναερόβια αποσύνθεση ξεκινά, τα νιτρικά και τα θειικά, που μπορούν να λειτουργήσουν σαν δέκτες ηλεκτρονίων σε βιολογικές αντιδράσεις, ανάγονται σε αέριο άζωτο (N_2) (απονιτροποίηση) και υδρόθειο (H_2S). Τα μέλη της μικροβιακής κοινότητας που είναι υπεύθυνα για τη μετατροπή του οργανικού υλικού των απορριμμάτων σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα ξεκινούν μία διαδικασία τριών βημάτων, που περιγράφονται στην 3^η φάση, με μετατροπή των πολύπλοκων οργανικών ενώσεων σε απλούστερες, όπως οργανικά οξέα και ενδιάμεσα παράγωγα. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια μεταξύ στερεού οργανικού υλικού (απορρίμματα) και νερού (ελεύθερο ή σαν υγρασία). Το στερεό υπόστρωμα των απορριμμάτων αποτελεί την τροφή του μικροβιακού πληθυσμού που ζει στην υδατική φάση. Τα λιπαρά οξέα, λόγω της αυξημένης δράσης των οξυγενών βακτηρίων φτάνουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις τους (αύξηση COD) και το pH των εκχυλισμάτων αρχίζει να μειώνεται.

3^η φάση - Ώξινη φάση

Στη φάση αυτή, η μικροβιακή δραστηριότητα που ξεκίνησε στη 2^η φάση συνεχίζεται με την παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων οργανικών οξέων και μικρότερων ποσοτήτων αέριου υδρογόνου. Αρχικά πραγματοποιείται χημικής ή ενζυμικής δράσης μετασχηματισμός (υδρόλυση) μεγαλομοριακών ενώσεων (λιπίδια, πρωτεΐνες) σε ενώσεις κατάλληλες για κατανάλωση από μικροοργανισμούς ως πηγή ενέργειας και κυτταρικού άνθρακα, όπως λιπαρά οξέα, σάκχαρα, αμινοξέα, αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, αμμωνία και υδρογόνο. Οι μικροοργανισμοί που σχετίζονται με αυτές τις μετατροπές περιγράφονται σαν μη μεθανογενείς, αποτελούμενοι από επαμφοτερίζοντα και υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια. Στη συνέχεια πραγματοποιείται μετασχηματισμός των ενώσεων αυτών σε ενδιάμεσα προϊόντα, κυρίως οξικό οξύ (CH_3COOH) και μικρές συγκεντρώσεις φουλβικών και άλλων πολύπλοκων οξέων από μικροοργανισμούς γνωστούς ως οξικογόνα βακτήρια. Η διαδικασία αυτή ελέγχεται από την μερική πίεση του υδρογόνου καθώς οι οργανισμοί έχουν να καταλύσουν ενδόθερμες αντιδράσεις κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες σε pH γύρω στο 7. Η μετατροπή των ενδιάμεσων προϊόντων (γαλακτικό οξύ, μεθανόλη) σε απλούστερες ενώσεις, όπως το οξικό οξύ και το διοξείδιο του άνθρακα, που αποτελούν και το πρωταρχικό υπόστρωμα των οξυγενών βακτηρίων, είναι θερμοδυναμικά δυνατή μόνο σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου. Γι' αυτό και τα οξυγενή βακτήρια λειτουργούν συντροφικά με βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο. Τα οξυγενή βακτήρια αποτελούν αυστηρά αναερόβια βακτήρια που συχνά αναφέρονται και σαν υποχρεωτικοί πρωτονικοί απαγωγείς ή υποχρεωτικοί παράγωγοι υδρογόνου, καθώς ο ρόλος τους σχετίζεται με τη διατήρηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου σε χαμηλά επίπεδα. Σε αυτή τη φάση, η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα φτάνει σε πολύ υψηλά ποσοστά (90%), ενώ παράγονται μικρότερες ποσότητες αέριου υδρογόνου.

4^η φάση - Μεθανογένεση

Σε αυτή τη φάση επικρατεί μια ομάδα μικροοργανισμών, η οποία μετατρέπει το οξικό οξύ και το υδρογόνο σε διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο. Οι μικροοργανισμοί που είναι υπεύθυνοι γι' αυτόν το μετασχηματισμό είναι υποχρεωτικά αναερόβιοι, καλούνται μεθανογόνοι και περιλαμβάνουν δύο τύπους βακτηρίων: εκείνους που ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα μετατρέποντας το σε μεθάνιο και εκείνους που αποκαρβοξυλιώνουν το οξικό οξύ σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Τα μεθανογενή βακτήρια μπορούν να χρησιμοποιούν μόνο ένα περιορισμένο αριθμό υποστρωμάτων όπως το μυρμηκικό οξύ, τη μεθανόλη, τις μεθυλαμίνες και το υδρογόνο σε συνδυασμό με το διοξείδιο του άνθρακα και το οξικό οξύ. Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται αναλυτικά οι αντιδράσεις που γίνονται σε κάθε βήμα.

Πίνακας 2.1. Οι αντιδράσεις των τριών βημάτων

Βήμα 1 – Ζύμωση	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$
	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_3H_7COOH + 2H_2 + 2CO_2$
	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2$
Βήμα 2 – Παραγωγή H ₂	$2C_2H_5OH \rightarrow 2CH_3COOH + 4H_2$
	$C_2H_5COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + 3H_2$
	$C_3H_7COOH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + CO_2 + 2H_2$
	$C_6H_5COOH + 6H_2O \rightarrow 3CH_3COOH + CO_2 + 3H_2$
Βήμα 3 – Αναγωγή CO ₂	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$
Βήμα 3 – Αποκαρβοξυλίωση CH ₃ COOH	$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$
Ολική Αντίδραση	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_4 + 3CO_2$

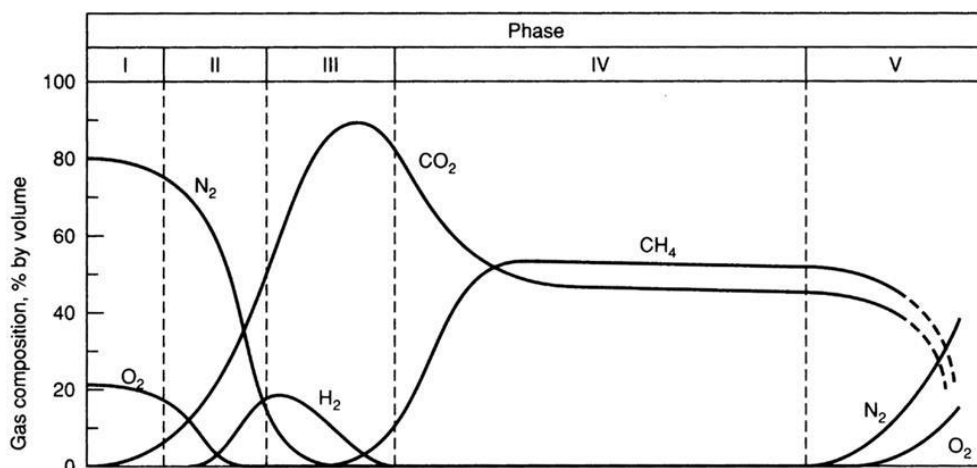
Σε αυτή τη φάση το pH του ΧΥΤΑ βρίσκεται στην ουδέτερη περιοχή κυμαινόμενο από 6,8 έως 8, καθώς τα οξέα και το υδρογόνο που παράγονται από τα οξυγενή βακτήρια μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Αντίστοιχα το pH των εκχυλισμάτων θα αυξηθεί, ενώ οι συγκεντρώσεις BOD₅ και COD καθώς και η αγωγιμότητα τους θα μειωθούν. Η σύσταση του βιοαερίου κυμαίνεται από 50-70% σε μεθάνιο και 30-50% σε διοξείδιο του άνθρακα. Κατά τη φάση αυτή μικρές

ποσότητες αζώτου και υδροθείου είναι παρούσες. Αν η συγκέντρωση του μεθανίου είναι μικρότερη του 50% τότε είναι πιθανή η παρεμπόδιση της παραγωγής του λόγω υψηλών συγκεντρώσεων υδρογόνου ή λόγω μη ευνοϊκών περιβαλλοντικών συνθηκών.

5^η φάση - Ωρίμανση

Η φάση ωρίμανσης λαμβάνει χώρα αφού τα ευκόλως βιοδιασπόμενα οργανικά υλικά των απορριμμάτων μετατραπούν σε διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο στην 4^η φάση. Καθώς η υγρασία συνεχίζει να εξαπλώνεται μέσα στη μάζα των απορριμμάτων, τμήμα από τα βιοδιασπόμενα υλικά, που πριν δεν ήταν διαθέσιμα για αποδόμηση, αρχίζουν να αποδομούνται. Ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιούνται οι βιολογικές διεργασίες και η παραγωγή βιοαερίου μειώνεται σημαντικά καθώς τα περισσότερα θρεπτικά συστατικά έχουν απομακρυνθεί κατά τη διάρκεια των προηγούμενων φάσεων και το υπόστρωμα που έχει παραμείνει στον ΧΥΤΑ είναι αργά βιοαποδομήσιμο. Επιπλέον, η αργή αποικοδόμηση των ανθεκτικών οργανικών κλασμάτων μπορεί να συνεχιστεί με την παραγωγή δύσκολα αποδομήσιμων ουσιών χουμικού και φουλβικού οξέος. Ανάλογα με τον τρόπο κλεισίματος του κελιού, υπάρχει πιθανότητα να ανιχνευτούν μικρές ποσότητες αζώτου και οξυγόνου στο εκλυόμενο βιοαέριο, λόγω εισόδου ατμοσφαιρικού αέρα.

Στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται η χρονική μεταβολή της σύστασης του παραγόμενου αερίου σε έναν ΧΥΤΑ.



Εικόνα 2. Χρονική μεταβολή της σύστασης παραγόμενου αερίου σε έναν ΧΥΤΑ

Η διάρκεια των φάσεων εξαρτάται από την κατανομή των οργανικών συστατικών στον χώρο, τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών ουσιών, την υπάρχουσα υγρασία (περιορισμός της αποδόμησης στην περίπτωση μη επαρκούς υγρασίας) και τον βαθμό αρχικής συμπύκνωσης των απορριμμάτων.

Το μίγμα αερίων που παράγεται σε έναν ΧΥΤΑ αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, με μικρή περιεκτικότητα σε άζωτο, οξυγόνο, αμμωνία και πτητικά οργανικά. Όταν το μεθάνιο είναι μεταξύ 5-15 % είναι εκρηκτικό. Η σημαντική παραγωγή βιοαερίου συνήθως ξεκινάει ένα ή δύο χρόνια μετά τη διάθεση των αποβλήτων στον ΧΥΤΑ και παρουσιάζει μέγιστο σε 5-10 χρόνια, ανάλογα με την υγρασία της χυματερής. Η συλλογή αερίων επιτυγχάνεται με την τοποθέτηση κατακόρυφων φρεατίων συλλογής βιοαερίου, που τοποθετούνται με το κλείσιμο ενός κυττάρου, και αγωγών σύνδεσης. Το βιοαέριο που ανακτάται από έναν ΧΥΤΑ μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας. Έναν αποδοτικό τρόπο αξιοποίησής του αποτελεί η χρήση των μηχανών εσωτερικής καύσης για συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας (Μητου, 2019).

2.1.3 Παραγωγή στραγγισμάτων

Τα στραγγίσματα από τους χώρους υγειονομικής ταφής ορίζονται ως τα υδατικά απόβλητα που παράγονται ως συνέπεια της διήθησης των ομβρίων υδάτων μέσω των αποβλήτων, των χημικών και βιολογικών διεργασιών στα κύτταρα των αποβλήτων και της εγγενούς περιεκτικότητας σε νερό των ίδιων των αποβλήτων. Θεωρούνται σήμερα ως ισχυρά βιομηχανικά λύματα, είναι ιδιαίτερος τοξικά και παρουσιάζουν σημαντικές χωρικές και χρονικές διακυμάνσεις. Η σύνθεση και η υδρογεωλογική τους συγκέντρωση σε μολυσματικές ουσίες επηρεάζονται από τον τύπο των αποβλήτων που έχουν εναποτεθεί και από παράγοντες όπως η ηλικία του χώρου υγειονομικής ταφής, ο όγκος των βροχοπτώσεων, η υδρογεωλογία της περιοχής, το έδαφος και τα χαρακτηριστικά της χωματερής (π.χ. pH, θερμοκρασία). Η απόρριψη των στραγγισμάτων που προκύπτουν από χώρους υγειονομικής ταφής μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, επειδή το στραγγισμένο απόβλητο περιέχει μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης (βιοαποικοδομήσιμο και μη βιοαποικοδομήσιμο άνθρακα), αμμωνία-άζωτο, βαρέα μέταλλα, χλωριωμένα οργανικά και ανόργανα άλατα. Τα στραγγίσματα των αποβλήτων μπορούν να διαπεράσουν τα υπόγεια ύδατα ή να αναμειχθούν με επιφανειακά ύδατα και να προκαλέσουν ρύπανση του εδάφους και των υδάτων. Η ειδική σύνθεση των εκπλυμάτων καθορίζει τη σχετική δυνατότητα επεξεργασίας τους. Οι διαδικασίες επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται για τα στραγγίσματα συχνά περιλαμβάνουν συνδυασμό κατάλληλων τεχνικών. Έχουν σχεδιαστεί ως αρθρωτές, πολυβάθμιες μονάδες ικανές να αντιμετωπίσουν τα μεταβαλλόμενα χαρακτηριστικά των στραγγισμάτων κατά τη διάρκεια των ετών. Τα στραγγίσματα μπορούν να αξιοποιηθούν με ανακυκλοφορία τους στη χωματερή βελτιώνοντας την βιολογική δραστηριότητα, μέθοδος όμως που μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την αναερόβια χώνευση των απορριμμάτων και να προκαλέσει συσσώρευση υγρών στην περιοχή. Εναλλακτικά, μπορούν να εξατμίζονται σε κατάλληλες δεξαμενές, να εκβάλλονται στο αποχετευτικό δίκτυο ή να τυγχάνουν βιολογικής ή άλλης επεξεργασίας. Πολλές μέθοδοι, οι οποίες προέρχονται από την τεχνολογία επεξεργασίας λυμάτων και πόσιμου νερού, έχουν εφαρμοστεί για την επεξεργασία

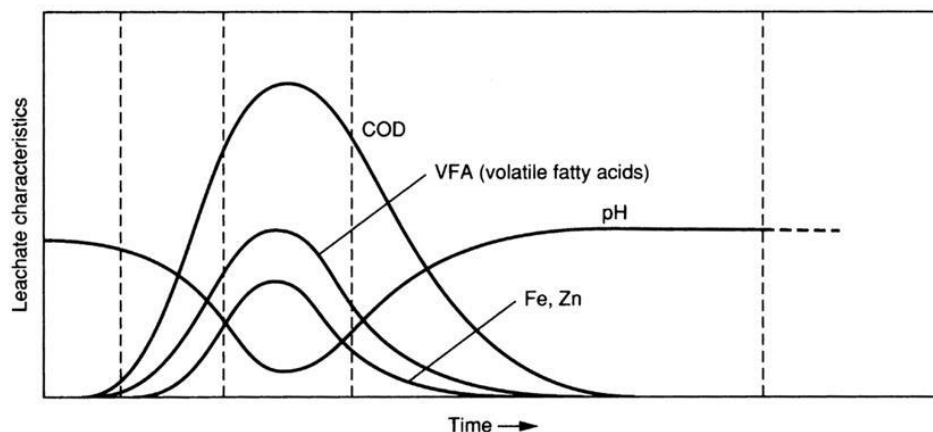
των στραγγισμάτων υγειονομικής ταφής όπως η αναερόβια ή / και η αερόβια βιολογική αποικοδόμηση, η χημική οξείδωση, η πήξη-καταβύθιση, η προσρόφηση με ενεργό άνθρακα, οι διεργασίες φωτοοξειδώσεως και διεργασίες με χρήση μεμβρανών. Η μέθοδος της πήξης/κροκίδωσης έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση μη βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ενώσεων και βαρέων μετάλλων από την έκπλυση χώρων υγειονομικής ταφής (Boumechhour et al., 2013; Kamaruddin et al., 2017).

2.1.4 Μεταβολή σύστασης στραγγισμάτων

Για να πραγματοποιηθεί εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των στραγγισμάτων και να σχεδιασθεί ο βέλτιστος τρόπος επεξεργασίας τους είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της ποιοτικής σύστασης των στραγγισμάτων. Η ποιότητα των στραγγισμάτων χαρακτηρίζεται από βασικές παραμέτρους, όπως το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), το βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), ο λόγος BOD / COD, το pH, τα αιωρούμενα στερεά (SS), το αμμωνιακό άζωτο (NH₃-N), το ολικό άζωτο Kjeldahl (TKN) και τα βαρέα μέταλλα. Οι παράμετροι αυτές ταξινομούνται σε φυσικές, χημικές και βιολογικές και μεταβάλλονται χρονικά. Τα στραγγίσματα διακρίνονται σε νέα (φρέσκα) στραγγίσματα μικρής ηλικίας που παράγονται κατά την όξινη φάση και παλιά (σταθεροποιημένα) στραγγίσματα μεγάλης ηλικίας που παράγονται κατά τη φάση της μεθανογένεσης. Σε νεαρής ηλικίας στραγγίσματα υπάρχουν μεγάλες ποσότητες βιοαποδομήσιμων οργανικών ενώσεων, αλλά και υψηλές συγκεντρώσεις των υπολοίπων συστατικών. Οι διεργασίες αποσύνθεσης και διήθησης είναι ιδιαίτερα έντονες στα πρώτα χρόνια ζωής ενός ΧΥΤΑ και ενισχύονται από την ύπαρξη υγρασίας. Έτσι υψηλές τιμές εμφανίζουν το COD, το BOD, το TOC, το οργανικό και αμμωνιακό άζωτο κ.ά. Απεναντίας στα σταθεροποιημένα στραγγίσματα έχει ολοκληρωθεί το μεγαλύτερο μέρος της αποδόμησης και οι παραπάνω παράμετροι έχουν κατά πολύ χαμηλότερες τιμές. Στα στραγγίσματα πλέον απομένουν τα πιο ανθεκτικά συστατικά (Abbas,

Jingsong, Ping, Ya, & Al-Rekabi, 2009; Renou, Givaudan, Poulain, Dirassouyan, & Moulin, 2008; Καδόγλου, 2019).

Στην Εικόνα 3 παρουσιάζεται η σύσταση των στραγγισμάτων συναρτήσει της ηλικίας της χωματερής.



Εικόνα 3. Σύσταση στραγγισμάτων συναρτήσει της ηλικίας της χωματερής

Στον ακόλουθο πίνακα δίνονται αντιπροσωπευτικές τιμές για τις παραμέτρους που περιγράφουν την ποιοτική σύσταση των στραγγισμάτων ΧΥΤΑ διαφορετικής ηλικίας.

Πίνακας 2.2. Χαρακτηριστικά στραγγισμάτων διαφορετικής ηλικίας

	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

2.2 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με χημική οξείδωση Fenton

2.2.1 Τρόποι διαχείρισης υγρών αποβλήτων

Προκειμένου να επεξεργαστούν και να αξιοποιηθούν ενεργειακά τα υγρά απόβλητα έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, οι οποίες εμπίπτουν στις εξής 3 κατηγορίες:

Βιολογικές μέθοδοι: αερόβια χώνευση, αναερόβια χώνευση. Μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν οργανικά και κατά περίπτωση ανόργανα υποστρώματα ως τροφή, μετατρέποντάς τα σε βιολογική ιλύ, διοξείδιο του άνθρακα, βιοαέριο κ.ά.

Φυσικές μέθοδοι: καθίζηση, επίπλευση, ανταλλαγή ιόντων, διήθηση, προσρόφηση, κροκκίδωση

Χημικές μέθοδοι: χημική κατακρήμνιση, σχηματισμός αδιάλυτου αερίου, χημική οξείδωση

Γενικά, οι ιδιότητες που εκμεταλλεύονται οι χημικές μέθοδοι ούτως ώστε να

επιτευχθεί επεξεργασία του εκάστοτε αποβλήτου είναι η τάση των χημικών χαρακτηριστικών του αποβλήτου να αλληλεπιδρούν με τα χημικά επεξεργασίας, καθώς και οι διαλυτότητές τους και ιδιότητες που σχετίζονται με την αδυναμία του προϊόντος να παραμείνει σε υδατικό διάλυμα ή εναιώρημα (Frank Woodard, 2006).

Στις χημικές μεθόδους οξείδωσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή 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) συμπεριλαμβάνονται και οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης που στηρίζονται στην παραγωγή δραστικών ελευθέρων ριζών (υδροξυλίου) ώστε να είναι σε θέση να οξειδώνουν την πλειονότητα των σύνθετων χημικών ουσιών που υπάρχουν στο υγρό απόβλητο. Τέτοιες είναι η ομογενής και η ετερογενής φωτοκατάλυση, ο οζονισμός, η αντίδραση άλατος σιδήρου, η ηλεκτροχημική οξείδωση, η Pulsed Plasma Oxidation, η αντίδραση Fenton και η αντίδραση με υπεροξείδιο του υδρογόνου (Α Βλυσίδης et al., 2018; Μπόκαρη, 2010).

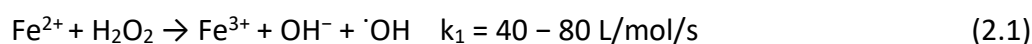
Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία ως μέθοδος προεπεξεργασίας του υγρού αποβλήτου χρησιμοποιείται η χημική οξείδωση Fenton.

2.2.2 Μηχανισμός χημικής οξείδωσης Fenton

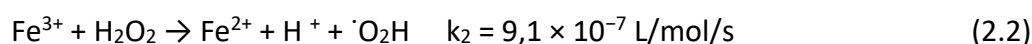
Η αντίδραση Fenton ανακαλύφθηκε από τον H. J. H. Fenton το 1894, όταν πέτυχε την ενεργοποίηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) από σιδηρούχα (Fe^{2+}) άλατα για την οξείδωση του τρυγικού οξέος. Ένα μίγμα ιόντων δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) ονομάζεται αντιδραστήριο Fenton. Χρησιμοποιεί το Fe^{2+} για να αντιδράσει με το υπεροξείδιο του υδρογόνου, δημιουργώντας $\cdot\text{OH}$ με σημαντική οξειδωτική ισχύ για την αποικοδόμηση τοξικών οργανικών ενώσεων (Fenton, 1894; Jain, Kumar Singh, Kim, Lichtfouse, & Sharma, 2019).

Ο κλασικός αποδεκτός μηχανισμός Fenton αντιπροσωπεύεται από τις αντιδράσεις (2.1), (2.2), (2.3), (2.4), (2.5), (2.6), (2.7), (2.8), (2.9) που παρατίθενται παρακάτω. Η

εξίσωση (2.1) αναγνωρίζεται ως αντίδραση Fenton και υποδηλώνει την οξείδωση σιδήρου προς ιόντα σιδήρου για να αποσυνθέσει το H₂O₂ σε ρίζες υδροξυλίου. Θεωρείται ο πυρήνας της χημείας Fenton. Ωστόσο, πρέπει να θεωρηθούν και άλλες αντιδράσεις για την πλήρη κατανόηση της διαδικασίας:

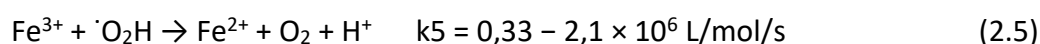
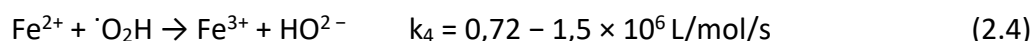
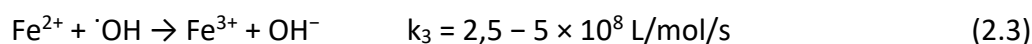


Τα παραγόμενα ιόντα τρισθενούς σιδήρου (Fe³⁺) μπορούν να αντιδράσουν με H₂O₂ και να σχηματίσουν και πάλι ιόντα Fe²⁺, αλλά και ρίζες υδροϋπεροξυλίου (O₂H)[·], όπως φαίνεται στην Εξίσωση (2.2). Αυτή η αντίδραση ονομάζεται αντίδραση τύπου Fenton. Οι ρίζες υδροϋπεροξυλίου μπορούν επίσης να προσβάλλουν οργανικές ουσίες, αλλά είναι λιγότερο δραστικές από τις ρίζες υδροξυλίου.



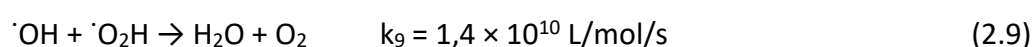
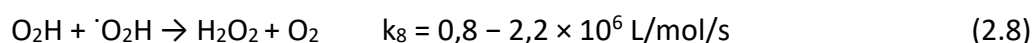
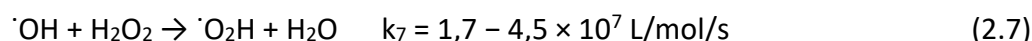
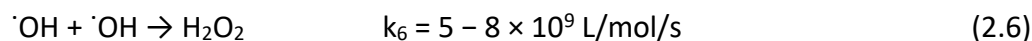
Ο ρυθμός της αντίδρασης (2.1) είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν της αντίδρασης (2.2) με αποτέλεσμα τη συσσώρευση του Fe³⁺ στο διάλυμα.

Οι ακόλουθες αντιδράσεις εμπλέκονται στη χημεία Fenton:



Οι αντιδράσεις (2.2), (2.3), (2.4), (2.5) αναπαριστούν τα στάδια περιορισμού του ρυθμού της Fenton, αφού το υπεροξείδιο του υδρογόνου καταναλώνεται και ο δισθενής σίδηρος αναγεννάται σε ιόντα τρισθενή σιδήρου. Οι Εξισώσεις (2.6)-(2.9)

είναι αντιδράσεις ρίζας-ρίζας και αντίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου-ρίζας που πραγματοποιούνται επίσης κατά τη διεργασία Fenton:



Είτε παρουσία, είτε απουσία οργανικών μορίων, η αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε μοριακό οξυγόνο και νερό συμβαίνει σύμφωνα με την αντίδραση (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)), υπεροξείδιο 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 μπορούν να προσβάλλουν τις οργανικές ρίζες που παράγονται από τις οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στα λύματα 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 (Baburoppusami & Muthukumar, 2014; Neyens & Baeyens, 2003).



Τα παραγόμενα Fe^{3+} , καθώς το pH αυξάνεται από ισχυρά όξινο σε ουδέτερο, αντιδρούν με τα ιόντα υδροξυλίου σχηματίζοντας υδροξυ-σύμπλοκα σιδήρου και τελικώς άμορφες ενώσεις υδροξειδίου του σιδήρου που κατακρημνίζονται. Η κατακρήμνιση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ανεπιθύμητης ιλύος.

Γίνεται αντιληπτό από τις παραπάνω αντιδράσεις πως ο σίδηρος λειτουργεί ουσιαστικά σαν καταλύτης στη διεργασία Fenton. Όμως, δεδομένου ότι η αναγωγή του Fe^{3+} είναι εμφανώς βραδύτερη από αυτή της οξείδωσης του Fe^{2+} , ο σίδηρος υπάρχει κυρίως στη μορφή Fe^{3+} .

