



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***«ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΥΨΗΛΗΣ
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΑΜΥΛΟ»***

Του Μεταπτυχιακού Φοιτητή

Μάριου Μπονάτσου

Επιβλέπων

Απόστολος Βλυσίδης, Καθηγητής

Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

Αθήνα, Οκτώβριος 2020

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ
ΕΡΓΑΣΙΑ:**

**«ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΑΜΥΛΟ»**

**ΑΠΟ
ΥΨΗΛΗΣ**

ΦΟΙΤΗΤΗΣ:

Μάριος Μπονάτσος

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Απόστολος Βλυσίδης, Καθηγητής
Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ
Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών
Διαδικασιών

ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟ ΈΤΟΣ:

2018-19

Σύνοψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ΔΠΜΣ «Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας» και ερευνά τη δυνατότητα παραγωγής ενέργειας από απόβλητο υψηλής περιεκτικότητας σε άμυλο, το οποίο παράγεται ως παραπροϊόν βιομηχανίας τροφίμων.

Περίληψη

Η ύπαρξη αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε άμυλο, εντός βιομηχανίας τροφίμων, οδήγησε στην εξέταση διάφορων μεθόδων αποικοδόμησης των υπόψη αποβλήτων, ώστε να μην διοχετεύονται στο περιβάλλον χωρίς επεξεργασία και το επιβαρύνουν. Επειδή η υπόψη βιομηχανική εγκατάσταση διαθέτει αναερόβιο αντιδραστήρα UASB, επιλέχθηκε η αναερόβια χώνευση ως η πλέον κατάλληλη μέθοδος όχι μόνο για την επεξεργασία του αποβλήτου, αλλά και για την παραγωγή ενέργειας προς όφελος της βιομηχανίας. Το μεγαλύτερο πρόβλημα που χρειάζονταν αντιμετώπιση, ήταν η μορφή με την οποία το απόβλητο θα εισερχόταν στον αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης, αφού απαιτείται να είναι σχεδόν πλήρως υδρολυμένο, καθόσον οι κόκκοι του αμύλου είναι αδιάλυτοι σε κρύο νερό αλλά ταυτόχρονα διογκώνονται απορροφώντας νερό έως και 25%, ενώ υπό ορισμένες συνθήκες μπορούν να φτιάξουν ένα κολλοειδές διάλυμα αμύλου. Διερευνώντας την υπάρχουσα βιβλιογραφία επί του θέματος, αποφασίστηκε να επιτευχθεί η υδρόλυση με τη μέθοδο της χημικής οξειδωσης Fenton. Για την υλοποίηση των πειραμάτων έγιναν πρώτα διερευνητικές δοκιμές για να καθοριστούν οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τις αντιδράσεις και στη συνέχεια σχεδιάστηκε παραγοντικό πείραμα 4 παραγόντων (αντιδραστήρια $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 , χρόνος και θερμοκρασία) και 2 επιπέδων, προκειμένου να προκύψει μαθηματικό μοντέλο που θα δείχνει την επιρροή των παραμέτρων της οξειδωσης στην υδρόλυση του αμύλου και με το οποίο καταδείχθηκε ότι όντως η μέθοδος Fenton είναι η πλέον ενδεδειγμένη για την σχεδόν πλήρη υδρόλυση του αμύλου (99,5%), σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας (πλησίον του ορίου ζελατινοποίησης-70° C), επαρκούς χρόνου για την ολοκλήρωση των αντιδράσεων (3h), υψηλών τιμών ένυδρου θειικού σιδήρου (1gr) ως καταλύτη-υπόστρωμα και μεγάλης ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου (0,85ml 50% w/w) ως οξειδωτικού μέσου. Στη συνέχεια ακολούθησε μελέτη της κινητικής της υδρόλυσης με σκοπό να προκύψει ένα μαθηματικό μοντέλο που να περιγράφει την επίδραση της θερμοκρασίας, του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και του H_2O_2 στο ρυθμό της υδρόλυσης.

Μετά από τον ποσοτικό προσδιορισμό των υδατανθράκων που περιέχονται στο υδρολυμένο άμυλο και τη μέτρηση του pH έγινε η τροφοδότηση εργαστηριακού αντιδραστήρα με 3 δείγματα υδρόλυσης, αφού ο αντιδραστήρας είχε αρχικά τροφοδοτηθεί με οξικό οξύ ως υπόστρωμα αναφοράς. Τα αποτελέσματα της αναερόβιας χώνευσης ήταν εξαιρετικά, αφού απέδωσαν υψηλές τιμές παραγωγής μεθανίου, με ικανοποιητικούς ρυθμούς παραγωγής βιοαερίου και ειδικής μεθανιογόνου δραστηκότητας λάσπης. Η όλη διαδικασία κατέδειξε ότι είναι εφικτή η παραγωγή ενέργειας από απόβλητο υψηλής περιεκτικότητας σε άμυλο, μέσω αναερόβιας χώνευσης.

***POST-GRADUATE
THESIS:***

**«ENERGY PRODUCTION FROM
INDUSTRIAL WASTE, WITH HIGH STARCH
CONTENT»**

STUDENT:

Marios Bonatsos

SUPERVISOR:

Professor Apostolos Vlyssides
School of Chemical Engineering/NTUA
Department of Synthesis and Development of Industrial
Processes

ACADEMIC YEAR:

2018-2019

Abstract

This thesis, under the postgraduate program of NTUA “Energy Production and Management”, is researching the possibility of energy production from industrial waste with high starch content, which is produced as a byproduct of a food industry plant.

Summary

The existence of waste with high starch content, in a food industry, drove the research into examining the different methods for decomposing such waste, as for them not to be disposed to the environment without further process and thus burden it. In this specific food industry there is an UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) anaerobic reactor installed and this fact lead to the choice of anaerobic digestion as the optimum method of waste processing along with energy production for the factory’s benefit. The main issue that arose during research was the waste hydrolysis, because the reactor demands the supply of hydrolyzed waste and starch waste is insoluble in cold water, but can absorb up to 25% of water, while in some circumstances it forms a colloid solution. The above demand was achieved, as proposed by various studies, through the Fenton reaction acid hydrolysis. For that purpose, a series of exploratory test were conducted, to assess the basic factors that can influence the reactions and then a full factorial design experiment of 4 factors ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 , time and temperature) in 2 levels was conducted, in order to reveal the mathematical model which shows the influence of the factors in the hydrolysis and ultimately revealed that the above method is the optimum for the almost full hydrolysis (99,5%) of starch. The conditions-factors were high temperature (up to the gelatinization point-70°C), time (up to 3h), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1gr) as a substrate and H_2O_2 (0,85ml 50% w/w) as an oxidant. A kinetics study of the hydrolysis was performed afterwards, in order to show how the above 4 factors affect the hydrolysis kinetics rate. After the quantification of the carbohydrates of the hydrolyzed samples and the pH determination of each sample, a number of samples (3 representative ones) were supplied to the reactor, which was before supplied with CH_3COOH as a substrate and for improvement of the sludge activity. The results were superb, as the methane production was very high, the production rate was satisfactory as well as the special methane sludge activity. The whole process showed that energy production from starch waste is effective through anaerobic digestion.

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Έλεγχος μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανιών επεξεργασίας πατάτας», χρηματοδοτούμενου από την εταιρεία TASTY FOODS SA.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή, κ. Απόστολο Βλυσίδα, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το αντικείμενο της διαχείρισης υγρών αποβλήτων, επιστρέφοντας στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ ύστερα από αρκετά έτη και αποκτώντας ξανά επαφή με το εργαστήριο και την επιστήμη του χημικού μηχανικού.

Ευχαριστώ θερμά την υποψήφια διδάκτωρα κα Δήμητρα Θεοδόση-Παλημέρη, η οποία ως καθηγήτρια μου προσέφερε τη βαθιά γνώση της επί του αντικειμένου, αφιερώνοντας τον πολύτιμο χρόνο της εντός και εκτός εργαστηρίου.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στη σύζυγό μου για την αμέριστη συμπαράσταση και υπομονή της, τόσο για την ολοκλήρωση τόσο της μεταπτυχιακής εργασίας, όσο και κατά τη διάρκεια των σπουδών μου στο ΔΠΜΣ και μάλιστα σε μία περίοδο που έχουν αλλάξει οι οικογενειακές μας προτεραιότητες.

Πίνακας περιεχομένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Εισαγωγή	1
1.1 Σκοπός	1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Υδατάνθρακες	2
2.1.1 Δομή και φυσικές ιδιότητες.....	2
2.1.2. Οι ιδιότητες των υδατανθράκων.....	3
2.2 Άμυλο	4
2.2.1 Ιδιότητες του αμύλου	5
2.2.2 Άμυλο από Βιομηχανία Επεξεργασίας Πατάτας	7
2.2.3 Υδρόλυση Αμύλου	8
2.3 Χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton	8
2.3.1 Παράγοντες	10
2.3.2 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα	10
2.3.3 Εφαρμογές χημικής οξείδωσης Fenton	11
2.4 Αναερόβια χώνευση	12
2.4.1 Υδρόλυση	12
2.4.2 Οξεογένεση	13
2.4.3 Οξικογένεση	13
2.4.4 Μεθανιογένεση	13
2.4.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης'	14
2.4.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της αναερόβιας χώνευσης	14
2.4.7 Κοκκώδης λάσπη	16

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Πειραματική Μεθοδολογία	18
3.2. Υλικά και εξοπλισμός	18
3.3 Διατάξεις.....	19
3.3.1 Υδρόλυση Αμύλου	20
3.3.2 Αναερόβια Χώνευση	21
3.4 Μεθοδολογία	22
3.4.1 Υδρόλυση	22
3.4.2 ` Αναερόβια Χώνευση	25
3.5 Αναλύσεις.....	25
3.5.1 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)	25
3.5.2 Προσδιορισμός υδατανθράκων με anthrone test	27
3.5.3 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS, VSS)	27
3.5.4 Προσδιορισμός δραστηριότητας λάσπης	28
3.5.5 Πειράματα οξικού οξέος	28
3.5.6 Παραγοντικός σχεδιασμός.....	29

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Διερευνητικές Δοκιμές υδρόλυσης αμύλου	33
4.2 Αποτελέσματα παραγοντικού πειράματος υδρόλυσης αμύλου.....	34
4.3 Αποτελέσματα κινητικών υδρόλυσης αμύλου	36
4.4 Αποτελέσματα anthrone test.....	38
4.5 Πειράματα αναερόβιας χώνευσης	39
4.5.1 Πείραμα Οξικού Οξέος.....	39
4.5.2 Πείραμα Υδρολυμένου Αμύλου	40
4.6 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων-Συζήτηση.....	46

4.6.1	Κινητικό μοντέλο υδρόλυσης	47
4.6.2	Εξίσωση πρόβλεψης απόδοσης διαλυτοποίησης COD.....	52
4.6.3	Εξίσωση πρόβλεψης ολικών υδατανθράκων	59
4.6.4	Δραστηκότητα λάσπης	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		
5.1	Διερευνητικά πειράματα χημικής οξείδωσης Fenton	64
5.2	Παραγοντικό πείραμα	64
5.3	Αναερόβια Χώνευση.....	65
5.4	Συνολικά Συμπεράσματα	65
5.5	Προτεινόμενα Θέματα για Περαιτέρω Έρευνα	66
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		68

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Εισαγωγή

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ΔΠΜΣ «Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας» και ερευνά τη δυνατότητα παραγωγής ενέργειας από απόβλητο υψηλής περιεκτικότητας σε άμυλο, το οποίο παράγεται ως παραπροϊόν βιομηχανίας τροφίμων-παραγωγή σνακ (potato chips).

Η διαχείριση του αποβλήτου είναι προβληματική, διότι το άμυλο περιέχει υψηλό COD, ως πολυμερές γλυκόζης, οι κόκκοι του είναι αδιάλυτοι σε κρύο νερό αλλά ταυτόχρονα διογκώνονται απορροφώντας νερό έως και 25%, ενώ υπό ορισμένες συνθήκες μπορούν να φτιάξουν ένα κολλοειδές διάλυμα αμύλου. Επιπρόσθετα, η επεξεργασία του αμύλου σε μονάδα βιολογικού καθαρισμού δε σημειώνει υψηλές αποδόσεις λόγω της χαμηλής αποδοσιμότητας του από τους μικροοργανισμούς, που προκαλείται από την φύση της δομής του, με αποτέλεσμα πολλές φορές να περνά ανεπεξέργαστο στους τελικούς αποδέκτες ή να συσσωρεύεται στις μονάδες καταστρέφοντας τον εξοπλισμό ^[30].

Το άμυλο ωστόσο, θα μπορούσε να αξιοποιηθεί ως πηγή άνθρακα με σκοπό την παραγωγή ενός βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο με απώτερο σκοπό την παραγωγή ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, με την υδρόλυση, το άμυλο διασπάται σε μόρια τα οποία πλέον αποικοδομούνται εύκολα μέσω βιοαντιδράσεων από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς και τελικά παράγεται βιοαέριο. Το συγκεκριμένο καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θερμότητα για μια ή περισσότερες διεργασίες σε μία βιομηχανία.

Η τάση στη διαχείριση αποβλήτων στη βιομηχανία τροφίμων, ήταν μέχρι πρόσφατα η «αξιοποίησή» τους ως ζωοτροφές. Από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα που ξεκίνησε η παραγωγή ζωοτροφών σε βιομηχανική κλίμακα, μέχρι το 1928 που άρχισε η παραγωγή ζωοτροφών σε μικρότερες διαστάσεις (pellets), η βιομηχανία ζωοτροφών έψαχνε τρόπους παραγωγής φτηνής και υψηλής διατροφικής αξίας ζωοτροφής. Για τις βιομηχανίες τροφίμων όμως, η παραπάνω διάθεση των αποβλήτων τους αποφέρει ελάχιστο οικονομικό όφελος και με την εξέλιξη των τεχνικών αναερόβιας χώνευσης από τη δεκαετία του '70, όλο και περισσότερες βιομηχανίες στρέφονται προς διαδικασίες αξιοποίησης που συνδυάζουν και την ασφαλή περιβαλλοντολογικά απομάκρυνση των αποβλήτων και την παραγωγή ενέργειας προς ίδιον όφελος.^[1]

Για να γίνει εφικτή η αναερόβια χώνευση το υγρό απόβλητο θα πρέπει να έχει καλή ροή, με χαμηλό ιξώδες και να μην υπάρχουν συσσωματώματα. Η αντίδραση Fenton για την υδρόλυσή του αποβλήτου επιλέχθηκε γιατί επιτρέπει την οξείδωση σε συνδυασμό με την κροκίδωση για το σχηματισμό συμπλοκών σιδήρου. Προτείνεται η χρήση αυτής της χημικής οξείδωσης ως προκαταρκτική επεξεργασία για να ληφθεί ένα εκρέον υγρό κατάλληλο για περαιτέρω βιολογική επεξεργασία ^[42]

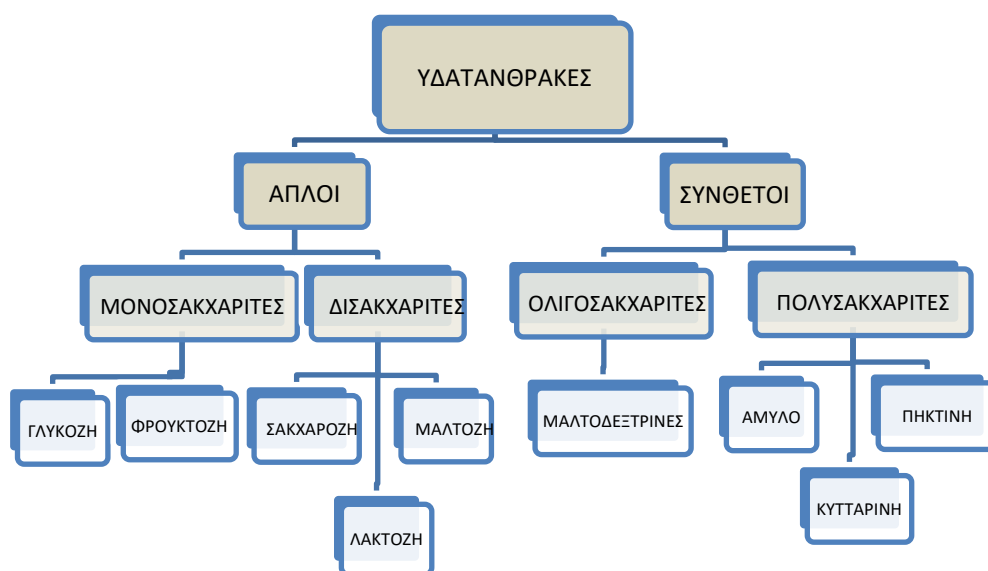
1.1 Σκοπός

Η παρούσα εργασία έχει σκοπό να καταδείξει ότι το απόβλητο άμυλο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαερίου υψηλής περιεκτικότητας σε μεθάνιο και συνεπώς να παραχθεί ενέργεια, μέσω αναερόβιας χώνευσης. Για την επίτευξη του σκοπού πραγματοποιήθηκε όξινη υδρόλυση με τη μέθοδο Fenton, έγιναν όλες οι απαραίτητες αναλύσεις όπως η μέτρηση COD, συνολικών υδατανθράκων, pH και πραγματοποιήθηκε αναερόβια χώνευση σε εργαστηριακό αντιδραστήρα UASB.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1. Υδατάνθρακες

Οι υδατάνθρακες είναι από τα πιο σημαντικά συστατικά των τροφίμων. Εμφανίζονται είτε ως απομονωμένα μόρια, είτε ως συνδεδεμένα με φυσικό ή χημικό τρόπο με άλλα μόρια. Μόρια στα οποία οι υδατάνθρακες είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα με πρωτεΐνες είναι γνωστά ως γλυκοπρωτεΐνες, ενώ αυτά στα οποία είναι συνδεδεμένα με λιπίδια είναι γνωστά ως γλυκολιπίδια. Μερικοί υδατάνθρακες είναι βρώσιμοι από τον άνθρωπο και συνεπώς προσφέρουν μία σημαντική πηγή ενέργειας. Μη βρώσιμοι υδατάνθρακες δημιουργούν την ομάδα ουσιών φυτικών ινών, που περιέχουν λιγνίνη.



Σχήμα 1. Διάγραμμα ενώσεων υδατανθράκων [Σημειώσεις «Βιολογικά Μακρομόρια»: καθ.Στυλιανός Χαμηλάκης, 2011, Σχ.Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ]

2.1.1 Από χημικής πλευράς οι υδατάνθρακες είναι αλδεϋδικά και κετονικά παράγωγα πολυσθενών αλκοολών, είναι δηλαδή πολυϋδροξυαλδεϋδες ή πολυϋδροξυκετόνες ή προϊόντα συμπύκνωσής τους. Το όνομα σάκχαρο χρησιμοποιείται για τα απλούστερα μέλη της ομάδας των υδατανθράκων. Οι σπουδαιότερες φυσικές ιδιότητες των σακχάρων είναι: α. Είναι άχρωμα κρυσταλλικά σώματα, με γλυκιά γεύση, διαλυτά στο νερό, β. Υπόκεινται εύκολα σε ζύμωση από τους μικροοργανισμούς, γ. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις (σιρόπια) παρεμποδίζουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και χρησιμοποιούνται σαν συντηρητικά, δ. Κατά την θέρμανση παίρνουν σκούρο χρώμα (καραμελοποιούνται), ε. Ορισμένα σάκχαρα ανάγουν το φελίγγειο υγρό και αντιδρούν με τις πρωτεΐνες και παρέχουν σκοτεινόχρωμα προϊόντα (μελανοϊδίνες). Οι φυσικές ιδιότητες των υδατανθράκων οφείλονται : α. στην ιδιαίτερη μοριακή δομή τους β. στην στερεοχημική διαμόρφωσή τους σε αντίποδες D- και L-και στην ανωμερή δομή τους α- και β- μορφές. γ. στην ιδιαίτερη ανώτερη δομή των πολυσακχαριτών και γίνονται εμφανείς με τα φαινόμενα: (1) της εκλεκτικής προσρόφησης ιωδίου, από μερικούς πολυσακχαρίτες. (2) από την εμφάνιση της ειδικής στροφής δηλ. της εκλεκτικής στροφής του πολωμένου φωτός

καθώς και του πολυστροφισμού. (3) από το σημείο τήξης (Σ.Τ.) των ιδίων και των παραγώγων τους. (4) στην εκλεκτική διαλυτότητα τους σε νερό και σε μίγματα αιθανόλης και νερού. [3]

Οι πολύπλοκοι υδατάνθρακες είναι σχετικά αδιάλυτοι στο νερό και διασπώνται προς σάκχαρα κατά την υδρόλυσή τους με οξέα ή ένζυμα. Ανάλογα με τα προϊόντα υδρόλυσης τους κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες:

α. Μονοσακχαρίτες (ή απλά σάκχαρα), οι οποίοι δεν υδρολύονται σε απλούστερα προϊόντα (π.χ. γλυκόζη, φρουκτόζη κλπ.).

β. Ολιγοσακχαρίτες ή σακχαροειδείς πολυσακχαρίτες, οι οποίοι υδρολύονται σε περισσότερα από ένα, αλλά οπωσδήποτε μικρό αριθμό μορίων μονοσακχαριτών. Οι ολιγοσακχαρίτες διακρίνονται σε δισακχαρίτες, οι οποίοι με υδρόλυση παρέχουν δύο μόρια μονοσακχαρίτη, π.χ. η σακχαρόζη, η λακτόζη κλπ. και τρισακχαρίτες, οι οποίοι με υδρόλυση παρέχουν τρία μόρια μονοσακχαρίτη, π.χ. ραφφινόζη.

γ. Πολυσακχαρίτες ή μη σακχαροειδείς πολυσακχαρίτες, οι οποίοι με υδρόλυση παρέχουν πολλά μόρια μονοσακχαρίτη, π.χ. άμυλο. Με την ονομασία σάκχαρα χαρακτηρίζονται συνήθως οι μονοσακχαρίτες και οι δισακχαρίτες. [2]

2.1.2. Οι ιδιότητες των υδατανθράκων οφείλονται:

α. Στο ημιακεταλικό υδροξύλιο (-OH)

β. Στα αλκοολικά υδροξύλια (-OH)

γ. Στις ελεύθερες αλδεϋδικές (-CH=O) ή κετονικές (>C=O) ομάδες

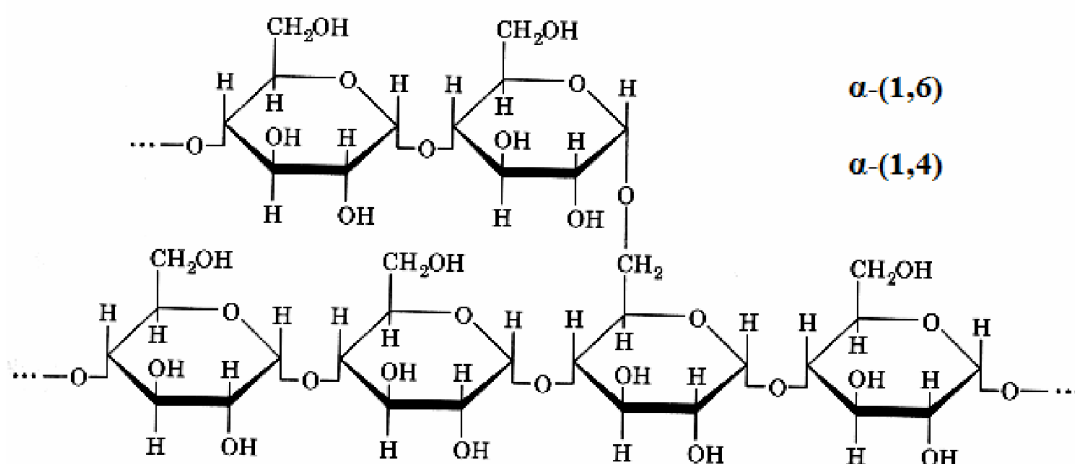
Οι ιδιότητες αυτές, προκύπτουν από τις αντιδράσεις: α) Αιθεροποίησης και εστεροποίησης, οπότε προκύπτουν είτε γλυκοζιτικά παράγωγα είτε εσωτερικά πολυεστερικά παράγωγα ή μίγματα των δύο. β) Οξειδωσης, οπότε προκύπτουν σακχαρικά αλδονικά ή ουρονικά οξέα. γ) Οξειδωτικής διάσπασης, οπότε διασπάται η ανθρακική αλυσίδα. δ) Αναγωγής, οπότε προκύπτουν πολυϋδρικές αλκοόλες. ε) Ενζυματικής οξειδωσης ή διάσπασης. στ) Ισομερισμού με αραιά αλκάλια προσθήκης (πχ με HCN) οπότε προκύπτει ανοικοδόμηση της ανθρακικής αλυσίδας κατά ένα άτομο άνθρακα και συμπύκνωσης με αμινοπαράγωγα., ζ). Υδρόλυσης και αφυδάτωσης με ανόργανα οξέα [3]. Η πιο σημαντική αντίδραση για το εξεταζόμενο αντικείμενο είναι η υδρόλυση. Κατά την επίδραση αραιών ή πυκνών ανόργανων οξέων λαμβάνονται διάφορα προϊόντα. Κατά την επίδραση αραιών οξέων (0.1 N έως 1 N HCl ή H₂SO₄) οι μονοσακχαρίτες, αυτοί δεν επηρεάζονται ενώ οι ολιγο- και πολυ-σακχαρίτες υδρολύονται προς μονοσακχαρίτες οι οποίοι διατηρούν την ανωμέρειά τους και έτσι είναι δυνατή η διευκρίνιση της σύνταξης των μακρομορίων. Κατά την επίδραση μετρίως πυκνών οξέων (4N έως 6N HCl ή H₂SO₄) οι μονοσακχαρίτες, αφυδατώνονται προς χαρακτηριστικά προϊόντα ανάλογα εάν είναι πεντόζες ή εξόζες, ενώ οι ολιγο- και πολυσακχαρίτες, πρώτα υδρολύονται προς μονοσακχαρίτες και μετά ακολουθεί αφυδάτωση. Τέλος, κατά την επίδραση λίαν πυκνών οξέων, όλα τα σάκχαρα αφυδατώνονται τελείως. Σάκχαρο + π. H₂SO₄ φουρφουράλη & παράγωγα κ.ά.

2.2 Άμυλο

Ανάμεσα στους πολυσακχαρίτες, το άμυλο δέχεται μία αυξημένη προσοχή, που οφείλεται στις θετικές ιδιότητες που προσδίδει στα τρόφιμα. Περίπου 60 εκ. τόνοι αμύλου εξάγονται ετησίως σε παγκόσμιο επίπεδο από δημητριακά, κόνδυλους και όσπρια, από τα οποία περίπου το 60% χρησιμοποιείται σε τρόφιμα και το υπόλοιπο 40% σε φαρμακευτικές και μη βρώσιμες εφαρμογές. Το άμυλο χρησιμοποιείται στα τρόφιμα για να προσδώσει υφή, για να αυξήσει τον όγκο, ως κολλοειδής σταθεροποιητής, ως ζελατινοποιητής καθώς και για να συγκρατεί το νερό. Οι ιδιότητες του αμύλου εξαρτώνται από την πηγή προέλευσής του. Το άμυλο που εξάγεται από δημητριακά διαφέρει σε ιδιότητες από αυτό που εξάγεται από λαχανικά. Οι βασικές διαφορές στις ιδιότητες του αποδίδεται στην αναλογία αμυλόζης/αμυλοπηκτίνης, στην κοκκομετρία, στα περιεχόμενα μεταλλικά στοιχεία και στην παρουσία φυσικών μη οργανικών ακαθαρσιών.^[4]

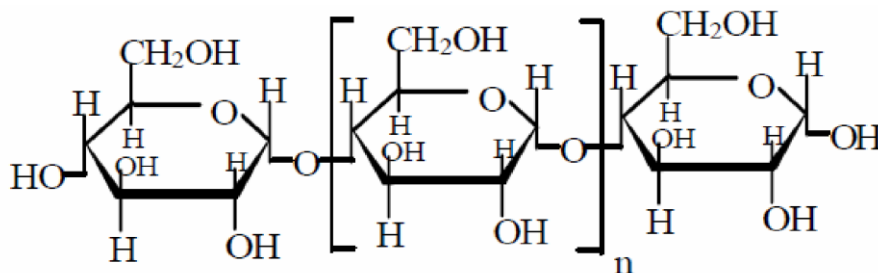
Το άμυλο παράγεται στα κύτταρα των φυτών από 2 άλλους πολυσακχαρίτες : την αμυλόζη και την αμυλοπηκτίνη.

