



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

Εφαρμογή Μαθηματικής Προσομοίωσης
Διεργασιών Επεξεργασίας Πετρελαϊκών
Αποβλήτων

Παντελής Πασχαλάκης

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ
ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2015

Επιβλέπων: Σ. Μαλαμής

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα μου κύριο Συμεών Μαλαμή, λέκτορα ΕΜΠ, ο οποίος υπήρξε οδηγός και σύμβουλος μου κατά την διάρκεια της εκπόνησης της και επέδειξε υπομονή παρά τον περιορισμένο χρόνο, που υπήρχε λόγω του ωραρίου της δουλειάς μου, κατά την περίοδο εκπόνησης της εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κύριο Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, επίκουρο καθηγητή ΕΜΠ για την βοήθεια και τις συμβουλές που μου παρείχε κατά την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Επιπρόσθετα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Ευάγγελο Μπαλτά, καθηγητή ΕΜΠ, για την συμμετοχή του στην τριμελή επιτροπή εξέτασης της εργασίας.

Θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω την εταιρεία και τους συναδέλφους μου, που με υποστήριξαν ηθικά και ανταποκρίθηκαν άμεσα στο αίτημα μου για παροχή δεδομένων προς χρήση στην παρούσα εργασία. Τους ευχαριστώ επίσης για την κατανόηση που έδειξαν κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας αλλά και για το ιδιαίτερο ενδιαφέρον που έδειξαν για την πορεία της.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω την κυρία Ελένη Πρίγκα για την μεγάλη βοήθεια της στην μορφοποίηση του κειμένου της εργασίας.

Τέλος δεν θα μπορούσα να μην αναφερθώ στην υποστήριξη της οικογένειας μου και των φίλων μου, που στάθηκαν στο πλευρό μου όλο αυτό το διάστημα και με διευκόλυναν όποτε αυτό χρειάστηκε.

Παντελής Πασχαλάκης

Οκτώβριος, 2015

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	1
Περιεχόμενα	2
Περίληψη.....	4
Abstract.....	6
1 Εισαγωγή	9
1.1 Στόχος Εργασίας.....	9
1.2 Καινοτομίες	9
1.3 Διάρθρωση Εργασίας.....	10
2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	11
2.1 Πετρελαϊκά Απόβλητα.....	11
2.1.1 Είδη Πετρελαϊκών Αποβλήτων	12
2.1.2. Ποιοτικός Χαρακτηρισμός Πετρελαϊκών Αποβλήτων και Καταλοίπων (ΠΑΚ).....	15
2.1.3. Μέθοδοι Διαχείρισης.....	16
2.2. Συστήματα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων.....	23
2.2.1. Σύστημα Ενεργού Ιλύος	23
2.2.2. Σύστημα Βιοαντιδραστήρα Μεμβρανών MBR.....	25
2.3. Μοντέλα Προσομοίωσης (ASM1,ASM2,ASM3,BioWin).....	26
2.3.1. ASM1.....	32
2.3.2. ASM2.....	43
2.3.3. ASM3.....	53
2.3.4. BioWin.....	58
3 Μεθοδολογία	59
3.1. Περιγραφή Λογισμικού PetWin	59
3.1.1. Industrial Activated Sludge Digestion Model (ASDMi)	66
3.1.2. Διαφορές του μοντέλου ASDMi σε σχέση με άλλα μοντέλα.....	79
3.2. Βιομηχανική Περιοχή του Porto Marghera.	80
3.3.1. Σενάριο 1	89
3.3.2. Σενάριο 2	90
3.3.3. Σενάριο 3	91
3.3.4. Σενάριο 4	92

3.3.5.	Σενάριο 5	92
3.3.6.	Ανάλυση Ευαισθησίας.....	93
4	Προσομοίωση Λειτουργίας MBR για επεξεργασία Πετροχημικών Υγρών Αποβλήτων	94
4.1.	Σενάριο 1	94
4.2	Σενάριο 2	105
4.3.	Σενάριο 3	116
4.4.	Σενάριο 4	127
4.5.	Σενάριο 5	138
4.6.	Σύγκριση – Αξιολόγηση Απόδοσης Σεναρίων	148
4.7.	Ανάλυση Ευαισθησίας.....	155
5	Συμπεράσματα.....	158
5.1.	Προτάσεις	160
	Βιβλιογραφία	161
	Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία	161
	Παράρτημα Α : Ορισμοί – Ορολογία	162

Περίληψη

Το αργό πετρέλαιο και τα προϊόντα του είναι κύρια στοιχεία πολλών κλάδων των σύγχρονων ανθρώπινων κοινωνιών. Η ενέργεια, η μηχανοκίνηση, η παραγωγή πλαστικών είναι μόνο ορισμένες από μια μεγάλη λίστα χρήσεων σημαντικών χρήσεων αυτών των προϊόντων. Για την μετατροπή του αργού στα αντίστοιχα εμπορεύσιμα προϊόντα πρέπει να λάβουν χώρα ορισμένες διεργασίες. Η ατμοσφαιρική απόσταξη, η απόσταξη υπό κενό, η υδρογονοαποθείωση, η καταλυτική αναμόρφωση, η υδρογονοπυρόλυση, η καταλυτική πυρόλυση, η ισομερίωση και η αλκυλίωση είναι ορισμένες από τις κύριες διεργασίες που πραγματοποιούνται στα διωλιστήρια και τις πετροχημικές εγκαταστάσεις. Δυστυχώς οι διεργασίες αυτές παράγουν σημαντικές ποσότητες ρύπων, αρκετοί από τους οποίους είναι πολύ τοξικοί. Για αυτόν τον λόγο η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των εκροών των συγκεκριμένων εγκαταστάσεων είναι ένας τομέας μεγάλης σημασίας τόσο για την προστασία των υδάτινων αποδεκτών παγκόσμια όσο και για τις ίδιες τις βιομηχανίες που επιδιώκουν να συμμορφώνονται με την τοπική και παγκόσμια νομοθεσία.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας ήταν η εφαρμογή μαθηματικής προσομοίωσης σε διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων διωλιστηρίων και πετροχημικών εγκαταστάσεων. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το PetWin, ένα εμπορικό αλλά πολύ εξειδικευμένο προϊόν της εταιρείας Envirosim. Το PetWin χρησιμοποιεί το μοντέλο Βιομηχανικής Ενεργού Ιλύος/Αναερόβιας Χώνευσης (ASDMi) το οποίο είναι ιδανικό για την προσομοίωση διεργασιών επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων. Περιλαμβάνει αρκετά συστατικά, μεταβλητές κατάστασης και συναρτήσεις που λαμβάνουν υπόψη τις ενώσεις που απαντώνται συνήθως στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Ειδικά για τις δραστηριότητες των διωλιστηρίων και των πετροχημικών εγκαταστάσεων η ενσωμάτωση μοντέλων για την οξειδωση και την αναγωγή του θείου καθιστά το PetWin ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την επόπτευση, τον σχεδιασμό και την βελτιστοποίηση των εγκαταστάσεων επεξεργασίας που αντιμετωπίζουν αυτού του είδους τα ρεύματα. Στα πλαίσια της εργασίας έγινε και εκτενής αναφορά στα συστήματα Ενεργού Ιλύος και Βιοαντιδραστήρα Μembranών MBR καθώς και στα κύρια μοντέλα προσομοίωσης που έχουν προταθεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό για το Νερό (ASM1, ASM2, ASM3) καθώς και του προκαθορισμένου μοντέλου που χρησιμοποιείται από το PetWin (Industrial Activated Sludge/Anaerobic Digestion model – ASDMi).

Η περιοχή μελέτης ήταν η κύρια εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στην βιομηχανική ζώνη Porto Marghera στην Ιταλία. Η εγκατάσταση επεξεργασίας δέχεται τα απόβλητα κυρίως από πετροχημικές εγκαταστάσεις καθώς και άλλες βιομηχανίες. Μια πιλοτική εγκατάσταση, υποκλίμακα της κύριας, κατασκευάστηκε στο εσωτερικό της κεντρικής εγκατάστασης με σχετική ευελιξία αλλαγής διατάξεων και όδευσης ρευμάτων. Πέντε διαφορετικές διατάξεις εξετάστηκαν στα πλαίσια της εργασίας. Τα λειτουργικά δεδομένα και τα χαρακτηριστικά ποιότητας της τροφοδοσίας ελήφθησαν από την μελέτη των Di Fabio et al. 2009.

Η εγκατάσταση χρησιμοποιεί την τεχνολογία επεξεργασίας MBR για την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Κατά την διάρκεια της προσομοίωσης, λόγω της εμφάνισης συνθηκών έλλειψης φωσφόρου στην αερόβια δεξαμενή και τον βιοαντιδραστήρα MBR, αποφασίστηκε η προσθήκη δόσης PO₄-P. Επίσης για την ύπαρξη ευκολοδιασπάσιμου COD στην εισροή εφαρμόστηκε στην προσομοίωση όπως και κατά την λειτουργία της εγκατάστασης η προσθήκη εξωτερική δόσης οξικού οξέος.

Εκτός από τα πέντε σενάρια λειτουργίας που εξετάστηκαν, πραγματοποιήθηκε και μια ανάλυση ευαισθησίας για την διάταξη του πρώτου σεναρίου, το οποίο ήταν η ακριβής απεικόνιση της διαρρύθμισης της κεντρικής εγκατάστασης. Κατά την διάρκεια της ανάλυσης μελετήθηκαν η απόκριση του συστήματος σε περίπτωση υποδιπλασιασμού της δόσης PO₄-P καθώς και σε περίπτωση αύξησης της συγκέντρωσης του ολικού Θείου στα εισερχόμενα βιομηχανικά απόβλητα.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των σεναρίων καθώς και της ανάλυσης ευαισθησίας οδήγησαν σε αρκετά σημαντικά συμπεράσματα. Αρχικά, όπως φάνηκε, τα αποτελέσματα των εκροών από τις προσομοιώσεις είχαν μικρή μόνο απόκλιση σε σχέση με τις τιμές των εκροών που λήφθηκαν κατά την λειτουργία της πιλοτικής εγκατάστασης. Αυτό αποδεικνύει την αξιοπιστία του μοντέλου για την προσομοίωση των συγκεκριμένων διεργασιών. Λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων αμμωνιακού και νιτρικού αζώτου στο σύστημα, η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση ήταν αρκετά περιορισμένες. Η έλλειψη ουσιαστικής ποσότητας νιτρικού αζώτου στην ανακυκλοφορία, στις περισσότερες από τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν, είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία αναερόβιων συνθηκών στις θεωρητικά ανοξικές δεξαμενές. Από το φαινόμενο αυτό προέκυψε ένα σχετικά απροσδόκητο εύρημα. Και στην περίπτωση των βιομηχανικών αποβλήτων υπό καθεστώς έλλειψης νιτρικού αζώτου και οξυγόνου πραγματοποιείται βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Η σύσταση της βιομάζας επιβεβαίωσε την αυξημένη δραστηριότητα των πολύφωσφορικών βακτηρίων (PAO) στο σύστημα. Τα πολυφωσφορικά ήταν η κυρίαρχη ομάδα μικροοργανισμών στην βιομάζας σχεδόν σε όλα τα σενάρια, με την εξαίρεση του τρίτου (όπου οι συγκεντρώσεις του νιτρικού αζώτου στο ρεύμα ανακυκλοφορίας ήταν αυξημένη σε σχέση με τα υπόλοιπα σενάρια). Οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί (OHO) ήταν η δεύτερη σε πλήθος ομάδα ακολουθούμενοι από τα θειο-οξειδωτικά βακτήρια (SOB). Και άλλες ομάδες μικροοργανισμών όπως τα θειο-αναγωγικά βακτήρια (SRB) εμφανίζονταν επίσης σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις..

Ένα ακόμη σημαντικό συμπέρασμα που προέκυψε ήταν ότι από την δραστηριότητα των θειο-οξειδωτικών βακτηρίων (SRB) τα σουλφίδια των υγρών αποβλήτων μετατρέπονταν πλήρως σε θειικά. Η πλήρης οξείδωση των τοξικών σουλφιδίων σε θειικά θα μπορούσε να αποτελέσει ένα σημαντικό εργαλείο κατά την επεξεργασία εκροών δυλιστηρίων και πετροχημικών εγκαταστάσεων.

Επίσης από την ανάλυση ευαισθησίας φάνηκε πως υπάρχει σημαντικό περιθώριο μείωσης της δόσης PO₄-P , χωρίς μείωση απόδοσης του συστήματος, μέχρι την εμφάνιση συνθηκών έλλειψης φωσφόρου. Κατά την αύξηση συγκέντρωσης του ολικού θείου στα εισερχόμενα βιομηχανικά απόβλητα ακόμη και για 200mg/L παρατηρήθηκε σημαντική αναστολή της λειτουργίας των αυτοτροφικών μικροοργανισμών (νιτροποίηση). Μια σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του ολικού θείου θα είχε ως αποτέλεσμα μια σταδιακή αύξηση της αναστολής της δραστηριότητας των ετεροτροφικών μικροοργανισμών λόγω των συνθηκών χαμηλού pH. Η μοναδική ομάδα μικροοργανισμών που δεν επηρεάστηκε από την αύξηση του ολικού θείου ήταν τα θειο-οξειδωτικά βακτήρια(SOB).

Abstract

Crude oil and its products are key elements for many sectors of human society. Energy, automotion and plastics are only some of a big list of such important usages of these products. In order to convert crude oil to its commercial products several processes must take place. Atmospheric distillation, vacuum distillation, hydrodesulphurization, catalytic reforming, hydrocracking, catalytic cracking, isomerization, alkylation are some of the main processes undertaken in refineries and petrochemical plants. Unfortunately these processes produce several quantities of pollutants, some of which highly toxic. Therefore the industrial wastewater treatment for the effluent streams of these plants is a field of major importance both for the protection of global water bodies and for the industries in order for them to comply with the local and global legislation.

The scope of this study was the application of model simulation in refinery and petrochemical wastewater treatment processes. The software used was PetWin a commercial but highly specialized product of Envirosim. PetWin uses the Industrial Activated Sludge/ Anaerobic Digestion model which is ideal for simulation of industrial wastewater treatment processes. It includes several components, state variables and functions that take into consideration compounds that are common in industrial wastewater. Especially for refining and petrochemical activity wastewater the incorporation of Sulphur oxidation and reduction models turns it into a quite a useful tool for the monitoring, design and optimization of treatment plants that deal with these kind of streams. Extensive reference on Activated Sludge and MBR Systems as well as the main simulation models such as the ones proposed by International Water Association (ASM1, ASM2, ASM3) and the ones used by the PetWin software (Industrial Activated Sludge/ Anaerobic Digestion model – ASDMi) were presented throughout the context of this study.

The site of survey was the main wastewater treatment plant at the industrial zone of Porto Marghera in Italy. The treatment plant receives wastewater mainly from petrochemical plants but also other industries. A pilot plant, sub-scale of the main, was set inside the full scale plant in order to provide the ability test different configurations of stream processing. Five different configurations were considered within this study. The operational, influent and effluent data of these configurations were taken from the study of Di Fabio et al. 2009.

The plant uses the MBR treatment technology to deal with the influent industrial wastewater. During the simulation due to low phosphorus conditions occurrence in aerobic and MBR tanks, an additional dosage of PO₄-P was decided. Also in order to have substantial readily biodegradable concentrations in the influent stream an external acetic acid dosage was implemented during the operation of the plant, this additional dosage was also taken into consideration as an extra influent stream in this study.

In the first pilot plant configuration the influent enters the second anoxic tank where it is mixed with the recirculation and the PO₄-P and acetic acid additional dosage streams. The mixture then moves on to the aerobic reactor and then before it enters the MBR reactor, part of it recirculates back to the first anoxic tank which feeds the second anoxic. The MBR reactor keeps the solids allowing only the clean effluent water through its membrane pores. The sludge created and accumulated in the MBR tank is then majorly recirculated back to the first anoxic tank, in order to retain a sustainable biomass content. A small quantity of the sludge is discharged as excess sludge to receive further proper treatment.

In the second plant configuration the industrial influent, recirculation, PO₄-P and acetic acid mixture directly enters the aerobic reactor. The aerobic tanks effluent partly then recirculates back to the first and second anoxic tanks in a raw to feed back the aerobic reactor. The other part that moves on to the MBR reactor is split between the clean effluent that moves through the pores of the membranes and the retained solids that remain at the reactor. The sludge that is created and accumulated in the MBR reactor is mainly recirculated back to the first anoxic tank. The rest is discharged as sludge excess for further treatment. The main difference of this configuration and the first is the increased capacity of the recirculation stream.

The third configuration has more similarities to the first than to the second configuration. Its only actual difference to the first is the addition of the external acetic acid dosage that now enters the system before the aerobic reactor.

The fourth and fifth configurations are almost the same. The industrial influent wastewater, the PO₄-P and sludge recirculation streams enter the anoxic tank then move on to the aerobic reactor and finally enter the MBR reactor. The clean effluent moves through the membrane pores while the solids are retained. The main stream of the sludge produced is recirculated and a small quantity is discharged as excess sludge. The main differences between the fourth and fifth configurations is the absence of an external acetic acid dosage additional stream at the entrance of the anoxic tank at the fifth simulation configuration. This is decision is mainly associated with the higher organic and nutrients' loads of the influent stream that is treated in the fifth scenario.

A sensitivity analysis was also performed for the first configuration, that was an actual depiction of the original full scale plant configuration. During this analysis the system's response to PO₄-P dosage halving and gradual increase of total Sulphur concentration in the industrial influent were also studied.

The results both for the scenarios' simulations and the sensitivity analysis's simulations led into quite interesting conclusions. First of all the evaluation of the simulation effluent results showed that there was only little deviation between these values and the ones attained by the operational data. This showed that the simulation model was quite reliable to deal with these kind of processes. Due to low ammonia nitrogen and nitrate nitrogen concentrations in the system, nitrification and denitrification was quite limited. The lack of substantial nitrate nitrogen in the recirculation, in most of the cases, resulted in the creation of mainly anaerobic conditions in the anoxic-considered tanks. This led to a quite unexpected finding. Biological phosphorus removal was possible when this lack of nitrate nitrogen occurred. The microorganism fractionation also confirmed the phosphate accumulating organism (PAO) activity in the system. The PAOs fraction was the dominant group of the biomass in all scenarios, with the exception of the third (where nitrate nitrogen concentration was slightly higher in the recirculation stream). The ordinary heterotrophic organisms (OHO) were the second in place followed by the sulfur oxidizing biomass (SOB). Several other groups of microorganisms such as sulfur reducing biomass (SRB) were also present in lower concentrations.

Another quite interesting conclusion was that sulfur oxidizing bacteria's (SRB) activity totally converted the influent sulfides to sulfates. The full oxidation of the toxic sulfides to sulfates could be an important tool when dealing with wastewater effluents sourcing from refineries and petrochemical plants.

Also the sensitivity analysis showed that there is still a margin available for deterioration of PO₄-P dosage until low phosphorus conditions occur while on the other hand an increase of total sulfur concentration in the industrial influent even at 200mg/L would cause serious inhibition to autotrophic microorganisms (nitrification) and a gradual increase of the total sulfur's concentration would gradually increase its inhibition effect to the heterotrophs also due to low pH conditions. The only group that remained unaffected by total sulfur concentration alterations were the sulfur oxidizing bacteria (SOB).

1 Εισαγωγή

1.1 Στόχος Εργασίας

Αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας είναι η εφαρμογή υπολογιστικών μοντέλων για την προσομοίωση των διεργασιών που πραγματοποιούνται κατά την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων από μια εγκατάσταση βιολογικής επεξεργασίας με αντιδραστήρα MBR. Πιο συγκεκριμένα εξετάζονται πέντε διαφορετικές προσομοιώσεις σεναρίων πιλοτικής λειτουργίας που πραγματοποιήθηκαν και πειραματικά στην κεντρική εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων της βιομηχανικής ζώνης Porto Marghera στην Βενετία. Σε κάθε προσομοίωση χρησιμοποιήθηκαν τα λειτουργικά δεδομένα των πιλοτικών εγκαταστάσεων που λειτούργησαν πειραματικά ως υποκλίμακα της πλήρους εγκατάστασης καθώς και τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά ποιότητας εισερχόμενων αποβλήτων που υπήρχαν και στα πραγματικά πειράματα. Μια διαφορά αφορούσε στην θερμοκρασία που κατά τις προσομοιώσεις θεωρήθηκε σταθερή στους 20°C, ενώ στην πιλοτική λειτουργία διατηρούνταν συνεχώς πάνω από τους 23°C. Λόγω επίσης των χαμηλών συγκεντρώσεων COD και φωσφόρου στην είσοδο απαιτήθηκε η προσθήκη ποσότητας οξικού οξέος και διαλυτού PO₄ συγκεντρώσεων 85 g/L και 1 g/L αντίστοιχα.

Οι άξονες στους οποίους κινήθηκε η παρούσα εργασία ήταν η σύγκριση- αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων με τα δεδομένα που προέκυψαν από την πιλοτική λειτουργία καθώς και η σύγκριση των σεναρίων ως προς την απόδοση μεταξύ τους.

Επίσης μελετήθηκε και η απόκριση ενός συστήματος στις μεταβολές κάποιων παραμέτρων σχετικών με τη ποιότητα της τροφοδοσίας της εισροής στην εγκατάσταση. Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκε η περίπτωση υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης της δόσης φωσφόρου αλλά και η αύξηση της συγκέντρωσης του ολικού θείου στα εισερχόμενα βιομηχανικά απόβλητα. Οι δυο αυτές περιπτώσεις θα μπορούσαν να είναι πραγματικά σενάρια λόγω δυσλειτουργιών και θα απαιτούσαν ενέργειες από το προσωπικό της εγκατάστασης επεξεργασίας και με αυτό τον σκοπό εξετάστηκαν.

1.2 Καινοτομίες

Παρά την ιδιαίτερα ανεπτυγμένη χρήση υπολογιστικών προγραμμάτων για την προσομοίωση διεργασιών επεξεργασίας αστικών λυμάτων στα πλαίσια της έρευνας, του σχεδιασμού εγκαταστάσεων αλλά και τις βελτιστοποίησης λειτουργίας τους, η χρήση αντίστοιχων υπολογιστικών προγραμμάτων εξειδικευμένων στις διεργασίες επεξεργασίας βιομηχανικών λυμάτων βρίσκεται σε βρεφικό στάδιο παγκοσμίως. Στην Ελλάδα μάλιστα οι προσομοιώσεις που πραγματοποιούνται για αυτού του είδους τα συστήματα χρησιμοποιούν συμβατικά μη-εξειδικευμένα υπολογιστικά προγράμματα.

Το πρόγραμμα PetWin έχει δημιουργηθεί για την προσομοίωση διεργασιών επεξεργασίας βιομηχανικών και κυρίως πετρελαϊκών υγρών αποβλήτων με την χρήση του ενσωματωμένου μοντέλου ASDMi (Industrial Activated Sludge Model) αλλά και δυνατότητα χρήσης των μοντέλων ASM. Η εξειδίκευση του συγκεκριμένου υπολογιστικού πακέτου δίνει ένα σημαντικό πλεονέκτημα στον χρήστη του έναντι στον χρήστη ενός συμβατικού προγράμματος προσομοίωσης. Επιτρέπει στον χρήστη να εξετάσει την πορεία και τις μεταβολές σημαντικών χαρακτηριστικών του συγκεκριμένου τύπου αποβλήτων (συγκεντρώσεις σουλφιδίων και

υδρογονανθράκων) που δεν θα ήταν εφικτό να μελετηθούν από οποιοδήποτε άλλο μη-εξειδικευμένο πρόγραμμα.

Στην συγκεκριμένη εργασία πέραν της χρήσης του εξειδικευμένου λογισμικού αλλά και της σύγκρισης των σεναρίων ως προς την απόδοση της για την εύρεση της βέλτιστης διαμόρφωσης, μελετήθηκε και η απόκριση του συστήματος σε περίπτωση διαταραχής της ποιότητας τροφοδοσίας για δυο διαφορετικούς σημαντικούς παράγοντες. Ιδιαίτερα για το θείο η παρακολούθηση της πορείας και των μεταβολών του και πολύ περισσότερο της απόκρισης του συστήματος σε τυχόν μεταβολή της συγκέντρωσης εισόδου του δεν θα ήταν εφικτές. Αυτό καθιστά την συγκεκριμένη ανάλυση ευαισθησίας σημείο καινοτομίας για την μελέτη των συγκεκριμένων διεργασιών.

1.3 Διάρθρωση Εργασίας

Στο 2^ο κεφάλαιο παρατίθεται η βιβλιογραφική ανασκόπηση, όπου γίνεται αναφορά στα απόβλητα που δημιουργούνται από τις διεργασίες επεξεργασίας αργού πετρελαίου και προϊόντων του στα διυλιστήρια και τις πετροχημικές εγκαταστάσεις καθώς και στις μεθόδους διαχείρισης τους από την νομοθεσία αλλά και τις εταιρείες.

Στο ίδιο κεφάλαιο αναπτύσσονται τα δυο κύρια συστήματα που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων παγκοσμίως. Το Σύστημα Ενεργού Ιλύος και το Σύστημα Μembrανών MBR. Στην συνέχεια του κεφαλαίου αναπτύσσονται τα πιο γνωστά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση των διεργασιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με το σύστημα ενεργού ιλύος. Τα μοντέλα αυτά, με τις ονομασίες ASM1, ASM2, ASM3 ,είναι δημιουργίες του Διεθνούς Οργανισμού για το Νερό (IWA - International Water Association).

Τέλος γίνεται μια μικρή αναφορά στον πρόγονο αλλά και βάση δημιουργίας του PetWin, το πρόγραμμα BioWin που αποτελεί γνωστό και ευρείας χρήσης εργαλείο προσομοίωσης των διεργασιών επεξεργασίας αστικών και οικιακών λυμάτων.

Στο 3^ο κεφάλαιο αρχικά γίνεται αναφορά στο υπολογιστικό πρόγραμμα PetWin αλλά και το μοντέλο προσομοίωσης ASDMi που χρησιμοποιεί. Ακολουθεί μια περιγραφή της περιοχής μελέτης της βιομηχανικής ζώνης Porto Marghera και πιο συγκεκριμένα της κεντρικής εγκατάστασης επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Στη συνέχεια αναπτύσσονται οι πέντε διαρρυθμίσεις λειτουργίας της πιλοτικής εγκατάστασης που αποτελεί μικροκλίμακα της κεντρικής εγκατάστασης.

Στο 4^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για κάθε σενάριο που εξετάστηκε καθώς και για την ανάλυση ευαισθησίας ως προς την ροή τροφοδοσίας φωσφόρου και την συγκέντρωση ολικού θείου στα εισερχόμενα βιομηχανικά υγρά απόβλητα.

Τέλος στο 5^ο κεφάλαιο συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την ολοκλήρωση της μελέτης καθώς και προτάσεις για σημεία μελλοντικής έρευνας και βελτιστοποίησης της μεθόδου επόπτευσης και ρύθμισης των συγκεκριμένων μοντέλων.

2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

2.1 Πετρελαϊκά Απόβλητα

Το πετρέλαιο αποτελεί πηγή παραγωγής χρήσιμων προϊόντων της που διευκολύνουν την καθημερινή ζωή των ανθρώπων καθώς και των περισσότερων καυσίμων που είναι απαραίτητα για την καθημερινή λειτουργία αναγκαίου εξοπλισμού της σύγχρονης ανθρώπινης κοινωνίας. Για την δημιουργία όμως αυτών των ιδιαίτερα χρήσιμων προϊόντων του πετρελαίου είναι απαραίτητη η επεξεργασία τους σε διυλιστήρια και πετροχημικές εγκαταστάσεις. Στα πλαίσια αυτή της επεξεργασίας παράγονται αναπόφευκτα και πολλά απόβλητα στερεάς, υγρής και αέριας φύσης.

Οι πετροχημικές εγκαταστάσεις και τα διυλιστήρια παράγουν μεγάλες ποσότητες αποβλήτων που προκύπτουν από τις διάφορες διεργασίες όπως :

- Απόσταξη υπό κενό
- Αφαλάτωση
- Καταλυτική πυρόλυση
- Υδρογονοπυρόλυση
- Καταλυτική αναμόρφωση
- Αλκυλίωση
- Ισομερισμός
- Υδρογονοεπεξεργασία
- Απόβλητα μονάδας απογύμνωσης όξινων υδάτων
- Απόβλητα μονάδας γλύκανσης κηροζίνης
- Διάφορες εξυδατώσεις δεξαμενών, αντλιών κ.λπ.
- Νερά έρματος
- Όμβρια λύματα
- Αστικά λύματα
- Κύκλωμα ψύξης με γλυκό νερό
- Κύκλωμα ψύξης με θαλασσινό νερό.

Τα έλαια και οι υδρογονάνθρακες είναι οι κύριοι ρύποι που απαντώνται στα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από τις διεργασίες των διυλιστηρίων. Άλλοι ρύποι που υπάρχουν στα απόβλητα αυτά είναι το υδρόθειο, η αμμωνία, οι φαινόλες, τα βενζόλια, τα κυάνια και αιωρούμενα στερεά που περιέχουν μέταλλα και ανόργανα ενώσεις.

Αρκετές ενώσεις, όπως χημικά που χρησιμοποιούνται στα διυλιστήρια για έλεγχο της διάβρωσης, την μείωση του γαλακτώματος στους αφαλατωτές, αλλά και διάφορους άλλους λόγους, επιπρόσθετα εκείνων που ήδη εμπεριέχονται στο αργό πετρέλαιο μπορεί να ληφθούν ως ρύποι στα υγρά απόβλητα σύμφωνα με τον Burks (1982). Πολλά βαρέα μέταλλα, ιδίως χρωμικά, είναι συνήθεις αναστολείς διάβρωσης που επιλέγονται από τα διυλιστήρια. Ο χαλκός και το χρώμιο είναι τα δυο μέταλλα που απαντώνται πιο συχνά στην εκροή υγρών αποβλήτων μιας πετροχημικής εγκατάστασης.

Οι εκροές των διυλιστηρίων θεωρούνται ρύποι άμεσης προτεραιότητας εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων σε αυτές. Οι πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις είναι τοξικές και τείνουν να είναι πιο ανθεκτικές στο περιβάλλον σύμφωνα με τους Mgrayanaand και Battikhi (2005) αλλά και τον Wake (2005). Εμπεριέχουν μια μεγάλη ποικιλία ρύπων σε ποικίλες συγκεντρώσεις που γενικά θεωρούνται επιβλαβείς. Η μειωμένη παραγωγή των αλγών (σημαντικού κρίκου της τροφικής αλυσίδας) που παρατηρείται στα υδατικά σώματα που δέχονται εκροές διυλιστηρίων έχει αποδοθεί στα αποτελέσματα αυτών των ενώσεων (όπως αναφέρουν οι El-Naas et al. (2009). Η αποδέσμευση υγρών αποβλήτων υψηλών συγκεντρώσεων οργανικής ύλης σε υδατικά σώματα έχει ως αποτέλεσμα πλεονάζουσα κατανάλωση οξυγόνου από τα βακτήρια. Τα έλαια και τα γράσα είναι κολλώδους φύσης, συνεπώς τείνουν να συγκεντρώνονται και να βουλώνουν τους αγωγούς και τις σωληνώσεις αποχέτευσης προκαλώντας δυσάρεστες οσμές και διάβρωση των αγωγών αποχέτευσης υπό αναερόβιες συνθήκες. Επίσης παρεμβαίνουν στις διεργασίες των μονάδων σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων καθώς επιπλέουν ως μια επίστρωση στην επιφάνεια του νερού. Επιπρόσθετα κολλούν στις σωληνώσεις και τα τοιχώματα εμποδίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την λειτουργία των στραγγιστών και των φίλτρων σύμφωνα με τους Xu and Zhu (2004).

Οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν μια σημαντική απειλή για το περιβάλλον λόγω της εξαιρετικής τοξικότητας τους όπως αναφέρουν οι Kavithaand and Palanivelu (2004), της σταθερότητας τους, της βιοσυσσώρευσης τους και της ικανότητας τους να παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλες περιόδους. Γενικά είναι καρκινογόνες, προκαλούν σημαντικές βλάβες και απειλούν τα υδατικά σώματα του οικοσυστήματος καθώς και την ανθρώπινη υγεία.

Τα συστατικά του αζώτου και του θείου της εκροής είναι πολύ τοξικά και εντοπίζονται με την μορφή αμμωνίας και υδροθείου (H_2S) αντίστοιχα. Σε υδατική μορφή το υδρόθειο υπάρχει σε ισορροπία με το δισουλφίδιο (HS^-) και το σουλφίδιο (S_2^-), το τελευταίο εκ των δυο αποτελεί και την πιο ανηγμένη μορφή. Το σουλφίδιο έχει μια υψηλή ζήτηση οξυγόνου $2 \text{ molO}_2/\text{L} \cdot \text{molS}_2^-$, συνεπώς συνεισφέρει σημαντικά στην μείωση οξυγόνου όπως αναφέρουν οι Poulton et al., (2002). Αυτό προκαλεί μαζική αύξηση της θνησιμότητας των ψαριών όταν ξεπεραστεί η οριακή τιμή των $0,5 \text{ mg/L}$ για ψάρια γλυκού ή θαλασσινού νερού σύμφωνα με τους Diya'uddeen et al. (2011).

Όταν ένα διυλιστήριο συνδέεται με παραγωγή χημικών αρκετά χημικά συστατικά μπορεί να υπάρχουν στην εκροή πέραν των υδρογονανθράκων και άλλων ενώσεων της κατεργασίας του πετρελαίου. Χρησιμοποιημένη καυστική σόδα και άλλα επικίνδυνα απόβλητα είναι δυνατόν να παραχθούν σε σημαντικές ποσότητες. Αυτού του είδους οι ενώσεις είναι απαραίτητο να απομακρυνθούν επαρκώς.

Τα υγρά απόβλητα της πετροχημικής βιομηχανίας συνήθως χαρακτηρίζονται από σημαντικές συγκεντρώσεις διαλυμένων στερεών, COD, BOD, έλαια και γράσα, σουλφίδια, αμμωνία, φαινόλες, υδρογονάνθρακες, βενζόλια, τολουόλια, αιθυλοβενζόλια, ξυλόλια, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) αλλά και βαρέα μέταλλα.^{[1],[2]}

2.1.1 Είδη Πετρελαϊκών Αποβλήτων

Στερεά Απόβλητα

Στις πετροχημικές εγκαταστάσεις και τα διυλιστήρια παράγονται πολλών ειδών στερεά απόβλητα. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας θα αναφερθούν επιγραμματικά και δεν θα αναπτυχθούν καθώς δεν αποτελούν αντικείμενο της έρευνας. Στα διάφορα είδη στερεών αποβλήτων

συμπεριλαμβάνονται εξαντλημένοι καταλύτες, χρησιμοποιημένη αλούμινα, χρησιμοποιημένα υλικά απορρόφησης όπως ενεργός άνθρακας, χρησιμοποιημένα μοριακά κόσκινα ή φίλτρα, κωκ ως υπόλειμμα καύσης, εξαντλημένες ρητίνες ιοντεναλλαγής, πισσούχα υπολείμματα, χαλαζιακή άμμος από αμμόφιλτρα, πυροφορικά υλικά, ξυλεία, χαρτί, μπαταρίες, scrap, παλαιά βαρέλια, υπολείμματα αμμοβολών, χρησιμοποιημένες συσκευασίες χημικών, οικοδομικά υλικά, χρησιμοποιημένοι λαμπτήρες φθορισμού, χρώματα ρυπασμένα από PCBs, χρώματα ρυπασμένα από ελαιώδη, δοχεία από χρώματα και διαλύτες, παλαιός ηλεκτρολογικός εξοπλισμός, υλικά μονώσεων, αμιαντούχα υλικά, ραδιενεργές πηγές, ξηρή σκόνη πυρόσβεσης, λάστιχα αυτοκινήτων, μέσα ατομικής προστασίας, ρυπασμένες συσκευασίες από ελαιώδη, σκόνη λεβήτων αλλά και αστικά απόβλητα.

Υγρά Απόβλητα

Εκτός των αρκετών στερεών αποβλήτων στην πετροχημική βιομηχανία και τα διυλιστήρια παράγονται και πολλά υγρά απόβλητα στα οποία θα γίνει εκτενής αναφορά καθώς αποτελούν αντικείμενο της έρευνας της παρούσας εργασίας.

Ανάλογα με το είδος τους, στα υγρά απόβλητα εφαρμόζεται διαφορετική διαχείριση.

Ελαιώδη υγρά απόβλητα

Τα ελαιώδη υγρά απόβλητα που προκύπτουν από της μονάδες λειτουργίας αλλά και τις εξυδατώσεις δεξαμενών. Συνήθως έχουν έλθει σε επαφή με τα ρευστά των διεργασιών του διυλιστηρίου και εκτός από έλαια μπορεί να περιέχουν υδροθείο, αμμωνία και φαινόλες. Τα περισσότερα οδηγούνται στην μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, τα όξινα στην μονάδα απογύμνωσης.

Στους χώρους φόρτωσης ή σε προβλήτες ενδέχεται να υπάρχουν δεξαμενές προσωρινής αποθήκευσης υγρών αποβλήτων οι οποίες διαθέτουν το περιεχόμενο τους ανά περιόδους στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Τα νερά έρματος των δεξαμενοπλοίων επεξεργάζονται σε ειδικά τμήματα κατεργασίας έρματος στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Όταν πρόκειται για υγρά ελαιώδη απόβλητα τρίτων εταιρειών (που διαθέτουν τις απαιτούμενες άδειες) και αντιστοιχούν αποκλειστικά στον κωδικό E.K.A. 130401*, 130402*, 130403*, 130506*, 130508*, 130703*, 160708* και 190207*. Σε περίπτωση μικρών ποσοτήτων τα υγρά απόβλητα διατίθενται στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων των εγκαταστάσεων..

Μη ρυπασμένα όμβρια ύδατα

Τα μη ρυπασμένα όμβρια ύδατα συλλέγονται σε ανεξάρτητο δίκτυο συλλογής ομβρίων υδάτων της εγκατάστασης και οδεύουν στον υδάτινο αποδέκτη. Τα όμβρια ύδατα στους χώρους των μονάδων, που ενδεχόμενα περιέχουν ελαιώδη υγρά, μέσω υπονόμων, οδηγούνται στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Τα όμβρια που συλλέγονται στις λεκάνες ασφαλείας των δεξαμενών οδηγούνται συνήθως στο δίκτυο μη ελαιωδών. Σε περίπτωση ρύπανσης οδηγούνται στο δίκτυο των ελαιωδών.

Αστικά Λύματα

Σε αυτή την κατηγορία υπάγονται τα λύματα προσωπικού. Τα αστικά λύματα οδηγούνται στους βόθρους (σηπτικές δεξαμενές) ή τους υπονόμους της εγκατάστασης. Στην περίπτωση των βόθρων τα λύματα συλλέγονται από βυτία και μεταφέρονται σε εξωτερικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Εναλλακτικά μπορεί να οδεύουν στις μονάδες επεξεργασίας (Βιολογικοί Καθαρισμοί) των εγκαταστάσεων.

Υγρά Απόβλητα Πύργων Ψύξης

Τα υγρά απόβλητα των πύργων ψύξης οδεύουν στην δεξαμενή service water και στην συνέχεια μαζί με την εκροή της μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων οδεύουν προς τον τελικό υδάτινο αποδέκτη.

Θαλασσινό Νερό Ψύξης

Το θαλασσινό νερό που χρησιμοποιείται για την ψύξη παλαιών μονάδων μετά την χρήση του αφού την διέλευση του μέσω ελαιοπαγίδας οδηγείται στην θάλασσα. Τα έλαια που συκρατούνται οδηγούνται στην δεξαμενή έρματος της μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Ιλύες

Ελαιώδεις Ιλύες (αφυδατωμένες ή μη)

Σε αυτό το είδος περιλαμβάνονται όλα τα ελαιώδη στερεά απόβλητα που παράγονται από τον καθαρισμό των δεξαμενών, των μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και από άλλες διεργασίες των εγκαταστάσεων (E.K.A. 050102*, 050103*, 050106). Οι ιλύες που περιέχουν μόλυβδο, υδράργυρο ή άλλες τοξικές ουσίες ανήκουν σε διαφορετική κατηγορία και έχουν ειδική διαχείριση. Οι παραπάνω ποσότητες συλλέγονται σε κατάλληλα βαρέλια και εφαρμόζεται η προβλεπόμενη διαδικασία. Εναλλακτικά μπορούν να υποστούν επεξεργασία στις εγκαταστάσεις, ώστε να αφυδατωθούν (αφυδατωμένες ελαιώδεις ιλύες E.K.A. 130502*) και μετά να αποθηκευτούν προσωρινά εφόσον υπάρχει ειδική αναφορά στους Περιβαλλοντικούς Όρους της εγκατάστασης. Τα διαχωριζόμενα υγρά οδηγούνται στην μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Μη Ελαιώδεις Ιλύες (Βιολογική)

Προκύπτει από τις δεξαμενές αερισμού της μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Είναι μη επικίνδυνο απόβλητο καθώς δεν περιέχει επικίνδυνες ουσίες (E.K.A. 190811). Οι ποσότητες της βιολογικής ιλύος συλλέγονται σε ειδικούς κάδους και απομακρύνονται για οριστική διαχείριση από τρίτους εφαρμόζοντας την προβλεπόμενη διαδικασία.

Απόβλητα Χημείου

Ιδιαίτερη κατηγορία αποτελούν τα απόβλητα χημείου τα οποία είναι μικρές ποσότητες δειγμάτων επιμολυσμένων με χλωριωμένους υδρογονάνθρακες (140603*), που περιέχονται σε ειδικά αντιδραστήρια και θεωρούνται επικίνδυνα απόβλητα. Οι μικρές αυτές ποσότητες δεν απορρίπτονται στην αποχέτευση αλλά συγκεντρώνονται σε ειδικά βαρέλια με κατάλληλη σήμανση και απομακρύνονται για οριστική διάθεση σε τρίτους σύμφωνα με την προβλεπόμενη διαδικασία των εγκαταστάσεων.^{[2],[3]}

2.1.2. Ποιοτικός Χαρακτηρισμός Πετρελαϊκών Αποβλήτων και Καταλοίπων (ΠΑΚ)

Βάσει του Ευρωπαϊκού Καταλόγου Αποβλήτων (ΕΚΑ) τα πετρελαϊκά απόβλητα κατατάσσονται σε δυο κύριες κατηγορίες. Αφενός τα Απόβλητα Λιπαντικά Έλαια (ΕΛΑ) στα οποία περιλαμβάνονται όλα τα λιπαντικά έλαια ορυκτής, συνθετικής ή μικτής βάσης τα οποία είναι ακατάλληλα για την χρήση που είχε προβλεφθεί γι' αυτά αρχικά. Αφετέρου τα Βιομηχανικά Πετρελαϊκά Απόβλητα και Κατάλοιπα (ΒΠΑΚ) στα οποία περιλαμβάνονται όλα τα ΠΑΚ που παράγονται σε χερσαίους χώρους, μονάδες αλλά και εγκαταστάσεις βιομηχανικής ή βιοτεχνικής δραστηριότητας. Και τα δυο είδη αποβλήτων συνιστούν επικίνδυνα απόβλητα. Τα ΑΛΕ χαρακτηρίζονται από τουλάχιστον τρεις ιδιότητες που τα καθιστούν επικίνδυνα. Είναι επιβλαβή, καρκινογόνα και οικοτοξικά. Αντίστοιχα τα ΒΠΑΚ χαρακτηρίζονται τουλάχιστον από δυο ιδιότητες που τα καθιστούν επικίνδυνα. Είναι επιβλαβή, καρκινογόνα κατηγορίας 3 (περιέχουν 0,1% κ.β. ενώσεις ελαφρών κλασμάτων πετρελαίου), καρκινογόνα κατηγορίας 2 (περιέχουν 1% κ.β. ενώσεις μεσαίων κλασμάτων πετρελαίου). Τα ΑΛΕ συνήθως προκύπτουν ως απόβλητα ελαίων μεταλλοτεχνίας, υδραυλικών ελαίων, ελαίων μηχανών εσωτερικής καύσης και ελαίων μόνωσης και μεταφοράς θερμότητας. Τα ΒΠΑΚ είναι συνήθως απόβλητα δύλισης πετρελαίου, καθαρισμού φυσικού αερίου, διεργασιών πυρόλυσης υδρογονανθράκων, οργανικών χημικών διεργασιών, θερμικών διεργασιών, απόβλητα από μορφοποίηση και γενικότερα επεξεργασία μετάλλων και πλαστικών, απόβλητα οργανικών διαλυτών και τέλος απόβλητα από μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων.

Πίνακας 2.1: Είδη αποβλήτων και σχετική νομοθεσία.^[4]

Βασικό Περιεχόμενο	Τύπος & Κωδικοποίηση Διατάγματος	Εναρμόνιση	Παρατηρήσεις
Χρησιμοποιημένα Ορυκτέλαια	Νόμος 2939/2001	Οδηγία 94/62/ΕΚ	Τροποποιείται από την ΚΥΑ 9268/469/2007 και το Νόμο 3854/2010
	Προεδρικό Διάταγμα 82/2004	Οδηγία 75/439/ΕΟΚ Οδηγία 87/101/ΕΟΚ	Καταργεί την ΚΥΑ 98012/2001/1996
Στερεά Απόβλητα	Κοινή Υπουργική Απόφαση 50910/2727/2003	Οδηγία 91/156/ΕΟΚ Απόφαση 2000/532/ΕΚ	Καταργεί τις ΚΥΑ 69728/824/1996, ΚΥΑ 113944/1997, ΚΥΑ 14312/1302/2000, ΚΥΑ 26469/1501/Ε103/2003 Τροποποιείται από το Νόμο 4042/2012
	Νόμος 4042/2012	Οδηγία 2008/98/ΕΚ	Τροποποιεί το Νόμο 1650/1986 και τις ΚΥΑ 50910/2727/2003, ΚΥΑ 13588/725/2006 Καταργεί τις ΚΥΑ Ε1β/221/1965, ΚΥΑ Γ1/17381/1971, ΚΥΑ Γ4/1305/1974, ΚΥΑ 133551/2008, ΚΥΑ 49541/1424/1986
Επικίνδυνα Απόβλητα	Κοινή Υπουργική Απόφαση 13588/725/2006 & 24944/1159/2006	Οδηγία 91/689/ΕΟΚ Οδηγία 2000/532/ΕΚ	Καταργεί τις ΚΥΑ 72751/3054/1985, ΚΥΑ 19396/1546/1997 Τροποποιείται από την ΚΥΑ 8668/2007 Τροποποιείται από το Νόμο 4042/2012
PCBs και PCTs	Κοινή Υπουργική Απόφαση 7589/731/2000	Οδηγία 96/59/ΕΚ	Συμπληρώνει την ΚΥΑ 72751/3054/1985
Αποτέφρωση Αποβλήτων	Κοινή Υπουργική Απόφαση 22912/1117/2005	Οδηγία 2000/76/ΕΚ	Καταργεί την ΚΥΑ 2487/455/1999
Αέριες Εκπομπές από Επεξεργασία Οργανικών Διαλυτών	Κοινή Υπουργική Απόφαση 437/2005/2006	Οδηγία 1999/13/ΕΚ Οδηγία 2004/42/ΕΚ	

2.1.3. Μέθοδοι Διαχείρισης

Η υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων από τις πετροχημικές και διυλιστηριακές εκροές και η έρευνα για ένα καθαρότερο περιβάλλον, αποτέλεσε αυξημένης επίγνωσης της επικίνδυνης σύστασης αυτών των εκροών οδήγησε σε ποικίλες νομοθεσίες περιβαλλοντικής προστασίας και στον καθορισμό των μέγιστων ορίων αποδέσμευσης κάθε συστατικού υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

Πίνακας 2.2 : Ελάχιστα καθορισμένα όρια αποδέσμευσης για διυλιστηριακές εκροές.
(Diya'uddeen et al. 2011)^[1]

pH	COD	BOD	Έλαια & Γράσσα	Αιωρούμενα	Αμμωνιακό	Βιβλιογραφία
6-9	100	10-15	10	70	15	Ma et al. (2009)
	100	40				Hami et al. (2007)
6-7	200		23			Santos et al. (2006)

Οι κανονισμοί της Υπηρεσίας Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. ρυθμίζουν τις εκροές από την παραγωγή οργανικών χημικών, πλαστικών και συνθετικών ινών (OCPSF). Υπό την αιγίδα της Δράση για Καθαρό Νερό, η EPA (Environmental Protection Agency) ψήφισε όρια εκροών και πρότυπα προεπεξεργασίας για των έλεγχο των συγκεκριμένων εκροών. Οι κανονισμοί αυτοί κωδικοποιούνται στον Κώδικα Ομοσπονδιακού Μητρώου στο 40 CFR υποκεφάλαιο N. Οι κανονισμοί για την κατηγορία των οργανικών χημικών, των πλαστικών και τις συνθετικών ινών κωδικοποιούνται στο CFR τμήμα 414. Οι κανονισμοί στο τμήμα 414 καθιερώνουν τα όρια εκροών για τρεις συνήθεις ρύπους (βιοχημική ζήτηση οξυγόνου πέντε ημερών (BOD5), ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) και pH) για άμεση απόρριψη (οι πηγές παραγωγής απορρίπτουν απευθείας σε επιφανειακά ύδατα) καθώς και όρια για τα απαιτούμενα πρότυπα προεπεξεργασίας για συγκεκριμένους τοξικούς ρύπους για άμεση και έμμεση απόρριψη (οι πηγές παραγωγής απορρίπτουν σε ένα POTW (Publicly Owned Treatment Works) – Δημόσιο Χώρο Επεξεργασίας).

Τα όρια για άμεση απόρριψη διαφέρουν ανάλογα με το αν ο παραγωγός χρησιμοποιεί βιολογική επεξεργασία ή μη-βιολογική επεξεργασία ως τελική διεργασία επεξεργασίας.

Τόσο οι νέοι όσο και οι υπάρχοντες παραγωγοί άμεσης απόρριψης που παράγουν πάνω από 5 εκατομμύρια κιλά προϊόντων OCPSF τον χρόνο υπόκεινται σε όρια εκροών για το BOD5, τα TSS και το pH καθώς και άλλους επιλεγμένους τοξικούς ρύπους προτεραιότητας. Οι παραγωγοί άμεσης απόρριψης που παράγουν λιγότερα από 5 εκατομμύρια κιλά προϊόντων OCPSF τον χρόνο υπόκεινται μόνο σε όρια για το BOD5, τα TSS και το pH και όχι για τους τοξικούς ρύπους προτεραιότητας.

Οι νέοι και οι υπάρχοντες παραγωγοί έμμεσης απόρριψης οφείλουν να συμμορφωθούν με τα πρότυπα προεπεξεργασίας του υποτιμήματος K, αν παράγουν προϊόντα ή ομάδες προϊόντων που καθορίζονται στο τμήμα 40 CFR 414.11.

Πίνακας 2.3 : Τμήμα 414 EPA 40 CFR.^[1]

Τύπος Απόρριψης	Ρυθμιζόμενες Παράμετροι
Άμεση απόρριψη: Παραγωγή έως και $5 \cdot 10^6$ λίβρες/έτος προϊόντων OCPSF.	BOD ₅ , TSS, pH
Άμεση απόρριψη: Παραγωγή πάνω από $5 \cdot 10^6$ λίβρες/έτος προϊόντων OCPSF και χρησιμοποιεί τεχνολογία βιολογική επεξεργασίας.	BOD ₅ , TSS, pH και ρύποι προτεραιότητας I.
Άμεση απόρριψη: Παραγωγή πάνω από $5 \cdot 10^6$ λίβρες/έτος προϊόντων OCPSF και δεν χρησιμοποιεί τεχνολογία βιολογική επεξεργασίας.	BOD ₅ , TSS, pH και ρύποι προτεραιότητας J.
Έμμεση απόρριψη: οποιαδήποτε παραγωγή προϊόντων OCPSF.	Ρύποι προτεραιότητας K.

Πίνακας 2.4 : Πρότυπα προεπεξεργασίας για συγκεκριμένους τοξικούς ρύπους έμμεσης απόρριψης.^[1]

Χαρακτηριστικά Εκροής	PSES και PSNS1	
	Μέγιστο για μια ημέρα	Μέγιστο για μέσο μηνιαίο
(μg/L)		
Βενζόλιο	134	57
Τολουόλιο	74	28

Πίνακας 2.5 : Πρότυπα Εκροής για συγκεκριμένους τοξικούς ρύπους άμεσης απόρριψης με βιολογική επεξεργασία ως τελική διεργασία επεξεργασίας.^[1]

Χαρακτηριστικά Εκροής	Όρια Εκροής BAT και NSPS1	
	Μέγιστο για μια ημέρα	Μέγιστο για μέσο μηνιαίο
(μg/L)		
Βενζόλιο	136	37
Φαινόλη	26	15
Τολουόλιο	80	26

2.1.3.1. Διαχείριση στα πλαίσια της E.E.

Όσον αφορά στα ΑΛΕ αποθηκεύονται προσωρινά στην πηγή παραγωγής τους, και συγκεντρώνονται από τους παραγωγούς σε Κέντρα Συλλογής. Η μεταφορά στις μονάδες επεξεργασίας από σημεία συλλογής ή από Κέντρα Συλλογής. Η επεξεργασία των ΑΛΕ περιλαμβάνει συνήθως διεργασίες αναγέννησης (παραλλαγή των τεχνολογιών κλασματικής απόσταξης και αποχρωματισμού) ή θερμικής επεξεργασίας (αποτέφρωση ή συν-αποτέφρωση με ΑΣΑ).

Τα ΒΠΑΚ αποθηκεύονται επίσης προσωρινά στα σημεία παραγωγής τους. Ακολουθεί ένα στάδιο προ-επεξεργασίας κατά το οποίο απομακρύνεται η πλεονάζουσα ποσότητα υδατικής φάσης. Μεταφέρονται είτε σε in situ μονάδες επεξεργασίας εφόσον πρόκειται για μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις είτε σε μονάδες επεξεργασίας στα όρια των ΒΠΠΕ. Η επεξεργασία τους περιλαμβάνει επίσης διεργασίες αναγέννησης (παραλλαγή των τεχνολογιών κλασματικής απόσταξης και αποχρωματισμού), θερμικής επεξεργασίας (αποτέφρωση ή συν-αποτέφρωση με ΑΣΑ) και συνεπεξεργασία με άλλους τύπους υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.^[4]

2.1.3.2. Διαχείριση σε επίπεδο βιομηχανιών

Η πολιτική προστασίας και περιβάλλοντος των εταιρειών που δραστηριοποιούνται στους τομείς των πετρελαιοειδών και πετροχημικών προϊόντων κινείται σε τέσσερις άξονες. Ο πρώτος αφορά στην τήρηση των νόμων (Εθνική και Ευρωπαϊκή νομοθεσία) αλλά και των περιβαλλοντικών όρων με την συνεχή επόπτευση των εκπομπών, της ποιότητας της ατμόσφαιρας και των αποβλήτων. Ο δεύτερος στην εφαρμογή συστημάτων περιβαλλοντικής διαχείρισης. Ο τρίτος στην χρήση των βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών σχεδιασμού, κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης των εγκαταστάσεων και ο τέταρτος στην εκπαίδευση και ευαισθητοποίηση του προσωπικού.

Οι περιβαλλοντικοί όροι είναι στην ουσία η περιβαλλοντική νομοθεσία βάσει της οποίας καθορίζεται η λειτουργία των εγκαταστάσεων. Η συνήθης πρακτική των εταιρειών είναι η πιστοποίηση των εγκαταστάσεων τους με πρότυπα ISO 14001 (ανά 12ετία) και EMAS (ανά 14ετία) σύμφωνα με την πρόσφατη νομοθεσία (Σεπτέμβρης 2011). Τα παραπάνω αποτελούν και την βάση των ελέγχων και επιθεωρήσεων που μπορεί να πραγματοποιηθούν στις εγκαταστάσεις.

Με στόχο της ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων αλλά και την εξοικονόμηση φυσικών πόρων και ενέργειας οι επιχειρήσεις εφαρμόζουν συστήματα περιβαλλοντικής διαχείρισης (Σ.Π.Δ.) με βάσει ευρωπαϊκά και εθνικά πρότυπα. Το πρότυπο ISO 14001 έχει εγκριθεί από τον διεθνή οργανισμό προτύπων ISO ενώ το πρότυπο EMAS τέθηκε σε ισχύ το 1995 σε κοινοτικά πλαίσια.

Τα διυλιστήρια και εργοστάσια πετροχημικών έχουν πολλά οφέλη από την πιστοποίησή τους. Διασφαλίζουν την τήρηση των περιβαλλοντικών όρων λειτουργίας. Παρουσιάζουν συνεχή βελτίωση της περιβαλλοντικής επίδοσης. Δημιουργούν κίνητρα για μεγαλύτερη συμμετοχή αλλά και υπευθυνότητα των εργαζομένων στην προσπάθεια για βελτίωση της περιβαλλοντικής συνείδησης. Βελτιώνουν την αξιοπιστία και την δημόσια εικόνα των εταιρειών αλλά και τις σχέσεις τους με τις τοπικές κοινότητες. Μειώνουν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν λόγω της λειτουργίας των εγκαταστάσεων. Αποφεύγουν τις ποινικές και αστικές συνέπειες για παραβιάσεις της περιβαλλοντικής νομοθεσίας. Εξοικονομούν πόρους λόγω της μείωσης χρήσης πρώτων υλών και ενέργειας. Πληρώνουν χαμηλότερα ποσά ασφαλιστρών λόγω λήψης προληπτικών μέτρων. Αναγνωρίζουν και επιλύουν προβλήματα των εγκαταστάσεων χωρίς την παρέμβαση εξωτερικών φορέων. Ικανοποιούν τις απαιτήσεις επενδυτών και μετόχων. Επιταχύνουν τις διαδικασίες για την χορήγηση ή επέκταση αδειών. Με την λειτουργία του μηχανισμού πρόληψης επιτυγχάνουν καλύτερη οργάνωση και συστηματοποίηση των εργασιών. Τέλος βελτιώνουν και το εργασιακό περιβάλλον.

Το σύστημα EMAS (Eco-Management and Audit Scheme) έχει ως κύριο στόχο την προώθηση του σεβασμού στο περιβάλλον με την συνεχή αξιολόγηση και συνεχή βελτίωση των περιβαλλοντικών επιδόσεων των επιχειρήσεων. Στα πλαίσια του EMAS γίνεται οργάνωση του εσωτερικού μηχανισμού προστασίας περιβάλλοντος δηλαδή, οργάνωση της γενικής πολιτικής, του

προγραμματισμού αλλά και των συστημάτων εφαρμογής. Γίνεται μια εκτίμηση της αποτελεσματικότητας του μηχανισμού από διαπιστευμένους περιβαλλοντικούς επιθεωρητές και ενημερώνεται το κοινό μέσω των περιβαλλοντικών δηλώσεων.

Στα πλαίσια της επόπτευσης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων πραγματοποιούνται συνεχείς έλεγχοι υπεδάφους και υδροφόρου ορίζοντα στην περιοχή λειτουργίας των εγκαταστάσεων με χρήση γεωτρήσεων.

Λόγω των επικινδύνων συστατικών η αναγκαία επεξεργασία των υγρών αποβλήτων της πετροχημικής και πετρελαϊκής βιομηχανίας περιλαμβάνει :

- Φυσικές διεργασίες για την απομάκρυνση των ελαίων, των γράσων και των βαριών υδρογονανθράκων.
- Φυσικοχημικές διεργασίες για την απομάκρυνση μακρομοριακών και κολλοειδών ουσιών.
- Βιολογικές διεργασίες για την απομάκρυνση οργανικών, θρεπτικών και ιδιαίτερα ελαφρών υδρογονανθράκων.

Σε αρκετές περιπτώσεις η αυστηρή νομοθεσία σχετικά με την αποδέσμευση ή/και επαναχρησιμοποίηση της επεξεργασμένης εκροής απαιτούν την υιοθέτηση προηγμένων μεθόδων επεξεργασίας όπως την χρήση της τεχνολογίας των μεμβρανών.

Ανάλογα με τον βαθμό της (απαιτούμενης) επεξεργασίας διακρίνονται τα ακόλουθα στάδια :

- Πρωτοβάθμια επεξεργασία (διαχωριστές API/CPI/PPI, απογυμνωτές όξινων νερών, ρυθμιστικές δεξαμενές).
- Δευτεροβάθμια επεξεργασία (συσσωμάτωση κροκίδωση-επίπλευση, βιολογική επεξεργασία).
- Τριτοβάθμια επεξεργασία (αμμόφιльтра, φίλτρα μεμβρανών, χημική οξείδωση).

Το πρωτοβάθμιο στάδιο επεξεργασίας είναι βασικό καθώς επιτρέπει της αποδοτική και παρατεταμένη χρήση της δευτεροβάθμιας μονάδας επεξεργασίας. Οι συνήθεις διαχωριστές ελαίου-νερού είναι :

- Ο διαχωριστής του American Petroleum Institute (API) ως ο απλούστερος τύπος, αποτελείται από μια ανοιχτή ορθογώνια λεκάνη και ένα ξέστρο, το οποίο μετακινεί την ιλύ σε ένα λάκκο συλλογής και τα έλαια στην συσκευή skimming, η οποία είναι ικανή να κατακρατεί μεγάλα τμήματα ελαίου.
- Ο διαχωριστής παράλληλων πλακών Parallel Plate Interceptor (PPI), εξοπλισμένος με πλάκες παράλληλες στην ροή που μεγαλώνουν την ενεργή επιφάνεια κατά πολύ μεγάλο βαθμό και μια συσκευή oil skimming, η οποία δεν είναι κατάλληλη για κατακράτηση μεγάλων τμημάτων ελαίου.
- Ο Corrugated Plate Interceptor (CPI), εξοπλισμένος με πακέτα αυλακωτών πλακών τοποθετημένων αντίθετα από την ροή και μια συσκευή oil skimming, η οποία δεν είναι κατάλληλη για κατακράτηση μεγάλων τμημάτων ελαίου, αλλά έχει καλή απόδοση διαχωρισμού.

Τα διυλιστήρια που επεξεργάζονται αργό πετρέλαιο που περιέχει θείο, απελευθερώνουν το θείο σε διάφορες λειτουργίες των μονάδων ως υδρόθειο. Το νερό που περιέχει σουλφίδια ονομάζεται

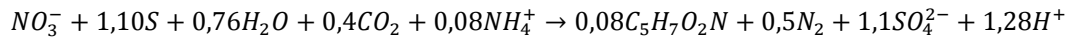
όξινο νερό. Η επαναχρησιμοποίηση ή αποδέσμευση του όξινου νερού απαιτεί την απομάκρυνση των σουλφιδίων από το νερό με μια διεργασία που ονομάζεται απογύμνωση. Κατά την διεργασία απογύμνωσης ένα αέριο ρεύμα χρησιμοποιείται για να εξαναγκάσει τόσο το υδρόθειο (H_2S) όσο και την αμμωνία (NH_3) εκτός του διαλύματος και εντός της αέριας φάσης για περαιτέρω επεξεργασία. Παρόλο που η απογύμνωση με αέρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί, η απογύμνωση με ατμό (που απελευθερώνει περισσότερο H_2S εξαιτίας των υψηλότερων θερμοκρασιών) είναι τυπικά απαιτούμενη στην επεξεργασία όξινων νερών ενός διυλιστηρίου, ώστε να τηρούνται οι προδιαγραφές για τα απογυμνωμένα νερά.

Χωρίς την πρωτογενή επεξεργασία, η παρουσία αλάτων και σουλφιδίων σε συγκεντρώσεις άνω των $20mg/L$ μπορεί να αναστείλει σημαντικά την βιολογική λειτουργία που ακολουθεί (Altas και Buyukgunor, 2008). Τα ελεύθερα έλαια κυρίως απομακρύνονται από τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα με ελαιδιαχωριστές βαρύτητας και άλλο εξοπλισμό όπως μονάδες επίπλευσης διαλυμένου αέρα. Τα άλλα συστατικά των ελαιωδών αποβλήτων π.χ. γαλάκτωμα ελαίου-νερού μπορούν να μεταφερθούν ακούσια στο σύστημα βιολογικής επεξεργασίας και μπορούν δυνητικά να επηρεάσουν την απόδοση της διεργασίας. Το απορροφηθέν έλαιο συνήθως βλάπτει τα χαρακτηριστικά καθίζησης της ιλύος και προκαλεί αποτυχία των συμβατικών συστημάτων. Η κύρια απειλή για την βιολογική διεργασία είναι η επίστρωση ελαίου που μπορεί να κάνει τους μικροοργανισμούς να επιπλέουν και να εκπλένονται εκτός συστήματος, να περιορίζει το οξυγόνο αλλά και την απόδοση μεταφοράς τροφής.

Το μηχανικό στάδιο ακολουθείται από το φυσικοχημικό στάδιο, μέσα στο οποίο η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων μειώνεται και τα αιωρούμενα στερεά μικρού μεγέθους μειώνονται περισσότερο με συσσωμάτωση σε μεγαλύτερα σωματίδια για την διευκόλυνση της απομάκρυνσης με διήθηση, καθίζηση και επίπλευση (El-Naas et al., 2009). Στην διεργασία επίπλευσης διαλυμένου αέρα Dissolved Air Flotation (DAF) με την βοήθεια πολυηλεκτρολυτών, δημιουργούνται κροκκίδες που κατακρατούν τα έλαια και τα αιωρούμενα στερεά (ορισμένες φορές χρησιμοποιούνται αμμόφιλτρα για αυτό τον σκοπό). Η σχηματισμένη ιλύς φέρεται στην επιφάνεια του νερού με επίπλευση αέρα όπου μικρές φυσαλίδες αέρα επίσης συγκρατούνται από κροκκίδες ιλύος. Η ιλύς αποκορυφώνεται και το νερό οδηγείται σε βιοαντιδραστήρα. Οι εκπομπές VOC (Volatile Organic Compounds – συμπεριλαμβανομένου και του βενζολίου) στον αέρα καθώς και δύσσομων συστατικών (όπως υδρόθεια και μερκαπτάνες) είναι άμεσα συνδεδεμένα με την επιφάνεια του ανοιχτού διαχωρισμού και τα διαμερίσματα συλλογής. Οι μονάδες επίπλευσης επιτυγχάνουν συγκέντρωση εκροής ελαίων της τάξης των 10 με 20 ppm.

Μετά την αποκορύφωση της ιλύος στην διεργασία επίπλευσης, το νερό οδηγείται σε έναν βιοαντιδραστήρα, συνήθως μια μονάδα ενεργού ιλύος ή ένα σύστημα προσκολλημένης βιομάζας. Τα βακτήρια απομακρύνουν όλους τους διαλυμένους υδρογονάνθρακες και τα άλλα οργανικά. Σε περίπτωση που απαιτείται εκ βάθους απομάκρυνση αζώτου είναι δυνατή η απονιτροποίηση στον βιοαντιδραστήρα. Η πρωτογενής ιλύ από την μονάδα κροκκίδωσης και η περίσσεια βιολογικής ιλύος συνήθως οδηγούνται σε έναν παχυντή πριν την αφυδάτωση και την τελική διάθεση. Οι εκπομπές VOC (Volatile Organic Compounds – συμπεριλαμβανομένου και του βενζολίου) στον αέρα καθώς και δύσσομων συστατικών (όπως υδρόθεια και μερκαπτάνες) δεν συνηθίζονται αλλά και δεν μπορούν να ελεγχθούν πάντα πλήρως με ανάντι μέτρα αντιμετώπισης. Συνεπώς μερικές φορές οι λεκάνες αερισμού των βιοαντιδραστήρων μπορούν να φέρουν καλύμματα ως ένα μέτρο για την μείωση των εκπομπών, ή ορισμένες φορές συμπεριλαμβάνουν επεξεργασία απαερίων (χρήση βιοφίλτρων ή επανέγχυση στην λεκάνη αερισμού).

Η απονιτροποίηση είναι μια σημαντική διεργασία στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων για τον έλεγχο περιβαλλοντικών προβλημάτων σχετικών με τα νιτρικά. Η αυτοτροφική απονιτροποίηση με χρήση στοιχειακού θείου εφαρμόζεται σε υγρά απόβλητα με χαμηλή αναλογία άνθρακα-αζώτου. Τα νιτρικά ανάγονται σε αέριο άζωτο με τη βοήθεια του *Thiobacillus denitrificans* ενώ το θείο οξειδώνεται σε θειικό με την κατανάλωση αλκαλικότητας σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση :



Παρόλο που τα βιολογικά συστήματα είναι ικανά να απομακρύνουν πολλούς διαλυμένους οργανικούς άνθρακες, τα ανθεκτικά συστατικά δεν εξουδετερώνονται επαρκώς. Βελτιωμένη επεξεργασία μέσω προσρόφησης θα ήταν δυνατή με συνδυασμό της ενεργού ιλύος με την προσθήκη ενός προσροφητικού μέσου για την δημιουργία ενός βιολογικού συστήματος ενεργού άνθρακα. Παρόλο που ο συνδυασμός οδηγεί σε μια καλύτερη απομάκρυνση του COD σε σχέση με μια διακριτή στήλη, το κόστος είναι μεγαλύτερο. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της συχνότητας αναγέννησης καθώς αναμένεται μεγαλύτερο φορτίο άνθρακα.

Μια εναλλακτική σε αυτό το σύστημα είναι ένας βιοαντιδραστήρας μεμβράνης (MBR), μια αξιόπιστη τεχνολογία για την βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων με μεγάλες δυνατότητες απομείωσης της ρύπανσης από πετρέλαιο και έλαια.

Ένας βιοαντιδραστήρας μπορεί να απομακρύνει 80 με 90% διαλυμένου ελαίου και COD καθώς και 90 με 98% BOD υπό κανονικές λειτουργικές συνθήκες. Η απομάκρυνση αζώτου είναι συνήθως περίπου 10% σε μια μονάδα ενεργού ιλύος, 70 με 80% σε έναν βιοαντιδραστήρα νιτροποίησης-απονιτροποίησης και έως 90% σε μια τριτοβάθμια (επιπρόσθετη) μονάδα απονιτροποίησης. Σε MAH είναι εφικτή η απομάκρυνση φαινολών > 95% με βάση ένα καλά προσαρμοσμένο βιολογικό σύστημα.

Τοξικά ή ρεύματα με αναστολές δεν πρέπει εισέρχονται στον βιοαντιδραστήρα. Το CWW BREF [6, EC 2003] παρέχει τα όρια συγκέντρωσης εισόδου για μια λίστα ουσιών που είναι τοξικές για μια βιολογική διεργασία ενεργού ιλύος (στον πίνακα 2.5 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες ουσίες που μετρήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας) και ουσίες που είναι πιθανόν να αναστείλουν μια βιολογική διεργασία νιτροποίησης-απονιτροποίησης (στον πίνακα 2.6 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες ουσίες που μετρήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας).

Πίνακας 2.6 : Όρια συγκεντρώσεων ουσιών τοξικών για μια βιολογική διεργασία.^[1]

Ενώσεις	Συγκέντρωση Αναστολής (mg/L)	Αναχαίτιση Ρυθμού (%)
Αμμωνιακό N	200	50
Βενζόλιο	500	
Φαινόλη	3	30
Τολουόλιο	350	Έναρξη Μείωσης

Πίνακας 2.7: Όρια συγκεντρώσεων για ουσίες που αναστέλλουν μια βιολογική διεργασία νιτροποίησης-απονιτροποίησης. (CWW BREF [6, EC 2003])^[1]

Ουσία	Συγκέντρωση Αναστολής (mg/L)
Φαινόλη	200 με 1000

Επιπρόσθετα θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και ορισμένοι άλλοι αναστολείς της νιτροποίησης εκτός από όσους αναφέρονται στο CWW BREF: το αμμωνιακό και νιτρώδες άζωτο, τα σουλφίδια, τα βενζόλια και οι φαινόλες.

Με συνεχή εισροή χαμηλών συγκεντρώσεων τοξικών ουσιών, το φαινόμενο αναστολής σύντομα μειώνεται εξαιτίας της προσαρμογής, οδηγώντας στην ανάπτυξη μικροοργανισμών που επιδεικνύουν αυξημένη αντοχή και μεγαλύτερο δυναμικό αποικοδόμησης.

Αμμωνιακά και Νιτρώδη

Τα αμμωνιακά και νιτρώδη μπορούν να επιβραδύνουν την νιτροποίηση, κυρίως σε αδέσμευτη μορφή (NH₃ και HNO₂). Τα αποτελέσματα των αμμωνιακών και νιτρωδών στα είδη Nitrosomonas και Nitrobacter που εμπλέκονται κυρίως στην βιολογική δραστηριότητα της νιτροποίησης είναι μια συνάρτηση των συγκεντρώσεων και των τιμών pH.

Η λειτουργία των Nitrosomonas που είναι υπεύθυνα για την αναγωγή των αμμωνιακών σε νιτρώδη, αναστέλλεται σε συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας μεταξύ 10 με 150 mg/L. Τα Nitrobacter με την σειρά τους ανάγουν τα νιτρώδη σε νιτρικά αλλά η λειτουργία τους αναστέλλεται σε συγκέντρωση ελεύθερης αμμωνίας μεταξύ 0,1 με 1 mg/L. Όταν η λειτουργία των Nitrobacter αναστέλλεται, τα αδέσμευτα νιτρώδη μπορούν να έχουν ρετρο-επίδραση στα Nitrosomonas σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,2 με 2,8 mg/L γεγονός που προκαλεί σχεδόν πλήρη παύση της νιτροποίησης.

Όταν η ενεργός ιλύ προσαρμοστεί, η νιτροποίηση λαμβάνει χώρα ακόμη και αν η συγκέντρωση της αμμωνίας ή του νιτρικού οξέος είναι υψηλότερη από τις οριακές τιμές που προαναφέρθηκαν. Συγκεντρώσεις 10 mg/L NO₂-N δεν αναμένεται να προκαλέσουν προβλήματα κατά την νιτροποίηση.

Σουλφίδια

Οι βιολογικές διεργασίες νιτροποίησης χρειάζονται πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε περίπλοκες μορφές. Όμως οι ενώσεις θείου είναι ισχυροί αναστολείς της νιτροποίησης, καθώς έχουν μια χειλική επίδραση που περιορίζει την διαθεσιμότητα αυτών των μετάλλων. Τα σουλφίδια μπορεί να αναστείλει την νιτροποίηση σε χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξης των 0,5mg/L οδηγώντας σε μια μεγάλη μείωση της δραστηριότητας των νιτροποιητικών βακτηρίων.

Βενζόλιο και Φαινόλη

Σε ευνοϊκές συνθήκες, μια αερόβια εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι ικανή να αντιμετωπίσει συγκεντρώσεις φαινόλων έως και 400mg/L χωρίς κανένα αντίκτυπο στην ενεργό ιλύ. Όμως οι υψηλές συγκεντρώσεις φαινόλης και τα peaks φαινόλης είναι τοξικά για τα νιτροποιητικά βακτήρια. Το βενζόλιο είναι λιγότερο τοξικό για τα νιτροποιητικά βακτήρια σε

σχέση με την φαινόλη. Όμως τα Nitrosomonas έχουν ένα ένζυμο που μπορεί να οξειδώσει το βενζόλιο σε φαινόλη και συνεπώς να αυξήσει την τοξικότητα του υποστρώματος. Στον ακόλουθο πίνακα αναφέρονται ορισμένα επίπεδα συγκεντρώσεων συνδεδεμένα με ανασταλτική επίδραση.

Πίνακας 2.8 : Συγκεντρώσεις αναστολής για την φαινόλη και το βενζόλιο (CWW BREF [6, EC 2003])^[1]

Συγκέντρωση	Βαθμός Αναστολής	Αναφορά
Φαινόλη		
20 mg/L	IC50 Nitrosomonas	Blum an Speece (1991)
5 με 6 mg/L	IC75 στην ενεργό ιλύ	Dyreborg (1991)
4 με 10 mg/L	Ελάχιστη οριακή τιμή αναστολής	Eysenbach (1994)
2 mg/L 50 mg/L	IC50 Πλήρης αναστολή	Juliastuti (2003)
100 mg/L	Προσαρμογή της ιλύος με βαθμιαία αύξηση της συγκέντρωσης.	Stafford (1974)
Βενζόλιο		
13 mg/L	IC50 Nitrosomonas	Blum an Speece (1991)
IC= η συγκέντρωση ενός αναστολέα που απαιτείται για αναστολή 50%		

Σε χώρες όπου το νερό είναι σπάνιο, ορισμένες φορές είναι οικονομικότερη η βελτίωση των εκροών για επαναχρησιμοποίηση ως νερό καθαρισμού ή πηγή για την δημιουργία boiler feed water (BFW). Σε αυτή την περίπτωση η διήθηση με αμμόφιλτρα (SF), ακολουθούμενη από ένα συνδυασμό υπερδιήθησης (UF) και διήθησης με φίλτρα ενεργού άνθρακα (AC) και αντίστροφη ώσμωση (RO) για την απομάκρυνση αλάτων παράγει επαρκές καθαρό νερό για είσοδο στην μονάδα αποσκλήρυνσης της μονάδας προετοιμασίας BFW. Άλλες τεχνικές επεξεργασίας είναι η οζώνωση-οξείδωση, η ιοντεναλλαγή και η αποτέφρωση.^{[1],[2],[5]}

2.2. Συστήματα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων

2.2.1. Σύστημα Ενεργού Ιλύος

Το σύστημα της ενεργού ιλύος είναι μια βιολογική μέθοδος επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Η μέθοδος επικεντρώνεται στην οξείδωση του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων, την οξείδωση του αζώτου (που εμφανίζεται με την μορφή αμμωνιακών και οργανικού αζώτου στην βιολογική ύλη) καθώς και στην απομάκρυνση των θρεπτικών (αζώτου και φωσφόρου). Οι παραπάνω διεργασίες επιτελούνται από ειδικούς μικροοργανισμούς οι οποίοι αναπτύσσονται στο σύστημα.

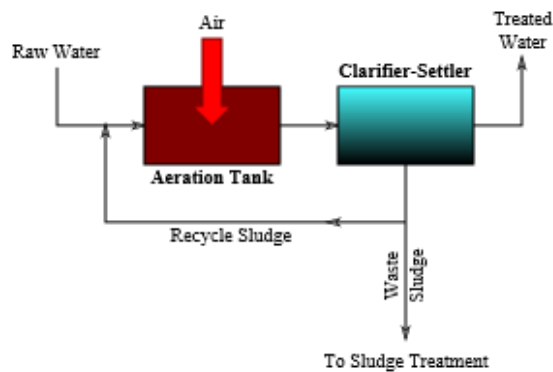
Η διεργασία περιλαμβάνει την προσθήκη αέρα ή οξυγόνου που με την ανάπτυξη μικροοργανισμών οξειδώνουν το οργανικό περιεχόμενο των λυμάτων. Η βιομάζα που αναπτύσσεται αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από βακτήρια αλλά και αμοιβάδες, spirotrichs, peritrichs συμπεριλαμβανομένων και των vorticellids και ένα εύρος. Σημαντικά συστατικά της ιλύος αποτελούν επίσης ευκίνητα και ιζηματικά τροχόζωα (rotifers).

Το μίγμα υγρών αποβλήτων και βιομάζας είναι γνωστό ως ανάμεικτο υγρό. Σε όλες τις εγκαταστάσεις ενεργού ιλύος, από την στιγμή που τα απόβλητα έχουν τύχει επαρκούς επεξεργασίας, το πλεονάζον ανάμεικτο υγρό μεταφέρεται στις δεξαμενές καθίζησης και το επεξεργασμένο υπερκείμενο υγρό συνεχίζει για να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία πριν την έξοδο προς τον τελικό αποδέκτη. Μέρος του ιζήματος, η ιλύς, επιστρέφει μέσω ανακυκλοφορίας στην αρχή του συστήματος αερισμού για να τροφοδοτήσει με βιομάζα την δεξαμενή αερισμού για την επεξεργασία των νεοεισερχόμενων υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Αυτό το τμήμα των κροκκίδων ονομάζεται ανακυκλοφορούμενη ιλύς.

