



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

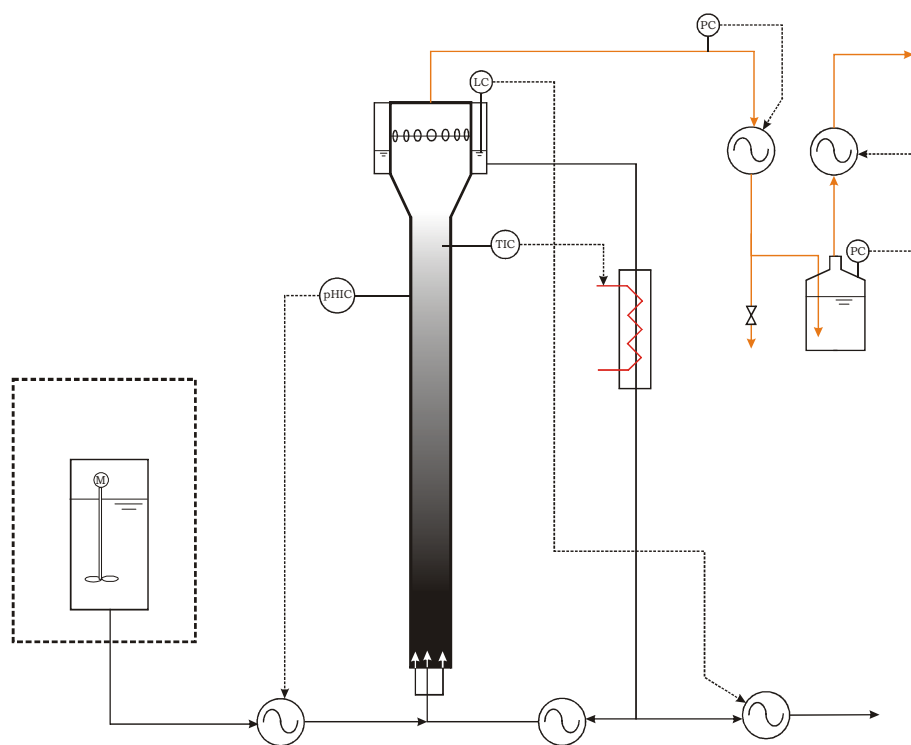
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας Σύνθεσης & Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας

Επιβλέπων: Καθηγητής Βλυσίδης Απόστολος

# ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΥΡΟΚΟΜΕΙΩΝ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΤΣΙΜΑΣ Σ. ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ

ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2012





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**Τομέας Σύνθεσης & Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών**

**Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας**

# **ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΥΡΟΚΟΜΕΙΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΤΣΙΜΑΣ Σ. ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ**

**ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.**

**Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:**

1. Βλυσίδης Απόστολος, Καθ. ΕΜΠ (Επιβλέπων)
2. Κούκιος Εμμανουήλ, Καθ ΕΜΠ
3. Μουτσάτσου Αγγελική, Καθ ΕΜΠ

**Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:**

1. Ανδρεόπουλος Ανδρέας, Καθ ΕΜΠ
2. Βλυσίδης Απόστολος, Καθ. ΕΜΠ (Επιβλέπων)
3. Γρηγοροπούλου Ελένη, Καθ ΕΜΠ
4. Κέκος Δημήτριος, Καθ ΕΜΠ
5. Κούκιος Εμμανουήλ, Καθ ΕΜΠ
6. Λοϊζίδου – Μαλαμή Μαρία, Καθ ΕΜΠ
7. Μουτσάτσου Αγγελική, Καθ ΕΜΠ

**ΑΘΗΝΑ**

**ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2012**



στην οικογένειά μου...



«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα.»

(Ν. 5343/1932, Άρθρ. 202)





## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	ix
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ.....	xv
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΕΣ .....	xvii
ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	xix
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	xxi
ABSTRACT .....	xxiii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	xxv
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	1
1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΥΡΙΟΥ, ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥΣ .....	3
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3
1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΥΡΙΟΥ.....	3
1.2.1 Πήξη γάλακτος με σχηματισμό τυροπήγματος.....	4
1.2.2 Στράγγιση τυροπήγματος.....	4
1.2.3 Ωρίμανση (ζύμωση).....	4
1.3 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΥΡΟΚΟΜΕΙΟΥ.....	5
1.3.1 Εισαγωγή.....	5
1.3.2 Πηγές Αποβλήτων.....	6
1.3.3 Χαρακτηριστικά Αποβλήτων.....	7
1.4 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΓΑΛΑΚΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ.....	9
1.4.1 Μέθοδοι επεξεργασίας μέχρι τη δεκαετία του '80.....	9
1.4.2 Πρόσφατες εξελίξεις.....	10
2 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ FENTON .....	27
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	27
2.2 ΚΛΑΣΣΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΟΥ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ΜΕΣΩ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ ... .....	28
2.3 ΜΟΡΦΕΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ FENTON .....	31

2.4	ΕΙΔΗ ΙΟΝΤΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ FENTON .....	33
2.4.1	Επίδραση του pH .....	33
2.4.2	Σύνθεση και αποσύνθεση συμπλόκων $Fe^{3+}$ με $H_2O_2$ .....	34
2.4.3	Επίδραση των ανόργανων ιόντων .....	36
2.5	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ ΜΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ .....	38
2.6	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΜΕ ΤΑ ΕΙΔΗ ΣΙΔΗΡΟΥ .....	41
2.7	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΕΙΔΗ ΡΙΖΩΝ.....	42
2.7.1	Αντιδράσεις οργανικών μορίων με ρίζες υδροξυλίου .....	43
2.7.2	Δραστηκότητα των ριζών περοξυλίων και υπεροξυλίων/ σουπεροξυλίων... .....	45
2.8	ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ FENTON.....	47
2.9	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ FENTON.....	49
2.9.1	Μελέτες επεξεργασίας νερού.....	49
2.9.2	Απόβλητα βαφών .....	49
2.9.3	Απόβλητα λεύκανσης χαρτόμαζας.....	49
2.9.4	Γεωργικά και κτηνοτροφικά υγρά απόβλητα.....	50
2.9.5	Στραγγίσματα υγειονομικής ταφής.....	51
2.9.6	Τασιενεργά.....	51
2.9.7	Βιομηχανικά απόβλητα.....	51
2.9.8	Επεξεργασία ύδατος.....	52
2.9.9	Επεξεργασία ρευμάτων αερίων.....	53
3	ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ.....	55
3.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	55
3.2	ΣΤΑΔΙΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ .....	55
3.2.1	Υδρόλυση .....	56
3.2.2	Οξυγένεση.....	56
3.2.3	Οξικογένεση .....	56
3.2.4	Μεθανογένεση .....	58
3.3	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ.....	59
3.3.1	Θερμοκρασία .....	59
3.3.2	pH, αλκαλικότητα και πτητικά οξέα.....	59
3.3.3	Θρεπτικά .....	60
3.3.4	Τοξικότητα .....	61
3.4	ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	62

3.5	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ .....	63
3.5.1	Πλεονεκτήματα .....	63
3.5.2	Μειονεκτήματα.....	64
3.6	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ UASB .....	65
3.6.1	Περιγραφή αντιδραστήρα UASB.....	65
3.6.2	Κοκκώδης λάσπη .....	68
3.6.3	Επίδραση μεταλλοκατιόντων .....	79
3.6.4	Προβλήματα UASB αντιδραστήρων .....	81
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	85
4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ .....	87
4.1	ΣΚΟΠΟΣ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗΣ .....	87
4.2	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ.....	88
4.2.1	Απόβλητο (Ορρός γάλακτος).....	88
4.2.2	Αναερόβια λάσπη .....	89
4.3	ΣΥΣΚΕΥΕΣ .....	89
4.3.1	Πειραματική διάταξη χημικής οξειδωσης Fenton.....	89
4.3.2	Εργαστηριακός Αναερόβιος Χωνευτήρας.....	90
4.3.3	Διάταξη χημικής οξειδωσης Fenton 50 L.....	91
4.3.4	Πιλοτικός Αναερόβιος Χωνευτήρας.....	91
4.4	ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ .....	94
4.5	ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ.....	94
4.6	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	96
4.6.1	Πειράματα χημικής οξειδωσης Fenton & αναερόβιας χώνευσης.....	96
4.6.2	Προσδιορισμός βέλτιστου σημείου λειτουργίας.....	99
4.6.3	Αναερόβια επεξεργασία σε πιλοτική μονάδα .....	99
5	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	101
5.1	ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	101
5.1.1	Πρωτογενή πειραματικά αποτελέσματα χημικής οξειδωσης Fenton .....	101
5.1.2	Πρωτογενή πειραματικά αποτελέσματα αναερόβιας χώνευσης.....	102
5.1.3	Πρωτογενή πειραματικά αποτελέσματα προσδιορισμού βέλτιστου σημείου λειτουργίας αναερόβιας χώνευσης .....	117
5.1.4	Πρωτογενή πειραματικά αποτελέσματα πιλοτικής μονάδας.....	117
5.2	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	117
5.2.1	Επεξεργασία & Συζήτηση αποτελεσμάτων χημικής οξειδωσης Fenton..	117
5.2.2	Επεξεργασία & Συζήτηση αποτελεσμάτων αναερόβιας χώνευσης.....	122

5.2.3	Συνολική αποτίμηση συστήματος.....	128
5.2.4	Προσδιορισμός βέλτιστου σημείου λειτουργίας.....	131
5.2.5	Επεξεργασία & Συζήτηση αποτελεσμάτων αναερόβιας επεξεργασίας σε πιλοτική μονάδα .....	134
6	ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	139
6.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	139
6.2	ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ .....	139
6.2.1	Βιοχημικές διεργασίες.....	141
6.2.2	Φυσικοχημικές διεργασίες .....	155
6.2.3	Υδροδυναμικά στοιχεία του UASB αντιδραστήρα .....	160
6.3	ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ .....	162
6.3.1	Αντιδραστήρας R1 .....	163
6.3.2	Αντιδραστήρας R2 .....	167
6.3.3	Αντιδραστήρας R3 .....	168
6.3.4	Μοντελοποίηση διεργασίας.....	168
6.4	ΈΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ.....	170
6.4.1	Εισαγωγή .....	170
6.4.2	Έλεγχος $\chi^2$ .....	172
7	ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ .....	181
7.1	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ.....	181
7.2	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	183
7.2.1	Χαρακτηριστικά τυροκομικού αποβλήτου.....	183
7.2.2	Απόδοση χημικής οξειδωσης Fenton.....	184
7.2.3	Απόδοση αναερόβιας χώνευσης .....	186
7.3	Επιβεβαίωση μαθηματικού μοντέλου.....	188
7.4	Συμπεράσματα για τη βιομηχανική εφαρμογή .....	191
8	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	193
8.1	Συμπεράσματα από τα παραγοντικά πειράματα .....	193
8.1.1	Διαδικασία χημικής οξειδωσης.....	193
8.1.2	Διαδικασία συνδυασμένης χημικής οξειδωσης με αναερόβια χώνευση .....	194
8.1.3	Αριστοποίηση λειτουργίας.....	196
8.2	Αναερόβια χώνευση σε αντιδραστήρες κοκκώδους βιολογικής λάσπης.....	196
8.2.1	Χαρακτηριστικά αναερόβιας βιολογικής ιλύος .....	196
8.2.2	Μοντελοποίηση αναερόβιας χώνευσης σε αντιδραστήρες κοκκώδους βιολογικής λάσπης.....	197
8.3	Τελικά συμπεράσματα .....	198

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	199
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ .....	227
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	229
Π-Ι.1. Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) .....	229
Π-Ι.2. Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC).....	232
Π-Ι.3. Συγκεντρωση Αμμωνιακού Αζώτου (N-NH <sub>3</sub> ) .....	233
Π-Ι.4. Ολικό Αζωτο κατά Kjeldahl (TKN) .....	236
Π-Ι.5. Ολικός Φώσφορος (TP) .....	238
Π-Ι.6. Διαλυτός Σίδηρος (Fe).....	239
Π-Ι.7. Διαλυτό Ασβέστιο (Ca).....	240
Π-Ι.8. Προσδιορισμος Ασβεστιου και Σιδήρου στη Λασπη.....	241
Π-Ι.9. Θεϊκά και Θεϊώδη Ιόντα.....	241
Π-Ι.10. Ολικά και Πτηρικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS/VSS).....	242
Π-Ι.11. Προσδιορισμός Λιπών .....	244
Π-Ι.12. Παροχή και Σύσταση Βιοαέριου.....	244
Π-Ι.13. Δοκιμή Καθιζησιμότητας και προσδιορισμός διαμέτρου λάσπης .....	245
Π-Ι.14. Ενεργότητα Βιολογικής Λάσπης.....	246
Π-Ι.15. Συγκέντρωση Πτητικών Λιπαρών Οξέων και Όξινης Ανθρακικής Αλκαλικότητας.....	247
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ .....	249
Π-ΙΙ.1. Εισαγωγή.....	249
Π-ΙΙ.1.1. Βασικές Αρχές και Έννοιες για τον σχεδιασμό πειραμάτων.....	249
Π-ΙΙ.1.2. Παράμετροι Αριστοποίησης.....	251
Π-ΙΙ.1.3. Παράγοντες Σχεδιασμού .....	252
Π-ΙΙ.2. Σχεδιασμός Πειραμάτων για την Εύρεση Άριστων Συνθηκών .....	253
Π-ΙΙ.2.1. Παραγοντικά πειράματα .....	253
Π-ΙΙ.2.2. Επιλογή του σημείου έναρξης.....	254
Π-ΙΙ.2.3. Επιλογή της περιοχής τιμών των παραγόντων .....	255
Π-ΙΙ.2.4. Παραγοντικό πείραμα (factorial experiment).....	256
Π-ΙΙ.2.5. Ιδιότητες του 2 <sup>κ</sup> παραγοντικού πειράματος.....	257
Π-ΙΙ.2.6. Παραγοντικό πείραμα και μαθηματικό μοντέλο.....	257
Π-ΙΙ.2.7. Σφάλμα πειράματος ή σφάλμα επανάληψης.....	260
Π-ΙΙ.2.8. Έλεγχος επάρκειας μαθηματικού μοντέλου .....	264
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ.....	265

Π-III.1.	Πείραμα #1.....	265
Π-III.2.	Πείραμα #2.....	267
Π-III.3.	Πείραμα #3.....	269
Π-III.4.	Πείραμα #4.....	271
Π-III.5.	Πείραμα #5.....	273
Π-III.6.	Πείραμα #6.....	275
Π-III.7.	Πείραμα #7.....	277
Π-III.8.	Πείραμα #8.....	279
Π-III.9.	Πείραμα #9.....	281
Π-III.10.	Πείραμα #10.....	283
Π-III.11.	Πείραμα #11.....	285
Π-III.12.	Πείραμα #12.....	287
Π-III.13.	Πείραμα #13.....	289
Π-III.14.	Πείραμα #14.....	291
Π-III.15.	Πείραμα #15.....	293
Π-III.16.	Πείραμα #16.....	295
Π-III.17.	Πείραμα #17.....	297
Π-III.18.	Πείραμα #18.....	299
Π-III.19.	Πείραμα #19.....	301
Π-III.20.	Πείραμα #XF.....	303
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΕΛΤΙΣΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ .....		306
Π-IV.1.	Πείραμα #A1.....	306
Π-IV.2.	Πείραμα #A2.....	308
Π-IV.3.	Πείραμα #A3.....	310
Π-IV.4.	Πείραμα #A4.....	312
Π-IV.5.	Πείραμα #A5.....	314
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ .....		316

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1.1: Σημαντικότερες παράμετροι υγρών αποβλήτων και χαρακτηριστικές τιμές.....	7
Πίνακας 1.2: Ποσότητες τυρογάλακτος κατά την παραγωγή τυριών .....	8
Πίνακας 1.3: Σύσταση των υγρών αποβλήτων ενός τυροκομείου για κάθε t χρησιμοποιούμενου γάλακτος .....	8
Πίνακας 3.1: Βιοαντιδράσεις παραγωγής μεθανίου .....	58
Πίνακας 4.1: Βασικά χαρακτηριστικά ορρού .....	88
Πίνακας 4.2: Βασικά Χαρακτηριστικά αναερόβιας λάσπης .....	89
Πίνακας 4.3: Παράγοντες και επίπεδα σχεδιασμού παραγοντικού πειράματος .....	95
Πίνακας 4.4: Πίνακας πειραματικού σχεδιασμού παραγοντικού πειράματος.....	96
Πίνακας 4.5: Ποσότητες αντιδραστηρίων Fenton .....	97
Πίνακας 5.1: Πρωτογενή αποτελέσματα παραγοντικού πειράματος .....	101
Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικά αποβλήτου στην έξοδο του αντιδραστήρα (σταθερές συνθήκες).....	109
Πίνακας 5.3: Βασικά χαρακτηριστικά αρχικής αναερόβιας λάσπης .....	113
Πίνακας 5.4: Βασικά χαρακτηριστικά αναερόβιας λάσπης μετά τη λήξη των πειραμάτων αναερόβιας χώνευσης.....	114
Πίνακας 5.5: % απομείωση των μεταβλητών απόκρισης του παραγοντικού πειράματος..	117
Πίνακας 5.6: Απόδοση αναερόβιας χώνευσης.....	122
Πίνακας 5.7: Απόδοση του συνολικού συστήματος ως προς την απομάκρυνση άνθρακα και την παραγωγή ενέργειας για κάθε ένα από τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης .....	129
Πίνακας 5.8: Απόδοση του συνολικού συστήματος ως προς την απομάκρυνση άνθρακα και την παραγωγή ενέργειας για τα πειράματα αριστοποίησης.....	133
Πίνακας 5.9: Προτεινόμενες συνθήκες λειτουργίας χημικής οξειδωσης Fenton .....	134
Πίνακας 6.1: Σταθερές μεταφοράς υγρού - αερίου και οι σταθερές Henry για το CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S και το H <sub>2</sub> .....	159
Πίνακας 6.2. Σταθερές που προσδιορίστηκαν από το μοντέλο.....	169
Πίνακας 6.3. Κατάταξη αποτελεσματικότητας του μοντέλου ανάλογα των τιμών P .....	175
Πίνακας 6.4. Δεδομένα για τον υπολογισμό της ποσότητας X <sup>2</sup> για την παροχή του βιοαερίου .....	175
Πίνακας 6.5: Δεδομένα για τον υπολογισμό της ποσότητας X <sup>2</sup> για το ποσοστό μεθανίου .	175
Πίνακας 6.6: Δεδομένα για τον υπολογισμό της ποσότητας X <sup>2</sup> για τη συγκέντρωση άνθρακα στην έξοδο.....	176
Πίνακας 6.7. Πίνακας συμβόλων .....	177
Πίνακας 7.1: Χαρακτηριστικά αποβλήτου τυροκομείου.....	183
Πίνακας 8.1: Τάση μεταβολής απομείωσης μεταβλητών απόκρισης για τη διαδικασία χημικής οξειδωσης.....	194

Πίνακας 8.2: Τάση μεταβολής απομείωσης μεταβλητών απόκρισης για την παραγωγή ενέργειας.....	195
---	-----



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΕΣ

Σχήμα 2.1: Μορφές του Fe (II) στο νερό ως συνάρτηση του pH σε 1 M ιοντική ισχύ.....	32
Σχήμα 2.2: Μορφές του Fe (III) στο νερό σε $1 \times 10^{-3}$ M ολικού σιδήρου, ιοντική ισχύ 0,1M, και 25 °C .....	34
Σχήμα 2.3: Αντίδραση φώτο-Fenton του 1,2-διβρωμοαιθανίου (DBE).....	37
Σχήμα 2.4: Αναγωγή νιτροβενζολίου από το Fe(III) και H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	41
Σχήμα 2.5: Χημικός τύπος ακετο-ναφθαλίνης, ανθρακενίου, βενζο-α-ανθρακενίου, και βενζο-α-πυρενίου. ....	45
Σχήμα 2.6: Μερικά παράγωγα αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου, metolachlor, στην αντίδραση φωτο-Fenton . ....	47
Σχήμα 3.1: Στάδια αναερόβιας χώνευσης.....	55
Σχήμα 3.2: ΔG´ σε διαφορετικές μερικές πιέσεις υδρογόνου και συγκεντρώσεις μυρμηκικού οξέος.....	57
Σχήμα 3.3: Διάγραμμα ροής UASB αντιδραστήρα .....	66
Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου αδρανούς πυρήνα .....	73
Σχήμα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση των κόκκων λάσπης με διαστρωματική δομή.....	76
Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη χημικής οξειδωσης υποστρωμάτων, διαλείποντος έργου.....	89
Σχήμα 4.2: Διάγραμμα ροής αναερόβιου χωνευτήρα .....	90
Σχήμα 4.3: Διάγραμμα ροής πιλοτικής μονάδας αναερόβιας χώνευσης τύπου UASB.....	93
Σχήμα 5.1: Παραγωγή βιοαερίου, Ολικός άνθρακας και VSS εξόδου (Μ.Ο. κέντρου) .....	102
Σχήμα 5.2: S, Fe, Ca και N εξόδου (Μ.Ο. κέντρου) .....	103
Σχήμα 5.3: VFA αντιδραστήρα (Μ.Ο. κέντρου) .....	104
Σχήμα 5.4: Σύσταση βιοαερίου (Μ.Ο. κέντρου).....	105
Σχήμα 5.5: Παραγωγή βιοαερίου, Ολικός άνθρακας και VSS εξόδου (ορρός χωρίς προεπεξεργασία) .....	106
Σχήμα 5.6: S, Fe, Ca και N εξόδου (ορρός χωρίς προεπεξεργασία) .....	106
Σχήμα 5.7: VFA αντιδραστήρα (ορρός χωρίς προεπεξεργασία) .....	107
Σχήμα 5.8: Σύσταση βιοαερίου (ορρός χωρίς προεπεξεργασία).....	107
Σχήμα 5.9: Σύσταση εξόδου (σε σταθερές συνθήκες) .....	108
Σχήμα 5.10: Σύσταση εξόδου (σε σταθερές συνθήκες).....	110
Σχήμα 5.11: Παροχή βιοαερίου (σε σταθερές συνθήκες).....	110
Σχήμα 5.12: Σύσταση βιοαερίου (σε σταθερές συνθήκες).....	111
Σχήμα 5.13: VFA αντιδραστήρα (σε σταθερές συνθήκες).....	111
Σχήμα 5.14: Αιωρούμενα στερεά λάσπης κατά τη λήξη των πειραμάτων (1-19, XF) αλλά και στην έναρξη (Si) .....	112
Σχήμα 5.15: Σίδηρος, Ασβέστιο και Λίπη στη λάσπη κατά τη λήξη των πειραμάτων (1-19, XF) αλλά και στην έναρξη (Si) .....	115
Σχήμα 5.16: Μέση διάμετρος λάσπης κατά τη λήξη των πειραμάτων (1-19, XF) αλλά και στην έναρξη (Si) .....	116
Σχήμα 5.17: Ενεργότητα λασπών κατά τη λήξη των πειραμάτων (1-19, XF) αλλά και στην έναρξη (Si).....	116

Σχήμα 5.18: Χρονική μεταβολή του συσσωρευόμενου «απορροφούμενου» άνθρακα $C_{abs}$ για πείραμα του κέντρου και το πείραμα χωρίς προεπεξεργασία .....	123
Σχήμα 5.19: Χρονική μεταβολή του συσσωρευόμενου «απορροφούμενου» αζώτου $N_{abs}$ για πείραμα του κέντρου και το πείραμα χωρίς προεπεξεργασία .....	124
Σχήμα 5.20: Διάγραμμα XRD από αναερόβια βιολογική λάσπη του συστήματος .....	125
Σχήμα 5.21: Συσχέτιση μέσης διαμέτρου κόκκων λάσπης με συσσωρευόμενο σίδηρο .....	126
Σχήμα 5.22: Συσχέτιση μέσης διαμέτρου κόκκων λάσπης με ασβέστιο που συσσωρεύεται στη λάσπη .....	126
Σχήμα 5.23: Συσχέτιση διαφοράς πειραματικής και υπολογιζόμενης τιμής διαμέτρου λάσπης με λίπη που συσσωρεύονται στη λάσπη .....	127
Σχήμα 5.24: % απομείωση C κατά τη λήξη των πειραμάτων .....	128
Σχήμα 5.25: Απόδοση του συνολικού συστήματος ως προς την άμεση παραγωγή ενέργειας για τα πειράματα αριστοποίησης .....	132
Σχήμα 5.26: Απόδοση του συνολικού συστήματος ως προς την απομάκρυνση άνθρακα, την άμεση και έμμεση παραγωγή ενέργειας για τα πειράματα αριστοποίησης .....	133
Σχήμα 5.27: Παραγωγή βιοαερίου, TOC και VSS εξόδου (Πιλοτικός αντιδραστήρας) .....	134
Σχήμα 5.28: Σύσταση βιοαερίου (Πιλοτικός αντιδ/ρας) .....	135
Σχήμα 5.29: S, Fe, Ca και N εξόδου (Πιλοτικός αντιδ/ρας) .....	135
Σχήμα 5.30 VFA αντιδραστήρα (Πιλοτικός αντιδραστήρας) .....	136
Σχήμα 5.31 Αιωρούμενα στερεά λάσπης (Πιλοτικός αντιδραστήρας) .....	136
Σχήμα 5.32 Σίδηρος, Ασβέστιο και Λίπη στη λάσπη (Πιλοτικός αντιδραστήρας) .....	137
Σχήμα 5.33 Μέση διάμετρος λάσπης (Πιλοτικός αντιδραστήρας) .....	137
Σχήμα 6.1: Μικροβιακός πληθυσμός και αντίστοιχες δράσεις .....	142
Σχήμα 6.2: Προφίλ ροής στην μονάδα αναερόβιας χώνευσης .....	161
Σχήμα 6.3: Μετρούμενη και προβλεπόμενη από το μοντέλο παροχή βιοαερίου στο σύστημα .....	170
Σχήμα 6.4: Μετρούμενο και προβλεπόμενο από το μοντέλο ποσοστό $CH_4$ του βιοαερίου .....	171
Σχήμα 6.5: Μετρούμενη και προβλεπόμενη από το μοντέλο συγκέντρωση C εξόδου .....	171
Σχήμα 6.6: Μετρούμενες και προβλεπόμενες από το μοντέλο συγκέντρωση σιδήρου, λιπών και ασβεστίου στη λάσπη .....	172
Σχήμα 6.7: Προσαρμογή κανονικής κατανομής σ' ένα ιστόγραμμα πειραματικών δεδομένων .....	174
Σχήμα 7.1: Διάγραμμα ροής διεργασίας .....	181
Εικόνα 7.2: Αναερόβιος χωνευτήρας τύπου UASB .....	182
Σχήμα 7.3: Χρονική διακύμανση βασικών ρυπαντικών παραμέτρων .....	183
Σχήμα 7.4: Χρονικές διακυμάνσεις χαρακτηριστικών προεπεξεργασμένου αποβλήτου. ...	184
Σχήμα 7.5: Οργανικός ρυθμός φόρτισης και υδραυλικός χρόνος παραμονής .....	186
Σχήμα 7.6: Χρονική διακύμανση των TOC, TKN και TP της εκροής .....	186
Σχήμα 7.7: Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου και θερμοκρασία αντιδραστήρα .....	187
Σχήμα 7.8: Συσσώρευση "απορροφούμενου" άνθρακα ( $C_{abs}$ ) και αζώτου ( $N_{abs}$ ) στον αντιδραστήρα UASB .....	189
Σχήμα 7.9: Μετρούμενη και προβλεπόμενη από το μοντέλο αθροιστική παραγωγή βιοαερίου .....	190
Σχήμα 7.10: Μετρούμενες και προβλεπόμενες από το μοντέλο συγκεντρώσεις άνθρακα και αζώτου στην εκροή του αναερόβιου αντιδραστήρα .....	190

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή, αντικείμενο της οποίας αποτελεί η παραγωγή ενέργειας από απόβλητα τυροκομείων, εκπονήθηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του τομέα IV της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, από τον Ιούλιο του 2007 μέχρι και τον Δεκέμβριο του 2012.

Φτάνοντας στο τέλος αυτής της πενταετούς διαδρομής, θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Απόστολο Βλυσίδα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα. Η υποστήριξη και η καθοδήγησή του υπήρξαν συνεχείς, ενώ η ικανότητά του στην άμεση ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων, εκτός του ότι υπήρξε καθοριστική σε πολλές φάσεις της διατριβής μου, ποτέ δεν σταμάτησε να με εκπλήσσει. Όλα αυτά τα χρόνια μοιράστηκε αφειδώς μαζί μου τις αστείρευτες εμπειρίες του στο πεδίο της διαχείρισης αποβλήτων, ενώ εκτός από την πόρτα του γραφείου του, ανοιχτή ήταν πάντα και η πόρτα του σπιτιού του.

Ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Εμμανουήλ Κούκιο και την Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. κα. Αγγελική Μουτσάτσου που με τίμησαν με τη συμμετοχή τους στην Συμβουλευτική Επιτροπή μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω προς τις Διδάκτορες Χημικούς Μηχανικούς Σοφία Μάη και Έλλη-Μαρία Μπαραμπούτη οι οποίες συνέβαλαν καθοριστικά στην ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής, τόσο κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, όσο και κατά τη διάρκεια της συγγραφής της. Η συμπαράστασή τους στην αντιμετώπιση των προβλημάτων που προέκυπταν, η μεγάλη εμπειρία τους σε θέματα συναφή με το θέμα της διατριβής μου, αλλά και η αισιοδοξία και το κέφι τους ακόμα και στις δύσκολες στιγμές αποτέλεσαν καταλυτικά στοιχεία της μεταξύ μας σχέσης. Είμαι σίγουρος ότι η ερευνητική τους ικανότητα θα τις βοηθήσει να πετύχουν τους στόχους τους.

Επίσης, ευχαριστώ το σύνολο των προπτυχιακών και μεταπτυχιακών φοιτητών, με τους οποίους συνεργάστηκα και οι οποίοι βοήθησαν σημαντικά σε διάφορες περιόδους της διατριβής, συμβάλλοντας ταυτόχρονα και στη δημιουργία ενός ευχάριστου και φιλικού κλίματος συνεργασίας.

Για το τέλος αφήνω τους γονείς μου, που με στηρίζουν σε ότι και αν κάνω και την Πάτυ μου, που τόσα χρόνια έχει μοιραστεί μαζί μου όλες τις χαρές και τις απογοητεύσεις που συνοδεύουν την εκπόνηση ενός διδακτορικού.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα απόβλητα των τυροκομείων περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού ρυπαντικού φορτίου και ως εκ τούτου θα μπορούσαν, ιδανικά, να αξιοποιηθούν για την παραγωγή μεθανίου μέσω αναερόβιας χώνευσης. Ωστόσο, οι κλασικές τεχνικές αναερόβιας χώνευσης, μέχρι σήμερα, αποδείχθηκαν αναποτελεσματικές. Αυτό μπορεί κυρίως να αποδοθεί στις υψηλές συγκεντρώσεις των λιπών που περιέχονται στα απόβλητα αυτά καθώς και στη περιεκτικότητά τους σε λακτόζη και ασβέστιο τα οποία δρουν παρεμποδιστικά στην ανάπτυξη της κοκκώδους λάσπης λόγω μηχανισμών δυσμενούς παρεμβολής τους στην ανταλλαγή ύλης και ενέργειας του οικοσυστήματος των κόκκων.

Στην εργασία αυτή αποδείχθηκε ότι η προεπεξεργασία των αποβλήτων με οξειδωτικές διαδικασίες Fenton είναι αποφασιστικής σημασίας για την απορρύπανσή τους αλλά και την ενεργειακή αξιοποίησή τους με διαδικασία αναερόβιας χώνευσης σε αντιδραστήρα τύπου UASB. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η χημική οξείδωση καθιστά το απόβλητο πιο βιοαποδομήσιμο για την αναερόβια χώνευση. Επί πλέον η παρουσία του υπολειπόμενου σιδήρου και των θειικών μετά την οξείδωση του αποβλήτου ευνοεί την απόδοση της αναερόβιας χώνευσης βελτιώνοντας την ποιότητα της κοκκώδους λάσπης ενώ, όπως απεδείχθη, η συσσώρευση του σιδήρου και των λιπών στην αναερόβια λάσπη αποτελούν ρυθμιστικούς παράγοντες για τη διαμόρφωση του μεγέθους των κόκκων της βιολογικής λύσης.

Κατά τη **χημική οξείδωση** (1) η απομείωση του TOC αυξάνεται όσο ο λόγος  $Fe^{2+}/H_2O_2$ , ο χρόνος οξείδωσης, το pH καθώς και η θερμοκρασία ελαττώνονται, (2) η απομείωση του COD αυξάνεται όσο ο λόγος  $Fe^{2+}/H_2O_2$ , ο χρόνος οξείδωσης καθώς και η θερμοκρασία αυξάνονται ενώ όταν το pH ελαττώνεται, (3) η απομείωση του TKN αυξάνεται όσο ο λόγος  $Fe^{2+}/H_2O_2$ , ο χρόνος οξείδωσης καθώς και η θερμοκρασία αυξάνονται ενώ όταν το pH ελαττώνεται, (4) η απομείωση του P αυξάνεται όσο το pH ελαττώνεται και (5) η απομείωση των λιπών αυξάνεται όσο ο λόγος  $Fe^{2+}/H_2O_2$  ελαττώνεται ενώ η θερμοκρασία και το pH αυξάνονται.

Κατά την συνδυασμένη **χημική οξείδωση/αναερόβια χώνευση** (1) η απομείωση του άνθρακα στην περιοχή σχεδιασμού έχει φτάσει στο άριστο σημείο, (2) το ποσοστό του άνθρακα που οδηγείται σε άμεση παραγωγή μεθανίου αυξάνεται όσο ο χρόνος οξείδωσης καθώς και η θερμοκρασία αυξάνονται και (3) το ποσοστό του άνθρακα που οδηγείται σε συνολική παραγωγή μεθανίου αυξάνεται όσο η θερμοκρασία οξείδωσης αυξάνεται ενώ είναι ανεξάρτητη των άλλων παραγόντων. Έτσι για αύξηση της παραγωγής ενέργειας κατά 3,8 ποσοστιαίες μονάδες πρέπει η θερμοκρασία οξείδωσης να αυξηθεί κατά 5°C.

Οι άριστες συνθήκες χημικής οξειδωσης για την μέγιστη παραγωγή ενέργειας βρέθηκαν να είναι: λόγος  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{g/L} \cdot (\text{mL/L})^{-1}$ ) = 1.021,  $\text{pH}=3.81$ , χρόνος οξειδωσης  $\text{HRT}= 4.1$  d και θερμοκρασία  $T=29^\circ\text{C}$ .

Αποκαλύφθηκε ένας μηχανισμός ρόφησης μέρους του αρχικού εισερχόμενου οργανικού φορτίου (άνθρακας, άζωτο) από την κοκκώδη λάσπη το οποίο, από τη στιγμή της ρόφησης του, ακολουθεί διαφορετικό ρυθμό αποδόμησης. Σ' αυτό το φαινόμενο οφείλεται η συνέχιση της λειτουργίας του χωνευτήρα ακόμα και όταν σταματήσει η τροφοδοσία του για μεγάλο χρονικό διάστημα. Επίσης αποκαλύφθηκε ότι η προσπάθεια μεγιστοποίησης της παραγωγής ενέργειας δεν συμβαδίζει με την προσπάθεια μεγιστοποίησης της απομείωσης του οργανικού φορτίου.

Όλα τα παραπάνω φαινόμενα καθώς και αποτελέσματα προσεγγίστηκαν ικανοποιητικά με την ανάπτυξη ενός δυναμικού μαθηματικού μοντέλου το οποίο επιβεβαιώθηκε κατά τη λειτουργία μιας εργαστηριακής πιλοτικής μονάδας αναερόβιας χώνευσης τύπου UASB καθώς και σε μία βιομηχανικού μεγέθους πιλοτική μονάδα.

## ABSTRACT

Wastewaters from cheese making facilities contain high concentrations of organic load and therefore they could, ideally, be utilized in order to produce methane through anaerobic digestion. However, standard anaerobic digestion techniques have been proved so far to be ineffective. This can mainly be attributed to the high concentrations of fats that this type of wastewater contains, as well as its content in lactose and calcium, which have a disruptive effect to the development of granular sludge, due to mechanisms of adverse inhibition to the exchange of matter and energy of the granules' ecosystem.

In this dissertation it is being proved that the pretreatment of the wastewater using Fenton processes is determinative for their mineralization as well as their energy utilization using anaerobic digestion in a UASB digester. This occurs as the chemical oxidation increases the biodegradability of the wastewater. Moreover, the presence of iron and sulphates that remain after the oxidation step, favor the performance of the anaerobic digestion, improving the quality of the granular sludge while, as it has been proved, accumulation of iron and fats at the anaerobic sludge is a regulative factor for the development of the size of the biological sludge granules.

During chemical oxidation (1) the reduction of TOC increases when the  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  ratio, the duration of the oxidation, the pH and the temperature decrease, the COD reduction increases when the  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  ratio, the duration of the oxidation as well as the temperature increase while the pH decreases, (3) the TKN reduction increases, when the  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  ratio, the duration of the oxidation and the temperature increase and the pH increases, (4) the P reduction increases while pH decreases and (5) the reduction of fats increases when the  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  ratio decreases while the temperature and pH increase.

During the combined chemical oxidation/anaerobic digestion (1) the reduction of carbon within the experimental design area had reached its optimum level, (2) the amount of carbon that is directly led to the production of methane increases while the oxidation time and the temperature increase and (3) the amount of carbon led to the total methane production increases when the oxidation temperature increases while at the same time is independent of all other factors. Thus, in order to increase energy production by 3,8%, the oxidation temperature must be increased by 5°C.

The optimum chemical oxidation conditions in order to maximize energy production have been found to be:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$  ratio ( $\text{g/L} \cdot (\text{mL/L})^{-1}$ ) = 1.021, pH=3.81, duration of oxidation HRT= 4.1 d and temperature T=29°C.

A new mechanism for the sorption of part of the initial incoming organic load (carbon, nitrogen) from the granular sludge which, from the moment of its sorption, follows a different rate of degradation has been discovered. The continuation of the digester's operation even after the cessation of its feed for a long time, can be attributed to this phenomenon. The fact that the attempt to maximize the energy production does not coincide with the attempt to maximize organic load reduction has also been discovered.

All of the afore mentioned phenomena and results have satisfactorily been described by developing a dynamic mathematical model which has been validated during the operation of a lab-scale anaerobic digestion pilot unit, as well as in an industrial scale pilot unit.



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι βιομηχανίες παραγωγής γαλακτοκομικών προϊόντων είναι από τις πιο διαδεδομένες βιομηχανίες τροφίμων στον κόσμο. Η λειτουργία τους ωστόσο οδηγεί στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων με υψηλό οργανικό φορτίο. Το πρόβλημα της ρύπανσης από τις βιομηχανίες επεξεργασίας γάλακτος και ειδικότερα από τα τυροκομεία έχει πάρει μεγάλες διαστάσεις και στην Ελλάδα. Μόνο στον Ελλαδικό χώρο παράγονται από τα τυροκομεία, σύμφωνα με στατιστικά δεδομένα του 2007, περίπου 7.500.000 t υγρών αποβλήτων δηλαδή περίπου 350.000 t COD ετησίως που απορρίπτονται στο περιβάλλον, ρύπανση η οποία αντιστοιχεί σε 4.600.000 ισοδύναμου πληθυσμού.

Τα απόβλητα της γαλακτοβιομηχανίας εν γένει και των τυροκομείων ειδικότερα περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού ρυπαντικού φορτίου και παρουσιάζουν μεγάλες εποχιακές διακυμάνσεις ως προς την παροχή και τη σύσταση, το pH και τη θερμοκρασία, χωρίς ωστόσο να περιέχονται σε αυτά κλασικές τοξικότητες όπως φαινολικές ενώσεις, οργανοχλωριωμένες ενώσεις ή βαρέα μέταλλα.

Λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου που περιέχει το απόβλητο αυτό, θα μπορούσε, ιδανικά, να αξιοποιηθεί για την παραγωγή μεθανίου μέσω αναερόβιας χώνευσης. Στη σημερινή εποχή αποτελεί ζητούμενο η παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές όπως είναι η παραγωγή μεθανίου από υδαρή βιομάζα. Ωστόσο, οι κλασικές τεχνικές αναερόβιας (αλλά και αερόβιας) χώνευσης, τεχνικές που συνηθίζεται να εφαρμόζονται σε παρόμοια απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων, αποδείχθηκαν αναποτελεσματικές. Αυτό μπορεί κυρίως να αποδοθεί στις υψηλές συγκεντρώσεις των λιπών που περιέχονται στα απόβλητα αυτά και τα οποία είναι πολύ δύσκολο να απομακρυνθούν προ της βιολογικής επεξεργασίας τους, αλλά και σε πληθώρα άλλων παραγόντων, όπως για παράδειγμα η περιεκτικότητά τους σε λακτόζη και ασβέστιο (τα οποία δρουν παρεμποδιστικά στην ανάπτυξη της κοκκώδους λάσπης), καθώς και σε οργανικό άζωτο (με τη μορφή καζεΐνης και άλλων πρωτεϊνών κ.α.). Ειδικότερα, τα ακόρεστα λίπη είναι δύσκολο να αφομοιωθούν από συστήματα βιολογικών καθαρισμών. Επί πλέον δημιουργούν παρεμποδιστικές συνθήκες ανάπτυξης της κοκκώδους μικροβιακής μάζας λόγω μηχανισμών δυσμενούς παρεμβολής τους στην ανταλλαγή ύλης και ενέργειας του οικοσυστήματος των κόκκων.

Ως εκ τούτου, η εξεύρεση ολοκληρωμένης λύσης για την ταυτόχρονη απορρύπανση των αποβλήτων αυτού του τύπου, σε συνδυασμό με την ενεργειακή τους αξιοποίηση εξακολουθεί να παραμένει ζητούμενο. Ως αποτέλεσμα των παραπάνω, αλλά και λόγω της έλλειψης σαφούς νομοθετικού πλαισίου και καλά οργανωμένου ελεγκτικού μηχανισμού, οι ποσότητες των αποβλήτων αυτών συνήθως απορρίπτονται στο περιβάλλον πρακτικά ανεπεξέργαστες.

Η εμπειρία του εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας (ΟΧΤ) του Ε.Μ.Π. σε θέματα χημικής οξειδωσης και αναερόβιας χώνευσης αποβλήτων ήταν καθοριστική για την χάραξη της στρατηγικής προσέγγισης της επίλυσης του προβλήματος που προαναφέρθηκε και στην οποία βασίστηκε η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Πιο συγκεκριμένα, το εργαστήριο ΟΧΤ διαθέτει:

1. Μεγάλη εμπειρία σε θέματα χημικής οξειδωσης ακόρεστων λιπαρών ουσιών με αντιδραστήρια Fenton<sup>1,2</sup>. Οι αντιδράσεις Fenton έχουν μελετηθεί ερευνητικά και εφαρμοστεί με επιτυχία, από το εργαστήριο ΟΧΤ, σε πλήθος βιομηχανικών αποβλήτων, όπως απόβλητα από ελαιοτριβεία<sup>3</sup>, από βιομηχανίες εξευγενισμού ελαίων, από βιομηχανίες παραγωγής φαρμακευτικών και καλλυντικών προϊόντων<sup>4</sup>, καθώς και βιομηχανίες επεξεργασίας ξύλου<sup>5</sup>.
2. Μεγάλη εμπειρία σε θέματα αναερόβιας χώνευσης αποβλήτων και πιο συγκεκριμένα στους μηχανισμούς και στις διεργασίες κοκκοποίησης της αναερόβιας βιολογικής λάσπης, μέσω των ιόντων δισθενούς σιδήρου, βάσει των οποίων διατηρείται η υψηλή ενεργότητα της βιολογικής λάσπης<sup>6,7,8,9,10,11</sup>. Η αποτελεσματική κοκκοποίηση της

---

<sup>1</sup> 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 *Chemical Engineering Transactions* (2009) 18, pp. 165-170

<sup>2</sup> Vlyssides A., Barampouti E.M., Mai S., Milona S., Niktari E., Influence of organic pollutants structure on their mineralization by Fenton oxidation, *Environmental Progress & Sustainable Energy* (accepted)

<sup>3</sup> Vlyssides, Apostolos G., Loukakis, Haralampos N., Karlis, Panagiotis K., Barampouti, Elli Maria P., Mai, Sofia T. (2004) Olive mill wastewater detoxification by applying pH related Fenton oxidation process. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13(6), 501-504.

<sup>4</sup> Vlyssides A., Barampouti E.M., Mai S., Stamatoglou A., Skouroumounis D. Fenton oxidation and biological treatment on pharmaceutical wastewater. *WIT Transactions on Ecology and the Environment* (2008), 109, 771-780.

<sup>5</sup> Vlyssides A.G., Barampouti E.M.P., Mai S.T., Vlyssides A.A. Application of fenton's reagent on wastewater from a wood processing industry. *Environmental Engineering Science* (2008), 25 (3), 327-331.

<sup>6</sup> Vlyssides A., Barampouti E.M., Mai S., Moutsatsou A. Effect of ferrous iron on the settling properties of granular sludge in a UASB reactor. *WIT Transactions on Ecology and the Environment* (2006), 92(Waste Management and the Environment III), 161-169.

<sup>7</sup> Vlyssides A., Barampouti E.M., Mai S. Effect of ferrous ion on the biological activity in a UASB reactor. Mathematical modeling and verification, *Biotechnology & Bioengineering* (2007), 96(5), 853-861.

<sup>8</sup> Vlyssides A., Barampouti E.M., Mai S. Determination of granule size distribution in a UASB reactor, *Journal of Environmental Management* (2008), 86(4), 660-664

<sup>9</sup> Barampouti E.M., Mai S., Vlyssides A. Granulation mechanism of a UASB reactor supplemented with iron. *Anaerobe* (2008), 14 (5), 275-279.

<sup>10</sup> Vlyssides A., Barampouti E.M., Mai S. Simple estimation of granule size distribution and sludge bed porosity in a UASB reactor, *Global NEST Journal* (2008), 10(1), 73-79.

<sup>11</sup> Vlyssides A., Barampouti E.M., Mai S. Influence of ferrous iron on the granularity of a UASB reactor, *Chemical Engineering journal* (2009), 146 (1), 49-56.

αναερόβιας λάσπης αποτελεί πλέον προϋπόθεση (παγκοσμίως) για μία επιτυχή μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε μεθάνιο μέσω της αναερόβιας χώνευσης. Η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε με επιτυχία σε βιομηχανία επεξεργασίας πατάτας<sup>12,13</sup>.

Ο συνδυασμός της χημικής οξειδωσης των αποβλήτων των τυροκομείων με αντιδραστήρια Fenton, ως στάδιο προεπεξεργασίας με σκοπό την διάσπαση των λιπών και πρωτεϊνών, ακολουθούμενης από αναερόβια χώνευση φαινόταν σαν μία μέθοδος που θα μπορούσε να επιλύσει τα προβλήματα τόσο της απομείωσης του οργανικού άνθρακα, όσο και της παραγωγής ενέργειας. Η διερεύνηση της δυνατότητας εφαρμογής αυτής της συνδυασμένης τεχνικής αποφασίστηκε να αποτελέσει το βασικό ερευνητικό πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Ο συνδυασμός αυτός θα αποτελούσε και την καινοτομία της, καθόσον ένας τέτοιος συνδυασμός δεν είχε αναφερθεί μέχρι τότε στη διεθνή βιβλιογραφία.

Λόγω της προσθήκης υψηλών συγκεντρώσεων σιδήρου και θεικών ιόντων, καθώς και της απαίτησης για χαμηλό pH, η οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton αναμένονταν να δημιουργήσει πρόσθετα προβλήματα τοξικότητας στην αναερόβια χώνευση. Επομένως σκοπός της έρευνας θα ήταν να βρεθούν κατάλληλες συνθήκες της χημικής οξείδωσης, ώστε να αξιοποιηθεί όσο το δυνατόν καλύτερα η τεχνολογία της αναερόβιας χώνευσης, τόσο ως προς την απομείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου, όσο και ως προς την παραγωγή ενέργειας. Έπρεπε επίσης να διερευνηθεί κατά πόσον οι δύο αυτοί στόχοι μπορούν να συνδυαστούν ώστε ο ένας να μην δρα ανασταλτικά ως προς τον άλλον.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η διερεύνηση του ρόλου που παίζει η ένταση της οξείδωσης στην αναερόβια χώνευση και η οποία εξαρτάται από τα χημικά πρόσθετα ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ), τη θερμοκρασία και τη διάρκεια όπου συντελείται η χημική οξείδωση, καθώς και το pH. Είναι γνωστό ότι όσο χαμηλότερο είναι το pH της οξείδωσης, τόσο πιο αποτελεσματική είναι αυτή, όμως με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η ιοντική ισχύς του αποβλήτου κατά την οξείδωση, γεγονός που εκ προοιμίου είναι αρνητικό για την αναερόβια χώνευση. Επομένως ενδιαφέρον θα ήταν η λειτουργία των δύο συστημάτων (χημική οξείδωση και αναερόβια χώνευση) να μη γίνει μόνο ξεχωριστά, αλλά να μελετηθεί και ως σύνολο.

---

<sup>12</sup> Barampouti, E. M. P., Mai, S. T., Vlyssides, A. G. (2005) Dynamic Modeling of the Ratio Volatile Fatty Acids/Bicarbonate Alkalinity in a UASB Reactor for Potato Processing Wastewater Treatment. *Environmental Monitoring and Assessment* 110(1-3), 121-128.

<sup>13</sup> Barampouti, E. M. P., Mai, S. T., Vlyssides, A. G. (2005) Dynamic modeling of biogas production in an UASB reactor for potato processing wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal (Amsterdam, Netherlands)*, 106(1), 53-58.







# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ





## κεφάλαιο 1

# ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΥΡΙΟΥ, ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥΣ

### 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το τυρί είναι ένα προϊόν που παρασκευάζεται σε όλες σχεδόν τις περιοχές της γης με βάση το γάλα διαφόρων θηλαστικών. Στις περιοχές αυτές η βιομηχανία γαλακτοκομικών προϊόντων αποτελεί σημαντική πηγή αποβλήτων από την επεξεργασία τροφίμων. Η Ευρωπαϊκή Ένωση είναι η κύρια γαλακτοπαραγωγός περιοχή του κόσμου με παραγωγή που φτάνει τους 143 ΜΤ ανά έτος, ποσότητα που αντιστοιχεί στο 23% της παγκόσμιας παραγωγής. Σημαντική είναι επίσης η παραγωγή της Ινδίας (88 ΜΤ) και των Ηνωμένων Πολιτειών (77 ΜΤ), ενώ και η παραγωγή της Κίνας αυξάνεται με ταχείς ρυθμούς. Συνολικά, περίπου το ένα τρίτο της παγκόσμιας παραγωγής καταναλώνεται ως φρέσκο γάλα και το υπόλοιπο ως ποικίλα γαλακτοκομικά προϊόντα. Το εύρος των προϊόντων που παράγουν οι γαλακτοβιομηχανίες είναι μεγάλο, ξεκινώντας από φρέσκο γάλα και προϊόντα με μικρή διάρκεια ζωής (π.χ. γιαούρτι και σοκολατούχο γάλα) και φτάνοντας σε προϊόντα με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής (π.χ. βούτυρο, τυρί και σκόνης γάλακτος) (1).

Το τυρί συγκαταλέγεται μεταξύ των καλύτερων τροφίμων για τον άνθρωπο, όχι μόνο εξ αιτίας της αξιόλογης θρεπτικής του αξίας, αλλά ακόμη από τη μεγάλη ποικιλία οργανοληπτικών χαρακτηριστικών που παρουσιάζει ανάλογα με τον τρόπο της παρασκευής του. Κατά την παρασκευή του, εκτός από τη σύνθεση του γάλακτος, παρεμβαίνουν πολλοί και ανεξάρτητοι μεταξύ τους παράγοντες (μικροβιολογικής, βιοχημικής, φυσικής, φυσικοχημικής, χημικής και μηχανικής φύσεως), με τρόπο που το τελικό προϊόν να μπορεί να παρουσιάσει εξαιρετικά μεγάλο βαθμό διαφοροποιήσεων στα συστατικά του.

### 1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΥΡΙΟΥ

Το βούτυρο και τα τυριά γενικά αποτελούν συμπυκνωμένα προϊόντα που παρασκευάζονται από το γάλα. Ενώ το βούτυρο όμως αποτελείται μόνο από γλυκερίδια και μόνο ίχνη πρωτεΐνης, στο τυρί υπάρχουν και τα δύο σε μεγάλα ποσοστά. Σε ορισμένα είδη τυριών πλεονάζει η πρωτεΐνη και σε άλλα τα λιπαρά συστατικά. Τα τυριά παρασκευάζονται από γάλα τελείως ή εν μέρει αποβουτυρωμένο ή από μίγμα αυτών (2).

Η παρασκευή όλων των τύπων τυριών στηρίζεται στην συσσωμάτωση της πρωτεΐνης του γάλακτος (καζεΐνη) με τρόπο που εγκλωβίζει τα στερεά και τα λιπαρά του γάλακτος σε έναν ιστό από θρόμβους. Αυτοί οι θρόμβοι στην συνέχεια συνενώνονται αποβάλλοντας το υγρό κλάσμα (ορρός γάλακτος ή τυρόγαλα). Το τυρόγαλα περιέχει τα υδατοδιαλυτά συστατικά

του γάλακτος, καθώς και τα στερεά που δεν συγκρατούνται στους θρόμβους, δηλαδή την λακτόζη και κάποιες διαλυτές πρωτεΐνες (3).

Οι βασικές φάσεις παρασκευής του τυριού είναι τρεις (2),(3):

### 1.2.1 Πήξη γάλακτος με σχηματισμό τυροπήγματος

Η πήξη συντελείται με την κροκίδωση των μικκυλίων της καζεΐνης. Η πήξη της καζεΐνης, δηλαδή η μετατροπή της σε παρακαζεϊνικό ασβέστιο, μπορεί να γίνει είτε μέσω οξίνισης, είτε μέσω της ενζυμικής δράσης πυτιάς (ενζύμων από το στομάχι μηρυκαστικών θηλαστικών). Ο πρώτος τρόπος έχει σχετικά περιορισμένη εφαρμογή, ενώ η πήξη με πυτιά είναι η περισσότερο διαδεδομένη. Το χρησιμοποιούμενο γάλα, πολλές φορές έχει προηγουμένως παστεριωθεί, πράγμα που εξασφαλίζει συνθήκες περισσότερο υγιεινές και συντελεί στην καλύτερη πορεία της ωριμάνσεως του τυριού, που γίνεται με εμβολιασμό του με επίλεκτες καλλιέργειες. Για ορισμένους όμως τύπους τυριών συνηθίζεται η χρήση απαστερίωτου γάλακτος, που δίνει καλύτερα αποτελέσματα από πλευρά οργανοληπτικών χαρακτηριστικών. Ο βαθμός και η διάρκεια της πήξεως ποικίλουν και ρυθμίζονται ανάλογα με το είδος του παραγόμενου τυριού.

### 1.2.2 Στράγγιση τυροπήγματος

Ο σκοπός αυτής της φάσης είναι η απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού του περιεχόμενου νερού με τεμαχισμό της μάζας του τυροπήγματος (στάλης). Πριν την έναρξη της διαίρεσης, το τυρόπηγμα πρέπει να έχει ομοιόμορφη θερμοκρασία και συνεκτικότητα. Ο διαχωρισμός του ορρού διευκολύνεται με τον τεμαχισμό του τυροπήγματος, με μαχαίρι ή ειδικό τυροκόπτη, σε μικρά κομμάτια.

Ο βαθμός του τεμαχισμού εξαρτάται από το είδος του τυριού που θα παρασκευασθεί, το μέγεθος των κομματιών είναι τόσο μικρότερο όσο σκληρότερο θα είναι το τυρί. Προκειμένου για σκληρά τυριά, το τεμαχισμένο τυρόπηγμα θερμαίνεται υπό ανάδευση που εμποδίζει τη συγκόλληση των κόκκων του πήγματος, ώστε να συμπληρωθεί η στράγγισή του και ο διαχωρισμός του ορρού.

Μετά τη στράγγιση τα κομμάτια του τυροπήγματος υποβάλλονται σε πίεση, με σκοπό την επανασυγκόλληση τους (δέσιμο) σε ενιαία μάζα, αλλά και για την πληρέστερη απομάκρυνση του ορρού. Η ασκούμενη πίεση, η διάρκεια εφαρμογής της και η απαιτούμενη θερμοκρασία, εξαρτώνται από το είδος του παραγόμενου τυριού.

### 1.2.3 Ωρίμανση (ζύμωση)

Μετά τη συμπίεση του τυριού και αφού προστεθεί αλάτι και ειδική για την κάθε περίπτωση καλλιέργεια από οικογένηες βακτηριδίων, το τυρί αφήνεται για ωρίμανση μέσα σε δροσερές αποθήκες. Σκοπός του αλατίσματος που γίνεται κατά περίπτωση είτε με εμβάπτιση σε άλμη, είτε εξωτερικά με σκόνη άλατος, είναι η βελτίωση της γεύσεως και η πρόληψη ανεπιθύμητων ζυμώσεων κατά την ωρίμανση.

Η αποθήκευση συνεχίζεται για ακόμη 10-12 ημέρες στους 15-16° C, με περιοδική προσθήκη αλατιού. Η πλήρης ωρίμανση συχνά διαρκεί 6-12 μήνες και γίνεται μέσα σε ειδικά κλιματισμένους χώρους κατά τη διάρκεια των οποίων το τυρί χάνει συνεχώς βάρος (έως και 40%) με την εξάτμιση της υγρασίας του. Η απόδοση σε σκληρό τυρί ανέρχεται περίπου σε 8-10% του γάλακτος που χρησιμοποιήθηκε.

Η ωρίμανση αποτελεί το κυριότερο στάδιο, κατά τη διάρκεια το οποίου το τυρί αποκτά τα ιδιόμορφα για τον κάθε τύπο χαρακτηριστικά του, δηλαδή άρωμα, γεύση, χρωματισμό, ιδιοσυστασία και εμφάνιση. Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης συντελούνται με βοήθεια των ενζύμων της βακτηριακής χλωρίδας βαθιές μεταβολές στα κύρια συστατικά του τυριού.

Αρχικά με γαλακτική ζύμωση της λακτόζης σχηματίζεται γαλακτικό οξύ και αυτό με τη σειρά του μετατρέπεται στα χαρακτηριστικής οσμής οξέα: οξικό και προπιονικό, όπως και σε διοξειδίο του άνθρακα. Η έκλυση φυσαλίδων από το τελευταίο και η διαφυγή τους, δημιουργεί τις χαρακτηριστικές οπές μέσα στη μάζα του τυριού. Η ωρίμανση συνεχίζεται με τη διάσπαση τόσο των λιπαρών όσο και της πρωτεΐνης του τυριού προς πεπτίδια, αμινοξέα και αμμωνία. Στα προϊόντα αυτά διασπάσεως, που εξαρτώνται από το είδος της βακτηριακής χλωρίδας και τις συνθήκες ωριμάνσεως, όπως και της προελεύσεως του γάλακτος (από πρόβατα, αίγες, αγελάδες) κ.λπ. όπως και τα αρτύματα που προστίθενται, οφείλονται τα ιδιάζοντα χαρακτηριστικά των τόσων διαφορετικών ειδών τυριών που κυκλοφορούν διεθνώς.

Δειγματοληπτικά η περιεκτικότητα ορισμένων τυριών σε υγρασία και λιπαρά έχει ως εξής: η φέτα έχει 52-56% υγρασία και 14-19% λιπαρά, το κασέρι και το κεφαλοτύρι έχουν περίπου 40% υγρασία και 30-40% λιπαρά όπως άλλωστε και η γραβιέρα, το έμμενταλ 32-37% υγρασία και 45-48% λιπαρά, και το ροκφόρ 32-37% υγρασία και 45-50% λιπαρά.

### 1.3 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΥΡΟΚΟΜΕΙΟΥ

#### 1.3.1 Εισαγωγή

Οι βιομηχανίες επεξεργασίας γάλακτος είναι σίγουρα από τις πιο διαδεδομένες βιομηχανίες τροφίμων στον κόσμο. Είναι φυσικό λοιπόν ο μεγάλος όγκος των διαφόρων ειδών αποβλήτων τους να οδηγήσει στη δημιουργία και ανάπτυξη έρευνας γύρω από την απορρύπανση των εν λόγω αποβλήτων.

Το πρόβλημα της ρύπανσης από τυροκομεία και σε δεύτερο ρόλο από τις βιομηχανίες επεξεργασίας γάλακτος αυξάνεται σημαντικά και στην Ελλάδα. Η ανυπαρξία επαρκούς προγραμματισμού στην ρίψη των αποβλήτων στο περιβάλλον, η έλλειψη αυστηρής νομοθεσίας και ο μεγάλος αριθμός τυροκομείων δίνει τη διάσταση του προβλήματος.

Μόνο στον Ελλαδικό χώρο παράγονται ετησίως σύμφωνα με στατιστικά δεδομένα του 2007 7.500.000t υγρών αποβλήτων τυροκομείων που περιέχουν

350.000COD. Όλες αυτές οι ποσότητες αποβλήτων συνήθως απορρίπτονται στο περιβάλλον σχεδόν ανεπεξέργαστες διότι καμία μέθοδος επεξεργασίας ή αξιοποίησης δεν αποδείχθηκε ικανοποιητική ως προς την τεχνική και βιώσιμη απόδοσή της (4).

### 1.3.2 Πηγές Αποβλήτων

Στις μεγάλες μονάδες επεξεργασίας γάλακτος, ο ορρός συνήθως ξηραίνεται και χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ζωοτροφών ή πιο πρόσφατα έχει χρησιμοποιηθεί από την βιομηχανία γεωργικών τροφίμων και την φαρμακοβιομηχανία. Ωστόσο, σε μικρής κλίμακας φάρμες ή τυροκομεία, τα οποία είναι ιδιαίτερα συνήθη σε απομονωμένες αγροτικές υπαίθριες περιοχές, ο ορρός δεν ανακτάται και πρέπει να υποστεί επεξεργασία μαζί με τα υπόλοιπα απόβλητα που παράγονται από την εγκατάσταση, καθώς οι μικρές παραγόμενες ποσότητες δεν δικαιολογούν το σημαντικό κόστος του απαιτούμενου εξοπλισμού που απαιτείται για την παραγωγή σκόνης ορρού (5). Στις περιπτώσεις αυτές, ο ορρός αναμιγνύεται με τα νερά από τα πλυσίματα, με αποτέλεσμα μία εκροή υψηλού οργανικού φορτίου η οποία απαιτεί επεξεργασία πριν την απελευθέρωσή της στο περιβάλλον.

Ο κυρίαρχος περιβαλλοντικός προβληματισμός που σχετίζεται με την επεξεργασία γαλακτοκομικών είναι η απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων υγρής εκροής. Ο όγκος και η σύσταση της εκροής εξαρτάται από τον τύπο του προϊόντος που παράγεται, την φύση και την κλίμακα της διεργασίας και τον σχεδιασμό της εγκατάστασης (1). Οι εκροές αποβλήτων μίας γαλακτοβιομηχανίας είναι συμπυκνωμένες και οι βασικοί παράγοντες που συμβάλλουν στον οργανικό χαρακτήρα του αποβλήτου είναι υδρογονάνθρακες, πρωτεΐνες και λίπη τα οποία προέρχονται από το γάλα (6). Τα απόβλητα που προκύπτουν από τον καθαρισμό του εξοπλισμού και των εγκαταστάσεων που έχουν έρθει σε επαφή με το γάλα και τα προϊόντα του επίσης προκαλούν προβληματισμό, καθώς οι ποσότητες νερού που χρησιμοποιούνται είναι πολύ μεγάλες. Απόβλητα επίσης προκύπτουν από το χύσιμο γάλακτος και προϊόντων γάλακτος καθώς και από βλάβες του εξοπλισμού. Οι απώλειες γάλακτος στο ρεύμα της εκροής μπορεί να αποτελούν το 0,5-2,5% του εισερχόμενου γάλακτος, ποσοστό που σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να φτάσει και το 3-4%. Επιπρόσθετα του γάλακτος, η εκροή μπορεί επίσης να περιλαμβάνει ορρό, νερά από τον διαχωριστήρα και τον διαυγαστήρα, καλλιέργειες γιαουρτιού, σταθεροποιητικά συστατικά και μία ποικιλία αποστειρωτικών παραγόντων, όξινων και αλκαλικών παραγόντων καθαρισμού, απολυμαντικά και απορρυπαντικά.

Συνοψίζοντας τις πηγές αποβλήτων μίας βιομηχανίας τυροκομικών ή/και γαλακτοκομικών προϊόντων, αυτά μπορεί να προέρχονται από (7):

- την διάθεση τυρογάλακτος στα απόβλητα
- το πλύσιμο και τον καθαρισμό των εγκαταστάσεων παραγωγής και συσκευασίας, καθώς και των βυτιοφόρων οχημάτων μεταφοράς νωπού γάλακτος
- τον καθαρισμό και την διάθεση υποπροϊόντων παραγωγής
- τα χημικά (π.χ. καύσιμα, λιπαντικά συντήρησης, κλπ) που χρησιμοποιούνται στη γραμμή παραγωγής

- την γενική καθαριότητα του χώρου παραγωγής
- τα προϊόντα που επιστρέφονται

Το σημαντικότερο ωστόσο ρυπαντικό φορτίο κατά την παραγωγή τυριού προέρχεται από το τυρόγαλο και το αλάτι που προστίθεται σε ορισμένα τυριά. Επίσης, υπολείμματα τυροπήγματος συμβάλλουν στην αύξηση των αιωρούμενων στερεών στα υγρά απόβλητα.

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την παραγωγική διαδικασία προκαλούνται κυρίως από υγρά απόβλητα, ενώ και αέριες εκπομπές προκύπτουν από τους χρησιμοποιούμενους λέβητες.

### 1.3.3 Χαρακτηριστικά Αποβλήτων

Τα υγρά απόβλητα των γαλακτοβιομηχανιών παρουσιάζουν τα εξής κύρια χαρακτηριστικά:

- πολύ υψηλό οργανικό φορτίο λόγω της παρουσίας διαλυμένου γάλακτος και προϊόντων του,
- υψηλά επίπεδα αζώτου και φωσφόρου λόγω της παρουσίας σημαντικών ποσοτήτων καθαριστικών και απολυμαντικών παραγόντων,
- μεγάλες διακυμάνσεις στην παροχή και την σύσταση σε ωριαία, ημερήσια και εποχιακή βάση,
- μεγάλες διακυμάνσεις του pH λόγω της ύπαρξης όξινων και αλκαλικών παραγόντων καθαρισμού,
- διακυμάνσεις ως προς τη θερμοκρασία

Ο όγκος και η συγκέντρωση των αποβλήτων μιας γαλακτοβιομηχανίας εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως ο τύπος και η ποσότητα των προϊόντων, η διαδικασία και ο μηχανολογικός εξοπλισμός παραγωγής, οι πρακτικές καθαρισμού κλπ. Οι σημαντικότερες παράμετροι των υγρών αποβλήτων και οι χαρακτηριστικές τους τιμές παρουσιάζονται στον πίνακα Πίνακας 1.1.

Πίνακας 1.1: Σημαντικότερες παράμετροι υγρών αποβλήτων και χαρακτηριστικές τιμές

Τελικό προϊόν	Όγκος αποβλήτων (m <sup>3</sup> /tπροϊόντος)	BOD <sub>5</sub> (kg/t προϊόντος)	COD (kg/t προϊόντος)	SS (kg/t προϊόντος)
Σταθμός υποδοχής γάλακτος	0,83	0,46	0,84	0,03
Τυρί cottage (μυζήθρα κλπ.) με ανάκτηση τυρόγαλου	79,4	137	239	3,4
Τυρί cottage (μυζήθρα κλπ.) χωρίς ανάκτηση τυρόγαλου	80,3	609	953	3,4
Φυσικό τυρί με ανάκτηση τυρόγαλου	14,8	10,3	16,8	5
Φυσικό τυρί χωρίς ανάκτηση τυρόγαλου	15,7	482	731	5

Ο ορρός αποτελεί το 80-90% του συνολικού όγκου γάλακτος που χρησιμοποιείται στην παραγωγή τυριού και περιέχει περισσότερο από το 50% των στερεών του γάλακτος. Περιέχει 45% από τα θρεπτικά συστατικά του γάλακτος με θερμιδική αξία περίπου 22kcal από τα 65kcal που αντιστοιχούν σε 100g γάλακτος. Η σύνθεσή του ποικίλλει ανάλογα με το είδος του τυριού που παρασκευάζεται. Διακρίνεται σε γλυκό (pH 5,8 - 6,6), μετρίως όξινο (pH 5 - 5,8) και όξινο (pH < 5). Περιέχει 7,5% στερεά με μεγάλη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και πλούσιο οργανικό φορτίο (μέχρι και COD 60 g/L). Η μη αξιοποίηση του ορρού γάλακτος και η διάθεση του με τα απόβλητα έχει σαν αποτέλεσμα σημαντική αύξηση του οργανικού φορτίου. Η παραγωγή ορρού για διάφορα είδη τυριών παρουσιάζεται στον πίνακα Πίνακας 1.2.

Πίνακας 1.2: Ποσότητες τυρογάλακτος κατά την παραγωγή τυριών

Είδος γάλακτος	Είδος Τυριού	Ποσότητα τυρογάλακτος (kg/kg τυριού)
Αγελαδινό	Νωπά τυριά	2,8
	Μαλακά τυριά	6,8
	Σκληρά τυριά	8,9
Πρόβειο	Μαλακά τυριά	2,9
	Σκληρά τυριά	5,1
Αίγειο	Μαλακά τυριά	4,9
	Σκληρά τυριά	8,2

Μία ενδεικτική ποσοτική και ποιοτική σύσταση των υγρών αποβλήτων ενός τυροκομείου για κάθε t χρησιμοποιούμενου γάλακτος φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1.3).

Πίνακας 1.3: Σύσταση των υγρών αποβλήτων ενός τυροκομείου για κάθε t χρησιμοποιούμενου γάλακτος

Ποσότητα αποβλήτων (t/t γάλακτος)	8,7
COD (mg/L)	20560
BOD (mg/L)	5322
Λίπη και έλαια (mg/L)	463
Οργανικό N (mg/L)	159
TP	21

Ειδικότερα η αποδόμηση των λιπών και οι παρεμποδίσεις που προκαλεί σε αναερόβια συστήματα μίας φάσης συζητιέται συχνά στην βιβλιογραφία, καθώς τα λίπη λειτουργούν παρεμποδιστικά στα αναερόβια συστήματα. Το πρόβλημα αυτό το αντιμετωπίζουν συχνά οι μηχανικοί που κατασκευάζουν και παρακολουθούν τη λειτουργία τέτοιων εγκαταστάσεων. Επιπρόσθετα, οι υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών σε ρεύματα αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας μπορούν επίσης να επηρεάσουν σημαντικά την απόδοση των συμβατικών αναερόβιων συστημάτων επεξεργασίας, ειδικότερα τα κοινώς χρησιμοποιούμενα αναερόβια φίλτρα ανοδικής ροής (8). Μέχρι σήμερα έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες απομάκρυνσης των λιπαρών ουσιών και της λακτόζης, του βασικότερου συστατικού των αποβλήτων, με τεχνικές διαχωρισμού μέσω μεμβρανών. Η τεχνική αυτή, αποδεδειγμένα, απαιτεί υψηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος, το δε συμπύκνωμα οργανικών που παράγεται έχει μικρή εμπορική αξία και τις περισσότερες φορές συμφέρει περισσότερο να απορριφθεί σαν απόβλητο παρά να αξιοποιηθεί.

## 1.4 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΓΑΛΑΚΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

### 1.4.1 Μέθοδοι επεξεργασίας μέχρι τη δεκαετία του '80

Η σημασία που έχει δοθεί στα προηγούμενα χρόνια από ερευνητές και αρμόδιους φορείς στις μεθόδους απορρύπανσης των αποβλήτων από τυροκομεία και βιομηχανίες παραγωγής γαλακτοκομικών προϊόντων φανερώνει την αξία που έχει κάθε προσπάθεια αριστοποίησης τέτοιων μεθόδων καθώς και την ανάγκη συστηματικής μελέτης για την εφαρμογή οικονομικότερων μεθόδων επεξεργασίας των αποβλήτων αυτών.

Από τις αρχές του προηγούμενου αιώνα άρχισε να γίνεται αισθητή η καταστροφική επίδραση στην χλωρίδα και την πανίδα των ποταμών και των λιμνών από την ασύστολη και χωρίς προγραμματισμό απελευθέρωση των γαλακτοκομικών αποβλήτων στους αποδέκτες. Η ευαισθητοποίηση των αρχών και των επιστημόνων στην κατεύθυνση αυτή οδηγεί στην έναρξη μακρόχρονων προσπαθειών και προβληματισμού για τη λύση αυτού του προβλήματος σαν ένα ειδικό μέρος του ευρύτερου προβλήματος της ρύπανσης.

Φτάνοντας στη δεκαετία του '60 παρατηρούμε αναφορές για πολλές πιλοτικές μονάδες, που χρησιμοποιούνται κυρίως από την αγγλική και αμερικανική κυβέρνηση, που αφορούν τον καθαρισμό των αποβλήτων των τυροκομείων. Κύριες μέθοδοι που αναφέρονται είναι τα βιόφιλτρα (trickling filters), οι αβαθείς λίμνες (lagoons) και οι διάφοροι τρόποι αποφόρτισης των αποβλήτων ώστε να εκτίθενται λιγότερο βεβαρημένα σε οργανικό φορτίο στους αποδέκτες. Δίνεται έμφαση ακόμα στον διαχωρισμό σε διάφορες κατηγορίες και την ανάκτηση λακτόζης και πρωτεϊνών. Προς το τέλος της ίδιας δεκαετίας παράλληλα με την βελτίωση των προηγούμενων μεθόδων παρατηρούμε και την εμφάνιση πιο μοντέρνων όπως η μέθοδος της ενεργού ιλύος.

Το μέγεθος του προβλήματος καθώς και η μέγιστη σημασία που δίνεται στην απορρύπανση φαίνεται και στη θέσπιση νόμων από διάφορες κυβερνήσεις που ορίζουν όρια για το πόσο φορτισμένα μπορεί να είναι τα απόβλητα σε διάφορες περιοχές. Θεσπίζοντας έτσι μέτρα, όπως την επιβολή προστίμων (pollution taxes), υποχρεώνουν τους ιδιοκτήτες τυροκομείων και βιομηχανιών να φροντίσουν για την απορρύπανση του περιβάλλοντος και τον καθαρισμό των αποβλήτων τους υπερπηδώντας έτσι την έλλειψη οικονομικών κινήτρων. Αυτό προσανατολίζει τις έρευνες στην προσπάθεια για εφαρμογή οικονομικότερων μεθόδων. Έτσι αναφέρονται μέθοδοι όπως ανακυκλοφορία των υγρών αποβλήτων και χρησιμοποίησή τους για καθαρισμό επιφανειών, διαχωρισμός ορρού και χρησιμοποίησή του για την παραγωγή αλκοόλης και ζωοτροφών (9).

Στις αρχές της δεκαετίας του '80 γίνονται προσπάθειες για να γίνει εμπορεύσιμη η ιδέα της μετατροπής της λακτόζης που περιέχει το τυρόγαλα σε αλκοόλη. Αυτό γίνεται με κατάλληλες εγκαταστάσεις ζύμωσης που εκμεταλλεύονται την ικανότητα που διαθέτουν ορισμένοι ζυμομύκητες, ευρωτομύκητες και βακτήρια για τη μετατροπή αυτή. Το υπόστρωμα εμπλουτίζεται με τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά, αποστειρώνεται και εμβολιάζεται κάτω από ασηπτικές συνθήκες με καλλιέργεια από κατάλληλη ποικιλία μικροοργανισμών και αφήνεται να ζυμωθεί. Μετά το τέλος της ζύμωσης το υγρό φυγοκεντρείται, τα κύτταρα αποχωρίζονται από το μητρικό υγρό και ξηραίνονται. Επίσης σε

εργαστηριακή κλίμακα αναφέρονται οι παραγωγές γαλακτικού οξέος, αντιβιοτικών, βιταμινών, αμινοξέων και κυτταρικής πρωτεΐνης (10).

Άλλη μέθοδος είναι η χρησιμοποίηση του ορρού του γάλακτος για την παραγωγή ζωοτροφών. Σε ορισμένες περιπτώσεις και ιδιαίτερα στην περίπτωση των χοίρων παρατηρήθηκε ότι η τροφή αυτή βελτιώνει την ποιότητα του κρέατος και των ακαθαρσιών τους που προσθέτει έναν παράγοντα οικονομίας στην αποφυγή χρησιμοποίησης μεθόδου καθαρισμού. Πολλές φορές όμως η εύκολη προσβολή της λακτόζης από μικροοργανισμούς οδηγεί το τυρόγαλο σε κατάσταση όξινης ζύμωσης και μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στην υγεία των ζώων.

Στην αναζήτηση μεθόδων που προσφέρουν οικονομικά κίνητρα για την εφαρμογή τους παρατηρείται στη δεκαετία του '80 στροφή προς τις μεθόδους της αναερόβιας χώνευσης. Τα κίνητρα αυτά προσφέρει η αντικατάσταση των χρησιμοποιούμενων μορφών και πηγών ενέργειας με την χρησιμοποίηση του μεθανίου που παράγεται κατά τη μέθοδο αυτή ως καύσιμο. Βέβαια και η μέθοδος αυτή εμφανίζει σημαντικά προβλήματα κυρίως λόγω της παρουσίας των λιπών (11).

#### 1.4.2 Πρόσφατες εξελίξεις

Στις σελίδες που ακολουθούν παρατίθεται μία κατά το δυνατόν αναλυτική βιβλιογραφική ανασκόπηση των σημαντικότερων ερευνητικών προσπαθειών των τελευταίων δεκαετιών αναφορικά με την καταπολέμηση του προβλήματος των αποβλήτων της γαλακτοβιομηχανίας με έμφαση στα απόβλητα των τυροκομείων με χρήση βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας.

##### 1.4.2.1 Αερόβιες μέθοδοι επεξεργασίας

Οι αερόβιες μέθοδοι επεξεργασίας χαρακτηρίζονται από την μικροβιακή αποδόμηση και οξειδωση του αποβλήτου παρουσία οξυγόνου. Η συμβατική αερόβια επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας συνήθως γίνεται χρησιμοποιώντας μεθόδους ενεργού ιλύος, με αεριζόμενες δεξαμενές, βιόφιλτρα (trickling filters) ή συνδυασμό τους (12). Το σύνολο των συστατικών των αποβλήτων αυτού του τύπου είναι βιοαποδομήσιμα, εκτός από τις πρωτεΐνες και τα λίπη τα οποία δεν αποδομούνται εύκολα, κυρίως σε αναερόβιες διεργασίες (13).

Μεταξύ των διαφόρων αερόβιων τεχνολογιών που έχουν χρησιμοποιηθεί, οι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία (Sequencing Batch Reactors - SBR) φαίνεται να είναι οι πιο υποσχόμενοι για την επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας. Στους αντιδραστήρες αυτού του τύπου, το απόβλητο εισάγεται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, όπου πραγματοποιούνται όλες οι σχετικές διεργασίες (αερισμός, αποδόμηση, διαύγαση κλπ) και ακολούθως απομακρύνεται, μειώνοντας έτσι τα κόστη (14). Η αποτελεσματικότητα ενός SBR εξαρτάται από τις λειτουργικές παραμέτρους του με κυριότερες την διάρκεια κάθε φάσης, τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, την οργανική φόρτιση, τα αιωρούμενα στερεά ανάμικτου υγρού (Mixed Liquor Suspended Solids - MLSS), το pH, η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου κλπ.



Οι Mohseni-Bandri and Bazari (15) χρησιμοποίησαν έναν εργαστηριακής κλίμακας αερόβιο SBR για την επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας. Πέτυχαν άνω του 90% απομάκρυνση COD για συγκεντρώσεις COD μεταξύ 400 και 2500 mg/l. Η βέλτιστη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου ήταν μεταξύ 2 και 3 mg/l και τα αιωρούμενα πτητικά στερεά ανάμικτου υγρού (Mixed Liquor Volatile Suspended Solids - MLVSS) περίπου 3000 mg/l.

Ορισμένες φορές ο SBR συνδυάζεται με κατάλληλη μεμβράνη (τύπος MSBR), όπως στην περίπτωση του αντιδραστήρα που χρησιμοποίησαν οι Bae et al (16). Η απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου ήταν 96 και 80% αντίστοιχα, ενώ η απομάκρυνση του BOD έφτασε το 97-98%. Η μεμβράνη βοήθησε στην επίτευξη αποβλήτου ελεύθερου αιωρούμενων στερεών.

Σε σχέση με τους SBR, οι MSBR λειτουργούν καλύτερα για υψηλότερες φορτίσεις. Οι Sirianuntariboon et al (17) αναφέρουν για υψηλή οργανική φόρτιση της τάξης του 1,34 kg BOD<sub>5</sub>/(m<sup>3</sup> day), απομάκρυνση COD, BOD<sub>5</sub>, TKN και λιπών & ελαίων ίση με 89,3±0,1, 83,0±0,2, 59,4±0,8, και 82,4±0,4%, αντίστοιχα, σε αντίθεση με την απομάκρυνση για συμβατικό SBR που βρέθηκαν 87,0±0,2, 79,9±0,3, 48,7±1,7, και 79,3±10%, αντίστοιχα. Η βιολογική λάσπη που παρήχθη στην περίπτωση του MSBR ήταν τρεις φορές λιγότερη από αυτήν του SBR.

Οι Neczaj et al (18) μελέτησαν την εξάρτηση αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας από τις παραμέτρους λειτουργίας, χρησιμοποιώντας δύο SBR για την επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας με αρχική συγκέντρωση 400-7500 mg/l. Για χρόνο αερισμού 19 h και ανοξική φάση 2 h επετεύχθη απομάκρυνση COD και TKN 98,6 και 80,1% αντίστοιχα. Η απόδοση του SBR μειωνόταν με την αύξηση του οργανικού φορτίου ή την μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής. Η βέλτιστη ποιότητα εκρών παρατηρήθηκε για οργανική φόρτιση 0,8 kg BOD<sub>5</sub>/(m<sup>3</sup> day) και HRT 10 ημέρες.

Το άζωτο είναι η βασική πηγή ευτροφισμού. Για τον λόγο αυτό, η πλήρης οξείδωση της αμμωνίας κατά την επεξεργασία είναι επιθυμητή. Οι Li and Zhang (19) μελέτησαν την βιολογική απομάκρυνση αζώτου χρησιμοποιώντας συστήματα SBR ενός και δύο σταδίων. Στην περίπτωση του συστήματος ενός σταδίου, η απόδοση του συστήματος για την απομάκρυνση TKN, ολικού αζώτου (TN), COD, ολικών στερεών και πτητικών στερεών βρέθηκαν 75, 38,3, 80,2, 63,4, και 66,2%, αντίστοιχα. Για την πλήρη οξείδωση της αμμωνίας στο σύστημα αυτό απαιτήθηκε υδραυλικός χρόνος παραμονής 4 ημέρες. Ωστόσο, για σύστημα δύο σταδίων (SBR συνδυασμένο με αντιδραστήρα βιοφίλμ) απαιτήθηκε το 1/3 του υδραυλικού χρόνου παραμονής.

Σε πιο πρόσφατη μελέτη, οι Wichern et al (20) αναφέρουν ότι αντιδραστήρες SBR αερόβιας κοκκώδους ενεργούς ιλύος (Granular Activated Sludge Sequencing Batch Reactors - GAS-SBR) δίνουν υψηλές αποδόσεις και καλύτερη καθαρισιμότητα. Οι Schwarzenbeck et al (21) αναφέρουν απομάκρυνση COD, TN και TP ίση με 90, 80 και 67% αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας ένα σύστημα αυτού του τύπου.

Εκτός από τα συστήματα μικτής καλλιέργειας ενεργούς ιλύος τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως από τους ερευνητές για την επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας, η

προσθήκη εξωτερικών μικροοργανισμών εξειδικευμένων για την επεξεργασία του συγκεκριμένου αποβλήτου για την ενίσχυση του αποτελέσματος χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία από τους Fantroussi and Agathos (22). Σε αντίστοιχα πειράματα, οι Loperena et al (23) αναφέρουν πως αν και η συνολική απομάκρυνση COD δεν είχε σημαντικές διαφοροποιήσεις χρησιμοποιώντας εξειδικευμένους μικροοργανισμούς, ο ρυθμός απομάκρυνσης του COD εμφανίστηκε βελτιωμένος.

#### 1.4.2.2 Αναερόβιες μέθοδοι επεξεργασίας

Οι συμβατικές μέθοδοι αναερόβιας επεξεργασίας χρησιμοποιούνται πολύ συχνά για την επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας, τα οποία λόγω του μεγάλου οργανικού φορτίου τους αποτελούν ιδανικό υπόστρωμα για αναερόβια επεξεργασία (24). Ειδικότερα τα αναερόβια φίλτρα (anaerobic filters) και οι αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες κλίνης λάσπης με ανοδική ροή (UASB) είναι οι συνηθέστερες διατάξεις που εφαρμόζονται. Πράγματι οι UASB είναι ιδιαιτέρως κατάλληλοι για την επεξεργασία αποβλήτων από τη βιομηχανία τροφίμων, καθώς μπορούν να επεξεργαστούν μεγάλους όγκους αποβλήτων σε σχετικά μικρές χρονικές περιόδους. Σύμφωνα και με τους Demirel et al (25) περισσότερη έρευνα θα πρέπει να διεξαχθεί στην κατεύθυνση της επεξεργασίας αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας σε πιλοτικής και βιομηχανικής κλίμακας UASB αντιδραστήρες στο προσεχές μέλλον, έτσι ώστε να γίνει χρήση των πλεονεκτημάτων αυτών.

Η αποδόμηση των λιπών και οι παρεμποδίσεις που αυτά προκαλούν συζητούνται αρκετά συχνά στην βιβλιογραφία (26) (25) (27), καθώς τα λίπη δρουν παρεμποδιστικά στη δράση των αναερόβιων μικροοργανισμών. Επιπρόσθετα, υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών στα απόβλητα επηρεάζουν την απόδοση των συμβατικών διεργασιών αναερόβιας χώνευσης και ειδικότερα των αναερόβιων φίλτρων ανοδικής ροής. Η παρεμπόδιση αυτή οφείλεται στην παρουσία μεγάλων αλυσίδων λιπαρών οξέων που σχηματίζονται από την υδρόλυση των λιπών, οι οποίες προκαλούν επιβράδυνση της δράσης των μεθανογενών βακτηρίων και της παραγωγής μεθανίου (28) (29).

Δεδομένου ότι η αναερόβια επεξεργασία γαλακτοκομικών (ή άλλου τύπου αγροβιομηχανικών) αποβλήτων με σχετικά υψηλό περιεχόμενο στερεών σωματιδίων, λιπών και πρωτεϊνών μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στις διεργασίες αναερόβιας χώνευσης, μελέτες μοντελοποίησης των μηχανισμών βιολογικής αποδόμησης των συστατικών αυτών θα πρέπει να πραγματοποιηθούν.

Η απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου από απόβλητα γαλακτοβιομηχανίας έχει επίσης κερδίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών, λόγω της αυστηροποίησης των περιβαλλοντικών νόμων ανά τον κόσμο. Τελικά, δεδομένου ότι η αναερόβια χώνευση είναι ουσιαστικό εργαλείο για την παραγωγή καθαρής ενέργειας, όπως το υδρογόνο και το μεθάνιο, η παραγωγή βιοαερίου από υψηλής ισχύος απόβλητα, όπως τα γαλακτοκομικά, θα αποκτά ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον τόσο για τις ανεπτυγμένες, όσο και για τις αναπτυσσόμενες χώρες (25).

##### 1.4.2.2.1 Αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων σε ένα στάδιο

Οι αναερόβιες μέθοδοι επεξεργασίας εν γένει προτιμώνται έναντι των αερόβιων για την επεξεργασία των αποβλήτων που παράγει η γαλακτοβιομηχανία, κυρίως λόγω των

γνωστών πλεονεκτημάτων που έχουν όσον αφορά στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων εν γένει, αλλά και ιδιαιτέρως στην επεξεργασία αποβλήτων αγροτικής προελεύσεως με υψηλό οργανικό φορτίο (30) (31). Οι υψηλές απαιτήσεις ενέργειας είναι το βασικό μειονέκτημα των αερόβιων τεχνικών. Επίσης, τα απόβλητα των γαλακτοβιομηχανιών έχουν υψηλό COD και οργανικό περιεχόμενο, γεγονός που τα καθιστά ιδανικά για αναερόβια επεξεργασία (32). Επιπροσθέτως, η απουσία αερισμού, η μικρή παραγωγή υλός και οι μικρές απαιτήσεις χώρου για την εγκατάσταση είναι μερικά ακόμα πλεονεκτήματα των αναερόβιων τεχνικών. Η βιβλιογραφία είναι ιδιαιτέρως πλούσια στο πεδίο των εφαρμογών της αναερόβιας χώνευσης αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας, οι οποίες έχουν αξιολογηθεί από πληθώρα ερευνητών (25) (27).

#### 1.4.2.2.1.1 Αναερόβια Φίλτρα

Σε περιπτώσεις όπου οι εκροές αποτελούνται από διαλυτά απόβλητα με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών, οι αντιδραστήρες αναερόβιων φίλτρων (Anaerobic Filter Reactors) είναι εν γένει κατάλληλοι για βιολογική επεξεργασία. Τα αναερόβια φίλτρα αποτελούνται από μία στήλη σταθερής κλίνης πληρωμένη με διαφόρων τύπων στερεά μέσα. Τα πληρωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται ποικίλλουν από χαλίκια μέχρι πλαστικά υλικά, αν και οποιοδήποτε μέσο και να χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια. Η αναπτυσσόμενη βιομάζα σε κάθε αναερόβιο φίλτρο είτε προσκολλάται στο πληρωτικό υλικό, είτε παραμένει σε αιώρηση ανάμεσα στο πληρωτικό υλικό. Σε υψηλούς όμως υδραυλικούς χρόνους παραμονής, η βιομάζα που βρίσκεται σε αιώρηση παρασύρεται και απομακρύνεται από το σύστημα (33). Τα αναερόβια φίλτρα έχουν χρησιμοποιηθεί σε αρκετές πρόσφατες μελέτες επεξεργασίας αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας.

Εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρας με αναερόβιο φίλτρο πέτυχε ποσοστά μείωσης του COD της τάξης του 78 με 92%, για υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 4 ημέρες (34), (35). Επιπροσθέτως, η απόδοση των αναερόβιων φίλτρων κατά την εκκίνηση, σε όρους απομείωσης COD, δεν επηρεάστηκε σημαντικά από διακυμάνσεις της θερμοκρασίας μεταξύ 21 και 30°C (36). Οι επιδράσεις πορωδών και όχι πορωδών πληρωτικών υλικών σε αναερόβια φίλτρα τα οποία χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία αποβλήτων από την παραγωγή παγωτών εξετάστηκαν εκτενώς (37) (38). Σε υψηλή φόρτιση τα αναερόβια φίλτρα με πορώδη υποστήριξη λειτούργησαν πιο αποτελεσματικά.

Ο τύπου του πληρωτικού υλικού (πορώδες ή μη πορώδες) επηρεάζει σημαντικά την απόδοση του αντιδραστήρα στις περιπτώσεις των αναερόβιων φίλτρων. Το ιδανικό μέσο πλήρωσης για ένα αναερόβιο φίλτρο είναι αυτό που μεγιστοποιεί τόσο την επιφάνεια όσο και το πορώδες. Η μεγάλη επιφάνεια ενισχύει την συγκράτηση της βιομάζας, ενώ το μεγάλο πορώδες μειώνει τον συνολικό απαιτούμενο όγκο του αντιδραστήρα ενώ επίσης ελαχιστοποιεί τις αποφράξεις του φίλτρου (27).

Επίσης εξετάστηκε η απόδοση πορωδών και μη πορωδών πληρωτικών σε αναερόβιο φίλτρο ανοδικής ροής για την επεξεργασία αποβλήτων από βιομηχανία εμφιάλωσης γάλακτος (39). Ο αντιδραστήρας με τη πλήρωση με μη πορώδη υλικά ήταν ασταθής σε ρυθμούς οργανικής φόρτισης (organic loading rate – OLR) της τάξης των 4 kg COD/(m<sup>3</sup> day), σε αντίθεση με τον

αντιδραστήρα με πλήρωση με μη πορώδη υλικά ο οποίος δεν έχασε τη σταθερότητά του για OLR μέχρι και 21 kg COD/(m<sup>3</sup> day).

Οι Gannoun et al (40) μελέτησαν την αναερόβια χώνευση αποβλήτων τυροκομείου σε σύστημα βιολογικής προεπεξεργασίας ακολουθούμενο από αναερόβιο φίλτρο ανοδικής ροής. Το στάδιο προεπεξεργασίας, σκοπός του οποίου ήταν η επίλυση των προβλημάτων που προκύπτουν λόγω των λιπών, πρωτεϊνών και υδρογονανθράκων, αποτελείτο από βιολογική οξίνιση του αποβλήτου με *Lactobacillus paracasei* στους 32°C για 20h και επαναφορά του pH με χρήση ασβέστη και πέτυχε αρχική μείωση του COD και των TSS κατά 60%. Το προεπεξεργασμένο απόβλητο τροφοδοτήθηκε σε UAF (35°C). Η μέση απομάκρυνση COD κυμάνθηκε μεταξύ 80 και 90%, ενώ επετεύχθη σημαντική παραγωγή μεθανίου (280 l/kg COD<sub>removed</sub>) για υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημερών.

Πιλοτικό αναερόβιο φίλτρο το οποίο χρησιμοποιείται για την επεξεργασία αποβλήτων παγωτοβιομηχανίας πέτυχε μέση απομάκρυνση COD της τάξης του 70% με μέση φόρτιση ίση με 5,5 kg COD/(m<sup>3</sup> day). Σε άλλη μελέτη προσδιορίστηκε η κινητική αναερόβιων φίλτρων κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας για διαφορετικούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής, χρησιμοποιώντας 3 αντιδραστήρες οι οποίοι λειτουργούσαν σε θερμοκρασίες 12,5, 21 και 30°C (41). Αναπτύχθηκε με αυτόν τον τρόπο μία σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας του συστήματος και της σταθεράς κινητικής πρώτης τάξης για κάθε αντιδραστήρα.

Σε άλλη εργασία χρησιμοποιήθηκε αναερόβιο φίλτρο ανοδικής ροής για την επεξεργασία πολύ αραιού αποβλήτου γαλακτοβιομηχανίας με οργανικό ρυθμό φόρτισης μεταξύ 0,117 και 1,303g VS/(l day) και διακύμανση υδραυλικών χρόνων παραμονής μεταξύ 2 και 18,8 ημερών (42). Για υδραυλικούς χρόνους παραμονής 5, 4 και 3 ημερών, οι συγκεντρώσεις COD και SS του επεξεργασμένου αποβλήτου ικανοποιούσαν τα σχετικά όρια της νομοθεσίας.

Σε πιλοτικής κλίμακας αναερόβιο φίλτρο ανοδικής ροής για την επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας παρατηρήθηκαν μειώσεις COD και BOD που ξεπερνούσαν το 85% και 90% αντίστοιχα για ρυθμούς φόρτισης της τάξης των 6 kg COD/(m<sup>3</sup> day) (43). Για υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 20 h, η περιεκτικότητα του βιοαερίου που παραγόταν από το αναερόβιο φίλτρο βρέθηκε μεταξύ 75 και 85%, με αντίστοιχη παραγωγή μεθανίου περίπου 0,33 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg COD<sub>removed</sub>.

Οι συγγραφείς συγκριτικής μελέτης μεταξύ αναερόβιων φίλτρων σε ένα και περισσότερα στάδια (44) τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 2 ημέρες και για συγκεντρώσεις υποστρώματος μεταξύ 3 και 12 COD/l ανέφεραν ότι η απόδοση και των δύο αντιδραστήρων ήταν παρεμφερής στις συνθήκες λειτουργίας που εφαρμόστηκαν. Σε άλλη μελέτη διερευνήθηκε η λειτουργία εργαστηριακής κλίμακας αναερόβιου φίλτρου ανοδικής ροής μονής και πολλαπλής τροφοδοσίας για την επεξεργασία ορρού γάλακτος και για ρυθμό φόρτισης που ξεπερνούσε τα 20 kg COD/(m<sup>3</sup> day) (45). Παρατηρήθηκε ότι η μεθοδολογία της τροφοδοσίας επηρεάζει τόσο την συγκέντρωση, όσο και την ενεργότητα της βιομάζας.

Αναερόβιο φίλτρο ανοδικής ροής πέτυχε μία μέση μείωση COD ίση με 80% για φόρτιση που έφτανε τα 21 kg COD/(m<sup>3</sup> day) και για HRT ίσο με 0,5 ημέρες (46). Ενδιαφέρον παρουσιάζει και μελέτη κατά την οποία μελετήθηκε η επεξεργασία γάλακτος το οποίο έχει απορριφθεί μετά από ποιοτικό έλεγχο σε αντιδραστήρα βιομηχανικής κλίμακας (13). Το αναερόβιο φίλτρο πέτυχε ποσοστά μείωσης COD υψηλότερα του 90%, για φόρτιση που διατηρήθηκε στα επίπεδα των 5–6 kg COD/(m<sup>3</sup> day). Επιπροσθέτως, τα λιπαρά που περιέχονταν στο απόβλητο αποδομήθηκαν επιτυχώς από τον αντιδραστήρα.

Οι Monroy et al (47) μελέτησαν την απόδοση ενός αναερόβιου φίλτρου ανοδικής ροής για την επεξεργασία γαλακτοκομικού αποβλήτου με μεγάλη συγκέντρωση στερεών και φόρτιση της τάξης του 0-18 kg COD/(m<sup>3</sup> d). Η μέση απομάκρυνση COD βρέθηκε ίση με 70%.

#### 1.4.2.2.1.2 Αντιδραστήρες UASB

Οι αντιδραστήρες UASB έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας για περισσότερες από 2 δεκαετίες (24) (48) (49) (50). Τα βασικά στοιχεία ενός UASB αντιδραστήρα είναι το στρώμα της λάσπης, το σύστημα κατατομής της ροής, ο διαχωριστήρας αέριας-στερεής φάσης και το σύστημα απομάκρυνσης της εκροής. Η παροχή γίνεται από τον πυθμένα και η ροή είναι ανοδική (51).

Οι Gavala et al (48) αναφέρουν μείωση COD μεταξύ 85 και 99% χρησιμοποιώντας εργαστηριακό αντιδραστήρα UASB για την βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων τυροκομικής μονάδας με COD μεταξύ 12 και 60 g COD/l, υδραυλικό χρόνο παραμονής 6 ημέρες και ρυθμό φόρτισης μεταξύ 2 και 7,3 g COD/(l day). Μελέτη της επεξεργασίας εκρών γαλακτοβιομηχανίας πραγματοποίησαν οι Ozturk et al (52) χρησιμοποιώντας έναν εργαστηριακής κλίμακας υβριδικό UASB αντιδραστήρα. Με ρυθμό φόρτισης 8,5 g COD/(l day) και υδραυλικό χρόνο παραμονής 5 ωρών, επετεύχθη 87% μείωση του COD σε θερμοκρασία 30°C. Σε άλλη μελέτη αναφέρονται ποσοστά μείωσης του COD που ξεπερνούν το 97% κατά την επεξεργασία ορρού γάλακτος σε UASB αντιδραστήρα (49).

Η προσθήκη μεθανόλης κατά την φάση εκκίνησης ενός UASB αντιδραστήρα ο οποίος επεξεργάζεται απόβλητα από την παραγωγή παγωτού έδωσε ταχύτατο σχηματισμό κόκκων και βελτίωσε την καθιζηματικότητα και την ενεργότητα της λάσπης (53). Μολαταύτα, η προσθήκη μεθανόλης επίσης συντέλεσε στην σημαντική απομάκρυνση λάσπης από το σύστημα.

Οι Yan et al (54) παρατήρησαν προβλήματα στη λειτουργία ενός εργαστηριακού UASB αντιδραστήρα, αυξανόμενης της φόρτωσης υποστρώματος από τα 4,5 στα 38,1 g COD/l, με υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 5 μέρες. Οι Rico Gutierrez et al (24) ωστόσο αναφέρουν ποσοστά απομείωσης του COD της τάξης του 90% με φόρτιση 31 g COD/(l day). Επιπρόσθετα, υψηλοί ρυθμοί φόρτισης άνω των 45 g COD/(l day) έδωσαν μείωση του COD μεταξύ 70 και 80%. Απότομη αύξηση του ρυθμού φόρτισης συνοδευόταν από κοκκοποίηση της λάσπης, κάτι που οδηγούσε σε πιο σταθερή λειτουργία κατά την επεξεργασία του αποβλήτου.

Πολλοί συγγραφείς αναφέρουν μειωμένες αποδόσεις αντιδραστήρων UASB συνεχούς λειτουργίας, λόγω συγκέντρωσης οργανικής ύλης στον αντιδραστήρα (55) (56). Οι Nadais et

al (57) μελέτησαν την διακοπτόμενη τροφοδοσία μεσόφιλων UASB αντιδραστήρων με στόχο να ξεπεράσουν το πρόβλημα της συγκέντρωσης οργανικής ύλης. Αναφέρουν ότι για κύκλο 96 h (48 h με τροφοδοσία και 48 h χωρίς) επιτυγχάνεται η μέγιστη μετατροπή σε μεθάνιο.

Το κινητικό μοντέλο και οι κινητικές σταθερές εργαστηριακής κλίμακας UASB αντιδραστήρων κατά την επεξεργασία ορρού γάλακτος προσδιορίστηκαν από τους Hwang and Hansen (58) για υδραυλικούς χρόνους παραμονής μεταξύ 0,4 και 5 ημερών και για σταθερή συγκέντρωση υποστρώματος ίση με 10,4 g COD/l. Σύμφωνα με τους ερευνητές, οι συντελεστές μέγιστου ρυθμού κατανάλωσης υποστρώματος ( $k$ ), ημικορεσμού (KL), παραγωγής ( $Y$ ) και θανάτου ( $K_d$ ) προσδιορίστηκαν ίσοι με 0,941, 0,773 kg COD/(kg VSS day), 0,153 kg VSS/(kg COD) και 0,022 day<sup>-1</sup> αντίστοιχα. Η μείωση του COD κυμάνθηκε από 64,2 μέχρι 99%.

Σε άλλη μελέτη (59) εξετάστηκε η αναερόβια χώνευση ορρού γάλακτος επικεντρώνοντας στην επίδραση της συγκέντρωσης της εισόδου στην απόδοση ενός UASB αντιδραστήρα. Για βέλτιστη λειτουργία του συστήματος, η εισόδος βρέθηκε πως θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 25 και 30 g COD/l για υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 5 ημέρες.

Για το πρόβλημα της παρεμποδιστικής δράσης των λιπών στις βιολογικές διεργασίες, αρκετοί συγγραφείς προτείνουν την ενζυματική υδράλυσή τους ως λύση. Οι Cammarota et al (60) βρήκαν ότι η επεξεργασία αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις λιπών της τάξης των 868 mg/l σε UASB αντιδραστήρα έδωσε εκροή με υψηλή θολερότητα (757 NTU), πτητικά αιωρούμενα στερεά μέχρι και 944 mg/l και απομάκρυνση COD 50%. Το ίδιο απόβλητο, μετά από προεπεξεργασία με 0,1% (w/v) χωνεμένου babassu cake με λιπάσες *Penicillium restrictum* έδωσε απομάκρυνση COD της τάξης του 90% με χρήση του ίδιου UASB.

Σε άλλη μελέτη (61) χρησιμοποιήθηκε συνθετικό απόβλητο γαλακτοβιομηχανίας με υψηλά επίπεδα λιπών (200, 600, και 1000 mg/l) το οποίο επεξεργάστηκε χρησιμοποιώντας δύο πανομοιότυπους UASB αντιδραστήρες. Η τροφοδοσία του ενός εκ των δύο είχε υποστεί προεπεξεργασία με ένα στάδιο ενζυμικής υδρόλυσης και πέτυχε απομάκρυνση COD 90% σε αντίθεση με το μη προεπεξεργασμένο απόβλητο που έδωσε 82%.

Η εργασία των Nadais et al (57) μελετά την επίδραση που έχει η διάρκεια του κύκλου τροφοδοσίας/μη τροφοδοσίας στην λειτουργία ενός μεσόφιλου UASB αντιδραστήρα ο οποίος επεξεργάζεται απόβλητα γαλακτοβιομηχανίας. Εξετάστηκαν 5 διαφορετικοί κύκλοι διάρκειας από 24 έως 144 h για οργανική φόρτιση από 2,5 μέχρι 29,0 g COD/l/d. Καταρχήν έγινε σαφής η ευεργετική επίδραση της ύπαρξης χρονικής περιόδου όπου δεν γινόταν τροφοδοσία στην μετατροπή του μεθανίου. Η υψηλότερη μετατροπή σε μεθάνιο επετεύχθη για τον κύκλο διάρκειας 96 h (48 h με και 48 h χωρίς τροφοδοσία), οπότε και η λειτουργία γινόταν με σταθερότερο τρόπο. Η μέγιστη φόρτιση που επετεύχθη (22 g COD/l/d) ήταν επίσης υψηλότερη σε σχέση με τις φορτίσεις που αναφέρονται συνήθως στη βιβλιογραφία.

Αρκετοί ερευνητές εξετάζουν την χρήση πιο προηγμένων αντιδραστήρων βασισμένων στους αντιδραστήρες UASB. Μία πετυχημένη εκδοχή του συστήματος αυτού αποτελεί ο αντιδραστήρας εσωτερικής ανακυκλοφορίας (internal circulation) (62). Το σύστημα αυτό

μπορεί να διαχειριστεί υψηλές ανοδικές ταχύτητες τόσο υγρών, όσο και αερίων, γεγονός το οποίο καθιστά δυνατή την επεξεργασία αποβλήτων χαμηλού οργανικού φορτίου σε μικρούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής.

Μελέτη των Venetsaneas et al (63) εστιάζεται στην εκμετάλλευση ορρού ως πηγή για την παραγωγή υδρογόνου και μεθανίου σε συνεχή διεργασία δύο σταδίων. Η μέγιστη παραγωγή υδρογόνου ήταν της τάξης των 2,9 l H<sub>2</sub>/l ορρού, ενώ το προϊόν του αντιδραστήρα παραγωγής υδρογόνου τροφοδοτείται σε μεσόφιλο αναερόβιο βιοαντιδραστήρα., ο οποίος λειτουργούσε για υδραυλικό χρόνο παραμονής 20 ημερών. Η παραγωγή μεθανίου ήταν της τάξης των 6,7 l CH<sub>4</sub>/l. Η μείωση του COD ήταν της τάξης του 95,3%.

Οι Rajesh Banu et al (64) μελέτησαν την επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας χρησιμοποιώντας συνδυασμό αναερόβιας χώνευσης και ηλιακής φωτοκατάλυσης. Η αναερόβια χώνευση έγινε χρησιμοποιώντας έναν εργαστηριακής κλίμακας υβριδικό UASB (HUASB) με ωφέλιμο όγκο 5,9 l, ο οποίος λειτουργούσε με οργανική φόρτιση (OLR) μεταξύ 8 και 19,2 kg COD/m<sup>3</sup> day για μια περίοδο 110 ημερών. Στη μέγιστη φόρτιση επετεύχθη 84% μείωση του COD και το επεξεργασμένο απόβλητο υποβλήθηκε σε ηλιακή φωτοκαταλυτική οξείδωση χρησιμοποιώντας TiO<sub>2</sub>, απομακρύνοντας 62% του COD σε pH 5 και φόρτιση φωτοκαταλύτη 300mg/l και επιτυγχάνοντας συνολική απομάκρυνση COD 95%.

#### 1.4.2.2.1.3 Άλλοι τύποι αντιδραστήρων

Επιπλέον των αναερόβιων φίλτρων και των UASB, τόσο υβριδικοί, όσο και αναερόβιοι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία (ASBR) έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία αποβλήτων από γαλακτοβιομηχανίες.

Ένας μεσόφιλος υβριδικός αντιδραστήρας εργαστηριακής κλίμακας, ο οποίος συνδυάζει το σχεδιασμό ενός αντιδραστήρα UASB και ενός σταθερής κίνησης, χρησιμοποιήθηκε από τους Strydom et al (65) για την επεξεργασία συνθετικού αποβλήτου γαλακτοβιομηχανίας με συγκέντρωση υποστρώματος ίση με 10g COD/l. Για εύρος υδραυλικών χρόνων παραμονής μεταξύ 4,1 και 1,7 ημερών επιτεύχθηκε απομάκρυνση COD μεταξύ 90 και 97%, για φόρτιση μεταξύ 0,82 και 6,11 kg COD/(m<sup>3</sup> day). Η παραγωγή μεθανίου για το χαμηλότερο υδραυλικό χρόνο παραμονής ήταν της τάξης των 0,354 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg COD<sub>removed</sub>.

Σε άλλη μελέτη (66) μελετήθηκε η αποδοτικότητα της επεξεργασίας αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας από πρότυπο εργαστηριακό αντιδραστήρα πληρωμένο με πολυαιθυλένιο (PE), σε σχέση με έναν τυπικό UASB. Ο αντιδραστήρας, ο οποίος είχε κλίση 30° σε σχέση με το έδαφος τροφοδοτούνταν με οργανική φόρτιση 4 kg COD m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Ο πρότυπος αντιδραστήρας πέτυχε 7,1% καλύτερη απομάκρυνση COD καθώς και μικρότερη συγκέντρωση συνολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο.

Η αναερόβια επεξεργασία υψηλής συγκέντρωσης όξινου τυρόγαλου από έναν εργαστηριακής κλίμακας υβριδικό αντιδραστήρα ανοδικής ροής, παρουσίασε μείωση COD που ξεπερνούσε το 95%, για υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 2 ημέρες και ρυθμό οργανικής φόρτισης περίπου 11 kg COD/(m<sup>3</sup> day) (67).

Οι Banik and Dague (68) χρησιμοποίησαν εργαστηριακής κλίμακας ASBR αντιδραστήρα και αναφέρουν μείωση των διαλυτών COD και BOD<sub>5</sub> της τάξης του 62 και 75% αντίστοιχα, για

υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 6 h στους 5°C και για συνθετικό υπόστρωμα γάλακτος χωρίς λιπαρά. Σε θερμοκρασία μέχρι 20°C και για υδραυλικούς χρόνους παραμονής μέχρι 24 h, η απομάκρυνση του COD και του BOD<sub>5</sub> έφτασε το 90%.

Οι Najafroug et al (69) χρησιμοποίησαν έναν αντιδραστήρα ανοδικής ροής σταθεροποιημένου φιλμ ιλύος (Upflow Anaerobic Sludge-Fixed Film - UASFF), με σκοπό την μείωση της περιόδου έναρξης λειτουργίας που απαιτείται από τους συμβατικούς UASB αντιδραστήρες. Ο αντιδραστήρας λειτουργούσε στους 36°C και για υδραυλικούς χρόνους παραμονής από 36 ως 48 h. Η οργανική φόρτιση αυξήθηκε από τα 7,9 στα 45,4 g COD/(L d). Για HRT 48 h η απομάκρυνση COD προσδιορίστηκε στο 97,5%, ενώ η χρήση του σταθεροποιημένου φιλμ βοήθησε στην συγκράτηση της βιομάζας και την αποδοτικότερη παραλαβή του βιοαερίου.

Σε άλλη μελέτη εργαστηριακής κλίμακας (70) (71), χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας ASBR δύο σταδίων και παρατηρήθηκε απομάκρυνση πτητικών στερεών μεταξύ 26 και 44%, ενώ στη μεσόφιλη περιοχή, η απομάκρυνση των πτητικών στερεών ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη. Τα συστήματα λειτουργούσαν για φόρτιση of 2–4 g VS/(L day) και για υδραυλικούς χρόνους παραμονής 3 και 6 ημερών.

Η παραγωγή βιοαερίου από μίγματα ζωικών αποβλήτων βοοειδών και τυρόγαλου, καθώς και η αποδοτικότητα της μείωσης COD και BOD μελετήθηκε από τους Comino et al (72) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης όγκου 128 L ο οποίος λειτουργούσε στους 35°C. Για μίγμα των δύο συστατικών σε 1:1 αναλογία επετεύχθη σταθερή παραγωγή βιοαερίου 621 L/kg αιωρούμενων στερεών και για υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 42 ημέρες. Το παραληφθέν βιοαέριο είχε 55% περιεκτικότητα σε μεθάνιο, ενώ η μέγιστη απομάκρυνση COD και BOD<sub>5</sub> προσδιορίστηκε στο 82 και 90% αντίστοιχα.

Οι μεταβολές στην μικροβιακή οικολογία σε τέσσερις διαφορετικούς χωνευτήρες πιλοτικής κλίμακας και πιο συγκεκριμένα αναερόβιας επαφής (anaerobic contact), αναερόβιο φίλτρο (anaerobic filter), αναερόβιας εκτεταμένης/ρευστοστερεάς κλίνης (anaerobic expanded/fluidized bed) και UASB οι οποίοι επεξεργάζονταν το ίδιο απόβλητο από την παραγωγή παγωτών, μελετήθηκαν εκτενώς στο στάδιο εκκίνησης της λειτουργίας από τους Morgan et al (55). Οι συγγραφείς συμπεραίνουν ότι ο τύπος του αντιδραστήρα δεν παίζει τόσο σημαντικό ρόλο στην πρόκληση μεταβολών της μικροβιακής κοινότητας.

Οι Uma Rani et al (73) μελέτησαν την επίδραση θερμοχημικής προεπεξεργασίας στην μείωση της λάσπης ημι-συνεχούς εργαστηριακού αναερόβιου αντιδραστήρα. Σε βέλτιστες συνθήκες (60°C, pH 12) η διαλύτοποίηση του COD, η μείωση των αιωρούμενων στερεών και η παραγωγή βιοαερίου προσδιορίστηκαν 23, 22 και 55% υψηλότερες από το δείγμα ελέγχου (το οποίο δεν υπεβλήθη σε προεπεξεργασία). Δευτερευόντος, μελετήθηκε η απόδοση της ημι-συνεχούς λειτουργίας αναερόβιου χωνευτήρα 4 L. Όπου η μείωση της συνδυασμένης επεξεργασίας (προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση) έδωσε μείωση TS, SS και VS ίση με 80,5, 117 και 90.4%, με βελτίωση 103% στην παραγωγή βιοαερίου. Ως εκ τούτου, οι συγγραφείς συμπεραίνουν ότι η θερμοχημική προεπεξεργασία μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση της παραγωγής λάσπης.



Οι κινητικές σταθερές της αναερόβιας χώνευσης αποβλήτων της γαλακτοβιομηχανίας προσδιορίστηκαν από τους Borja et al (74) χρησιμοποιώντας βιοαντιδραστήρες με αιωρήματα λεπτόκοκκου αργίλου. Ο συντελεστής παραγωγής μεθανίου υπολογίστηκε στα 342 ml CH<sub>4</sub>/g COD, ενώ η απομάκρυνση του COD ήταν της τάξης του 90%.

Σε άλλη μελέτη οι Patel and Madamwar (75) εξέτασαν την επεξεργασία τυρόγαλου από την παραγωγή αλμυρού τυριού χρησιμοποιώντας περιστρεφόμενο αντιδραστήρα βιολογικής επαφής. Η βέλτιστη απόδοση επιτεύχθηκε για υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 2 ημέρες και για λειτουργία στους 37°C. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση του COD ήταν της τάξης του 85%, ενώ το παραγόμενο βιοαέριο είχε 74% περιεκτικότητα σε μεθάνιο.

Η εφαρμογή ενός αντιδραστήρα ανοδικής ροής απομάκρυνσης στερεών (upflow anaerobic solid removal - UASR) μελετήθηκε από τους Zeeman et al (76) ως στάδιο προεπεξεργασίας αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας. Οι συγγραφείς αναφέρουν 98% μείωση των λιπών στους 20°C, για υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 4,5 ώρες και pH ίσο με 4.

Ένας αντιδραστήρας πολλαπλών διαμερισμάτων (multichamber anaerobic bioreactor) χρησιμοποιήθηκε για την συνδυασμένη επεξεργασία τυρόγαλου αλμυρού τυριού και διαφόρων αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας από τους Patel and Madamwar (77). Η απομάκρυνση COD που επιτεύχθηκε ήταν της τάξης του 83% για υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 2 ημέρες, ενώ το παραγόμενο βιοαέριο είχε περιεκτικότητα 68% σε μεθάνιο.

Οι επιδράσεις ενός συστήματος συγκράτησης βιοφίλμ σε εργαστηριακής κλίμακας αναερόβιο αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης (CSTR) μελετήθηκαν από τους Ramasamy and Abbasi (78). Οι συγγραφείς αναφέρουν ότι η χρήση ενός τέτοιου συστήματος μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την απόδοση του χωνευτήρα, καθώς το ενεργό βιοφίλμ ενισχύει την επαφή της βιομάζας με το απόβλητο και ελαττώνει το ξέπλυμα των μικροοργανισμών.

Η κινητική της μεσόφιλης (37°C) αναερόβιας χώνευσης συνθετικού αποβλήτου από την παραγωγή παγωτού μελετήθηκε για υδραυλικούς χρόνους παραμονής από 2,99 μέχρι 7,45 ημέρες, χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις Monod και Contois σε μελέτη εργαστηριακής κλίμακας (79). Καθώς η εξίσωση Contois λαμβάνει υπόψη τις επιδράσεις στις μεταβολές στη συγκέντρωση του παρεχόμενου υποστρώματος, το κινητικό αυτό μοντέλο περιγράφει τις κινητικές σταθερές της αναερόβιας διεργασίας πιο αποτελεσματικά.

#### 1.4.2.2.2 Αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων σε δύο στάδια

Τα συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας δύο σταδίων είναι κατάλληλα για την επεξεργασία αποβλήτων με μεγάλη συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών, όπως για παράδειγμα τα απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων, καθώς και τα αγροτικά απόβλητα (80) (81).

Σε ένα σύστημα δύο σταδίων, οι φάσεις της οξυγένεσης και της μεθανογένεσης μπορούν να λειτουργούν ξεχωριστά και ανεξάρτητα, η κάθε μία κάτω από τις δικές της βέλτιστες συνθήκες. Στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα η υδρόλυση και η αποδόμηση των λιπών και πρωτεϊνών σε αμινοξέα και λιπαρά οξέα. Στο δεύτερο στάδιο, τα τελικά προϊόντα της ζύμωσης (οξικό, βουτυρικό, προπιονικό και φορμικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα και

υδρογόνο) μετατρέπονται από τους μεθανογενείς μικροοργανισμούς σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα (82)(83).

Η απόδοση του αντιδραστήρα της όξινης φάσης είναι εξέχουσας σημασίας κατά την αναερόβια σταθεροποίηση αποβλήτων σε δύο στάδια, καθώς ο αντιδραστήρας αυτός θα πρέπει να παρέχει κατάλληλο υπόστρωμα για τον μεθανογενή αντιδραστήρα που ακολουθεί. Μεγάλος αριθμός μελετών έχουν πραγματοποιηθεί καλύπτοντας συγκεκριμένα την αναερόβια οξυγένεση αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας. Σε πρώτη φάση μελετήθηκε η οξυγένεση της λακτόζης σε μελέτες εργαστηριακής κλίμακας, οι οποίες επικεντρώνονταν στην κινητική αποδόμησης της λακτόζης (84) (85)(86).

Οι Strydom et al (87) μελέτησαν την αναερόβια χώνευση τριών διαφορετικών συνθετικών αποβλήτων (από παραγωγή τυριού, φρέσκου γάλακτος και γάλακτος σε σκόνη/βουτύρου) χρησιμοποιώντας ένα μεσόφιλο εργαστηριακό σύστημα δύο φάσεων. Για το τυροκομικό απόβλητο, επετεύχθη 97% απομείωση του COD για ρυθμό οργανικής φόρτισης ίσο με 2,82 kg COD/(m<sup>3</sup> day), ενώ για OLR ίσο με 2,44 kg COD/(m<sup>3</sup> day), το ποσοστό μείωσης του COD για το απόβλητο από την παραγωγή γάλακτος ήταν 94%. Για το τελευταίο απόβλητο, επετεύχθη απομείωση 91% για OLR 0,97 kg COD/(m<sup>3</sup> day).

Σε μελέτη του Erdirencelebi (88), όπου χρησιμοποιείται απόβλητο από την παραγωγή λευκού τυριού, σύστημα 3 σταδίων (προ-οξίνιση σε συνδυασμό με UASB δύο σταδίων), το οποίο δούλευε με οργανική φόρτιση στο εύρος 2,8–7 kg COD/(m<sup>3</sup> day) βρέθηκε ότι η ανακύκλωση της εκροής ευνοεί την απομάκρυνση των VFA και του COD (απομάκρυνση 71–100 και 50–92% αντίστοιχα), καθώς και την σταθερότητα του pH και στα δύο στάδια του αναερόβιου χωνευτήρα. Τα λιπαρά συστατικά απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 63-89%.

Τα λειτουργικά κριτήρια για την προ-οξυγένεση αποβλήτων από μία βιομηχανία εμφιάλωσης γάλακτος και κρέμας γάλακτος, εξετάστηκαν σε εργαστηριακής κλίμακας CSTR αντιδραστήρα (89). Η μέγιστη οξυγενής μετατροπή υπολογίστηκε από τους συγγραφείς να είναι 71%. Οξικό, προπιονικό, n-βουτυρικό και n-βαλερικό οξύ παράχθηκαν κυρίως κατά την οξυγένεση. Η αναερόβια παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) από την ζύμωση τυρόγαλου σε εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης εξετάστηκε από τους Imbeault et al (90). Οι συγγραφείς έδειξαν ότι μέχρι και 19% των αρχικών σακχάρων μετατράπηκε σε πτητικά οξέα. Η παραγωγή n-βουτυρικού οξέος επίσης ευνοήθηκε κατά την βιοαποδόμηση του ορού γάλακτος.

Η επίδραση της ισχύος του υποστρώματος στην αναερόβια οξυγένεση ενός συνθετικού γαλακτοκομικού αποβλήτου μελετήθηκε από τους Yu and Fang (91) σε αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας. Για συγκεντρώσεις παρεχόμενου υποστρώματος μεταξύ 2 και 30 g COD/l για pH 5,5 και σε θερμοκρασία 55°C, η αποδόμηση των υδρογονανθράκων ήταν σταθερά αποτελεσματική, ενώ η μετατροπή τόσο των πρωτεϊνών, όσο και των λιπών μειώθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος. Τα κύρια προϊόντα της οξυγένεσης ήταν οξικό, προπιονικό και βουτυρικό οξύ, καθώς και αιθανόλη.

Η οξυγένεση συνθετικών αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας μέσω και υψηλών συγκεντρώσεων σε εργαστηριακό αντιδραστήρα ανοδικής ροής μελετήθηκε επίσης από

τους ίδιους ερευνητές (92). Οι συγγραφείς ανέφεραν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του αρχικού αποβλήτου ευνοεί την παραγωγή υδρογόνου και αλκοολών.

Οι Yu and Fang (93) μελέτησαν επίσης τις παρεμποδιστικές επιδράσεις του ψευδαργύρου (Zn) και του χαλκού (Cu) στην αναερόβια οξυγένωση αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας σε εργαστηριακή κλίμακα. Οι συγγραφείς συμπέραναν ότι ο χαλκός ήταν περισσότερο τοξικός από τον ψευδάργυρο αναφορικά με την παραγωγή VFAs και υδρογόνου στον αντιδραστήρα οξυγένωσης.

Η εκκίνηση δύο αντιδραστήρων οξυγένωσης κάτω από μεσόφιλες (37°C) και θερμοφίλες (55°C) συνθήκες μελετήθηκε χρησιμοποιώντας μεθανογενή κοκκώδη λάσπη και απόβλητο γαλακτοβιομηχανίας (94). Χρειάστηκαν περισσότεροι από 2 μήνες για να επιτευχθεί μικροβιακή κοινότητα με σταθερή μεταβολική δραστηριότητα.

Η οξυγένωση συνθετικού αποβλήτου γαλακτοβιομηχανίας μελετήθηκε από την ίδια ομάδα για pH μεταξύ 4,0 και 6,5 σε εργαστηριακό αντιδραστήρα ανοδικής ροής στους 37°C (95). Για υδραυλικό χρόνο παραμονής 12 ώρες και pH ίσο με 5,5, το 95% των υδρογονανθράκων, το 82% των πρωτεϊνών και το 41% των λιπών μπορούσαν να αποδομηθούν στον αντιδραστήρα οξυγένωσης. Επιπροσθέτως, αντιδραστήρες διαλείποντος έργου χρησιμοποιήθηκαν από τους ίδιους συγγραφείς για τη διερεύνηση της θερμοφίλης αναερόβιας οξυγένωσης συνθετικών αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας σε pH 5,5, όπου και παρατηρήθηκε παραγωγή υδρογόνου η οποία αποδίδεται στην ζύμωση των υδρογονανθράκων (96).

Οι Yu et al (97) χρησιμοποίησαν δύο αντιδραστήρες οξυγένωσης κάτω από μεσόφιλες (37°C) και θερμοφίλες (55°C) συνθήκες, για την επεξεργασία συνθετικού αποβλήτου γαλακτοβιομηχανίας με σκοπό να συγκρίνουν τις επιδράσεις της θερμοκρασίας στην απόδοσή τους. Σχεδόν καμία διαφορά δεν παρατηρήθηκε αναφορικά με την μείωση του COD, καθώς και με τον βαθμό οξυγένωσης, ανεξαρτήτως του OLR.

Οι Yu et al (98) χρησιμοποίησαν απόβλητο από την επεξεργασία τυριού για να προσδιορίσουν τη βιοκινητική των μεσόφιλων οξυγενών. Για pH 7 και θερμοκρασία 36,2°C, ο μέγιστος ρυθμός μικροβιακής ανάπτυξης ( $m_{max}$ ), ο συντελεστής ημικορεμμού (Ks), ο συντελεστής μικροβιακής παραγωγής (Y) και ο συντελεστής μικροβιακού θανάτου (kd) υπολογίστηκαν ίσοι με 9,9 day<sup>-1</sup>, 134 mg COD/l, 0,29 mg MVSS/mg COD και 0,14 day<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Για pH ίσο με 7,3 και θερμοκρασία 36,2°C, οι ίδιοι συντελεστές  $m_{max}$ , Ks, Y και kd προσδιορίστηκαν ίσοι 9,3 day<sup>-1</sup>, 482,5 mg COD/l, 0,20 mg MVSS/mg COD and 0,25 day<sup>-1</sup> αντίστοιχα.

Σε πιο πρόσφατη μελέτη (99), οι επιδράσεις της μεταβολής του υδραυλικού χρόνου παραμονής μεταξύ 12 και 24 ωρών στην αναερόβια οξυγένωση αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας, χρησιμοποιώντας έναν εργαστηριακό αντιδραστήρα συνεχούς ροής πλήρους ανάδευσης με ανακυκλοφορία στερεών. Η παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων σταδιακά αυξανόταν αναλογικά με τον ρυθμό οργανικής φόρτισης, με μείωση στον υδραυλικό χρόνο παραμονής. Ο μέγιστος βαθμός οξυγένωσης και ο ρυθμός παραγωγής οξέων ήταν 56% και 3,1 g/(l day) αντίστοιχα για 12 ώρες υδραυλικό χρόνο παραμονής.

Αποτελέσματα από την αναερόβια επεξεργασία γαλακτοκομικών αποβλήτων σε δύο στάδια προήλθαν από μελέτη σε εγκαταστάσεις πιλοτικής μονάδας (100). Οι συγγραφείς αναφέρουν πως οι αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης ήταν καταλληλότεροι για λειτουργία σε δύο στάδια, καθώς έτσι μπορεί να επιτευχθεί μεγαλύτερη συγκέντρωση βιομάζας στον αντιδραστήρα χωρίς να απαιτείται μικροβιακός διαχωρισμός μεταξύ των σταδίων.

Οι Tanaka and Matsuo (101), μελέτησαν την αναερόβια επεξεργασία αραιών αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας σε δύο στάδια, χρησιμοποιώντας έναν CSTR αντιδραστήρα για την οξυγένωση και ένα φίλτρο ανοδικής ροής για την μεθανογένωση. Το σύστημα πέτυχε μείωση 92% του COD για συνολικό υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 4,4 ημέρες και για συγκέντρωση αρχικού υποστρώματος ίση με 1500 mg COD/l.

Αναερόβια ρευστοστερεά κλίνη χρησιμοποιήθηκε επίσης για την επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας με αρχική συγκέντρωση 5000 mg COD/l (102). Για OLR 9,4 kg COD/(m<sup>3</sup> day), η απόδοση της αποδόμησης του υποστρώματος κυμαινόταν μεταξύ 76 και 92%.

Οι Cohen et al (103) μελέτησαν την αναερόβια επεξεργασία ορρού γάλακτος χρησιμοποιώντας UASB αντιδραστήρες τόσο για την οξυγένωση, όσο και για την μεθανογένωση.

Οι Anderson et al (104) εξέτασαν τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης δύο σταδίων για την επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας από μικροβιολογικής πλευράς σε εργαστηριακό σύστημα. Όπως αναφέρουν, ο αριθμός των οξυγενών βακτηρίων παρέμεινε σταθερός στον CSTR αντιδραστήρα οξυγένωσης, ενώ ο αριθμός των μεθανογενών καθώς και των μη μεθανογενών βακτηρίων μειώθηκε ελαφρά στο αναερόβιο φίλτρο ανοδικής ροής.

Οι Jeyaseelan and Matsuo (105) χρησιμοποίησαν αναερόβια χώνευση 2 σταδίων για την επεξεργασία βρεφικού και αποβουτυρωμένου γάλακτος στους 20°C. Στην περίπτωση του αποβουτυρωμένου γάλακτος και για HRT 2 ημερών, επετεύχθη μείωση COD κατά 96% για αρχική συγκέντρωση 1500 mg COD/l.

Η απόδοση ενός εργαστηριακού μεσόφιλου αναερόβιου χωνευτήρα δύο σταδίων κατά την επεξεργασία αποβλήτου από εγκατάσταση εμφιάλωσης γάλακτος μελετήθηκε από τον Ince (106). Οι μελετητές χρησιμοποίησαν έναν CSTR αντιδραστήρα για την οξυγένωση και ένα αναερόβιο φίλτρο ανοδικής ροής για την μεθανογένωση. Το σύστημα πέτυχε συνολική μείωση COD και BOD 90 και 95% αντίστοιχα, για υδραυλικό χρόνο παραμονής 2 ημερών και ρυθμό οργανικής φόρτισης 5 kg COD/(m<sup>3</sup> day). Σε άλλη μελέτη εργαστηριακής κλίμακας (107), οι ίδιοι τύποι αντιδραστήρων χρησιμοποιήθηκαν στους 35°C για την επεξεργασία ορρού, πετυχαίνοντας 95% απομάκρυνση COD για HRT 4 ημέρες, με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου 0,55 m<sup>3</sup>/kg COD<sub>removed</sub>.

Μεταβολές στη μικροβιακή κοινότητα σε εργαστηριακής κλίμακας αναερόβιο χωνευτήρα δύο σταδίων κατά την επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας αναφέρεται από τους Ince and Ince (108). Ο λόγος των συνολικών αυτοφθοριζόντων μεθανογενών προς τα συνολικά βακτήρια κυμαινόταν μεταξύ 0,01 και 3% στον αντιδραστήρα της όξινης φάσης (aCSTR) και 2-13% στον αντιδραστήρα μεθανογένωσης (UAF). Το σύστημα έδωσε παραγωγή

μεθανίου μεταξύ 0,30 και 0,34 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg COD<sub>removed</sub> καθ' όλη τη διάρκεια της λειτουργίας του.

Τόσο στις διεργασίες αναερόβιας χώνευσης ενός σταδίου, όσο και σε αυτές δύο σταδίων, οι πρωτεύοντες στόχοι είναι σταθεροί: Η επίτευξη ενός υψηλού βαθμού σταθεροποίησης και η μεγιστοποίηση της μετατροπής του αποβλήτου σε μεθάνιο. Για συγκεκριμένο τύπο αποβλήτου και πάντα με σκοπό την ικανοποίηση των παραπάνω στόχων, η μέγιστη δυνατή φόρτιση και ο μέγιστος ρυθμός επεξεργασίας είναι επίσης σημαντικοί. Η υψηλή συγκέντρωση του αρχικού υποστρώματος, διακυμάνσεις στην παροχή και τη σύσταση του αποβλήτου, μεγάλη περιεκτικότητα σε αιωρούμενα στερεά και λιπαρά, η παρουσία αλκαλικότητας σε μεγάλο βαθμό καθώς και η ίδια η διάταξη του αναερόβιου χωνευτήρα είναι παράγοντες που επηρεάζουν τον μέγιστη φόρτιση και την αναμενόμενη απόδοση της επεξεργασίας. Οι μεγάλες διακυμάνσεις στην παροχή και τη σύσταση των αποβλήτων μιας γαλακτοβιομηχανίας είναι πιθανότατα οι σημαντικότερες παράμετροι που θα πρέπει να ληφθούν υπόψη σε πρώτη φάση (25).

Για τον λόγο αυτό, η εγκατάσταση μιας δεξαμενής εξισορρόπησης πριν την διάταξη επεξεργασίας συνήθως απαιτείται για την επίτευξη σταθερής απόδοσης της διεργασίας. Οι υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών συγκεκριμένα επηρεάζουν την απόδοση των αναερόβιων CSTR και των αναερόβιων φίλτρων (109). Η υψηλή συγκέντρωση υποστρώματος έχει αναφερθεί πως μειώνει την απόδοση των UASB αντιδραστήρων για την επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας (54) (59). Κοκκοποίηση της λάσπης πρέπει οπωσδήποτε να επιτευχθεί για σταθερή και αποτελεσματική λειτουργία ενός UASB αντιδραστήρα (53) (24).

Επιπροσθέτως, τα απόβλητα μίας γαλακτοβιομηχανίας συνήθως περιέχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις λιπών και πρωτεϊνών και απαιτούν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για την υδρόλυσή τους (79). Ως εκ τούτου, αυτό οδηγεί στην απαίτηση για αντιδραστήρες μεγαλύτερου όγκου και για επεξεργασία για μεγαλύτερους υδραυλικούς χρόνους παραμονής.

Η παρουσία λιπών σε αναερόβια φίλτρα ενός σταδίου είναι κοινό πρόβλημα, καθώς τα αναερόβια φίλτρα απομακρύνουν τα λίπη χωρίς να τα βιοαποδομούν. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αποφράξεις του συστήματος με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσής του (25). Η επιλογή κατάλληλων πληρωτικών υλικών στα αναερόβια φίλτρα ανοδικής ροής επίσης επηρεάζει τη μέγιστη δυνατή οργανική φόρτιση και την αναμενόμενη απόδοση του συστήματος επεξεργασίας (37) (39).

Η αναποτελεσματική βιοαποδόμηση των λιπαρών του γάλακτος, αποδόθηκε από τους (110) στον περιοριστικό ρυθμό υδατοδιάλυσής τους, όπως γίνεται φανερό από τον χαμηλό συντελεστή υδρόλυσης σε έναν αντιδραστήρα εκτεταμένης κοκκώδους κλίνης (EGSB).

Η χρήση αναερόβιων χωνευτήρων δύο σταδίων μοιάζει να είναι προτιμητέα επιλογή για να ξεπεραστούν τα προαναφερθέντα προβλήματα που δημιουργεί η ύπαρξη αιωρούμενων στερεών και λιπών (105). Εξάλλου, ένα σύστημα δύο σταδίων θα προστατέψει τα μεθανογενή βακτήρια από παρεμποδιστικά επίπεδα pH και υψηλά ποσοστά VFA τα οποία

παράγονται στον αντιδραστήρα οξυγένεσης. Η φάση οξυγένεσης επιτρέπει τον έλεγχο του pH στο στάδιο αυτό.

#### 1.4.2.3 Συνδυασμένη αναερόβια/αερόβια επεξεργασία αποβλήτων

Οι αερόβιες μέθοδοι επεξεργασίας χρησιμοποιούνται συχνά μαζί με αναερόβιες για την επεξεργασία γαλακτοκομικών αποβλήτων, με σκοπό την επίτευξη των κατά τόπο θερμοθετημένων ορίων απόρριψης αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Αυτό συμβαίνει καθώς οι αναερόβιες διεργασίες επεξεργάζονται μονάχα το ανθρακούχο μέρος του ρύπου με ταυτόχρονη παραγωγή μεθανίου, ενώ τα αζωτούχα οργανικά συστατικά μετατρέπονται μερικώς σε αμμωνία, η οποία επίσης είναι ανεπιθύμητη. Η απομάκρυνση φωσφόρου επίσης δεν είναι ικανοποιητική, καθιστώντας επιθυμητή την ύπαρξη ενός επιπλέον επιπέδου επεξεργασίας (111).

