



Πολυτεχνείο Κρήτης

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

Εργαστήριο Σχεδιασμού Περιβαλλοντικών Διεργασιών

**ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥ
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΙΩΝ ΣΕ
ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ ΤΗΣ
ΚΡΗΤΗΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΤΑΤΑΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ-ΡΑΦΑΗΛ

Τριμελής εξεταστική επιτροπή:

Πέτρος Γκίκας (Επιβλέπων), Καθηγητής

Αλέξανδρος Στεφανάκης, Επίκουρος Καθηγητής

Κωσταντίνος Χρυσικόπουλος, Καθηγητής

Χανιά, Οκτώβριος 2022

«Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.»

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Πέτρο Γκίκα για το συντονισμό όλων των συντελεστών και προσώπων που εργάστηκαν και βοήθησαν ώστε να εκπονηθεί η παρούσα διπλωματική.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτωρ κα Ανθούλα Μάναλη, για την πολύτιμη βοήθεια κατά την διάρκεια του πειραματικού μέρους της εργασίας μου καθώς και για τις χρήσιμες συμβουλές για τη συγγραφή της εργασίας.

Ευχαριστώ το εργαζόμενο προσωπικό των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων Χανίων, Ρεθύμνου και Ηρακλείου για την βοήθεια τους στη συλλογή των δειγμάτων και την παροχή πληροφοριών όσον αφορά τη λειτουργία των εγκαταστάσεων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα επεξεργασίας και ελέγχου ποιότητας νερών της δημοτικής επιχείρησης ύδρευσης και αποχέτευσης Χανίων για την παροχή χρήσιμων πληροφοριών σχετικά με αναλύσεις των λυμάτων.

Αφιερώνω την εργασία αυτή στους γονείς μου για την υποστήριξη τους σε κάθε μου βήμα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα λίπη και έλαια αποτελούν τα κυριότερα οργανικά συστατικά των αστικών λυμάτων, ενώ η απομάκρυνση τους κρίνεται αναγκαία, καθώς δυσχεραίνουν τη λειτουργία των Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) και έχουν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η απομόνωση των λιπών και ελαίων από την υπερκείμενη στιβάδα εξαμμητών από ΕΕΛ της Κρήτης, καθώς και η αξιολόγηση του ενεργειακού περιεχομένου τους. Στα πλαίσια της εργασίας, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία από τις ΕΕΛ Χανίων, Ρεθύμνου και Ηρακλείου, σε τρεις διαφορετικές χρονικές περιόδους (09/2021, 11/2021, 01/2022). Κατόπιν, τα δείγματα υπέστησαν τη διαδικασία της εκχύλισης προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωσή τους σε λίπη και έλαια, και μετρήθηκε η Ανώτερη Θερμογόνοος Δύναμη (Higher Heating Value, HHV) τους.

Εξαιτίας της υψηλής ετερογένειας των δειγμάτων μεταξύ των ΕΕΛ, ο διαχωρισμός των αποτελεσμάτων βασίστηκε στη μορφή των δειγμάτων (υγρή ή στερεή). Όσον αφορά τα υγρά δείγματα, η υψηλότερη μέση συγκέντρωση λιπών και ελαίων παρουσιάστηκε στην ΕΕΛ Ηρακλείου ($23,1 \pm 8,4$ g/L). Τα δείγματα των ΕΕΛ Ρεθύμνου και Χανίων βρέθηκαν να έχουν συγκεντρώσεις $19,4$ g/L και $7,9 \pm 3,4$ g/L, αντίστοιχα, ενώ η μέση συγκέντρωση για όλες τις ΕΕΛ μαζί, ανέρχεται σε $19,1 \pm 9,7$ g/L. Όσον αφορά τα στερεά δείγματα, η μέση συγκέντρωση λιπών και ελαίων στην ΕΕΛ Χανίων βρέθηκε υψηλότερη ($490,6 \pm 246,4$ mg/g) σε σύγκριση με την ΕΕΛ Ρεθύμνου ($122,2 \pm 7,7$ mg/g), ενώ η μέση συγκέντρωση για όλες τις ΕΕΛ μαζί ανέρχεται σε $367,8 \pm 265,8$ mg/g. Από την ΕΕΛ Ηρακλείου δεν συλλέχθηκε στερεό δείγμα.

Όσον αφορά το ενεργειακό περιεχόμενο των απομονωμένων λιπών και ελαίων, τα δείγματα από την ΕΕΛ Ηρακλείου παρουσίασαν τον υψηλότερο μέσο όρο HHV ($43,6 \pm 0,7$ MJ/kg), σε σύγκριση με τα Χανιά ($42,0 \pm 1,8$ MJ/kg) και το Ρέθυμνο ($40,2 \pm 3,3$ MJ/kg), ενώ ο μέσος όρος όλων των ΕΕΛ βρέθηκε να είναι ($41,9 \pm 1,1$ MJ/kg).

Συμπερασματικά, παρά τη μεγάλη ετερογένεια των αρχικών δειγμάτων, οι τιμές της θερμογόνοος δύναμης και συνεπώς το ενεργειακό τους περιεχόμενο είναι παρόμοιο. Επίσης, το υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο των απομονωμένων λιπών και ελαίων τα καθιστά ιδανική πρώτη ύλη για την παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων, όπως το βιοντίζελ, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών των ΕΕΛ.

Λέξεις κλειδιά: ΕΕΛ, λίπη και έλαια, εκχύλιση, θερμογόνοος δύναμη.

ABSTRACT

Fats and oils are the main organic components of urban wastewater, and their removal is considered necessary as they hamper the operation of Wastewater Treatment Plants (WWTPs) and have negative impacts on the environment.

The aim of the present thesis is to isolate fats and oils from the overlying layer of degreasers from WWTPs in Crete and to evaluate their energy content. Within the framework of the thesis, sampling was carried out from the WWTPs of Chania, Rethymnon and Heraklion, in three different time periods (09/2021, 11/2021, 01/2022). The samples were then subjected to the extraction procedure in order to determine their concentration of fats and oils, and their Higher Heating Value (HHV) was measured.

Due to the high heterogeneity of the samples between the WWTPs, the separation of the results was based on the form of the samples (liquid or solid). For the liquid samples, the highest average concentration of fats and oils was found in the Heraklion WWTP (23.1 ± 8.4 g/L). Samples from the Rethymno and Chania WWTPs were found to have concentrations of 19.4 g/L and 7.9 ± 3.4 g/L, respectively, while the average concentration for all the WWTPs together was 19.1 ± 9.7 g/L. Regarding solid samples, the average concentration of fats and oils in the Chania WWTP was found to be higher (490.6 ± 246.4 mg/g) compared to the Rethymnon WWTP (122.2 ± 7.7 mg/g), while the average concentration for all WWTPs together was 367.8 ± 265.8 mg/g. No solid sample was collected from the Heraklion WWTP.

Regarding the energy content of the isolated fats and oils, samples from the Heraklion WWTP showed the highest average HHV ($43,6 \pm 0,7$ MJ/kg), compared to Chania ($42,0 \pm 1,8$ MJ/kg) and Rethymno ($40,2 \pm 3,3$ MJ/kg), while the average of all WWTPs was found to be ($41,9 \pm 1,0$ MJ/kg).

In conclusion, despite the great heterogeneity of the original samples, the values of the calorific value and therefore the energy content are similar. Furthermore, the high energy content of the isolated fats and oils makes them an ideal raw material for the production of alternative fuels, such as biodiesel, which can be used to meet the energy needs of WWTPs.

Keywords: WWTPs, fats and oils, extraction, calorific value.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11
Κεφάλαιο 1 ^ο Αστικά λύματα	12
1.1 Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand, BOD)	14
1.2 Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD).....	15
1.3 Ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon, TOC)	15
1.4 Διαλυμένο Οξυγόνο (Dissolved Oxygen, DO).....	16
1.5 Στερεά (Solids, S).....	16
1.6 Φώσφορος (Phosphorous, P).....	17
1.7 Άζωτο (Nitrogen, N)	18
1.8 Λίπη και Έλαια (Oil and Grease)	19
Κεφάλαιο 2 ^ο Επεξεργασία αστικών λυμάτων	20
2.1 Προ – επεξεργασία.....	20
2.2 Πρωτοβάθμια επεξεργασία.....	21
2.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία	22
2.4 Τριτοβάθμια επεξεργασία	23
Κεφάλαιο 3 ^ο Λίπη και έλαια στα αστικά λύματα.....	26
3.1 Γενικά χαρακτηριστικά λιπών και ελαίων σε ΕΕΛ	26
3.2 Σύσταση των λιπών και ελαίων σε ΕΕΛ	27
3.3 Αναγκαιότητα απομάκρυνσης λιπών και ελαίων κατά την επεξεργασία των λυμάτων.....	28
3.4 Μεθοδολογία απομάκρυνσης λιπών και ελαίων σε ΕΕΛ.....	29
3.5 Διαχείριση λιπών και ελαίων σε ΕΕΛ.....	29
3.6 Απομόνωση λιπών και ελαίων από τη στοιβάδα της απολίπανσης με τη μέθοδο της εκχύλισης.....	30
3.7 Μέθοδοι επεξεργασίας και αναλύσεων	30
3.7.1 Διαχωρισμός – βαρυμετρική μέθοδος (the partition – gravimetric method) ..	31
3.7.2 Διαχωρισμός – μέθοδος υπέρυθρων (the partition – infrared method)	32
3.7.3 Μέθοδος Soxhlet (Soxhlet method)	33
3.7.4 Τροποποιημένη μέθοδος Soxhlet για ιλύ (Extraction method for sludge samples)	34

3.7.5 Μέθοδος μέτρησης υδρογονανθράκων (Hydrocarbons measuring method).	34
3.8 Ενεργειακό περιεχόμενο λιπών και ελαίων	35
3.8.1 Αξιολόγηση ενεργειακού περιεχομένου των απομονωμένων λιπών και ελαίων	35
3.8.2 Δυνατότητες αξιοποίησης του ενεργειακού περιεχομένου των απομονωμένων λιπών και ελαίων	37
Κεφάλαιο 4° ΕΕΛ στην Κρήτη	39
4.1 Γεωγραφική κατανομή των ΕΕΛ και δυναμικότητες	39
4.2 Διαχείριση των λιπών και ελαίων στις ΕΕΛ της Κρήτης	42
Σκοπός της διπλωματικής εργασίας	43
Κεφάλαιο 5° Πειραματική διαδικασία	44
5.1 Συλλογή δειγμάτων από ΕΕΛ της Κρήτης	44
5.2 Μέθοδος δειγματοληψίας και αποθήκευση δειγμάτων	45
5.3 Εκχύλιση	45
5.3.1 Αναλώσιμα – Σκεύη – Όργανα	46
5.3.2 Διαδικασία εκχύλισης	47
5.4 Θερμογόνος δύναμη	51
5.4.1 Αναλώσιμα – Σκεύη – Όργανα	51
5.4.2 Υπολογισμός θερμογόνου δύναμης	52
Κεφάλαιο 6° Αποτελέσματα – Συζήτηση	56
6.1 Αποτελέσματα	56
6.1.1 Εκχυλίσεις δειγμάτων	56
6.1.2 Θερμογόνος δύναμη εκχυλισμένων δειγμάτων	68
6.2 Συζήτηση	76
6.2.1 Πειράματα εκχύλισης – θερμιδομέτρησης λιπών και ελαίων	76
6.2.2 Δυσκολίες και περιορισμοί κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων	78
6.2.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	79
Κεφάλαιο 7° Συμπεράσματα – Προτάσεις	81
Κεφάλαιο 8° Βιβλιογραφία	82
8.1 Ελληνική	82
8.2 Ξένα	84
Κεφάλαιο 9° Παράρτημα	89
Υπολογισμός ανώτερης θερμογόνου δύναμης εκχυλισμένων λιπών και ελαίων	89

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Τυπική σύνθεση ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων [Metcalf & Eddy, 2017].	12
Πίνακας 1.2 Επιτρεπόμενα όρια επεξεργασμένων λυμάτων [ΚΥΑ 5673/400/1997 (Β192)].	13
Πίνακας 3.1 Τυπικές τιμές συγκεντρώσεων λιπών και ελαίων ανάλογα το είδος των αποβλήτων [Michigan Department of Environmental Quality, 2019].	26
Πίνακας 3.2 Σύσταση λιπών και ελαίων σε λιποειδή. [Ανδρικόπουλος, 2015].	28
Πίνακας 3.3 Ανώτερη θερμογόνο δύναμη συμβατικών καυσίμων [Engineering ToolBox Fuels – Higher Heating Values, 2003].	36
Πίνακας 4.1 Γεωγραφική Κατανομή και δυναμικότητες των ΕΕΛ της Κρήτης [Βάση δεδομένων παρακολούθησης λειτουργίας ΕΕΛ, Ειδική Γραμματία Υδάτων – Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, 2018].	39
Πίνακας 5.1 Σημείο δειγματοληψίας ανά περίοδο από τις τρεις ΕΕΛ.	44
Πίνακας 5.2 Παράμετροι εκχύλισης οργάνου Soxtherm [ΑΡΗΑ, 1999].	50
Πίνακας 6.1 Μετρήσεις συγκεντρώσεων και στατιστικές παράμετροι για ρευστό δείγμα ΕΕΛ Χανίων (Δειγματοληψία 1).	57
Πίνακας 6.3 Μετρήσεις συγκεντρώσεων και στατιστικές παράμετροι για ρευστό δείγμα ΕΕΛ Χανίων (Δειγματοληψία 2).	60
Πίνακας 6.5 Μετρήσεις συγκεντρώσεων και στατιστικές παράμετροι για μη ρευστό δείγμα ΕΕΛ Ρεθύμνου (Δειγματοληψία 2).	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Πίνακας 6.6 Μάζα ξηρού δείγματος σε κάθε thimbles κατά την εκχύλιση δείγματος και παραγόμενες ποσότητες λιπών και ελαίων (ΕΕΛ Ρεθύμνου).	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Πίνακας 6.8 Στατιστικές παράμετροι μετρήσεων δειγματοληψίας 1 για τις 3 ΕΕΛ.	70
Πίνακας 6.9 Στατιστικές παράμετροι μετρήσεων δειγματοληψίας 2 για τις 3 ΕΕΛ.	73
Πίνακας 6.10 Στατιστικές παράμετροι μετρήσεων δειγματοληψίας 3 για ΕΕΛ Χανίων - Ρεθύμνου.	75

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1 Κώνοι Imhoff [Global Aquaculture Alliance, 2017].	17
Εικόνα 2.1 Τυπική διάταξη αυτοκαθαριζόμενων εσχάρων (1. Επίπεδη, 2. Καμπύλη, 3. Κυλινδρικού ιμάντα) [Γκίκας, 2020].	20
Εικόνα 2.2 Τυπικές διατάξεις εξαμμωτών (1. Σταθερής ροής, 2. Αεριζόμενος, 3. Κυκλωνοειδούς ροής) [Γκίκας, 2020].	21
Εικόνα 2.3 Τυπικές διατάξεις δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης (1. Ορθογωνικής διατομής, 2. Κυκλικής διατομής) [Γκίκας, 2020].	22
Εικόνα 2.4 Τυπική διάταξη δεξαμενής αερισμού [ΕΕΛ Χανίων, 2009].	23
Εικόνα 2.5 Τυπική διάταξη δεξαμενής χλωρίωσης [ΕΕΛ Πλατανιά, 2020].	24
Εικόνα 3.1 Τυπική διάταξη εξάμμωσης – στιβάδας απολίπανσης – φρεατίου συλλογής λιπών [ΕΕΛ Χανίων, 2021].	27
Εικόνα 5.3 Τυπική διάταξη διαχωρισμού λιπών και ελαίων με τη βαρυμετρική μέθοδο [Mimoza – Marmara University, 2020].	32
Εικόνα 5.4 Σχηματική παράσταση λειτουργίας φασματοφωτόμετρου [Καρκαλούσος, 2015].	33
Εικόνα 5.5 Διάταξη συστήματος φιλτραρίσματος κενού [Εργαστήριο Σχεδιασμού Περιβαλλοντικών Διεργασιών Πολυτεχνείου Κρήτης, 2022].	34
Εικόνα 4.1 Γεωγραφική Κατανομή των ΕΕΛ του νησιού της Κρήτης και Έλεγχος ορθής λειτουργίας [Βάση δεδομένων παρακολούθησης λειτουργίας ΕΕΛ, Ειδική Γραμματία Υδάτων – Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, 2018].	41
Εικόνα 5.2 Δειγματοληψία μέσα από φρεάτιο συλλογής λιπών [ΕΕΛ Ρεθύμνου, 2021].	45
Εικόνα 5.6 Διάταξη συστήματος Soxtherm – Μονάδας ελέγχου (Variostat).	47
Εικόνα 5.7 Διάταξη συστήματος Soxtherm κατά την εκχύλιση δείγματος.	48
Εικόνα 5.8 Φυγοκέντριση δειγμάτων υγρών αποβλήτων (πυκνά).	49
Εικόνα 5.9 Αποθήκευση εκχυλισμένων λιπών και ελαίων.	50
Εικόνα 5.10 Θερμιδόμετρο βόμβας οξυγόνου (XRY-1A Oxygen Bomb Calorimeter).	51
Εικόνα 5.11 Κεφαλή βόμβας οξυγόνου, τοποθετημένο σύρμα ανάφλεξης στους δύο πόλους και 1g δείγματος στο χωνευτήριο.	52
Εικόνα 5.12 Βόμβα οξυγόνου και διάταξη φιάλης οξυγόνου.	53
Εικόνα 5.13 Τοποθέτηση βόμβας οξυγόνου στο θερμιδόμετρο.	53
Εικόνα 5.14 Πίνακας ελέγχου θερμιδόμετρου (Ενδείξεις Stir και Reset).	54
Εικόνα 5.15 Ένδειξη Ignite και 7 ^η από τις 31 συνολικά αναγραφόμενες τιμές.	54
Εικόνα 5.16 Δείγμα λιπών και ελαίων μετά την ολοκλήρωση της θερμιδομέτρησης [Εργαστήριο Σχεδιασμού Περιβαλλοντικών Διεργασιών Πολυτεχνείου Κρήτης, 2021].	55
Εικόνα 6.1 500mL δείγματος μέσα από κανάλι εξάμμωσης (ΕΕΛ Ηρακλείου).	57
Εικόνα 6.2 500mL δείγματος μέσα από κανάλι εξάμμωσης (ΕΕΛ Χανίων).	58
Εικόνα 6.3 500mL δείγματος μέσα από το φρεάτιο συλλογής λιπών (ΕΕΛ Ρεθύμνου).	58
Εικόνα 6.4 1L δείγματος έπειτα από φυγοκέντριση και περισυλλογή των επιπλεόντων (ΕΕΛ Ηρακλείου).	60
Εικόνα 6.5 Φίλτρα έπειτα από διήθηση υγρού - αραιού δείγματος (ΕΕΛ Χανίων).	61
Εικόνα 6.6 1L αραιού δείγματος (ΕΕΛ Ηρακλείου).	62
Εικόνα 6.7 Δείγμα από φρεάτιο συλλογής λιπών (ΕΕΛ Χανίων).	64
Εικόνα 6.8 Ξηρό δείγμα μέσα από φρεάτιο συλλογής λιπών (ΕΕΛ Ρεθύμνου).	67

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Γράφημα 6.1 Συγκεντρώσεις λιπών και ελαίων ρευστού δείγματος ΕΕΛ Ηρακλείου και μέσος όρος [Δειγματοληψία 1].	56
Γράφημα 6.2 Συγκεντρώσεις λιπών και ελαίων ρευστού δείγματος ΕΕΛ Ηρακλείου και μέσος όρος [Δειγματοληψία 2].	59
Γράφημα 6.3 Συγκεντρώσεις λιπών και ελαίων ρευστού δείγματος ΕΕΛ Ηρακλείου και μέσος όρος [Δειγματοληψία 3].	61
Γράφημα 6.4 Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις συγκεντρώσεων ρευστών δειγμάτων των ΕΕΛ.	63
Γράφημα 6.5 Συγκεντρώσεις λιπών και ελαίων μη ρευστού δείγματος ΕΕΛ Χανίων και μέσος όρος [Δειγματοληψία 1].	64
Γράφημα 6.6 Συγκεντρώσεις λιπών και ελαίων μη ρευστού δείγματος ΕΕΛ Χανίων και μέσος όρος [Δειγματοληψία 3].	66
Γράφημα 6.7 Συγκεντρώσεις λιπών και ελαίων μη ρευστού δείγματος ΕΕΛ Ρεθύμνου και μέσος όρος [Δειγματοληψία 3].	66
Γράφημα 6.8 Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις συγκεντρώσεων μη ρευστών δειγμάτων των ΕΕΛ.	67
Γράφημα 6.9 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη HHV (MJ/kg) και μέσος όρος μετρήσεων για δείγμα από ΕΕΛ Ηρακλείου [Δειγματοληψία 1].	68
Γράφημα 6.10 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη HHV (MJ/kg) και μέσος όρος μετρήσεων για δείγμα από ΕΕΛ Χανίων [Δειγματοληψία 1].	69
Γράφημα 6.11 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη HHV (MJ/kg) και μέσος όρος μετρήσεων για δείγμα από ΕΕΛ Ρεθύμνου [Δειγματοληψία 1].	70
Γράφημα 6.12 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη HHV (MJ/kg) και μέσος όρος μετρήσεων για δείγμα από ΕΕΛ Ηρακλείου [Δειγματοληψία 2].	71
Γράφημα 6.13 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη HHV (MJ/kg) και μέσος όρος μετρήσεων για δείγμα από ΕΕΛ Χανίων [Δειγματοληψία 2].	71
Γράφημα 6.14 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη HHV (MJ/kg) και μέσος όρος μετρήσεων για δείγμα από φρεάτιο συλλογής λιπών της ΕΕΛ Χανίων [Δειγματοληψία 2].	72
Γράφημα 6.15 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη HHV (MJ/kg) και μέσος όρος μετρήσεων για δείγμα από φρεάτιο συλλογής λιπών της ΕΕΛ Ρεθύμνου [Δειγματοληψία 2].	73
Γράφημα 6.16 Ανώτερη θερμογόνος HHV (MJ/kg) δύναμη και μέσος όρος μετρήσεων για δείγμα από ΕΕΛ Χανίων [Δειγματοληψία 3].	74
Γράφημα 6.17 Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις μετρήσεων ανώτερης θερμογόνου δύναμης HHV (MJ/kg).	75
Γράφημα 6.18 Τυπικές τιμές ανώτερης θερμογόνου δύναμης HHV (MJ/kg) καυσίμων καθώς και μέσος όρος ανώτερης θερμογόνου δύναμης για το σύνολο των ΕΕΛ.	78

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Καθημερινά, μεγάλες ποσότητες από λίπη και έλαια, παραπροϊόντα από την προετοιμασία φαγητού στα νοικοκυριά και τις επιχειρήσεις, καταφθάνουν στις ΕΕΛ σε όλη την Ελλάδα. Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στις ΕΕΛ της Κρήτης, στις οποίες λόγω του αυξημένου τουριστικού ενδιαφέροντος, ιδιαίτερα τους θερινούς μήνες, παράγεται σημαντική ποσότητα λιπών και ελαίων.

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος διαχείρισης των εισερχομένων λιπών και ελαίων στις ΕΕΛ είναι η διάθεση τους σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ). Όσον αφορά τη προστασία του περιβάλλοντος ωστόσο, η επαναχρησιμοποίηση, επεξεργασία και ενεργειακή αξιοποίηση τους μέσα στις ΕΕΛ είναι προτιμότερη και επιβάλλεται από την ελληνική νομοθεσία (ΚΥΑ 29407/3508). Συγκεκριμένα, σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία είναι υποχρεωτική η σταδιακή μείωση της διάθεσης βιοαποδομήσιμων αστικών αποβλήτων στους ΧΥΤΑ, συμπεριλαμβανομένων των λιπών και ελαίων, στοχεύοντας στην μείωση έκλυσης μεθανίου και στην προστασία του υδροφόρου ορίζοντα [Demirbas, 2009].

Η παρουσία λιπών και ελαίων σε μια ΕΕΛ είναι εμφανής στη διεργασία της εξάμμωσης και πιο συγκεκριμένα στα κανάλια απολίπανσης. Η μορφή τους μπορεί να χαρακτηριστεί ως ημι-στερεή, ενώ λόγω του χαμηλού τους ειδικού βάρους και της υποβοήθησης με αερισμό, επιπλέουν στην επιφάνεια. Τα επιπλέοντα που συγκεντρώνονται στην επιφάνεια των καναλιών απολίπανσης, απομακρύνονται με επιφανειακό ξέστρο και οδηγούνται σε ενσωματωμένο θάλαμο συλλογής επιπλεόντων. Στη συνέχεια οδεύουν προς περαιτέρω επεξεργασία πριν την κατάληξη τους σε ΧΥΤΑ.

Τα λίπη και έλαια έχουν παρόμοια σύσταση, ωστόσο δεν έχουν αυστηρά καθορισμένα χαρακτηριστικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα απόβλητα μαγειρικά έλαια, που τις περισσότερες φορές καταλήγουν στις ΕΕΛ, προέρχονται από ένα μείγμα ελαίων και ζωικών λιπών με διαφορετικά χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά. Η ποιότητα των αποβλήτων ελαίων διαφέρει καθώς εξαρτάται από τον τύπο του ελαίου που χρησιμοποιήθηκε, τις διαφορετικές μαγειρικές πρακτικές καθώς και τα συστήματα αποθήκευσης και συλλογής των αποβλήτων ελαίων (λιποσυλλέκτες). Όσον αφορά τα φυσικά χαρακτηριστικά τους, τα λίπη και έλαια είναι βιοαποδομήσιμα, αδιάλυτα στο νερό, αλλά διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες [Parageorgiou, 2009].

Όσον αφορά την επεξεργασία και ενεργειακή αξιοποίηση των λιπών και ελαίων υπάρχουν πολλοί τρόποι για να πραγματοποιηθεί. Ο πιο διαδεδομένος είναι εκείνος της αναερόβιας χώνευσης, όπου μειώνεται σημαντικά το οργανικό τους περιεχόμενο και παράγεται μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) [Γκίκας, 2020]. Τέλος, πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί την τελευταία δεκαετία, για την αξιοποίηση των λιπών και ελαίων και πιο συγκεκριμένα για τη μετατροπή τους σε βιοντίζελ.

Κεφάλαιο 1^ο Αστικά λύματα

«Αστικά υγρά απόβλητα ή λύματα ορίζονται ως το σύνολο των υγρών απορροών ή των ρύπων που μεταφέρονται από την υγρή φάση και απομακρύνονται από κατοικίες, εμπορικές και βιομηχανικές εγκαταστάσεις» [Metcalf & Eddy, 2017]. Στα παραπάνω περιλαμβάνονται επίσης τα υπόγεια ύδατα, επιφανειακά νερά και όμβρια ύδατα που βρίσκονται στην περιοχή.

Η ανεξέλεγκτη διάθεση αστικών λυμάτων σε φυσικούς αποδέκτες αποτελεί σημαντικό κίνδυνο για την δημόσια υγεία αλλά και το ίδιο το περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, η συσσώρευση των ανεπεξέργαστων λυμάτων με την ταυτόχρονη αποσύνθεση του οργανικού τους περιεχομένου έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή έντονων δύσσομων αερίων καθώς και αισθητική υποβάθμιση του τοπίου. Ταυτοχρόνως, οι παθογόνοι μικροοργανισμοί που εμπεριέχονται στα ανεπεξέργαστα λύματα αποτελούν ιδιαίτερο κίνδυνο για τη μετάδοση διαφόρων μολυσματικών ασθενειών. Αξίζει να σημειωθεί επίσης πως τα αστικά λύματα περιέχουν υψηλό ποσοστό θρεπτικών συστατικών, τα οποία επιτυγχάνουν την ανάπτυξη υδρόβιων φυτών οδηγώντας σε ανεπιθύμητα φαινόμενα όπως εκείνο του ευτροφισμού. Από την πληθώρα των συστατικών, υπάρχουν και ορισμένα που είναι ιδιαίτερος τοξικά και μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο, ακόμα και μεταλλάξεις.

Ο χαρακτηρισμός των αστικών λυμάτων μπορεί να γίνει σύμφωνα με τη φυσική, χημική και βιολογική τους σύνθεση ενώ «η κατανόηση της φύσης των αστικών λυμάτων είναι απαραίτητη για τον σωστό σχεδιασμό των διαδικασιών συλλογής, επεξεργασίας και επαναχρησιμοποίησης» [Metcalf & Eddy, 2017]. Μπορούμε να ομαδοποιήσουμε τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αστικών λυμάτων σε τρεις κατηγορίες: φυσικά (θερμοκρασία, θολότητα, χρώμα κλπ.), χημικά τα οποία μπορούν να διαιρεθούν σε οργανικά (άζωτο, φώσφορος κλπ.) και ανόργανα (pH, αλκαλικότητα κλπ.) καθώς και βιολογικά (βακτηρίδια, μικροοργανισμοί κλπ.). Η τυπική σύνθεση των ανεπεξέργαστων υγρών οικιακών αποβλήτων φαίνεται στον πίνακα 1.1.

Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με πρόσφατη μελέτη που πραγματοποιήθηκε, λαμβάνοντας υπόψιν 17 ΕΕΛ σε όλη την Ελλάδα, η ημερήσια παραγωγή αστικών λυμάτων ανά κάτοικο κυμαίνεται μεταξύ (Population Equivalent, PE) $0.052\text{m}^3/\text{PE}\cdot\text{d}$ και $0.426\text{m}^3/\text{PE}\cdot\text{d}$ [Siatou et al., 2020].

Πίνακας 1.1.1 Τυπική σύνθεση ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων [Metcalf & Eddy, 2017].

Ρυπαντές	Μονάδα	Συγκέντρωση		
		Χαμηλή	Μεσαία	Υψηλή
Στερεά, ολικά (TS)	mg/L	390	720	1230
Διαλυμένα, ολικά	mg/L	270	500	860
Σταθερά	mg/L	160	300	520
Πτητικά	mg/L	110	200	340
Αιωρούμενα στερεά, ολικά	mg/L	120	210	400
Σταθερά	mg/L	25	50	85
Πτητικά	mg/L	95	160	315
Καθιζάνοντα στερεά	mg/L	5	10	20
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο,	mg/L	110	190	350

5d, 20 °C (BOD ₅ , 20°C)				
Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)	mg/L	80	140	260
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	mg/L	250	430	800
Ολικό άζωτο	mg/L	20	40	70
Οργανικό άζωτο (ουρία, πρωτεΐνες)	mg/L	8	15	25
Ελεύθερη αμμωνία	mg/L	12	25	45
Νιτρικά	mg/L	0	0	0
Νιτρώδη	mg/L	0	0	0
Ολικός φώσφορος	mg/L	4	7	12
Οργανικός φώσφορος (Απορρυπαντικά, εντομοκτόνα)	mg/L	1	2	4
Ανόργανος	mg/L	3	5	8
Χλωριόντα	mg/L	30	50	90
Θειικά	mg/L	20	30	50
Έλαια και λίπη	mg/L	50	90	100
Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC)	μg/L	< 100	100 – 400	> 400
Ολικά κολοβακτηρίδια	Αριθμός/ 100 mL	10 ⁶ – 10 ⁸	10 ⁷ – 10 ⁹	10 ⁷ – 10 ¹⁰
Κοπρανώδη κολοβακτηρίδια	Αριθμός/ 100 mL	10 ³ – 10 ⁵	10 ⁴ – 10 ⁶	10 ⁵ – 10 ⁸

Για τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας και την προστασία του περιβάλλοντος, έχουν θεσπιστεί όρια όσον αφορά την απόρριψη των επεξεργασμένων λυμάτων. Τα ανώτερα επιτρεπόμενα όρια σύμφωνα με την νομοθεσία ΚΥΑ 5673/400/1997 (Β192), για την απόρριψη των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων στους αποδέκτες φαίνονται στον πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.1.2 Επιτρεπόμενα όρια επεξεργασμένων λυμάτων [ΚΥΑ 5673/400/1997 (Β192)].

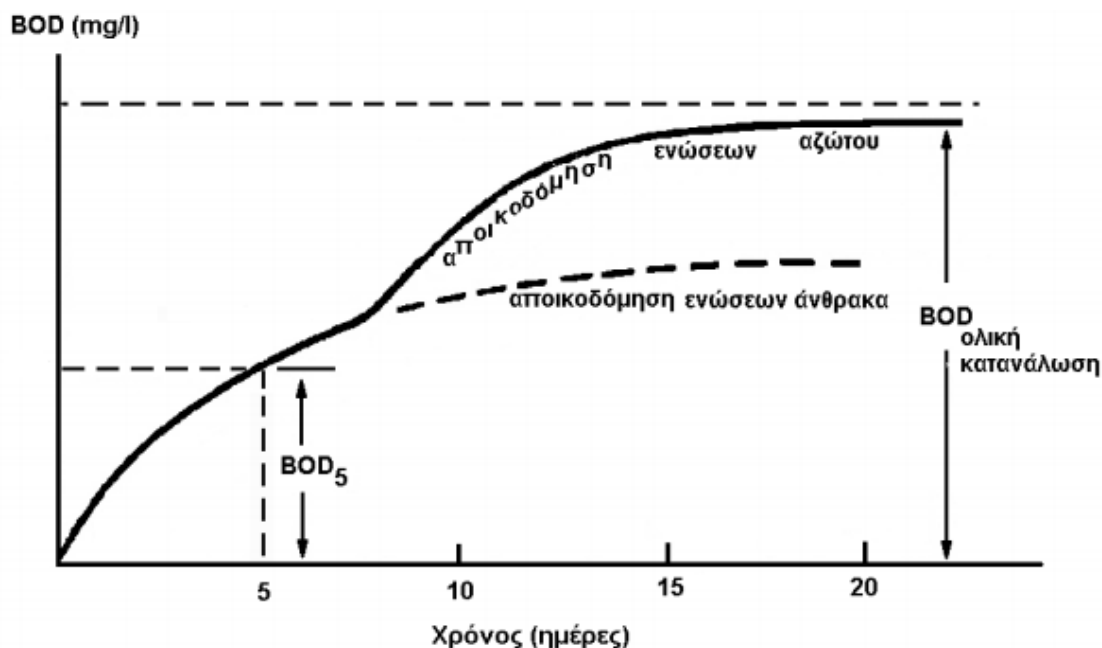
Παράμετροι	Συγκέντρωση
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD ₅) στους 20 °C χωρίς νιτροποίηση	25 mg/L O ₂
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	125 mg/L O ₂
Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS)	35 mg/L (άνω των 1000 ι.π*)
	60 mg/L (2000 – 1000 ι.π)
Ολικός φώσφορος (TP)	2 mg/L (10000 – 100000 ι.π)
	1 mg/L (άνω των 100000 ι.π)
Ολικό άζωτο (TN)	15 mg/L (1000 – 100000 ι.π)
	10 mg/L (άνω των 100000 ι.π)

* ι.π = ισοδύναμος πληθυσμός

1.1 Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand, BOD)

Το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand, BOD) είναι η παράμετρος που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του οργανικού φορτίου στα αστικά λύματα. Όταν αναφερόμαστε στο BOD εννοούμε την ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου που χρησιμοποιούν οι μικροοργανισμοί για τη βιοχημική οξείδωση του οργανικού υλικού [Metcalf & Eddy, 2017]. Η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η βιολογική οξείδωση εξαρτάται από το είδος της οργανικής ύλης που περιέχεται στο δείγμα. Για ακρίβεια, υπάρχουν ουσίες οι οποίες οξειδώνονται εύκολα (βιοαποδομήσιμες) και ουσίες που δεν οξειδώνονται από τους μικροοργανισμούς (μη βιοαποδομήσιμες). Το περιεχόμενο των αστικών λυμάτων είναι κατά κύριο λόγο υδατάνθρακες όπως κυτταρίνη, σάκχαρα, άμυλο, καθώς και αζωτούχες (πρωτεΐνες) και θειούχες ενώσεις οι οποίες κατά την βιολογική οξείδωση διασπώνται σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), νερό (H_2O) και αμμωνία (NH_3) με ταυτόχρονη έκλυση ενέργειας.

