



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ
ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΥΔΡΟΛΥΣΗ
ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΑΣ ΙΛΥΟΣ**



Ελένη Πολυμέρου

Επιβλέπων: Δ. Μαμάης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Αθήνα, Ιούλιος 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ
ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΥΔΡΟΛΥΣΗ
ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΑΣ ΙΛΥΟΣ

Ελένη Πολυμέρου

Επιβλέπων: Δ. Μαμάης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Το περιεχόμενο της ανά χείρας διπλωματικής εργασίας αποτελεί προϊόν της δικής μου πνευματικής προσπάθειας. Η ενσωμάτωση σε αυτήν υλικού τρίτων, δημοσιευμένου ή μη, γίνεται με δοκιμή αναφορά στις πηγές, που δεν επιτρέπει ασάφειες ή παρερμηνείες.

Αθήνα, Ιούλιος 2016

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας τη διπλωματική μου εργασία θα ήθελα, μέσα από τη σελίδα αυτή, να ευχαριστήσω όσους ανθρώπους συνέβαλαν, τόσο στην εκπόνησή της, όσο και στην ολοκλήρωση των σπουδών μου, γενικότερα.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Δανιήλ Μαμάη, για την εμπιστοσύνη του και την ανάθεση του παρόντος θέματος. Η επιστημονική του καθοδήγηση και η συμπαράστασή του στάθηκαν πολύτιμοι αρωγοί, τόσο κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, όσο και κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο για τη συμμετοχή του στην παρακολούθηση της προόδου της εργασίας, η δημιουργική βοήθεια του οποίου μου έδωσε τα κατάλληλα εφόδια για την ολοκλήρωσή της.

Ένα από τα μεγαλύτερα ευχαριστώ θα πρέπει να δοθεί στον κ. Νίκο Κουρή για την αμέριστη στήριξή του από την πρώτη στιγμή που ανέλαβα το θέμα, έως και τις τελευταίες ημέρες της προετοιμασίας της παρουσίασης. Η υπομονή, η βοήθεια και η συνεχής παρουσία του κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, η διαθεσιμότητα του για την επίλυση των αποριών μου, αλλά και η ηθική υποστήριξη που μου προσέφερε είναι ανεκτίμητης αξίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω και στην υποψήφια διδάκτωρ Κορίνα Αντωνίου, για την προθυμία, τη στήριξη και το χρόνο που μου αφιέρωσε. Την ευχαριστώ, επίσης, για την υλοποίηση των μετρήσεων VFAs. Θα ήθελα, ακόμη, να ευχαριστήσω το προσωπικό του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας, κυρίως, τη Μ. Γιολλάση, την Κ. Γκέκα και τον Ι. Μαντζιάρα, για τη συνεχή βοήθεια, τις συμβουλές και την εκμάθηση των μεθόδων ανάλυσης. Ένα μεγάλο ευχαριστώ και στους συμφοιτητές μου, για την ευχάριστη συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της εργαστηριακής μας συμβίωσης.

Τα χρόνια των σπουδών μου δεν θα ήταν ίδια χωρίς εκείνους με τους οποίους μοιράστηκα κοινές στιγμές, χαρές, προσπάθειες και αγώνες. Φίλοι, εντός και εκτός σχολής, που με συντρόφευσαν και ήταν πάντα δίπλα μου. Πάνω από όλους, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Βασίλη που με στήριξε και σε αυτήν την προσπάθεια μου.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ, βέβαια, το οφείλω στην οικογένεια μου, τον πατέρα μου Κώστα, τη μητέρα μου Μαρία και τον αδελφό μου Χρήστο, για την αγάπη τους και την αέναη, κάθε μορφής, υποστήριξη τους σε όλες μου τις προσπάθειες, χωρίς την οποία δεν θα είχα καταφέρει τίποτα έως σήμερα. Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω τη γιαγιά Τούλα και τον παππού Βασίλη, που με στήριζαν κατά τη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων στην Αθήνα, καθώς και τον παππού Χρήστο για την υπομονή του.

Περίληψη

Ένα από τα βασικότερα περιβαλλοντικά ζητήματα που καλούνται να αντιμετωπίσουν οι σύγχρονες κοινωνίες, είναι ο ορθολογικός τρόπος διαχείρισης και διάθεσης των υγρών αποβλήτων. Ανάμεσα στις κύριες ρυπαντικές ουσίες των αστικών λυμάτων συγκαταλέγονται τα θρεπτικά συστατικά, άζωτο και φώσφορος, η ανεξέλεγκτη διάθεση των οποίων μπορεί να προκαλέσει μία σειρά από ανεπιθύμητα φαινόμενα, όπως ευτροφισμό, αποξυγόνωση των υδάτινων αποδεκτών, καθώς και τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς και ανθρώπους.

Για την απομάκρυνση των θρεπτικών ουσιών από τα λύματα ή/και τα στραγγίδια από τα έργα επεξεργασίας της ιλύος, εφαρμόζονται, στην πλειονότητα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας, βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης αζώτου και φωσφόρου. Για την επίτευξη, όμως, υψηλών αποδόσεων είναι αναγκαία η παρουσία σημαντικών ποσοτήτων εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα. Η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα, όπως η αιθανόλη, το οξικό οξύ, κλπ, δεν θεωρείται ιδιαίτερα βιώσιμη λύση, καθώς αυξάνει το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης. Η αναερόβια υδρόλυση πρωτοβάθμιας ή/και δευτεροβάθμιας ιλύος έχει τη δυνατότητα παραγωγής εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα με πολλαπλά οφέλη, καθώς η χρήση των τελικών προϊόντων της, κυρίως πτητικά λιπαρά οξέα, ως εξωτερική πηγή άνθρακα, μπορεί να βελτιώσει το βαθμό απόδοσης της απονιτροποίησης και της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου και να μειώσει το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, γίνεται μια προσπάθεια διερεύνησης της επίδρασης του χρόνου παραμονής στερεών στην αναερόβια υδρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος, καθώς και στα προϊόντα που παράγονται και, συγκεκριμένα, το οξικό, το προπιονικό, το ισοβουτυρικό και το βουτυρικό οξύ. Για το σκοπό αυτό, κατασκευάστηκε και λειτούργησε, για διάστημα έξι περίπου μηνών, εργαστηριακή μονάδα αναερόβιας ζύμωσης στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, η οποία συντίθεται από το σύστημα υδρόλυσης, που αποτελείται από έναν αναερόβιο όξινο αντιδραστήρα πλήρους μίξης, και το σύστημα πάχυνσης βαρύτητας της ιλύος. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν καθημερινά με πρωτοβάθμια ιλύ από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (Κ.Ε.Λ.Ψ), ενώ εξετάστηκαν τρεις διαφορετικοί χρόνοι παραμονής στερεών, 2, 4 και 5 ημερών, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εργαστηρίου (19 – 21°C).

Από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε πως η συμπεριφορά της αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος και η παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων επηρεάζονται σημαντικά από το χρόνο παραμονής στερεών. Η απόδοση των διεργασιών της υδρόλυσης και της οξεογένεσης αυξήθηκαν με την αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών. Αναλυτικά, η απόδοση της υδρόλυσης προέκυψε ίση με 85, 118 και 155 mg COD_{Διαλυτό}/gr VS_{Εισόδου}, ενώ της οξεογένεσης 67, 107, και 137 mg COD_{VFA}/gr VS_{Εισόδου} για χρόνο παραμονής στερεών 2, 4 και 5 ημέρες, αντίστοιχα.

Η απόδοση της αμμωνιοποίησης, ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης των πρωτεϊνών, φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών και κυμάνθηκε μεταξύ 7.1 – 9.3

mg NH₄⁺-N /gr VS_{Εισόδου}, τιμές χαμηλές που δεν προκαλούν προβλήματα τοξικότητας ή αποτυχίας της βιολογικής επεξεργασίας.

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), οξικό, προπιονικό, βουτυρικό και ισοβουτυρικό, αποτελούν τα κυριότερα προϊόντα της αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος, με το ποσοστό συμμετοχής τους στο συνολικό διαλυτό COD να αυξάνεται με το χρόνο παραμονής στερεών και να κυμαίνεται περίπου στο 81%. Ωστόσο, η κατανομή τους επί του συνόλου των VFAs, παρέμεινε σταθερή ανεξαρτήτως του χρόνου παραμονής, με τα ποσοστά για το οξικό, το προπιονικό, το βουτυρικό και το ισοβουτυρικό οξύ να είναι 44.5%, 37%, 15% και 3.5%, αντίστοιχα.

Η αύξηση του εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού φορτίου (COD) με την εφαρμογή της αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος σε μία τυπική, για τα ελληνικά δεδομένα, εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων, εκτιμάται ίση με 20 mg/L, που ισοδυναμεί με αύξηση κατά 25%, χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την παρούσα έρευνα.

Τέλος, σε σύγκριση που πραγματοποιήθηκε με παλαιότερες εργαστηριακές μελέτες του Εργαστήριου Υγειονομικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π, με τα αποτελέσματα των εργαστηριακών συστημάτων αναερόβιας ζύμωσης πρωτοβάθμιας ιλύος, σε γενικές γραμμές, να συγκλίνουν, προκύπτει πως η βέλτιστη επιλογή χρόνου παραμονής στερεών και θερμοκρασίας είναι μεταξύ 2 - 4 ημερών και 20 - 27°C.

Abstract

One of the major environmental considerations faced by modern society is the rational handling and disposing of the liquid wastes. The nutrients, nitrogen and phosphorus, are among the main pollutants of municipal wastewater. The disposal of vast quantities of nutrients could cause several problems, such as eutrophication, reduction of the dissolved oxygen in surface or ground water and toxicity in aquatic organisms and humans.

The most common nutrient removing methods applied in wastewater treatment plants are biological methods. These processes require considerable quantities of readily biodegradable organic carbon, in order to operate at high performance and achieve high rates of nutrients reduction. The addition of external carbon source, such as ethanol, acetic acid, etc., is not a sustainable solution, as it increases the operating cost. Anaerobic hydrolysis of primary or / and waste activated sludge is capable of producing readily biodegradable organic carbon with multiple benefits. The oxidized end products are mainly short-chain fatty acids and they can be used as external carbon source, to improve the efficiency of denitrification and biological phosphorus removal and reduce the operating cost of the wastewater treatment plant.

This diploma thesis investigates the anaerobic hydrolysis of primary sludge and its products, volatile fatty acids (VFAs). To achieve this aim, a sludge hydrolysis pilot plant was constructed and operated for six months, in the Sanitary Engineering Laboratory of School of Civil Engineering at National Technical University of Athens. The laboratory simulation consists of an anaerobic acidic complete-mix reactor, and a sludge sedimentation system. The provision of the anaerobic digester was with primary sludge, originating from Psytalia wastewater treatment plant. Three different solids retention time (SRT) investigated, 2, 4 and 5 days, at ambient temperature (19 – 21°C).

According to the experimental results of this study, the performance of the anaerobic primary sludge hydrolysis and the volatile fatty acids production are influenced by the solids retention time. The efficiency of the processes of hydrolysis and acidification increased by increasing the solids retention time. Specifically, the rate of hydrolysis was equal to 85, 118 και 155 mg COD_{soluble}/gr VS_{in} and the rate of acidification was 67, 107, και 137 mg COD_{VFAs}/gr VS_{in} for solids retention time 2, 4 and 5 days, respectively.

The release of ammoniac nitrogen, as a result of the proteins hydrolysis, increases with the fermentation time. The factor of the production of NH₄⁺-N was in the range of 7.1 – 9.3 mg NH₄⁺-N /gr VS_{in}. This release does not cause toxicity problems or failure of biological treatment.

The volatile fatty acids (VFAs), acetate, propionate, butyrate and isobutyrate acid, are the main products of the anaerobic primary sludge hydrolysis. The proportion of the VFAs to the total soluble COD increases as solids retention time increases and it is around 81%. Nevertheless, the distribution of the VFAs does not seem to be effected by solids retention time. The percentage of acetate, propionate, butyrate and isobutyrate acid is 44.5%, 37%, 15% and 3.5%, respectively.

The increase of readily biodegradable organic mass (COD) in a typical Greek wastewater treatment plant with an anaerobic fermenter of primary sludge is estimated at 20 mg/L (increase 25%), according to the experimental data of this research.

Finally, comparing the results of the lab-scale primary sludge anaerobic hydrolysis system examined in this diploma thesis with other similar systems, we conclude that the optimum hydrolysis rate and VFAs accumulation observe at solids retention time 2 - 4 days and temperature 20 – 27°C.

Περιεχόμενα

Κατάλογος Πινάκων	5
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	7
Κατάλογος Εικόνων.....	10
Κεφάλαιο 1 ^ο : Εισαγωγή.....	11
1.1 Γενικά.....	11
1.2 Σκοπός – Αντικείμενο της εργασίας	12
1.3 Διάρθρωση της εργασίας.....	13
Κεφάλαιο 2ο: Θεωρητικό Υπόβαθρο – Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	15
2.1 Βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.....	15
2.1.1 Ρύπανση υδάτινων αποδεκτών από άζωτο και φώσφορο	15
2.1.2 Πηγές και συγκεντρώσεις αζώτου και φωσφόρου στα λύματα.....	16
2.1.3 Βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης αζώτου.....	18
2.1.3.1 Νιτροποίηση.....	18
2.1.3.2. Απονιτροποίηση.....	20
2.1.3.3 Σύγχρονες βιολογικές μέθοδοι.....	22
2.1.4 Βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου.....	24
2.1.5 Συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών.....	28
2.1.5.1 Συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος.....	28
2.1.5.2 Σύστημα SBR (Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου ή εναλλασσόμενων κύκλων λειτουργίας)	30
2.2 Αναερόβια επεξεργασία πρωτοβάθμιας ιλύος	32
2.2.1 Εισαγωγή	32
2.2.1.1 Προέλευση και χαρακτηριστικά πρωτοβάθμιας ιλύος	32
2.2.1.2 Κλασματοποίηση οργανικού φορτίου (COD)	33
2.2.2 Αναερόβια χώνευση ιλύος.....	34
2.2.2.1 Γενικά.....	34
2.2.2.2 Στάδια αναερόβιας χώνευσης	35
Υδρόλυση.....	36
Οξεογένεση / Οξικογένεση	37
Μεθανογένεση	38

2.2.2.3	Λειτουργικές συνθήκες αναερόβιας χώνευσης.....	39
2.2.3	Υδρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος	39
2.2.3.1.	Μηχανισμός αναερόβιας υδρόλυσης	39
2.2.3.2	Μικροβιολογία αναερόβιας υδρόλυσης.....	40
2.2.3.3	Ρυθμός αναερόβιας ζύμωσης.....	42
2.2.3.4	Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια υδρόλυση.....	43
Χρόνος παραμονής στερεών / Υδραυλικός χρόνος παραμονής		43
Θερμοκρασία		44
pH.....		45
Χαρακτηριστικά εισερχόμενης ιλύος (τύπος, συγκέντρωση πτητικών στερεών, προέλευση, εποχιακή διακύμανση).....		47
Οξειδοαναγωγικό δυναμικό (ORP)		48
Τοξικές ουσίες ή παρεμποδιστές		48
2.2.3.5	Απόδοση αναερόβιας υδρόλυσης	49
Παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων.....		49
Μεθανογένεση		50
Έκλυση αζώτου και φωσφόρου κατά την υδρόλυση.....		51
2.2.4	Λειτουργικά σχήματα δεξαμενών υδρόλυσης.....	52
2.3	Επίδραση της προσθήκης εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων στη βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών.....	55
2.3.1	Εισαγωγή	55
2.3.2	Απομάκρυνση θρεπτικών με εξωτερική πηγή άνθρακα.....	55
2.3.3	Χρήση προϊόντων ζύμωσης ως εξωτερική πηγή άνθρακα	56
2.3.4	Συμπεράσματα – Στόχοι εργασίας.....	60
Κεφάλαιο 3 ^ο :	Πειραματικό Πρωτόκολλο και Μέθοδοι Ανάλυσης	61
3.1	Περιγραφή εργαστηριακής διάταξης	61
3.2	Τροφοδοσία και λειτουργικά στοιχεία	62
3.3	Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων	64
3.4	Περιγραφή αναλυτικών μεθόδων.....	65
3.4.1	Προσδιορισμός θερμοκρασίας και pH	65
3.4.2	Προσδιορισμός δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP).....	66
3.4.3	Προσδιορισμός ολικών και πτητικών στερεών (TS & VS).....	66
3.4.4	Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS & VSS)	69
3.4.5	Προσδιορισμός ολικού και διαλυτού χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD)	71

3.4.6 Προσδιορισμός αμμωνιακού και ολικού Kjeldahl αζώτου (NH ₄ -N & TKN).....	74
3.4.6.1 Αμμωνιακό άζωτο (NH ₄ -N).....	74
3.4.6.2 Ολικό Kjeldahl άζωτο (TKN).....	77
3.4.7 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρά οξέων (VFAs).....	79
3.4.7.1 Αρχή λειτουργίας αέριου χρωματογράφου.....	79
3.4.7.2 Πρότυπες καμπύλες πτητικών λιπαρών οξέων.....	81
3.4.8 Πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch) για τον προσδιορισμό των κλασμάτων του οργανικού φορτίου.....	84
3.4.8.1 Χαρακτηρισμός στραγγιδίων με τη μέθοδο μέτρησης της ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR).....	84
3.4.8.2 Προσδιορισμός του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD με τη φυσικοχημική μέθοδο της κροκίδωσης.....	87
Κεφάλαιο 4 ^ο : Παρουσίαση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	89
4.1 Εισαγωγή.....	89
4.2 Χαρακτηριστικά εισερχόμενης πρωτοβάθμιας ιλύος.....	90
4.3 Αποτελέσματα πρώτης φάσης λειτουργίας (θc = 4 ημέρες).....	94
4.4 Αποτελέσματα δεύτερης φάσης λειτουργίας (θc = 2 ημέρες).....	102
4.5 Αποτελέσματα τρίτης φάσης λειτουργίας (θc = 5 ημέρες).....	109
4.6 Παρουσίαση συγκριτικών αποτελεσμάτων.....	117
4.7 Σύγκριση με παλαιότερες εργαστηριακές μελέτες.....	124
4.8 Εκτίμηση της αύξησης του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD με την αναερόβια υδρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος σε Ε.Ε.Λ.....	127
Κεφάλαιο 5 ^ο : Συμπεράσματα και Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα.....	131
5.1 Συμπεράσματα.....	131
5.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	133
Βιβλιογραφικές Αναφορές.....	135
Διεθνής Βιβλιογραφία.....	135
Ελληνική Βιβλιογραφία.....	139
Παράρτημα.....	141

Κατάλογος Πινάκων

Αρίθμηση	Τίτλος	Σελίδα
2.1	Ενώσεις αναχαιτιστές της νιτροποίησης	20
2.2	Μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου	24
2.3	Ρυθμός απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και έκλυσης φωσφόρου για διάφορες οργανικές ενώσεις	26
2.4	Τυπικά χαρακτηριστικά πρωτοβάθμιας ιλύος	33
2.5	Κύρια οξέα και αλκοόλες που παράγονται στο δεύτερο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης	37
2.6	Κατάταξη μικροοργανισμών με κριτήριο τη σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο	41
2.7	Μη μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αναερόβιας χώνευσης	42
2.8	Αντιστοίχιση τιμών ORP με επικρατούσες συνθήκες	48
2.9	Εναλλακτικά σχήματα υδρόλυσης ιλύος	54
2.10	Απόδοση συστήματος νιτροδωποίησης - απονιτροδωποίησης στραγγιδίων έργων ιλύος με χρήση εξωτερικής πηγής άνθρακα	58
2.11	Επίδραση υδρολύματος στην απομάκρυνση θρεπτικών	59
3.1	Χαρακτηριστικά των τριών φάσεων λειτουργίας	63
3.2	Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων	65
4.1	Χαρακτηριστικά των τριών φάσεων λειτουργίας	89
4.2	Χαρακτηριστικά εισερχόμενης ιλύος	90
4.3	Πτητικά λιπαρά οξέα εισερχόμενης ιλύος	93
4.4	Λειτουργικές παράμετροι πρώτης φάσης	94
4.5	Πτητικά λιπαρά οξέα κατά την πρώτη φάση λειτουργίας	97
4.6	Αποτελέσματα χαρακτηρισμών στραγγιδίων κατά την πρώτη φάση λειτουργίας	101
4.7	Αποτελέσματα μεθόδου κροκίδωσης στα στραγγίδια 25/11/2015	101
4.8	Απόδοση συστήματος κατά την πρώτη φάση λειτουργίας	102
4.9	Λειτουργικές παράμετροι δεύτερης φάσης	102
4.10	Πτητικά λιπαρά οξέα κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας	105
4.11	Αποτελέσματα χαρακτηρισμών στραγγιδίων κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας	108
4.12	Αποτελέσματα μεθόδου κροκίδωσης των στραγγιδίων κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας	109
4.13	Απόδοση συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας	109
4.14	Λειτουργικές παράμετροι τρίτης φάσης	110
4.15	Πτητικά λιπαρά οξέα κατά την τρίτη φάση λειτουργίας	113
4.16	Αποτελέσματα χαρακτηρισμών στραγγιδίων κατά την τρίτη φάση λειτουργίας	116
4.17	Αποτελέσματα μεθόδου κροκίδωσης των στραγγιδίων κατά την τρίτη φάση λειτουργίας	116
4.18	Απόδοση συστήματος κατά την τρίτη φάση λειτουργίας	116

4.19	Απόδοση συστήματος για τις τρεις φάσεις λειτουργίας	118
4.20	Αποτελέσματα χαρακτηρισμών στραγγιδίων για τις τρεις φάσεις λειτουργίας	124
4.21	Σύνοψη λειτουργικών παραμέτρων των συστημάτων αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος που μελετήθηκαν	125

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Αρίθμηση	Τίτλος	Σελίδα
2.1	Επίδραση του λόγου TBOD ₅ :TP και SBOD ₅ :SP στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου	27
2.2	Σχέση ρυθμού υδρόλυσης με το χρόνο παραμονής στερεών από τα αποτελέσματα των Ristow et al.	44
2.3	Επίδραση θερμοκρασίας στη συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων (%COD _{VFA} /COD _{sol}) και την παραγωγή διαλυτού COD (gr COD _{sol} /gr VSS) στα πειράματα των Ahn & Speece (2006)	45
2.4	Επίδραση pH στο ρυθμό υδρόλυσης από τα αποτελέσματα των Ristow et al. (2005)	46
2.5	Αύξηση του ρυθμού υδρόλυσης με την αύξηση του οργανικού άνθρακα στην εισερχόμενη ιλύ, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Ristow et al. (2005)	47
2.6	Μη-γραμμική συσχέτιση έκλυσης θρεπτικών με την απόδοση της υδρόλυσης στα αποτελέσματα των Bouzas et al. (2007)	52
2.7	Μείωση νιτρικών με προσθήκη λιπαρών οξέων μικρής αλυσίδας	57
3.1	Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το οξικό οξύ	82
3.2	Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το προπιονικό οξύ	83
3.3	Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το ισοβουτυρικό οξύ	83
3.4	Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το βουτυρικό οξύ	84
3.5	Χαρακτηρισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου σε λύματα με μετρήσεις της ταχύτητας αποξυγόνωσης	85
4.1	Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού και διαλυτού COD της εισερχόμενης ιλύος	91
4.2	Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των ολικών και πτητικών στερεών της εισερχόμενης ιλύος	91
4.3	Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου της εισερχόμενης ιλύος	92
4.4	Κατανομή πτητικών λιπαρών οξέων στην εισερχόμενη ιλύ	93
4.5	Συγκέντρωση διαλυτού COD στην είσοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 4 ημέρες	95
4.6	Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 4 ημέρες	96
4.7	Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 4 ημέρες	96
4.8	Κατανομή πτητικών λιπαρών οξέων στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 4 ημέρες	98
4.9	Ποσοστιαία συμβολή των πτητικών λιπαρών οξέων στο διαλυτό COD στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 4 ημέρες	99

4.10	Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου των στραγγιδίων 20/11/2015 με μετρήσεις ταχύτητας αποξυγόνωσης	100
4.11	Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου των στραγγιδίων 25/11/2015 με μετρήσεις ταχύτητας αποξυγόνωσης	100
4.12	Συγκέντρωση διαλυτού COD στην είσοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 2 ημέρες	103
4.13	Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 2 ημέρες	104
4.14	Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 2 ημέρες	104
4.15	Κατανομή πτητικών λιπαρών οξέων στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 2 ημέρες	106
4.16	Ποσοστιαία συμβολή των πτητικών λιπαρών οξέων στο διαλυτό COD στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 2 ημέρες	106
4.17	Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου των στραγγιδίων 16/12/2015 με μετρήσεις ταχύτητας αποξυγόνωσης	107
4.18	Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου των στραγγιδίων 06/01/2016 με μετρήσεις ταχύτητας αποξυγόνωσης	108
4.19	Συγκέντρωση διαλυτού COD στην είσοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 5 ημέρες	111
4.20	Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 5 ημέρες	111
4.21	Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 5 ημέρες	112
4.22	Κατανομή πτητικών λιπαρών οξέων στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 5 ημέρες	113
4.23	Ποσοστιαία συμβολή των πτητικών λιπαρών οξέων στο διαλυτό COD στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 5 ημέρες	114
4.24	Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου των στραγγιδίων 17/02/2016 με μετρήσεις ταχύτητας αποξυγόνωσης	115
4.25	Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου των στραγγιδίων 16/03/2016 με μετρήσεις ταχύτητας αποξυγόνωσης	115
4.26	Ποσοστό διαλυτού COD ως προς το ολικό COD στην είσοδο και στην έξοδο για τις τρεις φάσεις λειτουργίας	118
4.27	Απόδοση υδρόλυσης ως προς τα πτητικά στερεά εισόδου για τις τρεις φάσεις λειτουργίας	119
4.28	Απόδοση υδρόλυσης ως προς το σωματιδιακό COD εισόδου για τις τρεις φάσεις λειτουργίας	120
4.29	Απόδοση οξεογένεσης για τις τρεις φάσεις λειτουργίας	121
4.30	Αμμωνιοποίηση για τις τρεις φάσεις λειτουργίας	122
4.31	Κατανομή πτητικών λιπαρών οξέων στην είσοδο, την έξοδο και	123

	τα στραγγίδια του συστήματος για τις τρεις φάσεις λειτουργίας	
4.32	Απόδοση υδρόλυσης σε διάφορους χρόνους παραμονής στερεών και θερμοκρασίες	126
4.33	Απόδοση οξεογένεσης σε διάφορους χρόνους παραμονής στερεών και θερμοκρασίες	126
4.34	Αμμωνιοποίηση σε διάφορους χρόνους παραμονής στερεών και θερμοκρασίες	127

Κατάλογος Εικόνων

Αρίθμηση	Τίτλος	Σελίδα
2.1	Οι σημαντικότερες διεργασίες μετατροπής του αζώτου στο πλαίσιο λειτουργίας μιας Ε.Ε.Λ	17
2.2	Σύγκριση των διεργασιών Νιτροποίηση/Απονιτροποίηση, Νιτρωδοποίηση/Anammox και Μερική απονιτροποίηση/Anammox	24
2.3	Μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου	25
2.4	Διεργασία ενεργού ιλύος	29
2.5	Σύστημα SBR με βιολογική απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου	30
2.6	Σχηματική αναπαράσταση αναερόβιας χώνευσης	35
2.7	Ροϊκό διάγραμμα ΕΕΛ με δεξαμενή υδρόλυσης και επανακυκλοφορία του υπερκείμενου υγρού στη γραμμή των λυμάτων	54
3.1	Σύστημα αναερόβιας υδρόλυσης ιλύος	62
3.2	Σύστημα πάχυνσης ιλύος	62
3.3	Φορητό pH-μετρο	65
3.4	Συσκευή μέτρησης ORP	66
3.5	Αναλυτικός ηλεκτρονικός ζυγός	67
3.6	Ξηραντήρας με αφυγραντικό μέσο	67
3.7	Φούρνος των 103°C για την ξήρανση	68
3.8	Φούρνος των 550°C για την καύση των οργανικών στερεών	69
3.9	Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού	70
3.10	Φιαλίδια COD της εταιρείας HACH LANGE (Low Range και High Range)	72
3.11	Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD	73
3.12	Φασματοφωτόμετρο HACH	73
3.13	Συσκευή απόσταξης αμμωνίας τύπου BÜCHI	77
3.14	Ενδεικτική διάταξη συστήματος αέριας χρωματογραφίας	80
3.15	Σχηματική αναπαράσταση πειράματος OUR	87
4.1	Ροϊκό διάγραμμα Ε.Ε.Λ με αναερόβια υδρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος	129

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Ο ορθολογικός τρόπος διαχείρισης και διάθεσης των αστικών λυμάτων αποτελεί ένα από τα βασικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που καλούνται να αντιμετωπίσουν οι σύγχρονες κοινωνίες. Η ανεξέλεγκτη διάθεση υγρών αποβλήτων σε φυσικούς υδάτινους αποδέκτες, όπως λίμνες, ποτάμια, θαλάσσιους κόλπους κ.α., έχει δυσμενείς συνέπειες που οφείλονται στο οργανικό φορτίο των λυμάτων, στην παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών και τοξικών ενώσεων, αλλά και στα φορτία θρεπτικών συστατικών, άζωτο και φωσφόρος, που περιέχονται σε σημαντικές ποσότητες στα αστικά λύματα.

Η ανεξέλεγκτη χρήση μεγάλων ποσοτήτων λιπασμάτων στις αγροτικές καλλιέργειες, από τις οποίες απορρέουν σημαντικές ποσότητες θρεπτικών συστατικών στους υδάτινους αποδέκτες, σε συνδυασμό με τη διάθεση ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων και την παράνομη απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων σε αυτούς, δημιουργούν μια σειρά πιέσεων στο φυσικό περιβάλλον με πολλαπλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων αζώτου και φωσφόρου στο νερό μπορεί να προκαλέσει μια σειρά από ανεπιθύμητα φαινόμενα, όπως ευτροφισμό, αποξυγόνωση των αποδεκτών, καθώς και τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς και ανθρώπους (Ανδρεαδάκης, 2011). Τα παραπάνω φαινόμενα γίνονται πιο έντονα όταν ο υδάτινος αποδέκτης είναι μια λίμνη ή ένας κλειστός κόλπος. Στον Ελλαδικό χώρο, τόσο θαλάσσιοι κόλποι, όπως ο Αμβρακικός, ο Θερμαϊκός και ο Παγασητικός, όσο και λίμνες, όπως των Ιωαννίνων και της Καστοριάς, είναι από τους πλέον ευτροφικούς αποδέκτες και έχουν χαρακτηριστεί ως ευαίσθητοι. Αντίστοιχα προβλήματα υποβάθμισης της ποιότητας των υδάτινων σωμάτων εμφανίζονται και στις Βόρειες και Δυτικές χώρες της Ευρώπης, παρόλο που τα λύματα διατίθενται επεξεργασμένα, εξαιτίας των σημαντικών ποσοτήτων αζώτου και φωσφόρου που περιέχουν, καθώς και της χαμηλής αφομοιωτικής ικανότητας των αποδεκτών. Για την αποφυγή των παραπάνω δυσμενών φαινομένων, έχουν θεσπιστεί μέσω Κοινοτικών Οδηγιών ιδιαίτερα αυστηρά όρια εκροών για το άζωτο και τον φώσφορο. Έτσι, κρίνεται αναγκαία η ορθή διαχείριση των θρεπτικών συστατικών κατά την επεξεργασία των αστικών αποβλήτων, η οποία μπορεί να επιτευχθεί, είτε με το σωστό σχεδιασμό των νέων μονάδων επεξεργασίας λυμάτων, είτε με την αναβάθμιση των υπαρχόντων μονάδων.

Η απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών από τα λύματα ή/και τα στραγγίδια από τη γραμμή επεξεργασίας της ύλης πραγματοποιείται, τόσο με φυσικοχημικές, όσο και με βιολογικές μεθόδους. Στην πλειονότητα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας εφαρμόζονται, όμως, βιολογικές μέθοδοι για την απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου, λόγω του χαμηλότερου κόστους. Για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων της απονιτροποίησης και της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου είναι αναγκαία η παρουσία σημαντικών ποσοτήτων οργανικού άνθρακα στα λύματα. Ωστόσο, ο οργανικός αυτός άνθρακας θα πρέπει να βρίσκεται σε μορφή εύκολα βιοδιασπάσιμων ενώσεων, καθώς ο ρυθμός και η ικανότητα απομάκρυνσης θρεπτικών εξαρτώνται άμεσα, όχι μόνο από την ποσότητα, αλλά και τη μορφή του οργανικού υλικού. Επίσης, ο εύκολα βιοδιασπάσιμος οργανικός άνθρακας αποτελεί συχνά και τον περιοριστικό παράγοντα των βιολογικών διεργασιών απομάκρυνσης

των θρεπτικών (Ucisik & Henze, 2008). Όμως, μέρος του εύκολα βιοαποδομήσιμου οργανικού φορτίου στα εισερχόμενα λύματα έχει καταναλωθεί στο δίκτυο αποχέτευσης. Ακόμη, η απαίτηση σε οργανικό άνθρακα βρίσκεται σε αντίθεση με το έργο των μονάδων προεπεξεργασίας, όπως η πρωτοβάθμια καθίζηση, η οποία ουσιαστικά συνίσταται στην απομάκρυνση σημαντικού ποσοστού του εισερχόμενου στη βιολογική βαθμίδα οργανικού φορτίου. Προκειμένου να αντισταθμιστεί αυτή η απώλεια οργανικού άνθρακα, μπορεί να σχεδιαστεί έτσι το σύστημα, ώστε να τροφοδοτείται με εξωτερική πηγή εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων, οι συνηθέστερες των οποίων είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη και το οξικό οξύ. Με προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα επιτυγχάνονται υψηλότεροι ρυθμοί απονιτροποίησης και βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, με αποτέλεσμα, εκτός από τη συμμόρφωση με τα αυστηρά όρια εκροών που έχουν θεσπιστεί, τη μείωση του απαιτούμενου χώρου των μονάδων της εγκατάστασης. Η μέθοδος αυτή, ωστόσο, δεν θεωρείται ιδιαίτερα βιώσιμη λύση, αφού αυξάνει το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης (Norlander, 2008, Chen et al., 2007), εξαιτίας των μεγάλων ποσοτήτων εξωτερικής πηγής άνθρακα που απαιτούνται.

Η αναερόβια επεξεργασία πρωτοβάθμιας ή/και δευτεροβάθμιας ιλύος έχει τη δυνατότητα παραγωγής εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα με πολλαπλά οφέλη. Η αναερόβια υδρόλυση, πιο συγκεκριμένα, αποτελεί το πρώτο στάδιο της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης της ιλύος. Τα προϊόντα της είναι, κυρίως, λιπαρά οξέα μικρής αλυσίδας άνθρακα (πτητικά λιπαρά οξέα - VFAs). Σύμφωνα με έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια, έχει διαπιστωθεί η δυνατότητα χρησιμοποίησης των προϊόντων της αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος ως εξωτερική πηγή άνθρακα, για τη βελτίωση των βιολογικών διεργασιών απομάκρυνσης θρεπτικών, καθώς αποτελούν εξαιρετική μορφή εύκολα βιοδιασπάσιμης οργανικής τροφής. Η χρήση των προϊόντων αυτών μπορεί να βελτιώσει το βαθμό απόδοσης της απονιτροποίησης και της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, να ελαχιστοποιήσει την απαιτούμενη έκταση για την κατασκευή των μονάδων επεξεργασίας, να μειώσει το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης, αλλά και την ποσότητα της παραγόμενης ιλύος για τελική διάθεση (Ucisik & Henze, 2008).

1.2 Σκοπός – Αντικείμενο της εργασίας

Η απόδοση και ο ρυθμός της αναερόβιας ζύμωσης επηρεάζονται από μία σειρά παραγόντων, όπως η θερμοκρασία, το pH, ο χρόνος παραμονής των στερεών, τα χαρακτηριστικά της εισερχόμενης ιλύος (τύπος, προέλευση, συγκέντρωση, εποχιακή διακύμανση) και η ύπαρξη τοξικών ουσιών ή ουσιών σε τοξικές συγκεντρώσεις. Επομένως, κρίνεται αναγκαία η βελτιστοποίηση της διαδικασίας της υδρόλυσης ιλύος, μέσω της κατάλληλης ρύθμισης των λειτουργικών παραμέτρων, με στόχο την παραγωγή κατάλληλης μορφής και ποσότητας εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα για την απονιτροποίηση και τη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου (Hey, 2013).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται μια προσπάθεια διερεύνησης της αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος, καθώς και των προϊόντων που παράγονται, των πτητικών

λιπαρών οξέων (VFAs). Στόχος είναι να εξεταστεί η επίδραση κάθε μεταβολής του χρόνου παραμονής στερεών (θc) στην απόδοση της υδρόλυσης, αλλά και στη συγκέντρωση καθενός από τα τελικά προϊόντα της διεργασίας, και πιο συγκεκριμένα του οξικού (Acetate), του προπιονικού (Propionate), του ισοβουτυρικού (iso-Butyrate) και του βουτυρικού (Butyrate) οξέος.

Για το σκοπό αυτό, κατασκευάστηκε πιλοτική μονάδα αναερόβιας υδρόλυσης στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, η οποία συντίθεται από δύο μέρη:

- το σύστημα υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος, το οποίο απαρτίζεται από έναν αναερόβιο όξινο αντιδραστήρα πλήρους μίξης όγκου 5 L και έναν μηχανικό αναδευτήρα και
- το σύστημα πάχυνσης βαρύτητας της ιλύος, που αποτελείται από έναν ή δύο ογκομετρικούς κυλίνδρους χωρητικότητας 1 L.

Το πειραματικό μέρος της εργασίας διήρκησε περίπου έξι μήνες, από το Σεπτέμβριο του 2015 έως το Μάρτιο του 2016. Η τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν καθημερινά με πρωτοβάθμια ιλύ που προερχόταν από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (Κ.Ε.Λ.Ψ) της ΕΥΔΑΠ στην Αττική. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικοί χρόνοι παραμονής στερεών (θc): 2, 4 και 5 ημερών, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος του εργαστηρίου. Οι παράμετροι που αναλύθηκαν είναι οι εξής:

- Θερμοκρασία (T)
- pH
- Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (ORP)
- Ολικό και Διαλυτό Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)
- Ολικά και Πτητικά Στερεά (TS / VS)
- Ολικά και Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS / VSS)
- Αμμωνιακό και Ολικό Kjeldahl Άζωτο (NH₄-N / TKN)
- Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs)

Παράλληλα, για κάθε χρόνο παραμονής στερεών πραγματοποιήθηκαν και πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch) για τον προσδιορισμό των διαφόρων κλασμάτων του οργανικού φορτίου (COD).

1.3 Διάρθρωση της εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία περιλαμβάνει, εκτός από την εισαγωγή, άλλα τέσσερα κεφάλαια, την παράθεση των βιβλιογραφικών αναφορών και το παράρτημα.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται η βιβλιογραφική ανασκόπηση, όπου παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο στο οποίο βασίζεται η παρούσα εργασία. Αρχικά, περιγράφονται οι επιπτώσεις από τη διάθεση των θρεπτικών, άζωτο και φώσφορος, σε υδάτινους αποδέκτες, ενώ παρουσιάζονται και οι βιολογικές μέθοδοι και τα συστήματα επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων για την απομάκρυνση των θρεπτικών. Στη συνέχεια, αναλύονται διεξοδικά οι διεργασίες της αναερόβιας επεξεργασίας και υδρόλυσης της ιλύος. Συγκεκριμένα,

παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά της πρωτοβάθμιας ιλύος, τα στάδια και η μικροβιολογία της αναερόβιας επεξεργασίας, η επίδραση των διαφόρων φυσικών και χημικών παραμέτρων στη διεργασία της υδρόλυσης, καθώς και οι δείκτες για την εκτίμηση της απόδοσης αυτής, ενώ αναφέρονται και κάποια τυπικά λειτουργικά σχήματα δεξαμενών υδρόλυσης. Τέλος, παρουσιάζονται επιστημονικές αναφορές από τη διεθνή βιβλιογραφία σχετικά με τη χρήση εξωτερικής πηγής άνθρακα για τη βελτίωση βιολογικών μεθόδων απομάκρυνσης θρεπτικών, καθώς και με τη χρήση προϊόντων υδρόλυσης ιλύος.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται η εργαστηριακή διάταξη της αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος που χρησιμοποιήθηκε, το πρωτόκολλο καθημερινής λειτουργίας του συστήματος, καθώς και το χρονοδιάγραμμα των πειραμάτων που διεξήχθησαν. Ύστερα, παρουσιάζονται οι μέθοδοι που ακολουθήθηκαν για τις εργαστηριακές αναλύσεις.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων του συστήματος αναερόβιας υδρόλυσης ιλύος για τις τρεις πειραματικές φάσεις λειτουργίας της παρούσας εργασίας. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται σύγκριση μεταξύ των τριών φάσεων ως προς την απόδοση της αναερόβιας ζύμωσης, καθώς και με προγενέστερες εργαστηριακές μελέτες που έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. Τέλος, γίνεται μία εκτίμηση της αύξησης του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD με την αναερόβια υδρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος σε μία τυπική εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

Στο πέμπτο κεφάλαιο συνοψίζονται τα βασικότερα συμπεράσματα και οι παρατηρήσεις, που προέκυψαν από την παρούσα διπλωματική εργασία, ενώ γίνονται προτάσεις για τις πιθανές κατευθύνσεις που μπορεί να στραφεί η μελλοντική έρευνα.

Τέλος, μετά την παράθεση των βιβλιογραφικών αναφορών, ακολουθεί το παράρτημα, όπου παρουσιάζονται αναλυτικά οι καθημερινές μετρήσεις του εργαστηριακού συστήματος για τις τρεις φάσεις λειτουργίας.

Κεφάλαιο 2ο: Θεωρητικό Υπόβαθρο – Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

2.1 Βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

2.1.1 Ρύπανση υδάτινων αποδεκτών από άζωτο και φώσφορο

Η ρύπανση των υδάτινων σωμάτων με άζωτο και φώσφορο προκύπτει από την αλόγιστη χρήση χημικών ουσιών και λιπασμάτων στις αγροτικές εκτάσεις, από τη διάθεση αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, καθώς και την ανεξέλεγκτη και παράνομη απόρριψη διαφόρων αποβλήτων. Στις αγροτικές καλλιέργειες είναι σύνηθες το φαινόμενο της χρήσης μεγαλύτερων ποσοτήτων λιπασμάτων από αυτών που μπορούν να αφομοιωθούν από τα φυτά, με αποτέλεσμα η περίσσεια ανόργανου φωσφόρου και αζώτου να καταλήξει στα επιφανειακά και υπόγεια νερά, μέσω της επιφανειακής απορροής και της διήθησης. Παράλληλα, οι υδάτινοι αποδέκτες επιβαρύνονται από τη διάθεση αστικών, κτηνοτροφικών, καθώς και βιομηχανικών λυμάτων, που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών. Αξίζει να σημειωθεί, πως η ρύπανση που προκαλείται από τη διάθεση των λυμάτων στους αποδέκτες είναι πιο έντονη από εκείνη της υπερλίπανσης των αγρών, διότι τα φωσφορικά που περιέχονται στις επιφανειακές απορροές σχηματίζουν με τα συνήθη κατιόντα (Ca^{++} , Al^{++} , Fe^{++}) αδιάλυτες ενώσεις, που περιορίζουν την κίνησή τους διαμέσου του εδάφους και, κατά συνέπεια, την «συμμετοχή» των λιπασμάτων στη φόρτιση με φώσφορο (Ανδρεαδάκης, 2011).

Η διάθεση σημαντικών ποσοτήτων θρεπτικών σε υδάτινους αποδέκτες μπορεί να προκαλέσει μία σειρά από ανεπιθύμητα φαινόμενα, τα βασικότερα από τα οποία είναι:

- Ευτροφισμός
- Αποξυγόνωση αποδεκτών
- Τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς και ανθρώπους

Το σοβαρότερο από τα παραπάνω φαινόμενα είναι ο ευτροφισμός, που συνίσταται στην ανατροπή της φυσιολογικής ροής της τροφικής αλυσίδας και την εκρηκτική αύξηση των αλγών. Τα είδη των αλγών αυτών (κυανοφύκη), που κατά κανόνα σχηματίζονται στις περιπτώσεις αυτές, είναι ακατάλληλα ως τροφή του ζωοπλαγκτού και παράλληλα εμποδίζουν την ανάπτυξη άλλων οργανισμών. Οι κυριότερες δυσμενείς επιπτώσεις του ευτροφισμού είναι οι εξής (Ανδρεαδάκης, 2011):

- Δημιουργία οσμών, χρώματος και άσχημης γεύσης στο πόσιμο νερό από την υπερανάπτυξη των αλγών
- Προβλήματα κατά την επεξεργασία του φυσικού νερού, κυρίως στην διύλιση, εξ αιτίας των αυξημένων συγκεντρώσεων αλγών και της έμφραξης του διυλιστικού μέσου που προκαλούν
- Δημιουργία γλοιωδών επικαλύψεων σε αγωγούς και δεξαμενές πιθανότατα από την αποσύνθεση της περικυτταρικής μεμβράνης των αλγών
- Τοξικότητα από την παραγωγή τοξικών ουσιών από ορισμένα είδη αλγών

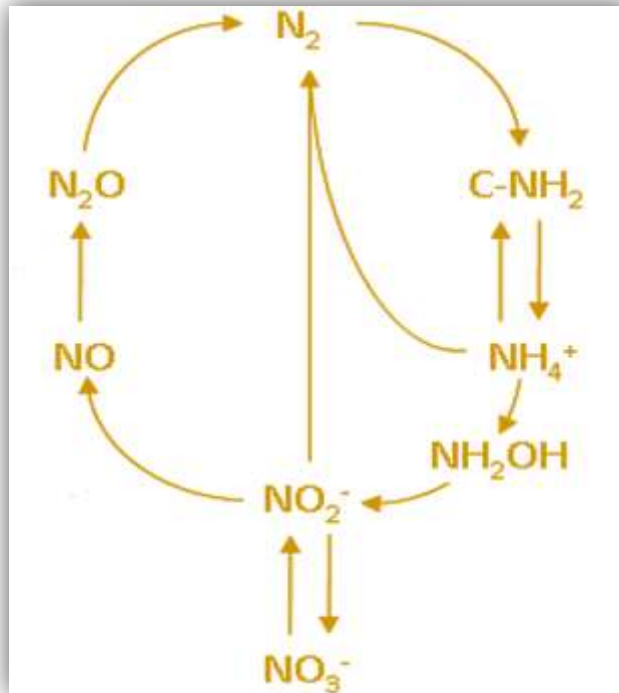
- Αποξυγόνωση του αποδέκτη από τον συνδυασμό της υπερπαραγωγής οργανικής ύλης με την μορφή των αλγών και της μειωμένης φωτοσύνθεσης λόγω μείωσης της ηλιοφάνειας
- Μεταφορά μετάλλων και ραδιενεργών ουσιών στην τροφική αλυσίδα
- Μείωση της διαφάνειας του αποδέκτη

Με βάση τα παραπάνω, γίνεται κατανοητή η ανάγκη για αποτελεσματική απομάκρυνση των ενώσεων του αζώτου και του φωσφόρου κατά την επεξεργασία των λυμάτων στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

2.1.2 Πηγές και συγκεντρώσεις αζώτου και φωσφόρου στα λύματα

Το άζωτο αποτελεί σημαντικό στοιχείο για τη ζωή, καθώς είναι συστατικό πολλών βιομορίων, όπως των νουκλεϊκών οξέων και των πρωτεϊνών. Πρόκειται, επίσης, για ένα από τα στοιχεία που περιέχεται στα περισσότερα υγρά απόβλητα και χρήζει ιδιαίτερης προσοχής, λόγω και της συμμετοχής του σε πλήθος βιοχημικών διεργασιών. Το ολικό άζωτο (Total Nitrogen, TN) κατανέμεται σε ανόργανο άζωτο (Total Inorganic Nitrogen, TIN), στο οποίο ανήκουν τα νιτρικά (NO_3^-) και τα νιτρώδη (NO_2^-), καθώς και σε οργανικό άζωτο (Total Organic Nitrogen, TON). Το οργανικό άζωτο περιλαμβάνει την αμμωνία στην αέρια μορφή της (NH_3) ή στην ιοντική (NH_4^+), την ουρία (NH_2CONH_2) και το άζωτο που περιέχουν οι πρωτεΐνες. Το αμμωνιακό και το οργανικό άζωτο αποτελούν το άζωτο Kjeldahl (Total Kjeldahl Nitrogen, TKN).

Το οργανικό κλάσμα του αζώτου που εντοπίζεται στα λύματα αποτελείται κυρίως από αμινοξέα, αμινοσακχαρίτες, πρωτεΐνες και ουρία. Η κατανομή της αμμωνίας και των αμμωνιακών ιόντων στα υγρά απόβλητα εξαρτώνται από την τιμή του pH. Σε απόβλητα με χαμηλό pH κυριαρχεί το άζωτο με τη μορφή αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+), ενώ σε υψηλότερες τιμές pH κυριαρχεί η αμμωνία (NH_3). Τα νιτρώδη ιόντα (NO_2^-), τα οποία είναι ιδιαίτερα τοξικά και αποτελούν δείκτη προϋπάρχουσας ρύπανσης στα φυσικά νερά, σπάνια απαντώνται σε υψηλή συγκέντρωση στα υγρά απόβλητα. Η επικράτηση των νιτρικών ιόντων (NO_3^-), τα οποία αποτελούν την πιο οξειδωμένη μορφή του αζώτου στα υγρά απόβλητα, υποδηλώνει την σταθεροποίησή τους όσο αφορά στην κάλυψη των απαιτήσεων τους σε οξυγόνο. Το αζωτούχο (TKN) ρυπαντικό φορτίο των φρέσκων ανεπεξέργαστων λυμάτων κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 30-85 mg/L, που αντιστοιχεί σε φόρτιση 9-14 gr/κάτοικο-ημέρα (Ανδρεαδάκης, 2011). Σημαντικές ποσότητες αζώτου περιέχονται και σε βιομηχανικά απόβλητα, που μέσω του δικτύου αποχέτευσης μπορεί να επιβαρύνουν μια εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων, όπως βιομηχανίες παραγωγής λιπασμάτων, ζωοτροφών, επεξεργασίας κρεάτων και γάλακτος. Οι φυσικοί αποδέκτες επεξεργασμένων εκροών, που χαρακτηρίζονται ως ευαίσθητοι, απαιτούν την απομάκρυνση του αζώτου ($N_{\text{tot}} < 3.0 \text{ mg/L}$) από τα υγρά απόβλητα (Νταρακάς, 2014).



Εικόνα 2.1 Οι σημαντικότερες διεργασίες μετατροπής του αζώτου στο πλαίσιο λειτουργίας μιας Ε.Ε.Λ (Πηγή: Gustavsson, 2010)

Η συγκέντρωση του φωσφόρου, ο οποίος αποτελεί βασικό συστατικό του κυτταρικού ιστού των μικροοργανισμών, στα φρέσκα αστικά λύματα κυμαίνεται από 5-30 mg/L, κυρίως λόγω της εκτεταμένης χρήσης απορρυπαντικών, αλλά και των φωσφορούχων λιπασμάτων. Το ποσοστό του φωσφόρου που οφείλεται στη χρήση απορρυπαντικών κυμαίνεται από 30 έως και 50% του συνολικού ρυπαντικού φορτίου, καθώς αυτά περιέχουν 0.5–12.0% κατά βάρος φώσφορο. Στις οργανικές ενώσεις των λυμάτων ανήκει περίπου το 75% του συνολικά υπάρχοντος φωσφόρου, ενώ το υπόλοιπο 25% βρίσκεται στα υγρά απόβλητα με τη μορφή ορθοφωσφορικών (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4) διαλυτών ιόντων από 70–90% και πολυφωσφορικών ($\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$) ιόντων, τα οποία είναι περίπλοκα μόρια, αλλά και με τη μορφή άλλων οργανικών φωσφορικών ενώσεων. Ο οργανικά δεσμευμένος φώσφορος δεν έχει ιδιαίτερη σημασία για τα αστικά λύματα, τα δε ορθοφωσφορικά ιόντα χρησιμεύουν για το βιολογικό μεταβολισμό χωρίς περαιτέρω διάσπαση. Στα αστικά λύματα ο φώσφορος κυμαίνεται συνήθως από 2.5 έως 4.0 gr/κάτοικο–ημέρα, εκ των οποίων το 80% βρίσκεται σε ανόργανη μορφή, ενώ οι συνήθεις συγκεντρώσεις ολικού φωσφόρου ανέρχονται σε 10-20 mg/L (Ανδρεαδάκης, 2011). Ένα ποσοστό της τάξης του 10-30% της εισερχόμενης ποσότητας φωσφόρου απομακρύνεται από τους μικροοργανισμούς κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας στις δεξαμενές αερισμού, ενώ το σύνολο σχεδόν των φωσφορικών ενώσεων μετατρέπεται σε διαλυτά ορθοφωσφορικά ιόντα. Φώσφορος περιέχεται και στα βιομηχανικά απόβλητα εγκαταστάσεων επεξεργασίας τροφίμων, χημικών βιομηχανιών, καθώς και κτηνοτροφικών εγκαταστάσεων. Προκειμένου για ευαίσθητους αποδέκτες, θεωρείται ικανοποιητική η ποσότητα του φωσφόρου στην απορροή όταν δεν υπερβαίνει τα 2.0 mg/L.

Στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με τυπικό σύστημα βιολογικής επεξεργασίας, τόσο το άζωτο, όσο και ο φώσφορος, χρησιμοποιούνται από τους μικροοργανισμούς για τη σύνθεση νέου πρωτοπλάσματος. Οι ποσότητες που καταναλώνονται, ωστόσο, είναι μικρές και κυμαίνονται από 10% έως 20% των ποσοτήτων των θρεπτικών που περιέχονται στα λύματα. Επομένως, για την αποτελεσματική απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών από τα λύματα, ώστε να αποφευχθούν οι δυσμενείς συνέπειες της ανεξέλεγκτης διάθεσης που αναλύθηκαν παραπάνω και επιτευχθούν τα αυστηρά όρια εκροών που έχουν θεσπιστεί, είναι αναγκαίος ο σχεδιασμός των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων με μονάδες που επιτυγχάνουν φυσικοχημική ή/και βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών.

2.1.3 Βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης αζώτου

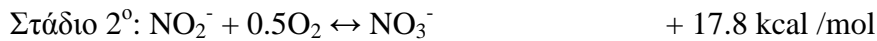
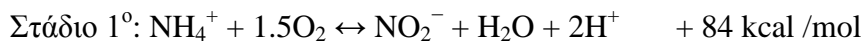
Για την απομάκρυνση του αζώτου από τα λύματα εφαρμόζονται, τόσο φυσικοχημικές, όσο και βιολογικές μέθοδοι. Για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου χρειάζεται να είναι γνωστά τα χαρακτηριστικά των λυμάτων, το επιθυμητό τελικό ποσοστό απομάκρυνσης, καθώς και η εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων των θρεπτικών. Η διεθνώς εφαρμοζόμενη μέθοδος, η οποία και αποτελεί, τις περισσότερες φορές, την οικονομοτεχνικά βέλτιστη και αποτελεσματικότερη λύση, βασίζεται στο συνδυασμό των βιοχημικών διεργασιών της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης με τις τυπικές διαδικασίες απομάκρυνσης οργανικού φορτίου. Πρόκειται, ουσιαστικά, για δύο διαδοχικές διεργασίες που στοχεύουν στη μετατροπή της αμμωνίας σε μοριακό άζωτο.

Ωστόσο, υπάρχουν πολλές διαφορετικές βιοχημικές διαδρομές για τη μετατροπή των ενώσεων του αζώτου σε αέριο άζωτο, με απώτερο σκοπό τη μικρότερη δυνατή χρήση πόρων και χωρίς την παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου, όπως το υποξείδιο του αζώτου (N_2O). Η παραδοχή ότι ο μόνος τρόπος βιολογικής μετατροπής του αμμωνιακού αζώτου σε αέριο άζωτο είναι μέσω της αερόβιας μετατροπής του σε νιτρικά (νιτροποίηση) με ακόλουθη την απονιτροποίηση, έχει πλέον ανατραπεί. Πρόσφατα, μάλιστα, διαπιστώθηκε ότι η έλλειψη απαραίτητων εκτάσεων και διάφοροι οικονομικοί περιορισμοί, όπως η ανάγκη εξοικονόμησης ενέργειας, δεν επιτρέπουν την αύξηση της δυναμικότητας των υφιστάμενων εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, ειδικά στην περίπτωση που αυτά εμφανίζουν υψηλά φορτία αζώτου. Προς αυτή την κατεύθυνση, νέες βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί, όπως η μερική νιτροποίηση (νιτροδωποίηση – απονιτροδωποίηση) και η αυτοτροφική απομάκρυνση του αζώτου (ANAMMOX), οι οποίες έχουν χαμηλότερες οικονομικές και ενεργειακές απαιτήσεις.

2.1.3.1 Νιτροποίηση

Νιτροποίηση ονομάζεται η βιολογική μετατροπή του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρικό άζωτο, με ενδιάμεσο προϊόν το νιτρώδες άζωτο, και συντελείται σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο, αυτοτροφικά βακτήρια χρησιμοποιώντας την αμμωνία ως πηγή ενέργειας την οξειδώνουν σε νιτρώδη (NO_2^-), με το οξυγόνο που τους παρέχεται να αποτελεί τον αποδέκτη ηλεκτρονίων και το διαθέσιμο CO_2 να χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα. Από τα βακτήρια που είναι υπεύθυνα για την οξείδωση της αμμωνίας (Ammonium Oxidizing Bacteria, AOB),

χαρακτηριστικότερο είναι το γένος *Nitrosomonas*, ενώ έχουν ταυτοποιηθεί και άλλα είδη, όπως τα *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosovibrio*, *Nitrosolobus*. Στο δεύτερο στάδιο, πραγματοποιείται η νιτρικοποίηση, δηλαδή η οξειδωση των νιτρώδων σε νιτρικά, μέσω μιας άλλης ομάδας βακτηρίων (*Nitrate Oxidizing Bacteria*, NOB). Το γένος *Nitrobacter* αποτελεί τον κύριο νιτρικοποιητή με άλλα γένη βακτηρίων, όπως *Nitrospira*, *Nitrospina*, *Nitrococcus*, *Nitrocystis* κ.α. να συμμετέχουν (Ge et al., 2015). Οι εξώθερμες αντιδράσεις που περιγράφουν την εν λόγω διεργασία είναι:



Η νιτροποίηση μπορεί να περιγραφεί από εξισώσεις που προκύπτουν από τις κινητικές ανάπτυξης των *Nitrosomonas* και *Nitrobacter*. Η ανάπτυξη των νιτρωδοποιητικών βακτηρίων περιορίζεται από τη συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου, ενώ των νιτρικοποιητικών βακτηρίων από τη συγκέντρωση του νιτρώδους αζώτου. Περιοριστικό υπόστρωμα μπορεί να είναι και το οξυγόνο για τους μικροοργανισμούς αυτούς λόγω του ότι είναι αερόβιοι. Έτσι, με τη βοήθεια της κινητικής Monod για διπλό υπόστρωμα προκύπτει η εξίσωση:

$$\mu_n = \mu_{n_{max}} \frac{N}{K_n + N} \frac{O}{K_o + O}$$

μ_n - ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών (d^{-1})

$\mu_{n,max}$ - μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης (d^{-1})

N - συγκέντρωση περιοριστικού υποστρώματος

O – συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου

K - σταθερά ημικορεσμού (συγκέντρωση υποστρώματος που αντιστοιχεί σε ρυθμό ίσο με το μισό του μέγιστου ρυθμού σε mg/L)

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη των νιτροποιητικών βακτηρίων είναι οι ακόλουθοι:

- Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου: Χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου προκαλούν παρεμπόδιση στην ανάπτυξη των νιτροποιητικών βακτηρίων. Βέβαια, οι ελάχιστες συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου που απαιτούνται για τη νιτροποίηση διαφέρουν σε κάθε περίπτωση, όπως και οι τιμές της σταθεράς ημικορεσμού.
- Θερμοκρασία: Μελέτες έχουν δείξει πως η διαδικασία της νιτροποίησης αυξάνεται με εκθετικό βαθμό με την αύξηση της θερμοκρασίας των λυμάτων και πως η βέλτιστη θερμοκρασία για τη νιτρωδοποίηση είναι υψηλότερη από αυτή της νιτρικοποίησης. Έχει βρεθεί, επίσης, ότι η βέλτιστη θερμοκρασία είναι οι 30°C, ενώ δεν παρατηρείται καμία δραστηριότητα κάτω από 5°C ή πάνω από 40°C (Mitchell, 1974).
- pH: Η διαδικασία της νιτροποίησης αναχαιτίζεται σε τιμές pH πάνω από 10 και κάτω από 6. Εν γένει, εξαιτίας της οξειδωσης των οργανικών υλικών, παράγεται CO₂, το οποίο τείνει να μειώσει το pH. Η μείωση αυτή εξουδετερώνεται από τη ρυθμιστική

ικανότητα του συστήματος, εφόσον υπάρχει η απαιτούμενη αλκαλικότητα (τουλάχιστον 50 mg/l CaCO₃). Μία συνήθης τιμή για το pH των νιτροποιητικών μικροοργανισμών είναι το 7.8. Η ακόλουθη εξίσωση προτάθηκε (U.S. EPA, 1975) για να περιγράψει την επίδραση του pH για τιμές μικρότερες από 7.2, που φαίνεται να αποτελεί οριακή τιμή για την νιτροποίηση:

$$\mu_{\text{pH}} = \mu_{(\text{pH}=7.2)} [1 - 0.833 (7.2 - \text{pH})]$$

- Παρουσία τοξικών και ανασταλτικών ενώσεων: Από τις πλέον αναχαιτιστικές ουσίες των νιτροποιητών είναι οι ενώσεις θείου (π.χ. θειουρία) και μετάλλων (π.χ. υδράργυρος, χαλκός, ψευδάργυρος), καθώς και τα χλωριώδη. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.1, αρκούν ακόμα και πολύ μικρές συγκεντρώσεις κάποιων ενώσεων για να αναχαιτιστεί η διαδικασία της νιτροποίησης. Οι ίδιες ουσίες που αναχαιτίζουν την ανάπτυξη των νιτροποιητών, δεν αναστέλλουν απαραίτητα και την ανάπτυξη άλλων ομάδων μικροοργανισμών, όπως π.χ. των ετεροτροφικών βακτηρίων.