Σε μελέτη (109) αναφέρεται η προ-επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας από εγκατάσταση εμφιάλωσης γάλακτος χρησιμοποιώντας μονάδα επίπλευσης διαλυμένου αέρα (DAF) και ένα πιλοτικής κλίμακας αερόβιο φίλτρο ανοδικής ροής. Ο στόχος ήταν η επίτευξη μείωσης του BOD<sub>5</sub> μεταξύ 38 και 50% και των SS κατά 60-75% κατά την προεπεξεργασία. Το αναερόβιο φίλτρο επιτύγχανε ποσοστά μείωσης του BOD<sub>5</sub> και COD και πιο συγκεκριμένα 90 και 85% αντίστοιχα, με παραγωγή βιοαερίου της τάξης των 0,40 l/g COD<sub>removed</sub>.

Οι Frigon et al (112) μελέτησαν την επεξεργασία ορρού γάλακτος σε χωνευτήρα 400 l στους 20°C, σε συνδυασμό με αερόβια επεξεργασία με μικρή συγκέντρωση οξυγόνου στον ίδιο χωνευτήρα (πιλοτικό SBR), Στο πρώτο σετ 48 κύκλων, με συνολική διάρκεια κύκλου 2, 3 και 4 ημέρες και για φορτίσεις 0,56, 1,04 και 0,78 gCOD L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, η απομάκρυνση COD έφτασε το 89, 97 και 98% αντίστοιχα. Σε δεύτερο σετ 16 κύκλων το οποίο πραγματοποιήθηκε με υψηλότερες συγκεντρώσεις διαλυτού οξυγόνου επετεύχθη 88% απομάκρυνση COD σε διάρκεια κύκλου 2 ημέρες με OLR 1,55 gCOD L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>.

Σε εργαστηριακής κλίμακας αναερόβια-αερόβια βιολογική διεργασία για την επεξεργασία ορρού γάλακτος (82) χρησιμοποιήθηκε αναερόβιος υβριδικός αντιδραστήρας καθοδικής-ανοδικής ροής (DUHR) ο οποίος πέτυχε 98% μείωση του COD για OLR ίσο με 10 g COD/(l day). Μετά και από δεύτερο στάδιο επεξεργασίας με χρήση ενός SBR, η μείωση τόσο του COD, όσο και των υπολοίπων θρεπτικών ξεπέρασε το 90%.

Σε άλλη εγκατάσταση αναερόβιας/αερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων τυροκομείου αποτελούμενης από μονάδα απομάκρυνσης λιπών, δεξαμενή τύπου UASB, δεξαμενή αερισμού και δεξαμενή εξισορρόπησης (113), επιτυγχάνοντας μείωση του BOD<sub>5</sub>, COD, TSS και λιπών και ελαίων κατά 98, 96, 98, 99,8% αντίστοιχα.

Υβριδικό σύστημα, αποτελούμενα από αναερόβιο και αερόβιο αντιδραστήρα, χρησιμοποιήθηκε από τους Tawfik et al (114) για την επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας. Ο συνδυασμός ενός UASB με σύστημα ενεργού ιλύος έδωσε συνολική απομάκρυνση COD, BOD<sub>5</sub> και λιπών & ελαίων ίση με 98,9, 99,6 και 98,9% αντίστοιχα για υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 1,08 ημέρες και οργανική φόρτιση 1,9-4,4 kg COD/(m<sup>3</sup> d). Η απομάκρυνση των TSS και VSS μετρήθηκε ίση με 72 και 75% αντίστοιχα.

Επιπρόσθετα με τα παραπάνω, προτάθηκε επίσης ένα σύστημα επεξεργασίας χαμηλού κόστους για την επεξεργασία γαλακτοκομικών αποβλήτων (115). Το σύστημα τριών σταδίων αυτό αποτελείται από αναερόβιο χωνευτήρα, αναερόβιο φίλτρο και αρδευόμενη φυτεία.

Η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου από απόβλητο τυροκομείου χρησιμοποιώντας SBR αντιδραστήρα αναφέρεται από τους Comeau et al (116). Η συγκέντρωση των επεξεργασμένων εκρών του τυροκομείου σε ορθοφωσφορικά ήταν της τάξης των 5 mg/l, καταδεικνύοντας καλύτερα αποτελέσματα από αυτά αντίστοιχης μονάδας εργοστασιακής κλίμακας.

Σε εργαστηριακής κλίμακας μονάδα ενεργούς ιλύος (117) για την επεξεργασία συνθετικού γαλακτοκομικού αποβλήτου, το υπόστρωμα εισάγεται σε αναερόβιους και ανοξικούς τομείς τοποθετημένους σε σειρά με αερόβιο αντιδραστήρα, ενώ η ιλύς επιστρέφεται στον αναερόβιο χωνευτήρα και η υδαρή φάση επιστρέφεται στον ανοξικό τομέα. Για υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 7 ημέρες επιτυγχάνεται 90% απομάκρυνση του COD και 65% του ολικού αζώτου.

Οι Page et al (118) επιχείρησαν επεξεργασία γαλακτοκομικού αποβλήτου υψηλού φορτίου σε πιλοτικής κλίμακας μελέτη, χρησιμοποιώντας στάδιο προεπεξεργασίας με αναερόβια χώνευση ακολουθούμενο από στάδιο αερόβιας επεξεργασίας, για υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 5-7 ημέρες.

Οι Karpisca et al (119) επικεντρώθηκαν στην απομάκρυνση του μικροβιακού φορτίου αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας, χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμένο σύστημα μονάδων απομάκρυνσης στερεών, αναερόβιων λιμνών, αερόβιων λιμνών και τεχνητών υγροβιότοπων. Οι συγγραφείς αναφέρουν ότι τα υψηλά επίπεδα θολερότητας στα γαλακτοκομικά απόβλητα επιβάρυναν τη δυνατότητα του συστήματος επεξεργασίας ως προς την απομάκρυνση μικροβιακών δεικτών και παθογόνων.

Απόβλητα από βιομηχανικό εργαστήριο ανάλυσης γάλακτος υπέστησαν επεξεργασία χρησιμοποιώντας ένα αναερόβιο φίλτρο σε σειρά με έναν SBR αντιδραστήρα. Το διαλυτό COD και το ολικό άζωτο των εκρών βρέθηκαν κάτω από 200 και 10mg/l αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, οι συγγραφείς (120) συμπέραναν ότι ο συνδυασμός αναερόβιου φίλτρου και SBR καταλήγει σε χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και παραγωγή λάσπης.

Οι Shah et al (121) χρησιμοποίησαν άχυρα σίτου ως βιόφιλτρο, σε συνδυασμένη αερόβια/αναερόβια μονάδα, σε θερμοκρασιακό εύρος 8 - 14°C για την επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας. Τα ποσοστά μείωσης των TSS, λιπών και ελαίων και COD προσδιορίστηκαν ίσα με 89, 76 και 37% αντίστοιχα.

Η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου από συνθετικό απόβλητο πλούσιο σε φώσφορο αξιολογήθηκε χρησιμοποιώντας συνδυασμό αναερόβιου/αερόβιου αντιδραστήρα από τους Bickers et al (122). Το σύστημα πέτυχε τη μείωση του φωσφόρου στο 4,9% mg P/mg TSS.

Η χρήση αερόβιων/αναερόβιων βιοαντιδραστήρων με χρήση μεμβρανών σε συνδυασμό με συστήματα αναερόβιας χώνευσης είναι βιώσιμη επιλογή για την συνδυασμένη επεξεργασία αποβλήτων ζωικής προέλευσης με γαλακτοκομικά, σύμφωνα με τον Cicek (123) οι οποίοι

αναφέρουν ότι υψηλής ποιότητας επαναχρησιμοποιήσιμο νερό μπορεί να παραχθεί. Τέλος, οι Li and Zhang (124), αναφέρουν ότι η συνδυασμένη βιολογική επεξεργασία γαλακτοκομικών αποβλήτων χρησιμοποιώντας συνδυασμό αναερόβιου/αερόβιου αντιδραστήρα είχε σαν αποτέλεσμα την αποτελεσματική απονιτροποίησή τους.



## κεφάλαιο 2

# ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ FENTON

### 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι αντιδράσεις Fenton και οι συναφείς τους περιλαμβάνουν αντιδράσεις υπεροξειδίων (συνήθως  $H_2O_2$ ) με μεταλλικά ιόντα (συνήθως σιδήρου) όπου παράγονται διάφορες μορφές «ενεργού οξυγόνου» (κυρίως ριζών υδροξυλίου) ικανές να οξειδώσουν οργανικές και ανόργανες ενώσεις που παρευρίσκονται. Η ιστορία της χημείας Fenton αρχίζει το 1894, όταν ο Henry J. Fenton ανέφερε ότι το  $H_2O_2$  θα μπορούσε να ενεργοποιηθεί από άλατα  $Fe^{2+}$  για την οξείδωση τρυγικού οξέως (125). Στον αιώνα που πέρασε από τότε, οι αντιδράσεις Fenton έχουν αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον όσον αφορά τη εφαρμογή τους στην βιοχημεία, στη σύνθεση, στη χημεία των φυσικών υδάτων, και στην επεξεργασία των τοξικών αποβλήτων (126). Μία αναζήτηση στο διαδίκτυο των λέξεων "αντίδραση Fenton" αποδίδει πάνω από 2500 επιστημονικά άρθρα από το 1945 και μετά (127).

Το 1934 οι Haber και Weiss (128) πρότειναν ότι το δραστικό οξειδωτικό που παράγεται από την αντίδραση Fenton είναι η ρίζα υδροξυλίου ( $HO\bullet$ ), ένα από τα πιο γνωστά ισχυρά οξειδωτικά ( $E^\circ = 2,73 V$ ). Αργότερα, σε μια σειρά από δημοσιεύσεις σχετικά με την διάσπαση του  $H_2O_2$ , οι Barb et al (129) (130)(131) επέκτειναν και αναθεώρησαν τον αρχικό μηχανισμό που προτάθηκε από τους Haber και Weiss και πρότειναν μία κλασική αλυσιδωτή αντίδραση «ελεύθερων ριζών», η οποία περιλαμβάνει, ως βασικό στάδιο, την παραγωγή  $HO\bullet$ . Αργότερα, άλλοι, θα προτείνουν και τα υψηλού σθένους οξειδία του σιδήρου ως επί πλέον παράγοντες οξείδωσης στη χημεία Fenton. Το 1975, ο Walling με την ερευνητική του ομάδα έκανε μια δημοσίευση (132) όπου υποστήριξε ότι η οξείδωση Fenton των οργανικών ενώσεων γίνεται μέσω του σταδίου ελευθέρων ριζών, ενθαρρύνοντας έτσι την ανανέωση του ενδιαφέροντος πολλών ερευνητών για τη χημεία Fenton.

Τις τελευταίες δεκαετίες αναγνωρίστηκε η σημασία των αντιδράσεων των ριζών  $HO\bullet$  για το φυσικό περιβάλλον, τα βιολογικά συστήματα, καθώς και για χημικές διεργασίες οξείδωσης, συμπεριλαμβανομένων και την επεξεργασία αποβλήτων. Επίσης έχουν διαμορφωθεί πίνακες για τις σταθερές των ρυθμών οξείδωσης για πάνω από 1700 αντιδράσεις  $HO\bullet$  με οργανικές και ανόργανες ενώσεις σε υδατικά διαλύματα (133). Οι αντιδράσεις Fenton και οι παρεμφερείς τους φαίνονται ως εύκολοι και οικονομικοί τρόποι δημιουργίας οξειδωτικών μορίων για την επεξεργασία χημικών αποβλήτων. Σε σύγκριση με άλλες οξειδωτικές ουσίες, το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι φθινό, ασφαλές, και εύκολο στο χειρισμό και δεν δημιουργεί απειλή για το περιβάλλον, δεδομένου ότι εύκολα αποσυντίθεται σε νερό και οξυγόνο. Ομοίως, ο σίδηρος είναι συγκριτικά φθινός, ασφαλής και φιλικός προς το

περιβάλλον. Έρευνα σχετικά με τις εφαρμογές της χημείας Fenton στην επεξεργασία αποβλήτων ξεκίνησε, στα ακαδημαϊκά εργαστήρια, μόλις το 1990, αν και υπάρχει ανέκδοτη έκθεση της χρήσης της στη βιομηχανία σε μικρή κλίμακα από το 1964 (134). Ο αριθμός των επιστημονικών άρθρων σχετικά με τις εφαρμογές της χημείας Fenton στην επεξεργασία αποβλήτων αυξήθηκε εκθετικά με την πάροδο των ετών. Από νωρίς είχε γίνει αντιληπτό ότι οι αντιδράσεις Fenton επιταχύνονται σημαντικά με το φως. Η αντίδραση Fenton με τη βοήθεια του φωτός (αντίδραση "Photo-Fenton") δίνει συνήθως ταχύτερους ρυθμούς και υψηλότερα ποσοστά ανοργανοποίησης από ότι η θερμική ("σκοτεινή") αντίδραση και γίνεται με ακτινοβολία από την ηλιακή φασματική περιοχή. Τα τελευταία χρόνια όμως, που έχουν αναλυθεί τα συστήματα Fenton με αρκετά μεγάλη λεπτομέρεια, αρχίζει να γίνεται αντιληπτή η εξαιρετικά περίπλοκη χημεία των συστημάτων αυτών. Η σύγκριση των αντιδράσεων Fenton ή photo-Fenton με άλλες προηγμένες μεθόδους οξειδωσης (AOPs), στις τεχνολογίες απορρύπανσης, είναι αρκετά ευνοϊκή υπέρ των αντιδράσεων Fenton. Στην κλασική αντίδραση Fenton ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) έχουν εισαχθεί μερικές νέες παραλλαγές έτσι ώστε αυτές να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποδόμηση ρύπων στο έδαφος και τα υπόγεια ύδατα. Στον τομέα αυτό ερευνώνται επιπλέον και οι ετερογενείς αντιδράσεις του σιδήρου ώστε να κατανοηθούν και να διευκολυνθούν οι αντιδράσεις οξειδωσής του στο έδαφος και να επιλυθούν προβλήματα παραγωγής και διάθεσης ιλύος από οξείδια του σιδήρου που αποτελούν παραπροϊόντα των αντιδράσεων Fenton.

Παρακάτω εξετάζεται ο πολύπλοκος μηχανισμός των αντιδράσεων Fenton καθώς και οι σημαντικότεροι παράγοντες που επιδρούν στην οξειδωτική τους ικανότητα, τόσο σε υδατικά διαλύματα, όσο και σε στερεά υποστρώματα (απορρύπανση εδαφών). Επίσης αναφέρονται τα προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν, ώστε οι αντιδράσεις Fenton να μπορέσουν να περάσουν, με επιτυχία, στο επίπεδο εφαρμογής σε συστήματα μεγάλης κλίμακας. Οι πιο πρόσφατες δημοσιεύσεις πάνω στη χρήση των αντιδράσεων Fenton επικεντρώνονται στην αποτοξικοποίηση αποβλήτων (135)(136)(137)(138)(139)(140)(141)(142)(143) ή στην συγκριτική ανάλυση της Fenton σχετικά με την εφαρμογή άλλων μεθόδων AOPs (144)(145).

## 2.2 ΚΛΑΣΣΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΟΥ $\text{H}_2\text{O}_2$ ΜΕΣΩ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ

Ο μηχανισμός που έχει προταθεί από τους Barb et al (1949, 1951a, 1951b) (129)(130)(131) για την διάσπαση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε όξινο διάλυμα, στο σκοτάδι και απουσία οργανικής ουσίας, αποτελείται από την ακολουθία των αντιδράσεων 2.1-2.7. Αυτή η ακολουθία θα αναφέρεται ως θερμική αντίδραση Fenton, πράγμα που σημαίνει ότι οδηγείται από θερμική ενέργεια από το περιβάλλον και όχι από φωτοχημική ενέργεια. (Η θερμική ενέργεια δεν συνεπάγεται υψηλή θερμοκρασία). Σε αυτές τις αντιδράσεις ο  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$  αντιπροσωπεύουν όλες τις οξειδωτικές καταστάσεις που μπορεί να υπάρχουν στο διάλυμα.





Μερικές από τις αντιδράσεις 2.1-2.7 θεωρείται ότι πραγματοποιούνται σε πολλά στάδια. Περισσότερες λεπτομέρειες, για αυτές τις αντιδράσεις, παρουσιάζονται παρακάτω. Μερικές έρευνες συμπεριέλαβαν επίσης και την αντίδραση 2.8:



Ωστόσο, η αντίδραση 2.8 είναι εξαιρετικά αργή ( $k_8 = 3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , σε σύγκριση με άλλες του  $\text{HO}_2\bullet$  και μπορεί να αγνοηθεί (146).

Το επιπλέον ηλεκτρόνιο που περιλαμβάνουν τα μόρια των ριζών δεν βρίσκεται σε συγκεκριμένη θέση στο μόριο αλλά η ενέργειά του διαχέεται με παλμικό τρόπο σε όλο το μόριο. Η παλμική αυτή μεταβολή της ενέργειας προσδίδει και τις ιδιαίτερες ιδιότητες της κάθε συγκεκριμένης ρίζας. Όσο μεγαλύτερη είναι η παλμική συχνότητα τόσο πιο ασταθές και τόσο πιο ενεργό είναι το μόριο της ρίζας. Οι υποκαταστάτες σε ένα μόριο ρίζας μπορούν να μεταβάλουν την παλμική συχνότητα της ρίζας και επομένως την οξειδωτική της ικανότητα. Επίσης μπορούν άλλα μόρια του διαλύματος που συνυπάρχουν με τις ρίζες, ανάλογα με τους υποκαταστάτες που διαθέτουν, μπορούν να δημιουργήσουν φαινόμενα συντονισμού με τις ρίζες και επομένως να επηρεάσουν την εκλεκτικά την δράση τους. Οι αντιδράσεις 2.1-2.7 είναι κατανοητές σε μεγάλο βαθμό για απλά διαλύματα που δεν περιέχουν άλλους ισχυρούς υποκαταστάτες συντονισμού εκτός από  $\text{OH}\bullet$  και  $\text{H}_2\text{O}$  ή άλλες οξειδοαναγωγικές ενώσεις. Όπως φαίνεται, ο σίδηρος εντοπίζεται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις (+II,+III). Ελλείψει οποιασδήποτε άλλης οξειδωτικής ουσίας η βασική αντίδραση είναι η καταλυόμενη, από το σίδηρο, μετατροπή του  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε μοριακό οξυγόνο και νερό, σύμφωνα με την αντίδραση:



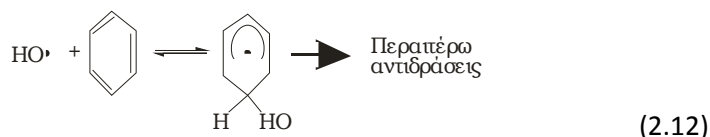
Η παραπάνω αντίδραση (2.9) λαμβάνει χώρα, σε ένα μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό έστω και αν είναι παρούσα στο διάλυμα η προς οξείδωση ουσία οδηγώντας, έτσι και αλλιώς, σε σπατάλη οξειδωτικού.

Το επιθυμητό οξειδωτικό για την αποδόμηση του ρύπου-στόχου είναι η ρίζα υδροξυλίου ( $\text{HO}\bullet$ ) η οποία παράγεται από την αντίδραση 2.1. Η ρίζα υδροξυλίου καταναλώνεται (αδρανοποιείται) από το  $\text{Fe}^{2+}$  και το  $\text{H}_2\text{O}_2$  (αντιδράσεις 2.3 και 2.4). Η ρίζα υδροξυλίου είναι δυνατόν να δημιουργηθεί στοιχειομετρικά μέσω της αντίδρασης 2.1 απλά με το συνδυασμό ενός άλατος-  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ωστόσο, αυτή η αντίδραση παράγει στοιχειομετρικά ένα ποσοστό  $\text{Fe}^{3+}$ , το οποίο αργότερα, καθώς το pH αυξάνεται από ισχυρά όξινο σε ουδέτερο, καθιζάνει ως άμορφες ενώσεις υδροξειδίων του σιδήρου. Αυτό οδηγεί στη δημιουργία, από τεχνολογικής άποψης, ανεπιθύμητης ιλύος οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου. Η αντίδραση 2.2, αποδεικνύει ότι ο σίδηρος μπορεί να παίζει το ρόλο καταλύτη στην παραγωγή του  $\text{HO}\bullet$  και επομένως μπορεί, σε ορισμένες περιπτώσεις, να χρησιμοποιείται σε

σχετικά χαμηλή συγκέντρωση. Οι μοριακές αναλογίες υπεροξειδίου-σιδήρου που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του νερού συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 100 και 1000. Η χρήση του σιδήρου καταλυτικά βοηθάει στην ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης του HO• από Fe<sup>2+</sup> (αντιδρ. 2.4), αλλά ελαχιστοποιεί και την παραγωγή υδροξειδίων του σιδήρου. Συνολικά η αντίδραση 2.2 είναι πολλών τάξεων μεγέθους μικρότερη από την αντίδραση 2.1, και συνεπώς η αντίδραση 2.2 μπορεί να είναι το αργό στάδιο που καθορίζει το ρυθμό όλης της διεργασίας Fenton. Ωστόσο, υπάρχουν και άλλοι δρόμοι για τη αναγωγή του Fe<sup>3+</sup> σε Fe<sup>2+</sup> εκτός από την αντίδραση 2.2 και θα παρουσιαστούν παρακάτω.

Στη βιβλιογραφία είναι σύνηθες να γίνεται προσπάθεια να διακριθούν οι μηχανισμοί των αντιδράσεων που ξεκινούν με συνδυασμό H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και ενώσεων Fe<sup>3+</sup>, από εκείνες των ενώσεων Fe<sup>2+</sup>. Ωστόσο, μπορεί κανείς να δει ότι και τα δύο είδη Fe<sup>2+</sup> και Fe<sup>3+</sup> είναι παρόντα ταυτοχρόνως στο πλαίσιο της αλυσίδας (αντιδράσεις 2.1 έως 2.7), ανεξάρτητα από το ποιο χρησιμοποιείται για να αρχίσει η αντίδραση. Συνεπώς, συνήθως δεν έχει νόημα από επιστημονική άποψη η διάκριση αντιδράσεων Fenton με Fe<sup>2+</sup> και Fe<sup>3+</sup>. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα εάν υπάρχει περίσσεια H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, όπου στην περίπτωση αυτή όλος ο αρχικός προστιθέμενος Fe<sup>2+</sup> οξειδώνεται ταχύτατα σε Fe<sup>3+</sup> και στη συνέχεια το σύστημα συμπεριφέρεται ανεξάρτητα από την αρχική οξειδωτική κατάσταση του σιδήρου. Θεωρούμε λοιπόν ως ενιαίες τις αντιδράσεις όπου αρχικά χρησιμοποιείται είτε σίδηρος Fe<sup>2+</sup> είτε Fe<sup>3+</sup>. Ωστόσο, στην πράξη μπορεί να υπάρξουν και έχουν παρατηρηθεί κάποιες διαφορές μεταξύ των δύο. Αν ξεκινήσει η αντίδραση Fenton με Fe<sup>2+</sup> μπορεί να οδηγήσει σε μία αρχική ταχεία φάση αποδόμησης που προκύπτει από τη παραγωγή των ριζών HO• στην αντίδραση 2.1 (147)(148)(149). Όταν το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είναι σε μεγάλη περίσσεια το μέγεθος αυτής της παραγωγής θα εξαρτηθεί από την γραμμομοριακή αναλογία Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>. Δεδομένου ότι η αντίδραση 2.2 είναι πολύ πιο αργή από την αντίδραση 2.1, έχοντας ως αρχικό αντιδραστήριο άλας- Fe<sup>3+</sup> συχνά ο αρχικός ρυθμός γίνεται αρκετά βραδύτερος ή ακόμη οδηγεί και σε φάση υστέρησης αν στόχος είναι αρωματικές ενώσεις (παράγραφος 2.5).

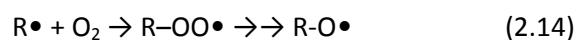
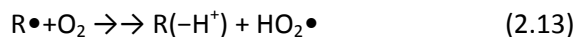
Οι αντιδράσεις των HO• με οργανικές ενώσεις οδηγούν στο σχηματισμό ριζών με κεντρικό άτομο άνθρακα (παράγραφος 2.7.1). Η ρίζα υδροξυλίου -πάντα παρούσα σε πολύ μικρή συγκέντρωση- αντιδρά βάσει γνωστών μηχανισμών με οργανικές ενώσεις, κυρίως απομακρύνοντας το H από δεσμούς C-H, N-H, ή O-H, ή συνδεδεμένη με άνθρακα ο οποίος είναι ήδη ενωμένος με άλλον άνθρακα με διπλό δεσμό, ή με προσθήκη της στους αρωματικούς δακτυλίους (αντιδρ. 2.10 - 2.12) (150)(133):



Οι αντιδράσεις 2.10 & 2.11 είναι αναντίστροφες, αλλά η αντίδραση 2.12 είναι αντιστρεπτή (150). Πρέπει να σημειωθεί η ειδική δραστικότητα του HO• με θειοαιθέρες όπου

σχηματίζεται μια ρίζα ένωσης προσθήκης (133). Στην παράγραφο 2.1.7.1 συζητούνται οι σχέσεις δομής-δραστικότητας των δεσμών ως προς τις αντιδράσεις με HO•.

Όταν υπάρχει αέρας στο διάλυμα τότε οι ρίζες που παράγονται στις αντιδράσεις 2.10 - 2.12 μπορεί να αντιδράσουν με O<sub>2</sub> και να δώσουν HO<sub>2</sub>• (O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>), R-OO•, ή ρίζες οξέων R-O• :

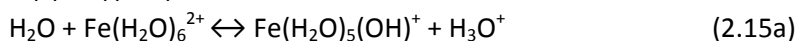


Η διμοριακή αντίδραση της R• με O<sub>2</sub> είναι πολύ γρήγορη (οι σταθερές ρυθμού είναι συνήθως της τάξης των 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>-s<sup>-1</sup>) και συνήθως αναντίστρεπτη, εκτός αν η R• είναι μια ρίζα υδροξυκυκλοεξαδιενυλίου που σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της αντίδρασης του HO• με αρωματικό δακτύλιο (αντιδ. 2.12). Οι ρίζες R•, R-OO•, και RO• μπορεί να δώσουν αντιδράσεις σύνθεσης ή διάσπασης ώστε να προκύψουν σχετικά σταθερά μόρια (παράγραφος 2.7.2), ή μπορεί να αντιδράσουν με ιόντα σιδήρου (παράγραφος 2.5). Τα οργανικά ενδιάμεσα που σχηματίζονται στο πρώτο στάδιο της οξειδωσης μπορεί να αντιδράσουν περαιτέρω με HO• και οξυγόνο, με τη συνολική διαδικασία να οδηγείται τελικά σε ανοργανοποίηση με τελικά προϊόντα CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, και πιθανώς (αν οι προσμίξεις περιέχουν ετεροάτομα) ανόργανα οξέα. Η εξέλιξη των αντιδράσεων προς CO<sub>2</sub> είναι ολοένα και πιο αργή όσο τα παραγόμενα προϊόντα έχουν μικρότερο μοριακό βάρος διότι καθίστανται όλο και λιγότερο δραστικά στην οξειδωσή τους με HO•.

Η οξειδωτική αποδόμηση των οργανικών ρύπων με αντιδράσεις Fenton συνήθως δίνει βέλτιστα αποτελέσματα όταν γίνεται σε pH ελαφρώς κάτω από το 3. Αυτό υπαγορεύεται κυρίως από την παραγωγή του Fe (III) (παράγραφος 2.4). Η παρουσία υποκαταστατών μπορεί να επηρεάσει την εξάρτηση από το pH σε μεγάλο βαθμό (παράγραφοι 2.4, 2.5, 2.9.1).

### 2.3 ΜΟΡΦΕΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ FENTON

Σε όξινο διάλυμα, χωρίς ο σίδηρος να βρίσκεται υπο μορφή συμπλόκων ενώσεων, ο Fe<sup>2+</sup> υπάρχει κυρίως ως ιόν με 6 νερά, Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>. Αυτό το είδος υδρολύεται σύμφωνα με τις αντιδράσεις (2.15a και 2.15b) (151)(152):



$K_1 = 4,3 \times 10^{-4} M$  (ιοντική ισχύς, 1 M, 25°C)

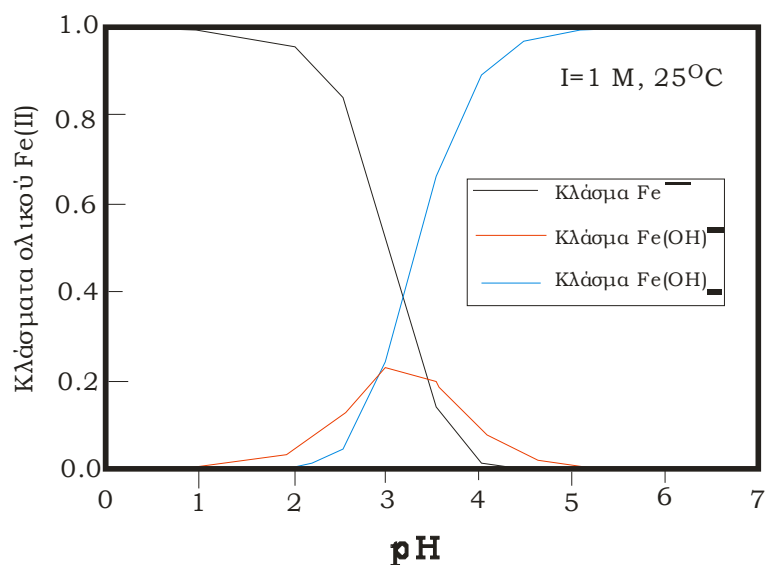


$\beta_2 = 4,5 \times 10^{-7} M^2$  (ιοντική ισχύς, 1 M, 25°C)

Στο εξής, οι υποκατεστημένες μορφές του σιδήρου: Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>, Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)<sup>+</sup>, και Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> θα γράφονται για συντομία ως Fe<sup>2+</sup>, FeOH<sup>+</sup>, και Fe(OH)<sub>2</sub>, αντίστοιχα. Για pH κάτω από 3 φαίνεται ότι η πλειοψηφία των ιόντων σιδήρου (II) είναι

υπό την μορφή  $\text{Fe}^{2+}$  (Σχήμα 2.1). Σε pH πάνω από 3 τα ιόντα του σιδήρου  $\text{Fe}^{2+}$ , όταν συνυπάρχουν με υδροξείδια του  $\text{Fe}^{3+}$  τείνουν να σχηματίσουν ίζημα και να καταβυθιστούν.

Στην αντίδραση μεταξύ  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{H}_2\text{O}_2$  που αντιστοιχεί στην αντίδραση (2.1) έχει αποδοθεί διμοριακή σταθερά ρυθμού από διάφορους ερευνητές που κυμαίνεται από 40 έως  $80 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  σε όξινο διάλυμα κοντά στη θερμοκρασία δωματίου (130)(131)(153)(154)(155). Η αντίδραση 2.1 έχει μια σχετικά χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης ( $42 \pm 1 \text{ kJ M}^{-1}$ ) για θερμοκρασίες μεταξύ 20 και  $300^\circ\text{C}$  (155). Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί θεωρητικά με την δημιουργία ενδιάμεσου συμπλόκου μεταξύ  $\text{H}_2\text{O}_2$  και ένυδρων ιόντων  $\text{Fe(II)}$  το οποίο βοηθά την εξωτερική ή εσωτερική μεταφορά ηλεκτρονίων αλλά κάτι τέτοιο δεν έχει επιβεβαιωθεί. Η εξωτερική μεταφορά ηλεκτρονίων φαίνεται λιγότερο πιθανή θερμοδυναμικά επειδή απαιτεί “διαμόρφωση” της ενδιάμεσης ρίζας ιόντων,  $\text{H}_2\text{O}_2^\bullet$  (156)(157). Ο Szulbinski (158), έπειτα από σύγκριση δύο παρόμοιων μακροκυκλικών συμπλόκων, πρότεινε ότι τουλάχιστον μία θέση συντονισμού του  $\text{Fe}^{2+}$  πρέπει να είναι ανοικτή ή αλλιώς κατειλημμένη από ασταθή υποκαταστάτη προκειμένου να γίνει η αντίδραση 2.1, γεγονός που υποδηλώνει εσωτερική μεταφορά ηλεκτρονίου. Οι Gallard *et al* εντόπισαν βάσει κινητικών μοντέλων τον προγενέστερο σχηματισμό συμπλόκου  $\text{Fe}^{2+}$ -υπεροξειδίου σε pH πάνω από 4.



Σχήμα 2.1: Μορφές του Fe (II) στο νερό ως συνάρτηση του pH σε 1 M ιοντική ισχύ.

Βασισμένο στις τιμές των σταθερών υδρόλυσης από τους Wells και Salam (151)(152)(159).

Αναφέρεται συχνά αλλά λανθασμένα ότι το ιδανικό pH για την αντίδραση 2.1 είναι 3. Όμως, η αντίδραση 2.1 για  $\text{Fe(II)}=\text{Fe}^{2+}$  είναι ανεξάρτητη του pH για pH κάτω από 3 (130)(131)(152)(159) και αυξάνεται ο ρυθμός της για pH πάνω από 3 μέχρι που φτάνει σε μέγιστη τιμή για pH=4 το οποίο αντιστοιχεί σε τιμή επτά φορές μεγαλύτερη από αυτήν για pH 3. Αυτό έχει αποδοθεί στο σχηματισμό του  $\text{Fe(OH)}_2$ , το οποίο είναι 10 φορές πιο δραστικό από το  $\text{Fe}^{2+}$  ( $k_{1,\text{Fe(OH)}_2} = 586 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  σε ιοντική ισχύ 0.1 M and  $25^\circ\text{C}$ ). Η βέλτιστη τιμή pH για την αντίδραση Fenton εξαρτάται από την έναρξη σχηματισμού ενώσεων Fe (III).

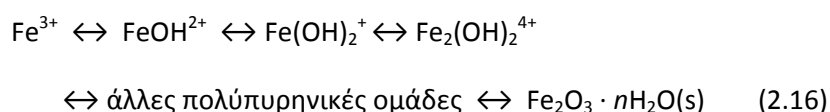
Η αντίδραση 2.1 επηρεάζεται επίσης και από άλλους υποκαταστάτες, L, του  $\text{Fe}^{2+}$ . Οι Wells και Salam (160) (152)(159). παρατήρησαν ότι όταν οι υποκαταστάτες L είναι αλογόνο, θειικό άλας, άλας σεληνικού οξέως ή τριπολυφωσφορικό άλας, η σταθερά του ρυθμού της

αντίδρασης 2.1 αυξάνεται έως μία οριακή τιμή με αύξηση της συγκέντρωσης των υποκαταστατών. Ο αυξημένος αυτός ρυθμός ήταν μόνο 2-3 φορές μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο ρυθμό της αντίδρασης 2.1 που μετρήθηκε παρουσία μη-συνεργατικών υποκαταστατών όπως τα υπερχλωρικά και τα νιτρικά ιόντα. Προφανώς, οι υποκαταστάτες L υποβαθμίζουν την πιθανότητα αναγωγής του συμπλόκου μειώνοντας το θετικό φορτίο του. Ορισμένοι χηλικοί υποκαταστάτες, επίσης, επιταχύνουν την αντίδραση του  $\text{Fe}^{2+}$  με  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί η πιθανότητα τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων να είναι, εκτός ή αντί του  $\text{HO}^\bullet$ , και υψηλού-σθένους οξειδία του σιδήρου. Το φουλβικό οξύ, το οποίο κατά πάσα πιθανότητα γίνεται σύμπλοκο με το  $\text{Fe}^{2+}$  μέσω των καρβοξυλικών ομάδων, επιταχύνει την αντίδραση 2.1 (161). Το οξαλικό σύμπλοκο,  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ , αντιδρά γρήγορα με το  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $k = 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) (162). Το  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -EDTA επίσης αντιδρά γρήγορα με το  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $k = 1,75 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), αλλά το προϊόν συμπεριφέρεται περισσότερο σαν υψηλού σθένους οξειδίο του σιδήρου από ότι σαν  $\text{HO}^\bullet$  (163). Το φωσφορικό σύμπλοκο φαίνεται να καταστέλλει την αντίδραση 2.1 (164). Περαιτέρω μελέτες για τη δομή-δραστικότητα των συμπλόκων του Fe (II) στην αντίδραση 2.1 θα είναι σαφώς πολύ χρήσιμες λόγω του κεντρικού ρόλου που εμφανίζουν τα σύμπλοκα αυτά στη χημεία του σιδήρου.

## 2.4 ΕΙΔΗ ΙΟΝΤΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ FENTON

### 2.4.1 Επίδραση του pH

Σε έντονα όξινο διάλυμα που δεν περιέχει  $\text{H}_2\text{O}_2$  αλλά μόνο συστατικά που δεν σχηματίζουν σύμπλοκα όπως  $\text{ClO}_4^-$  ή  $\text{NO}_3^-$ , ο  $\text{Fe}^{3+}$  υπάρχει ως ιόν σιδήρου ενυδατωμένο με έξι μόρια νερού,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Καθώς το pH αυξάνεται, αυτό το ιόν υφίσταται εκτεταμένη υδρόλυση (αντιδ. 2.16), που ανάλογα με το αντισταθμιστικό ιόν, την ιοντική ισχύ, και την συνολική συγκέντρωση του σιδήρου, καταλήγει σε καθίζηση άμορφου υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου.

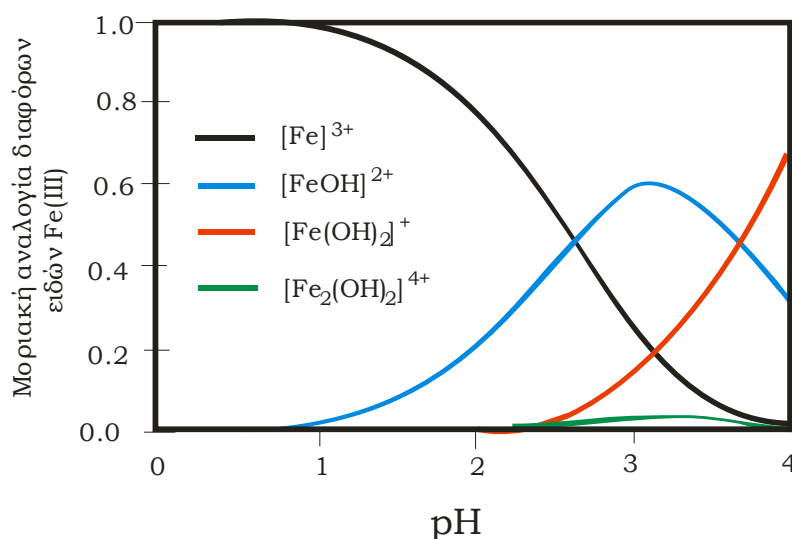


Η αντίδραση 2.16 απαλείφει τους υποκαταστάτες του  $\text{H}_2\text{O}$  στο σίδηρο, όπως και το  $\text{H}_2\text{O}$  και τα  $\text{H}^+$  που υπάρχουν στην στοιχειομετρία.

Όλα εκτός από τα δύο πρώτα βήματα στην αντιδ. (2.16) είναι αργά, και τα ιζήματα δεν επαναδιαλύονται εύκολα. Επιπλέον, τα ιζήματα είναι πολύ λιγότερο δραστικά στην Fenton. Λόγω της πολυπλοκότητας της υδρόλυσης του  $\text{Fe}^{3+}$  απαιτείται μεγάλη προσοχή για την απόκτηση σαφώς καθορισμένων διαλυμάτων. Μερικές συμβουλές γι' αυτό παραθέτονται παρακάτω: (α) Εάν τα διαλύματα που παρασκευάζονται είναι συμπυκνωμένα που αργότερα θα αραιωθούν για πειράματα, η προετοιμασία αυτών των διαλυμάτων πρέπει να γίνεται σε συγκέντρωση κάτω του 0,1 M και η προετοιμασία τους σε όξινο νερό ( $\geq 0,1 \text{ M H}^+$ ), αφού η διάλυση των αλάτων σιδήρου σε ουδέτερο νερό οδηγεί αμέσως σε υδρόλυση. (β) Ο ολικός σίδηρος πρέπει να παραμένει κάτω του  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  σε διαλύματα λιγότερο

όξινα από  $10^{-2}$  M  $H^+$ . (γ) Για τη ρύθμιση του pH σε όξινη περιοχή, προτείνεται η χρήση όξινου ανθρακικού άλατος. (δ) Η χρήση των διαλυμάτων αυτών να γίνεται εντός λίγων ωρών για να ελαχιστοποιηθούν οι παρεμβολές από κolloειδή οξείδια που σχηματίζονται με την πάροδο του χρόνου. Η παρουσία των υδρολυομένων ειδών γίνεται αντιληπτή από τη θολότητα και/ή το ελαφρά κίτρινο-πορτοκαλί χρώμα του διαλύματος.

Οι Gallard *et al* (165) έχουν απεικονίσει τη σχετική αφθονία των ειδών σιδήρου συναρτήσει του pH σε 0,1 M ιοντική ισχύ (Σχήμα 2.2). Σε pH=2.54, ο  $Fe^{3+}$  και το  $FeOH^{2+}$  υπάρχουν σε ίσες συγκεντρώσεις, μαζί με πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις του  $Fe(OH)_2^+$  και του  $Fe_2(OH)_2^{4+}$ . Επίσης, κolloειδή αρχίζουν να διαμορφώνονται αργά σε pH περίπου 3.



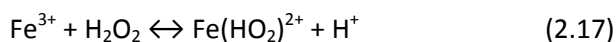
Σχήμα 2.2: Μορφές του Fe (III) στο νερό σε  $1 \times 10^{-3}$  M ολικού σιδήρου, ιοντική ισχύ 0,1M, και 25 °C.

Οι διακεκομμένες περιοχές των γραμμών περιγράφουν τις περιπτώσεις όπου τα υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου βρίσκονται σε υπέρκορη κατάσταση Gallard *et al* (165).

#### 2.4.2 Σύνθεση και αποσύνθεση συμπλόκων $Fe^{3+}$ με $H_2O_2$

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το υπεροξείδιο του υδρογόνου συνθέτει σύμπλοκα με το  $Fe^{3+}$ . Σε μια μελέτη χηλικών-  $Fe^{3+}$ , οι (166) διαπίστωσαν ότι πρέπει τουλάχιστον μία θέση συντονισμού του  $Fe^{3+}$  να είναι ανοιχτή ή κατηλειμένη από ένα ασταθή υποκαταστάτη (όπως  $H_2O$ ), προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση 2.2.

Για υδατικά διαλύματα  $Fe^{3+}$ , έχουν εντοπισθεί οι ακόλουθες ισορροπίες φασματομετρικά:

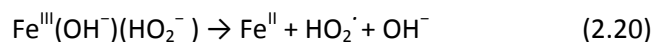
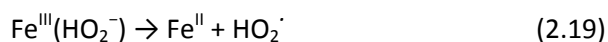




Αυτές οι ισορροπίες, οι οποίες επιτυγχάνονται σχεδόν αμέσως, περιλαμβάνουν κατά πάσα πιθανότητα συντονισμό του υπεροξειδίου με το μέταλλο. Ο πρώτος σταθερός σχηματισμός (αντιδ. 2.17) στους 25 °C (0,1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) έχει σημειωθεί με τιμές σταθεράς ισορροπίας  $k=3,7 (\pm 0,7) \times 10^{-3}$  (167),  $k=9 (\pm 1,5) \times 10^{-3}$  (168), ή  $3,1 (\pm 0,4) \times 10^{-3}$  (165). Ο δεύτερος σταθερός σχηματισμός (αντιδ. 2.18) έχει σημειωθεί με τιμή  $k = 2 (\pm 0,5) \times 10^{-4}$  (165). Σε πολύ υψηλή συγκέντρωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (~9 M) οι (169) εντόπισαν τους σχηματισμούς των Fe(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>3+</sup> και Fe(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(HO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>, αλλά τέτοια σύμπλοκα δεν μπορούν να επαληθευθούν φασματομετρικά (168). Η γεωμετρία των συμπλόκων του Fe<sup>3+</sup> με το HO<sub>2</sub><sup>-</sup> είναι άγνωστη.

Το Fe<sup>3+</sup>-EDTA δημιουργεί ένα πολύ γνωστό σύμπλοκο υπεροξειδίου, χρώματος μωβ (170)(171)(172).

Το περιοριστικό βήμα στην Fe<sup>3+</sup>- καταλυόμενη αποδόμηση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είναι συνήθως η αναγωγική διάσπαση του συμπλόκου Fe<sup>3+</sup>- υπεροξειδίου:



Οι αντιδράσεις 2.19 και 2.20 είναι πηγές δημιουργίας Fe<sup>2+</sup>, το οποίο κατόπιν αντιδρά κατά την αντίδραση 2.1 για να σχηματίσει HO•. Με ένα κινητικό μοντέλο 1<sup>ης</sup> τάξεως, οι De Laet και Gallard (173), εκτίμησαν ότι οι πραγματικές σταθερές ρυθμού αντίδρασης για τις συνδυασμένες αντιδράσεις 2.19 και 2.20 είναι 0,0027 s<sup>-1</sup>. Όμως δεν μπόρεσαν να προσδιορίσουν χωριστά τις σταθερές των επιμέρους αντιδράσεων.

Δεδομένου ότι η αντίδραση 2.2 είναι πολύ μικρότερης ταχύτητας από την αντίδραση 2.1, η αποδόμηση της οργανικής ένωσης σε αντιδράσεις μιγμάτων που ξεκινούν με Fe<sup>2+</sup> και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε μεγάλη περίσσεια γίνεται με κινητική 2 σταδίων: ένα γρήγορο στάδιο με την αντίδραση 2.1 (στάδιο ελέγχου), και το πολύ βραδύτερο στάδιο με την αντίδραση 2.2 (ρυθμιστικό στάδιο). Αυτό φάνηκε πολύ καλά κατά την αντίδραση αποδόμησης της ατραζίνης από τους Gallard και De Laet (2000). Η συμβολή της ταχείας φάσης εξαρτάται, φυσικά, από τον μοριακό λόγο του συστατικού-στόχου προς την αρχική συγκέντρωση του Fe<sup>2+</sup>.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η δράση του σιδήρου ως καταλύτη στις αντιδράσεις Fenton συνήθως φθάνει στο ανώτατο όριο σε pH ελαφρώς κάτω από το 3 (134)(174)(175). Αυτό συμβαίνει για δύο λόγους: α) εκτός της περίπτωσης που υπάρχουν δεσμοί με χηλικές ενώσεις, ο Fe<sup>3+</sup> αρχίζει να καταβυθίζεται όταν το pH είναι πάνω από 3, με τη μορφή ανενεργών ένυδρων υδροξειδίων (παράγραφος 2.4.1) και β) το [Fe(HO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>] φτάνει στη μέγιστη συγκέντρωση σε pH γύρω στο 3 (165). Αν και θεωρητικά το [Fe(OH)(HO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>] συνεχίζει να αυξάνεται και σε pH πάνω από 3, στις αντιδράσεις Fenton τείνει να μειωθεί ούτως ή άλλως λόγω καθίζησης του καταλύτη.

Η επίδραση της δομής του υποκαταστάτη στις αντιδράσεις 2.17-2.20 είναι άγνωστη. Λίγοι είναι οι ερευνητές που προσπάθησαν να διερευνήσουν τις αντιδράσεις 2.19-2.20 (π.χ., με HO<sub>2</sub>• ως προϊόν) μέσω είτε των προϊόντων των παράπλευρων αντιδράσεων των υποκαταστών όπως τα υψηλού-σθένους οξείδια του σιδήρου, είτε από τις έμμεσες επιπτώσεις απομάκρυνσης των OH• που οφείλονται στον υποκαταστάτη. Ακολουθούν

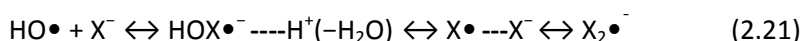
μερικά παραδείγματα επίδρασης της δομής των υποκαταστατών στις αντιδράσεις οξειδωσης ακολουθούν. Η διάσπαση του συμπλόκου υπεροξειδίου-  $\text{Fe}^{3+}$  - EDTA σε  $\text{O}_2^{\cdot-}$  και  $\text{Fe}^{2+}$ , είναι περίπου 30 φορές πιο γρήγορη από την αντίστοιχη για το ένυδρο σύμπλοκο-υπεροξειδίου-  $\text{Fe}^{3+}$ . Επίσης, η αντίδραση μεταξύ  $\text{H}_2\text{O}_2$  και  $\text{Fe}^{3+}$ -DTPA είναι περίπου  $4 \times 10^5$  φορές ταχύτερη από ότι αυτή του ένυδρου συμπλόκου, αλλά το προϊόν δεν καταναλώνεται από τους συνήθεις απενεργοποιητές ριζών  $\text{HO}\cdot$ , όπως η μεθανόλη ή η βουτανόλη, γεγονός που υποδηλώνει το σχηματισμό συμπλόκων οξειδίων σιδήρου υψηλού σθένους αντί των  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{HO}\cdot$  (176)

### 2.4.3 Επίδραση των ανόργανων ιόντων

Οι οξειδώσεις των οργανικών ενώσεων με αντιδράσεις Fenton και φωτο-Fenton παρεμποδίζονται, σε διαφορετικό βαθμό, από φωσφορικά, θειικά, οργανοθειούχα ιόντα και τα ιόντα φθορίου, βρωμίου, και χλωρίου, ανάλογα με τις συγκεντρώσεις τους. Τέτοια ανιόντα μπορεί να υπάρχουν αρχικά στο απόβλητο ή να σχηματίζονται ως τελικά προϊόντα από τις αντιδράσεις αποδόμησης. Η παρεμπόδιση από τα είδη αυτά μπορεί να οφείλεται σε καθίζηση του σιδήρου, ή σε απενεργοποίηση των ριζών  $\text{HO}\cdot$ , ή στο σχηματισμό σχετικά αδρανών συμπλόκων με τον τρισθενή σίδηρο ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Τα νιτρικά ή υπερχλωρικά ιόντα δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με τα  $\text{Fe}^{3+}$  ή  $\text{Fe}^{2+}$  και ούτε αντιδρούν με το  $\text{HO}\cdot$ , γεγονός που τα καθιστά ιδανικά για ιχνηθέτες σε μελέτες βασικής έρευνας.

Ο  $\text{Fe(III)}$  σχηματίζει σύμπλοκα με τα φωσφορικά ιόντα που είναι αρκετά μη διαλυτά σε ουδέτερο ή ελαφρώς όξινο διάλυμα. Οι Lu et al (177) μελέτησαν την οξείδωση του dichlorvos [2,2-διχλωροαιθυλένο διμέθυλο φωσφορικό οξύ] χρησιμοποιώντας  $\text{Fe}^{2+}$  και περίσσεια  $\text{H}_2\text{O}_2$  και παρατήρησαν το τυπικό προφίλ ρυθμού των δύο σταδίων (αργό-γρήγορο). Σε 0,2 M φωσφορικό οξύ, το γρήγορο στάδιο (του οποίου η ταχύτητα ελέγχεται από την αντίδραση 2.1) δεν επηρεάζεται πολύ, αλλά το αργό στάδιο (του οποίου η ταχύτητα ελέγχεται από την δράση του τρισθενούς σιδήρου ως καταλύτη) διακόπτεται τελείως λόγω της καθίζησης φωσφορικών συμπλόκων του  $\text{Fe}^{3+}$ . Σε αντιδράσεις των θειούχων βαφών, επίσης μπορεί να πραγματοποιηθεί καταβύθιση του  $\text{Fe}^{3+}$  από το συντονισμό με την ομάδα ( $\text{Ar-SO}^3$ ) (178)(179).

Η παρεμπόδιση της αντίδρασης Fenton από  $\text{Cl}^-$  και  $\text{Br}^-$  γίνεται λόγω της αντίδρασής τους με το  $\text{HO}\cdot$  (αντιδ. 2.21,  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ), καθώς αυτά τα ιόντα είναι σχετικά αδύναμοι υποκαταστάτες του  $\text{Fe}^{3+}$ .

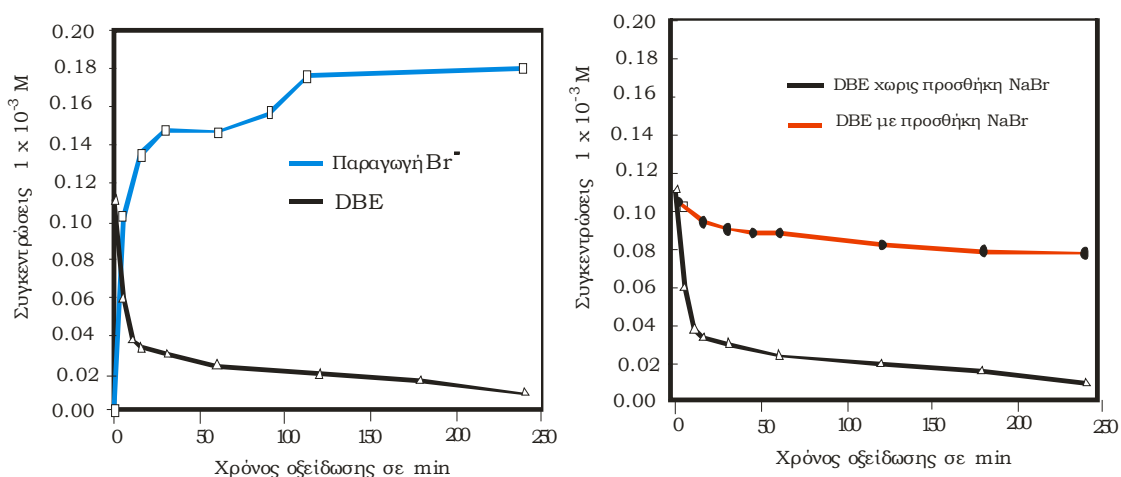


Οι διακεκομένες γραμμές στην αντίδραση 2.21 εκφράζουν γέφυρες συντονισμού με γειτονικά μόρια ή ιόντα και επομένως μηχανισμούς σταθεροποίησης των ενδιάμεσων ριζών.

Αυτό περιορίζει την επεξεργασία των αποβλήτων, που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων αλογονιδίων, με αντιδράσεις Fenton. Η αντίδραση 2.21 είναι γρήγορη, αναστρέψιμη, και εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις  $\text{X}^-$  και  $\text{H}^+$  (180). Η αναστολή της

αντίδρασης Fenton από την κατανάλωση των  $\text{HO}\bullet$  από τα χλωριούχα ιόντα, είναι αισθητή πάνω από  $0,01 \text{ M Cl}^-$  σε pH 2,8 (175). Η κινητική της αντίδρασης Fenton παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων χλωριονίων περιπλέκεται από τις αντιδράσεις των ριζών χλωρίου με το  $\text{H}_2\text{O}_2$ , με τα διάφορα είδη σιδήρου και με την ίδια την οργανική ένωση. Οι Kiwi *et al* (181) παρατήρησαν την παρεμπόδιση από τα ιόντα  $\text{Cl}^-$  κατά την αποδόμηση της βαφής orange II και ανέφεραν την παραγωγή οργανοχλωριωμένων ενώσεων σε ποσοστό 3-33%. Τα βρωμιούχα ιόντα είναι ένας ισχυρός καταναλωτής  $\text{HO}\bullet$ , δεδομένου ότι η ισορροπία της αντίδρασης (2.21) βρίσκεται σε μεγάλο βαθμό προς τα δεξιά (182) (Σημειώνεται ότι η φυσική αναλογία του βρωμίου ως προς το χλώριο στο θαλασσινό νερό είναι 0,15 % mole/mole). Σε εργαστηριακές συνθήκες η αποδόμηση, με αντιδράσεις φώτο-Fenton, του εδαφικού φυτοφαρμάκου 1,2-διβρωμοαιθάνιο (DBE), σε υδατικό διάλυμα 0,1 mM, προκαλεί αυτοαναστολή από το  $\text{Br}^-$  το οποίο απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της ανοργανοποίησης του, και σταματάει σχεδόν εξ ολοκλήρου τις αντιδράσεις Fenton σε 1 mM NaBr (Σχήμα 2.3). Οι ρίζες αλογονιδίων ( $\text{X}\bullet$ ) και οι ρίζες ανιόντων διαλογονιδίων ( $\text{X}_2\bullet^-$ ), αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις σε υδατικό περιβάλλον. Ο μηχανισμός των αντιδράσεων αυτών βασίζεται στη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το οξειδωτικό μέσον στην αναγωγμένη ένωση και η πρόοδός τους πραγματοποιείται με απομάκρυνση H με παράλληλη προσθήκη X σε θέσεις διπλών και τριπλών δεσμών του άνθρακα. Ο μηχανισμός αυτός ευνοεί την πλήρη ανοργανοποίηση των ενώσεων, ενώ οι αντιδράσεις προσθήκης οδηγούν στη παραγωγή οργανοαλογονομένων ενώσεων.

Τα θειικά (175)(183)(130) ιόντα αναστέλλουν την αντίδραση Fenton, ακόμη κι αν είναι "φτωχοί" υποκαταστάτες του  $\text{HO}\bullet$  (133) και τα σύμπλοκα τους με τον  $\text{Fe}^{3+}$  είναι διαλυτά. Αυτά τα ιόντα μειώνουν την δραστηριότητα του  $\text{Fe}^{3+}$  μέσω φαινομένων συντονισμού. Ο  $\text{Fe}^{3+}$  παρουσία θειικών δημιουργεί ένα μείγμα συμπλόκων  $\text{FeSO}_4^+$  και  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ .



Σχήμα 2.3: Αντίδραση φώτο-Fenton του 1,2-διβρωμοαιθανίου (DBE)

παρουσιάζει αυτό-αναστολή από το ιόν βρωμίου που απελευθερώνεται, και μεγάλη αναστολή με την προσθήκη του NaBr. 1,0 mM  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ , 10.1 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 2.75, 25 °C σε ακτινοβολία με μαύρο λαμπτήρα φθορισμού.

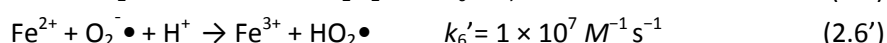
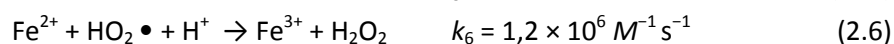
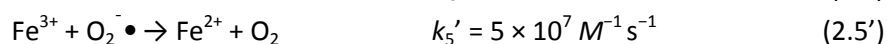
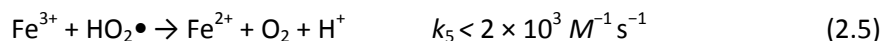
Προφανώς το  $H_2O_2$  δεν δημιουργεί συντονισμό με τα σύμπλοκα Fe (III)-θειικών (183). Η οξείδωση του 2,4 διχλωροφαινοξυοξικού οξέος (2,4-D) ελαττώθηκε κατά 6 φορές σε 0,1 M θειικό άλας, και η αποδόμηση του  $H_2O_2$  ελαττώθηκε 20-φορές σε 1 M θειικό άλας (175). Πιθανότατα, ωστόσο, οι mmoI συγκεντρώσεις του θείου που προσθέτονται με την προσθήκη του σιδήρου (που είναι της μορφής θειικού άλατος) να έχουν μικρό αντίκτυπο στις επιδόσεις της αντίδρασης Fenton.

Η συγγένεια των ιόντων σιδήρου με το φθόριο είναι πολύ υψηλή, με τις διαδοχικές σταθερές σχηματισμού για τα μονο-, δι-, και τρι-φθοριούχα σύμπλοκα να είναι της τάξης των  $\sim 10^5$ ,  $10^5$ , και  $10^3 M^{-1}$ , αντίστοιχα (184). (Ως **σταθερά σχηματισμού** των συμπλόκων ( $K_{MY}$ ) ορίζεται η σταθερά ισορροπίας της γενικής αντίδρασης σύμπλεξης:  $M + Y \rightleftharpoons MY$   $K_{MY} = [MY]/[M][Y]$  σε μονάδες  $M^{-1}$ )

Ακόμη και το μονοφθοριούχο σύμπλοκο είναι καταλυτικά ανενεργό στην αντίδραση Fenton (185).

## 2.5 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ ΜΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ

Το  $HO_2\bullet$ , και η συζυγής του βάση  $O_2^-\bullet$  μπορούν να ανάγουν και να οξειδώσουν το σίδηρο σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



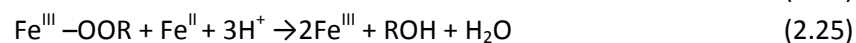
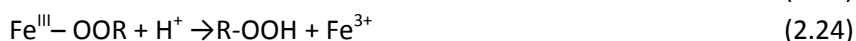
Ο ρυθμός μείωσης των συντελεστών οξείδωσης από τις ρίζες  $O_2^-\bullet$  και  $HO_2\bullet$  εξαρτάται από το pH και από τις στιγμιαίες συγκεντρώσεις  $Fe^{3+}$  και  $Fe^{2+}$  σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\frac{rate_{red}(5+5')}{rate_{ox}(6+6')} = \frac{k_5 + k_5 K_a / [H^+]}{k_6 + k_6 K_a / [H^+]} \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]} \quad (2.22)$$

Όπου το  $K_a$  είναι η σταθερά οξύτητας του  $HO_2\bullet$  ( $1,58 \times 10^{-5}$ ). Υποθέτοντας ότι οι αναφερόμενες σταθερές ρυθμού για τις αντιδράσεις 2.5, 2.5', 2.6, και 2.6' που δίνονται εδώ ισχύουν κάτω από pH 3,5, η εξίσωση 2.22 ισοδυναμεί με  $0.39 \times [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$  σε pH 2.8. Κατά συνέπεια, το  $HO_2\bullet$  (ή  $O_2^-\bullet$ ) επιφέρει αναγωγή όταν η αναλογία των  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$  είναι μεγαλύτερη από 2.5 και οξείδωση όταν η αναλογία τους είναι κάτω από 2.5. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του σιδήρου κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων Fenton έχει ερευνηθεί σε μερικές μελέτες (Sun and Pignatello (186) (187) (188), Chen and Pignatello, (189)). Η αναλογία  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$  σε κάθε δεδομένη στιγμή εξαρτάται από την συγκέντρωση του  $H_2O_2$ , τη συγκέντρωση των οργανικών ενδιαμέσων που είναι ικανά να οξειδώσουν ή να αναγάγουν το σίδηρο (190), και την ακτινοβολούμενη ισχύ όταν χρησιμοποιείται

φωτοενεργοποίηση. Χαρακτηριστικά, το  $\text{Fe}^{3+}$  υπερισχύει όταν η μοριακή αναλογία  $\text{H}_2\text{O}_2$  ως προς το συνολικό  $\text{Fe}$  είναι υψηλή. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η αναγωγή του σιδήρου από  $\text{HO}_2\bullet$  (ή  $\text{O}_2^-\bullet$ ) είναι ευνοϊκότερη. Ανεξάρτητα όμως από αυτό, όταν οι ρίζες  $\text{HO}_2\bullet$  και  $(\text{O}_2^-\bullet)$  αποσυντίθενται προκύπτει το ένα ή το άλλο αντιδραστήριο της Fenton,  $\text{Fe}^{2+}$  ή  $\text{H}_2\text{O}_2$ , και με αυτόν τον τρόπο επιταχύνεται η αντίδραση Fenton.

Ο σίδηρος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις αντιδράσεις οξειδωσης των οργανοϋπεροξειδικών ριζών ( $\text{RO}\bullet$ ,  $\text{ROO}\bullet$ ) και των ριζών με κεντρικό άτομο άνθρακα ( $\text{R}\bullet$ ). Οι οργανοϋπεροξειδικές ρίζες καταναλώνουν το  $\text{Fe}^{2+}$  με την ακόλουθη σειρά αντιδράσεων (191):



Η αντίδραση 2.25 είναι τρεις τάξεις μεγέθους ταχύτερη από την αντίδραση 2.1. Ο συνδυασμός της ισορροπίας 2.23 και της αντίδρασης 2.26 αντιπροσωπεύει την απενεργοποίηση των ριζών  $\text{RO}\bullet$ ,  $\text{ROO}\bullet$  με το  $\text{Fe}^{2+}$  να παίζει το ρόλο του καταλύτη.

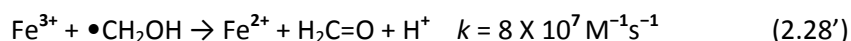
Οι ρίζες  $\text{RO}\bullet$  καταναλώνουν  $\text{Fe}^{2+}$  ταχέως, σύμφωνα με την εξίσωση :



Οι ρίζες με κεντρικό άτομο άνθρακα μπορούν να αναγάγουν τον  $\text{Fe}^{3+}$  [εξ. (2.28)] ή να οξειδώσουν τον  $\text{Fe}^{2+}$  (εξ. 2.29), ανάλογα με τη δομή τους. Και οι δύο αντιδράσεις είναι κατ' ουσία αναντίστρεπτες.



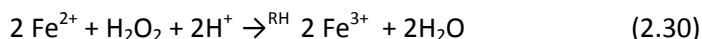
Η ανθρακούχα ένωση που παράγεται στην αντίδραση 2.28 μπορεί, (α) να χάσει ένα πρωτόνιο την παρακείμενη θέση του άνθρακα με θετικό φορτίο και να σχηματιστεί ένας διπλός δεσμός, ή (β) να αντιδράσει με νερό ώστε να σχηματισθεί μια αλκοόλη. Οι ενώσεις σιδήρου στις εξισώσεις 2.28 και 2.29 πρέπει να ανταγωνιστούν με το  $\text{O}_2$  για να αντιδράσουν με τη  $\text{R}\bullet$  (εξ. 13 και 14). Λίγες σταθερές ρυθμού είναι διαθέσιμες για την αντίδραση 2.28. Οι τριτοταγείς άλκυλο-ρίζες και οι ρίζες α σε  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ , ή  $-\text{αμίδο}$  ομάδες  $\text{N}$  είναι πιο δραστικές. Για παράδειγμα (133):



Οι βενζολικές ρίζες είναι ενδιάμεσες σε δραστικότητα, και οι αρχικές πρωτοταγείς και δευτερογενείς αλκυλικές ρίζες είναι αδρανείς (192) (193). Ωστόσο, δεδομένου ότι η σταθερά ρυθμού ακόμα και των πιο γρήγορων αντιδράσεων (π.χ., αντίδραση 2.28) εξακολουθεί να είναι μίας τάξης μεγέθους μικρότερη από τις τυπικές σταθερές ρυθμού για

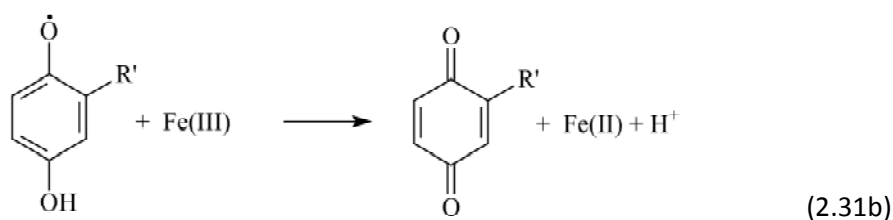
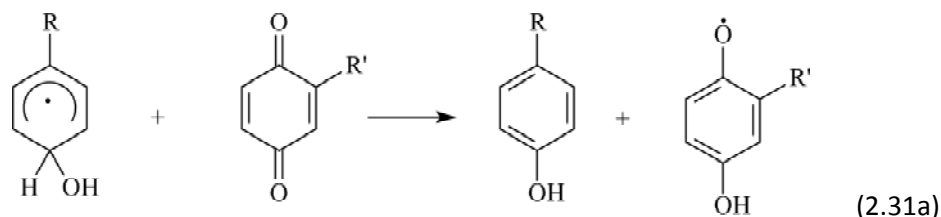
τις αντιδράσεις των  $R\bullet$  με το  $O_2$  (εξ. 2.13-2.14) η μείωση του  $Fe^{3+}$  από άνθρακο-κεντρικές ρίζες παρουσία του  $O_2$  είναι πιθανώς ελάχιστη.

Η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου από ρίζες άνθρακα (αντίδραση 2.29) είναι κοινή για ρίζες βινυλίου και ρίζες καρβονυλικών ομάδων. Όταν οι ρίζες  $R\bullet$  παράγονται από την επίδραση  $HO\bullet$ , η αναγωγή τους στην αρχική ένωση οδηγεί σε κατανάλωση των αντιδραστηρίων, αφού ουσιαστικά η μόνη αντίδραση είναι απλά η καταλυόμενη αναγωγή του υδροξειδίου του υδρογόνου, από την  $RH$ , σε νερό:

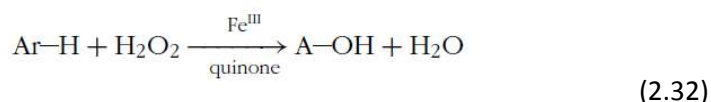


Οι ενώσεις που παρουσιάζουν αυτήν την συμπεριφορά είναι η ακετόνη, το οξικό οξύ, το ηλεκτρικό οξύ και μηλονικό οξύ (192), καθώς και η diuron, [3-(3,4-διχλωροφαινυλ)-1,1-διμέθυλοουρία] και η isoproturon [3-(4-(2-μέθυλ-αίθυλ-φαινύλ)-1,1-διμέθυλοουρία] (194).

Οι ρίζες υδροξυ-κυκλο-εξα-διενυλίου (hydroxycyclohexadienyl) που παράγονται κατά την αντίδραση του  $HO\bullet$  με τους αρωματικούς δακτυλίους (εξ. 2.12) μπορούν να αναγάγουν το  $Fe(III)$  έμμεσα μέσω της καταλυτικής μεσολάβησης των μορίων κινόνης (148) (189). Ένα παράδειγμα παρουσιάζεται στην εξ.(2.31) χρησιμοποιώντας υποκατεστημένη 1,4-βενζοκινόνη.



Όσο οι κινόνες σχηματίζονται στο διάλυμα, το κλάσμα του  $Fe$  σε κατάσταση  $+II$  αυξάνεται. Η αντίδραση 2.31 έχει αποδειχθεί ότι πραγματοποιείται κατά την οξείδωση φαινολών και νιτροβενζολίου αντίδραση καταλυόμενη από υποκατεστημένες και μη υποκατεστημένες βενζοκινόνες και ναφθοκινόνες. Το παράδειγμα του νιτροβενζολίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.4. Η αντίδραση 2.31a είναι αυτή που ορίζει το ρυθμό της αντίδρασης. Οι ηλεκτρόνιο-δότες που είναι υποκαταστάτες στο δακτύλιο της κινόνης αναστέλλουν την αντίδραση, ενώ οι ναφθοκινόνες είναι καλύτεροι καταλύτες από τις βενζοκινόνες (189). Από αυτόν τον μηχανισμό ηλεκτρόνιο-ανταλλαγής, οι κινόνες, οι οποίες από μόνες τους είναι παραπροϊόντα της αποδόμησης αρωματικών ενώσεων, παίζουν σημαντικό ρόλο στην οξείδωση Fenton των αρωματικών ενώσεων καταλύοντας την υδροξυλίωση των αρωματικών δακτυλίων:

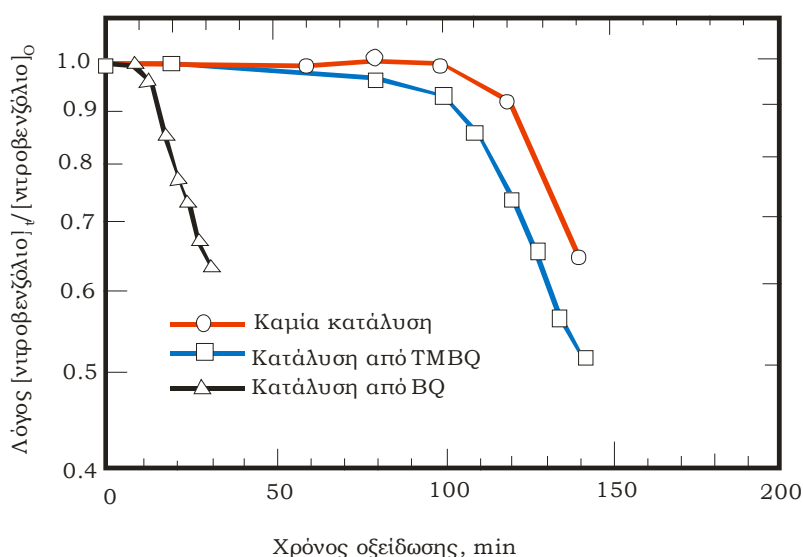
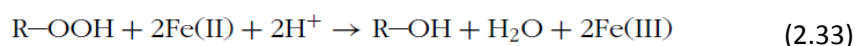


Η εξίσωση (2.32) μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σύνολο των αντιδράσεων 2.1, 2.12, 2.31a, και 2.31b. Η κατάλυση της αντίδρασης ανταλλαγής ηλεκτρονίων μέσω των κινόνων μετριάζεται από το γεγονός ότι από οι ρίζες HO• οξειδώνουν εύκολα τις κινόνες. Απαιτείται όμως περαιτέρω προσπάθεια για τον προσδιορισμό σταθερότερων καταλυτών της κινόνης διότι η κινόνη ενώ είναι καταλύτης ταυτόχρονα αναλώνεται λόγω οξείδωσης της.

## 2.6 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΜΕ ΤΑ ΕΙΔΗ ΣΙΔΗΡΟΥ

Το ιόν Fe<sup>2+</sup> στο νερό είναι ένα ασθενές αναγωγικό αντιδραστήριο και επομένως, όχι πολύ δραστικό προς τους περισσότερους οργανικούς ρύπους. Επιπλέον, ο Fe(III) που περιέχει μόνο ενυδατωμένους συνδέτες (προσδέματα) είναι ένα φτωχό οξειδωτικό. Εντούτοις, τα είδη σιδήρου, είναι γνωστόν, ότι αντιδρούν άμεσα με μερικούς τύπους ενώσεων και παρουσιάζουν ενδιαφέρον για εφαρμογή της Fenton σε ειδικού τύπου οργανικών ρύπων όπως είναι τα οργανοϋπεροξειδία, οι υδροκινόνες, καθώς και ορισμένες χρωστικές ουσίες.

Τα μόρια των οργανοϋπεροξειδίων είναι συνήθως ασταθή παρουσία του Fe<sup>2+</sup>:

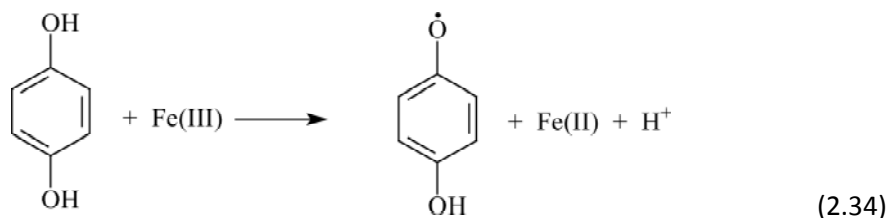


Σχήμα 2.4: Αναγωγή νιτροβενζολίου από το Fe(III) και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

λόγω της παρουσίας ή της έλλειψης των προστιθέμενων καταλυτών κινόνης: BQ, βενζοκινόνης, TMBQ, τετρα-μέθυλ-βενζοκινόνης (189).

Η αντίδραση 2.33 περιλαμβάνει δύο βήματα, το πρώτο όπου παράγονται ακετυλοξύλια και ρίζες υδροξυλίου ανάλογα με το τύπο R. Η αντίδραση 2.33 είναι τόσο γρήγορη που εμποδίζει τις προσπάθειες να ανιχνευθούν τα ενδιάμεσα προϊόντα στα μίγματα οργανοϋπεροξειδίων της αντίδρασης Fenton.

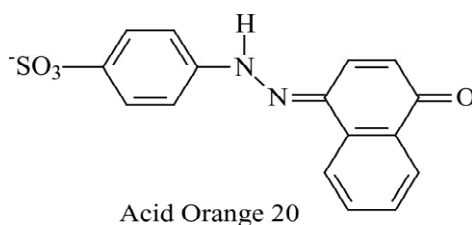
Οι υδροκινόνες μπορούν να ανάγουν τον  $\text{Fe}^{3+}$  με τα διαδοχικά βήματα μεταφοράς ενός  $-e^-$  μέσω της ρίζας ημικινόνης, για παράδειγμα η αντίδραση 2.34 ακολουθούμενη από την 2.31b.



Οι υδροκινόνες μπορεί να παραχθούν μέσω αντίδρασης Fenton με αντιδράσεις επαναλαμβανόμενης υδροξυλίωσης αρωματικών δακτύλιων. Οι μέτα-δι-υδροξυ ομάδες είναι κατά πολύ λιγότερο οξειδώσιμες επειδή στερούνται τη πρόσθετη σταθερότητα της δομής της ημικινόνης και δεν μπορούν να δώσουν μια κινόνη.

Η οξείδωση των υποκατεστημένων βενζολίων από το σύστημα  $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$  παρουσιάζει, μέσω των αντιδράσεων όπως οι 2.31 και 2.34, μία αυτοκατάλυση (190). Μετά από μια φάση υστέρησης, η αντίδραση προχωράει σε μια γρήγορη φάση, καθώς παράγονται προϊόντα της υδροκινόνης και της κινόνης. Αυτό συνοδεύεται από μια απότομη αύξηση της συγκέντρωσης του  $[\text{Fe}^{2+}]$ . Ομοίως, η αποδόμηση της ατραζίνης από τα αντιδραστήρια  $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$  επιταχύνθηκε όταν προστέθηκε 1,2,4-τριχλωροβενζένιο, πιθανώς λόγω της διευκολυμένης αναγέννησης του  $\text{Fe(II)}$  από τις παραγόμενες υδροκινόνη/κινόνη ως ενδιάμεσα της αντίδρασης αποδόμησης του 1,2,4-τριχλωροβενζενίου (194).

Ο σίδηρος (III) οξειδώνει επίσης γρήγορα την παρα-υδροξυαζωτική χρωστική ουσία Acid Orange 20 (AO20), παράγοντας δύο ισοδύναμα του  $\text{Fe(II)}$ , ένα μη αναγνωρισμένο προϊόν που διαμορφώνει ένα αντιστρέψιμο σύμπλοκο με το  $\text{Fe(II)}$ , και ένα δευτερεύον προϊόν (απόδοση 4%) την 1,4-ναθφοκινόνη (MacKay και Pignatello, 2001). Η AO20 παρουσιάζεται εδώ με τη μορφή της υδραζόνης, που είναι το κυρίαρχο ταυτομερές στους πολικούς διαλύτες. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν ότι οι ανάλογες όρθο-υδροξυαζωτικές χρωστικές, Acid Orange 7 και το Acid Orange 10, είναι αδρανείς στις αντιδράσεις Fenton.



## 2.7 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΕΙΔΗ ΡΙΖΩΝ

Σε αυτή την παράγραφο συνοψίζονται οι δράσεις των σημαντικότερων ριζών που εμπλέκονται στην οξειδωτική αποδόμηση ρυπαντών. Αυτές είναι οι ρίζες υδροξυλίου, οι



ρίζες υπεροξυλίου ( $\text{ROO}\bullet$ ), και οι ρίζες υδροϋπεροξυλίου ( $\text{HO}_2\bullet$ ) με τη συζευγμένη βάση του, το ανιόν υπεροξειδίου ( $\text{O}_2^-\bullet$ ). Η χημεία της οξειδωσης με αντιδράσεις Fenton, δεν παρουσιάζει κάτι διαφορετικό από τις υπόλοιπες οξειδωτικές διαδικασίες AOPs που βασίζονται σε διεργασίες ριζών υδροξυλίου σε υδατικά μέσα.

### 2.7.1 Αντιδράσεις οργανικών μορίων με ρίζες υδροξυλίου

Στα συστήματα Fenton, η κατάληξη των οργανικών ενώσεων-στόχων, όπως και πολλών υποπροϊόντων της αποδόμησης, εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τις αντιδράσεις τους με το  $\text{HO}\bullet$ . Όπως συζητήθηκε στην παράγραφο 2.2, η ρίζα  $\text{HO}\bullet$  αντιδρά κυρίως αποσπώντας άτομα H ή με προσθήκη σε ακόρεστους δεσμούς (αντιδράσεις 10-12). Πολλά είναι γνωστά για την δραστηριότητα της ρίζας  $\text{HO}\bullet$  σε υδατικά μέσα. Οι σταθερές του ρυθμού δευτέρας τάξης  $k_{\text{HO}}$ , στις αντιδράσεις 10-12, είναι της τάξης του  $10^7$  με  $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (133).

Η ρίζα  $\text{HO}\bullet$ , αν και είναι πολύ δραστική και με μεγάλο εύρος δράσης, εντούτοις φαίνεται να είναι ασθενώς ηλεκτροφιλική. Η παράμετρος ευαισθησίας Hammett  $\rho$  για τα αντικατασταθέντα βενζόλια και βενζοϊκά οξέα είναι  $-0,41$ , που αντιστοιχεί σε  $\sim 3-4$  φορές αύξηση της σταθεράς του ρυθμού της μετάβασης από ένα δακτύλιο με έντονα ηλεκτροαρνητικό υποκατάστατη ( $-\text{NO}_2$ ) σε ένα έντονα ηλεκτροθετικό υποκατάστατη ( $-\text{NH}_2$ ) (Η ηλεκτρονιακή διαταραχή, που εισάγει κάθε υποκαταστάτης, ανάλογα με τη θέση του στην οργανική ένωση, ποσοτικά προσδιορίζεται με βάση τη γραμμική εξίσωση του Hammett (126), που εφαρμόστηκε για  $\mu$ - και  $\pi$ -υποκατεστημένα βενζολικά συστήματα, του τύπου  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$  (όπου X ο υποκαταστάτης και Y το κέντρο της αντίδρασης):  $\log(K_x/K_o)=\rho\sigma$  όπου  $K_x$  και  $K_o$  οι σταθερές ισορροπίας μιας αντίδρασης αντίστοιχα για τον υποκαταστάτη X και για το υδρογόνο,  $\rho$  η σταθερά της αντίδρασης, που εκφράζει το μέτρο της ευαισθησίας της στην ηλεκτρονιακή διαταραχή, και  $\sigma$  μια σταθερά που χαρακτηρίζει τον υποκαταστάτη X)

Μια άλλη ένδειξη του ηλεκτροφιλικού χαρακτήρα του  $\text{HO}\bullet$  είναι ο μειωμένος ρυθμός της απόσπασης  $-\text{H}$  όταν το ηλεκτρόνιο που αποσπάται από την καρβονυλομάδα βρίσκεται στην θέση άλφα (π.χ.,  $K_{\text{HO}} = 1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  για την ακετόνη έναντι  $K_{\text{HO}} = 1,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  για το αιθάνιο), το οποίο δεν συμβαίνει για μία ηλεκτρο-ουδέτερη ρίζα όπως το μεθύλιο.

Ωστόσο, μπορεί να είναι σημαντικοί και άλλοι οι παράγοντες εκτός από τον ηλεκτροφιλικό χαρακτήρα του  $\text{HO}\bullet$ , ακόμη και να έχουν δεσπόζουσα θέση όπως είναι: (α) η ένταση του δεσμού C-H (β) η σταθερότητα των νέων ριζών των οργανικών ενώσεων (γ) τα στατιστικά στοιχεία, δηλαδή, ο αριθμός των ισοδύναμων ατόμων H ή των θέσεων προσβολής. Και (δ) οι στερεοχημικές επιδράσεις. Ορισμένοι από αυτούς τους παράγοντες είναι αλληλένδετοι, για παράδειγμα, το (α) εξαρτάται από την ηλεκτραρνητικότητα των υποκαταστατών και τα (α) και (β) είναι αντιστρόφως ανάλογα. Οι επιπτώσεις του διαλύτη, του pH, και της ιοντικής ισχύς αναμένεται να είναι ήσσονος σημασίας.

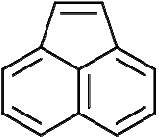
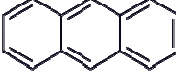
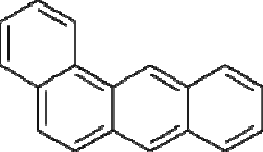
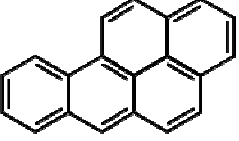
Για τις λειτουργικές ομάδες των αλκανίων η σειρά δραστηριότητας C-H είναι συνήθως η ακόλουθη: τριτογενή > δευτερογενή > πρωτογενή. Η ίδια σειρά ισχύει για την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του C καθώς και για την σταθερότητα των ριζών των οργανικών ενώσεων ενώ ισχύει η αντίστροφη σειρά για την αντοχή του δεσμού C-H (195). Η προσθήκη σε αλκένια ευνοείται σε σχέση με την απομάκρυνση H, ειδικά όταν ο διπλός δεσμός είναι υποκατεστημένος με ηλεκτρονιοδότες -R ή -OR.

Η σύγκριση του  $K_{HO}$  των αλογονωμένων αλκάνιων και αλκενίων σε αέρια και σε υδατική φάση (196) δείχνει ότι τα αλειφατικά αλογόνα έχουν διπλή επίδραση στην οργανική δραστηριότητα:

1. Μία απενεργοποιητική δράση, λόγω της ισχυρής ηλεκτραρνητικότητας του αλογόνου. Η αλογόνωση στη β-θέση του αιθανίου ακολουθεί τη σειρά  $F > Cl$ .
2. Ενεργοποίηση στη α θέση χάρη στην ικανότητά της να σταθεροποιεί την οργανική ρίζα-ή να αποδυναμώνει τον δεσμό C-H. Η ικανότητα σταθεροποίησης της θέσης α ακολουθεί τη σειρά  $Cl > Br > F$ . Ανά άτομο υδρογόνου, η διαδοχική υποκατάσταση του Cl στο μεθάνιο αυξάνει προοδευτικά τη δραστηριότητα του C-H. Τα αλογονοαλκάνια είναι χημικά αδρανή, γιατί οι  $HO\bullet$  δεν μπορούν να προσβάλλουν το αλογόνο.

Για τις αρωματικές ενώσεις, παρατηρήθηκε ότι οι επιπτώσεις των υποκαταστατών τους στις αντιδράσεις Fenton είναι ετερόκλητες και δεν είναι πάντοτε συνεπείς με αυτό που αναμένεται δηλαδή βάσει της ικανότητας απομάκρυνσης των υποκαταστατών και την ηλεκτρονιοφιλική φύση του  $HO\bullet$ . Αυτό μπορεί, εν μέρει, να οφείλεται στην αντίδραση του  $HO\bullet$  με ένα υποκατάστατη αντί με το δακτύλιο. Μπορεί επίσης να οφείλεται σε στατιστικά στοιχεία που έχουν να κάνουν με τον αριθμό των διαθέσιμων θέσεων για προσβολή από τις ρίζες. Οι (197) διαπίστωσαν ότι η σταθερά της αντίδρασης  $K_{HO}$  δεν διαφέρει πάνω από δύο τάξεις μεγέθους στην περίπτωση υδατικού διαλύματος δι-φαινυλίου υποκατεστημένου με δύο ή πέντε άτομα χλωρίου. Με βάση το σκεπτικό ότι το Cl σταματάει την υποκατάσταση του δικού του C, κάθε επιπλέον Cl εμποδίζει ~ 10% των συγκρούσεων που οδηγούν σε αντίδραση, με τις θέσεις ορθο στο διφαινυλικό δεσμό που είναι ελαφρώς πιο δραστικές από τις θέσεις μέτα και πάρα.

Για προσβολή του δεσμού C=C σε αλκένια και αρωματικούς δακτυλίους, η τροχιακή θεωρία προβλέπει ότι η ρίζα θα προσβάλει τη θέση που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη πυκνότητα ηλεκτρονίων στο υψηλότερο πλήρες μοριακό τροχιακό (HOMO) και στο χαμηλότερο μη πλήρες μοριακό τροχιακό (LUMO). Χρησιμοποιώντας αυτή τη θεωρία, οι (198) προέβλεψαν με επιτυχία την αρχική θέση της αντίδρασης, με τα αντιδραστήρια Fenton ( $Fe^{2+} + H_2O_2$ ), σε τέσσερεις πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες: ακετο-ναφθαλίνη, ανθρακένιο, βενζο-α-ανθρακένιο, και βενζο-α-πυρένιο (Σχήμα 2.5).

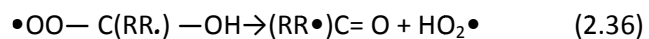
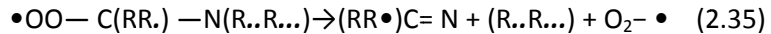
			
ακετο-ναφθαλίνη	ανθρακένιο	βενζο-α-ανθρακένιο	βενζο-α-πυρενίου

Σχήμα 2.5: Χημικός τύπος ακετο-ναφθαλίνης, ανθρακένιου, βενζο-α-ανθρακενίου, και βενζο-α-πυρενίου.

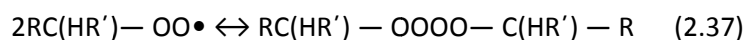
### 2.7.2 Δραστικότητα των ριζών περοξυλίων και υπεροξυλίων/ σουπεροξυλίων

Οι ελεύθερες ρίζες με κεντρικό άτομο άνθρακα αντιδρούν με το O<sub>2</sub> και σχηματίζουν ρίζες περοξυλίων (ROO•, αντιδ. 2.14, παράγραφο 2.2). Η χημεία των ριζών περοξυλίων σε υδατικό διάλυμα, έχει εξετασθεί εκτενώς από τους Von Sonntag και Schuchmann (150). Αν και δεν είναι τόσο δραστικά όσο άλλες οργανικές ενώσεις, η διάσπαση των ROO• συμβάλλει στην οξειδωτική αποδόμηση των οργανικών ρύπων.

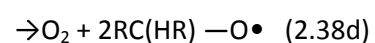
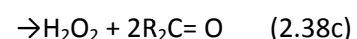
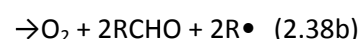
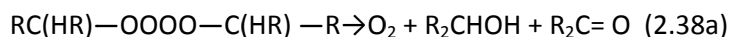
Οι ρίζες περοξυλίων επανασχηματίζουν το O<sub>2</sub><sup>-</sup>• ή HO<sub>2</sub>• όταν το α-υποκατάστατο είναι μια αμινομάδα ή υδροξυλομάδα, αντίστοιχα (αντιδ. 2.35 - 2.36), ή όταν ο ανασχηματισμός του αρωματικού δακτυλίου είναι δυνατός.



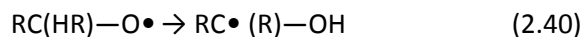
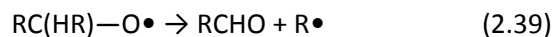
Οι ρίζες περοξυλίου μπορούν επίσης να διασπαστούν διμοριακά μέσω ενός τετροξειδίου το οποίο είναι βραχύβιο ενδιάμεσο:



Η αντίδραση 2.37 είναι γρήγορη για πρωτοταγείς (RCH<sub>2</sub>OO•) και δευτεροταγείς (R<sub>2</sub>CHOO•) ρίζες περοξυλίου, αλλά πολύ πιο αργή για τις τριτοταγείς. Τα τετροξείδια διασπώνται με διάφορους τρόπους, παράγοντας O<sub>2</sub> ή H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και δίνοντας αλκοόλες, κετόνες, αλδεΐδες, εστέρες, και/ή οξέα, ανάλογα με την αρχική ένωση:



Οι ρίζες (RO•) που σχηματίζονται στην αντίδραση 2.38d μπορεί είτε να υποβάλλονται σε β-κατακερματισμό (αντιδ. 2.39) ή σε βοηθούμενη από το νερό 1,2-H-μετατόπιση (αντιδ. 2.40) δίνοντας ένα α-H άτομο.



Η 1,2-H μετατόπιση είναι γρήγορη, εξηγώντας γιατί οι αντιδράσεις H-διάσπασης του RO $\cdot$ , τυπικές σε οργανικούς διαλύτες, δεν παρατηρούνται στο νερό. Το σύνολο των αντιδράσεων, αρχής γενομένης από ROO $\cdot$  οδηγεί στην οξείδωση καθώς και στον κατακερματισμό της αρχικής οργανικής ένωσης.

Είναι ενδιαφέρον να αναφερθεί η χημεία της ρίζας περοξυλίου στην αντίδραση της με αρωματικές ενώσεις. Σε σύγκριση με τις συνήθεις ρίζες με κεντρικό άτομο άνθρακα, η αντίδραση του μοριακού οξυγόνου (αντιδ.2.14) με τη ρίζα υδροξυ-κυκλο-εξα-διενύλ είναι πιο αργή και αναστρέψιμη. Εμφανίζεται συνήθως στην *όρθο* ή *πάρα* θέση σε σχέση με την ομάδα -OH. Η παραγόμενη ρίζα υπεροξειδίου μπορεί είτε να ξαναδημιουργήσει αρωματικό δακτύλιο με την απόσπαση του HO $_2\bullet$  ή να υποβληθεί σε ενδομοριακή προσθήκη με έναν από τους διπλούς δεσμούς του δακτυλίου που οδηγεί σε μια νέα C-κεντρική ρίζα. Αυτές οι ρίζες μπορεί να υποστούν αναδιοργάνωση, αντιδράσεις διάσπασης, και/ή να αντιδράσουν με άλλο μόριο οξυγόνου. Σε περαιτέρω βήματα ο αρωματικός δακτύλιος τελικά διασπάται και τεμαχίζεται. Αλογόνα, νιτροομάδες, και σουλφονικοί υποκαταστάτες απομακρύνονται συνήθως κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με τη μορφή των ανόργανων οξέων τους.

Οι ρίζες περοξυλίου είναι πολύ λιγότερο δραστικές από ότι οι HO $\bullet$  στο νερό σε σχέση με την απομάκρυνση -H και την προσθήκη σε ακόρεστους δεσμούς. Μπορούν να λειτουργήσουν ως μονο-ηλεκτρονιακά οξειδωτικά αλλά μόνο σε ενώσεις ισχυρού δότη ηλεκτρονίων, όπως η N, N, N', N'-τετρα-μεθυλ-φαινυλο-διαμίνη (TMPD) ή το ασκορβικό οξύ, ειδικά αν το R στο ROO $\bullet$  είναι ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων (π.χ., CCl $_3$ OO $\bullet$ ).

Οι ρίζες HO $_2\bullet$  και O $_2^{\cdot-}$  προέρχονται τόσο από το προστιθέμενο H $_2$ O $_2$  (παράγραφος 2.1) όσο και από την διάσπαση του ROO $\bullet$  (αντιδ. 2.35 - 2.36). Οι κύριες αντιδράσεις τερματισμού με τις σταθερές τους δίνονται στις ακόλουθες εξισώσεις 2.7, 2.7', 2.7''). Η σχετική συνεισφορά των αντιδράσεων 2.7 και 2.7' στη χημεία Fenton εξαρτάται από το pH.

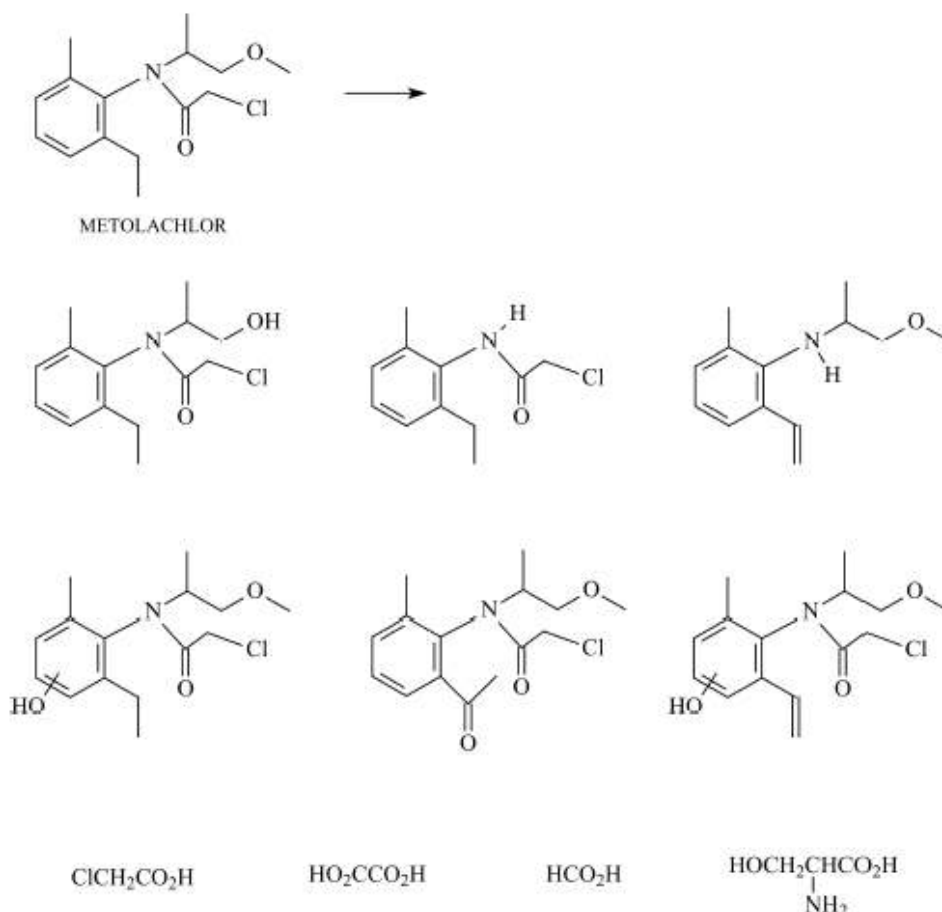


Σε υδατικό διάλυμα οι ρίζες HO $_2\bullet$  (O $_2^{\cdot-}$ ) είναι αρκετά αδρανείς χημικά σε σύγκριση με την HO $\bullet$  για τα περισσότερα οργανικά υποστρώματα (199). Μπορούν να ανάγουν τις ρίζες περοξυλίου σε ROOH, με σταθερές ρυθμού μίας τάξης μεγέθους χαμηλότερες για HO $_2\bullet$  από ό, τι για O $_2^{\cdot-}$ . Το ιόν του υπεροξειδίου είναι ένας αρκετά ισχυρός αναγωγικός παράγοντας [E (O $_2$ /O $_2^{\cdot-}$ ) = -0,16 V για pH 7 που μπορεί να αναγάγει πολλές κινόνες στην ρίζα του

ανιόντος της ημικινόνης (200). Οι υδροϋπεροξειδικές ενώσεις μπορούν να υποβληθούν σε αντιδράσεις H-διάσπασης, αλλά με πολύ μικρή σταθερά ρυθμού διάσπασης. Το υπεροξείδιο δεν είναι αποτελεσματικό μονο-ηλεκτρονιακό οξειδωτικό λόγω της αστάθειας του προκύπτοντος ανιόντος υπεροξειδίου ( $O_2^{\cdot-}$ ). Το υπεροξείδιο είναι ισχυρό πυρηνόφιλο σε μη πολικά μέσα, αλλά δεν είναι στο νερό.

## 2.8 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ FENTON

Ο προσδιορισμός των οργανικών παραπροϊόντων είναι κρίσιμος για την αποφυγή της πιθανότητας κάποια από αυτά να είναι πιο επικίνδυνα από τον ρύπο-στόχο. Πρέπει να σημειωθεί ότι στη βιβλιογραφία σπάνια αναφέρονται ενδιάμεσα ή παραπροϊόντα. Στην πράξη, η συγκέντρωση και η τοξικότητα του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) ή του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) αποτελούν τις παραμέτρους ενδιαφέροντος. Ωστόσο, παραθέτονται μερικές χρήσιμες γενικεύσεις αυτών.



Σχήμα 2.6: Μερικά παράγωγα αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου, metolachlor, στην αντίδραση φωτο-Fenton .

Από την αφυδάτωση των πρόδρομων προϊόντων ενδέχεται να προκύψουν αλκένια.

Εφόσον δεν υπάρχουν παράγοντες περιορισμού της δραστηριότητας της  $\text{HO}\bullet$ , ένα πλήθος παραπροϊόντων μπορεί, στις περισσότερες περιπτώσεις, να αναμένεται ότι θα παραχθούν. Παραδείγματος χάριν, το ζιζανιοκτόνο metolachlor δίνει διάφορα παράγωγα με τον αρωματικό δακτύλιο άθικτο και μαζί με χλωροοξικό οξύ, οξαλικό οξύ και μυρμηκικό οξύ Σχήμα 2.6.

Εάν η αντίδραση Fenton πραγματοποιείται χωρίς φώτο-ενεργοποίηση τότε, καθώς η σταδιακή αποδόμηση των οργανικών μορίων προχωρά, συσσωρεύονται χαμηλού μοριακού βάρους οξέα όπως γλυκοξυλικό οξύ, μηλεϊνικό οξύ, οξαλικό οξύ, οξικό οξύ και μυρμηκικό οξύ. Αυτό συμβαίνει επειδή πολλά από αυτά τα οξέα, ή/και τα σύμπλοκα τους με το  $\text{Fe(III)}$ , είναι λιγότερο δραστικά ως προς τις αντιδράσεις τους με τις ρίζες  $\text{HO}\bullet$ . Με την επίδραση του φωτός εντούτοις, αυτά τα οξέα μπορούν να ανοργανοποιηθούν μέσω φωτοαντιδράσεων που καταλύονται από το  $\text{Fe(III)}$  και έτσι εξηγείται η μειωμένη απομάκρυνση του TOC που παρατηρείται στα "σκοτεινά" συστήματα.

Όταν το οργανικό υπόστρωμα περιέχει ετεροάτομα, η ανοργανοποίηση τους οδηγεί συχνά στο σχηματισμό των ανόργανων οξέων ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , κ.λπ.). Οι ενώσεις που περιέχουν άζωτο μπορεί να σχηματίσουν  $\text{HNO}_3$  αποκλειστικά (π.χ., από τις νιτροφαινόλες (201)) ή ένα μίγμα  $\text{NH}_4^+$  και  $\text{HNO}_3$  (π.χ. από ζιζανιοκτόνα με φαινυλουρία ή παρόμοια, (202)). Η επίδραση της δομής των μολυσματικών ενώσεων που συνυπάρχουν καθώς και των συνθηκών της αντίδρασης στη σχετική απόδοση  $\text{NH}_4^+$  και  $\text{HNO}_3$  δεν είναι γνωστή. Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό μετάπτωσης από τα  $\text{NH}_4^+$  ιόντα στα  $\text{NO}_3^-$  ιόντα και αντίστροφα κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων που ξεκινούν με ρίζες  $\text{HO}\bullet$  περιλαμβάνει διάφορα ενδιάμεσα στάδια και προϊόντα (π.χ.,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\bullet$ ,  $\text{NO}\bullet$ ), η συγκέντρωση των οποίων εξαρτάται από τις συνθήκες αντίδρασης όπως το pH, την παρουσία ηλεκτρονίων, πρωτονίων, ή δοτών υδρογόνου ή αποδέκτων του  $\text{O}_2$  (203). Παρουσία του  $\text{O}_2$  και απουσία οργανικής ουσίας, τα  $\text{NH}_4^+$  οξειδώνεται σε  $\text{NO}_3^-$ , αλλά αυτή η αντίδραση μπορεί να είναι πολύ αργή.

Σε μερικές περιπτώσεις παρατηρείται και μια μικρή παραγωγή οργανικού προϊόντος το οποίο προκύπτει από αναγωγή. Παραδείγματος χάριν, το εξαχλωροαιθάνιο στο χώμα έδωσε μια χαμηλή παραγωγή πεντα-χλωρο-αιθανίου με πάνω από 0,3 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , το οποίο αποδόθηκε στην αναγωγή από το ιόν υπεροξειδίου (204). Ένας άλλος πιθανός αναγωγέας είναι το αλκοολικό ριζικό ανιόν,  $\text{R}_2\text{C}\bullet\text{-O}^-$ , το οποίο μπορεί να σχηματιστεί από την αντίδραση  $\text{HO}\bullet$  με τις πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς ομάδες αλκοόλης σε φυσικές οργανικές ύλες (NOM: Natural Organic Matter) ή άλλα συστατικά των αποβλήτων (205). Οι NOM μπορεί να αποτελέσουν μια παγίδα για τις οργανικές ρίζες, αποφέροντας ομοιοπολικά συνδεδεμένα προϊόντα (οξειδωτική σύνθεση), όπως συμβαίνει στην πεντα-χλωρο-φαινόλη (206).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά τα ενδιάμεσα προϊόντα διαφόρων τύπων αντιδράσεων Fenton σε διάφορα υποστρώματα που περιέχουν φαινολικές ενώσεις.

Τέλος, σχετικά με τα παραπροϊόντα πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι αντιδράσεις των οργανικών μορίων ή ριζών με τα  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$  (παράγραφοι 2.5 και 2.6), και οι ρίζες αλογόνων (παράγραφος 2.4.3).

## 2.9 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ FENTON

### 2.9.1 Μελέτες επεξεργασίας νερού

Οι αντιδράσεις Fenton και οι τροποποιημένες αντιδράσεις Fenton έχουν λίγες τεκμηριωμένες βιομηχανικές εφαρμογές. (Οι τρεις μη Fenton AOPs που εφαρμόζονται πιο συχνά είναι  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , και  $\text{O}_3/\text{UV}$ .) Οι περιορισμοί για τις AOPs που βασίζονται στην Fenton για την επεξεργασία λυμάτων προέρχονται κυρίως από την ανάγκη για τον έλεγχο του pH και το πρόβλημα της παραγωγής ιλύος. Οι περισσότερες μελέτες είτε διάσπασης οργανικών ενώσεων ή εύρεσης του ρυθμού ανοργανοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων είναι μελέτες μικρής κλίμακας με στόχο τον προσδιορισμό των βέλτιστων ποσοτήτων των αντιδραστηρίων.

### 2.9.2 Απόβλητα βαφών

Τα απόβλητα που παράγονται τόσο από την παραγωγή βαφών όσο και από διαδικασίες βαφής έχουν έντονο χρώμα και περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων και οργανικής ύλης. Ο Kuo (207) έδειξε ότι η επεξεργασία αποβλήτων από διαδικασίες βαφής θα μπορούσε να γίνει με  $\text{FeSO}_4$  και  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε pH 3. Μετά από 5 ώρες αντίδρασης, επιτεύχθηκε αποχρωματισμός κατά 99%, με παράλληλη απομάκρυνση COD έως και 83% (χημικά απαιτούμενου οξυγόνου). Οι Kang και Chang (208) προσπάθησαν να βελτιστοποιήσουν τις δόσεις του αντιδραστηρίου για την επεξεργασία μιας ροής προσομοίωσης αποβλήτων που περιείχαν πολυβινυλική αλκοόλη (PVA, 90% COD) και την χρωστική ουσία R94H (10% COD). Χρησιμοποιώντας τις βέλτιστες συγκέντρωσεις αντιδραστηρίων (200mg/L για  $\text{Fe}^{2+}$  και 200mg/L για  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) σε πραγματικά κλωστοϋφαντουργικά λύματα, επιτεύχθηκε αποχρωματισμός 96% αλλά απομάκρυνση COD μόνο 79%. Η θερμική αντίδραση Fenton φάνηκε επίσης να καλύπτει το όριο απομάκρυνσης των 200 mg/L COD για την προσομοίωση ροής αποβλήτων που περιέχει δραστικές βαφές και 0,2% PVA (209). Άμεσες, δραστικές και όξινες βαφές απομακρύνθηκαν μετά την επεξεργασία των αποβλήτων με  $\text{H}_2\text{O}_2$  και σκόνη σιδήρου (210). Ωστόσο, ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης σε χαμηλό pH ήταν η προσρόφηση της βαφής στο στερεό τμήμα του σιδήρου. Σε pH πάνω από 3, με την προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$  και σκόνης σιδήρου, η απομάκρυνση της βαφής αυξήθηκε από 16-40% σε περισσότερο από το 91%. Η επεξεργασία Fenton αύξησε τη βιοαποδομησιμότητα των αποβλήτων σε βιομηχανίες παραγωγής βαφών (211) (212).

### 2.9.3 Απόβλητα λεύκανσης χαρτόμαζας

Η ποιότητα των αποβλήτων λεύκανσης της χαρτόμαζας ελέγχεται κανονικά με δοκιμές για την τοξικότητα, το χρώμα και την προσρόφηση οργανο-αλογονικών ενώσεων (AOX). Η

προσθήκη θειικού σιδήρου και  $H_2O_2$  (οι συγκεντρώσεις δεν αναφέρονται) σε ροή λυμάτων από λεύκανση πολτού από *Euκάλυπτο globulus* μείωσε το ΑΟΧ κατά 60% και την τοξικότητα κατά 75% σύμφωνα με την πρότυπη δοκιμή MICROTOX (213). Με προσθήκη κατεχολών στα λύματα αύξηθηκε το ποσοστό του ΑΟΧ που απομακρύνεται με την ακόλουθη σειρά: 2,3-δι-υδροxy-βενζοϊκό οξύ >>3,4- δι-υδροxy-βενζοϊκό οξύ. Το τελευταίο είχε την ίδια απόδοση με τις κατεχόλες και με το σκέτο σίδηρο. Μόνο το 2,3- δι-υδροxy-βενζοϊκό οξύ έδωσε βελτιωμένη απομάκρυνση τοξικότητας. Οι κατεχόλες έχει αποδειχθεί ότι ενισχύουν την αποδόμηση των οργανικών ενώσεων με παρουσία ιόντων σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου, με αναγωγή του  $Fe^{3+}$  σε  $Fe^{2+}$  (148) (214). Επιπλέον, τα προϊόντα οξειδωσης της κινόνης από κατεχόλες και υδροκινόνες βοηθούν επίσης στην αποδόμηση λειτουργώντας σαν φορείς ηλεκτρονίων στην αντίδραση Fenton.

Η διαδικασία καθαρισμού των αποβλήτων μονάδας χαρτοπολτού με σίδηρο και υπεροξείδιο του υδρογόνου παρουσία κατεχολών λέγεται ότι μιμείται τον μηχανισμό με τον οποίο οι καφέ νηματοειδείς μύκητες αποδομούν την κυτταρίνη και τη λιγνίνη του ξύλου (215) (216). Οι Perez *et al* (217) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι αντιδράσεις Fenton και φωτο-Fenton είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικές για την επεξεργασία των αποβλήτων παραγωγής χαρτοπολτού.

Επιτυχής εφαρμογή των αντιδράσεων Fenton σε μία μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας ξύλου αναφέρεται από τους Vlyssides *et al* (142) Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτής της εφαρμογής το COD των υγρών αποβλήτων ελαττώθηκε κατά 90%, το δε οξειδωμένο απόβλητο ήταν επιδεκτικό σε περαιτέρω βιολογική αποδόμηση αφού ο λόγος COD/BOD (δείκτης τοξικότητας) ελαττώθηκε από 21,5 σε 2,5.

#### 2.9.4 Γεωργικά και κτηνοτροφικά υγρά απόβλητα

Τα αποστακτήρια οίνου και οι μονάδες παραγωγής μαύρων ελιών παράγουν απόβλητα που περιέχουν φαινολικά οξέα και αλδεΐδες. Αυτά τα απόβλητα επεξεργάζονται συμβατικά με βιολογικές διεργασίες. Ωστόσο, η επιτυχία αυτών των επεξεργασιών παρεμποδίζεται συχνά από την τοξικότητα ή την ανασταλτική φύση των φαινολικών ενώσεων. Η αποτελεσματικότητα της οξειδωσης Fenton για την επεξεργασία των γεωργικών αποβλήτων, μετρήθηκε με τη χρήση πρότυπων ενώσεων (218) (219). Η διμοριακή σταθερά (κινητική 2ας τάξεως) του ρυθμού για την οξειδωση των φαινολικών οξέων με ρίζες υδροξυλίου βρέθηκε να είναι στο εύρος  $(0,7 = 3,8) \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ .

Οι Vlyssides *et al* (220) αναφέρουν τα αποτελέσματα εφαρμογής της Fenton σε απόβλητα σφαγείου. Κατά την εφαρμογή αυτή το COD των υγρών αποβλήτου ελαττώθηκε από 90 g/l σε 1,5 g/l.



### 2.9.5 Στραγγίσματα υγειονομικής ταφής

Τα στραγγίσματα από τους ΧΥΤΑ περιλαμβάνουν οργανικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους ανθεκτικές στην διάσπαση, καθώς και υψηλές συγκεντρώσεις ανόργανων αλάτων. Η οξείδωση Fenton έχει συνδυαστεί με συμβατικές φυσικοχημικές και βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας για τη μείωση του BOD (βιολογικά απαιτούμενου οξυγόνου) και του COD από τα στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής. Με εφαρμογή της κλασικής επεξεργασίας Fenton μετά από επεξεργασία ενεργού ιλύος στα στραγγίσματα αυξήθηκε η απομάκρυνση COD κατά περίπου 20% (221). Με επεξεργασία Fenton μετά από νιτροποίηση και απονιτροποίηση μειώθηκε το COD περισσότερο από 60% (222). Με προεπεξεργασία Fenton αυξήθηκε η βιοδιασπασιμότητα (αναλογία BOD/COD) των στραγγισμάτων με υψηλή συγκέντρωση αμμωνίας (223) (224). Αυτό αποδόθηκε στη μείωση βιοανασταλτικών ενώσεων που περιέχονται στα στραγγίσματα, όπως είναι οι βενζοθειαζόλες (224).

### 2.9.6 Τασιενεργά

Έχουν χρησιμοποιηθεί μελέτες διαλείποντος έργου για την αξιολόγηση οξείδωσης των τασιενεργών με τη θερμική αντίδραση Fenton. Η οξείδωση των γραμμικών βενζόλο-σουλφονικών (10mg/L) ακολουθεί κινητική αντίδρασης πρώτης τάξης υπό βέλτιστες συγκεντρώσεις 90mg/L  $\text{FeSO}_4$ , 60mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  και pH 3 (225). Επιτεύχθηκε πάνω από 95% απομάκρυνση ενώσεων σε 50 λεπτά. Τα προϊόντα από την οξείδωση Fenton των επιφανειοδραστικών ουσιών περιέχουν υδροξύλια και εποξειδικές ομάδες που προκύπτουν από τυχαία δράση των ριζών  $\text{HO}^\bullet$  στην αλκυλική αλυσίδα (226). Από την οξείδωση της σουλφονικής ομάδας προέκυψαν ενώσεις διαλυτές στον αιθέρα. Η διαδικασία οξείδωσης απέδωσε επίσης πτητικές αλειφατικές αλδεΐδες με αριθμό ατόμων άνθρακα μεταξύ 8 και 14. Αποτελέσματα εφαρμογής της Fenton σε απόβλητα βιομηχανιών παραγωγής απορρυπαντικών και καλλυντικών αναφέρονται από τους Philipakoroulou et al. (138). Επίσης από τους Koukios et al (227) αναφέρεται η επιτυχής χρήση υδροχαρών φυτών μετά από αντιδράσεις Fenton στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων βιομηχανίας καλλυντικών.

### 2.9.7 Βιομηχανικά απόβλητα

Τα υγρά απόβλητα από την εμφάνιση φωτογραφιών περιέχουν αμινοφαινόλες και περιέχουν βιοτοξικές ενώσεις εφ' όσον η αναλογία BOD/COD είναι πολύ χαμηλή. Η οξείδωση της Metol (N-μεθυλο-p-αμινοφαινόλη) με αντιδράσεις Fenton μελετήθηκε ως ένα σύνθετο μοντέλο αποδόμησης από τους Lunar et al (228) Κάτω από τις βέλτιστες συνθήκες 0,9 mM  $\text{Fe}^{2+}$  και 0,2 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε pH 3-5, το αρχικό COD 5 mM μειώθηκε κατά 50% εντός 2 ωρών. Η επιπλέον απομάκρυνση COD ήταν πολύ χαμηλή (<20% σε 5 ημέρες) εκτός αν το διάλυμα τίθονταν υπό την επίδραση φωτός. Τα υποπροϊόντα που εντοπίστηκαν ήταν μερικώς οξειδωμένα αρωματικά είδη, διμερή και πολυμερή (229). Επίσης πραγματικά υγρά απόβλητα από εμφανίσεις φωτογραφιών επεξεργάστηκαν με θειικό άλας με σκοπό την μείωση της βακτηριακής δράσης, και έπειτα με προσρόφηση ενεργού άνθρακα και

οξείδωση Fenton (230). Δεν παρατηρήθηκε στην προκειμένη περίπτωση καθαρή μεταβολή της απομάκρυνσης BOD ή COD με την προσθήκη του βήματος της οξείδωσης Fenton.

Οι Oliveros *et al* (231) (232) ανέφεραν την επιτυχή αντιμετώπιση βιομηχανικών λυμάτων με υψηλό επίπεδο μόλυνσης σε ξυλιδίνες (αρχική TOC των 2900 mg L<sup>-1</sup>), σε μεγάλη πιλοτική κλίμακα (500 L). Οι ξυλιδίνες (διμεθυλοανιλίνες) είναι τοξικά ενδιάμεσα στη σύνθεση φαρμακευτικών προϊόντων, χρωμάτων, και χρωστικών ουσιών που είναι δύσκολο να εξαλειφθούν από τα υγρά απόβλητα με συμβατικές μεθόδους (π.χ., προσρόφηση ενεργού άνθρακα). Αρχικό pH μεταξύ 2 και 3 αποφέρει τα βέλτιστα αποτελέσματα. Η θερμική αντίδραση Fenton ήταν το ίδιο αποτελεσματική με την φωτοαντίδραση. Ωστόσο η θερμική αντίδραση οδήγησε σε μία μέγιστη σταθερή τιμή στην απομάκρυνση TOC, γεγονός που δεν παρατηρήθηκε στη φωτοαντίδραση, πιθανόν λόγω της συσσώρευσης οργανικών οξέων που μπορεί να είχαν υποστεί αποκαρβοξυλίωση με την επίδραση της ακτινοβολίας. Η μοντελοποίηση και βελτιστοποίηση των αντιδραστηρίων για εξαφάνιση της ξυλιδίνης και του TOC πραγματοποιήθηκαν υπό πραγματικές συνθήκες, με την μέθοδο πειραματικού σχεδιασμού. Υπό τις βέλτιστες συνθήκες, η ξυλιδίνη απομακρύνθηκε σε ποσοστό άνω του 90% του αρχικού TOC μετά από 2 ώρες ακτινοβολίας. Βιολογικές δοκιμές έδειξαν ότι μόλις η ξυλιδίνη αποδομηθεί τελείως το διαλυμένο υπόλειμμα οργανικής ύλης είναι βιοαποδομήσιμο και μη τοξικό και μπορεί να αποδομηθεί περαιτέρω σε μονάδα βιολογικής επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Περίπου 4 moles H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και 0,4 mole Fe<sup>2+</sup> χρησιμοποιήθηκαν ανά mole διασπασμένης ξυλιδίνης. Η θερμοκρασία των λυμάτων αυξήθηκε από 10 °C έως περίπου 70 °C κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Να σημειωθεί ότι δεν χρειάστηκε σύστημα ψύξης.

Οι Gerňjak *et al* (233) ερεύνησαν την αποδόμηση με photo-Fenton τοξικών φαινολικών ενώσεων που περιέχονται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε αγρο-βιομηχανικά απόβλητα. Η Βανιλίνη, το πρωτοκατεχουικό οξύ, το συριγγικό οξύ, το p-κουμαρικό οξύ, το γαλλικό οξύ και η L-τυροσίνη αποδείχθηκε ότι μπορούν να ανοργανοποιηθούν πλήρως υπό τεχνητό φως σε εργαστηριακά πειράματα και υπό το φως του ήλιου που πραγματοποιήθηκε σε πιλοτική μονάδα στο Plataforma Solar de Almeria (Ισπανία).

Η εφαρμογή της Fenton σε υγρά απόβλητα Φαρμακευτικών Βιομηχανιών Vlyssides *et al* (141) και σε βιομηχανίες χημικής λείανσης σιδηρούχων επιφανειών (234) αναφέρεται από τους Vlyssides *et al* ότι έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα.

Μεγαλύτερες μειώσεις στις συγκεντρώσεις οργανικών συστατικών μπορούν να επιτευχθούν με μικρές τροποποιήσεις και με την προσθήκη αντιδραστηρίων Fenton στις μονάδες επεξεργασίας βιομηχανικών λυμάτων που περιλαμβάνουν μέχρι τώρα μόνο τα στάδια της συσσωμάτωσης και της κροκίδωσης.

### 2.9.8 Επεξεργασία ύδατος

Η θερμική αντίδραση Fenton ερευνήθηκε ως μέθοδος για την αφαίρεση πρωτογενών ρύπων από τα επιφανειακά νερά. Τα ποσοστά της φαινόλης και των αρωματικών ενώσεων που απομακρύνθηκαν από τα νερά του ποταμού Suwanee που περιείχαν χουμικά οξέα

(NOM) ήταν μεγαλύτερα από τα αναμενόμενα με βάση ένα μοντέλο που υπέθετε ότι τα χουμικά οξέα είναι αδρανή στις αντιδράσεις Fenton (235) (236). Επιπλέον, η οξείδωση Fenton έχει εκτιμηθεί ως μια μέθοδος για την απομάκρυνση υποπροϊόντων της χλωρίωσης του πόσιμου νερού (237).

Η οξείδωση Fenton είναι επίσης αποτελεσματική και για την απομάκρυνση ιχθύνων ανόργανων μολυσματικών ρύπων από τις πηγές νερού. Οι Krishna *et al* (238) μείωσαν, με έναν συνδυασμό οξείδωσης Fenton και σιδήρου μηδενικού σθένους, τα επίπεδα αρσενικού στο δίκτυο ύδρευσης και στα υπόγεια ύδατα πιο κάτω και από το όριο που ορίζει η οδηγία της Αμερικάνικης Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) που είναι τα 10  $\mu\text{g/L}$ . Οι αναλογίες ήταν 100  $\text{mg/L}$  εναμμώνιου θεικού σιδήρου και 100  $\mu\text{l}$  (διαλύματος 30%/L) υπεροξειδίου του υδρογόνου σε ύδατα που περιείχαν 2  $\text{mg/L}$  αρσενικού(III). Η οξείδωση Fenton διαρκεί 10 λεπτά και το νερό περνάει στη συνέχεια πάνω από το σίδηρο μηδενικού σθένους για να αφαιρεθεί το αρσενικό. Η απομάκρυνση του αρσενικού επιτεύχθηκε επίσης μέσω της οξείδωσης Fenton με τη χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων για την παραγωγή  $\text{Fe}^{2+}$ , παρουσία  $\text{H}_2\text{O}_2$  (239). Οι συγκεντρώσεις αρσενικού μειώθηκαν με την προσρόφηση του αρσενικού στο ένυδρο οξείδιο του σιδήρου. Οι συγκεντρώσεις των άλλων μεταλλικών ιχθύνων στο νερό μειώθηκαν κατά παρόμοιο τρόπο με προσρόφηση.

### 2.9.9 Επεξεργασία ρευμάτων αερίων

Οι εφαρμογές μεμβρανών οξείδωσης Fenton μπορούν να υιοθετηθούν και για την επεξεργασία των ρευμάτων αερίου που περιέχουν πτητικές οργανικές ενώσεις. Η οξείδωση Fenton χρησιμοποιείται βιομηχανικά για την παραγωγή οξυγονούχων ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους από προπάνιο (240). Μια μεμβράνη Nafion χωρίζει τη φάση του φυσικού αερίου από μια υγρή φάση που περιέχει σίδηρο(II) και υπεροξείδιο του υδρογόνου. Το προπάνιο διαχέεται σε ολόκληρη τη μεμβράνη και υφίσταται οξείδωση στην υδατική φάση. Ένας πιθανός περιορισμός αυτής της τεχνολογίας είναι ότι μερικά προϊόντα οξείδωσης (π.χ., αλδεΐδες και αλκοόλες) μπορούν να διαχέονται εκ νέου στη ροή του φυσικού αερίου.



## κεφάλαιο 3

# ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

### 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

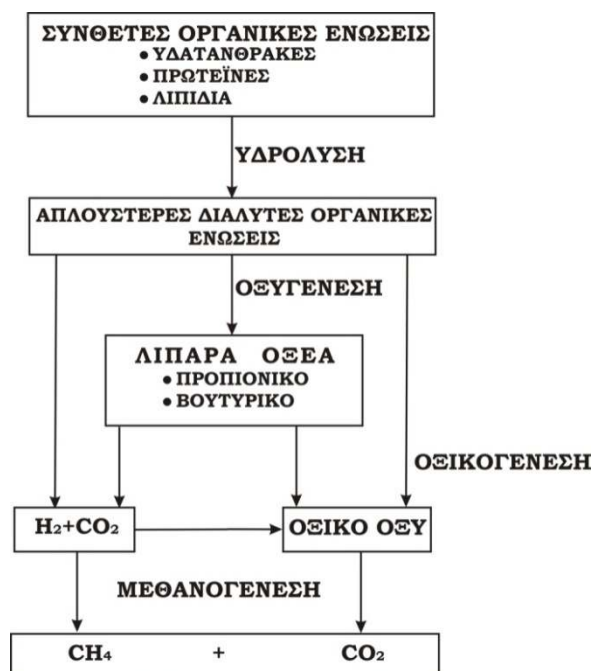
Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μία βιολογική διαδικασία αποδόμησης οργανικών υποστρωμάτων απουσία οξυγόνου. Ο κύριος σκοπός της είναι η σταθεροποίηση του οργανικού υλικού με ταυτόχρονη μείωση των οσμών, της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών και της μάζας του οργανικού υλικού που χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της βιολογικής μετατροπής του οργανικού υλικού σε μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) και διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) υπό αναερόβιες συνθήκες (απουσία οξυγόνου) (241). Συντελείται από πλήθος αυστηρά ή μερικώς αναερόβιων ετερότροφων και αυτότροφων βακτηρίων τα οποία συνεργάζονται ή ανταγωνίζονται μεταξύ τους για την εξασφάλιση της απαραίτητης ενέργειας που χρειάζονται για την δόμηση της κυτταρικής τους μάζας (242)(243)(244)(245)(246).

### 3.2 ΣΤΑΔΙΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

Η περιγραφή της αναερόβιας χώνευσης του οργανικού υλικού απλουστεύεται χρησιμοποιώντας ένα σχήμα τεσσάρων σταδίων (Σχήμα 3.1). Τα στάδια αυτά περιλαμβάνουν (242)(243)(244)(247)(248)(249)(250)(251)(252):

- Υδρόλυση
- Οξυγένεση
- Οξικογένεση
- Μεθανογένεση

Ακολουθεί η περιγραφή του κάθε σταδίου αναλυτικά.



Σχήμα 3.1: Στάδια αναερόβιας χώνευσης

### 3.2.1 Υδρόλυση

Η υδρόλυση του σύνθετου και συνήθως αδιάλυτου οργανικού φορτίου είναι απαραίτητη για τη μετατροπή του σε μορφή και μέγεθος τέτοιο ώστε να μπορούν οι ενώσεις να διαπεράσουν το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων και να χρησιμοποιηθούν ως πηγή θρεπτικών υλικών ή ενέργειας (252). Το μεγαλύτερο μέρος των συστατικών του υποστρώματος είναι αδιάλυτο και δε μπορεί να αφομοιωθεί ως έχει από τα βακτήρια. Ουσιαστικά, αυτό που πραγματοποιείται είναι η μετατροπή των πιο σύνθετων συστατικών σε διαλυτές ουσίες, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τα βακτήρια. Η υδρόλυση πραγματοποιείται μέσω της δράσης εξωκυτταρικών υδρολυτικών ενζύμων, που παράγονται και εκκρίνονται από ειδικά βακτήρια. Η σταθεροποίηση του σύνθετου οργανικού υλικού δε μπορεί να πραγματοποιηθεί αν το αρχικό στάδιο της υδρόλυσης δεν εξελιχθεί ομαλά (247)(250).

Βέβαια δε μπορούν όλα τα είδη των οργανικών υλικών να υδρολυθούν σε απλές ενώσεις, αφομοιώσιμες από τα βακτήρια, εξαιτίας της δομής τους, της παρουσίας σύνθετων δεσμών που δεν υδρολύονται και άλλων παραγόντων. Αυτά τα συστατικά ονομάζονται μη αποδομήσιμα.

### 3.2.2 Οξυγένεση

Οι διαλυτές ουσίες, που έχουν προκύψει στο στάδιο της υδρόλυσης είναι μακριάς αλυσίδας οργανικά οξέα, σάκχαρα, αμινοξέα, τα οποία με τη σειρά τους διασπώνται σε μικρότερα οργανικά οξέα όπως είναι το προπιονικό, βουτυρικό και βαλερικό οξύ (247)(252). Αυτή η φάση λέγεται φάση οξυγένεσης. Κατά τη φάση αυτή το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού υλικού αλλάζει μορφή και ένα πολύ μικρό μέρος του καταναλώνεται (253). Γενικά, η οξυγένεση ορίζεται ως η αναερόβια βιολογική διεργασία παραγωγής οξέων κατά την οποία δεν απαιτείται επιπρόσθετος δότης ή δέκτης ηλεκτρονίων (254)(255).

Τα βακτήρια που προκαλούν την παραγωγή των οξέων μπορεί να είναι προαιρετικά ή αυστηρά αναερόβια. Ανάλογα με τη σύνθεση της τροφοδοσίας, η ποσότητα και το είδος των βακτηρίων διαφέρει σημαντικά. Τα αυστηρά αναερόβια βακτήρια είναι γενικά πολύ περισσότερα από τα προαιρετικά αναερόβια. Έτσι, στην εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης, τα προαιρετικά αναερόβια βακτήρια διαδραματίζουν το σημαντικότερο ρόλο.

Έχει δειχθεί (248)(252)(256) ότι με χαμηλή μερική πίεση υδρογόνου ( $<10^{-3}$  atm), η βιολογική πορεία κατευθύνεται ευνοϊκά προς το σχηματισμό  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  και οξικού οξέος. Αντίθετα, όταν η μερική πίεση του υδρογόνου αυξηθεί, ευνοείται ο σχηματισμός ανώτερων προϊόντων όπως τα οξέα: προπιονικό, βουτυρικό, βαλερικό, γαλακτικό και καπροϊκό. Τα οξυγενή βακτήρια δεν επηρεάζονται από τη συνακόλουθη μείωση του pH ώσπου αυτό να φτάσει το 4,5.

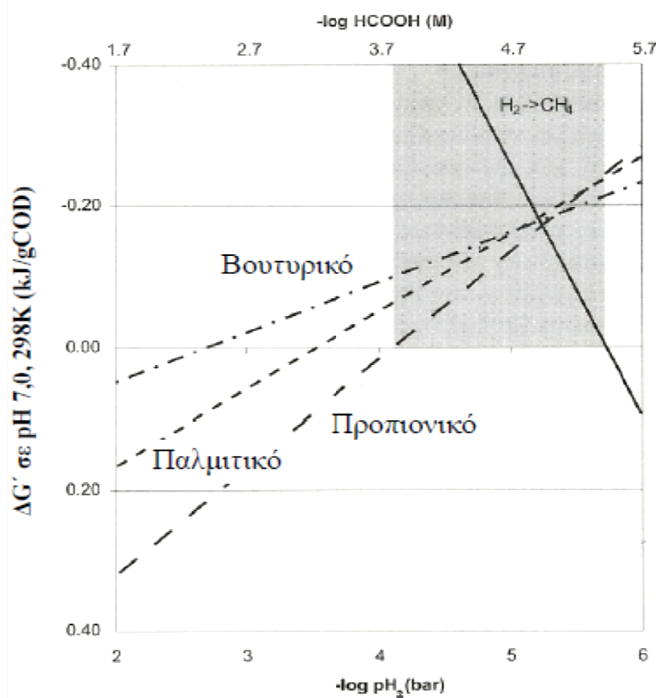
### 3.2.3 Οξικογένεση

Στο επόμενο στάδιο της οξικογένεσης, τα προϊόντα του προηγούμενου σταδίου μετατρέπονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και άλλα οργανικά οξέα μικρού μοριακού βάρους. Η αποδόμηση των οργανικών οξέων σε οξικό οξύ είναι ένα στάδιο οξειδωσης χωρίς ενδογενή δέκτη ηλεκτρονίων. Επομένως, τα βακτήρια που

οξειδώνουν τα οργανικά οξέα απαιτούν έναν επιπρόσθετο δέκτη ηλεκτρονίων όπως το ιόν υδρογόνου ή το διοξείδιο του άνθρακα, προκειμένου να παράγουν αέριο υδρογόνο ή μυρμηκικό οξύ αντίστοιχα. Αυτοί οι φορείς ηλεκτρονίων πρέπει να διατηρούνται σε χαμηλή συγκέντρωση ώστε να είναι θερμοδυναμικά εφικτή η αντίδραση οξείδωσης (254).

Το υδρογόνο παίζει σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της παραγωγής και της κατανάλωσης των οργανικών οξέων. Αν η μερική πίεση του υδρογόνου είναι μεγαλύτερη από  $10^{-4}$  atm, παρεμποδίζεται η παραγωγή του μεθανίου και η συγκέντρωση των οργανικών οξέων αυξάνεται. Επομένως για να είναι αποτελεσματική η αναερόβια χώνευση προς  $CH_4$ , το επίπεδο του υδρογόνου πρέπει να διατηρείται κάτω από το προαναφερόμενο όριο (243)(249)(256)(257)(258)(259)(260)(261). Στη διατήρηση χαμηλών συγκεντρώσεων συμβάλλει και η παρουσία επαρκούς και σταθερού πληθυσμού μεθανοπαραγωγών βακτηρίων, που ανάγουν το  $CO_2$ . Λόγω του σημαντικού ρυθμιστικού του ρόλου, το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της αποτελεσματικότητας της αναερόβιας χώνευσης (248).

Πιο συγκεκριμένα, η θερμοδυναμική ορίζει ότι οι αντιδράσεις οξυγένεσης και μεθανογένεσης από  $CO_2$  και  $H_2$  είναι δυνατές μόνο σε μια στενή περιοχή συγκεντρώσεων υδρογόνου ή μυρμηκικού οξέος (Σχήμα 3.1). Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την περίπτωση της μαθηματικής προσομοίωσης, καθώς οι θερμοδυναμικοί περιορισμοί καθορίζουν την παρεμπόδιση του μοριακού υδρογόνου καθώς και τις σταθερές κορεσμού. Οι περιορισμοί παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2 όπου απεικονίζεται η ελεύθερη ενέργεια  $\Delta G'$  για τη μεθανογένεση από  $CO_2$  και  $H_2$  και για τις τρεις αναερόβιες αντιδράσεις οξείδωσης. Η σκιασμένη περιοχή υποδεικνύει την περιοχή εκείνη που η οξείδωση του προπιονικού οξέος και η μεθανογένεση είναι ταυτόχρονα δυνατές (248)(249)(252)(254).



Σχήμα 3.2:  $\Delta G'$  σε διαφορετικές μερικές πιέσεις υδρογόνου και συγκεντρώσεις μυρμηκικού οξέος. Εκτός από τις συγκεντρώσεις υδρογόνου/μυρμηκικού οξέος, οι υπόλοιπες συγκεντρώσεις είναι 0,1M  $HCO_3^-$  και 1mM οργανικά οξέα σε pH 7. Η σκιασμένη περιοχή απεικονίζει τη θεωρητικά λειτουργούσα περιοχή για την οξικογένεση από οξικό οξύ (254).

### 3.2.4 Μεθανογένεση

Τελικό προϊόν της αναερόβιας αποδόμησης είναι το μεθάνιο, το οποίο αποτελεί το τελικό στάδιο οποιουδήποτε «δρόμου» αναερόβιων βιοαντιδράσεων. Επομένως, η μεθανογένεση αποτελεί την έξοδο-«εκτόνωση» του συστήματος και τα μεθανογενή βακτήρια τους «κλειδοκράτορες» του, καθότι ο ρυθμός ανάπτυξής τους καθορίζει τον ρυθμό ανάπτυξης όλου του αναερόβιου οικοσυστήματος(246)(250)(257)(262)(263).

Τα μεθανογενή βακτήρια είναι μέλη μιας πολύ χαρακτηριστικής ομάδας βακτηρίων που αναπτύσσεται μόνο σε απόλυτα αναερόβιο περιβάλλον. Χαρακτηρίζουν τη φάση ολοκλήρωσης της αναερόβιας αποσύνθεσης και οδηγούν στο τελικό προϊόν, το βιοαέριο. Έχουν αυστηρά περιορισμένη δυνατότητα σε υπόστρωμα αφού μεταβολίζουν αποκλειστικά οξικό οξύ, μίγμα CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>, μυρμηκικό οξύ, μεθανόλη και μεθυλαμίνη (Πίνακας 3.1)(254).

Πίνακας 3.1: Βιοαντιδράσεις παραγωγής μεθανίου

Βιοαντιδράσεις	ΔG° (kJ)
$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-138,9
$HCOOH \rightarrow CH_4 + 2H_2 + 3CO_2$	-111
$CH_3CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + 3H_2 + CO_2$	-106
$4CH_3NH_2 + 2H_2O \rightarrow 3CH_4 + CO_2$	-77
$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$	-32

Επομένως, στα συνήθη αναερόβια συστήματα δύο είναι οι βασικές έξοδοι παραγωγής μεθανίου: μέσω του H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> και μέσω του οξικού οξέος. Το H<sub>2</sub> αποτελεί ένα ενδιάμεσο προϊόν αποδόμησης των οργανικών μεγαλομορίων σε οργανικά πτητικά οξέα (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) ενώ το οξικό οξύ αποτελεί το τελικό προϊόν αποδόμησης όλων των οργανικών πτητικών οξέων. Από θερμοδυναμική άποψη, η πρώτη έξοδος είναι πολύ ευκολότερη από την δεύτερη. Όμως, η δεύτερη αποτελεί την βασική δίοδο για την εκτόνωση του οργανικού άνθρακα.