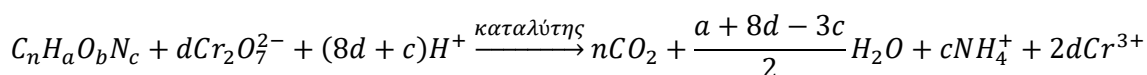
Η βιολογική αντίδραση της αποδόμησης του οργανικού φορτίου των αστικών λυμάτων γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η οξείδωση των ευκολότερα βιοαποδομήσιμων ουσιών, δηλαδή οι ενώσεις του άνθρακα (υδατάνθρακες, λίπη) ενώ στο δεύτερο στάδιο οι ενώσεις αζώτου (πρωτεΐνες). Το πρώτο στάδιο, σε θερμοκρασία $20\text{ }^\circ\text{C}$, αρχίζει αμέσως και απαιτούνται περίπου 20 μέρες για την ολοκλήρωση του, δηλαδή, εντός 20 ημερών η οξείδωση του οργανικού υλικού έχει ολοκληρωθεί κατά 95 – 99 % [Metcalf & Eddy, 2017]. Για το δεύτερο στάδιο χρειάζονται γύρω στις 8 – 10 μέρες έτσι ώστε ο πληθυσμός των αζωτοποιητικών βακτηρίων να φτάσει σε ένα ικανοποιητικό επίπεδο και να έχουμε μετρήσιμη κατανάλωση οξυγόνου [Χρυσικόπουλος, 2018]. Σύμφωνα με το διάγραμμα 1.1 προκύπτει ότι απαιτείται πολύς χρόνος για την ολοκλήρωση της βιοχημικής οξείδωσης, ωστόσο εντός 5 ημερών ήδη έχει οξειδωθεί το 60 – 70 % του οργανικού υλικού. Για το λόγο αυτό η κατανάλωση του οξυγόνου καθορίζεται με βάση το BOD σε 5 μέρες (BOD_5). Η μονάδα μέτρησης του BOD είναι $\text{mg O}_2/\text{L}$ [Nagel et al., 1992].



Διάγραμμα 1.1 Κατανομή του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου του άνθρακα και του αζώτου σε δείγμα υγρών αποβλήτων [Σκούλλος και Δασενάκης, 2015].

1.2 Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD)

Με τον όρο Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD) αναφερόμαστε στην ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται έτσι ώστε η οργανική ύλη να οξειδωθεί χημικά προς CO₂ και H₂O με τη χρήση ενός ισχυρού οξειδωτικού όπως φαίνεται στην αντίδραση 1.1. Το οξειδωτικό που χρησιμοποιείται είναι το διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇) σε συνδυασμό με τον καταλύτη, θειικό άργυρο (AgSO₄), σε υψηλές θερμοκρασίες έτσι ώστε να επιτύχουμε την βέλτιστη απόδοση κατά την διαδικασία της οξείδωσης [Χρυσικόπουλος, 2018]. Μετά το πέρας της αντίδρασης η εξουδετέρωση των χλωριούχων ιόντων που υπάρχουν στο δείγμα γίνεται με τη χρήση θειικού υδραργύρου (HgSO₄) ενώ η περίσσεια του οξειδωτικού (Cr₂O₇²⁻) προσδιορίζεται με τιτλοδότηση χρησιμοποιώντας διάλυμα δισθενούς εναμμωνίου θειικού σιδήρου γνωστού και ως FAS {Ferrous Ammonium Sulfate, Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O} [Χρυσικόπουλος, 2018]. Κατά την τιτλοδότηση χρησιμοποιείται ο δείκτης φεροΐνης (Ferroin, C₃₆H₂₄FeN₆O₄S) [PubChem, 2005]. Η μέτρηση του COD στα υγρά απόβλητα χρησιμοποιείται αρκετές φορές έναντι του BOD ή συμπληρωματικά διότι μπορεί να ολοκληρωθεί σε 2.5 ώρες περίπου, έναντι των 5 ημερών που απαιτεί η ανάλυση BOD. Κατά τη χημική οξείδωση λόγω της ισχυρής οξειδωτικής ικανότητας του διχρωμικού καλίου μετριέται η βιοαποδομήσιμη αλλά και η μη βιοαποδομήσιμη οργανική ύλη με αποτέλεσμα η μέτρηση του COD να είναι λιγότερο αντιπροσωπευτική από εκείνη του BOD₅, όταν πρόκειται για τον προσδιορισμό του οργανικού φορτίου στα αστικά λύματα. [Χρυσικόπουλος, 2018].



όπου

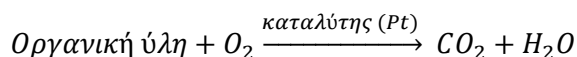
$$d = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2}$$

Αντίδραση 2.1 Οξείδωση οργανικού υλικού με χρήση διχρωμικού καλίου σε διάλυμα οξέος [Sawyer et al., 2003, p. 626].

1.3 Ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon, TOC)

Ως Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon, TOC) ορίζεται ο συνολικός άνθρακας που βρίσκεται σε όλες τις οργανικές ενώσεις που υπάρχουν σε ένα δείγμα υγρών αποβλήτων. Η ανάλυση του TOC απαιτεί θερμότητα, οξυγόνο, υπεριώδη ακτινοβολία, χημικά οξειδωτικά ή ένα συνδυασμό των παραπάνω για την μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε CO₂ [Metcalf & Eddy, 2017]. Πιο συγκεκριμένα ο TOC προσδιορίζεται με καύση δείγματος στους 650 – 1000 °C, με παρουσία καταλύτη λευκόχρυσου (Pt) ώστε να γίνει πλήρης μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε CO₂ σύμφωνα με την αντίδραση 1.2 [Χρυσικόπουλος, 2018]. Αξίζει να σημειωθεί πως τα υγρά απόβλητα λόγω της αλκαλικότητας τους (HCO₃⁻, CO₃³⁻) περιέχουν ανόργανο άνθρακα και επομένως πρέπει να προσδιοριστεί ο ανόργανος από τον ολικό άνθρακα του δείγματος [Χρυσικόπουλος, 2018]. Η διαφορά μεταξύ του ολικού άνθρακα και ανόργανου άνθρακα μας δίνει τον TOC. Η μέτρηση του TOC των υγρών αποβλήτων είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο των ρυπογόνων συστατικών που εμπεριέχονται στα υγρά απόβλητα. Η ανάλυση TOC είναι αρκετά γρήγορη και μπορεί να πραγματοποιηθεί σε

χρονικό διάστημα 5 – 10 λεπτών. Για ένα δεδομένο δείγμα υγρών αποβλήτων, η χρήση της ανάλυσης TOC, υπερτερεί σε σχέση με αυτή του BOD [Metcalf & Eddy, 2017].



Αντίδραση 3.2 Μετατροπή οργανικής ύλης σε CO₂ παρουσία καταλύτη (Pt) [Χρυσικόπουλος, 2018].

1.4 Διαλυμένο Οξυγόνο (Dissolved Oxygen, DO)

Το Διαλυμένο Οξυγόνο (Dissolved Oxygen, DO) είναι απαραίτητο για την αναπνοή των αερόβιων μικροοργανισμών και αποτελεί μια σημαντική παράμετρο ρύπανσης των υδάτων. Πιο συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο είναι το ρυπαντικό φορτίο, τόσο μεγαλύτερη είναι η ανάπτυξη των μικροοργανισμών με αποτέλεσμα την αυξημένη κατανάλωση οξυγόνου. Η αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου στα λύματα γίνεται με αερισμό, ο οποίος επιτρέπει στα αερόβια βακτήρια να εκτελέσουν βιολογική οξείδωση, μειώνοντας σημαντικά το BOD [Thakre et al., 2008]. Εδώ αξίζει να σημειωθεί πως ο αερισμός των λυμάτων είναι υπεύθυνος για την κατανάλωση του 45 – 90 % της ολικής ενεργειακής κατανάλωσης μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων [Rosso et al., 2008].

Το οξυγόνο είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό (9ppm σε θερμοκρασία 20°C υπό πίεση 1 atm) και η πραγματική του ποσότητα σε ένα διάλυμα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως τη διαλυτότητα του αερίου, τη μερική πίεση του αερίου καθώς και τη θερμοκρασία. Η διαλυτότητα, ή αλλιώς συγκέντρωση κορεσμού, μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ αυξάνεται καθώς αυξάνει η πίεση. Με βάση το παραπάνω, αξίζει να σημειωθεί πως κατά τους θερινούς μήνες όπου έχουμε αύξηση της θερμοκρασίας και η ροή των ρευμάτων είναι συνήθως αμελητέα, η διαθέσιμη ποσότητα του οξυγόνου είναι μικρότερη έναντι των χειμερινών μηνών [Metcalf & Eddy, 2017]. Όσον αφορά τη μέτρηση του DO σε δείγμα υδάτων, γίνεται κατά την δειγματοληψία με την χρήση οξυγονόμετρου το οποίο δίνει γρήγορα αλλά και αξιόπιστα αποτελέσματα. Αν το δείγμα πρέπει να μεταφερθεί εκτός του σημείου δειγματοληψίας, γίνεται προσθήκη μικρής ποσότητας θειϊκού οξέος (H₂SO₄) και διαλύματος αζιδίου του νατρίου (NaN₃) στις φιάλες, έτσι ώστε να διακοπεί η βιολογική δραστηριότητα των μικροοργανισμών με την οποία καταναλώνεται οξυγόνο. Η παρουσία DO στα λύματα είναι σημαντική, καθώς εμποδίζει τον σχηματισμό δυσάρεστων οσμών και είναι απαραίτητη για την βιολογικές διεργασίες που συντελούνται από τους αερόβιους μικροοργανισμούς κατά την επεξεργασία των λυμάτων. Η μονάδα μέτρησης είναι mg DO σε 1L H₂O.

1.5 Στερεά (Solids, S)

Το πιο σημαντικό φυσικό χαρακτηριστικό των υγρών αποβλήτων είναι η περιεκτικότητα τους στερεά. Τα υγρά απόβλητα περιέχουν ποικιλία στερεών υλικών, τα οποία κατατάσσονται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα τη μορφή και το είδος τους. Τα στερεά αποτελούνται από οργανικά και ανόργανα συστατικά τα οποία μπορεί να είναι αιωρούμενα ή διαλυμένα στη μάζα των αποβλήτων. Σύμφωνα με τις φυσικές ιδιότητες τους, τα στερεά μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες: ολικά στερεά, επιπλέοντα στερεά, καθιζάνοντα στερεά, κολλοειδή και διαλυμένα.

- Ως Ολικά Στερεά (Total Solids, TS) ορίζεται η μάζα του υπολείμματος που αποκτάται μετά την ολική εξάτμιση και ξήρανση ενός δείγματος υγρών αποβλήτων στους 105 °C και

έχουν ως μονάδα μέτρησης τα mg υπολείμματος ανά L δείγματος. Χωρίζονται σε Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (Total Suspended Solids, TSS) και Ολικά Διαλυμένα Στερεά (Total Dissolved Solids, TDS). Όσον αφορά τα TSS η εύρεση τους είναι κάπως αυθαίρετη, καθώς εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων του φίλτρου που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό τους από τα TDS. TDS ορίζονται τα στερεά που διηθούνται διαμέσου φίλτρου με μέσο μέγεθος πόρων ίσο με 2.0 μm ή μικρότερο [Standard Methods, 2017]. Αξίζει να σημειωθεί πως τα υγρά απόβλητα περιέχουν υψηλό ποσοστό κολλοειδών στερεών με το μέγεθος τους να ποικίλει από 0.01 έως 1.0 μm [Χρυσικόπουλος, 2018].

- Ως Πτητικά Στερεά (Volatile Solids, VS) ορίζεται το υλικό που εξαερώνεται και οξειδώνεται κατά την καύση του στους 500 ± 50 °C [Metcalf & Eddy, 2017]. Τα VS αποτελούνται κυρίως από οργανικό υλικό, ωστόσο μερικά οργανικά δεν καίγονται, ενώ ορισμένα ανόργανα καίγονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Το υπόλειμμα που απομένει μετά την καύση του δείγματος αποτελεί τα Σταθερά Στερεά (Fixed Solids, FS). Αξίζει να σημειωθεί πως η αναλογία των VS προς τα FS χρησιμοποιείται συχνά για τον χαρακτηρισμό των υγρών αποβλήτων ως προς την περιεκτικότητά τους σε οργανικό υλικό [Metcalf & Eddy, 2017].

- Ως Καθιζάνοντα Στερεά ορίζονται τα στερεά τα οποία καθιζάνουν μετά από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (1 ώρα). Η πρότυπη ανάλυση για τα καθιζάνοντα στερεά απαιτεί την εισαγωγή ενός δείγματος αποβλήτου σε ένα κώνο Imhoff (1L) όπως φαίνεται στην εικόνα 1.1. Αξίζει να σημειωθεί πως γύρω στο 60% των αιωρούμενων στερεών στα αστικά λύματα καθιζάνει.



Εικόνα 1.5.1 Κώνοι Imhoff [Global Aquaculture Alliance, 2017].

1.6 Φώσφορος (Phosphorous, P)

Ο φώσφορος αποτελεί σημαντικό θρεπτικό συστατικό και είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη φυκών και άλλων βιολογικών μικροοργανισμών. Η ανεξέλεγκτη ανάπτυξη των φυκών ωστόσο, αποτελεί ιδιαίτερο πρόβλημα για τα επιφανειακά νερά και ο έλεγχος της ποσότητας φωσφόρου που εισέρχεται σε αυτά, κρίνεται απαραίτητος. Αξίζει να σημειωθεί πως κατά τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων απομακρύνεται 10 – 30% του φωσφόρου,

ενώ όταν ακολουθεί χημική επεξεργασία είναι δυνατή η απομάκρυνση της τάξεως του 90 με 95%. Κύριες πηγές φωσφόρου αποτελούν τα οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα μαζί με φυσικές απορροές εξαιτίας των χρησιμοποιούμενων απορρυπαντικών που περιέχουν. Μία τυπική συγκέντρωση φωσφόρου στα αστικά λύματα, χωρίς ιδιαίτερη συνεισφορά από βιομηχανίες, κυμαίνεται από 4 έως 16 mg/L [Metcalf & Eddy, 2017].

Στα υδατικά διαλύματα, ο φώσφορος συναντάται σε διάφορες μορφές, όπως τα ορθοφωσφορικά, τα πολυφωσφορικά και τα οργανικά φωσφορικά. Στα υγρά απόβλητα, ο φώσφορος βρίσκεται κυρίως στις οργανικές ενώσεις και αποτελεί το 75% του συνολικά υπάρχοντος φωσφόρου. Ο υπόλοιπος 25% βρίσκεται στα υγρά απόβλητα με τη μορφή των ορθοφωσφορικών (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, H_3PO_4) τα οποία χρησιμεύουν για το βιολογικό μεταβολισμό χωρίς να διασπώνται περαιτέρω και αποτελούν άλατα τα οποία κατακρημνίζονται εύκολα με την χρήση κροκιδωτικών. Η μέτρηση των ορθοφωσφορικών μπορεί να πραγματοποιηθεί με την προσθήκη μολυβδενικού αμμωνίου ($NH_4 6MoO_7O_{24} \cdot 4H_2O$), η οποία δημιουργεί χρωματιστό σύμπλοκο με το φώσφορο. Τα πολυφωσφορικά είναι μόρια με δύο ή παραπάνω άτομα φωσφόρου, άτομα οξυγόνου και σε ορισμένες περιπτώσεις άτομα υδρογόνου συνδυασμένα σε ένα περίπλοκο μόριο. Τα πολυφωσφορικά κατά τη διαδικασία της υδρόλυσης επανέρχονται στην ορθοφωσφορική μορφή τους [Metcalf & Eddy, 2017].

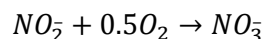
1.7 Άζωτο (Nitrogen, N)

Το άζωτο όπως και ο φώσφορος αποτελεί θρεπτικό συστατικό, είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, φυτών και ζώων και χρησιμοποιείται εκτεταμένα ως λίπασμα [Gikas & Farazaki, 2019]. Οι κυριότερες πηγές αζώτου είναι τα αζωτούχα συστατικά των φυτών και ζώων, το νιτρικό νάτριο ($NaNO_3$) καθώς και το ατμοσφαιρικό άζωτο. Οι κοινές μορφές του αζώτου στα υγρά απόβλητα, στο υδάτινο και χερσαίο περιβάλλον είναι η αμμωνία (NH_3), το αμμώνιο (NH_4^+), το αέριο άζωτο (N_2), τα νιτρώδη (NO_2^-) και τα νιτρικά (NO_3^-). Κυριότερες μορφές αζώτου αποτελεί το οργανικό άζωτο (μέρος των μικροοργανισμών) και η αμμωνία (μεταβολικό προϊόν). Οι δύο παραπάνω μορφές αζώτου είναι ανεπιθύμητες στα επεξεργασμένα λύματα, διότι προκαλούν αύξηση της απαίτησης σε οξυγόνο και είναι τοξικές για διάφορα είδη μικροοργανισμών. Στα υγρά απόβλητα, το 40% του συνολικού αζώτου είναι οργανικό, ενώ το υπόλοιπο 60% συναντάται με την μορφή της αμμωνίας.

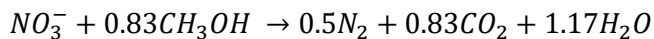
Η απομάκρυνση του αζώτου από τα λύματα πραγματοποιείται σε δύο στάδια με βάση την παρουσία ή μη οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα στο πρώτο στάδιο, το στάδιο της νιτροποίησης επικρατούν αερόβιες συνθήκες και η αμμωνία μεταβολίζεται από μικροοργανισμούς προς νιτρώδη και νιτρικά, όπως φαίνεται στις αντιδράσεις 1.3 και 1.4. Στη συνέχεια, στο δεύτερο στάδιο, υπό ανοξικές συνθήκες, μικροοργανισμοί μετατρέπουν τα νιτρικά σε στοιχειακό άζωτο (N_2), υπό τη διαδικασία της απονιτροποίησης, όπως φαίνεται στην αντίδραση 1.5, το οποίο είναι αέριο και ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα [Σαρηγιάννης, 2015].



Αντίδραση 4.3 Βιολογική διεργασία μετατροπής (αμμωνίου προς νιτρώδη) [Σαρηγιάννης, 2015].



Αντίδραση 5.4 Βιολογική διεργασία μετατροπής (νιτρώδη προς νιτρικά) [Σαρηγιάννης, 2015].



Αντίδραση 6.5 Βιολογική διεργασία μετατροπής (νιτρικά προς στοιχειακό άζωτο) [Σαρηγιάννης, 2015].

1.8 Λίπη και Έλαια (Oil and Grease)

Με τον όρο λίπη (grease) και έλαια (oil) αναφερόμαστε στα λίπη, έλαια, κήρους και άλλα σχετικά συστατικά που συναντώνται στα υγρά απόβλητα. Όσον αφορά τη σύστασή τους, τα λίπη και τα έλαια είναι παρόμοια καθώς και τα δύο αποτελούν εστέρες αλκοολών ή γλυκερίνης με λιπαρά οξέα. Τα γλυκερίδια των λιπαρών οξέων σε υγρή μορφή καλούνται έλαια, ενώ σε στερεά μορφή καλούνται λίπη [Metcalf & Eddy, 2017]. Κύριες πηγές προέλευσης λιπών και ελαίων στα αστικά λύματα είναι το βούτυρο, τα ζωικά λίπη, η μαργαρίνη, φυτικά έλαια και λίπη, καθώς και ορυκτέλαια, όπως η κηροζίνη και τα λάδια του αυτοκινήτου που σε ορισμένες περιπτώσεις, φτάνουν στους αποχετευτικούς αγωγούς σε σημαντικές ποσότητες προερχόμενα από καταστήματα, συνεργεία αλλά και από τους δρόμους. Τα λίπη και τα έλαια αποτελούν το 8 – 12 % του συνολικού οργανικού υλικού των αστικών λυμάτων [Metcalf & Eddy, 2017].

Η παρουσία λιπών και ελαίων στα ύδατα επιδρά αρνητικά στους ζωντανούς οργανισμούς, καθώς σχηματίζουν ένα προστατευτικό στρώμα γύρω από αυτούς, παρεμποδίζοντας τα συστήματα ανταλλαγής ύλης και ενέργειας των κυττάρων, προκαλώντας τη θανάτωση τους. Αξίζει να σημειωθεί επίσης, πως ακόμη και μικρές συγκεντρώσεις λιπών και ελαίων στα ύδατα, ενδέχεται να προκαλέσουν προβλήματα γεύσης και οσμής, ακόμη και υποβάθμιση της εικόνας των υδάτων. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης γίνεται με εκχύλιση δείγματος υγρών αποβλήτων με τη χρήση συγκεκριμένων διαλυμάτων. Η συγκέντρωση των λιπών και ελαίων στα οικιακά απόβλητα, κυμαίνεται μεταξύ 50 και 150 mg/L [Tchobanoglous et al., 2003]. Γενικά, στις ΕΕΛ, η αφομοίωση των λιπών και των ελαίων είναι ιδιαίτερα δύσκολη και η απομάκρυνσή τους πριν τη διάθεση των επεξεργασμένων αποβλήτων κρίνεται αναγκαία [Metcalf & Eddy, 2017].

Σύμφωνα με το Άρθρο 05 (Γενικοί Υγειονομικοί Όροι και Προϋποθέσεις Λειτουργίας Επιχειρήσεων Υγειονομικού Ενδιαφέροντος), οι επιχειρήσεις μαζικής εστίασης που παράγουν απόβλητα μαγειρικών λιπών οφείλουν, να εγκαθιστούν και να λειτουργούν κατάλληλους λιποσυλλέκτες με στόχο το διαχωρισμό των χρησιμοποιούμενων μαγειρικών λιπών και ελαίων προτού αυτά εισέλθουν στο δίκτυο αποχέτευσης και να τα συλλέγουν προς αξιοποίηση ή διάθεση σύμφωνα με τα οριζόμενα στην Εθνική και Κοινοτική Νομοθεσία όπως κάθε φορά ισχύουν Υ.Α. Υ1γ/Γ.Π/οικ.47829/2017 (ΦΕΚ 2161/Β' 23.6.2017).

Κεφάλαιο 2° Επεξεργασία αστικών λυμάτων

Σε μια ΕΕΛ διαχωρίζονται οι επικίνδυνες ουσίες από το νερό, ώστε αυτό να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί και να διατεθεί στο περιβάλλον, χωρίς να προκαλεί κίνδυνο για την δημόσια υγεία και το ίδιο το περιβάλλον. Ένα συχνό ερώτημα που προκύπτει όσον αφορά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι το ακόλουθο: ποια στάδια επεξεργασίας πρέπει να πραγματοποιηθούν, ώστε να τηρούνται τα απαιτούμενα όρια εκροών με ταυτόχρονη διασφάλιση της δημόσιας υγείας αλλά και προστασίας του περιβάλλοντος; Για την απάντηση απαιτείται λεπτομερής ανάλυση των τοπικών συνθηκών και αναγκών, εφαρμογή επιστημονικής γνώσης αλλά και αρχών της μηχανικής [Metcalf & Eddy, 2017]. Όσον αφορά την επεξεργασία των λυμάτων τρεις είναι οι επικρατέστερες μέθοδοι, οι φυσικές, οι χημικές και οι βιολογικές διεργασίες. Οι παραπάνω διεργασίες ομαδοποιούνται σε στάδια ώστε να παρέχουν επιθυμητούς βαθμούς επεξεργασίας. Τα στάδια αυτά περιλαμβάνουν, την προ – επεξεργασία, τη πρωτοβάθμια επεξεργασία, τη δευτεροβάθμια επεξεργασία και την τριτοβάθμια επεξεργασία, τα οποία αναλύονται παρακάτω.

2.1 Προ – επεξεργασία

Η πρώτες φυσικές διεργασίες κατά την είσοδο των αστικών λυμάτων στις ΕΕΛ, είναι η εσχάρωση και η εξάμμωση, οι οποίες έχουν ως σκοπό την απομάκρυνση ογκωδών αντικειμένων που περιέχονται στα απόβλητα όπως ξύλα, κουρέλια, επιπλέοντα υλικά, γράσο καθώς και χαλίκια – άμμο ή άλλα χονδρά υλικά, που μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα συντήρησης ή λειτουργίας στις εγκαταστάσεις, στις διεργασίες και στα βοηθητικά συστήματα [Γκίκας, 2020]. Η διάταξη της εσχάρωσης μπορεί να αποτελείται από παράλληλες μπάρες, ράβδους ή χονδρά σύρματα, δικτυωτό ή μεταλλικό πλέγμα, ή διάτρητη πλάκα και τα ανοίγματα μπορεί να έχουν οποιοδήποτε σχήμα με τα συνηθέστερα να είναι κυκλική ή ορθογώνια διατομή. Αξίζει να σημειωθεί πως τα ανοίγματα καθορίζονται από το μέγεθος των υλικών που βρίσκονται στα λύματα, ενώ η απομάκρυνση των εσχαρισμάτων γίνεται αυτόματα ή χειροκίνητα. Τα υλικά που κατακρατούνται απομακρύνονται από τη μονάδα εσχάρωσης προς ταφή σε ΧΥΤΑ ή επανέρχονται στα λύματα έπειτα από τεμαχισμό. Στην εικόνα 2.1 φαίνεται η τυπική διάταξη τριών αυτοκαθαριζόμενων εσχάρων (επίπεδη, καμπύλη και κυλιόμενου ιμάντα).



Εικόνα 2.1.1 Τυπική διάταξη αυτοκαθαριζόμενων εσχάρων (1. Επίπεδη, 2. Καμπύλη, 3. Κυλιόμενου ιμάντα) [Γκίκας, 2020].

Μετά την εσχάρωση τα λύματα οδηγούνται στην διεργασία της εξάμμωσης, με σκοπό την απομάκρυνση κόκκων άμμου, σωματιδίων αργίλου και άλλων σωματιδίων που δεν είναι οργανικά και έχουν ταχύτητες καθίζησης που είναι μεγαλύτερες από εκείνες των οργανικών σωματιδίων. Ουσιαστικά ο διαχωρισμός συντελείται λόγω διαφοράς ειδικού βάρους, με την επίδραση δυνάμεων βαρύτητας [Γκίκας, 2020]. Κατά την εξάμμωση απομακρύνονται επίσης τα λίπη και έλαια με τη μέθοδο της επίπλευσης. Η εξάμμωση λαμβάνει χώρα σε ειδικές διατάξεις, τους εξαμμωτές όπου δημιουργούνται κατάλληλες συνθήκες ροής ευνοώντας την καθίζηση και απομάκρυνση των παραπάνω σωματιδίων. Τα τρία βασικά είδη εξαμμωτών είναι οι εξαμμωτές με σταθερή ταχύτητα ροής, οι αεριζόμενοι εξαμμωτές καθώς και οι εξαμμωτές κυκλωνοειδούς ροής [Στάμου και Βογιατζής, 1994]. Στην εικόνα 2.2 φαίνονται οι τυπικές διατάξεις των παραπάνω εξαμμωτών.



Εικόνα 2.1.2 Τυπικές διατάξεις εξαμμωτών (1. Σταθερής ροής, 2. Αεριζόμενος, 3. Κυκλωνοειδούς ροής) [Γκίκας, 2020].

2.2 Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Ο στόχος της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση μέρους των TSS καθώς και του οργανικού υλικού των υγρών αποβλήτων (BOD & COD) τα οποία διαφορετικά θα αποβάλλονταν απευθείας στους υδάτινους αποδέκτες. Οι δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης μπορούν να απομακρύνουν 50 – 70% των TSS και 25 – 40% του BOD [Στάμου και Βογιατζής, 1994]. Οι φυσικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την επίτευξη του παραπάνω σκοπού είναι εκείνες της βαρυτικής καθίζησης και της επίπλευσης. Πιο συγκεκριμένα κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία τα λύματα παραμένουν σε δεξαμενές για μεγάλο χρονικό διάστημα, ώστε να καθιζάνουν τα στερεά. Τα καθιζάνοντα στερεά απομακρύνονται από τον πυθμένα των δεξαμενών και έχουν τη μορφή λάσπης – ιλύος, η οποία διατίθεται για περαιτέρω επεξεργασία. Οι Δεξαμενές Πρωτοβάθμιας Καθίζησης (ΔΠΚ) μπορεί να είναι είτε κυκλικής είτε ορθογωνικής διατομής, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.3, ενώ η επιλογή του τύπου της κάθε δεξαμενής εξαρτάται από τη χωροταξία της ΕΕΛ καθώς και την εμπειρία της ομάδας σχεδιασμού [Γκίκας, 2020]. Όσον αφορά τη διεργασία της επίπλευσης, γίνεται σε δεξαμενές όπου τα στερεά παρασύρονται προς την επιφάνεια από φυσαλίδες αέρα που διοχετεύονται στην μάζα των αποβλήτων από κατάλληλες διατάξεις (διαχυτήρες). Αξίζει να σημειωθεί πως αρκετές φορές για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων και την απομάκρυνση των κολλοειδών στερεών,

απαιτείται ο συνδυασμός των τεχνικών κροκίδωσης – καθίζησης. Η απομάκρυνση κολλοειδών επιτυγχάνεται με τη χρήση κροκιδωτικών, τα οποία αυξάνουν σημαντικά την απόδοση της καθίζησης.



Εικόνα 2.2.1 Τυπικές διατάξεις δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης (1. Ορθογωνικής διατομής, 2. Κυκλικής διατομής) [Γκίκας, 2020].

2.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Κατά τη δευτεροβάθμια ή βιολογική επεξεργασία επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των οργανικών υλικών (διαλυμένων ή αιωρούμενων) των αποβλήτων με βιολογικές διεργασίες στις οποίες χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί που καταναλώνουν τις οργανικές ουσίες. Μετά το πέρας της βιολογικής επεξεργασίας, οι μικροοργανισμοί απομακρύνονται από τα απόβλητα με τη διεργασία της καθίζησης ή με τη χρήση κάποιας άλλης χημικής διεργασίας απομάκρυνσης στερεών. Όσον αφορά τη βιολογική επεξεργασία, επιτυγχάνεται με διάφορες μεθόδους και χωρίζεται σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα φύση των μικροοργανισμών. Πιο συγκεκριμένα, όταν οι μικροοργανισμοί βρίσκονται σε αιώρηση μέσα στα υγρά απόβλητα χρησιμοποιείται η μέθοδος της ενεργού ιλύος ή εκείνη της λίμνης. Από την άλλη, όταν οι μικροοργανισμοί είναι προσκολλημένοι σε κάποια επιφάνεια, τότε χρησιμοποιείται η μέθοδος του βιολογικού φίλτρου ή του βιολογικού δίσκου.

Το πιο διαδεδομένο και αποτελεσματικό σύστημα βιολογικής επεξεργασίας είναι εκείνο της ενεργού ιλύος, το οποίο περιλαμβάνει δύο επιμέρους στάδια [Στάμου και Βογιατζής, 1994]. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τη Δεξαμενή Αερισμού (ΔΑ) όπως φαίνεται στην εικόνα 2.4, όπου παρουσία οξυγόνου οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν την οργανική ύλη των υγρών αποβλήτων και το δεύτερο στάδιο, τη Δεξαμενή Δευτεροβάθμιας Καθίζησης (ΔΔΚ), όπου οι μικροοργανισμοί καθιζάνουν και απομακρύνονται δίνοντας την δευτεροβάθμια λάσπη. Αξίζει να σημειωθεί πως ένα μέρος της δευτεροβάθμιας λάσπης επανακυκλοφορεί στη ΔΑ με σκοπό την διατήρηση της συγκέντρωσης των μικτών υγρών αιωρούμενων στερεών (Mixed Liquor Suspended Solids, MLSS). Η συγκέντρωση MLSS αποτελεί μία από τις βασικές λειτουργικές παραμέτρους και επηρεάζει άμεσα την απόδοση της ΔΑ. Πιο συγκεκριμένα, αν η συγκέντρωση είναι πολύ υψηλή παρατηρείται πύκνωση της ιλύος, με την απόδοση της βιολογικής επεξεργασίας να μειώνεται δραματικά. Αν από τη άλλη η συγκέντρωση των MLSS είναι χαμηλή, τότε η βιολογική επεξεργασία γίνεται αναποτελεσματική [Alatabi et al., 2017]. Μια άλλη εξίσου σημαντική λειτουργική παράμετρος των ΔΑ είναι ο χρόνος παραμονής των στερεών (δηλαδή των

μικροοργανισμών) (Sludge Retention Time, SRT). Μικροοργανισμοί των οποίων ο ρυθμός ανάπτυξης είναι μεγαλύτερος από τον χρόνο παραμονής των στερεών, έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση – έκπλυση τους από το σύστημα πριν προλάβει να επιτευχθεί βιολογική επεξεργασία [Γκίκας, 2020]. Για τον λόγο αυτό, ο SRT μπορεί να επηρεάσει τη σύνθεση της μικροβιακής κοινότητας αλλά και τη λειτουργικότητα του συστήματος [Chan et al., 2017; Chen et al., 2017].



Εικόνα 2.3.1 Τυπική διάταξη δεξαμενής αερισμού [ΕΕΛ Χανίων, 2009].

2.4 Τριτοβάθμια επεξεργασία

Στη σημερινή εποχή, όπου πολλές γεωγραφικές περιοχές αντιμετωπίζουν πρόβλημα λειψυδρίας, η επαναχρησιμοποίηση των αστικών λυμάτων για άρδευση κρίνεται αναγκαία. Ωστόσο, για να γίνει επαναχρησιμοποίηση των αστικών λυμάτων, απαιτείται η κατάλληλη επεξεργασία. Η επεξεργασία που λαμβάνει χώρα ονομάζεται τριτοβάθμια επεξεργασία και είναι ακόλουθη της βιολογικής – δευτεροβάθμιας επεξεργασίας. Ο σκοπός της τριτοβάθμιας επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση ορισμένων ρυπαντών, όπως βαρέα μέταλλα και τοξικές οργανικές ενώσεις, που δεν απομακρύνονται στα προηγούμενα στάδια επεξεργασίας. Η απομάκρυνση των παραπάνω ρυπαντών γίνεται με σκοπό την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος, καθώς και την προετοιμασία των λυμάτων για επαναχρησιμοποίηση [Στάμου και Ζηνόβιος, 1994]. Επιπρόσθετα, κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία επιτυγχάνεται η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, με σκοπό η διάθεση των εκροών να μην δημιουργεί κινδύνους στη δημόσια υγεία και το περιβάλλον. Εδώ αξίζει να σημειωθεί πως παρόλο που ένα σημαντικό μέρος των παθογόνων μικροοργανισμών καταστρέφεται στα στάδια των βιολογικών διεργασιών, εάν κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω μείωση του μικροβιακού φορτίου, τότε γίνεται η προσθήκη χημικών ουσιών [Γκίκας, 2020]. Η τριτοβάθμια επεξεργασία αποτελείται από μία πληθώρα φυσικών, χημικών αλλά και βιολογικών διεργασιών οι οποίες φαίνονται παρακάτω.

Φυσικές: Στις φυσικές διεργασίες περιλαμβάνονται η απομάκρυνση της αμμωνίας με εκρρόφηση, των ολικών στερεών με τη χρήση φίλτρων διήθησης καθώς και των διαλυμένων στερεών με ηλεκτροδιάλυση ή αντίστροφη ώσμωση.