Πίνακας 2.1 Ενώσεις αναχαιτιστές της νιτροποίησης

Ένωση	Συγκέντρωση (mg/L)
4-Aminophinol	0,07
2-Bromophenol	0,35
3-Chlophenol	0,20
2,3-Diclchlorophenol	0,61
Flavonoids	0,01
Lead	0,50
Mercury	0,05
Methyl-thiourea	0,45
Phenolic acids	0,01
Tannin	0,01
Thiamine	0,53
Thiourea	1,00

Πηγή: Water Environment Federation

2.1.3.2. Απονιτροποίηση

Απονιτροποίηση καλείται η βιολογική αναγωγή σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου (ανοξικές συνθήκες), του νιτρικού αζώτου σε αέριο άζωτο (N₂) ή οξείδια του αζώτου (N₂O, NO). Πραγματοποιείται από ειδικά απονιτροποιητικά βακτήρια, που χρησιμοποιούν ως δότη ηλεκτρονίων την οργανική ύλη και ως δέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρικά. Οι απονιτροποιητικοί οργανισμοί που βρίσκονται στα λύματα περιλαμβάνουν τα είδη *Acinetobacter*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Aerobacter*, *Mikrococcus*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Proteus* (Ανδρεαδάκης, 2011):

Η διαδικασία της απονιτροποίησης διέπεται από δύο είδη συστημάτων ενζύμων και έτσι διακρίνεται σε δύο τύπους:

1. Απονιτροποίηση για βιοσύνθεση: Διάφοροι μικροοργανισμοί, όπως βακτήρια, άλγη και μύκητες, έχουν την ικανότητα να χρησιμοποιούν τα νιτρικά αντί της αμμωνίας ως

πηγή αζώτου για την παραγωγή βιομάζας. Για την αναγωγή των νιτρικών σε αμμωνία χρησιμοποιούνται διάφορα ένζυμα, που η δράση τους αναχαιτίζεται παρουσία αμμωνίας ή κάποιας μορφής οργανικού αζώτου. Τα βιοχημικά στάδια που ακολουθούνται κατά την διαδικασία της αφομοίωσης των νιτρικών για σύνθεση είναι τα εξής: $NO_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow \dots \rightarrow NH_2OH \rightarrow N_{(οργαν)}$. Η διαδικασία δεν αναχαιτίζεται παρουσία οξυγόνου.

2. Απονιτροποίηση για παραγωγή ενέργειας: Με την απονιτροποίηση ανάγεται το νιτρικό άζωτο σε αέριο άζωτο ή μονοξειδίο του αζώτου σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις: $NO_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$. Οποιοδήποτε από τα τρία τελευταία παράγωγα μπορεί να ελευθερωθεί ως τελικό προϊόν, αλλά προτιμάται το N_2 λόγω της μικρότερης περιβαλλοντικής υποβάθμισης.

Οι κινητικές της απονιτροποίησης μπορούν να περιγραφούν από το μοντέλο του Monod εκφρασμένο για δύο περιοριστικούς παράγοντες και εφαρμοζόμενο σε αντιδραστήρες που λειτουργούν υπό ανοξικές συνθήκες.

$$\mu = \mu_{max} \frac{S_1}{S_1 + K_{S1}} \frac{S_2}{S_2 + K_{S2}}$$

μ - ρυθμός ανάπτυξης απονιτροποιητών

μ_{max} - μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης απονιτροποιητών

S_1, S_2 - συγκέντρωση οργανικού άνθρακα και νιτρικών, αντίστοιχα

K_{S1} - συντελεστής κορεσμού για τον τύπο της χρησιμοποιούμενης πηγής άνθρακα. Όσο πιο εύκολα βιοδιασπάσιμη είναι η οργανική ύλη, τόσο το K_{S1} θα τείνει στο 0.

K_{S2} - συντελεστής κορεσμού για τα νιτρικά, ο οποίος είναι πολύ μικρός (0.1–0.2 mg/L)

Έτσι, μπορεί να θεωρηθεί ότι η ανάπτυξη περιγράφεται από τη μηδενικής τάξης σχέση:

$$\mu = \mu_{max}$$

Κατά το σχεδιασμό συστημάτων απονιτροποίησης, βασική προϋπόθεση είναι η παροχή ικανοποιητικής ποσότητας οργανικού άνθρακα (δότη ηλεκτρονίων) για την μετατροπή του νιτρικού αζώτου σε αέριο άζωτο. Η ιδανική πηγή άνθρακα για την απονιτροποίηση είναι μια τροφή, η οποία έχει χαμηλό συντελεστή παραγωγής βιομάζας, προκαλεί υψηλούς ρυθμούς ανάπτυξης απονιτροποιητών και έχει χαμηλό κόστος.

Σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ταχύτητα απονιτροποίησης είναι ο βαθμός βιοδιασπασιμότητας της οργανικής ύλης που βρίσκεται στα λύματα. Εύκολα βιοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις, όπως πτητικά λιπαρά οξέα, αμινοξέα, υδατάνθρακες και αλκοόλες, εάν χρησιμοποιηθούν ως τροφή, δίνουν υψηλότερους ρυθμούς απονιτροποίησης, σε αντίθεση με πολύπλοκες ενώσεις, όπως κολλοειδή και σωματιδιακές ενώσεις. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ιδίως σε λύματα με χαμηλό λόγο BOD:N, οι ρυθμοί απονιτροποίησης μπορεί να είναι ιδιαίτερος χαμηλοί, με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα. Οι χαμηλότεροι ρυθμοί παρουσιάζονται σε συνθήκες έλλειψης τροφής και αντιστοιχούν στην ανοξική ενδογενή αναπνοή (ενδογενής απονιτροποίηση). Έρευνες έχουν

δείξει πως για τα λύματα απαιτούνται περίπου 4 - 5 gr COD/gr NO₃-N (Ανδρεαδάκης, 2011). Ως προς την επίδραση του είδους του οργανικού υλικού στην απονιτροποίηση, οι Constantin & Fick (1997) διαπίστωσαν ότι η ανάπτυξη των μικροοργανισμών είναι μεγαλύτερη χρησιμοποιώντας αιθανόλη ως υπόστρωμα, αλλά η χρήση της αυξάνει σημαντικά το λειτουργικό κόστος, ενώ το οξικό οξύ δίνει υψηλότερες ταχύτητες και, μάλιστα, με χαμηλότερο κόστος, καθώς αποτελεί προϊόν της αναερόβιας υδρόλυσης της ιλύος.

Η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου στην ανοξική δεξαμενή μπορεί να αναχαιτίσει τη διαδικασία της απονιτροποίησης, γιατί οι περισσότεροι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί προτιμούν το οξυγόνο ως δέκτη ηλεκτρονίων, παρά το νιτρικό άζωτο. Συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου μεγαλύτερες των 0.5 mg/L μπορούν να μειώσουν σημαντικά την διαδικασία της απονιτροποίησης (Ανδρεαδάκης, 2011).

2.1.3.3 Σύγχρονες βιολογικές μέθοδοι

Μερική νιτροποίηση (Νιτρωδοποίηση – Απονιτρωδοποίηση)

Μια εναλλακτική μέθοδος μετατροπής του αμμωνιακού αζώτου των λυμάτων σε μοριακό άζωτο είναι η μερική νιτροποίηση ή αλλιώς νιτρωδοποίηση – απονιτρωδοποίηση, κατά την οποία παρακάμπτεται το στάδιο της νιτρικοποίησης κατά την νιτροποίηση.

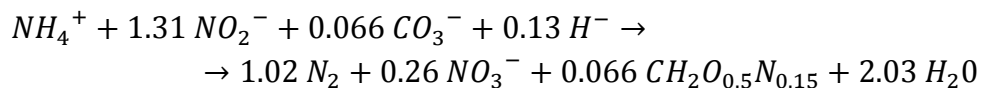
Η νιτρωδοποίηση ουσιαστικά περιλαμβάνει μόνο το πρώτο από τα δύο στάδια της κλασικής νιτροποίησης, κατά το οποίο τα βακτήρια (AOB) οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδες άζωτο (NO₂-N), ενώ η περαιτέρω οξείδωση σε νιτρικό άζωτο (NO₃-N) παρεμποδίζεται (Aslan & Dahab, 2008). Η επιλογή της νιτρωδοποίησης, έναντι της πλήρους νιτροποίησης, έχει ως κύρια προϋπόθεση τη φυσιολογική ανάπτυξη και δράση των μικροοργανισμών που οξειδώνουν την αμμωνία σε νιτρώδη (AOB) και την παράλληλη αναχαιτίση των βακτηρίων που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά (NOB), μέσω της κατάλληλης ρύθμισης παραγόντων, όπως ο χρόνος παραμονής στερεών, το διαλυμένο οξυγόνο, η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου, η συσσώρευση νιτρωδών κ.α. (Blackburne et al., 2008). Η εν λόγω μέθοδος απομάκρυνσης αζώτου έχει περιορισμένες ενεργειακές απαιτήσεις κατά 25% σε σχέση με τη συμβατική μέθοδο της νιτροποίησης, γεγονός που οφείλεται στις μειωμένες απαιτήσεις οξυγόνου (δέκτης ηλεκτρονίων). Άλλα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η μικρότεροι όγκοι παραγόμενης βιομάζας, αλλά και η επίτευξη ταχύτερων κινητικών ανάπτυξης (Gustavsson, 2010). Από την άλλη, η διαδικασία της αναχαιτίσης των βακτηρίων που οξειδώνουν τα νιτρώδη σε νιτρικά μπορεί να παρουσιάσει δυσκολίες, ενώ έχει αναφερθεί και η πιθανότητα τοξικών επιπτώσεων έναντι της βιομάζας από τη συσσώρευση νιτρωδών στο σύστημα επεξεργασίας (Blackburne et al., 2008).

Μετά τη διεργασία της νιτρωδοποίησης, απαιτείται η πλήρης απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου μέσω της αναγωγής των NO₂-N σε N₂ παρουσία οργανικού φορτίου (δότης ηλεκτρονίων), μειωμένου κατά 40% περίπου σε σχέση με τη συμβατική απονιτροποίηση. Η διεργασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την ανάκτηση μέρους της αλκαλικότητας που

καταναλώθηκε κατά τη διεργασία της αερόβιας οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη (Gustavsson, 2010).

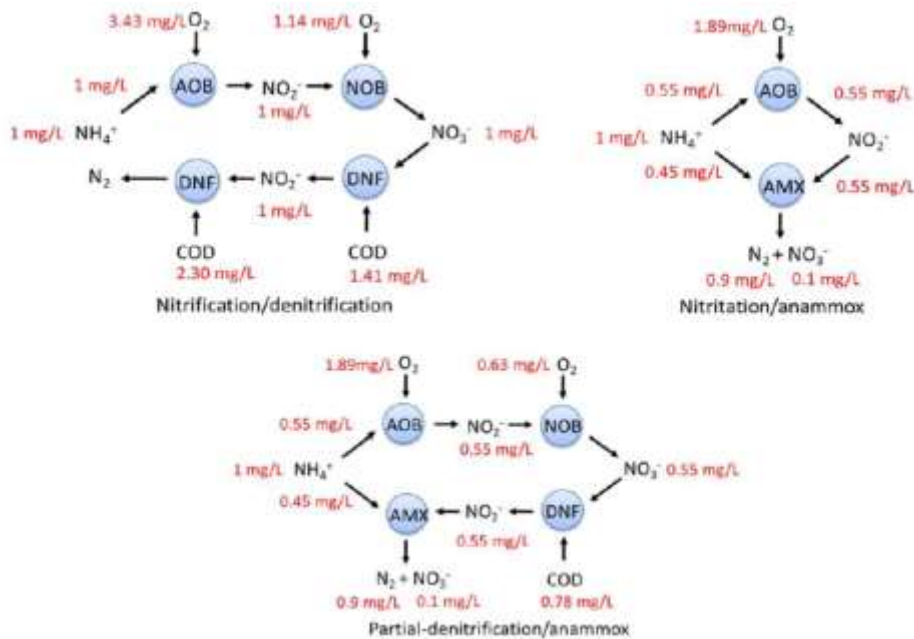
Αυτοτροφική απομάκρυνση αζώτου (ANAMMOX)

Η αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας (ANaerobic AMMonia OXidation) αποτελεί μια διεργασία απομάκρυνσης του αζωτούχου φορτίου των λυμάτων, που πραγματοποιείται από αυτοτροφικά βακτήρια που ανήκουν στην κατηγορία των Planctomycetes (Lotti et al., 2012). Τα βακτήρια αυτά έχουν το πλεονέκτημα να οξειδώνουν την αμμωνία απουσία οξυγόνου, χρησιμοποιώντας ως αποδέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρώδη, τα οποία μετατρέπονται σε μοριακό άζωτο. Ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιούν το διαθέσιμο στα λύματα διοξείδιο του άνθρακα, ενώ τα νιτρώδη μπορούν να παραχθούν, είτε μέσω μερικής νιτροποίησης, είτε μέσω μερικής απονιτροποίησης. Μέσω του ενεργοπαραγωγικού μονοπατιού των Anammox βακτηρίων, μπορεί να επιτευχθεί απομάκρυνση έως και 90% του συνολικού αμμωνιακού φορτίου, καθώς περίπου το 10% θα μετατραπεί σε νιτρικό άζωτο (Gustavsson, 2010). Η αντίδραση που περιγράφει τον κύκλο του αζώτου μέσω της εν λόγω διαδρομής είναι, σύμφωνα με τους De Pra et al. (2016), η εξής:



Ένα από τα πλεονεκτήματα της ανωτέρω διαδρομής είναι οι μειωμένες, έως και 60%, ενεργειακές απαιτήσεις, καθώς η απαίτηση οξυγόνου συνίσταται μόνο στη νιτρωδοποίηση ενός τμήματος του αμμωνιακού αζώτου. Επιπλέον, δεν απαιτείται η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα και, έτσι, οι απαιτήσεις οργανικού άνθρακα είναι μειωμένες κατά 85% σε σύγκριση με τη συμβατική απονιτροποίηση (De Pra et al., 2016). Το βασικότερο, ίσως, μειονέκτημα της διεργασίας είναι οι αργοί ρυθμοί ανάπτυξης των Anammox βακτηρίων. Μια ακόμη παράμετρος, στην οποία θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή, είναι η πιθανή τοξικότητα των συσσωρευμένων νιτρωδών προς τα Anammox βακτήρια (Lotti et al., 2012).

Μία άλλη προχωρημένη διεργασία για την απομάκρυνση του αζώτου από τα λύματα, η οποία βασίζεται στο συνδυασμό της μερικής νιτροποίησης και της Anammox σε ένα μόνο αντιδραστήρα υπό συνθήκες αερισμού, είναι η CANON (Complete Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite), δηλαδή η πλήρως αυτότροφη απομάκρυνση αζώτου μέσω των νιτρωδών.



Εικόνα 2.2 Σύγκριση των διεργασιών Νιτροποίηση/Απονιτροποίηση, Νιτρωδοποίηση/Αναμμοξ και Μερική απονιτροποίηση/Αναμμοξ (Πηγή: Ma et al., 2016)

2.1.4 Βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των φωσφορικών ενώσεων από τα λύματα μπορούν, όπως και στην περίπτωση των αζωτούχων ενώσεων, να διαχωριστούν σε φυσικοχημικές και βιολογικές. Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης ολικού φωσφόρου ανάλογα με τη μέθοδο που εφαρμόζεται.

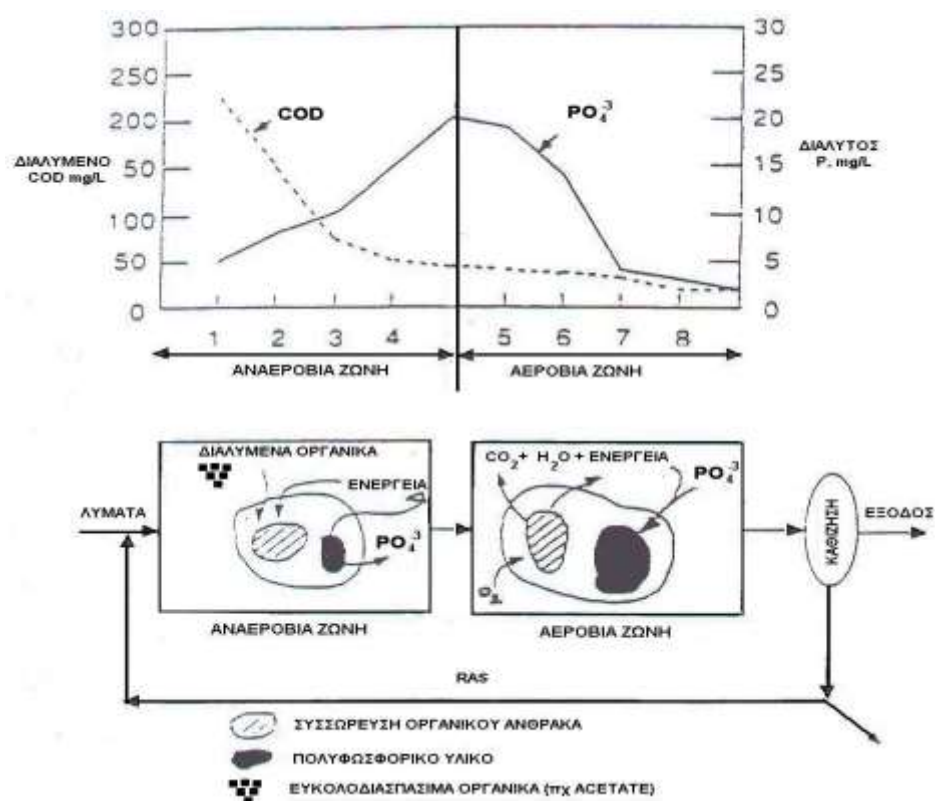
Πίνακας 2.2 Μέθοδοι απομάκρυνσης φωσφόρου

Είδος επεξεργασίας	Απομάκρυνση
Τυπικό σύστημα επεξεργασίας (πρωτοβάθμια επεξεργασία)	5-10%
Τυπικό σύστημα επεξεργασίας (δευτεροβάθμια επεξεργασία)	10-20%
Τυπικό σύστημα επεξεργασίας με χημική κατακρήμνιση	90-95%
Βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου	60-95%

Πηγή: Ανδρεαδάκης, 2011

Η αρχή λειτουργίας των συστημάτων βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου βασίζεται στο γεγονός ότι η ακολουθία αναερόβιων - αερόβιων συνθηκών δημιουργεί ανταγωνιστικό περιβάλλον και ευνοεί την ανάπτυξη μιας κατηγορίας αερόβιων ετεροτροφικών βακτηρίων, που έχουν τη δυνατότητα να προσροφούν και αποθηκεύουν φώσφορο σε ποσοστό μεγαλύτερο από αυτό που ικανοποιούν τις ανάγκες τους. Αυτά τα βακτήρια ονομάζονται πολυφωσφορικά (poly-P) βακτήρια και κάτω από αναερόβιες συνθήκες έχουν την ικανότητα να απορροφούν απλές οργανικές ενώσεις, όπως πτητικά οργανικά οξέα, και να τις αποθηκεύουν ενδοκυτταρικά υπό τη μορφή οργανικών πολυμερών. Για την προσρόφηση και

αποθήκευση αυτών των ουσιών απαιτείται κάποια ενέργεια, η οποία εξοικονομείται από την υδρόλυση ενδοκυτταρικών, υψηλής ενέργειας, πολυφωσφορικών ενώσεων. Σύμφωνα με την Εικόνα 2.3, υπό αναερόβιες συνθήκες παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης ορθοφωσφορικών στο ανάμικτο υγρό και μείωση της συγκέντρωσης απλών οργανικών ενώσεων. Στη συνέχεια τα poly-P βακτήρια εισέρχονται στον αεριζόμενο αντιδραστήρα έχοντας προσροφήσει και αποθηκεύσει εις βάρος των υπολοίπων αερόβιων μικροοργανισμών την πλειονότητα των διαλυτών οργανικών ενώσεων. Κάτω από αερόβιες συνθήκες τα βακτήρια αυτά παράγουν ενέργεια οξειδώνοντας τις αποθηκευμένες οργανικές ενώσεις, η οποία χρησιμοποιείται για τη σύνθεση νέου υλικού, καθώς και για προσρόφηση και αποθήκευση ορθοφωσφορικών. Όπως φαίνεται και από την Εικόνα 2.3, στην αερόβια φάση παρατηρείται σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών και πολύ μικρή μείωση της συγκέντρωσης των διαλυμένων οργανικών ενώσεων.



Εικόνα 2.3 Μηχανισμός βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου (Πηγή: Τριδήμας, 2001)

Ο βαθμός απομάκρυνσης φωσφόρου σε εγκαταστάσεις βιολογικής απομάκρυνσης ανέρχεται σε 80-90% και εξαρτάται από την ποσότητα της παραγόμενης ιλύος και το ποσοστό φωσφόρου στη βιομάζα. Η μέθοδος έχει ευρεία εφαρμογή και θεωρείται ιδιαίτερα ελκυστική για τους παρακάτω λόγους:

- Έχει χαμηλότερο επενδυτικό και λειτουργικό κόστος, λόγω της κατάργησης της μονάδας κροκιδωτικών (χημική κατακρήμνιση φωσφόρου) και της μείωσης της δυναμικότητας γραμμής επεξεργασίας ιλύος.

- Απλούστευση της διεργασίας, αφού αποφεύγονται διαδικασίες όπως η παρασκευή και η δοσομέτρηση χημικών.
- Πραγματοποιείται, ταυτόχρονα, απομάκρυνση μέρους του οργανικού φορτίου.
- Τα επεξεργασμένα λύματα δεν έχουν την υποκίτρινη χροιά που παρατηρείται μετά τη χημική επεξεργασία, λόγω των διαλυμένων ιόντων και του χαμηλού pH.

Οι διαλυμένες ουσίες που μπορούν να προσροφηθούν από τα poly-P βακτήρια χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

1. Τυπικά προϊόντα ζύμωσης, όπως μυρμηκικό, οξικό, βουτυρικό οξύ, καθώς και αιθανόλη. Αυτές οι ουσίες προσροφώνται άμεσα από τα poly-P βακτήρια χωρίς να χρειάζεται διάσπασή τους.
2. Πιο σύνθετες οργανικές ενώσεις, όπως υδρογονάνθρακες, που απαιτούν ζύμωση, ώστε να είναι δυνατή η προσρόφησή τους από τα poly-P βακτήρια.

Η επίδραση των εύκολα βιοδιασπάσιμων ενώσεων στο ρυθμό αναερόβιας έκλυσης φωσφόρου και απορρόφησης οργανικού φορτίου φαίνεται στον Πίνακα 2.3 που ακολουθεί.

Πίνακας 2.3 Ρυθμός απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και έκλυσης φωσφόρου για διάφορες οργανικές ενώσεις

Οργανική ένωση	Έκλυση P / Απομάκρυνση οργανικής ένωσης (mole:mole)	Ρυθμός απομάκρυνσης COD mg COD/grVSS-hr
Οξικό οξύ	1,4 – 1,5	50
Μυρμηκικό οξύ	0,2	4
Προπιονικό οξύ	2,1	50
Προπιονικό – οξικό οξύ (μίγμα 2:1)	1,5	80
Βουτυρικό οξύ	3,7	5
Βαλεριανικό οξύ	1,8	3,5
Γαλακτικό οξύ	1,9	7
Πρωτοβάθμια λάσπη	0,9	40

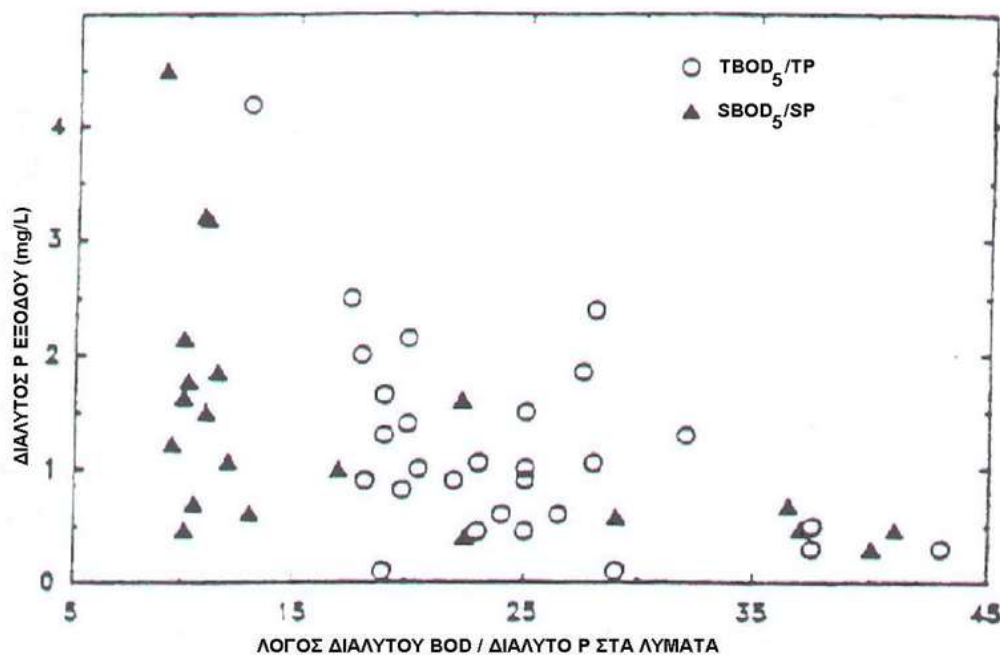
Πηγή: Τριδήμας, 2001

Οι παράγοντες που επιδρούν στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου είναι οι εξής (Ανδρεαδάκης, 2011):

- Νιτρικά και διαλυμένο οξυγόνο στην αναερόβια δεξαμενή: Η παρουσία νιτροδών, νιτρικών, καθώς και διαλυμένου οξυγόνου στην αναερόβια δεξαμενή έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της οργανικής τροφής που μπορεί να απορροφηθεί από τα poly-P βακτήρια. Βάσει της κινητικής θεωρίας απονιτροποίησης και οξειδωσης οργανικού φορτίου, κάθε γραμμάριο νιτρικών απαιτεί περίπου 5.6 gr COD για την αναγωγή του σε αέριο άζωτο, ενώ κάθε γραμμάριο οξυγόνου περίπου 2.0 gr COD.
- Θερμοκρασία: Η βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από θερμοκρασιακές μεταβολές, εφόσον η ηλικία της ενεργού ιλύος δεν ξεπερνά τον μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης των poly-P βακτηρίων. Για ηλικίες ιλύος μεγαλύτερες των

10 ημερών, σημαντική βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου παρατηρείται ακόμα και σε θερμοκρασίες έως και 5°C. Μάλιστα λόγω της ψυχροφυλικής φύσης των poly-P βακτηρίων, σύμφωνα με έρευνες για θερμοκρασίες 5 έως 15°C, στους 5°C η αποφωσφόρωση ήταν 40% μεγαλύτερη. Παρόλα αυτά, οι μέγιστοι ρυθμοί βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου έχουν παρατηρηθεί στην περιοχή από 29 έως 35°C. Για υψηλότερες θερμοκρασίες ο ρυθμός απομάκρυνσης φωσφόρου μειώνεται και για θερμοκρασίες πάνω από 41°C η διαδικασία σταματά.

- Σύσταση λυμάτων: Η απομάκρυνση φωσφόρου είναι ανάλογη της ποσότητας οργανικής τροφής που απορροφάται από τα poly-P βακτήρια. Ο ακριβής προσδιορισμός του ποσοστού του οργανικού φορτίου των λυμάτων που μπορεί να καταναλωθεί από τα poly-P βακτήρια κάτω από αναερόβιες συνθήκες, επιτυγχάνεται με τη μέτρηση των εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα λύματα. Για το σχεδιασμό χρησιμοποιείται ο λόγος του $TBOD_5/TP$ ή $SBOD_5/SP$. Σύμφωνα με το Σχήμα 2.2 για συστηματική βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου κάτω από 1 mg/L στην εκροή, απαιτείται λόγος $TBOD_5/TP$ μεγαλύτερος του 30 με 50 και λόγος $SBOD_5/SP$ μεγαλύτερος από 15 με 20.



Διάγραμμα 2.1 Επίδραση του λόγου $TBOD_5/TP$ και $SBOD_5/SP$ στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου (Πηγή: Τριδήμας, 2001)

- Αναερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής: Η αναερόβια ζώνη δημιουργεί τις κατάλληλες συνθήκες για: α) παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων από αναερόβια ζύμωση εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων και β) κατανάλωση των οξέων αυτών από poly-P βακτήρια. Ο αναερόβιος χρόνος παραμονής πρέπει να είναι αρκετός, ώστε να μεγιστοποιείται η απομάκρυνση οργανικού φορτίου από τα poly-P βακτήρια. Ιδιαίτερα μεγάλοι χρόνοι παραμονής μπορεί να έχουν αρνητική επίπτωση

στην απομάκρυνση φωσφόρου, καθώς έχουν σαν συνέπεια την έκλυση φωσφόρου για την παραγωγή ενέργειας για την απλή συντήρηση των κυττάρων που δεν συνοδεύεται από απόληψη οργανικών ενώσεων. Ο κρίσιμος παράγοντας που καθορίζει τη διάρκεια του αναερόβιου χρόνου παραμονής είναι η σύσταση των λυμάτων που εισρέουν στη δεξαμενή. Εάν οι οργανικές ενώσεις περιέχουν μεγάλο ποσοστό εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων, όπως πτητικά λιπαρά οξέα, ο χρόνος παραμονής είναι πολύ σύντομος, ενώ εάν τα λύματα είναι φρέσκα και δεν περιέχουν πτητικά οξέα ο χρόνος παραμονής είναι μεγαλύτερος.

- Αερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής: Η βασική λειτουργία της δεξαμενής αερισμού είναι να διαθέτει αρκετό οξυγόνο, ώστε να πραγματοποιείται πλήρη οξείδωση του οργανικού φορτίου, απομάκρυνση φωσφόρου και νιτροποίηση. Η δεξαμενή αερισμού είναι, συνήθως, πολύ μεγαλύτερη από την αναερόβια ζώνη, με αποτέλεσμα να διατίθεται ικανοποιητικός χρόνος για την απορρόφηση του φωσφόρου. Τα στοιχεία δείχνουν ότι οι εγκαταστάσεις βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλότερη κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων, γεγονός που αποδίδεται στη σταθεροποίηση μέρους του οργανικού φορτίου στην αναερόβια ζώνη.

2.1.5 Συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών

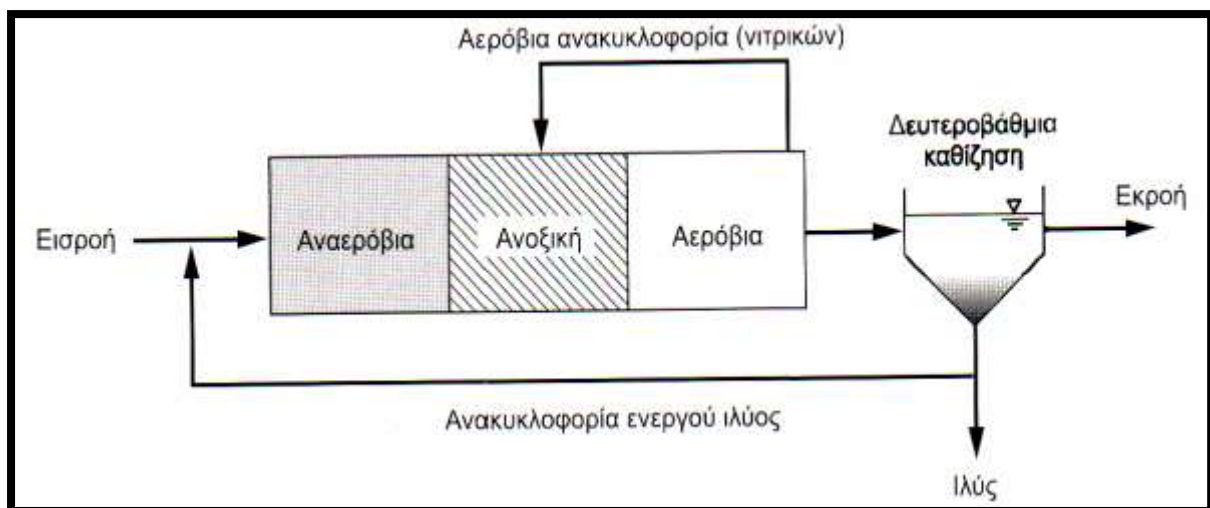
2.1.5.1 Συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος

Οι πιο διαδεδομένες τεχνολογίες για τη βιολογική απομάκρυνση του αζώτου από τα υγρά απόβλητα βασίζονται στη διεργασία της ενεργού ιλύος (Activated Sludge). Η τυπική συγκέντρωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) στα αστικά λύματα είναι ίση με 300 mg/L, ενώ του αμμωνιακού αζώτου 40 mg/L. Έτσι, λοιπόν, πρέπει να λυθούν με οικονομικό τρόπο τρία προβλήματα ταυτόχρονα: α) η απομάκρυνση του άνθρακα, β) η νιτροποίηση και γ) η απονιτροποίηση για σχετικά υψηλές τιμές παροχών (300000 m³/ημέρα). Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τρόποι που μπορεί να επιτευχθεί αυτό, είτε με διεργασία ενός σταδίου, είτε με διεργασία δύο σταδίων.

Η διεργασία ενός σταδίου για την ταυτόχρονη απομάκρυνση οργανικού άνθρακα και αμμωνιακού αζώτου στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων, συνήθως, λαμβάνει χώρα σε ένα οβάλ «χαντάκι» (τάφρος) με παρατεταμένο αερισμό, χρησιμοποιώντας «σκούπες αερισμού» (brush aerators), οι οποίες εξασφαλίζουν οριζόντια ροή για την απαιτούμενη ανακυκλοφορία. Λόγω της μεγάλης ηλικίας της ιλύος (> 10 ημέρες), οι νιτροποιητικοί μικροοργανισμοί δεν ξεπλένονται, με αποτέλεσμα η νιτροποίηση να πραγματοποιείται ταυτόχρονα με την αερόβια απομάκρυνση του άνθρακα. Για την απονιτροποίηση απαιτείται μείωση οξυγόνου (DO < 0.5 mg/L), η οποία μπορεί να επιτευχθεί με περιορισμένο αερισμό και ικανοποιητική απόσταση μεταξύ δύο συστημάτων περιστροφής των ελικών (rotors). Έτσι, δημιουργούνται ζώνες τόσο αερόβιες, όσο και ανοξικές

επιτυγχάνονται ταυτόχρονα όλες οι διεργασίες. Η διεργασία πρέπει να ελέγχεται αλλάζοντας την ταχύτητα ή το βάθος του βυθισμένου τμήματος της αντλίας αερισμού.

Σε μεγάλες μονάδες βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων, η ανοξική ζώνη λαμβάνει χώρα συχνά σε ξεχωριστή δεξαμενή από την αερόβια. Δύο διαφορετικές διεργασίες είναι διαδεδομένες: (1). Το ανοξικό στάδιο να ακολουθείται από μία δεξαμενή αερισμού (προαπονιτροποίηση) ή (2). Το αερόβιο στάδιο να ακολουθεί το ανοξικό (μετααπονιτροποίηση). Στην πρώτη διεργασία, μέρος του νιτροποιημένου λύματος πρέπει να ανακυκλώνεται στο ανοξικό στάδιο, έτσι ώστε να παρέχεται ικανοποιητική ποσότητα δέκτη ηλεκτρονίων (νιτρικά) στα αναερόβια απονιτροποιητικά βακτήρια. Αυτού του είδους η διαδικασία χρησιμοποιείται πιο συχνά. Στη δεύτερη περίπτωση, μέρος του αρχικού λύματος πρέπει να οδηγείται στη δεξαμενή απονιτροποίησης, με σκοπό να παρέχονται στα απονιτροποιητικά βακτήρια οργανικά ως δότες ηλεκτρονίων. Λόγω του ότι απαιτείται μικρή συγκέντρωση σε βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) στην έξοδο του συστήματος, πρέπει να ρυθμίζεται συνεχώς η παροχή του αρχικού λύματος, ελέγχοντας συνεχώς την συγκέντρωση των νιτρικών στην είσοδο του ανοξικού σταδίου.



Εικόνα 2.4 Διεργασία ενεργού ιλύος (Πηγή: Νταρακάς, 2014)

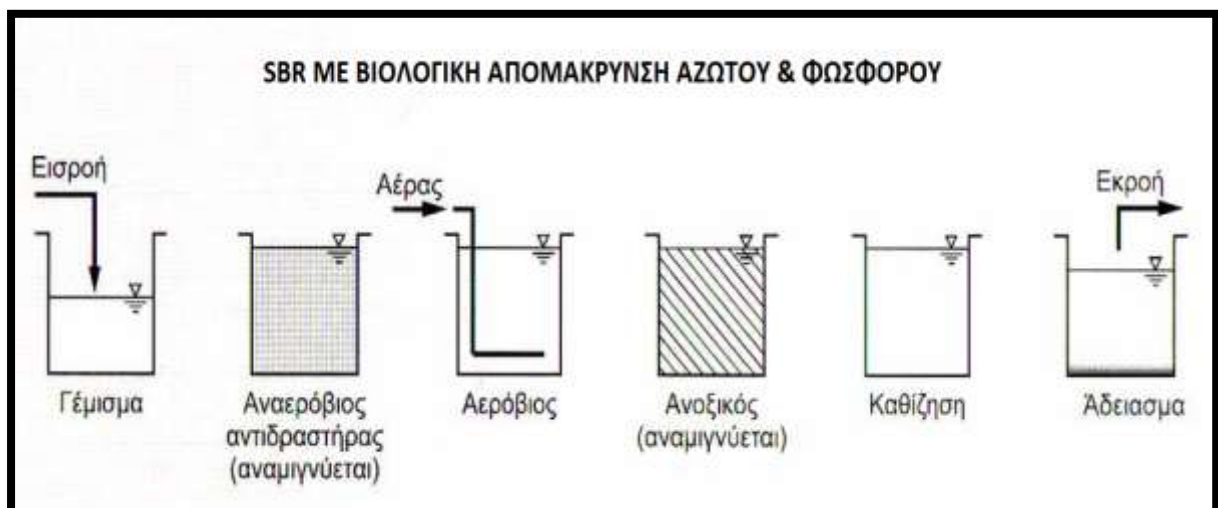
Η πιο συνηθισμένη μέθοδος σχεδιασμού για τη βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου συνδυάζεται με την απομάκρυνση του αζώτου στο σύστημα ενεργού ιλύος, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.4. Χαρακτηρίζεται από μια αρχική αναερόβια ζώνη, που προηγείται της οξειδωτικής τάφρου, όπου απουσιάζει και το οξυγόνο και τα νιτρικά και τα λύματα έρχονται σε επαφή με ιλύ επανακυκλοφορίας. Μία ακόμη μέθοδος που εφαρμόζεται σε τυπικές εγκαταστάσεις ενεργού ιλύος είναι η μέθοδος Phostrip, όπου μέρος της επανακυκλοφορούμενης ιλύος οδηγείται από τη δεξαμενή καθίζησης σε μια αναερόβια δεξαμενή για καθίζηση, όπου εκλύεται φώσφορος και μεταβιβάζεται στο υπερκείμενο υγρό. Στη συνέχεια, το υγρό, του οποίου η παροχή είναι πολύ μικρότερη (15% της παροχής), οδηγείται σε δεξαμενή, όπου υφίσταται επεξεργασία με ασβέστη για τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου. Η ιλύς από τη δεξαμενή καθίζησης, απελευθερωμένη πλέον από φώσφορο, οδηγείται πάλι πίσω στον αεριζόμενο αντιδραστήρα για να επαναληφθεί η

διαδικασία. Τέλος, συχνά εφαρμοζόμενη βιολογική μέθοδο απομάκρυνσης φωσφόρου είναι και η Bardenpho, η οποία συνδυάζει και απομάκρυνση αζώτου.

2.1.5.2 Σύστημα SBR (Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου ή εναλλασσόμενων κύκλων λειτουργίας)

Η πιο διαδεδομένη παραλλαγή της μεθόδου ενεργού ιλύος για την επεξεργασία, τόσο των αστικών λυμάτων, όσο και των βιομηχανικών αποβλήτων με υψηλό οργανικό, κατά κύριο λόγο, φορτίο, είναι τα συστήματα SBR (Sequencing Batch Reactors). Πρόκειται για ένα σύστημα ενεργού ιλύος, το οποίο λειτουργεί σε διαφορετικούς χρόνους και στον ίδιο χώρο, δηλαδή οι φάσεις της επεξεργασίας χωρίζονται χρονικά και όχι χωρικά, καθώς τα στάδια της τροφοδοσίας, της εξισορρόπησης, του αερισμού και της καθίζησης διαδέχονται το ένα το άλλο. Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η απόδοση του συστήματος, μπορεί να χρησιμοποιηθούν δύο ή περισσότεροι αντιδραστήρες σε μια προκαθορισμένη αλληλουχία λειτουργιών (Νταρακάς, 2014). Ο μεγάλος όγκος της κύριας δεξαμενής ενός συστήματος SBR πρέπει να εξασφαλίζει ικανοποιητικές συνθήκες αερισμού, υψηλά ποσοστά αραίωσης των εισερχόμενων φορτίων, καθώς επίσης και υψηλή αντοχή σε ανάπτυξη συνθηκών που δύναται να διαταράξουν την ισορροπία του συστήματος.

Εκτός από την απομάκρυνση του αζώτου κατά την απονιτροποίηση στην ανοξική φάση, το σύστημα έχει τη δυνατότητα απομάκρυνσης και φωσφόρου. Αυτό επιτυγχάνεται με την ακολουθία αναερόβιων-ανοξικών-αναερόβιων-αερόβιων συνθηκών, κατά τις οποίες ειδική κατηγορία μικροοργανισμών πραγματοποιεί αντίστοιχους κύκλους πρόσληψης-έκλυσης-πρόσληψης φωσφόρου, με την πρόσληψη να υπερτερεί σημαντικά. Τελικά, ο φώσφορος απομακρύνεται από το σύστημα με την περίσσεια ιλύ.



Εικόνα 2.5 Σύστημα SBR με βιολογική απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου (Πηγή: Νταρακάς, 2014)

Η απόδοση στην απομάκρυνση του BOD κυμαίνεται μεταξύ 85-95%, λόγω της εξασφάλισης των υψηλών χρόνων παραμονής στερεών, σε συνδυασμό με την ικανοποιητική λειτουργία της καθίζησης. Ο βαθμός απομάκρυνσης αζώτου και φωσφόρου μπορεί να επιτύχει απομακρύνσεις της τάξης του 70–80%, ανάλογα με τις εναλλαγές των φάσεων αερισμού, εισροής και λοιπών λειτουργιών.

Τα συστήματα SBR καταλαμβάνουν σχετικά μικρό χώρο, με αποτέλεσμα η τοποθέτησή τους να είναι κατάλληλη σε περιορισμένες εκτάσεις, ενώ οι εναλλασσόμενοι κύκλοι μπορούν εύκολα να τροποποιηθούν για την απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών, ανάλογα με τις επιδιωκόμενες απαιτήσεις της ποιότητας της τελικής εκροής, προσδίδοντας ευελιξία στη λειτουργία τους. Επιπροσθέτως, παρουσιάζουν σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας, κεφαλαίου, κόστους συντήρησης και λειτουργίας. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η παραγωγή θολής εκροής, λόγω πιθανού ανεπαρκούς διαχωρισμού στο στάδιο της καθίζησης.

2.2 Αναερόβια επεξεργασία πρωτοβάθμιας ιλύος

2.2.1 Εισαγωγή

2.2.1.1 Προέλευση και χαρακτηριστικά πρωτοβάθμιας ιλύος

Η πρωτοβάθμια ιλύς παράγεται κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, η οποία περιλαμβάνει φυσικές ή και χημικές μεθόδους επεξεργασίας για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών. Η συχνότερη φυσική μέθοδος που εφαρμόζεται είναι η βαρυτική καθίζηση, καθώς αποτελεί μία σχετικά απλή και χαμηλού κόστους μέθοδο. Μια άλλη φυσική μέθοδος είναι η επίπλευση, κατά την οποία εισάγεται αέρας στα λύματα με τη μορφή φυσαλίδων, στις οποίες προσκολλώνται τα στερεά σωματίδια που βρίσκονται σε αιώρηση, με αποτέλεσμα να ανέβουν στην επιφάνεια, από όπου και απομακρύνονται. Η χημική μέθοδος επεξεργασίας που εφαρμόζεται είναι η συσσωμάτωση και η κροκίδωση με την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων και χρησιμοποιείται για να διαχωριστούν τα αιωρούμενα στερεά όταν οι ρυθμοί καθίζησης τους είναι πολύ μικροί. Συχνά, κυρίως σε μικρότερες μονάδες επεξεργασίας, η πρωτοβάθμια καθίζηση παραλείπεται και τα λύματα οδηγούνται, μετά την προκαταρκτική, στη δευτεροβάθμια επεξεργασία, γεγονός που την επιβαρύνει με πρόσθετο έργο, όμως από την άλλη πλευρά απλουστεύει τη λειτουργία της εγκατάστασης.

Η πρωτοβάθμια ιλύς που συγκεντρώνεται στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης, αποτελείται κυρίως από καθιζήσιμα αιωρούμενα στερεά που περιέχονται στα λύματα. Σε τυπικά συστήματα ενεργού ιλύος, τα στερεά που συγκεντρώνονται στην πρωτοβάθμια καθίζηση αποτελούν το 50-60% των συνολικών αιωρούμενων σωματιδίων και το 25-40% του οργανικού φορτίου (Ανδρεαδάκης, 2011). Το οργανικό υλικό αποτελείται κυρίως από πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και λιπίδια (Chen et al., 2007). Η πρωτοβάθμια ιλύς έχει γκρίζο – καφέ χρώμα, χαρακτηριστική δυσάρεστη οσμή, ενώ αποσυντίθεται πολύ εύκολα. Περιέχει περισσότερα από 100 διαφορετικά είδη αναερόβιων, επαμφοτερίζοντων και παθογόνων μικροοργανισμών, καθώς επίσης και σκουλήκια, αυγά μυγών κλπ. Τυπικά χαρακτηριστικά της πρωτοβάθμιας ιλύος φαίνονται στον Πίνακα 2.4.

Η πρωτοβάθμια ιλύς διαφέρει σημαντικά από τη βιολογική ιλύ, η οποία παράγεται κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων. Πιο συγκεκριμένα, η πρωτοβάθμια ιλύς περιέχει σωματιδιακό βιοδιασπάσιμο κλάσμα και κυρίως υδατάνθρακες, ενώ η δευτεροβάθμια ιλύς ετερότροφη βιομάζα, που χαρακτηρίζεται από υψηλά ποσοστά πρωτεΐνης (Ji et al., 2010). Επιπλέον, η μορφή του σωματιδιακού COD διαφέρει στις δύο ιλύς. Η πρωτοβάθμια αποτελείται από καθιζήσιμα στερεά διαφόρων μεγεθών, σε αντίθεση με τη δευτεροβάθμια, που περιέχει κυρίως κολλοειδή στερεά (Yasui et al., 2008). Επίσης, το ποσοστό των πρωτεϊνών και των υδατανθράκων μπορεί να διαφέρει ανάλογα με την προέλευση της ιλύος (Ucisik & Henze, 2008). Ο ρυθμός υδρόλυσης σωματιδιακών και κολλοειδών στερεών εξαρτάται σημαντικά από τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της υδρόλυσης, αλλά και την ένωση που μειώνεται. Έτσι, οι Yasui et al. (2008) κατηγοριοποίησαν την πρωτοβάθμια ιλύ σε τρία κλάσματα με διαφορετικές κινητικές υδρόλυσης. Το πρώτο κλάσμα είναι το υδρολύσιμο, το οποίο μειώνεται με τον ίδιο ρυθμό με το δύσκολα βιοδιασπάσιμο κλάσμα, ενώ το δεύτερο κλάσμα αποτελείται από σωματιδιακές ενώσεις και ο ρυθμός του είναι

παρόμοιος με τη λύση του κυττάρου. Τέλος, το τρίτο κλάσμα αποτελείται από μεγαλομοριακές ενώσεις που απαιτούν αποσύνθεση πριν την υδρόλυση.

Πίνακας 2.4 Τυπικά χαρακτηριστικά πρωτοβάθμιας ύλης

Παράμετρος	Eastman & Ferguson (1981)	O'Rourke (1968)	Tchobanoglous et al. (2003)	Gomec et al. (2002)	Li et al. (2009)	Ahn & Speece (2006)	
						Ξηρή περίοδος	Βροχερή περίοδος
pH			6	5.9	6.8	6.7	6.6
TSS (mg/L)	36200		60000	43000		42733	32400
VSS (mg/L)	26600		39000	32000		26989	18189
%VSS/TSS	73.5%	79.7%	65%	74%		63%	56%
COD _{tot} (mg/L)	52000				23150	44830	33950
COD _{sol} (mg/L)	4780			1720	228	1920	1410
COD _{tot} /VSS (gr/gr)	2.0					1.7	1.9
Λιπίδια (% TS)	21.0%	18.6%					
Υδατάνθρακες (% TS)	19.9%	18.2%					
Πρωτεΐνες (% TS)	28.7%	17.2%	25.0%				
VFAs (mgCOD/L)	1900		535		94		
NH ₄ -N (mg/L)					84	130	228
PO ₄ ³⁻ -P (mg/L)					10.6	17	31

2.2.1.2 Κλασματοποίηση οργανικού φορτίου (COD)

Ο καθορισμός των διαφόρων κλασμάτων του οργανικού φορτίου (COD) των λυμάτων αναφέρεται ως χαρακτηρισμός των λυμάτων. Η κλασματοποίηση αυτή είναι απαραίτητη για την προσομοίωση της λειτουργίας των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων με οποιοδήποτε σύγχρονο μοντέλο προσομοίωσης (πχ μοντέλο της IAWQ) και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη κατά τον σχεδιασμό συστημάτων ενεργού ύλους με απομάκρυνση θρεπτικών.

Οι οργανικές ενώσεις που περιέχονται στα αστικά λύματα μπορούν να κατανεμηθούν ποσοστιαία σε επιμέρους κλάσματα, με βάση το βαθμό διαθεσιμότητας στους μικροοργανισμούς, αλλά και το ρυθμό της βιοδιασπασιμότητας. Σύμφωνα με το μοντέλο της IWAQ (International Association on Water Quality), η οργανική ύλη εκφρασμένη ως χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) διακρίνεται σε:

- Εύκολα βιοδιασπάζσιμο COD
- Εύκολα υδρολύσιμο COD
- Δύσκολα υδρολύσιμο COD

- Αδρανές διαλυτό COD
- Αδρανές σωματιδιακό COD

Το εύκολα βιοδιασπάσιμο κλάσμα βρίσκεται σε διαλυτή μορφή και αποτελείται από απλά μόρια, τα οποία μπορούν να προσληφθούν άμεσα από τους μικροοργανισμούς. Το μεγαλύτερο μέρος του αποτελείται από πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) και κυρίως από οξικό οξύ. Το εύκολα υδρολύσιμο κλάσμα αποτελείται από διαλυτές ενώσεις που μετατρέπονται σε εύκολα βιοδιασπάσιμες από τη βιομάζα με σκοπό την κατανάλωσή τους. Το δύσκολα υδρολύσιμο κλάσμα αποτελείται κυρίως από σύνθετες μεγαλομοριακές ενώσεις που δεν μπορούν να προσληφθούν απευθείας από το κύτταρο. Έτσι, οι μικροοργανισμοί μετατρέπουν το κλάσμα αυτό σε εύκολα βιοδιασπάσιμο με τη χρήση ενζύμων που δρουν εξωκυτταρικά. Το αδρανές κλάσμα είναι μη-βιοδιασπάσιμο, με αποτέλεσμα να διέρχεται μέσα από το σύστημα ενεργού ιλύος αναλλοίωτο. Το αδρανές διαλυτό κλάσμα απομακρύνεται με την τελική εκροή, ενώ το σωματιδιακό κλάσμα παγιδεύεται στις κροκίδες και απομακρύνεται με την περίσσεια ενεργό ιλύ (Μαμάης, 2009).

2.2.2 Αναερόβια χώνευση ιλύος

2.2.2.1 Γενικά

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί την πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδο για τη σταθεροποίηση της ιλύος που παράγεται από την επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων. Στόχος της είναι η μείωση της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών και της ποσότητας των οργανικών στερεών, η αλλαγή της δυσάρεστης μυρωδιάς σε μια χοϊκή, ενώ ο συνολικός όγκος παραμένει σταθερός. Η αναερόβια χώνευση, η οποία λαμβάνει χώρα και στη φύση, μπορεί να προσδιοριστεί ως η βιοχημική διεργασία κατά την οποία οργανικό υλικό, απουσία οξυγόνου, μετατρέπεται σε βιοαέριο, το οποίο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, και αβλαβή χωνεμένα στερεά. Η αναερόβια χώνευση παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων διαθέσιμων μεθόδων, καθώς επιτυγχάνει σταθεροποιημένη και άοσμη λάσπη με σημαντική μείωση παθογόνων, ιδιαίτερα για βιολογικές λάσπες, όπου η διάσπαση των οργανικών στερεών κυμαίνεται από 40 μέχρι 55%, ανάλογα με τα αρχικά χαρακτηριστικά της ιλύος. Επίσης, αναλόγως των λειτουργικών χαρακτηριστικών της, μπορεί να παράγει ένα υγιεινοποιημένο προϊόν, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί στη γεωργία. Τέλος, από την αναερόβια χώνευση παράγεται βιοαέριο, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί μέσω της καύσης του σε μηχανές συμπαραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας (Gerardi, 2003).

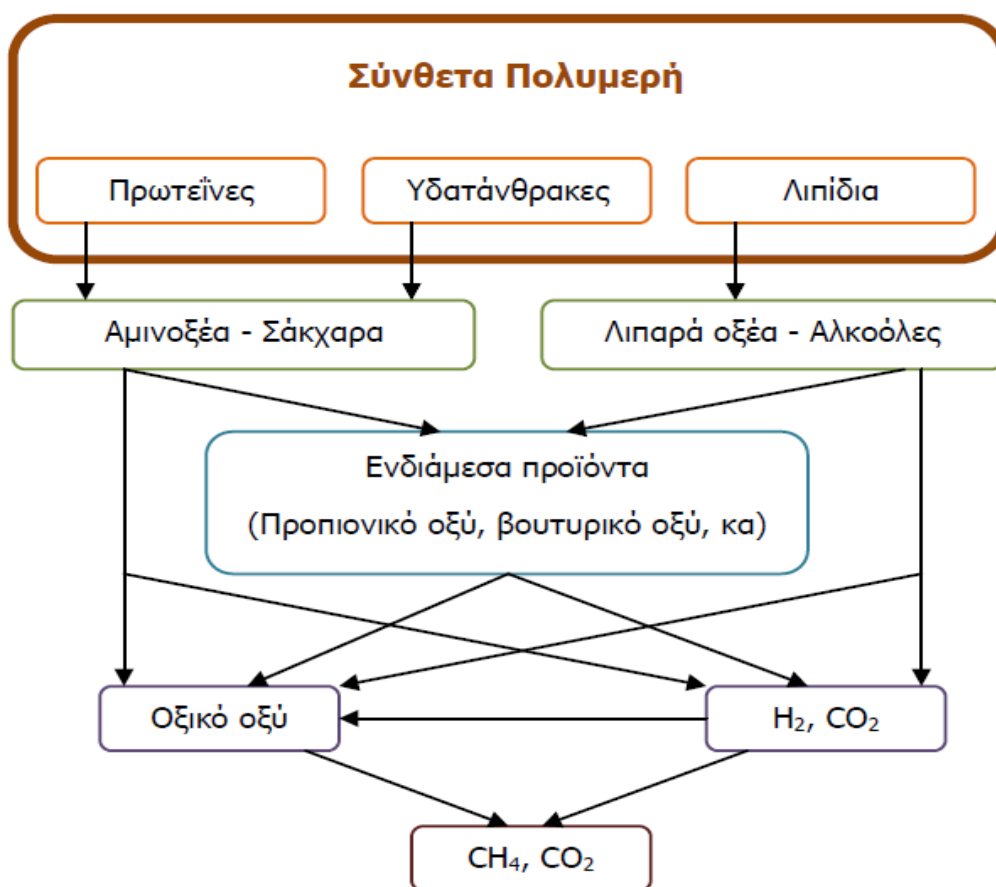
Η μικρή ταχύτητα του αναερόβιου μεταβολισμού δημιουργεί την αναγκαιότητα μεγάλων αντιδραστήρων, με αποτέλεσμα το αρχικό κόστος κατασκευής να είναι μεγάλο, ενώ απαιτείται και η προσεκτική λειτουργία από έμπειρο προσωπικό. Έτσι, συνήθως, η εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να αποδειχτεί δαπανηρή σε μικρού και μεσαίου μεγέθους εγκαταστάσεις. Όσον αφορά στο λειτουργικό κόστος, εφόσον η αναερόβια χώνευση δεν απαιτεί αέρα, έχει μειωμένες ενεργειακές απαιτήσεις, οι οποίες περιορίζονται στην ανάδευση. Αντιθέτως, το βιοαέριο, που αποτελεί το τελικό προϊόν της αναερόβιας χώνευσης,

έχει αξιόλογη θερμαντική αξία και συχνά χρησιμοποιείται για τη θέρμανση κτιρίων, τη λειτουργία της εγκατάστασης ή την παραγωγή ενέργειας. Ωστόσο, η αναερόβια χώνευση απαιτεί υψηλή θερμοκρασία για βέλτιστη λειτουργία και άρα θέρμανση που αυξάνει την ενεργειακή κατανάλωση, ενώ έχει χαμηλό ρυθμό ανάπτυξης των μεθανογόνων μικροοργανισμών, εξαιτίας του οποίου, απαιτείται υψηλός χρόνος παραμονής για την έναρξη της διαδικασίας.

Η αναερόβια χώνευση απαιτεί κατά κανόνα προηγούμενη πάχυνση της ιλύος. Επίσης, αν και η χωνεμένη ιλύς που παράγεται έχει ικανοποιητικά χαρακτηριστικά αφυδάτωσης, τα στραγγίδια που προκύπτουν από την αφυδάτωση έχουν συνήθως υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού και μικροβιακού φορτίου. Τα θρεπτικά συστατικά (άζωτο και φώσφορος) στις λάσπες διατηρούνται σχεδόν αμετάβλητα και προσλαμβάνονται εύκολα από τα φυτά, όταν η χωνεμένη ιλύς χρησιμοποιείται ως λίπασμα.

2.2.2.2 Στάδια αναερόβιας χώνευσης

Τα κύρια στάδια της αναερόβιας χώνευσης της ιλύος είναι η υδρόλυση, η οξεογένεση, η οξικογένεση και η μεθανογένεση. Στην Εικόνα 2.6 φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση της αναερόβιας επεξεργασίας. Αν και τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης παρουσιάζονται ως διαδοχικά, μπορούν να πραγματοποιηθούν ταυτόχρονα και συνεργατικά (Mackenzie, 2010).



Εικόνα 2.6 Σχηματική αναπαράσταση αναερόβιας χώνευσης (Πηγή: Αντωνίου, 2008)

Υδρόλυση

Στο πρώτο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, σύνθετα και αδιάλυτα συστατικά, όπως οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια, μετατρέπονται σε ουσίες κατάλληλης μορφής και μεγέθους από εξωκυτταρικά ένζυμα, ώστε να μπορούν να διέλθουν την κυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών. Η διαδικασία της υδρόλυσης στην πρωτοβάθμια ιλύ φαίνεται να πραγματοποιείται σε δύο βήματα: τον κατακερματισμό και την εξωκυτταρική λύση (Bouzas et al., 2007). Στο πρώτο βήμα, τα υδρολυτικά βακτήρια, τα οποία είναι προαιρετικά αναερόβιοι και αναερόβιοι μικροοργανισμοί, σχηματίζουν μια στρώση γύρω από το σωματίδιο. Στο δεύτερο βήμα, εκλύουν τα ένζυμα εξωκυτταρικά, με αποτέλεσμα να σπάνε αυτούς τους δεσμούς και να προκαλούν τη λύση των μεγαλομοριακών ενώσεων παράγοντας απλές οργανικές ενώσεις και υδρογόνο. Η υδρόλυση διάφορων πρωτεϊνών, υδατανθρακών, λιπιδίων και κυτταρίνης επιτυγχάνεται με τη χρήση των εξωκυτταρικών υδρολυτικών ενζύμων, πρωτεάσες, αμυλάσες, λιπάσες και κυτταρολάσες, αντιστοίχως (Hey, 2013).

Οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια είναι μεγαλομοριακές αδιάλυτες ενώσεις, που αποτελούνται από μικρομόρια ενωμένα μεταξύ τους με χαρακτηριστικούς χημικούς δεσμούς. Οι υδατάνθρακες είναι μακρομόρια που περιέχουν ένα μεγάλο πλήθος μονομερών σακχάρων, ενώ στα λύματα αποτελούνται κυρίως από λιγνίνη, ημικυτταρίνη και κυτταρίνη. Η κυτταρίνη είναι ένας πολυσακχαρίτης αποτελούμενος από γλυκόζη και είναι αδιάλυτος στο νερό. Συχνά απαντάται στην ιλύ, σε συγκέντρωση περίπου 15% ολικών στερεών και υδρολύεται σε κελλοβιόζη και γλυκόζη. Άλλος ένας πολυσακχαρίτης και εύκολα υδρολύσιμος είναι η ημικυτταρίνη που μετατρέπεται σε πεντόζη, εξόζη και ουρονικό οξύ. Η λιγνίνη αποτελείται από ένα μίγμα οργανικών ενώσεων φαινολικού χαρακτήρα και είναι μια πολύ δύσκολα βιοδιασπάσιμη ένωση, επομένως καθορίζει και το ρυθμό υδρόλυσης των υδατανθρακών (Gerardi, 2003).

Οι πρωτεΐνες είναι πολύπλοκες ενώσεις με υψηλό μοριακό βάρος και ο κύριος λόγος ύπαρξης του οργανικού αζώτου στην ιλύ. Αποτελούνται από τα μονομερή αμινοξέα και σχηματίζουν είτε ευθείες αλυσίδες (αλειφατικά) είτε δαχτυλίδια (κυκλικά). Επίσης, έχουν μια σχετικά μεγάλη επιφάνεια και είναι αδιάλυτα στο νερό (Gerardi, 2003). Οι πρωτεΐνες υδρολύονται από υδρολυτικά εξωκυτταρικά ένζυμα (πρωτεάσες) σε πολυπεπτίδια και αμινοξέα. Συγκριτικά, λίγοι οργανισμοί έχουν την ικανότητα να παράγουν τα ένζυμα αυτά και σε σημαντικές ποσότητες για τη διάσπαση των πρωτεϊνών. Στις περισσότερες περιπτώσεις, απαιτείται μια εύκολα βιοδιασπάσιμη πηγή αζώτου για να είναι σε θέση ο μικροοργανισμός να συνθέσει τις πρωτεάσες (Φουντουλάκης, 2005).

Τα λιπίδια είναι οργανικές ενώσεις ευθείας αλυσίδας που περιέχουν μια τελική καρβοξυλική ομάδα (-COOH). Τα λιπίδια που απαντώνται στην ιλύ αποτελούνται κυρίως από αφυδατωμένα λίπη και λιπαρά οξέα μακριάς αλυσίδας (Long Chain Fatty Acids, LCFAs) (Mahmoud et al., 2004). Η υδρόλυση των λιπών κάτω από αναερόβιες συνθήκες πραγματοποιείται αρχικά από τις λιπάσες, που μετατρέπουν τα αφυδατωμένα λίπη στα αντίστοιχα λιπαρά οξέα και σε ενώσεις που περιέχουν γλυκερόλη και γαλακτόζη (Φουντουλάκης, 2005, Mahmoud et al., 2004).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, υπάρχει ένα κλάσμα σωματιδιακού COD που δεν μπορεί να υδρολυθεί, εξαιτίας της δομής του και των περίπλοκων μη διασπώμενων χημικών δεσμών. Το ποσοστό αυτών των αδρανών ενώσεων κυμαίνεται από 30 έως 70% και εξαρτάται από την προέλευση της ιλύος αλλά και από την προεπεξεργασία που έχει προηγηθεί (Οικονομόπουλος, 2012). Σε περιπτώσεις που το ποσοστό αυτό είναι υψηλό, η υδρόλυση μπορεί να αποτελέσει το πιο ευαίσθητο στάδιο και να είναι ο περιοριστικός παράγοντας της όλης διαδικασίας.

Οξεογένεση / Οξικογένεση

Στο στάδιο της οξεογένεσης, διαλυτές ενώσεις, που παράχθηκαν κατά την υδρόλυση, βιοαποδομούνται από μια ποικιλία προαιρετικά αναερόβιων και αναερόβιων μικροοργανισμών σε οργανικά οξέα, αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, αέριο υδρογόνο, ενώσεις οργανικού αζώτου και θείου (Gerardi, 2003). Το κύριο προϊόν αυτού του σταδίου είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα με 2 ως 5 άνθρακες στο μόριό τους. Στον Πίνακα 2.5 φαίνονται τα κύρια οξέα και οι αλκοόλες που παράγονται στο δεύτερο στάδιο.

Πίνακας 2.5 Κύρια οξέα και αλκοόλες που παράγονται στο δεύτερο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης

Οξέα & Αλκοόλες	Τύπος
Οξικό οξύ	CH ₃ COOH
Προπιονικό οξύ	CH ₃ CH ₂ COOH
Βουτυρικό οξύ	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH
Βαλερικό οξύ	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH
Ισοβαλερικό οξύ	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH
Καπροϊκό οξύ	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH
Γαλακτικό οξύ	CH ₃ CHOHCOOH
Ηλεκτρικό οξύ	HOOCCH ₂ CH ₂ COOH
Μυρμηκικό οξύ	HCOOH
Αιθανόλη	CH ₃ CH ₂ OH
Βουτανόλη	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH
Μεθανόλη	CH ₃ OH
Προπανόλη	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH

Πηγή: Αντωνίου, 2008

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), γνωστά και ως λιπαρά οξέα μικρής αλυσίδας (SCFAs), είναι μια τάξη αλειφατικών μονοκαρβοξυλικών οξέων που έχουν 6 ή λιγότερα άτομα άνθρακα στο μόριό τους και μια καρβοξυλική ομάδα (-COOH). Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει το φορμικό (C1), το οξικό (C2), το προπιονικό (C3), το βουτυρικό (C4), το βαλερικό (C5) και το καπροϊκό (C6) οξύ, μαζί με τα αντίστοιχα ισομερή τους (Hey, 2013). Όσο πιο υψηλή είναι η συγκέντρωση των πτητικών στερεών στην εισερχόμενη ιλύ, τόσο μεγαλύτερη είναι η παραγωγή των VFAs, που επηρεάζει την αλκαλικότητα και το pH του χωνευτή (Gerardi, 2003).

Συνήθως, τα VFAs με μικρό μοριακό βάρος, όπως το οξικό, το προπιονικό, το βουτυρικό και το ισοβουτυρικό οξύ, παράγονται από τη ζύμωση υδατανθράκων, πρωτεϊνών και λιπιδίων, ενώ το βαλερικό και το ισοβαλερικό οξύ παράγονται κυρίως από τη ζύμωση πρωτεϊνών (Ji et al., 2010), εφόσον η οξειογένεση μη-πρωτεϊνικών υποστρωμάτων έχει παρατηρηθεί ότι παράγει σε μικρότερο ποσοστό λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους. Το βαλερικό και το ισοβαλερικό οξύ μπορούν να σχηματιστούν μέσω της απαμίνωσης των αμινοξέων, το προϊόν της υδρόλυσης των πρωτεϊνών ή μέσω της Stickland αντίδρασης που σχετίζεται με την οξειδοαναγωγή αμινοξέων (Chen et al., 2007). Τα αμινοξέα, προϊόντα της υδρόλυσης πρωτεϊνών, μπορούν επίσης να αυξήσουν την συγκέντρωση της αμμωνίας, του θείου, του διοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου κατά το δεύτερο στάδιο της αναερόβιας επεξεργασίας (Hey, 2013). Το προϊόν της υδρόλυσης των υδατανθράκων, η γλυκόζη, παράγει πυροσταφυλικό οξύ, μέσω του Embden-Meyerhof-Parnas (EMP) μονοπατιού, το οποίο στη συνέχεια οδηγεί στην παραγωγή φορμικού, οξικού, προπιονικού, βουτυρικού και γαλακτικού οξέος, αλκοολών, κετόνων και αλδευδών. Τέλος, η γλυκερόλη που παράγεται από την υδρόλυση λιπών μετατρέπεται σε οξικό οξύ, ενώ τα LCFAs διασπώνται περαιτέρω μέσω της β-οξειδωσης σε οξικό, προπιονικό και βουτυρικό οξύ (Hey, 2013).

Από τα οξέα που παράγονται, κυρίαρχο είναι το οξικό οξύ, το οποίο αποτελεί και το βασικό υπόστρωμα για τα μεθανογόνα αρχαία βακτήρια του τρίτου σταδίου. Περίπου το 85% των πτητικών οξέων σε έναν αναερόβιο χωνευτή είναι οξικό οξύ (Gerardi, 2003). Μερικά από τα λιπαρά οξέα, τις αλκοόλες και τις λοιπές οργανικές ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τα μεθανογόνα αρχαία είτε άμεσα, όπως το οξικό οξύ, η μεθανόλη, το μυρμηκικό οξύ, κλπ, είτε έμμεσα, αφού πρώτα μετατραπούν σε οξικό οξύ, όπως η αιθανόλη, το βουτυρικό οξύ και το προπιονικό οξύ. Το οξικό οξύ, λοιπόν, παράγεται με δύο τρόπους: α) μέσω της ζύμωσης των διαλυτών οργανικών συστατικών, είτε β) μέσω της οξικογένεσης, της μετατροπής, δηλαδή, διάφορων ενδιάμεσων προϊόντων σε οξικό οξύ με τη δράση οξικογόνων βακτηρίων (Οικονομόπουλος, 2012).

Μεθανογένεση

Στο τελευταίο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης τα προϊόντα της οξειογένεσης και της οξικογένεσης χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαερίου, δηλαδή ενός μίγματος μεθανίου CH_4 και διοξειδίου του άνθρακα CO_2 , από αυστηρώς αναερόβιους μικροοργανισμούς, τα μεθανογόνα αρχαία (Mackenzie, 2010). Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί χωρίζονται σε τρεις ομάδες ανάλογα με το υπόστρωμα που χρησιμοποιούν για την παραγωγή του μεθανίου. Οι υδρογονοτροφικοί, οι οξικοτροφικοί και οι μεθυλοτροφικοί μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν το υδρογόνο, το οξικό οξύ και τη μεθυλομάδα, αντιστοίχως. Η υδρογονοτροφική μεθανογένεση συντηρεί σε χαμηλά επίπεδα το υδρογόνο, ενώ η παραγωγή οξικού οξέος (β-οξειδωση) και η οξικοτροφική μεθανογένεση επηρεάζονται αρνητικά από την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων υδρογόνου. Έτσι, η παρουσία της μεθανογόνου δραστηριότητας βοηθά στην υδρόλυση των λιπών και των πρωτεϊνών (Gerardi, 2003). Πρέπει να σημειωθεί ότι η υδρογονοτροφική μεθανογένεση ξεκινά αρκετά νωρίτερα από την οξικοτροφική, καθώς το υδρογόνο παράγεται νωρίτερα από το οξικό οξύ, κατά τη βιοαποδόμηση των μονομερών και είναι λιγότερο ευαίσθητη στο pH.

2.2.2.3 Λειτουργικές συνθήκες αναερόβιας χώνευσης

Η ευαίσθητη φύση της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης καθιστά απαραίτητη τη διατήρηση συγκεκριμένων λειτουργικών συνθηκών στο χωνευτή. Η διαταραχή, ακόμα και μικρή, αυτών των συνθηκών μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία της διαδικασίας. Ιδιαίτερα ευαίσθητα στις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες είναι τα μεθανογόνα βακτήρια και ως εκ τούτου, το στάδιο της μεθανογένεσης είναι συνήθως το πιο κρίσιμο.

Στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης οι παράγοντες που επηρεάζουν τους βιοχημικούς μετασχηματισμούς και τους ρυθμούς των επιμέρους διεργασιών που αναλύθηκαν παραπάνω, μπορούν να διαχωριστούν σε φυσικούς και χημικούς παράγοντες. Οι φυσικοί παράγοντες είναι ο χρόνος παραμονής των στερεών και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση στερεών (ολικών και οργανικών) και η ανάδευση. Οι χημικοί παράγοντες είναι το pH, η αλκαλικότητα, τα πτητικά λιπαρά οξέα, τα θρεπτικά και η τοξικότητα. Στα επόμενα κεφάλαια αναλύονται διεξοδικά οι σημαντικότεροι παράγοντες που επιδρούν στο στάδιο της αναερόβιας υδρόλυσης συγκεκριμένα, καθώς αποτελεί το ερευνητικό αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την ομαλή λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης είναι η ύπαρξη δυναμικής ισορροπίας μεταξύ των φάσεων, δηλαδή, ο ρυθμός σχηματισμού των οργανικών οξέων του δεύτερου σταδίου πρέπει να είναι ίδιος με το ρυθμό μετατροπής τους σε μεθάνιο στο τρίτο στάδιο. Αν το πρώτο στάδιο αναχαιτιστεί, τότε το υπόστρωμα για το δεύτερο και τρίτο στάδιο θα περιοριστεί και η παραγωγή του μεθανίου θα μειωθεί. Εάν το τρίτο στάδιο αναχαιτιστεί, τότε τα οξέα που παράγονται στο δεύτερο στάδιο θα συσσωρευτούν. Η αναχαιτίση του τρίτου σταδίου, που είναι η πιο συχνή, μπορεί να συμβεί εξαιτίας μιας αύξησης των οξέων, και κατά συνέπεια την απώλεια της αλκαλικότητας και τη μείωση του pH (Οικονομόπουλος, 2012).

2.2.3 Υδρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος

2.2.3.1. Μηχανισμός αναερόβιας υδρόλυσης

Τα περισσότερα συστατικά των ιλύων των λυμάτων είναι αδιάλυτα σε σωματιδιακή μορφή, η οποία δεν μπορεί να αφομοιωθεί από τα βακτήρια. Επομένως, τα αδιάλυτα οργανικά πρέπει να διαλυτοποιηθούν, ενώ τα διαλυτά μεγάλου μεγέθους μόρια πρέπει να απλοποιηθούν, ώστε να διευκολύνεται η μεταφορά τους μέσω της περικυτταρικής μεμβράνης των βακτηρίων. Οι παραπάνω διεργασίες της διαλυτοποίησης των αδιάλυτων μορίων και της απλοποίησης (μείωσης) του μοριακού βάρους των μεγαλομορίων είναι υδρολυτικής φύσης και καταλύονται από ένζυμα που απελευθερώνουν τα ίδια τα βακτήρια. Στη συνέχεια, αυτές οι σχετικά απλές διαλυτές ενώσεις ζυμώνονται ή οξειδώνονται αναερόβια σε πτητικά λιπαρά οξέα μικρής αλυσίδας άνθρακα (VFAs), όπως οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, βαλερικό και καπροϊκό οξύ, αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, αέριο υδρογόνο και άλλες οργανικές ενώσεις. Το πιο σημαντικό πτητικό λιπαρό οξύ είναι το οξικό, γιατί χρησιμοποιείται ως

βασικό υπόστρωμα στο στάδιο της μεθανογένεσης. Επίσης, τα υπόλοιπα πτητικά λιπαρά οξέα (ενδιάμεσα προϊόντα) μετατρέπονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

Όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα, η διεργασία της υδρόλυσης αποτελεί το πρώτο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης της ιλύος, με την οξεογένεση, την οξικογένεση και τη μεθανογένεση να ακολουθούν. Στην περίπτωση της υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος για την ανάκτηση εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων και τη χρήση τους στην απομάκρυνση των θρεπτικών, η ανάπτυξη του σταδίου της μεθανογένεσης είναι ανεπιθύμητη. Η μεθανογένεση είναι μια ανταγωνιστική διεργασία, εφόσον καταναλώνει οργανικό άνθρακα για την παραγωγή βιοαερίου. Επομένως, ο έλεγχος της ανάπτυξης των μεθανογόνων είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την επιτυχία της απομάκρυνσης των θρεπτικών. Αξίζει να σημειωθεί, ωστόσο, πως η παραγωγή μεθανίου ξεκινάει ταυτόχρονα με την υδρόλυση της ιλύος, με τις παραγόμενες ποσότητες, βέβαια, να είναι πολύ μικρές. Η παραγωγή αυτή οφείλεται, όπως αναλύθηκε παραπάνω, στη χρησιμοποίηση από μία ομάδα μικροοργανισμών, των υδρογονοτροφικών, του υδρογόνου που παράγεται κατά τη ζύμωση των υδατανθράκων και των πρωτεϊνών σε πτητικά λιπαρά οξέα. Κατά την αναερόβια επεξεργασία της πρωτοβάθμιας ιλύος, με τον έλεγχο του χρόνου παραμονής, της θερμοκρασίας, καθώς και άλλων λειτουργικών παραμέτρων είναι δυνατή η πραγματοποίηση μόνο των διεργασιών υδρόλυσης έως και οξικογένεσης, για τη μετατροπή των σύνθετων οργανικών ενώσεων σωματιδιακής μορφής σε διαλυτές οργανικές ενώσεις.

2.2.3.2 Μικροβιολογία αναερόβιας υδρόλυσης

Έχει διαπιστωθεί η παρουσία διαφόρων ομάδων μικροοργανισμών στα στάδια της υδρόλυσης και της παραγωγής οξέων, όπως είναι τα βακτήρια, τα πρωτόζωα και οι μύκητες, με τα βακτήρια να αποτελούν την κύρια κατηγορία μικροοργανισμών που απαντώνται στους αναερόβιους αντιδραστήρες. Η ύπαρξη, ο αριθμός και το είδος των μικροοργανισμών αυτών κάτω από αναερόβιες συνθήκες εξαρτάται από τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των προς επεξεργασία λυμάτων (Φουντουλάκης, 2005). Οι διάφορες ομάδες μικροοργανισμών που συμμετέχουν στη διαδικασία της αναερόβιας επεξεργασίας λειτουργούν με μια αλληλουχία, δηλαδή τα προϊόντα της μιας ομάδας χρησιμεύουν ως υπόστρωμα για την επόμενη. Έτσι, κάθε ομάδα συνδέεται με τις άλλες σε μορφή αλυσίδας, έχοντας ως αδύναμο κρίκο την παραγωγή μεθανίου.

Ένα γενικό κριτήριο κατάταξης των μικροοργανισμών είναι η σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο. Στον Πίνακα 2.6 παρουσιάζεται η κατάταξη των μικροοργανισμών ανάλογα με την ικανότητα τους να χρησιμοποιούν - και με ποιο τρόπο - το οξυγόνο. Στα στάδια της υδρόλυσης, οξεογένεσης και οξικογένεσης δρουν είτε προαιρετικά αναερόβια, είτε υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια. Ωστόσο, η πλειονότητα των βακτηρίων είναι αυστηρώς αναερόβια και βρίσκονται σε ποσότητες 100 φορές μεγαλύτερες από τα προαιρετικά αναερόβια (Mackenzie, 2010).

Πίνακας 2.6 Κατάταξη μικροοργανισμών με κριτήριο τη σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο

Μικροοργανισμοί	Ιδιότητα
1. Αερόβιοι (aerobes)	Χρησιμοποιούν το μοριακό οξυγόνο
2. Προαιρετικά αναερόβιοι (facultative anaerobes)	Χρησιμοποιούν το μοριακό οξυγόνο, αλλά μπορούν να ζήσουν με ζυμωτικό μεταβολισμό και σε αναερόβιες συνθήκες
3. Υποχρεωτικά αναερόβιοι (obligate anaerobes)	Δεν διαθέτουν την ικανότητα χρήσης του μοριακού οξυγόνου
3α) Αδιάφοροι αναερόβιοι (indifferent anaerobes)	Μπορούν να επιβιώσουν και σε αερόβιες συνθήκες
3β) Ανθεκτικοί στον αέρα αναερόβιοι (aerotolerant anaerobes)	Έχουν κάποιο όριο ανοχής στη συγκέντρωση οξυγόνου στο περιβάλλον τους
3γ) Αυστηρά αναερόβιοι (strict anaerobes)	Πεθαίνουν ακόμα και με ίχνη ελεύθερου οξυγόνου στο περιβάλλον τους

Πηγή: Αντωνίου, 2008

Οι μικροοργανισμοί της αναερόβιας επεξεργασίας μπορούν, επίσης, να διαχωριστούν σε δύο ομάδες, τους μη-μεθανογόνους και τους μεθανογόνους (Li et al., 2009). Η πρώτη ομάδα έχει πολλές υποκατηγορίες και γρήγορο ρυθμό ανάπτυξης, ενώ δεν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως η θερμοκρασία, το pH, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (ORP) και η παρουσία τοξικών ενώσεων, καθώς προσαρμόζεται σε ένα ευρύ φάσμα εξωτερικών παραγόντων. Στον Πίνακα 2.7 παρουσιάζονται διάφορα είδη μη μεθανογόνων μικροοργανισμών που έχουν καταγραφεί στην αναερόβια χώνευση. Η δεύτερη ομάδα, δηλαδή οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, έχει μικρή ποικιλία ειδών με χαμηλό ρυθμό ανάπτυξης, ενώ επηρεάζεται σημαντικά από τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Li et al., 2009).

Όσον αφορά στη διεργασία της υδρόλυσης του σύνθετου οργανικού υλικού λαμβάνουν μέρος διάφορα βακτήρια, όπως είναι τα κυτταρινολυτικά βακτήρια που παράγουν κυρίως οξικό και προπιονικό οξύ, τα ημικυτταρινολυτικά βακτήρια που παίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή αμμωνίας κατά την διάσπαση των αμινοξέων, τα αμυλολυτικά βακτήρια, τα πρωτεϊνολυτικά βακτήρια και τα λιπολυτικά βακτήρια. Έχει βρεθεί ότι τα υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια παίζουν σημαντικό ρόλο στην υδρολυτική ενεργότητα του χωνευτή όταν επεξεργάζονται αστικά λύματα (Φουντουλάκης, 2005).

Πίνακας 2.7 Μη μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αναερόβιας χώνευσης

Γένος	Είδος
Acetobacterium	A. wodii
Aerobacter	A. aerogenes
Aeromonas	Aeromonas sp.
Alcaligenes	A. boukerii
Bacillus	B. cereus
Bacteroides	Bacteroides sp.
Clostridium	C. aminovalericum
Esherichia	E. coli
Leptospira	L. biflexa
Micrococcus	M. candidus
Neisseria	N. catarrhalis
Pseudomonas	P. denitrificans
Sarcina	S. lutea
Streptococcus	S. diploidus
Streptomyces	S. bikiniensis
Syntrophobacter	S. molinii
Syntrophomonas	S. wolfii

Πηγή: Αντωνίου, 2008

2.2.3.3 Ρυθμός αναερόβιας ζύμωσης

Από τη βιβλιογραφία φαίνεται ότι, το πιο ευαίσθητο στάδιο, το οποίο ουσιαστικά ελέγχει την αναερόβια χώνευση της ιλύος, είναι το στάδιο της μεθανογένεσης, λόγω της ευαισθησίας που παρουσιάζουν οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί στις μεταβολές του pH και της θερμοκρασίας, καθώς και στην παρουσία ορισμένων ουσιών που σε αυξημένες συγκεντρώσεις μπορούν να αποβούν τοξικές (Ανδρεαδάκης, 2011). Όμως, το κρίσιμο σημείο της διαλυτοποίησης διαφέρει ανάλογα με τα συστατικά της ιλύος. Έτσι, η υδρόλυση και η οξεογένεση είναι τα ευαίσθητα στάδια της διαλυτοποίησης των υδατανθρακών και λιπιδίων αντίστοιχα, ενώ και τα δύο στάδια επηρεάζουν την αποδόμηση των πρωτεϊνών. Επίσης, η υδρόλυση και η οξεογένεση των λιπιδίων επηρεάζονται από τη μεθανογένεση (Mahmoud et al., 2004). Γενικά, έχει αποδειχθεί ότι το ευαίσθητο στάδιο της ζύμωσης είναι η υδρόλυση των σύνθετων μεγαλομορίων σε απλά μόρια, με αποτέλεσμα η κινητική όλης της διαδικασίας να καθορίζεται περισσότερο από το ρυθμό της υδρόλυσης, παρά από το ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών.

Γενικά, οι τιμές των κινητικών παραμέτρων εξαρτώνται τόσο από το υπόστρωμα, όσο και από τον τύπο της μικροβιακής καλλιέργειας και τις συνθήκες λειτουργίας του αναερόβιου συστήματος. Για το ρυθμό υδρόλυσης του στερεού οργανικού υλικού στα αναερόβια συστήματα, χρησιμοποιείται κυρίως κινητική πρώτης τάξεως σε σχέση με τη συγκέντρωση του αποδομήσιμου στερεού οργανικού υλικού, ως εξής:

$$dF / dt = -k_h * F$$

F - η συγκέντρωση του αποδομήσιμου οργανικού υλικού

K_h - ο συντελεστής του ρυθμού υδρόλυσης

Ακόμη, ο ρυθμός της υδρόλυσης εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία, εξάρτηση η οποία μπορεί να περιγραφεί με την εξίσωση Arrhenius (Mahmoud et al., 2004). Με κινητική πρώτης τάξης μπορεί να περιγραφεί και η οξειογένεση, όπως φάνηκε από τα πειράματα των Ahn & Sreece (2006), ενώ σύμφωνα με τον Hey (2013) θεωρείται ως η ταχύτερη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

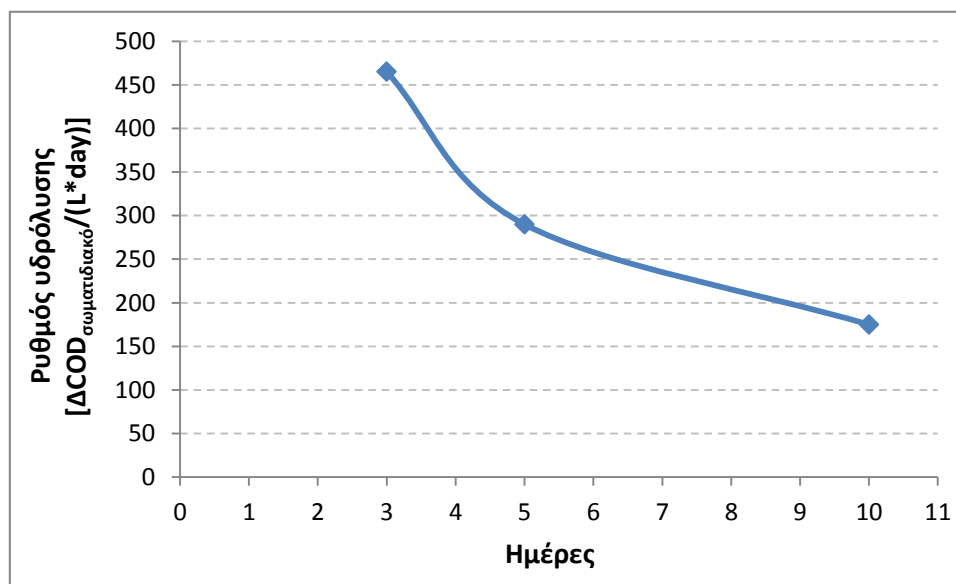
2.2.3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια υδρόλυση

Η επιτυχής υδρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος για την απομάκρυνση θρεπτικών συνίσταται στην παραγωγή εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού φορτίου σε ικανοποιητικές ποσότητες. Οι κυριότερες παράμετροι που επηρεάζουν την αναερόβια υδρόλυση είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT), ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT), το pH, η θερμοκρασία, τα χαρακτηριστικά της εισερχόμενης ιλύος, όπως ο τύπος, η συγκέντρωση πτητικών στερεών κ.α., το οξειδοαναγωγικό δυναμικό και η τοξικότητα (Cokgor et al., 2009, Ucisik & Henze, 2008). Με την κατάλληλη ρύθμιση των παραπάνω παραμέτρων μπορεί να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή του βιοδιασπάσιμου υλικού και συγκεκριμένα των τελικών προϊόντων της διεργασίας, των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs).

Χρόνος παραμονής στερεών / Υδραυλικός χρόνος παραμονής

Ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT) είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους, αφού επηρεάζει τον τύπο και το ρυθμό των διεργασιών υπό αναερόβιες συνθήκες. Όσον αφορά στην απόδοση της υδρόλυσης, τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας είναι συγκεχυμένα και με μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους. Για παράδειγμα, οι Elefsiniotis & Oldham (1994) παρατήρησαν ότι ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής των πτητικών λιπαρών οξέων προκύπτει με χρόνο παραμονής στερεών μεταξύ 15 και 20 ημερών και υδραυλικό χρόνο 12 ώρες, ενώ οι Ahn & Sreece (2006) θεώρησαν ότι ο βέλτιστος χρόνος παραμονής είναι οι 5 ημέρες, αφού παραγόταν το 78-84% του διαλυτού COD. Ωστόσο, ο απαιτούμενος χρόνος εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση στερεών της εισερχόμενης ιλύος. Επίσης, η υδρόλυση των σωματιδίων επηρεάζει την καθίζηση, έτσι ενώ οι 8 ημέρες παραμονής στερεών βελτιώνουν την παραγωγή VFAs, η χρήση μεγάλου χρόνου παραμονής επηρεάζει αρνητικά την καθίζηση του οργανικού υλικού (Bouzas et al., 2007). Το μεγαλύτερο μέρος της υδρόλυσης των πρωτεϊνών, των υδατανθράκων και των λιπιδίων επιτυγχάνεται στις πρώτες 15 με 10 ημέρες στους 25°C και 35°C, αντιστοίχως (Mahmoud et al., 2004). Αντιθέτως, οι Ji et al. (2010) παρατήρησαν ότι η μέγιστη διαλυτοποίηση των πρωτεϊνών και των υδατανθράκων επιτεύχθηκε στις 6 ημέρες. Οι Gomec et al. (2002) είδαν ότι η αύξηση του διαλυτού COD από την υδρόλυση ήταν ταχύτερη τις πρώτες 5 ημέρες, ενώ μετά μειώθηκε ο ρυθμός παραγωγής του. Παρόμοια αποτελέσματα είχαν και οι Moser-Engeler et al. (1998), όπου τις πρώτες ημέρες της ζύμωσης παράχθηκε το 17% του ολικού COD, ενώ στις επόμενες 5 ημέρες το ποσοστό αυτό αυξήθηκε μόνο κατά 5%. Η επίδραση της αύξησης του χρόνου

παραμονής στο ρυθμό υδρόλυσης φαίνεται στο Διάγραμμα 2.2, με αποτελέσματα από τα πειράματα που πραγματοποίησαν οι Ristow et al. (2005).



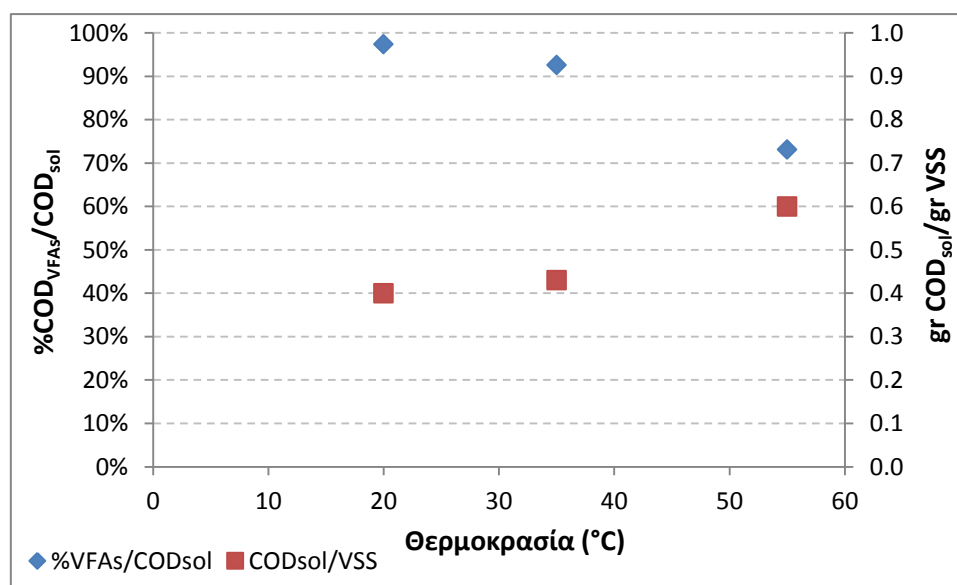
Διάγραμμα 2.2 Σχέση ρυθμού υδρόλυσης με το χρόνο παραμονής στερεών από τα αποτελέσματα των Ristow et al. (2005)

Η μέγιστη απόδοση της διαδικασίας της υδρόλυσης επιτυγχάνεται λειτουργώντας τον αναερόβιο αντιδραστήρα σε χαμηλούς χρόνους παραμονής στερεών, ώστε να προλαμβάνεται η ανάπτυξη της διαδικασίας της μεθανογένεσης. Με τον έλεγχο του υδραυλικού (HRT) και του χρόνου παραμονής στερεών (SRT) μπορεί να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των μεθανογόνων και των οξεογόνων μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση της παραγωγής μεθανίου. Οι Miron et al. (2000) βρήκαν ότι με 8 ημέρες χρόνο παραμονής στερεών επικρατούν οι οξεογενείς συνθήκες, ενώ με την περαιτέρω παράταση του χρόνου παράγεται βιοαέριο. Έτσι, συνήθως, χρησιμοποιούνται χρόνοι παραμονής της τάξεως των 2-3 ημερών, μιας και σε μεγαλύτερους χρόνους η απόδοση δεν αυξάνει σημαντικά, αλλά μεγαλώνει ο απαιτούμενος όγκος του αντιδραστήρα. Η βέλτιστη επιλογή χρόνου παραμονής θεωρείται ότι είναι μεταξύ 3 με 5 ημερών, γιατί περιορίζει τη μεθανογένεση και, επομένως, την κατανάλωση του εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα (Hey, 2013).

Θερμοκρασία

Η υδρόλυση και η παραγωγή οξέων, ως βιολογικές ενζυματικές διεργασίες, επηρεάζονται σημαντικά από τη θερμοκρασία, σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius. Έτσι, με την αύξηση της θερμοκρασίας, μέσα σε ένα σχετικά περιορισμένο εύρος, οι ειδικοί ρυθμοί ανάπτυξης των μικροοργανισμών θα αυξηθούν (Hey, 2013). Γενικά, σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος επιτυγχάνονται οι χαμηλότεροι ρυθμοί υδρόλυσης, ενώ παράγεται ιλύς για τελική διάθεση με υψηλό αριθμό παθογόνων μικροοργανισμών. Η μεσόφιλη (35°C) και η θερμοφιλή (55°C) επεξεργασία μπορούν να βελτιώσουν τη διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων και να αυξήσουν τους βιολογικούς και χημικούς ρυθμούς (Zhang et al., 2009). Επίσης, η θερμοφιλή επεξεργασία προκαλεί μεγαλύτερη καταστροφή οργανικών στερεών, βελτιώνει το

διαχωρισμό των στερεών από το υγρό και αυξάνει την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, όμως αυξάνει το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης. Οι Ahn & Speece (2006) παρατήρησαν τον υψηλότερο ρυθμό υδρόλυσης σε θερμοφιλες συνθήκες (55°C), ενώ δεν υπήρξε διαφορά μεταξύ των 20°C και των 35°C. Ταυτόχρονα, έδειξαν ότι μπορεί η θερμοφιλή επεξεργασία να βελτίωσε το ρυθμό της υδρόλυσης κατά 50%, μειώθηκε όμως ο ρυθμός παραγωγής οξέων συγκριτικά με τη μεσόφιλη και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος κατά 10%. Στο Διάγραμμα 2.3 φαίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην παραγωγή του διαλυτού COD και των πτητικών λιπαρών οξέων, όπως προκύπτει από τα πειράματα των Ahn & Speece (2006). Επιπλέον, οι Maharaj & Elefsiniotis (2001) παρατήρησαν μια πτώση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων της τάξεως του 60% και 80% όταν η θερμοκρασία μειώνεται από 25°C σε 16°C και 8°C, αντίστοιχα. Αντιθέτως, παρατήρησαν μείωση του ποσοστού του οξικού οξέος ως προς το σύνολο των πτητικών λιπαρών οξέων από 80% σε 50% με την αύξηση της θερμοκρασίας από 10°C σε 20°C, ενώ παρέμεινε στα ίδια επίπεδα μεταξύ 20°C και 24°C. Η επίδραση των χαμηλών θερμοκρασιών στη διεργασία της υδρόλυσης είναι πολύ σημαντικός παράγοντας σχεδιασμού και μπορεί να είναι κρίσιμος ανάλογα με το τοπικό κλίμα και την ποσότητα του εύκολα βιοδιασπάσιμου άνθρακα που απαιτείται για την επιτυχή βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών (Moser-Engeler et al., 1998).

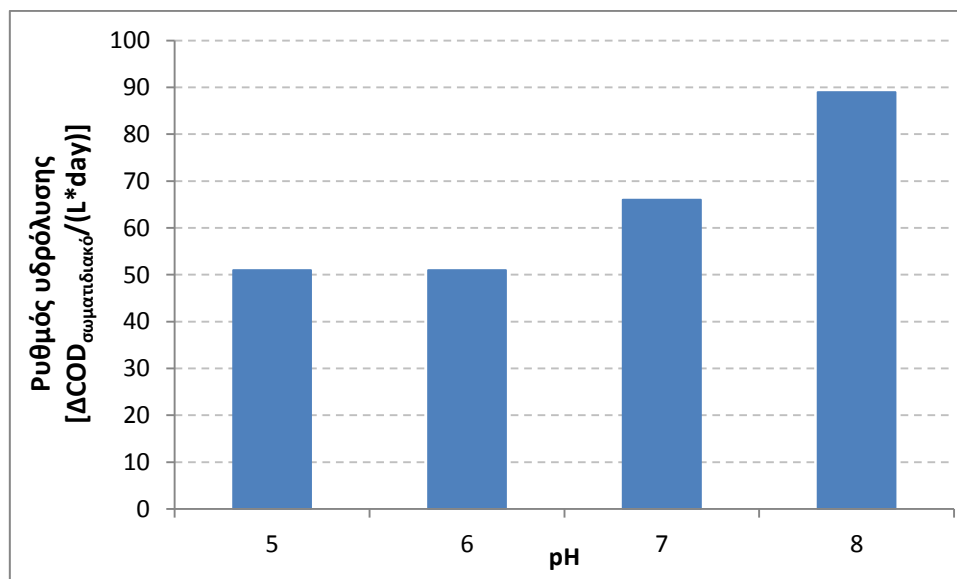


Διάγραμμα 2.3 Επίδραση θερμοκρασίας στη συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων (%COD_{VFAs}/COD_{sol}) και την παραγωγή διαλυτού COD (gr COD_{sol}/gr VSS) στα πειράματα των Ahn & Speece (2006)

pH

Το pH αποτελεί σημαντική παράμετρο σε όλες τις βιολογικές διεργασίες, επειδή μπορεί να αναστείλει την ενζυματική δραστηριότητα. Τα βακτήρια παραγωγής οξέων πραγματοποιούν μια ικανοποιητική ενζυματική δραστηριότητα σε τιμές pH πάνω από 5 και οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί σε pH πάνω από 6.2, ενώ σε υψηλότερες τιμές η παραγωγή μεθανίου περιορίζεται (Gerardi, 2003). Επομένως, η ρύθμιση του pH στα επιθυμητά επίπεδα μπορεί να οδηγήσει στη μείωση της μεθανογένεσης και στη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων,

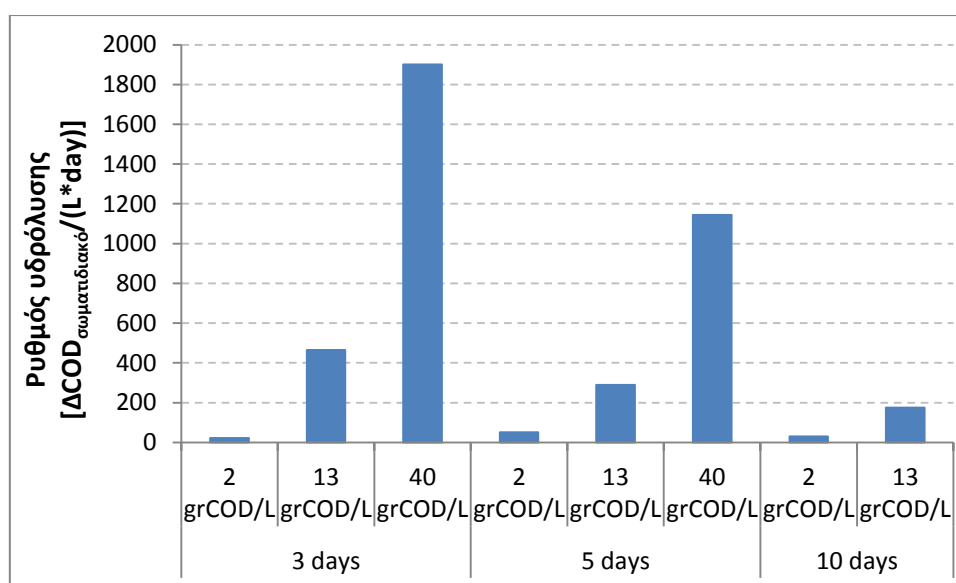
υποβοηθώντας με αυτό τον τρόπο την παραγωγή του εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα για την απομάκρυνση των θρεπτικών. Με τον έλεγχο του pH μπορούν, επίσης, να επιτευχθούν καλύτερες αποδόσεις στην παραγωγή διαλυτού COD (Canziani et al., 1995). Οι Chen et al. (2007) παρατήρησαν πως, είτε σε όξινες συνθήκες (pH = 4-5), είτε σε αλκαλικές (pH= 9-11), η συγκέντρωση του διαλυτού COD βελτιώθηκε στη δευτεροβάθμια ιλύ. Ωστόσο, σε αλκαλικές συνθήκες παρατηρήθηκαν σημαντικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις συγκριτικά με τις άλλες τιμές pH. Παρόμοια αποτελέσματα είχαν και οι Ahn & Speece (2006), όπου μελέτησαν την επίδραση του pH από 7 έως 11 σε θερμοφίλες και μεσόφιλες συνθήκες και κατέληξαν ότι, υπό αλκαλικές συνθήκες η διαλυτότητα του οργανικού υλικού αυξήθηκε στην πρωτοβάθμια ιλύ. Ο κύριος λόγος για την επίτευξη της αποδοτικότερης υδρόλυσης είναι ότι, υπό αλκαλικές συνθήκες πραγματοποιείται διάσπαση των οξέων στις πρωτεΐνες και τους υδατάνθρακες και δημιουργούνται απωθήσεις μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων ουσιών, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η διαλυτότητα των πρωτεϊνών και των υδατανθράκων (Chen et al., 2007). Όμως, υπό αλκαλικές συνθήκες, η ενζυματική δραστηριότητα της υδρόλυσης μπορεί να επηρεαστεί και η διαλυτοποίηση να πραγματοποιηθεί από μη-βιολογικές διεργασίες, όπως φυσικοχημικές μεθόδους (Ahn & Speece, 2006). Οι Cokgor et al. (2009) παρατήρησαν ότι η ρύθμιση του pH μπορεί να επιδράσει αρνητικά στην οξεογένεση, είτε λόγω καθυστέρησης της διαδικασίας, είτε λόγω χαμηλής παραγωγής οξέων. Η αύξηση του pH στο 7.5, λοιπόν, προκάλεσε την αύξηση κατά 26% του διαλυτού COD, υποδεικνύοντας αποδοτικότερη υδρόλυση, αλλά δεν βελτιώθηκε η οξεογένεση, ενώ η μείωση του στο 5.5-6 είχε αρνητική επίδραση στην υδρόλυση. Αντιθέτως, οι Zhang et al. (2009) έδειξαν μια αύξηση της υδρόλυσης με την αύξηση του pH, ενώ η παραγωγή οξέων μεγιστοποιείται όταν το pH κυμαίνεται μεταξύ 7-9. Ωστόσο, υπό αλκαλικές συνθήκες θα πρέπει να ελέγχονται συχνά οι τιμές της ελεύθερης αμμωνίας, για να αποφευχθεί η πιθανότητα τοξικότητας. Στο Διάγραμμα 2.4 φαίνεται η βελτίωση του ρυθμού υδρόλυσης με την αύξηση pH από το 5 στο 8, όπως προκύπτει από τα πειράματα των Ristow et al. (2005).



Διάγραμμα 2.4 Επίδραση pH στο ρυθμό υδρόλυσης από τα αποτελέσματα των Ristow et al. (2005)

Χαρακτηριστικά εισερχόμενης ιλύος (τύπος, συγκέντρωση πτητικών στερεών, προέλευση, εποχιακή διακύμανση)

Η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) αποτελεί μία σημαντική παράμετρο για τα στάδια της υδρόλυσης και της παραγωγής οξέων, ως δείκτης του βιοδιασπώμενου υποστρώματος. Ο ρυθμός και των δύο διεργασιών είναι ανάλογος με το αρχικό διαθέσιμο υπόστρωμα, επομένως υψηλότερη παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων παρατηρείται σε υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις πτητικών στερεών (VSS) (Cokgor et al., 2009). Οι τελικές συγκεντρώσεις του διαλυτού προϊόντος έχουν γραμμική εξάρτηση με την αρχική συγκέντρωση COD, άρα ο ρυθμός υδρόλυσης εξαρτάται από το COD της τροφής. Στο Διάγραμμα 2.5, φαίνεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στερεών στο ρυθμό υδρόλυσης, σύμφωνα με τα δεδομένα των Ristow et al. (2005).



Διάγραμμα 2.5 Αύξηση του ρυθμού υδρόλυσης με την αύξηση του οργανικού άνθρακα στην εισερχόμενη ιλύ, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Ristow et al. (2005)

Η συγκέντρωση της αρχικής ιλύος σε οργανικό υλικό επηρεάζει, επίσης, τη σύνθεση του εύκολα βιοδιασπώμενου άνθρακα, όπως παρατηρήθηκε σε πειράματα των Ucisik & Henze (2008) σε δύο πρωτοβάθμιες λάσπες με διαφορετική προέλευση. Η ιλύς με χαμηλή συγκέντρωση πτητικών στερεών, περίπου 7.4 gr VSS/L είχε ως κυρίαρχο προϊόν το οξικό οξύ (48% του συνόλου VFAs), ενώ στην ιλύ με περίπου 28 gr VSS/L επικράτησε το προπιονικό οξύ (41-50%). Ακόμη, παρατήρησαν ότι η πρωτοβάθμια ιλύς με διαφορετική προέλευση, αλλά παρόμοια συγκέντρωση στερεών και λειτουργικές συνθήκες, δεν παρουσιάζει κάποια σημαντική διαφορά στην παραγωγή των VFAs.

Η απόδοση της υδρόλυσης δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από τις εποχιακές διακυμάνσεις (Rybicki et al., 2014). Ωστόσο, οι Ahn & Speece (2006) παρατήρησαν μια μικρή μείωση της απόδοσης κατά τη βροχερή περίοδο, η οποία μπορεί και να οφείλεται στη χαμηλότερη συγκέντρωση πτητικών στερεών της εισερχόμενης ιλύος.

Όσον αφορά στον τύπο της ιλύος, φαίνεται ότι η πρωτοβάθμια ιλύς είναι η βέλτιστη επιλογή για τη μέγιστη παραγωγή VFAs, συγκριτικά με τη δευτεροβάθμια ιλύ ή ένα μίγμα πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Ucisik & Henze (2008). Η αυξημένη παραγωγή εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων οφείλεται στη διαφορετική φύση της ιλύος, εφόσον η πρωτοβάθμια ιλύς αποτελείται κυρίως από πρωτεΐνες και υδατάνθρακες, σε αντίθεση με τη δευτεροβάθμια που αποτελείται από βιομάζα, άρα πραγματοποιείται πιο αργή αποδόμηση.

Τέλος, τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της εγκατάστασης επηρεάζουν την παραγόμενη ιλύ, επομένως και την απόδοση της υδρόλυσης. Οι Ucisik & Henze (2008) παρατήρησαν ότι η εφαρμογή της πρωτοβάθμιας καθίζησης επιδρά στη σύνθεση της δευτεροβάθμιας ιλύος, αφού σε εγκαταστάσεις χωρίς καθίζηση η δευτεροβάθμια ιλύ είχε μεγαλύτερη ειδική παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων.

Οξειδοαναγωγικό δυναμικό (ORP)

Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό μπορεί να προσφέρει μια ένδειξη για την οξειδωτική κατάσταση της αναερόβιας επεξεργασίας, υποδεικνύοντας τη βιολογική διαδικασία που επιτελείται μέσα στον αντιδραστήρα (Hey, 2013). Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί επιζούν και καταναλώνουν το υπόστρωμα σε τιμές -200 με -400 mV. Η προσθήκη οξυγόνου προκαλεί αύξηση της τιμής του ORP και αναστολή της ζύμωσης. Επιπλέον, η μεθανογένεση απαιτεί τιμές κάτω από -300 mV, ενώ η οξεογένεση μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε τιμές έως -100 mV (Gerardi, 2003).

Πίνακας 2.8 Αντιστοίχιση τιμών ORP με επικρατούσες συνθήκες

Περιοχή Τιμών ORP (mV)	Οξειδωτικοί / Αναγωγικοί Παράγοντες	Επικρατούσες Συνθήκες
> + 50	O ₂	Οξειδωτικές / Αερόβιες
+ 50 έως - 50	NO ₃ ⁻ / NO ₂ ⁻	Ανοξικές
< - 50	SO ₄ ⁻²	Αναγωγή Θεϊκών Ιόντων / Αναερόβιες
< -100	Οργανικές Ενώσεις	Οξεογένεση / Αναερόβιες
< -300	CO ₂	Παραγωγή Βιοαερίου / Αναερόβιες

Πηγή: Gerardi, 2003

Τοξικές ουσίες ή παρεμποδιστές

Η τοξικότητα αναπτύσσεται όταν η συγκέντρωση μιας ένωσης ξεπερνά κάποιο όριο, στο οποίο η δράση των μικροοργανισμών ανακόπτεται. Οι κυριότερες ουσίες, οι οποίες μπορούν να αναχαιτίσουν τις διεργασίες της υδρόλυσης και οξεογένεσης είναι (Τριδήμας, 2001):

- Πτητικά λιπαρά οξέα: Αν και αποτελούν προϊόν της οξείδωσης των οργανικών διαλυτών ενώσεων, εντούτοις μπορούν να δράσουν και ως μέσο παρεμπόδισης της υδρόλυσης, δεδομένου ότι η παραγωγή των VFAs συνδέεται με το pH και την δυνατότητα του ρυθμιστικού διαλύματος να διατηρεί σταθερή την τιμή του pH,

δηλαδή την αλκαλικότητα. Έχει δειχθεί ότι σε καλλιέργειες, με ουδέτερο pH, η παρουσία της μη-ιονισμένης μορφής του προπιονικού οξέος σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι ανασταλτικός παράγοντας για τα οξεογενή βακτήρια, ενώ ξαφνική αύξηση της συγκέντρωσης του βουτυρικού και του οξικού οξέος, ενισχύει τη διεργασία της μεθανογένεσης, φαινόμενο ανεπιθύμητο κατά την παραγωγή εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα.

- Αμμωνία: Κατά την υδρόλυση, οι πρωτεΐνες που περιέχονται στην ίλυ αποδομούνται και το άζωτο ελευθερώνεται με τη μορφή αμμωνίας ή αμμωνίου (NH_3 ή NH_4^+). Η ελεύθερη αμμωνία είναι ιδιαίτερα τοξική για τα βακτήρια, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις. Η συγκέντρωση της κάθε μορφής καθορίζεται από το pH. Εάν η τιμή του pH στον αντιδραστήρα είναι κάτω από 7.2 κυριαρχεί η μορφή του ιόντος, που δεν επηρεάζει τις διεργασίες.
- Κατιόντα ελαφρών μετάλλων: Για να αποφευχθεί η μείωση της τιμής του pH σε τιμές βλαβερές για τα βακτήρια, εξαιτίας της παραγωγής VFAs, πρέπει η τιμή του να ρυθμίζεται με την πρόσθεση μιας βάσης στον αντιδραστήρα. Όμως, τα κατιόντα των ελαφρών μετάλλων (νάτριο, κάλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο) που σχετίζονται με τις περισσότερες βάσεις, χρίζουν ιδιαίτερης προσοχής, με την τοξικότητά τους να παρουσιάζει μια πολυσύνθετη αλληλεπίδραση.
- Σουλφίδια: Παράγονται στους αναερόβιους αντιδραστήρες από την αναγωγή τωνθεικών της εισερχόμενης ίλυος και την αποδόμηση των πρωτεϊνών. Οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί είναι αρκετά ευαίσθητοι στη παρουσία υδρόθειου. Μόνο τα διαλυτά σουλφίδια (HS^-) και το διαλυτό αέριο υδρόθειο (H_2S) παρουσιάζουν τοξική δράση, διότι μόνο αυτά είναι διαθέσιμα στα κύτταρα. Η συγκέντρωση των σουλφιδίων μπορεί να μειωθεί με την πρόσθεση ενός μετάλλου (π.χ. σίδηρος) και τη δημιουργία αδιάλυτων συμπλόκων.
- Βαρέα μέταλλα: Αποτελούν έντονα τοξικές ενώσεις, ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, και εκδηλώνουν την τοξικότητά τους με το να αδρανοποιούν τα ενζυμικά συστήματα του κυττάρου. Παρ' όλα αυτά, δε δημιουργούν σοβαρά προβλήματα στις διεργασίες της υδρόλυσης και οξεογένεσης, διότι μόνο η διαλυτή μορφή των μετάλλων, η οποία μπορεί να μειωθεί με χημική κατακρήμνισή με σουλφίδια, έχει τοξική δράση.

2.2.3.5 Απόδοση αναερόβιας υδρόλυσης

Παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων

Η σύνθεση και η κατανομή των πτητικών λιπαρών οξέων στα λύματα επηρεάζει την απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου. Ο τύπος της πηγής άνθρακα έχει άμεσο αντίκτυπο στο ρυθμό της απονιτροποίησης. Η ενδογενής φθορά έχει τον πιο αργό ρυθμό απονιτροποίησης, ενώ υψηλότερους ρυθμούς αποδίδουν τα λύματα, το οξικό οξύ, η

μεθανόλη και η αιθανόλη. Το οξικό οξύ θεωρείται η βέλτιστη πηγή άνθρακα για την απονιτροποίηση και τη βιολογική απομάκρυνση φώσφορου (Hey, 2013, Bouzas et al., 2007). Όμως, μερικά πτητικά λιπαρά οξέα μπορούν να προκαλέσουν μερική ή πλήρη αναχαίτιση της απομάκρυνσης θρεπτικών. Τα πιο τοξικά θεωρούνται ότι είναι τα ισομερή προϊόντα, ενώ η τοξικότητά τους εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους. Τα πιο τοξικά πτητικά λιπαρά οξέα σε φθίνουσα σειρά είναι το ισοβαλερικό > ισοβουτυρικό > βαλερικό > προπιονικό > καπροϊκό οξύ (Hey, 2013).

Η σύνθεση του παραγόμενου εύκολα βιοδιασπάσιμου COD φαίνεται ότι επηρεάζεται από λειτουργικά χαρακτηριστικά της υδρόλυσης, εφόσον επιδρούν στον τύπο των σωματιδίων που θα υδρολυθούν (Ucisik & Henze, 2008). Οι Cokgor et al. (2009) παρατήρησαν ότι με αύξηση του pH μέχρι το 7.5 στην υδρόλυση πρωτοβάθμιας ύλης μειώνεται το ποσοστό του οξικού οξέος ως προς το σύνολο των VFAs και αυξάνεται το ποσοστό του προπιονικού και των οξέων με 4 και 5 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Παρόμοια αποτελέσματα είχαν οι Ahn & Speece (2006), οι οποίοι έδειξαν ότι σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες το ποσοστό του οξικού οξέος ήταν μεγαλύτερο από ότι σε ουδέτερο pH. Επίσης, η αύξηση των πτητικών στερεών της εισερχόμενης ύλης προκαλεί τη μείωση του οξικού οξέος και την αύξηση του προπιονικού οξέος (Ucisik & Henze, 2008, Ristow et al., 2005). Υψηλή συγκέντρωση στερεών σε συνδυασμό με μεγάλο χρόνο παραμονής, μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη παραγωγή υδρογόνου και, κατά συνέπεια, στην αναχαίτιση της β-οξειδωσης. Η αναχαίτιση αυτή σταματά την παραγωγή του οξικού οξέος και προωθείται η παραγωγή και συσσώρευση οξέων με μεγαλύτερο μοριακό βάρος (Bouzas et al., 2007). Οι Ji et al. (2010) παρατήρησαν ότι το ποσοστό των λιπαρών οξέων εξαρτάται από το λόγο άνθρακα/αζώτου (C/N). Μια λειτουργική παράμετρος που δεν φαίνεται να επηρεάζει τη σύνθεση των πτητικών λιπαρών οξέων είναι η θερμοκρασία, εφόσον η παραγωγή του οξικού οξέος κυριάρχησε σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος (Chen et al., 2007), μεσόφιλες και θερμοφιλες συνθήκες (Zhang et al., 2009, Ahn & Speece, 2006).

Μεθανογένεση

Η πραγματοποίηση της μεθανογένεσης μπορεί να γίνει, είτε με κατανάλωση υδρογόνου (υδρογονοτροφική μεθανογένεση), είτε με κατανάλωση εύκολα βιοδιασπάσιμου άνθρακα (οξικοτροφική/μεθυλοτροφική μεθανογένεση). Η υδρογονοτροφική μεθανογένεση υποβοηθά την υδρόλυση να διατηρεί σε χαμηλά επίπεδα το υδρογόνο για να μην αναχαιτιστεί το μονοπάτι της β-οξειδωσης. Όμως, η μεθυλοτροφική και, κυρίως, η οξικοτροφική μεθανογένεση είναι ανταγωνιστικές διεργασίες στην παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων για βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών, αζώτου και φωσφόρου. Για το λόγο αυτό, είναι επιθυμητό, η αναερόβια επεξεργασία να ελέγχεται μέσω των λειτουργικών χαρακτηριστικών του αντιδραστήρα (Li et al., 2009). Ένας τρόπος ελέγχου πραγμάτωσης των επιθυμητών διεργασιών είναι η ρύθμιση του pH. Γενικά, η μεθανογένεση επιτυγχάνεται σε pH μεταξύ 6.5-7.5, με βέλτιστο εύρος 6.8-7.2 (Mackenzie, 2010), ενώ η οξεοπαραγωγή σε pH μεταξύ 5-8.5 (Li et al., 2009). Αρκετοί ερευνητές εντόπισαν ανάπτυξη της μεθανογόνου δραστηριότητας όταν το pH κυμάνθηκε μεταξύ 6 με 8, αλλά αυτή η δραστηριότητα αναχαιτίστηκε υπό όξινες (pH<6) και αλκαλικές (pH>8) συνθήκες (Zhang et al., 2009, Chen et al., 2007). Επίσης, το μεθάνιο που παράγεται από οξικό οξύ είναι λιγότερο στους μικρούς

χρόνους παραμονής στερεών, στη συνέχεια όμως αυξάνεται με ταχύτερο ρυθμό και έτσι, όταν το pH το επιτρέπει, ξεπερνά σε ποσότητα το μεθάνιο που παράγεται από υδρογόνο. Στην πράξη, στους αναερόβιους χωνευτές όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής στερεών, αυξάνεται η οξικοτροφική μεθανογένεση, καταναλώνοντας με χαμηλούς ρυθμούς στην αρχή το παραγόμενο οξικό οξύ και αυξάνοντας έτσι το pH, οπότε επιταχύνεται.