Η αμυλοπηκτίνη είναι ένας διακλαδισμένος πολυσακχαρίτης που συνιστά το κύριο συστατικό (κατά περίπου 70%) του αμύλου, ενώ το υπόλοιπο το αποτελεί ο γραμμικός πολυσακχαρίτης αμυλόζη. Η αμυλοπηκτίνη είναι ένα πολυμερές χιλιάδων μορίων γλυκόζης, ενωμένων μεταξύ τους με γλυκοζιτικούς δεσμούς τύπου $\alpha(1\rightarrow4)$ και $\alpha(1\rightarrow6)$. Οι περισσότερες μονάδες γλυκόζης είναι ενωμένες μεταξύ τους με δεσμούς $\alpha(1\rightarrow4)$, ενώ οι διακλαδώσεις σχηματίζονται από τους δεσμούς $\alpha(1\rightarrow6)$, που υπάρχουν σε διαστήματα περίπου 30 δακτυλίων γλυκόζης. Η αμυλοπηκτίνη μοιάζει πολύ με το γλυκογόνο, τον αποταμιευτικό υδατάνθρακα των ζώων, ο οποίος όμως εμφανίζει πολύ πιο έντονη διακλάδωση (κάθε 10 δακτυλίου γλυκόζης). Οι διακλαδώσεις, σε αντίθεση με την ευθεία αλυσίδα της αμυλόζης, καθιστούν την αμυλοπηκτίνη διαλυτή στο νερό. Όπως και η αμυλόζη, η αμυλοπηκτίνη διασπάται κατά την πέψη από το ένζυμο α -αμυλάση.



Η αμυλόζη είναι ένας από τους δύο πολυσακχαρίτες που αποτελούν το θρεπτικό απόθεμα των φυτών, το άμυλο. Η αμυλόζη αντιστοιχεί περίπου στο 20-30% του αμύλου, ενώ το υπόλοιπο αντιστοιχεί στην αμυλοπηκτίνη. Από χημικής άποψης είναι ένα γραμμικό πολυμερές εκατοντάδων έως και χιλιάδων μονάδων γλυκόζης, ενωμένων μεταξύ τους με γλυκοζιτικούς δεσμούς τύπου $\alpha(1\rightarrow4)$. Σε καθαρή κατάσταση η αλυσίδα της αμυλόζης έχει άτακτη δομή, ενώ στο άμυλο απαντάται με την μορφή έλικας, συνήθως με έξι έως οκτώ μονάδες γλυκόζης σε κάθε σπείρα. Η

ελικοειδής δομή σταθεροποιείται με τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου. Σε αντίθεση με την αμυλοπηκτίνη, η αμυλόζη είναι πρακτικά αδιάλυτη στο νερό. Αυτό έχει ως συνέπεια η περιεκτικότητα του αμύλου σε αμυλόζη να καθορίζει την ολική διαλυτότητα του αμύλου στο νερό, και κατ' επέκταση την ευκολία με την οποία το άμυλο ζελατινοποιείται.^[5]



2.2.1 Ιδιότητες του αμύλου :

α. Ζελατινοποίηση ^[25]: Η τεχνολογική χρησιμότητα του αμύλου στα συστήματα τροφίμων προκύπτει από την ιδιότητα του να ζελατινοποιείται. Ως ζελατινοποίηση ορίζεται η μη αντιστρεπτή διόγκωση των κόκκων του αμύλου με νερό κατά την θέρμανση του πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία. Μολονότι αναφερόμαστε στην θερμοκρασία ζελατινοποίησης, T_z , στην πραγματικότητα το φαινόμενο συμβαίνει σε ένα εύρος περίπου 10°C . Κάθε είδος αμύλου χαρακτηρίζεται από την θερμοκρασία ζελατινοποίησης του η οποία μπορεί και να μεταβληθεί με τις συνθήκες επεξεργασίας και τη σύνθεση του τροφίμου.

Θερμοκρασία ζελατινοποίησης

- Καλαμπόκι $61-72^\circ\text{C}$
- Πατάτα $62-68^\circ\text{C}$
- Σίτος $53-64^\circ\text{C}$
- Ρύζι $65-73^\circ\text{C}$

Οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν το T_z είναι το pH, ο ρυθμός θέρμανσης (dQ/dt), και η παρουσία σακχάρων και λιπαρών.

Στάδια ζελατινοποίησης:

- Κρύο νερό. Κόκκοι αδιάλυτοι. Απορροφούν νερό αντιστρεπτά (μέχρι 25%) και διογκώνονται ελαφρά (9-20%)

- Με την αύξηση της θερμοκρασίας η δομή του κόκκου σταδιακά μειώνεται, μέχρι το σημείο ζελατινοποίησης T_z . Στο T_z έχουμε απώλεια «κρυσταλλικότητας», αύξηση ιζώδους, ταχεία διόγκωση, μεγάλη συγκράτηση νερού. Διαλυτά μόρια αμυλόζης διαρρέουν από τον κόκκο. Στο σημείο αυτό το φαινόμενο της ζελατινοποίησης είναι αναντίστροφο.

- Με συνέχιση της θέρμανσης έχουμε αύξηση διόγκωσης και το διαλυτό άμυλο αυξάνει. Τελικά οι κόκκοι διαρρηγνύονται, το ιζώδες μειώνεται απότομα και οι κόκκοι «συγκολλούνται» αναντίστροφα. Στο σημείο αυτό έχουμε σχηματισμό πηγματος (gel). Τα πηγμάτα του αμύλου διασπώνται εύκολα με μεγάλες διατμητικές τάσεις και «υγροποιούνται». Το φαινόμενο είναι εν μέρει αντιστρεπτό δηλ. το πήγμα «επανέρχεται». Με παλαιώση προκαλείται έντονη συναίρεση του πηγματος (gel). Όταν το ζελατινοποιημένο άμυλο ψυχθεί, με τον χρόνο γίνεται συσσωμάτωση και καθίζηση: αναδιαμόρφωση (retrogradation). Η αναδιαμόρφωση οφείλεται κυρίως στην αμυλόζη. Στην αναδιαμόρφωση του ζελατινοποιημένου αμύλου οφείλεται εν μέρει το «μπαγιάτεμα» (staling) του ψωμιού και των αρτοποιημάτων.

β. Τροποποιημένα άμυλα ^[25]

Ως τροποποίηση του αμύλου ορίζουμε την ήπια αποικοδόμηση ή φυσική κατεργασία ή αντίδραση των –OH με διάφορες ουσίες (οξικό ανυδρίτη, οξικό βινύλιο, φωσφορικά άλατα) με στόχο τη μεταβολή και βελτίωση των φυσικοχημικών και λειτουργικών ιδιοτήτων του φυσικού αμύλου. Έχουμε διάφορους τύπους τροποποιημένων αμύλων. Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά τα τροποποιημένα άμυλα και οι ιδιότητες τους.

- Τροποποιημένα με οξύ (Acid modified – thin boiling)
Παρουσιάζουν μείωση ιξώδους, αύξηση Τζ, δυνατότητα διάλυσης υψηλής συγκέντρωσης και δίνουν με ψύξη ισχυρά gel. Εφαρμογές: τσίγλες, ζαχαρωτά.
- Εστεροποιημένα – Αιθεροποιημένα
Υδροξυαιθυλιωμένα (hydroxyethylated) Βαθμός υποκατάστασης (DS): 0,05-0,1
(Παραγωγή: άμυλο + οξείδιο αιθυλενίου, 50°C). Παρουσιάζουν μείωση Τζ, διόγκωση κόκκων, και δίνουν διαφανή διαλύματα υψηλού ιξώδους που δεν σχηματίζουν gel. Εφαρμογή: δημιουργία πυκνότερων τροφίμων (food thickening).
- Φωσφορικοί μονοεστέρες (DS ~0,25)
(Παραγωγή: ξηρό άμυλο + όξινα άλατα όρθο, πυρο ή τρι φωσφορικά, 60°C)
Παρουσιάζουν μείωση Τζ, αυξημένο ιξώδες – διαφάνεια. Σταθερότητα σε ψύξη – απόψυξη.
- Φωσφορικοί διεστέρες (“cross-linked” starch) (Παραγωγή: πολτός αμύλου + 2% τριμεταφωσφορικό για 1h στους 50°C) Εμποδίζουν τη διόγκωση κόκκων. Η δημιουργία πλέγματος συνεπάγεται σταθερότητα σε θερμοκρασία, pH, μηχανική ανάδευση. Αυξάνεται το Τζ και προκύπτουν μη διαφανή πηγματα. Εφαρμογές όταν απαιτείται σταθερότητα σε θέρμανση, ψύξη – απόψυξη.
- Οξικοί εστέρες (DS ~0,5)
(Παραγωγή: αντίδραση με οξικό ανυδρίτη, 25°C, pH 7-11) Εμποδίζει το συσχετισμό μορίων αμυλόζης και γραμμικών μερών αμυλοπηκτικής Παρουσιάζουν μείωση Τζ και ανίσταση σε δημιουργία gel και αναδιαμόρφωση. Δίνουν σταθερά και διαφανή ιξώδη διαλύματα σταθερά σε ψύξη – απόψυξη.
- Λευκασμένο άμυλο (bleached starch)
(Παραγωγή: αντίδραση με υποχλωρικά άλατα □ ήπιος αποπολυμερισμός). Αυξάνει τη λευκότητα για εφαρμογές σαν σκόνη, και όταν χρειάζεται να είναι αποστειρωμένο από σπόρια βακτηρίων όπως π.χ. για προσθήκη σε κονσέρβες.
- Με υψηλή αμυλόζη (high amylose)
Δίνουν πολύ ισχυρά, ταχέως σχηματιζόμενα πηγματα (gels). Εφαρμογές: καραμέλες, «κουρκούτια» τηγανίσματος.
- Δεξτρινιωμένο
(Παράγεται με υδρόλυση μέχρι διαλυτότητας σε κρύο νερό) Δίνουν χαμηλό ιξώδες. Φορέας αφυδατούμενων συστατικών.

2.2.2 Άμυλο από Βιομηχανία Επεξεργασίας Πατάτας

Το άμυλο που περιέχεται εντός του εξεταζόμενου αποβλήτου προέρχεται από επεξεργασία πατάτας. Η χημική σύνθεση του ξηρού μέρους ενός βολβού πατάτας (ένα 22,3% κατά μ.ο.) μπορεί να διαφέρει σημαντικά ανάλογα με την ποικιλία, τις συνθήκες ανάπτυξης και το βαθμό ωριμότητας. Αλλαγές επέρχονται και κατά την αποθήκευση^[5]. Η μέση σύνθεση των κυρίων συστατικών του ξηρού μέρους του βολβού φαίνεται στον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 1.1. Μέση σύνθεση κύριων συστατικών ξηρού μέρους βολβού πατάτας (Ehud potato in the Netherlands)^[33]

Συστατικό	Ποσοστό %	Ποσοστό % ως ξηρό μέρος
Άμυλο		76,6
Πηκτική Πρωτεΐνη	5,0	
Ελεύθερα αμινοξέα	1,3	
Αμίδια	1,8	
Πεπτίδια	1,3	
Συνολικά Αζωτούχα Συστατικά		10,7
Κύτταρικά Τοιχώματα		4,0
Φρουκτόζη	0,5	
Γλυκόζη	1,1	
Σακχαρόζη	1,2	
Συνολικά Σάκχαρα		2,7
Κιτρικό Οξύ	2,0	
Μηλικό Οξύ	0,5	
Οξαλικό Οξύ	0,15	
Συνολικά Οργανικά Οξέα		2,8
Κάλιο	1,8	
Μαγνήσιο	0,1	
Συνολικά Ανόργανα Συστατικά		4,0
Φώσφορος		0,2
Λιπίδια		0,4
Σολανίνη	0,03	
Συνολικά Γλυκοαλκαλοειδή		0,05
Ασκορβικό Οξύ		0,1
Φαινολικές Ενώσεις		0,13
Χλώριο		0,14
Θείο		0,15
Νιτρικά		0,04

Το άμυλο πατάτας αποτελείται από αμυλόζη (21-25%) και αμυλοπηκτίνη (75-79%). Τα βασικά σάκχαρα είναι τα αναγωγικά D-γλυκόζη και η D-φρουκτόζη και ο μη αναγωγικός δισακχαρίτης σακχαρόζη (επιτραπέζια ζάχαρη). Σημαντικές διαφοροποιήσεις στο περιεχόμενο των σακχάρων επηρεάζουν αντίστοιχα και το περιεχόμενο του αμύλου κατά την αποθήκευση. Τα κυτταρικά τοιχώματα αποτελούνται κατά κύριο λόγο από πηκτίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Οι πηκτίνες

αποτελούνται κυρίως από μερικώς εστεροποιημένες ευθείες αλυσίδες πολυγαλακτουρονικών οξέων.^[5]

Στη συγκεκριμένη βιομηχανία από την οποία προήλθε το απόβλητο που χρησιμοποιήσαμε για τη συγκεκριμένη εργασία (TASTY FOODS ABGE), το συνολικό σύστημα για την βιολογική επεξεργασία αποβλήτων, στηρίζεται στο συνδυασμό ενός αναερόβιου αντιδραστήρα UASB και ενός αερόβιου αντιδραστήρα SBR. Αρχικά τα απόβλητα για να περάσουν στη βιολογική επεξεργασία, θα πρέπει πρώτα να απαλλαγούν από ουσίες που θα αποτελούσαν παρεμποδιστικούς παράγοντες (λίπη, έλαια, αδρανή υλικά). Μετά από αυτή την πρωτογενή επεξεργασία για το διαχωρισμό του υγρού κλάσματος, το απόβλητο περνάει σε μια δεξαμενή καθίζησης με σκοπό το διαχωρισμό των εναιωρημάτων αμύλου. Στη συνέχεια περνάει σε δεξαμενή εξισορρόπησης προς επίτευξη της ομογενοποίησής του και κατόπιν στον αναερόβιο χωνευτήρα για να ξεκινήσει η βιολογική επεξεργασία του.

2.2.3 Υδρόλυση Αμύλου

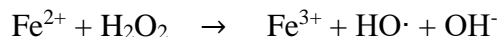
Το άμυλο είναι σώμα λευκό, αδιάλυτο στο ψυχρό νερό και στο οινόπνευμα. Στο ζεστό νερό εξ αιτίας της περιεχόμενης αμυλοπηκτικής το άμυλο διογκώνεται, οι κόκκοι του διαρρηγνύονται και λαμβάνεται ιξώδες υγρό, που κατά την ψύξη γίνεται ζελατινώδες και αποτελεί την κοινή αμυλόκολλα. Η υδρόλυση του αμύλου μπορεί να γίνει με οξέα ή ενζυμικά. Κατά την ενζυμική υδρόλυση του αμύλου με διάφορες αμυλάσες (α-αμυλάση, β-αμυλάση, γλυκοαμυλάση) σχηματίζονται ανάλογα με την περίπτωση: μαλτόζη, γλυκόζη και οριοδεξτρίνες, που ονομάζονται έτσι γιατί βρίσκονται στο όριο της υδρολυτικής ικανότητας του χρησιμοποιούμενου ενζύμου. Κατά την υδρόλυση του αμύλου με οξέα λαμβάνεται ως τελικό προϊόν σχεδόν ποσοτικά η γλυκόζη, που αποτελεί το απλούστερο δομικό τμήμα του μορίου του αμύλου. Κατά την όξινη υδρόλυση του αμύλου σχηματίζονται μερικά ενδιάμεσα προϊόντα με κομμωδή σύσταση και χωρίς καθορισμένη σύνθεση, που ονομάζονται δεξτρίνες. Οι δεξτρίνες είναι ένας γενικός όρος για προϊόντα αποικοδομήσεως του αμύλου, που αποτελούν ενδιάμεση βαθμίδα, με ελαττούμενο μοριακό μέγεθος, ανάμεσα στο άμυλο και τους ολιγοσακχαρίτες. Οι δεξτρίνες είναι διαλυτές στο νερό και αδιάλυτες στο οινόπνευμα. Οι δεξτρίνες δεν έχουν γλυκιά γεύση ούτε ζυμώνονται κατ' ευθείαν από τους ζυμομύκητες. Με πλήρη υδρόλυση μετατρέπονται τελικά σε γλυκόζη. Κατά την όξινη υδρόλυση του αμύλου λαμβάνεται πρώτα το διαλυτό άμυλο ή αμυλοδεξτρίνη, που σχηματίζει ακόμα μπλέ χρώμα με ιώδιο. Καθώς προχωρεί η υδρόλυση σχηματίζονται οι ερυθροδεξτρίνες, που με ιώδιο δίνουν κόκκινο χρώμα. Στη συνέχεια της υδρόλυσης σχηματίζονται οι μαλτοδεξτρίνες που δεν δίνουν κανένα χρώμα με το ιώδιο, κατόπιν σχηματίζεται μαλτόζη και τελικά γλυκόζη.^[25]

Για την όξινη υδρόλυση του αμύλου με αντιδραστήρια Fenton, που χρησιμοποιήθηκε τελικά, είναι απαραίτητη η αρχική διάλυση σε απιονισμένο νερό, η θέρμανση του υγρού μίγματος και η συνεχής μηχανική ανάδευσή του.

2.3 Χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton

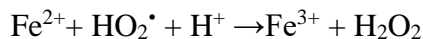
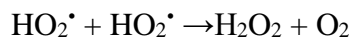
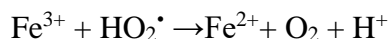
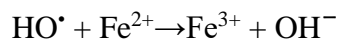
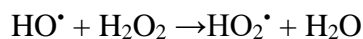
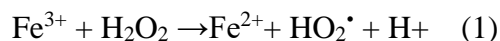
Στην αντίδραση εμπλέκονται ελεύθερες ρίζες όπως αυτή που περιγράφηκε από τον καθηγητή H.J.H. Fenton το 1894. Στο πείραμα που περιγράφεται στην εν λόγω μελέτη, αναφέρεται η δημιουργία ενός εντυπωσιακού βιολετί χρώματος μετά την ανάμειξη μιας σταγόνας δισθενούς θεικού σιδήρου (FeSO_4) με μια σταγόνα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σε αλκαλικό περιβάλλον. Ο καθηγητής Fenton

παρατήρησε ότι η αντίδραση ήταν ασυνήθιστη και ότι ο σίδηρος δρούσε καταλυτικά. Αρκετά χρόνια αργότερα, όταν πια είχε εξακριβωθεί η ύπαρξη των ελευθέρων ριζών, προτάθηκε ένας ακριβέστερος μηχανισμός, ο οποίος έκτοτε συνηθίζεται να καλείται “αντίδραση Fenton”. Η αντίδραση αυτή αποδίδεται συνήθως σε υπεραπλουστευμένη μορφή με σχηματισμό ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) κατά την αναγωγή του H_2O_2 , αλλά ο πραγματικός μοριακός μηχανισμός δεν είναι γνωστός με ακρίβεια.



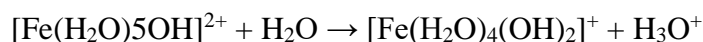
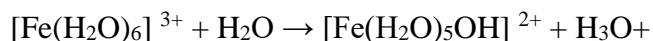
Τα αντιδραστήρια H_2O_2 και FeSO_4 προστίθενται στο διάλυμα μόλις αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία των 60°C , με αποτέλεσμα τη σταδιακή απώλεια της διαφάνειας του υγρού, τη μείωση της οπτικής περιστροφής, την αύξηση της ικανότητας μείωσης αλκαλικού σιδήρου και από την αντίδραση προκύπτουν μεμονωμένες δεξτρίνες και τα προϊόντα της οξείδωσης των απλών σακχαριτών.^[6]

Οι συνολικές αντιδράσεις που θεωρείται ότι προκύπτουν, απουσία άλλων αντιδραστηρίων (οργανικών ενώσεων), είναι οι παρακάτω:



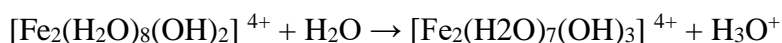
Κατά την αντίδραση (1) ο Fe(II) μετατρέπεται σε Fe(III) ο οποίος, παρουσία H_2O_2 ξαναμετατρέπεται σε Fe(II) . Έτσι φαινομενικά ο Fe(II) παρουσιάζεται ως καταλύτης της αντίδρασης και το αναλώσιμο αντιδραστήριο είναι το H_2O_2 . Επομένως, η οξείδωση προωθείται ποσοτικά σε περίσσεια του H_2O_2 γι' αυτό και ο συνδυασμός $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$ αναφέρονται ως αντιδραστήρια fenton-like. Οι αντιδράσεις fenton επηρεάζονται από την θερμοκρασία και το pH με καλύτερες μετρούμενες αποδόσεις για $T \approx 35^\circ \text{C}$ και $\text{pH} \approx 2.7$ και αποδείχθηκαν πολύ αποτελεσματικές για την καταστροφή τοξικών οργανικών ενώσεων όπως είναι οι φαινολικές ενώσεις ιδιαίτερα του νιτροβενζενίου, τα φυτοφάρμακα και τα ζιζανιοκτόνα. Η ιδιότητά τους αυτή αξιοποιείται για την απορρύπανση εδαφών.^[7]

Ο σχηματισμός συμπλόκων σιδήρου πραγματοποιείται όπως παρακάτω:



Και ο πολυμερισμός τους σε $\text{pH} = 6,8$:



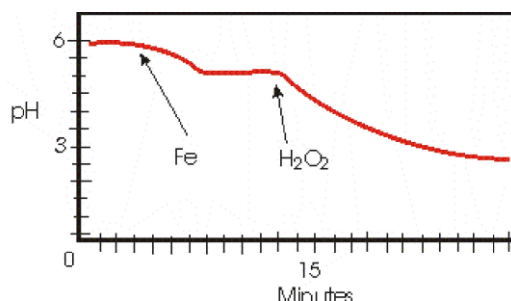


Τα σύμπλοκα αυτά ευθύνονται για την έντονη κροκιδωτική δράση της Fenton. Πιθανώς, παράγονται κολλοειδή υδροξυ-πολυμερή και τελικά αδιάλυτα συσσωματώματα ένυδρου οξειδίου του σιδήρου που κατακρημνίζονται. Οργανικά μόρια και αιωρούμενα στερεά παρασύρονται από τα συσσωματώματα και καθιζάνουν. [10][11]

2.3.1 Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της χημικής οξείδωσης Fenton είναι το pH του διαλύματος, οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων (Fe^{2+} και H_2O_2) και η θερμοκρασία. Το βέλτιστο pH για την αντίδραση έχει βρεθεί ότι είναι περίπου 3. Σε υψηλότερες τιμές pH, ο Fe^{3+} καθιζάνει ως $\text{Fe}(\text{OH})_3$, χάνοντας έτσι την καταλυτική του ικανότητα. Κατά συνέπεια, παράγονται λιγότερες ρίζες υδροξυλίου λόγω της παρουσίας λιγότερων ελεύθερων ιόντων σιδήρου. Ακόμα, με αύξηση του pH το δυναμικό οξείδωσης των $\cdot\text{OH}$ μειώνεται από $E_0=2,8 \text{ V}$ σε $E_{14}=1,95 \text{ V}$ και επιταχύνεται η αυτό-αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε οξυγόνο και νερό.

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων Fenton συνήθως μειώνουν το COD του αποβλήτου. Όμως το υπεροξείδιο του υδρογόνου που δεν καταναλώθηκε δημιουργεί παρεμποδίσεις στη μέτρηση του COD. Έχει βρεθεί ότι 1ppm συνεισφέρει 0,27ppm στο COD. Η χημική συσσωμάτωση αυξάνει τον αποχρωματισμό του αποβλήτου και μειώνει τη συγκέντρωση του διαλυμένου σιδήρου στο απόβλητο. Ως βέλτιστη θερμοκρασία διεξαγωγής της αντίδρασης Fenton αναφέρονται οι 30°C. Σε χαμηλότερες τιμές θερμοκρασίας παρατηρείται μια απότομη αύξηση του τελικού COD, λόγω του μικρού ρυθμού της αντίδρασης. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η αύξηση του τελικού COD είναι αρκετά πιο ομαλή και οφείλεται στη μείωση της δραστηριότητας του υπεροξειδίου του υδρογόνου λόγω της διάσπασής του. Ο χρόνος που απαιτείται για αποτελεσματική οξείδωση εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερος απ' ό,τι σε υψηλότερες.

Η μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων Fenton έχει τη μορφή της παρακάτω καμπύλης [7]:



2.3.2 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα

Η χημική οξείδωση Fenton διαθέτει αρκετά σημαντικά πλεονεκτήματα για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων [12], [13]:

- Μεγάλη απόδοση.

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

Παρ' όλα αυτά, επισημαίνονται επίσης τα ακόλουθα μειονεκτήματα ^[12] ^[14]:

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

2.3.3 Εφαρμογές χημικής οξείδωσης Fenton

Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων οι αντιδράσεις Fenton έχουν το πλεονέκτημα ότι το H_2O_2 δεν επιβαρύνει το σύστημα καθώς διασπάται σε νερό και ο απαιτούμενος εξοπλισμός είναι απλός. Είναι κατάλληλη για προεπεξεργασία αποβλήτων με υψηλό COD πριν τον βιολογικό καθαρισμό ή για την αποικοδόμηση τοξικών και δύσκολα αποικοδομήσιμων αποβλήτων. Έχει αναφερθεί η αποτελεσματική επεξεργασία αποβλήτου με COD 14.000ppm. Επίσης απόβλητα φαρμακοβιομηχανιών επεξεργάστηκαν με αποτέλεσμα τη μείωση του COD κατά 92-95%. Συνήθως επιτυγχάνει μείωση του COD (έως και 90%), του χρώματος (έως και 97%), της θολερότητας και της τοξικότητας (ο λόγος COD/BODs του αποβλήτου). Η μείωση του λόγου COD/BOD5 οφείλεται στην αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων σε άλλες περισσότερο βιοαποικοδομήσιμες και στην αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου, λόγω της διάσπασης του H_2O_2 σε οξυγόνο και νερό ^[26].

- Καθορισμός προεπεξεργασμένων βιομηχανικών αποβλήτων με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του νερού στην παραγωγή. Συχνά ακολουθεί καθαρισμός με χρήση ενεργού άνθρακα ή ρητινών ιοντοεναλλαγής.
- Απορρύπανση εδαφών μολυσμένων από χλωριωμένους διαλύτες. Οι ρίζες $HO \cdot$ είναι αποτελεσματικές στην αποικοδόμηση δύσκολα αποικοδομήσιμων ρυπαντών όπως οι χλωριωμένοι διαλύτες. Έχει αναφερθεί η απορρύπανση εδαφών μολυσμένων με τετραχλωροαιθυλένιο, τριχλωροαιθυλένιο και πενταχλωροφαινόλη μέσω των αντιδράσεων Fenton.

- Απορρύπανση νερών που έχουν μολυνθεί από αρωματικούς υδρογονάνθρακες και χλωριωμένες φαινολικές ενώσεις . Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μπορεί να φτάσει το 99,9%. Έχει αναφερθεί η πλήρης οξείδωση του 2-χλωροδιφαινυλίου (10-s mol/l) κατά 95%. Διερευνήθηκε η αποικοδόμηση του νιτροβενζολίου και νιτροφαινολών. Δείχτηκε ότι η αντίδραση Fenton είναι για αυτούς τους ρύπους πολύ περισσότερο αποτελεσματική από τη φωτόλυση παρουσία H₂O₂. Οι αλκοόλες και οι αιθέρες οξειδώνονται από το αντιδραστήριο, ενώ η ακετόνη και το οξικό οξύ δεν οξειδώνονται αλλά παρεμποδίζουν την οξείδωση άλλων ενώσεων όπως η μεθανόλη.^[26]

Επιπρόσθετα οι αντιδράσεις Fenton έχουν λειτουργήσει σε απόβλητα από διάφορες βιομηχανικές εγκαταστάσεις όπως παραγωγής χρωμάτων (αζωχρωμάτων^[27], ανιλίνης^[28]), σε ελαιοτριβεία^[29] και σε βιομηχανίες επεξεργασίας πατάτας^[30], εγκαταστάσεις δηλαδή με αυξημένο τοξικό περιεχόμενο και COD.

2.4 Αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μία βιολογική διεργασία, κατά την οποία βιοαποδομήσιμο υλικό μειώνεται από κατάλληλους μικροοργανισμούς, απουσία οξυγόνου, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο συνολικός όγκος του, να παράγεται καύσιμο και γεωβελτιωτικό υλικό, να προστατεύεται το περιβάλλον από την ανεξέλεγκτη διάθεση και να μειώνονται οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και άλλων επιβλαβών αερίων στην ατμόσφαιρα.

Η διαδικασία αποτελείται από επιμέρους στάδια, όπως:

- Υδρόλυση του υλικού
- Οξεογένεση
- Οξικογένεση
- Μεθανιογένεση

2.4.1 Υδρόλυση

Κατά το στάδιο της υδρόλυσης το σύνθετο οργανικό υλικό μεταβολίζεται σε μικρότερα μόρια από τα μεταβολικά ένζυμα των μικροοργανισμών (τα οποία είναι κυρίως η κυτταρινάση, η αμυλάση και η πρωτεάση) σε αμινοξέα, σάκχαρα, πεπτίδια, αμμωνία και διοξείδιο του άνθρακα.