Η γενική διάταξη ενός συστήματος ενεργού ιλύος για την επεξεργασία των αποβλήτων, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.2, περιλαμβάνει τα ακόλουθα :

- Βιολογικούς αντιδραστήρες (αερόβιους, ανοξικούς, αναερόβιους), όπου επιτελούνται οι βασικές βιολογικές διεργασίες.
- Μια δεξαμενή καθίζησης (συχνά αναφερόμενη ως τελικός διαυγαστής ή δεξαμενή τελικής καθίζησης) που επιτρέπει στην βιοκροκκίδες (κλίνη ιλύος) να καθιζάνουν, διαχωρίζοντας έτσι την βιολογική ιλύ από το καθαρό επεξεργασμένο νερό.

Η επεξεργασία αζωτούχας ύλης ή φωσφορικών περιλαμβάνει επιπλέον στάδια όπου το ανάμεικτο υγρό αφήνεται σε ανοξικές και αναερόβιες συνθήκες αντίστοιχα (συνθήκες απουσίας οξυγόνου).



Σχήμα 2.1 : Σύστημα Ενεργού Ιλύος

Ο έλεγχος της ιλύος ουσιαστικά γίνεται με παρακολούθηση της στάθμης διεπιφάνειας της λάσπης, του δείκτη καθιζησιμότητας ιλύος SVI (Sludge Volume Index), του χρόνου παραμονής στερεών SRT, του λόγου τροφής προς βιομάζα F/M, του βιοκόσμου της ιλύος, των κύριων θρεπτικών, του διαλυμένου οξυγόνου DO, του αζώτου, του φωσφόρου, του BOD και του COD.

Ο χρόνος παραμονής των στερεών στο σύστημα (SRT) είναι η συνολική μάζα των αιωρούμενων στερεών στο ανάμεικτο υγρό στην δεξαμενή αερισμού και την δεξαμενή καθίζησης διαιρούμενη με τον ρυθμό ροής μάζας των αιωρούμενων στερεών στο ανάμεικτο υγρό που φεύγει ως περίσσεια ενεργού ιλύος και τελική εκροή.

Ο λόγος F/M είναι η αναλογία τροφής που έχουν διαθέσιμοι οι μικροοργανισμοί κάθε ημέρα προς την μάζα των μικροοργανισμών στην δεξαμενή αερισμού.

Με βάση τις παραπάνω μεθόδους ελέγχου, η ποσότητα των καθιζάμενων στερεών στο ανάμεικτο υγρό μπορεί να μεταβάλλεται από την πλεονάζουσα ενεργό ιλύ και την ανακυκλοφορούσα ενεργό ιλύ.^{[17],[18],[19],[6]}

Η συνολική παραγωγή ιλύος αποτελείται από το άθροισμα των πρωτογενών ιλύων από τις πρωτογενείς δεξαμενές καθίζησης καθώς και από την ενεργό ιλύ από τους βιοαντιδραστήρες. Η μέθοδος της ενεργού ιλύος παράγει περίπου 0,68 με 0,97kg/m³ ενεργού ιλύος (kg ξηρών στερεών ανά m³ επεξεργασμένων αποβλήτων) με συνήθη τιμή τα 77,7kg/m³. Επίσης περίπου 110 με 170 kg/m³ πρωτογενούς ιλύος παράγεται στις πρωτοταγείς δεξαμενές καθίζησης εκ του οποίου το μεγαλύτερο μέρος – όχι όμως όλο – χρησιμοποιείται στις διεργασίες ενεργού ιλύος.^[7]

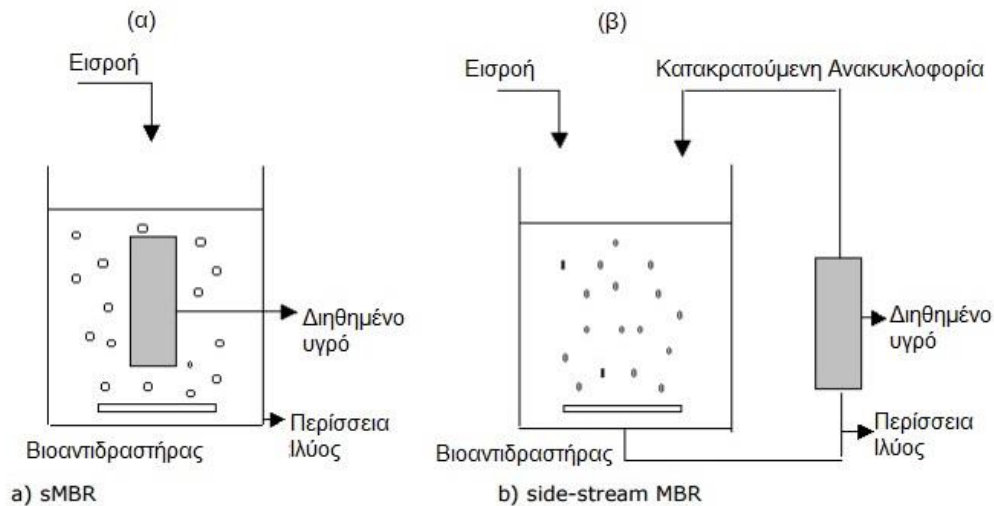
2.2.2. Σύστημα Βιοαντιδραστήρα Μεμβρανών MBR

Το Σύστημα βιοαντιδραστήρα Μεμβρανών MBR είναι στην ουσία ένας συνδυασμός των συστημάτων ενεργού ιλύος και της διύλισης. Πρόκειται δηλαδή για ένα σύστημα ενεργού ιλύος συνδυαζόμενο με μικροδιήθηση (MF) ή υπερδιήθηση (UF) στην θέση των ογκωδών δεξαμενών τελικής καθίζησης προκειμένου να επιτευχθεί ο διαχωρισμός της τελικής εκροής από το ανάμικτο υγρό. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται έχουν μέγεθος πόρων από 0,01μm ως 1μm και η τοποθέτηση τους γίνεται είτε εντός του αεριζόμενου βιοαντιδραστήρα (sMBR) είτε έξω από αυτόν (side stream MBR). Έτσι δημιουργείται ένα φυσικό εμπόδιο στην ροή του ανάμικτου υγρού όπου επιτρέπεται η διέλευση των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και των διαλυμένων συστατικών ενώ συγκρατείται η βιομάζα. Με την μέθοδο αυτή επιτυγχάνονται μεγάλοι βαθμοί επεξεργασίας με υποδεκαπλάσια απαιτούμενη έκταση σε σχέση με ένα τυπικό σύστημα ενεργού ιλύος. Με τα MBR είναι επίσης δυνατή η επίτευξη ποιότητας εκροής υπέρτερης σε σχέση με εκείνη που επιτυγχάνεται με την συμβατική τριτοβάθμια επεξεργασία. Επίσης με την εφαρμογή MBR είναι εφικτή η επίτευξη των αυστηρών στόχων που έχουν τεθεί από την νομοθεσία περί απεριόριστης επαναχρησιμοποίησης.

Η μέθοδος MBR είναι ήδη ανεπτυγμένη στην Β.Αμερική και την Ευρώπη αλλά και στην Ασία η χρήση της αυξάνει αλματωδώς. Βάσει της WERF (Water Environment Research Foundation) έως το 2004 υπήρχαν ήδη 1.000 εγκαταστάσεις σε ολόκληρο τον κόσμο.

Η MBR λειτουργεί όπως μια μονάδα ενεργού ιλύος. Έχει δυνατότητα λειτουργίας με υψηλές συγκεντρώσεις MLSS που κυμαίνονται από 8.000mg/l έως 15.000mg/l. Με την συγκεκριμένη μέθοδο ελαχιστοποιείται ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και δημιουργείται σταθεροποιημένη πλεονάζουσα ιλύς. Η ανακυκλοφορία της ενεργού ιλύος στο σύστημα side-stream MBR γίνεται με πολύ γρήγορους ρυθμούς περί τα 5*Q εν αντιθέσει με τα τυπικά συστήματα ενεργού ιλύος της τάξης των 0,5*Q έως 1,5*Q. Λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης βιομάζας εντός του βιοαντιδραστήρα παρατηρείται πλήρης διάσπαση οργανικής ύλης αλλά και νιτροποίηση εντός 3 ωρών. Η συμπύκνωση της ιλύος είναι της τάξης m=1,2. Η περίσσια ιλύς που παράγεται μπορεί και να φθάσει έως 0,15kg/kg BOD.

Ένα σημαντικό πρόβλημα που παρουσιάζει το σύστημα MBR είναι οι επικαθήσεις στις μεμβράνες που μπλοκάρουν την ροή. Για την αντιμετώπιση του συγκεκριμένου προβλήματος απαιτείται κατάλληλη προεπεξεργασία των αποβλήτων (αεριζόμενη εξισσορόπηση ή/και μικροεσχάρωση, με εσχάρες σε σειρά) επίσης οι μεμβράνες καθαρίζονται με αερισμό (Μεγάλες φυσαλίδες στο σύστημα sMBR) ή με αντίστροφη έκπλυση. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα συνίσταται η χρήση χημικών διαλυμάτων. Η διάρκεια ζωής των μεμβρανών είναι από 3 έως 10 χρόνια, ανάλογα με την ποιότητα τους, την ποιότητα των υγρών αποβλήτων εισόδου και την μέθοδο προεπεξεργασίας.



Σχήμα 2.2 : Τα δυο διαφορετικά είδη συστημάτων MBR.^[8]

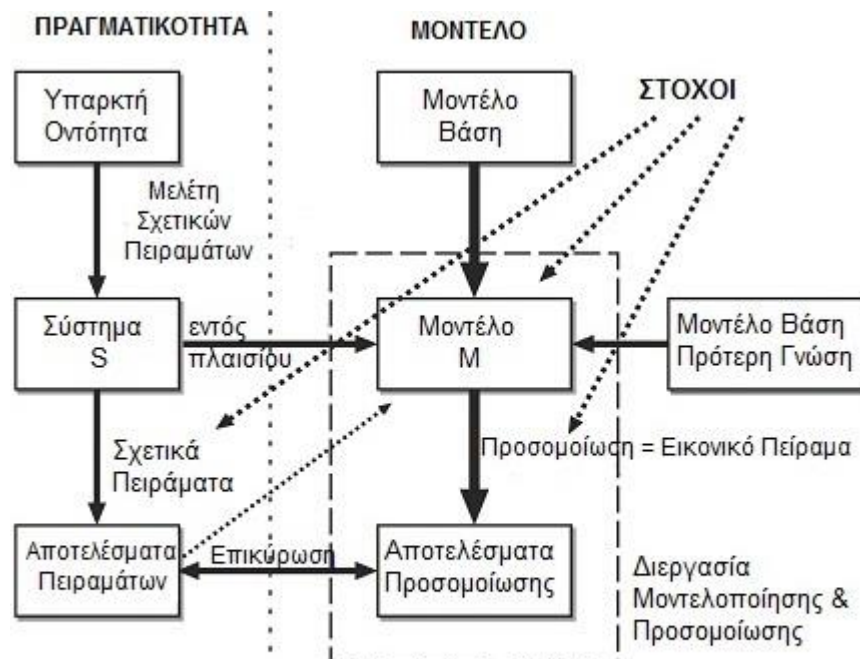
Το κόστος κατασκευής μιας εγκατάστασης MBR δεν απέχει πολύ από το κόστος κατασκευή μιας συμβατικής εγκατάστασης ενεργού ιλύος. Ίσως μάλιστα να είναι και χαμηλότερο. Το κόστος των βιομεμβρανών που αποτελεί 15 με 20% του συνολικού κόστους της εγκατάστασης αντισταθμίζεται σε μεγάλο βαθμό από την μειωμένη ανάγκη για κατασκευές όπως οι δεξαμενές τελικής καθίζησης που δεν χρησιμοποιούνται. Ανάλογα και με το κόστος γης μάλιστα το κέρδος από την χρήση βιομεμβρανών, λόγω της περιορισμένης έκτασης των εγκαταστάσεων μπορεί να είναι ακόμη μεγαλύτερο. Επίσης λόγω της εξέλιξης της τεχνολογίας η παραγωγή των βιομεμβρανών γίνεται συνεχώς πιο οικονομική (τάση ετήσιας μείωσης κόστους 10 με 15%).

Το λειτουργικό κόστος της τεχνολογίας MBR είναι σχετικά υψηλότερο σε σχέση με εκείνο της συμβατικής μεθόδου ενεργού ιλύος. Αυτό οφείλεται κυρίως στο αυξημένο κόστος αερισμού αλλά και το υψηλό κόστος αντικατάστασης των μεμβρανών που αποτελεί το 25 με 30% του ετήσιου λειτουργικού κόστους. Το ποσοστό αυτό έχει ως βάση αναφοράς μεμβράνες υψηλού σχετικά κόστους με συχνές βλάβες και διάρκεια ζωής 6 έως 8 έτη. Όμως όπως δείχνουν πρόσφατες μελέτες είναι εφικτό με σωστή διαχείριση οι ετήσιες αντικαταστάσεις μεμβρανών να περιορίζονται και υπάρχουν παραδείγματα εγκαταστάσεων όπου δεν έχουν γίνει μαζικές αντικαταστάσεις βιομεμβρανών για περισσότερο από μια δεκαετία. Από το σύνολο των στοιχείων προκύπτει ότι στο μέλλον το ετήσιο κόστος για αντικατάσταση μεμβρανών θα κυμαίνεται στο 10% του συνολικού λειτουργικού κόστους.^{[8],[9]}

2.3. Μοντέλα Προσομοίωσης (ASM1,ASM2,ASM3,BioWin)

Ως προσομοίωση ορίζεται η χρήση ενός μοντέλου για την πρόβλεψη της λειτουργίας ενός συστήματος υπό διαφορετικές συνθήκες, για την διερεύνηση των συνεπειών των αλλαγών των συνθηκών στη συμπεριφορά ενός πραγματικού συστήματος, ή για τον σχεδιασμό του μοντέλου ενός συστήματος και την διενέργεια πειραμάτων με αυτό το μοντέλο. Συνεπώς η προσομοίωση εμπεριέχει ένα καλά καθορισμένο αντικείμενο ενδιαφέροντος στον πραγματικό κόσμο (σύστημα)

και την περιγραφή του (μοντέλο) ώστε να ερμηνεύσει και να προβλέψει συγκεκριμένες πτυχές της συμπεριφοράς του συστήματος ή να αξιολογήσει διαφορετικές λειτουργικές στρατηγικές για το σύστημα όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Σχήμα 2.3 : Θεωρία της μοντελοποίησης και προσομοίωσης ενός συστήματος.^[10]

ASM Model – Μοντέλα Ενεργού Ιλύος

Το μοντέλο ενεργού ιλύος είναι μια γενική ονομασία του συνόλου μαθηματικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση των συστημάτων ενεργού ιλύος. Η έρευνα στον συγκεκριμένο τομέα συντονίζεται από μια ομάδα του Διεθνούς Οργανισμού για το Νερό (IWA – International Water Association). Τα μοντέλα ενεργού ιλύος χρησιμοποιούνται στην επιστημονική έρευνα για την μελέτη βιολογικών διεργασιών σε υποθετικά συστήματα. Μπορούν επίσης να εφαρμοσθούν σε πλήρους κλίμακας εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων για βελτιστοποίηση, εφόσον ρυθμιστούν κατάλληλα με δεδομένα αναφοράς για την παραγωγή ιλύος και θρεπτικών στα απόβλητα.

Περί το 1983 δημιουργήθηκε μια επιτροπή από τον Διεθνή Οργανισμό για την Ποιότητα των Υδάτων (ενός εκ των οργανισμών που από τις οποίες συστάθηκε ο IWA). Πρώτο μέλημα του οργανισμού ήταν η δημιουργία ενός γενικού πλαισίου μαθηματικών μοντέλων που θα μπορούσαν να προσομοιώσουν το σύστημα ενεργού ιλύος με ταυτόχρονη απομάκρυνση αζώτου.

Ένας από τους κύριους στόχους ήταν η ανάπτυξη ενός μοντέλου με την μικρότερη δυνατή πολυπλοκότητα και με την μεγαλύτερη δυνατή απλότητα αναπαράστασης, χωρίς μειωμένη ακρίβεια πρόβλεψης των βιολογικών διεργασιών. Μετά από 4 χρόνια, το πρώτο μοντέλο IAWQ, με την ονομασία ASM1 (Activated Sludge Model 1) ήταν έτοιμο και περιλάμβανε ένα βασικό μοντέλο για την απομάκρυνση COD, την ζήτηση οξυγόνου, την ανάπτυξη βακτηρίων και την υποβάθμιση της βιομάζας.

Ένα μοντέλο ενεργού ιλύος αποτελείται από μεταβλητές κατάστασης, μια περιγραφή δυναμικών διεργασιών και παραμέτρους. Οι μεταβλητές κατάστασης περιλαμβάνουν τα διάφορα κλάσματα του COD, την βιομάζα και τα διάφορα οργανικά και ανόργανα θρεπτικά. Στην περιγραφή των δυναμικών διεργασιών παρουσιάζονται οι διάφορες βιολογικές διεργασίες μαζί με τους τύπους που τις περιγράφουν. Οι παράμετροι είναι οι μεταβλητές που περιγράφουν τις διάφορες καταστάσεις του βιολογικού συστήματος, όπως ο ρυθμός ανάπτυξης και αποσύνθεσης των μικροοργανισμών, ο συντελεστής ημικορεσμού για την υδρόλυση κ.α.^{[12],[13]}

Ιστορική Εξέλιξη Μοντέλων Προσομοίωσης ASM (Activated Sludge Models)

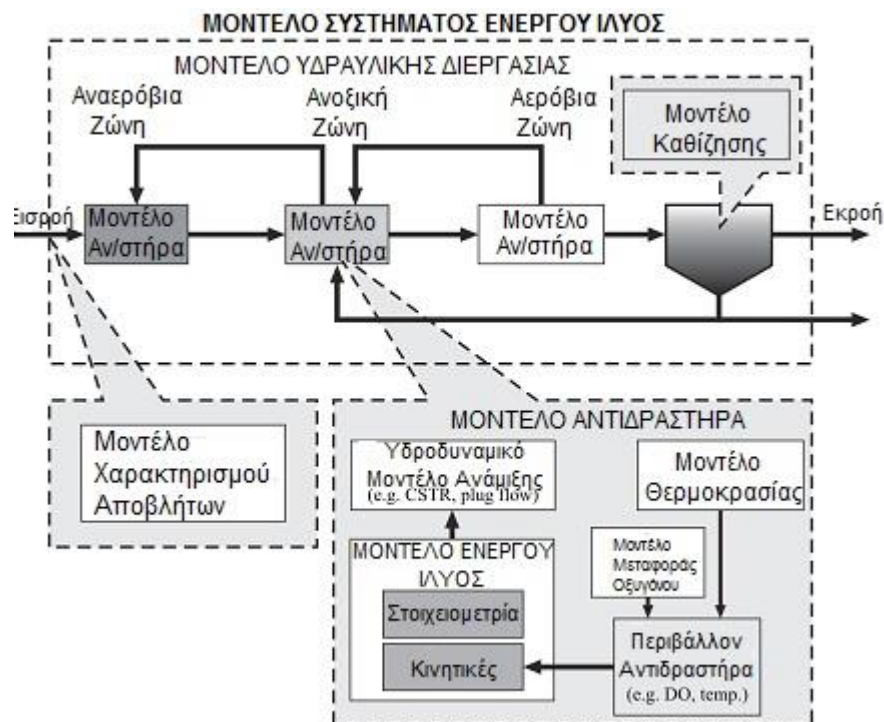
Κατά την διάρκεια 100 χρόνων ύπαρξης (από το 1914), τα συστήματα ενεργού ιλύος διευρύνουν συνεχώς τις δυνατότητες τους από την απομάκρυνση BOD έως την ολοκληρωμένη απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου. Επιπλέον, αρκετές τεχνολογίες επεξεργασίας παράπλευρων ρευμάτων αναπτύχθηκαν την τελευταία δεκαετία για την σταθεροποίηση και ενίσχυση της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης του αζώτου. Η ανάπτυξη των διεργασιών συνοδεύτηκε με βελτιώσεις στις μεθόδους σχεδιασμού, και μια καλύτερη κατανόηση της διεργασίας (συμπεριλαμβανομένων των δυνατοτήτων και των περιορισμών), και τρόπους βελτιστοποίησης της λειτουργίας. Σε αυτούς τους τομείς, η μαθηματική μοντελοποίηση και προσομοίωση με υπολογιστή πλέον θεωρούνται χρήσιμα εργαλεία. Οι Metcalf and Eddy (2003) αναφέρουν ότι: «*Τα υπολογιστικά μοντέλα παρέχουν το εργαλείο για την ενσωμάτωση μεγάλου αριθμού συστατικών και αντιδράσεων για την αξιολόγηση της απόδοσης της ενεργού ιλύος υπό δυναμικές συνθήκες και συνθήκες σταθερής κατάστασης αλλά και για τον εύκολο σχεδιασμό αντιδραστήρων πολλαπλών σταδίων όπως και ενός αντιδραστήρα πλήρους μίξης ενός σταδίου.*».

Η ιστορία των υπολογιστικών μοντέλων των συστημάτων ενεργού ιλύος μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις περιόδους :

- 1^η περίοδος: Η περίοδος από την ανακάλυψη της διεργασίας έως την δεκαετία του 1950 μπορεί να ονομαστεί «εμπειρικός σχεδιασμός, πιλοτικές εφαρμογές και υποθετικές δοκιμές». Οι αρχικές σχεδιαστικές μέθοδοι δεξαμενών ενεργού ιλύος ήταν απλοϊκές και εντελώς εμπειρικής φύσεως.
- 2^η περίοδος: Η περίοδος (1950-1980) μπορεί να χαρακτηριστεί ως επίσημη εφαρμογή κινητικών χημικών αντιδράσεων για τον συσχετισμό (σε συνθήκες σταθερής κατάστασης) της μικροβιακής ανάπτυξης και της χρήσης οργανικού υποστρώματος υπό αερόβιες συνθήκες. Οι περισσότερες από τις αρχικές κινητικές μελέτες προήλθαν από χημικές κινητικές και επικεντρώθηκαν στην επίλυση συγκεκριμένων, καλώς ορισμένων προβλημάτων, όπως η μικροβιακή ανάπτυξη υπό συνθήκες σταθερής κατάστασης και πλήρως ελεγχόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες. Αυτό οδήγησε στην κυριαρχία μοντέλων που είχαν περιορισμένο εύρος εφαρμοσιμότητας και ήταν ανίκανες να προβλέψουν τις ευρείες προσαρμοστικές αντιδράσεις υπό ευμετάβλητες (δυναμικές) περιβαλλοντικές συνθήκες.
- 3^η περίοδος: Η περίοδος από το 1980 και αργότερα μπορεί να χαρακτηριστεί ως η εφαρμογή αρχών μηχανικής αντιδραστήρων σε συνδυασμό με μεγάλους πίνακες κινητικών εκφράσεων και στοιχειομετρικών σταθερών. Η μεγάλη πολυπλοκότητα των μοντέλων προέκυψε από την ικανότητα ορισμού της συμπεριφοράς των συστατικών των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων (για παράδειγμα οργανικό, αζωτούχο και φωσφορούχο κλάσμα) και των συστατικών της βιομάζας (για παράδειγμα ετερότροφοι, νιτροποιητές και άλλα) και της στοιχειομετρίας και των κινητικών της αντίδρασης.

Ανάπτυξη Μοντέλων Συστημάτων Ενεργού Ιλύος

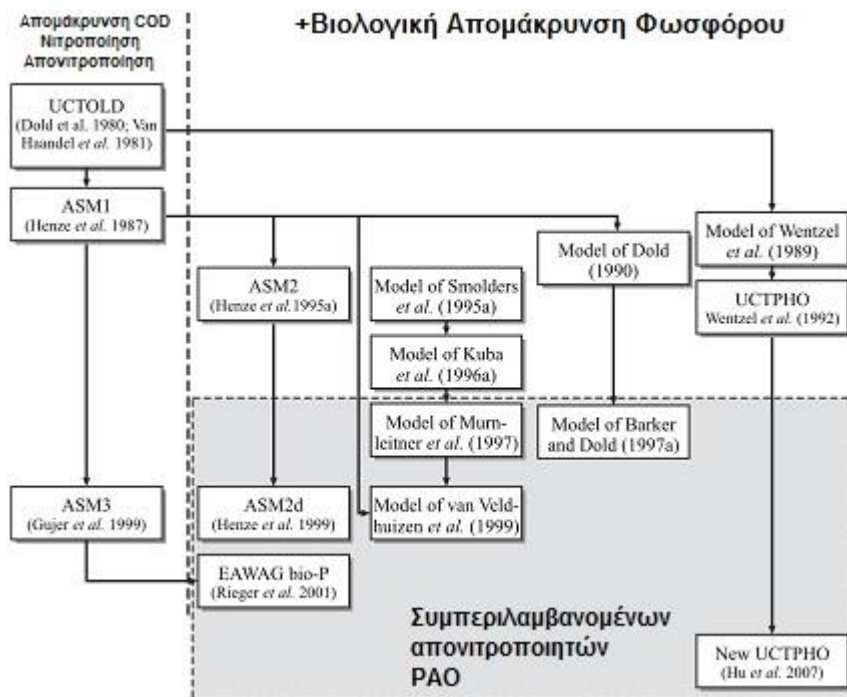
Το αρχικό σημείο για οποιαδήποτε ανάπτυξη μοντέλου είναι η περιγραφή των υπομοντέλων που συνιστούν ένα ολοκληρωμένο μοντέλο του συστήματος ενεργού ιλύος όπως φαίνεται στην εικόνα 2.5. Τα υπομοντέλα περιλαμβάνουν ένα υδραυλικό μοντέλο, ένα μοντέλο χαρακτηρισμού των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων, ένα μοντέλο βιοαντιδραστήρα και ένα μοντέλο δεξαμενής καθίζησης. Το υδραυλικό μοντέλο περιγράφει τους όγκους των δεξαμενών και τις ροές των υγρών ανάμεσα στις δεξαμενές. Το μοντέλο χαρακτηρισμού των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων υπολογίζει τις συγκεντρώσεις των μεταβλητών κατάστασης των εισερχόμενων (COD, κλασμάτα αζώτου και φωσφόρου) σε σχέση με την φυσική κατάσταση και την βιοδιασπασιμότητα. Το μοντέλο βιοαντιδραστήρα συνδυάζει ένα μοντέλο υδροδυναμικής ανάμιξης (πρότυπο ροής) με ένα βιοκινητικό μοντέλο (που περιγράφει βιοχημικές μετατροπές στην ενεργό ιλύ) ή άλλους όρους που περιγράφουν τις περιβαλλοντικές συνθήκες, για παράδειγμα, θερμοκρασία της διεργασίας και μεταφορά οξυγόνου. Τα πρότυπα ροής σε έναν βιοαντιδραστήρα περιγράφονται στις ακραίες συνθήκες της εμβολικής ροής και της πλήρους μίξης. Μια τιμή του αριθμού διασποράς υποδεικνύει ποιο από τα δυο πρότυπα προσεγγίζεται. Η θερμοκρασία της διεργασίας μπορεί να υπολογισθεί από ένα ισοζύγιο ενέργειας στον βιοαντιδραστήρα λαμβάνοντας υπόψη την ηλιακή ακτινοβολία, την ατμοσφαιρική ακτινοβολία, την αγωγή και την συναγωγή, την εξάτμιση, τον αερισμό, την μηχανική ενέργεια από την ανάμιξη και τις βιολογικές διεργασίες. Τα μοντέλα των δεξαμενών καθίζησης περιγράφονται ως προς διάφορους βαθμούς πολυπλοκότητας από πολύ απλές ιδεατές δεξαμενές καθίζησης έως διδιάστατα υδροδυναμικά μοντέλα.^[11]



Σχήμα 2.4 : Σχηματική αναπαράσταση ενός ολοκληρωμένου μοντέλου συστήματος ενεργού ιλύος.^[11]

Σύνθετα Βιοκινητικά Μοντέλα

Ένα βιοκινητικό μοντέλο (ενεργού ιλύος) είναι το πλέον σημαντικό κομμάτι του συνολικού μοντέλου ενός συστήματος ενεργού ιλύος. Τα σύνθετα βιοκινητικά μοντέλα περιγράφουν ένα εύρος βιοχημικών (και σε ορισμένες περιπτώσεις χημικών) διεργασιών που πραγματοποιούνται ταυτόχρονα στο σύστημα. Η προσομοίωση συστημάτων ενεργού ιλύος έγινε επιστημονικός κλάδος στα μέσα της δεκαετίας του '60 (Henze et al. 2000). Οι συγγραφείς αναφέρονταν σιωπηρά στην μελέτη των Downing et al. (1964) που ανέπτυξαν ένα απλό μοντέλο οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου προς νιτρικό άζωτο (ως μια μετατροπή ενός σταδίου) από νιτροποιητικά βακτήρια στην διεργασία ενεργού ιλύος. Στα τέλη της δεκαετίας του '70, η μοντελοποίηση των διεργασιών ενεργού ιλύος έφτανε στο απόγειο της εξέλιξης της στο Πανεπιστήμιο του Κέιπ Τάουν (Νότιος Αφρική) από την ομάδα ερευνητών του Marais. Η συγκεκριμένη ερευνητική ομάδα ανέπτυξε ένα μοντέλο που αποτελεί ένα σταθερό πλαίσιο περιγραφής των βιολογικών διεργασιών στην διεργασία ενεργού ιλύος, συμπεριλαμβανομένων της οξείδωσης του άνθρακα, της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης. Εκείνο το μοντέλο αναγνωρίστηκε ως ιδιαίτερης σημασίας από την επιτροπή IAWPRC (παλαιότερο όνομα του IWA) που ανέπτυξε το μοντέλο ενεργού ιλύος 1 (Activated Sludge Model No.1 – ASM1) το 1987 (Henze et al. 2000). Το ASM1 ήταν επίσης πηγή έμπνευσης για περαιτέρω μελέτες στην μοντελοποίηση άλλων διεργασιών που πραγματοποιούνται στα συστήματα ενεργού ιλύος, κυρίως προς την ενισχυμένη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου όπως φαίνεται στην εικόνα 2.6. Η εισαγωγή των μοντέλων συστημάτων ενεργού ιλύος τύπου-IWA (ASM1 και μεταγενέστερων όπως τα ASM2, ASM2d και ASM3) αποτέλεσε την πιο σημαντική συμβολή στον τομέα της μοντελοποίησης βιολογικών διεργασιών αστικών λυμάτων την τελευταία εικοσαετία. Αυτά τα μοντέλα έχουν τύχει ευρείας αποδοχής, αρχικά στην ερευνητική κοινότητα, και αργότερα και σε πρακτικές εφαρμογές. Η ομοιόμορφη δομή των μοντέλων αποτέλεσε μια βολική για περαιτέρω ανάπτυξη σχεδίων μοντέλων και ενσωμάτωση επιπρόσθετων διεργασιών (π.χ. ανάπτυξη βακτηριών filament και anammox).

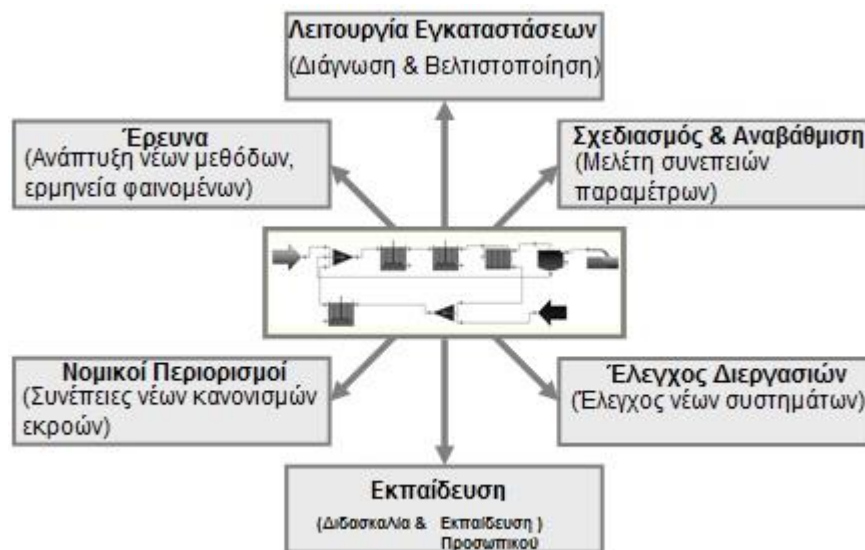


Σχήμα 2.5 : Ανάπτυξη Σύνθετων Βιοκινητικών Μοντέλων για την βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών σε συστήματα ενεργού ιλύος.^[11]

Πρακτικές Εφαρμογές Μοντέλων

Οι πρακτικές εφαρμογές των σύνθετων βιοκινητικών μοντέλων μπορούν σε γενικές γραμμές να κατηγοριοποιηθούν σε στις ακόλουθες κατηγορίες (Εικόνα 2.7):

1. Μοντέλα βελτιστοποίησης της απόδοσης υφιστάμενων εγκαταστάσεων. Τα συγκεκριμένα μπορούν να βοηθήσουν στην αξιολόγηση σεναρίων διαφορετικών στρατηγικών λειτουργίας και φυσικών τροποποιήσεων στην διάταξη των εγκαταστάσεων. Η βελτιστοποίηση μιας υπάρχουσας εγκατάστασης αντιπροσωπεύει την καλύτερη ευκαιρία για χρήση μεθόδων μαθηματικής προσομοίωσης από την στιγμή που το προτεινόμενο μοντέλο μπορεί να ρυθμιστεί και επιβεβαιωθεί με την χρήση των πραγματικών δεδομένων από την εγκατάσταση.
2. Μοντέλα αναβάθμισης υφιστάμενων εγκαταστάσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση ενός πλήθους επιλογών αναβάθμισης συμπεριλαμβανομένης και των διατυπώσεων για επιλογές ανανέωσης διεργασιών και επέκτασης καθώς και βέλτιστη χρήση της υφιστάμενης δομής.
3. Μοντέλα σχεδιασμού νέων εγκαταστάσεων μπορούν να βοηθήσουν στην αναγνώριση και ποσοτικοποίηση των βασικών σχεδιαστικών παραμέτρων.
4. Μοντέλα ανάπτυξης νέων σχεδίων επεξεργασίας που μπορούν να βοηθήσουν στον έλεγχο υποθέσεων με έναν συνεπή ολοκληρωμένο τρόπο, γεγονός που θα έχει ως αποτέλεσμα μια καλύτερη κατανόηση των βασικών προτύπων συμπεριφοράς που ελέγχουν την απόκριση του εκάστοτε συστήματος.
5. Μοντέλα νομικών περιορισμών που μπορούν να επιτρέψουν την εφαρμογή ελέγχου και κριτικής αξιολόγησης των συνεπειών νέων απαιτήσεων εκροών στον σχεδιασμό και το κόστος των συστημάτων επεξεργασίας.
6. Μοντέλα εκπαιδευτικών σκοπών (διδασκαλίας και εκπαίδευσης προσωπικού) τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενεργά εργαλεία για την αύξηση του επιπέδου κατανόησης των διεργασιών, την διερεύνηση νέων ιδεών και την ανάπτυξη μιας γενικής εικόνας του συστήματος.



Σχήμα 2.6 : Πιθανές εφαρμογές μαθηματικής μοντελοποίησης και υπολογιστικής προσομοίωσης συστημάτων ενεργού ιλύος.^[11]

Οι Hauduc et al. (2009) παρουσίασαν τα αποτελέσματα μιας διεθνούς έρευνας που αφορούσε στην χρήση μοντέλων ενεργού ιλύος. Οι κύριοι στόχοι που αναγνωρίστηκαν ως υπεύθυνοι για την δημιουργία και χρήση ενός μοντέλου ήταν :

- Η βελτιστοποίηση κατά ένα ποσοστό 59%.
- Ο σχεδιασμός κατά ένα ποσοστό 42%.
- Και η πρόβλεψη μελλοντικής λειτουργίας κατά ένα ποσοστό 21%.

Όμως η κατανομή των προαναφερθέντων στόχων διέφερε ανάλογα με το είδος του οργανισμού που χρησιμοποιούσε το μοντέλο. Η πλειοψηφία των δημιουργών μοντέλων σε Βόρεια Αμερική και Ευρώπη χρησιμοποιούν τα μοντέλα με διαφορετικούς τρόπους. Στην Ευρώπη τα μοντέλα κυρίως χρησιμοποιούνται από ερευνητές για σκοπούς βελτιστοποίησης , ενώ στην Βόρεια Αμερική οι δημιουργοί μοντέλων είναι συνήθως υπάλληλοι ιδιωτικών εταιρειών επιφορτισμένοι με την διεξαγωγή σχεδιαστικών μελετών.

Διάφοροι τύποι υπολογιστικών προγραμμάτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εφαρμογή μαθηματικών μοντέλων και ως εκ τούτου να προβλέπουν την απόδοση Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων. Αυτά περιλαμβάνουν spreadsheets (χρήσιμα κυρίως για προσομοιώσεις σταθερής κατάστασης και κατάστροση ισοζυγίων μάζας), χαμηλού επιπέδου δυσκολίας γλώσσες προγραμματισμού, προσομοιωτές γενικής χρήσεως (π.χ. MatLab/Simulink, ACSL, Maple, Mathematica, Stella) και ειδικά περιβάλλοντα προσομοίωσης Ε.Ε.Α. (ή πλατφόρμες προσομοίωσης). Τα τελευταία προσφέρουν ένα υψηλό επίπεδο ευελιξίας με ελάχιστη εκπαίδευση των χρηστών και χωρίς προαπαιτούμενη γνώση προγραμματισμού. Ο πρώτος ειδικός προσομοιωτής με χρήση ASM1 ήταν ο SSSP (αρχικά από το Simulation of Single Sludge Processes), που αναπτύχθηκε από το Πανεπιστήμιο Clemson, της Νότιας Καρολίνας στις ΗΠΑ. Όλες οι συνήθεις εμπορικές πλατφόρμες προσομοίωσης αναπτύχθηκαν την δεκαετία του '90. Οι τελευταίες εκδόσεις είναι τμηματοποιημένα, πολυχρηστικά προγράμματα στα οποία η διαμόρφωση της υπό μελέτη διεργασίας μπορεί εύκολα να αποτυπωθεί σε ένα γραφικό περιβάλλον χρήστη με μια μεγάλη ποικιλία επιλογών παρουσίασης. Τα προγράμματα περιέχουν εκτενείς βιβλιοθήκες προκαθορισμένων μοντέλων μονάδων επεξεργασίας. Οι βιβλιοθήκες μοντέλων συνήθως παρέχονται με δυνατότητα παρέμβασης χρήστη σε αυτές γεγονός που επιτρέπει την τροποποίηση και επέκταση των υφιστάμενων μοντέλων με την χρήση editors. Προηγμένα εργαλεία ρύθμισης των μοντέλων και ελέγχου διεργασιών είναι επίσης διαθέσιμα. Οι πιο διάσημοι εμπορικοί προσομοιωτές περιλαμβάνουν το ASIM (Ελβετία), το BioWin (Καναδάς), το GPS-X (Καναδάς), το SIMBA (Γερμανία), το STOAT (Ηνωμένο Βασίλειο) και το WEST (Βέλγιο).^[11]

2.3.1. ASM1

Πολλές βασικές θεωρίες είχαν ως βάση το αρχικό μοντέλο του Πανεπιστημίου του Κεϊπ Τάουν (UCT), όπως η υπόθεση του διπλού υποστρώματος (bisubstrate) και η υπόθεση θανάτου-αναγεννήσεως. Από τα πειράματα που έγιναν στο μοντέλο UCT προτάθηκε ότι το βιοδιασπάσιμο COD στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα αποτελείται από δυο κλάσματα: το εύκολα βιοδιασπάσιμο και το αργά βιοδιασπάσιμο COD. Αυτή ήταν η υπόθεση του διπλού υποστρώματος που παρουσιάστηκε το 1980. Το εύκολα βιοδιασπάσιμο COD θεωρήθηκε ότι περιέχει απλά μόρια ικανά να περάσουν από την κυτταρική μεμβράνη και ήταν άμεσα διαθέσιμο για σύνθεση στους μικροοργανισμούς. Το αργά βιοδιασπάσιμο COD, το οποίο αποτελείται από μεγαλύτερα σύμπλοκα μορίων, που δεν μπορούν να διαπεράσουν την μεμβράνη και έτσι αφού προσροφόνται στην επιφάνεια των μικροοργανισμών απαιτούν εξωκυτταρική ενζυματική δράση, την επονομαζόμενη υδρόλυση πριν φτάσουν στην κατάλληλη μορφή για να εισέλθουν διαμέσω της

κυτταρικής μεμβράνης στο εσωτερικό των μικροοργανισμών και να χρησιμοποιηθούν για τον μεταβολισμό. Η προσέγγιση αυτή ισχυριζόταν ότι βελτιώνει ιδιαίτερα τις προβλέψεις του μοντέλου της διεργασίας υπό κυκλική παροχή και συνθήκες ροής. Η υπόθεση θανάτου-αναγέννησης εισήχθη σε μια προσπάθεια απομόνωσης της κάθε μιας από τις διάφορες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα όταν πεθαίνουν οι μικροοργανισμοί. Η παραδοσιακή θεωρία της ενδογενούς αναπνοής περιέγραφε πως ένα κλάσμα της μάζας του οργανισμού εξαφανιζόταν για την παραγωγή ενέργειας για την συντήρηση του. Εντούτοις πειράματα σε αναερόβιες και αερόβιες συνθήκες σε έναν αντιδραστήρα έδειξαν ότι το μοντέλο της ενδογενούς αναπνοής δεν ήταν ικανοποιητικό. Δεν μπορούσε να ερμηνεύσει τον μεγάλο ρυθμό ζήτησης οξυγόνου που παρουσιαζόταν όταν ένας αντιδραστήρας γινόταν αερόβιος μετά από ένα διάστημα σε αναερόβιες συνθήκες. Στο μοντέλο θανάτου-αναγέννησης, το νεκρό κυτταρικό υλικό ελευθερωνόταν μέσω της λύσης του κυττάρου. Ένα κλάσμα ήταν μη βιοδιασπάσιμο και παρέμενε ως αδρανές υπόλειμμα ενώ το υπόλοιπο θεωρούνταν αργά βιοδιασπάσιμο. Μπορούσε κατ' αυτόν τον τρόπο να επανέλθει στην διεργασία και να χρησιμοποιηθεί από τους εναπομείναντες μικροοργανισμούς ως υπόστρωμα μέσω υδρόλυσης, ερμηνεύοντας έτσι την παρατήρηση που αναφέρθηκε προηγουμένως από την παραγωγή διασπάσιμου υλικού κατά την αναερόβια περίοδο. Εκτός από το κομμάτι της μετατροπής του οργανικού κλάσματος, το 1981 φάνηκε πως οι υποθέσεις διπλού υποστρώματος και θανάτου-αναγέννησης μπορούσε να χρησιμοποιηθεί εξίσου αξιόπιστα στις διεργασίες του αζώτου.

Παρόμοια με το μοντέλο UCT, η σχέση Monod χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή του ρυθμού ανάπτυξης τόσο των ετεροτροφικών όσο και των αυτοτροφικών μικροοργανισμών στο μοντέλο IAWQ. Το COD επίσης επιλέχθηκε ως η κατάλληλη παράμετρος για τον ορισμό της οργανικής ύλης καθώς εμφανίζει την σχέση μεταξύ ηλεκτρονικά ισοδύναμων στο οργανικό υπόστρωμα, την βιομάζα και το καταναλωθέν οξυγόνο. Επιπλέον, σε όρους COD μπορούν να καταστρωθούν ισοζύγια μάζας.

Η ομάδα του IAWQ πρότεινε ορισμένες υποτυπώδεις τροποποιήσεις στο μοντέλο του UCT. Η ομάδα απέρριψε την άποψη ότι το σωματιδιακό βιοδιασπάσιμο COD απορροφάται και αποθηκεύεται στην μάζα του μικροοργανισμού. Αντιθέτως πρότειναν ότι το σωματιδιακό βιοδιασπάσιμο υλικό υδρολύεται προς ευκολοδιασπάσιμο COD και ελευθερωνόταν στο ανάμεικτο υγρό με την δράση εξωκυτταρικών ενζύμων και δεν εισερχόταν στο εσωτερικό των μικροοργανισμών άμεσα. Σχετικά με την απονιτροποίηση, η ομάδα διαχώρισε τις διεργασίες υδρόλυσης και ανάπτυξης. Τελικά, η κατάληξη του οργανικού αζώτου και η πηγή του οργανικού αζώτου προς σύνθεση αντιμετωπίστηκαν με διαφορετικό τρόπο. Η ομάδα επίσης εισήγαγε την θεωρία των συναρτήσεων – διακοπών με στόχο να είναι εφικτή η σταδιακή ενεργοποίηση και απενεργοποίηση των εξισώσεων των διεργασιών ανάλογα με τις συνθήκες (όπως κατά την εναλλαγή αερόβιων με αναερόβιες συνθήκες). Οι συναρτήσεις – διακόπτες είναι μαθηματικά συνεχείς σχέσεις τύπου Monod και ως εκ τούτου περιορίζουν τα προβλήματα αριθμητικής αστάθειας κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων. Επιπρόσθετα, προωθήθηκε η παρουσίαση των δομών των βιοκινητικών μοντέλων με την μορφή πίνακα. Αυτό κατέστησε ευκολότερη την ανάγνωση και την κατανόηση τους και συμπύκνωσε μεγάλο μέρος της υπάρχουσας γνώσης σχετικά με την διεργασία της ενεργού ιλύος.

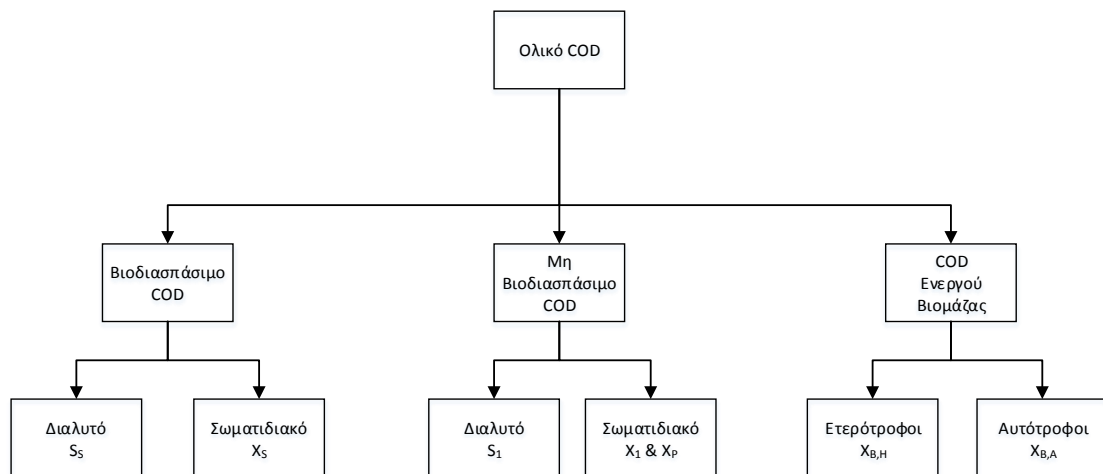
Μεταβλητές Κατάστασης

Η οργανική ύλη στο μοντέλο IAWQ διαχωρίζεται σε βιοδιασπάσιμο COD, μη-βιοδιασπάσιμο COD (αδρανές) και σε βιομάζα, όπως παρουσιάζεται και στην εικόνα 2.8. Το βιοδιασπάσιμο COD με την σειρά του διαχωρίζεται περαιτέρω σε ευκολοδιασπάσιμο ή διαλυτό COD (S_s) και αργά

βιοδιασπάσιμο ή σωματιδιακό COD (X_S). Το ευκολοδιασπάσιμο υπόστρωμα θεωρείται πως αποτελείται από απλά διαλυτά μόρια που μπορούν να απορροφηθούν από τους μικροοργανισμούς και να μεταβολισθούν για σύνθεση και παραγωγή ενέργειας. Αντίστοιχα, το αργά βιοδιασπάσιμο υπόστρωμα θεωρείται ότι αποτελείται από σωματιδιακά/κολλοειδή/περίπλοκα οργανικά μόρια που απαιτούν ενζυματική διάσπαση πριν την απορρόφηση και χρήση τους από τους μικροοργανισμούς. Αξιοσημείωτο είναι ότι κλάσμα του αργά βιοδιασπάσιμου υποστρώματος μπορεί να είναι στην πραγματικότητα διαλυτό παρόλο που από το μοντέλο αντιμετωπίζεται ως σωματιδιακό υλικό. Το μη-βιοδιασπάσιμο COD διαχωρίζεται σε διαλυτό (S_I) και σωματιδιακό (X_I) υλικό. Και τα δυο θεωρείται πως δεν συμμετέχουν στην βιολογική διεργασία του συστήματος. Το αδρανές διαλυτό υλικό φεύγει από το σύστημα από την εκροή της δεξαμενής τελικής καθίζησης, ενώ το αδρανές σωματιδιακό υλικό συγκρατείται στην βιομάζα και συσσωρεύεται σαν αδρανές VSS (Volatile Suspended Solids). Το αδρανές σωματιδιακό υλικό θα απομακρυνθεί από το σύστημα με την απομάκρυνση της περίσσειας ιλύος και σε κάποιο βαθμό ίσως και με το υπερκείμενο υγρό της δεξαμενής τελικής καθίζησης. Η ενεργός βιομάζα διαχωρίζεται σε δυο τύπους μικροοργανισμών: την ετεροτροφική βιομάζα ($X_{B,H}$) και την αυτοτροφική βιομάζα ($X_{B,A}$). Επίσης μια επιπλέον μεταβλητή κατάστασης (X_P) χρησιμοποιείται για την τα αδρανή προϊόντα που προκύπτουν από την φθορά των μικροοργανισμών.

Το ολικό COD στο ASM1 δίνεται από την σχέση :

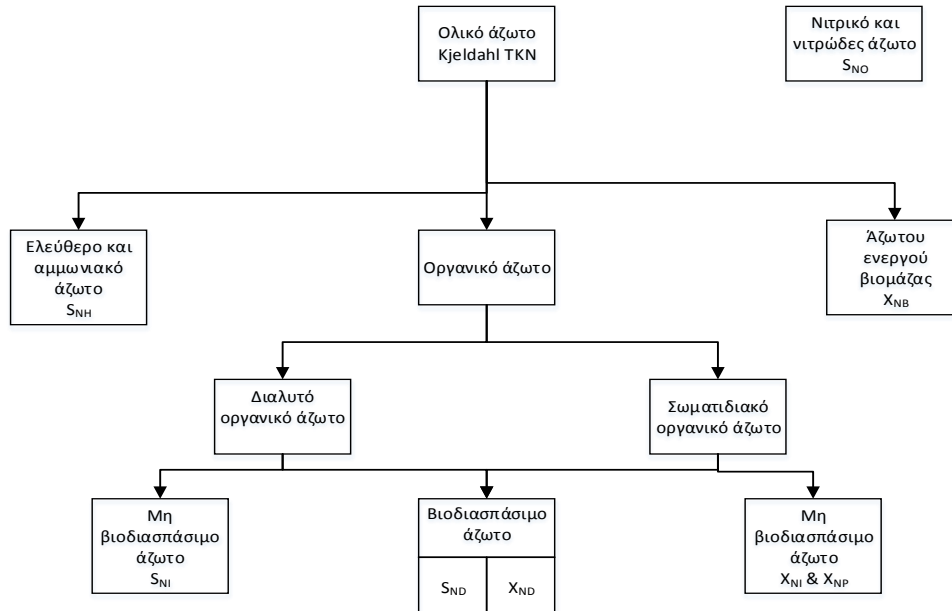
$$COD_{tot} = S_I + S_S + X_S + X_{B,H} + X_{B,A} + X_I + X_P$$



Σχήμα 2.7 : Χαρακτηρισμός οργανικών συστατικών υγρών αποβλήτων.^[12]

Η αζωτούχα ύλη των αποβλήτων κατηγοριοποιείται αντίστοιχα με την οργανική, σύμφωνα με την εικόνα 2.9. Βάσει μετρήσεων ολικού αζώτου κατά Kjeldahl (TKN), το άζωτο διαχωρίζεται σε ελεύθερο και αμμωνιακό (S_{NH}), οργανικό άζωτο και άζωτο ενεργού βιομάζας, δηλαδή ένα κλάσμα της βιομάζας που θεωρείται ότι αποτελείται από άζωτο. Παρόμοια με τον διαχωρισμό της οργανικής ύλης, το οργανικό άζωτο διαχωρίζεται σε διαλυτό και σωματιδιακό κλάσμα τα οποία με την σειρά τους μπορεί να είναι βιοδιασπάσιμα ή μη-βιοδιασπάσιμα. Στο συγκεκριμένο μοντέλο περιλαμβάνονται μόνο το σωματιδιακό διασπάσιμο οργανικό άζωτο (X_{ND}) και το διαλυτό βιοδιασπάσιμο οργανικό άζωτο (S_{ND}). Το άζωτο της ενεργού βιομάζας (X_{NB}) περιλαμβάνεται στο μοντέλο μόνο υπό την έννοια ότι η αποσύνθεση της βιομάζας θα οδηγήσει σε παραγωγή σωματιδιακού βιοδιασπάσιμου οργανικού αζώτου. Το οργανικό άζωτο που συνδέεται με τα

αδρανή οργανικά σωματιδιακά προϊόντα (X_{NP}) και την αδρανή οργανική σωματιδιακή ύλη (X_{NI}) μπορεί να υπολογισθεί αν και δεν περιγράφεται στον πίνακα του μοντέλου. Κανενός είδους διαλυτό άζωτο δεν συμπεριλαμβάνεται στο μοντέλο (S_{NI}). Τέλος νιτρικό και νιτρώδες άζωτο συνδυάζονται σε μια μεταβλητή (S_{NO}) σε μια προσπάθεια απλοποίησης του μοντέλου.



Σχήμα 2.8 : Χαρακτηρισμός αζωτούχων συστατικών υγρών αποβλήτων.^[12]

Τα δυο τελευταία συστατικά που περιγράφονται στο μοντέλο IAWQ είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (S_O), που εκφράζεται ως αρνητικό COD και η αλκαλικότητα (S_{ALK}).

Δυναμικές Διεργασίες

Οι διάφορες διεργασίες που συμπεριλαμβάνονται στο μοντέλο IAWQ είναι :

- Η αερόβια ανάπτυξη των ετερότροφων: Ένα κλάσμα του εύκολα βιοδιασπασίμου υποστρώματος χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας και οξειδώνεται για την παραγωγή ενέργειας δίνοντας μια αύξηση στο άμεσα συνδεδεμένο απαιτούμενο οξυγόνο. Η ανάπτυξη προσομοιώνεται με κινητική Monod. Το αμμωνιακό άζωτο είναι εκείνο το οποίο χρησιμοποιείται ως πηγή αζώτου για την σύνθεση και ενσωματώνεται στην μάζα του κυττάρου. Τόσο η συγκέντρωση SS όσο και εκείνη του S_O μπορεί να είναι περιοριστικοί παράγοντες για την διεργασία της ανάπτυξης. Αυτή η διεργασία είναι ουσιαστικά εκείνη που συμβάλει στην παραγωγή νέας βιομάζας και στην απομάκρυνση του COD. Επίσης συνδέεται με μια αλλαγή στην αλκαλικότητα.
- Η ανοξική ανάπτυξη των ετερότροφων: Απουσία οξυγόνου οι ετερότροφοι μικροοργανισμοί είναι ικανοί να χρησιμοποιούν νιτρικά ως τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων με SS ως υπόστρωμα. Η διεργασία οδηγεί στην παραγωγή ετεροτροφικής βιομάζας και αερίου αζώτου (απονιτροποίηση). Το αέριο άζωτο είναι αποτέλεσμα της αναγωγής των νιτρικών μαζί με μια σχετική αλλαγή στην αλκαλικότητα. Η ίδια κινητική Monod, όπως και στην αερόβια ανάπτυξη εφαρμόζεται και σε αυτή την περίπτωση με την διαφορά ότι η έκφραση ρυθμού της κινητικής πολλαπλασιάζεται με τον παράγοντα $n_g (<1)$. Αυτός ο μειωμένος ρυθμός μπορεί είτε να προκαλείται από έναν χαμηλότερο μέγιστο ρυθμό

ανάπτυξης σε ανοξικές συνθήκες είτε επειδή μόνο ένα κλάσμα της ετεροτροφικής βιομάζας είναι ικανό να λειτουργήσει με τα νιτρικά ως τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων. Το αμμωνιακό άζωτο χρησιμοποιείται ως πηγή αζώτου για κυτταρική σύνθεση γεγονός που αλλάζει την αλκαλικότητα.

- Αερόβια ανάπτυξη αυτότροφων: Το αμμωνιακό οξειδώνεται σε νιτρικό μέσω μιας διεργασίας ενός σταδίου, γνωστή και ως νιτροποίηση, με αποτέλεσμα την παραγωγή αυτοτροφικής βιομάζας που προκαλεί αύξηση και στο άμεσα συνδεδεμένο απαιτούμενο οξυγόνο. Το αμμωνιακό είναι επίσης πηγή αζώτου για την σύνθεση και ενσωματώνεται στην κυτταρική μάζα. Η διεργασία προκαλεί έντονες αλλαγές στην αλκαλικότητα (τόσο λόγω της μετατροπής του αμμωνιακού σε βιομάζα όσο και λόγω της οξείδωσης των αμμωνιακού σε νιτρικό) και στην συνολική ζήτηση οξυγόνου. Οι συνέπειες στο ποσό της παραγόμενης βιομάζας είναι μικρές καθώς ο συντελεστής απόδοσης της σύνθεσης των αυτοτροφικών νιτροποιητών είναι χαμηλός. Και σε αυτή την περίπτωση ο ρυθμός ανάπτυξης προσομοιώνεται με κινητική Monod.
- Αποσύνθεση ετερότροφων: Η διεργασία προσομοιώνεται βάσει της υπόθεσης θανάτου – αναγέννησης. Οι μικροοργανισμοί πεθαίνουν με έναν συγκεκριμένο ρυθμό και ένα κομμάτι του υλικού θεωρείται μη-βιοδιασπάσιμο και προστίθεται στο κλάσμα X_p . Το υπόλοιπο προστίθεται στο αργά βιοδιασπάσιμο υπόστρωμα. Το οργανικό άζωτο που συνδέεται με το X_s γίνεται διαθέσιμο ως σωματιδιακό οργανικό άζωτο. Καμία απώλεια COD δεν λαμβάνει χώρα και κανένας τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων δεν χρησιμοποιείται. Η διεργασία θεωρείται ότι συνεχίζει με τον ίδιο ρυθμό υπό αερόβιες, ανοξικές και αναερόβιες συνθήκες.
- Αποσύνθεση αυτότροφων: Η διεργασία προσομοιώνεται με τον ίδιο τρόπο όπως η αποσύνθεση των ετερότροφων.
- Αμμωνιοποίηση του διαλυτού οργανικού αζώτου: Το βιοδιασπάσιμο διαλυτό οργανικό άζωτο μετατρέπεται σε ελεύθερο και αμμωνιακό σε μια αντίδραση πρώτης τάξης των ενεργών ετερότροφων. Τα ιόντα υδρογόνου που καταναλώνονται κατά την διεργασία μετατροπής προκαλούν μια αλλαγή στην αλκαλικότητα.
- Υδρόλυση των παγιδευμένων οργανικών: Το αργά βιοδιασπάσιμο υπόστρωμα που συγκρατείται στην μάζα της ιλύος κατατμείται εξωκυτταρικά δημιουργώντας έτσι ευκολοδιασπάσιμο υπόστρωμα διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς για την ανάπτυξη τους. Η διεργασία προσομοιώνεται στην βάση των κινητικών αντιδράσεων επιφανείας και συμβαίνει μόνο υπό αερόβιες και ανοξικές συνθήκες. Ο ρυθμός της υδρόλυσης μειώνεται υπό ανοξικές συνθήκες σε σχέση με τις αερόβιες συνθήκες με έναν παράγοντα n_h (<1). Ο ρυθμός είναι πρώτης τάξης ως προς την παρούσα ετεροτροφική βιομάζα όμως τείνει να κορεσθεί καθώς το ποσό του εγκλωβισμένου υποστρώματος αυξάνει σε αναλογία με την βιομάζα.
- Υδρόλυση του παγιδευμένου οργανικού αζώτου: Το βιοδιασπάσιμο σωματιδιακό οργανικό άζωτο κατατμείται σε διαλυτό οργανικό άζωτο με ρυθμό που ορίζεται από την αντίδραση υδρόλυσης για τα εγκλωβισμένα οργανικά που αναφέρθηκε προηγουμένως.

Παράμετροι Μοντέλου

Η επιλογή τιμών για τους κινητικούς και στοιχειομετρικούς συντελεστές ενός μαθηματικού μοντέλου είναι γνωστή ως καλιμπράρισμα μοντέλου. Στην περίπτωση των μοντέλων ενεργού ιλύος, το καλιμπράρισμα πραγματοποιούνταν κατά παράδοση με εξειδικευμένα και καλά ελεγχόμενα πειράματα σε πιλοτικές και μικρής κλίμακας εγκαταστάσεις θεωρώντας σταθερές λειτουργικές συνθήκες. Εντούτοις οι τιμές που λαμβάνονται με αυτό τον τρόπο μπορεί να μην είναι απολύτως αξιόπιστες για δυο κύριους λόγους. Ο πρώτος λόγος είναι η δυσκολία

διαμόρφωσης και λειτουργίας μιας μικρής κλίμακας εγκατάστασης με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως μια κανονική εγκατάσταση εισάγοντας συνεπώς ένα ρίσκο αλλαγής της συμπεριφοράς του πληθυσμού των μικροοργανισμών και των συνθηκών που επηρεάζουν τις τιμές των παραμέτρων που πρέπει να καθοριστούν. Ο δεύτερος λόγος είναι διότι τα πειράματα και οι υπολογισμοί συχνά βασίζονται στο γεγονός ότι οι συντελεστές είναι σταθερές. Δεδομένου όμως ότι τα πειράματα έχουν διάρκεια ορισμένων ημερών ή εβδομάδων δεν λαμβάνουν χώρα πολύ συχνά. Πολλές από τις παραμέτρους είναι χρονικά εξαρτώμενες και μερικές από αυτές μπορεί να αλλάζουν σημαντικά εντός ενός περιορισμένου χρονικού διαστήματος. Παράγοντες όπως η διαμόρφωση της εγκατάστασης, οι λειτουργικές συνθήκες, η δυναμική των πληθυσμών των μικροοργανισμών, ο βαθμός αναστολής από τοξικά σύμπλοκα, η σύστασή των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων, η θερμοκρασία, το pH κ.λ.π. επηρεάζουν όλοι τις τιμές των παραμέτρων της διεργασίας. Ο ίδιος τύπος προβλήματος είναι ακόμη πιο σημαντικός για τον χαρακτηρισμό των εισερχόμενων αποβλήτων. Ενώ οι τιμές των παραμέτρων που συζητήθηκαν παραπάνω μπορεί να αλλάζουν σημαντικά σε ένα χρονικό διάστημα μερικών ημερών, τα χαρακτηριστικά των εισερχόμενων αποβλήτων μπορεί να αλλάζουν σημαντικά μέσα σε λίγες ώρες. Το γεγονός ότι η επιρροή της σύστασης των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων στην συμπεριφορά του μοντέλου είναι συνήθως μεγάλη, ενισχύει τις δυσκολίες.

Εξετάζοντας την ευαισθησία, την ποικιλία και την αβεβαιότητα των παραμέτρων του μοντέλου, μια ένδειξη υπάρχει ως προς το ποιοι συντελεστές είναι ιδιαίτερα σημαντικό να καθοριστούν επακριβώς. Μια τέτοια έρευνα πραγματοποιήθηκε για το μοντέλο IAWQ. Η έρευνα ισχυρίζεται ότι για εγκαταστάσεις που πραγματοποιούν νιτροποίηση και απονιτροποίηση, το μοντέλο δείχνει μικρή ευαισθησία ως προς το COD εξαιτίας του μεγάλου χρόνου παραμονής στερεών. Οι παράμετροι που θεωρούνται ως οι πλέον σημαντικοί για αυτού του είδους της διεργασία είναι :

- Ο ρυθμός αποσύνθεσης των ετερότροφων
- Ο ρυθμός ανάπτυξης για την ανοξική ανάπτυξη των ετερότροφων
- Ο μέγιστος ειδικός ρυθμός υδρόλυσης
- Ο συντελεστής ημι-κορεσμού για την υδρόλυση
- Ο συντελεστής διόρθωσης για την ανοξική υδρόλυση
- Ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των αυτότροφων

Φάνηκε επίσης ότι διάφορα σεντ τιμών παραμέτρων μπορεί να οδηγήσουν το μοντέλο περίπου στην ίδια συμπεριφορά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι πολλοί συντελεστές του μοντέλου συσχετίζονται. Επίσης υπονοεί ότι συχνά οι παράμετροι δεν μπορούν να προσαρμοστούν ένας προς ένα αλλά μάλλον να ρυθμιστούν ως ένα σεντ ταυτοχρόνως. Μερικά παραδείγματα τέτοιων συσχετισμών είναι:

- Ο ρυθμός ανάπτυξης και ο ρυθμός φθοράς: αυξημένοι ρυθμοί ανάπτυξης και φθοράς μπορεί να παράγουν ένα ταυτόσημο καθαρό ρυθμό ανάπτυξης όμως θα αυξήσουν την απαίτηση οξυγόνου και θα επιταχύνουν τον κύκλο του υποστρώματος.
- Απόδοση σύνθεσης και ρυθμός ανάπτυξης: αυξημένοι ρυθμοί απόδοσης και ανάπτυξης μπορεί να ξεπεράσουν ο ένα τον άλλο σε σχέση με τον ρυθμό μετατροπής υποστρώματος όμως αυτό θα αυξήσει την κατανάλωση οξυγόνου.
- Απόδοση σύνθεσης και ετερότροφοι στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα : υψηλή απόδοση και χαμηλή συγκέντρωση ετερότροφων στα εισερχόμενα απόβλητα δίνουν ίδια αποτελέσματα με χαμηλή απόδοση και υψηλή συγκέντρωση ετερότροφων στα εισερχόμενα απόβλητα.

Η κατάσταση που περιγράφεται παραπάνω είναι μια ένδειξη ότι πρέπει να χρησιμοποιηθούν μέθοδοι για την αναγνώριση και τον υπολογισμό των μη-μετρούμενων μεταβλητών κατάστασης και των παραμέτρων του μοντέλου. Αυτό θα πρέπει να γίνει ώστε να εξαχθούν όλες οι πιθανές πληροφορίες από διαθέσιμες μετρήσεις αναλυτών έως εργαστηριακές έρευνες.

Δημιουργία Σχέσεων του Μοντέλου

Βασίζόμενοι στην προηγούμενη περιγραφή μπορούμε πλέον να δημιουργήσουμε το πλήρες σετ των κανονικών διαφορικών εξισώσεων συγκροτώντας έτσι το IAWQ AS Model No1 (χωρίς να λαμβάνουμε υπόψη τους όρους ροής). Κάθε εξίσωση είναι ρητά ορισμένη, ώστε να δείχνει την πλήρη πολυπλοκότητα που κατά κάποιο τρόπο κρύβεται κατά την χρήση του πίνακα.

Η δυναμική συμπεριφορά της συγκέντρωσης της ετεροτροφικής βιομάζας επηρεάζεται από τρεις διαφορετικές διεργασίες. Την αερόβια ανάπτυξη, την ανοξική ανάπτυξη και την φθορά με βάση την ακόλουθη:

$$\frac{dX_{B,H}}{dt} = \left[\mu_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left\{ \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) + n_g \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right\} - b_H \right] X_{B,H} \quad (1)$$

Η περίπτωση της συγκέντρωσης αυτοτροφικής βιομάζας είναι απλούστερη καθώς οι αυτότροφοι δεν αναπτύσσονται σε ανοξικό περιβάλλον. Συνεπώς:

$$\frac{dX_{B,A}}{dt} = \left[\mu_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,A} + S_O} \right) - b_A \right] X_{B,A} \quad (2)$$

Η συγκέντρωση του ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος μειώνεται με την ανάπτυξη των ετεροτροφικών βακτηρίων (τόσο σε αερόβιες και ανοξικές συνθήκες) και αυξάνεται από την υδρόλυση του αργά βιοδιασπάσιμου υποστρώματος. Η διαφορική εξίσωση που περιγράφει τις προαναφερθείσες δράσεις είναι:

$$\frac{dS_S}{dt} = \left[- \frac{\mu_H}{Y_H} \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left\{ \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) + n_g \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right\} + k_h \frac{X_{S/X_{B,H}}}{K_X + (X_{S/X_{B,H}})} \left\{ \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) + n_h \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right\} \right] X_{B,H} \quad (3)$$

Η συγκέντρωση του αργά βιοδιασπάσιμου υποστρώματος αυξάνεται από την λύση των νεκρών βακτηρίων βάσει της υπόθεσης θανάτου-αναγέννησης και μειώνεται από την διεργασία της υδρόλυσης όπως δείχνει η εξίσωση (4):

$$\frac{dX_S}{dt} = (1 - f_P)(b_H X_{B,H} + b_A X_{B,A}) - k_h \frac{X_{S/X_{B,H}}}{K_X + (X_{S/X_{B,H}})} \left\{ \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) + n_h \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right\} X_{B,H} \quad (4)$$

Η μικρότερη εξίσωση του μοντέλου είναι εκείνη που περιγράφει την συγκέντρωση των αδρανών σωματιδιακών προϊόντων που προκύπτουν από την φθορά της βιομάζας:

$$\frac{dX_P}{dt} = f_P (b_H X_{B,H} + b_A X_{B,A}) \quad (5)$$

Παρομοίως με την (4) η συγκέντρωση του σωματιδιακού οργανικού αζώτου αυξάνεται με την αποσύνθεση της βιομάζας και μειώνεται από την διεργασία της υδρόλυσης. Η διαφορική εξίσωση σε αυτή την περίπτωση είναι:

$$\frac{dX_{ND}}{dt} = (i_{XB} - f_P i_{XP})(b_H X_{B,H} + b_A X_{B,A}) - k_h \frac{X_{ND}/X_{B,H}}{K_X + (X_S/X_{B,H})} \left\{ \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) + n_h \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right\} X_{B,H} \quad (6)$$

Η συγκέντρωση του διαλυτού οργανικού αζώτου επηρεάζεται από την αμμωνιοποίηση και την υδρόλυση σύμφωνα με την εξίσωση (7):

$$\frac{dS_{ND}}{dt} = \left[-k_a S_{ND} + k_h \frac{X_{ND}/X_{B,H}}{K_X + (X_S/X_{B,H})} \left\{ \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) + n_h \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right\} \right] X_{B,H} \quad (7)$$

Η συγκέντρωση των αμμωνιακών επηρεάζεται από την ανάπτυξη όλων των μικροοργανισμών καθώς το αμμωνιακό άζωτο χρησιμοποιείται ως πηγή αζώτου και ενσωματώνεται στην κυτταρική μάζα. Η συγκέντρωση επίσης μειώνεται λόγω της νιτροποίησης και αυξάνεται λόγω της αμμωνιοποίησης του διαλυτού οργανικού αζώτου. Αυτό περιγράφεται από μια περίπλοκη διαφορική εξίσωση:

$$\frac{dS_{NH}}{dt} = \left[-i_{XB} \mu_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left\{ \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) + n_g \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right\} + k_a S_{ND} \right] X_{B,H} - \mu_A \left(i_{XB} + \frac{1}{Y_A} \right) \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,A} + S_O} \right) X_{B,A} \quad (8)$$

Η συγκέντρωση των νιτρικών συμμετέχει σε δυο μόνο διεργασίες. Αυξάνεται με την νιτροποίηση και μειώνεται με την απονιτροποίηση. Η δυναμική εξίσωση που περιγράφει τα παραπάνω είναι:

$$\frac{dS_{NO}}{dt} = -\mu_H n_g \left(\frac{1-Y_H}{2,86Y_H} \right) \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) X_{B,H} + \frac{\mu_A}{Y_A} \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,A} + S_O} \right) X_{B,A} \quad (9)$$

Τέλος η συγκέντρωση του οξυγόνου στα υγρά απόβλητα μειώνεται από την αερόβια ανάπτυξη της ετεροτροφικής και αυτοτροφικής βιομάζας σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\frac{dS_O}{dt} = -\mu_H \left(\frac{1-Y_H}{Y_H} \right) \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) X_{B,H} - \mu_A \left(\frac{4,57-Y_A}{Y_A} \right) \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,A} + S_O} \right) X_{B,A} \quad (10)$$

Οι εξισώσεις 1 έως 10 δείχνουν γιατί ο πίνακας είναι προτιμότερος για την περιγραφή αυτού του είδους περίπλοκου μοντέλου. Όμως ο πίνακας δημιουργεί μια ψευδαίσθηση στον μη-έμπειρο αναγνώστη ότι το μοντέλο IAWQ δεν είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο. Οι εξισώσεις δείχνουν ακριβώς το αντίθετο.

Ο παράγοντας 2,86 στην στοιχειομετρική εξίσωση της ανοξικής ανάπτυξης της ετεροτροφικής βιομάζας στην εξίσωση (9) είναι το ισοδύναμο οξυγόνο για την μετατροπή νιτρικού αζώτου σε αέριο άζωτο και περιλαμβάνεται για την διατήρηση της συνέπειας των μονάδων μέτρησης σε όρους μάζας COD. Η τιμή είναι θεωρητική και σημαίνει ότι αν όλη η οργανική ύλη που προστιθόταν στον αντιδραστήρα της απονιτροποίησης μετατρεπόταν μόνο σε CO₂ και H₂O θα απαιτούσε 1/2,86 = 0,35g NO₃-N για κάθε g COD που απομακρυνόταν. Παρομοίως ο όρος 4,57 στην στοιχειομετρική εξίσωση για την αερόβια ανάπτυξη των αυτότροφων στην (10) είναι η

θεωρητική ζήτηση οξυγόνου που συσχετίζεται με την οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρικό άζωτο και έτσι 4,57 g O₂/ g NH₃-N καταναλώνονται. Λόγω της υπόθεσης θανάτου – αναγέννησης που χρησιμοποιείται στο μοντέλο, ο ρυθμός αποσύνθεσης των ετερότροφων δεν είναι η συνήθης παράμετρος φθοράς που χρησιμοποιείται για την περιγραφή της ενδογενούς αναπνοής αλλά μια πολύ μεγαλύτερη τιμή. Αν απεικονίσουμε τον συνήθη ρυθμό φθοράς ως b'_H, οι δυο ρυθμοί συνδέονται με την ακόλουθη σχέση:

$$b_H = \frac{b'_H}{1-Y_H(1-f_P)} \quad (11)$$

Αξίζει να αναφερθεί ότι ο ειδικός συντελεστής ρυθμού φθοράς για τα αυτοτροφικά βακτήρια b_A, στο μοντέλο IAWQ είναι αριθμητικά ισοδύναμος με την συνήθη σταθερά ρυθμού φθοράς. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι η οργανική ύλη που προκύπτει από την φθορά δημιουργείται από την δραστηριότητα της ετεροτροφικής βιομάζας και όχι από την αυτοτροφική βιομάζα. Επίσης ο συντελεστής f_P, που αναπαριστά το κλάσμα της βιομάζας που καταλήγει ως αδρανή σωματιδιακά προϊόντα της αποσύνθεσης, επηρεάζεται από την περιγραφή της θεωρίας θανάτου – αναγέννησης. Αν η φθορά προσομοιώνεται ως ενδογενής αναπνοή η τιμή συνήθως θεωρείται περίπου 0,2 (20%) ενώ η θεωρία θανάτου-αναγέννησης οδηγεί στην χρήση μιας σημαντικά χαμηλότερης τιμής ώστε τελικά να προκύψει το ίδιο ποσό αδρανούς σωματιδιακής μάζας. Αν απεικονίσουμε το σύνηθες κλάσμα του αδρανούς υλικού ως f'_P, οι δυο συντελεστές συνδέονται με την σχέση:

$$f_P = \frac{(1-Y_H)}{1-Y_H f'_P} f'_P \quad (12)$$

Είναι ιδιαίτερα σημαντική η γνώση αυτού του είδους ερμηνείας των ποικίλων παραμέτρων του μοντέλου όταν γίνεται προσπάθεια ρύθμισης του μοντέλου για μια πραγματική διεργασία ενεργού ιλύος.

Περιορισμοί του μοντέλου

Ένας συγκεκριμένος αριθμός απλοποιήσεων και υποθέσεων πρέπει να γίνει προκειμένου να δημιουργηθεί ένα πρακτικό μοντέλο επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Ορισμένες εξ' αυτών συσχετίζονται με το ίδιο το φυσικό σύστημα, ενώ άλλες αφορούν το μαθηματικό μοντέλο. Σημαντικός αριθμός αυτού του είδους περιορισμών σχετικά με το μοντέλο IAWQ συνοψίζεται στη συνέχεια.

- Το σύστημα λειτουργεί συνεχώς σε σταθερή θερμοκρασία. Προκειμένου να επιτραπούν αλλαγές θερμοκρασίας μπορεί να εφαρμοστεί μια εξίσωση Arrhenius για την προσαρμογή των παραμέτρων του μοντέλου εντός ενός εύρους τιμών.
- Το pH είναι σταθερό και ουδέτερο. Το γεγονός ότι η αλκαλικότητα συμπεριλαμβάνεται στο μοντέλο επιτρέπει στον χρήστη να εντοπίσει πιθανά προβλήματα με τον έλεγχο του pH.
- Δεν έχουν ληφθεί υπόψη οποιεσδήποτε αλλαγές στην φύση της οργανικής ύλης εντός κανενός εκ των κλασμάτων (π.χ. του ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος). Συνεπώς, οι συντελεστές στις εξισώσεις ρυθμών πρέπει να θεωρηθεί πως έχουν σταθερές τιμές. Αυτό σημαίνει ότι αλλαγές στον χαρακτήρα των υγρών αποβλήτων δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν καταλλήλως από το μοντέλο.
- Οι συνέπειες των ορίων του αζώτου, του φωσφόρου και των άλλων ανόργανων θρεπτικών στην απομάκρυνση του οργανικού υποστρώματος και την κυτταρική ανάπτυξη δεν έχουν ληφθεί υπόψη. Έτσι πρέπει να εξασφαλισθεί ότι υπάρχουν επαρκείς ποσότητες ανόργανων θρεπτικών ώστε να επιτρέπεται η ισορροπημένη ανάπτυξη.
- Οι συντελεστές διόρθωσης για την απονιτροποίηση είναι προκαθορισμένοι και σταθεροί για συγκεκριμένα υγρά απόβλητα.
- Οι συντελεστές νιτροποίησης θεωρούνται σταθεροί και ενσωματώνουν οποιεσδήποτε συνέπειες αναστολής μπορεί να έχουν άλλα συστατικά των αποβλήτων στην συγκεκριμένη διεργασία.
- Η ετεροτροφική βιομάζα είναι ομογενής και δεν υπόκειται σε αλλαγές ποικιλίας ειδών στον χρόνο. Αυτό σημαίνει ότι οι συνέπειες των κλίσεων των συγκεντρώσεων των υποστρωμάτων, η ρύθμιση των αντιδραστήρων κ.λπ. στην καθιζηματικότητα της ιλύος δεν λαμβάνονται υπόψη.
- Η συγκράτηση σωματιδιακής οργανικής ύλης στην βιομάζα θεωρείται πως είναι στιγμιαία.
- Η υδρόλυση της οργανικής ύλης και του οργανικού αζώτου είναι συζευγμένες και συμβαίνουν ταυτόχρονα με ίσους ρυθμούς.
- Ο τύπος του υπάρχοντος δέκτη ηλεκτρονίων δεν επηρεάζει την απώλεια ενεργού βιομάζας από την φθορά.^[12]

Η μορφή πίνακα με την οποία παρουσιάζεται το μοντέλο ASM1 παρουσιάζεται στην εικόνα 2.10:

Πίνακας 2.9 : Πίνακοποιημένη μορφή μοντέλου ASM1.[12]

Component →		i	$r_i = \sum_j v_j \rho_j$									Kinetic Parameters:			Heterotrophic growth and decay: $\mu_H, K_S, K_{O,H}, K_{NO}, b_H$ Autotrophic growth and decay: $\mu_A, K_{NH}, K_{O,A}, b_A$ Correction factor for anoxic growth of heterotrophs: η_g Ammonification: k_a Hydrolysis: k_h, K_X Correction factor for anoxic hydrolysis: η_h			
j	Process	↓	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		13		
1	Aerobic growth of heterotrophs		δ_I	S_S	M_I	X_S	$X_{B,H}$	$X_{B,A}$	X_P	S_O	S_{NO}	$-i_{XB}$	S_{NH}	X_{ND}		SALK	$\mu_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) X_{B,H}$	
2	Anoxic growth of heterotrophs			$\frac{1}{Y_H}$			1				$\frac{1 - Y_H}{2.86 Y_H}$	$-i_{XB}$				$\mu_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \eta_g X_{B,H}$		
3	Aerobic growth of autotrophs							1		$\frac{4.57}{Y_A} + 1$	$\frac{1}{Y_A}$	$-\frac{1}{i_{XB}} - \frac{1}{Y_A}$			$\mu_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,A} + S_O} \right) X_{B,A}$			
4	'Decay' of heterotrophs						$1-\beta$	-1	β						$b_H X_{B,H}$			
5	'Decay' of autotrophs						$1-\beta$	-1	β						$b_A X_{B,A}$			
6	Ammonification of soluble organic nitrogen											1	-1		$k_a S_{ND} X_{B,H}$			
7	'Hydrolysis' of entrapped organics														$k_h \frac{X_S / X_{B,H}}{K_X + (X_S / X_{B,H})} \left[\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right] + \eta_h \left[\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right] \left[\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right] X_{B,H}$			
8	'Hydrolysis' of entrapped organic nitrogen														$\rho_7 (X_{ND} X_S)$			
Observed Conversion Rates [ML ⁻³ T ⁻¹]			$r_i = \sum_j v_j \rho_j$									$r_i = \sum_j v_j \rho_j$						
Stoichiometric Parameters:			Soluble inert organic matter [M(COD) ⁻³]									Soluble biodegradable organic nitrogen [M(N) ⁻³]			Soluble biodegradable organic nitrogen [M(N) ⁻³]			
Heterotrophic yield: Y_H			Particulate inert organic substrate [M(COD) ⁻³]									Readily biodegradable substrate [M(COD) ⁻³]			Particulate nitrogen [M(N) ⁻³]			
Autotrophic yield: Y_A			Particulate inert organic substrate [M(COD) ⁻³]									Particulate heterotrophic biomass [M(COD) ⁻³]			Particulate nitrogen biodegradable [M(N) ⁻³]			
Fraction of biomass yielding particulate products: β			Particulate inert organic substrate [M(COD) ⁻³]									Active heterotrophic biomass [M(COD) ⁻³]			Particulate nitrogen [M(N) ⁻³]			
Mass N/Mass COD in biomass: X_B			Particulate inert organic substrate [M(COD) ⁻³]									Active autotrophic biomass [M(COD) ⁻³]			Alkalinity - Molar units			
Mass N/Mass COD in products from biomass: X_P			Particulate inert organic substrate [M(COD) ⁻³]									From biomass decay [M(COD) ⁻³]			Oxygen (negative COD) [M(-COD) ⁻³]			
			Particulate products arising from biomass decay [M(COD) ⁻³]									Nitrate and nitrite nitrogen [M(N) ⁻³]						

Περίληπτικά, τα συστατικά που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο και τις διεργασίες μετατροπής χαρακτηρίζονται με τους δείκτες i και j αντίστοιχα. Οι στοιχειομετρικοί συντελεστές παρουσιάζονται με την μορφή v_{ij} στον στοιχειομετρικό πίνακα. Οι εξισώσεις ρυθμού της διεργασίας σχηματίζουν ένα διάνυσμα ρ_j .