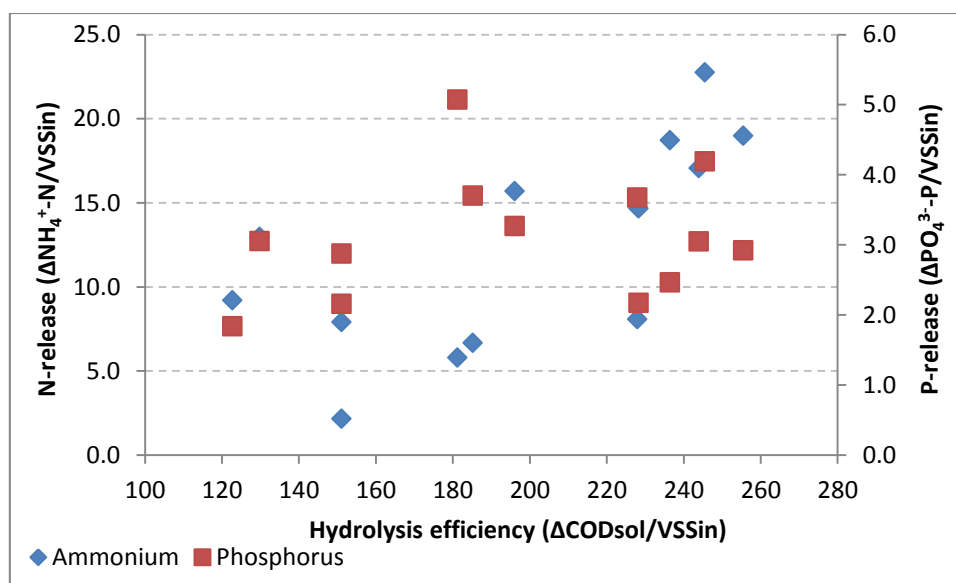
Σύμφωνα με τη γενική αντίληψη, θεωρείται ότι η ανάκτηση άνθρακα μέσω της υδρόλυσης για την απομάκρυνση των θρεπτικών, μειώνει την παραγωγή βιοαερίου σε μια εγκατάσταση. Επομένως, σημαντική παράμετρος είναι η επιλογή των κατάλληλων λειτουργικών χαρακτηριστικών της υδρόλυσης για την ελάχιστη δυνατή αρνητική επίδρασή της στον κατάντη αναερόβιο χωνευτή. Σε πειράματα που πραγματοποίησαν οι Jönsson et al. (2009) παρατήρησαν ότι η υδρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος και η παραγωγή του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD σε πρωτύερο στάδιο δεν επηρέασαν τη μεθανογένεση. Παρόμοια αποτελέσματα είχαν και οι Rybicki et al. (2014), οι οποίοι διαπίστωσαν πως η παραγωγή μεθανίου παρέμεινε η ίδια σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων μετά την υδρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος.

Έκλυση αζώτου και φωσφόρου κατά την υδρόλυση

Σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα του υδρολύματος είναι να μην περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις αζώτου και φωσφόρου, εφόσον μπορεί να αυξήσει το φορτίο των θρεπτικών στη γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων (Hey, 2013). Επιπλέον, η αμμωνία μπορεί να καταστεί επίφοβη στους μικροοργανισμούς, ιδιαίτερα υπό αλκαλικές συνθήκες, καθώς μετατρέπεται σε ελεύθερη αμμωνία, η οποία είναι τοξική σε συγκεντρώσεις της τάξεως των 150 mg/L. Πάντως, όσο η τιμή του pH είναι μικρότερη από 7.2 κυριαρχεί η μορφή των αμμωνιακών ιόντων, η οποία έχει ελάχιστες επιδράσεις ακόμα και σε συγκεντρώσεις έως 3 gr/L (Τσούρτης, 2000). Ωστόσο, κατά την υδρόλυση οργανικού υλικού υπό αναερόβιες συνθήκες, πραγματοποιείται έκλυση αζώτου και φωσφόρου, τα οποία είναι σημαντικά συστατικά των κυττάρων και των εξωκυτταρικών πολυμερών (Ji et al., 2010). Τα θρεπτικά εκλύονται, κυρίως, ως ορθοφωσφορικές και αμμωνιακές ενώσεις. Οργανικό άζωτο μπορεί να παραχθεί κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, χωρίς να δημιουργεί προβλήματα, αφού απομακρύνεται με την πάχυνση της ιλύος, ενώ οι ποσότητες νιτρικών θεωρούνται αμελητέες (Ucisik & Henze, 2008). Επομένως, η έκλυση αζώτου μέσω της ζύμωσης ρυθμίζεται από δύο αντιδράσεις, την υδρόλυση των πρωτεϊνών και την αμμωνιοποίηση (Cokgor et al., 2009).

Το μέγεθος της έκλυσης εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της εισερχόμενης ιλύος, επομένως από την ποιότητα των λυμάτων (Cokgor et al., 2009). Από τη βιβλιογραφία φαίνεται ότι, η πρωτοβάθμια ιλύς παράγει μικρότερες ποσότητες αζώτου συγκριτικά με τη δευτεροβάθμια ιλύ, αλλά δεν παρατηρείται ιδιαίτερη διαφορά στην έκλυση φωσφόρου (Ji et al., 2010, Ucisik & Henze, 2008). Γενικότερα, οι τιμές αμμωνιακών προκύπτουν μεγαλύτερες από ότι των ορθοφωσφορικών, ενώ δεν φαίνεται να υπάρχει γραμμική συσχέτιση της έκλυσης θρεπτικών με την παραγωγή διαλυτού COD, όπως παρουσιάζεται και στο Διάγραμμα 2.6 από τα αποτελέσματα των Bouzas et al. (2007). Οι Ahn & Speece (2006), όπως και οι Chen et al. (2007), έδειξαν ότι υπό αλκαλικές συνθήκες, ενώ η υδρόλυση είναι αποδοτικότερη, η συγκέντρωση αζώτου είναι χαμηλότερη.

Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση διαπιστώνεται πως οι μάζες των θρεπτικών από την υδρόλυση της ιλύος είναι χαμηλές, συγκριτικά με τις συγκεντρώσεις των εισερχόμενων λυμάτων. Όμως, εξαιτίας της χρήσης του υδρολύματος στη βιολογική επεξεργασία και της τοξικότητας της ελεύθερης αμμωνίας, οι τιμές του αζώτου και του φωσφόρου πρέπει να ελέγχονται συχνά. Σε περίπτωση εντοπισμού αυξημένων συγκεντρώσεων, θα μπορούσαν να απομακρυνθούν από το σύστημα με χημική κατακρήμιση φωσφόρου και εκρόφιση της αμμωνίας με αέρα (ammonium stripping), για την ανάκτησή τους στην ιλύ και τη χρήση τους ως λίπασμα (Chen et al. 2007).



Διάγραμμα 2.6 Μη-γραμμική συσχέτιση έκλυσης θρεπτικών με την απόδοση της υδρόλυσης στα αποτελέσματα των Bouzas et al. (2007)

2.2.4 Λειτουργικά σχήματα δεξαμενών υδρόλυσης

Οι μονάδες επεξεργασίας πρωτοβάθμιας ιλύος με σκοπό την παραγωγή εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων, περιλαμβάνουν τον αντιδραστήρα υδρόλυσης και την εγκατάσταση απόπλυσης των διαλυμένων ουσιών.

Όσον αφορά στην υδρόλυση, αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί σε (Hatziconstantinou et al., 1996, Chanona et al., 2006):

1. Δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης
2. Κλειστούς αντιδραστήρες πλήρους μίξης
3. Παχυντές βαρύτητας

Ο απαιτούμενος για τις διεργασίες αναερόβιος όγκος, παρέχεται στον πυθμένα της δεξαμενής πρωτοβάθμιας καθίζησης, ή σε ειδικούς αντιδραστήρες που κατασκευάζονται για τον σκοπό αυτό ή στο στρώμα ιλύος στον παχυντή βαρύτητας (περιπτώσεις 1, 2, 3, αντίστοιχα).

Μετά τη διάσπαση της σωματιδιακής οργανικής ύλης, που περιέχεται στην πρωτοβάθμια ιλύ, σε απλές εύκολα βιοδιασπάσιμες διαλυμένες οργανικές ενώσεις, είναι αναγκαίος ο διαχωρισμός αυτών των ενώσεων από την ιλύ, έτσι ώστε να οδηγηθούν προς τη βιολογική βαθμίδα. Για τη διαδικασία διαχωρισμού, χρησιμοποιείται διεθνώς ο όρος απόπλυση (elutriation). Η διαδικασία απόπλυσης των παραγόμενων πτητικών λιπαρών οξέων μπορεί να είναι φυσική (βαρύτητα) ή με μηχανικά μέσα (φυγοκέντρηση). Ο φυσικός διαχωρισμός με βαρύτητα πραγματοποιείται, είτε στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης, είτε σε παχυντή βαρύτητας. Για την έκπλυση των λιπαρών οξέων που είναι εγκλωβισμένα στον όγκο της ιλύος στον πυθμένα των δεξαμενών απαιτείται η ανακυκλοφορία της ιλύος στην είσοδο των δεξαμενών. Με τον τρόπο αυτό, επιτυγχάνεται η ανάμιξη της, πλούσιας σε εκλυθέντα λιπαρά οξέα, ιλύος με το υπερκείμενο υγρό και ο εμπλουτισμός του με τις διαλυμένες ουσίες, πριν οδηγηθεί στη βιολογική βαθμίδα. Η ανακυκλοφορία της ιλύος είναι ευεργετική και επιθυμητή, αφού δίνει τη δυνατότητα πραγματοποίησης χρόνων παραμονής στερεών μεγαλύτερων από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής και, έτσι, επιτρέπει την ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό των μικροοργανισμών που παρέχουν τα κατάλληλα ένζυμα για τις διεργασίες της υδρόλυσης. Ο διαχωρισμός με μηχανικά μέσα πραγματοποιείται με τη χρήση φυγοκεντρική και, λόγω του απαγορευτικά υψηλού κόστους, εφαρμόζεται συνήθως στις περιπτώσεις που επιθυμείται η πάχυνση της πρωτοβάθμιας ιλύος με μηχανικά μέσα. Τα στραγγίσματα, πλούσια σε πτητικά λιπαρά οξέα, οδηγούνται στο βιολογικό αντιδραστήρα και η (προ)αφυδατωμένη ιλύς προς περαιτέρω σταθεροποίησή. Η απόπλυση των διαλυμένων οργανικών ενώσεων από την ιλύ είναι, σε αυτή την περίπτωση, εξαιρετικά αποτελεσματική και για το λόγο αυτό δεν εφαρμόζεται ανακυκλοφορία προς τον αντιδραστήρα υδρόλυσης.

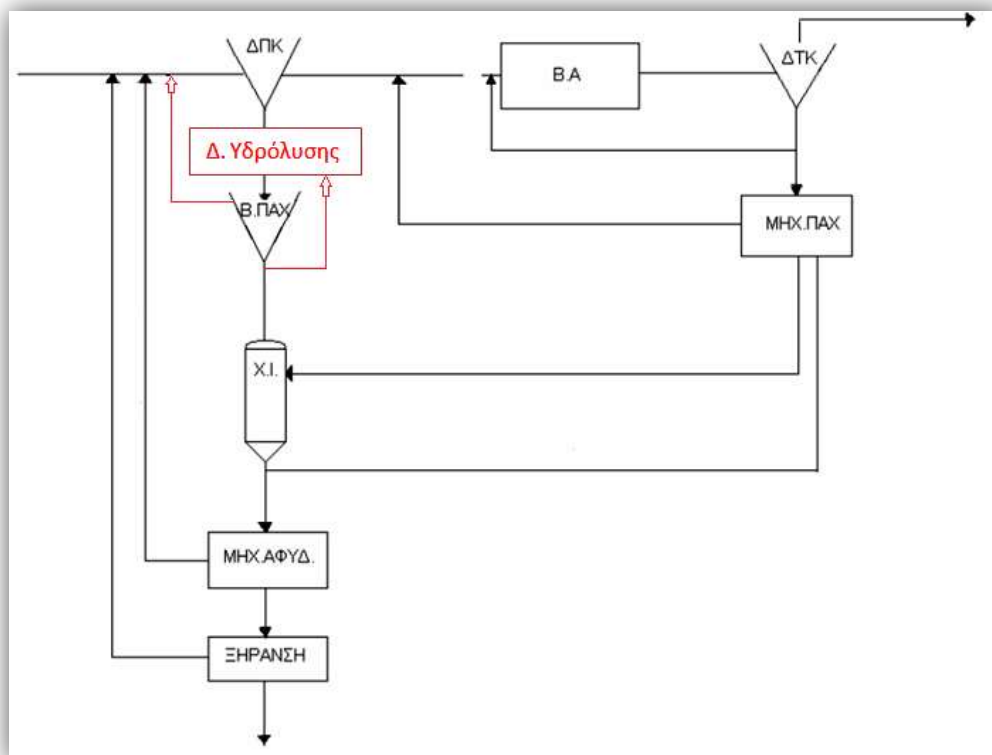
Η επιλογή του κατάλληλου, σε κάθε περίπτωση, σχήματος εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Το αν πρόκειται για εγκαταστάσεις που σχεδιάζονται και κατασκευάζονται εξ αρχής ή για επέκταση/αναβάθμιση υαρχουσών εγκαταστάσεων, με σκοπό λ.χ. τη συμμόρφωση σε αυστηρότερα όρια ποιότητας εκροών μέσω απομάκρυνσης θρεπτικών, είναι ίσως ο σημαντικότερος από αυτούς. Η ύπαρξη διαθέσιμων δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης ή/και παχυντών βαρύτητας, οδηγεί στην επιλογή των αντίστοιχων σχημάτων, εφόσον με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται το κόστος κατασκευής νέων δεξαμενών. Για την πραγματοποίηση, ωστόσο, των διεργασιών υδρόλυσης προκύπτουν, ανάλογα με την περίπτωση, ορισμένες πρόσθετες κατασκευαστικές απαιτήσεις, όπως λ.χ. αυξημένο βάθος δεξαμενών για τη δημιουργία του απαραίτητου αναερόβιου όγκου υδρόλυσης/αποθήκευσης και ανθεκτικότερα ξέστρα ιλύος. Έτσι, είναι πιθανόν η κατασκευή νέου αντιδραστήρα υδρόλυσης, να είναι προτιμότερη και οικονομικά πιο συμφέρουσα. Η ύπαρξη διαθέσιμης έκτασης, η αυστηρότητα των ορίων εκροής και, σε ιδιαίτερα σημαντικό βαθμό, η ύπαρξη εξειδικευμένου προσωπικού λειτουργίας, είναι οι παράγοντες που πρέπει να διαμορφώνουν την τελική επιλογή σχήματος.

Στον Πίνακα 2.9 παρουσιάζονται, συνοπτικά, ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα βασικών τυπικών σχημάτων υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος. Όπως φαίνεται, η λύση με τις ξεχωριστές δεξαμενές για τη ζύμωση της πρωτοβάθμιας ιλύος και με προβλεπόμενη εσωτερική ανακυκλοφορία παχυμένης ιλύος από τους παχυντές βαρύτητας (βλ. σχηματική αναπαράσταση στην Εικόνα 2.7) παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα

άλλα σχήματα, με μοναδικό μειονέκτημα το υψηλότερο κόστος, λόγω της παρουσίας των πρόσθετων δεξαμενών.

Πίνακας 2.9 Εναλλακτικά σχήματα υδρόλυσης ιλύος

Λειτουργικό Σχήμα	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
ΔΠΚ/Παχυντής βαρύτητας	<ul style="list-style-type: none"> • Απλή λειτουργία • Άμεση προσθήκη λιπαρών οξέων στο βιολογικό αντιδραστήρα 	<ul style="list-style-type: none"> • Χαμηλότερη παραγωγή λιπαρών οξέων • Δυσχερής βελτιστοποίηση
Αντιδραστήρας πλήρους μίξης με ανακυκλοφορία	<ul style="list-style-type: none"> • Βελτιστοποιημένη παραγωγή λιπαρών οξέων 	<ul style="list-style-type: none"> • Όχι άμεση προσθήκη οξέων στο βιολογικό αντιδραστήρα
Αντιδραστήρας πλήρους μίξης και παχυντής βαρύτητας	<ul style="list-style-type: none"> • Βελτιστοποιημένη παραγωγή λιπαρών οξέων • Άμεση προσθήκη οξέων στο βιολογικό αντιδραστήρα • Ευχερής έλεγχος 	<ul style="list-style-type: none"> • Υψηλότερο κόστος • Σύνθετη λειτουργία



Εικόνα 2.7 Ροϊκό διάγραμμα Ε.Ε.Λ με δεξαμενή υδρόλυσης και επανακυκλοφορία του υπερκείμενου υγρού στη γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων (Πηγή: Νταουντάκη, 2009)

2.3 Επίδραση της προσθήκης εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων στη βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών

2.3.1 Εισαγωγή

Στα υποκεφάλαια που προηγήθηκαν, παρουσιάστηκαν οι δυσμενείς συνέπειες της κατάληξης θρεπτικών αλάτων, κυρίως αζώτου και φωσφόρου, των υγρών αποβλήτων στο περιβάλλον, καθώς και η ανάγκη για αποτελεσματικότερη απομάκρυνση τους στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, ενώ, επίσης, παρουσιάστηκαν και οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την επίτευξη αυτού του στόχου. Τέλος, αναλύθηκε διεξοδικά η διεργασία της υδρόλυσης κατά την αναερόβια επεξεργασία της ιλύος και τα προϊόντα που προκύπτουν από αυτήν.

Ένας από τους βασικούς παράγοντες που καθορίζουν το είδος της επεξεργασίας που θα εφαρμοστεί, όπως και το βαθμό απομάκρυνσης των θρεπτικών, είναι το κόστος. Για το λόγο αυτό, μέθοδοι όπως η προσθήκη εξωτερικής πηγής εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα για την επίτευξη υψηλών ρυθμών απονιτροποίησης και απομάκρυνσης φωσφόρου, αν και άκρως αποτελεσματικές ως προς το βαθμό απομάκρυνσης, απαιτούν μεγάλες ποσότητες οργανικής τροφής, γεγονός που τις καθιστά αντικοινωνικές σε σχέση με άλλες μεθόδους (Norlander, 2008). Τα τελευταία χρόνια, έχει ερευνηθεί η δυνατότητα προμήθειας αυτών των οργανικών ενώσεων από προϊόντα βιολογικών διεργασιών, όπως η αναερόβια ζύμωση πρωτοβάθμιας ή μίγματος πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος.

2.3.2 Απομάκρυνση θρεπτικών με εξωτερική πηγή άνθρακα

Οι διαδικασίες, τόσο της απονιτροποίησης, όσο και της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, εξαρτώνται άμεσα από την παρουσία εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων, όπως έχει ήδη αναλυθεί. Ο ρυθμός ανάπτυξης των απονιτροποιητών είναι υψηλότερος για εύκολα βιοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις ως υπόστρωμα και χαμηλότερος για δύσκολα βιοδιασπάσιμες (Ανδρεαδάκης, 2011). Ο κρίσιμος παράγοντας που καθορίζει το μέγεθος του υδραυλικού χρόνου παραμονής σε μια αναερόβια δεξαμενή, καθώς και το βαθμό απομάκρυνσης φωσφόρου σε σύστημα βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, είναι η σύσταση των λυμάτων. Λύματα που περιέχουν ευκολοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις, όπως πτητικά λιπαρά οξέα, διευκολύνουν τη διεργασία της βιολογικής αποφωσφόρωσης, μειώνουν τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής και, συνήθως, επιτυγχάνουν υψηλούς βαθμούς απόδοσης (Tong & Chen, 2007). Μειούμενου του χρόνου παραμονής, μειώνεται και ο όγκος του αναερόβιου αντιδραστήρα, άρα και το κόστος κατασκευής. Για τους παραπάνω λόγους, έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες και πειράματα για την επίδραση που έχει η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα στις διεργασίες της απονιτροποίησης και της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου.

Οι Elefsiniotis et al. (2004) χρησιμοποίησαν ως εξωτερική πηγή άνθρακα διάφορα οργανικά υποστρώματα για να ερευνήσουν την αύξηση του ρυθμού απονιτροποίησης σε μονάδα που επεξεργαζόταν αστικά λύματα εφαρμόζοντας βιολογική απομάκρυνση αζώτου.

Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας μεθανόλη, οξικό, προπιονικό και βαλερικό οξύ ως εξωτερική πηγή άνθρακα, διαπίστωσαν ότι το οξικό οξύ έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα. Οι Eilersen et al. (1995) μελέτησαν την επίδραση των πτητικών λιπαρών οξέων και της τριμεθυλαμίνης στην αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης των απονιτροποιητών βακτηριδίων σε πειραματική εργαστηριακή μονάδα ενεργού ιλύος. Παρατήρησαν ότι, εκτός από το φορμικό οξύ που δεν έδειξε να επηρεάζει το ρυθμό απονιτροποίησης, το οξικό και το n – βουτυρικό οξύ, καθώς και η τριμεθυλαμίνη ενέτειναν τον ρυθμό απονιτροποίησης, ενώ τα λιπαρά οξέα προπιονικό, ισοβουτυρικό, n – βαλερικό, ισοβαλερικό, καπροϊκό σε μεγάλες ποσότητες αναχαίτισαν τη διαδικασία.

Οι Chen et al. (2004) διερεύνησαν τη μεταβολή της συμπεριφοράς ενός συστήματος υποβοήθησης βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου με την προσθήκη πτητικών λιπαρών οξέων και άλλων ενώσεων. Πιο σταθερό και αποδοτικό υπόστρωμα για τα πολυφωσφορικά βακτήρια αποδείχθηκε το ισοβαλερικό οξύ, ενώ το οξικό οξύ έδινε καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης σε αρκετά μεγάλες, όμως, συγκεντρώσεις. Εξίσου αποδοτικό αποδείχθηκε και το προπιονικό οξύ στη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου. Ακόμη, από πειράματα με πρωτεΐνες, ανόργανα άλατα και γλυκόζη ως υποστρώματα κατέληξαν ότι ήταν επιζήμια για τη βιολογική αποφωσφόρωση. Οι αλκοόλες αποδείχθηκε πως είχαν αμελητέα επίδραση στη διεργασία, σε σχέση με τα πτητικά λιπαρά οξέα αντιστοίχου μήκους αλυσίδας. Από την άλλη, η προπανόλη και η ισοπροπανόλη είχαν ιδιαίτερα θετική επίδραση, ενώ και η βουτανόλη έδωσε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το βουτυρικό οξύ. Τέλος, κατέληξαν πως η καρβοξυλική ρίζα ήταν πιο σημαντικός παράγοντας σε σχέση με το μέγεθος της αλυσίδας των ανθράκων για τη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου

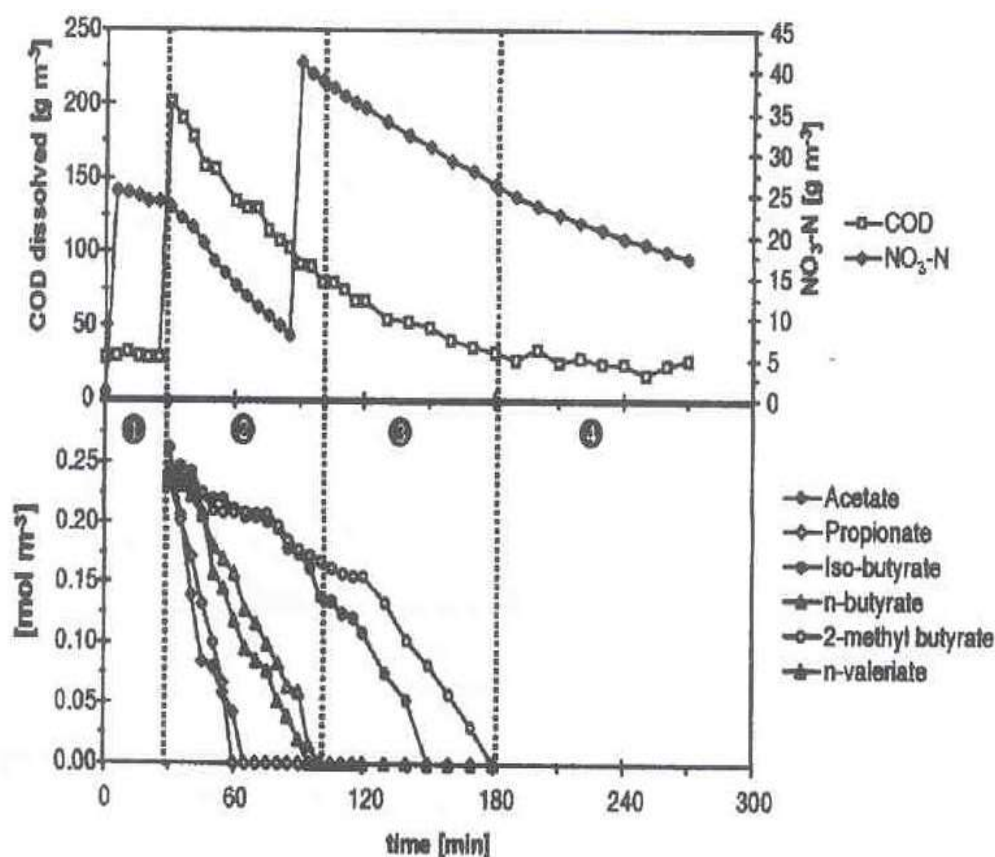
2.3.3 Χρήση προϊόντων ζύμωσης ως εξωτερική πηγή άνθρακα

Όπως αναλύθηκε στα προηγούμενα, η προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα σε συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών, επιτυγχάνει υψηλές αποδόσεις απομάκρυνσης αζώτου και φωσφόρου. Λόγω, όμως, των αυξημένων ποσοτήτων οργανικής ύλης που απαιτούνται, οι τεχνικές αυτές δεν θεωρούνται ιδιαίτερα βιώσιμη λύση. Η αναερόβια επεξεργασία πρωτοβάθμιας ή/και δευτεροβάθμιας ιλύος παρέχει τη δυνατότητα παραγωγής εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα με πολλαπλά οφέλη. Η χρήση των τελικών προϊόντων της αναερόβιας υδρόλυσης μπορεί να βελτιώσει το βαθμό απομάκρυνσης θρεπτικών, να μειώσει το λειτουργικό κόστος, καθώς και την ποσότητα της παραγόμενης ιλύος για τελική διάθεση (Ucisik & Henze, 2008).

Οι Hatziconstantinou et al. (1996), μελετώντας την επίδραση των προϊόντων ζύμωσης πρωτοβάθμιας ιλύος αστικών λυμάτων στη διαδικασία της απονιτροποίησης, κατέληξαν ότι οι ρυθμοί απονιτροποίησης βελτιώθηκαν με χρήση του υπερκείμενου υγρού βιολογικής υδρόλυσης ιλύος ως εξωτερική πηγή άνθρακα. Ακόμη, τα προϊόντα αναερόβιας επεξεργασίας έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με άλλα πρόσθετα υλικά, όπως η μεθανόλη. Τα τεστ απονιτροποίησης (Nitrate Uptake Rate - N.U.R) που εκτέλεσαν, έδειξαν ρυθμούς απονιτροποίησης που έφταναν ακόμα και τα 9.0 mg NO_x/gr MLSS-hr, τιμή περίπου

30% υψηλότερη από αυτήν χωρίς προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα. Κατέληξαν, έτσι, στο συμπέρασμα ότι η υδρόλυση της πρωτοβάθμιας ιλύος έχει πολύ σημαντική επίδραση στο σχεδιασμό και τη λειτουργία των δεξαμενών βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών, με αξιολογικά αρχικά και λειτουργικά οφέλη κόστους.

Οι Moser – Engeler et al. (1998) μελέτησαν, επίσης, την επίδραση της προσθήκης προϊόντων υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος και την καταλληλότητά τους για απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών από τα αστικά λύματα. Σύμφωνα με πειράματά τους, κατά την απονιτροποίηση τα μικρής αλυσίδας λιπαρά οξέα (SCFAs) με γραμμική μοριακή αλυσίδα, δηλαδή το οξικό, το προπιονικό, το n-βουτυρικό και το n-βαλερικό καταναλώνονται πρώτα, ενώ τα οξέα με διακλαδώσεις, ισοβουτυρικό και 2-μεθυλοβουτυρικό, καθυστερούν να προσληφθούν από τα απονιτροποιητικά βακτήρια, καθώς χρειάζεται να μετατραπούν σε απλούστερες ενώσεις. Στο Διάγραμμα 2.7 φαίνεται η μείωση των νιτρικών σε πείραμα με προσθήκη ισομοριακού μίγματος SCFAs (οξέα από C₂ έως C₅). Η προσθήκη του υποστρώματος έγινε μετά από 30 min, ενώ στα 5 και 90 min έγινε προσθήκη KNO₃, ώστε να υπάρχει περίσσεια NO₃.



Διάγραμμα 2.7 Μείωση νιτρικών με προσθήκη λιπαρών οξέων μικρής αλυσίδας (Πηγή: Moser – Engeler et al, 1998)

Για να χαρακτηριστεί ένα οργανικό υπόστρωμα κατάλληλο για απονιτροποίηση, πρέπει να εξεταστούν η παραγωγή βιομάζας Y_{COD} , καθώς και η ταχύτητα απονιτροποίησης q_{dn} . Ένας χαμηλός συντελεστής παραγωγής βιομάζας έχει ως αποτέλεσμα υψηλές ταχύτητες απονιτροποίησης, ενώ ένας υψηλός συντελεστής μετατροπής κυτταροπλάσματος έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερο κλάσμα του οργανικού υποστρώματος να μετατρέπεται σε

κυτταρόπλασμα και, συνεπώς, θα απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα οργανικής ύλης (Ανδρεαδάκης, 2011). Υπόστρωμα που δίνει υψηλή ταχύτητα απονιτροποίησης απαιτεί κατασκευή ανοξικής δεξαμενής σαφώς μικρότερου όγκου. Η ταχύτητα απονιτροποίησης με προσθήκη προϊόντων ζύμωσης προσεγγίζει τα 6.0 gr NO_x-N/kg COD_{total}/hr, που είναι αρκετά υψηλότερη από αυτήν που επιτυγχάνεται μόνο με οξικό ή προπιονικό οξύ – 3.8 και 1.7 gr NO_x-N/kg COD_{total}/hr, αντίστοιχα (Cokgor et al., 2009).

Τα προϊόντα υδρόλυσης ιλύος έχουν αποδειχθεί εξίσου αποτελεσματικά και για την απομάκρυνση του αζωτούχου φορτίου από στραγγίδια που προέρχονται από τη γραμμή επεξεργασίας της ιλύος με τη μέθοδο της μερικής νιτροποίησης. Σε πρόσφατη εργαστηριακή προσομοίωση (Στατήρης, 2016) συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων ιλύος μέσω νιτροποίησης-απονιτροποίησης, διαπιστώθηκε πως η ταχύτητα απονιτροποίησης αυξήθηκε σημαντικά κατά τη φάση που χρησιμοποιήθηκαν ως πηγή οργανικού άνθρακα στραγγίδια υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος, έναντι της φάσης όπου επιχειρήθηκε η υποστήριξη της απονιτροποίησης με την προσθήκη στραγγιδίων πρωτοβάθμιας πάχυνσης. Οι ρυθμοί απονιτροποίησης υπολογίστηκαν σε 5 – 14 mg N/gr VSS/hr με μέσο ρυθμό τα 9,6 mg N/gr VSS/hr, ενώ η μέση απομάκρυνση του εισερχόμενου αμμωνιακού αζώτου (NH₄-N) έφτασε το 66% και του συνολικού αζώτου (TN) το 60%, χάρη στην επίτευξη σημαντικής απονιτροποίησης και στην ελαχιστοποίηση των συγκεντρώσεων νιτρικών (NO₂-N) στην έξοδο του SBR αντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.10.

Πίνακας 2.10 Απόδοση συστήματος νιτροδωποίησης - απονιτροποίησης στραγγιδίων έργων ιλύος με χρήση εξωτερικής πηγής άνθρακα

Παράμετρος Εξόδου	Πηγή οργανικού άνθρακα	
	Στραγγίδια πρωτοβάθμιας πάχυνσης	Στραγγίδια υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος
NH ₄ -N (mg/L)	314 ± 72	357 ± 58
NO ₂ -N (mg/L)	262 ± 97	58 ± 26
NUR _d (mg N/gr VSS/hr)	4.0 ± 2.0	9.6 ± 2.7
% NH ₄ -Nremoved	62.1 ± 8.7	65.8 ± 4.0
% TNremoved	39.5 ± 9.6	59.7 ± 4.2
gr ΔCOD/ gr ΔNO ₂ -N	2.7 - 4.0	1.6 - 4.3

Πηγή: Στατήρης, 2016

Τα προϊόντα της αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος, κατά κύριο λόγο τα πτητικά λιπαρά οξέα, μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά τη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, παρέχοντας το κατάλληλο υπόστρωμα για την ανάπτυξη των πολυφωσφορικών βακτηρίων. Οι Bouzas et al. (2007) επισημαίνουν πως όταν τα πολυφωσφορικά βακτήρια έρθουν σε επαφή με ένα μίγμα από μικρής αλυσίδας λιπαρά οξέα (SCFAs), αυτά που θα καταναλωθούν πρώτα είναι τα λιπαρά οξέα με ευθύγραμμη αλυσίδα. Επίσης, το οξικό οξύ αποδεικνύεται το πιο αποδοτικό, με το προπιονικό οξύ να ακολουθεί.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, απαιτούνται περίπου 6 - 9 mg SCFAs για τη βιολογική απομάκρυνση 1 mg φωσφόρου. Οι Ucisik & Henze (2008) αναφέρουν ότι η προσθήκη πτητικών λιπαρών οξέων έχει εμφανή θετική επίδραση στη βιολογική αποφωσφόρωση, καθώς επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις, χωρίς να είναι αναγκαία η προσθήκη χημικών. Στα πειράματα τους, η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών μειωνόταν έως και 90% χάρη στη διεργασία της υδρόλυσης, ενώ διαπίστωσαν μια μικρή διαφοροποίηση της απόδοσης, ανάλογα με τη σύσταση και τον τύπο της χρησιμοποιούμενης ιλύος (πρωτοβάθμια ή/και δευτεροβάθμια ιλύς

Τα αποτελέσματα της υποβοήθησης της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου με τα προϊόντα ζύμωσης της ιλύος, φάνηκαν και στα πειράματα των Tong & Chen (2007), τα οποία έδειξαν πως χωρίς την προσθήκη προϊόντων υδρόλυσης η εκροή είχε συγκέντρωση φωσφόρου 5.5 mg/L, ενώ με την υδρόλυση η τιμή στην εκροή άγγιζε το 0.5 mg/L. Έτσι, η αναερόβια επεξεργασία ιλύος αποδεικνύεται και οικονομικά συμφέρουσα λύση, ικανή να παρέχει τα απαραίτητα προϊόντα για την υποβοήθηση της βιολογικής αποφωσφόρωσης (Zhang et al., 2009).

Στον Πίνακα 2.11 παρουσιάζεται η απόδοση της βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών όταν χρησιμοποιείται το υδρόλυμα ως δότης ηλεκτρονίων, όπου φαίνεται ότι η υδρόλυση της ιλύος είναι μια βασική διεργασία για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων απομάκρυνσης θρεπτικών (Ji et al., 2010). Παρατηρώντας τον πίνακα, εντοπίζονται σημαντικές διαφορές σε σχέση με την πειραματική διάταξη χωρίς προσθήκη εξωτερικής πηγής άνθρακα. Με χρήση προϊόντων υδρόλυσης, είτε πρωτοβάθμιας, είτε μίγματος πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος, στην εκροή επιτυγχάνονταν απομακρύνσεις της τάξης του 76% για το ολικό άζωτο και 89% για το φώσφορο, ενώ στο σύστημα χωρίς προσθήκη άνθρακα (Control) οι παραπάνω αποδόσεις ήταν 68 και 57%, αντίστοιχα. Τέλος, στις δύο περιπτώσεις που υπήρχε εξωτερική πηγή άνθρακα το ποσοστό φωσφόρου στην πλεονάζουσα ιλύ ήταν υψηλό και κυμαινόταν πάνω από 7%, σαφώς υψηλότερο από την ιλύ που προερχόταν από το Control σύστημα, όπου το ποσοστό φωσφόρου στην ιλύ δεν ξεπερνούσε το 1%.

Πίνακας 2.11 Επίδραση υδρόλυματος στην απομάκρυνση θρεπτικών

Προϊόν υδρόλυσης	PO ₄ ³⁻ -P (%)	NH ₄ ⁺ -N (%)	TN (%)	COD(%)
Χωρίς προσθήκη (Control)	57.5 ± 4.3	98.4 ± 1.6	68.3 ± 5.2	85 ± 2
Πρωτοβάθμια ιλύς	88.3 ± 2.7	99.5 ± 0.5	77.1 ± 3.4	88 ± 3
Μίγμα πρωτοβάθμιας-δευτεροβάθμιας ιλύος	91.4 ± 3.0	99.7 ± 0.3	75.6 ± 4.3	90 ± 2

Πηγή: Ji et al., 2010

2.3.4 Συμπεράσματα – Στόχοι εργασίας

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, η χρήση εξωτερικής πηγής άνθρακα για τη βελτίωση των βιολογικών διεργασιών της απονιτροποίησης και της απομάκρυνσης φωσφόρου, μπορεί να έχει θετικά αποτελέσματα, τόσο ως προς την επίτευξη υψηλών ρυθμών απομάκρυνσης, όσο και ως προς την εξοικονόμηση ωφέλιμου χώρου στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας, αφού απαιτούνται μικρότεροι όγκοι αντιδραστήρων. Επιπροσθέτως, εάν η εξωτερική πηγή άνθρακα που προστίθεται προέρχεται από τα προϊόντα αναερόβιας υδρόλυσης ιλύος της ίδιας της εγκατάστασης, τότε, εκτός από σημαντική μείωση του λειτουργικού κόστους, επιτυγχάνονται στις περισσότερες περιπτώσεις και υψηλότεροι βαθμοί απόδοσης στις βιολογικές διεργασίες απομάκρυνσης των θρεπτικών.

Με βάση, επομένως, την επισκόπηση της βιβλιογραφίας προκύπτει πως με την κατάλληλη ρύθμιση των λειτουργικών παραμέτρων, μπορεί να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία της υδρόλυσης, με σκοπό την παραγωγή κατάλληλης μορφής και ποσότητας εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα για τη βελτίωση της βιολογικής απομάκρυνσης θρεπτικών.

Καθορίστηκαν, έτσι, οι ακόλουθοι στόχοι της παρούσας διπλωματικής εργασίας:

- i. Η εξέταση της επίδρασης κάθε μεταβολής του χρόνου παραμονής στερεών (θc) στην απόδοση της αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος.
- ii. Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των τελικών προϊόντων της διεργασίας, των πτητικών λιπαρών οξέων και, πιο συγκεκριμένα, του οξικού (Acetate), του προπιονικού (Propionate), του ισοβουτυρικού (iso-Butyrate) και του βουτυρικού (Butyrate) οξέος.

Κεφάλαιο 3^ο: Πειραματικό Πρωτόκολλο και Μέθοδοι Ανάλυσης

3.1 Περιγραφή εργαστηριακής διάταξης

Το εργαστηριακό σύστημα της αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος, κατασκευάστηκε και λειτούργησε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π), για διάστημα περίπου έξι μηνών, από το Σεπτέμβριο του 2015 έως το Μάρτιο του 2016.

Η πειραματική διάταξη συντίθεται από δύο μέρη:

- ❖ Το σύστημα υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος (Εικόνα 3.1), το οποίο απαρτίζεται από έναν αναερόβιο αντιδραστήρα πλήρους μίξης και ένα μηχανικό αναδευτήρα, για την επίτευξη της ανάδευσης της ιλύος. Συγκεκριμένα, ως αντιδραστήρας χρησιμοποιήθηκε μία γυάλινη κωνική φιάλη χωρητικότητας 5 L, με διάμετρο βάσης 220 mm, που κλείνεται αεροστεγώς με πώμα από Teflon, στο οποίο είναι προσαρμοσμένο ένα εύκαμπτο σωληνάκι για τη διευκόλυνση της τροφοδοσίας, ενώ υπάρχει και μία στρόφιγγα εξόδου στο ύψος των 3.2 L περίπου.
- ❖ Το σύστημα πάχυνσης (Εικόνα 3.2), το οποίο αποτελείται από έναν ή δύο ογκομετρικούς κυλίνδρους χωρητικότητας 1 L έκαστος, στους οποίους πραγματοποιείται η καθίζηση της ιλύος.

Η έναρξη λειτουργίας του χωνευτή έγινε στις 28/09/2015, χρησιμοποιώντας μίγμα παχυμένης και πρωτοβάθμιας ιλύος, σε αναλογία 3:2 κατ' όγκο, από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (Κ.Ε.Λ.Ψ) της ΕΥΔΑΠ στην Αττική, όπου ο χωνευτής αφέθηκε να εγκλιματιστεί στις νέες συνθήκες. Η λειτουργία του συστήματος τερματίστηκε στις 29/03/2016, με τη συμπλήρωση και των τελευταίων αποτελεσμάτων.



Εικόνα 3.1 Σύστημα αναερόβιας υδρόλυσης ιλύος



Εικόνα 3.2 Σύστημα πάχυνσης ιλύος

3.2 Τροφοδοσία και λειτουργικά στοιχεία

Η τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα συνεχούς ροής πραγματοποιούνταν καθημερινά. Στην κωνική φιάλη τοποθετήθηκαν 5 L ιλύος, οπότε και η τροφοδοσία υπολογίζεται βάση αυτού του όγκου από τη σχέση:

$$Q = V / \text{HRT} = 5\text{L} / \text{HRT}$$

Q – ημερήσια παροχή ιλύος

V – όγκος ιλύος στον αντιδραστήρα

HRT – υδραυλικός χρόνος παραμονής

Σημειώνεται πως ο χωνευτής λειτουργούσε ως δεξαμενή πλήρους μίξης χωρίς επανακυκλοφορία, επομένως ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) ισούται με το χρόνο παραμονής στερεών (SRT).

Ο αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν με πρωτοβάθμια ιλύ η οποία, όπως προαναφέρθηκε, προερχόταν από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας. Η εισερχόμενη ιλύς κατέφθανε στο εργαστήριο μία φορά την εβδομάδα σε πλαστικά δοχεία των 10 ή 20 L. Η ποσότητα της λάσπης που προμηθευόταν, αρκούσε για την ημέρα της προμήθειας και για τις επόμενες 6 ημέρες. Κάθε φορά το σύνολο της ιλύος ομογενοποιούνταν με τη χρήση μπλέντερ και ισομοιραζόταν σε πλαστικά μπουκάλια του 1,5 L, ώστε να διευκολύνονται οι

καθημερινές διαδικασίες. Ύστερα, αποθηκευόταν στο ψυγείο, στους 4°C περίπου, για να μην αλλοιώνεται η σύστασή της, και φυλασσόταν για την τροφοδοσία των επόμενων ημερών.

Η διαδικασία της τροφοδοσίας περιελάμβανε την καθημερινή αφαίρεση με ογκομετρικό κύλινδρο της κατάλληλης ποσότητας ιλύος από τον αντιδραστήρα και, παράλληλα, την αναπλήρωση με την ίδια ποσότητα φρέσκιας ιλύος, ώστε να προσομοιάζεται η συνεχής λειτουργία σε συγκεκριμένο χρόνο παραμονής στερεών. Σημειώνεται ότι πρέπει να δίνεται μεγάλη σημασία στην ομοιογένεια, τόσο της ιλύος που εισέρχεται, όσο και αυτής που εξέρχεται από το χωνευτή. Στη συνέχεια, η ιλύς που εξάγεται από τον αντιδραστήρα, καθιζάνει σε ογκομετρικό κύλινδρο για 24 ώρες, ο οποίος προσομοιώνει τη βαρυντική πάχυνση. Το υπερκείμενο υγρό, ή αλλιώς στραγγίδια, χρησιμοποιείται για περαιτέρω αναλύσεις, ενώ η παχυμένη ιλύς απορρίπτεται.

Πρέπει να αναφερθεί, ωστόσο, πως κατά την έναρξη κάθε κύκλου λειτουργίας, δίνεται στο σύστημα ένα χρονικό διάστημα, ίσο με 3 φορές τον εκάστοτε χρόνο παραμονής στερεών, κατά το οποίο δεν διεξάγονται αναλύσεις, ώστε να λάβει χώρα ο εγκλιματισμός των αναερόβιων μικροοργανισμών στις νέες συνθήκες. Μετά το πέρας αυτού του διαστήματος ξεκινούν οι δειγματοληψίες και η διεξαγωγή των καθιερωμένων αναλύσεων.

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της μεταβολής του χρόνου παραμονής στερεών στη συμπεριφορά της υδρόλυσης, εξετάστηκαν τρεις διαφορετικοί χρόνοι παραμονής: 2, 4 και 5 ημερών. Έτσι, η λειτουργία του συστήματος χωρίστηκε σε 3 φάσεις, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.1. Κατά την πρώτη φάση λειτουργίας (28/09/2015 - 07/12/2015), διάρκειας 70 ημερών, ο εργαστηριακός χωνευτής λειτούργησε με χρόνο παραμονής στερεών 4 ημέρες, κατά τη δεύτερη (08/12/2015 - 22/01/2016), διάρκειας 46 ημερών, με χρόνο παραμονής 2 ημέρες και κατά την τρίτη (23/01/2016 - 29/03/2016), διάρκειας 67 ημερών, με χρόνο παραμονής 5 ημέρες. Καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος, η θερμοκρασία του αντιδραστήρα ήταν αυτή του εξωτερικού περιβάλλοντος του εργαστηρίου.

Πίνακας 3.1 Χαρακτηριστικά των τριών φάσεων λειτουργίας

Φάση λειτουργίας	Διάρκεια	Χρόνος παραμονής στερεών (ημέρες)	Θερμοκρασία (°C)	Ημερήσια παροχή ιλύος Q (L/ημέρα)	Εβδομαδιαίος απαιτούμενος όγκος ιλύος (L)
1 ^η	28/09/2015-07/12/2015	4	21.4 ± 1.7	1.25	8.75
2 ^η	08/12/2015-22/01/2016	2	18.7 ± 2.2	2.5	17.5
3 ^η	23/01/2016-29/03/2016	5	21.2 ± 1.5	1.0	5.0

3.3 Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

Όπως αναφέρθηκε, η τροφοδοσία των χωνευτών γινόταν καθημερινά. Έτσι, ένα μικρό ποσοστό του όγκου της ιλύος που εξαγόταν κάθε πρωί δεν οδηγούνταν για καθίζηση, αλλά φυλασσόταν σε πλαστικούς συλλέκτες και χρησιμοποιούνταν για τις εργαστηριακές αναλύσεις. Το ίδιο συνέβαινε και με το υπερκείμενο υγρό της ιλύος που είχε τοποθετηθεί για καθίζηση από το προηγούμενο πρωί, από το οποίο φυλασσόταν δείγμα για τις απαιτούμενες αναλύσεις.

Αναλύσεις πραγματοποιούνταν στην πρωτοβάθμια ιλύ (είσοδος συστήματος), σε δείγμα του αντιδραστήρα υδρόλυσης (έξοδος συστήματος), καθώς και στο υπερκείμενο υγρό (στραγγίδια) της πάχυνσης. Οι παράμετροι και η συχνότητα με την οποία εξετάζονταν έχουν ως εξής:

- Θερμοκρασία και pH: μετριούνταν καθημερινά στην εισερχόμενη ιλύ και στο χωνευτή για τον έλεγχο της διατήρησης των επιθυμητών συνθηκών, καθώς πρόκειται για παραμέτρους που επηρεάζουν τη μικροβιακή ανάπτυξη και, γενικότερα, την απόδοση της υδρόλυσης.
- Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (ORP): μετριούνταν καθημερινά στο χωνευτή για τον έλεγχο της οξειδωτικής ή αναγωγικής του ικανότητας.
- Ολικά και Πτητικά Στερεά (Total & Volatile Solids TS/VS): μετριούνταν 2 φορές την εβδομάδα στην εισερχόμενη ιλύ, στο χωνευτή και στα στραγγίδια της πάχυνσης για την παρακολούθηση της πορείας των τιμών τους, σχετικά με το αν εμφανίζουν σταθερότητα ή μεταβάλλονται, και για τον υπολογισμό της απόδοσης του συστήματος.
- Ολικά και Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά (Total & Volatile Suspended Solids TSS/VSS): μετριούνταν 2 φορές την εβδομάδα στα στραγγίδια της πάχυνσης για την παρακολούθηση της πορείας των τιμών τους, σχετικά με το αν εμφανίζουν σταθερότητα ή μεταβάλλονται, και για τον υπολογισμό της απόδοσης συστήματος.
- Ολικό και Διαλυτό Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand COD): μετριούνταν 2 φορές την εβδομάδα στην εισερχόμενη ιλύ, στο χωνευτή και στα στραγγίδια της πάχυνσης για τον υπολογισμό της απόδοσης του συστήματος, δηλαδή την υδρόλυση του σωματιδιακού οργανικού φορτίου που μπαίνει στην είσοδο.
- Αμμωνιακό και Ολικό Kjeldahl Άζωτο ($\text{NH}_4\text{-N}$ & TKN): μετριούνταν μία φορά την εβδομάδα στην εισερχόμενη ιλύ και στα στραγγίδια της πάχυνσης για τον έλεγχο της έκλυσης αζώτου κατά την υδρόλυση.
- Πτητικά Λιπαρά Οξέα (Volatile Fatty Acids VFAs): μετριούνταν δύο φορές την εβδομάδα στην εισερχόμενη ιλύ και μία φορά στο χωνευτή και στα στραγγίδια της πάχυνσης για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης και της κατανομής τους.

- Πειράματα Batch για τον προσδιορισμό των κλασμάτων του οργανικού φορτίου: πραγματοποιούνταν 2 βιολογικά τεστ χαρακτηρισμού λυμάτων για καθεμία από τις τρεις φάσεις λειτουργίας, με τη μέθοδο μέτρησης της ταχύτητας αποξυγόνωσης (Oxygen Uptake Rate – OUR) στα στραγγίδια της πάχυνσης. Επιπροσθέτως, εφαρμόζοταν η μέθοδος της κροκίδωσης για τον προσδιορισμό του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD των στραγγιδίων.

Στον Πίνακα 3.2 που ακολουθεί φαίνεται συνοπτικά η παρουσίαση των λειτουργικών παραμέτρων που παρακολουθούνταν, καθώς και η συχνότητά τους.

Πίνακας 3.2 Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

Παράμετρος	Συχνότητα
Θερμοκρασία & pH	Καθημερινά
ORP	Καθημερινά
TS & VS	2 φορές / εβδομάδα
TSS & VSS	2 φορές / εβδομάδα
Ολικό & Διαλυτό COD	2 φορές / εβδομάδα
NH ₄ -N & TKN	1 φορά / εβδομάδα
VFAs	1 φορά / εβδομάδα
Χαρακτηρισμός στραγγιδίων	2 φορές / φάση λειτουργίας

3.4 Περιγραφή αναλυτικών μεθόδων

3.4.1 Προσδιορισμός θερμοκρασίας και pH

Το pH μετριόταν με φορητό pH-μετρο τύπου 315i της WTW (Εικόνα 3.3) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο στο δείγμα εξόδου του αντιδραστήρα. Το συγκεκριμένο pH-μετρο περιλαμβάνει και στοιχείο μέτρησης θερμοκρασίας, οπότε σε κάθε περίπτωση μετριόταν ταυτόχρονα και η θερμοκρασία σε °C.



Εικόνα 3.3 Φορητό pH-μετρο

3.4.2 Προσδιορισμός δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής αποτελεί δείκτη για το πόσο ισχυρή είναι ή οξειδωτική / αναγωγική ικανότητα ενός διαλύματος. Η τιμή του εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αντίστοιχων ενώσεων στο διάλυμα. Χαρακτηριστικές ενώσεις με οξειδωτική δράση είναι το οξυγόνο, τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) και τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}), ενώ με αναγωγική τα αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+), το θειικό νάτριο (Na_2SO_3) και το υδρόθειο (H_2S). Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής κυμαίνονται από -300 έως +400 mV με τις πιο αρνητικές τιμές να δηλώνουν αναγωγικό περιβάλλον. Συγκεκριμένα όσον αφορά σε συστήματα βιολογικής επεξεργασίας, στην περιοχή τιμών από +50 mV και άνω υπάρχει ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας, όπως είναι το διαλυμένο οξυγόνο. Για τιμές +50 έως -50 mV το μοριακό οξυγόνο δεν είναι διαθέσιμο, αλλά νιτρικά και νιτρώδη ιόντα δρουν ως ήπιοι οξειδωτικοί παράγοντες (ανοξικές συνθήκες), ενώ στις πιο χαμηλές τιμές επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής μετρήθηκε με συσκευή της εταιρείας WTW (Εικόνα 3.4).



Εικόνα 3.4 Συσκευή μέτρησης δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP)

3.4.3 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών στερεών (TS & VS)

Ως ολικά στερεά ορίζεται η ποσότητα ύλης που απομένει στο δοχείο έπειτα από εξάτμιση ενός δείγματος και επακόλουθη ξήρανσή του σε φούρνο σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Τα ολικά στερεά περιλαμβάνουν τα ολικά αιωρούμενα στερεά, δηλαδή το μέρος των στερεών που συγκρατείται από φίλτρο (βλ. παρακάτω), και τα ολικά διαλυτά στερεά, δηλαδή το μέρος των στερεών που διέρχεται μέσω φίλτρου.

Ο προσδιορισμός των ολικών και πτητικών στερεών που βρίσκονται στη λάσπη πραγματοποιείται με τις μεθόδους της εξάτμισης και της καύσης. Με την εξάτμιση διαχωρίζεται το νερό από τα στερεά. Η εξάτμιση του νερού γίνεται στους 103-105°C ή στους 179-181°C. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται, συνήθως, όταν τα δείγματα

περιέχουν οργανικές ουσίες, που μπορούν να εξατμισθούν μαζί με το νερό στους 180°C. Επιπλέον, στους 103°C παρατηρείται πολύ μικρή απώλεια ανόργανων στερεών και μόνο κάποιες μικρές ποσότητες CO₂ μπορεί να εκλυθούν, λόγω της μετατροπής των όξινων ανθρακικών σε ανθρακικά. Ωστόσο, σε αυτή τη θερμοκρασία είναι δυνατόν να παρουσιαστούν κάποια προβλήματα στο διαχωρισμό του νερού από τα στερεά, λόγω κάποιων ποσοτήτων νερού που δεν εξατμίζονται πλήρως λόγω παγίδευσης του νερού σε κρυστάλλους ένυδρων ανόργανων αλάτων. Κατά συνέπεια, σε αυτές τις περιπτώσεις προτιμάται η μέτρηση των στερεών στους 179-181°C, όπου όμως υπάρχει ο κίνδυνος απώλειας ποσοτήτων ανθρακικού αμμωνίου. Στο συγκεκριμένο, όμως, πείραμα, το οποίο αφορά σε αστικά λύματα, προτιμάται η θερμοκρασία των 103-105°C. Με την καύση επιτυγχάνεται διαχωρισμός των πτητικών από τα ανόργανα στερεά, καθώς τα πτητικά εξαερώνονται και παραμένουν τα ανόργανα. Μαζί με τα πτητικά μπορεί να διαφύγουν και κάποιες ποσότητες χλωριούχων ή νιτρικών αλάτων, καθώς και το σύνολο των αμμωνιακών και ανθρακικών ανόργανων ενώσεων.

Η μέτρηση των στερεών στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (21st Edition, 2005).

Εργαστηριακός εξοπλισμός:

- Αναλυτικός ηλεκτρονικός ζυγός με ακρίβεια ζύγισης στα 0.0001 gr (Εικόνα 3.5)
- Ξηραντήρας και υλικό προσρόφησης υγρασίας (silica gel) με χρωματικό δείκτη (Εικόνα 3.6)
- Φούρνος ξήρανσης στερεών για λειτουργία στους 103-105°C (Εικόνα 3.7)
- Φούρνος καύσης πτητικών στερεών στους 550°C (Εικόνα 3.8)
- Κάψες πορσελάνης χωρητικότητας 50 mL
- Ογκομετρικοί κύλινδροι γυάλινοι



Εικόνα 3.5 Αναλυτικός ηλεκτρονικός ζυγός



Εικόνα 3.6 Ξηραντήρας με αφυγραντικό μέσο

Ολικά στερεά (TS)

Για τη μέτρηση των ολικών στερεών ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

1. Τοποθετείται κάψα στους 103°C τουλάχιστον για 1 ώρα. Εάν πρόκειται να μετρηθούν και πτητικά στερεά, όπως στην παρούσα περίπτωση, η κάψα θερμαίνεται στους 550°C για 30 λεπτά.
2. Η κάψα ψύχεται σε ξηραντήρα για 20-30 λεπτά, ζυγίζεται και καταγράφεται το βάρος της.
3. Με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου προσθέτονται 30-50 mL δείγματος και η κάψα με το δείγμα ξηραίνεται στους 103°C για 24 περίπου ώρες.
4. Το δείγμα ψύχεται για 10 λεπτά περίπου στον ξηραντήρα, ζυγίζεται στον αναλυτικό ζυγό και καταγράφεται το νέο βάρος της κάψας.
5. Υπολογίζεται η συγκέντρωση των ολικών στερεών από τη σχέση:

$$TS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{m_{103^{\circ}C} - m_{κάψας}}{V}$$

Όπου, $m_{103^{\circ}C}$: μάζα της κάψας μετά την ξήρανση στους 103°C (mg)

$m_{κάψας}$: αρχική μάζα της προξηραμένης κάψας (mg)

V: όγκος του δείγματος (L)



Εικόνα 3.7 Φούρνος των 103 °C για την ξήρανση

Πτητικά στερεά (VS)

Για τη μέτρηση των πτητικών στερεών ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα, σε συνέχεια της μεθόδου προσδιορισμού των ολικών στερεών:

1. Η ξηραμένη στους 103°C κάψα τοποθετείται σε φούρνο 550 °C για 30 περίπου λεπτά, για την καύση των οργανικών στερεών.

2. Ψύχεται στον ξηραντήρα για 20 – 30 λεπτά, ζυγίζεται και καταγράφεται το νέο βάρος της.
3. Υπολογίζεται η συγκέντρωση των πτητικών στερεών από τη σχέση:

$$VS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{m_{550^{\circ}C} - m_{103^{\circ}C}}{V}$$

Όπου, $m_{550^{\circ}C}$: μάζα της κάψας μετά την καύση στους 550 °C (mg)
 $m_{103^{\circ}C}$: μάζα της κάψας μετά την ξήρανση στους 103 °C (mg)
 V: όγκος του δείγματος (L)



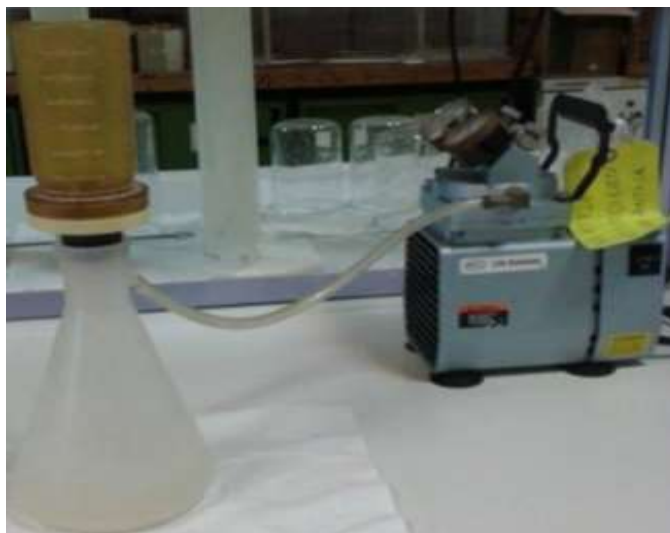
Εικόνα 3.8 Φούρνος των 550 °C για την καύση των οργανικών στερεών

3.4.4 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS & VSS)

Για τον υπολογισμό των ολικών και οργανικών αιωρούμενων στερεών ακολουθήθηκε η τεχνική προσδιορισμού που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (22nd Edition, 2012) και περιλαμβάνει τα εξής βήματα: α) διαχωρισμό μέσω διήθησης, β) εξάτμιση, γ) καύση και δ) ζύγιση. Ο διαχωρισμός των στερεών σε αιωρούμενα και διαλυτά γίνεται μέσω διήθησης. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τα φίλτρα με πόρους και τα στρωματικά φίλτρα. Τα πρώτα (π.χ. μεμβράνες) φέρουν πόρους συγκεκριμένης διαμέτρου (π.χ. 0.22, 0.45 μm) και απομακρύνουν τα σωματίδια στην επιφάνειά τους μη επιτρέποντας τη διέλευση σωματιδίων διαμέτρου μεγαλύτερης της διαμέτρου των πόρων που φέρουν. Τα δεύτερα συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματός τους, παγιδεύοντάς τα μέσα σε ένα πλέγμα από ανόργανες ίνες από τις οποίες αποτελείται το φίλτρο (π.χ. glass fibre filters GF/C). Τα στρωματικά φίλτρα (π.χ. GF/C φίλτρα) χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό των διαφόρων κλασμάτων των στερεών. Για την εξάτμιση και την καύση ισχύουν, ομοίως, όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Εργαστηριακός εξοπλισμός:

- Αναλυτικός ηλεκτρονικός ζυγός με ακρίβεια ζύγισης στα 0.0001 gr (Εικόνα 3.5)
- Ξηραντήρας και υλικό προσρόφησης υγρασίας (silica gel) με χρωματικό δείκτη (Εικόνα 3.6)
- Φούρνος ξήρανσης στερεών για λειτουργία στους 103-105°C (Εικόνα 3.7)
- Φούρνος καύσης πτητικών στερεών στους 550°C (Εικόνα 3.8)
- Φίλτρα διήθησης Whatman GF/C με διάμετρο πόρων 47 mm
- Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού (Εικόνα 3.9)



Εικόνα 3.9 Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού

Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS)

Τα βήματα που ακολουθούνται για τον προσδιορισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών είναι τα ακόλουθα:

1. Τοποθετείται φίλτρο διήθησης GF/C στο φούρνο των 550°C για 15 λεπτά για να απομακρυνθεί υγρασία που μπορεί να είχε απορροφήσει.
2. Αφήνεται να κρυώσει στο ξηραντήρα για 15 λεπτά.
3. Ζυγίζεται με χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας (1η Ζύγιση).
4. Τοποθετείται στη συσκευή διήθησης και χρησιμοποιώντας την αντλία κενού διηθείται συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος. Ειδικότερα, διηθούνται 5-15 mL από το δείγμα υπερκείμενου υγρού της πάχυνσης (στραγγίδα).
5. Αφαιρείται το φίλτρο με λαβίδα και τοποθετείται στο φούρνο των 103°C για 1 ώρα.
6. Τοποθετείται στον ξηραντήρα για 15 λεπτά.
7. Ζυγίζεται με χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας (2η Ζύγιση).
8. Υπολογίζεται η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών από την παρακάτω σχέση:

$$TSS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{1^{\text{η}} \text{Ζύγιση (gr)} - 2^{\text{η}} \text{Ζύγιση (gr)}}{V_{\text{Δείγματος (mL)}}} * 10^6$$

Πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS)

Τα βήματα που ακολουθούνται για τον προσδιορισμό των αιωρούμενων οργανικών στερεών είναι τα ακόλουθα:

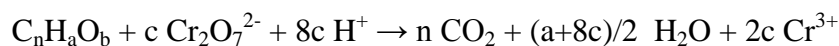
1. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία για τον υπολογισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών (1 – 7 βήματα), το ξηραμένο φίλτρο με το δείγμα τοποθετείται στο φούρνο των 550°C για 15 λεπτά με σκοπό την καύση των οργανικών στερεών.
2. Τοποθετείται στον ξηραντήρα για 15 λεπτά.
3. Ζυγίζεται με χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας (3η Ζύγιση).
4. Υπολογίζεται η συγκέντρωση των αιωρούμενων οργανικών στερεών από την παρακάτω σχέση:

$$VSS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{2^{\text{η Ζύγιση}} (gr) - 3^{\text{η Ζύγιση}} (gr)}{V_{\text{Δείγματος}} (mL)} * 10^6$$

3.4.5 Προσδιορισμός ολικού και διαλυτού χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Η μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του οργανικού φορτίου. Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο υπό εξέταση δείγμα. Η μέτρηση του COD διαρκεί δύομιση περίπου ώρες και πραγματοποιείται σε ιδιαίτερα όξινο περιβάλλον (50% H₂SO₄), σε θερμοκρασία 150°C και παρουσία Ag₂SO₄, το οποίο ενεργεί ως καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι διάφορες οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO₂, H₂O, NH₄⁺, PO₄⁻³, SO₄⁻² και το διχρωμικό ανιόν Cr⁺⁶ (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr⁺³ (πράσινο). Οι μόνες ενώσεις που παρουσιάζουν κάποιο μειωμένο ποσοστό οξείδωσης είναι πτητικά οργανικά οξέα, που λόγω της πτητικότητάς τους δεν οξειδώνονται τόσο αποτελεσματικά. Για την καλύτερη οξείδωση ακριβώς αυτών των ενώσεων προστίθεται το Ag₂SO₄. Οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται, είτε είναι βιοαποικοδομήσιμες, είτε όχι, με αποτέλεσμα το COD να εμφανίζεται, σχεδόν πάντα, μεγαλύτερο από τη μέτρηση του βιοχημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (BOD), το οποίο προσδιορίζει μόνο το κλάσμα των οργανικών ενώσεων που είναι βιοδιασπάσιμο. Η διαφορά μεταξύ ολικού και διαλυτού COD έγκειται στο γεγονός ότι το δεύτερο μετράται ύστερα από διήθηση του δείγματος διαμέσου μεμβράνης για κατακράτηση των μη διαλυτών στερεών.