Χημικές: Στις χημικές διεργασίες περιλαμβάνονται η απομάκρυνση της αμμωνίας και των νιτρικών με ιονανταλλαγή, του φωσφόρου με χημική κατακρήμνιση με χρήση αλάτων [Κορνάρος, 2014] και των διαλυμένων οργανικών, χλωρίου και βαρέων μετάλλων με τη χρήση προσροφητικού υλικού όπως είναι ο ενεργός άνθρακας. Εδώ πρέπει να σημειωθεί πως η απολύμανση με χλώριο είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη τεχνολογία απολύμανσης λόγω μεγάλης αξιοπιστίας αλλά και ευκολίας χρήσης. Η χλωρίωση των υγρών αποβλήτων γίνεται με τις εξής χημικές ουσίες [Γκίκας, 2020]:

- Αέριο χλώριο, Cl_2
- Διοξείδιο του χλωρίου, ClO_2
- Διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου, NaOCl
- Διάλυμα υποχλωριώδους ασβεστίου, Ca(OCl)_2

Η χρήση χλωρίου γίνεται στη Δεξαμενή Χλωρίωσης (ΔΧ). Μια τυπική διάταξη ΔΧ φαίνεται στην εικόνα 2.5.



Εικόνα 2.4.1 Τυπική διάταξη δεξαμενής χλωρίωσης [ΕΕΛ Πλατανιά, 2020].

Βιολογικές: Κατά τις βιολογικές διεργασίες η σημαντικότερη είναι εκείνη της νιτροποίησης – απονιτροποίησης που έχει ως σκοπό την απομάκρυνση ενώσεων του αζώτου.

Για την ασφαλή επαναχρησιμοποίηση των αστικών λυμάτων και την προστασία της ανθρώπινης υγείας και των υπολοίπων οργανισμών των υδάτινων οικοσυστημάτων, δεν αρκούν μόνο οι βιολογικές διεργασίες επεξεργασίας, αλλά απαιτείται και απολύμανση. Η απολύμανση είναι μέρος της τριτοβάθμιας επεξεργασίας και αποτελεί το τελικό στάδιο επεξεργασίας πριν την διάθεση των λυμάτων σε υδάτινο αποδέκτη ή προς την επαναχρησιμοποίησή τους. Όπως είναι γνωστό, τα αστικά λύματα περιέχουν μια πληθώρα παθογόνων μικροοργανισμών οι οποίοι είναι ιδιαίτερα επικίνδυνοι καθώς μπορούν να προκαλέσουν πολλές αρρώστιες στον άνθρωπο. Χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες: Βακτήρια, Ιοί, Πρωτόζωα, Ελμίνθες, ενώ η ανίχνευση και καταμέτρηση τους στα λύματα είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα και δαπανηρή [Wen, 2008]. Η καταστροφή των παθογόνων

μικροοργανισμών γίνεται με τη χρήση των χημικών ουσιών, όπως αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω, ωστόσο μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλοι τρόποι όπως οζονισμός, προσθήκη βρωμίου, καθώς και με άλλα φυσικά μέσα όπως θερμότητα και ακτινοβολία [Στάμου και Βογιατζής, 1994]. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως υπάρχουν και πιο εξειδικευμένες μέθοδοι απολύμανσης οι οποίες χρησιμοποιούνται μεμονωμένα αλλά και συνδυαστικά όταν αυτό είναι απαραίτητο. Τέτοιες μέθοδοι είναι [Smart Technical Solutions, 2021]:

- Χρήση μικροποσότητας χαλκού σε συνδυασμό με άργυρο εξολοθρεύοντας τους παθογόνους μικροοργανισμούς.
- Τεχνολογία μικρομοριακών ταλαντώσεων που μεταδίδονται στο νερό δημιουργώντας αντίξοο περιβάλλον για τους μικροοργανισμούς.
- Παροχέτευση ενεργού οξυγόνου το οποίο μειώνει σημαντικά τιμές BOD και COD και καταπολεμά τη δυσοσμία.

Κεφάλαιο 3^ο Λίπη και έλαια στα αστικά λύματα

3.1 Γενικά χαρακτηριστικά λιπών και ελαίων σε ΕΕΛ

Ο ρυθμός αύξησης του πληθυσμού, η αστικοποίηση, η εκβιομηχάνιση καθώς και η επακόλουθη αύξηση της παραγωγής τροφίμων έχει οδηγήσει σε αύξηση της ρύπανσης των υδάτων [Dilip Kumar et al., 2022; Qasim & Mane, 2013]. Η απόρριψη αποβλήτων από εργοστάσια τροφίμων, όπως σφαγεία, ζυθοποιείες, ελαιοτριβεία, γαλακτοκομεία καθώς και βιομηχανίες κονσερβοποιημένων τροφίμων, αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για τις ΕΕΛ. Πιο αναλυτικά, αυτού του είδους τα απόβλητα έχουν υψηλό θρεπτικό φορτίο με αποτέλεσμα να εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις πρωτεϊνών, υδατανθράκων καθώς και λιπών και ελαίων [Dilip Kumar et al., 2022; Nouke et al., 2016]. Σύμφωνα με μελέτη των Crites and Tchobanoglous (1998), η τυπική τιμή της παραγωγής λιπών και ελαίων στην Αμερική βρέθηκε 31 g/ άτομο · d. Οι ποσότητες των αποβλήτων που αποβάλλονται ωστόσο από χώρες εκτός της Αμερικής διαφέρουν σημαντικά λόγω πολιτιστικών και κοινωνικό-οικονομικών διαφορών [Metcalf & Eddy, 2017]. Στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η συνολική παραγωγή λιπών και ελαίων αγγίζει τους 700.000 – 1.000.000 τόνους ετησίως [Kulkarni and Dalai, 2006]. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι τυπικές τιμές των συγκεντρώσεων των λιπών και ελαίων ανάλογα το είδος των αποβλήτων.

Πίνακας 3.1.1 Τυπικές τιμές συγκεντρώσεων λιπών και ελαίων ανάλογα το είδος των αποβλήτων [Michigan Department of Environmental Quality, 2019].

Wastewater	Range (mg/L)
Sewage	10 – 100
Food processing	100 – 1.000
Textile	10 – 500
Refining	100 – 1.000
Primary metals	
• Rinse waters	10 – 1.000
• Concentrates	10.000 – 50.000
Metals fabrication	10.000 – 100.000
Metal cleaning	
• Rinse waters	10 – 1.000
• Concentrates	100 – 5.000
Commercial laundries	100 – 2.000

Το περιεχόμενο των αστικών λυμάτων σε λίπη και έλαια αποτελεί μία σημαντική παράμετρο περιβαλλοντικής παρακολούθησης, καθώς η ανεξέλεγκτη διάθεση τους στο περιβάλλον επιδρά αρνητικά στο υδάτινο οικοσύστημα, ακόμη και στον ίδιο τον άνθρωπο. Η παρουσία των λιπών και ελαίων στα αστικά λύματα γίνεται ιδιαίτερα εμφανής στην είσοδο των ΕΕΛ και πιο συγκεκριμένα στη διεργασία της εξάμμωσης – απολίπανσης όπου μπορεί να τα διακρίνει κανείς ως επιπλέοντα. Αυτό συμβαίνει διότι το λίπος, είτε ζωικής, είτε φυτικής προέλευσης έχει μικρότερο ειδικό βάρος από το νερό με αποτέλεσμα να ανέρχεται στην επιφάνεια. Στην εικόνα 3.1 φαίνεται μια τυπική διάταξη εξάμμωσης – στιβάδας απολίπανσης – φρεατίου συλλογής λιπών, όπου διακρίνονται τα λίπη και έλαια ως επιπλέοντα.



Εικόνα 3.1.1 Τυπική διάταξη εξάμμωσης – σπιβάδας απολίπανσης – φρεατίου συλλογής λιπών [ΕΕΛ Χανίων, 2021].

3.2 Σύσταση των λιπών και ελαίων σε ΕΕΛ

Όσον αφορά τη χημική τους σύσταση, τα λίπη και τα έλαια είναι παρόμοια μεταξύ τους ενώ η διαφοροποίηση του ενός από το άλλο έχει να κάνει με την υφή. Πιο συγκεκριμένα, τα λίπη σε θερμοκρασία δωματίου (18 – 20°C) έχουν αλοιφώδη – στερεή υφή, ενώ η υφή των ελαίων μπορεί να χαρακτηριστεί ως ελαιώδης – υγρή. Κύριο συστατικό των λιπών και των ελαίων αποτελούν τα τριγλυκερίδια (Triglycerides, TG), τα οποία έχουν το μεγαλύτερο ποσοστό εμφάνισης της τάξης του 99%. Άλλα συστατικά (λιποειδή) τα οποία εμφανίζονται σε μικρότερα ποσοστά είναι [Ανδρικόπουλος, 2015] :

- Ελεύθερα λιπαρά οξέα
- Στερόλες
- Βιταμίνες (Αντιοξειδωτικά)
- Φωσφατίδια
- Χρωστικές
- Κηροί
- Οσμηρές ουσίες

Από τα παραπάνω συστατικά ιδιαίτερη σημασία έχουν τα Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα (Free Fatty Acids, FFAs), τα οποία αποτελούν την φυσική οξύτητα του ελαίου και εμφανίζονται σε ποσοστό της τάξης του 0.5 – 5%, ενώ μερικές φορές το ποσοστό αυτό μπορεί να ξεπεράσει

και το 8%. Με βάση το περιεχόμενο σε FFAs, τα λίπη και έλαια μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες. Στην 1^η κατηγορία όπου το περιεχόμενο σε FFAs είναι μικρότερο από 15% τα λίπη και έλαια χαρακτηρίζονται ως κίτρινο γράσο (yellow grease), ενώ για περιεχόμενο μεγαλύτερο από 15% ο χαρακτηρισμός τους είναι καφέ γράσο (brown grease) [M. Canakci, 2007]. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως από τις δύο παραπάνω κατηγορίες, διαθέσιμο προς ανακύκλωση είναι μόνο το κίτρινο γράσο το οποίο συνήθως προέρχεται από φιλτραρισμένο μαγειρικό λάδι. Το καφέ γράσο σε αντίθεση με το κίτρινο δεν μπορεί να ανακυκλωθεί αποτελεσματικά και διατίθεται σε χωματερές ή αποτεφρώνεται [Abomohra et al., 2020]. Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζεται η τυπική σύσταση των λιπών και των ελαίων σε λιποειδή.

Πίνακας 3.2.1 Σύσταση λιπών και ελαίων σε λιποειδή. [Ανδρικόπουλος, 2015].

Σύσταση λιπών και ελαίων σε λιποειδή			
Σύμβολα	Κατηγορία	%	ppm
<i>Μακρο-συστατικά (>0.1 – 1%) (>10³ppm – 10⁴ppm)</i>			
FFA	Ελεύθερα λιπαρά οξέα	0.1–5	
TG	Τριγλυκερίδια	98–99	
<i>Μικρο-συστατικά (<0.1 – 1%) (<10³ppm – 10⁴ppm)</i>			
MG	Μονο-γλυκερίδια		100–200
DG	Δι-γλυκερίδια		
ST.E	Εστέρες στερολών		100–200
Toc.E	Εστέρες τοκοφερόλης		
W	Κηροί		Ίχνη
GI-PL	Γλυκερο-φωσφατίδια		35–40
F.AI	Λιπαρές αλκοόλες		100–700
ST	Φυτό-Στερόλες		700–2400
Car	Καροτενοειδή		5–10
Toc	Τοκοφερόλες		5–300
			500–1000
RH	Λιπαροί υδρο/κες (Σκουαλένιο)		1500–8000
Terp	Τερπενικές ενώσεις		1000–3500
Chlor	Χλωροφύλλες		1–20
PP	Φαινολικές ενώσεις	0.005–0.1	50–1000
FI	Αρωματικές ενώσεις		
F.Ald–F.Cet	Λιπαρές Αλδεΐδες–Κετόνες		40–80

3.3 Αναγκαιότητα απομάκρυνσης λιπών και ελαίων κατά την επεξεργασία των λυμάτων

Βασικό πρόβλημα για κάθε εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων αποτελεί η απομάκρυνση ουσιών οι οποίες βρίσκονται στην επιφάνεια των λυμάτων. Σε αυτές τις ουσίες ανήκουν τα λίπη και τα έλαια, των οποίων η ανεπιτυχής απομάκρυνση μπορεί να επιβαρύνει σημαντικά την λειτουργία της μονάδας, μειώνοντας δραματικά την απόδοση της [Wallace et al., 2017].

Τα λίπη και έλαια στα αστικά λύματα μπορούν να χαρακτηριστούν ως συσσωρευμένα αιωρούμενα στερεά με κολλοειδή χαρακτήρα. Ο κολλοειδής τους χαρακτήρας έχει ως

αποτέλεσμα την εναπόθεση τους στο εσωτερικό των σωληνώσεων, μειώνοντας έτσι σημαντικά (μερικές φορές ακόμη και φράζοντας εντελώς) τη ροή των λυμάτων [Desilva et al., 2011]. Πέραν ωστόσο από το φράξιμο των σωληνώσεων, η παρουσία λιπών και ελαίων επιδρά αρνητικά στις διεργασίες απολύμανσης των λυμάτων. Πιο συγκεκριμένα τα λίπη και τα έλαια δημιουργούν μια προστατευτική στρώση γύρω από τους παθογόνους μικροοργανισμούς με αποτέλεσμα την προστασία τους από κάθε είδους απολυμαντικό, όπως το συνηθισμένο χλώριο. Εδώ αξίζει να σημειωθεί πως τα λίπη και έλαια αποτελούν ένα επιπλέον φορτίο οργανικής ύλης της δευτεροβάθμιας αερόβιας επεξεργασίας, με αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής απαίτησης αερισμού. Παρόλο που τα λίπη και τα έλαια μπορούν να αποδομηθούν υπό αερόβιες καθώς και αναερόβιες συνθήκες, ο ρυθμός αποδόμησης τους είναι πιο αργός σε σχέση με ουσίες όπως τα σάκχαρα [Chirasa and Mędrzycka, 2006; Novak and Kraus, 1973]. Ως αποτέλεσμα, τα λίπη και τα έλαια συσσωρεύονται στους αντιδραστήρες και παρατηρείται η δημιουργία αφρού μέσω της ανάπτυξης νηματωδών μικροοργανισμών [Lefebvre et al., 1998]. Τέλος η παρουσία λιπών και ελαίων στους υδάτινους αποδέκτες υποβαθμίζει σημαντικά την εικόνα τους, προκαλεί προβλήματα οσμής και θέτει σε κίνδυνο τους υδρόβιους οργανισμούς.

3.4 Μεθοδολογία απομάκρυνσης λιπών και ελαίων σε ΕΕΛ

Όπως έχει προαναφερθεί, η απομάκρυνση των λιπών και ελαίων σε μια ΕΕΛ διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ορθή λειτουργία της. Στις ΕΕΛ, η απομάκρυνση των λιπών και ελαίων επιτυγχάνεται στο στάδιο της προεπεξεργασίας και πιο συγκεκριμένα κατά τη διεργασία της εξάμμωσης – απολίπανσης. Κατά την είσοδο τους στην ΕΕΛ, τα λύματα ανυψώνονται με χρήση κοχλιών Αρχιμήδη προς τη διεργασία της εσχάρωσης και απαλλαγμένα από φερτά υλικά, οδεύουν προς τη δεξαμενή εξάμμωσης – απολίπανσης. Η άμμος συλλέγεται στον πυθμένα της δεξαμενής ενώ για την επίπλευση των λιπών και των ελαίων πραγματοποιείται διάχυση αέρα στον κύριο θάλαμο διαχωρισμού. Η διάχυση αέρα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία σπειροειδούς κίνησης των λυμάτων η οποία οδηγεί τα λίπη και τα έλαια στο κανάλι επίπλευσης. Από το κανάλι επίπλευσης, επιφανειακό ξέστρο παρασύρει τα λίπη και τα έλαια σε ενσωματωμένο φρεάτιο συλλογής επιπλεόντων, όπου με βαρύτητα ή αναρρόφηση οδηγούνται σε εξωτερικό κάδο συγκέντρωσης. Τέλος, όταν συγκεντρωθεί μεγάλη ποσότητα, τα λίπη και έλαια διατίθενται σε ΧΥΤΑ έπειτα από επεξεργασία ή επεξεργάζονται περεταίρω προς παραγωγή ενέργειας μέσα στην μονάδα.

3.5 Διαχείριση λιπών και ελαίων σε ΕΕΛ

Ο τρόπος με τον οποίο διαχειρίζονται τα λίπη και τα έλαια οι διάφορες ΕΕΛ έχει να κάνει με τις παραγόμενες ποσότητες. Οι ποσότητες των παραγόμενων λιπών και ελαίων διαφέρουν μεταξύ των ΕΕΛ, καθώς κάθε ΕΕΛ εξυπηρετεί διαφορετικό ισοδύναμο πληθυσμό. Αξίζει να σημειωθεί επίσης πως ακόμη και η γεωγραφική κατανομή κάθε ΕΕΛ έχει σημαντικό αντίκτυπο στην παραγωγή λιπών και ελαίων. Πιο συγκεκριμένα, μονάδες οι οποίες είναι εγκατεστημένες κοντά σε μεγάλα αστικά κέντρα έχουν μεγαλύτερη παραγωγή λιπών και ελαίων από τις μονάδες στις επαρχίες. Ανεξαρτήτως όμως των παραγόμενων ποσοτήτων, ένας από τους πιο διαδεδομένους τρόπους διαχείρισης για τα λίπη και τα έλαια στις ΕΕΛ είναι η συλλογή τους σε κάδους και η διάθεσή τους με φορτηγά σε ΧΥΤΑ. Εδώ πρέπει να σημειωθεί πως η διάθεση σε ΧΥΤΑ γίνεται έπειτα από αφυδάτωση, επομένως έχει μειωθεί σημαντικά το περιεχόμενο των λιπών και ελαίων σε υγρασία. Άλλη διαδεδομένη μέθοδο επεξεργασίας αποτελεί η αναερόβια χώνευση. Πιο αναλυτικά, τα λίπη και τα έλαια μεταφέρονται στους αναερόβιους χωνευτές, όπου απουσία οξυγόνου ένα σημαντικό μέρος

των οργανικών συστατικών μετατρέπεται σε CH₄ και CO₂ [Γκίκας, 2020]. Τέλος σε κάποιες ΕΕΛ ορισμένη ποσότητα από λίπη και έλαια αναμιγνύεται με λάσπη, προερχόμενη από άλλες διεργασίες, προς παραγωγή compost.

3.6 Απομόνωση λιπών και ελαίων από τη στοιβάδα της απολίπανσης με τη μέθοδο της εκχύλισης

Με τον όρο εκχύλιση αναφερόμαστε στη μεταφορά μιας διαλυμένης ουσίας από τη μία φάση στην άλλη. Συνηθισμένοι λόγοι πραγματοποίησης μιας εκχύλισης είναι η απομόνωση ή η συγκέντρωση ενός επιθυμητού αναλυτή ή ο διαχωρισμός του από ουσίες που παρεμποδίζουν την ανάλυση [Harris, 2007]. Στην παρούσα περίπτωση, πραγματοποιείται εκχύλιση δείγματος υγρών αστικών αποβλήτων με σκοπό την απομόνωση λιπών και ελαίων από τη στοιβάδα απολίπανσης.

Για την αποτελεσματική απομόνωση των λιπών και ελαίων από δείγμα υγρών αποβλήτων σύμφωνα με τη μέθοδο της εκχύλισης, απαιτείται σωστή προετοιμασία του δείγματος. Βασικό στάδιο της προεπεξεργασίας του δείγματος προς εκχύλιση αποτελεί η ξήρανση του. Η ξήρανση του δείγματος γίνεται διότι μερικές φορές, διαλύτες όπως ο πετρελαϊκός αιθέρας (Petroleum Ether, PE) δεν είναι εύκολο να διεισδύσουν στους υγρούς ιστούς με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται σωστά η εκχύλιση. Με την ξήρανση ωστόσο, πέρα από τη μείωση του περιεχομένου σε υγρασία, γίνεται πιο εύκολο το άλεσμα του δείγματος. Κατά το άλεσμα του δείγματος μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων με συνέπεια την αύξηση της επιφάνειας, επιτρέποντας καλύτερη επαφή του διαλύτη, ενισχύοντας την απόδοση της εκχύλισης [Pomeranz & Meloan, 1994].

Για την επιτυχή εφαρμογή της διεργασίας της εκχύλισης λιπιδίων, ιδιαίτερο ρόλο έχει ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης. Πιο συγκεκριμένα, με βάση το περιεχόμενο του δείγματος σε λιπαρά (ουδέτερο ή ακατέργαστο λίπος), ορισμένα συστατικά λιπιδίων τα οποία ονομαζόμενα 'ελεύθερα' μπορούν να εξαχθούν με λιγότερο πολικούς διαλύτες, ενώ τα 'δεσμευμένα' συστατικά απαιτούν περισσότερο πολικούς διαλύτες [Μπρατσιώτης, 2012]. Ανεξαρτήτως όμως τι διαλύτης θα χρησιμοποιηθεί, θα πρέπει γενικά να μην είναι τοξικός, να είναι φθηνός, να είναι εύκολα ανακυκλώσιμος, καθώς και να μην αναμιγνύεται με τα συστατικά του δείγματος πλην αυτού που θέλουμε να διαχωρίσουμε [Γεντεκάκης, 2010].

3.7 Μέθοδοι επεξεργασίας και αναλύσεων

Όσον αφορά την επεξεργασία και ανάλυση δειγμάτων, πρωτοβάθμιων αστικών λυμάτων, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης λιπών και ελαίων, υπάρχουν διάφορες μέθοδοι. Οι συγκεκριμένες μέθοδοι που παρουσιάζονται παρακάτω, είναι κατάλληλες για λίπη και έλαια βιολογικής προέλευσης καθώς και ορυκτούς υδρογονάνθρακες. Μπορεί επίσης να είναι κατάλληλες και για πληθώρα βιομηχανικών λυμάτων ή επεξεργασμένων λυμάτων που περιέχουν τα παραπάνω συστατικά. Τέτοιες μέθοδοι είναι οι εξής [ΑΡΗΑ, 1999]:

- Διαχωρισμός – βαρυμετρική μέθοδος (the partition – gravimetric method).
- Διαχωρισμός – μέθοδος υπέρυθρων (the partition – infrared method).
- Μέθοδος Soxhlet (Soxhlet method).
- Τροποποιημένη μέθοδος Soxhlet για ιλύ (Extraction method for sludge samples).
- Μέθοδος μέτρησης υδρογονανθράκων (Hydrocarbons method).

Πριν γίνει αναφορά στη κάθε μέθοδο ξεχωριστά, αξίζει να σημειωθεί, με ποια κριτήρια γίνεται η επιλογή της κάθε μεθόδου. Οι πρώτες τρεις μέθοδοι είναι κατάλληλες για υγρά δείγματα. Πιο αναλυτικά, η μέθοδος υπέρυθρων, είναι σχεδιασμένη για δείγματα τα οποία ίσως να περιέχουν πτητικούς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι θα χάνονταν στις διεργασίες απομάκρυνσης του διαλύτη της βαρυμετρικής μεθόδου. Η μέθοδος Soxhlet είναι η μέθοδος επιλογής όταν στο δείγμα υπάρχουν σχετικά πολικά, βαρέα κλάσματα πετρελαίου και είναι παρόμοια μέθοδος με την τροποποιημένη μέθοδο Soxhlet. Η μόνη διαφορά τους είναι πώς η πρώτη αφορά υγρά, ενώ η δεύτερη είναι κατάλληλη για λάσπες. Τέλος, η μέθοδος μέτρησης υδρογονανθράκων, χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες μεθόδους για τον υπολογισμό υδρογονανθράκων ή των λιπών/ελαίων ή και των δύο ταυτόχρονα [APHA, 1999].

3.7.1 Διαχωρισμός – βαρυμετρική μέθοδος (the partition – gravimetric method)

Κατά το διαχωρισμό με την βαρυμετρική μέθοδο, πραγματοποιείται η εκχύλιση των διαλυμένων λιπών και ελαίων ή του γαλακτοποιημένου λίπους με τη χρήση του κατάλληλου διαλύτη. Αρχικά, το δείγμα αποβλήτων τοποθετείται σε διαχωριστική χοάνη μαζί με μικρή ποσότητα H_2SO_4 και διαλύτη (PE). Αφού τοποθετηθούν στη χοάνη, το μίγμα ανακινείται καλά για να διασφαλιστεί ο διαχωρισμός των λιπών και ελαίων από το νερό. Όταν το μίγμα ανακινηθεί καλά και μετά από τη διέλευση αρκετού χρόνου, σχηματίζονται δύο εμφανείς στρώσεις. Το ανώτερο στρώμα είναι ο διαλύτης, ενώ το κατώτερο στρώμα είναι το νερό. Το στρώμα νερού απορρίπτεται από τη διαχωριστική χοάνη, ενώ ο διαλύτης περνάει μέσα από διηθητικό χαρτί ώστε να κατακρατηθούν τα λίπη και έλαια [UKEssays, 2018]. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των λιπών και ελαίων στο δείγμα χρησιμοποιείται η εξής εξίσωση:

$$\frac{mg \text{ oil and grease}}{L} = \frac{(A - B) \times 1000}{mL \text{ sample}}$$

Εξίσωση 5.1 Υπολογισμός συγκέντρωσης λιπών και ελαίων δείγματος υγρών αποβλήτων [APHA, 1999].

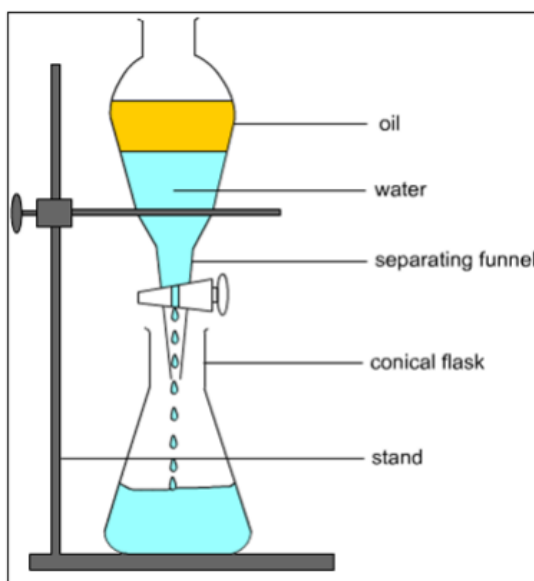
Όπου:

A = βάρος κωνικής φιάλης + υπόλειμμα μετά την εξάτμιση (g).

B = βάρος της προζυγισμένης κωνικής φιάλης (g).

mL sample = ο όγκος του δείγματος (mL).

Στην εικόνα 5.3 που παρουσιάζεται παρακάτω φαίνεται μια τυπική διάταξη διαχωρισμού λιπών και ελαίων σύμφωνα με την βαρυμετρική μέθοδο.



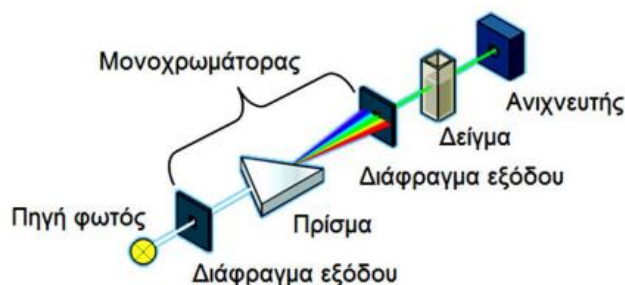
Εικόνα 3.7.1 Τυπική διάταξη διαχωρισμού λιπών και ελαίων με τη βαρυμετρική μέθοδο [Mimoza – Marmara University, 2020].

3.7.2 Διαχωρισμός – μέθοδος υπέρυθρων (the partition – infrared method)

Η ανάλυση με τη μέθοδο υπέρυθρων, για το προσδιορισμό των λιπών και ελαίων, χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία πετρελαίου πάνω από 30 χρόνια. Συγκρίνοντας τη μέθοδο υπέρυθρων με τη βαρυμετρική μέθοδο, η πρώτη έχει το πλεονέκτημα να δίνει ακριβή αποτελέσματα (μπορεί να μετρηθεί ποσότητα έως και 0.2 mg λιπών και ελαίων/L) σε πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα (λιγότερο των 10 min), έναντι των 2h που απαιτούνται κατά την βαρυμετρική μέθοδο [APHA, 1999]. Η μέθοδος υπέρυθρων βασίζεται στο γεγονός πως οι εξαγόμενοι υδρογονάνθρακες απορροφούν ενέργεια σε κοινό μήκος κύματος υπέρυθρων. Η υπέρυθρη ενέργεια που απορροφάται είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση των λιπών και ελαίων και για το προσδιορισμό της χρησιμοποιείται φασματοφωτόμετρο [EnvTech Publications, 2008]. Μια σχηματική παράσταση της λειτουργίας φασματοφωτόμετρου φαίνεται στην εικόνα 5.4.

Σύμφωνα με τις Standard Methods 5520 (Oil and grease), για το διαχωρισμό των λιπών και ελαίων από το δείγμα, προτείνεται η χρήση του διαλύτη trichlorofluoroethane ($C_2Cl_3F_3$) (CFC-113), ωστόσο λόγω αρνητικής επίδρασης του στη στοιβάδα του όζοντος, η χρήση του έχει απαγορευτεί [Official Journal of the European Union, 2009]. Στη θέση του χρησιμοποιούνται άλλοι διαλύτες όπως εξάνιο (hexane, C_6H_{14}), τετραχλωροαιθυλένιο (tetrachloroethylene, C_2Cl_4) καθώς και Horiba S-316 [EnvTech Publications, 2008].

Όσον αφορά την ανάλυση, μικρή ποσότητα δείγματος προστίθεται σε διαχωριστική χοάνη και στη συνέχεια γίνεται προσθήκη του διαλύτη. Έπειτα από ανακίνηση του μίγματος και με την πάροδο χρόνου τα λίπη και έλαια διαχωρίζονται από το νερό το οποίο και απομακρύνεται από τον πυθμένα της χοάνης. Η πάνω στρώση στη χοάνη αποτελείται από λίπη και έλαια διαλυμένα στη μάζα του διαλύτη. Τέλος, μικρή ποσότητα από το διαλύτη συλλέγεται και τοποθετείται σε κυψελίδα για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των λιπών και ελαίων στο δείγμα.



Εικόνα 3.7.2 Σχηματική παράσταση λειτουργίας φασματοφωτόμετρου [Καρκαλούσος, 2015].

3.7.3 Μέθοδος Soxhlet (Soxhlet method)

Σύμφωνα με τη μέθοδο Soxhlet, η οποία είναι και η χρησιμοποιούμενη μέθοδος επεξεργασίας στην παρούσα διπλωματική εργασία, λάδια και στερεά ή παχύρευστα γράσα που υπάρχουν στο υγρό δείγμα αποβλήτων διαχωρίζονται με διήθηση και στη συνέχεια απομονώνονται με εκχύλιση [ΑΡΗΑ, 1999].

Πιο αναλυτικά, 1L υγρού δείγματος τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως μαζί με μια κουταλιά Γη Διατόμων (Diatomaceous Earth), η οποία χρησιμοποιείται ως βοηθητικό φιλτραρίσματος. Στη συνέχεια, το μίγμα ανακινείται καλά και διηθείται με τη χρήση συστήματος φιλτραρίσματος κενού όπως φαίνεται στην εικόνα 5.5. Κατά την φίλτρανση του δείγματος, χρησιμοποιούνται κυκλικά φίλτρα τύπου Whatman. Όταν όλη η ποσότητα του δείγματος φιλτραριστεί, συλλέγεται προσεκτικά το φίλτρο και τοποθετείται σε κλίβανο.

Για την εκχύλιση – απομόνωση των λιπών και ελαίων, το φίλτρο μαζί με τα συγκρατημένα στερεά – λίπη και έλαια, τοποθετείται σε φίλτρα τύπου δακτυλήθρας (extraction thimbles), τα οποία με τη σειρά τους τοποθετούνται σε ειδικά ποτήρια ζέσεως (extraction beakers). Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως πριν τη χρήση, τα φίλτρα τύπου δακτυλήθρας καθώς και τα ποτήρια ζέσεως, τοποθετούνται στον κλίβανο, με σκοπό την αποφυγή παρουσίας υγρασίας, η οποία δυσχεραίνει την διεργασία της εκχύλισης. Τέλος, προστίθεται στα ποτήρια ζέσεως κατάλληλη ποσότητα διαλύτη (PE) και τοποθετούνται στο μηχάνημα εκχύλισης [ΑΡΗΑ, 1995]. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των λιπών και ελαίων, υπολογίζεται η διαφορά στο βάρος των ποτηριών ζέσεως πριν και μετά την εκχύλιση (Εξίσωση 5.2).

$$\frac{mg \text{ oil and grease}}{L} = \frac{(A - B) \times 1000}{L \text{ filtrate volume}}$$

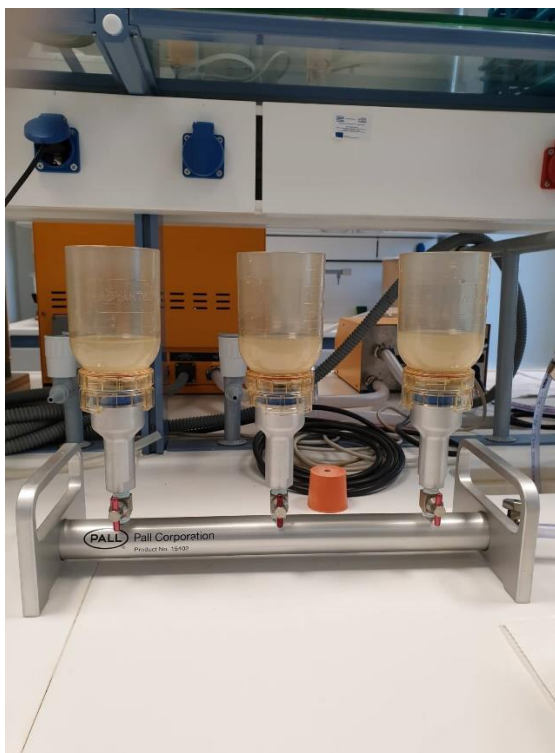
Εξίσωση 5.2 Υπολογισμός συγκέντρωσης λιπών και ελαίων δείγματος υγρών αποβλήτων [ΑΡΗΑ, 1999].

Όπου:

A = Βάρος των ποτηριών ζέσεως πριν την εκχύλιση (g).

B = Βάρος των ποτηριών ζέσεως μετά την εκχύλιση (g).

L filtrate volume = Όγκος διηθήματος (L).



Εικόνα 3.7.3 Διάταξη συστήματος φιλτραρίσματος κενού [Εργαστήριο Σχεδιασμού Περιβαλλοντικών Διεργασιών Πολυτεχνείου Κρήτης, 2022].

3.7.4 Τροποποιημένη μέθοδος Soxhlet για ιλύ (Extraction method for sludge samples)

Κατά τη μέθοδο Soxhlet για δείγματα ιλύος, η απομόνωση λιπών και ελαίων πραγματοποιείται στο ίδιο μηχάνημα εκχύλισης, ωστόσο η προεπεξεργασία δείγματος ιλύος διαφέρει από εκείνη υγρού δείγματος. Πιο αναλυτικά, σε ένα ποτήρι ζέσεως προστίθεται και ζυγίζεται υγρή λάσπη με γνωστή περιεκτικότητα σε ξηρά στερεά. Στη συνέχεια γίνεται η προσθήκη μικρής ποσότητας συμπυκνωμένου HCl (μείωση pH) καθώς και μονοένυδρου θειϊκού μαγνησίου (magnesium sulfate monohydrate, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως η ξήρανση ιλύος σε κλίβανο, δεν δίνει ακριβή αποτελέσματα, όσον αφορά το προσδιορισμό λιπών και ελαίων κατά την εκχύλιση, για αυτό γίνεται η προσθήκη $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ που αποτελεί μέσο ξήρανσης. Αφού πραγματοποιηθεί η ξήρανση του δείγματος, συλλέγεται προσεκτικά, αλέθεται και τοποθετείται στα φίλτρα τύπου δακτυλήθρας. Στη συνέχεια, η διαδικασία εκχύλισης παραμένει ίδια (βλέπε Μέθοδο Soxhlet). Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας λιπών και ελαίων ως ξηρά στερεά φαίνεται παρακάτω [ΑΡΗΑ, 1999]:

$$\text{Oil and grease as \% of dry solids} = \frac{\text{gain in weight of flask, g} \times 100}{\text{weight of wet solids, g} \times \text{dry solids fraction}}$$

3.7.5 Μέθοδος μέτρησης υδρογονανθράκων (Hydrocarbons measuring method).