Ο ρυθμός παραγωγής του συστατικού i , r_i [$M_i L^{-3} T^{-1}$] σε όλες τις παράλληλες διεργασίες μπορεί να υπολογισθεί από το άθροισμα:

$$r_i = \sum v_{ij} \times \rho_j \quad \text{για όλες τις διεργασίες } j$$

Στον στοιχειομετρικό πίνακα ένας στοιχειομετρικός συντελεστής, v_{jk} για κάθε διεργασία j μπορεί να επιλεγεί ως αδιάστατος με τιμή $+1$ ή -1 . Για όλους τους στοιχειομετρικούς συντελεστές μπορούν να δοθούν αλγεβρικές εξισώσεις που εισάγουν αρχές συνέχειας για τον προσδιορισμό των στοιχειομετρικών συντελεστών. Εναλλακτικά ο v_{ji} μπορεί να δίνεται στη μορφή απόλυτων τιμών με την διάσταση $M_i M_k^{-1}$, όπου M_k είναι η μονάδα μάζας του συστατικού k πάνω στο οποίο βασίζεται η στοιχειομετρία (το συστατικό που έχει $v_{jk} = +1$ ή -1)

2.3.2. ASM2

Οι περιορισμοί στα όρια εκροών τόσο για το άζωτο όσο και για τον φώσφορο δημιούργησαν την ανάγκη ύπαρξης ενός εργαλείου μοντελοποίησης των βιολογικών διεργασιών απομάκρυνσης φωσφόρου. Στον προγραμματισμό και σχεδιασμό νέων εγκαταστάσεων απομάκρυνσης θρεπτικών, ένα δυναμικό μοντέλο είναι χρήσιμο καθώς επιτρέπει τον έλεγχο πληθώρας σεναρίων (χαμηλή θερμοκρασία, εκκίνηση διεργασίας, διαταραχές διεργασίας, διαχείριση κρίσεων).

Για τις σύγχρονες εγκαταστάσεις απομάκρυνσης θρεπτικών, η βελτιστοποίηση είναι περίπλοκη λόγω των πολλών αλληλοεπιδρώντων διεργασιών. Ένα μοντέλο είναι πολύτιμο εργαλείο για την βελτιστοποίηση της λειτουργίας. Για εγκαταστάσεις απομάκρυνσης θρεπτικών με προβλήματα λειτουργίας ένα μοντέλο είναι χρήσιμο για την αξιολόγηση των προβλημάτων και την εφαρμογή νέων διαδικασιών λειτουργίας.

Το μοντέλο Activated Sludge Model No2. (ASM2) αποτελεί ένα σχέδιο για δυναμική προσομοίωση συνδυαστικών βιολογικών διεργασιών για την απομάκρυνση χημικής ζήτησης οξυγόνου (COD), του άζωτου και του φωσφόρου.

Το ASM2 είναι μια μετεξέλιξη του Activated Sludge Model No1 (ASM1) και χρησιμοποιεί τις θεωρίες που είναι ενσωματωμένες σε εκείνο το μοντέλο (Henze et al. 1987). Το ASM1 έχει αποδειχθεί ένα εξαιρετικό εργαλείο μοντελοποίησης των διεργασιών νιτροποίηση-απονιτροποίησης και έδωσε το έναυσμα για περαιτέρω έρευνα στην μοντελοποίηση και τον χαρακτηρισμό των υγρών αποβλήτων. Υπάρχουν ελπίδες ότι και το ASM2 θα εξυπηρετήσει με παρόμοιο τρόπο.

Μια προσπάθεια για τον περιορισμό του αριθμού των διεργασιών έχει ήδη εφαρμοσθεί στο μοντέλο. Ο στόχος ωστόσο ήταν η δημιουργία ενός μοντέλου που θα μπορούσε λογικώς να περιγράψει τις πολλές και διαφορετικές διαμορφώσεις των διεργασιών που χρησιμοποιούνται για την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Αυτό οδήγησε στο παρόν επίπεδο πολυπλοκότητας. Σε συγκεκριμένες περιπτώσεις, είναι εφικτή η μείωση της πολυπλοκότητας του μοντέλου με την παράλειψη διεργασιών που δεν διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο, χωρίς να υπάρξει παρέμβαση στην προβλεπτική ικανότητα του μοντέλου.

Οι κινητικές και η στοιχειομετρία που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των διεργασιών έχουν επιλεχθεί για να είναι όσο το δυνατόν απλούστερες, κυρίως βασιζόμενες στις κινητικές Monod για όλα τα συστατικά που μπορούν να επηρεάσουν του ρυθμούς αντίδρασης. Οι κινητικές Monod επιτρέπουν ομαλές μεταβάσεις των διεργασιών όπως έχει δείξει η μέχρι σήμερα εμπειρία. Οι κινητικές και η στοιχειομετρία παρουσιάζονται με την μορφή πίνακα, η οποία είναι η μόνη δυνατή μέθοδος συνολικής παρουσίασης των πολύπλοκων μετατροπών μεταξύ των συστατικών. Η πινακοποιημένη απεικόνιση επίσης επιτρέπει τον έλεγχο της συνέχειας των στοιχειομετρικών συντελεστών εξασφαλίζοντας έτσι ότι τα ισοζύγια μάζας στους υπολογισμούς διατηρούνται ορθά.

Το ASM2 έχει πολλούς περιορισμούς. Βασίζεται στις πληροφορίες από τις διεργασίες επεξεργασίας λυμάτων των δήμων. Κάθε πιθανή περίπτωση μπορεί να προσομοιωθεί ενσωματωμένη σε ένα πρόγραμμα υπολογιστή. Παρόλα αυτά όμως πρέπει να παραμένει στην μνήμη ότι αποτελέσματα πέραν του φυσιολογικού εύρους της εμπειρίας μπορεί να είναι χρήσιμα για την περαιτέρω ανάπτυξη νέων διεργασιών, αλλά τα αποτελέσματα των υπολογισμών τους μπορεί να μην είναι πάντα αξιόπιστα.^[14]

Το ASM2 όπως προαναφέρθηκε είναι μια μετεξέλιξη του ASM1. Όμως το ASM2 είναι πιο περίπλοκο και περιλαμβάνει πολύ περισσότερα συστατικά που απαιτούνται για τον χαρακτηρισμό των υγρών αποβλήτων καθώς και της ενεργού ιλύος. Επιπλέον βιολογικές διεργασίες συμπεριλαμβάνονται, κυρίως για την βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου. Η σπουδαιότερη αλλαγή από το ASM1 στο ASM2 είναι το γεγονός ότι η βιομάζα πλέον έχει εσωκυτταρική δομή, έτσι η συγκέντρωση της δεν μπορεί να περιγραφεί απλά με την παράμετρο κατανομής X_{BM} . Αυτό είναι ένα προαπαιτούμενο για την συμπερίληψη της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου στο μοντέλο.

Επιπρόσθετα των βιολογικών διεργασιών, το ASM2 περιλαμβάνει δυο «χημικές διεργασίες», που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσομοίωση της χημικής καθίζησης του φωσφόρου.

Ενώ το ASM1 ήταν βασισμένο εξ' ολοκλήρου στο COD για όλο το σωματιδιακό οργανικό υλικό καθώς και στην ολική συγκέντρωση της ενεργού ιλύος, το ASM2 περιλαμβάνει πολύ-φωσφορικά, ένα κλάσμα της ενεργού ιλύος με ιδιαίτερη σημασία για την απόδοση του συστήματος ενεργού ιλύος αλλά δεν χρησιμοποιεί καθόλου COD. Γι' αυτό τον λόγο εισάγεται η πιθανότητα να συμπεριληφθούν τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) στο μοντέλο. Τα TSS επίσης επιτρέπουν την συμπερίληψη ορυκτών σωματιδιακών στερεών στην εισροή των εγκαταστάσεων επεξεργασίας καθώς και στην δημιουργία τέτοιων στερεών στα πλαίσια της καθίζησης του φωσφόρου.

Το ASM2 εισάγεται εδώ με μια μορφή πιο περίπλοκη από την βασική εκδοχή του, η οποία θα μπορούσε ακόμη να προβλέψει πολλά από τα φαινόμενα εντός μιας εγκατάστασης βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών. Το περίπλοκο μοντέλο όπως παρουσιάζεται μπορεί εύκολα να απλοποιηθεί με την απαλοιφή εκείνων των συστατικών που δεν έχουν κύρια επίδραση στις κινητικές των διεργασιών ή τις πτυχές απόδοσης της εγκατάστασης που ενδιαφέρουν.

Το ASM2 δεν διακρίνει μεταξύ της σύστασης (εσωκυτταρική δομή) μεμονωμένων κυττάρων λαμβάνει όμως υπόψη του μόνο την μέση σύσταση της βιομάζας. Από την στιγμή που κάθε κύτταρο έχει διαφορετική ιστορία, η σύσταση του θα διαφέρει τυπικά από την μέση σύσταση του πληθυσμού (π.χ. μπορεί να μην περιέχει αποθηκευμένα προϊόντα ενώ το μέσο κύτταρο να έχει ακόμη διαθέσιμα). Αυτό είναι σημαντικό γιατί οι κινητικές εκφράσεις που χρησιμοποιούνται στο ASM2 είναι μη γραμμικές και ως εκ τούτου η μέση συμπεριφορά δεν προβλέπεται απαραίτητα

από τις μέσες ιδιότητες. Με βλέψη προς τα πρόσθετα προβλήματα που θα εισήγαγαν τα μοντέλα πληθυσμού, η επιτροπή πήρε την απόφαση να αποδεχτεί αυτά τα προβλήματα και να προτείνει το ASM2 να βασίζεται στις μέσες ιδιότητες του πληθυσμού.

Η επιτροπή εισήγαγε την πινακοποιημένη απεικόνιση για την παρουσίαση των βιοκινητικών μοντέλων στην αναφορά του ASM1. Η ίδια θεωρία θα εφαρμοσθεί και στο μοντέλο ASM2.

Βιολογικές διεργασίες

Οι μικροοργανισμοί έχουν πολύπλοκη εσωκυτταρική δομή και αντιδρούν στις διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες προσαρμόζοντας την δομή αυτή. Ένα συχνά παρατηρούμενο φαινόμενο είναι η μη ισορροπημένη ανάπτυξη, μια κατάσταση όπου τα κλάσματα των κυττάρων δεν αναπαράγονται όλα με ίσους ρυθμούς. Η μοντελοποίηση τέτοιων αλλαγών της εσωκυτταρικής δομής θα απαιτούσε μοντελοποίηση των διαφόρων κλασμάτων της βιομάζας, ένα έργο που θα ήταν περισσότερο καρποφόρο αν περιγραφόταν η συμπεριφορά των άξενικών καλλιιεργειών. Σε αυτή την περίπτωση που εξετάζουμε όμως, μόνο τρεις ομάδες μικροοργανισμών αντιπροσωπεύουν μια ευρεία ποικιλία άγνωστων ειδών. Κάθε βιολογική διεργασία που περιγράφεται στο ASM2 αντιπροσωπεύει ένα μεγάλο αριθμό διεργασιών που δρουν πάνω σε μια ποικιλία ουσιών, οι οποίες συνοψίζονται στο μοντέλο σε όρους COD.

Οι περιγραφές των διεργασιών στο ASM2 βασίζονται συνεπώς στην μέση συμπεριφορά των διάφορων μικροοργανισμών και περιγράφονται σαν να ήταν διεργασίες ισορροπημένης ανάπτυξης.

Διεργασίες Υδρόλυσης

Πολλά υψηλού μοριακού βάρους, κολλοειδή ή σωματιδιακά οργανικά υποστρώματα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας από τους μικροοργανισμούς. Αυτά τα υποστρώματα πρέπει να γίνουν διαθέσιμα με εξωκυτταρικές ενζυματικές αντιδράσεις που ονομάζονται διεργασίες υδρόλυσης. Δεν είναι ξεκάθαρο αν τα προϊόντα της υδρόλυσης υπάρχουν στο πραγματικό διάλυμα ή αν λαμβάνονται απευθείας από τους μικροοργανισμούς που καταλύουν την υδρόλυση. Τυπικά οι διεργασίες υδρόλυσης θεωρούνται επιφανειακές αντιδράσεις, που πραγματοποιούνται σε στενή επαφή με τους μικροοργανισμούς που παρέχουν τα υδρολυτικά ένζυμα και τα αργά βιοδιασπάσιμα υποστρώματα από μόνοι τους.

Υπάρχουν πειραματικά δεδομένα που αποδεικνύουν ότι οι αντιδράσεις υδρόλυσης εξαρτώνται από τους διαθέσιμους δέκτες ηλεκτρονίων. Συνεπώς τρεις διεργασίες υδρόλυσης διακρίνονται στο ASM2. Είναι όμως δύσκολο έργο η εκτίμηση των σταθερών του ρυθμού υδρόλυσης υπό διαφορετικές συνθήκες ηλεκτρονιακών αποδεκτών.

1. Η αερόβια υδρόλυση του αργά βιοδιασπάσιμου υποστρώματος χαρακτηρίζει την υδρόλυση υπό αερόβιες συνθήκες ($S_{O_2} > 0$).
2. Η ανοξική υδρόλυση του αργά βιοδιασπάσιμου υποστρώματος χαρακτηρίζει την υδρόλυση υπό ανοξικές συνθήκες ($S_{O_2} \approx 0$, $S_{NO_3} > 0$). Αυτή η διεργασία είναι τυπικά βραδύτερη από την αερόβια υδρόλυση.
3. Η αναερόβια υδρόλυση του αργά βιοδιασπάσιμου υποστρώματος χαρακτηρίζει την υδρόλυση υπό αναερόβιες συνθήκες ($S_{O_2} \approx 0$, $S_{NO_3} \approx 0$). Αυτή η διεργασία δεν χαρακτηρίζεται καλά και είναι πιθανόν βραδύτερη από την αερόβια υδρόλυση. Ο ρυθμός της δεν έχει ακόμη μελετηθεί.

Ο ακόλουθος πίνακας συνοψίζει την στοιχειομετρία των διεργασιών υδρόλυσης. Θεωρείται ότι το αργά βιοδιασπάσιμο υπόστρωμα X_S αποικοδομείται σε ευκολοδιασπάσιμο υπόστρωμα S_F ενώ ένα μικρό κλάσμα f_{SI} αδρανούς οργανικού υλικού S_I απελευθερώνεται. Οι στοιχειομετρικοί συντελεστές για τα S_{NH_4} , S_{PO_4} , S_{ALK} μπορούν να υπολογιστούν από την εξίσωση συνέχειας που αναπτύχθηκε προηγουμένως. Αυτοί οι τρεις συντελεστές είναι συνήθως θετικοί.

Πίνακας 2.10: Στοιχειομετρία των διεργασιών υδρόλυσης.^[14]

	Διεργασία	S_F	S_{NH_4}	S_{PO_4}	S_I	S_{ALK}	X_S	X_{TSS}
1	Αερόβια Υδρόλυση	$1 - f_{SI}$	V_{1,NH_4}	V_{1,PO_4}	f_{SI}	$V_{1,ALK}$	-1	$V_{1,TSS}$
2	Ανοξική Υδρόλυση	$1 - f_{SI}$	V_{2,NH_4}	V_{2,PO_4}	f_{SI}	$V_{2,ALK}$	-1	$V_{2,TSS}$
3	Αναερόβια Υδρόλυση	$1 - f_{SI}$	V_{3,NH_4}	V_{3,PO_4}	f_{SI}	$V_{3,ALK}$	-1	$V_{3,TSS}$

Οι προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού για τις διεργασίες υδρόλυσης 1-3 παρουσιάζονται στον πίνακα 2.8. Είναι παρόμοιες με εκείνες του ASM1: υπερβολικές συναρτήσεις διακόπτες για το S_{O_2} και το S_{NO_3} που λαμβάνουν υπόψη τις περιβαλλοντικές συνθήκες, ενώ θεωρείται μια επιφανειακή αντίδραση $(X_S/X_H) / (K_X + X_S/X_H)$ για την διεργασία υδρόλυσης. Προτείνεται ότι μόνο οι ετερότροφοι μικροοργανισμοί μπορούν να καταλύσουν την υδρόλυση. Τυπικά η υδρόλυση είναι βραδύτερη υπό απονιτροποιητικές ή αναερόβιες (ζύμωση) συνθήκες σε σχέση με την υδρόλυση υπό αερόβιες συνθήκες. Ο ρυθμός της ανοξικής και της αναερόβιας υδρόλυσης είναι συνεπώς μειωμένος κατά τους παράγοντες n_{NO_3} και n_{fe} αντίστοιχα.

Η υδρόλυση του σωματιδιακού, βιοδιασπάσιμου οργανικού αζώτου περιλαμβάνεται ως μια ξεχωριστή διεργασία στο ASM1 όχι όμως και στο ASM2. Αυτή η διεργασία είναι απαραίτητη αν το περιεχόμενο σε άζωτο του X_S ποικίλει. Προς απλοποίηση του ASM2, θεωρείται ότι το X_S περιέχει ένα σταθερό κλάσμα αζώτου i_{NXS} και φωσφόρου i_{PXS} . Χωρίς αυτή την υπόθεση για την απλοποίηση, θα απαιτούνται έξι επιπλέον διεργασίες υδρόλυσης και δυο επιπλέον σωματιδιακά συστατικά.

Η διεργασία της αμμωνιοποίησης περιλαμβάνεται στο ASM1 προκειμένου να περιγραφεί η απελευθέρωση αμμωνίου S_{NH_4} από διαλυτό βιοδιασπάσιμο οργανικό άζωτο. Στο ASM2 θεωρείται ότι τα ζυμώσιμα υποστρώματα S_F περιέχουν ένα σταθερό κλάσμα αζώτου i_{NXS} και φωσφόρου i_{PXS} αντίστοιχα. Αυτό επιτρέπει την παράλειψη της διεργασίας αμμωνιοποίησης. Χωρίς αυτή την θεώρηση προς απλοποίηση, δυο επιπλέον διεργασίες (αμμωνιοποίηση καθώς και φωσφορυλίωση, δηλαδή απελευθέρωση φωσφορικών S_{PO_4} από ένα οργανικό κλάσμα) και δυο επιπλέον συστατικά (διαλυτά, αποικοδομήσιμο οργανικό άζωτο και φώσφορος) θα έπρεπε να εισαχθούν.

Διεργασίες προαιρετικά ετεροτροφικών μικροοργανισμών

Οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί X_H είναι υπεύθυνοι για την υδρόλυση του αργά βιοδιασπάσιμου υποστρώματος X_S , την αερόβια αποικοδόμηση των ζυμώσιμων οργανικών υποστρωμάτων S_F και των προϊόντων ζύμωσης S_A (αερόβια ανάπτυξη), την ανοξική οξείδωση του S_F και S_A και την αναγωγή του νιτρικού S_{NO_3} (απονιτροποίηση) και την αναερόβια ζύμωση των S_F και S_A . Επιπρόσθετα αυτοί οι μικροοργανισμοί υπόκεινται σε αποσύνθεση και λύση. Η στοιχειομετρία και οι κινητικές των διεργασιών που περιγράφονται στην συνέχεια παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες.

Πίνακας 2.11: Στοιχειομετρία των διεργασιών ανάπτυξης και αποσύνθεσης των προαιρετικά ετεροτροφικών μικροοργανισμών X_H .^[14]

	Διεργασία	S_{O_2}	S_F	S_A	S_{NO_3}	S_{N_2}	X_I	X_S	X_H
4	Αερόβια ανάπτυξη σε S_F	$1 - \frac{1}{Y_H}$	$-\frac{1}{Y_H}$						1
5	Αερόβια ανάπτυξη σε S_A	$1 - \frac{1}{Y_H}$		$-\frac{1}{Y_H}$	$-\frac{1 - Y_H}{2,86Y_H}$	$\frac{1 - Y_H}{2,86Y_H}$			1
6	Ανοξική ανάπτυξη σε S_F Απονιτροποίηση		$-\frac{1}{Y_H}$		$-\frac{1 - Y_H}{2,86Y_H}$	$\frac{1 - Y_H}{2,86Y_H}$			1
7	Ανοξική ανάπτυξη σε S_A Απονιτροποίηση			$-\frac{1}{Y_H}$					1
8	Ζύμωση		-1	-1					1
9	Λύση						f_{X_I}	$1 - f_{X_I}$	1

Σειρά 4 και 5. Αερόβια ανάπτυξη ετεροτροφικών μικροοργανισμών σε ζυμώσιμα υποστρώματα S_F και σε προϊόντα ζύμωσης S_A . Αυτές οι διεργασίες προσομοιώνονται ως δυο παράλληλες διεργασίες, που καταναλώνουν τα δυο αποικοδομήσιμα οργανικά υποστρώματα S_F και S_A . Και για τις δυο διεργασίες θεωρούνται πανομοιότυποι ρυθμοί ανάπτυξης μ_m και συντελεστές απόδοσης Y_H . Οι εξισώσεις ρυθμού σχεδιάζονται έτσι ώστε ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των ετεροτροφικών μικροοργανισμών να μην αυξάνεται άνω του μ_m ακόμη και αν τα δυο υποστρώματα S_F και S_A είναι παρόντα σε υψηλές συγκεντρώσεις. Αυτές οι διεργασίες απαιτούν οξυγόνο S_{O_2} , θρεπτικά, S_{NH_4} , S_{PO_4} και πιθανόν αλκαλικότητα S_{ALK} και παράγουν αιωρούμενα στερεά X_{TSS} .

Σειρά 6 και 7. Ανοξική ανάπτυξη ετεροτροφικών μικροοργανισμών σε ζυμώσιμα υποστρώματα S_F και σε προϊόντα ζύμωσης S_A , απονιτροποίηση. Αυτές οι δυο διεργασίες είναι παρεμφερείς με τις διεργασίες αερόβιας ανάπτυξης όμως απαιτούν νιτρικό S_{NO_3} ως δέκτη ηλεκτρονίων αντί για οξυγόνο. Η στοιχειομετρία για το νιτρικό υπολογίζεται βάσει της θεωρίας ότι όλο το νιτρικό S_{NO_3} ανάγεται σε μοριακό άζωτο S_{N_2} . Η απονιτροποίηση απελευθερώνει αλκαλικότητα η στοιχειομετρία της οποίας προβλέπεται από την συνέχεια. Η απονιτροποίηση θεωρείται ότι αναστέλλεται από το οξυγόνο S_{O_2} και ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης μ_m μειώνεται σχετικά με την τιμή του στις αερόβιες συνθήκες κατά τον παράγοντα n_{NO_3} . Αυτό εξηγεί γιατί δεν μπορούν όλοι οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί X_H να απονιτροποιήσουν ή ότι η απονιτροποίηση μπορεί να προχωρήσει μόνο με βραδύτερο ρυθμό.

Σειρά 8. Ζύμωση. Υπό αναερόβιες συνθήκες ($S_{O_2} \approx 0$, $S_{NO_3} \approx 0$) θεωρείται ότι οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί είναι ικανοί για ζύμωση, όπου ευκολοδιασπάσιμα υποστρώματα S_F μετατρέπονται σε προϊόντα ζύμωσης S_A . Παρόλο που η διεργασία μπορεί πιθανόν να προκαλέσει ανάπτυξη των ετεροτροφικών μικροοργανισμών, εισάγεται ως μια απλή διεργασία μετατροπής. Μια διεργασία ανάπτυξης θα απαιτούσε πιο πολύπλοκες κινητικές, πιο πολλές κινητικές και στοιχειομετρικές παραμέτρους που είναι δύσκολο να ληφθούν και πιθανόν διαφορετικούς συντελεστές απόδοσης για το S_F και το S_A στις διεργασίες 4 και 7 του πίνακα. Η ζύμωση απελευθερώνει αρνητικά φορτισμένα προϊόντα ζύμωσης S_A , συνεπώς έχει μια απαίτηση για αλκαλικότητα S_{ALK} . Αυτό προβλέπεται από την συνέχεια.

Η ζύμωση είναι μια διεργασία η οποία μέχρι σήμερα δεν έχει πλήρως ερμηνευθεί. Λίγα είναι γνωστά για τις κινητικές της διεργασίας που να μπορούν να οδηγήσουν σε μεγάλο εύρος κινητικών παραμέτρων για την μοντελοποίηση πειραματικών αποτελεσμάτων. Η αξιόπιστη εφαρμογή του ASM2 απαιτεί την κατεύθυνση της έρευνας προς την ερμηνεία και περιγραφή όσων αναφέρονται εδώ για την διεργασία της ζύμωσης.

Σειρά 9. Λύση των ετεροτροφικών μικροοργανισμών. Αυτή η διεργασία αντιπροσωπεύει το σύνολο των διεργασιών αποσύνθεσης των ετεροτροφικών μικροοργανισμών. Μοντελοποιείται ανάλογα με το ASM1 και ο ρυθμός της είναι ανεξάρτητος των περιβαλλοντικών συνθηκών.

Διεργασίες πολύφωσφορικών βακτηρίων

Ορισμένοι μικροοργανισμοί, X_{PAO} είναι γνωστοί για την ικανότητα τους να συσσωρεύουν φώσφορο με την μορφή πολύ-φωσφορικών X_{PP} . Προς το παρόν αυτοί οι μικροοργανισμοί δεν έχουν χαρακτηριστεί πλήρως. Ιστορικά θεωρούνταν κλάδος του γένους *Acinobacter*. Παρόλα αυτά σήμερα είναι ξεκάθαρο ότι τα *Acinobacter* συνεισφέρουν αλλά δεν κυριαρχούν πάντα στην βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Αρχικά θεωρούνταν ότι τα πολυφωσφορικά βακτήρια (PAO) δεν μπορούσαν να απονιτροποιήσουν, πλέον υπάρχουν αποδείξεις ότι κάποιοι εξ' αυτών μπορούν να απονιτροποιήσουν. Η απελευθέρωση φωσφορικών είναι ορισμένες φορές βραδύτερη υπό την παρουσία νιτρικών. Αυτή η παρατήρηση δεν προβλέπεται με το ASM2. Το γλυκογόνο φαίνεται πως αποτελεί σημαντικό υλικό αποθήκευσης άνθρακα για τους PAO όμως δεν λαμβάνεται υπόψη στο ASM2 για να μην επιβαρυνθεί το μοντέλο με επιπλέον πολυπλοκότητα. Όλοι αυτοί οι περιορισμοί οδηγούν σε περιορισμό της εφαρμοσιμότητας του μοντέλου.

Όσο μεγαλύτερες είναι οι προσπάθειες χαρακτηρισμού των PAO τόσο πιο περίπλοκη γίνεται η συγκεκριμένη ομάδα μικροοργανισμών. Η επιτροπή γνώριζε ήταν η κατάλληλη χρονική περίοδος για τον σχεδιασμό και την εφαρμογή της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου σε πραγματικές εγκαταστάσεις. Η εισαγωγή ενός λεπτομερούς μηχανιστικού μοντέλου για τις διεργασίες, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου ήταν παρόλα αυτά πρώιμη. Η επιτροπή συνεπώς αποφάσισε να προτείνει ένα απλό μοντέλο που επιτρέπει την πρόβλεψη της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου αλλά δεν περιλαμβάνει όλα τα παρατηρούμενα φαινόμενα. Το προτεινόμενο μοντέλο μπορεί να αποτελέσει την βάση για περαιτέρω ανάπτυξη.

Το ακόλουθο μοντέλο για την συμπεριφορά των πολυφωσφορικών βακτηρίων X_{PAO} , θεωρεί ότι οι συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να απονιτροποιήσουν και ότι μόνο εκείνοι μπορούν να αναπτυχθούν με εσωκυτταρικά αποθηκευμένα οργανικά υλικά X_{PHA} . Και οι δυο αυτές θεωρήσεις είναι πολύ σοβαροί περιορισμοί του ASM2 και μπορεί να οδηγήσουν σε περαιτέρω επεκτάσεις. Η στοιχειομετρία και οι κινητικές που περιγράφονται στην συνέχεια απεικονίζονται στους πίνακες 2.10 και 2.11.

Πίνακας 2.12: Στοιχειομετρία των διεργασιών των φωσφορο-σφρευτικών μικροοργανισμών ΡΑΟ. Η στοιχειομετρία για τα S_{O_2} , S_{NH_4} , S_{PO_4} , S_{ALK} και X_{TSS} μπορεί να υπολογισθεί από την συνέχεια.^[14]

	Διεργασία	S_{O_2}	S_A	S_{PO_4}	X_I	X_S	X_{PAO}	X_{PP}	X_{PHA}
10	Αποθήκευση X_{PHA}		-1	Y_{PO_4}				$-Y_{PO_4}$	1
11	Αποθήκευση X_{PP}	$-Y_{PHA}$		-1				1	$-Y_{PHA}$
12	Αερόβια ανάπτυξη X_{PAO}	$1 - \frac{1}{Y_H}$		$-i_{PBM}$			1		$-\frac{1}{Y_H}$
13	Λύση X_{PAO}			v_{13,PO_4}	f_{XI}	$1 - f_{XI}$	-1		
14	Λύση X_{PP}			1				-1	
15	Λύση X_{PHA}		1						-1

Σειρά 10. Αποθήκευση X_{PHA} . Θεωρείται ότι τα ΡΑΟ μπορεί να απελευθερώσουν φωσφορικό S_{PO_4} από πολυφωσφορικό X_{PP} και χρησιμοποιούν την ενέργεια που γίνεται διαθέσιμη από την υδρόλυση του X_{PP} για να αποθηκεύσουν εξωκυτταρικά προϊόντα ζύμωσης S_A με την μορφή εσωκυτταρικού αποθηκευμένου οργανικού υλικού X_{PHA} . Η διεργασία παρατηρείται κυρίως υπό αναερόβιες συνθήκες. Παρόλα αυτά από την στιγμή που η διεργασία έχει εντοπισθεί να πραγματοποιείται και υπό αερόβιες και ανοξικές συνθήκες, η κινητική έκφραση δεν περιλαμβάνει όρους αναστολής για τα S_{O_2} και S_{NO_3} . Η πειραματική παρακολούθηση της διεργασίας είναι εύκολη αν παρατηρείται η απελευθέρωση του φωσφόρου αντί της αποθήκευσης των οργανικών. Η πρότερη εμπειρία δείχνει όμως ότι ο ρυθμός αποθήκευσης των οργανικών είναι σχετικά σταθερός, ενώ εκείνος της απελευθέρωσης φωσφόρου ποικίλει, γεγονός που δείχνει μια μεταβαλλόμενη στοιχειομετρική σχέση. Η βάση για την στοιχειομετρία αυτής της διεργασίας συνεπώς επιλέχθηκε να είναι εκείνη των οργανικών τα οποία λαμβάνονται ως S_A και X_{PHA} . Αξιόπιστη εκτίμηση της σταθεράς ρυθμού q_{PHA} , και η στοιχειομετρική παράμετρος Y_{PO_4} απαιτεί ανεξάρτητη μέτρηση και της απομάκρυνσης S_A και της απελευθέρωσης S_P .

Σειρά 11. Αποθήκευση πολύ-φωσφορικών. Η αποθήκευση ορθοφωσφορικών S_{PO_4} με την μορφή εσωκυτταρικών πολύ-φωσφορικών X_{PP} απαιτεί λήψη ενέργειας από τα ΡΑΟ. Η ενέργεια αυτή μπορεί να ληφθεί από την αναπνοή του X_{PHA} . Η αναγέννηση των πολύ-φωσφορικών είναι προαπαιτούμενο για την ανάπτυξη των ΡΑΟ, γιατί τα οργανικά υποστρώματα S_A αποθηκεύονται μόνο με την απελευθέρωση πολύ-φωσφορικών. Διακοπή της αποθήκευσης X_{PP} παρατηρείται αν η συγκέντρωση του φωσφόρου στα ΡΑΟ γίνει πολύ υψηλή. Αυτή η παρατήρηση δημιουργεί έναν όρο αναστολής της αποθήκευσης X_{PP} που ενεργοποιείται όσο η αναλογία X_{PP}/X_{PAO} πλησιάζει την μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή K_{MAX} .

Σειρά 12. Ανάπτυξη πολυφωσφορικών βακτηρίων. Αυτοί οι μικροοργανισμοί θεωρείται πως αναπτύσσονται μόνο με κατανάλωση εσωκυτταρικών αποθηκευμένων οργανικών προϊόντων X_{PHA} . Καθώς ο φώσφορος απελευθερώνεται συνεχώς από την λύση X_{PP} είναι δυνατόν να θεωρηθεί ότι οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν ορθο-φωσφορικά S_{PO_4} ως θρεπτικό για την παραγωγή βιομάζας. Η ανάπτυξη των ΡΑΟ προσομοιώνεται ως μια υποχρεωτικά αερόβια διεργασία. Είναι γνωστό ότι τα ΡΑΟ μπορεί να αναπτύσσονται με κατανάλωση διαλυτών υποστρωμάτων (π.χ. S_A) όμως είναι σχετικά απίθανο αυτού του είδους υποστρώματα να είναι ποτέ διαθέσιμα υπό αερόβιες συνθήκες σε μια εγκατάσταση βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών.

Σειρές 13, 14 και 15. Λύση πολυφωσφορικών βακτηρίων και των προϊόντων αποθήκευσης τους. Ο θάνατος, η ενδογενής αναπνοή και η συντήρηση οδηγούν σε μια απώλεια ή αποσύνθεση των κλασμάτων των ΡΑΟ. Αφού τα προϊόντα αποθήκευσης X_{PP} και X_{PHA} λαμβάνονται υπόψη ξεχωριστά από την βιομάζα X_{PAO} και τα τρία συστατικά υπόκεινται σε ξεχωριστές διεργασίες αποσύνθεσης. Το ASM2 περιλαμβάνει τρεις διεργασίες λύσης, οι οποίες είναι όλες πρώτης τάξης σε σχέση με το συστατικό που εκλείπει. Αν και οι τρεις σταθερές ρυθμού είναι ίσες, η σύσταση των μικροοργανισμών δεν αλλάζει λόγω της αποσύνθεσης. Υπάρχουν πειραματικά δεδομένα που αποδεικνύουν ότι το X_{PP} αποσυντίθεται ταχύτερα από τα X_{PAO} και X_{PHA} . Αυτή η επιπρόσθετη απώλεια πολυ-φωσφορικών μπορεί να προβλεφθεί με την επιλογή αυξημένου ρυθμού b_{PP} , για την λύση αυτού του συστατικού. Τα προϊόντα της λύσης επιλέγονται σε αναλογία με την λύση των ετερότροφων μικροοργανισμών. Τα προϊόντα αποθήκευσης θεωρούνται ότι αποσυντίθενται προς ορθο-φωσφορικά S_{PO4} και προϊόντα ζύμωσης S_A .

Διεργασίες Νιτροποίησης

Η νιτροποίηση θεωρείται ως μια διεργασία ενός σταδίου για την μετατροπή από αμμωνιακό S_{NH4} απευθείας σε νιτρικό S_{NO3} . Το ενδιάμεσο συστατικό, το νιτρώδες δεν περιλαμβάνεται ως συστατικό του μοντέλου. Στα πλαίσια της νιτροποίησης, η προσομοίωση της παραγωγής και κατανάλωσης νιτρώδους θα ήταν σχετικά εύκολη. Όμως το νιτρώδες παράγεται και καταναλώνεται επίσης στα πλαίσια της απονιτροποίησης, για την οποία η απαιτούμενη προσθήκη στην πολυπλοκότητα του μοντέλου δεν εγγυάται την συμπερίληψη της προς το παρόν. Η προσομοίωση του νιτρώδους μόνο στην νιτροποίηση και όχι στην απονιτροποίηση όμως δεν θα ήταν συνεπής και θα μπορούσε να οδηγήσει σε λανθασμένες προβλέψεις του μοντέλου.

Η στοιχειομετρία και οι κινητικές των διεργασιών παρουσιάζονται στους πίνακες 2.10 και 2.12.

Σειρά 16. Ανάπτυξη νιτροποιητικών μικροοργανισμών. Οι νιτροποιητικοί μικροοργανισμοί είναι υποχρεωτικά αερόβιοι και καταναλώνουν αμμωνιακό ως υπόστρωμα και θρεπτικό ενώ παράγουν νιτρικό. Η νιτροποίηση μειώνει την αλκαλικότητα. Η διεργασία προσομοιώνεται σύμφωνα με τον ορισμό του ASM1 με την εξαίρεση μιας κατακράτησης φωσφόρου από την βιομάζα.

Σειρά 17. Λύση νιτροποιητικών μικροοργανισμών. Η διεργασία της λύσης των νιτροποιητών προσομοιώνεται κατ' αναλογία με το μοντέλο ASM1 και με την διεργασία λύσης των ετεροτροφικών μικροοργανισμών. Από την στιγμή που τα προϊόντα αποσύνθεσης της λύσης (X_S και τελικά S_F) είναι διαθέσιμα υποστρώματα μόνο για τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, η ενδογενής αναπνοή των νιτροποιητών εκδηλώνεται ως μια αυξημένη ανάπτυξη και κατανάλωση οξυγόνου από τους ετεροτροφικούς.

Πίνακας 2.13: Στοιχειομετρία και κινητικές διεργασιών που περιγράφουν την ταυτόχρονη καθίζηση του φωσφόρου. Οι απόλυτες τιμές για την στοιχειομετρία και τις κινητικές είναι βασισμένες στην θεωρία ότι ο $FeCl_3$ χρησιμοποιείται για την καθίζηση S_{PO4} υπό την μορφή $FePO_4 + Fe(OH)_3$. Η στοιχειομετρία για την S_{ALK} και τα X_{TSS} μπορεί να υπολογισθεί από την συνέχεια.^[14]

	Διεργασίες	S_{PO4}	S_{ALK}	X_{MeOH}	X_{MeP}	X_{TSS}
	Στοιχειομετρία:					
18	Καθίζηση	1	$V_{19,ALK}$	-3,45	4,87	1,42
19	Επαναδιάλυση	1	$V_{20,ALK}$	3,45	-4,87	-1,42
	Κινητικές:	Ρυθμός ρ_j :				
18	Καθίζηση	$k_{PRE} \times S_{PO4} \times X_{MeOH}$		$k_{PRE} = 1 \text{ m}^3 (\text{g Fe (OH)}_3)^{-1} \text{ d}^{-1}$		
19	Επαναδιάλυση	$k_{RED} \times X_{MeP}$		$k_{RED} = 0,6 \text{ d}^{-1}$		

Χημική καθίζηση φωσφορικών

Στα συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών, τα μέταλλα που είναι συνήθως παρόντα στα υγρά απόβλητα (π.χ. Ca^{2+}), σε συνδυασμό με την υψηλή συγκέντρωση των απελευθερωμένων διαλυτών ορθο-φωσφορικών S_{PO4} , μπορεί να οδηγήσουν σε χημική καθίζηση του φωσφόρου. (π.χ. με την μορφή απατίτη ή φωσφορικού ασβεστίου).

Επιπλέον η ταυτόχρονη καθίζηση φωσφόρου με την προσθήκη αλάτων σιδήρου ή αλουμινίου είναι μια πολύ συνηθισμένη διεργασία για την απομάκρυνση φωσφόρου παγκοσμίως. Η ταυτόχρονη καθίζηση μπορεί να συνδυαστεί με την βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου αν η αναλογία άνθρακα-φωσφόρου είναι δυσμενώς μικρή.

Για την μοντελοποίηση των χαμηλών συγκεντρώσεων ορθο-φωσφορικών S_{PO4} στην εκροή, οι οποίες παρατηρούνται κατά την εφαρμογή και οι οποίες οφείλονται εν μέρει στην χημική καθίζηση, η επιτροπή πρότεινε ένα πολύ απλό μοντέλο καθίζησης το οποίο μπορεί να ρυθμιστεί για μια ποικιλία καταστάσεων. Γι' αυτόν τον λόγο, δυο διεργασίες (καθίζηση και επαναδιάλυση) και δυο επιπλέον συστατικά (X_{MeOH} και X_{MeP}) προστίθενται στο ASM2. Αν η χημική καθίζηση δεν είναι στο πλαίσιο ενδιαφέροντος της έρευνας, οι προσθήκες μπορούν να αφαιρεθούν από το μοντέλο.

Πίνακας 2.14: Εξισώσεις ρυθμού διεργασιών για το ASM2.^[14]

	Διεργασία	Εξίσωση ρυθμού ρ
Διεργασίες Υδρόλυσης:		
1	Αερόβια υδρόλυση	$K_h \times \frac{SO_2}{K_{O_2} + S_{O_2}} \times \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \times X_H$
2	Ανοξική υδρόλυση	$K_h \times n_{NO_3} \times \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \times \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \times \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \times X_H$
3	Αναερόβια υδρόλυση	$K_h \times n_{Fe} \times \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \times \frac{K_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \times \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \times X_H$

Ετεροτροφικοί Μικροοργανισμοί: X_H		
4	Ανάπτυξη σε ζυμώσιμα υποστρώματα S_F	$\mu_H \times \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \times \frac{S_F}{K_F + S_F} + \frac{S_F}{S_F + S_A} \times \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \times \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \times \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \times X_H$
5	Ανάπτυξη σε προϊόντα ζύμωσης S_A	$\mu_H \times \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \times \frac{S_A}{K_A + S_A} + \frac{S_A}{S_F + S_A} \times \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \times \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \times \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \times X_H$
6	Απονιτροποίηση σε ζυμώσιμα υποστρώματα S_F	$\mu_H \times n_{NO_3} \times \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \times \frac{S_F}{K_F + S_F} + \frac{S_F}{S_F + S_A} \times \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \times \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \times \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \times \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \times X_H$
7	Απονιτροποίηση σε προϊόντα ζύμωσης S_A	$\mu_H \times n_{NO_3} \times \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \times \frac{S_A}{K_A + S_A} + \frac{S_A}{S_F + S_A} \times \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \times \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \times \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \times \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \times X_H$
8	Ζύμωση	$q_{fe} \times \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \times \frac{K_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \times \frac{S_F}{K_F + S_F} \times \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \times X_H$
9	Λύση	$b_H \times X_H$

Φωσφορο-σωρευτικοί Μικροοργανισμοί (PAO): X_{PAO}		
10	Αποθήκευση X_{PHA}	$q_{PHA} \times \frac{S_A}{K_A + S_A} \times \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \times \frac{X_{PP}/X_{PAO}}{K_{PP} + X_{PP}/X_{PAO}} \times X_{PAO}$
11	Αποθήκευση X_{PP}	$q_{PP} \times \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \times \frac{S_{PO_4}}{K_{PS} + S_{PO_4}} \times \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \times \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{K_{PHA} + X_{PHA}/X_{PAO}} \times \frac{K_{MAX} - X_{PP}/X_{PAO}}{K_{IPP} + K_{MAX} - X_{PP}/X_{PAO}} \times X_{PAO}$
12	Αερόβια ανάπτυξη X_{PHA}	$\mu_{PAO} \times \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \times \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \times \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \times \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \times \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{K_{PHA} + X_{PHA}/X_{PAO}} \times X_{PAO}$
13	Λύση X_{PAO}	$b_{PAO} \times X_{PAO} \times \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$
14	Λύση X_{PP}	$b_{PP} \times X_{PP} \times \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$
15	Λύση X_{PHA}	$b_{PHA} \times X_{PHA} \times \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$

Νιτροποιητικοί Μικροοργανισμοί (αυτοτροφικοί μικροοργανισμοί): X_{AUT}		
16	Ανάπτυξη	$\mu_{AUT} \times \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \times \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \times \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \times \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \times X_{AUT}$
17	Λύση	$b_{AUT} \times X_{AUT}$
Ταυτόχρονη καθίζηση φωσφόρου με υδροξείδιο του σιδήρου $Fe(OH)_3$		
18	Καθίζηση	$k_{PRE} \times S_{PO_4} \times X_{MeOH}$
19	Επαναδιάλυση	$k_{RED} \times X_{MeP} \times \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$

Σειρά 18 και 19. Καθίζηση και επαναδιάλυση του φωσφορικού S_{PO_4} . Το μοντέλο καθίζησης βασίζεται στην υπόθεση ότι η καθίζηση και η επαναδιάλυση είναι αντίστροφες διεργασίες, οι οποίες υπό συνθήκες σταθερής κατάστασης θα ήταν σε ισορροπία σύμφωνα με :



Η καθίζηση και η επαναδιάλυση μπορεί να προσομοιωθούν με τους ακόλουθους ρυθμούς αντίστοιχα :

$$\begin{aligned}\rho_{18} &= k_{PRE} \times S_{PO_4} \times X_{MeOH} \\ \rho_{19} &= k_{RED} \times X_{MeP}\end{aligned}$$

Αν και οι δυο διεργασίες είναι σε ισορροπία ($v_{18,i} \times \rho_{18} = v_{19,i} \times \rho_{19}$) τότε μια σταθερά ισοζυγίου μπορεί να εκληφθεί ως :

$$K_{eq} = \frac{v_{19,i} \times k_{RED}}{v_{18,i} \times k_{PRE}} = \frac{S_{PO_4} \times X_{MeOH}}{X_{MeP}}$$

Οι διεργασίες 18 και 19 θα εισαχθούν βασιζόμενες στην θεωρία ότι το X_{MeOH} και το X_{MeP} αποτελούνται από υδροξείδιο του σιδήρου $Fe(OH)_3$ και φωσφορικό σίδηρο $FePO_4$ αντίστοιχα. Αυτό οδηγεί στην στοιχειομετρία του πίνακα 2.9. Οι υποδεικνυόμενοι ρυθμοί των διεργασιών δίνουν υπολειμματικές συγκεντρώσεις ορθο-φωσφορικών S_P οι οποίες σε συνθήκες σταθερής κατάστασης είναι τυπικές για ταυτόχρονη καθίζηση με την προσθήκη $FeCl_3$. Στην περίπτωση αυτή η προσθήκη Fe^{3+} στην εισροή μιας εγκατάστασης επεξεργασίας μπορεί να προσομοιωθεί με την επιλογή X_{MeOH} στην εισροή γνωρίζοντας ότι $1 \text{ g } Fe^{3+} \text{ m}^{-3}$ οδηγεί σε $1,91 \text{ g } Fe(OH)_3 \text{ m}^{-3} = 1,91 \text{ g MeOH m}^{-3}$ (το οποίο αυξάνει επίσης τα εισερχόμενα X_{TSS} και μειώνει την αλκαλικότητα S_{ALK} της εισροής).

2.3.3. ASM3

Έπειτα από περισσότερα από δέκα χρόνια εφαρμογής του μοντέλου ASM1 ορισμένα ελαττώματα του μοντέλου έχουν γίνει πλέον εμφανή :

1. Το μοντέλο ASM1 δεν περιλαμβάνει κινητικές εκφράσεις ικανές να αντιμετωπίσουν συνθήκες περιορισμένης αλκαλικότητας και αζώτου για τους ετερότροφους οργανισμούς. Αυτό δημιουργεί αναξιοπιστία στην χρήση της πρωτότυπης μορφής του μοντέλου ASM1 από τον υπολογιστικό κώδικα καθώς το μοντέλο επιτρέπει την ύπαρξη, υπό κάποιες συνθήκες, αρνητικών συγκεντρώσεων για παράδειγμα του αμμωνιακού αζώτου.
2. Το μοντέλο ASM1 περιλαμβάνει βιοδιασπάσιμο διαλυτό και σωματιδιακό οργανικό άζωτο ως συστατικά του μοντέλου. Τα συστατικά αυτά δεν μπορούν να μετρηθούν εύκολα και έχουν πλέον εξαλειφθεί στις ακόλουθες εκδόσεις του ASM1.
3. Οι κινητικές της αμμωνιοποίησης στο ASM1 δεν μπορούν πρακτικά να ποσοτικοποιηθούν. Η συγκεκριμένη λειτουργία έχει επίσης εξαλειφθεί στις ακόλουθες εκδόσεις του μοντέλου με την υπόθεση μιας σταθερής σύστασης όλων των οργανικών συστατικών. (Σταθερή αναλογία N/COD).
4. Στο ASM1 κατηγοριοποιείται το αδρανές οργανικό υλικό βάσει της προέλευσης του, ανάλογα δηλαδή με το αν προέρχεται από τα εισερχόμενα υγρά απόβλητα ή από την αποσύνθεση της βιομάζας. Στην πραγματικότητα όμως είναι αδύνατη η διάκριση των δυο αυτών κλασμάτων.
5. Η διεργασία της υδρόλυσης έχει κυρίαρχο ρόλο στην δημιουργία των προβλέψεων της κατανάλωσης οξυγόνου και της απονιτροποίησης από τους ετερότροφους μικροοργανισμούς. Όμως η ποσοτικοποίηση των κινητικών παραμέτρων για την συγκεκριμένη διεργασία είναι ιδιαίτερα δύσκολη.

6. Η λύση των κυττάρων σε συνδυασμό με την υδρόλυση και την ανάπτυξη των μικροοργανισμών χρησιμοποιείται για την περιγραφή των συσσωρευμένων αποτελεσμάτων της ενδογενούς αναπνοής της βιομάζας για την αποθήκευση μορίων, την αποσύνθεση, την αναζήτηση τροφής, την λύση των κυττάρων. Αυτό προκαλεί περαιτέρω δυσκολίες στον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων.
7. Η αποθήκευση βιοπολυμερών (PHA) και ορισμένες φορές γλυκογόνου παρατηρείται υπό αερόβιες και ανοξικές συνθήκες στις εγκαταστάσεις ενεργού ιλύος, εφόσον υπάρχουν διαθέσιμες αυξημένες συγκεντρώσεις ευκολοδιασπάσιμων οργανικών υποστρωμάτων. Η συγκεκριμένη διεργασία δεν περιλαμβάνεται στο μοντέλο ASM1.
8. Το ASM1 δεν περιλαμβάνει την πιθανότητα διαφοροποίησης των ρυθμών φθοράς των νιτροποιητών υπό αερόβιες και ανοξικές συνθήκες. Σε μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών (SRT) και μεγάλους όγκους ανοξικών αντιδραστήρων αυτό δημιουργεί προβλήματα στην πρόβλεψη των μέγιστων ρυθμών νιτροποίησης.
9. Το μοντέλο ASM1 δεν επιτρέπει την πρόβλεψη των άμεσα παρατηρήσιμων διαλυμένων στερεών στο ανάμικτο υγρό (MLSS).

Η επιτροπή του IWA, βασισμένη στα προαναφερθέντα ελαττώματα του μοντέλου ASM1 αποφάσισε να προτείνει το ASM3 (Activated Sludge Model No.3) που θα διόρθωνε όλα αυτά τα ελαττώματα και που θα μπορούσε να ξαναγίνει πρότυπο μοντέλο. Το ASM3 σχετίζεται με τα ίδια κυρίαρχα φαινόμενα όπως το ASM1, δηλαδή την κατανάλωση οξυγόνου, την παραγωγή ιλύος, την νιτροποίηση και την απονιτροποίηση σε συστήματα ενεργού ιλύος που επεξεργάζονται κυρίως αστικά λύματα. Η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου εξετάζεται στο μοντέλο ASM2 (Activated Sludge Model No.2) όπως αναφέρουν και οι Henze et al (1995).

Ορισμός των συστατικών του μοντέλου

Οι συγκεντρώσεις των διαλυτών συστατικών συμβολίζονται με S_i και των σωματιδιακών συστατικών με X_i . Στα συστήματα ενεργού ιλύος τα σωματιδιακά συστατικά θεωρούνται συνδεδεμένα με την ενεργό ιλύ (συσσωματωμένα πάνω στην ενεργό ιλύ ή περιεχόμενα στην ενεργό βιομάζα). Τα σωματιδιακά συστατικά μπορούν να συσσωρευθούν με καθίζηση ή πάχυνση σε διαυγαστές (δεξαμενές καθίζησης) ενώ τα διαλυτά συστατικά μπορούν να μεταφερθούν μόνο μέσω του νερού. Μόνο τα διαλυτά συστατικά μπορούν να φέρουν ιοντικό φορτίο. Μια σημαντική διαφορά σε σχέση με τα ASM1 και ASM2 είναι ότι στο μοντέλο ASM3 τα διαλυτά και τα σωματιδιακά συστατικά μπορούν να διακριθούν ευκολότερα με διήθηση με μεμβράνες φιλτραρίσματος των 0,45μm ενώ στα άλλα δυο μοντέλα ένα αρκετά μεγάλο κλάσμα αργά βιοδιασπώμενου οργανικού υποστρώματος X_s θα συμπεριλαμβανόταν στο διήθημα των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων.

Ορισμός Διεργασιών Μοντέλου

Το μοντέλο ASM3 περιλαμβάνει μόνο τις διεργασίες μικροβιολογικών μετατροπών. Οι διεργασίες χημικής καθίζησης δεν περιλαμβάνονται, μπορούν όμως να προστεθούν εύκολα με βάση τις πληροφορίες που παρέχονται από το μοντέλο ASM2 σύμφωνα με τους Henze et al. (1995).

1. Υδρόλυση: Η συγκεκριμένη διεργασία μετατρέπει σε διαθέσιμα όλα τα αργά βιοδιασπώσιμα υποστρώματα X_s που περιλαμβάνονται στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα ενός συστήματος ενεργού ιλύος. Θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα ανεξάρτητα από τον δότη ηλεκτρονίων. Αυτή η διεργασία είναι διαφορετική από την διεργασία υδρόλυσης που περιγράφεται στο μοντέλο

- ASM1 καθώς είναι λιγότερης σημασίας για τους ρυθμούς κατανάλωσης οξυγόνου και απονιτροποίησης.
2. Αερόβια αποθήκευση ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος: Η διεργασία περιγράφει την αποθήκευση ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος S_s με την μορφή εσωκυτταρικών προϊόντων αποθήκευσης X_{sto} . Απαιτεί ενέργεια υπό την μορφή ATP που δημιουργείται κατά την αερόβια αναπνοή. Θεωρείται ότι όλα τα υποστρώματα αρχικά γίνονται αποθηκευμένο υλικό και σε μετέπειτα στάδιο ενσωματώνονται στην βιομάζα. Αυτό σίγουρα δεν συμβαίνει στην πραγματικότητα όμως έως σήμερα δεν υπάρχει κάποιο αξιόπιστο μοντέλο που να μπορεί να προβλέψει την ροή υποστρώματος προς αποθήκευση, προς ενσωμάτωση-εξομοίωση και αφομοίωση αντίστοιχα. Για τον λόγο αυτό η επιτροπή του IWA προτείνει έως σήμερα την απλούστερη θεώρηση.
 3. Ανοξική αποθήκευση ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος: Αυτή η διεργασία είναι πανομοιότυπη με την αερόβια αποθήκευση όμως η απαιτούμενη ενέργεια παρέχεται από απονιτροποίηση και όχι από αερόβια αναπνοή. Είναι ασαφές αν μόνο ένα κλάσμα ετεροτροφικών μικροοργανισμών X_H στην ενεργό ιλύ είναι ικανό για απονιτροποίηση ή αν όλοι οι ετερότροφοι μπορούν να απονιτροποιήσουν με έναν μειωμένο ρυθμό σε σχέση με την αερόβια αναπνοή. Το μοντέλο ASM3 λαμβάνει τα προαναφερθέντα υπόψη, μειώνοντας τον ρυθμό ανοξικής ετεροτροφικής αποθήκευσης σε σχέση με τον αερόβιο ρυθμό αλλά δεν διακρίνει δυο διαφορετικές ομάδες ετεροτροφικών μικροοργανισμών.
 4. Αερόβια ανάπτυξη ετερότροφων: Το υπόστρωμα για την ανάπτυξη των ετεροτροφικών μικροοργανισμών θεωρείται ότι αποτελείται πλήρως από αποθηκευμένα οργανικά X_{sto} . Η συγκεκριμένη θεώρηση απλοποιεί αρκετά το μοντέλο ASM3.
 5. Ανοξική ανάπτυξη ετερότροφων: Αυτή η διεργασία είναι παρεμφερής με την αερόβια ανάπτυξη όμως η αναπνοή βασίζεται στην απονιτροποίηση. Ούτε σε αυτή την περίπτωση δεν είναι ξεκάθαρο αν όλοι οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί X_H και είναι ικανοί να απονιτροποιήσουν. Πειραματικά παρατηρούμε έναν μειωμένο ρυθμό απονιτροποίησης σε σύγκριση με την αερόβια αναπνοή.
 6. Αερόβια ενδογενής αναπνοή: Η διεργασία περιγράφει όλες τις μορφές απώλειας βιομάζας και τις ενεργειακές απαιτήσεις που δεν συνδέονται με την ανάπτυξη λαμβάνοντας υπόψη την σχετική αναπνοή υπό αερόβιες συνθήκες, για την αποσύνθεση (συντήρηση), την ενδογενή αναπνοή, την λύση των κυττάρων, την αναζήτηση τροφής (θήρευση), την κινητικότητα και τον θάνατο των μικροοργανισμών. Το μοντέλο της διεργασίας είναι αρκετά διαφορετικό από την διεργασία αποσύνθεσης (λύση) που εισήχθη στο μοντέλο ASM1.
 7. Ανοξική ενδογενής αναπνοή: Η συγκεκριμένη διεργασία είναι παρόμοια με την αερόβια ενδογενή αναπνοή όμως στην ουσία πιο αργή. Ειδικά τα πρωτόζωα (θήρευση) είναι σημαντικά λιγότερο ενεργά σε συνθήκες απονιτροποίησης σε σχέση με την ενεργότητα τους υπό αερόβιες συνθήκες.
 8. Αερόβια αναπνοή αποθηκευμένων προϊόντων: Αυτή η διεργασία είναι ανάλογη της ενδογενούς αναπνοής. Διασφαλίζει ότι τα προϊόντα αποθήκευσης αποσυντίθενται μαζί με την βιομάζα.
 9. Ανοξική αναπνοή αποθηκευμένων προϊόντων: Η διεργασία είναι ανάλογη της αερόβιας διεργασίας υπό ανόξιες όμως συνθήκες.

Σε σύγκριση με το ASM1, το ASM3 περιλαμβάνει μια πιο λεπτομερή περιγραφή των εσωκυτταρικών διεργασιών (αποθήκευση) και επιτρέπει μια ευκολότερη προσαρμογή των διεργασιών αποσύνθεσης στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Η σημασία της υδρόλυσης είναι μειωμένη και η αποικοδόμηση του διαλυτού και σωματιδιακού οργανικού αζώτου έχει ενσωματωθεί στην υδρόλυση, την αποσύνθεση και την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Ο πίνακας 2.14 είναι μια περίληψη όλων των κινητικών εκφράσεων του ASM3. Οι παράμετροι ορίζονται στον πίνακα 3 μαζί με τις μονάδες τους και μια τυπική τιμή στους 10 και τους 20 °C. με την ακόλουθη εξίσωση θερμοκρασίας :

$$k(T) = k(20^{\circ}C) \times e^{(\theta_T \times (T - 20^{\circ}C))}$$

Όπου η θ_T (σε °C) λαμβάνεται από την :

$$\theta_T = \frac{\ln(k(T_1)/k(T_2))}{T_1 - T_2}$$

Πίνακας 2.15: Κινητικές εκφράσεις ρυθμού ρ_j για το ASM3. όλα τα $\rho_j > 0$.^[15]

j	Διεργασία	Εξίσωση ρυθμού διεργασίας ρ_j , όλα τα $\rho_j > 0$
1	Υδρόλυση	$k_H \times \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \times X_H$
Ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί, απονιτροποίηση		
2	Αερόβια αποθήκευση COD	$k_{STO} \times \frac{S_O}{K_O + S_O} \times \frac{S_S}{K_S + S_S} \times X_H$
3	Ανοξική αποθήκευση COD	$k_{STO} \times n_{NO} \times \frac{K_O}{K_O + S_O} \times \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \times \frac{S_S}{K_S + S_S} \times X_H$
4	Αερόβια ανάπτυξη	$\mu_H \times \frac{S_O}{K_O + S_O} \times \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \times \frac{S_{HCO}}{K_{HCO} + S_{HCO}} \times \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \times X_H$
5	Ανοξική ανάπτυξη (απονιτροποίηση)	$\mu_H \times n_{NO} \times \frac{K_O}{K_O + S_O} \times \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \times \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \times \frac{S_{HCO}}{K_{HCO} + S_{HCO}} \times \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \times X_H$
6	Αερόβια ενδογενής αναπνοή	$b_{H,O_2} \times \frac{S_O}{K_O + S_O} \times X_H$
7	Ανοξική ενδογενής αναπνοή	$b_{H,NO} \times \frac{K_O}{K_O + S_O} \times \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \times X_H$
8	Αερόβια αναπνοή X_{STO}	$b_{STO,O_2} \times \frac{S_O}{K_O + S_O} \times X_{STO}$ με $b_{STO,O_2} > b_{H,O_2}$
9	Ανοξική αναπνοή X_{STO}	$b_{STO,NO} \times \frac{S_O}{K_O + S_O} \times \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \times X_A$ με $b_{STO,NO} > b_{H,NO}$
Αυτοτροφικοί μικροοργανισμοί, νιτροποίηση		
10	Νιτροποίηση	$\mu_A \times \frac{S_O}{K_{A,O} + S_O} \times \frac{S_{NH}}{K_{A,NH} + S_{NH}} \times \frac{S_{HCO}}{K_{HCO} + S_{HCO}} \times X_A$
11	Αερόβια ενδογενής αναπνοή	$b_{A,O_2} \times \frac{S_O}{K_O + S_O} \times X_A$
12	Ανοξική ενδογενής αναπνοή	$b_{A,NH} \times \frac{K_O}{K_O + S_O} \times \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \times X_A$

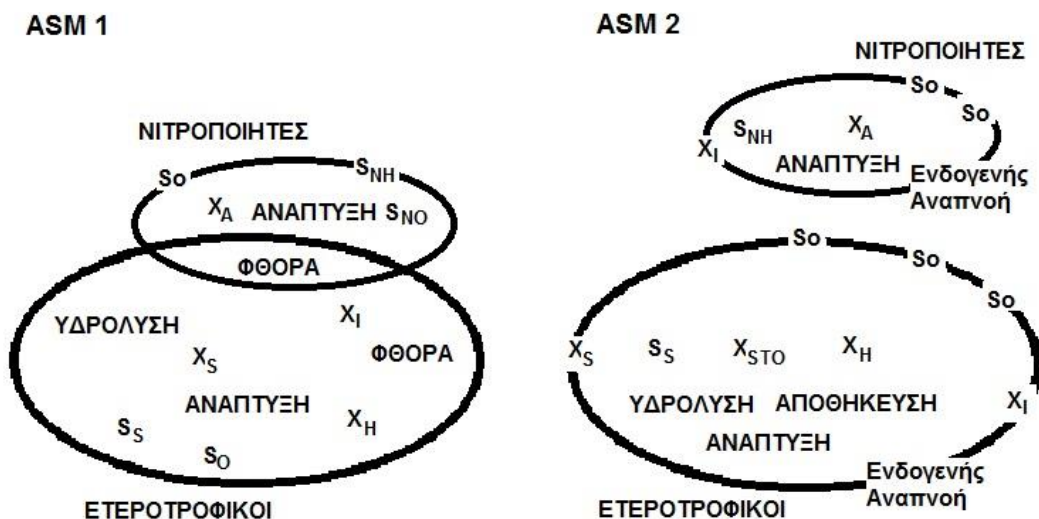
Τυπικά Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων, Κινητικές και Στοιχειομετρικές Παράμετροι

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των σχετικών συστατικών στα υγρά απόβλητα καθώς και των στοιχειομετρικών και κινητικών παραμέτρων που εφαρμόζονται στην κάθε συγκεκριμένη περίπτωση που εξετάζεται, αποτελεί ευθύνη του χρήστη του μοντέλου ASM3.

Η πολυπλοκότητα του ASM3 είναι συγκρίσιμη με εκείνη του ASM1. Με την αλλαγή του ενδιαφέροντος από την υδρόλυση στην αποθήκευση οργανικών υποστρωμάτων μια σημαντική πτυχή του χαρακτηρισμού υγρών αποβλήτων αλλάζει. Το ευκολοδιασπάσιμο COD στο ASM1 χρειάζεται να εκτιμηθεί από ένα τεστ αναπνοής και η ερμηνεία των αποτελεσμάτων του τεστ εξαρτάται από την τιμή του Y_H . Στο ASM3 το διαλυτό COD αποτελείται αποκλειστικά από $S_I + S_S$. Αυτό φαίνεται και στον πίνακα 5 όπου το S_S είναι σε αυτό το μοντέλο περίπου 40% του συνολικού COD εν αντιθέσει με το ASM1 όπου θα αποτελούσε μόλις το 10%. Αυτή η προσαρμογή έγινε εφικτή με την εισαγωγή των αποθηκευμένων υποστρωμάτων τα οποία αξιολογήθηκαν και παρατηρήθηκαν από πολλούς ερευνητές. Παρόλα αυτά ο ορθός χαρακτηρισμός των υγρών αποβλήτων για την χρήση του ASM3 θα εξακολουθεί να βασίζεται σε βιοαναλύσεις που εμπλέκουν την αναπνοή για τον προσδιορισμό του ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος S_S .

Στο ASM1 μια διεργασία αποσύνθεσης (λύση) εισήχθη για την περιγραφή του συνόλου των διεργασιών αποσύνθεσης. Αυτό συνέβη γιατί το 1985, όταν δημοσιεύθηκε για πρώτη φορά το ASM1, η υπολογιστική ισχύς ήταν ακόμη σε χαμηλά επίπεδα. Η απλούστερη δυνατή περιγραφή γλίτωνε σημαντικό υπολογιστικό χρόνο. Σήμερα, που η υπολογιστική ταχύτητα δεν είναι ο περιοριστικός παράγοντας σε ίδιο επίπεδο όπως στο παρελθόν, μια πιο ρεαλιστική περιγραφή των διεργασιών αποσύνθεσης εισάγεται: η ενδογενής αναπνοή είναι κοντά στα παρατηρούμενα φαινόμενα (τυπικά ακόμη μετράμε τον ρυθμό αναπνοής) και οι σχετικές σταθερές ρυθμού μπορούν να ληφθούν απευθείας και ανεξάρτητα από τις στοιχειομετρικές παραμέτρους (από την κλίση $\ln(r_{O_2, \text{endog}})$ προς τον χρόνο).

Η ροή του COD στο ASM1 είναι σχετικά περίπλοκη. Ο κύκλος θανάτου (αποσύνθεσης) – αναγέννησης των ετερότροφων και η διεργασία αποσύνθεσης των νιτροποιητών είναι σημαντικά συσχετισμένα. Οι δυο διεργασίες αποσύνθεσης διαφέρουν όμως σημαντικά στις λεπτομέρειες τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σε διάφορες ερμηνείες που προκαλούν σύγχυση για τους δυο ρυθμούς αποσύνθεσης στο ASM1. Στο ASM3 όλες οι διεργασίες μετατροπής των δυο ομάδων μικροοργανισμών είναι ξεκάθαρα διακριτές και οι διεργασίες αποσύνθεσης περιγράφονται με πανομοιότυπα μοντέλα. Τα προαναφερθέντα απεικονίζονται στην εικόνα που ακολουθεί.



Σχήμα 2.9: Η ροή του COD στο ASM1 και το ASM3. Στο ASM1 οι ετερότροφοι χρησιμοποιούν το COD σε ένα κυκλικό σχήμα αντιδράσεων: Η αποσύνθεση τροφοδοτεί την υδρόλυση που με την σειρά της τροφοδοτεί την ανάπτυξη. Οι νιτροποιητές αποσυντίθενται και έτσι ενισχύουν την ετεροτροφική ανάπτυξη. Οι αυτότροφοι και οι ετερότροφοι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να διακριθούν πλήρως. Υπάρχουν μόνο δυο σημεία εισόδου για το οξυγόνο. Στο ASM3 όλες οι διεργασίες μετατροπής των νιτροποιητών και των ετερότροφων είναι ξεκάθαρα διακριτές, δεν υπάρχει καμία ροή COD από την μια ομάδα προς την άλλη. Επίσης στο μοντέλο αυτό υπάρχουν πολλά σημεία εισόδου του οξυγόνου. ^[15]

2.3.4. BioWin.

Το BioWin είναι ένας προσομοιωτής επεξεργασίας λυμάτων που συνδέει τα βιολογικά, χημικά και φυσικά μοντέλα διεργασιών. Το BioWin χρησιμοποιείται παγκοσμίως για τον σχεδιασμό, την αναβάθμιση και την βελτιστοποίηση εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων όλων των ειδών. Ο πυρήνας του BioWin είναι το ιδιόκτητο βιολογικό μοντέλο που συμπληρώνεται με άλλα μοντέλα διεργασιών (π.χ. μοντέλα χημείας νερού για τον υπολογισμό του pH, μοντέλα μεταφοράς μάζας για την προσομοίωση του οξυγόνου και άλλων αλληλεπιδράσεων αερίων-υγρών). Το μοντέλο BioWin είναι ιδιοκτησία της εταιρείας EnviroSim που το ανέπτυξε και το υποστηρίζει ενώ αποτελεί το πρωτότυπο μοντέλο «πλήρους εγκατάστασης».

3 Μεθοδολογία

3.1. Περιγραφή Λογισμικού PetWin

Το PetWin+ είναι ένα εργαλείο προσομοίωσης για τον σχεδιασμό, την ανάλυση και την εκπαίδευση σχετικά με τις εγκαταστάσεις βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων για την πετρελαϊκή και πετροχημική βιομηχανία. Ο βασικός στόχος ανάπτυξης του συγκεκριμένου λογισμικού είναι η χρήση του ως ισχυρό εργαλείο βοήθειας τόσο του μηχανικού σχεδιαστή διεργασιών όσο και των χειριστών αυτού του τύπου εγκαταστάσεων.

Με το λογισμικό αυτό είναι δυνατός ο ορισμός και η ανάλυση της συμπεριφοράς σύνθετων διαρρυθμίσεων εγκαταστάσεων επεξεργασίας με μια ή περισσότερες πετροχημικές και άλλες εισροές υγρών αποβλήτων.

Οι περισσότεροι τύποι πετρελαϊκών και πετροχημικών συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων μπορούν να διαμορφωθούν στο PetWin+ με την χρήση των πολλών δυνατοτήτων διεργασιών.

Αυτές περιλαμβάνουν :

- Ένα εύρος εξοπλισμών βιοαντιδραστήρων ενεργού ιλύος – αντιδραστήρες αναστολής ανάπτυξης (διάχυσης αέρα ή επιφανειακού αερισμού), διάφορους SBR, αντιδραστήρες μέσου για συστήματα IFAS και MBBR, αντιδραστήρες μεταβλητών όγκων.
- Αναερόβιους και αερόβιους χωνευτές.
- Διάφορους εξοπλισμούς δεξαμενών καθίζησης – πρωτοβάθμιες, ιδανικές και μονοδιάστατου μοντέλου δεξαμενές καθίζησης.
- Διάφορα δεδομένα εισαγωγής– βιομηχανική εισροή (με βάση το COD), άλλη εισροή αποβλήτων (με βάση το COD ή το BOD), ορισμένα από τον χρήστη δεδομένα (συγκεντρώσεις μεταβλητής κατάστασης), προσθήκη μετάλλου για χημική καθίζηση φωσφόρου (με σίδηρο ή αλούμινα), μεθανόλη για απονιτροποίηση.
- Εξοπλισμοί άλλων διεργασιών – δεξαμενές κατακράτησης, δεξαμενές εξισορρόπησης, δεξαμενές εξύδατωσης, διαχωριστές ροής και αναμίκτες.

Ένα βασικό συστατικό του PetWin+ είναι το μοντέλο βιολογικής διεργασίας. Το μοντέλο που χρησιμοποιεί το λογισμικό PetWin+ είναι μοναδικό γιατί συνδυάζει τη βιολογική διεργασία ενεργού ιλύος με τις αναερόβιες βιολογικές διεργασίες. Επιπρόσθετα, το μοντέλο ενσωματώνει τις διεργασίες pH και χημικής καταβύθισης φωσφόρου.

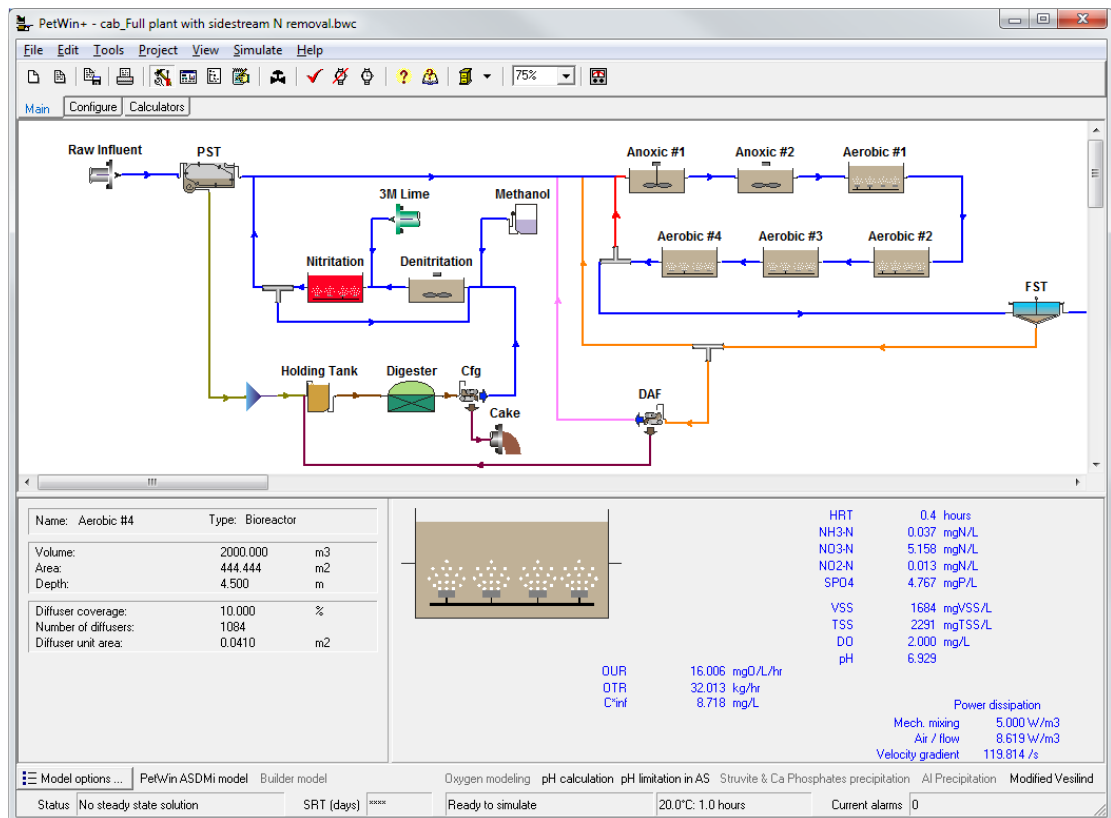
Το PetWin+™ είναι μια νέα έκδοση του εργαλείου προσομοίωσης PetWin για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων της πετρελαϊκής και πετροχημικής βιομηχανίας. Το PetWin+ χρησιμοποιεί το τελευταίας τεχνολογίας μοντέλο ASDMi, το οποίο πλέον περιλαμβάνει είδη ενώσεων του θείου και μικροοργανισμών σχετικών με αυτές καθώς και διεργασίες πέραν των υπολοίπων διεργασιών και συστατικών σχετικών με την επεξεργασία.

Το PetWin+ χρησιμοποιεί την ευρέως γνωστή τεχνολογία προσομοίωσης BioWin™ και επιτρέπει ακόμη την επεξεργασία αρχείων που έχουν αναπτυχθεί στο BioWin.

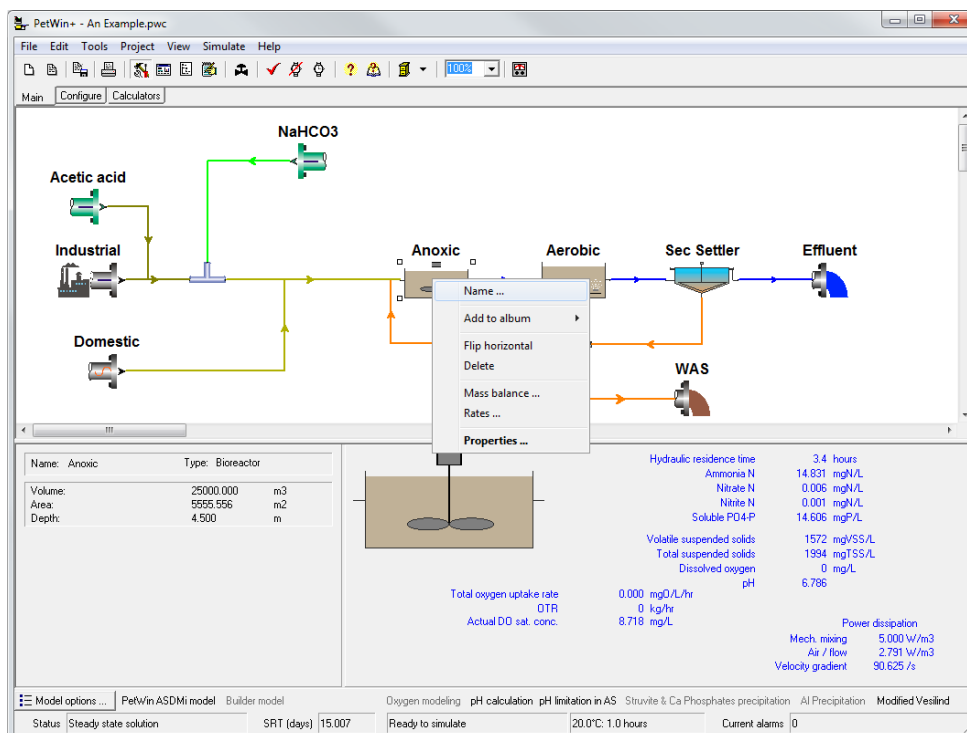
Βασικός στόχος του σχεδιασμού του προγράμματος ήταν η παραγωγή ενός δομημένου πακέτου που θα επιτρέπει την συνεχή ανάπτυξη στο μέλλον.