Χαρακτηριστική ιδιότητα των μεθανογενών βακτηριδίων είναι πως όλα αξιοποιούν το υπόστρωμα CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> προς μεθάνιο και πολλά δημιουργούν την κυτταρική τους μεμβράνη από μεταβολισμό του CO<sub>2</sub>. Όμως λίγα χρησιμοποιούν το οξικό οξύ ως υπόστρωμα σε περιβάλλον in vitro, παρότι στους αναερόβιους χωνευτήρες το οξικό οξύ αποτελεί το κύριο υπόστρωμα ανάπτυξης των μεθανογενών βακτηρίων (252).

Ταυτόχρονα, η υψηλή συγκέντρωση τόσο του H<sub>2</sub>, όσο και των πτητικών οξέων παρεμποδίζουν την ανάπτυξη όλων των μεθανογενών βακτηρίων (248)(249)(256)(257)(258)(259)(264)(265)(266). Έτσι, κατά την έναρξη της αναερόβιας αποδόμησης παρατηρείται συσσώρευση H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και πτητικών οξέων. Η παραγωγή μεθανίου, κατ' αρχήν από H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>, δημιουργεί τις προϋποθέσεις ενεργοποίησης και της δεύτερης εξόδου, η οποία αξιοποιεί το όποιο παραγόμενο οξικό οξύ από την αποδόμηση των πτητικών οξέων που ακολουθεί. Αν για διάφορους παρεμποδιστικούς λόγους, δεν προλάβει να «ανοίξει» η δεύτερη έξοδος, τότε αυξάνεται η συγκέντρωση των πτητικών οξέων, λόγω συσσώρευσής



τους, και από κάποιο σημείο και πέρα διακόπτεται αναντίστρεπτα η συνέχεια των αντιδράσεων. Επειδή μακροσκοπικά, η φάση της αναντίστρεπτης αδυναμίας «εκτόνωσης» του συστήματος προς μεθάνιο, χαρακτηρίζεται από χαμηλό pH του χωνευτήρα (<6) γι' αυτό η κατάσταση αυτή ονομάζεται «οξύνιση» του χωνευτήρα (267). Γενικά τα μεθανογενή βακτήρια είναι τα πλέον ευάλωτα βακτήρια σε κάθε είδους τοξικότητα του υποστρώματος (257). Οι πλέον συνηθισμένες τοξικότητες αναφέρονται στις υψηλές συγκεντρώσεις του H<sub>2</sub>, του H<sub>2</sub>S, της NH<sub>3</sub> και των μη ιοντισμένων πτητικών οξέων (268).

### 3.3 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

Για τη βέλτιστη αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι ακόλουθοι παράγοντες: θερμοκρασία, pH, θρεπτικά, τοξικές ουσίες και άλλοι (269)(270). Σε σχέση με τα υπόλοιπα βακτήρια, τα μεθανογενή είναι πιο ευαίσθητα στην αλλαγή ενός από τους παραπάνω παράγοντες (246)(257)(271). Μια αλλαγή σε κάποια από αυτές τις συνθήκες μπορεί να οδηγήσει σε συσσώρευση των πτητικών οξέων, η οποία προκαλεί ελάττωση στην τιμή του pH και στην απόδοση της εγκατάστασης και τελικά μπορεί να σταματήσει τελείως η διεργασία της χώνευσης. Παρακάτω αναλύονται οι παράγοντες αυτοί.

#### 3.3.1 Θερμοκρασία

Για την αναερόβια χώνευση προσφέρονται τρεις θερμοκρασιακές περιοχές: η ψυχρόφιλη περιοχή (10-18°C) με κύκλο ολοκλήρωσης 80 ημέρες, η μεσόφιλη περιοχή (30-38°C) με κύκλο ολοκλήρωσης 20-30 ημέρες και η θερμόφιλη περιοχή (50-60°C) με κύκλο ολοκλήρωσης 5-12 ημέρες. Εκείνο όμως που έχει σημασία είναι η θερμοκρασία να διατηρείται σταθερή, ώστε κάποιο είδος μικροοργανισμού να βρίσκεται στη βέλτιστη θερμοκρασία για ανάπτυξη (244). Τα περισσότερα συστήματα, που δουλεύουν με αστικά λύματα, έχουν σχεδιαστεί για τη μεσόφιλη φάση.

#### 3.3.2 pH, αλκαλικότητα και πτητικά οξέα

Έχει αποδειχθεί ότι η αναερόβια βιολογική επεξεργασία πραγματοποιείται σε πολύ στενό εύρος pH. Και αυτό ισχύει διότι το στάδιο της μεθανογένεσης είναι πολύ ευαίσθητο στο pH, καθώς τα μεθανογενή βακτήρια αναπτύσσονται σε pH 6,4-7,5 (244)(246)(252)(258)(267)(269)(272)(273)(274).

Υπό φυσιολογικές συνθήκες λειτουργίας του χωνευτήρα, οι βιοχημικές αντιδράσεις τείνουν να διατηρήσουν το pH στα επιτρεπτά επίπεδα. Αν και παράγονται πτητικά οξέα κατά την αποσύνθεση των σύνθετων οργανικών ενώσεων, τα οποία τείνουν να ελαττώσουν το pH, η δράση αυτή αντισταθμίζεται με την καταστροφή των πτητικών οξέων και το σχηματισμό όξινης ανθρακικής αλκαλικότητας κατά την παραγωγή μεθανίου. Αν όμως, διαταραχθεί η λειτουργία του χωνευτήρα για κάποιο λόγο, τα οξυγενή-οξικογενή βακτήρια υπερτερούν των μεθανογενών και παρατηρείται συσσώρευση πτητικών οξέων στο σύστημα (249)(272)(275)(276). Αν η διαταραχή συνεχιστεί, θα ξεπεραστεί η ρυθμιστική ικανότητα του αντιδραστήρα και θα λάβει χώρα μια απότομη μείωση του pH (245)(257)(265)(271)(273)(277)(278)(279)(280)(281)(282)(283). Το χαμηλό pH θα σταματήσει την παραγωγή μεθανίου πλήρως, αλλά θα παρακωλύσει την παραγωγή οξέων μόνο ελάχιστα (259)(284).

Έτσι, θα δημιουργηθεί ένας «όξινος» χωνευτήρας (sour digester) (252)(267)(285). Η αποκατάσταση των συνθηκών λειτουργίας σε έναν τέτοιο αντιδραστήρα απαιτεί πολύ χρόνο λόγω του χαμηλού ρυθμού παραγωγής των μεθανογενών βακτηριδίων (246)(272).

Η αλκαλικότητα σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα εκφράζει την ρυθμιστική ικανότητά του και παίζει το λόγο του σταθεροποιητή ως προς τις αλλαγές του pH (246)(251)(252)(267)(281)(285)(286)(287)(288)(289)(290)(291)(292)(293). Για το λόγο αυτό, η σταθερότητα ενός χωνευτήρα ενισχύεται από υψηλές συγκεντρώσεις αλκαλικότητας. Η αλκαλικότητα δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες για τη μετατροπή του υποστρώματος σε μεθάνιο, καθώς παρέχει τα απαραίτητα ηλεκτρόνια στην αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων (267). Μείωση της αλκαλικότητας κάτω από το επίπεδο ομαλής λειτουργίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης επερχόμενης αστοχίας, μιας και θα οδηγήσει σε γρήγορη αλλαγή του pH (244)(259)(283)(294). Υπό συνήθεις συνθήκες λειτουργίας, το κύριο σύστημα σταθεροποίησης είναι η ισορροπία διοξειδίου του άνθρακα – διττανθρακικών με το αμμωνιακό ιόν ως κύριο κατιόν(252). Η αλκαλικότητα εξαρτάται από τη σύσταση και τη συγκέντρωση της τροφοδοσίας. Η έλλειψη λοιπόν αυτής αντανακλάται στη συνολική απόδοση του συστήματος (259). Απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις πρωτεϊνών εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές αλκαλικότητας εξαιτίας της παραγωγής αμμωνίας από τις πρωτεΐνες. Απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές αλκαλικότητας. Όταν η διαδικασία της χώνευσης πραγματοποιείται ικανοποιητικά, η αλκαλικότητα κυμαίνεται από 1 έως  $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ενώ η συγκέντρωση των πτητικών οξέων πρέπει να είναι μικρότερη από  $250\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (241).

Υπάρχουν δύο μέθοδοι για τη διόρθωση ενός χαμηλού pH σε έναν αντιδραστήρα. Η πρώτη μέθοδος αφορά στην παύση της τροφοδοσίας ώστε τα μεθανογενή βακτήρια να έχουν αρκετό χρόνο για να καταναλώσουν τη συγκέντρωση των πτητικών οξέων και επομένως το pH να ανέλθει σε επιτρεπτά επίπεδα (6,8). Η παύση της τροφοδοσίας μειώνει τη δράση των υδρολυτικών και οξυγενών μικροοργανισμών και επομένως μειώνει την παραγωγή οξέων. Από τη στιγμή που το pH θα επανέλθει σε φυσιολογικά επίπεδα, η τροφοδοσία θα ξεκινήσει με ήπια φόρτιση και θα αυξάνεται σταδιακά, ώστε να αποφευχθεί περαιτέρω μείωση του pH. Η δεύτερη μέθοδος αφορά στην προσθήκη χημικών που αυξάνουν το pH και παρέχουν επιπρόσθετη ρυθμιστική ικανότητα. Ένα πλεονέκτημα της χημικής προσθήκης είναι ότι το pH σταθεροποιείται άμεσα και οι πληθυσμοί των βακτηρίων μπορούν να επανέλθουν γρηγορότερα. Συχνά χρησιμοποιείται υδροξείδιο του ασβεστίου (295). Το ανθρακικό νάτριο, αν και πιο ακριβό, μπορεί να αποτρέψει το σχηματισμό ανθρακικών ιζημάτων (252)(294).

### 3.3.3 Θρεπτικά

Τα θρεπτικά συστατικά διαχωρίζονται σε micro και macro θρεπτικά (261)(296). Τα macro θρεπτικά, όπως το άζωτο και ο φώσφορος, είναι απαραίτητα για τις αναερόβιες διεργασίες μετατροπής (258). Η συνηθισμένη μορφή με την οποία βρίσκεται το άζωτο είναι  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  και χρησιμοποιείται για την παρασκευή πρωτεΐνης, ενζύμων, RNA και DNA (252). Ο φώσφορος απαιτείται για την σύνθεση των ATP, RNA και DNA. Η απαίτηση σε φώσφορο αποτελεί συνήθως το 20% της απαίτησης σε άζωτο.

Τα μεθανογενή βακτήρια έχουν ειδικές απαιτήσεις θρεπτικών, οι οποίες δεν καλύπτονται από το άζωτο και το φώσφορο. Η απουσία των *micro* θρεπτικών αποτελεί το μειονέκτημα πολλών εγκαταστάσεων αναερόβιας επεξεργασίας. Τέσσερα είναι τα κύρια στοιχεία, σίδηρος, κοβάλτιο, νικέλιο και θείο, που έχει αποδειχθεί ότι καλύπτουν τις απαιτήσεις των μεθανογενών βακτηρίων (252)(271)(281)(297)(298)(299)(300)(301)(302)(303)(304)(305). Ως *micro* μέταλλα αναφέρονται το μολυβδαίνιο και το σελήνιο (299)(306)(307). Τα μέταλλα πρέπει να είναι σε διάλυση έτσι ώστε να είναι διαθέσιμα για την ανάπτυξη βακτηρίων (272)(308).

### 3.3.4 Τοξικότητα

Τα μεθανογενή κυρίως βακτήρια εμφανίζουν μεγάλη ευαισθησία σε τοξικές ουσίες. Μια συχνή παρανόηση για την αναερόβια χώνευση είναι ότι η διεργασία δεν μπορεί να ανεχτεί τοξικές ουσίες. Εξαιτίας των μικρών ρυθμών παραγωγής των βακτηρίων, ο χρόνος που απαιτείται για να ανακάμψει το σύστημα μπορεί πράγματι να είναι πολύ μεγάλος, εάν η τοξική ουσία είναι βακτηριοκτόνα. Ωστόσο, μελέτες έχουν δείξει ότι κάποιες τοξικές ουσίες έχουν αντίστροφα αποτελέσματα στους μεθανογενείς μικροοργανισμούς σε χαμηλές συγκεντρώσεις που συνήθως συναντώνται(252).

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες όπως το pH, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, τα ολικά στερεά και η φόρτιση επηρεάζουν την ευαισθησία των βακτηρίων, την απόκρισή τους στην τοξικότητα και τα χαρακτηριστικά εγκλιματισμού τους (244)(252)(265)(269)(276)(284)(309)(310). Για παράδειγμα, υψηλοί χρόνοι παραμονής αυξάνουν την πιθανότητα εγκλιματισμού και γενικά μειώνουν τη δριμύτητα των επιπτώσεων της τοξικότητας. Επίσης τα βαρέα μέταλλα έχουν συχνά γίνει η αιτία κακής απόδοσης αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας εξαιτίας της μεγάλης τοξικότητάς τους (252)(268)(311).

Σε αναερόβιο περιβάλλον, η αναγωγή των θειικών ιόντων σε υδρόθειο ευνοείται από την παραγωγή μεθανίου. Τα βακτήρια για την αναγωγή των θειικών είναι λιγότερο ευαίσθητα στη θερμοκρασία και στο pH. Για αυτό, όταν υπάρχουν θειικά στον αντιδραστήρα, αναπτύσσονται τα θειοβακτήρια και παράγεται H<sub>2</sub>S. Το υδρόθειο είναι τοξικό για τα μεθανογενή βακτήρια (312)(313)(314). Η συγκέντρωση BOD και το pH είναι κρίσιμοι παράγοντες γιατί επηρεάζουν την απογύμνωση του αερίου υδρόθειου. Γενικά συγκεντρώσεις του υδροθείου μέχρι 4-5% κ.ο. στο βιοαέριο είναι αποδεκτές (315)(316)(317)(318)(319)(320)(321).

Κατά την επεξεργασία αποβλήτων πλούσια σε άζωτο, όπως πρωτεϊνών και αλάτων αμμωνίας, το πρόβλημα της τοξικότητας της αμμωνίας μπορεί να ανακύψει (252). Οι McCarty and McKinney (1961) (322) μελέτησαν το ρόλο του pH στην τοξικότητα του αμμωνιακού ιόντος και κατέληξαν ότι η μοριακή αμμωνία είναι ο τοξικός παράγοντας..

Συχνά απαντάται τοξικότητα λόγω υπερβολικής ποσότητας πολλών κοινών, σχετικά μη τοξικών, οργανικών και ανόργανων ουσιών, που καθίστανται τοξικά σε υψηλές φορτίσεις. Το επίπεδο τοξικότητας των ανόργανων ουσιών ποικίλλει ανάλογα με το εάν οι ουσίες αυτές δρουν μόνες τους, συνεργητικά ή ανταγωνιστικά με άλλες (268)(306)(323). Ανόργανα κατιόντα όπως Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup> ή NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, τα οποία γενικά έχουν θετική επίδραση σε

χαμηλές συγκεντρώσεις, δρουν ως παρεμποδιστές σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (252)(260)(276)(299)(304)(305)(306)(316)(324)(325)(326). Όμως έχει αναφερθεί (269) (304) ότι δισθενή κατιόντα όπως το ασβέστιο, το μαγνήσιο και ο σίδηρος είναι λιγότερο τοξικά από μονοσθενή ιόντα όπως το νάτριο και το κάλιο. Ανόργανα ιόντα όπως  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , παρεμποδίζουν πιθανώς τη μεθανογένεση καθώς μπορεί να καταστούν εναλλακτικοί δέκτες ηλεκτρονίων (327). Το θείο που είναι απαραίτητο για τα περισσότερα μεθανογενή βακτήρια είναι τοξικό σε συγκεντρώσεις άνω των  $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  και καθιζάνει ως ίζημα όταν υπάρχουν βαρέα μέταλλα (302)(308)(311)(313)(328)(329)(330)(331)(332).

### 3.4 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Σήμερα, η αναερόβια χώνευση εφαρμόζεται τόσο για την παραγωγή ενέργειας από βιόμαζα όσο και για την σταθεροποίηση οργανικών αποβλήτων. Σ' ένα αναερόβιο οικοσύστημα, το βιοαέριο αποτελεί το τελικό προϊόν μιας μακριάς αλυσίδας ενδιάμεσων βιοαντιδράσεων. Υπάρχουν πλήθος τέτοιων αλυσιδωτών βιοαντιδράσεων αποδόμησης του οργανικού υποστρώματος προς το τελικό προϊόν (βιοαέριο). Έτσι, δημιουργείται ένα πολύπλοκο πλέγμα πιθανών «δρόμων» που χαρακτηρίζει τα αναερόβια συστήματα και αποτελεί ειδοποιό διαφορά τους από τα αερόβια.

Η απουσία οξυγόνου στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης ελαττώνει σημαντικά την ενέργεια που ελευθερώνεται κατά την διαδικασία της αποδόμησης δημιουργώντας εξαιρετικά ανταγωνιστικό περιβάλλον για τους μικροοργανισμούς στην τελική επικράτηση ενός συγκεκριμένου «δρόμου». Αποτέλεσμα της χαμηλής διατιθέμενης ελεύθερης ενέργειας είναι η εξέλιξη της αναερόβιας χώνευσης κυρίως προς προϊόντα αποδόμησης (βιοαέριο) και δευτερευόντως προς προϊόντα σύνθεσης (νέα κυτταρική μάζα). Το έντονα ανταγωνιστικό όμως περιβάλλον μεταξύ των βακτηρίων αποτελεί παράγοντα αστάθειας των αναερόβιων βιολογικών συστημάτων. Όσο φτωχότερο σε ενέργεια το οργανικό υπόστρωμα, τόσο μεγαλύτερος είναι ο ανταγωνισμός επιβίωσης των «δρόμων» μεταξύ τους καθιστώντας το αναερόβιο οικοσύστημα ολοένα και πιο ασταθές.

Ο όγκος του βιοαερίου που παράγεται και η σύστασή του αποτελεί σημαντική πληροφορία για την σωστή λειτουργία της μονάδας. Από την ποσότητα του παραγόμενου αερίου μεθανίου μπορεί να υπολογισθεί το ολικό φορτίο COD που έχει μετατραπεί. Η θερμική του αξία είναι  $4800\text{-}6900\text{kcal}\cdot\text{m}^{-3}$  ενώ η αντίστοιχη τιμή του καθαρού μεθανίου ανέρχεται σε  $9100\text{kcal}\cdot\text{m}^{-3}$  περίπου (252). Το ποσοστό  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  στο βιοαέριο αποτελεί ένδειξη για το αν η διεργασία επεξεργάζεται υπερβολικό φορτίο ή όχι. Όταν η ποσότητα του διοξειδίου αυξάνεται, αυτό είναι ένδειξη υπερβολικού φορτίου. Το ποσοστό του διοξειδίου εξαρτάται επίσης από τη φύση του υποστρώματος. Γενικά είναι μεγαλύτερο κατά την επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν μεγάλες ποσότητες υδατανθράκων ή πρωτεϊνών. Το φυσιολογικό ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα κυμαίνεται ανάμεσα 10 και 25% κ.ο. (252)(333).

Η διαδικασία σταθεροποίησης, που ακολουθεί η διεθνής πρακτική, τέτοιων συστημάτων είναι η αύξηση του χρόνου επαφής της διατιθέμενης μικροβιακής μάζας με το οργανικό υπόστρωμα, με παράλληλη διατήρηση του υποστρώματος σε χαμηλές συγκεντρώσεις ώστε

να αποφεύγονται τυχόν τοξικές παρεμποδίσεις του επί των βακτηριακών καλλιεργειών. Η πρακτική αυτή, όμως, καθιστά την απόδοση της αναερόβιας αποδόμησης των οργανικών υποστρωμάτων, στις περισσότερες περιπτώσεις, ανταγωνιστική της βιώσιμης ενεργειακής αξιοποίησης του παραγόμενου μεθανίου. Περιορίζεται δηλαδή μόνο στις περιπτώσεις των εύκολα βιο-αποδομούμενων υποστρωμάτων. Επομένως, η ενδογενής αστάθεια των αναερόβιων συστημάτων επιτάσσει την αποδοτική σταθεροποίηση (αποδόμηση) των υποστρωμάτων ώστε να είναι δυνατή η ενεργειακή αξιοποίησή τους.

Όλα σχεδόν τα οργανικά υποστρώματα διαθέτουν ένα μικρό ή μεγάλο εύκολα βιο-αποδομούμενο ποσοστό το οποίο θα μπορούσε να αξιοποιηθεί ενεργειακά με ικανοποιητική απόδοση μέσω της αναερόβιας χώνευσης εφόσον όμως το υπόλοιπο ποσοστό δεν δημιουργούσε προϋποθέσεις τοξικότητας λόγω αναγκαστικής συσσώρευσής του. Γι' αυτό, μόνο τα υποστρώματα με μεγάλο ποσοστό εύκολα βιο-διασπομένων συστατικών έχουν προοπτική ενεργειακής αξιοποίησης. Θα μπορούσαν πιθανώς να αξιοποιηθούν ενεργειακά και τα υποστρώματα, με μικρό ποσοστό εύκολα βιο-διασπώμενων συστατικών, αν βρισκόταν ένας αξιόπιστος παράγοντας σταθεροποίησης των βιοαντιδράσεων που θα μπορούσε να «αναιρέσει» την τοξικότητα των υποστρωμάτων λόγω της υψηλής συγκέντρωσής τους.

Στις μεγάλες εγκαταστάσεις δικαιολογείται οικονομικά η χρησιμοποίηση του βιοαερίου ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, που μπορεί να καλύψει ένα μεγάλο μέρος των σχετικών αναγκών της εγκατάστασης. Στις μικρότερες εγκαταστάσεις, όπου η παραγωγή είναι μικρότερη, καίγεται στην ατμόσφαιρα με τη βοήθεια ειδικού πυρσού. Γενικά, έχουν γίνει προσπάθειες για τη χρησιμοποίησή του σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Όμως υπάρχει το πρόβλημα ότι το περιεχόμενο υδρόθειο είναι διαβρωτικό (252).

### 3.5 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

#### 3.5.1 Πλεονεκτήματα

Η αναερόβια επεξεργασία εκτός από διεργασία σταθεροποίησης οργανικού υλικού είναι και διεργασία παραγωγής ενέργειας λόγω της παραγωγής του βιοαερίου με υψηλή περιεκτικότητα μεθανίου. Η χρήση του μεθανίου για παραγωγή ενέργειας αποδίδει πάνω από 90% της θερμιδικής αξίας των υποστρωμάτων που έχουν αποδομηθεί αναερόβια. Επιπλέον στους σύγχρονους αναερόβιους βιοαντιδραστήρες η ενεργειακή απαίτηση για μηχανική ανάδευση είναι πολύ περιορισμένη. Αντίθετα κατά την αερόβια επεξεργασία υποστρωμάτων, το μεγαλύτερο ποσοστό της θερμιδικής τους αξίας διαφεύγει ως μη ανακτήσιμη θερμότητα. Οι αερόβιοι βιοαντιδραστήρες έχουν υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, για να επιτευχθεί ο αερισμός τους (244).

Η παραγωγή περίσσειας βιόμαζας ανά μονάδα οργανικού υποστρώματος που αποδομείται για την αναερόβια χώνευση είναι κατά 80% μικρότερη από την αντίστοιχη των αερόβιων διεργασιών. Το γεγονός αυτό συνιστά πολύ σημαντικό πλεονέκτημα της αναερόβιας επεξεργασίας, δεδομένου ότι η επεξεργασία και η διάθεση της περίσσειας των βιολογικών

λύων αποτελεί το 50% του συνολικού κόστους κάθε βιολογικής επεξεργασίας. Το γεγονός αυτό ενδυναμώνεται, λαμβάνοντας υπόψη ότι η παραγόμενη περίσσεια βιομάζας είναι υψηλά σταθεροποιημένη με αποτέλεσμα να μην απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία και η αφύγρυνση της να είναι ευκολότερη (334)(335).

Όλα τα είδη των μικροοργανισμών έχουν απαιτήσεις θρεπτικών όπως άζωτο, φώσφορο, θείο και άλλα. Εφόσον οι απαιτήσεις αυτές δεν καλύπτονται από το τροφοδοτούμενο στο βιοαντιδραστήρα υπόστρωμα, θα πρέπει να τροφοδοτούνται εξωγενώς. Η ποσότητα της εξωτερικής τροφοδοσίας των θρεπτικών είναι ανάλογη της παραγόμενης βιομάζας. Για το λόγο αυτό οι απαιτήσεις των αναερόβιων συστημάτων είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες των αερόβιων (244).

Παρά το χαμηλό ρυθμό παραγωγής βιομάζας, στους σύγχρονους αναερόβιους βιοαντιδραστήρες επιτυγχάνεται πολύ υψηλή συγκέντρωση βιομάζας. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση των χωρο-χρονικών απαιτήσεων επεξεργασίας των υποστρωμάτων. Με τον τρόπο αυτό γίνεται εφικτή η επιβολή υψηλών οργανικών φορτίσεων στα αναερόβια συστήματα υπό τις κατάλληλες πάντα συνθήκες (244)(334).

Η αναερόβια βιομάζα μπορεί να διατηρηθεί ενεργή για αρκετούς μήνες χωρίς να τροφοδοτείται με υπόστρωμα (334)(336). Από τους Χυ και Tay (335) (2001) έχει βρεθεί ότι η αναερόβια λάσπη και μάλιστα σε μορφή κόκκων διατηρεί τα χαρακτηριστικά της, ακόμη και τη δομή των κόκκων όταν έχει αποθηκευθεί στους 4°C.

### 3.5.2 Μειονεκτήματα

Ο χαμηλός ρυθμός παραγωγής βιομάζας ανά μονάδα αποδομούμενου υποστρώματος είναι πλεονέκτημα υπό το πρίσμα της διάθεσης της περίσσειας βιολογικής λύσης, αλλά μετατρέπεται σε μειονέκτημα υπό το πρίσμα του χρόνου που απαιτείται για την εκκίνηση ενός αναερόβιου βιολογικού συστήματος επεξεργασίας. Ο χρόνος εκκίνησης μπορεί να ανέλθει και σε μερικούς μήνες εάν δεν είναι διαθέσιμη αναερόβια βιολογική λάσπη σε επαρκείς ποσότητες (244).

Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί εμφανίζουν υψηλή «εξειδίκευση», δηλαδή συγκεκριμένα είδη μικροοργανισμών αποδομούν συγκεκριμένες οργανικές ενώσεις. Για το λόγο αυτό, όταν ένας αναερόβιος αντιδραστήρας εμβολιάζεται με βιολογική λάσπη από αντιδραστήρα που επεξεργάζεται διαφορετικό υπόστρωμα, απαιτείται πάνω από ένας μήνας για τον εγκλιματισμό της λάσπης στο νέο υπόστρωμα. Επίσης, μεγάλο χρονικό διάστημα απαιτείται για την επανεκκίνηση των αναερόβιων συστημάτων μετά από κάθε λειτουργική αστοχία (244).

Η εκροή των αναερόβιων συστημάτων έχει υψηλότερες συγκεντρώσεις COD σε σύγκριση με την αντίστοιχη των αερόβιων. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα η τελική εκροή των αναερόβιων συστημάτων να απαιτεί και περαιτέρω επεξεργασία πριν την τελική της διάθεση (244).

Από όλα όσα έχουν αναφερθεί είναι φανερό ότι τα πλεονεκτήματα της αναερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων υπερέρχονται των λειτουργικών περιορισμών της. Το κύριο εμπόδιο

στην εφαρμογή της αναερόβιας διεργασίας είναι η δυσκολία να καταστεί μια μέθοδος σταθερής και απλής λειτουργίας. Ωστόσο βέβαια τα τελευταία χρόνια έχει γίνει σημαντική πρόοδος (334)(337).

### 3.6 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ UASB

Ο ρυθμός αποδόμησης του οργανικού υποστρώματος σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα εξαρτάται: α) από τη συγκέντρωση της ενεργής μικροβιακής μάζας β) από το ρυθμό μεταφοράς του υποστρώματος στη μικροβιακή μάζα και γ) την συγκέντρωση των υποστρωμάτων. Η ιστορία εξέλιξης των αναερόβιων χωνευτήρων εκφράζει την προσπάθεια αποτελεσματικής βελτίωσης των τριών παραπάνω παραγόντων που επιδρούν στον ρυθμό αποδόμησης.

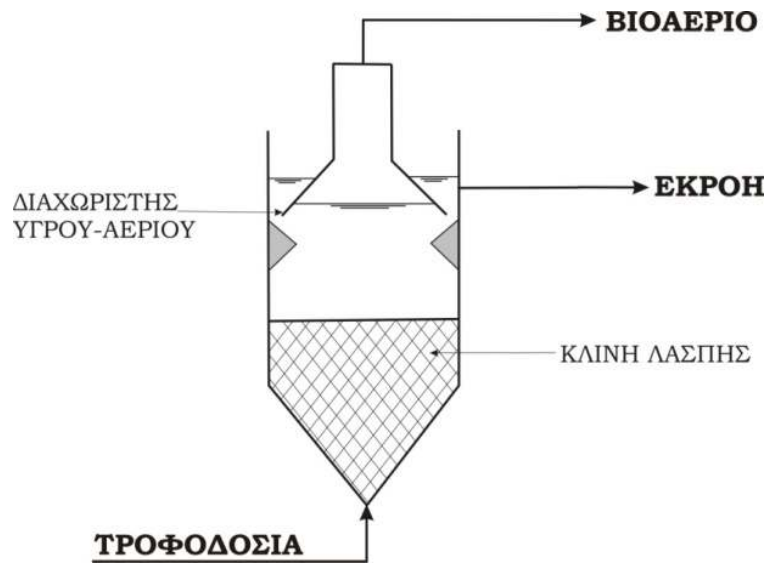
Ο αναερόβιος βιοαντιδραστήρας κλίνης λάσπης με ανοδική ροή UASB αναπτύχθηκε στην Ολλανδία στα τέλη της δεκαετίας του εβδομήντα (1976-1980) από τον Καθηγητή Gatze Lettinga στο Πανεπιστήμιο Wageningen (256). Οι αντιδραστήρες αυτού του τύπου έλυσαν αρκετά από τα προβλήματα σταθερότητας της αναερόβιας χώνευσης γι' αυτό και σήμερα εφαρμόζονται, περισσότερο από κάθε άλλο τύπο χωνευτήρα (242)(260)(269)(300)(326)(338)(339)(340)(341)(342)(343)(334)(344)(345)(346)(347). Έλυσαν το πρόβλημα υψηλής συγκέντρωσης της βιολογικής λάσπης καθώς και την απαίτηση για ικανοποιητικό, με φτηνό κόστος, ρυθμό μεταφοράς των θρεπτικών υποστρωμάτων με την μικροβιακή μάζα (245)(256)(260)(265)(269)(284)(312)(314)(348)(349)(350)(351)(352)(353)(354)(355)(356).

#### 3.6.1 Περιγραφή αντιδραστήρα UASB

Η βασική ιδέα της διεργασίας είναι ότι το απόβλητο εισέρχεται μέσα στον αντιδραστήρα από τον πυθμένα και το εγκαταλείπει από την κορυφή με τη χρήση ενός διαχωριστή τριών φάσεων (Σχήμα 3.3). Κατά την ανοδική ροή του, το υγρό απόβλητο διαπερνά ένα στρώμα βιολογικής κοκκώδους λάσπης η οποία βρίσκεται σε αιώρηση και καταναλώνει τις βιοαποδομήσιμες ενώσεις του αποβλήτου, οι οποίες στη συνέχεια μετατρέπονται σε βιοαέριο(260)(334).

Όλη η τεχνική των UASB βασίζεται στη συσσωμάτωση της μικροβιακής μάζας δημιουργώντας μία κοκκώδη λάσπη με μεγάλη οριακή ταχύτητα καθίζησης. Η κοκκώδης αυτή λάσπη, λόγω βαρύτητας, συσσωρεύεται στον πυθμένα του χωνευτήρα σχηματίζοντας μία κλίνη λάσπης (Sludge Bed). Στην κλίνη η συγκέντρωση της λάσπης είναι υψηλή (της τάξης των  $80 \text{ kgSS} \cdot \text{m}^{-3}$ ) και η συγκέντρωση αυτή δεν μεταβάλλεται για μεγάλο εύρος λειτουργικών συνθηκών. Προκειμένου να επιμηκυνθεί ο χρόνος παραμονής του αποβλήτου στην κλίνη λάσπης καθώς και να αποφευχθεί η υπερβολική συμπύκνωσή της (>8%), μία ροή του επεξεργασμένου αποβλήτου επιστρέφει στον πυθμένα της δεξαμενής, έτσι ώστε η συνολική ταχύτητα ανοδικής ροής του υγρού να διατηρείται μεταξύ 1 και  $2 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$  (338). Αν η λάσπη έχει ικανοποιητικά κοκκώδη χαρακτηριστικά, τότε δεν παρασύρεται από την ανοδική ροή και παραμένει στον χωνευτήρα. Η νέα μικροβιακή μάζα, που παράγεται κατά την αποδόμηση του οργανικού υποστρώματος, δημιουργεί νέους κόκκους ή ενσωματώνεται στους παλαιούς κόκκους αυξάνοντας τη διάμετρό τους. Το παραγόμενο αέριο συμπαρασύρει μίγμα υγρού αποβλήτου το οποίο περνάει από τον διαχωριστή. Η λάσπη επιστρέφει στη ζώνη χώνευσης του αντιδραστήρα και το υγρό εκρέει από την κορυφή του

αντιδραστήρα. Το αέριο εξέρχεται από τον αντιδραστήρα και φυλάσσεται σε αεροφυλάκια ή καίγεται σε πυρσό (357).



Σχήμα 3.3: Διάγραμμα ροής UASB αντιδραστήρα

Ο σχεδιασμός της διεργασίας περιλαμβάνει τέσσερα σημαντικά σημεία για μια επιτυχή εφαρμογή (340)(334)(358)(359):

1. Το σύστημα ανοδικής ροής του αποβλήτου.
2. Τον εσωτερικό διαχωρισμό υγρού, λάσπης και βιοαερίου με τη χρήση ενός διαχωριστήρα τριών φάσεων.
3. Το σύστημα διανομής του εισρέοντος υγρού αποβλήτου, το οποίο εξασφαλίζει την καλύτερη μεταφορά του αποβλήτου από τον πυθμένα του αντιδραστήρα και τη διασπορά του μέσα στην κλίνη της λάσπης.
4. Την απουσία μηχανικής ανάδευσης στο περιεχόμενο του αντιδραστήρα. Η μεταφορά θερμότητας γίνεται από το παραγόμενο βιοαέριο και το σύστημα διανομής του αποβλήτου εξασφαλίζει την επαρκή ανάμειξη του με τη λάσπη, ώστε να μη χρειάζεται ανάδευση.

Η χρήση του διαχωριστήρα τριών φάσεων είναι απαραίτητη για τη σωστή λειτουργία του συστήματος. Μειώνει και εμποδίζει την έκπλυση, απομάκρυνση λάσπης από το σύστημα (360) καθιστώντας δυνατή την επαναβύθιση των σωματιδίων της λάσπης στη ζώνη χώνευσης και εξασφαλίζοντας, επομένως, τη συνοχή της λάσπης και τις υψηλές συγκεντρώσεις της στον αντιδραστήρα. Έτσι, αποφεύγεται η απαίτηση συστήματος ανακυκλοφορίας της λάσπης. Επίσης, περιορίζει την διαστολή της κλίνης της λάσπης στο χωνευτήρα, συλλέγει, διαχωρίζει και απομακρύνει το παραγόμενο βιοαέριο και μειώνει τις αναταραχές του υγρού, που προκαλούνται από την παραγωγή του αερίου στην περιοχή καθίζησης. Η απουσία της ανάδευσης επιτάσσει το σχεδιασμό ενός συστήματος τροφοδοσίας (σύστημα διανομής), όπου απαιτείται ένα σημείο εισόδου του αποβλήτου για κάθε 4-5m<sup>2</sup> της βάσης του αντιδραστήρα (344).



Προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη απόδοση και μεγαλύτερη σταθερότητα της διεργασίας με το ελάχιστο κόστος, θα πρέπει ο αντιδραστήρας να έχει τις βέλτιστες διαστάσεις και να λειτουργεί αποδοτικά σε υψηλή οργανική φόρτιση. Οι βέλτιστες διαστάσεις και λειτουργικές συνθήκες μπορούν να υπολογιστούν μέσω εξισώσεων στις οποίες υπεισέρχονται τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας μεταξύ λάσπης και υγρού και η κινητική των βιολογικών διεργασιών. Υπό αυτό το πρίσμα τα ακόλουθα σημεία είναι εξέχουσας σημασίας (359):

- Η συγκέντρωση βιομάζας στον αντιδραστήρα θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερη.
- Η βιολογική ενεργότητα της λάσπης θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερη. Δεδομένου ότι η βιολογική λάσπη είναι μια μικτή καλλιέργεια μικροοργανισμών, η ενεργότητά της εξαρτάται σημαντικά από την ποσότητα των μικροοργανισμών στη λάσπη, οι οποίοι είναι κατάλληλοι για την επεξεργασία του εκάστοτε αποβλήτου. Λάσπη υψηλής ενεργότητας μπορεί να προκύψει μόνο μετά από μεγάλους χρόνους εγκλιματισμού (της τάξης του 0,5-1 έτους), μιας και οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί έχουν πολύ χαμηλούς ρυθμούς ανάπτυξης.
- Ο χρόνος παραμονής της λάσπης θα πρέπει να είναι υψηλός, μιας και η κατάλληλη καλλιέργεια μικροοργανισμών μπορεί να αναπτυχθεί κατά την περίοδο εγκλιματισμού. Για τα μεθανογενή βακτήρια συνήθως απαιτείται χρόνος παραμονής της τάξης των 10 με 20 ημερών. Ο υψηλός χρόνος παραμονής μπορεί να επιτευχθεί μέσω της αποδοτικής λειτουργίας του διαχωριστήρα τριών φάσεων.
- Ο χρόνος παραμονής του υγρού στον αντιδραστήρα θα πρέπει να είναι ο χαμηλότερος δυνατός. Θα πρέπει όμως στην περίπτωση αυτή να εξασφαλιστεί ικανοποιητική επαφή μεταξύ υποστρώματος και βιομάζας. Προκειμένου να επιτευχθεί ο ελάχιστος χρόνος παραμονής του υγρού, θα πρέπει να εξασφαλιστούν τα ακόλουθα:
  - Το σύστημα διανομής του υγρού θα πρέπει να σχεδιαστεί, έτσι ώστε όλη η ποσότητα της λάσπης στα χαμηλότερα σημεία της κλίνης να έρχεται σε επαφή με το εισερχόμενο υγρό.
  - Η λάσπη και το υγρό σε όλα τα σημεία του αντιδραστήρα θα πρέπει να αναδεύονται ικανοποιητικά. Τούτο μπορεί να επιτευχθεί μόνο μέσω του παραγόμενου αερίου μιας και οι UASB αντιδραστήρες δε διαθέτουν σύστημα μηχανικής ανάδευσης.
- Η παραγωγή του αερίου θα πρέπει να εξασφαλίζει τη βέλτιστη κατανομή της λάσπης τόσο στην κλίνη όσο και στον υπόλοιπο αντιδραστήρα. Η συγκέντρωση της λάσπης στο υπόλοιπο τμήμα του αντιδραστήρα πέρα από την κλίνη αυξάνεται με αύξηση της παραγωγής του αερίου με συνακόλουθη αύξηση της ικανότητας απομείωσης COD στο τμήμα αυτό του αντιδραστήρα. Με βάση τα παραπάνω στόχος είναι η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου.
- Οι ιδιότητες καθίζησης της λάσπης θα πρέπει να είναι βέλτιστες, ώστε να εξασφαλίζεται η απρόσκοπτη λειτουργία του διαχωριστήρα και η μέγιστη συγκέντρωση λάσπης στον αντιδραστήρα.
- Για την καλύτερη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων καθίζησης της λάσπης, θα πρέπει η ροή στον αντιδραστήρα να είναι στρωτή και ομοιόμορφη.

### 3.6.2 Κοκκώδης λάσπη

Είναι σαφές ότι η επιτυχημένη λειτουργία ενός UASB αντιδραστήρα εξαρτάται σημαντικά από τη δημιουργία της κοκκώδους λάσπης, η οποία θα πρέπει να έχει καλές ιδιότητες καθίζησης και υψηλή ενεργότητα αποδόμησης οργανικών συστατικών (361). Οι κόκκοι λάσπης συνήθως έχουν σφαιρικό σχήμα με διάμετρο από 0,14 έως 5 mm. Το ανόργανο περιεχόμενό τους ποικίλει από 10 μέχρι 90% του ξηρού βάρους των κόκκων και εξαρτάται από τη σύσταση του τροφοδοτούμενου αποβλήτου. Τα κύρια συστατικά της τέφρας είναι ασβέστιο, κάλιο και σίδηρος. Τα εξωκυτταρικά πολυμερή διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη δομή των κόκκων λάσπης και μπορεί να ανέρχονται στο 0,6 μέχρι 20% των πτητικών αιωρούμενων στερεών. Απαρτίζονται κυρίως από πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες (83)(348)(351). Γενικά, οι κόκκοι λάσπης βρίσκονται σε δυναμική κατάσταση, δηλαδή αλλάζουν συνεχώς μέγεθος, ενδεχομένως και χημική σύσταση εξαιτίας της ανάπτυξης των μικροοργανισμών και της διάσπασης των μεγαλύτερων κόκκων σε μικρότερους. Έτσι, οι κόκκοι λάσπης δεν μπορούν να προσεγγίσουν μόνιμες συνθήκες (361).

Ένα συχνό πρόβλημα που εμφανίζεται στους βιομηχανικούς UASB αντιδραστήρες είναι η αποδιοργάνωση της λάσπης και η επακόλουθη έκπλυσή της από το σύστημα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε υδραυλική πίεση-«στρες» των κόκκων. Στους UASB αντιδραστήρες, οι υδραυλικές πιέσεις δημιουργούνται από το εισερχόμενο υγρό και χαρακτηρίζονται από την ταχύτητα ανόδου του υγρού.

#### 3.6.2.1 Χαρακτηριστικά των κόκκων αναερόβιας λάσπης

Οι κόκκοι αναερόβιας λάσπης μπορούν να χαρακτηριστούν με βάση τα ακόλουθα, τα οποία τους διαφοροποιούν και από τη συμβατική λάσπη (sludge flocs):

- Ενεργότητα
- Αντοχή των κόκκων λάσπης
- Χαρακτηριστικά καθίζησης
- Πυκνότητα και πορώδες
- Κατανομή μεγέθους των κόκκων
- Μικροβιακή σύνθεση και ποσότητα εξωκυτταρικών πολυμερών
- Περιεκτικότητα σε τέφρα και σύσταση ανοργάνων (362)(339)(340)

Αναλυτικότερα στη συνέχεια παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των κόκκων λάσπης που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο και θα πρέπει να εξετάζονται.

##### 3.6.2.1.1 Ενεργότητα

Τα μεθανογενή βακτήρια διαδραματίζουν ένα πολύ σημαντικό ρόλο στη συνολική διεργασία βιοαποδόμησης. Έτσι, η μεταβολική ενεργότητα των κόκκων αναερόβιας λάσπης μπορεί να περιγραφεί από την ενεργότητα των μεθανογενών βακτηριδίων η οποία ονομάζεται μεθανογενής ενεργότητα. Η μεθανογενής ενεργότητα ορίζεται ως η παραγωγή μεθανίου ανά μονάδα βιομάζας και χρόνου ή ως η παραγωγή μεθανίου ανά μονάδα όγκου αντιδραστήρα και ανά μονάδα χρόνου. Πρακτικά στις βιομηχανικές εφαρμογές των UASB αντιδραστήρων η μεθανογενής ενεργότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της απόδοσης τους και ως δείκτης τοξικών και παρεμποδιστικών παραγόντων. Η

μεθανογενής ενεργότητα είναι δύσκολο να μετρηθεί *in situ*. Η ενεργότητα των κόκκων αναερόβιας λάσπης εμφανίζει σημαντικές διακυμάνσεις ανάλογα το είδος του αποβλήτου και την οργανική φόρτιση του αντιδραστήρα (334)(361)(363)(269).

#### 3.6.2.1.2 Φαινόμενο χρώμα

Γενικά, οι κόκκοι αναερόβιας λάσπης έχουν μαύρο ή σκούρο καφέ χρώμα στην επιφάνειά τους. Το φαινόμενο χρώμα των κόκκων λάσπης εξαρτάται από την μικροβιακή και τη χημική σύσταση των κόκκων καθώς επίσης και από την τρισδιάστατη δομή τους η οποία σχηματίζεται κάτω από συγκεκριμένες υδροδυναμικές συνθήκες. Αλλαγές στο χρώμα των κόκκων αντικατοπτρίζουν αλλαγές στη σύσταση και στο μεταβολικό «μονοπάτι» των κόκκων λάσπης (361) (340).

#### 3.6.2.1.3 Πυκνότητα και μέγεθος κόκκων αναερόβιας λάσπης

Η πυκνότητα των κόκκων αναερόβιας λάσπης σχετίζεται με το πόσο συμπαγής είναι η μικροβιακή κοινότητα που αποτελεί τον κάθε κόκκο. Κόκκοι υψηλής πυκνότητας παρουσιάζουν και υψηλές ταχύτητες καθίζησης. Το γεωμετρικό σχήμα των κόκκων λάσπης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη λειτουργία και απόδοση ενός αντιδραστήρα UASB. Αν το μέγεθος των κόκκων λάσπης είναι πολύ μικρό, τότε αυξάνεται η πιθανότητα έκπλυσης τους με αποτέλεσμα η λειτουργία του συστήματος να μην είναι σταθερή. Από την άλλη μεριά στους κόκκους μεγάλου μεγέθους περαιτέρω αύξηση τους οδηγεί σε μείωση της μεταφοράς μάζας στο εσωτερικό τους. Το μέγεθος και η πυκνότητα των κόκκων λάσπης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως είναι οι υδροδυναμικές συνθήκες, η οργανική φόρτιση και τα μικροβιακά είδη που απαρτίζουν τον κόκκο λάσπης. Σε βιομηχανικής κλίμακας συστήματα προτιμάται οι κόκκοι λάσπης να εμφανίζουν μια μικρή κατανομή στο μέγεθός τους και οι μεσαίου μεγέθους κόκκοι λάσπης με διάμετρο 1,0-2,0 mm είναι εκείνοι που θεωρούνται οι πιο κατάλληλοι για τη λειτουργία των συστημάτων αυτών. Σε αντιδραστήρες UASB οι κόκκοι αναερόβιας λάσπης μπορούν να εμφανίσουν ειδική πυκνότητα ίση με 1,033-1,065g/cm (244) (269).

#### 3.6.2.1.4 Μηχανική αντοχή

Η αντοχή των κόκκων επηρεάζει την σταθερότητά τους. Οι κόκκοι λάσπης με υψηλή μηχανική αντοχή έχουν συμπαγή και σταθερή δομή. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι για την ποσοτικοποίηση της μηχανικής αντοχής των κόκκων αναερόβιας λάσπης, όπως οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν από τους Quarmby και Foster (364) (1995) και Grangrekar et al. (365) (1996). Αποτελέσματα της μελέτης των Quarmby και Foster (1995) απέδειξαν ότι αύξηση της οργανικής φόρτισης προκαλεί γραμμική μείωση της αντοχής των κόκκων αναερόβιας λάσπης. Η αντοχή των κόκκων αναερόβιας λάσπης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως είναι η μικροβιακή πυκνότητα, η εφαρμοζόμενη οργανική φόρτιση, το φορτίο των επιφανειών των κόκκων, οι ιδιότητες του τροφοδοτούμενου αποβλήτου, η παραγωγή εξωκυτταρικών πολυμερών, οι υδροδυναμικές πιέσεις και η παρουσία πολυμερών ή δισθενών/τρισθενών θετικών ιόντων. Είναι φανερό ότι κόκκοι αναερόβιας λάσπης με υψηλή μηχανική αντοχή είναι το ζητούμενο για τη λειτουργία αναερόβιων συστημάτων βιομηχανικής κλίμακας (361) (269).

### 3.6.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη δημιουργία κόκκων λάσπης

Ένα μεγάλο πρόβλημα των UASB αντιδραστήρων, όπως έχει ήδη τονιστεί, είναι το μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την εκκίνηση της κανονικής λειτουργίας του συστήματος, δηλαδή το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την ανάπτυξη των κόκκων της αναερόβιας λάσπης. Κατά την αναζήτηση του τρόπου γρήγορης παραγωγής κόκκων αναερόβιας λάσπης είναι πολύ σημαντικό να είναι γνωστοί οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία σχηματισμού των κόκκων λάσπης (269).

#### 3.6.2.2.1 Ταχύτητα ανόδου και υδραυλικός χρόνος παραμονής

Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι ο σχηματισμός κόκκων αναερόβιας λάσπης διεξάγεται ικανοποιητικά σε σχετικά υψηλές ταχύτητες ανόδου του υγρού, ενώ αντίθετα σε ήπιες υδροδυναμικές πιέσεις παρατηρείται απουσία κόκκων λάσπης. Συμπερασματικά από τη βιβλιογραφία προκύπτει (Arcand et al (366), Alphenaar et al (367), Noyola & Moreno (368)) ότι η υψηλή ταχύτητα ανόδου του υγρού σε συνδυασμό με το μικρό υδραυλικό χρόνο παραμονής ευνοούν το σχηματισμό και την παραγωγή των κόκκων αναερόβιας λάσπης. Ωστόσο, για την πετυχημένη εκκίνηση και τη σταθερή λειτουργία των UASB αντιδραστήρων ο υδραυλικός χρόνος παραμονής τους δεν μπορεί να είναι μικρότερος από μια κρίσιμη τιμή, η οποία ονομάζεται ελάχιστος υδραυλικός χρόνος παραμονής (361) (314) (284) (258).

#### 3.6.2.2.2 Οργανική φόρτιση

Πολλές ερευνητικές προσπάθειες έχουν γίνει για την ερμηνεία του ρόλου της οργανικής φόρτισης στη διεργασία σχηματισμού κόκκων αναερόβιας λάσπης, ως μία από τις σημαντικότερες λειτουργικές παραμέτρους (361) (284) (258). Υπό το πρίσμα της μικροβιολογίας, η οργανική φόρτιση περιγράφει την έλλειψη τροφής των μικροοργανισμών σε ένα βιολογικό σύστημα. Η χαμηλή οργανική φόρτιση σημαίνει ότι οι μικροοργανισμοί στον αντιδραστήρα βρίσκονται σε κατάσταση «πείνας»-έλλειψης τροφής, ενώ η υψηλή οργανική φόρτιση εξασφαλίζει τη γρήγορη μικροβιακή ανάπτυξη.

Ωστόσο, κατά τη λειτουργία UASB αντιδραστήρων έχει παρατηρηθεί και αρνητική επίδραση της οργανικής φόρτισης. Υψηλή οργανική φόρτιση μπορεί να οδηγήσει σε κόκκους λάσπης μειωμένης αντοχής, οι οποίοι θα χάνουν εύκολα τη δομή τους και τελικά θα οδηγηθούν σε διάσπαση. Εφαρμόζοντας το μοντέλο Monod σε ένα UASB σύστημα εξάγεται το συμπέρασμα ότι όταν αυξάνεται η οργανική φόρτιση ανάλογα αυξάνεται και ο ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας. Ο υψηλός όμως ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών οδηγεί σε μείωση της αντοχής της τρισδιάστατης δομής της μικροβιακής κοινότητας. Επιπλέον, η παραγωγή αερίου είναι ανάλογη της επιβαλλόμενης οργανικής φόρτισης. Μια πολύ υψηλή οργανική φόρτιση κατά την περίοδο εκκίνησης ενός UASB αντιδραστήρα συνοδεύεται από αυξημένη παραγωγή βιοαερίου, η οποία μπορεί να προκαλέσει σοβαρές υδροδυναμικές αναταραχές που με τη σειρά τους θα οδηγήσουν σε έκπλυση της λάσπης του αντιδραστήρα (269).

#### 3.6.2.2.3 Χαρακτηριστικά τροφοδοτούμενου αποβλήτου

Τα χαρακτηριστικά του τροφοδοτούμενου αποβλήτου μπορούν να επηρεάσουν το σχηματισμό, τη σύσταση και τη δομή των κόκκων αναερόβιας λάσπης. Οι εκάστοτε τροφοδοσίες μπορούν να χαρακτηριστούν ως υψηλής ή χαμηλής ενέργειας ανάλογα την ελεύθερη ενέργεια οξείδωσης των οργανικών ενώσεων που τις συνιστούν. Αν ένας UASB

αντιδραστήρας κατά τη διάρκεια της εκκίνησής του τροφοδοτείται με υδατάνθρακες υψηλής ενέργειας, τότε παρατηρείται συντήρηση των οξυγενών μικροοργανισμών και ταυτόχρονη παραγωγή εξωκυτταρικών πολυμερών. Η δομή των κόκκων της λάσπης σχετίζεται με τα χαρακτηριστικά του τροφοδοτούμενου αποβλήτου.

Όσο πιο πολύπλοκη είναι η σύσταση του τροφοδοτούμενου αποβλήτου, τόσο πιο μεγάλη ποικιλία παρατηρείται στους υποπληθυσμούς των μεθανογενών μικροοργανισμών. Διαφορετικές μικρο-αποικίες έχουν βρεθεί σε κόκκους λάσπης οι οποίοι έχουν αναπτυχθεί σε διαφορετικά υποστρώματα. Κόκκοι με ινώδεις μικροοργανισμούς αναπτύσσονται όταν η τροφοδοσία συνίσταται από πτητικά οξέα. Αντίθετα οι κόκκοι λάσπης που αναπτύσσονται από απόβλητα πατάτας ή ζαχαρότευτλου εμφανίζουν πολύ πιο συνεκτική δομή, με αποτέλεσμα να έχουν υψηλότερες αντοχές (361) (269) (286) (369).

#### 3.6.2.2.4 Χαρακτηριστικά της λάσπης εμβολιασμού (seed sludge)

Θεωρητικά, οποιοδήποτε διάλυμα περιέχει τις κατάλληλες καλλιέργειες μικροοργανισμών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λάσπη εμβολιασμού για την εκκίνηση ενός UASB αντιδραστήρα. Πιθανά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σκοπό αυτό είναι η κοπριά, λάσπη σηπτικής δεξαμενής, χωνευμένη αστική λάσπη και λάσπη από συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας. Εκτός από τη διαθεσιμότητα και το κόστος, η ποιότητα του κάθε υλικού που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λάσπη εμβολιασμού μπορεί να κριθεί από την περιεχόμενη τέφρα, την ενεργότητα και την καθιζησιμότητα της εν λόγω λάσπης (269). Έρευνες σχετικά με την επίδραση της χρήσης διαφορετικών προδρόμων στο σχηματισμό κόκκων αναερόβιας λάσπης απέδειξαν ότι οι κόκκοι λάσπης σχηματίζονται με γρήγορους ρυθμούς όταν χρησιμοποιούνται καλλιέργειες εμπλουτισμένες με συντροφικούς μεθανογενείς μικροοργανισμούς ενώ επιβραδύνεται πολύ όταν οι πρόδρομοι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται είναι συσσωματώματα οξυγενών μικροοργανισμών.

#### 3.6.2.2.5 Προσθήκη πολυμερών

Ένας σημαντικός παράγοντας που ευνοεί την ανάπτυξη των κόκκων λάσπης είναι η παρουσία πυρήνων στους οποίους προσκολλώνται οι μικροοργανισμοί. Συνθετικά και φυσικά πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε διεργασίες κροκιδωσης/συσσωμάτωσης. Η προσθήκη του πολυμερούς Chitosan βελτίωσε σημαντικά το σχηματισμό των κόκκων αναερόβιας λάσπης σε UASB αντιδραστήρες.

#### 3.6.2.2.6 Προσθήκη κατιόντων

Υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις ότι η παρουσία θετικών δισθενών ή τρισθενών ιόντων όπως είναι το  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$  μπορεί να βοηθήσει στη συνένωση των αρνητικά φορτισμένων κυττάρων και κατά συνέπεια στο σχηματισμό πυρήνων μικροοργανισμών.

#### 3.6.2.2.7 Θερμοκρασία του αντιδραστήρα

Η απόδοση ενός αναερόβιου συστήματος σχετίζεται συχνά με τις θερμοκρασιακές εναλλαγές. Τα μεθανογενή βακτήρια, που είναι κύριο συστατικό των κόκκων λάσπης στους UASB αντιδραστήρες, αναπτύσσονται αργά. Συγκεκριμένα ο χρόνος αναπαραγωγής τους ποικίλει από 3 ημέρες στους 35°C σε 50 ημέρες στους 10°C. Είναι φανερό ότι όταν η θερμοκρασία σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα είναι κάτω από 30°C, η ανάπτυξη των μεθανογενών μικροοργανισμών παρεμποδίζεται σημαντικά. Αυτός είναι και ο κύριος λόγος

που οι UASB αντιδραστήρες λειτουργούν στην μεσοφιλική περιοχή σε θερμοκρασίες 30-35°C. Αν και οι σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την ανάπτυξη των κόκκων λάσπης, οι περισσότεροι μικροοργανισμοί θα έχαναν τη μεταβολική τους ενεργότητα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (269) (263) (310) (370).

#### 3.6.2.2.8 pH του αντιδραστήρα

Γενικά οι οξυγενείς μικροοργανισμοί μπορούν να επιβιώσουν και σε χαμηλό pH, με βέλτιστες τιμές pH 5,0-6,0. Αντίθετα οι μεθανογενείς μικροοργανισμοί μπορούν να λειτουργήσουν σε ένα πολύ περιορισμένο εύρος pH, συγκεκριμένα από 6,7 μέχρι 7,4.

Έρευνα σχετικά με την επίδραση του pH στο σχηματισμό κόκκων λάσπης απέδειξε ότι για pH από 5,5 μέχρι 8,0 η δομή των κόκκων παρέμεινε σταθερή χωρίς αλλαγή στην αντοχή των κόκκων λάσπης ενώ μείωση του pH από 5,0 σε 3,0 προκάλεσε σημαντική μείωση στην αντοχή των κόκκων λάσπης (269).

### 3.6.2.3 Θεωρίες ανάπτυξης κόκκων λάσπης

#### 3.6.2.3.1 Εισαγωγή

Η συσσωμάτωση των μικροοργανισμών είναι πολύ σημαντική για την αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων στους UASB αντιδραστήρες (269) (371). Ο σχηματισμός κόκκων λάσπης είναι μια φυσική, χημική και βιολογική διεργασία, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως η συσσωμάτωση βιομάζας κάτω από συγκεκριμένες υδροδυναμικές συνθήκες (371). Οι κόκκοι λάσπης είναι πυκνές, ποικιλόμορφες μικροβιακές κοινότητες (361) (242) (372) (373). Κανένα είδος μικροοργανισμών του οικοσυστήματος των κόκκων δεν είναι ικανό να αποδομήσει από μόνο του τα πολύπλοκα οργανικά απόβλητα. Η διαδικασία αυτή ωστόσο χρειάζεται πολύ χρόνο έτσι ώστε να ολοκληρωθεί. Για το λόγο αυτό, γίνονται προσπάθειες ανάπτυξης στρατηγικών-τεχνικών επιτάχυνσης του σχηματισμού των κόκκων λάσπης, ώστε να μειωθούν οι χωρο-χρονικές απαιτήσεις των βιοαντιδραστήρων. Για την επίτευξη ενός τέτοιου στόχου, πρέπει να γίνουν πλήρως κατανοητοί οι μηχανισμοί ανάπτυξης των κόκκων λάσπης. Αρκετές θεωρίες έχουν προταθεί για την ερμηνεία της διεργασίας ανάπτυξης της κοκκώδους λάσπης.

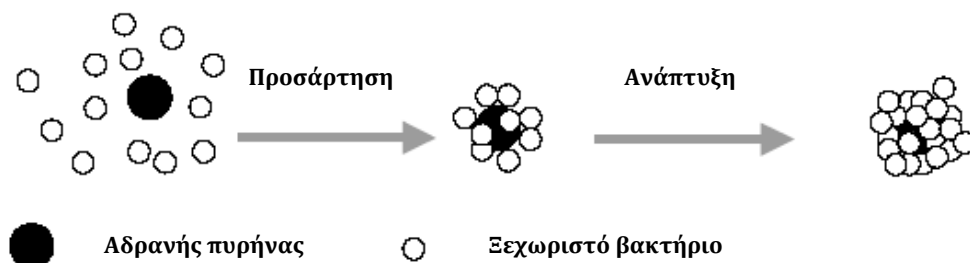
#### 3.6.2.3.2 Φυσικο-χημικά μοντέλα

Το σημείο έναρξης της διεργασίας σχηματισμού κόκκων λάσπης είναι η συσσωμάτωση των μικροοργανισμών. Από θερμοδυναμική άποψη, όταν ένα βακτήριο πλησιάζει ένα άλλο η αλληλεπίδραση μεταξύ τους περιλαμβάνει απωστική ηλεκτροστατική δύναμη, ελκτική Van de Waals δύναμη και απωστική αλληλεπίδραση λόγω ενυδάτωσης. Με βάση, λοιπόν, τη θερμοδυναμική, ορισμένα φυσικο-χημικά μοντέλα για το σχηματισμό των κόκκων λάσπης έχουν αναπτυχθεί.

##### 3.6.2.3.2.1 Μοντέλο αδρανούς πυρήνα (Inert nuclei model)

Το μοντέλο αδρανούς πυρήνα για τον σχηματισμό κόκκων λάσπης προτάθηκε αρχικά από τους Lettinga et al (1980) (334). Το μοντέλο αδρανούς πυρήνα προτείνει ότι η έναρξη του σχηματισμού κόκκων λάσπης πραγματοποιείται από την παρουσία αδρανών

μικροσωματιδίων, που μπορούν να δράσουν ως φορείς βακτηριδίων (Σχήμα 3.4). Το μοντέλο αδρανούς πυρήνα υποστηρίχτηκε από πειραματικά δεδομένα όπως είναι η θετική επίδραση που είχε η προσθήκη σωματιδίων ζεόλιθου ή υδροανθρακίτη και υδρόφιλων πολυμερών (water absorbing polymer WAP) (361) (350) (374).



Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου αδρανούς πυρήνα

#### 3.6.2.3.2 Μοντέλο επιλογής πίεσης (Selection pressure model)

Έχει προταθεί ότι ο σχηματισμός κόκκων λάσπης δεν είναι τίποτα άλλο παρά η επιλογή των σωματιδίων λάσπης που υπάρχουν στον αντιδραστήρα. Για παράδειγμα η ελαφριά και αραιή λάσπη εκπλένεται από τον αντιδραστήρα, ενώ τα βαριά συστατικά παραμένουν στο σύστημα. Το μοντέλο επιλογής πίεσης προτείνει ότι η μικροβιακή συσσωμάτωση σε ένα UASB αντιδραστήρα είναι αποτελεσματική στρατηγική προστασίας απέναντι στις υψηλές πιέσεις. Σε ένα UASB αντιδραστήρα η επιβολή πίεσης γενικά πραγματοποιείται με την ανοδική ροή (280) (361).

#### 3.6.2.3.3 Μοντέλο ιοντικού δεσμού θετικών ιόντων υψηλού σθένους (Multi-valence positive ion-bonding model)

Υπό τις συνθήκες συνθήκες pH, οι μικροοργανισμοί έχουν επιφάνειες αρνητικά φορτισμένες. Βάσει του γεγονότος αυτού, μια βασική ιδέα για την επιτάχυνση της διεργασίας σχηματισμού των κόκκων λάσπης είναι η προσπάθεια μείωσης της ηλεκτροστατικής άπωσης των αρνητικά φορτισμένων βακτηρίων με την προσθήκη σε συμβατική αναερόβια λάσπη θετικών ιόντων υψηλού σθένους, όπως είναι τα ιόντα ασβεστίου, σιδήρου, αλουμινίου και μαγνησίου. Η μείωση της ηλεκτροστατικής άπωσης θα προωθήσει την ανάπτυξη κόκκων λάσπης. Όταν στη λάσπη προστεθεί κάποιο θετικό ιόν, αυτό θα εξουδετερώσει εν μέρει τα αρνητικά φορτία στις επιφάνειες των κυττάρων με την απορρόφησή του σε αυτές. Με τον τρόπο αυτό η ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των μικροοργανισμών θα μειωθεί σημαντικά. Τα θετικά ιόντα υψηλού σθένους έχουν επίσης τη δυνατότητα να συμπιέσουν τη διπλοστιβάδα και να προωθήσουν τη συσσωμάτωση των κυττάρων. Επιπλέον, τα θετικά ιόντα υψηλού σθένους μπορούν να προωθήσουν το σχηματισμό κόκκων λάσπης, δημιουργώντας δεσμούς μεταξύ των εξωκυτταρικών πολυμερών (361).

#### 3.6.2.3.2.4 *Μοντέλο δεσμού εξωκυτταρικών πολυμερών (Extracellular polymers ECPs bonding model)*

Τα εξωκυτταρικά πολυμερή μπορούν να βοηθήσουν στη συσσωμάτωση των κυττάρων και να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διατήρηση μιας σταθερής δομής στους κόκκους λάσπης. Όταν παρεμποδίζεται η σύνθεση των εξωπολυσακχαριτών, τότε παρεμποδίζεται και η συσσωμάτωση των μικροοργανισμών. Έχει αναφερθεί ότι τα εξωκυτταρικά πολυμερή μπορούν να αλλάξουν το αρνητικό φορτίο της επιφάνειας των μικροοργανισμών και με τον τρόπο αυτό να οδηγήσουν δύο γειτονικά κύτταρα στη φυσική συσσωμάτωση καθώς και να δράσουν ως συνδετικός δεσμός μεταξύ κυττάρων και ανόργανων σωματιδίων (361).

#### 3.6.2.3.2.5 *Μοντέλο δεσμού συνθετικών ή φυσικών πολυμερών (Synthetic and natural polymer-bonding model)*

Τα συνθετικά και φυσικά πολυμερή έχουν τη δυνατότητα να βοηθούν τα αναερόβια βακτήρια να συσσωματώνονται και να δημιουργούν στη συνέχεια κόκκους λάσπης με γρήγορους ρυθμούς (361) (312).

#### 3.6.2.3.2.6 *Μοντέλο δευτερεύουσας ελάχιστης προσκόλλησης (Secondary minimum adhesion model)*

Το μοντέλο δευτερεύουσας ελάχιστης προσκόλλησης λαμβάνει υπόψη του το φορτίο της επιφάνειας των μικροοργανισμών, αλλά και την ενέργεια της επιφάνειας τους, την υδροφοβικότητά τους με άλλα λόγια. Από αυτό το μοντέλο υποστηρίζεται ότι ο σχηματισμός κόκκων αναερόβιας λάσπης ξεκινά από τη συσσωμάτωση των βακτηριδίων μέσω αντιστρεπτών και στη συνέχεια αναντίστρεπτων μικροβιακών αλληλεπιδράσεων. Θα πρέπει να γίνει κατανοητό ότι το μοντέλο δευτερεύουσας ελάχιστης προσκόλλησης αντιμετωπίζει μόνο τη θερμοδυναμική πλευρά της αλληλεπίδρασης των βακτηριδίων και η πραγματική αξία του μοντέλου αυτού για ένα βιολογικό αντιδραστήρα είναι περιορισμένη (361) (375).

#### 3.6.2.3.2.7 *Μοντέλο τοπικής αφυδάτωσης και υδροφοβικής αλληλεπίδρασης (Local dehydration and hydrophobic interaction model)*

Υπό τις συνθήκες συνθήκες pH μιας καλλιέργειας μικροοργανισμών, η εξωτερική επιφάνεια των βακτηριδίων είναι ενυδατωμένη. Η ισχυρή απωθητική δύναμη λόγω ενυδάτωσης είναι η κύρια δύναμη η οποία κρατά τα κύτταρα χωριστά. Για το λόγο αυτό η τοπική αφυδάτωση των επιφανειών που βρίσκονται σε μικρή απόσταση είναι προαπαιτούμενο για τη συσσωμάτωση των κυττάρων. Το μοντέλο τοπικής αφυδάτωσης και υδροφοβικής αλληλεπίδρασης προτάθηκε από τους Wilschut and Koeskstra (1984) και υποστηρίζει ότι αναντίστρεπτη συσσωμάτωση των μικροοργανισμών μπορεί να πραγματοποιηθεί όταν οι επιφάνειες τους είναι ισχυρά υδροφοβικές (361).

Οι περισσότεροι οξυγενείς μικροοργανισμοί παρουσιάζουν υδροφιλικά χαρακτηριστικά, ενώ οι οξικογενείς και οι μεθανογενείς μικροοργανισμοί που απομονώνονται από κόκκους λάσπης εμφανίζουν ισχυρά υδροφοβική επιφάνεια. Τα παραπάνω δίνουν μια φυσικοχημική εξήγηση για το γεγονός ότι οι οξυγενείς μικροοργανισμοί τις περισσότερες φορές βρίσκονται στο εξωτερικό στρώμα των κόκκων της αναερόβιας λάσπης (361).



#### 3.6.2.3.2.8 Μοντέλο επιφανειακής τάσης (*Surface tension model*)

Από θερμοδυναμική άποψη ο σχηματισμός κόκκων λάσπης είναι μια διεργασία μέσω της οποίας δημιουργείται μια καινούργια διεπιφάνεια, αυτή του κόκκου λάσπης με το υγρό και η οποία έρχεται να αντικαταστήσει την προϋπάρχουσα διεπιφάνεια μεταξύ μικροοργανισμού και υγρού (361).

Σε UASB αντιδραστήρα βρέθηκε ότι η συσσωμάτωση των υδροφιλικών κυττάρων πραγματοποιούνταν σε υγρό με χαμηλή επιφανειακή τάση, ενώ το αντίθετο συνέβαινε για τα υδροφοβικά κύτταρα. Ανάλογα με την επιφανειακή τάση του υγρού ( $\gamma$ ) σε ένα UASB αντιδραστήρα, οι μικροοργανισμοί μπορούν να αναπτύσσονται σε πολυστρωματικούς κόκκους ( $\gamma < 50 \text{ mN/m}$ ) ή σε ανάμικτα κροκιδώματα ( $\gamma > 56 \text{ mN/m}$ ) (269) (371).

#### 3.6.2.3.3 Δομικά μοντέλα

Ο σχηματισμός κόκκων αναερόβιας λάσπης είναι μια πολύπλοκη διεργασία, κατά την οποία εκτός από τις φυσικοχημικές δυνάμεις εμπλέκονται και βιολογικοί και μικροβιολογικοί παράγοντες. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει σημειωθεί πρόοδος στην κατανόηση των μικροβιολογικών χαρακτηριστικών των κόκκων λάσπης σε UASB αντιδραστήρες και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαφορετικών ειδών μικροοργανισμών μέσα σε κάθε κόκκο λάσπης. Μια σειρά δομικών μοντέλο για το σχηματισμό κόκκων αναερόβιας λάσπης έχουν αναπτυχθεί, σε μια προσπάθεια κατανόησης των παρατηρούμενων φαινομένων.

##### 3.6.2.3.3.1 Μοντέλο Capetown (*Capetown's model*)

Όμοια με το μοντέλο δεσμού εξωκυτταρικών πολυμερών, το μοντέλο Capetown προτείνει ότι τα εξωκυτταρικά πολυμερή παράγονται από το *Methanobacterium stain AZ*, ένα μεθανογενή μικροοργανισμό που χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη υδρογόνο. Υπό συνθήκες υψηλής μερικής πίεσης υδρογόνου και ελλείψει κυστεΐνης, τα αμινοξέα (εκτός από την κυστεΐνη) θα υπερεκκριθούν. Τα επιπλέον αμινοξέα που παράγονται βοηθούν στο σχηματισμό των εξωκυτταρικών πολυμερών. Στη συνέχεια τα *Methanobacterium stain AZ* και άλλα βακτήρια θα παγιδευτούν στη μήτρα των εξωκυτταρικών πολυμερών που έχει σχηματιστεί. Με αυτό, λοιπόν, τον τρόπο ξεκινά ο σχηματισμός κόκκων αναερόβιας λάσπης. Στο μοντέλο Capetown η υπερπαραγωγή των εξωκυτταρικών πολυμερών θεωρείται το κρίσιμο βήμα για την έναρξη του σχηματισμού κόκκων λάσπης (361).

##### 3.6.2.3.3.2 Μοντέλο σπαγγέτι (*Spaghetti model*)

Ο Wiegant (1998) πρότεινε το μοντέλο σπαγγέτι για το σχηματισμό των κόκκων αναερόβιας λάσπης. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η έναρξη της ανάπτυξης των κόκκων σε UASB αντιδραστήρα πραγματοποιείται μέσω της συσσωμάτωσης των ινωδών *Methanosaeta* και στη συνέχεια αναπτύσσεται με τη μορφή διακλαδώσεων ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Τα σχηματιζόμενα αρχικά συσσωματώματα αναπτύσσονται λόγω του κυτταρικού πολλαπλασιασμού των βακτηρίων που παγιδεύονται στο δίκτυο. Με τον τρόπο αυτό, ο κόκκος λάσπης γίνεται πυκνότερος και αποκτά σφαιρικό σχήμα εξαιτίας της υδροδυναμικής δύναμης που προκαλείται από την ανοδική κίνηση του υγρού και του αερίου (361) (371).

##### 3.6.2.3.3.3 Μοντέλο συντροφικής αποικίας μικροοργανισμών (*Syntrophic microcolony model*)

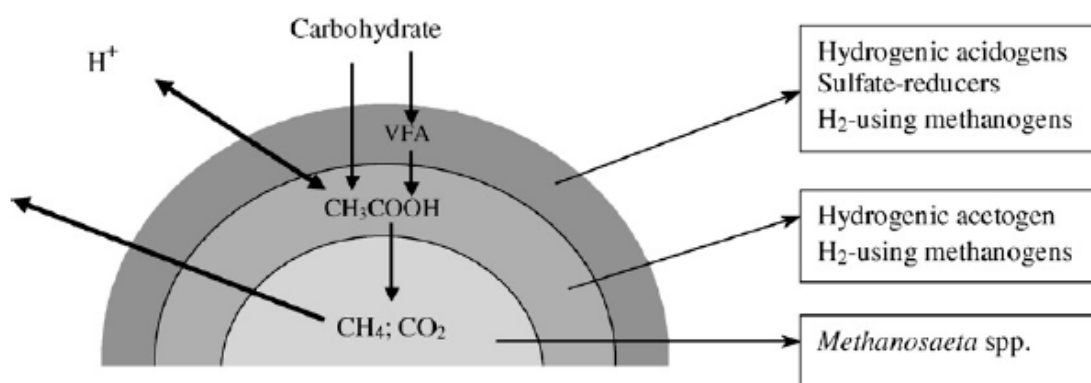
Η αποδόμηση των οργανικών αποβλήτων από αναερόβια βακτήρια είναι μια πολύπλοκη διεργασία στην οποία λαμβάνουν μέρος πολλά διαφορετικά είδη μικροοργανισμών. Όλα

αυτά τα είδη μικροοργανισμών θα πρέπει να έχουν μια στενή συνεργητική σχέση, μιας και πολλά προϊόντα όπως το υδρογόνο και άλλες ενδιάμεσες ενώσεις θα πρέπει να μεταφέρονται άμεσα στις αντίστοιχες επόμενες ομάδες μικροοργανισμών. Το μοντέλο συντροφικής αποικίας μικροοργανισμών υποστηρίζει ότι οι απαιτήσεις που διατυπώθηκαν παραπάνω είναι εκείνες που τελικά οδηγούν στο σχηματισμό σταθερών αποικιών.

Στους κόκκους λάσπης σε UASB αντιδραστήρα, οι διαφορετικές ομάδες μικροοργανισμών διεξάγουν διαδοχικές μεταβολικές διεργασίες. Κατά συνέπεια οι συντροφικές αντιδράσεις μεταξύ των ειδών μικροοργανισμών διαδοχικών διεργασιών είναι ενεργειακά πλεονεκτικές. Εξαιτίας της ανάγκης αυτής συγκεκριμένα είδη μικροοργανισμών πρέπει να βρίσκονται κοντά. Αντίθετα η τυχαία κατανομή των μικροοργανισμών σε ένα κόκκο λάσπης σε UASB αντιδραστήρα θα οδηγούσε σε μικρότερη μεταβολική απόδοση (361).

#### 3.6.2.3.3.4 Μοντέλο πολλαπλών στρωμάτων (Multi-layer model)

Βασιζόμενοι σε μικροσκοπικές παρατηρήσεις, οι MacLeod et al (376) και Guiot et al (377) πρότειναν το μοντέλο πολλαπλών στρωμάτων για το σχηματισμό των κόκκων λάσπης. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η μικροβιολογική σύνθεση των κόκκων είναι διαφορετική για κάθε στρώμα του. Το εσωτερικό στρώμα αποτελείται κυρίως από μεθανογενείς μικροοργανισμούς οι οποίοι λειτουργούν ως κέντρα πυρήνωσης απαραίτητα για την έναρξη της ανάπτυξης των κόκκων. Μικροοργανισμοί που παράγουν υδρογόνο και μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν υδρογόνο είναι τα κυρίαρχα είδη στο μεσαίο στρώμα. Το εξωτερικό στρώμα αποτελείται από διάφορα είδη συμπεριλαμβανομένων ινωδών βακτηριδίων (Σχήμα 3.5). Για τη μετατροπή των οργανικών υλικών, η χωρική οργάνωση των μεθανογενών και άλλων μικροοργανισμών στους κόκκους της λάσπης είναι ζωτικής σημασίας (361).



Σχήμα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση των κόκκων λάσπης με διαστρωματική δομή

### 3.6.2.3.4 Άλλα μοντέλα

#### 3.6.2.3.4.1 Θεωρία μεταφοράς πρωτονίου – αφυδάτωσης (*Proton translocation – dehydration theory*)

Η θεωρία μεταφοράς πρωτονίου – αφυδάτωσης βασίζεται στην ενεργότητα των μεταφερόμενων πρωτονίων στην επιφάνεια των κυττάρων. Η διεργασία σχηματισμού κόκκων λάσπης ξεκινά με αφυδάτωση των επιφανειών των βακτηριδίων και συνεχίζεται με το σχηματισμό των εμβρυακών κόκκων λάσπης, την ωρίμανση των κόκκων αυτών και τέλος τη φάση μετα- ωρίμανσης τους (371) (378).

#### 3.6.2.3.4.2 Αυτόματο κυτταρικό μοντέλο (*Cellular automaton model*)

Το αυτόματο κυτταρικό μοντέλο έχει χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή του σχηματισμού των μικροαποικιών και των βιοφιλμ. Το αυτόματο κυτταρικό μοντέλο ορίζει ένα χωρικά και χρονικά ξεχωριστό σύστημα, όπου η κατάσταση ενός automaton καθορίζεται από ένα σύνολο κανόνων που λειτουργεί τοπικά αλλά εφαρμόζεται συνολικά. Στο μοντέλο τα cellular automaton σχηματίζουν ένα σύστημα αποτελούμενο από μεμονωμένες μονάδες (κύτταρα) η κάθε μία με καθορισμένη κατάσταση. Το κάθε κύτταρο μπορεί να αλλάξει την κατάστασή του ακολουθώντας τους μεταβατικούς κανόνες οι οποίοι επηρεάζονται από τη δική του κατάσταση αλλά και από την κατάσταση άλλων κυττάρων. Το μοντέλο αυτό έχει ως στόχο να αναπαράγει τη μικροβιακή δομή υπό συνθήκες έλλειψης μεταφοράς υποστρώματος. Το δυναμικό του υποστρώματος δημιουργεί τοπική κατανάλωσή του και οδηγεί τα βακτήρια να τοποθετηθούν σε μορφή «ορών» έτσι ώστε να έχουν περισσότερο διαθέσιμο υπόστρωμα από εκείνα που βρίσκονται σε «κοιλιάδες». Έτσι, η δομή των μικροαποικιών και των βιοφιλμ σχετίζεται στενά με τη διαθεσιμότητα του υποστρώματος (361).

#### 3.6.2.3.4.3 Μοντέλο επικοινωνίας κυττάρου με κύτταρο (*Cell-to-cell communication model*)

Η επικοινωνία μεταξύ κυττάρων και η συνεργασία τους θεωρούνται αποτελεσματικοί τρόποι για να επιτευχθεί από τα βακτήρια μια οργανωμένη χωρικά δομή. Με τον τρόπο αυτό όλος ο πληθυσμός μπορεί να επιλέγει το βέλτιστο τρόπο αλληλεπίδρασης με το περιβάλλον. Σύμφωνα με τις τελευταίες έρευνες πάνω στην επικοινωνία των κυττάρων με κύτταρα αποδείχθηκε ότι οι μηχανισμοί σήμανσης κυττάρου προς κύτταρο μπορούν να είναι αποτελεσματικοί ως προς την ανάπτυξη των κόκκων αναερόβιας λάσπης και ως προς την οργάνωση της χωρικής δομής των κόκκων που ουσιαστικά είναι η αντίδραση των συσσωματωμένων βακτηριδίων στις περιβαλλοντικές πιέσεις. Οργάνωση μεγάλης κλίμακας έχει παρατηρηθεί στην κατανομή των διαφορετικών ειδών και των διαφορετικών μεταβολικών διεργασιών μέσα στους κόκκους της αναερόβιας λάσπης σε UASB αντιδραστήρες. Περαιτέρω, όμως, έρευνα θα πρέπει να διεξαχθεί για τους μηχανισμούς επικοινωνίας κυττάρου με κύτταρο σε σχέση με το σχηματισμό κόκκων αναερόβιας λάσπης (361).

#### 3.6.2.3.4.4 Μοντέλο «απορροφούμενου» άνθρακα (*Absorbed Carbon model*)

Με βάση πειραματικά αποτελέσματα, προτείνεται (33) μία θεωρία η οποία ερμηνεύει τόσο την πορεία ανάπτυξης των κόκκων, όσο και το έλλειμμα άνθρακα σε ορισμένες περιπτώσεις. Η στρωματική δομή των κόκκων λάσπης σε UASB αντιδραστήρες

υποστηρίχτηκε από πολλούς ερευνητές ενώ πολυστρωματική δομή βρέθηκε και στα συσσωματώματα μεθανογενών-θειογενών μικροοργανισμών, όπου στο εξωτερικό στρώμα 50-100μm βρέθηκαν τα βακτήρια αναγωγής των θειικών και στο εσωτερικό στρώμα εντοπίστηκαν οι μεθανογενείς μικροοργανισμοί (361). Η διαστρωμάτωση των κόκκων λάσπης προσδίδει στη λάσπη μεγαλύτερη αντοχή στους τοξικούς παράγοντες (349) (328).

Δεδομένου ότι οι μεθανογενείς μικροοργανισμοί βρίσκονται στο εσωτερικό στρώμα του κόκκου, το βιοαέριο που παράγουν δημιουργεί σπές κολλοειδών διαστάσεων κατά τη διαφυγή του από τον κόκκο. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία ενός μη συμπαγούς κόκκου με αυξημένο πορώδες και ειδική επιφάνεια. Οι Fang et al (339) αναφέρουν επίσης ότι ο κόκκοι λάσπης UASB αντιδραστήρα έχουν δομή με υψηλό πορώδες και στους κόκκους υπάρχουν πολλές σπές. Τη δομή αυτή των κόκκων υποστηρίζουν και οι πειραματικές παρατηρήσεις των Schmidt et al. (260).

Σύμφωνα με τη θερμοδυναμική, η αύξηση της υδροφοβικότητας των κυτταρικών επιφανειών προωθεί την αλληλεπίδραση της βιομάζας και αποτελεί την κινητήρια δύναμη για την συσσωμάτωση των μικρότερων κόκκων σε μεγαλύτερους. Οι μεγαλύτεροι αυτοί κόκκοι, παρά το μεγάλο πορώδες τους, έχουν αυξημένη μηχανική αντοχή και συνεκτικότητα καθώς δεν αποτελούνται από έναν αδρανή πυρήνα με μεγάλο οργανικό στρώμα, αλλά από πολλά ενεργά ανόργανα κέντρα.

Το έλλειμμα του άνθρακα αντικειμενικά δε θα μπορούσε να βρίσκεται οπουδήποτε αλλού, παρά στη κλίση της λάσπης. Μακροσκοπικά, οι κόκκοι παρουσίαζαν ομοιόμορφη εξωτερική επιφάνεια. Συνεπώς, δε θα μπορούσε να θεωρηθεί αποδεκτό ότι ο απορροφούμενος άνθρακας επικάθεται στην επιφάνεια των κόκκων. Εύλογη λοιπόν μπορεί να θεωρηθεί η υπόθεση ότι ο άνθρακας αυτός έχει εισέλθει στα κενά των κόκκων.

Η σύγκριση του κενού όγκου των κόκκων με τον όγκο του απορροφούμενου άνθρακα, επιβεβαίωσε την υπόθεση ότι ο απορροφούμενος άνθρακας βρίσκεται στο χώρο αυτό. Οι σπές όμως αυτές εξακολουθούν να υπάρχουν και να προσφέρουν δίοδο στο παραγόμενο βιοαέριο, επομένως ο απορροφούμενος άνθρακας θα πρέπει να ροφάται στην επιφάνεια των σωλήνων κολλοειδών διαστάσεων. Θεωρώντας διάμετρο σωλήνα 0,5μm, το μέγιστο πάχος του απορροφούμενου άνθρακα υπολογίστηκε ίσο με 0,018μm. Έχοντας προσδιορίσει το μοριακό τύπο του υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε, εξήχθη το συμπέρασμα ότι ο απορροφούμενος άνθρακας δημιούργησε διμοριακά ή και τριμοριακά στρώματα στην εσωτερική επιφάνειά των σωλήνων, γεγονός που συμφωνεί με τις γενικές θεωρίες ρόφησης. Από τη στιγμή που ο άνθρακας αυτός έχει ροφηθεί στην εσωτερική επιφάνεια των σωλήνων, δεν μπορεί να έρθει σε επαφή με τους υδρολυτικούς μικροοργανισμούς που βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια του κόκκου ώστε να ξεκινήσει η αποδόμησή του. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί και την πειραματική παρατήρηση ότι ο απορροφούμενος άνθρακας δεν λαμβανόταν ούτε στην αέρια ούτε στην υγρή φάση ακόμη και για πολύ μεγάλους χρόνους υδρόλυσης. Ο μηχανισμός της απορρόφησης του άνθρακα, όπως περιγράφηκε παραπάνω, είναι φανερό ότι δεν συνδέεται με τον τύπο του υποστρώματος.

Από τις πειραματικές μετρήσεις προέκυψε ότι η προσθήκη σιδήρου συμβάλλει σημαντικά στην αύξηση του μεγέθους των κόκκων. Η αύξηση του μεγέθους των κόκκων ως απόρροια

της προσθήκης του σιδήρου έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του πορώδους της κλίνης λάσπης επιτρέποντας μεγαλύτερες αποδόσεις αφομοίωσης υποστρώματος.

### 3.6.3 Επίδραση μεταλλοκατιόντων

Πολλά ιχνοστοιχεία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των αναερόβιων μικροοργανισμών, μιας και εμπλέκονται στις ενζυματικές δραστηριότητες των οξυγενών και μεθανογενών βακτηριδίων (261) (308) (307). Από αναλύσεις μεθανογενών μικροοργανισμών προέκυψε ότι η σειρά της στοιχειακής τους σύνθεσης είναι η ακόλουθη: Fe>Zn>Ni>Co=Mo>Cu>Mn. (306) (379). Από τους Takashima και Sreese (1990) (316) αναφέρονται οι βέλτιστες συγκεντρώσεις των μετάλλων για την ομαλή ανάπτυξη των μεθανογενών μικροοργανισμών. Ο μηχανισμός απορρόφησης των μετάλλων από τα κύτταρα των μικροοργανισμών περιγράφεται από τους Artola et al (1997) (311) και συνίσταται σε αλληλεπίδραση των μετάλλων με την εξωτερική κυτταρική επιφάνεια, της οποίας οι βασικές λειτουργικές ομάδες είναι τα αμινοξέα (380). Οι Foster και Lewin (1972) (381) πρότειναν ένα ακόμη μηχανισμό σύμφωνα με τον οποίο τα μεταλλοκατιόντα διαχέονται σε συγκεκριμένα εξωκυτταρικά πολυμερή. Τα εξωκυτταρικά πολυμερή με τους μεγαλύτερους συντελεστές διάχυσης είναι οι πολυσακχαρίτες.

Η προσθήκη ιόντων αργιλίου σε συγκέντρωση  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  σε UASB έχει βρεθεί ότι επιταχύνει το σχηματισμό των κόκκων λάσπης και βοηθά στην συγκράτηση της λάσπης στην κλίνη του αντιδραστήρα (355).

Σύμφωνα με τους Paulo et al (2004) (305) το κοβάλτιο είναι πολύ σημαντικό ιχνοστοιχείο για την ομαλή εξέλιξη της αναερόβιας χώνευσης. Συγκέντρωση κοβαλτίου ίση με  $0,1\mu\text{M}$  εξασφαλίζει υψηλή ενεργότητα των μεθανογενών μικροοργανισμών και δυνατότητα υψηλής φόρτισης του αναερόβιου συστήματος, μιας και η συγκέντρωση αυτή του κοβαλτίου επιτρέπει την ομαλή ανάπτυξη των μεθανογενών βακτηριδίων χωρίς ανταγωνισμό με τα ομοοξικογενή βακτήρια. Η προσθήκη του κοβαλτίου θα πρέπει να γίνεται σταδιακά.

Η προσθήκη ασβεστίου  $\text{Ca}^{2+}$  σε συγκεντρώσεις  $80\text{-}200\text{mg/L}$ , μαγνησίου  $\text{Mg}^{2+}$  σε συγκεντρώσεις  $12\text{-}120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  και αργιλίου  $\text{Al}^{3+}$  σε συγκέντρωση  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  έχει βρεθεί ότι αυξάνει το ρυθμό ανάπτυξης κόκκων της αναερόβιας λάσπης σε UASB αντιδραστήρες (269) (361). Μελέτες πάνω στην διάχυση μέσω της κυτταρικής μεμβράνης απέδειξαν ότι τα ιόντα ασβεστίου  $\text{Ca}^{2+}$  προκαλούν δομικές αλλαγές στην επιφάνεια των κυττάρων (371) (324). Οι Teo et al (2000) (378) απέδειξαν ότι η προσθήκη ασβεστίου σε συγκέντρωση  $80\text{mg/L}$  αύξησε σημαντικά την αντοχή των κόκκων της αναερόβιας λάσπης, ενώ αντίθετα όταν η προσθήκη έγινε σε συγκέντρωση  $320\text{mg/L}$  δεν παρατηρήθηκε καμιά αλλαγή στο μέγεθος και στην αντοχή των κόκκων αναερόβιας λάσπης. Πιστεύεται ότι η θετική επίδραση των ιόντων ασβεστίου στο σχηματισμό κόκκων αναερόβιας λάσπης οφείλεται στην αφυδάτωση των κυτταρικών επιφανειών που προκαλείται από την παρουσία των ιόντων ασβεστίου. Η αφυδάτωση αυτή έχει παρατηρηθεί και πειραματικά από τους Xu et al (1993) (382).

Ο ρόλος του σιδήρου στα μεθανογενή *Achaeta* και στα *Eubacteria* οφείλεται στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητές του (306) (379) (302). Οι απαιτήσεις των αναερόβιων

μικροοργανισμών σε σίδηρο μπορούν να εξηγηθούν καθώς ο σίδηρος είναι στοιχείο σιδηροθειούχων κυτταρικών συμπλεγμάτων, ενζύμων και κυτοχρωμάτων, ενώ επίσης είναι υπεύθυνος για τη μεταφορά ηλεκτρονίων (306) (316) (298) (383) (384) (332) (313).

Σύμφωνα με τους Zandvoort et al (2003) (298) η προσθήκη σιδήρου ενίσχυσε σημαντικά το βαθμό αποδόμησης της μεθανόλης. Προσθήκη σιδήρου σε συγκέντρωση 10μM διπλασίασε σχεδόν την μεθανογενή ενεργότητα της λάσπης. Όταν η συγκέντρωση του τροφοδοτούμενου σιδήρου αυξήθηκε από 1 σε 10μM, η λειτουργία του αντιδραστήρα δεν επηρεάστηκε αναλογικά. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι ο προστιθέμενος σίδηρος δεν συγκρατήθηκε στο σύστημα, δεδομένου ότι η περιεκτικότητα του σιδήρου στη λάσπη μειώθηκε παρά την αύξηση στην τροφοδοσία.

Σύμφωνα με τους Yu et al (2000) (326) η προσθήκη  $Fe^{+2}$  σε συγκεντρώσεις 300 με 450mg·L<sup>-1</sup> βελτίωσαν το σχηματισμό των κόκκων λάσπης στους UASB αντιδραστήρες, ενώ όταν ο σίδηρος τροφοδοτούνταν σε συγκέντρωση 150mg·L<sup>-1</sup> είχε πολύ μικρότερη επίδραση στο σχηματισμό κόκκων λάσπης. Η περιεκτικότητα των κόκκων λάσπης σε σίδηρο ήταν ευθέως ανάλογη με την συγκέντρωση του  $Fe^{+2}$  στην τροφοδοσία. Η ενεργότητα της λάσπης μειώθηκε όσο αυξανόταν η τροφοδοτούμενη συγκέντρωση σιδήρου. Για τις υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου παρατηρήθηκε σχηματισμός μεγάλων ποσοτήτων ανόργανων ιζημάτων, τα οποία εναποθέτονταν μέσα στους κόκκους λάσπης. Τα κύρια ιζήματα ήταν ο FeS και ενώσεις του σιδήρου με εξωκυτταρικά πολυμερή. Ταυτόχρονα με την προσθήκη του σιδήρου μειωνόταν η περιεκτικότητα του νερού στους κόκκους λάσπης. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την πιθανή τοξικότητα των υψηλών συγκεντρώσεων του σιδήρου στο εσωτερικό των κόκκων μπορεί να προκάλεσε τη μείωση της ενεργότητας (385) (386).

Η αναγωγή των θειϊκών ιόντων σε θειούχα σε UASB αντιδραστήρα και η συνακόλουθη δημιουργία ιζημάτων FeS και ο εγκλωβισμός τους στο εσωτερικό των κόκκων λάσπης πιστοποιήθηκε και από τους Yamaguchi et al (2001) (356) μέσω μικροηλεκτροδίων και ακτίνων X (301) (331) (387).

Ανόργανα ιζήματα όπως θειούχα και ανθρακούχα, λειτουργούσαν ως πυρήνες για την προσκόλληση της βιομάζας. Στο θειούχο σίδηρο έχει παρατηρηθεί ότι προσκολλώνται ισχυρά οι *Methanotrix* sp. Με τον τρόπο αυτό το ίζημα του θειούχου σιδήρου μπορεί να συμβάλει στη σταθεροποίηση των κόκκων λάσπης (379) (325).

Σύμφωνα με τους Fang et al (1993) (379) η απόδοση ως προς COD και η ενεργότητα των βακτηριδίων επηρεάστηκαν θετικά από την προσθήκη Fe και Co στην τροφοδοσία σε υψηλές οργανικές φορτίσεις. Οι κόκκοι λάσπης είχαν καλύτερες ιδιότητες καθίζησης.

Η αποδόμηση του COD και η ανάπτυξη των μικροοργανισμών περιορίζεται όταν υπάρχει έλλειψη σιδήρου. Τα δισθενή ιόντα διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη συσσωμάτωση των μικροοργανισμών. Ο σίδηρος και το κοβάλτιο δημιουργούν δεσμούς με τα εξωκυτταρικά πολυμερή και ενδεχομένως αυτός να είναι ο μηχανισμός που ενισχύουν τη συσσωμάτωση των μικροοργανισμών (297).

Σύμφωνα με τους Osuna et al (2003) (306) σε αντιδραστήρες που λειτουργούσαν σε ίδιες συνθήκες με τη διαφορά ότι στον ένα τροφοδοτούνταν μίγμα μεταλλοκατιόντων οι κόκκοι

λάσπης είχαν διαφορετική εμφάνιση και ο ρυθμός σχηματισμούς τους ήταν επίσης διαφορετικός. Ανόργανα ιζήματα όπως θειούχα και ανθρακούχα, λειτουργούσαν ως πυρήνες για την προσκόλληση της βιομάζας (297) (388). Στο μαύρο θειούχο σίδηρο μπορεί να αποδοθεί η σταθερότητα των βακτηριακών συσσωματωμάτων μέσα στο κόκκο λάσπης (297) (315). Αντίθετα, οι κόκκοι λάσπης του αντιδραστήρα που δεν τροφοδοτούνταν με μέταλλα ήταν χωρίς έντονο χρώμα, επίπεδοι και έσπαζαν εύκολα.

Σύμφωνα με τους Espinosa et al (1995) (276) η προσθήκη Fe ( $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Ni ( $15\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Co ( $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) και Mo ( $0,2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) προκάλεσε αύξηση της απόδοσης ως προς COD από 44% σε 58%, αύξηση της παραγωγής βιοαερίου από 10,7 σε  $14,8\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$  και αύξηση της ενεργότητας από 0,085 σε  $0,32\text{gCH}_4\text{-COD}\cdot\text{gVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ .

Οι Oleszkiewicz & Romanek (1989) (325) υποστηρίζουν ότι η προσθήκη ασβεστίου και φωσφόρου επιδείνωσε τη λειτουργία UASB αντιδραστήρα που επεξεργαζόταν απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων, Αντίθετα η προσθήκη σιδήρου είχε θετική επίδραση στη διεργασία σχηματισμού κόκκων λάσπης. Επίσης, η προσθήκη σιδήρου σε συγκέντρωση  $40\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  βοήθησε των αντιδραστήρα να μείνει ανεπηρέαστος σε συνθήκες υψηλής οργανικής φόρτισης και υψηλών ταχυτήτων ανόδου του υγρού.

Σύμφωνα με τους Hansen et al (1999) (317) τα θειούχα ιόντα σε χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξης των  $23\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  παρεμποδίζουν την παραγωγή βιοαερίου. Η προσθήκη  $\text{FeCl}_2$  σε συγκέντρωση 4,4mM κατάφερε να αποτρέψει την παρεμπόδιση των θειούχων ιόντων μέσω της καταβύθισης του θειούχου σιδήρου.

Σύμφωνα με τους Stabnikov et al (2004) (302) η προσθήκη υδροξειδίου του σιδήρου (τρισθενούς) σε αναερόβιο χωνευτήρα οδήγησε σε αναγωγή του σιδήρου σε δισθενή, ο οποίος είναι ικανός να καταβυθίσει τα φωσφορικά ιόντα. Η συγκέντρωση των διαλυτών φωσφορικών ιόντων μειώθηκε 99,6% με την προσθήκη  $6420\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  υδροξειδίου του σιδήρου.

#### 3.6.4 Προβλήματα UASB αντιδραστήρων

Όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα, οι UASB βιοαντιδραστήρες έλυσαν αρκετά από τα προβλήματα σταθερότητας της αναερόβιας χώνευσης γι' αυτό και σήμερα εφαρμόζονται, περισσότερο από κάθε άλλο τύπο χωνευτήρα. Ωστόσο, υπάρχουν ακόμα μερικά ουσιαστικά προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν στους αντιδραστήρες UASB ώστε η εφαρμογή τους να καταστεί βιώσιμη για την επεξεργασία όλων των υγρών αποβλήτων. Μερικά από τα προβλήματα αυτά αναφέρονται παρακάτω.

Η βιολογική διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης έχει πολύπλοκο μηχανισμό. Για την παραγωγή του τελικού προϊόντος, του μεθανίου, υπάρχει μια συμβιωτική ισορροπία μεταξύ εκατοντάδων κατηγοριών βακτηρίων και οποιαδήποτε διατάραξη της έχει αρνητικές επιδράσεις στη βιοπαραγωγή του μεθανίου (244) (251) (255) (283). Για παράδειγμα, η αρχική εξωκυτταρική υδρόλυση μπορεί να είναι πολύ αργή, ενώ ο ακόλουθος σχηματισμός οργανικών οξέων τόσο γρήγορος που τα οξέα που παράγονται να μην προλαβαίνουν να μετατραπούν πλήρως σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Έτσι, συσσωρεύονται οξέα, με αποτέλεσμα μια πτώση του pH (252) (278).

Η διαφυγή αναερόβιας λάσπης στην εκροή είναι ένα φαινόμενο που δε μπορεί πλήρως να αποφευχθεί, ακόμα και αν ο διαχωριστής τριών φάσεων λειτουργεί ικανοποιητικά. Επομένως, εάν ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι μικρός, είναι πιθανό ο αργός ρυθμός παραγωγής των αναερόβιων βακτηρίων να μη μπορεί να αντισταθμίσει αυτή την απώλεια της λάσπης (278) (338) (342).

Η βελτίωση των ρεολογικών χαρακτηριστικών των κόκκων λάσπης της κλίνης ενός αντιδραστήρα UASB δεν συνδέεται με τη βελτίωση της ικανότητας αποδόμησης του οργανικού υποστρώματος. Επομένως, γενικά, η κοκκώδης υφή της λάσπης και η ενεργότητά της είναι δύο ανεξάρτητοι παράγοντες που πολλές φορές η βελτίωση του ενός γίνεται εις βάρος του άλλου.

Επιπλέον, κάθε είδους τοξικότητα που περιέχεται στο οργανικό υπόστρωμα του αποβλήτου πολύ εύκολα αποδιοργανώνει την κοκκώδη μορφή της λάσπης με αποτέλεσμα αυτή να απομακρύνεται με υπερχειλίση (245) (246) (291) (325) (342) (334) (294). Η απώλεια της βιολογικής λάσπης των αντιδραστήρων UASB είναι το πλέον σύνηθες φαινόμενο αστοχίας στην πράξη (258) (361) (296) (360) (294). Η αποδιοργάνωση της λάσπης μπορεί, ακόμα, να οφείλεται σε υψηλή συγκέντρωση πρωτεϊνών, αμμωνίας, φωσφορικών ή θειικών ιόντων (389) (390) (295) ή και σε έλλειψη ή υπερβολή macro (N, P, S) ή micro-θρεπτικών (Fe, Ni, Co, Ca, Al, Na, K) που επηρεάζουν την ανάπτυξη της λάσπης και τη σταθερότητα των κόκκων (263) (268) (296), (299) (391) (369) (367), (390). Υψηλή συγκέντρωση λιπών ευνοεί την επίπλευση λάσπης (296) (392) (393) (394). Η παρουσία επίσης τοξικών ενώσεων μπορεί να προκαλέσει μείωση της αντοχής του κόκκου και ενδεχόμενα λύση του κυττάρου (395) (396).

Η έναρξη λειτουργίας ενός αντιδραστήρα UASB καθώς και η επαναφορά του μετά από μία αστοχία απαιτεί πολύ χρόνο, πολλές φορές μέχρι και οχτώ μήνες (246) (361) (277) (349) (397). Με τον φόβο της αποδιοργάνωσης ενός UASB λόγω τοξικότητας, η λειτουργία του ρυθμίζεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις φόρτισης ώστε σε περίπτωση αστοχίας να μπορεί το σύστημα να επανέρχεται σε κανονική λειτουργία σχετικά εύκολα. Έτσι η αναγκαιότητα χαμηλής συγκέντρωσης φόρτισης στην τροφοδοσία του UASB αναιρεί το πλεονέκτημα του μικρού υδραυλικού χρόνου παραμονής. Σ' αυτό το λόγο οφείλεται το γεγονός ότι η τεχνολογία των UASB μέχρι σήμερα έχει βρει εφαρμογή σε απόβλητα ήπιας τοξικότητας και χαμηλής συγκέντρωσης ρύπων όπως τα απόβλητα από βιομηχανίες επεξεργασίας πατάτας, από βιομηχανίες αναψυκτικών κ.ά. Αυτή ακριβώς είναι η αιτία που η ενεργειακή αξιοποίηση των αποβλήτων μέσω της αναερόβιας χώνευσης δεν αποτελεί βιώσιμη λύση.

Η συνήθης πρακτική σε βιομηχανική κλίμακα είναι να χρησιμοποιείται ένας βιοαντιδραστήρας οξυγένεσης σαν απαραίτητο στάδιο προεπεξεργασίας των αποβλήτων, ώστε ο κύριος χωνευτήρας UASB να τροφοδοτείται με ελεγχόμενη συγκέντρωση πτητικών οξέων (249) (261) (265) (278) (339) (89) (398). Με τον τρόπο αυτό, οι κατασκευαστές των UASB απλοποιούν και ελέγχουν την λειτουργία των χωνευτήρων. Όμως, έτσι, η λειτουργία του UASB βασίζεται κυρίως στη μεθανογένεση μέσω οξικού οξέος και όχι μέσω και του μοριακού υδρογόνου, δημιουργώντας πρόσθετα προβλήματα αστάθειας λόγω μεγαλύτερης ευαισθησίας σε ακατέργαστο υπόστρωμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>S και H<sub>2</sub>.



Το βασικότερο δηλαδή πρόβλημα των UASB αντιδραστήρων έγκειται στην ανικανότητά τους να αντιμετωπίσουν αποτελεσματικά την αστάθεια που δημιουργούν οι τοξικότητες των υποστρωμάτων (264) (285) (334). Εξαιτίας αυτού του γεγονότος, οι UASB αντιδραστήρες δε μπορούν να αξιοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας από βιομάζα εφ' όσον η βιώσιμη παραγωγή του  $CH_4$  έχει σαν προϋπόθεση την αποτελεσματική αποδόμηση των οργανικών υποστρωμάτων. Επομένως, το ζητούμενο για την περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας των χωνευτήρων τύπου UASB είναι να βρεθεί το «κλειδί» για την ικανοποιητική λειτουργία τους σε συνθήκες υψηλής φόρτισης υποστρωμάτων με χαμηλό ποσοστό εύκολο βιοαποδομούμενων συστατικών και υψηλών συγκεντρώσεων τοξικών παραγόντων για την μεθανογένεση ιδιαίτερα των πτητικών οξέων.



# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



## κεφάλαιο 4

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

#### 4.1 ΣΚΟΠΟΣ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗΣ

Όπως έχει αναλυθεί στο εισαγωγικό κεφάλαιο, σκοπό της παρούσας έρευνας αποτελεί η εξεύρεση κατάλληλων συνθηκών της χημικής οξειδωσης, ώστε να αξιοποιηθεί όσο το δυνατόν καλύτερα η τεχνολογία της αναερόβιας χώνευσης, τόσο ως προς την απομείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου, όσο και ως προς την παραγωγή ενέργειας. Επιπρόσθετα πρέπει να διερευνηθεί κατά πόσον οι δύο αυτοί στόχοι μπορούν να συνδυαστούν έτσι ώστε ο ένας να μη δρα ανασταλτικά ως προς τον άλλον. Η μεθοδολογία προσέγγισης του στόχου, η οποία τελικώς ακολουθήθηκε, απαρτίστηκε από τα ακόλουθα στάδια:

1. Ως πρώτη ύλη (απόβλητο προς επεξεργασία) χρησιμοποιήθηκε ορρός γάλακτος από μικρή τυροκομική μονάδα που λειτουργεί στη Θήβα (Βοιωτία).
2. Έγιναν προκαταρκτικά πειράματα αναφορικά με την επεξεργασία του συγκεκριμένου αποβλήτου τόσο με χημική οξειδωση, όσο και με αναερόβια χώνευση, τα οποία έδωσαν χρήσιμες πληροφορίες για την επιλογή των πειραματικών συνθηκών των επόμενων σταδίων. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων από τα πειράματα αυτά δεν κρίνεται σκόπιμη στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής.
3. Μελετήθηκε η επίδραση 4 βασικών λειτουργικών παραμέτρων της χημικής οξειδωσης Fenton (Λόγος αντιδραστηρίων Fenton, Υδραυλικός χρόνος παραμονής, pH, Θερμοκρασία), ως προς την απόδοσή της στην απομείωση 5 βασικών ρυπαντικών χαρακτηριστικών (TOC, COD, TKN, TP, λίπη & έλαια). Για την ποσοτική εκτίμηση της επίδρασης των παραπάνω παραγόντων εφαρμόστηκαν τεχνικές παραγοντικού σχεδιασμού σε πειράματα διαλείποντος έργου.
4. Το προεπεξεργασμένο απόβλητο που προέκυψε από τα πειράματα της χημικής οξειδωσης Fenton τροφοδοτήθηκε σε μικρό αναερόβιο χωνευτήρα τύπου UASB, εργαστηριακής κλίμακας και υπεβλήθη σε αναερόβια χώνευση μέχρι επιτεύξεως σταθερών συνθηκών. Χρησιμοποιώντας τις ίδιες τεχνικές πειραματικού σχεδιασμού, εξετάστηκε η επίδραση των 4 λειτουργικών παραμέτρων της χημικής οξειδωσης τόσο στην απόδοση της συνολικής διεργασίας ως προς την απομείωση του οργανικού φορτίου, όσο και την παραγωγή ενέργειας.
5. Με βάση τις αρχές του παραγοντικού σχεδιασμού έγινε αναζήτηση των συνθηκών λειτουργίας της χημικής οξειδωσης οι οποίες αριστοποιούν την παραγωγή ενέργειας, με βηματική τροποποίησή τους και διεξαγωγή νέων πειραμάτων.
6. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα καταστρώθηκε δυναμικό μαθηματικό μοντέλο για την προσομοίωση τόσο των βιολογικών όσο και των φυσικοχημικών διεργασιών σε μονάδα UASB.

7. Με σκοπό την επικύρωση της ορθότητας του μοντέλου, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στο εργαστήριο πιλοτικός αναερόβιος χωνευτήρας, τύπου UASB, πλήρως αυτοματοποιημένος. Τα λειτουργικά του χαρακτηριστικά, τα χαρακτηριστικά της εξόδου και η ποιότητα της λάσπης παρακολουθούνταν για ένα διάστημα περίπου 3 μηνών σε καθημερινή βάση.
8. Σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε μονάδα βιομηχανικής κλίμακας, η οποία εφαρμόζει την τεχνολογία, σε μικρή τυροκομική μονάδα στη Θήβα (Βοιωτία). Η λειτουργία της μονάδας παρακολουθήθηκε για ολόκληρη την τυροκομική περίοδο και τα αποτελέσματα της μονάδας αξιολογήθηκαν σε συνδυασμό με το μαθηματικό μοντέλο.

## 4.2 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

### 4.2.1 Απόβλητο (Ορρός γάλακτος)

Οι υψηλές τιμές των ρυπαντικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων ενός τυροκομείου οφείλονται κατά κύριο λόγο στον ορρό. Για το λόγο αυτό, αλλά και έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ένα υπόστρωμα πλούσιο στις προς μελέτη ρυπαντικές παραμέτρους, επιλέχθηκε ορρός γάλακτος ως πρώτη ύλη για τα πειράματα. Κατάλληλη ποσότητα ορρού (περίπου 500 L) συλλέχθηκε από ένα τυροκομείο δυναμικότητας 150t τυριού το χρόνο το οποίο βρίσκεται στην Θήβα (Βοιωτία). Η συλλογή του ορρού πραγματοποιήθηκε σε διάστημα μίας εβδομάδας σε δοχεία των 50 λίτρων, ενώ ακολούθησε ανάλυσή του.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.1) συνοψίζεται η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση των βασικών ρυπαντικών χαρακτηριστικών του ορρού που συλλέχθηκε και ακολούθως χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Είναι προφανές ότι, κάτω από κανονικές συνθήκες λειτουργίας μιας μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων, η ποιότητα του εισερχόμενου ρεύματος θα παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις. Από τις τιμές του πίνακα γίνεται εμφανές το μεγάλο οργανικό φορτίο του αποβλήτου, ενώ και η τιμή των λιπών, η οποία μπορεί να ξεπεράσει και τα 3 g/L σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι ενδεικτική του ότι η άμεση βιολογική επεξεργασία του θα ήταν αναποτελεσματική, κάτι που άλλωστε έγινε σαφές και από τα προκαταρκτικά πειράματα που διεξήχθησαν.

Πίνακας 4.1: Βασικά χαρακτηριστικά ορρού

Παράμετρος	Μέση τιμή		
pH	3,5	±	0,3
COD, mg/L	64600	±	8520
TOC, mg/L	20135	±	2255
TSS, g/L	7,6	±	2,4
VSS, g/L	6,8	±	2,1
Total Kjeldahl Nitrogen, mg/L	1022	±	90
Ολικός Φώσφορος, mg/L	286	±	39
Λίπη και έλαια, g/L	2,4	±	1,2

Για να διασφαλιστεί η ομοιογένεια της πρώτης ύλης ο ορός γάλακτος που συλλέχθηκε ομογενοποιήθηκε και καταψύχθηκε σε κατάλληλους περιέκτες των 10 και 50 L. Πριν τη διεξαγωγή κάθε πειράματος οι περιέκτες της απαιτούμενης ποσότητας τοποθετούνταν στο ψυγείο και χρησιμοποιούνταν την επόμενη μέρα.

#### 4.2.2 Αναερόβια λάσπη

Η αρχική λάσπη για τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης παραγόταν σε εργαστηριακό αναερόβιο χωνευτήρα ωφέλιμου όγκου 20L, ο οποίος περιγράφεται στην παράγραφο 4.3.4 και ο οποίος λειτουργούσε κάτω από σταθερές συνθήκες (HRT=5 d, OLR=0,5 gC/L/d), έτσι ώστε να διασφαλίζεται η σταθερότητα της παραγόμενης λάσπης. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε γάλα χωρίς λιπαρά με προσθήκη μικρής ποσότητας θειικού υποσιδήρου ( $0,025 \text{ gFe}^{2+}/\text{gC}$ ), έτσι ώστε να επιτυγχάνεται εξοικείωση της λάσπης με υπόστρωμα του τύπου του αποβλήτου. Νέα λάσπη χρησιμοποιούνταν σε κάθε νέο πείραμα, ενώ η σταθερότητα της ενεργότητας και των βασικών χαρακτηριστικών (Πίνακας 4.2) της ελέγχονταν πριν την εισαγωγή της στον αναερόβιο χωνευτήρα, έτσι ώστε να διασφαλιστεί η κατά το δυνατόν μικρότερη επίδραση της αρχικής λάσπης στα εξαγόμενα αποτελέσματα.

Πίνακας 4.2: Βασικά Χαρακτηριστικά αναερόβιας λάσπης

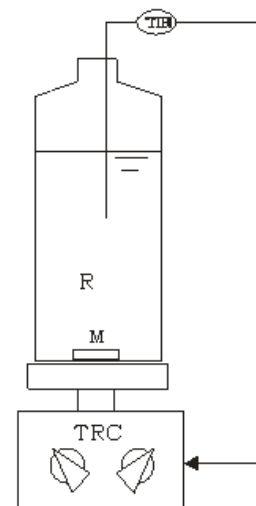
Παράμετρος	Μέση τιμή	
X (gVSS/L)	5,8264	± 0,1632
TSS (g/L)	9,0116	± 0,6624
VSS/TSS	0,65	± 0,050
Fe (mg Fe/g VSS)	54,8	± 3,8
fats (mg/gVSS)	114,3	± 5,5
Ca (mg Ca/gVSS)	96,8	± 5,5
Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	0,512	± 0,012
d (μm)	947	± 30

### 4.3 ΣΥΣΚΕΥΕΣ

#### 4.3.1 Πειραματική διάταξη χημικής οξείδωσης Fenton

Τα πειράματα χημικής οξείδωσης πραγματοποιούνταν σε δύο πανομοιότυπους αντιδραστήρες όγκου 3L (οι οποίοι απεικονίζονται στο Σχήμα 4.1), έτσι ώστε αφενός να παραχθεί η απαιτούμενη για το επόμενο στάδιο ποσότητα προεπεξεργασμένου αποβλήτου και αφετέρου για να συλλεχθούν πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.

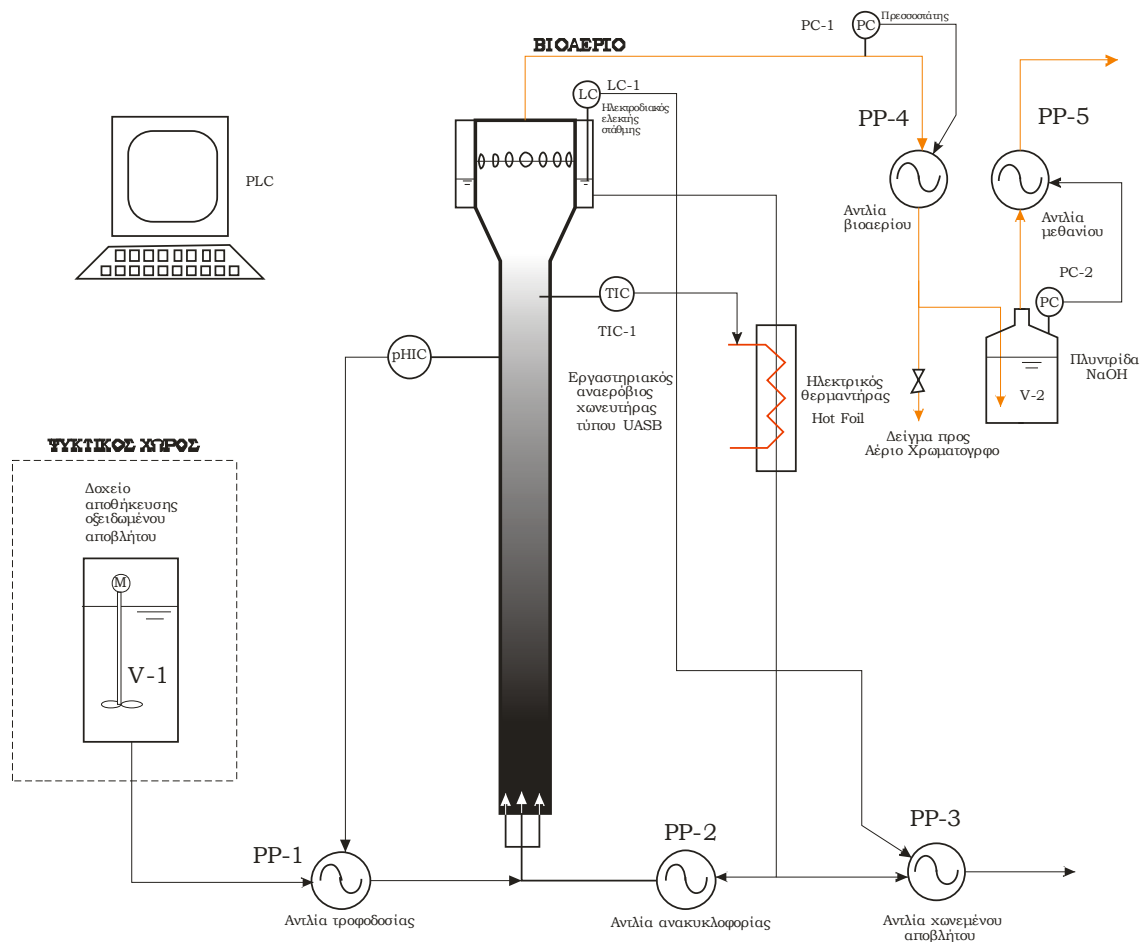
Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη χημικής οξείδωσης υποστρωμάτων, διαλείποντος έργου



Η συσκευή θέρμανσης και ανάδευσης διατηρούσε το δείγμα σε συνεχή ανάδευση, με την βοήθεια του μαγνητικού αναδευτήρα M (120 rpm). Η θερμοκρασία παρέμενε σταθερή στο προκαθορισμένο σημείο με την βοήθεια του μετρητή-ρυθμιστή TIR και της θερμαινόμενης πλάκας της συσκευής TRC.

### 4.3.2 Εργαστηριακός Αναερόβιος Χωνευτήρας

Το οξειδωμένο απόβλητο τροφοδοτείται στον αναερόβιο χωνευτήρα με σταθερή παροχή μέσω της περισταλτικής αντλίας PP-1 (20 mL/h περίπου). Το απόβλητο είναι αποθηκευμένο σε δοχείο 10 L εντός ψυγείου ώστε να μην υφίσταται αλλοιώσεις. Ο βιοαντιδραστήρας UASB είχε διάμετρο 5 cm και ενεργό ύψος 100 cm (όγκο 2 L). Για να επιτυγχάνεται μία ελάχιστη ταχύτητα ανόδου 0.5 m/h του υγρού εντός του χωνευτήρα έπρεπε η υπερχειλίση του να ανακυκλοφορεί με ρυθμό 1 L/h. Αυτό επιτυγχάνονταν μέσω της περισταλτικής αντλίας PP-2. Επομένως το απόβλητο περνούσε περίπου 50 φορές από την βιολογική κλίνη ώσπου να εξέλθει.



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα ροής αναερόβιου χωνευτήρα



Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα διατηρούταν σταθερή στους 25 °C (+/- 1,5°C) με θέρμανση της ανακυκλοφορίας μέσω ηλεκτρικού θερμαντικού μανδύα ο οποίος ελέγχονταν από τον θερμοστάτη TIC-1. Επίσης η εξαγωγή του χωνευμένου αποβλήτου επιτυγχάνονταν μέσω της περισταλτικής αντλίας PP-3 της οποίας η λειτουργία ελέγχονταν από τον ηλεκτροδιακό ρυθμιστή στάθμης LC-1. Επίσης καταγράφονταν συνεχώς το pH του χωνευτήρα μέσω του μετρητή pHIC-1. Αν η ένδειξη του pH κατέρχονταν κάτω από 6,8 τότε δίνονταν εντολή μέσω του PLC να σταματήσει η τροφοδοσία του αποβλήτου.

Το παραγόμενο βιοαέριο απομακρύνονταν από την κορυφή του χωνευτήρα μέσω της περισταλτικής αντλίας PP-4 η οποία λειτουργούσε όταν η πίεση εντός του χωνευτήρα ανέρχονταν πάνω από 20 cm/H<sub>2</sub>O. Η ενεργοποίηση της αντλίας γινόταν μέσω του πρεσοστάτη PC-1. Το βιοαέριο συλλεγόταν για την ανάλυσή του σε αέριο χρωματογράφο ή οδηγούνταν σε πλυντρίδα καυστικού νατρίου έτσι ώστε να απαλλαχτεί από το CO<sub>2</sub>. Μετά την πλυντρίδα το εναπομένον βιοαέριο (κυρίως μεθάνιο) απομακρύνονταν μέσω της περισταλτικής αντλίας PP-5 η οποία επίσης λειτουργούσε, με παρόμοιο τρόπο όπως και η PP-4, μέσω του πρεσοστάτη PC-2. Οι στροφές των αντλιών PP-4 και PP-5 καταγράφονταν συνεχώς και ανάγονταν, μέσω του PLC, σε παροχή αερίου. Όλες οι μετρήσεις καταγράφονταν συνεχώς σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

#### 4.3.3 Διάταξη χημικής οξειδωσης Fenton 50 L

Κατασκευάστηκε εργαστηριακή μονάδα χημικής οξειδωσης Fenton, η οποία παρείχε τη δυνατότητα επεξεργασίας αποβλήτου όγκου 50 L. Η θέρμανση της συσκευής γινόταν μέσω διάταξης αντιστάσεων, ενώ η ανάδυσή της χρησιμοποιώντας κατάλληλο αναδευτήρα.

#### 4.3.4 Πιλοτικός Αναερόβιος Χωνευτήρας

Χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακή πιλοτική αυτοματοποιημένη μονάδα αναερόβιας χώνευσης υγρών αποβλήτων τύπου UASB της οποίας το διάγραμμα ροής παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3.

Το απόβλητο τοποθετείται στο δοχείο V-1, όγκου 60L, και υπό συνεχή ανάδευση, μέσω του αναδευτήρα A-1, τροφοδοτείται δοσομετρικά μέσω της περισταλτικής αντλίας P-1 στον πυθμένα του βιοαντιδραστήρα UASB. Το απόβλητο διέρχεται μέσα από την αναερόβια κοκκώδη βιομάζα όπου και βιοαποδομείται και κατόπιν, με υπερχειλίση, συλλέγεται στο δοχείο C-1.

Το περιεχόμενο του δοχείου C-1, με τη βοήθεια του αναδευτήρα A-2, βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση και ρυθμίζεται συνεχώς το pH του καθώς και η θερμοκρασία του στο επιθυμητό σημείο. Το pH ρυθμίζεται με τη βοήθεια του μετρητή-ρυθμιστή pHIC ο οποίος, ανάλογα με τη περίπτωση, δίνει εντολή (ή όχι) στις περισταλτικές, δοσομετρικές αντλίες P-2 και P-3 να

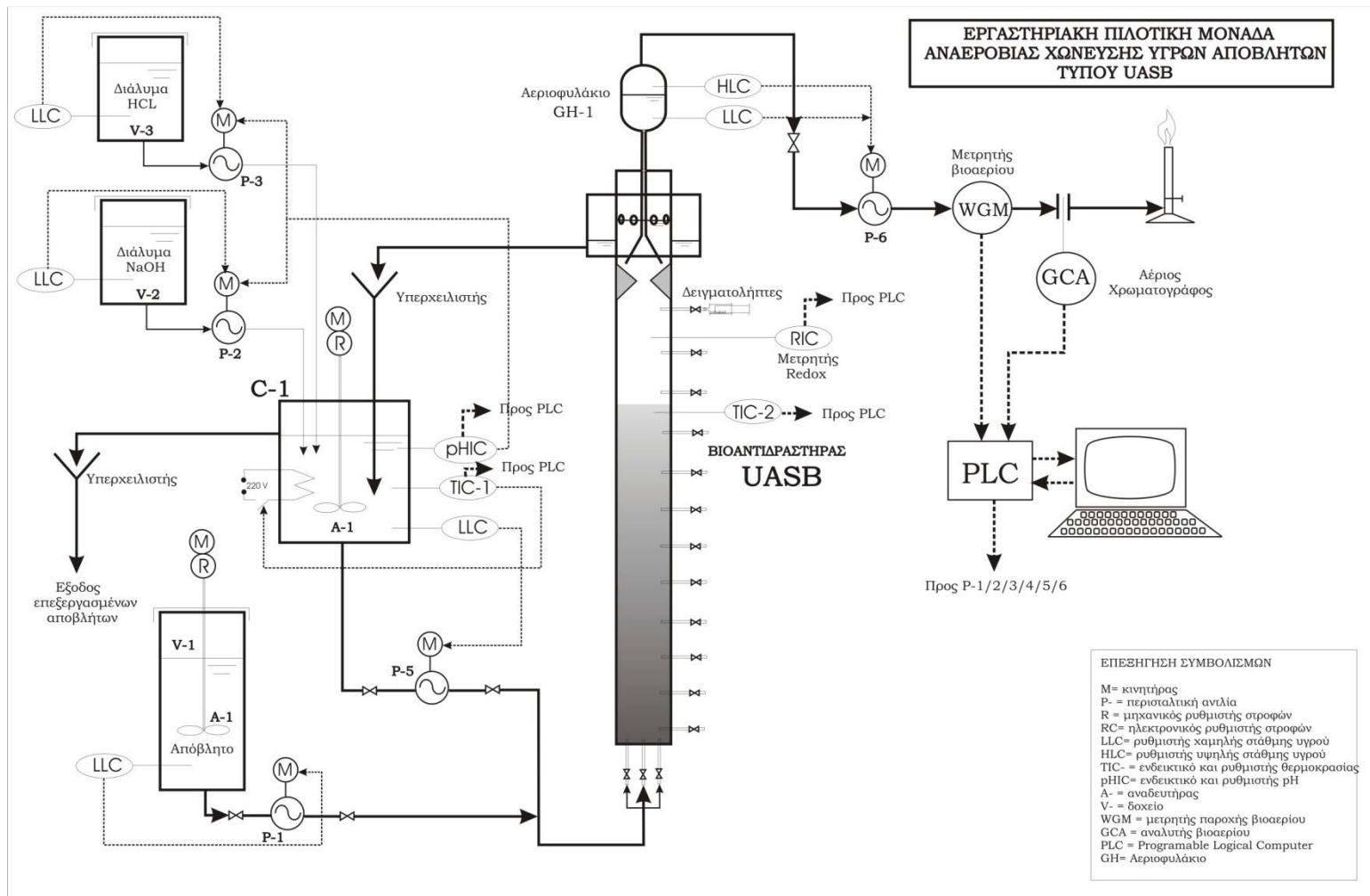
τροφοδοτούν είτε διάλυμα NaOH (από το δοχείο V-2) είτε διάλυμα HCl (από το δοχείο V-3) αντίστοιχα ώσπου να επιτευχθεί το προκαθορισμένο pH. Η θερμοκρασία ρυθμίζεται με τη βοήθεια του μετρητή-ρυθμιστή TIC-1 ο οποίος δίνει ανάλογα την εντολή σε μία ηλεκτρική αντίσταση να θερμαίνει (ή όχι) το περιεχόμενο του C-1 έως ότου επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία. Η θερμοκρασία του βιοαντιδραστήρα UASB επανελέγχεται, λόγω υστέρησης σε σχέση με τη θερμοκρασία του C-1, από τον μετρητή θερμοκρασίας TIC-2 που είναι εγκατεστημένος στον UASB.

Ένα μέρος του περιεχομένου του C-1, με τη βοήθεια της περισταλτικής αντλίας P-5, ανακυκλοφορεί στον βιοαντιδραστήρα UASB ενώ το υπόλοιπο απορρίπτεται με υπερχειλίση χαρακτηριζόμενο ως επεξεργασμένο απόβλητο. Η ανακυκλοφορία του αποβλήτου έχει διπλό σκοπό: (α) να επιτευχθεί η επιθυμητή ταχύτητα ανόδου του υγρού εντός του βιοαντιδραστήρα UASB και (β) να αραιωθεί κατάλληλα το εισαγόμενο απόβλητο. Με τον τρόπο αυτό, συνολικά, το απόβλητο διέρχεται περισσότερες από μία φορά δια μέσου της αναερόβιας κοκκώδους βιομάζας. Ως εκ τούτου, εάν η μικροβιακή βιομάζα δεν έχει τις κατάλληλες ιδιότητες καθιζησιμότητας, κινδυνεύει να παρασυρθεί από την ροή του υγρού και να διαφύγει στην αποχέτευση. Επίσης, με τη βοήθεια του μετρητή ρυθμιστή RIC, καταγράφεται συνεχώς το ηλεκτροοξειδωτικό δυναμικό του περιεχομένου του βιοαντιδραστήρα UASB.

Το βιοαέριο συλλέγεται, μέσω μιας ειδικής διάταξης διαχωρισμού του από την υγρή φάση, στο αεριοφυλάκιο GH. Η συλλογή του επιτυγχάνεται με εκτόπιση υγρού. Η στάθμη του εκτοπιζόμενου υγρού αξιοποιείται, με κατάλληλους ελεγκτές στάθμης, ώστε η περισταλτική αντλία P-6 να μεταφέρει το βιοαέριο, όταν έχει πληρωθεί το αεριοφυλάκιο, στον μετρητή παροχής WGM και στον αναλυτή βιοαερίου GCA.

Όλες οι αναλογικές μετρήσεις των TIC-1/2, pHIC, RC, RIC, WGM και GCA καθώς και οι ψηφιακές ενδείξεις όλων των HLC, LLC και του HSLC μεταφέρονται στην αναλογική και ψηφιακή είσοδο του PLC τύπου DL-205 αντίστοιχα, και κατόπιν επεξεργασίας τους από κατάλληλο πρόγραμμα υπολογισμών, δίνονται οι ανάλογες εντολές λειτουργίας των κινητήρων των αντλιών και αναδευτήρων. Ο προγραμματισμός της λειτουργίας του PLC και κατά συνέπεια της πιλοτικής μονάδας πραγματοποιήθηκε μέσω ladder logic προγραμματισμού. Τα δεδομένα που συλλέγονται στο PLC, καταχωρούνται συνεχώς και συντεταγμένα στη μνήμη H/Y.

Το κύριο σώμα του αντιδραστήρα UASB είναι κατασκευασμένο από Plexiglas, διαμέτρου 10cm και ύψους 2,5m. Στον πυθμένα υπάρχουν 5 είσοδοι διαμέτρου 10mm οι οποίες είναι ομοιόμορφα κατανομημένες, έτσι ώστε να γίνεται ομαλά η τροφοδοσία του αποβλήτου και η ανακυκλοφορία του υγρού. Ανά 10 cm υπάρχουν έξοδοι έτσι ώστε να είναι εφικτή η δειγματοληψία και η μελέτη των μεταβολών καθ' όλο το ύψος του αντιδραστήρα.



Σχήμα 4.3: Διάγραμμα ροής πιλοτικής μονάδας αναερόβιας χώνευσης τύπου UASB

#### 4.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Κατά την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής απαιτήθηκε ο προσδιορισμός των παρακάτω παραμέτρων:

- Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) (mg/L)
- Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC) (mg/L)
- Ολικό Άζωτο κατά Kjeldahl (TKN) (mg/L)
- Ολικός Φώσφορος (TP) (mg/L)
- Διαλυτός Σίδηρος (Fe) (mg/L)
- Διαλυτό Ασβέστιο (Ca) (mg/L)
- Θειικά Ιόντα (mg/L)
- Ολικά και Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS & VSS) (mg/L)
- Λίπη & Έλαια (mg/L)
- Παροχή και Σύσταση Βιοαερίου (L/d)
- Συγκέντρωση Πτητικών Λιπαρών Οξέων (mg/L) και
- Συγκέντρωση Ώξινης Ανθρακικής Αλκαλικότητας

Αναλυτική περιγραφή των μεθόδων ανάλυσης που εφαρμόστηκαν για τον προσδιορισμό των παραπάνω παραμέτρων παρατίθεται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.

#### 4.5 ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

Για την οργάνωση των πειραμάτων και τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί παραγοντικός σχεδιασμός δύο επιπέδων (βλ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ). Με τον τρόπο αυτό μελετάται η επίδραση της ταυτόχρονης μεταβολής δύο ή περισσότερων παραγόντων σε κάποιο παρατηρούμενο μέγεθος, το οποίο αποκαλείται μεταβλητή απόκρισης. Ο όρος παράγοντας χρησιμοποιείται για να δηλώσει κάποιο χαρακτηριστικό των πειραματικών συνθηκών, το οποίο μεταβάλλεται από δοκιμή σε δοκιμή. Οι διάφορες τιμές που μπορεί να λάβει ένας παράγοντας στο σύνολο των δοκιμών ονομάζονται επίπεδα και μπορούν να είναι είτε ποσοτικά, είτε ποιοτικά.

Ως επίδραση ενός παράγοντα ορίζεται η μεταβολή στη μεταβλητή απόκρισης λόγω αλλαγής του επιπέδου του συγκεκριμένου παράγοντα. Στην περίπτωση που δύο παράγοντες δεν δρουν στη μεταβλητή απόκρισης ανεξάρτητα (δηλαδή προσθετικά) και η επίδραση του ενός παράγοντα εξαρτάται από το επίπεδο του άλλου (δηλαδή είναι διαφορετική για τα διάφορα επίπεδα του άλλου παράγοντα), τότε λέγεται ότι υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων.

Στα παραγοντικά πειράματα  $2^k$  χρησιμοποιείται ειδικός συμβολισμός. Οι παράγοντες συμβολίζονται με κεφαλαία γράμματα. Επίσης, το χαμηλό επίπεδο του κάθε παράγοντα

παριστάνεται με (-1), ενώ το υψηλό με (+1). Σε περίπτωση που για στατιστικούς λόγους κάποια πειράματα πραγματοποιούνται και σε ένα ενδιάμεσο επίπεδο, αυτό ονομάζεται κέντρο και παριστάνεται με (0) (399).

Εν γένει, χρησιμοποιώντας παραγοντικό σχεδιασμό  $2^k$ , k παράγοντες σχεδιασμού αλληλεπιδρούν πάνω σε μία ή περισσότερες μεταβλητές αριστοποίησης μέσω ενός κατάλληλου γραμμικού μοντέλου. Η σημαντικότητα του καθενός, καθώς και των αλληλεπιδράσεων τους μπορεί επίσης να προσδιοριστεί και να εκτιμηθεί (400)(401).

Σκοπό της πειραματικής διαδικασίας αποτελούσε ο προσδιορισμός της επίδρασης κάποιων από τις βασικές λειτουργικές παραμέτρους της χημικής οξειδωσης Fenton στην απόδοση τόσο της ίδιας της χημικής οξειδωσης, όσο και της αναερόβιας επεξεργασίας. Από το συνδυασμό των παραγόντων που επιλέχθηκαν προέκυψε ένα παραγοντικό πείραμα  $2^4$  με τους εξής παράγοντες:

- Λόγος της συγκέντρωσης του θεικού υποσιδήρου προς τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$ )
- Υδραυλικός χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα χημικής οξειδωσης (HRT)
- pH
- Θερμοκρασία (T)

Τα επίπεδα των παραγόντων, δηλαδή οι δύο ακραίες τιμές στις οποίες πραγματοποιούνται δοκιμές για τον καθένα επιλέχθηκαν με βάση προκαταρκτικά πειράματα, τα οποία δεν παρουσιάζονται, καθώς και με βάση την εμπειρία του εργαστηρίου ΟΧΤ πάνω σε θέματα χημικής οξειδωσης Fenton. Ο Πίνακας 4.3 συνοψίζει τους παράγοντες σχεδιασμού που επιλέχθηκαν, καθώς επίσης και τα επίπεδα του καθενός.