Η στοιχειομετρία της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD είναι η εξής:



$$\text{όπου } c = 2/3 c + a/6 - b/3$$

Μετά την οξείδωση της οργανικής ύλης με το διχρωμικό ανιόν, απαιτείται η μέτρηση της υπολειπόμενης συγκέντρωσης (περίσσεια) διχρωμικού καλίου ή η μέτρηση του Cr⁺³ που

παράχθηκε, για τον υπολογισμό της ποσότητας του διχρωμικού που καταναλώθηκε. Η μέτρηση των ανωτέρω γίνεται είτε φασματογραφικά, είτε με τιτλοδότηση.

Η μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (22nd Edition, 2012).

Εργαστηριακός εξοπλισμός:

- Φιαλίδια COD με έτοιμα αντιδραστήρια: standard διχρωμικό κάλιο 0.1 N, πυκνό θειικό οξύ που περιέχει διαλυμένο Ag_2SO_4 και θειικό υδράργυρο HgSO_4 , της εταιρείας HACH LANGE με κωδικούς LCK 314 και LCK 114 και εύρος μέτρησης 15 - 150 mg/L και 150 - 1000 mg/L, αντίστοιχα. (Εικόνα 3.10)
- Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD της εταιρείας HACH (Εικόνα 3.11)
- Θερμόμετρο για τη μέτρηση της θερμοκρασίας χώνευσης
- Φορητό φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR/2800 (Εικόνα 3.12)
- Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού (Εικόνα 3.9)
- Μεμβράνες διήθησης Whatman με πόρους διαμέτρου 0.45 μm



Εικόνα 3.10 Φιαλίδια COD της εταιρείας HACH LANGE (Low Range και High Range)



Εικόνα 3.11 Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD



Εικόνα 3.12 Φασματοφωτόμετρο HACH

Ολικό COD

Η μέθοδος για τον προσδιορισμό του ολικού COD περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

1. Κατάλληλη αραιώση με απιονισμένο νερό του υπό εξέταση δείγματος, σε περίπτωση που η συγκέντρωσή του αναμένεται μεγαλύτερη από το άνω όριο μέτρησης του αντιδραστηρίου.
2. Ανακίνηση του φιαλιδίου, ώστε να έρθει σε αιώρηση το ίζημα που έχει καθιζάνει στη βάση του.
3. Προσεκτικό άνοιγμα του πώματος του φιαλιδίου και τοποθέτηση 2 mL - αραιωμένου ή μη - δείγματος με αυτόματη πιπέτα. Παράλληλα, σε ένα άλλο φιαλίδιο εισάγονται 2 mL απιονισμένου νερού για τη δημιουργία ενός blank δείγματος.
4. Κλείσιμο του πώματος και ανακίνηση του φιαλιδίου.
5. Θέρμανση του φιαλιδίου στη συσκευή χώνευσης για 2 ώρες σε θερμοκρασία 150°C.
6. Αφαίρεση του φιαλιδίου από τη συσκευή χώνευσης και τοποθέτηση σε κατάλληλη βάση στήριξης μέχρι να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου.
7. Καθαρισμός εξωτερικά του φιαλιδίου με απορροφητικό χαρτί.
8. Τοποθέτηση του φιαλιδίου στο φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR/2800, αφού προηγηθεί ο μηδενισμός του οργάνου με το χωνεμένο δείγμα blank.
9. Ανάγνωση της μέτρησης της συγκέντρωσης COD σε mg/L.
10. Εάν έχει προηγηθεί αραιώση, πολλαπλασιασμός της μετρούμενης τιμής με το συντελεστή αραιώσης, ώστε να προκύψει η συγκέντρωση COD του αρχικού δείγματος.

Διαλυτό COD

Τα βήματα που ακολουθούνται για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD είναι τα ακόλουθα:

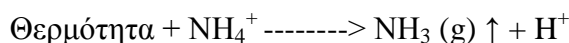
1. Φυγοκέντρηση του δείγματος για 5-10 λεπτά.
2. Διήθηση του υπερκείμενου υγρού με τη βοήθεια μονής συσκευής διήθησης με χρήση αντλίας κενού, μέσα από μεμβράνη διήθησης GF/C (με διάμετρο πόρων 0.45 μm) μέχρι να συλλεχθούν τουλάχιστον 10 ml δείγματος.
3. Κατάλληλη αραίωση με απιονισμένο νερό του διηθημένου υπερκείμενου υγρού.
4. Εφαρμογή των βημάτων 2 - 10 της μεθόδου προσδιορισμού του ολικού COD.

3.4.6 Προσδιορισμός αμμωνιακού και ολικού Kjeldahl αζώτου (NH₄-N & TKN)

Ο προσδιορισμός των διαφόρων μορφών αζώτου έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς οι αζωτούχες ενώσεις επηρεάζουν σημαντικά την ανάπτυξη όλων των φυτικών και ζωικών οργανισμών. Η χημεία του αζώτου είναι αρκετά πολύπλοκη, καθώς το άζωτο μπορεί να βρίσκεται στη φύση σε διάφορες μορφές με αριθμό οξείδωσης από -III και +V. Οι σημαντικότερες μορφές αζώτου στη φύση είναι: α) οργανικό άζωτο και αμμωνία (N^{-III}), β) αέριο άζωτο (N⁰), γ) νιτρώδη (N^{+III}) και δ) νιτρικά (N^{+V}). Σε λύματα ή αποδέκτες που δέχονται λύματα, η αναλογία των ανωτέρω μορφών αζώτου είναι ενδεικτική του βαθμού ρύπανσης και επικινδυνότητας του αποδέκτη. Νερά που περιέχουν σημαντικές ποσότητες οργανικού αζώτου θεωρούνται ότι πρόσφατα έχουν μολυνθεί με λύματα. Με την πάροδο του χρόνου από τη διάθεση των λυμάτων σε ένα αποδέκτη, το μεγαλύτερο ποσοστό του οργανικού αζώτου υδρολύεται σε αμμωνία που, στη συνέχεια, κάτω από αερόβιες συνθήκες οξειδώνεται σε νιτρώδη και νιτρικά. Συνεπώς, υψηλές τιμές συγκεντρώσεων νιτρικών σε ένα αποδέκτη υποδηλώνουν ότι έχει μεσολαβήσει ένα σημαντικό χρονικό διάστημα από τη μόλυνση του αποδέκτη με λύματα και αποτελούν μια πρώτη ένδειξη μειωμένης επικινδυνότητας του αποδέκτη.

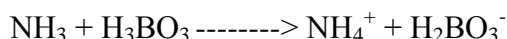
3.4.6.1 Αμμωνιακό άζωτο (NH₄-N)

Ο προσδιορισμός του αμμωνιακού αζώτου πραγματοποιείται με απόσταξη της αμμωνίας μέσω της διοχέτευσης υδρατμών στο δείγμα. Η απόσταξη γίνεται σε αλκαλικές συνθήκες, ώστε η πλειονότητα του αμμωνιακού αζώτου να βρίσκεται με τη μορφή αμμωνίας που παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό. Κάτω από συνθήκες βρασμού του δείγματος η αμμωνία ελευθερώνεται σύμφωνα με την κατωτέρω αντίδραση:

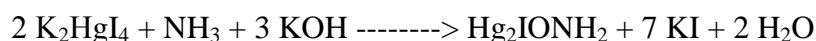


Σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση η παραγωγή αέριας αμμωνίας έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή οξέος (ιόντων υδρογόνου) και, συνεπώς, τη μείωση του pH και πιθανόν τον τερματισμό της ανωτέρω αντίδρασης. Για την διατήρηση του pH σε τιμές περίπου 9.5 προστίθεται διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) κανονικότητας 6N. Οι υδρατμοί και η

αέρια αμμωνία συλλέγονται σε διάλυμα βορικού οξέος που αντιδρά με την με την αμμωνία, με αποτέλεσμα να παράγεται αμμώνιο, όπως φαίνεται από την κάτωθι αντίδραση:



Σε αυτή την φάση όλο το αμμωνιακό άζωτο έχει απομακρυνθεί από το δείγμα και έχει συλλεχθεί σε διάλυμα βορικού οξέος. Για τη μέτρηση της ποσότητας του αμμωνιακού αζώτου επιλέχθηκε, στην παρούσα εργασία, η μέθοδος Nessler, όπου μείγμα ιωδιούχου καλίου και ιωδιούχου υδραργύρου (αντιδραστήριο Nessler) αντιδρούν με το αμμωνιακό άζωτο σε αλκαλικές συνθήκες και παράγουν ένα κολλοειδές διάλυμα χρώματος καφέ - κίτρινου, σύμφωνα με την κάτωθι αντίδραση:



καφέ-κίτρινο

Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης αμμωνίας, με αποτέλεσμα να μπορεί να γίνει φασματογραφικά ο προσδιορισμός του συνολικού αμμωνιακού αζώτου στο διάλυμα. Η ποσότητα αυτή αντιπροσωπεύει το αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4\text{-N}$) που περιέχεται στο αρχικό δείγμα.

Εργαστηριακός εξοπλισμός:

- Συσκευή απόσταξης αμμωνίας τύπου BÜCHI K-314 (Εικόνα 3.13)
- Γυάλινες κυλινδρικές φιάλες απόσταξης
- Γυάλινες κωνικές φιάλες των 250 mL
- Σφαιρικές ογκομετρικές φιάλες των 50 mL
- Διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) κανονικότητας 6 N
- Ρυθμιστικό διάλυμα βορικού οξέος: Διαλύουμε 20 g H_3BO_3 σε απιονισμένο νερό και αραιώνουμε μέχρι το 1 L
- Αντιδραστήριο Nessler
- Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού (Εικόνα 3.9)
- Μembrάνες διήθησης Whatman με πόρους διαμέτρου 0.45 μm
- Φορητό φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR/2800 (Εικόνα 3.12)

Για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου ακολουθούνται τα εξής βήματα:

1. Φυγοκέντρηση του δείγματος για 5 – 10 λεπτά.
2. Διήθηση του υπερκείμενου υγρού με τη βοήθεια μονής συσκευής διήθησης με χρήση αντλίας κενού, μέσα από μεμβράνη διήθησης GF/C (με διάμετρο πόρων 0.45 μm) μέχρι να συλλεχθούν τουλάχιστον 10 ml δείγματος.
3. Εισαγωγή με αυτόματη πιπέτα ποσότητας 5 - 10 mL διηθημένου υπερκείμενου υγρού ($V_{\text{δείγματος}}$) σε κυλινδρική φιάλη απόσταξης, η οποία στηρίζεται σε ειδικό stand. Διευκρινίζεται ότι ο όγκος του δείγματος που λαμβάνεται προς ανάλυση, εξαρτάται από την αναμενόμενη συγκέντρωση αζώτου. Ταυτόχρονα με την ανάλυση του

δείγματος, ετοιμάζεται ένα τυφλό δείγμα (blank - H₂O), που περιέχει 50 mL απιονισμένο νερό προς απόσταξη.

4. Πρόσθεση 2 – 3 σταγόνων καυστικό νάτριο κανονικότητας 6N, τόσο στα δείγματα, όσο και στο blank, για τη δημιουργία αλκαλικών συνθηκών.
5. Έκπλυση της συσκευής απόσταξης με απιονισμένο νερό (συλλογή και απόρριψη 200 mL περίπου αποστάγματος)
6. Τοποθέτηση της κυλινδρικής φιάλης στην είσοδο και της κωνικής φιάλης με 10 mL βορικό οξύ στην έξοδο του αποστάγματος. Προσεκτικός έλεγχος, ώστε το σωληνάκι της εξόδου να είναι πάντα πλήρως βυθισμένο στο διάλυμα του βορικού οξέος, για να μην έχουμε απώλεια ατμών αμμωνίας.
7. Άνοιγμα της βαλβίδας διοχέτευσης υδρατμών και έναρξη της απόσταξης μέχρι να συλλεχθούν περίπου 150 - 170 mL αποστάγματος στην κωνική φιάλη, οπότε διακόπτεται η απόσταξη.
8. Επιβεβαίωση πως έχει συλλεχθεί όλη η ποσότητα της αμμωνίας, πραγματοποιώντας έλεγχο με προσθήκη 1 σταγόνας Nessler reagent σε 2 - 3 σταγόνες που παραλαμβάνονται από το σωληνάκι εξόδου της συσκευής απόσταξης. Αν όχι, συνέχιση της απόσταξης μέχρι να ικανοποιηθεί ο έλεγχος.
9. Με το πέρας όλων των αποστάξεων, καταγραφή του όγκου του αποστάγματος για κάθε δείγμα ($V_{\text{αποστάγματος}}$) και καθαρισμός της συσκευής απόσταξης, αποστάζοντας 200 mL περίπου απιονισμένο νερό.
10. Μεταφορά από κάθε κωνική φιάλη, όπου έχει συλλεχθεί το απόσταγμα, 50 mL (ή μικρότερη ποσότητα και αραιώνουμε με απιονισμένο νερό στα 50 mL) στη σφαιρική ογκομετρική φιάλη των 50 mL.
11. Πρόσθεση στη φιάλη 2 mL Nessler reagent και ανάδευση. Η φιάλη παραμένει ακίνητη για 10 λεπτά, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση.
12. Μηδενισμός της δέσμης του φασματοφωτομέτρου με απιονισμένο νερό.
13. Μέτρηση της απορρόφησης που προκαλεί κάθε δείγμα σε μήκος κύματος $\lambda=425$ nm
14. Κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου, με χρήση προτύπων διαλυμάτων αζώτου γνωστής συγκέντρωσης, για τον προσδιορισμό της τιμής του αμμωνιακού αζώτου στα μετρούμενα δείγματα, της μορφής:

$$\text{NH}_4^+ - \text{N}_{\text{αρχική}} \text{ (mg/L)} = a * (\text{Abs}_{\text{δείγματος}} - \text{Abs}_{\text{blank}}) + b$$

15. Η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στα αρχικά δείγματα ($\text{NH}_4^+ - \text{N}_{\text{τελική}}$) για την περίπτωση των υγρών δειγμάτων δίνεται σε μονάδες mg/L αμμωνιακού αζώτου και δίνεται από τη σχέση:

$$\text{NH}_4^+ - \text{N}_{\text{τελική}} \text{ (mg/L)} = \text{NH}_4^+ - \text{N}_{\text{αρχική}} * \text{αραίωση} * V_{\text{αποστάγματος}} / V_{\text{δείγματος}}$$



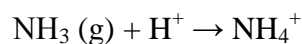
Εικόνα 3.13 Συσκευή απόσταξης αμμωνίας τύπου ΒÜCHI

3.4.6.2 Ολικό Kjeldahl άζωτο (TKN)

Η μέθοδος ανάλυσης αζώτου κατά Kjeldahl χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των αζωτούχων ενώσεων που περιέχουν άζωτο με αριθμό οξείδωσης $-III$. Οι αζωτούχες αυτές ενώσεις διακρίνονται σε αμμωνιακό άζωτο, ουρία και οργανικό άζωτο. Η ουρία στο υδάτινο περιβάλλον είναι μια ιδιαίτερα ασταθής ένωση, καθώς υδρολύεται άμεσα από ένζυμα σε αμμωνία. Συνεπώς, οι επικρατέστερες αζωτούχες ενώσεις που απαντώνται στο φυσικό περιβάλλον και περιλαμβάνονται στο ολικό Kjeldahl άζωτο, είναι η αμμωνία και το οργανικό άζωτο που περιλαμβάνεται στα κόπρανα και σε άλλες πρωτεϊνούχες ενώσεις.

Η μέθοδος Kjeldahl εκτελείται σε δύο στάδια: α) στάδιο χώνευσης του οργανικού αζώτου και β) στάδιο απόσταξης του αμμωνιακού αζώτου. Η μέθοδος αποσκοπεί στη μετατροπή όλου του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακό άζωτο (στάδιο χώνευσης), στην αφαίρεση του αμμωνιακού αζώτου από το δείγμα με απόσταξη, και στη συνέχεια μέτρηση της συνολικής ποσότητας της εκλυόμενης αμμωνίας που αντιπροσωπεύει το σύνολο του αζώτου με αριθμό οξείδωσης $-III$. Κατά το πρώτο στάδιο, το δείγμα υπόκειται σε χώνευση στους $350 - 370^{\circ}C$ παρουσία πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4) και θειικού υδράργυρου ($HgSO_4$). Η παρουσία του θειικού υδράργυρου, που δρα ως καταλύτης, αυξάνει σημαντικά το βαθμό οξείδωσης της οργανικής ύλης και, αν και ιδιαίτερα τοξικός, προτιμάται άλλων εναλλακτικών χημικών αντιδραστηρίων, όπως χαλκού ή σεληνίου. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η οργανική ύλη οξειδώνεται σε CO_2 και H_2O , ενώ το οργανικό άζωτο υδρολύεται σε αμμωνιακό άζωτο που

δεσμεύεται στο διάλυμα με τη μορφή ιζήματος θεικού αμμωνίου. Σύμφωνα με την κατωτέρω χημική αντίδραση, λόγω των ιδιαίτερα όξινων συνθηκών κατά τη φάση της χώνευσης, όλη η ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου βρίσκεται με τη μορφή αμμωνίου που είναι ιδιαίτερα διαλυτό στο νερό με αποτέλεσμα να μην υπάρχει κίνδυνος διαφυγής αμμωνιακού αζώτου με την μορφή αέριας αμμωνίας:



Στη συνέχεια, αφού ολοκληρωθεί η μετατροπή όλου του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακό άζωτο, η αμμωνία αφαιρείται από το διάλυμα με απόσταξη, όπως ακριβώς περιγράφηκε προηγουμένως.

Εργαστηριακός εξοπλισμός:

- Συσκευή χώνευσης οργανικού αζώτου τύπου BÜCHI K-424
- Συσκευή απόσταξης αμμωνίας τύπου BÜCHI K-314 (Εικόνα 3.13)
- Γυάλινες κυλινδρικές φιάλες απόσταξης και χώνευσης αζώτου
- Γυάλινες κωνικές φιάλες των 250 mL
- Σφαιρικές ογκομετρικές φιάλες των 50 mL
- Boiling chips (Ceramic – Silicon)
- Ρυθμιστικό διάλυμα βορικού οξέος: Διαλύουμε 20 g H₃BO₃ σε απιονισμένο νερό και αραιώνουμε μέχρι το 1 L
- Αντιδραστήριο χώνευσης: Περιέχει 134 g K₂SO₄, 200 mL πυκνό H₂SO₄, 2 g HgSO₄ ανά L απιονισμένου νερού
- Διάλυμα συγκεντρωμένου NaOH και Na₂S₂O₃·5H₂O κανονικότητας 12.5 N
- Αντιδραστήριο Nessler
- Φορητό φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR/2800 (Εικόνα 3.12)

Η μέθοδος για τον προσδιορισμό του ολικού Kjeldahl αζώτου περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

1. Εισαγωγή με αυτόματη πιπέτα ποσότητας 5 - 10 mL ($V_{\text{δείγματος}}$) σε κυλινδρική φιάλη απόσταξης, η οποία στηρίζεται σε ειδικό stand. Διευκρινίζεται ότι ο όγκος του δείγματος που λαμβάνεται προς ανάλυση, εξαρτάται από την αναμενόμενη συγκέντρωση αζώτου. Ταυτόχρονα με την ανάλυση του δείγματος, ετοιμάζεται ένα τυφλό δείγμα (blank - H₂O), που περιέχει 50 mL απιονισμένο νερό και αντιδραστήρια και ένα τυφλό δείγμα (blank) που περιέχει μόνο αντιδραστήρια.
2. Πρόσθεση, εντός απαγωγού, 10 mL από το αντιδραστήριο χώνευσης τόσο στα δείγματα, όσο και στα blank, καθώς και 5 – 6 boiling chips, για την αποφυγή απώλειας υγρού λόγω υπερβρασμού.
3. Τοποθέτηση των φιαλών απόσταξης στην ειδική υποδοχή της συσκευής χώνευσης και έναρξη της λειτουργίας, με ανοιχτή τη βρύση στο απαγωγό, ώστε να απάγονται οι παραγόμενοι ατμοί. Για αποτελεσματική χώνευση η θερμοκρασία του χωνευτή πρέπει

να κυμαίνεται μεταξύ 375 - 385°C. Η χώνευση διαρκεί περίπου 2 ώρες για υγρά δείγματα, ενώ για ιλύες συνεχίζεται για τουλάχιστον μισή ώρα ακόμα.

4. Καθ' όλη τη διάρκεια παρατηρούνται άσπροι ατμοί, ενώ με το σχηματισμό μπλε – πράσινου υγρού, με τον όγκο να έχει μειωθεί περί τα 10 mL, η χώνευση έχει ολοκληρωθεί.
5. Κλείσιμο της συσκευής και παραμονή των δειγμάτων για 15 λεπτά περίπου στη συσκευή με ανοιχτή βρύση, ώστε να συνεχίζεται η απαγωγή των παραγόμενων ατμών και να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος.
6. Προσθήκη 10 mL από το διάλυμα Υδροξειδίου του νατρίου - Θειοθειικού νατρίου, για την εξουδετέρωση του θεικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά τη χώνευση.
7. Εφαρμογή των βημάτων 5 - 15 της μεθόδου προσδιορισμού του αμμωνιακού αζώτου.

3.4.7 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρά οξέων (VFAs)

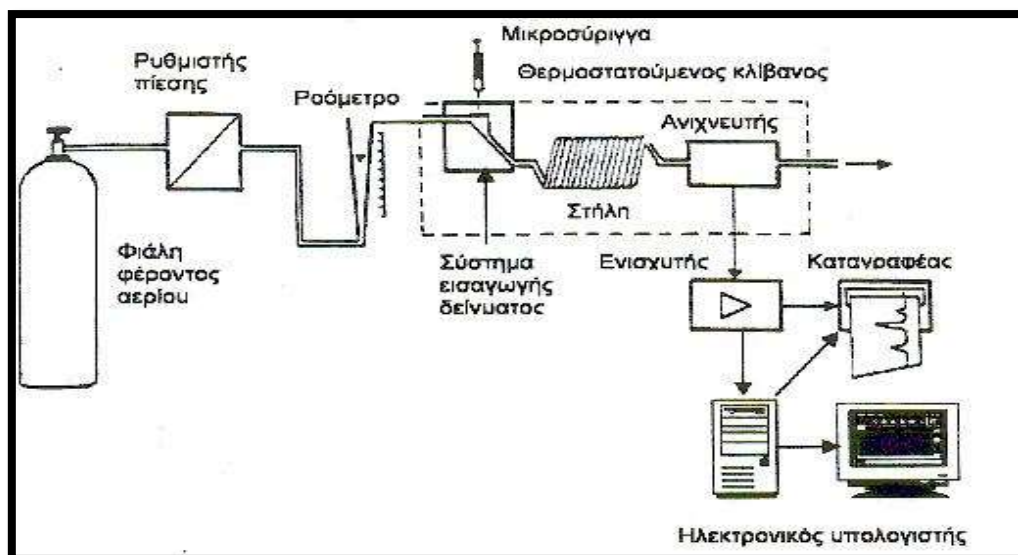
Η ανίχνευση των πτητικών λιπαρών οξέων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Αέριας Χρωματογραφίας (Gas Chromatography, GC). Οι ενώσεις που εξετάστηκαν είναι οι εξής:

- Οξικό οξύ (Acetate)
- Προπιονικό οξύ (Propionate)
- Ισοβουτυρικό οξύ (iso – Butyrate)
- Βουτυρικό οξύ (Butyrate)

Τα παραπάνω οξέα επιλέχθηκαν, καθώς αποτελούν τα κυριότερα προϊόντα της αναερόβιας υδρόλυσης, ενώ είναι και τα οξέα που, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, προτιμούνται από τα απονιτροποιητικά και πολυφωσφορικά βακτήρια.

3.4.7.1 Αρχή λειτουργίας αέριου χρωματογράφου

Η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας είναι σχετικά απλή, αλλά αποτελεσματική, γρήγορη και ευαίσθητη φυσική μέθοδος διαχωρισμού πολύπλοκων μιγμάτων στα συστατικά τους και χρησιμοποιείται για την ανάλυση πτητικών ουσιών σε τρόφιμα, φάρμακα, προϊόντα πετρελαίου κ.λπ. Αποτελεί μια αναλυτική μέθοδο, στην οποία ο διαχωρισμός των συστατικών (αέριων ή πτητικών) βασίζεται στην κατανομή τους μεταξύ ενός μη πτητικού υγρού (στατική φάση), καθηλωμένου στα τοιχώματα ανοικτών τριχοειδών στηλών, και ενός αερίου (κινητή φάση, φέρον αέριο). Ο διαχωρισμός οφείλεται στην κίνηση των συστατικών μέσα από τη στήλη με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από τις τάσεις ατμών των συστατικών και από τις αλληλεπιδράσεις τους με τη στατική φάση. Η αέρια χρωματογραφία βασίζεται στη θεωρία των πλακών. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, η κίνηση μιας ουσίας μέσα από τη χρωματογραφική στήλη μπορεί να θεωρηθεί ως μετακίνηση μέσω διαδοχικών θαλάμων (ζωνών) εξισορροπήσεως, που ονομάζονται θεωρητικές πλάκες. Μία θεωρητική πλάκα είναι ο απαιτούμενος όγκος της στήλης, ώστε μέσα σε αυτόν να αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης (Παυλίδης, 2013).



Εικόνα 3.14 Ενδεικτική διάταξη συστήματος αέριας χρωματογραφίας
(Πηγή:www.chimikoergastirio.blogspot.gr)

Στη στήλη πραγματοποιείται η σημαντικότερη διαδικασία του χρωματογράφου. Υπάρχουν δύο είδη στηλών, οι πληρωμένες στήλες και οι τριχοειδείς. Η στήλη αποτελείται από έναν επιμήκη σωλήνα, συνήθως με τη μορφή σπειράματος ή U, ώστε να καταλαμβάνει κατά το δυνατόν μικρότερο χώρο, από ανοξείδωτο χάλυβα, χαλκό, αργίλιο, ύαλο ή πλαστικό, μήκους 1 – 2 m για τις πληρωμένες στήλες, μέχρι αρκετών εκατοντάδων μέτρων για τις τριχοειδείς. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφόρων δυνάμεων συγκράτησης και έκλυσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος -το οποίο εισάγεται στη βαλβίδα εισαγωγής (septum) στην κορυφή της στήλης-, στο υλικό πλήρωσης της στήλης και στη ροή του φέροντος αερίου. Τα κλάσματα, στη συνέχεια, ανιχνεύονται στον ανιχνευτή και τα σήματα ανίχνευσης καταγράφονται από καταγραφικό, μέσω ενός ολοκληρωτή.

Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκάθαρη κατάσταση, που μπορεί να διαφοροποιηθεί στον ανιχνευτή, από τα διάφορα συστατικά του μίγματος. Συνήθως, χρησιμοποιούνται He, N₂, Ar, H₂, CO₂ με προτιμότερο το ήλιο (He), επειδή έχει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και μικρή πυκνότητα, που επιτρέπει τη χρησιμοποίηση μεγαλύτερων ταχυτήτων ροής αερίου, με αντίστοιχη μείωση του χρόνου αναλύσεως. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις και ίχνη υγρασίας. Ένα ροόμετρο μέσα από το οποίο διέρχεται το αέριο μετράει με ακρίβεια και ρυθμίζει την ταχύτητά του.

Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος, ο ανιχνευτής και η στήλη θερμοστατούνται στην περιοχή 50 – 300°C, είτε όλα μαζί είτε χωριστά. Όταν η θερμοκρασία ελαττώνεται, η διαχωριστικότητα αυξάνεται, όμως προκαλείται και αύξηση του χρόνου έκλυσης, άρα και αναλύσεως. Όταν η θερμοκρασία της στήλης διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια της χρωματογράφησης, είναι δύσκολο να επιτευχθεί πλήρης διαχωρισμός και ανίχνευση των συστατικών του μίγματος, όταν τα σημεία ζέσεως τους ή και οι πολικότητες τους καλύπτουν ευρείες περιοχές. Σε τέτοιες περιπτώσεις, χρησιμοποιείται η θερμοπρογραμματιζόμενη αέρια χρωματογραφία, όπου η θερμοκρασία μεταβάλλεται με βάση προκαθορισμένο πρόγραμμα.

Στο τέλος της στήλης τοποθετείται ο ανιχνευτής, μέσα από τον οποίο διέρχονται τα διαχωρισθέντα συστατικά παρασυρόμενα από το φέρον αέριο. Στην παρούσα περίπτωση, χρησιμοποιείται ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector, FID), η λειτουργία του οποίου στηρίζεται στο γεγονός ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα -εξαιτίας του ιονισμού- ενός αερίου είναι ανάλογη της συγκεντρώσεως των φορτισμένων σωματιδίων μέσα σε αυτό. Ο ιονισμός του αερίου γίνεται με ανάμιξη του εκλυόμενου από τη στήλη αερίου με υδρογόνο και καύση του στον αέρα μέσα στο φούρνο του χρωματογράφου. Η φλόγα βρίσκεται σε χώρο, όπου εφαρμόζεται τάση της τάξεως των 100 Volt, μεταξύ του ακροφυσίου (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και ενός άλλου ηλεκτροδίου πάνω ή γύρω από αυτό. Όταν το καιόμενο αέριο περιέχει οργανικές ενώσεις (και δεδομένου ότι το φέρον αέριο δεν περιέχει καύσιμες ενώσεις, άρα δίνει ασθενές σήμα), παρατηρείται έντονη αύξηση της έντασης του ρεύματος (θόρυβος), εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των ιόντων που παράγονται. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ουσιών επιτυγχάνεται με τη μετατροπή του ηλεκτρικού σήματος που λαμβάνει ο ανιχνευτής, καθώς διέρχονται οι ουσίες, σε κορυφές, χαρακτηριστικές για κάθε διαχωρισθείσα ουσία.

3.4.7.2 Πρότυπες καμπύλες πτητικών λιπαρών οξέων

Οι μετρήσεις των VFAs πραγματοποιούνταν στο τέλος καθενός από τους τρεις κύκλους λειτουργίας του πειράματος. Για το λόγο αυτό, τα δείγματα που λαμβάνονταν, υφίσταντο, αρχικά, φυγοκέντρωση για 5 – 10 λεπτά και διήθηση του υπερκείμενου υγρού με τη βοήθεια μονής συσκευής διήθησης με χρήση αντλίας κενού, μέσα από μεμβράνη διήθησης (με διάμετρο πόρων 0.45 μm) και, ύστερα, αποθηκεύονταν σε φιαλίδια (tube) Eppendorf του 1.5 mL και καταψύχονταν στους -20°C, μέχρι τη στιγμή της μέτρησής, οπότε και αποψύχονταν.

Εργαστηριακός εξοπλισμός:

- Αέριος χρωματογράφος GC Autosystem XL της Perkin Elmer
- Αυτόματος δειγματολήπτης
- 6 φιαλίδια του αυτόματου δειγματολήπτη
- Φούρνος 103 - 105°C
- Γυάλινες σύριγγες για υγρά δείγματα 10 μL (Hamilton)
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες
- Διάλυμα HCl κανονικότητας 2 N
- Οξικό (AcA), προπιονικό (PropA), ισοβουτυρικό (iso-ButA) και βουτυρικό (ButA) οξύ

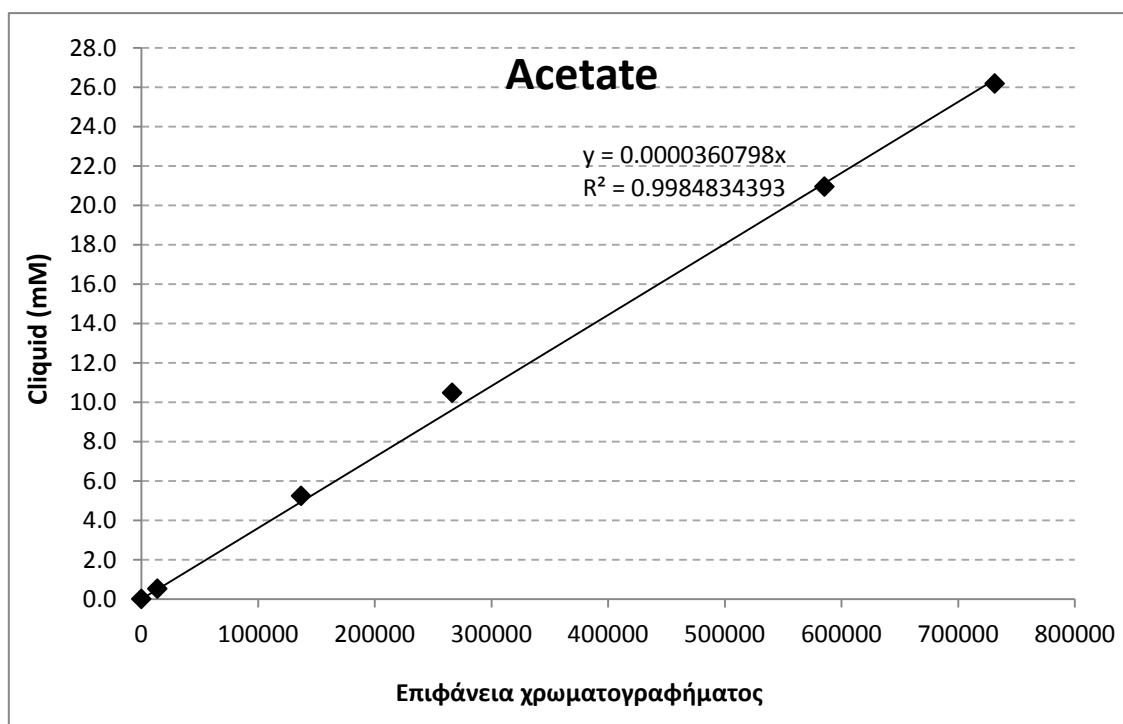
Για να παρασκευαστούν οι γραμμικές καμπύλες πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης, προκειμένου να μετρηθούν τα VFAs, εφαρμόζονται τα παρακάτω βήματα:

1. Ρυθμίζεται η θερμοκρασία του φούρνου στους 90°C, του εισαγωγέα στους 220°C και του ανιχνευτή (FID) στους 220°C.
2. Μία ογκομετρική φιάλη των 500 mL και έξι φιάλες των 25 mL πλένονται διεξοδικά με απιονισμένο νερό και στεγνώνονται, μπαίνοντας στο φούρνο των 103°C για 5

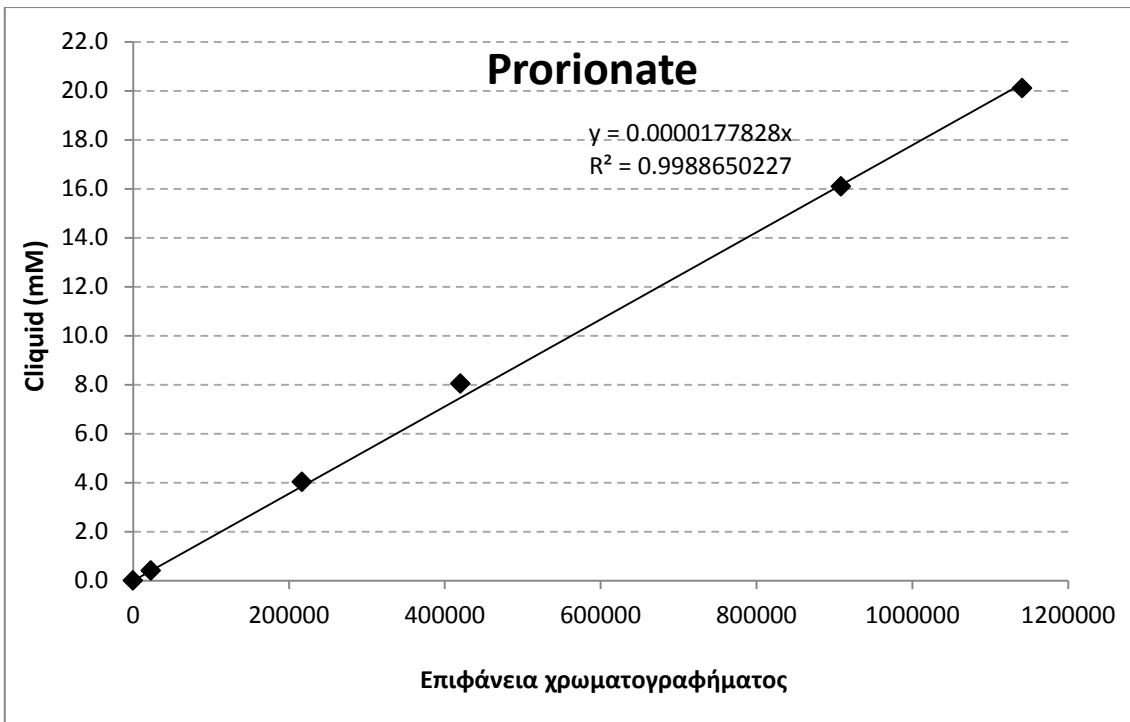
λεπτά και, ακολούθως, αφήνονται για 5 περίπου λεπτά προκειμένου να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος.

3. Στη φιάλη των 500 mL προετοιμάζεται ένα διάλυμα που περιέχει 250 μL από το καθένα από τα τέσσερα πτητικά λιπαρά οξέα.
4. Τα έξι πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονται σε ογκομετρικές φιάλες των 25 mL με τις εξής αραιώσεις του παραπάνω αρχικού διαλύματος με τη χρήση αυτόματων πιπετών: 0.1/25, 0.5/25, 2/25, 5/25, 15/25, 20/25.
5. Το δείγμα οξυνίζεται με διάλυμα HCl 2N, σε αναλογία 2% (0.5 mL στα 25 mL πρότυπου διαλύματος), έτσι ώστε να παραμείνουν τα πτητικά λιπαρά οξέα, αλλά να μετατραπούν στην αδιάστατη μορφή τους και έπειτα τοποθετείται η κάθε αραιώση στα έξι φιαλίδια του αυτόματου δειγματολήπτη.
6. Ο αυτόματος δειγματολήπτης ρυθμίζεται έτσι ώστε να παίρνει 0.5 μL από την υγρή φάση κάθε φιαλιδίου, να τα εισάγει στο χρωματογράφο κάνοντας τρεις επαναλήψεις και ενδιάμεσα να ξεπλένει τη σύριγγα. Τα εμβαδά (area) που προκύπτουν από το χρωματογράφημα καταγράφονται και εξάγεται ο μέσος όρος. Βάσει των εμβαδών που αντιστοιχούν σε γνωστές συγκεντρώσεις, με τη βοήθεια του Excel κατασκευάζονται καμπύλες της μορφής $y=ax$.

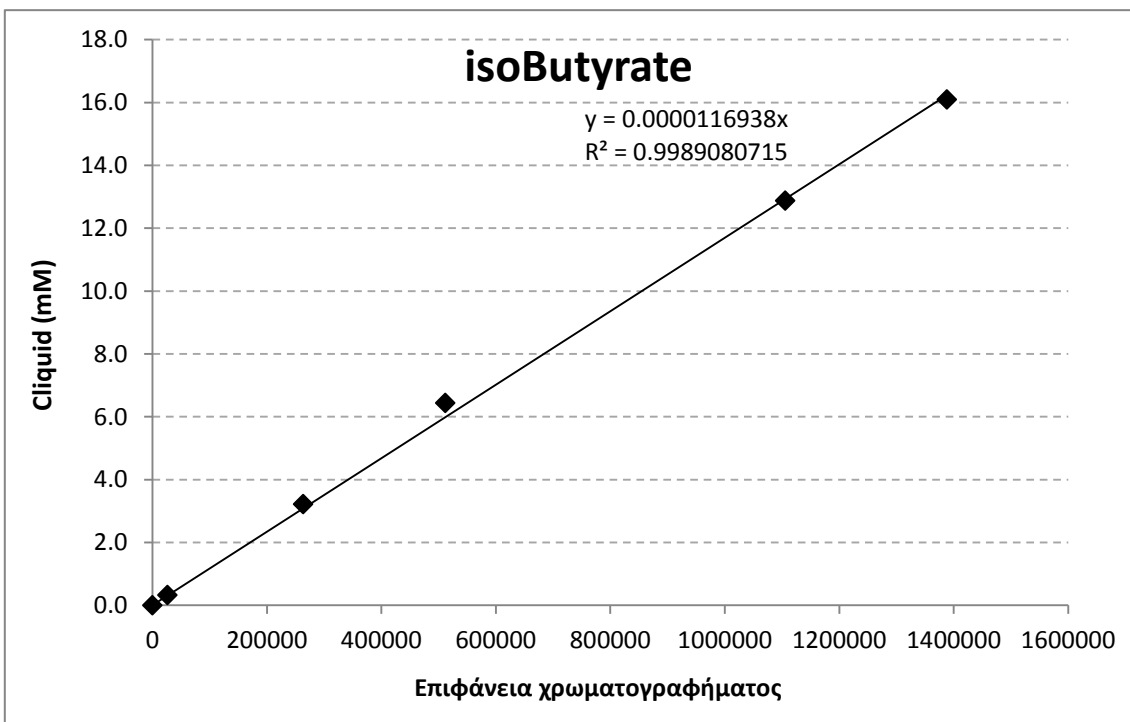
Οι πρότυπες καμπύλες που προέκυψαν για τα VFAs είναι:



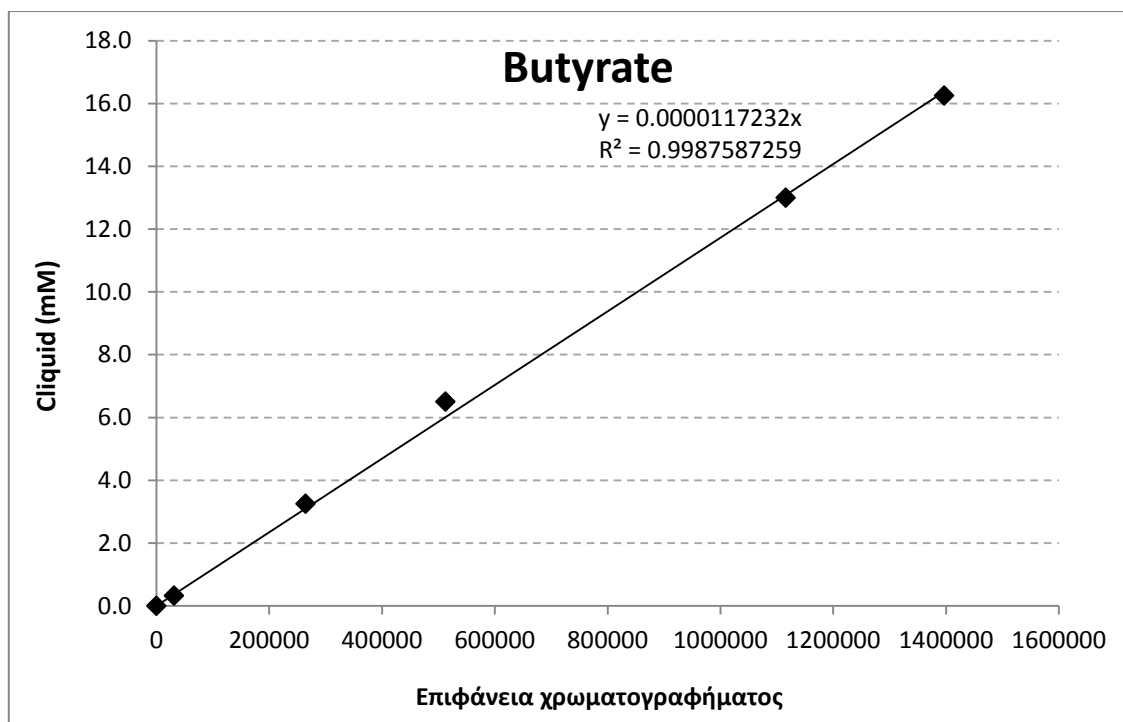
Διάγραμμα 3.1 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το οξικό οξύ



Διάγραμμα 3.2 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το προπιονικό οξύ



Διάγραμμα 3.3 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το ισοβουτυρικό οξύ



Διάγραμμα 3.4 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για το βουτυρικό οξύ

3.4.8 Πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch) για τον προσδιορισμό των κλασμάτων του οργανικού φορτίου

3.4.8.1 Χαρακτηρισμός στραγγιδίων με τη μέθοδο μέτρησης της ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR)

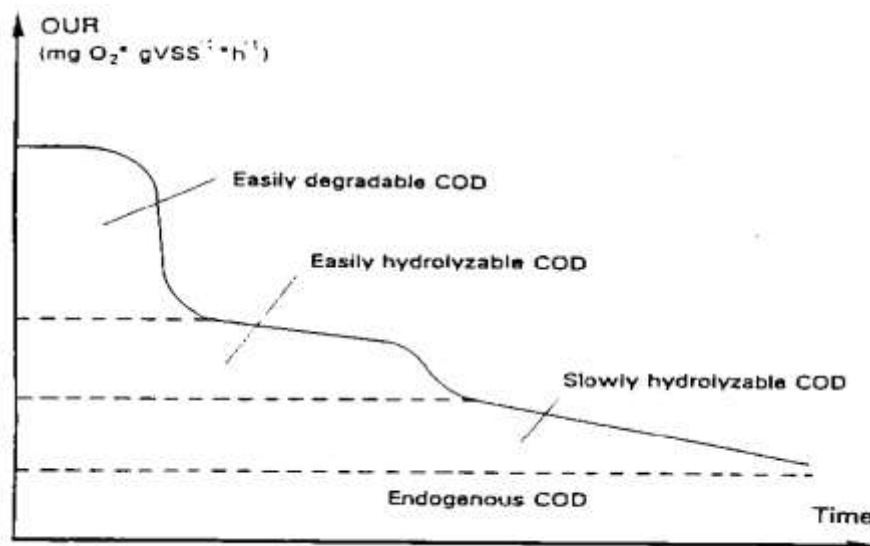
Για τον προσδιορισμό των διαφόρων κλασμάτων του οργανικού φορτίου (COD) που περιέχονται στο υπερκείμενο υγρό (στραγγίδια) της πάχυνσης, όπως αυτά αναλύθηκαν στο εδάφιο 2.2.1.2, πραγματοποιούνται πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (batch) με στόχο το χαρακτηρισμό των στραγγιδίων, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της μέτρησης της ταχύτητας απόξυγόνωσης (Oxygen Uptake Rate - OUR).

Για το σκοπό αυτό, τα υπόψη στραγγίδια αναμιγνύονται με ανάμικτο υγρό (βιομάζα) από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες διακοπόμενων κύκλων λειτουργίας (batch). Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αυτών ο ρυθμός αποξυγόνωσης, αρχικά παραμένει σταθερός μέχρι την εξάντληση του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD των λυμάτων και στη συνέχεια μεταπίπτει σε μια χαμηλότερη τιμή που αντιστοιχεί στο υδρολύσιμο COD. Η κλασματοποίηση συνίσταται στη συσχέτιση της ποσότητας του οξυγόνου που καταναλώνεται για κάθε κλάσμα COD με την ποσότητα του κλάσματος αυτού που περιέχεται στα στραγγίδια.

Η ταχύτητα κατανάλωσης οξυγόνου προσδιορίζει μια σειρά διεργασιών και αντιστοιχεί στην ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την ικανοποίηση των αναγκών της ενδογενούς

αναπνοής, της οξείδωσης οργανικής ύλης από ετεροτροφικούς οργανισμούς και την οξείδωση αμμωνίας σε νιτρικά από αυτοτροφικά βακτηρίδια. Επειδή μας ενδιαφέρει ή μέτρηση της ταχύτητας αποξυγόνωσης που αντιστοιχεί στο ρυθμό μεταβολισμού των αερόβιων ετεροτροφικών μικροοργανισμών, προσθέτουμε ικανή ποσότητα θειουρίας (10-20 mg/L), ώστε να αναχαιτισθεί η δράση των νιτροποιητικών βακτηριδίων.

Οι ταχύτητες αποξυγόνωσης κατά τη διάρκεια ενός πειράματος χαρακτηρισμού των λυμάτων δίνονται ενδεικτικά στο Διάγραμμα 3.5. Με υπολογισμό του εμβαδού κάτω από την καμπύλη της ταχύτητας αποξυγόνωσης, προκύπτει το ποσό του οξυγόνου που καταναλώθηκε για τον μεταβολισμό του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD, του εύκολα υδρολύσιμου COD και του δύσκολα υδρολύσιμου COD. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας ένα συντελεστή μετατροπής F, του διαλυμένου οξυγόνου σε COD, υπολογίζουμε το COD που αντιστοιχεί σε κάθε ομάδα οργανικών ενώσεων. Ο συντελεστής μετατροπής F κυμαίνεται μεταξύ 3 – 4 mgCOD / mgO₂ και εξαρτάται, κυρίως, από τη βιομάζα. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, ο συντελεστής F υπολογίστηκε με την εκτέλεση πειραμάτων αποξυγόνωσης, όπου αντί λυμάτων προστέθηκε γνωστή ποσότητα οξικού νατρίου και βρέθηκε ίσος με 3,5. Για τον καθορισμό του διαλυτού αδρανούς COD στα στραγγίδια προσδιορίζουμε το διαλυτό COD μετά το τέλος του πειράματος.



Διάγραμμα 3.5 Χαρακτηρισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου σε λύματα με μετρήσεις της ταχύτητας αποξυγόνωσης (Πηγή: Μαμάης, 2009)

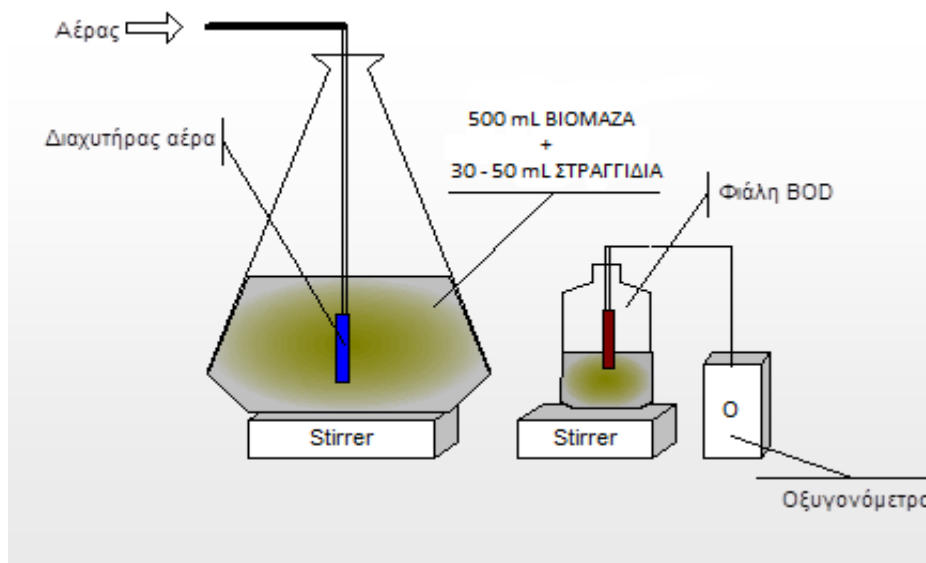
Εργαστηριακός εξοπλισμός:

- Γυάλινα δοχεία χωρητικότητας 1L
- Γυάλινα μπουκάλια BOD (Βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο)
- Οξυγονόμετρο ακριβείας (Ηλεκτρόδιο μέτρησης συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου)
- Σύστημα αερισμού τύπου διάχυσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Θερμόμετρο

- Όργανο μέτρησης pH (Εικόνα 3.3)
- Θειουρία ATU (Allithiourea)
- Εξοπλισμός μέτρησης αιωρούμενων στερεών TSS & VSS (βλ. 3.4.4)
- Εξοπλισμός μέτρησης COD (βλ. 3.4.5)

Τα βήματα που ακολουθούνται είναι τα εξής:

1. Μεταφέρονται 500 mL βιομάζας από τη δεξαμενή αερισμού της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων σε δοχείο, όπου ρυθμίζεται η θερμοκρασία της στους 20°C και αερίζεται, ώστε το διαλυμένο οξυγόνο να μην είναι χαμηλότερο των 4 mg/L.
2. Ελέγχεται το pH. Καθώς τα ετεροτροφικά βακτηρίδια δεν είναι πολύ ευαίσθητα στο pH, μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 7 - 9.
3. Για την αναχαίτιση της δράσης των αυτοτροφικών μικροοργανισμών (νιτροποιητές) προστίθεται ATU (Allithiourea) που να αντιστοιχεί σε περίπου 15 mg/L στο τελικό μίγμα βιομάζας και στραγγιδίων (2 - 3 mL από διάλυμα ATU συγκέντρωσης 5000 mg/L).
4. Μετρίεται η ταχύτητα αποξυγόνωσης ($\Delta DO/\Delta t$) που αντιστοιχεί στην ενδογενή φάση ανάπτυξης των βακτηριδίων. Η μέτρηση του ρυθμού αποξυγόνωσης πραγματοποιείται σε φιάλη BOD μέσα στην οποία το μίγμα αναδεύεται, με το οξυγονόμετρο, όπου τη χρονική στιγμή $t = 0$ και ανά χρονικά διαστήματα των 30 sec καταγράφεται η ένδειξη.
5. Αναμιγνύεται η βιομάζα με 30 - 50 mL στραγγιδίων και ανά τακτά χρονικά διαστήματα μεταφέρονται 300 mL από τον batch αντιδραστήρα σε ένα μπουκάλι BOD και μετράται με οξυγονόμετρο η ταχύτητα αποξυγόνωσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.15. Με την ολοκλήρωση της μέτρησης της ταχύτητας αποξυγόνωσης προσθέτουμε ξανά το μίγμα στον αντιδραστήρα. Συνήθως, η μέτρηση της ταχύτητας αποξυγόνωσης γίνεται κάθε 20 λεπτά, αλλά αυτό εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των στραγγιδίων, την ενεργότητα της βιομάζας και τη θερμοκρασία του πειράματος. Η πιο κρίσιμη περίοδος είναι κατά την έναρξη, όπου οι ταχύτητες αποξυγόνωσης είναι υψηλές, λόγω της άμεσης κατανάλωσης των εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων, οπότε και η καταγραφή πραγματοποιείται πολύ τακτικά.
6. Παράλληλα, υπολογίζονται το διαλυτό COD της βιομάζας, το διαλυτό και ολικό COD των στραγγιδίων, καθώς και το διαλυτό COD του μίγματος στο τέλος του πειράματος. Ακόμη, προσδιορίζονται τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS & VSS) στα στραγγίδια, στη βιομάζα και στο μίγμα στην αρχή και στο τέλος του πειράματος, ώστε να είναι δυνατή η αναγωγή της ταχύτητας αποξυγόνωσης ανά γραμμάριο πτητικών στερεών.
7. Κατασκευάζεται η γραφική παράσταση σε σύστημα αξόνων, όπου ο άξονας X έχει τιμές χρόνου (λεπτά συνήθως) και ο Y τιμές $\text{mg O}_2 / \text{gr VSS} - \text{ώρα}$.



Εικόνα 3.15 Σχηματική αναπαράσταση πειράματος OUR

3.4.8.2 Προσδιορισμός του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD με τη φυσικοχημική μέθοδο της κροκίδωσης

Μία γρήγορη και απλή φυσικοχημική μέθοδος για τον προσδιορισμό του εύκολα βιοδιασπάσιμου κλάσματος του διαλυτού COD των λυμάτων έχει αναπτυχθεί από τους Mamais et al. (1992). Η μέθοδος περιλαμβάνει την απομάκρυνση με κροκίδωση και κατακρήμνιση εκείνων των κολλοειδών στερεών, τα οποία διέρχονται μέσα από μεμβράνη διήθησης διαμέτρου πόρων 0.45 μm. Η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων της φυσικοχημικής αυτής μεθόδου, ή αλλιώς μέθοδος κροκίδωσης, επαληθεύτηκε μέσω σύγκρισης με τα αποτελέσματα της βιολογικής μεθόδου που αναπτύχθηκε από τους Ekama et al. (1984).

Το τμήμα των κολλοειδών στερεών, το οποίο υπό κανονικές συνθήκες διέρχεται διαμέσου μεμβράνης διήθησης με πόρους ονομαστικής διαμέτρου 0.45 μm, απομακρύνεται μέσω της διαδικασίας της κροκίδωσης που προηγείται της διήθησης του δείγματος. Η μέθοδος της κροκίδωσης για την εκτίμηση του βιοδιασπάσιμου διαλυτού κλάσματος του οργανικού υλικού, βασίζεται στο γεγονός ότι κατά τη διήθηση ενός δείγματος στο οποίο έχει εφαρμοστεί κροκίδωση (στη συγκεκριμένη περίπτωση με κατακρήμνιση με διάλυμα θειικού ψευδαργύρου ZnSO₄ σε pH 10,5), το διήθημα που προκύπτει θα περιέχει μόνο πραγματικά διαλυτές οργανικές ενώσεις. Η μέθοδος βασίζεται σε δυο παραδοχές:

- Το σύνολο του πραγματικά διαλυτού COD αποτελείται από το εύκολα βιοδιασπάσιμο και το μη βιοδιασπάσιμο κλάσμα.
- Το μη βιοδιασπάσιμο (αδρανές) διαλυτό COD ισούται με το πραγματικά διαλυτό COD συστήματος ενεργού ιλύος με MCRT μεγαλύτερο από 3 ημέρες.

Με βάση τα παραπάνω, για το εύκολα βιοδιασπάσιμο διαλυτό κλάσμα του οργανικού φορτίου ισχύει η εξίσωση:

$$S_s = \text{COD}_{\text{sol}} - S_i$$

Όπου, S_s – εύκολα βιοδιασπάσιμο διαλυτό COD

COD_{sol} – πραγματικά διαλυτό COD

S_i – μη βιοδιασπάσιμο διαλυτό COD

Το COD_{sol} υπολογίζεται, όπως αναλύθηκε, με τη μέθοδο κροκίδωσης, ενώ ο προσδιορισμός του S_i βασίζεται στη δεύτερη παραδοχή που προαναφέρθηκε.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, ο χαρακτηρισμός των στραγγιδίων με τη μέθοδο μέτρησης της ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR) συνοδεύεται κάθε φορά από το φυσικοχημικό προσδιορισμό του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD των στραγγιδίων με τη μέθοδο της κροκίδωσης.