Ο προσομοιωτής PetWin+ περιλαμβάνει δυο μεθόδους :

- Μια μέθοδο σταθεράς κατάστασης για την ανάλυση συστημάτων με βάση σταθερά φορτία εισροής ή/και σταθμισμένους μέσους χρονικά μεταβαλλόμενων στοιχείων εισόδου. Αυτή η μέθοδος είναι επίσης χρήσιμη για την κατάστρωση ισοζυγίων μάζας σε σύνθετες δομές εγκαταστάσεων.
- Μια μέθοδο δυναμικής αλληλεπιδρούσας προσομοίωσης, κατά την οποία είναι εφικτή η λειτουργία και ο έλεγχος του συστήματος επεξεργασίας άμεσα. Αυτή η μέθοδος είναι ιδανική για εκπαίδευση και ανάλυση της ανταπόκρισης του συστήματος όταν αυτό υπόκειται σε χρονικά μεταβαλλόμενα στοιχεία εισόδου ή αλλαγές στην στρατηγική λειτουργίας.

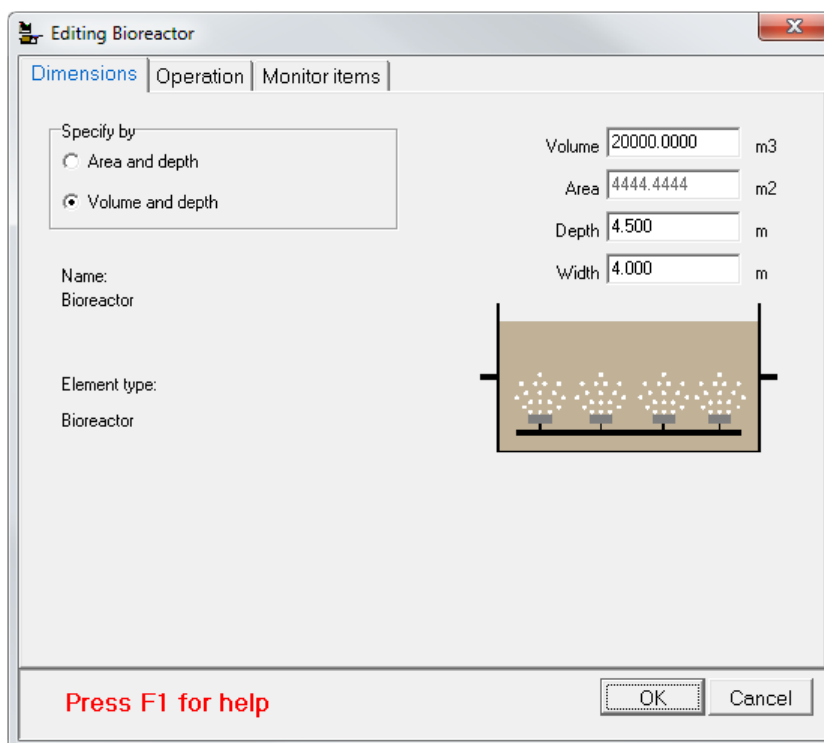


Σχήμα 3.1 : Επιφάνεια εργασίας προγράμματος



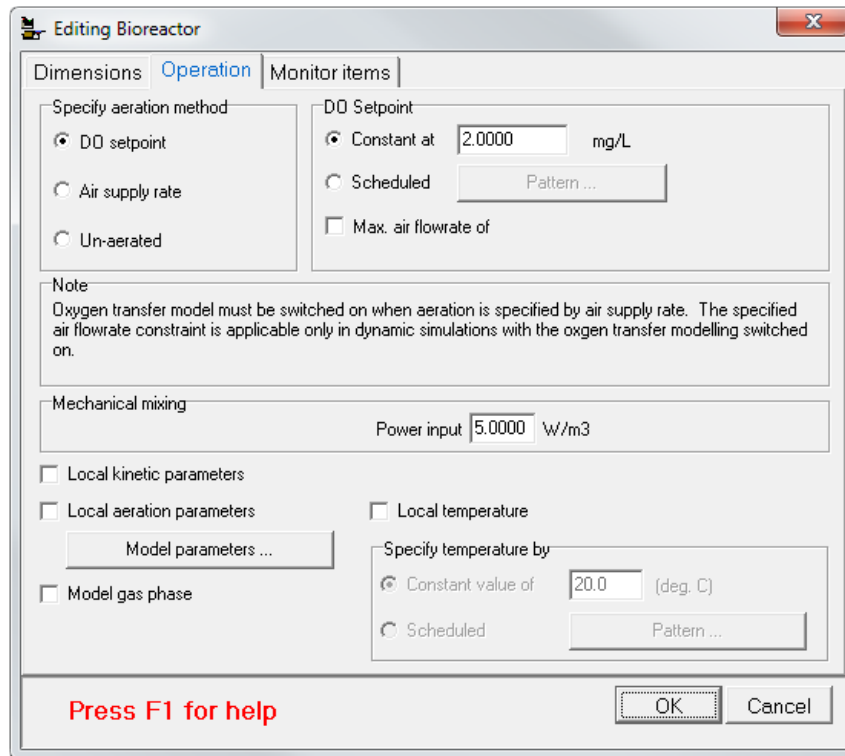
Σχήμα 3.2 : Επιφάνεια εργασίας PetWin.

Επιλέγοντας μια εικόνα-στοιχείο του διαγράμματος ροής μιας διαμόρφωσης δίνει πρόσβαση σε όλες τις σχετικές με αυτό πληροφορίες. Η επιλογή ενός στοιχείου βιοαντιδραστήρα επιτρέπει την πρόσβαση σε φυσικά και λειτουργικά του δεδομένα, καθώς και την δυνατότητα ρύθμισης των δεδομένων που παρακολουθούνται.



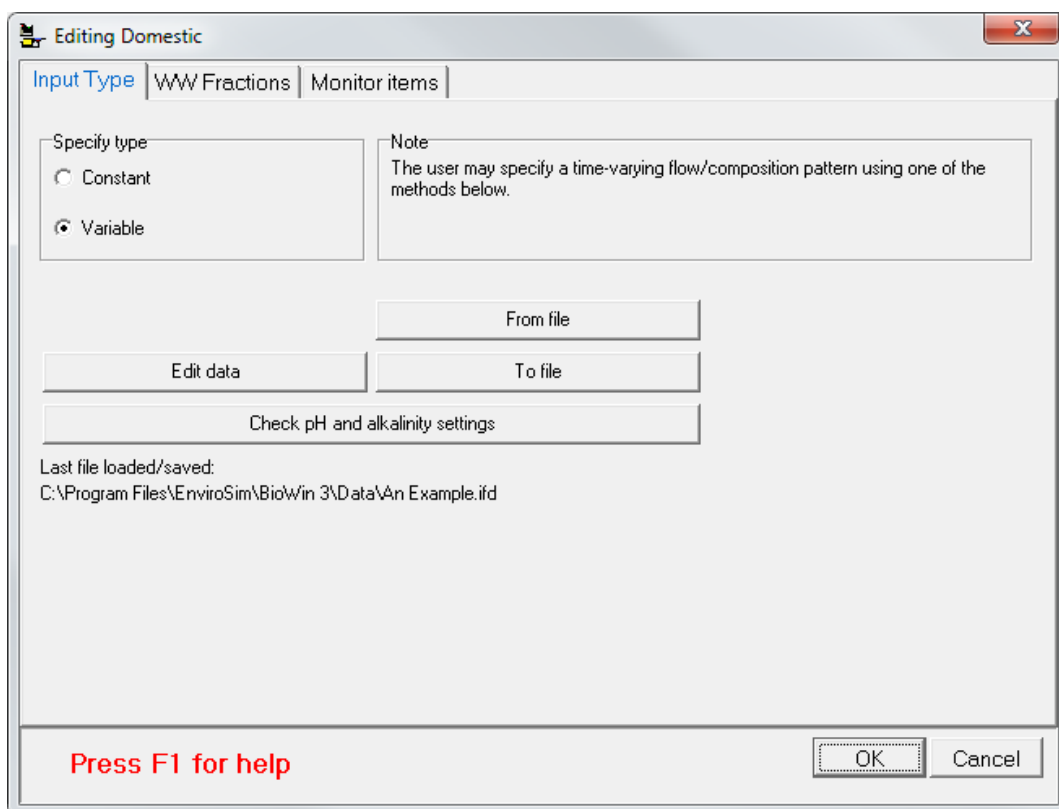
Σχήμα 3.3 : Το παράθυρο διαλόγου επιτρέπει την πρόσβαση στις πληροφορίες του βιοαντιδραστήρα.

Στην καρτέλα «Operation» μπορούν να προσαρμοσθούν οι λειτουργικές παράμετροι του βιοαντιδραστήρα όπως φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 3.4 : Καρτέλα λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα

Τα στοιχεία εισροής επιτρέπουν τον ορισμό της σύστασης της εισροής σε όρους απόλυτων και ποσοστιαίων τιμών. Το στοιχείο εισροής COD παρέχει κλάσματα που έχουν ως στόχο να περιγράψουν τα συνήθη αστικά ή οικιακά λύματα. Επιπρόσθετα είναι αρκετά ευέλικτο για να χρησιμοποιηθεί για άλλου είδους υγρά απόβλητα εισροής. Το στοιχείο εισροής βιομηχανικού COD έχει ως στόχος να περιγράψει τα ρεύματα εισροής που είναι κυρίως βιομηχανικής φύσεως.



Σχήμα 3.5 : Πρόσβαση στις ιδιότητες της εισροής για τον καθορισμό των δεδομένων εισροής.

Το PetWin+ χρησιμοποιεί ένα πρόγραμμα που επιτρέπει τον προγραμματισμό πολλών διαφορετικές συνθήκες όπως setpoints διαλυμένου οξυγόνου, ρυθμών παροχής αέρα και θερμοκρασίας.

Στα σχήματα 3.6 και 3.7 απεικονίζονται δυο παραδείγματα σελίδων παρουσίασης πληροφοριών στοιχείων ροής-εξοπλισμού. Η μια αφορά σε ένα στοιχείο βιοαντιδραστήρα και η άλλη ένα στοιχείο δεξαμενής καθίζησης.

PetWin+ Album

Album Database View

Parameters	Conc. (mg/L)	Mass rate (kg/d)	Notes
Volatile suspended solids	1542.678	273667.970	
Total suspended solids	2010.566	356670.490	
Particulate COD	2277.774	404072.600	
Filtered COD	47.322	8394.774	
Total COD	2325.096	412467.380	
Soluble PO4-P	0.238	42.228	
Total P	70.769	12554.305	
Filtered TKN	2.311	409.912	
Particulate TKN	132.626	23527.677	
Total Kjeldahl Nitrogen	134.937	23937.589	
Filtered Carbonaceous BOD	1.229	217.938	
Total Carbonaceous BOD	600.421	106513.420	
Total Sulfur	0.369	65.524	
Nitrite + Nitrate	10.929	1938.747	
Total N	145.866	25876.337	
Total inorganic N	11.338	2011.307	
Alkalinity	3.669	650.952	mmol/L and kmol/d
pH	6.879		
Volatile fatty acids	0.203	36.040	
Total precipitated solids	0	0.000	

Parameter	Value	Units
Hydraulic residence time	9.5	hours
MLSS	2010.566	mg/L
Total solids mass	140739.650	kg
Total readily biodegradable COD	1.626	mg/L
Total oxygen uptake rate	18.194	mgO ₂ /L/hr
Carbonaceous OUR	12.818	mgO ₂ /L/hr
Nitrogenous OUR	5.376	mgO ₂ /L/hr
Net ammonia removal rate	1.523	molN/L/hr

Options

General

Element: Aerobic

Volume: 70000.0000 m³

Area: 15555.5560 m²

Depth: 4.500 m

Temperature: 20.000 deg. C.

Location: Output

Tables | Mass rates | Domestic | Industrial | Inf COD/BOD | Inf Flow/COD Load | Inf TKN/TP | Inf Solids | Anoxic Info | **Aerobic Info** | Reactor Solids | Aeration # |

<< >> [Icons] Close

Σχήμα 3.6 : Απεικόνιση πληροφοριών στοιχείου βιοαντιδραστήρα.

PetWin+ Album

Album Database View

Parameters	Conc. (mg/L)	Mass rate (kg/d)	Notes
Volatile suspended solids	8.729	675.582	
Total suspended solids	11.376	880.484	
Particulate COD	12.888	997.502	
Filtered COD	47.322	3662.605	
Total COD	60.210	4660.107	
Soluble PO4-P	0.238	18.424	
Total P	0.637	49.311	
Filtered TKN	2.311	178.843	
Particulate TKN	0.750	58.061	
Total Kjeldahl Nitrogen	3.061	236.924	
Filtered Carbonaceous BOD	1.229	95.085	
Total Carbonaceous BOD	4.625	357.978	
Total Sulfur	0.369	28.588	
Nitrite + Nitrate	10.929	845.867	
Total N	13.990	1082.791	
Total inorganic N	11.338	877.525	
Alkalinity	3.669	284.008	mmol/L and kmol/d
pH	6.879		
Volatile fatty acids	0.203	15.724	
Total precipitated solids	0	0.000	

Parameter	Value	Units
Hydraulic residence time	2.165	hours
Effluent flow	77398.014	m ³ /d
Return activated sludge flow	100000.000	m ³ /d
Height of specified concentration	0.363	m
Return activated sludge TSS	3557.900	mg/L
Effluent solids	11.376	mg/L
Solids loading rate	89.168	kg/(m ² d)
Surface overflow rate	19.350	m ³ /m ² d

Options

General

Element: Sec Settler

Volume: 16000.0000 m³

Area: 4000.0000 m²

Depth: 4.000 m

Temperature: 20.000 deg. C.

Location: Output

Inf Solids | Anoxic Info | Aerobic Info | **Reactor Solids** | Aeration #1 | Aeration #2 | SRT | Mass Distribution | Settler Info | Settler Loading | Settler profile | Settle |

<< >> [Icons] Close

Σχήμα 3.7 : Απεικόνιση πληροφοριών στοιχείου δεξαμενής καθίζησης.

Οι γενικές πληροφορίες που μπορεί να συμπεριληφθούν σε μια αναφορά είναι :

- Πληροφορίες Project (user name, plant name, project name, etc.);
- Εικόνα του project flowsheet;
- Τιμές παραμέτρων παγκόσμιων μοντέλων.
- Ορισμός παγκόσμιας θερμοκρασίας.
- Σελίδες Album (διαγράμματα, πίνακες, κ.λ.π.).
- Ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT) του συστήματος (αν υπάρχει διαθέσιμος).
- Οποιοσδήποτε σημειώσεις έχουν καταγραφεί PetWin+ Notes editor.

Το είδος των πληροφοριών που συμπεριλαμβάνονται σε μια αναφορά του προγράμματος για κάθε τύπο στοιχείου μπορεί να διαφέρει και πιθανόν να περιλαμβάνει :

- Φυσικά δεδομένα (όγκο, επιφάνεια, βάθος, αριθμό διαχυτήρων, κ.λ.π).
- Λειτουργικά δεδομένα (μέσες τιμές ή σταθμισμένες μέσες τιμές).
- Παράμετροι καθίζησης (αν είναι διαθέσιμοι).
- Παράμετροι βιολογικού μοντέλου (αν είναι διαθέσιμοι).
- Παράμετροι αερισμού (αν είναι διαθέσιμοι).

3.1.1. Industrial Activated Sludge Digestion Model (ASDMi)

Το PetWin+ χρησιμοποιεί ένα γενικό μοντέλο Βιομηχανικής Ενεργού Ιλύος/ Αναερόβιας Χώνευσης (Industrial Activated Sludge/Anaerobic Digestion - ASDMi) που αναφέρεται ως PetWin+ ASDMi. Το PetWin+ ASDMi έχει εξήντα μεταβλητές κατάστασης και ογδόντα οκτώ εκφράσεις διεργασιών. Αυτές οι εκφράσεις χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των βιολογικών διεργασιών που πραγματοποιούνται συνήθως στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Αυτή η πλήρης προσέγγιση του μοντέλου ελευθερώνει τον χρήστη από την απαίτηση μετάφρασης των αποτελεσμάτων ενός μοντέλου σε δεδομένα εισόδου ενός άλλου μοντέλου, μειώνοντας σημαντικά την πολυπλοκότητα της δημιουργίας μοντέλων ολόκληρων εγκαταστάσεων, ειδικά εκείνων που εμπεριέχουν πολλές μονάδες διαφορετικών διεργασιών.

Το μοντέλο αποτελείται από τα ακόλουθα τμήματα :

- Βιοχημικές Διεργασίες Ενεργού Ιλύος
- Βιοχημικές Διεργασίες Αναερόβιας Χώνευσης
- Αντιδράσεις Χημικής Καθίζησης
- Μοντελοποίηση pH και αλκαλικότητας.
- Προσομοίωση Βιοχημικών Διεργασιών Θείου
- Μοντελοποίηση Βιομηχανικών Συστατικών
- Γενικές Παράμετροι

Το προκαθορισμένο μοντέλο ASDMi μπορεί να επεκταθεί περαιτέρω με επιπρόσθετες διεργασίες ή και να αντικατασταθεί από άλλα μοντέλα που έχουν οριστεί στον Model Builder. Το PetWin+ περιλαμβάνει βιβλιοθήκη μοντέλων Model Builder.

Το PetWin+ περιλαμβάνει τις ακόλουθες βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε συστήματα ενεργού ιλύος:

- Ανάπτυξη και Φθορά Ετεροτροφικών Οργανισμών
- Ανάπτυξη και Φθορά Μεθυλοτροφικών
- Υδρόλυση, Προσρόφηση, Αμμωνιοποίηση και Αφομοιωτική απονιτροποίηση
- Ανάπτυξη και Φθορά Βιομάζας οξειδωσης αμμωνίας (AOB)
- Ανάπτυξη και Φθορά Βιομάζας οξειδωσης νιτρωδών (NOB)
- Ανάπτυξη και Φθορά Βιομάζας ANAMMOX.
- Ανάπτυξη και Φθορά Πολυφωσφορικών Βακτηρίων.
- Ανάπτυξη και Φθορά Θειο-οξειδωτικών Βακτηρίων
- Ανάπτυξη και Φθορά Θειο-αναγωγικών Βακτηρίων

Οι διεργασίες Ενεργού Ιλύος, ο υπολογισμός του pH και της αλκαλικότητας, η μοντελοποίηση του θείου και η μοντελοποίηση των βιομηχανικών συστατικών που εξετάζονται στην παρούσα εργασία περιγράφονται με λεπτομέρεια στην συνέχεια.

3.1.1.1. Διεργασίες Ενεργού Ιλύος

Ανάπτυξη και Φθορά Ετεροτροφικών Μικροοργανισμών (ΟΗOs)

Αυτή η ομάδα διεργασιών περιγράφει την ανάπτυξη και την φθορά των κανονικών ετεροτροφικών μικροοργανισμών υπό όλες τις συνθήκες.

Το μοντέλο ενεργού ιλύος επιτρέπει την άμεση ανάπτυξη των ετεροτροφικών μικροοργανισμών με οξικό οξύ, προπιονικό οξύ, υπόστρωμα ευκολοδιασπάσιμων, μεθανόλη και τέσσερα «βιομηχανικά» συστατικά που είναι εν μέρει οριζόμενα από τον χρήστη. Ο χαρακτήρας και η συμπεριφορά των «βιομηχανικών» συστατικών είναι επίσης εν μέρει οριζόμενα από τον χρήστη. Οι μικροοργανισμοί θα τείνουν να χρησιμοποιούν τα υποστρώματα με την καθορισμένη σειρά, προτιμώντας ευκολοδιασπάσιμα υποστρώματα όπως οξικό και προπιονικό αντί περίπλοκων υποστρωμάτων. Τα βιομηχανικά υποστρώματα είναι (όλα στο ίδιο επίπεδο) τα λιγότερο προτιμώμενα. Υπό ανοξικές συνθήκες, οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί δεν μπορούν να χρησιμοποιήσουν την μεθανόλη ως υπόστρωμα. Στο μοντέλο PetWin+ model, η χρήση μεθανόλης υπό ανοξικές συνθήκες είναι περιορισμένη σε μια συγκεκριμένη ομάδα μικροοργανισμών (ανοξικοί μεθυλοτροφικοί).

Η βασική έκφραση ρυθμού για κάθε μια από τις 28 διεργασίες ανάπτυξης είναι το γινόμενο του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης, της συγκέντρωσης ετεροτροφικής βιομάζας καθώς και μιας έκφρασης Monod για ένα από τα υποστρώματα. Αυτός ο βασικός ρυθμός τροποποιείται ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (διαλυμένο οξυγόνο, νιτρικά, νιτρώδη), τους περιορισμούς θρεπτικών (αμμωνιακά, φωσφορικά, άλλα κατιόντα και ανιόντα), την αναστολή λόγω pH και τις προτιμήσεις επιλογής των υποστρωμάτων. Το PetWin+ χρησιμοποιεί τα αμμωνιακά ως πηγή αζώτου για την κυτταρική σύνθεση με όλα τα υποστρώματα υπό αερόβιες, ανοξικές και αναερόβιες συνθήκες. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας το PetWin+ επιτρέπει την αφομοιωτική παραγωγή αμμωνιακών είτε από νιτρικά είτε από νιτρώδη ώστε να διασφαλιστούν οι απαιτήσεις για σύνθεση. Για κάποια από τα «βιομηχανικά» υποστρώματα είναι επίσης πιθανό να προκαλούν αναστολή λειτουργίας μικροοργανισμών που ελέγχεται από τον συντελεστή αναστολής υποστρώματος.

Παρόλο που ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης υπό αερόβιες και ανοξικές συνθήκες είναι ο ίδιος, υπό ανοξικές συνθήκες ο βασικός ρυθμός πολλαπλασιάζεται με τον παράγοντα ανοξικής ανάπτυξης και κατά προτίμηση χρησιμοποιεί νιτρώδη ως δέκτη ηλεκτρονίων. Υπάρχουν δυο οδοί για την ανάπτυξη των ετεροτροφικών μικροοργανισμών μέσω ζύμωσης του ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος σε οξικό, προπιονικό, διοξειδίο του άνθρακα και υδρογόνο. Η κύρια οδός ελέγχεται από την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Τα βιομηχανικά συστατικά ζυμώνονται σε οξικό, διοξειδίο του άνθρακα και υδρογόνο. Τα βιομηχανικά συστατικά έχουν έναν παράγοντα αναερόβιας ανάπτυξης που εφαρμόζεται στον ρυθμό ζύμωσης, ο οποίος επιτρέπει στον χρήστη να ελέγχει τον ρυθμό ζύμωσης για κάθε βιομηχανικό υπόστρωμα ανεξάρτητα. Σε δοχεία ενεργού ιλύος υπάρχει επίσης ένα παράγοντας αναερόβιας ανάπτυξης που εφαρμόζεται σε όλα τα είδη ανάπτυξης μέσω ζύμωσης. Δηλαδή στα βιομηχανικά υποστρώματα εφαρμόζονται δυο παράγοντες αναερόβιας ανάπτυξης.

Η διεργασία φθορά έχει έναν ρυθμό που ποικίλει ανάλογα με τον δέκτη ηλεκτρονίων.

Ανάπτυξη και Φθορά Μεθυλοτροφικών

Αυτές οι διεργασίες περιγράφουν την ανάπτυξη και την φθορά των εξειδικευμένων ετεροτροφικών που χρησιμοποιούν μεθανόλη υπό ανοξικές συνθήκες.

Στο μοντέλο PetWin+ οι ανοξικοί μεθυλοτροφικοί μπορούν να αναπτυχθούν μόνο υπό ανοξικές συνθήκες χρησιμοποιώντας μεθανόλη ως υπόστρωμα και νιτρικά ή νιτρώδη ως δέκτη ηλεκτρονίων. Απαιτούν έναν ελάχιστο ανοξικό χρόνο παραμονής στερεών για να διατηρηθούν στο σύστημα ενεργού ιλύος χωρίς να εκπλυθούν. Η πηγή αζώτου για την κυτταρική σύνθεση των μικροοργανισμών είναι τα αμμωνιακά. Η βασική έκφραση ρυθμού για την διεργασία ανάπτυξης είναι το γινόμενο του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης, της συγκέντρωσης των ανοξικών μεθυλοτροφικών και μια έκφραση Monod για την μεθανόλη. Αυτός ο βασικός ρυθμός τροποποιείται ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (διαλυμένο οξυγόνο, νιτρώδη και νιτρικά), τους περιορισμούς των θρεπτικών (αμμωνιακά, φωσφορικά, άλλα κατιόντα και ανιόντα), την αναστολή λόγω pH και την προτιμητέα επιλογή δέκτη ηλεκτρονίων. Το PetWin+ κατά προτίμηση χρησιμοποιεί τα νιτρώδη ως δέκτη ηλεκτρονίων.

Ο ρυθμός φθοράς ποικίλει μεταξύ της αερόβιας τιμής και μιας ανοξικής/ αναερόβιας ανάλογα με την συγκέντρωση του οξυγόνου.

Υδρόλυση, Προσρόφηση, Αμμωνιοποίηση και Αφομοιωτική απονιτροποίηση

Αυτές οι διεργασίες αναπτύσσονται εδώ ξεχωριστά από κατηγορίες μικροοργανισμών γιατί αφορούν περισσότερους του ενός τύπους μικροοργανισμού (τόσο για τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς όσο και για τα πολυφωσφορικά βακτήρια).

Υδρόλυση βιοδιασπάσιμου σωματιδιακού οργανικού υποστρώματος προς ευκολοδιασπάσιμο υπόστρωμα: Ο βασικός ρυθμός υδρόλυσης είναι το γινόμενο της σταθεράς ρυθμού υδρόλυσης επί του αθροίσματος των ετεροτροφικών και των πολυφωσφορικών και επί μιας έκφρασης Monod για την αναλογία σωματιδιακού υποστρώματος προς COD βιομάζας. Υπάρχει ένας συντελεστής απόδοσης που εφαρμόζεται για ανοξικές συνθήκες και διαφορετικός για αναερόβιες συνθήκες.

Υδρόλυση σωματιδιακού βιοδιασπάσιμου οργανικού αζώτου και φωσφόρου: Η υδρόλυση βιοδιασπάσιμου σωματιδιακού αζώτου (και φωσφόρου) θεωρείται πως προχωράει με τον ίδιο ρυθμό όπως των βιοδιασπάσιμων σωματιδιακών οργανικών ενώσεων όμως προσαρμόζεται στην αναλογία βιοδιασπάσιμου σωματιδιακού οργανικού αζώτου (ή φωσφόρου) προς βιοδιασπάσιμα σωματιδιακά οργανικά.

Προσρόφηση ή κροκκίδωση κολλοειδούς οργανικού υλικού σε σωματιδιακό οργανικό υλικό (πραγματοποιείται αυθόρμητα εν αντιθέσει με την χημική κροκκίδωση με προσθήκη μετάλλων (σιδήρου ή αλούμινας): Ο ρυθμός είναι το γινόμενο της σταθερά ρυθμού προσρόφησης, της συγκέντρωσης του κολλοειδούς υποστρώματος και του αθροίσματος των συγκεντρώσεων των ετεροτροφικών και των πολυφωσφορικών. Ο ρυθμός μειώνεται όσο η αναλογία σωματιδιακού υποστρώματος προς COD βιομάζας πλησιάζει την σταθερά αναλογίας μέγιστης προσρόφησης.

Προσρόφηση COD διαλυτών υδρογονανθράκων σε προσροφημένου υδρογονάνθρακες: Ο ρυθμός είναι το γινόμενο της σταθεράς ρυθμού προσρόφησης, της συγκέντρωσης διαλυτών υδρογονανθράκων και της συγκέντρωσης ετεροτροφικών μικροοργανισμών. Ο ρυθμός μειώνεται όσο η αναλογία των προσροφημένων υδρογονανθράκων προς την συγκέντρωση των

ετεροτροφικών μικροοργανισμών τείνει προς την τιμή της σταθεράς αναλογία μέγιστης προσρόφησης.

Αμμωνιοποίηση διαλυτού οργανικού αζώτου προς αμμωνιακά: Ο ρυθμός είναι το γινόμενο της σταθεράς ρυθμού αμμωνιοποίησης, της συγκέντρωσης διαλυτού οργανικού αζώτου και του αθροίσματος των συγκεντρώσεων των ετεροτροφικών και πολυφωσφορικών μικροοργανισμών. Αφομοιωτική απονιτροποίηση νιτρικών και νιτρωδών προς αμμωνιακά για σύνθεση: Το PetWin+ επιτρέπει την παραγωγή αμμωνίας για σύνθεση από οποιουσδήποτε μικροοργανισμούς υπό συνθήκες χαμηλής συγκέντρωσης αμμωνιακών. (καθώς τα αμμωνιακά γίνονται ο περιοριστικός παράγοντας για την ανάπτυξη).

Η αφομοιωτική διεργασία θα χρησιμοποιήσει νιτρώδη εφόσον είναι διαθέσιμα και δευτερευόντως θα χρησιμοποιήσει νιτρικά. Ο βασικός ρυθμός είναι το γινόμενο της σταθεράς ρυθμού της αφομοιωτικής διεργασίας και του συνολικού COD των μικροοργανισμών. Αυτός ο βασικός ρυθμός τροποποιείται ανάλογα με τις συνθήκες περιβάλλοντος που επικρατούν (μηδενισμός παρουσία αμμωνιακών, επιλογή μεταξύ νιτρικών και νιτρωδών).

Ανάπτυξη και Φθορά Βιομάζας Οξειδωσης Αμμωνίας (AOB)

Η βιομάζα αναπτύσσεται με την οξείδωση αμμωνίας προς νιτρώδη με χρήση της ενέργειας για σύνθεση οργανικού υλικού από ανόργανο άνθρακα (δημιουργία CO₂). Η πηγή αζώτου για την κυτταρική σύνθεση είναι τα αμμωνιακά.

Ο βασικός ρυθμός έκφρασης για την διεργασία ανάπτυξης είναι το γινόμενο του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης, της συγκέντρωσης της βιομάζας οξείδωσης αμμωνίας και μιας έκφρασης Monod για τα αμμωνιακά. Ο βασικός ρυθμός είναι τροποποιείται ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (μηδενισμός σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου και αναστολή από νιτρικό οξύ), τους περιορισμούς θρεπτικών (φωσφορικά, ανόργανος άνθρακας, άλλα κατιόντα και ανιόντα) και αναστολή λόγω pH.

Ο ρυθμός φθοράς ποικίλει μεταξύ της αερόβιας τιμής και μιας ανοξικής/ αναερόβιας ανάλογα με την συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου.

Ανάπτυξη και Φθορά Βιομάζας Οξειδωσης Νιτρωδών (NOB)

Η βιομάζα αναπτύσσεται οξειδώνοντας τα νιτρώδη προς νιτρικά και χρησιμοποιώντας την ενέργεια για την σύνθεση οργανικού υλικού από ανόργανο άνθρακα (δημιουργία CO₂). Πηγή αζώτου για την κυτταρική σύνθεση είναι τα αμμωνιακά.

Η έκφραση βασικού ρυθμού για την διεργασία ανάπτυξης είναι το γινόμενο του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης, της συγκέντρωσης βιομάζας οξείδωσης νιτρωδών και μιας έκφρασης Monod για τα νιτρώδη. Ο βασικός ρυθμός τροποποιείται ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (μηδενισμός σε συνθήκες χαμηλού διαλυμένου οξυγόνου και αναστολή από αμμωνιακά), τους περιορισμούς θρεπτικών (αμμωνιακά, φωσφορικά, ανόργανος άνθρακας, άλλα κατιόντα και ανιόντα) και την αναστολή λόγω pH.

Ο ρυθμός φθοράς ποικίλει μεταξύ της αερόβιας τιμής και μιας ανοξικής/ αναερόβιας ανάλογα με την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου.

Ανάπτυξη και Φθορά Βιομάζας ANAMMOX

Η βιομάζα αναπτύσσεται μετατρέποντας τα αμμωνιακά σε νιτρώδη, αέριο άζωτο και νιτρικά. Η ενέργεια από αυτή την διεργασία χρησιμοποιείται για την σύνθεση οργανικού υλικού από ανόργανο άνθρακα (δημιουργία CO₂). Πηγή αζώτου για κυτταρική σύνθεση είναι η αμμωνία.

Η έκφραση βασικού ρυθμού για την διεργασία ανάπτυξης είναι το γινόμενο του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης, της συγκέντρωσης βιομάζας ANAMMOX και μιας έκφρασης Monod για τα αμμωνιακά και μιας ακόμη για τα νιτρώδη. Αυτός ο βασικός ρυθμός τροποποιείται ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (απενεργοποιείται υπό αερόβιες συνθήκες και αναστέλλεται από τα νιτρώδη), τους περιορισμούς θρεπτικών (φωσφορικά, ανόργανος άνθρακας, άλλα κατιόντα και ανιόντα) και την αναστολή λόγω pH.

Ο ρυθμός φθοράς ποικίλει μεταξύ μιας αερόβιας και μιας ανοξικής/ αναερόβιας τιμής ανάλογα με την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Η τοξικότητα των νιτρωδών προσομοιώνεται με την αύξηση του ρυθμού φθορά με το γινόμενο της σταθεράς ευαισθησίας στα νιτρώδη και την συγκέντρωση των νιτρωδών.

Ανάπτυξη και Φθορά Πολυφωσφορικών Βακτηρίων (PAO)

Αυτή η ομάδα διεργασιών περιγράφει την ανάπτυξη και την φθορά των πολυφωσφορικών βακτηρίων (PAO) υπό κάθε είδους συνθήκες. Αυτό περιλαμβάνει περιγραφές αερόβιας και ανοξικής ανάπτυξης, παγίδευσης πτητικών λιπαρών οξέων (VFA) και λύσης πολυφωσφορικών.

Υπάρχουν δυο μέγιστοι ειδικοί ρυθμοί ανάπτυξης για τα πολυφωσφορικά υπό αερόβιες συνθήκες. Η σταθερά του χαμηλού ρυθμού ανάπτυξης χρησιμοποιείται υπό συνθήκες περιορισμένου φωσφόρου και έχει διαφορετική στοιχειομετρία (δεν πραγματοποιείται αποθήκευση πολυφωσφορικών). Υπάρχουν επίσης δυο ανοξικές διεργασίες ανάπτυξης, μια που χρησιμοποιεί νιτρικά και μια άλλη που χρησιμοποιεί νιτρώδη. Οι διεργασίες ανάπτυξης υπό συνθήκες πλούσιες σε φώσφορικά οδηγούν σε πρόσληψη φωσφορικών, καθώς και σε εξισορρόπηση των ιόντων ασβεστίου, μαγνησίου και άλλων κατιόντων. Μια έλλειψη αυτών των ιόντων θα σταματήσει τις διεργασίες ανάπτυξης με κατάλληλους διακόπτες Monod. Για όλες αυτές τις διεργασίες ανάπτυξης, ο βασικός ρυθμός ανάπτυξης είναι το γινόμενο του της σταθεράς μέγιστου ειδικού ρυθμού, της συγκέντρωσης των πολυφωσφορικών βακτηρίων και ενός διακόπτη Monod στην αναλογία P/HA προς PAO. Αυτός ο βασικός ρυθμός τροποποιείται ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (διαλυμένο οξυγόνο, νιτρικά και νιτρώδη), τους περιορισμούς των θρεπτικών (αμμωνιακά, ανιόντα, κατιόντα, για αποθήκευση πολυφωσφορικών και απαιτούμενο ασβέστιο) και αναστολής λόγω pH. Το PetWin+ χρησιμοποιεί αμμωνιακά ως πηγή αζώτου για κυτταρική σύνθεση υπό αερόβιες, ανοξικές και αναερόβιες συνθήκες. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακών το PetWin+ επιτρέπει την αφομοιωτική παραγωγή αμμωνιακών είτε από νιτρικά είτε από νιτρώδη για την διασφάλιση των απαιτήσεων σύνθεσης.

Υπό ανοξικές συνθήκες ο βασικός ρυθμός πολλαπλασιάζεται επίσης με έναν παράγοντα ανοξικής ανάπτυξης και κατά προτίμηση χρησιμοποιεί τα νιτρώδη ως δέκτη ηλεκτρονίων.

Τα PAO χρησιμοποιούν πολυφωσφορικά ως πηγή ενέργειας για την παγίδευση των VFA υπό αναερόβιες συνθήκες. Τα παγιδευμένα VFA αποθηκεύονται εσωκυτταρικά ως βιοπολυμερή (PHA). Στο μοντέλο PetWin+ τα PAO μπορούν να χρησιμοποιήσουν τόσο οξικό όσο και προπιονικό για αυτή την διεργασία. Ο βασικός ρυθμός παγίδευσης είναι το γινόμενο της σταθεράς

ρυθμού παγίδευσης, της συγκέντρωσης των ΡΑΟ και ενός διακόπτη Monod για το κατάλληλο υπόστρωμα (οξικό ή προπιονικό). Ο ρυθμός εξαρτάται επίσης από την διαθεσιμότητα αποθηκευμένων πολυφωσφορικών (poly-P).

Υπάρχουν δυο διεργασίες αποσύνθεσης (αερόβια και ανοξική/ αναερόβια). Μια διαδικασία λύσης είναι συνδεδεμένη με κάθε διεργασία αποσύνθεσης για τα ΡΗΑ χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους πολυφωσφορικά. Οι ρυθμοί λύσης είναι ανάλογοι του ρυθμού αποσύνθεσης.

Υπάρχει μια διεργασία διάσπασης πολυφωσφορικών για αναερόβια συντήρηση που απελευθερώνει φωσφορικά αν δεν υπάρχει παρουσία οξυγόνου. Αυτή η διεργασία είναι ανάλογη του ανοξικού/ αναερόβιου ρυθμού αποσύνθεσης.

Ανάπτυξη και Φθορά Θειο-οξειδωτικών Βακτηρίων

Η βιομάζα αναπτύσσεται οξειδώνοντας το υδρόθειο (H_2S) σε θειικό οξύ (H_2SO_4) και χρησιμοποιώντας την ενέργεια για σύνθεση οργανικού υλικού από ανόργανο άνθρακα (δημιουργία CO_2). Πηγή αζώτου για κυτταρική σύνθεση είναι τα αμμωνιακά.

Η έκφραση του βασικού ρυθμού για την διεργασία ανάπτυξης είναι το γινόμενο του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης, της συγκέντρωσης θειο-οξειδωτικών βακτηρίων και μιας έκφρασης Monod για το υδρόθειο (Η αναστολή λόγω σουλφιδίων δεν λαμβάνεται υπόψη). Αυτός ο βασικός ρυθμός τροποποιείται ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (απενεργοποίηση σε συνθήκες χαμηλού διαλυμένου οξυγόνου), τους περιορισμούς θρεπτικών (αμμωνιακά, πολυφωσφορικά, ανόργανο άνθρακα, άλλα κατιόντα και ανιόντα) και αναστολή λόγω pH.

Ανάπτυξη και Φθορά Θειο-αναγωγικών Βακτηρίων

Αυτό το τμήμα περιγράφει τις διεργασίες ανάπτυξης και φθοράς για τα θειο-αναγωγικά βακτήρια με μετατροπή το θειικό οξύ σε υδρόθειο με χρήση, προπιονικού, οξικού και υδρογόνου ως υποστρώματα και παραγωγή οξικού, διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου.

Η πηγή αζώτου για την κυτταρική σύνθεση είναι τα αμμωνιακά. Η έκφραση του βασικού ρυθμού είναι το γινόμενο του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης , της συγκέντρωσης της κατάλληλης θειο-αναγωγικής βιομάζας και εκφράσεις Monod για το υπόστρωμα και τις συγκεντρώσεις θειικών. Αυτός ο βασικός ρυθμός τροποποιείται ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (απενεργοποίηση σε συνθήκες εκτός αναερόβιων, αναστολή από ελεύθερο υδρόθειο), τους περιορισμούς θρεπτικών (άζωτο, φωσφορικά, άλλα κατιόντα και ανιόντα) και της αναστολής λόγω pH. Ο ρυθμός ανάπτυξης των θειο-αναγωγικών βακτηρίων που χρησιμοποιούν υδρογόνο περιορίζεται επίσης από την διαθεσιμότητα του ανόργανου άνθρακα. Οι αποδόσεις διάφορων προϊόντων καθορίζονται από την συγκεκριμένη απόδοση του μικροοργανισμού (και στοιχειακές θεωρήσεις εξισορρόπησης).

3.1.1.2. Υπολογισμός pH και αλκαλικότητας

Από τα πρώτα κιάλια στάδια της επεξεργασίας αποβλήτων έχει αναγνωρισθεί ότι το pH είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην προσομοίωση της απόδοσης των διεργασιών βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων και της ενεργού ιλύος και της αναερόβιας χώνευσης. Το pH επηρεάζει την κατανομή των ειδών στα ελαφρώς όξινα συστήματα (καρβονικά, αμμωνιακά, φωσφορικά, οξικό, προπιονικό, κλπ.) που υπάρχουν στην διεργασία. Αυτό με την σειρά του ορίζει τον ρυθμό πολλών από τα βιολογικά και φυσικο-χημικά φαινόμενα που πραγματοποιούνται σε αυτά τα συστήματα. Για παράδειγμα, η βιολογική δραστηριότητα, μπορεί να περιορισθεί σημαντικά έξω από ένα εύρος βέλτιστου pH, οι αντιδράσεις χημικής καθίζησης όταν τα άλατα μετάλλων όπως η αλούμινα ή ο χλωριούχος σίδηρος προστίθενται για χημική απομάκρυνση φωσφόρου, η αυθόρμητη καθίζηση του φωσφορικού μαγνησίου και ασβεστίου (στρουβίτης, HDP, HAP), και η απογύμνωση των αμμωνιακών σε υψηλό pH. Ο υπολογισμός του pH είναι δύσκολος εξαιτίας των υπονοούμενων συστατικών και αντιδράσεων που είναι γρήγορες και περίπλοκες. Η έως τώρα προσέγγιση στα μοντέλα ενεργού ιλύος ήταν η επόπτευση των αλλαγών στην αλκαλικότητα και η χρήση αυτής ως έναν ψευδο-δείκτη πιθανών προβλημάτων αστάθειας του pH. Αυτή η προσέγγιση θεωρεί ότι το pH παραμένει σχεδόν σταθερό και σε μια περιοχή όπου δεν επηρεάζει την βιολογική δραστηριότητα. Ένα ακόμη μειονέκτημα χρήσης της αλκαλικότητας είναι ότι δεν δίνει την δυνατότητα μοντελοποίησης φυσικο-χημικών φαινομένων όπως η καθίζηση. Σε συστήματα με σημαντικές συγκεντρώσεις πτητικών λιπαρών οξέων, όπως ζυμωτές οξέων και χωνευτές, ή συστήματα όπου μπορεί να πραγματοποιηθεί σημαντική μεταφορά αερίων, η προβλεπόμενη αλκαλικότητα μπορεί να μην είναι καλός δείκτης σταθερών συνθηκών pH. Ο υπολογισμός του pH πρέπει να λαμβάνει υπόψη τις συγκεντρώσεις των ισχυρών οξέων και βάσεων, τις καταστάσεις διάσπασης των ασθενών οξέων/ βάσεων, των καρβονικών και φωσφορικών συστημάτων, των αντιδράσεων χημικής καθίζησης, της πιθανής απογύμνωσης συστατικών που συμμετέχουν στα συστήματα οξέων-βάσεων όπως η αμμωνία και το διοξείδιο του άνθρακα. Όλες αυτές οι διεργασίες μπορούν να περιγραφούν ως μια κινητική προσέγγιση (Musvoto et al., 2000), όμως οι ρυθμοί πολλών από τις αντιδράσεις που περιλαμβάνονται είναι 4 με 20 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από τις τυπικούς βιολογικούς ρυθμούς.

Ο υπολογισμός του pH με χρήση ενός βασισμένου σε κινητικές μοντέλου θα μειώσει σημαντικά την ταχύτητα προσομοίωση και θα βοηθήσει στην μείωση χρήσης λιγότερο ρεαλιστικών ρυθμών βελτιώνοντας το πρόβλημα. Το PetWin+ χρησιμοποιεί μια προσέγγιση βασισμένη σε ισοζύγιο κινητικών για την ελαχιστοποίηση της αρνητικής επιρροής στην ταχύτητα προσομοίωσης. Αυτή η προσέγγιση εφαρμόζεται σε ένα μεγάλο εύρος μοντέλων διεργασιών βιολογικής επεξεργασίας. (π.χ. ενεργός ιλύ και αναερόβια χώνευση, κ.λ.π.).

Το μοντέλο pH βασίζεται στα ακόλουθα στοιχεία :

1. Μοντελοποίηση του ισοζυγίου των φωσφορικών, των καρβονικών, των αμμωνιακών, των σουλφιδίων, των συστημάτων πτητικών λιπαρών οξέων και συνήθων ισχυρών ιόντων στα υγρά απόβλητα (Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO^{3-} κ.λ.π.).
2. Ενσωμάτωση συντελεστών ενεργότητας βασισμένων στην ιοντική ισχύ του διαλύματος.
3. Μεταφορά υγρού-αερίου για την αμμωνία, το υδροθείο, το διοξείδιο του άνθρακα, το άζωτο, το υδρογόνο, το μεθάνιο και διάφορα πτητικά βιομηχανικά συστατικά COD (ορίζονται από τον χρήστη).
4. Βιολογική δραστηριότητα που επηρεάζει τις ενώσεις που περιλαμβάνονται στο μοντέλο (π.χ. CO_2 και πολλές άλλες)

Αναστολή βιολογικής λειτουργίας λόγω pH

Το PetWin+ χρησιμοποιεί το υπολογισμένο pH για να καθορίσει το επίπεδο βιολογικής αναστολής σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\text{Αναστολή} = \frac{1 + 2 \times \left(10 \times \frac{pH_{\text{χαμηλό όριο}} - pH_{\text{υψηλό όριο}}}{2} \right)}{1 + 10^{(pH + pH_{\text{υψηλό όριο}})} + 10^{(pH_{\text{χαμηλό όριο}} - pH)}}$$

Όπου:

$pH = \text{Υπολογισμένο } pH$

$pH_{\text{χαμηλό όριο}} = \text{Χαμηλό όριο } pH \text{ για έναν συγκεκριμένο μικροοργανισμό.}$

$pH_{\text{υψηλό όριο}} = \text{Υψηλό όριο } pH \text{ για έναν συγκεκριμένο μικροοργανισμό.}$

3.1.1.3. Μοντελοποίηση Θείου

Οι ενώσεις θείου μπορεί να είναι σημαντικό συστατικό των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (πετροχημικές εγκαταστάσεις, γύψος, μεταλλουργική βιομηχανία, επεξεργασία τροφίμων, επεξεργασία χαρτιού και απόβλητα βυρσοδεψίων) με σημαντική επιρροή στην επεξεργασία και της αντιμετώπιση αυτών των αποβλήτων. Το PetWin+ παρέχει ευνότητα μοντέλα για έναν αριθμό ενώσεων θείου.

Υπάρχουν τέσσερα συστατικά στην προσέγγιση μοντελοποίησης των ενώσεων θείου στο PetWin+ :

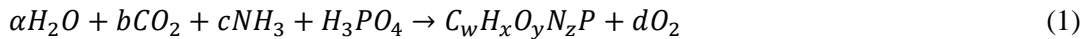
1. Ισοζύγιο μοντέλου επιρροής του υδροθείου και των συστημάτων θειικού οξέος στην χημεία του νερού.
Στο PetWin η μετατροπή του ιόντος υδροθείου (HS^-) σε ιόν θείου (S_2^{2-}) θεωρείται αμελητέα σε εφαρμογές τυπικών λυμάτων επειδή οι τιμές που έχουν αναφερθεί για pKi του δεύτερου σταδίου μετατροπής είναι γενικά πάνω από 15. Το πρώτο στάδιο μετατροπής του θειικού οξέος θεωρείται επίσης ότι υλοποιείται σε τιμές pH που είναι συνηθισμένες για συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Η συγκέντρωση του μη μετατρεπόμενου H_2SO_4 θεωρείται μηδενική. Οι αναφερόμενες τιμές pKi, γι' αυτό το στάδιο, ποικίλουν όμως συνήθως είναι υπό το μηδέν.
2. Μεταφορά μάζας αερίου-υγρού του υδροθείου, των σουλφιδίων, της αμμωνίας, του διοξειδίου του άνθρακα, του αζώτου, του υδρογόνου, του μεθανίου και διάφορων πτητικών βιομηχανικών συστατικών COD.
3. Βιολογική οξείδωση ανηγμένων ενώσεων θείου. Το θείο συνήθως υπάρχει σε διάφορες καταστάσεις οξείδωσης, όπως: σουλφίδια (-2, π.χ. H_2S), στοιχειακό θείο (0, S_0), θειοθειικά (+4, π.χ. $Na_2S_2O_3$), θειώδη (+4, π.χ. $NaHSO_3$) και θειικά (+6, π.χ. H_2SO_4). [άλλες καταστάσεις οξείδωσης είναι λιγότερο κοινές] Το PetWin+ λαμβάνει υπόψη μόνο τις δυο ακραίες καταστάσεις αυτού του εύρους, δηλαδή τα σουλφίδια και τα θειικά. Συνεπώς στο PetWin+ η οξείδωση των ανηγμένων ενώσεων θείου αναφέρεται στην οξείφωση των σουλφιδίων (H_2S) σε θειικά (SO_4^{2-}).
4. Βιολογική αναγωγή οξειδωμένων ενώσεων θείου. Στο PetWin+ μόνο δυο πιθανές καταστάσεις οξείδωσης λαμβάνονται υπόψη, δηλαδή η αναγωγή θεικών σε σουλφίδια.

Βιολογική Οξείδωση Σουλφιδίων

Υπάρχει ένας αριθμός τύπων βακτηρίων που είναι ικανά να οξειδώσουν σουλφίδια, θείο σε θειοθειικά για τον σχηματισμό θειικού οξέος.

Αυτά περιλαμβάνουν αυστηρά αυτοτροφικά βακτήρια και ανθεκτικά αυτοτροφικά βακτήρια που μπορούν να λειτουργήσουν σε ένα εύρος συνθηκών pH και θερμοκρασιών. Ορισμένα από αυτά είναι επίσης ικανά να χρησιμοποιήσουν νιτρικά ως δέκτη ηλεκτρονίων με ορισμένα εκ των οποίων είναι ικανά να ανάγουν νιτρικά NO_3^- σε NO_2^- και άλλα ικανά να ανάγουν περαιτέρω τα θειικά σε N_2 . Οι περισσότεροι από τους θειο-οξειδωτικούς μικροοργανισμούς (SOO) που έχουν ταυτοποιηθεί προτιμούν pH σε ένα εύρος από 5 σε 9 όμως υπάρχει μια μικρότερη ομάδα που μπορεί να λειτουργήσει υπό ισχυρά όξινης συνθήκες – στο εύρος pH από 1 έως 4. Στο PetWin+ όλα τα θειο-οξειδωτικά βακτήρια μοντελοποιούνται ως μια ομάδα που μπορεί να χρησιμοποιήσει μόνο το οξυγόνο ως δέκτης ηλεκτρονίων. Παρόλο που ορισμένοι θειο-οξειδωτικοί μικροοργανισμοί μπορούν να αναπτυχθούν ανοξικά, PetWin+ τα νιτρικά και τα νιτρώδη δεν θεωρούνται δέκτες ηλεκτρονίων για οξείδωση θείου. Θεωρείται ότι η πλειοψηφία ανοξικής ανάπτυξης θα μετριασθεί από τους κανονικούς ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς και τα πολυφωσφορικά βακτήρια, καθώς και ότι η επιρροή της ανοξικής ανάπτυξης των θειο-οξειδωτικών μικροοργανισμών θα είναι μικρή. Στο PetWin+, η οξείδωση θείου αναφέρεται στην οξείδωση H_2S σε SO_4^{2-} που πραγματοποιείται από τους θειο-οξειδωτικούς μικροοργανισμούς υπό την παρουσία οξυγόνου.

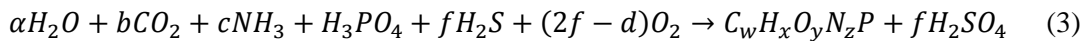
Το PetWin+ προσομοιώνει την οξείδωση του θείου ως αποτέλεσμα δυο διεργασιών. Πρώτον, των αναβολικών απαιτήσεων για την κυτταρική σύνθεση σύμφωνα με την γενική εξίσωση:



Secondly, the catabolic (energy) requirement for the growth of biomass through the fixing of inorganic carbon in the anabolic reaction (shown above) is obtained from the catabolic reaction in equation (2).



Ο συνδυασμός των εξισώσεων (1) και (2) δίνει την συνολική στοιχειομετρία για την οξείδωση του θείου και την ανάπτυξη της βιομάζας.



Η απόδοση μπορεί να συσχετισθεί απευθείας με την επιλεγμένο τύπο μικροοργανισμού $\text{C}_w\text{H}_x\text{O}_y\text{N}_z\text{P}$ και το επιλεγμένο f . Στο PetWin+ η καθορισμένη από τον χρήστη απόδοση καθορίζει την στοιχειομετρία για τους θειο-οξειδωτικούς μικροοργανισμούς, το υδρόθειο, τα θειικά, το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα. Ο χρήστης ωστόσο μπορεί να καθορίσει ανεξάρτητα το περιεχόμενο σε άζωτο και φώσφορο του μικροοργανισμού (παρόλο που αυτό θα όριζε την στοιχειομετρία που αναπτύχθηκε προηγουμένως).

Με τον ίδιο τρόπο η στοιχειομετρία της αποσύνθεσης καθορίζεται θεωρώντας αποσύνθεση τόσο σε βιοδιασπάσιμα όσο και σε μη-βιοδιασπάσιμα συστατικά. Στο PetWin+ τα βιοδιασπάσιμα προϊόντα αποσύνθεσης (X_{SP}) θεωρείται ότι έχουν τον μοριακό τύπο $\text{C}_{3,5}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_{0,196}$ (Sötemann et al. 2005) και το περιεχόμενο σε άζωτο και φώσφορο του μη-βιοδιασπάσιμου ενδογενούς

υπολείματος residue (Z_E) ορίζεται από τον χρήστη. Συνεπώς το μη-βιοδιασπάσιμο κλάσμα (f_{ep}) και ο μοριακός τύπος για τα προϊόντα αποσύνθεσης ελέγχουν πλήρως την στοιχειομετρία για τα διάφορα προϊόντα αποσύνθεσης.

Βιολογική Αναγωγή Θεικών

Δυο τύποι βιολογικής αναγωγής θεικών είναι εφικτοί, ο αφομοιωτικός και ο διαφοροποιητικός. Στο PetWin+ ο γενικός χημικός τύπος της βιομάζας δεν περιλαμβάνει θείο, συνεπώς η αφομοιωτική αναγωγή δεν λαμβάνεται υπόψη. Η διαφοροποιητική αναγωγή θεικών πραγματοποιείται από ένας εύρος αναερόβιων μικροοργανισμών υπό ουδέτερες συνθήκες pH (μεγαλύτερο του 6). Για ετεροτροφική ανάπτυξη πιθανά υποστρώματα (δότες ηλεκτρονίων) περιλαμβάνουν ένα εύρος οργανικών ενώσεων όπως λιπαρά οξέα και αιθανόλη ενώ η αυτοτροφική αναγωγή θεικών είναι εφικτή με χρήση H_2 και διοξειδίου του άνθρακα. Η προσέγγιση της προσομοίωσης της αναγωγής θεικών στο PetWin+ ακολουθεί πιστά την προσέγγιση τους van Wageningen et al (2006). Το μοντέλο που πρότειναν (βασισμένο σε ένα μοντέλο που είχε προταθεί από τους Kalyuzhnyi et al. (1998)) περιλαμβάνει τρεις πληθυσμούς θείο-αναγωγικών βακτηρίων (Sulfate Reducing Bacteria - SRB) που ονομάζονται, διάσπασης προπιονικού, ακετοτροφικά, και υδρογονοτροφικά θείο-αναγωγικά βακτήρια. Στο PetWin+ το μοντέλο προσαρμόζεται για να αντιστοιχεί στην διαφορετική στοιχειομετρία βιομάζας στο PetWin+ και για να περιλαμβάνει της παραγωγή ενδογενούς υπολείματος κατά την αποσύνθεση.

Το PetWin+ προσομοιώνει την αναγωγή θεικών ως το αποτέλεσμα δυο διεργασιών μιας αναβολικής διεργασίας, που παράγει βιομάζα και μιας καταβολικής αντίδρασης που παρέχει την απαιτούμενη ενέργεια για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Αυτές οι αντιδράσεις για κάθε πληθυσμό θείο-αναγωγικών βακτηρίων περιγράφονται αναλυτικά.

Υδρογονοτροφικοί SRB

Οι υδρογονοτροφικοί SRB είναι αυτοτροφικοί μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν το υδρογόνο (H_2) ως υπόστρωμα για την αναγωγή των θεικών.

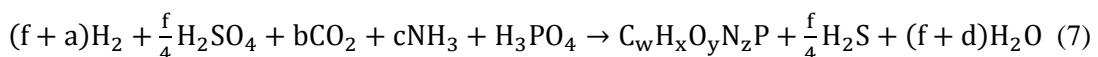
Αναβολική αντίδραση:



Καταβολική αντίδραση:



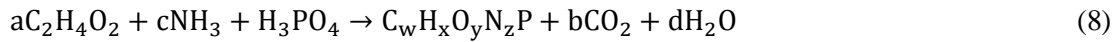
Συνολική αντίδραση:



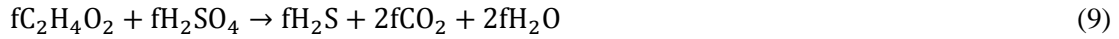
Ακετοτροφικοί SRB

Οι ακετοτροφικοί SRB είναι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν οξικό οξύ τόσο ως υπόστρωμα για την αναγωγή θεικών αλλά και ως πηγή άνθρακα για ανάπτυξη.

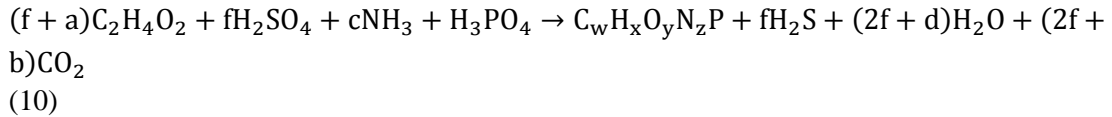
Αναβολική αντίδραση:



Καταβολική αντίδραση:



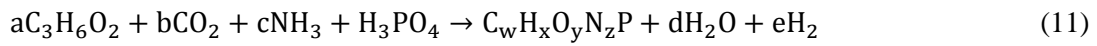
Συνολική αντίδραση:



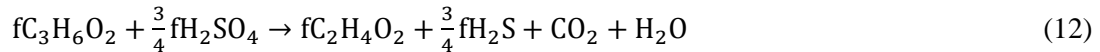
Διάσπασης προπιονικού SRB

Τα SRB διάσπασης προπιονικού είναι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν το προπιονικό τόσο ως υπόστρωμα για την αναγωγή των θεικών όσο και ως πηγή άνθρακα για ανάπτυξη.

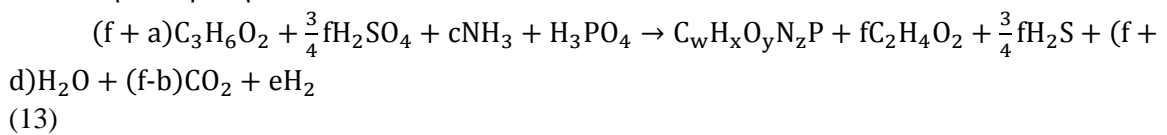
Αναβολική αντίδραση:



Καταβολική αντίδραση:



Συνολική αντίδραση:



Η απόδοση μπορεί να συσχετισθεί απευθείας με τον επιλεγμένο μοριακό τύπο μικροοργανισμού $C_wH_xO_yN_zP$ και το επιλεγμένο f . Στο PetWin+ η ορισμένη από τον χρήστη απόδοση για κάθε ομάδα SRB καθορίζει την στοιχειομετρία για αυτά τα συγκεκριμένα αναγωγικά βακτήρια, καθώς και της στοιχειομετρία για το υδρογόνο, το οξικό οξύ, το προπιονικό, το υδρόθειο, τα θειικά και το διοξείδιο του άνθρακα. Ο χρήστης μπορεί να ορίσει ανεξάρτητα το περιεχόμενο σε άζωτο και φώσφορο ενός μικροοργανισμού (παρόλο που αυτό θα καθόριζε την στοιχειομετρία που αναπτύχθηκε προηγουμένως).

Σε αντίθεση με την προσέγγιση των van Wageningen et al (2006) η στοιχειομετρία αποσύνθεσης καθορίζεται τόσο σε βιοδιασπάσιμα όσο και σε μη-βιοδιασπάσιμα συστατικά. Στο PetWin+ τα βιοδιασπάσιμα προϊόντα αποσύνθεσης θεωρείται ότι έχουν τον μοριακό τύπο $C_{3,5}H_7O_2N_{0,196}$ (Sötemann et al. 2005) και το περιεχόμενο σε άζωτο και φώσφορο του μη-βιοδιασπάσιμου ενδογενούς υπολείματος (Z_E) ορίζεται από τον χρήστη. Συνεπώς το μη-βιοδιασπάσιμο κλάσμα (f_{ep}) και ο μοριακός τύπος για τα προϊόντα αποσύνθεσης ελέγχουν πλήρως την στοιχειομετρία για τα διάφορα προϊόντα αποσύνθεσης.

3.1.1.4. Μοντελοποίηση Βιομηχανικών Συστατικών.

Πέντε μεταβλητές κατάστασης βιομηχανικού COD περιλαμβάνονται στο PetWin+ , οι οποίες επιτρέπουν σημαντική ευελιξία στην προσομοίωση διάφορων κλασμάτων βιομηχανικού COD. Εν αντιθέσει με τις κανονικές μεταβλητές κατάστασης που ορίζονται από τον χρήστη, αυτές οι μεταβλητές κατάστασης συμμετέχουν σε αρκετές διεργασίες του μοντέλου Βιομηχανικής Ενεργού Ιλύος/ Αναερόβιας Χώνευσης του PetWin+ (Industrial Activated Sludge/Anaerobic Digestion Model - ASDMi). Η προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της βιοαποικοδόμησης των συστατικών του βιομηχανικού COD είναι παρεμφερής με εκείνη που περιγράφεται από τους Baker και Dold (1992).

Το πρώτο βιομηχανικό συστατικό στο PetWin+, το Ind. #1, είναι διαλυτό και, δυνητικά, ταυτόχρονα βιοαποικοδομήσιμο και πτητικό.

Το συστατικό του COD, Ind. #1 (που ονομάζεται επίσης SInd1 ή S_Ind1 ανάλογα με τις ρυθμίσεις του χρήστη) έχει μια συνδεδεμένη μεταβλητή κατάσταση αέριας φάσης, την “Off gas Ind #1” (που ονομάζεται επίσης “Ind1 (g)”). Από προεπιλογή, αυτή η μεταβλητή κατάσταση έχει αρκετές ιδιότητες που συνάδουν με την ένωση φαινόλη. Υπάρχουν οκτώ διεργασίες στο μοντέλο που μπορούν να επηρεάσουν αυτήν την μεταβλητή κατάσταση. Επτά σχετίζονται με την βιολογική χρήση και η όγδοη είναι η διεργασία μεταφοράς αερίου-υγρού.

Οι διεργασίες αερόβιας και ανοξικής ανάπτυξης στο Ind. #1 θεωρείται πως ακολουθούν τις κινητικές υποστρώματος Haldane και αναστέλονται εκτός του βέλτιστου εύρους pH. Η έκφραση του βασικού ρυθμού ανάπτυξης που χρησιμοποιείται απεικονίζεται στην εξίσωση που ακολουθεί:

$$\mu = \mu_{\max} \times \left[\frac{[Ind.#1]}{K_S + [Ind.#1] + \frac{[Ind.#1]^2}{K_I}} \right] \times I_{pH} \quad (1)$$

Όπου:

μ_{\max} – Ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των ετεροτροφικών ΟΗΟs με Ind. #1 (d^{-1})

$[Ind. \#1]$ – Η συγκέντρωση του Ind. #1 ($gCOD/m^3$)

K_S – Η σταθερά ημι-κορεσμού για το Ind. #1 ($gCOD/m^3$)

K_I – Η σταθερά αναστολής για το Ind. #1 ($gCOD/m^3$)

I_{pH} – Η συνάρτηση αναστολής λόγω pH.

Το βιομηχανικό συστατικό Ind. #2, είναι διαλυτό και, δυνητικά , ταυτόχρονα βιοαποικοδομήσιμο και πτητικό. Το συστατικό του COD Ind. #2 έχει μια συνδεδεμένη μεταβλητή κατάσταση αέριας φάσης, την “Off gas Ind #2”. Από προεπιλογή , αυτή η μεταβλητή κατάσταση έχει αρκετές ιδιότητες που συνάδουν με την ένωση βενζόλιο. Υπάρχουν πέντε διεργασίες στο μοντέλο που

μπορούν να επηρεάσουν αυτή την μεταβλητή κατάσταση. Τέσσερις σχετίζονται με την βιολογική χρήση και η πέμπτη με την διεργασία μεταφοράς μάζας αερίου - υγρού.

Το βιομηχανικό συστατικό Ind. #3, είναι διαλυτό και, δυνητικά, ταυτόχρονα βιοαποικοδομήσιμο και πτητικό. Το συστατικό του COD Ind. #3 έχει μια συνδεδεμένη μεταβλητή κατάσταση αέριας φάσης, την “Off gas Ind #3”. Από προεπιλογή, αυτή η μεταβλητή κατάσταση έχει αρκετές ιδιότητες που συνάδουν με την ένωση τολουόλιο. Υπάρχουν πέντε διεργασίες στο μοντέλο που μπορούν να επηρεάσουν αυτή την μεταβλητή κατάσταση. Τέσσερις συνδέονται με την βιολογική χρήση και η πέμπτη διεργασία με την μεταφορά μάζας αερίου – υγρού

Οι αερόβιες και ανοξικές διεργασίες ανάπτυξης του Ind. #3 θεωρείται ότι ακολουθούν κινητικές υποστρώματος Haldane και αναστέλονται εκτός του βέλτιστου εύρους pH. Η έκφραση του βασικού ρυθμού ανάπτυξης που χρησιμοποιείται απεικονίζεται στην εξίσωση που ακολουθεί:

$$\mu = \mu_{\max} \times \left[\frac{[\text{Ind.}\#3]}{K_S + [\text{Ind.}\#3] + \frac{[\text{Ind.}\#3]^2}{K_I}} \right] \times I_{pH} \quad (11)$$

Όπου:

μ_{\max} - Ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των ετεροτροφικών ΟΗOs με Ind. #3 (d⁻¹)

[Ind. #3] - Η συγκέντρωση του Ind. #3 (gCOD/m³)

K_S - Η σταθερά ημι-κορεσμού για το Ind. #3 (gCOD/m³)

K_I - Η σταθερά αναστολής για το Ind. #3 (gCOD/m³)

I_{pH} - Η συνάρτηση αναστολής λόγω pH.

Οι ενώσεις υδρογονανθράκων είναι σύνηθες συστατικό των βιομηχανικών ή ανάμικτων αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Στο PetWin+ μια από τις μεταβλητές κατάσταση που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσομοίωση αυτής της ευρείας ομάδας ενώσεων είναι η μεταβλητή κατάσταση διαλυτού υδρογονανθρακικού COD (επίσης ονομάζεται “S_{HC}”, και “S_{HC}” αναλόγα με τις ρυθμίσεις του χρήστη). Αυτή η μορφή θεωρείται μη-πτητική, διαλυτή (η τουλάχιστων ευδιάσπαρτη), και όχι άμεσα βιοδιασπάσιμη. Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται η προσρόφηση της στην ιλύ (βιομάζα) πριν μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Αυτή η διεργασία είναι πολύ απλή, το διαλυτό υδρογονανθρακικό COD προσροφάται και μετατρέπεται σε προσροφημένο υδρογονανθρακικό COD. Ο ρυθμός προσρόφησης θεωρείται ότι ακολουθεί κινητικής πρώτης τάξης ανάλογα με την συγκέντρωση του διαλυτού υδρογονανθρακικού COD και της συγκέντρωσης των ετεροτροφικών. Η έκφραση (16) του ρυθμού προσρόφησης είναι:

$$r = K_a \times [Z_{BH}] \times [S_{HC}] \times \max \left(0, K_m - \left(\frac{[X_{HC}]}{Z_{BH}} \right) \right) \quad (16)$$

Όπου:

K_a - Ρυθμός προσρόφησης διαλυτών υδρογονανθράκων (m³ gCOD⁻¹ d⁻¹)

[Z_{BH}] - Ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί (gCOD/m³)

[S_{HC}] - Συγκέντρωση διαλυτών υδρογονανθράκων (gCOD/m³)

[X_{HC}] - Συγκέντρωση προσροφημένων υδρογονανθράκων (gCOD/m³)

K_m - Μέγιστος ρυθμός προσρόφησης υδρογονανθράκων.

Στο PetWin+ αυτή η μεταβλητή κατάσταση μπορεί επίσης να παραχθεί κατά την διάσπαση της μεταβλητής κατάστασης “Ind #3”.

3.1.2. Διαφορές του μοντέλου ASDMi σε σχέση με άλλα μοντέλα.

Το μοντέλο ASDMi στο PetWin+ βασίζεται στο περιεκτικό Activated Sludge Digestion Model (ASDM) του EnviroSim, λαμβάνει όμως επιπλέον υπόψη του τα εξής:

- Τέσσερα διαλυτά βιομηχανικά συστατικά.
- Διάφορες ομάδες πληθυσμών θειο-οξειδωτικών και θειο-αναγωγικών μικροοργανισμών για την προσομοίωση των μετατροπών σουλφιδίων και θεικών.

Το PetWin+ περιλαμβάνει ένα ειδικό στοιχείο Βιομηχανικού COD Εισροής επιπρόσθετα εκείνου του συνήθους COD Εισροής (αστικών-οικιακών λυμάτων) για την διευκόλυνση διαμόρφωσης των διαφόρων διαρρυθμίσεων με βιομηχανικές εισροές..

Τα τέσσερα επιπρόσθετα διαλυτά βιομηχανικά συστατικά λαμβάνουν προκαθορισμένες παραμετρικές τιμές που μιμούνται τα οργανικά συστατικά που συνήθως απαντώνται στα υγρά απόβλητα ενός διυλιστηρίου ή μιας πετροχημικής εγκατάστασης.

Το PetWin+ δεν εντοπίζει συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων μετάλλων. Όμως, λαμβάνει υπόψη την πορεία του σιδήρου, του αλουμινίου, του ασβεστίου και του μαγνησίου ειδικά.

3.2. Βιομηχανική Περιοχή του Porto Marghera.

Η εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που εξυπηρετεί μια μεγάλη περιοχή παραγωγής πετροχημικών στα όρια της λιμνοθάλασσας της Βενετίας αποτελεί την περιοχή αναφοράς στην οποία βασίστηκαν τα σενάρια που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Στην περιοχή αυτή η Υπηρεσία Νερού της Βενετίας έχει θέσει, με τον νόμο «Ronchi Costa», πολύ αυστηρά όρια συγκεντρώσεων ρύπων για τα ύδατα που απορρίπτονται στην λιμνοθάλασσα ώστε να προστατευθεί το ευαίσθητο και πολύπλοκο οικοσύστημα που αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους υγρότοπους της Ευρώπης και της περιοχής της Μεσογείου. Η εγκατάσταση λαμβάνει βιομηχανικά υγρά απόβλητα και αστικά λύματα. Το Porto Marghera, που βρίσκεται στα όρια της λιμνοθάλασσας, είναι μια από τις κυριότερες βιομηχανικές περιοχές της Ιταλίας με κύριες δραστηριότητες την παραγωγή χημικών και πετροχημικών (παραγωγή PVC, και υφαντικών ινών). Τα υγρά απόβλητα που απορρίπτονται τυγχάνουν επεξεργασίας από την μεγαλύτερη εγκατάσταση επεξεργασίας πετροχημικών υγρών αποβλήτων MBR στον κόσμο προτού τελικά εκρεύσουν στην λιμνοθάλασσα της Βενετίας.

Πίνακας 3.1: Όρια απορροής. (Πίνακας Α τμήμα 3 και 4, DM 30.07.1999)^[1]

Ρύπος Προτεραιότητας	Όριο	Όριο
	Τμήμα 3*	Τμήμα 4**
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAH) [μg/L]	10	1
Διοξίνες [pg/L]	50	0,5
Κυάνια [μg/L]	5	5
Αρσενικό [μg/L]	10	1
Μόλυβδος [μg/L]	50	10
Κάδμιο[μg/L]	5	1
Υδράργυρος[μg/L]	3	0,5
PCB [ng/L]	Απουσία	Απουσία
Tri-butyl-stagno [μg/L]	Απουσία	Απουσία
Παρασιτοκτόνα οργανο-χλωρικά [μg/L]	Απουσία	Απουσία

*Το τμήμα 3 αναφέρεται στα όρια που είναι επιτεύξιμα με τις καλύτερες διαθέσιμες τεχνικές για μια βιομηχανική εγκατάσταση.

**Το τμήμα 4 αναφέρεται στα όρια που είναι επιτεύξιμα με επιπρόσθετες επεξεργασίες επιπλέον των καλύτερων διαθέσιμων τεχνικών. Οι επιπρόσθετες επεξεργασίες απεικονίζονται στο άρθρο 10 της Οδηγίας 61/96/CE για την επίτευξη υψηλότερης ποιότητας εκροής.

Παρά την ύπαρξη όμως του νόμου από το 1999, η αναβάθμιση της κεντρικής εγκατάστασης επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, που εξυπηρετεί την πετροχημική περιοχή και απορρέει στην λιμνοθάλασσα, πραγματοποιήθηκε μερικά χρόνια αργότερα. Η μετατροπή ουσιαστικά αφορούσε στην αναβάθμιση της συμβατικής βιολογικής μονάδας επεξεργασίας σε έναν βιοαντιδραστήρα μεμβρανών που θα επέτρεπε την επίτευξη των ορίων εκροής με μεγαλύτερη ευκολία.

Η εγκατάσταση λαμβάνει υγρά απόβλητα που προέρχονται από διάφορα εργοστάσια της βιομηχανικής περιοχής πετροχημικών. Αυτά τα εργοστάσια κυρίως δραστηριοποιούνται με :

- Ακρυλικές ίνες.
- Ακετονικές κυανυδρίνες (ACH).
- Βιομηχανικά αέρια (όπως H₂ και N₂).
- Καπρολακτάμη.
- Αιθυλένιο, προπυλένιο και βουταδιένιο.
- Αποτέφρωση αποβλήτων και ιλύος.
- Ισοκυανικό τολουόλιο (TDI) από τολουόλιο, νιτρικό οξύ 99%, υδρογόνο, χλωρίνη και μεθάνιο.
- Διχλωρο-αιθάνιο και πολυβινυλοχλωρίδιο.
- Υδροφθοράνθρακες (HFC) και Υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFC).
- Χλωρίνη και καυστική σόδα.

Όλες οι εκροές των εργοστασίων οδεύουν στην εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είτε απευθείας, είτε μέσω μιας ρυθμιστικής δεξαμενής. Όλες οι έμμεσες απορροές πρέπει να ικανοποιούν συγκεκριμένες απαιτήσεις σχετικές με την συγκέντρωση μικρο-ρύπων για την διασφάλιση ενός συγκεκριμένου βαθμού προ-επεξεργασίας.

Ο αρχικός σχεδιασμός της εγκατάστασης επεξεργασίας αφορούσε παροχή τροφοδοσίας 1.600 m³/h και τα ακόλουθα φορτία μακρο-ρύπων :

• Φορτίο αιωρούμενων στερεών:	100 με 400	kg/h
• Οργανικό φορτίο (COD):	840 με 1.300	kg/h
• Οργανικό φορτίο (BOD ₅):	500 με 870	kg/h
• Φορτίο αζώτου (TKN (*)):	30 με 80	kg/h
• Φορτίο νιτρικού αζώτου (N-NO ₃):	30	kg/h

(*) TKN = Οργανικό άζωτο + Αμμωνιακό άζωτο

Οι βασικές λειτουργίες της εγκατάστασης πριν το 2005 ήταν :

- Πρωτοβάθμια επεξεργασία με κροκκίδωση-καθίζηση για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών και την καθίζηση των μετάλλων.
- Βιολογική δευτεροβάθμια επεξεργασία: Συμβατική διεργασία ενεργού ιλύος για την απομάκρυνση οργανικής ύλης και ενώσεων αζώτου (σχήμα νιτροποίησης – απονιτροποίησης).

Οι διάφορες μονάδες λειτουργίας στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων της εγκατάστασης είναι :

- Εξισορρόπηση.
- Κροκκίδωση-Καθίζηση.
- Βιολογική επεξεργασία.
- Δευτεροβάθμια καθίζηση.
- Επίπλευση του υπερκείμενου των υγρών αποβλήτων από την βιολογική επεξεργασία για την απομείωση του περιεχομένου της απορροής σε στερεά.
- Μετα-απονιτροποίηση στο ρεύμα που εξέρχεται από την δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία.
- Τελική καθίζηση με ανακυκλοφορία της βιομάζας προς την μετα-απονιτροποίηση.
- Πάχυνση της παραγόμενης, στις φυσικό-χημικές και βιολογικές διεργασίες, ιλύος.
- Αφυδάτωση της ιλύος με φυγοκέντριση.

Η αναβάθμιση τα εγκατάστασης που προγραμματίστηκε το 2003 για την εναρμόνιση με τις απαιτήσεις του νόμου « Ronchi Costa » επέφερε τις ακόλουθες αλλαγές στην εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων :

- Τροποποίηση της υπάρχουσας μονάδα επίπλευσης για χρήση του όγκου της ως μονάδα διαύγασης μετά την φυσικο-χημική επεξεργασία.
- Εγκατάσταση τμήματος διήθησης (MBR) στις υπάρχουσες δεξαμενές A414/C και A414/F.
- Αντικατάσταση του συστήματος οξυγόνωσης στην βιολογική επεξεργασία με καθαρό οξυγόνο.
- Αλλαγή της λειτουργίας των υπαρχόντων μονάδων δευτεροβάθμιας καθίζησης σε μονάδες απονιτροποίησης.
- Αποτέφρωση της ιλύος.

Εξισορρόπηση

Η μονάδα εξισορρόπησης έχει ως στόχο την δημιουργία ενός ομογενούς ρεύματος εισροής από τα εισερχόμενα βιομηχανικά απόβλητα στην εγκατάσταση επεξεργασίας και την διασφάλιση μιας συνεχούς ροής, ομογενούς σε συγκεντρώσεις. Τα υγρά απόβλητα συλλέγονται σε δυο δεξαμενές εξισορρόπησης όγκου 8.000 m³ η κάθε μια, ενώ άλλες δυο δεξαμενές είναι διαθέσιμες για υπερχειλίσεις ομβρίων υδάτων. Τα εξισορροπημένα απόβλητα οδεύουν με βαρύτητα στην μονάδα φυσικο-χημικής επεξεργασίας.