- Οι πολυσακχαρίτες μεταβολίζονται σε μόρια γλυκόζης.
- Η κυτταρίνη διασπάται σε μόρια γλυκόζης από την κυτταρινάση.
- Η ημικυτταρίνη μεταβολίζεται κυρίως σε γλυκόζη, γαλακτόζη και ξυλόζη
- Τα λιπίδια μεταβολίζονται από τη λιπάση και τη φωσφολιπάση σε λιπαρά οξέα μακράς και βραχείας αλυσίδας και γλυκερόλη.^[8]

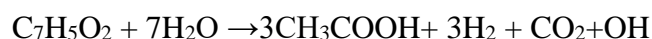
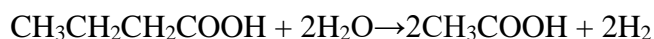
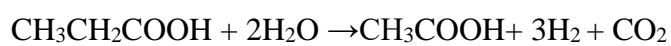
2.4.2 Οξεογένεση

Κατά την οξεογένεση τα σάκχαρα, τα μακράς αλυσίδας λιπαρά οξέα και τα αμινοξέα που παρήχθησαν κατά το στάδιο της υδρόλυσης χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα για τους ζυμωτικούς μικροοργανισμούς, οι οποίοι παράγουν άλλα οργανικά οξέα όπως είναι το οξικό, το προπιονικό και το *n*-βουτυρικό οξύ, καθώς και αλκοόλες, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

Κατά την αναερόβια χώνευση και το μεταβολισμό της γλυκόζης λαμβάνει χώρα παραγωγή πυροσταφυλικού οξέος, το οποίο στη συνέχεια μεταβολίζεται σε λιπαρά οξέα C1-C4, καθώς και αλκοόλες, κετόνες και αλδεύδες. Η οξεογένεση αποτελεί την ταχύτερη αντίδραση κατά την αναερόβια χώνευση υγρής φάσης και έχει ως τελικά προϊόντα οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, τα οποία μπορούν άμεσα να χρησιμοποιηθούν από τους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς. Οι συγκεντρώσεις των λιπαρών οξέων εντός του χωνευτή είναι πολύ σημαντική παράμετρος για την ορθή λειτουργία του συστήματος καθώς, οι μεγάλες συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων μπορούν να προκαλέσουν αναστολή των βιολογικών διεργασιών, αφού σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι τοξικά προς τους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς. ^[8]

2.4.3 Οξικογένεση

Κατά την οξικογένεση οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί αποδομούν περαιτέρω το προπιονικό, *n*-βουτυρικό και βαλερικό οξύ σε οξικό οξύ και υδρογόνο.

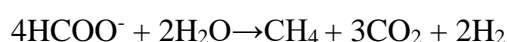
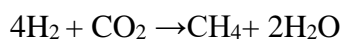


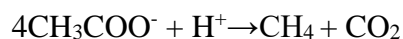
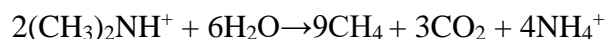
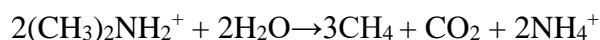
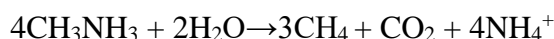
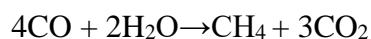
Οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί σχηματίζουν συντροφικές σχέσεις με τους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς, οι οποίοι καταναλώνουν υδρογόνο απομακρύνοντάς το από το σύστημα, επιτρέποντας έτσι στους οξικογόνους μικροοργανισμούς να λειτουργήσουν. ^[8]

2.4.4 Μεθανιογένεση

Τα μεθανιογόνα χρησιμοποιούν τα ενδιάμεσα προϊόντα των προηγούμενων σταδίων και τα μετατρέπουν σε μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Αυτά τα συστατικά αποτελούν την πλειοψηφία του εκπεμπόμενου βιοαερίου από το σύστημα. Η μεθανιογένεση είναι ευαίσθητη και στα υψηλά και στα χαμηλά pH και συμβαίνει μεταξύ pH 6,5 και pH 8. Το υπολειπόμενο δύσπεπτο υλικό που δεν μπορούν να χρησιμοποιήσουν τα μικρόβια και οποιοδήποτε νεκρό βακτηριακό υλικό συνιστούν το χωνευμένο υλικό.

Οι αντιδράσεις που προκύπτουν σε αυτό το στάδιο είναι οι εξής ^[8] :





2.4.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης:

Η αναερόβια χώνευση, ως μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων, διαθέτει αρκετά πλεονεκτήματα, τα κυριότερα των οποίων είναι ^{[14][16][17]}:

- Υψηλή απόδοση.
- Επεξεργασία αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου.
- Μη απαίτηση οξυγόνου για την πραγματοποίησή της. Η παροχή οξυγόνου θα προσέθετε επιπλέον κόστος στη διεργασία.
- Χαμηλό λειτουργικό κόστος.
- Μικρές απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά (N, P κλπ.) λόγω μικρής παραγωγής βιομάζας.
- Μικρή παραγωγή βιολογικής ιλύος.
- Παραγωγή βιοαερίου που μπορεί να καλύψει μεγάλο μέρος των ενεργειακών αναγκών της εγκατάστασης.
- Χρήση του χωνεμένου υπολείμματος ως εδαφοβελτιωτικό.
- Μεγάλη ανθεκτικότητα μικροοργανισμών, αφού μπορούν να διατηρούνται χωρίς τροφή για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Από την άλλη, η αναερόβια χώνευση έχει και ορισμένα μειονεκτήματα ^{[14][16][17]}:

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

2.4.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της αναερόβιας χώνευσης

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη λειτουργία ενός χωνευτήρα πρέπει να ελέγχονται έτσι ώστε να ενισχύεται η μικροβιακή δραστηριότητα και κατά συνέπεια να αυξάνεται η απόδοση της αναερόβιας χώνευσης. Μερικές από αυτές τις παραμέτρους είναι:

Θερμοκρασία. Η επιλογή της θερμοκρασίας είναι κρίσιμη καθώς επηρεάζει την επίδοση των μικροοργανισμών και την ενεργειακή απόδοση του συστήματος. Υπάρχουν τρεις διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές στις οποίες μπορεί να διεξαχθεί η αναερόβια χώνευση: η ψυχρόφιλη (~25 °C), η μεσόφιλη (~35 °C) και η θερμόφιλη (~55 °C). Οι περισσότερες εφαρμογές, όμως, εκτελούνται υπό μεσόφιλες και θερμόφιλες συνθήκες ^[16]. Η μεσόφιλη περιοχή προσφέρει μεγαλύτερη σταθερότητα στη διεργασία σε σύγκριση με τη θερμόφιλη, από την άποψη ότι είναι λιγότερο ευαίσθητη στις διακυμάνσεις των περιβαλλοντικών παραγόντων (όπως pH και τοξικές ουσίες). Ακόμα, οι μεσόφιλοι χωνευτήρες, λόγω της μεγαλύτερης μικροβιακής ποικιλομορφίας που ευνοείται σε αυτές τις συνθήκες, μπορούν να διαχειριστούν το ίδιο αποτελεσματικά διαφορετικά είδη υποστρωμάτων ^[17]. Από την άλλη, οι θερμόφιλες συνθήκες παρέχουν υψηλότερους ρυθμούς αποικοδόμησης των υποστρωμάτων, μικρότερους χρόνους παραμονής και καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών ^[20]. Όσον αφορά το βιοαέριο, με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο ρυθμός παραγωγής αερίου, ωστόσο μειώνεται η περιεκτικότητά του σε μεθάνιο λόγω της μείωσης της διαλυτότητας του CO₂ ^[16]. Επομένως, συμπεραίνουμε ότι η θερμοκρασία αποτελεί βασική παράμετρο για την ανάπτυξη των μικροβίων και την παραγωγή βιοαερίου.

pH και VFAs. Οι μικροοργανισμοί είναι ευαίσθητοι στο pH. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι διαφορετικά βακτήρια απαιτούν και διαφορετικές βέλτιστες τιμές pH για την ανάπτυξή τους. Οι υδρολυτικοί και οξεογόνοι μικροοργανισμοί προτιμούν τιμές pH στο εύρος 5,5-6,5, ενώ το βέλτιστο pH για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς είναι κοντά στο 7,0. Για τη μέγιστη απόδοση μεθανίου, πολλοί ερευνητές συνιστούν τη διατήρηση του pH μεταξύ 6,8 και 7,2 ^[16]. Το pH είναι στενά συνδεδεμένο με την παραγωγή των VFAs και οι χαμηλές τιμές του υποδηλώνουν υπερβολική παραγωγή VFAs ^[21]. Το χαμηλό pH μπορεί να αναστείλει την οξεογένεση, ενώ τιμές κάτω από 6,4 μπορεί να είναι τοξικές για τα μεθανογόνα βακτήρια ^[22]. Για τη ρύθμιση του pH μπορεί να προστεθεί κάποια βάση, όπως υδροξείδιο του ασβεστίου, εάν είναι απαραίτητο.

Λόγος C/N. Ο λόγος C / N είναι μια κρίσιμη παράμετρος για τη μικροβιακή ανάπτυξη και δραστηριότητα στην αναερόβια χώνευση. Ο άνθρακας (C) και το άζωτο (N) είναι δύο βασικά θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη μικροβίων: ο άνθρακας χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας και το άζωτο για τη σύνθεση πρωτεϊνών και νουκλεϊκών οξέων. Υψηλός λόγος C/N οδηγεί σε μείωση του ρυθμού βιοαποικοδόμησης με αποτέλεσμα την παραγωγή λιγότερου αερίου, ενώ χαμηλός λόγος C/N τείνει να παράγει υπερβολική αμμωνία, γεγονός που παρεμποδίζει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Και οι δύο περιπτώσεις μπορούν να προκαλέσουν αναστολή της αναερόβιας χώνευσης. Έχει βρεθεί ότι οι βέλτιστοι λόγοι C: N στους αναερόβιους χωνευτές είναι μεταξύ 20 και 30 ^[21] ^[22].

Υδραυλικός χρόνος παραμονής. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (hydraulic retention time, HRT) σχετίζεται με την κινητική της ανάπτυξης των βακτηρίων και είναι η κύρια παράμετρος διαστασιολόγησης των αναερόβιων χωνευτήρων. Ο HRT είναι ο μέσος χρόνος που το υπόστρωμα παραμένει μέσα στον χωνευτήρα και πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να επιτρέπει την καλύτερη δυνατή μετατροπή της οργανικής ύλης σε βιοαέριο ^[17]. Εάν ο HRT είναι μικρότερος από τον χρόνο ανάπτυξης των

μικροοργανισμών, προκαλείται έκπλυση των μικροοργανισμών και συνεπώς αποτυχία του συστήματος. Η τιμή του ποικίλει ανάλογα με τις παραμέτρους της διεργασίας, όπως θερμοκρασία και σύνθεση του υποστρώματος. Ένας χρόνος υδραυλικής παραμονής 10-40 ημερών είναι απαραίτητος για την επεξεργασία οργανικών αποβλήτων σε μεσόφιλες συνθήκες, ενώ μικρότερος χρόνος παραμονής μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη θερμόφιλη περιοχή ^[20].

Ανασταλτικοί και τοξικοί παράγοντες. Έχει βρεθεί ότι ένας μεγάλος αριθμός ουσιών μπορεί να αναστείλει τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης. Η αναστολή συνήθως υποδηλώνεται με μείωση του σταθερού ρυθμού παραγωγής αερίου και με συσσώρευση οργανικών οξέων. Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στις ουσίες αυτές σε σχέση με τους υπόλοιπους. Ορισμένοι από τους σημαντικότερους αναστολείς είναι οι εξής:

- αμμωνία: παράγεται από τη βιολογική αποικοδόμηση αζωτούχων ενώσεων, όπως πρωτεΐνες και ουρία. Το ιόν αμμωνίου (NH_4^+) και η ελεύθερη αμμωνία (NH_3) είναι οι δύο κύριες μορφές ανόργανου αμμωνιακού αζώτου σε υδατικό διάλυμα. Η ελεύθερη αμμωνία έχει προταθεί ότι είναι η κύρια αιτία αναστολής δεδομένου ότι μπορεί να διαπερνά ελεύθερα την κυτταρική μεμβράνη. Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί αναστολής, όπως η αλλαγή του ενδοκυτταρικού pH, η αύξηση της απαίτησης ενέργειας συντήρησης και η αναστολή ενζυμικής αντίδρασης.

- υδρόθειο: παράγεται μέσω της αναγωγής των θεικών ιόντων από ειδική ομάδα βακτηρίων. Το διαλυτό υδρόθειο είναι τοξικό άνω μιας ορισμένης συγκέντρωσης, αφού αναστέλλει την μεταβολική δραστηριότητα των αναερόβιων βακτηρίων και ιδιαίτερα των μεθανιογόνων.

- βαρέα μέταλλα: αν και σε μικρές συγκεντρώσεις μπορεί να χρησιμεύουν ως ενεργοποιητές που ενισχύουν την ενζυμική δραστηριότητα των μεθανιογόνων βακτηρίων, σε μεγάλες συγκεντρώσεις ενδέχεται να προκαλέσουν τοξικές συνθήκες σε έναν χωνευτήρα αδρανοποιώντας τα ενζυμικά.

2.4.7 Κοκκώδης λάσπη

Τα αναερόβια βακτήρια οργανώνονται σε μικροβιακές κοινότητες σχηματίζοντας κόκκους, ο καθένας από τους οποίους αποτελεί ένα ολοκληρωμένο οικοσύστημα αποδόμησης διαλυτών οργανικών ενώσεων και παραγωγής μεθανίου. Ο σχηματισμός της κοκκώδους αναερόβιας λάσπης είναι μια αρκετά περίπλοκη διαδικασία και επηρεάζεται από πολλές φυσικοχημικές παραμέτρους. Παρόλο που γίνονται συνεχώς υποθέσεις σχετικά με το μηχανισμό δημιουργίας των κόκκων, η διαδικασία κοκκοποίησης (granulation) δεν έχει διευκρινιστεί ακόμα πλήρως ^[23].

Το σημείο έναρξης της διεργασίας σχηματισμού των κόκκων είναι η συσσωμάτωση των βακτηρίων ή η προσκόλλησή τους στην επιφάνεια αδρανούς υλικού (πυρήνας). Όταν υπάρχουν διαθέσιμοι αδρανείς πυρήνες, επικρατεί ο δεύτερος μηχανισμός. Τα βακτήρια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις, ελκτικές δυνάμεις Van der Waals και απωστικές αλληλεπιδράσεις λόγω ενυδάτωσης. Το ρόλο της «συγκολλητικής ουσίας» των κόκκων παίζουν τα εξωκυτταρικά πολυμερή (Extracellular Polymer Substances, EPS), τα οποία διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση και διατήρηση των κόκκων. Τα EPS παράγονται από μικροοργανισμούς και αποτελούνται κυρίως από πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, λιπίδια, φαινόλες και νουκλεϊκά οξέα ^[34]. Είναι γνωστό ότι το επιφανειακό φορτίο των μικροοργανισμών είναι συνήθως αρνητικό και έτσι έχουν την τάση να απωθούνται. Η σύνδεση των βακτηρίων με μεταλλικά κατιόντα μέσω χημικών δεσμών

οδηγεί σε μείωση της ηλεκτροστατικής άπωσης και προωθεί την ανάπτυξη των κόκκων. Το ίδιο συμβαίνει και με τα μόρια των EPS. Επομένως, θετικά ιόντα υψηλού σθένους, όπως τα Ca^{++} , Mg^{++} και Fe^{++} «γεφυρώνουν» με ισχυρούς δεσμούς τα EPS με τα βακτήρια καθώς και τα EPS μεταξύ τους. Τα EPS σχηματίζουν μια εξωτερική στοιβάδα μέσα στην οποία βρίσκονται παγιδευμένα τα βακτήρια. Αρκετοί ερευνητές έδειξαν ότι τα EPS μπορούν να προστατεύουν τα βακτήρια από το περιβάλλον φιλτράροντας τις τοξικές ουσίες από την περιφέρεια στο κέντρο ^[23].

Όσον αφορά τη δομή των κόκκων, σύμφωνα με το μοντέλο πολλαπλών στρωμάτων (Εικόνα 2.4), η μικροβιολογική σύνθεση των κόκκων είναι διαφορετική σε κάθε στρώμα. Το εσωτερικό στρώμα αποτελείται κυρίως από μεθανιογόνα βακτήρια που μπορεί να λειτουργούν ως κέντρα πυρήνωσης απαραίτητα για την έναρξη ανάπτυξης κόκκων. Τα βακτήρια που παράγουν H_2 και τα βακτήρια που καταναλώνουν H_2 είναι τα κυρίαρχα είδη στο μεσαίο στρώμα. Στο εξωτερικό στρώμα εντοπίζονται διάφορα είδη, συμπεριλαμβανομένων των υδρολυτικών και των οξεογόνων βακτηρίων. Για τη μετατροπή των οργανικών υλικών, η χωρική οργάνωση των μικροοργανισμών στους κόκκους της λάσπης είναι ζωτικής σημασίας ^[23].



Οι περισσότεροι οξεογόνοι μικροοργανισμοί παρουσιάζουν υδροφιλικά χαρακτηριστικά, ενώ οι οξικογόνοι και οι μεθανιογόνοι που απομονώνονται από κόκκους λάσπης εμφανίζουν ισχυρά υδροφοβική επιφάνεια. Τα παραπάνω δίνουν μια φυσικοχημική εξήγηση για το γεγονός ότι οι οξεογόνοι μικροοργανισμοί τις περισσότερες φορές βρίσκονται στο εξωτερικό στρώμα των κόκκων της αναερόβιας λάσπης ^[24].

Επειδή τα μεθανιογόνα βακτήρια βρίσκονται στο εσωτερικό στρώμα του κόκκου, το παραγόμενο βιοαέριο δημιουργεί σπές κολλοειδών διαστάσεων καθώς διαφεύγει από τους κόκκους. Ως αποτέλεσμα, δημιουργείται ένας μη συμπαγής κόκκος με υψηλό πορώδες και μεγάλη ειδική επιφάνεια ^[23].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Πειραματική Μεθοδολογία

Ο στόχος της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας ήταν να μελετηθεί η δυνατότητα του αμύλου να υδρολυθεί προκειμένου να μπορέσει να αποτελέσει κατάλληλο υπόστρωμα στην αναερόβια χώνευση και κατά συνέπεια στην παραγωγή μεθανίου. Είναι γνωστό ότι ένα υδρολυμένο απόβλητο με χαμηλό ιξώδες, καθίσταται ευκολότερα αποικοδομήσιμο για τους αναερόβιους μικροοργανισμούς. Για το σκοπό αυτό, επιλέχθηκε η χημική οξείδωσή του, με αντιδραστήρια Fenton. Αρχικά, έγιναν δοκιμαστικά πειράματα προκειμένου να βρεθούν οι κατάλληλες συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων Fenton ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 50%) και της ποσότητας του αμύλου. Στη συνέχεια, έγιναν πειράματα μέσω παραγοντικού σχεδιασμού, προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων Fenton, της θερμοκρασίας και του χρόνου της αντίδρασης, αλλά και να βρεθεί μαθηματικό μοντέλο που θα περιγράφει την υδρόλυση του αμύλου. Η απόδοση της υδρόλυσης ερμηνεύθηκε με όρους διαλυτού COD. Βασίζόμενοι στην παραδοχή ότι 1g αμύλου αντιστοιχεί σε 1g COD, μετρήσαμε μετά τις διαδικασίες υδρόλυσης τις τιμές διαλυτού COD δειγμάτων γνωστού αρχικού ολικού COD. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τη μελέτη της κινητικής της υδρόλυσης του αμύλου εν συγκρίσει με τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων Fenton και τη θερμοκρασία. Στη συνέχεια, προκειμένου να ερμηνευθεί η ικανότητα του επεξεργασμένου αμύλου να αξιοποιηθεί στην αναερόβια χώνευση, μελετήθηκε η ποσότητα των υδατανθράκων στο διαλυτό μέρος του, μετά τη χημική οξείδωσή του, καθώς οι υδατάνθρακες αποτελούν ιδανική τροφή για τα αναερόβια βακτήρια. Επίσης δημιουργήθηκε αναερόβιος αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (batch), στον οποίο εισήχθησαν υδρολυμένα απόβλητα και μετρήθηκε η ενεργότητα της αναερόβιας ίλυος από τον ρυθμό παραγωγής μεθανίου, αλλά και η συνολική ποσότητα του μεθανίου που παράχθηκε. Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφονται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία και οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν.

3.2. Υλικά και εξοπλισμός

Για την υλοποίηση της διαδικασίας υδρόλυσης, των μετρήσεων όλων των παραμέτρων και της αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακός εξοπλισμός του Εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα και τις προβλεπόμενες διαδικασίες.

Αντιδραστήρια-Υλικά:

- Ένυδρος θειϊκός σίδηρος ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),
- Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) 50% κ.β.
- Διάλυμα θεικού υδραργύρου (HgSO_4)
- Διάλυμα χρωμοθειϊκού οξέος (AgSO_4 , π. H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
- Διάλυμα εναμμώνιου θεικού σιδήρου ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,01N)
- Δείκτης φεροΐνης
- Ανθρόνη ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$)
- Διάλυμα γλυκόζης ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)
- Ενεργός ίλυς από βιομηχανία TASTY FOODS ABGE
- Οξικό Οξύ (CH_3COOH)

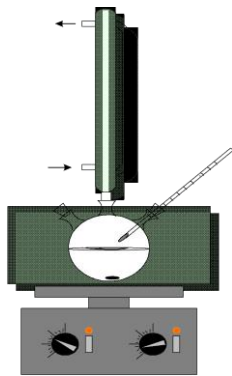
Εξοπλισμός Εργαστηρίου:

- Εργαστηριακός αναλυτικός ζυγός ακριβείας 6 δεκαδικών ψηφίων
- Κωνικές φιάλες χωρητικότητας 1 λίτρου
- Αναδευτήρας μαγνητικός-ηλεκτρικός θερμαινόμενος
- Ηλεκτρονικό Πεχάμετρο
- Φυγοκεντρητής
- Θερμόμετρο εργαστηριακό
- Πιπέτες 10-100 μl, 20-200 μl, 500-5000μl
- Κωνικές φιάλες
- Ποτήρια ζέσεως
- Μαγνήτες
- Ογκομετρικοί κύλινδροι
- Προχοϊδες
- Σιφόνια
- Πουάρ
- Φούρνοι
- Φασματοφωτόμετρο
- Υδατόλουτρο ρυθμιζόμενης ανάδευσης
- Η/Υ και κάμερα

Στερεό απόβλητο υψηλής περιεκτικότητας σε άμυλο: Στη βιομηχανία TASTY FOODS ABΓE υγρά απόβλητα από την παραγωγή των chips προέρχονται από τη αποφλοιώση και το πλύσιμο της α' ύλης και των λεπτών φετών πατάτας πριν τηγανιστούν. Τα απόβλητα που προκύπτουν από το πλύσιμο και την αποφλοιώση της πατάτας καθώς και από τις κατεργασίες εκπλύσεως του αμύλου περιέχουν στερεά απόβλητα, που προέρχονται από την αποφλοιώση, άμυλο και διάφορα άλλα συστατικά εν διαλύσει. Τα υλικά που βρίσκονται εν διαλύσει σε αυτά τα απόβλητα είναι κυρίως πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, αζωτούχες ενώσεις, συνδετικοί ιστοί, οργανικά οξέα, λίπη και ανόργανα συστατικά ^[35]. Τα απόβλητα που εξετάζουμε, όπως αναφέρθηκε, θα πρέπει πρώτα να απαλλαγούν από ουσίες που θα αποτελούσαν παρεμποδιστικούς παράγοντες (λίπη, έλαια, αδρανή υλικά). Μετά από αυτή την πρωτογενή επεξεργασία για το διαχωρισμό του υγρού κλάσματος, το απόβλητο περνάει σε μια δεξαμενή καθίζησης με σκοπό το διαχωρισμό των εναιωρημάτων αμύλου. Στη συνέχεια περνάει σε δεξαμενή εξισορρόπησης προς επίτευξη της ομογενοποίησής του και κατόπιν στον αναερόβιο χωνευτήρα για να ξεκινήσει η βιολογική επεξεργασία του. Το άμυλο που προκύπτει μετρήθηκε ως προς τις ιδιότητές του και βρέθηκε ότι περιέχει COD που αντιστοιχεί σε αναλογία 1:1 ως προς το άμυλο (1g αμύλου □ 1g COD) και υγρασία 33%.

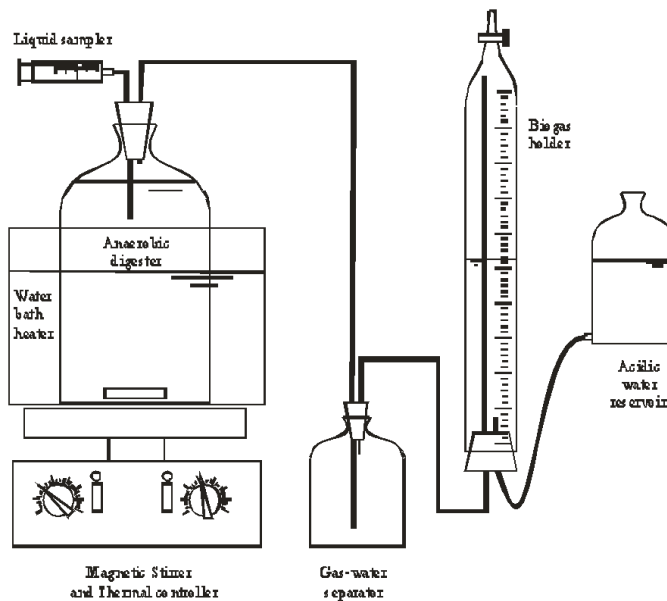
3.3 Διατάξεις

Για την χημική οξείδωση Fenton, χρησιμοποιήθηκε θερμαινόμενος μαγνητικός εργαστηριακός αναδευτήρας για τη διάλυση του στερεού αποβλήτου αμύλου σε νερό και τη σταδιακή θέρμανσή του σε θερμοκρασίες έως 60-75°C, ώστε να προστεθούν τα αντιδραστήρια σε αυτές τις θερμοκρασίες και να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η διάταξη ελέγχεται ως προς την ανάδευση και τη θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, ώστε να αποφευχθεί η αύξηση της θερμοκρασίας σε μη επιθυμητά επίπεδα και ζελατινοποιηθεί το διάλυμα.



Εικόνα 3.1 Διάταξη ανάδευσης-θέρμανσης χημικής οξείδωσης Fenton

Για την αναερόβια χώνευση χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας κατά παρτίδες (batch reactor) ο οποίος αποτελείται από ένα θερμαινόμενο λουτρό το οποίο αναδεύεται, δοχείο όπου γίνεται η τροφοδοσία του υδρολυμένου αποβλήτου, συνδεδεμένο μέσω σωλήνα με την προχοΐδα όπου παράγεται το βιοαέριο. Το σωληνάκι συνδέεται με την περισταλτική αντλία, η οποία αφαιρεί αέρα από το σύστημα με αποτέλεσμα να δημιουργείται υποπίεση και η στάθμη του υγρού στην προχοΐδα να ανεβαίνει. Απέναντι από τη διάταξη τοποθετείται κάμερα, που λαμβάνει στιγμιότυπα της διαδικασίας ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, ώστε να μας δώσει εικόνα της παραγωγής βιοαερίου, καθώς και η μεταβολή της στάθμης στην προχοΐδα αντιστοιχεί στο παραγόμενο αέριο.



Εικόνα 3.2 Διάταξη αναερόβιας χώνευσης σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου

3.3.1 Υδρόλυση Αμύλου

Ζυγίζονται 31gr ξηρού βάρους αμύλου, διαλύονται σε 1 lt απιονισμένου νερού εντός σφαιρικής φιάλης (τρίλαιμης) και προστίθεται μαγνήτης. Η φιάλη τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα στις 120 rpm. Στη συνέχεια, το δείγμα θερμαίνεται μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία (πριν το όριο ζελατινοποίησης του διαλύματος, στους 60-75°C). Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα 3.1 και συμπεριλαμβάνει ψυκτήρα, για να μηδενίσουμε τις απώλειες λόγω εξάτμισης.