Εργαστηριακός εξοπλισμός:

- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Διάλυμα θειικού ψευδαργύρου (ZnSO_4) περιεκτικότητας 100 gr/L
- Όργανο μέτρησης pH (Εικόνα 3.3)
- Διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) μοριακότητας κατ' όγκο (Molarity) 6 M
- Γυάλινη κωνική φιάλη χωρητικότητας 100 mL
- Γυάλινος ογκομετρικός κύλινδρος
- Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού (Εικόνα 3.9)
- Μembrάνες διήθησης Whatman με πόρους διαμέτρου 0.45 μm
- Εξοπλισμός μέτρησης COD (βλ. 3.4.5)

Για τον προσδιορισμό του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD των στραγγιδίων εφαρμόζονται τα παρακάτω βήματα:

1. Τοποθετούνται με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου 100 mL δείγματος στην κωνική φιάλη και προστίθεται με αυτόματη πιπέτα 1mL από το διάλυμα ZnSO_4 .
2. Το μίγμα τίθεται σε έντονη ανάδευση για περίπου 1 λεπτό. Ταυτόχρονα, προστίθεται σταδιακά με σταγονόμετρο κατάλληλη ποσότητα διαλύματος NaOH , μέχρις ότου το pH να ανέβει στην τιμή 10.5.
3. Αφού ολοκληρωθεί η ανάδευση και η ρύθμιση του pH, το μίγμα παραμένει σε ηρεμία για λίγα λεπτά, ώστε να καθιζάνουν οι κροκίδες που έχουν δημιουργηθεί.
4. Με προσοχή, ώστε να μη διαταραχθεί το ίζημα στη βάση της φιάλης, και με τη βοήθεια αυτόματης πιπέτας λαμβάνονται 20 – 30 mL από το υπερκείμενο υγρό.
5. Διηθείται το υπερκείμενο υγρό σε μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού, μέσα από μεμβράνη διήθησης διαμέτρου πόρων 0.45 μm .
6. Μετράται το COD του διηθήματος με τη μέθοδο που περιγράφεται στο εδάφιο 4.4.5.
7. Το εύκολα βιοδιασπάσιμο COD προκύπτει αφαιρώντας το αδρανές διαλυτό από το πραγματικά διαλυτό COD, όπως αυτό υπολογίστηκε στο 6^ο βήμα.

Κεφάλαιο 4^ο: Παρουσίαση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

4.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται μια προσπάθεια διερεύνησης της επίδρασης της μεταβολής του χρόνου παραμονής στερεών (θς) στην απόδοση της αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος, καθώς και στα τελικά προϊόντα της διεργασίας, τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs). Η εργαστηριακή μονάδα που κατασκευάστηκε για το σκοπό αυτό, η οποία και περιγράφηκε αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο, αποτελούνταν από το σύστημα υδρόλυσης και το σύστημα πάχυνσης. Το πειραματικό μέρος της εργασίας διήρκησε περίπου έξι μήνες, από το Σεπτέμβριο του 2015 έως το Μάρτιο του 2016. Για την τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα χρησιμοποιούνταν πρωτοβάθμια ιλύς από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (Κ.Ε.Λ.Ψ). Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικοί χρόνοι παραμονής στερεών (θς): 2, 4 και 5 ημερών. Έτσι, η λειτουργία του συστήματος χωρίστηκε σε τρεις φάσεις, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.1. Καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος, η θερμοκρασία του αντιδραστήρα ήταν αυτή του εξωτερικού περιβάλλοντος του εργαστηρίου.

Πίνακας 4.1 Χαρακτηριστικά των τριών φάσεων λειτουργίας

Φάση λειτουργίας	Περίοδος	Διάρκεια (Ημέρες)	Χρόνος παραμονής στερεών (Ημέρες)	Θερμοκρασία (°C)
1 ^η	28/09/2015-07/12/2015	70	4	21.4 ± 1.7
2 ^η	08/12/2015-22/01/2016	46	2	18.7 ± 2.2
3 ^η	23/01/2016-29/03/2016	67	5	21.2 ± 1.5

Αναλύσεις πραγματοποιούνταν στην πρωτοβάθμια ιλύ (είσοδος συστήματος), σε δείγμα του αντιδραστήρα υδρόλυσης (έξοδος συστήματος), καθώς και στο υπερκείμενο υγρό της πάχυνσης (στραγγίδια). Ο έλεγχος των συνθηκών λειτουργίας του συστήματος πραγματοποιούνταν καθημερινά, μέσω της μέτρησης της θερμοκρασίας, του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP). Οι παράμετροι που αναλύθηκαν για την αξιολόγηση της αναερόβιας υδρόλυσης είναι το ολικό και διαλυτό COD, τα ολικά και πτητικά στερεά (TS/VSS), τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά (TSS/VSS), το αμμωνιακό και ολικό Kjeldahl άζωτο (NH₄⁺-N/TKN) και τα πτητικά λιπαρά οξέα (οξικό, προπιονικό, ισοβουτυρικό και βουτυρικό). Παράλληλα, για κάθε φάση λειτουργίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch) για τον προσδιορισμό των διαφόρων κλασμάτων του οργανικού φορτίου (COD) και συγκεκριμένα χαρακτηρισμός των στραγγιδίων με τη μέθοδο της μέτρησης της ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR) και προσδιορισμός του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD με τη φυσικοχημική μέθοδο της κροκίδωσης.

Στο παρόν κεφάλαιο, αρχικά αναλύονται τα χαρακτηριστικά της εισερχόμενης στο σύστημα πρωτοβάθμιας ιλύος και, ύστερα, παρουσιάζονται αναλυτικά και σχολιάζονται τα

αποτελέσματα της εργαστηριακής προσομοίωσης του συστήματος αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος για καθεμία από τις τρεις διακριτές φάσεις λειτουργίας. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται σύγκριση μεταξύ των τριών φάσεων ως προς την απόδοση της αναερόβιας ζύμωσης, καθώς και με παλαιότερες εργαστηριακές μελέτες που έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. Τέλος, γίνεται μία εκτίμηση της αύξησης του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD με την εφαρμογή της αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος σε μία τυπική, για τα ελληνικά δεδομένα, εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων, χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

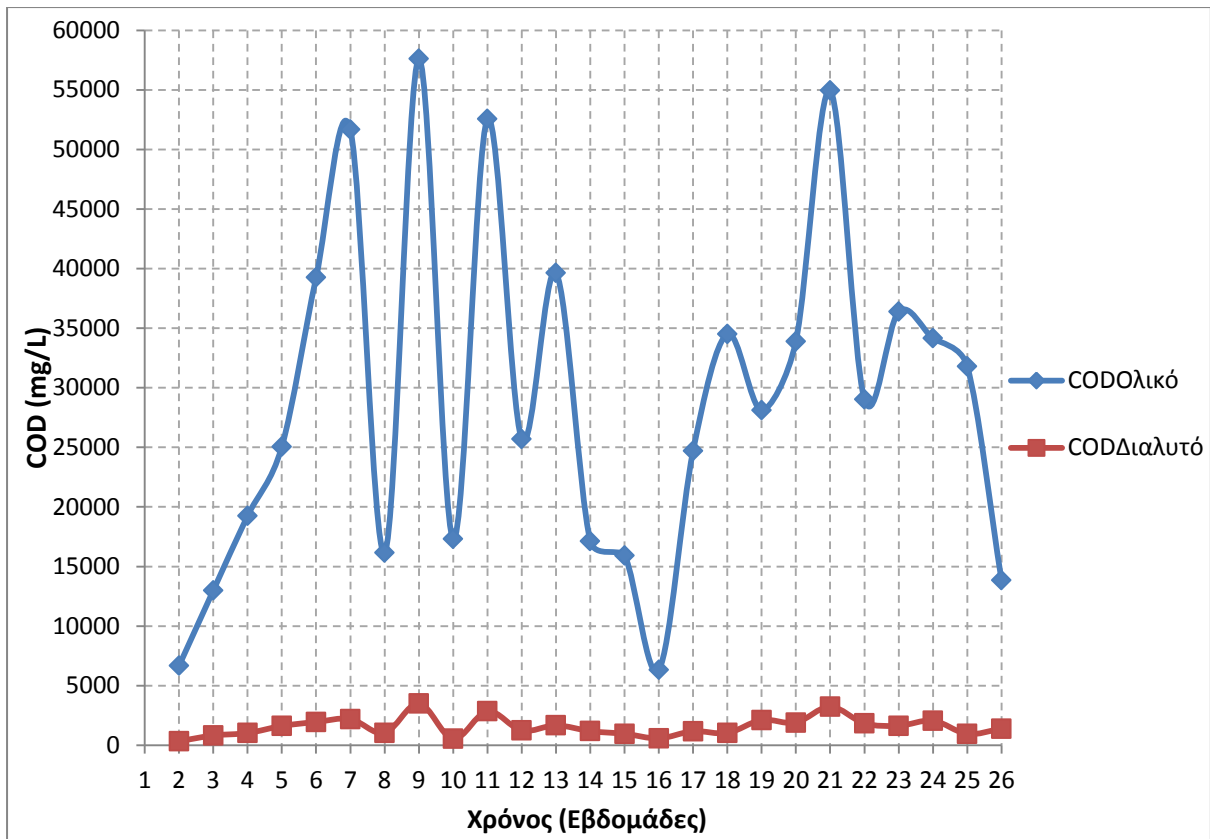
4.2 Χαρακτηριστικά εισερχόμενης πρωτοβάθμιας ιλύος

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα υδρόλυσης πραγματοποιούνταν καθημερινά με πρωτοβάθμια ιλύ που προερχόταν από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (Κ.Ε.Λ.Ψ) της ΕΥΔΑΠ στην Αττική. Μέσω της παρούσας πειραματικής εργασίας, συνολικής διάρκειας 183 ημερών, είναι εφικτή η εξαγωγή έγκυρων αποτελεσμάτων σχετικά με ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά της πρωτοβάθμιας ιλύος της εν λόγω εγκατάστασης. Από τις εργαστηριακές αναλύσεις των παραμέτρων της εισερχόμενης ιλύος, διαπιστώθηκε μια έντονη διακύμανση των συγκεντρώσεων, τόσο των ολικών και πτητικών στερεών και του ολικού και διαλυτού COD, όσο και του αμμωνιακού αζώτου. Οι διακυμάνσεις αυτές οφείλονται, αφενός στον τρόπο λειτουργίας της πρωτοβάθμιας καθίζησης της εγκατάστασης (π.χ. ελλιπής απομάκρυνση ιλύος από τον πυθμένα της δεξαμενής), αφετέρου στις πιθανές επιπτώσεις της μεταβολής των καιρικών συνθηκών στις διεργασίες επεξεργασίας. Εκτός αυτών, το δείγμα ιλύος, όγκου 20-30 L, προέκυπτε από στιγμιαία δειγματοληψία, γεγονός που το καθιστά λιγότερο αντιπροσωπευτικό. Μέσω στατιστικής επεξεργασίας μπορούμε να λάβουμε μία εκτίμηση του εύρους και της μέσης τιμής των συγκεντρώσεων του ολικού και διαλυτού COD, των ολικών και πτητικών στερεών και του αμμωνιακού αζώτου της εισερχόμενης στο σύστημα πρωτοβάθμιας ιλύος. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.

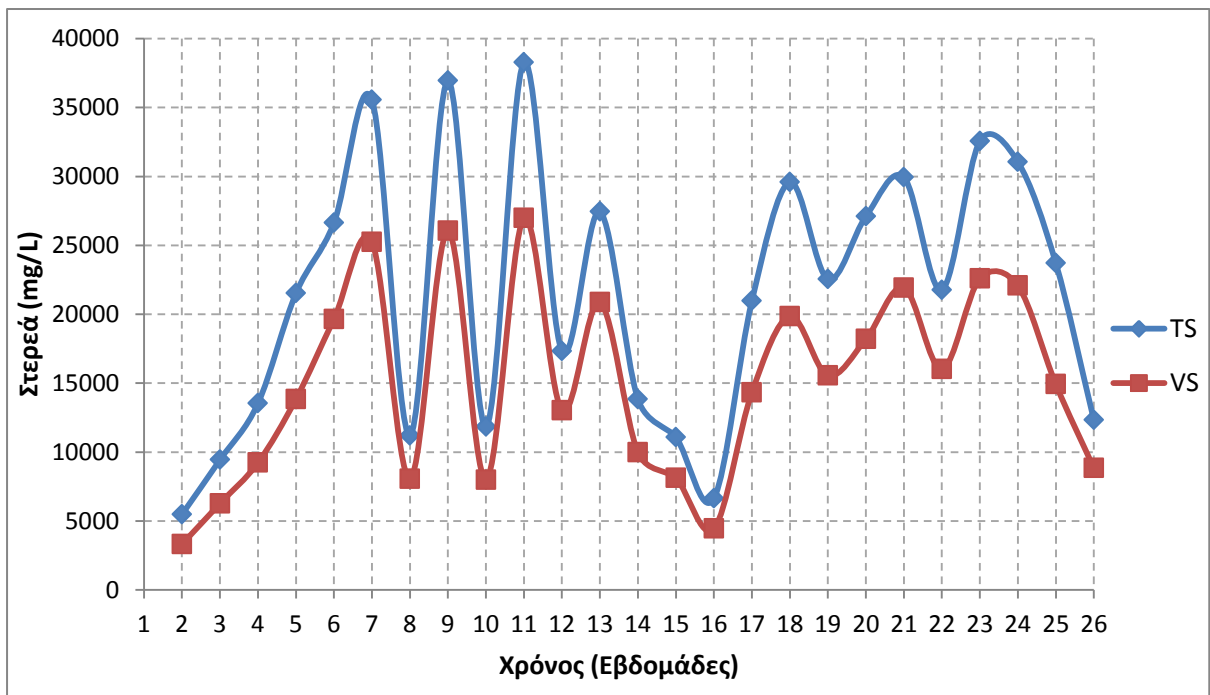
Πίνακας 4.2 Χαρακτηριστικά εισερχόμενης ιλύος

Παράμετρος	Εύρος τιμών (mg/L)	Μέση τιμή (mg/L)
COD _{Ολικό}	6320 - 57600	28982 ± 14685
COD _{Διαλυτό}	336 - 3505	1552 ± 808
TS	5482 - 38267	21530 ± 9834
VS	3322 - 26982	15096 ± 7036
NH ₄ ⁺ - N	54.8 - 170.9	111.1 ± 30.4

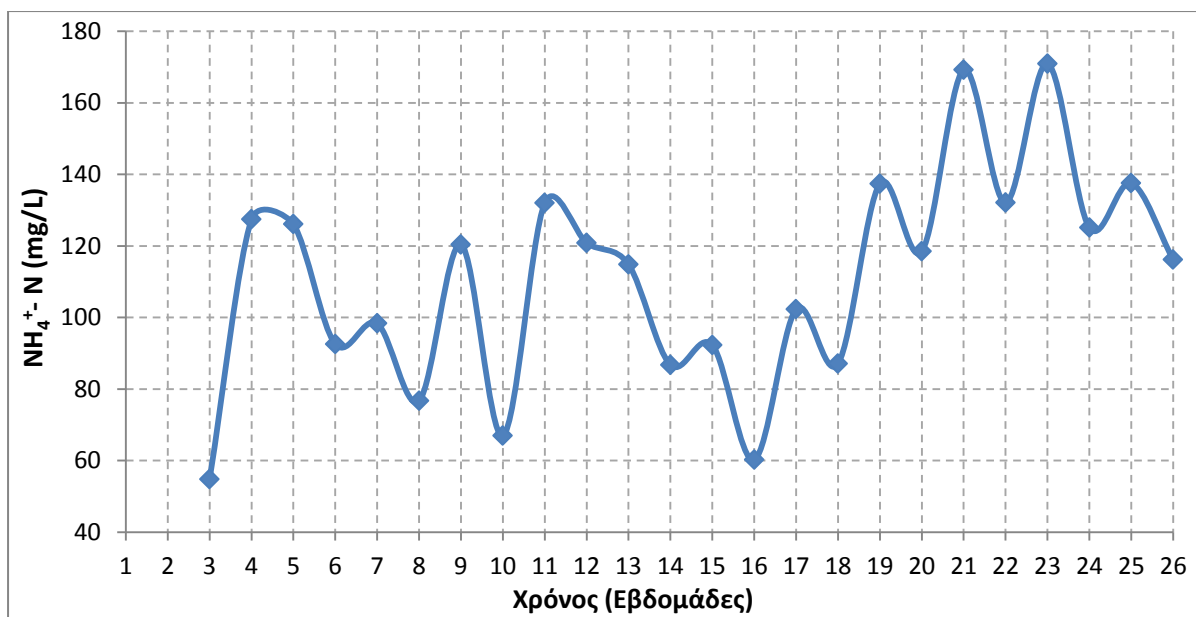
Η χρονική διακύμανση των παραμέτρων της εισερχόμενης πρωτοβάθμιας ιλύος καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων φαίνεται στα Διαγράμματα 4.1, 4.2 και 4.3 που ακολουθούν.



Διάγραμμα 4.1 Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού και διαλυτού COD της εισερχόμενης ιλύος



Διάγραμμα 4.2 Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των ολικών και πτητικών στερεών της εισερχόμενης ιλύος



Διάγραμμα 4.3 Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου της εισερχόμενης ιλύος

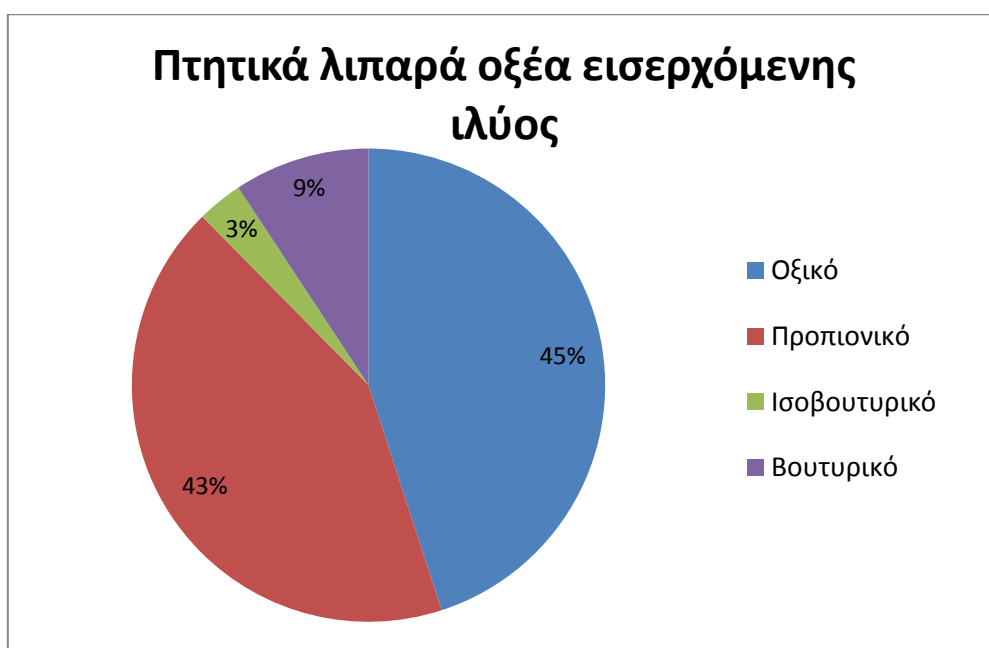
Σε αντίθεση με τις παραπάνω παραμέτρους, τα πτητικά λιπαρά οξέα παρουσιάζουν μία σταθερότητα στην κατανομή τους στην πρωτοβάθμια ιλύ. Στον Πίνακα 4.3 που ακολουθεί φαίνονται η μέση συγκέντρωση καθενός από τα οξικό, προπιονικό, ισοβουτυρικό και βουτυρικό οξύ, καθώς και η ποσοστιαία αναλογία τους, τόσο στο σύνολο των VFAs, όσο και στο διαλυτό COD της ιλύος.

Από τον πίνακα διαπιστώνεται η έντονη παρουσία των πτητικών λιπαρών οξέων στην πρωτοβάθμια ιλύ, σε ποσοστό 66-76% επί του συνολικού διαλυτού COD. Το γεγονός αυτό οφείλεται, κυρίως, στον τρόπο λειτουργίας της πρωτοβάθμιας καθίζησης, καθώς στην ιλύ που κατέφθανε στο εργαστήριο πιθανόν η διαδικασία της αναερόβιας ζύμωσης να είχε ήδη ξεκινήσει από τον πυθμένα της δεξαμενής, με αποτέλεσμα την παραγωγή VFAs. Βέβαια, όπως έχει αναλυθεί, η αυξημένη περιεκτικότητα της εισερχόμενης ιλύος σε πτητικά λιπαρά οξέα, οδηγεί και σε υψηλούς ρυθμούς οξεογένεσης.

Πίνακας 4.3 Πτητικά λιπαρά οξέα εισερχόμενης ιλύος

ΠΤΗΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ	ΕΙΣΟΔΟΣ
Οξικό (mg COD/L)	566
Προπιονικό (mg COD/L)	557
Ισοβουτυρικό (mg COD/L)	41
Βουτυρικό (mg COD/L)	135
Σύνολο VFAs (mg COD/L)	1299
Σύνολο VFAs/COD _s ^{Μετρ}	71.1%
COD _s ^{Μετρ} - COD _s ^{VFAs}	494
ΔCOD/COD _s ^{Μετρ}	28.9%
Οξικό/Σύνολο VFAs	45.0%
Προπιονικό/Σύνολο VFAs	42.6%
Ισοβουτυρικό/Σύνολο VFAs	3.1%
Βουτυρικό/Σύνολο VFAs	9.3%
Οξικό/COD _s ^{Μετρ}	31.7%
Προπιονικό/COD _s ^{Μετρ}	30.2%
Ισοβουτυρικό/COD _s ^{Μετρ}	2.2%
Βουτυρικό/COD _s ^{Μετρ}	7.0%

Στο Διάγραμμα 4.4 δίνεται η κατανομή καθενός από τα τέσσερα πτητικά λιπαρά οξέα που ανιχνεύτηκαν επί του συνόλου των VFAs της πρωτοβάθμιας ιλύος. Γίνεται εύκολα αντιληπτό, πως το οξύ που κυριαρχεί στην πρωτοβάθμια ιλύ είναι το οξικό, ακολουθεί με ελάχιστη διαφορά το προπιονικό, ύστερα το βουτυρικό και, τέλος, το ισοβουτυρικό οξύ.



Διάγραμμα 4.4 Κατανομή πτητικών λιπαρών οξέων στην εισερχόμενη ιλύ

4.3 Αποτελέσματα πρώτης φάσης λειτουργίας ($\theta_c = 4$ ημέρες)

Η πρώτη φάση λειτουργίας του συστήματος της αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος έλαβε χώρα από τις 28/09/2015 έως τις 07/12/2015, διήρκησε δηλαδή 70 ημέρες. Κατά τη φάση αυτή, ο εργαστηριακός χωνευτής λειτούργησε με χρόνο παραμονής στερεών 4 ημέρες και θερμοκρασία περιβάλλοντος (21.4 ± 1.7 °C). Οι δειγματοληψίες και η διεξαγωγή των αναλύσεων ξεκίνησαν μετά την επίτευξη σταθερών συνθηκών (steady - state), δηλαδή μετά την πάροδο χρονικού διαστήματος ίσο με 3 φορές το χρόνο παραμονής στερεών ($3 \times \theta_c = 12$ ημέρες).

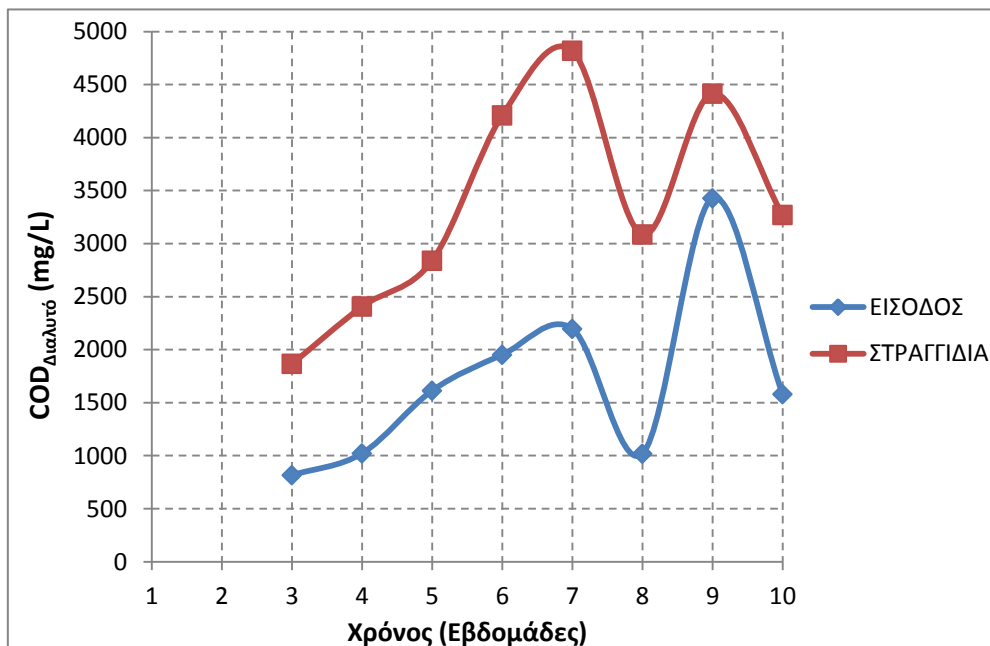
Οι τιμές των λειτουργικών παραμέτρων του συστήματος στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα υδρόλυσης, καθώς και στο υπερκείμενο υγρό (στραγγίδια) της πάχυνσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4 Λειτουργικές παράμετροι πρώτης φάσης

	Παράμετρος	Εύρος τιμών	Μέση τιμή
ΕΙΣΟΔΟΣ	pH	5.90 - 6.95	6.32 ± 0.25
	Θερμοκρασία (°C)	17.6 - 24.8	21.6 ± 1.6
	TS (mg/L)	8734 - 38995	20949 ± 10617
	VS (mg/L)	5739 - 26827	14613 ± 7691
	COD _{Ολικό} (mg/L)	12900 - 60100	29842 ± 16264
	COD _{Διαλυτό} (mg/L)	516 - 3660	1629 ± 955
	NH ₄ -N (mg/L)	67.0 - 127.4	101.2 ± 24.2
ΕΞΟΔΟΣ	pH	5.60 - 6.67	5.95 ± 0.25
	Θερμοκρασία (°C)	17.1 - 24.0	21.4 ± 1.7
	Redox (mV)	(-287) - (-158)	-206 ± 26
	TS (mg/l)	9451 - 30786	17159 ± 6557
	VS (mg/l)	5938 - 22499	12810 ± 4933
	COD _{Ολικό} (mg/L)	13570 - 45750	28033 ± 10255
	COD _{Διαλυτό} (mg/L)	1845 - 5040	3330 ± 1017
ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ	TS (mg/l)	2204 - 4390	3128 ± 788
	VS (mg/l)	866 - 2523	1566 ± 558
	TSS (mg/l)	213 - 1663	776 ± 435
	VSS (mg/l)	200 - 1400	696 ± 385
	COD _{Ολικό} (mg/L)	2400 - 7060	4531 ± 1600
	COD _{Διαλυτό} (mg/L)	1810 - 5100	3331 ± 1099
	NH ₄ -N (mg/L)	187.7 - 329.7	233.2 ± 50.1
	TKN (mg/L)	225.9 - 398.4	317.8 ± 62.8

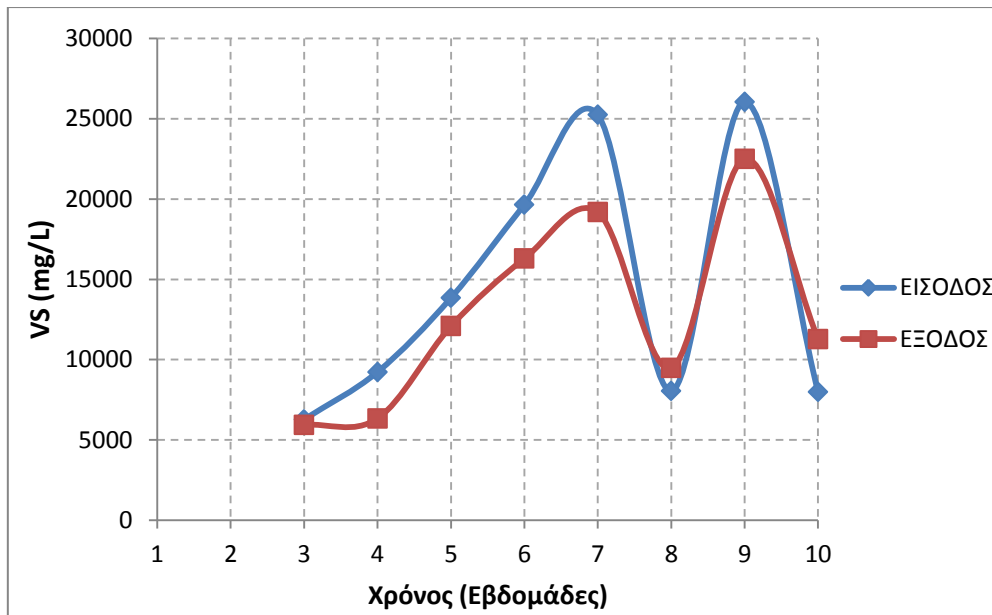
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται συγκριτικά ορισμένες βασικές παράμετροι λειτουργίας, συγκεκριμένα το διαλυτό COD, τα πτητικά στερεά και το αμμωνιακό άζωτο, στην είσοδο σε σχέση με την έξοδο του αντιδραστήρα υδρόλυσης ή τα στραγγίδια της πάχυνσης.

Από το Διάγραμμα 4.5 φαίνεται η συγκέντρωση του διαλυτού COD των στραγγιδίων, καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας, να είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση της εισόδου. Η αύξηση αυτή παρατηρείται λόγω των διεργασιών της υδρόλυσης και της οξειγένεσης, κατά τις οποίες οι σύνθετες μεγαλομοριακές οργανικές ενώσεις διαλυτοποιούνται σε απλούστερες και, στη συνέχεια, οξειδώνονται σε πτητικά λιπαρά οξέα, την κύρια μορφή εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα.



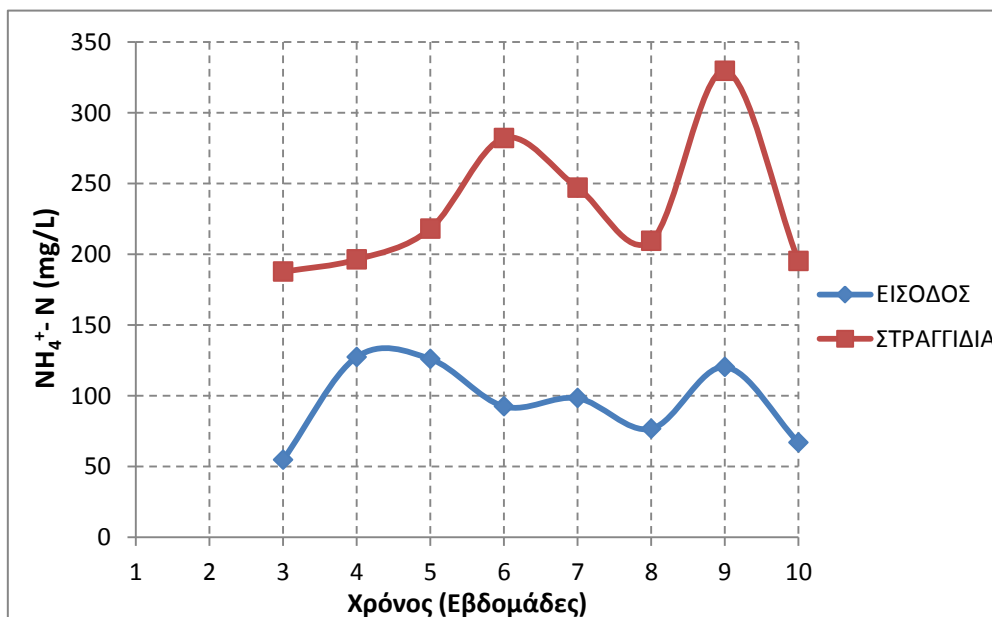
Διάγραμμα 4.5 Συγκέντρωση διαλυτού COD στην είσοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 4 ημέρες

Στο Διάγραμμα 4.6 παρατηρείται, όπως είναι αναμενόμενο, η συγκέντρωση των πτητικών στερεών της εξόδου να κυμαίνεται στα ίδια περίπου, ή ελάχιστα χαμηλότερα, επίπεδα με την είσοδο. Σε αντίθεση με την αναερόβια χώνευση της ιλύος, όπου η μείωση των οργανικών στερεών, λόγω της παραγωγής μεθανίου, μπορεί να φτάσει το 50%, κατά την υδρόλυση της ιλύος δεν πραγματοποιείται καταστροφή οργανικού φορτίου, παρά μόνο απλοποίησή του σε μικρότερου μοριακού βάρους ενώσεις και διαλυτοποίησή του. Ωστόσο, η μείωση των οργανικών στερεών που παρατηρείται, μπορεί να αποδοθεί στη βιοαποδόμηση ορισμένων διαλυτών ενώσεων σε αέριο υδρογόνο κατά τη φάση της οξειγένεσης, το οποίο, όμως, παράγεται σε μικρές ποσότητες. Τέλος, το γεγονός πως κατά την 8^η και 10^η εβδομάδα η συγκέντρωση στην έξοδο είναι μεγαλύτερη από ότι στην είσοδο, πιθανόν οφείλεται σε σφάλμα μέτρησης.



Διάγραμμα 4.6 Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 4 ημέρες

Από το Διάγραμμα 4.7 διαπιστώνεται ότι η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου των στραγγιδίων είναι υψηλότερη σε σχέση με την είσοδο του συστήματος, γεγονός που οφείλεται στην υδρόλυση των πρωτεϊνών. Συγκεκριμένα, κατά την υδρόλυση του οργανικού υλικού υπό αναερόβιες συνθήκες πραγματοποιείται έκλυση αζώτου, καθώς οι σωματιδιακές πρωτεΐνες υφίστανται αμμωνιοποίηση που μετατρέπει όλο το άζωτο των πρωτεϊνών σε αμμωνιακό άζωτο. Επιπροσθέτως, από τις αναλύσεις ολικού Kjeldahl αζώτου (TKN) προκύπτει πως το αμμωνιακό άζωτο αποτελεί το μεγαλύτερο τμήμα, συγκεκριμένα το 79.6%, του TKN των στραγγιδίων, με το οργανικό άζωτο να καταλαμβάνει το υπόλοιπο 20.4%.



Διάγραμμα 4.7 Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 4 ημέρες

Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs)

Για την πλήρη αξιολόγηση της απόδοσης της αναερόβιας υδρόλυσης της ιλύος, έγινε ανίχνευση των εξής πτητικών λιπαρών οξέων: οξικό, προπιονικό, ισοβουτυρικό και βουτυρικό. Τα οξέα αυτά επιλέχθηκαν, καθώς αποτελούν τα κυριότερα προϊόντα της υδρόλυσης, ενώ είναι και τα οξέα που, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, προτιμούνται από τα βακτήρια κατά τις βιολογικές διεργασίες απομάκρυνσης θρεπτικών.

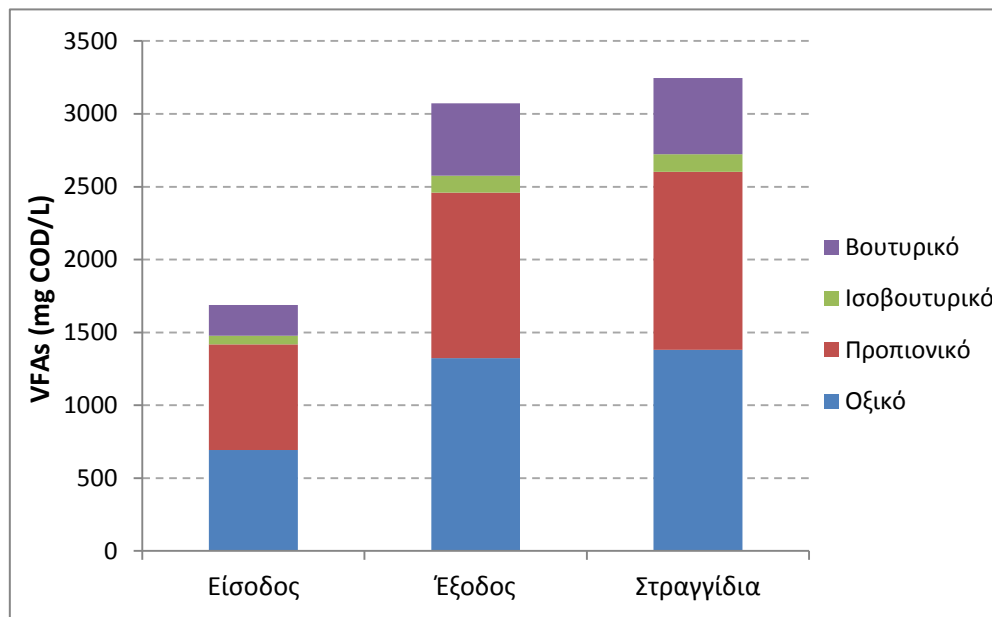
Στο πλαίσιο της παρούσας ανάλυσης, θεωρείται ότι τα τέσσερα παραπάνω πτητικά λιπαρά οξέα αποτελούν το σύνολο των VFAs των δειγμάτων που αναλύθηκαν. Επίσης, προκειμένου οι συγκεντρώσεις των οξέων να μετατραπούν από μονάδες mg/L πτητικού οξέος σε όρους COD, πολλαπλασιάζονται με τους συντελεστές 1.07, 1.51, 1.82 και 1.82 για το οξικό, το προπιονικό, το ισοβουτυρικό και το βουτυρικό οξύ, αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 4.5 φαίνονται η μέση συγκέντρωση καθενός από τα παραπάνω οξέα, καθώς και η ποσοστιαία συμβολή τους, τόσο στο σύνολο των VFAs, όσο και στο διαλυτό COD στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος. Κύριο προϊόν της υδρόλυσης είναι το οξικό οξύ σε ποσοστό $43.5 \pm 2.9\%$ επί του συνόλου των VFAs, ακολουθούν το προπιονικό οξύ $36.6 \pm 3.4\%$, το βουτυρικό οξύ $16 \pm 1.7\%$ και το ισοβουτυρικό οξύ $3.9 \pm 0.5\%$, όπως διαπιστώνεται από τον παραπάνω πίνακα.

Πίνακας 4.5 Πτητικά λιπαρά οξέα κατά την πρώτη φάση λειτουργίας

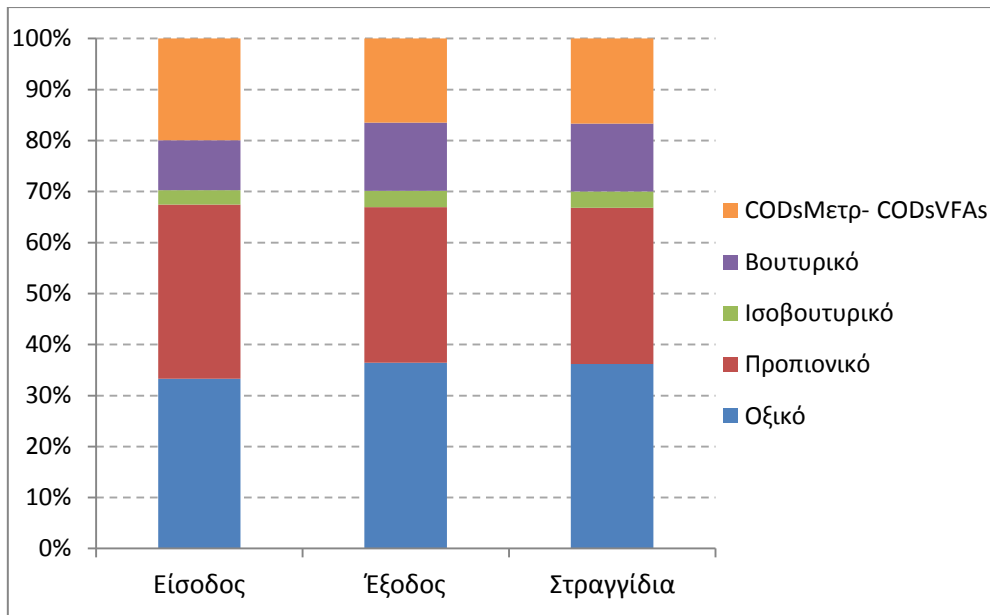
ΠΗΤΗΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ	ΕΙΣΟΔΟΣ	ΕΞΟΔΟΣ	ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ
Οξικό (mg COD/L)	693	1323	1381
Προπιονικό (mg COD/L)	724	1136	1222
Ισοβουτυρικό (mg COD/L)	60	117	121
Βουτυρικό (mg COD/L)	212	498	522
Σύνολο VFAs (mg COD/L)	1689	3073	3246
Σύνολο VFAs/COD_s^{Μετρ}	80.1%	82.7%	82.3%
COD_s^{Μετρ} - COD_s^{VFAs}	441	617	639
ΔCOD/COD_s^{Μετρ}	19.9%	17.3%	17.7%
Οξικό/Σύνολο VFAs	41.5%	43.7%	43.4%
Προπιονικό/Σύνολο VFAs	42.7%	36.4%	36.8%
Ισοβουτυρικό/Σύνολο VFAs	3.5%	3.9%	3.9%
Βουτυρικό/Σύνολο VFAs	12.3%	16.0%	15.9%
Οξικό/COD_s^{Μετρ}	33.3%	36.1%	36.3%
Προπιονικό/COD_s^{Μετρ}	34.2%	29.2%	29.7%
Ισοβουτυρικό/COD_s^{Μετρ}	2.8%	3.2%	3.2%
Βουτυρικό/COD_s^{Μετρ}	9.8%	13.2%	13.3%

Στο Διάγραμμα 4.8 που ακολουθεί παρουσιάζεται η κλασματοποίηση των πτητικών λιπαρών οξέων στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος, όπου παρατηρείται η αύξηση του εκάστοτε οξέος από την είσοδο στην έξοδο του αντιδραστήρα υδρόλυσης και η ελάχιστη αύξησή τους κατά τη διάρκεια της πάχυνσης. Η μικρή αυτή αύξηση, μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός, πως κατά την παραμονή της ιλύος στον ογκομετρικό κύλινδρο για 24 ώρες, προκειμένου να επιτευχθεί η πάχυνση, οι διεργασίες της υδρόλυσης και οξεογένεσης πιθανόν να συνεχίζονται.



Διάγραμμα 4.8 Κατανομή πτητικών λιπαρών οξέων στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 4 ημέρες

Στο Διάγραμμα 4.9 που ακολουθεί, φαίνεται η ποσοστιαία αναλογία των τεσσάρων οξέων επί του συνολικού διαλυτού COD, η οποία κυμαίνεται μεταξύ $36.2 \pm 4.2\%$ για το οξικό, $29.5 \pm 4.4\%$ για το προπιονικό, $13.2 \pm 2.5\%$ για το βουτυρικό και $3.2 \pm 0.5\%$ για το ισοβουτυρικό. Το υπόλοιπο τμήμα του διαλυτού COD ($17.5 \pm 9.0\%$) αποτελείται από διάφορες άλλες ουσίες που παράγονται κατά την αναερόβια ζύμωση, π.χ. αλκοόλες, από το αδρανές (μη βιοδιασπάσιμο) κλάσμα, καθώς και από πτητικά οξέα ή άλλες εύκολα βιοδιασπάσιμες ενώσεις που δεν ανιχνεύτηκαν. Διαπιστώνεται, επομένως, πως το μεγαλύτερο τμήμα του διαλυτού COD, της τάξης του 82%, αποτελείται από πτητικά λιπαρά οξέα.

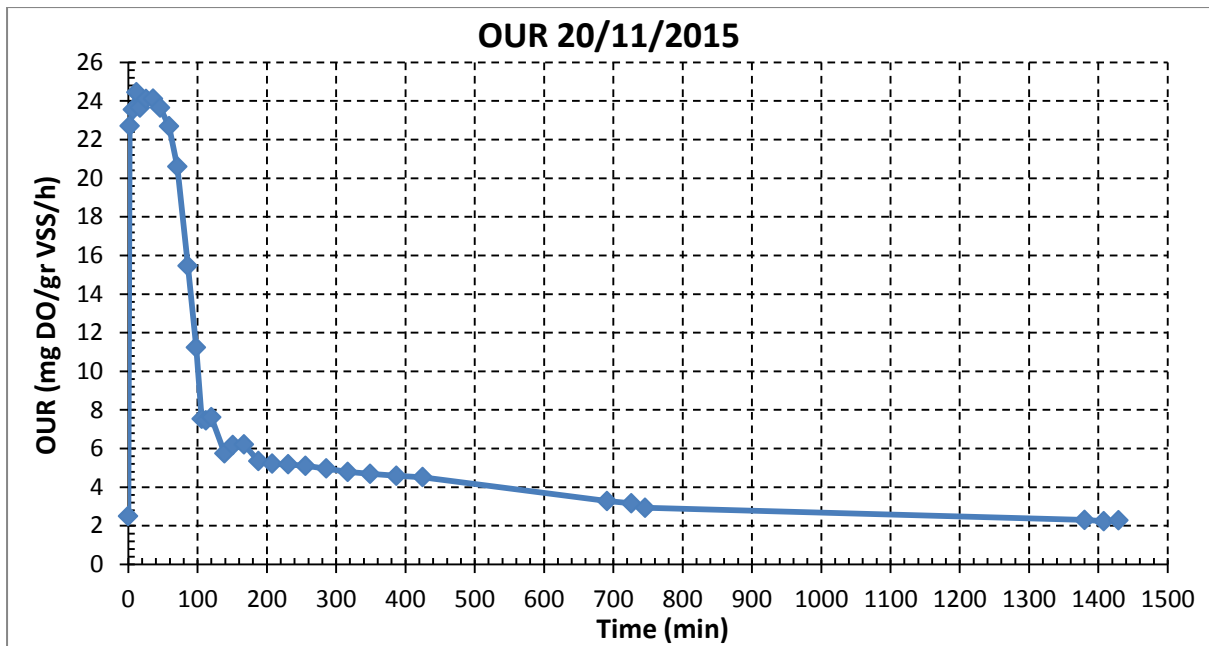


Διάγραμμα 4.9 Ποσοστιαία συμβολή των πτητικών λιπαρών οξέων στο διαλυτό COD στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 4 ημέρες

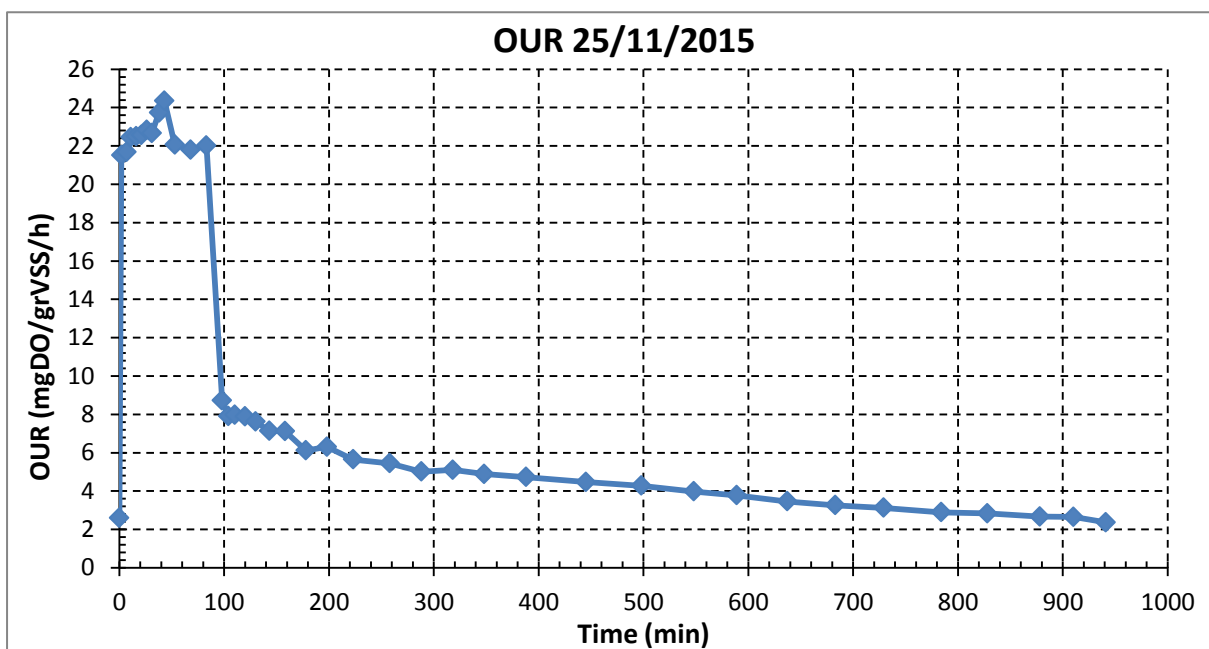
Πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch) για τον προσδιορισμό των κλασμάτων του οργανικού φορτίου στα στραγγίδια της πάχυνσης

Στο πλαίσιο της παρακολούθησης της απόδοσης του συστήματος αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ίλύος, διενεργήθηκε και μία σειρά πειραμάτων ασυνεχούς λειτουργίας (Batch) (δύο για κάθε φάση λειτουργίας), με σκοπό τον προσδιορισμό των διαφόρων κλασμάτων του οργανικού φορτίου (COD) στο υπερκείμενο υγρό (στραγγίδια) της πάχυνσης, το οποίο και αποτελεί το τελικό προϊόν του συνολικού συστήματος υδρόλυσης και πάχυνσης.

Κατά την πρώτη φάση λειτουργίας πραγματοποιήθηκαν δύο χαρακτηρισμοί των στραγγιδίων, στις 20/11/2015 και στις 25/11/2015 με τη μέθοδο μέτρησης της ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR). Για τα στραγγίδια 25/11/2015 εκτελέστηκε, επιπροσθέτως, πείραμα για τον προσδιορισμό του πραγματικά διαλυτού COD με τη φυσικοχημική μέθοδο της κροκίδωσης. Στα Διάγραμματα 4.10 και 4.11 παρουσιάζονται οι υπολογιζόμενες τιμές της ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR) ανά χρονική στιγμή μέτρησης.



Διάγραμμα 4.10 Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου των στραγγιδίων 20/11/2015 με μετρήσεις ταχύτητας αποξυγόνωσης



Διάγραμμα 4.11 Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου των στραγγιδίων 25/11/2015 με μετρήσεις ταχύτητας αποξυγόνωσης

Τα τελικά αποτελέσματα υπολογισμού του εύκολα και δύσκολα βιοδιασπάσιμου κλάσματος, καθώς και του αδρανούς διαλυτού και σωματιδιακού, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6. Παρατηρώντας τον πίνακα, διαπιστώνεται ότι το 49-57% του ολικού COD των στραγγιδίων αποτελείται από εύκολα βιοδιασπώμενες ενώσεις, ποσοστό που θεωρείται αρκετά υψηλό. Ακόμη, το ποσοστό του εύκολα βιοδιασπάσιμου κλάσματος στο διαλυτό COD κυμαίνεται μεταξύ 72 - 88%, γεγονός που επαληθεύεται και από τις μετρήσεις των VFAs, οι οποίες

υπέδειξαν πως το μεγαλύτερο τμήμα του διαλυτού COD, της τάξης του 82%, αποτελείται από πτητικά λιπαρά οξέα.

Πίνακας 4.6 Αποτελέσματα χαρακτηρισμών στραγγιδίων κατά την πρώτη φάση λειτουργίας

Κλάσμα	Στραγγίδια 20/11/2015		Στραγγίδια 25/11/2015	
	% Ολικού COD	% Διαλυτού COD	% Ολικού COD	% Διαλυτού COD
Εύκολα βιοδιασπάσιμο	57.1	88.5	48.8	72.1
Δύσκολα βιοδιασπάσιμο	40.6		49.1	
Αδρανές διαλυτό	0.9	1.4	1.0	1.5
Αδρανές σωματιδιακό	1.4		1.2	
Ολικό COD (mg/L)	5140		3400	
Διαλυτό COD (mg/L)	3320		2300	

Από την εφαρμογή της μεθόδου κροκίδωσης, το εύκολα βιοδιασπάσιμο COD των στραγγιδίων 25/11/2015 υπολογίστηκε ίσο με το 84% του συνολικού διαλυτού COD, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.7, ποσοστό που συμφωνεί με τα αποτελέσματα των αναλύσεων VFAs και των πειραμάτων OUR.

Πίνακας 4.7 Αποτελέσματα μεθόδου κροκίδωσης στα στραγγίδια 25/11/2015

Εύκολα βιοδιασπάσιμο COD	Συγκέντρωση (mg/L)	% Διαλυτού COD
Στραγγίδια 25/11/2015	1923	83.6

Υπολογισμός απόδοσης συστήματος

Για την αξιολόγηση της απόδοσης της αναερόβιας ζύμωσης της πρωτοβάθμιας ύλης, συγκρίνονται οι τιμές των παραμέτρων μεταξύ της εισόδου του συστήματος και των στραγγιδίων της πάχυνσης. Χρησιμοποιήθηκαν οι εξής εξισώσεις:

$$\text{Ποσοτικοποίηση Υδρόλυσης (ως προς πτητικά στερεά εισόδου)} = \frac{mg \text{ COD}_{\text{διαλυτό στραγγίδια}} - mg \text{ COD}_{\text{διαλυτό εισόδου}}}{gr \text{ VS}_{\text{είσοδος}}} \quad (4.1)$$

$$\text{Ποσοτικοποίηση Υδρόλυσης (ως προς σωματιδιακό COD εισόδου)} = \frac{mg \text{ COD}_{\text{διαλυτό στραγγίδια}} - mg \text{ COD}_{\text{διαλυτό εισόδου}}}{mg \text{ COD}_{\text{ολικό εισόδου}} - mg \text{ COD}_{\text{διαλυτό εισόδου}}} \quad (4.2)$$

$$\text{Ποσοτικοποίηση Οξεογένεσης} = \frac{mg \text{ COD}_{\text{VFAs στραγγίδια}} - mg \text{ COD}_{\text{VFAs εισόδου}}}{gr \text{ VS}_{\text{είσοδος}}} \quad (4.3)$$

$$\text{Αμμωνιοποίηση (Υδρόλυση πρωτεϊνών)} = \frac{mg \text{ NH}_4^+ - N_{\text{στραγγίδια}} - mg \text{ NH}_4^+ - N_{\text{είσοδος}}}{gr \text{ VS}_{\text{είσοδος}}} \quad (4.4)$$

Οι τιμές των παραπάνω όρων εξήχθησαν χρησιμοποιώντας τη μέση τιμή κάθε παραμέτρου και παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8.

Πίνακας 4.8 Απόδοση συστήματος κατά την πρώτη φάση λειτουργίας

Απόδοση Υδρόλυσης (mg ΔCOD_s / gr VS_{in})	117.4
Απόδοση Υδρόλυσης % (mg ΔCOD_s / mg $\text{COD}_{\Sigma\text{OM } in}$)	6.3
Απόδοση Οξεογένεσης (mg $\Delta\text{COD}_{\text{VFAs}}$ / gr VS_{in})	106.5
Αμμωνιοποίηση (mg $\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$ / gr VS_{in})	9.0

4.4 Αποτελέσματα δεύτερης φάσης λειτουργίας ($\theta_c = 2$ ημέρες)

Η δεύτερη φάση λειτουργίας του συστήματος της αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ύλους έλαβε χώρα από τις 08/12/2015 έως τις 22/01/2016, διήρκεσε δηλαδή 46 ημέρες. Κατά τη φάση αυτή, ο εργαστηριακός χωνευτής λειτούργησε με χρόνο παραμονής στερεών 2 ημέρες και θερμοκρασία περιβάλλοντος (18.7 ± 2.2 °C). Οι δειγματοληψίες και η διεξαγωγή των αναλύσεων ξεκίνησαν μετά την επίτευξη σταθερών συνθηκών (steady - state), δηλαδή μετά την πάροδο χρονικού διαστήματος ίσο με 3 φορές το χρόνο παραμονής στερεών ($3 \times \theta_c = 6$ ημέρες).

Οι τιμές των λειτουργικών παραμέτρων του συστήματος στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα, καθώς και στο υπερκείμενο υγρό (στραγγίδια) της πάχυνσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.9.

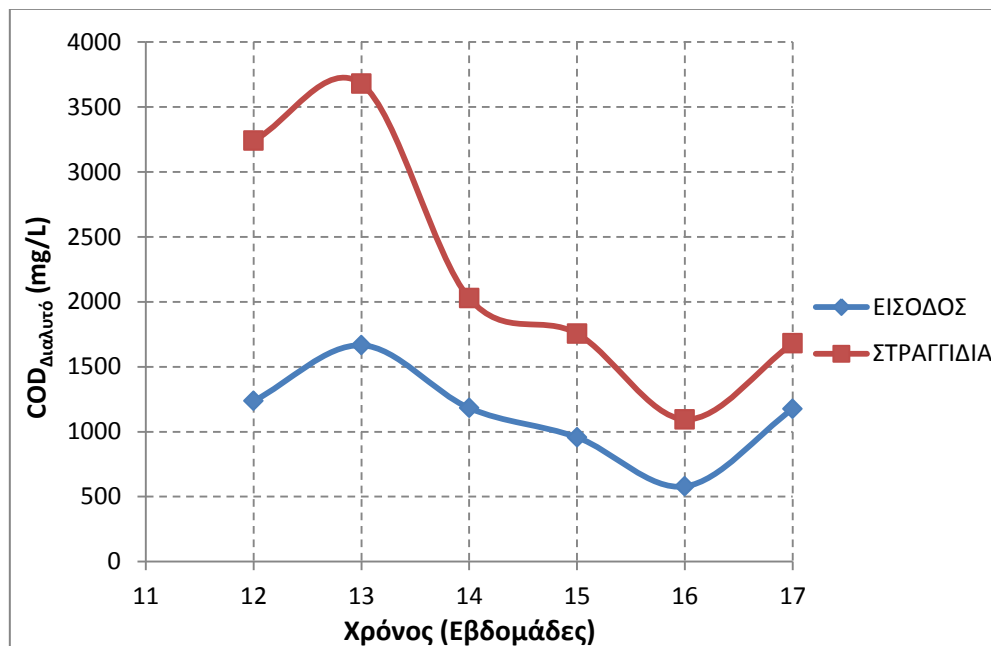
Πίνακας 4.9 Λειτουργικές παράμετροι δεύτερης φάσης

	Παράμετρος	Εύρος τιμών	Μέση τιμή
ΕΙΣΟΔΟΣ	pH	6.18 - 6.88	6.55 ± 0.20
	Θερμοκρασία (°C)	15.7 - 21.4	18.4 ± 1.7
	TS (mg/L)	6361 - 38978	19367 ± 10312
	VS (mg/L)	4187 - 27185	13967 ± 7432
	$\text{COD}_{\text{ολικό}}$ (mg/L)	6100 - 58300	25996 ± 15208
	$\text{COD}_{\text{διαλυτό}}$ (mg/L)	494 - 3250	1378 ± 735
	$\text{NH}_4 - \text{N}$ (mg/L)	60.2 - 132.0	101.3 ± 24.1
ΕΞΟΔΟΣ	pH	5.95 - 6.60	6.21 ± 0.20
	Θερμοκρασία (°C)	14.6 - 22.0	18.7 ± 2.2
	Redox (mV)	(-244) - (-164)	-198 ± 18
	TS (mg/l)	6760 - 37564	17629 ± 8819
	VS (mg/l)	4551 - 26702	12902 ± 6498
	$\text{COD}_{\text{ολικό}}$ (mg/L)	6540 - 49900	23537 ± 12841
	$\text{COD}_{\text{διαλυτό}}$ (mg/L)	997 - 5100	2391 ± 1205

ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ	TS (mg/l)	1864 - 5368	2855 ± 1049
	VS (mg/l)	673 - 3234	1549 ± 756
	TSS (mg/l)	340 - 1575	914 ± 417
	VSS (mg/l)	300 - 1425	783 ± 373
	COD _{Ολικό} (mg/L)	1565 - 8010	3939 ± 1928
	COD _{Διαλυτό} (mg/L)	1030 - 5500	2564 ± 1317
	NH ₄ -N (mg/L)	96.7 - 438.4	201.0 ± 114.0
	TKN (mg/L)	132.4 - 492.8	276.6 ± 118.2

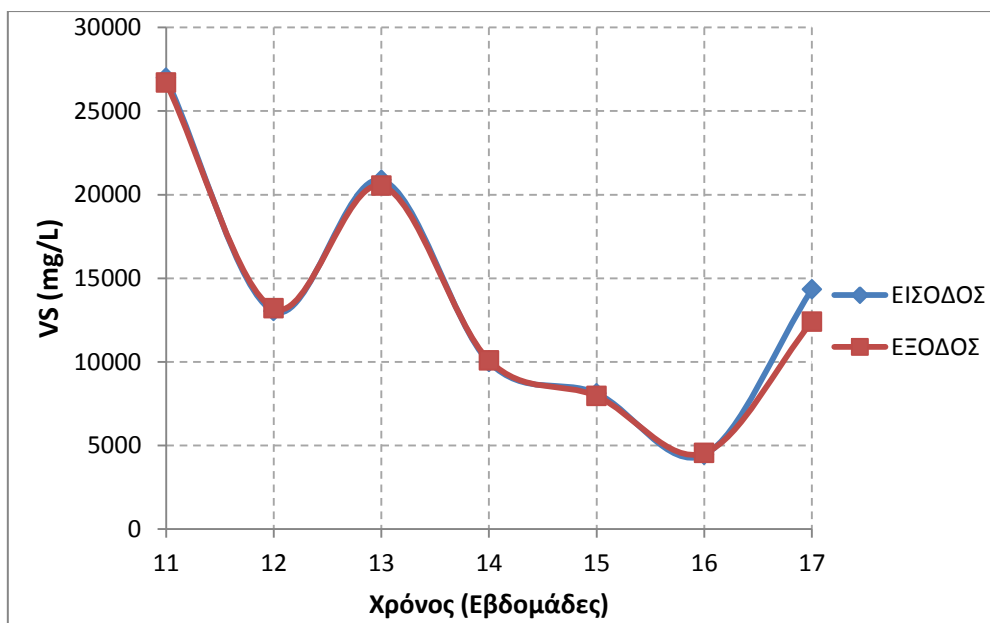
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται συγκριτικά οι βασικές παράμετροι λειτουργίας, συγκεκριμένα το διαλυτό COD, τα πτητικά στερεά και το αμμωνιακό άζωτο, στην είσοδο σε σχέση με την έξοδο του αντιδραστήρα υδρόλυσης ή τα στραγγίδια της πάχυνσης.