Κροκκίδωση και διαύγαση

Η επεξεργασία επιτυγχάνεται στις δεξαμενές A405, A406, A407 που είναι εγκατεστημένες σε σειρά και έχουν τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Από τις δεξαμενές εξισορρόπησης τα απόβλητα τροφοδοτούνται συνεχώς στην πρώτη δεξαμενή κροκκίδωσης. Σε αυτή την δεξαμενή προστίθεται δόση θειικού σιδήρου και διαλύματος καυστικής σόδας. Στην πρώτη δεξαμενή η γρήγορη ανάμιξη διασφαλίζει την τέλεια επαφή μεταξύ αποβλήτων και κροκκιδωτικών μέσων. Στην δεξαμενή A406 η καυστική σόδα προστίθεται για την ρύθμιση των τιμών του pH στο εύρος 9,5 με 10. Στην δεξαμενή A407 η συσσωμάτωση ενισχύεται χάρη στην προσθήκη ανιονικού πολυηλεκτρολύτη και στην αργή ανάδευση.

Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά δεξαμενών κροκκιδώσης.^[1]

Δεξαμενή A405		
Παροχή Σχεδιασμού	m ³ /h	1.600
Όγκος	m ³	59
Δόση κροκκιδωτικού (FeSO ₄)	mg/L	100-150
Χρόνος επαφής	Λεπτά	2-3
Δεξαμενή A406		
Παροχή Σχεδιασμού	m ³ /h	1.600
Όγκος	m ³	59
Δόση κροκκιδωτικού (NaOH pH 9,5 με 10)	mg/L	100-150
Χρόνος επαφής	Λεπτά	2-3
Δεξαμενή A407		
Παροχή Σχεδιασμού	m ³ /h	1.600
Όγκος	m ³	530
Δόση συσσωματωτή (Ανιονικός Πολυηλεκτρολύτης)	mg/L	1-2
Χρόνος επαφής	Λεπτά	20

Η καθίζηση των κροκκιδωμένων στερεών πραγματοποιείται σε δυο παράλληλες δεξαμενές καθίζησης. Τα υγρά απόβλητα της εκροής μεταφέρονται σε μια δεξαμενή όπου προστίθενται περίπου 100 L/h H₃PO₄ και οξικό οξύ (περιεκτικότητας 75% κατ' όγκο). Αυτή η δόση απαιτείται ώστε να υπάρχει η απαιτούμενη ποσότητα φωσφόρου και οργανικής ύλης για τον μεταβολισμό της βιομάζας στη βιολογική διεργασία. Στην ίδια δεξαμενή προστίθεται H₂SO₄ για την προσαρμογή του pH στην τιμή 9. Κατά την χειμερινή περίοδο ποσότητα ζεστού ατμού εισάγεται επίσης για την διατήρηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 23°C στην βιολογική μονάδα, ώστε να διασφαλιστεί η νιτροποιητική δραστηριότητα. Από αυτή την δεξαμενή τα απόβλητα διαχωρίζονται και εισέρχονται σε δυο παράλληλες γραμμές βιολογικής επεξεργασίας.

Η βιολογική επεξεργασία με ενεργό ιλύ επιτυγχάνεται στις δεξαμενές A414/ A-B (D-E) και A45/ A(B) που λειτουργούν στις δυο παράλληλες γραμμές λειτουργίας όπως απεικονίζεται στην ακόλουθη εικόνα. Δυο διαφορετικές διαρρυθμίσεις μπορούν να εφαρμοσθούν στον αντιδραστήρα.

1. «Μακρά» διαρρύθμιση: Τα εισερχόμενα βιομηχανικά απόβλητα οδεύουν στην δεξαμενή A414B (γραμμή A)/ E (γραμμή B): Αυτές οι δεξαμενές διατηρούνται σε ανοξικές συνθήκες για την απονιτροποίηση ενώ όλες οι υπόλοιπες σε αερόβιες συνθήκες για την απομάκρυνση του COD και του N-NH₄⁺.
2. «Σύντομη» διαρρύθμιση: Η εισροή οδεύει στις δεξαμενές A414A/D: Οι ανοξικές συνθήκες ισχύουν στα δυο αυτά διαμερίσματα ενώ οι δεξαμενές A414B/E χρησιμοποιούνται για την αποξυγόνωση των ροών ανακυκλοφορίας.

Η συνήθης διαρρύθμιση του αντιδραστήρα είναι η «σύντομη» διαρρύθμιση. Σε αυτή την διαρρύθμιση, η δεξαμενή που λαμβάνει τα εισερχόμενα υγρά απόβλητα λειτουργεί υπό ανοξικές συνθήκες και πραγματοποιείται εκεί η απονιτροποίηση των νιτρικών από τις ανακυκλοφορίες (από την δεξαμενή νιτροποίησης και το διαμέρισμα της υπερδιήθησης (UF)) καθώς και εκείνων που υπάρχουν στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα. Επιπλέον απομάκρυνση νιτρικών πραγματοποιείται στην δεξαμενή μετα-απονιτροποίησης. Οι όγκοι των αντιδραστήρων της βιολογικής επεξεργασίας απεικονίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 3.3: Όγκοι βιολογικής διεργασίας.^[1]

Γραμμή 1		
A414/ A-B		
Όγκος μιας δεξαμενής	m ³	1.680
Συνολικός όγκος	m ³	3.360
A415 A		
Όγκος	m ³	5.040
A414 C (δεξαμενή μεμβρανών)		
Όγκος	m ³	1.680
Ολικός όγκος γραμμής 1 (χωρίς τον όγκο που καταλαμβάνουν οι μεμβράνες)	m³	10.080* (8.950)
Γραμμή 2		
A414/ D-E		
Όγκος μιας δεξαμενής	m ³	1.680
Συνολικός όγκος	m ³	3.360
A415/ B		
Όγκος	m ³	5.040
A414 F (δεξαμενή μεμβρανών)		
Όγκος	m ³	1.680*
Ολικός όγκος γραμμής 1 (χωρίς τον όγκο που καταλαμβάνουν οι μεμβράνες)	m³	10.080* (8.950)
Ολικός όγκος (χωρίς τον όγκο που καταλαμβάνουν οι μεμβράνες)	m³	20.160* (17.900)

* Θεωρώντας μεμβράνες τύπου ZeeWeed500d με πυκνότητα 304,2 m² μεμβρανών / m³ καταληφθέντα όγκο. [Judd,2006]

Ο αερισμός του αερόβιου διαμερίσματος πραγματοποιείται με καθαρό οξυγόνο: flow-jet διαχυτήρες τοποθετούνται σε κάθε μια από τις δυο μικρές δεξαμενές (A414 A και A414 D) και έξι σε κάθε μια από τις μεγάλες δεξαμενές αερισμού (A415 A και A415 B). Στις δεξαμενές A414 B και A414 E, η ιλύς διατηρείται σε ανάδευση με βυθισμένους αναδευτήρες.

Τμήμα MBR

Το τμήμα MBR αποτελείται από μεμβράνες hollow fibre ZeeWeed (ZeeWeed 500d), εγκατεστημένες στις δεξαμενές A414 C και A414 F με συνολική επιφάνεια 100.109 m². Το διηθημένο υγρό της εκροής οδεύει εν μέρει στο τμήμα μετα-απονιτροποίησης ενώ το κυρίως ρεύμα της ροής αποδεσμεύεται απευθείας. Ο βιοαντιδραστήρας μεμβρανών MBR SG31 είναι μέχρι σήμερα ο μεγαλύτερος βιομηχανικός βιοαντιδραστήρας μεμβρανών στον κόσμο ως προς την συνολική εγκατεστημένη επιφάνεια μεμβρανών. Οι μεμβράνες είναι κατασκευασμένες από πολυβινυλδενοφθορίδιο (PVDF) με μέση διαπερατότητα 0,035 μm και μέγιστη 0,1 μm.

Βιολογική Μετα-απονιτροποίηση

Ένα μέρος του διηθημένου υγρού (περίπου 400 m³/h ως προς την μέγιστη παροχή τροφοδοσίας 1.600 m³/h) οδεύει στην επεξεργασία μετα-απονιτροποίησης. Αυτό το τμήμα αποτελείται από δυο παράλληλες γραμμές συνολικού όγκου 3.000 m³. Σε αυτές τις δεξαμενές η απονιτροποίηση των νιτρικών επιτυγχάνεται χάρη στην εξωτερική δόση ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος (οξικό οξύ). Τα υγρά απόβλητα εκροής από το στάδιο απονιτροποίησης αναμιγνύονται με την εκροή της μονάδας υπερ-διήθησης και μαζί απορρέουν στην λιμνοθάλασσα της Βενετίας. Από το 2009 η μονάδα απονιτροποίησης δεν χρησιμοποιείται.

Τα τελευταία χρόνια η δραστική μείωση ορισμένων από τις βιομηχανικές δραστηριότητες της περιοχής έχει μετατρέψει την εγκατάσταση MBR σε υπο-τροφοδοτούμενη εγκατάσταση, γεγονός που δημιουργεί λειτουργικά προβλήματα στην βιολογική επεξεργασία εξαιτίας των κυμαινόμενων φορτίων εισόδου. Για τον λόγο αυτό κρίθηκε απαραίτητη αφενός η βελτιστοποίηση της λειτουργίας της MBR αφετέρου δε η επίτευξη των υψηλών προδιαγραφών ποιότητας ως προς την περιεκτικότητα της εκροής σε μακρο- και μικρο-ρύποι.

Η μελέτη για πιθανές βελτιστοποιήσεις της βιολογικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε μέσω πιλοτικής εγκατάστασης, σχεδιασμένης ως μικρής κλίμακας ακριβές αντίγραφο της πραγματικής εγκατάστασης MBR και δεχόμενης την ίδια ακριβώς εισροή υγρών αποβλήτων.

Πιλοτική εγκατάσταση Βιοαντιδραστήρα Μεμβρανών

Η πιλοτική εγκατάσταση MBR λειτούργησε για την βελτίωση και βελτιστοποίηση της βιολογικής διεργασίας και την μελέτη των φαινομένων που ήταν σχετικά με την απομάκρυνση ορισμένων ρύπων στόχων. Ο MBR-SG31 ήταν η βάση αναφοράς για τον σχεδιασμό της πιλοτικής εγκατάστασης, όμως ταυτόχρονα όλες οι αλλαγές που μπορούσαν να εφαρμοσθούν τόσο στην διαρρύθμιση όσο και στην λειτουργία λήφθηκαν υπόψη. Με αυτό το σκεπτικό ο βιολογικός αντιδραστήρας και το διαμέρισμα της υπερ-διήθησης σχεδιάστηκαν με ένα σύστημα αντλιών, σωληνώσεων και βανών που θα μπορούσε να επιτρέψει διάφορες αλλαγές στην λειτουργία αλλά και την διαρρύθμιση.

Η πιλοτική εγκατάσταση εγκαταστάθηκε εντός της κεντρικής εγκατάστασης επεξεργασίας υγρών αποβλήτων SG31 και σε μια θέση όπου θα μπορούσε εύκολα να παρέμβει κανείς στην εκροή της μονάδας φυσικο-χημικής επεξεργασίας που τύγγανε επεξεργασία συνεχώς στην πιλοτική εγκατάσταση. Η εισροή λαμβανόταν μέσω μικρής αντλίας τύπου screw από τον αγωγό που μετέφερε τα απόβλητα στην βιολογική επεξεργασία του αντιδραστήρα MBR πλήρους κλίμακας.

Διαμέρισμα MBR

Ο σχεδιασμός της πιλοτικής εγκατάστασης έλαβε αρχικά υπόψη την μονάδα διήθησης που ήταν εξοπλισμένη με βιομηχανικές μεμβράνες τύπου ZeeWeed 230 τύπου κοίλων ινών, με διηθητική επιφάνεια 21,67 m².

Οι μεμβράνες ZeeWeed αποτελούνται από εκατοντάδες ίνες μεμβρανών προσανατολισμένων κάθετα ανάμεσα σε δυο κεφαλές. Οι κοίλων ινών είναι ελαφρά μακρύτερες από την απόσταση μεταξύ των δυο κεφαλών και αυτό τους επιτρέπει να κινούνται όταν αερίζονται. Ο αέρας που περνά ανάμεσα στις ίνες με την μορφή φυσαλίδων καθαρίζει τις ίνες αφαιρώντας συνεχώς στερεά από την επιφάνεια της μεμβράνης. Οι ίνες έχουν μια εξωτερική διάμετρο 1,9 mm. Είναι ευλύγιστες

και έχουν μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό. Η μεμβράνη είναι μια φραγή για τον διαχωρισμό στερεού – υγρού. Το στερεό (βιομάζα) συγκρατείται εντός του αντιδραστήρα ενώ το υγρό (επεξεργασμένο νερό, διηθημένο υγρό) απορρέει. Οι μεμβράνες κοίλων ινών είναι αυτό-συντηρούμενες με λειτουργία έξω-μέσα ανάλογα με την διαπερατότητα του νερού μέσω αυτών.

Διατηρώντας σταθερή την επιφάνεια διήθησης, η ροή προς επεξεργασία στην πιλοτική εγκατάσταση υπολογίστηκε ίδια ειδική ροή flux 14 με 16 LMH που χρησιμοποιείται στον MBR-SG31 όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί. Με την ίδια διαδικασία υπολογίστηκε η ροή αέρα που εφαρμόζεται στο διαμέρισμα υπερ-διήθησης για τον καθαρισμό της μεμβράνης. Κατά την διάρκεια της διήθησης η μεμβράνη αερίζεται περιοδικά από τον πυθμένα με ενδιάμεσες διακοπές των 10 δευτερολέπτων για την ανανέωση της βιομάζας προς διήθηση και την ανακίνηση των κοίλων ινών.

Πίνακας 3.4: Παράμετροι σχεδιασμού MBR για την πιλοτική εγκατάσταση.^[1]

Επιφάνεια διήθησης των μεμβρανών ZeeWeed 230	m ²	21,67
Καθαρή ροή flux διήθησης στην θερμοκρασία λειτουργίας (MBR-SG31)	L/ m ³ * h (LMH)	14 με 16
Ροή εισροής	m³/ m²*h	0,3 με 0,35
Ειδική ροή αέρα για τον καθαρισμό των μεμβρανών (MBR-SG31)	Nm ³ / m ² *h	0,22 με 0,3
Ροή αέρα	Nm³/h	4,9 με 6,5

Το καθαρό διηθημένο νερό αποθηκεύεται σε μια δεξαμενή από την οποία το υπερκείμενο αποδεσμεύεται με υπερχειλίση και σε αυτό πραγματοποιούνται δειγματοληψίες. Το ίδιο διηθημένο υγρό χρησιμοποιείται για αντίστροφη πλύση. Η ακολουθία διήθησης μπορεί να ρυθμιστεί από τον χειριστή μέσω ενός PLC (Program Line Controller). Πιο συγκεκριμένα, είναι δυνατές τρεις λειτουργίες :

- Λειτουργία 1: Κύκλος διήθησης – χαλάρωσης.
- Λειτουργία 2: Κύκλος διήθησης – αντίστροφης πλύσης.

Σε όλες τις ακολουθίες η διάρκεια της κάθε φάσης της διεργασίας (διήθηση, ηρεμία και αντίστροφη πλύση) μπορεί να ρυθμιστεί από τον χειριστή. Το τμήμα διήθησης έχει σχεδιαστεί για να λειτουργεί με το πρωτόκολλο διήθησης που παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 3.5: Πρωτόκολλο διήθησης MBR-SG31.^[1]

Μεμβράνες		ZeeWeed 500d
Ολική επιφάνεια μεμβρανών	m ²	21,67
Κύκλος διήθησης		3+1 (3 διήθηση/χαλάρωση + 1 διήθηση/ αντίστροφη πλύση)
Χρόνος διαπερατότητας	Sec	650
Χρόνος ηρεμίας	Sec	40
Χρόνος αντίστροφης πλύσης	Sec	40
Ροή αέρα για καθαρισμό μεμβρανών	Nm ³ / m ² *h	0,23 με 0,3

Ο καθαρισμός της μεμβράνης πραγματοποιείται μια φορά την εβδομάδα σύμφωνα με το πρωτόκολλο που περιγράφεται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 3.6: Πρωτόκολλο χημικού καθαρισμού.^[1]

Χημικό	Επικαθήσεις	Συχνότητα	Συγκέντρωση χημικού	Μέθοδος εφαρμογής
NaClO	Οργανικές – βιολογικές	1 / εβδομάδα	300 με 800 mgCl/L	Εμποτισμός για ορισμένες ώρες.
C ₆ H ₈ O ₇	Ανόργανες (μέταλλα)	1 / εβδομάδα	1000 mg C ₆ H ₈ O ₇ / L	Εμποτισμός για ορισμένες ώρες.

Η μεμβράνη εμποτίζεται στο χημικό διάλυμα εντός της δεξαμενής MBR ενώ η ενεργός ιλύς έχει εκ των προτέρων μεταφερθεί σε ειδική δεξαμενή. Τα νερά καθαρισμού στην συνέχεια :

- Αποθηκεύονται για περαιτέρω επεξεργασία αν περιέχουν υποχλωριώδη (0,6 m³ / εβδομάδα).
- Απορρέουν στον υπόνομο αν περιέχουν κιτρικό οξύ (0,6 m³ / εβδομάδα).

Βιολογικός Αντιδραστήρας

Ο βιολογικός αντιδραστήρας πολλαπλών ζωνών σχεδιάστηκε ως μικροκλίμακα του MBR-SG31 τόσο ως προς τους όγκους όσο και ως προς τα μηχανικά συστατικά (παροχή, αερισμός στο αερόβιο διαμέρισμα κ.λ.π.). Συνεπώς η βιολογική μονάδα χωρίζεται σε 3 υδραυλικά διαχωρισμένα διαμερίσματα με όγκους που παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα. HRT₁ (h)

Πίνακας 3.7: Όγκοι πιλοτικού MBR.^[1]

V ₁ (m ³)	0,73	HRT ₁ (h)	2,1 έως 2,4
V ₂ (m ³)	0,73	HRT ₂ (h)	2,1 έως 2,4
V ₃ (m ³)	2,21	HRT ₃ (h)	6,3 έως 7,4
V _{UF} (m ³)	0,54*	HRT _{UF} (h)	1,4 έως 1,7
V _{total} (m ³)	4,21	HRT _{total} (h)	12 έως 14

*Λαμβάνοντας υπόψη τον όγκο που καταλαμβάνουν οι μεμβράνες.

Ο αερισμός στο αερόβιο διαμέρισμα (V₃) πραγματοποιείται με καθαρό οξυγόνο, όπως στην εγκατάσταση πλήρους κλίμακας. Η επιλογή αυτή έγινε για την εγκατάσταση πλήρους κλίμακας τα πρώτα χρόνια της δεκαετίας του 2000 ώστε να είναι εφικτή η επεξεργασία υψηλών εισερχόμενων φορτίων οργανικής ύλης στην βιολογική μονάδα. Ο υπολογισμός του απαιτούμενου οξυγόνου πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη την ελάχιστη και την μέγιστη απαίτηση της βιολογικής επεξεργασίας, συνυπολογίζοντας :

- Διαφορά στην ροή τροφοδοσίας.
- Διαφοροποιήσεις στην θερμοκρασία του ανάμικτου υγρού μεταξύ 23 και 38°C.
- Συγκέντρωση ενεργού ιλύος μεταξύ 3 και 12 m MLSS/ L (μέγιστη συνιστώμενη συγκέντρωση για αποφυγή φαινομένων μεγάλων επικαθήσεων)

Η τιμή απόδοσης μεταφοράς οξυγόνου σε πρότυπες συνθήκες SOTE (Standard Oxygen Transfer Efficiency) λήφθηκε θεωρώντας το βύθισμα (περίπου 1,7 μέτρα) και τον τρόπο παροχής του οξυγόνου (ανάμιξη καθαρού οξυγόνου και ενεργού ιλύος μέσω βυθισμένων ηλεκτρο-αντλιών).

Η θερμοκρασία του ανάμικτου υγρού κατά την χειμερινή περίοδο διατηρήθηκε σταθερή στο εύρος 23 με 25 °C χάρη στις αντιστάσεις που εγκαταστάθηκαν στην δεξαμενή οξείδωσης για την αποφυγή αναστολής της νιτροποίησης.

3.3. Σενάρια Λειτουργίας

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εξετάστηκαν 5 διαφορετικά πιλοτικά σενάρια λειτουργίας τα οποία έλαβαν χώρα και στην πιλοτική εγκατάσταση στο Porto Marghera. Τα 5 σενάρια διέφεραν τόσο στην διάταξη του εξοπλισμού για κάθε διαρρύθμιση, όσο και στην ποιότητα των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων της τροφοδοσίας.

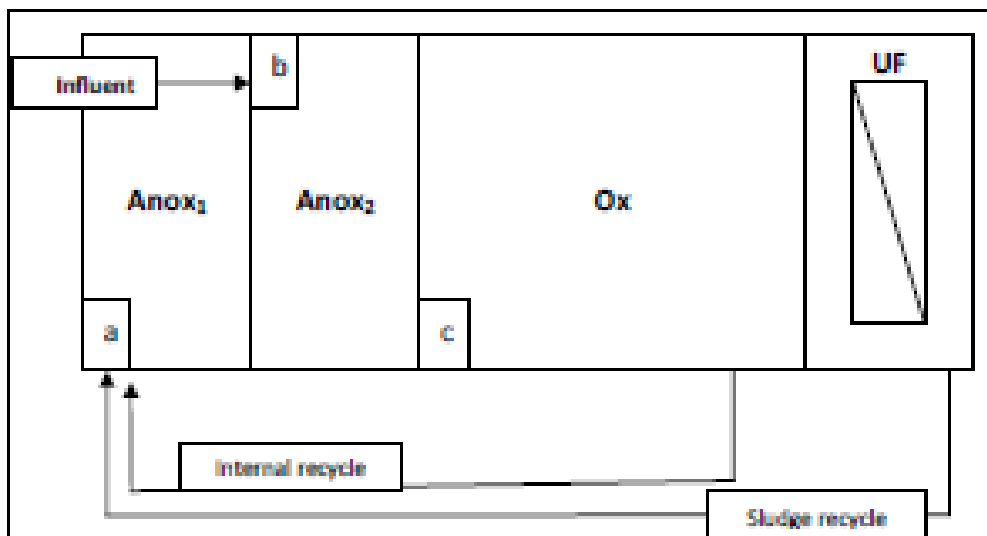
Κατά την λειτουργία της πιλοτικής εγκατάστασης μελετήθηκαν τα εξής :

1. Η αξιοπιστία της πιλοτικής εγκατάστασης ως μικρο-κλίμακα της εγκατάστασης πλήρους κλίμακας. (Σενάριο 1)
2. Η αύξηση του κλάσματος της ενεργού ετεροτροφικής βιομάζας της ενεργού ιλύος. (Σενάριο 2 και σενάριο 3)
3. Η μείωση του ανενεργού όγκου των βιολογικών αντιδραστήρων. (Σενάριο 4 και σενάριο 5)

Επίσης στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας όπου μελετήθηκε η απόκριση του συστήματος που εξετάστηκε στο σενάριο 1 σε περιπτώσεις υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης των προστιθέμενων PO_4 καθώς και σε περιπτώσεις αύξησης του ολικού θείου τροφοδοσίας σε επίπεδα που εμπίπτουν στην περιοχή μερικής ή ολικής αναστολής της λειτουργίας της βιομάζας.

3.3.1. Σενάριο 1

Στην πρώτη προσομοίωση η διαρρύθμιση της πιλοτικής εγκατάστασης είναι ακριβώς ίδια με την πλήρους κλίμακας εγκατάσταση επεξεργασίας, όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί. Στόχος ήταν η ακριβής αναπαραγωγή των αρχικών συνθηκών της εγκατάστασης που είναι ίδιες με εκείνες του πλήρους κλίμακας αντιδραστήρα SG31. Οι συνθήκες αυτές μπορούν στην συνέχεια να αποτελέσουν βάση σύγκρισης με τις προσομοιώσεις των άλλων διαρρυθμίσεων, αλλά και να αξιολογηθούν ως προς την απόκλιση τους από τα αποτελέσματα της πειραματικής λειτουργίας της αντίστοιχης διαρρύθμισης. Σε κάθε περίπτωση οι προσομοιώσεις χρησιμοποιούν τα ίδια λειτουργικά στοιχεία καθώς και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά εισόδου που ίσχυαν κατά την αντίστοιχη πιλοτική λειτουργία της κάθε διαρρύθμισης.

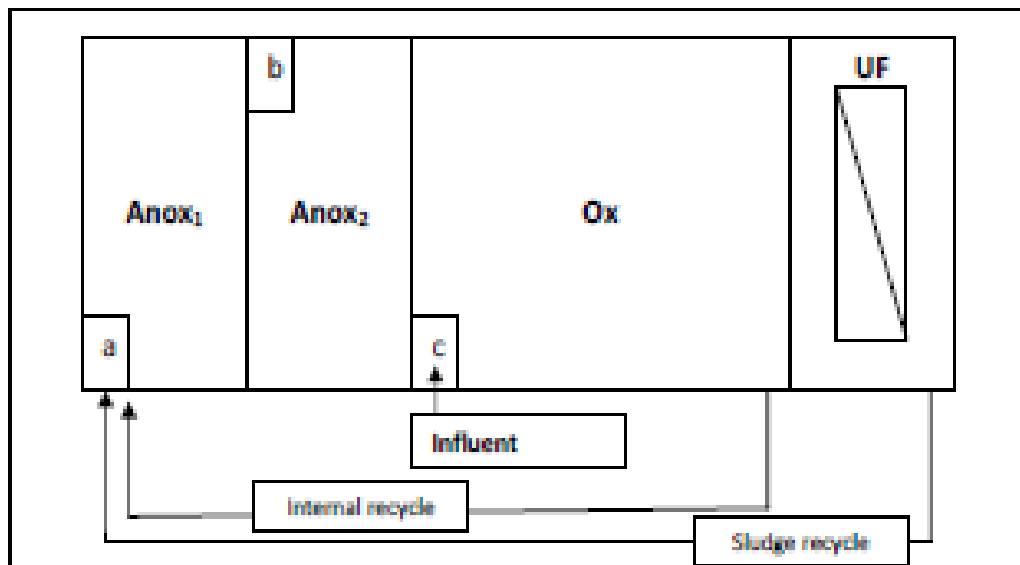


Σχήμα 3.8: Πρώτη διαρρύθμιση πιλοτικής εγκατάστασης.^[1]

3.3.2. Σενάριο 2

Στην δεύτερη προσομοίωση η πιλοτική λειτουργία είχε ως στόχο να μειωθεί η ενδογενής αναπνοή της ετεροτροφικής βιομάζας. Υπό αερόβιες συνθήκες η κινητικές της ιλύος είναι πάντα ταχύτερες σε σχέση με τις αντίστοιχες υπό ανοξικές συνθήκες. Η αερόβια αποσύνθεση είναι πέντε φορές υψηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη ανοξική (Siegrist et al. 1999). Η απουσία μάλιστα του απαραίτητου οργανικού φορτίου για την βιομάζα στο αερόβιο διαμέρισμα θα επηρεάσει τις συνολικές συνθήκες τις βιομάζας. Για να υπάρχει επαρκής αναλογία F/M στον αερόβιο αντιδραστήρα τα εισερχόμενα υγρά απόβλητα εκτράπηκαν από την δεύτερη ανοξική δεξαμενή προς την αερόβια. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τρεις κύριες συνέπειες :

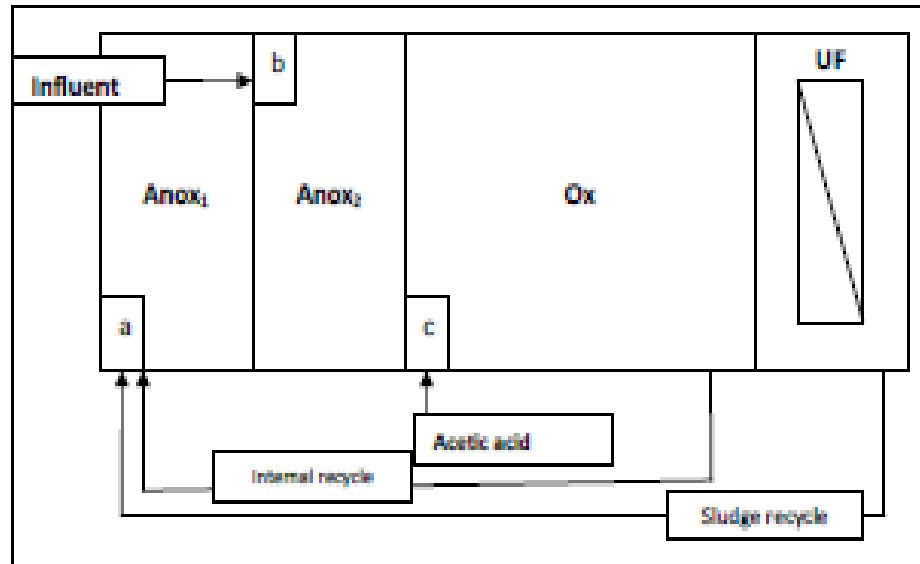
- Την ρύθμιση των εναλλαγών από προαπονιτροποίηση-νιτροποίηση σε νιτροποίηση-μετααπονιτροποίηση.
- Το στάδιο της απονιτροποίησης θα πραγματοποιείται στην δεύτερη ανοξική δεξαμενή, μετά την αποξυγόνωση της ροής ανακυκλοφορίας, χάρη στην ενδογενή οργανική ύλη, προερχόμενη από την αποσύνθεση της βιομάζας αφού απουσιάζει πλήρως το αργά βιοδιασπάσιμο οργανικό υπόστρωμα στα υγρά απόβλητα της ανακυκλοφορίας.
- Ο πραγματικός υδραυλικός χρόνος παραμονής των εισερχόμενων υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στον βιολογικό αντιδραστήρα μειώνεται κατά 35% περίπου. Αυτό θα επιτρέψει την παρατήρηση του φαινομένου της βιοπροσρόφησης και βιοαποικοδόμησης των μικρορύπων.



Σχήμα 3.9: Δεύτερη διαρρύθμιση πιλοτικής εγκατάστασης.^[1]

3.3.3. Σενάριο 3

Στην τρίτη προσομοίωση η διαρρύθμιση προαπονιτροποίησης-νιτροποίησης επανέρχεται, με την όδευση των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων και πάλι στην δεύτερη ανοξική δεξαμενή όπως και στο πρώτο σενάριο. Το απαιτούμενο φορτίο στην αερόβια δεξαμενή παρέχεται από την εξωτερικά προστιθέμενη δόση οργανικού άνθρακα (οξικό οξύ). Η αναλογία F/M στο σύνολο του αντιδραστήρα αυξάνεται από 0,042 σε 0,1 kgCOD/kgVSS/ημέρα.

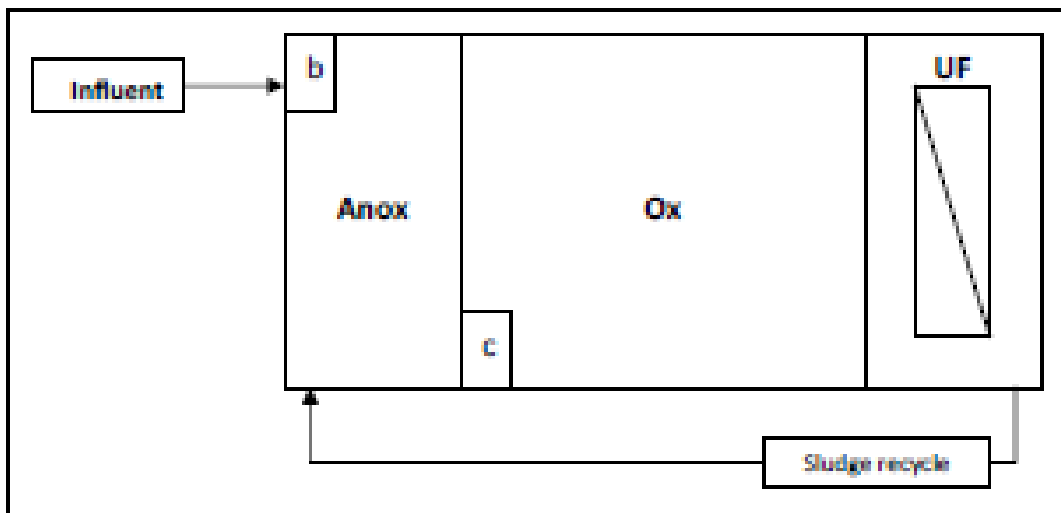


Σχήμα 3.10: Τρίτη διαρρύθμιση πιλοτικής εγκατάστασης.^[1]

3.3.4. Σενάριο 4

Στην τέταρτη και πέμπτη προσομοίωση οι ανενεργοί όγκοι των βιολογικών αντιδραστήρων εξαιρέθηκαν. Πιο συγκεκριμένα στην τέταρτη προσομοίωση η μια εκ των δυο ανοξικών δεξαμενών δεν χρησιμοποιήθηκε όπως φαίνεται και στην εικόνα που ακολουθεί. Η απευθείας μέτρηση NUR (nitrogen uptake rate) έδειξε ότι ο όγκος της μιας ανοξικής ήταν επαρκής για την επίτευξη της απονιτροποίησης των ανακυκλοφορούμενων νιτρικών. Επίσης στην συγκεκριμένη λειτουργία καταργήθηκαν οι εσωτερικές ανακυκλοφορίες με τις ακόλουθες συνέπειες :

- Μείωση του ανακυκλοφορούμενου οξυγόνου στο ανοξικό διαμέρισμα και μείωση συνεπώς του rbCOD που οξειδώνεται.
- Εξοικονόμηση ενέργειας.



Σχήμα 3.11: Τέταρτη και πέμπτη διαρρύθμιση πιλοτικής εγκατάστασης.^[1]

3.3.5. Σενάριο 5

Στην πέμπτη προσομοίωση η διαρρύθμιση της πιλοτικής εγκατάστασης δεν αλλάζει σε σχέση με την διαρρύθμιση της τέταρτης προσομοίωσης. Όμως στην περίπτωση αυτή διπλασιάζεται η παροχή τροφοδοσίας ώστε να αναπαραχθεί το σενάριο μείωσης μιας γραμμής επεξεργασίας στην εγκατάσταση πλήρους κλίμακας. Με αυτόν τον τρόπο οι όγκοι της βιολογικής μονάδας υποδιπλασιάστηκαν και τα ειδικά φορτία αζώτου και οργανικών σχεδόν διπλασιάστηκαν χωρίς καμία προσθήκη εξωτερικής δόσης ή εξωτερικού υποστρώματος για την συντήρηση της βιομάζας στα επιθυμητά επίπεδα.

3.3.6. Ανάλυση Ευαισθησίας.

Στα σενάρια που αναπτύχθηκαν προηγουμένως λόγω εμφάνισης συνθηκών έλλειψης φωσφόρου στην αερόβια και στην δεξαμενή MBR εξαιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης φωσφόρου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα, κρίθηκε απαραίτητη η προσθήκη δόσης PO_4 με παροχή 5 L/d, συγκέντρωσης 1 g/L. Η προσθήκη της ποσότητας PO_4 έδωσε λύση στο πρόβλημα. Στα πλαίσια όμως της μελέτης της απόκρισης του συστήματος σε μεταβολές της ποιότητας της τροφοδοσίας της εγκατάστασης εξετάστηκε το σενάριο υποδιπλασιασμού της προστιθέμενης παροχής PO_4 στο ρεύμα υγρών αποβλήτων εισόδου. Για την μελέτη επιλέχθηκε η διαρρύθμιση του 1^{ου} σεναρίου πιλοτικής λειτουργίας.

Επίσης μελετήθηκε η απόκριση του συστήματος σε περίπτωση αύξησης της συγκέντρωσης του ολικού θείου στα εισερχόμενα βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Αυτό θα μπορούσε να προκύψει από δυσλειτουργία των συστημάτων απογύμνωσης και ανάκτησης θείου των διωλιστηρίων ή των πετροχημικών εγκαταστάσεων. Για την διαρρύθμιση του 1^{ου} σεναρίου πιλοτικής λειτουργίας εξετάστηκε η απόκριση του συστήματος για συγκεντρώσεις ολικού θείου 200mg/L , 600 mg/L και 1.000mg/L.

4 Προσομοίωση Λειτουργίας MBR για επεξεργασία Πετροχημικών Υγρών Αποβλήτων

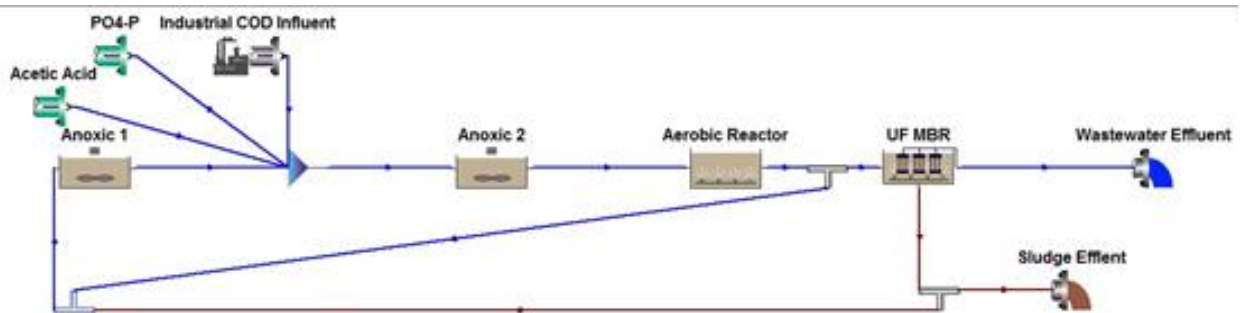
Τα αποτελέσματα των σεναρίων που εξετάστηκαν συγκρίνονται με τα αντίστοιχα πραγματικά λειτουργικά δεδομένα του Pilot Plant στο Porto Marghera αλλά και αξιολογούνται με βάση τα πρότυπα όρια ελάχιστης αποδέσμευσης για τις εκροές διυλιστηριακών εγκαταστάσεων κατά Diya'uddeen et al. (2011) που παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 4.1 : Ελάχιστα καθορισμένα όρια αποδέσμευσης για διυλιστηριακές εκροές.^[1]

pH	COD	BOD	O&G	SS	Ammonia	Phenols	Sulphides	
6-9	100	10-15	10	70	15			Ma et al. (2009)
	100	40						Hami et al. (2007)
6-7	200		23					Santos et al. (2006)

4.1. Σενάριο 1

Στην πρώτη διαρρύθμιση της πιλοτικής εγκατάστασης που προσομοιώθηκε τα εισερχόμενα υγρά απόβλητα προστίθενται στην δεύτερη ανοξική δεξαμενή μαζί με τις προστιθέμενες ποσότητες PO₄ και οξικού οξέος. Στην συνέχεια τα υγρά απόβλητα οδεύουν στην αερόβια δεξαμενή και έπειτα στην δεξαμενή μεμβρανών MBR. Πριν εισέλθει στην δεξαμενή το κύριο ρεύμα διαχωρίζεται και η μισή ροή επιστρέφει ως εσωτερική ανακυκλοφορία στην πρώτη ανοξική δεξαμενή. Η υπόλοιπη μισή ροή συνεχίζει ως κύριο ρεύμα επεξεργασίας στην δεξαμενή MBR. Οι μεμβράνες του αντιδραστήρα MBR συγκρατούν τα στερεά και κολλοειδή ενώ μέρος της ποσότητας της ιλύος που δημιουργείται απομακρύνεται από τον αντιδραστήρα κυρίως ανακυκλοφορούμενη προς την πρώτη ανοξική δεξαμενή και σε μικρό βαθμό απομακρυνόμενη ως περίσσεια ιλύς προς περαιτέρω επεξεργασία.



Σχήμα 4.1 : Πρώτη διάταξη πιλοτικής εγκατάστασης Porto Marghera.

Ακολουθεί ο πίνακας 4.2 με τα χαρακτηριστικά των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων που εισέρχονται στην εγκατάσταση επεξεργασίας :

Πίνακας 4.2 : Χαρακτηριστικά ποιότητας εισερχόμενων βιομηχανικών αποβλήτων στην πιλοτική εγκατάσταση.

Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων	Εισερχόμενα Βιομηχανικά Απόβλητα
Ολικό COD [mgCOD/L]	108
Total Kjeldahl Nitrogen [mgN/L]	9,8
Ολικό N [mgN/L]	9,98
pH	9,4
TSS [mgSS/L]	10,11
VSS [mgSS/L]	0,1
Ολικός P [mgP/L]	0,1
PO4-P [mgP/L]	0,05
Ολικό S [mgS/L]	150,7
Σουλφίδια [mgS/L]	75,35
Θειικά [mgS/L]	75,35

Στον πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα λειτουργικά στοιχεία της 1^{ης} πιλοτικής λειτουργίας :

Πίνακας 4.3 : Λειτουργικά Χαρακτηριστικά Βιολογικής Επεξεργασίας.

Λειτουργικά Χαρακτηριστικά	Ανοξική 1	Ανοξική 2	Αερόβια	Δεξαμενή MBR
MLSS [mg/L]	4955,98	3692,5	3726,13	7437,58
MLVSS [mg/L]	2950,41	2198,23	2218,26	4427,77
DO [mg/L]	0	0	4	6
pH	6,33	7,09	6,25	6,22
HRT [h]	1,07	0,8	2,42	4,63

Στον πίνακα 4.4 απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά της εκροής:

Πίνακας 4.4 : Ποιοτικά χαρακτηριστικά εκροής.

Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων	Εκροή
Ολικό COD [mgCOD/L]	24,43
Total Kjeldahl Nitrogen [mgN/L]	1,12
Ολικό N [mgN/L]	3,16
pH	6,22
TSS [mgSS/L]	0
VSS [mgSS/L]	0
Ολικός P [mgP/L]	0,22
PO4-P [mgP/L]	0,22
Ολικό S [mgS/L]	148,66
Σουλφίδια [mgS/L]	0
Θειικά [mgS/L]	148,66

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του ολικού COD ως προς τα εισερχόμενα βιομηχανικά υγρά απόβλητα είναι :

Πίνακας 4.5 : Ποσοστιαία απομάκρυνση διαλυτού COD (%).

Ολικό COD Εισερχόμενων Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων[mg/L]	108
Ολικό COD Εκροής [mg/L]	24,43
Απομάκρυνση Ολικού COD [mg/L]	77,4%

Ενώ η ποσοστιαία απομάκρυνση του ολικού αζώτου ως προς τα εισερχόμενα βιομηχανικά υγρά απόβλητα είναι :

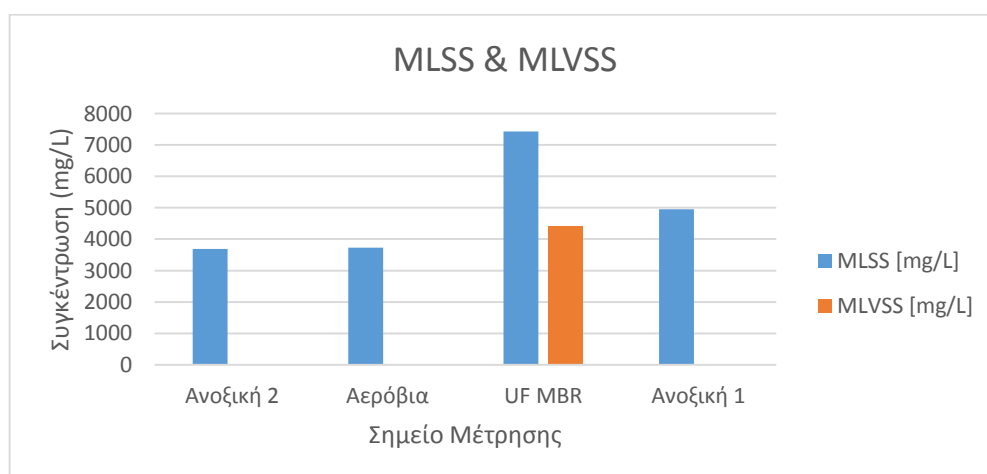
Πίνακας 4.6 : Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού N (%).

Ολικό N Εισερχόμενων Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων [mg/L]	9,98
Ολικό N Εκροής [mg/L]	3,16
Απομάκρυνση Ολικού N [mg/L]	68,3%

Ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT) στην βιολογική επεξεργασία υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

$$SRT = \frac{V_{ολικό} \times MLSS_{ολικά}}{TSS_{ΙΛΥΟΣ} \times Q_{ΠΕΡΙΛΙΥΟΣ}} = 83,2 \text{ ημέρες}$$

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η συγκέντρωση των MLSS και MLVSS στους αντιδραστήρες της βιολογικής επεξεργασίας. Όπως φαίνεται η συγκέντρωση των MLSS στους βιολογικούς αντιδραστήρες κυμαίνεται μεταξύ 3-4 g/L ενώ στην δεξαμενή των μεμβρανών είναι υψηλότερη (7,4 g/L). Ο λόγος MLVSS/MLSS στον αντιδραστήρα UF MBR είναι 0,6. Ο λόγος αυτός είναι σημαντικά χαμηλότερος από τους τυπικούς λόγους MLVSS/MLSS που παρατηρούνται σε αστικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) ωστόσο είναι αναμενόμενος σε ΕΕΛ που επεξεργάζονται πετροχημικά υγρά απόβλητα.



Σχήμα 4.2: MLSS και MLVSS.

Υπολογισμός Υδραυλικού Χρόνου παραμονής

$HRT = V/Q$ (V : όγκος αντιδραστήρα, Q : εισερχόμενο ρεύμα)

Για την πρώτη ανοξική δεξαμενή:

$$HRT_1 = \frac{V_{\text{ανοξικής 1}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{0,73 \text{ m}^3}{16,44 \text{ m}^3/d} = 0,044 \text{ d}$$

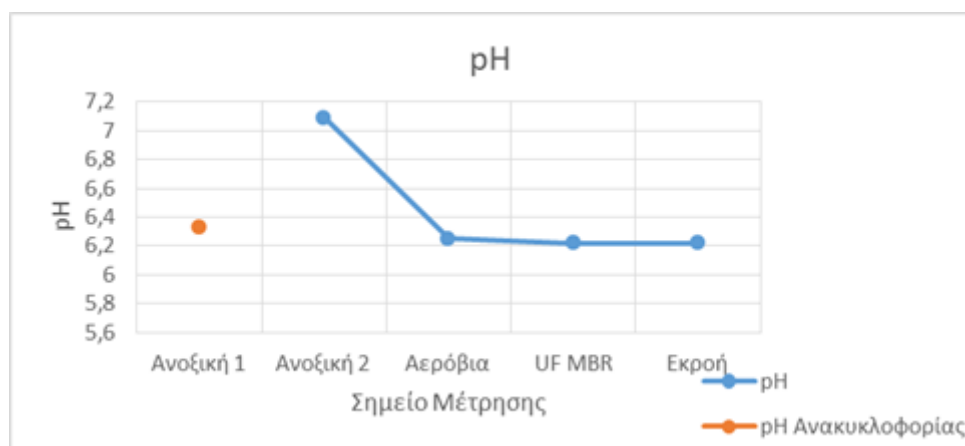
$$HRT_2 = \frac{V_{\text{ανοξικής 2}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{0,73 \text{ m}^3}{21,95 \text{ m}^3/d} = 0,033 \text{ d}$$

$$HRT_3 = \frac{V_{\text{αερόβιας}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{2,21 \text{ m}^3}{21,95 \text{ m}^3/d} = 0,101 \text{ d}$$

$$HRT_4 = \frac{V_{\text{MBR}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{0,54 \text{ m}^3}{10,98 \text{ m}^3/d} = 0,049 \text{ d}$$

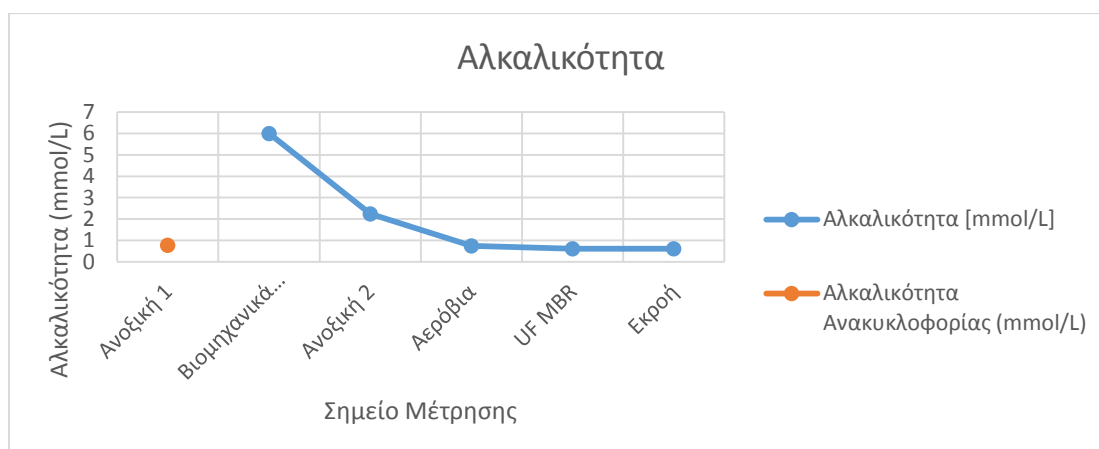
$$HRT_{\text{ολικός}} = HRT_1 + HRT_2 + HRT_3 + HRT_4 = 0,227 \text{ d}$$

Η διακύμανση του pH στους αντιδραστήρες και την εκροή της βιολογικής επεξεργασίας παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα. Όπως φαίνεται οι αερόβιες διεργασίες φαίνεται να μειώνουν το pH των υγρών αποβλήτων, ενώ η ανοξικές διεργασίες φαίνεται πως το αυξάνουν. Αυτό είναι λογικό καθώς κατά την νιτροποίηση καταναλώνεται αλκαλικότητα και επομένως μειώνεται το pH ενώ κατά την απονιτροποίηση ανακτάται μέρος της αλκαλικότητας και επομένως αυξάνεται το pH.



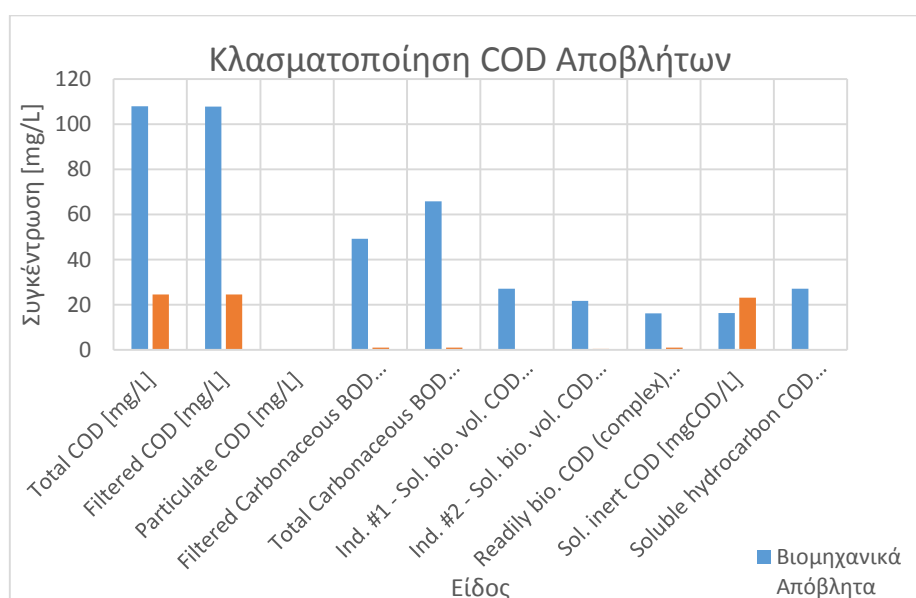
Σχήμα 4.3: Μεταβολή pH.

Αντίστοιχα η αλκαλικότητα των υγρών αποβλήτων μειώνεται κατά τις αερόβιες διεργασίες και αυξάνεται λίγο κατά τις ανοξικές - αναερόβιες, όπως φαίνεται και στο ακόλουθο διάγραμμα.



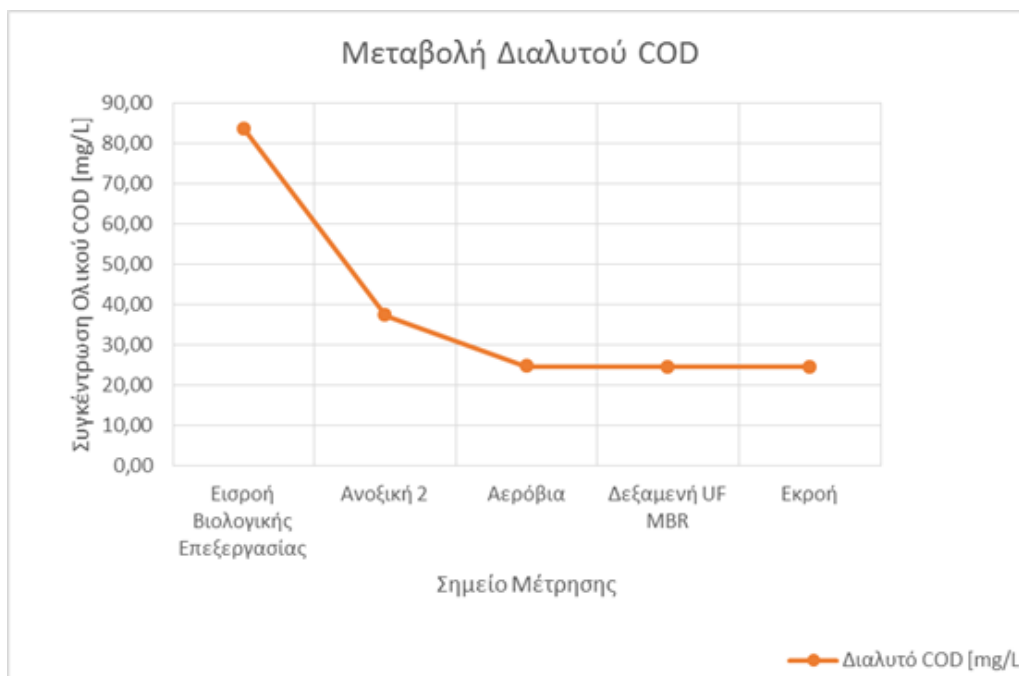
Σχήμα 4.4: Μεταβολή αλκαλικότητας.

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του COD των υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα, το COD βρίσκεται κυρίως σε διαλυμένη μορφή, ενώ υπάρχουν σημαντικές ποσότητες δυνητικών αναστολέων των διεργασιών όπως φαινόλες (Ind.#1) και βενζόλια (Ind.#2). Το ευκολοδιασπάσιμο COD όπως και το διαλυμένο αδρανές COD αντιστοιχούν περίπου στο 15% του ολικού COD των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων ενώ ένα 25% αντιστοιχεί σε διαλυμένο COD υδρογονανθράκων. Σε κάθε περίπτωση από την κλασματοποίηση του COD της εκροής φαίνεται ότι πληρούνται τα όρια εκροής για διυλιστηριακές εγκαταστάσεις κατά Diya'uddeen et al. (2011) (ολικό COD= 24,4mg/L < 100 mg/L). Το ολικό COD της εκροής είναι αποκλειστικά διαλυμένο COD καθώς το σωματιδιακό κατακρατείται από τις μεμβράνες και ανακυκλοφορείται μαζί με την ιλύ στην βιολογική επεξεργασία.



Σχήμα 4.5: Κλασματοποίηση COD.

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του διαλυτού COD στη γραμμή των υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα το διαλυτό COD μειώνεται σταδιακά από τον ανοξικό στον αερόβιο αντιδραστήρα λόγω της κατανάλωσης του από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς. Στην αερόβια δεξαμενή έχει καταναλωθεί όλο το βιοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο.



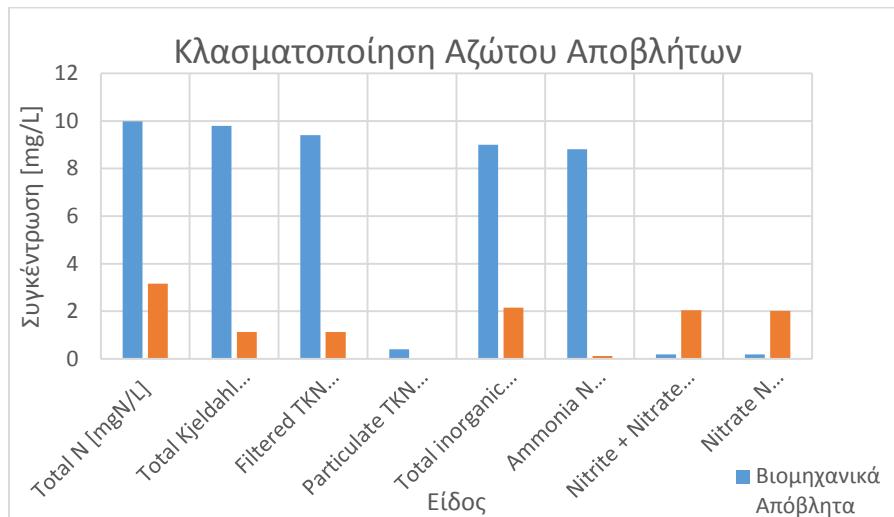
Σχήμα 4.6: Μεταβολή Διαλυτού COD.

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του αζώτου των υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα, το άζωτο βρίσκεται κυρίως σε διαλυμένη μορφή. Το άζωτο στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα είναι κατά κύριο λόγο αμμωνιακό. Οι συγκεντρώσεις του αμμωνιακού αζώτου στην τελική εκροή δείχνουν ότι πληρούνται τα όρια εκροής για διυλιστηριακές εγκαταστάσεις κατά Diya'uddeen et al. (2011) (αμμωνιακό N= 0,11mg/L < 15 mg/L). Το ολικό άζωτο της εκροής είναι κυρίως νιτρικό άζωτο και δευτερευόντως διαλυτό αδρανές άζωτο.

Πίνακας 4.7 : Συγκεντρώσεις κλασμάτων αζώτου.

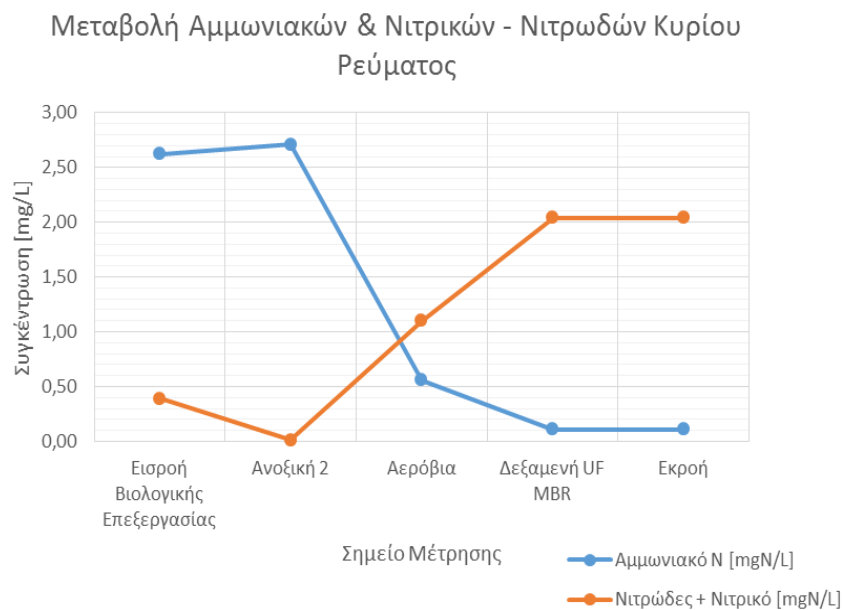
Σημείο Μέτρησης	Ολικό N [mgN/L]	Διαλυτό TKN [mgN/L]	Αμμωνιακά [mgN/L]	Νιτρώδη [mgN/L]	Νιτρικά [mgN/L]
Βιομηχανικά Απόβλητα	9,98	9,4	8,82	0	0,18
Ανοξική 1	295,23	1,36	0,55	0,04	0,43
Ανοξική 2	223,17	3,45	2,71	0	0,01
Αερόβια	223,12	1,43	0,56	0,13	0,97
MBR	3,16	1,12	0,11	0,02	2,02
Εκροή	3,16	1,12	0,11	0,02	2,02

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του αζώτου των λυμάτων. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά απόβλητα, το άζωτο βρίσκεται κυρίως σε διαλυμένη μορφή. Το άζωτο στα βιομηχανικά απόβλητα είναι κατά κύριο λόγο ανόργανο και πιο συγκεκριμένα αμμωνιακό. Σε κάθε περίπτωση από την κλασματοποίηση του αζώτου της εκροής φαίνεται ότι πληρούνται τα όρια εκροής για διυλιστηριακές εγκαταστάσεις (αμμωνιακό N= 0,11mg/L < 15 mg/L). Το ολικό άζωτο της εκροής είναι κυρίως νιτρικό άζωτο και δευτερευόντως διαλυτό αδρανές άζωτο.



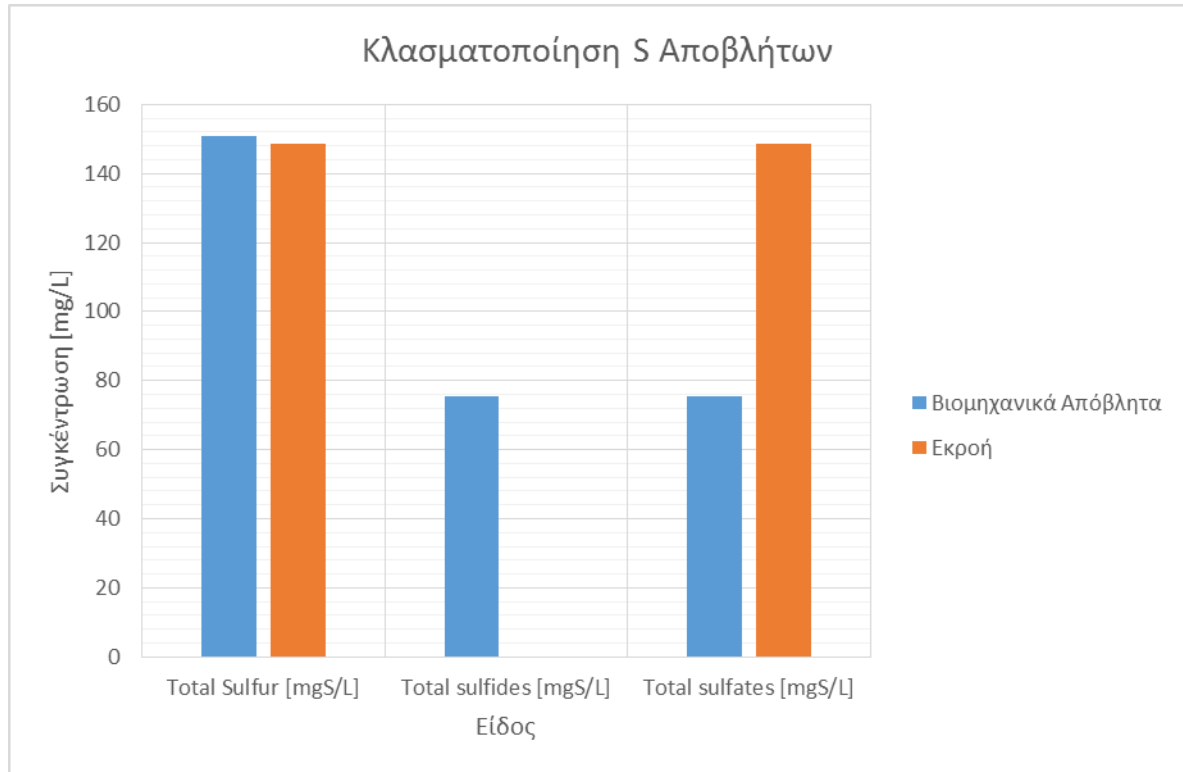
Σχήμα 4.7: Κλασματοποίηση Αζώτου.

Από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου καθώς και του νιτρικού - νιτρώδους αζώτου στους βιολογικούς φαίνεται ότι επιτελείται η διεργασία της νιτροποίησης τόσο στην αερόβια όσο και στην δεξαμενή των μεμβρανών. Η συνολική μείωση του αμμωνιακού αζώτου σε αερόβια και UF MBR φτάνει το 96%.



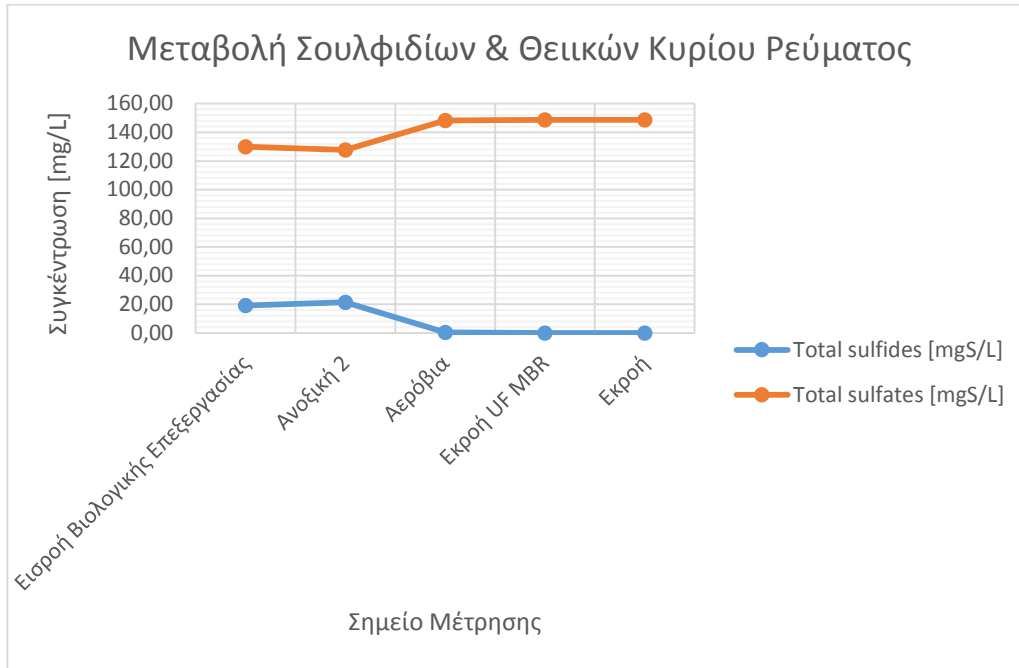
Σχήμα 4.8: Μεταβολή Αμμωνιακών και Νιτρωδών – Νιτρικών.

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του θείου των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων και της επεξεργασμένης εκροής. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα, το θείο βρίσκεται τόσο υπό την μορφή σουλφιδίων όσο και υπό την μορφή θεικών. Σε κάθε περίπτωση από την κλασματοποίηση του θείου της εκροής φαίνεται ότι πληρούνται τα όρια εκροής για διυλιστηριακές εγκαταστάσεις κατά Diya'uddeen et al. (2011) (σουλφίδια= 0mg/L < 1 mg/L). Το ολικό S της εκροής είναι αποκλειστικά θεικό.



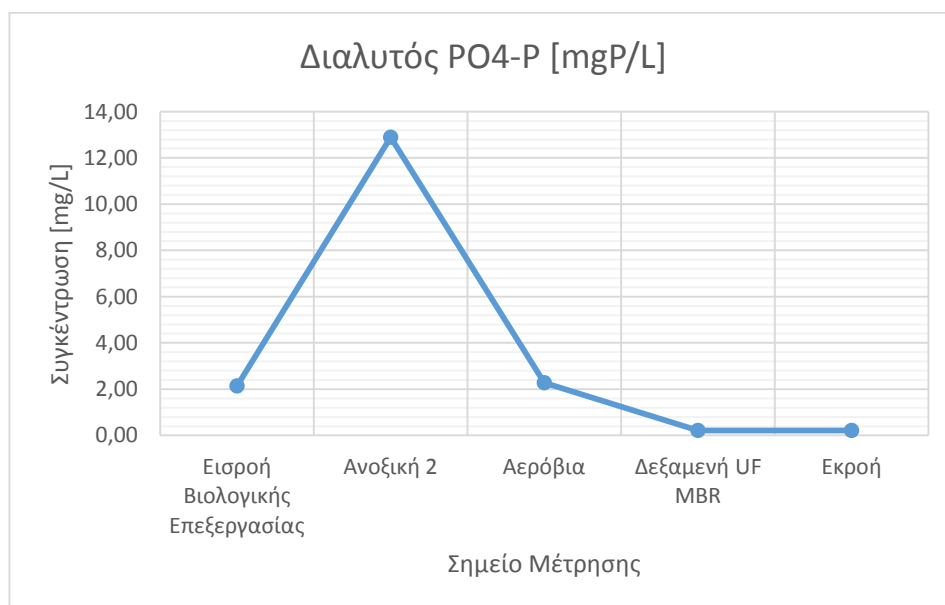
Σχήμα 4.9 : Κλασματοποίηση Θείου Υγρών Αποβλήτων.

Η οξείδωση των σουλφιδίων προς θειικά στη γραμμή των υγρών αποβλήτων πραγματοποιείται στον αερόβιο βιολογικό αντιδραστήρα και αποτυπώνεται στο ακόλουθο διάγραμμα. Η οξείδωση πραγματοποιείται αποκλειστικά στην αερόβια δεξαμενή από τα θειο-οξειδωτικά βακτήρια. Τα θειο-οξειδωτικά βακτήρια χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία εφαρμογών για την μείωση της συγκέντρωσης του υδροθείου (H_2S). Στην ανοξική 2 παρατηρείται μια μικρή αύξηση των σουλφιδίων πιθανόν λόγω των σχετικά αναερόβιων συνθηκών που προκαλούν την δράση των θειο-αναγωγικών βακτηρίων. Οι αναερόβιες συνθήκες δημιουργούνται λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων νιτρικών στην δεξαμενή. Στην αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων θεικών παράγεται υδρόθειο από τα θειο-αναγωγικά βακτήρια. Το υδρόθειο είναι τοξικό για τον φυτικό και τον ζωικό ιστό. Έτσι η χρήση των SOB είναι ιδιαίτερα σημαντική για την μετατροπή των σουλφιδίων σε στοιχειακό θείο. Γενικότερα η οξείδωση του θείου είναι μια διεργασία μέσω της οποίας οι μικροοργανισμοί μετατρέπουν το υδρόθειο (H_2S) σε στοιχειακό θείο (S_0) ή θειικό (SO_4^{2-}), με μερική οξείδωση. Αντί του υδροθείου και άλλες ενώσεις όπως τα θειοθειικά ($S_2O_3^{2-}$) και το τετραθειικό ($S_4O_6^{2-}$) μπορούν να μετατραπούν σε θειικό. Σε κάθε περίπτωση το επίπεδο της οξείδωσης είναι άμεσα εξαρτώμενο από την συγκέντρωση του οξυγόνου.^{[20],[16]}



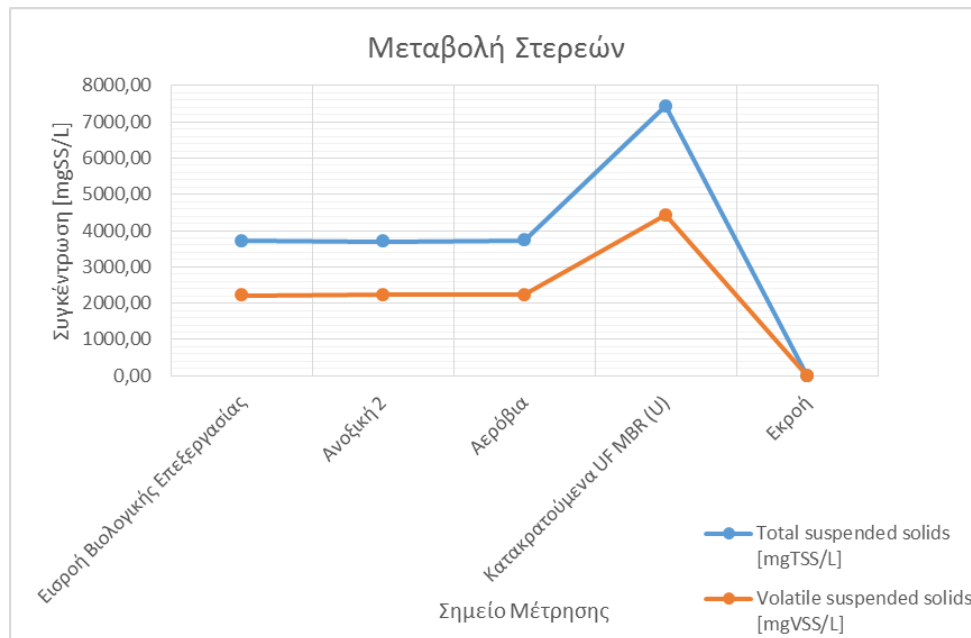
Σχήμα 4.10: Μεταβολή Σουλφιδίων και Θεικών.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου PO_4 φωσφόρου απεικονίζεται στο επόμενο διάγραμμα. Διαπιστώνεται μια σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης φωσφορικού φωσφόρου στην ανοξική 2 που ερμηνεύεται ως αποτέλεσμα της δράσης πολύ-φωσφορικών βακτηρίων, που δρουν λόγω των σχετικά αναερόβιων συνθηκών που υφίστανται στην εν λόγω δεξαμενή. Αντίστοιχα στην αερόβια δεξαμενή παρατηρείται μείωση του φωσφορικού φωσφόρου γιατί τα πολυφωσφορικά βακτήρια δεσμεύουν πάλι τα φωσφορικά για να τα χρησιμοποιήσουν εκ νέου στις αναερόβιες συνθήκες για δέσμευση ευκολοδιασπάσιμου COD. Παρότι η μονάδα δεν έχει σχεδιασθεί για τη βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου, εντούτοις επιτελείται σημαντική απομάκρυνση φωσφόρου λόγω της πολύ μικρής συγκέντρωσης νιτρικών στους ανοξικούς αντιδραστήρες.



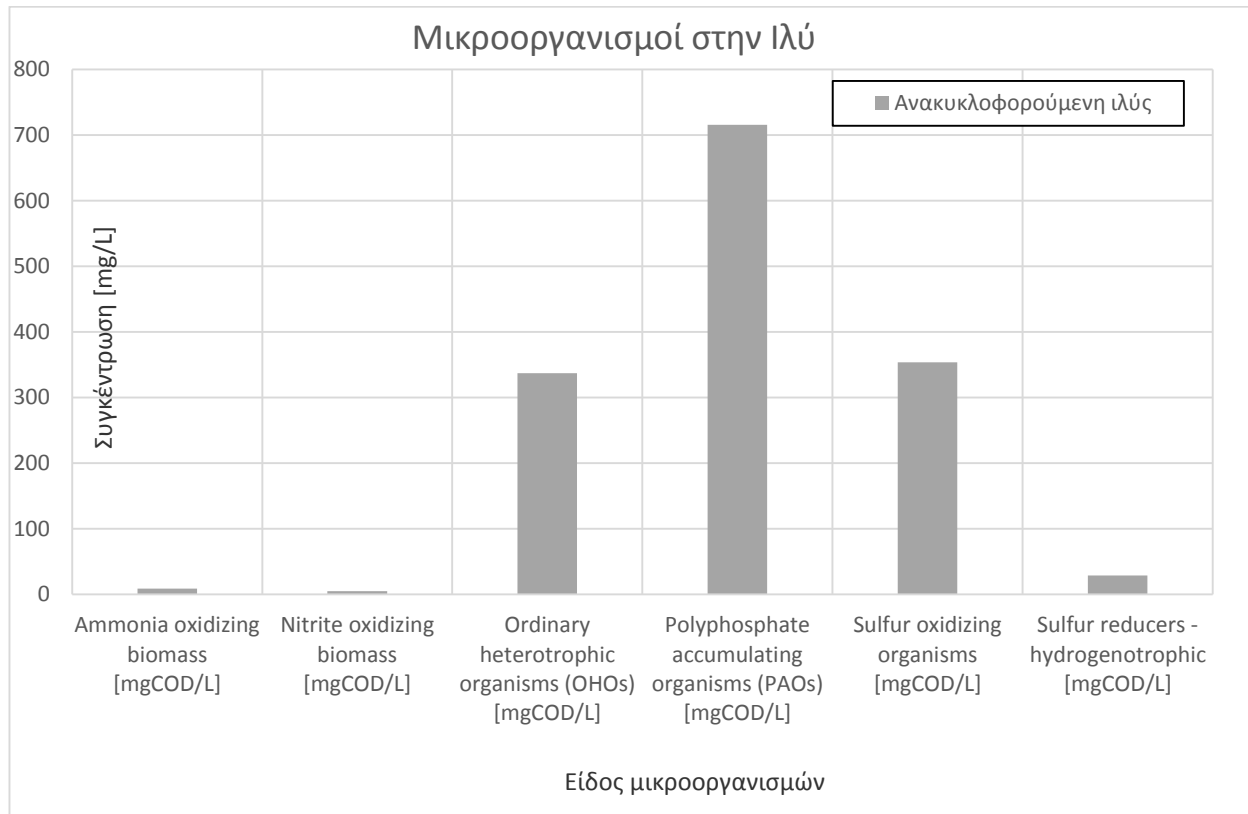
Σχήμα 4.11: Μεταβολή Διαλυτού PO_4 .

Από την μεταβολή των στερεών του κυρίου ρεύματος επεξεργασίας (όχι στην ανακυκλοφορία), η οποία απεικονίζεται στο ακόλουθο διάγραμμα, παρατηρείται ουσιαστικά μια μικρή μόνο αύξηση των VSS λόγω της ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Η μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης VSS και TSS οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στην κατακράτηση των σωματιδίων από τις μεμβράνες στην δεξαμενή UF MBR (100% συγκράτηση στερεών) που προκαλεί συσσώρευση στερεών στην δεξαμενή μεμβρανών.



Σχήμα 4.12: Μεταβολή Στερεών Κυρίου Ρεύματος.

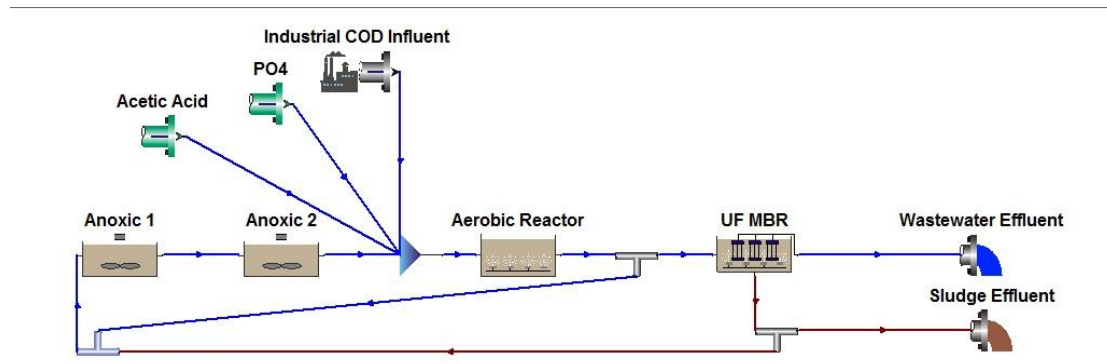
Τέλος παρουσιάζεται η σύσταση της βιομάζας στην ανακυκλοφορούσα ιλύ. Κατά κύριο λόγο εντοπίζονται πολυφωσφορικά βακτήρια δευτερευόντως θειο-οξειδωτικά βακτήρια και ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί και ορισμένα θειο-αναγωγικά βακτήρια. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις υπάρχουν και βιομάζα οξείδωσης αμμωνίας και βιομάζα οξείδωσης νιτρωδών. Τα υπόλοιπα είδη μικροοργανισμών υπάρχουν επίσης σε σχεδόν αμελητέες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 4.13: Μικροοργανισμοί Ιλύος.

4.2 Σενάριο 2

Στην δεύτερη διαρρύθμιση τα εισερχόμενα βιομηχανικά υγρά απόβλητα εισέρχονται στην αερόβια δεξαμενή απευθείας μαζί με τις προστιθέμενες ποσότητες PO₄ και οξικού οξέος. Στην αερόβια δεξαμενή οδεύει και η έξοδος της δεύτερης ανοξικής δεξαμενής. Μετά την αερόβια δεξαμενή το κυρίως ρεύμα διαχωρίζεται και η μισή ροή επιστρέφει ως ανακυκλοφορία στην πρώτη ανοξική. Η υπόλοιπη μισή ροή συνεχίζει ως κύριο ρεύμα στην δεξαμενή MBR. Στον βιοαντιδραστήρα μεμβρανών κατακρατούνται τα στερεά και η ιλύς που δημιουργείται ανακυκλοφορεί κυρίως προς την πρώτη ανοξική δεξαμενή και δευτερευόντως απομακρύνεται ως περίσσεια ιλύς. Η εσωτερική ανακυκλοφορία μαζί με την ανακυκλοφορούσα ιλύ διέρχονται από τις δυο ανοξικές δεξαμενές προτού εισέλθουν μαζί με την φρέσκια τροφοδοσία βιομηχανικών αποβλήτων στην αερόβια δεξαμενή.