Όπως έχει προαναφερθεί η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με της υπόλοιπες μεθόδους. Το κύριο συστατικό, υπεύθυνο για το διαχωρισμό των λιπών και ελαίων από τους υδρογονάνθρακες είναι η γέλη πυριτίου (silica gel, SiO_2). Η γέλη πυριτίου έχει την ιδιότητα να απορροφά πολικά υλικά. Ως αποτέλεσμα, εάν ένα διάλυμα υδρογονανθράκων – λιπών/ελαίων σε μη πολικό διαλύτη αναμιχθεί με γέλη πυριτίου τότε

τα λίπη και έλαια αφαιρούνται επιλεκτικά από το διάλυμα. Τα υλικά που δεν εξαλείφονται με την προσρόφηση γέλης πυριτίου είναι οι υδρογονάνθρακες [APHA, 1999].

3.8 Ενεργειακό περιεχόμενο λιπών και ελαίων

Μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στις μέρες μας είναι η κάλυψη της αυξημένης ζήτησης ενέργειας για θέρμανση, μεταφορές και βιομηχανικές διεργασίες. Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες για την παραγωγή καυσίμων από ανανεώσιμες πηγές, αντικαθιστώντας τις παραδοσιακές που χρησιμοποιούνται μέχρι και σήμερα [Bora et al., 2020].

Ανάμεσα στις διαφορετικές υγρές πρώτες ύλες που έχουν μελετηθεί για την παραγωγή καυσίμων, το ενδιαφέρον κεντρίζουν τα υγρά αστικά απόβλητα και το περιεχόμενό τους σε λίπη και έλαια, καθώς γίνεται προσπάθεια για ανάκτηση ενέργειας μέσω αυτών. Πιο συγκεκριμένα, τα λίπη και έλαια είναι απόβλητα πλούσια σε λιπίδια και σε αντίθεση με άλλες πρώτες ύλες, όπως το παρθένο ελαιόλαδο, έχουν χαμηλό κόστος και βρίσκονται σε αφθονία [Srivastava et al., 2018]. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ωστόσο πως σε αντίθεση με άλλες πρώτες ύλες, τα λίπη και έλαια που περιέχονται στα αστικά απόβλητα έχουν υψηλά ποσοστά υγρασίας, με αποτέλεσμα το νερό που περιέχουν να επιδρά αρνητικά στην διεργασία ανάκτησης ενέργειας. Για τον λόγο αυτό, απαιτούνται επίπτονες και ακριβείς διεργασίες για την απομάκρυνση του, όπως ξήρανση και απόσταξη υπό κενό [Demirbas, 2009; Felizardo et al., 2006].

Όσον αφορά το ενεργειακό περιεχόμενο, σύμφωνα με πρόσφατη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο Ηνωμένο Βασίλειο από τους Jefferson et al. (2022), η ανακτώμενη ενέργεια από την μετατροπή λιπών και ελαίων σε βιοντίζελ εκτιμήθηκε 487GWh/year, ενώ κατά την αναερόβια χώνευση λιπών και ελαίων μαζί με ιλύ εκτιμήθηκε 490 GWh/year.

3.8.1 Αξιολόγηση ενεργειακού περιεχομένου των απομονωμένων λιπών και ελαίων

Ένας αποτελεσματικός τρόπος ώστε να αξιολογηθεί το ενεργειακό περιεχόμενο των απομονωμένων λιπών και ελαίων είναι η σύγκριση του με άλλα συμβατικά καύσιμα που είναι ευρέως διαδεδομένα στις μέρες μας.

Αρχικά, πριν παρουσιαστεί το ενεργειακό περιεχόμενο των συμβατικών καυσίμων, πρέπει να γίνει η κατηγοριοποίηση τους. Τα καύσιμα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με δύο τρόπους: α) με βάση τις φυσικές τους ιδιότητες και β) με βάση το επίπεδο επεξεργασίας τους. Ανάλογα με τις φυσικές τους ιδιότητες, τα καύσιμα, μπορούν να χαρακτηριστούν ως στερεά, υγρά ή αέρια. Όσον αφορά το επίπεδο επεξεργασίας τους, μπορούν να χωριστούν σε κύρια (φυσικά) καύσιμα και δευτερεύοντα (τεχνητά) καύσιμα. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως τα απομονωμένα – επεξεργασμένα λίπη και έλαια ανήκουν στην κατηγορία των τεχνητών καυσίμων και με βάση την υφή τους μπορούν να χαρακτηριστούν ως υγρά καύσιμα καθώς σε θερμοκρασία δωματίου έχουν βουτυρώδη – ελαιώδη υφή. Μερικά από τα συμβατικά καύσιμα καθώς και η ανώτερη θερμογόνο δύναμη τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3 παρακάτω.

Πίνακας 3.8.1 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη συμβατικών καυσίμων [Engineering ToolBox Fuels – Higher Heating Values, 2003].

ΚΑΥΣΙΜΑ	ΑΝΩΤΕΡΗ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ, (HHV, MJ/kg)
Αέρια Καύσιμα	
Υδρογόνο	141,7
Μεθάνιο	55,5
Φυσικό αέριο*	52,2
Αιθίνιο (Ακετυλένιο)	49,9
Υγρά Καύσιμα	
Προπάνιο	50,4
Υγραέριο*	49,3
Νάφθα*	48,1
Βενζίνη*	46,4
Κηροζίνη*	46,2
Ντίζελ*	45,6
Βιοντίζελ (Λάδι λαχανικών)	40,5
Βιοντίζελ (Μεθυλεστέρας)	40,2
Αιθανόλη (100%)	29,7
Μεθανόλη	23,0
Στερεά Καύσιμα	
Άνθρακας	32,8
Ανθρακίτης	32,6
Ξυλάνθρακας	29,6
Τύρφη	17,0
Ξύλο (Ξηρό)	16,2
Θείο (Στερεό)	9,2

*πρέπει να σημειωθεί πως τα καύσιμα τα οποία αποτελούνται από ένα μίγμα ενώσεων διαφέρουν σε ποιότητα ανάλογα την αγορά αλλά και την εποχή του χρόνου. Η διαφοροποίηση στις τιμές (υψηλότερες – χαμηλότερες) κυμαίνεται σε εύρος της τάξης του 5 – 10 % [Engineering ToolBox, 2003, Fuels – Higher and Lower Calorific Values].

Η τιμή της ανώτερης θερμογόνου δύναμης των απομονωμένων λιπών και ελαίων, σύμφωνα με μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τον Qingshi (2014), μετρήθηκε περίπου 35.08 MJ/kg. Συγκρίνοντας την λοιπόν με τις τιμές των συμβατικών καυσίμων του πίνακα 3.3 γίνεται αντιληπτό πως το ενεργειακό περιεχόμενο των λιπών και των ελαίων είναι ικανοποιητικό. Πιο συγκεκριμένα, τα εκχυλισμένα λίπη και έλαια έχουν υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από στερεά καύσιμα, όπως ο κοινός άνθρακας, ο ξυλάνθρακας και το ξύλο. Σε σύγκριση με υγρά καύσιμα, όπως η βενζίνη, το ντίζελ και η κηροζίνη που χρησιμοποιούνται ευρέως στα μεταφορικά μέσα, παρατηρεί κανείς πως το ενεργειακό περιεχόμενο των λιπών και των ελαίων είναι χαμηλότερο. Τέλος, όσον αφορά τα αέρια καύσιμα, το ενεργειακό τους περιεχόμενο είναι υψηλότερο από εκείνο των λιπών και των ελαίων και ειδικότερα του υδρογόνου το οποίο είναι περίπου το τετραπλάσιο. Συμπερασματικά, διαπιστώνουμε πως τα λίπη και τα έλαια, υπό κατάλληλη επεξεργασία, αποτελούν ένα εναλλακτικό είδος καυσίμου, ανταγωνιζόμενα τα υπόλοιπα καύσιμα ως προς το ενεργειακό περιεχόμενο.

3.8.2 Δυνατότητες αξιοποίησης του ενεργειακού περιεχομένου των απομονωμένων λιπών και ελαίων

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, το ενεργειακό περιεχόμενο των απομονωμένων λιπών και ελαίων είναι αρκετά υψηλό και ανταγωνίζεται πολλά από τα ευρέως διαδεδομένα καύσιμα της αγοράς. Όσον αφορά την παραγωγή ενέργειας και την αξιοποίηση του ενεργειακού περιεχομένου των λιπών και των ελαίων, υπάρχουν τέσσερα μονοπάτια που μπορεί να ακολουθηθεί κανείς:

- Παραγωγή βιομεθανίου
- Παραγωγή βιοντίζελ
- Θερμοχημική μετατροπή
- Αεριοποίηση υπερκρίσιμου νερού

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη οδό για τη μετατροπή της λάσπης – βιοστερεών προς βιομεθάνιο και ως διαδικασία λαμβάνει χώρα μεταξύ των διεργασιών πύκνωσης και αφυδάτωσης των βιοστερεών [Gikas, 2017]. Το πρόβλημα το οποίο προκύπτει κατά την αναερόβια χώνευση ωστόσο, είναι η ίδια η μετατροπή της λάσπης προς βιομεθάνιο. Πιο συγκεκριμένα, μόνο το 40 – 50% της λάσπης μπορεί να μετατραπεί σε βιομεθάνιο [Cao & Pawlowski, 2012]. Πρόσφατες μελέτες ωστόσο, έδειξαν ότι η αναερόβια χώνευση λάσπης σε συνδυασμό με λίπη και έλαια δίνει ποσοστό μετατροπής σε βιομεθάνιο της τάξης του 90%. Στο πλαίσιο αυτό, αξίζει να σημειωθεί πως τα λίπη και τα έλαια αυξάνουν σημαντικά την απόδοση μετατροπής προς βιομεθάνιο έως και 3.5 φορές [Davidsson et al., 2008]. Παρόλο που υπάρχουν πολλές έρευνες οι οποίες στρέφονται στην χώνευση λιπών και ελαίων μαζί με λάσπη, υπάρχουν ορισμένοι περιορισμοί εξαιτίας της φύσης – σύστασης των ίδιων των λιπών και ελαίων, που μειώνουν σημαντικά την απόδοση προς βιομεθάνιο. Πιο αναλυτικά, η υψηλή συγκέντρωση από λιπαρά οξέα μακράς αλύσου (Long Chain Fatty Acids, LCFAs) που εμπεριέχονται στα λίπη και έλαια έχει επιζήμια επίδραση στα μεθανογόνα βακτήρια, καθώς επηρεάζεται η κυτταρική τους μεμβράνη [Ning et al., 2018 & Salama et al., 2019]. Για τον λόγο αυτό, η παραγωγή βιομεθανίου από λίπη και έλαια, είναι λιγότερο ελκυστική σε σχέση με άλλες μεθόδους, όπως εκείνη της παραγωγής βιοντίζελ.

Ένας από τους πιο αποτελεσματικούς τρόπους διαχείρισης – αξιοποίησης των λιπών και των ελαίων είναι η παραγωγή βιοντίζελ, εφαρμόζοντας τις διεργασίες της εστεροποίησης και μετεστεροποίησης στα εμπεριεχόμενα λίπη. Μιας και τα λίπη και έλαια είναι πλούσια σε λιπίδια, προτείνονται ως μια οικονομική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ έναντι άλλων πρώτων υλών όπως τα λάδια λαχανικών [Abdallah et al., 2021]. Παρόλα αυτά, η παραγωγή βιοντίζελ αντιμετωπίζει αρκετές προκλήσεις, καθώς η φύση των λιπών και των ελαίων διαφέρει ανάλογα τη πηγή προέλευσης. Πιο συγκεκριμένα, τα λίπη και τα έλαια περιέχουν ένα ευρύ φάσμα από λιπίδια και FFAs. Για τον παραπάνω λόγο, δεν είναι δυνατή η μετατροπή όλων των συστατικών των λιπών και των ελαίων σε βιοντίζελ με τη χρήση μιας ενιαίας τεχνολογίας. Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως στα λίπη και τα έλαια εμπεριέχονται αρκετές φορές ρυπαντές και μέταλλα που επηρεάζουν την απόδοση μετατροπής, αλλά και την ίδια την ποιότητα του βιοντίζελ. Είναι λοιπόν πολύ σημαντικό να γνωρίζει κανείς την σύνθεση των λιπών και των ελαίων, έτσι ώστε να πραγματοποιηθούν τα κατάλληλα στάδια προεπεξεργασίας για τη μεγιστοποίηση μετατροπής προς βιοντίζελ [Abomohra et al., 2020].

Με τον όρο θερμοχημική μετατροπή αναφερόμαστε στην ενίσχυση της χημικής μετατροπής της βιομάζας (πρώτες ύλες) σε ενέργεια με τη χρήση υψηλών θερμοκρασιών. Όσον αφορά τη διεργασία της θερμοχημικής μετατροπής πρώτων υλών, πλούσιων σε λιπίδια, δεν υπάρχουν πολλές αναφορές, ωστόσο έχει αποδειχθεί ότι είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για την ταυτόχρονη επεξεργασία απορριμμάτων πλούσιων σε λίπη με άλλες πρώτες ύλες. Μετά το πέρας της θερμοχημικής μετατροπής το παραγόμενο προϊόν έχει τη μορφή βενζίνης (gasoline) ή αργού βιοπετρελαιο (crude bio – oil) [Abomohra et al., 2020]. Η θερμοχημική μετατροπή ωστόσο, αποτελεί μια αρκετά ενεργοβόρα μέθοδο, καθώς απαιτούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Χρειάζονται λοιπόν περισσότερες μελέτες για την ανάδειξη της συγκεκριμένης μεθόδου, ώστε να ανταγωνισθεί τις ήδη υπάρχουσες, όπως εκείνη της παραγωγής βιοντίζελ.

Τέλος, μια όχι και τόσο διαδεδομένη μέθοδος είναι η Αεριοποίηση Υπερκρίσιμου Νερού (Supercritical Water Gasification, SCWG). Η τεχνολογία SCWG έχει θεωρηθεί ως μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την επεξεργασία λυμάτων που περιέχουν λίπη και έλαια, λόγω των ξεχωριστών φυσικοχημικών ιδιοτήτων του υπερκρίσιμου νερού [Guo et al., 2015; Chen et al., 2020; Molino et al., 2017]. Πιο αναλυτικά, το υπερκρίσιμο νερό, είναι νερό το οποίο έχει ξεπεράσει το κρίσιμο σημείο του (373,95°C, 22,06MPa) [Cengel & Boles, 2016] με αποτέλεσμα να μπορεί να προσφέρει ένα ανώτερο ομοιογενές περιβάλλον αντίδρασης, μετατρέποντας οργανικές ουσίες, όπως τα λίπη και τα έλαια, σε αέρια πλούσια σε υδρογόνο. Με τη μέθοδο SCWG επιτυγχάνεται γρήγορος ρυθμός αντίδρασης και μικρές απώλειες ενέργειας, ωστόσο τα πειράματα της μεθόδου είναι ακριβά και απαιτούν αρκετό χρόνο για τη διεξαγωγή. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως με βάση τη συγκέντρωση των αποβλήτων σε λίπη και έλαια το τελικό προϊόν της SCWG διαφέρει. Πιο συγκεκριμένα, υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή συγκέντρωση λιπών και ελαίων ευνοούν την παραγωγή υδρογόνου, αντί για παραγωγή μεθανίου [Xu et al., 2021].

Κεφάλαιο 4^ο ΕΕΛ στην Κρήτη

Η Κρήτη είναι το μεγαλύτερο και πολυπληθέστερο νησί της Ελλάδας και αποτελεί ένα από τους δημοφιλέστερους τουριστικούς προορισμούς. Για την εξυπηρέτηση λοιπόν όλου του πληθυσμού, καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου, λειτουργούν αρκετές ΕΕΛ στο νησί. Παρακάτω, περιγράφεται αναλυτικά η γεωγραφική κατανομή των ΕΕΛ στο νησί της Κρήτης καθώς και οι δυναμικότητες τους.

4.1 Γεωγραφική κατανομή των ΕΕΛ και δυναμικότητες

Πριν γίνει αναφορά στις ΕΕΛ, παρουσιάζεται ο κατάλογος των νομών της Κρήτης καθώς και ο πληθυσμός του κάθε νομού (ΕΛΣΤΑΤ, 2022). Το νησί της Κρήτης αποτελείται από τους εξής τέσσερις νομούς:

- Νομός Ηρακλείου (302.450 κάτοικοι).
- Νομός Χανίων (155.443 κάτοικοι).
- Νομός Ρεθύμνου (83.567 κάτοικοι).
- Νομός Λασιθίου (75.900 κάτοικοι).

Σε όλο το νησί της Κρήτης υπάρχουν συνολικά 23 ΕΕΛ, με τις περισσότερες (11 ΕΕΛ) να βρίσκονται στο νομό Ηρακλείου, ενώ ακολουθούν οι υπόλοιποι νομοί με (4 ΕΕΛ) ο καθένας. Η γεωγραφική κατανομή καθώς και οι δυναμικότητες της κάθε ΕΕΛ, για το νησί της Κρήτης, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1 παρακάτω.

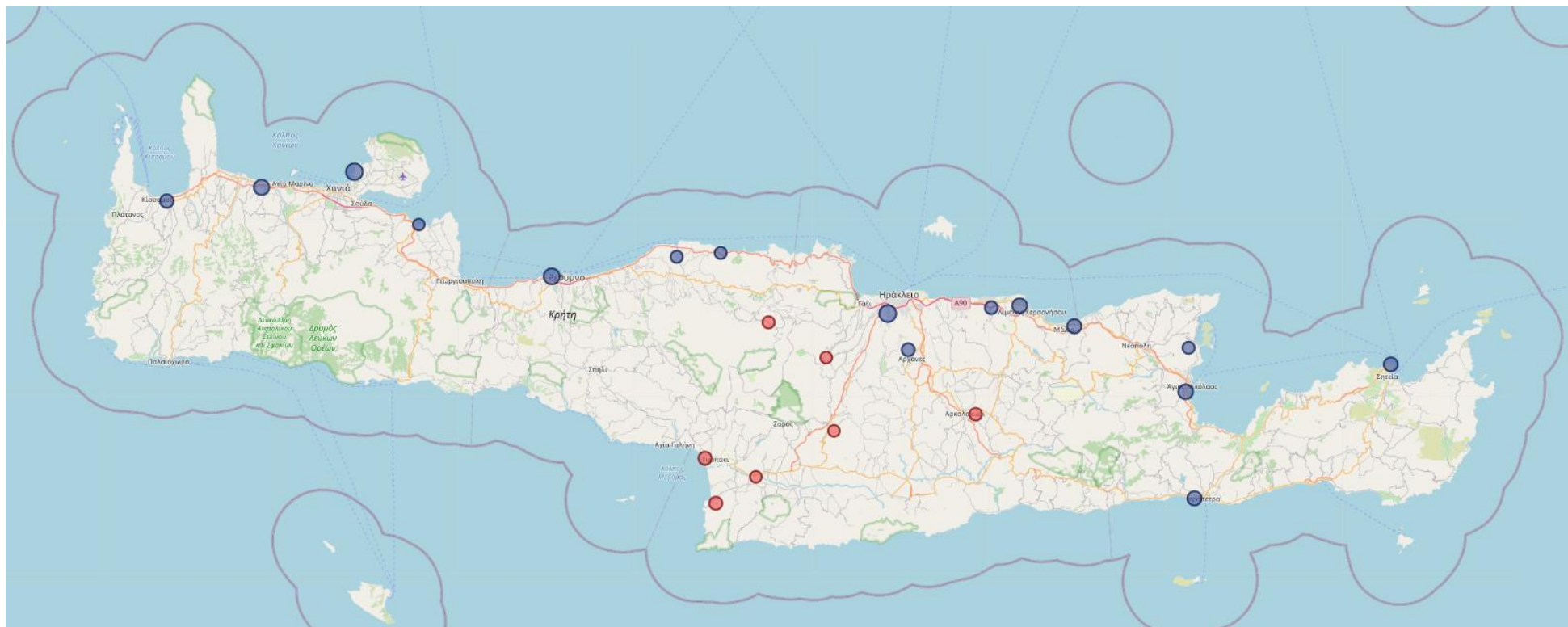
Πίνακας 4.1.1 Γεωγραφική Κατανομή και δυναμικότητες των ΕΕΛ της Κρήτης [Βάση δεδομένων παρακολούθησης λειτουργίας ΕΕΛ, Ειδική Γραμματία Υδάτων – Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, 2018].

	Τοποθεσία ΕΕΛ	Δυναμικότητα ΕΕΛ (ι.κ*)	Πληθυσμός Αιχμής (Μ.Ι.Π*)	Συνολική Εισερχόμενη Παροχή (Ετήσιος Μέσος Όρος) (m ³ /d)
ΝΟΜΟΣ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ	Ηράκλειο	200.000	191.500	32.960
	Χερσόνησος	40.000	40.000	2.290
	Μάλια	26.500	26.336	2.600
	Τυμπάκι	10.700	5.276	2.166
	Μάταλα	10.000	2.124	1.073
	Αρχάνες	10.000	8.400	1.512
	Κάτω Γούβες	9.000	10.106	700
	Αρκαλοχώρι	7.500	6.021	230
	Κρουσώνας	3.500	2.357	420
	Μοίρες	-	6.305	-
ΝΟΜΟΣ ΧΑΝΙΩΝ	Αγία Βαρβάρα	-	2.013	-
	Χανιά	170.000	120.500	18.070
	Νέα Κυδωνία	60.000	52.000	5.091
	Κίσσαμος	14.000	7.633	781
ΔΗΜΟΣ ΡΕΘΥΜΝΟΥ	Αρμένιοι	2.900	2.900	580
	Ρέθυμνο	90.000	56.000	12.100
	Πάνορμος	5.000	3.344	-
	Ανώγεια	5.000	2.322	-

	Μπαλί	4.666	4.652	-
ΔΗΜΟΣ ΛΑΣΙΘΙΟΥ	Άγιος Νικόλαος	39.000	27.000	3.400
	Ιεράπετρα	25.700	18.400	1.600
	Σητεία	20.000	15.000	-
	Ελούντα	5.000	4.181	600

*Ι.κ= ισοδύναμοι κάτοικοι, *Μ.Ι.Π=Μονάδα Ισοδύναμου Πληθυσμού

Παρακάτω απεικονίζεται η γεωγραφική κατανομή των ΕΕΛ στο νησί της Κρήτης, στους τέσσερις νομούς (Εικόνα 4.1). Οι μπλε κουκίδες αντιπροσωπεύουν ΕΕΛ όπου ικανοποιούνται τα απαιτούμενα όρια εκροής και δεν απαιτείται συμμόρφωση, ενώ οι κόκκινες κουκίδες αντιπροσωπεύουν ΕΕΛ όπου δεν ικανοποιούνται τα απαιτούμενα όρια εκροής και απαιτείται συμμόρφωση σύμφωνα με την Οδηγία 91/271/ΕΟΚ και την ΚΥΑ 5673/400/1997.



Εικόνα 4.1.1 Γεωγραφική Κατανομή των ΕΕΛ του νησιού της Κρήτης και Έλεγχος ορθής λειτουργίας [Βάση δεδομένων παρακολούθησης λειτουργίας ΕΕΛ, Ειδική Γραμματία Υδάτων – Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, 2018].

4.2 Διαχείριση των λιπών και ελαίων στις ΕΕΛ της Κρήτης

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, για την εξυπηρέτηση του πληθυσμού καθ' όλη την έκταση του νησιού της Κρήτης έχουν κατασκευαστεί σε κάθε νομό πολλές ΕΕΛ. Η παρούσα εργασία ωστόσο επικεντρώνεται στις τρεις μεγαλύτερες ΕΕΛ του νησιού βάσει δυναμικότητας, οι οποίες βρίσκονται στο νομό Χανίων, Ρεθύμνου και Ηρακλείου.

Όσον αφορά την ΕΕΛ Χανίων, συνολικά λειτουργούν τρεις δεξαμενές εξάμμωσης – αφαίρεσης λιπών. Πιο συγκεκριμένα, ο συνολικός όγκος κάθε δεξαμενής είναι 118m^3 εκ των οποίων τα 75m^3 αντιστοιχούν στην περιοχή εξάμμωσης ενώ τα υπόλοιπα 43m^3 είναι ο όγκος της περιοχής αφαίρεσης λιπών. Μετά την αφαίρεση τους, τα λίπη οδηγούνται σε μονάδα επεξεργασίας λιπών, η οποία αποτελείται από δύο γραμμές, όπου επιτυγχάνεται μείωση του οργανικού φορτίου κατά 80%. Αναλυτικότερα, κάθε γραμμή αποτελείται από μία δεξαμενή υδρόλυσης όγκου 95m^3 και μια δεξαμενή αερόβιας χώνευσης όγκου 120m^3 . Εν συνεχεία, τα επεξεργασμένα λίπη οδηγούνται προς αναερόβια χώνευση ή αφυδάτωση και έχοντας πλέον στερεοποιημένη μορφή μεταφέρονται με φορτηγά προς ΧΥΤΑ [Δ.Ε.Υ.Α.Χ, 2021]. Με βάση στις μετρήσεις του εργαστηρίου ελέγχου ποιότητας νερού και λυμάτων της ΕΕΛ Χανίων, η περιεκτικότητα των λιπών και ελαίων στην εισερχόμενη παροχή λυμάτων κυμαίνεται από 50 – 100 mg/L, ενώ στα επεξεργασμένα λύματα δεν ανιχνεύονται.

Στην ΕΕΛ του Ρεθύμνου όπως και των Χανίων, τα λίπη και τα έλαια έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία, οδηγούνται προς ΧΥΤΑ. Πιο αναλυτικά, τα συλλεγμένα λίπη και έλαια από το φρεάτιο συλλογής λιπών, αναμιγνύονται με ένα μέρος της ιλύος προερχόμενο από τις δεξαμενές καθίζησης και εφόσον ομογενοποιηθούν μεταξύ τους, καταλήγουν σε αερόβιους χωνευτές. Μετά την αερόβια χώνευση και όταν ένα μεγάλο μέρος της οργανικής ύλης έχει καταναλωθεί, η χωνεμένη πλέον ιλύς μεταφέρεται με φορτηγά προς το κοντινότερο ΧΥΤΑ [Δ.Ε.Υ.Α.Ρ, 2018].

Τέλος, όσον αφορά τη διαχείριση των λιπών και των ελαίων στην ΕΕΛ του Ηρακλείου, η διαδικασία είναι συγκεκριμένη. Τα λίπη και έλαια που έχουν συλλεχθεί στα φρεάτια συλλογής λιπών κατά τη διεργασία της εξάμμωσης, οδηγούνται προς αναερόβιους χωνευτές. Μετά το πέρας της αναερόβιας χώνευσης και εφόσον ένα σημαντικό μέρος των οργανικών συστατικών έχουν μετατραπεί σε μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), η σταθεροποιημένη πλέον ιλύς μεταφέρεται σε ΧΥΤΑ. Με την σταθεροποίηση της ιλύος μειώνεται η ικανότητα ανάπτυξης βιολογικών δράσεων που οδηγεί σε παραγωγή οσμών αλλά παράλληλα επιτυγχάνεται μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών [Γκίκας, 2020]. Επίσης, τα τελευταία χρόνια στην ΕΕΛ του Ηρακλείου χρησιμοποιείται η μέθοδος της βιοενίσχυσης. Αναλυτικότερα, με την εφαρμογή της τεχνολογίας βιοενίσχυσης, επιλεγμένα βακτήρια προστίθενται σε μια μικροβιακή καλλιέργεια με αποτέλεσμα την ενίσχυση της ικανότητας της μικροβιακής κοινότητας να ανταποκρίνεται σε πιθανές διακυμάνσεις της διαδικασίας επεξεργασίας, σε συμβάντα υπερφόρτισης του συστήματος ακόμη και στην αποικοδόμηση συγκεκριμένων ομάδων ρύπων, βελτιώνοντας έτσι την απόδοση του συστήματος [Alphabio, 2018]. Στη περίπτωση της ΕΕΛ του Ηρακλείου η μέθοδος βιοενίσχυσης χρησιμοποιείται με σκοπό την ενίσχυση της βιολογικής δραστηριότητας αλλά και για την μείωση της παραγόμενης ποσότητας λιπών.

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η απομόνωση των λιπών και ελαίων από την υπερκείμενη στιβάδα εξαμωτών ΕΕΛ και η ενεργειακή αξιολόγηση τους. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία από τις τρεις μεγαλύτερες ΕΕΛ της Κρήτης που εξυπηρετούν τις πόλεις Χανίων, Ρεθύμνου και Ηρακλείου. Από κάθε ΕΕΛ πραγματοποιήθηκε η συλλογή δειγμάτων αποβλήτων μέσα από το κανάλι απολίπανσης καθώς και από το φρεάτιο συλλογής λιπών. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές χρονικές περιόδους και πιο συγκεκριμένα τον Σεπτέμβριο 2021, τον Νοέμβριο 2021 και τον Ιανουάριο 2022. Η επεξεργασία των δειγμάτων έλαβε μέρος στο Εργαστήριο Σχεδιασμού Περιβαλλοντικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, όπου με τη χρήση οργάνου εκχύλισης Soxtherm 2000 καθώς και θερμιδόμετρου βόμβας οξυγόνου, πραγματοποιήθηκε η εκχύλιση των δειγμάτων και ο υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης των απομονωμένων λιπών και ελαίων.

5.2 Μέθοδος δειγματοληψίας και αποθήκευση δειγμάτων

Όσον αφορά τη δειγματοληψία υπήρχε ετερογένεια μεταξύ των δειγμάτων, με αποτέλεσμα τη χρήση διαφορετικών δοχείων συλλογής. Τα δείγματα, έπειτα από τηλεφωνική επικοινωνία και με τη βοήθεια του εργαζόμενου προσωπικού των ΕΕΛ, συλλέχθηκαν σε πλαστικά μπουκάλια του 1.5 L ή μπιτόνια, όταν το δείγμα ήταν ρευστό, ενώ σε πλαστικά δοχεία αποθήκευσης τύπου τάπερ όταν το δείγμα ήταν ημι – στερεό. Η συλλογή των ρευστών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με βύθιση των δοχείων στο κανάλι απολίπανσης ενώ το στερεό δείγμα συλλέχθηκε μέσα από το φρεάτιο συλλογής λιπών με κουβά ή φτυάρι ανάλογα τη στάθμη όπως φαίνεται στην εικόνα 5.2.

Για την αποφυγή αλλοίωσης των δειγμάτων κατά την μεταφορά από τις ΕΕΛ στο εργαστήριο, ιδιαίτερα τους θερινούς μήνες, τα δείγματα τοποθετούνταν σε πάγο και στη συνέχεια σε ψυγείο όπου και παρέμεναν μέχρι να επεξεργαστούν.



Εικόνα 5.2.1 Δειγματοληψία μέσα από φρεάτιο συλλογής λιπών [ΕΕΛ Ρεθύμνου, 2021].

5.3 Εκχύλιση

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η διεργασία της εκχύλισης πραγματοποιήθηκε με σκοπό την απομόνωση των λιπών και ελαίων από δείγματα πρωτοβάθμιων αστικών αποβλήτων από ΕΕΛ της Κρήτης. Η μέθοδος επεξεργασίας που ακολουθήθηκε βασίστηκε στις *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition APHA, AWWA, WBF, 1995*.

5.3.1 Αναλώσιμα – Σκεύη – Όργανα

Κατά τη διεργασία της εκχύλισης, χρησιμοποιήθηκε πληθώρα αναλώσιμων, σκευών καθώς και οργάνων τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω.

Αναλώσιμα

- Δείγμα πρωτοβάθμιου αστικού αποβλήτου (Wastewater sample).
- Γη διατόμων (Diatomaceous earth).
- Πετρελαϊκός αιθέρας 40/60 (Petroleum ether 40/60 – Grade AR).
- Κυκλικά φίλτρα τύπου Whatman (Whatman filter papers, Grade 1 circles, diam. 47 mm).
- Βαμβάκι (Cotton wool).
- Φίλτρα τύπου δακτυλήθρας (Extraction thimbles – Type SE33A, Cat. No. 13–0054).
- Πέτρες βρασμού (Boiling stones – Cat. No. 1000774).
- Απιονισμένο νερό (Demineralised water).

Σκεύη

- Ποτήρια ζέσεως (Beakers).
- Ποτήρια ζέσεως για εκχύλιση με βάσεις (Extraction beakers with holders– Soxtherm macro, Cat. No. 13-0055).
- Ογκομετρικός κύλινδρος (Measuring cylinder).
- Γυαλί (Watch glass).
- Λαβίδα (Tongs).
- Σπάτουλα ανακατέματος (Mixing spatula).
- Σταγονόμετρο (Pipette).
- Κουταλάκι του γλυκού (Teaspoon).
- Δοσομετρικό κουτάλι (Dosing spoon).
- Μπουκάλι boro (Borosilicate bottle).
- Σωλήνες φυγοκέντρισης (Falcon tubes).
- Αλουμινένιο ταψί (Aluminum pan).

Όργανα

- Κλίβανος ακριβείας με αερισμό και αυτόματη ρύθμιση θερμοκρασίας (Oven with natural aeration and automatic control of the temperature).
- Ξηραντήρας (Desiccator).
- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας (Analytical Balance).
- Μηχάνημα εκχύλισης (Soxtherm).
- Σύστημα φιλτραρίσματος κενού (Vacuum filtration system).
- Μηχάνημα φυγοκέντρισης (Centrifuge).

5.3.2 Διαδικασία εκχύλισης

Η εκχύλιση των δειγμάτων, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των λιπών και ελαίων, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του οργάνου Soxtherm του οίκου Gerhardt. Το όργανο Soxtherm, είναι ένα πλήρως αυτοματοποιημένο όργανο, 4 φορές ταχύτερο κατά την πραγματοποίηση εκχύλισης από τη συμβατική μέθοδο Soxhlet, ασφαλές και εύκολο στη χρήση. Εδώ αξίζει να σημειωθεί πως το όργανο δίνει τη δυνατότητα στο χρήστη για τη δημιουργία κατάλληλων προγραμμάτων ανάλογα τα δεδομένα, με τη χρήση ενσωματωμένης μονάδας ελέγχου (variostat) [Gerhardt Analytical Systems, 2022]. Στην εικόνα 5.5 παρακάτω φαίνεται το όργανο Soxtherm του Εργαστηρίου Σχεδιασμού Περιβαλλοντικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος.



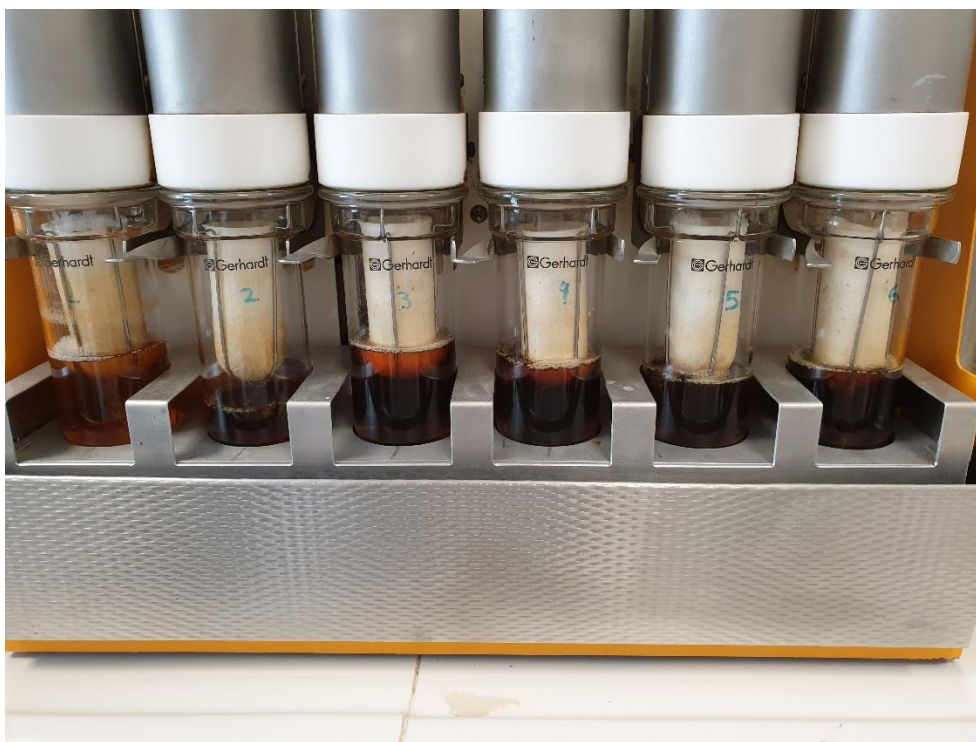
Εικόνα 5.3.1 Διάταξη συστήματος Soxtherm – Μονάδας ελέγχου (Variostat).