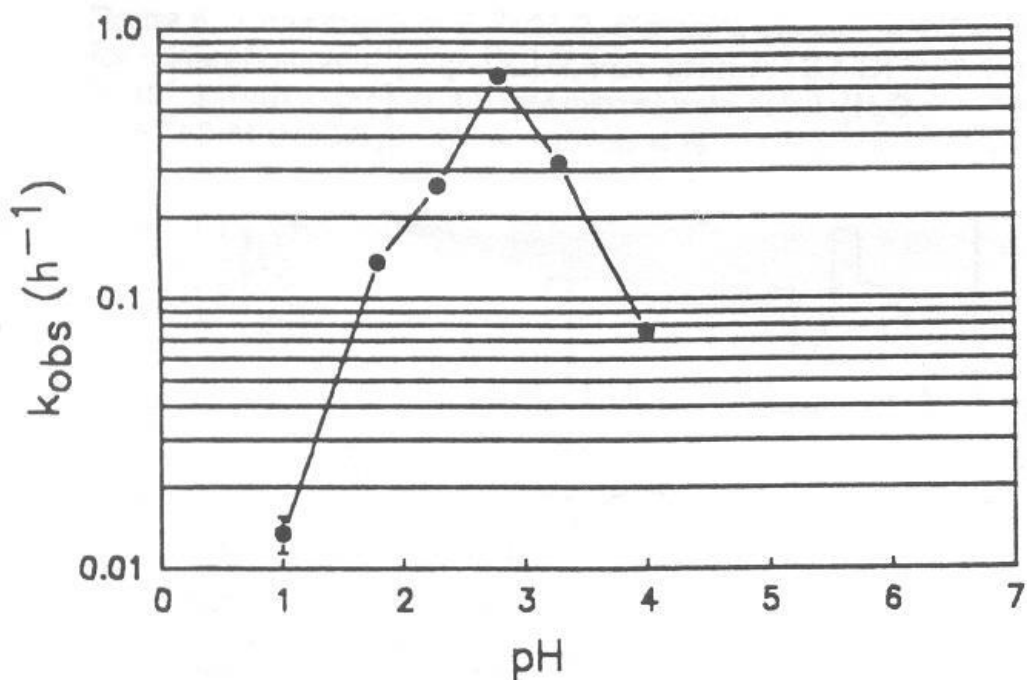
2.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση Fenton

Η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης Fenton επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, οι κυριότεροι των οποίων είναι το pH, οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων και η θερμοκρασία.

- **pH**

Το pH του διαλύματος επηρεάζει σημαντικά την αντίδραση Fenton, κυρίως λόγω των παραγόντων ειδικής συσσώρευσης υπεροξειδίου του σιδήρου και του υδρογόνου. Το βέλτιστο pH για την αντίδραση Fenton έχει βρεθεί περίπου ίσο με 3.

Σε υψηλότερες τιμές pH, η δραστηριότητα του αντιδραστηρίου μειώνεται λόγω της παρουσίας σχετικά αδρανών οξυδροξειδίων του σιδήρου και του σχηματισμού ιζήματος υδροξειδίου του σιδήρου ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Σε αυτή την περίπτωση, παράγονται λιγότερες ρίζες υδροξυλίου λόγω της παρουσίας λιγότερων ελεύθερων ιόντων σιδήρου. Ακόμα, με αύξηση του pH το δυναμικό οξείδωσης των $\cdot\text{OH}$ μειώνεται από $E_0=2,59 \text{ V}$ σε $E_{14}=1,64 \text{ V}$ και επιταχύνεται η αυτό-αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε οξυγόνο και νερό (Εξ. (2.10)). Σε pH κάτω από 3, παρατηρήθηκε μείωση της αποτελεσματικότητας αποικοδόμησης. Σε πολύ χαμηλές τιμές του pH, σχηματίζονται ιόντα $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, τα οποία αντιδρούν πιο αργά με το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Επιπλέον, το υπεροξείδιο διαλύεται παρουσία υψηλής συγκέντρωσης ιόντων H^+ προς σχηματισμό σταθερότερου ιόντος $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$, τα οποία μειώνουν την ικανότητά του να αντιδρά με τα ιόντα σιδήρου. Ως εκ τούτου, η αποτελεσματικότητα της διεργασίας Fenton για την αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων μειώνεται τόσο σε υψηλό όσο και σε χαμηλό pH. Το pH αλλάζει κατά τη διάρκεια της διεργασίας Fenton, συνεπώς απαιτείται συχνός έλεγχός του. Στην Εικόνα 4 παρουσιάζεται η επίδραση του pH στη σταθερά ταχύτητας της καταλυτικής διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσία ιόντων τρισθενούς σιδήρου.



Εικόνα 4. Επίδραση του pH στη σταθερά ταχύτητας της καταλυτικής διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσία ιόντων τρισθενούς σιδήρου

- **Συγκέντρωση Fe^{2+}**

Το Fe^{2+} δρα ως καταλύτης για την αποσύνθεση του H_2O_2 . Συνήθως 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 $\cdot OH$ (Εξ. (2.3)), και κατά συνέπεια σε μικρότερη απόδοση της διαδικασίας. Επίσης, μια πολύ υψηλή συγκέντρωση Fe^{2+} θα μπορούσε να οδηγήσει σε αύξηση της ιλύος σιδήρου που παράγεται κατά τη διεργασία, αλλά και σε αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου σιδήρου στο απόβλητο, συγκέντρωση που μπορεί να υπερβαίνει τα επιτρεπόμενα όρια εκροής για τα λύματα (Baburonnusami & Muthukumar, 2014; Lin, Lin, & Leu, 1999).

- **Συγκέντρωση H₂O₂**

Η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου έχει σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας, καθώς καθορίζει την ποσότητα OH^\cdot που θα παραχθεί. Έτσι, με αύξηση του προστιθέμενου H_2O_2 υπάρχει μεγαλύτερη παραγωγή των OH^\cdot , ανάλογα πάντα και με τη συγκέντρωση του Fe^{2+} και τις άλλες συνθήκες της διεργασίας, αυξάνοντας έτσι την αποικοδόμηση του ρύπου. 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)). Επιπλέον, το H_2O_2 που δεν καταναλώνεται συνεισφέρει στο COD παρεμποδίζοντας τη μέτρησή του και επομένως δεν συνιστάται η υπερβολική ποσότητα. Ακόμη, η παρουσία του H_2O_2 είναι επιβλαβής για πολλούς μικροοργανισμούς και μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη συνολική αποτελεσματικότητα της αποικοδόμησης, σε περιπτώσεις όπου η οξείδωση Fenton χρησιμοποιείται ως προκατεργασία στη βιολογική οξείδωση (Baburonnusami & Muthukumar, 2014; Bello, Abdul Raman, & Asghar, 2019; Φιλιππακοπούλου, Θ., Λουκάκης, Χ., Ρόρη, Ν., & Βλυσίδης, 1999).

- **Θερμοκρασία**

Αν και η επίδραση της θερμοκρασίας είναι σχετικά μικρή σε σύγκριση με αυτή άλλων παραγόντων, ως βέλτιστη θερμοκρασία διεξαγωγής της αντίδρασης Fenton έχουν αναφερθεί οι 30°C. Σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται μείωση του ρυθμού αντίδρασης και του ποσοστού απομάκρυνσης του COD. Από την άλλη πλευρά, θερμοκρασίες υψηλότερες από 40 °C ενδέχεται να επηρεάσουν αρνητικά την απομάκρυνση του COD. Επιπλέον, συμβάλλουν στην επιτάχυνση της διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου (Εξ.(2.10)). Η θερμοκρασία δωματίου, με εύρος 20-30°C, επιλέγεται με ασφάλεια ως θερμοκρασία που ευνοεί την διαδικασία με σχετικά υψηλή αποτελεσματικότητα (Baburonnusami & Muthukumar, 2014; Φιλιππακοπούλου, Θ., Λουκάκης, Χ., Ρόρη, Ν., & Βλυσίδης, 1999).

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία Fenton είναι η συγκέντρωση NaOH , που χρησιμοποιείται για ρύθμιση του pH και τερματισμό της αντίδρασης και η χρήση

κροκιδωτικού, με σκοπό τη μείωση των χουμικών ενώσεων και την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (Cossu, Ehrig, & Muntoni, 2018; Pontes, Moraes, Machulek, & Pinto, 2010; Zouboulis, Chai, & Katsoyiannis, 2004).

2.2.4 Εφαρμογές

Η μέθοδος Fenton έχει αποδειχθεί αποτελεσματική ως προς την προεπεξεργασία και διαχείριση μιας πληθώρας υγρών αποβλήτων, προερχόμενα από διαφορετικές βιομηχανίες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών είναι:

- Απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων
- Απόβλητα φαρμακοβιομηχανίας
- Απόβλητα βιομηχανίας παραγωγής βαφών
- Απόβλητα χαρτοβιομηχανίας
- Απόβλητα βιομηχανίας κλωστοϋφαντουργίας και ένδυσης
- Γεωργικά και κτηνοτροφικά απόβλητα
- Απόβλητα πετροχημικής βιομηχανίας
- Στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων

2.2.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χημικής οξείδωσης Fenton

Η ευρεία χρήση της μεθόδου Fenton ως προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων στηρίζεται στα πλεονεκτήματά της, κάποια από τα οποία αναφέρονται ακολούθως (Benitez, Real, Acero, Garcia, & Llanos, 2007; Malato, Fernández-Ibáñez, Maldonado, Blanco, & Gernjak, 2009; Oturan & Aaron, 2014).

- Μεγάλη απόδοση

- Απλός εξοπλισμός μεθόδου (εύκολη εφαρμογή)
- Εύκολα διαθέσιμα και διαχειρίσιμα αντιδραστήρια
- Περιβαλλοντικά ασφαλή αντιδραστήρια
- Μη τοξική διεργασία
- Μηδενικές ενεργειακές απαιτήσεις (πραγματοποίηση πειραμάτων σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση)
- Μικρός χρόνος αντίδρασης
- Σχετικά χαμηλό κόστος διεργασίας
- Μη επιλεκτική δράση των ριζών $\cdot\text{OH}$ (εφαρμογή σε εύρος οργανικών αποβλήτων)

Παρ' όλα αυτά, η μέθοδος έχει και κάποια μειονεκτήματα (Oturán & Aaron, 2014).

Αυτά είναι:

- Πιθανοί κίνδυνοι κατά την αποθήκευση και μεταφορά του H_2O_2 .
- Υψηλότερο κόστος σε σχέση με βιολογικές διεργασίες.
- Κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων χημικών για τη μείωση του pH στην επιθυμητή περιοχή, που προηγείται της οξείδωσης των διαλυμάτων.
- Απώλεια καταλύτη λόγω καθίζησης του Fe^{3+} σε $\text{pH} > 3$ και συσσώρευση ιλύος σιδήρου που πρέπει να απομακρυνθεί στο τέλος της διεργασίας.
- Οικονομικά και περιβαλλοντικά προβλήματα κατά την απόρριψη της παραγόμενης δευτερεύουσας ιλύος κατά την οξείδωση Fenton.
- Πιθανή πρόκληση αφρισμού λόγω του CO_2 που παράγεται από ανθρακικές ενώσεις σε όξινο pH ή λόγω οργανικών παραγόντων αφρισμού στο διάλυμα.

2.3 Αναερόβια χώνευση

2.3.1 Γενικά για την αναερόβια χώνευση

Οι βιολογικές διεργασίες αποτελούν ιδιαίτερα διαδεδομένες μεθόδους απορρύπανσης, καθώς πέρα από την υψηλή απόδοσή τους, εξυπηρετούν και στην ομαλή προσαρμογή των αποβλήτων στο περιβάλλον. Οι δύο βασικές κατηγορίες βιολογικής επεξεργασίας είναι η αερόβια και η αναερόβια, ανάλογα με την ύπαρξη ή μη οξυγόνου κατά τη διάσπαση των οργανικών ουσιών.

Αναερόβια χώνευση ονομάζεται η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανικό υλικό μετατρέπεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα απουσία οξυγόνου. Κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, οι οργανικές ενώσεις αποδομούνται με την βοήθεια μικροοργανισμών επιτυγχάνοντας έτσι τη σταθεροποίηση του υποστρώματος. Παράλληλα, γίνεται έλεγχος της ρύπανσης, αφού περιορίζονται οι οσμές, οι παθογόνοι μικροοργανισμοί και η μάζα του οργανικού υλικού. Προϊόντα της διεργασίας είναι το βιοαέριο (αέριο που αποτελείται κυρίως από CH_4 και CO_2), αλλά και μικρή ποσότητα χωνεμένου υπολείμματος (λάσπη). Η αναερόβια χώνευση είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη σταθεροποίηση της παραγόμενης ύλης στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αστικών λυμάτων, αλλά και για την επεξεργασία του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων, των αστικών λυμάτων και των υγρών και στερεών βιομηχανικών αποβλήτων. Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον έχει στραφεί στη συγκεκριμένη διεργασία, καθώς εκτός από την μείωση του ρυπαντικού φορτίου, υπάρχει και η δυνατότητα ανάκτησης ενέργειας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η διεργασία αυτή παράγει μεθάνιο, έχει μικρές απαιτήσεις σε υποστρώματα και παράγει μικρές ποσότητες μικροβιακής μάζας. Το παραγόμενο βιοαέριο μπορεί να αξιοποιηθεί άμεσα σαν καύσιμο για παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας είτε να αναβαθμιστεί και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο μεταφορών ή να εγχυθεί σε δίκτυο φυσικού αερίου (Αβλυσίδης et al., 2018).

2.3.2 Στάδια αναερόβιας χώνευσης

Κατά την διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης μπορούμε να ξεχωρίσουμε τέσσερα βασικά στάδια. Σε αυτά συμμετέχουν πέντε κατηγορίες βακτηρίων, εκτελώντας ορισμένες βιοχημικές αντιδράσεις, που είναι άμεσα αλληλοεξαρτώμενες. Τα στάδια αυτά είναι τα εξής:

Υδρόλυση

Κατά το στάδιο της υδρόλυσης γίνεται αποσύνθεση πολυμερικών και αδιάλυτων οργανικών ενώσεων, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λίπη σε απλούστερες διαλυτές ενώσεις, όπως μονοσακχαρίτες, ολιγοσακχαρίτες, αμινοξέα και λιπαρά οξέα. Η αποσύνθεση αυτή επιτυγχάνεται μέσω της δράσης εξωκυτταρικών υδρολυτικών ενζύμων που παράγονται και εκκρίνονται από ορισμένα βακτήρια, με σκοπό τη μετατροπή των ενώσεων σε μορφή και μέγεθος κατάλληλα ώστε να εισχωρήσουν στο εσωτερικό των κυττάρων και να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας ή θρεπτικών υλικών. Εντούτοις, η αποσύνθεση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης είναι μια αργή διαδικασία και μπορεί να επιβραδύνει τον ρυθμό διάσπασης των αποβλήτων και κατά συνέπεια τον συνολικό ρυθμό σταθεροποίησης και παραγωγής μεθανίου. Η ταχύτητα της αποικοδόμησης σε αυτό το στάδιο εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, όπως είναι το μέγεθος των σωματιδίων, η παραγωγή ενζύμων και η διάχυσή τους στα σωματίδια των αποβλήτων και η φύση του υποστρώματος. Επισημαίνεται πως δεν μπορούν να υδρολυθούν όλα τα είδη των οργανικών υλικών σε ενώσεις αφομοιώσιμες από τα βακτήρια. Αυτά τα συστατικά ονομάζονται μη αποδομήσιμα και αποτελούν σημαντικό τμήμα των λασπών (Conrad, 1999; Parawira, Murto, Read, & Mattiasson, 2005).

Οξεογένεση

Κατά το στάδιο της οξεογένεσης, βακτήρια που καλούνται οξεογόνα μετατρέπουν τα προϊόντα της υδρόλυσης σε οργανικά οξέα βραχείας αλυσίδας, όπως οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό και βαλερικό οξύ (πτητικά λιπαρά οξέα – VFAs)

μέσω ζύμωσης ή αναερόβιας οξείδωσης. Κατά την παραγωγή των οργανικών οξέων σχηματίζονται ταυτόχρονα οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Τα βακτήρια της οξεογένεσης μπορούν να είναι προαιρετικά αναερόβια είτε υποχρεωτικά αναερόβια. Η φάση αυτή δεν επιφέρει σταθεροποίηση στο σύστημα, δηλαδή δεν μειώνει σημαντικά το ολικό COD. Η οξεογένεση πολλές φορές μπορεί να πραγματοποιηθεί με πολύ γρήγορο ρυθμό με κίνδυνο να συσσωρευτούν πολλά VFAs και η διεργασία να αποτύχει (Khanal, Tirta Nindhia, & Nitayavardhana, 2019).

Οξικογένεση

Κατά το στάδιο της οξικογένεσης (αλλιώς ακετογένεση), οξικογόνα βακτήρια μετατρέπουν τα παράγωγα της οξεογένεσης σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Το παραγόμενο υδρογόνο δεν είναι ευνοϊκό για τη δράση και την επιβίωση των οξικογόνων βακτηρίων και η συσσώρευσή του μπορεί να οδηγήσει στην παύση της διεργασίας. Η συνύπαρξη των οξικογόνων βακτηρίων με βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο, είναι αυτή που καθιστά δυνατή την επιβίωσή τους. Τέτοια βακτήρια είναι τα ομοοξικογόνα, που μετατρέπουν το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο σε θειικό οξύ. Η διαδικασία της οξικογένεσης δείχνει σε ένα βαθμό την αποτελεσματικότητα της παραγωγής βιοαερίου, αφού το οξικό οξύ που παράγεται σε αυτή την φάση είναι η βασική πηγή παραγωγής μεθανίου στη συνέχεια. Σε αυτό το στάδιο σχηματίζονται περίπου το 25% των οξικών ενώσεων και το 11% του υδρογόνου στη συνολική διαδικασία αποικοδόμησης αποβλήτων (Schink, 1997).

Μεθανογένεση

Κατά το στάδιο της μεθανογένεσης πραγματοποιείται η μετατροπή του οξικού οξέος σε μεθάνιο, το οποίο είναι αδιάλυτο στο νερό, διαχωρίζεται εύκολα από τη λάσπη και απομακρύνεται από το σύστημα μεταφερόμενο στην αέρια φάση. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση των οργανικών λασπών. Παράλληλα, παράγεται διοξείδιο του άνθρακα το οποίο, είτε απομακρύνεται ως αέριο, είτε μετατρέπεται σε διττανθρακική αλκαλικότητα, ανάλογα με το pH. Τα

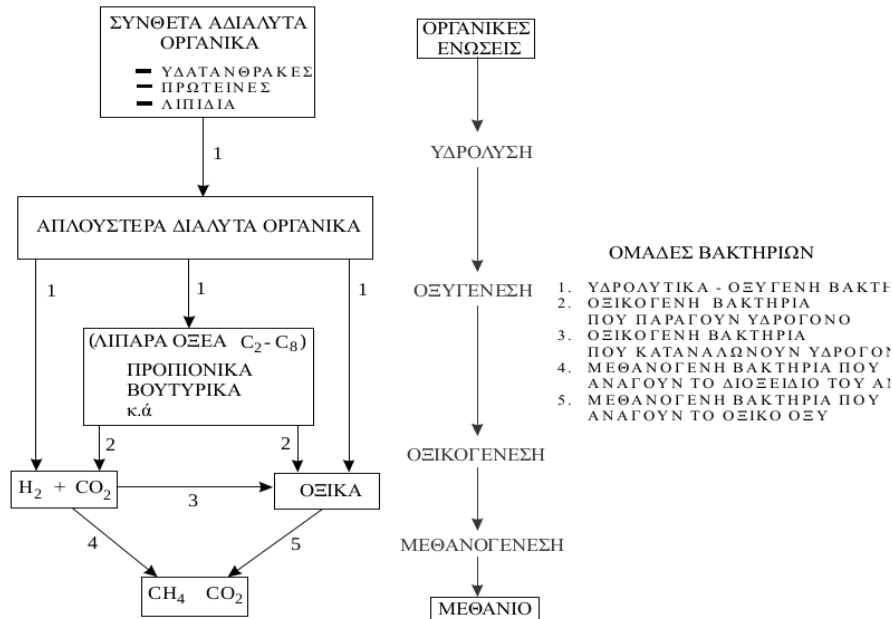
μεθανοπαραγωγά βακτήρια είναι αυστηρά αναερόβια και το οξυγόνο είναι ισχυρά τοξικό γι' αυτά.

Κατά τη μεθανογένεση το μεθάνιο παράγεται μέσω των ακόλουθων αντιδράσεων :



Το παραγόμενο μεθάνιο προέρχεται κυρίως από την διάσπαση του οξικού οξέος (72%), ενώ από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα προέρχεται μόνο το 28% (Α Βλυσίδης et al., 2018).

Στην Εικόνα 5 παρουσιάζεται συνοπτικά η διαδικασία της μετατροπής του σύνθετου οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα.



Εικόνα 5. Απλοποιημένη πορεία παραγωγής μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα τεσσάρων σταδίων κατά την αναερόβια χώνευση

2.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης

Για να επιτευχθούν τα βέλτιστα δυνατά αποτελέσματα από την αναερόβια χώνευση, είναι απαραίτητοι οι έλεγχοι διαφόρων παραμέτρων που επηρεάζουν τους μικροοργανισμούς που συμμετέχουν σε αυτή, καθώς πρόκειται για μία ευαίσθητη διαδικασία. Οι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν μια τέτοια διαδικασία είναι: η θερμοκρασία, το pH, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, η ανάμιξη, η ύπαρξη θρεπτικών συστατικών και η παρουσία τοξικών ενώσεων (Α Βλυσίδης et al., 2018).

Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία αποτελεί παράγοντα που επηρεάζει σημαντικά τις επιδόσεις των μικροοργανισμών και κατ' επέκταση την απόδοση του συστήματος. Η αναερόβια χώνευση, ανάλογα με τις θερμοκρασίες στις οποίες διεξάγεται, κατηγοριοποιείται σε: ψυχρόφιλη (~ 20°C), μεσόφιλη (~ 33°C) και θερμόφιλη (~ 55°C). Προτιμάται η επιλογή μεσόφιλων και θερμόφιλων θερμοκρασιακών περιοχών, λόγω της ενίσχυσης της

μικροβιακής δραστηριότητας σε αυτές, και των μεγαλύτερων αποδόσεων. Οι μεσόφιλες συνθήκες παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα ως προς τις μεταβολές άλλων παραγόντων και υποστηρίζουν τη επιβίωση μεγαλύτερης ποικιλίας βακτηρίων, και κατά συνέπεια την επεξεργασία υποστρωμάτων διαφορετικού είδους. Οι θεرمόφιλες συνθήκες παρουσιάζουν αυξημένο ρυθμό καταστροφής των παθογόνων μικροοργανισμών, μεγαλύτερο ρυθμό αποικοδόμησης και βελτιώνουν τα χαρακτηριστικά της αφυδάτωσης. Εντούτοις, έχουν υψηλό ενεργειακό κόστος, δημιουργούν χαμηλής ποιότητας χωνεμένη λάσπη και το βιοαέριο που παράγεται έχει μειωμένη περιεκτικότητα σε μεθάνιο (Abdelgadir et al., 2014; Siddique & Wahid, 2018).

pH

Το pH αποτελεί ακόμη έναν παράγοντα που επηρεάζει την διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, και αυτό γιατί κάθε ομάδα βακτηρίων παρουσιάζει βέλτιστη ανάπτυξη σε διαφορετικές τιμές του pH. Οι μικροοργανισμοί που δρουν κατά την υδρόλυση και την οξεογένεση έχουν βέλτιστες τιμές pH 5,5 - 6,5. Αντιθέτως, οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, που είναι και οι πιο ευαίσθητοι στις μεταβολές του pH, δρουν αποδοτικότερα σε pH 7. Χαμηλές τιμές pH συνιστούν υπερβολική παραγωγή VFAs και σε αυτές μπορεί να ανασταλεί η οξεογένεση και να παρεμποδιστεί η διεργασία της παραγωγής μεθανίου. Η ιδανική περιοχή pH για αποτελεσματική χώνευση είναι μεταξύ 6,5 - 7,6 (Siddique & Wahid, 2018).

Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)

Υδραυλικός χρόνος παραμονής ονομάζεται ο μέσος χρόνος κατά τον οποίο ένα υπόστρωμα βρίσκεται εντός του χωνευτήρα. Η παράμετρος αυτή δείχνει τη διάρκεια που χρειάζονται οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί για να μετατρέψουν την οργανική ύλη σε βιοαέριο με τον βέλτιστο τρόπο. Στην περίπτωση που ο HRT είναι μικρότερος από τον χρόνο ανάπτυξης των μικροοργανισμών, τότε συμβαίνει έκπλυση αυτών και η διεργασία αποτυγχάνει. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής εξαρτάται από την θερμοκρασία λειτουργίας και την σύνθεση του υποστρώματος. Ο HRT για μεσόφιλες

συνθήκες μπορεί να είναι 10 - 40 ημέρες. Ο HRT είναι αντιστρόφως ανάλογος με τον ρυθμό αποικοδόμησης και είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν την διαστασιολόγηση των αναερόβιων χωνευτήρων (Pramanik, Suja, Zain, & Pramanik, 2019).

Ανάμιξη

Η επαρκής ανάμιξη του περιεχόμενου του χωνευτήρα είναι απαραίτητη για να εξασφαλίσει αποτελεσματική χρησιμοποίηση όλου του όγκου του αντιδραστήρα, να εμποδίσει τη στρωμάτωση και τις διαβαθμίσεις της θερμοκρασίας, να διασπείρει τα τελικά προϊόντα του μεταβολισμού και τα τοξικά υλικά που περιέχονται στην τροφοδοσία και να διατηρήσει άμεση επαφή μεταξύ των βακτηρίων, των βακτηριακών ενζύμων και του υποστρώματος. Η επίδραση της ανεπαρκούς ανάμιξης στην κινητική της διεργασίας εκδηλώνεται με μείωση του δραστικού όγκου του συστήματος, επομένως και μείωση του SRT, και τελικά μπορεί να οδηγήσει το σύστημα σε αποτυχία.

Θρεπτικά συστατικά

Για να είναι αποτελεσματική η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης πρέπει να υπάρχει ικανοποιητική συγκέντρωση θρεπτικών, και κυρίως άνθρακα, αζώτου και φωσφόρου. Είναι γνωστό ότι το 4-10 % των βιοδιασπώμενων οργανικών υλικών όπως το COD, μετατρέπονται σε βακτηριακή κυτταρική μάζα. Γνωρίζοντας ότι 1 g των βακτηρίων ισοδυναμεί με 1,42 g COD και γνωρίζοντας το COD του αποβλήτου, είναι δυνατό να υπολογιστεί η παραγωγή βιομάζας και η απαιτούμενη ποσότητα αζώτου. Ο λόγος άνθρακα προς άζωτο (C/N) είναι μια ακόμη κρίσιμη παράμετρος για τη μικροβιακή ανάπτυξη και δραστηριότητα στην αναερόβια χώνευση. Υψηλός λόγος C/N, υποδηλώνει ταχεία κατανάλωση του αζώτου, μείωση του ρυθμού βιοαποικοδόμησης και συνεπάγεται μειωμένη παραγωγή αερίου. Χαμηλός λόγος C/N δηλώνει τη συσσώρευση αζώτου με τη μορφή αμμωνίας, γεγονός που παρεμποδίζει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Έχει βρεθεί ότι η βέλτιστη τιμή για

το λόγο C/N στους αναερόβιους χωνευτήρες κυμαίνεται μεταξύ 20 και 30. Εκτός από τα προαναφερθέντα, άλλα θρεπτικά συστατικά που απαιτούνται είναι ο σίδηρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο, το θείο, το ασβέστιο και ίχνη μικροοργανισμών. Εν γένει θεωρείται ότι για πολλά στοιχεία υπάρχει βέλτιστη συγκέντρωση και πάνω από κάποια άλλη, μεγαλύτερη συγκέντρωση παρατηρείται παρεμπόδιση (Tang & Tassos, 1997; Α Βλυσίδης et al., 2018; Μπουσκουτας, 2017).