Σχήμα 4.14 : Δεύτερη διάταξη πιλοτικής εγκατάστασης Porto Marghera.

Ακολουθεί ο πίνακας με τα χαρακτηριστικά των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων που εισέρχονται στην εγκατάσταση επεξεργασίας:

Πίνακας 4.8 : Χαρακτηριστικά ποιότητας εισερχόμενων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων στην πιλοτική εγκατάσταση.

Χαρακτηριστικό Υγρών Αποβλήτων	Εισερχόμενα Βιομηχανικά Απόβλητα
Ολικό COD [mgCOD/L]	74,1
Total Kjeldahl Nitrogen [mgN/L]	11,8
Ολικό N [mgN/L]	11,9
pH	8,7
TSS [mgSS/L]	10,08
VSS [mgSS/L]	0,07
Ολικός P [mgP/L]	0,1
PO ₄ -P [mgP/L]	0,05
Ολικό S [mgS/L]	78,3
Σουλφίδια [mgS/L]	39,15
Θειικά [mgS/L]	39,15

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα λειτουργικά στοιχεία της 2^{ης} πιλοτικής λειτουργίας:

Πίνακας 4.9 : Λειτουργικά στοιχεία δεύτερης διάταξης.

Λειτουργικά Χαρακτηριστικά	Ανοξική 1	Ανοξική 2	Αερόβια	Δεξαμενή MBR
MLSS [mg/L]	3964,92	3960,31	2977,65	5957,75
MLVSS [mg/L]	2183,79	2181,25	1640,03	3281,4
DO [mg/L]	0	0	2	6
pH	6,87	6,91	6,77	6,96
HRT [h]	0,92	0,92	2,07	0,51

Στον επόμενο πίνακα απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά της εκροής:

Πίνακας 4.10 : Ποιοτικά χαρακτηριστικά εκροής.

Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων	Εκροή
Ολικό COD [mgCOD/L]	14,52
Total Kjeldahl Nitrogen [mgN/L]	1,11
Ολικό N [mgN/L]	3,57
pH	6,96
TSS [mgSS/L]	0
VSS [mgSS/L]	0
Ολικός P [mgP/L]	2,07
PO4-P [mgP/L]	2,07
Ολικό S [mgS/L]	77,67
Σουλφίδια [mgS/L]	0,01
Θειικά [mgS/L]	77,66

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του ολικού COD ως προς τα εισερχόμενα βιομηχανικά υγρά απόβλητα είναι:

Πίνακας 4.11 : Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού COD (%).

Ολικό COD Εισερχόμενων Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων [mg/L]	74,1
Ολικό COD Εκροής [mg/L]	14,52
Απομάκρυνση Ολικού COD [mg/L]	80,4%

Ενώ η ποσοστιαία απομάκρυνση του ολικού αζώτου ως προς τα εισερχόμενα βιομηχανικά υγρά απόβλητα είναι:

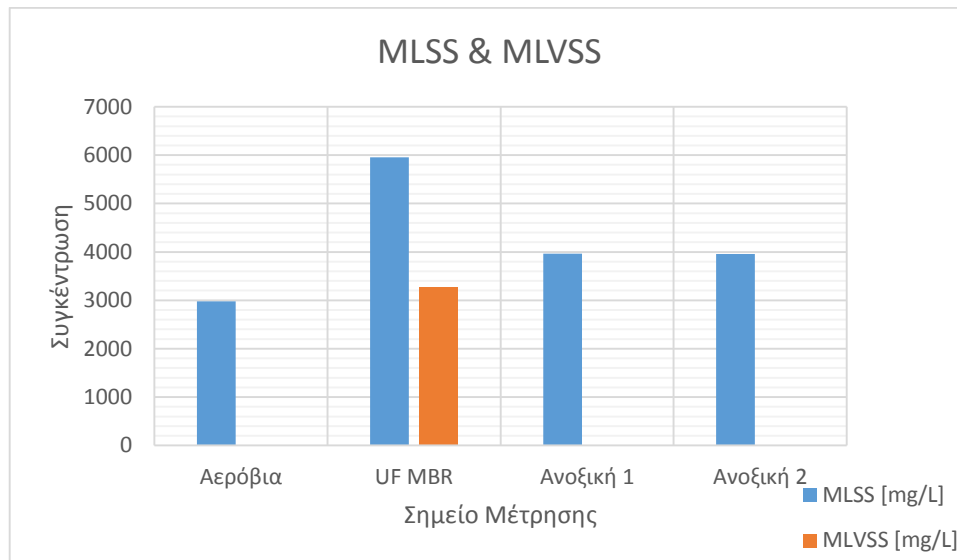
Πίνακας 4.12 : Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού N (%).

Ολικό N Εισερχόμενων Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων [mg/L]	11,9
Ολικό N Εκροής [mg/L]	3,57
Απομάκρυνση Ολικού N [mg/L]	70%

Ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT) στην βιολογική επεξεργασία υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

$$SRT = \frac{\sum_i (V_i \times MLSS_i)}{TSS_{\text{ΙΛΥΟΣ}} \times Q_{\text{ΠΕΡ.ΙΛΥΟΣ}}} = 87,2 \text{ ημέρες}$$

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η συγκέντρωση των MLSS και MLVSS στους αντιδραστήρες της βιολογικής επεξεργασίας. Όπως φαίνεται η συγκέντρωση των MLSS στους βιολογικούς αντιδραστήρες κυμαίνεται μεταξύ 3-4 g/L ενώ στην δεξαμενή των μεμβρανών είναι υψηλότερη (5,9 g/L). Ο λόγος MLVSS/MLSS στον αντιδραστήρα UF MBR είναι 0,6. Ο λόγος αυτός είναι σημαντικά χαμηλότερος από τους τυπικούς λόγους MLVSS/MLSS που παρατηρούνται σε αστικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) ωστόσο είναι αναμενόμενος σε ΕΕΛ που επεξεργάζονται πετροχημικά υγρά απόβλητα.



Σχήμα 4.15: MLSS και MLVSS.

Υπολογισμός Υδραυλικού Χρόνου παραμονής

$HRT = V/Q$ (V: όγκος αντιδραστήρα, Q: εισερχόμενο ρεύμα)

Για την πρώτη ανοξική δεξαμενή:

$$HRT_1 = \frac{V_{\text{ανοξικής 1}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{0,73 \text{ m}^3}{19,15 \text{ m}^3/d} = 0,038 \text{ d}$$

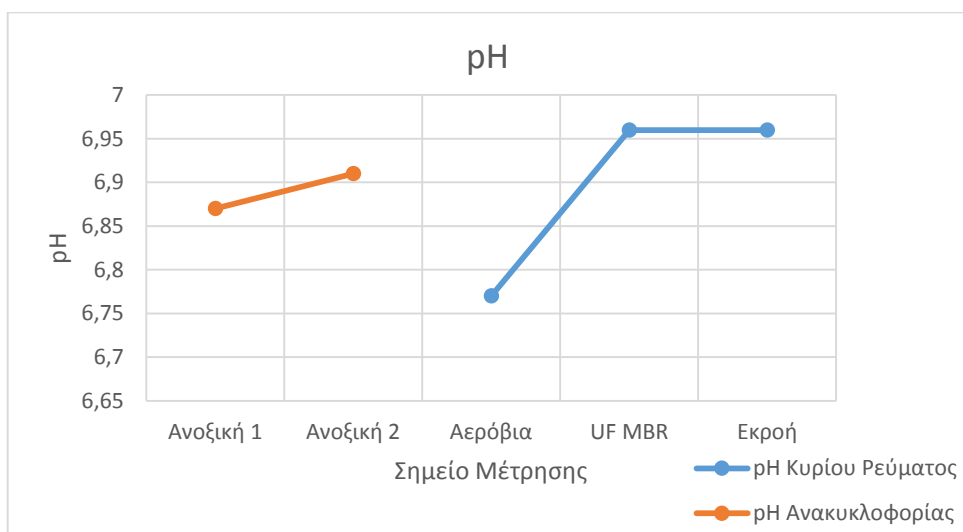
$$HRT_2 = \frac{V_{\text{ανοξικής 2}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{0,73 \text{ m}^3}{19,15 \text{ m}^3/d} = 0,038 \text{ d}$$

$$HRT_3 = \frac{V_{\text{αερόβιας}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{2,21 \text{ m}^3}{25,57 \text{ m}^3/d} = 0,086 \text{ d}$$

$$HRT_4 = \frac{V_{\text{MBR}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{0,54 \text{ m}^3}{12,79 \text{ m}^3/d} = 0,042 \text{ d}$$

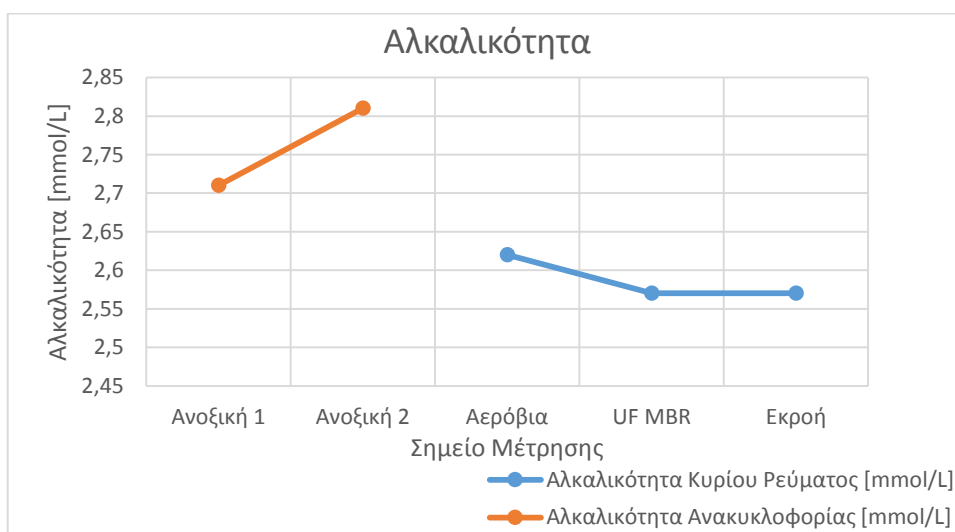
$$HRT_{\text{ολικός}} = HRT_1 + HRT_2 + HRT_3 + HRT_4 = 0,204 \text{ d}$$

Η διακύμανση του pH στους αντιδραστήρες και την εκροή της βιολογικής επεξεργασίας παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα. Όπως φαίνεται οι αερόβιες διεργασίες φαίνεται να μειώνουν το pH των υγρών αποβλήτων, ενώ η ανοξικές διεργασίες φαίνεται πως το αυξάνουν. Αυτό είναι λογικό καθώς κατά την νιτροποίηση καταναλώνεται αλκαλικότητα και επομένως μειώνεται το pH ενώ κατά την απονιτροποίηση ανακτάται μέρος της αλκαλικότητας και επομένως αυξάνεται το pH.



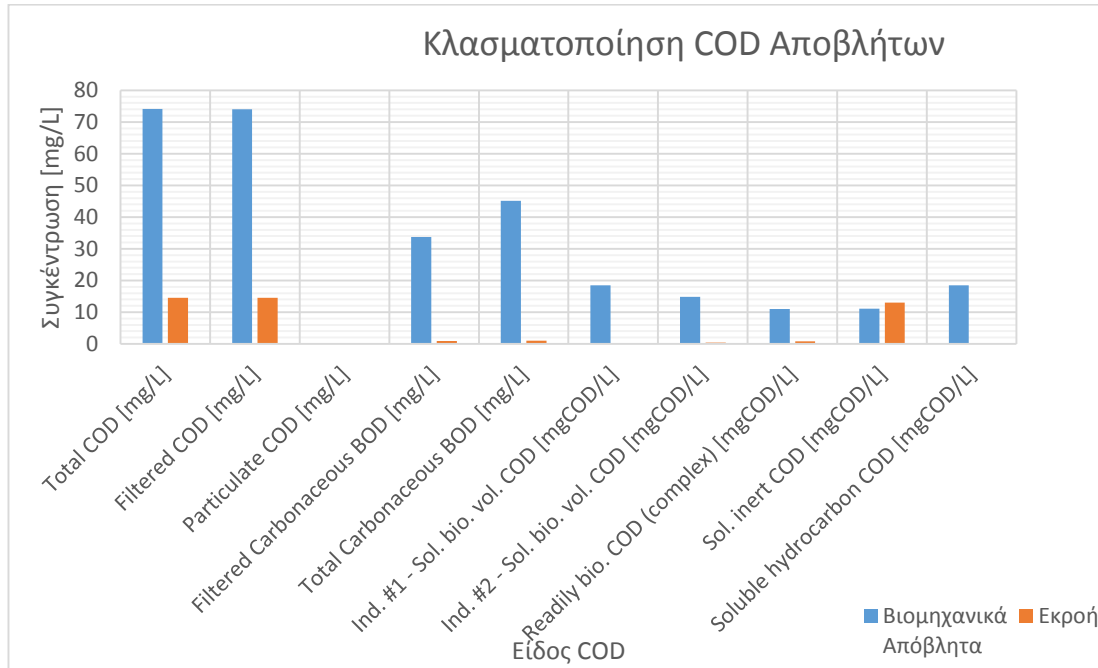
Σχήμα 4.16: Μεταβολή pH.

Αντίστοιχα η αλκαλικότητα των υγρών αποβλήτων μειώνεται κατά τις αερόβιες διεργασίες και αυξάνεται λίγο κατά τις ανοξικές - αναερόβιες, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.17.



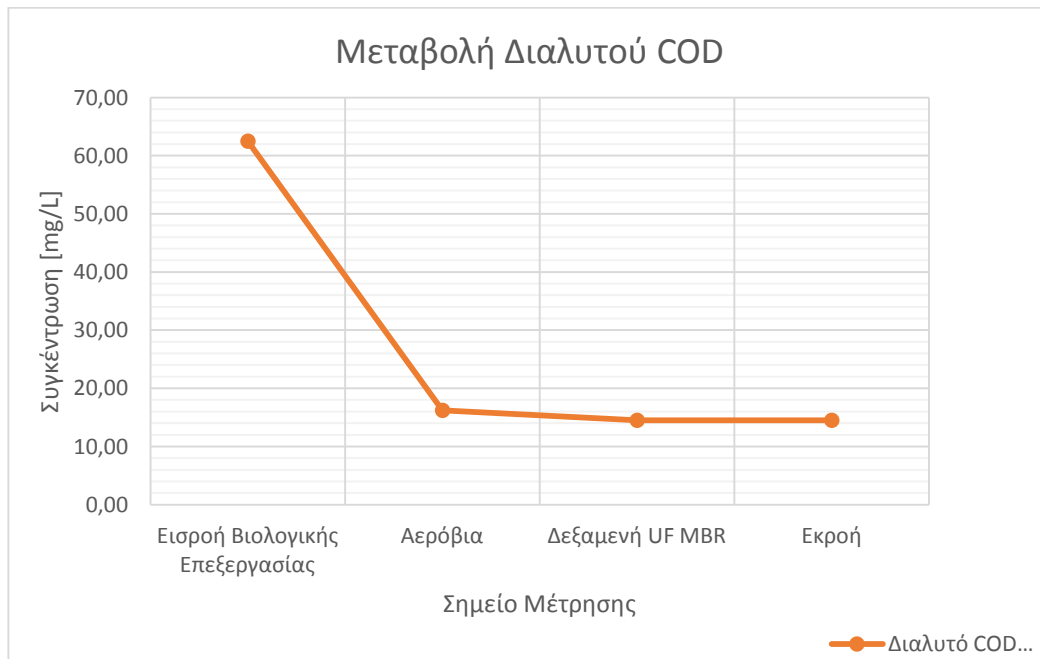
Σχήμα 4.17: Μεταβολή αλκαλικότητας.

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του COD των υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα, το COD βρίσκεται κυρίως σε διαλυμένη μορφή, ενώ υπάρχουν σημαντικές ποσότητες δυνητικών αναστολέων των διεργασιών όπως φαινόλες (Ind.#1) και βενζόλια (Ind.#2). Το ευκολοδιασπασίμο COD όπως και το διαλυμένο αδρανές COD αντιστοιχούν περίπου στο 15% του ολικού COD των βιομηχανικών αποβλήτων ενώ ένα 25% αντιστοιχεί σε διαλυμένο COD υδρογονανθράκων. Σε κάθε περίπτωση από την κλασματοποίηση του COD της εκροής φαίνεται ότι πληρούνται τα όρια εκροής για διυλιστηριακές εγκαταστάσεις κατά Diya'uddeen et al. (2011) (ολικό COD= 14,52mg/L < 100 mg/L). Το ολικό COD της εκροής είναι αποκλειστικά διαλυμένο COD καθώς το σωματιδιακό κατακρατείται από τις μεμβράνες και ανακυκλοφορείται μαζί με την ιλύ στην βιολογική επεξεργασία.



Σχήμα 4.18: Κλασματοποίηση COD.

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του διαλυτού COD στη γραμμή των υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα το διαλυτό COD μειώνεται πολύ στον αερόβιο αντιδραστήρα λόγω της κατανάλωσης του από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς ενώ ακολούθως παρατηρείται μια σταδιακή μείωση στην δεξαμενή MBR. Στην δεξαμενή MBR έχει καταναλωθεί όλο το βιοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο.

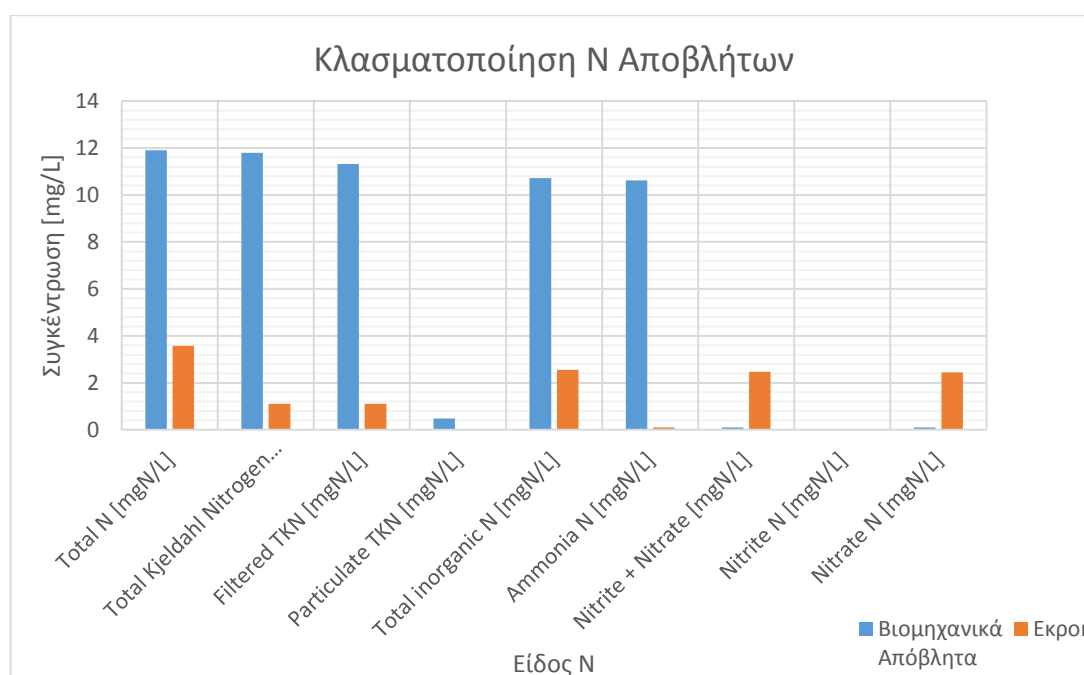


Σχήμα 4.19: Μεταβολή Διαλυτού COD.

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του αζώτου των υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα, το άζωτο βρίσκεται κυρίως σε διαλυμένη μορφή. Το άζωτο στα βιομηχανικά απόβλητα είναι κατά κύριο λόγο αμμωνιακό. Οι συγκεντρώσεις του αμμωνιακού αζώτου στην τελική εκροή δείχνουν ότι πληρούνται τα όρια εκροής για δυλιστηριακές εγκαταστάσεις (αμμωνιακό N= 0,1mg/L < 15 mg/L). Το ολικό άζωτο της εκροής είναι κυρίως νιτρικό άζωτο και δευτερευόντως διαλυτό αδρανές άζωτο.

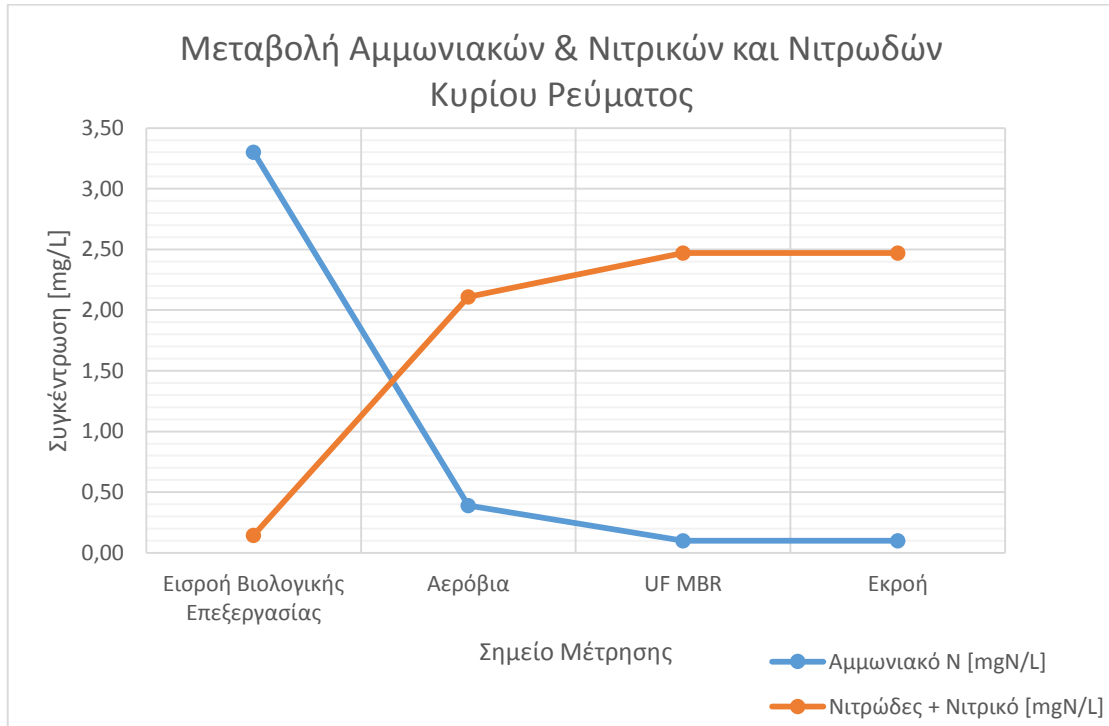
Πίνακας 4.13 : Συγκεντρώσεις κλασμάτων αζώτου.

Σημείο Μέτρησης	Ολικό N [mgN/L]	Διαλυτό TKN [mgN/L]	Αμμωνιακά [mgN/L]	Νιτρώδη [mgN/L]	Νιτρικά [mgN/L]
Βιομηχανικά Απόβλητα	11,9	11,32	10,62	0	0,1
Ανοξική 1	219,45	1,36	0,59	0,06	0,98
Ανοξική 2	218,57	1,57	0,86	0,01	0,14
Αερόβια	166,51	1,35	0,39	0,09	2,02
MBR	3,57	1,11	0,1	0,02	2,44
Εκροή	3,57	1,11	0,1	0,02	2,44



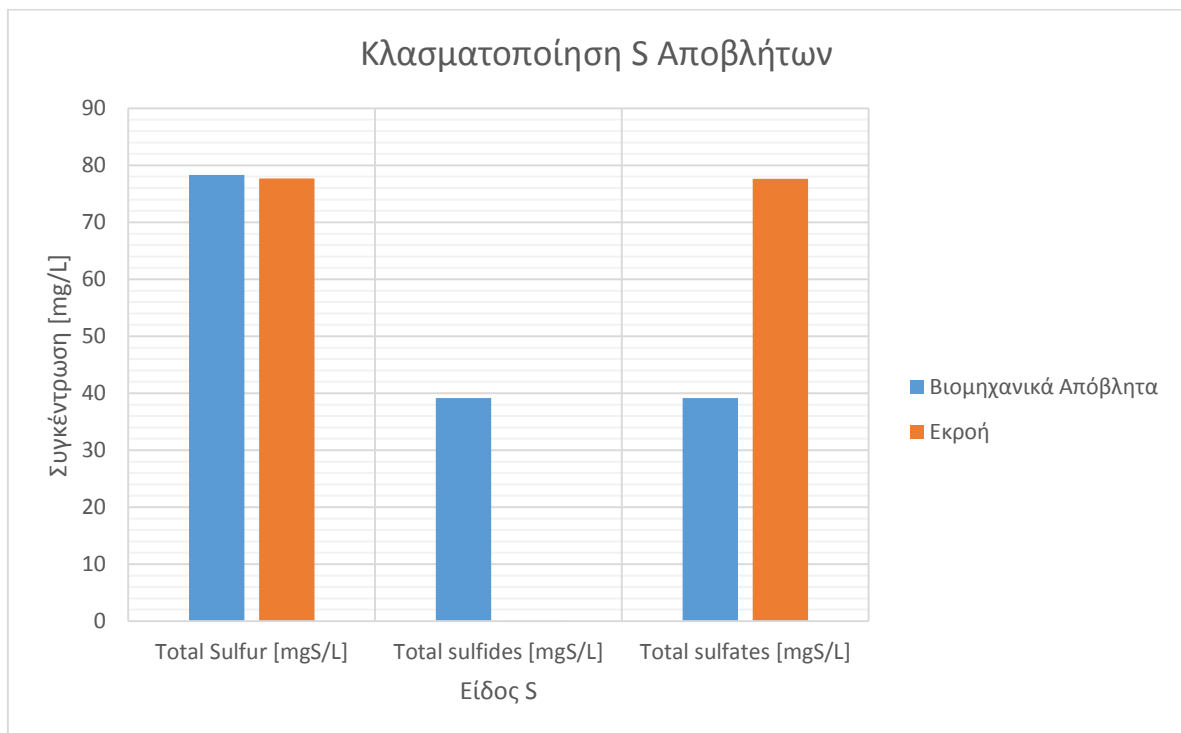
Σχήμα 4.20: Κλασματοποίηση Αζώτου.

Από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου καθώς και του νιτρικού - νιτρώδους αζώτου στους βιολογικούς φαίνεται ότι επιτελείται η διεργασία της νιτροποίησης τόσο στην αερόβια όσο και στην δεξαμενή των μεμβρανών. Η συνολική μείωση του αμμωνιακού αζώτου σε αερόβια και UF MBR φτάνει το 97%.



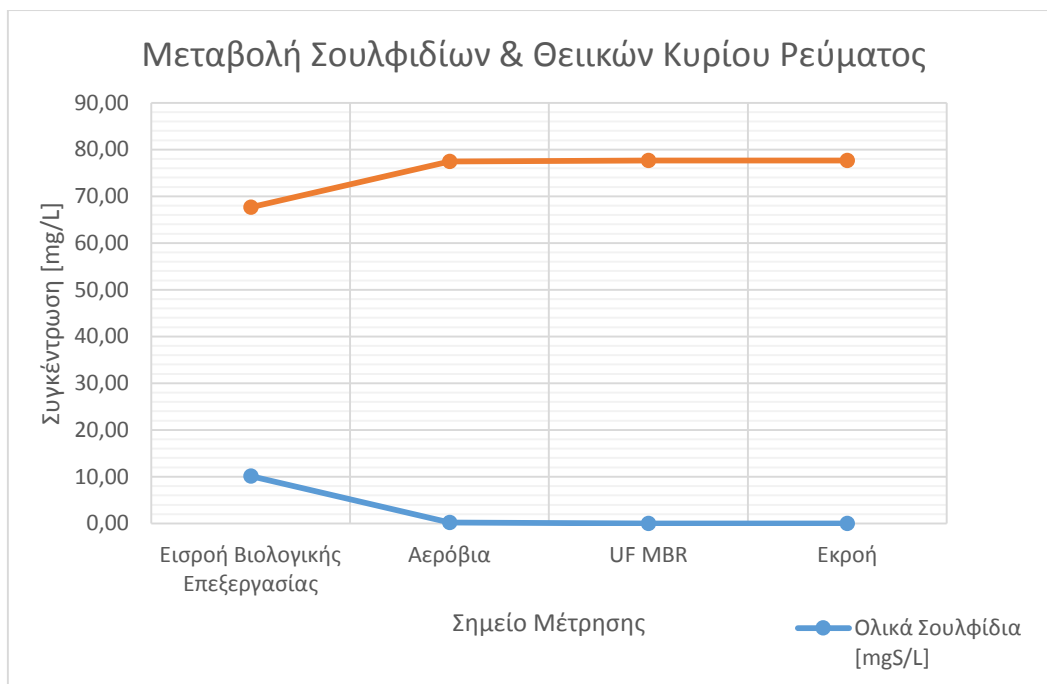
Σχήμα 4.21: Μεταβολή Αμμωνιακών και Νιτρωδών – Νιτρικών.

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του θείου των εισερχόμενων βιομηχανικών αποβλήτων και της επεξεργασμένης εκροής. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα, το θείο βρίσκεται τόσο υπό την μορφή σουλφιδίων όσο και υπό την μορφή θεικών. Σε κάθε περίπτωση από την κλασματοποίηση του θείου της εκροής φαίνεται ότι πληρούνται τα όρια εκροής για διυλιστηριακές εγκαταστάσεις κατά Diya'uddeen et al. (2011) (σουλφίδια= 0mg/L < 1 mg/L). Το ολικό S της εκροής είναι αποκλειστικά θεικό.



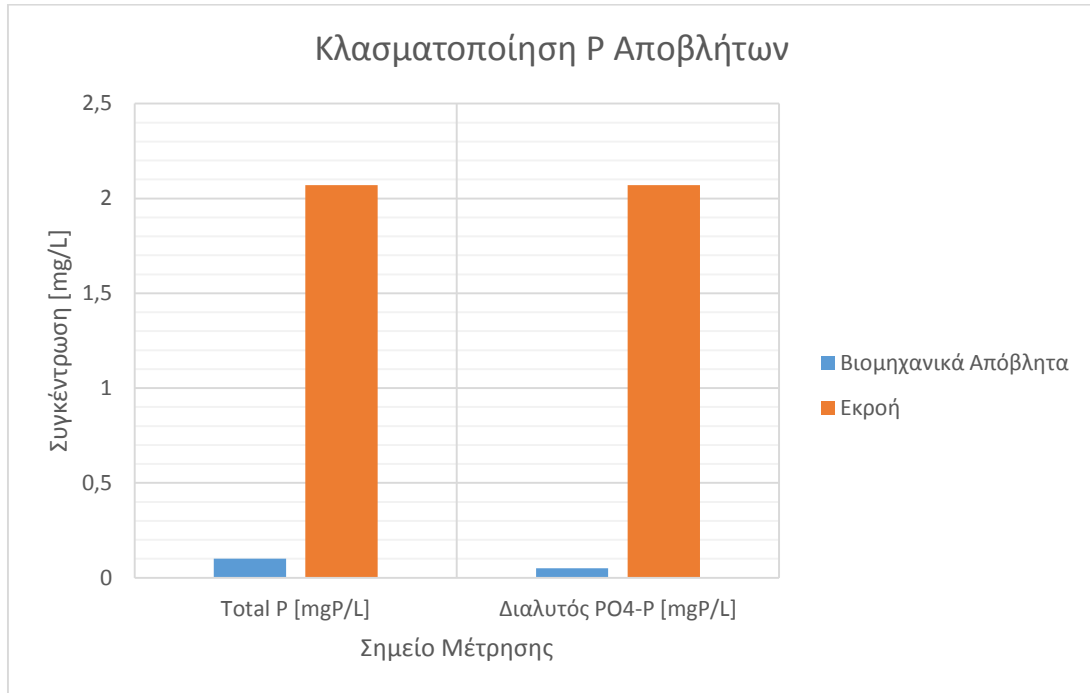
Σχήμα 4.22: Κλασματοποίηση Θείου υγρών αποβλήτων.

Η οξείδωση των σουλφιδίων προς θειικά στη γραμμή των υγρών αποβλήτων πραγματοποιείται στον αερόβιο βιολογικό αντιδραστήρα και αποτυπώνεται στο ακόλουθο διάγραμμα. Η οξείδωση πραγματοποιείται αποκλειστικά στην αερόβια δεξαμενή από τα θειο-οξειδωτικά βακτήρια. Τα θειο-οξειδωτικά βακτήρια χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία εφαρμογών για την μείωση της συγκέντρωσης του υδροθείου (H_2S). Στην ανοξική 2 παρατηρείται μια μικρή αύξηση των σουλφιδίων πιθανόν λόγω των σχετικά αναερόβιων συνθηκών που προκαλούν την δράση των θειο-αναγωγικών βακτηρίων. Οι αναερόβιες συνθήκες δημιουργούνται λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων νιτρικών στην δεξαμενή. Στην αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων θεικών παράγεται υδροθείο από τα θειο-αναγωγικά βακτήρια. Το υδροθείο είναι τοξικό για τον φυτικό και τον ζωικό ιστό. Έτσι η χρήση των SOB είναι ιδιαίτερα σημαντική για την μετατροπή των σουλφιδίων σε στοιχειακό θείο. Γενικότερα η οξείδωση του θείου είναι μια διεργασία μέσω της οποίας οι μικροοργανισμοί μετατρέπουν το υδροθείο (H_2S) σε στοιχειακό θείο (S_0) ή θειικό(SO_4^{2-}), με μερική οξείδωση. Αντί του υδροθείου και άλλες ενώσεις όπως τα θειοθειικά ($S_2O_3^{2-}$) και το τετραθειικό ($S_4O_6^{2-}$) μπορούν να μετατραπούν σε θειικό. Σε κάθε περίπτωση το επίπεδο της οξείδωσης είναι άμεσα εξαρτώμενο από την συγκέντρωση του οξυγόνου. [20],[16]



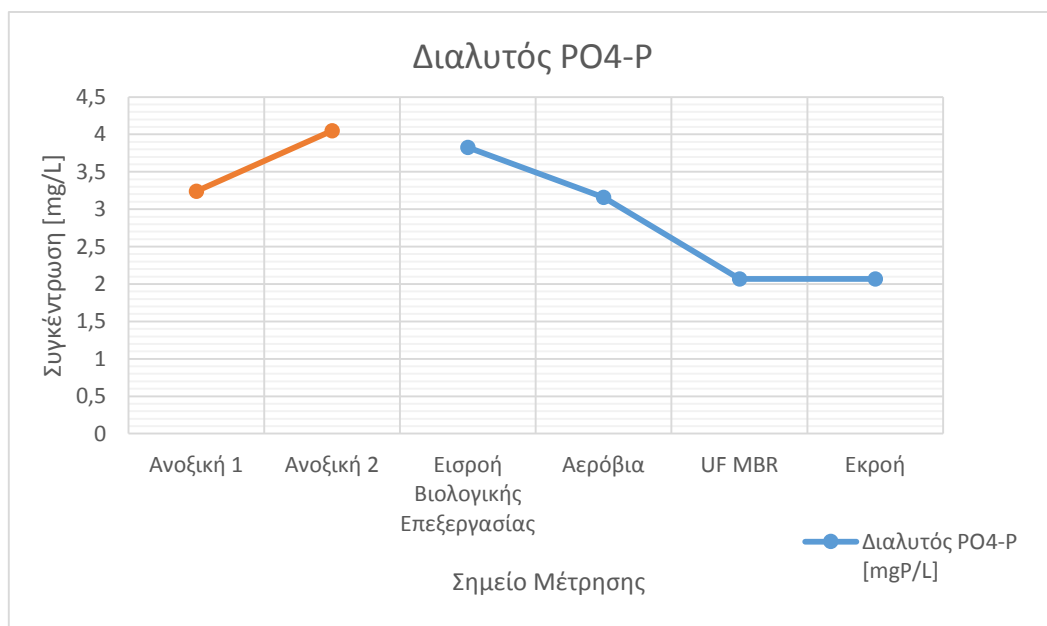
Σχήμα 4.23: Μεταβολή Σουλφιδίων και Θεικών.

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του φωσφόρου των υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα, ο φώσφορος βρίσκεται κυρίως σε μορφή διαλυμένου PO_4 . Σε κάθε περίπτωση από την κλασματοποίηση του φωσφόρου της εκροής φαίνεται ότι φώσφορος στην εκροή του σεναρίου 2 είναι σχετικά αυξημένος σε σχέση με την σχεδόν αμελητέα συγκέντρωση στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα, εξακολουθεί να βρίσκεται κάτω από τα όρια. Ο ολικός φώσφορος της εκροής είναι αποκλειστικά με την μορφή PO_4 .



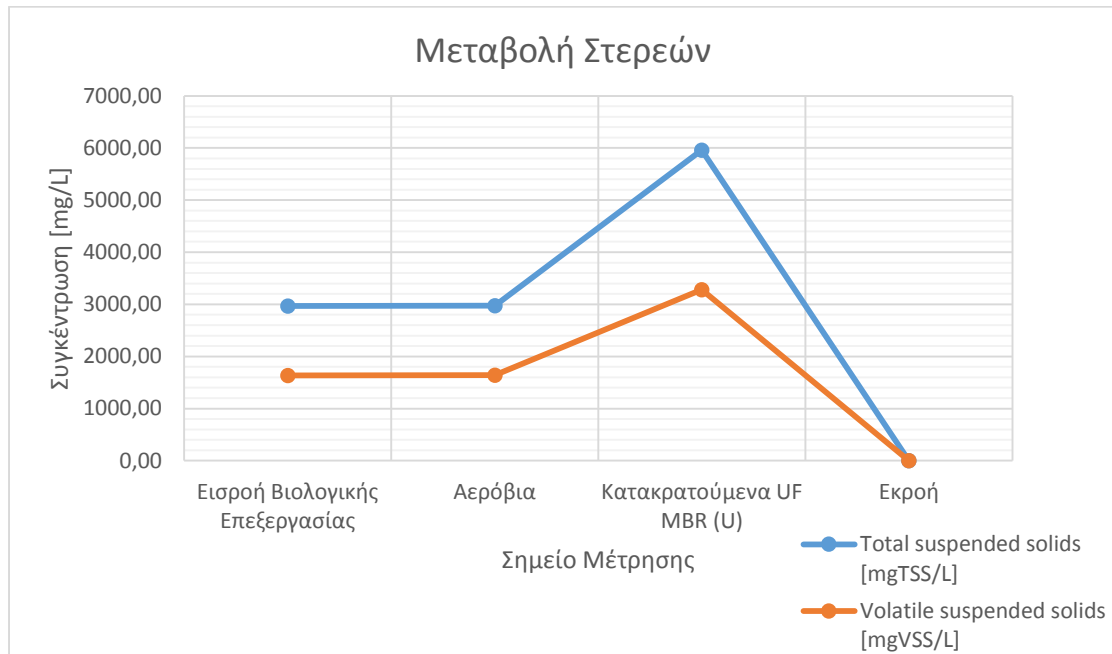
Σχήμα 4.24: Κλασματοποίηση φωσφόρου.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου PO₄ φωσφόρου απεικονίζεται στο επόμενο διάγραμμα. Διαπιστώνεται μια σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης φωσφορικού φωσφόρου στις ανοξικές 1 και 2 που ερμηνεύεται ως αποτέλεσμα της δράσης πολύ-φωσφορικών βακτηρίων, που δρουν λόγω των σχετικά αναερόβιων συνθηκών που υφίστανται στις δυο δεξαμενές. Αντίστοιχα στην αερόβια δεξαμενή παρατηρείται μείωση του PO₄ φωσφόρου γιατί τα πολυφωσφορικά βακτήρια δεσμεύουν πάλι τα φωσφορικά για να τα χρησιμοποιήσουν εκ νέου στις αναερόβιες συνθήκες για δέσμευση ευκολοδιασπάσιμου COD. Παρότι η μονάδα δεν έχει σχεδιασθεί για τη βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου, εντούτοις επιτελείται σημαντική απομάκρυνση φωσφόρου λόγω της πολύ μικρής συγκέντρωσης νιτρικών στους ανοξικούς αντιδραστήρες.



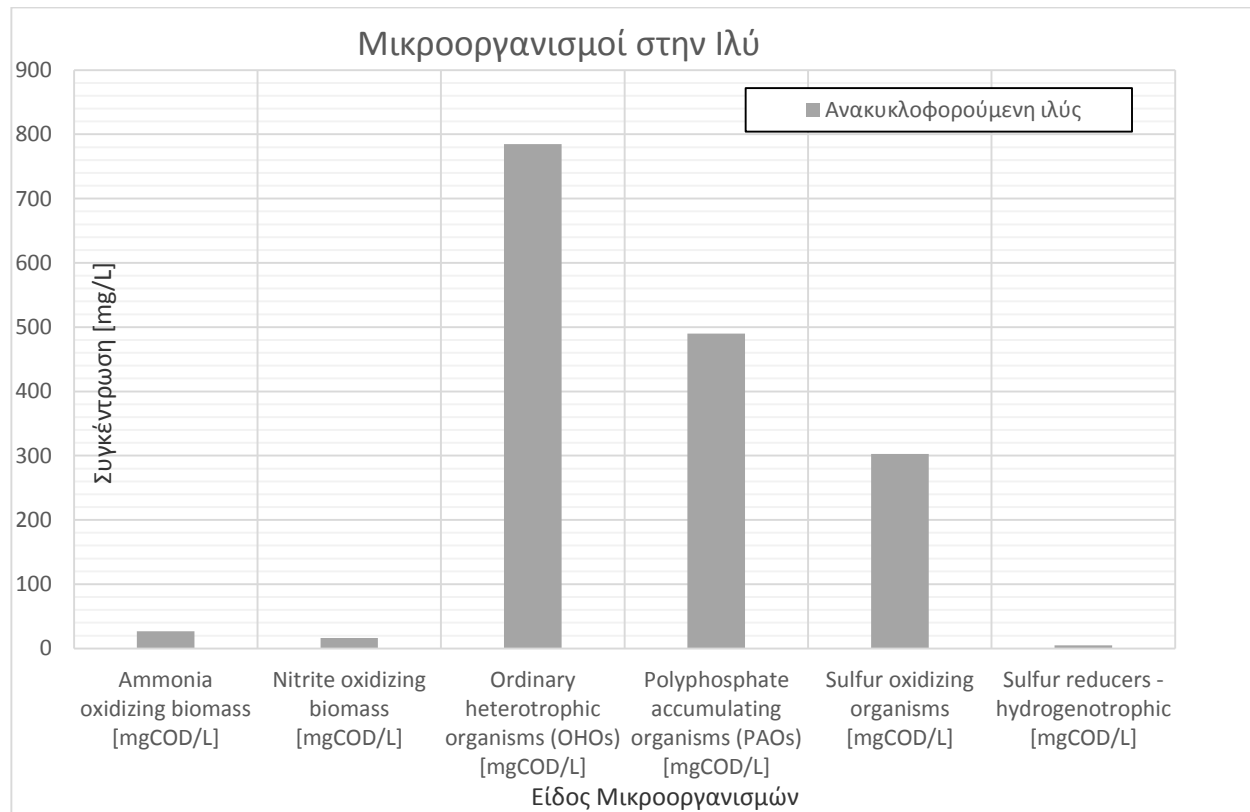
Σχήμα 4.25: Μεταβολή Διαλυτού PO₄.

Από την μεταβολή των στερεών του κυρίου ρεύματος επεξεργασίας (όχι στην ανακυκλοφορία), η οποία απεικονίζεται στο ακόλουθο διάγραμμα, παρατηρείται ουσιαστικά μια μικρή μόνο αύξηση των VSS λόγω της ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Η μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης VSS και TSS οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στην κατακράτηση των σωματιδίων από τις μεμβράνες στην δεξαμενή UF MBR (100% συγκράτηση στερεών) που προκαλεί συσσώρευση στερεών στην δεξαμενή μεμβρανών.



Σχήμα 4.26: Μεταβολή Στερεών Κυρίου Ρεύματος.

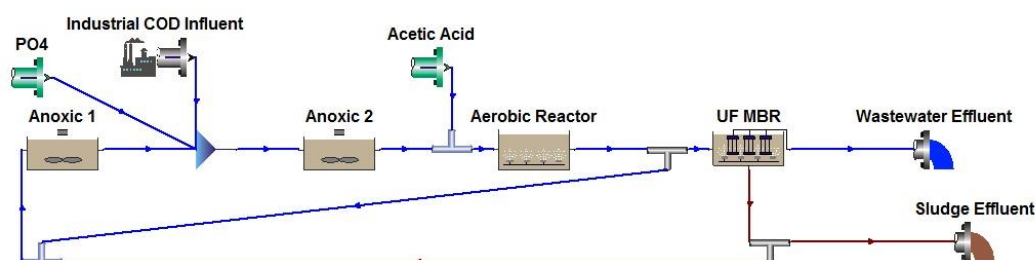
Τέλος παρουσιάζεται η σύσταση της βιομάζας στην ιλύ. Κατά κύριο λόγο εντοπίζονται πολυφωσφορικά βακτήρια δευτερευόντως ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί και θειο-οξειδωτικά βακτήρια ορισμένα αμμωνιο-οξειδωτικά βακτήρια και νιτρωδο-οξειδωτικά βακτήρια. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις υπάρχουν και θειο-αναγωγικά βακτήρια. Τα υπόλοιπα είδη μικροοργανισμών υπάρχουν επίσης σε σχεδόν αμελητέες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 4.27: Μικροοργανισμοί Ιλύος.

4.3. Σενάριο 3

Στην τρίτη διαρρύθμιση που εξετάστηκε τα βιομηχανικά απόβλητα εισέρχονται στην δεύτερη ανοξική μαζί με την προστιθέμενη ποσότητα PO₄ και την εκροή της πρώτης ανοξικής δεξαμενής. Μετά την δεύτερη ανοξική δεξαμενή η κύρια ροή αποβλήτων οδεύει προς τον αερόβιο αντιδραστήρα όπου προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα οξικού οξέος. Μετά την αερόβια δεξαμενή η μισή ροή επιστρέφει ως εσωτερική ανακυκλοφορία στην πρώτη ανοξική δεξαμενή ενώ η υπόλοιπη συνεχίζει προς τον αντιδραστήρα μεμβρανών MBR. Στον αντιδραστήρα MBR συγκρατούνται τα στερεά και η δημιουργηθείσα ιλύς ανακυκλοφορεί κατά κύριο λόγο πίσω στην πρώτη ανοξική ενώ κατά ένα μικρό ποσοστό απομακρύνεται ως περίσσεια ιλύς.



Σχήμα 4.28 : Τρίτη διάταξη πιλοτικής εγκατάστασης Porto Marghera.

Ακολουθεί ο πίνακας με τα χαρακτηριστικά των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων που εισέρχονται στην εγκατάσταση επεξεργασίας :

Πίνακας 4.14 : Χαρακτηριστικά ποιότητας εισερχόμενων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων στην πιλοτική εγκατάσταση.

Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων	Εισερχόμενα Βιομηχανικά Απόβλητα
Ολικό COD [mgCOD/L]	85,8
Total Kjeldahl Nitrogen [mgN/L]	16,9
Ολικό N [mgN/L]	16,9
pH	8,5
TSS [mgSS/L]	10,09
VSS [mgSS/L]	0,08
Ολικός P [mgP/L]	0,1
PO4-P [mgP/L]	0,05
Ολικό S [mgS/L]	83,3
Σουλφίδια [mgS/L]	41,65
Θειικά [mgS/L]	41,65

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα λειτουργικά στοιχεία της 3^{ης} πιλοτικής λειτουργίας :

Πίνακας 4.15 : Λειτουργικά στοιχεία τρίτης διάταξης.

Λειτουργικά Χαρακτηριστικά	Ανοξική 1	Ανοξική 2	Αερόβια	Δεξαμενή MBR
MLSS [mg/L]	3933,32	2946,87	2954,61	5907,33
MLVSS [mg/L]	2301,29	1724,14	1728,67	3456,23
DO [mg/L]	0	0	2	6
pH	6,8	7,2	6,7	6,9
HRT [h]	0,67	2,02	0,5	0,89

Στον επόμενο πίνακα απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά της εκροής:

Πίνακας 4.16: Ποιοτικά χαρακτηριστικά εκροής.

Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων	Εκροή
Ολικό COD [mgCOD/L]	16,23
Total Kjeldahl Nitrogen [mgN/L]	1,19
Ολικό N [mgN/L]	4,84
pH	6,88
TSS [mgSS/L]	0
VSS [mgSS/L]	0
Ολικός P [mgP/L]	0,08
PO4-P [mgP/L]	0,08
Ολικό S [mgS/L]	82,68
Σουλφίδια [mgS/L]	0,01
Θειικά [mgS/L]	82,67

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του ολικού COD ως προς τα εισερχόμενα βιομηχανικά απόβλητα είναι:

Πίνακας 4.17 : Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού COD (%).

Ολικό COD Εισερχόμενων Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων [mg/L]	85,69
Ολικό COD Εκροής [mg/L]	16,23
Απομάκρυνση Ολικού COD [mg/L]	81,1%

Ενώ η ποσοστιαία απομάκρυνση του ολικού αζώτου ως προς τα εισερχόμενα βιομηχανικά απόβλητα είναι:

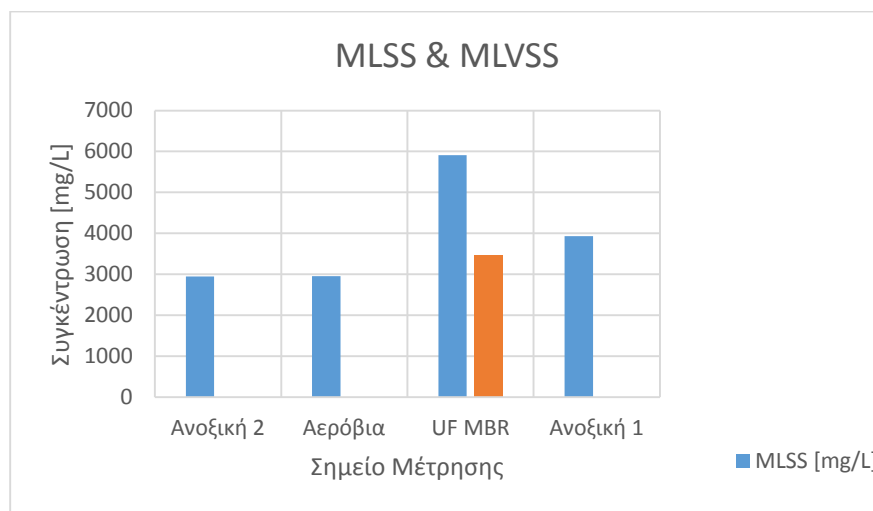
Πίνακας 4.18 : Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού N (%).

Ολικό N Εισερχόμενων Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων [mg/L]	16,9
Ολικό N Εκροής [mg/L]	4,84
Απομάκρυνση Ολικού N [mg/L]	71,4%

Ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT) στην βιολογική επεξεργασία υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

$$SRT = \frac{\sum_i (V_i \times MLSS_i)}{TSS_{\text{ΙΛΥΟΣ}} \times Q_{\text{ΠΕΡ.ΙΛΥΟΣ}}} = 83,2 \text{ ημέρες}$$

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η συγκέντρωση των MLSS και MLVSS στους αντιδραστήρες της βιολογικής επεξεργασίας. Όπως φαίνεται η συγκέντρωση των MLSS στους βιολογικούς αντιδραστήρες κυμαίνεται μεταξύ 3-4 g/L ενώ στην δεξαμενή των μεμβρανών είναι υψηλότερη (6 g/L). Ο λόγος MLVSS/MLSS στον αντιδραστήρα UF MBR είναι 0,6. Ο λόγος αυτός είναι σημαντικά χαμηλότερος από τους τυπικούς λόγους MLVSS/MLSS που παρατηρούνται σε αστικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) ωστόσο είναι αναμενόμενος σε ΕΕΛ που επεξεργάζονται πετροχημικά υγρά απόβλητα.



Σχήμα 4.29: MLSS και MLVSS.

Υπολογισμός Υδραυλικού Χρόνου παραμονής

$HRT = V/Q$ (V: όγκος αντιδραστήρα, Q: εισερχόμενο ρεύμα)

Για την πρώτη ανοξική δεξαμενή:

$$HRT_1 = \frac{V_{\text{ανοξικής 1}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{0,73 \text{ m}^3}{19,7 \text{ m}^3/\text{d}} = 0,037 \text{ d}$$

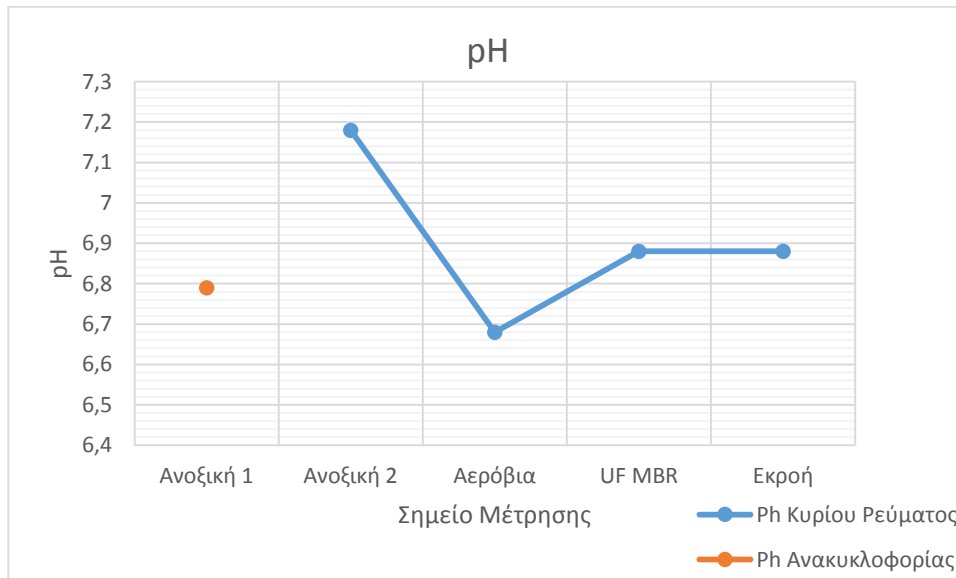
$$HRT_2 = \frac{V_{\text{ανοξικής 2}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{0,73 \text{ m}^3}{26,3 \text{ m}^3/\text{d}} = 0,028 \text{ d}$$

$$HRT_3 = \frac{V_{\text{αερόβιας}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{2,21 \text{ m}^3}{26,31 \text{ m}^3/\text{d}} = 0,083 \text{ d}$$

$$HRT_4 = \frac{V_{\text{MBR}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{0,54 \text{ m}^3}{13,15 \text{ m}^3/\text{d}} = 0,041 \text{ d}$$

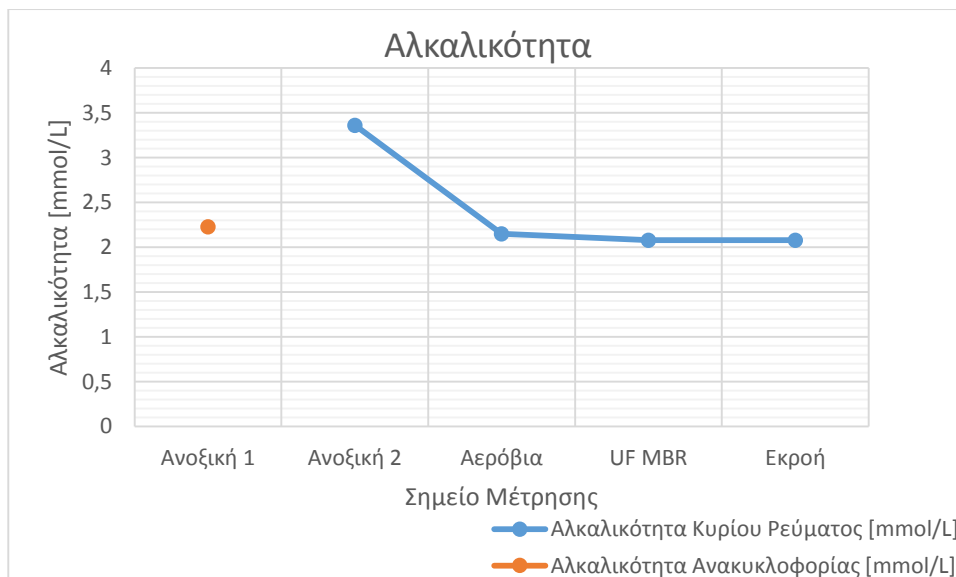
$$HRT_{\text{ολικός}} = HRT_1 + HRT_2 + HRT_3 + HRT_4 = 0,189 \text{ d}$$

Η διακύμανση του pH στους αντιδραστήρες και την εκροή της βιολογικής επεξεργασίας παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα. Όπως φαίνεται οι αερόβιες διεργασίες φαίνεται να μειώνουν το pH των υγρών αποβλήτων, ενώ η ανοξικές διεργασίες φαίνεται πως το αυξάνουν. Αυτό είναι λογικό καθώς κατά την νιτροποίηση καταναλώνεται αλκαλικότητα και επομένως μειώνεται το pH ενώ κατά την απονιτροποίηση ανακτάται μέρος της αλκαλικότητας και επομένως αυξάνεται το pH.



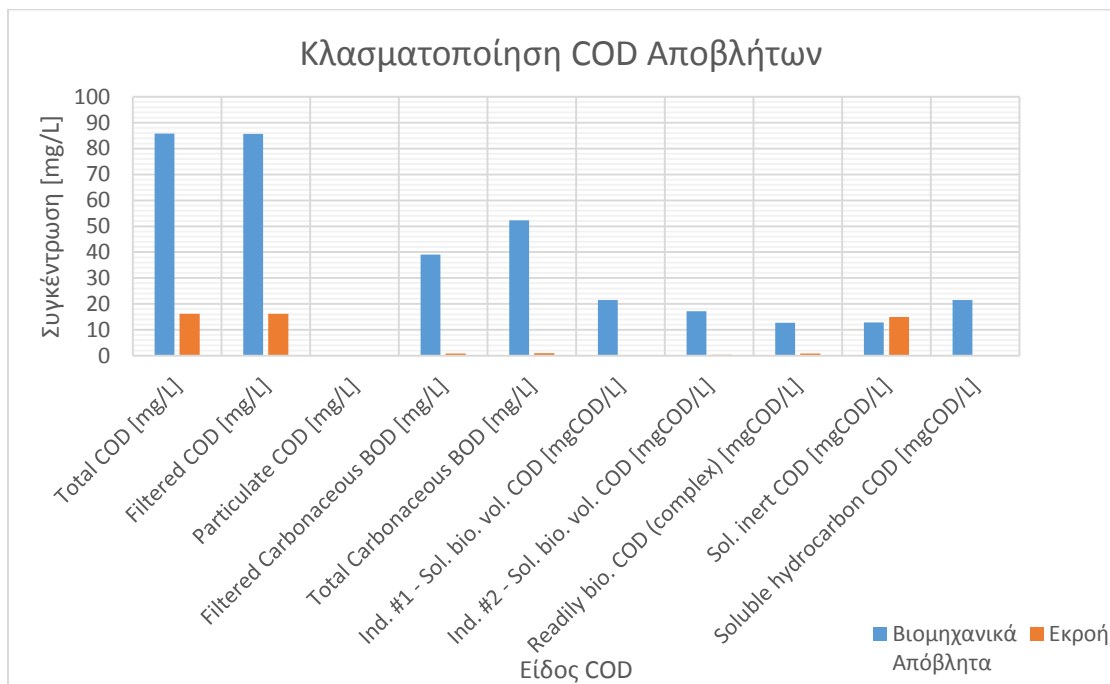
Σχήμα 4.30: Μεταβολή pH.

Αντίστοιχα η αλκαλικότητα των αποβλήτων μειώνεται κατά τις αερόβιες διεργασίες και αυξάνεται λίγο κατά τις ανοξικές - αναερόβιες, όπως φαίνεται και στο ακόλουθο διάγραμμα.



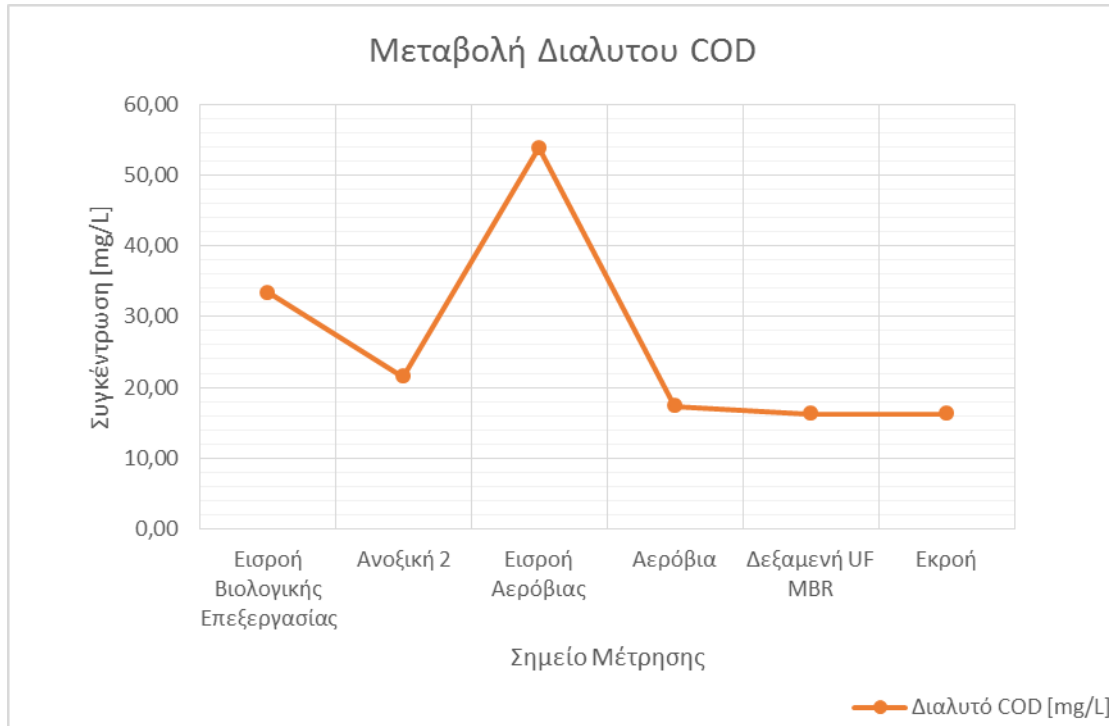
Σχήμα 4.31: Μεταβολή αλκαλικότητας.

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του COD των υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά απόβλητα, το COD βρίσκεται κυρίως σε διαλυμένη μορφή, ενώ υπάρχουν σημαντικές ποσότητες δυνητικών αναστολέων των διεργασιών όπως φαινόλες (Ind.#1) και βενζόλια (Ind.#2). Το ευκολοδιασπάσιμο COD όπως και το διαλυμένο αδρανές COD αντιστοιχούν περίπου στο 15% του ολικού COD των βιομηχανικών αποβλήτων ενώ ένα 25% αντιστοιχεί σε διαλυμένο COD υδρογονανθράκων. Σε κάθε περίπτωση από την κλασματοποίηση του COD της εκροής φαίνεται ότι πληρούνται τα όρια εκροής για διυλιστηριακές εγκαταστάσεις κατά Diya'uddeen et al. (2011) (ολικό COD= 16,23mg/L < 100 mg/L). Το ολικό COD της εκροής είναι αποκλειστικά διαλυμένο COD καθώς το σωματιδιακό κατακρατείται από τις μεμβράνες και ανακυκλοφορείται μαζί με την ιλύ στην βιολογική επεξεργασία.



Σχήμα 4.32: Κλασματοποίηση COD.

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του διαλυτού COD στη γραμμή των υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα το διαλυτό COD μειώνεται σταδιακά στον ανοξικό αντιδραστήρα όμως πριν τον αερόβιο προστίθεται οξικό οξύ στο ρεύμα εξόδου της ανοξικής 2, η αυξημένη συγκέντρωση διαλυτού COD στην είσοδο του αερόβιου αντιδραστήρα μειώνεται πολύ λόγω της κατανάλωσης του από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς. Στην δεξαμενή MBR έχει καταναλωθεί όλο το βιοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο.

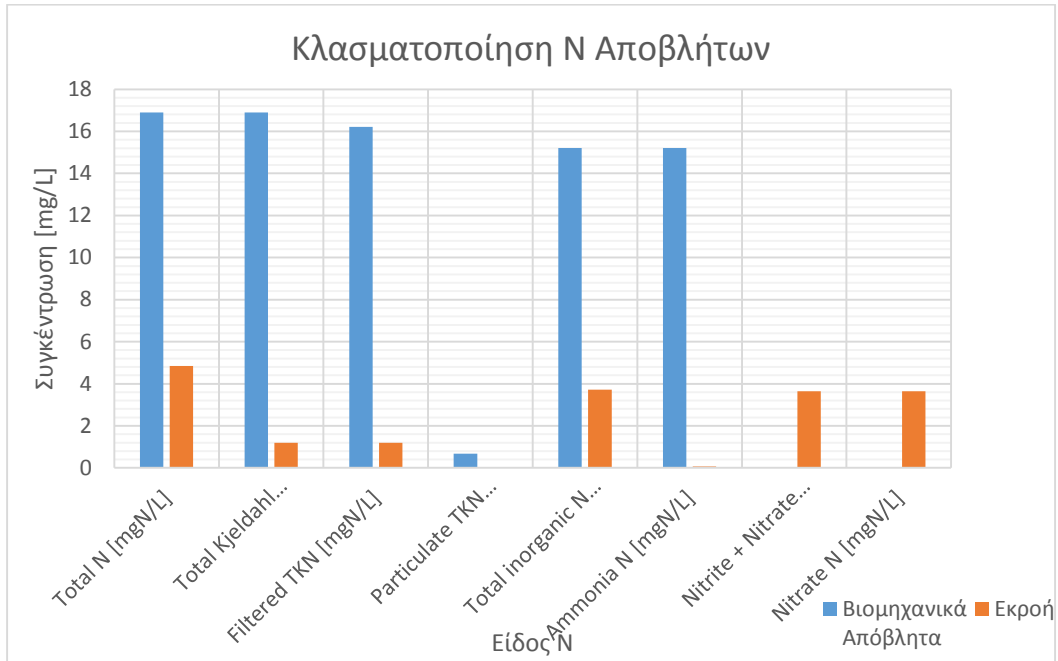


Σχήμα 4.33: Μεταβολή Διαλυτού COD.

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του αζώτου των υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά απόβλητα, το άζωτο βρίσκεται κυρίως σε διαλυμένη μορφή. Το άζωτο στα βιομηχανικά απόβλητα είναι κατά κύριο λόγο αμμωνιακό. Οι συγκεντρώσεις του αμμωνιακού αζώτου στην τελική εκροή δείχνουν ότι πληρούνται τα όρια εκροής για διυλιστηριακές εγκαταστάσεις κατά Diya'uddeen et al. (2011) (αμμωνιακό N= 0,07mg/L < 15 mg/L). Το ολικό άζωτο της εκροής είναι κυρίως νιτρικό άζωτο και δευτερευόντως διαλυτό αδρανές άζωτο.

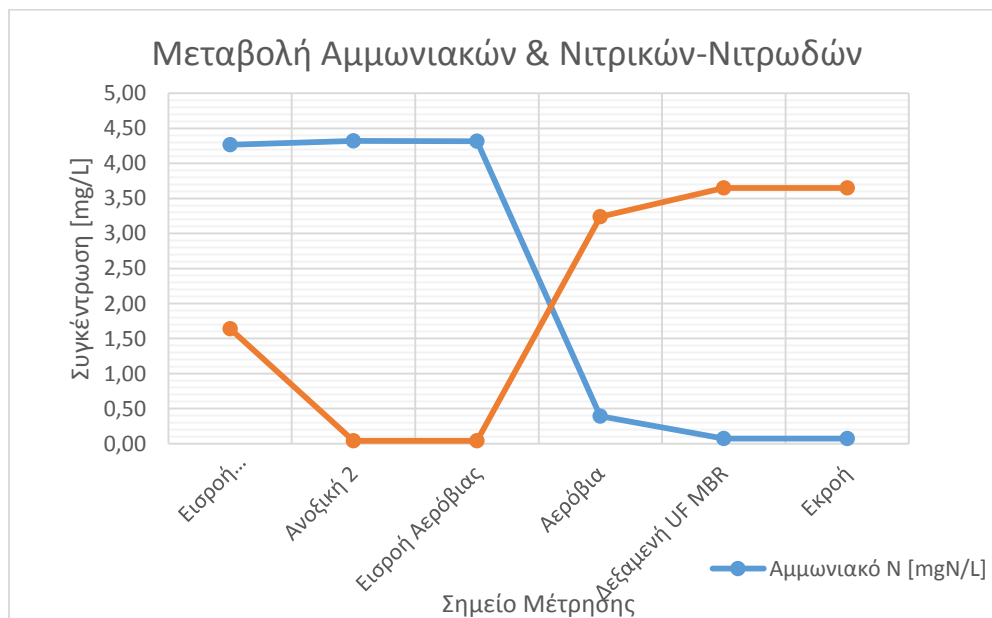
Πίνακας 4.19 : Συγκεντρώσεις κλασμάτων αζώτου

Σημείο Μέτρησης	Ολικό N [mgN/L]	Διαλυτό TKN [mgN/L]	Αμμωνιακά [mgN/L]	Νιτρώδη [mgN/L]	Νιτρικά [mgN/L]
Βιομηχανικά Απόβλητα	16,9	16,22	15,21	0	0
Ανοξική 1	232,23	1,47	0,6	0,09	2,1
Ανοξική 2	176,56	5,2	4,32	0	0,04
Αερόβια	176,42	1,47	0,39	0,1	3,14
MBR	4,84	1,19	0,07	0,02	3,64
Εκροή	4,84	1,19	0,07	0,02	3,64



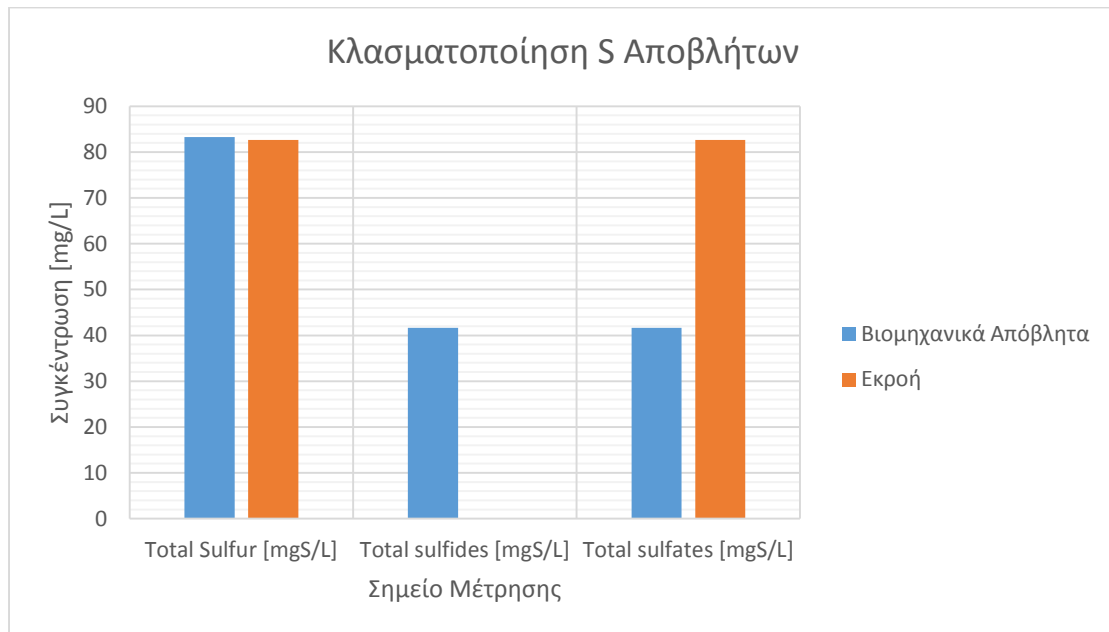
Σχήμα 4.34: Κλασματοποίηση Αζώτου.

Από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου καθώς και του νιτρικού - νιτρώδους αζώτου στους βιολογικούς φαίνεται ότι επιτελείται η διεργασία της νιτροποίησης τόσο στην αερόβια όσο και στην δεξαμενή των μεμβρανών. Η συνολική μείωση του αμμωνιακού αζώτου σε αερόβια και UF MBR φτάνει το 98%. Επίσης είναι εμφανής και η απονιτροποίηση που λαμβάνει χώρα στην ανοξική 2.



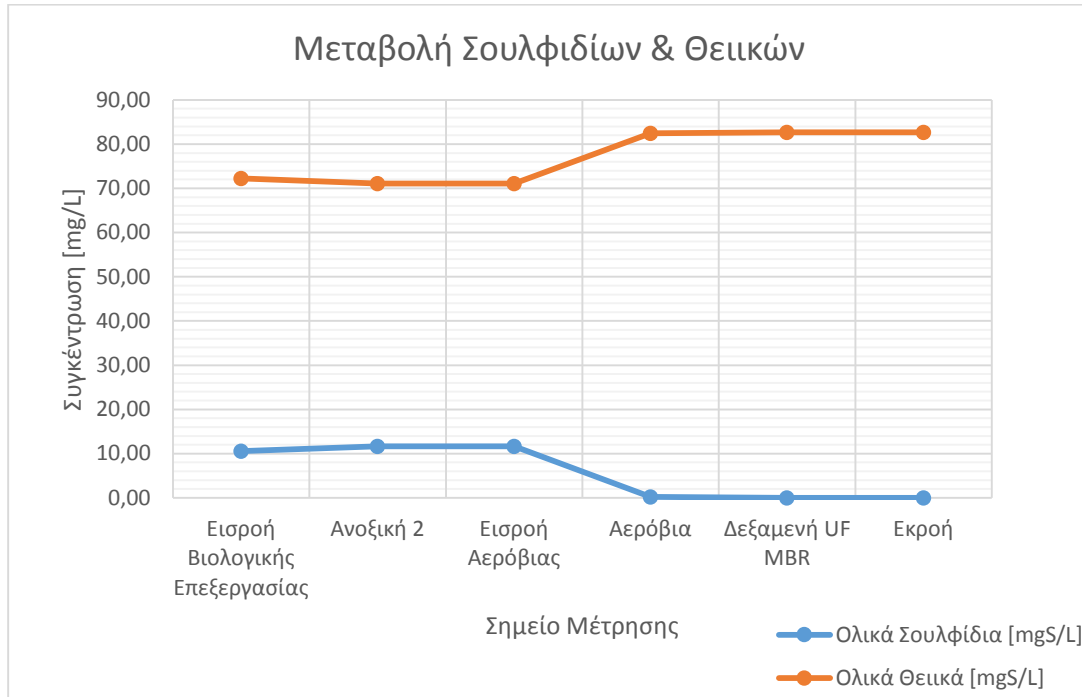
Σχήμα 4.35: Μεταβολή Αμμωνιακών και Νιτρωδών – Νιτρικών.

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του θείου των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων και της επεξεργασμένης εκροής. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά απόβλητα, το θείο βρίσκεται τόσο υπό την μορφή σουλφιδίων όσο και υπό την μορφή θεικών. Σε κάθε περίπτωση από την κλασματοποίηση του θείου της εκροής φαίνεται ότι πληρούνται τα όρια εκροής για διυλιστηριακές εγκαταστάσεις κατά Diya'uddeen et al. (2011) (σουλφίδια= $0,01\text{mg/L} < 1\text{ mg/L}$). Το ολικό S της εκροής είναι αποκλειστικά θεικό.



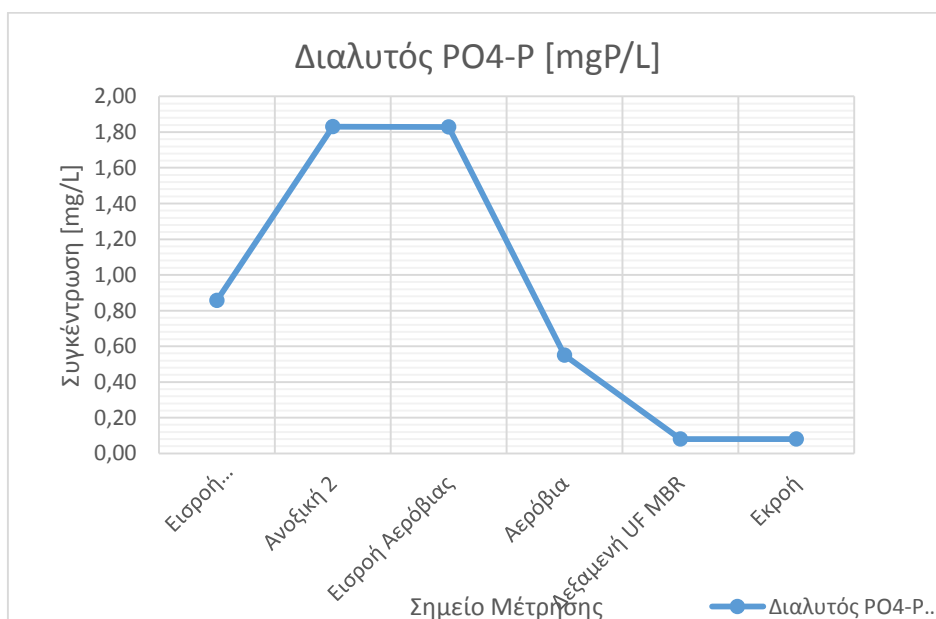
Σχήμα 4.36: Κλασματοποίηση Θείου υγρών αποβλήτων.