Από το Διάγραμμα 4.12 φαίνεται η συγκέντρωση του διαλυτού COD των στραγγιδίων, καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας, να είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση της εισόδου, φαινόμενο που αποδίδεται στις διεργασίες της υδρόλυσης και οξεογένεσης, όπως αναλύθηκε και προηγουμένως.



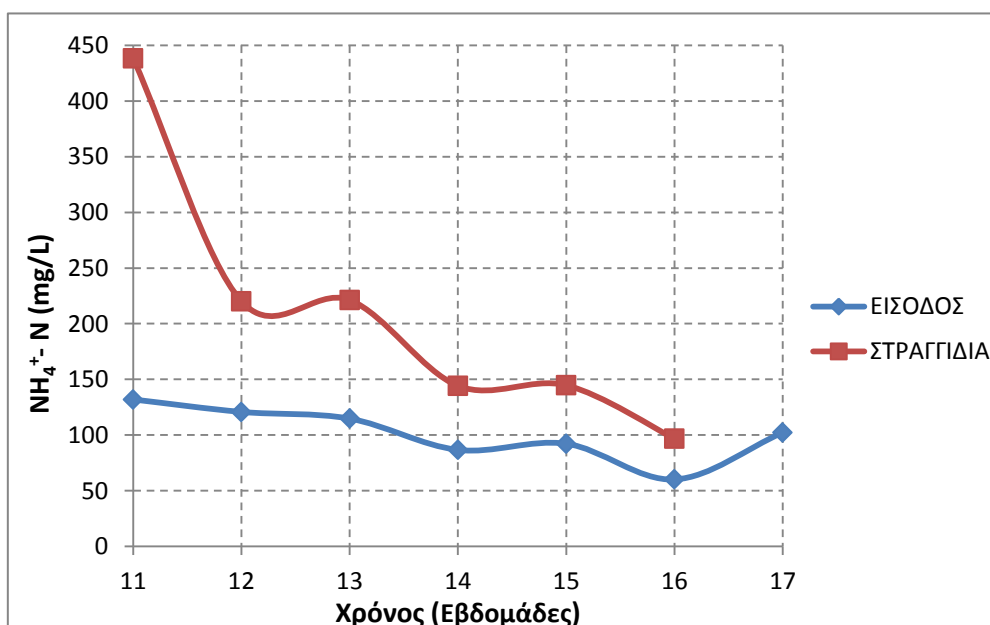
Διάγραμμα 4.12 Συγκέντρωση διαλυτού COD στην είσοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 2 ημέρες

Στο Διάγραμμα 4.13 παρατηρείται, όπως είναι αναμενόμενο, πως η συγκέντρωση των πτητικών στερεών της εξόδου κυμαίνεται στα ίδια περίπου επίπεδα με την είσοδο, καθότι κατά την αναερόβια υδρόλυση της ιλύος παρεμποδίζεται το στάδιο της μεθανογένεσης και, επομένως, η καταστροφή οργανικού φορτίου.



Διάγραμμα 4.13 Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 2 ημέρες

Από το Διάγραμμα 4.14 διαπιστώνεται ότι η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου των στραγγιδίων είναι υψηλότερη σε σχέση με την είσοδο του συστήματος, γεγονός που οφείλεται στην υδρόλυση των πρωτεϊνών. Επιπροσθέτως, από τις αναλύσεις ολικού Kjeldahl αζώτου (TKN) προκύπτει πως το αμμωνιακό άζωτο αποτελεί το μεγαλύτερο τμήμα, συγκεκριμένα το 70.8%, του TKN των στραγγιδίων, με το οργανικό άζωτο να καταλαμβάνει το υπόλοιπο 29.2%.



Διάγραμμα 4.14 Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 2 ημέρες

Πτητικά Λιπαρά Οξέα

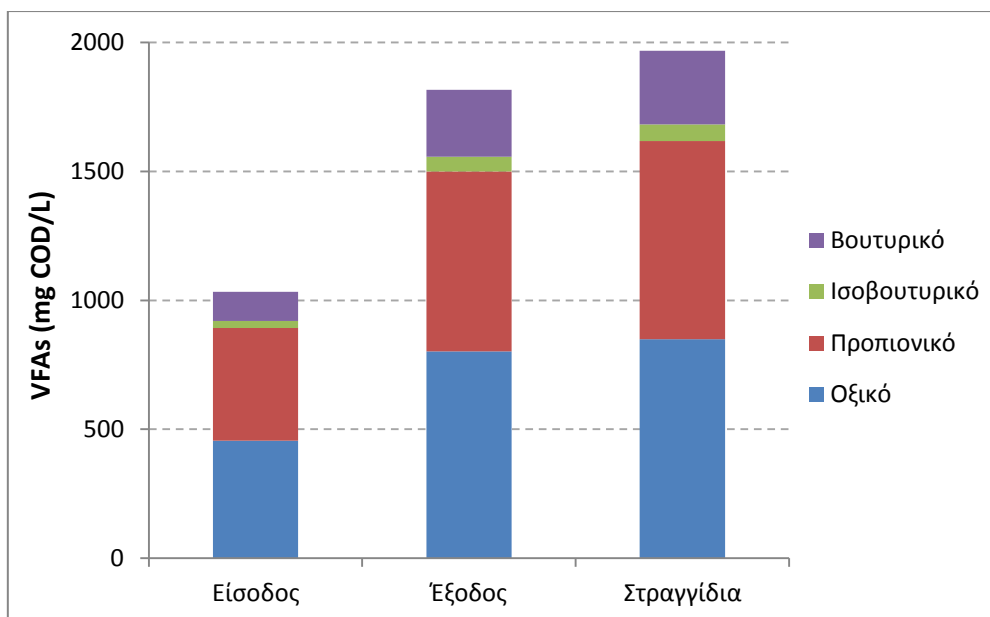
Για την πλήρη αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος, έγινε ανίχνευση των εξής πτητικών λιπαρών οξέων: οξικό, προπιονικό, ισοβουτυρικό και βουτυρικό, τα οποία και θεωρείται πως αποτελούν το σύνολο των VFAs.

Στον Πίνακα 4.10 φαίνονται η μέση συγκέντρωση, σε όρους COD, καθενός από τα τέσσερα παραπάνω οξέα, καθώς και η ποσοστιαία συμβολή τους, τόσο στο σύνολο των VFAs, όσο και στο διαλυτό COD στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 2 ημέρες. Κύριο προϊόν της υδρόλυσης είναι το οξικό οξύ σε ποσοστό $45.9 \pm 7.2\%$ επί του συνόλου των VFAs, ακολουθούν το προπιονικό οξύ $37.2 \pm 6.1\%$, το βουτυρικό οξύ $13.5 \pm 2.3\%$ και το ισοβουτυρικό οξύ $3.3 \pm 0.4\%$, όπως διαπιστώνεται και από τον παραπάνω πίνακα.

Πίνακας 4.10 Πτητικά λιπαρά οξέα κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας

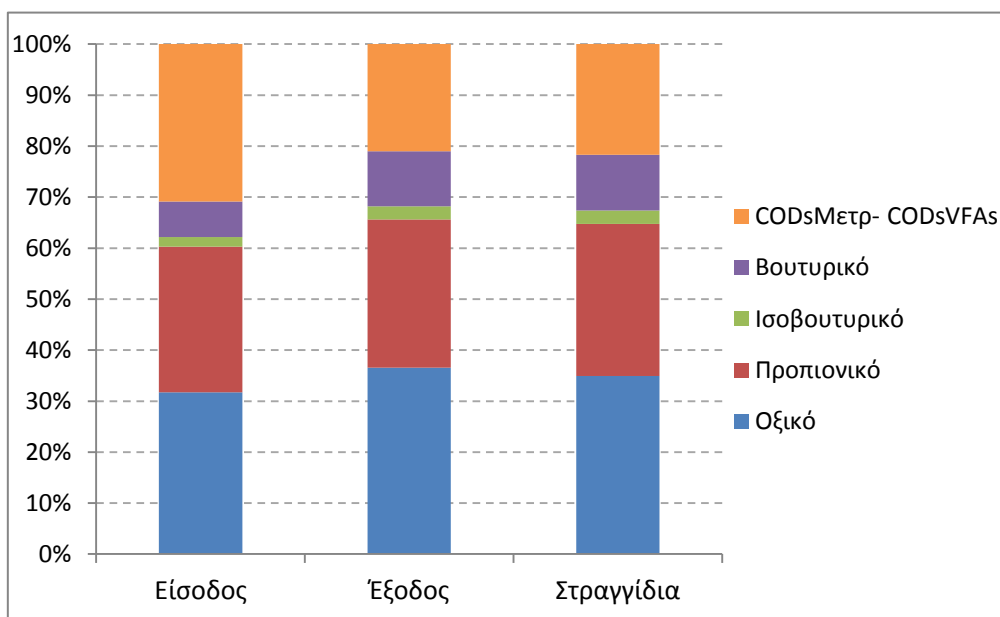
ΠΗΤΗΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ	ΕΙΣΟΔΟΣ	ΕΞΟΔΟΣ	ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ
Οξικό (mg COD/L)	455	803	849
Προπιονικό (mg COD/L)	438	697	769
Ισοβουτυρικό (mg COD/L)	28	57	64
Βουτυρικό (mg COD/L)	113	260	286
Σύνολο VFAs (mg COD/L)	1034	1816	1969
Σύνολο VFAs/COD_s^{Μετρ}	69.1%	79.0%	78.3%
COD_s^{Μετρ} - COD_s^{VFAs}	412	438	398
ΔCOD/COD_s^{Μετρ}	30.9%	21.0%	21.7%
Οξικό/Σύνολο VFAs	46.5%	46.1%	45.7%
Προπιονικό/Σύνολο VFAs	41.1%	37.1%	37.3%
Ισοβουτυρικό/Σύνολο VFAs	2.8%	3.3%	3.4%
Βουτυρικό/Σύνολο VFAs	9.6%	13.5%	13.6%
Οξικό/COD_s^{Μετρ}	31.7%	36.6%	34.9%
Προπιονικό/COD_s^{Μετρ}	28.5%	29.1%	29.8%
Ισοβουτυρικό/COD_s^{Μετρ}	1.9%	2.6%	2.6%
Βουτυρικό/COD_s^{Μετρ}	7.0%	10.8%	10.9%

Στο Διάγραμμα 4.15 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η κλασματοποίηση των πτητικών λιπαρών οξέων στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος, όπου παρατηρείται η αύξηση του εκάστοτε οξέος από την είσοδο στην έξοδο του αντιδραστήρα υδρόλυσης και η μικρή αύξησή τους κατά τη διάρκεια της πάχυνσης.



Διάγραμμα 4.15 Κατανομή πτητικών λιπαρών οξέων στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 2 ημέρες

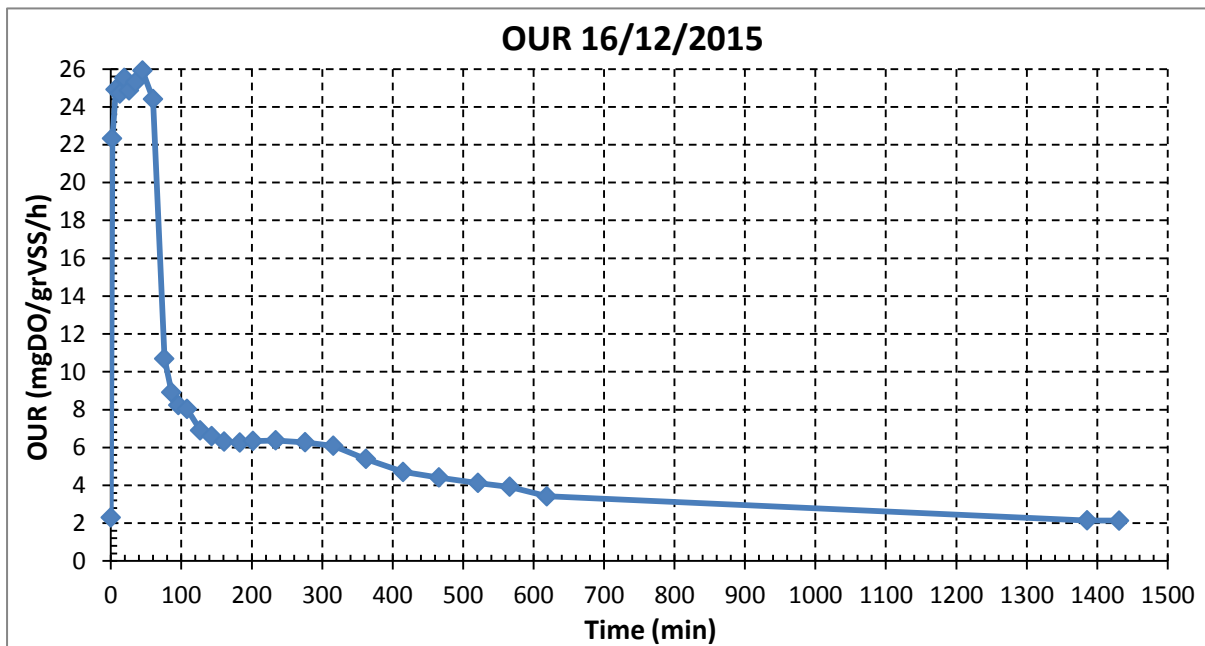
Στο Διάγραμμα 4.16 φαίνεται η ποσοστιαία αναλογία των τεσσάρων οξέων επί του συνολικού διαλυτού COD, η οποία κυμαίνεται μεταξύ $35.8 \pm 6.8\%$ για το οξικό, $29.5 \pm 7.8\%$ για το προπιονικό, $10.8 \pm 3.4\%$ για το βουτυρικό και $2.6 \pm 0.5\%$ για το ισοβουτυρικό. Το υπόλοιπο τμήμα του διαλυτού COD ($21.4 \pm 15.5\%$) αποτελείται από διάφορες άλλες ουσίες που παράγονται κατά την αναερόβια ζύμωση, π.χ. αλκοόλες, από το αδρανές (μη βιοδιασπάσιμο) κλάσμα, καθώς και από πτητικά οξέα ή άλλες εύκολα βιοδιασπάσιμες ενώσεις που δεν ανιχνεύθηκαν. Διαπιστώνεται, επομένως, πως το μεγαλύτερο τμήμα του διαλυτού COD, της τάξης του 79%, αποτελείται από πτητικά λιπαρά οξέα.



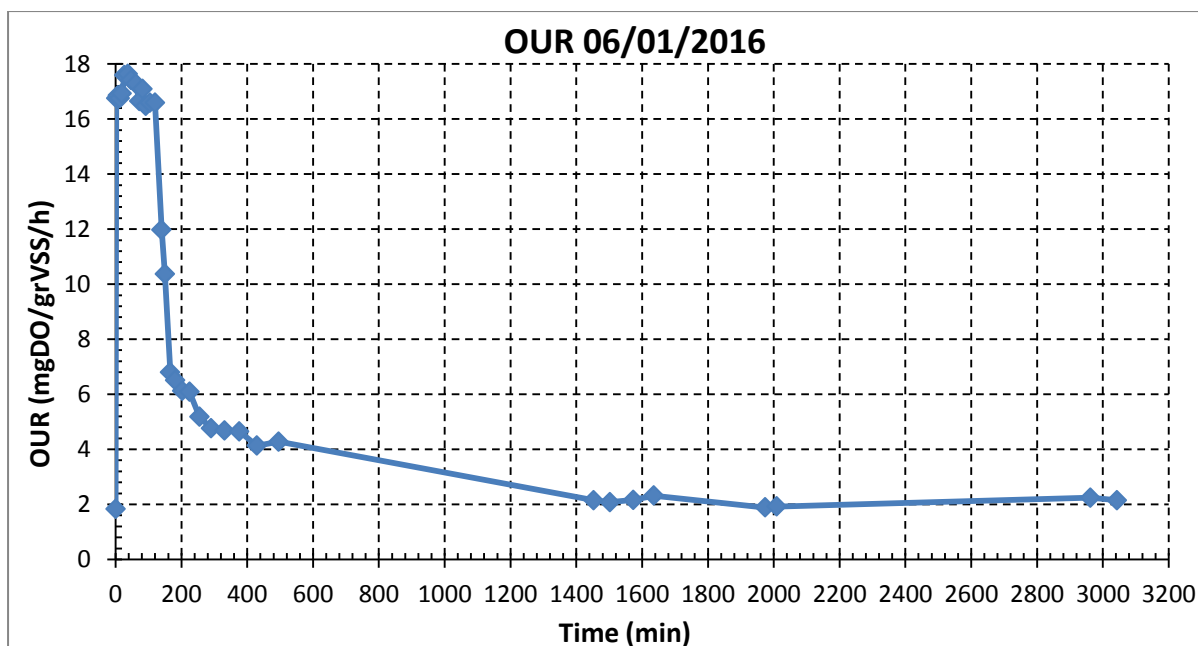
Διάγραμμα 4.16 Ποσοστιαία συμβολή των πτητικών λιπαρών οξέων στο διαλυτό COD στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 2 ημέρες

Πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch) για τον προσδιορισμό των κλασμάτων του οργανικού φορτίου στα στραγγιδια της πάχυνσης

Κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας πραγματοποιήθηκαν δύο χαρακτηρισμοί των στραγγιδίων, στις 16/12/2015 και στις 06/01/2016 με τη μέθοδο μέτρησης της ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR). Εκτελέστηκαν, επιπροσθέτως, πειράματα για τον προσδιορισμό του πραγματικά διαλυτού COD με τη φυσικοχημική μέθοδο της κροκίδωσης. Στα Διάγραμματα 4.17 και 4.18 παρουσιάζονται οι υπολογιζόμενες τιμές της ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR) ανά χρονική στιγμή μέτρησης.



Διάγραμμα 4.17 Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου των στραγγιδίων 16/12/2015 με μετρήσεις ταχύτητας αποξυγόνωσης



Διάγραμμα 4.18 Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου των στραγγιδίων 06/01/2016 με μετρήσεις ταχύτητας αποξυγόνωσης

Τα τελικά αποτελέσματα υπολογισμού του εύκολα και δύσκολα βιοδιασπάσιμου κλάσματος, καθώς και του αδρανούς διαλυτού και σωματιδιακού, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.11. Παρατηρώντας τον πίνακα, διαπιστώνεται ότι το 50-51% του ολικού COD των στραγγιδίων αποτελείται από εύκολα βιοδιασπώμενες ενώσεις, ποσοστό που θεωρείται αρκετά υψηλό. Ακόμη, το ποσοστό του εύκολα βιοδιασπάσιμου κλάσματος στο διαλυτό COD κυμαίνεται μεταξύ 73-85%, γεγονός που επαληθεύεται και από τις μετρήσεις των VFAs, οι οποίες υπέδειξαν πως το μεγαλύτερο τμήμα του διαλυτού COD, της τάξης του 79%, αποτελείται από πτητικά λιπαρά οξέα.

Πίνακας 4.11 Αποτελέσματα χαρακτηρισμών στραγγιδίων κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας

Κλάσμα	Στραγγίδια 16/12/2015		Στραγγίδια 6/1/2016	
	% Ολικού COD	% Διαλυτού COD	% Ολικού COD	% Διαλυτού COD
Εύκολα βιοδιασπάσιμο	50.2	73.1	51.4	85.2
Δύσκολα βιοδιασπάσιμο	48.2		41.6	
Αδρανές διαλυτό	0.9	1.3	2.8	4.7
Αδρανές σωματιδιακό	0.7		4.2	
Ολικό COD (mg/L)	8010		3415	
Διαλυτό COD (mg/L)	5500		2085	

Από την εφαρμογή της μεθόδου κροκίδωσης, το εύκολα βιοδιασπάσιμο COD των στραγγιδίων υπολογίστηκε ίσο με το 91%, κατά μέσο όρο, του συνολικού διαλυτού COD, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.12. Διαπιστώνεται, επομένως, πως η εν λόγω μέθοδος

υπερεκτιμά το εύκολα βιοδιασπάσιμο κλάσμα, σε σχέση με τα αποτελέσματα των αναλύσεων VFAs και των πειραμάτων OUR.

Πίνακας 4.12 Αποτελέσματα μεθόδου κροκίδωσης των στραγγιδίων κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας

Εύκολα βιοδιασπάσιμο COD	Συγκέντρωση (mg/L)	% Διαλυτού COD
Στραγγίδια 16/12/2015	5046	91.8
Στραγγίδια 06/01/2016	1849	90.2

Υπολογισμός απόδοσης συστήματος

Για την αξιολόγηση της απόδοσης της αναερόβιας ζύμωσης της πρωτοβάθμιας ιλύος, χρησιμοποιήθηκαν οι Εξισώσεις (4.1), (4.2), (4.3) και (4.4) που παρουσιάστηκαν προηγουμένως, οι τιμές των οποίων εξήχθησαν χρησιμοποιώντας το μέσο όρο κάθε παραμέτρου και φαίνονται στον Πίνακα 4.13.

Πίνακας 4.13 Απόδοση συστήματος κατά τη δεύτερη φάση λειτουργίας

Απόδοση Υδρόλυσης (mg ΔCOD_s / gr VS_{in})	84.9
Απόδοση Υδρόλυσης % (mg ΔCOD_s / mg $\text{COD}_{\Sigma\text{OM } in}$)	5.7
Απόδοση Οξεογένεσης (mg $\Delta\text{COD}_{\text{VFAs}}$ / gr VS_{in})	66.9
Αμμωνιοποίηση (mg $\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$ / gr VS_{in})	7.1

4.5 Αποτελέσματα τρίτης φάσης λειτουργίας ($\theta_c = 5$ ημέρες)

Η τρίτη φάση λειτουργίας του συστήματος της αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος έλαβε χώρα από τις 23/01/2016 έως τις 29/03/2016, διήρκησε δηλαδή 67 ημέρες. Κατά τη φάση αυτή, ο εργαστηριακός χωνευτής λειτούργησε με χρόνο παραμονής στερεών 5 ημέρες και θερμοκρασία περιβάλλοντος (21.2 ± 1.5 °C). Οι δειγματοληψίες και η διεξαγωγή των αναλύσεων ξεκίνησαν μετά την επίτευξη σταθερών συνθηκών (steady - state), δηλαδή μετά την πάροδο χρονικού διαστήματος ίσο με 3 φορές το χρόνο παραμονής στερεών ($3 \times \theta_c = 15$ ημέρες).

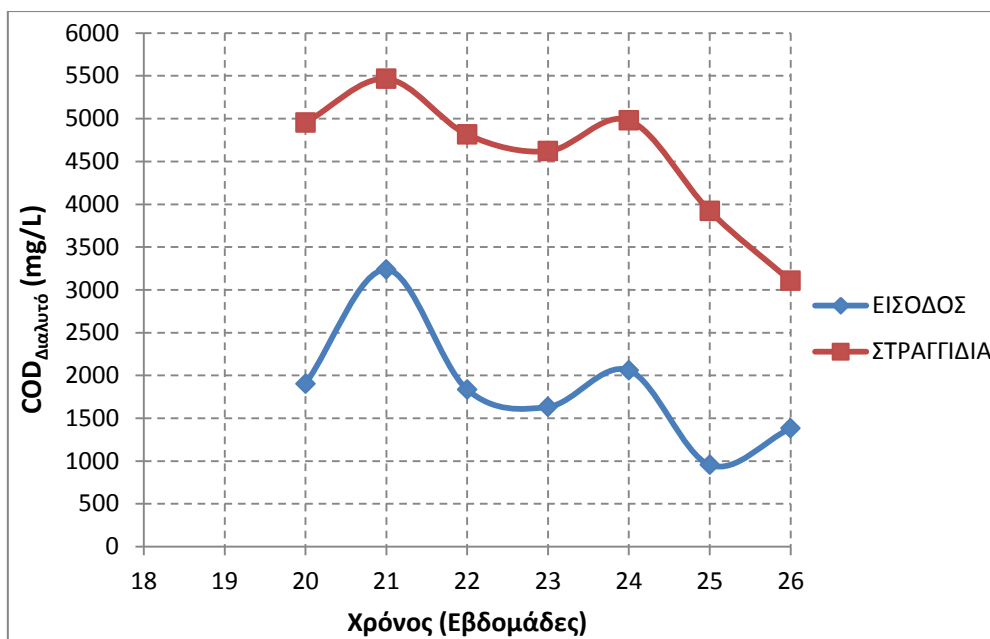
Οι τιμές των λειτουργικών παραμέτρων του συστήματος στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα, καθώς και στο υπερκείμενο υγρό (στραγγίδια) της πάχυνσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.14.

Πίνακας 4.14 Λειτουργικές παράμετροι τρίτης φάσης

	Παράμετρος	Εύρος τιμών	Μέση τιμή
ΕΙΣΟΔΟΣ	pH	5.90 - 6.68	6.27 ± 0.17
	Θερμοκρασία (°C)	17.4 - 23.1	21.3 ± 1.3
	TS (mg/L)	11924 - 32861	25564 ± 6416
	VS (mg/L)	8641 - 22728	17785 ± 4552
	COD _{ολικό} (mg/L)	13250 - 60100	33172 ± 11106
	COD _{διαλυτό} (mg/L)	880 - 3400	1822 ± 698
	NH ₄ -N (mg/L)	87.1 - 170.9	132.7 ± 26.1
ΕΞΟΔΟΣ	pH	5.55 - 6.20	5.85 ± 0.15
	Θερμοκρασία (°C)	16.8 - 23.4	21.2 ± 1.5
	Redox (mV)	(-239) - (-137)	-171 ± 26
	TS (mg/l)	13814 - 31408	25026 ± 4706
	VS (mg/l)	9528 - 22096	16407 ± 5630
	COD _{ολικό} (mg/L)	16950 - 51600	34007 ± 7736
	COD _{διαλυτό} (mg/L)	2730 - 5430	4365 ± 743
ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ	TS (mg/l)	2559 - 4720	3909 ± 650
	VS (mg/l)	1325 - 2637	2171 ± 400
	TSS (mg/l)	620 - 1540	1047 ± 302
	VSS (mg/l)	560 - 1320	940 ± 270
	COD _{ολικό} (mg/L)	3900 - 8250	6287 ± 1238
	COD _{διαλυτό} (mg/L)	2790 - 5830	4573 ± 792
	NH ₄ -N (mg/L)	207.3 - 346.9	297.9 ± 56.5
	TKN (mg/L)	271.0 - 428.8	370.8 ± 58.9

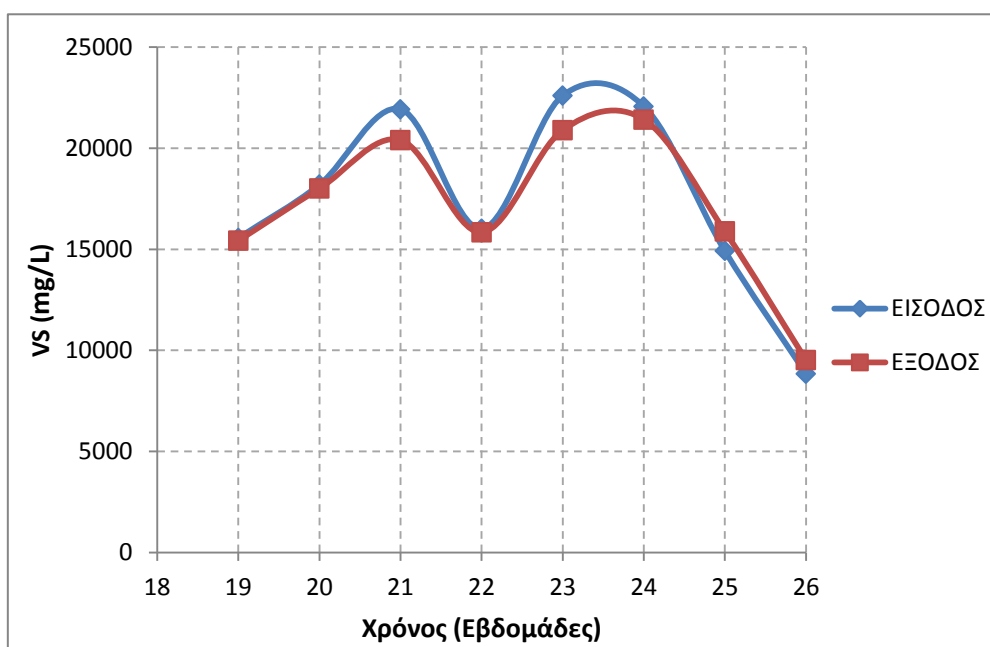
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται συγκριτικά οι βασικές παράμετροι λειτουργίας, συγκεκριμένα το διαλυτό COD, τα πτητικά στερεά και το αμμωνιακό άζωτο, στην είσοδο σε σχέση με την έξοδο του αντιδραστήρα υδρόλυσης ή τα στραγγίδια της πάχυνσης.

Από το Διάγραμμα 4.19 φαίνεται η συγκέντρωση του διαλυτού COD των στραγγιδίων, καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας, να είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση της εισόδου, φαινόμενο που αποδίδεται στις διεργασίες της υδρόλυσης και οξεογένεσης, όπως αναλύθηκε και προηγουμένως.



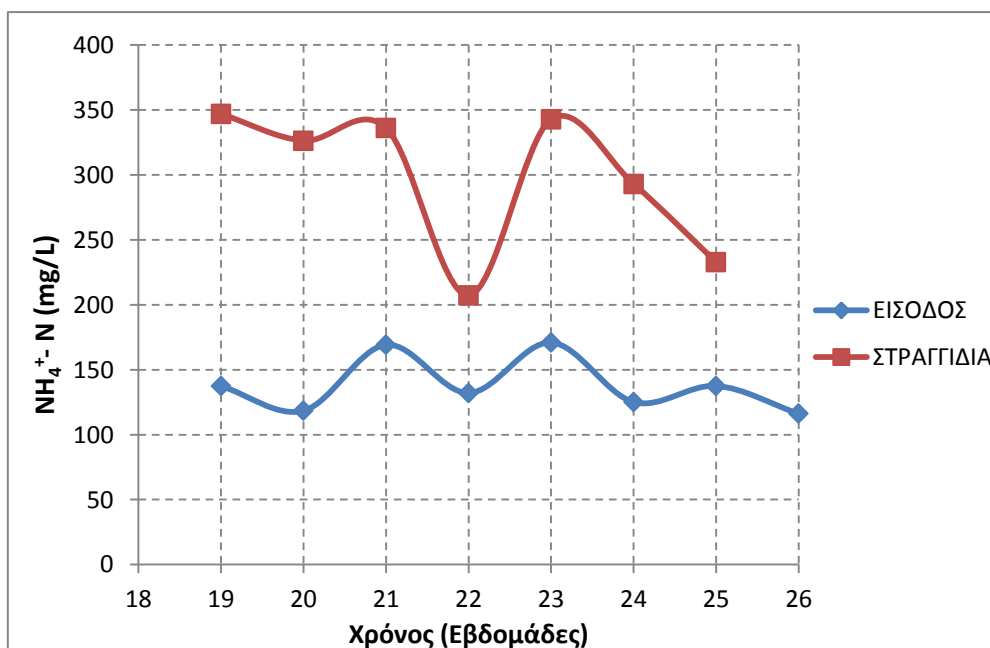
Διάγραμμα 4.19 Συγκέντρωση διαλυτού COD στην είσοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 5 ημέρες

Στο Διάγραμμα 4.20 παρατηρείται, όπως είναι αναμενόμενο, πως η συγκέντρωση των πτητικών στερεών της εξόδου κυμαίνεται στα ίδια περίπου επίπεδα με την είσοδο, καθότι κατά την αναερόβια υδρόλυση της ύλης παρεμποδίζεται το στάδιο της μεθανογένεσης και, επομένως, η καταστροφή οργανικού φορτίου.



Διάγραμμα 4.20 Συγκέντρωση πτητικών στερεών στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 5 ημέρες

Από το Διάγραμμα 4.21 διαπιστώνεται ότι η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου των στραγγιδίων είναι υψηλότερη σε σχέση με την είσοδο του συστήματος, γεγονός που οφείλεται στην υδρόλυση των πρωτεϊνών. Επιπροσθέτως, από τις αναλύσεις ολικού Kjeldahl αζώτου (TKN) προκύπτει πως το αμμωνιακό άζωτο αποτελεί το μεγαλύτερο τμήμα, συγκεκριμένα το 78.3%, του TKN των στραγγιδίων, με το οργανικό άζωτο να καταλαμβάνει το υπόλοιπο 21.7%.



Διάγραμμα 4.21 Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου στην είσοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 5 ημέρες

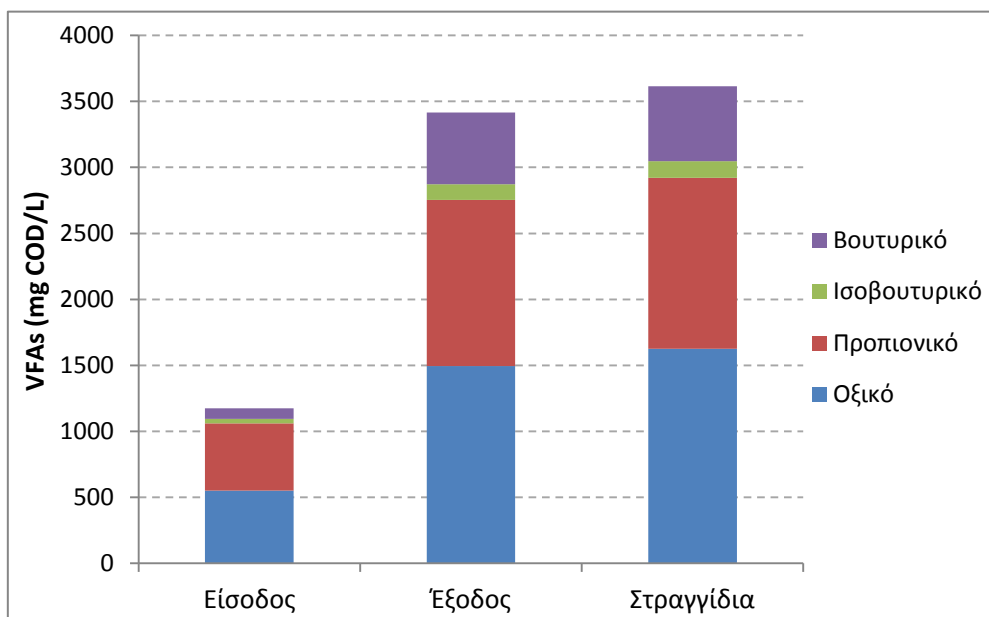
Πτητικά Λιπαρά Οξέα

Για την πλήρη αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος, έγινε ανίχνευση των εξής πτητικών λιπαρών οξέων: οξικό, προπιονικό, ισοβουτυρικό και βουτυρικό, τα οποία και θεωρείται πως αποτελούν το σύνολο των VFAs. Στον Πίνακα 4.15 φαίνονται η μέση συγκέντρωση, σε όρους COD, καθενός από τα τέσσερα παραπάνω οξέα, καθώς και η ποσοστιαία συμβολή τους, τόσο στο σύνολο των VFAs, όσο και στο διαλυτό COD στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 5 ημέρες. Κύριο προϊόν της υδρόλυσης είναι το οξικό οξύ σε ποσοστό $44.2 \pm 2.1\%$ επί του συνόλου των VFAs, ακολουθούν το προπιονικό οξύ $36.5 \pm 1.4\%$, το βουτυρικό οξύ $15.8 \pm 1.1\%$ και το ισοβουτυρικό οξύ $3.6 \pm 0.6\%$, όπως διαπιστώνεται και από τον πίνακα.

Πίνακας 4.15 Πτητικά λιπαρά οξέα κατά την τρίτη φάση λειτουργίας

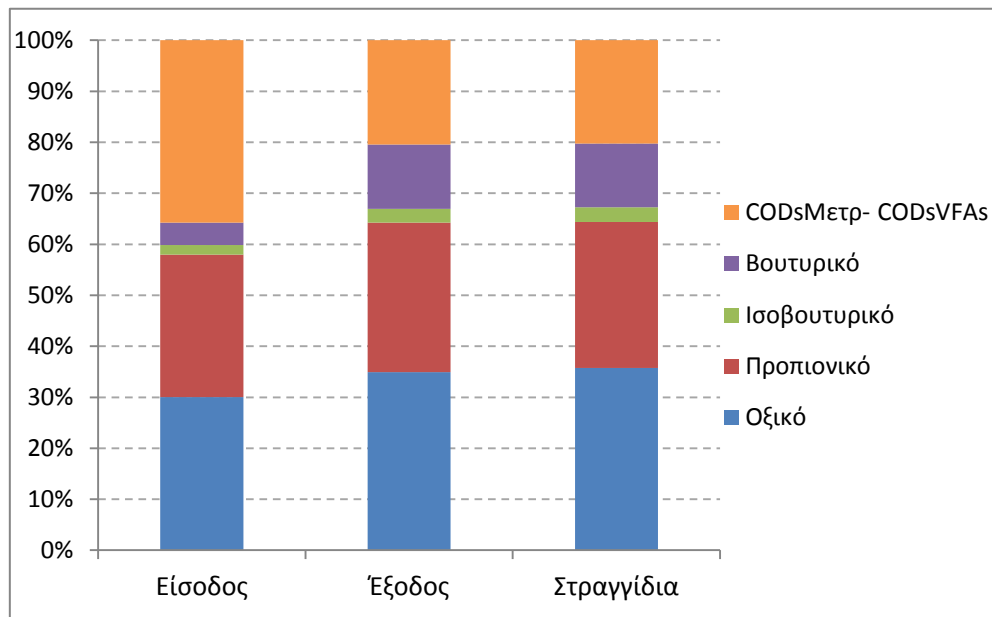
ΠΤΗΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ	ΕΙΣΟΔΟΣ	ΕΞΟΔΟΣ	ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ
Οξικό (mg COD/L)	549	1493	1625
Προπιονικό (mg COD/L)	510	1262	1297
Ισοβουτυρικό (mg COD/L)	35	117	126
Βουτυρικό (mg COD/L)	81	544	567
Σύνολο VFAs (mg COD/L)	1175	3416	3615
Σύνολο VFAs/COD _s ^{Μετρ}	64.3%	82.5%	82.8%
COD _s ^{Μετρ} - COD _s ^{VFAs}	629	916	948
ΔCOD/COD _s ^{Μετρ}	35.7%	17.5%	17.2%
Οξικό/Σύνολο VFAs	47.0%	43.7%	44.7%
Προπιονικό/Σύνολο VFAs	44.0%	36.9%	36.0%
Ισοβουτυρικό/Σύνολο VFAs	3.0%	3.5%	3.6%
Βουτυρικό/Σύνολο VFAs	6.0%	15.9%	15.6%
Οξικό/COD _s ^{Μετρ}	30.0%	36.3%	37.1%
Προπιονικό/COD _s ^{Μετρ}	28.0%	30.3%	29.6%
Ισοβουτυρικό/COD _s ^{Μετρ}	1.9%	2.9%	3.1%
Βουτυρικό/COD _s ^{Μετρ}	4.4%	13.0%	13.1%

Στο Διάγραμμα 4.22 παρουσιάζεται η κλασματοποίηση των πτητικών λιπαρών οξέων στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος, όπου παρατηρείται η αύξηση του εκάστοτε οξέος από την είσοδο στην έξοδο του αντιδραστήρα υδρόλυσης και η μικρή αύξησή τους κατά τη διάρκεια της πάχυνσης.



Διάγραμμα 4.22 Κατανομή πτητικών λιπαρών οξέων στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 5 ημέρες

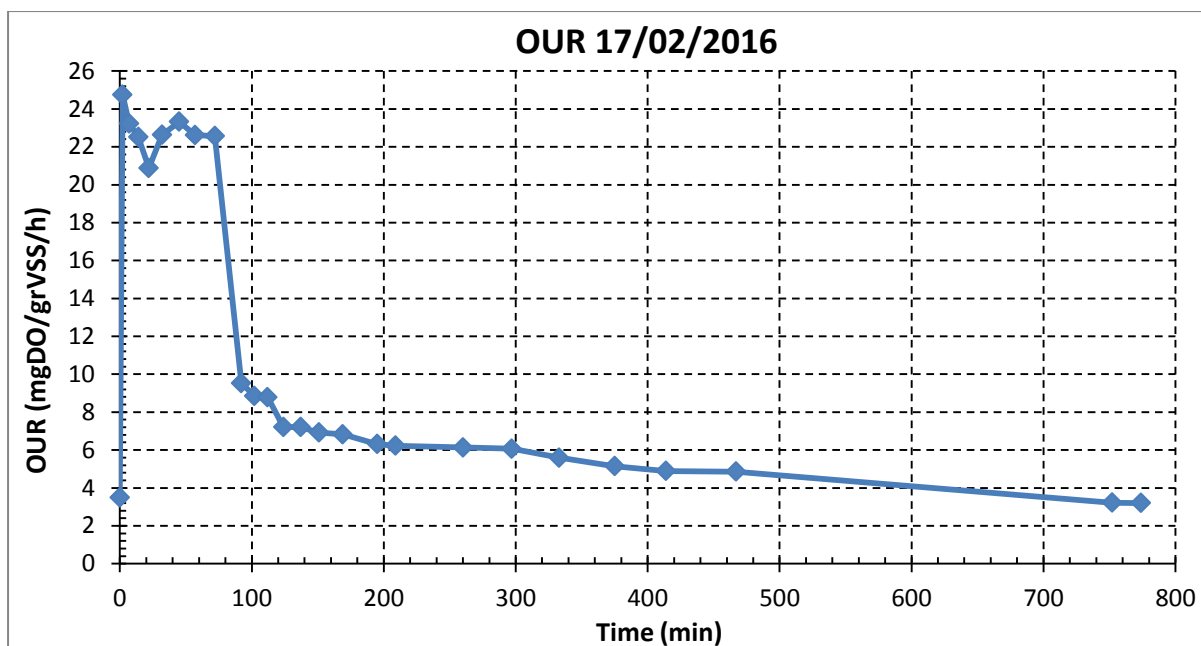
Στο Διάγραμμα 4.23 που ακολουθεί, φαίνεται η ποσοστιαία αναλογία των τεσσάρων οξέων επί του συνολικού διαλυτού COD, η οποία κυμαίνεται μεταξύ $36.7 \pm 6.4\%$ για το οξικό, $30.0 \pm 4.3\%$ για το προπιονικό, $13.1 \pm 2.2\%$ για το βουτυρικό και $3.0 \pm 0.5\%$ για το ισοβουτυρικό. Το υπόλοιπο τμήμα του διαλυτού COD ($17.3 \pm 12.6\%$) αποτελείται από διάφορες άλλες ουσίες που παράγονται κατά την αναερόβια ζύμωση, π.χ. αλκοόλες, από το αδρανές (μη βιοδιασπάσιμο) κλάσμα, καθώς και από πτητικά οξέα ή άλλες εύκολα βιοδιασπάσιμες ενώσεις που δεν ανιχνεύτηκαν. Διαπιστώνεται, επομένως, πως το μεγαλύτερο τμήμα του διαλυτού COD, της τάξης του 83%, αποτελείται από πτητικά λιπαρά οξέα.



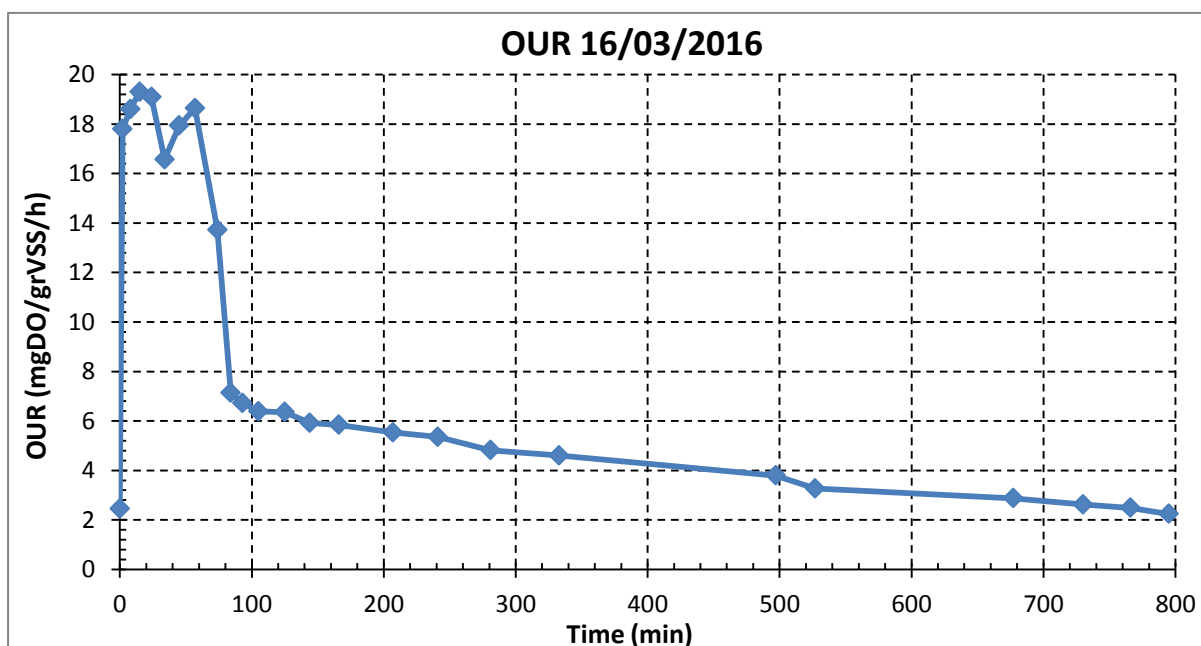
Διάγραμμα 4.23 Ποσοστιαία συμβολή των πτητικών λιπαρών οξέων στο διαλυτό COD στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος με χρόνο παραμονής στερεών 5 ημέρες

Πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (Batch) για τον προσδιορισμό των κλασμάτων του οργανικού φορτίου στα στραγγίδια της πάχυνσης

Κατά την τρίτη φάση λειτουργίας πραγματοποιήθηκαν δύο χαρακτηρισμοί των στραγγιδίων, στις 17/02/2015 και στις 16/03/2016 με τη μέθοδο μέτρησης της ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR). Εκτελέστηκαν, επιπροσθέτως, πειράματα για τον προσδιορισμό του πραγματικά διαλυτού COD με τη φυσικοχημική μέθοδο της κροκίδωσης. Στα Διάγραμματα 4.24 και 4.25 παρουσιάζονται οι υπολογιζόμενες τιμές της ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR) ανά χρονική στιγμή μέτρησης.



Διάγραμμα 4.24 Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου των στραγγιδίων 17/02/2016 με μετρήσεις ταχύτητας αποξυγόνωσης



Διάγραμμα 4.25 Προσδιορισμός κλασμάτων οργανικού φορτίου των στραγγιδίων 16/03/2016 με μετρήσεις ταχύτητας αποξυγόνωσης

Τα τελικά αποτελέσματα υπολογισμού του εύκολα και δύσκολα βιοδιασπάσιμου κλάσματος, καθώς και του αδρανούς διαλυτού και σωματιδιακού, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.16. Παρατηρώντας τον πίνακα, διαπιστώνεται ότι το 58-60% του ολικού COD των στραγγιδίων αποτελείται από εύκολα βιοδιασπώμενες ενώσεις, ποσοστό που θεωρείται αρκετά υψηλό.

Ακόμη, το ποσοστό του εύκολα βιοδιασπάσιμου κλάσματος στο διαλυτό COD κυμαίνεται μεταξύ 79-83%, γεγονός που επαληθεύεται και από τις μετρήσεις των VFAs, οι οποίες υπέδειξαν πως το μεγαλύτερο τμήμα του διαλυτού COD, της τάξης του 83%, αποτελείται από πτητικά λιπαρά οξέα.

Πίνακας 4.16 Αποτελέσματα χαρακτηρισμών στραγγιδίων κατά την τρίτη φάση λειτουργίας

Κλάσμα	17/02/2016		16/03/2016	
	% Ολικού COD	% Διαλυτού COD	% Ολικού COD	% Διαλυτού COD
Εύκολα βιοδιασπάσιμο	60.3	82.8	58.1	79.1
Δύσκολα βιοδιασπάσιμο	37.3		39.7	
Αδρανές διαλυτό	2.2	3.0	1.9	2.6
Αδρανές σωματιδιακό	0.3		0.3	
Ολικό COD (mg/L)	6880		6950	
Διαλυτό COD (mg/L)	5010		5100	

Από την εφαρμογή της μεθόδου κροκίδωσης, το εύκολα βιοδιασπάσιμο COD των στραγγιδίων υπολογίστηκε ίσο με το 91%, κατά μέσο όρο, του συνολικού διαλυτού COD, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.17. Διαπιστώνεται, επομένως, πως η εν λόγω μέθοδος υπερεκτιμά το εύκολα βιοδιασπάσιμο κλάσμα, σε σχέση με τα αποτελέσματα των αναλύσεων VFAs και των πειραμάτων OUR.

Πίνακας 4.17 Αποτελέσματα μεθόδου κροκίδωσης των στραγγιδίων κατά την τρίτη φάση λειτουργίας

Εύκολα βιοδιασπάσιμο COD	Συγκέντρωση (mg/L)	% Διαλυτού COD
Στραγγίδια 17/02/2015	4599	91.8
Στραγγίδια 16/03/2016	4568	89.6

Υπολογισμός απόδοσης συστήματος

Για την αξιολόγηση της απόδοσης της αναερόβιας ζύμωσης της πρωτοβάθμιας ιλύος, χρησιμοποιήθηκαν οι Εξισώσεις (4.1), (4.2), (4.3) και (4.4) που παρουσιάστηκαν προηγουμένως, οι τιμές των οποίων εξήχθησαν χρησιμοποιώντας το μέσο όρο κάθε παραμέτρου και φαίνονται στον Πίνακα 4.18.

Πίνακας 4.18 Απόδοση συστήματος κατά την τρίτη φάση λειτουργίας

Απόδοση Υδρόλυσης (mg ΔCOD_s / gr VS_{in})	154.7
Απόδοση Υδρόλυσης % (mg ΔCOD_s / mg $\text{COD}_{\Sigma\text{QM } in}$)	8.5
Απόδοση Οξεογένεσης (mg $\Delta\text{COD}_{\text{VFAs}}$ / gr VS_{in})	137.2
Αμμωνιοποίηση (mg $\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ / gr VS_{in})	9.3

4.6 Παρουσίαση συγκριτικών αποτελεσμάτων

Στην παρούσα ενότητα συνοψίζονται και συγκρίνονται τα αποτελέσματα σχετικά με τη λειτουργία και την απόδοση του συστήματος αναερόβιας ζύμωσης πρωτοβάθμιας ύλης για τους τρεις χρόνους παραμονής στερεών που εξετάστηκαν. Η σύγκριση πραγματοποιείται ως προς την απόδοση των διεργασιών της υδρόλυσης και της οξεογένεσης, καθώς και ως προς την αμμωνιοποίηση. Επίσης, οι τρεις φάσεις λειτουργίας συγκρίνονται ως προς τη συγκέντρωση και κατανομή των πτητικών λιπαρών οξέων και ως προς τα αποτελέσματα των πειραμάτων OUR.

Προκειμένου να επιτευχθεί η αξιολόγηση της απόδοσης της αναερόβιας ζύμωσης, καθώς και η άμεση σύγκριση μεταξύ των τριών φάσεων λειτουργίας του συστήματος, καθορίστηκαν κατάλληλοι όροι που να περιορίζουν, κατά το δυνατό, την επίδραση από τις μεταβολές των ποιοτικών χαρακτηριστικών της εισερχόμενης ύλης που, όπως αναλύθηκε, παρουσίαζε έντονες διακυμάνσεις. Έτσι, χρησιμοποιήθηκαν οι εξής εξισώσεις:

$$\text{Ποσοτικοποίηση Υδρόλυσης (ως προς πτητικά στερεά εισόδου)} = \frac{mg\ COD_{\text{διαλυτό έξοδος ή στραγγίδια}} - mg\ COD_{\text{διαλυτό εισόδου}}}{gr\ VS_{\text{είσοδος}}} \quad (4.1)$$

$$\text{Ποσοτικοποίηση Υδρόλυσης (ως προς σωματιδιακό COD εισόδου)} = \frac{mg\ COD_{\text{διαλυτό έξοδος ή στραγγίδια}} - mg\ COD_{\text{διαλυτό εισόδου}}}{mg\ COD_{\text{ολικό εισόδου}} - mg\ COD_{\text{διαλυτό εισόδου}}} \quad (4.2)$$

$$\text{Ποσοτικοποίηση Οξεογένεσης} = \frac{mg\ COD_{VFAs\ \text{έξοδος ή στραγγίδια}} - mg\ COD_{VFAs\ \text{είσοδος}}}{gr\ VS_{\text{είσοδος}}} \quad (4.3)$$

$$\text{Αμμωνιοποίηση (Υδρόλυση πρωτεϊνών)} = \frac{mg\ NH_4^+ - N_{\text{στραγγίδια}} - mg\ NH_4^+ - N_{\text{είσοδος}}}{gr\ VS_{\text{είσοδος}}} \quad (4.4)$$

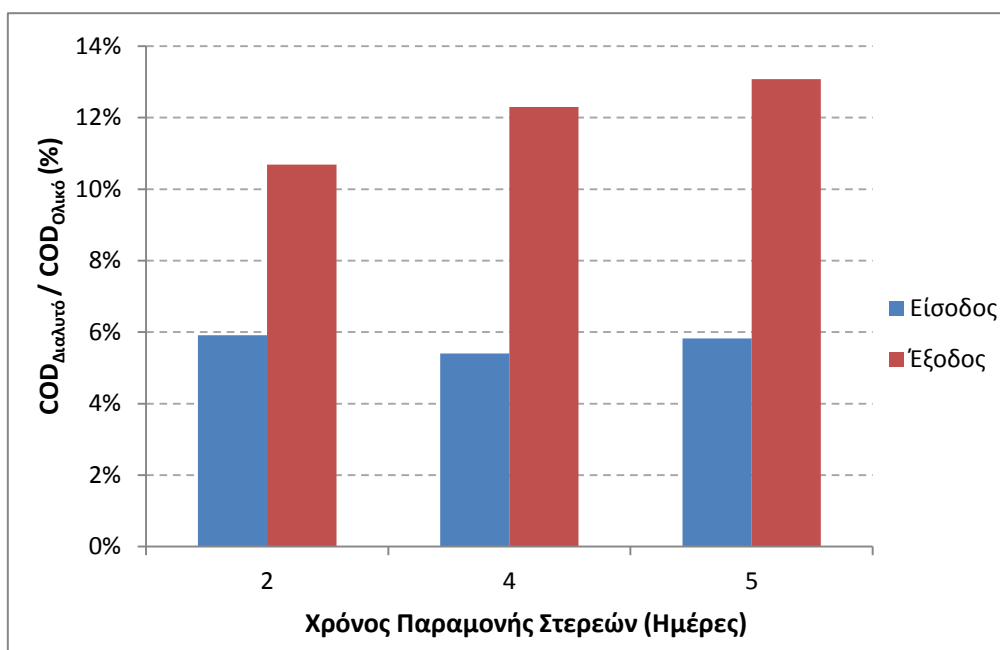
Η απόδοση της ζύμωσης θεωρείται υψηλή όταν η υδρόλυση και η οξεογένεση είναι αυξημένες (εξισώσεις 4.1, 4.2 και 4.3). Όμως, η αμμωνιοποίηση (εξίσωση 4.4), παρότι υποδεικνύει την υδρόλυση των πρωτεϊνών, δεν πρέπει να είναι σε υψηλά επίπεδα, διότι η παραγωγή αμμωνιακών μπορεί να προκαλέσει προβλήματα, όπως τοξικότητα, αποτυχία βιολογικής επεξεργασίας, κ.α. Οι τιμές των παραπάνω όρων εξήχθησαν χρησιμοποιώντας τη μέση τιμή των παραμέτρων κάθε φάσης λειτουργίας και συνοψίζονται στον Πίνακα 4.19. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται γραφικά και σχολιάζονται αναλυτικά στη συνέχεια.

Πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, πως τα αποτελέσματα της εργαστηριακής προσομοίωσης μπορούν να αξιολογηθούν, είτε με βάση την έξοδο του αντιδραστήρα, οπότε πρόκειται για την απόδοση του συστήματος υδρόλυσης αποκλειστικά, είτε με βάση τα στραγγίδια, οπότε πρόκειται για την απόδοση του συστήματος υδρόλυσης και πάχυνσης συνολικά. Βέβαια, εξαιτίας της συνέχισης των διεργασιών της υδρόλυσης και της οξεογένεσης κατά την παραμονή της ύλης στον ογκομετρικό κύλινδρο για καθίζηση 1 ημέρας, τα αποτελέσματα προκύπτουν ελάχιστα βελτιωμένα στα στραγγίδια της πάχυνσης σε σχέση με την έξοδο του αντιδραστήρα υδρόλυσης.

Πίνακας 4.19 Απόδοση συστήματος για τις τρεις φάσεις λειτουργίας

Φάση Λειτουργίας	2η		1η		3η	
Χρόνος Παραμονής Στερεών (θc)	2 ημέρες		4 ημέρες		5 ημέρες	
Σημείο	ΕΞΟΔΟΣ	ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ	ΕΞΟΔΟΣ	ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ	ΕΞΟΔΟΣ	ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΑ
Απόδοση Υδρόλυσης (mg ΔCOD _s / gr VS _{in})	72.5	84.9	116.4	117.4	143.0	154.7
Απόδοση Υδρόλυσης % (mg ΔCOD _s / mg COD _{ΣΩΜ in})	5.0	5.7	6.0	6.3	7.9	8.5
Απόδοση Οξεογένεσης (mg ΔCOD _{VFAs} / gr VS _{in})	56.0	66.9	94.7	106.5	126.0	137.2
Αμμωνιοποίηση (mg ΔNH ₄ ⁺ -N / gr VS _{in})	7.1		9.0		9.3	

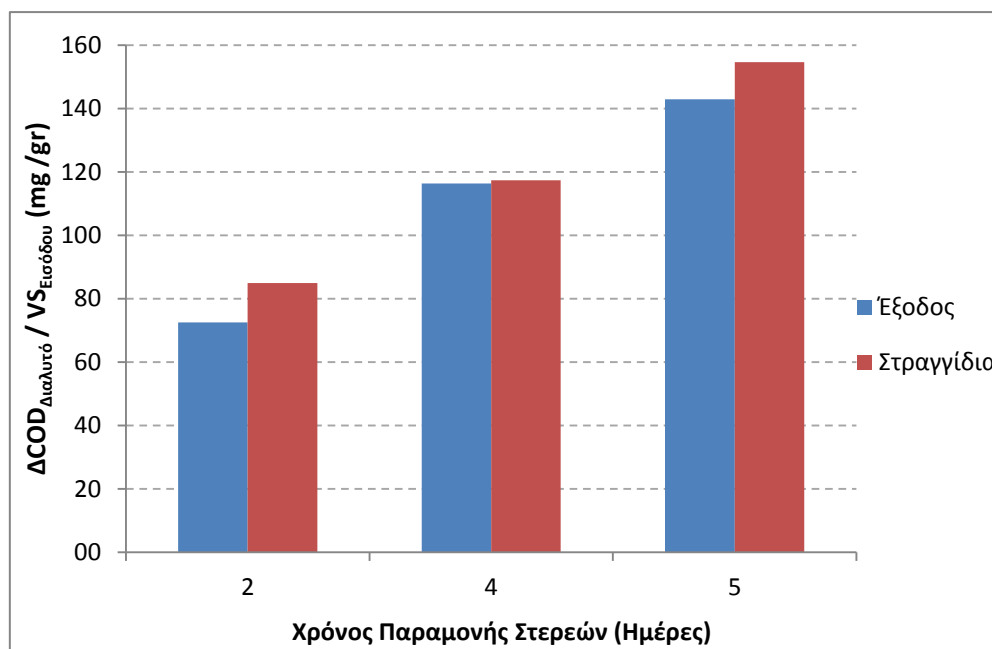
Στο Διάγραμμα 4.26 που ακολουθεί φαίνεται το ποσοστό του διαλυτού COD ως προς το ολικό COD στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα, από όπου διαπιστώνεται ότι το ποσοστό του διαλυτού COD περίπου διπλασιάστηκε και στις τρεις φάσεις λειτουργίας. Η μεγαλύτερη αύξηση του ποσοστού, βέβαια, ίση με 7.3%, παρατηρήθηκε στο σύστημα με χρόνο παραμονής στερεών 5 ημέρες, ενώ ακολουθούν οι 4 ημέρες και, τέλος, οι 2 ημέρες.