Παρουσία τοξικών ενώσεων

Έχει βρεθεί ότι η ύπαρξη ορισμένων ενώσεων μπορεί να αναστείλει τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, είτε λόγω μείωσης του ρυθμού της μεθανογένεσης και τελικής συσσώρευσης μεγάλης ποσότητας οργανικών οξέων, καθώς τα βακτήρια είναι ιδιαιτέρως ευαίσθητα σε αυτές, είτε λόγω αδρανοποίησης ενζύμων και βακτηρίων. Κάποιοι από αυτούς είναι οι ακόλουθοι (Chen, Cheng, & Creamer, 2008):

- Αμμωνία. Παρά το γεγονός ότι η αμμωνία και το αμμώνιο αποτελούν πηγές θρεπτικών συστατικών για τα βακτήρια, σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να παρεμποδίσουν τη λειτουργία των μεθανογόνων βακτηρίων.
- Υδρόθειο. Αποτελεί έναν από τους ισχυρότερους παρεμποδιστές της αναερόβιας χώνευσης και είναι τοξικό για τα μεθανογόνα βακτήρια σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 200 mg/L
- Βαρέα μέταλλα. Η ύπαρξή τους σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει τοξικές συνθήκες στον χωνευτήρα αδρανοποιώντας τα ενζυμικά συστήματα των κυττάρων.
- Άλλα οργανικές ενώσεις. Τέτοιες είναι η προπανάλη, η φορμαλδεΐδη, το αιθυλοβεζόλιο κ.ά.

2.3.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης

Η επεξεργασία των αποβλήτων μέσω της αναερόβιας χώνευσης έχει πολλά πλεονεκτήματα, τα κυριότερα των οποίων είναι τα εξής (Lettinga, 1995; Καλογερόπουλος, 2018):

- Υψηλή απόδοση
- Χαμηλό λειτουργικό κόστος
- Απλότητα μεθόδου
- Δυνατότητα επεξεργασίας αποβλήτων υψηλού ρυπαντικού φορτίου
- Παραγωγή βιοαερίου και δυνατότητα αξιοποίησής του για κάλυψη ενεργειακών αναγκών
- Δυνατότητα χρήσης του χωνεμένου υπολείμματος ως εδαφοβελτιωτικό
- Χαμηλές απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά
- Χαμηλές απαιτήσεις σε οξυγόνο

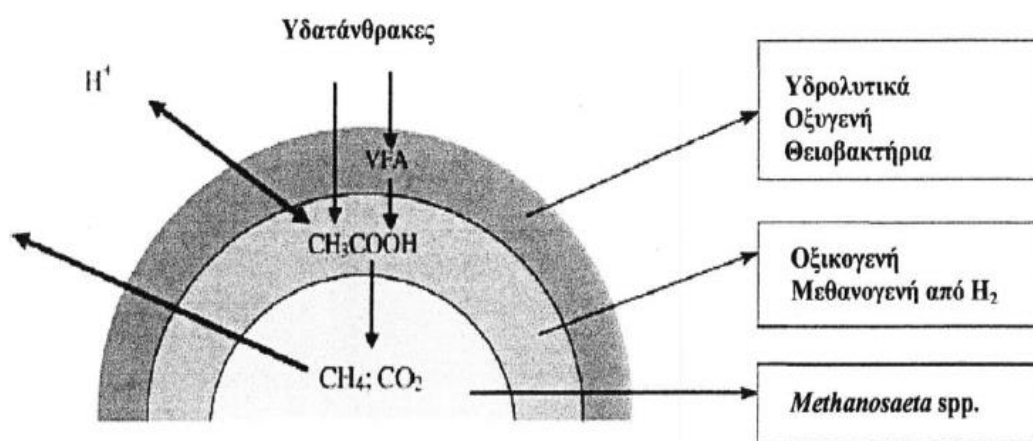
Ωστόσο, η μέθοδος παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα. Αυτά είναι :

- Μεγάλη ευαισθησία σε μεταβολές των συνθηκών λειτουργίας
- Ευαισθησία των μικροοργανισμών σε πλήθος χημικών ουσιών
- Μεγάλος χρόνος εκκίνησης διαδικασίας.
- Μεγάλος χρόνος ολοκλήρωσης διαδικασίας
- Υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (30-38°C – μεσόφιλη, 50-60°C θερμοφιλή), που προϋποθέτουν κατανάλωση ενέργειας.
- Πιθανή κακοσμία

2.3.5 Κοκκώδης λάσπη

Η σωστή δημιουργία και οργάνωση των βιολογικών οικοσυστημάτων παίζει βασικό ρόλο στη λειτουργία των αναερόβιων βιοαντιδραστήρων. Αυθόρμητα τα αναερόβια βακτήρια οργανώνονται σε ολοκληρωμένα συστήματα αποδόμησης όπου το κάθε ένα ισορροπεί με όλα τα άλλα, στην κατάλληλη θέση, αναλαμβάνοντας το έργο που του αναλογεί. Έτσι δημιουργούνται κόκκοι, καθένας εκ των οποίων αποτελεί ένα ολοκληρωμένο οικοσύστημα αποδόμησης διαλυτών οργανικών ενώσεων μέχρι την παραγωγή μεθανίου. Ο μηχανισμός δημιουργίας των κόκκων (granulation) μέχρι

σήμερα δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως. Για τη δημιουργία ενός κόκκου απαιτείται ένας πυρήνας κοκκοποίησης και μία συγκολλητική ουσία. Το ρόλο του πυρήνα μπορούν να αναλάβουν ανόργανοι κρύσταλλοι (π.χ. θειούχα μέταλλα), οργανικά στερεά, νεκρά κύτταρα κ.ά., ενώ το ρόλο της συγκολλητικής ουσίας παίζουν οι πολυσακχαρίτες (EPS Extracellular Poly Saccharides). Η δημιουργία της στοιβάδας των EPS οφείλεται στη δράση των υδρολυτικών βακτηρίων τα οποία διασπούν και πολυμερίζουν τους υδατάνθρακες που περιέχονται στα απόβλητα. Τα αναερόβια βακτήρια διατάσσονται εντός του κόκκου ανάλογα με τη βαθμίδα αποδόμησης που αναλαμβάνουν. Έτσι τα οξικογενή και μεθανογενή βακτήρια καταλαμβάνουν το κέντρο του κόκκου ενώ τα οξυγενή και τα υδρολυτικά βακτήρια καταλαμβάνουν την περιφέρεια του κόκκου.



Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση των κόκκων της λάσπης με διαστρωματική δομή (Μάη, 2006)

Τα EPS θεωρούνται απαραίτητα για την σωστή δόμηση του κόκκου επομένως απαιτείται μέρος του COD του αποβλήτου (περίπου το 1/3 τουλάχιστον) να αποτελείται από οργανικά μεγαλομόρια, και ιδιαίτερα υδατανθράκων. Η στοιβάδα των υδρολυτικών-οξυγενών βακτηρίων είναι υδρόφιλη ενώ η στοιβάδα των οξικογενών και μεθανογενών βακτηρίων είναι υδρόφοβη. Η ύπαρξη της υδρόφιλης εξωτερικής στοιβάδα είναι απαραίτητη για την συγκρότηση του κόκκου διότι έτσι αποφεύγεται η συγκόλληση του κόκκου με το βιοαέριο γεγονός που θα είχε σαν αποτέλεσμα την επίπλευσή του κόκκου και όχι την καθίζησή του. Η στέρση της

υδρόφιλης στοιβάδας μετατρέπει την λάσπη από κοκκώδη (granular) σε «λασπώδη» (flocculant) που εύκολα επιπλέει και παρασέρνεται από την ροή του υγρού. Τα υδρολυτικά βακτήρια φέρουν κυρίως αρνητικά φορτία στην επιφάνεια της κυτταρικής τους μεμβράνης, κι έτσι έχουν την τάση να συνδέονται με χημικούς δεσμούς με μεταλλικά κατιόντα. Το ίδιο συμβαίνει και με τα μόρια των EPS. Επομένως δισθενή μέταλλα, όπως τα Ca^{2+} , Mg^{2+} και Fe^{2+} «γεφυρώνουν» με ισχυρούς δεσμούς τους πολυσακχαρίτες με τα βακτήρια, καθώς και τους πολυσακχαρίτες μεταξύ τους. Όσο περισσότεροι τέτοιοι δεσμοί σχηματίζονται, τόσο περισσότερο «κρυσταλλώνει» η εξωτερική επιφάνεια του κόκκου με αποτέλεσμα να δυσκολεύει ολόένα και περισσότερο η μεταφορά οργανικών μορίων από την περιφέρεια στο κέντρο, δημιουργώντας μία «ασφυξία» στη λειτουργία του κόκκου.

Οι δεσμοί αυτοί των δισθενών μετάλλων με τους πολυσακχαρίτες και τα βακτήρια ελαττώνουν την αφομοίωση των πολυσακχαριτών και έτσι δίνεται η εικόνα ενός πλασματικού αρνητικού ισοζυγίου TOC («σκοτεινό TOC») που οφείλεται στην δημιουργία των EPS και τη δέσμευσή (ρόφησή) τους από την κοκκώδη λάσπη χωρίς να αποδίδεται στην παραγωγή του βιοαερίου, αλλά ούτε και να προσμετράται στο φορτίο TOC εξόδου του χωνεμένου αποβλήτου. Το «σκοτεινό TOC», το οποίο μπορεί εύκολα να υπολογιστεί από το ισοζύγιο στον κάθε χωνευτήρα, μπορεί να αποτελέσει δείκτη καλής λειτουργίας του χωνευτήρα.

Οι πρωτεΐνες αποδομούνται εύκολα από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς, όμως το φαινόμενο της «κρυστάλλωσης» των EPS δημιουργεί προϋποθέσεις εγκλωβισμού τους, που η έντασή του εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων τους. Τα λίπη (LCFA Long Chain Fatty Acids) διαλυτοποιούνται και αποδομούνται δύσκολα και με αργό ρυθμό στην αναερόβια χώνευση. Το φαινόμενο της «κρυστάλλωσης» των πολυσακχαριτών επιδεινώνει επιπλέον την αποδόμηση των λιπών τα οποία, ανάλογα με τη δομή και το μέγεθός τους, μπορούν να συγκρατηθούν από αυτούς είτε μηχανικά είτε με χημικούς δεσμούς. Σε ανάπτυξη του φαινομένου αυτού είναι συνηθισμένο να αποσπώνται κομμάτια της επιφάνειας του κόκκου που περιέχουν πολυσακχαρίτες με πρωτογενή λίπη και πρωτεΐνες, τα οποία με επίπλευση συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του αντιδραστήρα. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι ο

αφρισμός στην αναερόβια χώνευση οφείλεται κυρίως σε πρωτεΐνες που δεν έχουν αποδομηθεί.

Η κοκκώδης λάσπη έχει συνήθως έντονα μαύρο χρώμα, που εξαρτάται από την μικροβιακή και τη χημική σύσταση των κόκκων, καθώς επίσης και από την τρισδιάστατη δομή τους, η οποία σχηματίζεται κάτω από συγκεκριμένες υδροδυναμικές συνθήκες. Επιπλέον, μέρος των ιόντων ασβεστίου αντιδρά, με ρυθμό που εξαρτάται από το pH, με το CO₂ που παράγεται από το βιοαέριο σχηματίζοντας κρυστάλλους ανθρακικού ασβεστίου. Η δημιουργία «κρυσταλλωμένου» EPS και ο εγκλωβισμός λιπών και πρωτεϊνών στο πλέγμα του μεταβάλλει το χρώμα των κόκκων σε γκριζούς ακόμα και σε άσπρους, γεγονός που αποτελεί μακροσκοπική ένδειξη του φαινομένου (Απόστολος Βλυσίδης, 2000).

Γενικά οι αντιδραστήρες κοκκώδους λάσπης έχουν μεγάλη αντοχή και εύκολη προσαρμογή στις τοξικότητες, καθώς ο κόκκος προστατεύει τα ευαίσθητα στην τοξικότητα μεθανογενή βακτήρια φιλτράροντας τις τοξικότητες από την περιφέρεια στο κέντρο. Επομένως, η επιτυχημένη λειτουργία ενός τέτοιου αντιδραστήρα εξαρτάται σημαντικά από τη δημιουργία της κοκκώδους λάσπης, η οποία έχει καλές ιδιότητες καθίζησης και υψηλή ενεργότητα αποδόμησης οργανικών συστατικών. Ο σχηματισμός κοκκώδους λάσπης είναι μια φυσική, χημική και βιολογική διεργασία. Οι κόκκοι λάσπης βρίσκονται σε δυναμική κατάσταση, δηλαδή αλλάζουν συνεχώς μέγεθος, ενδεχομένως και χημική σύσταση, εξαιτίας της ανάπτυξης των μικροοργανισμών και της διάσπασης των μεγαλύτερων κόκκων σε μικρότερους. Έτσι, οι κόκκοι λάσπης δεν μπορούν να προσεγγίσουν μόνιμες συνθήκες.

Παράγοντες που επηρεάζουν τη δημιουργία κόκκων λάσπης είναι οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα (π.χ. pH, θερμοκρασία), ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, η οργανική φόρτιση, τα χαρακτηριστικά του τροφοδοτούμενου αποβλήτου και τα χαρακτηριστικά της λάσπης εμβολιασμού. Η νέα μικροβιακή μάζα, που παράγεται κατά την αποδόμηση του οργανικού υποστρώματος, δημιουργεί νέους κόκκους ή ενσωματώνεται στους παλαιούς κόκκους αυξάνοντας τη διάμετρό τους. Επίσης, έχει βρεθεί ότι η παρουσία θετικών δισθενών ή τρισθενών ιόντων όπως είναι το Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ και Fe³⁺ μπορεί να βοηθήσει στη συνένωση των αρνητικά

φορτισμένων κυττάρων και κατά συνέπεια στο σχηματισμό πυρήνων μικροοργανισμών. Η αποδόμηση του COD και η ανάπτυξη των μικροοργανισμών περιορίζεται όταν υπάρχει έλλειψη σιδήρου. Τα δισθενή ιόντα διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη συσσωμάτωση των μικροοργανισμών, καθώς ο σίδηρος και το κοβάλτιο δημιουργούν δεσμούς με τα εξωκυτταρικά πολυμερή και ενδεχομένως αυτός να είναι ο μηχανισμός που ενισχύει τη συσσωμάτωση των μικροοργανισμών (Μάη, 2006; Φέσα, 2011).

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Πειραματική μεθοδολογία

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στόχος των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της δυνατότητας στραγγισμάτων προερχομένων από ΧΥΤΑ, που έχουν υψηλό οργανικό φορτίο και θεωρούνται τοξικά, να επεξεργαστούν αποτελεσματικά με αναερόβια χώνευση, έτσι ώστε στη συνέχεια να είναι σε θέση να απορριφθούν στο περιβάλλον με ασφάλεια. Προκειμένου όμως να διευκολυνθεί η διεργασία, θεωρήθηκε κρίσιμο να γίνει προεπεξεργασία τους με χημική οξείδωση Fenton και στη συνέχεια σύγκριση μεταξύ των προεπεξεργασμένων και μη στραγγισμάτων ως προς την ικανότητά τους να παράγουν βιοαέριο. Για τον έλεγχο της απόδοσης της χημικής οξείδωσης επιλέχθηκε η απόδοση σε όρους διαλυτού COD. Στη συνέχεια μελετήθηκε η ικανότητα των μικροοργανισμών να αποικοδομούν τα χημικά οξειδωμένα υποστρώματα κατά την αναερόβια επεξεργασία. Έτσι, δημιουργήθηκαν αναερόβιοι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch), στους οποίους εισήχθησαν τα προεπεξεργασμένα απόβλητα και μετρήθηκε η ενεργότητα της αναερόβιας ιλύος από τον ρυθμό παραγωγής βιοαερίου. Η μείωση του διαλυτού COD κατά την προεπεξεργασία προσεγγίστηκε με παραγοντικό σχεδιασμό πειραμάτων, προκειμένου να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συγκεντρώσεις αντιδραστηρίων Fenton, που επιτυγχάνουν την καλύτερη αποτοξικοποίηση. Επίσης έγινε προσπάθεια να καταστρωθεί μαθηματικό μοντέλο που θα περιγράφει την σχέση και αλληλεπίδραση των αντιδραστηρίων αυτών σε σχέση με την αποτοξικοποίηση. Τέλος, πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση της ενεργού ιλύος για τη μελέτη της μεταβολής των κόκκων κατά την τροφοδοσία τους με το προεπεξεργασμένο απόβλητο στο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης. 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, συλλέχθηκε από το νέο χώρο υγειονομικής ταφής απορριμμάτων των Άνω Λιοσίων κατά το έτος 2019. Παρουσιάζονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου (Πίνακας 3.1).

Πίνακας 3.1. Ποιοτικά χαρακτηριστικά αποβλήτου

Ποιοτικό χαρακτηριστικό	Τιμή
TSS (mg/L)	452,98
VSS (mg/L)	280,85
TKN (mg/L)	1814,24
NH ₄ ⁺ (mg/L)	1776,76
NO ₃ ⁻ (mg/L)	31,15
PO ₄ ³⁻ (mg P/L)	26,68
pH	7,78
Conductivity (mS/cm)	31,3
Alkalinity (g CaCO ₃ /L)	7,95
sCOD (mg/L)	15340
Ratio COD:TKN:PO ₄ ³⁻	575:68:1
Total VFAs (mg/L)	2371,29



Εικόνα 7. Δεξαμενή από το Χώρο Υγειονομικής Ταφής Άνω Λιοσίων

3.2.2 Υλικά

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

- Διαδικασία Fenton: πυκνό θειικό οξύ (π. H_2SO_4), επταένυδρος θειικός ΥΠΟ σίδηρος ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) 50% κ., NaOH, ρολγας, κροκιδωτικό
- Μέτρηση COD: θειικός άργυρος (Ag_2SO_4), πυκνό θειικό οξύ (π. H_2SO_4), διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), θειικός υδράργυρος (HgSO_4), ένυδρος εναμμώνιος θειικός σίδηρος ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 1,10-φενανθρολίνη, επταένυδρος θειικός υποσίδηρος ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- Αναερόβια χώνευση: ενεργός κοκκώδης ιλύς από μονάδα βιολογικού καθαρισμού λυμάτων βιομηχανίας παραγωγής chips, οξικό οξύ (CH_3COOH), κυανό του μεθυλενίου ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$), φαινολοφθαλεΐνη ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$), H_2SO_4 , NaOH

- Κοκκομετρία αναερόβιας ιλύος: ενεργός κοκκώδης ιλύς από μονάδα βιολογικού καθαρισμού λυμάτων βιομηχανίας παραγωγής chips, νερό (H₂O)

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
- Πυραντήριο
- Συσκευή διήθησης υπό κενό
- Αντλία κενού
- Υαλικά σκεύη (ογκομετρικοί κύλινδροι, ποτήρια ζέσεως, κωνικές φιάλες, χωνιά, ογκομετρικά σιφώνια, φιαλίδια, προχοϊδες, μπουκάλια, κωνική φιάλη κενού)

- Μεταλλικά σκεύη (σπαθίδα, λαβίδες Mohr)
- Πλαστικά σκεύη (μπουκάλια, ποτηράκια, σύριγγες, ενώσεις τύπου T)
- Πουάρ τριών βαλβίδων
- Μαγνήτες

3.3 Πειραματική διάταξη

3.3.1 Διάταξη αναερόβιας χώνευσης

Για την αναερόβια επεξεργασία των δειγμάτων κατασκευάστηκε κατάλληλη διάταξη με αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) και σύστημα παρακολούθησης της παραγωγής βιοαερίου, βασισμένη στη λειτουργία Serum Bottle Technique του Hungate (Miller & Wolin, 1974). Για τη δημιουργία της απαιτήθηκαν τα παρακάτω υλικά και συσκευές:

Συσκευές:

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

Υλικά:

- 6 γυάλινα μπουκάλια όγκου 400 mL
- 6 πώματα ίδιας διαμέτρου με το στόμιο των μπουκαλιών
- Πλαστικά σωληνάκια και σωληνάκια σιλικόνης μικρής διαμέτρου
- 6 προχοΐδες των 50 mL
- Ενώσεις τύπου T
- Λαβίδες Mohr

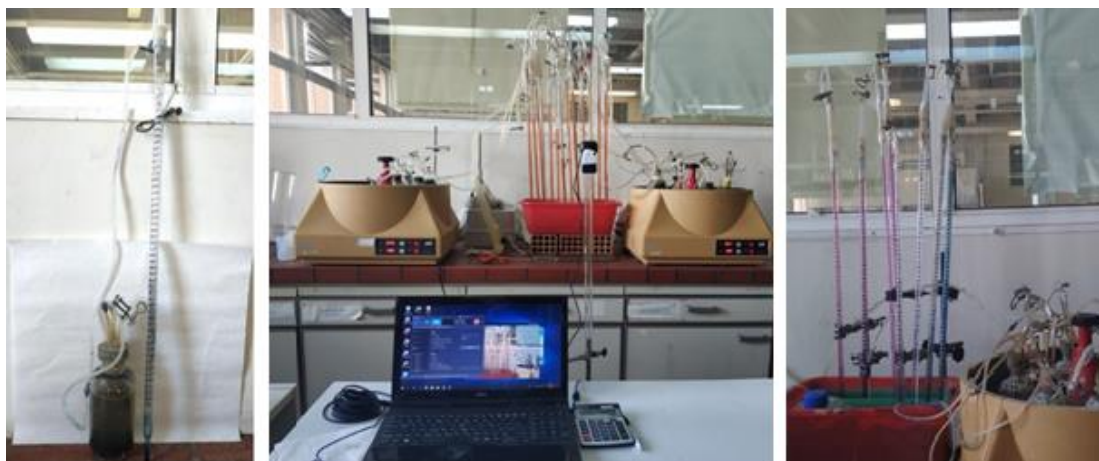
- Σιλικόνη
- Λεκάνη
- Βάση

Διαδικασία κατασκευής:

Κάθε γυάλινο μπουκάλι αποτελεί έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου μικρής κλίμακας, ο οποίος πληρώνεται περίπου μέχρι το 1/3 του με βιολογική λάσπη (100 g) και στη συνέχεια συμπληρώνεται με νερό όγκου ίσου με το 1/2 του όγκου του μπουκαλιού. Τα μπουκάλια κλείνονται με πώμα, στο οποίο δημιουργούνται 3 οπές με τη βοήθεια τρυπανιού. Από την 1^η οπή περνάει το σωληνάκι (1) που φθάνει σχεδόν στον πυθμένα του μπουκαλιού, με σκοπό να τροφοδοτείται το υπόστρωμα μέσα από αυτό και να οδηγείται απευθείας στη λάσπη. Από τη 2^η οπή περνάει το σωληνάκι (2) που φθάνει περίπου στο μέσο του μπουκαλιού έτσι ώστε 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 πώμα ούτως ώστε να μην έρχεται σε επαφή με το υγρό, και από το οποίο θα διέρχεται το παραγόμενο αέριο, του οποίου ο όγκος θα μετράται σε προχοΐδα (Εικόνα 8.A). Στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε αρχικά, η κάθε προχοΐδα συνδέθηκε 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 και κλείνεται με βαλβίδα Mohr όταν δεν είναι συνδεδεμένο με αυτήν. Οι προχοΐδες, μέσω των οποίων θα προσδιοριστεί το βιοαέριο, τοποθετούνται με τη βοήθεια βάσης σε λεκάνη με νερό που περιέχει επίσης λίγες σταγόνες δείκτη κυανού του μεθυλενίου, ο οποίος προσδίδει μπλε χρώμα στο νερό, και μικρή ποσότητα π. H₂SO₄, ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη μυκήτων. Στη συνέχεια, προστίθεται σιλικόνη σε όλα τα σημεία του συστήματος από τα οποία είναι πιθανόν να εισρεύσει αέρας (π.χ. γύρω από τα

πώματα, στις ενώσεις των σωλήνων, στις τρύπες των πωμάτων). Οι αντιδραστήρες τοποθετούνται εντός υδατόλουτρου με δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας και κυκλικής ανάδευσης. Απέναντι ακριβώς από τη διάταξη υπάρχει κάμερα συνδεδεμένη με υπολογιστή που είναι σε λειτουργία 24h/7d για την καταγραφή της παραγωγής βιοαερίου. (Εικόνα 8.Β).

Το πείραμα επαναλαμβάνεται με τη μόνη διαφορά ότι κάθε προχοΐδα συνδέεται στο κάτω μέρος της με το σωληνάκι (3) και στην κορυφή της με το σωληνάκι (4), το οποίο μπορεί και πάλι εφαρμόζεται σε περισταλτική αντλία για την ανύψωση της στάθμης του υγρού και κλείνεται με βαλβίδα Mohr όταν δεν είναι συνδεδεμένο με αυτήν. Αυτό γίνεται προκειμένου να μπορέσει να προσδιοριστεί το ποσοστό μεθανίου στο βιοαέριο. Για τις προχοΐδες, μέσω των οποίων θα προσδιοριστεί το ποσοστό μεθανίου στο βιοαέριο, χρησιμοποιείται η διάταξη που έχει αναφερθεί και βαθμονομημένη στήλη καυστικού νατρίου, αντικαθιστώντας το περιεχόμενο υγρό της λεκάνης με διάλυμα NaOH με δείκτη φαινολοφθαλείνης, ο οποίος προσδίδει σε αυτό ροζ χρώμα. Το διάλυμα αυτό έχει την ικανότητα να δεσμεύει το CO₂ μέσω της αντίδρασης $\text{CO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHCO}_3$ (Εικόνα 8.Γ).



Εικόνα 8: Από αριστερά προς τα δεξιά: Γυάλινο μπουκάλι (αντιδραστήρας batch) συνδεδεμένο με προχοΐδα [Α], συνολική πειραματική διάταξη αναερόβιας χώνευσης [Β], τροποποιημένη πειραματική διάταξη για προσδιορισμό ποσοστού μεθανίου [Γ]

3.4 Πειραματική διαδικασία

3.4.1 Πειραματική διαδικασία χημικής οξείδωσης Fenton

Αρχικά, ογκομετρούνται 150 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 ακολουθεί η προσθήκη της επιθυμητής ποσότητας H_2O_2 (50% κ.β.) με σιφώνι.