Τα βήματα για την εκχύλιση των δειγμάτων με τη χρήση του οργάνου Soxtherm είναι συγκεκριμένα. Όπως έχει προαναφερθεί ωστόσο, η προ-επεξεργασία των δειγμάτων πριν την εκχύλιση διαφέρει ανάλογα την μορφή του δείγματος.

Υγρό δείγμα (Αραιό)

Ως αραιό δείγμα χαρακτηρίζεται εκείνο που έχει σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά και λίγη έως μηδενική ποσότητα επιπλεόντων. Αρχικά, πραγματοποιείται η μέτρηση σε ογκομετρικό κύλινδρο 1L δείγματος λυμάτων, το οποίο τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως του 1L. Στη συνέχεια προστίθεται μία κουταλιά του γλυκού γη διατόμων, γίνεται καλή ανάδευση του μίγματος και διηθείται σε σύστημα φιλτραρίσματος κενού, στο οποίο έχουν τοποθετηθεί κυκλικά φίλτρα τύπου Whatman. Εφόσον ολοκληρωθεί η φίλτρανση, συλλέγεται προσεκτικά το κάθε φίλτρο, τοποθετείται σε ειδικό πυρίμαχο γυαλί (watch glass) και μπαίνει στον κλίβανο στους 100°C για 15 min. Μετά το πέρας των 15 min, αφαιρείται το

φίλτρο και τοποθετείται σε thimbles τα οποία μπαίνουν στον κλίβανο για 1h. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί πως τα extraction beakers μαζί με τις πέτρες βρασμού (10 πέτρες), έχουν τοποθετηθεί και αυτά στο κλίβανο, έχουν κρυώσει στο ξηραντήρα και έχουν ζυγισθεί. Τέλος, τα thimbles καλύπτονται με βαμβάκι, τοποθετούνται μαζί με τα μεταλλικά τους στηρίγματα στα extraction beakers, γίνεται η προσθήκη του διαλύτη (140mL PE) και εισέρχονται στο μηχάνημα εκχύλισης Soxtherm. Στην εικόνα 5.7 φαίνεται η διάταξη κατά την εκχύλιση δείγματος.



Εικόνα 5.3.2 Διάταξη συστήματος Soxtherm κατά την εκχύλιση δείγματος.

Μετά το πέρας της εκχύλισης, τα extraction beakers αφαιρούνται από το μηχάνημα, τοποθετούνται σε απαγωγό για 10 min και στη συνέχεια στο κλίβανο για 30 min, με σκοπό την πλήρη εξάτμιση περίσσειας διαλύτη. Τέλος, τα extraction beakers κρυώνουν στον ξηραντήρα και ζυγίζονται, αφότου αφαιρεθούν τα thimbles και τα στηρίγματα τους. Η διαφορά βάρους πριν και μετά την εκχύλιση μας δίνει την ποσότητα (mg/L) λιπών και ελαίων που εμπεριέχονται στο 1L δείγματος. Η εξίσωση υπολογισμού φαίνεται παρακάτω:

$$\frac{mg \text{ oil and grease}}{L} = \frac{(A - B) \times 1000}{L \text{ filtrate volume}}$$

Εξίσωση 5.3 Υπολογισμός συγκέντρωσης λιπών και ελαίων δείγματος υγρών αποβλήτων [ΑΡΗΑ, 1999].

Όπου:

A = Βάρος των ποτηριών ζέσεως πριν την εκχύλιση (g).

B = Βάρος των ποτηριών ζέσεως μετά την εκχύλιση (g).

L filtrate volume = Όγκος διηθήματος (L).

Υγρό δείγμα (Πυκνό)

Ορισμένες φορές το δείγμα, περιέχει πολλά στερεά – επιπλέοντα με αποτέλεσμα να μην καθίσταται δυνατή η φίλτρωση του δείγματος. Σε αυτή τη περίπτωση, 1L δείγματος διαμοιράζεται σε 20 falcon tubes των 50 mL και πραγματοποιείται φυγοκέντρωση στο μηχάνημα που φαίνεται στην εικόνα 5.8 (10 min, 40 rpm). Κατά την ολοκλήρωση της φυγοκέντρωσης, τα στερεά – λίπη και έλαια διαχωρίζονται από το νερό, συλλέγονται σε ποτήρι ζέσεως και τοποθετούνται σε κλίβανο για 1d με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση της υγρασίας. Μετά το πέρας της 1d, το ξηραμένο δείγμα τοποθετείται σε thimbles, ενώ πλέον είναι έτοιμο προς εκχύλιση.



Εικόνα 5.3.3 Φυγοκέντρωση δειγμάτων υγρών αποβλήτων (πυκνά).

Δείγμα λάσπης

Όταν το δείγμα έχει τη μορφή λάσπης, τοποθετείται απευθείας σε αλουμινένιο ταψί ή ποτήρι ζέσεως και ξηραίνεται σε κλίβανο για 1d με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση υγρασίας όπως στα πυκνά δείγματα. Μετά το πέρας της 1d, το ξηραμένο δείγμα τοποθετείται σε thimbles, ενώ πλέον είναι έτοιμο προς εκχύλιση.

Για τις περιπτώσεις πυκνών δειγμάτων καθώς και δειγμάτων λάσπης, η εξίσωση υπολογισμού συγκέντρωσης έχει τροποποιηθεί και παρουσιάζεται παρακάτω:

$$\frac{mg \text{ oil and grease}}{g} = \frac{(A - B) \times 1000}{g \text{ mass in each thimble}}$$

Εξίσωση 5.4 Υπολογισμός συγκέντρωσης λιπών και ελαίων δείγματος αποβλήτων (πυκνό & λάσπη).

Όπου:

A = Βάρος των ποτηριών ζέσεως πριν την εκχύλιση (g).

B = Βάρος των ποτηριών ζέσεως μετά την εκχύλιση (g).

g mass in each thimble = η μάζα ξηρού δείγματος σε κάθε thimble (g).

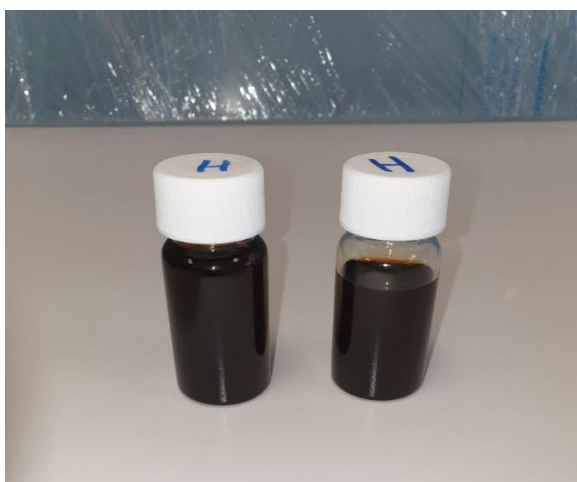
Το μηχάνημα Soxtherm καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων είχε προγραμματιστεί με τις παραμέτρους που φαίνονται στον πίνακα 5.2 [APHA, 1999].

Πίνακας 5.3.1 Παράμετροι εκχύλισης οργάνου Soxtherm [APHA, 1999].

Program Step	Parameter
Safety Temperature	200°C
Extraction Temperature	150°C
Reduction Interval	4 min
Reduction Pulse	2 s
Hot Extraction	30 min
Evaporation A	5 × interval (20 min)
Rinsing Time	60 min
Evaporation B	3 × interval (12 min)
Evaporation C	4 min
Water pressure	0.5 bar
Air pressure	4 bar

Συλλογή και αποθήκευση εκχυλισμένων λιπών και ελαίων

Εφόσον ολοκληρωθεί η εκχύλιση των δειγμάτων καθώς και ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των λιπών και ελαίων, τα εκχυλισμένα λίπη και έλαια συλλέγονται σε φιαλίδια όπως φαίνεται στην εικόνα 5.9. Τα φιαλίδια στη συνέχεια αποθηκεύονται σε ψυγείο μέχρι να πραγματοποιηθεί η μέτρηση της θερμογόνου δύναμης τους.



Εικόνα 5.3.4 Αποθήκευση εκχυλισμένων λιπών και ελαίων.

5.4 Θερμογόνος δύναμη

Για τον προσδιορισμό του ενεργειακού περιεχομένου των απομονωμένων λιπών και ελαίων, πραγματοποιήθηκε η διεργασία της θερμιδομέτρησης. Στη παρούσα διπλωματική εργασία, ο υπολογισμός της ανώτερης θερμογόνου δύναμης έγινε με τη χρήση θερμιδόμετρου βόμβας οξυγόνου (XRY-1A Oxygen Bomb Calorimeter), το οποίο φαίνεται στην εικόνα 5.10 παρακάτω. Το θερμιδόμετρο μετράει την θερμογόνο δύναμη, δηλαδή την ικανότητα παραγωγής θερμικής ενέργειας ενός υλικού (ρευστό ή στερεό) κατά την καύση του. Η θερμογόνος δύναμη διακρίνεται σε ανώτερη και κατώτερη. Πιο αναλυτικά, όταν στα προϊόντα καύσης το νερό βρίσκεται σε υγρή κατάσταση, η θερμογόνος δύναμη ονομάζεται ανώτερη, καθώς δεν έχει απορροφηθεί ενέργεια. Όταν στα προϊόντα καύσης το νερό βρίσκεται σε αέρια κατάσταση (υδρατμοί), η θερμογόνος δύναμη ονομάζεται κατώτερη, αφού το νερό έχει απορροφήσει ενέργεια και η θερμογόνος δύναμη έχει μικρότερη τιμή.



Εικόνα 5.4.1 Θερμιδόμετρο βόμβας οξυγόνου (XRY-1A Oxygen Bomb Calorimeter).

5.4.1 Αναλώσιμα – Σκεύη – Όργανα

Κατά τη διεργασία της θερμιδομέτρησης, χρησιμοποιήθηκε πληθώρα αναλώσιμων, σκευών καθώς και οργάνων τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω.

Αναλώσιμα

- Απιονισμένο νερό (Demineralised water).
- Δείγμα εκχυλισμένων λιπών και ελαίων (Extracted fats and oils sample) (Εικ. 5.9).
- Σύρμα ανάφλεξης Νικελίου (Ni) – Χρωμίου (Cr) (Ignition wire Ni – Cr).
- Φιάλη οξυγόνου (Oxygen tank) (Εικ. 5.12).

Σκεύη

- Βόμβα οξυγόνου (Oxygen bomb) (Εικ. 5.12).
- Βάση βόμβας οξυγόνου (Seat of oxygen bomb) (Εικ. 5.11).

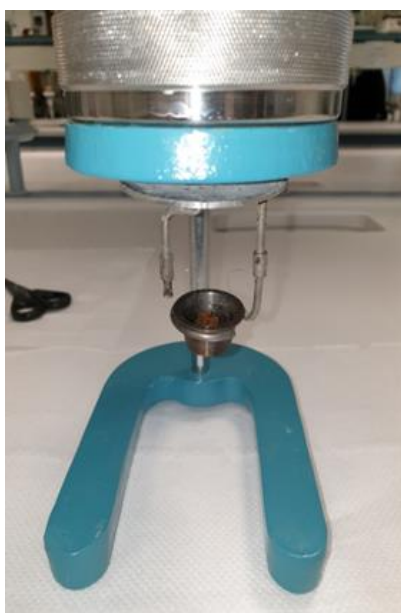
- Χωνευτήριο (Crucible) (Εικ. 5.11).
- Ογκομετρικός κύλινδρος (Measuring cylinder).
- Δοσομετρικό κουτάλι (Dosing spoon).

Όργανα

- Θερμιδόμετρο βόμβας οξυγόνου (XRY-1A Oxygen Bomb Calorimeter).
- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας (Analytical Balance).
- Αισθητήρας θερμοκρασίας (Temperature sensor).

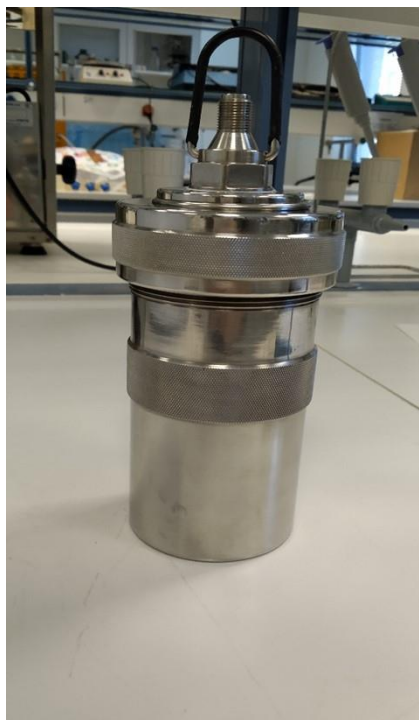
5.4.2 Υπολογισμός θερμογόνου δύναμης

Αρχικά, ζυγίζεται 1g εκχυλισμένων λιπών και ελαίων, τοποθετείται στο ειδικό χωνευτήριο. Στη συνέχεια, το χωνευτήριο μαζί με 8 cm σύρματος ανάφλεξης (διαμέτρου 0.1 mm, με θερμογόνο δύναμη 6000J/g) τοποθετούνται εντός της βόμβας οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα, το σύρμα ανάφλεξης στερεώνεται σε δύο πόλους υποδοχής της κεφαλής της βόμβας οξυγόνου ώστε να βρίσκεται όσο πιο κοντά στο δείγμα γίνεται, χωρίς ωστόσο να έρχεται σε επαφή με αυτό (Εικόνα 5.11).



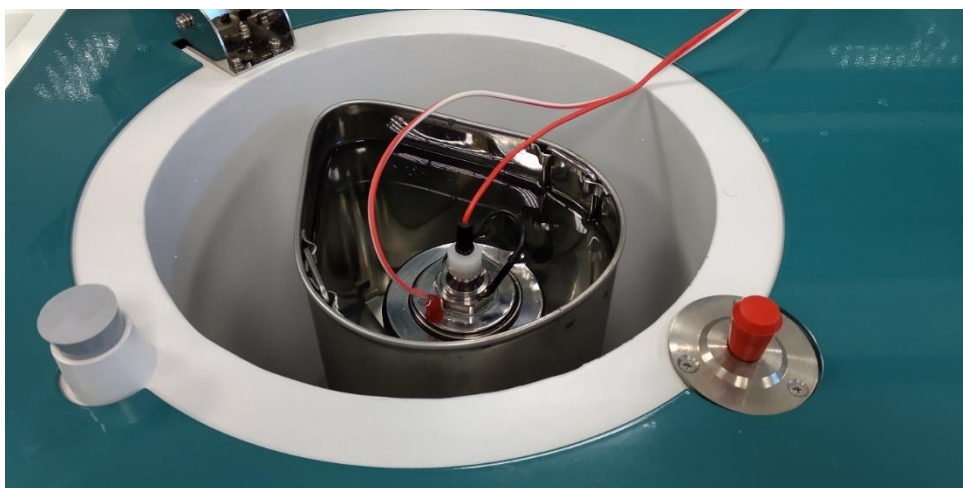
Εικόνα 5.4.2 Κεφαλή βόμβας οξυγόνου, τοποθετημένο σύρμα ανάφλεξης στους δύο πόλους και 1g δείγματος στο χωνευτήριο.

Στη συνέχεια, προστίθενται στη βόμβα οξυγόνου 10 mL απιονισμένου νερού, βιδώνεται προσεκτικά η κεφαλή και πραγματοποιείται η προσθήκη οξυγόνου (Εικόνα 5.12). Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πώς η προσθήκη οξυγόνου γίνεται με την περιστροφή ειδικής λαβής της φιάλης οξυγόνου, έως ότου η πίεση στο εσωτερικό της βόμβας οξυγόνου φτάσει τα 2.5 – 3.0 mPa.



Εικόνα 5.4.3 Βόμβα οξυγόνου και διάταξη φιάλης οξυγόνου.

Εφόσον ελεγχθεί με τον αισθητήρα ότι η θερμοκρασία του απιονισμένου νερού στο εσωτερικό μέρος του θερμιδόμετρου είναι μικρότερη κατά $0.2 - 0.5^{\circ}\text{C}$ σε σχέση με τον εξωτερικό θάλαμο, τοποθετείται η βόμβα οξυγόνου στην ειδικά διαμορφωμένη θέση όπως φαίνεται στην εικόνα 5.13. Πριν την τοποθέτηση, γίνεται η σύνδεση των δύο καλωδίων, που είναι υπεύθυνα για την δημιουργία ανάφλεξης, σε ειδικές υποδοχές στο πάνω μέρος της βόμβας οξυγόνου.



Εικόνα 5.4.4 Τοποθέτηση βόμβας οξυγόνου στο θερμιδόμετρο.

Μετά την τοποθέτηση της βόμβας οξυγόνου, κλείνεται προσεκτικά η οροφή, τοποθετείται ο αισθητήρας θερμοκρασίας στην ειδική υποδοχή, και ενεργοποιείται το θερμιδόμετρο από το κουμπί on/off. Όταν σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία, πατιέται το κουμπί με την ένδειξη Stir και αμέσως μετά εκείνο με την ένδειξη Reset (Εικόνα 5.14).



Εικόνα 5.4.5 Πίνακας ελέγχου θερμιδόμετρου (Ενδείξεις Stir και Reset).

Με το πάτημα του κουμπιού Reset ξεκινάει η καταγραφή των μετρήσεων θερμοκρασίας. Όταν καταγραφεί η 10^η μέτρηση, πατιέται αμέσως το κουμπί με την ένδειξη Ignite και οι μετρήσεις μηδενίζονται αυτόματα. Το θερμιδόμετρο σε αυτό το σημείο ξεκινάει να αποθηκεύει την τιμή της θερμοκρασίας κάθε 30 sec, ενώ όταν ληφθεί η 31^η μέτρηση, τότε η λειτουργία του οργάνου τερματίζεται με το πάτημα του κουμπιού End (Εικόνα 5.15).



Εικόνα 5.4.6 Ένδειξη Ignite και 7^η από τις 31 συνολικά αναγραφόμενες τιμές.

Τέλος, σταματάει η ανάδευση με το πάτημα του κουμπιού Stir, ενώ πατώντας το κουμπί Data (Εικόνα 5.15), εμφανίζονται στην οθόνη οι καταγεγραμμένες μετρήσεις θερμοκρασίας η μία μετά την άλλη. Στη συνέχεια, αφαιρείται η βόμβα οξυγόνου από το θερμιδόμετρο, εξουδετερώνεται η πίεση στο εσωτερικό σε απαγωγό και απομακρύνεται το δείγμα (Εικόνα 5.16).

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές για κάθε δείγμα με σκοπό την μεγαλύτερη αξιοπιστία των μετρήσεων. Περαιτέρω λεπτομέρειες και ακριβείς οδηγίες για τη λειτουργία του θερμιδόμετρου, δίνονται στο εγχειρίδιο χρήσης που συνοδεύει το όργανο. Ο τρόπος υπολογισμού της θερμογόνου δύναμης, με βάση τις μετρήσεις θερμοκρασίας που καταγράφονται από το όργανο,

παρουσιάζεται στο Παράρτημα στο τέλος της διπλωματικής εργασίας (Παράρτημα υπολογισμού ανώτερης θερμογόνου δύναμης εκχυλισμένων λιπών και ελαίων).



Εικόνα 5.4.7 Δείγμα λιπών και ελαίων μετά την ολοκλήρωση της θερμιδομέτρησης [Εργαστήριο Σχεδιασμού Περιβαλλοντικών Διεργασιών Πολυτεχνείου Κρήτης, 2021].

Κεφάλαιο 6° Αποτελέσματα – Συζήτηση

6.1 Αποτελέσματα

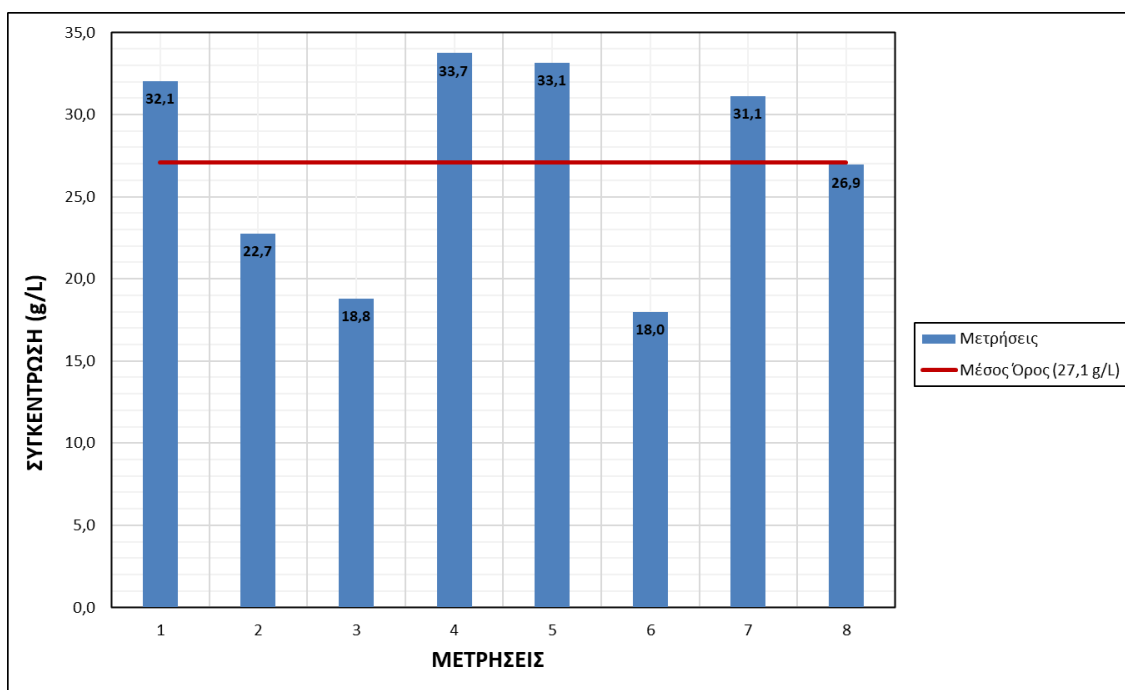
6.1.1 Εκχυλίσες δειγμάτων

Στο τρέχον υπό-κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων που προέκυψαν από την εκχύλιση των δειγμάτων, τα οποία συλλέχθηκαν και επεξεργάστηκαν όπως έχει προαναφερθεί στο Κεφάλαιο 5. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως η μονάδα μέτρησης της συγκέντρωσης των λιπών και ελαίων για ρευστά δείγματα είναι (g/L), ενώ για μη ρευστά δείγματα είναι (mg/g). Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται παρακάτω έχουν χωριστεί με βάση την περίοδο δειγματοληψίας (Δειγματοληψία 1 – 3) καθώς και την μορφή του δείγματος (Ρευστό – Μη ρευστό).

Εκχύλιση ρευστών δειγμάτων – Δειγματοληψία 1

Ηράκλειο

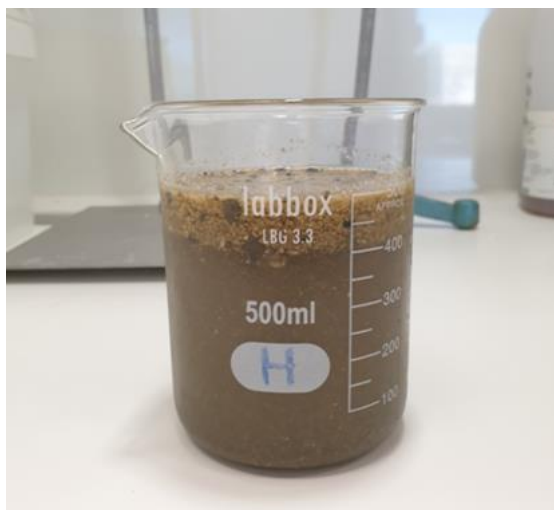
Στο γράφημα που ακολουθεί παρακάτω (Γράφημα 6.1), παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των λιπών και ελαίων ρευστού δείγματος (Εικόνα 6.1), από την ΕΕΛ Ηρακλείου (κανάλι εξάμμωσης), καθώς και ο μέσος όρος.



Γράφημα 6.1 Συγκεντρώσεις λιπών και ελαίων ρευστού δείγματος ΕΕΛ Ηρακλείου και μέσος όρος [Δειγματοληψία 1].

Όπως παρατηρείται στο παραπάνω γράφημα, υπάρχει μεγάλο εύρος μεταξύ των μετρήσεων, με την μέγιστη τιμή συγκέντρωσης να είναι 33,7 g/L, η οποία απέχει σημαντικά από την ελάχιστη που είναι 18,0 g/L. Όσον αφορά τις χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων, πολλές φορές το ρευστό δείγμα είχε ογκώδη στερεά (κομμάτια αλάτων, πλαστικά, κουκούτσια, ξύλα κ.λπ.) τα οποία τοποθετούνταν στα thimbles και ενώ καταλάμβαναν όγκο,

δεν συνέβαλαν στην εκχύλιση ως προς τα λίπη και έλαια. Ακόμη, το μεγάλο εύρος των συγκεντρώσεων είναι πιθανό να οφείλεται στο γεγονός πως κατά την μεταφορά των δειγμάτων από σκεύος σε σκεύος τα επιπλέοντα λαμβάνονταν σε διαφορετικό βαθμό κάθε φορά, παρά την προσπάθεια που γινόταν ώστε να ληφθούν όσο το δυνατόν καλύτερα. Το παραπάνω μπορεί να αποδοθεί στον κολλοειδή χαρακτήρα των λιπών και ελαίων, τα κολλούσαν στα τοιχώματα των διαφόρων σκευών.



Εικόνα 6.1.1 500mL δείγματος μέσα από κανάλι εξάμμωσης (ΕΕΛ Ηρακλείου).

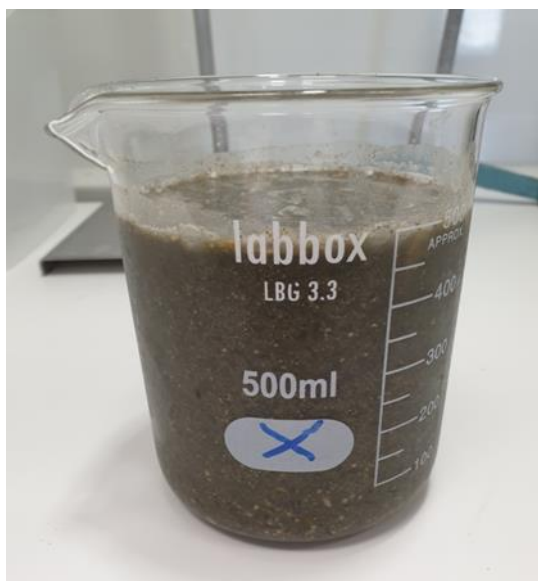
Χανιά

Στον πίνακα 6.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων καθώς και οι στατιστικές παράμετροι για ρευστό δείγμα από την ΕΕΛ Χανίων κατά την δειγματοληψία 1.

Πίνακας 6.1.1 Μετρήσεις συγκεντρώσεων και στατιστικές παράμετροι για ρευστό δείγμα ΕΕΛ Χανίων (Δειγματοληψία 1).

ΧΑΝΙΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (g/L)
Μέτρηση 1	10,6
Μέτρηση 2	12,0
Ελάχιστο	10,6
Μέγιστο	12,0
Μέσος όρος	11,3
Τυπική απόκλιση	0,7

Η συλλογή του συγκεκριμένου δείγματος πραγματοποιήθηκε από το κανάλι εξάμμωσης της ΕΕΛ Χανίων και είχε την μορφή λάσπης. Πιο αναλυτικά, το δείγμα ήταν πιο ομογενές από εκείνο του Ηρακλείου, δεν είχε σχεδόν καθόλου επιπλέοντα (μικρότερη ποσότητα λιπών και ελαίων), ενώ περιείχε αρκετά διακριτά στερεά (Εικόνα 6.2). Λόγω ομογένειας, η συγκέντρωση δεν έχει μεγάλη απόκλιση μεταξύ των 2 μετρήσεων.

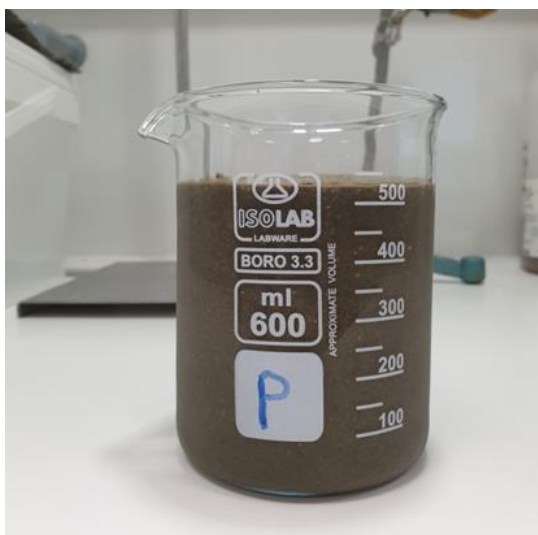


Εικόνα 6.1.2 500mL δείγματος μέσα από κανάλι εξάμμωσης (ΕΕΛ Χανίων).

Ρεθύμνο

Η συγκέντρωση για το ρευστό δείγμα από την ΕΕΛ Ρεθύμνου κατά την δειγματοληψία 1 μετρήθηκε μία φορά για 1 L δείγματος και προέκυψε η τιμή 19,4 g/L.

Το συγκεκριμένο δείγμα (Εικόνα 6.3) συλλέχθηκε από το φρεάτιο συλλογής λιπών της ΕΕΛ Ρεθύμνου και είχε τη μορφή λάσπης – ιλύος. Πιο αναλυτικά, το δείγμα ήταν αρκετά ομογενές και δεν είχε εμφανή επιπλέοντα (μικρή ποσότητα λιπών και ελαίων). Λόγω της μορφής του δείγματος, δεν πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρωση αλλά κατευθείαν ξήρανση της ιλύος και εν συνεχεία η τοποθέτηση του ξηραμένου δείγματος σε thimbles.



Εικόνα 6.1.3 500mL δείγματος μέσα από το φρεάτιο συλλογής λιπών (ΕΕΛ Ρεθύμνου).

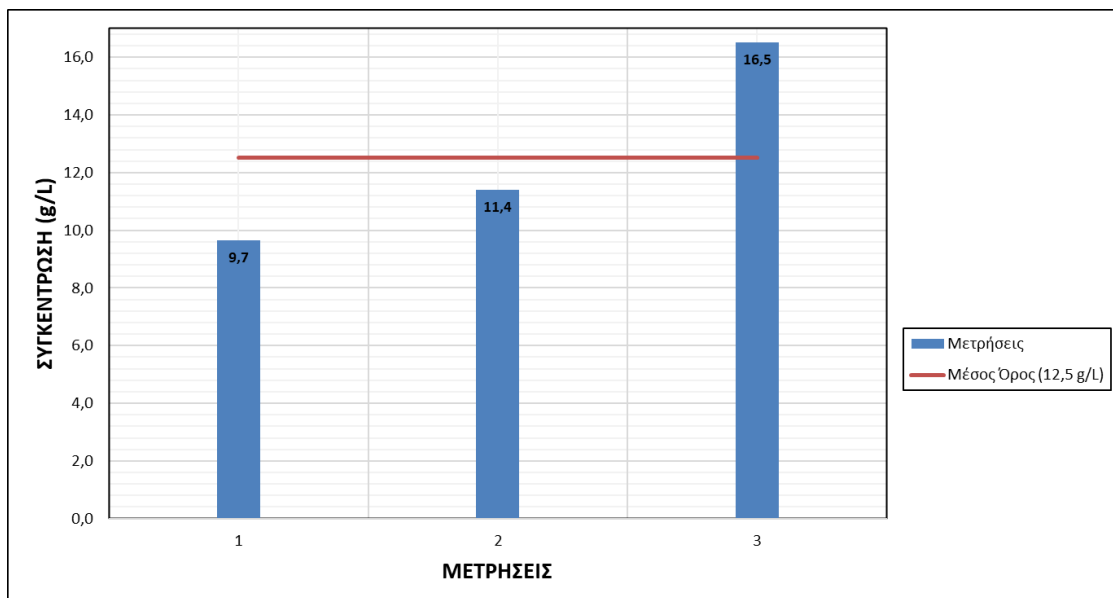
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των λιπών και ελαίων για τα ρευστά δείγματα της 1^{ης} δειγματοληψίας, παρατηρείται πως το δείγμα από την ΕΕΛ Ηρακλείου εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Πιο αναλυτικά, ο μέσος όρος

συγκεντρώσεων για την ΕΕΛ Ηρακλείου είναι 27,1 g/L, ενώ στις ΕΕΛ Χανίων και Ρεθύμνου είναι 11,3 g/L και 19,4 g/L αντίστοιχα. Το γεγονός ότι το δείγμα Ηρακλείου έχει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι αναμενόμενο καθώς περιέχει πολλά λίπη και έλαια με την μορφή επιπλεόντων. Επίσης, η ΕΕΛ Ηρακλείου εξυπηρετεί πολύ περισσότερο πληθυσμό και επιχειρήσεις εστίασης, δεχόμενη μεγάλες ποσότητες λιπών και ελαίων. Τα δείγματα από τις άλλες δύο ΕΕΛ παρουσιάζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις, διότι έχουν την μορφή λάσπης – ιλύος.

Εκχύλιση ρευστών δειγμάτων – Δειγματοληψία 2

Ηράκλειο

Στο γράφημα 6.2 που ακολουθεί παρακάτω, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των λιπών και ελαίων ρευστού δείγματος, από την ΕΕΛ Ηρακλείου (κανάλι εξάμμωσης), καθώς και ο μέσος όρος.



Γράφημα 6.2 Συγκεντρώσεις λιπών και ελαίων ρευστού δείγματος ΕΕΛ Ηρακλείου και μέσος όρος [Δειγματοληψία 2].

Στο συγκεκριμένο δείγμα από την ΕΕΛ Ηρακλείου, όπως και κατά την δειγματοληψία 1, πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός των επιπλεόντων με φυγοκέντριση (Εικόνα 6.4).

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως η 2^η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε την περίοδο Νοεμβρίου – Δεκεμβρίου 2021. Όσο απομακρυνόμαστε από την θερινή περίοδο, τόσο ο πληθυσμός επανέρχεται σε φυσιολογικά επίπεδα, καθώς μειώνεται η εισροή τουριστών στο νησί. Ως αποτέλεσμα, η ΕΕΛ δεν επιβαρύνεται στον ίδιο βαθμό με την θερινή περίοδο, όσον αφορά τα εισερχόμενα λύματα καθώς και τα λίπη και έλαια.



Εικόνα 6.1.4 1L δείγματος έπειτα από φυγοκέντριση και περισυλλογή των επιπλεόντων (ΕΕΛ Ηρακλείου).

Χανιά

Στον πίνακα 6.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων καθώς και οι στατιστικές παράμετροι για το ρευστό δείγμα από την ΕΕΛ Χανίων κατά την δειγματοληψία 2.

Πίνακας 6.1.2 Μετρήσεις συγκεντρώσεων και στατιστικές παράμετροι για ρευστό δείγμα ΕΕΛ Χανίων (Δειγματοληψία 2).

ΧΑΝΙΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (g/L)
Μέτρηση 1	4,8
Μέτρηση 2	4,3
Ελάχιστο	4,3
Μέγιστο	4,8
Μέσος όρος	4,6
Τυπική απόκλιση	0,3

Το δείγμα από την ΕΕΛ Χανίων κατά τη δειγματοληψία 2 ήταν πολύ αραιό με αποτέλεσμα την απομόνωση των λιπών και ελαίων με διήθηση κενού. Τα απομονωμένα στερεά – λίπη και έλαια, προσκολλημένα σε ειδικά φίλτρα, φαίνονται στην εικόνα 6.5 παρακάτω. Ο λόγος για τον οποίο η συγκέντρωση είναι μειωμένη σε σχέση με τη δειγματοληψία 1 είναι η μείωση του πληθυσμού όπως αντίστοιχα αναφέρθηκε παραπάνω για την ΕΕΛ του Ηρακλείου. Επίσης, κατά τη χειμερινή περίοδο ξεκινάνε οι βροχοπτώσεις με αποτέλεσμα μεγάλες ποσότητες όμβριων υδάτων να εισέρχονται στην ΕΕΛ Χανίων. Το παραπάνω συμβαίνει διότι το αποχετευτικό δίκτυο της παλιάς πόλης των Χανίων είναι παντοροϊκό [Δ.Ε.Υ.Α.Χ, 2021].



Εικόνα 6.1.5 Φίλτρα έπειτα από διήθηση υγρού - αραιού δείγματος (ΕΕΛ Χανίων).

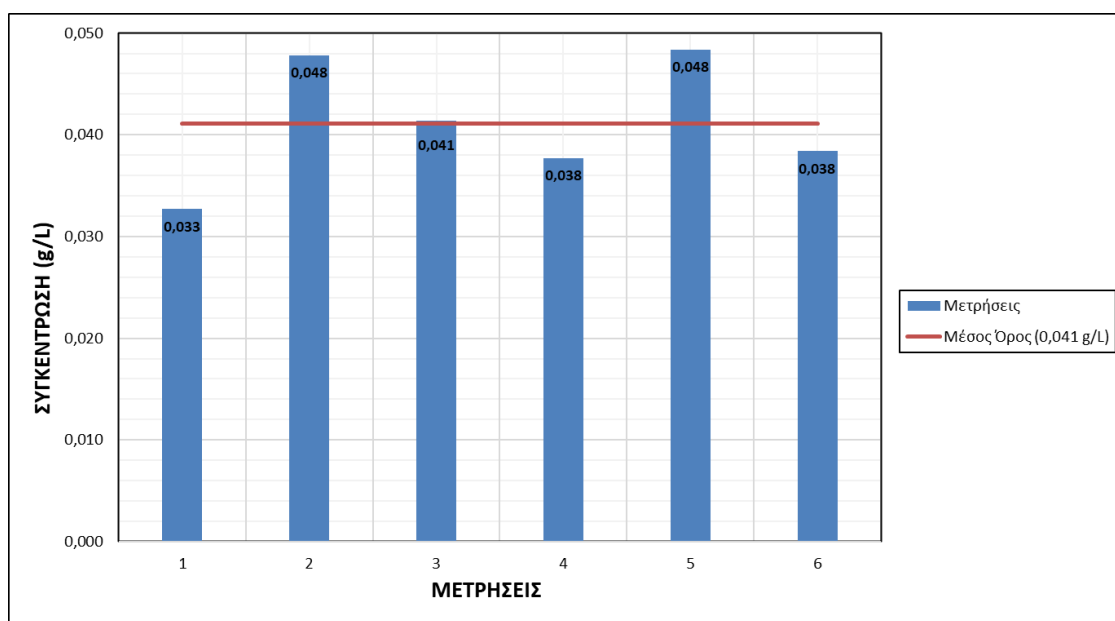
Ρέθυμνο

Όσον αφορά το δείγμα του Ρεθύμνου κατά την 2^η δειγματοληψία, δεν ήταν ρευστό επομένως τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων παρουσιάζονται αργότερα στο σημείο που γίνεται αναφορά στα μη ρευστά δείγματα.

Εκχύλιση ρευστών δειγμάτων – Δειγματοληψία 3

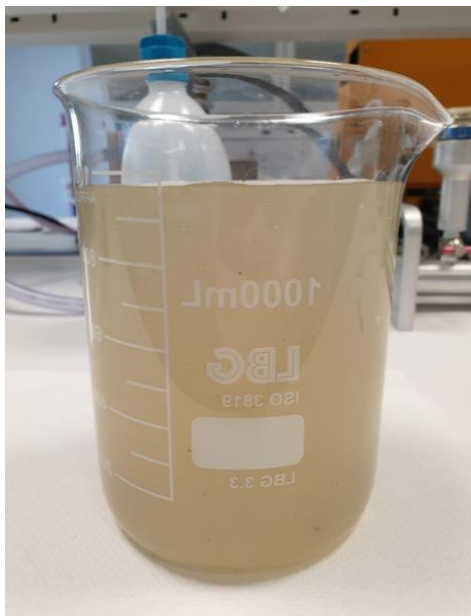
Ηράκλειο

Στο γράφημα 6.3 που ακολουθεί παρακάτω, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των λιπών και ελαίων του ρευστού δείγματος, από την ΕΕΛ Ηρακλείου, καθώς και ο μέσος όρος.



Γράφημα 6.3 Συγκεντρώσεις λιπών και ελαίων ρευστού δείγματος ΕΕΛ Ηρακλείου και μέσος όρος [Δειγματοληψία 3].

Το δείγμα από την ΕΕΛ Ηρακλείου κατά την δειγματοληψία 3 ήταν πολύ αραιό (Εικόνα 6.6), ενώ για την απομόνωση των στερεών – λιπών και ελαίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της διήθησης κενού. Όπως φαίνεται στο παραπάνω γράφημα, οι συγκεντρώσεις των λιπών και ελαίων είναι πολύ μικρές, γεγονός που μπορεί να οφείλεται, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις στο ότι η συγκεκριμένη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε κατά την χειμερινή περίοδο.



Εικόνα 6.1.6 1L αραιού δείγματος (ΕΕΛ Ηρακλείου).

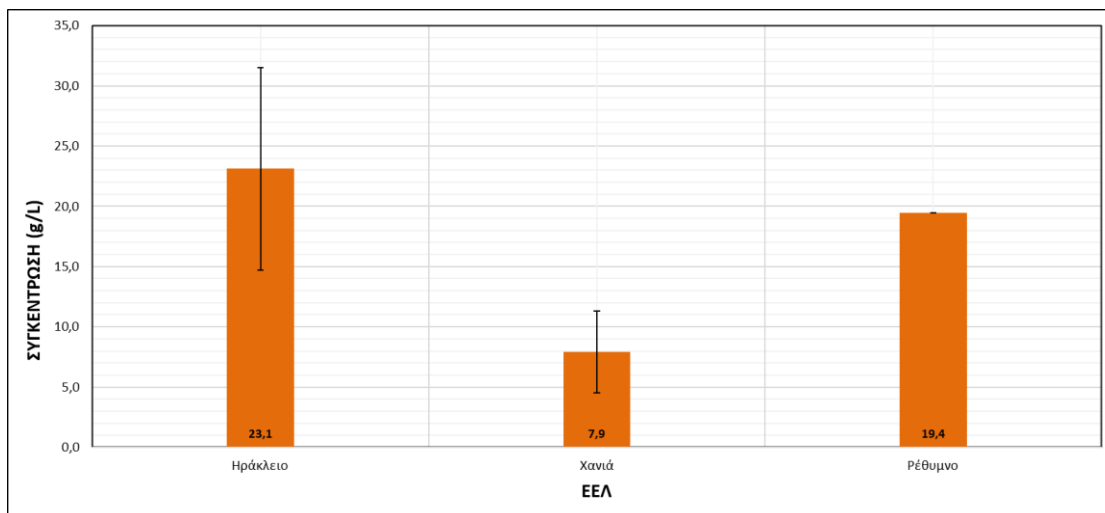
Χανιά

Όσον αφορά το δείγμα των Χανίων κατά την 3^η δειγματοληψία, δεν ήταν ρευστό επομένως τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων παρουσιάζονται αργότερα στο σημείο που γίνεται αναφορά στα μη ρευστά δείγματα.

Ρέθυμνο

Όσον αφορά το δείγμα του Ρεθύμνου κατά την 3^η δειγματοληψία, δεν ήταν ρευστό επομένως τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων παρουσιάζονται αργότερα στο σημείο που γίνεται αναφορά στα μη ρευστά δείγματα.

Τέλος, στο γράφημα 6.4 που φαίνεται παρακάτω, παρουσιάζονται οι μέσοι όροι καθώς και οι τυπικές αποκλίσεις των συγκεντρώσεων για τα ρευστά δείγματα, για όλες τις δειγματοληψίες.



Γράφημα 6.4 Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις συγκεντρώσεων ρευστών δειγμάτων των ΕΕΛ.

Όπως φαίνεται στο γράφημα 6.4, η υψηλότερη συγκέντρωση στα εισερχόμενα λίπη και έλαια εμφανίζεται στην ΕΕΛ Ηρακλείου καθώς παρουσιάζεται ο μεγαλύτερος μέσος όρος συγκεντρώσεως ($23,1 \pm 8,4$ g/L). Στη συνέχεια ακολουθεί το Ρέθυμνο με ($19,4$ g/L) και τα Χανιά με ($7,9 \pm 3,4$ g/L). Ο μέσος όρος της συγκεντρώσεως για το σύνολο των ΕΕΛ ανέρχεται στα ($19,1 \pm 9,7$ g/L). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η συγκέντρωση των λιπών και ελαίων για τα αστικά απόβλητα κυμαίνεται από 0 έως 15.000 mg/L (15 g/L) [Williams et al., 2012] καθώς και 25 έως 14.958 mg/L (≈ 15 g/L) [Benefield, 2002]. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, οι συγκεντρώσεις των λιπών και ελαίων (ΕΕΛ Ηρακλείου και Ρεθύμνου), είναι αρκετά υψηλότερες σε σχέση με τις βιβλιογραφικές τιμές. Το παραπάνω συμβαίνει διότι τα δείγματα έχουν συλλεχθεί κατά κύριο λόγο, από τα κανάλια απολίπανσης όπου συγκεντρώνονται μεγάλες ποσότητες λιπών και ελαίων.

Όσον αφορά τις τυπικές αποκλίσεις, η υψηλότερη τιμή παρατηρείται στο Ηράκλειο (8,4 g/L). Στη συνέχεια ακολουθούν τα Χανιά με (3,4 g/L). Η τιμή της τυπικής απόκλισης στο Ρέθυμνο είναι μηδενική καθώς έγινε μόνο μία μέτρηση. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι οι συγκεντρώσεις των μετρήσεων για την ΕΕΛ Χανίων είναι πιο κοντά στο μέσο όρο σε σχέση με την ΕΕΛ Ηρακλείου και άρα παρουσιάζεται μικρότερη διακύμανση ανάλογα την περίοδο (μετάβαση από θερινή σε χειμερινή).

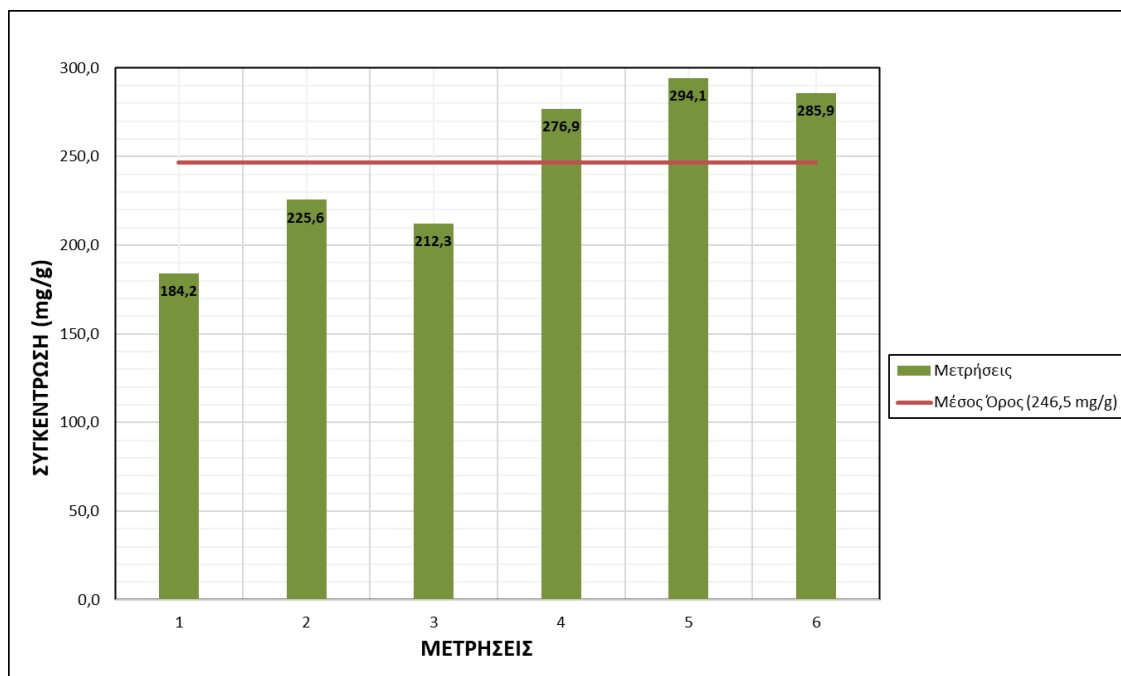
Εκχύλιση μη ρευστών δειγμάτων – Δειγματοληψία 1

Ηράκλειο

Όσον αφορά το δείγμα του Ηρακλείου κατά την 1^η δειγματοληψία, ήταν ρευστό επομένως τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων έχουν παρουσιαστεί παραπάνω στο σημείο που γίνεται αναφορά στα ρευστά δείγματα (*Εκχύλιση ρευστών δειγμάτων – Δειγματοληψία 1 – Ηράκλειο*).

Χανιά

Στο γράφημα 6.5 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των λιπών και ελαίων μη ρευστού δείγματος, από την ΕΕΛ Χανίων, καθώς και ο μέσος όρος.



Γράφημα 6.5 Συγκεντρώσεις λιπών και ελαίων μη ρευστού δείγματος ΕΕΛ Χανίων και μέσος όρος [Δειγματοληψία 1].

Το δείγμα αυτό είχε την μορφή νωπού χώματος (Εικόνα 6.7). Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε μέσα από το φρεάτιο συλλογής λιπών της ΕΕΛ Χανίων.



Εικόνα 6.1.7 Δείγμα από φρεάτιο συλλογής λιπών (ΕΕΛ Χανίων).

Ρέθυμνο

Όσον αφορά το δείγμα του Ρεθύμνου κατά την 1^η δειγματοληψία, ήταν ρευστό επομένως τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων έχουν παρουσιαστεί παραπάνω στο σημείο που γίνεται αναφορά στα ρευστά δείγματα (*Εκχύλιση ρευστών δειγμάτων – Δειγματοληψία 1 – Ρέθυμνο*).

Εκχύλιση μη ρευστών δειγμάτων – Δειγματοληψία 2

Ηράκλειο

Όσον αφορά το δείγμα του Ηρακλείου κατά την 2^η δειγματοληψία, ήταν ρευστό επομένως τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων έχουν παρουσιαστεί παραπάνω στο σημείο που γίνεται αναφορά στα ρευστά δείγματα (*Εκχύλιση ρευστών δειγμάτων – Δειγματοληψία 2 – Ηράκλειο*).

Χανιά

Όσον αφορά το δείγμα των Χανίων κατά την 2^η δειγματοληψία, ήταν ρευστό επομένως τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων έχουν παρουσιαστεί παραπάνω στο σημείο που γίνεται αναφορά στα ρευστά δείγματα (*Εκχύλιση ρευστών δειγμάτων – Δειγματοληψία 2 – Χανιά*).

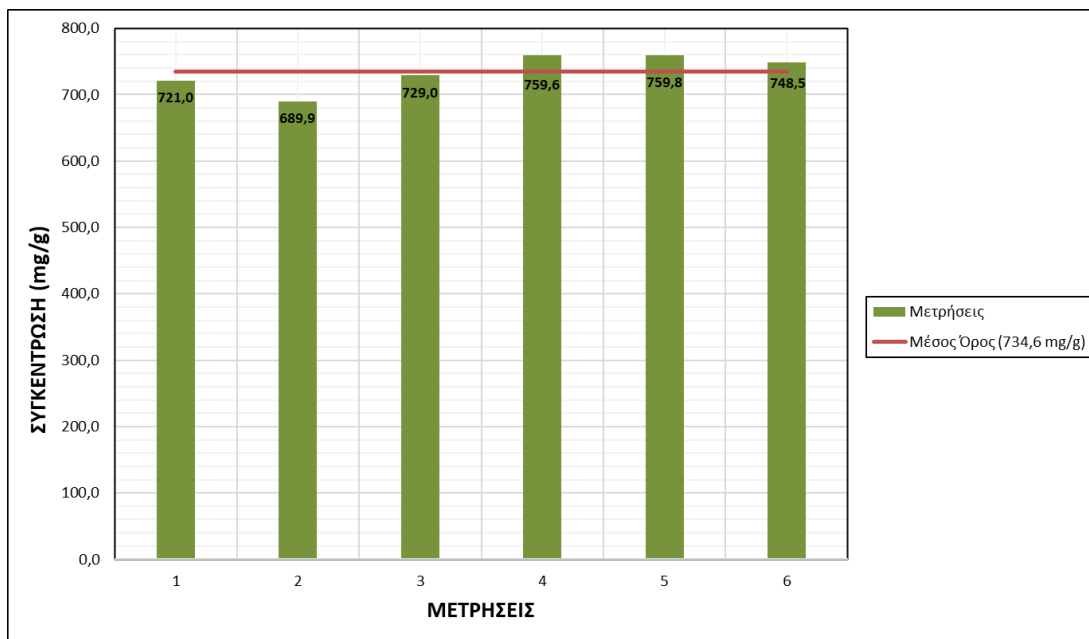
Εκχύλιση μη ρευστών δειγμάτων – Δειγματοληψία 3

Ηράκλειο

Όσον αφορά το δείγμα του Ηρακλείου κατά την 3^η δειγματοληψία, ήταν ρευστό επομένως τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων έχουν παρουσιαστεί παραπάνω στο σημείο που γίνεται αναφορά στα ρευστά δείγματα (*Εκχύλιση ρευστών δειγμάτων – Δειγματοληψία 3 – Ηράκλειο*).

Χανιά

Στο γράφημα 6.6 που ακολουθεί παρακάτω, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των λιπών και ελαίων μη ρευστού δείγματος, από την ΕΕΛ Χανίων, καθώς και ο μέσος όρος.

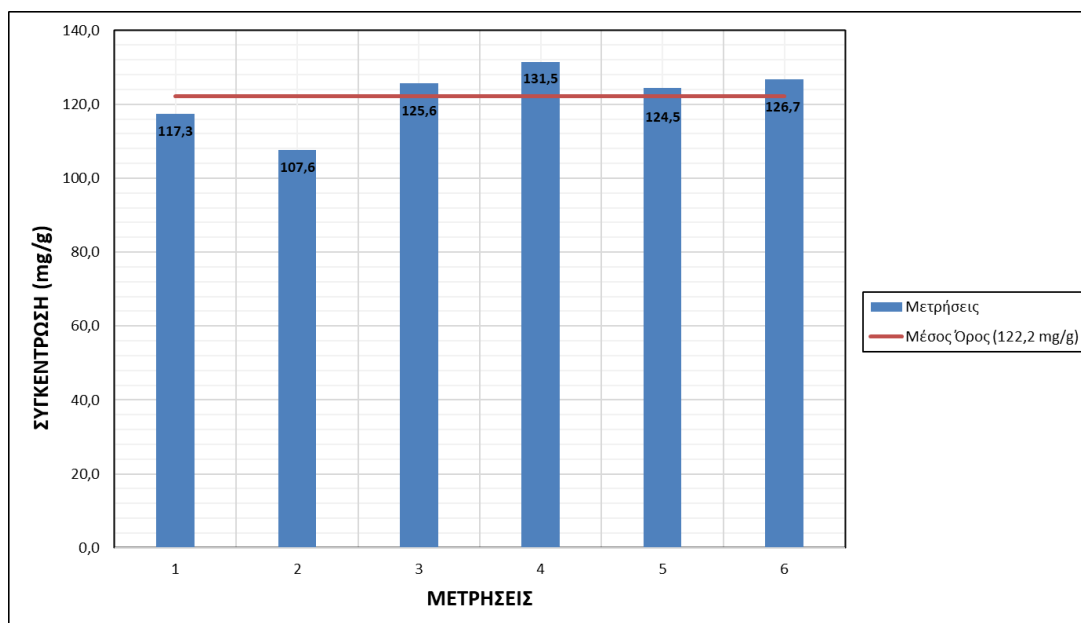


Γράφημα 6.6 Συγκεντρώσεις λιπών και ελαίων μη ρευστού δείγματος ΕΕΛ Χανίων και μέσος όρος [Δειγματοληψία 3].

Το δείγμα αυτό είχε την μορφή νωπού χρώματος, ομοίως με το δείγμα που συλλέχθηκε κατά την δειγματοληψία 1, από την ΕΕΛ Χανίων. Από το παραπάνω γράφημα φαίνεται πως οι συγκεντρώσεις των λιπών και ελαίων είναι σχετικά κοντά μεταξύ τους.

Ρεθύμνο

Στο γράφημα 6.7 που ακολουθεί παρακάτω, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των λιπών και ελαίων μη ρευστού δείγματος, από την ΕΕΛ Ρεθύμνου, καθώς και ο μέσος όρος.



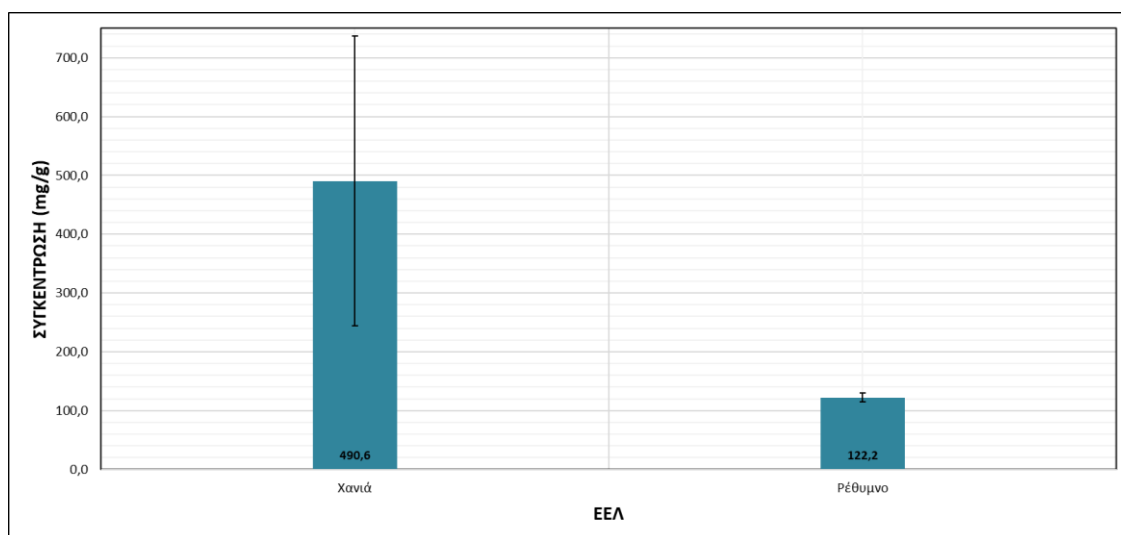
Γράφημα 6.7 Συγκεντρώσεις λιπών και ελαίων μη ρευστού δείγματος ΕΕΛ Ρεθύμνου και μέσος όρος [Δειγματοληψία 3].

Το δείγμα αυτό είχε την μορφή λάσπης. Μετά την τοποθέτηση του δείγματος λάσπης στον κλίβανο για 24h, μεγάλη ποσότητα νερού είχε εξατμιστεί ενώ το ξηρό δείγμα ήταν ελάχιστο [Εικόνα 6.8].



Εικόνα 6.1.8 Ξηρό δείγμα μέσα από φρεάτιο συλλογής λιπών (ΕΕΛ Ρεθύμνου).

Τέλος στο γράφημα 6.8 που φαίνεται παρακάτω, παρουσιάζονται οι μέσοι όροι καθώς και τυπικές αποκλίσεις των συγκεντρώσεων για τα μη ρευστά δείγματα, για όλες τις δειγματοληψίες.



Γράφημα 6.8 Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις συγκεντρώσεων μη ρευστών δειγμάτων των ΕΕΛ.

Σύμφωνα με το γράφημα 6.8, η υψηλότερη συγκέντρωση στα εισερχόμενα λίπη και έλαια εμφανίζεται στην ΕΕΛ Χανίων ($490,6 \pm 246,4$ mg/g). Στη συνέχεια ακολουθεί το Ρέθυμνο με ($122,2 \pm 7,7$ mg/g). Όσον αφορά το Ηράκλειο, και στις 3 δειγματοληψίες, τα δείγματα

ήταν ρευστά, γι' αυτό και δεν παρουσιάζονται στο παραπάνω γράφημα. Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης για το σύνολο των ΕΕΛ ανέρχεται στα $(367,8 \pm 265,8 \text{ mg/g})$.

Όσον αφορά τις τυπικές αποκλίσεις, η τιμή των Χανίων ($246,4 \text{ mg/g}$) είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του Ρεθύμνου ($7,7 \text{ mg/g}$). Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι οι συγκεντρώσεις των μετρήσεων για την ΕΕΛ Ρεθύμνου είναι πιο κοντά στο μέσο όρο σε σχέση με την ΕΕΛ Χανίων.

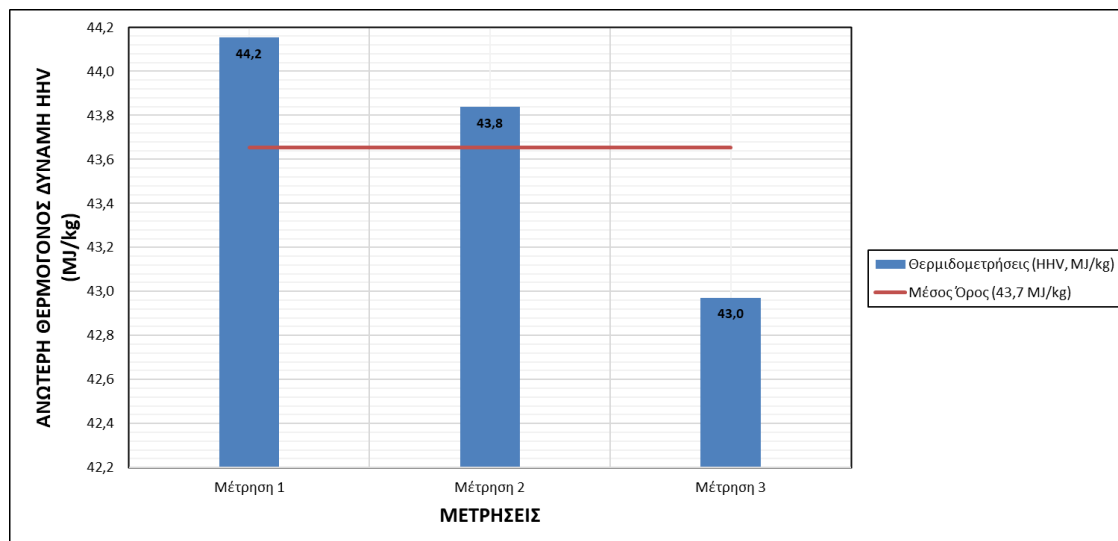
6.1.2 Θερμογόνος δύναμη εκχυλισμένων δειγμάτων

Στο συγκεκριμένο υπό – κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανώτερης θερμογόνου δύναμης, που προέκυψαν έπειτα από θερμιδομέτρηση των εκχυλισμένων δειγμάτων. Όπως και στις εκχυλίσσεις, τα αποτελέσματα έχουν χωριστεί με βάση την περίοδο δειγματοληψίας (Δειγματοληψία 1 – 3). Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως η μονάδα μέτρησης της ανώτερης θερμογόνου δύναμης είναι MJ/kg , ενώ οι μετρήσεις προέκυψαν από υπολογισμούς που φαίνονται στο [Παράρτημα](#) στο τέλος της διπλωματικής εργασίας (Παράρτημα υπολογισμού ανώτερης θερμογόνου δύναμης εκχυλισμένων λιπών και ελαίων).

Ανώτερη θερμογόνος δύναμη – Δειγματοληψία 1

Ηράκλειο

Στο γράφημα 6.9 που φαίνεται παρακάτω, παρουσιάζεται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη καθώς και ο μέσος όρος των 3 θερμιδομετρήσεων, εκχυλισμένου δείγματος από την ΕΕΛ Ηρακλείου, για την δειγματοληψία 1.



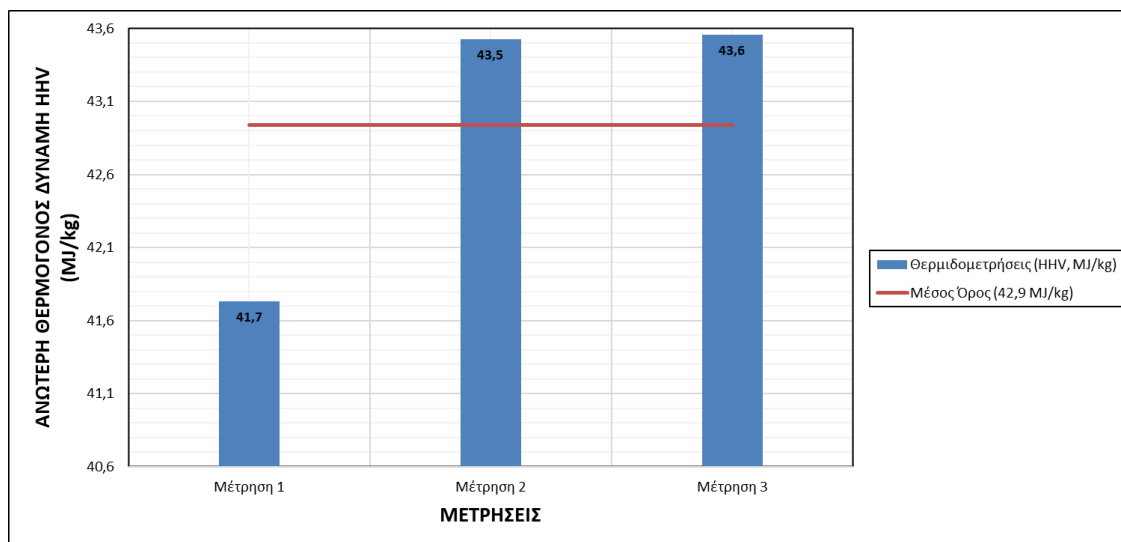
Γράφημα 6.9 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη HHV (MJ/kg) και μέσος όρος μετρήσεων για δείγμα από ΕΕΛ Ηρακλείου [Δειγματοληψία 1].

Από το παραπάνω γράφημα μπορεί να παρατηρήσει κανείς πως ενώ χρησιμοποιήθηκε το ίδιο δείγμα και για τις 3 μετρήσεις, οι τιμές της ανώτερης θερμογόνου δύναμης διαφέρουν μεταξύ τους. Η υψηλότερη τιμή παρουσιάζεται στη μέτρηση 1 ($44,2 \text{ MJ/kg}$) ενώ ακολουθούν οι μετρήσεις 2 και 3 με τιμές $43,8 \text{ MJ/kg}$ και $43,0 \text{ MJ/kg}$ αντίστοιχα, ωστόσο αυτή η διαφορά

δεν θεωρείται σημαντική λαμβάνοντας υπόψη ότι πρόκειται για μίγμα διάφορων λιπών και ελαίων, δηλαδή για δείγμα με μεγάλη ετερογένεια.

Χανιά

Στο γράφημα 6.10 που φαίνεται παρακάτω, παρουσιάζεται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη καθώς και ο μέσος όρος των 3 θερμιδομετρήσεων, εκχυλισμένου δείγματος από την ΕΕΛ Χανίων, για την δειγματοληψία 1.

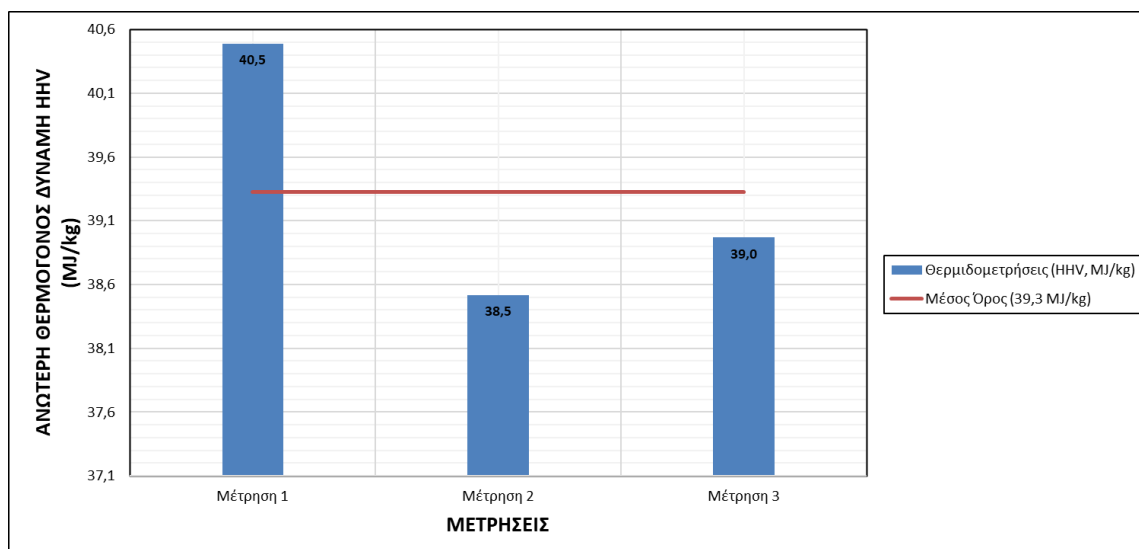


Γράφημα 6.10 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη HHV (MJ/kg) και μέσος όρος μετρήσεων για δείγμα από ΕΕΛ Χανίων [Δειγματοληψία 1].

Στη παρούσα περίπτωση, οι τιμές της ανώτερης θερμογόνου δύναμης για τις μετρήσεις 2 και 3 είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους, 43,5 MJ/kg και 43,6 MJ/kg αντίστοιχα, ενώ η μέτρηση 1 παρουσιάζει μία μικρή απόκλιση (41,7 MJ/kg). Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα δεν προκαλούν ανησυχία, καθώς το δείγμα χαρακτηρίζεται από μεγάλη ετερογένεια, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, επομένως είναι λογικό να μην είναι όμοια η θερμογόνος δύναμη σε κάθε μέτρηση.

Ρέθυμνο

Παρακάτω, στο γράφημα 6.11, παρουσιάζεται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη καθώς και ο μέσος όρος των 3 θερμιδομετρήσεων, εκχυλισμένου δείγματος της ΕΕΛ Ρεθύμνου, για την δειγματοληψία 1.



Γράφημα 6.11 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη HHV (MJ/kg) και μέσος όρος μετρήσεων για δείγμα από ΕΕΛ Ρεθύμνου [Δειγματοληψία 1].

Σύμφωνα με το παραπάνω γράφημα, παρατηρείται πως οι τιμές των μετρήσεων 2 και 3 είναι σχετικά κοντά μεταξύ τους, 38,5 MJ/kg και 39,0 MJ/kg αντίστοιχα, ενώ η τιμή της μέτρησης 1 είναι λίγο μεγαλύτερη (40,5 MJ/kg), γεγονός που αιτιολογείται και πάλι λόγω μεγάλης ετερογένειας του δείγματος.