Πίνακας 4.3: Παράγοντες και επίπεδα σχεδιασμού παραγοντικού πειράματος

	Παράγοντες Σχεδιασμού		Επίπεδα Σχεδιασμού		
	Μονάδα		-1	0	+1
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{g/L} \cdot (\text{mL/L})^{-1}$	X1	2/3	3/3	4/3
HRT	h	X2	1	3	5
pH		X3	3,4	3,8	4,2
Θερμοκρασία	$^{\circ}\text{C}$	X4	20	25	30

Η επίδραση των 4 αυτών παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης προσδιορίστηκε πραγματοποιώντας ένα παραγοντικό πείραμα  $2^4$ . Κάνοντας όλους τους δυνατούς συνδυασμούς μεταξύ των επιλεγμένων 2 επιπέδων όλων των παραγόντων προέκυψαν 16 πειράματα μετά το πέρας των οποίων μετρήθηκαν οι τιμές των μεταβλητών ή παραμέτρων απόκρισης ή αριστοποίησης. Πραγματοποιήθηκαν επίσης 3 πειράματα στο κέντρο των υπό εξέταση παραγόντων με σκοπό τον προσδιορισμό του πειραματικού σφάλματος της σειράς πειραμάτων.

Οι συνδυασμοί αυτοί φαίνονται στον πίνακα πειραματικού σχεδιασμού (Πίνακας 4.4) και πραγματοποιούνται με τυχαία σειρά.

Πίνακας 4.4: Πίνακας πειραματικού σχεδιασμού παραγοντικού πειράματος

Α/Α πειράματος	Παράγοντας σχεδιασμού			
	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HRT (h)	pH	Θερμοκρασία T(°C)
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

## 4.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 4.6.1 Πειράματα χημικής οξείδωσης Fenton & αναερόβιας χώνευσης

Όπως προαναφέρθηκε, σκοπό της πειραματικής διαδικασίας αποτελούσε ο προσδιορισμός της επίδρασης κάποιων από τις βασικές λειτουργικές παραμέτρους της χημικής οξείδωσης Fenton στην απόδοση τόσο της ίδιας της χημικής οξείδωσης, όσο και της αναερόβιας επεξεργασίας. Η απόδοση για την χημική οξείδωση επιλέχθηκε να εξεταστεί ως προς την ποσοστιαία απομάκρυνση των κυριότερων ρυπαντικών παραμέτρων της. Η απόδοση της αναερόβιας χώνευσης εξετάστηκε ως προς μια σειρά παραμέτρων, ωστόσο έμφαση δόθηκε στην διερεύνηση της δυνατότητας αφενός απομείωσης του οργανικού φορτίου και αφετέρου παραγωγής ενέργειας, στη μορφή του βιοαερίου, εξετάζοντας την διεργασία συνολικά.

Πριν από τη διεξαγωγή κάθε πειράματος, ποσότητα ορρού γάλακτος όγκου (βλ. παράγραφο 4.2.1) περίπου 5L ερχόταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθως, έπειτα από καλή ανάδευση, προσθέτονταν 2,5L του αποβλήτου σε κάθε ένα από τους αντιδραστήρες που περιγράφονται στην παράγραφο 4.3.1. Η χρήση δύο αντιδραστήρων εξυπηρετούσε αφενός τη συλλογή της απαραίτητης ποσότητας για το επόμενο στάδιο και αφετέρου την εξαγωγή αντιπροσωπευτικότερων αποτελεσμάτων. Η συσκευή ετίθετο σε λειτουργία και μετά την

επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας γινόταν προσθήκη των αντιδραστηρίων Fenton ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{H}_2\text{O}_2$  60%), στην επιθυμητή προκαθορισμένη αναλογία (Πίνακας 4.5), μέχρι επιτεύξεως της επιθυμητής τιμής pH. Η θερμοκρασία παρέμενε σταθερή στο προκαθορισμένο σημείο με την βοήθεια του μετρητή-ρυθμιστή TIR και της θερμαινόμενης πλάκας της συσκευής TRC.

Πίνακας 4.5: Ποσότητες αντιδραστηρίων Fenton

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$	[2/3]	[2/3]	[3/3]	[4/3]	[4/3]
pH	4,2	3,4	3,8	4,2	3,4
g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8,5	12,5	12	8	12
ml $\text{H}_2\text{O}_2$ 60%	12,75	18,75	12	6	9

Μετά το πέρας του επιθυμητού χρόνου, μικρή ποσότητα του προεπεξεργασμένου αποβλήτου από κάθε αντιδραστήρα συλλεγόταν έτσι ώστε να αναλυθεί και το προεπεξεργασμένο απόβλητο ογκομετρούνταν και αραιωνόταν με ίση ποσότητα νερού (1:1). Ακολούθως και έπειτα από καλή ομογενοποίηση, το αραιωμένο προεπεξεργασμένο απόβλητο (όγκου περίπου 10 L) συλλεγόταν σε κατάλληλους περιέκτες και φυλασσόταν στην κατάψυξη (εκτός από την ποσότητα που επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί αμέσως).

Το συλλεχθέν δείγμα αναλυόταν ως προς τις κυριότερες ρυπαντικές παραμέτρους, ήτοι:

- Ολικό οργανικό άνθρακα (TOC)
- Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)
- Ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TKN)
- Ολικό φώσφορο (TP)
- Λίπη

Η ανάλυση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) γινόταν σε έναν αναλυτή TOC Dohrmann DC-80 με όριο ανίχνευσης κάτω του 1 mg/L μετά από οξίνιση του δείγματος. Οι άλλες παράμετροι προσδιορίζονταν σύμφωνα με τις Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (βλ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι) (402).

Οι παράμετροι αυτές επιλέχθηκαν ως μεταβλητές απόκρισης για τη στατιστική επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων καθώς, εκτός του ότι αποτελούν σημαντικούς δείκτες χαρακτηρισμού της απόδοσης μιας οποιαδήποτε διεργασίας απορρύπανσης ανεξαρτήτως του σταδίου που ακολουθεί, κρίθηκαν σημαντικές και ως προς την επίδραση που θα μπορούσαν να έχουν συγκεκριμένα στο στάδιο αναερόβιας χώνευσης που ακολουθεί. Ειδικότερα η τελευταία παράμετρος είναι πολύ σημαντική διότι, όπως αναλύεται στο θεωρητικό μέρος, έχει αναφερθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία ότι τα λίπη παρεμποδίζουν σημαντικά την εξέλιξη της αναερόβιας χώνευσης (13)(25)(26)(27)(28)(29). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 5 αποτελούν τη μέση τιμή των τιμών που προσδιορίστηκαν από τους δύο αντιδραστήρες.

Μετά το πέρας κάθε πειράματος χημικής οξείδωσης, η παραχθείσα ποσότητα προεπεξεργασμένου αραιωμένου αποβλήτου (περίπου 10 L) χρησιμοποιούνταν για την πραγματοποίηση πειραμάτων αναερόβιας χώνευσης. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν

να προσδιοριστεί η επίδραση των συνθηκών της χημικής οξείδωσης στην αναερόβια χώνευση του αποβλήτου και κυρίως στην απόδοση της διεργασίας, εξετάζοντάς την ως σύνολο.

Κατάλληλη ποσότητα αναερόβιας λάσπης (περίπου 8,5 - 9 g VSS), η παραγωγή της οποίας γινόταν σύμφωνα με την παράγραφο 4.2.2, εισαγόταν στην εργαστηριακή μονάδα αναερόβιας χώνευσης, η οποία περιγράφεται στην παράγραφο 4.3.2. Η ποσότητα της λάσπης υπολογίζεται έτσι ώστε να διατηρείται σταθερό το γινόμενο της ενεργότητας της λάσπης με τα g VSS που εισάγονται στον αντιδραστήρα και να εξαλείφονται οι μικροδιαφορές στην ποιότητά της. Στη συνέχεια ο αντιδραστήρας πληρωνόταν με νερό. Το υπόστρωμα (αραιωμένο προεπεξεργασμένο απόβλητο) διατηρούνταν στην ψύξη σε ανάδευση και η παροχή του γινόταν με σταθερό ρυθμό (0,4 L/d). Όποτε κρινόταν απαραίτητο, το υπόστρωμα συμπληρωνόταν με ποσότητα η οποία είχε αφαιρεθεί την προηγούμενη ημέρα από την κατάψυξη. Σημειώνεται ότι πραγματοποιήθηκε και ένα πείραμα όπου σαν υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε ανεπεξέργαστος, αραιωμένος 1:1, ορός γάλακτος.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων διατηρήθηκαν σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ). Επιλέχθηκε να διατηρηθούν σταθερά και τα υδραυλικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα η ταχύτητα ανόδου του υγρού ως παροχή ανά κάθετη διατομή στο κύριο σώμα του αντιδραστήρα ήταν ίση με  $0,5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καταγραφόταν σε ημερήσια βάση η χρονική μεταβολή μιας σειράς παραμέτρων της εξόδου του αναερόβιου χωνευτήρα, σύμφωνα με τις μεθόδους ανάλυσης που περιγράφονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι, και πιο συγκεκριμένα:

Η παροχή  $Q$  του παραγόμενου βιοαερίου (L/d)

Η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου

Η συγκέντρωση της εξόδου σε 5 βασικά στοιχεία (C, N, S, Fe, Ca) (mg/L)

Η συγκέντρωση της εξόδου σε λίπη και πτητικά αιωρούμενα στερεά (mg/L)

- Η συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων και όξινης ανθρακικής αλκαλικότητας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα

Κάθε πείραμα αναερόβιας χώνευσης σταματούσε μετά την επίτευξη σταθερών συνθηκών. Ως δείκτης για την επίτευξη σταθερών συνθηκών επιλέχθηκε η μη μεταβολή (+/- 5%) της συγκέντρωσης της εξόδου σε άνθρακα για 5 συνεχόμενες μέρες.

Μετά το πέρας κάθε πειράματος, το σύνολο της ποσότητας του αντιδραστήρα ομογενοποιούνταν και στην ποσότητα αυτή (2 L) γινόταν επίσης προσδιορισμός των βασικών χαρακτηριστικών της αναερόβιας λάσπης, σύμφωνα με τις μεθόδους ανάλυσης που περιγράφονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι, και πιο συγκεκριμένα:

Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) (mg/L)

Πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) (mg/L)

Σίδηρος (mg/gVSS)



Λίπη (mg/gVSS)

Ασβέστιο (mg/gVSS)

Μέση διάμετρος της λάσπης ( $\mu\text{m}$ )

- Ενεργότητα ( $\text{L CH}_4/\text{gVSS}/\text{d}$ )

#### 4.6.2 Προσδιορισμός βέλτιστου σημείου λειτουργίας

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων που περιγράφονται στην παράγραφο 4.6.1 και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από αυτά (βλ. κεφάλαιο 5), κρίθηκε σκόπιμο να αναζητηθούν οι συνθήκες χημικής οξειδωσης Fenton, οι οποίες βελτιστοποιούν την απόδοση της αναερόβιας χώνευσης ως προς την παραγωγή ενέργειας. Η αναζήτηση αυτή έλαβε χώρα πραγματοποιώντας νέα πειράματα χημικής οξειδωσης, κάτω από διαφορετικές συνθήκες χημικής οξειδωσης και χρησιμοποιώντας το προκύπτον προεπεξεργασμένο απόβλητο για την τροφοδοσία του εργαστηριακού αναερόβιου χωνευτήρα κάτω από συνθήκες ίδιες με αυτές που περιγράφονται στην παράγραφο 4.6.1. Για την εύρεση των άριστων συνθηκών για την βελτίωση της παραγωγής ενέργειας, σχεδιάστηκε μία νέα σειρά πειραμάτων που ξεκινούν από το κέντρο του παραγοντικού πειράματος και ακολουθούν, μεταβαλλόμενες βηματικά, την πορεία της μεγαλύτερης κλίσης του γραμμικού μοντέλου (401). Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν ήταν οι ίδιες με αυτές της παραγράφου 4.6.1.

#### 4.6.3 Αναερόβια επεξεργασία σε πιλοτική μονάδα

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων που περιγράφονται στις παραγράφους 4.6.1 και 4.6.2, την επεξεργασία των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από αυτά (βλ. κεφάλαιο 5) και την ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου που περιγράφει τη διαδικασία (βλ. κεφάλαιο 6), κρίθηκε σκόπιμο να εξεταστεί η απόδοση της διεργασίας και η επάρκεια του μοντέλου σε εγκατάσταση μεγαλύτερης κλίμακας. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η εγκατάσταση χημικής οξειδωσης που περιγράφεται στην παράγραφο 4.3.3 και ο πιλοτικός αναερόβιος χωνευτήρας που περιγράφεται στην παράγραφο 4.3.4. Οι συνθήκες χημικής οξειδωσης που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν ήταν αυτές του κέντρου του παραγοντικού σχεδιασμού, καθώς οι συνθήκες αυτές ήταν σχετικά κοντά στις άριστες ενώ κάτω από αυτές τις συνθήκες υπήρχαν περισσότερα και αναπαραγωγίσιμα αποτελέσματα ως προς τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

Σε πρώτη φάση, ποσότητα 50 L ορρού γάλακτος εισήχθη στη συσκευή χημικής οξειδωσης η οποία περιγράφεται στην παράγραφο 4.3.3. Η συσκευή τέθηκε σε λειτουργία και μετά την επίτευξη της θερμοκρασίας  $25^\circ\text{C}$  έγινε προσθήκη των αντιδραστηρίων Fenton ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{H}_2\text{O}_2$  60%), σε αναλογία 1:1, μέχρι επιτεύξεως της επιθυμητής τιμής pH. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή για το σύνολο του πειράματος.

Μετά το πέρας 3 h, μικρή ποσότητα του προεπεξεργασμένου αποβλήτου συλλέχθηκε έτσι ώστε να αναλυθεί, ενώ το υπόλοιπο προεπεξεργασμένο απόβλητο αραιώθηκε με ίση ποσότητα νερού (1:1). Ακολούθως και έπειτα από καλή ομογενοποίηση, το αραιωμένο

προεπεξεργασμένο απόβλητο (όγκου περίπου 100 L) συλλέχθηκε σε κατάλληλους περιέκτες και αποθηκεύτηκε στην κατάψυξη.

Το συλλεχθέν δείγμα ακολούθησε την διαδικασία αναλύσεων που ακολουθήθηκε στην παράγραφο 4.6.1 και ως εκ τούτου αναλύθηκε ως προς την περιεκτικότητά του σε TOC, COD, TKN, TP και λίπη & έλαια (βλ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι).

Το προεπεξεργασμένο απόβλητο χρησιμοποιήθηκε για την τροφοδοσία της πιλοτικής μονάδας αναερόβιας χώνευσης, η οποία περιγράφεται στην παράγραφο 4.3.4. Το υπόστρωμα (αραιωμένο προεπεξεργασμένο απόβλητο) διατηρούνταν στην ψύξη και η παροχή του γινόταν με σταθερό ρυθμό (4 L/d).

Κατά τη διάρκεια του πειράματος διατηρήθηκαν σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ). Επιλέχθηκε να διατηρηθούν σταθερά και τα υδραυλικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα η ταχύτητα ανόδου του υγρού ως παροχή ανά κάθετη διατομή στο κύριο σώμα του αντιδραστήρα ήταν ίση με  $1\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Η τροφοδοσία του αναερόβιου χωνευτήρα συνεχίστηκε μέχρι την επίτευξη σταθερών συνθηκών και διεκόπη μετά από 26 ημέρες. Η λειτουργία της μονάδας αναερόβιας χώνευσης ωστόσο διατηρήθηκε για 52 ημέρες ακόμα, με σκοπό την παρακολούθηση της παραγωγής βιοαερίου, ακόμα και μετά την παύση της τροφοδοσίας.

Καθόλη τη διάρκεια του πειράματος γινόταν καθημερινή καταγραφή της παροχής  $Q$  του παραγόμενου βιοαερίου (L/d), καθώς και της σύστασής της.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, για την περίοδο τροφοδοσίας, καταγράφηκε σε ημερήσια βάση η χρονική μεταβολή μιας σειράς παραμέτρων της εξόδου του αναερόβιου χωνευτήρα, σύμφωνα με τις μεθόδους ανάλυσης που περιγράφονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι, και πιο συγκεκριμένα:

Η συγκέντρωση της εξόδου σε 5 βασικά στοιχεία (C, N, S, Fe, Ca) (mg/L)

Η συγκέντρωση της εξόδου σε λίπη και πτητικά αιωρούμενα στερεά (mg/L)

- Η συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων και όξινης ανθρακικής αλκαλικότητας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα

Περίπου δύο φορές την εβδομάδα για την περίοδο τροφοδοσίας, καθώς επίσης και στο τέλος του πειράματος, γινόταν δειγματοληψία λάσπης και προσδιορισμός των βασικών χαρακτηριστικών της, σύμφωνα με τις μεθόδους ανάλυσης που περιγράφονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι, και πιο συγκεκριμένα:

Ολικά & Πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS & VSS) (mg/L)

Σίδηρος (mg/gVSS)

Λίπη (mg/gVSS)

Ασβέστιο (mg/gVSS)

Μέση διάμετρος της λάσπης ( $\mu\text{m}$ )

## κεφάλαιο 5

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

## 5.1 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

## 5.1.1 Πρωτογενή πειραματικά αποτελέσματα χημικής οξείδωσης Fenton

Ο Πίνακας 5.1 παρουσιάζει τα πρωτογενή αποτελέσματα των παραγοντικών πειραμάτων, αναφορικά με τις προσδιορισθείσες τιμές των μεταβλητών απόκρισης για τον επεξεργασμένο ορρό. Κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε 2 φορές και οι τιμές που παρουσιάζονται αποτελούν μέσες τιμές.

Πίνακας 5.1: Πρωτογενή αποτελέσματα παραγοντικού πειράματος

A/A	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	TOC (mg/L)	COD (mg/L)	TKN (mg/L)	TP (mg/L)	Λίπη (g/L)
1	+	+	+	+	20210	50700	790,1	169,9	2,241
2	-	+	+	+	18750	45100	678,6	153,2	2,284
3	+	-	+	+	17870	44900	797,6	182,9	2,240
4	-	-	+	+	18890	54600	866,8	162,5	1,420
5	+	+	-	+	18270	42300	807,5	133,2	2,330
6	-	+	-	+	18470	51800	712,2	129,9	1,560
7	+	-	-	+	17670	42900	667,8	104,7	2,272
8	-	-	-	+	17360	55800	519,7	110,6	1,032
9	+	+	+	-	20210	50800	766,8	177,0	1,168
10	-	+	+	-	13910	54000	856,4	144,6	2,197
11	+	-	+	-	16240	58800	758,0	183,6	2,354
12	-	-	+	-	13930	59600	1218,0	159,7	2,036
13	+	+	-	-	17790	43600	664,4	119,7	1,896
14	-	+	-	-	15710	55000	760,0	139,9	2,056
15	+	-	-	-	18600	49000	587,9	112,1	2,092
16	-	-	-	-	13500	57600	715,6	118,9	2,352
17	0	0	0	0	18710	55200	498,7	126,6	0,685
18	0	0	0	0	19270	55000	824,9	131,6	0,754
19	0	0	0	0	18900	56100	568,8	141,2	0,672

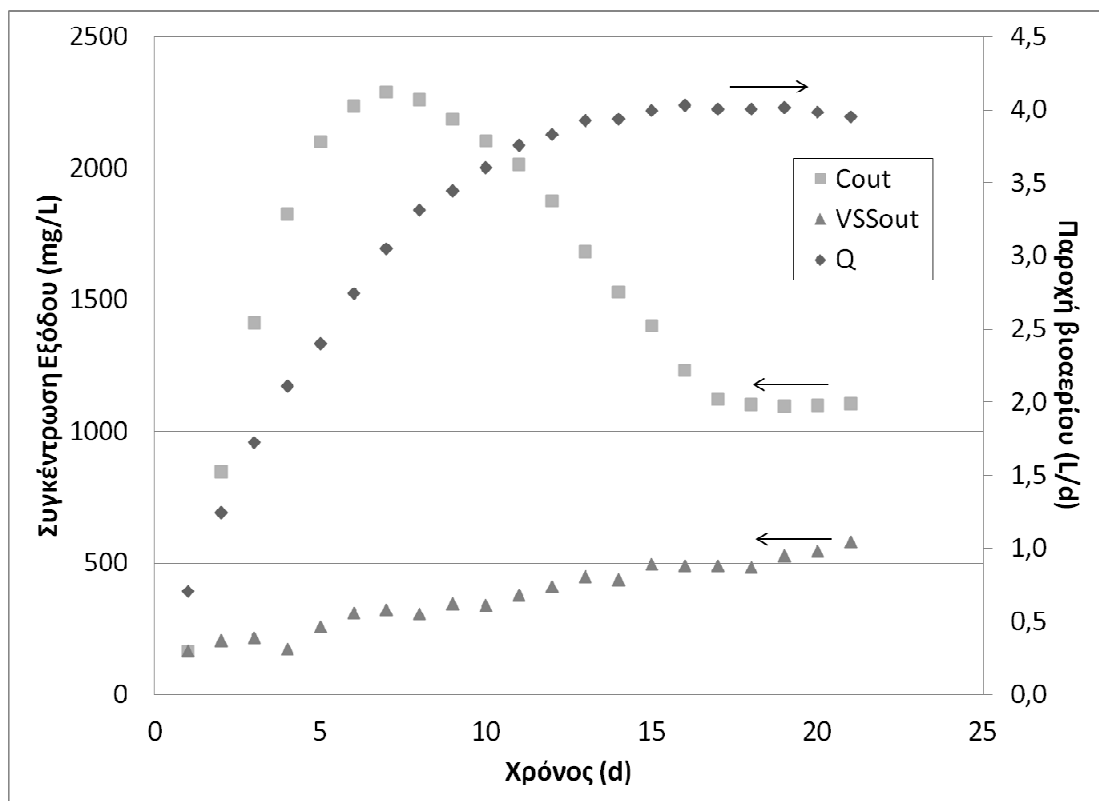
### 5.1.2 Πρωτογενή πειραματικά αποτελέσματα αναερόβιας χώνευσης

#### 5.1.2.1 Εξέλιξη πειραμάτων κέντρου παραγοντικού σχεδιασμού

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αναερόβιας χώνευσης γινόταν καθημερινός προσδιορισμός των βασικών παραμέτρων της εξόδου του αναερόβιου χωνευτήρα, ενώ πριν την αρχή και μετά το πέρας κάθε πειράματος γινόταν προσδιορισμός των βασικών χαρακτηριστικών της λάσπης.

Όσον αφορά στις πρωτογενείς καθημερινές μετρήσεις, οι οποίες δίνουν μία εικόνα για την εξέλιξη κάθε πειράματος, παρατίθενται γραφικά στη συνέχεια ενδεικτικά μόνον τα αποτελέσματα των πειραμάτων του κέντρου (οι μέσοι όροι των τριών πειραμάτων), καθώς και τα αποτελέσματα του πειράματος που πραγματοποιήθηκε σε απόβλητο το οποίο δεν είχε υποστεί χημική προεπεξεργασία με αντιδραστήρια Fenton (Πείραμα XF). Οι μετρήσεις για το σύνολο των πειραμάτων συμπεριλαμβάνονται υπό τη μορφή παραρτήματος (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ). Σημειώνεται ότι σε όλα τα δείγματα της εξόδου του αναερόβιου χωνευτήρα, η συγκέντρωση των λιπών ήταν μη μετρήσιμη με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε και για το λόγο αυτό δεν παρουσιάζεται.

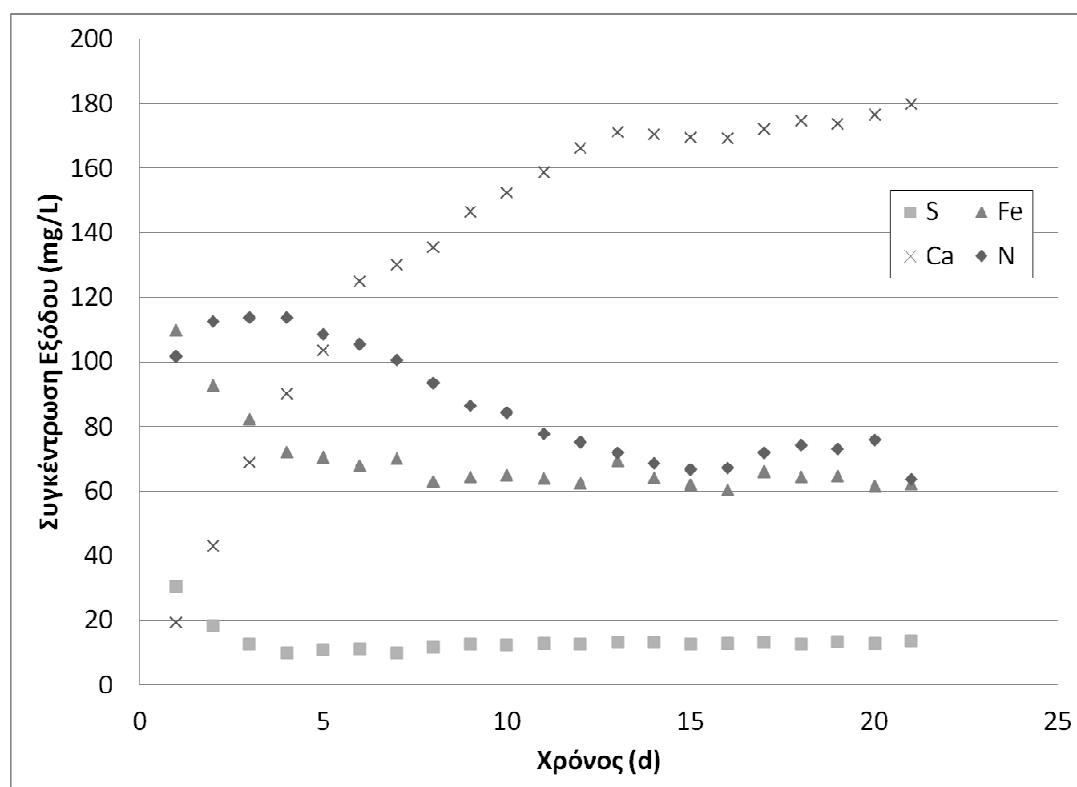
Τα αποτελέσματα των αναλύσεων οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στο ρεύμα τις εξόδου, καθώς και η καθημερινή παροχή του βιοαερίου, απεικονίζονται στο Σχήμα 5.1.



Σχήμα 5.1: Παραγωγή βιοαερίου, Ολικός άνθρακας και VSS εξόδου (Μ.Ο. κέντρου)

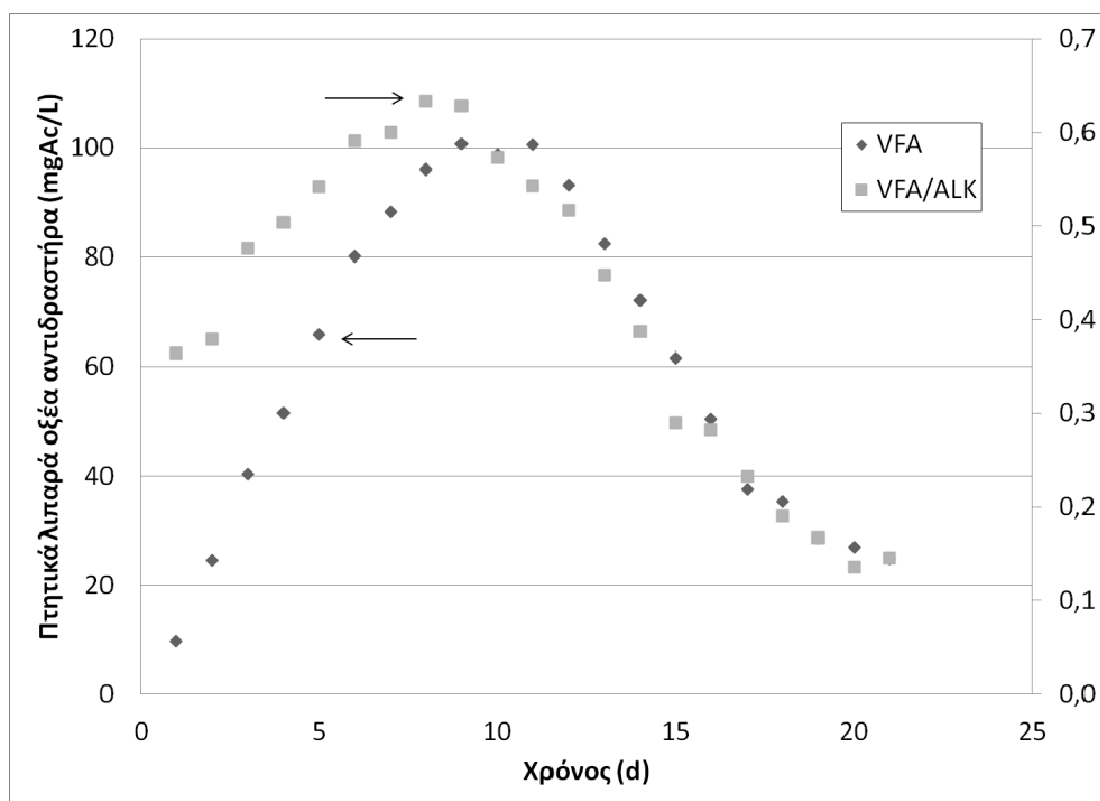
Παρατηρείται ότι η παροχή του παραγόμενου βιοαερίου αυξάνεται με μεγάλο ρυθμό μέχρι τη 13η μέρα του πειράματος, οπότε και σταδιακά αρχίζει να σταθεροποιείται στη μέγιστη τιμή της, σε αντίθεση με τη συγκέντρωση της εξόδου σε άνθρακα, η οποία παρουσιάζει ένα μέγιστο μετά από 7 ημέρες, ενώ μετά την 16η ημέρα διεξαγωγής του πειράματος σταθεροποιείται σε μία χαμηλότερη τιμή. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο διότι με την επιβολή μιας φόρτισης άνθρακα, το σύστημα χρειάζεται κάποιο χρόνο έως ότου αρχίσει να τον καταναλώνει αποτελεσματικά. Η συγκέντρωση πτητικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο αυξάνεται συνεχώς, καθώς κατά τη διάρκεια του πειράματος δεν αφαιρείται λάσπη από το σύστημα.

Η συγκέντρωση αζώτου στην έξοδο, όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.2 που δείχνει το μέσο όρο των τριών πειραμάτων, μειωνόταν μέχρι τη λήξη του πειράματος, όπου έδειξε τάσεις σταθεροποίησης. Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι αν και η συμπεριφορά ήταν αντίστοιχη και στα τρία πειράματα, οι τιμές διέφεραν σημαντικά, κάτι το οποίο αποδίδεται σε μεγάλο βαθμό και στις διαφορετικές αρχικές συνθήκες. Η συγκέντρωση ασβεστίου αυξήθηκε σημαντικά δεδομένου ότι οι ποσότητες ασβεστίου που εισέρχονταν στο σύστημα μέσω του αποβλήτου ήταν μεγάλες, σε αντίθεση με τη συγκέντρωση θείου και σιδήρου, οι οποίες παρουσίασαν μείωση. Το τελευταίο ενισχύει τη θεωρία ότι ο σίδηρος και το θείο που εισέρχονται στο σύστημα δεσμεύονται με τη μορφή του θειούχου σιδήρου στην αναερόβια λάσπη.



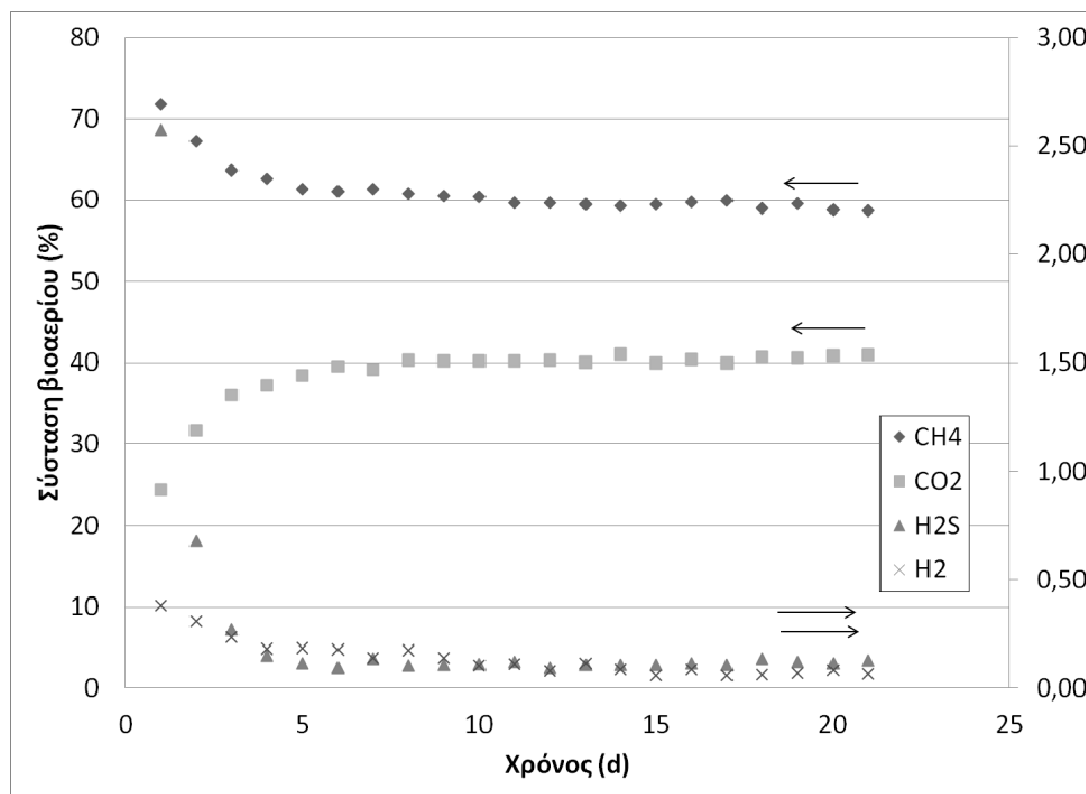
Σχήμα 5.2: S, Fe, Ca και N εξόδου (Μ.Ο. κέντρου)

Η συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων (Σχήμα 5.3), καθώς και του λόγου των πτητικών λιπαρών οξέων με την αλκαλικότητα, παρουσίασε ένα μέγιστο στη μέση του πειράματος, ενώ είχε μειωτική τάση από εκεί και μετά. Το μέγιστο αυτό συμπίπτει περίπου χρονικά με το μέγιστο στη συγκέντρωση του άνθρακα της εξόδου, γεγονός που υποδεικνύει ότι περίπου στη δέκατη μέρα ορίζεται ο χρόνος εξοικείωσης του συστήματος με την επιβαλλόμενη φόρτιση του αποβλήτου. Η ανάλυση των πτητικών λιπαρών οξέων, η οποία ήταν πρακτικά σταθερή για όλα τα πειράματα, έδειξε ότι αποτελούνταν ισομερώς από προπιονικό και βουτυρικό οξύ, ενώ η συγκέντρωση του οξικού, το οποίο είναι και η ευκολότερη τροφή για τους μικροοργανισμούς, ήταν πολύ μικρή.



Σχήμα 5.3: VFA αντιδραστήρα (Μ.Ο. κέντρου)

Το παραγόμενο βιοαέριο (Σχήμα 5.4), μετά από 4-5 μέρες διεξαγωγής του πειράματος, σταθεροποιήθηκε σε μία αναλογία  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  ίση με περίπου 60%/40%. Οι ποσότητες του  $\text{H}_2\text{S}$  και του  $\text{H}_2$  που ανιχνεύθηκαν ήταν πάρα πολύ μικρές.



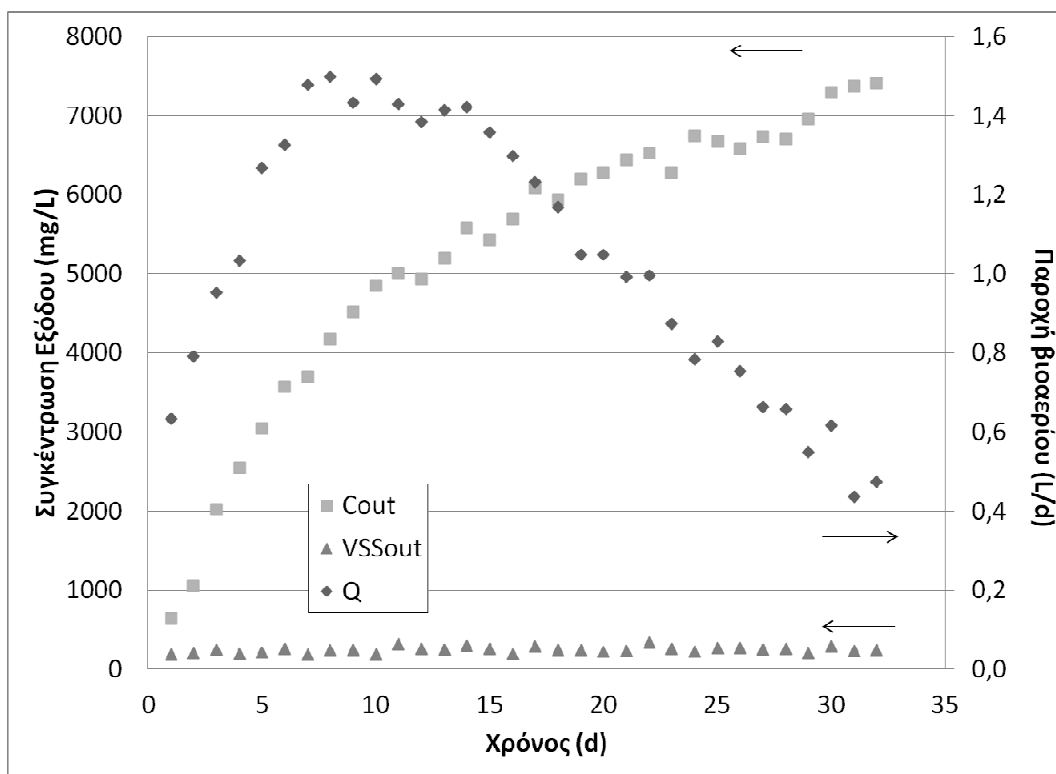
Σχήμα 5.4: Σύσταση βιοαερίου (Μ.Ο. κέντρου)

#### 5.1.2.2 Εξέλιξη πειραμάτων αναερόβιας επεξεργασίας ορρού χωρίς προεπεξεργασία

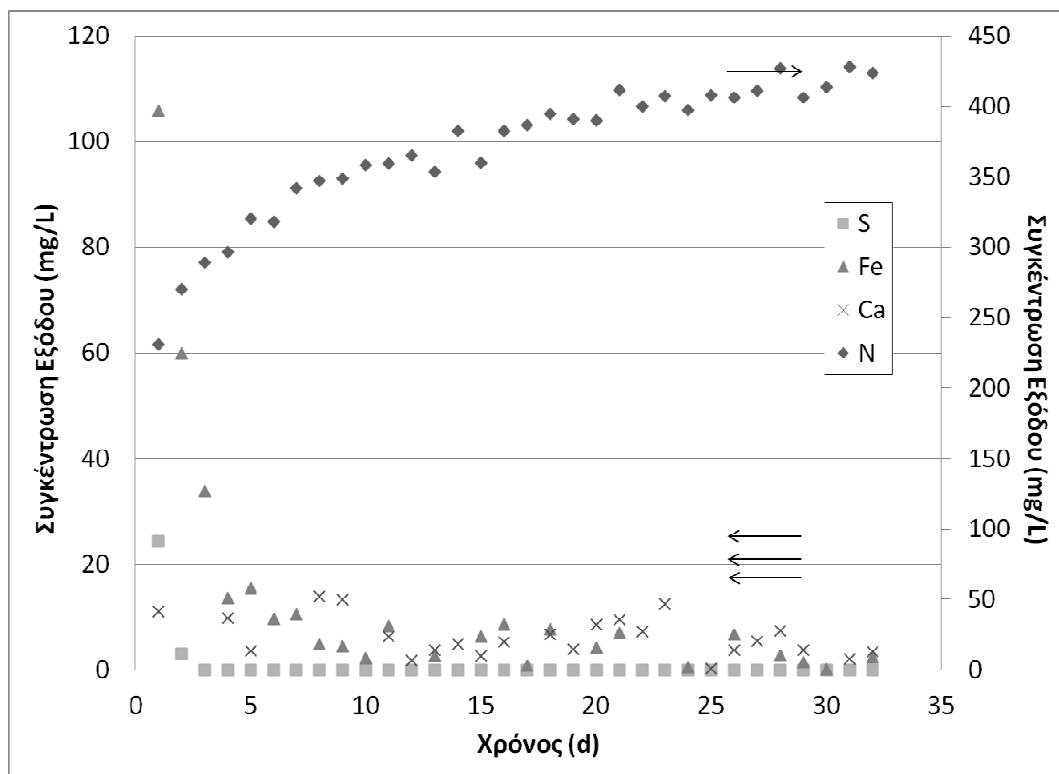
Διαφορετική ήταν η εικόνα του πειράματος όπου επιχειρήθηκε η αναερόβια επεξεργασία αραιωμένου ορρού γάλακτος (Σχήμα 5.5 - Σχήμα 5.8), ο οποίος δεν είχε υποστεί χημική επεξεργασία, όπου η συγκέντρωση του άνθρακα στην έξοδο, για τις 32 ημέρες που διήρκησε το πείραμα, δεν έδειξε τάσεις σταθεροποίησης, προσεγγίζοντας μάλιστα την τιμή της εισόδου. Αντιστοίχως, η παροχή αερίου την ημέρα όπου διεκόπη το πείραμα ήταν στο 10% της τιμής όπου σταθεροποιήθηκε το πείραμα του κέντρου του παραγοντικού σχεδιασμού. Όπως αναμενόταν, το σύστημα δεν κατάφερε να επεξεργαστεί το απόβλητο του ορρού ικανοποιητικά και τελικά οδηγήθηκε σε αστοχία μετά από 33 ημέρες περίπου.

Παρατηρείται επίσης ότι η συγκέντρωση λάσπης στην έξοδο παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη κατά τη διάρκεια του πειράματος, σε αντίθεση με την αύξηση που παρατηρείται στα περισσότερα πειράματα όπου είχε προηγηθεί στάδιο προεπεξεργασίας. Αυτό μπορεί να αποδοθεί αφενός στην μικρότερη παραγωγή κυτταρικής μάζας, λόγω μικρότερης αφομοίωσης του υποστρώματος, καθώς και στο γεγονός ότι η σημαντικά χαμηλότερη, με πτωτική τάση, παραγωγή βιοαερίου δεν παρέσυρε τις ίδιες ποσότητες λάσπης με τα πειράματα όπου το απόβλητο είχε υποστεί προεπεξεργασία.

Η συγκέντρωση αζώτου στην έξοδο παρουσίασε αυξητικές τάσεις, ενώ μάλιστα κυμαινόταν σε πολύ υψηλά επίπεδα (Σχήμα 5.6). Σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση με το πείραμα του κέντρου του παραγοντικού σχεδιασμού ήταν η συγκέντρωση της εξόδου σε ασβέστιο, ενώ αμελητέες ήταν και οι συγκεντρώσεις σιδήρου και θείου, κάτι αναμενόμενο, καθώς το σύστημα δεν επιβαρύνθηκε με τα στοιχεία αυτά.



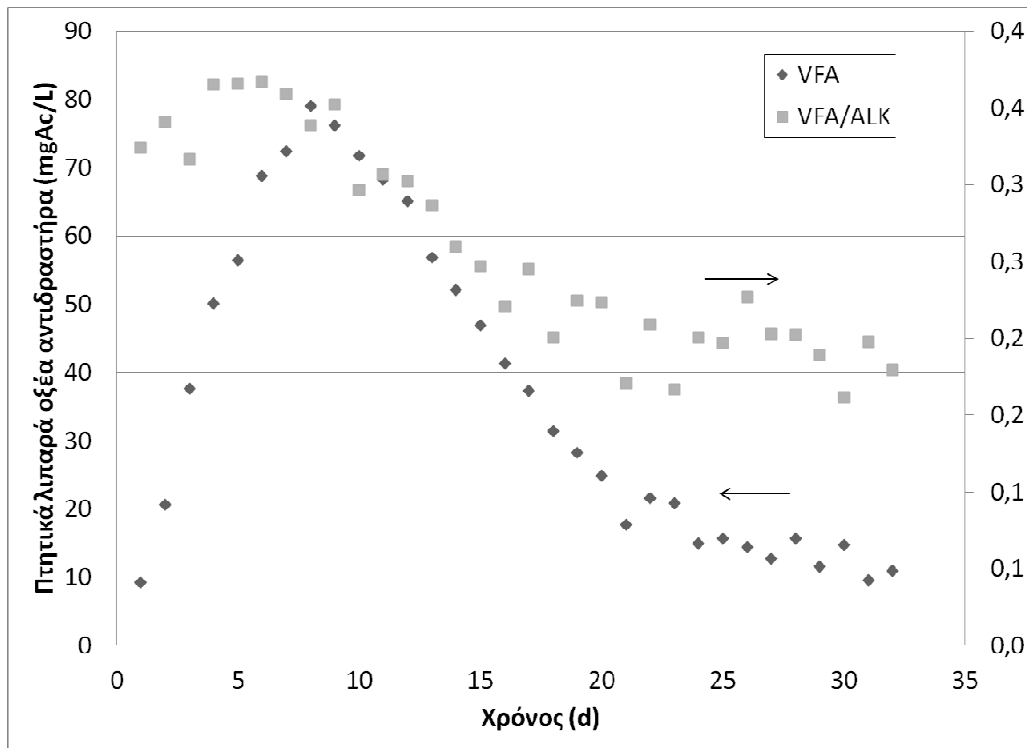
Σχήμα 5.5: Παραγωγή βιοαερίου, Ολικός άνθρακας και VSS εξόδου (ορρός χωρίς προπεξεργασία)



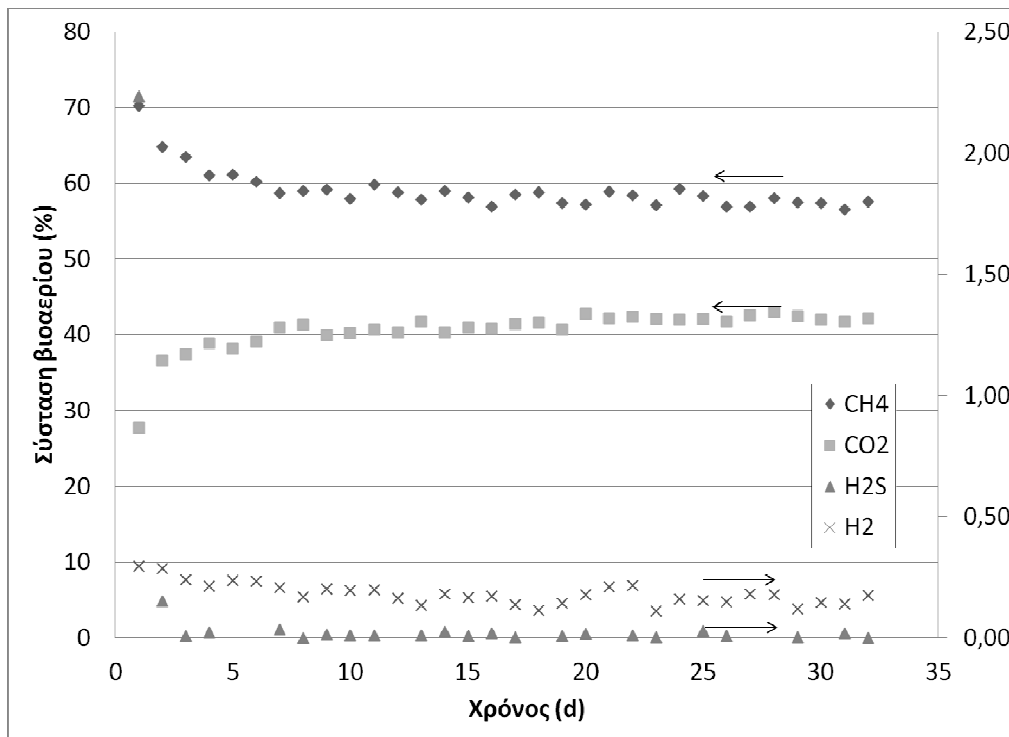
Σχήμα 5.6: S, Fe, Ca και N εξόδου (ορρός χωρίς προπεξεργασία)



Χαμηλότερο ήταν το μέγιστο που παρουσίασε η συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων στον αντιδραστήρα (Σχήμα 5.7), ενώ το παραγόμενο βιοαέριο ήταν φτωχότερο σε μεθάνιο (Σχήμα 5.8).



Σχήμα 5.7: VFA αντιδραστήρα (ορρός χωρίς προεπεξεργασία)



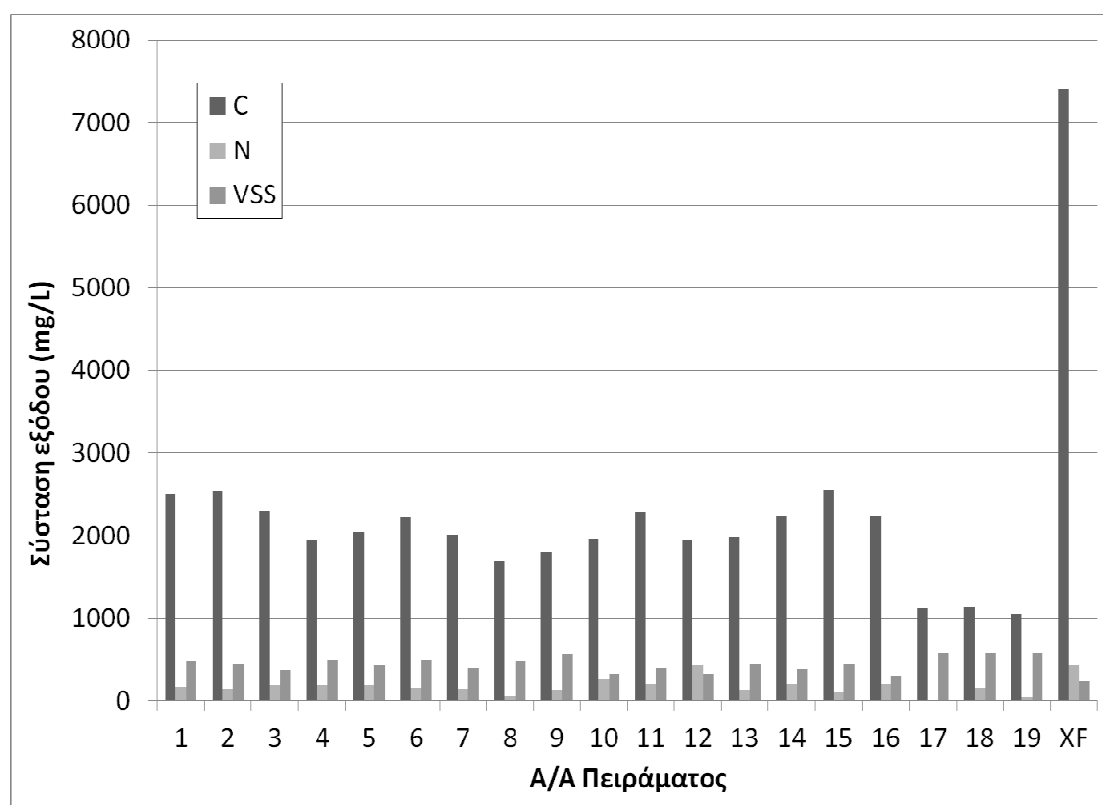
Σχήμα 5.8: Σύσταση βιοαερίου (ορρός χωρίς προεπεξεργασία)

### 5.1.2.3 Επισκόπηση τελικών τιμών εργαστηριακών πειραμάτων αναερόβιας χώνευσης

#### 5.1.2.3.1 Έξοδος αναερόβιου χωνευτήρα

Οι τελικές τιμές των μετρούμενων παραμέτρων για τα 19 πειράματα του παραγοντικού σχεδιασμού, καθώς και για το πείραμα όπου ο αραιωμένος ορρός δεν είχε υποβληθεί σε χημική προεπεξεργασία, παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5.2). Σημειώνεται ότι για όλες τις παραμέτρους η τελική τιμή αποτελεί το μέσο όρο των 5 τελευταίων μετρήσεων σε σταθερές συνθήκες (εκτός των VSS, VFA και VFA/ALK). Αντιθέτως, για το πείραμα όπου το απόβλητο δεν υπεβλήθη σε χημική οξείδωση (πείραμα XF), δεν επετεύχθησαν σταθερές συνθήκες και η τιμή που παρουσιάζεται είναι η τιμή που μετρήθηκε την τελευταία μέρα διεξαγωγής του πειράματος. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται και υπό τη μορφή διαγραμμάτων.

Από το διάγραμμα που φαίνεται στο Σχήμα 5.9 γίνεται εμφανές ότι το πείραμα στο οποίο παρουσιάστηκε η μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικού άνθρακα είναι αυτό του κέντρου, ενώ για το πείραμα όπου ο ορρός δεν είχε υποστεί προεπεξεργασία, οι τιμές άνθρακα στην έξοδο ήταν σημαντικά υψηλότερες. Αντίστοιχη εικόνα παρατηρείται και ως προς το άζωτο, όπου στο πείραμα XF η τελικά μετρούμενη τιμή ήταν σημαντικά υψηλότερη από τα πειράματα του παραγοντικού σχεδιασμού (εκτός από το πείραμα #12).

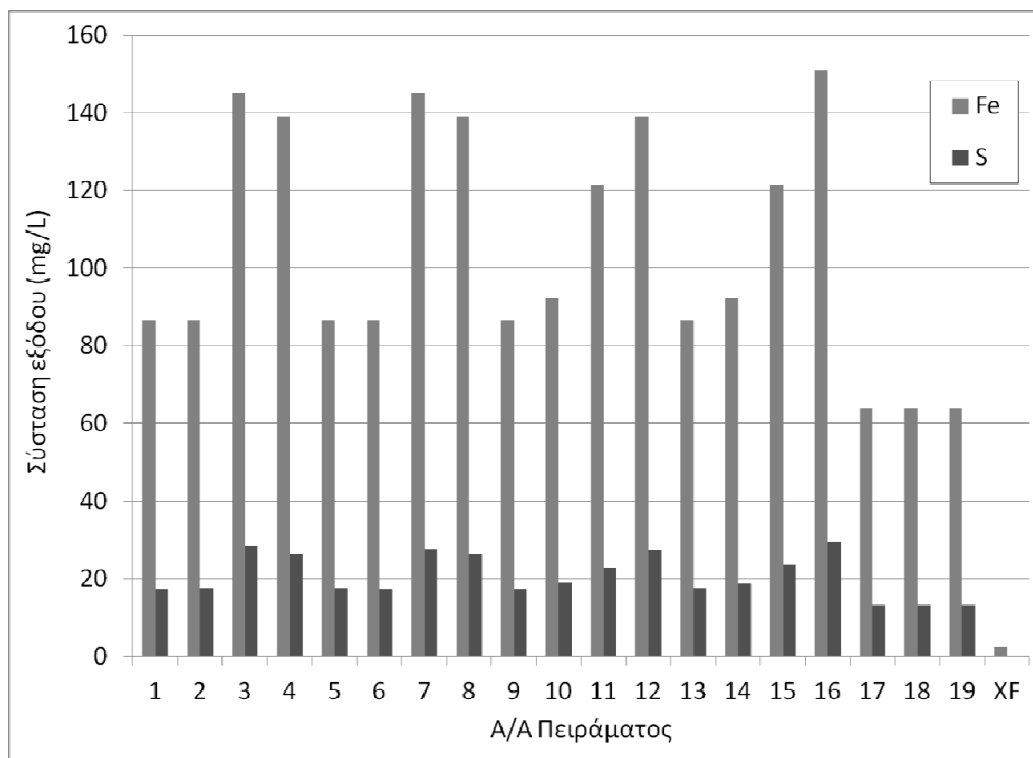


Σχήμα 5.9: Σύσταση εξόδου (σε σταθερές συνθήκες)

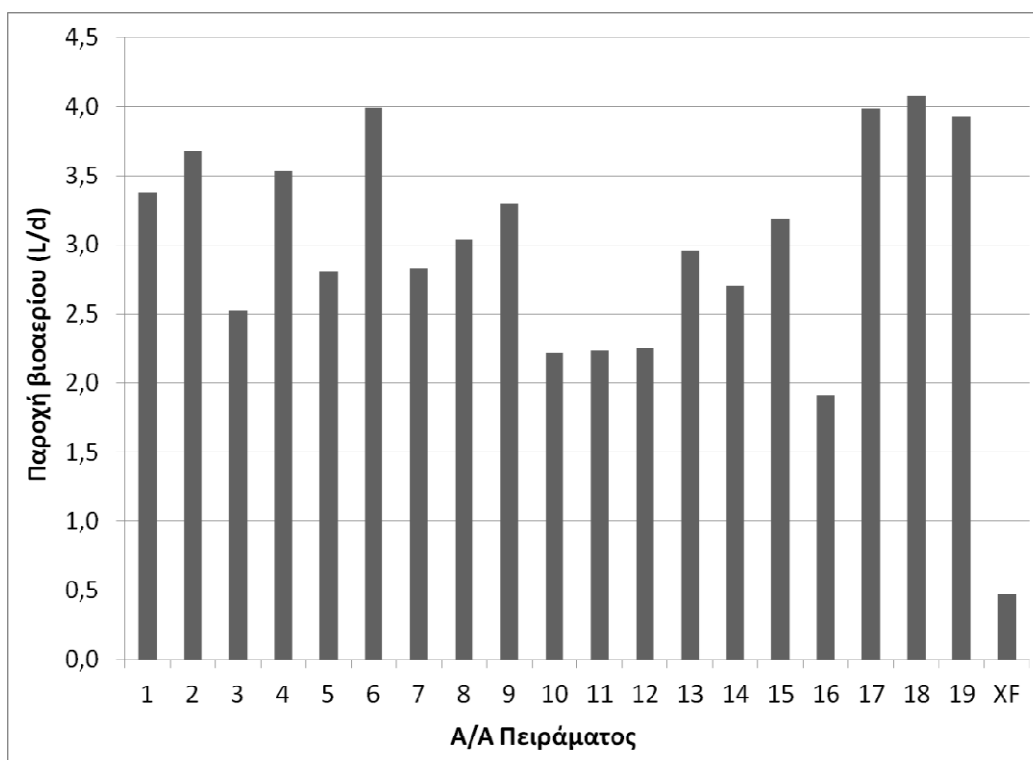
Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικά αποβλήτου στην έξοδο του αντιδραστήρα (σταθερές συνθήκες)

Α/Α πειράματος	$Q_{\text{biogas}}$ (L/d)	Cout (mgC/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	Λίπη	VSS out (mg/L)	VFA (mg Ac/L)	VFA/ALK
1	3,38	2504,6	172,0	17,4	86,6	136,8	ND	479,8	23,4	0,153
2	3,68	2537,6	141,4	17,5	86,6	122,1	ND	440,0	21,9	0,162
3	2,52	2304,3	191,0	28,5	145,1	113,1	ND	375,1	28,0	0,225
4	3,54	1951,0	197,9	26,3	139,1	153,5	ND	498,4	23,5	0,155
5	2,81	2044,6	190,5	17,6	86,6	116,0	ND	423,4	21,1	0,165
6	3,99	2218,8	146,6	17,4	86,6	144,0	ND	492,4	23,6	0,157
7	2,83	2018,4	141,5	27,6	145,1	113,1	ND	400,5	21,0	0,175
8	3,04	1692,3	64,8	26,4	139,1	153,3	ND	486,4	22,6	0,160
9	3,30	1797,0	132,4	17,3	86,6	171,2	ND	570,0	25,1	0,141
10	2,21	1964,1	267,9	19,0	92,3	76,1	ND	325,9	17,2	0,200
11	2,23	2298,3	200,4	22,8	121,4	99,7	ND	390,6	9,1	0,117
12	2,26	1954,0	427,2	27,3	139,1	83,1	ND	325,5	17,3	0,203
13	2,96	1984,6	131,1	17,5	86,6	126,6	ND	448,2	22,5	0,166
14	2,70	2229,8	210,2	18,8	92,3	100,6	ND	380,1	19,8	0,184
15	3,19	2559,0	105,2	23,5	121,4	127,9	ND	444,7	22,6	0,165
16	1,92	2226,8	208,8	29,6	151,0	65,6	ND	294,0	15,8	0,211
17	3,98	1119,5	18,8	13,2	63,9	174,0	ND	575,7	25,0	0,147
18	4,08	1143,6	149,7	13,2	63,9	176,2	ND	580,3	24,9	0,140
19	3,92	1050,0	46,7	13,2	63,9	176,0	ND	579,0	24,6	0,141
XF	0,47	7415,1	423,7	0,0	244	3,5	ND	240,1	11,0	0,180

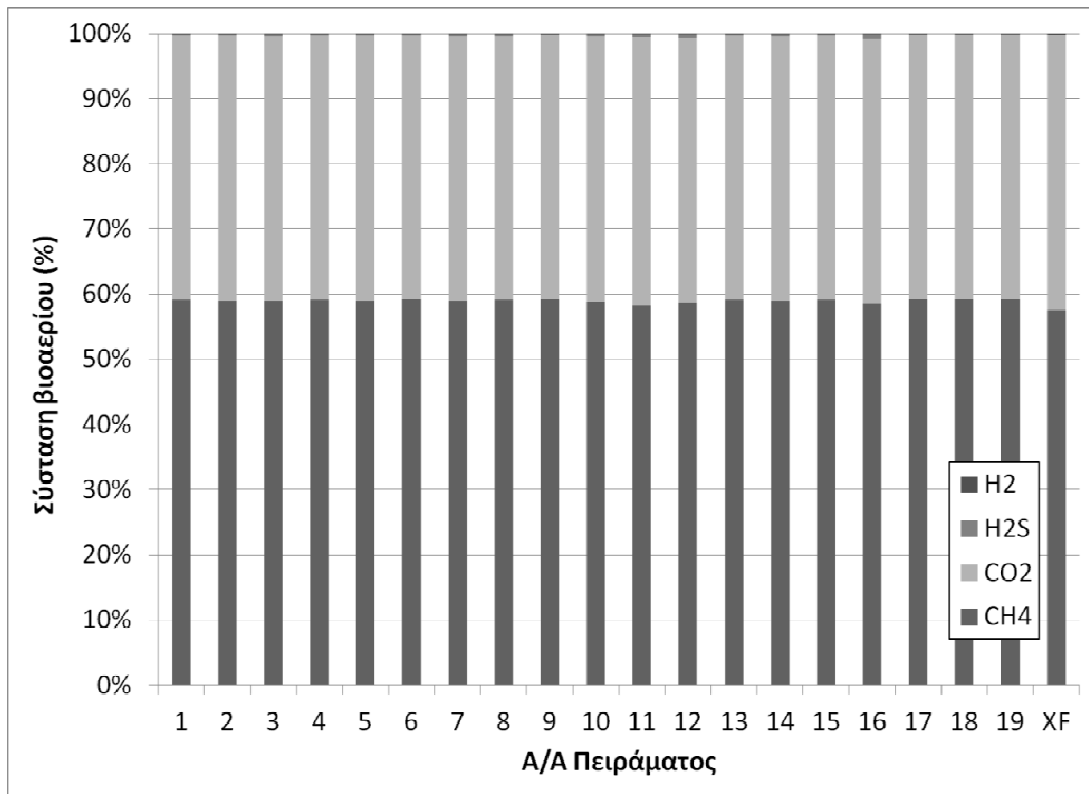
Στο κέντρο παρατηρήθηκε και η καλύτερη συγκράτηση θείου και σιδήρου από το σύστημα (Σχήμα 5.10).



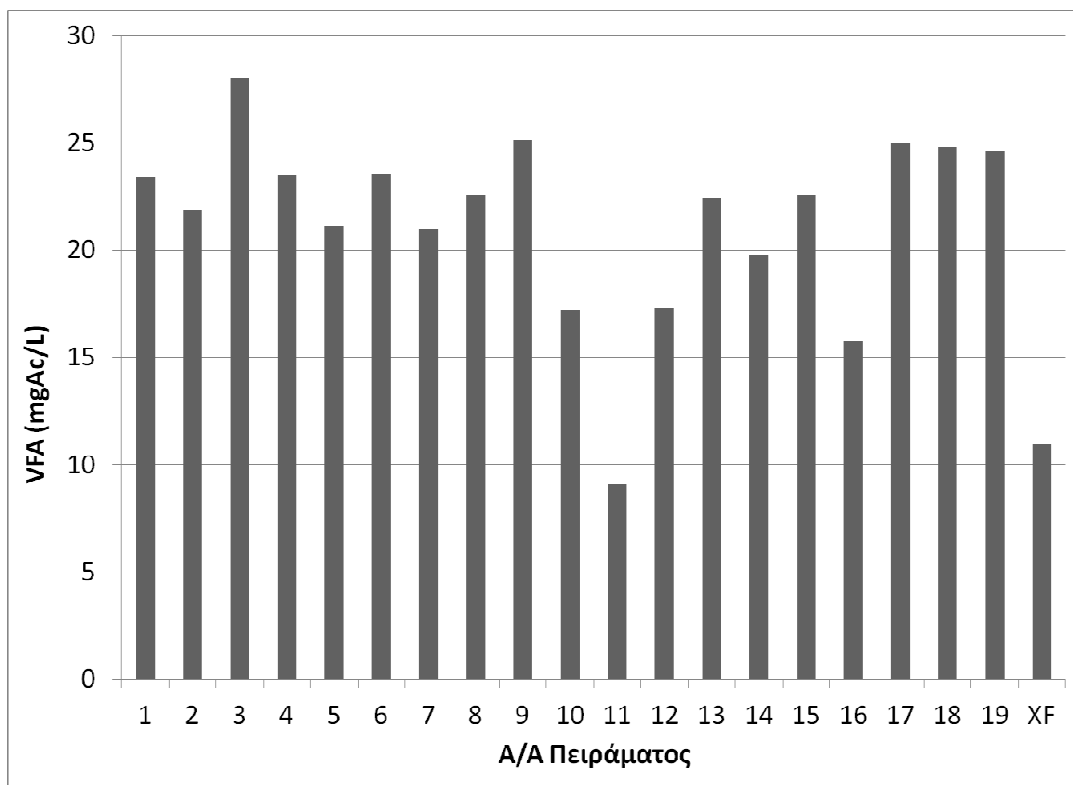
Σχήμα 5.10: Σύσταση εξόδου (σε σταθερές συνθήκες)



Σχήμα 5.11: Παροχή βιοαερίου (σε σταθερές συνθήκες)



Σχήμα 5.12: Σύσταση βιοαερίου (σε σταθερές συνθήκες)



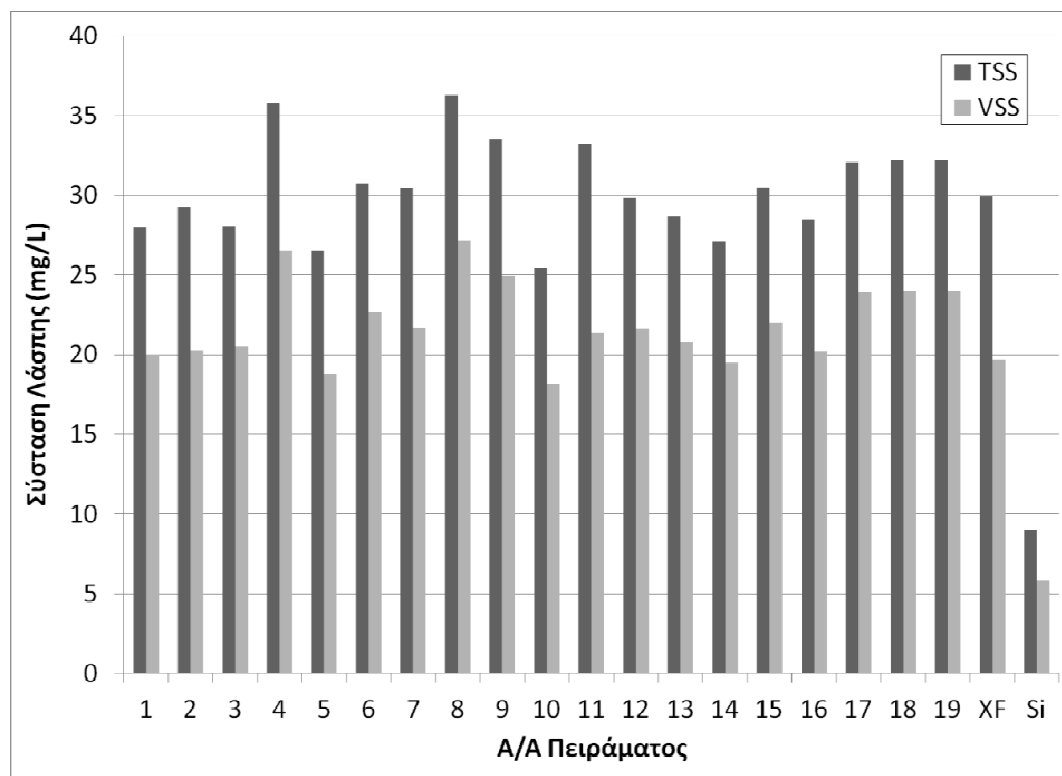
Σχήμα 5.13: VFA αντιδραστήρα (σε σταθερές συνθήκες)

Τα πειράματα του κέντρου, μαζί με το πείραμα #6 ( $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2=2/3$ ,  $\text{HRT}=5$ ,  $\text{pH}=3,4$ ,  $\text{T}=20^\circ\text{C}$ ), ήταν αυτά στα οποία παρατηρήθηκε και η μεγαλύτερη παροχή βιοαερίου (Σχήμα 5.11), ενώ φαίνεται χαρακτηριστικά η αδυναμία του αναερόβιου χωνευτήρα να λειτουργήσει αποδοτικά στην περίπτωση όπου δεν έχει προηγηθεί η προεπεξεργασία του αποβλήτου. Δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις στη σύσταση του βιοαερίου, καθώς η αναλογία  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  ήταν πρακτικά σταθερή μεταξύ όλων των πειραμάτων (Σχήμα 5.12). Στο Σχήμα 5.13 φαίνεται χαρακτηριστικά και η χαμηλότερη συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων στο πείραμα XF σε σχέση με τα πειράματα του παραγοντικού σχεδιασμού.

#### 5.1.2.3.2 Αναερόβια λάσπη

Οι παρακάτω πίνακες συνοψίζουν τα βασικά χαρακτηριστικά της αναερόβιας λάσπης όπως αυτά προσδιορίστηκαν πριν την έναρξη (Πίνακας 5.3) και μετά το πέρας (Πίνακας 5.4) του κάθε πειράματος. Τα δεδομένα αυτά παρατίθενται ακολούθως και διαγραμματικά (Σχήμα 5.14 - Σχήμα 5.17). Σημειώνεται ότι στα σχήματα όπου φαίνονται τα χαρακτηριστικά της λάσπης, παρατίθενται και οι μέσες τιμές που μετρήθηκαν στην αρχική λάσπη (Si).

Από το Σχήμα 5.14 φαίνεται η αδυναμία της αναερόβιας λάσπης να αναπτυχθεί στην περίπτωση που δεν έχει προηγηθεί στάδιο προεπεξεργασίας. Αυτό μπορεί κάλλιστα να αποδοθεί στην συγκράτηση λίπους από τη λάσπη, η οποία είναι ιδιαίτερως σημαντική, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά και στο Σχήμα 5.15.



Σχήμα 5.14: Αιωρούμενα στερεά λάσπης κατά τη λήξη των πειραμάτων (1-19, XF) αλλά και στην έναρξη (Si)

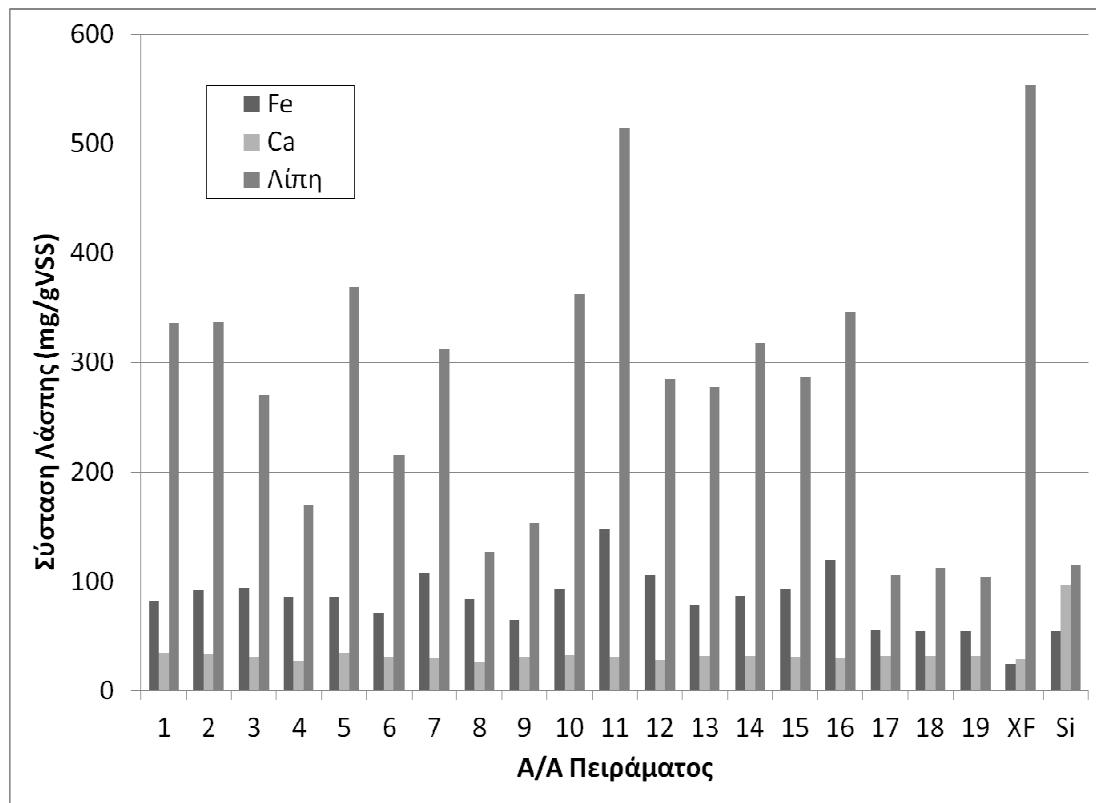
Πίνακας 5.3: Βασικά χαρακτηριστικά αρχικής αναερόθιας λάσπης

A/A πειράματος	VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
1	5684,9	8551,3	0,665	53,1	107,2	107,0	0,510	977
2	5850,6	8529,3	0,686	59,3	113,4	99,7	0,517	951
3	5532,2	8220,5	0,673	47,9	113,8	100,0	0,499	948
4	5729,3	8122,6	0,705	53,1	107,9	90,1	0,503	921
5	5855,2	8263,1	0,709	56,8	117,1	100,9	0,533	979
6	6100,1	8461,2	0,721	61,3	105,6	95,5	0,505	984
7	5746,9	8129,3	0,707	57,4	119,1	88,8	0,549	898
8	6206,4	8532,9	0,727	54,1	120,0	106,0	0,528	963
9	5851,2	8884,8	0,659	56,8	114,2	95,7	0,536	904
10	5932,8	9420,1	0,630	50,6	109,5	93,4	0,477	950
11	5679,6	9465,8	0,600	59,8	119,4	96,8	0,516	924
12	5874,5	9054,7	0,649	47,5	119,5	95,1	0,502	990
13	5766,7	9153,2	0,630	52,1	115,4	91,4	0,523	988
14	5891,6	9103,4	0,647	56,5	119,3	92,2	0,535	954
15	5788,8	9067,4	0,638	58,9	119,1	89,3	0,512	916
16	5892,8	9560,5	0,616	53,7	110,6	103,9	0,506	956
17	5674,7	9441,2	0,601	57,0	107,2	96,8	0,500	958
18	5832,6	9718,3	0,600	51,8	125,4	92,0	0,499	903
19	6030,8	10307,6	0,585	52,3	114,1	98,3	0,518	915
Χωρίς προεπεξ	5606,3	10243,8	0,547	56,0	109,0	102,8	0,506	960

Πίνακας 5.4: Βασικά χαρακτηριστικά αναερόβιας λάσπης μετά τη λήξη των πειραμάτων αναερόβιας χώνευσης

A/A πειράματος	VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
1	19926,8	27986,0	0,712	81,0	336,5	34,5	0,401	1122
2	20264,4	29247,0	0,693	92,1	336,6	33,7	0,392	1137
3	20523,6	28056,7	0,732	94,4	270,2	30,3	0,330	1141
4	26566,5	35788,7	0,742	85,4	169,1	26,5	0,267	1159
5	18803,9	26538,6	0,709	85,9	369,3	34,5	0,387	1122
6	22663,2	30787,1	0,736	71,3	214,8	30,6	0,330	1122
7	21725,6	30457,5	0,713	107,8	312,5	29,4	0,329	1162
8	27164,4	36329,6	0,748	83,5	126,9	25,5	0,231	1159
9	24925,9	33534,7	0,743	64,8	153,1	30,3	0,295	1122
10	18175,3	25477,2	0,713	92,9	362,5	32,8	0,326	1127
11	21326,7	33240,9	0,642	148,5	514,3	30,8	0,355	1195
12	21616,2	29840,1	0,724	105,0	284,6	27,7	0,277	1159
13	20792,2	28646,9	0,726	77,7	277,8	31,8	0,361	1122
14	19507,2	27094,6	0,720	86,5	318,1	31,9	0,343	1127
15	21975,9	30499,9	0,721	93,4	286,8	30,2	0,347	1148
16	20204,7	28476,6	0,710	119,4	346,6	29,0	0,276	1165
17	23909,2	32081,8	0,745	55,2	105,1	31,5	0,284	1100
18	24013,6	32231,5	0,745	55,0	112,4	31,7	0,291	1100
19	24009,7	32215,8	0,745	55,0	103,3	31,6	0,295	1100
Χωρίς προεπεξ	19671,2	29474,5	0,658	24,0	554,1	47,7	0,171	989

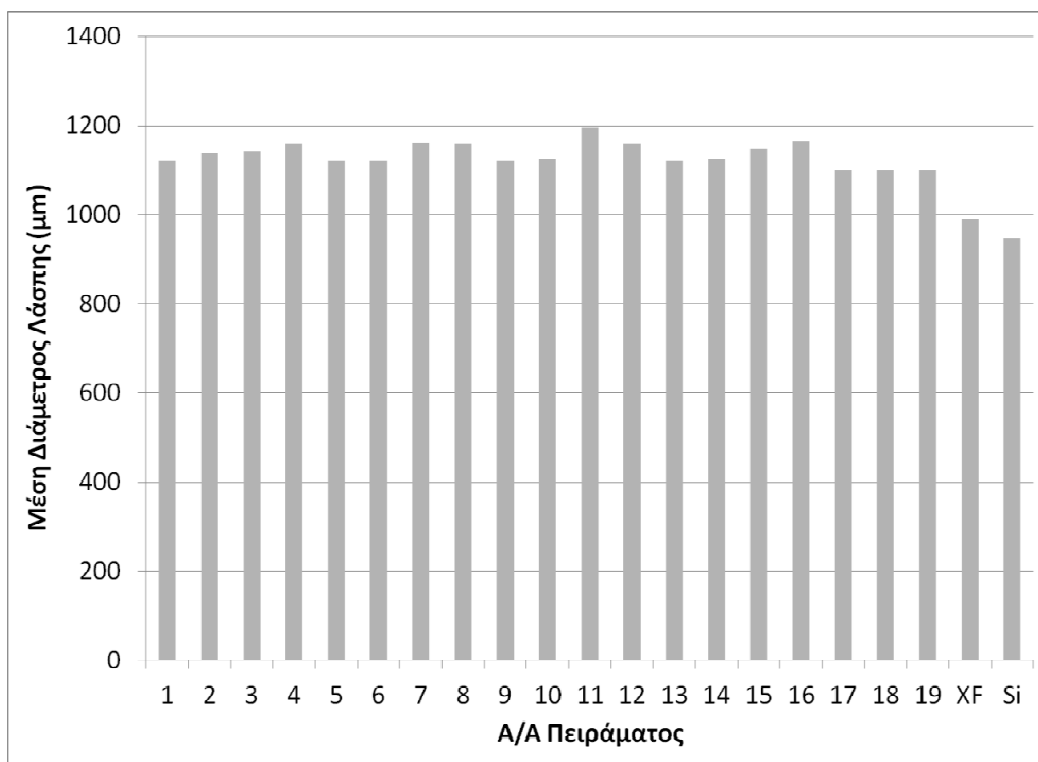




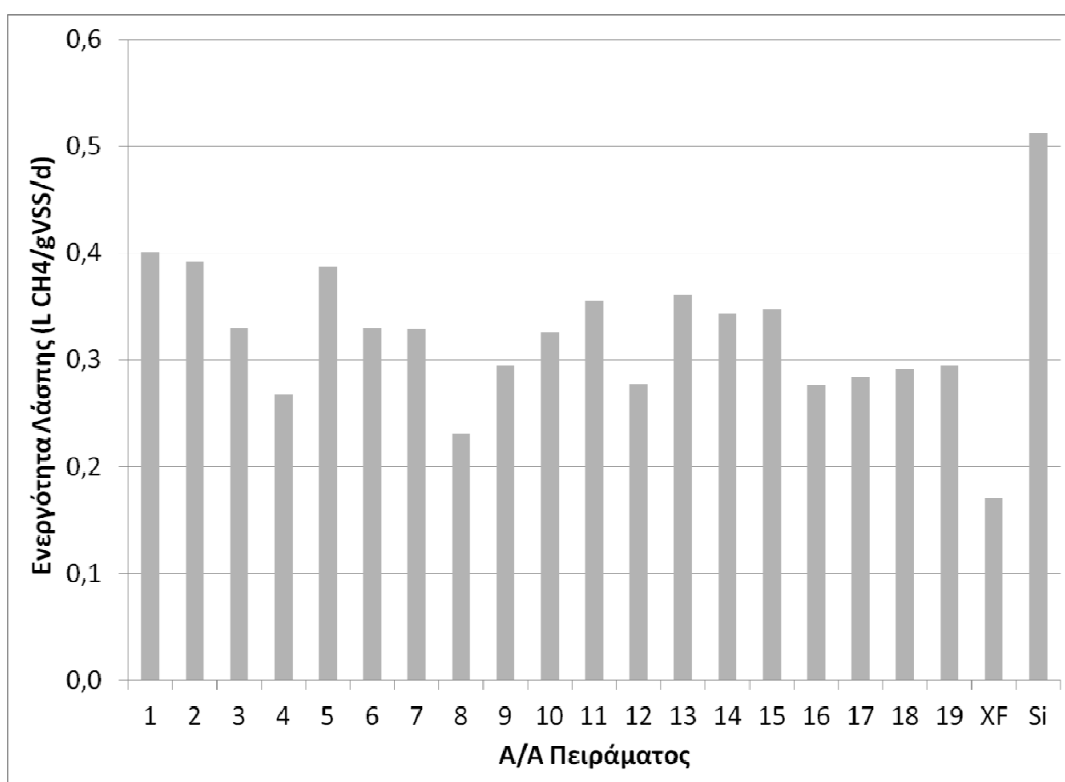
Σχήμα 5.15: Σίδηρος, Ασβέστιο και Λίγη στη λάσπη κατά τη λήξη των πειραμάτων (1-19, XF) αλλά και στην έναρξη (Si)

Αναφορικά με το μέσο μέγεθος των κόκκων της λάσπης (Σχήμα 5.16), απ' ότι φαίνεται σε όλα τα πειράματα παρατηρείται αύξησή του, με το ανεπεξέργαστο απόβλητο να παρουσιάζει την μικρότερη αυτών. Το κέντρο παρουσίασε τη μικρότερη αύξηση μεγέθους κόκκων σε σχέση με τα υπόλοιπα πειράματα του παραγοντικού σχεδιασμού.

Αναφορικά με την ενεργότητα της αναερόβιας λάσπης (Σχήμα 5.17), σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται πτώση της μετά την τροφοδοσία. Σημαντικότερη πτώση παρατηρείται στην περίπτωση που ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε το απόβλητο το οποίο δεν είχε υποστεί προεπεξεργασία.



Σχήμα 5.16: Μέση διάμετρος λάσπης κατά τη λήξη των πειραμάτων (1-19, XF) αλλά και στην έναρξη (Si)



Σχήμα 5.17: Ενεργότητα λασπών κατά τη λήξη των πειραμάτων (1-19, XF) αλλά και στην έναρξη (Si)

### 5.1.3 Πρωτογενή πειραματικά αποτελέσματα προσδιορισμού βέλτιστου σημείου λειτουργίας αναερόβιας χώνευσης

Τα πρωτογενή αποτελέσματα της απόδοσης της διεργασίας προεπεξεργασίας, για τα 5 πειράματα που πραγματοποιήθηκαν αναζητώντας το βέλτιστο σημείο λειτουργίας παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV.

### 5.1.4 Πρωτογενή πειραματικά αποτελέσματα πιλοτικής μονάδας

Τα πρωτογενή αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια λειτουργίας της πιλοτικής μονάδας παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V.

## 5.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 5.2.1 Επεξεργασία & Συζήτηση αποτελεσμάτων χημικής οξείδωσης Fenton

Ο Πίνακας 5.5 συνοψίζει τα αποτελέσματα του παραγοντικού πειράματος, εκφρασμένα ως προς την ποσοστιαία απομείωση των μεταβλητών απόκρισης (TOC, COD, TKN, TP και λίπη) στον προεπεξεργασμένο ορρό, σε σχέση με τις τιμές που μετρήθηκαν αρχικά.

Πίνακας 5.5: % απομείωση των μεταβλητών απόκρισης του παραγοντικού πειράματος

Trial	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	% απομείωση TOC Y1	% απομείωση COD Y2	% απομείωση TKN Y3	% απομείωση TP Y4	% απομείωση λιπών Y5
1	+	+	+	+	-0,4	21,5	22,7	40,5	7,0
2	-	+	+	+	6,9	30,2	33,6	46,4	5,2
3	+	-	+	+	11,2	30,5	21,9	36,0	7,0
4	-	-	+	+	6,2	15,5	15,2	43,1	41,1
5	+	+	-	+	9,3	34,5	21,0	53,4	3,3
6	-	+	-	+	8,3	19,8	30,3	54,5	35,3
7	+	-	-	+	12,2	33,6	34,6	63,4	5,7
8	-	-	-	+	13,8	13,6	49,1	61,3	57,2
9	+	+	+	-	-0,4	21,4	24,9	38,1	51,5
10	-	+	+	-	30,9	16,4	16,2	49,4	8,8
11	+	-	+	-	19,3	9,0	25,8	35,7	2,3
12	-	-	+	-	30,8	7,7	-19,2	44,1	15,5
13	+	+	-	-	11,6	32,5	35,0	58,1	21,3
14	-	+	-	-	22,0	14,9	25,6	51,0	14,7
15	+	-	-	-	7,6	24,1	42,5	60,8	13,2
16	-	-	-	-	33,0	10,8	30,0	58,4	2,4
17	0	0	0	0	7,1	14,6	51,2	55,7	71,6
18	0	0	0	0	4,3	14,9	19,3	53,9	68,7
19	0	0	0	0	6,1	13,2	44,3	50,6	72,1

Αξίζει να σημειωθεί ότι η διεργασία οξείδωσης Fenton ήταν από μόνη της αρκετά αποτελεσματική σε ορισμένες περιπτώσεις, καθώς η ποσοστιαία απομείωση TOC έφτασε το 33%, η ποσοστιαία απομείωση COD το 35%, η απομείωση TKN το 51%, η απομείωση TP 63%, ενώ η αντίστοιχη τιμή για τα λίπη ήταν 57% (χωρίς να λαμβάνεται υπόψη το κέντρο). Από τα πειραματικά αποτελέσματα γίνεται σαφές ότι η χημική οξείδωση Fenton κατάφερε να οξειδώσει τα λίπη είτε μερικώς, μετατρέποντάς τα σε διαλυτά οργανικά συστατικά, είτε ολικώς. Οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων παραμέτρων (TOC, COD, TKN και TP) μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να παρουσίασαν μέχρι και αύξηση η οποία βρίσκεται σε συμφωνία με την υπόθεση ότι πολύπλοκα συστατικά, αδιάλυτα στο νερό, διασπώνται σε υδατοδιαλυτά κλάσματα. Από τις παραπάνω παρατηρήσεις γίνεται εμφανής ο πλεονεκτικός χαρακτήρας της χημικής οξείδωσης Fenton.

Από τα παραπάνω δεδομένα, κατασκευάστηκε μαθηματικό μοντέλο για κάθε μία από τις μεταβλητές απόκρισης (403). Η επάρκειά του ελέγχθηκε με βάση το κριτήριο Fisher (βλ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II).

#### 5.2.1.1 Ποσοστιαία απομείωση TOC

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του παραγοντικού πειράματος και ακολουθώντας συγκεκριμένη αναλυτική διαδικασία (400)(401), προσδιορίστηκε το ακόλουθο γραμμικό μοντέλο, το οποίο συσχετίζει την ποσοστιαία απόδοση της απομείωσης TOC ( $Y_1$ ) με τους παράγοντες σχεδιασμού του συστήματος:

$$Y_1 = 13,894 - 5,094[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2] - 2,869[\text{HRT}] - 0,831[\text{pH}] - 5,456[\text{T}] - 0,906[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}] - 0,548[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{pH}] + 4,731[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{T}] - 0,943[\text{HRT}][\text{pH}] + 0,456[\text{HRT}][\text{T}] + 1,631[\text{pH}][\text{T}] + 3,106[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}] + 0,306[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{T}] + 0,331[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{pH}][\text{T}] + 0,631[\text{HRT}][\text{pH}][\text{T}] + 1,243[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}][\text{T}]$$

Η σημαντικότητα των γραμμικών συντελεστών και οι αλληλεπιδράσεις τους εξετάστηκαν διεξάγοντας στατιστική ανάλυση. Προέκυψε ότι οι σημαντικότεροι παράγοντες σχεδιασμού ήταν ο λόγος του επταϋδρικού θειικού υποσιδήρου προς το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $X_1$ ), ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ( $X_2$ ) και η θερμοκρασία ( $X_4$ ). Τα μείον ("-") της παραπάνω εξίσωσης καταδεικνύουν ότι αύξηση του εκάστοτε παράγοντα σχεδιασμού οδηγεί σε μειωμένη % απόδοση απομείωσης TOC και, κατά συνέπεια, σε λιγότερο αποδοτική οξείδωση.

Η διεργασία οξείδωσης περιλαμβάνει δύο διαφορετικά στάδια, τα οποία μπορούν να πραγματοποιηθούν είτε σε σειρά είτε παράλληλα. Το πρώτο στάδιο είναι η διάσπαση σύνθετων οργανικών συστατικών σε μικρότερα μόρια και το άλλο είναι η ανοργανοποίηση των οργανικών συστατικών. Η απομείωση του TOC εκφράζει την απόδοση της ανοργανοποίησης της διεργασίας οξείδωσης. Από την εξίσωση (6) μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η υψηλή θερμοκρασία (30°C) οδηγεί σε μειωμένη απομείωση TOC.

Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην απενεργοποίηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Αυτό υπονοεί ότι η θερμοκρασία των 30°C δεν ήταν ευνοϊκή για το στάδιο της ανοργανοποίησης, αλλά δεν παρεμπόδισε τη συνολική διεργασία οξείδωσης καθώς επιτεύχθηκαν αυξημένες αποδόσεις για τις υπόλοιπες υπό εξέταση παραμέτρους. Η

επίδραση του pH ως παράγοντα σχεδιασμού δεν ήταν σημαντική. Παρόλα αυτά η στατιστική ανάλυση έδειξε ότι η αλληλεπίδραση του pH με την αναλογία των αντιδραστηρίων Fenton και τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, καθώς επίσης και η αλληλεπίδραση της αναλογίας των αντιδραστηρίων με τη θερμοκρασία θα πρέπει να ληφθεί υπόψη. Ως εκ τούτου, το μοντέλο απλοποιείται ως εξής:

$$Y_1 = 13,894 - 5,094[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2] - 2,869[\text{HRT}] - 5,456[\text{T}] + 4,731[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{T}] + 3,106[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}]$$

Η επάρκεια του απλοποιημένου μαθηματικού μοντέλου ελέγχθηκε με βάση το κριτήριο Fisher:

$$F_{\text{exp}} = 16,2 < F_{\text{tab}} = 19,4$$

Όπου  $F_{\text{exp}}$  = η πειραματικά προσδιορισμένη τιμή του κριτηρίου Fisher

$F_{\text{tab}}$  = η τιμή του κριτηρίου Fisher με βάση στατιστικούς πίνακες

Είναι εμφανές ότι το απλοποιημένο μοντέλο είναι επαρκές και ως εκ τούτου θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της απομείωσης TOC για το εύρος των παραγόντων σχεδιασμού που εξετάστηκε. Στο εύρος αυτό, η μεγαλύτερη % απομείωση TOC μετρήθηκε ίση με 33% για το πειραματικό σημείο  $(X_1, X_2, X_3, X_4) = (2/3, 1, 3, 4, 20)$ . Από το μοντέλο επίσης προκύπτει ότι η απομείωση του TOC αυξάνεται όσο ο λόγος  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ , ο χρόνος οξείδωσης, το pH καθώς και η θερμοκρασία ελαττώνονται.

### 5.2.1.2 Ποσοστιαία απομείωση COD

Τα πειραματικά αποτελέσματα αναλύθηκαν ως προς την απόδοση απομείωσης του COD με τον ίδιο τρόπο όπως περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο. Το μοντέλο που προέκυψε και συσχετίζει την % απομείωση του COD ( $Y_2$ ) με τους παράγοντες σχεδιασμού του συστήματος είναι το εξής:

$$Y_2 = 21,000 + 4,886[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2] + 2,900[\text{HRT}] - 1,975[\text{pH}] + 3,900[\text{T}] - 1,312[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}] - 3,313[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{pH}] + 0,236[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{T}] + 0,450[\text{HRT}][\text{pH}] - 1,300[\text{HRT}][\text{T}] + 1,500[\text{pH}][\text{T}] - 1,188[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}] - 2,313[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{T}] + 0,238[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{pH}][\text{T}] - 0,625[\text{HRT}][\text{pH}][\text{T}] - 1,113[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}][\text{T}]$$

Η σημαντικότητα των γραμμικών συντελεστών και οι αλληλεπιδράσεις τους εξετάστηκαν διεξάγοντας στατιστική ανάλυση. Απεδείχθη ότι οι μη στατιστικά σημαντικοί παράμετροι ήταν η αλληλεπιδράσεις μεταξύ  $X_1X_4$  και  $X_2X_3$  και ως εκ τούτου το τελικό μοντέλο είναι το εξής:

$$Y_2 = 21,000 + 4,886[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2] + 2,900[\text{HRT}] - 1,975[\text{pH}] + 3,900[\text{T}] - 1,312[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}] - 3,313[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{pH}] - 1,300[\text{HRT}][\text{T}] + 1,500[\text{pH}][\text{T}] - 1,188[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}] - 2,313[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{T}] + 0,238[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{pH}][\text{T}] - 0,625[\text{HRT}][\text{pH}][\text{T}] - 1,113[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}][\text{T}]$$

Από το παραπάνω μοντέλο προκύπτει ότι η απομείωση του TOC αυξάνεται όσο ο λόγος  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ , ο χρόνος οξείδωσης καθώς και η θερμοκρασία αυξάνονται ενώ όταν το pH

ελαττώνεται. Σημειώνεται ωστόσο ότι η περίσσεια υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί να παρεμποδίσει τη μέτρηση του COD, καθώς το υπολειπόμενο υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί να καταναλώσει  $K_2Cr_2O_7$ , οδηγώντας σε αύξηση του COD (404). Το γεγονός αυτό μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα πειραματικά αποτελέσματα και ως εκ τούτου το μοντέλο απομείωσης του TOC μπορεί να περιγράψει καλύτερα την διεργασία οξείδωσης, όσον αφορά στους οργανικούς ρύπους.

### 5.2.1.3 Ποσοστιαία απομείωση TKN

Το μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την απομείωση του TKN (Y3) είναι το εξής:

$$Y_3 = 25,575 + 2,975[FeSO_4/H_2O_2] + 0,587[HRT] - 7,936[pH] + 2,975[T] - 3,238[FeSO_4/H_2O_2][HRT] - 3,213[FeSO_4/H_2O_2][pH] - 6,475[FeSO_4/H_2O_2][T] + 6,125[HRT][pH] - 2,238[HRT][T] + 2,737[pH][T] - 3,500[FeSO_4/H_2O_2][HRT][pH] + 1,688[FeSO_4/H_2O_2][HRT][T] + 0,763[FeSO_4/H_2O_2][pH][T] + 0,325[HRT][pH][T] + 0,650[FeSO_4/H_2O_2][HRT][pH][T]$$

Προκύπτει ότι η απομείωση του TKN αυξάνεται όσο ο λόγος  $Fe^{++}/H_2O_2$ , ο χρόνος οξείδωσης καθώς και η θερμοκρασία αυξάνονται ενώ όταν το pH ελαττώνεται. Από την ανάλυση εξεύρεσης των στατιστικά σημαντικών γραμμικών συντελεστών προέκυψε ότι κανένας από αυτούς δεν ήταν σημαντικός. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι εντός της πειραματικής περιοχής που εξετάστηκε, η απομείωση του TKN αυξομειωνόταν κατά 25,6% σύμφωνα με την εξίσωση 9. Στη δοκιμή που πραγματοποιήθηκε στο κέντρο, η απομείωση του TKN ήταν  $38,2\% \pm 16,7\%$ . Το υψηλό τυπικό σφάλμα (κοντά στο 45%) της μέσης τιμής πρέπει να σημειωθεί. Για την δοκιμή 12 ( $X_1, X_2, X_3, X_4$ ) = (2/3, 1, 4,2, 30), η απομείωση του TKN προσδιορίστηκε ίση με -19,2%, που σημαίνει ότι η συγκέντρωση αζώτου όχι απλά δεν μειώθηκε, αλλά αντιθέτως αυξήθηκε. Αντιθέτως, για την ίδια δοκιμή οι αποδόσεις απομείωσης των υπολοίπων παραμέτρων (TOC, TP και λίπη και έλαια) ήταν 30,8%, 44,1% και 15,5% αντίστοιχα. Τα υψηλά ποσοστά απομείωσης TOC και λιπών και ελαίων μπορούν να αποδοθούν στην οξείδωση και ανοργανοποίηση πολύπλοκων οργανικών συστατικών. Η ανοργανοποίηση είχε σαν αποτέλεσμα απελευθέρωση αζώτου και φωσφόρου. Ο φώσφορος πιθανότατα να απομακρύνθηκε μέσω καθίζησης (παράγραφος 5.2.1.4), ενώ το άζωτο παρέμεινε διαλυμένο χωρίς να οξειδωθεί περισσότερο. Αυτό συνέβη μόνο στην περίπτωση της δοκιμής 12, καθώς σε όλες τις υπόλοιπες δοκιμές παρατηρήθηκε απομείωση του TKN. Σύμφωνα με τους Pignatello et al (126), όταν το οργανικό υπόστρωμα περιλαμβάνει ετεροάτομα, η ανοργανοποίηση συχνά οδηγεί στο σχηματισμό ανόργανων αλάτων ( $HCl, HNO_3, NH_4^+, H_2SO_4$ , etc.). Συστατικά τα οποία περιέχουν άζωτο μπορεί να σχηματιστούν αποκλειστικά από  $HNO_3$  ή ένα μίγμα  $NH_4^+$  και  $HNO_3$ . Οξειδοαναγωγικές μετατροπές  $NH_4^+$  και  $NO^{-3}$  κατά τη διάρκεια αντιδράσεων που έχουν ξεκινήσει λόγω  $HO\cdot$  περιλαμβάνουν έναν αριθμό ενδιάμεσων σταδίων και ειδών (π.χ.  $NH_2OH, NH_2\cdot, NO\cdot$ ) η σημασία των οποίων ελέγχεται από το pH και από την παρουσία ηλεκτρονίων, πρωτονίων, ή δοτών ή δεκτών υδρογόνου και  $O_2$  (203).

### 5.2.1.4 Ποσοστιαία απομείωση TP

Η απομείωση φωσφόρου (Y4) θα μπορούσε να περιγραφεί σύμφωνα με τα αποτελέσματα του παραγοντικού πειράματος σύμφωνα με το ακόλουθο μαθηματικό μοντέλο:

$$Y_4 = 49,638 - 1,388[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2] - 0,713[\text{HRT}] - 7,975[\text{pH}] + 0,1875[\text{T}] - 0,013[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}] - 2,700[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{pH}] - 0,113[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{T}] + 2,650[\text{HRT}][\text{pH}] - 0,413[\text{HRT}][\text{T}] - 0,350[\text{pH}][\text{T}] - 0,200[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}] - 0,237[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{T}] + 0,950[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{pH}][\text{T}] + 0,425[\text{HRT}][\text{pH}][\text{T}] + 0,750[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}][\text{T}]$$

Η σημαντικότητα των γραμμικών συντελεστών και οι αλληλεπιδράσεις τους εξετάστηκαν διεξάγοντας στατιστική ανάλυση. Προέκυψε ότι η μόνη σημαντική γραμμική ( $p < 5\%$ ) παράμετρος ήταν το pH. Ως εκ τούτου, το τελικό απλοποιημένο μοντέλο γίνεται:

$$Y_4 = 49,638 - 7,975[\text{pH}]$$

Από την παραπάνω εξίσωση, είναι προφανές ότι η απομείωση του φωσφόρου ευνοείται κάτω από όξινες συνθήκες, δεδομένου ότι όσο χαμηλότερο είναι το pH, τόσο υψηλότερη είναι η απομείωση TP. Εν γένει η απομείωση φωσφόρου ήταν υψηλή, φτάνοντας και το 63,4 % στο πειραματικό σημείο ( $X_1, X_2, X_3, X_4$ ) = (4/3, 1, 3, 4, 30).

Σύμφωνα με τους Pignatello et. al (126) οι οξειδώσεις Fenton και photo-Fenton ως προς τα οργανικά συστατικά παρεμποδίζονται σε διάφορους βαθμούς από τα φωσφορικά, ανάλογα με τις συγκεντρώσεις τους. Τέτοια ανιόντα μπορεί να είναι παρόντα στο αρχικό απόβλητο ή να σχηματιστούν ως τελικά προϊόντα λόγω της καταβύθισης σιδήρου. Ο τρισθενής σίδηρος σχηματίζει σύμπλοκα με τα φωσφορικά τα οποία είναι κατά βάση αδιάλυτα σε ουδέτερα ή ελαφρώς όξινα διαλύματα. Η τελευταία διαπίστωση είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα των παραγοντικών πειραμάτων καθώς η απομείωση του φωσφόρου ενισχύεται με την μείωση του pH. Συνεπώς, τα υψηλά ποσοστά απομείωσης φωσφόρου θα πρέπει να θεωρηθούν ως παρεμποδιστικός παράγοντας για την οξείδωση οργανικών ρύπων και το γεγονός αυτό θα πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψιν στον συνολικό σχεδιασμό τέτοιων διεργασιών.

#### 5.2.1.5 Ποσοστιαία απομείωση λιπών

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του παραγοντικού πειράματος και έπειτα από την ακόλουθη στατιστική επεξεργασία (400)(401), προσδιορίστηκε το ακόλουθο γραμμικό μοντέλο, συσχετίζοντας την ποσοστιαία απομείωση της συγκέντρωσης λιπών ( $Y_5$ ) με τους παράγοντες σχεδιασμού του συστήματος:

$$Y_5 = 18,219 - 4,306[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2] + 0,169[\text{HRT}] + 0,919[\text{pH}] + 2,006[\text{T}] + 6,694[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}] + 3,956[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{pH}] - 10,169[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{T}] + 0,656[\text{HRT}][\text{pH}] - 7,693[\text{HRT}][\text{T}] - 4,231[\text{pH}][\text{T}] + 4,781[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}] + 0,231[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{T}] + 2,444[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{pH}][\text{T}] - 2,106[\text{HRT}][\text{pH}][\text{T}] - 2,731[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}][\text{T}]$$

Η σημαντικότητα των γραμμικών συντελεστών και οι αλληλεπιδράσεις τους εξετάστηκαν διεξάγοντας στατιστική ανάλυση. Σε αντίθεση με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, όλοι οι υπόλοιποι παράγοντες σχεδιασμού ήταν στατιστικώς σημαντικοί. Το μοντέλο μετατρέπεται ως εξής:

$$Y_5 = 18,219 - 4,306[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2] + 0,919[\text{pH}] + 2,006[\text{T}] + 6,694[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}] + 3,956[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{pH}] - 10,169[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{T}] - 7,693[\text{HRT}][\text{T}]$$

$$-4,231[\text{pH}][\text{T}] + 4,781[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}] + 2,444[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{pH}][\text{T}] - 2,106[\text{HRT}][\text{pH}][\text{T}] - 2,731[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}][\text{T}]$$

Η απομείωση των λιπών βελτιώνεται καθώς ο λόγος Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> μειώνεται ενώ η θερμοκρασία και το pH αυξάνονται. Το γεγονός αυτό είναι συμφωνία με τη βιβλιογραφία, καθώς τα λίπη υδρολύονται κάτω από όξινες συνθήκες και υψηλή θερμοκρασία.

Στο εύρος πειραματικών τιμών που εξετάστηκε, η υψηλότερη ποσοστιαία απομείωση λιπών που μετρήθηκε ήταν 57,2% για το πειραματικό σημείο (X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>) = (2/3, 1, 3,4, 30). Παραταύτα, στην δοκιμή του κέντρου η απομείωση των λιπών έφτασε το 70,8±1,8%. Το γεγονός αυτό φανερώνει ότι οι βέλτιστες συνθήκες για την οξείδωση των λιπών βρίσκονται κοντά στο κεντρικό σημείο (X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>) = (3/3, 3, 3,8, 25).

## 5.2.2 Επεξεργασία & Συζήτηση αποτελεσμάτων αναερόβιας χώνευσης

### 5.2.2.1 Απόδοση απομείωσης άνθρακα

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.6) παρουσιάζονται οι αποδόσεις των πειραμάτων αναερόβιας χώνευσης ως προς την απομάκρυνση άνθρακα, καθώς και ως προς την άμεση παραγωγή ενέργειας, στη μορφή του μεθανίου.

Πίνακας 5.6: Απόδοση αναερόβιας χώνευσης

A/A πειράματος	%C <sub>rem</sub>	%C <sub>DE</sub>	A/A πειράματος	%C <sub>rem</sub>	%C <sub>DE</sub>
1	75,22	26,48	11	71,71	25,98
2	72,93	31,06	12	71,95	25,50
3	74,22	22,27	13	77,70	26,34
4	79,34	29,63	14	71,60	27,17
5	77,61	24,27	15	72,49	27,17
6	75,97	34,25	16	66,99	22,27
7	77,17	25,29	17	88,03	33,75
8	80,50	27,67	18	88,13	33,59
9	82,22	25,88	19	88,89	32,94
10	71,77	25,08	XF	26,35	17,25

### 5.2.2.2 Κατάστρωση Ισοζυγίων

#### 5.2.2.2.1 Άνθρακας

Η κατάστρωση των ισοζυγίων μάζας του άνθρακα πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\text{Είσοδος} - \text{Έξοδος} + \text{Παραγωγή} - \text{Κατανάλωση} = \text{Συσώρευση}$$

Η είσοδος του άνθρακα στον αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν από την τροφοδοσία του αποβλήτου. Άνθρακας απομακρυνόταν από το σύστημα μέσω της εκροής άλλα και μέσω



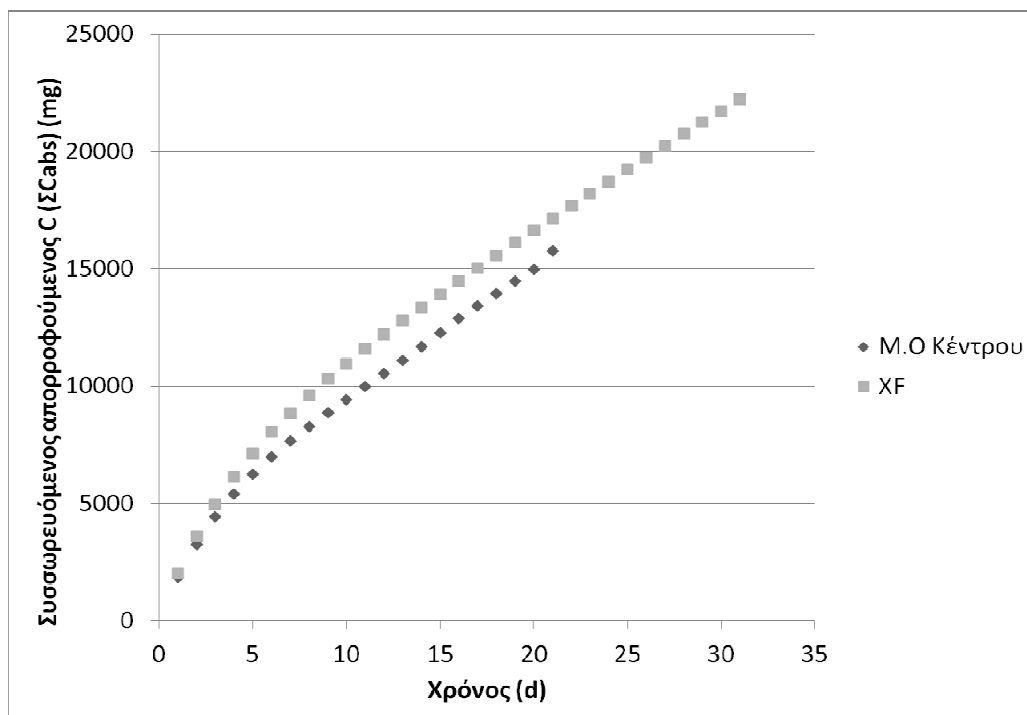
του παραγόμενου βιοαερίου. Επιπλέον η παραγωγή κυτταρικής μάζας λαμβάνεται ως όρος «κατανάλωσης».

Στους υπολογισμούς, η παραγωγή βιομάζας δεν θεωρήθηκε ίση με τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS), καθώς τα VSS συμπεριλαμβάνουν τόσο τον άνθρακα που συσσωρεύεται στη λάσπη, όσο και τον "απορροφούμενο" άνθρακα. Η παραγωγή βιομάζας υποτέθηκε να είναι ανάλογη της παραγωγής βιοαερίου και υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση 5.1.

$$\frac{dX}{dt} = 3 \frac{Y}{(1-Y)} \cdot \frac{dBiogas}{dt} \quad (5.1)$$

όπου X είναι η αναερόβια βιομάζα (σε mg [C] l<sup>-1</sup>), Y ο συντελεστής παραγωγής βιομάζας (σε g [C] g<sup>-1</sup> [C]). Ο συντελεστής παραγωγής βιομάζας Y θεωρήθηκε ίσος με 0,05 g C g<sup>-1</sup> C. Ο παράγοντας 3 στην εξίσωση αντιστοιχεί στην υπόθεση ότι τρία βασικά στάδια (οξυγένωση, οξικогένωση και μεθανογένωση) λαμβάνουν χώρα στην αναερόβια χώνευση του υποστρώματος.

Από το σύνολο των ισοζυγίων παρατηρήθηκε ένα σημαντικό και συστηματικό έλλειμμα, για το οποίο γίνεται αναφορά και στη βιβλιογραφία (110)(277). Στο Σχήμα 5.18 παρουσιάζεται η χρονική μεταβολή της συσσωρευμένης ποσότητας άνθρακα στο σύστημα για το πείραμα του κέντρου και το πείραμα χωρίς προεπεξεργασία.



Σχήμα 5.18: Χρονική μεταβολή του συσσωρευόμενου «απορροφούμενου» άνθρακα  $C_{abs}$  για πείραμα του κέντρου και το πείραμα χωρίς προεπεξεργασία

#### 5.2.2.2.2 Άζωτο

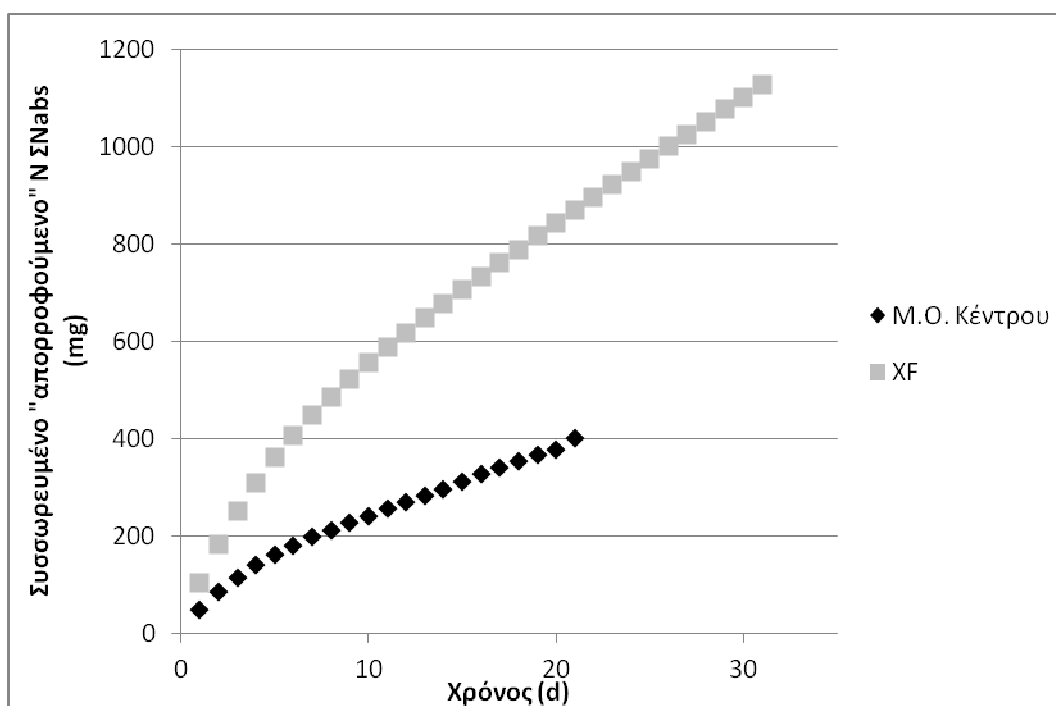
Το ισοζύγιο μάζας του αζώτου καταστρώθηκε βάσει της εξίσωσης:

$$\text{Είσοδος} - \text{Έξοδος} + \text{Παραγωγή} - \text{Κατανάλωση} = \text{Συσσώρευση}$$

Άζωτο εισέρχεται στο σύστημα με την τροφοδοσία του αποβλήτου. Εξέρχεται δε από το σύστημα μόνο μέσω της εκροής. Επιπλέον η παραγωγή κυτταρικής μάζας λαμβάνεται ως όρος «κατανάλωσης». Ο όρος αυτός υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη τον άνθρακα που μετατρέπεται σε κυτταρική μάζα καθώς και το μοριακό τύπο των μικροοργανισμών  $C_5H_7O_2N$ .

Από το σύνολο των ισοζυγίων παρατηρήθηκε και στην περίπτωση ένα συστηματικό έλλειμμα. Στο Σχήμα 5.19 παρουσιάζεται η χρονική μεταβολή της συσσωρευμένης ποσότητας αζώτου στο σύστημα για το πείραμα του κέντρου και το πείραμα χωρίς προεπεξεργασία.

Από τις υπολογιζόμενες τιμές του απορροφούμενου άνθρακα και αζώτου παρατηρήθηκε ότι η αναλογία τους ήταν περίπου σταθερή για κάθε πείραμα και ίση με την αναλογία άνθρακα προς άζωτο στην τροφοδοσία.



Σχήμα 5.19: Χρονική μεταβολή του συσσωρευμένου «απορροφούμενου» αζώτου  $N_{abs}$  για πείραμα του κέντρου και το πείραμα χωρίς προεπεξεργασία

#### 5.2.2.2.3 Σίδηρος

Το ισοζύγιο μάζας του σιδήρου καταστρώθηκε βάσει της εξίσωσης:

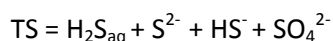
$$\text{Είσοδος} - \text{Έξοδος} + \text{Παραγωγή} - \text{Κατανάλωση} = \text{Συσσώρευση}$$

Ο σίδηρος εισέρχεται στο σύστημα με την τροφοδοσία του αποβλήτου, ο οποίος είναι ο υπολοιπόμενος σίδηρος της χημικής οξείδωσης. Εξέρχεται δε από το σύστημα μόνο μέσω της εκροής. Ο σίδηρος αντιδρώντας με θειούχα ιόντα παράγει αδιάλυτο θειούχο σίδηρο. Αυτός είναι και ο μηχανισμός συγκράτησής του στη κλίση της λάσπης.

Από το ισοζύγιο μάζας, λοιπόν, του σιδήρου διαπιστώθηκε η πλήρης συγκράτησή του στη λάσπη. Το γεγονός αυτό πιστοποιήθηκε και από τις μετρήσεις του σιδήρου στη μάζα της λάσπης.

#### 5.2.2.2.4 Θείο

Στα αναερόβια βιολογικά συστήματα το θείο μπορεί να εμφανιστεί με τις ακόλουθες μορφές του: διαλυτό  $H_2S$  ( $H_2S_{aq}$ ), θειούχα ιόντα ( $S^{2-}$ ), όξινα θειούχα ιόντα ( $HS^-$ ) και θειικά ιόντα ( $SO_4^{2-}$ ). Το ολικό, λοιπόν, ανόργανο θείο (TS) ισούται με το άθροισμα των συγκεντρώσεων όλων των προαναφερθέντων ειδών:



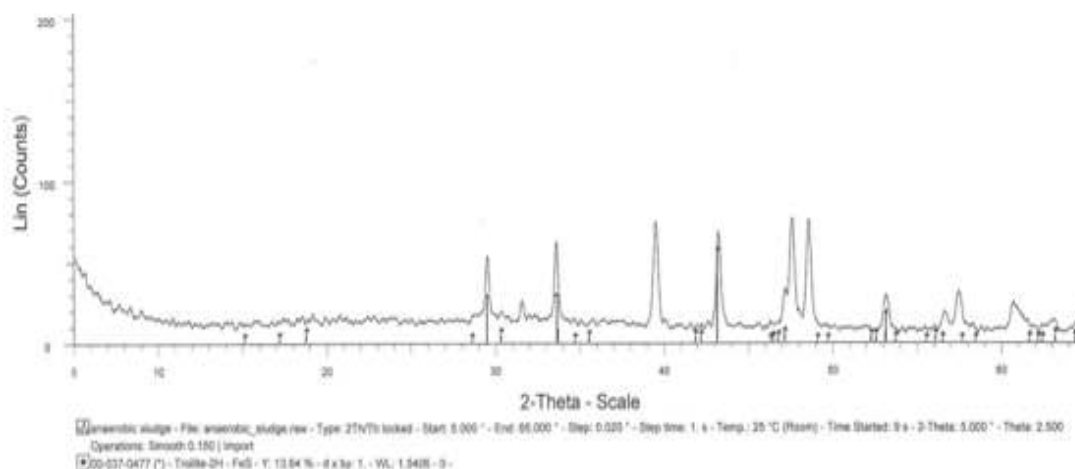
Στα ισοζύγια μάζας του θείου θα πρέπει να συμπεριληφθούν όλες οι δυνατές μορφές του. Η κατάστρωση των ισοζυγίων πραγματοποιήθηκε βάσει της γενικής εξίσωσης:

$$\text{Είσοδος} - \text{Έξοδος} + \text{Παραγωγή} - \text{Κατανάλωση} = \text{Συσσώρευση}$$

Θείο εισέρχεται μέσω της τροφοδοσίας του αποβλήτου, το οποίο είναι κατά κύριο λόγο το υπολοιπόμενο θείο της χημικής οξειδωσης και το θείο που τυχόν περιέχει το υπόστρωμα. Η «Έξοδος» του θείου πραγματοποιείται μέσω της εκροής και του παραγόμενου βιοαερίου ως υδρόθειο. Τα θειούχα ιόντα αντιδρούν με το σίδηρο παράγοντας αδιάλυτο θειούχο σίδηρο, ο οποίος συγκρατείται στη κλίνη της λάσπης.

Κατά τα πειράματα της αναερόβιας χώνευσης ανιχνεύτηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις θείου τόσο στην αέρια φάση όσο και στην εκροή, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι με την προσθήκη σιδήρου το θείο συγκρατείται στη λάσπη. Ο μηχανισμός, βέβαια, της συγκράτησης είναι η καταβύθιση του ανόργανου ιζήματος του θειούχου σιδήρου.

Η παρουσία του θειούχου σιδήρου στους κόκκους λάσπης πιστοποιήθηκε και με αναλύσεις με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction XRD). Ένα τυπικό XRD διάγραμμα αναερόβιας λάσπης από το σύστημα απεικονίζεται στο Σχήμα 5.20. Από το σχήμα είναι φανερό ότι αρκετές κορυφές του δείγματος συμπίπτουν με τις πρότυπες κορυφές του θειούχου σιδήρου.

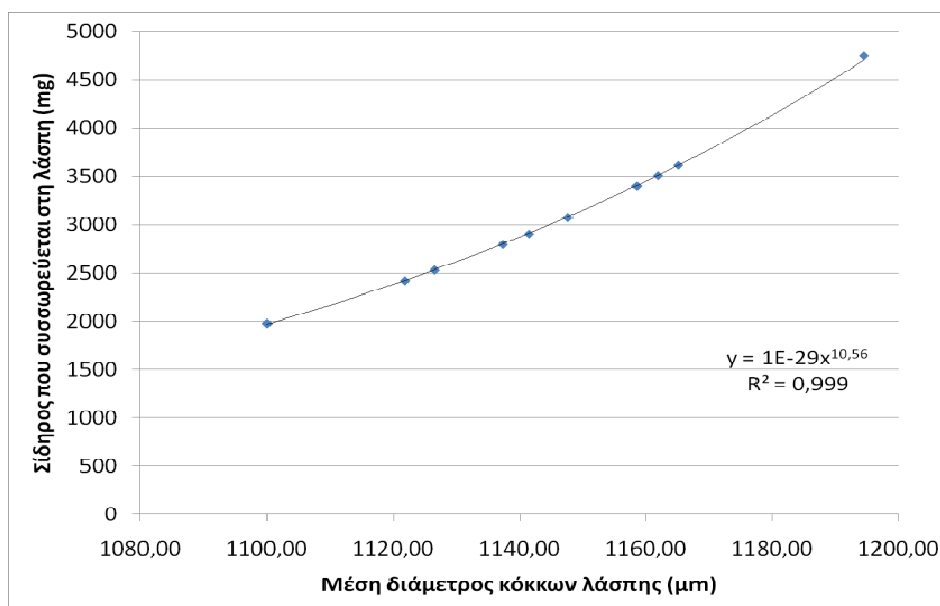


Σχήμα 5.20: Διάγραμμα XRD από αναερόβια βιολογική λάσπη του συστήματος

### 5.2.2.3 Χαρακτηριστικά κοκκώδους λάσπης

#### 5.2.2.3.1 Σίδηρος

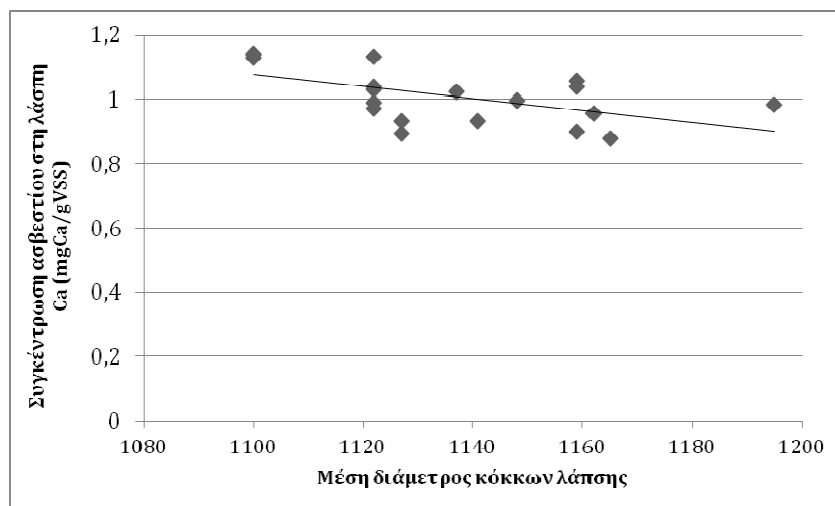
Στο Σχήμα 5.21 φαίνεται η συσχέτιση της μέσης διαμέτρου της κοκκώδους λάσπης με τον σίδηρο που συσσωρεύεται στη λάσπη. Από το διάγραμμα αυτό παρατηρείται μία πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ των δύο παραμέτρων. Παρατηρείται ότι αύξηση της ποσότητας του σιδήρου που συσσωρεύεται στη λάσπη, έχει ως αποτέλεσμα αύξηση της διαμέτρου, συμπεράσμα το οποίο είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία (33).



Σχήμα 5.21: Συσχέτιση μέσης διαμέτρου κόκκων λάσπης με συσσωρευόμενο σίδηρο

#### 5.2.2.3.2 Ασβέστιο

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή της διαμέτρου σε συνάρτηση με την συσσωρευμένη ποσότητα ασβεστίου στη λάσπη. Προκύπτει μια τάση η οποία καταδεικνύει μείωση της διαμέτρου των κόκκων της λάσπης με αύξηση της συσσωρευμένης ποσότητας ασβεστίου, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία (357).



Σχήμα 5.22:  
Συσχέτιση μέσης  
διαμέτρου κόκκων  
λάσπης με  
ασβέστιο που  
συσσωρεύεται στη  
λάσπη

### 5.2.2.3.3 Λίπη

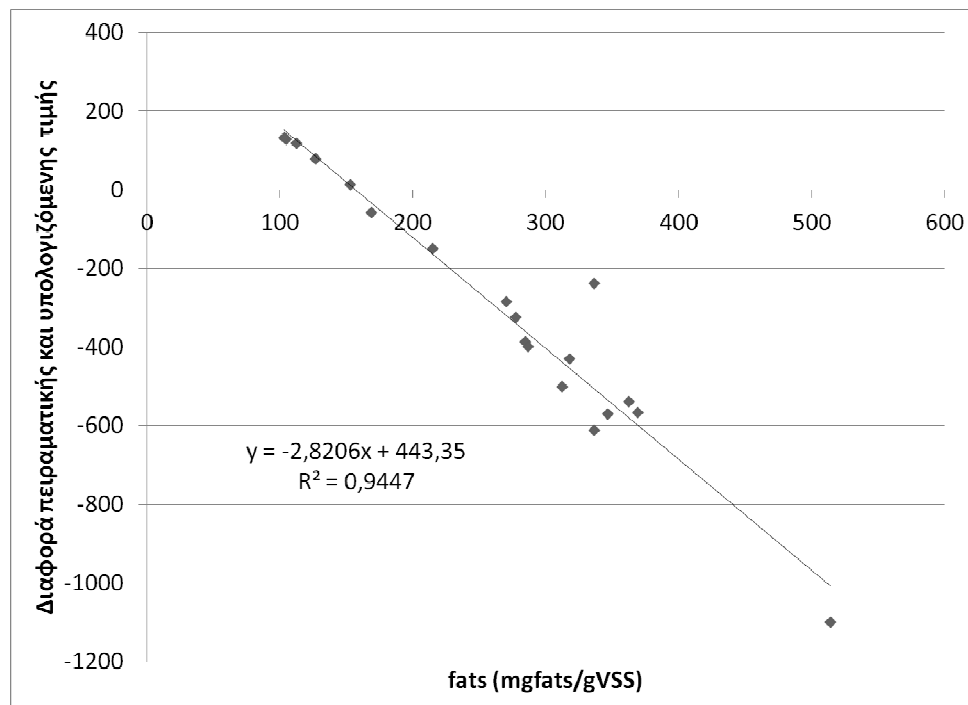
Σύμφωνα με τους Vlyssides et al. (405), η μέση διάμετρος των κόκκων της λάσπης του αναερόβιου χωνευτήρα μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση :

$$d = -8 \cdot 10^{-4} \cdot \log \left( 1 - \frac{VSS/TSS}{77.27} \right) \quad (5.2)$$

όπου d: η διάμετρος των κόκκων λάσπης (m)

$\frac{VSS}{TSS}$  : το % των πτητικών αιωρούμενων στερεών

Από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι η συσχέτιση αυτή δεν ακολουθείται. Παρόλα αυτά διαπιστώθηκε ότι το «υπόλοιπο» (διαφορά πειραματικής και υπολογιζόμενης (εξ. 5.2) τιμής συσχετίζεται ισχυρά με τη συγκέντρωση των λιπών στη λάσπη.



Σχήμα 5.23: Συσχέτιση διαφοράς πειραματικής και υπολογιζόμενης τιμής διαμέτρου λάσπης με λίπη που συσσωρεύονται στη λάσπη

Επομένως η εξίσωση μετασχηματίζεται ως ακολούθως (με  $R^2 = 0.985$ ):

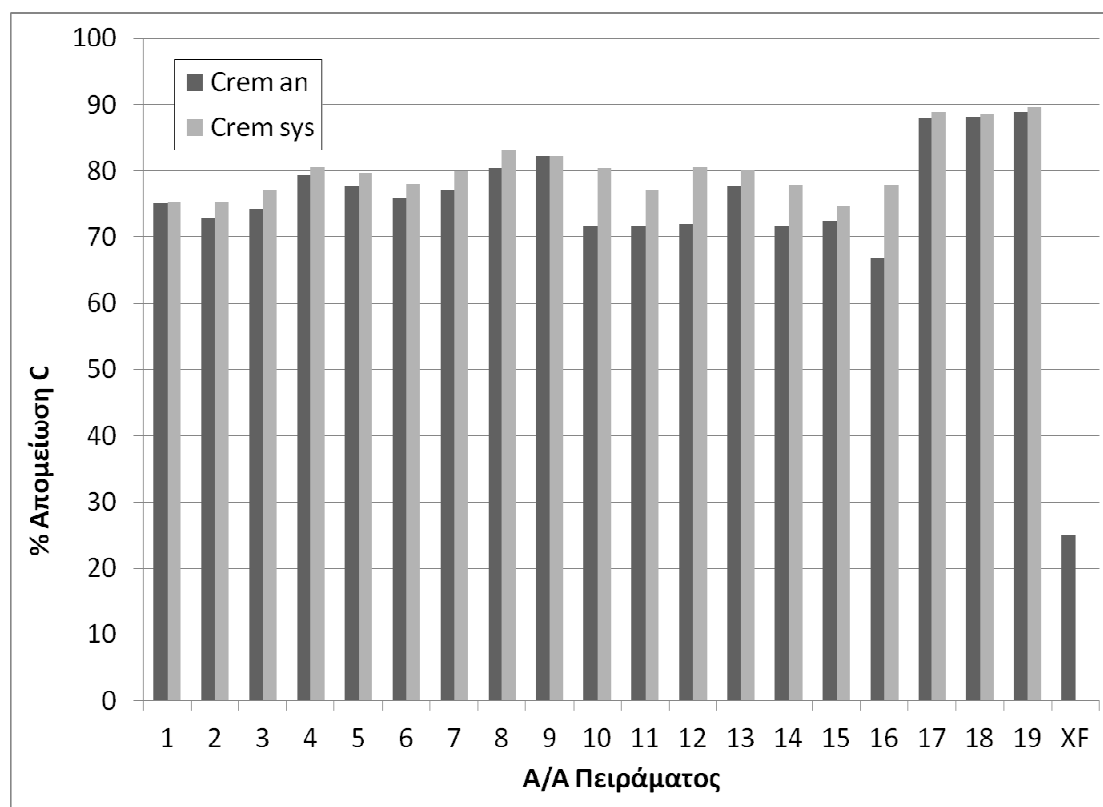
$$d = -8 \cdot 10^{-4} \cdot \log \left( 1 - \frac{VSS/TSS}{77.27} \right) - 1,4534fats + 226,09 \quad (5.3)$$

Όπου fats η συγκέντρωση των λιπών στη λάσπη (mg fats/gVSS).

Συνεπώς διαπιστώνεται ότι αύξηση της συγκέντρωσης των λιπών στη λάσπη επιφέρει μείωση της διαμέτρου των κόκκων αυτής.

### 5.2.3 Συνολική αποτίμηση συστήματος

Το Σχήμα 5.24 δίνει μία συγκριτική αποτίμηση της αποτελεσματικότητας της αναερόβιας χώνευσης, καθώς και του συνδυασμού των δύο διεργασιών (χημική προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση) ως προς την απομείωση του οργανικού φορτίου της εισόδου για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων. Από το σχήμα αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά η αδυναμία του αναερόβιου χωνευτήρα να λειτουργήσει αποδοτικά στην περίπτωση που δεν προηγείται στάδιο χημικής προεπεξεργασίας. Επίσης φαίνεται ότι η συμβολή της Fenton στο κομμάτι της άμεσης απομείωσης οργανικού φορτίου είναι από μικρή ως αμελητέα, καθώς επί παραδείγματι στα πειράματα του κέντρου, όπου παρουσιάστηκε η μεγαλύτερη απομείωση ΤΟC, η μείωση που οφείλεται στην χημική οξείδωση αυτή καθαυτή είναι πολύ μικρή.



Σχήμα 5.24: % απομείωση C κατά τη λήξη των πειραμάτων

(με  $C_{rem\ an}$  απεικονίζεται η % απομείωση του άνθρακα που οφείλεται στην αναερόβια χώνευση, ενώ με  $C_{rem\ sys}$  απεικονίζεται η % απομείωση άνθρακα του συνολικού συστήματος)

Η εφαρμογή ωστόσο μίας οποιαδήποτε διεργασίας απορρύπανσης, η οποία περιλαμβάνει στάδιο αναερόβιας χώνευσης μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει διττό σκοπό. Αφενός επιδιώκεται η απομείωση του ρυπαντικού φορτίου του υπό επεξεργασία αποβλήτου και αφετέρου η ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας. Θα ήταν λοιπόν παράλειψη να μην εξετασθεί ο συνδυασμός των διεργασιών που εφαρμόζονται στην παρούσα διδακτορική διατριβή συνολικά, τόσο ως προς την αντιρρυπαντική ικανότητα του συστήματος, όπως προκύπτει από την μείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου, όσο και ως προς την παραγωγή

ενέργειας στην μορφή του μεθανίου. Απώτερο στόχο αποτελεί η εύρεση ενός βέλτιστου σημείου στο οποίο οι στόχοι επιτυγχάνονται αμφότεροι σε ικανοποιητικό βαθμό.

Σημειώνεται στο σημείο αυτό ότι, σύμφωνα και με παλαιότερες μελέτες του εργαστηρίου ΟΧΤ του ΕΜΠ (33)(406), από τα ισοζύγια άνθρακα παρατηρήθηκε ένα σημαντικό έλλειμμα, το οποίο δεν μπορεί να αποδοθεί στην παραγωγή βιομάζας. Ο "απορροφούμενος" άνθρακας, όπως έχει ονομαστεί (C<sub>abs</sub>), ροφάται στην επιφάνεια των σωλήνων κολλοειδών διαστάσεων οι οποίοι δημιουργούνται κατά την διαφυγή του βιοαερίου, από το εσωτερικό του κόκκου όπου και παράγεται, σύμφωνα με το μοντέλο απορροφούμενου άνθρακα (βλ. παράγραφο 3.6.2.3.4.4). Για το λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμο να συμπεριληφθεί ως μεταβλητή αριστοποίησης και η ενέργεια που δυνητικά μπορεί να παραχθεί, εάν στο μεθάνιο που μετρήθηκε προστεθεί και αυτό που έμμεσα μπορεί να προκύψει από την υδρόλυση του C<sub>abs</sub>.

Συνοψίζοντας, ως μεταβλητές αριστοποίησης της συνολικής διεργασίας, εξετάζονται:

1. Η ποσοστιαία απομείωση του οργανικού φορτίου, όπως αυτή εκφράζεται από την ποσοστιαία απομείωση του ολικού οργανικού άνθρακα (%C<sub>rem</sub>)
2. Η άμεση παραγωγή ενέργειας από το σύστημα, όπως προκύπτει από την απόδοση της άμεσης μετατροπής του εισερχόμενου στο σύστημα άνθρακα σε μεθάνιο (%C<sub>DE</sub>)
3. Η δυνητική απόδοση του συστήματος ως προς την παραγωγή ενέργειας, εάν στο παραγόμενο μεθάνιο προστεθεί και αυτό που εκτιμάται ότι θα παραχθεί από την υδρόλυση του C<sub>abs</sub> (%C<sub>PE</sub>).

Η απόδοση του συνολικού συστήματος ως προς την απομάκρυνση άνθρακα και την παραγωγή ενέργειας (άμεση και δυνητική) για κάθε ένα από τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης συνοψίζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.7).