Η οξείδωση των σουλφιδίων προς θειικά στη γραμμή των υγρών αποβλήτων πραγματοποιείται στον αερόβιο βιολογικό αντιδραστήρα και αποτυπώνεται στο ακόλουθο διάγραμμα. Η οξείδωση πραγματοποιείται αποκλειστικά στην αερόβια δεξαμενή από τα θειο-οξειδωτικά βακτήρια. Τα θειο-οξειδωτικά βακτήρια χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία εφαρμογών για την μείωση της συγκέντρωσης του υδροθείου (H_2S). Στην ανοξική 2 παρατηρείται μια μικρή αύξηση των σουλφιδίων πιθανόν λόγω των σχετικά αναερόβιων συνθηκών που προκαλούν την δράση των θειο-αναγωγικών βακτηρίων. Οι αναερόβιες συνθήκες δημιουργούνται λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων νιτρικών στην δεξαμενή. Στην αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων θεικών παράγεται υδρόθειο από τα θειο-αναγωγικά βακτήρια. Το υδρόθειο είναι τοξικό για τον φυτικό και τον ζωικό ιστό. Έτσι η χρήση των SOB είναι ιδιαίτερα σημαντική για την μετατροπή των σουλφιδίων σε στοιχειακό θείο. Γενικότερα η οξείδωση του θείου είναι μια διεργασία μέσω της οποίας οι μικροοργανισμοί μετατρέπουν το υδρόθειο (H_2S) σε στοιχειακό θείο (S_0) ή θεικό (SO_4^{2-}), με μερική οξείδωση. Αντί του υδροθείου και άλλες ενώσεις όπως τα θειοθειικά ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) και το τετραθειικό ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) μπορούν να μετατραπούν σε θεικό. Σε κάθε περίπτωση το επίπεδο της οξείδωσης είναι άμεσα εξαρτώμενο από την συγκέντρωση του οξυγόνου. [20],[16]



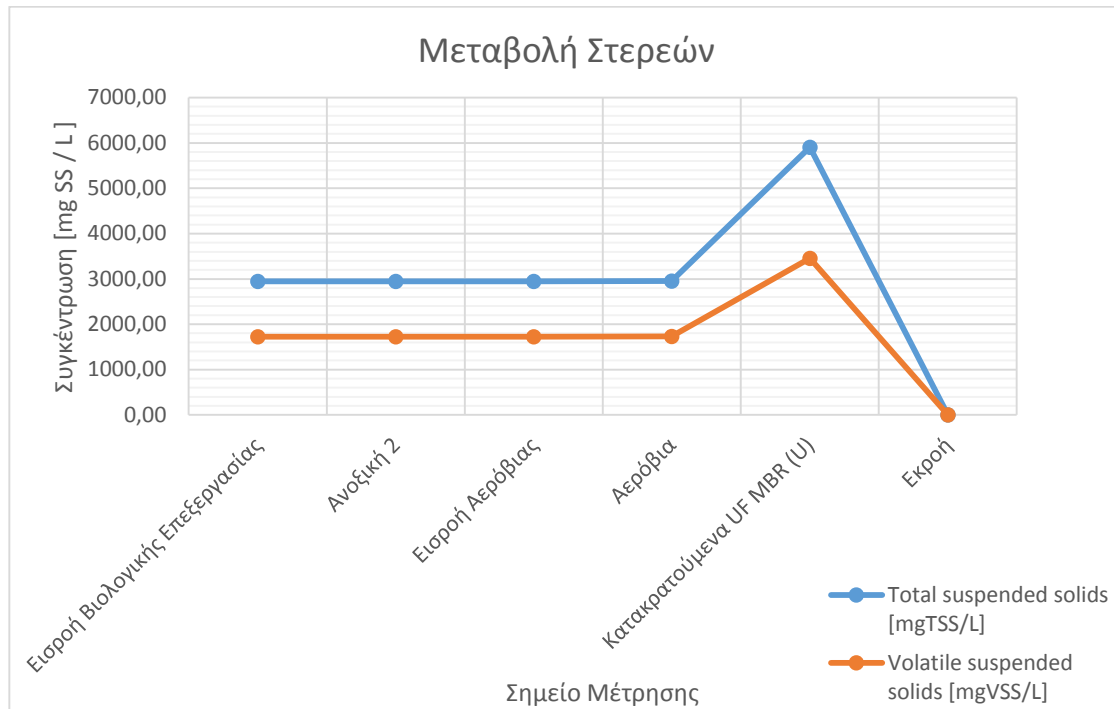
Σχήμα 4.37: Μεταβολή Σουλφιδίων και Θεικών.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου PO_4 φωσφόρου απεικονίζεται στο επόμενο διάγραμμα. Διαπιστώνεται μια σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης φωσφορικού φωσφόρου στην ανοξική 2 που ερμηνεύεται ως αποτέλεσμα της δράσης πολύ-φωσφορικών βακτηρίων, που δρουν λόγω των σχετικά αναερόβιων συνθηκών που υφίστανται στην εν λόγω δεξαμενή. Αντίστοιχα στην αερόβια δεξαμενή παρατηρείται μείωση του φωσφορικού φωσφόρου γιατί τα πολυφωσφορικά βακτήρια δεσμεύουν πάλι τα φωσφορικά για να τα χρησιμοποιήσουν εκ νέου στις αναερόβιες συνθήκες για δέσμευση ευκολοδιασπάσιμο COD. Παρότι η μονάδα δεν έχει σχεδιασθεί για τη βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου, εντούτοις επιτελείται σημαντική απομάκρυνση φωσφόρου λόγω της πολύ μικρής συγκέντρωσης νιτρικών στους ανοξικούς αντιδραστήρες.



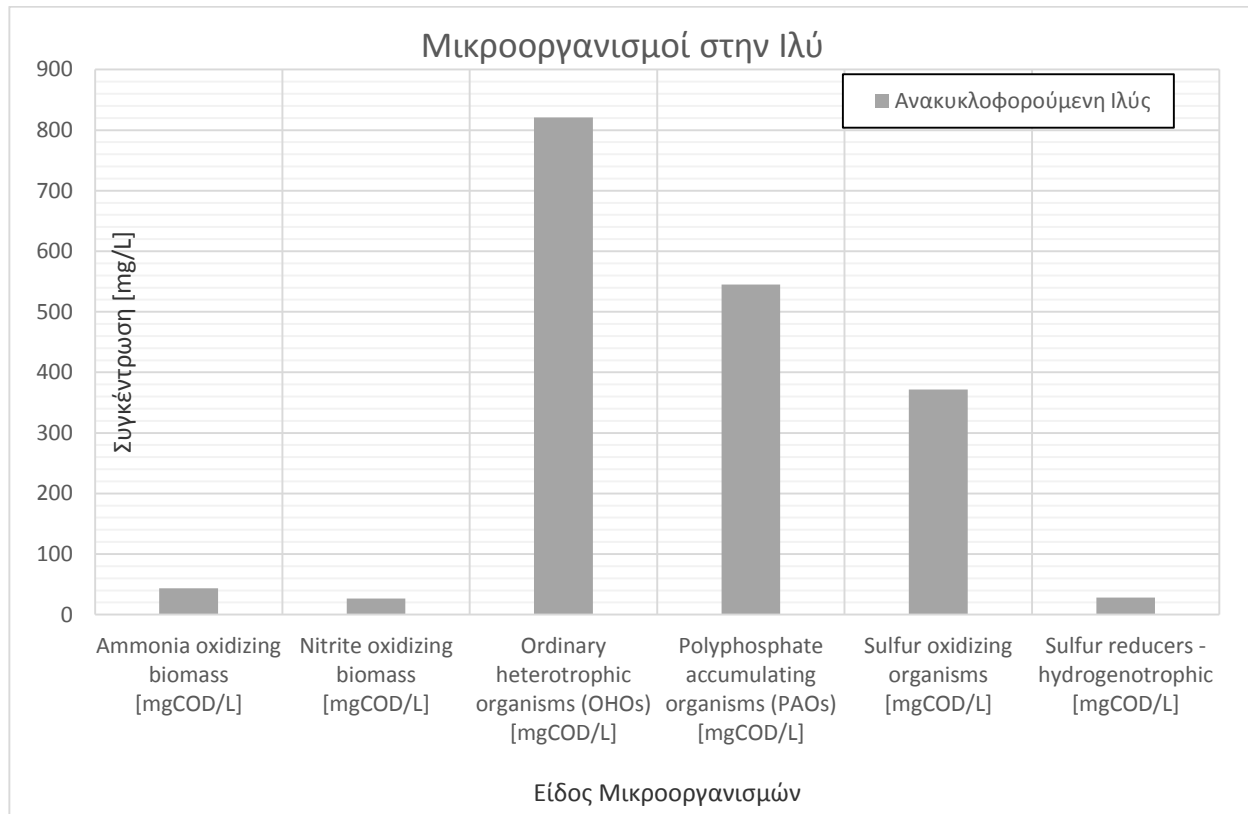
Σχήμα 4.38: Μεταβολή Διαλυτού PO_4 .

Από την μεταβολή των στερεών του κυρίου ρεύματος επεξεργασίας (όχι στην ανακυκλοφορία), η οποία απεικονίζεται στο ακόλουθο διάγραμμα, παρατηρείται ουσιαστικά μια μικρή μόνο αύξηση των VSS λόγω της ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Η μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης VSS και TSS οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στην κατακράτηση των σωματιδίων από τις μεμβράνες στην δεξαμενή UF MBR (100% συγκράτηση στερεών) που προκαλεί συσσώρευση στερεών στην δεξαμενή μεμβρανών.



Σχήμα 4.39: Μεταβολή Στερεών Κυρίου Ρεύματος.

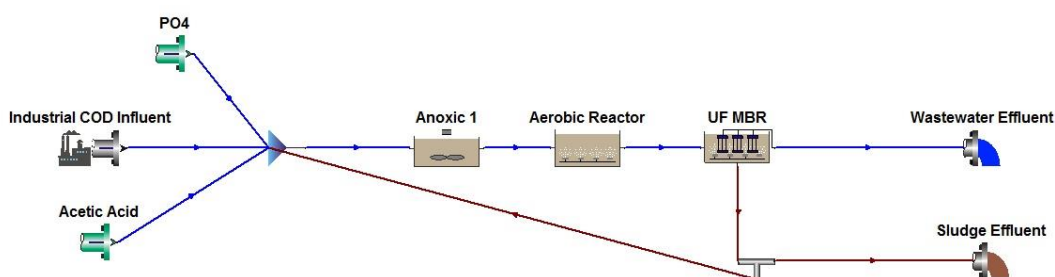
Τέλος παρουσιάζεται η σύσταση της βιομάζας στην ιλύ. Κατά κύριο λόγο εντοπίζονται πολυφωσφορικά βακτήρια δευτερευόντως θειο-οξειδωτικά βακτήρια και ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί και ορισμένοι θειο-αναγωγικά βακτήρια. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις υπάρχουν και αμμωνιο-οξειδωτικά βακτήρια και νιτρωδο-οξειδωτικά βακτήρια. Τα υπόλοιπα είδη μικροοργανισμών υπάρχουν επίσης σε σχεδόν αμελητέες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 4.40: Μικροοργανισμοί Ιλύος.

4.4. Σενάριο 4

Στην τέταρτη προσομοίωση η διαρρύθμιση της πιλοτικής εγκατάστασης προβλέπει είσοδο των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων μαζί με τις ποσότητες PO₄ και οξικού οξέως στην πρώτη ανοξική δεξαμενή. Στην συνέχεια η ροή των υγρών αποβλήτων οδεύει στην αερόβια δεξαμενή και ακολούθως στην δεξαμενή μεμβρανών MBR. Στον βιοαντιδραστήρα MBR κατακρατώνται τα στερεά και η ιλύς που δημιουργείται ανακυκλοφορεί κατά κύριο λόγο πίσω στην ανοξική δεξαμενή. Σε ένα μικρό ποσοστό της ιλύς απομακρύνεται ως περίσσεια από το σύστημα. Χαρακτηριστικό αυτής της διαμόρφωσης είναι η απουσία εσωτερικής ανακυκλοφορίας μετά την αερόβια δεξαμενή και η απουσία δεύτερης ανοξικής δεξαμενής.



Σχήμα 4.41 : Τέταρτη διάταξη πιλοτικής εγκατάστασης Porto Marghera.

Ακολουθεί ο πίνακας με τα χαρακτηριστικά των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων που εισέρχονται στην εγκατάσταση επεξεργασίας:

Πίνακας 4.20 : Χαρακτηριστικά ποιότητας εισερχόμενων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων στην πιλοτική εγκατάσταση.

Χαρακτηριστικό Υγρών Αποβλήτων	Εισερχόμενα Βιομηχανικά Αποβλητα
Ολικό COD [mgCOD/L]	101,7
Total Kjeldahl Nitrogen [mgN/L]	10
Ολικό N [mgN/L]	11,6
pH	9,3
TSS [mgSS/L]	10,1
VSS [mgSS/L]	0,09
Ολικός P [mgP/L]	0,2
PO4-P [mgP/L]	0,1
Ολικό S [mgS/L]	41
Σουλφίδια [mgS/L]	20,5
Θειικά [mgS/L]	20,5

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα λειτουργικά στοιχεία της 4^{ης} πιλοτικής λειτουργίας :

Πίνακας 4.21: Λειτουργικά στοιχεία τέταρτης διάταξης.

Λειτουργικά Χαρακτηριστικά	Ανοξική 1	Αερόβια	Δεξαμενή MBR
MLSS [mg/L]	4161,29	4237,67	8470,55
MLVSS [mg/L]	2511,07	2557,16	5111,42
DO [mg/L]	0	2	6
pH	7,4	7	7,2
HRT [h]	1,87	5,65	0,7

Στον επόμενο πίνακα απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά της εκροής :

Πίνακας 4.22 : Ποιοτικά χαρακτηριστικά εκροής.

Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων	Εκροή
Ολικό COD [mgCOD/L]	24,78
Total Kjeldahl Nitrogen [mgN/L]	1,09
Ολικό N [mgN/L]	4,08
pH	7,2
TSS [mgSS/L]	0
VSS [mgSS/L]	0
Ολικός P [mgP/L]	0,05
PO4-P [mgP/L]	0,05
Ολικό S [mgS/L]	40,53
Σουλφίδια [mgS/L]	0
Θειικά [mgS/L]	40,53

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του ολικού COD ως προς τα εισερχόμενα βιομηχανικά απόβλητα:

Πίνακας 4.23: Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού COD (%).

Ολικό COD Εισερχόμενων Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων[mg/L]	101,7
Ολικό COD Εκροής [mg/L]	24,78
Απομάκρυνση Ολικού COD [mg/L]	75,6%

Ενώ η ποσοστιαία απομάκρυνση του ολικού αζώτου ως προς τα εισερχόμενα βιομηχανικά απόβλητα:

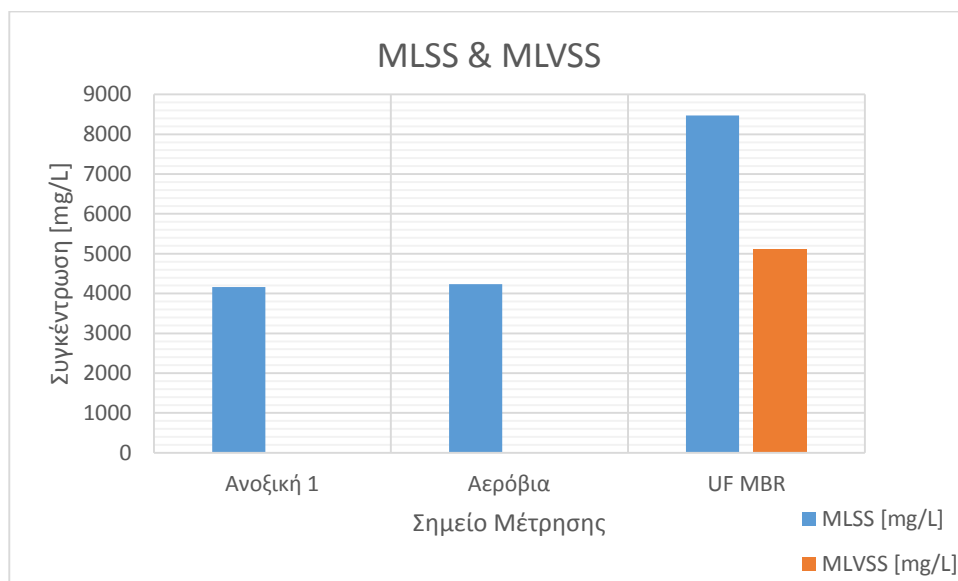
Πίνακας 4.24 : Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού N (%).

Ολικό N Εισερχόμενων Βιομηχανικών Αποβλήτων [mg/L]	11,6
Ολικό N Εκροής [mg/L]	4,08
Απομάκρυνση Ολικού N [mg/L]	64,8%

Ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT) στην βιολογική επεξεργασία υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

$$SRT = \frac{\sum_i (V_i \times MLSS_i)}{TSS_{\text{ΙΛΥΟΣ}} \times Q_{\text{ΠΕΡ.ΙΛΥΟΣ}}} = 100,2 \text{ ημέρες}$$

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η συγκέντρωση των MLSS και MLVSS στους αντιδραστήρες της βιολογικής επεξεργασίας. Όπως φαίνεται η συγκέντρωση των MLSS στους βιολογικούς αντιδραστήρες είναι περίπου 4 g/L ενώ στην δεξαμενή των μεμβρανών είναι υψηλότερη (8,5 g/L). Ο λόγος MLVSS/MLSS στον αντιδραστήρα UF MBR είναι 0,6. Ο λόγος αυτός είναι σημαντικά χαμηλότερος από τους τυπικούς λόγους MLVSS/MLSS που παρατηρούνται σε αστικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) ωστόσο είναι αναμενόμενος σε ΕΕΛ που επεξεργάζονται πετροχημικά υγρά απόβλητα.



Σχήμα 4.42: MLSS και MLVSS.

Υπολογισμός Υδραυλικού Χρόνου παραμονής

$HRT = V/Q$ (V: όγκος αντιδραστήρα, Q: εισερχόμενο ρεύμα)

Για την πρώτη ανοξική δεξαμενή:

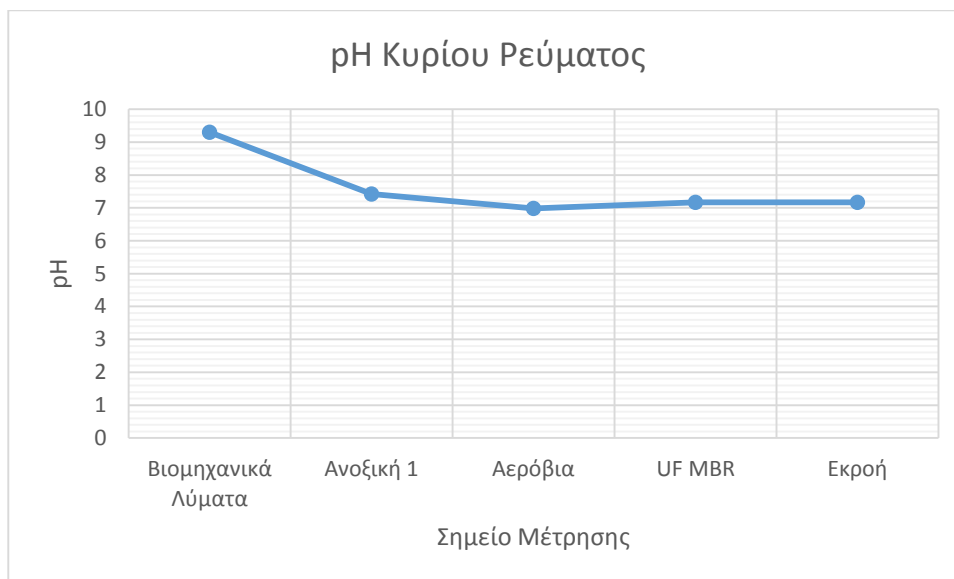
$$HRT_1 = \frac{V_{\text{ανοξικής 1}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{0,73 \text{ m}^3}{9,38 \text{ m}^3/d} = 0,078 \text{ d}$$

$$HRT_2 = \frac{V_{\text{αερόβιας}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{2,21 \text{ m}^3}{9,38 \text{ m}^3/d} = 0,236 \text{ d}$$

$$HRT_3 = \frac{V_{\text{MBR}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{0,54 \text{ m}^3}{9,38 \text{ m}^3/d} = 0,058 \text{ d}$$

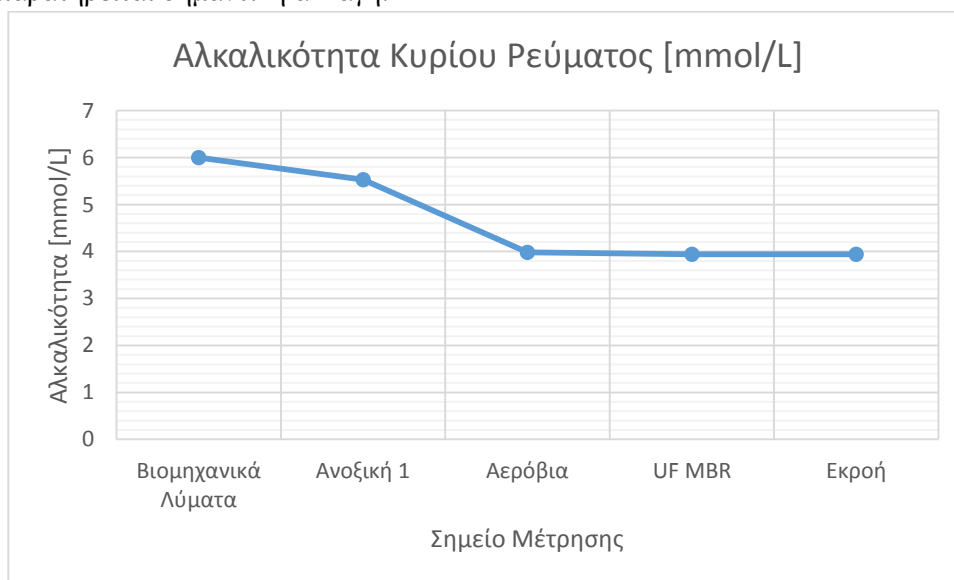
$$HRT_{\text{ολικός}} = HRT_1 + HRT_2 + HRT_3 = 0,372 \text{ d}$$

Η διακύμανση του pH στους αντιδραστήρες και την εκροή της βιολογικής επεξεργασίας παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα. Παρατηρείται μια αρχική μείωση στο pH στην ανοξική 1 πιθανόν γιατί δημιουργούνται αναερόβιες συνθήκες σε αυτήν, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης νιτρικών στην είσοδο της δεξαμενής. Γενικότερα το pH παρουσιάζεται σχετικά σταθερό σε αυτή την περίπτωση.



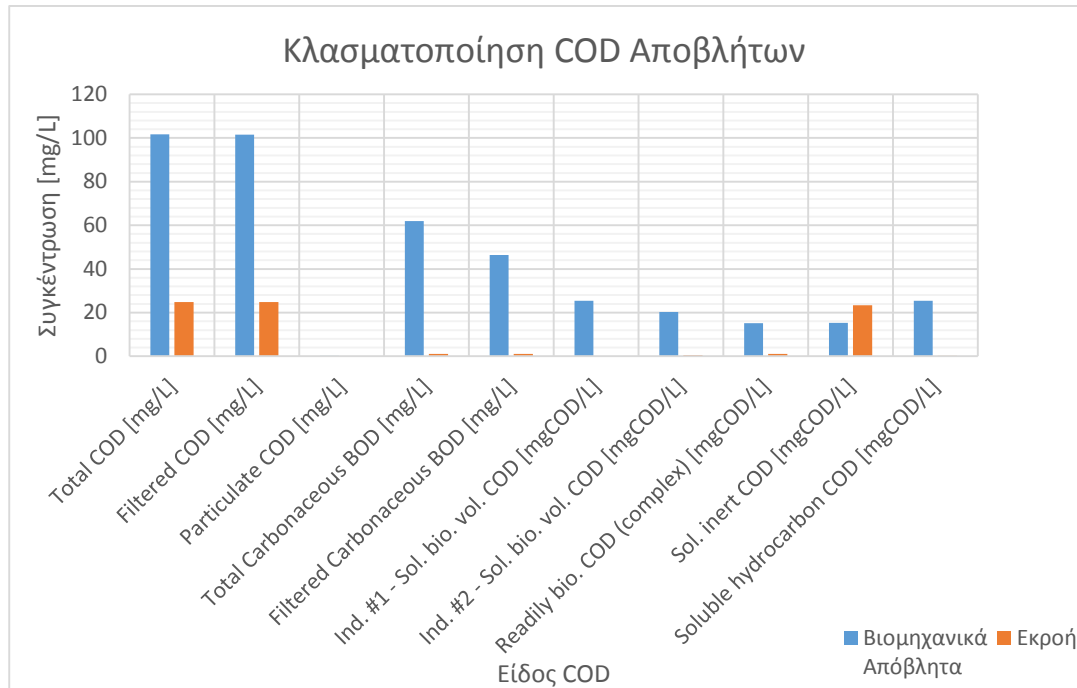
Σχήμα 4.43: Μεταβολή pH.

Αντίστοιχα η αλκαλικότητα των αποβλήτων μειώνεται κατά την ροή του ρεύματος επεξεργασίας. Μικρή μείωση παρατηρείται στην ανοξική 1 και σημαντική μείωση στην αερόβια δεξαμενή. Στην δεξαμενή UF MBR δεν παρατηρείται σημαντική αλλαγή.



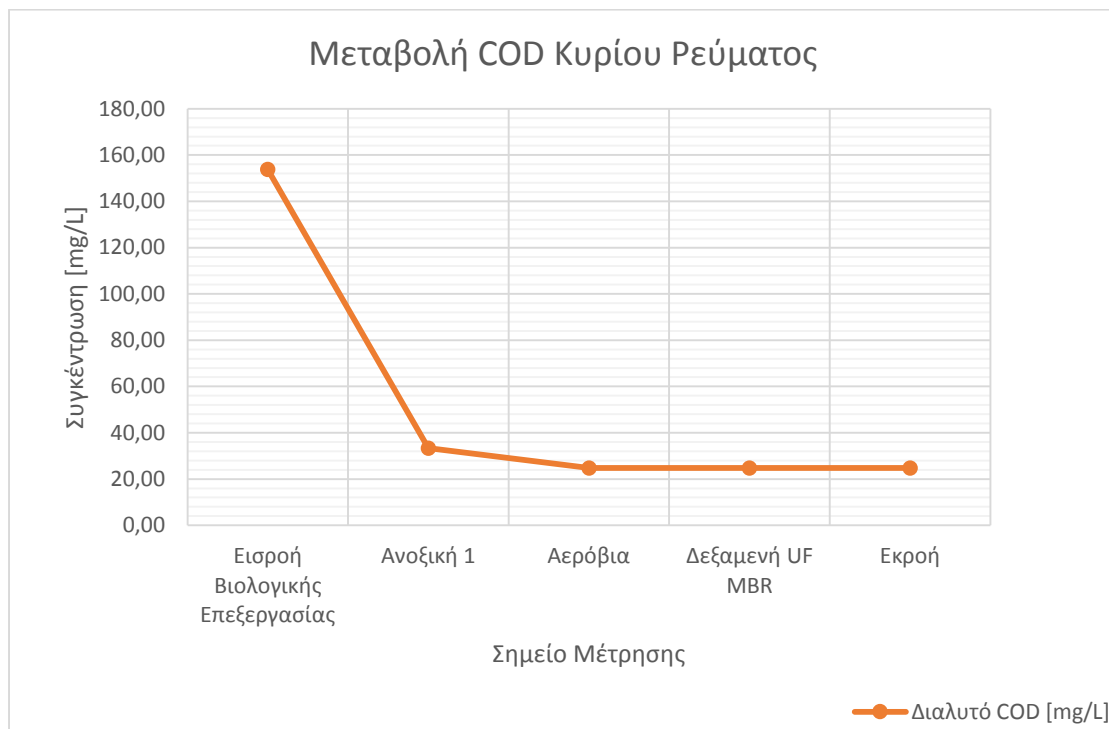
Σχήμα 4.44: Μεταβολή αλκαλικότητας.

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του COD των υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά απόβλητα, το COD βρίσκεται κυρίως σε διαλυμένη μορφή, ενώ υπάρχουν σημαντικές ποσότητες δυνητικών αναστολέων των διεργασιών όπως φαινόλες (Ind.#1) και βενζόλια (Ind.#2). Το ευκολοδιασπάσιμο COD όπως και το διαλυμένο αδρανές COD αντιστοιχούν περίπου στο 15% του ολικού COD των βιομηχανικών αποβλήτων ενώ ένα 25% αντιστοιχεί σε διαλυμένο COD υδρογονανθράκων. Σε κάθε περίπτωση από την κλασματοποίηση του COD της εκροής φαίνεται ότι πληρούνται τα όρια εκροής για διυλιστηριακές εγκαταστάσεις (ολικό COD= 24,78mg/L < 100 mg/L). Το ολικό COD της εκροής είναι αποκλειστικά διαλυμένο COD καθώς το σωματιδιακό κατακρατείται από τις μεμβράνες και ανακυκλοφορείται μαζί με την ιλύ στην βιολογική επεξεργασία.



Σχήμα 4.45: Κλασματοποίηση COD.

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του διαλυτού COD στη γραμμή των υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα το διαλυτό COD μειώνεται σταδιακά από τον ανοξικό στον αερόβιο αντιδραστήρα λόγω της κατανάλωσης του από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς. Στην αερόβια δεξαμενή έχει καταναλωθεί όλο το βιοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο.

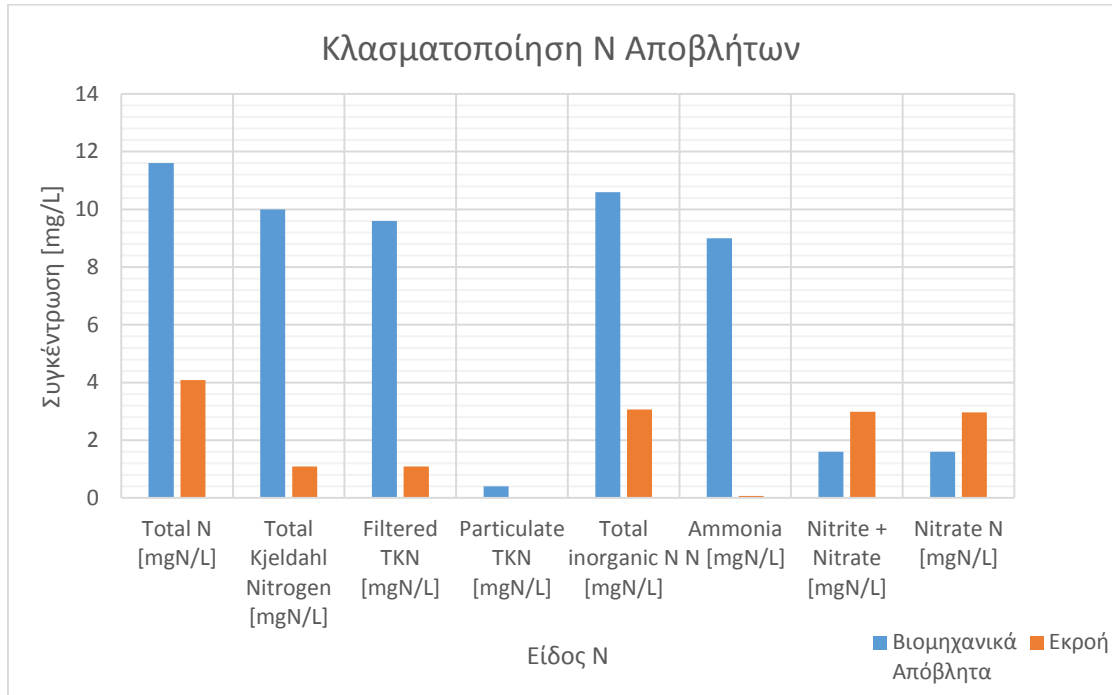


Σχήμα 4.46: Μεταβολή Διαλυτού COD.

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του αζώτου των υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά απόβλητα, το άζωτο βρίσκεται κυρίως σε διαλυμένη μορφή. Το άζωτο στα βιομηχανικά απόβλητα είναι κατά κύριο λόγο αμμωνιακό. Οι συγκεντρώσεις του αμμωνιακού αζώτου στην τελική εκροή δείχνουν ότι πληρούνται τα όρια εκροής για διυλιστηριακές εγκαταστάσεις (αμμωνιακό N= 0,07mg/L < 15 mg/L). Το ολικό άζωτο της εκροής είναι κυρίως νιτρικό άζωτο και δευτερευόντως διαλυτό αδρανές άζωτο.

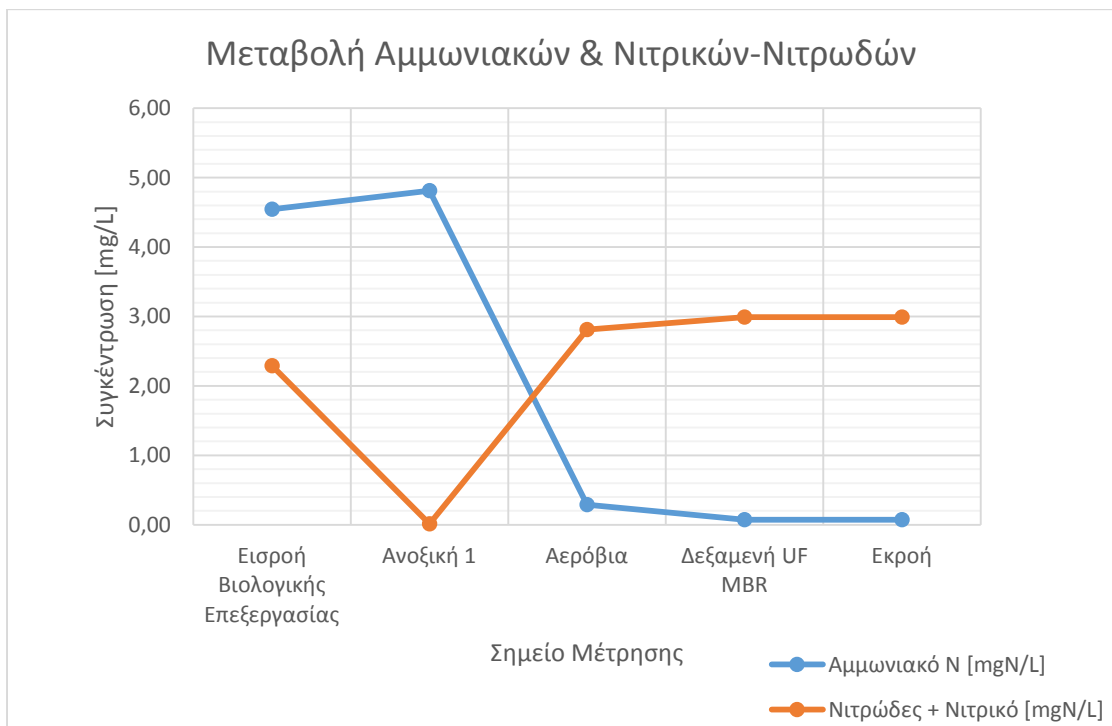
Πίνακας 4.25: Συγκεντρώσεις κλασμάτων αζώτου.

Σημείο Μέτρησης	Ολικό N [mgN/L]	Διαλυτό TKN [mgN/L]	Αμμωνιακά [mgN/L]	Νιτρώδη [mgN/L]	Νιτρικά [mgN/L]
Βιομηχανικά Απόβλητα	11,6	9,6	9	0	1,6
Ανοξική 1	257,75	5,51	4,81	0	0,01
Αερόβια	257,54	1,25	0,29	0,07	2,75
MBR	4,08	1,09	0,07	0,01	2,97
Εκροή	4,08	1,09	0,07	0,01	2,97



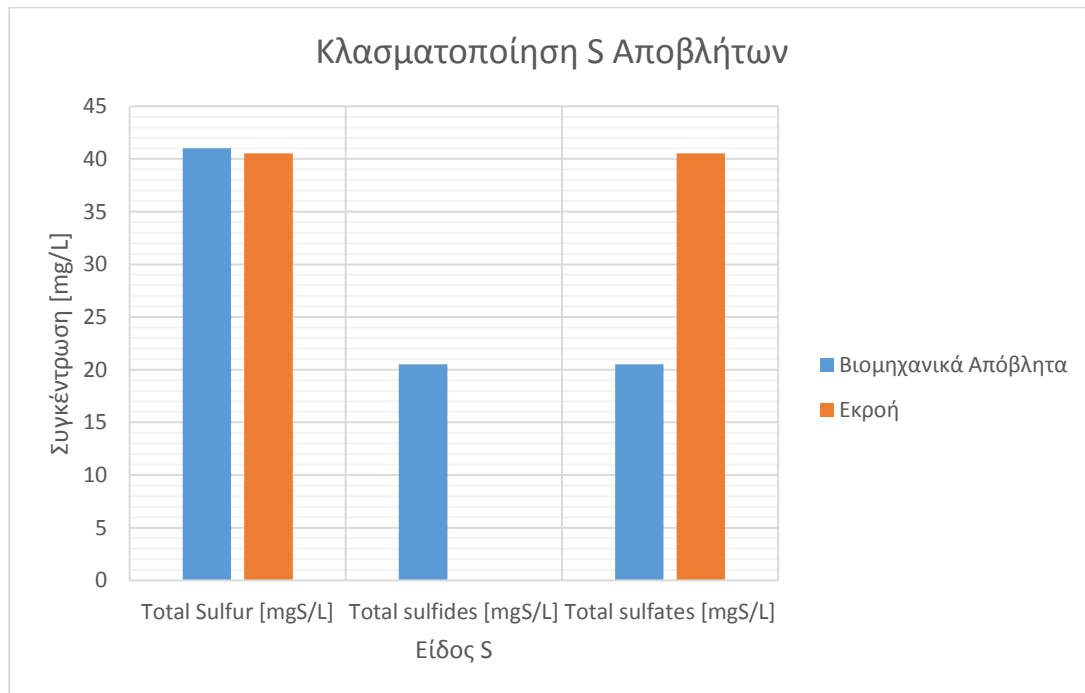
Σχήμα 4.47: Κλασματοποίηση Αζώτου.

Από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου καθώς και του νιτρικού - νιτρώδους αζώτου στους βιολογικούς φαίνεται ότι επιτελείται η διεργασία της νιτροποίησης τόσο στην αερόβια όσο και στην δεξαμενή των μεμβρανών. Η συνολική μείωση του αμμωνιακού αζώτου σε αερόβια και UF MBR φτάνει το 99%.



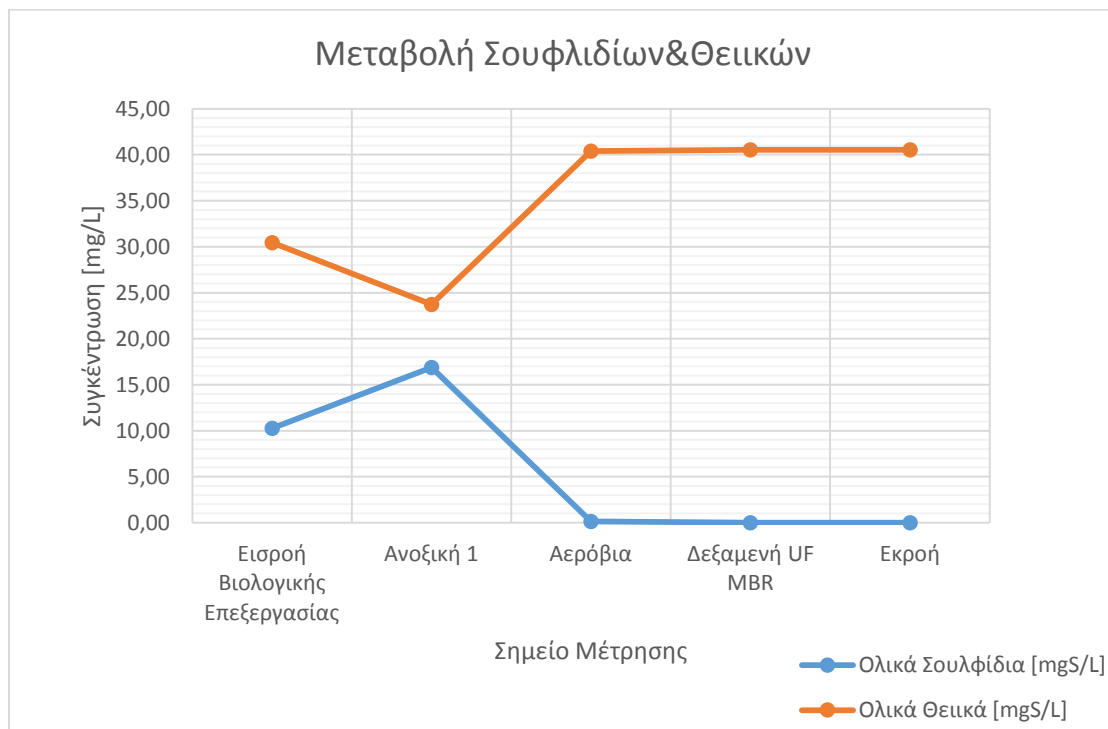
Σχήμα 4.48: Μεταβολή Αμμωνιακών και Νιτρωδών – Νιτρικών.

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του θείου των εισερχόμενων αποβλήτων και της επεξεργασμένης εκροής. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά απόβλητα, το θείο βρίσκεται τόσο υπό την μορφή σουλφιδίων όσο και υπό την μορφή θεικών. Σε κάθε περίπτωση από την κλασματοποίηση του θείου της εκροής φαίνεται ότι πληρούνται τα όρια εκροής για διυλιστηριακές εγκαταστάσεις κατά Diya'uddeen et al. (2011) (σουλφίδια= 0mg/L < 1 mg/L). Το ολικό S της εκροής είναι αποκλειστικά θεικό.



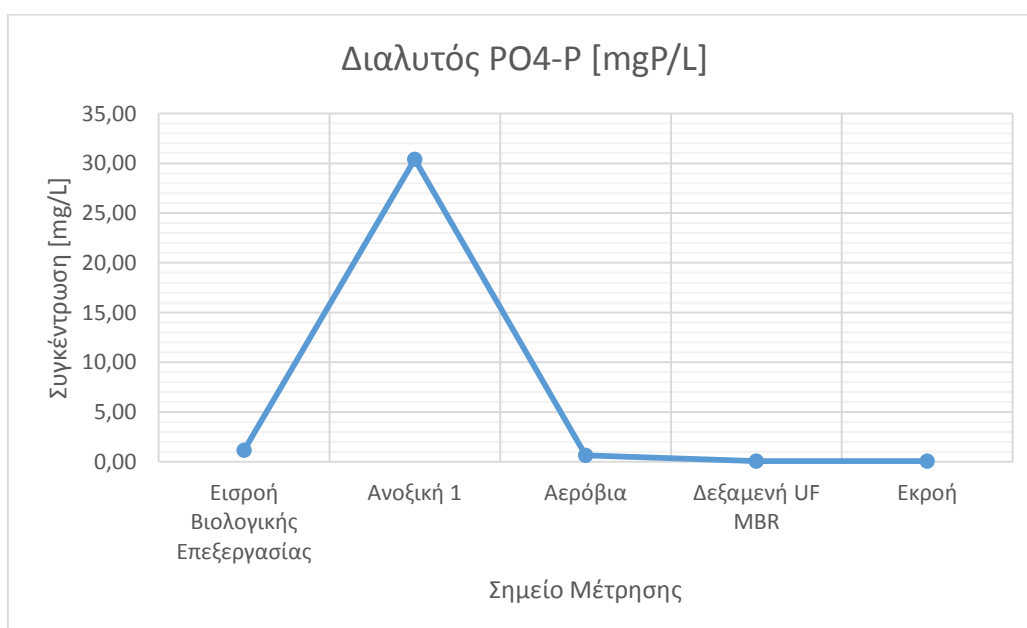
Σχήμα 4.49: Κλασματοποίηση Θείου υγρών αποβλήτων.

Η οξείδωση των σουλφιδίων προς θειικά στη γραμμή των υγρών αποβλήτων πραγματοποιείται στον αερόβιο βιολογικό αντιδραστήρα και αποτυπώνεται στο ακόλουθο διάγραμμα. Η οξείδωση πραγματοποιείται αποκλειστικά στην αερόβια δεξαμενή από τα θειο-οξειδωτικά βακτήρια. Τα θειο-οξειδωτικά βακτήρια χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία εφαρμογών για την μείωση της συγκέντρωσης του υδροθείου (H_2S). Στην ανοξική 2 παρατηρείται μια μικρή αύξηση των σουλφιδίων πιθανόν λόγω των σχετικά αναερόβιων συνθηκών που προκαλούν την δράση των θειο-αναγωγικών βακτηρίων. Οι αναερόβιες συνθήκες δημιουργούνται λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων νιτρικών στην δεξαμενή. Στην αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων θεικών παράγεται υδρόθειο από τα θειο-αναγωγικά βακτήρια. Το υδρόθειο είναι τοξικό για τον φυτικό και τον ζωικό ιστό. Έτσι η χρήση των SOB είναι ιδιαίτερα σημαντική για την μετατροπή των σουλφιδίων σε στοιχειακό θείο. Γενικότερα η οξείδωση του θείου είναι μια διεργασία μέσω της οποίας οι μικροοργανισμοί μετατρέπουν το υδρόθειο (H_2S) σε στοιχειακό θείο (S_0) ή θεικό(SO_4^{2-}), με μερική οξείδωση. Αντί του υδροθείου και άλλες ενώσεις όπως τα θειοθειικά ($S_2O_3^{2-}$) και το τετραθειικό ($S_4O_6^{2-}$) μπορούν να μετατραπούν σε θεικό. Σε κάθε περίπτωση το επίπεδο της οξείδωσης είναι άμεσα εξαρτώμενο από την συγκέντρωση του οξυγόνου.^{[20],[16]}



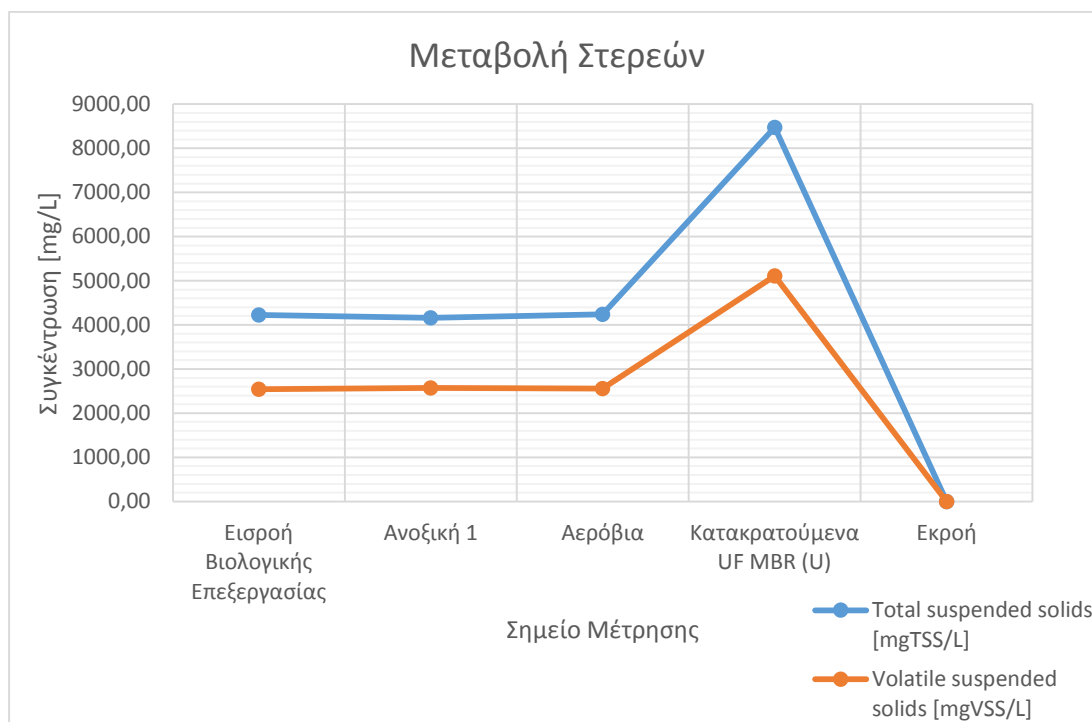
Σχήμα 4.50: Μεταβολή Σουλφιδίων και Θεικών.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου PO_4 φωσφόρου απεικονίζεται στο επόμενο διάγραμμα. Διαπιστώνεται μια σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης φωσφορικού φωσφόρου στην ανοξική που ερμηνεύεται ως αποτέλεσμα της δράσης πολύ-φωσφορικών βακτηρίων, που δρουν λόγω των σχετικά αναερόβιων συνθηκών που υφίστανται στην εν λόγω δεξαμενή. Αντίστοιχα στην αερόβια δεξαμενή παρατηρείται μείωση του φωσφορικού φωσφόρου γιατί τα πολυφωσφορικά βακτήρια δεσμεύουν πάλι τα φωσφορικά για να τα χρησιμοποιήσουν εκ νέου στις αναερόβιες συνθήκες για δέσμευση ευκολοδιασπάσιμου COD. Παρότι η μονάδα δεν έχει σχεδιασθεί για τη βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου, εντούτοις επιτελείται σημαντική απομάκρυνση φωσφόρου λόγω της πολύ μικρής συγκέντρωσης νιτρικών στους ανοξικούς αντιδραστήρες.



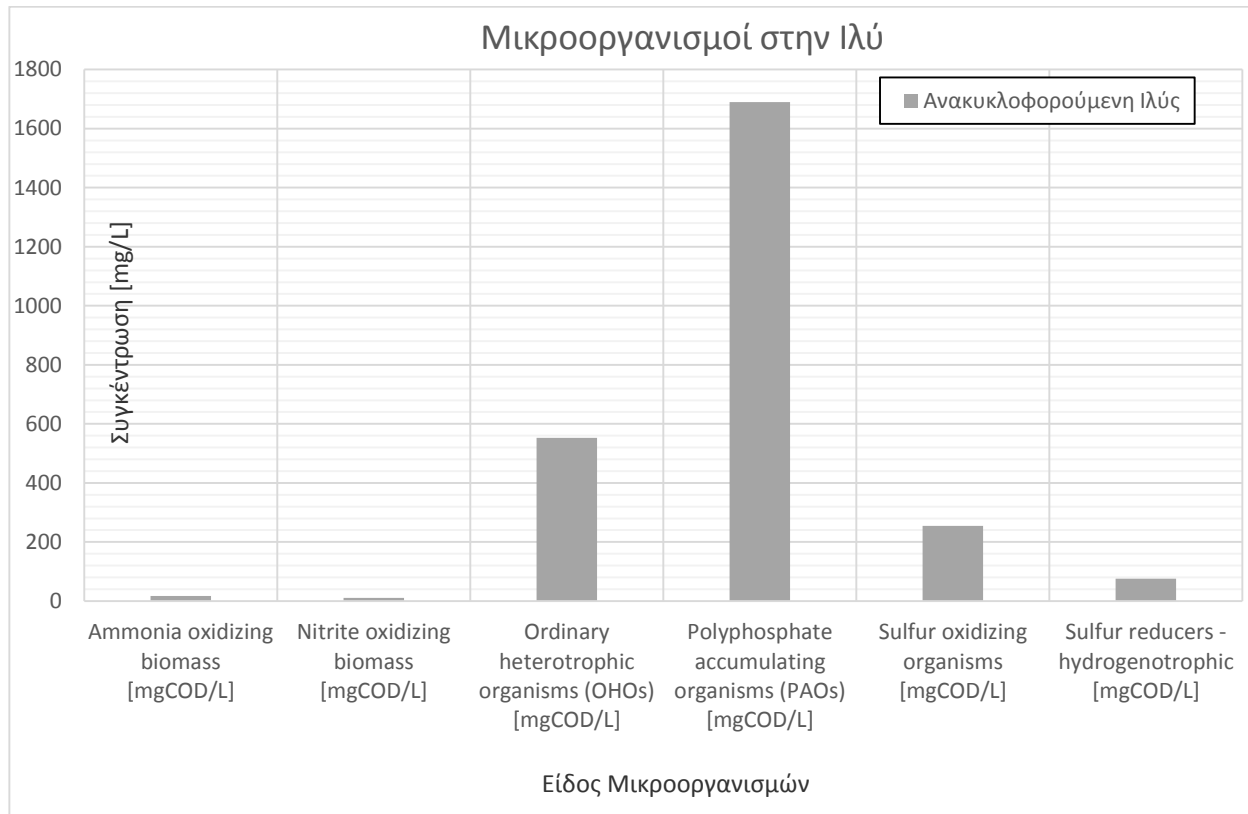
Σχήμα 4.51: Μεταβολή Διαλυτού PO_4 .

Από την μεταβολή των στερεών του κυρίου ρεύματος επεξεργασίας (όχι στην ανακυκλοφορία), η οποία απεικονίζεται στο ακόλουθο διάγραμμα, παρατηρείται ουσιαστικά μια μικρή μόνο αύξηση των VSS λόγω της ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Στην αερόβια φαίνεται επίσης μια μικρή μείωση των VSS. Η μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης VSS και TSS οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στην κατακράτηση των σωματιδίων από τις μεμβράνες στην δεξαμενή UF MBR (100% συγκράτηση στερεών) που προκαλεί συσσώρευση στερεών στην δεξαμενή μεμβρανών.



Σχήμα 4.52: Μεταβολή Στερεών Κυρίου Ρεύματος.

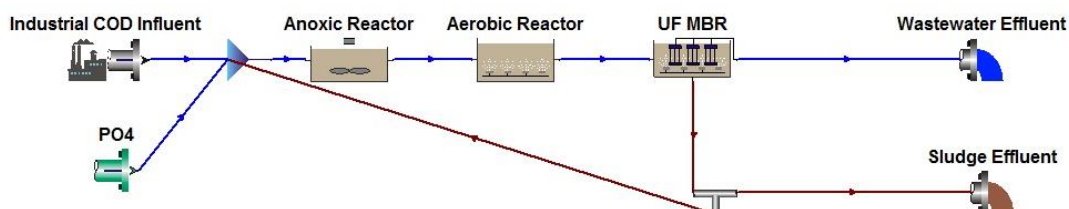
Τέλος παρουσιάζεται η σύσταση της βιομάζας στην ανακυκλοφορούσα ιλύ και την περίσσεια ιλύ. Κατά κύριο λόγο εντοπίζονται πολυφωσφορικά βακτήρια δευτερευόντως ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί και θειο-οξειδωτικά βακτήρια επίσης ορισμένα θειο-αναγωγικά βακτήρια. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις υπάρχουν και αμμωνιο-οξειδωτικά βακτήρια και νιτρωδο-οξειδωτικά βακτήρια. Τα υπόλοιπα είδη μικροοργανισμών υπάρχουν επίσης σε σχεδόν αμελητέες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 4.53: Μικροοργανισμοί Ιλύος.

4.5. Σενάριο 5

Η πέμπτη διαρρύθμιση δεν διαφέρει καθόλου ως διάταξη από την τέταρτη. Η ουσιαστική διαφορά των δυο προσομοιώσεων έχει να κάνει αποκλειστικά με τα χαρακτηριστικά ποιότητας των εισερχόμενων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Όπου στην περίπτωση αυτή εμφανίζονται ισχυρότερα φορτία COD και θρεπτικών.



Σχήμα 4.54 : Πέμπτη διάταξη πιλοτικής εγκατάστασης Porto Marghera.

Ακολουθεί ο πίνακας 4.26 με τα χαρακτηριστικά των βιομηχανικών αποβλήτων που εισέρχονται στην εγκατάσταση επεξεργασίας:

Πίνακας 4.26 : Χαρακτηριστικά ποιότητας εισερχόμενων βιομηχανικών αποβλήτων στην πιλοτική εγκατάσταση.

Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων	Εισερχόμενα Βιομηχανικά Απόβλητα
Ολικό COD [mgCOD/L]	222,7
Total Kjeldahl Nitrogen [mgN/L]	17,4
Ολικό N [mgN/L]	19,9
pH	9
TSS [mgSS/L]	10,23
VSS [mgSS/L]	0,2
Ολικός P [mgP/L]	0,4
PO4-P [mgP/L]	0,2
Ολικό S [mgS/L]	56,3
Σουλφίδια [mgS/L]	28,15
Θειικά [mgS/L]	28,15

Στον πίνακα 4.27 παρουσιάζονται τα λειτουργικά στοιχεία της 5^{ης} πιλοτικής λειτουργίας:

Πίνακας 4.27 : Λειτουργικά στοιχεία πέμπτης διάταξης.

Λειτουργικά Χαρακτηριστικά	Ανοξική 1	Αερόβια	Δεξαμενή MBR
MLSS [mg/L]	3738,71	3762,13	7520,58
MLVSS [mg/L]	2333,94	2348,56	4694,82
DO [mg/L]	0	2	6
pH	7,8	7	7,2
HRT [h]	0,94	2,83	0,35

Στον πίνακα 4.28 απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά της εκροής:

Πίνακας 4.28: Ποιοτικά χαρακτηριστικά εκροής.

Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων	Εκροή
Ολικό COD [mgCOD/L]	36,78
Total Kjeldahl Nitrogen [mgN/L]	1,22
Ολικό N [mgN/L]	7,92
pH	7,2
TSS [mgSS/L]	0
VSS [mgSS/L]	0
Ολικός P [mgP/L]	0,06
PO4-P [mgP/L]	0,06
Ολικό S [mgS/L]	55,93
Σουλφίδια [mgS/L]	0,01
Θειικά [mgS/L]	55,92

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του διαλυτού COD ως προς τα εισερχόμενα βιομηχανικά υγρά απόβλητα είναι:

Πίνακας 4.29 : Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού COD (%).

Ολικό COD Εισερχόμενων Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων [mg/L]	222,7
Ολικό COD Εκροής [mg/L]	36,78
Απομάκρυνση Ολικού COD [mg/L]	83,5%

Ενώ η ποσοστιαία απομάκρυνση του ολικού αζώτου ως προς τα εισερχόμενα βιομηχανικά υγρά απόβλητα είναι:

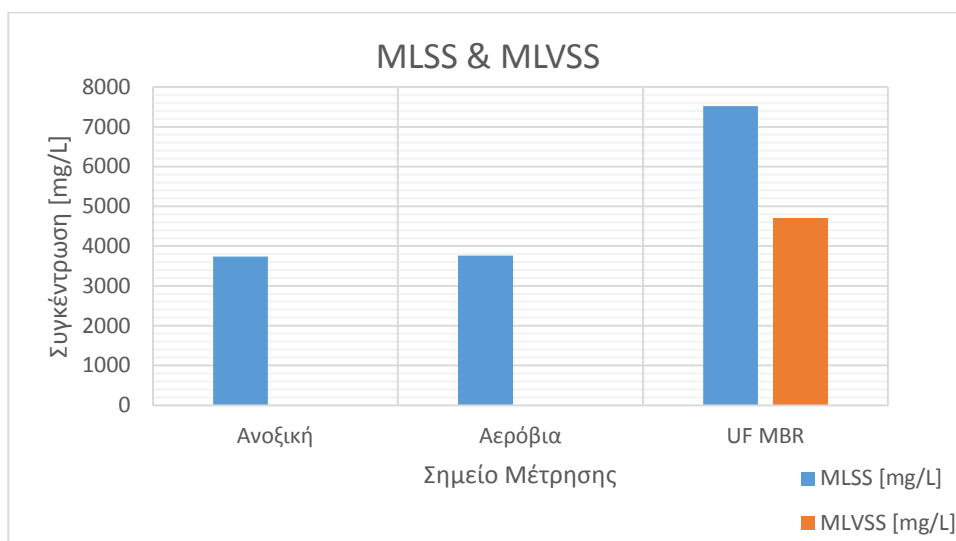
Πίνακας 4.30: Ποσοστιαία απομάκρυνση ολικού N (%).

Ολικό N Εισερχόμενων Βιομηχανικών Αποβλήτων [mg/L]	19,9
Ολικό N Εκροής [mg/L]	7,92
Απομάκρυνση Ολικού N [mg/L]	60,2%

Ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT) στην βιολογική επεξεργασία υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

$$SRT = \frac{\sum_i (V_i \times MLSS_i)}{TSS_{\text{ΙΛΥΟΣ}} \times Q_{\text{ΠΕΡ.ΙΛΥΟΣ}}} = 40,2 \text{ ημέρες}$$

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η συγκέντρωση των MLSS και MLVSS στους αντιδραστήρες της βιολογικής επεξεργασίας. Όπως φαίνεται η συγκέντρωση των MLSS στους βιολογικούς αντιδραστήρες είναι περίπου 3,7 g/L ενώ στην δεξαμενή των μεμβρανών είναι υψηλότερη (7,5 g/L). Ο λόγος MLVSS/MLSS στον αντιδραστήρα UF MBR είναι 0,6. Ο λόγος αυτός είναι σημαντικά χαμηλότερος από τους τυπικούς λόγους MLVSS/MLSS που παρατηρούνται σε αστικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) ωστόσο είναι αναμενόμενος σε ΕΕΛ που επεξεργάζονται πετροχημικά υγρά απόβλητα.



Σχήμα 4.55: MLSS και MLVSS.

Υπολογισμός Υδραυλικού Χρόνου παραμονής

$HRT = V/Q$ (V: όγκος αντιδραστήρα, Q: εισερχόμενο ρεύμα)

Για την πρώτη ανοξική δεξαμενή:

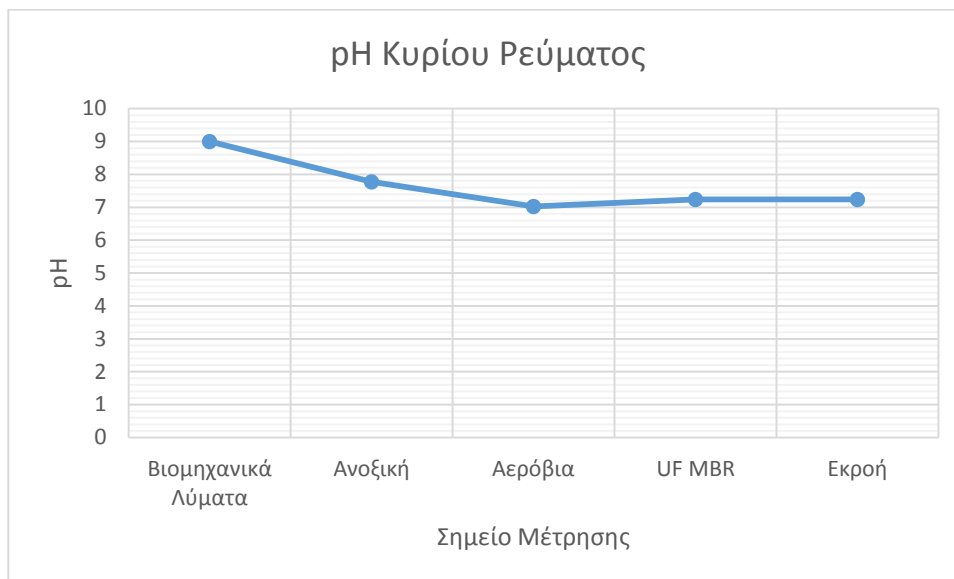
$$HRT_1 = \frac{V_{\text{ανοξικής 1}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{0,73 \text{ m}^3}{18,73 \text{ m}^3/d} = 0,039 \text{ d}$$

$$HRT_2 = \frac{V_{\text{αερόβιας}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{2,21 \text{ m}^3}{18,73 \text{ m}^3/d} = 0,118 \text{ d}$$

$$HRT_3 = \frac{V_{\text{MBR}}}{Q_{\text{εισόδου}}} = \frac{0,54 \text{ m}^3}{18,73 \text{ m}^3/d} = 0,029 \text{ d}$$

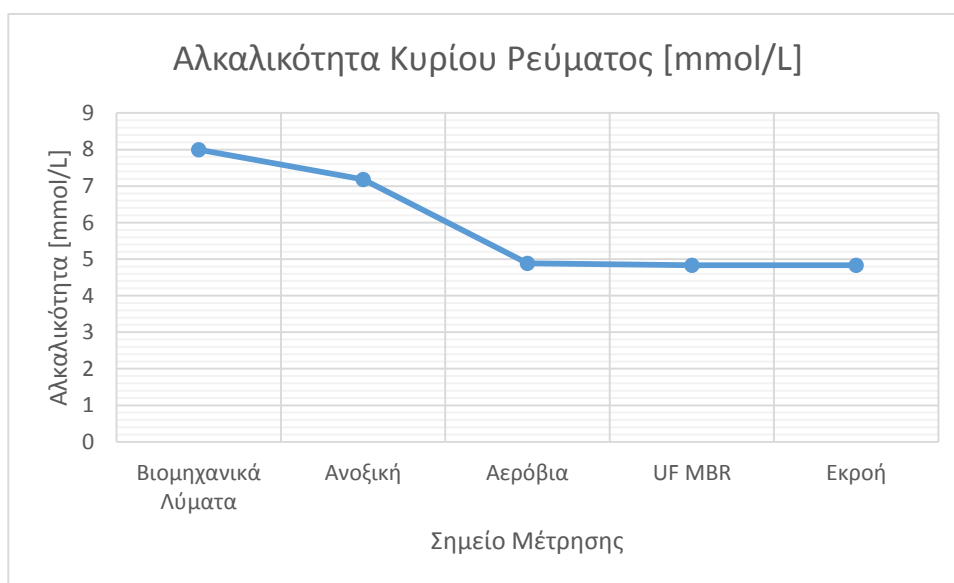
$$HRT_{\text{ολικός}} = HRT_1 + HRT_2 + HRT_3 = 0,186 \text{ d}$$

Η διακύμανση του pH στους αντιδραστήρες και την εκροή της βιολογικής επεξεργασίας παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα. Όπως φαίνεται το pH μειώνεται και στην ανοξική και στην αερόβια δεξαμενή, ενώ φαίνεται να αυξάνει λίγο στην UF MBR.



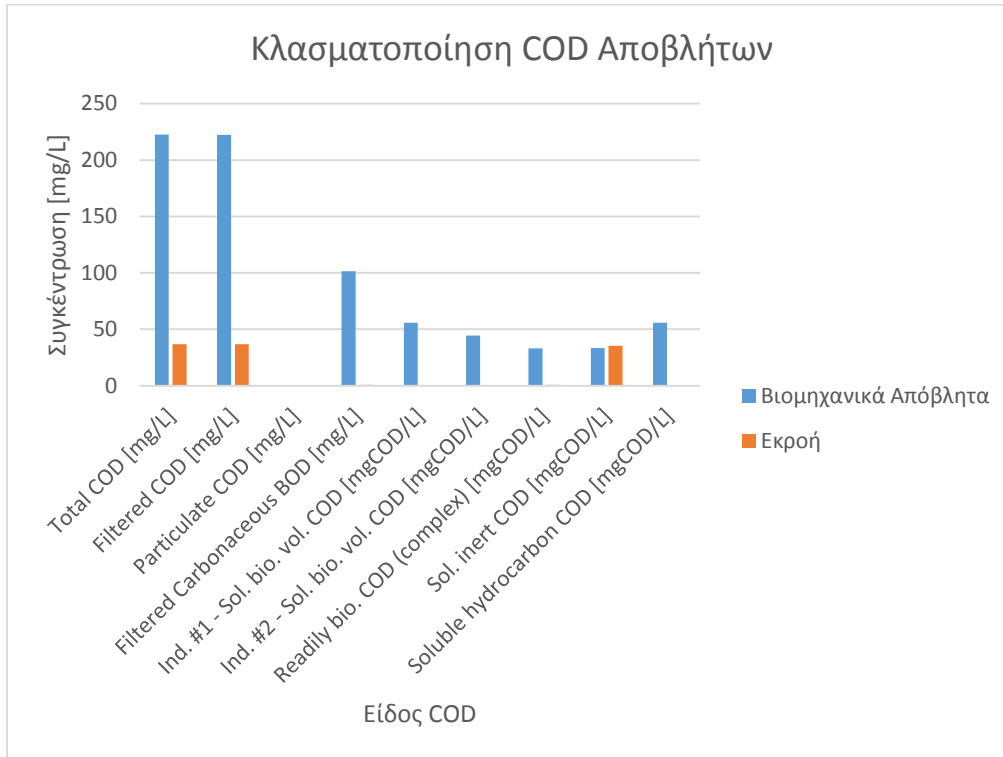
Σχήμα 4.56: Μεταβολή pH.

Αντίστοιχα η αλκαλικότητα των υγρών αποβλήτων μειώνεται κατά τις αερόβιες διεργασίες και λιγότερο κατά τις ανοξικές - αναερόβιες, όπως φαίνεται και στο ακόλουθο διάγραμμα.



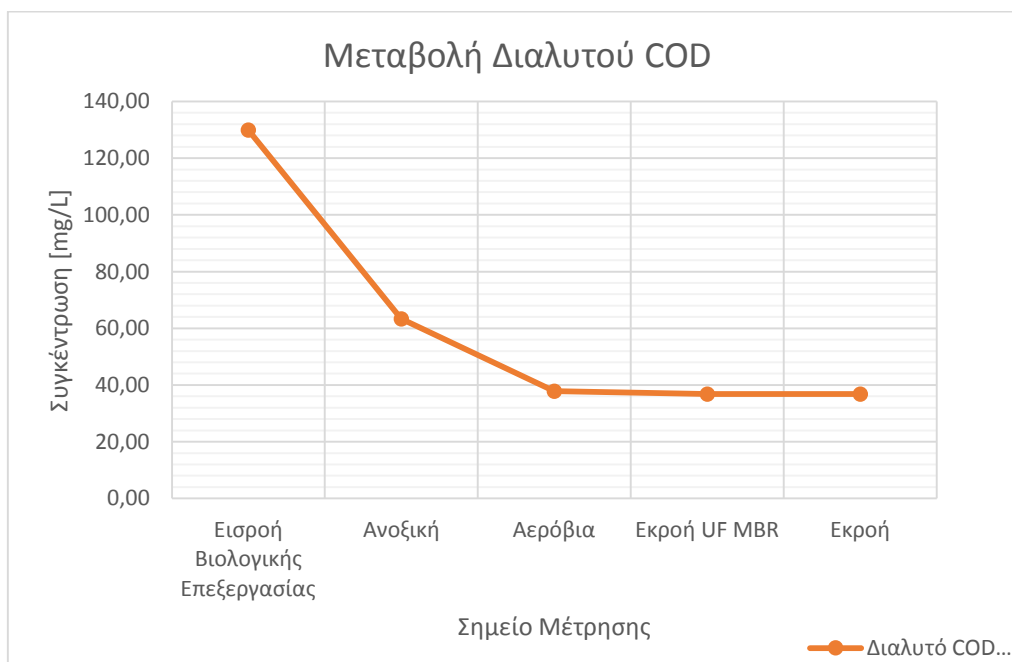
Σχήμα 4.57: Μεταβολή αλκαλικότητας.

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του COD των υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα, το COD βρίσκεται κυρίως σε διαλυμένη μορφή, ενώ υπάρχουν σημαντικές ποσότητες δυνητικών αναστολέων των διεργασιών όπως φαινόλες (Ind.#1) και βενζόλια (Ind.#2). Το ευκολοδιασπάσιμο COD όπως και το διαλυμένο αδρανές COD αντιστοιχούν περίπου στο 15% του ολικού COD των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων ενώ ένα 25% αντιστοιχεί σε διαλυμένο COD υδρογονανθράκων. Σε κάθε περίπτωση από την κλασματοποίηση του COD της εκροής φαίνεται ότι πληρούνται τα όρια εκροής για διυλιστηριακές εγκαταστάσεις (ολικό COD= 36,78mg/L < 100 mg/L). Το ολικό COD της εκροής είναι αποκλειστικά διαλυμένο COD καθώς το σωματιδιακό κατακρατείται από τις μεμβράνες και ανακυκλοφορείται μαζί με την ιλύ στην βιολογική επεξεργασία.



Σχήμα 4.58: Κλασματοποίηση COD.

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του διαλυτού COD στη γραμμή των υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα το διαλυτό COD μειώνεται σταδιακά από τον ανοξικό στον αερόβιο αντιδραστήρα λόγω της κατανάλωσης του από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς. Στην αερόβια δεξαμενή έχει καταναλωθεί σχεδόν όλο το βιοδιασπάσιμο οργανικό φορτίο.

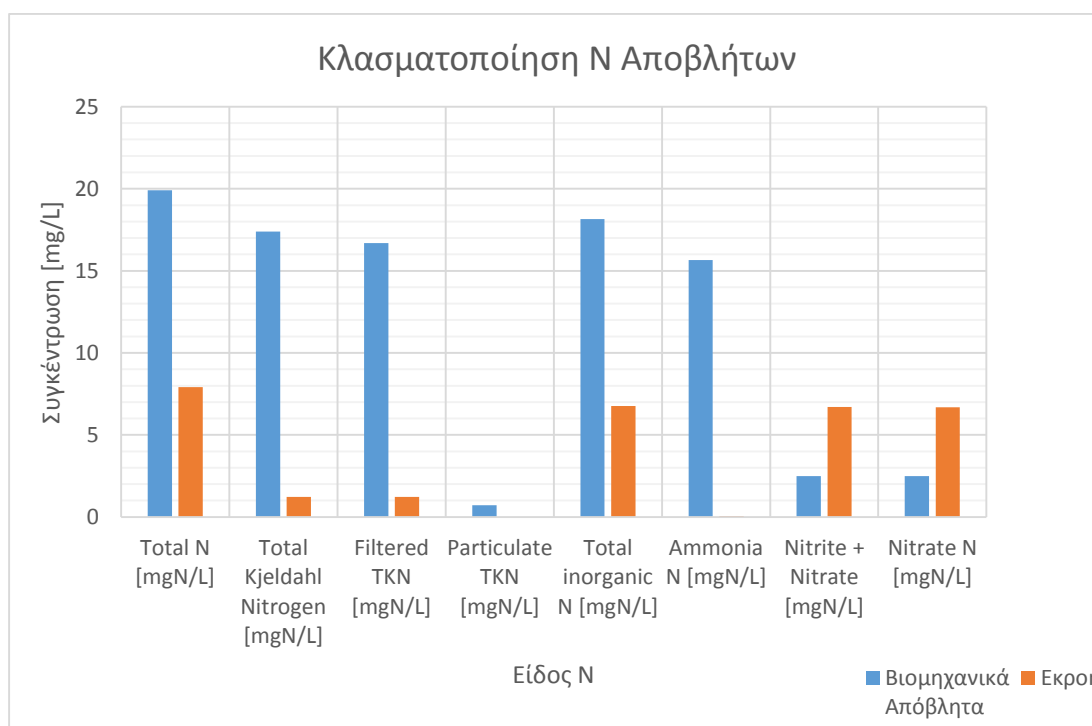


Σχήμα 4.59: Μεταβολή Διαλυτού COD.

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του αζώτου των υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα, το άζωτο βρίσκεται κυρίως σε διαλυμένη μορφή. Το άζωτο στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα είναι κατά κύριο λόγο αμμωνιακό. Οι συγκεντρώσεις του αμμωνιακού αζώτου στην τελική εκροή δείχνουν ότι πληρούνται τα όρια εκροής για διυλιστηριακές εγκαταστάσεις (αμμωνιακό N= 0,06mg/L < 15 mg/L). Το ολικό άζωτο της εκροής είναι κυρίως νιτρικό άζωτο και δευτερευόντως διαλυτό αδρανές άζωτο.

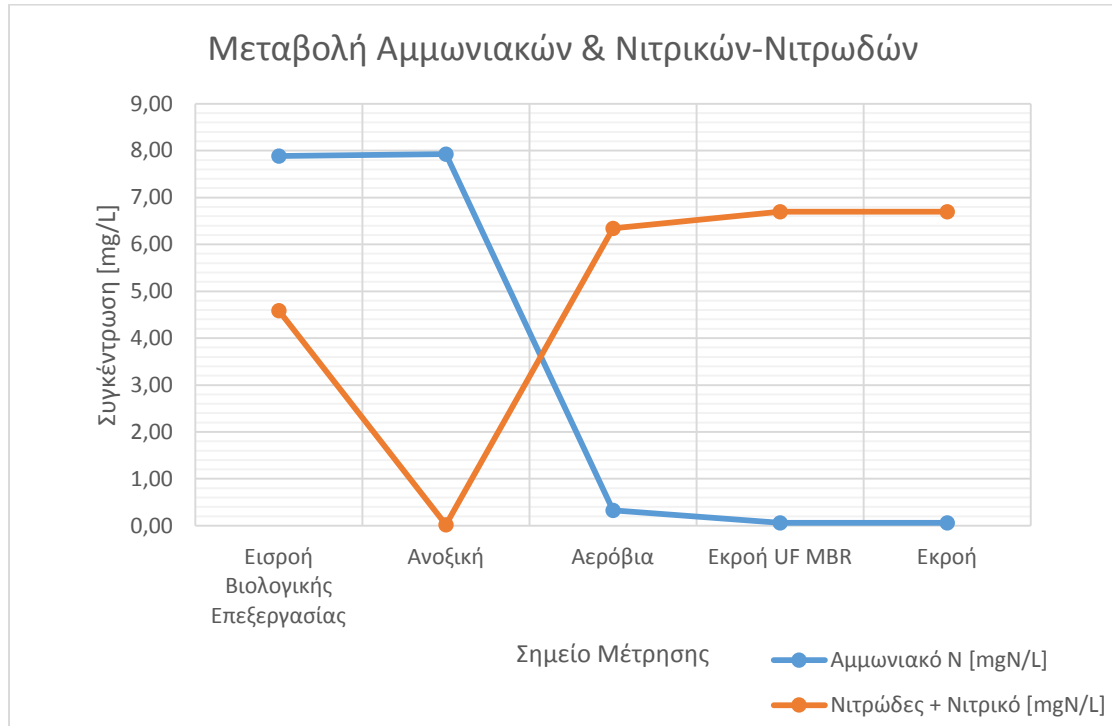
Πίνακας 4.31 : Συγκεντρώσεις κλασμάτων αζώτου.

Σημείο Μέτρησης	Ολικό N [mgN/L]	Διαλυτό TKN [mgN/L]	Αμμωνιακά [mgN/L]	Νιτρώδη [mgN/L]	Νιτρικά [mgN/L]
Βιομηχανικά Απόβλητα	19,9	16,69	15,66	0	2,5
Ανοξική 1	241,07	8,84	7,93	0	0,01
Αερόβια	240,81	1,46	0,33	0,08	6,27
MBR	7,92	1,22	0,06	0,01	6,69
Εκροή	7,92	1,22	0,06	0,01	6,69



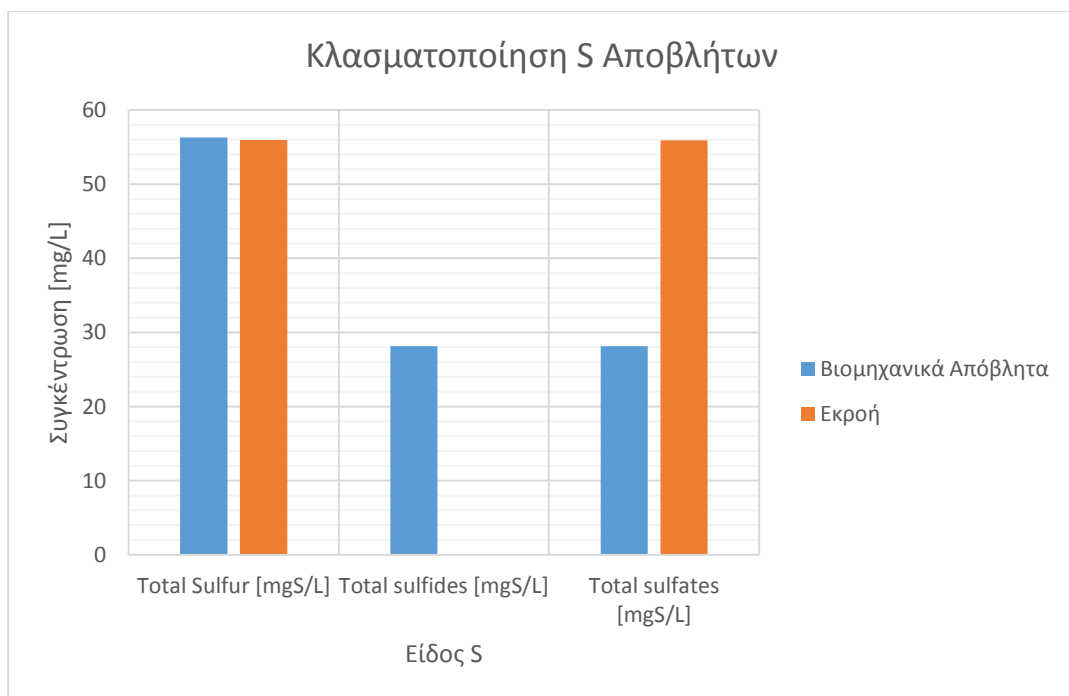
Σχήμα 4.60: Κλασματοποίηση Αζώτου.

Από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου καθώς και του νιτρικού - νιτρώδους αζώτου στους βιολογικούς φαίνεται ότι επιτελείται η διεργασία της νιτροποίησης τόσο στην αερόβια όσο και στην δεξαμενή των μεμβρανών. Η συνολική μείωση του αμμωνιακού αζώτου σε αερόβια και UF MBR φτάνει το 96%.