Εικόνα 9: Δείγμα στραγγισμάτων υπό ανάδευση κατά την επεξεργασία Fenton

Το διάλυμα αφήνεται για 2 ώρες υπό ανάδευση (Εικόνα 9). Μετά το πέρας των 2 ωρών αφαιρείται το ποτήρι ζέσεως από τον αναδευτήρα και αφήνεται σε ηρεμία. Παρατηρείται 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, ούτως ώστε άμεσα να χρησιμοποιηθεί σε αναλύσεις και να τροφοδοτηθεί σε αναερόβιο χωνευτήρα.

3.4.2 Πειραματική διαδικασία αναερόβιας χώνευσης

Αρχικά, πραγματοποιείται μέτρηση του διαλυτού COD (sCOD) του δείγματος που πρόκειται να τροφοδοτηθεί στον αναερόβιο χωνευτήρα και υπολογίζεται ο όγκος του σύμφωνα με την ποσότητα COD που θέλουμε να εισαχθεί. Λαμβάνεται ποσότητα

δείγματος και φυγοκεντρείται στις 6000 rpm για 10 λεπτά. Γίνεται προσεκτική απόχυση του υπερκείμενου υγρού και μετρείται η υπολογισμένη ποσότητα. Στη συνέχεια, ο αντιδραστήρας αφαιρείται από το υδατόλουτρο και με τη βοήθεια σύριγγας πραγματοποιείται η τροφοδοσία του δείγματος από το σωληνάκι (1). Το σωληνάκι (4) συνδέεται με την περισταλτική αντλία, η οποία, αφαιρώντας αέρα από το σύστημα, δημιουργεί υποπίεση και η στάθμη του χρωματισμένου υγρού στην προχοΐδα ανεβαίνει. Το ύψος της στάθμης ρυθμίζεται στο 0. Ακολούθως, ενεργοποιείται η κάμερα ούτως ώστε να γίνεται λήψη στιγμιότυπων της διάταξης ανά προκαθορισμένο χρονικό διάστημα και ο αντιδραστήρας επανατοποθετείται στο υδατόλουτρο, το οποίο είναι ρυθμισμένο στους 35°C και στις 195 rpm. Καθώς παράγεται το βιοαέριο, περνά μέσα στην προχοΐδα και στη συνέχεια ασκεί πίεση στο υγρό των προχοΐδων κατεβάζοντας τη στάθμη του. Έτσι, η μεταβολή της στάθμης αντικατοπτρίζει το παραγόμενο αέριο. Μέσω των στιγμιότυπων που συλλέχθηκαν, γίνεται καταγραφή του ύψους της στάθμης για κάθε χρονική στιγμή και κατασκευάζεται διάγραμμα όγκου του παραγόμενου αερίου συναρτήσει του χρόνου. Κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων το αέριο περνά μέσα από το υγρό με τη μορφή φυσαλίδων και στη συνέχεια ασκεί πίεση στο υγρό των προχοΐδων κατεβάζοντας τη στάθμη του.

Συγκρίνοντας τις κλίσεις των διαγραμμάτων παραγωγής βιοαερίου και παραγωγής μεθανίου για το ίδιο δείγμα υπολογίζεται το ποσοστό του μεθανίου στο βιοαέριο. Στις Εικόνες 10.A και 10.B φαίνονται τυπικά στιγμιότυπα από την κάμερα καταγραφής της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου.



Εικόνα 10. Στιγμιότυπα από την κάμερα καταγραφής βιοαερίου [A] και μεθανίου [B]

3.4.3 Πειραματική διαδικασία κοκκομετρίας λάσπης

Αρχικά, ένα δείγμα ιλύος περίπου 20 g αφαιρείται από αντιδραστήρα και τοποθετείται σε κάθετη γυάλινη στήλη. Η γυάλινη στήλη, στο κάτω μέρος της οποίας βρίσκεται βαλβίδα ασφαλείας που αποτρέπει τη ροή του υγρού, πληρώνεται με νερό βρύσης. Μια περισταλτική αντλία μεταβαλλόμενης ταχύτητας, συνδέεται στο ένα της άκρο με το κάτω μέρος της στήλης και στο άλλο με δοχείο νερού. Ακολούθως, η αντλία ρυθμίζεται στην επιθυμητή ταχύτητα, ανοίγεται η βαλβίδα ασφαλείας και ξεκινά η ροή του νερού προς τα πάνω. Η ταχύτητα αυτή διατηρείται για πέντε λεπτά και η ποσότητα υγρού που εξέρχεται από τη θυρίδα υπερχειλίσης σε αυτό το χρόνο συλλέγεται σε δοχείο. Μετά το



Εικόνα 11. Στιγμιότυπο από τη ροή της λάσπης μέσω της στήλης

πέρας των 5 λεπτών η βαλβίδα κλείνεται, η αντλία ρυθμίζεται στη νέα ταχύτητα και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για δέκα διαφορετικές σταδιακά αυξανόμενες ταχύτητες ροής (1,8, 2,2, 3,4, 5,1, 10,7, 16,8, 21,1, 30,9, 46,6, 99,6 m/h). Οι ταχύτητες συμφωνούν με τη διεθνή βιβλιογραφία (Vlyssides, Baramprouti, & Mai, 2008) και υπολογίστηκαν με βάση τον τύπο $u=Q/A$, όπου u η ταχύτητα σε m/h, Q η παροχή της αντλίας σε cm^3/h και A , το εμβαδόν της διατομής της στήλης σε cm^2 . Η ποσότητα που έχει συλλεχθεί, μετريέται και διηθείται σε προζυγισμένο ηθμό. Τέλος, οι δέκα ηθμοί ξηραίνονται εντός φούρνου στους 105 °C για 24 ώρες και στη συνέχεια ζυγίζονται, έτσι ώστε να προσδιοριστούν τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS). Πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες λάσπης από τους αντιδραστήρες πριν γίνει τροφοδοσία τους με το απόβλητο, αμέσως μετά την τροφοδοσία τους και μετά το πέρας της παραγωγής βιοαερίου (περίπου 2 εβδομάδες μετά την τροφοδοσία).

3.5 Μέθοδοι ανάλυσης

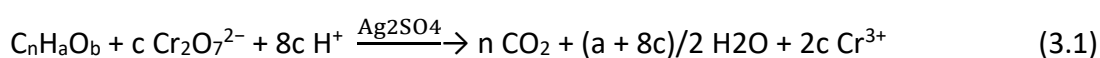
3.5.1 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

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 αυτόν τον τρόπο το COD εκφράζει έμμεσα την ποσότητα του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε ένα απόβλητο. Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό του 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 στην ευκολία οξείδωσης, την ευκολία εφαρμογής σε 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 περαιτέρω αντιδράσεις, ενώ παράλληλα ομογενοποιεί το διάλυμα σε περίπτωση αιωρούμενων ή μη στερεών. 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 κάλιο, απαιτείται η μέτρηση της υπολειπόμενης συγκέντρωσής του για τον υπολογισμό της ποσότητας του διχρωμικού που καταναλώθηκε. Η περίσσεια διχρωμικού καλίου τιτλοδοτείται με εναμμώνιο θειικό σίδηρο ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Το ποσό του οξειδούμενου οργανικού υλικού, που μετράται ως ισοδύναμο O_2 είναι ανάλογο με το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ που καταναλώνεται.

Αντιδραστήρια

α) *Διάλυμα χρωμοθειικού 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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,25 N, το οποίο έχει παρασκευαστεί με διάλυση 12,26 g ξηραμένου για μία ημέρα (σε 105 °C) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 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 HgSO_4 :* Λίγα g HgSO_4 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 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ προστίθενται λίγο απιονισμένο νερό, 4 mL π. H_2SO_4 και στη συνέχεια απιονισμένο νερό μέχρι όγκο 1 L. Το διάλυμα αυτό είναι ασταθές και εξασθενεί 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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,25 N και 3 mL στάγδην π. H_2SO_4 . Μετά τη ψύξη του μίγματος προστίθεται 1 σταγόνα δείκτη φερροΐνης 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 φερροΐνης: 1,485 g 1,10-φενανθρολίνης διαλύονται μαζί με 695 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ σε απιονισμένο νερό μέχρι τελικό όγκο 100 mL.

Διαδικασία μέτρησης

Αρχικά, το δείγμα 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 HgSO_4 και 4 mL δ/τος χρωμοθειικού οξέος. Η κάθε κυβέτα κλείνεται και ανακινείται και ακολουθεί επώαση για 2 ώρες σε αντιδραστήρα COD που έχει προθερμανθεί στους 147 °C. Μετά το πέρας των 2 ωρών, οι κυβέτες ψύχονται σε υδατόλουτρο και στη συνέχεια το περιεχόμενο της καθεμιάς μεταφέρεται σε μικρή κωνική χρησιμοποιώντας λίγο απιονισμένο νερό. Ακολουθεί ογκομέτρηση με εναμμώνιο θειικό σίδηρο 0,01 N και 1 σταγόνα δείκτη φερροΐνης. 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:

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

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

Ο υπολογισμός των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών έγινε σύμφωνα με 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 στο δείγμα. Αρχικά ηθμός τοποθετείται σε πυραντήριο (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 διηθείται στον προζυγισμένο ηθμό. Ο ηθμός με το υλικό που έχει κατακρατηθεί ξηραίνεται εντός φούρνου στους 105°C για 24 ώρες και στη συνέχεια ζυγίζεται. Η διαφορά βάρους του ηθμού αποτελεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS). Πιο συγκεκριμένα:

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

όπου

TSS: τα ολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)

$W_{105^\circ\text{C}}$: το βάρος του ηθμού μαζί με το δείγμα μετά την ξήρανση (g)

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

V: ο όγκος του δείγματος (mL)

Πτητικά αιωρούμενα στερεά (*Volatile Suspended Solids, VSS*) ονομάζονται τα ολικά αιωρούμενα στερεά που εξαχνώνονται στους 550 °C. Για τον προσδιορισμό τους, ο ηθμός στον οποίο έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά τοποθετείται σε πυραντήριο στους 550°C για 2 ώρες και ζυγίζεται. Η διαφορά βάρους του ηθμού αντιστοιχεί στα VSS. Πιο συγκεκριμένα:

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

όπου

VSS: τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/L)

$W_{105^{\circ}\text{C}}$: το βάρος του ηθμού μαζί με το δείγμα μετά την ξήρανση (g)

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

V: ο όγκος του δείγματος (mL)

3.5.3 Προσδιορισμός ενεργότητα ιλύος

Η ενεργότητα ιλύος είναι ένα μέγεθος για τον χαρακτηρισμό της βιοχημικής δράσης των οργανισμών που υπάρχουν στην αναερόβια βιομάζα που εξετάζεται. Ορίζεται ως ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ή μεθανίου ανά ποσότητα ιλύος και μετράται σε ml ανά g VSS ανά ημέρα. Στο παρόν πείραμα η ενεργότητα προσδιορίζεται γραφικά μέσω της μέγιστης κλίσης (k_{max}) που καταγράφεται στα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου και υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\text{Ενεργότητα λάσπης} \left(\frac{\text{mL biogas}}{\text{g VSS} \cdot \text{d}} \right) = \frac{k_{max}(\text{mL/h}) \cdot 24(\text{h/d})}{\text{ποσότητα λάσπης}(\text{g VSS})} \quad (3.5)$$

3.6 Παραγοντικός σχεδιασμός

Ο παραγοντικός σχεδιασμός είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος σχεδίασης πειραμάτων σε χημικές έρευνες, καθώς διευκολύνει την εκτίμηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των παραμέτρων του πειράματος και δίνει ακριβή πειραματικά αποτελέσματα. Λόγοι για την επιλογή της χρήσης του αποτελούν η δυνατότητά του να ελαχιστοποιεί τον χρόνο της έρευνας, η αποτελεσματικότητά του σε συστήματα που επηρεάζονται από πολλές μεταβλητές και η παραγωγή σαφών και αξιόπιστων συμπερασμάτων χωρίς να απαιτείται εκτενής στατιστική ανάλυση. Επιπροσθέτως, αξιοσημείωτες είναι η δυνατότητα που παρέχει, για ποσοτικό υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων των μεταβλητών που οδηγούν σε ασφαλέστερες προβλέψεις εκτός της περιοχής σχεδιασμού και η δυνατότητα της απευθείας

εύρεσης της διεύθυνσης που θα ακολουθηθεί στον πολυδιάστατο χώρο των πειραματικών μεταβλητών ώστε να προσεγγιστεί το άριστο σημείο.

Ο παραγοντικός 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. Παράγοντες ονομάζονται οι παράμετροι που η μεταβολή των τιμών τους επηρεάζει την έκβαση του αποτελέσματος και μπορούν να προσδιοριστούν και να ελεγχθούν (μεταβλητές εισόδου). Οι μεταβλητές εξόδου ενός πειράματος αποτελούνται από 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 με τους παράγοντες. Μία τέτοια εξίσωση ονομάζεται *συνάρτηση ανταπόκρισης*.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k) \quad (3.6)$$

Το πεδίο τιμών ενός παράγοντα μπορεί να είναι συνεχές ή ασυνεχές. Στα προβλήματα όμως του σχεδιασμού των πειραμάτων χρησιμοποιείται πάντοτε ασυνεχές πεδίο τιμών. Ακόμη και αν το πεδίο τιμών ενός παράγοντα είναι συνεχές, μπορούμε να το διαχωρίσουμε σε ισόποσες διακριτές τιμές οι οποίες ονομάζονται *επίπεδα τιμών*. Ο συνδυασμός όλων των διαφορετικών δυνατών θέσεων των παραγόντων προσδιορίζει την πολυπλοκότητα της πειραματικής μονάδας και το συνολικό αριθμό των δυνατών δοκιμών.

Η επιλογή μιας πειραματικής περιοχής του παραγοντικού πεδίου τιμών πραγματοποιείται με βάση μια λεπτομερειακή ανάλυση μιας εκ των προτέρων διερεύνησης υπαρχόντων δεδομένων. Η διαδικασία της αριστοποίησης ξεκινά μόνο

εφόσον το αντικείμενο της μελέτης έχει εξεταστεί σε κάποια έκταση. Είναι απαραίτητη η συλλογή πληροφοριών έτσι ώστε να σχηματίσουμε μια εικόνα της επιφάνειας που κινείται ο παράγοντας αριστοποίησης. *Σημείο έναρξης* ονομάζεται το σημείο του πολυδιάστατου χώρου 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 ονομάζεται *βασικό επίπεδο ή επίπεδο μηδέν*. Το βασικό επίπεδο το αντιστοιχούμε με 0, το ανώτερο επίπεδο με +1 και το κατώτερο με -1. Επομένως, κάθε τιμή της υποπεριοχής ενός παράγοντα κωδικοποιείται με τον παρακάτω τύπο:

$$x_j = \frac{\bar{X}_j - X_{j0}}{J_j} \quad (3.7)$$

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

J_j = το μέγεθος της υποπεριοχής

j = ο αύξων αριθμός του παράγοντα.

Ένας συμμετρικός παραγοντικός σχεδιασμός είναι μια πειραματική διεύθυνση 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 (0-1)^{ης} τάξεως σχεδιασμό. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκαν $\rho=2$ επίπεδα τιμών, οπότε έχουμε $\rho-1=2-1=1^{ης}$ τάξεως σχεδιασμό ή παραγοντικό πείραμα 1^{ης} τάξεως. Αυτό σημαίνει πως μόνο 1^{ου} βαθμού εξίσωση μπορούμε να προσαρμόσουμε στα πειραματικά μας δεδομένα και αυτό είναι λογικό, εφ' όσον μόνο δύο τιμές του κάθε παράγοντα λαμβάνουν μέρος στον σχεδιασμό. Επιλέγονται 3 παράγοντες προς μελέτη, οπότε ο σχεδιασμός ορίζεται ως 2³. Οι δυο τιμές του κάθε παράγοντα είναι το κατώτερο και το ανώτερο επίπεδο που έχουν κωδικοποιηθεί αντίστοιχα στις τιμές -1 και +1. Οι συνθήκες του πειράματος γράφονται με την μορφή πίνακα (Πίνακας 3.2) όπου οι σειρές αντιστοιχούν σε διαφορετικές δοκιμές και οι στήλες στις τιμές των παραγόντων.

Πίνακας 3.2. Πίνακας παραγοντικού σχεδιασμού 2³

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

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

$$Y = b_0 + b_1X_1 + \dots + b_kX_k \quad (3.8)$$

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:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji} Y_i}{N} \quad j = 0, 1, \dots, k \quad (3.9)$$

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

Το b₀ μπορεί να υπολογιστεί με τον ίδιο τύπο αρκεί στον πίνακα σχεδιασμού να προσθέσουμε την μεταβλητή x₀ στην αρχή του πίνακα, και η οποία παίρνει την τιμή +1. Έτσι η γραμμική εξίσωση γίνεται:

$$Y = b_0X_0 + b_1X_1 + \dots + b_kX_k \quad (3.10)$$

Οι συντελεστές των ανεξάρτητων μεταβλητών δείχνουν το μέγεθος επηρεασμού ή σημαντικότητας των παραγόντων. Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής αριθμητικά

τόσο μεγαλύτερη είναι και η επιρροή του παράγοντα. Αν ένας συντελεστής έχει θετικό πρόσημο τότε με μια αύξηση στην τιμή του παράγοντα η παράμετρος αριστοποίησης αυξάνει ενώ το αντίθετο συμβαίνει όταν ο παράγοντας είναι αρνητικός. Η τιμή ενός συντελεστή αντιστοιχεί στην συνεισφορά του δοθέντος παράγοντα στην τιμή την παραμέτρου αριστοποίησης καθώς ο παράγοντας περνά από το 0 επίπεδο στο -1 ή στο +1 επίπεδο. Εντούτοις, δεν υπάρχει πάντα εγγύηση πως με αυτήν την επιλογή του πεδίου τιμών των παραγόντων η σχεδιαζόμενη πορεία εξασφαλίζει ένα τέτοιο μοντέλο. Η πλήρης ανάπτυξη ενός παραγοντικού σχεδιασμού 2^3 φαίνεται στον Πίνακα (3.3).

Πίνακας 3.3. Πλήρης ανάπτυξη ενός παραγοντικού σχεδιασμού 2^3

Δοκιμή	X_1	X_2	X_3	$X_1 \cdot X_2$	$X_2 \cdot X_3$	$X_1 \cdot X_3$	$X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$	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 τον στατιστικό έλεγχο της αποτελεσματικότητας ενός τέτοιου γραμμικού μοντέλου, είναι αναγκαίο να εκτιμηθεί το πειραματικό σφάλμα. Έτσι, πραγματοποιείται μία σειρά πειραμάτων στο κέντρο του σχεδιασμού (σημείο 0) και υπολογίζονται τα εξής μεγέθη:

$$\text{Μέση τιμή: } \bar{Y} = \frac{Y_1 + Y_2 + \dots + Y_n}{n} \quad (3.11)$$

$$\text{Διασπορά: } s^2 = \frac{\sum_{q=1}^n (Y_q - \bar{Y})^2}{n-1} \quad (3.12)$$

$$\text{Τυπική απόκλιση: } s = \sqrt{s^2} \quad (3.13)$$

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

$$|b_j| > t \cdot s \quad (3.14)$$

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 βασικό επίπεδο 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, δηλαδή ελέγχεται εάν το μοντέλο εκφράζει ικανοποιητικά την πραγματικότητα. Κατ' αρχάς ορίζεται η διασπορά της επάρκειας σύμφωνα με τη σχέση:

$$s_{ad}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - Y'_i)^2}{N-1} \quad (3.15)$$

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 χρειάζεται ο υπολογισμός του λόγου της διασποράς της επάρκειας προς τη διασπορά του στατιστικού σφάλματος του πειράματος:

$$F = s_{ad}^2 / s^2 \quad (3.16)$$

Σύμφωνα με το κριτήριο Fisher ο λόγος F πρέπει να ακολουθεί την κατανομή F με επίπεδο σημαντικότητας 5%. Αυτό σημαίνει ότι για να είναι επαρκές το μοντέλο πρέπει ο λόγος F να είναι μικρότερος από την τιμή που προκύπτει από πίνακες της κατανομής F με βάση τους βαθμούς ελευθερίας των διασπορών. Στην παρούσα εργασία, καθώς έχουν γίνει 8 δοκιμές (πειράματα) και 4 επαναλήψεις στο κέντρο του σχεδιασμού, προκύπτουν αντίστοιχα 7 και 3 βαθμοί ελευθερίας και βρίσκεται η τιμή $F=8,89$ (Απόστολος Βλυσίδης, 2006).

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Διερευνητικά πειράματα

4.1.1 Διερευνητικά πειράματα χημικής οξείδωσης Fenton

Όπως έχει προαναφερθεί, με την παρούσα διπλωματική εργασία αποσκοπείται μια ολιστική προσέγγιση της διαχείρισης των στραγγισμάτων ενός ΧΥΤΑ ξεκινώντας με διεργασίες αποτοξικοποίησής τους 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, δηλαδή την επιλογή ενός ικανοποιητικού συνδυασμού συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων Fenton.

Στα πρώτα πειράματα χημικής οξείδωσης Fenton σε δείγματα στραγγισμάτων πραγματοποιήθηκε δοκιμή διαφορετικών ποσοτήτων πυκνού H_2SO_4 , αντιδραστηρίων Fenton, NaOH (1M), polyrac και κροκιδωτικού, και καταγραφή του pH στα διάφορα στάδια των πειραμάτων, όπως παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.1). Μετά την καθίζηση πραγματοποιείται μέτρηση του διαλυτού COD για τον υπολογισμό του ποσοστού απομάκρυνσής του. Η διαδικασία Fenton παρουσιάζει βέλτιστη απόδοση σε pH περίπου ίσο με 3 (Gogate & Pandit, 2004). Η χρήση του θεικού οξέος επιλέγεται για διόρθωση του pH.

Πίνακας 4.1. Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων των πρώτων διερευνητικών πειραμάτων χημικής οξείδωσης Fenton

	Fenton 1	Fenton 2	Fenton 3	Fenton 4
ποσότητα αποβλήτου (mL)	500	250	250	250
pH (αρχικό)	8,1	8,1	8,3	8,3
π. H_2SO_4 (ml)	5	2,48	3,5	4,7
pH (μετά από π. H_2SO_4)	4,6	4,8	4,1	3,6
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (g)	0,5	0,25	0,25	0,25
H_2O_2 (50% κ.β.) (ml)	0,5	0,25	0,25	0,25
pH (μετά από 1 ώρα)	4	4,6	3,3	1,9

NaOH (ml)	14,5	3,85	10	23,5
pH (μετά από NaOH)	5,4	5,4	5,4	5,4
Polyrac (ml)	0,5	0,25	0,25	0,25
pH (μετά από Polyrac)	5,1	5,1	5,1	5,1
κροκιδωτικό (ml)	30	40	20	40
pH (τελικό)	5	4,9	5	5
sCOD αρχικό (mg/L)	14431	14431	14431	14431
sCOD τελικό (mg/L)	11797	9893	11048	9621
Απόδοση %	18,25	31,45	23,44	33,33

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε πείραμα χημικής οξείδωσης Fenton χωρίς την προσθήκη NaOH, polyrac και κροκιδωτικού, το οποίο παρατίθεται ακολούθως.

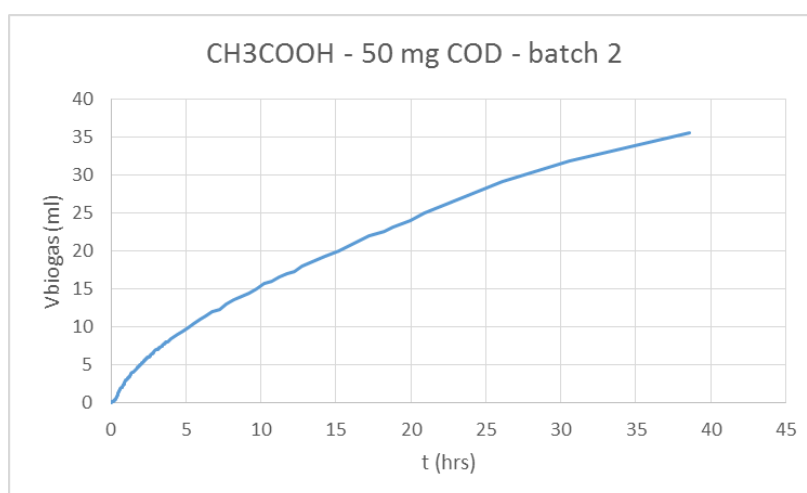
Πίνακας 4.2. Αποτελέσματα του πέμπτου διερευνητικού πειράματος χημικής οξείδωσης Fenton

	Fenton 5
ποσότητα αποβλήτου (mL)	150
pH (αρχικό)	7,88
π. H ₂ SO ₄ (ml)	1,75
FeSO ₄ *7H ₂ O (g)	0,15
H ₂ O ₂ (50% κ.β.) (ml)	0,12
pH (τελικό)	1,71
sCOD αρχικό (mg/L)	15340
sCOD τελικό (mg/L)	12531
Απόδοση %	18,3

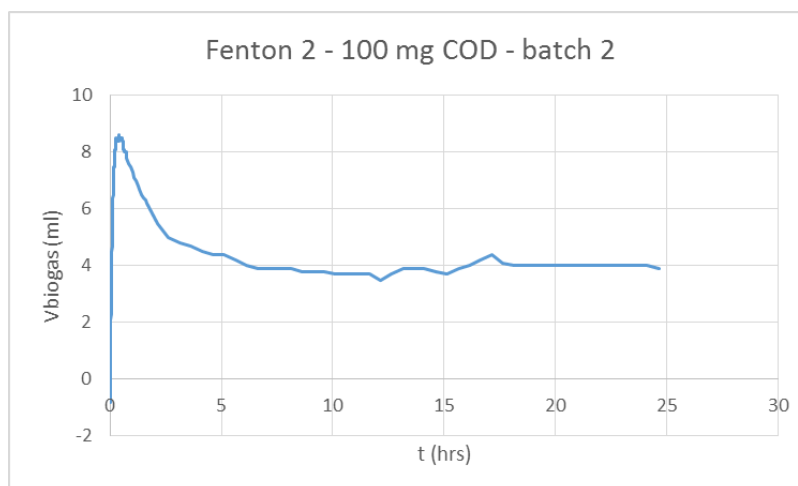
Παρατηρείται ότι πραγματοποιείται κατακρήμνιση και σε αυτή την περίπτωση, χωρίς την προσθήκη NaOH και κροκιδωτικού. Ακόμη, επειδή το NaOH μπορεί να δράσει ανασταλτικά στην αναερόβια χώνευση που ακολούθησε, επιλέχθηκε να ακολουθηθεί αυτός ο τρόπος πραγματοποίησης των πειραμάτων χημικής οξείδωσης Fenton.

4.1.2 Διερευνητικά πειράματα αναερόβιας χώνευσης

Για τη λήψη αποφάσεων σχετικά με τη διαδικασία διεξαγωγής των τελικών πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν ορισμένα διερευνητικά πειράματα. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου εμβολιασμένο με αναερόβια λάσπη, όπως περιγράφεται στην Παράγραφο 3.3.1. Προκειμένου, να ενεργοποιηθεί, η λάσπη τροφοδοτήθηκε με οξικό οξύ. Το οξικό οξύ παίζει σημαντικό ρόλο στην αναερόβια χώνευση, καθώς το 72% του παραγόμενου μεθανίου παράγεται από οξικό (Α Βλυσίδης et al., 2018). Στη συνέχεια, ο αντιδραστήρας αυτός τροφοδοτήθηκε με διερευνητική Fenton, όπως παρουσιάζεται στα διαγράμματα 4.1 και 4.2.