Πίνακας 5.7: Απόδοση του συνολικού συστήματος ως προς την απομάκρυνση άνθρακα και την παραγωγή ενέργειας για κάθε ένα από τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης

A/A πειράματος	%C <sub>rem</sub>	%C <sub>DE</sub>	%C <sub>PE</sub>	A/A πειράματος	%C <sub>rem</sub>	%C <sub>DE</sub>	%C <sub>PE</sub>
1	75,25	26,59	47,59	11	77,17	20,97	35,19
2	75,26	28,92	41,80	12	80,59	17,64	32,06
3	77,11	19,78	45,85	13	80,20	23,28	41,42
4	80,62	27,79	43,00	14	77,85	21,19	33,65
5	79,69	22,01	46,54	15	74,58	25,11	40,48
6	77,96	31,41	40,70	16	77,88	14,92	30,93
7	79,95	22,2	45,37	17	88,88	31,36	49,17
8	83,19	23,85	41,72	18	88,64	32,15	50,98
9	82,15	25,99	45,76	19	89,57	30,93	50,64
10	80,49	17,33	32,17				

### 5.2.3.1.1 Ποσοστιαία απομείωση TOC

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του παραγοντικού πειράματος και ακολουθώντας συγκεκριμένη αναλυτική διαδικασία (400)(401), προσδιορίστηκε το ακόλουθο γραμμικό μοντέλο, το οποίο συσχετίζει την ποσοστιαία απόδοση της συνολικής απομείωσης TOC του συστήματος (Y1') με τους παράγοντες σχεδιασμού:

$$Y1' = 78,747 - 0,422[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2] - 0,140[\text{HRT}] - 0,167[\text{pH}] - 0,117[\text{T}] + 1,199[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}] - 0,175[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{pH}] - 0,145[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{T}] - 0,153[\text{HRT}][\text{pH}] - 1,448[\text{HRT}][\text{T}] - 1,404[\text{pH}][\text{T}] - 0,127[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}] - 0,141[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{T}] - 0,075[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{pH}][\text{T}] - 0,063[\text{HRT}][\text{pH}][\text{T}] - 0,057[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}][\text{T}]$$

Η σημαντικότητα των γραμμικών συντελεστών και οι αλληλεπιδράσεις τους εξετάστηκαν διεξάγοντας στατιστική ανάλυση. Προέκυψε ότι οι σημαντικότεροι παράγοντες σχεδιασμού ήταν η αλληλεπίδραση του λόγου του επταϋδρικού θειικού υποσιδήρου προς το υπεροξείδιο του υδρογόνου (X1) με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (X2), η αλληλεπίδραση του υδραυλικού χρόνου παραμονής (στη Fenton) (X2) με τη θερμοκρασία (X4) και η αλληλεπίδραση του pH (X3) με τη θερμοκρασία (X4). Τα μείον ("-") της παραπάνω εξίσωσης καταδεικνύουν ότι αύξηση του εκάστοτε παράγοντα σχεδιασμού οδηγεί σε μειωμένη % απόδοση απομείωσης TOC και, κατά συνέπεια, σε λιγότερο αποδοτική απορύπανση.

Το μοντέλο απλοποιείται ως εξής, λαμβάνοντας υπόψη μόνο τους στατιστικά σημαντικούς παράγοντες:

$$Y1' = 78,747 + 1,199[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}] - 1,448[\text{HRT}][\text{T}] - 1,404[\text{pH}][\text{T}]$$

Η επάρκεια του απλοποιημένου μαθηματικού μοντέλου ελέγχθηκε με βάση το κριτήριο Fisher. Το απλοποιημένο μοντέλο είναι επαρκές και ως εκ τούτου θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της απομείωσης TOC για το εύρος των παραγόντων σχεδιασμού που εξετάστηκε. Στο εύρος αυτό, η μεγαλύτερη % απομείωση TOC παρατηρείται στο κέντρο του παραγοντικού πειράματος. Επίσης, προκύπτει ότι η απομείωση του TOC αυξάνεται όσο ο λόγος  $\text{Fe}^{++}/\text{H}_2\text{O}_2$ , ο χρόνος οξειδωσης και το pH της οξειδωσης αυξάνονται ενώ θερμοκρασία οξειδωσης ελαττώνεται.

### 5.2.3.1.2 Άμεση παραγωγή ενέργειας

Ως παράμετρος για την αποτίμηση της παραγωγής ενέργειας από το σύστημα (Y2'), έχει ληφθεί η απόδοση της μετατροπής του άνθρακα που εισάγεται στο σύστημα σε μεθάνιο, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.7.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του παραγοντικού πειράματος και ακολουθώντας την παραπάνω αναλυτική διαδικασία (400)(401), προσδιορίστηκε το ακόλουθο γραμμικό μοντέλο, το οποίο συσχετίζει την (Y2') με τους παράγοντες σχεδιασμού:

$$Y2' = 23,061 + 0,179[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2] + 1,528[\text{HRT}] + 0,064[\text{pH}] + 2,258[\text{T}] - 0,302[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}] + 0,026[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{pH}] - 2,853[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{T}] + 0,051[\text{HRT}][\text{pH}] + 0,384[\text{HRT}][\text{T}] + 0,386[\text{pH}][\text{T}] + 1,679[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}] + 0,044[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{T}] + 0,063[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{pH}][\text{T}] + 0,019[\text{HRT}][\text{pH}][\text{T}] + 0,000[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}][\text{pH}][\text{T}]$$



Η σημαντικότητα των γραμμικών συντελεστών και οι αλληλεπιδράσεις τους εξετάστηκαν διεξάγοντας στατιστική ανάλυση. Προέκυψε ότι οι σημαντικότεροι παράγοντες σχεδιασμού ήταν ο χρόνος παραμονής (στη Fenton) (X2), η θερμοκρασία (X4), η αλληλεπίδραση του λόγου του επταϋδρικού θειικού υποσιδήρου προς το υπεροξείδιο του υδρογόνου (X1) με τη θερμοκρασία και η αλληλεπίδραση του λόγου του επταϋδρικού θειικού υποσιδήρου προς το υπεροξείδιο του υδρογόνου (X1) με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (X2) και το pH (X3).

Το μοντέλο απλοποιείται ως εξής, λαμβάνοντας υπόψη μόνο τους στατιστικά σημαντικούς παράγοντες:

$$Y2' = 23,061 + 1,528[HRT] + 2,258[T] - 2,853[FeSO_4/H_2O_2][T] + 1,679[FeSO_4/H_2O_2][HRT][pH]$$

Η επάρκεια και αυτού του απλοποιημένου μαθηματικού μοντέλου ελέγχθηκε με βάση το κριτήριο Fisher. Από το μοντέλο αυτό προκύπτει ότι το ποσοστό του TOC που οδηγείται σε άμεση παραγωγή μεθανίου αυξάνεται όσο ο χρόνος οξείδωσης καθώς και η θερμοκρασία αυξάνονται ενώ όταν το pH της οξείδωσης ελαττώνεται με παράλληλη ελάττωση του λόγου  $Fe^{++}/H_2O_2$  ή αύξηση του pH οξείδωσης με παράλληλη αύξηση του λόγου  $Fe^{++}/H_2O_2$ .

#### 5.2.3.1.3 Δυνητική παραγωγή ενέργειας

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του παραγοντικού πειράματος και ακολουθώντας την παραπάνω αναλυτική διαδικασία (400)(401), προσδιορίστηκε το ακόλουθο γραμμικό μοντέλο, το οποίο συσχετίζει την δυνητική παραγωγή ενέργειας (Y3') με τους παράγοντες σχεδιασμού:

$$Y3' = 40,265 + 3,260[FeSO_4/H_2O_2] + 0,940[HRT] + 0,162[pH] + 3,806[T] - 0,863[FeSO_4/H_2O_2][HRT] - 0,092[FeSO_4/H_2O_2][pH] - 0,993[FeSO_4/H_2O_2][T] + 0,463[HRT][pH] - 0,853[HRT][T] + 0,325[pH][T] + 0,811[FeSO_4/H_2O_2][HRT][pH] - 0,222[FeSO_4/H_2O_2][HRT][T] - 0,016[FeSO_4/H_2O_2][pH][T] - 0,413[HRT][pH][T] - 0,718[FeSO_4/H_2O_2][HRT][pH][T]$$

Το μοντέλο απλοποιείται ως εξής, λαμβάνοντας υπόψη μόνο τους στατιστικά σημαντικούς παράγοντες:

$$Y3' = 40,265 + 3,806[T]$$

Η επάρκεια και αυτού του απλοποιημένου μαθηματικού μοντέλου ελέγχθηκε με βάση το κριτήριο Fisher. Από το παραπάνω απλοποιημένο μοντέλο προκύπτει ότι το ποσοστό του TOC που οδηγείται σε συνολική παραγωγή μεθανίου αυξάνεται όσο η θερμοκρασία οξείδωσης αυξάνεται ενώ είναι ανεξάρτητη των άλλων παραγόντων. Έτσι για αύξηση 3,8 ποσοστιαίων μονάδων πρέπει η θερμοκρασία οξείδωσης να αυξηθεί κατά 5°C.

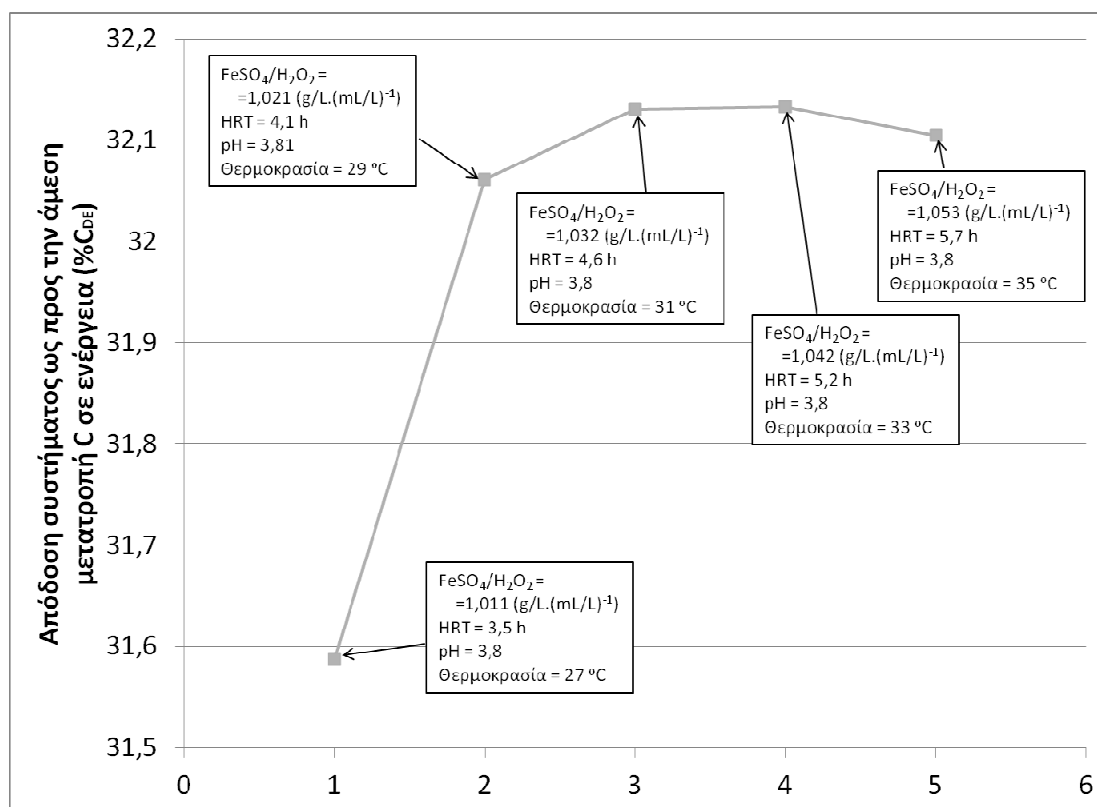
#### 5.2.4 Προσδιορισμός βέλτιστου σημείου λειτουργίας

Στη συνέχεια επιχειρήθηκε η αριστοποίηση της συνολικής διεργασίας. Η προσπάθεια αυτή επικεντρώθηκε στην αριστοποίηση ως προς την παραγωγή ενέργειας, ακόμα και αν αυτό θα οδηγούσε σε πτώση της τελικής απόδοσης του συστήματος ως προς την απομάκρυνση οργανικού φορτίου, καθώς κρίθηκε ότι τα επίπεδα ανοργανοποίησης που είχαν επιτευχθεί ήταν ήδη πολύ ψηλά και ότι θα ήταν σημαντικότερη η παραλαβή περισσότερης ενέργειας

από το σύστημα. Άλλωστε η ύπαρξη ενός επιπλέον σταδίου επεξεργασίας είναι ούτως ή άλλως επιβεβλημένη.

Η αριστοποίηση αυτή πραγματοποιήθηκε τροποποιώντας τις συνθήκες προεπεξεργασίας με χημική οξείδωση, με βηματικές μεταβολές, όπως προκύπτει με βάση τις αρχές του παραγοντικού πειραματικού σχεδιασμού (Alder, Markova, & Granovsky, 1995), διατηρώντας πάντα τις συνθήκες της αναερόβιας χώνευσης κατά το δυνατόν σταθερές. Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν με βάση τα παραπάνω συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.8).

Πραγματοποιήθηκαν 5 επαναλήψεις, καθώς έγινε σαφές ότι η απόδοση της διεργασίας ως προς την παραγωγή μεθανίου αυξανόταν οριακά μέχρι το 4ο πείραμα, ενώ στο 5 μετρήθηκε οριακά χαμηλότερη (Σχήμα 5.25).



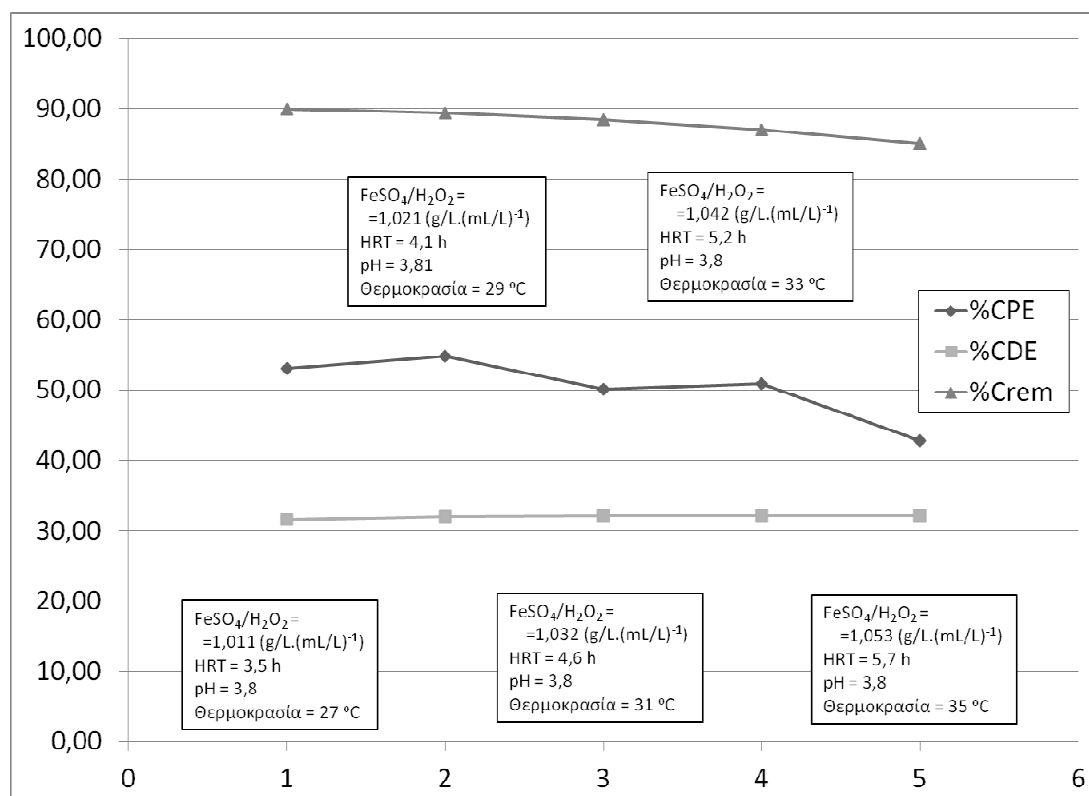
Σχήμα 5.25: Απόδοση του συνολικού συστήματος ως προς την άμεση παραγωγή ενέργειας για τα πειράματα αριστοποίησης

Ωστόσο, μεγαλύτερες διακυμάνσεις παρατηρήθηκαν ως προς την έμμεση παραγωγή ενέργειας, όπου κατά την 5η δοκιμή η πτώση ήταν ιδιαίτερα της τάξης των 8 ποσοστιαίων μονάδων, όπως φαίνεται και από στον παρακάτω πίνακα, στον οποίο φαίνονται και οι συνθήκες λειτουργίας χημικής οξείδωσης κάθε δοκιμής (Πίνακας 5.8).

Πίνακας 5.8: Απόδοση του συνολικού συστήματος ως προς την απομάκρυνση άνθρακα και την παραγωγή ενέργειας για τα πειράματα αριστοποίησης

A/A	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L.(mL/L) <sup>-1</sup> )	HRT (h)	pH	Θερμοκρασία (°C)	%C <sub>rem</sub>	%C <sub>DE</sub>	%C <sub>PE</sub>
1	1,011	3,5	3,80	27	89,95	31,59	53,06
2	1,021	4,1	3,81	29	89,45	32,06	54,86
3	1,032	4,6	3,81	31	88,51	32,13	50,15
4	1,042	5,2	3,82	33	87,06	32,13	50,88
5	1,053	5,7	3,82	35	85,08	32,10	42,84

Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται γραφικά στο Σχήμα 5.26.



Σχήμα 5.26: Απόδοση του συνολικού συστήματος ως προς την απομάκρυνση άνθρακα, την άμεση και έμμεση παραγωγή ενέργειας για τα πειράματα αριστοποίησης

Όπως γίνεται σαφές από τα αποτελέσματα, το κέρδος σε άμεση ενέργεια, από τη μεταβολή των συνθηκών λειτουργίας της χημικής οξειδωσης προς την κατεύθυνση που έδειξαν τα μαθηματικά μοντέλα είναι αμελητέο, ενώ και η έμμεση ενέργεια, μετά την δεύτερη δοκιμή, έχει πτωτική τάση. Δεδομένης της ταυτόχρονης πτώσης και της απόδοσης ως προς την απομάκρυνση άνθρακα, καθώς και του αυξανόμενου κόστους της διεργασίας προς την κατεύθυνση στην οποία γίνεται η βηματική διερεύνηση (λόγω αύξησης της θερμοκρασίας και του χρόνου λειτουργίας), ως βέλτιστες συνθήκες για τη λειτουργία της χημικής οξειδωσης Fenton, για την προεπεξεργασία του ορού γάλακτος όταν πρόκειται στη

συνέχεια να εφαρμοστεί αναερόβια χώνευση με συνθήκες κοντά στις δοκιμαζόμενες, προτείνονται οι ακόλουθες (Πίνακας 5.9).

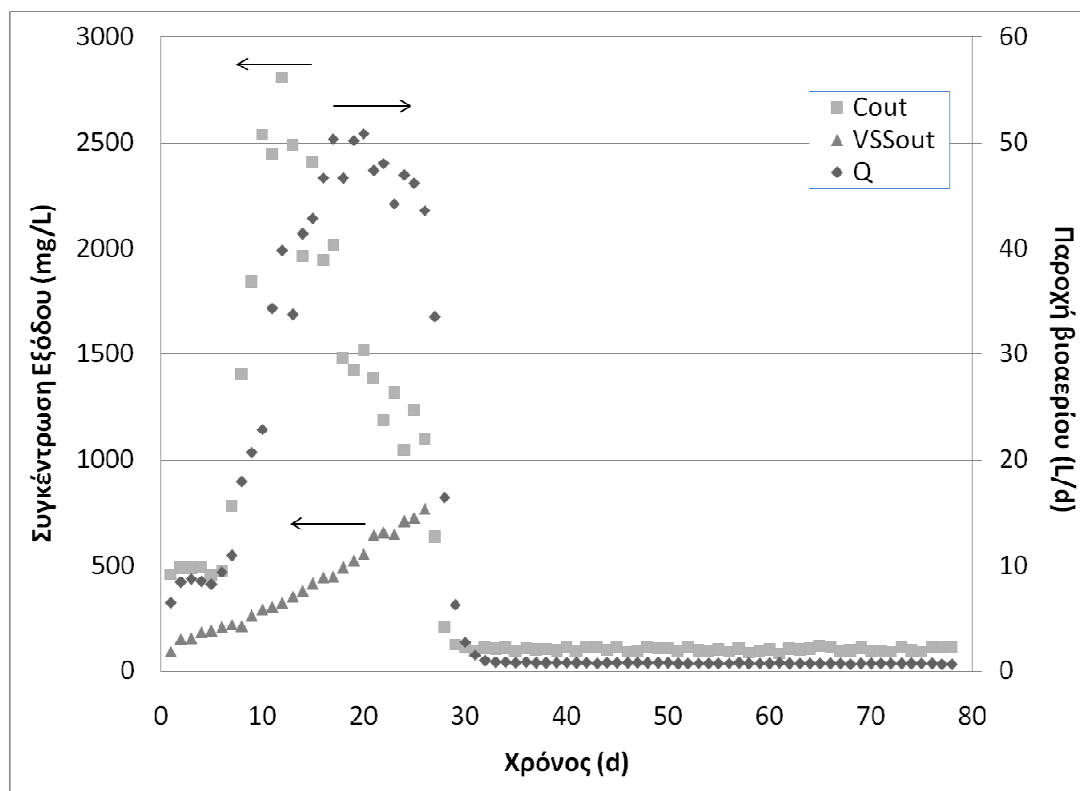
Πίνακας 5.9: Προτεινόμενες συνθήκες λειτουργίας χημικής οξείδωσης Fenton

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (g/L.(mL/L) <sup>-1</sup> )	HRT (h)	pH	Θερμοκρασία (°C)
1,021	4,1	3,81	29

### 5.2.5 Επεξεργασία & Συζήτηση αποτελεσμάτων αναερόβιας επεξεργασίας σε πιλοτική μονάδα

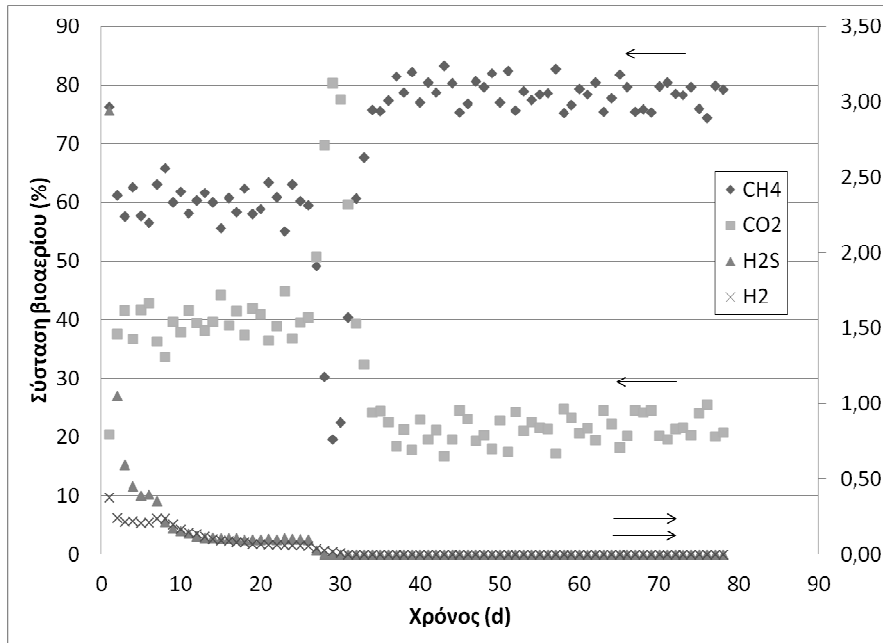
Τα αποτελέσματα από την λειτουργία του πιλοτικού αναερόβιου χωνευτήρα παρατίθενται στη συνέχεια.

Το Σχήμα 5.27 παρουσιάζει την εξέλιξη της συγκέντρωσης άνθρακα στην έξοδο καθώς και της παροχής του βιοαερίου από τον πιλοτικό αντιδραστήρα για το σύνολο των 26 ημερών που διήρκεσε το πείραμα, καθώς για 52 επιπλέον ημέρες όπου ο αντιδραστήρας δεν τροφοδοτούνταν με απόβλητο. Παρατηρείται ότι η συμπεριφορά του αναερόβιου χωνευτήρα είναι αντίστοιχη με αυτή του εργαστηριακής κλίμακας αναερόβιου χωνευτήρα που χρησιμοποιήθηκε στα προηγούμενα πειράματα. Παρατηρείται επίσης ότι η παραγωγή βιοαερίου συνεχίζεται με μικρό μεν, αλλά σταθερό ρυθμό (περίπου 0,7 L/d), ακόμα και σχεδόν δύο μήνες μετά την παύση της τροφοδοσίας.



Σχήμα 5.27: Παραγωγή βιοαερίου, TOC και VSS εξόδου (Πιλοτικός αντιδραστήρας)

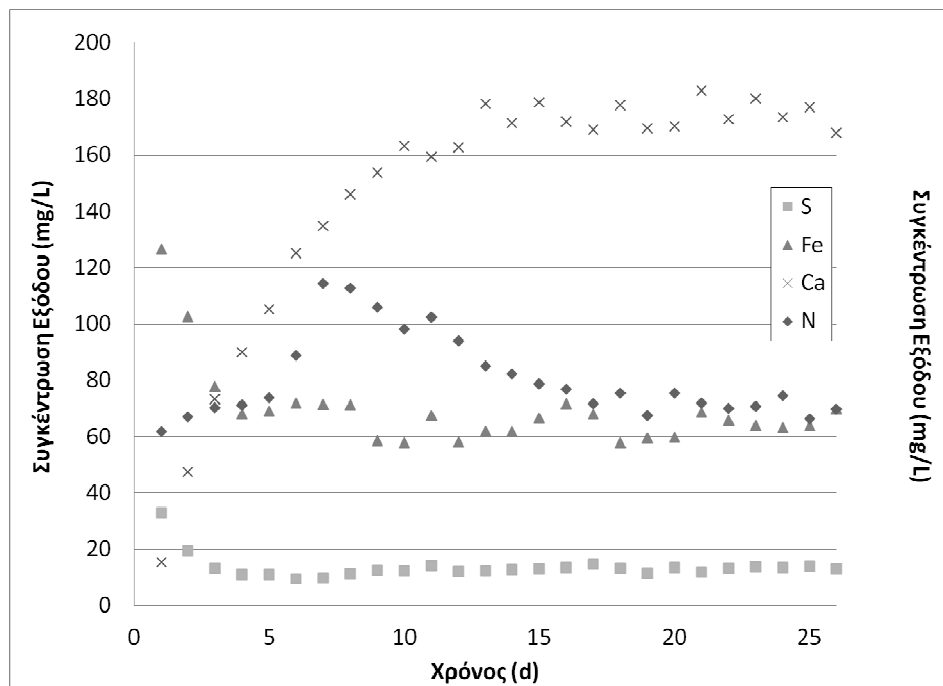
Αξίζει να σημειωθεί ενώ η σύσταση του βιοαερίου κυμαινόταν στα ίδια επίπεδα με την σύσταση που μετρήθηκε στα προηγούμενα πειράματα ( $CH_4/CO_2 = 60\%/40\%$ ), μετά την παύση της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα, η αναλογία αυτή μεταβλήθηκε υπέρ του μεθανίου ( $CH_4/CO_2 = 80\%/20\%$ ) (Σχήμα 5.28).

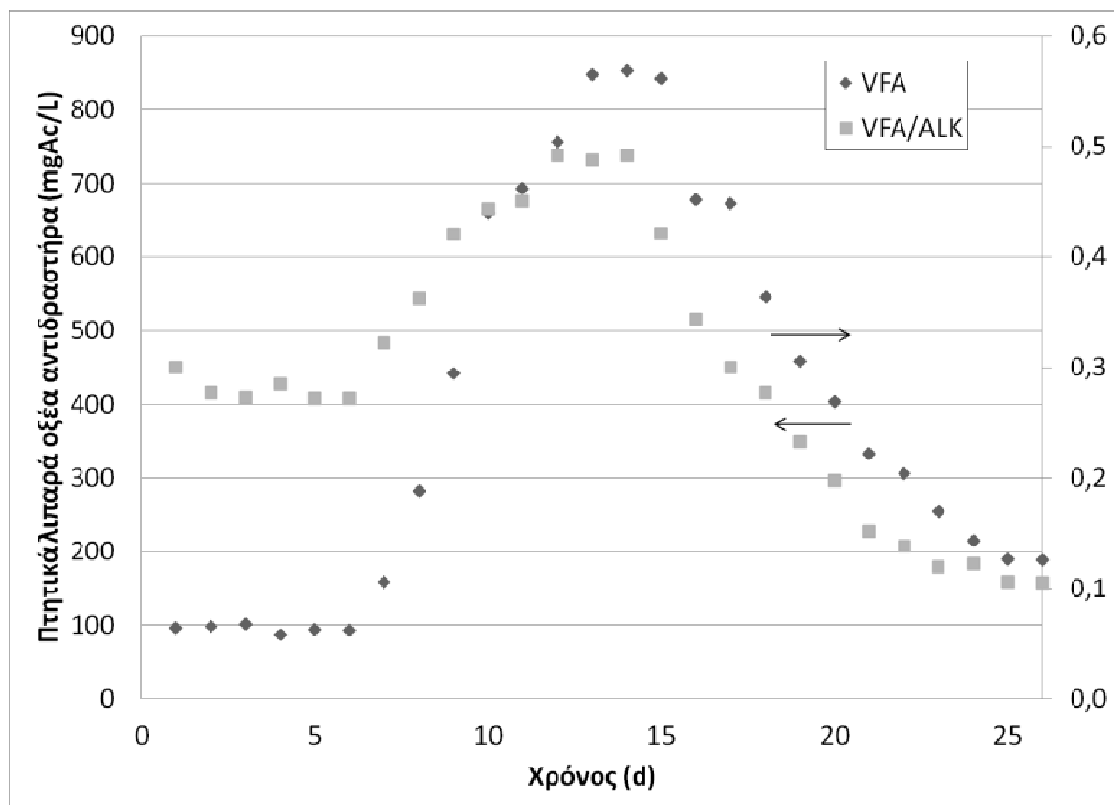


Σχήμα 5.28:  
Σύσταση βιοαερίου (Πιλοτικός αντιδ/ρας)

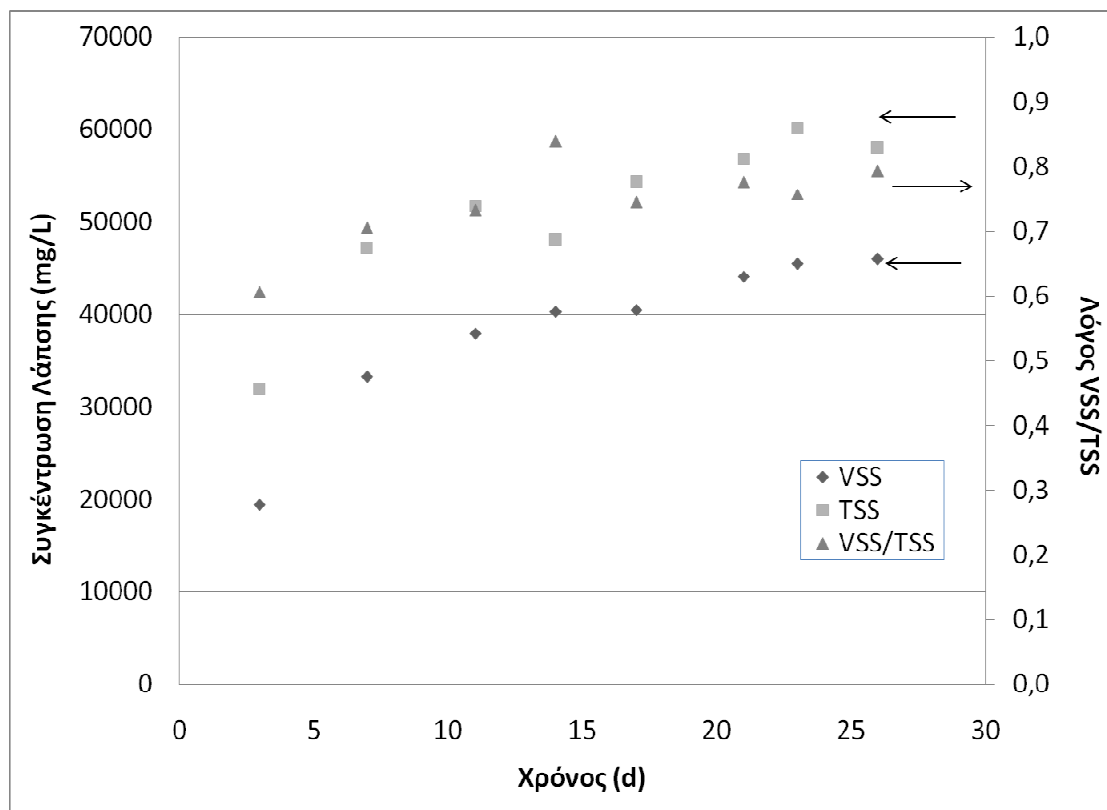
Τα επόμενα σχήματα (Σχήμα 5.29 - Σχήμα 5.33) παρουσιάζουν την εξέλιξη των υπόλοιπων παραμέτρων του επεξεργασμένου αποβλήτου, του αντιδραστήρα και της λάσπης για τις 26 μέρες του πειράματος όπου γινόταν τροφοδοσία με το προεπεξεργασμένο απόβλητο.

Σχήμα 5.29: S, Fe, Ca και N εξόδου (Πιλοτικός αντιδ/ρας)

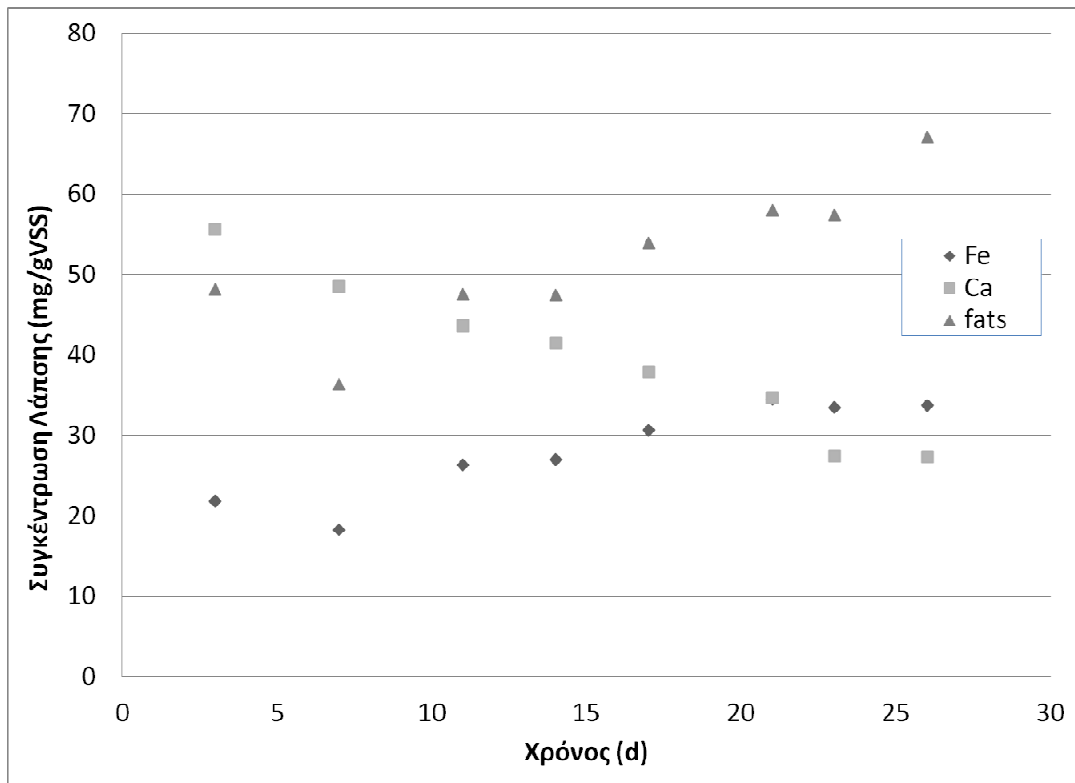




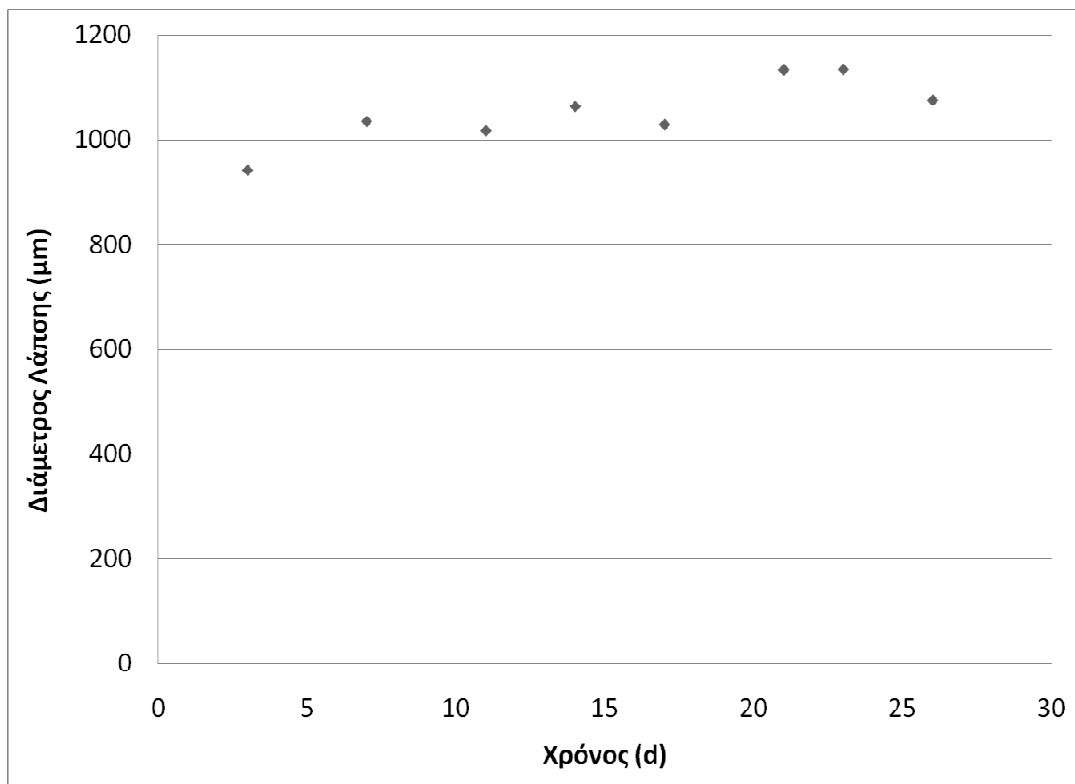
Σχήμα 5.30 VFA αντιδραστήρα (Πιλοτικός αντιδραστήρας)



Σχήμα 5.31 Αιωρούμενα στερεά λάσπης (Πιλοτικός αντιδραστήρας)



Σχήμα 5.32 Σίδηρος, Ασβέστιο και Λίπη στη λάσπη (Πιλοτικός αντιδραστήρας)



Σχήμα 5.33 Μέση διάμετρος λάσσης (Πιλοτικός αντιδραστήρας)





## κεφάλαιο 6

### ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

#### 6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Παρά τα σημαντικά πλεονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης, οι λειτουργούσες μονάδες σε βιομηχανική κλίμακα είναι λίγες, εξαιτίας του γεγονότος ότι μεταβολές στις συνθήκες λειτουργίας μπορούν εύκολα να αποσταθεροποιήσουν το αναερόβιο σύστημα (406) (407). Παρόλα αυτά, αυτό το μειονέκτημα μπορεί να ξεπεραστεί μέσω μιας διαδικασίας παρακολούθησης και ελέγχου με σύστημα λήψης αποφάσεων που θα επιτρέπει τη βελτίωση της σταθερής λειτουργίας της αυτοματοποιημένης μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων μέσω μιας επαναληπτικής κυκλικής διαδικασίας (feedback control loop) (406) (408) (409) (410). Επομένως, απαιτείται μια αξιόπιστη δυναμική προσομοίωση της διεργασίας για το σχεδιασμό τέτοιων αλγορίθμων παρακολούθησης και ελέγχου.

Η δυναμική μοντελοποίηση της αναερόβιας χώνευσης είναι ένα ενεργό επιστημονικό πεδίο τις τελευταίες τρεις δεκαετίες. Ένα δυναμικό μαθηματικό μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για δύο σκοπούς. Ο πρώτος είναι η αριθμητική προσομοίωση της διεργασίας. Για παράδειγμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της δυναμικής συμπεριφοράς ενός συστήματος ή για την αναγνώριση και καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν το αναερόβιο σύστημα. Ο δεύτερος είναι ο έλεγχος και η παρακολούθηση των αναερόβιων συστημάτων. Το μοντέλο που οικοδομήθηκε αποσκοπούσε και στους δύο προαναφερόμενους στόχους (406).

#### 6.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

Οι διεργασίες μετατροπής στην αναερόβια χώνευση μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες (254) (411):

- (1) Βιοχημικές: Αυτές οι διεργασίες υπό φυσιολογικές συνθήκες καταλύονται από ενδο- και εξω-κυτταρικά ένζυμα και καταναλώνουν το διαθέσιμο οργανικό φορτίο. Η αποσύνθεση των σύνθετων συστατικών (όπως η νεκρή βιομάζα) σε απλούστερα συστατικά και στη συνέχεια η ενζυματική υδρόλυσή τους σε διαλυτά μονομερή συνιστούν εξωκυτταρικές διεργασίες. Η χώνευση των διαλυτών συστατικών μέσω μικροοργανισμών είναι ενδοκυτταρική διεργασία και έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη και το θάνατο της βιομάζας.

(2) Φυσικοχημικές: Αυτές οι διεργασίες δεν είναι βιολογικές και περιλαμβάνουν ισορροπίες ιονισμού και την ισορροπία μεταξύ υγρής και αέριας φάσης. Η καταβύθιση ιζημάτων είναι μία ακόμα φυσικοχημική διεργασία (254).

Ο διαχωρισμός του εύκολα βιοαποδομήσιμου άνθρακα από τον συνολικά τροφοδοτούμενο άνθρακα είναι πολύ σημαντικός, μιας και ένα ποσοστό του εισερχόμενου άνθρακα μπορεί να είναι μη βιοαποδομήσιμο. Ο παράγοντας βιοαποδομησιμότητας (D) είναι ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά του εισερχόμενου άνθρακα, δεδομένου ότι επηρεάζει όλα τα στάδια και τη ροή μεταξύ αυτών. Σπάνια υφίσταται μια τροφοδοσία με  $D=1$ , ή με πλήρως βιοαποδομήσιμα συστατικά. Γενικά, χρησιμοποιείται ο όρος «υπόστρωμα» για τον βιοαποδομήσιμο άνθρακα, ενώ το κλάσμα (1-D) συνιστά το μη-βιοαποδομήσιμο κλάσμα (254).

Ο παράγοντας βιοαποδομησιμότητας (D) ισούται με το άθροισμα  $a_1+a_2+a_3$  όπου  $a_1$  είναι το κλάσμα του άνθρακα που προσροφάται στο δίκτυο των κόκκων λάσπης (granules) της κλίνης (110),  $a_2$  είναι το εύκολα βιοαποδομήσιμο κλάσμα (διαλυτό) και  $a_3$  το κλάσμα του άνθρακα που βρίσκεται με τη μορφή λιπών ενώ το υπόλοιπο (1-D) είναι το μη βιοδιασπάσιμο κλάσμα. Ο διαχωρισμός του εισερχόμενου άνθρακα στα παραπάνω κλάσματα εξαρτάται από το είδος της τροφοδοσίας.

#### *Προσδιορισμός παράγοντα βιοαποδομησιμότητας*

Στο μοντέλο που οικοδομήθηκε, ενσωματώθηκε η θεωρία ανάπτυξης του κόκκου των Vlyssides *et al.* (412) όπου ορίζεται η έννοια του «απορροφούμενου» άνθρακα  $C_{abs}$ . Ο  $C_{abs}$  αποτελεί το κλάσμα του άνθρακα που προσροφάται στο δίκτυο των κόκκων λάσπης της κλίνης (277) (110). Ροφάται σε τριμοριακά στρώματα (πάχος στρώματος  $H=18nm$ ) στην επιφάνεια του πορώδους των κόκκων. Το φαινόμενο της ρόφησης δεν είναι ακαριαίο και για το λόγο αυτό λαμβάνεται υπόψη ρυθμός μεταφοράς του άνθρακα από την υγρή φάση στο εσωτερικό των κόκκων.

Στο μοντέλο που οικοδομήθηκε θεωρήθηκε ότι  $D=0,98$ . Επομένως, το μη βιοαποδομήσιμο κλάσμα της τροφοδοσίας ήταν  $1-D=0,02$ . Στη συγκέντρωση των οργανικών πτητικών στερεών (VSS) συμπεριλήφθηκαν οι συγκεντρώσεις της ζωντανής βιομάζας, του απορροφούμενου άνθρακα αλλά και των δεσμευμένων στη λάσπη λιπών. Για τον προσδιορισμό του κλάσματος  $a_1$  (του άνθρακα που προσροφάται στο δίκτυο των κόκκων λάσπης) χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες εξισώσεις:

$$d = 108,38 \ln(Fe_s) + 1026$$

Εξίσωση 6-1

όπου d: η διάμετρος των κόκκων λάσπης ( $\mu m$ )

$Fe_s$ : η ποσότητα σιδήρου που έχει συσσωρευτεί στη λάσπη (g).

Και

$$d = -8 \cdot 10^{-4} \cdot \log \left( 1 - \frac{VSS/TSS}{77.27} \right) - 1,4534 \text{fats} + 226,09 \quad \text{Εξίσωση 6-2}$$

όπου d: η διάμετρος των κόκκων λάσπης (m)

$\frac{VSS}{TSS}$ : το % των πτητικών αιωρούμενων στερεών

fats: η συγκέντρωση των λιπών στη λάσπη (mg fats/gVSS).

Στο μοντέλο ενσωματώθηκε επίσης η έννοια του «απορροφούμενου» αζώτου. Θεωρήθηκε ότι το άζωτο ροφάται σε αναλογία με τον άνθρακα, ίση με αυτή η οποία καθορίζεται από το μοριακό τύπο του εισερχόμενου υποστρώματος όπως προσδιορίστηκε από τα πειραματικά αποτελέσματα.

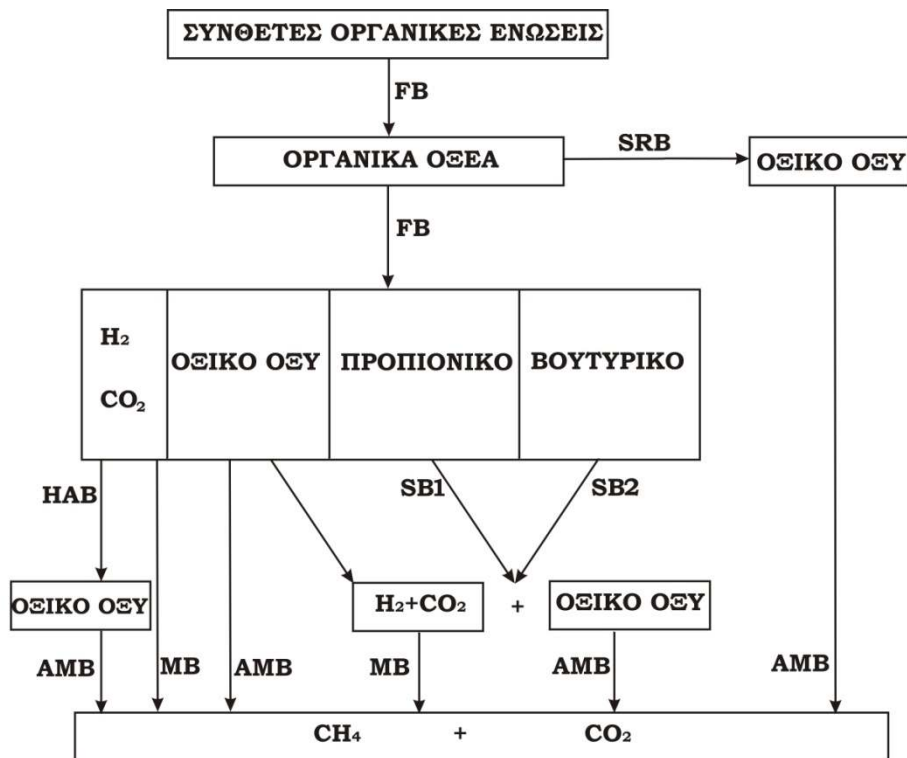
## 6.2.1 Βιοχημικές διεργασίες

### 6.2.1.1 Κινητική βιοχημικών διεργασιών

Οι βιοχημικές εξισώσεις είναι ο πυρήνας κάθε μοντέλου και είναι δυνατό ένα αναερόβιο σύστημα να αναπαρασταθεί λαμβάνοντας υπόψη μόνο αυτές. Παρόλα αυτά, προκειμένου να περιγραφεί η επίδραση της φυσικοχημικής κατάστασης (όπως το pH και οι συγκεντρώσεις των αερίων) στις βιοχημικές αντιδράσεις, οι φυσικοχημικές διεργασίες μετατροπής πρέπει επίσης να συμπεριληφθούν (254).

Το μοντέλο περιλαμβάνει τέσσερις βιοχημικές (ενδοκυτταρικές) διεργασίες (οξυγένεση, οξικογένεση, μεθανογένεση και αναγωγή θεικών) και μία εξωκυτταρική διεργασία (υδρόλυση). Έχει υποτεθεί ότι ο μικροβιακός πληθυσμός μπορεί να διαιρεθεί σε επτά ομάδες μικροοργανισμών με ομοιογενή χαρακτηριστικά (252) (413) (Σχήμα 6.1):

1. Υδρολυτικά και οξυγενετικά βακτήρια FB (Fermentative bacteria), βακτήρια που αποδομούν πολύπλοκες οργανικές ενώσεις σε πτητικά οξέα και διοξείδιο του άνθρακα,
2. Συντροφικά βακτήρια 1 SB1 (Syntrophic bacteria), βακτήρια που μετατρέπουν το προπιονικό οξύ σε οξικό οξύ,
3. Συντροφικά βακτήρια 2 SB2 (Syntrophic bacteria), βακτήρια που μετατρέπουν το βουτυρικό οξύ σε οξικό οξύ,
4. Ομοοξικογενετικά βακτήρια HAB (Homoacetogenic bacteria), βακτήρια που από υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα παράγουν οξικό οξύ,
5. Οξικόφιλα μεθανογενή βακτήρια AMB (Acetophilic methanogenic bacteria), βακτήρια που μετατρέπουν το οξικό οξύ σε μεθάνιο,
6. Μεθανογενή βακτήρια MB (Methanogenic bacteria), βακτήρια που μετατρέπουν το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα σε μεθάνιο,
7. Θειοβακτήρια SRB (Sulfate reducing bacteria), βακτήρια που ανάγουν τα θειικά ιόντα σε θειούχα.



Σχήμα 6.1: Μικροβιακός πληθυσμός και αντίστοιχες δράσεις

#### 6.2.1.1.1 Υδρόλυση

Η υδρόλυση είναι μία εξωκυτταρική διεργασία κατά την οποία διασπάται και διαλυτοποιείται το σύνθετο οργανικό υπόστρωμα σε διαλυτά συστατικά, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να τροφοδοτήσουν κυτταρικές διεργασίες. Η διεργασία αυτή καταλύεται από ένζυμα τα οποία πιθανώς παράγονται από τους μικροοργανισμούς που θα χρησιμοποιήσουν απ' ευθείας τα προκύπτοντα διαλυτά προϊόντα της (247).

Η υδρόλυση μπορεί να παρασταθεί από δύο θεμελιώδη μοντέλα:

1. Οι μικροοργανισμοί εκκρίνουν ένζυμα στον κύριο όγκο του υγρού όπου αντιδρούν με τα διαλυτά συστατικά.
2. Οι μικροοργανισμοί προσκολλώνται σε σωματίδια, παράγουν ένζυμα στη γύρω περιοχή του σωματιδίου και επωφελούνται από τα διαλυτά προϊόντα που παράγονται κατά την ενζυματική αντίδραση (254).

Στο συγκεκριμένο μοντέλο, υιοθετήθηκε ο δεύτερος μηχανισμός υδρόλυσης διότι συνάδει με τις βασικές αρχές λειτουργίας του UASB αντιδραστήρα.

Το στάδιο της ενζυματικής υδρόλυσης είναι μια σύνθετη διεργασία πολλαπλών σταδίων για κάθε σύνθετο οργανικό υπόστρωμα, που μπορεί να περιλαμβάνει παραγωγή, διάχυση, απορρόφηση και αντίδραση ενζύμων καθώς και στάδια απενεργοποίησης ενζύμων. Επίσης, ο ρυθμός υδρόλυσης έχει βρεθεί ότι εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το pH, το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων (414). Ωστόσο, η συνηθέστερη έκφραση κινητικής που χρησιμοποιείται για την περιγραφή της διεργασίας της υδρόλυσης είναι η κινητική πρώτου βαθμού και «αποτελεί μια εμπειρική έκφραση που

απεικονίζει την συσσωρευτική επίδραση όλων των μικροσκοπικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα...» (254) (415). Η κινητική αυτή μαθηματικά απεικονίζεται από την ακόλουθη εξίσωση (247) (414):

$$\frac{dC_{abs}}{dt} = -k_d \cdot C_{abs} \quad \text{Εξίσωση 6.3}$$

Αντίστοιχη κινητική υιοθετήθηκε και για την υδρόλυση των λιπών.

$$\frac{dfats}{dt} = -k_{d,fats} \cdot fats \quad \text{Εξίσωση 6.4}$$

#### 6.2.1.1.2 Οξυγένωση

Η οξυγένωση ορίζεται ως η αναερόβια μικροβιακή διεργασία κατά την οποία παράγονται οξέα χωρίς ανάγκη επιπρόσθετου δότη ή δέκτη ηλεκτρονίων. Αυτή περιλαμβάνει την διάσπαση του διαλυτού άνθρακα ( $C_s$ ) σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFA) (254) Τα οξυγενή βακτήρια (FB) καταναλώνουν το οργανικό υπόστρωμα ( $C_s$ ) και παράγουν υδρογόνο ( $H_2$ ), διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) και τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFA) οξικό οξύ (Ac), προπιονικό οξύ (Prop) και βουτυρικό οξύ (But) (265).

Η εξίσωση κλειδί είναι ο ρυθμός πρόσληψης υποστρώματος, η οποία απεικονίζει μια κινητική ανάπτυξης τύπου Monod:

$$K_{FB} = \frac{K_{max,FB} \cdot C_s}{K_{S,FB} + C_s} \quad \text{Εξίσωση 6.5}$$

#### 6.2.1.1.3 Οξικογένωση από προπιονικό οξύ

Η μετατροπή του προπιονικού οξέος σε οξικό οξύ πραγματοποιείται από τους SB1 μικροοργανισμούς με ρυθμό που περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$K_{SB1} = \frac{K_{max,SB1} \cdot Prop}{K_{S,SB1} + Prop} \quad \text{Εξίσωση 6.6}$$

όπου  $K_{max,SB1} = 6 \text{ gC} \cdot \text{gC}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  και  $K_{S,SB1} = 0,01 \text{ gC} \cdot \text{L}^{-1}$  (416) (254).

#### 6.2.1.1.4 Οξικογένωση από βουτυρικό οξύ

Η μετατροπή του βουτυρικού οξέος σε οξικό οξύ πραγματοποιείται από τους SB2 μικροοργανισμούς με ρυθμό που περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$K_{SB2} = \frac{K_{max,SB2} \cdot But}{K_{S,SB2} + But} \quad \text{Εξίσωση 6.7}$$

όπου  $K_{max,SB2} = 6 \text{ gC} \cdot \text{gC}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  και  $K_{S,SB2} = 0,01 \text{ gC} \cdot \text{L}^{-1}$  (254) (255).

## 6.2.1.1.5 Ομοοξικογένεση

Η χαρακτηριστική ιδιότητα των ομοοξικογενών βακτηριδίων (HAB) είναι η ικανότητά τους να χρησιμοποιούν το διοξείδιο του άνθρακα και να το ανάγουν με μοριακό υδρογόνο σε οξικό οξύ (254) (417). Οι HAB μικροοργανισμοί είναι από τα πιο ασταθή αναερόβια είδη μικροοργανισμών (252). Ο ρυθμός κατανάλωσης υδρογόνου μέσω των βακτηρίων αυτών περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$K_{HAB} = \frac{K_{max,HAB} \cdot H_2}{K_{S,HAB} + H_2} \quad \text{Εξίσωση 6.8}$$

όπου  $K_{max,HAB} = 6 \text{ mol} \cdot \text{gC}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  και  $K_{S,HAB} = 0,01 \text{ molH}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  (247) (254)

## 6.2.1.1.6 Μεθανογένεση από οξικό οξύ

Το οξικό οξύ είναι το κυριότερο υπόστρωμα για τα μεθανογενή βακτήρια. Ο πληθυσμός των μεθανογενών βακτηριδίων (AMB) χρησιμοποιεί το οξικό οξύ (Ac) ως υπόστρωμα για την ανάπτυξή του και παράγει  $\text{CO}_2$  και μεθάνιο.

Ο ρυθμός ανάπτυξης των μεθανογενών βακτηριδίων AMB ακολουθεί μια κινητική τύπου Monod:

$$K_{AMB} = \frac{K_{max,AMB} \cdot Ac}{K_{S,AMB} + Ac} \quad \text{Εξίσωση 6.9}$$

όπου  $K_{max,AMB} = 10 \text{ gC} \cdot \text{gC}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  και  $K_{S,AMB} = 0,01 \text{ gC} \cdot \text{L}^{-1}$  (247) (254)

## 6.2.1.1.7 Μεθανογένεση από υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα

Ένας άλλος «δρόμος» παραγωγής του μεθανίου είναι μέσω των μεθανογενών βακτηριδίων MB οι οποίοι χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως υπόστρωμα για την ανάπτυξή τους και παράγουν μεθάνιο.

Ο ρυθμός ανάπτυξης των μεθανογενών βακτηριδίων MB ακολουθεί μια κινητική τύπου Monod:

$$K_{MB} = \frac{K_{max,MB} \cdot H_2}{K_{S,MB} + H_2} \quad \text{Εξίσωση 6.10}$$

όπου  $K_{max,MB} = 1 \text{ mol} \cdot \text{gC}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  και  $K_{S,MB} = 0,01 \text{ molH}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  (247) (254)

## 6.2.1.1.8 Αναγωγή θειικών

Όταν σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα υπάρχουν οξειδωμένες θειούχες ενώσεις, αυτές συνήθως ανάγονται σε θειούχα ιόντα,  $\text{S}^{2-}$ . Αυτό συμβαίνει διότι, λόγω θερμοδυναμικών και κινητικών παραμέτρων, το οξειδωμένο θείο ανάγεται ευκολότερα σε σχέση με τα ιόντα

υδρογόνου και το διοξείδιο του άνθρακα  $\text{CO}_2$  (254). Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται από τα θειοβακτήρια (SRB), τα οποία χρησιμοποιούν τα θειικά ιόντα ως δέκτη ηλεκτρονίων ανάγοντάς τα σε θειούχα ιόντα. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του pH και την καταβύθιση πολλών βαρέων μετάλλων ως θειούχα και ανθρακικά στερεά ιζήματα. Οι μικροοργανισμοί αυτοί απαιτούν έναν δότη ηλεκτρονίων και μια πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη των κυττάρων τους. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτοί οι δύο ρόλοι καλύπτονται από ένα συστατικό (για παράδειγμα αιθανόλη ή πτητικά λιπαρά οξέα). Ωστόσο, κάποια είδη αυτών των μικροοργανισμών έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως δότη ηλεκτρονίων και το  $\text{CO}_2$  ως πηγή άνθρακα. Απλά υποστρώματα, όπως αιθανόλη, πτητικά λιπαρά οξέα και υδρογόνο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας από τα θειοβακτήρια (317) (318) (414) (418).

Στην περίπτωση της αναγωγής θειικών ισχύει η ακόλουθη εξίσωση:

$$K_{\text{SRB}} = \frac{K_{\text{max,SRB}} \cdot \text{SO}_4^{2-}}{K_{\text{S,SRB}} + \text{SO}_4^{2-}} \quad \text{Εξίσωση 6.11}$$

όπου  $K_{\text{max,SRB}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{gC}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  και  $K_{\text{S,SRB}} = 0,01 \text{ molS} \cdot \text{L}^{-1}$  (414)

### 6.2.1.2 Μοντελοποίηση βιοχημικών διεργασιών

#### 6.2.1.2.1 Στοιχειομετρικοί συντελεστές συνολικών αντιδράσεων

Κάθε συνολική βιολογική αντίδραση μπορεί να προκύψει από την πρόσθεση της αντίδρασης για ενέργεια και της αντίδρασης για σύνθεση. Οι ετερότροφοι και αυτότροφοι μικροοργανισμοί λαμβάνουν την ενέργεια που χρειάζονται για την ανάπτυξή τους συμμετέχοντας σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Στις αντιδράσεις εμφανίζεται μια ροή ηλεκτρονίων από τους δότες στους δέκτες ηλεκτρονίων. Συνδυάζοντας κατάλληλες ημιαντιδράσεις μπορούν να προκύψουν οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Για τις αντιδράσεις σύνθεσης θεωρείται ότι ο χημικός τύπος των βακτηριών είναι ο  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  (419).

Ο λόγος της απαιτούμενης ενέργειας για την παραγωγή ενός ηλεκτροϊσοδύναμου κυτταρικής μάζας προς την ενέργεια που διατίθεται για την μεταφορά ενός ηλεκτροϊσοδύναμου από τα αντιδρώντα στα προϊόντα συμβολίζεται με  $E_i$ , για κάθε  $i$  αντίδραση. Επομένως, κάθε συνολική βιολογική αντίδραση προκύπτει από το άθροισμα της αντίδρασης ενέργειας και της αντίδρασης σύνθεσης διαιρεμένης δια  $E_i$ . Η τιμή του  $E_i$  μπορεί να προσδιοριστεί λαμβάνοντας υπόψη την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την αντίδραση ενέργειας, την ενέργεια που απαιτείται για την κυτταρική σύνθεση και την απόδοση με την οποία μεταφέρεται η ενέργεια αυτή μεταξύ των αντιδράσεων (419).

Ο McCarty (419) παρουσίασε την ακόλουθη σχέση για την εκτίμηση του  $E_i$ :

$$E_i = - \frac{\Delta G_{\text{pi}} / e^m + \Delta G_{\text{ni}} / e + \Delta G_{\text{ci}}}{e \Delta G_i} \quad \text{Εξίσωση 6.12}$$

Ο αριθμητής παριστά την ενέργεια που απαιτείται για τη σύνθεση ενός ηλεκτροϊσοδύναμου κυτταρικής μάζας. Ο όρος  $\Delta G_{pi}$  αναπαριστά την ενέργεια που απαιτείται για τη μετατροπή του υποστρώματος σε ένα ενδιάμεσο προϊόν, το πυροσταφυλικό οξύ. Μπορεί να υπολογιστεί από την αφαίρεση του  $\Delta G^{\circ}$  της ημιαντίδρασης του πυροσταφυλικού οξέος ( $=-8,54 \text{ kcal}\cdot\text{eq}^{-1}$ ) από το  $\Delta G^{\circ}$  της ημιαντίδρασης του υποστρώματος. Το  $\Delta G_{ci}$  αναπαριστά την ενέργεια για τη μετατροπή του πυροσταφυλικού οξέος σε κυτταρική μάζα και λαμβάνεται ίσο με  $7,5 \text{ kcal}\cdot\text{eq}^{-1}$  (419).

Το  $\Delta G_{ni}$  παριστά την ενέργεια που απαιτείται για τη μετατροπή της πηγής αζώτου σε αμμωνία. Εάν η αμμωνία χρησιμοποιείται ως πηγή αζώτου για τη σύνθεση κυτταρικής μάζας, το  $\Delta G_{ni}$  ισούται με μηδέν, ενώ αν νιτρικά ιόντα χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό, το  $\Delta G_{ni}$  ισούται με  $4,17 \text{ kcal}\cdot\text{eq}^{-1}$  (420).

Ο παρονομαστής της εξίσωσης προσδιορίζει την ενέργεια που απελευθερώνεται και είναι διαθέσιμη στην αντίδραση σύνθεσης για κάθε ηλεκτροϊσοδύναμο που μεταφέρεται στην αντίδραση ενέργειας. Η τιμή του  $\Delta G_i$  είναι συνάρτηση των ενεργοτήτων των προϊόντων και αντιδρώντων της αντίδρασης και υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης:

$$\Delta G_i = \Delta G_i^{\circ} + RT \sum_{i=1}^m u_i \ln \alpha_i \quad \text{Εξίσωση 6.13}$$

όπου  $\Delta G_i^{\circ}$  η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης  $i$

$u_i$  οι στοιχειομετρικοί συντελεστές της αντίδρασης  $i$

$\alpha_i$  η ενεργότητα του συστατικού  $A_i$  της αντίδρασης  $i$

Για μη αέρια συστατικά, η ενεργότητα θεωρείται ίση με τη μοριακή συγκέντρωσή του, ενώ για αέρια συστατικά ίση με την μερική του πίεση.

Η τιμή του  $e$  αναπαριστά την απόδοση της μετατροπής ενέργειας. Για τα αυτότροφα και ετερότροφα βακτήρια που αναπτύσσονται σε κατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες κυμαίνεται από 0,4 έως 0,8 με μέση τιμή περίπου το 0,6. Η τιμή του  $m$  είναι +1 εάν το  $\Delta G_{pi}$  είναι θετικό και -1 εάν είναι αρνητικό (419).

Στην συνέχεια θα προσδιοριστούν όλες οι συνολικές στοιχειομετρικές αντιδράσεις που συμμετέχουν στο μοντέλο.

#### *Αντίδραση (1) μετατροπής του υποστρώματος σε οξικό οξύ*

Η αντίδραση μετατροπής του υποστρώματος σε οξικό οξύ πραγματοποιείται από ένα μέρος των FB μικροοργανισμών.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η στοιχειομετρική αντίδραση του υποστρώματος είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός του μοριακού τύπου του. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις προσδιορισμού πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS),

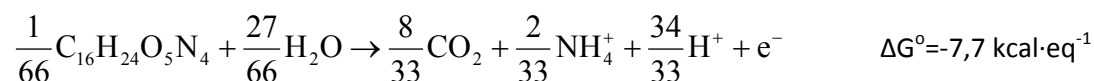


ολικού άνθρακα (TOC) και αζώτου (TN) και COD. Από τα δεδομένα των πειραματικών μετρήσεων ήταν δυνατό να προκύπτει ο μοριακός τύπος του υποστρώματος κάθε φορά στη μορφή:  $C_xH_yO_zN$

Με βάση τις βασικές βιοαντιδράσεις ενέργειας και σύνθεσης για άγνωστο υπόστρωμα (420), προκύπτουν οι ημιαντιδράσεις κατανάλωσης του άγνωστου υποστρώματος.

Η τροφοδοσία σε άνθρακα μπορεί να θεωρηθεί μίγμα πρωτεϊνών και υδατανθράκων. Σε μια τέτοια περίπτωση, σύμφωνα με τους Christensen and McCarty (420), η ελεύθερη ενέργεια της ημι-αντίδρασης ενός τυχαίου υποστρώματος, μπορεί να υπολογιστεί εάν είναι γνωστή η % περιεκτικότητά του σε υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λίπη σε όρους COD (247). Το ποσοστό των υδατανθράκων είναι το σημαντικότερο διότι η περιεχόμενη ελεύθερη ενέργεια των υδατανθράκων είναι σημαντικά υψηλότερη από την αντίστοιχη των πρωτεϊνών και των λιπών. Η ελεύθερη ενέργεια του τυχαίου υποστρώματος κατανέμεται ανάλογα με τις τιμές του  $\Delta G^\circ$  των αντίστοιχων ημι-αντιδράσεων.

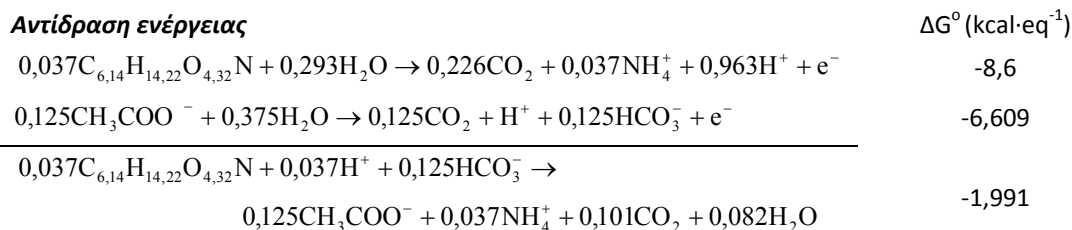
Επομένως, για παράδειγμα έστω υπόστρωμα με μοριακό τύπο  $C_{6,14}H_{14,22}O_{4,32}N$  το οποίο ήταν μίγμα πρωτεϊνών 60,78% (σε όρους COD) και υδατανθράκων 39,22%, τότε μπορεί να υπολογιστεί η ελεύθερη ενέργεια του δότη ηλεκτρονίων από τις ημι-αντιδράσεις πρωτεϊνών και υδατανθράκων αντίστοιχα (155) (421):



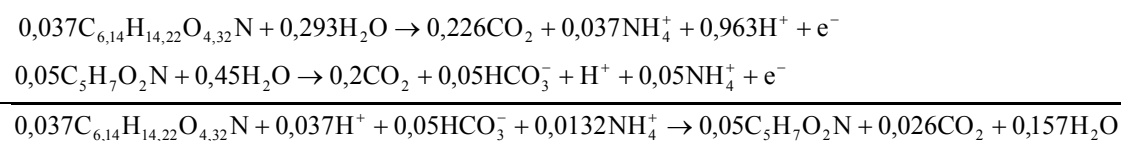
Συνεπώς για το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα:

$$\Delta G^\circ = 0,6078 \cdot (-7,7) + 0,3922 \cdot (-10,0) = -8,6 \text{ kcal}\cdot\text{eq}^{-1}$$

#### Αντίδραση ενέργειας



#### Αντίδραση σύνθεσης



Από τα παραπάνω προκύπτει ότι:

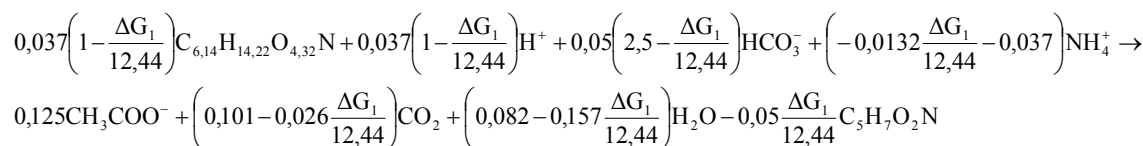
$$E_1 = -\frac{12,44}{\Delta G_1}$$

Εξίσωση 6.14

όπου (266)

$$\Delta G_1 = -1,991 + RT \cdot \ln \frac{[Ac^-]^{0,071} \cdot [NH_4^+]^{0,037} \cdot [CO_{2aq}]^{0,101}}{[C_{6,14}H_{14,22}O_{4,32}N]^{0,037} \cdot [HCO_3^-]^{0,125} \cdot [H^+]^{0,037}}$$

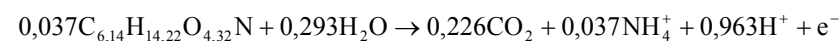
Η τελική συνολική αντίδραση (1) είναι:



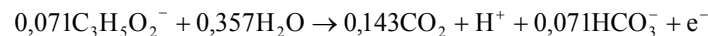
Αντίδραση (2) μετατροπής του υποστρώματος σε προπιονικό οξύ

**Αντίδραση ενέργειας**

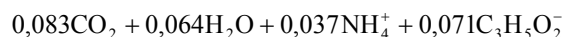
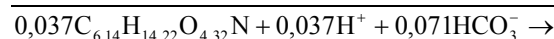
$\Delta G^\circ$  (kcal·eq<sup>-1</sup>)



-8,6

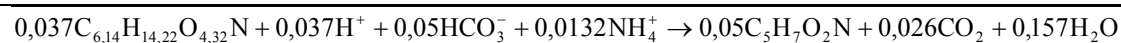
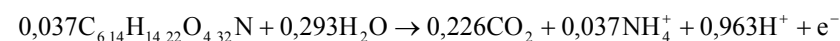


-6,664



-1,936

**Αντίδραση σύνθεσης**



Από τα παραπάνω προκύπτει ότι:

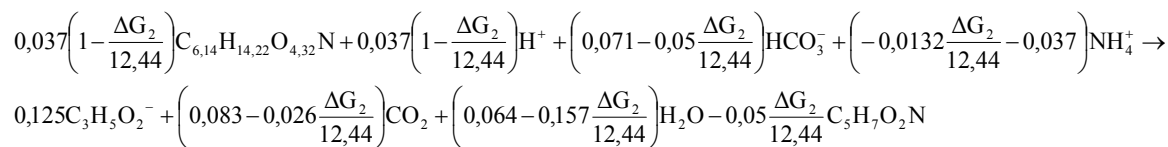
$$E_2 = -\frac{12,44}{\Delta G_2}$$

Εξίσωση 6.15

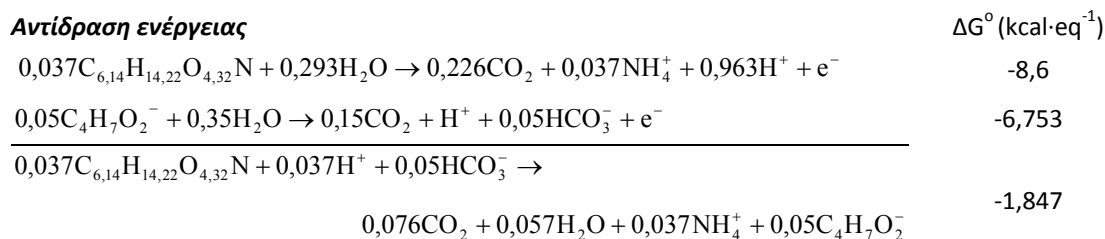
όπου

$$\Delta G_2 = -1,936 + RT \cdot \ln \frac{[Prop^-]^{0,071} \cdot [NH_4^+]^{0,037} \cdot [CO_{2aq}]^{0,083}}{[C_{6,14}H_{14,22}O_{4,32}N]^{0,037} \cdot [HCO_3^-]^{0,071} \cdot [H^+]^{0,037}}$$

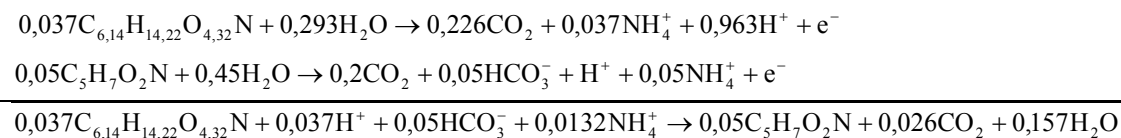
Η τελική συνολική αντίδραση (2) είναι:



Αντίδραση (3) μετατροπής του υποστρώματος σε βουτυρικό οξύ



**Αντίδραση σύνθεσης**



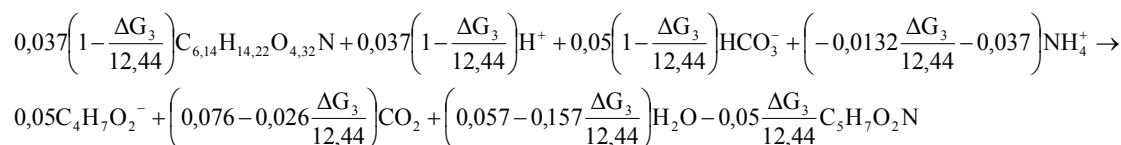
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι:

$$E_3 = -\frac{12,44}{\Delta G_3} \quad \text{Εξίσωση 6.16}$$

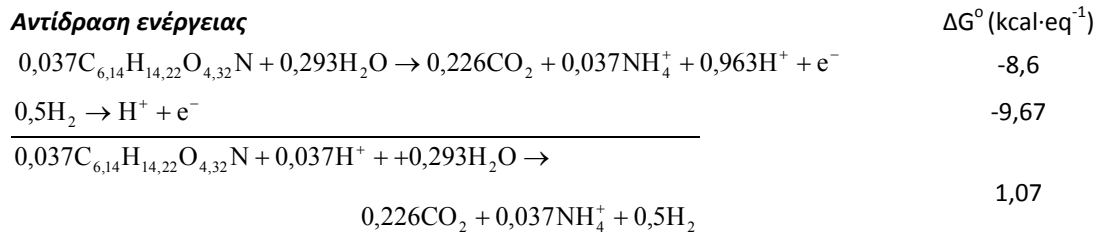
όπου

$$\Delta G_3 = -1,847 + RT \cdot \ln \frac{[But^-]^{0,05} \cdot [NH_4^+]^{0,037} \cdot [CO_{2(aq)}]^{0,076}}{[C_{6,14}H_{14,22}O_{4,32}N]^{0,037} \cdot [HCO_3^-]^{0,05} \cdot [H^+]^{0,037}}$$

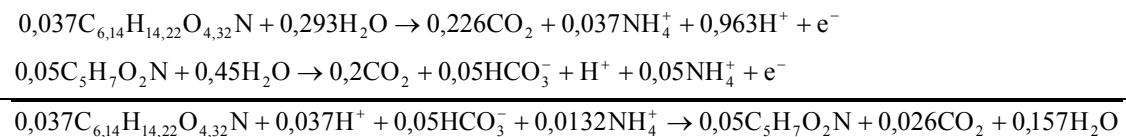
Η τελική συνολική αντίδραση (3) είναι:



Αντίδραση (4) μετατροπής του υποστρώματος σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα



**Αντίδραση σύνθεσης**



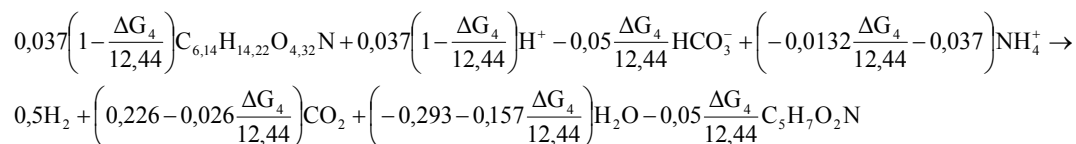
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι:

$$E_4 = -\frac{12,44}{\Delta G_4} \quad \text{Εξίσωση 6.17}$$

όπου

$$\Delta G_3 = 1,07 + RT \cdot \ln \frac{[H_2]^{0,5} \cdot [NH_4^+]^{0,037} \cdot [CO_{2aq}]^{0,226}}{[C_{6,14}H_{14,22}O_{4,32}N]^{0,037} \cdot [H^+]^{0,037}} \quad \text{Εξίσωση 6.18}$$

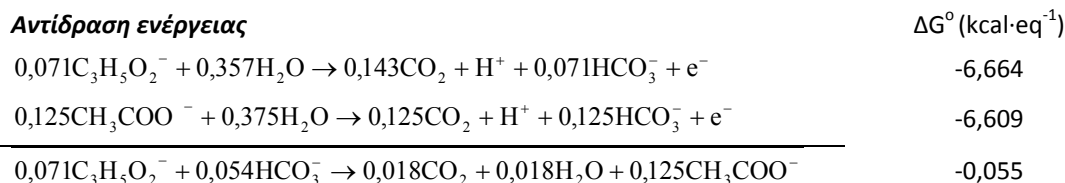
Η τελική συνολική αντίδραση (4) είναι:



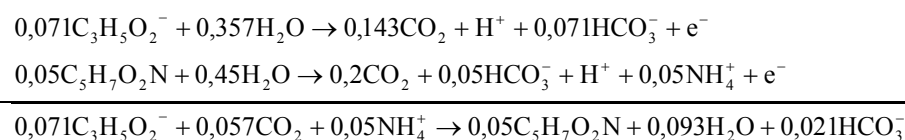
Είναι εμφανές από τις αντιδράσεις (1)-(4) ότι οι μικροοργανισμοί FB, ενώ καταναλώνουν το ίδιο υπόστρωμα, μπορούν να παράγουν είτε οξικό οξύ, είτε προπιονικό οξύ, είτε βουτυρικό οξύ, είτε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Στην αναερόβια χώνευση, κάτι τέτοιο είναι σύνηθες. Υπάρχουν είδη μικροοργανισμών που μπορούν να καταναλώσουν ένα υπόστρωμα ακολουθώντας διαφορετικούς «δρόμους»-αντιδράσεις και παράγοντας διαφορετικά προϊόντα. Για το λόγο ακριβώς αυτό, κατά τη μοντελοποίηση της διεργασίας συχνά τίθεται το ζήτημα της επιλογής του «δρόμου» που θα ακολουθηθεί. Στο συγκεκριμένο μοντέλο προτάθηκε μια θερμοδυναμική λύση για αυτούς τους μικροοργανισμούς. Όλες οι αντιδράσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν από ένα είδος μικροοργανισμών, προχωρούν ανάλογα με το σχετικό ποσοστό των ελεύθερων ενεργειών τους.

Πιο συγκεκριμένα, οι μικροοργανισμοί FB διαχωρίζονται σε τέσσερις ομάδες για τις 4 αντιδράσεις που μπορούν να πραγματοποιήσουν. Το ποσοστό των μικροοργανισμών FB της κάθε ομάδας καθορίζεται κάθε χρονική στιγμή από το σχετικό ποσοστό των ελεύθερων ενεργειών των τεσσάρων δυνατών αντιδράσεων.

*Αντίδραση (5) μετατροπής του προπιονικού οξέος σε οξικό οξύ*



**Αντίδραση σύνθεσης**



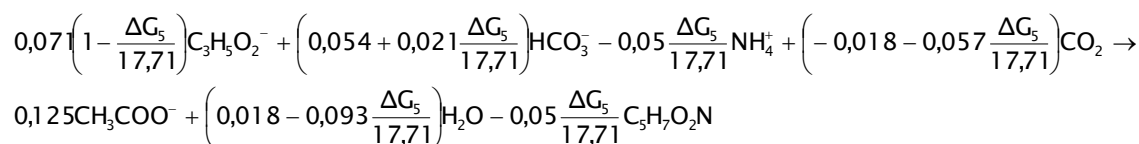
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι:

$$E_5 = -\frac{17,71}{\Delta G_5} \quad \text{Εξίσωση 6.19}$$

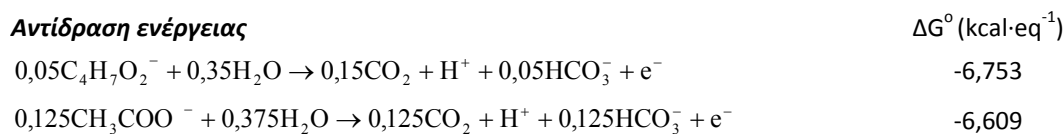
όπου

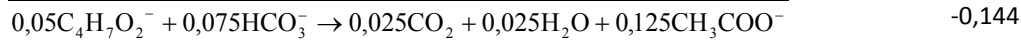
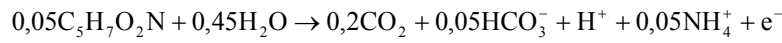
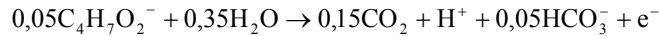
$$\Delta G_5 = -0,055 + RT \cdot \ln \frac{[\text{Ac}^-]^{0,125} \cdot [\text{CO}_{2\text{aq}}]^{0,018}}{[\text{Prop}^-]^{0,071} \cdot [\text{HCO}_3^-]^{0,054}} \quad \text{Εξίσωση 6.20}$$

Η τελική συνολική αντίδραση (5) είναι:



*Αντίδραση (6) μετατροπής του βουτυρικού οξέος σε οξικό οξύ*



**Αντίδραση σύνθεσης**

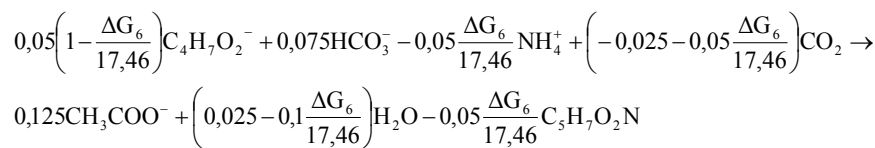
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι:

$$E_6 = -\frac{17,46}{\Delta G_6} \quad \text{Εξίσωση 6.21}$$

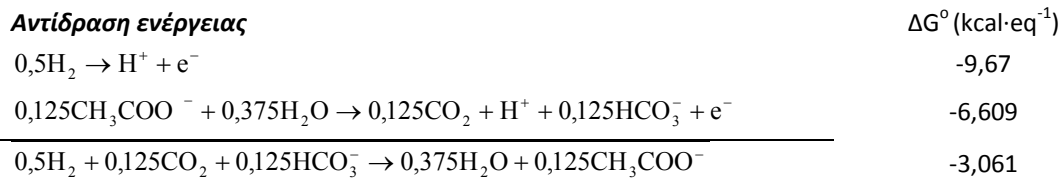
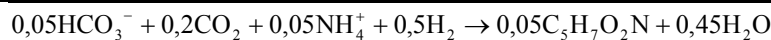
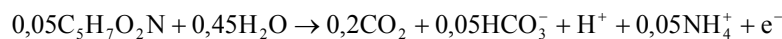
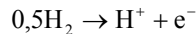
όπου

$$\Delta G_6 = -0,144 + RT \cdot \ln \frac{[\text{Ac}^-]^{0,125} \cdot [\text{CO}_{2\text{aq}}]^{0,025}}{[\text{But}^-]^{0,05} \cdot [\text{HCO}_3^-]^{0,075}} \quad \text{Εξίσωση 6.22}$$

Η τελική συνολική αντίδραση (6) είναι:



**Αντίδραση (7) μετατροπής του υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα σε οξικό οξύ**

**Αντίδραση σύνθεσης**

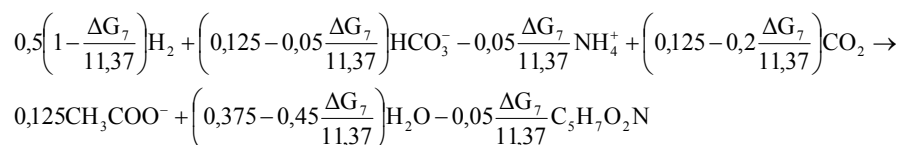
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι:

$$E_7 = -\frac{11,37}{\Delta G_7} \quad \text{Εξίσωση 6.23}$$

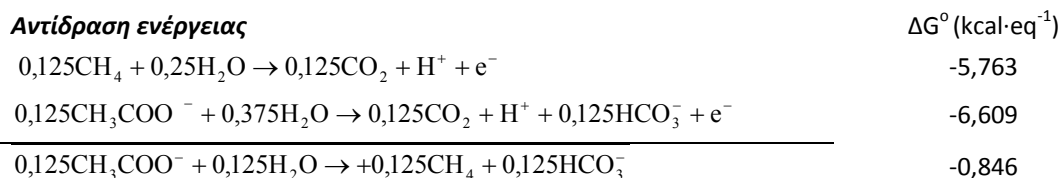
όπου

$$\Delta G_7 = -3,061 + RT \cdot \ln \frac{[\text{Ac}^-]^{0,125}}{[\text{H}_2]^{0,5} \cdot [\text{HCO}_3^-]^{0,125} \cdot [\text{CO}_{2\text{aq}}]^{0,125}} \quad \text{Εξίσωση 6.24}$$

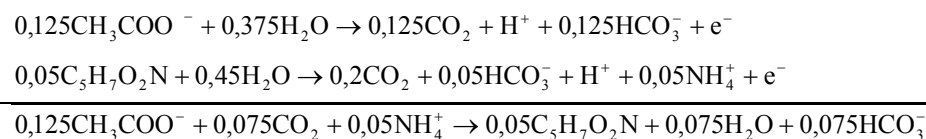
Η τελική συνολική αντίδραση (7) είναι:



*Αντίδραση (8) μετατροπής του οξικού οξέος σε μεθάνιο*



**Αντίδραση σύνθεσης**



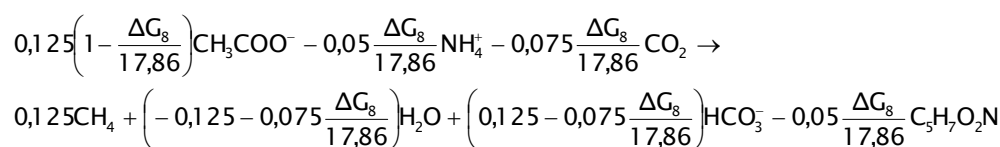
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι:

$$E_8 = -\frac{17,86}{\Delta G_8} \quad \text{Εξίσωση 6.25}$$

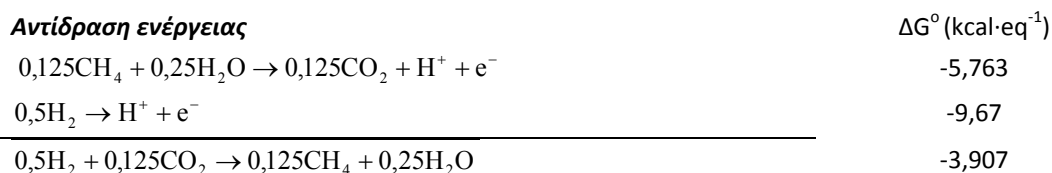
όπου

$$\Delta G_8 = -0,846 + RT \cdot \ln \frac{[\text{CH}_4]^{0,125} \cdot [\text{HCO}_3^-]^{0,125}}{[\text{Ac}^-]^{0,125}} \quad \text{Εξίσωση 6.26}$$

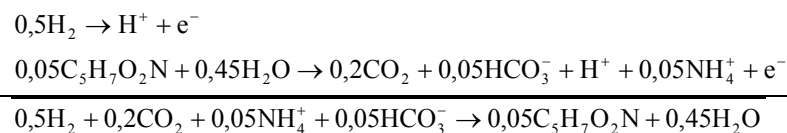
Η τελική συνολική αντίδραση (8) είναι:



Αντίδραση (9) μετατροπής του υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο



**Αντίδραση σύνθεσης**



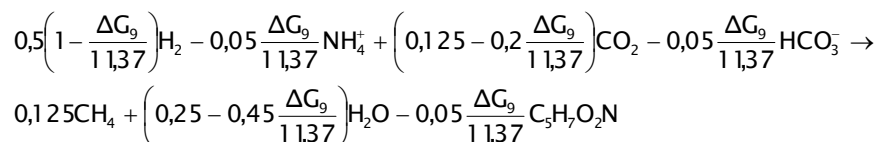
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι:

$$E_9 = -\frac{11,37}{\Delta G_9} \quad \text{Εξίσωση 6.27}$$

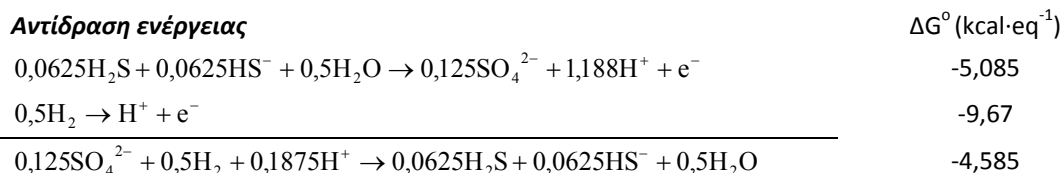
όπου

$$\Delta G_9 = -3,907 + RT \cdot \ln \frac{[\text{CH}_4]^{0,125}}{[\text{H}_2]^{0,5} \cdot [\text{CO}_{2\text{aq}}]^{0,125}} \quad \text{Εξίσωση 6.28}$$

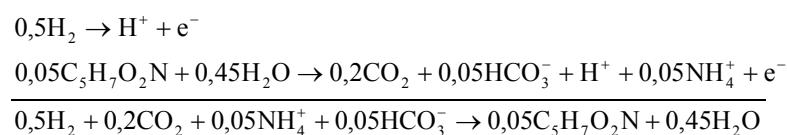
Η τελική συνολική αντίδραση (9) είναι:



Αντίδραση (10) μετατροπής των θειικών ιόντων σε θειούχα



**Αντίδραση σύνθεσης**





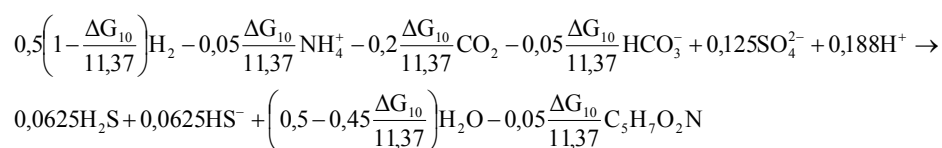
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι:

$$E_{10} = -\frac{11,37}{\Delta G_{10}} \quad \text{Εξίσωση 6.29}$$

όπου

$$\Delta G_{10} = -4,585 + RT \cdot \ln \frac{[\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}]^{0,0625} \cdot [\text{HS}^-]^{0,0625}}{[\text{H}_2]^{0,5} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^{0,125} \cdot [\text{H}^+]^{0,188}} \quad \text{Εξίσωση 6.30}$$

Η τελική συνολική αντίδραση (10) είναι:



## 6.2.2 Φυσικοχημικές διεργασίες

Ένα φυσικοχημικό σύστημα μπορεί να οριστεί ως το σύνολο των μη βιολογικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες τέτοιων διεργασιών (254):

- (1) Ισορροπίες υγρού-υγρού (π.χ. ιονισμός)
- (2) Ισορροπίες υγρού-αερίου (π.χ. μεταφορά CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση)
- (3) Ισορροπίες υγρού-στερεού (π.χ. καταβύθιση ιζημάτων)

Το φυσικοχημικό σύστημα είναι πολύ σημαντικό κατά τη μοντελοποίηση των αναερόβιων συστημάτων διότι (254):

- Μπορεί να εκτιμηθεί ένας αριθμός παραγόντων βιολογικής παρεμπόδισης όπως για παράδειγμα είναι το pH, τα μοριακά οξέα και βάσεις και οι συγκεντρώσεις των διαλυτών αερίων στην υγρή φάση.
- Σημαντικές μεταβλητές όπως η ροή του αερίου και η ανθρακική αλκαλικότητα εξαρτώνται από την ορθή εκτίμηση των φυσικοχημικών διεργασιών.
- Συχνά το κύριο λειτουργικό κόστος στους αναερόβιους χωνευτήρες είναι ο έλεγχος του pH μέσω της προσθήκης ισχυρών οξέων ή βάσεων. Στις περιπτώσεις αυτές, το σημείο ελέγχου και οι προστιθέμενες ποσότητες ρυθμιστικών διαλυμάτων μπορούν να υπολογιστούν από τις φυσικοχημικές ισορροπίες.

### 6.2.2.1 Ισορροπίες υγρού-υγρού

Στο μοντέλο που οικοδομήθηκε ως ισορροπίες υγρού-υγρού ενσωματώθηκαν οι εξής:

- Ισορροπία ιονισμού οξικού οξέος
- Ισορροπία ιονισμού προπιονικού οξέος

- Ισορροπία ιονισμού βουτυρικού οξέος
- Ισορροπία ιονισμού αμμωνίας
- Ισορροπία ολικού θείου
- Ισορροπία ανθρακικών ιόντων.

#### 6.2.2.1.1 Ισορροπία ιονισμού πτητικών οξέων

Η συνολική συγκέντρωση κάθε είδους πτητικού λιπαρού οξέος VFA (Ac, Prop, But) αποτελείται από τα ιόντα  $VFA^-$  και από τα μη ιονισμένα οξέα  $VFA_{mol}$  (251) (275) (307) (416) (406) (411).

$$VFA = VFA_{mol} + VFA^- \quad \text{Εξίσωση 6.31}$$

Η σταθερά ισορροπίας είναι ίση με:

$$K_a = \frac{H^+ \cdot VFA^-}{VFA_{mol}} \quad \text{Εξίσωση 6.32}$$

όπου η συγκέντρωση των  $H^+$  υπολογίζεται μέσω του pH και για το οξικό οξύ  $K_a=1,76 \cdot 10^{-5}$  (247) (254), για το προπιονικό οξύ  $K_a=1,34 \cdot 10^{-5}$  (254) (422) και για το βουτυρικό οξύ  $K_a=1,54 \cdot 10^{-5}$  (254) (422).

#### 6.2.2.1.2 Ισορροπία ιονισμού αμμωνίας

Η συνολική συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου  $NH_3$  αποτελείται από τα αμμωνιακά ιόντα  $NH_4^+$  και από το μη ιονισμένο αμμωνιακό άζωτο  $NH_{3mol}$  (275) (415).

$$NH_3 = NH_{3mol} + NH_4^+ \quad \text{Εξίσωση 6.33}$$

Η σταθερά ισορροπίας είναι ίση με:

$$K_b = \frac{OH^- \cdot NH_4^+}{NH_{3mol}} \quad \text{Εξίσωση 6.34}$$

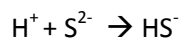
όπου η συγκέντρωση των  $OH^-$  και πάλι υπολογίζεται μέσω του pH. Η σταθερά ιονισμού  $K_b$  είναι ίση με  $1,79 \cdot 10^{-5}$  (247).

#### 6.2.2.1.3 Ισορροπία θειούχων ιόντων

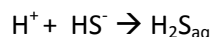
Οι χημικές αντιδράσεις του ανόργανου θείου περιλαμβάνουν τις ακόλουθες μορφές του: διαλυτό  $H_2S$  ( $H_2S_{aq}$ ), θειούχα ιόντα ( $S^{2-}$ ), όξινα θειούχα ιόντα ( $HS^-$ ) και θειικά ιόντα ( $SO_4^{2-}$ ). Το ολικό ανόργανο θείο (TS) ισούται με το άθροισμα των συγκεντρώσεων όλων των προαναφερθέντων ειδών (307) (331):



Οι ισορροπίες που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες:



$$\text{με σταθερά ισορροπίας } K_1 = \frac{HS^-}{H^+ \cdot S^{2-}} = 8,33 \cdot 10^{12} \quad (423) \quad \text{Εξίσωση 6.36}$$



$$\text{με σταθερά ισορροπίας } K_2 = \frac{H_2S_{aq}}{H^+ \cdot HS^-} = 10^7 \quad (423) \quad \text{Εξίσωση 6.37}$$

Με συνδυασμό των παραπάνω εξισώσεων (5.38-5.40) και γνωρίζοντας την ολική συγκέντρωση του ανόργανου θείου TS μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του διαλυτού υδρόθειου  $H_2S_{aq}$  από την ακόλουθη σχέση:

$$H_2S_{aq} = \frac{TS}{\left(1 + \frac{1}{K_2 \cdot 10^{-pH}} + \frac{K_1}{K_2}\right)} \quad \text{Εξίσωση 6.38}$$

ενώ η συγκέντρωση των όξινων θειούχων ιόντων ( $HS^-$ ) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$HS^- = \frac{K_1}{K_2} H_2S_{aq} \quad \text{Εξίσωση 6.39}$$

και η συγκέντρωση των θειούχων ιόντων ( $S^{2-}$ ) από τη σχέση:

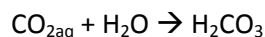
$$S^{2-} = \frac{H_2S_{aq}}{K_2 \cdot 10^{-pH}} \quad \text{Εξίσωση 6.40}$$

#### 6.2.2.1.4 Ισορροπία ανθρακικών ιόντων

Οι χημικές αντιδράσεις του ανόργανου άνθρακα περιλαμβάνουν τις ακόλουθες μορφές του: διαλυτό  $CO_2$  ( $CO_{2aq}$ ), ανθρακικό οξύ ( $H_2CO_3$ ), όξινα ανθρακικά ιόντα ( $HCO_3^-$ ) και ανθρακικά ιόντα ( $CO_3^{2-}$ ). Ο ολικός ανόργανος άνθρακας ( $C_{in}$ ) ισούται με το άθροισμα των συγκεντρώσεων όλων των προαναφερθέντων ειδών (307):

$$C_{in} = CO_{2aq} + H_2CO_3 + HCO_3^- + CO_3^{2-} \quad \text{Εξίσωση 6.41}$$

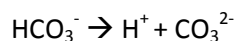
Οι ισορροπίες που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες (411) (424) (425):



$$\text{με σταθερά ισορροπίας } K_1 = \frac{H_2CO_3}{CO_{2aq}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \quad (423) \quad \text{Εξίσωση 6.42}$$



$$\text{με σταθερά ισορροπίας } K_2 = \frac{H^+ \cdot HCO_3^-}{H_2CO_3} = 2 \cdot 10^{-4} \quad (423) \quad \text{Εξίσωση 6.43}$$



$$\text{με σταθερά ισορροπίας } K_3 = \frac{H^+ \cdot CO_3^{2-}}{HCO_3^-} = 4,69 \cdot 10^{-11} \quad (423) \quad \text{Εξίσωση 6.44}$$

Με συνδυασμό των παραπάνω εξισώσεων (5.44-5.47) και γνωρίζοντας την ολική συγκέντρωση του ανόργανου άνθρακα  $C_{in}$  μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση των όξινων ανθρακικών ιόντων  $HCO_3^-$  από την ακόλουθη σχέση:

$$HCO_3^- = \frac{C_{in}}{\left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_1 \cdot K_2} + \frac{10^{-pH}}{K_2} + \frac{K_3}{10^{-pH}}\right)} \quad \text{Εξίσωση 6.45}$$

ενώ η συγκέντρωση του διαλυμένου  $CO_2$  ( $CO_{2aq}$ ) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$CO_{2aq} = \frac{10^{-pH} \cdot HCO_3^-}{K_1 \cdot K_2} \quad \text{Εξίσωση 6.46}$$

### 6.2.2.2 Ισορροπίες υγρού-αερίου

Θεωρούμε ότι το παραγόμενο βιοαέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και υδρόθειο. Εξαιτίας της πολύ χαμηλής διαλυτότητας του μεθανίου, η συγκέντρωση του διαλυτού μεθανίου θεωρείται αμελητέα και το παραγόμενο μεθάνιο διαφεύγει απευθείας στην αέρια φάση.

Για τον υπολογισμό του ρυθμού ροής του αερίου διοξειδίου του άνθρακα  $CO_2$ , υδρόθειου  $H_2S$  και υδρογόνου  $H_2$ , θα πρέπει να ληφθούν υπόψη όλες οι ισορροπίες τους στην υγρή φάση. Η παροχή του κάθε αερίου  $q_{Ci}$  μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας το νόμο του Henry από την ακόλουθη σχέση (251) (406) (414) (411):

$$q_{Ci} = k_{La_i} \cdot (C_{aq,i} - K_{H,i} \cdot p_i) \quad \text{Εξίσωση 6.47}$$

όπου  $k_{La_i}$ : η σταθερά μεταφοράς υγρού-αερίου

$K_{H,i}$ : η σταθερά Henry

$p_i$ : η μερική πίεση του αερίου

$C_{aq,i}$ : η συγκέντρωση στην υγρή φάση

Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 6.1) οι σταθερές μεταφοράς υγρού-αερίου και οι σταθερές Henry για το διοξείδιο του άνθρακα CO<sub>2</sub>, το υδρόθειο H<sub>2</sub>S και το υδρογόνο H<sub>2</sub>.

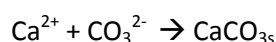
Πίνακας 6.1: Σταθερές μεταφοράς υγρού - αερίου και οι σταθερές Henry για το CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S και το H<sub>2</sub>

	$k_L a \text{ (d}^{-1}\text{)}$	$K_H \text{ (mol}\cdot\text{atm}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$
CO <sub>2</sub>	10 (414)	0,066 (254) (422)
H <sub>2</sub> S	10 (414)	0,117 (414)
H <sub>2</sub>	5 (414)	2,075 (254) (422)

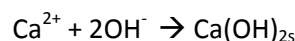
### 6.2.2.3 Ισορροπίες υγρού-στερεού

#### Καταβύθιση ιζημάτων ασβεστίου

Οι καταβυθίσεις στερεών ιζημάτων είναι αποτέλεσμα της μετατροπής κατιόντων και ανιόντων σε ουδέτερη, ανόργανη, στερεή μορφή. Δυσνητικά, συνήθη ιζήματα στους αναερόβιους χωνευτήρες είναι το ανθρακικό ασβέστιο, το φωσφορικό ασβέστιο, το ανθρακικό μαγνήσιο και τα θειούχα ιζήματα μετάλλων. Η μοντελοποίηση της καταβύθισης ανόργανων ιζημάτων είναι σημαντική για την πληρότητα κάθε μοντέλου (254) (411). Στη συγκεκριμένη περίπτωση λήφθηκε υπόψη η καταβύθιση του ανθρακικού ασβεστίου και του υδροξειδίου του ασβεστίου.



με σταθερά  $K_{sp, \text{CaCO}_3} = 10^8$  (388) (426)



με σταθερά  $K_{sp, \text{Ca(OH)}_2} = 10^{3,75}$  (426)

Δεδομένου ότι το μοντέλο που οικοδομήθηκε είναι δυναμικό, κρίθηκε σκόπιμο οι ισορροπίες υγρού-στερεού να μη θεωρηθούν ακαριαίες. Για το λόγο αυτό, ενσωματώθηκε στο μοντέλο ρυθμός μεταφοράς από την υγρή στην στερεή φάση ( $q_s$ ), σύμφωνα με την εξίσωση:

$$q_{s,i} = k_L s_i \cdot (C_{aq,i} - C_{aq,th,i}) \quad \text{Εξίσωση 6.48}$$

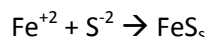
όπου  $k_L s_i$ : η σταθερά μεταφοράς υγρού-στερεού

$C_{aq,th,i}$ : η συγκέντρωση στην υγρή φάση που υπολογίζεται από τις φυσικοχημικές ισορροπίες

#### Καταβύθιση ιζημάτων σιδήρου

Η μοντελοποίηση της καταβύθισης θειούχων μετάλλων είναι σημαντική όταν συμπεριληφθεί η αναγωγή θειικών ιόντων και όταν γίνεται προσθήκη στο σύστημα ιόντων

σιδήρου (415) (427). Δεδομένου ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση συντρέχουν και οι δύο παραπάνω λόγοι, η καταβύθιση θείουχου σιδήρου FeS λήφθηκε υπόψη.



με σταθερά  $K_{sp} = 10^{-18}$  (275)

Δεδομένου ότι το μοντέλο που οικοδομήθηκε είναι δυναμικό, κρίθηκε σκόπιμο οι ισορροπίες υγρού-στερεού να μη θεωρηθούν ακαριαίες. Για το λόγο αυτό, ενσωματώθηκε στο μοντέλο ρυθμός μεταφοράς από την υγρή στην στερεή φάση ( $q_s$ ), σύμφωνα με την εξίσωση:

$$q_s = k_{LS_{FeS}} \cdot (\text{FeS}_{aq} - \text{FeS}_{aq,th}) \quad \text{Εξίσωση 6.49}$$

όπου  $k_{LS}$ : η σταθερά μεταφοράς υγρού-στερεού

$\text{FeS}_{aq,th}$ : η συγκέντρωση FeS στην υγρή φάση που υπολογίζεται από τις φυσικοχημικές ισορροπίες

#### Καταβύθιση ιζήματος λιπών

Η καταβύθιση ιζημάτων λιπών με μεταλλικά κατιόντα λήφθηκε επίσης υπόψη κατά τη μοντελοποίηση της διεργασίας, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$q_s = k_{LS_{fats}} \cdot fats \quad \text{Εξίσωση 6.50}$$

θεωρώντας ότι τα μεταλλικά κατιόντα ήταν πάντα σε περίσσεια στο σύστημα.

### 6.2.3 Υδροδυναμικά στοιχεία του UASB αντιδραστήρα

Τα ισοζύγια μάζας για το υπόστρωμα, το βιοαέριο και τους μικροοργανισμούς που μπορούν να περιγράψουν τη διεργασία στο σύνολό της μπορούν να καταστρωθούν μαθηματικά εάν πέρα από τις λειτουργικές συνθήκες είναι γνωστά τα ακόλουθα: τα υδραυλικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα, η κατανομή της λάσπης στον αντιδραστήρα και η κινητική όλων των βιολογικών αντιδράσεων.

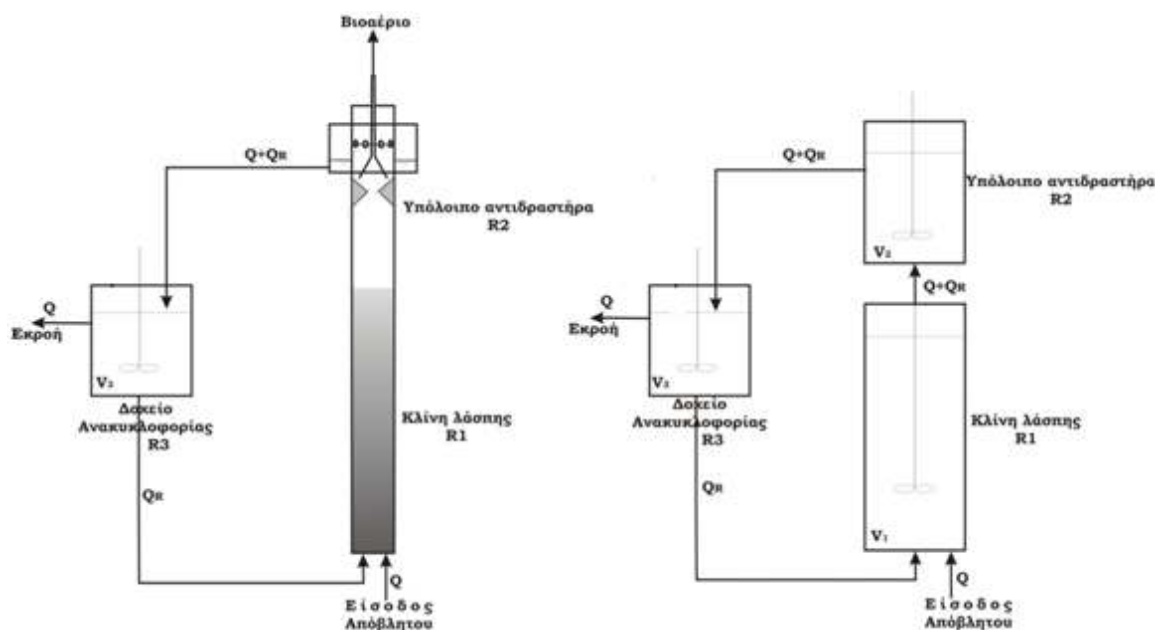
Ως προς τα υδραυλικά χαρακτηριστικά αντιδραστήρων ανοδικής ροής, έχει βρεθεί ότι τέτοιου τύπου αντιδραστήρες μπορούν να περιγραφούν ικανοποιητικά από δύο διαδοχικούς αντιδραστήρες πλήρους ανάδευσης (428) (359) (429) (406) (430) (431). Ο ένας αντιδραστήρας προσομοιάζει την κλίση της λάσπης και ο άλλος τον υπόλοιπο αναερόβιο αντιδραστήρα.

Σε έναν αντιδραστήρα ανοδικής ροής με αναερόβια λάσπη υψηλής καθιζησιμότητας, η λάσπη κατανέμεται ως ακολούθως (359) (429):

1. Η συγκέντρωση της λάσπης στην κλίνη είναι σταθερή και δεν μεταβάλλεται με την απόσταση από τον πυθμένα του αντιδραστήρα δεδομένου ότι τα αναερόβια συστήματα λειτουργούν ικανοποιητικά σε στατικές συνθήκες.
2. Η λάσπη στο υπόλοιπο τμήμα του αντιδραστήρα προέρχεται από τη λάσπη της κλίνης που παρασύρεται από τις φυσαλίδες του παραγόμενου βιοαερίου. Έχει βρεθεί ότι για δεδομένες λειτουργικές συνθήκες η μέση συγκέντρωση της λάσπης είναι σταθερή και η λάσπη κατανέμεται ομοιόμορφα και σε αυτό το τμήμα του αντιδραστήρα. Εξαρτάται όμως, από την παραγωγή του αερίου, τις ιδιότητες καθίζησης της λάσπης και σε μικρότερο βαθμό από την ταχύτητα ανόδου.
3. Η τρίτη περιοχή είναι η ζώνη του διαχωριστή τριών φάσεων όπου η συγκέντρωση της λάσπης μειώνεται στο ελάχιστο. Στην εκροή, πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη. Το ελάχιστο αυτό καθορίζεται από τη απόδοση του διαχωριστή, η οποία εξαρτάται από τις ιδιότητες καθίζησης της λάσπης, τα χαρακτηριστικά ροής στο διαχωριστή, το φορτίο της λάσπης και την απόδοση του διαχωριστή ως προς την απομάκρυνση του αερίου.

Στο μοντέλο που καταστρώθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, ο UASB αντιδραστήρας προσομοιώθηκε με δύο διαδοχικούς αντιδραστήρες πλήρους ανάδευσης. Το δοχείο ανακυκλοφορίας για το συμβατικό UASB αντιδραστήρα αποτελεί κάθε φορά τον τρίτο εν σειρά αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης. Ως προς την κατανομή της λάσπης, λαμβάνοντας υπόψη τις μετρήσεις των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών καθ' όλο το ύψος του αντιδραστήρα, θεωρήθηκε ότι όλη η βιολογική λάσπη ήταν συγκεντρωμένη στο κατώτερο τμήμα του αντιδραστήρα, ενώ ο υπόλοιπος αντιδραστήρας είχε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στερεών γεγονός που καθιστούσε δόκιμη την υπόθεση ότι η συγκέντρωση της λάσπης σε αυτό το τμήμα ήταν περίπου μηδενική. Συνεπώς, όλες οι βιολογικές δράσεις λαμβάνουν χώρα στη κλίνη της λάσπης.

Σχηματικά, η υδροδυναμική του μοντέλου παρουσιάζεται παρακάτω (Σχήμα 6.2) (430):



Σχήμα 6.2: Προφίλ ροής στην μονάδα αναερόβιας χώνευσης

- όπου ο αντιδραστήρας R1 αναπαριστά την κλίνη της λάσπης όγκου V1,
- ο αντιδραστήρας R2 αναπαριστά τον υπόλοιπο αντιδραστήρα όγκου V2
- ο αντιδραστήρας R3 αναπαριστά το δοχείο ανακυκλοφορίας όγκου V3 και
- $Q_R$  είναι η παροχή της ανακυκλοφορίας του υγρού
- $Q$  είναι η παροχή του αποβλήτου

### 6.3 ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ

Στη συνέχεια, θα καταστρωθούν όλα τα ισοζύγια μάζας στο σύστημα που μελετήθηκε. Με βάση το μοντέλο που κατασκευάστηκε, θα καταστρωθούν ισοζύγια για τα ακόλουθα:

- Άνθρακας που προσροφάται,  $C_{abs}$
- Λίπη, fats
- Εύκολα βιοαποδομήσιμος άνθρακας (διαλυτός),  $C_s$
- Μη βιοαποδομήσιμος άνθρακας,  $C_{nd}$
- Οξικό οξύ, Ac
- Προπιονικό οξύ, Prop
- Βουτυρικό οξύ, But
- Ανόργανος άνθρακας,  $C_{in}$
- Θείο, TS
- Μεθάνιο,  $CH_4$
- Υδρογόνο,  $H_2$
- Άζωτο,  $NH_3$
- Ασβέστιο, Ca
- Σίδηρος, Fe
- Υδρολυτικά και οξυγενετικά βακτήρια FB (Fermentative bacteria)
- Συντροφικά βακτήρια 1 SB1 (Syntrophic bacteria)
- Συντροφικά βακτήρια 2 SB2 (Syntrophic bacteria)
- Ομοοξικογενετικά βακτήρια HAB (Homoacetogenic bacteria)
- Οξικόφιλα μεθανογενή βακτήρια AMB (Acetophilic methanogenic bacteria)
- Μεθανογενή βακτήρια MB (Methanogenic bacteria)
- Θειοβακτήρια SRB (Sulfate reducing bacteria)

Όλες οι συγκεντρώσεις εκφράζονται σε  $g \cdot C \cdot L^{-1}$ , εκτός των συγκεντρώσεων του θείου, του υδρογόνου, του ασβεστίου, του σιδήρου και του αζώτου που έχουν εκφραστεί σε  $mol \cdot L^{-1}$ . Εφ' εξής, οι δείκτες 1, 2, 3 θα αντιστοιχούν στους αντιδραστήρες R1, R2, R3 αντίστοιχα. Ακολούθως, θα μελετηθεί κάθε αντιδραστήρας χωριστά.



### 6.3.1 Αντιδραστήρας R1

Για κάθε συστατικό F το ισοζύγιο μάζας στον αντιδραστήρα R1 δίδεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{dF_1}{dt} \cdot V_1 = Q \cdot F_{in} + Q_R \cdot F_3 - (Q + Q_R) \cdot F_1 + r \cdot V_1 \quad \text{Εξίσωση 6.51}$$

όπου  $F_{in}$  η συγκέντρωση του συστατικού F στην τροφοδοσία του αποβλήτου

$r$  ο ρυθμός παραγωγής του συστατικού F

Η τροφοδοσία του αποβλήτου είναι απαλλαγμένη από πτητικά οξέα και ανόργανο άνθρακα.

Για κάθε συστατικό F, ο ρυθμός παραγωγής του υπολογίζεται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

- Άνθρακας που προσροφάται,  $C_{abs}$

$$r = -k_d \cdot C_{abs,1} \quad \text{Εξίσωση 6.52}$$

- Λίπη που υδρολύονται και προσροφώνται στη λάσπη

$$r = -k_{d,fats} \cdot fats - k_{Ls,fats} \cdot fats \quad \text{Εξίσωση 6.53}$$

- Εύκολα βιοαποδομήσιμος άνθρακας (διαλυτός),  $C_s$

$$r = k_d \cdot C_{abs,1} - \frac{K_{max,FB} \cdot C_{s,1}}{K_{S,FB} + C_{s,1}} \cdot FB \quad \text{Εξίσωση 6.54}$$

- Μη βιοαποδομήσιμος άνθρακας,  $C_{nd}$

$$r=0 \quad \text{Εξίσωση 6.55}$$

- Οξικό οξύ, Ac

$$r = \frac{0,125 \cdot 2}{0,037 \left(1 - \frac{\Delta G_1}{12,44}\right)} \cdot 6,14 \cdot \frac{K_{max,FB} \cdot C_{s,1}}{K_{S,FB} + C_{s,1}} \cdot \frac{\Delta G_1}{\sum_{i=1}^4 \Delta G_i} \cdot FB +$$

$$\frac{0,125 \cdot 2}{0,071 \left(1 - \frac{\Delta G_5}{17,71}\right)} \cdot 3 \cdot \frac{K_{max,SB1} \cdot Prop_1}{K_{S,SB1} + Prop_1} \cdot SB1 + \frac{0,125 \cdot 2}{0,05 \left(1 - \frac{\Delta G_6}{17,46}\right)} \cdot 4 \cdot \frac{K_{max,SB2} \cdot But_1}{K_{S,SB2} + But_1} \cdot SB2$$

$$+ \frac{0,125 \cdot 2 \cdot 12}{0,5 \left(1 - \frac{\Delta G_7}{11,37}\right)} \cdot \frac{K_{max,HAB} \cdot H_{2,1}}{K_{S,HAB} + H_{2,1}} \cdot HAB + \frac{K_{max,AMB} \cdot Ac_1}{K_{S,AMB} + Ac_1} \cdot AMB$$

Εξίσωση 6.56

- Προπιονικό οξύ, Prop

$$r = \frac{0,071 \cdot 3}{0,037 \left(1 - \frac{\Delta G_2}{12,44}\right) \cdot 6,14} \cdot \frac{K_{\max,FB} \cdot C_{s,1}}{K_{S,FB} + C_{s,1}} \cdot \frac{\Delta G_2}{\sum_{i=1}^4 \Delta G_i} \cdot FB - \frac{K_{\max,SB1} \cdot Prop_1}{K_{S,SB1} + Prop_1} \cdot SB1$$

Εξίσωση 6.57

- Βουτυρικό οξύ, But

$$r = \frac{0,05 \cdot 4}{0,037 \left(1 - \frac{\Delta G_3}{12,44}\right) \cdot 6,14} \cdot \frac{K_{\max,FB} \cdot C_{s,1}}{K_{S,FB} + C_{s,1}} \cdot \frac{\Delta G_3}{\sum_{i=1}^4 \Delta G_i} \cdot FB - \frac{K_{\max,SB2} \cdot But_1}{K_{S,SB2} + But_1} \cdot SB2$$

Εξίσωση 6.58

- Διαλυτός ανόργανος άνθρακας, C<sub>in</sub>

$$r = \frac{-0,024 + 0,024 \frac{\Delta G_1}{12,44}}{0,037 \left(1 - \frac{\Delta G_1}{12,44}\right) \cdot 6,14} \cdot \frac{K_{\max,FB} \cdot C_{s,1}}{K_{S,FB} + C_{s,1}} \cdot \frac{\Delta G_1}{\sum_{i=1}^4 \Delta G_i} \cdot FB + \frac{-0,0121 + 0,024 \frac{\Delta G_2}{12,44}}{0,037 \left(1 - \frac{\Delta G_2}{12,44}\right) \cdot 6,14} \cdot \frac{K_{\max,FB} \cdot C_{s,1}}{K_{S,FB} + C_{s,1}} \cdot \frac{\Delta G_2}{\sum_{i=1}^4 \Delta G_i} \cdot FB +$$

$$\frac{-0,026 + 0,024 \frac{\Delta G_3}{12,44}}{0,037 \left(1 - \frac{\Delta G_1}{12,44}\right) \cdot 6,14} \cdot \frac{K_{\max,FB} \cdot C_{s,1}}{K_{S,FB} + C_{s,1}} \cdot \frac{\Delta G_3}{\sum_{i=1}^4 \Delta G_i} \cdot FB + \frac{-0,226 + 0,024 \frac{\Delta G_4}{12,44}}{0,037 \left(1 - \frac{\Delta G_1}{12,44}\right) \cdot 6,14} \cdot \frac{K_{\max,FB} \cdot C_{s,1}}{K_{S,FB} + C_{s,1}} \cdot \frac{\Delta G_4}{\sum_{i=1}^4 \Delta G_i} \cdot FB +$$

$$\frac{0,036 + 0,036 \frac{\Delta G_5}{17,71}}{0,071 \left(1 - \frac{\Delta G_5}{17,71}\right) \cdot 3} \cdot \frac{K_{\max,SB1} \cdot Prop_1}{K_{S,SB1} + Prop_1} \cdot SB1 + \frac{-0,05 + 0,05 \frac{\Delta G_6}{17,46}}{0,05 \left(1 - \frac{\Delta G_6}{17,46}\right) \cdot 4} \cdot \frac{K_{\max,SB2} \cdot But_1}{K_{S,SB2} + But_1} \cdot SB2 +$$

$$\frac{\left(-0,25 + 0,25 \frac{\Delta G_7}{11,37}\right) \cdot 12}{0,5 \left(1 - \frac{\Delta G_7}{11,37}\right)} \cdot \frac{K_{\max,HAB} \cdot H_{2,1}}{K_{S,HAB} + H_{2,1}} \cdot HAB + \frac{0,125}{0,125 \left(1 - \frac{\Delta G_8}{17,86}\right) \cdot 2} \cdot \frac{K_{\max,AMB} \cdot Ac_1}{K_{S,AMB} + Ac_1} \cdot AMB +$$

$$\frac{\left(-0,125 + 0,25 \frac{\Delta G_9}{11,37}\right) \cdot 12}{0,5 \left(1 - \frac{\Delta G_9}{11,37}\right)} \cdot \frac{K_{\max,MB} \cdot H_{2,1}}{K_{S,MB} + H_{2,1}} \cdot MB + \frac{0,25 \frac{\Delta G_{10}}{11,37} \cdot 12}{0,125} \cdot \frac{K_{\max,SRB} \cdot SO_{4,1}^{2-}}{K_{S,SRB} + SO_{4,1}^{2-}} \cdot SRB$$

$$- k_L a_{CO_2} \cdot (CO_{2aq} - K_{H,CO_2} \cdot p_{CO_2}) - k_L s_{CaCO_3} \cdot (CaCO_{3aq} - CaCO_{3aq,th}) \cdot 12$$

Εξίσωση 6.59

- Θείο, TS

$$r = - \frac{K_{\max,SRB} \cdot SO_{4,1}^{2-}}{K_{S,SRB} + SO_{4,1}^{2-}} \cdot SRB - k_L a_{H_2S} \cdot (H_2S_{aq} - K_{H,H_2S} \cdot p_{H_2S})$$

Εξίσωση 6.60

- Μεθάνιο, CH<sub>4</sub>

$$r = \frac{0,125}{0,125 \left(1 - \frac{\Delta G_8}{17,86}\right) \cdot 2} \cdot \frac{K_{\max,AMB} \cdot Ac_1}{K_{S,AMB} + Ac_1} \cdot AMB + \frac{0,125 \cdot 12}{0,5 \left(1 - \frac{\Delta G_9}{11,37}\right)} \cdot \frac{K_{\max,MB} \cdot H_{2,1}}{K_{S,MB} + H_{2,1}} \cdot MB$$

Εξίσωση 6.61

- Υδρογόνο, H<sub>2</sub>

$$r = \frac{0,5}{0,037 \left(1 - \frac{\Delta G_1}{12,44}\right) \cdot 6,14 \cdot 12} \cdot \frac{K_{\max,FB} \cdot C_{s,1}}{K_{S,FB} + C_{s,1}} \cdot \frac{\Delta G_4}{\sum_{i=1}^4 \Delta G_i} \cdot FB - \frac{K_{\max,HAB} \cdot H_{2,1}}{K_{S,HAB} + H_{2,1}} \cdot HAB - \frac{K_{\max,MB} \cdot H_{2,1}}{K_{S,MB} + H_{2,1}} \cdot MB - \frac{0,5 \left(1 - \frac{\Delta G_{10}}{11,37}\right)}{0,125} \cdot \frac{K_{\max,SRB} \cdot SO_{4,1}^{2-}}{K_{S,SRB} + SO_{4,1}^{2-}} \cdot SRB - k_L a_{H_2} \cdot (H_{2,aq} - K_{H,H_2} \cdot p_{H_2})$$

Εξίσωση 6.62

- Άζωτο που προσροφάται, N<sub>abs</sub>

$$r = -k_d \cdot \frac{C_{abs,1}}{6,14 \cdot 12}$$

Εξίσωση 6.63

- Άζωτο, NH<sub>3</sub>

$$r = k_d \cdot \frac{C_{abs,1}}{6,14 \cdot 12} - \sum_{i=1}^4 \frac{-0,037 + 0,0132 \frac{\Delta G_i}{12,44}}{0,037 \left(1 - \frac{\Delta G_i}{12,44}\right) \cdot 6,14 \cdot 12} \cdot \frac{K_{\max,FB} \cdot C_{s,1}}{K_{S,FB} + C_{s,1}} \cdot \frac{\Delta G_i}{\sum_{i=1}^4 \Delta G_i} \cdot FB + \frac{0,05 \frac{\Delta G_5}{17,71}}{0,071 \left(1 - \frac{\Delta G_5}{17,71}\right) \cdot 3 \cdot 12} \cdot \frac{K_{\max,SB1} \cdot Prop_1}{K_{S,SB1} + Prop_1} \cdot SB1 + \frac{0,05 \frac{\Delta G_6}{17,46}}{0,05 \left(1 - \frac{\Delta G_6}{17,46}\right) \cdot 4 \cdot 12} \cdot \frac{K_{\max,SB2} \cdot But_1}{K_{S,SB2} + But_1} \cdot SB2 + \frac{0,05 \frac{\Delta G_7}{11,37}}{0,5 \left(1 - \frac{\Delta G_7}{11,37}\right)} \cdot \frac{K_{\max,HAB} \cdot H_{2,1}}{K_{S,HAB} + H_{2,1}} \cdot HAB + \frac{0,05 \frac{\Delta G_8}{17,86}}{0,125 \left(1 - \frac{\Delta G_8}{17,86}\right) \cdot 2 \cdot 12} \cdot \frac{K_{\max,AMB} \cdot Ac_1}{K_{S,AMB} + Ac_1} \cdot AMB + \frac{0,05 \frac{\Delta G_9}{11,37}}{0,5 \left(1 - \frac{\Delta G_9}{11,37}\right)} \cdot \frac{K_{\max,MB} \cdot H_{2,1}}{K_{S,MB} + H_{2,1}} \cdot MB + \frac{0,05 \frac{\Delta G_{10}}{11,37}}{0,5 \left(1 - \frac{\Delta G_{10}}{11,37}\right)} \cdot \frac{K_{\max,SRB} \cdot SO_{4,1}^{2-}}{K_{S,SRB} + SO_{4,1}^{2-}} \cdot SRB$$

Εξίσωση 6.64

- Ασβέστιο, Ca

$$r = -k_L s_{CaCO_3} \cdot (CaCO_{3,aq} - CaCO_{3,aq,th})$$

Εξίσωση 6.65

- Σίδηρος, Fe

$$r = k_{LsFeS} \cdot (FeS_{aq} - FeS_{aq,th})$$

Εξίσωση 6.66

- Υδρολυτικά και οξυγενετικά βακτήρια FB (Fermentative bacteria)

$$r = - \sum_{i=1}^4 \frac{-0,05 \frac{\Delta G_i}{12,44} \cdot 5}{0,037 \left(1 - \frac{\Delta G_i}{12,44}\right) \cdot 6,14} \cdot \frac{K_{\max,FB} \cdot C_{s,1}}{K_{S,FB} + C_{s,1}} \cdot \frac{\Delta G_i}{\sum_{i=1}^4 \Delta G_i} \cdot FB - b_{FB} \cdot FB \quad \text{Εξίσωση 6.67}$$

$$\text{όπου } b_{FB} = 0,005 \text{ d}^{-1} (254) (416)$$

- Συντροφικά βακτήρια 1 SB1 (Syntrophic bacteria)

$$r = \frac{-0,05 \frac{\Delta G_5}{17,71} \cdot 5}{0,071 \left(1 - \frac{\Delta G_5}{17,71}\right) \cdot 3} \cdot \frac{K_{\max,SB1} \cdot \text{Pr op}_1}{K_{S,SB1} + \text{Pr op}_1} \cdot SB1 - b_{SB1} \cdot SB1 \quad \text{Εξίσωση 6.68}$$

$$\text{όπου } b_{SB1} = 0,005 \text{ d}^{-1} (254) (416)$$

- Συντροφικά βακτήρια 2 SB2 (Syntrophic bacteria)

$$r = \frac{-0,05 \frac{\Delta G_6}{17,46} \cdot 5}{0,05 \left(1 - \frac{\Delta G_6}{17,46}\right) \cdot 4} \cdot \frac{K_{\max,SB2} \cdot \text{But}_1}{K_{S,SB2} + \text{But}_1} \cdot SB2 - b_{SB2} \cdot SB2 \quad \text{Εξίσωση 6.69}$$

$$\text{όπου } b_{SB2} = 0,005 \text{ d}^{-1} (254) (255)$$

- Ομοοξικογενετικά βακτήρια HAB (Homoacetogenic bacteria)

$$r = \frac{-0,05 \frac{\Delta G_7}{11,37} \cdot 12 \cdot 5}{0,5 \left(1 - \frac{\Delta G_7}{11,37}\right)} \cdot \frac{K_{\max,HAB} \cdot H_{2,1}}{K_{S,HAB} + H_{2,1}} \cdot HAB - b_{HAB} \cdot HAB \quad \text{Εξίσωση 6.70}$$

$$\text{όπου } b_{HAB} = 0,0045 \text{ d}^{-1} (247) (254)$$

- Οξικόφιλα μεθανογενή βακτήρια AMB (Acetophilic methanogenic bacteria)

$$r = \frac{-0,05 \frac{\Delta G_8}{17,86} \cdot 5}{0,125 \left(1 - \frac{\Delta G_8}{17,86}\right) \cdot 2} \cdot \frac{K_{\max,AMB} \cdot \text{Ac}_1}{K_{S,AMB} + \text{Ac}_1} \cdot AMB - b_{AMB} \cdot AMB \quad \text{Εξίσωση 6.71}$$

$$\text{όπου } b_{AMB} = 0,002 \text{ d}^{-1} (247) (254)$$

- Μεθανογενή βακτήρια MB (Methanogenic bacteria)

$$r = \frac{-0,05 \frac{\Delta G_9}{11,37} \cdot 5 \cdot 12}{0,5 \left(1 - \frac{\Delta G_9}{11,37}\right)} \cdot \frac{K_{\max,MB} \cdot H_{2,1}}{K_{S,MB} + H_{2,1}} \cdot MB - b_{MB} \cdot MB \quad \text{Εξίσωση 6.72}$$

$$\text{όπου } b_{MB} = 0,0045 \text{ d}^{-1} (247) (254)$$

- Θειοβακτήρια SRB (Sulfate reducing bacteria)

$$r = \frac{-0,05 \frac{\Delta G_{10}}{11,37} \cdot 5 \cdot 12}{0,125} \cdot \frac{K_{\max,SRB} \cdot SO_{4,1}^{2-}}{K_{S,SRB} + SO_{4,1}^{2-}} \cdot SRB - b_{SRB} \cdot SRB \quad \text{Εξίσωση 6.73}$$

όπου  $b_{SRB} = 0,002 \text{ d}^{-1}$  (414)

### 6.3.2 Αντιδραστήρας R2

Στον αντιδραστήρα R2, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, δε λαμβάνουν χώρα βιολογικές αντιδράσεις. Επομένως, τα ισοζύγια μάζας για κάθε μία από τις παρακάτω παραμέτρους:

- Άνθρακας που προσροφάται,  $C_{abs}$
- Λίπη, fats
- Εύκολα βιοαποδομήσιμος άνθρακας (διαλυτός),  $C_s$
- Μη βιοαποδομήσιμος άνθρακας,  $C_{nd}$
- Οξικό οξύ, Ac
- Προπιονικό οξύ, Prop
- Βουτυρικό οξύ, But
- Θείο, TS
- Ασβέστιο, Ca
- Σίδηρος, Fe
- Μεθάνιο,  $CH_4$
- Υδρογόνο,  $H_2$
- Άζωτο,  $NH_3$
- Υδρολυτικά και οξυγενετικά βακτήρια FB (Fermentative bacteria)
- Συντροφικά βακτήρια 1 SB1 (Syntrophic bacteria)
- Συντροφικά βακτήρια 2 SB2 (Syntrophic bacteria)
- Ομοοξικογενετικά βακτήρια HAB (Homoacetogenic bacteria)
- Οξικόφιλα μεθανογενή βακτήρια AMB (Acetophilic methanogenic bacteria)
- Μεθανογενή βακτήρια MB (Methanogenic bacteria)
- Θειοβακτήρια SRB (Sulfate reducing bacteria)

είναι της μορφής:

$$\frac{dF_2}{dt} \cdot V_2 = (Q + Q_R) \cdot (F_1 - F_2) \quad \text{Εξίσωση 6.74}$$

Για όλα τα είδη των μικροοργανισμών, η συγκέντρωση τροφοδοσίας του αντιδραστήρα R2 ( $F_1$ ), λαμβάνεται ως ποσοστό της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών στον αντιδραστήρα R1. Η φυσική σημασία του ποσοστού αυτού είναι το ποσοστό της λάσπης που παρασύρεται από την κλίνη προς τον υπόλοιπο αντιδραστήρα λόγω της επιβαλλόμενης ταχύτητας ανόδου του υγρού. Το ποσοστό διαφυγής της λάσπης από την κλίνη υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη τις χαρακτηριστικές ταχύτητες καθίζησης U10%, U30% και U60% και την ταχύτητα ανόδου του αντιδραστήρα.

### 6.3.3 Αντιδραστήρας R3

Στον αντιδραστήρα R3 και πάλι δε λαμβάνουν χώρα βιολογικές αντιδράσεις. Επομένως, τα ισοζύγια μάζας για κάθε μία από τις παρακάτω παραμέτρους:

- Άνθρακας που προσροφάται,  $C_{abs}$
- Λίπη, fats
- Εύκολα βιοαποδομήσιμος άνθρακας (διαλυτός),  $C_s$
- Μη βιοαποδομήσιμος άνθρακας,  $C_{nd}$
- Οξικό οξύ, Ac
- Προπιονικό οξύ, Prop
- Βουτυρικό οξύ, But
- Θείο, TS
- Ασβέστιο, Ca
- Σίδηρος, Fe
- Μεθάνιο,  $CH_4$
- Υδρογόνο,  $H_2$
- Άζωτο,  $NH_3$
- Υδρολυτικά και οξυγενετικά βακτήρια FB (Fermentative bacteria)
- Συντροφικά βακτήρια 1 SB1 (Syntrophic bacteria)
- Συντροφικά βακτήρια 2 SB2 (Syntrophic bacteria)
- Ομοοξικογενετικά βακτήρια HAB (Homoacetogenic bacteria)
- Οξικόφιλα μεθανογενή βακτήρια AMB (Acetophilic methanogenic bacteria)
- Μεθανογενή βακτήρια MB (Methanogenic bacteria)
- Θειοβακτήρια SRB (Sulfate reducing bacteria)

είναι της μορφής:

$$\frac{dF_3}{dt} \cdot V_3 = (Q + Q_R) \cdot F_2 - (Q + Q_R + Q_p) \cdot F_3 \quad \text{Εξίσωση 6.75}$$

### 6.3.4 Μοντελοποίηση διεργασίας

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στον μικρό εργαστηριακό αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση των σταθερών που δεν είχαν επιλεγεί από τη βιβλιογραφία. Μέσω λοιπόν μιας επαναληπτικής διαδικασίας, προσδιορίστηκαν τα ακόλουθα:

- Μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης FB βακτηριδίων,  $K_{max,FB}$ ,
- Σταθερά κορεσμού FB βακτηριδίων,  $K_{S,FB}$ ,
- Σταθερά υδρόλυσης  $C_{abs}$ ,  $k_d$ ,

- Σταθερά υδρόλυσης λιπών,  $k_{d,fats}$ ,
- Σταθερά μεταφοράς υγρού-στερεού σιδήρου,  $k_{LSFeS}$ ,
- Σταθερά μεταφοράς υγρού-στερεού ασβεστίου,  $k_{LSCa}$
- Σταθερά μεταφοράς υγρού-στερεού για τα λίπη,  $k_{LSfats}$ .