Η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες παραγοντικού πειράματος το οποίο σχεδιάστηκε κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να περιλαμβάνει όλες τις πιθανές

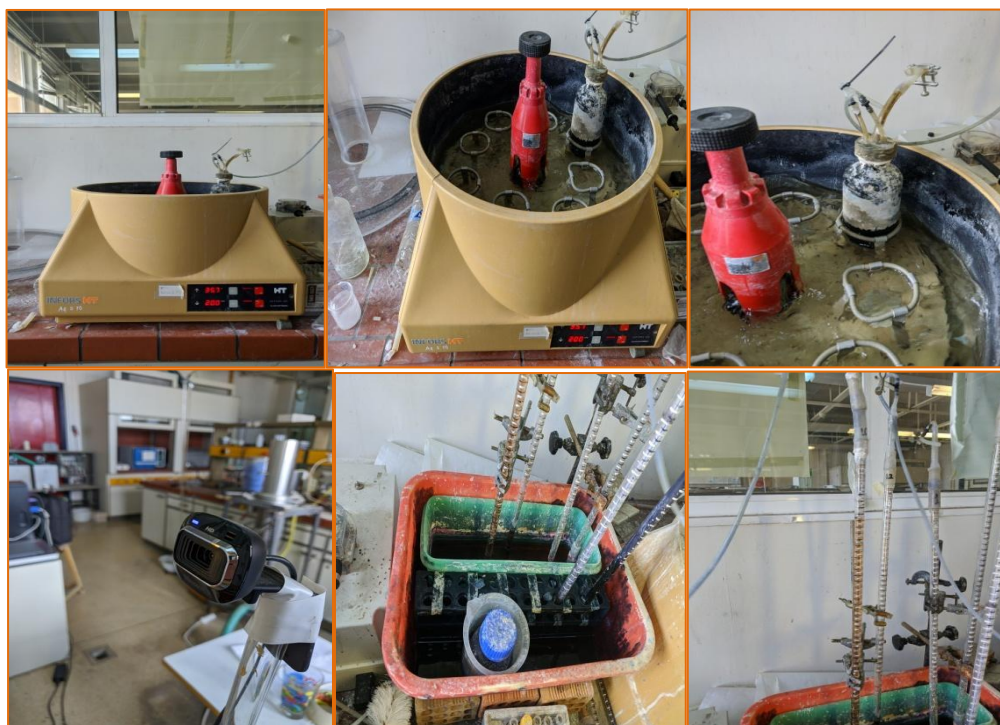
παραμέτρους που επηρεάζουν το αποτέλεσμα της υδρόλυσης (θερμοκρασία, χρόνος, ποσότητες αντιδραστηρίων) καθώς και τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις.

Προστίθενται τα αντιδραστήρια FeSO_4 και H_2O_2 όταν η θερμοκρασία του διαλύματος φτάσει εκεί που επιθυμούμε και διατηρείται για προκαθορισμένη ώρα, υπό συνεχή ανάδευση και παρακολούθηση. Το διάλυμα αλλάζει χρωματισμό και ξεκινούν οι επιθυμητές αντιδράσεις. Μετά τα αρχικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν οι συνθήκες και οι ποσότητες των αντιδραστηρίων ακολουθώντας νέο πείραμα παραγοντικού σχεδιασμού με λιγότερους παράγοντες, ώστε να καθοριστεί η βέλτιστη απόδοση και το COD.

Κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων που προκαλούνται από τα αντιδραστήρια λαμβάνονται δείγματα, τα οποία ψύχονται και χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του COD, ενώ με το πέρας των αντιδράσεων και του χρονικού ορίου που τίθεται ανά δείγμα, το κάθε διάλυμα μεταφέρεται σε πλαστικά δοχεία, ώστε να χρησιμοποιηθεί στην αναερόβια χώνευση, αφού μετρηθεί το pH του.

3.3.2 Αναερόβια Χώνευση

Αφού έχουμε καταλήξει στο πλέον κατάλληλα υδρολυμένο δείγμα διαλύματος αμύλου και το έχουμε φυγοκεντρήσει στις 6.000 rpm, παίρνουμε από αυτό ποσότητα αντίστοιχου COD που επιθυμούμε να χωνευθεί για να διοχετεύεται στο κάτω μέρος της διάταξης. Αρχικά τοποθετούμε 100gr βιολογικής λάσπης, 300ml νερού και τα τοποθετούμε στο δοχείο χωρητικότητας 500ml. Προσθέτουμε NaOH και δείκτη φαινανθρολίνης προκειμένου να δεσμευτεί το διοξείδιο του άνθρακα και συνδέουμε με την προχοΐδα των 50ml όπου μετράται το παραγόμενο μεθάνιο.

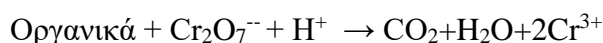


Το σωληνάκι συνδέεται με την περιστατική αντλία, η οποία αφαιρεί αέρα από το σύστημα με αποτέλεσμα να δημιουργείται υποπίεση και η στάθμη του χρωματισμένου υγρού στην προχοΐδα να ανεβαίνει. Το ύψος της στάθμης ρυθμίζεται στο 0. Αμέσως μετά ενεργοποιείται η κάμερα ώστε να γίνεται λήψη στιγμιότυπων ανά

προκαθορισμένο χρονικό διάστημα και ο αντιδραστήρας επανατοποθετείται στο υδατόλουτρο, το οποίο είναι ρυθμισμένο στους 35°C και στις 195 rpm. Το βιοαέριο καθώς παράγεται ασκεί πίεση στο υγρό της προχοΐδας κατεβάζοντας τη στάθμη του. Η μεταβολή, λοιπόν, της στάθμης αντικατοπτρίζει το παραγόμενο αέριο. Έτσι, από τα συλλεχθέντα στιγμιότυπα γίνεται καταγραφή του ύψους της στάθμης για κάθε χρονική στιγμή και κατασκευάζεται το διάγραμμα όγκου του παραγόμενου αερίου συναρτήσει του χρόνου. Η ίδια διαδικασία είχε προηγηθεί με υπόστρωμα το οξικό οξύ.

3.4 Μεθοδολογία

Η ανάλυση για το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD test) χρησιμοποιείται επίσης για την μέτρηση του οργανικού φορτίου υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Σαν χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η οξείδωση πραγματοποιείται με ένα ισχυρό χημικό οξειδωτικό μέσο σε συνθήκες όξινης και υψηλής θερμοκρασία παρουσία καταλύτη όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση: Το διχρωμικό κάλιο θεωρείται πολύ κατάλληλο οξειδωτικό μέσο γι' αυτό τον σκοπό. Με κατάλληλο καταλύτη και με αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε:



Από την ποσότητα του διχρωμικού καλίου που χρησιμοποιήθηκε υπολογίζεται το COD. Το COD τεστ είναι απαραίτητο για την μέτρηση του οργανικού φορτίου βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν ουσίες τοξικές στην βιολογική ζωή. Το τεστ για να θεωρηθεί πλήρες απαιτεί 4 ώρες περίπου αλλά αυτός ο χρόνος μπορεί να μειωθεί και σε 1 ώρα περίπου κατά την χρήση του για μετρήσεις ρουτίνας στις εγκαταστάσεις καθαρισμού. Κατά την μέτρηση του COD είναι δυνατόν να οξειδωθούν και μερικές ανόργανες ενώσεις καθώς επίσης είναι δυνατόν να μην οξειδωθούν όλες οι οργανικές ενώσεις π.χ οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες.^[9]

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των υδατανθράκων στα δείγματα χρησιμοποιήθηκε το τεστ ανθρόνης (anthrone test). Οι υδατάνθρακες αφυδατώνονται από π.Η₂SO₄ για το σχηματισμό φουρφουράλης. Η ενεργός μορφή του αντιδραστήριου είναι η ανθράνολη, το ταυτομέρες της ανθρόνης, που αντιδρά με τη συμπύκνωση του παραγόμενου υδατάνθρακα φουρφουράλης για να δώσει ένα πράσινο χρώμα στο διάλυμα ή μπλε σε πιο πυκνά διαλύματα και το οποίο μετράται φασματομετρικά. Το μπλε-πράσινο διάλυμα έχει μέγιστη απορρόφηση στα 620 nm.

3.4.1 Υδρόλυση

Για την επίτευξη του βέλτιστου αποτελέσματος αρχικά έγιναν δοκιμές τόσο με την ποσότητα του αμύλου, όσο και με το χρόνο αντίδρασης, τις συγκεντρώσεις, τα αντιδραστήρια, και τη θερμοκρασία, ενώ σε 6 δοκιμές προστέθηκε και Η₂SO₄ για να ελεγχθεί η όξινη συμπεριφορά του διαλύματος.

Πίνακας 3.1. Αρχικές Δοκιμές Υδρόλυσης

Δοκιμές	Άμυλο (gr)	FeSO ₄ (mgr)	H ₂ O ₂ (μl)	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	
1.	40	2000	200	2	62	+400μL H ₂ SO ₄
2.	40	2000	600	1	62	

Δοκιμές	Άμυλο (gr)	FeSO ₄ (mgr)	H ₂ O ₂ (μl)	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	
5.	40	1500	1000	-	65	+100μL H ₂ SO ₄ Ζελατινοποίηση
6.	40	3000	3000	0,5	62	
7.	40	3000	3000	0,5	50	+100μL H ₂ SO ₄
8. (άμυλο1)	67	-	-	Overnight	Δωματίου	
9. (άμυλο2)	133	-	-	Overnight	70	30min στους 70 °C
1 ^α	48,5	1000	500	1	60	+400μL H ₂ SO ₄
1 ^β	50	979	485	1	65	
2 ^α	23,5	500	500	1	60	+200μL H ₂ SO ₄
2 ^β	23,5	500	500	0,5	70	+85μL H ₂ SO ₄
1'	20	1500	1000	2,5	62	
2'	20	1500	1500	1-1,5	65	
3'	22	750	500	2	62	
4'	20	2000	2000	1	-	
5'	20	750	750	2	62	
6'	30	800	700	2	65	
7'	15	750	750	1,40'	62	
8'	30	1125	1000	1,45'	60-65	
9'	20	1000	850	1,5	65	
10'	20	1000	850	1	65-75	

Με βάση τα αρχική διερεύνηση των κατάλληλων συνθηκών για την επίτευξη της υδρόλυσης, σχεδιάστηκε στη συνέχεια παραγοντικό πείραμα για να βρεθεί πως επηρεάζει κάθε παράγοντας την υδρόλυση και πως αλληλεπιδρούν οι παράγοντες μεταξύ τους.

Το παραγοντικό πείραμα πραγματοποιήθηκε αρχικά με 4 βαθμούς ελευθερίας (θερμοκρασία, χρόνος αντίδρασης, ποσότητα H₂O₂ και ποσότητα FeSO₄) και διατηρήθηκε σταθερή η ποσότητα του αποβλήτου. Έγιναν 2⁴ μετρήσεις (16 συνολικά) και επιπλέον 4 στο κέντρο (65° C, διάρκεια αντίδρασης 2h, 800 mgr FeSO₄ και 0,70 ml H₂O₂ 50%) :

- Θερμοκρασία: 60° – 65° - 70° C.
- Διάρκεια αντίδρασης: 1h- 2h-3h.
- H₂O₂: 0,55 - 0,70 - 0,85 ml.
- FeSO₄ : 0,60 - 0,80 – 1,00 gr.

Πίνακας 3.2 Τιμές παραμέτρων αρχικού παραγοντικού πειράματος

Δοκιμές	FeSO ₄ (mgr)	H ₂ O ₂ (μl)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (h)
1.	600	550	60	1
2.	600	550	70	1
3.	600	550	60	3
4.	600	550	70	3

Δοκιμές	FeSO ₄ (mgr)	H ₂ O ₂ (μl)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (h)
5.	600	850	60	1
6.	600	850	70	1
7.	600	850	60	3
8.	600	850	70	3
9.	1000	550	60	1
10.	1000	550	70	1
11.	1000	550	60	3
12.	1000	550	70	3
13.	1000	850	60	1
14.	1000	850	70	1
15.	1000	850	60	3
16.	1000	850	65	3
17.	800	700	65	2
18.	800	700	65	2
19.	800	700	65	2
20.	800	700	65	2

Στη συνέχεια και αφού εντοπίστηκαν οι πιο κατάλληλες τιμές για την υδρόλυση, μειώθηκαν οι βαθμοί ελευθερίας σε 3 (θερμοκρασία, ποσότητα H₂O₂ και ποσότητα FeSO₄), προσαρμόστηκαν τα δεδομένα και έγιναν 2³ μετρήσεις (8 συνολικά) καθώς και επιπλέον 4 στο κέντρο (70° C, 1 gr FeSO₄ και 0,85 ml H₂O₂). Ο χρόνος αντίδρασης καθορίστηκε στη 1 h για όλα τα πειράματα, εκτιμώντας ότι δεν επηρεάζει την πορεία της υδρόλυσης:

- Θερμοκρασία 65 - 70 - 75° C.
- H₂O₂ 0,6 - 0,85 - 1,1 ml.
- FeSO₄ 0,7- 1,0 - 1,3 gr

Πίνακας 3.3 Τιμές παραμέτρων 2^{ov} παραγοντικού πειράματος

Δοκιμές	FeSO ₄ (mgr)	H ₂ O ₂ (μl)	Θερμοκρασία (°C)
1.	700	600	65
2.	700	600	75
3.	700	1100	65
4.	700	1100	75
5.	1300	600	65
6.	1300	600	75
7.	1300	1100	65
8.	1300	1100	75
9.	1000	850	70
10.	1000	850	70
11.	1000	850	70
12.	1000	850	70

Η διαδικασία της υδρόλυσης περιελάμβανε κάθε φορά τα παρακάτω βήματα:

- Ζύγιση αμύλου (31 gr ξηρού βάρους) σε αναλυτικό ζυγό.
- Τοποθέτηση του αμύλου που ζυγίστηκε σε σφαιρική φιάλη και διάλυσή του σε 1 lt απιονισμένου νερού.

- Μεταφορά της φιάλης στο θερμαντήρα-αναδευτήρα και θέρμανση μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία (60-75°C).
- Με την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας, κατά περίπτωση, προσθήκη των αντιδραστηρίων, αρχικά του FeSO₄ και στη συνέχεια του H₂O₂.
- Παρακολούθηση της θερμοκρασίας και της πορείας των αντιδράσεων, λαμβάνοντας δείγματα 4 ml σε αντίστοιχα χρονικά διαστήματα, αναλόγως του χρόνου που έχει σχεδιαστεί να διαρκέσει το κάθε πείραμα σύμφωνα με τον παραγοντικό σχεδιασμό.
- Με τη λήξη του χρόνου, σταματάει η ανάδευση και η θέρμανση και αφήνεται η φιάλη να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου.
- Η μέτρηση του pH γίνεται μετά την ψύξη του δοχείου με ηλεκτρονικό πεχάμετρο.
- Τα δείγματα που λαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα από τη φιάλη, κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων, τοποθετούνταν σε φιαλίδια, που ψύχονταν σε νερό και χρησιμοποιήθηκαν για τις απαραίτητες μετρήσεις COD.

3.4.2 Αναερόβια Χώνευση

Αφού πρώτα γίνει μέτρηση του διαλυτού COD (sCOD) του δείγματος που πρόκειται να τροφοδοτηθεί στον αντιδραστήρα διαλείπτοντος έργου (δείγμα που έχει υποστεί προεπεξεργασία με αντίδραση Fenton), υπολογίζεται ο όγκος του δείγματος που θα τροφοδοτηθεί στον αντιδραστήρα σύμφωνα με την ποσότητα COD που θέλουμε να εισαχθεί. Λαμβάνεται μια ποσότητα δείγματος (100 mg COD) και φυγοκεντρείται στις 6000 rpm. Γίνεται προσεκτική απόχυση του υπερκείμενου υγρού και μετριέται η υπολογισμένη ποσότητα. Στη συνέχεια, αφαιρείται ο αντιδραστήρας από το υδατόλουτρο και με τη βοήθεια σύριγγας πραγματοποιείται η τροφοδοσία από το σωληνάκι.

3.5 Αναλύσεις

3.5.1 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

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

Αρχή της μεθόδου

Η οξείδωση πραγματοποιείται με ένα ισχυρό χημικό οξειδωτικό μέσο σε όξινες συνθήκες και υψηλή θερμοκρασία παρουσία καταλύτη. Το διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇) έχει επιλεγεί για τη μέτρηση του COD, γιατί παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα οξειδωτικά όσον αφορά την ευκολία οξείδωσης, την ευκολία εφαρμογής σε μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων και την ευκολία χειρισμού. Το H₂SO₄ εξασφαλίζει το έντονα όξινο περιβάλλον, ενώ ο Ag₂SO₄ παίζει καταλυτικό ρόλο για τις δύσκολα οξειδούμενες ενώσεις. Η προσθήκη HgSO₄ δεσμεύει τα χλωριόντα υπό τη μορφή συμπλόκων του τύπου HgCl₄²⁻, μειώνει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα τους για παραπέρα αντιδράσεις, ενώ παράλληλα ομογενοποιεί το διάλυμα σε περίπτωση αιωρούμενων ή μη στερεών. Το δείγμα θερμαίνεται μαζί με γνωστές ποσότητες των

παραπάνω αντιδραστηρίων και η περίσσεια διχρωμικού καλίου τιτλοδοτείται με εναμμώνιαθειικό σίδηρο. Το ποσό του οξειδούμενου οργανικού υλικού, που μετράται ως ισοδύναμο CO₂ είναι ανάλογο με το K₂Cr₂O₇ που καταναλώνεται.

Αντιδραστήρια

- Διάλυμα χρωμοθειικού οξέος: 10,25 g Ag₂SO₄ διαλύονται σε 1 L π. H₂SO₄. Η διάλυση είναι δύσκολη και απαιτεί 1-2 μέρες. 750 mL του διαλύματος αυτού αναμιγνύονται με 250 mL διαλύματος K₂Cr₂O₇ 0,25 N, το οποίο έχει παρασκευαστεί με διάλυση 12,26 g ξηραμένου για μία ημέρα (σε 105 °C) K₂Cr₂O₇ 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.

- Διάλυμα HgSO₄: Λίγα g HgSO₄ διαλύονται σε 500 mL απιονισμένο νερό ώστε να παρασκευαστεί διαυγές κορεσμένο διάλυμα.

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

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

Διαδικασία μέτρησης

Για τη μέτρηση του διαλυτού COD (sCOD), το δείγμα αρχικά φυγοκεντρήθηκε για 10 min στις 6000 rpm. Λήφθηκε το υπερκείμενο υγρό, το οποίο αραιώθηκε κατάλληλα (1:50) ώστε να είναι μέσα στα όρια εφαρμογής της μεθόδου (300-600 mg/L). Στη συνέχεια, λήφθηκαν 2 φιαλίδια, όπου στο ένα τοποθετήθηκαν 2 mL απιονισμένο νερό (τυφλό δείγμα) και στο άλλο 2 mL δείγματος. Σε κάθε φιαλίδιο προστέθηκαν 0,2 mL δ/τος HgSO₄ και 4 mL δ/τος χρωμοθειικού οξέος. Το κάθε φιαλίδιο έκλεισε και ανακινήθηκε και ακολούθησε επώαση για 2 ώρες σε αντιδραστήρα COD που έχει προθερμανθεί στους 150 °C. Μετά το πέρας των 2 ωρών, τα φιαλίδια ψύχθηκαν σε υδατόλουτρο και στη συνέχεια μεταφέρθηκε το περιεχόμενο του καθενός σε μικρή κωνική φιάλη χρησιμοποιώντας λίγο απιονισμένο νερό. Ακολούθησε ογκομέτρηση με εναμμώνιο θειικό σίδηρο 0,01 N και 1 σταγόνα δείκτη φεροΐνης. Το δείγμα, έχοντας αρχικά πράσινο χρώμα, στη συνέχεια αποχρωματίζεται και στο τέλος της ογκομέτρησης αποκτά κόκκινο-κεραμιδί χρώμα.

Υπολογισμοί

Το COD του δείγματος υπολογίζεται ως εξής:

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

3.5.2 Προσδιορισμός υδατανθράκων με anthrone test

Αρχή της μεθόδου

Όπως προαναφέρθηκε, το τεστ anthrone χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό των υδατανθράκων. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε σύγκριση με δείγμα αναφοράς γλυκόζης. Οι υδατάνθρακες αφυδατώνονται με $\pi\text{H}_2\text{SO}_4$ και σχηματίζουν φουρφουράλες, που συμπυκνώνονται με την ανθρόνη σχηματίζοντας σύμπλοκο πράσινου χρώματος, το οποίο είναι δυνατόν να μετρηθεί φασματομετρικά, συγκρινόμενο με δείγμα γλυκόζης γνωστής συγκέντρωσης.

Διαδικασία

Αρχικά, προετοιμάζεται το αντιδραστήριο ανθρόνης με την προσθήκη 0,2 g anthrone reagent σε 100 ml H_2SO_4 95% και ψύξη του για 2-4h.

Διάλυμα Γλυκόζης: Από αρχικό διάλυμα 1g/L κάνουμε αραίωση με απιονισμένο νερό, ώστε η συγκέντρωση να φτάσει τα 0,1 g/L. Από το τελευταίο διάλυμα ετοιμάζουμε 6 διαλύματα των 10 ml με συγκεντρώσεις 0, 20, 40, 60, 80 και 100 mg/L. Έπειτα λαμβάνουμε 1ml από κάθε αραίωση και το τοποθετούμε σε φιαλίδιο. Προσθέτουμε γρήγορα 4ml από το αντιδραστήριο ανθρόνης, τα αναδεύουμε και τα τοποθετούμε για βρασμό για 10min. Στη συνέχεια τα ψύχουμε σε κρύο νερό, μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου.

Διαλύματα υδρολυμένου αμύλου: Από τα δείγματα υδρόλυσης, που έχουμε πραγματοποιήσει σε προηγούμενο στάδιο, λαμβάνουμε σε φιαλίδιο ποσότητα 5ml την οποία φυγοκεντρούμε στις 6.000 σ.α.λ. και για 10 min. Μετά τη φυγοκέντρωση ακολουθεί αραίωση 1:80 και από αυτή την αραίωση λαμβάνουμε 1 ml δείγματος σε φιαλίδιο, στο οποίο προσθέτουμε ταχέως το αντιδραστήριο ανθρόνης και ακολουθούμε την ίδια διαδικασία, όπως και με τα δείγματα αναφοράς γλυκόζης.

Τα δείγματα αναφοράς τα μετράμε σε φασματοφωτόμετρο, ρυθμίζοντας την απορρόφηση στα 620 nm. Από αυτές τις μετρήσεις παίρνουμε το διάγραμμα απορρόφησης και συγκέντρωσης (εξίσωση καμπύλης απορρόφησης και r^2) η οποία συγκρίνεται με τις απορροφήσεις που έχουν τα δείγματα αμύλου και μέσω αυτών υπολογίζεται η συγκέντρωσή τους σε ισοδύναμα γλυκόζης, αφού η αναλογία απορρόφησης της γλυκόζης στα 620nm προς τη γνωστή συγκέντρωσή της, είναι ίδια με την αναλογία της απορρόφησης των υδατανθράκων προς την άγνωστη συγκέντρωσή τους .

3.5.3 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:

$$TSS = \frac{(W_{1050C} - W_{\eta\theta\mu\acute{o}\upsilon}) \times 1000}{V}$$

όπου

TSS: τα ολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)

W_{1050C} : 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:

$$VSS = \frac{(W_{1050C} - W_{5500C}) \times 1000}{V}$$

όπου

VSS: τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/L)

W_{1050C} : το βάρος του ηθμού μαζί με το δείγμα μετά την ξήρανση (g)

W_{5500C} : το βάρος του ηθμού μαζί με το δείγμα μετά την καύση (g)

V: ο όγκος του δείγματος (mL)

3.5.4 Προσδιορισμός Ειδικής μεθανιογόνου δραστηρότητας λάσπης

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

$$\text{Δραστηρότητα λάσπης} = [k_{max}(\text{mL CH}_4/\text{h}) \cdot 24(\text{h/d})] / \text{ποσότητα λάσπης}(\text{g VSS})$$

$$\frac{\text{mL CH}_4}{\text{g VSS} \cdot \text{d}} = k_{max} (\text{mL CH}_4/\text{h}) * \frac{24 (\text{h/d})}{\text{g VSS}}$$

3.5.5 Πειράματα οξικού οξέος

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

οξύ μπορεί να αποτελέσει υπόστρωμα αναφοράς έτσι ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ τους.

Ως υπόστρωμα αναφοράς επιλέχθηκε το οξικό οξύ (CH_3COOH) διότι αποτελεί την απλούστερη τροφή πτητικού οξέος για τα αναερόβια βακτήρια και επιπλέον θεωρείται συστατικό «κλειδί» για το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης αφού κατά τη διαδικασία της αναερόβιας αποσύνθεσης, περίπου το 72% του μεθανίου παράγεται από οξικό^[31]. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με μελέτες έχει παρατηρηθεί με χρήση αιθανόλης ή οξικού οξέος ως υπόστρωμα, αύξηση κατά 10-20% της ενεργότητας^[32].

3.5.6 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.

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

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:

$$x_j = \frac{X_j - X_{j0}}{J_j}$$

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 διευθέτηση στην οποία εκλέγεται ένας μικρός ακέραιος αριθμός ρ επιπέδων για κάθε έναν από τους k παράγοντες και διεξάγονται ρ^k πειράματα που αποτελούν τους συνδυασμούς αυτών των επιπέδων. Ανάλογα με την εκλογή του ρ μιλάμε για $(0-1)^{\rho k}$ τάξεως σχεδιασμό. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκαν $\rho=2$ επίπεδα τιμών, οπότε έχουμε $\rho-1=2-1=1^{\rho k}$ τάξεως σχεδιασμό ή παραγοντικό πείραμα $1^{\rho k}$ τάξεως. Αυτό σημαίνει πως μόνο $1^{\text{ου}}$ 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 4 παράγοντες προς μελέτη, οπότε ο σχεδιασμός ορίζεται ως 2^4 . 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 3.4) όπου οι σειρές αντιστοιχούν σε διαφορετικές δοκιμές και οι στήλες στις τιμές των παραγόντων.

Πίνακας 3.4 Πίνακας παραγοντικού σχεδιασμού 2^4

Δοκιμές	X1	X2	X3	X4	Y
1	-1	-1	-1	-1	Y1
2	-1	-1	+1	-1	Y2
3	-1	-1	-1	+1	Y3
4	-1	-1	+1	+1	Y4
5	-1	+1	-1	-1	Y5
6	-1	+1	+1	-1	Y6
7	-1	+1	-1	+1	Y7
8	-1	+1	+1	+1	Y8
9	+1	-1	-1	-1	Y9
10	+1	-1	+1	-1	Y10
11	+1	-1	-1	+1	Y11
12	+1	-1	+1	+1	Y12
13	+1	+1	-1	-1	Y13
14	+1	+1	+1	-1	Y14

Δοκιμές	X1	X2	X3	X4	Y
15	+1	+1	-1	+1	Y15
16	+1	+1	+1	+1	Y16

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

$$Y = b_0 + b_1X_1 + \dots + b_kX_k$$

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:

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

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

Το b_0 μπορεί να υπολογιστεί με τον ίδιο τύπο αρκεί στον πίνακα σχεδιασμού να προσθέσουμε την μεταβλητή x_0 στην αρχή του πίνακα, και η οποία παίρνει την τιμή +1. Έτσι η γραμμική εξίσωση γίνεται:

$$Y = b_0X_0 + b_1X_1 + \dots + b_kX_k$$

Οι συντελεστές των ανεξάρτητων μεταβλητών δείχνουν το μέγεθος επηρεασμού ή σημαντικότητας των παραγόντων. Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής αριθμητικά τόσο μεγαλύτερη είναι και η επιρροή του παράγοντα. Αν ένας συντελεστής έχει θετικό πρόσημο τότε με μια αύξηση στην τιμή του παράγοντα η παράμετρος αριστοποίησης αυξάνει ενώ το αντίθετο συμβαίνει όταν ο παράγοντας είναι αρνητικός. Η τιμή ενός συντελεστή αντιστοιχεί στην συνεισφορά του δοθέντος παράγοντα στην τιμή την παραμέτρου αριστοποίησης καθώς ο παράγοντας περνά από το 0 επίπεδο στο -1 ή στο +1 επίπεδο. 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 (3.4).

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:

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

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

$$\text{Τυπική απόκλιση: } s = \sqrt{s^2}$$

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

$$|b_j| > t \cdot s$$

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:

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

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:

$$F = S_{ad}^2 / S^2$$

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 16 δοκιμές (πειράματα) και 4 επαναλήψεις στο κέντρο του σχεδιασμού, προκύπτουν αντίστοιχα 15 και 3 βαθμοί ελευθερίας και βρίσκεται η τιμή $F=8,7$ ^[36].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Διερευνητικές Δοκιμές υδρόλυσης αμύλου

Δεδομένου ότι η υπάρχουσα βιβλιογραφία υποδεικνύει τη δυσκολία υδρόλυσης του αμύλου, έγιναν αρχικά διερευνητικά πειράματα υδρόλυσης με τη χημική οξείδωση Fenton, μετρούνταν το διαλυτό sCOD ή και το COD, ώστε να βρεθεί η κατάλληλη αναλογία αντιδρώντων και οι κατάλληλες συνθήκες πάνω στις οποίες σχεδιάστηκε το παραγοντικό πείραμα.