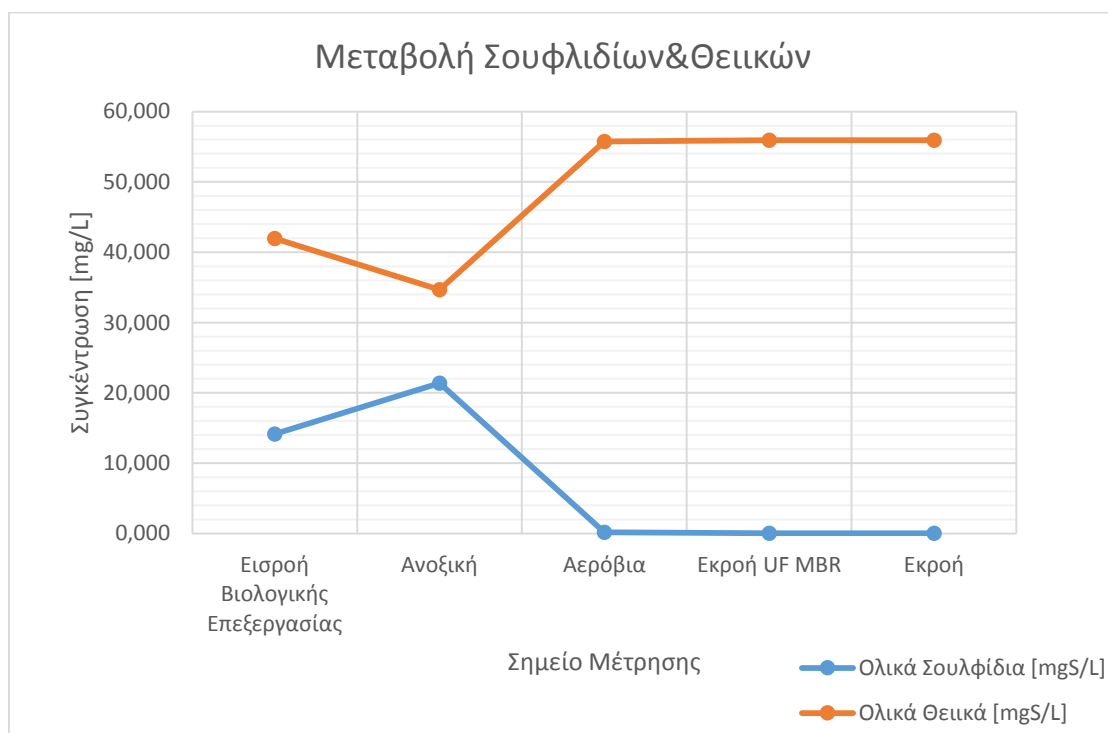
Σχήμα 4.61: Μεταβολή Αμμωνιακών και Νιτρωδών – Νιτρικών.

Στη συνέχεια αποτυπώνεται η κλασματοποίηση του θείου των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων και της επεξεργασμένης εκροής. Όπως φαίνεται στα βιομηχανικά απόβλητα, το θείο βρίσκεται τόσο υπό την μορφή σουλφιδίων όσο και υπό την μορφή θεικών. Σε κάθε περίπτωση από την κλασματοποίηση του θείου της εκροής φαίνεται ότι πληρούνται τα όρια εκροής για διυλιστηριακές εγκαταστάσεις κατά Diya 'uddeen et al. (2011) (σουλφίδια= 0,01mg/L < 1 mg/L). Το ολικό S της εκροής είναι αποκλειστικά θεικό.



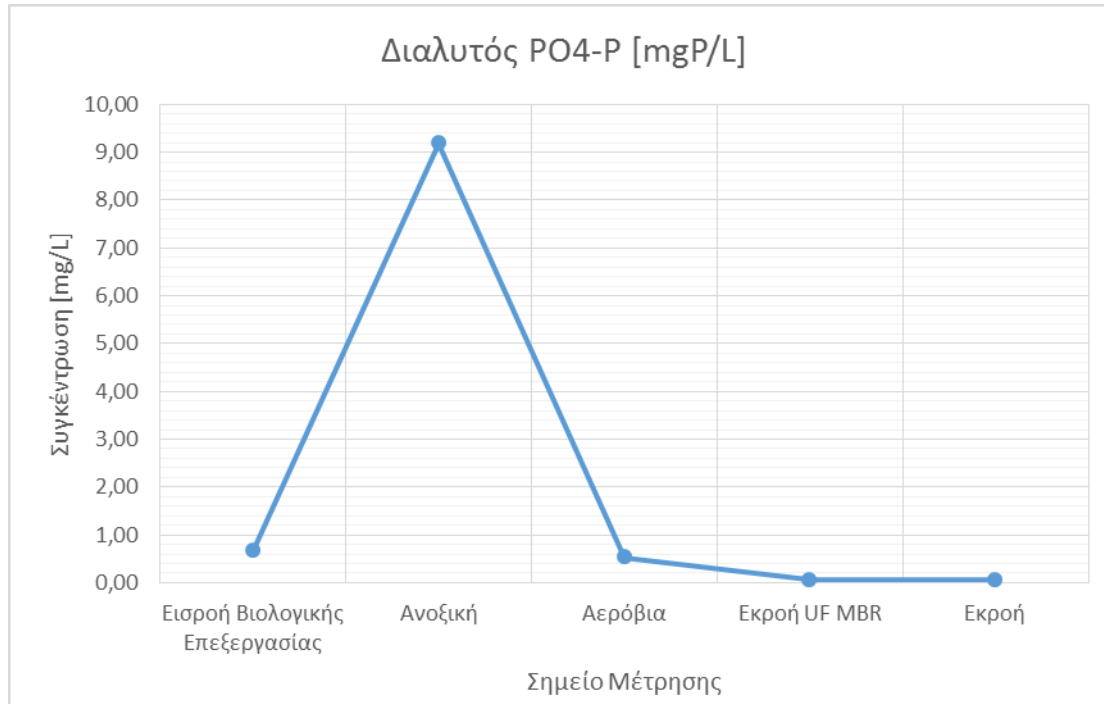
Σχήμα 4.62: Κλασματοποίηση Θείου Υγρών Αποβλήτων.

Η οξείδωση των σουλφιδίων προς θειικά στη γραμμή των υγρών αποβλήτων πραγματοποιείται στον αερόβιο βιολογικό αντιδραστήρα και αποτυπώνεται στο ακόλουθο διάγραμμα. Η οξείδωση πραγματοποιείται αποκλειστικά στην αερόβια δεξαμενή από τα θειο-οξειδωτικά βακτήρια. Τα θειο-οξειδωτικά βακτήρια χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία εφαρμογών για την μείωση της συγκέντρωσης του υδροθείου (H_2S). Στην ανοξική 2 παρατηρείται μια μικρή αύξηση των σουλφιδίων πιθανόν λόγω των σχετικά αναερόβιων συνθηκών που προκαλούν την δράση των θειο-αναγωγικών βακτηρίων. Οι αναερόβιες συνθήκες δημιουργούνται λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων νιτρικών στην δεξαμενή. Στην αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων θεικών παράγεται υδρόθειο από τα θειο-αναγωγικά βακτήρια. Το υδρόθειο είναι τοξικό για τον φυτικό και τον ζωικό ιστό. Έτσι η χρήση των SOB είναι ιδιαίτερα σημαντική για την μετατροπή των σουλφιδίων σε στοιχειακό θείο. Γενικότερα η οξείδωση του θείου είναι μια διεργασία μέσω της οποίας οι μικροοργανισμοί μετατρέπουν το υδρόθειο (H_2S) σε στοιχειακό θείο (S_0) ή θειικό (SO_4^{2-}), με μερική οξείδωση. Αντί του υδροθείου και άλλες ενώσεις όπως τα θειοθειικά ($S_2O_3^{2-}$) και το τετραθειικό ($S_4O_6^{2-}$) μπορούν να μετατραπούν σε θειικό. Σε κάθε περίπτωση το επίπεδο της οξείδωσης είναι άμεσα εξαρτώμενο από την συγκέντρωση του οξυγόνου. [20],[16]



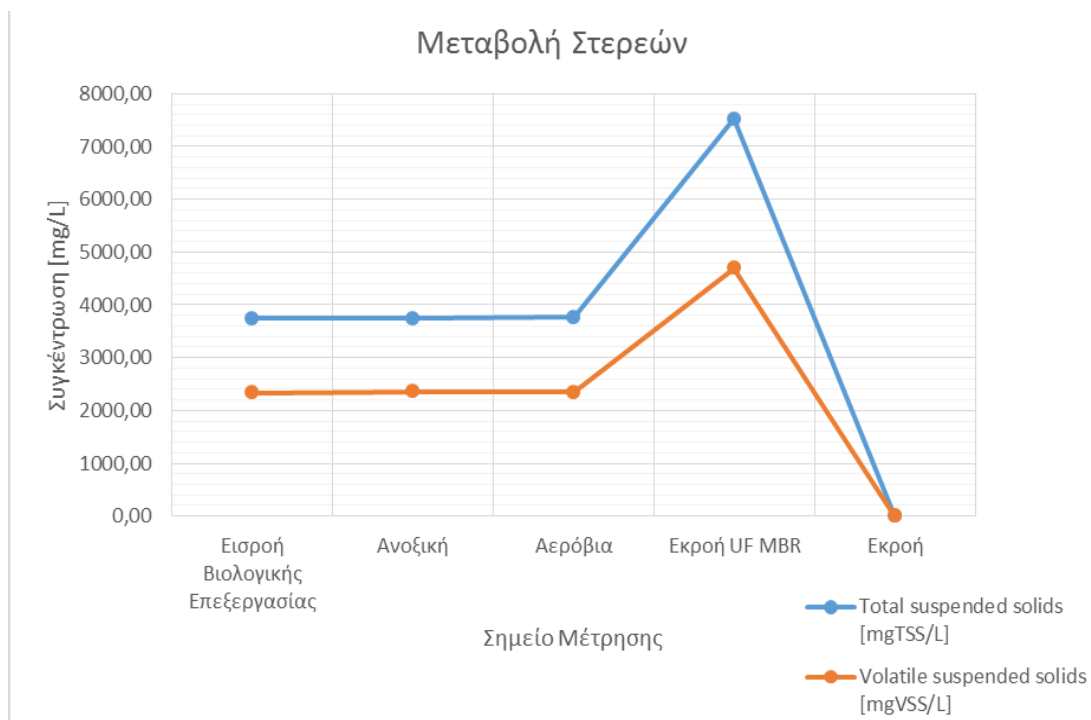
Σχήμα 4.63: Μεταβολή Σουλφιδίων και Θεικών.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου PO_4 φωσφόρου απεικονίζεται στο επόμενο διάγραμμα. Διαπιστώνεται μια σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης φωσφορικού φωσφόρου στην ανοξική που ερμηνεύεται ως αποτέλεσμα της δράσης πολύ-φωσφορικών βακτηρίων, που δρουν λόγω των σχετικά αναερόβιων συνθηκών που υφίστανται στην εν λόγω δεξαμενή. Αντίστοιχα στην αερόβια δεξαμενή παρατηρείται μείωση του φωσφορικού φωσφόρου γιατί τα πολυφωσφορικά βακτήρια δεσμεύουν πάλη τα φωσφορικά για να τα χρησιμοποιήσουν εκ νέου στις αναερόβιες συνθήκες για δέσμευση ευκολοδιασπάσιμου COD. Παρότι η μονάδα δεν έχει σχεδιασθεί για τη βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου, εντούτοις επιτελείται σημαντική απομάκρυνση φωσφόρου λόγω της πολύ μικρής συγκέντρωσης νιτρικών στους ανοξικούς αντιδραστήρες.



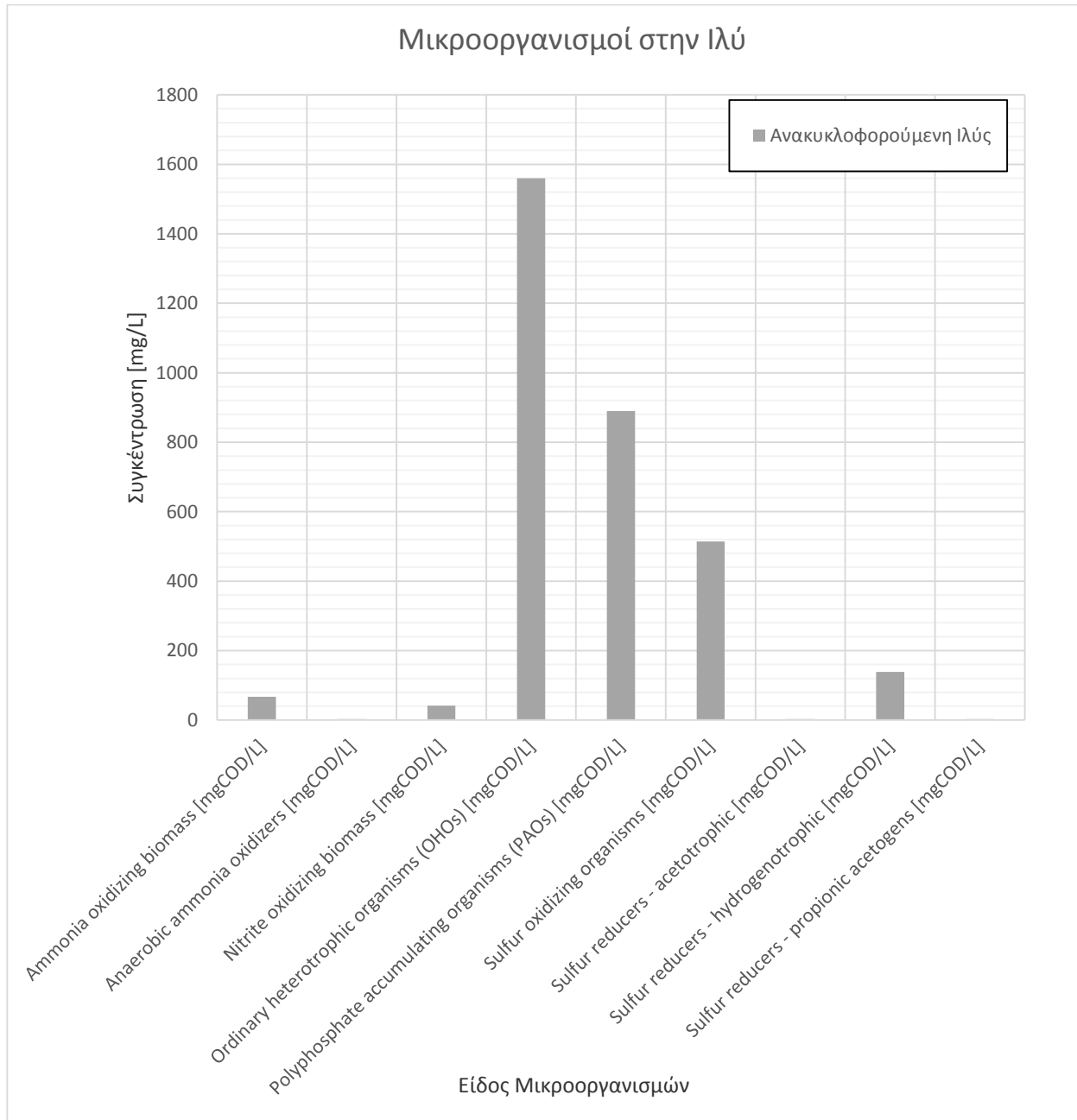
Σχήμα 4.64: Μεταβολή Διαλυτού PO₄.

Από την μεταβολή των στερεών του κυρίου ρεύματος επεξεργασίας (όχι στην ανακυκλοφορία), η οποία απεικονίζεται στο ακόλουθο διάγραμμα, παρατηρείται ουσιαστικά μια μικρή μόνο αύξηση των VSS λόγω της ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Η μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης VSS και TSS οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στην κατακράτηση των σωματιδίων από τις μεμβράνες στην δεξαμενή UF MBR (100% συγκράτηση στερεών) που προκαλεί συσσώρευση στερεών στην δεξαμενή μεμβρανών.



Σχήμα 4.65: Μεταβολή Στερεών Κυρίου Ρεύματος.

Τέλος παρουσιάζεται η σύσταση της βιομάζας στην ανακυκλοφορούσα ιλύ. Κατά κύριο λόγο εντοπίζονται ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί δευτερευόντως πολυφωσφορικοί μικροοργανισμοί, θειο-οξειδωτικά βακτήρια, θειο-αναγωγικά βακτήρια και αρκετά αμμωνιο-οξειδωτικά βακτήρια και νιτροδο-οξειδωτικά βακτήρια. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις υπάρχουν αναερόβιοι αμμωνιο-οξειδωτές, και κάποιες κατηγορίες θειο-αναγωγικών βακτηρίων. Τα υπόλοιπα είδη μικροοργανισμών υπάρχουν επίσης σε σχεδόν αμελητέες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 4.66: Μικροοργανισμοί Ιλύος.

4.6. Σύγκριση – Αξιολόγηση Απόδοσης Σεναρίων

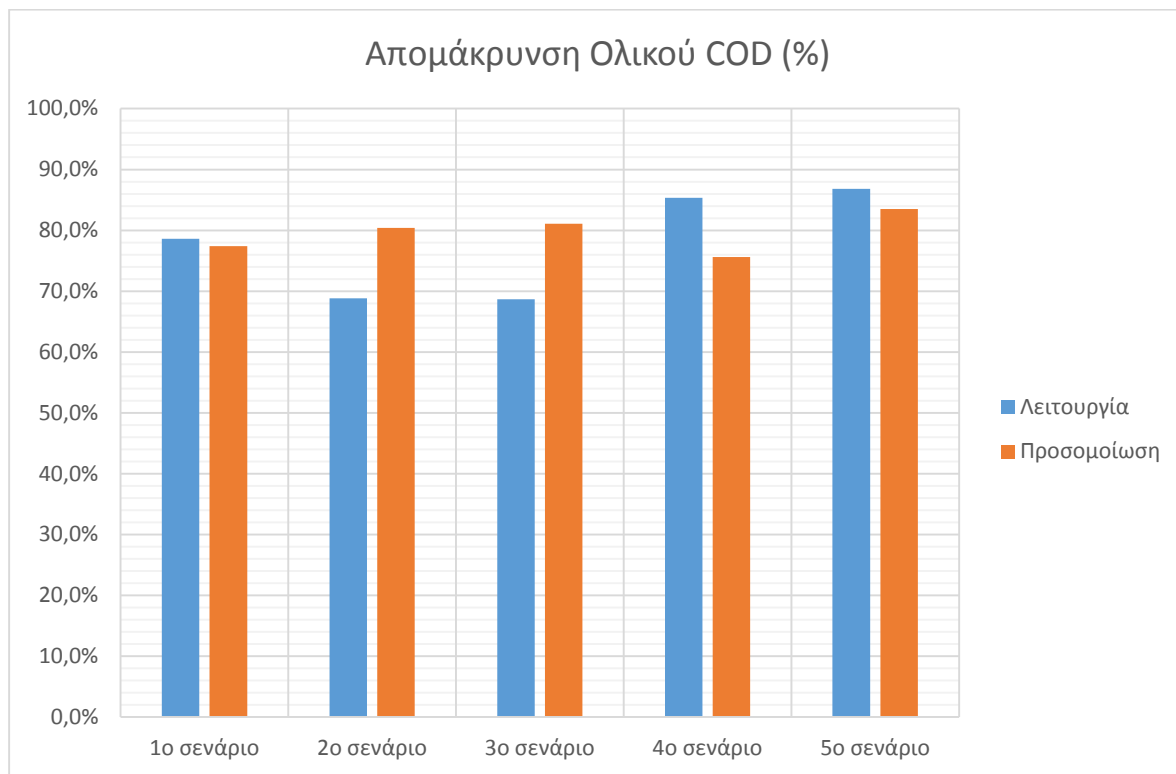
Στον πίνακα 4.32 που ακολουθεί απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά ποιότητας των εκροών των λειτουργιών αλλά και των προσομοιώσεων για κάθε διάταξη της πιλοτικής εγκατάστασης. Με εξαίρεση τα θειικά όπου υπάρχει διαφορά τάξης μεγέθους και στην συγκέντρωση τροφοδοσίας και στην συγκέντρωση εξόδου, από τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά εξόδου φαίνεται ότι τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων συμπίπτουν σε μεγάλο βαθμό με τα δεδομένα εκροών της λειτουργίας κάθε σεναρίου.

Πίνακας 4.32 : Πίνακας χαρακτηριστικών εκροών λειτουργιών και προσομοιώσεων για κάθε διάταξη της πιλοτικής εγκατάστασης.

Σενάριο	Ολικό COD [mg/L]	Ολικό N [mgN/L]	Διαλυτό ΤΚΝ [mgN/L]	NH4-N [mgN/L]	NO3-N [mgN/L]	Θειικά [mgS/L]
Λειτουργία 1	23,1	2,6	2,4	0,2	0,9	436
Προσομοίωση 1	24,43	3,16	1,12	0,11	2,02	148,66
Λειτουργία 2	23,1	11,4	1,7	0,1	9	246
Προσομοίωση 2	14,52	3,57	1,11	0,1	2,44	77,66
Λειτουργία 3	26,9	5,9	5	0,1	1	261
Προσομοίωση 3	16,23	4,84	1,19	0,07	3,64	82,67
Λειτουργία 4	14,9	4,1	2,9	0,3	1,7	129
Προσομοίωση 4	24,78	4,08	1,09	0,07	2,97	40,53
Λειτουργία 5	29,3	6,4	4,6	0,1	2,1	223
Προσομοίωση 5	36,78	7,92	1,22	0,06	6,69	55,92

Στο σχήμα 4.67 που ακολουθεί παρουσιάζεται η απόδοση των διαφορετικών διατάξεων λειτουργίας ως προς την απομάκρυνση του COD.

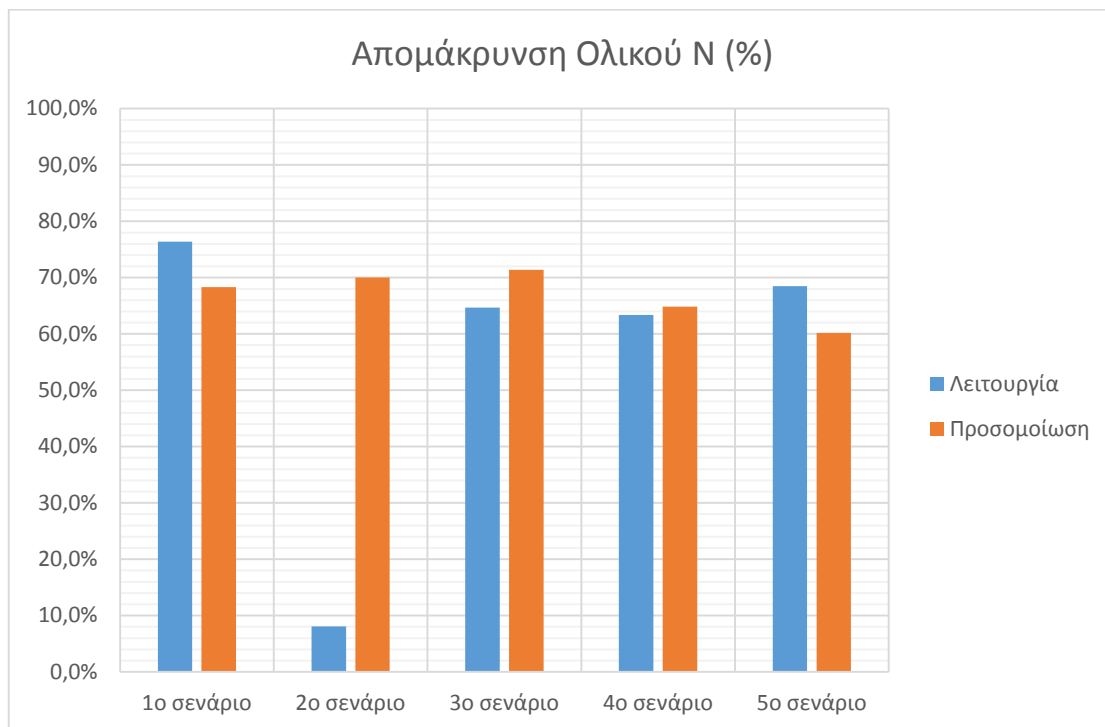
Το δεύτερο και τρίτο σενάριο παρουσιάζουν αυξημένη απόδοση σε σχέση με τις αποδόσεις της πιλοτικής λειτουργίας ενώ στο τέταρτο και το πέμπτο οι αποδόσεις απομάκρυνσης COD φαίνεται να υπολείπονται εκείνων που υπολογίζονται από τα δεδομένα λειτουργίας της πιλοτικής εγκατάστασης. Σε γενικές γραμμές πάντως δεν παρουσιάζεται πολύ μεγάλη διαφοροποίηση ως προς την τάξη μεγέθους των απομακρύνσεων. Αξίζει να σημειωθεί πάντως ότι και από τα δεδομένα λειτουργίας αλλά και από τις προσομοιώσεις η μεγαλύτερη απομάκρυνση παρουσιάζεται στο 5ο σενάριο του αυξημένου οργανικού φορτίου τροφοδοσίας. Η χαμηλότερη απομάκρυνση εντοπίζεται για τα μεν δεδομένα λειτουργίας στο 3ο σενάριο ενώ για τις προσομοιώσεις στο 4ο σενάριο. Πάντως οι απομακρύνσεις, όπως υπολογίζονται από τις προσομοιώσεις, κινούνται σε εύρος από 68 έως 86 % περίπου.



Σχήμα 4.67: Απόδοση απομάκρυνσης διαλυτού COD (%).

Στο σχήμα 4.68 απεικονίζεται η απόδοση των διαφορετικών διατάξεων λειτουργίας ως προς την απομάκρυνση του ολικού αζώτου .

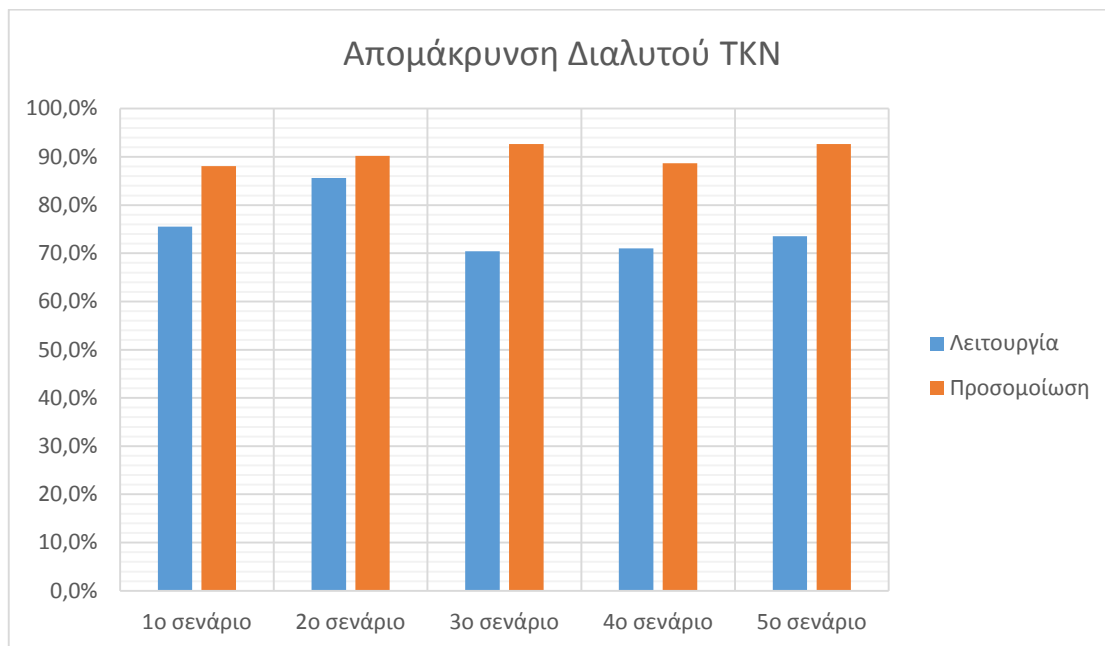
Αντίστοιχα για το άζωτο δεύτερο σενάριο παρουσιάζει πολύ μεγάλη απόδοση σε σχέση με την αντίστοιχη της πιλοτικής λειτουργίας ενώ στο πρώτο και το πέμπτο οι αποδόσεις απομάκρυνσης COD φαίνεται να υπολείπονται εκείνων που υπολογίζονται από τα δεδομένα λειτουργίας της πιλοτικής εγκατάστασης. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση από τα δεδομένα λειτουργίας προκύπτει για το 1ο σενάριο ενώ για τις προσομοιώσεις το αντίστοιχο σενάριο είναι το 3ο με μικρή διαφορά από το 2ο . Η χαμηλότερη απομάκρυνση εντοπίζεται για τα μεν δεδομένα λειτουργίας με μεγάλη διαφορά στο 2ο σενάριο ενώ για τις προσομοιώσεις στο 5ο σενάριο. Οι αποδόσεις των απομακρύνσεων που προκύπτουν από τις προσομοιώσεις κινούνται σε εύρος από 60 έως 71 % περίπου.



Σχήμα 4.68: Απόδοση απομάκρυνσης ολικού N (%).

Στο σχήμα 4.69 παρουσιάζονται οι αποδόσεις απομάκρυνσης διαλυτού κατά Kjeldahl αζώτου για κάθε διάταξη.

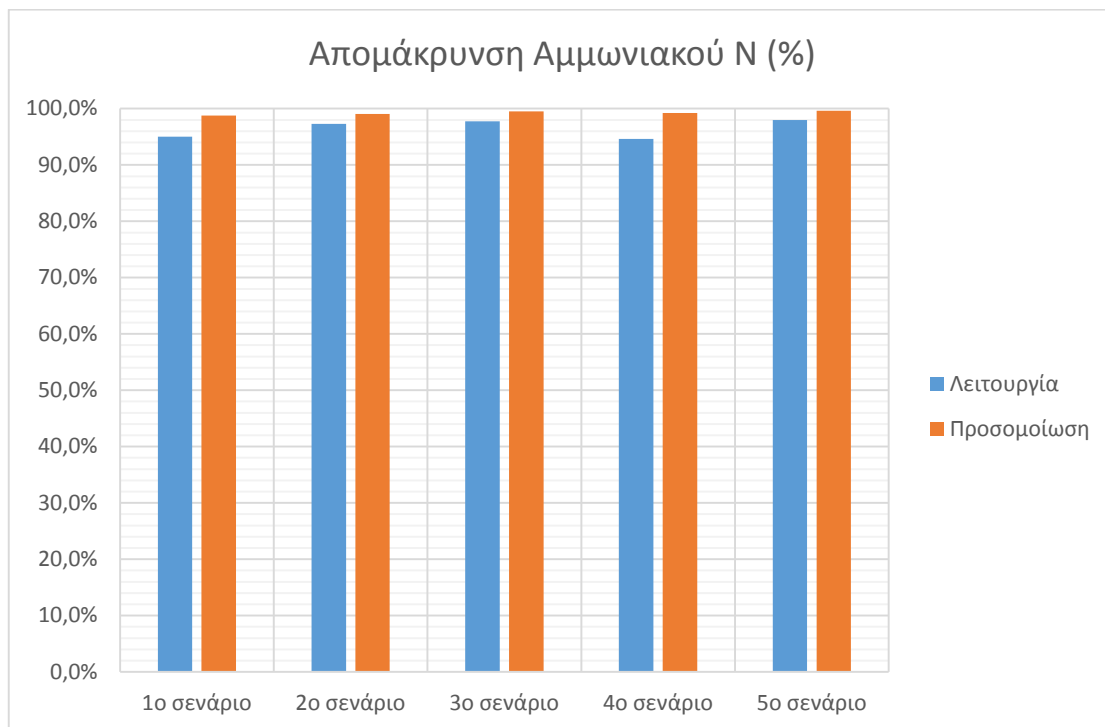
Ως προς το διαλυτό ΤΚΝ, όλα τα σενάρια παρουσιάζουν αυξημένη απόδοση σε σχέση με τις αποδόσεις της πιλοτικής λειτουργίας. Από τις προσομοιώσεις η μεγαλύτερη απομάκρυνση παρουσιάζεται στο 3ο και στο 5ο σενάριο. Από την λειτουργία της πιλοτικής εγκατάστασης η μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης εντοπίζεται στο 2ο σενάριο. Η χαμηλότερη απομάκρυνση εντοπίζεται για τα μεν δεδομένα λειτουργίας στο 3ο σενάριο με μικρή διαφορά από το 4ο ενώ για τις προσομοιώσεις στο 1ο σενάριο με μικρή διαφορά από το 4ο. Οι απομακρύνσεις, όπως υπολογίζονται από τις προσομοιώσεις, κινούνται σε υψηλά επίπεδα από 88 έως 93 % περίπου.



Σχήμα 4.69: Απόδοση απομάκρυνσης διαλυτού ΤΚΝ (%).

Στο σχήμα 4.70 απεικονίζονται οι αποδόσεις απομάκρυνσης του αμμωνιακού αζώτου για κάθε ένα από τα σενάρια που εξετάστηκαν.

Εξετάζοντας της απόδοση απομάκρυνσης (οξειδωσης) αμμωνιακών όλα τα σενάρια παρουσιάζουν αυξημένη απόδοση σε σχέση με τις αποδόσεις της πιλοτικής λειτουργίας. Σε γενικές γραμμές πάντως δεν παρουσιάζεται πολύ μεγάλη διαφοροποίηση ως προς την τάξη μεγέθους των απομακρύνσεων. Φαίνεται ότι και από τα δεδομένα λειτουργίας αλλά και από τις προσομοιώσεις η μεγαλύτερη απομάκρυνση παρουσιάζεται στο 5ο σενάριο του με τις αυξημένες συγκεντρώσεις COD και θρεπτικών. Η χαμηλότερη απομάκρυνση εντοπίζεται για τα μεν δεδομένα λειτουργίας στο 4ο σενάριο ενώ για τις προσομοιώσεις στο 1ο σενάριο. Πάντως οι απομακρύνσεις, όπως υπολογίζονται από τις προσομοιώσεις, κινούνται σε εύρος από 98 έως 99,6 % περίπου, δηλαδή σε επίπεδα σχεδόν πλήρους απομάκρυνσης.



Σχήμα 4.70: Απόδοση απομάκρυνσης αμμωνιακού N (%).

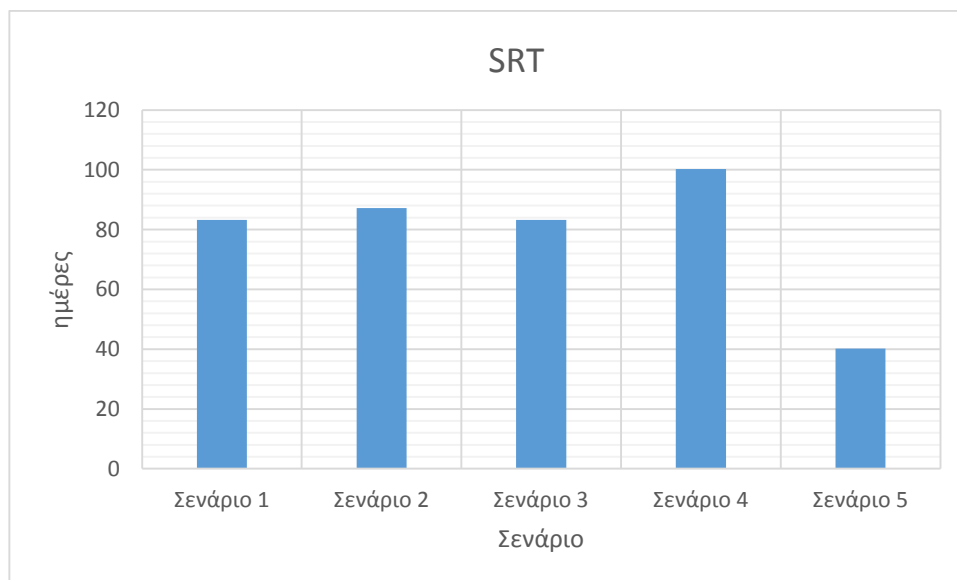
Στον πίνακα 4.33 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ρυθμοί κατανάλωσης οξυγόνου, αμμωνιακών και νιτρικών που αποτελούν ένδειξη του ρυθμού ανάπτυξης ετεροτροφικών, νιτροποιητών και απονιτροποιητών αντίστοιχα:

Πίνακας 4.33 : Ρυθμοί OUR, AUR, NUR.

Ρυθμός	Σενάριο 1	Σενάριο 2	Σενάριο 3	Σενάριο 4	Σενάριο 5
OUR αερόβια [mgO/L/h]	24,32	22,1	25,79	14,92	39,41
OUR mbr [mgO/L/h]	5,89	14,4	15,45	12,24	28,12
AUR αερόβια [mgN/L/h]	0,89	1,4	1,95	0,8	2,68
AUR mbr [mgN/L/h]	0,1	0,57	0,65	0,31	0,78
NUR ανοξ.1 [mgN/L/h]	0,83	1,29	1,36	1,22	4,88
NUR ανοξ.2 [mgN/L/h]	0,45	0,91	2,3	-	-

Στο σενάριο 5 φαίνεται να εντοπίζονται οι μεγαλύτεροι ρυθμοί ανάπτυξης για όλα τα είδη μικροοργανισμών γεγονός φυσιολογικό γιατί το οργανικό φορτίο καθώς και το φορτίο των θρεπτικών των εισερχόμενων βιομηχανικών αποβλήτων στην περίπτωση αυτή είναι μεγαλύτερο. Το σενάριο 3 εμφανίζει επίσης για όλα τα είδη μικροοργανισμών τους δεύτερους κατά σειρά μεγαλύτερους ρυθμούς ανάπτυξης. Το σενάριο 1 εμφανίζει πολύ χαμηλούς ρυθμούς ανάπτυξης ετεροτροφικών στην δεξαμενή MBR, αυτό ερμηνεύεται καθώς το διασπάσιμο COD έχει σχεδόν εξ' ολοκλήρου οξειδωθεί στην αερόβια δεξαμενή και στην MBR υπάρχουν πιθανόν μόνο κλάσματα δυσκολοδιασπάσιμου COD. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλα τα σενάρια ο ρυθμός ανάπτυξης των ετεροτροφικών εμφανίζεται μειωμένος καθώς η κατανάλωση του COD γίνεται κατά κύριο λόγο στην αερόβια δεξαμενή. Οι ρυθμοί ανάπτυξης των νιτροποιητών και των απονιτροποιητών, πιθανόν και λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου και νιτρικού αζώτου στο σύστημα είναι πολύ μικροί και δεν εμφανίζουν σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των σεναρίων με εξαίρεση ίσως τον ρυθμό απονιτροποίησης για την ανοξική του σεναρίου 5. Η εξαίρεση αυτή αιτιολογείται όπως και η διαφορά ρυθμού ανάπτυξης των ετεροτροφικών από το αυξημένο φορτίο θρεπτικών στην τροφοδοσία της βιολογικής επεξεργασίας.

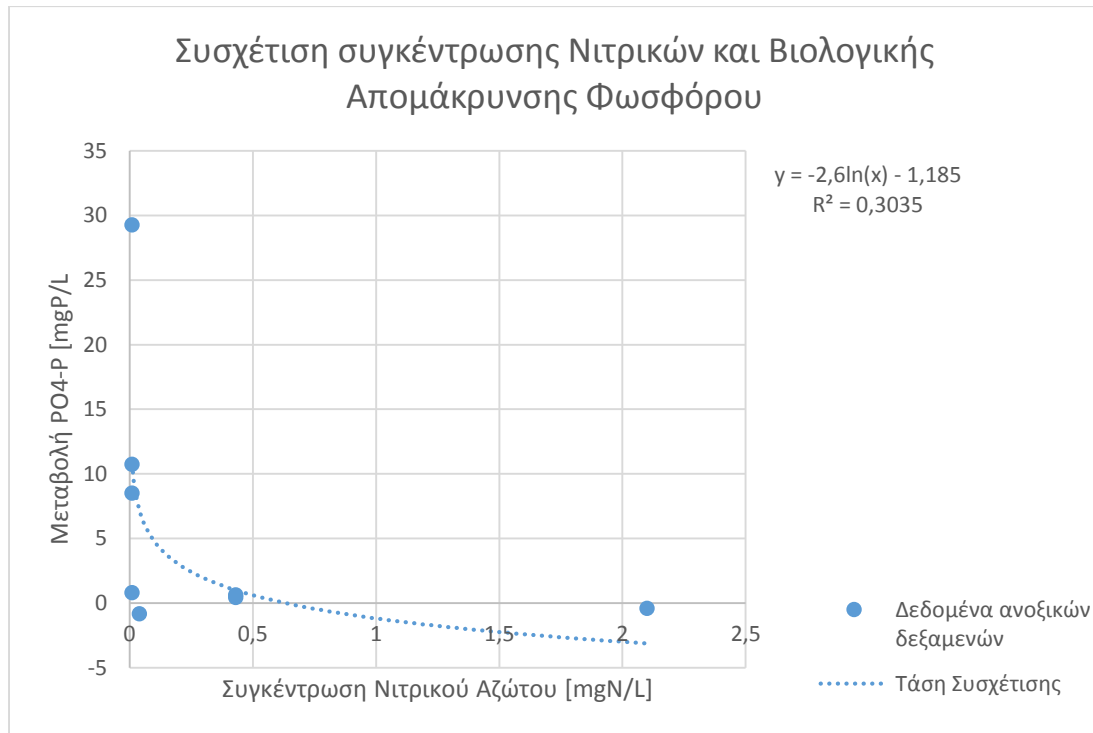
Στο σχήμα 4.71 που ακολουθεί απεικονίζεται ο χρόνος παραμονής στερεών στο σύστημα για τις διατάξεις κάθε σεναρίου:



Σχήμα 4.71: Σύγκριση χρόνου παραμονής στερεών σεναρίων.

Όπως φαίνεται ο χρόνος παραμονής στερεών στο σενάριο 4 είναι φανερά μεγαλύτερος κάτι που σημαίνει ότι η βιομάζα της συγκεκριμένης διάταξης έχει παραμείνει για μεγαλύτερο διάστημα στο σύστημα σε σχέση με τις αντίστοιχες των άλλων σεναρίων. Στον αντίποδα ο χρόνος παραμονής στερεών στην διάταξη του σεναρίου 5 είναι ο μισός σε σχέση τον χρόνο παραμονής της πλειοψηφίας των διατάξεων που σημαίνει ότι η βιομάζα απομακρύνεται πιο σύντομα από το σύστημα σε σχέση με τις υπόλοιπες διατάξεις. Στα σεναρία 1,2 και 3 ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT) κυμαίνεται περίπου στο 80 ημέρες.

Στο σχήμα 4.72 που ακολουθεί απεικονίζεται η μεταβολή συγκέντρωσης του διαλυτού PO₄-P σε σχέση με την συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στις ανοξικές δεξαμενές των συστημάτων που εξετάστηκαν:

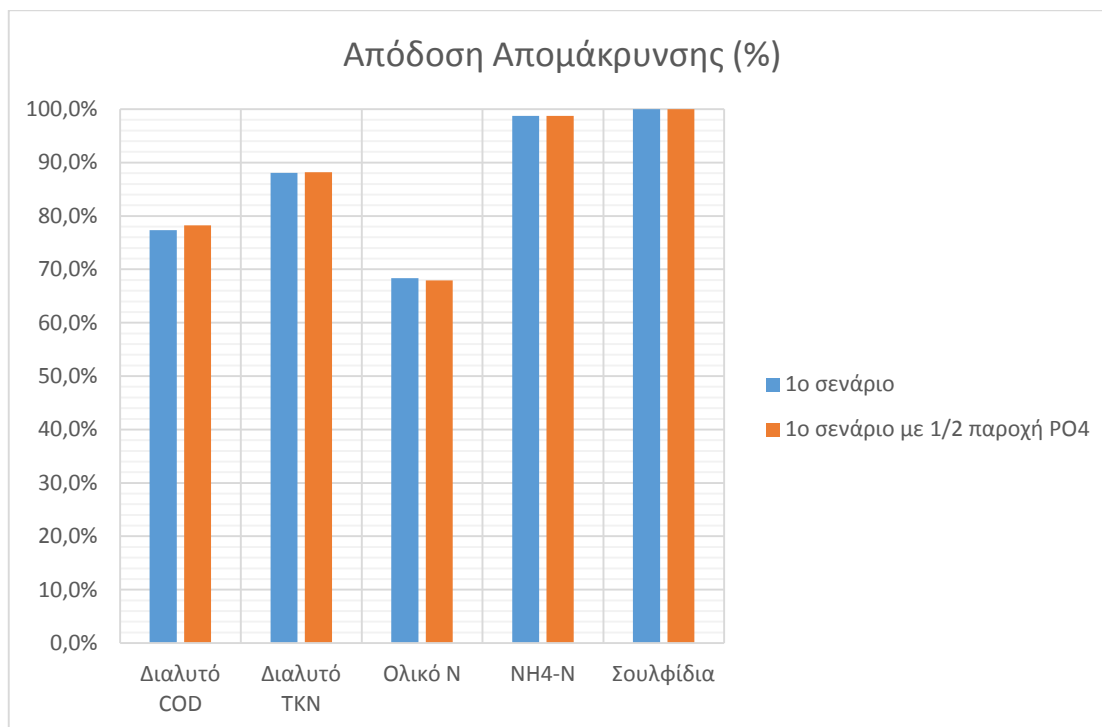


Σχήμα 4.72: Διάγραμμα συσχέτισης συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου στις ανοξικές και βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου.

Όπως φαίνεται, παρόλο το μικρό πλήθος δεδομένων φαίνεται ότι υπάρχει μια λογαριθμική συσχέτιση μεταξύ της μεταβολής της συγκέντρωσης του PO₄-P και της συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου στις ανοξικές δεξαμενές. Όπως φαίνεται όσο μικρότερη συγκέντρωση νιτρικών υπάρχει στις ανοξικές τόσο μεγαλύτερη απελευθέρωση διαλυτού PO₄-P πραγματοποιείται. Αυτό επιβεβαιώνει την υπόθεση δημιουργίας αναερόβιων συνθηκών στις συνθήκες λειτουργίας (χαμηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών στα εισερχόμενα βιομηχανικά λύματα) και την πραγματοποίηση βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου από τα πολυφωσφορικά βακτήρια στα συστήματα που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

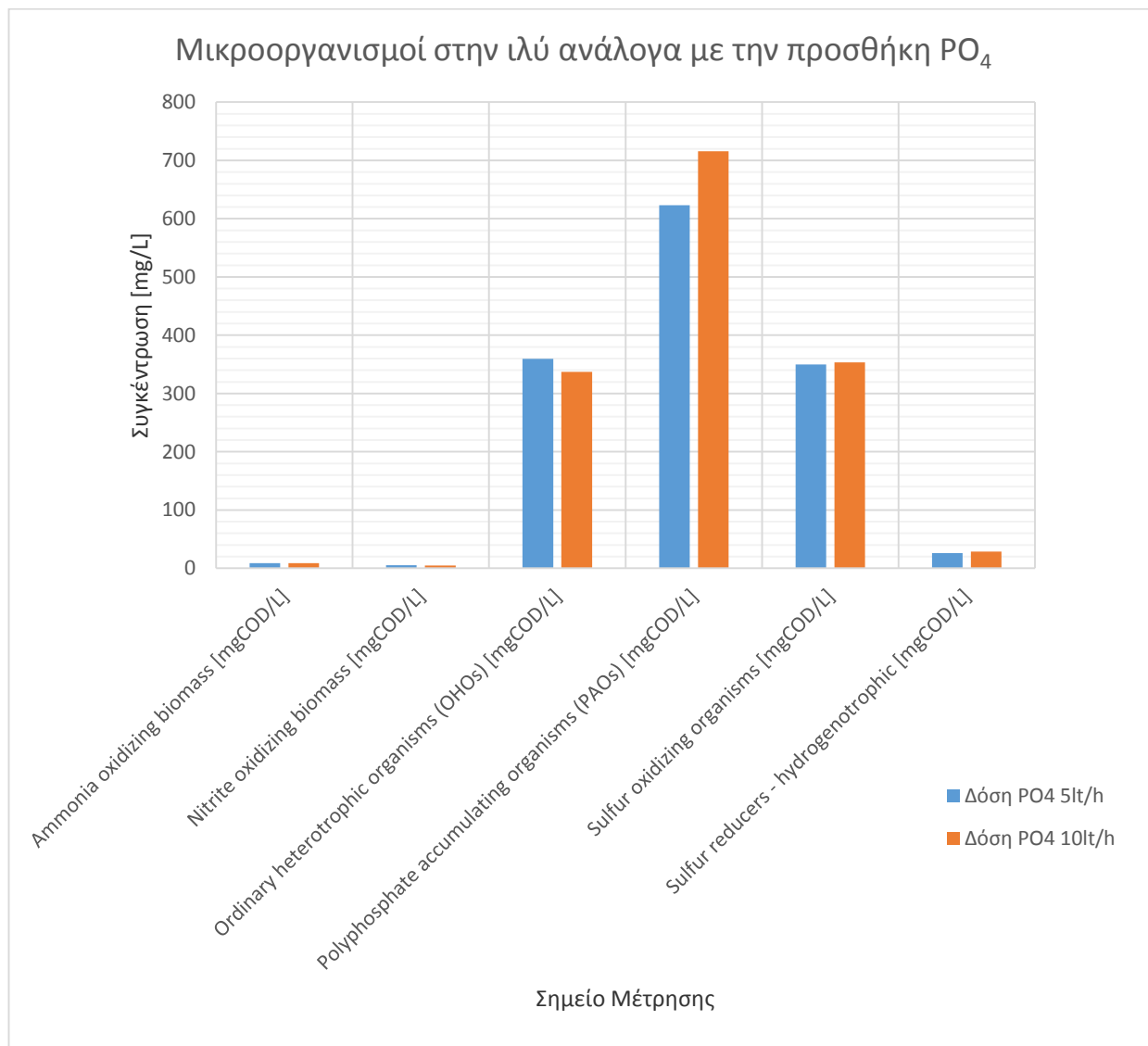
4.7. Ανάλυση Ευαισθησίας

Κατά τον υποδιπλασιασμό της προστιθέμενης δόσης φωσφόρου (5 λίτρα την ημέρα) δεν παρουσιάστηκε κάποια αλλαγή στην απόδοση του συστήματος και οι απομακρύνσεις COD, αζώτου, αμμωνιακών και σουλφιδίων κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με εκείνα της λειτουργίας με δόση PO₄-P 10 λίτρα την ημέρα συγκέντρωσης 1g/L. Αυτό σημαίνει ότι από πλευράς απόδοσης υπάρχουν σημαντικά περιθώρια μείωσης της δόσης PO₄ χωρίς να επηρεασθεί αρνητικά η απόδοση των διεργασιών του συστήματος ή και να εμφανισθούν συνθήκες έλλειψης φωσφόρου στην αερόβια δεξαμενή και τον αντιδραστήρα MBR.



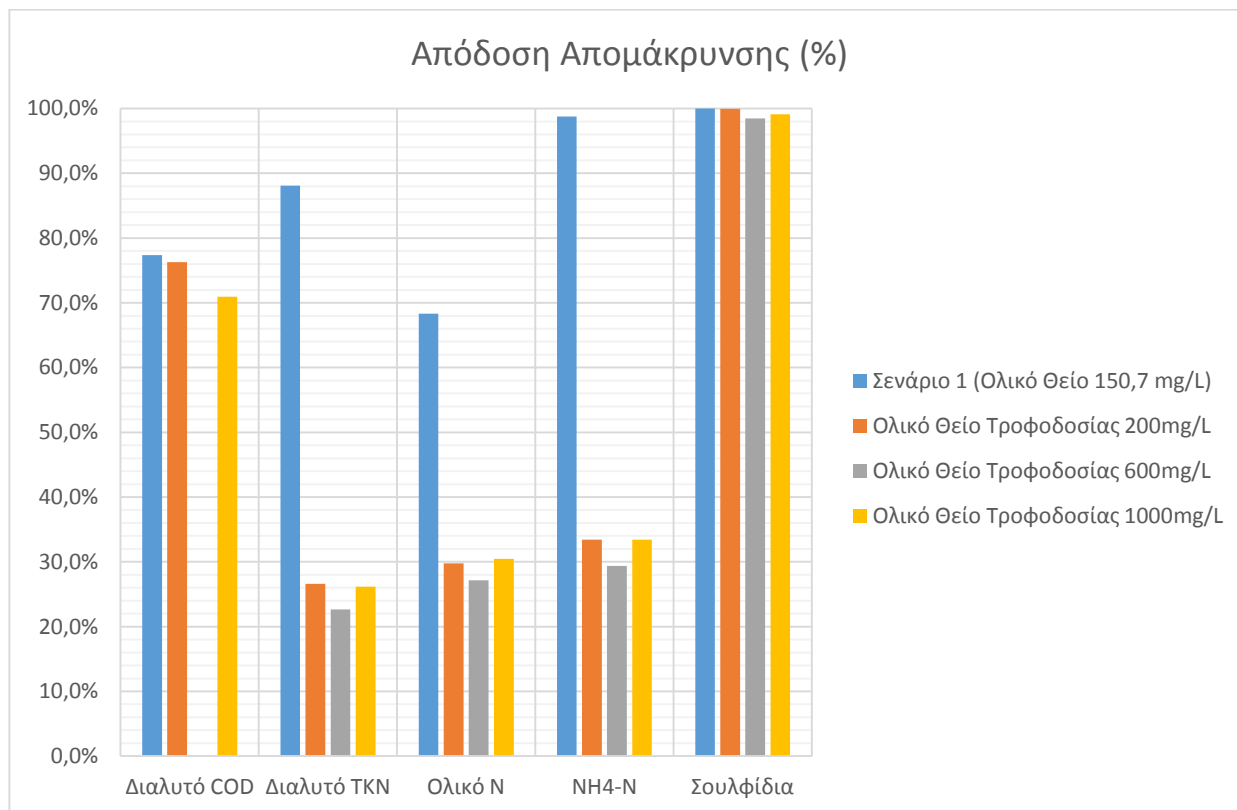
Σχήμα 4.73: Απόδοση απομάκρυνσης COD, N και σουλφιδίων (%).

Κατά την μείωση της δοσολογίας του προστιθέμενου PO₄. Με εξαίρεση μια μεγάλη μείωση των πολυφωσφορικών βακτηρίων και μια σημαντική επίσης αύξηση των κανονικών ετεροτροφικών μικροοργανισμών, σε γενικές γραμμές η κλασματοποίηση των μικροοργανισμών και στις δυο περιπτώσεις παραμένει η ίδια. Εμφανίζονται οι ίδιοι κυρίαρχοι τύποι μικροοργανισμών και περίπου στις ίδιες αναλογίες. Είναι εμφανές παρόλα αυτά ότι η μείωση της δόσης του προστιθέμενου φωσφόρου όπως αναμενόταν επιδρά αρνητικά στην ανάπτυξη των πολυφωσφορικών βακτηρίων με αποτέλεσμα την χαμηλότερη συγκέντρωση που παρατηρούμε στην ιλύ σε αυτή την περίπτωση. Φαίνεται επίσης ότι αυτή η μείωση του φωσφόρου έχει μια σχετικά θετική επίδραση στην ανάπτυξη των κανονικών ετεροτροφικών καθώς φαίνεται πως με αυτόν τον τρόπο αποκτούν πρόσβαση σε μεγαλύτερη διαθέσιμη ποσότητα COD προς αποικοδόμηση.



Σχήμα 4.74: Μικροοργανισμοί ιλύος ανάλογα με την δοσολογία PO₄ (%).

Στο σχήμα 4.75 που ακολουθεί απεικονίζεται η απόδοση του συστήματος του σεναρίου 1 τόσο στην περίπτωση της ποιότητας τροφοδοσίας του σεναρίου όσο και στις περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση ολικού θείου στα βιομηχανικά λύματα της εισροής έχει αυξηθεί σε 200mg/L, 600mg/L και 1.000mg/L αντίστοιχα:



Σχήμα 4.75: Απόδοση απομάκρυνσης COD, N και σουλφιδίων (%).

Η αύξηση του ολικού θείου στην τροφοδοσία σε επίπεδα συγκέντρωσης 200mg/L , 600mg/L και 1000mg/L από τα 200 κιόλας mg/L έδειξε ότι παρουσιάζεται μια σημαντική αναστολή στους αυτοτροφικούς μικροοργανισμούς (νιτροποιητές) στην αερόβια και την δεξαμενή MBR. Αυτό είναι εμφανές και από την έντονη μείωση της απομάκρυνσης αμμωνιακών, διαλυτού TKN καθώς και ολικού αζώτου. Οι απομάκρυνση του COD σε κάθε περίπτωση εμφανίζει μικρή μείωση με την αύξηση του ολικού θείου τροφοδοσίας που αρχίζει να γίνεται σημαντική από τα 600mg/L και μετά κυρίως λόγω της δραματικής μείωσης του pH. Όπως τονίζεται και κατά την εκτέλεση των κύκλων προσομοίωσης, για συγκεντρώσεις 600mg/L και άνω το χαμηλό pH αναστέλει την λειτουργία των αυτότροφων στην αερόβια (και στην MBR για συγκεντρώσεις θείου 1000mg/L) αλλά και των ετερότροφων στην δεξαμενή MBR. Η λειτουργία των θειο-οξειδωτικών βακτηρίων όπως φαίνεται και στο ακόλουθο διάγραμμα δεν επηρεάζεται όπως αναμενόταν από την αύξηση του ολικού θείου στα βιομηχανικά εισερχόμενα υγρά απόβλητα.

5 Συμπεράσματα.

Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των πέντε σεναρίων προσομοίωσης που μελετήθηκαν καθώς και από τα επιπλέον σενάρια που εξετάστηκαν στα πλαίσια της ανάλυσης ευαισθησίας του συστήματος του πρώτου σεναρίου προέκυψαν πολλά χρήσιμα συμπεράσματα ως προς την ερμηνεία των διεργασιών που πραγματοποιούνται κατά την βιολογική επεξεργασία πετρελαϊκών και πετροχημικών υγρών αποβλήτων με σύγχρονα συστήματα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών MBR.

Αρχικά θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων παρουσίαζαν πολύ μικρές αποκλίσεις ως προς τα δεδομένα εκροών από την λειτουργία των αντίστοιχων διατάξεων της πιλοτικής εγκατάστασης γεγονός που αναδεικνύει την αξιοπιστία του μοντέλου αλλά και του προγράμματος που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση των εν λόγω διεργασιών.

Είναι επίσης κρίσιμο να προσθέσουμε στο σημείο αυτό ότι λόγω εμφάνισης συνθηκών έλλειψης φωσφόρου στην αερόβια δεξαμενή και τον βιοαντιδραστήρα μεμβρανών MBR, όταν χρησιμοποιούνταν τα δεδομένα εισροών της πιλοτικής λειτουργίας κρίθηκε απαραίτητη η προσθήκη δόσης φωσφορικών μαζί με το ρεύμα των εισερχόμενων βιομηχανικών αποβλήτων στην είσοδο της βιολογικής επεξεργασίας. Η προσθήκη οξικού οξέως για την αύξηση της συγκέντρωσης του ευκολοδιασπάσιμου COD στην τροφοδοσία της κάθε διάταξης πραγματοποιήθηκε και κατά την διάρκεια λειτουργίας της πιλοτικής εγκατάστασης και δεν συμπεριλαμβανόταν στην τιμή της συγκέντρωσης COD στα δεδομένα εισροών λειτουργίας που χρησιμοποιήθηκαν.

Ο χρόνος παραμονής των στερεών (SRT – Solids Residence Time) στην πλειοψηφία των σεναρίων που εξετάστηκαν κυμαινόταν περίπου στην τιμή 80 ημερες⁻¹. Εξαιρέσεις ήταν το σενάριο 4, όπου ο χρόνος παραμονής ήταν μεγαλύτερος (100 ημερες⁻¹) κατά συνέπεια και η βιομάζα σημαντικά πιο γηρασμένη σε σχέση με τις αντίστοιχες των άλλων σεναρίων καθώς και το σενάριο 5 όπου ο χρόνος παραμονής ήταν ο μισός από την συνήθη τιμή με αποτέλεσμα η βιομάζα να απομακρύνεται σχετικά πρόωρα από το σύστημα στην περίπτωση αυτή. Το ποσοστό ιλύος καθώς και η εσωτερική ανακυκλοφορία καθορίζονται από το χρήστη παρέχοντας έτσι την δυνατότητα να καθορίσουμε τον χρόνο παραμονής των στερεών στο σύστημα. Τα αντίστοιχα MLSS για τα σενάρια 4 και 5 όπου παρατηρήθηκαν ο μεγαλύτερος και ο μικρότερος χρόνος παραμονής στερεών στο σύστημα εμφανίστηκαν αυξημένα και στα δυο σενάρια γεγονός που οφείλεται για το τέταρτο σενάριο στον αυξημένο χρόνο παραμονής στερεών ενώ για το πέμπτο σενάριο στο αυξημένο οργανικό φορτίο και φορτίο θρεπτικών που επέτρεψε μια μεγαλύτερη ανάπτυξη της βιομάζας.

Από την ανάλυση των ρυθμών κατανάλωσης οξυγόνου OUR (Oxygen Uptake Rate), κατανάλωσης αμμωνιακού αζώτου AUR (Ammonia Uptake Rate) και κατανάλωσης νιτρικού αζώτου NUR (Nitrate Uptake Rate) που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις και αντιστοιχούν ανάλογα στους ρυθμούς ανάπτυξης ετεροτροφικών, νιτροποιητών και απονιτροποιητών προκύπτει ότι υπάρχει σημαντική δραστηριότητα (κατανάλωση COD και ανάπτυξη) των ετεροτροφικών μικροοργανισμών (ΟΗΟ) και περιορισμένη δραστηριότητα (κατανάλωση αμμωνιακού αζώτου, νιτρικού αζώτου και ανάπτυξη) των νιτροποιητών και απονιτροποιητών. Αυτό οφείλεται στις χαμηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών στα εισερχόμενα βιομηχανικά υγρά απόβλητα, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα πολύ περιορισμένη νιτροποίηση και αντίστοιχα λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων νιτρικών ακόμη πιο περιορισμένη απονιτροποίηση. Έτσι οι συγκεντρώσεις των νιτρικών που φτάνουν με ανακυκλοφορία στις ανοξικές είναι σχεδόν αμελητέες.

Αποτέλεσμα των σχεδόν αμελητέων συγκεντρώσεων νιτρικών στην ανακυκλοφορία σε συνδυασμό με την απουσία οξυγόνου των ανοξικών δεξαμενών οδηγούν κατά μεγάλο βαθμό σε αναερόβιες συνθήκες λειτουργίας τις θεωρούμενες ανοξικές δεξαμενές και προκαλούν την δραστηριότητα των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Η επιβεβαίωση της δράσης των πολυφωσφορικών βακτηρίων προκύπτει και από την εμφάνιση αυξημένων συγκεντρώσεων διαλυτού PO₄-P στις ανοξικές δεξαμενές καθώς και στην συνολική μείωση της ποσότητας φωσφόρου που εκρέει από το σύστημα. Η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου που προέκυψε από τις προσομοιώσεις λειτουργίας σχεδόν όλων των σεναρίων που εξετάστηκαν ήταν ένα μη αναμενόμενο επιπλέον θετικό εύρημα στα πλαίσια μελέτης της παρούσας εργασίας.

Ένα εξίσου ιδιαίτερα σημαντικό εύρημα ήταν και η πλήρης οξείδωση των περιεχόμενων σουλφιδίων της τροφοδοσίας προς θειικά. Η συγκέντρωση ολικού θείου τροφοδοσίας σύμφωνα με το μοντέλο ισομοιραζόταν μεταξύ σουλφιδίων και θεικών. Όμως εξαιτίας της δραστηριότητας των θειο-οξειδωτικών βακτηρίων στην αερόβια δεξαμενή κατά κύριο λόγο και δευτερευόντως στον βιοαντιδραστήρα MBR η περιεχόμενη ποσότητα σουλφιδίων μετατρέποταν πλήρως με οξείδωση προς θειικά. Η παρουσία συνεπώς των θειο-οξειδωτικών βακτηρίων είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς τα σουλφίδια (κατά κύριο λόγο υδρόθειο) αποτελούν σημαντικό πρόβλημα των διυλιστηριακών και πετροχημικών εκροών λόγω της τοξικότητάς τους. Υπό κανονικές συνθήκες λειτουργίας η αντιμετώπιση ρευμάτων αποβλήτων πλούσιων σε σουλφίδια (συνήθως από αποθειώσεις diesel και λιγότερο νάφθας) αντιμετωπίζονται από τις μονάδες απογύμνωσης όξινων νερών και ανάκτησης θείου των εγκαταστάσεων διύλισης η πετροχημικών. Είναι όμως χρήσιμο να υπάρχει ένας βιολογικός τρόπος αντιμετώπισης των συγκεκριμένων ρευμάτων, ως μια επιπλέον δυνατότητα επεξεργασίας πριν την τελική εκροή σε περίπτωση δυσλειτουργίας των μονάδων επεξεργασίας των βιομηχανιών.

Από την κλασματοποίηση των μικροοργανισμών που μελετήθηκε για κάθε σενάριο, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, οι μικροοργανισμοί που εμφανίζονταν σε μεγαλύτερα ποσοστά στην βιομάζα ήταν τα πολυφωσφορικά βακτήρια (PAO), οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί (OHO) και τα θειο-οξειδωτικά βακτήρια (SOB). Σε μικρότερα ποσοστά εμφανίζονταν τα θειο-αναγωγικά βακτήρια (SRB), η βιομάζα οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου (AOB) και η βιομάζα οξείδωσης νιτρώδους αζώτου (NOB). Εξαιρέση αποτέλεσε το σενάριο 3 όπου λόγω της παρουσίας σχετικά μεγαλύτερων συγκεντρώσεων νιτρικών στις ανοξικές δεξαμενές σε σχέση με τα υπόλοιπα σενάρια η δραστηριότητα και ανάπτυξη των πολυφωσφορικών βακτηρίων ήταν πιο περιορισμένη προς όφελος των ετεροτροφικών (OHO) που ήταν η επικρατέστερη κατηγορία μικροοργανισμών αλλά και της βιομάζας οξείδωσης αμμωνιακού αζώτου (AOB) και της βιομάζας οξείδωσης νιτρώδους αζώτου (NOB) που αυξήθηκαν ως ποσοστό επί της συνολικής βιομάζας στην συγκεκριμένη περίπτωση.

Όπως αναπτύχθηκε και στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων η παρουσία νιτρικών στις ανοξικές δεξαμενές τους σεναρίου 3 οδήγησε σε λειτουργία των δεξαμενών σε ένα βαθμό υπό ανοξικές συνθήκες και όχι σε αναερόβιες όπως συνέβη στα υπόλοιπα σενάρια. Η ύπαρξη νιτρικών ως τελικού δέκτη ηλεκτρονίων επίσης ακόμη και στις μικρές συγκεντρώσεις που προέκυψαν είχε ως αποτέλεσμα την περιορισμένη αύξηση της δραστηριότητας των απονιτροποιητών που περιόρισαν ακόμη περισσότερο την αντίστοιχη δραστηριότητα των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Η παρουσία νιτρικών δηλαδή στις ανοξικές αν και δρά ευεργετικά στην απονιτροποίηση αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα, όπως αναμενόταν, για την βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου.

Από την ανάλυση ευαισθησίας για την απόκριση του συστήματος 1 σε υποδιπλασιασμό της προστιθέμενης δόσης PO₄-P στην εισροή της βιολογικής επεξεργασίας προέκυψε ότι υπάρχουν σημαντικά περιθώρια μείωσης της απαιτούμενης δόσης για το συγκεκριμένο τουλάχιστον σενάριο μέχρι να εμφανισθούν οι συνθήκες έλλειψης φωσφόρου στην αερόβια δεξαμενή και τον βιοαντιδραστήρα MBR.

Τέλος από την ανάλυση ευαισθησίας για την απόκριση του συστήματος του σεναρίου 1 σε αύξηση της συγκέντρωσης του ολικού θείου τροφοδοσίας διαδοχικά στα 200mg/L, στα 600mg/L και στα 1000mg/L προέκυψε ότι υπήρχε σημαντική αναστολή της δραστηριότητας των αυτότροφων μικροοργανισμών στην αερόβια δεξαμενή και στον βιοαντιδραστήρα MBR από την πρώτη κιόλας αύξηση της συγκέντρωσης (200mg/L). Καθώς η συγκέντρωση του ολικού θείου αυξανόταν στα 600mg/L φαίνεται πως επηρεάζονταν σε μικρότερο βαθμό και οι ετεροτροφικοί στην αερόβια και τον MBR. Η αναστολή της δραστηριότητας οφειλόταν σύμφωνα με το ίδιο το μοντέλο προσομοίωσης στις συνθήκες χαμηλού pH. Η αναστολή της δραστηριότητας όλων των μικροοργανισμών με εξαίρεση τα θειο-οξειδωτικά βακτήρια, τα οποία δεν φαινόταν να επηρεάζονται, εντεινόταν με την αύξηση της συγκέντρωσης του ολικού θείου στην τροφοδοσία.

5.1. Προτάσεις

Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και την εξαγωγή συμπερασμάτων προέκυψαν αρκετά σημεία που θα μπορούσαν να αποτελέσουν αντικείμενο περαιτέρω έρευνας. Πιο συγκεκριμένα:

1. Η μελέτη του φαινομένου βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου θα μπορούσε να ανοίξει τον δρόμο για διευρυμένη χρήση των συγκεκριμένων μεθόδων επεξεργασίας και σε άλλα είδη υγρών αποβλήτων αλλά και στο ενδεχόμενο συνεπεξεργασίας συμβατών ρευμάτων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (απόβλητα βιομηχανιών λιπασμάτων πλούσια σε φωσφορικά και απόβλητα διυλιστηρίων ή πετροχημικών εγκαταστάσεων).
2. Η μελέτη του φαινομένου της πλήρους οξειδωσης των σουλφιδίων σε θειικά. Δεδομένης της κρισιμότητας αντιμετώπισης τους συγκεκριμένου τοξικού ρύπου για τα διυλιστήρια και τις πετροχημικές εγκαταστάσεις, η έρευνα προς εύρεση ενός επιπλέον βιολογικού τρόπου επεξεργασίας και εξουδετέρωσης του θα αποτελούσε σημαντικό εργαλείο στα χέρια των ενδιαφερόμενων βιομηχανιών αλλά και βήμα εξέλιξης των τεχνολογιών βιολογικής επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων γενικότερα.
3. Η μελέτη για την αντιμετώπιση της αναστολής της δραστηριότητας των αυτοτροφικών και ετεροτροφικών μικροοργανισμών κατά την αύξηση της συγκέντρωσης ολικού θείου τροφοδοσίας λόγω χαμηλού pH με προσθήκη βάσης.
4. Η εκτενής μελέτη για την συσχέτιση μεταξύ συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου και της δραστηριότητας των πολυφωσφορικών βακτηρίων σε μια ανοξική δεξαμενή.

Βιβλιογραφία

1. S.Di Fabio, S.Malamis, E.Katsou, G.Vecchiato, F.Cecchi, F.Fatone, (2013) Are centralized MBRs coping with the current transition of large petrochemical areas? A pilot study in Porto-Marghera (Venice). Chemical Engineering Journal 214 p.68-77.
2. Διαδικασία Διαχείρισης Αποβλήτων (2012) ΔΑ ΣΠΔ 10 Έκδοση 3. Ελληνικά Πετρέλαια.
3. Κοινή Διαδικασία Διαχείρισης Αποβλήτων. Βιομηχανικές Εγκαταστάσεις Νότου. (2013) Ελληνικά Πετρέλαια.
4. Μιχαλόπουλος, Χ., (2013) Θεσμικό Πλαίσιο Διαχείρισης Αποβλήτων Λιπαντικών Ελαίων & Πετρελαϊκών Αποβλήτων-Καταλοίπων Βιομηχανικής Προέλευσης.
5. Παρουσίαση Βασικές Αρχές Προστασίας Περιβάλλοντος Εγκαταστάσεων Νότου. (2012) Ελληνικά Πετρέλαια.
6. Eckenfelder, Jr., W. Wesley; Cleary, Joseph G. (2014). Activated Sludge Technologies for Treating Industrial Wastewaters (1st ed.). DEStech Publications. p. 234. ISBN 978-1-60595-019-8.
7. Tchobanoglous, G., Burton L.F., Stensel, D., (2003) Wastewater engineering : treatment and reuse (4th ed.). Metcalf & Eddy, Inc., McGraw Hill, USA. p. 1456. ISBN 0-07-112250-8.
8. Ζαχαρίας, Μ., (2005) Νέες τεχνολογίες επεξεργασίας λυμάτων – Η μέθοδος MBR. Καρδίτσα.
9. Ανδρεαδάκης, Α., Βιολογική επεξεργασία με σύστημα βιομεμβρανών.
10. Vangheluwe, H., Mosterman, J.P., (2002). ACM Transactions on Modelling and Computer Simulation (TOMACS) 12(4): 1-7. Computer Automated Multi-Paradigm Modeling. Special Issue Guest Editorial.
11. Makinia, J., (2010) Mathematical Modelling and Computer Simulation Activated Sludge Systems, IWA Publishing.
12. Jeppsson, U., (1996) A General Description of the IAWQ Activated Sludge Model No. 1. Dept of Industrial Electrical Engineering and Automation Lund Institute of Technology Lund, Sweden.
13. Mogens, Henze; Gujer Willi; Mino Takashi; van Loosdrecht Mark (2000). Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3,. London: IWA publishing. ISBN 1-900222-24-8.
14. Henze, M., Gujer, W., Takashi, M., Tomonori, M., Wentzel, M., Marais, G., (2000) Activated Sludge Model No.2. IAWQ Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment. IWA Publishing. Cornwall UK.
15. Henze, M., Gujer, W., Takahashi, M., Van Loosdrecht, M., (1999). Activated Sludge Model No.3 IAWQ Scientific and Technical Report No. IAWQ, London.
16. Friedrich, G.C., Rother, D., Bardischewsky, F., Quentmeier, A., Fischer, J., (2001) Oxidation of Reduced Inorganic Sulfur Compounds by Bacteria: Emergence of a Common Mechanism? Applied and Environmental Microbiology p. 2873-2882 Vol.67, No7.

Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

17. <http://www.mecc.edu/distance-learning/>
18. <http://water.me.vccs.edu/courses/ENV149/operationb.htm#svi>
19. <http://ragsdaleassociates.com/WastewaterStudy.htm>
20. <http://www.microbialanalysis.com/en/q-bioanalyses/sulfur/sulfur-oxidizing-bacteria>

Παράρτημα Α : Ορισμοί – Ορολογία

Απόβλητο: Κάθε ουσία ή αντικείμενο που δημιουργείται από οποιαδήποτε δραστηριότητα στο διυλιστήριο ή την πετροχημική εγκατάσταση το οποίο ο κάτοχος του απορρίπτει, ή προτίθεται, ή υποχρεούται να απορρίψει.

Δοχεία Φύλαξης: Δοχεία ειδικού τύπου, που προδιαγράφονται από το αρμόδιο Τμήμα Περιβάλλοντος, ανάλογα με το είδος του αποβλήτου. Εκεί τοποθετούνται τα απόβλητα, είτε για την παραμονή τους στον χώρο προσωρινής εναπόθεσης, είτε για την μεταφορά τους στον χώρο προσωρινής αποθήκευσης. Την προμήθεια των δοχείων αυτών (συνήθως σάκοι τύπου big bags ή βαρέλια) αναλαμβάνει ο εκάστοτε παραγωγός με το αρμόδιο υπεύθυνο τμήμα της εγκατάστασης. Κάδοι παρέχονται από την εταιρεία τελικής διάθεσης αποβλήτων εφόσον ζητηθεί.

Εγκατάσταση Διάθεσης: Η εγκατάσταση του υπόχρεου φορέα διαχείρισης των Επικίνδυνων Αποβλήτων, ο οποίος κατέχει την άδεια που προβλέπεται στο άρθρο 36 του ν.4042/ΦΕΚ 24Α/13.2.2012. Αποτελεί τον τόπο όπου παραδίδονται από τον συλλέκτη των Επικίνδυνων Αποβλήτων.

Ε.Κ.Α.: Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων.

Ενεργός Ιλύς: Ενεργός ιλύς ονομάζεται επίσης η βιολογική λάσπη που παράγεται στις εγκαταστάσεις ενεργού ιλύος. Η περίσσεια της λάσπης ονομάζεται «πλεονάζουσα ενεργός ιλύ» ή «απόβλητη ενεργός ιλύ» και απομακρύνεται από το σύστημα επεξεργασίας για να διατηρηθεί η αναλογία τροφής – βιομάζας (F/M ratio) στα υγρά απόβλητα ή στα λύματα. Η λυματολάσπη αναμιγνύεται συνήθως με πρωτογενή ιλύ από τις πρωτογενείς δεξαμενές καθίζησης και υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία όπως αναερόβια χώνευση, πάχυνση, αφυδάτωση κομποστοποίηση και λιπασματοποίηση.

Επικίνδυνο Απόβλητο: Κάθε απόβλητο, ανάλογα με τις ιδιότητες που εμφανίζει (άρθρο 11, ν.4042/ΦΕΚ 24Α/13.2.2012) το οποίο επισημαίνεται και με αστερίσκο στο Ε.Κ.Α. (εν δυνάμει επικίνδυνο απόβλητο) ταξινομείται ως επικίνδυνο.

Κάτοχος: Ο παραγωγός των αποβλήτων ή το φυσικό νομικό πρόσωπο που έχει στην κατοχή του απόβλητα.

Μεταφορά: Το σύνολο των εργασιών μετακίνησης των αποβλήτων στους χώρους ή εγκαταστάσεις διάθεσης, αξιοποίησης, μεταφόρτωσης ή αποθήκευσης. Για την μεταφορά των Επικίνδυνων Αποβλήτων εφαρμόζονται οι ρυθμίσεις του εθνικού και κοινοτικού δικαίου που ισχύουν για τα επικίνδυνα εμπορεύματα και οι οποίες βασίζονται στις απαιτήσεις των ADR, IMDG, RID και ICAO.

Μεταφορέας: Ο διαθέτων τους κατάλληλα εκπαιδευμένους οδηγούς και τα μεταφορικά μέσα που θα χρησιμοποιηθούν κατά την μεταφορά των Επικίνδυνων Αποβλήτων.

Μεταφόρτωση: Η φόρτωση των αποβλήτων από το μέσο μεταφοράς μέσω κινητής μονάδας ή μόνιμης εγκατάστασης, σε άλλο μέσο μεταφοράς.

Μη επικίνδυνο Απόβλητο: Κάθε απόβλητο το οποίο δεν ανήκει στην κατηγορία των επικίνδυνων αποβλήτων.

Παραγωγός: Κάθε εγκατάσταση ή τμήμα αυτής η δραστηριότητα των οποίων (ανεξάρτητα αν εκτελείται από το τμήμα ή από κάποιον εργολάβο) οδηγεί στην παραγωγή αποβλήτων.

Πινακίδα Σήμανσης: Πινακίδα (συνήθως μεταλλική), που τοποθετείται από την αρμόδια διεύθυνση και χρησιμοποιείται για την σήμανση των δοχείων αποθήκευσης αποβλήτων.

Συλλέκτης: Ο υπόχρεος φορέας συλλογής και μεταφοράς των Επικίνδυνων Αποβλήτων ο οποίος κατέχει την άδεια που προβλέπεται στο άρθρο 36 του ν.4042/ΦΕΚ 24Α/ 13.2.2012.

Συλλογή: Η συγκέντρωση, διαλογή, συσκευασία, σήμανση ή/και η ανάμειξη των αποβλήτων για την μεταφορά τους. Για την συσκευασία των Επικίνδυνων Αποβλήτων εφαρμόζονται οι ρυθμίσεις του εθνικού και κοινοτικού δικαίου που ισχύουν για τα επικίνδυνα εμπορεύματα και οι οποίες βασίζονται στις απαιτήσεις των ADR, IMDG, RID, και ICAO.

Χώρος Προσωρινής Αποθήκευσης: Συγκεκριμένος, ειδικά διαρρυθμισμένος, δηλωμένος και εγκεκριμένος από τις αρμόδιες Αρχές, χώρος στις εγκαταστάσεις, που χρησιμοποιείται μόνο για την προσωρινή αποθήκευση αποβλήτων. Ο χώρος αυτός πρέπει να πληρεί τις προδιαγραφές της Κ.Υ.Α. 24944/1159/2006.

Χώρος Προσωρινής Εναπόθεσης: Ο χώρος πλησίον της περιοχής, όπου εκτελείται η δραστηριότητα παραγωγής αποβλήτων. Ο χώρος αυτός καθορίζεται κάθε φορά, πριν την έναρξη της δραστηριότητας, με συνεργασία του παραγωγού και των αρμόδιων τμημάτων Υγιεινής και Ασφάλειας και Περιβάλλοντος λαμβάνοντας όλα, τα κατά περίπτωση, ειδικά μέτρα, τόσο για την υγεία και την ασφάλεια των εργαζομένων, όσο και για την προστασία του περιβάλλοντος, τα οποία επισυνάπτονται στις σχετικές άδειες εργασίας. Ο χώρος αυτός υφίσταται μόνο κατά την διάρκεια της δραστηριότητας και απαιτείται η άμεση αποκατάσταση του από τον παραγωγό με την λήξη της.