Οι σταθερές αυτές επιλέχθηκαν (Πίνακας 6.2) έτσι ώστε να προσδιορίζεται ικανοποιητικά η παροχή του βιοαερίου και ο ρυθμός παραγωγής αυτού, η συγκέντρωση άνθρακα της εκροής καθώς και η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο, καθώς επίσης και τα εξής:

- Περιεκτικότητα του βιοαερίου σε  $CO_2$
- Περιεκτικότητα του βιοαερίου σε  $H_2S$
- Περιεκτικότητα του βιοαερίου σε  $H_2$
- Συγκέντρωση πτητικών οξέων
- Σύσταση πτητικών οξέων
- Συγκέντρωση όξινης ανθρακικής αλκαλικότητας
- Συγκέντρωση αζώτου στην έξοδο
- Συγκέντρωση θείου στην έξοδο
- Συγκέντρωση θειικών ιόντων στην έξοδο
- Συγκέντρωση ασβεστίου στην έξοδο
- Συγκέντρωση σιδήρου στην έξοδο
- Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην έξοδο
- Ποσότητα ασβεστίου που συσσωρεύεται στην κλίνη
- Ποσότητα σιδήρου που συσσωρεύεται στην κλίνη

Πίνακας 6.2. Σταθερές που προσδιορίστηκαν από το μοντέλο

Σταθερά	Τιμή
$K_{max,FB}$	$7 \text{ gC} \cdot \text{gC}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
$K_{S,FB}$	$0,01 \text{ gC} \cdot \text{L}^{-1}$
$k_d$	$0,0036 \text{ d}^{-1}$
$k_{d,fats}$	$0,002 \text{ d}^{-1}$
$k_{LSFeS}$	$2 \text{ d}^{-1}$
$k_{LSCa}$	$1 \text{ d}^{-1}$
$k_{LSfats}$	$10 \text{ d}^{-1}$

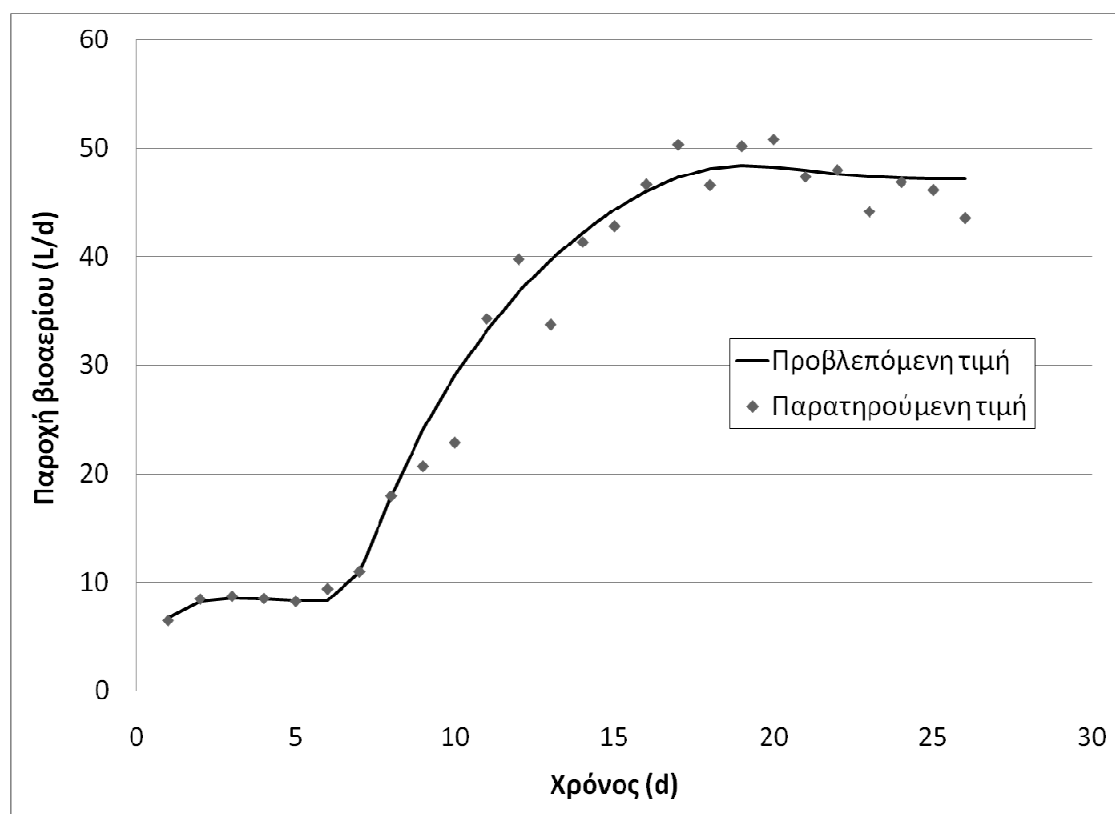
## 6.4 ΈΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

### 6.4.1 Εισαγωγή

Όσα αναφέρθηκαν παραπάνω δε μπορούν να δώσουν αρκετές πληροφορίες για την επάρκεια του μαθηματικού μοντέλου. Δεν μπορούν δηλαδή να προβλέψουν πώς το μαθηματικό μοντέλο προσομοίωσης θα «αντιδράσει» σε μια άγνωστη περιοχή δεδομένων. Προκειμένου λοιπόν να ελεγχθεί το μοντέλο, πρέπει να εξεταστεί η αποτελεσματικότητά του σε μια άγνωστη περιοχή δεδομένων. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά αποτελέσματα, όπως αυτά προέκυψαν από την πιλοτική εγκατάσταση (B σειρά πειραμάτων).

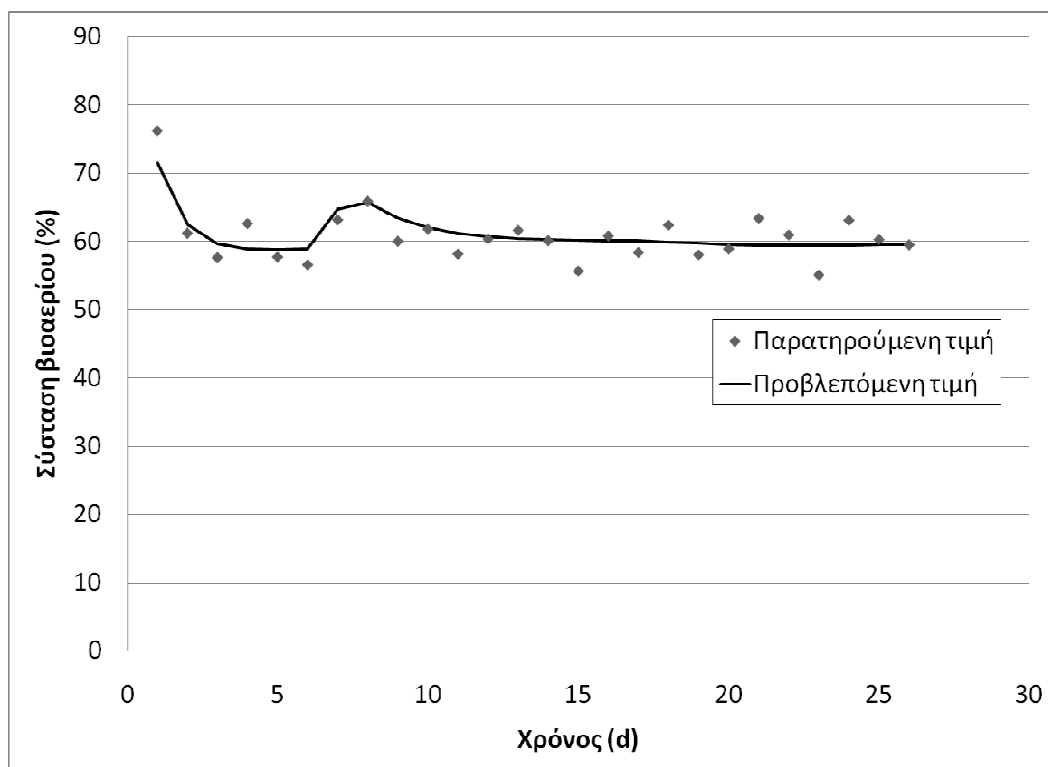
Τα Σχήματα 6.3-6.5 αντιπαραβάλλουν τις παρατηρούμενες με τις προβλεπόμενες από το μοντέλο τιμές για τις ακόλουθες παραμέτρους:

- Παροχή παραγόμενου βιοαερίου,  $Q_{gas}$
- Περιεκτικότητα σε μεθάνιο, %CH<sub>4</sub>
- C εκροής,  $C_{out}$

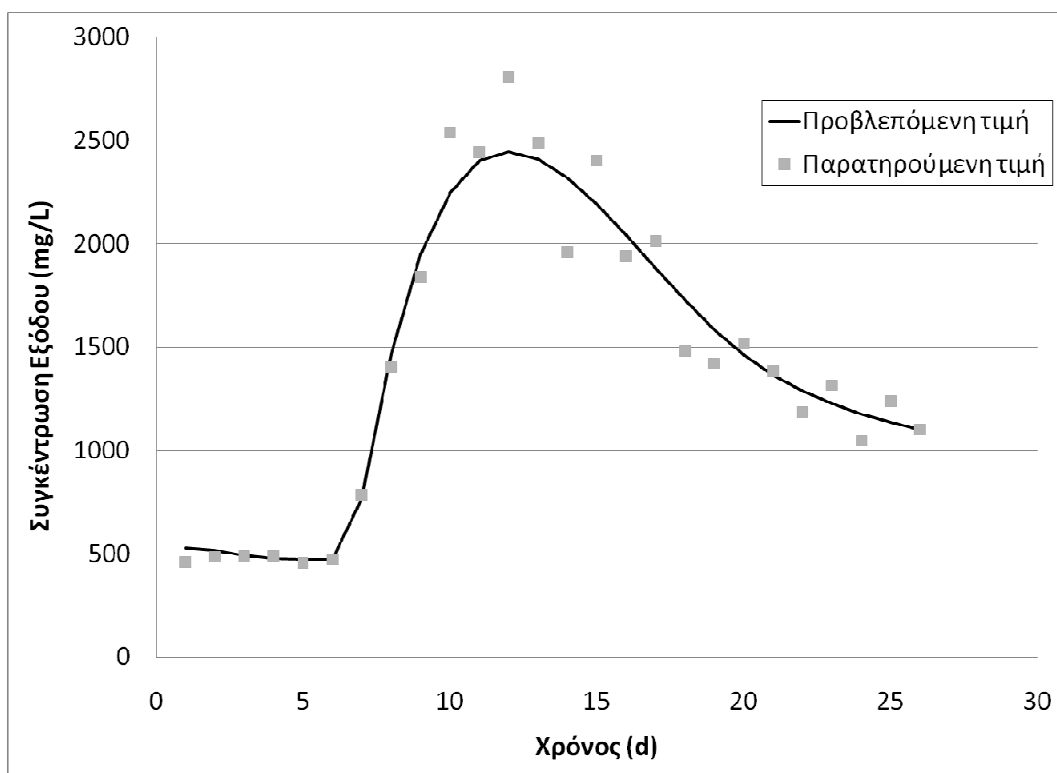


Σχήμα 6.3: Μετρούμενη και προβλεπόμενη από το μοντέλο παροχή βιοαερίου στο σύστημα





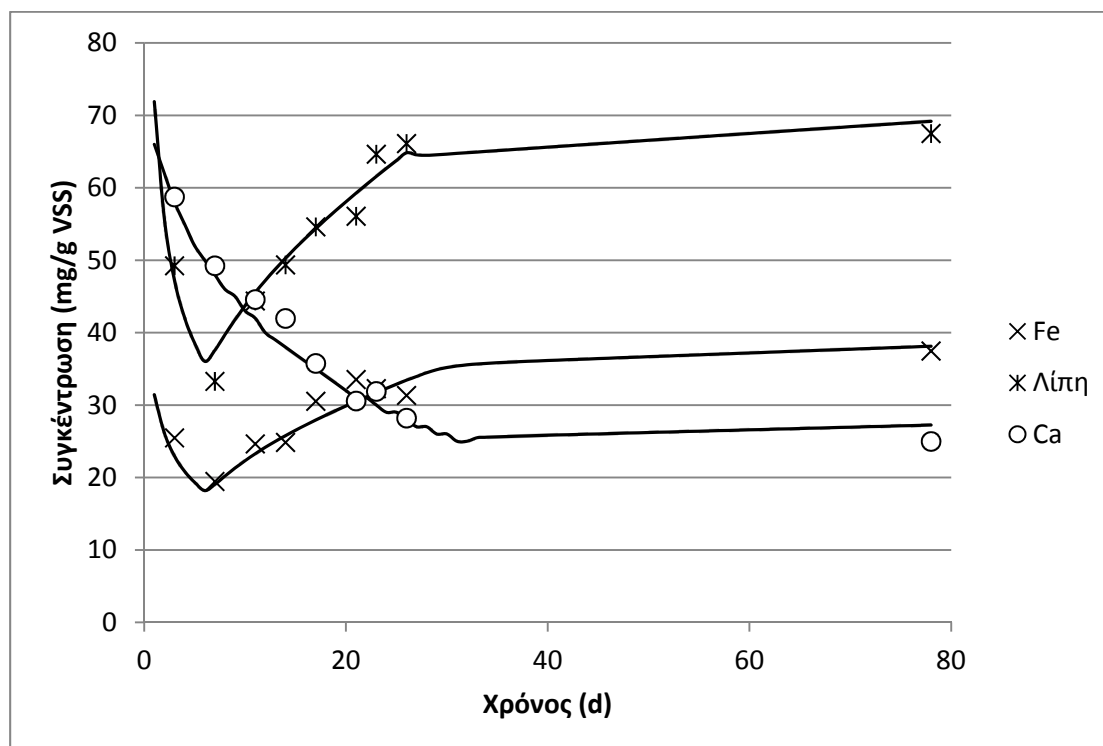
Σχήμα 6.4: Μετρούμενο και προβλεπόμενο από το μοντέλο ποσοστό CH<sub>4</sub> του βιοαερίου



Σχήμα 6.5: Μετρούμενη και προβλεπόμενη από το μοντέλο συγκέντρωση C εξόδου

Το μοντέλο όμως που αναπτύχθηκε μπόρεσε να προσομοιώσει με επιτυχία και τα χαρακτηριστικά της λάσπης, όπως φαίνεται από το ακόλουθο Σχήμα. Έτσι, το Σχήμα 6.6 αντιπαραβάλλει τις παρατηρούμενες με τις προβλεπόμενες από το μοντέλο τιμές για τις ακόλουθες παραμέτρους:

- Συγκέντρωση σιδήρου στη λάσπη
- Συγκέντρωση λιπών στη λάσπη
- Συγκέντρωση ασβεστίου στη λάσπη



Σχήμα 6.6: Μετρούμενες και προβλεπόμενες από το μοντέλο συγκέντρωση σιδήρου, λιπών και ασβεστίου στη λάσπη

#### 6.4.2 Έλεγχος $\chi^2$

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε έλεγχος  $\chi^2$  σύμφωνα με τους Parratt (432) και Montgomery (433) (2001) προκειμένου να αποδοθεί μια αριθμητική τιμή στην επάρκεια του μαθηματικού μοντέλου.

Η «αποτελεσματικότητα» ενός θεωρητικού μοντέλου έχει την έννοια του κατά πόσο τα αποτελέσματα που προβλέπει απέχουν από τα πραγματικά. Η έννοια «κατά πόσο» έχει στατιστική σημασία και η υποκειμενική αυτή έννοια κατά κάποιον υλοποιείται μαθηματικά με την κατανομή  $\chi^2$ . Ο τρόπος αυτός ελέγχου ενός μαθηματικού μοντέλου με τη βοήθεια της κατανομής  $\chi^2$  περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω.

Για τον έλεγχο του προτεινόμενου μοντέλου της αναερόβιας χώνευσης, χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα της Β σειράς πειραμάτων και συγκρίθηκαν τα πραγματικά αποτελέσματα με τα θεωρητικά με τη μέθοδο της κατανομής  $\chi^2$ . Η στατιστική αυτή σύγκριση εκφράζει ποσοτικά την αποτελεσματικότητα του μοντέλου.

### 6.4.2.1 Το κριτήριο ελέγχου $\chi^2$

Έστω ότι υπάρχει μια σειρά θεωρητικών δεδομένων  $Y_{1(i)}$  και μια παράλληλη σειρά πραγματικών δεδομένων  $Y_{2(i)}$  και πρέπει να ελεγχθεί κατά πόσο η διαφορά των πραγματικών από τα θεωρητικά δεδομένα είναι σημαντική ή όχι.

Λαμβάνονται οι διαφορές ανά δύο των θεωρητικών τιμών από τις πραγματικές:

$$\begin{array}{cccccccc} Y_{1(1)}, & Y_{1(2)}, & Y_{1(3)}, & \dots & Y_{1(i)} \\ Y_{2(1)}, & Y_{2(2)}, & Y_{2(3)}, & \dots & Y_{2(i)} \\ \hline D_1=Y_{1(1)}-Y_{2(1)}, & D_2, & D_3, & \dots & D_i \end{array}$$

Από τις τιμές των διαφορών  $D$ , κατασκευάζεται το ιστογράμμα πιθανότητας – συχνότητας και υπολογίζεται η μέση τιμή  $m$  και η τυπική απόκλιση  $s$  του ιστογράμματος αυτού χρησιμοποιώντας το παρακάτω τυπολόγιο:

$$m = w + \Delta \tag{Εξίσωση 6.76}$$

όπου  $w$ : η μέση τιμή των  $D_i$

$m$ : η μέση τιμή της συχνότητας εμφάνισης των τιμών  $D_i$  και

$$\Delta = \sum_{i=1}^k \frac{f_i(x_i - w)}{n} \tag{Εξίσωση 6.77}$$

όπου  $k$ : ο αριθμός των διακεκριμένων περιοχών του ιστογράμματος συχνοτήτων των τιμών  $D$

$f_i$ : η συχνότητα εμφάνισης των τιμών  $D$  στην περιοχή  $i$

$x_i$ : η μέση τιμή της περιοχής  $i$

$n$ : ο αριθμός των παρατηρήσεων και

$s$ : η τυπική απόκλιση των συχνοτήτων  $f_i$  γύρω από τη μέση τιμή  $m$  και είναι ίση με:

$$s = \frac{\left| \sum_{i=1}^k f_i(x_i - w)^2 - n \cdot \Delta^2 \right|}{n} \tag{Εξίσωση 6.78}$$

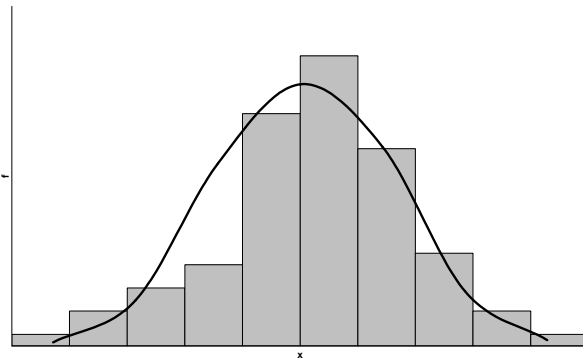
Οι τιμές της κατανομής των συχνοτήτων  $f_i$  των διαφορών  $D$  συγκρίνονται με τις τιμές  $f'_i$  που προκύπτουν από μια κανονική κατανομή (όπως παραστατικά φαίνεται στο Σχήμα 6.7) που έχει μέση τιμή  $\mu$  και τυπική απόκλιση  $h$  που υπολογίζεται από τους τύπους:

$\mu=m$  και

$$h = \frac{1}{s\sqrt{2}} \left( \frac{n-1}{n} \right)^{1/2} \quad \text{Εξίσωση 6.79}$$

Η τιμή  $f'_i$  προκύπτει από τον τύπο:

$$f'_i = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \int_{i-1}^i e^{-h^2 x^2} dx \quad \text{Εξίσωση 6.80}$$



Σχήμα 6.7: Προσαρμογή κανονικής κατανομής σ' ένα ιστόγραμμα πειραματικών δεδομένων

Αποδεικνύεται πως οι παρακάτω τιμές της ποσότητας  $\sum_{i=1}^k \frac{(f_i - f'_i)^2}{f'_i}$  ακολουθούν την  $\chi^2$

κατανομή με  $M-3$  βαθμούς ελευθερίας, όπου:

$k$ : ο αριθμός των ομαδοποιημένων τιμών

$f$ : η τιμή  $i$  από την τιμή των συχνοτήτων των διαφορών  $D$

$f'$ : αντίστοιχη τιμή της κανονικής κατανομής.

Από πινακοποιημένες τιμές της κατανομής  $\chi^2$  βρίσκεται η πιθανότητα  $P$  που αντιστοιχεί στη συγκεκριμένη περίπτωση ελέγχου διαφοράς τιμών θεωρητικών από πραγματικές. Κατόπιν, από τον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.3), ανάλογα της τιμής  $P$ , χαρακτηρίζεται το μοντέλο απορριπτό, ύποπτο, σχεδόν ύποπτο, ικανοποιητικό ή πολύ ικανοποιητικό (434).

Πίνακας 6.3. Κατάταξη αποτελεσματικότητας του μοντέλου ανάλογα των τιμών P

Περιοχή	Αποτελεσματικότητα του μοντέλου
0<P≤0,01	Το μοντέλο απορρίπτεται
0,01<P≤0,05	Το μοντέλο είναι ύποπτο
0,05<P≤0,10	Το μοντέλο είναι σχεδόν ύποπτο
0,10<P≤0,20	Το μοντέλο είναι ικανοποιητικό
0,20<P	Το μοντέλο είναι πολύ ικανοποιητικό

6.4.2.2 Στατιστική επεξεργασία

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω για τον  $\chi^2$  έλεγχο, κατασκευάζονται οι Πίνακες 7.5-7.7 και υπολογίζονται οι ποσότητες  $\sum_{i=1}^k \frac{(f_i - f_i')^2}{f_i'}$  για τους τρεις παράγοντες (παροχή βιοαερίου, ποσοστό μεθανίου του βιοαερίου, συγκέντρωση C εξόδου).

Πίνακας 6.4. Δεδομένα για τον υπολογισμό της ποσότητας  $\chi^2$  για την παροχή του βιοαερίου

Διάστημα	Συχνότητα	$f_{obs}$	$f_{th}$	$\frac{(f_i - f_i')^2}{f_i'}$
-3,060 -1,741	3	0,125	0,005	3,010
-1,741 -0,422	3	0,125	0,061	0,068
-0,422 0,897	11	0,458	0,242	0,194
0,897 2,216	3	0,125	0,347	0,142
2,216 3,535	2	0,083	0,264	0,123
3,535 4,854	1	0,042	0,073	0,013
4,854 6,173	1	0,042	0,008	0,144
Άθροισμα	24	1	1	3,690
				P=0,644>0,2

Πίνακας 6.5: Δεδομένα για τον υπολογισμό της ποσότητας  $\chi^2$  για το ποσοστό μεθανίου

Διάστημα	Συχνότητα	$f_{obs}$	$f_{th}$	$\frac{(f_i - f_i')^2}{f_i'}$
-4,78 -3,44	3	0,125	0,005	3,010
-3,44 -2,11	1	0,042	0,061	0,006
-2,11 -0,78	3	0,125	0,242	0,056
-0,78 0,56	6	0,250	0,347	0,027
0,56 1,89	6	0,250	0,264	0,001
1,89 3,23	3	0,125	0,073	0,038
3,23 4,56	2	0,083	0,008	0,720
Άθροισμα	24	1	1	3,858
				P=0,627>0,2

Πίνακας 6.6: Δεδομένα για τον υπολογισμό της ποσότητας  $\chi^2$  για τη συγκέντρωση άνθρακα στην έξοδο

Διάστημα	Συχνότητα	$f_{obs}$	$f_{th}$	$\frac{(f_i - f_i')^2}{f_i'}$
-0,362 -0,259	1	0,042	0,005	0,283
-0,259 -0,156	1	0,042	0,061	0,006
-0,156 -0,053	5	0,208	0,242	0,005
-0,053 0,051	9	0,375	0,347	0,002
0,051 0,154	6	0,250	0,264	0,001
0,154 0,257	2	0,083	0,073	0,002
0,257 0,360	0	0,000	0,008	0,008
<b>Άθροισμα</b>	24	1	1	0,306
				<b>P=0,991&gt;0,2</b>

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι το μαθηματικό μοντέλο το οποίο αναπτύχθηκε, μπορεί να προβλέψει πολύ ικανοποιητικά τις τιμές και των τριών παραμέτρων που εξετάστηκαν (Παροχή παραγόμενου βιοαερίου  $Q_{gas}$ , Περιεκτικότητα σε μεθάνιο %CH<sub>4</sub>, C εκροής, C<sub>out</sub>)

Πίνακας 6.7. Πίνακας συμβόλων

Σύμβολο	Περιγραφή	Τιμή/Μονάδες
$\Delta G_i^o$	Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης $i$	$\text{kcal}\cdot\text{eq}^{-1}$
$K_{\max,i}$	Μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης $i$ βακτηριδίων, όπου $i$ το είδος των μικροοργανισμών	$\text{gC}\cdot\text{gC}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$
$K_i$	Ρυθμός ανάπτυξης $i$ βακτηριδίων, όπου $i$ το είδος των μικροοργανισμών	$\text{gC}\cdot\text{gC}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$
$K_{s,i}$	Σταθερά κορεσμού $i$ βακτηριδίων, όπου $i$ το είδος των μικροοργανισμών	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$a_1$	Κλάσμα άνθρακα που προσροφάται στο δίκτυο των κόκκων λάσπης της κλίνης	
$a_2$	Κλάσμα εύκολα βιοαποδομήσιμο άνθρακα (διαλυτού)	
$a_3$	Κλάσμα του άνθρακα που βρίσκεται με τη μορφή λιπών	
$Ac$	Συγκέντρωση οξικού οξέος	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$Ac^-$	Συγκέντρωση ιόντων οξικού οξέος	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$b_i$	Σταθερά θανάτου $i$ βακτηριδίων, όπου $i$ το είδος των μικροοργανισμών	$\text{d}^{-1}$
$But$	Συγκέντρωση βουτυρικού οξέος	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$But^-$	Συγκέντρωση ιόντων βουτυρικού οξέος	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$Ca$	Συγκέντρωση ασβεστίου	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$Fe$	Συγκέντρωση σιδήρου	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$Fe_s$	Ποσότητα σιδήρου που έχει συσσωρευτεί στη λάσπη (g).	
$fats$	Συγκέντρωση λιπών	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$C_{abs}$	Συγκέντρωση άνθρακα που προσροφάται	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$i_{aq,th,i}$	Μέγιστη θεωρητική συγκέντρωση στην υγρή φάση που υπολογίζεται από τις φυσικοχημικές ισορροπίες για το συστατικό $i$	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$i_{aq,i}$	Συγκέντρωση $i$ στην υγρή φάση	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$CH_4$	Συγκέντρωση αερίου μεθανίου	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$C_{in}$	Συγκέντρωση ολικού ανόργανου άνθρακα	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$C_{nd}$	Συγκέντρωση μη βιοδιασπάσιμου άνθρακα	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$CO_2$	Συγκέντρωση αερίου $CO_2$	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$CO_{2aq}$	Συγκέντρωση διαλυτού $CO_2$	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$CO_3^{2-}$	Συγκέντρωση ανθρακικών ιόντων	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$C_s$	Συγκέντρωση εύκολα βιοδιασπάσιμου (διαλυτού) άνθρακα	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$d$	Διάμετρος των κόκκων λάσπης (m)	
$D$	Παράγοντας βιοαποδομησιμότητας	
$e$	Απόδοση της μετατροπής ενέργειας	
$E_i$	Λόγος της απαιτούμενης ενέργειας για την παραγωγή ενός ηλεκτροϊσοδύναμου κυτταρικής μάζας προς την ενέργεια που διατίθεται για την μεταφορά ενός ηλεκτροϊσοδύναμου από τα αντιδρώντα στα προϊόντα	
$FB$	Υδρολυτικά και οξυγενετικά βακτήρια (Fermentative bacteria)	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$F_i$ $i=1,2,3$	Συγκέντρωση εκάστοτε παραμέτρου $F$ για τον $i$ αντιδραστήρα	
$F_{in}$	Συγκέντρωση του συστατικού $F$ στην τροφοδοσία του αποβλήτου	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$H_2$	Συγκέντρωση υδρογόνου	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$HAB$	Ομοοξικογενετικά βακτήρια (Homoacetogenic bacteria)	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$k_d$	Σταθερά υδρόλυσης	

$k_{d,fats}$	Σταθερά υδρόλυσης λιπών	
$K_{H,i}$	Σταθερά Henry για το $i$ αέριο συστατικό	$\text{mol}\cdot\text{atm}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$
$k_{La_i}$	Συντελεστής μεταφοράς αερίου	$\text{d}^{-1}$
$k_{Ls_i}$	Σταθερά μεταφοράς υγρού-στερεού	$\text{d}^{-1}$
$p_i$	Μερική πίεση $i$ αερίου συστατικού	
Prop	Συγκέντρωση προπιονικού οξέος	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
Prop <sup>-</sup>	Συγκέντρωση ιόντων προπιονικού οξέος	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
Q	Παροχή του αποβλήτου	$\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$
$q_{C,i}$	Παροχή $i$ αερίου συστατικού	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$
$Q_R$	Παροχή ανακυκλοφορίας υγρού	$\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$
$q_s$	Ρυθμός μεταφοράς από την υγρή στην στερεή φάση	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$
$r$	Ρυθμός παραγωγής του συστατικού F	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$
R	Παγκόσμια σταθερά των αερίων	$0,082\text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
R1	Αντιδραστήρας κλίνης λάσπης	
R2	Κύριο σώμα αντιδραστήρα	
R3	Δοχείο ανακυκλοφορίας	
$S^{2-}$	Συγκέντρωση θειούχων ιόντων	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
SB1	Συντροφικά βακτήρια 1 (Syntrophic bacteria)	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
SB2	Συντροφικά βακτήρια 2 (Syntrophic bacteria)	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$\text{SO}_4^{2-}$	Συγκέντρωση θειικών ιόντων	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
SRB	Θειοβακτήρια (Sulfate reducing bacteria)	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
TS	Συγκέντρωση ολικού θείου	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
U10%	Ανοδική ταχύτητα κατά την οποία παρασύρεται το 10% της λάσπης	$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$
U30%	Ανοδική ταχύτητα κατά την οποία παρασύρεται το 30% της λάσπης	$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$
U60%	Ανοδική ταχύτητα κατά την οποία παρασύρεται το 60% της λάσπης	$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$
$u_i$	Στοιχειομετρικοί συντελεστές της αντίδρασης $i$	
$V_1$	Όγκος αντιδραστήρα R1	L
$V_2$	Όγκος αντιδραστήρα R2	L
$V_3$	Όγκος αντιδραστήρα R3	L
VFA	Συγκέντρωση λιπαρών πτητικών οξέων (οξικού, προπιονικού, βουτυρικού)	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
VFA <sup>-</sup>	Συγκέντρωση ιονισμένων πτητικών οξέων (οξικού, προπιονικού, βουτυρικού)	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
VFA <sub>mol</sub>	Συγκέντρωση μη ιονισμένων λιπαρών πτητικών οξέων (οξικού, προπιονικού, βουτυρικού)	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
TSS	Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών	$\text{gVSS}\cdot\text{L}^{-1}$
VSS	Συγκέντρωση πτητικών αιωρούμενων στερεών	$\text{gVSS}\cdot\text{L}^{-1}$
$\alpha_i$	Ενεργότητα του συστατικού $A_i$ της αντίδρασης $i$	
AMB	Οξικόφιλα μεθανογενή βακτήρια (Acetophilic methanogenic bacteria)	$\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$
$\Delta G_{ci}$	Ενέργεια για τη μετατροπή του πυροσταφυλικού οξέος σε κυτταρική μάζα	$\text{kcal}\cdot\text{eq}^{-1}$
$\Delta G_i$	Ελεύθερη ενέργεια της συνολικής αντίδρασης	$\text{kcal}\cdot\text{eq}^{-1}$
$\Delta G_{ni}$	Ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται για τη μετατροπή της πηγής αζώτου σε αμμωνία	$\text{kcal}\cdot\text{eq}^{-1}$
$\Delta G_{pi}$	Ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται για τη μετατροπή του	$\text{kcal}\cdot\text{eq}^{-1}$



	υποστρώματος σε πυροσταφυλικό οξύ	
$H^+$	Συγκέντρωση υδρογονοκατιόντων	$mol \cdot L^{-1}$
$H_2CO_3$	Συγκέντρωση ανθρακικού οξέος	$gC \cdot L^{-1}$
$H_2S$	Συγκέντρωση αέριου υδρόθειου	$mol \cdot L^{-1}$
$H_2S_{aq}$	Συγκέντρωση διαλυτού υδρόθειου	$mol \cdot L^{-1}$
$HCO_3^-$	Συγκέντρωση όξινων ανθρακικών ιόντων	$gC \cdot L^{-1}$
$HS^-$	Συγκέντρωση όξινων θειούχων ιόντων	$mol \cdot L^{-1}$
$K_{sp,i}$	Σταθερά καταβύθισης ιζήματος για το $i$ συστατικό	
MB	Μεθανογενή βακτήρια 2 (Methanogenic bacteria)	$gC \cdot L^{-1}$
$NH_3$	Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου	$molN \cdot L^{-1}$
$NH_{3mol}$	Συγκέντρωση μοριακής αμμωνίας	$molN \cdot L^{-1}$
$NH_4^+$	Συγκέντρωση αμμωνιακών ιόντων	$molN \cdot L^{-1}$
$OH^-$	Συγκέντρωση υδροξυλίωντων	$mol \cdot L^{-1}$

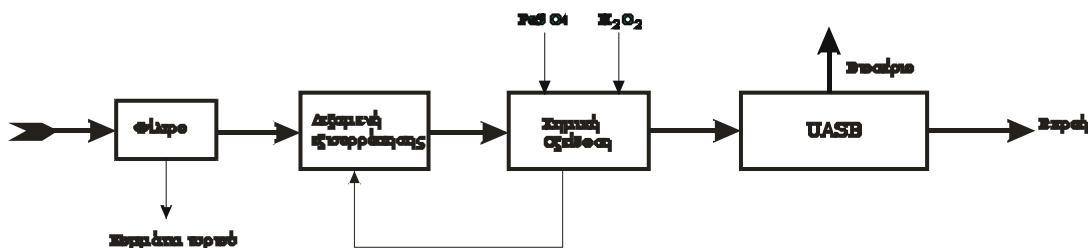


## κεφάλαιο 7

### ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ

#### 7.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ

Δεδομένων των ενθαρρυντικών αποτελεσμάτων που ελήφθησαν από την εφαρμογή της μεθόδου τόσο σε εργαστηριακή, όσο και σε πιλοτική κλίμακα, εντός του εργαστηρίου, αποφασίστηκε να γίνει απόπειρα μεταφοράς της τεχνολογίας σε βιομηχανική κλίμακα. Για το λόγο αυτό σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στην Θήβα μια μονάδα επεξεργασίας η οποία εφαρμόζει την τεχνολογία που περιγράφεται στην παρούσα διδακτορική διατριβή για μια τυροκομική μονάδα ετήσιας δυναμικότητας 150 τόνων τυριού. Το διάγραμμα ροής της διεργασίας, έτσι όπως εφαρμόστηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.1.



Σχήμα 7.1: Διάγραμμα ροής διεργασίας

Το απόβλητο, το οποίο παραγόταν ημερησίως, συλλεγόταν σε μία υπόγεια δεξαμενή, χωρητικότητας  $28 \text{ m}^3$  αφού πρώτα περνούσε από φίλτρο το οποίο συγκρατούσε κομμάτια τυριού και σκουπίδια τα οποία μπορεί να είχαν συγκεντρωθεί. Η μέση ημερήσια παραγωγή για το σύνολο της τυροκομικής περιόδου ανέρχεται στα  $8 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ , κάτι το οποίο συνεπάγεται ότι η δεξαμενή αυτή εκτελούσε και χρέη δεξαμενής εξισορρόπησης. Το αποθηκευμένο απόβλητο οδηγούνταν στην μονάδα χημικής οξείδωσης, όπου γινόταν προσθήκη των αντιδραστηρίων Fenton ( $\text{FeSO}_4$  και  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Η μονάδα χημικής οξείδωσης ήταν ένας κυβικός αντιδραστήρας  $2 \text{ m}^3$ . Η παροχή των αντιδραστηρίων Fenton διατηρούνταν κατά το δυνατόν χαμηλή, έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η απόδοση της οξείδωσης, με στόχο το pH να διατηρείται στο 3,8. Υπήρχε συνεχής ανακυκλοφορία ( $5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) μεταξύ της μονάδας χημικής οξείδωσης και της δεξαμενής εξισορρόπησης. Η τροφοδοσία του οξειδωμένου αποβλήτου στον αναερόβιο χωνευτήρα γινόταν δοσομετρικά. Ο αναερόβιος χωνευτήρας που κατασκευάστηκε ήταν τύπου UASB με ωφέλιμο όγκο  $48 \text{ m}^3$  (Εικόνα 7.2). Η ανακυκλοφορία του αποβλήτου ρυθμιζόταν με τρόπο ο οποίος να εξασφαλίζει ταχύτητα ανόδου στον αναερόβιο χωνευτήρα ίση με  $1 \text{ m h}^{-1}$ . Η ταχύτητα εισόδου του αποβλήτου στον αντιδραστήρα UASB γινόταν με τρόπο ο οποίος να διατηρεί το pH της εξόδου στο 7,0, για να αποφευχθεί η οξίνιση του αντιδραστήρα.

Η μονάδα ήταν πλήρως αυτοματοποιημένη και ο έλεγχος πληθώρας λειτουργικών παραμέτρων της γινόταν μέσω PLC. Ως εκ τούτου υπήρχε συνεχής καταγραφή του pH και της θερμοκρασίας και των δύο αντιδραστήρων. Επιπροσθέτως, γινόταν συνεχής καταγραφή της παροχής του εισερχόμενου ρεύματος και του παραγόμενου αποβλήτου. Εβδομαδιαία δείγματα του ανεπεξεργαστού αποβλήτου, του προεπεξεργασμένου αποβλήτου (ρεύμα που εισέρχεται στον αναερόβιο χωνευτήρα) και της τελικής εκροής συλλέγονταν επί τέσσερις μήνες. Τα δείγματα αυτά αναλύονταν με βάση τις standard methods (402) ως προς το περιεχόμενό τους σε COD, TOC, TKN, TP, λίπη και έλαια, σίδηρο και θειικά. Επίσης γινόταν ανάλυση της σύστασης του παραγόμενου βιοαερίου χρησιμοποιώντας αέρια χρωματογραφία.

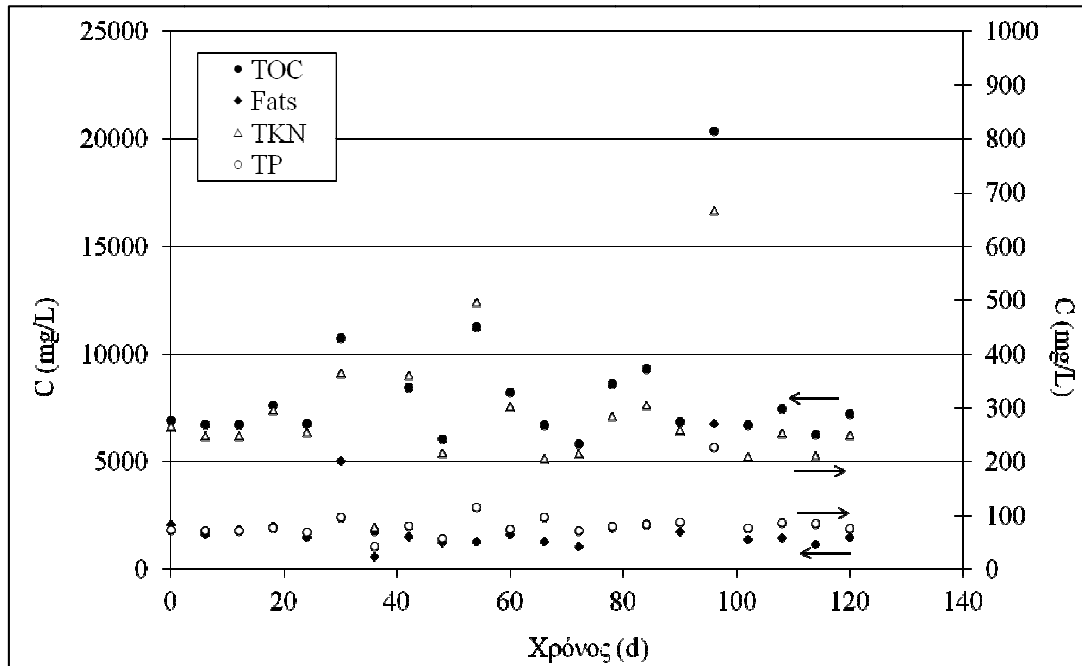


Εικόνα 7.2: Αναερόβιος χωνευτήρας τύπου UASB

## 7.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 7.2.1 Χαρακτηριστικά τυροκομικού αποβλήτου

Για τα συλλεχθέντα δείγματα του εισερχόμενου αποβλήτου του τυροκομείου προσδιορίστηκαν οι βασικότερες παράμετροι (TOC, N, P και λίπη), χρονική διακύμανση των οποίων παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.3.



Σχήμα 7.3: Χρονική διακύμανση βασικών ρυπαντικών παραμέτρων

Από το Σχήμα 7.3 γίνεται σαφές ότι τα χαρακτηριστικά του ανεπεξέργαστου αποβλήτου παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια της τυροκομικής περιόδου. Ωστόσο, το μοτίβο των διακυμάνσεων αυτών είναι πανομοιότυπο για το σύνολο των ρυπαντικών παραμέτρων. Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές και η τυπική απόκλιση των εξεταζόμενων παραμέτρων στα δείγματα του ανεπεξέργαστου αποβλήτου.

Πίνακας 7.1: Χαρακτηριστικά αποβλήτου τυροκομείου

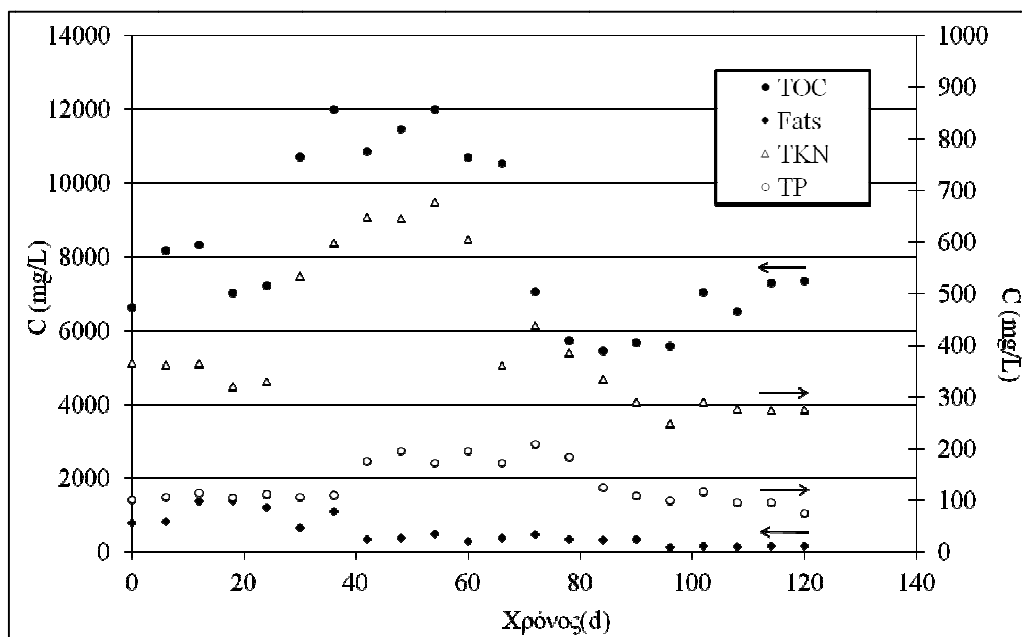
Παράμετρος	Μέση τιμή ± τ.α.
pH	4,0 ± 0,3
COD (mg l <sup>-1</sup> )	20314 ± 9186
TOC (mg l <sup>-1</sup> )	7920 ± 3427
SS (g l <sup>-1</sup> )	5,0 ± 4,4
VSS (g l <sup>-1</sup> )	5,0 ± 4,3
TKN (mg l <sup>-1</sup> )	285 ± 118
Ολικός Φώσφορος (mg l <sup>-1</sup> )	85 ± 35
Λίπη & έλαια (mg l <sup>-1</sup> )	1931 ± 1391

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1 γίνεται προφανές το υψηλό οργανικό φορτίο του αποβλήτου. Η συγκέντρωση λιπών και ελαίων η οποία πλησιάζει τα  $2 \text{ g l}^{-1}$  είναι ενδεικτική του ότι η απευθείας βιολογική επεξεργασία ενός αποβλήτου του τύπου αυτού θα ήταν αναποτελεσματική. Επιπροσθέτως, η σχετική μοριακή αναλογία του άνθρακα σε σχέση με το τα μακροθρεπτικά άζωτο και το φώσφορο (31:1:0,2) είναι ικανοποιητική, καταδεικνύοντας ότι η εξωτερική προσθήκη θρεπτικών δεν είναι απαραίτητη. Η μεγάλη διακύμανση των χαρακτηριστικών του αποβλήτου με το χρόνο είναι επίσης ενδεικτική της ανάγκης ύπαρξης ενός σταδίου εξισορρόπησης του οργανικού φορτίου πριν την επιτυχή εφαρμογή ενός σταδίου βιολογικής επεξεργασίας.

### 7.2.2 Απόδοση χημικής οξείδωσης Fenton

Όπως έχει περιγραφεί, το ανεπεξέργαστο απόβλητο σε πρώτη φάση υφίστατο χημική οξείδωση με προσθήκη αντιδραστηρίων Fenton ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Η μοριακή αναλογία ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ ) των προστιθέμενων αντιδραστηρίων ήταν σταθερή και ίση με 1,3. Τα αντιδραστήρια τροφοδοτούνταν αυτόματα, ανάλογα με το pH στον αντιδραστήρα οξείδωσης, για το οποίο είχε τεθεί σα στόχος η τιμή 3,3. Ως εκ τούτου, η προσθήκη αντιδραστηρίων Fenton κυμαίνεται ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του εισερχόμενου ανεπεξέργαστου αποβλήτου. Εκτιμήθηκε μέσω των δεδομένων παρακολούθησης της μονάδας ότι η προσθήκη σιδήρου κυμαινόταν μεταξύ 1,3 και  $5,2 \text{ kg d}^{-1}$ . Αξίζει να αναφερθεί ότι η επιλογή της προσαρμογής της προσαρμογής της τροφοδοσίας αποβλήτου ανάλογα με το pH οξείδωσης διασφαλίζει μία ουσιαστικά σταθερή αναλογία εισερχόμενου οργανικού άνθρακα προς αντιδραστήρια Fenton και κατά συνέπεια μία λελογισμένη χρήση των προστιθέμενων χημικών.

Το Σχήμα 7.4 παρουσιάζει τις χρονικές διακυμάνσεις των χαρακτηριστικών (TOC, N, P και λίπη) του προεπεξεργασμένου αποβλήτου.



Σχήμα 7.4: Χρονικές διακυμάνσεις χαρακτηριστικών προεπεξεργασμένου αποβλήτου.

Οι μέσες τιμές του COD και του TOC της εκροής της διεργασίας οξειδωσης Fenton ήταν  $21046 \pm 6434$  και  $8252 \pm 2269 \text{ mg l}^{-1}$  αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, η μέσες συγκεντρώσεις TKN, TP και λιπών & ελαίων ήταν  $410 \pm 143$ ,  $132 \pm 41$  και  $367 \pm 243 \text{ mg l}^{-1}$  αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις ολικών (TSS) και πτητικών (VSS) αιωρούμενων στερεών ήταν  $3327 \pm 947$  και  $2973 \pm 960 \text{ mg l}^{-1}$  αντίστοιχα.

Από το Σχήμα 7.4, είναι προφανές ότι οι αιχμηρές κορυφές των ρυπαντικών παραμέτρων του ανεπεξέργαστου αποβλήτου έχουν εξομαλυνθεί επαρκώς. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δύο βασικούς παράγοντες. Αφενός η εξισορρόπηση της παροχής και του φορτίου που επιτυγχάνεται στις δύο δεξαμενές (εξισορρόπησης και οξειδωσης) και αφετέρου στην αποτελεσματικότητα του σταδίου οξειδωσης Fenton. Σύμφωνα με τους Danckwerts and Sellers (436), για τυχαίες χρονικές σειρές της συγκέντρωσης της εισόδου σε μία δεξαμενή εξισορρόπησης, ισχύει η εξίσωση 8.1:

$$\frac{\sigma_{out}^2}{\sigma_{in}^2} = \frac{1}{2HRT} \quad (7.1)$$

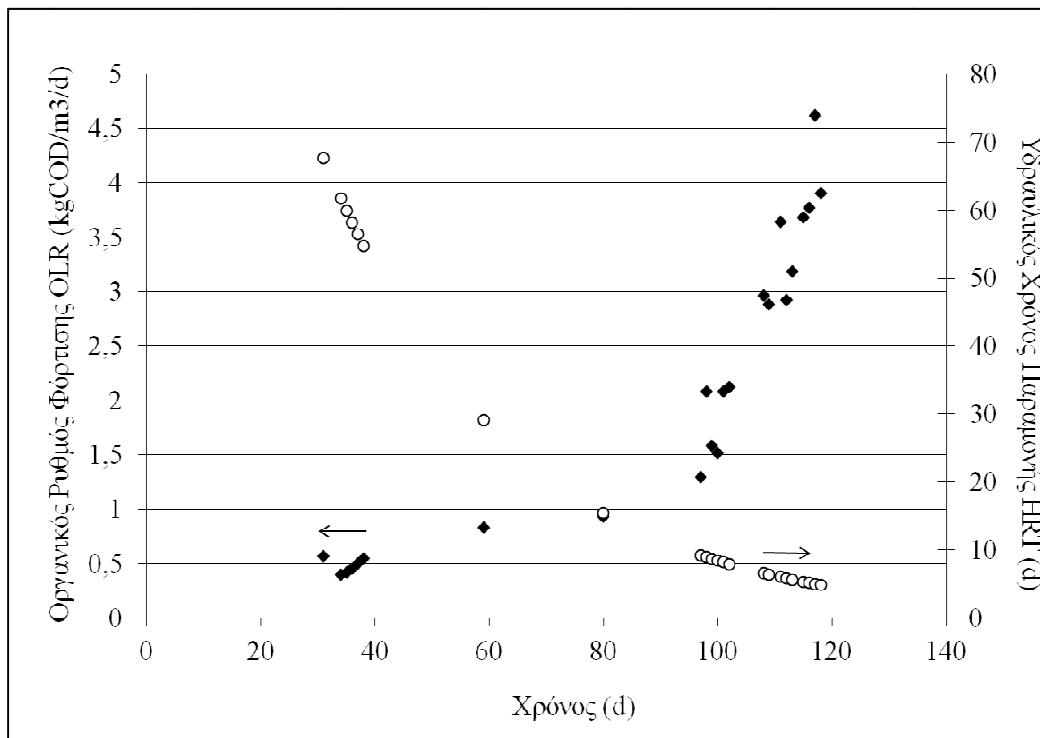
Όπου  $\sigma_{in}^2$  και  $\sigma_{out}^2$  είναι οι τυπικές αποκλίσεις της συγκέντρωσης της εισόδου και της δεξαμενής εξισορρόπησης αντίστοιχα και HRT είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής. Με την εφαρμογή της εξίσωσης 8.1 προκύπτει το συμπέρασμα ότι στην περίπτωση που οι δύο δεξαμενές λειτουργούσαν μόνο για σκοπούς εξισορρόπησης, μία μείωση της τυπικής απόκλισης των ρυπαντικών παραμέτρων της τάξης του 64% θα μπορούσε να επιτευχθεί. Για τις συγκεντρώσεις λιπών & ελαίων, TSS και VSS, η μείωση της τυπικής απόκλισης ήταν περίπου 80%, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην αποτελεσματική λειτουργία της διεργασίας οξειδωσης.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα γίνεται σαφές ότι η συγκέντρωση των λιπών παρουσίασε μείωση της τάξης του 80% και η συγκέντρωση των VSS της τάξης του 40%. Αυτό δείχνει ότι η οξειδωση Fenton ήταν επιτυχής στο να οξειδώσει τα λίπη και τα πτητικά αιωρούμενα στερεά είτε μερικώς, μετατρέποντάς τα σε διαλυτά οργανικά συστατικά, είτε μέσω πλήρους ανοργανοποίησης. Οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων παραμέτρων (TOC, COD, TKN και TP) παρουσίασαν μια ελαφριά αύξηση η οποία είναι επίσης σε συμφωνία με την υπόθεση ότι περίπλοκα χημικά συστατικά, τα οποία είναι αδιάλυτα στο νερό, διασπώνται σε υδατοδιαλυτά κλάσματα. Από τα παραπάνω γίνεται φανερή η ευεργετική δράση της οξειδωσης Fenton.

Ωστόσο, μέσω της εφαρμογής της χημικής οξειδωσης Fenton, το προεπεξεργασμένο απόβλητο φορτώνεται με δύο επιπλέον ρυπαντικές παραμέτρους: ιόντα σιδήρου και θειικά ιόντα. Οι συγκεντρώσεις των συστατικών αυτών είναι αναλογικές των αντιδραστηρίων Fenton που προστέθηκαν. Η μέση τιμή που προσδιορίστηκε για τον σίδηρο και τα θειικά ήταν  $263 \pm 146 \text{ mg l}^{-1}$  και  $628 \pm 691 \text{ mg l}^{-1}$  αντίστοιχα.

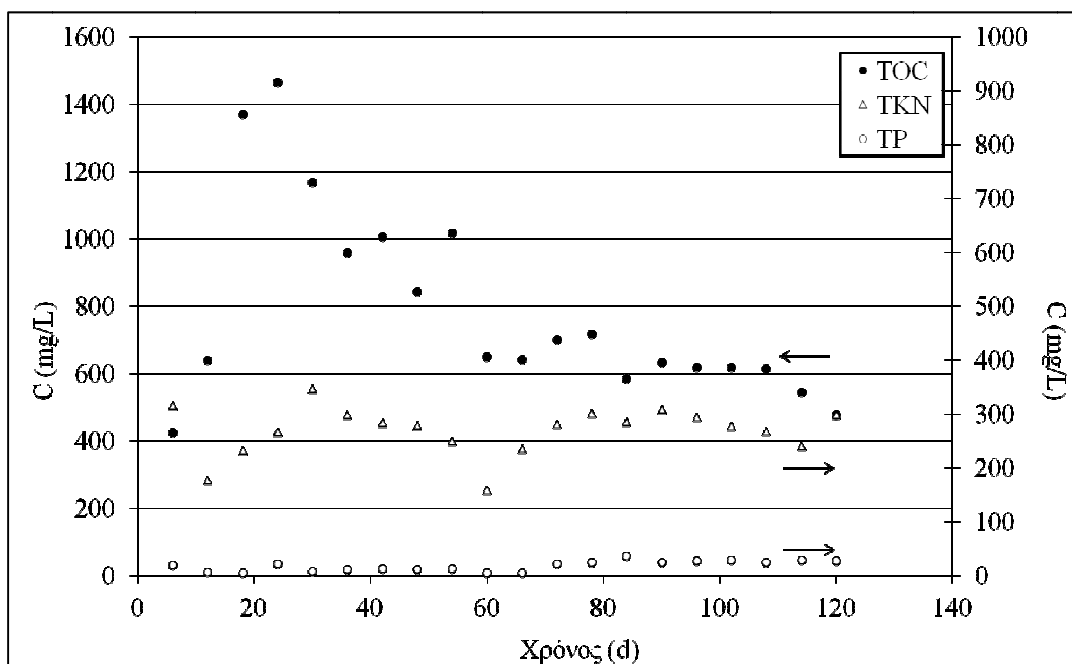
### 7.2.3 Απόδοση αναερόβιας χώνευσης

Το προεπεξεργασμένο απόβλητο τροφοδοτούνταν στον αντιδραστήρα UASB, ανάλογα με την τιμή pH της εκροής. Κατά τη διάρκεια της τετράμηνης περιόδου λειτουργίας του τυροκομείου, ο οργανικός ρυθμός φόρτισης και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής καταγράφονταν και δείχνονται στο Σχήμα 7.5.



Σχήμα 7.5: Οργανικός ρυθμός φόρτισης και υδραυλικός χρόνος παραμονής

Η χρονική διακύμανση των TOC, TKN και TP της εκροής δείχνεται στο Σχήμα 7.6.

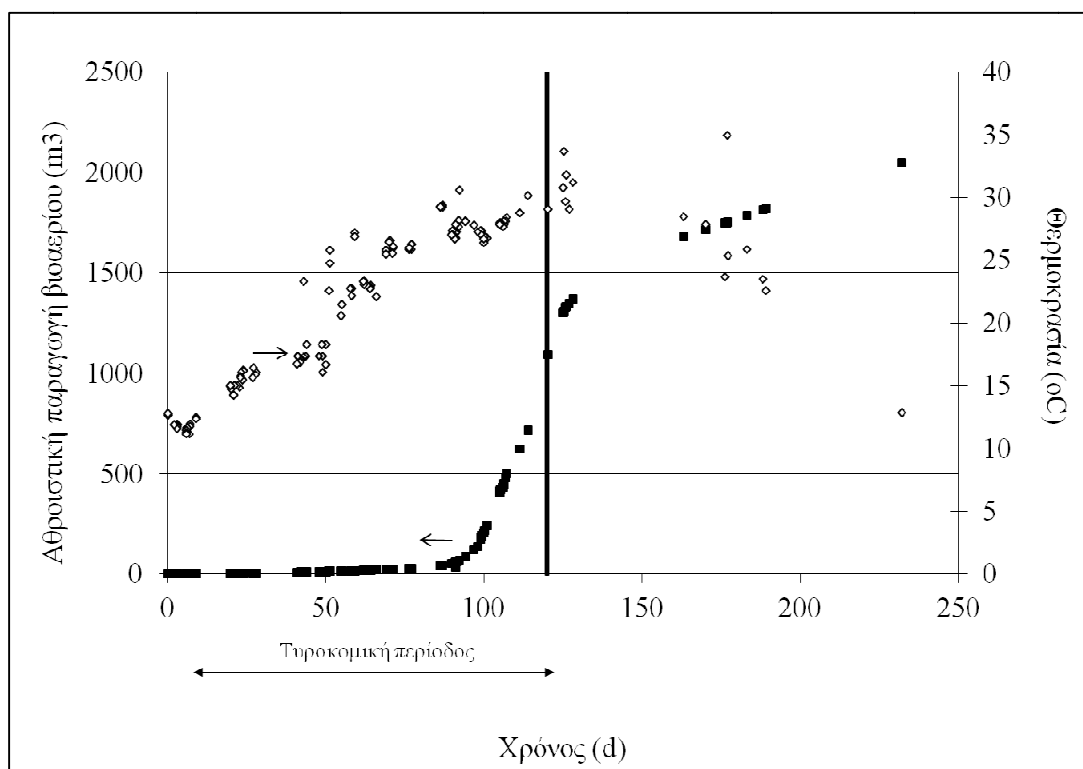


Σχήμα 7.6: Χρονική διακύμανση των TOC, TKN και TP της εκροής



Οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις των βασικών χαρακτηριστικών της εκροής είναι οι ακόλουθες: COD  $2390 \pm 586 \text{ mg l}^{-1}$ , TOC  $785 \pm 289 \text{ mg l}^{-1}$ , TKN  $270 \pm 44 \text{ mg l}^{-1}$  και TP  $18 \pm 9 \text{ mg l}^{-1}$ . Η συγκέντρωση λιπών ήταν χαμηλότερη των  $100 \text{ mg l}^{-1}$  για όλες τις περιπτώσεις, ενώ οι συγκεντρώσεις σιδήρου και θεικών ήταν χαμηλότερες από  $0,4 \text{ mg l}^{-1}$  και  $5 \text{ mg l}^{-1}$  αντίστοιχα.

Η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου και η θερμοκρασία του αντιδραστήρα δείχνονται στο Σχήμα 7.7. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν γινόταν έλεγχος της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα.



Σχήμα 7.7: Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου και θερμοκρασία αντιδραστήρα

Από το Σχήμα 7.7 είναι προφανές ότι σημαντική παραγωγή βιοαερίου σημειώνεται μόνο όταν η θερμοκρασία αυξάνεται άνω των  $27^{\circ}\text{C}$ . Η μέση σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου ήταν 85%  $\text{CH}_4$ , 13%  $\text{CO}_2$ , ενώ δεν μετρήθηκε  $\text{H}_2\text{S}$ .

Από την αξιοποίηση των δεδομένων, μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι η απόδοση του αντιδραστήρα UASB ήταν σταθερή, ενώ χαρακτηριζόταν από υψηλό ρυθμό μετατροπής, καθώς για όλες τις οργανικές φορτίσεις, τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD και του TOC ήταν σχεδόν 90%. Η απόδοση του UASB αντιδραστήρα είναι συγκρίσιμη με δεδομένα τα οποία παρουσιάζονται στην βιβλιογραφία για αντιδραστήρες UASB εργαστηριακής κλίμακας, αλλά βελτιωμένη σε σχέση με τις αποδόσεις αναερόβιων χωνευτήρων πιλοτικής κλίμακας.

Επιλέγοντας ορισμένες βιβλιογραφικές αναφορές από το Κεφάλαιο 3, αναφορικά με τη βιολογική επεξεργασία, για βιολογική επεξεργασία αποβλήτων τυροκομείου από εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα UASB έχει αναφερθεί για συγκεντρώσεις εισόδου από 12 μέχρι 60 g [COD] l<sup>-1</sup> (6) (48) βαθμός απομάκρυνσης μεταξύ 85 και 99%, για υδραυλικό χρόνο παραμονής 6 ημερών και με εύρος οργανικού βαθμού φόρτισης μεταξύ 2 με 7,3 g [COD] l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, ενώ ο βαθμός απομάκρυνσης ήταν περίπου 81% για εύρος υδραυλικού χρόνου παραμονής μεταξύ 30 και 40 ημερών. Σε άλλη εργαστηριακής κλίμακας απόπειρα (49) σημειώνεται βαθμός απομάκρυνσης οργανικού φορτίου μεγαλύτερος από 97% κατά την αναερόβια επεξεργασία ορρού γάλακτος σε UASB αντιδραστήρα. Σε άλλη εργασία, η αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων τυροκομείου από εργαστηριακής κλίμακας UASB παρουσίασε μείωση περίπου 90%, για οργανικό ρυθμό φόρτισης 31 g [COD] l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> (24).

Πιλοτικής κλίμακας αναερόβιες μελέτες επεξεργασίας ορρού γάλακτος πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας έναν καθοδικής ροής σταθεροποιημένης κλίνης αναερόβιο χωνευτήρα (6) (437). Για OLR 8,3 kg [COD] m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> και HRT of 6,6 d, επιτεύχθηκε απομάκρυνση COD 76%.

Ο υψηλός βαθμός αποδόμησης που παρουσίασε ο αντιδραστήρας UASB μπορεί να αποδοθεί σε δύο παράγοντες. Καταρχήν, η χαμηλή συγκέντρωση λιπών στην είσοδο του UASB οφείλεται στην επιτυχημένη εφαρμογή της οξειδωσης Fenton και κατά δεύτερον στον περιεχόμενο σίδηρο. Έχει δειχθεί από τους Vlyssides et al ότι η προσθήκη δισθενούς σιδήρου ενισχύει την βιολογική ενεργότητα της λάσπης του UASB, καθώς και την κοκκομετρία της, οδηγώντας σε σταθερό και πολύ υψηλό βαθμό μετατροπής του άνθρακα (413) (405). Τα ιόντα σιδήρου και τα θειικά ήταν πρακτικά απόντα από την εκροή του UASB και δεν μετρήθηκε υδρόθειο στο παραγόμενο βιοαέριο. Από τα ισοζύγια μάζας μπορεί να δειχθεί ότι και τα δύο στοιχεία συγκρατήθηκαν στη λάσπη στη μοριακή αναλογία τους, σε ποσοστό μεγαλύτερο του 97%. Αυτό δείχνει ότι και τα δύο στοιχεία συγκρατούνται στη μορφή του ανόργανου ιζήματος του θειούχου σιδήρου (FeS). Η παρουσία FeS στην αναερόβια λάσπη επιβεβαιώθηκε από ανάλυση της λάσπης με XRD.

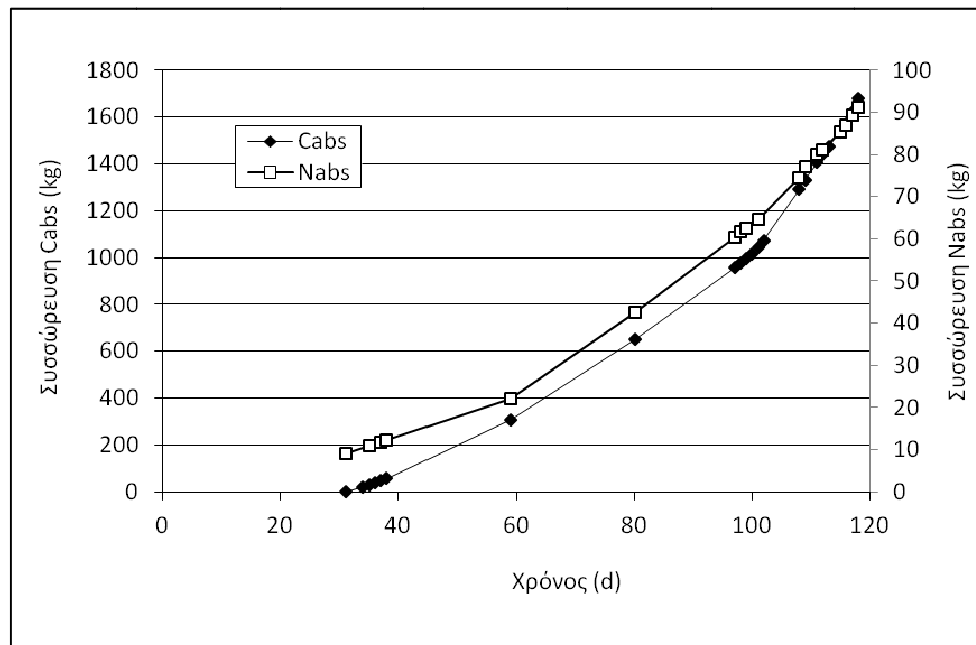
### 7.3 Επιβεβαίωση μαθηματικού μοντέλου

Σύμφωνα με το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 6 ένα κλάσμα του εισερχόμενου άνθρακα και αζώτου απορροφάται από τους αναερόβιους κόκκους. Ο άνθρακας που συγκρατείται από τους κόκκους και περιγράφηκε ως "απορροφούμενος" άνθρακας στη συνέχεια μπορεί να υδρολυθεί και να αποδομηθεί. Ο ρυθμός υδρόλυσης εκφράστηκε σύμφωνα με την εξίσωση 6.3:

$$\frac{dC_{abs}}{dt} = -k_d \cdot C_{abs} \quad (6.3)$$

όπου  $k_d$  είναι ο ρυθμός υδρόλυσης πρώτου βαθμού (d<sup>-1</sup>).

Έγινε απόπειρα επικύρωσης της έννοιας του "απορροφούμενου" άνθρακα ( $C_{abs}$ ) και αζώτου ( $N_{abs}$ ) χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του αντιδραστήρα UASB. Μέσω των ισοζυγίων μάζας όπως περιγράφηκαν στις παραγράφους 5.2.2.2.1 και 5.2.2.2.2 προσδιορίστηκαν ο "απορροφούμενος" άνθρακας και άζωτο που συσσωρεύονται στον UASB (Σχήμα 7.8).

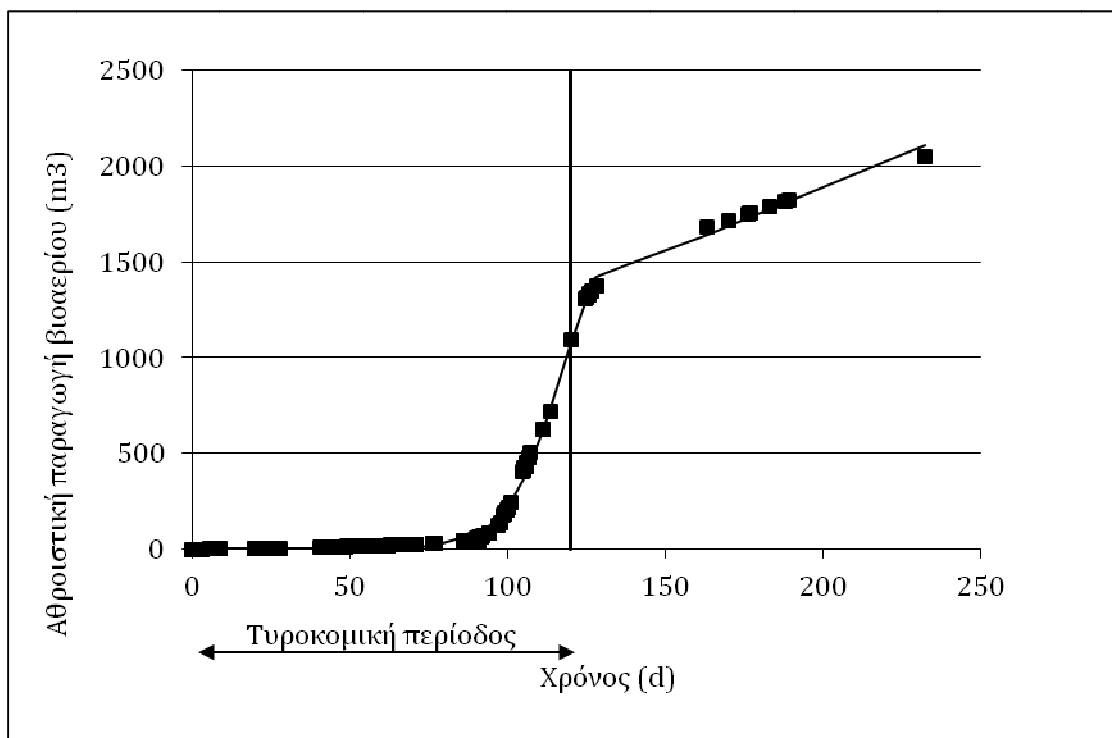


Σχήμα 7.8: Συσσώρευση "απορροφούμενου" άνθρακα ( $C_{abs}$ ) και αζώτου ( $N_{abs}$ ) στον αντιδραστήρα UASB

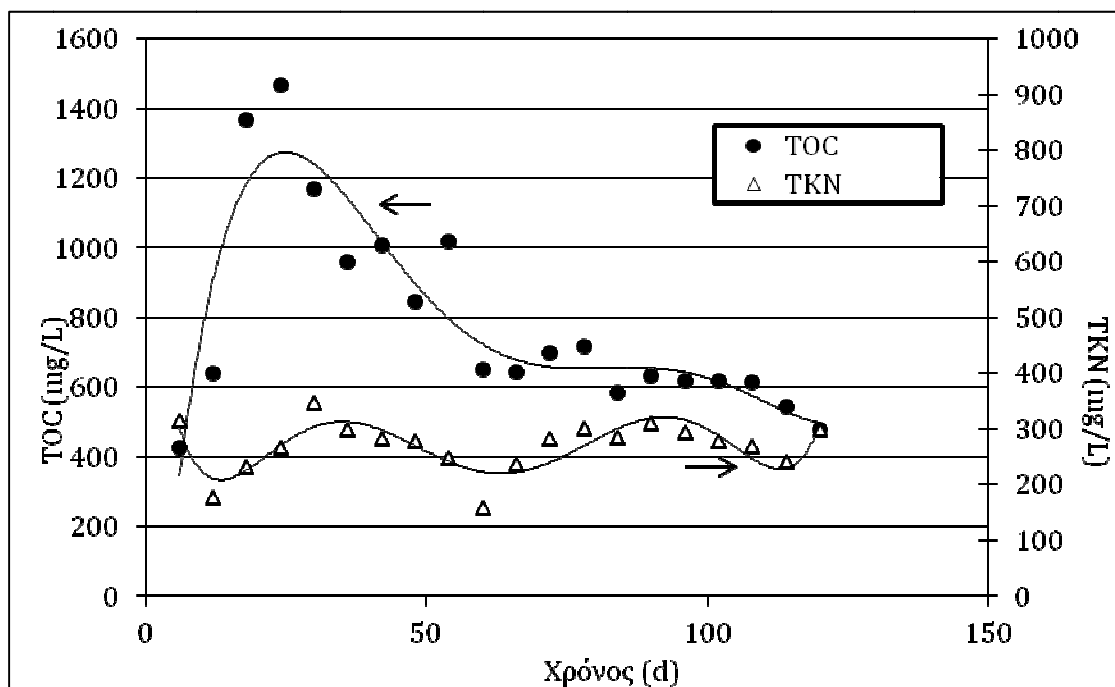
Από το Σχήμα 7.8 γίνεται σαφές ότι επικυρώνεται η έννοια του "απορροφούμενου" άνθρακα και αζώτου. Η υπόθεση ότι ο "απορροφούμενος" άνθρακας υδρολύεται επικυρώνεται επίσης από το γεγονός ότι μετά την παύση της τροφοδοσίας του UASB (για  $t=120d$ ), η παραγωγή του βιοαερίου συνεχίστηκε για 130 ημέρες ακόμα. Αναφορικά με την κινητική της υδρόλυσης, η εξίσωση 7.2 και η παραγωγή του βιοαερίου χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της σταθεράς ρυθμού υδρόλυσης ( $k_d$ ). Η σταθερά αυτή υπολογίστηκε ίση με  $0,0036 d^{-1}$ . Η τιμή αυτή είναι σύμφωνη με τιμές οι οποίες αναφέρονται στη βιβλιογραφία (413) (438) (439) καθώς και με την τιμή που υπολογίστηκε από τα εργαστηριακά πειραματικά αποτελέσματα.

Η αποτελεσματικότητα του δυναμικού μαθηματικού μοντέλου εξετάστηκε και με τα αποτελέσματα του βιομηχανικού αντιδραστήρα. Στο Σχήμα 7.9 και το Σχήμα 7.10Τ αντιπαραβάλλονται οι παρατηρούμενες με τις προβλεπόμενες από το μοντέλο τιμές για τις ακόλουθες παραμέτρους:

- Παροχή παραγόμενου βιοαερίου,  $Q_{gas}$
- C εκροής,  $C_{out}$
- N εκροής,  $N_{out}$



Σχήμα 7.9: Μετρούμενη και προβλεπόμενη από το μοντέλο αθροιστική παραγωγή βιοαερίου



Σχήμα 7.10: Μετρούμενες και προβλεπόμενες από το μοντέλο συγκεντρώσεις άνθρακα και αζώτου στην εκροή του αναερόβιου αντιδραστήρα

Από τα παραπάνω σχήματα είναι φανερό ότι το μοντέλο ανταποκρίνεται ικανοποιητικά ακόμα και για την περιγραφή της λειτουργίας του βιομηχανικού αναερόβιου χωνευτήρα τύπου UASB.

#### 7.4 Συμπεράσματα για τη βιομηχανική εφαρμογή

Συμπερασματικά μπορεί να λεχθεί ότι στο πρώτο στάδιο εφαρμόστηκε χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton με σκοπό την αποδόμηση μεγάλων μορίων λιπών. Στο δεύτερο στάδιο το χημικά προεπεξεργασμένο υγρό απόβλητο υφίσταται αναερόβια επεξεργασία. Η μείωση των λιπών και ελαίων κατά το στάδιο της προεπεξεργασίας ήταν της τάξης του 80%. Επίσης, οι αιχμηρές κορυφές που παρουσίαζαν οι τιμές των ρυπαντικών παραμέτρων στο ανεπεξέργαστο απόβλητο εξομαλύνθηκαν σε μεγάλο βαθμό. Ως εκ τούτου, το στάδιο της προεπεξεργασίας φαίνεται ότι επιτυγχάνει τους βασικού σκοπούς του, ήτοι την αποδόμηση περίπλοκων χημικών συστατικών, αδιάλυτων στο νερό, σε μικρότερα υδατοδιαλυτά κλάσματα και την εξισορρόπηση των ρυπαντικών παραμέτρων.

Η απόδοση του αναερόβιου χωνευτήρα ήταν ικανοποιητική, καθώς η μείωση του COD ήταν μεγαλύτερη του 90%, κατά πολύ βελτιωμένη σε σχέση με τις αποδόσεις άλλων αναερόβιων χωνευτήρων πιλοτικής κλίμακας οι οποίοι επεξεργάζονται απόβλητα αυτού του τύπου. Το παραγόμενο βιοαέριο ήταν ιδιαίτερος πλούσιο σε μεθάνιο. Χρησιμοποιώντας ισοζύγια μάζας του άνθρακα, επαληθεύεται η έννοια του "απορροφούμενου" άνθρακα ( $C_{abs}$ ) και η υδρόλυσή του. Η σύσταση της τελικής εκροής ήταν κατάλληλη για την απόρριψη σε υδάτινους αποδέκτες, έπειτα από τελική αερόβια επεξεργασία. Ως εκ τούτου, η επιτυχημένη λειτουργία της πιλοτικής εγκατάστασης έδειξε ότι η προτεινόμενη τεχνολογία μπορεί να είναι βιώσιμη όχι μόνο για την επεξεργασία των αποβλήτων ενός τυροκομείου, αλλά και για την ενεργειακή τους αξιοποίηση (440).



## κεφάλαιο 8

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

#### 8.1 Συμπεράσματα από τα παραγοντικά πειράματα

##### 8.1.1 Διαδικασία χημικής οξειδωσης

Προκειμένου να γίνει μια συνολική αποτίμηση της επίδρασης των παραγόντων του παραγοντικού σχεδιασμού στις παραμέτρους απόκρισης, θα εξεταστούν σε αυτό το σημείο οι γραμμικές εξισώσεις που έχουν προκύψει από τα πειράματα χημικής οξειδωσης (βλ. παράγραφος 5.2.1).

##### Απομείωση %TOC

Από τη σχέση:

$$\%TOC = 13,894 - 5,094[FeSO_4/H_2O_2] - 2,869[HRT] - 5,456[T]$$

προκύπτει ότι η απομείωση του TOC αυξάνεται όσο ο λόγος  $FeSO_4/H_2O_2$ , ο χρόνος οξειδωσης καθώς και η θερμοκρασία ελαττώνονται.

##### Απομείωση %COD

Από τη σχέση:

$$\%CODr = 21,000 + 4,886[FeSO_4/H_2O_2] + 2,900[HRT] - 1,975[pH] + 3,900[T]$$

προκύπτει ότι η απομείωση του COD αυξάνεται όσο ο λόγος  $FeSO_4/H_2O_2$ , ο χρόνος οξειδωσης καθώς και η θερμοκρασία αυξάνονται ενώ όταν το pH ελαττώνεται.

##### Απομείωση %TKN

Από τη σχέση:

$$\%TKN = 25,575 + 2,975[FeSO_4/H_2O_2] + 0,587[HRT] - 7,936[pH] + 2,975[T]$$

προκύπτει ότι η απομείωση του TKN αυξάνεται όσο ο λόγος  $FeSO_4/H_2O_2$ , ο χρόνος οξειδωσης καθώς και η θερμοκρασία αυξάνονται ενώ όταν το pH ελαττώνεται.

**Απομείωση %TP**

Από τη σχέση:

$$\%TP = 49,638 - 7,975[\text{pH}]$$

προκύπτει ότι η απομείωση του P αυξάνεται όσο το pH ελαττώνεται.

**Απομείωση %λιπών**

Από τη σχέση:

$$\%λίπη = 18,219 - 4,306[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2] + 0,919[\text{pH}] + 2,006[\text{T}]$$

προκύπτει ότι η απομείωση των λιπών αυξάνεται όσο ο λόγος  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  ελαττώνεται ενώ η θερμοκρασία και το pH αυξάνονται.

Τα παραπάνω αποτελέσματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1.1).

Πίνακας 8.1: Τάση μεταβολής απομείωσης μεταβλητών απόκρισης για τη διαδικασία χημικής οξειδωσης

παράμετροι	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2$ 60%	pH	HRT	T
Όρια ισχύος της τάσης	3,2-5 g/L	2,4-7,5ml/L	3,4-4,2	1-5 h	20-30°C
Τάση αύξησης απομείωσης					
Απομείωση %TOC	↓	↑	→	↓	↓
Απομείωση %COD	↑	↑	↓	↑	↑
Απομείωση %TKN	↑	↑	↓	↑	↑
Απομείωση %TP	→	→	↓	→	→
Απομείωση %FATS	↓	↓	↑	→	↑

↑ = αύξηση, ↓ = ελάττωση, → = αδιάφορη

Δεδομένου ότι η χημική οξείδωση πρέπει να ευνοεί την απομείωση του COD, του TKN και των λιπών αλλά όχι του TOC και του TP τότε για δεδομένη συγκέντρωση  $\text{H}_2\text{O}_2$  τον προαναφερόμενο σκοπό ευνοεί η όσο το δυνατόν αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$ , του χρόνου παραμονής στην οξείδωση καθώς και της θερμοκρασίας.

**8.1.2 Διαδικασία συνδυασμένης χημικής οξείδωσης με αναερόβια χώνευση**

Προκειμένου να γίνει μια συνολική αποτίμηση της επίδρασης των παραγόντων του παραγοντικού σχεδιασμού στις παραμέτρους απόκρισης, θα εξεταστούν σε αυτό το σημείο οι γραμμικές εξισώσεις που έχουν προκύψει από τα συνολικά πειράματα (βλ. παράγραφος 5.2.3).



**Απομείωση %C<sub>rem</sub>**

Από τη σχέση:

$$\%C_{rem} = 78,747 + 1,199[\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2][\text{HRT}] - 1,448 [\text{HRT}][\text{T}] - 1,404[\text{pH}][\text{T}]$$

προκύπτει ότι στην περιοχή του παραγοντικού σχεδιασμού δεν προέκυψε κανένας γραμμικός συντελεστής σημαντικός. Δεδομένου των υψηλών αποδόσεων που μετρήθηκαν, μπορεί να υποστηριχθεί ότι στην περιοχή σχεδιασμού περιλαμβάνεται το άριστο σημείο

**Παραγωγή άμεσης ενέργειας %C<sub>DE</sub>**

Από τη σχέση:

$$\%C_{DE} = 23,061 + 1,528[\text{HRT}] + 2,258[\text{T}]$$

προκύπτει ότι το ποσοστό του άνθρακα που οδηγείται σε άμεση παραγωγή μεθανίου αυξάνεται όσο ο χρόνος οξείδωσης καθώς και η θερμοκρασία αυξάνονται .

**Παραγωγή συνολικής ενέργειας %C<sub>PE</sub>**

Από τη σχέση:

$$\%C_{PE} = Y_3' = 40,265 + 3,806[\text{T}]$$

προκύπτει ότι το ποσοστό του άνθρακα που δυνητικά μπορεί να μετατραπεί σε μεθάνιο αυξάνεται όσο η θερμοκρασία οξείδωσης αυξάνεται ενώ είναι ανεξάρτητη των άλλων παραγόντων. Έτσι για αύξηση 3,8 ποσοστιαίων μονάδων πρέπει η θερμοκρασία οξείδωσης να αυξηθεί κατά 5°C.

Πίνακας 8.2: Τάση μεταβολής απομείωσης μεταβλητών απόκρισης για την παραγωγή ενέργειας

παράμετροι	FeSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 60%	pH	HRT	T
Όρια ισχύος της τάσης	3,2-5 g/L	2,4-7,5ml/L	3,4-4,2	1-5 h	20-30°C
Τάση αύξησης απομείωσης TOC ή παραγωγής ενέργειας					
Απομείωση C <sub>rem</sub> %	→	→	→	→	→
Παραγωγή άμεσης ενέργειας %C <sub>DE</sub>	→	→	→	↑	↑
Παραγωγή συνολικής ενέργειας %C <sub>PE</sub>	→	→	→	→	↑

Από τον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 8.2) προκύπτει ότι σε όλη την περιοχή σχεδιασμού επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις απομείωσης οργανικού φορτίου. Επιπλέον η θερμοκρασία και ο χρόνος οξείδωσης είναι οι παράγοντες εκείνοι που επηρεάζουν την ποσότητα της άμεσης ενέργειας που μπορεί να παραχθεί. Η δυνητική ενέργεια που παράγεται επηρεάζεται από τον παράγοντα της θερμοκρασίας οξείδωσης. Τέλος, συνολική

αριστοποίηση της διεργασίας τόσο ως προς την άμεση όσο και ως προς την έμμεση ενέργεια μπορεί να επιτευχθεί με αύξηση της θερμοκρασίας στη διεργασία της χημικής οξειδωσης.

### 8.1.3 Αριστοποίηση λειτουργίας

Κατά την βηματική αναρρίχηση για την εύρεση των άριστων συνθηκών οξειδωσης με σκοπό την μέγιστη ενεργειακή απόδοση με ταυτόχρονη ικανοποιητική απομείωση του εισερχόμενου οργανικού άνθρακα της συνδυασμένης επεξεργασίας οξειδωσης-αναερόβιας χώνευσης, προσδιορίστηκαν οι παρακάτω συνθήκες:

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (g/L.(mL/L) <sup>-1</sup> )	HRT (h)	pH	Θερμοκρασία (°C)
1,021	4,1	3,81	29

Στις συνθήκες αυτές η συνολική απομείωση του εισερχόμενου άνθρακα ανέρχεται σε περίπου 90% εκ του οποίου το 32% αποδίδεται άμεσα με τη μορφή μεθανίου ενώ ένα υπόλοιπο 35% του άνθρακα αποθηκεύεται εντός της κοκκώδους βιολογικής κλίνης υπό μορφή είτε κυτταρικής μάζας είτε ακατέργαστου οργανικού άνθρακα. Από τον αποθηκευμένο αυτόν άνθρακα ένα ποσοστό περίπου 22% μπορεί να μετατραπεί σε μεθάνιο με έναν αργό ρυθμό (περίπου 0,0036 d<sup>-1</sup>) αυξάνοντας με την πάροδο του χρόνου την συνολική απόδοση του εισερχόμενου οργανικού άνθρακα σε μεθάνιο περίπου στο 54%.

Επιπλέον, κατά τη βηματική αναρρίχηση προέκυψε ότι μεταβάλλοντας τις συνθήκες με στόχο τη μεγιστοποίηση της παραγωγής ενέργειας (άμεσης ή συνολικής), επηρεάστηκε αρνητικά η απόδοση του συστήματος ως προς την απομείωση του άνθρακα.

## 8.2 Αναερόβια χώνευση σε αντιδραστήρες κοκκώδους βιολογικής λάσπης

### 8.2.1 Χαρακτηριστικά αναερόβιας βιολογικής ιλύος

Από τη λειτουργία των αναερόβιων χωνευτήρων τύπου UASB που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

1. Ο εισερχόμενος  $\text{Fe}^{2+}$  καταβυθίζεται ποσοτικά υπό την μορφή κρυστάλλων  $\text{FeS}$  αποτέλεσμα της αντίδρασης του παραγόμενου  $\text{H}_2\text{S}$  από τη βιολογική αποδόμηση των εισερχόμενων θειικών. Αυτό αποδεικνύεται από το γεγονός ότι η έξοδος των αναερόβιας επεξεργασμένων υποστρωμάτων δεν περιέχουν ούτε ιόντα σιδήρου ούτε ιόντα θειικών.
2. Η συσσώρευση του σιδήρου και των λιπών στην αναερόβια λάσπη αποτελούν ρυθμιστικούς παράγοντες για τη διαμόρφωση του μεγέθους των κόκκων της βιολογικής ιλύος. Από τα πειραματικά δεδομένα προέκυψαν μαθηματικές εξισώσεις που περιγράφουν την εξάρτηση αυτή (Εξισώσεις 6.1 και 6.2). Από τις εξισώσεις αυτές διαφαίνεται ότι η συσσώρευση του σιδήρου ευνοεί την αύξηση της διαμέτρου του κόκκου σε αντίθεση με τη συσσώρευση των λιπών. Από τα

πειραματικά αποτελέσματα επίσης προέκυψε ότι η συσσώρευση του ασβεστίου στη λάσπη επιφέρει μείωση του μεγέθους των κόκκων.

3. Οι κόκκοι έχουν ικανότητα προσρόφησης μέρους του εισερχόμενου οργανικού άνθρακα χωρίς να το αποδίδουν άμεσα σε βιοαέριο. Ο άνθρακας αυτός αποκαλύπτεται ως έλλειμμα του ισοζυγίου του άνθρακα. Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χωρίς τροφοδοσία οργανικού φορτίου προσδιορίστηκε ότι η σταθερά υδρόλυσης του απορροφούμενου άνθρακα είναι ίση με  $0,0036d^{-1}$ .

### 8.2.2 Μοντελοποίηση αναερόβιας χώνευσης σε αντιδραστήρες κοκκώδους βιολογικής λάσπης

Κατασκευάστηκε ένα ολοκληρωμένο δυναμικό μαθηματικό μοντέλο αναερόβιας χώνευσης, το οποίο λαμβάνει υπόψη του όλες τις βιολογικές και φυσικοχημικές δράσεις καθώς και τη διεργασία της «απορρόφησης» του άνθρακα και του αζώτου στη αναερόβια βιολογική ιλύ.

Όσον αφορά τις βιολογικές δράσεις, στο μοντέλο συμπεριλήφθησαν επτά είδη μικροοργανισμών των οποίων ο ρυθμός παραγωγής κυτταρικής μάζας υπολογιζόταν συνεχώς από θερμοδυναμικά δεδομένα. Από τις ελεύθερες ενέργειες των αντιδράσεων, επίσης, προσδιορίζονταν ποιες δράσεις είναι εφικτό να πραγματοποιηθούν. Υιοθετήθηκε κινητική Monod. Δόθηκε θερμοδυναμική λύση στα είδη των μικροοργανισμών που μπορούν να καταναλώσουν ένα υπόστρωμα ακολουθώντας διαφορετικούς «δρόμους»-αντιδράσεις και παράγοντας διαφορετικά προϊόντα.

Αναφορικά με τις φυσικοχημικές δράσεις, ελήφθησαν υπόψη όλες οι ισορροπίες υγρού – υγρού, υγρού- αερίου αλλά και υγρού – στερεού.

Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί το μοντέλο αυτό ως εργαλείο πρόβλεψης αναερόβιας αποδόμησης του εξεταζόμενου υποστρώματος προσδιορίστηκαν επτά εμπειρικοί συντελεστές: (1) ο μέγιστος ρυθμός αφομοίωσης του άνθρακα από τα υδρολυτικά βακτήρια,  $K_{max,FB}$ , (2) ο συντελεστής υδρόλυσης των υδρολυτικών βακτηρίων,  $K_{S,FB}$ , (3) ο συντελεστής υδρόλυσης για τον «απορροφούμενο άνθρακα»,  $k_d$ , (4) ο συντελεστής υδρόλυσης των λιπών,  $k_{d,fats}$ , (5) ρυθμός μεταφοράς του θείου στους κόκκους υπό μορφή  $FeS$ ,  $k_{LS_{FeS}}$ , (6) ρυθμός ρόφησης ιόντων ασβεστίου από τους κόκκους,  $k_{LS_{Ca}}$  και (7) ρυθμός ρόφησης λιπών από τους κόκκους,  $k_{LS_{fats}}$ .

Σταθερά	Τιμή
$K_{max,FB}$	$7 \text{ gC} \cdot \text{gC}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
$K_{S,FB}$	$0,01 \text{ gC} \cdot \text{L}^{-1}$
$k_d$	$0,0036 \text{ d}^{-1}$
$k_{d,fats}$	$0,002 \text{ d}^{-1}$
$k_{LS_{FeS}}$	$2 \text{ d}^{-1}$
$k_{LS_{Ca}}$	$1 \text{ d}^{-1}$
$k_{LS_{fats}}$	$10 \text{ d}^{-1}$

Το δυναμικό αυτό μοντέλο, προσδιορισμένο με τις παραπάνω τιμές σταθερών του, επιβεβαιώθηκε ικανοποιητικά σε εργαστηριακή πειραματική πιλοτική μονάδα. Κατάφερε με επιτυχία να προσομοιώσει όχι μόνο τα χαρακτηριστικά της εκροής του αναερόβιου χωνευτήρα και του παραγόμενου βιοαερίου αλλά και τα χαρακτηριστικά της αναερόβιας ύλης. Συγκεκριμένα, το μοντέλο αυτό μπορεί να προβλέψει τα δυναμικά ισοζύγια του οργανικού άνθρακα, του οργανικού αζώτου, του ολικού φωσφόρου, των θεικών, του σιδήρου, των λιπών και του ασβεστίου, επίσης την παραγωγή βιοαερίου, μεθανίου, διοξειδίου του άνθρακα, υδρογόνου και υδρόθειου. Επίσης προβλέπει την δυναμική εξέλιξη των συγκεντρώσεων των VFA (οξικού, προπιονικού και βουτυρικού), της αλκαλικότητας (ανθρακικής και όξινης ανθρακικής) των VSS και TSS καθώς και την περιεκτικότητα ανόργανων ιζημάτων (FeS, CaCO<sub>3</sub> κλπ.) και λιπών στη βιολογική ύλη.

Το μοντέλο αυτό έδωσε επίσης ικανοποιητικά αποτελέσματα πρόβλεψης σε μία βιομηχανικού μεγέθους πιλοτική μονάδα οξειδωσης-UASB που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε σε ένα τυροκομείο χρησιμοποιώντας τα δεδομένα αυτής της εργασίας.

### 8.3 Τελικά συμπεράσματα

Από την παρούσα εργασία έχουν προκύψει τα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Η συμβολή της προεπεξεργασίας των αποβλήτων των τυροκομείων με οξειδωτικές διαδικασίες Fenton είναι αποφασιστικής σημασίας για την απορρύπανσή τους αλλά και την ενεργειακή αξιοποίησή τους με διαδικασίες αναερόβιας χώνευσης.
2. Η σύζευξη των τεχνικών της χημικής οξειδωσης Fenton και της αναερόβιας χώνευσης σε UASB αντιδραστήρες αποδείχθηκε επιτυχής. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η χημική οξείδωση επιφέρει τέτοια μεταβολή στη σύσταση του υποστρώματος ώστε αυτό να καθίσταται πιο βιοαποδομήσιμο για την αναερόβια χώνευση.
3. Η παρουσία του υπολειπόμενου σιδήρου και των θεικών μετά την οξείδωση του αποβλήτου ευνοεί την απόδοση της αναερόβιας χώνευσης βελτιώνοντας την ποιότητα της λάσπης.
4. Καταστρώθηκε δυναμικό μαθηματικό μοντέλο που μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τη λειτουργία ενός αναερόβιου χωνευτήρα τύπου UASB.
5. Κατά τη μεταβολή των συνθηκών με στόχο τη μεγιστοποίηση της παραγωγής ενέργειας (άμεσης ή συνολικής), επηρεάζεται αρνητικά η απόδοση του συστήματος ως προς την απομείωση του άνθρακα.
6. Οι άριστες συνθήκες ως προς την ενεργειακή αξιοποίηση του υποστρώματος είναι:

FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L·(mL/L) <sup>-1</sup> )	HRT (h)	pH	Θερμοκρασία (°C)
1,021	4,1	3,81	29

Στις συνθήκες αυτές η συνολική απομείωση του εισερχόμενου άνθρακα ανέρχεται σε περίπου 90% εκ του οποίου το 32% αποδίδεται άμεσα με τη μορφή μεθανίου ενώ ένα ποσοστό 55% του άνθρακα μπορεί δυνητικά να μετατραπεί σε μεθάνιο.

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ



## Βιβλιογραφία

1. Liu, Y. Y.; Haynes, R. J. Origin, nature, and treatment of effluents from dairy and meat processing factories and the effects of their irrigation on the quality of agricultural soils. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2011**, *41*, 1531-1599.
2. Καρβούνης, Σ. Κ. *Βιομηχανική παραγωγή*; Εκδόσεις Α. Σταμούλης: Αθήνα, 1998.
3. Ευρωπαϊκή Επιτροπή/Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. *Η Οδηγία 96/61/ΕΚ για την ολοκληρωμένη πρόληψη και περιορισμό της ρύπανσης (IPPC) και οι Ελληνικές προτάσεις για τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές - Βιομηχανίες τροφίμων*; ΥΠΕΧΩΔΕ: Αθήνα, 2001.
4. Βλυσίδης, Α. *Μελέτη Σκοπιμότητας - Ενεργειακή αξιοποίηση αποβλήτων τυροκομείου*; Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο - Σχολή Χημικών Μηχανικών: Αθήνα, 2008.
5. Siso, M. I. G. The biotechnological utilization of cheese whey: a review. *Bioresource Technology* **57**, 1-11.
6. Burak, D.; Orhan, Y.; Turgut, T. O. Anaerobic treatment of dairy wastewater: a review. *Process Biochem.* **2005**, *40*, 2583-2595.
7. Νταρακάς, Ε. *Επεξεργασία Βιομηχανικών Αποβλήτων*; Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης - Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών: Θεσσαλονίκη, 2006.
8. Sienkiewicz, T.; Riedel, C. . L. Whey and whey utilization. *Germany: Verlag Th. Mann* **1990**.
9. Nelson, N. *Liquid waste of Industry, Theories, Practices and Treatment*; Addison Westley Publishing Inc, 1971.
10. Θωμόπουλος, Χ. Δ. *Επιστήμη και Τεχνική των Τροφίμων*; ΕΜΠ: Αθήνα, 1986.
11. Κοιλιάρης, Π. *Οξείδωση υγρών αποβλήτων βιομηχανιών προϊόντων γάλακτος με αντιδράσεις Fenton*; Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο - Σχολή Χημικών Μηχανικών: Αθήνα, 2005.
12. Carta-Escobar, F.; Pereda-Marin, J.; Alvarez-Mateos, P.; Romero-Guzman, F.; Duran-Barrantes, M. M.; Barriga-Mateos, F. Aerobic purification of dairy wastewater in continuous regime. Part I: Analysis of the biodegradation process in two reactor configurations. *Biochem. Eng. J.* **2004**, *21*, 183–191.
13. Omil, F.; Garrido, M. J.; Arrojo, B.; Mendez, R. Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale. *Water Res* **2003**, *37*, 4099–4108.
14. USEPA, U. S. E. P. A. Sequencing Batch Reactors. *Wastewater technology fact sheet* **1999**, EPA 832–F-EPA99-073.
15. Mohseni-Bandpi, A.; Bazari, H. Biological treatment of dairy wastewater by sequencing batch reactor. *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.* **2004**, *1(2)*, 65–69.
16. Bae, T.; Han, S.; Tak, T. Membrane sequencing batch reactor system for the treatment of dairy industry wastewater. *Process Biochem* **2003**, *39*, 221–231.
17. Sirianuntapiboon, S.; Jeeyachok, N.; Larplai, R. Sequencing batch reactor biofilm system for treatment of milk industry wastewater. *J. Environ Management* **2005**, *76*, 177–183.
18. Neczaj, E.; Kacprzak, M.; Kamizela, T.; Lach, J.; Okoniewska, E. Sequencing batch reactor system for the co-treatment of landfill leachate and dairy wastewater. *Desalination* **2008**, *222*, 404–409.
19. Li, X.; Zhang, R. Aerobic treatment of dairy wastewater with sequencing batch reactor systems. *Bioprocess Biosystems Eng* **2002**, *25(2)*, 103–109.

20. Wichern, M.; Lubken, M.; Horn, H. Optimizing sequencing batch reactor (SBR) reactor operation for treatment of dairy wastewater with aerobic granular sludge. *Water Sci. Technol* **2008**, *58*(6), 1199–1206.
21. Schwarzenbeck, N.; Borges, M. J.; Wilderer, A. P. Treatment of dairy effluents in an aerobic granular sludge sequencing batch reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2005**, *66*;, 711–718.
22. Fantroussi, I. E.; Agathos, N. S. Is bioaugmentation a feasible strategy for pollutant removal and site remediation? *Curr. Opin. Microbiol.* **2005**, *8*;, 268-275.
23. Loperena, L.; Ferrari, M. D.; Saravia, V.; Murro, D.; Lima, C.; Ferrando, L.; Fernandez, A.; Lareo, C. Performance of a commercial inoculum for the aerobic biodegradation of a high fat content dairy wastewater. *Bioresource Technol.* **2007**, *98*;, 1045–1051.
24. Rico Gutierrez, J. L.; Garcia Encina, P. A.; Fdz-Polanco, F. Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using a UASB reactor. *Bioresource Technol* **1991**, *37*, 271-276.
25. Demirel, B.; Yenigun, O.; Onay, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochemistry* **2005**, *40*, 2583–2595.
26. Vidal, G.; Carvalho, A.; Mendez, R.; Lema, J. M. Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy Influence of the content. *Bioresour Technol* **2000**, *74*:231–9.
27. Kushwaha, J. P.; Srivastava, V. C.; Mall, I. D. An Overview of Various Technologies for the Treatment of Dairy Wastewaters. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **2011**, *51*, 442–452.
28. Hanaki, K.; Matsuo, T.; Nagase, M. Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion process. *Biotechnol. Bioeng.* **1981**, *23*:1591–1610.
29. Koster, I. Abatement of long-chain fatty acid inhibition of methanogenic by calcium addition. *Biological Wastes* **1987**, *25*: 51–59.
30. Speece, R. E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater. *Environ Sci Technol* **1983**, *17*:416–7.
31. Gavala, H. N.; Skiadas, I. V.; Nikolaos, A. B.; Lyberatos, G. Anaerobic digestion of agricultural industries wastewaters. *Water Sci Technol* **1996**, *34*, 67–75.
32. Wheatley, A. Anaerobic digestion: A waste treatment technology. *Elsevier Applied Science, New York* **1990**.
33. Μάη, Σ. Επίδραση ιόντων διοξειδίου του σιδήρου στην λειτουργία ενός αναερόβιου χωνευτήρα τύπου UASB αναερόβιας χώνευσης υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. *Διδακτορική Διατριβή* **2006**.
34. Viraraghavan, T.; Kikkeri, S. R. Effect of temperature on anaerobic filter. *Water Sci Technol* **1990**, *22*:191–8.
35. Viraraghavan, T.; Kikkeri, S. R. Dairy wastewater treatment using anaerobic filters. *Can Agric Eng* **1991**, *33* (143–9).
36. Viraraghavan, T.; Kikkeri, S. R. Start-up of anaerobic filters treating dairy wastewater: effect of temperature and shock load. *J Environ Sci Health Part A Environ Sci Eng* **1991**, *26*, 287–300.
37. Ugurlu, A.; Forster, C. F. Thermophilic anaerobic treatment of ice cream wastes: a comparison of porous and non-porous media. *Trans Inst Chem Eng* **1991**, *69*, 37-42.
38. Ugurlu, A.; Forster, C. F. The impact of shock loadings on the performance of thermophilic anaerobic filters with porous and non-porous packings. *Bioresour Technol* **1992**, *39*, 23–30.



39. Anderson, G. K.; Kasapgil, B.; Ince, O. Comparison of porous and nonporous media in upflow anaerobic filters when treating dairy wastewaters. *Water Res* **1994**, *28*, 1619–24.
40. Gannoun, H.; Khelifi, E.; Bouallagui, H.; Touhami, Y. Ecological clarification of cheese whey prior to anaerobic digestion in upflow anaerobic filter. *Bioresource Technology* **2008**, *99* 6105–6111.
41. Viraraghavan, T.; Varadajaran, R. Low-temperature kinetics of anaerobic filter wastewater treatment. *Bioresour Technol* **1996**, *57*, 165-171.
42. Chen, T. H.; Shyu, W. H. Performance of four types of anaerobic reactors in treating very dilute dairy wastewater. *Biomass Bioenergy* **1996**, *11*, 431-440.
43. Ince, O. Potential energy production from anaerobic digestion of dairy wastewater. *J Environ Sci Health Part A Tox Hazard Subst Environ Eng* **1998**, *33*, 1219–28.
44. Alves, M.; Pereira, A.; Mota, M.; Novais, J. M.; Colleran, E. Staged and nonstaged anaerobic filters: microbial activity segregation, hydrodynamic behaviour and performance. *J Chem Technol Biotechnol* **1998**, *73*, 99–108.
45. Punal, A.; Mendez-Pampin, R. J.; Lema, J. M. Characterization and comparison of biomasses from single and multi fed upflow anaerobic filters. *Bioresour Technol* **1999**, *68*, 293–300.
46. Ince, O.; Ince, B. K.; Donnelly, T. Attachment, strength and performance of a porous media in an upflow anaerobic filter treating dairy wastewater. *Water Sci Technol* **2000**, *41*, 261–70.
47. Monroy, O.; Johnson, K. A.; Wheatley, A. D.; Hawkes, F.; Caine, M. The anaerobic filtration of dairy waste: Results of a pilot trial. *Bioresource Technol* **1994**, *50*, 243–251.
48. Gavala, N.; Kopsinis, H.; Skiadas, I.; Stamatelatou, K.; Lyberatos, G. Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *J. Agri. Eng. Res.* **1999**, *73*, 59–63.
49. Yan, J. Q.; Lo, K. V.; Liao, P. H. Anaerobic digestion of cheese whey using up-flow anaerobic sludge blanket reactor. *Biological Wastes* **1989**, *27*, 289–305.
50. Hwang, S. H.; Hansen, C. L. Performance of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor treating whey permeate. *Transation ASAE* **1992**, *35*, 1665–1671.
51. Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; and Stensel, H. D. *Metcalf and Eddy Inc.- Waste Water Engineering Treatment and Reuse*, Fourth Edition ed.; Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, India, 2003.
52. Ozturk, I.; Eroglu, V.; Ubay, G.; Demir, I. Hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor (HUASBR) treatment of dairy effluents. *Water Sci Technol* **1993**, *28*, 77–85.
53. Cayless, S. M.; da Motta Marques, D. M. L.; Lester, J. N. A study of the effects of methanol in start-up of UASB reactors. *Biol Wastes* **1990**, *31*, 123–35.
54. Yan, J. Q.; Lo, K. V.; Liao, P. H. Anaerobic digestion of cheese whey using up-flow anaerobic sludge blanket reactor. Sludge and substrate profiles. *Biomass* **1990**, *21*, 257–71.
55. Morgan, J. W.; Evison, L. M.; Forster, C. F. Changes to the microbial ecology in anaerobic digesters treating ice cream wastewater during start-up. *Water Res* **1991**, *25*, 639–53.
56. Motta-Marques, D. M. L.; Cayless, S. M.; Lester, J. N. Start-up regimes for anaerobic fluidized systems treating dairy wastewater. *Biological Wastes* **1990**, *34*, 191-202.
57. Nadais, H.; Capela, I.; Arroja, L.; Duarte, A. Optimum cycle time for intermittent UASB reactors treating dairy wastewater. *Water Res* **2005**, *39*, 1511–1518.

58. Hwang, S. H.; Hansen, C. L. Biokinetics of an upflow anaerobic sludge blanket reactor treating whey permeate. *Bioresour Technol* **1992**, *41*, 223-230.
59. Yan, J. Q.; Lo, K. V.; Pinder, K. L. Instability caused by high strength of cheese whey in a UASB reactor. *Biotechnol Bioeng* **1993**, *41*, 700-706.
60. Cammarota, M. C.; Teixeira, G. A.; Freire, D. M. Enzymatic prehydrolysis and anaerobic degradation of wastewaters with high fat contents. *Biotechnology Lett* **2001**, *23*, 1591–1595.
61. Leal, M. C.; Freire, D. M. G.; Cammarota, M.; Sant, J. Effect of enzymatic hydrolysis on anaerobic treatment of dairy wastewater. *Process Biochem* **2006**, *41*, 1173–1178.
62. Driessen, W.; Yspeert, P. Anaerobic treatment of low, medium and high strength effluent in the agro-industry. *Water Sci Technol* **1999**, *40*, 221–8.
63. Venetsaneas, N.; Antonopoulou, G.; Stamatelatou, K.; Kornaros, M.; Lyberatos, G. Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches. *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 3713–3717.
64. Rajesh Banu, J.; Anandan, S.; Kaliappan, S.; Yeom, I.-T. Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solarphotocatalytic methods. *Solar Energy* **2008**, *82*, 812–819.
65. Strydom, J. P.; Mostert, J. F.; Britz, T. J. Anaerobic treatment of a synthetic dairy effluent using a hybrid digester. *Water SA* **1995**, *21*, 125–30.
66. Jedrzejewska-Cicinska, M.; Kozak, K.; Krzemieniewski, M. A comparison of the technological effectiveness of dairy wastewater treatment in anaerobic uasb reactor and anaerobic reactor with an innovative design. *Environmental Technology* **2007**, *28*, 1127-1133.
67. Calli, B.; Yukselen, M. A. Anaerobic treatment by a hybrid reactor. *Environ Eng Sci* **2002**, *19*, 143-150.
68. Banik, G. C.; Dague, R. R. ASBR treatment of low strength industrial wastewater at psychrophilic temperatures. *Water Sci Technol* **1997**, *36*, 337-344.
69. Najafpour, G. D.; Hashemiyeh, B. A.; Asadi, M.; Ghasemi, M. B. Biological Treatment of Dairy Wastewater in an Upflow Anaerobic Sludge-Fixed Film Bioreactor. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.* **2008**, *4* (2), 251-257.
70. Dugba, P.; Zhang, R.; Dague, R. R. Dairy wastewater treatment with a temperature-phased anaerobic sequencing batch reactor system. In *Proceedings of 52nd Purdue industrial waste conference* **1997**, 237–45.
71. Dugba, P.; Zhang, R. Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems—thermophilic versus mesophilic operations. *Bioresour Technol* **1999**, *68*, 225-233.
72. Comino, E.; Riggio, V.; Rosso, M. Biogas production by anaerobic co-digestion of cattle slurry and cheese whey. *Bioresource Technology* **2012**, *114*, 46-53.
73. Uma Rani, R.; Adish Kumar, S.; Kaliappan, S.; Yeom, I.-T.; Rajesh Banu, J. Low temperature thermo-chemical pretreatment of dairy waste activated sludge, for anaerobic digestion process. *Bioresource Technology* **2012**, *103*, 415–424.
74. Borja, R.; Martin, A.; Duran, M. M.; Barrios, J. Influence of clay immobilization supports on the kinetic constants of anaerobic digestion of dairy wastewater. *Appl Clay Sci* **1993**, *7*, 367-381.
75. Patel, C.; Madamwar, D. Biomethanation of salty cheese whey using an anaerobic biological contact reactor. *J Ferment Bioeng* **1997**, *83*, 502-504.
76. Zeeman, G.; Sanders, W. T. M.; Wang, K. Y.; Lettinga, G. Anaerobic treatment of

- complex wastewater and waste activated sludge-application of an upflow anaerobic solid removal (UASR) reactor for the removal and pre-hydrolysis of suspended COD. *Water Sci Technol* **1997**, *35*, 121-128.
77. Patel, C.; Madamwar, D. Biomethanation of salty cheese whey using multichamber anaerobic bioreactor. *Energy Environ* **1998**, *9*, 225-231.
  78. Ramasamy, E. V.; Abbasi, S. A. Energy recovery from dairy wastewaters: impacts of biofilm support on anaerobic CST reactors. *Appl. Wnwegy* **2000**, *65*, 91-98.
  79. Hu, W. C.; Thayanithy, K.; Forster, C. F. A kinetic study of the anaerobic digestion of ice cream wastewater. *Process Biochem* **2002**, *37*, 965-971.
  80. Guerrero, L.; Omil, F.; Mendez, R.; Lema, J. M. Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein. *Water Res* **1999**, *33*, 3281-3290.
  81. Demirel, B.; Yenigun, O. Two-phase anaerobic digestion processes: a review. *J Chem Technol Biotechnol* **2002**, *77*, 743-755.
  82. Malaspina, F.; Stante, L.; Cellamare, C. M.; Tilche, A. Cheese whey and cheese factory wastewater treatment with a biological anaerobic-aerobic process. *Water Sci Technol* **1995**, *32*, 59-72.
  83. Schroder, E. W.; De-Haast, J. Anaerobic digestion of deproteinated cheese whey in an up flow sludge-blanket reactor. *J. Dairy Res* **1989**, *56*, 129-139.
  84. Kissalita, W. S.; Lo, K. V.; Pinder, K. L. Kinetics of whey-lactose acidogenesis. *Biotechnol Bioeng* **1989**, *33*, 623-630.
  85. Kissalita, W. S.; Lo, K. V.; Pinder, K. L. Influence of whey protein on continuous acidogenic degradation of lactose. *Biotechnol Bioeng* **1990**, *36*, 642-646.
  86. Kissalita, W. S.; Lo, K. V.; Pinder, K. L. Influence of dilution rate on the acidogenic phase products distribution during two-phase lactose anaerobiosis. *Biotechnol Bioeng* **1989**, *34*, 1235-1250.
  87. Strydom, J. P.; Britz, T. J.; Mostert, J. F. Two-phase anaerobic digestion of three different effluents using a hybrid bioreactor. *Water Salination* **1997**, *23*, 151-156.
  88. Erdirencelebi, D. Treatment of high-fat-containing dairy wastewater in a sequential UASBR system: influence of recycle. *J Chem Technol Biotechnol* **2011**, *86*, 525-533.
  89. Ince, O.; Anderson, G. K.; Kasapgil, B. Determination of operating criteria for pre-acidification of dairy wastewater. In: *Proceedings of 50th Purdue industrial waste conference* **1995**, p. 1-p.16.
  90. Imbeault, N.; Paquet, M.; Cote, R. Volatile fatty acids production by anaerobic whey permeate biodegradation in continuous bioreactor. *Water Qual Res J Can* **1998**, *33*, 551-563.
  91. Yu, H. Q.; Fang, H. H. H. P. Production of volatile fatty acids and alcohols from dairy wastewater under thermophilic conditions. *Trans ASAE* **2001**, *44*, 1357-1361.
  92. Yu, H. Q.; Fang, H. H. H. P. Acidification of mid- and high-strength dairy wastewaters. *Water Res* **2001**, *35*, 3697-3705.
  93. Yu, H. Q.; Fang, H. H. H. P. Inhibition on acidogenesis of dairy wastewater by zinc and copper. *Environ Technol* **2001**, *22*, 1459-1465.
  94. Yu, H. Q.; Chan, O. C.; Fang, H. H. H. P. Microbial community dynamics during start-up of acidogenic anaerobic reactors. *Water Res* **2002**, *36*, 3203-3210.
  95. Yu, H. Q.; Chan, O. C.; Fang, H. H. H. P. Acidogenesis of dairy wastewater at various pH levels. *Water Sci Technol* **2002**, *45*, 201-206.
  96. Yu, H. Q.; Chan, O. C.; Fang, H. H. H. P. Anaerobic acidification of a synthetic wastewater

- in batch reactors at 55oC. *Water Sci Technol* **2002**, *46*, 153-157.
97. Yu, H. Q.; Chan, O. C.; Fang, H. H. H. P.; Gu, G. W. Comparative performance of mesophilic and thermophilic acidogenic upflow reactors. *Process Biochem* **2002**, *38*, 447-454.
  98. Yu, Y.; Hansen, C. L.; Hwang, S. Biokinetics in acidogenesis of highly suspended organic wastewater by adenosine 5-triphosphate analysis. *Biotechnol Bioeng* **2002**, *78*, 147-156.
  99. Demirel, B.; Yenigun, O. Anaerobic acidogenesis of dairy wastewater: the effects of variations in hydraulic retention time with no pH control. *J Chem Technol Biotechnol* **2004**, *79*, 755-760.
  100. Li, A.; Sutton, P. M.; Corrado, J. J.; Kothari, D. Optimization of two-phase anaerobic fluidized bed process. In: *Proceedings of the 2nd international conference on fixed-film biological processes* **1984**, p. 1741-p. 1759.
  101. Tanaka, S.; Matsuo, T. Treatment characteristics of the two-phase anaerobic digestion system using an upflow filter. *Water Sci Technol* **1985**, *18*, 217-224.
  102. da Motta-Marques, D. M. L.; Cayless, S. M.; Lester, J. N. Start-up regimes for anaerobic fluidized systems treating dairy wastewater. *Biol Wastes* **1990**, *34*, 191-202.
  103. Cohen, A.; Thiele, J. H.; Zeikus, J. G. Pilot-scale anaerobic treatment of cheese whey by the substrate shuttle process. *Water Sci Technol* **1994**, *30*, 433-442.
  104. Anderson, G. K.; Kasapgil, B.; Ince, O. Microbiological study of twostage anaerobic digestion during start-up. *Water Res* **1994**, *28*, 2383-2392.
  105. Jeyaseelan, S.; Matsuo, T. Effects of phase separation in anaerobic digestion on different substrates. *Water Sci Technol* **1995**, *31*, 153-162.
  106. Ince, O. Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater. *Water Res* **1998**, *32*, 2707-2713.
  107. Yilmazer, G.; Yenigun, O. Two-phase anaerobic treatment of cheese whey. *Water Sci Technol* **1999**, *40*, 289-295.
  108. Ince, B. K.; Ince, O. Changes to bacterial community make-up in a two-phase anaerobic digestion system. *J Chem Technol Biotechnol* **2000**, *75*, 500-508.
  109. Kasapgil, B.; Anderson, G. K.; Ince, O. An investigation into the pretreatment of dairy wastewater prior to aerobic biological treatment. *Water Sci Technol* **1994**, *29*, 205-212.
  110. Petruy, R.; Lettinga, G. Digestion of a milk-fat emulsion. *Bioresour Technol* **1997**, *61*, 141-149.
  111. Montuelle, B.; Coillard, J.; Lehy, J. B. A combined anaerobicaerobic process for the co-treatment of effluents from a piggery and a cheese factory. *J. Agri. Eng. Res* **1992**, *51*, 91-100.
  112. Frigon, J.-C.; Breton, J.; Bruneau, T.; Moletta, R.; Guiot, S. R. The treatment of cheese whey wastewater by sequential anaerobic and aerobic steps in a single digester at pilot scale. *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 4156-4163.
  113. Monroy, O. H.; Vazquez, F. M.; Derramadero, J. C.; Guyot, J. P. Anaerobic-aerobic treatment of cheese wastewater with national technology in Mexico: the case of 'El Sauz'. *Water Sci Technol* **1995**, *32*, 149-156.
  114. Tawfik, A.; Sobhey, M.; Badawy, M. Treatment of a combined dairy and domestic wastewater in an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor followed by activated sludge (AS system). *Desalination* **2008**, *227*, 167-177.
  115. Masters, B. K. Management of dairy waste: a low cost treatment system using phosphorus-adsorbing material. *Water Sci Technol* **1993**, *27*, 159-169.

116. Comeau, Y.; Lamarre, D.; Francois, R.; Michel, P.; Desjardins, G.; Hade, C. Biological nutrient removal from a phosphorus-rich pre-fermented industrial wastewater. *Water Sci Technol* **1996**, *34*, 169-177.
117. Donkin, M. J.; Russell, J. M. Treatment of a milk powder/butter wastewater using the AAO activated sludge configuration. *Water Sci Technol* **1997**, *36*, 79-86.
118. Page, I.; Ott, C. R.; Pottle, D. S.; Cocci, A. A.; Landine, R. C. Anaerobic-aerobic treatment of dairy wastewater: a pilot study. In: *Proceedings of the 1999 31st mid-Atlantic industrial and hazardous waste conference* **1999**, p. 69-p. 78.
119. Karpiscak, M. M.; Sanchez, L. R.; Freitas, R. J.; Gerba, C. P. Removal of bacterial indicators and pathogens from dairy wastewater by a multicomponent treatment system. *Water Sci Technol* **2001**, *44*, 183-190.
120. Garrido, J. M.; Omil, F.; Arrojo, B.; Mendez, R.; Lema, J. M. Carbon and nitrogen removal from a wastewater of an industrial dairy laboratory with a coupled anaerobic filter-sequencing batch reactor system. *Water Sci Technol* **2001**, *43*, 249-256.
121. Shah, S. B.; Bhumbra, D. K.; Basden, T. J.; Lawrence, L. D. Cool temperature performance of a wheat straw biofilter for treating dairy wastewater. *J Environ Sci Health Part B Pestic Food Contam Agric Wastes* **2002**, *37*, 493-505.
122. Bickers, P. O.; Bhamidimarri, R.; Shepherd, J.; Russell, J. Biological phosphorus removal from a phosphorus-rich dairy processing wastewater. *Water Sci Technol* **2003**, *48*, 43-51.
123. Cicek, N. A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater. *Can Biosyst Eng* **2003**, *45*, 637-649.
124. Li, X.; Zhang, R. H. Integrated anaerobic and aerobic treatment of dairy wastewater with sequencing batch reactors. *Trans Am Soc Agric Eng* **2004**, *47*, 235-241.
125. Fenton, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc* **1894**, *65*, 899-910.
126. Pignatello, J.; Oliveros, E.; MacKay, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2006**, *36*:1-84.
127. Χαράλαμπος, Λ. Αποτοξικοποίηση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων με οξειδωτικές διαδικασίες Fenton. *Διδακτορική Διατριβή* **2010**.
128. Haber, F.; Weiss, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. Roy. Soc. A.* **1934**, *134*, 332-351.
129. Barb, W. G.; Baxendale, J. H.; George, P.; Hargrave, K. R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Nature* **1949**, *163*, 692-694.
130. Barb, W. G.; Baxendale, J. H.; George, P.; Hargrave, K. R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.— The ferrous ion reaction. *Trans. Faraday Soc* **1951a**, *47*, 462-500.
131. Barb, W. G.; Baxendale, J. H.; George, P.; Hargrave, K. R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II.— The ferric ion reaction. *Trans. Faraday Soc* **1951b**, *47*, 591-616.
132. C., W. Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 125-131.
133. Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ ) in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 513-886.
134. Eisenhauer, H. R. Oxidation of phenolic wastes. *J. Water Pollut. Contr. Fed.* **1964**, *36*, 1116-1128.

135. Tarr, M. A. Chemical degradation methods for wastes and pollutants. *Environmental Science and Pollution Control Series* **2003**, *26* (Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants), 165–200.
136. Burkitt, M. J. Chemical, biological and medical controversies surrounding the Fenton reaction. *Prog. Reaction Kinet. Mechanism* **2003**, *28*, 75–103.
137. Neyens, E. . a. B. J. A review of the classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* **2003**, *98*, 33–50.
138. Philippakopoulou, T.; Loukakis, H.; Rori, N.; Vlyssides, A. Fenton process for treatment of wastewater from chemical industries. *Proceedings of 3rd International Conference on Environmental Technology for 21st Century HELECO '99, 3-6 June 1999, Thessaloniki, Greece, (1)*, 344-352.
139. Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, J. R.; Cater, S. R. The use of iron in advanced oxidation technologies. *J. Adv. Oxid. Technol.* **1996**, *1*, 18–26.
140. Vlyssides, A. G.; Loukakis, H. N.; Karlis, P. K.; Barampouti, E. M. P.; Mai, S. T. Olive mill wastewater detoxification by applying pH related fenton oxidation process. *Fres. Environ. Bul.* **2004**, *13* (6), 501-504.
141. Vlyssides, A. G.; Barampouti, E. M.; Mai, S.; Stamatoglou, A.; Skouroumounis, D. Fenton oxidation and biological treatment on pharmaceutical wastewater. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, *109*, 771-780 **2008**.
142. Vlyssides, A. G.; Barampouti, E. M.; Mai, S.; Vlyssides, A. A. Application of fenton's reagent on wastewater from a wood processing industry. *Environ. Eng. Sci.* **2008**, *25* (3), 327-331.
143. Vlyssides, A. G.; Barampouti, E. M.; Mai, S.; Stamatoglou, A.; Tsimas, E.; Vlysidis, A. A. Implementation of Fenton process on small domestic wastewater treatment units. *Asset Management of Medium and Small Wastewater Utilities, 3-4 July, Alexandroupolis – Thrace, Greece* **2009**.
144. Gogate, P. R.; Pandit, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* **2004a**, *8*, 501–551.
145. Gogate, P. R.; Pandit, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. *Adv. Environ. Res* **2004b**, *8*, 553–597.
146. Koppenol, W. H.; Butler, J.; van Leeuwen, J. W. The Haber–Weiss cycle. *Photochem. Photobiol.* **1978**, *28*, 655–660.
147. D.F., B.; Stern, G.; Fleischman, M.; and Marshall, L. S. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory municipal waste waters. *I&EC Proc. Design Dev.* **1968**, *7*, 110–117.
148. Chen, R.; Pignatello, J. J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2399–2406.
149. Gallard, H.; De Laat, J. Kinetic modelling of Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Res* **2000**, *34*, 3107–3116.
150. Von Sonntag, C. . a. S. H. P. Peroxyl radicals in aqueous solutions. In *Peroxyl Radicals*; ed., J. W. a. S., Ed.; New York, 1997; p 173–234.
151. Wells, C. F.; Salam, M. A. Hydrolysis of ferrous ions: A kinetic method for determination of the Fe(II) species. *Nature* **1965**, *205*, 690–692.
152. Wells, C. F.; Salam, M. A. The effect of pH on the kinetics of the reaction of iron(II) with

- hydrogen peroxide in perchlorate media. *J. Chem. Soc. A* **1968a**, 24–29.
153. Rigg, T.; Taylor, W.; Weiss, J. The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 575–577.
154. Walling, C.; Goosen, A. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2987.
155. Christensen, H.; Sehested, K.; Løgager, T. The reaction of hydrogen peroxide with Fe(II) ions at elevated temperatures. *Radiat. Phys. Chem.* **1993**, *41*, 575–578.
156. Goldstein, S.; Meyerstein, D.; Czapski, G. The Fenton reagents. *Free Radical Biol. Med.* **1993**, *15*, 435–445.
157. Masarwa, M.; Cohen, H.; Meyerstein, D.; Hickman, D. L.; Bakac, A.; Espensen, J. H. Reactions of low-valent transition-metal complexes with hydrogen peroxide. Are they “Fenton-like” or not? *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4293–4297.
158. Szulbinski, W. S. Fenton reaction of iron chelates involving polyazacyclononane. The ligand structure effect. *Polish J. Chem.* **2000**, *74*, 109–124.
159. Wells, C. F.; Salam, M. A. Complex formation between iron(II) and inorganic anions. Part II. The effect of oxyanions on the reaction of iron(II) with hydrogen peroxide. *J. Chem. Soc. A* **1968b**, 308–315.
160. Wells, C. F.; Salam, M. A. Complex formation between iron(II) and inorganic anions. Part I. Effect of simple and complex halide ions on the reaction of Fe(II) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaction. *Trans. Faraday Soc.* **1967**, *63*, 620–629.
161. Voelker, B. M.; Sulzberger, B. Effects of fulvic acid on Fe(II) oxidation by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1106–1114.
162. Park, J. S. B.; Wood, P. M.; Gilbert, B. C.; Whitwood, A. C. A kinetic and ESR investigation of iron(II) oxalate oxidation by hydrogen peroxide and dioxygen as a source of hydroxy radicals. *Free Radical Res.* **1997**, *27*, 447–458.
163. Rush, J. D.; Koppenol, W. H. Oxidizing intermediates in the reaction of ferrous EDTA with hydrogen peroxide. *J. Biol. Chem.* **1986**, *261*, 6730–6733.
164. Iwahashi, H.; Ishii, T.; Sugata, R.; Kido, R. The effects of caffeic acid and its related catechols on hydroxyl radical formation by 3-hydroxyanthranilic acid, ferric chloride, and hydrogen peroxide. *Arch. Biochem. Biophys.* **1990**, *276*, 242–247.
165. Gallard, H.; De Laat, J.; Legube, B. Spectrophotometric study of the formation of iron(III)–hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Water Res.* **1999**, *33*, 2929–2936.
166. Graf, E.; Mahoney, J. R.; Bryant, R. G.; Eaton, J. W. Iron-catalyzed hydroxyl radical formation. *J. Biol. Chem.* **1984**, *259*, 3620–3624.
167. Evans, M. G.; George, P.; Uri, N. The [Fe(OH)]<sup>2+</sup> and [Fe(O<sub>2</sub>H)]<sup>2+</sup> complexes. *Trans. Faraday Soc.* **1949**, *34*, 230–234.
168. Pignatello J.J., L. D. a. H. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 1832–1839.
169. Lewis, T. J.; Richards, D. H.; Salter, D. A. Peroxy-complexes of inorganic ions in hydrogen peroxide–water mixtures. Part I. Decomposition by ferric ions. *J. Chem. Soc.* **1963**, 2434–2446.
170. Walling, C.; Kurz, M.; Schugar, H. J. The iron(III) - ethylenediaminetetraacetic acid–peroxide system. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 931–937.
171. Ahmad, S.; McCallum, J. D.; Shiemke, A. K.; Appelman, E. H.; Loehr, T. M.; Sanders-Loehr, J. Raman spectroscopic evidence for side-on binding of peroxide to Fe(III)(edta). *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2230–2233.