Διάγραμμα 4.1. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου από την τροφοδοσία του batch 2 με οξικό οξύ



Διάγραμμα 4.2. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου από την τροφοδοσία του batch 2 με την χημική οξείδωση Fenton 2

4.2 Αποτελέσματα παραγοντικών πειραμάτων χημικής οξείδωσης Fenton

Πραγματοποιήθηκαν δύο 2³ παραγοντικά πειράματα χημικής οξείδωσης Fenton, τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια, με παράγοντες τις συγκεντρώσεις του θειικού οξέος (X₁), του επταένυδρου θειικού υποσιδήρου (X₂) και του υπεροξειδίου του υδρογόνου (X₃). Στο παραγοντικό πείραμα 2 επιλέχθηκε μικρότερη περιοχή σχεδιασμού.

4.2.1 Παραγοντικό πείραμα 1

Επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί παραγοντικός σχεδιασμός με το βασικό επίπεδο να ορίζεται από τα διερευνητικά πειράματα της χημικής οξείδωσης Fenton, ενώ τα βήματα ορίστηκαν εμπειρικά και βάσει προηγούμενων πειραμάτων που έχουν διεξαχθεί στο εργαστήριο.

Πίνακας 4.3. Συγκεντρωτικός πίνακας των παραγόντων και των κωδικοποιημένων τιμών τους για το 1^ο παραγοντικό πείραμα

επίπεδο	παράγοντες		
	H ₂ SO ₄ (ml/L δείγματος)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L δείγματος)	H ₂ O ₂ (50%) (ml/L δείγματος)
-1	8,33	0,25	0,2
0	11,67	1	0,8

+1	15	1,75	1,4
----	----	------	-----

Οι 8 διαφορετικοί συνδυασμοί συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων που προέκυψαν σύμφωνα με τον παραγοντικό σχεδιασμό δίνονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 4.4). Ακόμα, πραγματοποιήθηκε μια σειρά δοκιμών στο κέντρο του σχεδιασμού (0) ώστε να εκτιμηθεί το πειραματικό σφάλμα.

Πίνακας 4.4. Αναλυτικός πίνακας σχεδιασμού του 1^{ου} παραγοντικού πειράματος

	X ₁	X ₂	X ₃
επίπεδο	H ₂ SO ₄ (ml/L δείγματος)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L δείγματος)	H ₂ O ₂ (50%) (ml/L δείγματος)
-1	8,3	0,25	0,2
0	11,67	1	0,8
+1	15	1,75	1,4
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
επαναλήψεις κέντρων			
0i	0	0	0
0ii	0	0	0
0iii	0	0	0
0iv	0	0	0

Στον Πίνακα 4.5 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=7,83**, ενώ το αρχικό **sCOD= 15340 mg/L**.

Πίνακας 4.5. Αποτελέσματα pH, sCOD και απόδοσης για το 1ο παραγοντικό πείραμα

Fenton	H ₂ SO ₄ (ml/L δείγματος)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L δείγματος)	H ₂ O ₂ (50%) (ml/L δείγματος)	pH (τέλος της Fenton)	sCOD (mg/L)	eff %
1	8,33	0,25	0,2	7,84	14480,9	5,6
2	8,33	0,25	1,4	7,86	14600,5	4,8
3	8,33	1,75	0,2	7,55	14760,4	3,8
4	8,33	1,75	1,4	7,11	14880,0	3,0
5	15	0,25	0,2	1,41	11840,6	22,8
6	15	0,25	1,4	1,44	13040,1	15,0
7	15	1,75	0,2	1,44	13120,8	14,5
8	15	1,75	1,4	1,52	11640,2	24,1
Oi	11,67	1	0,8	1,74	12639,0	17,6
Oii	11,67	1	0,8	1,81	13112,1	14,5
Oiii	11,67	1	0,8	1,71	12531,7	18,3
Oiv	11,67	1	0,8	1,74	12099,3	21,1

4.2.2 Παραγοντικό πείραμα 2

Το 2^ο παραγοντικό πείραμα πραγματοποιήθηκε σε μικρότερη περιοχή του χώρου και με άλλο κέντρο σχεδιασμού.

Πίνακας 4.6. Συγκεντρωτικός πίνακας των παραγόντων και των κωδικοποιημένων τιμών τους για το 2^ο παραγοντικό πείραμα.

επίπεδο	παράγοντες		
	H ₂ SO ₄ (ml/L δείγματος)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L δείγματος)	H ₂ O ₂ (50%) (ml/L δείγματος)
-1	8,33	0,25	0,2
0	10	1	0,8
+1	11,67	1,75	1,4

Οι 8 διαφορετικοί συνδυασμοί συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων που προέκυψαν σύμφωνα με τον παραγοντικό σχεδιασμό, καθώς και οι δοκιμές στο κέντρο του σχεδιασμού (0) δίνονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 4.7).

Πίνακας 4.7. Αναλυτικός πίνακας σχεδιασμού του 2^{ου} παραγοντικού πειράματος

	X ₁	X ₂	X ₃
επίπεδο	H ₂ SO ₄ (ml/L δείγματος)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L δείγματος)	H ₂ O ₂ (50%) (ml/L δείγματος)
-1	8,3	0,25	0,2
0	10	1	0,8
+1	11,6	1,75	1,4
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
επαναλήψεις κέντρων			
0i	0	0	0
0ii	0	0	0
0iii	0	0	0
0iv	0	0	0

Στον Πίνακα 4.8 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). Το αρχικό pH του δείγματος στραγγισμάτων που εξετάστηκε ήταν **pH=7,83**, ενώ το αρχικό **sCOD= 15340 mg/L**.

Πίνακας 4.8. Αποτελέσματα pH, sCOD και απόδοσης για το 2^ο παραγοντικό πείραμα.

Fenton	H ₂ SO ₄ (ml/L δείγματος)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L δείγματος)	H ₂ O ₂ (50%) (ml/L δείγματος)	pH (τέλος της Fenton)	sCOD (mg/L)	eff %
1	8,33	0,25	0,2	6,63	12495,9	18,54
2	8,33	0,25	1,4	7,57	13206,2	13,91
3	8,33	1,75	0,2	7,28	13307,5	13,25

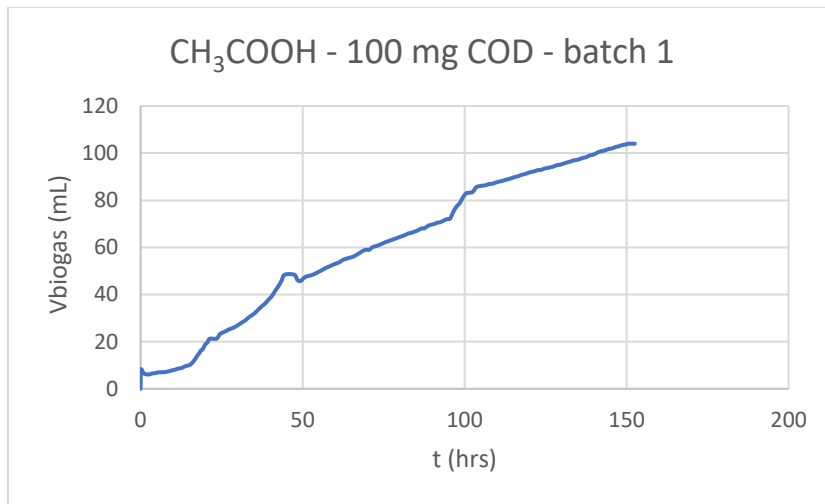
4	8,33	1,75	1,4	7,11	13410,2	12,58
5	11,67	0,25	0,2	2,26	11885,4	22,52
6	11,67	0,25	1,4	2,05	11377,7	25,83
7	11,67	1,75	0,2	2,16	13307,5	13,25
8	11,67	1,75	1,4	2,07	11988,2	21,85
Oi	10	1	0,8	2,83	9243,8	39,74
Oii	10	1	0,8	3,48	9142,6	40,40
Oiii	10	1	0,8	3,15	9464,8	38,30
Oiv	10	1	0,8	4,32	9541,5	37,80

4.3 Αποτελέσματα αναερόβιας χώνευσης

Με σκοπό την αναερόβια επεξεργασία των δειγμάτων που προέκυψαν από το 2^ο παραγοντικό πείραμα, κατασκευάστηκαν 7 νέοι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch), όπως περιγράφεται στην Παράγραφο 3.3.1. Οι αντιδραστήρες εμβολιάστηκαν με ενεργό ιλύ από βιολογικό καθαρισμό βιομηχανίας παραγωγής chips. Αρχικά, οι αντιδραστήρες τροφοδοτήθηκαν με οξικό οξύ για την αρχική ενεργοποίηση της λάσπης. Στη συνέχεια, τροφοδοτήθηκαν με κάποια από τα δείγματα του 2^{ου} παραγοντικού πειράματος προκειμένου να μειωθεί περαιτέρω το ρυπαντικό τους φορτίο και να εξεταστεί η επίδρασή τους στην παραγωγή βιοαερίου.

4.3.1 Πειράματα τροφοδότησης των αναερόβιων αντιδραστήρων με οξικό οξύ

Κάθε αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με οξικό οξύ από 3 φορές με σκοπό να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ενεργότητα της λάσπης. Σε κάθε αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε εισαγωγή 100 mg CH₃COOH, τα οποία ισοδυναμούν με 100 mg COD. Στην 3^η τροφοδοσία έγινε παράλληλη λήψη στιγμιοτύπων με σκοπό να σχεδιαστεί το διάγραμμα παραγωγής βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για κάθε αντιδραστήρα. Τα διαγράμματα που προέκυψαν από την τροφοδότηση των αντιδραστήρων παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ι. Ενδεικτικά δίνεται το διάγραμμα του batch 1 (Διάγραμμα 4.3).



Διάγραμμα 4.3. Καμπύλη παραγωγής βιοαερίου από την τροφοδοσία του batch 1 με οξικό οξύ

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.9) συγκεντρώνονται οι μέγιστες κλίσεις που καταγράφηκαν ανά αντιδραστήρα στα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου με υπόστρωμα το οξικό οξύ.

Πίνακας 4.9. Μέγιστες κλίσεις καμπυλών παραγωγής βιοαερίου από την τροφοδότηση οξικού οξέος

batch	k_{\max} οξικού οξέος (ml/h)
1	60
2	122,45
3	90
4	28
5	171
6	65

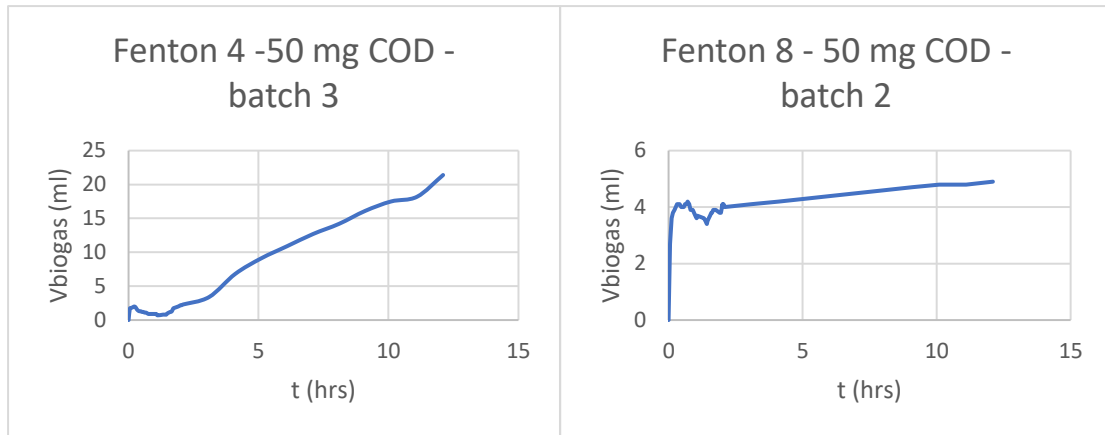
4.3.2 Πειράματα τροφοδότησης δειγμάτων προεπεξεργασμένων με χημική οξείδωση Fenton

1^η σειρά πειραμάτων

Από τα δείγματα που υπέστησαν επεξεργασία με χημική οξείδωση Fenton, επιλέγονται η Fenton 4, η Fenton 8 και η Fenton 0i από το κέντρο του σχεδιασμού. Ακόμα, λαμβάνεται δείγμα από το αρχικό απόβλητο. Στη συνέχεια αυτά τα δείγματα φυγοκεντρούνται και εισάγονται στους αντιδραστήρες. Η ποσότητα δείγματος που επιλέγεται για κάθε αντιδραστήρα υπολογίζεται με βάση το διαλυτό COD του, έτσι ώστε σε κάθε έναν να εισάγονται περίπου 50 mg COD, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.10. Τα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου που προέκυψαν για τις 12 πρώτες ώρες τροφοδοσίας παρατίθενται ακολούθως. Τα συνολικά διαγράμματα βρίσκονται στο Παράρτημα II.

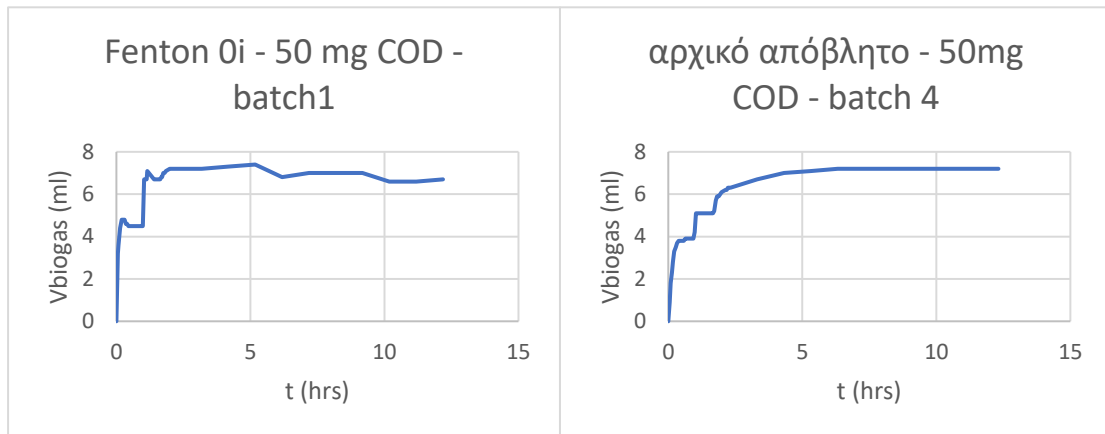
Πίνακας 4.10. Τροφοδοσία αντιδραστήρων με χημικά οξειδωμένο και ανεπεξέργαστο απόβλητο

Τροφοδοσία	sCOD (mg/L)	COD που τροφοδοτήθηκε (mg)	Αντιδραστήρας
Fenton 4	13410,2	50	3
Fenton 8	11988,2	50	2
Fenton 0i	9243,8	50	1
ανεπεξέργαστο απόβλητο	15340	50	4



Διάγραμμα 4.1

Διάγραμμα 4.2



Διάγραμμα 4.3

Διάγραμμα 4.4

Διάγραμμα 4.4-4.7. Καμπύλες παραγωγής βιοαερίου από την τροφοδοσία αρχικού αποβλήτου και μετά από χημική οξείδωση Fenton 4, 8 και 0i

Από τα διαγράμματα αυτά υπολογίστηκαν οι μέγιστες κλίσεις από τις τροφοδοσίες, οι οποίες συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.11).

Πίνακας 4.11. Μέγιστες κλίσεις καμπυλών παραγωγής βιοαερίου από την τροφοδοσία των χημικά οξειδωμένων δειγμάτων και του αρχικού αποβλήτου

Fenton	H ₂ SO ₄ (ml/L δείγματος)	FeSO ₄ *7H ₂ O (g/L δείγματος)	H ₂ O ₂ (50%) (ml/L δείγματος)	Αντιδραστήρας	kmax
4	8,33	1,75	1,4	3	34
8	11,67	1,75	1,4	2	54
0i	10	1	0,8	1	64
ανεπεξέργαστο απόβλητο	-	-	-	4	27

2^η σειρά πειραμάτων

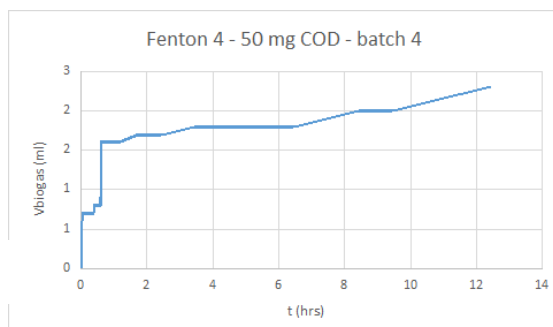
Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων, επιλέγονται κάποια από τα δείγματα που έχουν επεξεργαστεί με χημική οξείδωση Fenton και ανεπεξέργαστο απόβλητο και τροφοδοτούνται στην τροποποιημένη διάταξη της Παραγράφου 3.3.1. Ένα από τα χημικά οξειδωμένα δείγματα τροφοδοτείται σε αντιδραστήρα κατάλληλο για τη μέτρηση του παραγόμενου μεθανίου. Τα δείγματα φυγοκεντρούνται πριν την εισαγωγή τους στους αντιδραστήρες. Η ποσότητα δείγματος που επιλέγεται για κάθε αντιδραστήρα υπολογίζεται με βάση το διαλυτό COD του, έτσι ώστε σε κάθε έναν να εισάγονται περίπου 50 mg COD. Τα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου που προέκυψαν για τις πρώτες 12 ώρες τις τροφοδοσίας παρατίθενται ακολούθως (Πίνακας 4.12, Διαγράμματα 4.8-4.11). Τα συνολικά διαγράμματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα II.

Πίνακας 4.12. Τροφοδοσία αντιδραστήρων με χημικά οξειδωμένο και ανεπεξέργαστο απόβλητο

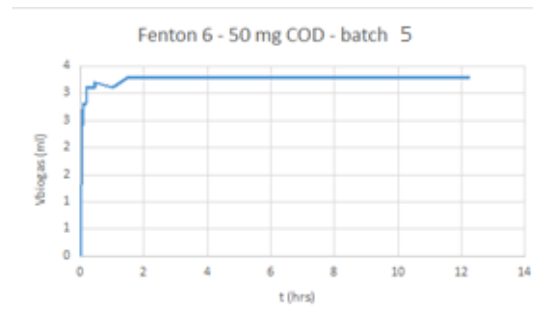
Τροφοδοσία	COD (mg/L)	COD που τροφοδοτήθηκε (mg)	Αντιδραστήρας
Fenton 4	13410,2	50	4

Fenton 6	11377,7	50	5
ανεπεξεργαστο απόβλητο	15340	50	1

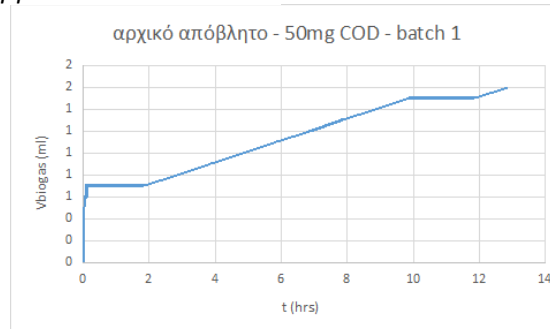
Η Fenton 6 τροφοδοτείται και στον αντιδραστήρα 6 για μέτρηση του παραγόμενου μεθανίου.



Διάγραμμα 4.8

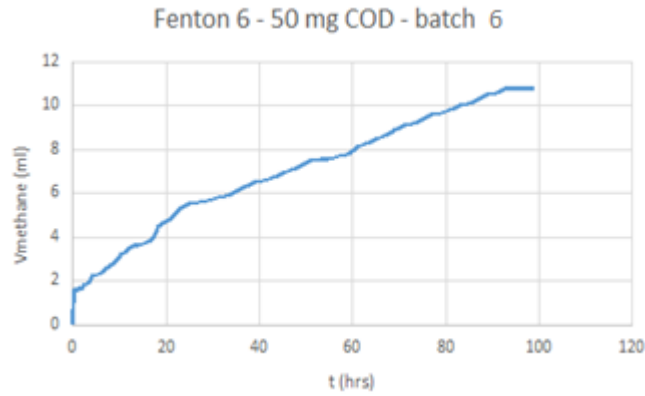


Διάγραμμα 4.9



Διάγραμμα 4.10

Διάγραμμα 4.8-4.10. Καμπύλες παραγωγής βιοαερίου για την τροφοδοσία αρχικού αποβλήτου και μετά από χημική οξείδωση Fenton 4 και 6



Διάγραμμα 4.11. Καμπύλη παραγωγής μεθανίου για την τροφοδοσία αντιδραστήρα με χημικά οξειδωμένα στραγγίσματα (Fenton 6)

4.4 Αποτελέσματα κοκκομετρίας λάσπης

Με σκοπό την κοκκομετρική ανάλυση της ενεργού ιλύος που πραγματοποιήθηκε στους αντιδραστήρες κατά την αναερόβια χώνευση, λήφθηκαν δείγματα από τον αντιδραστήρα 3 πριν την τροφοδοσία με το χημικά οξειδωμένο με τη Fenton 4 απόβλητο, αμέσως μετά από αυτήν και μετά το πέρας της παραγωγής βιοαερίου. Από τον αντιδραστήρα 1, που τροφοδοτήθηκε με το χημικά οξειδωμένο απόβλητο με τη Fenton 0i, λήφθηκε δείγμα πριν την τροφοδοσία του και μετά το πέρας της παραγωγής βιοαερίου. Τα δείγματα αυτά εισήχθησαν στη διάταξη που περιγράφεται στην Παράγραφο 3.4.3, και μετρήθηκαν τα ολικά αιωρούμενα στερεά που εξήχθησαν από τη στήλη σε διαφορετικές ταχύτητες, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.13.

Πίνακας 4.13. Εξαγόμενα πηκτικά αιωρούμενα στερεά σε διαφορετικές ταχύτητες για τον αντιδραστήρα 1 σε δύο χρονικές στιγμές της αναερόβιας χώνευσης

ταχύτητα (m/h)	TSS πριν την τροφοδοσία (mg/L) – batch 1 – Fenton 0i	TSS μετά το πέρας της παραγωγής βιοαερίου (mg/L) – batch 1 – Fenton 0i
1,8	137	75,00
2,2	140	64,71
3,4	118	37,50
5,1	115	22,86
10,7	190	204,26

16,8	420	574,84
21,1	251	267,00
30,9	285	117,96
46,6	116	40,89
99,6	11,5	19,88
συνολικά	1783,5	1424,89

Πίνακας 4.14. Εξαγόμενα πτητικά αιωρούμενα στερεά σε διαφορετικές ταχύτητες για τον αντιδραστήρα 3 σε τρεις χρονικές στιγμές της αναερόβιας χώνευσης

ταχύτητα (m/h)	TSS πριν την τροφοδοσία (mg/L) – batch 3 – Fenton 4	TSS αμέσως μετά την τροφοδοσία (mg/L) – batch 3 – Fenton 4	TSS μετά το πέρας της παραγωγής (mg/L) – batch 3 – Fenton 4
1,8	61	214	164,29
2,2	44	35	55,56
3,4	38,5	40	44,00
5,1	52,5	37	41,67
10,7	160	170	185,71
16,8	151	680	529,88
21,1	140	590	314,69
30,9	360	562	271,32
46,6	142	172	69,96
99,6	28,5	86	28,35
συνολικά	1177,5	2586	1705,42

5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1 Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Αρχικά πραγματοποιείται η επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων της χημικής οξείδωσης Fenton. Αυτή έγινε με βάση τη μέθοδο του παραγοντικού σχεδιασμού, που αναφέρεται στην παράγραφο 3.6 με σκοπό 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. Στη συνέχεια επεξεργάστηκαν τα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου που προέκυψαν από την αναερόβια χώνευση. Τέλος, επεξεργάστηκαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την κοκκομετρική ανάλυση της αναερόβιας ιλύος.

5.1.1 Παραγοντικό πείραμα 1

Εξίσωση πρόβλεψης COD

Με βάση τις τιμές του διαλυτού COD που προέκυψαν από το 1^ο παραγοντικό πείραμα (Πίνακας 4.5) υπολογίστηκαν οι συντελεστές b_j από την Εξίσωση (3.9). Στον Πίνακα 5.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι υπολογισμοί για την εξαγωγή των συντελεστών.

Πίνακας 5.1. Υπολογισμός συντελεστών εξίσωσης πρόβλεψης COD του 1^{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	14480,9	-14480,9	-14480,9	-14480,9	14480,9	14480,9	14480,9	-14480,9
2	14600,5	-14600,5	-14600,5	14600,5	14600,5	-14600,5	-14600,5	14600,5
3	14760,4	-14760,4	14760,4	-14760,4	-14760,4	-14760,4	14760,4	14760,4
4	14880	-14880	14880	14880	-14880	14880	-14880	-14880
5	11840,6	11840,6	-11840,6	-11840,6	-11840,6	11840,6	-11840,6	11840,6
6	13040,1	13040,1	-13040,1	13040,1	-13040,1	-13040,1	13040,1	-13040,1
7	13120,8	13120,8	13120,8	-13120,8	13120,8	-13120,8	-13120,8	-13120,8
8	11640,2	11640,2	11640,2	11640,2	11640,2	11640,2	11640,2	11640,2
M.O.	12090,4	-1135	54,9	-5,2	-84,8	-335	-65	-335

Οι Μ.Ο. αποτελούν τους συντελεστές της γραμμικής εξίσωσης. Το πειραματικό σφάλμα και η σημαντικότητα των συντελεστών εκτιμήθηκαν με βάση τα 4 πειράματα στο κέντρο (Fenton Oi – Oiv). Από τις σχέσεις (3.11) (3.12) και (3.13) υπολογίστηκαν αντίστοιχα η μέση τιμή, η διασπορά και η τυπική απόκλιση των κεντρικών πειραμάτων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2. Υπολογισμός μέσης τιμής, διασποράς και τυπικής απόκλισης των κεντρικών πειραμάτων του 1^{ου} παραγοντικού πειράματος

επαναλήψεις κέντρου	Y	(Y- \bar{Y}) ²
Oi	12639	1890,08
Oii	13112,1	266849,73
Oiii	12531,7	4073,63
Oiv	12099,3	246239,25
M.O.	12595,56	
διασπορά	173112,56	
τυπική απόκλιση	415,95	

Η τυπική απόκλιση βρέθηκε ίση με $s = 415,95$. Η σημαντικότητα των συντελεστών (b_j) ελέγχθηκε με βάση τη σχέση (3.14), 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%, έχει βρεθεί $t = 2,353$.