Πίνακας 4.1 Αποτελέσματα Δοκιμών

Δο- κιμές	Άμυλο (gr/L)	FeSO ₄ (mgr/L)	H ₂ O ₂ (μl/L)	Χρό- νος (h)	Θερμο- κρασία (°C)	sCOD (mg/L)	COD (mg/L)	
1.	40	2000	200	2	62	2402,40	-	+400μL H ₂ SO ₄
2.	40	2000	600	1	62	8590,40	-	
5.	40	1500	1000	-	65	-	-	+100μL H ₂ SO ₄ Ζελατι- νοποίηση
6.	40	3000	3000	0,5	62	20534,40	39879,00	
7.	40	3000	3000	0,5	50	2008,80	42966,00	+100μL H ₂ SO ₄
8.	67	-	-	Overnight	Δωματίου	127,80	695,60	
9.	133	-	-	Overnight	70	105,28	1458,80	30min 70 °C
1α	48,5	1000	500	1	60	594,08	767,00	+400μL H ₂ SO ₄
1β	50	979	485	1	65	206,80	729,44	
2α	23,5	500	500	1	60	733,20	857,28	+200μL H ₂ SO ₄
2β	23,5	500	500	0,5	70	297,04	857,28	+85μL H ₂ SO ₄
1'	20	1500	1000	2,5	62	7588,80	-	
2'	20	1500	1500	1-1,5	65	12164,40	-	
3'	22	750	500	2	62	12268,80	23452,80	
4'	20	2000	2000	1	-	2150,40	18950,40	
5'	20	750	750	2	62	5068,80	20563,20	
6'	30	800	700	2	65	17600,00	-	
7'	15	750	750	1,40'	62	4794,00	13209,00	
8'	30	1125	1000	1,45'	60-65	11560,00	11560,00	
9'	20	1000	850	1,5	65	12160,00	-	
10'	20	1000	850	1	65-75	20160,00	21600,00	

4.2 Αποτελέσματα παραγοντικού πειράματος υδρόλυσης αμύλου

Το αρχικό παραγοντικό πείραμα σχεδιάστηκε όπως παρακάτω, χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα των διερευνητικών δοκιμών και ειδικότερα της δοκιμής 6' με 30gr αμύλου, 800 mgr FeSO₄, 700μl H₂O₂, χρόνος 2h και θερμοκρασία 65° C :

Πίνακας 4.2 Σχεδιασμός αρχικού παραγοντικού πειράματος

	X1	X2	X3	X4
	FeSO ₄ (mgr)	H ₂ O ₂ (μl)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (h)
-1	600	550	60	1
0	800	700	65	2
+1	1000	850	70	3
Αριθμός Δείγματος				
1.	-1	-1	-1	-1
2.	-1	-1	-1	+1
3.	-1	-1	+1	-1
4.	-1	-1	+1	+1
5.	-1	+1	-1	-1
6.	-1	+1	-1	+1
7.	-1	+1	+1	-1
8.	-1	+1	+1	+1
9.	+1	-1	-1	-1
10.	+1	-1	-1	+1
11.	+1	-1	+1	-1
12.	+1	-1	+1	+1
13.	+1	+1	-1	-1
14.	+1	+1	-1	+1
15.	+1	+1	+1	-1
16.	+1	+1	+1	+1
17.	0	0	0	0
18.	0	0	0	0
19.	0	0	0	0
20.	0	0	0	0

Το παραγοντικό πείραμα είχε 4 εξεταζόμενους παράγοντες και προέκυψαν αποτελέσματα με διάφορες αποδόσεις της υδρόλυσης από 22,46% έως και 102,58% με αντίστοιχο COD που κυμαίνονταν 4,02g/L έως 28,65 g/L.

Τα αποτελέσματα του παραγοντικού πειράματος, όπως οι μετρήσεις pH στο τέλος της Fenton, το διαλυτό COD και η απόδοση της Fenton (ως προς την απομάκρυνση COD) φαίνονται στον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 4.3 Αποτελέσματα αρχικού παραγοντικού πειράματος

ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	FeSO ₄	H ₂ O ₂	T	time	pH	sCOD mg/L
1	-	-	-	-	3,03	6963
2	-	-	+	-	2,89	17200

ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	FeSO ₄	H ₂ O ₂	T	time	pH	sCOD mg/L
3	-	-	-	+	2,82	8428
4	-	-	+	+	3,02	22116
5	-	+	-	-	2,99	14400
6	-	+	+	-	2,71	24696
7	-	+	-	+	2,90	17000
8	-	+	+	+	2,66	27720
9	+	-	-	-	3,01	15400
10	+	-	+	-	2,98	17290
11	+	-	-	+	2,83	8428
12	+	-	+	+	2,68	25088
13	+	+	-	-	3,00	15400
14	+	+	+	-	3,03	22000
15	+	+	-	+	2,99	14200
16	+	+	+	+	2,59	30846
0					2,75	17640
0					2,98	17386
0					2,78	17200
0					2,76	17600

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια περιορισμού των βαθμών ελευθερίας στο 2^ο παραγοντικό πείραμα και εντοπισμού καταλληλότερων συνθηκών, κοντά στα βέλτιστα αποτελέσματα του αρχικού πειράματος.

Πίνακας 4.4 Σχεδιασμός 2⁰⁰ παραγοντικού πειράματος

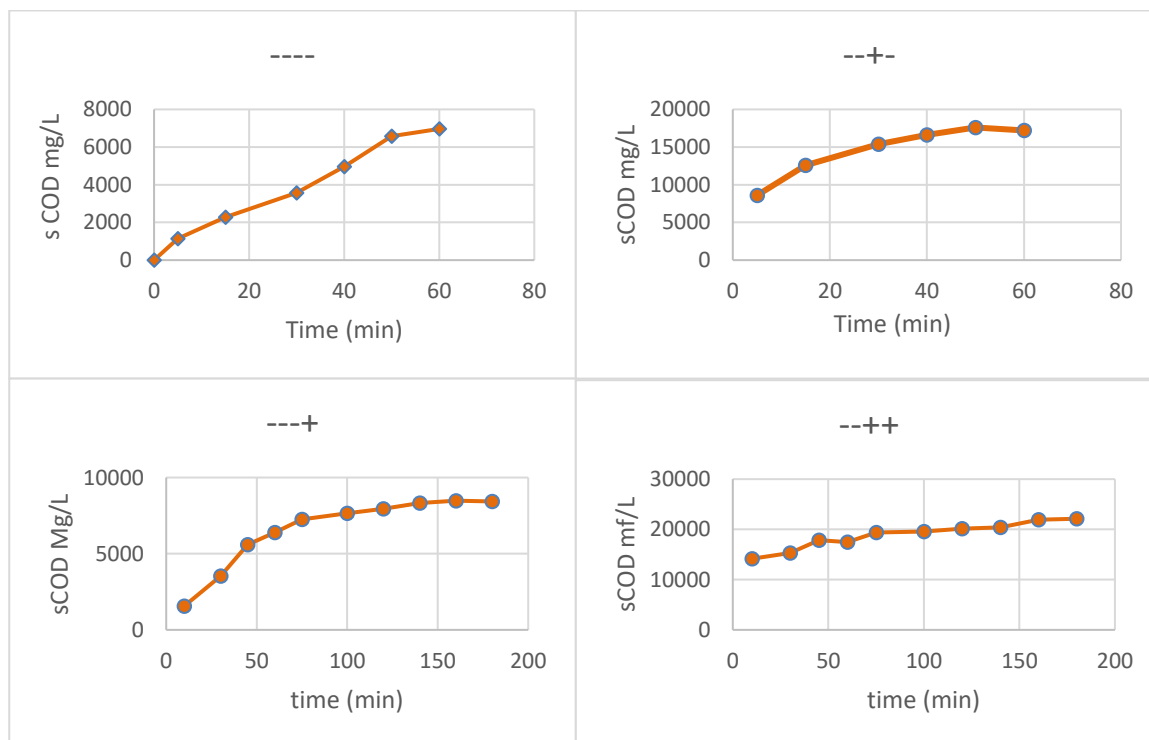
	X1	X2	X3
	FeSO ₄ (mgr)	H ₂ O ₂ (μl)	Θερμοκρασία (°C)
-1	700	600	65
0	1000	850	70
+1	1300	1100	75
Αριθμός Δείγματος			
1.	-1	-1	-1
2.	-1	-1	+1
3.	-1	+1	-1
4.	-1	+1	+1
5.	+1	-1	-1
6.	+1	-1	+1
7.	+1	+1	-1
8.	+1	+1	+1
9.	0	0	0
10.	0	0	0
11.	0	0	0
12.	0	0	0

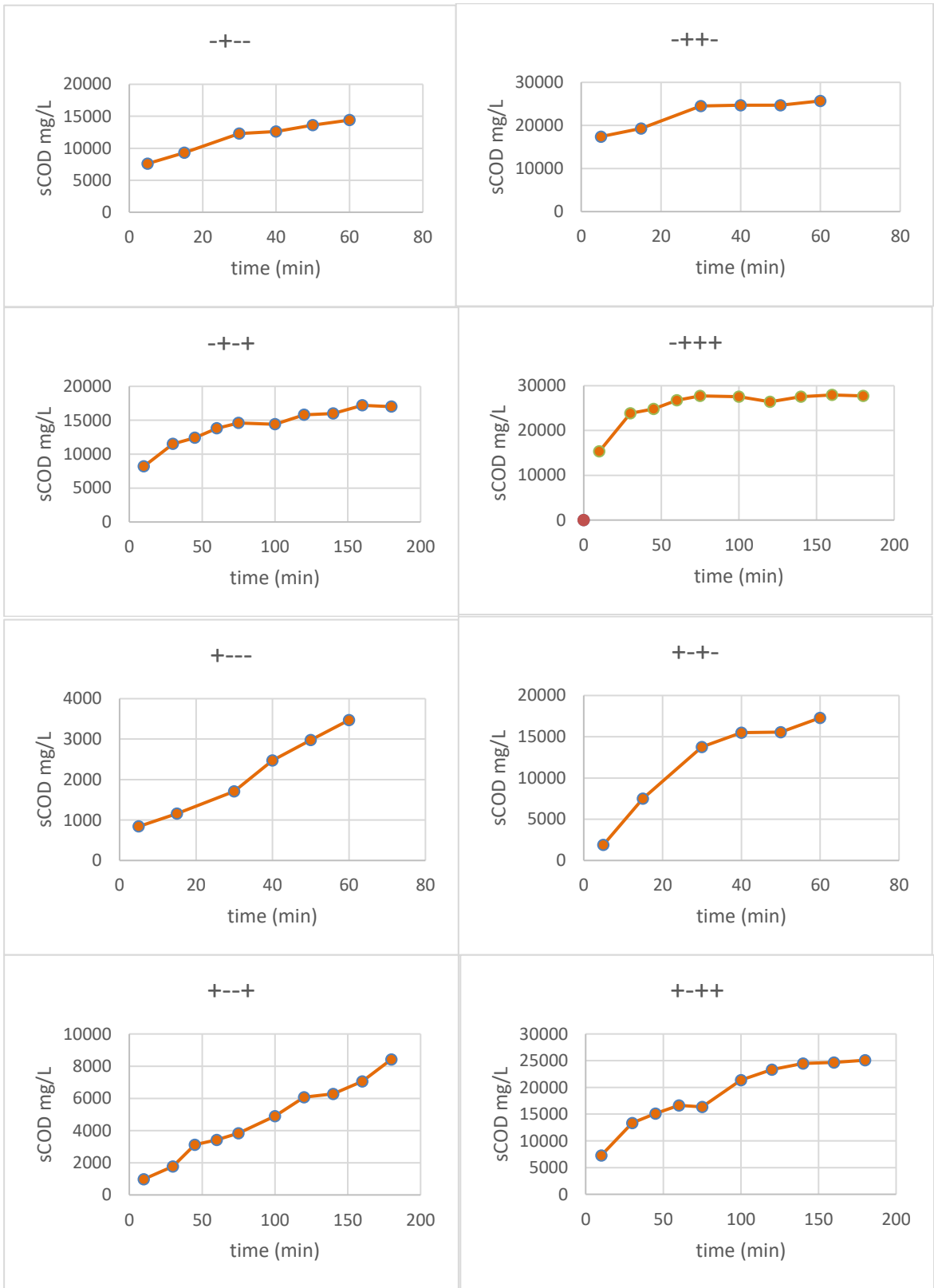
Πίνακας 4.5 Αποτελέσματα 2^{ου} παραγοντικού πειράματος

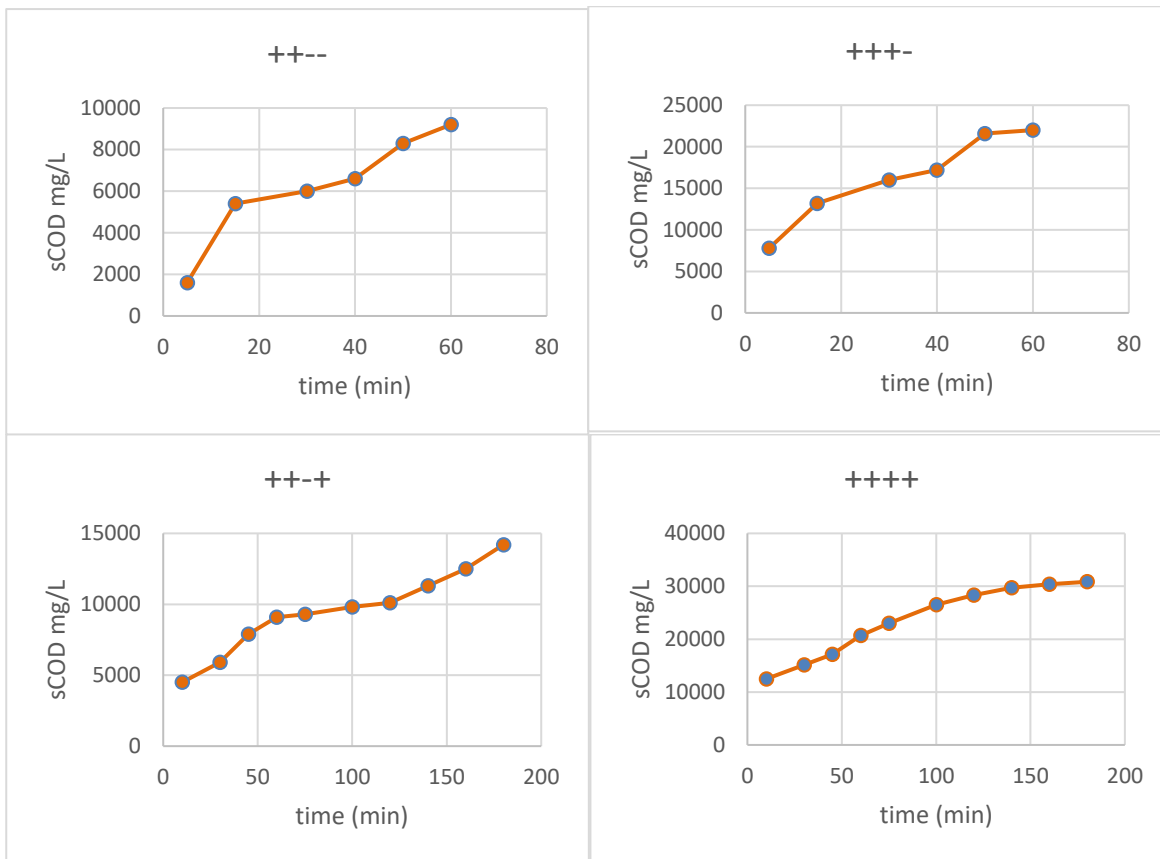
ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	FeSO ₄	H ₂ O ₂	T	pH	sCOD mg/L
1	-	-	-	3,02	5782
2	+	-	+	2,99	4266
3	-	+	-	2,83	27234
4	-	-	+	3,09	21111
5	+	+	-	2,99	12577
6	+	-	+	2,66	19914
7	-	+	+	2,91	8007
8	+	+	+	2,67	26446
0				2,74	26130
0				3,00	27699
0				2,77	26688
0				2,76	26412

4.3 Αποτελέσματα κινητικών υδρόλυσης αμύλου

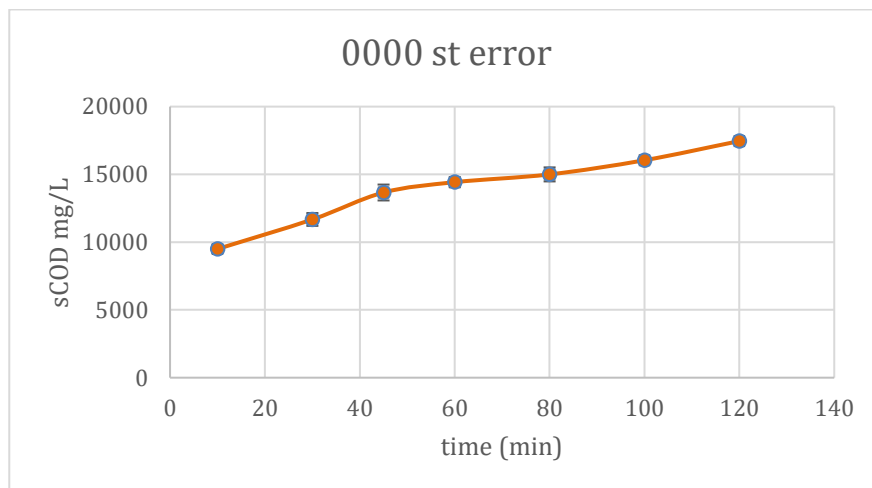
Διαγράμματα 4.1 Διαγράμματα κινητικών υδρόλυσης αρχικού παραγοντικού πειράματος (16 πειραμάτων, πλην κέντρου)







Διάγραμμα 4.2 Διάγραμμα κινητικής υδρόλυσης αρχικού παραγοντικού πειράματος (κέντρο - μέσος όρος των 4 πειραμάτων στο κέντρο μαζί με το τυπικό σφάλμα τους για κάθε σημείο)



Στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε τη μεταβολή του διαλυτού COD σε σχέση με το χρόνο της αντίδρασης. Βλέπουμε πως σε μερικά διαγράμματα γίνεται μια απότομη αύξηση στην αρχή και στη συνέχεια η καμπύλη τείνει να γίνει ευθεία (πείραμα ++++). αντίθετα πειράματα που έγιναν σε μικρότερο χρόνο δεν παρατηρείται σταθεροποίηση του COD.

4.4 Αποτελέσματα anthrone test

Τα αποτελέσματα του anthrone test, η ποσότητα υδατανθράκων στο υδρολυμένο απόβλητο δηλαδή, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 4.6 Αποτελέσματα anthrone test

ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	FeSO ₄	H ₂ O ₂	T	time	carbohydrates g/L
1	-	-	-	-	4,02
2	-	-	+	-	10,28
3	-	-	-	+	4,3
4	-	-	+	+	12,23
5	-	+	-	-	9,6
6	-	+	+	-	13,66
7	-	+	-	+	8,36
8	-	+	+	+	24,96
9	+	-	-	-	10,46
10	+	-	+	-	8,65
11	+	-	-	+	4,82
12	+	-	+	+	22,87
13	+	+	-	-	14,12
14	+	+	+	-	20,48
15	+	+	-	+	13,5
16	+	+	+	+	28,65
0					16,5
0					17,12
0					16,9
0					17,32

4.5 Πειράματα αναερόβιας χώνευσης

Για την εκτέλεση της αναερόβιας επεξεργασίας επιλέχθηκαν τα δείγματα που προέκυψαν από το παραγοντικό πείραμα, συγκροτήθηκε αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (batch) ο οποίος τροφοδοτήθηκε αρχικά με οξικό οξύ ως αναφορά για την επόμενη τροφοδότηση με απόβλητο και με σκοπό να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ενεργότητα της λάσπης.

Η τροφοδότηση του αντιδραστήρα, με τα δείγματα του αρχικού παραγοντικού πειράματος και συγκεκριμένα με το βέλτιστο (δείγμα No 16), με ένα μέτριας απόδοσης (δείγμα No 9) και με ένα στο κέντρο με απόδοση 56,90% και sCOD 17.640 mg/L.

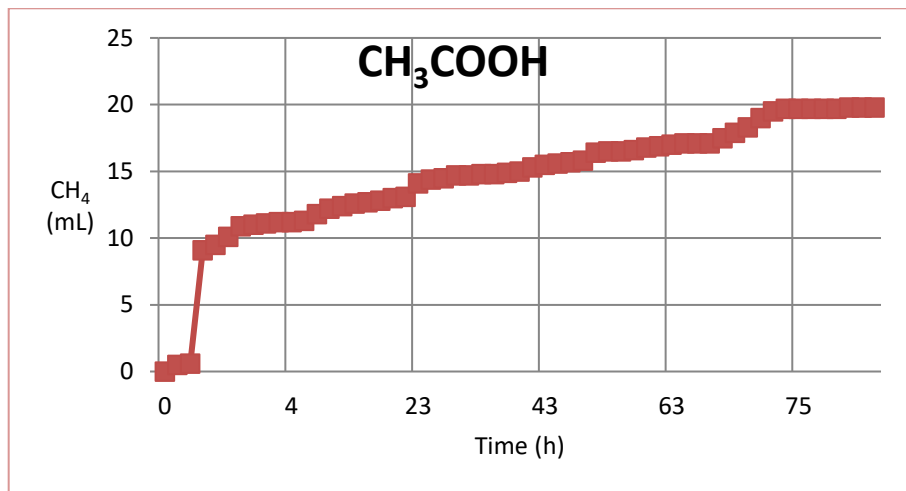
Ο αντιδραστήρας εμβολιάστηκε με ενεργό ιλύ από τον βιολογικό καθαρισμό της βιομηχανίας παραγωγής chips (TASTY FOODS ΑΒΓΕ). Αρχικά, ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με οξικό οξύ και στη συνέχεια με 3 δείγματα του παραγοντικού πειράματος.

4.5.1 Πείραμα Οξικού Οξέος

Στον αντιδραστήρα γινόταν η εισαγωγή 100 mg CH₃COOH, τα οποία ισοδυναμούν με 100 mg COD. Στην τροφοδοσία γινόταν παράλληλη λήψη

στιγμιότυπων με σκοπό να σχεδιαστεί το διάγραμμα παραγωγής βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για τον αντιδραστήρα.

Διάγραμμα 4.3 : Τροφοδότηση οξικού οξέος

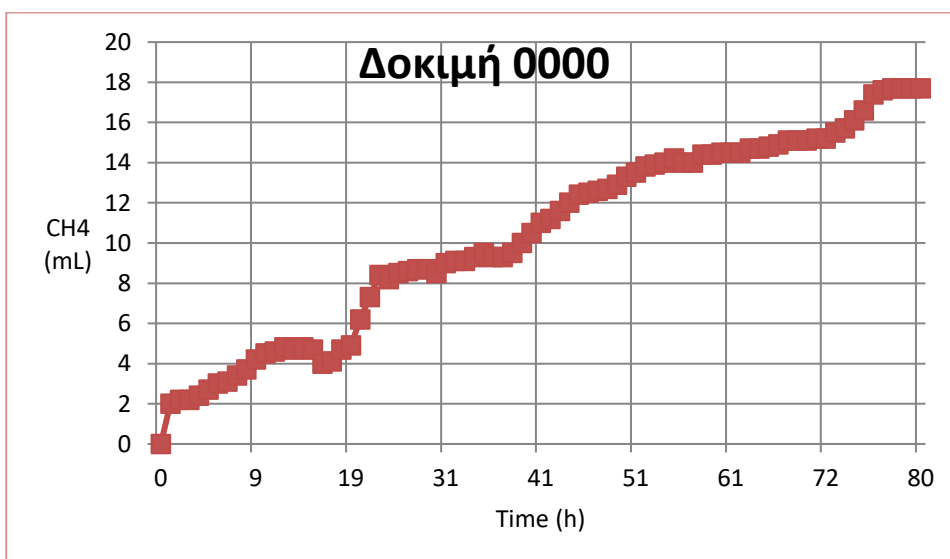


Η μέγιστη κλίση k_{max} παρατηρείται στην αρχή της τροφοδοσίας οξικού οξέος, με 1,214 mL/h.

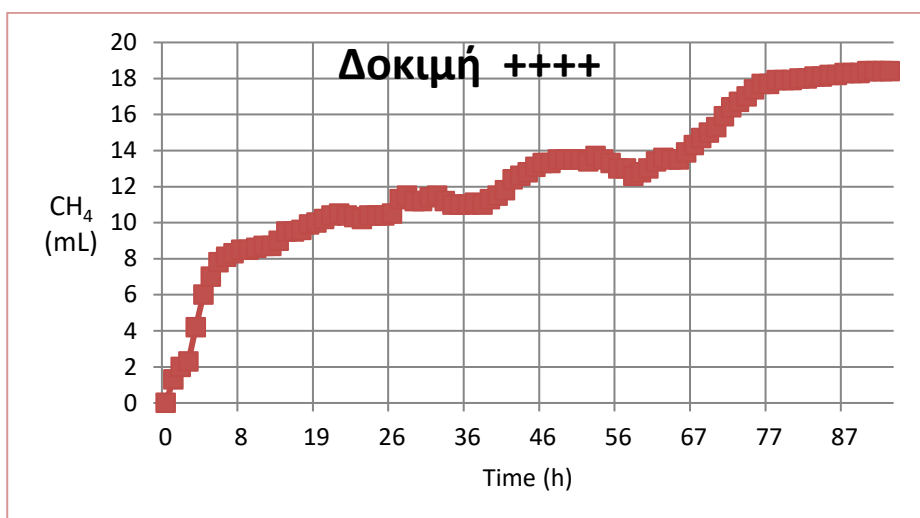
4.5.2 Πείραμα Υδρολυμένου Αμύλου

Τρία δείγματα υδρολυμένου αμύλου που προέκυψαν από το αρχικό παραγοντικό πείραμα 2⁴ τροφοδοτήθηκαν στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου μετά από φυγοκέντρωση και με βάση το sCOD, ώστε να τροφοδοτείται σε κάθε παρτίδα με 100 mg COD. Η διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής του βιοαερίου έφτασε τις 3 έως 4 ημέρες (4333-5401 min ή 73-93 h) για την επίτευξη της μέγιστης δυνατής ποσότητας (έως 18,4 ml CH₄).

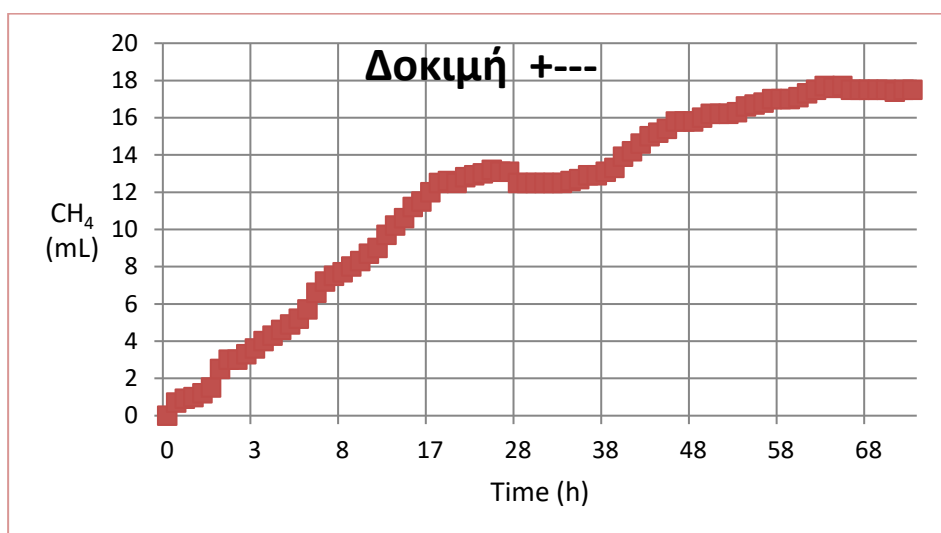
Διάγραμμα 4.4 : Τροφοδότηση δείγματος υδρόλυσης κέντρου



Διάγραμμα 4.5 : Τροφοδότηση δείγματος ++++



Διάγραμμα 4.6 : Τροφοδότηση δείγματος +---



Από τα παραπάνω διαγράμματα και τα δεδομένα και τα δεδομένα των πινάκων 4.8-4.11, προκύπτουν τα τελικά αποτελέσματα της τροφοδοσίας με το υδρολυμένο άμυλο στον αντιδραστήρα.