172. Francis, K. C.; Cummins, D.; Oakes, J. Kinetic and structural investigations of [Fe(III)(edta)]- [edta = ethylenediaminetetraacetate(4-)] catalysed decomposition of hydrogen peroxide. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 493–501.
173. De Laat, J.; Gallard, H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogenous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 2726.
174. Bishop, D. F.; Stern, G.; Fleischman, M.; Marshall, L. S. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory municipal waste waters. *I&EC Proc. Design Dev.* **1968**, *7*, 110–117.
175. Pignatello, J. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup> catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 944–951.
176. Rahhal, S.; Richter, H. W. Reduction of hydrogen peroxide by the ferrous iron chelate of diethylenetriamine-N,N,N',N''-pentaacetate. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3126–3133.
177. Lu, M. C.; Chen, J. N.; Chang, C. P. Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorovos insecticide with Fenton's reagent. *Chemosphere* **1997**, *35*, 2285–2293.
178. Arslan, I.; Balcioglu, I. A. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: A comparative study. *Dyes & Pigments* **1999**, *43*, 95–108.
179. MacKay, A. A.; Pignatello, J. J. Application of Fenton-based reactions for treating dye wastewaters: Stability of sulfonated azo dyes in the presence of Fe(III). *Helvet. Chim. Acta.* **2001**, *84*, 2589–2600.
180. Jayson, G. G.; Parsons, B. J.; Swallow, A. J. Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution. *J. Chem. Soc.* **1973**, 1597–1607.
181. Kiwi, J.; Lopez, A.; Nadtochenko, V. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>). *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 2162–2168.
182. Zehavi, D.; Rabani, J. The oxidation of aqueous bromide ions by hydroxyl radicals. A pulse radiolytic investigation. *J. Phy. Chem.* **1972**, *76*, 312–319.
183. De Laat, J.; Le, T. G. Kinetics and modeling of the Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system in the presence of sulfate in acidic aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1811–1818.
184. Sillen, L. G.; Martell, A. E. Stability Constants of Metalion Complexes. *The Chemical Society, London* **1964**.
185. Jones, P.; Tobe, M. L.; Wynne-Jones, W. F. K. Behavior of mixtures of hydrogen peroxide + water. V. Stabilization against the iron perchlorate-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *Trans. Faraday Soc.* **1959**, *55*, 91–97.
186. Sun, Y. . a. P. J. J. Activation of hydrogen peroxide by iron(III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water. *J. Agric. Food Chem.* **1993a**, *41*, 308–312.
187. Sun, Y.; Pignatello, J. J. Organic intermediates in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *J. Agric. Food Chem.* **1993b**, *41*, 1139–1142.
188. Sun, Y.; Pignatello, J. J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Environ. Sci. Technol.* **1993c**, *27*, 304–310.
189. Chen, R.; and Pignatello, J. J. Structure-activity study of electron-shuttle catalysis by quinones in the oxidation of aromatic compounds by the Fenton reaction. *J. Adv. Oxidation Technol.* **1999**, *4*, 447–453.
190. Chen, R.; Pignatello, J. J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton



- and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2399–2406.
191. Mansano-Weiss, C.; Cohen, H.; Meyerstein, D. Reactions of peroxy radicals with  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ . *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *91*, 199–204.
192. Walling, C. Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 125–131.
193. Neta, P.; Grodkowski, J.; Ross, A. B. Rate constants for reactions of aliphatic carbon-centered radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1996**, *25*, 709–1050.
194. Gallard, J.; De Laat, J. Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by  $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2$ . Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by  $\text{Fe}(\text{II})$  or  $\text{Fe}(\text{III})$ . *Chemosphere* **2001**, *42*, 405–413.
195. Lide, D. R. . e. *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, Boca Raton, FL, 1998.
196. Atkinson, R. *Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds*; American Institute of Physics, New York, 1989.
197. Sedlak, D. L.; Andren, A. W. Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 1419–1427.
198. Lee, B.-D.; Iso, M.; Hosomi, M. Prediction of Fenton oxidation positions in polycyclic aromatic hydrocarbons by Frontier electron density. *Chemosphere* **2001**, *42*, 431–435.
199. Bielski, B. H. J.; Cabelli, D. E. Highlights of current research involving superoxide and perhydroxyl radicals in aqueous solutions. *Int. J. Radiat. Biol.* **1991**, *59*, 291–319.
200. Sawyer, D. T.; Valentine, J. S. How super is superoxide. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 393–400.
201. Kavitha, V.; Palanivelu, K. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2005**, *170*, 83–95, 2005.
202. Katsumata, H.; Kaneco, S.; Suzuki, T.; Ohta, K.; Yobiko, Y. Degradation of linuron in aqueous solution by the photo-Fenton reaction. *Chem. Eng. J.* **2005**, *108*, 269–276.
203. Gonzalez, M. G.; Oliveros, E.; Worner, M.; Braun, A. M. Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2004**, *5*, 225–246.
204. Watts, R. J.; Bottenberg, B. C.; Hess, T. F.; Jensen, M. D.; Teel, A. L. Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reactions. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 3432–3437.
205. Peyton, G. R.; Bell, O. J.; Girin, E.; Lefavre, M. H. Reductive destruction of water contaminants during treatment with hydroxyl radical processes. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1710–1712.
206. Fukushima, M.; Tatsumi, K. Degradation pathways of pentachlorophenol by photo-Fenton systems in the presence of iron(III), humic acid, and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1771–1778.
207. Kuo, W. G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Res.* **1992**, *26*, 881–886.
208. Kang, S. F.; Chang, H. M. Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent. *Water Sci. Technol.* **1997**, *36*, 215–222.
209. Lin, S. H.; Lo, C. C. Fenton process of treatment of desizing wastewater. *Water Res.* **1997**, *31*, 2050–2056.
210. Tang, W. Z.; Chen, R. Z. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by  $\text{H}_2\text{O}_2$ /iron powder system. *Chemosphere* **1996**, *32*, 947–958.
211. Wanpeng, Z.; Zhihua, Y.; W., L. Application of ferrous-hydrogen peroxide for the treatment of H-acid manufacturing process wastewater. *Water Res.* **1996**, *30*, 2949–

- 2954.
212. Yu, G.; Zhu, W.; Yang, Z. Pretreatment and biodegradability enhancement of DSD acid manufacturing wastewater. *Chemosphere* **1998**, *37*, 487–494.
213. Rodrigucez, M. M.; Perez, J.; Rumos-Cormenzana, A.; Martinez, J. Effect of extracts obtained from olive oil mill waste on *Bacillus megaterium* ATCC 33085. *J. Appl. Bacteriol* **1988**, *64*, 219–222.
214. Iwahashi, H.; Morishita, H.; Ishii, T.; Sugata, R.; Kido, R. Enhancement by catechols of hydroxyl-radical formation in the presence of ferric ions and hydrogen peroxide. *J. Biochem.* **1989**, *105*, 429–434.
215. Goodel, I. B.; Jellison, J.; Liu, J.; Daniel, G.; Paszczunski, A.; Fekete, F.; Krishnamurthy, S.; Jun, L.; Xu, G. Low molecular weight chelators and phenolic compounds isolated from wood decay fungi and their role in the fungal biodegradation of wood. *J. Biotechnol.* **1997**, *53*, 133–162.
216. Paszczynski, A.; Crawford, R.; Funk, D.; Goodell, B. De novo synthesis of 4,5-dimethoxycatechol and 2,5-dimethoxyhydroquinone by the brown rot fungus *Gloeophyllum trabeum*. *Appl. Environ. Microbiol.* **1999**, *65*, 674–679.
217. Perez, M.; Torrades, F.; Garcia-Hortal, J. A.; Domenech, X.; Perel, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Appl. Catal. B Environ.* **2002**, *36*, 63–74.
218. Benitez, F. J.; Beltran-Heredia, J.; Rea, F.; Acero, J. L. Phenolic contaminant acids oxidation by Fenton's reagent. *Fresenius Environ. Bull.* **2000b**, *9*, 144–151.
219. DeHeredia, J. B.; Torregrosa, J.; Dominguez, J. R.; Peres, J. A. Kinetic model for phenolic compounds oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere* **2001**, *45*, 85–90.
220. Vlyssides, A. G.; Klimentzos, A. D.; Barampouti, E. M.; Mai, S. Treatment of wastewater from a poultry slaughterhouse using a fenton oxidation method. *The 3rd Management of wastewaters conference and exhibition, York, 19-21 April, UK.* **2004**.
221. Kang, Y. W.; Hwang, K.-Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res.* **2000**, *10*, 2786–2790.
222. Bae, J.-H.; Kim, K. S.; Chang, H.-S. Treatment of landfill leachates: Ammonia removal via nitrification and denitrification and further COD reduction via Fenton's treatment followed by activated sludge. *Water Sci. Technol.* **1997**, *36*, 341–348.
223. Kim, Y. K.; Huh, I. R. Enhancing biological treatability of landfill leachate by chemical oxidation. *Environ. Eng. Sci.* **1997**, *14*, 73–79.
224. Kochany, J.; Lugowski, A. Application of Fenton's reagent and activated carbon for removal of nitrification inhibitors. *Environ. Technol.* **1998**, *19*, 425–429.
225. Lin, S. H.; Lin, C. M.; Leu, H. G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Res.* **1999**, *33*, 1735–1741.
226. Cuzzola, A.; Raffaelli, A.; Saba, A.; Salvadori, P. Identification and characterization of Fenton oxidation products of surfactants by electrospray mass spectrometry and by solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry. 2. Fatty acid alcohol polyethoxy sulfates. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2000**, *14*, 834–839.
227. Koukios, M.; Vlyssides, G. A.; Loukakis, H. Factorial experiment techniques for optimization of tertiary industrial wastewater treatment pilot plant by using reed beds: a case study for cosmetic industries. *Presented in the Workshop for "BIOWATSYST" program, Bari, Italy, November* **2000**.
228. Lunar, L.; Sicilia, D.; Rubio, S.; Perez-Bendito, D.; Nickel, U. Degradation of photographic

- developers by Fenton's reagent: Condition optimization and kinetics for metol oxidation. *Water Res.* **2000a**, *34*, 1791–1802.
229. Lunar, L.; Sicilia, D.; Rubio, S.; Perez-Bendito, D.; Nickel, U. Identification of metol degradation products under Fenton's reagent treatment using liquid chromatography-mass spectrometry. *Water Res.* **2000b**, *34*, 3400–3412.
230. Lin, B.; Yamaguchi, R.; Hosomi, M.; Murakami, A. A new treatment process for photo-processing waste using a sulfur-oxidizing bacteria/granular activated carbon system followed by Fenton oxidation. *Water Sci. Technol.* **1998**, *38*, 163-170.
231. Oliveros, E.; Legrini, O.; Braun, A. M.; Hohl, M.; Muller, T. Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction by optimal experimental design. *Water Sci. Technol.* **1997a**, *35*, 223–230.
232. Oliveros, E.; Legrini, O.; Hohl, M.; Muller, T.; Braun, A. M. Industrial waste water treatment: Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. *Chem. Eng. Proc.* **1997b**, *36*, 397–405.
233. Gernjak, W.; Krutzler, T.; Glaser, A.; Malato, S.; Caceres, J.; Bauer, R.; Fernandez-Alba, A. R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere* **2002**, *50*, 71–78.
234. Vlyssides, A. G.; Moutsatsou, A.; Mai, S.; Barampouti, E. M. Effect of oxidation pretreatment by hydrogen peroxide on iron removal from wastewater of a sulfuric acid iron-pickling process. *Environmental Progress* **2005**, *24(1)*, 82-87.
235. Lindsey, M. E.; Tarr, M. A. Inhibited hydroxyl radical degradation of aromatic hydrocarbons in the presence of dissolved fulvic acid. *Water Res.* **2000a**, *34*, 2385–2389.
236. Lindsey, M. E.; Tarr, M. A. Inhibition of hydroxyl radical reaction with aromatics by dissolved natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **2000b**, *34*, 444–449.
237. Tang, W. Z.; Huang, C. P. Stoichiometry of Fenton's reagent in the oxidation of chlorinated aliphatic organic pollutants. *Environ. Technol.* **1997**, *18*, 13–23.
238. Krishna, M. V. B.; Chandrasekaran, K.; Karunasagar, D.; Arunchalam, J. A combined treatment approach using Fenton's reagent and zero valent iron for the removal of arsenic from drinking water. *J. Hazard. Mater.* **2001**, *84*, 229–240.
239. Arienzo, M.; Chiarenzelli, J.; Scudato, R. Remediation of metal-contaminated aqueous systems by electrochemical peroxidation: An experimental investigation. *J. Haz. Mater.* **2001a**, *87*, 187–198.
240. Espro, C.; Frusteri, F.; Arena, F.; Parmaliana, A. Selective oxidation of propane on a Nafion-based catalytic membrane mediated by FeII-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton system. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *159*, 359–364.
241. Metcalf & Eddy, Inc. *Wastewater Engineering - Treatment, Disposal and reuse*; McGrawHill International Editions 3th ed, 1991; p 1298.
242. Liu, W.-T.; Chan, O.-C.; Fang, H. H. P. Characterization of microbial community in granular sludge treating brewery wastewater. *Water Research* **2002**, *36*, 1767-1775.
243. Coates, J. D.; Coughlan, M. F.; Colleran, E. Simple method for the measurement of the hydrogenotrophic methanogenic activity of anaerobic sludges. *Journal of Microbiological Methods* **1996**, *26*, 237-246.
244. Kleerebezem, R.; Macarie, H. Treating industrial wastewater: Anaerobic digestion comes of age. *Chemical engineering* **2003**, *110(4)*, 56-63.
245. Dupla, M.; Conte, T.; Bouvier, J. C.; Bernet, N.; Steyer, J. P. Dynamic evaluation of a fixed bed anaerobic digestion process in response to organic overloads and toxicant

- shock loads. *Water Science and Technology* **2004**, 49(1), 61-68.
246. Jantsch, T. G.; Mattiasson, B. An automated spectrophotometric system for monitoring buffer capacity in anaerobic digestion processes. *Water Research* **2004**, 38(17), 3645-3650.
247. Pavlostathis, S. G.; Giraldo-Gomez, E. Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Control* **1991**, 21(5-6), 411-490.
248. Weijma, J.; Stams, A. J.; Hulshoff, P. L. W.; Lettinga, G. Thermophilic sulfate reduction and methanogenesis with methanol in a high rate anaerobic reactor. *Biotechnology and bioengineering* **2000**, 67(3), 354-363.
249. Aivasidis, A.; Diamantis, V. I. Biochemical reaction engineering and process development in anaerobic wastewater treatment. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* **2005**, 92, 49-76.
250. Rozzi, A.; Remigi, E. Methods of assessing microbial activity and inhibition under anaerobic conditions: a literature review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **2004**, 3(2), 93-115.
251. Marsili-Libelli, S.; Beni, S. Shock load modeling in the anaerobic digestion process. *Ecological Modelling* **1996**, 84(1-3), 215-232.
252. Marchaim, U. Biogas processes for sustainable development. *FAO* 1992.
253. Ju-Shend, H.; Charng-Gwo, J.; Shin-Dow, L.; Wen-Huei, T. Process kinetics of UASB reactors treating non-inhibitory substrate. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2003**, 78, 762-772.
254. IWA Task group for mathematical modelling of anaerobic digestion processes. Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1). In *Scientific and Technical report No.13*; IWA Publishing; p p.77.
255. Gujer, W.; Zehnder, A. J. B. Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science and Technology* **1983**, 15(8-9), 127-167.
256. Young-Ho, A. Physicochemical and microbial aspects of anaerobic granular biopellets, Part A. *Journal of Environmental Science and Health* **2000**, 35(9), 1617-1635.
257. Marchaim, U.; Krause, C. Propionic to acetic acid ratios in overloaded anaerobic digestion. *Bioresource Technology* **1992**, 43(3), 195-203.
258. Gonzalez, J. S.; Rivera, A.; Borja, R.; Sanchez, E. Influence of organic volumetric loading rate, nutrient balance and alkalinity: COD ratio on the anaerobic sludge granulation of an UASB reactor treating sugar cane molasses. *International Biodeterioration & Biodegradation* **1998**, 41(2), 127-131.
259. Paulo, P. L.; Villa, G.; Van Lier, J. B.; Lettinga, G. The anaerobic conversion of methanol under thermophilic conditions: pH and bicarbonate dependence. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2003**, 96(3), 213-218.
260. Schmidt, J. E.; Ahring, B. K. Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biotechnology and Bioengineering* **1996**, 49 (3), 229-246.
261. Moonil, K.; Young-Ho, A.; Speece, R. E. Comparative process and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic. *Water Research* **2002**, 36(17), 4369-4385.
262. Hai-Lou, X.; Joo-Hwa. Tay Preserved granular sludge for inoculation of new UASB reactors. *Journal of Environmental Science and Health Part A* **2001**, 36(9), 1747-1756.
263. Uemura, S.; Tseng, I.-C.; Harada, H. Effect of temperature elevation from 55oC to 65oC on the performance of a thermophilic UASB reactor and characteristics of methanogenic granular sludge. *Environmental Technology* **1995**, 16, 987-994.
264. Kalyuzhnyi, S. V.; Davlyatshina, M. A. Batch anaerobic digestion of glucose and its

- mathematical modeling. I. Kinetic investigations. *Bioresource Technology* **1997**, *59*, 73-80.
265. Elefsiniotis, P.; Oldham, W. K. Anaerobic acidogenesis of primary sludge: the role of solids retention time. *Biotechnology and Bioengineering* **1994**, *44*(1), 7-13.
266. Thauer, R. K.; Jungermann, K.; Decker, K. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriological Reviews* **1977**, *41*(1), 100-180.
267. Isik, M.; Sponza, D. T. Effects of alkalinity and co-substrate on the performance of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor through decolorization of Congo Red azo dye. *Bioresource Technology* **2005**, *96*(5), 633-643.
268. Kugelman, I. J.; Chin, K. K. Toxicity, synergism, and antagonism in anaerobic waste treatment processes. *Advances in Chemistry Series* **1971**, *105*(*Anaerobic Biol. Treat. Process.*), 55-90.
269. Yu, L.; Hai-Lou, X.; Kuan-Yeow, S.; Tay, J.-H. Anaerobic granulation technology for wastewater treatment. *World Journal of Microbiology & Biotechnology* **2002**, *18*, 99-113.
270. Fukuzaki, S.; Nishio, N.; Nagai, S. Chemical composition and kinetic properties of granular methanogenic sludge grown on propionate. *Journal of Fermentation and Bioengineering* **1991**, *72*(5), 405-407.
271. Florencio, L.; Field, J. A.; Lettinga, G. Substrate competition between methanogens and acetogens during the degradation of methanol in UASB reactors. *Water Research* **1995**, *29*(3), 915-922.
272. Andrews, J. F.; Graef, S. P. Dynamic modelling and simulation of the anaerobic digestion process. *Advances in Chemistry Series* **1971**, *105* (*Anaerobic Biol. Treat. Process.*), 126-162.
273. Lahav, O.; Morgan, B.; Loewenthal, R. Rapid, Simple and accurate Method for measurement of VFA and carbonate alkalinity in anaerobic reactors. *Environment Science Technology* **2002**, *36*, 2736-2741.
274. Winfrey, M. R.; Zeikus, J. G. Effect of sulfate on carbon and electron flow during microbial methanogenesis in freshwater sediments. *Applied and Environmental Microbiology* **1977**, *33*(2), 275-281.
275. Vavilin, V. A.; Vasiliev, V. B.; Rytov, S. V.; Ponomarev, A. V. Modeling ammonia and hydrogen sulfide inhibition in anaerobic digestion. *Water Research* **1995**, *29*(3), 827-835.
276. Espinosa, A.; Rosas, L.; Ilangovan, K.; Noyola, A. Effect of trace metals on the anaerobic degradation of volatile fatty acids in molasses stillage. *Water Science and Technology* **1995**, *32* (12), 121-129.
277. Kalogo, Y.; MBouche, J. H.; Verstraete, W. Physical and biological performance of self-inoculated UASB reactor treating raw domestic sewage. *Journal of environmental engineering* **2001**, *121*(2), 179-183.
278. Heertjes, P. M.; Van der Meer, R. R. Dynamics of liquid flow in an up-flow reactor-used for anaerobic treatment of wastewater. *Biotechnology and Bioengineering* **1978**, *20*(10), 1577-1594.
279. Hill, D. T.; Bolte, J. P. Digester stress as related to isobutyric and isovaleric acids. *Biological Wastes* **1989**, *28*(1), 33-37.
280. Kalyuzhnyi, S. V.; Martinez, E. P.; Martinez, J. R. Anaerobic treatment of high - strength cheese - whey wastewaters in laboratory and pilot UASB reactors. *Bioresource Technology* **1997**, *60*(1), 59-65.

281. Florencio, L.; Field, A.; Lettinga, G. High - rate anaerobic treatment of alcoholic wastewaters. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **1997**, *14(4)*, 409-416.
282. Punal, A.; Palazzotto, L.; Bouvier, J. C.; Conte, T.; Steyer, J. P. Automatic control of volatile fatty acids in anaerobic digestion using a fuzzy logic based approach. *Water Science and Technology* **2003**, *48(6, Anaerobic Digestion for Organic Waste Management)*, 103-110.
283. Bjornsson, L.; Murto, M.; Jantsch, T. G.; Mattiasson, B. Evaluation of new methods for the monitoring of alkalinity , dissolved hydrogen and the microbial community in anaerobic digestion. *Water Research* **2001**, *35(12)*, 2833-2840.
284. Trnovec, W.; Britz, T. J. Influence of organic loading rate and hydraulic retention time on the efficiency of a UASB bioreactor treating a canning factory effluent. *Water SA* **1998**, *24(2)*, 147-152.
285. Hawkes, F. R.; Guwy, A. J.; Rozzi, A. G.; Hawkes, D. L. A new instrument for on-line measurement of bicarbonate alkalinity. *Water Research* **1993**, *27(1)*, 167-170.
286. Schmidt, J. E.; Ahring, B. K. Treatment of wastewater from a multi-product food-processing company, in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors: the effect of seasonal variation. *Pure and Applied Chemistry* **1997**, *69(11)*, 2447-2452.
287. Haridas, A.; Suresh, S.; Chitra, K. R.; Manilal, V. B. The Buoyant Filter Bioreactor: a high-rate anaerobic reactor for complex wastewater-process dynamics with dairy effluent. *Water Research* **2005**, *39(6)*, 993-1004.
288. Punal, A.; Melloni, P.; Roca, E.; Rozzi, A.; Lema, J. M. Automatic start - up of UASB reactors. *Journal of Environmental Engineering (Reston, Virginia)* **2001**, *127(5)*, 397-402.
289. Schulz, K. G.; Riebesell, U.; Rost, B.; Thoms, S.; Zeebe, R. E. Determination of the rate constants for the carbon dioxide to bicarbonate inter - conversion in pH - buffered seawater systems. *Marine Chemistry* **2006**, *100(1-2)*, 53-65.
290. Özlem Selçuk Kuşçu and Delia Teresa Sponza. Treatment efficiencies of a sequential anaerobic baffled reactor (ABR)/completely stirred tank reactor (CSTR) system at increasing p-nitrophenol and COD loading rates. *Process Biochemistry* **2006**, *41 (7)*, 1484-1492.
291. Isik, M. Efficiency of simulated textile wastewater decolorization process based on the methanogenic activity of upflow anaerobic sludge blanket reactor in salt inhibition condition. *Enzyme and Microbial Technology* **2004**, *35(5)*, 399-404.
292. Rodrigues, J. A. D.; Ratusznei, S. M.; Zaiat, M. Fed-batch and batch operating mode analysis of a stirred anaerobic sequencing reactor with elf-immobilized biomass treating low-strength wastewater. *Journal of environmental management* **2003**, *69(2)*, 193-200.
293. Rozzi, A.; Di Pinto, A. C.; Limoni, N.; Tomei, M. C. Start - up and operation of anaerobic digesters with automatic bicarbonate control. *Bioresource Technology* **1994**, *48(3)*, 215-219.
294. Libanio, P. A. C.; Costa, B. M. P.; Cintra, I. S.; Chernicharo, C. A. L. Evaluation of the start - up of an integrated municipal solid waste and leachate treatment system. *Water Science and Technology* **2003**, *48(6, Anaerobic Digestion for Organic Waste Management)*, 241-247.
295. Zhou, P.; Su, C.; Li, B.; Qian, Y. Treatment of high-strength pharmaceutical wastewater and removal of antibiotics in anaerobic and aerobic biological treatment processes. *Journal of Environmental Engineering (Reston, VA, United States)* **2006**, *132(1)*, 129-136.
296. Esquivel, M.; Laguna, A.; Baron, O.; Mamouni, E. R.; Guiot, S.; Macarie, H.; Monroy, O.

- Disintegration of granular sludge treating cheese factory wastewaters: a search of solutions. *VII Latin America Symposium on Anaerobic Digestion 23-25 October 2002, Merida Mexico*.
297. Shen, C. F.; Kosaric, N.; Blaszczyk, R. The effect of selected heavy metals (Ni, Co and Fe) on anaerobic granules and their extracellular polymeric substance (EPS). *Water Research* **1993**, *27(1)*, 25-33.
  298. Zandvoort, M. H.; Geerts, R.; Lettinga, G.; Lens, P. N. L. Methanol degradation in granular sludge reactors at sub-optimal metal concentrations: role of iron, nickel and cobalt. *Enzyme and microbial technology* **2003**, *33*, 190-198.
  299. Zandvoort, M. H.; van, H. E. D.; Gieteling, J.; Lettinga, G.; Lens, P. N. L. Effect of sulphur Source on the performance and metal retention of methanol-fed UASB reactors. *Biotechnology Progress* **2005**, *21*, 839-850.
  300. Ghangrekar, M. M.; Asolekar, S. R.; Joshi, S. G. Characteristics of sludge developed under different loading conditions during UASB reactor start-up and granulation. *Water Research* **2005**, *39(6)*, 1123-1133.
  301. Kappler, A.; Newman, D. K. Formation of Fe(III) – minerals by Fe (II)-oxidizing photoautotrophic bacteria. *Geochimic et Cosmochimica Acta* **2004**, *68 (6)*, 1217-1126.
  302. Stabnikov, V. P.; Tay, T. L.; Tay, D. K.; Ivanov, V. N. Effect of iron hydroxide on the phosphate elimination during anaerobic digestion of active sludge. *Prikladnaia biokhimiia i mikrobiologija* **2004 Jul-Aug**, *40(4)*, 442-447.
  303. De Wildeman, S.; Nollet, H.; Van Langenhove, H.; Verstraete, W. Reductive biodegradation of 1, 2 - dichloroethane by methanogenic granular sludge in lab-scale UASB reactors. *Advances in Environmental Research* **2001**, *6(1)*, 17-27.
  304. Shen, C. F.; Kosaric, N.; Blaszczyk, R. Properties of anaerobic granular sludge as affected by yeast extract, cobalt and iron supplements. *Applied Microbiology and Biotechnology* **1993**, *39(1)*, 132-137.
  305. Paulo, P. L.; Jiang, B.; Cysneiros, D.; Stams Alfons, J. M.; Lettinga, G. Effect of cobalt on the anaerobic thermophilic conversion of methanol. *Biotechnology and bioengineering* **2004**, *85(4)*, 434-441.
  306. Osuna, M. B.; Zandvoort, M. H.; Iza, M. J.; Lettinga, G.; Lens, P. N. L. Effects of trace element addition on volatile fatty acid conversions in anaerobic granular sludge reactors. *Environmental Technology* **2003**, *24(5)*, 573-587.
  307. Callander, I. J.; Barford, J. P. Precipitation , chelation , and the availability of metals as nutrients in anaerobic digestion. *II. Applications. Biotechnology and Bioengineering* **1983**, *25(8)*, 1959-1972.
  308. Gonzalez-Gil, G.; Jansen, S.; Zandvoort, M. H.; van Leeuwen, H. P. Effect of yeast extract on speciation and bioavailability of nickel and cobalt in anaerobic bioreactors. *Biotechnology and Bioengineering* **2003**, *82(2)*, 134-142.
  309. Hashimoto, A. G.; Chen, Y. R.; Varel, V. H.; Prior, R. L. Anaerobic fermentation of agricultural residues. *In Utilization and Recycle of Agricultural Wastes, ed. M. L. Schuler. CRC Press, Inc., West Palm Beach, Florida, pp.135-96. 1980.*
  310. Wu, M. M.; Criddle, C. S.; Hickey, R. F. Mass transfer and temperature effects on substrate utilization in brewery granules. *Biotechnology and Bioengineering*. **1995**, *46(5)*, 465-475.
  311. Artola, A.; Balaguer, M. D.; Rigola, M. Heavy metal binding to anaerobic sludge. *Water Research* **1997**, *31(5)*, 997-1004.
  312. Ascension Muñoz, M.; Sanchez, J. M.; Rodríguez-Maroto, J. M.; Borrego, J. J.; Moriñigo, M. A. Methane production in anaerobic sludges supplemented with two support

- materials and different levels of acetate and sulphate. *Water Research* **1997**, *31(5)*, 1236-1242.
313. Karri, S.; Sierra-Alvarez, R.; Field, J. A. Zero valent iron as an electron - donor for methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic sludge. *Biotechnology and Bioengineering* **2005**, *92(7)*, 810-819.
314. Omil, F.; Lens, P.; Hulshoff Pol, L. W.; Lettinga, G. Characterization of biomass from a sulfidogenic volatile fatty acid - degrading granular sludge reactor. *Enzyme and Microbial Technology* **1997**, *20(3)*, 229-236.
315. Vuoriranta, P. J.; Rintala, J. A.; Kirjavainen, H. Sludge characteristics in UASB-reactor treating thermomechanical pulping effluents. *Water Science and Technology* **1985**, *17(1)*, 313-316.
316. Takashima, M.; Speece, R. E. Mineral requirements for methane fermentation. *Critical Reviews in Environmental Control* **1990**, *19(5)*, 465-479.
317. Hansen, K. H.; Angelidaki, I.; Ahring, B. K. Improving thermophilic anaerobic digestion of swine manure. *Water Research* **1999**, *33(8)*, 1805-1810.
318. Hao, O. J.; Chen, J. M.; Huang, L.; Buglass, R. L. Sulfate - reducing bacteria. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **1996**, *26(2)*, 155-187.
319. Karhadkar, P. P.; Audic, J. M.; Faup, G. M.; Khanna, P. Sulfide and sulfate inhibition of methanogenesis. *Water Research* **1987**, *21(9)*, 1061-1066.
320. Parkin, G. F.; Speece, R. E.; Yang, C. H. J.; Kocher, W. M. Response of methane fermentation systems to industrial toxicants. *Journal - Water Pollution Control Federation* **1983**, *55(1)*, 44-53.
321. Rudolfs, W.; Amberg, H. R. White water treatment. II. Effect of sulfides on digestion. *Sewage and Industrial Wastes* **1952**, *24*, 1278-1287.
322. Mc Carty, P. L.; McKinney, R. E. Salt toxicity in Anaerobic digestion. *Journal of water pollution Control federation* **1961**, *33*, 399.
323. Kugelman, I. J.; McCarty, P. L. Cation toxicity and stimulation in anaerobic waste treatment. *Journal - Water Pollution Control Federation* **1965**, *37*, 97-116.
324. Papahadjopoulos, D.; Nir, S.; Duzgunes, N. Molecular mechanisms of calcium-induced membrane fusion. *Journal of bioenergetics and Biomembrane* **1990**, *22*, 157-175.
325. Oleszkiewicz, J. A.; Romanek, A. Granulation in anaerobic sludge bed reactors treating food industry wastes. *Biological Wastes* **1989**, *27(3)*, 217-235.
326. Yu, H. Q.; Fang, H. H. P.; Tay, J. H. Effects of Fe<sup>2+</sup> on sludge granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Water Science and Technology* **2000**, *41(12)*, *Environmental Biotechnology*, 199-205.
327. Farina, R.; Boopathy, R.; Hartmann, A.; Tilche, A. Ammonia stress during digestion of raw layinghen wastes. *In Fifth International symposium on anaerobic digestion Bologna, Italy, 22-26 May*.
328. Hyun-Joon, L.; Kyoung-Ho, K.; Zhe-Xue, Q.; Young-Gyun, C.; Sung-Taik, L. Enhancement of sulfate reduction activity using granular sludge in anaerobic treatment of acid mine drainage. *Biotechnology Letters* **2003**, *25*, 503-508.
329. Stafford, D. A.; Hawkes, D. L.; Horton, R. Methane Production from Waste Organic Matter. 285 pp. CRC Press, Boca Raton, Fl **1980**.
330. Zeikus, J. G. The biology of methanogenic bacteria. *Bacteriological Reviews* **1977**, *41(2)*, 514-541.
331. Pankow, J. F.; Morgan, J. J. Dissolution of tetragonal ferrous sulfide (mackinawite) in anoxic aqueous systems. 1. Dissolution rate as a function of pH, temperature, and ionic



- strength. *Environmental Science and Technology* **1979**, *13*(10), 1248-1255.
332. Chan, L. C.; Gu, X. Y.; Wong, J. W. C. Comparison of bioleaching of heavy metals from sewage sludge using iron - and sulfur - oxidizing bacteria. *Advances in Environmental Research* **2003**, *7*(3), 603-607.
333. Laguna, A.; Ouattara, A.; Gonzalez, R. O.; Baron, O.; Fama, G.; El Mamouni, R.; Guiot, S.; Monroy, O.; Macarie, H. A simple and low cost technique for determining the granulometry of upflow anaerobic sludge blanket reactor sludge. *Water Science and Technology* **1999**, *40* (8), 1-8.
334. Lettinga, G.; Van Velsen, A. F. M.; Hobma, S. W.; De Zeeuw, W.; Klapwijk, A. Use of the upflow sludge blanket ( USB ) reactor concept for biological wastewater treatment , especially for anaerobic treatment. *Biotechnology and Bioengineering* **1980**, *22*(4), 699-734.
335. Xu, H.-L.; Tay, J.-H. Preserved granular sludge for inoculation of new UASB reactors. *Journal of Environmental Science and Health Part A* **2001**, *36*(9), 1747-1756.
336. Shin, H. S.; Bae, B. U.; Oh, S. E. Preservation characteristics of anaerobic granular sludge. *Biotechnology Letters* **1993**, *15*(5), 537-542.
337. Paus, A.; Nyns, E. J. Past, present and future trends in anaerobic digestion applications. *Biomass and Bioenergy* **1993**, *4*(4), 263-270.
338. Pereboom, J. H. F.; Vereijken, T. L. F. M. Methanogenic granule development in full scale internal circulation reactors. *Water Science and Technology* **1994**, *30*, 9-21.
339. Fang, H. H. P.; Liu, H.; Zhang, T. Characterization of a Hydrogen-Producing Granular sludge. *Biotechnology and Bioengineering* **2002**, *78*(1), 44-52.
340. Chang, Y.-J.; Nishio, N.; Nagai, S. Characteristics of granular methanogenic sludge grown on phenol synthetic medium and methanogenic fermentation of phenolic wastewater in a UASB Reactor. *Journal of fermentation and bioengineering* **1995**, *79*(4), 348-353.
341. Yu, J.; Chen, H.; Ji, M.; Yue, P. L. Distribution and change of microbial activity in combined UASB and AFB reactors for wastewater treatment. *Bioprocess Engineering* **2000**, *22*, 315-322.
342. Macarie, H. Overview of the application of anaerobic treatment to chemical and petrochemical wastewaters. *Water science and Technology* **2000**, *42*(5-6), 201-214.
343. Chou, H. H.; Huang, J. S. Comparative granule characteristics and biokinetics of sucrose-fed and phenol-fed UASB reactors. *Chemosphere* **2005**, *59*(1), 107-116.
344. Batstone, D. J.; Hernandez, J. L. A.; Schmidt, J. E. Hydraulics of laboratory and full - scale upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biotechnology and Bioengineering* **2005**, *91*(3), 387-391.
345. Buzzini, A. P.; Gianotti, E. P.; Pires, E. C. UASB performance for bleached and unbleached kraft pulp synthetic wastewater treatment. *Chemosphere* **2005**, *59*(1), 55-61.
346. Chowdhury, R.; Mehrotra, I. Minimization of Short-Circuiting Flow through Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor. *Journal of Environmental Engineering (Reston, VA, United States)* **2004**, *130*(9), 951-959.
347. Fang, H. H. P. . C. H. K. Microstructural analysis of anaerobic granules. *Biotechnology Techniques* **1993**, *7*(7), 407 - 410.
348. Quarmby, J.; Forster, C. F. A comparative study of the physical characteristics of anaerobic granular sludges. *Trans IchemE Part B* **1994**, *72*, 241-246.
349. Bae, I.-W.; Lee, S.-T. Layered structure of UASB granules gives microbial populations resistance to toxic chemicals. *Biotechnology Letters* **1999**, *21*, 159-162.

350. Yoda, M.; Kitagawa, M.; Miyaji, Y. Granular sludge formation in the anaerobic expanded microcarrier process. *Water Science and technology* **1989**, *21*, 109-120.
351. Fukuzaki, S.; Nishio, N.; Nagai, S. Characteristics of granular methanogenic sludge grown on lactate in a UASB reactor. *Journal of Fermentation and Bioengineering* **1991**, *72(6)*, 465-472.
352. Andras, E.; Kennedy, K. J.; Richardson, D. A. Test for characterizing settleability of anaerobic sludge. *Environmental Technology letters* **1989**, *10*, 463-470.
353. Chou, H.-H.; Huang, J.-S. Role of Mass Transfer Resistance in Overall Substrate Removal Rate in Upflow Anaerobic Sludge Bed Reactors. *Journal of Environmental Engineering (Reston, VA, United States)* **2005**, *131(4)*, 548-556.
354. Yu, H. Q.; Tay, J. H.; Fang, H. H. P. The roles of calcium in sludge granulation during UASB reactor start - up. *Water Research* **2001**, *35(4)*, 1052-1060.
355. Yu, H. Q.; Fang, H. H. P.; Tay, J. H. Enhanced sludge granulation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors by aluminum chloride. *Chemosphere* **2001**, *44(1)*, 31-36.
356. Yamaguchi, T.; Yamazaki, S.; Uemura, S.; Tseng, I.-C.; Ohashi, A.; Harada, H. Microbial - ecological significance of sulfide precipitation within anaerobic granular sludge revealed by micro - electrodes study. *Water Research* **2001**, *35(14)*, 3411-3417.
357. Μπαραμπούτη, Έ.Μ. Αξιοποίηση του CO<sub>2</sub> του βιοαερίου, με προσθήκη CaO, στη λειτουργία ενός αναερόβιου χωνευτήρα τύπου UASB. *Διδακτορική Διατριβή* **2006**.
358. Sinha, S.; Bose, P.; Jawed, M.; John, S.; Tare, V. Application of neural network for simulation of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor performance. *Biotechnology and Bioengineering* **2002**, *77(7)*, 806-814.
359. Van der Meer, R. R.; Heertjes, P. M. Mathematical description of anaerobic treatment of wastewater in upflow reactors. *Biotechnology and Bioengineering* **1983**, *25(11)*, 2531-2556.
360. Kosaric, N.; Blaszczyk, R.; Orphan, L. Factors influencing formation and maintenance of granules in anaerobic sludge blanket reactors (UASBR). *Water Science and Technology* **1990**, *22(9)*, 275-82.
361. Liu, Y.; Xu, H.-L.; Yang, S.-F.; Tay, J.-H. Mechanisms and models for anaerobic granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Water research* **2003**, *37(3)*, 661-673.
362. Hulshoff Pol, L. W. *The Phenomenon of Granulation of Anaerobic Sludge*; Ph.D. Thesis, Wageningen Agricultural University: The Netherlands, 1989.
363. Wu, W. M.; Hu, J. C.; Gu, X. S. Properties of granular sludge in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor and its formation. In *Anaerobic Digestion ed. China State Biogas Association China: Guangzhou (1985)*, 339-354.
364. Quarmby, J.; Forster, C. F. An examination of the structure of UASB granules. *Water Research* **1995**, *29*, 2449-2454.
365. Ghangrekar, M. M.; Asolekar, S. R.; Ranganathan, K. R.; Joshi, S. G. Experience with UASB reactor start-up under different operation conditions. *Water Science and Technology* **1996**, *34*, 421-428.
366. Arcand, Y.; Guitot, S. R.; Desrochers, M.; Chavarie, C. Impact of the reactor hydrodynamics and organic loading on the size and activity of anaerobic granules. *Chemical Engineering Journal and Biochemical Engineering Journal* **1994**, *56*, 23-35.
367. Alphenaar, P. A.; Visser, A.; Lettinga, G. The effect of liquid upflow velocity and hydraulic retention time on granulation in UASB reactors treating wastewater with a high-sulphate content. *Bioresources Technology* **1993**, *43*, 249-258.

368. Noyola, A.; Mereno, G. Granulation production from raw waste activated sludge. *Water Science and Technology* **1994**, *30*, 339–346.
369. Grotenhuis, J. T. C.; Kissel, J. C.; Plugge, C. M.; Stams, A. J. M.; Zehnder, A. J. B. Role of substrate concentration in particle size distribution of methanogenic granular sludge in UASB reactors. *Water Research* **1991**, *25*(1), 21-27.
370. Lepisto, S. S.; Rintala, J. A. Start-up and operation of laboratory-scale thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactors treating vegetable processing wastewaters. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1997**, *68*(3), 331-339.
371. Tay, J.-H.; Xu, H.-L.; Teo, K.-C. Molecular mechanism of granulation. I : H<sup>+</sup> translocation-dehydration theory. *Journal of Environmental Engineering (Reston, Virginia)* **2000**, *126*(5), 403-410.
372. Pereira, M. A.; Roest, K.; Stams, A. J. M.; Akkermans, A. D. L.; Amaral, A. L.; Pons, M.-N.; Ferreira, E. C.; Mota, M.; Alves, M. M. Image analysis, methanogenic activity measurements, and molecular biological techniques to monitor granular sludge from an EGSB reactor fed with oleic acid. *Water Science and Technology* **2003**, *47*(5), 181-188.
373. Dolfing, J.; Griffioen, A.; Van Neerven, A. R. W.; Zevenhuizen, L. P. T. M. Chemical and bacteriological composition of granular methanogenic sludge. *Canadian Journal of Microbiology* **1985**, *31*(8), 744-750.
374. Lee, K.-S.; Wu, J.-F.; Lo, Y.-S.; Lo, Y.-C.; Lin, P.-J.; Chang, J.-S. Anaerobic hydrogen production with an efficient carrier - induced granular sludge bed bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering* **2004**, *87*(5), 648-657.
375. Rouxhet, P. G.; N., M. Physical chemistry of the interaction between attached microorganisms and their support. *Water Science and technology* **1990**, *22*, 1-16.
376. MacLeod, F.; Guiot, S.; Costerton, J. Layered structure of bacterial aggregates produced in an upflow anaerobic sludge bed and filter reactor. *Applied Environmental Microbiology* **1990**, *56*, 1598–607.
377. Guiot, S. R.; Pauss, A.; Costerton, J. W. A structured model of the anaerobic granules consortium. *Water Science and Technology* **1992**, *25*, 1–10.
378. Khay-Chuan, T.; Hai-Lou, X.; Joo-Hwa, T. Molecular mechanism of granulation. II: Proton translocating activity. *Journal of environmental engineering* **2000**, *126*(5), 411-418.
379. Fang, S. C.; Kosaric, N.; Blaszyk, R. Properties of anaerobic granular sludge as affected by yeast extract, cobalt and iron supplements. *Applied Microbiology and Biotechnology* **1993**, *39*(1), 132-137.
380. Rudd, T.; Sterritt, R. M.; Lester, J. N. Complexation of heavy metals by extracellular polymers in the activated sludge process. *Journal - Water Pollution Control Federation* **1984**, *56*(12), 1260-1268.
381. Forster, C. F.; Lewin, D. C. Polymer interactions at activated sludge surfaces Effluent. *Water Treatment Journal* **1972**, *12*, 520-525.
382. Xu, H. L.; Jiao, X. M.; Liu, S. S. Fluorescence measurement of surface dielectric constant of cell membrane. *Acta Biophysica Sinica* **1993**, *9*, 234–239.
383. Cervantes, J. F.; Duon-Dac, T.; Ivanova, A. E.; Roest, K.; Akkermans, A. D. L.; Lettinga, G.; Field, J. A. Selective enrichment of *Geobacter* of *sulfurreducens* from anaerobic granular sludge with quinines as terminal electron acceptors. *Biotechnology Letters* **2003**, *25*, 39-45.
384. Svetlitchnyi, V.; Dobbek, H.; Meyer-Klaucke, W.; Meins, T.; Thiele, B.; Roemer, P.; Huber, R.; Meyer, O. A functional Ni - Ni - [ 4Fe - 4S ] cluster in the monomeric acetyl - CoA synthase from *Carboxydotherrmus hydrogenoformans*. *Proceedings of the National*

- Academy of Sciences of the United States of America* **2004**, 101(2), 446-451.
385. Sogaard, E. G.; Medenwaldt, R.; Abraham-Peskir, J. V. Conditions and rates of biotic and abiotic iron precipitation in selected Danish freshwater plants and microscopic analysis of precipitate morphology. *Water Research* **2000**, 34(10), 2675-2682.
386. Topnik, J. M.; Buchanan, I. D.; Smith, D. W. The effect of iron in wastewater on UV lamp sleeve fouling. *73rd Annual Conference & Exposition on Water Quality and Wastewater Treatment Anaheim, CA, United States, Oct. 14-18, 2000 (2000)*, 3923-3936..
387. Butler, I. B.; Archer, C.; Vance, D.; Oldroyd, A.; Rickard, D. Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters* **2005**, 236(1-2), 430-442.
388. Van Langerak, E. P.; Beekmans, M. M.; Beun, J. J.; Hamelers, H. V.; Lettinga, G. Influence of phosphate and iron on the extent of calcium carbonate precipitation during anaerobic digestion. *Journal of chemical technology and biotechnology* **1999**, 74, 1030-1036.
389. Vanderhaegen, B.; Ysebaert, E.; Favere, K.; Van Wambeke, M.; Peeters, T.; Panic, V.; Vandenlangenbergh, V.; Verstraete, W. Acidogenesis in relation to in-reactor granule yield. *Water Science and Technology* **1992**, 25(7), 21-30.
390. Thaveesri, J.; Liessens, B.; Verstraete, W. Granular sludge growth under different reactor liquid surface tensions in lab-scale upflow anaerobic sludge blanket reactors treating wastewater from sugar - beet processing. *Applied Microbiology and Biotechnology* **1995**, 43(6), 1122-1127.
391. Takashima, M.; Speece, R. E. Mineral requirements for methane fermentation. *Critical Reviews in Environmental Control* **1990**, 19(5), 465-479.
392. Samson, R.; van den Berg, B.; Peters, R.; Hade, C. Dairy waste treatment using industrial-scale fixed-film and upflow sludge bed anaerobic digesters: design and start-up Experience. In: *Proceedings of the 39th Industrial waste Conference, Purdue University, Butterworth Publishers, London, pp. 235-241. 1984.*
393. Rinzema, A.; Alphenaar, A.; Lettinga, G. Anaerobic digestion of long-chain fatty acids in UASB and expanded granular sludge bed reactors. *Process Biochemistry (Oxford, United Kingdom)* **1993**, 28(8), 527-537.
394. Hwu, C.-S.; Tseng, S.-K.; Yuan, C.-Y.; Kulik, Z.; Lettinga, G. Biosorption of long-chain fatty acids in USAB treatment process. *Water Research* **1998**, 32(5), 1571-1579.
395. Esquive, I. M.; Laguna, A.; Baron, O.; Mamouni, E. R.; Guiot, S.; Macarie, H.; Monroy, O. Disintegration of granular sludge treating cheese factory wastewaters: a search of solutions. *VII Latin America Symposium on Anaerobic Digestion 23-25 October 2002, Merida Mexico.*
396. Nagel, P.; Urtubia, A.; Aroca, G.; Chamy, R.; Schiappacasse, M. Methanogenic toxicity and anaerobic biodegradation of chemical products in use in a brewery. *Water Science and Technology* **1999**, 40(8), 169-176.
397. Show, K.-Y.; Tay, J.-H.; Yang, L.; Wang, Y.; Lua, C.-H. Effects of Stressed Loading on Startup and Granulation in Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors. *Journal of Environmental Engineering (Reston, VA, United States)* **2004**, 130(7), 743-750.
398. Xu, H.-L.; Wang, J.-Y.; Zhang, H.; Tay, J.-H. Feasibility study on the operation of UASB reactor treating acidified food waste. *Journal of environmental science and health, Part A* **2002**, 37(9), 1757-1764.
399. Τσίμας, Ε. *Ταυτόχρονη επεξεργασία As(III) και χουμικών οξέων με χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης*; Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος: Χανιά, 2007.

400. Cochran, W. C.; Cox, G. M. *Experimental Designs*; John Wiley & Sons Inc.: New York, 1957.
401. Alder, Y. P.; Markova, E. V.; Granovsky, Y. V. *The Design of Experiments to Find Optimal Conditions*; Mir Publishers: Moscow, 1995.
402. APHA, AWWA, WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; American Public Health Association: Washington DC, 1989.
403. Vlyssides, A.; Tsimas, E.; Barampouti, E. M.; Mai, S.; Stamatoglou, A. Implementation of Fenton process on wastewater from a cheese making factory. *Desalination and water treatment To appear*.
404. Talinli, I.; Anderson, G. K. Interference of Hydrogen Peroxide on the Standard COD Test. *War. Res.* **1992**, *26*, 107-110.
405. Vlyssides, A.; Barampouti, E. M.; Mai, S. Granulation mechanism of a UASB reactor supplemented with iron. *Anaerobe* **2008**, *14(5)*, 275-279.
406. Bernard, O.; Hadj-Sadok, Z.; Dochain, D.; Genovesi, A.; Steyer, J.-P. Dynamical Model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnology and Bioengineering* **2001**, *75(4)*, 424-438.
407. Fripiat, J.; Bol, T.; Binot, R.; Nyns, E. A strategy for the evaluation of methane production from different types of substrate biomass. Roger Bowskill Ltd: Exeter, UK, 1984; pp 95-105.
408. Dochain, D.; Perrier, M.; Paus, A. Adaptive control of the hydrogen concentration in anaerobic digestion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1991**, *30(1)*, 129-136.
409. Perrier, M.; Dochain, D. Evaluation of control strategies for anaerobic digestion processes. *International Journal Adapt Control Sign Proc* **1993**, *7*, 309-321.
410. Steyer, J.-P.; Buffiere, P.; Rolland, D.; Moletta, R. Advanced control of anaerobic digestion processes through disturbances monitoring. *Water Research* **1999**, *33(9)*, 2059-2068.
411. Merkel, W.; Krauth, K. Mass transfer of carbon dioxide in anaerobic reactors under dynamic substrate loading conditions. *Water Research* **1999**, *33(9)*, 2011-2020.
412. Vlyssides, A.; Barampouti, E. M.; Mai, S. Effect of ferrous ion on the biological activity in a UASB reactor. Mathematical modeling and verification. *Biotechnology and Bioengineering* **2007**, *96(5)*, 853-861.
413. Bruce, A. M.; Kouzeli-Katsiri, A.; Newman, P. J.; Editors. Anaerobic Digestion of Sewage Sludge and Organic Agricultural Wastes. In *[Comm. Eur. Communities (Rep) EUR 9751;1986]*; Bruce, A. M., Kouzeli-Katsiri, A., Newman, P. J., Eds.; Athens, Greece, 1986; p pp. 155.
414. Tartakovsky, B.; Morel, E.; Steyer, J. P.; Guiot, S. R. Application of a Variable Structure Model in Observation and control of an anaerobic Digester. *Biotechnology Progress* **2002**, *18*, 898-903.
415. Eastman, J. A.; Ferguson, J. F. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *Water Pollution Control Federation* **1981**, *53(3, Pt. 1)*, 352-366.
416. Angelidaki, I.; Ellegaard, L.; Ahring, B. K. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnology and Bioengineering* **1999**, *63(3)*, 363-372.
417. Schink, B. *Diversity, ecology, and isolation of acetogenic bacteria - Acetogenesis*; Chapman & Hall: New York, 1994; Vol. 197-235.
418. Petersen, S. P.; Ahring, B. K. The influence of sulfate on substrate utilization in a

- thermophilic sewage sludge digester. *Applied Microbiology and Biotechnology* **1992**, 36(6), 805-809.
419. McCarty, P. L. Energetics and kinetics of anaerobic treatment. *Advances in Chemistry Series. Anaerobic Biol. Treat. Process* **1971**, 105, 91-107.
420. Christensen, D. R.; McCarthy, P. L. Multi - process biological treatment model. *Journal - Water Pollution Control Federation* **1975**, 47(11), 2652-2664.
421. Perle, M.; Kimchie, S.; Shelef, G. Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater. *Water Research* **1995**, 29(6), 1549-1554.
422. Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 822664th ed.;, 2001.
423. Butler, J. N. *Ionic Equilibrium: a Mathematical Approach*; Addison-Wesley Publishing Company, 1964; Vol. pp. 547..
424. Kim, Y. H.; Yeom, S. H.; Ryu, J. Y.; Song, B. K. Development of a novel UASB / CO<sub>2</sub> - stripper system for the removal of calcium ion in paper wastewater. *Process Biochemistry (Oxford, United Kingdom)* **2004**, 39(11), 1393-1399.
425. Wurts, W. A.; Durborow, R. M. Interactions of pH, Carbon Dioxide, Alkalinity and Hardness in Fish Ponds. In *SRAC Publication No. 464, Technical Publication, Aqua KE Government Documents*; Southern Regional Aquaculture Center, December 1992.
426. Keinath, T. M.; Wanielista, M. Mathematical modelling for water pollution control processes. *Ann Arbor science* **1975**, pp. 446.
427. Weimin, W. Granular sludge in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor and its properties. *Water Treatment* **1987**, 2(2), 148-57.
428. Singhal, A.; Gomes, J.; Praveen, V. V.; Ramachandran, K. B. Axial Dispersion Model for Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors. *Biotechnology Progress* **1998**, 14(4), 645-648.
429. Buijs, C.; Heertjes, P. M.; Van der Meer, R. R.. Distribution and behavior of sludge in upflow reactors for anaerobic treatment of wastewater. *Biotechnology and Bioengineering* **1982**, 24(9), 1975-1989.
430. Bolle, W. L.; Breugel, J.; Eybergen, G.; Kossen, N.; Zoetemeyer, R. J. Modeling the liquid flow in Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors. *Biotechnology and Bioengineering* **1986**, 28, 1615-1621.
431. Ojha, C. S. P.; Singh, R. P. Flow distribution parameters in relation to flow resistance in an upflow anaerobic sludge blanket reactor system. *Journal of Environmental Engineering (Reston, Virginia)* **2002**, 128(2), 196-200.
432. G.L., P. *Probability and experimental errors in science*, 1st ed.; John Wiley and Sons nc: New York, 1961.
433. Douglas, M. *Design and analysis of experiments*; John Wiley and Sons, Inc.: New York, 2001.
434. Hansen, L. .; Fiok, E. . A.; Hovious, C. . J. Dynamic modeling of industrial wastewater treatment plant data. *Journal WPCF* **1980**, 52 (7), 1966-1975.
435. Danckwerts, P. V.; Sellers, E. S. The effect of holdup and mixing on a stream of fluctuating composition. *Industrial Chemist* **1951**, 27, 395-401.
436. van den Berg, L.; Kennedy, K. . J. Dairy waste treatment with anaerobic stationary fixed film reactors. In *Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes*; Malina, J. . F., Pohland, F. . G., Eds.; Technomic Publishing Company.: Pennsylvania, 1992; pp 89-96.
437. Vlyssides, A.; Barampouti, E. . M.; Mai, S. Influence of ferrous iron on the granularity of a UASB reactor. *Chemical Engineering Journal* **2009**, 146(1), 49-56.

438. Aldin, A. The effect of particle size on hydrolysis and modeling of anaerobic digestion. *Graduate Program in Engineering Science Thesis, Ontario, Canada* **2010**.
439. Ge, H.; Jensen, P. D.; & Batstone, D. J. Temperature phased anaerobic digestion increases apparent hydrolysis rate for waste activated sludge. *Water Research* **2011** , 45(4), 1597-1606.
440. Vlyssides, A. G.; Tsimas, E. S.; Barampouti, E. M. P.; Mai, S. T. Anaerobic digestion of cheese dairy wastewater following chemical oxidation. *Biosystems Engineering* **2012**, 113 (3), 253–258.
441. Hach. *Digesdahl Digestion Apparatus, Instruction Manual, Models 23130-20,-21..*
442. Βλυσιδης, Α. *Εργαστηριακές Ασκήσεις στο μάθημα Σχεδιασμός Εγκαταστάσεων Καθαρών Βιομηχανιών*; Εκδόσεις Ε.Μ.Π.: Αθήνα, 2005.
443. Vlyssides, G. A.; Loukakis, H.; Karlis, K. Small sewage treatment works using a fenton oxidation method. *Environmental Technology* **2003**, 24, 931-935.
444. Vlyssides, A. G.; Moutsatsou, A.; Tsimas, S.; Barampouti, E.-M.; Mai, S. Influence of oxidation pretreatment on anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Proceedings of the International Symposium on Environment 2010, Situation and Perspectives for the European Union, 6-10 May, Porto, Portugal* **2003**.





# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

### Π-Ι.1. Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

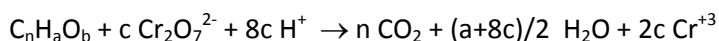
Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου COD (Chemical Oxygen Demand) είναι μια μέτρηση του ισοδύναμου οξυγόνου του τμήματος της οργανικής ύλης σ' ένα δείγμα, που είναι επιδεκτικό σε οξείδωση από ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο (397).

Η μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) χρησιμοποιείται ευρύτατα για την μέτρηση του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε αστικά ή βιομηχανικά λύματα. Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα. Για συγκεντρώσεις COD μεγαλύτερες των 30-50 mg/l θεωρείται αξιόπιστη μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων στα λύματα και προτιμάται συχνά από τη μέτρηση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD), ιδιαίτερα στη περίπτωση τοξικών λυμάτων.

#### *Αρχή της μεθόδου*

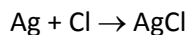
Η οξείδωση πραγματοποιείται με ένα ισχυρό χημικό οξειδωτικό μέσο σε όξινες συνθήκες και υψηλή θερμοκρασία παρουσία καταλύτη. Το διχρωμικό κάλιο  $K_2Cr_2O_7$  έχει επιλεγεί για τη μέτρηση του COD, γιατί παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα οξειδωτικά όσον αφορά την ευκολία οξείδωσης, την ευκολία εφαρμογής σε μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων και την ευκολία χειρισμού. Το  $H_2SO_4$  εξασφαλίζει το έντονα οξειδωτικό περιβάλλον, ενώ ο  $AgSO_4$  παίζει καταλυτικό ρόλο για τις δύσκολα οξειδούμενες ενώσεις. Η προσθήκη  $HgSO_4$  δεσμεύει τα χλωριόντα υπό μορφή διαλυτών συμπλοκών του τύπου  $HgCl_2$ , μειώνει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα τους για παραπέρα αντιδράσεις, ενώ παράλληλα ομογενοποιεί το διάλυμα σε περίπτωση αιωρούμενων ή μη στερεών. Κάτω από αυτές τις συνθήκες οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , και το διχρωμικό ανιόν  $Cr^{6+}$  (πορτοκαλί) σε χρωμικό  $Cr^{3+}$  (πράσινο). Οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται είτε είναι βιοαποδομήσιμες είτε όχι, με αποτέλεσμα το COD να εμφανίζεται σχεδόν πάντα μεγαλύτερο από τη μέτρηση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) που προσδιορίζει μόνο το κλάσμα των οργανικών ενώσεων που είναι βιοδιασπάσιμο. Οι μόνες ενώσεις που παρουσιάζουν κάποιο μειωμένο ποσοστό οξείδωσης είναι τα πτητικά οργανικά οξέα που λόγω της πτητικότητάς τους δεν οξειδώνονται τόσο αποτελεσματικά.

Η στοιχειομετρία της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD δίνεται κατωτέρω:

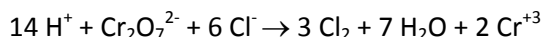


$$\text{όπου } c = 2/3 c + a/6 - b/3$$

Η ύπαρξη χλωριόντων παρεμβάλλεται στη μέτρηση του COD με δύο τρόπους: α) τα χλωριόντα δεσμεύουν τον άργυρο και ελαττώνουν έτσι την καταλυτική δράση του  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



β) τα χλωριόντα οξειδώνονται από το διχρωμικό σε  $\text{Cl}_2$ , αυξάνοντας έτσι πλασματικά την τιμή του COD του δείγματος, όπως φαίνεται από την ακόλουθη αντίδραση:



Σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση 1 mg Cl προκαλεί αύξηση του COD κατά 0.22 mg.

Μετά την οξείδωση της οργανικής ύλης με διχρωμικό, απαιτείται η μέτρηση της υπολειπόμενης συγκέντρωσης διχρωμικού καλίου για τον υπολογισμό της ποσότητας του διχρωμικού που καταναλώθηκε. Η μέτρηση της περίσσειας του διχρωμικού καλίου γίνεται είτε φασματογραφικά ή με τιτλοδότηση.

Χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός μπορούμε σύμφωνα με τον νόμο των Beer-Lambert να συσχετίσουμε την απορροφητικότητα του δείγματος σε δεδομένο μήκος κύματος (600 nm) με τη συγκέντρωση του COD του δείγματος:

$$\text{Log } I_0/I = A = \alpha \cdot W \cdot \text{συγκέντρωση}$$

Όπου  $I$ : ένταση μονοχρωματικού φωτός (600 nm) που διέρχεται μέσα από το δείγμα

$I_0$ : ένταση μονοχρωματικού φωτός (600 nm) που διέρχεται μέσα από απεσταγμένο νερό με αντιδραστήρια (blank)

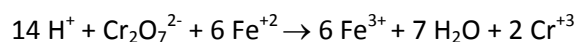
$A$  : απορροφητικότητα δείγματος,  $0 < A < 2 - 3$

$W$  : μήκος δέσμης φωτός που διέρχεται διαμέσου της κυψελίδας που περιέχει το δείγμα = 1 cm για φασματοφωτόμετρο Hach DR2000

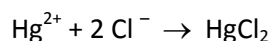
$\alpha$  : σταθερά για δεδομένο διάλυμα και μήκος κύματος

Για τον προσδιορισμό της σταθεράς  $\alpha$  χρησιμοποιούμε μια σειρά από πρότυπα γνωστής συγκέντρωσης. Επίσης αντί της απορροφητικότητας χρησιμοποιείται και η διαπερατότητα ενός δείγματος που ορίζεται ως  $I/I_0$  και παίρνει τιμές από 0 μέχρι 1.

Η δεύτερη μέθοδος μέτρησης, η οποία και χρησιμοποιήθηκε, συνίσταται στο προσδιορισμό της περίσσειας του διχρωμικού καλίου με τιτλοδότηση με εναμμώνιο θειικό σίδηρο ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Το ποσό του οξειδούμενου οργανικού υλικού, που μετράται ως ισοδύναμο  $O_2$  είναι ανάλογο με το  $K_2Cr_2O_7$  που καταναλώνεται. Το τέλος της τιτλοδότησης ανιχνεύεται εύκολα με την προσθήκη φεροΐνης, δείκτης που γίνεται έντονα κόκκινος παρουσία  $Fe^{2+}$ . Η παρεμβολή αυτή απαλείφεται με την προσθήκη  $HgSO_4$  και την δημιουργία σύμπλοκων  $HgCl_2$  που δεν είναι οξειδώσιμα από το διχρωμικό κάλιο:



#### *Πειραματική διαδικασία*

Το δείγμα φυγοκεντρείται για 10 min στις 5000rpm. Λαβάνεται το υπερκείμενο υγρό, το οποίο, αν χρειάζεται, αραιώνεται κατάλληλα ώστε να είναι μέσα στα όρια εφαρμογής της μεθόδου (COD = 50 - 1000 mg/L). Πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος έχει μεγαλύτερη ακρίβεια στην περιοχή 300-600 mg/L. Αν η αραιώση δεν είναι επαρκής, το δείγμα μετά τη θέρμανση θα «πρασινίσει» και αμέσως μετά την προσθήκη φεροΐνης, το διάλυμα θα αποκτήσει το χρώμα του τελικού σημείου.

Στη συνέχεια λαμβάνονται 2 κυβέτες, όπου στη μία τοποθετούνται 2mL απιονισμένο νερό (τυφλό δείγμα) και στην άλλη 2mL δείγματος (αραιωμένου, αν έχει πραγματοποιηθεί αραιώση). Σε κάθε κυβέτα προστίθενται 0,2mL διαλύματος  $HgSO_4$  και 4mL χρωμοθειϊκού οξέος, η κυβέτα κλείνεται και ανακινείται. Ακολουθεί επώαση για 2 ώρες σε αντιδραστήρα που έχει προθερμανθεί στους 147°C. Μετά το πέρας της πρώτης ώρας, οι κυβέτες ανακινούνται. Οι κυβέτες, μετά από τις 2 ώρες, ψύχονται σε υδατόλουτρο και στη συνέχεια μεταφέρεται το περιεχόμενο της καθεμιάς σε μικρή κωνική φιάλη ξεπλένοντας την κυβέτα με απιονισμένο νερό (2 φορές). Ακολουθεί ογκομέτρηση με εναμμόνιο θειικό σίδηρο 0,01N και 1 σταγόνα δείκτη φεροΐνης.

Το δείγμα έχοντας αρχικά πράσινο χρώμα, στη συνέχεια αποχρωματίζεται και στο τέλος της ογκομέτρησης αποκτά κεραμιδί χρώμα. Επειδή το διάλυμα εναμμόνιου θειικού σιδήρου είναι ασταθές και εξασθενεί με την πάροδο του χρόνου, βρίσκεται ο συντελεστής διόρθωσής του πριν από κάθε χρήση ως εξής: Σε κωνική φιάλη των 100mL αναμιγνύονται 10-20mL απιονισμένο νερό με 4mL χρωμοθειϊκού οξέος. Μετά την ψύξη του μίγματος, προστίθεται 1 σταγόνα δείκτη φεροΐνης και γίνεται τιτλοδότηση με εναμμόνιο θειικό σίδηρο 0,1N. Συνεπώς:  $\Sigma.Δ. = 25/V$ , όπου V είναι τα καταναλισθέντα mL εναμμόνιου θειικού σιδήρου και 25 η αντίστοιχη θεωρητική κατανάλωση.

#### *Υπολογισμοί*

Το COD του δείγματος υπολογίζεται ως εξής:

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

## Π-Ι.2. Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC)

Ο οργανικός άνθρακας στο νερό και στα απόβλητα αναπαριστά πολλές διαφορετικές ενώσεις και βαθμίδες οξειδωσης. Μερικές από αυτές τις ενώσεις άνθρακα μπορούν να οξειδωθούν περαιτέρω με βιολογικές ή χημικές διεργασίες. Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσουν αυτά τα κλάσματα. Εξαιτίας της παρουσίας οργανικού άνθρακα που δεν αντιστοιχεί ούτε σε BOD, ούτε σε COD, αυτά τα τεστ δεν αποτελούν ένα ικανοποιητικό μέτρο του ολικού οργανικού άνθρακα. Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) είναι επομένως μια πιο βολική και πιο άμεση έκφραση από το COD και το BOD, αλλά δεν παρέχει την ίδια πληροφορία. Εάν βρεθεί μια ικανοποιητικά σταθερή εμπειρική σχέση μεταξύ του TOC και του COD ή του BOD, το TOC μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του COD και του BOD.

Αντίθετα με τα COD και BOD, το TOC είναι ανεξάρτητο από τη βαθμίδα οξείδωσης της οργανικής ύλης και δεν μετρά άλλα οργανικά ενωμένα στοιχεία, όπως το άζωτο και το υδρογόνο, που μπορούν να συνεισφέρουν στο απαιτούμενο οξυγόνο του COD και BOD.

Ως εκ τούτου παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα και το επίπεδο ρύπανσης των υδάτων ως προς την παρουσία οργανικών συστατικών. Ο TOC εκφράζεται σε mgC/L νερού, και προσδιορίζει: την ποσότητα άνθρακα που οφείλεται σε διαλυμένες οργανικές ενώσεις, την ποσότητα άνθρακα των οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στα αιωρούμενα σωματίδια και τον ανόργανο άνθρακα (διαλυμένο  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

Ο προσδιορισμός του TOC γίνεται με ειδικά όργανα (TOC analyzers) στα οποία γίνεται καταλυτική καύση με οξυγόνου στους 950, ή οξείδωση με υπερθειικό νάτριο. Το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα προσδιορίζεται αυτόματα με φασματομέτρο υπέρυθρου, IR. Ο προσδιορισμός TOC προϋποθέτει την εκ των προτέρων απομάκρυνση όλου του ανόργανου άνθρακα, με οξύνιση και βρασμό του δείγματος. Ο προσδιορισμός του ολικού άνθρακα και του ολικού ανόργανου άνθρακα, με προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα από τη διαφορά είναι συνήθης.

### *Περιγραφή οργάνου και εφαρμογές*

Το DC-80 Series είναι ένα αρθρωτό σύστημα ανάλυσης TOC που χρησιμοποιείται σε εργαστηριακή κλίμακα. Υπάρχουν δύο μέθοδοι μέτρησης TOC, είτε με υπερθειική οξείδωση προωθημένη από υπεριώδη ακτινοβολία είτε με καύση σε υψηλή θερμοκρασία, ακολουθούμενες και οι δύο από υπέρυθη ανίχνευση. Σε περίπτωση εμφάνισης ανόργανου άνθρακα στο δείγμα εφαρμόζεται εξωτερική θέρμανση με ατμό για την αφαίρεση του. Εναλλακτικά, ο ανόργανος άνθρακας μπορεί να μετρηθεί και να αφαιρεθεί από το σύνολο του άνθρακα. Το DC-80 Series επιτρέπει άμεση ή και έμμεση (από τη διαφορά), μέτρηση του Purgeable οργανικού άνθρακα. Η υψηλή ευαισθησία του, σε συνδυασμό με το ευρύ γραμμικό φάσμα εφαρμογής του, επιτρέπει την άμεση ανάλυση ευρέως φάσματος δειγμάτων, από εξαιρετικά καθαρό νερό μέχρι και μεγάλου βαθμού μολυσμένα απόβλητα.

### Αρχή λειτουργίας οργάνου

Η αρχή λειτουργίας μπορεί να γίνει κατανοητή από την ακόλουθη περιγραφή:

- Το οξινισμένο υπερθετικό αντιδραστήριο αντλείται συνεχώς από ένα εξωτερικό δοχείο στο σημείο έγχυσης και στη συνέχεια στο κάτω μέρος του UV αντιδραστήρα. Ο UV αντιδραστήρας είναι σταθερού όγκου, και το επιπλέον υγρό αντλείται με ένα σωληνάκι στα απόβλητα.
- Στο υγρό του αντιδραστήρα γίνεται διασπορά αερίου και στη συνέχεια αυτό το φέρον αέριο εξέρχεται από την κορυφή του αντιδραστήρα και οδηγείται στον ανιχνευτή (NDIR).
- Όταν ένα δείγμα που περιέχει συνδυασμένο άνθρακα εγχέεται με ένεση, μεταφέρεται στον αντιδραστήρα μέσω της ροής του αντιδραστήριου. Η οξείδωση των οργανικών ουσιών επιτυγχάνεται γρήγορα, και γίνεται διασπορά του διοξειδίου του άνθρακα από το υγρό και μεταφέρεται στο NDIR. Το NDIR παράγει ηλεκτρικό σήμα (peak) και μέσω ενός επεξεργαστή το σήμα αυτό ολοκληρώνεται και τελικά υπολογίζεται βάση της βαθμονόμησης η συγκέντρωση που εμφανίζεται και τυπώνεται.
- Απαραίτητη είναι η συχνή βαθμονόμηση του οργάνου με χρήση κατάλληλων προτύπων. Μετά την έγχυση των προτύπων διαλυμάτων πατάμε το κουμπί βαθμονόμησης (calibrate), και τα αποτελέσματα εμφανίζονται απευθείας σε μονάδες συγκέντρωσης στην οθόνη.

### Π-Ι.3. Συγκέντρωση Αμμωνιακού Αζώτου (N-NH<sub>3</sub>)

Στη φύση υπάρχουν τρεις κυρίως δεξαμενές αζώτου στη φύση που συμμετέχουν στο κύκλο του αζώτου:

- η ατμόσφαιρα
- ανόργανες αζωτούχες ενώσεις (νιτρικά, νιτρώδη, αμμωνία)
- οργανικές ενώσεις αζώτου (πρωτεΐνες, ουρία, ουρικό οξύ)

σαν δείκτες αζωτούχου ρύπανσης χρησιμοποιούνται οι ανόργανες μορφές αζώτου.

Στα νερά και στα απόβλητα οι μορφές του αζώτου που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι, με σειρά ελαττούμενης κατάστασης οξείδωσης: νιτρικά, νιτρώδη, αμμωνία και οργανικό άζωτο. Το οργανικό άζωτο περιλαμβάνει ενώσεις όπως πρωτεΐνες, πεπτίδια, νουκλεϊκά οξέα και ουρία και πολλές συνθετικές οργανικές ενώσεις. Το οργανικό άζωτο και η αμμωνία μπορούν να προσδιοριστούν μαζί και αναφέρονται ως ολικό άζωτο ή άζωτο Kjeldahl. Ο τελευταίος όρος αναφέρεται στην αντίστοιχη μέθοδο προσδιορισμού. Το ολικό οξειδωμένο άζωτο είναι το άθροισμα του νιτρικού και του νιτρώδους αζώτου. Όλες οι παραπάνω μορφές του αζώτου, καθώς και το αέριο άζωτο, μπορούν να μετατραπούν βιοχημικά από τη μία μορφή στην άλλη και αποτελούν συστατικά του κύκλου του αζώτου.

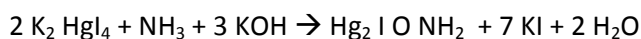
Η αμμωνία υπάρχει σε φυσική κατάσταση στα επιφανειακή νερά και στα απόβλητα. Παράγεται κατά μεγάλο μέρος από την αποαμίνωση των ενώσεων που περιέχουν οργανικό

άζωτο και από την υδρόλυση της ουρίας. Μπορεί επίσης να παραχθεί φυσικά από την αναγωγή των νιτρικών κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιήθηκε η φασματοφωτομετρική μέθοδος Nessler (397).

#### *Αρχή της μεθόδου*

Η φασματοφωτομετρική μέθοδος Nessler χρησιμοποιείται για καθαρά νερά, φυσικά νερά και απόβλητα που έχουν υποστεί επεξεργασία. Όλα τα παραπάνω πρέπει να μην έχουν έντονο χρώμα και να έχουν συγκεντρώσεις αμμωνίας που να μην ξεπερνούν τα 20μg/L. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται και σε αστικά απόβλητα μόνο εφόσον σφάλματα 1-2mg/L είναι αποδεκτά. Η μέθοδος Nessler βασίζεται στην έντονη απορρόφηση των χρωμάτων (κίτρινο ως πορτοκαλί) που παράγονται κατά την αντίδραση Nessler – αμμωνίας σε μια ευρεία περιοχή μήκους κύματος (400-500nm) και σε συγκεκριμένο χρόνο μετά την προσθήκη.

Η μέτρηση της αμμωνίας πραγματοποιείται με βάση την ακόλουθη αντίδραση:



#### *Αντιδραστήρια*

##### **1. Αντιδραστήριο Nessler**

Διαλύονται 100g HgI<sub>2</sub> και 70g KI σε μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού και το μίγμα αυτό προστίθεται αργά και υπό ανάδευση σ' ένα κρύο διάλυμα 160g NaOH σε 500mL νερό. Ακολουθεί αραιώση στο 1L. Διατηρείται σε σκουρόχρωμη γυάλινη φιάλη με πλαστικό ή λαστιχένιο πώμα και μακριά από το φως, προκειμένου να παραμένει σταθερό για περίπου ένα χρόνο, κάτω από φυσιολογικές εργαστηριακές συνθήκες. Χρειάζεται προσοχή στο χειρισμό του γιατί είναι τοξικό.

##### **2. Διάλυμα άλατος Rochelle**

Διαλύονται 50g KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O σε 100mL απιονισμένο νερό. Απομακρύνεται η αμμωνία που συνήθως υπάρχει στο άλας, εξατμίζοντας το διάλυμα μέχρι όγκο 70mL. Αφού αυτό κρυώσει, ακολουθεί αραιώση στα 100mL. Το διάλυμα άλατος Rochelle εμποδίζει την καθίζηση των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου παρουσία του αλκαλικού αντιδραστήριου Nessler και έχει ρόλο σταθεροποιητή.

##### **3. Διάλυμα ZnSO<sub>4</sub>**

Διαλύονται 100g ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται στο 1L. Η προεπεξεργασία με ZnSO<sub>4</sub> και άλκαλι πριν την άμεση εφαρμογή της μεθόδου καταβυθίζει τα άλατα των Ca, Fe, Mg και S τα οποία σχηματίζουν θολερότητα όταν αντιδρούν με το αντιδραστήριο Nessler κι εμποδίζουν έτσι τη φασματοφωτομετρική μέτρηση του δείγματος.



#### 4. Αμμωνιακό διάλυμα stock

3,819g άνυδρου  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ξηραμένου στους  $100^\circ\text{C}$ , διαλύονται σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται σε 1L (1000ppm N). Ισχύει  $1\text{mL} = 1\text{mg N} = 1,22\text{mg NH}_3$ .

#### 5. Πρότυπο αμμωνιακό διάλυμα

10mL αμμωνιακού stock διαλύματος αραιώνονται με απιονισμένο νερό μέχρι 1L (10ppm N). Ισχύει  $1\text{mL} = 10\mu\text{g N} = 12,2\mu\text{g NH}_3$ . Από το διάλυμα αυτό με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάζονται τα πρότυπα διαλύματα για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 1, 2, 3, 4 και 5ppm N.

#### Διαδικασία

Αν το δείγμα είναι θολό ή χρωματισμένο, λαμβάνονται 50mL δείγματος ή αραιωμένου δείγματος, ώστε να είναι μέσα στα όρια ευαισθησίας της μεθόδου, προστίθενται 0,5mL διαλύματος  $\text{ZnSO}_4$  και αναμιγνύονται καλά. Προστίθενται λίγες σταγόνες διαλύματος  $\text{NaOH}$  (0,2-0,25mL) (συνήθως 1-4N), ώστε το pH να φτάσει την τιμή 10,5. Αφήνουμε το μίγμα για λίγα λεπτά (έως 10min), μέχρις ότου καταβυθιστεί ένα βαρύ ίζημα και μείνει ένα καθαρό άχρωμο υπερκείμενο υγρό. Ακολουθεί φυγοκέντρηση ή διήθηση.

Λαμβάνονται 5mL από το προεπεξεργασμένο ή μη δείγμα (αν δεν παρουσιάζει θολερότητα ή χρώμα), προστίθενται 2 σταγόνες (0,1mL) διηθήματος Rochelle, αναμιγνύονται καλά και κατόπιν προστίθεται 1mL αντιδραστήριου Nessler. Αφήνεται χρόνος αντίδρασης τουλάχιστον 10min. Στα 12min ακολουθεί μέτρηση της απορρόφησης με το φασματοφωτόμετρο Hitachi 2000 σε μήκος κύματος μεταξύ 415nm (το μήκος όπου παρατηρήθηκε η μέγιστη απορρόφηση μετά από σάρωση στο συγκεκριμένο φασματοφωτόμετρο). Έχει ήδη κατασκευαστεί η καμπύλη αναφοράς και οι μετρήσεις γίνονται πάντα διαφορικά, δηλαδή το προς ανάλυση δείγμα σε σχέση με το τυφλό διάλυμα.

#### Υπολογισμοί

Η μέθοδος βασίζεται στο νόμο Lambert-Beer (η απορρόφηση μιας ακτινοβολίας, όταν περνά μέσα από ένα διάλυμα, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του διαλύματος). Ισχύει δηλαδή η σχέση:  $C=K(ABS-A_0)$ . Με τη βοήθεια του κατάλληλου προγράμματος που χρησιμοποιεί την καμπύλη αναφοράς, η περιεκτικότητα του δείγματος σε ppm αμμωνιακού αζώτου δίνεται κατευθείαν από το όργανο. Η τιμή αυτή πολλαπλασιάζεται με την αραιώση.

#### Παρατηρήσεις

- Κατά το χειρισμό του  $\text{HgI}_2$  για την παρασκευή του αντιδραστήριου Nessler πρέπει να δίνεται μεγάλη προσοχή. Παρατηρήθηκε ότι το  $\text{HgI}_2$  διαβρώνει το αλουμινόχαρτο, όταν αυτό χρησιμοποιείται για τη ζύγιση. Επίσης το αντιδραστήριο Nessler διαβρώνει τον μεταλλικό δακτύλιο του πώματος της φιάλης στην οποία τοποθετείται, ενώ οι ατμοί του και μόνο προκαλούν διάβρωση στο αλουμινόχαρτο.
- Η καμπύλη αναφοράς πρέπει να επανακαθορίζεται για κάθε νέο αντιδραστήριο Nessler.

### Π-Ι.4. Ολικό Αζωτο κατά Kjeldahl (TKN)

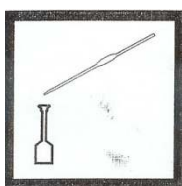
Η συσκευή χώνευσης της Hach που παρουσιάζεται στην Εικόνα Π-Ι.1, έχει σχεδιαστεί για τη χώνευση ενός μεγάλου αριθμού τύπων δείγματος για τον επακόλουθο προσδιορισμό του ολικού αζώτου Kjeldahl, αρκετών μεταλλικών στοιχείων και θρεπτικών. Τέτοια δείγματα είναι προϊόντα τροφίμων, σπόροι, λάσπες αποβλήτων, λουτρά επιμετάλλωσης, ιστοί φυτών, λιπάσματα, ποτά και έλαια.



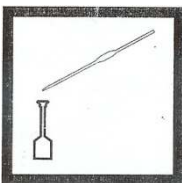
Εικόνα Π-Ι.1. Συσκευή χώνευσης Hach

Η χώνευση αυτή απαιτεί μόνο ένα κλάσμα του συνολικού χρόνου που απαιτείται με τις παραδοσιακές μεθόδους. Το χωνεμένο δείγμα μπορεί να οδηγηθεί σε φασματοφωτομετρικές, νεφελομετρικές ή και στοιχειομετρικές μεθόδους για τον τελικό προσδιορισμό του. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων με αυτού του είδους τη χώνευση συγκρίνονται ευνοϊκά σε ακρίβεια με αυτά που λαμβάνονται από τις παραδοσιακές αναλυτικές μεθόδους.

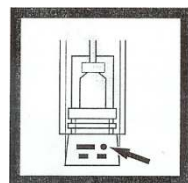
Η μεθοδολογία που ακολουθείται κατά τη χώνευση των στερεών περιγράφεται παρακάτω και αποτελείται από τα εξής βήματα (398):



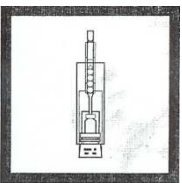
1. Μεταφέρονται 5mL ή λιγότερο υγρού μέσα σε μία φιάλη χώνευσης των 100mL, όπως υποδεικνύεται από πίνακες για την ποσότητα δείγματος και όγκου ανάλυσης για υγρά που ακολουθούν την διαδικασία αυτή. Θα πρέπει να εξασφαλιστεί η ομοιομορφία του δείγματος.



2. Προσθέτονται 3mL πυκνού θειικού οξέος (ειδικό βάρος 1,84) μέσα στη φιάλη χώνευσης. Υποσημείωση: Χρησιμοποιούνται μόνο Hach Digesdahl φιάλες χώνευσης. Ογκομετρικές φιάλες με κοίλο πάτο δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται.



3. Η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 440°C. Όταν επιτευχθεί η κατάλληλη θερμοκρασία, ανοίγει η παροχή του νερού στην αντλία αναρρόφησης και εξασφαλίζεται ότι πραγματοποιείται αναρρόφηση μέσα στην διαχωριστική στήλη.



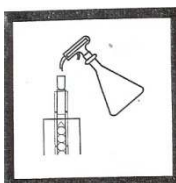
4. Τοποθετείται το βαρίδιο για τη φιάλη και στη συνέχεια η διαχωριστική στήλη με το χωνί πάνω στη φιάλη. Έπειτα, η φιάλη τοποθετείται στο θερμαντήρα και το δείγμα βράζει για 4 λεπτά. Αποφεύγεται ο βρασμός του δείγματος μέχρι πλήρους ξήρανόσής του. Εάν δεν υπάρχει θειικό οξύ μέσα στη φιάλη μετά το τέλος του βρασμού, δεν προχωρά η διαδικασία στο 5<sup>ο</sup> βήμα. Στην περίπτωση αυτή το δείγμα απορρίπτεται και χρησιμοποιείται περισσότερο θειικό οξύ στο 2<sup>ο</sup> βήμα της διαδικασίας της χώνευσης,

διαφορετικά γίνεται επιλογή ενός μικρότερου ποσού δείγματος και αντίστοιχου όγκου ανάλυσης.

Υποσημείωση α): Εάν το δείγμα αφρίζει μέχρι το λαιμό της φιάλης, η θερμοκρασία μειώνεται στους 335°C. Η θέρμανση συνεχίζεται σε χαμηλή θερμοκρασία μέχρι την πλήρη εξάτμιση του νερού. Μετά επαναφέρεται η αρχική θερμοκρασία χώνευσης.

Υποσημείωση β): Άσπροι ατμοί οξέος συνοδευόμενοι από μία γραμμή ροής προς τα πίσω, υποδηλώνουν ότι το θειικό οξύ βράζει.

Υποσημείωση γ): Ορισμένα οργανικά δείγματα ενδέχεται να χρειάζονται περισσότερο από 5 λεπτά για την πλήρη χώνευσή τους.



5. Εάν το θειικό οξύ δεν είναι ορατό μέσα στη φιάλη, δεν συνεχίζει η διαδικασία στο βήμα αυτό.

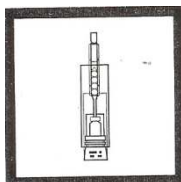
Προσθέτονται 10mL υπεροξειδίου του υδρογόνου (καθαρότητας 50%) στο δείγμα μέσω της χοάνης της διαχωριστικής στήλης.

Υποσημείωση α): Το δείγμα δε θερμαίνεται μέχρι την ξήρανσή του.

Υποσημείωση β): Επικυρώνεται οπτικά η παρουσία του θειικού οξέος στη φιάλη πριν την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

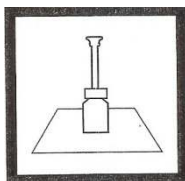
Υποσημείωση γ): Εάν το υγρό που προκύπτει μετά τη χώνευση δεν είναι άχρωμο, προσθέτονται 5mL υδροξειδίου επιπλέον, μέχρι να γίνει διαυγές ή να μην αλλάξει χρώμα.

Υποσημείωση δ): Εάν το δείγμα αφρίζει κατά τη διάρκεια της προσθήκης του υπεροξειδίου του υδρογόνου, διακόπτεται η ροή του υπεροξειδίου και η φιάλη χώνευσης μεταφέρεται, καθώς επίσης και η διαχωριστική στήλη, χρησιμοποιώντας κάλυμμα για τα δάκτυλα. Ψύχεται για 30 δευτερόλεπτα και επιστρέφεται η συσκευή στην θερμαινόμενη πλάκα. Αρχικά προσθέτονται τα 2mL υπεροξειδίου, και μετά από λίγο γίνεται και η προσθήκη του υπόλοιπου.



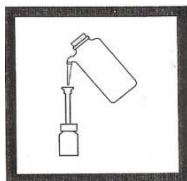
6. Μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης του υπεροξειδίου του υδρογόνου ακολουθεί βρασμός μέχρι να εξατμιστεί η περίσσεια του υπεροξειδίου, θερμαίνοντας για ένα λεπτό ακόμη. Δε γίνεται θέρμανση μέχρι ξήρανσης του δείγματος.

Υποσημείωση: Εάν το δείγμα πρόκειται να ξηρανθεί, ψύχεται μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. Προστίθεται νερό στη φιάλη πριν την επεξεργασία. Η διαδικασία της πέψης επαναλαμβάνεται από το πρώτο βήμα χρησιμοποιώντας καινούργιο δείγμα.



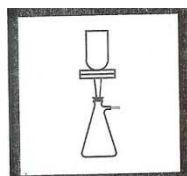
7. Η ζεστή φιάλη απομακρύνεται από το θερμαντήρα και αφήνεται να κρυώσει. Η διαχωριστική στήλη αφαιρείται από τη φιάλη χώνευσης.

Υποσημείωση: Απομακρύνεται η φιάλη με γάντια και αφήνεται σε ένα ψυχρό παράβλημα τουλάχιστον για ένα λεπτό.

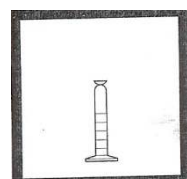


8. Το υγρό που προκύπτει μετά τη χώνευση αραιώνεται περίπου στα 100mL με απιονισμένο νερό.

Υποσημείωση: Στην αρχή προστίθεται νερό αργά. Αν είναι απαραίτητο, ψύχεται η φιάλη για να μπορεί κανείς να τη χειριστεί.



9. Εάν διακρίνεται κάποια θολότητα στο δείγμα, αυτό φιλτράρεται ή αφήνεται χρόνος ώστε το άνω τμήμα του δείγματος να διαυγάσει.



10. Η περαιτέρω ανάλυση του δείγματος για προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού αζώτου.

### Π-Ι.5. Ολικός Φώσφορος (TP)

Ο φώσφορος στα φυσικά νερά και στα απόβλητα βρίσκεται συνήθως με την μορφή διαφόρων τύπων φωσφορικών. Αυτές οι μορφές συνήθως διακρίνονται σε ορθοφωσφορικά, σε συμπυκνωμένα φωσφορικά (πύρο-, μετά- και πολυφωσφορικά) και οργανικά ενωμένα φωσφορικά. Ο προσδιορισμός του P ολοκληρώνεται σε δύο στάδια:

1. Μετατροπή της μορφής του P που μας ενδιαφέρει σε ευδιάλυτα ορθοφωσφορικά
2. Χρωματομετρικό προσδιορισμό των ευδιάλυτων ορθοφωσφορικών

Τα φωσφορικά που ανταποκρίνονται στις φωτομετρικές αναλύσεις χωρίς προκαταρκτική υδρόλυση ή οξειδωτική χώνευση του δείγματος αναφέρονται ως ορθοφωσφορικά. Τα κλάσματα των φωσφορικών που μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά μόνο με οξειδωτική αποσύνθεση του οργανικού υλικού, αναφέρονται ως οργανικά ή οργανικά ενωμένα φωσφορικά. Για τα συμπυκνωμένα φωσφορικά προτιμάται ο όρος φωσφορικά υδρολυόμενα με οξύ, γιατί με όξινη υδρόλυση στα θερμοκρασία βρασμού του νερού μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά.

Εφαρμόζεται η μέθοδος  $\text{SnCl}_2$  για τον προσδιορισμό μόνο των ορθοφωσφορικών και όχι του ολικού P. Συνήθως παραλείπεται το στάδιο της χώνευσης και γίνεται απευθείας χρωματομετρικός προσδιορισμός.

### Αρχή της μεθόδου

Σε ένα αραιωμένο διάλυμα ορθοφωσφορικών, το μολυβδαινικό αμμώνιο αντιδρά κάτω από όξινες συνθήκες και σχηματίζει ένα ετεροπολικό οξύ το μολυβδοφωσφορικό οξύ. Αυτό ανάγεται μέσω του  $\text{SnCl}_2$  στο έντονα έγχρωμα μπλε σύμπλοκο του μολυβδαινίου.

### Αντιδραστήρια

- *Διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$* : 25 γρ  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (no 25) σε 175 mL απιονισμένο νερό( Διάλυμα Α). 280 mL π.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  προσθέτονται προσεκτικά σε 400 mL απιονισμένο νερό και το μίγμα αφήνεται να κρυώσει ( Διάλυμα Β). Τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται και αραιώνονται στο 1 L.
- *Διάλυμα  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$* : 2,5 γρ  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  διαλύονται σε 100 mL γλυκερόλης. Η διάλυση επιταχύνεται με την θέρμανση σε υδρόλουτρο και ανάδευση. Αυτό το αντιδραστήριο είναι σταθερό και δεν απαιτεί ούτε ειδική ούτε συντηρητική αποθήκευση.
- *Πρότυπο διάλυμα φωσφορικών*: 219,5 mg άνυδρου  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  διαλύονται στο απιονισμένο νερό και αραιώνονται στο 1 L ( 50 ppm). Σημ:  $\text{MB}_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = 136,1$ ,  $\text{MB}_\text{P} = 31$ .

### Διαδικασία

Σε 50 mL αραιωμένου ή όχι δείγματος προσθέτουμε μια σταγόνα δείκτη φαινολοφθαλεινης. Αν το δείγμα γίνει ροζ τότε προσθέτουμε  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N ώσπου το δείγμα να αλλάξει χρώμα. Αυτό συμβαίνει όταν το pH γίνει όξινο. Λαμβάνουμε 10 mL από το δείγμα. Προσθέτουμε αναδεύοντας 0,4 mL μολυβδαινικού αμμωνίου και 0,05 mL διαλύματος  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( 2 σταγόνες με το σιφόνι των 2 mL). Μετά από ανάδευση 10 λεπτών( όχι παραπάνω από 12 και πάντα ο ίδιος χρόνος) μετράμε την απορρόφηση στα 705 nm.

### Υπολογισμοί

Με την βοήθεια κατάλληλου προγράμματος που χρησιμοποιεί την καμπύλη αναφοράς, η περιεκτικότητα του δείγματος σε ppm P- $\text{PO}_4$  δίνεται απευθείας από το όργανο.

### **Π-Ι.6. Διαλυτός Σίδηρος (Fe)**

Η συγκέντρωση του διαλυτού σιδήρου μετριέται με ατομική απορρόφηση. Χρησιμοποιείται φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Perkin Elmer 2380 με καύσιμο μίγμα αέρα – ασετιλίνης και κατάλληλη καθοδική λάμπα. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε μήκος κύματος 248,3nm. Το όριο ανίχνευσης είναι  $0,02\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Η ευαισθησία της μεθόδου είναι  $0,12\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Το βέλτιστο εύρος συγκεντρώσεων που μπορούν να μετρηθούν είναι 0,3 με  $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### Π-Ι.7. Διαλυτό Ασβέστιο (Ca)

#### Αρχή

Όταν το EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid ή άλατά του) προστίθεται σε νερά που περιέχουν ασβέστιο και μαγνήσιο, πρώτα ενώνεται με το ασβέστιο. Το ασβέστιο μπορεί να προσδιοριστεί απ' ευθείας, με EDTA, όταν το pH είναι αρκετά υψηλό ώστε το μαγνήσιο να καθιζάνει ως υδροξείδιο και με χρήση ενός δείκτη που αντιδρά μόνο με το ασβέστιο. Αρκετοί δείκτες προσδίδουν αλλαγή χρώματος όταν όλο το ασβέστιο έχει κάνει σύμπλοκα με το EDTA σε ένα pH 12 με 13 (397).

#### Παρεμβολές

Υπό τις συνθήκες αυτού του τεστ, οι παρακάτω συγκεντρώσεις ιόντων είναι οι μέγιστες ώστε να μην προκαλείται παρεμβολή: χαλκός 2 mg/L, δισθενής σίδηρος 20 mg/L, τρισθενής σίδηρος 20 mg/L, μαγγάνιο 10 mg/L, ψευδάργυρος 5 mg/L, μόλυβδος 5 mg/L, άργυρος 5 mg/L και κασσίτερος 5 mg/L.

#### Αντιδραστήρια

1. Υδροξείδιο του νατρίου, NaOH 1N
2. Δείκτης murexide (ammonium purpurate)

Αυτός ο δείκτης αλλάζει χρώμα από ροζ σε μωβ. Παρασκευάζεται με διάλυση 150mg βαφής σε 100g καθαρής αιθυλενογλυκόλης. Τα διαλύματα της βαφής δεν είναι σταθερά για παραπάνω από 1 ημέρα. Ένα αλεσμένο μίγμα σκόνης βαφής και χλωριούχου νατρίου παρέχουν μια σταθερή μορφή του δείκτη. Παρασκευάζεται με ανάμιξη 200mg murexide με 100g στερεού NaCl και αλέθοντας το μίγμα στα 40 με 50 mesh. Η τιτλοδότηση πρέπει να γίνει άμεσα μετά την προσθήκη του δείκτη επειδή ο τελευταίος είναι ασταθής σε αλκαλικές συνθήκες.

3. Πρότυπος τιτλοδότης EDTA 0,01M
4. Ζυγίζονται 3,723g EDTA και διαλύονται σε 1L απιονισμένο νερό. Ο πρότυπος τιτλοδότης EDTA 0,01M είναι αντίστοιχος με 400,8μg Ca/1,00 mL.

#### Διαδικασία

Εξαιτίας του υψηλού pH που απαιτεί η διαδικασία, η τιτλοδότηση πρέπει να γίνεται αμέσως μετά την προσθήκη του αλκάλειου και του δείκτη. Απαιτούνται 50mL δείγματος, ή μικρότερη ποσότητα που αραιώνεται στα 50mL ώστε το περιεχόμενο ασβέστιο να είναι περίπου 5 με 10mg.

Προστίθενται 2,0mL διάλυμα NaOH ή όσος όγκος απαιτείται για να γίνει το pH 12-13. Προστίθενται 1-2 σταγόνες δείκτη και αρχίζει η προσθήκη του τιτλοδότη αργά, με συνεχή ανάδευση στο κατάλληλο τελικό σημείο.

Η συγκέντρωση του ασβεστίου υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{mg Ca/L} = \frac{A \cdot 400,8}{\text{mL δείγματος}}$$

όπου A=τα mL του τιτλοδότη που απαιτήθηκαν.

### Π-Ι.8. Προσδιορισμός Ασβεστίου και Σιδήρου στη Λάσπη

Για τον προσδιορισμό του ασβεστίου και του σιδήρου στη λάσπη πραγματοποιείται αρχικά πέψη του δείγματος και στη συνέχεια μέτρηση του διαλυτού ασβεστίου με τιτλοδότηση ή του σιδήρου με ατομική απορρόφηση. Το στερεό δείγμα καίγεται για 4 h στους 550°C. Η τέφρα του διαλύεται σε 5 ml ζεστό πυκνό HCl και στη συνέχεια το μίγμα διηθείται και αραιώνεται στα 50 ml. Όλα τα χρησιμοποιούμενα σκεύη εκπλένονταν με υδροχλωρικό οξύ (397).

### Π-Ι.9. Θειικά και Θειώδη Ιόντα

Τα θειικά είναι ευρέως διαδεδομένα στη φύση και μπορεί να βρίσκονται στα φυσικά νερά σε συγκεντρώσεις από μερικά έως αρκετές χιλιάδες ppm. Η επιλογή της μεθόδου για τον προσδιορισμό των θειικών εξαρτάται από τη συγκέντρωση των θειικών στα δείγματα, καθώς και από την απαιτούμενη ακρίβεια. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε η σταθμική μέθοδος με ξήρανση του υπολείμματος.

#### *Αρχή της μεθόδου*

Τα θειικά καθιζάνουν σε περιβάλλον υδροχλωρίου ως θειικό βάριο με την προσθήκη χλωριούχου βαρίου. Η καθίζηση λαμβάνει χώρα πλησίον του σημείου ζέσεως, και μετά από μια περίοδο χώνευσης το ίζημα διηθείται, ξεπλένεται με νερό, ξηραίνεται και ζυγίζεται ως BaSO<sub>4</sub>.

Η σταθμική αυτή μέθοδος προσδιορισμού των θειικών υπόκειται σε πολλά σφάλματα, θετικά και αρνητικά. Στο πόσιμο νερό, όπου οι συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων είναι μικρές, αυτά τα σφάλματα είναι μικρής σημασίας.

#### *Αντιδραστήρια*

1. Υδροχλωρικό οξύ, HCl 1+1
2. Διάλυμα χλωριούχου βαρίου

100g BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O σε 1L απιονισμένου νερού. Πριν τη χρήση διηθείται το διάλυμα. 1mL του αντιδραστηρίου αυτού είναι δυνατό να καθιζάνει περίπου 40mg SO<sub>4</sub>.

*Πειραματική διαδικασία**Καθίζηση θειικού βαρίου*

Κατ' αρχάς ρυθμίζεται το διάλυμα ώστε να περιέχει περίπου 50mg θειικών ιόντων σε όγκο 250mL. Ρυθμίζεται η οξύτητα του διαλύματος με HCl σε pH 4,5 με 5,0, με τη βοήθεια pHμέτρου. Έπειτα προστίθενται 1 με 2 mL HCl. Μικρότερες συγκεντρώσεις θειικών ιόντων μπορούν να μετρηθούν, αλλά σε αυτές τις περιπτώσεις είναι καλύτερα να αραιωθεί το διάλυμα σε τελικό όγκο 150mL. Ακολουθεί θέρμανση του διαλύματος μέχρι βρασμού, και με συνεχή ήπια ανάδευση, προστίθεται αργά ζεστό διάλυμα BaCl<sub>2</sub> μέχρι να ολοκληρωθεί καθίζηση. Ακολουθώντας, προστίθενται επιπλέον 2mL. Εάν η ποσότητα του ιζήματος είναι μικρή, προστίθενται στο σύνολο 5mL διαλύματος BaCl<sub>2</sub>. Το διήθημα τοποθετείται στο φούρνο στους 80-90°C, κατά προτίμηση όλη νύχτα αλλά τουλάχιστον 2 ώρες.

*Υπολογισμός*

$$\text{mg SO}_4/\text{L} = \frac{\text{mg BaSO}_4 \cdot 411,6}{\text{mL δείγματος}}$$

Ο προσδιορισμός των θειούχων ιόντων γινόταν φασματοφωτομετρικά.

**Π-Ι.10.Ολικά και Πτηρικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS/VSS)**

Τα αιωρούμενα στερεά χωρίζονται σε αυτά που καθιζάνουν και σε μη καθιζάνοντα οργανικά ή ανόργανα και είναι η κύρια αιτία της θολερότητας των αποβλήτων.

Ο προσδιορισμός των αιωρούμενων στερεών αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες για τον σχεδιασμό των συστημάτων επεξεργασίας διότι απόβλητα με υψηλό φορτίο αιωρούμενων στερεών μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα στα συστήματα επεξεργασίας. Η απομάκρυνσή τους, η οποία είναι δυνατή με φυσικές μεθόδους έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του φορτίου στα επικείμενα συστήματα επεξεργασίας (397).

Ο προσδιορισμός τους πραγματοποιείται μέσω διήθησης με κατάλληλα φίλτρα και ξήρανση στους 103°C. Γενικά τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- φίλτρα με πόρους
- στρωματικά φίλτρα.

Τα πρώτα (π.χ. μεβράνες) φέρουν πόρους συγκεκριμένης διαμέτρου (π.χ. 0,22, 0,45) και απομακρύνουν τα σωματίδια στην επιφάνειά τους μην επιτρέποντας τη διέλευση σωματιδίων διαμέτρου μεγαλύτερης της διαμέτρου των πόρων που φέρουν. Τα δεύτερα συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματος του φίλτρου, παγιδεύοντάς τα μέσα σε ένα πλέγμα από ανόργανες ίνες από τις οποίες αποτελείται το φίλτρο (π.χ. glass fiber



filters GF/C). Συνήθως τα φίλτρα τύπου μεμβρανών και συγκεκριμένα αυτά που φέρουν πόρους διαμέτρου 0,45μm χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό διαλυτών ενώσεων. Τα στρωματικά φίλτρα χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό των διαφόρων κλασμάτων των στερεών.

#### *Πειραματικές συσκευές*

- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας
- Φούρνοι 103°C και 550°C για τη μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών.
- Φίλτρα GF/C διαμέτρου 4,7cm.
- Συσκευή διήθησης.
- Κάψες χωρητικότητας μέχρι 100ml

#### *Πειραματική διαδικασία*

Κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιούνται οι απαιτούμενες αναλύσεις με τον ακόλουθο τρόπο:

#### *Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών*

1. Ζύγιση προξηραμένου φίλτρου GF/C.
2. Διήθηση κατάλληλου όγκου δείγματος διαμέσου του προζυγισμένου φίλτρου.
3. Ξήρανση φίλτρου στους 103°C για 24h.
4. Ζύγιση του φίλτρου.

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) μπορούν να υπολογιστούν από τη σχέση:

$$\text{TSS} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A - B) \cdot 1000}{\text{όγκος δείγματος, mL}}$$

όπου A= μάζα φίλτρου και στερεών (mg)

B= μάζα φίλτρου (mg).

#### *Προσδιορισμός πτητικών αιωρούμενων στερεών*

Αποτελεί συνέχεια του προσδιορισμού των αιωρούμενων ολικών στερεών.

1. Τοποθέτηση του φίλτρου σε κάψα στους 550°C για 2h.
2. Ζύγιση της κάψας.

Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) μπορούν να υπολογιστούν από τη σχέση:

$$\text{VSS} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A - B) \cdot 1000}{\text{όγκος δείγματος, mL}}$$

όπου A= μάζα κάψας και στερεών (mg) πριν την τοποθέτηση στους 550°C

B= μάζα κάψας και στερεών (mg) μετά την τοποθέτηση στους 550°C.

### Π-Ι.11. Προσδιορισμός Λιπών

Ο προσδιορισμός των λιπών στη λάσπη γινόταν με μέθοδο συνεχούς εκχύλισης (Soxhlet)

Ο προσδιορισμός των λιπών σε υγρό δείγμα γίνεται μετά από καλή ομογενοποίηση του αρχικού δείγματος (πριν τη διήθηση) με εκχύλισή τους με εξάνιο.

Σε διαχωριστική χοάνη προστίθενται 450mL εξανίου και κατάλληλη ποσότητα δείγματος. Ακολουθεί έντονη ανάδευση της χοάνης για δύο λεπτά.

Ο όγκος του προς μέτρηση δείγματος εξαρτάται από την περιεκτικότητα του κάθε δείγματος σε λίπη. Όσο περισσότερα λίπη έχει το προς προσδιορισμό δείγμα, τόσο μικρότερη ποσότητά του εκχυλίζεται, έτσι ώστε μην κορεστεί το εξάνιο. Ο κορεσμός γίνεται αντιληπτός από την δημιουργία τρίτης στοιβάδας μεταξύ του εξανίου και του αποβλήτου. Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει ο όγκος του δείγματος να είναι γνωστός.

Το εξάνιο παραλαμβάνεται και τοποθετείται στην φιάλη του περιστροφικού εξατμιστήρα, η οποία θα πρέπει να έχει προηγουμένως ξηρανθεί και ζυγιστεί. Ακολουθεί εξάτμιση του εξανίου, ξήρανση της φιάλης για 2h τουλάχιστον και ζύγισή της σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (APHA, AWWA-WPCF, 1989).

Οι υπολογισμοί γίνονται ως εξής:

$$\frac{\text{g Λιπών}}{\text{L}} = \frac{(\text{Φιάλη Μετά} - \text{Φιάλη Πριν}) * 1000}{\text{mL δείγματος}}$$

### Π-Ι.12. Παροχή και Σύσταση Βιοαερίου

Αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της σύστασης του παραγόμενου βιοαερίου. Η διαμόρφωση του αεριοχρωματογραφικού συστήματος παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας Π-Ι.1).

Πίνακας Π-Ι.1: Διαμόρφωση αεριοχρωματογραφικού συστήματος

Φέρον αέριο	Ar
Παγίδα υγρασίας	Helwett Packard (HP)
Παγίδα οξυγόνου	HP
Αέριος Χρωματογράφος	HP 5890A
Εισαγωγέας	Split-splitless για πακεταρισμένες στήλες
Χρωματογραφική στήλη	Hayesep 100/120mesh, 9m, 1/8''
Ανιχνευτής	Θερμικής Αγωγιμότητας TCD
Σύστημα παραλαβής ψηφιακών μετρήσεων	H/Y
Λογισμικό για την επεξεργασία των μετρήσεων	Clarity Lite

Η πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό της σύστασης του βιοαερίου παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας Π-1.2).

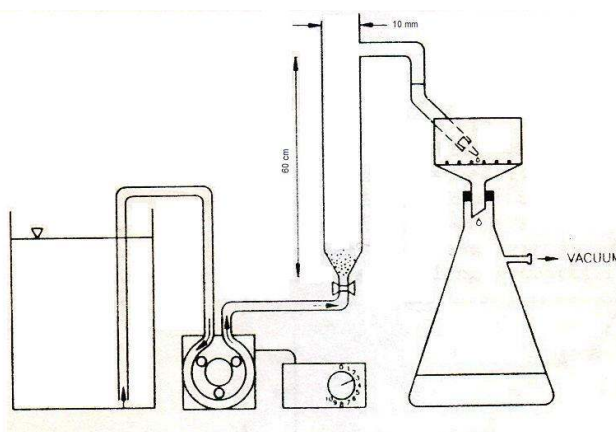
Πίνακας Π-1.2: Θερμοκρασίες-ροές αερίων χρωματογραφικού συστήματος

Θερμοκρασία εισαγωγή	200°C
Θερμοκρασία ανιχνευτή	200°C
Θερμοπρογραμματισμός φούρνου	30°C για 5,1min, 10°C/min μέχρι τους 140°C και για 10min σταθερή
Ροή φέροντος αερίου στη στήλη	20mL·min <sup>-1</sup>
Ροή φέροντος αερίου στον ανιχνευτή	30mL·min <sup>-1</sup>

### Π-1.13. Δοκιμή Καθιζησιμότητας και προσδιορισμός διαμέτρου λάσπης

Για το χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων καθίζησης της κοκκώδης λάσπης χρησιμοποιήθηκε μια απλή δοκιμή ανοδικής ροής που έχει προταθεί από τους Andras et al. (352) και έχει υιοθετηθεί από πολλούς ερευνητές (241).

Δείγμα λάσπης τοποθετείται σε γυάλινο σωλήνα μήκους 60cm και διαμέτρου 1cm και υποβάλλεται σε αυξανόμενες ταχύτητες ανόδου (Εικόνα Π-1.2). Περισταλτική αντλία τροφοδοτεί νερό στον πυθμένα του σωλήνα δημιουργώντας ανοδική ροή. Δέκα διαφορετικές ταχύτητες ροής επιβάλλονται και η κάθε μία διατηρείται για 5 λεπτά. Οι κόκκοι λάσπης που παρασύρονται, εγκαταλείπουν το γυάλινο σωλήνα μέσω υπερχειλίσης. Το μέρος της λάσπης που παρασύρεται σε κάθε επιβαλλόμενη ταχύτητα, συλλέγεται σε διηθητικό φίλτρο και το ξηρό βάρος κάθε κλάσματος λάσπης προσδιορίζεται.



Εικόνα Π-1.2: Διάγραμμα ροής της συσκευής καθιζησιμότητας

Αναλυτικότερα, ο γυάλινος σωλήνας γεμίζεται μέχρι τη μέση με νερό βρύσης (Σχήμα 2.3). Περίπου 5mL λάσπης τοποθετούνται στη συσκευή, ενώ η επικοινωνία σωλήνα και αντλίας έχει διακοπεί. Το πρώτο διηθητικό φίλτρο τοποθετείται στη χοάνη Buchner και επιβάλλεται κενό. Αρχικά, το περιεχόμενο της στήλης αναδεύεται για να αποφευχθεί συσσωμάτωση της λάσπης και η αντλία τίθεται στην επιθυμητή παροχή για 5 λεπτά. Δέκα κλάσματα λάσπης

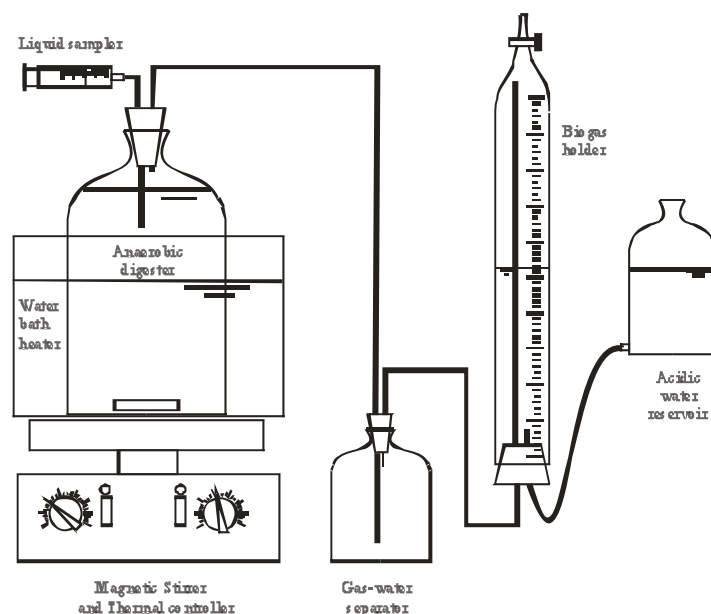
συλλέγονται για τις αντίστοιχες ταχύτητες ανόδου 1,8, 2,2, 3,4, 5,1, 10,7, 16,8, 21,1, 30,9, 46,6, 99,6  $m \cdot h^{-1}$ . Για κάθε κλάσμα λάσπης που συλλέγεται, προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών.

Το προφίλ της ταχύτητας καθίζησης κάθε δείγματος καταρτίζεται, παριστάνοντας διαγραμματικά το ποσοστό των αιωρούμενων στερεών που εγκαταλείπει τη στήλη ως προς την αντίστοιχη επιβαλλόμενη ταχύτητα ανόδου. Περισσότερες πληροφορίες είναι δυνατό να συλλέξει κανείς από το διάγραμμα της αθροιστικής κατανομής του ποσοστού της λάσπης που απομακρύνεται με την ταχύτητα ανόδου.

Από το διάγραμμα αυτό προκύπτουν οι τρεις χαρακτηριστικές ταχύτητες «καθίζησης» U10%, U30% και U60%, όπου είναι οι ταχύτητες οι οποίες απαιτούνται για να παρασυρθεί το 10%, 30% και 60% της λάσπης. Με υπολογισμό της ταχύτητας στην οποία παρασύρεται το 50% της λάσπης και κατάλληλους υπολογισμούς, γίνεται επίσης προσδιορισμός της μέσης διαμέτρου της λάσπης.

#### Π-Ι.14.Ενεργότητα Βιολογικής Λάσπης

Η μέγιστη δυνατότητα της λάσπης να αποικοδομεί το οργανικό φορτίο, με το οποίο τροφοδοτείται ο αναερόβιος αντιδραστήρας, εκφράζεται μέσω της ενεργότητας της λάσπης. Η παράμετρος αυτή αποτελεί μια σημαντική ένδειξη για την απόδοση του συστήματος. Η μέτρησή της δεν συνιστά πρότυπη μέθοδο για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε ένας συγκερασμός των μεθοδολογιών που προτείνονται στη βιβλιογραφία και ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω (29).



Σχήμα 0.1: Διάταξη μέτρησης ενεργότητας βιολογικής λάσπης

Η ανάλυση της ενεργότητας αναερόβιας λάσπης πραγματοποιούνται σε μια συσκευή όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6 και η τυποποιημένη διαδικασία περιγράφεται ως ακολούθως: 0.5 l αναερόβιας λάσπης τοποθετούνταν στο χωνευτή του σχήματος και αποθηκεύονταν για 24 ώρες στους 35°C. Μετά από αυτό, 0.3g άνυδρου οξικού νατρίου προσθέτονταν και το pH του μίγματος διορθώνονταν σε 7,0 με διάλυμα HCl ή NaOH. Ο χωνευτήρας συνδέονταν με τις συσκευές του σχήματος, κατά προτίμηση μετά από ξέπλυμα του χώρου της κεφαλής με αέριο άζωτο και τοποθετούνταν σε ένα λουτρό ύδατος 35°C με μαγνητικό αναδευτήρα και θερμικό ελεγκτή. Το περιεχόμενο του χωνευτήρα ανακατεύονταν όσο το δυνατόν πιο ήπια (για να μην καταστραφεί η λάσπη), ώστε η λάσπη να διατηρείται σε αιώρηση. Το παραγόμενο βιοαέριο συλλέγονταν σε ένα βαθμονομημένο κύλινδρο, ο οποίος με τη σειρά του συνδέονταν με ένα ανοικτό περιέκτη οξινισμένου νερού βρύσης. Τα δεδομένα της παραγωγής βιοαερίου συλλέγονταν με τη μέτρηση της μετατόπισης του ύδατος. Το μέγιστο ποσοστό παραγωγής βιοαερίου καθορίζονταν γραφικά και μετασχηματίζονταν σε μέγιστη μείωση COD από τη σχέση: 0,5 L βιοαερίου αντιστοιχούν σε 1,0 g COD που απομακρύνεται. Η ενεργότητα της βιολογικής λάσπης εκφράζεται ως η μέγιστη απομάκρυνση COD ανά VSS και ανά ημέρα ( $\text{gCOD}_r \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ).

### Π-Ι.15.Συγκέντρωση Πτητικών Λιπαρών Οξέων και Όξινης Ανθρακικής Αλκαλικότητας

Για την συλλογή της απαραίτητης ποσότητας δείγματος από το εσωτερικό του αντιδραστήρα, ο αντιδραστήρας είχε κατάλληλο buffer και επέτρεπε να σφραγίζεται η έξοδος και αφού πληρωθεί το buffer, να συλλέγεται το σύνολο της συλλεχθείσας ποσότητας. Για τον προσδιορισμό των πτητικών λιπαρών οξέων (VFA) και της όξινης ανθρακικής αλκαλικότητας (ALK) ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία (281) (292):

1. Τα δείγματα φυγοκεντρώνται στις 6000rpm για 3 λεπτά ή διηθούνται και το υγρό χρησιμοποιείται για περαιτέρω ανάλυση.
2. Τοποθετούνται 75mL φυγοκεντρημένο ή διηθημένο δείγμα σε κωνική φιάλη των 300mL με εσφυρισμένο πώμα και αραιώνονται μέχρι τα 100mL.
3. Υπό συνεχή ανάδευση, προστίθεται HCl 0,1N μέχρι pH=3.
4. Προστίθενται πυρήνες βρασμού και κάθετος ψυκτήρας και αρχίζει η θέρμανση του δείγματος. Το δείγμα υπόκειται σε 3 λεπτά έντονης θέρμανσης.
5. Μετά την καταστολή του βρασμού, το δείγμα αφήνεται να κρυώσει και ακολούθως, υπό συνεχή και πάλι ανάδευση, προστίθεται NaOH 0,1N μέχρι pH=6,5.

Η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFA) ως  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  οξικό οξύ ( $\text{mgAc} \cdot \text{L}^{-1}$ ) προσδιορίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\text{VFA}(\text{mgAc} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{B \cdot 101 - (A + 100)}{99,23} \cdot \frac{100}{75} \cdot 60$$

και της όξινης ανθρακικής αλκαλικότητας (ALK) ως  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{gCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ ) από την:

$$\text{ALK}(\text{gCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}) = (A - B) \cdot \frac{100}{75} \cdot 0,05$$

όπου A: τα mL του HCl 0,1N και

B: τα mL του NaOH 0,1N.

Αέρια χρωματογραφία (HP Agilent 5890, Derleres M., Athens, Greece) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της σύστασης των πτητικών λιπαρών οξέων. Πριν την εισαγωγή τους στον αέριο χρωματογράφο, τα υγρά δείγματα φυγοκεντρώνονται στις 1500rpm για 15min και ακολούθως οξινίζονται με HCl 50% (v/v) (294). Η διαμόρφωση του αεριοχρωματογραφικού συστήματος παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα Π-1.3.

Πίνακας Π-1.3. Διαμόρφωση αεριοχρωματογραφικού συστήματος

Φέρον αέριο	Ar
Παγίδα υγρασίας	Helwett Packard (HP)
Παγίδα οξυγόνου	HP
Αέριος Χρωματογράφος	HP 5890A
Εισαγωγέας	Για τριχοειδείς στήλες
Χρωματογραφική στήλη	Supelco Nukol Capillary Column 30m×0,25mm×0,25μm
Ανιχνευτής	Ιονισμού φλόγας FID
Λογισμικό για την επεξεργασία των μετρήσεων	Clarity Lite

Η πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό της σύστασης των VFA παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας Π-1.4).

Πίνακας Π-1.4. Θερμοκρασίες-ροές αερίων χρωματογραφικού συστήματος

Θερμοκρασία εισαγωγέα	80°C
Θερμοκρασία ανιχνευτή	145°C
Θερμοπρογραμματισμός φούρνου	140°C για 10min
Ροή φέροντος αερίου στη στήλη	20mL·min <sup>-1</sup>
Ροή φέροντος αερίου στον ανιχνευτή	30mL·min <sup>-1</sup>

Μέσω της αέριας χρωματογραφίας ήταν δυνατός και ο ποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών οξέων.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

### Π-ΙΙ.1. Εισαγωγή

#### Π-ΙΙ.1.1. Βασικές Αρχές και Έννοιες για τον σχεδιασμό πειραμάτων.

Ο στατιστικός σχεδιασμός πειραμάτων είναι μία επιβεβαιωμένη πλέον τεχνική που βρίσκει συνεχώς και μεγαλύτερη εφαρμογή τόσο στη βιομηχανική αριστοποίηση των διεργασιών όσο και σε κάθε ερευνητική πειραματική εργασία. Καθώς οι σημερινές ανάγκες της εφαρμοσμένης έρευνας πιέζουν για ολοένα και μεγαλύτερη ακρίβεια στα πειραματικά αποτελέσματα, όλο και περισσότεροι ερευνητές αναγνωρίζουν την βοήθεια που προσφέρει ένας πειραματικός σχεδιασμός.

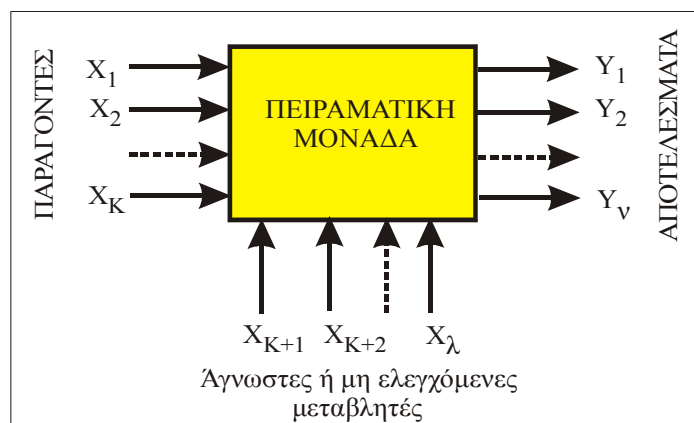
Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι:

- Πρώτον ότι δίνει τις περισσότερες πληροφορίες, ανά πείραμα, από οποιαδήποτε μη σχεδιασμένη προσέγγιση. Όλοι οι ερευνητές που ασχολήθηκαν με τον στατιστικό σχεδιασμό ισχυρίζονται ότι αυτός ελαχιστοποιεί τον χρόνο της έρευνας και έχει μεγάλη αποτελεσματικότητα σε συστήματα που επηρεάζονται από πολλές μεταβλητές.
- Ένα δεύτερο όφελος είναι ότι η συλλογή και η ανάλυση των πληροφοριών που προκύπτουν από ένα στατιστικό σχεδιασμό πειραμάτων γίνεται με την πλέον οργανωμένη προσέγγιση γι' αυτό και τα συμπεράσματα είναι σαφή και αξιόπιστα χωρίς να απαιτείται εκτενής στατιστική ανάλυση. Από την άλλη πλευρά, τα αποτελέσματα από μία τυχαία πειραματική προσέγγιση, δύσκολα μπορούν να ερμηνευτούν, πολλές φορές, ακόμα και από ειδικευμένους στατιστικούς.
- Ένα άλλο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής, είναι ότι παρουσιαζόμενα τα αποτελέσματα ενός σχεδιασμού, μπορεί εύκολα ένας αναγνώστης να ελέγξει την αξιοπιστία τους εφαρμόζοντας κοινώς παραδεκτά κριτήρια ελέγχου.
- Μία τέταρτη ωφελιμότητα του σχεδιασμού είναι η δυνατότητα που παρέχει να υπολογίζονται ποσοτικά οι αλληλοεπιδράσεις των πειραματικών μεταβλητών ώστε να οδηγήσει τον ερευνητή, με μεγαλύτερη ασφάλεια, σε προβλέψεις εκτός της περιοχής σχεδιασμού δηλαδή σε περιοχές που δεν καλύπτονται απ' ευθείας από τα πειράματα.
- Τέλος το πιο σημαντικό κέρδος από την τεχνική του σχεδιασμού, είναι η δυνατότητα της απ' ευθείας εύρεσης της διεύθυνσης που πρέπει να ακολουθήσει ο ερευνητής στον πολυδιάστατο χώρο των πειραματικών μεταβλητών ώστε να προσεγγίσει το άριστο σημείο (μέγιστο ή ελάχιστο).

Η βασική ιδέα του σχεδιασμού των πειραμάτων στηρίζεται στο γεγονός ότι μπορούμε να αντικαταστήσουμε οποιοδήποτε φαινόμενο με ένα μαθηματικό μοντέλο, οπότε είναι πολύ πιο εύκολο να μελετηθεί και να διερευνηθεί το μοντέλο αυτό παρά απ' ευθείας το φαινόμενο. Στην πραγματικότητα ποτέ δεν μπορεί να ταυτίζεται ένα φαινόμενο με το

μοντέλο του το οποίο αποτελεί μία αφαίρεση ή απλοποίηση της πραγματικότητας. Το πρόβλημα όμως είναι να εκλέξουμε το κατάλληλο μοντέλο με τον κατάλληλο τρόπο ώστε η προσέγγιση της πραγματικότητας, στην πράξη, να γίνεται με ικανοποιητικό τρόπο.

Ένα πείραμα αποτελεί μία δοκιμή. Ένα πείραμα αποτελείται από μία πειραματική μονάδα, μία σειρά μεταβλητών εισόδου και μία σειρά μεταβλητών εξόδου. Οι μεταβλητές εισόδου είναι παράμετροι που η μεταβολή των τιμών τους επηρεάζουν την έκβαση του αποτελέσματος και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τις παραμέτρους που μπορούν να προσδιοριστούν και να ελεγχθούν και ονομάζονται παράγοντες και τις παραμέτρους που είναι είτε άγνωστες είτε μη ελεγχόμενες. Οι παράγοντες παίρνουν καθορισμένες τιμές και μπορούν να παραμείνουν σταθερές, με κάποια διαδικασία ελέγχου, καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το σύνολο των διαφορετικών τιμών που μπορούν να πάρουν οι παράγοντες ονομάζεται πειραματική περιοχή. Η ανατομία ενός πειράματος φαίνεται στην εικόνα ΠΙΙ-1. Η διεξαγωγή ενός πειράματος απαιτεί όλοι οι παράγοντες να λάβουν μία καθορισμένη τιμή. Οι μεταβλητές εξόδου ενός πειράματος είναι μία σειρά αποτελεσμάτων (απαντήσεων) που προκύπτουν από την διεξαγωγή του πειράματος. Η μεταβλητή εξόδου που μας ενδιαφέρει να αριστοποιήσουμε προσδιορίζοντας τις κατάλληλες τιμές των παραγόντων, ονομάζεται παράμετρος αριστοποίησης (ή μεταβλητή απόκρισης). Η πειραματική μονάδα μπορεί να παρομοιαστεί με ένα «μαύρο κουτί» στο οποίο δεν μπορούμε να αναγνωρίσουμε τις άμεσες πραγματικές σχέσεις μεταξύ των επιδράσεων και των ανταποκρίσεων, αλλά μπορούμε να τις μετρήσουμε και να τις συσχετίσουμε με κάποια μαθηματικά μοντέλα. Ο πειραματικός σχεδιασμός αποτελείται από έναν αριθμό δοκιμών (πειραμάτων) που πραγματοποιούνται με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση των παραγόντων, σε μία πειραματική περιοχή τιμών, στις μεταβλητές εξόδου.



Εικόνα ΠΙΙ-1: Η ανατομία ενός πειράματος

Δυστυχώς για τους ερευνητές, ένα πείραμα συμπεριλαμβάνει επίσης και μία σειρά αγνώστων ή μη ελεγχόμενων μεταβλητών που επίσης επιδρούν στο αποτέλεσμα. Αυτή η επίδραση είναι μία πηγή συστηματικών και τυχαίων σφαλμάτων και οι οποίες τείνουν να καλύψουν τις πραγματικές επιδράσεις των παραγόντων στο αποτέλεσμα. Παράδειγμα



συστηματικών σφαλμάτων μπορεί να είναι: τα διαφορετικά όργανα μέτρησης της ίδιας παραμέτρου, οι μεταβολές στην πρώτη ύλη, οι αλλαγές των συνθηκών λειτουργίας ενώ μερικά τυχαία σφάλματα μπορεί να είναι τα σφάλματα μέτρησης του βάρους και ανάγνωσης του ίδιου οργάνου. Ένας καλός σχεδιασμός πρέπει να πάρει υπόψη του τέτοιες επιδράσεις ώστε να εκτιμηθεί η ικανότητα των συμπερασμάτων να μας οδηγήσουν στο επιθυμητό πειραματικό αποτέλεσμα.

Ένας συνδυασμός συγκεκριμένων επιπέδων όλων των παραγόντων προσδιορίζει μία δυνατή θέση της πειραματικής μονάδας και τις συνθήκες μιας πιθανής δοκιμής. Ο συνδυασμός όλων των διαφορετικών δυνατών θέσεων προσδιορίζει την πολυπλοκότητα της πειραματικής μονάδας και το συνολικό αριθμό των δυνατών δοκιμών, π.χ. σ' ένα πείραμα τεσσάρων παραγόντων με δύο επίπεδα ο κάθε ένας μας δίνουν συνολικά  $2^4 = 16$  θέσεις δηλαδή δοκιμές.

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.

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

Η χρησιμοποίηση όλων των δυνατών δοκιμών για την δημιουργία ενός μοντέλου, οδηγεί πιθανώς σε παράλογο αριθμό πειραμάτων. Η υποχρεωτική επιλογή των ελάχιστων δοκιμών που θα μπορούσαν να μας προσδιορίσουν ένα ικανοποιητικό μαθηματικό μοντέλο απ' όπου θα προκύψουν σωστά συμπεράσματα, συνθέτουν το πρόβλημα του πειραματικού σχεδιασμού.

Ο σχεδιασμός ενός πειράματος μπορεί να γίνει για δύο λόγους που ο καθένας απαιτεί, μερικώς, και διαφορετική μεθοδολογία χωρίς να σημαίνει πως δεν μπορούν να αλληλοκαλύπτονται και να εκτελούνται ταυτόχρονα.

α) για την εύρεση αρίστων συνθηκών λειτουργίας

β) για την διερεύνηση των συνθηκών λειτουργίας της πειραματικής μονάδας σε κάποια πειραματική περιοχή τιμών των παραγόντων.

### Π-II.1.2. Παράμετροι Αριστοποίησης

Σε ένα σχεδιασμό αριστοποίησης, είναι πολύ σπουδαίο να προσδιορίσουμε τις μεταβλητές εξόδου που πρέπει να αριστοποιήσουμε. Ο τελικός σκοπός της έρευνας πρέπει να προσδιοριστεί πολύ καθαρά και σαν παραμέτρους αριστοποίησης καθορίζουμε τα χαρακτηριστικά του τελικού σκοπού εκφρασμένα ποσοτικά. Είναι η αντίδραση της συμπεριφοράς του συστήματος στην δράση των παραγόντων. Η αντίδραση αυτή είναι συνήθως πολύπλευρη και μπορεί να εκφραστεί με πλήθος μορφών. Η εκλογή της μορφής που έχει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι μία πολύ δύσκολη και κρίσιμη φάση του σχεδιασμού και αποτελεί αυτό που λέμε έκφραση του τελικού σκοπού.

Χαρακτηρίζοντας μία μεταβλητή εξαγωγής σαν παράμετρο αριστοποίησης πρέπει να προσέξουμε ώστε να εκπληρώνει τις παρακάτω προϋποθέσεις:

1. Να είναι αποτελεσματική ως προς τον χαρακτηρισμό του επιδιωκόμενου τελικού σκοπού. Αυτή η αναγκαιότητα ταυτίζεται με την σαφήνεια προσδιορισμού του προβλήματος. Σύμφωνα με την ανάγκη αποτελεσματικότητας, μία παράμετρος αριστοποίησης, μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με την πορεία της έρευνας. Έτσι π.χ. ενώ ξεκινώντας μία έρευνα μπορεί να χρησιμοποιεί την παραγωγή του προϊόντος σαν παράμετρο αριστοποίησης, από κάποιο όμως σημείο και πέρα πιθανώς το ενδιαφέρον της αριστοποίησης μπορεί να μετατοπιστεί στην ποιότητα του προϊόντος. Δηλαδή υπάρχει μία δυναμική σχέση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν με τον επιδιωκόμενο σκοπό κατά την διάρκεια ενός πειραματικού σχεδιασμού.
2. Να έχει μία διεθνή υπόσταση δηλαδή να εκφράζεται σε μονάδες ή να μετράται με μεθόδους διεθνώς παραδεκτές.
3. Να έχει ποσοτική έκφραση και μάλιστα να παρουσιάζεται με ένα απλό νούμερο. Όταν είναι δύσκολο να εκφραστεί ποσοτικά τότε πρέπει να χρησιμοποιήσουμε μία μέθοδο προσεγγιστικής κλίμακας.
4. Πρέπει να έχει «στατιστική αποτελεσματικότητα» δηλαδή πρέπει να εκλέξουμε μία παράμετρο αριστοποίησης που να προσδιορίζεται με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια.
5. Πρέπει να έχει μία φυσική οντότητα που να εκφράζεται απλά και να υπολογίζεται εύκολα. Πολλές φορές όταν μία παράμετρο αριστοποίησης, ενώ έχει απλή φυσική σημασία δεν έχει στατιστική αποτελεσματικότητα, τότε καταφεύγουμε σε τεχνικές μαθηματικού μετασχηματισμού της παραμέτρου όπως π.χ του τύπου  $\eta\mu(Y)$  ή  $\sqrt{Y}$  όπου πλέον η διασπορά των τιμών της αποκτά μεγαλύτερη ομοιογένεια.
6. Να υπάρχει σε όλα τα στάδια του σχεδιασμού.

### Π-II.1.3. Παράγοντες Σχεδιασμού

Μετά την επιλογή των παραγόντων αριστοποίησης, πρέπει να επιλέξουμε και όλους τους παράγοντες που γνωρίζουμε ότι επηρεάζουν την λύση του προβλήματος. Η παράλειψη ενός σημαντικού παράγοντα μπορεί να οδηγήσει σε τελείως λανθασμένα αποτελέσματα. Ένας παραλειπόμενος παράγοντας παίρνει τυχαίες τιμές ώστε αυξάνει το σφάλμα του πειράματος.

Αν όμως ο αριθμός των παραγόντων είναι πολύ μεγάλος τότε είναι απαραίτητο να καταφύγουμε σε μεθόδους εξάλειψης των μη σπουδαίων παραγόντων. Γενικά η επιτυχία της αριστοποίησης εξαρτάται από την επιτυχημένη επιλογή των παραγόντων.

Το πεδίο τιμών ενός παράγοντα μπορεί να είναι συνεχές ή ασυνεχές. Στα προβλήματα όμως του σχεδιασμού των πειραμάτων χρησιμοποιούμε πάντοτε ασυνεχές πεδίο τιμών. Έτσι για μερικούς παράγοντες που έχουν συνεχή περιοχή προσδιορισμού, όπως είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος, η ποσότητα κ.ά. εκλέγουμε, με μεγάλη προσοχή, ασυνεχή υποσύνολα επιπέδων. Στη πράξη το πεδίο τιμών των παραγόντων είναι περιορισμένο.

Οι παράγοντες διαχωρίζονται σε ποιοτικούς και ποσοτικούς. Αν και με την έννοια της ποιοτικής αντίληψης, στους ποιοτικούς παράγοντες δεν αντιστοιχεί μία αριθμητική κλίμακα, όμως είναι δυνατόν να δημιουργηθεί μία βολική κλίμακα αριθμητικής προτεραιότητας των ποιοτικών χαρακτηριστικών. Πολλές φορές τα όρια μεταξύ ποιοτικών και ποσοτικών παραγόντων είναι αρκετά συγκεχυμένο

Χαρακτηρίζοντας μία μεταβλητή εισαγωγής σαν παράγοντα πρέπει να προσέξουμε ώστε να εκπληρώνει τις παρακάτω προϋποθέσεις:

1. Πρέπει να μπορεί να ρυθμιστεί ώστε η τιμή του να διατηρείται σταθερή, καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, στο επιθυμητό επίπεδο.
2. Πρέπει να είναι σαφής η μέθοδος μέτρησής του, το όργανο που θα χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση του καθώς επίσης και οι μονάδες που θα εκφράζεται. Όταν είναι δυνατόν να διευκρινιστούν όλα τα παραπάνω τότε ο παράγοντας αυτός λέγεται λειτουργικός.
3. Η μέτρηση του παράγοντα πρέπει να γίνεται με την μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια. Βέβαια αυτή η ακρίβεια εξαρτάται από την κάθε περίπτωση. Δεν έχει νόημα π.χ. σε εποχιακά πειράματα η μέτρηση του χρόνου με ακρίβεια δευτερολέπτου ασχέτως αν μπορεί αυτό να επιτευχθεί. Αν είναι δύσκολο να διατηρήσουμε τον παράγοντα σε σταθερό επίπεδο, κατά την διάρκεια του πειράματος, τότε πρέπει να καταφύγουμε σε ειδική ανάλυση που ονομάζεται συμβολική ανάλυση.
4. Ένας παράγοντας πρέπει να δρα απ' ευθείας στο αποτέλεσμα δηλαδή πρέπει να είναι σαφής. Είναι δύσκολο να ελέγξεις έναν παράγοντα που είναι συνάρτηση άλλου. Μερικές φορές όμως επιβάλλεται κάτι τέτοιο όπως π.χ. αν η θερμοκρασία μέσα σ' έναν αντιδραστήρα μεταβάλλεται γραμμικά τότε σαν παράγοντα μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την κλίση ή την παράγωγο της ευθείας.
5. Η αρμονία των παραγόντων είναι μία άλλη αναγκαιότητα π.χ. δεν μπορούμε να δώσουμε τέτοιες τιμές σ' ένα πείραμα ώστε να γίνει έκρηξη στα όργανα και τις πειραματικές συσκευές. Η αρμονία επιτυγχάνεται με τον ξεκάθαρο προσδιορισμό του πεδίου τιμών των παραγόντων.
6. Επίσης πρέπει να εξασφαλίζεται η ανεξαρτησία των παραγόντων π.χ. σε ένα κλειστό θερμοδυναμικό σύστημα δεν μπορεί ταυτόχρονα να αποτελούν παράγοντες η πίεση, η θερμοκρασία και ο όγκος, εφ' όσον το ένα είναι συνάρτηση των άλλων δύο (399).

## Π-II.2. Σχεδιασμός Πειραμάτων για την Εύρεση Άριστων Συνθηκών

### Π-II.2.1. Παραγοντικά πειράματα

Ο σχεδιασμός πειράματος θα εφαρμοστεί σε μια τοπική περιοχή επομένως προ του σχεδιασμού πρέπει να απαντήσουμε στα παρακάτω ερωτήματα:

- Που πρέπει να την επιλέξουμε την περιοχή αυτή;
- Τι διαστάσεις θα έπρεπε να της δίνουμε;

Δυστυχώς για τα δυο παραπάνω ερωτήματα δεν υπάρχουν κωδικοποιημένες απαντήσεις. Η ορθότητα των απαντήσεων αυτών εξαρτάται πρώτα και κύρια από τις πληροφορίες και την βιβλιογραφία που διαθέτουμε προ του σχεδιασμού και δεύτερον από την εμπειρία του πειραματιστή.

Οι περιορισμοί για την εκλογή της περιοχής ενός πειράματος οφείλονται:

- Στην μη παραβίαση των ορίων των πεδίων τιμών των παραγόντων,
- Σε τεχνικοοικονομικούς λόγους,
- Στις δυνατότητες των χρησιμοποιούμενων οργάνων .

Η διαδικασία της αριστοποίησης ξεκινά μόνο εφόσον το αντικείμενο της μελέτης έχει εξεταστεί σε κάποια έκταση. Οι πληροφορίες που μαζεύουμε έτσι ώστε να προφητεύουμε κατά το δυνατό τα αποτελέσματα ονομάζονται “εκ των προτέρων πληροφόρηση”. Τέτοιες πληροφορίες μας χρειάζονται έτσι ώστε να σχηματίσουμε μια εικόνα της επιφάνειας που κινείται ο παράγοντας αριστοποίησης. Τέτοιες προϋποθέσεις μπορούμε να αποκτήσουμε από προηγούμενες δημοσιεύσεις πινάκων που μελετούν το αποτέλεσμα με έναν ή δυο παράγοντες. Αν ένας παράγοντας στην συσχέτισή του με τον παράγοντα αριστοποίησης δεν μπορεί να αντιπροσωπευθεί με γραμμική εξίσωση τότε αναμφιβόλως σε μια πολυδιάστατη περίπτωση θα σχηματίζει μια σημαντική κυρτότητα. Το αντίστροφο δυστυχώς δεν ισχύει.

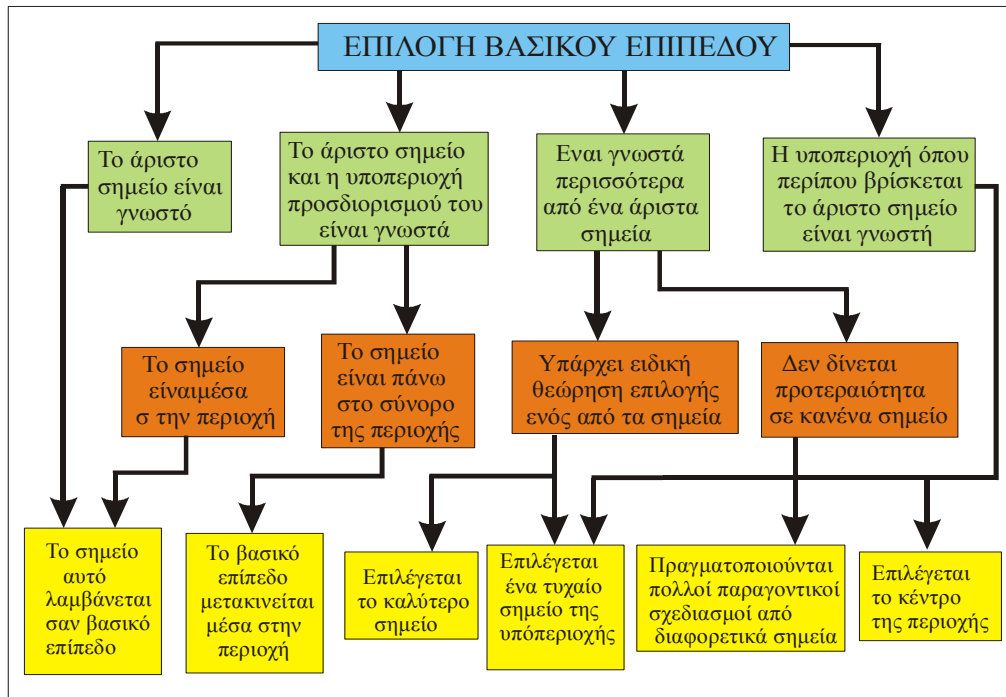
Έτσι, η επιλογή μιας πειραματικής περιοχής του παραγοντικού πεδίου τιμών συνδέεται με μια λεπτομερειακή ανάλυση μιας εκ των προτέρων διερεύνησης υπαρχόντων δεδομένων.

### **Π-II.2.2. Επιλογή του σημείου έναρξης.**

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.

Η εικόνα ΠII-2 μας δείχνει πως μπορούμε να αξιοποιήσουμε την εκ των προτέρων συλλογή δεδομένων και πληροφοριών για να επιλέξουμε σωστά το βασικό επίπεδο.

Αν το σημείο του αρίστου (από τις πληροφορίες που διαθέτουμε) βρίσκεται πάνω στο σύνορο της περιοχής που ορίζεται από τους περιορισμούς τότε απαιτείται να επιλέξουμε το βασικό επίπεδο με κάποια μετατόπιση από τις καλύτερες συνθήκες.



Εικόνα ΠΙΙ-2: Διάγραμμα επιλογής βασικού επιπέδου

### Π-ΙΙ.2.3. Επιλογή της περιοχής τιμών των παραγόντων

Αφού έχουμε επιλέξει ένα σημείο σαν βασικό επίπεδο πρέπει να ορίσουμε μια υποπεριοχή γύρω από το βασικό επίπεδο και μάλιστα συμμετρικά, κατάλληλη ώστε η επιφάνεια του  $Y$  που περικλείεται στην υποπεριοχή αυτή να μπορεί να αντικατασταθεί με ένα γραμμικό μοντέλο. Η αποτυχία της σωστής επιλογής της υποπεριοχής αυτής μπορεί να μας αναγκάσει να ξαναγυρίσουμε μετά από τον σχεδιασμό ξανά από την αρχή.

Η υποπεριοχή αυτή έχει για κάθε περίπτωση ένα ανώτερο και ένα κατώτερο επίπεδο. Είναι απαραίτητο να κωδικοποιήσουμε τις τιμές που περικλείονται μέσα στην υποπεριοχή αυτή έτσι ώστε να απλοποιηθούν οι πράξεις μας. 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:

$$x_j = \frac{\overline{x}_j - x_{j0}}{J_j} \quad (\text{ΠΙΙ.1})$$

όπου:  $x_j$  = η κωδικοποιημένη τιμή του παράγοντα  
 $\overline{x}_j$  = η φυσική τιμή του παράγοντα  
 $x_{j0}$  = η φυσική τιμή του βασικού επιπέδου  
 $J_j$  = το μέγεθος υποπεριοχής  
 $j$  = ο αύξων αριθμός του παράγοντα.