Συνεπώς, για να είναι σημαντικός ένας συντελεστής θα πρέπει $| | > 978,7$. Σημαντικός βρίσκεται ο συντελεστής της συγκέντρωσης του θειικού οξέος και μαζί με τον σταθερό όρο 12090,4, η εξίσωση διαμορφώνεται ως:

$$Y' = 12090,4 - 1135 X_1 \quad (5.1)$$

Από την εξίσωση που καταστρώθηκε, αντικαθιστώντας τις κωδικοποιημένες τιμές των μεταβλητών βρίσκεται η προτεινόμενη τιμή του διαλυτού COD για κάθε Fenton (Y'). Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται οι πραγματικές τιμές του COD, 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 για το 1ο παραγοντικό πείραμα

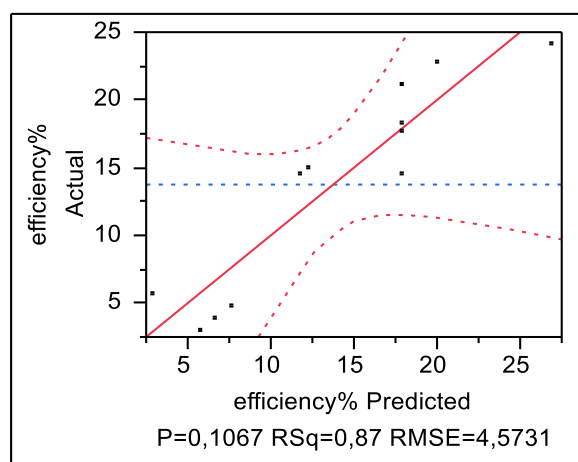
Fenton	Y	Y'	(Y-Y') ²
1	14480,9	13225,425	1576217,48
2	14600,5	13225,425	1890831,26
3	14760,4	13225,425	2356148,25
4	14880	13225,425	2737618,43
5	11840,6	10955,4	783579,04
6	13040,1	10955,4	4345974,09
7	13120,8	10955,4	4688957,16
8	11640,2	10955,4	468951,04

Για τον έλεγχο της επάρκειας του μοντέλου, αρχικά υπολογίστηκε η διασπορά των διαφορετικών δοκιμών Fenton από τη σχέση (3.15) και βρέθηκε ίση με $sad^2=2692610,96$. Συνεπώς ο λόγος F ισούται με 15,56 με βάση τη σχέση (3.16). Για βαθμούς ελευθερίας $n=7$ για τη διασπορά των διαφορετικών δοκιμών και $m=3$ για τη διασπορά του στατιστικού σφάλματος του πειράματος, από τον πίνακα της κατανομής F για επίπεδο σημαντικότητας 5% έχει βρεθεί η τιμή 8,89. Η τιμή αυτή είναι μικρότερη του 0,67, συνεπώς το κριτήριο Fisher δεν ικανοποιείται. Έτσι, το μοντέλο κρίνεται **μη επαρκές**, δηλαδή δεν εκφράζει ικανοποιητικά την πραγματικότητα.

Μέσω της χρήσης του προγράμματος JMP 8 για τη στατιστική ανάλυση του παραγοντικού πειράματος 1 βρέθηκαν τα εξής αποτελέσματα:

Απόκριση μοντέλου

Στην Εικόνα 12 φαίνεται η απόκλιση των πραγματικών τιμών από τις προβλεπόμενες με βάση το μοντέλο τιμών.



Εικόνα 12. Σύγκριση πραγματικών και προβλεπόμενων τιμών για το 1^ο παραγοντικό πείραμα

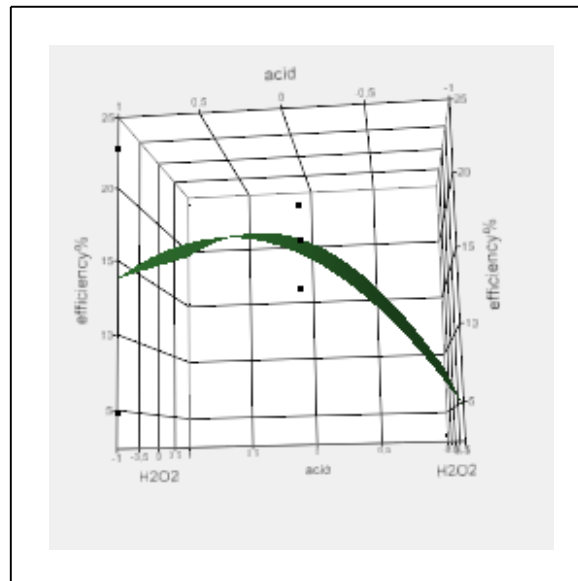
Σύνοψη προσαρμογής

R ²	0,869771
Προσαρμοσμένο R ²	0,64187
Ρίζα μέσου τετραγωνικού σφάλματος	4,573087
Μέσο αποκρίσεων	13,75833
Παρατηρήσεις	12

Πίνακας 5.4. Ανάλυση διακύμανσης σύμφωνα με τον παραγοντικό σχεδιασμό 2³ για το 1ο παραγοντικό πείραμα

Πηγή διακύμανσης	Βαθμοί ελευθερίας	Άθροισμα τετραγώνων	Μέσο τετραγώνων	Τιμή F	Prob>F
Μοντέλο	7	558,69667	79,8138	3,8164	0,1067
Σφάλμα	4	83,65250	20,9131		
Άθροισμα	11	642,34917			
Έλλειψη προσαρμογής	1	61,605000	61,6050	8,3826	0,0627
Απόλυτο σφάλμα	3	22,047500	7,3492		

Συνολικό σφάλμα	4	83,652500		
Παράμετρος	Εκτίμηση	Τυπικό σφάλμα	t Ratio	Prob> t
Intercept	17,875	2,286544	7,82	0,0014*
H ₂ SO ₄	4,975	1,61683	3,08	0,0370*
FeSO ₄	4,6	1,61683	2,85	0,0466*
H ₂ O ₂	2,45	1,61683	1,52	0,2043
H ₂ SO ₄ *FeSO ₄	2,175	1,61683	1,35	0,2498
H ₂ SO ₄ *H ₂ O ₂	0,425	1,61683	0,26	0,8056
FeSO ₄ *H ₂ O ₂	0,55	1,61683	0,34	0,7508
H ₂ SO ₄ *H ₂ SO ₄	-6,175	2,800432	-2,21	0,0921
FeSO ₄ *FeSO ₄	0	0	.	.
H ₂ O ₂ *H ₂ O ₂	0	0	.	.



Εικόνα 13. Επίδραση παραγόντων σε παράμετρο αριστοποίησης για το 1^ο παραγοντικό πείραμα

5.1.2 Παραγοντικό πείραμα 2

Καθώς από το 1^ο παραγοντικό πείραμα δεν προέκυψε επαρκές μοντέλο συσχέτισης των συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων Fenton με την μείωση του COD, θεωρήθηκε ότι ο χώρος σχεδιασμού ήταν πολύ μεγάλος και επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί 2^ο παραγοντικό πείραμα προσέγγισης της σχέσης.

Εξίσωση πρόβλεψης COD

Με βάση τις τιμές του διαλυτού COD που προέκυψαν από το 2^ο παραγοντικό πείραμα (Πίνακας 4.8) υπολογίστηκαν οι συντελεστές b_j από την Εξίσωση (3.9). Στον Πίνακα 5.5 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι υπολογισμοί για την εξαγωγή των συντελεστών.

Πίνακας 5.5. Υπολογισμός συντελεστών εξίσωσης πρόβλεψης COD του 2^{ου} παραγοντικού πειράματος

Fen ton	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	12495,9	-12495,9	-12495,9	-12495,9	12495,9	12495,9	12495,9	-12495,9
2	13206,2	-13206,2	-13206,2	13206,2	13206,2	-13206,2	-13206,2	13206,2
3	13307,5	-13307,5	13307,5	-13307,5	-13307,5	-13307,5	13307,5	13307,5
4	13410,2	-13410,2	13410,2	13410,2	-13410,2	13410,2	-13410,2	-13410,2
5	11885,4	11885,4	-11885,4	-11885,4	-11885,4	11885,4	-11885,4	11885,4
6	11377,7	11377,7	-11377,7	11377,7	-11377,7	-11377,7	11377,7	-11377,7
7	13307,5	13307,5	13307,5	-13307,5	13307,5	-13307,5	-13307,5	-13307,5
8	11988,2	11988,2	11988,2	11988,2	11988,2	11988,2	11988,2	11988,2
M.O	11123,8	-482,6	381	-126,8	127,1	-177,4	-330	-25,5

Οι Μ.Ο. αποτελούν τους συντελεστές της γραμμικής εξίσωσης. Το πειραματικό σφάλμα και η σημαντικότητα των συντελεστών εκτιμήθηκαν με βάση τα 4 πειράματα στο κέντρο (Fenton Oi – Oiv). Από τις σχέσεις (3.11) (3.12) και (3.13) υπολογίστηκαν αντίστοιχα η μέση τιμή, η διασπορά και η τυπική απόκλιση των κεντρικών πειραμάτων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.6.

Πίνακας 5.6. Υπολογισμός μέσης τιμής, διασποράς και τυπικής απόκλισης των κεντρικών πειραμάτων του 2^{ου} παραγοντικού πειράματος

επαναλήψεις κέντρου	Υ	(Υ- \bar{Y}) ²
Oi	9243,8	10892,05
Oii	9142,6	42256,97
Oiii	9464,8	13599,06
Oiv	9541,5	37370,69
M.O.	9348,17	
διασπορά	34706,26	
τυπική απόκλιση	186,30	

Η τυπική απόκλιση βρέθηκε ίση με $s = 186,30$. Η σημαντικότητα των συντελεστών (b_j) ελέγχθηκε με βάση τη σχέση (3.14), 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%, έχει βρεθεί $t = 2,353$.

Συνεπώς, για να είναι σημαντικός ένας συντελεστής θα πρέπει $|b_j| > 438,4$. Σημαντικός βρίσκεται ο συντελεστής της συγκέντρωσης του θειικού οξέος και μαζί με τον σταθερό όρο 11123,8, η προκύπτουσα εξίσωση διαμορφώνεται ως:

$$Y' = 11123,8 - 482,6 X_1 \quad (5.2)$$

Από την εξίσωση που καταστρώθηκε, αντικαθιστώντας τις κωδικοποιημένες τιμές των μεταβλητών βρίσκεται η προτεινόμενη τιμή του διαλυτού COD για κάθε Fenton (Y'). Στον Πίνακα 5.7 παρουσιάζονται οι πραγματικές τιμές του COD, οι προτεινόμενες τιμές και η απόκλιση μεταξύ πειραματικών και προτεινόμενων τιμών.

Πίνακας 5.7. Πειραματικές τιμές COD, προτεινόμενες τιμές COD και οι μεταξύ τους αποκλίσεις για το 2ο παραγοντικό πείραμα

Fenton	Y	Y'	(Y-Y') ²
1	12495,9	11606,4	791165,78
2	13206,2	11606,4	2559280,05
3	13307,5	11606,4	2893656,16
4	13410,2	11606,4	3253604,25
5	11885,4	10641,2	1548095,85

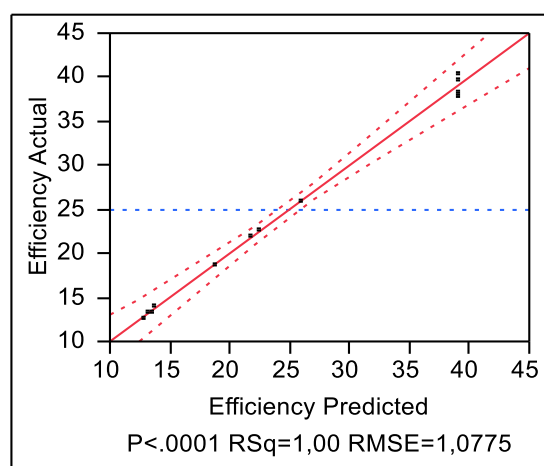
6	11377,7	10641,2	542469,076
7	13307,5	10641,2	7109289,01
8	11988,2	10641,2	1814476,35

Για τον έλεγχο της επάρκειας του μοντέλου, αρχικά υπολογίστηκε η διασπορά των διαφορετικών δοκιμών Fenton από τη σχέση (3.15) και βρέθηκε ίση με $sad^2 = 2930290,93$. Συνεπώς ο λόγος F ισούται με 84,43 με βάση τη σχέση (3.16). Για βαθμούς ελευθερίας $n=7$ για τη διασπορά των διαφορετικών δοκιμών και $m=3$ για τη διασπορά του στατιστικού σφάλματος του πειράματος, από τον πίνακα της κατανομής F για επίπεδο σημαντικότητας 5% έχει βρεθεί η τιμή 8,89. Η τιμή αυτή είναι μικρότερη του 84,43, συνεπώς το κριτήριο Fisher δεν ικανοποιείται. Έτσι, το μοντέλο κρίνεται **μη επαρκές**, δηλαδή δεν εκφράζει ικανοποιητικά την πραγματικότητα.

Από το πρόγραμμα JMP 8 για τη στατιστική ανάλυση του παραγοντικού πειράματος 2 βρέθηκαν τα εξής αποτελέσματα:

Απόκριση μοντέλου

Στην Εικόνα 14 φαίνεται η απόκλιση των πραγματικών τιμών από τις προβλεπόμενες με βάση το μοντέλο τιμών.



Εικόνα 14. Σύγκριση πραγματικών και προβλεπόμενων τιμών για το 2^ο παραγοντικό πείραμα

Σύνοψη προσαρμογής

R ²	0,996698
Προσαρμοσμένο R ²	0,990921
Ρίζα μέσου τετραγωνικού σφάλματος	1,077533
Μέσο αποκρίσεων	24,83083
Παρατηρήσεις	12

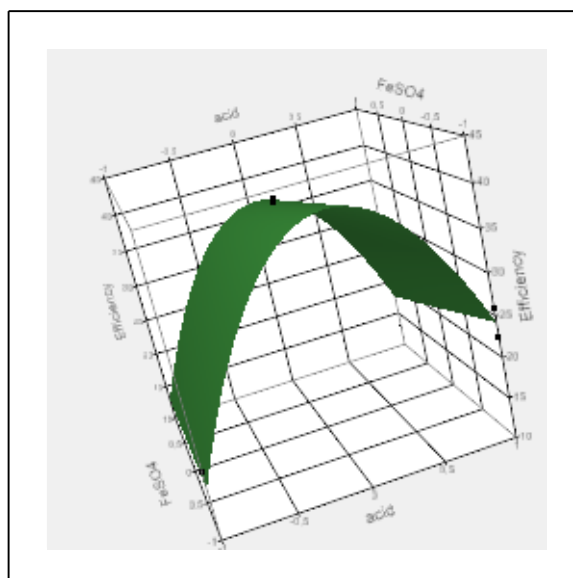
Πίνακας 5.8. Ανάλυση διακύμανσης σύμφωνα με τον παραγοντικό σχεδιασμό 2³ για το 2ο παραγοντικό πείραμα

Πηγή διακύμανσης	Βαθμοί ελευθερίας	Άθροισμα τετραγώνων	Μέσο τετραγώνων v	F-value	P>F
Μοντέλο	7	1402,0328	200,290	172,5038	0,001*
Σφάλμα	4	4,6443	1,161		
Άθροισμα	11	1406,6771			
Έλλειψη προσαρμογής	1	0,2211125	0,22111	0,1500	0,7244
Απόλυτο σφάλμα	3	4,4232000	1,47440		
Συνολικό σφάλμα	4	4,6443125			
Παράμετρος	Εκτίμηση	Τυπικό σφάλμα	t Ratio	Prob> t	
Intercept	39,06	0,538767	72,50	<,0001*	
H ₂ SO ₄	3,14625	0,380966	8,26	0,0012*	
FeSO ₄	-2,48375	0,380966	-6,52	0,0029*	
H ₂ O ₂	0,82625	0,380966	2,17	0,0959	

H ₂ SO ₄ *FeSO ₄	-0,82875	0,380966	-2,18	0,0952
H ₂ SO ₄ *H ₂ O ₂	2,15125	0,380966	5,65	0,0048*
FeSO ₄ *H ₂ O ₂	1,15625	0,380966	3,04	0,0386*
H ₂ SO ₄ *H ₂ SO ₄	-21,34375	0,659852	-32,35	<,0001*
FeSO ₄ *FeSO ₄	0	0	.	.
H ₂ O ₂ *H ₂ O ₂	0	0	.	.

Η εξίσωση που προβλέπει την απόδοση της διεργασίας, ως προς την απομάκρυνση COD, βάσει των συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων Fenton βρέθηκε :

$$Y = 39,06 + 3,146 \cdot H_2SO_4 - 2,484 \cdot FeSO_4 + 0,826 \cdot H_2O_2 - 0,829 \cdot H_2SO_4 \cdot FeSO_4 + 2,151 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O_2 + 1,156 \cdot FeSO_4 \cdot H_2O_2 - 21,344 \cdot H_2SO_4^2 \quad (5.3)$$



Εικόνα 15. Επίδραση παραγόντων σε παράμετρο αριστοποίησης για το 2^ο παραγοντικό πείραμα

5.1.3 Αναερόβια χώνευση – 1^η σειρά πειραμάτων

Από τα διαγράμματα που σχεδιάστηκαν και που παρουσιάζονται στη Παράγραφο 4.3.2 , βρέθηκαν οι μέγιστες κλίσεις στα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου και υπολογίστηκε η ενεργότητα της λάσπης από τη σχέση (3.5). Για να μπορέσει να υπολογιστεί η ενεργότητα, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία λάσπης πριν από την 1^η σειρά πειραμάτων, από την οποία υπολογίστηκαν τα VSS που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.9.

Πίνακας 5.9. TSS και VSS της αναερόβιας λάσπης πριν την 1^η σειρά πειραμάτων

batch	ml λάσπης	βάρος ηθμού (g)	βάρος ηθμού μετά την ξήρανση (g)	TSS total (g)	βάρος ηθμού μετά την καύση (g)	VSS total (g)
1	350	0,41	0,65	8,40	0,58	2,19
2	375	0,41	0,60	7,10	0,54	2,18
3	370	0,42	0,82	14,56	0,74	2,86
4	385	0,34	0,67	12,79	0,60	2,63
5	360	0,34	0,49	5,36	0,45	1,60
6	375	0,52	0,80	10,62	0,75	2,08

Έτσι, προσδιορίστηκε η ενεργότητα της λάσπης στα πρώτα λεπτά μετά την τροφοδοσία για κάθε ένα από τα πειράματα τροφοδοσίας με χημικά οξειδωμένα απόβλητα, καθώς και με αρχικό απόβλητο (Πίνακας 5.10).

Πίνακας 5.10. Αποτελέσματα επεξεργασίας τροφοδοσίας 1^{ης} σειράς πειραμάτων

Τροφοδοσία	H ₂ SO ₄	FeSO ₄	H ₂ O ₂	eff%	Αντιδραστήρας	kmax (ml/h)	Ενεργότητα (ml/(d*g VSS))
4	-	+	+	12,58	3	34	284,32
8	+	+	+	21,85	2	54	594,49
0i	0	0	0	39,74	1	64	701,38

αρχικό απόβλητο		4	27	245,45
-----------------	--	---	----	--------

5.1.4 Αναερόβια χώνευση – 2^η σειρά πειραμάτων

Από τα διαγράμματα που σχεδιάστηκαν και που παρουσιάζονται στη Παράγραφο 4.3.2 για τη 2^η σειρά πειραμάτων, βρέθηκαν οι μέγιστες κλίσεις στα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου και υπολογίστηκε η ενεργότητα της λάσπης από τη σχέση (3.5) (Πίνακας 5.11).

Πίνακας 5.11. Αποτελέσματα επεξεργασίας τροφοδοσίας 2^{ης} σειράς πειραμάτων

Τροφοδοσία	H ₂ SO ₄	FeSO ₄	H ₂ O ₂	eff%	Αντιδραστήρας	kmax (ml/h)	ενεργότητα (ml/(d*g VSS))
4	-	+	+	12,58	4	36	327,27
6	+	-	+	25,83	5	39	585
αρχικό απόβλητο					1	15	164,38

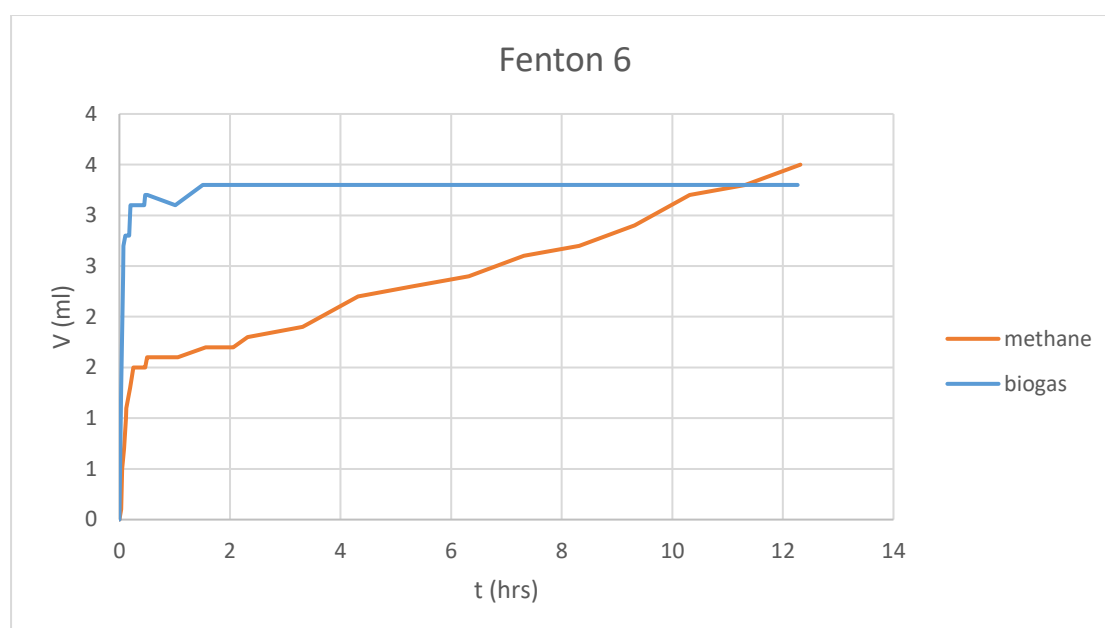
Για το χημικά οξειδωμένο απόβλητο με τη Fenton 6, δημιουργήθηκε κατάλληλη διάταξη ώστε να μετρηθεί το παραγόμενο μεθάνιο. Έτσι υπολογίστηκε η μέγιστη κλίση του διαγράμματος και συγκρίθηκε με αυτή που βρέθηκε για το παραγόμενο βιοαέριο, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.12.

Πίνακας 5.12. Αποτελέσματα επεξεργασίας τροφοδοσίας 2^{ης} σειράς πειραμάτων για παραγωγή μεθανίου

Τροφοδοσία	H ₂ SO ₄	FeSO ₄	H ₂ O ₂	eff%	Αντιδραστήρας	kmax (ml/h)	Παραγωγή
6	+	-	+	25,83	5	39	βιοαέριο
6	+	-	+	25,83	6	24	μεθάνιο

Υπολογίζεται το ποσοστό του μεθανίου σε βιοαέριο $24/39 = 61,5\%$. Η ειδική μεθανογόνος δραστηριότητα για το προκατεργασμένο με χημική οξείδωση Fenton 6 απόβλητο είναι $0,615 \cdot 39 \cdot 24/2,08 = 276,75 \text{ ml}/(\text{d} \cdot \text{g VSS})$.

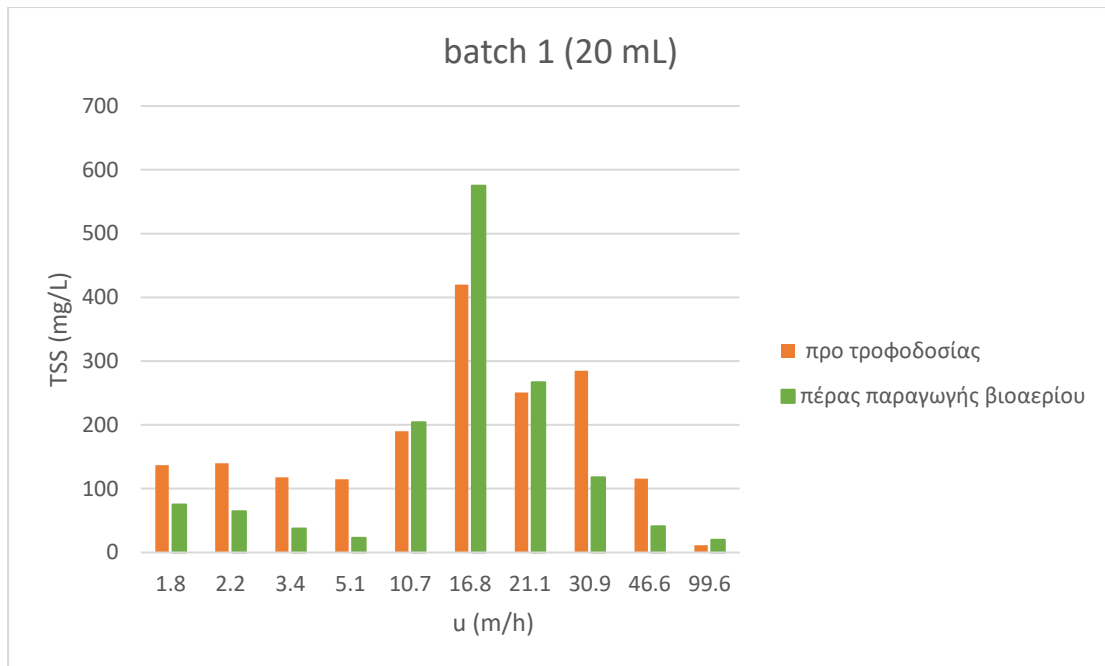
Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η ειδική μεθανογόνος δραστηριότητα για το χημικά οξειδωμένο με Fenton 4 απόβλητο βρέθηκε ίση με $132,11 \text{ ml}/(\text{d} \cdot \text{g VSS})$ και για το ανεπεξέργαστο απόβλητο βρέθηκε ίση με $3,74 \text{ ml}/(\text{d} \cdot \text{g VSS})$.



Διάγραμμα 5.1. Καμπύλες παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου από την τροφοδοσία με προεπεξεργασμένο απόβλητο

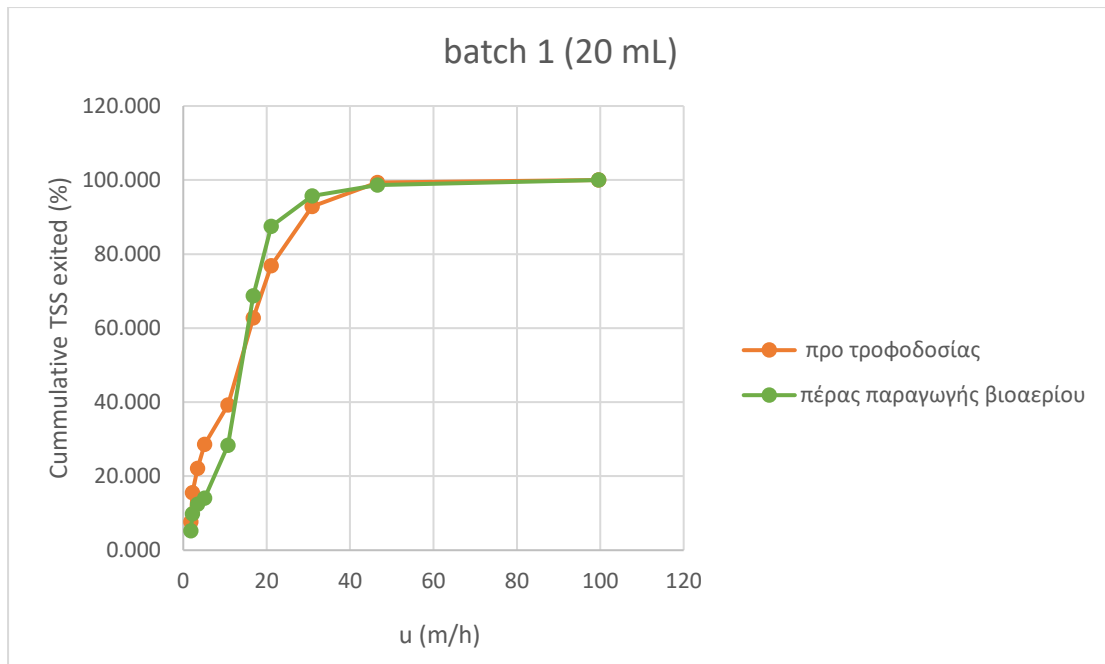
5.1.5 Κοκκομετρική ανάλυση λάσπης

Από την κοκκομετρική ανάλυση για τους αντιδραστήρες 1 και 3, κατά τη διάρκεια της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης, που τροφοδοτήθηκαν με τις Fenton 0i και 4 αντίστοιχα, υπολογίστηκαν τα συσσωρευτικά TSS και προέκυψαν τα διαγράμματα που παρουσιάζονται ακολούθως.