Πίνακας 4.7 Αποτελέσματα παραγωγής μεθανίου και μέγιστες κλίσεις καμπυλών παραγωγής

	Kmax (ml/min)	ml CH ₄
acetic acid	1,214	19,8
+---	0,140	17,5
++++	0,650	18,4
0000	0,400	17,7

Πίνακας 4.8 Παραγωγή CH₄ με την πάροδο του χρόνου (δοκιμή CH₃COOH)

α/α	time (h)	μεθάνιο (ml)	α/α	time (h)	μεθάνιο (ml)
1	0	0	30	41,05	15,3
2	0,02	0,5	31	43,08	15,5
3	0,08	0,6	32	45,12	15,6
4	0,20	9,1	33	46,30	15,7
5	0,25	9,5	34	48,32	15,8
6	0,27	10,1	35	50,36	16,4
7	0,60	10,9	36	52,39	16,5
8	0,94	11	37	54,42	16,5
9	1,95	11,1	38	56,46	16,6
10	2,97	11,2	39	58,49	16,8
11	3,98	11,2	40	60,52	16,9
12	4,47	11,3	41	62,56	17
13	6,47	11,8	42	64,59	17,1
14	8,51	12,2	43	66,63	17,1
15	10,54	12,4	44	68,66	17,1
16	12,58	12,6	45	70,69	17,5
17	14,61	12,7	46	71,51	17,9
18	16,64	12,8	47	73,36	18,3
19	18,68	13	48	73,97	19
20	20,71	13,1	49	74,07	19,5
21	22,75	14,1	50	74,65	19,7
22	24,78	14,4	51	75,08	19,7
23	26,81	14,5	52	75,50	19,7
24	28,85	14,7	53	75,93	19,7
25	30,88	14,7	54	76,52	19,7
26	32,91	14,8	55	76,78	19,8
27	34,95	14,8	56	77,20	19,8
28	36,98	14,9	57	77,54	19,8
29	39,02	15			

Πίνακας 4.9 Παραγωγή CH₄ με την πάροδο του χρόνου (δοκιμή 0000)

α/α	time (h)	μεθάνιο (ml)	α/α	time (h)	μεθάνιο (ml)
1	0	0	42	42,10	11,2
2	0,08	2	43	43,12	11,6
3	1,08	2,2	44	44,14	12
4	2,10	2,2	45	45,15	12,4
5	3,12	2,4	46	46,17	12,5
6	4,14	2,7	47	47,19	12,6
7	5,15	3	48	48,20	12,7
8	6,17	3,1	49	49,22	12,9
9	7,19	3,4	50	50,24	13,3
10	8,20	3,7	51	51,25	13,5

α/α	time (h)	μεθάνιο (ml)	α/α	time (h)	μεθάνιο (ml)
11	9,22	4,2	52	52,27	13,8
12	10,24	4,5	53	53,29	13,9
13	11,25	4,6	54	54,30	14
14	12,27	4,8	55	55,32	14,2
15	13,29	4,7	56	56,34	14
16	14,30	4,8	57	57,36	14
17	15,32	4,7	58	58,37	14,4
18	16,34	4	59	59,39	14,4
19	17,36	4,1	60	60,41	14,5
20	18,37	4,7	61	61,42	14,5
21	19,39	4,9	62	62,44	14,5
22	19,74	6,2	63	63,46	14,7
23	21,75	7,3	64	64,47	14,7
24	23,78	8,4	65	65,49	14,8
25	24,81	8,2	66	66,51	14,9
26	25,83	8,5	67	67,53	15,1
27	26,85	8,6	68	68,54	15,1
28	27,86	8,7	69	69,56	15,1
29	28,88	8,7	70	70,58	15,2
30	29,90	8,5	71	71,59	15,2
31	30,91	9	72	72,61	15,5
32	31,93	9,1	73	73,63	15,7
33	32,95	9,1	74	74,64	16,1
34	33,97	9,3	75	75,66	16,6
35	34,98	9,5	76	76,68	17,4
36	36,00	9,3	77	77,69	17,6
37	37,02	9,3	78	78,21	17,7
38	38,03	9,5	79	78,72	17,7
39	39,05	10	80	79,23	17,7
40	40,07	10,5	81	79,74	17,7
41	41,08	11			

Πίνακας 4.10 Παραγωγή CH₄ με την πάροδο του χρόνου (δοκιμή ++++)

α/α	time (h)	μεθάνιο (ml)	α/α	time (h)	μεθάνιο (ml)
1	0	0	50	45,25	13,1
2	0,03	1,3	51	46,27	13,3
3	0,25	2	52	47,29	13,3
4	1,25	2,3	53	48,30	13,5
5	2,27	4,2	54	49,32	13,5
6	3,29	6	55	50,34	13,5
7	4,30	7	56	51,36	13,5
8	5,32	7,8	57	52,37	13,4
9	6,34	8,1	58	53,39	13,7
10	7,36	8,3	59	54,41	13,5

α/α	time (h)	μεθάνιο (ml)	α/α	time (h)	μεθάνιο (ml)
11	8,37	8,5	60	55,42	13,3
12	9,39	8,5	61	56,44	13
13	10,41	8,6	62	57,46	13
14	11,42	8,7	63	58,47	12,6
15	12,44	8,7	64	59,49	12,8
16	13,46	9	65	60,51	13
17	14,47	9,5	66	61,53	13,4
18	15,49	9,5	67	62,54	13,6
19	16,51	9,6	68	63,56	13,5
20	17,53	9,9	69	64,58	13,5
21	18,54	10	70	65,59	13,9
22	19,56	10,2	71	66,61	14,3
23	20,58	10,4	72	67,63	14,7
24	21,59	10,5	73	68,64	15
25	22,61	10,4	74	69,66	15,3
26	23,63	10,3	75	70,68	15,9
27	24,64	10,2	76	71,69	16,4
28	25,66	10,4	77	72,71	16,7
29	25,88	10,4	78	73,73	17
30	25,90	10,4	79	74,75	17,4
31	25,95	10,5	80	75,76	17,7
32	26,95	11,3	81	76,78	17,7
33	27,97	11,5	82	77,80	17,9
34	28,98	11,2	83	78,81	17,9
35	30,00	11,2	84	79,83	17,9
36	31,02	11,4	85	80,85	18
37	32,03	11,5	86	81,86	18
38	33,05	11,2	87	82,88	18,1
39	34,07	11	88	83,90	18,1
40	35,08	11	89	84,91	18,2
41	36,10	11	90	85,93	18,2
42	37,12	11,1	91	86,95	18,3
43	38,14	11	92	87,97	18,3
44	39,15	11,3	93	88,98	18,3
45	40,17	11,5	94	90,00	18,4
46	41,19	11,8	95	91,02	18,4
47	42,20	12,4	96	92,03	18,4
48	43,22	12,6	97	93,05	18,4
49	44,24	12,8			

Πίνακας 4.11 Παραγωγή CH₄ με την πάροδο του χρόνου (δοκιμή +---)

α/α	time (h)	μεθάνιο (ml)	α/α	time (h)	μεθάνιο (ml)
1	0	0	50	30,71	12,5
2	0,08	0,7	51	31,73	12,5

α/α	time (h)	μεθάνιο (ml)	α/α	time (h)	μεθάνιο (ml)
3	0,20	0,9	52	32,75	12,5
4	0,37	1	53	33,76	12,6
5	0,54	1,2	54	34,78	12,7
6	1,01	1,5	55	35,80	12,9
7	1,23	2,5	56	36,81	12,9
8	1,74	3	57	37,83	13,1
9	2,25	3	58	38,85	13,3
10	2,75	3,3	59	39,86	13,9
11	3,26	3,6	60	40,88	14,2
12	3,77	4	61	41,90	14,6
13	4,28	4,3	62	42,91	15
14	4,79	4,6	63	43,93	15,2
15	5,30	4,9	64	44,95	15,4
16	5,80	5,2	65	45,97	15,8
17	6,31	5,7	66	46,98	15,8
18	6,82	6,6	67	48,00	15,8
19	7,33	7,2	68	49,02	16
20	7,84	7,5	69	50,03	16,2
21	8,35	7,7	70	51,05	16,2
22	8,86	8	71	52,07	16,2
23	9,36	8,3	72	53,08	16,3
24	10,37	8,7	73	54,10	16,6
25	11,39	9	74	55,12	16,7
26	12,41	9,7	75	56,14	16,8
27	13,42	10,2	76	57,15	17
28	14,44	10,6	77	58,17	17
29	15,46	11,2	78	59,19	17
30	16,47	11,5	79	60,20	17,1
31	17,49	12	80	61,22	17,3
32	18,51	12,5	81	62,24	17,5
33	19,53	12,6	82	63,25	17,7
34	20,54	12,5	83	64,27	17,6
35	21,56	12,8	84	65,29	17,7
36	22,58	12,9	85	66,30	17,5
37	23,59	13	86	67,32	17,5
38	24,61	13,2	87	68,34	17,5
39	25,63	13,1	88	69,36	17,5
40	26,64	13,1	89	70,37	17,5
41	27,66	12,5	90	71,39	17,4
42	28,68	12,5	91	72,41	17,5
43	29,69	12,5	92	73,42	17,5

Στον αντιδραστήρα προστέθηκαν 100 g λάσπης και βρέθηκε ότι τα συνολικά VSS είναι 40 g/L. Για τον υπολογισμό των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS) τοποθετήθηκε ηθμός σε πυραντήριο στους 550°C για 40 λεπτά, και στη συνέχεια

ζυγίστηκε. Το δείγμα αναμίχθηκε και έγινε διήθηση σε προζυγισμένο ηθμό. Ο ηθμός με το υλικό που έχει κατακρατηθεί ξηράνθηκε εντός φούρνου στους 105°C για 24 ώρες και στη συνέχεια ζυγίστηκε. Η διαφορά βάρους του ηθμού αποτελεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS). Για τον προσδιορισμό Των Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (VSS), ο ηθμός στον οποίο κατακρατήθηκαν τα ολικά αιωρούμενα στερεά τοποθετήθηκε σε πυραντήριο στους 550°C για 2 ώρες και ζυγίστηκε. Η διαφορά βάρους του ηθμού αντιστοιχεί στα VSS.

Πιο συγκεκριμένα βρέθηκαν :

$$\begin{aligned} \text{TSS λάσπης} &= 240,8 \text{ g/L} \\ \text{VSS λάσπης} &= 40\text{g/L} \\ \text{Συνολικά VS στον αναερόβιο αντιδραστήρα} &= 4\text{g} \end{aligned}$$

4.6 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων-Συζήτηση

Ξεκινώντας από τα διερευνητικά πειράματα με δεδομένα της υπάρχουσας βιβλιογραφίας και ως βάση της διεξαγωγής των παραγοντικών πειραμάτων, έγινε προσπάθεια να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες που θα έδιναν το βέλτιστο αποτέλεσμα υδρόλυσης, πριν γίνει αναλυτική εξέταση των παραγόντων που την επηρεάζουν.

Από τα αποτελέσματα των διερευνητικών δοκιμών, προέκυψε ότι η πιο ενδεδειγμένη ρύθμιση των παραμέτρων, γύρω από τις οποίες θα ξεκινούσε το παραγοντικό πείραμα (κέντρο του παραγοντικού πειράματος), ήταν οι παρακάτω :

Δοκιμή	Άμυλο (gr)	FeSO ₄ (mgr)	H ₂ O ₂ (μl)	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)
6'	30	800	700	2	65

Η ποσότητα του αμύλου στις διερευνητικές δοκιμές κυμάνθηκε από 15 έως και 133gr και βρέθηκε ότι η πλέον κατάλληλη σταθερή ποσότητα για να διεξαχθεί το παραγοντικό πείραμα είναι τα 30 gr αμύλου, καθόσον η αυξομείωση της ποσότητας δεν επηρέαζε το αποτέλεσμα του διαλυτού COD και τη ζελατινοποίηση όπως έκαναν μεγαλύτερες ποσότητες αμύλου.

Στη συνέχεια σχεδιάστηκε το αρχικό παραγοντικό πείραμα με τις υπόλοιπες παραμέτρους, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.2.

Το pH που μετρήθηκε στο αρχικό παραγοντικό πείραμα βρέθηκε κοντά στο 3,00 και επειδή η αντίδραση Fenton απαιτεί όξινη συνθήκη, θεωρείται ότι αυτές επιτεύχθηκαν χωρίς την προσθήκη όξινου μέσου και μάλιστα όσο πιο χαμηλό βρισκόταν το pH, τόσο πιο επιτυχής ήταν η υδρόλυση, βλ. Πίνακα 4.3.

Τα αποτελέσματα του αρχικού παραγοντικού πειράματος χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των μαθηματικών μοντέλων που περιγράφουν την επίδραση των παρακάτω παραγόντων στην υδρόλυση του αμύλου ως παράμετροι αριστοποίησης, όπως περιγράφεται στην παρ. 3.5.6 :

$$\begin{aligned} \text{X1:} & \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \\ \text{X2:} & \text{H}_2\text{O}_2 \end{aligned}$$

X3: Θερμοκρασία (T)

X4: Χρόνος (time)

Για το παραγοντικό πείραμα 2⁴ έγινε προσπάθεια κατάστρωσης 2 μοντέλων με παραμέτρους αριστοποίησης (i) την απόδοση % της υδρόλυσης (διαλυτοποίηση του ολικού COD) και (ii) τους ολικούς υδατάνθρακες που περιέχονταν στο διαλυτό μέρος του υδρολυμένου αμύλου. Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια μελέτης της κινητικής της υδρόλυσης του αμύλου και κατόπιν υπολογίστηκε η μεθανογόνος δραστηριότητα των αναερόβιων μικροοργανισμών με υπόστρωμα υδρολυμένο άμυλο με 3 διαφορετικές αποδόσεις του διαλυτού COD.

4.6.1 Κινητικό μοντέλο υδρόλυσης

Η υδρόλυση του αμύλου, δηλαδή η διαλυτοποίηση του COD, μπορεί να θεωρηθεί ως μια αντίστροφη διεργασία απορρόφησης. Έτσι μπορούν να εφαρμοστούν οι βασικές κινητικές εξισώσεις απορρόφησης. Δοκιμάστηκαν εξισώσεις μοντέλων κινητικής ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης.

Εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης (Lagergren)

Με την υπόθεση ότι η υδρόλυση ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης, εκφράστηκε ο ρυθμός υδρόλυσης σύμφωνα με την εξίσωση Lagergren:

$$\frac{dc_t}{dt} = k_1(C_e - C_t)$$

όπου k_1 (h^{-1}) η φαινόμενη σταθερά κινητικής πρώτης τάξης, C_t η συγκέντρωση του COD σε χρόνο t , και C_e η συγκέντρωση του COD στη θέση ισορροπίας (δυνατότητα υδρόλυσης). Έπειτα από ολοκλήρωση της σχέσης για συνθήκες $t=0$ έως $t=t$, λαμβάνουμε:

$$\ln\left(\frac{C_e}{C_e - C_t}\right) = kt$$

Η γραμμική μορφή της εξίσωσης ψευδο-πρώτης τάξης εκφράζεται ως εξής [38],[39]:

$$\ln(C_e - C_t) = \ln C_e - kt$$

Εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης

Το συγκεκριμένο μοντέλο προβλέπει τη συμπεριφορά καθόλη τη διάρκεια της υδρόλυσης και εκφράζεται ως εξής:

$$\frac{dC_t}{dt} = k(C_e - C_t)^2$$

όπου k ($L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$) η σταθερά κινητικής της δράσης. Η γραμμική μορφή της εξίσωσης είναι [40],[41]:

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{kC_e^2} + \frac{1}{C_e} t$$

Για την μελέτη του ρυθμού της κινητικής, επιλέχθηκαν μόνο τα πειράματα που έγιναν σε χρόνο τριών ωρών προκειμένου να μην υπάρχουν επαναλήψεις ίδιων συνθηκών οξείδωσης και επιπρόσθετα είχαν καλύτερη απόδοση υδρόλυσης από τα πειράματα που διεξάχθηκαν σε μικρότερους χρόνους. Η επιλογή της κινητικής εξίσωσης που περιγράφει την οξείδωση σε αυτό το πείραμα, έγινε προσδιορίζοντας γραφικά τη σταθερά k από την κλίση της ευθείας για το κάθε πείραμα αλλά και το κάθε μοντέλο ξεχωριστά. Η γραμμικότητα προσδιορίστηκε από το R^2 του κάθε γραφήματος.

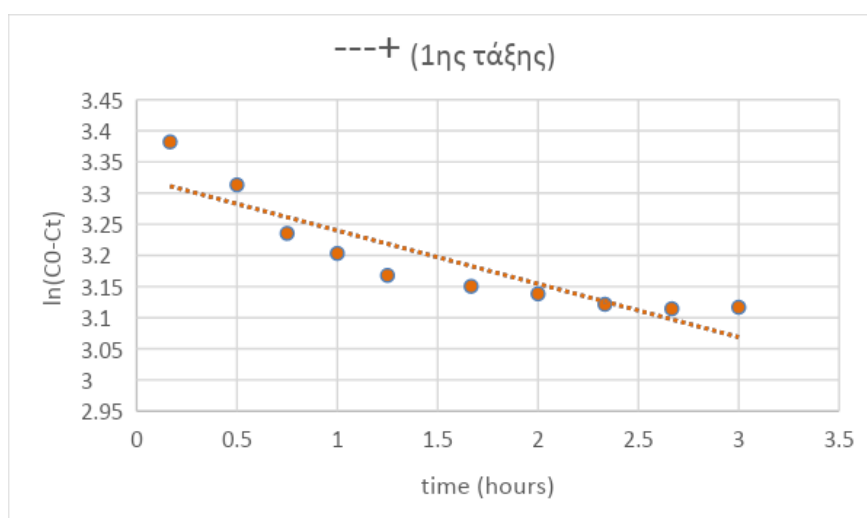
Παρακάτω παρουσιάζονται οι σταθερές k και για τα 2 μοντέλα για το κάθε πείραμα.

Πίνακας 4.12 Σταθερές k μοντέλων 1^{ης} και 2^{ης} τάξης

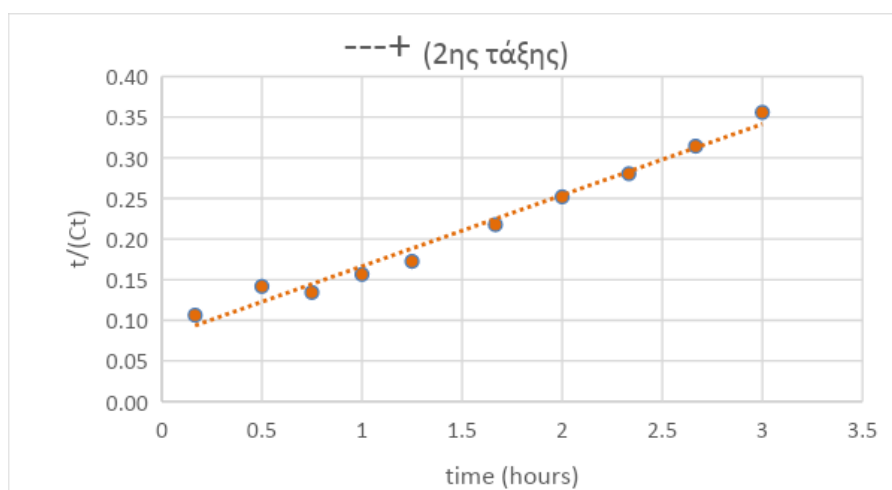
	μοντέλο 1ης τάξης		μοντέλο 2ης τάξης	
	k	R^2	k	R^2
- ---+	0,0855	0,8062	0,0972	0,9805
---++	0,2158	0,9434	0,1804	0,9931
-+++	0,1564	0,9073	0,1635	0,9928
-++++	0,4182	0,6126	0,3254	0,9983
++++	0,0944	0,9858	0,0159	0,7625
+---+	0,5108	0,9648	0,0413	0,9722
++++	0,1376	0,9438	0,0830	0,9380
++++	1,6023	0,9296	0,0386	0,9752

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει πως καλύτερη γραμμικότητα εμφανίζει η εφαρμογή του μοντέλου δεύτερης τάξης. Παραδειγματικά παρουσιάζονται 2 διαγράμματα από τα 2 μοντέλα, στο ίδιο τυχαίο πείραμα (---+). Από αντίστοιχα διαγράμματα προέκυψαν οι σταθερές k των υπόλοιπων πειραμάτων.

Διάγραμμα 4.7 Διάγραμμα κινητικής υδρόλυσης αρχικού παραγοντικού πειράματος (- ---+, 1^{ης} τάξης)



Διάγραμμα 4.8 Διάγραμμα κινητικής υδρόλυσης αρχικού παραγοντικού πειράματος (-
--+, 2^{ης} τάξης)



Για την εύρεση του κινητικού μοντέλου υδρόλυσης, έπρεπε να προσδιοριστούν οι παράμετροι που επηρεάζουν την υδρόλυση. Η παράμετρος $kCOD$ εξαρτάται από τις συνθήκες που εφαρμόζονται στη διαδικασία οξείδωσης (δηλαδή τη συγκέντρωση του H_2O_2 , τη συγκέντρωση του $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, και τη θερμοκρασία οξείδωσης). Οι εμπειρικές εκφράσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη συσχέτιση του $kCOD$ με των συνθηκών οξείδωσης είναι:

$$kCOD = k_0 * (FeSO_4 \cdot 7H_2O)^a * (H_2O_2)^b * \exp\left(\frac{c}{T+273}\right)$$

Όπου a , b , c είναι εμπειρικές σταθερές και οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων Fenton εκφρασμένες σε g/L .

Οι κινητικές παράμετροι του παραπάνω μοντέλου εκτιμήθηκαν με τη χρήση μιας μη γραμμικής σταθμισμένης μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων.^[37] Η αντικειμενική συνάρτηση για ελαχιστοποίηση ήταν η ρίζα του αθροίσματος της τετραγωνικής διαφοράς μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των προβλέψεων του μοντέλου.

Πίνακας 4.13 Πειραματικές και προβλεπόμενες τιμές k

	FeSO₄ (g/L)	H₂O₂ (g/L)	Temp (K)	k πειραματικά (L*g⁻¹*h⁻¹)	k προβλεπόμενα (L*g⁻¹*h⁻¹)
---+	0,6	0,329	333	0,0973	0,0974
--++	0,6	0,329	343	0,1804	0,1806
-+++	0,6	0,509	333	0,1635	0,1725
++++	0,6	0,509	343	0,3254	0,3199
+---+	1	0,329	333	0,0160	0,0200
++---	1	0,329	343	0,0413	0,0371
++-+	1	0,509	333	0,0830	0,0354
++++	1	0,509	343	0,0387	0,0657

Παρακάτω εκφράζεται η συνθήκη επικύρωσης του μοντέλου.

$$\min F(D) = \sqrt{\sum (Z - Z_{pred})^2} = 0,0560$$

Όπου Z είναι οι πειραματικές τιμές της σταθεράς k , και Z_{pred} οι προβλεπόμενες από το μοντέλο τιμές. Οι κινητικές παράμετροι που πρέπει να εκτιμηθούν είναι οι εξής: (D): [k_0 : a: b: c]. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει τις εκτιμήσεις των παραπάνω παραμέτρων.

Πίνακας 4.14 Κινητικές παράμετροι

Παράμετροι	μονάδες	τιμή
k_0	$L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	136221508
a	-	-3,1
b	-	1,31
c	-	-7055

Ο παρακάτω πίνακας δείχνει τις αναλογίες μεταξύ των συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων Fenton σε σχέση με τα αποτελέσματα της υδρόλυσης, για κάθε θερμοκρασία.

Πίνακας 4.15 Αναλογίες συγκεντρώσεων αντιδραστηρίων Fenton, σε σχέση με τα αποτελέσματα της υδρόλυσης

Θερμοκρασία 60 ⁰ C				
αναλογία H ₂ O ₂ /FeSO ₄	0,329/0,6	0,329/1	0,509/0,6	0,509/1
k (L*g ⁻¹ *h ⁻¹)	0,0974	0,0200	0,17250	0,0354
sCOD%	27,187	27,187	54,839	45,806
Θερμοκρασία 70 ⁰ C				
αναλογία H ₂ O ₂ /FeSO ₄	0,329/0,6	0,329/1	0,509/0,6	0,509/1
k (L*g ⁻¹ *h ⁻¹)	0,1806	0,0371	0,3199	0,0657
sCOD%	71,342	80,929	89,419	99,503

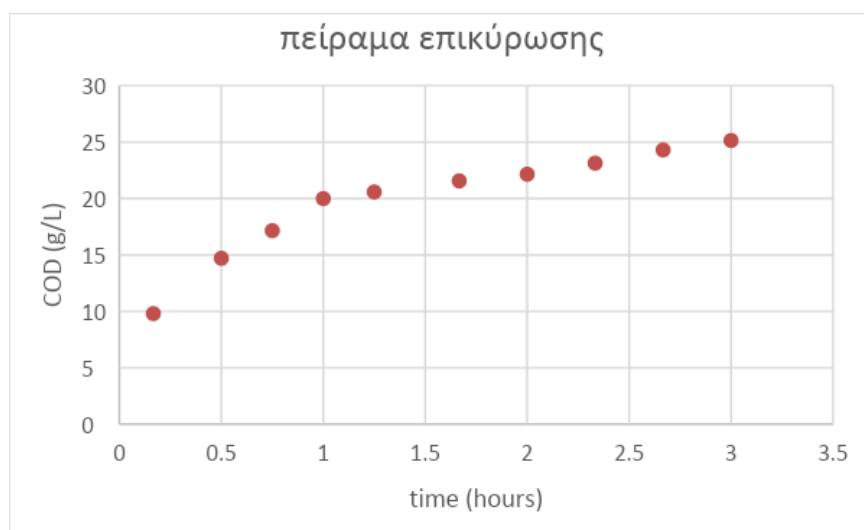
Παρατηρούμε ότι και το ποσοστό της διαλυτοποίησης του αμύλου (διαλυτό COD%) αλλά και ο ρυθμός της υδρόλυσης μεγεθύνονται στην μεγαλύτερη θερμοκρασία (70⁰ C). Επιπλέον παρατηρούμε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου ο ρυθμός επίσης αυξάνεται. Αντίθετα όσο αυξάνεται ο θειικός υποσίδηρος, μειώνεται ο ρυθμός της υδρόλυσης.

Επικύρωση μοντέλου: Στη συνέχεια το μοντέλο πρόβλεψης του ρυθμού της υδρόλυσης εφαρμόστηκε σε πείραμα το οποίο διεξάχθηκε σε τυχαίες συνθήκες:

- θερμοκρασία 64⁰C,
- FeSO₄ 7H₂O 0,8 g/L
- H₂O₂ 0,48 g/L και
- χρόνο 3 ώρες

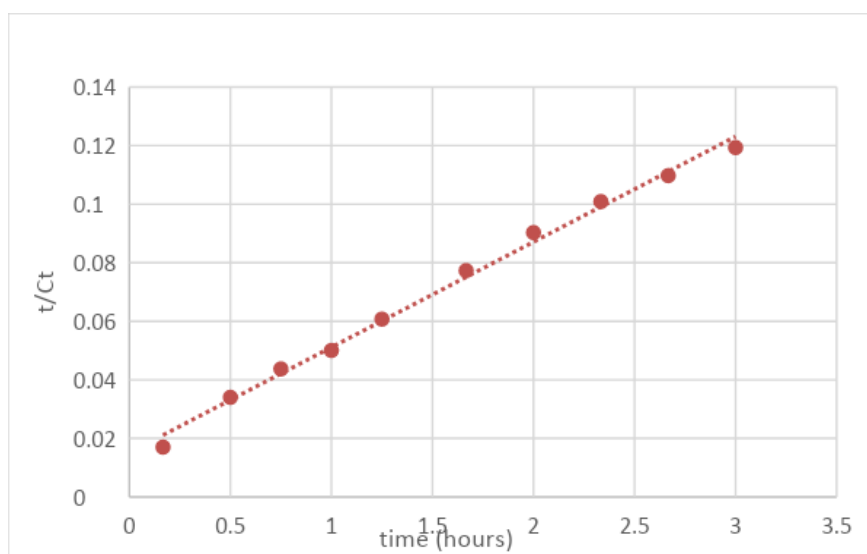
Το παρακάτω διάγραμμα περιγράφει την υδρόλυση του αμύλου, σε σχέση με το χρόνο της αντίδρασης.

Διάγραμμα 4.9 Διάγραμμα υδρόλυσης αμύλου (διαλυτοποίηση COD) σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης



Το παρακάτω διάγραμμα χρησιμοποιήθηκε μετά από γραμμικοποίηση του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για να προσδιοριστεί η σταθερά k της αντίδρασης, όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως.

Διάγραμμα 4.10 Διάγραμμα προσδιορισμού σταθεράς k της αντίδρασης



Με την εφαρμογή του μοντέλου πρόβλεψης της σταθεράς k παρατηρούμε ότι η διαφορά μεταξύ των προβλεπόμενων από το μοντέλο και των πειραματικών τιμών είναι μικρή και οι τιμές συμπίπτουν σε ποσοστό 98%. Επομένως το μοντέλο θεωρείται έγκυρο.