Η επιλογή του πεδίου τιμών της υποπεριοχής είναι μια πολύ δύσκολη δουλειά γιατί βασίζεται πάρα πολύ σε εμπειρικές και υποκειμενικές εκτιμήσεις του πειραματιστή.

#### Π-II.2.4. Παραγοντικό πείραμα (factorial experiment)

Ένας συμμετρικός παραγοντικός σχεδιασμός είναι μια πειραματική διευθέτηση στην οποία εκλέγεται ένας μικρός ακέραιος αριθμός  $\rho$  επιπέδων για κάθε έναν από τους  $k$  παράγοντες και διεξάγονται  $\rho^k$  πειράματα που αποτελούν τους συνδυασμούς αυτών των επιπέδων. Ανάλογα με την εκλογή του  $\rho$  μιλάμε για (0-1) τάξεως σχεδιασμό. Αν  $\rho=2$  τότε μιλάμε για  $\rho-1 = 2-1 = 1$ ης τάξεως σχεδιασμό ή παραγοντικό πείραμα 1ης τάξεως. Αυτό σημαίνει πως μόνο 1ου 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. Αν  $\rho=3$  τότε μιλάμε για  $2^{\text{nc}}$  τάξεως σχεδιασμό και μπορούμε να κατασκευάσουμε μέχρι  $2^{\text{ou}}$  βαθμού εξίσωση. Στην πράξη χρησιμοποιούμε σχεδιασμούς με δυο ή τρία επίπεδα για κάθε μία από τις  $k$  μεταβλητές και ονομάζονται αντίστοιχα  $2^k$  και  $3^k$  παραγοντικοί σχεδιασμοί. Σε προβλήματα αριστοποίησης χρησιμοποιούμε  $2^k$  παραγοντικό σχεδιασμό και σπάνια εφ' όσον το άριστο περιέχεται εντός του σχεδιασμού τότε μπορεί να καταφύγουμε σε  $3^k$  σχεδιασμό (σχεδιασμό τριών επιπέδων). Αντίθετα σε ανάλυση πειραματικής περιοχής εύκολα χρειάζεται να καταφύγουμε σε  $3^k$  σχεδιασμό γιατί εκεί οι περιοχές τιμών των παραγόντων λαμβάνονται αρκετά πλατιά με αποτέλεσμα η καμπυλότητα της περιοχής να είναι αρκετά σημαντική.

Θα περιγραφεί ο σχεδιασμός  $2^k$ .

Οι δυο τιμές του κάθε παράγοντα είναι το κατώτερο και το ανώτερο επίπεδο που έχουν κωδικοποιηθεί αντίστοιχα στις τιμές -1 και +1.

Οι συνθήκες ενός πειράματος μπορούν να γραφούν με την μορφή πίνακα όπου οι σειρές αντιστοιχούν σε διαφορετικές δοκιμές και οι στήλες στις τιμές των παραγόντων. Θα ονομάζουμε τέτοιους πίνακες "πίνακες πειραματικών σχεδιασμών".

Ένας πρακτικός κανόνας για την κατασκευή τέτοιων πινάκων είναι ο εξής: Στην  $1^{\text{n}}$  στήλη όπου βρίσκεται ο παράγοντας  $v_1$  γράφουμε εναλλάξ τα -1 και +1 αρχίζοντας από το -1.

Στην 2η στήλη όπου βρίσκεται ο παράγοντας  $v_2$  εναλλάσσουμε τα -1 και +1 ανά δυο αρχίζοντας από το -1. Στην στήλη του  $v_3$  ανά τέσσερα εναλλάσσουμε τα -1 και +1. Στην στήλη του  $v_4$  εναλλάσσονται ανά 8 κλπ. αρχίζοντας πάντοτε από το -1.

Όσο αυξάνει ο αριθμός των παραγόντων τόσο πιο δύσκολη γίνεται η κατασκευή του πίνακα σχεδιασμού.

Ένας πίνακας σχεδιασμού για πείραμα  $2^4$  φαίνεται στον Πίνακα ΠII-1:

Πίνακας ΠΙΙ-1: Πίνακας παραγοντικού Σχεδιασμού 2<sup>4</sup>

NO δοκιμής	x1	x2	x3	x4	Y
1	-	-	-	-	Y <sub>1</sub>
2	+	-	-	-	Y <sub>2</sub>
3	-	+	-	-	Y <sub>3</sub>
4	+	+	-	-	Y <sub>4</sub>
5	-	-	+	-	Y <sub>5</sub>
6	+	-	+	-	Y <sub>6</sub>
7	-	+	+	-	Y <sub>7</sub>
8	+	+	+	-	Y <sub>8</sub>
9	-	-	-	+	Y <sub>9</sub>
10	+	-	-	+	Y <sub>10</sub>
11	-	+	-	+	Y <sub>11</sub>
12	+	+	-	+	Y <sub>12</sub>
13	-	-	+	+	Y <sub>13</sub>
14	+	-	+	+	Y <sub>14</sub>
15	-	+	+	+	Y <sub>15</sub>
16	+	+	+	+	Y <sub>16</sub>

### Π-ΙΙ.2.5. Ιδιότητες του 2<sup>k</sup> παραγοντικού πειράματος

Ο πίνακας σχεδιασμού για να δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα δηλ. τις περισσότερες δυνατές πληροφορίες πρέπει να έχει ορισμένες ιδιότητες:

$$\text{Συμμετρικότητα: } \sum_{i=1}^N x_{ji} = 0 \quad j=1,2,3,\dots,k \quad (\text{ΠΙΙ.2})$$

$$\text{Κανονικότητα: } \sum_{i=1}^N x_{ji}^2 = N \quad j=1,2,3,\dots,k \quad (\text{ΠΙΙ.3})$$

$$\text{Ορθογωνιότητα: } \sum_{i=1}^N x_{ji} \cdot x_{ui} = 0 \quad j \neq u \quad u=1,2,3,\dots,k \quad (\text{ΠΙΙ.4})$$

Στον 3<sup>k</sup> σχεδιασμό απαιτείται και μια τέταρτη ιδιότητα, η ιδιότητα της περιστροφικότητας.

### Π-ΙΙ.2.6. Παραγοντικό πείραμα και μαθηματικό μοντέλο

Βασική επιδίωξη με τον σχεδιασμό πειραμάτων 2<sup>k</sup> είναι να εκτιμήσουμε τους συντελεστές του γραμμικού μοντέλου:

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + \dots + b_k x_k \quad (\text{ΠΙΙ.5})$$

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:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji} x_i}{N} \quad i=0,1,\dots,k \quad (\text{ΠΙΙ.6})$$

Βλέπουμε πως με την κωδικοποίηση των παραγόντων ο υπολογισμός των συντελεστών έχει μετατραπεί σε απλή αριθμητική μορφή. 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:

$$Y = b_0 X_0 + b_1 x_1 + \dots + b_k x_k \quad (\text{ΠΙΙ.7})$$

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.

Μερικές φορές, ιδιαίτερα στην ανάλυση πειραματικής περιοχής μας βολεύει να εκτιμήσουμε την συμβολή του παράγοντα όταν αυτός περνά από το -1 στο +1 επίπεδο. Η τέτοια συνεισφορά ονομάζεται “κύρια δράση” και εκφράζεται σε ποσοστό συνολικής συνεισφοράς. Αριθμητικά ισούται με το διπλάσιο του συντελεστή.

Στο σχεδιασμό ενός πειράματος στο πρώτο στάδιο προσπαθούμε να πάρουμε ένα γραμμικό μοντέλο. Δεν έχουμε πάντοτε εγγύηση πως μ’ αυτήν την επιλογή του πεδίου τιμών των παραγόντων η σχεδιαζόμενη πορεία εξασφαλίζει ένα τέτοιο μοντέλο. Υπάρχουν μέθοδοι για τον στατιστικό έλεγχο της αποτελεσματικότητας ενός τέτοιου γραμμικού μοντέλου.

Μια από τις πιο συχνά απαντώμενες αιτίες μη γραμμικότητας συνδέεται με το γεγονός όπου η δράση ενός παράγοντα εξαρτάται από το επίπεδο όπου βρίσκεται ένας άλλος παράγοντας. Σ’ αυτήν την περίπτωση λέγεται ότι λαμβάνει χώρα μια εσωτερική ενδοδράση μεταξύ των δυο παραγόντων. Ένα παραγοντικό πείραμα κάνει δυνατή την ποσοτική εκτίμηση μιας τέτοιας εσωτερικής ενδοδράσης. Από το γινόμενο των δυο στηλών των δυο παραγόντων του πίνακα σχεδιασμού κατασκευάζεται η στήλη της ενδοδράσης. Ο συντελεστής της ενδοδράσης υπολογίζεται από τον τύπο ΠΙΙ.6. Παράδειγμα: Έστω παραγοντικό πείραμα 22. Το γραμμικό μαθηματικό μοντέλο είναι:

$$Y = b_0 x_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 \quad (\text{ΠΙΙ.8})$$



Ο πίνακας σχεδιασμού φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας ΠΙΙΙ -2).

Πίνακας ΠΙΙΙ -2: Πίνακας σχεδιασμού παραγοντικού πειράματος  $2^2$

NO δοκιμής	x0	x1	x2	x1 x2	Y
1	+	-	-	+	Y1
2	+	+	-	-	Y2
3	+	-	+	-	Y3
4	+	+	+	+	Y4

Ο σχεδιασμός βασίζεται στις στήλες x1 και x2 ενώ οι στήλες x0 και x1x2 προσφέρονται μόνο για τον υπολογισμό.

Οι συντελεστές βρίσκονται με τον παρακάτω τρόπο:

$$b_0 = \frac{(+Y_1(+Y_2(+Y_3(+Y_4))}{4} \quad b_2 = \frac{(-Y_1(-Y_2(+Y_3(+Y_4))}{4}$$

$$b_1 = \frac{(-Y_1(+Y_2(-Y_3(+Y_4))}{4} \quad b_{12} = \frac{(+Y_1(-Y_2(-Y_3(+Y_4))}{4}$$

Στην αριστοποίηση προσπαθούμε να κάνουμε τις εσωτερικές δράσεις όσο μπορούμε πιο μικρές ενώ αντίθετα σε προβλήματα ανάλυσης ο προσδιορισμός τους συχνά είναι σπουδαίος και ενδιαφέρον. Με αύξηση των παραγόντων ο αριθμός των ενδοδράσεων απότομα αυξάνει. Έτσι η πλήρη ανάπτυξη ενός παραγοντικού σχεδιασμού  $2^3$  φαίνεται στον Πίνακας ΠΙΙΙ -3.

Πίνακας ΠΙΙΙ - 3: Πλήρης ανάπτυξη ενός παραγοντικού σχεδιασμού  $2^3$ . Η στήλη  $\chi_1\chi_2\chi_3$  προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό των στηλών  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  και  $\chi_3$ .

No	X0	$\chi_1$	$\chi_2$	$\chi_3$	$\chi_1\chi_2$	$\chi_2\chi_3$	$\chi_1\chi_3$	$\chi_1\chi_2\chi_3$	Y
1	+	-	-	-	+	+	+	-	Y1
2	+	+	-	-	-	+	-	+	Y2
3	+	-	+	-	+	-	+	+	Y3
4	+	+	+	-	+	-	-	-	Y4
5	+	-	-	+	+	-	-	+	Y5
6	+	+	-	+	-	-	+	-	Y6
7	+	-	+	+	-	+	-	-	Y7
8	+	+	+	+	+	+	+	+	Y8

Ο συνολικός αριθμός ενδοδράσεων μιας τάξεως  $\mu$  δίδεται από τον τύπο:

$$\binom{k}{u+1} = \frac{k}{(u+1)(k-u-1)} \quad (\text{ΠΙΙ.9})$$

όπου κ: ο αριθμός παραγόντων και

μ: η τάξη της ενδοδράσης.

Η ορθογωνική φύση του σχεδιασμού μας επιτρέπει να κάνουμε εκτιμήσεις των συντελεστών που είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους.

Αν οι τετραγωνικοί όροι των παραγόντων είναι σημαντικοί τότε το μοντέλο πρέπει να γραφεί:

$$Y = b_0 x_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2$$

όμως αν ο σχεδιασμός είναι  $2^2$  και όχι  $3^2$ , αναλυτικά οι όροι  $b_{11}$  και  $b_{22}$  δεν μπορούν να υπολογιστούν γιατί  $\chi_{12} = \chi_{22} = +1$  οπότε οι όροι  $b_{11}$  και  $b_{22}$  είναι συγκεχυμένοι εντός του όρου  $b_0$ .

Έτσι συμβολικά γράφουμε:

$$b_0 \longrightarrow b_0 + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} \quad (\text{ΠΙΙ.10})$$

όπου με το γράμμα  $b$  συμβολίζουμε την εκτιμούμενη τιμή ενώ με το  $\beta$  την πραγματική.

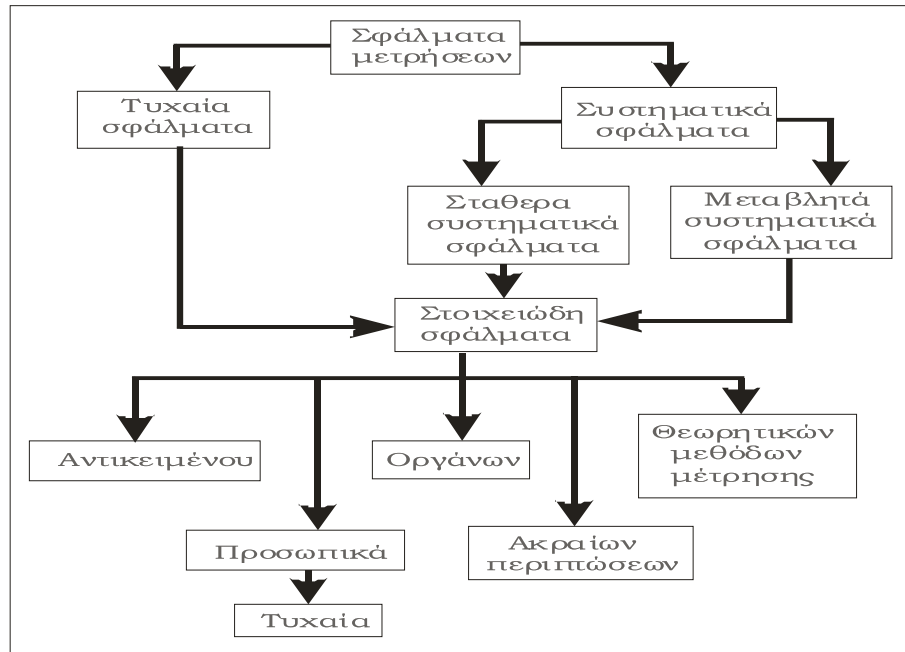
Ο όρος  $\sum \beta_{jj}$  εκφράζει την συνολική καμπυλότητα και ναι μεν σε σχεδιασμό  $2^k$  δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε αναλυτικά την καμπυλότητα που οφείλεται σε κάθε έναν παράγοντα (απαιτείται 2ου βαθμού μοντέλο) όμως μπορούμε να υπολογίσουμε την συνολική καμπυλότητα και να την εκτιμήσουμε. Αν αυτή η καμπυλότητα αποδεικνύεται σημαντική τότε πρέπει να προχωρήσουμε στον σχεδιασμό  $3^k$  παραγοντικού πειράματος.

### Π-ΙΙ.2.7. Σφάλμα πειράματος ή σφάλμα επανάληψης

Υπάρχουν πολλοί λόγοι γνωστοί και άγνωστοι που επιδρούν κατά την διάρκεια ενός πειράματος έτσι ώστε επαναλαμβάνοντας το ίδιο πείραμα με τις ίδιες συνθήκες, τους ίδιους παράγοντες στο ίδιο επίπεδο να μην παίρνουμε το ίδιο αποτέλεσμα.

Έτσι δηλαδή εμφανίζεται κάποιο λογικό σφάλμα που πρέπει να υπολογιστεί ποσοτικά ώστε να είμαστε σε θέση να εκτιμήσουμε τις διαφορές που παρουσιάζονται κατά τον σχεδιασμό του πειράματος καθώς να εκτιμήσουμε και την ικανότητα του μοντέλου μας.

Το σφάλμα μιας δοκιμής είναι άθροισμα πολλών σφαλμάτων. Μια ταξινόμηση των σφαλμάτων που συνθέτουν το σφάλμα μιας δοκιμής γίνεται στην Εικόνα ΠΙΙ-3.



Εικόνα ΠΙΙ-3: Ανάλυση σφαλμάτων ενός πειράματος

Συνηθίζεται να διαχωρίζονται τα σφάλματα σε δυο τάξεις: τα συστηματικά και τα τυχαία σφάλματα.

Τα συστηματικά σφάλματα, τα περισσότερα, μπορούν να μετρηθούν ποσοτικά και αν οφείλονται σε ακραίες μάλιστα περιπτώσεις όπως διακυμάνσεις στην θερμοκρασία, διακυμάνσεις στην ποιότητα της αρχικής ύλης κλπ. τότε μπορούμε να τα εξουδετερώσουμε με την μέθοδο “blocking”.

Τυχαία σφάλματα είναι τα σφάλματα που εμφανίζονται άτακτα, η αιτία τους είναι άγνωστη και είναι αδύνατον να προβλεφτούν και να υπολογιστούν εκ των προτέρων. Τα τυχαία σφάλματα μπορούμε να τα εξουδετερώσουμε, σ’ ένα σχεδιασμό πειραμάτων, με την μέθοδο της τυχαιοποίησης της σειράς των πειραμάτων.

Ποσοτικά το σφάλμα ενός πειράματος υπολογίζεται όπως παρακάτω: Έστω ότι μία δοκιμή επαναλήφθηκε “n” φορές και έχουμε πάρει  $Y_1, Y_2, \dots, Y_n$  τιμές της παραμέτρου αριστοποίησης τότε ορίζονται:

$$\bar{Y} = \frac{Y_1 + Y_2 + \dots + Y_n}{n} = \frac{\sum_{q=1}^n Y_q}{n} \quad (\text{ΠΙΙ.11})$$

μέση τιμή:

$$s^2 = \frac{\sum_{q=1}^n (Y_q - \bar{Y})^2}{n-1} \quad (\text{ΠΙΙ.12})$$

διασπορά:

$$\text{τυπική απόκλιση ή τυπικό σφάλμα: } s = \sqrt{s^2} \quad (\text{ΠΙΙ.13})$$

με  $n-1$  βαθμούς ελευθερίας διότι ο ένας βαθμός αντιστοιχεί στη μέση τιμή.

Το ερώτημα που διατυπώνεται είναι το εξής: Σε ποιο πείραμα ενός πίνακα σχεδιασμού πειραμάτων πρέπει να γίνουν οι επαναληπτικές δοκιμές ώστε να εκτιμηθεί το σφάλμα του πειράματος;

Υπάρχουν δύο μέθοδοι:

Να πραγματοποιηθεί μία σειρά πειραμάτων στο κέντρο του σχεδιασμού δηλ. στο σημείο 0 και επί των πειραμάτων αυτών να εφαρμοστούν οι σχέσεις ΠΙΙ -12 και ΠΙΙ -13. Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής έχει τα εξής πλεονεκτήματα: α) απλότητα υπολογισμών β) λιγότερα πειράματα γ) μπορεί να εκτιμηθεί επί πλέον και η ολική καμπυλότητα της περιοχής δ) μπορεί το σημείο 0 να χρησιμοποιηθεί και για την φάση της εξοικείωσης με τις διεργασίες του πειράματος. Ένα βασικό όμως μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι δεν επιτυγχάνεται τόσο μεγάλη ακρίβεια στον προσδιορισμό του σφάλματος.

Επαναλαμβάνουμε κάθε πείραμα του σχεδιασμού  $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N$  φορές οπότε για υπολογισμό του σφάλματος του πειράματος διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

α) αν  $n_1 = n_2 = \dots = n_N$  τότε

$$s_{(Y)}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{q=1}^n (Y_{iq} - \bar{Y}_i)^2}{N(n-1)} \quad (\text{ΠΙΙ.14})$$

β) αν  $n_1 \neq n_2 \neq \dots \neq n_N$  τότε

$$s_{(Y)}^2 = \frac{s_1^2 f_1 + s_2^2 f_2 + \dots + s_N^2 f_N}{f_1 + f_2 + \dots + f_N} = \frac{\sum_{i=1}^N s_i^2 f_i}{\sum_{i=1}^N f_i} \quad (\text{ΠΙΙ.15})$$

όπου:  $s_1^2, s_2^2, \dots, s_N^2$  οι διασπορές αντίστοιχα των δοκιμών και

$f_1, f_2, \dots, f_N$  οι αντίστοιχοι βαθμοί ελευθερίας των δοκιμών

Και οι δυο περιπτώσεις ισχύουν μόνο όταν οι διασπορές των δοκιμών μεταξύ τους είναι ομοιογενείς, ειδάλλως μπορούμε να οδηγηθούμε σε εσφαλμένα αποτελέσματα.

Πίνακας ΠΙΙ-4: Τιμές της F-κατανομής για 5% επίπεδο σημαντικότητας

$f_2 \backslash f_1$	1	2	3	4	5	6	12	24	$\infty$
1	164.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	244.9	249.0	254.3
2	18.5	19.2	19.2	19.3	19.3	19.3	19.4	19.4	19.5
3	10.1	9.6	9.3	9.1	9.0	8.9	8.7	8.6	8.5
4	7.7	6.9	6.6	6.4	6.3	6.2	5.9	5.8	5.6
5	6.6	5.8	5.4	5.2	5.1	5.0	4.7	4.5	4.4
6	6.0	5.1	4.8	4.5	4.4	4.3	4.0	3.8	3.7
7	5.5	4.7	4.4	4.1	4.0	3.9	3.6	3.4	3.2
8	5.3	4.5	4.1	3.8	3.7	3.6	3.3	3.1	2.9
9	5.1	4.3	3.9	3.6	3.5	3.4	3.1	2.9	2.7
10	5.0	4.1	3.7	3.5	3.3	3.2	2.9	2.7	2.5
11	4.8	4.0	3.6	3.4	3.2	3.1	2.8	2.6	2.4
12	4.8	3.9	3.5	3.3	3.1	3.0	2.7	2.5	2.3
13	4.7	3.8	3.4	3.2	3.0	2.9	2.6	2.4	2.2
14	4.6	3.7	3.3	3.1	3.0	2.9	2.5	2.3	2.1
15	4.5	3.7	3.3	3.1	2.9	2.8	2.5	2.3	2.1
16	4.5	3.6	3.2	3.0	2.9	2.7	2.4	2.2	2.0
17	4.5	3.6	3.2	3.0	2.8	2.7	2.4	2.2	2.0
18	4.4	3.6	3.2	2.9	2.8	2.7	2.3	2.1	1.9
19	4.4	3.5	3.1	2.9	2.7	2.6	2.3	2.1	1.9
20	4.4	3.5	3.1	2.9	2.7	2.6	2.3	2.1	1.8
22	4.3	3.4	3.1	2.8	2.7	2.6	2.2	2.0	1.8
24	4.3	3.4	3.0	2.8	2.6	2.5	2.2	2.0	1.7
26	4.2	3.4	3.0	2.7	2.6	2.5	2.2	2.0	1.7
28	4.2	3.3	3.0	2.7	2.6	2.4	2.1	1.9	1.7
30	4.2	3.3	2.9	2.7	2.5	2.4	2.1	1.9	1.6
40	4.1	3.2	2.9	2.6	2.5	2.3	2.0	1.8	1.5
60	4.0	3.2	2.8	2.5	2.4	2.3	1.9	1.7	1.4
120	3.9	3.1	2.7	2.5	2.3	2.2	1.8	1.6	1.3
$\infty$	3.8	3.0	2.6	2.4	2.2	2.1	1.8	1.5	1.0

Ο έλεγχος της ομοιογένειας δύο διασπορών γίνεται με το κριτήριο της F-κατανομής. Για να είναι δύο διασπορές ομοιογενείς πρέπει ο λόγος τους, όπου στον αριθμητή βρίσκεται η μεγαλύτερη διασπορά, να είναι μικρότερος από την αντίστοιχη τιμή του πίνακα ΠΙΙ- 4.

Μπορούμε να ξεκινήσουμε τον υπολογισμό για το σφάλμα του πειράματος και για την ανάλυση της γραμμικής παλινδρόμησης μόνο όταν οι διασπορές έχουν περάσει με επιτυχία τον έλεγχο της ομοιογένειας. Ελέγχουμε την ομοιογένεια των διασπορών με το κριτήριο - F. Βρίσκουμε την μεγαλύτερη και την μικρότερη διασπορά όλων των δοκιμών και το πηλίκο τους συγκρίνεται με τον πίνακα της F - κατανομής (399).

**Π-ΙΙ.2.8. Έλεγχος επάρκειας μαθηματικού μοντέλου**

Ο έλεγχος επάρκειας ενός μαθηματικού μοντέλου που έχει κατασκευαστεί με βάση τα παραπάνω, ελέγχεται σύμφωνα με το κριτήριο Fisher. Σύμφωνα με το τελευταίο, ο λόγος της εξίσωσης ΠΙΙ.16 θα πρέπει να ακολουθεί F-κατανομή με επίπεδο σημαντικότητας  $p=5\%$ :

$$F = \frac{\zeta_{ad}^2}{\zeta_Y^2} \quad \text{Εξίσωση (ΠΙΙ.16)}$$

όπου:

- $\zeta_Y^2$  είναι η τυπική απόκλιση
- $\zeta_{ad}^2$  είναι η απόκλιση επάρκειας, η οποία υπολογίζεται από την Εξίσωση ΠΙΙ.17.

$$\zeta_{ad}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{F} \quad \text{Εξίσωση (ΠΙΙ.17)}$$

όπου:

- $Y_i$  είναι η πειραματική τιμή  $i$
- $\hat{Y}_i$  είναι η εκτιμώμενη τιμή  $i$  από το προσδιοριζόμενο μοντέλο
- $F$  είναι ο αριθμός βαθμών ελευθερίας
- $N$  είναι ο αριθμός των δοκιμών

Ως προς τον προσδιορισμό των στατιστικώς σημαντικών παραμέτρων, ακολουθήθηκε η διαδικασία που αναφέρεται παρακάτω.

Ο συντελεστής απόκλισης προσδιορίζεται από την Εξίσωση ΠΙΙ.18

$$\zeta^2(b_j) = \frac{\zeta_Y^2}{N} \quad \text{Εξίσωση (ΠΙΙ.18)}$$

όπου  $N$  είναι ο αριθμός των δοκιμών

Η σημαντικότητα του συντελεστή ελέγχθηκε με βάση την Εξίσωση ΠΙΙ.19.

$$t = \frac{|b_j|}{\zeta(b_j)} \quad \text{Εξίσωση (ΠΙΙ.19)}$$

όπου  $b_j$  είναι ο  $j$  γραμμικός συντελεστής

Το “ $t$ ” θα πρέπει να ακολουθεί την κατανομή Student για επίπεδο σημαντικότητας  $p = 5\%$  και βαθμούς ελευθερίας αυτούς της  $\zeta_Y^2$ .

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

### Π-ΙΙΙ.1. Πείραμα #1

*Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #1)*

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,32	0,55	10107,8	25355,5	394,6	84,8	1,116

*Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #1*

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
5684,9	8551,3	0,665	53,1	107,2	107,0	0,510	977
19926,8	27986,0	0,712	81,0	336,5	34,5	0,401	1122

*Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #1)*

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,783	335,2	141,8	35,5	114,7	17,2	219,7
2	1,078	984,3	161,8	22,7	103,2	38,8	215,5
3	1,796	1580,3	172,4	19,9	96,5	58,3	295,8
4	1,954	1964,0	165,7	16,9	99,3	66,6	295,5
5	2,109	2281,9	170,0	16,5	90,5	72,6	270,9
6	2,517	2558,3	170,7	16,7	90,6	88,3	202,1
7	2,709	2630,0	170,3	17,1	91,0	104,1	253,1
8	2,843	2623,6	169,3	16,4	82,4	113,2	380,4
9	3,015	2783,4	170,3	15,9	85,7	116,6	297,5
10	3,131	2751,8	162,4	15,7	85,3	120,0	289,9
11	3,305	2808,8	166,4	17,6	82,8	130,6	389,5
12	3,205	2695,9	165,2	16,8	87,1	136,9	361,4
13	3,394	2596,4	163,6	16,2	87,4	130,7	319,0
14	3,238	2513,8	171,4	17,8	83,2	124,4	314,8
15	3,501	2526,0	167,7	17,7	90,8	132,4	312,3
16	3,347	2484,3	169,8	16,3	86,4	135,1	440,2
17	3,389	2403,4	163,3	16,3	89,8	123,9	439,2
18	3,386	2451,0	169,9	18,5	93,3	141,6	458,9
19	3,553	2561,4	175,1	18,2	86,9	125,4	419,7
20	3,505	2554,8	165,4	18,3	88,3	134,6	551,4
21	3,218	2516,3	186,4	17,3	88,6	137,2	463,2

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #1)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	16,7	3,02	49,74	47,24	0,340	11	71,5	0,27	47,60	52,12	0,459
2	23,0	0,80	49,74	49,46	0,435	12	61,7	0,28	47,45	52,27	0,395
3	32,4	0,59	49,33	50,08	0,481	13	61,0	0,30	47,36	52,34	0,422
4	51,7	0,47	49,02	50,51	0,487	14	54,3	0,32	47,39	52,29	0,292
5	57,2	0,40	48,77	50,84	0,515	15	49,5	0,35	47,58	52,07	0,264
6	63,5	0,35	48,55	51,10	0,573	16	39,6	0,38	47,96	51,65	0,274
7	69,5	0,31	48,36	51,33	0,490	17	37,0	0,42	48,49	51,09	0,244
8	75,3	0,29	48,17	51,54	0,563	18	37,1	0,45	49,05	50,50	0,220
9	80,4	0,28	47,98	51,74	0,564	19	26,8	0,48	49,51	50,01	0,133
10	74,3	0,27	47,79	51,94	0,529	20	29,8	0,51	49,81	49,68	0,204
						21	22,2	0,53	49,97	49,50	0,093

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #1)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	72,71	0,41	2,78	25,07	11	58,37	0,10	0,17	40,17
2	67,42	0,29	0,91	32,47	12	60,12	0,12	0,17	39,15
3	63,02	0,18	0,48	35,75	13	59,42	0,10	0,21	40,96
4	61,79	0,25	0,30	38,61	14	59,45	0,09	0,16	40,22
5	61,70	0,18	0,25	38,44	15	59,40	0,08	0,16	39,96
6	59,45	0,18	0,22	38,99	16	60,88	0,11	0,20	39,81
7	58,94	0,17	0,23	38,75	17	59,34	0,11	0,21	39,87
8	60,59	0,14	0,22	39,92	18	57,91	0,11	0,19	40,60
9	59,42	0,11	0,19	40,37	19	59,97	0,03	0,18	41,31
10	59,64	0,13	0,20	40,03	20	58,66	0,09	0,16	41,36
					21	59,32	0,06	0,16	40,37



### Π-III.2. Πείραμα #2

#### Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #2)

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,32	0,55	9372,8	22545,4	339,0	76,4	1,1376

#### Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #2

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
<b>5850,6</b>	8529,3	0,686	59,3	113,4	99,7	0,517	951
<b>20264,4</b>	29247,0	0,693	92,1	336,6	33,7	0,392	1137

#### Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #2)

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,676	526,1	102,2	36,5	117,0	12,0	181,5
2	1,310	1025,4	126,7	24,8	106,7	18,6	188,8
3	1,882	1481,0	133,2	19,3	97,3	46,8	142,5
4	2,178	1978,9	138,9	16,8	89,0	60,4	203,0
5	2,558	2145,6	140,1	15,3	91,6	70,1	163,2
6	2,680	2344,6	142,1	15,3	84,4	80,0	256,7
7	2,938	2429,4	139,2	17,5	85,4	93,1	261,8
8	3,296	2519,2	132,3	16,9	90,4	103,9	329,1
9	3,229	2614,5	135,7	18,4	94,0	96,4	264,3
10	3,503	2549,0	134,0	18,9	84,5	113,0	293,3
11	3,609	2563,4	137,6	17,6	87,2	107,3	314,0
12	3,730	2591,2	134,4	17,4	82,9	103,3	369,0
13	3,728	2436,7	134,5	18,2	87,7	115,6	342,0
14	3,733	2579,3	139,7	17,0	85,8	119,2	320,4
15	3,777	2561,5	139,1	18,2	93,0	119,9	392,2
16	3,819	2555,2	141,7	19,1	86,0	106,0	417,8
17	3,602	2597,2	135,1	17,1	85,2	125,7	476,3
18	3,659	2401,8	137,1	18,6	87,7	119,6	463,4
19	3,619	2470,7	139,8	16,7	86,7	115,4	331,9
20	3,645	2552,7	139,6	19,0	84,0	127,2	452,2
21	3,890	2665,7	155,2	16,2	89,4	122,3	445,0

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #2)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	8,0	3,01	49,74	47,25	0,395	11	60,8	0,31	47,24	52,45	0,436
2	23,2	0,80	49,65	49,55	0,452	12	51,7	0,32	47,12	52,56	0,392
3	28,4	0,61	49,22	50,17	0,376	13	51,1	0,33	47,09	52,58	0,347
4	42,9	0,49	48,87	50,64	0,421	14	49,6	0,36	47,19	52,45	0,258
5	52,6	0,42	48,57	51,01	0,485	15	42,3	0,38	47,45	52,16	0,331
6	60,6	0,37	48,31	51,32	0,511	16	34,2	0,41	47,86	51,73	0,232
7	62,0	0,34	48,07	51,59	0,507	17	30,7	0,44	48,33	51,23	0,279
8	60,5	0,32	47,84	51,84	0,508	18	23,4	0,47	48,78	50,75	0,239
9	59,3	0,31	47,62	52,07	0,514	19	21,6	0,49	49,14	50,36	0,204
10	64,7	0,30	47,42	52,28	0,469	20	20,5	0,52	49,38	50,10	0,137
						21	19,3	0,54	49,51	49,95	0,190

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #2)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	71,52	0,37	2,86	24,33	11	58,78	0,10	0,20	40,43
2	66,80	0,24	1,01	31,51	12	58,63	0,12	0,22	40,38
3	61,93	0,21	0,50	36,37	13	59,02	0,10	0,22	40,51
4	61,45	0,25	0,33	38,56	14	59,62	0,15	0,20	41,16
5	60,30	0,18	0,26	40,38	15	59,93	0,12	0,18	40,96
6	60,16	0,13	0,23	38,71	16	58,44	0,12	0,21	40,04
7	60,03	0,17	0,23	39,53	17	58,18	0,10	0,20	40,67
8	59,54	0,17	0,21	39,50	18	60,10	0,05	0,18	39,59
9	59,35	0,16	0,23	39,46	19	58,00	0,08	0,20	40,90
10	60,16	0,17	0,21	41,10	20	59,98	0,09	0,24	41,08
					21	58,86	0,06	0,22	40,06

### Π-III.3. Πείραμα #3

Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #3)

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,52	0,90	8939,9	22448,5	398,7	91,2	1,116

Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #3

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
5532,2	8220,5	0,673	47,9	113,8	100,0	0,499	948
20523,6	28056,7	0,732	94,4	270,2	30,3	0,330	1141

Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #3)

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,651	524,6	145,4	39,9	130,4	15,0	225,2
2	1,047	904,8	163,7	39,5	135,1	29,9	214,8
3	1,412	1316,5	171,7	33,8	139,6	35,3	253,0
4	1,579	1645,8	175,0	34,5	140,9	58,7	246,9
5	2,009	1916,1	184,4	31,4	147,4	76,7	234,2
6	1,853	2055,5	186,0	32,7	143,9	66,9	245,1
7	2,161	2160,7	186,9	31,7	149,9	85,6	269,5
8	2,202	2243,1	182,7	32,5	145,2	97,5	247,3
9	2,245	2343,1	183,8	31,9	152,8	93,6	320,8
10	2,372	2234,0	185,1	30,3	143,7	97,8	277,7
11	2,376	2342,7	184,4	31,2	145,5	105,7	329,0
12	2,539	2281,7	181,3	28,7	138,1	101,9	312,9
13	2,511	2219,6	190,5	27,5	147,0	106,8	284,8
14	2,511	2311,1	184,3	29,2	141,8	117,5	336,8
15	2,505	2341,3	189,0	30,0	146,0	119,7	443,3
16	2,538	2309,9	196,1	28,3	150,1	114,9	292,4
17	2,535	2339,8	194,9	27,5	140,4	107,1	302,9

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #3)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	11,3	3,00	49,73	47,27	0,358	11	55,1	0,34	46,95	52,71	0,395
2	25,3	0,81	49,57	49,63	0,410	12	40,6	0,35	46,87	52,78	0,399
3	24,2	0,62	49,11	50,26	0,420	13	44,6	0,37	46,91	52,72	0,268
4	34,4	0,51	48,73	50,76	0,448	14	42,1	0,39	47,08	52,53	0,282
5	40,5	0,44	48,39	51,17	0,459	15	35,0	0,41	47,38	52,21	0,260
6	52,9	0,39	48,09	51,52	0,468	16	25,8	0,44	47,76	51,80	0,226
7	56,3	0,36	47,81	51,82	0,437	17	26,4	0,46	48,17	51,37	0,282
8	56,0	0,35	47,55	52,10	0,472						
9	57,2	0,34	47,31	52,35	0,510						
10	51,7	0,33	47,10	52,56	0,437						

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #3)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	72,45	0,36	3,48	23,94	11	58,46	0,10	0,38	40,22
2	66,79	0,26	1,74	32,24	12	59,02	0,14	0,38	39,28
3	62,38	0,27	1,09	36,30	13	58,59	0,07	0,37	39,09
4	61,22	0,18	0,81	38,61	14	58,85	0,13	0,39	40,85
5	59,09	0,19	0,68	38,68	15	58,42	0,12	0,36	40,95
6	59,95	0,19	0,56	39,79	16	58,52	0,09	0,36	40,94
7	58,81	0,17	0,47	39,98	17	60,25	0,09	0,42	40,99
8	58,75	0,19	0,49	39,00					
9	60,05	0,15	0,43	41,21					
10	60,26	0,18	0,40	39,22					

### Π-III.4. Πείραμα #4

#### Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #4)

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,50	0,86	9443,3	27293,5	432,9	81,1	0,7068

#### Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #4

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
5729,3	8122,6	0,705	53,1	107,9	90,1	0,503	921
26566,5	35788,7	0,742	85,4	169,1	26,5	0,267	1159

#### Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #4)

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,600	644,9	165,8	37,7	127,8	23,9	151,3
2	1,273	1200,4	189,6	36,8	134,4	40,4	170,3
3	1,586	1822,3	207,6	33,8	136,1	64,8	164,5
4	1,964	2105,3	202,2	29,9	136,0	80,8	201,1
5	2,395	2307,7	204,6	30,8	139,7	88,5	234,6
6	2,630	2548,6	209,8	31,1	131,9	103,4	242,2
7	2,801	2591,2	211,6	29,8	141,9	116,5	262,5
8	2,995	2624,9	212,3	31,1	134,7	134,6	341,3
9	3,088	2591,5	208,0	29,4	135,7	129,4	292,0
10	3,128	2458,0	208,8	29,4	136,0	137,5	327,5
11	3,357	2511,3	207,9	29,2	137,7	150,0	296,0
12	3,390	2326,1	204,1	27,1	141,9	127,2	427,1
13	3,468	2187,3	197,0	28,3	141,1	138,5	325,2
14	3,426	2093,3	194,2	27,1	145,6	146,5	392,7
15	3,504	2078,8	194,5	28,8	138,2	145,6	489,3
16	3,523	1891,5	197,1	28,2	142,6	157,6	466,4
17	3,564	1985,1	200,6	27,1	140,7	146,6	369,0
18	3,488	1921,0	201,3	26,1	139,0	152,8	465,2
19	3,578	1872,1	201,7	26,4	131,9	156,0	542,8
20	3,560	1938,1	194,8	25,8	142,1	161,5	457,4
21	3,498	2038,5	190,9	26,2	141,8	150,5	493,7

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #4)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	9,1	3,01	49,69	47,30	0,341	11	74,7	0,27	47,55	52,18	0,431
2	22,1	0,80	49,65	49,56	0,383	12	70,8	0,28	47,38	52,34	0,418
3	34,0	0,60	49,24	50,16	0,450	13	56,8	0,30	47,28	52,43	0,431
4	48,1	0,48	48,93	50,59	0,498	14	54,5	0,32	47,28	52,40	0,359
5	59,2	0,40	48,69	50,91	0,503	15	52,0	0,35	47,47	52,18	0,319
6	60,4	0,35	48,48	51,17	0,559	16	39,4	0,38	47,85	51,76	0,271
7	74,8	0,32	48,29	51,39	0,574	17	32,9	0,42	48,40	51,18	0,210
8	76,7	0,29	48,11	51,59	0,594	18	30,2	0,45	48,97	50,57	0,210
9	76,3	0,28	47,93	51,79	0,561	19	31,1	0,49	49,45	50,06	0,177
10	71,8	0,27	47,74	51,99	0,476	20	28,2	0,51	49,77	49,72	0,214
						21	22,2	0,53	49,94	49,52	0,159

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #4)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	71,04	0,39	3,32	25,39	11	59,90	0,11	0,32	39,32
2	66,07	0,31	1,50	31,91	12	60,01	0,14	0,32	40,99
3	63,62	0,23	0,94	36,09	13	60,48	0,10	0,30	39,07
4	63,23	0,23	0,63	38,11	14	59,87	0,08	0,31	39,93
5	59,69	0,14	0,53	37,46	15	59,80	0,11	0,31	39,50
6	58,25	0,17	0,46	38,83	16	59,84	0,11	0,27	39,84
7	59,50	0,15	0,41	39,95	17	60,25	0,07	0,30	40,79
8	58,28	0,14	0,35	39,35	18	57,76	0,07	0,27	41,27
9	58,82	0,16	0,32	38,90	19	58,90	0,07	0,28	39,48
10	58,94	0,08	0,32	40,63	20	60,06	0,10	0,30	40,16
					21	58,27	0,07	0,33	41,16

### Π-III.5. Πείραμα #5

Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #5)

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,32	0,55	9131,2	21156,5	403,3	66,4	1,1604

Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #5

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
5855,2	8263,1	0,709	56,8	117,1	100,9	0,533	979
18803,9	26538,6	0,709	85,9	369,3	34,5	0,387	1122

Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #5)

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,701	153,5	130,7	33,9	109,2	14,2	196,7
2	1,070	304,9	147,7	22,7	103,8	36,1	149,1
3	1,569	1029,4	165,1	17,8	99,3	41,8	223,6
4	1,669	1391,7	163,7	15,5	95,2	60,8	169,0
5	1,946	1611,8	168,4	15,7	81,1	77,6	241,7
6	2,197	1780,2	175,0	17,5	93,8	76,2	223,1
7	2,454	1964,2	174,2	17,3	83,6	87,2	248,3
8	2,378	1879,5	179,3	17,8	90,6	84,6	338,1
9	2,622	2115,1	177,3	18,2	81,1	105,2	215,7
10	2,624	2142,3	182,0	16,9	91,5	99,4	269,8
11	2,593	2125,9	176,5	17,4	83,5	99,7	317,7
12	2,722	2051,2	174,2	18,0	88,6	105,7	274,2
13	2,851	2053,5	171,1	19,7	86,3	101,6	399,2
14	2,722	2158,7	184,9	17,0	87,6	104,0	332,1
15	2,751	2019,8	179,1	18,3	89,1	115,4	443,4
16	2,851	1993,3	188,3	17,7	95,1	110,3	366,6
17	3,143	2083,4	180,6	18,0	94,0	110,1	424,8
18	2,715	2017,4	185,7	17,9	89,1	131,5	330,0
19	2,744	2050,0	188,2	17,7	82,3	120,9	430,3
20	2,670	2027,9	179,4	17,0	90,8	114,2	367,9
21	2,763	2044,4	218,8	17,2	77,0	103,1	439,7

Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #5)

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	12,4	3,01	49,74	47,26	0,373	11	56,2	0,32	47,12	52,56	0,389
2	20,0	0,81	49,61	49,58	0,399	12	47,6	0,33	47,02	52,65	0,412
3	31,7	0,62	49,18	50,21	0,389	13	45,7	0,35	47,02	52,64	0,324
4	37,7	0,50	48,82	50,68	0,413	14	40,0	0,37	47,15	52,48	0,340
5	49,4	0,43	48,50	51,07	0,500	15	36,1	0,40	47,43	52,18	0,283
6	55,4	0,38	48,23	51,39	0,470	16	34,2	0,42	47,82	51,75	0,242
7	53,3	0,35	47,97	51,68	0,465	17	36,2	0,45	48,27	51,28	0,239
8	62,8	0,33	47,73	51,94	0,513	18	26,0	0,48	48,68	50,84	0,232
9	58,6	0,32	47,50	52,18	0,484	19	22,5	0,50	49,00	50,50	0,188
10	58,4	0,32	47,29	52,39	0,414	20	23,0	0,52	49,21	50,27	0,119
						21	19,1	0,54	49,33	50,13	0,172

Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #5)

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	72,29	0,35	2,89	24,95	11	59,75	0,09	0,22	40,02
2	65,89	0,32	1,04	32,87	12	59,43	0,08	0,23	39,86
3	63,41	0,24	0,51	35,85	13	58,23	0,14	0,22	39,53
4	61,90	0,18	0,36	37,80	14	59,86	0,14	0,21	40,25
5	59,91	0,20	0,28	38,33	15	59,41	0,11	0,17	40,41
6	58,96	0,21	0,25	39,86	16	59,54	0,12	0,20	40,59
7	60,97	0,14	0,23	39,70	17	59,57	0,10	0,20	40,48
8	59,13	0,18	0,25	39,84	18	57,68	0,06	0,23	40,52
9	60,01	0,13	0,25	40,24	19	59,00	0,11	0,22	41,26
10	59,73	0,10	0,22	39,48	20	58,47	0,11	0,21	41,08
					21	60,03	0,08	0,24	40,35



## Π-III.6. Πείραμα #6

## Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #6)

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,32	0,55	9231,9	25904,6	355,8	64,8	0,7764

## Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #6

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
6100,1	8461,2	0,721	61,3	105,6	95,5	0,505	984
22663,2	30787,1	0,736	71,3	214,8	30,6	0,330	1122

## Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #6)

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,815	792,2	126,1	32,8	117,8	11,2	182,9
2	1,438	1410,8	149,2	23,0	106,0	32,9	169,7
3	1,908	1924,9	156,8	20,8	89,9	59,2	281,4
4	2,278	2258,1	156,3	16,7	88,3	68,3	184,2
5	2,510	2382,2	150,2	16,7	84,8	81,6	279,5
6	2,770	2702,8	157,8	16,8	86,8	91,3	257,3
7	3,235	2765,2	161,5	18,5	88,1	107,4	276,2
8	3,413	2725,4	156,7	18,3	90,6	116,2	242,9
9	3,562	2709,9	162,1	17,2	86,3	122,6	291,0
10	3,832	2788,6	154,2	19,2	91,4	130,7	314,1
11	3,807	2543,0	140,6	18,2	89,0	123,5	306,0
12	3,795	2598,1	149,0	18,3	79,8	130,4	356,2
13	3,983	2380,3	140,7	16,7	87,5	138,2	392,7
14	3,941	2534,1	147,5	18,8	86,5	146,7	398,1
15	4,036	2244,5	141,4	18,2	86,6	132,2	381,0
16	4,028	2213,6	141,6	17,8	87,5	140,1	449,7
17	4,067	2249,6	145,2	16,8	84,8	138,3	402,2
18	4,135	2263,0	154,2	17,5	87,8	147,9	533,3
19	3,995	2192,6	142,8	17,5	85,3	143,3	492,7
20	3,665	2261,0	146,2	18,0	82,9	142,4	448,7
21	4,088	2129,3	144,6	17,2	92,2	148,0	533,1

Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #6)

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	12,0	3,01	49,69	47,30	0,289	11	70,4	0,28	47,52	52,20	0,512
2	19,7	0,80	49,63	49,57	0,384	12	61,8	0,28	47,36	52,35	0,411
3	32,2	0,60	49,23	50,17	0,466	13	62,7	0,30	47,26	52,44	0,380
4	44,6	0,48	48,91	50,60	0,477	14	55,7	0,32	47,28	52,40	0,304
5	54,7	0,41	48,66	50,93	0,526	15	50,1	0,35	47,46	52,19	0,260
6	62,2	0,36	48,45	51,19	0,526	16	45,6	0,38	47,83	51,78	0,268
7	67,1	0,32	48,26	51,42	0,548	17	36,8	0,42	48,36	51,22	0,255
8	71,4	0,30	48,08	51,62	0,544	18	28,6	0,45	48,92	50,63	0,189
9	74,8	0,28	47,89	51,82	0,555	19	30,7	0,48	49,39	50,13	0,165
10	73,4	0,28	47,70	52,02	0,510	20	26,5	0,51	49,71	49,78	0,206
						21	22,6	0,53	49,89	49,58	0,145

Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #6)

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	71,84	0,36	2,87	24,68	11	61,12	0,12	0,20	40,15
2	66,26	0,29	0,99	31,46	12	60,37	0,11	0,19	39,60
3	64,23	0,27	0,51	35,66	13	60,44	0,10	0,18	39,99
4	61,77	0,21	0,33	38,49	14	59,31	0,12	0,17	41,13
5	61,15	0,20	0,24	39,98	15	61,03	0,09	0,18	39,27
6	59,37	0,18	0,22	38,90	16	60,38	0,08	0,15	39,20
7	60,97	0,18	0,22	40,49	17	59,54	0,07	0,18	40,42
8	60,60	0,16	0,22	39,01	18	59,14	0,10	0,18	40,60
9	61,31	0,13	0,19	39,69	19	59,25	0,08	0,18	40,74
10	59,86	0,13	0,19	38,83	20	58,88	0,06	0,19	40,76
					21	58,97	0,08	0,20	40,69

**Π-III.7. Πείραμα #7***Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #7)*

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,52	0,90	8839,3	21447,2	333,9	52,2	1,1316

*Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #7*

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
5746,9	8129,3	0,707	57,4	119,1	88,8	0,549	898
21725,6	30457,5	0,713	107,8	312,5	29,4	0,329	1162

*Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #7)*

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,712	94,2	94,1	40,7	134,7	10,2	142,7
2	1,218	634,9	119,9	38,1	129,2	28,1	217,6
3	1,670	1018,1	113,4	34,8	134,6	44,9	254,1
4	1,734	1388,3	119,8	31,8	139,8	50,6	283,9
5	2,199	1519,5	125,7	33,0	144,8	56,0	292,3
6	2,408	1688,6	123,0	33,0	138,3	82,2	254,6
7	2,574	1899,8	136,3	32,2	152,7	85,6	200,7
8	2,598	1853,2	123,6	29,0	146,2	97,5	306,2
9	2,754	1915,7	132,4	30,5	147,4	86,4	245,1
10	2,794	2052,8	124,4	30,0	140,1	103,4	275,6
11	2,737	2099,2	134,3	29,2	146,5	98,0	316,3
12	2,661	1890,8	124,3	31,0	146,5	104,4	347,5
13	2,878	1927,0	138,1	29,2	147,6	108,7	297,3
14	2,781	1924,2	134,5	28,5	149,5	117,9	340,7
15	2,849	1988,9	136,7	27,3	142,1	113,8	357,9
16	2,952	1996,3	133,9	29,1	142,5	118,1	328,6
17	2,830	2098,5	131,2	26,7	145,6	110,1	368,9
18	2,790	1977,9	139,8	28,8	146,4	111,3	438,3
19	2,912	2091,9	129,6	27,2	143,6	109,5	391,2
20	2,839	1962,0	141,4	28,3	145,3	122,9	344,5
21	2,789	1960,3	165,4	27,1	144,6	111,7	467,2

Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #7)

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	7,4	3,00	49,73	47,27	0,309	11	49,6	0,35	46,89	52,76	0,398
2	18,5	0,81	49,55	49,64	0,372	12	45,6	0,36	46,83	52,82	0,393
3	26,7	0,63	49,09	50,28	0,437	13	40,1	0,37	46,87	52,75	0,336
4	38,7	0,51	48,70	50,78	0,433	14	34,1	0,40	47,05	52,55	0,296
5	37,3	0,44	48,36	51,20	0,487	15	32,4	0,42	47,35	52,23	0,236
6	45,7	0,40	48,05	51,55	0,499	16	28,6	0,44	47,73	51,83	0,269
7	51,0	0,37	47,76	51,87	0,524	17	27,9	0,47	48,12	51,42	0,269
8	53,5	0,35	47,49	52,16	0,468	18	24,4	0,49	48,47	51,05	0,232
9	53,3	0,34	47,25	52,41	0,415	19	25,9	0,51	48,74	50,76	0,233
10	51,0	0,34	47,04	52,62	0,443	20	22,7	0,52	48,92	50,55	0,155
						21	20,8	0,54	49,04	50,42	0,170

Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #7)

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	71,28	0,42	3,50	25,05	11	59,32	0,14	0,38	39,42
2	64,84	0,32	1,76	31,65	12	59,17	0,10	0,40	40,31
3	62,38	0,24	1,06	36,11	13	58,86	0,09	0,41	40,29
4	60,45	0,16	0,78	37,33	14	60,44	0,11	0,40	40,10
5	61,68	0,18	0,65	38,58	15	59,13	0,11	0,37	41,35
6	59,85	0,17	0,57	38,70	16	58,32	0,11	0,38	39,77
7	60,90	0,14	0,53	39,54	17	59,92	0,08	0,38	40,22
8	60,51	0,17	0,47	39,85	18	59,76	0,08	0,42	40,95
9	59,31	0,17	0,48	40,57	19	58,49	0,09	0,39	40,17
10	60,86	0,11	0,39	40,03	20	59,07	0,11	0,41	41,20
					21	57,26	0,10	0,39	40,33

**Π-III.8. Πείραμα #8***Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #8)*

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,50	0,86	8678,2	27907,2	259,8	55,1	0,5136

*Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #8*

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
6206,4	8532,9	0,727	54,1	120,0	106,0	0,528	963
27164,4	36329,6	0,748	83,5	126,9	25,5	0,231	1159

*Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #8)*

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,472	762,0	81,1	39,7	131,3	11,1	187,0
2	1,203	1228,2	88,3	34,4	132,4	31,1	211,2
3	1,422	1699,2	88,2	32,8	133,0	54,8	151,8
4	1,812	2095,8	88,2	31,8	140,4	69,1	299,1
5	2,085	2271,4	91,1	30,5	145,0	86,1	217,6
6	2,104	2339,0	80,5	28,1	135,7	96,4	289,4
7	2,501	2370,1	81,9	28,9	143,2	116,4	258,6
8	2,645	2410,0	81,2	27,6	147,3	116,5	299,7
9	2,839	2262,6	79,6	27,6	141,6	136,8	346,8
10	2,828	2205,0	76,3	28,4	138,1	134,0	288,2
11	2,867	2138,4	64,3	28,8	140,9	143,5	294,7
12	3,057	2217,3	65,3	26,7	137,5	145,2	407,7
13	2,999	2000,8	68,4	27,5	142,2	142,4	425,4
14	3,225	1953,8	66,8	26,2	142,7	133,9	366,2
15	3,190	1920,5	65,5	28,1	134,9	135,4	398,0
16	3,035	1774,1	57,3	28,0	143,9	159,0	437,6
17	3,113	1722,3	69,4	27,7	138,6	152,7	413,9
18	2,921	1647,6	71,6	26,1	136,9	149,7	446,5
19	3,116	1751,2	64,3	27,2	139,9	153,2	535,9
20	3,022	1563,4	64,1	26,4	140,4	158,4	535,0
21	3,012	1776,8	54,9	24,7	139,8	152,7	509,1

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #8)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	8,5	3,00	49,65	47,35	0,355	11	68,4	0,29	47,31	52,40	0,502
2	24,7	0,80	49,54	49,66	0,410	12	61,9	0,30	47,14	52,56	0,376
3	31,8	0,61	49,12	50,27	0,488	13	58,8	0,31	47,05	52,64	0,386
4	42,3	0,49	48,80	50,71	0,480	14	44,9	0,33	47,09	52,58	0,326
5	48,2	0,42	48,54	51,05	0,514	15	37,5	0,36	47,30	52,34	0,239
6	64,6	0,37	48,31	51,32	0,569	16	32,0	0,40	47,70	51,90	0,194
7	71,1	0,33	48,11	51,56	0,539	17	31,2	0,43	48,23	51,34	0,216
8	64,8	0,31	47,91	51,78	0,530	18	23,3	0,46	48,77	50,76	0,172
9	74,6	0,29	47,71	52,00	0,557	19	26,7	0,49	49,21	50,30	0,183
10	63,9	0,29	47,51	52,21	0,489	20	26,4	0,52	49,51	49,98	0,192
						21	25,4	0,53	49,67	49,79	0,155

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #8)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	72,16	0,33	3,39	24,06	11	59,73	0,17	0,29	40,51
2	67,47	0,32	1,57	30,64	12	59,10	0,08	0,30	41,10
3	64,76	0,21	0,96	36,21	13	60,15	0,08	0,32	40,51
4	61,57	0,18	0,69	37,60	14	59,91	0,09	0,33	41,06
5	60,99	0,16	0,56	39,32	15	60,29	0,13	0,31	40,72
6	61,04	0,17	0,46	38,65	16	59,21	0,13	0,30	41,01
7	60,37	0,16	0,44	40,59	17	60,56	0,08	0,31	39,25
8	60,44	0,17	0,41	41,11	18	58,41	0,08	0,30	40,69
9	59,67	0,13	0,36	40,38	19	58,07	0,08	0,34	39,71
10	58,83	0,18	0,33	40,68	20	58,66	0,08	0,32	41,46
					21	59,50	0,05	0,31	41,72

### Π-III.9. Πείραμα #9

Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #9)

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,32	0,55	10107,8	25387,8	383,4	88,2	0,582

Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #9

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
5851,2	8884,8	0,659	56,8	114,2	95,7	0,536	904
24925,9	33534,7	0,743	64,8	153,1	30,3	0,295	1122

Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #9)

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,568	574,1	143,7	33,0	121,7	7,8	194,8
2	1,206	1250,8	160,8	23,7	99,5	54,3	206,5
3	1,454	1734,7	162,1	18,8	95,9	64,0	227,4
4	1,813	2295,2	167,6	16,0	93,7	92,1	184,7
5	2,137	2515,3	167,0	18,9	90,3	106,9	236,3
6	2,396	2659,1	162,0	15,4	90,6	130,8	281,2
7	2,393	2814,8	156,7	17,9	95,4	132,5	264,8
8	2,633	2829,7	152,4	17,5	92,4	135,9	333,0
9	2,740	2807,2	147,7	15,5	88,6	142,9	331,6
10	2,925	2760,5	147,3	16,4	90,7	158,1	296,2
11	2,919	2596,2	139,6	19,6	92,1	151,0	393,9
12	3,269	2365,7	134,2	15,8	94,4	160,3	358,4
13	3,343	2276,1	140,8	18,2	84,0	171,7	412,7
14	3,376	2255,8	133,2	16,5	87,0	156,6	409,9
15	3,323	1955,6	124,9	17,4	90,7	168,8	446,7
16	3,335	2023,6	132,7	16,0	93,0	169,7	408,3
17	3,226	1766,4	134,4	18,5	89,6	164,8	537,7
18	3,282	1749,2	134,0	18,3	88,4	178,3	555,0
19	3,262	1850,0	145,3	17,2	81,8	175,3	555,5
20	3,357	1806,7	140,8	16,7	84,6	176,6	555,9
21	3,362	1812,4	107,8	15,9	88,6	161,1	589,1

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #9)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	12,9	3,03	49,69	47,29	0,359	11	100,0	0,23	48,18	51,59	0,561
2	26,8	0,79	49,74	49,47	0,372	12	92,0	0,23	48,00	51,77	0,539
3	44,4	0,58	49,38	50,05	0,520	13	85,3	0,24	47,82	51,94	0,427
4	55,0	0,45	49,13	50,42	0,536	14	70,6	0,26	47,69	52,05	0,399
5	71,0	0,37	48,96	50,67	0,512	15	61,7	0,29	47,69	52,02	0,345
6	76,7	0,32	48,83	50,85	0,539	16	45,7	0,33	47,91	51,76	0,247
7	86,2	0,28	48,72	51,00	0,647	17	35,9	0,38	48,42	51,21	0,263
8	99,0	0,26	48,61	51,13	0,635	18	31,6	0,42	49,13	50,44	0,151
9	102,6	0,24	48,49	51,27	0,641	19	32,7	0,47	49,82	49,71	0,174
10	104,3	0,23	48,35	51,42	0,590	20	31,7	0,50	50,29	49,20	0,105
						21	26,0	0,53	50,53	48,94	0,143

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #9)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	73,24	0,34	2,74	24,50	11	58,51	0,14	0,16	39,11
2	66,22	0,26	0,88	32,47	12	59,16	0,08	0,15	39,70
3	62,34	0,26	0,45	34,72	13	58,95	0,10	0,15	39,71
4	61,97	0,20	0,27	37,65	14	58,21	0,11	0,18	39,54
5	61,22	0,16	0,21	39,28	15	60,69	0,06	0,15	40,85
6	60,26	0,18	0,19	39,42	16	61,00	0,06	0,18	39,92
7	60,73	0,16	0,19	39,33	17	58,98	0,08	0,15	40,24
8	59,52	0,18	0,18	40,12	18	59,01	0,06	0,13	41,30
9	58,60	0,10	0,14	39,55	19	60,25	0,09	0,14	41,33
10	58,49	0,14	0,16	39,34	20	58,72	0,05	0,13	39,96
					21	58,82	0,05	0,22	40,25



**Π-III.10. Πείραμα #10***Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #10)*

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,34	0,59	6956,6	27002,8	427,8	72,1	1,0944

*Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #10*

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
5932,8	9420,1	0,630	50,6	109,5	93,4	0,477	950
18175,3	25477,2	0,713	92,9	362,5	32,8	0,326	1127

*Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #10)*

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,721	445,4	152,7	33,7	123,9	3,9	151,5
2	1,065	728,4	192,5	26,7	102,6	20,5	234,4
3	1,329	1065,9	208,0	19,8	100,3	18,0	218,5
4	1,701	1201,4	223,6	16,4	92,8	40,7	280,4
5	1,848	1306,5	231,2	18,4	93,5	42,0	192,2
6	1,844	1481,8	237,9	19,2	89,7	51,6	234,9
7	1,941	1552,7	241,4	17,9	100,8	45,5	205,0
8	2,055	1552,4	244,9	17,9	91,6	50,9	227,9
9	2,154	1634,3	250,6	19,3	101,1	64,1	242,1
10	2,365	1730,1	250,9	18,3	86,4	52,4	258,5
11	2,145	1847,9	254,1	19,2	87,5	66,3	196,9
12	2,255	1736,8	252,5	19,2	83,1	79,4	293,2
13	2,088	1867,9	257,5	18,8	89,0	72,3	314,2
14	2,137	1772,3	257,5	18,6	94,9	77,4	312,9
15	2,136	1879,1	255,2	18,7	91,5	66,7	267,7
16	2,226	1981,0	262,7	20,5	89,3	61,4	338,0
17	2,208	1918,5	253,9	19,6	93,0	84,1	370,5
18	2,225	1973,5	257,5	20,1	93,5	83,1	374,6
19	2,172	1979,8	260,1	17,5	91,6	63,3	368,9
20	2,262	2065,3	252,8	19,7	94,6	71,4	267,2
21	2,203	1885,5	315,7	18,0	88,9	78,4	321,8

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #10)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	11,8	2,98	49,75	47,27	0,357	11	27,1	0,43	46,43	53,14	0,349
2	11,2	0,80	49,19	50,01	0,288	12	27,5	0,44	46,44	53,13	0,307
3	17,5	0,69	48,73	50,58	0,378	13	30,8	0,45	46,52	53,02	0,312
4	29,2	0,58	48,33	51,08	0,359	14	25,5	0,46	46,69	52,85	0,302
5	25,5	0,52	47,93	51,55	0,401	15	25,2	0,48	46,89	52,63	0,283
6	33,4	0,48	47,56	51,97	0,383	16	18,0	0,49	47,11	52,39	0,290
7	34,1	0,45	47,22	52,33	0,352	17	24,5	0,51	47,33	52,17	0,189
8	33,1	0,43	46,92	52,64	0,451	18	16,6	0,52	47,51	51,97	0,214
9	30,8	0,43	46,69	52,89	0,425	19	18,7	0,53	47,66	51,81	0,242
10	32,1	0,43	46,52	53,06	0,410	20	20,2	0,54	47,77	51,69	0,249
						21	13,8	0,55	47,85	51,61	0,170

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #10)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	69,57	0,36	3,20	25,94	11	59,90	0,14	0,31	41,05
2	64,86	0,25	1,46	34,26	12	58,70	0,18	0,36	40,84
3	63,19	0,20	0,80	35,92	13	58,13	0,13	0,30	39,49
4	59,99	0,21	0,54	38,09	14	59,74	0,11	0,34	40,84
5	60,79	0,18	0,42	38,13	15	58,60	0,08	0,35	41,04
6	60,44	0,21	0,36	39,39	16	58,87	0,09	0,33	40,85
7	59,46	0,19	0,38	40,40	17	59,22	0,15	0,32	40,74
8	59,82	0,19	0,32	39,74	18	60,54	0,11	0,35	40,38
9	58,62	0,16	0,36	40,76	19	58,01	0,12	0,35	39,68
10	60,47	0,14	0,33	41,50	20	57,65	0,09	0,35	41,65
					21	58,78	0,12	0,37	40,99

**Π-III.11. Πείραμα #11***Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #11)*

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,44	0,76	8124,5	29393,0	378,8	91,6	1,1724

Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #11

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
<b>5679,6</b>	9465,8	0,600	59,8	119,4	96,8	0,516	924
<b>21326,7</b>	33240,9	0,642	148,5	514,3	30,8	0,355	1195

*Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #11)*

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	2,878	1480,1	167,5	24,5	129,2	82,5	328,2
2	2,998	1498,0	173,1	24,8	118,2	81,6	334,2
3	3,163	1474,5	176,7	23,8	124,8	89,2	322,8
4	3,077	1495,5	181,5	23,2	120,6	86,1	342,0
5	3,184	1521,7	179,3	25,5	125,0	84,1	296,6
6	2,912	1724,0	184,8	24,1	123,5	84,1	272,8
7	3,085	1582,7	183,2	24,5	128,2	103,1	254,8
8	3,004	1757,0	190,9	23,1	126,2	92,1	413,7
9	3,020	1836,1	193,6	24,8	123,9	99,2	382,2
10	3,140	1770,1	191,9	25,2	123,2	97,0	295,0
11	2,865	1977,8	198,9	23,4	115,3	106,8	397,8
12	3,026	1912,3	196,8	23,6	119,1	102,2	377,5
13	3,015	1993,4	200,5	22,4	114,8	105,0	456,5
14	2,967	2088,7	201,4	23,8	123,7	84,2	456,0
15	2,937	2155,7	203,5	24,5	122,5	95,6	394,6
16	2,783	2242,9	207,7	24,5	120,8	105,6	378,9
17	2,774	2378,2	199,9	22,0	118,2	85,0	418,4
18	2,641	2424,7	194,6	23,2	121,0	92,0	418,7
19	2,471	2275,4	198,9	21,7	122,3	110,0	398,8
20	2,269	2277,4	195,6	23,7	122,3	87,3	354,0
21	2,256	2337,3	217,3	23,9	117,7	103,5	323,6
22	2,242	2317,2	198,5	23,4	116,9	107,9	393,9
23	2,160	2265,9	197,2	23,0	114,4	106,2	345,6
24	2,232	2293,6	193,4	25,0	135,7	93,8	391,6

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #11)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	35,4	0,38	46,67	52,94	0,388	13	16,1	0,56	48,59	50,84	0,189
2	37,0	0,39	46,65	52,96	0,346	14	13,7	0,58	48,59	50,84	0,167
3	34,0	0,41	46,74	52,85	0,311	15	19,7	0,59	48,56	50,85	0,166
4	28,4	0,43	46,93	52,64	0,314	16	16,1	0,60	48,52	50,88	0,185
5	29,9	0,45	47,20	52,35	0,258	17	9,5	0,61	48,46	50,93	0,190
6	27,9	0,47	47,52	52,01	0,257	18	8,7	0,61	48,39	50,99	0,098
7	27,3	0,48	47,83	51,69	0,175	19	12,1	0,62	48,31	51,06	0,181
8	17,7	0,50	48,10	51,40	0,207	20	10,3	0,63	48,22	51,15	0,132
9	21,0	0,52	48,31	51,18	0,192	21	12,3	0,64	48,12	51,24	0,081
10	19,7	0,53	48,45	51,02	0,230	22	5,5	0,64	48,01	51,34	0,108
11	24,4	0,54	48,54	50,92	0,164	23	6,6	0,65	47,90	51,46	0,146
12	17,9	0,55	48,58	50,86	0,119	24	11,3	0,65	47,77	51,57	0,136

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #11)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	57,68	0,16	0,35	40,38	13	58,68	0,05	0,37	40,41
2	58,03	0,13	0,36	40,36	14	59,02	0,13	0,41	40,71
3	59,30	0,16	0,34	41,62	15	60,16	0,08	0,41	40,98
4	58,32	0,07	0,33	39,83	16	58,02	0,09	0,41	40,90
5	59,92	0,15	0,40	39,67	17	59,77	0,15	0,43	40,03
6	59,19	0,09	0,34	41,34	18	59,41	0,11	0,43	40,20
7	57,87	0,08	0,38	40,68	19	58,65	0,12	0,45	41,46
8	59,92	0,08	0,39	41,03	20	57,14	0,10	0,46	40,28
9	59,20	0,13	0,39	41,41	21	58,67	0,10	0,55	40,45
10	58,66	0,10	0,37	41,74	22	57,57	0,10	0,51	40,92
11	59,03	0,11	0,37	41,40	23	58,97	0,10	0,53	42,98
12	58,58	0,08	0,35	41,26	24	58,99	0,05	0,51	40,99

**Π-III.12. Πείραμα #12***Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #)*

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,50	0,86	6966,7	29812,9	608,5	79,7	1,014

Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #12

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
<b>5874,5</b>	9054,7	0,649	47,5	119,5	95,1	0,502	990
<b>21616,2</b>	29840,1	0,724	105,0	284,6	27,7	0,277	1159

*Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #12)*

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,757	727,3	253,0	37,2	122,6	3,0	245,1
2	1,027	765,8	307,4	35,8	133,8	16,2	219,9
3	1,374	1082,3	348,8	33,6	127,8	19,6	178,7
4	1,834	1454,6	365,9	31,8	141,1	44,2	165,0
5	1,907	1467,9	366,2	30,8	132,8	45,2	210,8
6	2,078	1565,8	372,8	29,8	129,7	42,3	233,4
7	2,217	1675,4	384,7	31,6	146,4	59,7	195,1
8	2,108	1749,2	397,0	27,9	139,1	69,3	244,7
9	2,262	1637,3	398,7	28,1	142,2	55,3	246,1
10	2,181	1895,9	396,8	30,2	141,3	58,2	260,8
11	2,177	1822,4	402,6	29,7	139,0	69,9	228,0
12	2,311	1873,1	423,6	30,1	134,6	80,5	265,9
13	2,471	1817,1	413,7	29,9	140,8	81,4	246,4
14	2,290	1880,9	409,2	28,0	141,2	81,7	281,2
15	2,360	1907,7	409,3	27,5	133,5	65,9	266,7
16	2,213	1969,8	419,6	26,5	141,7	73,5	346,8
17	2,302	1910,6	409,9	27,7	139,2	78,3	237,8
18	2,275	1932,1	419,1	24,0	137,0	88,3	248,3
19	2,229	1966,8	415,2	28,9	147,8	82,0	292,6
20	2,227	1971,7	409,4	27,7	136,2	79,8	229,7
21	2,263	1989,4	482,5	28,2	139,2	87,1	343,1

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #12)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	3,8	2,98	49,73	47,29	0,327	11	25,6	0,44	46,40	53,17	0,318
2	13,1	0,80	49,18	50,03	0,336	12	29,5	0,44	46,41	53,14	0,308
3	20,3	0,68	48,70	50,62	0,404	13	26,3	0,46	46,51	53,03	0,346
4	27,8	0,58	48,29	51,12	0,392	14	21,1	0,47	46,67	52,86	0,254
5	21,9	0,52	47,88	51,60	0,375	15	19,5	0,48	46,88	52,64	0,296
6	29,7	0,48	47,50	52,02	0,421	16	15,2	0,50	47,09	52,41	0,220
7	35,4	0,45	47,16	52,39	0,378	17	17,6	0,51	47,30	52,19	0,224
8	31,5	0,44	46,87	52,70	0,414	18	14,3	0,52	47,47	52,01	0,207
9	32,0	0,43	46,63	52,94	0,390	19	17,7	0,53	47,62	51,85	0,180
10	25,8	0,43	46,47	53,10	0,363	20	17,2	0,54	47,72	51,74	0,181
						21	16,1	0,55	47,80	51,65	0,189

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #12)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	0,757	69,65	0,35	3,63	11	2,177	59,53	0,17	0,53
2	1,027	64,28	0,26	2,14	12	2,311	58,61	0,18	0,55
3	1,374	63,79	0,25	1,35	13	2,471	58,44	0,11	0,53
4	1,834	62,93	0,23	1,02	14	2,290	59,67	0,16	0,55
5	1,907	60,08	0,18	0,79	15	2,360	57,47	0,14	0,56
6	2,078	60,39	0,17	0,69	16	2,213	57,98	0,15	0,51
7	2,217	58,11	0,23	0,62	17	2,302	58,01	0,14	0,54
8	2,108	58,28	0,17	0,58	18	2,275	57,91	0,14	0,55
9	2,262	59,69	0,13	0,53	19	2,229	58,83	0,11	0,52
10	2,181	58,35	0,18	0,55	20	2,227	59,66	0,11	0,51
					21	2,263	59,50	0,11	0,52

**Π-III.13. Πείραμα #13***Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #13)*

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,32	0,55	8899,7	21802,5	331,8	59,7	0,9444

*Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #13*

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
<b>5766,7</b>	9153,2	0,630	52,1	115,4	91,4	0,523	988
<b>20792,2</b>	28646,9	0,726	77,7	277,8	31,8	0,361	1122

*Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #13)*

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,619	296,9	110,5	34,9	116,8	10,3	212,5
2	1,061	775,4	124,4	22,5	108,3	32,2	156,1
3	1,535	1336,9	129,7	18,0	92,0	54,2	218,3
4	1,867	1637,8	132,5	18,4	95,1	69,7	302,7
5	1,969	1979,8	134,2	17,2	85,3	81,9	228,2
6	2,203	2098,1	133,6	18,0	90,2	82,2	246,7
7	2,344	2306,2	132,2	18,5	89,3	88,5	258,4
8	2,600	2202,0	132,9	16,4	84,4	101,1	263,8
9	2,565	2203,5	129,3	18,6	84,6	116,3	226,3
10	2,715	2206,5	125,0	17,6	79,0	103,4	338,4
11	2,880	2181,9	127,3	19,4	88,0	123,7	279,8
12	3,054	2109,3	125,8	18,1	79,6	115,8	284,8
13	2,980	2146,5	128,0	17,3	79,8	123,1	421,5
14	3,164	1967,1	122,3	17,9	83,2	128,9	427,9
15	2,825	2134,7	129,2	18,4	89,6	115,6	357,8
16	3,048	2138,9	127,7	18,3	82,6	116,0	393,6
17	2,905	1904,4	130,4	18,6	92,1	122,6	356,7
18	3,069	1954,4	128,0	17,9	78,9	116,1	448,3
19	2,853	2055,5	128,3	17,3	86,6	116,1	353,2
20	3,042	2007,7	126,6	16,9	88,0	125,9	442,8
21	2,931	2001,0	142,0	16,7	87,4	152,4	425,4

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #13)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	11,0	3,00	49,71	47,29	0,369	11	60,7	0,31	47,20	52,49	0,496
2	17,2	0,81	49,58	49,61	0,436	12	58,3	0,32	47,08	52,60	0,379
3	30,9	0,62	49,15	50,23	0,386	13	54,7	0,33	47,05	52,62	0,373
4	37,1	0,50	48,81	50,69	0,469	14	43,6	0,36	47,14	52,50	0,300
5	45,7	0,43	48,51	51,06	0,501	15	41,1	0,38	47,40	52,22	0,235
6	54,5	0,38	48,26	51,37	0,490	16	39,0	0,41	47,79	51,80	0,278
7	60,1	0,34	48,02	51,63	0,508	17	30,7	0,44	48,26	51,30	0,186
8	65,0	0,32	47,80	51,88	0,498	18	28,1	0,47	48,72	50,82	0,173
9	56,2	0,31	47,58	52,11	0,508	19	29,8	0,49	49,09	50,42	0,177
10	65,1	0,31	47,38	52,32	0,524	20	27,5	0,51	49,34	50,14	0,161
						21	22,8	0,53	49,49	49,97	0,230

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #13)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	71,91	0,35	2,94	25,00	11	59,04	0,09	0,24	40,18
2	67,62	0,28	1,03	31,53	12	60,07	0,09	0,20	40,08
3	64,87	0,20	0,54	36,29	13	59,94	0,13	0,21	40,33
4	62,15	0,22	0,33	38,80	14	60,60	0,11	0,17	40,72
5	60,32	0,20	0,26	38,57	15	57,72	0,12	0,22	41,13
6	60,05	0,20	0,28	39,64	16	59,38	0,09	0,20	41,20
7	59,80	0,16	0,22	40,24	17	58,02	0,05	0,19	40,29
8	60,22	0,13	0,20	39,65	18	58,80	0,09	0,22	39,94
9	59,61	0,12	0,20	39,63	19	60,39	0,06	0,21	40,89
10	60,34	0,18	0,20	40,52	20	58,04	0,11	0,23	40,69
					21	60,40	0,10	0,22	41,17



**Π-III.14. Πείραμα #14***Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #14)*

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,34	0,59	7852,7	27487,3	379,8	69,8	1,0236

*Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #14*

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
<b>5891,6</b>	9103,4	0,647	56,5	119,3	92,2	0,535	954
<b>19507,2</b>	27094,6	0,720	86,5	318,1	31,9	0,343	1127

*Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #14)*

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,663	695,8	139,4	36,3	112,3	4,8	249,9
2	1,224	931,7	166,7	24,6	116,4	18,3	160,4
3	1,389	1285,5	178,9	19,4	103,6	40,4	206,8
4	1,801	1655,4	183,4	18,1	95,0	55,9	214,9
5	2,049	1764,8	192,3	17,2	97,2	56,1	252,5
6	2,164	2027,5	193,0	17,9	92,6	62,4	153,2
7	2,381	2149,6	196,9	17,8	95,7	78,0	237,9
8	2,543	2078,2	201,4	19,1	89,8	81,6	213,8
9	2,565	2079,5	199,7	19,4	84,5	86,6	220,1
10	2,683	2145,4	203,8	18,6	90,9	88,7	329,3
11	2,669	2207,3	200,1	21,2	95,9	81,9	215,9
12	2,699	2158,8	200,8	19,8	88,0	85,8	245,7
13	2,763	2163,4	203,7	19,0	87,9	94,3	405,8
14	2,738	2226,8	202,5	19,4	87,9	86,1	307,8
15	2,788	2263,8	208,8	19,1	88,6	82,3	379,9
16	2,706	2289,4	206,0	19,8	96,1	84,6	340,8
17	2,763	2193,1	204,1	18,7	99,0	102,4	345,1
18	2,725	2186,7	202,6	18,9	92,1	85,7	382,4
19	2,630	2243,9	204,7	19,1	93,1	102,9	398,7
20	2,655	2203,4	203,1	17,2	89,5	106,2	374,7
21	2,727	2322,1	236,6	19,8	87,7	104,2	351,7

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #14)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	6,0	2,99	49,72	47,29	0,286	11	47,3	0,37	46,72	52,91	0,344
2	22,2	0,81	49,40	49,79	0,336	12	36,0	0,38	46,68	52,94	0,330
3	26,4	0,65	48,95	50,40	0,391	13	29,8	0,40	46,74	52,86	0,332
4	34,9	0,54	48,55	50,90	0,460	14	36,0	0,42	46,92	52,66	0,282
5	37,3	0,47	48,19	51,34	0,405	15	31,9	0,44	47,19	52,37	0,293
6	42,6	0,43	47,86	51,71	0,404	16	25,6	0,46	47,52	52,03	0,229
7	40,7	0,40	47,56	52,04	0,440	17	25,9	0,48	47,85	51,68	0,231
8	43,3	0,38	47,29	52,33	0,440	18	23,5	0,50	48,14	51,36	0,211
9	45,9	0,37	47,05	52,59	0,428	19	25,4	0,51	48,38	51,11	0,217
10	41,9	0,37	46,85	52,78	0,422	20	24,6	0,53	48,55	50,93	0,192
						21	14,8	0,54	48,66	50,80	0,240

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #14)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	70,36	0,37	3,09	24,66	11	58,13	0,15	0,25	39,78
2	65,79	0,29	1,24	32,42	12	59,14	0,08	0,24	40,12
3	63,15	0,27	0,67	35,19	13	57,40	0,10	0,27	40,76
4	61,41	0,22	0,47	38,27	14	58,75	0,16	0,28	40,73
5	59,24	0,21	0,34	37,51	15	60,44	0,12	0,27	40,12
6	60,27	0,19	0,31	40,32	16	58,36	0,10	0,27	41,28
7	58,56	0,21	0,29	40,96	17	58,74	0,11	0,25	40,37
8	58,07	0,19	0,26	39,82	18	59,67	0,09	0,28	40,70
9	59,83	0,15	0,27	40,64	19	59,10	0,11	0,30	40,31
10	58,91	0,12	0,26	39,20	20	59,07	0,11	0,31	40,31
					21	58,13	0,15	0,25	39,78

**Π-III.15. Πείραμα #15***Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #15)*

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,44	0,76	9302,4	24515,7	293,5	55,9	1,0416

*Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #15*

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
<b>5788,8</b>	9067,4	0,638	58,9	119,1	89,3	0,512	916
<b>21975,9</b>	30499,9	0,721	93,4	286,8	30,2	0,347	1148

*Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #15)*

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,627	846,8	97,1	36,0	124,6	21,1	159,9
2	1,190	1369,6	102,6	31,7	118,3	40,0	222,0
3	1,649	1787,2	109,7	28,8	123,2	54,4	198,4
4	2,065	2136,2	109,3	27,6	126,8	63,8	200,4
5	2,192	2312,1	112,2	26,9	117,3	60,5	255,3
6	2,423	2641,5	109,4	24,5	120,9	89,5	244,0
7	2,598	2730,0	108,1	27,6	122,8	85,7	234,6
8	2,792	2771,2	108,0	25,2	129,1	96,9	367,3
9	2,864	2719,5	98,6	25,3	118,2	94,7	228,0
10	3,100	2637,2	102,6	25,0	123,7	106,0	356,5
11	3,036	2838,8	100,3	25,9	116,1	120,3	327,8
12	3,041	2656,6	100,5	26,3	119,2	114,4	367,4
13	3,147	2693,5	95,5	23,4	123,1	119,5	410,5
14	3,159	2532,0	100,7	24,1	119,7	126,0	382,8
15	3,204	2513,6	96,2	24,4	119,0	123,3	304,1
16	3,279	2507,5	103,1	24,8	121,8	124,5	360,8
17	3,257	2597,2	103,6	24,2	118,2	118,8	479,3
18	3,273	2560,2	96,1	24,4	124,0	115,2	387,7
19	3,194	2575,7	99,8	23,7	119,4	129,2	470,0
20	3,031	2555,8	103,8	22,5	121,8	120,6	418,2
21	3,219	2506,3	122,8	23,0	123,7	155,8	475,1

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #15)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	10,9	3,01	49,72	47,27	0,286	11	53,0	0,31	47,20	52,49	0,451
2	26,4	0,80	49,63	49,57	0,411	12	55,7	0,32	47,08	52,60	0,442
3	32,0	0,61	49,19	50,20	0,466	13	51,8	0,34	47,05	52,61	0,346
4	43,2	0,49	48,84	50,67	0,418	14	44,2	0,36	47,16	52,48	0,270
5	51,0	0,42	48,54	51,04	0,475	15	33,1	0,38	47,43	52,19	0,323
6	55,5	0,37	48,28	51,35	0,540	16	35,4	0,41	47,83	51,75	0,198
7	56,7	0,34	48,04	51,62	0,542	17	32,7	0,44	48,31	51,25	0,238
8	66,2	0,32	47,81	51,87	0,474	18	27,8	0,47	48,76	50,77	0,198
9	57,4	0,31	47,59	52,10	0,459	19	25,6	0,49	49,12	50,38	0,177
10	60,6	0,31	47,38	52,32	0,458	20	24,7	0,51	49,37	50,11	0,177
						21	23,4	0,53	49,52	49,95	0,187

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #15)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	71,24	0,32	3,19	24,89	11	59,68	0,16	0,28	40,01
2	64,67	0,26	1,37	31,21	12	59,02	0,09	0,29	39,21
3	63,25	0,28	0,84	35,68	13	59,12	0,10	0,27	39,85
4	62,75	0,19	0,60	37,58	14	59,54	0,11	0,27	39,48
5	59,14	0,22	0,48	38,12	15	58,10	0,05	0,29	40,41
6	60,52	0,16	0,42	40,30	16	58,71	0,05	0,29	40,09
7	61,28	0,12	0,39	39,09	17	59,17	0,09	0,28	40,39
8	60,94	0,13	0,32	39,83	18	58,28	0,08	0,29	41,58
9	60,34	0,13	0,33	39,35	19	58,08	0,08	0,26	40,86
10	59,70	0,16	0,30	40,24	20	59,17	0,08	0,30	39,74
					21	60,66	0,08	0,32	40,07

**Π-III.16. Πείραμα #16***Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #16)*

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,54	0,93	6745,2	28811,6	357,4	59,3	1,1712

*Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #16*

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
5892,8	9560,5	0,616	53,7	110,6	103,9	0,506	956
20204,7	28476,6	0,710	119,4	346,6	29,0	0,276	1165

*Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #16)*

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,675	732,3	122,2	43,0	123,3	6,5	141,5
2	0,994	843,8	155,7	38,6	136,5	17,4	234,0
3	1,286	1185,8	168,5	35,6	135,7	17,5	185,0
4	1,513	1366,2	182,1	36,5	148,4	16,6	235,0
5	1,784	1556,1	187,6	34,1	151,0	38,6	294,9
6	1,752	1660,9	189,2	31,8	142,9	34,6	228,7
7	1,918	1746,6	194,0	33,3	149,4	43,4	215,3
8	1,945	1686,3	197,5	32,8	152,1	47,2	288,2
9	1,798	1761,3	197,7	32,6	157,2	52,0	187,1
10	1,874	1755,5	198,8	31,8	147,1	61,7	287,0
11	1,970	1937,9	197,4	31,3	147,7	57,6	265,0
12	1,978	1965,1	203,8	32,1	146,6	58,0	257,8
13	1,953	2006,7	209,3	31,5	150,3	55,0	251,2
14	1,891	2025,6	208,9	31,1	152,7	72,4	216,7
15	1,988	2152,6	211,3	30,5	151,9	66,1	335,0
16	1,944	2296,0	215,1	28,3	152,5	65,0	343,4
17	1,941	2245,7	211,0	31,1	149,9	75,7	293,1
18	1,874	2209,6	208,4	30,4	150,0	57,2	238,8
19	1,963	2229,9	209,9	29,2	152,6	63,7	306,9
20	1,895	2280,6	208,0	29,8	151,5	69,0	367,7
21	1,908	2168,2	206,5	29,2	151,4	62,7	216,2

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #16)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	9,4	2,98	49,77	47,25	0,324	11	25,2	0,47	46,28	53,25	0,345
2	10,9	0,79	49,10	50,11	0,348	12	22,0	0,47	46,30	53,23	0,332
3	16,2	0,70	48,60	50,70	0,345	13	18,7	0,48	46,39	53,13	0,303
4	25,6	0,61	48,19	51,20	0,411	14	22,1	0,49	46,52	52,98	0,239
5	23,6	0,54	47,76	51,69	0,384	15	21,8	0,51	46,68	52,82	0,210
6	27,0	0,51	47,36	52,13	0,399	16	22,3	0,52	46,84	52,65	0,235
7	23,6	0,48	47,01	52,51	0,360	17	22,3	0,52	46,98	52,49	0,281
8	26,2	0,47	46,71	52,82	0,376	18	22,3	0,53	47,11	52,36	0,260
9	28,3	0,46	46,48	53,05	0,347	19	16,0	0,54	47,21	52,25	0,263
10	28,7	0,46	46,34	53,20	0,337	20	20,1	0,55	47,28	52,17	0,184
						21	18,4	0,55	47,33	52,12	0,212

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #16)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	70,57	0,29	3,76	26,11	11	60,27	0,20	0,67	41,03
2	62,67	0,29	2,47	33,23	12	57,48	0,14	0,66	40,07
3	60,87	0,26	1,57	36,75	13	59,96	0,12	0,66	40,43
4	62,23	0,21	1,24	38,55	14	57,95	0,14	0,65	41,18
5	59,53	0,18	0,99	38,18	15	57,32	0,12	0,65	41,50
6	58,76	0,15	0,88	38,89	16	58,52	0,13	0,63	40,65
7	59,26	0,18	0,76	39,55	17	58,53	0,13	0,66	40,20
8	58,39	0,17	0,73	39,85	18	58,25	0,11	0,67	41,40
9	59,26	0,15	0,74	40,31	19	58,12	0,11	0,67	40,04
10	57,75	0,14	0,72	40,90	20	58,50	0,15	0,67	41,02
					21	58,23	0,15	0,67	41,02

**Π-III.17. Πείραμα #17***Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #17)*

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,24	0,41	9352,7	27584,2	249,1	63,1	0,3408

*Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #17*

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
<b>5674,7</b>	9441,2	0,601	57,0	107,2	96,8	0,500	958
<b>23909,2</b>	32081,8	0,745	55,2	105,1	31,5	0,284	1100

*Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #17)*

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,781	289,3	66,6	30,6	109,3	22,2	144,1
2	1,359	892,5	71,1	18,3	98,4	39,4	150,1
3	1,847	1391,3	64,1	13,8	85,3	68,9	198,8
4	2,187	1826,8	62,8	10,5	75,6	93,4	178,2
5	2,356	2062,0	57,7	9,1	72,0	112,0	240,2
6	2,708	2169,4	57,0	11,3	64,8	122,9	316,4
7	3,021	2296,7	47,5	9,7	70,2	116,5	339,4
8	3,260	2216,8	43,4	11,6	57,9	133,2	339,1
9	3,360	2202,6	39,6	12,5	70,4	143,4	349,3
10	3,478	2056,2	31,8	12,4	71,6	148,8	372,9
11	3,868	2088,1	22,4	14,6	66,4	158,1	399,7
12	3,769	1878,7	20,1	12,2	57,1	171,4	385,3
13	3,944	1601,6	13,3	12,7	67,3	166,2	468,2
14	3,823	1570,3	14,4	13,1	73,3	174,1	462,6
15	3,942	1436,8	11,8	13,1	63,8	176,1	488,3
16	4,125	1263,1	15,3	12,9	56,4	168,5	420,4
17	4,017	1126,1	21,6	14,5	66,7	175,7	506,2
18	3,973	1134,8	19,5	11,4	64,0	175,0	524,6
19	3,965	1106,2	22,9	13,2	63,9	172,1	542,2
20	3,973	1111,5	18,1	12,5	61,9	174,0	559,2
21	3,988	1119,2	12,0	14,3	62,8	173,4	575,7

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #17)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	3,0	3,02	49,65	47,34	0,367	11	104,9	0,23	48,08	51,69	0,533
2	25,9	0,80	49,66	49,55	0,399	12	93,1	0,23	47,88	51,89	0,512
3	38,6	0,59	49,29	50,12	0,484	13	81,0	0,24	47,67	52,08	0,461
4	46,3	0,46	49,05	50,49	0,557	14	66,0	0,26	47,51	52,22	0,390
5	67,8	0,38	48,88	50,74	0,539	15	62,4	0,29	47,49	52,22	0,294
6	82,7	0,33	48,75	50,92	0,583	16	51,4	0,33	47,70	51,96	0,264
7	87,4	0,29	48,65	51,07	0,582	17	34,2	0,38	48,22	51,40	0,234
8	90,0	0,26	48,54	51,20	0,609	18	37,0	0,43	48,95	50,62	0,192
9	99,8	0,24	48,42	51,34	0,604	19	29,0	0,47	49,64	49,89	0,178
10	93,7	0,23	48,26	51,50	0,566	20	30,8	0,51	50,10	49,39	0,204
						21	25,0	0,53	50,30	49,16	0,153

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #17)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	70,98	0,38	2,60	25,18	11	59,25	0,07	0,12	40,63
2	66,82	0,28	0,68	31,38	12	59,18	0,11	0,08	40,39
3	64,09	0,22	0,29	35,59	13	59,13	0,13	0,11	40,28
4	62,98	0,20	0,16	37,68	14	59,07	0,13	0,10	41,23
5	61,18	0,19	0,09	38,33	15	58,62	0,06	0,13	39,06
6	61,75	0,19	0,09	39,48	16	60,55	0,05	0,15	40,68
7	61,85	0,12	0,13	39,78	17	59,45	0,07	0,12	39,68
8	60,80	0,16	0,09	40,57	18	59,77	0,05	0,15	40,35
9	59,87	0,13	0,09	41,20	19	58,91	0,07	0,15	40,72
10	60,44	0,07	0,14	41,02	20	59,39	0,09	0,14	40,87
					21	58,28	0,04	0,13	41,68



**Π-III.18. Πείραμα #18***Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #18)*

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,24	0,41	9634,6	27487,3	412,0	65,7	0,3756

*Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #18*

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
5832,6	9718,3	0,600	51,8	125,4	92,0	0,499	903
24013,6	32231,5	0,745	55,0	112,4	31,7	0,291	1100

*Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #18)*

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,600	185,5	152,2	30,3	110,4	25,0	185,2
2	1,112	868,9	171,5	18,7	90,2	43,2	240,8
3	1,770	1515,3	181,2	13,4	77,2	76,4	253,3
4	2,138	1818,3	183,6	8,8	71,0	83,5	189,4
5	2,453	2173,0	182,8	12,4	71,2	100,3	179,9
6	2,746	2361,0	182,5	11,9	74,3	134,8	269,4
7	3,187	2280,1	174,7	10,1	72,8	140,9	295,0
8	3,321	2345,5	174,0	11,5	64,3	135,6	279,1
9	3,646	2257,9	164,5	11,2	61,1	152,3	348,0
10	3,736	2151,9	162,2	12,8	63,8	150,5	377,9
11	3,792	1946,9	157,1	11,6	63,6	152,3	364,6
12	3,890	1997,4	156,7	13,5	57,3	161,8	474,5
13	4,009	1782,8	154,7	13,3	71,0	174,7	378,8
14	4,032	1527,9	149,9	13,6	56,9	166,6	467,2
15	3,994	1388,0	145,5	12,1	57,6	159,1	441,1
16	3,955	1257,4	147,0	13,4	55,8	167,6	507,7
17	4,030	1168,8	151,5	13,1	66,5	162,0	501,1
18	4,081	1141,8	153,4	13,3	65,6	173,9	459,3
19	4,141	1135,0	155,0	13,1	64,5	174,6	527,7
20	4,054	1140,6	158,5	13,0	61,2	183,8	583,2
21	4,076	1131,6	130,1	13,6	61,7	186,7	580,3

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #18)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	11,1	3,02	49,66	47,32	0,340	11	100,2	0,22	48,22	51,56	0,550
2	26,5	0,79	49,69	49,51	0,340	12	96,4	0,22	48,03	51,75	0,489
3	42,7	0,58	49,34	50,08	0,487	13	85,4	0,24	47,83	51,94	0,484
4	54,0	0,46	49,10	50,44	0,480	14	76,7	0,26	47,67	52,08	0,362
5	66,7	0,38	48,94	50,68	0,575	15	62,1	0,29	47,63	52,09	0,296
6	81,5	0,32	48,83	50,85	0,577	16	47,6	0,33	47,82	51,85	0,329
7	89,0	0,28	48,73	50,98	0,615	17	40,4	0,37	48,33	51,30	0,286
8	100,8	0,26	48,64	51,11	0,662	18	33,9	0,42	49,07	50,50	0,172
9	101,8	0,24	48,53	51,24	0,617	19	31,0	0,47	49,80	49,73	0,171
10	102,4	0,23	48,39	51,38	0,582	20	26,3	0,51	50,29	49,20	0,105
						21	24,9	0,53	50,53	48,93	0,142

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #18)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	71,69	0,36	2,55	23,73	11	60,23	0,15	0,13	39,02
2	67,83	0,34	0,67	32,55	12	60,91	0,06	0,08	40,27
3	63,22	0,23	0,25	36,65	13	60,77	0,12	0,10	40,83
4	63,18	0,16	0,15	37,00	14	59,05	0,07	0,11	41,08
5	62,02	0,18	0,14	38,41	15	60,31	0,10	0,10	40,33
6	60,77	0,13	0,10	39,06	16	59,35	0,10	0,09	40,37
7	60,47	0,20	0,15	39,25	17	59,99	0,04	0,10	40,03
8	60,42	0,19	0,10	40,60	18	59,41	0,06	0,13	40,72
9	61,26	0,17	0,10	40,17	19	59,28	0,07	0,11	40,54
10	60,59	0,13	0,08	39,49	20	58,75	0,08	0,08	40,91
					21	58,70	0,09	0,12	40,75

**Π-III.19. Πείραμα #19***Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #19)*

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,24	0,41	9453,4	28036,4	284,3	70,4	0,3348

*Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #19*

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
<b>6030,8</b>	10307,6	0,585	52,3	114,1	98,3	0,518	915
<b>24009,7</b>	32215,8	0,745	55,0	103,3	31,6	0,295	1100

*Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #19)*

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,730	15,0	85,1	30,1	109,4	11,3	166,6
2	1,257	778,5	91,5	18,3	90,0	46,5	225,6
3	1,558	1333,3	90,0	10,7	84,3	61,4	194,5
4	2,011	1829,8	90,6	10,8	69,6	93,7	148,3
5	2,395	2075,1	84,0	11,1	68,5	98,9	353,8
6	2,773	2176,2	76,6	10,1	64,5	116,9	340,4
7	2,936	2289,4	77,3	10,4	67,2	132,9	334,4
8	3,359	2220,8	67,7	11,8	66,7	138,0	299,3
9	3,337	2102,4	61,0	14,0	62,1	143,9	333,3
10	3,603	2110,6	57,9	11,7	59,6	157,8	266,5
11	3,616	2011,1	52,0	12,2	61,6	165,5	370,2
12	3,827	1750,7	48,4	12,2	73,3	165,9	365,0
13	3,830	1663,4	42,7	13,9	69,8	172,8	498,9
14	3,948	1489,9	41,5	13,0	62,2	170,8	376,8
15	4,056	1379,1	37,9	12,7	64,7	173,4	557,5
16	4,010	1176,3	42,6	12,3	69,1	171,6	534,9
17	3,975	1071,5	45,7	12,5	64,7	178,7	455,5
18	3,967	1026,6	47,1	13,2	64,0	175,3	466,5
19	3,938	1045,6	45,5	14,5	66,0	174,9	506,6
20	3,925	1044,4	48,7	12,8	61,9	171,8	492,8
21	3,796	1062,0	46,3	13,3	62,8	179,4	579,0

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #19)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	15,2	3,02	49,65	47,33	0,386	11	96,9	0,22	48,15	51,62	0,546
2	21,3	0,80	49,67	49,54	0,397	12	90,5	0,23	47,95	51,82	0,551
3	39,6	0,58	49,31	50,11	0,458	13	81,1	0,24	47,74	52,02	0,399
4	53,9	0,46	49,07	50,47	0,476	14	74,0	0,26	47,58	52,16	0,409
5	62,8	0,38	48,91	50,72	0,513	15	60,3	0,29	47,54	52,17	0,280
6	76,2	0,32	48,79	50,89	0,614	16	51,9	0,33	47,74	51,93	0,255
7	88,7	0,28	48,69	51,03	0,603	17	37,9	0,38	48,26	51,36	0,178
8	97,5	0,26	48,59	51,15	0,631	18	34,8	0,43	49,01	50,57	0,208
9	100,7	0,24	48,47	51,29	0,666	19	26,0	0,47	49,72	49,80	0,152
10	100,1	0,23	48,33	51,44	0,572	20	23,6	0,51	50,21	49,28	0,099
						21	24,6	0,53	50,45	49,02	0,142

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #19)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	72,77	0,40	2,57	24,28	11	59,44	0,11	0,11	40,96
2	67,18	0,31	0,69	31,09	12	58,95	0,07	0,12	40,36
3	63,82	0,25	0,26	35,89	13	58,56	0,10	0,11	39,10
4	61,78	0,19	0,14	36,89	14	59,80	0,06	0,11	40,96
5	60,84	0,19	0,11	38,49	15	59,49	0,02	0,09	40,40
6	60,63	0,22	0,09	40,06	16	59,44	0,11	0,11	40,33
7	61,73	0,10	0,13	38,52	17	60,30	0,06	0,10	40,10
8	61,03	0,17	0,12	39,73	18	57,94	0,08	0,13	40,90
9	60,44	0,13	0,13	39,36	19	60,45	0,06	0,10	40,61
10	60,07	0,11	0,12	40,09	20	58,43	0,08	0,13	40,78
					21	59,10	0,07	0,13	40,45

### Π-III.20. Πείραμα #XF

Αρχικές Συνθήκες (πείραμα #XF)

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,01	0,01	10067,5	32300,0	510,5	142,5	1,2

Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα XF)

Ημέρα	Q <sub>biogas</sub> (L/d)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,635	639,4	230,9	24,3	105,8	11,1	181,5
2	0,792	1061,4	270,0	3,1	59,9	4,6	203,3
3	0,952	2027,7	288,9	0,0	33,9	0,9	246,4
4	1,033	2550,8	296,6	0,0	13,7	9,8	197,9
5	1,269	3044,9	320,1	0,0	15,4	3,7	215,6
6	1,326	3574,2	318,1	0,0	9,7	0,4	256,3
7	1,479	3702,5	341,9	0,0	10,6	0,3	186,9
8	1,498	4176,3	347,0	0,0	4,9	13,9	241,9
9	1,434	4521,6	348,6	0,0	4,5	13,3	238,3
10	1,494	4845,1	358,4	0,0	2,1	0	187,0
11	1,430	5009,6	359,3	0,0	8,3	6,3	317,3
12	1,384	4929,5	365,2	0,0	0	1,8	262,3
13	1,416	5196,1	353,8	0,0	2,6	3,7	249,7
14	1,423	5580,2	382,4	0,0	0	4,9	300,3
15	1,359	5431,8	359,8	0,0	6,3	2,6	254,7
16	1,299	5694,8	382,8	0,0	8,5	5,4	189,1
17	1,232	6086,9	386,6	0,0	0,8	0	285,8
18	1,168	5933,9	394,8	0,0	7,6	6,7	238,7
19	1,048	6202,6	391,2	0,0	0	4,0	241,7
20	1,048	6288,1	389,7	0,0	4,2	8,5	225,2
21	0,993	6449,2	411,9	0,0	6,9	9,5	230,8
22	0,997	6529,5	399,9	0,0	0	7,3	330,5
23	0,874	6285,6	407,3	0,0	0	12,5	261,4
24	0,784	6748,6	397,4	0,0	0,5	0	217,3
25	0,829	6681,0	408,0	0,0	0	0,2	270,9
26	0,754	6583,0	406,5	0,0	6,6	3,8	266,6
27	0,665	6740,3	411,1	0,0	2,0	5,4	253,3
28	0,659	6705,7	427,0	0,0	2,8	7,4	259,1
29	0,549	6961,0	406,5	0,0	1,5	3,7	201,2
30	0,617	7299,1	413,5	0,0	0,1	3,8	284,7
31	0,436	7375,3	428,1	0,0	0,1	2,0	231,7
32	0,474	7415,1	423,7	0,0	2,4	3,5	240,1

## Χαρακτηριστικά Λάσπης κατά την έναρξη και λήξη του πειράματος #XF

VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	Ενεργότητα (L CH <sub>4</sub> /gVSS/d)	d(μm)
5606,3	10243,8	0,547	56,0	109,0	102,8	0,506	960
19671,2	29474,5	0,658	24,0	554,1	47,7	0,171	989

## Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων πτητικών λιπαρών οξέων αντιδραστήρα (πείραμα XF)

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/A LK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/A LK
1	9,2	2,97	49,67	47,36	0,324	17	37,4	0,57	46,20	53,23	0,245
2	20,7	0,76	48,72	50,52	0,341	18	31,4	0,58	46,26	53,16	0,201
3	37,6	0,73	48,17	51,09	0,316	19	28,2	0,59	46,29	53,12	0,224
4	50,1	0,65	47,90	51,44	0,366	20	24,8	0,60	46,29	53,11	0,224
5	56,5	0,59	47,53	51,88	0,366	21	17,7	0,61	46,27	53,13	0,171
6	68,9	0,55	47,14	52,32	0,367	22	21,6	0,61	46,22	53,17	0,209
7	72,4	0,52	46,77	52,71	0,359	23	20,9	0,62	46,15	53,23	0,167
8	79,0	0,50	46,44	53,05	0,338	24	14,9	0,63	46,06	53,31	0,201
9	76,2	0,50	46,17	53,34	0,352	25	15,7	0,63	45,96	53,41	0,197
10	71,8	0,50	45,96	53,54	0,296	26	14,4	0,63	45,84	53,53	0,227
11	68,3	0,50	45,84	53,66	0,307	27	12,8	0,64	45,71	53,65	0,203
12	65,1	0,51	45,80	53,69	0,303	28	15,7	0,64	45,56	53,80	0,203
13	56,8	0,52	45,83	53,65	0,287	29	11,6	0,64	45,41	53,95	0,190
14	52,1	0,53	45,91	53,55	0,260	30	14,8	0,64	45,24	54,12	0,162
15	46,9	0,55	46,02	53,44	0,247	31	9,6	0,65	45,06	54,29	0,198
16	41,3	0,56	46,12	53,33	0,221	32	11,0	0,65	44,88	54,48	0,180

Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα XF)

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
<b>1</b>	70,28	0,29	2,23	27,79	<b>17</b>	58,49	0,14	0,00	41,41
<b>2</b>	64,80	0,29	0,15	36,53	<b>18</b>	58,77	0,11	-0,02	41,63
<b>3</b>	63,48	0,24	0,01	37,38	<b>19</b>	57,40	0,14	0,01	40,73
<b>4</b>	61,09	0,21	0,02	38,90	<b>20</b>	57,18	0,18	0,02	42,72
<b>5</b>	61,21	0,24	-0,01	38,14	<b>21</b>	58,92	0,21	0,00	42,24
<b>6</b>	60,23	0,23	-0,02	39,08	<b>22</b>	58,42	0,21	0,01	42,39
<b>7</b>	58,75	0,21	0,04	40,94	<b>23</b>	57,09	0,11	0,00	42,09
<b>8</b>	59,03	0,17	0,00	41,38	<b>24</b>	59,31	0,16	-0,01	42,06
<b>9</b>	59,19	0,20	0,01	39,94	<b>25</b>	58,35	0,15	0,03	42,12
<b>10</b>	58,00	0,20	0,01	40,19	<b>26</b>	56,91	0,15	0,01	41,73
<b>11</b>	59,86	0,20	0,01	40,66	<b>27</b>	56,94	0,18	-0,01	42,59
<b>12</b>	58,82	0,16	0,00	40,34	<b>28</b>	58,02	0,18	-0,03	43,02
<b>13</b>	57,89	0,13	0,01	41,74	<b>29</b>	57,51	0,12	0,00	42,48
<b>14</b>	59,00	0,18	0,02	40,31	<b>30</b>	57,39	0,15	-0,01	42,00
<b>15</b>	58,14	0,17	0,01	41,01	<b>31</b>	56,59	0,14	0,02	41,69
<b>16</b>	56,94	0,17	0,02	40,75	<b>32</b>	57,59	0,18	0,00	42,23

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΕΛΤΙΣΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

### Π-IV.1. Πείραμα #A1

*Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #A1)*

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,482	49,4	82,8	31,5	107,5	14,0	192,4
2	1,147	760,1	89,9	18,1	90,9	42,8	191,6
3	1,627	1376,2	88,3	10,8	79,2	73,3	201,7
4	2,298	1806,1	88,1	11,0	73,8	98,0	218,9
5	2,337	2089,9	77,9	10,9	75,3	105,1	267,8
6	2,784	2255,5	74,5	11,4	76,2	127,4	290,7
7	3,052	2324,9	72,6	11,2	60,1	132,7	344,0
8	3,172	2317,5	65,7	12,2	65,6	144,0	364,8
9	3,519	2250,8	53,6	13,4	65,8	151,6	295,7
10	3,562	2140,1	51,2	12,5	61,6	165,9	333,3
11	3,687	1998,3	48,9	12,9	68,9	167,7	388,6
12	3,813	1836,3	48,2	12,6	69,9	170,0	398,8
13	3,856	1662,9	35,7	13,6	62,0	167,3	449,4
14	3,975	1485,6	35,9	12,4	63,6	175,0	498,8
15	4,089	1312,4	34,0	12,3	67,6	174,5	554,0
16	4,029	1151,6	37,1	14,1	69,1	165,0	486,5
17	3,988	1082,1	40,9	14,8	68,4	171,0	549,2
18	4,026	1011,7	43,7	13,0	64,3	174,7	553,5
19	3,970	911,2	41,5	14,3	62,7	181,2	577,1
20	3,879	1041,7	43,2	13,2	67,1	188,7	581,1
21	3,950	1011,7	18,6	12,5	65,2	186,7	634,8



*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #A1)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	12,9	3,02	49,66	47,32	0,320	11	106,4	0,21	48,31	51,47	0,567
2	25,1	0,79	49,71	49,50	0,428	12	102,5	0,22	48,12	51,67	0,551
3	40,6	0,58	49,36	50,07	0,457	13	85,2	0,23	47,90	51,87	0,426
4	52,0	0,45	49,13	50,42	0,528	14	79,5	0,25	47,72	52,04	0,395
5	70,6	0,37	48,98	50,65	0,618	15	66,3	0,28	47,64	52,09	0,337
6	83,6	0,32	48,88	50,80	0,549	16	53,7	0,32	47,79	51,90	0,265
7	89,3	0,28	48,80	50,93	0,602	17	48,0	0,37	48,27	51,36	0,189
8	103,4	0,25	48,71	51,04	0,677	18	37,2	0,42	49,03	50,55	0,187
9	110,1	0,23	48,61	51,16	0,627	19	29,5	0,47	49,79	49,74	0,182
10	112,8	0,22	48,48	51,30	0,620	20	28,4	0,51	50,32	49,17	0,183
						21	22,8	0,53	50,58	48,89	0,109

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #A1)*

Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Ημέρα	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>
1	73,04	0,38	2,53	24,30	11	60,94	0,15	0,08	38,99
2	66,61	0,29	0,68	31,61	12	60,63	0,13	0,09	40,17
3	65,31	0,27	0,31	35,19	13	58,94	0,06	0,08	39,06
4	61,85	0,21	0,16	37,22	14	58,85	0,07	0,11	41,33
5	59,80	0,19	0,13	39,25	15	58,37	0,14	0,11	39,51
6	60,43	0,17	0,10	38,54	16	60,95	0,05	0,08	39,19
7	58,57	0,12	0,07	39,08	17	59,63	0,08	0,10	40,43
8	59,60	0,10	0,11	39,85	18	59,63	0,07	0,10	40,21
9	60,19	0,09	0,12	39,13	19	60,72	0,05	0,10	41,96
10	59,28	0,09	0,11	39,61	20	59,27	0,08	0,11	41,63
					21	59,27	0,06	0,11	40,84

## Π-IV.2. Πείραμα #A2

Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #A2)

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,714	49,2	90,6	31,4	112,2	16,3	205,8
2	1,276	797,6	93,5	16,1	92,0	47,3	241,2
3	1,529	1438,3	87,0	12,1	82,3	69,0	170,6
4	2,122	1887,1	87,7	8,5	76,6	104,0	189,6
5	2,420	2184,8	76,2	11,3	69,8	120,2	209,5
6	2,708	2359,8	71,2	10,3	67,8	129,5	264,0
7	2,970	2434,6	68,9	11,0	68,1	134,1	274,0
8	3,179	2429,3	64,0	10,0	65,4	156,3	314,0
9	3,493	2361,6	61,4	12,2	65,1	154,9	400,2
10	3,620	2247,6	46,3	13,3	67,0	163,7	339,1
11	3,782	2100,8	39,9	11,6	62,6	165,7	344,8
12	3,887	1932,4	34,8	14,6	63,5	178,6	407,3
13	3,796	1751,4	37,3	12,9	58,1	168,9	430,7
14	4,088	1565,5	23,5	12,2	63,8	177,7	443,6
15	4,177	1382,7	29,5	12,8	71,5	173,8	484,3
16	3,950	1211,8	28,6	14,3	64,8	182,5	509,8
17	4,002	1069,4	35,7	14,1	60,6	176,7	546,9
18	3,971	1062,1	29,9	11,8	60,6	179,7	600,1
19	4,088	1084,7	37,0	13,5	63,0	183,0	529,0
20	4,141	1032,1	31,2	12,8	55,9	183,5	670,0
21	4,020	1062,1	21,0	13,1	62,8	178,7	659,3

Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #A2)

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	10,5	3,03	49,67	47,31	0,311	11	115,4	0,21	48,44	51,35	0,623
2	29,3	0,79	49,74	49,47	0,408	12	106,8	0,21	48,25	51,54	0,518
3	38,2	0,57	49,40	50,03	0,472	13	98,8	0,22	48,04	51,74	0,496
4	57,5	0,45	49,18	50,38	0,564	14	89,0	0,24	47,85	51,92	0,454
5	70,3	0,36	49,04	50,59	0,571	15	70,3	0,27	47,74	52,00	0,315
6	89,8	0,31	48,95	50,74	0,663	16	62,5	0,31	47,84	51,85	0,308
7	99,7	0,27	48,88	50,85	0,656	17	41,1	0,36	48,29	51,36	0,274
8	104,9	0,24	48,81	50,95	0,695	18	32,7	0,41	49,04	50,55	0,149
9	112,0	0,22	48,72	51,06	0,646	19	35,3	0,46	49,84	49,70	0,138
10	116,7	0,21	48,60	51,19	0,642	20	28,5	0,50	50,41	49,09	0,125
						21	22,1	0,53	50,67	48,79	0,101

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #Α2)*

<b>Ημέρα</b>	<b>%CH<sub>4</sub></b>	<b>%H<sub>2</sub></b>	<b>%H<sub>2</sub>S</b>	<b>%CO<sub>2</sub></b>	<b>Ημέρα</b>	<b>%CH<sub>4</sub></b>	<b>%H<sub>2</sub></b>	<b>%H<sub>2</sub>S</b>	<b>%CO<sub>2</sub></b>
1	71,93	0,36	2,49	24,76	11	59,99	0,10	0,11	40,70
2	68,54	0,32	0,64	31,12	12	59,43	0,07	0,12	40,12
3	63,35	0,24	0,27	34,84	13	59,46	0,07	0,11	39,67
4	61,24	0,22	0,12	37,83	14	61,47	0,08	0,09	40,00
5	59,81	0,20	0,13	37,81	15	58,48	0,13	0,10	39,34
6	60,18	0,16	0,10	39,67	16	59,55	0,08	0,09	40,17
7	60,37	0,20	0,14	39,60	17	58,25	0,08	0,12	40,07
8	59,92	0,13	0,07	40,61	18	58,37	0,09	0,12	40,77
9	60,76	0,12	0,13	39,86	19	59,68	0,12	0,09	41,82
10	59,42	0,12	0,11	40,26	20	60,21	0,02	0,08	40,66
					21	57,88	0,04	0,12	40,49

**Π-IV.3. Πείραμα #A3***Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #A3)*

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,690	92,1	82,8	31,3	111,4	17,9	199,1
2	1,234	833,5	93,8	17,9	97,7	56,5	292,0
3	1,600	1469,8	90,6	14,3	79,4	86,2	186,7
4	1,959	1916,7	88,6	8,8	71,7	89,7	212,4
5	2,544	2214,7	78,4	8,8	66,1	115,1	181,0
6	2,760	2391,9	72,7	8,5	68,8	132,5	230,0
7	3,129	2470,7	67,1	11,3	68,3	135,8	298,4
8	3,320	2470,6	60,7	11,3	60,5	158,8	323,3
9	3,352	2409,1	54,8	12,3	73,7	156,8	321,4
10	3,474	2301,6	50,8	13,5	66,4	157,1	364,1
11	3,762	2161,4	44,2	13,1	58,6	162,2	333,4
12	3,837	1999,4	38,7	12,2	64,9	167,7	403,3
13	4,011	1824,5	34,0	12,0	60,3	167,8	501,0
14	4,029	1644,6	28,7	13,3	59,9	183,0	488,2
15	4,159	1467,6	32,2	12,6	60,5	173,0	493,8
16	3,965	1302,3	30,9	13,7	66,5	167,0	526,7
17	4,080	1160,5	34,1	14,0	55,4	176,2	546,8
18	4,030	1157,7	35,1	14,3	60,5	176,7	634,6
19	4,067	1107,5	38,1	12,9	57,1	177,9	571,1
20	4,016	1205,1	34,0	12,8	61,2	177,8	606,5
21	3,974	1157,7	21,7	12,9	60,1	181,6	610,5

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #A3)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	11,3	3,03	49,67	47,30	0,350	11	113,6	0,21	48,40	51,39	0,609
2	26,7	0,79	49,74	49,47	0,461	12	105,4	0,21	48,21	51,58	0,495
3	44,7	0,57	49,39	50,03	0,451	13	98,2	0,22	48,01	51,77	0,489
4	53,4	0,45	49,17	50,38	0,540	14	77,0	0,24	47,82	51,94	0,432
5	69,6	0,37	49,03	50,60	0,610	15	69,8	0,27	47,73	52,00	0,290
6	83,7	0,31	48,93	50,76	0,619	16	49,4	0,31	47,85	51,84	0,242
7	99,8	0,27	48,85	50,87	0,696	17	45,7	0,36	48,30	51,34	0,269
8	107,3	0,25	48,78	50,98	0,674	18	36,2	0,41	49,05	50,54	0,208
9	114,7	0,23	48,68	51,09	0,696	19	31,6	0,46	49,83	49,70	0,107
10	115,3	0,21	48,56	51,23	0,638	20	28,9	0,50	50,38	49,11	0,155
						21	23,3	0,53	50,65	48,82	0,111

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #Α3)*

<b>Ημέρα</b>	<b>%CH<sub>4</sub></b>	<b>%H<sub>2</sub></b>	<b>%H<sub>2</sub>S</b>	<b>%CO<sub>2</sub></b>	<b>Ημέρα</b>	<b>%CH<sub>4</sub></b>	<b>%H<sub>2</sub></b>	<b>%H<sub>2</sub>S</b>	<b>%CO<sub>2</sub></b>
1	72,61	0,37	2,51	24,97	11	59,93	0,13	0,12	41,05
2	69,14	0,25	0,67	31,95	12	61,01	0,10	0,08	39,16
3	63,37	0,24	0,27	35,26	13	59,33	0,12	0,08	40,15
4	62,18	0,24	0,14	38,77	14	59,35	0,04	0,13	38,81
5	61,73	0,17	0,12	38,80	15	58,53	0,05	0,12	40,53
6	61,40	0,15	0,10	39,29	16	57,99	0,04	0,10	40,43
7	58,91	0,16	0,09	38,92	17	60,64	0,11	0,09	39,85
8	61,05	0,11	0,11	39,85	18	60,16	0,05	0,10	39,79
9	59,45	0,14	0,10	39,64	19	59,18	0,08	0,08	40,31
10	60,27	0,14	0,13	40,01	20	59,75	0,04	0,11	40,80
					21	60,52	0,07	0,12	41,17

**Π-IV.4. Πείραμα #A4***Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #A4)*

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	0,667	154,4	87,3	31,7	7,8	113,7	11,7
2	1,202	883,7	95,6	18,4	9,9	89,5	56,1
3	1,640	1512,5	90,9	11,7	10,3	76,5	70,8
4	2,240	1955,7	85,0	11,7	15,0	75,9	97,9
5	2,375	2253,7	82,2	12,4	16,3	67,1	119,2
6	2,887	2434,1	75,2	9,3	16,6	72,8	134,2
7	2,866	2518,7	71,4	11,0	17,9	69,6	137,2
8	3,347	2526,6	65,2	11,8	18,2	71,2	132,3
9	3,570	2474,6	57,6	11,5	19,1	66,6	152,7
10	3,536	2377,4	50,1	13,3	18,9	55,8	159,2
11	3,701	2247,7	48,2	13,5	18,9	72,5	149,6
12	3,943	2096,0	45,8	12,0	19,2	57,2	167,1
13	4,107	1931,3	40,4	13,9	18,3	65,8	176,7
14	3,905	1761,3	36,8	13,2	19,4	65,8	166,0
15	4,164	1594,1	35,3	13,3	19,7	69,9	172,9
16	4,020	1438,3	34,0	14,4	16,7	68,3	173,3
17	4,074	1313,3	43,0	13,1	16,6	64,5	172,0
18	4,106	1329,0	39,2	11,6	15,5	61,2	181,0
19	4,016	1354,2	40,6	13,7	17,0	61,8	172,9
20	4,005	1212,8	42,7	13,6	18,2	60,4	174,8
21	4,018	1302,3	26,4	12,4	16,5	66,4	177,4

*Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #A4)*

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	9,6	3,03	49,68	47,30	0,391	11	104,9	0,22	48,33	51,46	0,637
2	27,6	0,79	49,74	49,47	0,443	12	100,9	0,22	48,14	51,64	0,535
3	40,2	0,57	49,39	50,04	0,509	13	86,4	0,23	47,95	51,83	0,459
4	56,2	0,45	49,16	50,40	0,572	14	80,7	0,25	47,78	51,98	0,365
5	69,8	0,37	49,00	50,63	0,602	15	67,7	0,28	47,71	52,01	0,363
6	78,9	0,32	48,90	50,79	0,583	16	55,4	0,31	47,87	51,82	0,281
7	90,9	0,28	48,81	50,92	0,674	17	45,8	0,36	48,33	51,31	0,217
8	103,9	0,25	48,72	51,03	0,616	18	41,4	0,42	49,06	50,52	0,192
9	112,0	0,23	48,62	51,15	0,590	19	26,3	0,46	49,82	49,72	0,128
10	111,0	0,22	48,49	51,29	0,628	20	27,7	0,50	50,34	49,15	0,166
						21	25,2	0,53	50,60	48,87	0,132

*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #Α4)*

<b>Ημέρα</b>	<b>%CH<sub>4</sub></b>	<b>%H<sub>2</sub></b>	<b>%H<sub>2</sub>S</b>	<b>%CO<sub>2</sub></b>	<b>Ημέρα</b>	<b>%CH<sub>4</sub></b>	<b>%H<sub>2</sub></b>	<b>%H<sub>2</sub>S</b>	<b>%CO<sub>2</sub></b>
1	73,62	0,37	2,50	23,81	11	59,89	0,14	0,09	40,23
2	68,99	0,30	0,66	31,65	12	59,85	0,06	0,11	39,65
3	63,78	0,27	0,24	35,08	13	59,84	0,11	0,10	38,99
4	63,03	0,21	0,15	38,07	14	59,34	0,08	0,11	40,60
5	61,64	0,19	0,09	38,47	15	60,22	0,10	0,13	41,50
6	60,19	0,16	0,10	38,26	16	58,72	0,02	0,07	40,40
7	61,42	0,17	0,14	39,99	17	59,17	0,04	0,11	40,21
8	59,95	0,18	0,11	39,65	18	60,66	0,04	0,07	40,64
9	60,75	0,17	0,13	40,36	19	59,02	0,05	0,08	40,70
10	61,24	0,11	0,09	40,94	20	58,53	0,08	0,07	41,68
					21	58,59	0,09	0,14	40,05

## Π-IV.5. Πείραμα #A5

Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης (πείραμα #A5)

Ημέρα	Q (L)	C (mg/L)	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	4,165	2667,2	56,5	12,8	60,9	159,3	386,9
2	4,259	2535,4	46,0	12,6	68,5	168,3	419,0
3	4,373	2390,9	46,3	15,4	64,1	156,9	477,0
4	4,462	2241,3	45,0	15,1	65,6	163,1	402,1
5	4,389	2094,2	41,5	12,5	61,5	157,6	414,5
6	4,545	1957,6	43,1	14,3	67,5	169,3	538,9
7	4,508	1838,9	44,7	12,1	62,3	164,3	457,7
8	4,405	1743,3	45,2	13,2	65,1	170,2	489,6
9	4,409	1671,0	47,9	12,5	70,5	163,6	564,8
10	4,114	1618,4	43,7	13,4	69,9	166,6	633,3
11	4,064	1580,5	48,9	14,7	65,5	172,0	642,4
12	4,078	1552,9	41,5	14,6	61,9	164,0	616,9
13	4,181	1532,9	46,8	14,0	65,5	173,7	572,9
14	4,089	1518,7	46,1	12,8	63,6	169,0	607,5
15	4,133	1509,3	48,0	12,1	63,2	170,3	657,4
16	3,897	1504,1	42,9	14,3	66,1	172,7	666,6
17	4,046	1402,1	45,6	13,8	70,1	173,5	649,5
18	4,108	1594,6	47,7	14,1	58,9	168,7	668,2
19	4,072	1526,6	47,1	13,6	62,2	176,0	701,2
20	3,973	1486,7	47,6	13,0	56,4	173,6	730,8
21	4,082	1502,5	47,9	13,4	59,2	178,2	721,8

Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα (πείραμα #A5)

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	98,6	0,22	48,23	51,55	0,593	11	24,0	0,53	50,54	48,93	0,186
2	94,7	0,23	48,05	51,73	0,526	12	22,5	0,55	50,61	48,83	0,133
3	87,4	0,24	47,86	51,90	0,479	13	21,7	0,57	50,60	48,83	0,096
4	73,7	0,26	47,72	52,03	0,425	14	20,3	0,59	50,55	48,86	0,147
5	64,2	0,28	47,69	52,03	0,344	15	17,0	0,60	50,48	48,93	0,156
6	51,8	0,32	47,88	51,80	0,268	16	21,7	0,61	50,39	49,00	0,107
7	42,1	0,37	48,36	51,27	0,227	17	21,8	0,62	50,30	49,08	0,108
8	36,0	0,42	49,08	50,50	0,184	18	19,0	0,63	50,20	49,17	0,151
9	27,1	0,46	49,79	49,75	0,219	19	17,2	0,64	50,10	49,27	0,103
10	21,7	0,50	50,29	49,21	0,095	20	12,5	0,64	49,99	49,37	0,120
						21	12,8	0,65	49,88	49,47	0,149



*Πρωτογενή αποτελέσματα σύστασης παραγόμενου βιοαερίου (πείραμα #A5)*

<b>Ημέρα</b>	<b>%CH<sub>4</sub></b>	<b>%H<sub>2</sub></b>	<b>%H<sub>2</sub>S</b>	<b>%CO<sub>2</sub></b>	<b>Ημέρα</b>	<b>%CH<sub>4</sub></b>	<b>%H<sub>2</sub></b>	<b>%H<sub>2</sub>S</b>	<b>%CO<sub>2</sub></b>
1	58,57	0,11	0,12	38,85	11	60,62	0,02	0,12	40,50
2	60,34	0,05	0,07	39,87	12	59,48	0,03	0,10	41,57
3	60,08	0,03	0,13	39,17	13	59,30	0,10	0,12	40,22
4	59,95	0,08	0,12	39,12	14	60,65	0,06	0,11	41,09
5	59,53	0,04	0,11	39,41	15	58,92	0,07	0,10	40,44
6	58,28	0,05	0,09	41,18	16	58,63	0,04	0,10	40,68
7	58,98	0,06	0,14	41,21	17	60,25	0,10	0,12	41,08
8	58,69	0,04	0,08	39,97	18	60,14	0,07	0,15	41,20
9	60,08	0,07	0,13	40,23	19	60,25	0,06	0,10	40,34
10	59,19	0,06	0,12	40,58	20	60,20	0,05	0,10	40,50
					21	59,54	0,06	0,13	40,36

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ

### Αρχικές Συνθήκες

Fe	SO <sub>4</sub>	TOC	COD	TKN	TP	fats
0,242	0,414	9480,2	27702,6	315,1	66,4	0,3504

### Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης και σύσταση βιοαερίου

day	Q (L/d)	%CH <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%CO <sub>2</sub>	Cout (mgC/L)
1	6,459	76,26	0,37	2,94	24,20	457,4
2	8,421	61,19	0,24	1,05	36,54	485,2
3	8,681	57,60	0,22	0,59	39,26	486,2
4	8,477	62,61	0,22	0,45	37,35	488,1
5	8,212	57,68	0,21	0,39	41,67	453,6
6	9,366	56,53	0,21	0,40	43,29	470,8
7	10,938	63,14	0,24	0,35	34,20	782,7
8	17,922	65,86	0,24	0,22	30,70	1402,1
9	20,666	59,99	0,20	0,17	37,11	1840,4
10	22,876	61,80	0,17	0,15	39,71	2539,4
11	34,283	58,11	0,15	0,14	40,85	2442,5
12	39,776	60,34	0,14	0,12	36,11	2808,6
13	33,731	61,60	0,12	0,11	39,65	2485,8
14	41,369	60,09	0,10	0,11	39,97	1959,7
15	42,832	55,61	0,09	0,10	37,48	2404,3
16	46,676	60,79	0,09	0,10	38,80	1942,3
17	50,339	58,35	0,08	0,10	38,00	2014,6
18	46,608	62,37	0,08	0,10	38,80	1481,6
19	50,199	58,00	0,07	0,10	43,68	1419,8
20	50,838	58,88	0,07	0,10	40,31	1516,6
21	47,391	63,37	0,06	0,10	41,06	1385,5
22	48,029	60,93	0,06	0,10	37,63	1184,5
23	44,170	55,04	0,06	0,10	40,35	1315,1
24	46,900	63,08	0,06	0,10	41,30	1045,1
25	46,171	60,26	0,06	0,10	40,62	1237,4
26	43,570	59,48	0,06	0,10	39,46	1100,0
27	33,487	49,19	0,04	0,03	50,74	633,8
28	16,407	30,24	0,03	0,00	69,73	207,7
29	6,238	19,63	0,02	0,00	80,35	126,4
30	2,753	22,40	0,01	0,00	77,59	112,8
31	1,514	40,38	0,00	0,00	59,62	98,2
32	0,977	60,65	0,00	0,00	39,35	106,5

33	0,843	67,64	0,00	0,00	32,36	101,9
34	0,827	75,82	0,00	0,00	24,18	105,8
35	0,801	75,55	0,00	0,00	24,45	96,8
36	0,820	77,40	0,00	0,00	22,60	108,4
37	0,755	81,53	0,00	0,00	18,47	98,3
38	0,767	78,72	0,00	0,00	21,28	105,2
39	0,788	82,19	0,00	0,00	17,81	95,9
40	0,792	77,02	0,00	0,00	22,98	113,8
41	0,766	80,42	0,00	0,00	19,58	91,7
42	0,779	78,77	0,00	0,00	21,23	115,7
43	0,719	83,27	0,00	0,00	16,73	112,9
44	0,786	80,36	0,00	0,00	19,64	101,2
45	0,760	75,40	0,00	0,00	24,60	113,2
46	0,762	76,88	0,00	0,00	23,12	90,9
47	0,785	80,64	0,00	0,00	19,36	91,5
48	0,780	79,67	0,00	0,00	20,33	111,3
49	0,754	81,96	0,00	0,00	18,04	107,7
50	0,745	77,08	0,00	0,00	22,92	108,6
51	0,699	82,47	0,00	0,00	17,53	91,3
52	0,719	75,72	0,00	0,00	24,28	113,6
53	0,722	78,95	0,00	0,00	21,05	95,3
54	0,723	77,49	0,00	0,00	22,51	92,1
55	0,722	78,43	0,00	0,00	21,57	99,7
56	0,720	78,63	0,00	0,00	21,37	90,2
57	0,771	82,79	0,00	0,00	17,21	102,1
58	0,684	75,23	0,00	0,00	24,77	86,8
59	0,712	76,66	0,00	0,00	23,34	98,2
60	0,694	79,32	0,00	0,00	20,68	98,3
61	0,752	78,45	0,00	0,00	21,55	83,8
62	0,688	80,46	0,00	0,00	19,54	103,6
63	0,728	75,43	0,00	0,00	24,57	99,5
64	0,689	77,78	0,00	0,00	22,22	103,6
65	0,719	81,82	0,00	0,00	18,18	117,0
66	0,676	79,72	0,00	0,00	20,28	113,0
67	0,693	75,44	0,00	0,00	24,56	88,3
68	0,658	75,87	0,00	0,00	24,13	96,0
69	0,677	75,40	0,00	0,00	24,60	107,0
70	0,702	79,81	0,00	0,00	20,19	98,2
71	0,716	80,39	0,00	0,00	19,61	93,1
72	0,706	78,56	0,00	0,00	21,44	89,7
73	0,707	78,35	0,00	0,00	21,65	111,3
74	0,696	79,70	0,00	0,00	20,30	95,0
75	0,697	75,94	0,00	0,00	24,06	90,5
76	0,677	74,45	0,00	0,00	25,55	113,0
77	0,654	79,85	0,00	0,00	20,15	114,0
78	0,660	79,22	0,00	0,00	20,78	111,5

*Πρωτογενή αποτελέσματα εξόδου αναερόβιας χώνευσης*

Ημέρα	N(mg/L)	S(mg/L)	Fe(mg/L)	Ca(mg/L)	VSS out (mg/L)
1	61,8	32,8	126,6	15,4	94,0
2	66,9	19,3	102,7	47,4	152,0
3	70,3	13,2	77,8	73,4	153,9
4	71,1	11,0	67,9	89,9	184,0
5	73,8	11,0	69,1	105,2	190,2
6	88,7	9,4	71,9	125,1	206,7
7	114,3	9,6	71,4	134,7	220,2
8	112,8	11,2	71,3	146,1	212,1
9	106,0	12,6	58,6	153,7	261,6
10	98,1	12,3	57,7	163,2	290,8
11	102,3	14,2	67,5	159,3	302,1
12	93,8	12,0	58,1	162,7	321,9
13	85,1	12,2	62,1	178,2	352,6
14	82,2	12,7	61,8	171,5	377,1
15	78,7	13,1	66,6	178,7	413,8
16	76,9	13,5	71,7	171,9	442,3
17	71,7	14,6	67,9	169,0	446,3
18	75,3	13,2	57,9	177,8	488,9
19	67,4	11,4	59,4	169,6	521,4
20	75,4	13,4	59,6	170,1	556,2
21	71,8	11,7	68,5	182,8	642,3
22	69,9	13,1	65,7	172,8	655,1
23	70,8	13,6	64,0	180,0	648,5
24	74,5	13,5	63,1	173,4	707,8
25	66,2	13,9	63,9	177,0	725,6
26	69,8	12,9	69,8	167,8	765,9

Πρωτογενή αποτελέσματα μετρήσεων VFA αντιδραστήρα

Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK	Ημέρα	VFA (mg Ac/L)	Ac %	Prop%	But%	VFA/ALK
1	97,2	2,84	52,20	47,06	0,300	14	852,5	0,28	53,80	45,78	0,492
2	98,6	0,70	47,15	49,11	0,277	15	841,7	0,28	55,32	45,79	0,422
3	102,4	0,66	49,65	50,95	0,273	16	677,7	0,30	53,22	45,09	0,344
4	87,5	0,66	50,02	48,09	0,285	17	672,1	0,32	53,12	42,43	0,300
5	94,9	0,68	46,98	52,12	0,272	18	545,9	0,37	57,24	42,97	0,277
6	93,5	0,69	50,14	50,86	0,272	19	458,9	0,40	61,18	41,90	0,233
7	159,0	0,81	48,90	49,85	0,322	20	403,8	0,48	56,37	39,66	0,198
8	282,2	0,65	47,75	50,93	0,362	21	333,7	0,49	60,16	41,45	0,152
9	442,4	0,53	49,50	48,91	0,421	22	305,9	0,57	58,43	39,80	0,139
10	659,2	0,44	53,24	49,36	0,443	23	254,5	0,60	60,48	42,74	0,119
11	693,5	0,38	50,01	49,43	0,451	24	215,5	0,66	54,60	41,74	0,122
12	756,4	0,34	51,09	48,63	0,492	25	189,3	0,64	57,09	39,52	0,106
13	847,7	0,30	55,07	44,83	0,487	26	188,6	0,65	57,71	42,51	0,105

Πρωτογενή αποτελέσματα χαρακτηριστικών λάσπης

Ημ	VSS (mgVSS/L)	TSS (mgVSS/L)	VSS/TSS	Fe(mgFe/gVSS)	fats (mgfats/gVSS)	Ca (mgCa/gVSS)	d(μm)
3	19393,0	31947,8	0,607	21,9	48,1	55,7	942
7	33265,5	47181,4	0,705	18,3	36,4	48,5	1035
11	37928,5	51747,8	0,733	26,3	47,5	43,6	1017
14	40314,8	48079,1	0,839	27,0	47,4	41,5	1064
17	40464,6	54313,0	0,745	30,6	54,0	37,8	1029
21	44044,1	56771,0	0,776	34,5	57,9	34,7	1134
23	45469,0	60036,3	0,757	33,4	57,4	27,4	1135
26	45998,8	58028,9	0,793	33,7	67,1	27,4	1076
78	44243,0	57941,5	0,764	35,5	65,8	29,6	1109