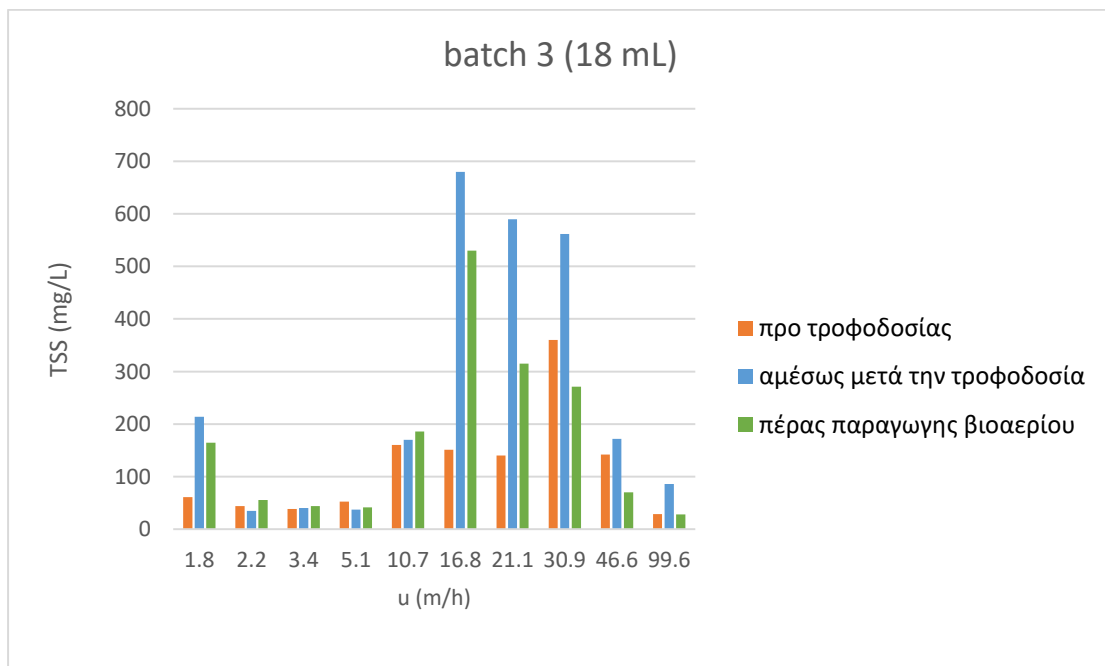
Διάγραμμα 5.2. Κατανομή TSS ανάλογα με την ταχύτητα εξόδου για τον αντιδραστήρα 1

Τα εξαγόμενα TSS παρουσιάζουν παρόμοια κατανομή στις ταχύτητες εξόδου τους, τόσο στη μέτρησή τους πριν την τροφοδοσία, όσο και σε αυτή μετά το πέρας της παραγωγής του βιοαερίου (2 εβδομάδες). Στις χαμηλές ταχύτητες εξάγονται μικρές ποσότητες TSS, ενώ για ταχύτητα 16,8 m/h μετρούνται τα περισσότερα εξαγόμενα TSS. Στη συνέχεια, παρατηρείται μείωσή τους μέχρι τη μεγαλύτερη ταχύτητα, στην οποία εξάγονται πολύ μικρές ποσότητες TSS.



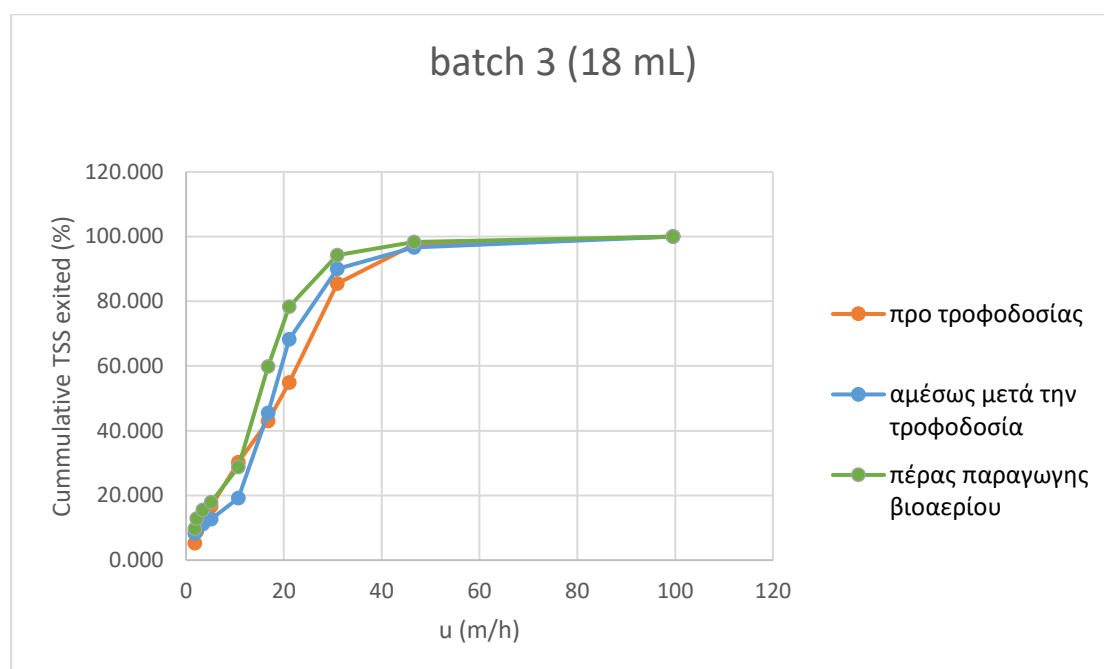
Διάγραμμα 5.3. Συσσωρευτικά εξαγόμενα TSS για τον αντιδραστήρα 1

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι οι καμπύλες για τα συσσωρευτικά εξαγόμενα TSS έχουν παρόμοια κλίση, με λίγο μεγαλύτερη αυτή που προκύπτει μετά το πέρας της παραγωγής βιοαερίου.



Διάγραμμα 5.4. Κατανομή TSS ανάλογα με την ταχύτητα εξόδου για τον αντιδραστήρα 3

Από το διάγραμμα παρατηρείται πως και στις τρεις χρονικές στιγμές, πριν την τροφοδοσία, αμέσως μετά από αυτήν, και μετά το πέρας της παραγωγής βιοαερίου, η μέγιστη εξαγωγή TSS πραγματοποιείται σε κάποια από τις μεσαίες ταχύτητες. Συγκεκριμένα, πριν την τροφοδοσία αυτή παρατηρείται για ταχύτητα 30,9 m/h, ενώ αμέσως μετά, αλλά και στο τέλος της αναερόβιας χώνευσης παρατηρείται για ταχύτητα 16,8 m/h. Στις πολύ χαμηλές και στις πολύ υψηλές ταχύτητες διαπιστώνεται εξαγωγή μικρών ποσοτήτων TSS.



Διάγραμμα 5.5. Συσσωρευτικά εξαγόμενα TSS για τον αντιδραστήρα 3

Από το διάγραμμα είναι εμφανές, ότι τα συνολικά εξαγόμενα TSS αυξάνονται με αύξηση της ταχύτητας πιο ομαλά πριν την τροφοδοσία του αντιδραστήρα με απόβλητο, ενώ πιο απότομα μετά το πέρας της παραγωγής βιοαερίου.

5.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Όπως προαναφέρεται, σκοπό της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας αποτελεί η μελέτη της δυνατότητας στραγγισμάτων χωματερής να επεξεργαστούν αποτελεσματικά, ούτως ώστε να μπορέσουν να αποτεθούν στο περιβάλλον. Η προεπεξεργασία τους πραγματοποιείται μέσω χημικής οξείδωσης Fenton και η κύρια αποδόμησή τους μέσω αναερόβιας χώνευσης. Το περιβαλλοντικό πρόβλημα προσεγγίζεται, λοιπόν, σε δύο άξονες, 1) τη χημική και 2) τη βιολογική οξείδωση. Κατά συνέπεια αναλύεται αντιστοίχως. Όσον αφορά την αναερόβια χώνευση, αναλύεται η επίδρασή της, σε συνδυασμό με τη προεπεξεργασία του τροφοδοτούμενου αποβλήτου, στην κοκκοποίηση της κοκκώδους ιλύος που χρησιμοποιούν οι βιοαντιδραστήρες.

5.2.1 Διερευνητικά πειράματα

5.2.1.1 Διερευνητικά πειράματα χημικής οξείδωσης Fenton

Συγκρίνοντας τις αντιδράσεις Fenton με προσθήκη NaOH και κροκιδωτικού (Fenton 1,2,3,4), και χωρίς (Fenton 5) (βλ. Πίνακα 4.1-4.2), δεν παρατηρήθηκε μεταβολή ως προς την απόδοση του COD. Το NaOH χρησιμοποιείται με σκοπό τον τερματισμό της αντίδρασης, καθώς βοηθά στην κατακρήμνιση των ιόντων σιδήρου. Το κροκιδωτικό προστίθεται ούτως ώστε να βοηθήσει τη δημιουργία συσσωματωμάτων και να αυξήσει την ταχύτητα καθίζησης τους. Παρατηρείται ότι η καθίζηση πραγματοποιείται ικανοποιητικά και αυθόρμητα, χωρίς την προσθήκη NaOH και κροκιδωτικού. Έτσι, επιλέγεται να μη γίνει προσθήκη αυτών των αντιδραστηρίων στα πειράματα που ακολουθούν, καθώς το NaOH μπορεί να δράσει παρεμποδιστικά στην αναερόβια χώνευση που ακολουθεί, και για λόγους οικονομίας αντιδραστηρίων (Feijoo, Soto, Méndez, & Lema, 1995).

5.2.1.2 Διερευνητικά πειράματα αναερόβιας χώνευσης

Παρατηρώντας τα διαγράμματα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα με οξικό οξύ (βλ. Διάγραμμα 4.1) και με προεπεξεργασμένο απόβλητο (βλ. Διάγραμμα 4.2) διαπιστώνονται μεγάλες διαφορές. Το οξικό οξύ αποτελεί το πιο απλό υπόστρωμα κατανάλωσης για τα αναερόβια βακτήρια και κατά συνέπεια αποικοδομείται ταχέως. Το διάγραμμα 4.1 προκύπτει από την 1^η τροφοδοσία 50 ml οξικού οξέος και η παρατηρούμενη κλίση είναι μικρή, καθώς η λάσπη δεν έχει προλάβει να ενεργοποιηθεί πλήρως.

Παρά το γεγονός ότι το απόβλητο χωματερής αποτελεί ένα δύσκολα αποδομήσιμο απόβλητο με πολύπλοκη δομή, έχοντας υποστεί χημική οξείδωση Fenton, έχει υψηλό ρυθμό αποικοδόμησης κατά την αναερόβια χώνευση, όπως προκύπτει από την κλίση του διαγράμματος 4.2.

5.2.2 Επεξεργασία στραγγισμάτων με χημική οξείδωση Fenton

5.2.2.1 Παραγοντικό πείραμα 1

Στα 4 πρώτα πειράματα του 1^{ου} παραγοντικού πειράματος παρατηρούνται πολύ μικρές αποδόσεις ως προς τη μείωση του COD (βλ. Πίνακα 4.5). Αυτό πιθανώς οφείλεται στη μικρή ποσότητα θειικού οξέος, που δεν κατάφερε να μειώσει την τιμή του pH, στην αναφερόμενη από τη βιβλιογραφία ως βέλτιστη για την επίτευξη της αντίδρασης (Gogate & Pandit, 2004). Οι μέγιστες αποδόσεις παρατηρούνται στα πειράματα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση θειικού οξέος.

Εξίσωση πρόβλεψης COD

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

$$Y' = 12090,4 - 1135 X_1. \quad (\text{Εξ. 5.1})$$

Η εξίσωση ορίζει ως σημαντική παράμετρο τη συγκέντρωση του θειικού οξέος. Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει πως με αύξηση της συγκέντρωσης του θειικού οξέος, αναμένεται μείωση του COD. Το αποτέλεσμα αυτό είναι λογικό, γιατί, η προσθήκη του θειικού οξέος έχει σκοπό τη μείωση του pH, και αυτό με τη σειρά του αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Το ανεπεξέργαστο απόβλητο έχει pH κοντά στο 8, ενώ όπως προαναφέρεται η χημική οξείδωση Fenton πραγματοποιείται σε βέλτιστο pH 3. Σε υψηλές τιμές pH, παρατηρείται η ύπαρξη σχετικά αδρανών οξυδροξειδίων του σιδήρου και σχηματισμός ιζήματος υδροξειδίου του σιδήρου ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), και ακόμη επιταχύνεται η αυτό-αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε οξυγόνο και νερό. Παρατηρώντας τον Πίνακα 4.5 διαπιστώνεται μεγάλη διακύμανση όσον αφορά στο pH ανάμεσα στα πειράματα, με σημαντικές αποκλίσεις από αυτό που απαιτείται για ένα επιτυχημένο πείραμα με αντιδραστήρια Fenton.

Το μοντέλο κρίθηκε μη επαρκές από τον έλεγχο επάρκειας, που σημαίνει ότι δεν εκφράζει ικανοποιητικά την πραγματικότητα. Γι' αυτό επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί δεύτερο παραγοντικό πείραμα με μικρότερο βήμα όσον αφορά στη συγκέντρωση του θειικού οξέος.

Από το πρόγραμμα JMP 8 και τη στατιστική ανάλυση που αυτό προσφέρει επαληθεύονται τα παραπάνω αποτελέσματα σχετικά με την επάρκεια του μοντέλου.

5.2.2.2 Παραγοντικό πείραμα 2

Στο δεύτερο παραγοντικό πείραμα παρατηρούνται συνολικά αυξημένες αποδόσεις και ομαλότερες μεταβολές του pH ανάλογα με τη συγκέντρωση του προστιθέμενου θειικού οξέος (βλ. Πίνακα 4.8). Οι μέγιστες αποδόσεις παρατηρούνται στο κέντρο του

σχεδιασμού, όπου έχει επιτευχθεί τιμή pH πλησιέστερη στη βέλτιστη για την πραγματοποίηση της διεργασίας.

Εξίσωση πρόβλεψης COD

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

$$Y' = 11123,8 - 482,6 X_1 \quad (\text{Εξ. 5.2})$$

Με βάση το μοντέλο, σημαντική παράμετρος ορίζεται η συγκέντρωση του θειικού οξέος. Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει πως με αύξηση της συγκέντρωσης του θειικού οξέος, αναμένεται μείωση του COD. Αυτό είναι λογικό, καθώς η προσθήκη θειικού οξέος έχει ως στόχο τη μείωση του pH για την αποτελεσματική πραγματοποίηση της διεργασίας Fenton, όπως εξηγήθηκε και προηγουμένως.

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

Με χρήση του προγράμματος JMP 8 βρέθηκε ο συντελεστής προσδιορισμού προσαρμογής R^2 ως προς την απόδοση ίσος με 0,99. Σημαντικοί παράγοντες βρέθηκαν το H_2SO_4 και το $FeSO_4$ και οι αλληλεπιδράσεις του θειικού οξέος με το υπεροξείδιο του υδρογόνου και του ένυδρου θειικού υποσιδήρου με το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Αύξηση του θειικού οξέος σημαίνει καλύτερη απόδοση της διεργασίας, αφού βοηθά στην επίτευξη του βέλτιστου pH. Αύξηση του σιδήρου μπορεί να προκαλέσει μείωση της απόδοσης, καθώς σε μεγάλες συγκεντρώσεις ο δισθενής σίδηρος μπορεί να απενεργοποιήσει τις ρίζες υδροξυλίου. Από το τρισδιάστατο σχήμα που αναπαριστά στο χώρο την επίδραση των σημαντικών παραγόντων στην μεταβλητή αριστοποίησης, την απόδοση εν προκειμένω, επαληθεύεται ότι στο κέντρο του σχεδιασμού προκύπτουν καλύτερα αποτελέσματα ως προς τη μείωση του COD. Εντούτοις, με βάση το στατιστικό πρόγραμμα το μοντέλο δεν κρίνεται επαρκές, δηλαδή δεν αντιπροσωπεύει ικανοποιητικά την πραγματικότητα.

Διαπιστώνεται η αδυναμία εξαγωγής επαρκούς μοντέλου συσχέτισης των συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων Fenton με τη μείωση του COD, πιθανώς λόγω

της ύπαρξης μεγάλου στατιστικού σφάλματος. Οι λόγοι στους οποίους θα μπορούσε να οφείλεται αυτό είναι σφάλματα κατά την πραγματοποίηση των μετρήσεων και των πειραμάτων. Κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων, παρατηρήθηκε το φαινόμενο του έντονου αφρισμού, γεγονός που ενδεχομένως να μπορεί να επηρεάσει την αξιοπιστία του τελικού αποτελέσματος (Cossu et al., 2018). Κατά την προσθήκη θεικού οξέος δεν παρατηρείται αλλαγή του pH, καθώς δημιουργείται ένα “buffer” και στη συνέχεια η μείωση του pH πραγματοποιείται απότομα και είναι δύσκολα προβλέψιμη. Ακόμη, είναι αναγκαίο να σημειωθεί ότι τα στραγγίσματα αποτελούν απόβλητο που παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις συγκεντρώσεων, και παρά την προσπάθεια καλής ανάδευσης είναι πιθανό να μην έχει επιτευχθεί πλήρης απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών.

Τέλος, ένας λόγος στον οποίο μπορεί να οφείλεται η αδυναμία εξαγωγής επαρκούς μοντέλου, είναι ο επιλεγμένος χώρος μελέτης για την πραγματοποίηση των παραγοντικών πειραμάτων, όπως επιβεβαιώνεται από τις τιμές του pH. Είναι πιθανό το βήμα που επιλέχθηκε να είναι αρκετά μεγάλο, κι έτσι να μη μπορούν να προσδιοριστούν με ακρίβεια οι βέλτιστες συγκεντρώσεις για την επιθυμητή μείωση του COD.

5.2.3 Επεξεργασία στραγγισμάτων με αναερόβια χώνευση

5.2.3.1 Πειράματα οξικού οξέος

Όπως προαναφέρεται, οι αντιδραστήρες τροφοδοτήθηκαν αρχικά με οξικό οξύ προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ενεργότητα της λάσπης, δηλαδή η μέγιστη ικανότητά της να αποδομεί το εκάστοτε υπόστρωμα, έτσι ώστε στη συνέχεια να τροφοδοτηθούν με το απόβλητο. Έτσι επιτυγχάνεται καλύτερη αποικοδόμηση του αποβλήτου για τη μετέπειτα απόθεσή του στο περιβάλλον, αλλά και μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου από τη διεργασία, που μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά.

Τα διαγράμματα παραγωγής βιοαερίου από την τροφοδότηση των αντιδραστήρων με οξικό οξύ, που παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ι, παρουσίασαν παρόμοια μορφή. Τα πρώτα λεπτά μετά την τροφοδοσία παρατηρείται απότομη κλίση της καμπύλης (k_{max}), που συνεπάγεται απότομη παραγωγή βιοαερίου. Ακολούθως, παρατηρείται αρνητική κλίση στο διάγραμμα, η οποία αποδίδεται στην πιθανή προσρόφηση αερίου από τους κόκκους της λάσπης (πιθανότατα CO_2). Στη συνέχεια, παρατηρείται και πάλι η παραγωγή βιοαερίου, μέσω δεύτερης, μικρότερης κλίσης.

Από τα πειράματα οξικού οξέος προσδιορίστηκε η ενεργότητα της λάσπης με υπόστρωμα οξικό οξύ σε ένα εύρος από 0,29 ως 1,25 g COD/g VSS/d σύμφωνα με την 1^η κλίση σε θερμοκρασία 35°C. Λόγω της φύσης της διάταξης αρχικά η δραστητικότητα 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, Méndez, & Lema διεξήγαγαν δοκιμασία μεθανογόνου ενεργότητας λάσπης χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα οξικό οξύ και παρατήρησαν ότι η δραστητικότητα ήταν μεταξύ 0,975 και 1,078 g COD/g VSS/d στους 35°C. Επομένως, συγκρίνοντας τα βιβλιογραφικά δεδομένα με τα πειραματικά αποτελέσματα, παρατηρείται πως τα δεύτερα συμφωνούν με τη διεθνή βιβλιογραφία.

5.2.3.2 Επεξεργασία προκατεργασμένων και μη στραγγισμάτων κατά την αναερόβια χώνευση

1^η σειρά πειραμάτων

Συγκρίνοντας τις μέγιστες κλίσεις των διαγραμμάτων και τις ενεργότητες της λάσπης των αντιδραστήρων (βλ. Πίνακα 5.10) είναι εμφανές πως η προεπεξεργασία με χημική οξείδωση Fenton επιδρά σημαντικά στην παραγωγή βιοαερίου. Όπως είναι αναμενόμενο, η αναερόβια χώνευση του ανεπεξέργαστου αποβλήτου παρουσιάζει το μικρότερο ρυθμό παραγωγής βιοαερίου. Σε όλα τα υπόλοιπα υποστρώματα, που έχουν προεπεξεργαστεί με Fenton η παραγωγή βιοαερίου στα πρώτα λεπτά είναι αυξημένη, με μεγαλύτερη αυτή που προκύπτει από την τροφοδότηση Fenton από το κέντρο του σχεδιασμού. Η Fenton αυτή είχε και το μεγαλύτερο ποσοστό απόδοσης στη μείωση του COD, όπως παρουσιάστηκε προηγουμένως. Η Fenton με αυξημένες τις συγκεντρώσεις όλων των παραγόντων είχε σχεδόν διπλάσιο ρυθμό παραγωγής βιοαερίου σε σχέση με το ανεπεξέργαστο απόβλητο, ενώ η Fenton με τη μικρότερη απόδοση ως προς τη μείωση του COD είχε μικρή αύξηση του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου.

2^η σειρά πειραμάτων

Συγκρίνοντας τις μέγιστες κλίσεις των διαγραμμάτων (βλ. Πίνακα 5.11) διαπιστώνεται και εδώ πως η προεπεξεργασία με χημική οξείδωση Fenton έχει επίδραση στην παραγωγή βιοαερίου. Η αναερόβια χώνευση του ανεπεξέργαστου αποβλήτου παρουσιάζει το μικρότερο ρυθμό παραγωγής βιοαερίου. Η τροφοδοσία που είχε το μεγαλύτερο ρυθμό παραγωγής βιοαερίου ήταν αυτή της Fenton, που είχε αυξημένη συγκέντρωση θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου και μειωμένη συγκέντρωση επταένυδρου θειικού υποσιδήρου. Η Fenton με τη μικρότερη συγκέντρωση θειικού οξέος, και κατ' επέκταση με τη μικρότερη απόδοση,

παρουσίασε σχετικά υψηλό ρυθμό παραγωγής βιοαερίου κατά το στάδιο της αναερόβιας χώνευσης. Ένα απόβλητο, προκειμένου να μπορέσει να γίνει αποδεκτό στην αναερόβια χώνευση και να μην παρεμποδίζει την ικανότητα των αναερόβιων μικροοργανισμών να το μεταβολήσουν, θα πρέπει πρώτα να αποτοξικοποιηθεί. Επομένως, μπορεί να θεωρηθεί ότι αύξηση του θειικού οξέος οδηγεί σε καλύτερη αποτοξικοποίηση του αποβλήτου μέσω της χημικής οξειδωσης Fenton και συνεπώς σε μεγαλύτερη απόδοση σε βιοαέριο κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης. Από τη σύγκριση των ενεργοτήτων της λάσπης επιβεβαιώνονται οι προηγούμενες παρατηρήσεις.

Συνολικά, επιβεβαιώνεται ότι η προεπεξεργασία των στραγγισμάτων χωματερής έχει ως αποτέλεσμα την ευκολότερη αποικοδόμηση του αποβλήτου από τους οργανισμούς και επιφέρει αύξηση στον ρυθμό παραγωγής του βιοαερίου, που μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά. Ωστόσο, δεν προκύπτει άμεση συσχέτιση μεταξύ των αποδόσεων της προεπεξεργασίας με Fenton και της παραγωγής του βιοαερίου. Είναι πιθανόν η Fenton να μην επιδρά σε άλλα χαρακτηριστικά που το καθιστούν τοξικό, όπως π.χ τα υψηλά αμμωνιακά. Αυτά βρίσκονται στο απόβλητο κυρίως με τη μορφή της αμμωνίας, η οποία αποτελεί μια ιδιαίτερα τοξική ένωση. Η παρουσία της αμμωνίας συμβάλλει στην αύξηση της συγκέντρωσης του προπιονικού οξέος, το οποίο μεταβολίζεται δύσκολα και δρα ανασταλτικά στους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Επίσης οι διαφορές στις αποδόσεις της χημικής οξειδωσης Fenton για το κάθε προεπεξεργασμένο στράγγισμα, είναι αρκετά μικρές για να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα.

Από την τροφοδοσία αντιδραστήρα κατάλληλου για τη μέτρηση του παραγόμενου μεθανίου με την Fenton που παρουσίασε το μεγαλύτερο ρυθμό παραγωγής βιοαερίου, υπολογίζεται το ποσοστό του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο 61,5% (βλ. Πίνακας 5.12, Διάγραμμα 5.1). Πρόκειται για ένα αρκετά υψηλό ποσοστό. Για αναερόβια χώνευση στραγγισμάτων με ίδιο σχεδόν οργανικό φορτίο (COD= 15500 mg/L) με αυτά που επεξεργάστηκαν στην παρούσα εργασία μέσω διφασικού αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας, οι Ghosh & Hasan βρήκαν το ποσοστό μεθανίου στο παραγόμενο αέριο να κυμαίνεται μεταξύ 35 και 39%.