Πίνακας 4.16 Διαφορά προβλεπόμενων και πειραματικών τιμών

	FeSO ₄ (g/L)	H ₂ O ₂ (g/L)	Temp (K)	k πειραματικά (L*g ⁻¹ *h ⁻¹)	k προβλεπόμενα (L*g ⁻¹ *h ⁻¹)
Τυχαία δοκιμή	0,8	0,481	337	0,0858	0,0842

4.6.2 Εξίσωση πρόβλεψης απόδοσης διαλυτοποίησης COD

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

$$\text{eff\%} = \frac{\text{διαλυτό COD}}{\text{ολικό COD}} * 100\%.$$

Οι τιμές της απόδοσης των αντιδράσεων Fenton για το παραγοντικό πείραμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. Η λογική πορεία που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό των συντελεστών και την εξαγωγή του μαθηματικού μοντέλου είναι η ίδια με αυτήν της Παραγράφου 3.5.6. Για το λόγο αυτό τα αποτελέσματα θα παρουσιαστούν συνοπτικά.

Πίνακας 4.17 Τιμές απόδοσης υδρόλυσης αρχικού παραγοντικού πειράματος

	X1		X2		X3		X4
	FeSO ₄ (mgr)	H ₂ O ₂ (μl)	Θερμοκρασία(°C)	Χρόνος (h)			
-1	600	550	60	1			
0	800	700	65	2			
+1	1000	850	70	3			
ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	FeSO ₄	H ₂ O ₂	time	T	pH	sCOD mg/L	Απόδοση Υδρόλυσης %
1	-	-	-	-	3,03	6962,66	22,46%
2	-	-	-	+	2,89	17200	55,48%
3	-	-	+	-	2,82	8428	27,19%
4	-	-	+	+	3,02	22116	71,34%
5	-	+	-	-	2,99	14400	46,45%
6	-	+	-	+	2,71	24696	79,66%
7	-	+	+	-	2,90	17000	54,84%
8	-	+	+	+	2,66	27720	89,42%
9	+	-	-	-	3,01	15400	49,68%
10	+	-	-	+	2,98	17290	55,77%
11	+	-	+	-	2,83	8428	27,19%
12	+	-	+	+	2,68	25088	80,93%
13	+	+	-	-	3,00	15400	49,68%
14	+	+	-	+	3,03	22000	70,97%
15	+	+	+	-	2,99	14200	45,81%
16	+	+	+	+	2,59	30846	99,50%
0					2,75	17640	56,90%
0					2,98	17386	56,08%
0					2,78	17200	55,48%
0					2,76	17600	56,77%

Στο 2^ο παραγοντικό πείραμα μειώθηκαν οι εξεταζόμενοι παράγοντες και τροποποιήθηκαν ανάλογα αυτοί που εξετάστηκαν. Συγκεκριμένα, ο χρόνος κρατήθηκε σταθερός στη 1h και αυξήθηκαν οι ποσότητες των αντιδραστηρίων, καθώς και οι θερμοκρασίες της υδρόλυσης, βλ. συγκριτικά Πίνακες 4.2 και 4.4 .

Η απόδοση της υδρόλυσης δεν βελτιώθηκε στο 2^ο παραγοντικό πείραμα, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα, αφού καλύτερες αποδόσεις παρατηρήθηκαν στο αρχικό παραγοντικό πείραμα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο χρόνος της αντίδρασης παίζει καθοριστικό ρόλο στο πείραμα και δεν μπορεί να αντισταθμιστεί από μεγαλύτερες ποσότητες αντιδραστηρίων Fenton, για το συγκεκριμένο χώρο που εξετάζουμε.

Πίνακας 4.18 Τιμές απόδοσης υδρόλυσης 2^{ου} παραγοντικού πειράματος

		X1		X2		X3	
		FeSO ₄ (mgr)		H ₂ O ₂ (μl)		Θερμοκρασία (°C)	
-1		700		600		65	
0		1000		850		70	
+1		1300		1100		75	
ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	FeSO ₄	H ₂ O ₂	T	pH	sCOD mg/L	hydrolysis%	
1	-	-	-	3,02	5782	18,65	
2	+	-	+	2,99	4266	13,76	
3	-	+	-	2,83	27234	87,85	
4	-	-	+	3,09	21111	68,1	
5	+	+	-	2,99	12577	40,57	
6	+	-	+	2,66	19914	64,24	
7	-	+	+	2,91	8007	25,83	
8	+	+	+	2,67	26446	85,31	
0				2,74	26130	84,29	
0				3,00	27699	89,35	
0				2,77	26688	86,09	
0				2,76	26412	85,2	

Για την κωδικοποίηση των μεταβλητών που εξετάστηκαν έγινε χρήση της παρακάτω εξίσωσης:

$$x_f = X_f - X_f^{CP} / \Delta X_f$$

Όπου f είναι η ανεξάρτητη μεταβλητή (f = 1, ..., 4), x_f είναι η κωδικοποιημένη τιμή, X_f είναι η πραγματική τιμή, X_f^{CP} είναι η πραγματική τιμή στο κεντρικό σημείο και ΔX_f είναι το διάστημα μεταβολής του παράγοντα.

Για την πρόβλεψη των πειραματικών αποκρίσεων έγινε χρήση της εξίσωσης

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_{12} X_1 X_2 - \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{14} X_1 X_4 - \beta_{23} X_2 X_3 - \beta_{24} X_2 X_4 - \beta_{34} X_3 X_4 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 - \beta_{124} X_1 X_2 X_4 + \beta_{134} X_1 X_3 X_4 - \beta_{234} X_2 X_3 X_4 + \beta_{1234} X_1 X_2 X_3 X_4 - \beta_{11} X_1^2 - \beta_{22} X_2^2 - \beta_{33} X_3^2 - \beta_{44} X_4^2$$

Όπου Y είναι η προβλεπόμενη απόκριση, δηλαδή το διαλυτό COD σε mg/L, β₀ είναι το στοιχείο παρακολούθησης, β₁, β₂, β₃, β₄ είναι τα γραμμικά αποτελέσματα των τεσσάρων μεταβλητών βελτιστοποίησης και β₁₂, β₁₃, β₁₄, β₂₃, β₂₄, β₃₄ και β₁₂₃, β₁₃₄, β₂₃₄, β₁₂₃₄ είναι οι τετραγωνικοί όροι για τις τέσσερις παραμέτρους βελτιστοποίησης. Ο υπολογισμός των παραμέτρων

βελτιστοποίησης έγινε με γραμμική παλινδρόμηση με τη χρήση του προγράμματος στατιστικής JMP8.

Η ανάλυση διασποράς (ANOVA) που παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.4 απέδειξε τη σημαντικότητα του γραμμικού μοντέλου με μικρό επίπεδο σημαντικότητας ($p < 0.05$) στο επιλεγμένο επίπεδο εμπιστοσύνης. Η μη σημαντική έλλειψη προσαρμογής σε σχέση με το καθαρό σφάλμα καθώς και οι υψηλές τιμές του συντελεστή συσχέτισης του μοντέλου ($R^2 = 0.9988$) επιβεβαιώνουν επίσης την πολύ καλή προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 4.19 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μαθηματικής ανάλυσης COD (πείραμα 2⁴)

Συντελεστής Συσχέτισης	0,9987
Προσαρμοσμένος Συντελεστής Συσχέτισης	0,9942
Τυπική απόκλιση	1,5328
Σταθερά (χωρίς επιρροή παραγόντων)	57,58
Επαναλήψεις	20

Πίνακας 4.20 Ανάλυση διασποράς (ANOVA) (πείραμα 2⁴)

Πηγή	Βαθμοί Ελευθερίας	Άθροισμα Τετραγώνων	Μέσο Άθροισμα Τετραγώνων	Κριτήριο F
Μοντέλο	15	7653,7734	510,252	217,1802
Σφάλμα	4	9,3978	2,349	Πιθανότητα > F
Σύνολο	19	7663,1712		<,0001*

Πίνακας 4.21 Έλεγχος καλής προσαρμογής (πείραμα 2⁴)

Πηγή	Βαθμοί Ελευθερίας	Άθροισμα Τετραγώνων	Μέσο Άθροισμα Τετραγώνων	Κριτήριο F
Έλεγχος Προσαρμογής	1	8,0963	8,09628	18,6626
Καθαρό Σφάλμα	3	1,3015	0,43383	Πιθ > F
Συνολικό Σφάλμα	4	9,3977		0,0229*
				Max RSq
				0,9998

Πίνακας 4.22 Τιμές συντελεστών εξίσωσης πρόβλεψης COD (πείραμα 2⁴)

Παράγοντας	Εκτίμηση	Τυπικό Σφάλμα	t αναλογία	Πιθ> t
Σταθερά	57,58	0,3428	168,00	<,0001*
temp	4,129375	0,3832	10,78	0,0004*
FeSO ₄	2,043125	0,3832	5,33	0,0060*

Παράγοντας	Εκτίμηση	Τυπικό Σφάλμα	t αναλογία	Πιθ> t
H ₂ O ₂	9,143125	0,3832	23,86	<,0001*
FeSO ₄ * H ₂ O ₂	-2,594375	0,3832	-6,77	0,0025*
FeSO ₄ *time	-0,634375	0,3832	-1,66	0,1732
H ₂ O ₂ *time	0,360625	0,3832	0,94	0,3999
FeSO ₄ * H ₂ O ₂ *time	1,533125	0,3832	4,00	0,0161*
FeSO ₄ *temp	-0,713125	0,3832	-1,86	0,1362
H ₂ O ₂ *temp	1,221875	0,3832	3,19	0,0333*
FeSO ₄ * H ₂ O ₂ *temp	1,526875	0,3832	3,98	0,0163*
time*temp	5,784375	0,3832	15,10	0,0001*
FeSO ₄ *time*temp	4,221875	0,3832	11,02	0,0004*
H ₂ O ₂ *time*temp	-1,563125	0,3832	-4,08	0,0151*
FeSO ₄ * H ₂ O ₂ *time*temp	-0,343125	0,3832	-0,90	0,4212
time	17,485625	0,3832	45,63	<,0001*

- X1: FeSO₄*7H₂O
X2: H₂O₂
X3: Θερμοκρασία (temp)
X4: Χρόνος (time)

$$Y = 57,58 + 4,129375 \times X3 + 2,043125 \times X1 + 9,143125 \times X2 - 2,594375 \times X1X2 - 0,634375 \times X1X4 + 0,360625 \times X2X4 + 1,533125 \times X1X2X4 - 0,713125 \times X1X3 + 1,221875 \times X2X3 + 1,526875 \times X1X2X3 + 5,784375 \times X4X3 + 4,221875 \times X1X3X4 - 1,563125 \times X2X3X4 - 0,343125 \times X1X2X3X4 + 17,485625 \times X4$$

Από την παραπάνω εξίσωση, κρατώντας μόνο τα στατιστικώς σημαντικά στοιχεία, προκύπτει η τελική εξίσωση πρόβλεψης (πείραμα 2⁴):

$$Y = 57,58 + 17,485625 \times X4 + 9,143125 \times X2 + 5,784375 \times X4X3 + 4,221875 \times X1X3X4 + 4,129375 \times X3 + 2,043125 \times X1 + 1,533125 \times X1X2X4 + 1,526875 \times X1X2X3 + 1,221875 \times X2X3 - 1,563125 \times X2X3X4 - 2,594375 \times X1X2$$

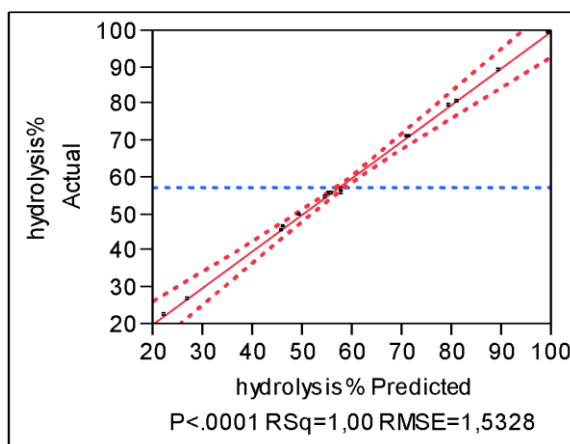
Έτσι προκύπτουν οι αποκλίσεις της πειραματικής απόδοσης της υδρόλυσης σε σχέση με τις προβλέψεις της παραπάνω τελικής εξίσωσης πρόβλεψης.

Πίνακας 4.23 Τιμές απόκλισης πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών απόδοσης υδρόλυσης (πείραμα 2⁴)

Αριθμός Δείγματος	FeSO ₄	H ₂ O ₂	Temp	Time	Πειραματικές τιμές απόδοσης Y	Προβλεπόμενες τιμές απόδοσης από εξίσωση Y'	Απόκλιση Y-Y'
1	-1	-1	-1	-1	22,46	23,47	-1,0119
2	-1	-1	-1	1	55,48	55,26	0,2219

Αριθμός Δείγματος	FeSO ₄	H ₂ O ₂	Temp	Time	Πειραματικές τιμές απόδοσης Y	Προβλεπόμενες τιμές απόδοσης από εξίσωση Y'	Απόκλιση Y-Y'
3	-1	-1	1	-1	27,19	26,09	1,1006
4	-1	-1	1	1	71,34	70,38	0,9619
5	-1	1	-1	-1	46,45	47,50	-1,0469
6	-1	1	-1	1	79,66	79,40	0,2569
7	-1	1	1	-1	54,84	55,15	-0,3069
8	-1	1	1	1	89,42	87,05	2,3694
9	1	-1	-1	-1	49,68	47,31	2,3694
10	1	-1	-1	1	55,77	56,08	-0,3069
11	1	-1	1	-1	27,19	26,93	0,2569
12	1	-1	1	1	80,93	81,98	-1,0469
13	1	1	-1	-1	49,68	48,72	0,9619
14	1	1	-1	1	70,97	69,87	1,1006
15	1	1	1	-1	45,81	45,59	0,2219
16	1	1	1	1	99,50	100,51	-1,0119

Διάγραμμα 4.11 Συσχέτιση πραγματικών και προβλεπόμενων τιμών COD (πείραμα 2⁴)

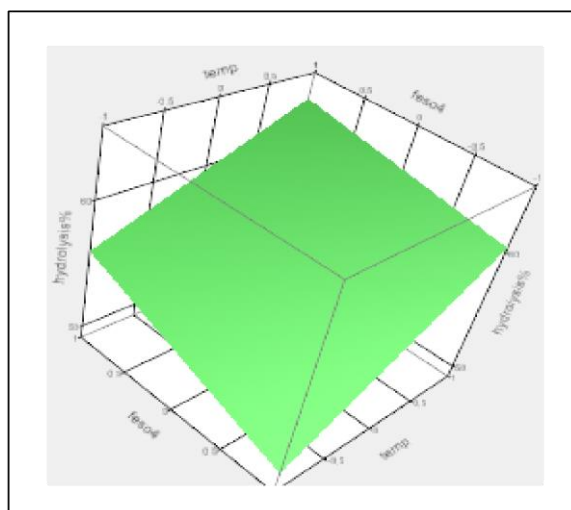


Η σημαντικότητα κάθε παραμέτρου στο μοντέλο εκτιμήθηκε με την κατανομή tStudent. Από την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε προκύπτει πως οι πιο σημαντικοί κατά σειρά παράγοντες στην υδρόλυση του αμύλου είναι ο χρόνος που δίνεται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση Fenton, η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου, η αλληλεπίδραση του χρόνου αντίδρασης με τη θερμοκρασία αντίδρασης, η αλληλεπίδραση του θειϊκού σιδήρου με τον χρόνο και τη θερμοκρασία, η θερμοκρασία, ο θειϊκός σίδηρος, η αλληλεπίδραση του θειϊκού σιδήρου με το υπεροξείδιο του υδρογόνου και τον χρόνο, η αλληλεπίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου με τη θερμοκρασία, η αλληλεπίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου με τον χρόνο και τη θερμοκρασία και η αλληλεπίδραση του θειϊκού σιδήρου με το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Αντίθετα, η αλληλεπίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου με τον χρόνο, η αλληλεπίδραση του θειϊκού σιδήρου με το υπεροξείδιο του υδρογόνου τον χρόνο και τη θερμοκρασία, η αλληλεπίδραση του θειϊκού σιδήρου με τον χρόνο και τέλος η αλληλεπίδραση του θειϊκού σιδήρου με τη θερμοκρασία αποδείχτηκαν στατιστικά μη σημαντικοί στην επίδραση του συστήματος. Το πρόσημο των συντελεστών υποδεικνύει

θετικές ή αρνητικές επιδράσεις στην απόκριση του συστήματος. Θετικοί συντελεστές των μεταβλητών δείχνουν ότι η υδρόλυση του αμύλου αυξάνεται παρουσία υψηλών επιπέδων των αντίστοιχων μεταβλητών, ενώ αρνητικές επιδράσεις δείχνουν ότι αυξάνεται παρουσία χαμηλών επιπέδων των αντίστοιχων παραμέτρων.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι ο χρόνος της αντίδρασης και η παρουσία-ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι οι πιο σημαντικοί παράγοντες στην υδρόλυση του αμύλου. Αυτό εξηγείται, αφενός διότι απαιτείται χρόνος για να δράσει το υπόστρωμα του θειϊκού σιδήρου σχηματίζοντας τα σύμπλοκα που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 2.3, αφετέρου δε στην υποχρεωτική παρουσία του υπεροξειδίου για την υλοποίηση των αναφερθέντων αντιδράσεων. Στη συνέχεια, με σειρά σημαντικότητας υπεισέρχονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων και οι παράγοντες μεμονωμένα, επηρεάζοντας σε μικρότερο βαθμό την υδρόλυση. Τέλος, οι χαμηλές τιμές του pH χωρίς την προσθήκη όξινου μέσου επέτρεψαν την βέλτιστη υλοποίηση της υδρόλυσης μόνο με τους παραπάνω ελεγχόμενους παράγοντες.

Διάγραμμα 4.12 Προφίλ πρόβλεψης απόδοσης υδρόλυσης (πείραμα 2⁴)



Για το παραγοντικό πείραμα που ακολούθησε με περιορισμό και τροποποίηση των παραγόντων το μοντέλο δεν αποδίδει ικανοποιητικά την πραγματικότητα καθώς η παρακάτω στατιστική ανάλυση δείχνει ότι δεν είναι επαρκές :

Πίνακας 4.24 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μαθηματικής ανάλυσης COD (πείραμα 2³)

Συντελεστής Συσχέτισης	0,6442
Προσαρμοσμένος Συντελεστής Συσχέτισης	0,0214
Τυπική απόκλιση	29,2063
Σταθερά (χωρίς επιρροή παραγόντων)	62,4367
Επαναλήψεις	12

Πίνακας 4.25 Ανάλυση διασποράς (ANOVA) (πείραμα 2³)

Πηγή	Βαθμοί Ελευθερίας	Άθροισμα Τετραγώνων	Μέσο Άθροισμα Τετραγώνων	Κριτήριο F
Μοντέλο	7	6176,7581	882,394	1,0345

Πηγή	Βαθμοί Ελευθερίας	Άθροισμα Τετραγώνων	Μέσο Άθροισμα Τετραγώνων	Κριτήριο F
Σφάλμα	4	3412,0286	853,007	Πιθανότητα > F
Σύνολο	11	9588,7867		0,5183

Πίνακας 4.26 Έλεγχος καλής προσαρμογής (πείραμα 2³)

Πηγή	Βαθμοί Ελευθερίας	Άθροισμα Τετραγώνων	Μέσο Άθροισμα Τετραγώνων	Κριτήριο F
Έλεγχος Προσαρμογής	1	3397,4501	3397,45	699,1369
Καθαρό Σφάλμα	3	14,5785	4,86	Πιθ > F
Συνολικό Σφάλμα	4	3412,0286		0,0001*
				Max RSq
				0,9985

Πίνακας 4.27 Τιμές συντελεστών εξίσωσης πρόβλεψης COD (πείραμα 2³)

Παράγοντας	Εκτίμηση	Τυπικό Σφάλμα	t αναλογία	Πιθ> t
Σταθερά	62,436667	8,4311	7,41	0,0018*
FeSO ₄	0,43125	10,3260	0,04	0,9687
H ₂ O ₂	9,35125	10,3260	0,91	0,4164
temp	10,33125	10,3260	1,00	0,3737
FeSO ₄ * H ₂ O ₂	2,61875	10,3260	0,25	0,8123
FeSO ₄ *temp	13,47375	10,3260	1,30	0,2620
H ₂ O ₂ *temp	-14,65125	10,3260	-1,42	0,2289
FeSO ₄ * H ₂ O ₂ *temp	13,21625	10,3260	1,28	0,2698

X1: FeSO₄*7H₂O

X2: H₂O₂

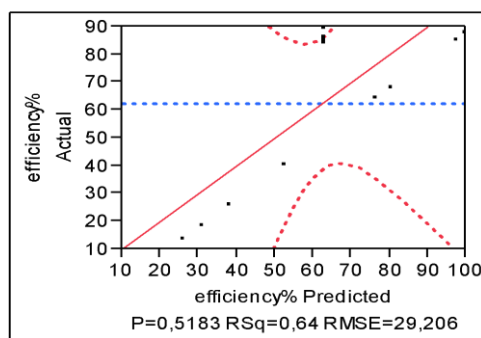
X3: Θερμοκρασία (temp)

X4: Χρόνος (time)

$$Y = 62,436667 + 0,43125 \times X1 + 9,35125 \times X2 + 10,33125 \times X3 + 2,61875 \times X1X2 + 13,47375 \times X1X3 - 14,65125 \times X2X4 + 13,21625 \times X1X2X3$$

Από την παραπάνω εξίσωση και τον πίνακα 5.11 προκύπτει ότι δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικοί παράγοντες και ότι το μοντέλο είναι ανεπαρκές. Αυτό ίσως να οφείλεται στην θερμοκρασία που άλλαξε μετά την προσθήκη αντιδραστηρίων. Ο λόγος που άλλαξε ήταν για να αποφευχθεί η ζελατινοποίηση, αλλά όπως αποδεικνύει και το μοντέλο 2⁴, η θερμοκρασία αποτελεί σημαντική παράμετρο για το χώρο που εξετάζουμε, βλ. εξίσωση πρόβλεψης μοντέλου 2⁴.

Διάγραμμα 4.13 Συσχέτιση πραγματικών και προβλεπόμενων τιμών COD (πείραμα 2³)



4.6.3 Εξίσωση πρόβλεψης ολικών υδατανθράκων

Παρόμοια ανάλυση έγινε και για τον ποσοτικό προσδιορισμό των υδατανθράκων, τα αποτελέσματα της οποία παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 4.28 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μαθηματικής ανάλυσης υδατανθράκων

Συντελεστής Συσχέτισης	0,9476
Προσαρμοσμένος Συντελεστής Συσχέτισης	0,7514
Τυπική απόκλιση	3,3901
Σταθερά (χωρίς επιρροή παραγόντων)	13,94
Επαναλήψεις	20

Πίνακας 4.29 Ανάλυση διασποράς (ANOVA) (υδατανθράκων)

Πηγή	Βαθμοί Ελευθερίας	Άθροισμα Τετραγώνων	Μέσο Άθροισμα Τετραγώνων	Κριτήριο F
Μοντέλο	15	832,4216	55,4948	4,8285
Σφάλμα	4	45,9724	11,4931	Πιθανότητα > F
Σύνολο	19	878,3940		0,0695

Πίνακας 4.30 Έλεγχος καλής προσαρμογής (υδατανθράκων)

Πηγή	Βαθμοί Ελευθερίας	Άθροισμα Τετραγώνων	Μέσο Άθροισμα Τετραγώνων	Κριτήριο F
Έλεγχος Προσαρμογής	1	45,6020	45,6020	369,3467
Καθαρό Σφάλμα	3	0,3704	0,1235	Πιθ > F
Συνολικό Σφάλμα	4	45,9724		0,0003*
				Max RSq
				0,9996

Πίνακας 4.31 Τιμές συντελεστών εξίσωσης πρόβλεψης υδατανθράκων

Παράγοντας	Εκτίμηση	Τυπικό Σφάλμα	t αναλογία	Πιθ> t
Intercept	13,94	0,7581	18,39	<,0001*

Παράγοντας	Εκτίμηση	Τυπικό Σφάλμα	t αναλογία	Πιθ> t
time	2,52375	0,8475	2,98	0,0408*
FeSO ₄	2,25875	0,8475	2,67	0,0561
H ₂ O ₂	3,48125	0,8475	4,11	0,0148*
temp	3,79	0,8475	4,47	0,0111*
FeSO ₄ * H ₂ O ₂	0,2625	0,8475	0,31	0,7722
FeSO ₄ *time	-0,5075	0,8475	-0,60	0,5816
H ₂ O ₂ *time	-0,3225	0,8475	-0,38	0,7229
FeSO ₄ *h ₂ o ₂ *time	0,19375	0,8475	0,23	0,8304
FeSO ₄ *temp	0,92875	0,8475	1,10	0,3347
H ₂ O ₂ *temp	1,48125	0,8475	1,75	0,1554
FeSO ₄ * H ₂ O ₂ *temp	-0,8225	0,8475	-0,97	0,3868
time*temp	2,67875	0,8475	3,16	0,0342*
FeSO ₄ *time*temp	0,9025	0,8475	1,06	0,3470
H ₂ O ₂ *time*temp	-0,0125	0,8475	-0,01	0,9889
FeSO ₄ * H ₂ O ₂ *time*temp	-1,37125	0,8475	-1,62	0,1810

- X1: FeSO₄*7H₂O
X2: H₂O₂
X3: Θερμοκρασία (temp)
X4: Χρόνος (time)

$$Y = 13,94 + 2,52375 \times X4 + 2,25875 \times X1 + 3,48125 \times X2 + 3,79 \times X3 - 0,2625 \times X1X2 - 0,5075 \times X1X4 - 0,3225 \times X2X4 + 0,19375 \times X1X2X4 + 0,92875 \times X1X3 + 1,48125 \times X2X3 - 0,8225 \times X1X2X3 + 2,67875 \times X3X4 + 0,9025 \times X1X3X4 - 0,0125 \times X2X3X4 - 1,37125 \times X1X2X3X4$$

Από την παραπάνω εξίσωση, κρατώντας μόνο τα στατιστικώς σημαντικά στοιχεία, προκύπτει η τελική εξίσωση πρόβλεψης :

$$Y = 13,94 + 3,79 \times X3 + 3,48125 \times X2 + 2,67875 \times X3X4 + 2,52375 \times X4$$

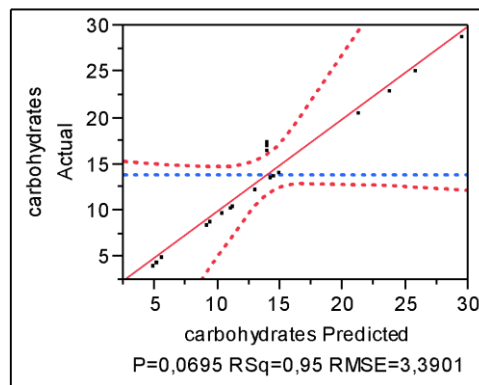
Έτσι προκύπτουν οι αποκλίσεις του πειραματικού υπολογισμού υδατανθράκων σε σχέση με τις προβλέψεις της παραπάνω τελικής εξίσωσης πρόβλεψης.