Στατιστικές παράμετροι δειγματοληψίας 1

Όσον αφορά τη δειγματοληψία 1 και την ανάλυση των δειγμάτων από τις ΕΕΛ Χανίων και Ηρακλείου, παρατηρείται πως οι τιμές της ανώτερης θερμογόνου δύναμης είναι σχετικά κοντά μεταξύ τους, ενώ οι τιμές της ανώτερης θερμογόνου δύναμης του δείγματος από την ΕΕΛ Ρεθύμνου είναι λίγο χαμηλότερες. Στον πίνακα 6.8, παρουσιάζονται οι στατιστικές παράμετροι των μετρήσεων για τις 3 ΕΕΛ, κατά τη δειγματοληψία 1.

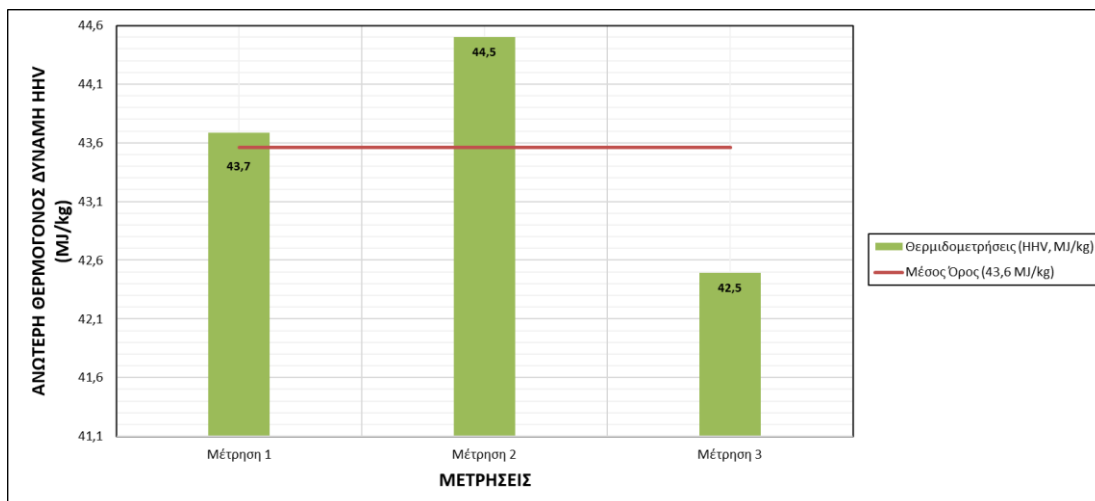
Πίνακας 6.1.3 Στατιστικές παράμετροι μετρήσεων δειγματοληψίας 1 για τις 3 ΕΕΛ.

ΕΕΛ Ηρακλείου, Χανίων και Ρεθύμνου	
Στατιστικές παράμετροι μετρήσεων δειγματοληψίας 1	Ανώτερη θερμογόνος δύναμη, HHV (MJ/kg)
Ελάχιστο	38,5
Μέγιστο	44,2
Μέσος όρος	42,0
Τυπική απόκλιση	2,0

Ανώτερη θερμογόνος δύναμη – Δειγματοληψία 2

Ηράκλειο

Στο γράφημα 6.12 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη καθώς και ο μέσος όρος των 3 θερμιδομετρήσεων, εκχυλισμένου δείγματος από την ΕΕΛ Ηρακλείου, για την δειγματοληψία 2.

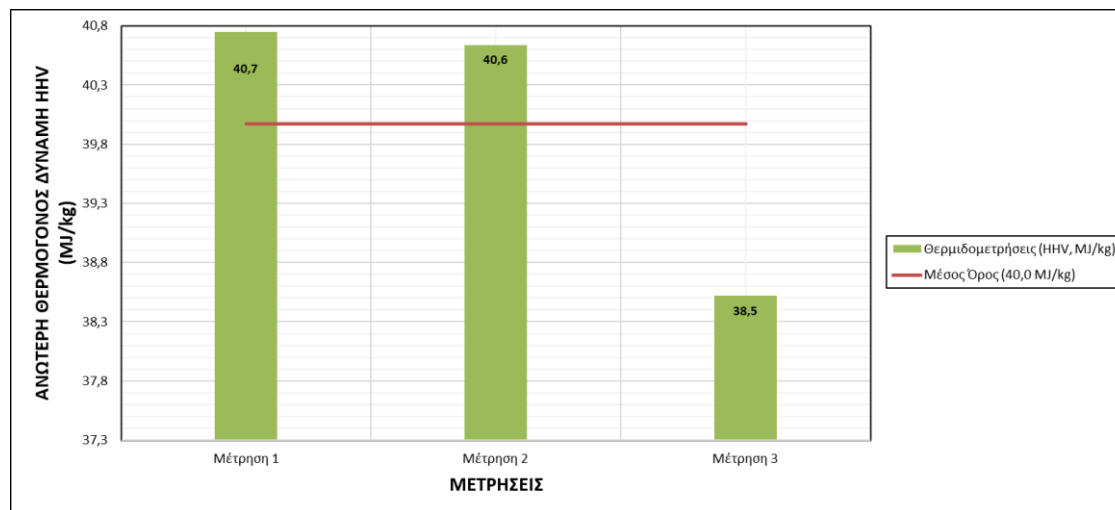


Γράφημα 6.12 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη HHV (MJ/kg) και μέσος όρος μετρήσεων για δείγμα από ΕΕΛ Ηρακλείου [Δειγματοληψία 2].

Κοιτώντας το γράφημα 6.12, μπορεί να παρατηρήσει κανείς πως οι τιμές της ανώτερης θερμογόνου δύναμης διαφέρουν λίγο μεταξύ τους. Η μεγαλύτερη τιμή σημειώθηκε κατά την μέτρηση 2 (44,5 MJ/kg), ενώ ακολουθούν οι μετρήσεις 1 και 3 με τιμές 43,7 MJ/kg και 42,5 MJ/kg αντίστοιχα.

Χανιά

Στο γράφημα 6.13 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη καθώς και ο μέσος όρος των 3 θερμιδομετρήσεων, εκχυλισμένου δείγματος από την ΕΕΛ Χανίων (Κανάλι απολίπανσης), για την δειγματοληψία 2.

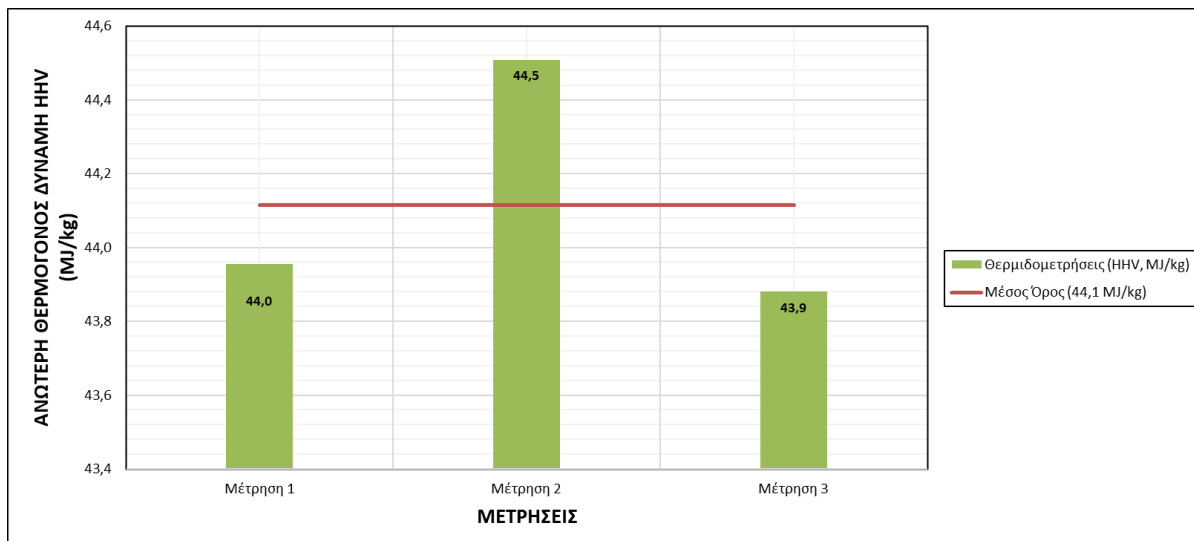


Γράφημα 6.13 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη HHV (MJ/kg) και μέσος όρος μετρήσεων για δείγμα από ΕΕΛ Χανίων [Δειγματοληψία 2].

Από το παραπάνω γράφημα (Γράφημα 6.13), παρατηρείται πως οι τιμές των μετρήσεων 1 και 2, είναι κοντά μεταξύ τους, 40,7 MJ/kg και 40,6 MJ/kg αντίστοιχα. Η μέτρηση 3 έδωσε χαμηλότερη τιμή (38,5 MJ/kg).

Χανιά φρεάτιο συλλογής λιπών

Το εκχυλισμένο δείγμα του οποίου πραγματοποιήθηκε η θερμιδομέτρηση, είναι από το φρεάτιο συλλογής λιπών της ΕΕΛ Χανίων. Στο γράφημα 6.14 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη καθώς και ο μέσος όρος των 3 θερμιδομετρήσεων, εκχυλισμένου δείγματος από την ΕΕΛ Χανίων (Φρεάτιο συλλογής λιπών), για την δειγματοληψία 2.

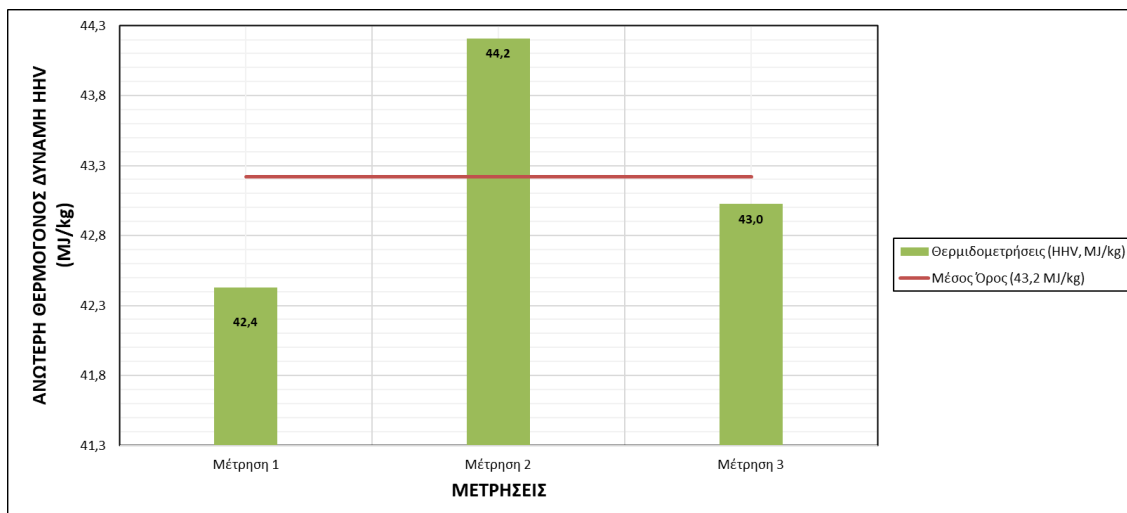


Γράφημα 6.14 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη HHV (MJ/kg) και μέσος όρος μετρήσεων για δείγμα από φρεάτιο συλλογής λιπών της ΕΕΛ Χανίων [Δειγματοληψία 2].

Σύμφωνα με το γράφημα 6.14, παρατηρείται πως οι τιμές των μετρήσεων 1 και 3, της ανώτερης θερμογόνου δύναμης είναι κοντά μεταξύ τους. Πιο αναλυτικά, οι μετρήσεις 1 και 3 έδωσαν τις τιμές 44,0 MJ/kg και 43,9 MJ/kg αντίστοιχα. Η μέτρηση 2 έδωσε την υψηλότερη τιμή (44,5 MJ/kg).

Ρέθυμνο

Παρακάτω, στο γράφημα 6.15, παρουσιάζεται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη καθώς και ο μέσος όρος των 3 θερμιδομετρήσεων, εκχυλισμένου δείγματος της ΕΕΛ Ρεθύμνου, για την δειγματοληψία 2.



Γράφημα 6.15 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη HHV (MJ/kg) και μέσος όρος μετρήσεων για δείγμα από φρεάτιο συλλογής λιπών της ΕΕΛ Ρεθύμνου [Δειγματοληψία 2].

Από το παραπάνω γράφημα (Γράφημα 6.15), παρατηρείται πως οι τιμές των μετρήσεων της ανώτερης θερμογόνου δύναμης διαφέρουν λίγο μεταξύ τους. Πιο αναλυτικά, οι μετρήσεις 1 και 3 έδωσαν τις τιμές 42,4 MJ/kg και 43,0 MJ/kg αντίστοιχα. Η μέτρηση 2 έδωσε υψηλότερη τιμή (44,2 MJ/kg).

Στατιστικές παράμετροι δειγματοληψίας 2

Σύμφωνα με τη δειγματοληψία 2 και την ανάλυση των δειγμάτων από τις ΕΕΛ Χανίων (φρεάτιο), Ηρακλείου και Ρεθύμνου, παρατηρείται πως οι τιμές της ανώτερης θερμογόνου δύναμης είναι σχετικά κοντά μεταξύ τους, ενώ οι τιμές της ανώτερης θερμογόνου δύναμης του δείγματος, από την ΕΕΛ Χανίων (κανάλι απολίπανσης) είναι λίγο χαμηλότερες. Στον πίνακα 6.9, παρουσιάζονται οι στατιστικές παράμετροι των μετρήσεων για τις 3 ΕΕΛ, κατά τη δειγματοληψία 2.

Πίνακας 6.1.4 Στατιστικές παράμετροι μετρήσεων δειγματοληψίας 2 για τις 3 ΕΕΛ.

ΕΕΛ Ηρακλείου, Χανίων (φρεάτιο και κανάλι) και Ρεθύμνου	
Στατιστικές παράμετροι μετρήσεων δειγματοληψίας 2	Ανώτερη θερμογόνος δύναμη, HHV (MJ/kg)
Ελάχιστο	38,5
Μέγιστο	44,5
Μέσος όρος	42,7
Τυπική απόκλιση	1,8

Ανώτερη θερμογόνος δύναμη – Δειγματοληψία 3

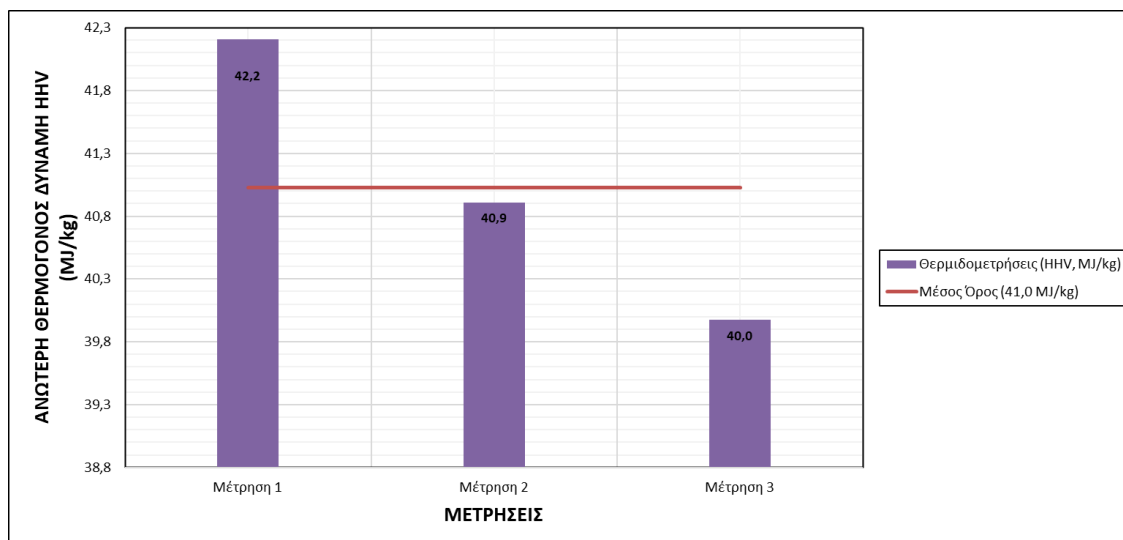
Ηράκλειο

Η ποσότητα των λιπών και ελαίων, μετά το πέρας της εκχύλισης του δείγματος της ΕΕΛ Ηρακλείου, κατά την δειγματοληψία 3, ήταν μικρή με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η συλλογή επαρκούς ποσότητας για την πραγματοποίηση θερμιδομέτρησης. Για την κάθε

θερμιδομέτρηση απαιτείται 1g εκχυλισμένων λιπών και ελαίων, ενώ στη συγκεκριμένη περίπτωση η ποσότητα που συλλέχθηκε είναι 0,25 g.

Χανιά

Στο γράφημα 6.16 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη καθώς και ο μέσος όρος των 3 θερμιδομετρήσεων, εκχυλισμένου δείγματος από την ΕΕΛ Χανίων, για την δειγματοληψία 3.



Γράφημα 6.16 Ανώτερη θερμογόνος HHV (MJ/kg) δύναμη και μέσος όρος μετρήσεων για δείγμα από ΕΕΛ Χανίων [Δειγματοληψία 3].

Από το γράφημα 6.16, παρατηρείται πως οι τιμές των μετρήσεων της ανώτερης θερμογόνου δύναμης διαφέρουν λίγο μεταξύ τους. Πιο αναλυτικά, οι μετρήσεις 2 και 3 έδωσαν τις τιμές 40,9 MJ/kg και 40,0 MJ/kg αντίστοιχα. Η μέτρηση 1 έδωσε υψηλότερη τιμή (42,2 MJ/kg).

Ρεθύμνο

Η ποσότητα των λιπών και ελαίων, μετά το πέρας της εκχύλισης του δείγματος της ΕΕΛ Ρεθύμνου, κατά την δειγματοληψία 3, ήταν μικρή με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η συλλογή επαρκούς ποσότητας για την πραγματοποίηση μόνο μίας θερμιδομέτρησης. Η τιμή της ανώτερης θερμογόνου δύναμης που προέκυψε κατά τη θερμιδομέτρηση είναι 33,809 MJ/kg. Ο λόγος για τον οποίο ωστόσο η τιμή αυτή είναι αρκετά χαμηλή σε σχέση με τις υπόλοιπες, είναι διότι τοποθετήθηκαν εσφαλμένα στο χωνευτήριο της βόμβας οξυγόνου πέτρες βρασμού, οι οποίες δεν καίγονται κατά την καύση του δείγματος αλλά επηρεάζουν το βάρος του, αλλοιώνοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Στατιστικές παράμετροι δειγματοληψίας 3

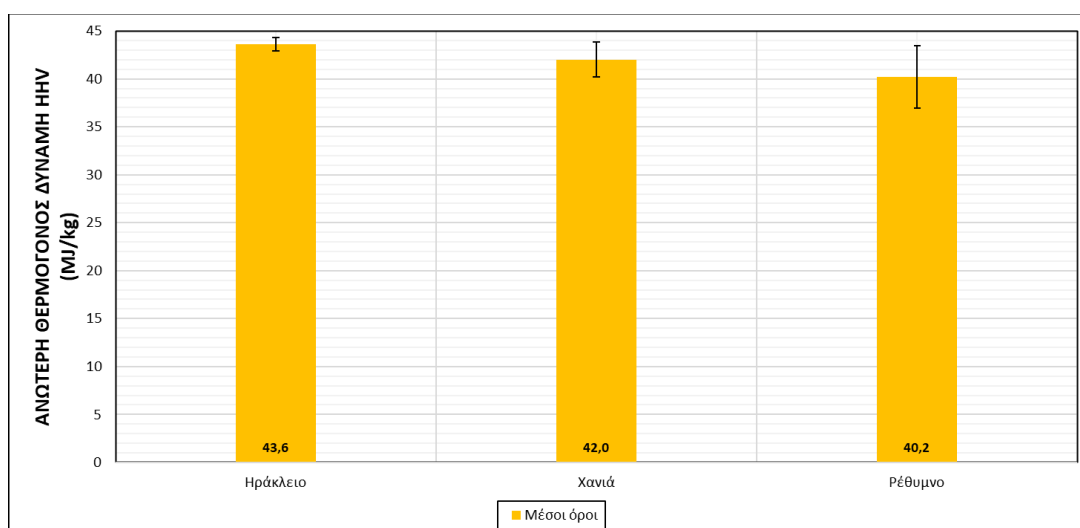
Σύμφωνα με τη δειγματοληψία 3 και την ανάλυση των δειγμάτων από τις ΕΕΛ Χανίων και Ρεθύμνου, παρατηρείται πως οι τιμές της ανώτερης θερμογόνου δύναμης δεν είναι κοντά μεταξύ τους (πίνακας 6.10). Η ελάχιστη τιμή παρουσιάζεται στο δείγμα της ΕΕΛ

Ρεθύμνου (33,8 MJ/kg) για τον λόγο που αναφέρεται παραπάνω, ενώ η μέγιστη τιμή εμφανίζεται στο δείγμα της ΕΕΛ Χανίων (φρεάτιο) (42,2 MJ/kg).

Πίνακας 6.1.5 Στατιστικές παράμετροι μετρήσεων δειγματοληψίας 3 για ΕΕΛ Χανίων - Ρεθύμνου.

ΕΕΛ Χανίων και Ρεθύμνου	
Στατιστικές παράμετροι μετρήσεων δειγματοληψίας 3	Ανώτερη θερμογόνος δύναμη, HHV (MJ/kg)
Ελάχιστο	33,8
Μέγιστο	42,2
Μέσος όρος	39,2
Τυπική απόκλιση	3,2

Τέλος στο γράφημα 6.17 που φαίνεται παρακάτω, παρουσιάζονται οι μέσοι όροι καθώς και οι γραμμές των τυπικών αποκλίσεων της ανώτερης θερμογόνου δύναμης, για όλες τις δειγματοληψίες από όλες τις ΕΕΛ (Ηράκλειο, Χανιά, Ρέθυμνο, Σύνολο ΕΕΛ).



Γράφημα 6.17 Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις μετρήσεων ανώτερης θερμογόνου δύναμης HHV (MJ/kg).

Από το γράφημα 6.17 παρατηρείται πως τα εκχυλισμένα λίπη και έλαια προερχόμενα από την ΕΕΛ Ηρακλείου, παρουσιάζουν τον υψηλότερο μέσο όρο όσον αφορά την ανώτερη θερμογόνο δύναμη ($43,6 \pm 0,7$ MJ/kg). Στη συνέχεια ακολουθούν οι ΕΕΛ Χανίων και Ρεθύμνου με τιμές ($42,0 \pm 1,8$ MJ/kg) και ($40,2 \pm 3,3$ MJ/kg) αντίστοιχα. Όσον αφορά το σύνολο των ΕΕΛ ο μέσος όρος είναι στα ($41,9 \pm 1,1$ MJ/kg). Σύμφωνα με άλλες μελέτες, οι τιμές της ανώτερης θερμογόνου δύναμης έχουν υπολογιστεί στα 36 MJ/kg για τα αστικά απόβλητα, 33 MJ/kg στις μονάδες αφαίρεσης λιπών [Collin et al., 2020] και 39 MJ/kg για τις παγίδες λίπους [Al-Shudeifat and Donaldson, 2010]. Σε γενικές γραμμές, υψηλότερη συγκέντρωση οργανικής ύλης και λιπιδίων μεταφράζεται σε υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο. Το παραπάνω εξηγεί το γεγονός ότι οι τιμές της ανώτερης θερμογόνου δύναμης είναι υψηλότερες σε δείγματα τα οποία έχουν συλλεχθεί από το φρεάτιο συλλογής λιπών έναντι του καναλιού εξάμμωσης – απολίπανσης.

Όσον αφορά τις τιμές των τυπικών αποκλίσεων για τις 3 περιόδους δειγματοληψίας, η χαμηλότερη τιμή εμφανίζεται στην ΕΕΛ Ηρακλείου (0,7 MJ/kg). Όπως έχει προαναφερθεί ωστόσο, κατά την δειγματοληψία 3, δεν πραγματοποιήθηκε θερμιδομέτρηση των εκχυλισμένων λιπών και ελαίων για το δείγμα της ΕΕΛ Ηρακλείου. Αυτός είναι και ο λόγος που παρατηρείται σχετικά χαμηλή τιμή σε σχέσεις με τις άλλες ΕΕΛ. Οι ΕΕΛ Ρεθύμνου και Χανίων παρουσιάζουν τιμές τυπικής απόκλισης (3,3 MJ/kg) και (1,8 MJ/kg) αντίστοιχα, ενώ για το σύνολο των ΕΕΛ η τιμή ανέρχεται στα (1,1 MJ/kg).

6.2 Συζήτηση

6.2.1 Πειράματα εκχύλισης – θερμιδομέτρησης λιπών και ελαίων

Εκχύλιση λιπών και ελαίων

Με βάση τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων, φαίνεται πως η ετερογένεια των δειγμάτων αποτελεί την βασική αιτία ύπαρξης μεγάλου εύρους συγκεντρώσεων. Η ετερογένεια μπορεί να οφείλεται σε διάφορους λόγους, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι οι πηγές προέλευσης, ο τρόπος και το σημείο δειγματοληψίας, ο τρόπος επεξεργασίας των αποβλήτων από κάθε ΕΕΛ καθώς και η ανάμιξη αποβλήτων με όμβρια ύδατα. Παρακάτω αναλύονται οι λόγοι που προαναφέρθηκαν:

Πηγές προέλευσης: Τα λίπη και έλαια των αστικών αποβλήτων περιέχουν βρώσιμα λίπη, έλαια από ζωοτροφές, έλαια – λίπη λιποπαγίδων, υπολείμματα τροφίμων καθώς και χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια [Wallace et al., 2017]. Υπάρχουν όμως και τα απόβλητα βιομηχανικών και γεωργικών διεργασιών, τα οποία περιέχουν λίπη και έλαια όπως ταγγισμένα έλαια, χρησιμοποιημένες γαίες φιλτραρίσματος, σαπουνάδες καθώς και αποστάγματα απόσμησης [Dumont et al., 2007]. Οι πηγές προέλευσης των λιπών και ελαίων λοιπόν είναι ποικίλες, διαφέρουν από τόπο σε τόπο και από πόλη σε πόλη.

Τρόπος δειγματοληψίας: Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο υπό – κεφάλαιο 5.2, ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία των δειγμάτων ήταν με βύθιση μπουκαλιών νερού 1.5L καθώς και μπιτονιών μέσα στα κανάλια εξάμμωσης – απολίπανσης. Εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα των οποίων η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε μέσα από το φρεάτιο συλλογής λιπών, για τα οποία έγινε η χρήση δοχείων τύπου τάπερ. Η χρήση διαφορετικών δοχείων, (με μικρότερο ή μεγαλύτερο στόμιο, ενδέχεται να επέτρεπε την συλλογή διαφορετικής ποσότητας λιπών και ελαίων κάθε φορά.

Σημείο δειγματοληψίας: Το ακριβές σημείο δειγματοληψίας μέσα από το κανάλι, παίζει ρόλο στη συγκέντρωση των λιπών και ελαίων, που καταλήγουν στο δείγμα. Αυτό συμβαίνει διότι σε ορισμένες θέσεις στα κανάλια, τα επιπλέοντα λίπη και έλαια είναι περισσότερο συγκεντρωμένα σε σχέση με άλλες θέσεις. Συνήθως στο κανάλι απολίπανσης, τα επιπλέοντα είναι περισσότερο συγκεντρωμένα στο σημείο λίγο πριν το φρεάτιο συλλογής λιπών. Το παραπάνω συμβαίνει διότι το επιφανειακό ξέστρο, ωθεί τα επιπλέοντα στο συγκεκριμένο σημείο.

Τρόποι επεξεργασίας: Η μέθοδος που εφαρμόζεται για να απομακρυνθούν τα λίπη και έλαια που περιέχονται στα εισερχόμενα απόβλητα διαφέρει από ΕΕΛ σε ΕΕΛ. Μια από τις

πιο γνωστές τεχνικές για την απομάκρυνση λιπών και ελαίων, αποτελεί η επίπλευση με διαλυμένο αέρα. Στις περισσότερες ΕΕΛ, η λιποσυλλογή πραγματοποιείται ταυτόχρονα με την αμμοσυλλογή σε ειδικές διατάξεις εξαμμωτών – λιποσυλλεκτών. Μεταξύ των ΕΕΛ ωστόσο, οι διατάξεις αυτές διαφέρουν ως προς το μέγεθος, το σχήμα, τις συνθήκες ροής ακόμη και τον τρόπο αερισμού (χρήση διαφόρων ειδών διαχυτήρων). Αυτές οι διαφορές, έχουν ως αποτέλεσμα, κάθε ΕΕΛ να παρουσιάζει ξεχωριστή απόδοση απομάκρυνσης όσον αφορά τα λίπη και έλαια.

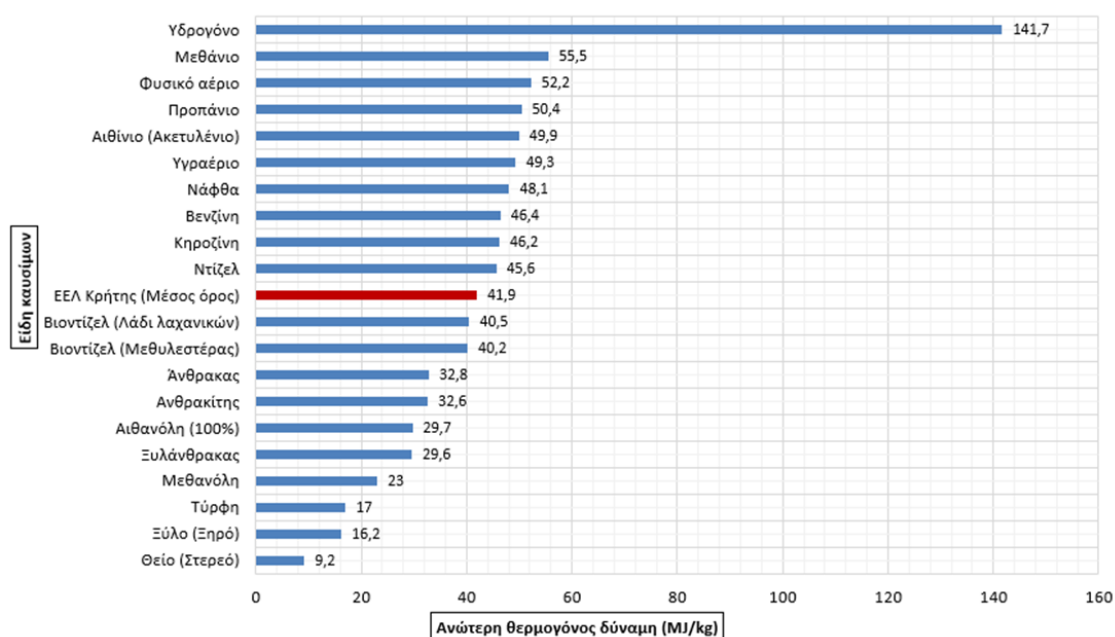
Ανάμιξη αποβλήτων με όμβρια ύδατα: Κατά τη μετάβαση από τη θερινή προς τη χειμερινή περίοδο, τα φαινόμενα βροχοπτώσεων γίνονται ολοένα και πιο έντονα. Τα περισσότερα δίκτυα αποχέτευσης στις μέρες μας είναι χωριστικά, που σημαίνει ότι ξεχωριστοί αγωγοί μεταφέρουν τα αστικά λύματα στην ΕΕΛ και άλλοι αγωγοί μεταφέρουν τα όμβρια ύδατα στις θάλασσες. Σε ορισμένες περιπτώσεις όμως, τα δίκτυα είναι παντοροϊκά. Μία τέτοια περίπτωση αποτελεί το δίκτυο της Παλαιάς Πόλης των Χανίων, στην οποία η στενότητα των μικρών δρόμων δεν επιτρέπει την υλοποίηση δύο ξεχωριστών δικτύων (όμβρια – ακάθαρτα) και το δίκτυο παραμένει παντοροϊκό [Δ.Ε.Υ.Α.Χ, 2021]. Ως αποτέλεσμα, όταν τα όμβρια ύδατα καταφθάνουν στην ΕΕΛ, προκαλούν αλλαγές στους δείκτες ποιότητας λυμάτων όπως η θερμοκρασία και το pH, επηρεάζοντας βέβαια άμεσα και τα λίπη και έλαια [Oliveira et al., 2020].

Ενεργειακό περιεχόμενο εκχυλισμένων λιπών και ελαίων

Σε αυτό το σημείο, αξίζει να σημειωθεί ότι παρά την μεγάλη ετερογένεια των αρχικών δειγμάτων (δείγματα πριν την επεξεργασία), τελικά η ανώτερη θερμογόνος δύναμη, άρα και το ενεργειακό περιεχόμενο, είναι παρόμοιο. Πιο αναλυτικά, τα δείγματα τα οποία επεξεργάστηκαν καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων από τις 3 ΕΕΛ είχαν ρευστή, στερεή ή και λασπώδη μορφή.

Ασχέτως της μορφής τους ωστόσο, τα λίπη και έλαια που συναντάμε στις ΕΕΛ αποτελούνται από τριγλυκερίδια τα οποία προέρχονται από λιπαρά οξέα. Η στοιχειακή σύνθεση των λιπαρών οξέων είναι μια σημαντική ιδιότητα, η οποία καθορίζει το ενεργειακό περιεχόμενο των λιπών και ελαίων [Demirbas, 2016]. Πιο συγκεκριμένα, διαφορετικό περιεχόμενο των λιπαρών οξέων σε Ο,Η και C δίνει διαφορετική τιμή ανώτερης θερμογόνου δύναμης, ωστόσο η διαφορά αυτή είναι ελάχιστη. Η παρόμοια σύσταση των λιπών και ελαίων σε λιπαρά οξέα, μιας και η παρούσα διπλωματική εργασία αναφέρεται σε δείγματα αστικών αποβλήτων, έχει ως αποτέλεσμα την απόδοση παρόμοιων τιμών ανώτερης θερμογόνου δύναμης.

Στο παρακάτω γράφημα (6.18), παρουσιάζονται οι τυπικές τιμές της ανώτερης θερμογόνου δύναμης καυσίμων, σύμφωνα με τον πίνακα 3.3. Στο γράφημα, έχει πραγματοποιηθεί η προσθήκη του μέσου όρου (κόκκινο χρώμα) της ανώτερης θερμογόνου δύναμης των εκχυλισμένων λιπών και ελαίων, για το σύνολο των ΕΕΛ.



Γράφημα 6.18 Τυπικές τιμές ανώτερης θερμογόνου δύναμης HHV (MJ/kg) καυσίμων καθώς και μέσος όρος ανώτερης θερμογόνου δύναμης για το σύνολο των ΕΕΛ.

Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, το ενεργειακό περιεχόμενο των απομονωμένων λιπών και ελαίων είναι αρκετά υψηλό, με την τιμή της ανώτερης θερμογόνου δύναμης να ανέρχεται στα 41,9 MJ/kg. Συγκρίνοντας την με τις υπόλοιπες τιμές, διαπιστώνουμε ότι είναι αρκετά χαμηλότερη σε σχέση με τα αέρια καύσιμα (υδρογόνο, μεθάνιο κτλ.), αλλά αρκετά υψηλότερη από τη τυπική στερεή καύσιμη ύλη (άνθρακας, ξυλάνθρακας, ξύλο κτλ.). Παρά το υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο των απομονωμένων λιπών και ελαίων, για την πλήρη αξιοποίηση τους απαιτείται η μετατροπή τους σε άλλες μορφές καυσίμων, όπως το βιοντίζελ. Μία σύντομη αναφορά στο τρόπο μετατροπής των λιπών και ελαίων σε βιοντίζελ γίνεται στο κεφάλαιο 6.2.3.