5.2.4 Κοκκομετρική ανάλυση λάσπης

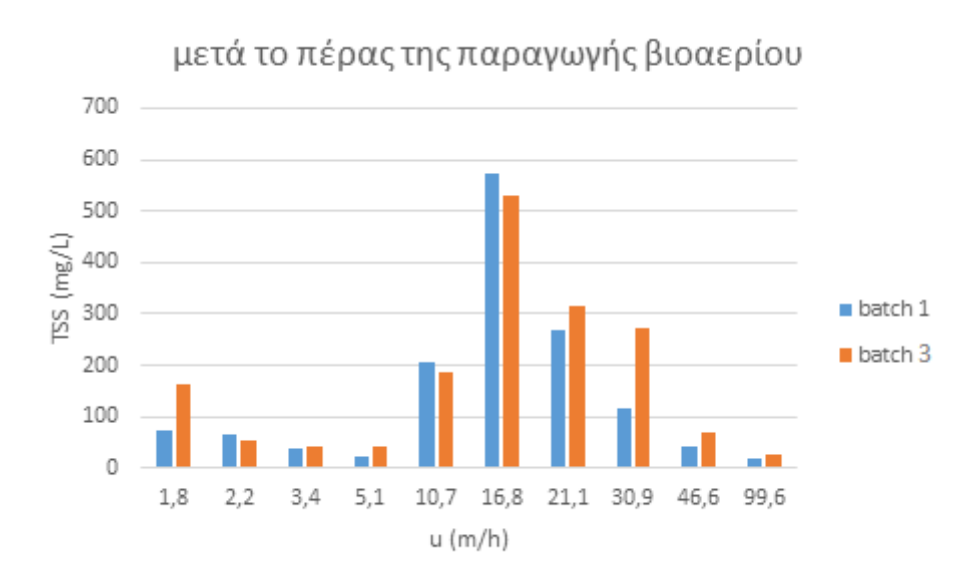
Από την κατανομή των TSS που μετρήθηκαν για την εξαγόμενη λάσπη για τις διαφορετικές ταχύτητες για τον αντιδραστήρα 1 (βλ. Διάγραμμα 5.2), διαπιστώθηκε ότι η πλειονότητα των TSS μετρήθηκαν για τη μεσαία ταχύτητα 16,8 m/h , τόσο πριν την τροφοδοσία, όσο και μετά το πέρας της παραγωγής βιοαερίου από την αναερόβια χώνευση. Ωστόσο, πριν την τροφοδοσία τα μετρούμενα TSS είναι σχετικά διασκορπισμένα στις διάφορες ταχύτητες, ενώ έπειτα η διασπορά τους είναι συγκεντρωμένη σε μεσαία ταχύτητα. Πριν από αυτήν την ταχύτητα τα ποσοστά που εξήχθησαν είναι πολύ μικρά. Αυτό δείχνει πως μετά την τροφοδοσία του αντιδραστήρα άρχισαν να δημιουργούνται νέοι κόκκοι από συνένωση μικρότερων και να αυξάνεται το μέγεθός τους.

Από την κατανομή των TSS που μετρήθηκαν για την εξαγόμενη λάσπη για τις διαφορετικές ταχύτητες για τον αντιδραστήρα 3 (βλ. Διάγραμμα 5.4), είναι εμφανές ότι πριν την τροφοδοσία τα TSS έχουν μεγάλη διασπορά, καθώς είναι ακαθόριστα κατανεμημένα, με αύξηση αυτών σε μεγαλύτερες ταχύτητες, όπως είναι αναμενόμενο. Αμέσως μετά την τροφοδοσία, η διασπορά τους συγκεντρώθηκε στις μεσαίες ταχύτητες 16,8, 21,1 και 30,9 m/h, ενώ η συνολική ποσότητα των εξαγόμενων κόκκων έχει αυξηθεί. Αυτό υποδεικνύει την αύξηση της μικροβιακής μάζας και τη δημιουργία νέων κόκκων. Μετά το πέρας της παραγωγής βιοαερίου, η διασπορά έχει συγκεντρωθεί στις ίδιες ταχύτητες, με τις ποσότητες, όμως, των εξαγόμενων TSS να είναι μικρότερες από αυτές αμέσως μετά την τροφοδοσία. Από αυτά, συμπεραίνουμε πως οι κόκκοι, προσροφώντας COD αμέσως μετά την τροφοδοσία αυξάνονται σε μέγεθος, ενώ κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης, παράγουν βιοαέριο και μικραίνουν.

Συνολικά, διαπιστώνεται η επίδραση της τροφοδοσίας με επεξεργασμένο απόβλητο στις διεργασίες κοκκοποίησης της αναερόβιας κοκκώδους λάσπης κατά την αναερόβια χώνευση. Οι κόκκοι λάσπης βρίσκονται σε δυναμική κατάσταση, μεταβάλλοντας συνεχώς το μέγεθός τους. Η μικροβιακή μάζα, που δημιουργείται

κατά την αποδόμηση του οργανικού υποστρώματος, δημιουργεί νέους κόκκους ή ενσωματώνεται στους προϋπάρχοντες, αυξάνοντας τη διάμετρό τους. Σε αυτό συντελεί και η προεπεξεργασία του αποβλήτου, καθώς τα ιόντα σιδήρου δημιουργούν δεσμούς με τα εξωκυτταρικά πολυμερή, κι έτσι παίζουν σημαντικό ρόλο στην πρωτογενή δημιουργία των κόκκων.

Συγκρίνοντας τις κατανομές των TSS για τους δύο αντιδραστήρες μεταξύ τους, παρατηρείται η δημιουργία νέων κόκκων στον αντιδραστήρα που τροφοδοτήθηκε με στράγγισμα με αυξημένη συγκέντρωση σιδήρου, ενώ στον άλλο αντιδραστήρα παρατηρείται κυρίως μεγέθυνση των ήδη υπαρχόντων κόκκων.



Διάγραμμα 5.6. Κατανομή TSS για τους αντιδραστήρες 1 και 3 μετά το πέρας της παραγωγής βιοαερίου

Από το διάγραμμα προκύπτει πως οι δύο αντιδραστήρες είχαν παρόμοια κατανομή όσον αφορά στα εξαγόμενα TSS. Τα TSS όμως από τον αντιδραστήρα 1, είναι περισσότερο συγκεντρωμένα στις μεσαίες ταχύτητες, ενώ τα TSS από τον αντιδραστήρα 3 έχουν μεγαλύτερη διασπορά στις ταχύτητες. Αυτό εξηγείται από την αυξημένη συγκέντρωση σιδήρου στην προεπεξεργασία του αποβλήτου που τροφοδοτήθηκε στον αντιδραστήρα 3. Ο σίδηρος συνετέλεσε στη δημιουργία νέων κόκκων που εξαγονται σε μικρές ταχύτητες, καθώς δεν έχουν αναπτύξει το μέγεθος

των υπολοίπων, αλλά και σε αύξηση του μεγέθους των προϋπαρχόντων κόκκων, οι οποίοι εξάγονται σε ακόμη μεγαλύτερες ταχύτητες.

5.3 Προτεινόμενα θέματα για περαιτέρω έρευνα

Στα πλαίσια της εξέλιξης της συγκεκριμένης διπλωματικής μελέτης θα μπορούσε:

- Ως προς την αποτοξικοποίηση:
 - ✓ Να πραγματοποιηθεί παραγοντικός σχεδιασμός με μικρότερο βήμα, ούτως ώστε το pH να είναι εντός των αναφερόμενων ως βέλτιστων τιμών για αποτελεσματική διεργασία Fenton.
 - ✓ Να εξετασθούν περισσότεροι παράγοντες που θα μπορούσαν να επηρεάζουν την χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton όπως π.χ. η θερμοκρασία, και να ακολουθήσει 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.
 - ✓ Να εφαρμοστεί ο παραγοντικός σχεδιασμός και σε άλλου είδους απόβλητα.
- Ως προς την βιολογική επεξεργασία των στραγγισμάτων μέσω αναερόβιας χώνευσης:

- ✓ Να επαναληφθούν τα πειράματα τροφοδοτώντας όλα τα προεπεξεργασμένα με Fenton απόβλητα στους αντιδραστήρες, και να γίνει προσπάθεια κατάστρωσης μοντέλου συσχέτισης των συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων Fenton με την αναερόβια χώνευση. Η τροφοδοσία να γίνει στον ίδιο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου προκειμένου να υπάρχει ομοιογένεια και ακριβώς ίδιες συνθήκες. Με αυτό τον τρόπο θα επιτραπεί άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων ως προς τον ρυθμό παραγωγής βιοαερίου.
- ✓ Να πραγματοποιηθούν τα πειράματα προσδιορισμού του ποσοστού του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο για όλα τα προεπεξεργασμένα με Fenton απόβλητα, ώστε γίνει προσπάθεια κατάστρωσης μοντέλου πρόβλεψης του ποσοστού αυτού σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων Fenton.
- ✓ Να γίνει κοκκομετρική ανάλυση της αναερόβιας λάσπης για όλους τους αντιδραστήρες, προκειμένου να συσχετιστεί το κάθε προκατεργασμένο με αντιδραστήρια Fenton απόβλητο με την μεταβολή του μεγέθους των κόκκων της ιλύος.
- ✓ Να γίνουν μετρήσεις βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού για τον προσδιορισμό της παραγωγής του μεθανίου κατά την αποδόμηση των συγκεκριμένων αποβλήτων.

6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

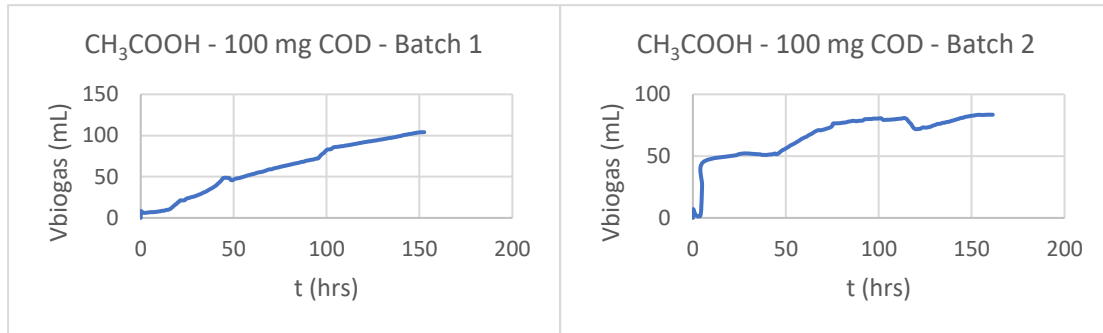
- Abbas, A. A., Jingsong, G., Ping, L. Z., Ya, P. Y., & Al-Rekabi, W. S. (2009). Review on landfill leachate treatments. *American Journal of Applied Sciences*, 6(4), 672–684. <https://doi.org/10.3844/ajas.2009.672.684>
- Abdelgadir, A., Chen, X., Liu, J., Xie, X., Zhang, J., Zhang, K., ... Liu, N. (2014). Characteristics, Process Parameters, and Inner Components of Anaerobic Bioreactors. *BioMed Research International*, 2014, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2014/841573>
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Bello, M. M., Abdul Raman, A. A., & Asghar, A. (2019, June 1). A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 126, pp. 119–140. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.028>
- Benitez, F. J., Real, F. J., Acero, J. L., Garcia, C., & Llanos, E. M. (2007). Kinetics of phenylurea herbicides oxidation by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82(1), 65–73. <https://doi.org/10.1002/jctb.1638>
- Berge, N. D., Batarseh, E. S., Reinhart, D. R., Stegmann, R., Bolyard, S. C., & Lu, W. (2018). Landfill Operation. In *Solid Waste Landfilling* (pp. 845–866). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-407721-8.00040-1>
- Boumechhour, F., Rabah, K., Lamine, C., & Said, B. M. (2013). Treatment of landfill leachate using Fenton process and coagulation/flocculation. *Water and Environment Journal*, 27(1), 114–119. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2012.00332.x>
- Chen, Y., Cheng, J. J., & Creamer, K. S. (2008, July). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, Vol. 99, pp. 4044–4064. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>
- Conrad, R. (1999). Contribution of hydrogen to methane production and control of hydrogen concentrations in methanogenic soils and sediments. *FEMS Microbiology Ecology*, 28(3), 193–202. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.1999.tb00575.x>
- Cossu, R., Ehrig, H.-J., & Muntoni, A. (2018). Physical–Chemical Leachate Treatment. In *Solid Waste Landfilling* (pp. 575–632). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-407721-8.00028-0>
- Ehrig, H. (1984). *TREATMENT OF SANITARY LANDFILL LEACHATE : BIOLOGICAL TREATMENT*. (April 1984), 131–152.
- 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)
- Feng, S., Hou, S., Huang, X., Fang, Z., Tong, Y., & Yang, H. (2019). Insights into the

- microbial community structure of anaerobic digestion of municipal solid waste landfill leachate for methane production by adaptive thermophilic granular sludge. *Electronic Journal of Biotechnology*, 39, 98–106.
<https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2019.04.001>
- Fenton, H. J. H. (1894). LXXIII. - Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, Vol. 65, pp. 899–910.
<https://doi.org/10.1039/CT8946500899>
- Frank Woodard. (2006). Methods for Treating Wastewaters from Industry. In *Industrial Waste Treatment Handbook* (pp. 149–334).
<https://doi.org/10.1016/B978-075067963-3/50009-6>
- Ghosh, S., & Hasan, S. E. (2013). Anaerobic digestion of landfill leachate : A modified approach. *International Journal of Microbiology and Immunology Research*, 2(7), 56–063. Retrieved from <http://www.apexjournal.org>
- Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3–4), 501–551.
[https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7)
- Jain, B., Kumar Singh, A., Kim, H., Lichtfouse, E., & Sharma, V. (2019). *Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes*. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0738-3>
- Jayaweera, W. D. M. C. P. N. J. G. J. B. and M. (2005). Treatment of landfill leachate by sequencing batch reactor. *Desalination*, 185(1–3), 357–362.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.044>
- Jingura, R. M., & Kamusoko, R. (2017). Methods for determination of biomethane potential of feedstocks: a review. *Jingura and Kamusoko / Biofuel Research Journal*, 14, 573–586. <https://doi.org/10.18331/BRJ2017.4.2.3>
- Kamaruddin, M. A., Yusoff, M. S., Rui, L. M., Isa, A. M., Zawawi, M. H., & Alrozi, R. (2017, December 1). An overview of municipal solid waste management and landfill leachate treatment: Malaysia and Asian perspectives. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 24, pp. 26988–27020.
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-0303-9>
- Khanal, S. K., Tirta Nindhia, T. G., & Nitayavardhana, S. (2019). Biogas From Wastes. In *Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches* (pp. 165–174).
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64200-4.00011-6>
- Lettinga, G. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie van Leeuwenhoek*, 67(1), 3–28. <https://doi.org/10.1007/BF00872193>
- Lin, S. H., Lin, chi M., & Leu, H. G. (1999). Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Research*, 33(7), 1735–1741. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00403-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00403-5)
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- Mashal, A., Abu-daherieh, J., & Ahmad, M. (2012). Fenton ' s catalytic oxidation process to treat landfill leachate. *The Sixth Jordan International Chemical Engineering Conference, Amman, Jordan*, (March).

- Miller, T. L., & Wolin, M. J. (1974). A Serum Bottle Modification of the Hungate Technique for Cultivating Obligate Anaerobes. *Applied Microbiology*, 27(5), 985–987. <https://doi.org/10.1128/aem.27.5.985-987.1974>
- 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, December 2). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 44, pp. 2577–2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
- Parawira, W., Murto, M., Read, J. S., & Mattiasson, B. (2005). Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste. *Process Biochemistry*, 40(9), 2945–2952. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.01.010>
- Pontes, R. F. F., Moraes, J. E. F., Machulek, A., & Pinto, J. M. (2010). A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1–3), 402–413. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.044>
- Pramanik, S. K., Suja, F. B., Zain, S. M., & Pramanik, B. K. (2019, December 1). The anaerobic digestion process of biogas production from food waste: Prospects and constraints. *Bioresource Technology Reports*, Vol. 8. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100310>
- Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F., & Moulin, P. (2008, February 11). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 150, pp. 468–493. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077>
- Santin-Gusman, Moreno-Andrés, Cisneros-Abad, & Aguilar-Ramírez. (2015). Optimization for Fenton Process in Removal of COD for Landfill Leachate Treatment. *International Journal of Environmental Science and Development*, 6(12), 920–924. <https://doi.org/10.7763/ijesd.2015.v6.722>
- Schink, B. (1997). Energetics of Syntrophic Cooperation in Methanogenic Degradation. In *MICROBIOLOGY AND MOLECULAR BIOLOGY REVIEWS* (Vol. 61). Retrieved from <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC232610/pdf/610262.pdf>
- Siddique, M. N. I., & Wahid, Z. A. (2018, September 1). Achievements and perspectives of anaerobic co-digestion: A review. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 194, pp. 359–371. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.155>
- 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)
- Tang, W. Z., & Tassos, S. (1997). Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Water Research*, 31(5), 1117–1125. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00348-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00348-X)
- Tatsi, A. A., & Zouboulis, A. I. (2002). *A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate Thessaloniki, Greece.*

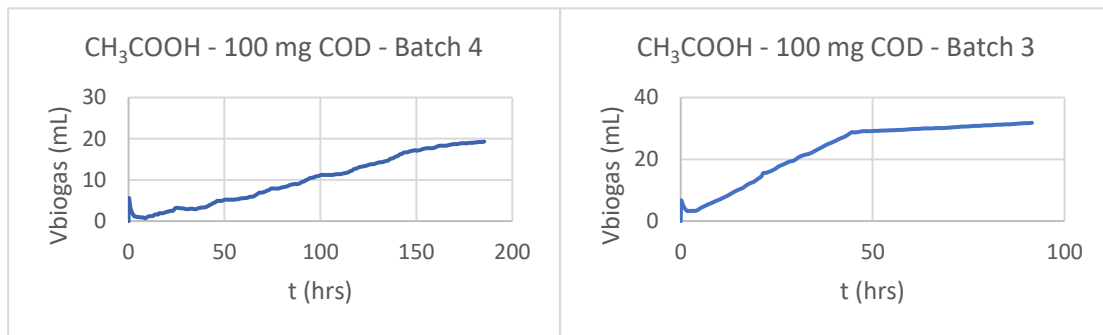
- Vallero, D. A., & Blight, G. (2019). The Municipal Landfill. In *Waste* (pp. 235–258).
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815060-3.00012-8>
- Vaverková, M. D. (2019). Landfill impacts on the environment— review. *Geosciences (Switzerland)*, 9(10), 1–16. <https://doi.org/10.3390/geosciences9100431>
- 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, 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, 3–11.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.048>
- Zouboulis, A. I., Chai, X. L., & Katsoyiannis, I. A. (2004). The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. *Journal of Environmental Management*, 70(1), 35–41.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.10.003>
- Βλυσίδης, Α, Γρηγοροπούλου, Ε., & Λυμπεράτος, Γ. (2018). *Περιβαλλοντική Μηχανική-Σημειώσεις Παραδόσεων*.
- Βλυσίδης, Απόστολος. (2000). *Ο ρόλος της κοκκώδους λάσπης στην αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων*. Αθήνα.
- Βλυσίδης, Απόστολος. (2006). *Παραγοντικός σχεδιασμός πειραμάτων*.
- Καδόγλου, Ε. (2019). *Διερεύνηση πλεονεκτημάτων τριτοβάθμιας επεξεργασίας στραγγισμάτων ΧΥΤΑ*.
- Καλογερόπουλος, Κ. (2018). *Αναερόβια Χώνευση προξηραμένων υπολειμμάτων τροφών σε πιλοτικής κλίμακας Περιοδικό Αναερόβιο Αντιδραστήρα με Ανακλαστήρες (PABR)*.
- Μάη, Σ. (2006). *Επίδραση ιόντων δισθενούς σιδήρου στην λειτουργία ενός αναερόβιου χωνευτήρα, υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, τύπου UASB*.
- Μητου, Π. (2019). *Σχεδίαση μονάδας ενεργειακής αξιοποίησης βιοαερίου από τον ΧΥΤΑ Κοζάνης*.
- Μπόκαρη, Φ.-Ε. (2010). *Προηγμένη Οξειδωση Οργανικού Φορτίου Εκροής*.
- Μπουσκουτας, Χ. (2017). *Τεχνο-οικονομική μελέτη μονάδας παραγωγής ενέργειας από βιοαέριο σε κτηνοτροφική μονάδα*.
- Παληκύρας, Α. (2007). *Μοντελοποίηση Μηχανισμών Παραγωγής Βιοαερίου από Χώρους Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων (ΧΥΤΑ)*.
- Φέσα, Χ. (2011). *Αναερόβια χώνευση αποβλήτων τυπογραφείου χαρτονομισμάτων*.
- Φιλιππακοπούλου, Θ., Λουκάκης, Χ., Ρόρη, Ν., & Βλυσίδης, Α. (1999). *Επεξεργασία Υγρών Τοξικών Αποβλήτων Χημικών Βιομηχανιών με Αντιδράσεις Fenton*.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι



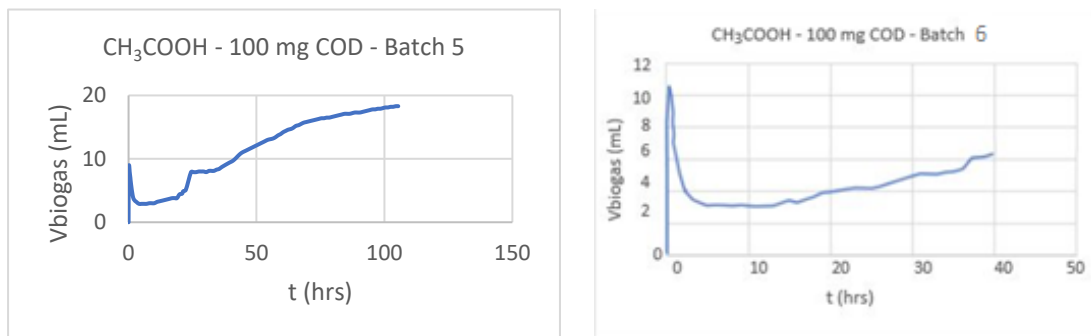
Διάγραμμα 1.1

Διάγραμμα 1.2



Διάγραμμα 1.3

Διάγραμμα 1.4

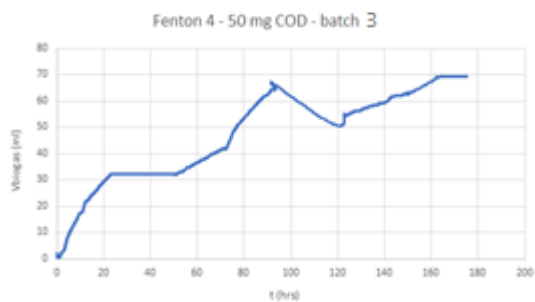


Διάγραμμα 1.5

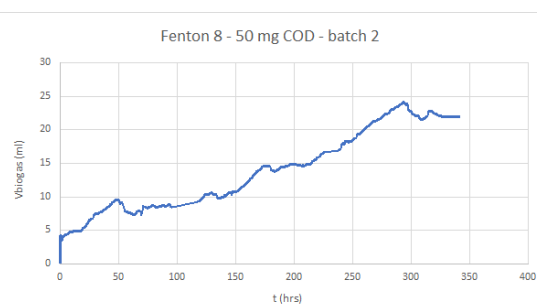
Διάγραμμα 1.6

Διαγράμματα 1.1 – 1.6. Συνολικές καμπύλες παραγωγής βιοαερίου από την τροφοδοσία των αντιδραστήρων με οξικό οξύ

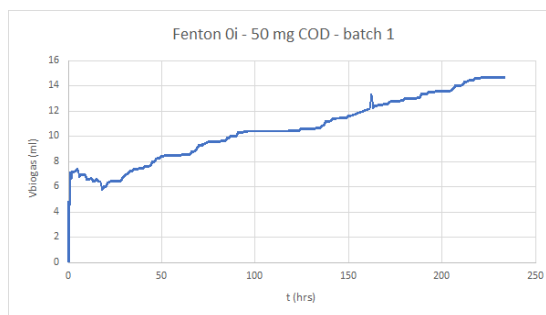
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ



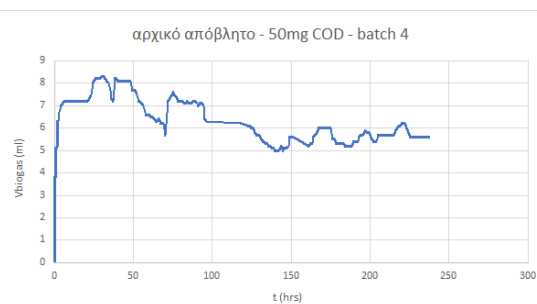
Διάγραμμα ΙΙ.1



Διάγραμμα ΙΙ.2

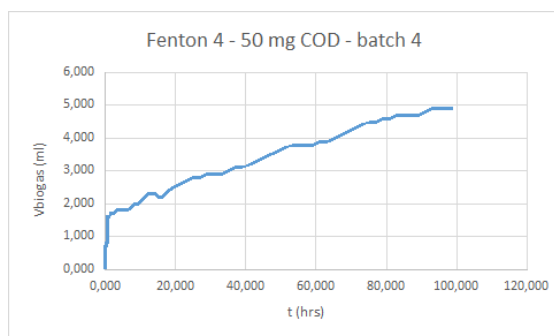


Διάγραμμα ΙΙ.3

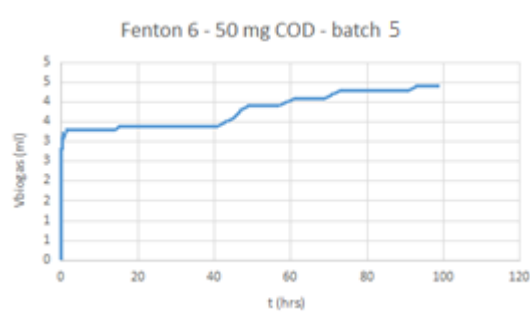


Διάγραμμα ΙΙ.4

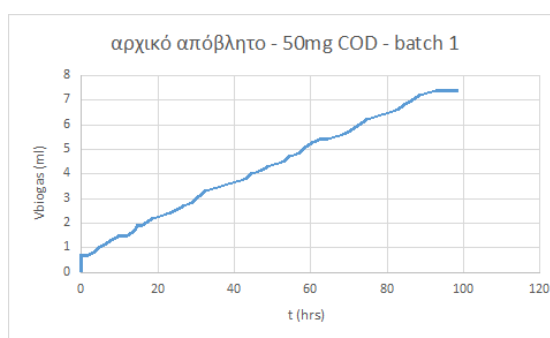
Διαγράμματα ΙΙ.1 – ΙΙ.4. Συνολικές καμπύλες παραγωγής βιοαερίου από την 1^η τροφοδοσία των αντιδραστήρων με χημικά οξειδωμένο (Fenton 4,8,0i) και μη απόβλητο



Διάγραμμα II.5

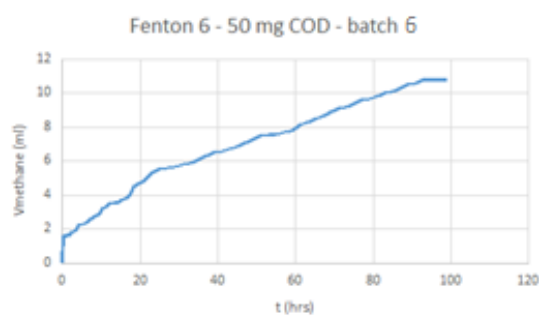


Διάγραμμα II.6



Διάγραμμα II.7

Διαγράμματα II.5- – II.7. Συνολικές καμπύλες παραγωγής βιοαερίου από τη 2^η τροφοδοσία των αντιδραστήρων με χημικά οξειδωμένο (Fenton 4,6) και μη απόβλητο



Διάγραμμα II.8. Καμπύλη παραγωγής μεθανίου από την τροφοδοσία του batch 6 με χημικά οξειδωμένο με Fenton 6 απόβλητο