Πίνακας 4.32 Τιμές απόκλισης πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών υδατανθράκων

Αριθμός Δείγματος	FeSO ₄	H ₂ O ₂	Temp	Time	Πειραματικές τιμές Y	Προβλεπόμενες τιμές από εξίσωση Y'	Απόκλιση Y-Y'
1	-1	-1	-1	-1	4,02	6,82	-2,8038
2	-1	-1	-1	1	10,28	1,47	8,8138
3	-1	-1	1	-1	4,30	14,09	-9,7938
4	-1	-1	1	1	12,23	19,45	-7,2213
5	-1	1	-1	-1	9,60	13,79	-4,1863

Αριθμός Δείγματος	FeSO ₄	H ₂ O ₂	Temp	Time	Πειραματικές τιμές Y	Προβλεπόμενες τιμές από εξίσωση Y'	Απόκλιση Y-Y'
6	-1	1	-1	1	13,66	8,43	5,2313
7	-1	1	1	-1	8,36	21,06	-12,6963
8	-1	1	1	1	24,96	26,41	-1,4538
9	1	-1	-1	-1	10,46	6,82	3,6363
10	1	-1	-1	1	8,65	1,47	7,1838
11	1	-1	1	-1	4,82	14,09	-9,2738
12	1	-1	1	1	22,87	19,45	3,4188
13	1	1	-1	-1	14,12	13,79	0,3337
14	1	1	-1	1	20,48	8,43	12,0513
15	1	1	1	-1	13,50	21,06	-7,5563
16	1	1	1	1	28,65	26,41	2,2363

Διάγραμμα 4.14 Συσχέτιση πραγματικών και προβλεπόμενων τιμών υδατανθράκων

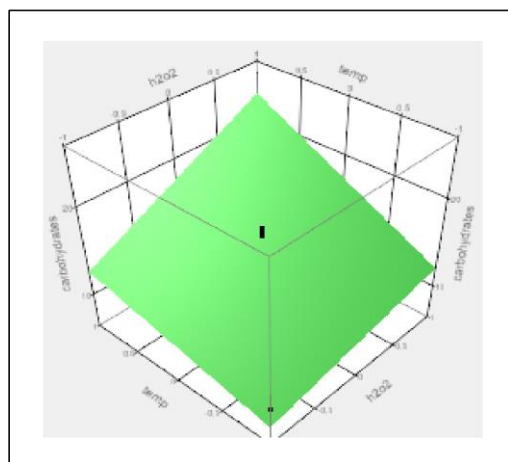


Η σημαντικότητα κάθε παραμέτρου στο μοντέλο εκτιμήθηκε και σε αυτή την περίπτωση με την κατανομή tStudent. Από την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε προκύπτει πως οι πιο σημαντικοί κατά σειρά παράγοντες στον ποσοτικό προσδιορισμό των υδατανθράκων είναι η θερμοκρασία, η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου, η αλληλεπίδραση της θερμοκρασίας με τον χρόνο και τέλος ο χρόνος που δίνεται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση Fenton. Αντίθετα, ο θειϊκός σίδηρος, η αλληλεπίδραση του θειϊκού σιδήρου με τον χρόνο και τη θερμοκρασία, η αλληλεπίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου με τον χρόνο και τη θερμοκρασία, η αλληλεπίδραση του θειϊκού σιδήρου με το υπεροξείδιο του υδρογόνου, τον χρόνο και τη θερμοκρασία, η αλληλεπίδραση του θειϊκού σιδήρου με το υπεροξείδιο του υδρογόνου, η αλληλεπίδραση του θειϊκού σιδήρου με τον χρόνο, αλληλεπίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου με τον χρόνο, η αλληλεπίδραση του θειϊκού σιδήρου με το υπεροξείδιο του υδρογόνου και τον χρόνο, αλληλεπίδραση του θειϊκού σιδήρου με τη θερμοκρασία, αλληλεπίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου με τη θερμοκρασία και τέλος η αλληλεπίδραση του θειϊκού σιδήρου με το υπεροξείδιο του υδρογόνου και τη θερμοκρασία αποδείχτηκαν στατιστικά μη σημαντικοί στην επίδραση του συστήματος.

Ξεκινώντας από την υδρόλυση του αμύλου προκύπτει ότι οι παράγοντες που επηρέασαν περισσότερο στον μετέπειτα ποσοτικό προσδιορισμό των ολικών υδατανθράκων ήταν η θερμοκρασία στην οποία υλοποιήθηκε η υδρόλυση και η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Το υδρολυμένο άμυλο μετράται με το anthrone test σε όξινο περιβάλλον και υψηλή θερμοκρασία, όπου αφυδατώνονται οι

υδατάνθρακες με $\pi\text{-H}_2\text{SO}_4$ για να σχηματίσουν φουρφουράλη. Η μέτρηση των υδατανθράκων ήταν πλέον επιτυχής στην πιο επιτυχημένη υδρόλυση, γεγονός που σημαίνει ότι είχαμε σχεδόν πλήρη αφυδάτωση στο σχεδόν πλήρως υδρολυμένο άμυλο. Σε σύγκριση με την εξίσωση πρόβλεψης του COD, προκύπτει ότι οι 3 σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τον ποσοτικό προσδιορισμό, δηλαδή η θερμοκρασία, η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου, η αλληλεπίδραση του χρόνου αντίδρασης με τη θερμοκρασία αντίδρασης είναι ίδιοι και στις δύο εξισώσεις, αλλά στην εξίσωση του COD υπεισέρχονται επιπλέον διαφορετικοί παράγοντες και αλληλεπιδράσεις που την επηρεάζουν, ενώ ο χρόνος αντίδρασης ως μεμονωμένος παράγοντας δεν επηρεάζει καθόλου τον ποσοτικό προσδιορισμό των υδατανθράκων.

Διάγραμμα 4.15 Προφίλ πρόβλεψης απόδοσης υδρόλυσης



4.6.4 Δραστικότητα λάσπης

Η δραστικότητα της λάσπης, όπως υπολογίστηκε σύμφωνα με την παράγραφο 3.5.4, φαίνεται στον παρακάτω πίνακα και είναι ανάλογη της μέγιστης κλίσης στα διαγράμματα παραγωγής μεθανίου. Όπως φαίνεται και στα αποτελέσματα η μέγιστη κλίση και η μέγιστη ποσότητα μεθανίου που παράχθηκε, εμφανίστηκε στην τροφοδότηση +---, δηλαδή με τις μέγιστες ποσότητες FeSO_4 , H_2O_2 , στην υψηλότερη θερμοκρασία (70°C) και σε χρόνο 3h για την επίτευξη της υδρόλυσης.

Πίνακας 4.33 Δραστικότητα λάσπης αναερόβιας χώνευσης

	Kmax (ml/min)	ml CH_4	Δραστικότητα (ml/g-d)	% του οξικού
Οξικό οξύ	1,214	19,8	437	-
+---	0,140	17,5	50	88,38%
++++	0,650	18,4	234	92,93%
0000	0,400	17,7	144	89,39%

Επιπλέον παρατηρείται η αύξηση της δραστικότητας της λάσπης όταν αυξάνονται οι παράγοντες που επηρεάζουν την υδρόλυση. Έτσι, ενώ η μέγιστη δραστικότητα είναι στο δείγμα +---, σημαντική δραστικότητα παρουσιάζει το δείγμα του κέντρου 0000 και βαίνει μειούμενη στο δείγμα +---. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι όσο καλύτερη υδρόλυση γίνεται τόσο αυξάνεται ο ρυθμός με τον οποίο η λάσπη παράγει μεθάνιο. Η διαδικασία της παραγωγής μεθανίου ξεκινάει γρηγορότερα, αφού παρατηρούμε ότι ο μέγιστος ρυθμός εμφανίζεται στα πρώτα λεπτά. Αυτός ο χρόνος

αλλάζει αναλογικά με την απόδοση της υδρόλυσης του αμύλου. Παρόλα αυτά, δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στα ml μεθανίου που παράχθηκαν, τα οποία κυμαίνονται από 17,5-18,4 ml, γεγονός που καταδεικνύει τη σωστό σχεδιασμό του πειράματος σε συνθήκες που αποδίδουν παραπλήσια αποτελέσματα.

Σύμφωνα με έρευνα που έγινε σε αναερόβιο αντιδραστήρα UASB με κοκκώδη λάσπη από τους Xueqin Lu, et al ^[44] βρέθηκε ότι η ειδική μεθανιογόνος δραστηριότητα για άμυλο και γλυκόζη είναι 65,8 ml CH₄/g VSS d και 89,6 ml CH₄/g VSS d αντίστοιχα, αυξανόμενη δηλαδή κατά 36% τουλάχιστον στην περίπτωση της γλυκόζης, δείχνοντας ότι η υδρόλυση αμύλου σε γλυκόζη ήταν το περιοριστικό βήμα του ρυθμού αποικοδόμησης του αμύλου. Γι' αυτό και στην περίπτωση μας έχουμε βελτιωμένες τιμές παραγωγής μεθανίου στις πιο επιτυχημένες υδρολύσεις (κέντρου και με αυξημένους παράγοντες ++++). Όσο καλύτερα υδρολυμένο είναι το υπόστρωμα και αντίστοιχα όσο περισσότερους υδατάνθρακες έχει, τόσο πιο εύκολα αποικοδομήσιμο είναι για τους αναερόβιους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα να ξεκινάει η παραγωγή του μεθανίου γρηγορότερα. Αυτός είναι ο λόγος που βλέπουμε ότι η μεθανιογόνος δραστηριότητα είναι ανάλογη της υδρόλυσης του COD. Η σταδιακή ζύμωση του αμύλου αρχίζει με την παραγωγή σακχάρου, χάρη στους αμυλολυτικούς μικροοργανισμούς ^[43].

Οι παραπλήσιες τιμές στον όγκο του παραγόμενου μεθανίου, παρά τις διαφορές στις συνθήκες υδρόλυσης, οφείλεται στον σχεδιασμό με τη χρήση οξικού οξέος ως αρχικό υπόστρωμα, καθώς έχει διαπιστωθεί ότι με τη χρήση του η ενεργότητα της λάσπης μπορεί να αυξηθεί κατά 10-20% ^[32] και επιπρόσθετα από τη φύση της κοκκώδους λάσπης, η οποία έχει την ικανότητα να αποθηκεύει COD από προηγούμενες τροφοδοσίες και να το απελευθερώνει σταδιακά.

Τέλος, ενώ παρατηρούμε ότι η παραγωγή του βιοαερίου τείνει να σταματήσει, βλέπουμε πως αν αφήσουμε το πείραμα κι άλλες μέρες, αυτή συνεχίζει. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην κοκκώδη δομή της λάσπης. Πιθανότατα το υδρολυμένο άμυλο που εισέρχεται στον αντιδραστήρα «πυροδοτεί» τη λάσπη ώστε να αρχίσει να καταναλώνει και αποθηκευμένο COD εντός των κόκκων της.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 Διερευνητικά πειράματα χημικής οξείδωσης Fenton

Στις διερευνητικές δοκιμές διαπιστώθηκε ότι:

- Η αύξηση της θερμοκρασίας και η έναρξη των αντιδράσεων Fenton ήταν πλέον επιτυχής σε θερμοκρασίες κοντά στο όριο ζελατινοποίησης.
- Η αναλογική αύξηση των αντιδραστηρίων βελτιώνει την απόδοση της υδρόλυσης.
- Δεν απαιτείται η χρήση όξινου μέσου για να υπάρξουν κατάλληλες συνθήκες για την υδρόλυση, καθόσον το pH έφτασε στα επιθυμητά επίπεδα.
- Η επιλογή των 30gr αμύλου, 800 mgr FeSO₄, 700ml H₂O₂, χρόνου 2h και θερμοκρασίας 65° C, αποτέλεσε την πλέον κατάλληλη συνθήκη, γύρω από την οποία σχεδιάστηκε το αρχικό παραγοντικό πείραμα.

Με βάση την παραπάνω διερεύνηση έγινε ο σχεδιασμός του παραγοντικού πειράματος.

5.2 Παραγοντικό πείραμα

Τα αποτελέσματα του αρχικού παραγοντικού πειράματος κατέδειξαν ότι η αύξηση των ποσοτήτων θειϊκού σιδήρου (στο 1gr) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (στα 850ml), μαζί με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης (στις 3h) και της θερμοκρασίας έως το όριο ζελατινοποίησης των 70° C, δίνουν βέλτιστα αποτελέσματα υδρόλυσης έως και 99,5% σε απόδοση, για το συγκεκριμένο χώρο που εξετάζουμε.

Αναλυτικά με βάση το αρχικό παραγοντικό πείραμα οι παράγοντες που επηρεάζουν την υδρόλυση είναι οι παρακάτω, κατά σειρά σημαντικότητας :

- ο χρόνος που δίνεται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση Fenton,
- η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου,
- η αλληλεπίδραση του χρόνου αντίδρασης με τη θερμοκρασία αντίδρασης,
- η αλληλεπίδραση του θειϊκού σιδήρου με τον χρόνο και τη θερμοκρασία,
- η θερμοκρασία,
- ο θειϊκός σίδηρος,
- η αλληλεπίδραση του θειϊκού σιδήρου με το υπεροξείδιο του υδρογόνου και τον χρόνο,
- η αλληλεπίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου με τη θερμοκρασία,
- η αλληλεπίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου με τον χρόνο και τη θερμοκρασία και
- η αλληλεπίδραση του θειϊκού σιδήρου με το υπεροξείδιο του υδρογόνου

Οι 2 τελευταίοι παράγοντες έχουν αρνητικό πρόσημο, που σημαίνει ότι επηρεάζουν αρνητικά την απόδοση της υδρόλυσης, σε αντίθεση με τους υπόλοιπους παράγοντες και αλληλεπιδράσεις που επηρεάζουν θετικά.

Αντίστοιχο παραγοντικό πείραμα με βέλτιστες συνθήκες θερμοκρασίας, θειϊκού σιδήρου, και υπεροξειδίου του υδρογόνου, αλλά σε σταθερό και λιγότερο χρόνο αντίδρασης δεν απέδωσαν ένα επαρκές μαθηματικό μοντέλο, παρότι είχαν καλά

ποσοστά υδρόλυσης. Όπως δείχνει το μοντέλο του πειράματος 2^4 , ο χρόνος παίζει σημαντικό ρόλο στην αντίδραση. Επιπλέον, επειδή η θερμοκρασία σταθεροποιούταν μετά την προσθήκη των αντιδραστηρίων στους 65 βαθμούς Κελσίου, μπορούμε να καταδείξουμε και το σημαντικό ρόλο της θερμοκρασίας καθόλη τη διάρκεια του πειράματος.

Τέλος, ο ποσοτικός προσδιορισμός των υδατανθράκων με anthrone test κατέδειξε ότι η μέγιστη ποσότητα υδατανθράκων που μετρήθηκε, ανταποκρίνεται στο πλέον επιτυχημένο δείγμα υδρόλυσης με αυξημένους τους παράγοντες του αρχικού παραγοντικού πειράματος (Θερμοκρασία: 70° C, Διάρκεια αντίδρασης: 3h, H₂O₂ : 0,85 ml, FeSO₄ : 1,00 gr).

5.3 Αναερόβια Χώνευση

Η αναερόβια χώνευση του υδρολυμένου αμύλου σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου απέδωσε σημαντική ποσότητα μεθανίου, όπως αναμενόταν για τις συνθήκες που δημιουργήθηκαν για αυτό τον σκοπό. Έγινε η αρχική τροφοδότηση με 100 mg οξικό οξύ (ισοδύναμα με 100 mg COD) ώστε να ενεργοποιηθεί η λάσπη και να αυξηθεί η ενεργότητά της, παράλληλα όμως, το οξικό οξύ αποτέλεσε υπόστρωμα αναφοράς έτσι ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ τους. Στη συνέχεια έγινε η τροφοδότηση με το υδρολυμένο άμυλο (100 mg COD), που απέδωσαν έως 17,5-18,4ml CH₄, αποτέλεσμα που δείχνει την εφικτότητα της διαδικασίας παραγωγής ενέργειας από απόβλητο υψηλής περιεκτικότητας σε άμυλο, μέσω αναερόβιας χώνευσης. Όσο καλύτερη υδρόλυση γίνεται, τόσο αυξάνεται η δραστηριότητα της λάσπης, αφού από τα 50 ml/g-d για την τροφοδότηση με υδρολυμένο άμυλο σε συνθήκες 1gr FeSO₄, 550 μL H₂O₂, 1h και 60° C, φτάνουμε τα 234 ml/g-d για την τροφοδότηση με υδρολυμένο άμυλο σε συνθήκες 1gr FeSO₄, 850 μL H₂O₂, 3h και 70° C. Η διαδικασία της παραγωγής μεθανίου ξεκινάει γρηγορότερα, αφού παρατηρούμε ότι ο μέγιστος ρυθμός εμφανίζεται στα πρώτα λεπτά. Αυτός ο χρόνος αλλάζει αναλογικά με την απόδοση της υδρόλυσης του αμύλου.

5.4 Συνολικά Συμπεράσματα

Πίνακας 5.1 Σχεδιασμός αρχικού παραγοντικού πειράματος (2⁴)

	X1	X2	X3	X4
	FeSO ₄ (mgr)	H ₂ O ₂ (μl)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (h)
-1	600	550	60	1
0	800	700	65	2
+1	1000	850	70	3

Πίνακας 5.2 Συνολικά αποτελέσματα και μετρήσεις (παραγοντικό πείραμα 2⁴)

Δείγμα	FeSO ₄	H ₂ O ₂	T	time	pH	sCOD mg/L	Απόδοση Υδρόλυσης %	Carbo-hydrates g/L	ml CH ₄	Δραστη-κότητα (ml/g-d)	Kmax (ml/min)
1	-	-	-	-	3,03	6962,66	22,46%	4,02			
2	-	-	+	-	2,89	17200	55,48%	10,28			
3	-	-	-	+	2,82	8428	27,19%	4,3			
4	-	-	+	+	3,02	22116	71,34%	12,23			
5	-	+	-	-	2,99	14400	46,45%	9,6			
6	-	+	+	-	2,71	24696	79,66%	13,66			

Δείγμα	FeSO ₄	H ₂ O ₂	T	time	pH	sCOD mg/L	Απόδοση Υδρολύσεως %	Carbo-hydrates g/L	ml CH ₄	Δραστη-κότητα (ml/g-d)	Kmax (ml/min)
7	-	+	-	+	2,90	17000	54,84%	8,36			
8	-	+	+	+	2,66	27720	89,42%	24,96			
9	+	-	-	-	3,01	15400	49,68%	10,46	17,5	50	0,140
10	+	-	+	-	2,98	17290	55,77%	8,65			
11	+	-	-	+	2,83	8428	27,19%	4,82			
12	+	-	+	+	2,68	25088	80,93%	22,87			
13	+	+	-	-	3,00	15400	49,68%	14,12			
14	+	+	+	-	3,03	22000	70,97%	20,48			
15	+	+	-	+	2,99	14200	45,81%	13,5			
16	+	+	+	+	2,59	30846	99,50%	28,65	18,4	234	0,650
0					2,75	17640	56,90%	16,5	17,7	144	0,400
0					2,98	17386	56,08%	17,12			
0					2,78	17200	55,48%	16,9			
0					2,76	17600	56,77%	17,32			

- Κινητική υδρόλυσης αμύλου

$$\frac{dC_t}{dt} = k(C_e - C_t)^2$$

$$\frac{t}{c_t} = \frac{1}{k c_e^2} + \frac{1}{c_e} t$$

$$kCOD = k_0 * (FeSO_4 \cdot 7H_2O)^a * (H_2O_2)^b * \exp\left(\frac{c}{T+273}\right)$$

k₀=136221508,

a=-3,1

b=1,31

c=-7055

- Εξίσωση πρόβλεψης COD

$$Y = 57,58 + 17,485625 \times X_4 + 9,143125 \times X_2 + 5,784375 \times X_4 X_3 + 4,221875 \times X_1 X_3 X_4 + 4,129375 \times X_3 + 2,043125 \times X_1 + 1,533125 \times X_1 X_2 X_4 + 1,526875 \times X_1 X_2 X_3 + 1,221875 \times X_2 X_3 - 1,563125 \times X_2 X_3 X_4 - 2,594375 \times X_1 X_2$$

- Εξίσωση πρόβλεψης ολικών υδατανθράκων

$$Y = 13,94 + 3,79 \times X_3 + 3,48125 \times X_2 + 2,67875 \times X_3 X_4 + 2,52375 \times X_4$$

- Ευρήματα αναερόβιας χώνευσης

TSS λάσπης = 240,8 g/L

VSS λάσπης = 40g/L

Συνολικά VS στον αναερόβιο αντιδραστήρα 4g

5.5 Προτεινόμενα Θέματα για Περαιτέρω Έρευνα

Προκειμένου να εξελιχθεί η συγκεκριμένη έρευνα θα μπορούσαν σε επόμενο στάδιο:

- Να επαναληφθούν τα πειράματα, με κάθε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου να τροφοδοτείται με όλα τα υδρολυμένα απόβλητα που προέκυψαν από το παραγοντικό πείραμα, προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για την κάθε περίπτωση και να προκύψει μαθηματικό μοντέλο που να περιγράφει την επίδραση των παραμέτρων της αντίδρασης Fenton στην παραγωγή του μεθανίου.
- Να γίνουν μετρήσεις βιοχημικού μεθανογόνου δυναμικού (BMP) για τον προσδιορισμό της παραγωγής του μεθανίου κατά την βιολογική αποδόμηση του αμύλου.
- Να γίνουν ποιοτικές και ποσοτικές μετρήσεις αναγωγικών σακχάρων, προκειμένου να διαπιστωθεί σε τι ποσοστό η χημική οξείδωση Fenton επιτυγχάνει την υδρόλυση των ολικών υδατανθράκων.
- Να χρησιμοποιηθεί το υδρολυμένο άμυλο ως υπόστρωμα σε αναερόβιο αντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας.
- Να γίνει τεχνο-οικονομική μελέτη της διαδικασίας, προκειμένου να εξεταστεί κατά πόσο η αντίδραση Fenton σε αυτές τις συνθήκες, θα ήταν συμφέρουσα σε βιομηχανική κλίμακα.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] S. Jacob, A.D. Chintagunta, R. Banerjee “Selective digestion of industrial potato wastes for efficient biomethanation : a sustainable solution for safe environmental disposal”, Islamic Azad University- IAU, 2016
- [2] Αν. Καθηγήτρια Μ. Τασούλα-Μάργαρη, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων/Τμήμα Χημείας/εργαστήριο χημείας τροφίμων/Ανοιχτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα/Προχωρημένα Μαθήματα Χημείας και Βιοχημείας Τροφίμων/Υδατάνθρακες-Γλυκαντικές Ύλες, 2014.
- [3] Ανδρικόπουλος Ν., 2015. Τροφογονωσία [ηλεκτρ.βιβλ.], Εκδόσεις Κάλλιπος Αθήνα.
- [4] Neeraj, Nidhi Dalal, Vinita Bisht and Uma Dhakar. 2020. Potato Starch: Novel Ingredient for Food Industry. *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci.* 9(01): 1718-1724. doi: <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2020.901.190>
- [5] J. M. Berg, L. Stryer, J. L. Tymoczko, Βιοχημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2005.
- [6] W.R. Brown, “The Hydrolysis of Starch by Hydrogen Peroxide and Ferrous Sulfate”, Laboratory of Biochemistry, University of Cincinnati, 1935
- [7] Α. Βλυσίδης, «Οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α)», Από τις παραδόσεις του μαθήματος 8ου εξαμήνου Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ «Βιομηχανική Ρύπανση», 2015
- [8] Δημοσθένης Σαρηγιάννης, Διαχείριση υγρών αποβλήτων –Αναερόβια χώνευση, Σημειώσεις μαθήματος «Μεταβολική Μηχανική», ΑΠΘ, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Μηχανικής, 2015
- [9] Α. Βλυσίδης, «Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων & Νερών», Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 2007
- [10] 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)
- [11] Φιλίππακοπούλου, Θ., Λουκάκης, Χ., Ρόρη, Ν., & Βλυσίδης, Α. (1999). Επεξεργασία Υγρών Τοξικών Αποβλήτων Χημικών Βιομηχανιών με Αντιδράσεις Fenton. *HELECO '99*, 344–351. Retrieved from http://library.tee.gr/digital/m1701_1750/m1732/m1732_fiolippakopoulou.pdf
- [12] Oturan, M. A., & Aaron, J.-J. (2014). Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577–2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
- [13] Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 762–787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- [14] Cossu, R., Ehrig, H.-J., & Muntoni, A. (2019). Physical–Chemical Leachate Treatment. In *Solid Waste Landfilling*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-407721-8.00028-0>
- [15] Lettinga, G. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie van Leeuwenhoek*, 67(1), 3–28. <https://doi.org/10.1007/BF00872193>
- [16] Φέσα, Χ. (2011). Αναερόβια χώνευση αποβλήτων τυπογραφείου χαρτονομισμάτων.
- [17] Φουντουλάκης, Μ. (2005). Τύχη και Επίδραση Ξενοβιοτικών Ουσιών στην Αναερόβια Χώνευση Υγρών Αποβλήτων και Ιλύος
- [18] Siddique, M. N. I., & Wahid, Z. A. (2018). Achievements and perspectives of anaerobic co-digestion: A review. *Journal of Cleaner Production*, 194(1), 359–371. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.155>

- [19] Πούμπουρας, Γ. (2015). Σχεδίαση, κατασκευή και λειτουργία πρότυπης εγκατάστασης παραγωγής βιοαερίου από μίγμα ενσιρωμένου αραβοσίτου και υγρών μηχανικού διαχωρισμού αποβλήτων βουστασίου γαλακτοπαραγωγής.
- [20] Pramanik, S. K., Suja, F. B., Zain, S., & Pramanik, B. K. (2019). The anaerobic digestion process of biogas production from food waste: Prospects and constraints. *Bioresource Technology Reports*. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100310>
- [21] Lin, L., Xu, F., Ge, X., & Li, Y. (2019). Biological treatment of organic materials for energy and nutrients production — Anaerobic digestion and composting. In *Advances in Bioenergy* (1st ed., Vol. 4, pp. 121–181). <https://doi.org/10.1016/bs.aibe.2019.04.002>
- [22] Monnet, F. (2003). An Introduction to Anaerobic Digestion of Organic Wastes.
- [23] 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>
- [24] Μάη, Σ. (2006). Επίδραση ιόντων δισθενούς σιδήρου στην λειτουργία ενός αναερόβιου χωνευτήρα, υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, τύπου UASB.
- [25] Πέτρος Ταούκης – Βασιλική Ωραιοπούλου, Επιστήμη και Τεχνολογία Τροφίμων, Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΜΠ, 2019
- [26] Θ. Φιλιππακοπούλου, Χ. Λουκάκης, Ν. Ρόρη, Α. Βλυσίδης ΕΜΠ, Επεξεργασία Υγρών Τοξικών Απόβλητων Χημικών Βιομηχανιών με Αντιδράσεις Fenton, 1999
- [27] Σφυρής Δ., Επεξεργασία Διαλυμάτων Αζωχρωμάτων με Αντίδραση Fenton ή Τύπου Fenton, 2005
- [28] Βλυσίδης Α., Λουκάκης Χ., Ζορπάς Α., Ρόρη Ν., Οξειδωση Αποβλήτων Βιομηχανίας Παραγωγής Χρωμάτων Ανιλίνης με Αντιδράσεις Fenton, 2001
- [29] Βλυσίδης Α., Λουκάκης Χ., Επεξεργασία Αποβλήτων Ελαιοτριβείου με Διεργασίες Αντιδράσεων Fenton, 2001
- [30] Vlyssides A., Barampouti E.M., Mai S., Stamatoglou E., Rigaki K., Hydrolysis of starch using Fenton’s reagents as a key for waste integrated management in a potato processing industry, 2009
- [31] Βλυσίδης, Α., Γρηγοροπούλου, Ε., & Λυμπεράτος, Γ. (2018). Περιβαλλοντική Μηχανική-Σημειώσεις Παραδόσεων. Αθήνα.
- [32] Hussain, A., & Dubey, S. K. (2017). Specific methanogenic activity test for anaerobic degradation of influents. *Applied Water Science*, 7(2), 535–542. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0305-z>
- [33] James BeMiller, Roy Whistler, Starch: Chemistry and Technology, Third Edition 2009, Copyright 1984, 2009 Elsevier Inc. Apart from Chapter 19 which is in the public domain
- [34] Lim, S. J., & Kim, T.-H. (2014). Applicability and trends of anaerobic granular sludge treatment processes. *Biomass and Bioenergy*, 60, 189–202. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.011>
- [35] Δροσερού Α.Ι., (1996). Μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων και επεξεργασίας αποβλήτων της βιομηχανίας τυποποιημένων τροφίμων TASTY FOODS ABΓΕ
- [36] Βλυσίδης, Α. (2006). Παραγοντικός Σχεδιασμός Πειραμάτων. Αθήνα
- [37] Konstantinos Bampalioutas, Anestis Vlysidis, Gerasimos Lyberatos, Apostolos Vlyssides, “Detoxification and methane production kinetics from three-phase olive mill wastewater using Fenton’s reagent followed by anaerobic digestion”, July 2018
- [38] M. Garriga, M. Almaraz, and A. Marchiaro, “Determination of reducing sugars in extracts of *Undaria pinnatifida* (harvey) algae by UV-visible spectrophotometry (DNS method),” *Actas Ing.*, vol. 3, pp. 173–179, 2017.

- [39] Y. S. Ho and G. McKay, "Sorption of copper(II) from aqueous solution by Peat," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 158, no. 1, pp. 77–97, 2004.
- [40] Y. S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochem.*, no. 34, pp. 451–465, 1999.
- [41] Η. Κωβαίος, «ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΤΡΙΑΖΙΝΩΝ ΣΤΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΕΛΑΦΟΥΣ – ΥΔΑΤΟΣ», 2007.
- [42] W. Z. Tang and S. Tassos, "Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent," *Water Res.*, vol. 31, no. 5, pp. 1117–1125, May 1997.
- [43] Avancini, S.R.P., Faccin, G.L., Vieira, M.A., Rovaris, A.A., Podesta, R., Tramonte, R., Souza, N.M.A.d, Amante, E.R., 2007. Cassava starch fermentation wastewater: characterization and preliminary toxicological studies. *Food Chem. Toxicol.* 45,2273–2278.
- [44] Xueqin Lu, Guangyin Zhen, Adriana Ledezma Estrada, Mo Chen, Jialing Ni, Toshimasa Hojo, Kengo Kubota, Yu-You Li, ("Operation performance and granule characterization of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor treating wastewater with starch as the sole carbon source", 2015