6.2.2 Δυσκολίες και περιορισμοί κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων

Καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, υπήρξαν πολλοί παράγοντες που δυσκόλευσαν την ομαλή διεξαγωγή των πειραμάτων και αποτέλεσαν εμπόδιο στην αποτελεσματική ανάλυση των δειγμάτων των διαφόρων ΕΕΛ. Όπως έχει προαναφερθεί, το θέμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η απομόνωση και ο προσδιορισμός του ενεργειακού περιεχομένου λιπών και ελαίων σε ΕΕΛ της Κρήτης.

Η χρησιμοποιούμενη μέθοδος εκχύλισης απαιτεί 1L δείγματος, το οποίο έπειτα από φίλτρανση και ξήρανση, εκχυλίζεται σε ειδική διάταξη, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των λιπών και ελαίων. Μεγάλο εμπόδιο ωστόσο κατά τη χρήση της παραπάνω μεθόδου, αποτέλεσε η ετερογένεια των δειγμάτων ως προς την μορφή τους υγρό – στερεό – λάσπη/ιλύς). Ως αποτέλεσμα, δεν ήταν δυνατή η πιστή πραγματοποίηση της συγκεκριμένης μεθόδου για όλες τις περιπτώσεις των δειγμάτων. Πιο αναλυτικά, η μέθοδος που αναφέρεται παραπάνω, εφαρμόστηκε αυτούσια μόνο για αραιά – ρευστά δείγματα. Όταν τα δείγματα λιμάτων ήταν πυκνά, πριν την διεργασία της εκχύλισης, πραγματοποιούνταν φυγοκέντριση ενώ όταν ήταν στερεά, τοποθετούνταν κατευθείαν σε

κλίβανο για ξήρανση. Για την απομόνωση λοιπόν των λιπών και ελαίων, έγιναν διάφορες παραλλαγές της μεθόδου επεξεργασίας, οι οποίες απαιτούσαν χρήση διάφορων σκευών, οργάνων και αναλώσιμων (φυγόκεντρος, falcon tubes, κ.λπ.), με αποτέλεσμα να γίνεται η διαδικασία πολυπλοκότερη και πιο χρονοβόρα. Επίσης πρέπει να σημειωθεί πως ορισμένες φορές πραγματοποιήθηκε η επαναχρησιμοποίηση των φίλτρων thimbles, σύμφωνα με τις υποδείξεις του κατασκευαστή, γεγονός που ενδέχεται να επηρέασε τα αποτελέσματα σε περίπτωση που κάποιο thimble είχε κορεστεί.

Όσον αφορά τον προσδιορισμό του ενεργειακού περιεχομένου των λιπών και ελαίων, πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της θερμιδομέτρησης. Λόγω της υψής των εκχυλισμένων δειγμάτων ωστόσο, η ζύγιση ακριβούς ποσότητας 1g δεν ήταν πάντα εφικτή, ενώ κάποιες φορές η ποσότητα δεν επαρκούσε καν, για την ολοκλήρωση των τριών θερμιδομετρήσεων. Ενώ λοιπόν ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των λιπών και ελαίων ήταν εφικτός για όλες τις περιπτώσεις των δειγμάτων, δείγματα με χαμηλή συγκέντρωση λιπών και ελαίων δεν ήταν εφικτό να θερμιδομετρηθούν και να προσδιορισθεί η τιμή της ανώτερης θερμογόνου δύναμης.

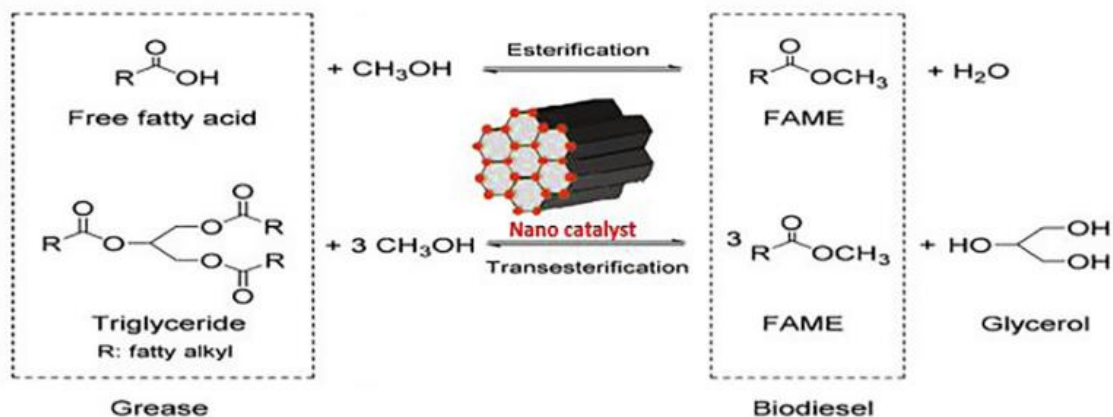
Τέλος, η ποσοτικοποίηση της παραγόμενης ποσότητας λιπών και ελαίων σε μια ΕΕΛ είναι ιδιαιτέρως δύσκολη. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές ωστόσο, μία τυπική απόδοση ενός λιποσυλλέκτη κυμαίνεται από 70 – 90% [Mansir et al., 2021; Dehghani et al., 2015]. Σύμφωνα με το παραπάνω και δεδομένου ότι γνωρίζουμε την μέση εισερχόμενη συγκέντρωση λιπών και ελαίων (100mg/L), μπορούμε να υπολογίσουμε της παραγόμενη ποσότητα των λιπών και ελαίων. Τα ανακτήσιμα λίπη και έλαια για απόδοση 80% είναι 80mg/L (80g/m³). Επομένως μπορούμε να εκτιμήσουμε πως η παραγόμενη ποσότητα λιπών και ελαίων που μπορεί να αξιοποιηθεί είναι 80kg/1000m³.

6.2.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Τα απομονωμένα λίπη και έλαια τα οποία έχουν συλλεχθεί έπειτα από την ολοκλήρωση των εργαστηριακών πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αποτελούν μία σπουδαία πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ. Το βιοντίζελ είναι ένα καύσιμο που προέρχεται από βρώσιμα και μη βρώσιμα έλαια που παράγονται με χημική αντίδραση λιπιδίων όπως το ζωικό λίπος, σογιέλαιο ή κάποιο άλλο φυτικό έλαιο (φοινικέλαιο) με μία αλκοόλη, παράγοντας μεθυλεστέρα, αιθυλεστέρα ή προπυλεστέρα [Masato and Jyu – suke, 2012], [Semwal et al., 2011]. Το σημαντικότερο κόστος που συνεπάγεται η τεχνολογία παραγωγής βιοντίζελ εξαρτάται από τη χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη. Τα μη βρώσιμα έλαια, όπως τα λίπη και έλαια προερχόμενα από τις ΕΕΛ, υπάρχουν σε αφθονία, είναι πλούσια σε λιπίδια και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη λόγω του χαμηλού τους κόστους [Srivastava et al., 2018].

Ένας από τους τρόπους μετατροπής λιπών και ελαίων των αστικών λυμάτων σε βιοντίζελ είναι η διεργασία της εστεροποίησης. Η εστεροποίηση είναι μια πολύ σημαντική βιομηχανική διεργασία που χρησιμοποιείται για φαρμακευτικά προϊόντα, τρόφιμα, αρωματικές ύλες καθώς και βιοκαύσιμα (βιοντίζελ). Εστεροποίηση των LCFA's με χρήση ομογενούς όξινου καταλύτη, είναι μια πολλά υποσχόμενη λύση για την αξιοποίηση των υψηλών ελεύθερων λιπαρών οξέων των λιπών και ελαίων, από μια πρώτη ύλη υγρών αστικών αποβλήτων, για την απόκτηση ανανεώσιμης ενέργειας, δηλαδή βιοντίζελ [Daud et al., 2015], [Sankaran et al., 2016]. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως υπάρχει και

η διεργασία της μετεστεροποίησης με χρήση βασικών καταλυτών όπως υδροξείδιο του καλίου (KOH) ή υδροξείδιο του νατρίου (NaOH). Η διεργασία αυτή ωστόσο δεν είναι κατάλληλη για την επεξεργασία πρώτων υλών που περιέχουν υψηλά ποσοστά FFAs και υγρασίας, όπως είναι τα αστικά λύματα, διότι μειώνουν την απόδοση των εστέρων. Σε αυτή τη περίπτωση, πραγματοποιείται όξινη εστεροποίηση πριν τη μετεστεροποίηση, με σκοπό τη μείωση της περιεκτικότητας σε FFAs. Στην εικόνα παρακάτω, φαίνονται οι δύο διεργασίες που αναφέρθηκαν παραπάνω για την μετατροπή λιπών και ελαίων σε βιοντίζελ [Ganesan, 2020].



Εικόνα 6.9 Αντίδραση εστεροποίησης - μετεστεροποίησης λιπών και ελαίων και παραγωγή βιοντίζελ [Ahmed and Huddersman, 2022].

Μετά την πραγματοποίηση της όξινης εστεροποίησης, το μίγμα εξουδετερώνεται με σκοπό την απομάκρυνση του όξινου καταλύτη καθώς και του παραγόμενου νερού. Το παραπάνω επιτυγχάνεται με τον διαχωρισμό των φάσεων σε διαχωριστική χοάνη. Στη συνέχεια και εφόσον γίνει η συλλογή του προϊόντος εστεροποίησης, ακολουθεί η διεργασία της μετεστεροποίησης 2 βημάτων. Τα βήματα της παραπάνω διεργασίας παρουσιάζονται παρακάτω [Charoenchaitrakool & Thienmethagkoon, 2011].

Βήμα 1^ο

Η ανώτερη στρώση της διαχωριστικής χοάνης (έλαιο) που έχει συλλεχθεί, θερμαίνεται με χρήση λουτρού ύδατος και αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα. Έπειτα πραγματοποιείται η προσθήκη κατάλληλης ποσότητας μεθανόλης (CH_3OH) και (H_2SO_4). Μετά από προκαθορισμένο χρόνο, η φιάλη βυθίζεται σε κρύο νερό για να σταματήσει η αντίδραση και το μείγμα αφήνεται να καθιζάνει με αποτέλεσμα την δημιουργία δύο διακριτών φάσεων. Η μία φάση είναι η περίσσεια μεθανόλης, η οποία και αφαιρείται από τη χοάνη ενώ τη δεύτερη φάση αποτελούν τα τριγλυκερίδια και οι Μεθυλεστέρες Λιπαρών Οξέων (ΜΛΟ), που αντιδρούν περαιτέρω με KOH.

Βήμα 2^ο

Στη συνέχεια και μετά το πέρας της αντίδρασης, το δείγμα αφήνεται σε ηρεμία για μία νύχτα έως ότου να ξανασχηματιστούν δύο διακριτές υγρές φάσεις. Η άνω φάση είναι το βιοντίζελ, ενώ η κάτω φάση η γλυκερίνη. Το βιοντίζελ πλένεται με απιονισμένο νερό αρκετές

φορές μέχρι να διαυγαστεί. Τέλος, για την πλήρη απομάκρυνση περίσσειας νερού γίνεται η προσθήκη θειϊκού νατρίου (Na_2SO_4).

Μετά την πραγματοποίηση των παραπάνω, γίνεται η συλλογή του βιοντίζελ σε κατάλληλο δοχείο.

Κεφάλαιο 7^ο Συμπεράσματα – Προτάσεις

Όσον αφορά τα λίπη και έλαια καθώς και την ανάλυση των δειγμάτων από τις ΕΕΛ, λόγω της υψηλής ετερογένειας, συμπεραίνουμε ότι απαιτούνται πολλαπλές μέθοδοι επεξεργασίας για την επίτευξη εκχύλισης. Η ετερογένεια των δειγμάτων ανάμεσα στις ΕΕΛ είχε ως αποτέλεσμα την ύπαρξη μεγάλου εύρους συγκεντρώσεων. Ο διαχωρισμός των αποτελεσμάτων βασίστηκε στη μορφή των συλλεγμένων δειγμάτων (υγρή ή στερεή).

Στα υγρά δείγματα, η υψηλότερη μέση συγκέντρωση λιπών και ελαίων παρουσιάστηκε στην ΕΕΛ Ηρακλείου ($23,1 \pm 8,4 \text{ g/L}$). Τα δείγματα των ΕΕΛ Ρεθύμνου και Χανίων βρέθηκαν να έχουν συγκεντρώσεις $19,4 \text{ g/L}$ και $7,9 \pm 3,4 \text{ g/L}$, αντίστοιχα, ενώ η μέση συγκέντρωση για όλες τις ΕΕΛ μαζί, ανέρχεται σε $19,1 \pm 9,7 \text{ g/L}$.

Όσον αφορά τα στερεά δείγματα, η μέση συγκέντρωση λιπών και ελαίων στην ΕΕΛ Χανίων βρέθηκε υψηλότερη ($490,6 \pm 246,4 \text{ mg/g}$) σε σύγκριση με την ΕΕΛ Ρεθύμνου ($122,2 \pm 7,7 \text{ mg/g}$), ενώ η μέση συγκέντρωση για όλες τις ΕΕΛ μαζί ανέρχεται σε $367,8 \pm 265,8 \text{ mg/g}$. Από την ΕΕΛ Ηρακλείου δεν συλλέχθηκε στερεό δείγμα.

Κατά τη θερμιδομέτρηση των απομονωμένων λιπών και ελαίων, τα δείγματα από την ΕΕΛ Ηρακλείου παρουσίασαν τον υψηλότερο μέσο όρο HHV ($43,6 \pm 0,7 \text{ MJ/kg}$), σε σύγκριση με τα Χανιά ($42,0 \pm 1,8 \text{ MJ/kg}$) και το Ρέθυμνο ($40,2 \pm 3,3 \text{ MJ/kg}$), ενώ ο μέσος όρος όλων των ΕΕΛ βρέθηκε να είναι ($41,9 \pm 1,1 \text{ MJ/kg}$). Παρά τη μεγάλη ετερογένεια των αρχικών δειγμάτων, οι τιμές της θερμογόνου δύναμης και συνεπώς το ενεργειακό τους περιεχόμενο είναι παρόμοιο λόγω της παρόμοιας χημικής τους σύστασης.

Το υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο των απομονωμένων λιπών και ελαίων τα καθιστά ιδανικά για την κάλυψη ενός μέρους από τις ενεργειακές ανάγκες εντός ΕΕΛ. Για την πλήρη αξιοποίηση τους ωστόσο απαιτείται η μετατροπή τους σε άλλες μορφές καυσίμων, όπως το βιοντίζελ με μεθόδους όπως εκείνης της εστεροποίησης-μετεστεροποίησης.

Κεφάλαιο 8^ο Βιβλιογραφία

8.1 Ελληνική

- Alphabio wastewater innovation, <https://alpha-bioenergy.com/el/> [05/2022].
- Hellas Environment, <https://www.hellas-environment.com/> [05/2021].
- Metcalf & Eddy, 2017, *Μηχανική υγρών αποβλήτων Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση*, Εκδόσεις Τζιόλα, 4^η Έκδοση.
- Smart Technical Solutions (STS), <https://sts.gr/> [05/2021].
- Water and Environmental Engineering EcoTech, <http://www.ecotech.gr/> , [05/2021].
- Ανδρικόπουλος, Ν.Κ., 2015, *Κύρια λιποειδή στα τρόφιμα (Λιπαρά)*, Κεφάλαιο 2^ο, Τροφογνωσία, Περιγραφική Χημεία & Τεχνολογία Τροφίμων.
- Γεντεκάκης, Ι., 2010, *Φυσικές διεργασίες: Ανάλυση και Σχεδιασμός*, Εκδόσεις Κλειδάριθμος.
- Γκίκας, Π., 2020, *Σχεδιασμός Περιβαλλοντικών Εγκαταστάσεων και Εκτίμηση Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων I & II*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος.
- Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης Αποχέτευσης Ρεθύμνου, Δ.Ε.Υ.Α.Ρ., <https://deyar.eu> [05/2022]
- Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης Αποχέτευσης Χανίων, Δ.Ε.Υ.Α.Χ., <https://deyach.gr/> [04/2022]
- Ειδική Γραμματεία Υδάτων (ΕΓΥ)-Υπουργείο Ενέργειας και Περιβάλλοντος (ΥΠΕΝ), <http://astikalimata.ypeka.gr/Services/Pages/WtpViewApp.aspx> [04/2022].
- Ελληνική Στατιστική Αρχή (ΕΛΣΤΑΤ), <https://www.statistics.gr/> [10/2022].
- Καρκαλούσος, Π., Γεωργίου, Ζ., Κρούπης, Χ., Παπαϊωάννου, Α., Πλαγιάς, Π., Σπυρόπουλος, Β., Τσότσου, Γ., & Φούντζουλα, Χ., 2015, *Βασικές αρχές φωτομετρίας και χρωματομετρικών αναλύσεων*, Εργαστηριακές ασκήσεις κλινικής χημείας, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, Κεφ. 1.
- Κορνάρος, Μ., 2014, *Τεχνολογία Περιβάλλοντος: Διαχείριση Αστικών Υγρών Αποβλήτων (Τριτοβάθμια Επεξεργασία)*, 1^η Έκδοση.
- Μπρατσιώτης, Ν., 2012, *Ανάλυση και εκχύλιση λιπών*, Ανώτατο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Καλαμάτας, Τμήμα Τεχνολογίας Γεωργικών Προϊόντων.
- Σαρηγιάννης, Δ., <https://www.enve-lab.eu/> , [05/2021].

- Σκούλλος, Μ. και Δασενάκης Ε., 2015, *Διαχείριση και Τεχνολογία Περιβάλλοντος*, Εργαστηριακές Μεθοδολογίες, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας.
- Στάμου, Ι. & Βογιατζής, Σ., 1994, *Βασικές αρχές και σχεδιασμός συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων*, Έκδοση Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας, 2^η Έκδοση.
- Χρυσικόπουλος, Β., 2018, *Εισαγωγή στις διεργασίες καθαρισμού νερών και λυμάτων*, Εκδόσεις Τζιόλα, 2^η Έκδοση.

8.2 Ξένη

- Abomohra, A.E-F., Elsayed, M., Esakkimuthu, S., El-Sheekh, M., Hanelt, D., 2020, *Potential of fat, oil and grease (FOG) for biodiesel production: A critical review on the recent progress and future perspectives*, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 92, p. 6.
- Ahmed, R., Huddersman, K., 2022, *Review of biodiesel production by the esterification of wastewater containing fats oils and grease (FOGs)*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 110, p. 1-14.
- Alattabi, W., 2017, *An investigation into the effect of MLSS on the effluent quality and sludge settleability in an aerobic-anoxic sequencing batch reactor (AASBR)*, Journal of Water Process Engineering, Vol. 30, p. 2.
- Al-Shudeifat, M.A., Donaldson, A.B., *Combustion of waste trap grease oil in gas turbine generator*, Fuel, Vol. 89 (3), p. 549-553.
- APHA, 1995, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Edition.
- APHA, 1999, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Edition.
- APHA, 2017, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd Revised Edition.
- Benefield L.A., 2002, *High strength wastewater and its effects on on-site sewage systems*, Wastewater quality/strength/content, Washington State Department of Health - Wastewater Management Program, Rule development committee issue research depot draft, p. 2.
- Bora, A.P., Gupta, D.P., Durbha, K.S., 2020, *Sewage sludge to bio-fuel: A review on the sustainable approach of transforming sewage waste to alternative fuel*, Fuel, Vol. 259.
- C. Gerhardt GmbH & Co. KG, Soxtherm, 2022, <https://www.gerhardt.de/en/products/rapid-extraction-system-soxtherm/>, [05/2022].
- Cankci, M., 2007, *Review of biodiesel production by the esterification of wastewater containing fats oils and grease (FOGs)*, Bioresour. Technol., Vol. 98, p. 183-190.
- Cao, Y. & Pawłowski, A., 2012, *Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: brief overview and energy efficiency assessment*, Renew Sustain Energy, Vol. 16 (3), p. 1657-1665.
- Cengel, A., Boles, A., 2016, *Thermodynamics: An Engineering Approach*, The McGraw-Hill Companies Inc., 8th edition, p. 138.
- Chan, C., Guisasola, A., Baeza, J.A., 2017, *Enhanced biological phosphorus removal at low sludge retention time in view of its integration in A-stage systems*, Water Res., Vol. 118, p. 217-226.
- Charoenchaitrakool, M., Thienmethangkoon, J., 2011, *Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process*, Fuel Processing Technology, Vol. 92, p. 112–118.
- Chen, J., Fan, Y., Zhao, X., E, J., Xu, W., Zhang, F., Gaoliang, L., 2020, *Experimental investigation on gasification characteristic of food waste using supercritical water for combustible gas production: Exploring the way to complete gasification*, Fuel, Vol. 263.

- Chen, Y.W., Lan, S.H., Wang, L.H., Dong, S.Y., Zhou, H.Z., Tan, Z.L., Li, X.D., 2017, *A review: driving factors and regulation strategies of microbial community structure and dynamics in wastewater treatment systems*, Chemosphere, Vol. 174, p. 173-182.
- Chipasa, K.B., Mędrzycka, K., 2006, *Behavior of lipids in biological wastewater treatment processes*, J. Ind. Microbiol. Biotechnol., Vol. 33, p. 635–645.
- Collin, T., Cunningham, R., Deb, M., Villa, R., MacAdam, J. & Jefferson, B., 2022, *Energy potential of household fats, oils and grease waste*, Water and Environment Journal, 36(1), p. 132–141.
- Collin, T., Cunningham, R., Jefferson, B., Villa, R., 2020, *Characterisation and energy assessment of fats, oils and greases (FOG) waste at catchment level*, Waste Management, Vol. 103, p. 399-406.
- Daniel, C., 2007, *Quantitative Chemical Analysis*, W. H. Freeman and Company, 7th edition, p 570.
- Daud, N.M., Abdullah, S., Hasan, H., Yaakob, Z., 2015, *Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review*, Process Safety and Environmental Protection, Vol. 94, p. 487-508.
- Davidsson, Å., Lövestedt, C., Cour Jansen, J-la., Gruvberger, C. and Aspegren, H., 2008, *Co-digestion of grease trap sludge and sewage sludge*, Co-digestion of grease trap sludge and sewage sludge, Waste management, Vol. 28 (6), p. 986-992.
- Demirbas, A., 2009, *Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification*, Energy Conversion and Management, Vol. 50 (4), p. 923–927.
- Demirbas, A., 2009, *Progress and recent trends in biodiesel fuels*, Energy Conversion and Management, Vol. 50, p. 14 – 34.
- Demirbas, A., 2016, *Calculation of higher heating values of fatty acids*, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, Vol. 38 (18), p. 2693-2697.
- DeSilva, D., Marlow, D., Beale, D., Manrey, D., 2011, *Sewer blockage management: Australian perspective*, J. Pipeline Syst. Eng. Pract., p. 139-145.
- Dilip Kumar, S., Yasasve, M., Karthigadevi, G., Aashabharathi, M., Subbaiya, R., Karmegam, N., Govarthan, M., 2022, *Efficiency of microbial fuel cells in the treatment and energy recovery from food wastes: trends and applications - a review*, Chemosphere, Vol. 287 (4).
- Dumont, M.J., Narine, S.S., 2007, *Soapstock and deodorizer distillates from North American vegetable oils: review on their characterization, extraction and utilization*, Food Res., Vol. 40, p. 957–974.
- Elgharbawy, A.S., Sadek, O.M., Wagih, A.S., Sadik, W.A., & Kasaby, M.A., 2021, *A Review on biodiesel feedstocks and production technologies*, Journal of the Chilean Chemical Society, Vol. 66 (1), p. 5098-5109.
- Engineering ToolBox, 2003, *Fuels - Higher and Lower Calorific Values*, https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html [04/2022].

- Environmental Technology Publications Ltd, 2008, *On-Site Infrared Measurement of Fats, Oils and Grease Can Help Protect Our Water Resources*, <https://www.envirotech-online.com/> [05/2022].
- Farazaki, M., and Gikas, P., 2019, *Nitrification-Denitrification of Municipal Wastewater without Recirculation, Using Encapsulated Microorganisms*, Journal of Environmental Management, Vol. 242, p. 258-265.
- Felizardo, P., Neiva Correia, M.J., Raposo, I., Mendes, J.F., Berkemeier, R. & Bordado, J.M., 2006, *Production of biodiesel from waste frying oils*, Waste Management, Vol. 26 (5), p. 487–494.
- Ganesan, S., Nadarajah, S., Chee, X.Y., Khairuddean, M., Teh, G.B., 2020, *Esterification of free fatty acids using ammonium ferric sulphate-calcium silicate as a heterogeneous catalyst*, Renewable Energy, Vol. 153, p. 1406-1417.
- Gikas, P., 2017, *Ultra High Temperature Gasification of Municipal Wastewater Primary Biosolids in a Rotary Kiln Reactor for the Production of Synthesis Gas*, Journal of Environmental Management, Vol. 203 (2), p. 688-694.
- Global Aquaculture Alliance, <https://www.aquaculturealliance.org/> , [05/2021].
- Guo, L., Jin, H., Lu, Y., 2015, *Supercritical water gasification research and development in China*, Journal of Supercritical Fluids, Vol. 96, p. 144–50.
- Lefebvre, X., Paul, E., Mauret, M., Baptiste, P., Capdeville, B., 1998, *Kinetic characterization of saponified domestic lipid residues aerobic biodegradation*, Water Res., Vol. 32, p. 3031–3038.
- Masato, K., Hidaka, J-s., 2012, *Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review*, Fuel, Vol. 93, p. 1-12.
- Michigan Department of Environmental Quality - Oils and Grease, 2019, https://www.michigan.gov/documents/deq/wrd-ot-oil-and-grease_445275_7.ppt, [06/2022].
- Mimoza Marmara University, *Oil and grease in wastewater*, 2020, https://mimoza.marmara.edu.tr/~kyapsakli/enve202/Lecture9_Oil%20and%20Grease.pdf [05/2022].
- Molino, A., Migliori, M., Blasi, A., Davoli, M., Marino, T., Chianese, S., Catizzzone, E., Giordano, G., 2017, *Municipal waste leachate conversion via catalytic supercritical water gasification process*, Fuel, Vol. 206, p. 155–61.
- Nagel, B., Dellweg, H., and Gierasch., L.M., 1992, *Pure and applied chemistry*, IUPAC, Vol. 66 (1).
- Ning, Z., Zhang, H., Zhang, R., Li, W., Liu, G. and Chen, C., 2018, *Anaerobic digestion of lipid-rich swine slaughterhouse waste: methane production performance, long-chain fatty acids profile and predominant microorganisms*, Bioresource Technology, Vol. 269, p. 426 – 433.
- Noukeu, N.A., Gouado, I., Priso, R.J., Ndongo, D., Taffouo, V.D., 2016, *Characterization of effluent from food processing industries and stillage treatment trial with Eichhornia crassipes (Mart) and Panicum maximum (Jacq)*, Water Resources and Industry, Vol. 16, p. 1–18.
- Novak, J.T., Kraus, D.L., 1973, *Degradation of long chain fatty acids by activated sludge*. Water Res., Vol. 7, p. 843–851.

- Official Journal of the European Union, 2009, *Regulation (EC) No 1005/2009 of the European parliament and of the council on substances that deplete the ozone layer*.
- Oliveira, D.B.C., Soares, W., Holanda, M.C., Marco, 2020, *Effects of rainwater intrusion on an activated sludge sewer treatment system*, *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, Vol. 15 (3).
- Papageorgiou, P., 2009, *Energy Crops and Waste Cooking Oil for Biodiesel Production: Case Study of Greece*, *Master of Science Degree Project*, 335 Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology.
- Partech, <https://www.partech.co.uk/> [05/2021].
- Pomeranz Y. & Meloan C. L., 1994, *Food Analysis: Theory and Practice*, 4th edition, AVI, Westport.
- PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> , [06/2021].
- Qasim, W., Mane, A.V., 2013, *Characterization and treatment of selected food industrial effluents by coagulation and adsorption techniques*, *Water Resources and Industry*, Vol. 4, p. 1–12.
- Qingshi, Tu., 2014, *Diverting FOGs from Wastewater Stream for Biodiesel Production*, Columbus Ohio WEA-AWWA Technical Conference & Expo, University of Cincinnati, Environmental Engineering.
- Rosso, D., Stenstrom, Larson, M.K., L.E., 2008. *Aeration of large-scale municipal wastewater treatment plants: state of the art.*, *Water Sci.Technol.*, Vol. 57 (7), p. 973–978.
- Salama, E-S., Saha, S., Kurade, M.B., Dev, S., Chang, S.W. and Jeon, B-H., 2019, *Recent trends in anaerobic co-digestion: fat, oil, and grease (FOG) for enhanced biomethanation*, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 70, p. 22 – 42.
- Sankaran, R., Show, P.L. and Chang, J.S., 2016, *Biodiesel production using immobilized lipase: feasibility and challenges*, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, Vol. 10, p. 896-916.
- Sawyer, C.N., MacCarthy, P.L., and Parkin, G.F., 2003, *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, Mc Graw Hill, 5th Edition, p. 626.
- Siatou, A., Manali, A., and Gikas, P., 2020, *Energy Consumption and Internal Distribution in Activated Sludge Wastewater Treatment Plants of Greece*, *Water*, Vol. 12 (4), p. 1-16.
- Srivastava, N., Srivastava, M., Gupta, V.K., Manikanta, A., Mishra, K., Singh, S., Singh, S., Ramteke, P.W., Mishra, P.K., 2018, *Recent development on sustainable biodiesel production using sewage sludge*, *3 Biotech*, Vol. 8 (5), p. 245.
- Srivastava, N., Srivastava, M., Gupta, V.K., Manikanta, A., Mishra, K., Singh, Sh., Singh, Sa., Ramteke, P.W., Mishra, P.K., 2018, *Recent development on sustainable biodiesel production using sewage sludge*, *3 Biotech* Vol. 8 (5), p. 245.
- Tchobanoglous, G. and Crites, R., 1998, *Small and decentralized wastewater management systems*, McGraw-Hill book company, 4th edition, New York, NY.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L. and Stensel, H.D., 2003, *Metcalf, Eddy, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th edition, McGraw-Hill Education:New York, NY, USA.

- Thakre, S.B., Bhuyar, L.B., Deshmukh, S.J., 2008, *Effect of different configurations of mechanical aerators on oxygen transfer and aeration efficiency with respect to power consumption*, Int. J. Aero. Mech. Eng., Vol. 2 (2), p. 100–108.
- UKEssays, 2018, *Determination of Oil and Grease in Water*, <https://www.ukessays.com/essays/biology/determination-of-oil-and-grease-in-water-biology-essay.php> [05/2022].
- Wallace, T., Gibbons, D., O'Dwyer, M., Curran, T., 2017, *International evolution of fat, oil and grease (FOG) waste management – a review*, J. Environ. Manag., Vol. 187, p. 424–435.
- Wen, Q., 2008, *Fate of pathogenic microorganisms and indicators in secondary activated sludge wastewater treatment plants*, Journal of Environmental Management, Vol 90, p. 1442–1447.
- Williams, J.B., Clarkson, C., Mant, C., Drinkwater, A., May, E., 2012, *Fat, oil and grease deposits in sewers: Characterisation of deposits and formation mechanisms*, Water Research, Vol. 46 (19), p. 6319-6328.
- Xu, J., Peng, Z., Rong, S., Jin, H., Guo, L., Zhou, T., 2021, *Model-based thermodynamic analysis of supercritical water gasification of oil-containing wastewater*, Fuel, Vol. 306.
- Dehghani, M., Sadatjo, H., Maleknia, H., Shamsedini, N., 2014, *A Survey on the Removal Efficiency of Fat, Oil and Grease in Shiraz Municipal Wastewater Treatment Plant*, Jentashapir Journal of Health Research, Vol. 13 (7).
- Mansir. I., Oertlé, E., Choukr-Allah R., 2021, *Evaluation of the Performance and Quality of Wastewater Treated by M'zar Plant in Agadir, Morocco*, Water, Vol. 13 (7).

Κεφάλαιο 9^ο Παράρτημα

Υπολογισμός ανώτερης θερμογόνου δύναμης εκχυλισμένων λιπών και ελαίων

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός των μετρήσεων της ανώτερης θερμογόνου δύναμης, με τη χρήση του προγράμματος Excel. Στο πρόγραμμα τοποθετούνται και οι 40 μετρήσεις θερμοκρασίας οι οποίες μετρήθηκαν από το θερμιδόμετρο ενώ το αποτέλεσμα της ανώτερης θερμογόνου δύναμης, υπολογίζεται αυτόματα [Q – Calorific value of sample (J/g)]. Αναλυτικότερα υπάρχουν 3 περίοδοι όπου γίνεται η καταγραφή μετρήσεων:

- **Initial period** (Αρχική περίοδος) = μετρήσεις πριν το πάτημα του κουμπιού ignite.
- **Main period** (Κύρια περίοδος) = μετρήσεις από το πάτημα του κουμπιού ignite έως την μέγιστη θερμοκρασία.
- **Final period** (Τελική περίοδος) = μετρήσεις από την μέγιστη θερμοκρασία μέχρι το τέλος της θερμιδομέτρησης.

Με κόκκινο χρώμα αναγράφεται η 10^η μέτρηση καθώς και η μέγιστη. Η μέτρηση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης που παρουσιάζεται παρακάτω αφορά το δείγμα από την ΕΕΛ Ηρακλείου κατά την δειγματοληψία 1.

Υπολογισμοί	Συμβολισμοί	Σχόλια
2,806	ΔT - The temperature increase of calorimeter system after correction, °C;	ΤΥΠΟΣ 2
24,192	t_n - The final temperature of main period, °C	Η επόμενη από την μέγιστη θερμοκρασία
21,583	t_0 - The initial temperature of main period, °C	Η αρχική θερμοκρασία
0,197173503	$\Delta\theta$ - The modified value of heat exchange between calorimeter-environment, °C	ΤΥΠΟΣ 3
0,001333333	V_n - The temperature change rate in the final period, °C/30s	Μέσος όρος διαφορών "final period"
-0,025444444	V_0 - The temperature change rate in the initial period, °C/30s	Μέσος όρος διαφορών "initial period"
24,188	θ_n - The average temperature in the final period, °C	Μέσος όρος θερμοκρασιών "final period"
21,547	θ_0 - The average temperature in the initial period, °C	Μέσος όρος θερμοκρασιών "initial period"
21	n - Times to record temperatures in the main period	Αριθμός μετρήσεων "main period"
501,735	Σt_i - The temperature readings in sequence in the main period	Το άθροισμα των μετρήσεων "main period"
44152,66714	Q - Calorific value of sample, J/g	ΤΥΠΟΣ 4
48	ΣGd - the total heat produced by the additive, J	Θερμογόνος δύναμη (σταθερό=6000)*Μάζα σύρματος
1,0013	G - Weight of sample, g	Μάζα δείγματος (περίπου 1g)

ΤΥΠΟΣ 2

$$\Delta T = (t_n - t_0) + \Delta\theta$$

ΤΥΠΟΣ 3

$$\Delta\theta = \frac{V_n - V_0}{\theta_n - \theta_0} \left(\frac{t_n + t_0}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} t_i - n \cdot \theta_1 \right) + n \cdot V_1$$

ΤΥΠΟΣ 4

$$Q = \frac{E \cdot \Delta T - \Sigma(G \cdot d)}{G}$$

No	Μέτρηση (°C)	Period
0	21,354	initial (οι μετρήσεις πριν το ignite)
1	21,533	
2	21,556	
3	21,563	
4	21,569	
5	21,572	
6	21,578	
7	21,577	
8	21,580	
9	21,583	
10	21,965	main (από το ignite μέχρι την μέγιστη θερμοκρασία)
11	22,946	
12	23,412	
13	23,649	
14	23,801	
15	23,898	
16	23,968	
17	24,025	
18	24,069	
19	24,101	
20	24,125	
21	24,142	
22	24,155	
23	24,168	
24	24,176	
25	24,182	
26	24,188	
27	24,187	
28	24,190	
29	24,194	
30	24,194	
31	24,192	final (από την μέγιστη θερμοκρασία μέχρι το τέλος)
32	24,193	
33	24,190	
34	24,193	
35	24,189	
36	24,187	
37	24,185	
38	24,184	
39	24,182	
40	24,180	