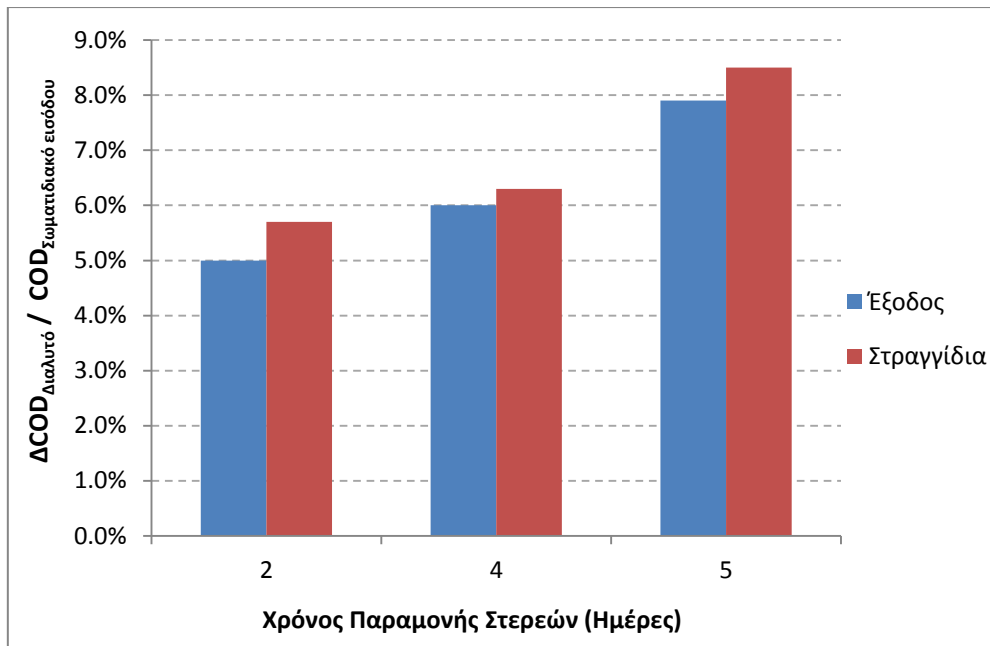
Διάγραμμα 4.26 Ποσοστό διαλυτού COD ως προς το ολικό COD στην είσοδο και στην έξοδο για τις τρεις φάσεις λειτουργίας

Στα Διαγράμματα 4.27 και 4.28 παρουσιάζεται η απόδοση της υδρόλυσης για τις τρεις φάσεις λειτουργίας του συστήματος, με βάση την παραγωγή του διαλυτού COD ($\Delta\text{COD}_{\text{διαλυτό}} = \text{COD}_{\text{διαλυτό-έξοδος ή στραγγίδια}} - \text{COD}_{\text{διαλυτό-είσοδος}}$) ως προς τα πτητικά στερεά που εισάγονται στο σύστημα ($\text{VS}_{\text{είσοδος}}$) και ως προς το σωματιδιακό COD της εισόδου, αντίστοιχα. Από τα διαγράμματα διαπιστώνεται η αύξηση της απόδοσης της υδρόλυσης με το χρόνο παραμονής στερεών, παρατήρηση που συμφωνεί με τη σχετική διεθνή βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, για χρόνο παραμονής στερεών 5 ημέρες η απόδοση της υδρόλυσης ως προς τα πτητικά στερεά προέκυψε ίση με $154.7 \text{ mg } \Delta\text{COD}_{\text{διαλυτό}} / \text{gr VS}_{\text{είσοδος}}$, για 4 ημέρες $117.4 \text{ mg } \Delta\text{COD}_{\text{διαλυτό}} / \text{gr VS}_{\text{είσοδος}}$ και για 2 ημέρες $84.9 \text{ mg } \Delta\text{COD}_{\text{διαλυτό}} / \text{gr VS}_{\text{είσοδος}}$. Οι αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία κυμαίνονται μεταξύ $65 - 190 \text{ mg } \Delta\text{COD}_{\text{διαλυτό}} / \text{gr VS}_{\text{είσοδος}}$ για πρωτοβάθμια ιλύ και θερμοκρασία 20°C (Norlander, 2008, Ucisik & Henze, 2008).

Βέβαια, η αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών μπορεί να επιφέρει θετικά αποτελέσματα λειτουργώντας τον αναερόβιο αντιδραστήρα σε χαμηλούς χρόνους, ως τις 4 - 5 ημέρες, ώστε να προλαμβάνεται η ανάπτυξη της διαδικασίας της μεθανογένεσης. Στην παρούσα πειραματική προσομοίωση, ωστόσο, με 5 ημέρες χρόνο παραμονής στερεών διαπιστώθηκε πως επικράτησαν οι οξεογενείς συνθήκες. Η παρεμπόδιση της ανάπτυξης των μεθανογόνων μικροοργανισμών θα μπορούσε να αποδοθεί, εκτός από τους μικρούς χρόνους παραμονής στερεών που εφαρμόστηκαν, και στη χαμηλή θερμοκρασία, η οποία δεν ξεπέρασε τους 24°C καθ' όλη τη διάρκεια των τριών φάσεων λειτουργίας. Ένας ακόμη τρόπος παρακολούθησης πραγμάτωσης των επιθυμητών διεργασιών είναι μέσω του pH, καθώς έχει αποδειχθεί πως η οξικοτροφική μεθανογένεση αναχαιτίζεται υπό όξινες συνθήκες ($\text{pH} < 6$), οι οποίες και επικράτησαν στη συγκεκριμένη εργαστηριακή μελέτη.



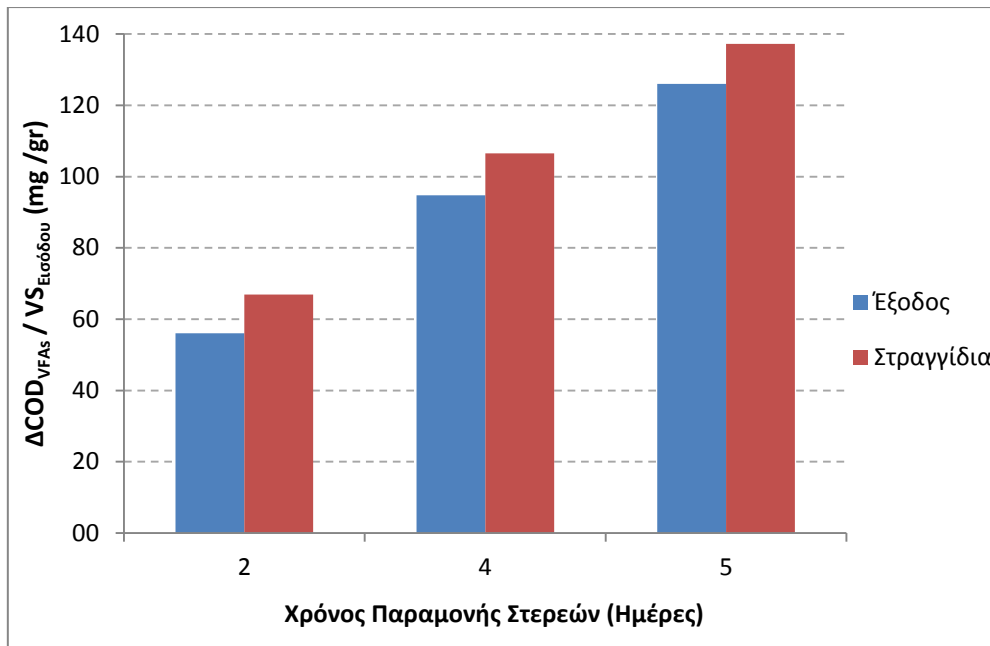
Διάγραμμα 4.27 Απόδοση υδρόλυσης ως προς τα πτητικά στερεά εισόδου για τις τρεις φάσεις λειτουργίας



Διάγραμμα 4.28 Απόδοση υδρόλυσης ως προς το σωματιδιακό COD εισόδου για τις τρεις φάσεις λειτουργίας

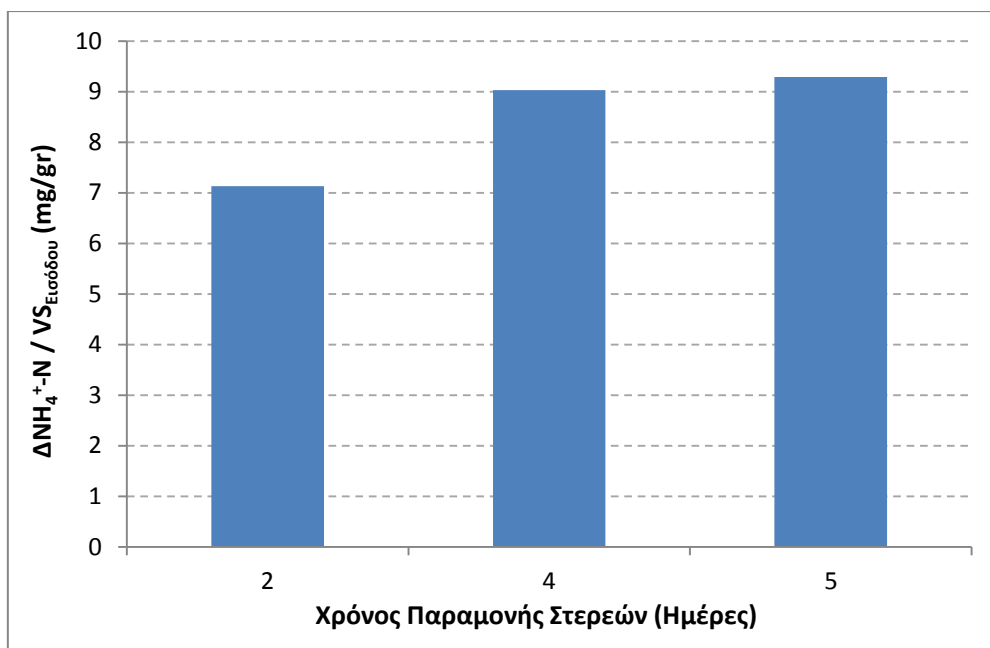
Στο Διάγραμμα 4.29 φαίνεται η απόδοση της οξεογένεσης για τις τρεις φάσεις λειτουργίας του συστήματος, με βάση την παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων ($\Delta\text{COD}_{\text{VFAs}} = \text{COD}_{\text{VFAs-έξοδος}} \text{ ή } \text{COD}_{\text{VFAs-στραγγίδια}} - \text{COD}_{\text{VFAs-είσοδος}}$) ως προς τα πτητικά στερεά της εισερχόμενης ύλης ($\text{VS}_{\text{είσοδος}}$). Στο χρόνο παραμονής στερεών των 5 ημερών η απόδοση της οξεογένεσης υπολογίστηκε ίση με $137.2 \text{ mg } \Delta\text{COD}_{\text{VFAs}} / \text{gr VS}_{\text{Εισόδου}}$, στις 4 ημέρες $106.5 \text{ mg } \Delta\text{COD}_{\text{VFAs}} / \text{gr VS}_{\text{Εισόδου}}$ και στις 2 ημέρες $66.9 \text{ mg } \Delta\text{COD}_{\text{VFAs}} / \text{gr VS}_{\text{Εισόδου}}$. Οι αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία κυμαίνονται μεταξύ $34 - 187 \text{ mg } \Delta\text{COD}_{\text{VFAs}} / \text{gr VS}_{\text{Εισόδου}}$ για πρωτοβάθμια ύλη και θερμοκρασία 20°C (Ji et al., 2010, Ucisik & Henze, 2008).

Παρατηρείται, επομένως, πως η αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών αυξάνει και την παραγωγή VFAs, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία. Το γεγονός αυτό επηρεάζει την αλκαλικότητα και το pH του αναερόβιου χωνευτή. Πράγματι, κατά την τρίτη φάση λειτουργίας του συστήματος με τον υψηλότερο χρόνο παραμονής στερεών, το pH του αντιδραστήρα κυμάνθηκε σε χαμηλότερες τιμές (5.85 ± 0.15), συγκριτικά με την πρώτη (5.95 ± 0.25) και τη δεύτερη φάση (6.21 ± 0.20), εξαιτίας της μεγαλύτερης παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων. Και εδώ πρέπει, ωστόσο, να τονιστεί πως σε υψηλούς χρόνους παραμονής στερεών, σε συνδυασμό με υψηλές θερμοκρασίες, περιορίζεται η παραγωγή VFAs, καθώς καταναλώνονται από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς που έχουν τυχόν αναπτυχθεί.



Διάγραμμα 4.29 Απόδοση οξεογένεσης για τις τρεις φάσεις λειτουργίας

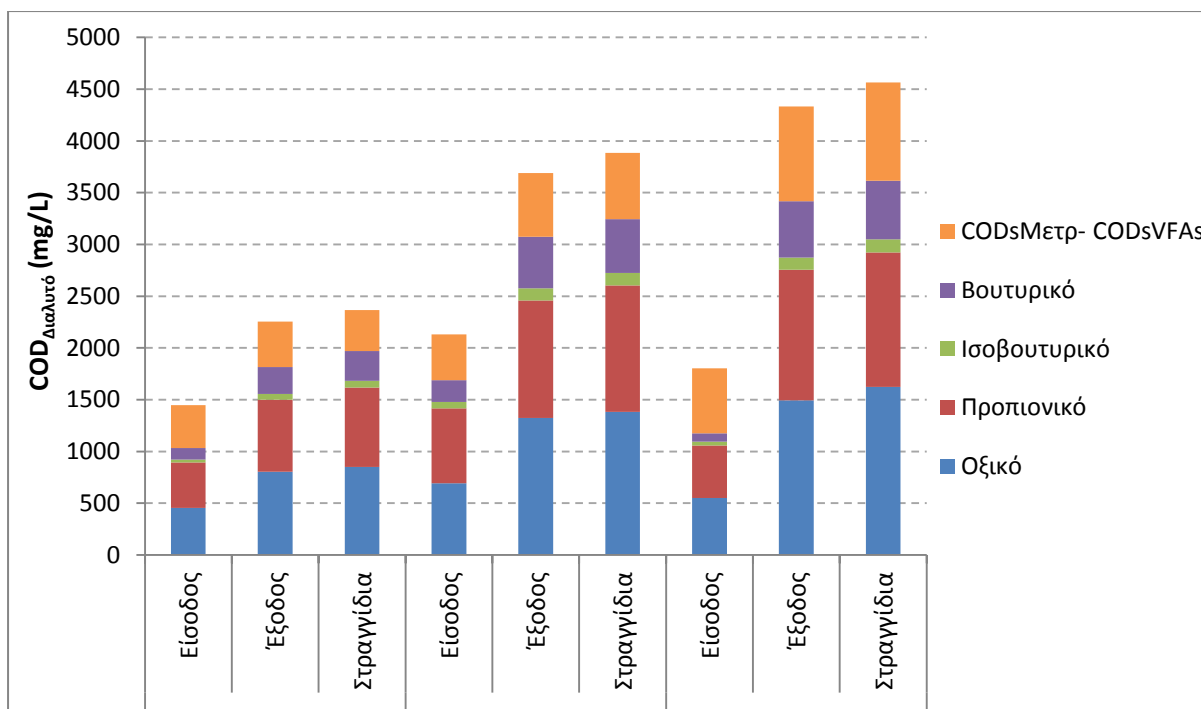
Στο Διάγραμμα 4.30 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της παραγωγής αμμωνιακού αζώτου κατά την υδρόλυση ($\Delta\text{NH}_4^+\text{-N} = \text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{στραγγίδια}} - \text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{είσοδος}}$) ως προς τα πτητικά στερεά της εισερχόμενης ιλύος ($\text{VS}_{\text{είσοδος}}$). Η παραγωγή αμμωνιακών, παρότι θεωρείται αποτέλεσμα της υδρόλυσης των πρωτεϊνών, μπορεί να αυξήσει το φορτίο των θρεπτικών στη γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων και να προκαλέσει προβλήματα, όπως τοξικότητα, αποτυχία βιολογικής επεξεργασίας κ.α., όταν είναι σε υψηλά επίπεδα. Πάντως, όσο η τιμή του pH είναι μικρότερη από 7.2, όπως στη συγκεκριμένη εργαστηριακή μελέτη που δεν ξεπέρασε το 6.7 καθ' όλη τη διάρκεια των τριών φάσεων λειτουργίας, κυριαρχεί η μορφή των ιόντων, και όχι της ελεύθερης αμμωνίας, η οποία και παρουσιάζει την τοξική επίδραση. Η απόδοση της αμμωνιοποίησης του συστήματος κυμάνθηκε μεταξύ 7.1 – 9.3 mg N / gr VS, η οποία βρίσκεται εντός των τιμών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (2.6 - 11.6 mg N / gr VS). Η παραγωγή αμμωνιακών φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών, με παρόμοια συμπεράσματα να προκύπτουν και από αντίστοιχες έρευνες. Έτσι, διαπιστώνεται από τα πειραματικά αποτελέσματα, πως η αύξηση της παραγωγής του διαλυτού COD συνοδεύεται και από αντίστοιχη αύξηση της παραγωγής του αμμωνιακού αζώτου.



Διάγραμμα 4.30 Αμμωνιοποίηση για τις τρεις φάσεις λειτουργίας

Στο Διάγραμμα 4.31 φαίνεται η κλασματοποίηση των πτητικών λιπαρών οξέων στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος για τους τρεις διαφορετικούς χρόνους παραμονής στερεών, όπου παρατηρείται η αύξηση του εκάστοτε οξέος από την είσοδο στην έξοδο του αντιδραστήρα υδρόλυσης και η ελάχιστη αύξησή τους κατά τη διάρκεια της πάχυνσης.

Κύριο προϊόν της υδρόλυσης, όπως προκύπτει και για τους τρεις διαφορετικούς χρόνους παραμονής στερεών, είναι το οξικό οξύ σε ποσοστό 44.5%, κατά μέσο όρο, επί του συνόλου των VFAs και ακολουθούν το προπιονικό 37%, το βουτυρικό 15% και το ισοβουτυρικό 3.5%. Η ποσοστιαία αναλογία των τεσσάρων οξέων επί του συνολικού διαλυτού COD, είναι 36% για το οξικό, 30% για το προπιονικό, 12% για το βουτυρικό και 3% για το ισοβουτυρικό. Το υπόλοιπο τμήμα, που αποτελεί το 19% περίπου του διαλυτού COD, φαίνεται να μειώνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών. Διαπιστώνεται, επομένως, πως το μεγαλύτερο ποσοστό του διαλυτού COD, της τάξης του 81%, αποτελείται από πτητικά λιπαρά οξέα, με το ποσοστό αυτό να αυξάνεται με το χρόνο παραμονής στερεών. Από την άλλη, η κατανομή των τεσσάρων πτητικών οξέων που ανιχνεύτηκαν δε φαίνεται να επηρεάζεται από τη μεταβολή του χρόνου παραμονής στερεών, αφού παρέμεινε σχεδόν σταθερή σε όλες τις φάσεις λειτουργίας του συστήματος.



Διάγραμμα 4.31 Κατανομή πτητικών λιπαρών οξέων στην είσοδο, την έξοδο και τα στραγγίδια του συστήματος για τις τρεις φάσεις λειτουργίας

Στον Πίνακα 4.20 που ακολουθεί, συνοψίζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων OUR που πραγματοποιήθηκαν, με σκοπό το χαρακτηρισμό των στραγγιδίων της πάχυνσης, για τις τρεις φάσεις λειτουργίας του συστήματος. Παρατηρώντας τον πίνακα, συμπεραίνεται πως το μεγαλύτερο τμήμα του οργανικού φορτίου των στραγγιδίων - 54% του ολικού και 80% του διαλυτού COD - αποτελείται από εύκολα βιοδιασπάσιμες ενώσεις, κάτι που αποδεικνύει την επίτευξη του στόχου της υδρόλυσης της ιλύος. Πιο συγκεκριμένα, το κλάσμα του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD, τόσο ως προς το ολικό, όσο και ως προς το διαλυτό COD, φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών από τις 2, στις 4 και στις 5 ημέρες, με αντίστοιχη μείωση του δύσκολα βιοδιασπάσιμου κλάσματος, γεγονός που οφείλεται στην υψηλότερη απόδοση της υδρόλυσης.

Προκύπτει, επομένως, ότι τα αποτελέσματα των πειραμάτων OUR φαίνεται να συμφωνούν με τα αποτελέσματα των υπόλοιπων αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστηριακό σύστημα αναερόβιας υδρόλυσης ιλύος, ως προς τη βελτίωση της απόδοσής του με την αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών, καθώς και ως προς το ποσοστό του εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα στο διαλυτό COD.

Πίνακας 4.20 Αποτελέσματα χαρακτηρισμών στραγγιδίων για τις τρεις φάσεις λειτουργίας

θc (Ημέρες)	Ποσοστό του COD	Κλάσμα			
		Εύκολα βιοδιασπάσιμο	Δύσκολα βιοδιασπάσιμο	Αδρανές διαλυτό	Αδρανές σωματιδιακό
2	% Ολικού	50.8	44.9	1.9	2.5
	% Διαλυτού	79.2		3.0	
4	% Ολικού	53.0	44.9	1.0	1.3
	% Διαλυτού	80.3		1.5	
5	% Ολικού	59.2	38.5	2.1	0.3
	% Διαλυτού	81.2		2.8	

Συμπερασματικά, οι περισσότερες παράμετροι αξιολόγησης του εργαστηριακού συστήματος αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος, βελτιώθηκαν με την αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών από τις 2, στις 4 και στις 5 ημέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η καλύτερη απόδοση, τόσο ως προς την υδρόλυση, όσο και ως προς την οξεογένεση, σημειώθηκε για χρόνο παραμονής 5 ημέρες και οφείλεται στο γεγονός ότι οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί έχουν περισσότερο χρόνο για την ανάπτυξη του μικροβιακού τους πληθυσμού και την έκλυση των ενζύμων εξωκυτταρικά και κατ' επέκταση τη διαλυτοποίηση των σύνθετων μεγαλομοριακών οργανικών ενώσεων σε απλούστερες και, στη συνέχεια, την οξείδωση σε πτητικά λιπαρά οξέα, την κύρια μορφή εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα. Ωστόσο, με περαιτέρω αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών εγκυμονεί ο κίνδυνος ανάπτυξης της μεθανογένεσης, με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης του συστήματος υδρόλυσης.

4.7 Σύγκριση με παλαιότερες εργαστηριακές μελέτες

Στην ενότητα αυτή, γίνεται μία προσπάθεια αξιολόγησης της λειτουργίας και της απόδοσης του συστήματος που εξετάστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, συγκρίνοντάς το με προγενέστερα εργαστηριακά συστήματα που λειτούργησαν στο πλαίσιο άλλων διπλωματικών εργασιών με αντικείμενο την αναερόβια υδρόλυση της πρωτοβάθμιας ιλύος. Συγκεκριμένα, πρόκειται για τις μεταπτυχιακές εργασίες των Τσούρτη (2000) και Τριδήμα (2001), που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π στα πλαίσια του Δ.Π.Μ.Σ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων». Τα συστήματα με τα οποία πραγματοποιείται η σύγκριση, λειτούργησαν σε διάφορες θερμοκρασίες (12, 20, 27 και 34°C) και χρόνους παραμονής στερεών (1, 2, 4 και 6 ημέρες) και τροφοδοτούνταν με πρωτοβάθμια ιλύ που προερχόταν από την πιλοτική εγκατάσταση του Κέντρου Ερευνών και Εφαρμογών Υγειονομικής Τεχνολογίας (ΚΕΡΕΦΥΤ) της ΕΥΔΑΠ στη Μεταμόρφωση Αττικής, ενώ δεν περιελάμβαναν σύστημα πάχυνσης ιλύος και οι αναλύσεις διεξάγονταν στην είσοδο και την έξοδο των εργαστηριακών αντιδραστήρων υδρόλυσης. Γι' αυτό και η σύγκριση πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα της εξόδου της παρούσας εργαστηριακής προσομοίωσης.

Πίνακας 4.21 Σύνοψη λειτουργικών παραμέτρων των συστημάτων αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος που μελετήθηκαν

θc (Ημέρες)	T (°C)	Απόδοση Υδρόλυσης		Απόδοση Οξεογένεσης	Αμμωνιοποίηση	Αναφορά
		mg ΔCOD _s / gr VS _{in}	mg ΔCOD _s / mg COD _{ΣΩM in}	mg ΔCOD _{VFA_s} / gr VS _{in}	mg ΔNH ₄ ⁺ -N / gr VS _{in}	
1	12	16.4	1.2%		1.3	(α)
	20	43.6	3.1%		2.6	
	27	43.0	2.6%		1.5	
	34	55.8	3.0%	44.2	0.8	(β)
2	12	22.7	1.8%		2.1	(α)
	20	39.6	2.3%		2.1	
	27	84.0	4.8%		3.7	
	19±2	72.5	5.0%	56.0	7.1	(γ)
	34	90.3	5.4%	51.0	6.3	(β)
4	12	37.4	2.7%		2.1	(α)
	20	63.6	4.1%		2.3	
	27	100.9	5.6%		3.6	
	21±1.5	116.4	6.0%	94.7	9.0	(γ)
	34	107.8	6.4%	64.1	7.4	(β)
5	21±1.5	143.0	7.9%	126.0	9.3	(γ)
6	34	145.3	7.9%	110.6	9.8	(β)

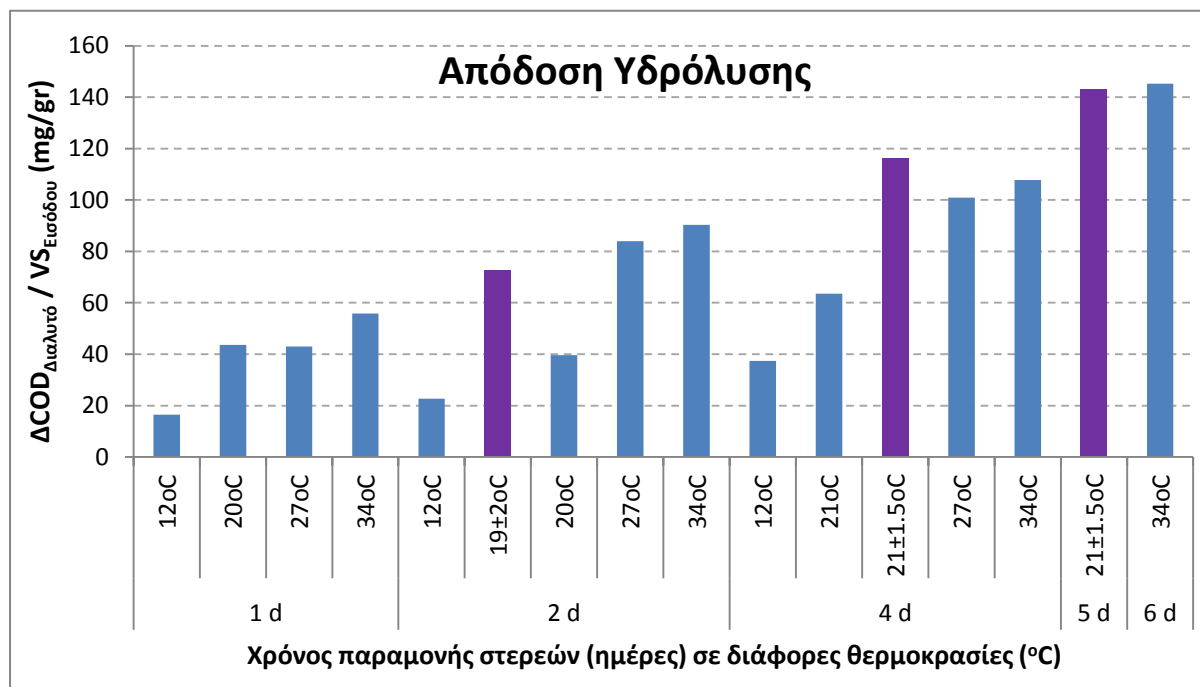
(α) Τσούρτης, 2000, (β) Τριδήμας, 2001, (γ) Πολυμέρου, 2016

Μελετώντας τον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται ότι τα αποτελέσματα των εργαστηριακών συστημάτων αναερόβιας ζύμωσης πρωτοβάθμιας ιλύος, σε γενικές γραμμές, συγκλίνουν. Όπως φαίνεται, τόσο η θερμοκρασία, όσο και ο χρόνος παραμονής των στερεών παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην αναερόβια επεξεργασία της ιλύος και στην παραγωγή ευκολοδιασπασίμων οργανικών ενώσεων. Συγκεκριμένα, σε χαμηλές θερμοκρασίες (12°C) η απόδοση του συστήματος είναι μικρή. Παρατηρείται, όμως, αύξηση της απόδοσης των διεργασιών της υδρόλυσης, της οξεογένεσης και της αμμωνιοποίησης, τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας, όσο και με την αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών. Για χρόνο παραμονής 6 ημέρες και θερμοκρασία 34°C, η απόδοση της υδρόλυσης δεν αυξάνει σχεδόν καθόλου, ενώ μεγαλώνει ο απαιτούμενος όγκος του αντιδραστήρα, συγκριτικά με τις 5 ημέρες. Ακόμη, η απόδοση της οξεογένεσης είναι μειωμένη, γεγονός που υποδηλώνει την ανάπτυξη μεθανογένεσης και την κατανάλωση των VFAs σε αυτές τις συνθήκες λειτουργίας.

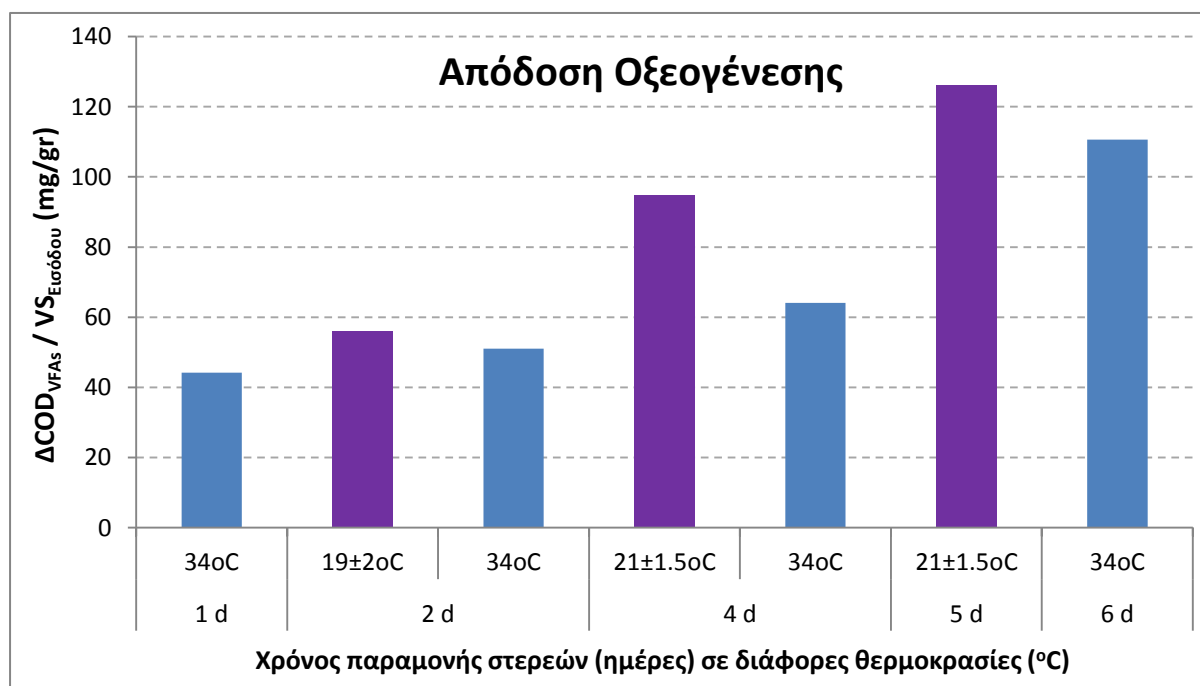
Επομένως, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα των παραπάνω ερευνών, η βέλτιστη επιλογή χρόνου παραμονής στερεών και θερμοκρασίας θεωρείται πως είναι μεταξύ 2 - 4 ημερών και 20 - 27°C, γιατί προλαμβάνεται η μεθανογένεση και, επομένως, η κατανάλωση του εύκολα βιοδιασπασίμου οργανικού άνθρακα, με αποτέλεσμα τη βέλτιστη απόδοση της υδρόλυσης. Ωστόσο, για την τελική επιλογή των λειτουργικών παραμέτρων και τη διαστασιολόγηση του συστήματος αναερόβιας υδρόλυσης ιλύος, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και οικονομοτεχνικοί παράγοντες, όπως ο διαθέσιμος χώρος, το κατασκευαστικό

κόστος του απαιτούμενου αντιδραστήρα, το λειτουργικό κόστος θέρμανσης, καθώς και τα επιδιωκόμενα όρια ποιότητας εκροής της εγκατάστασης μέσω απομάκρυνσης θρεπτικών.

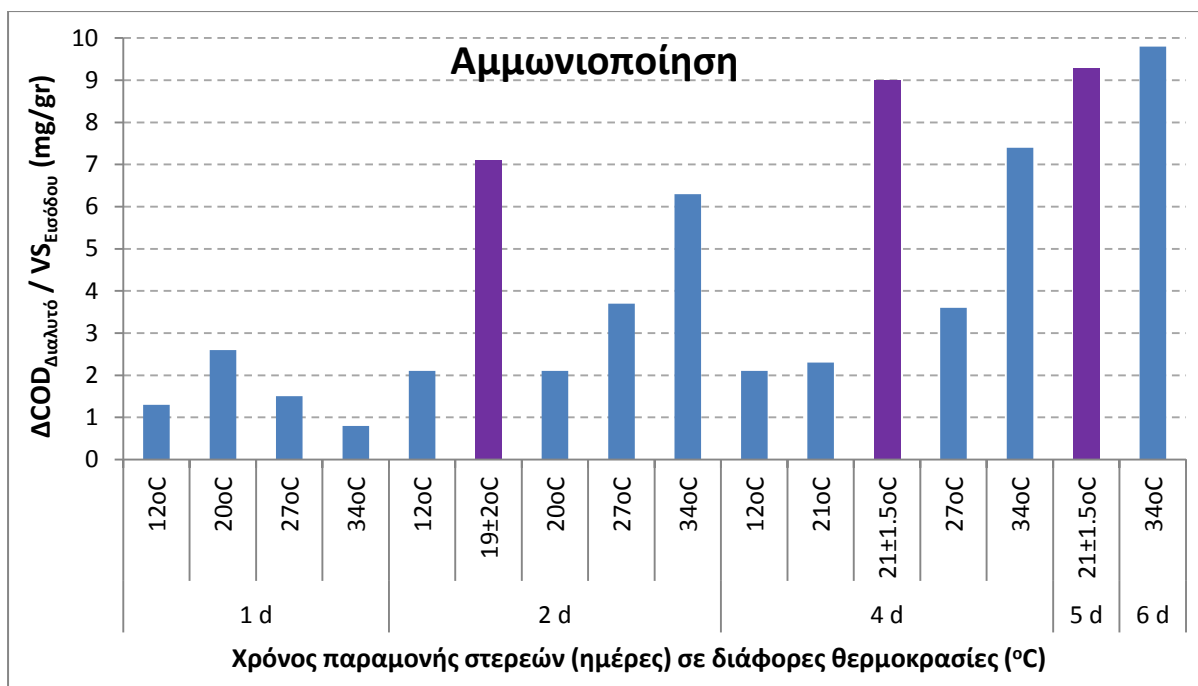
Τα συγκριτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 4.32, 4.33 και 4.34 που ακολουθούν, όπου με μωβ χρώμα φαίνονται τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας και με μπλε των παλαιότερων.



Διάγραμμα 4.32 Απόδοση υδρόλυσης σε διάφορους χρόνους παραμονής στερεών και θερμοκρασίες



Διάγραμμα 4.33 Απόδοση οξεογένεσης σε διάφορους χρόνους παραμονής στερεών και θερμοκρασίες



Διάγραμμα 4.34 Αμμωνιοποίηση σε διάφορους χρόνους παραμονής στερεών και θερμοκρασίες

Όπως διαπιστώνεται και από τα παραπάνω διαγράμματα, τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας εμφανίζονται βελτιωμένα, ως προς την απόδοση του συστήματος αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ίλύος, σε σχέση με τα παλαιότερα των Τσουρτή και Τριδίμα, συγκρίνοντας τους αντίστοιχους χρόνους παραμονής στερεών (2, 4 και 5 ημέρες) και την αντίστοιχη θερμοκρασία (19 - 21°C).

4.8 Εκτίμηση της αύξησης του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD με την αναερόβια υδρόλυση πρωτοβάθμιας ίλύος σε Ε.Ε.Λ

Στην παρούσα ενότητα, γίνεται μία προσπάθεια εκτίμησης της αύξησης του εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού φορτίου (COD) με την εφαρμογή αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ίλύος σε μία τυπική, για τα ελληνικά δεδομένα, εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων, χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την παρούσα έρευνα.

Θεωρώντας ποσοστό απομάκρυνσης στερεών (TS, VS) στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης ίσο με 60%, τότε για κάθε 1 kg πτητικών στερεών (VS) που οδηγείται από τον πυθμένα της δεξαμενής στον αντιδραστήρα υδρόλυσης, εισέρχονται στην πρωτοβάθμια επεξεργασία:

$$M_{VS} = 1 \text{ kg VS} / 60\% = 1,7 \text{ kg VS}$$

Υποθέτοντας, με βάση τα δεδομένα του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (Κ.Ε.Λ.Ψ), συγκέντρωση πτητικών στερεών στα εισερχόμενα λύματα ίση με 300 mg/L, η παροχή των λυμάτων προκύπτει ίση με:

$$M_{VS} = Q_{\text{ΛΥΜΑΤΩΝ}} * VS_{\text{ΛΥΜΑΤΩΝ}} \Rightarrow 1,7\text{kg VS} = Q_{\text{ΛΥΜΑΤΩΝ}} * 0,3 \text{ kg} \frac{VS}{m^3} \Rightarrow$$

$$Q_{\text{ΛΥΜΑΤΩΝ}} = 5,7 \text{ m}^3$$

Η απόδοση της υδρόλυσης θεωρείται ίση με τη μέση τιμή που υπολογίστηκε για τους τρεις διαφορετικούς χρόνους παραμονής στερεών που εξετάστηκαν (2, 4 και 5 ημέρες), δηλαδή 120 mg COD_s / gr VS. Επίσης, η παροχή της ιλύος που απομακρύνεται από τη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης θεωρείται αμελητέα ως προς την εισερχόμενη παροχή.

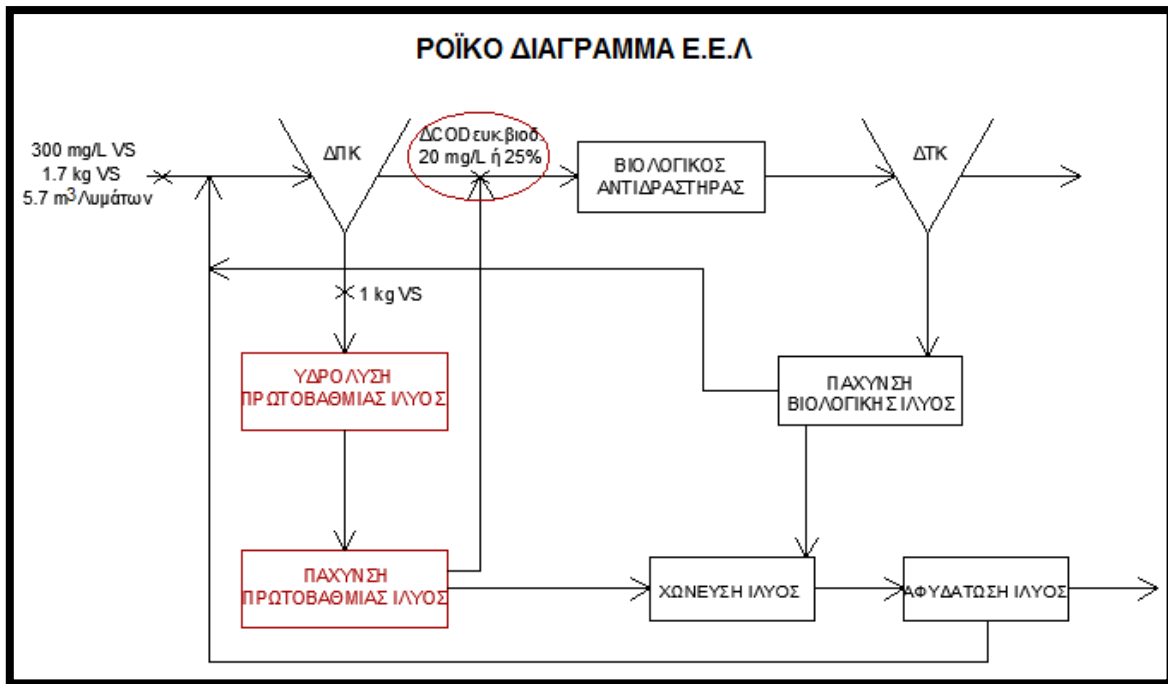
Έτσι, η αύξηση του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD με την επανακυκλοφορία των υδρολυμένων ουσιών στη γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων θα είναι:

$$\Delta COD_{\text{ΕΥΚ ΒΙΟΔ}} = \frac{120 \text{ mg COD}_s / \text{gr VS}}{5,7 \text{ m}^3 / \text{kg VS}} \Rightarrow \Delta COD_{\text{ΕΥΚ ΒΙΟΔ}} \cong 20 \text{ mg/L}$$

Με βάση τα δεδομένα της εγκατάστασης της Ψυττάλειας, το ολικό COD των πρωτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων κυμαίνεται στα 400 mg/L. Από αυτά, το 20% περίπου αποτελεί το εύκολα βιοδιασπάσιμο κλάσμα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα πειραμάτων OUR που έχουν πραγματοποιηθεί. Έτσι, η συγκέντρωση του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD των πρωτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων είναι 80 mg/L.

Γίνεται, επομένως, αντιληπτό πως η συνεισφορά της αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος στην αύξηση του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD είναι καθοριστική, καθώς επιτυγχάνεται αύξηση κατά 25%. Το πιο σημαντικό στοιχείο, βέβαια, είναι η ποιότητα του ευκολοδιασπάσιμου οργανικού υλικού που παράγεται από τη διεργασία της ζύμωσης, το οποίο αποτελείται κυρίως από πτητικά λιπαρά οξέα, μία εξαιρετική μορφή εύκολα βιοδιασπάσιμης οργανικής τροφής.

Σχηματικά η παραπάνω διεργασία σε μία εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων παρουσιάζεται στο ροϊκό διάγραμμα της Εικόνας 4.1 που ακολουθεί.



Εικόνα 4.1 Ροϊκό διάγραμμα Ε.Ε.Λ με αναερόβια υδρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος

Κεφάλαιο 5^ο: Συμπεράσματα και Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

5.1 Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε μια προσπάθεια διερεύνησης της αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος, καθώς και των προϊόντων που παράγονται, των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs). Η εργαστηριακή προσομοίωση έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π και λειτούργησε για μια χρονική περίοδο 183 ημερών (28/09//2015 - 29/03/2016). Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του χρόνου παραμονής στερεών στη συμπεριφορά και απόδοση των διεργασιών της υδρόλυσης και της οξεογένεσης, εξετάστηκαν τρεις διαφορετικοί χρόνοι παραμονής, 2, 4 και 5 ημερών, σε θερμοκρασία ίση με αυτή του εξωτερικού περιβάλλοντος (19 - 21°C) και, έτσι, η λειτουργία του συστήματος χωρίστηκε σε τρεις επιμέρους φάσεις. Η πειραματική διάταξη συντίθεται από το σύστημα υδρόλυσης, που αποτελούνταν από έναν αναερόβιο όξινο αντιδραστήρα πλήρους μίξης, και το σύστημα πάχυνσης, που απαρτιζόταν από έναν ογκομετρικό κύλινδρο, στον οποίο πραγματοποιούνταν η καθίζηση της ιλύος για διάστημα 24 ωρών. Ο αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν καθημερινά με πρωτοβάθμια ιλύ, η οποία προερχόταν από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (Κ.Ε.Λ.Ψ).

Τα κυριότερα συμπεράσματα, που εξήχθησαν από την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων του 4^{ου} Κεφαλαίου, σε συνδυασμό και με τη σχετική διεθνή βιβλιογραφία, καθώς και σε σύγκριση με προγενέστερες εργαστηριακές μελέτες, συνοψίζονται στα παρακάτω:

1. Η συμπεριφορά και η απόδοση της αναερόβιας ζύμωσης της πρωτοβάθμιας ιλύος, τόσο ως προς τις διεργασίες της υδρόλυσης και της οξεογένεσης, όσο και ως προς την αμμωνιοποίηση, ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης των πρωτεϊνών, επηρεάζονται σημαντικά από το χρόνο παραμονής στερεών.
2. Η απόδοση της υδρόλυσης, εκφραζόμενη με βάση την παραγωγή του διαλυτού COD ($\Delta\text{COD}_{\text{διαλυτό}} = \text{COD}_{\text{διαλυτό-έξοδος}} \text{ ή } \text{στραγγίδια} - \text{COD}_{\text{διαλυτό-είσοδος}}$) ως προς τα πτητικά στερεά που εισάγονται στο σύστημα ($\text{VS}_{\text{είσοδος}}$), αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών. Συγκεκριμένα, για 2 ημέρες είναι ίση με 85 mg $\text{COD}_{\text{διαλυτό}}/\text{gr VS}$, για 4 ημέρες 118 mg $\text{COD}_{\text{διαλυτό}}/\text{gr VS}$, ενώ για 5 ημέρες χρόνο παραμονής στερεών ίση με 155 mg $\text{COD}_{\text{διαλυτό}}/\text{gr VS}$, με τις αντίστοιχες τιμές στη διεθνή βιβλιογραφία να κυμαίνονται μεταξύ 65 – 190 mg $\text{COD}_{\text{διαλυτό}}/\text{gr VS}$.
3. Η απόδοση της οξεογένεσης, εκφραζόμενη με βάση την παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων ($\Delta\text{COD}_{\text{VFAs}} = \text{COD}_{\text{VFAs-έξοδος}} \text{ ή } \text{στραγγίδια} - \text{COD}_{\text{VFAs-είσοδος}}$) ως προς τα πτητικά στερεά της εισερχόμενης ιλύος ($\text{VS}_{\text{είσοδος}}$), αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών. Έτσι, από 67 mg $\text{COD}_{\text{VFAs}}/\text{gr VS}$ για χρόνο παραμονής 2 ημέρες, αυξάνεται σε 107 mg $\text{COD}_{\text{VFAs}}/\text{gr VS}$ για 4 ημέρες και 137 mg $\text{COD}_{\text{VFAs}}/\text{gr VS}$ για 5 ημέρες, τιμές οι οποίες συμφωνούν με τη σχετική βιβλιογραφία (34 – 187 mg $\text{COD}_{\text{VFAs}}/\text{gr VS}$).

4. Η απόδοση της αμμωνιοποίησης, εκφραζόμενη με βάση την παραγωγή αμμωνιακού αζώτου κατά την υδρόλυση ($\Delta\text{NH}_4^+-\text{N} = \text{NH}_4^+-\text{N}_{\text{στραγγίδια}} - \text{NH}_4^+-\text{N}_{\text{είσοδος}}$) ως προς τα πτητικά στερεά της εισερχόμενης ύλης ($\text{VS}_{\text{είσοδος}}$), αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής στερεών. Αναλυτικότερα, για 2 ημέρες ισούται με 7.1 mg NH_4^+-N /gr VS, για 4 ημέρες 9.0 mg NH_4^+-N /gr VS και, τέλος, για 5 ημέρες χρόνο παραμονής στερεών ισούται με 9.3 mg NH_4^+-N /gr VS, με τις αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας να κυμαίνονται μεταξύ 2.6 – 11.6 mg NH_4^+-N /gr VS. Διαπιστώνεται, επομένως, πως η μάζα του αζώτου από την υδρόλυση της ύλης είναι χαμηλή συγκριτικά με τη συγκέντρωση των εισερχόμενων λυμάτων και, έτσι, αποφεύγονται προβλήματα τοξικότητας ή αποτυχίας της βιολογικής βαθμίδας μιας εγκατάστασης.
5. Τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) μικρής αλυσίδας άνθρακα (έως 5 άτομα C) αποτελούν τα κυριότερα προϊόντα της αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ύλης. Τα οξέα αυτά, τα οποία ανιχνεύτηκαν με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας, είναι το οξικό, το προπιονικό, το βουτυρικό και το ισοβουτυρικό οξύ.
6. Το ποσοστό συμμετοχής των τεσσάρων πτητικών λιπαρών οξέων που ανιχνεύτηκαν στο συνολικό διαλυτό COD αυξάνεται, αυξανόμενου του χρόνου παραμονής στερεών και κυμαίνεται στο 81% περίπου. Έτσι, από ποσοστό 79% για χρόνο παραμονής 2 ημέρες, αυξάνεται στο 82% για 4 ημέρες και καταλήγει στο 83% για 5 ημέρες.
7. Η κατανομή των τεσσάρων πτητικών λιπαρών οξέων που ανιχνεύτηκαν επί του συνόλου των VFAs των δειγμάτων, παρέμεινε σταθερή ανεξαρτήτως του χρόνου παραμονής στερεών. Οι μέσοι όροι των ποσοστών αυτών ήταν 44.5%, 37%, 15% και 3.5% για το οξικό, το προπιονικό, το βουτυρικό και το ισοβουτυρικό οξύ, αντίστοιχα.
8. Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων ασυνεχούς λειτουργίας (batch) για τον προσδιορισμό των κλασμάτων του οργανικού φορτίου των στραγγιδίων της πάχυνσης, που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο OUR, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το μεγαλύτερο τμήμα του διαλυτού COD αποτελείται από εύκολα βιοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις. Μάλιστα, το ποσοστό του εύκολα βιοδιασπάσιμου κλάσματος για χρόνο παραμονής στερεών 2, 4 και 5 ημέρες είναι 79.2%, 80.3% και 81.2%, αντίστοιχα.
9. Η αύξηση του εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού φορτίου (COD) με την εφαρμογή της αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ύλης σε μία τυπική, για τα ελληνικά δεδομένα, εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων, εκτιμάται ίση με 20 mg/L, που ισοδυναμεί με αύξηση κατά 25%, χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την παρούσα έρευνα.
10. Σε σύγκριση που πραγματοποιήθηκε με παλαιότερες εργαστηριακές μελέτες του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π, με τα αποτελέσματα των εργαστηριακών συστημάτων αναερόβιας ζύμωσης πρωτοβάθμιας ύλης, σε γενικές

γραμμές, να συγκλίνουν, προκύπτει πως η βέλτιστη επιλογή χρόνου παραμονής στερεών και θερμοκρασίας είναι μεταξύ 2 - 4 ημερών και 20 - 27°C.

5.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Με την ολοκλήρωση και της παρούσας διπλωματικής εργασίας, έχουν διερευνηθεί αρκετές διαφορετικές τιμές των λειτουργικών παραμέτρων που επηρεάζουν τη διεργασία της αναερόβιας ζύμωσης της πρωτοβάθμιας ιλύος, κυρίως του χρόνου παραμονής στερεών και της θερμοκρασίας. Έτσι, μπορεί να σχηματιστεί μια ικανοποιητική εικόνα για τη συμπεριφορά και την απόδοση ενός συστήματος αναερόβιας υδρόλυσης ιλύος. Ωστόσο, μεταξύ των αποτελεσμάτων που υπάρχουν στη βιβλιογραφία, εντοπίζονται αξιοσημείωτες αποκλίσεις και, γι' αυτό το λόγο, θα είχε ενδιαφέρον η εστίαση στους παράγοντες που κάνουν κάθε φορά την αναερόβια ζύμωση της ιλύος να συμπεριφέρεται και να αποδίδει διαφορετικά. Παράγοντες που θα μπορούσαν να εξεταστούν περαιτέρω, και έχουν ήδη εν μέρει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές, είναι, εκτός από το χρόνο παραμονής στερεών και τη θερμοκρασία, το pH, τα χαρακτηριστικά της εισερχόμενης ιλύος (συγκέντρωση πτητικών στερεών, προέλευση, εποχιακή διακύμανση κτλ.), όπως επίσης και ο τύπος της εισερχόμενης ιλύος (πρωτοβάθμια ή/και δευτεροβάθμια ιλύς), παράμετροι οι οποίες, σύμφωνα και με τη διεθνή βιβλιογραφία, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διεργασία της αναερόβιας υδρόλυσης και στην παραγωγή εύκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων.

Ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον θα παρουσίαζε, επίσης, και η διερεύνηση του οριακού μέγιστου χρόνου παραμονής στερεών, καθώς και η αντίστοιχη θερμοκρασία, που μπορεί να εφαρμοστούν, χωρίς να παρουσιαστεί ανάπτυξη της διεργασίας της μεθανογένεσης, γεγονός που θα μείωνε σημαντικά την απόδοση του συστήματος υδρόλυσης.

Τέλος, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί σύγκριση μεταξύ των διαφόρων λειτουργικών σχημάτων υδρόλυσης και η επιλογή του κατάλληλου, σε κάθε περίπτωση εγκατάστασης, συμπεριλαμβάνοντας και την επίδραση στις λειτουργικές παραμέτρους και στην απόδοση των διεργασιών, με στόχο τη θέσπιση των απαραίτητων αρχών σχεδιασμού για τη διαστασιολόγηση των εγκαταστάσεων βιολογικής ζύμωσης της ιλύος. Ένα σύστημα, για παράδειγμα, που ερευνήθηκε παράλληλα με την εκπόνηση της παρούσας εργασίας περιλαμβάνει την επανακυκλοφορία ιλύος στον αντιδραστήρα υδρόλυσης. Προς την κατεύθυνση αυτή, αξίζει να πραγματοποιηθεί και οικονομοτεχνική σύγκριση μεταξύ των συστημάτων χωρίς και με επανακυκλοφορία, με το δεύτερο σύστημα να παρουσιάζει σημαντικά οικονομικά οφέλη, καθώς απαιτεί μικρότερους όγκους αντιδραστήρων υδρόλυσης.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

Διεθνής Βιβλιογραφία

Ahn Y.H., Speece R.E., 2006. Elutriated acid fermentation of municipal primary sludge, *Water Research*, 40, 2210-2220.

American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st (2005) & 22nd Edition (2012). Methods 2540 D, 2540G, 5220 D, Washington.

Aslan S., Dahab M., 2008. Nitritation and denitritation of ammonium-rich wastewater using fluidized-bed biofilm reactors, *Journal of Hazardous Materials*, 156 (1-3), 56-63.

Blackburne R., Yuan Z., Keller J., 2008. Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater, *Water Research*, 42 (8-9), 2166-2176.

Blumensaat, F., Keller, J., 2005. Modeling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), *Water Research*, 39(1), 171-183.

Bouzas A., Ribes J., Ferrer J., Seco A., 2007. Fermentation and elutriation of primary sludge: Effect of SRT on process performance, *Water Research*, 41, 747-756.

Brinch P.P., Rindel K., Kalb K., 1994. Upgrading to nutrient removal by means of internal carbon from sludge hydrolysis, *Water Science and Technology*, 29, 31-40.

Canziani R., Pollice A., Ragazzi M., 1995. Feasibility of using primary-sludge mesophilic hydrolysis for biological removal of nitrogen and phosphorus from wastewater, *Bioresource Technology*, 54, 255-260.

Chanona J., Ribes J., Ferrer J., Seco A., 2006. Optimum design and operation of primary sludge fermentation schemes for volatile fatty acids production, *Water Research*, 40, 53-60.

Chen Y., Jiang S., Yuan H., Zhou Q., Gu G., 2007. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs, *Water Research*, 41, 683-689.

Chen, Y., Randall, A.A., McCue, T., 2004. The efficiency of enhanced biological phosphorus removal from real wastewater affected by different ratios of acetic to propionic acid. *Water Research*, 38 (1), 27-36.

Cokgor E.U., Oktay S., Tas D.O., Zengin G.E., Orhon D., 2009. Influence of pH and temperature on soluble substrate generation with primary sludge fermentation, *Bioresource Technology*, 100, 380-386.

Constantin H, Fick M., 1997. Influence of C-sources on the denitrification rate of a high-nitrate concentrated industrial wastewater, *Water Research*, 31 (3), 583-589.

- De Pra M.C., Kunz A., Bortoli M., Scussiato L.A., Coldebella A., Vanotti M., Soares H.M., 2016. Kinetic models for nitrogen inhibition in ANAMMOX and nitrification process on deammonification system at room temperature, *Bioresource Technology*, 202, 33-41.
- Eastman J.A., Ferguson J.F., 1981. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 53, 352-366.
- Efstathiou E., Mamais D., Tsourtis S., Tridimas P., 2003. Mathematical modelling of primary sludge anaerobic hydrolysis, 8th International Conference on Environmental Science and Technology, 199-207, Lemnos, Greece, September 8-10.
- Eilersen A., Henze M. and Klóft, 1995. Effect of volatile fatty acids and trimethylamine on denitrification in activated sludge, *Water research*, 29, 1259-1266.
- Ekama G.A., Marais G.v.R., 1984. Theory design and operation of nutrient removal activated sludge processes, WRC, Pretoria, South Africa.
- Ekama, G.A., Sotemann, S.W., Wentzel, M.C., 2007. Biodegradability of activated sludge organics under anaerobic conditions. *Water Research*, 41, 244–252.
- Elefsiniotis P., Oldham W.K., 1994. Substrate degradation patterns in acid-phase anaerobic digestion of municipal primary sludge, *Environmental Technology*, 15, 741-751.
- Ferreiro N. and Soto M., 2003. Anaerobic hydrolysis of primary sludge: influence of sludge concentration and temperature, *Water Science and Technology*, 47 (12), 239-246.
- Gavala H.N., Yenal U., Skiadas I.V., Westermann P., Ahring B.K., 2003. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge: Effect of pre-treatment at elevated temperature, *Water Research*, 37, 4561-4572.
- Ge S., Wang S., Yang X., Qiu S., Li B., & Peng Y., 2015. Detection of nitrifiers and evaluation of partial nitrification for wastewater treatment: A review, *Chemosphere*, 140, 85-98.
- Gerardi M., 2003. *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, Wastewater Microbiology Series.
- Gomec C.Y., Kim M., Ahn Y., Speece R.E., 2002. The role of pH in mesophilic anaerobic sludge solubilization, *Journal of Environmental Science and Health*, A37, 1893-1900.
- Gustavsson D.J.I., 2010. Biological sludge liquor treatment at municipal wastewater treatment plants – a review, *Vatten*, 66, 179-192.
- Hatziconstantinou G.J., Yannakopoulos P., Andreadakis A., 1996. Primary sludge hydrolysis for biological nutrient removal, *Water Science and Technology*, 34, 417-423.

Hey T., 2013. Carbon utilization for extended nitrogen removal and resource savings, Lund University.

Hiroaki F., Absar K., Yuji F. and Kosei S., 1999. Effects of sludge retention time (SRT) on nutrient removal in sequencing batch reactors, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 34 (2), 317-328.

Ji Z., Chen G., Chen Y., 2010. Effects of waste activated sludge and surfactant addition on primary sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation, *Bioresource Technology*, 101, 3457-3462.

Jönsson K., Hey T., Norlander H., Nyberg U., 2009. Impact on gas potential of primary sludge hydrolysis for internal carbon source production, 2nd IWA Specialized Conference Nutrient Management In Wastewater Treatment Processes, 459-466, Krakow, Poland, September 6-8.

Kim H., Kim J., Gu Shin S., Hwang S., Lee C., 2016. Continuous fermentation of food waste leachate for the production of volatile fatty acids and potential as a denitrification carbon source, *Bioresource Technology*, 207, 440-445.

Lauwers Joost, Lise Appels, Ian P. Thompson, Jan Degreè, Jan F. Van Impe, Raf Dewil, 2013, Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations, *Progress in Energy and Combustion Science*, 39, 383-402.

Li J., Ren J., Gan Y.P., Zhou J., Zhang S., Li Z.B., 2009. Study on hydrolysis and acidification of primary sludge. *Journal of Residuals Science and Technology*, 6, 201-205.

Lotti T., Kleerebezem R., Abelleira-Pereira J. M., Abbas B., van Loosdrecht M.C., 2015. Faster through training: The anammox case, *Water Research*, 81, 261-268.

Ma B., Wang S., Cao S., Miao Y., Jia F., Du R., Peng Y, 2016. Biological nitrogen removal from sewage via anammox: Recent advances, *Bioresource Technology*, 200, 981- 990.

Mackenzie D.L., 2010. *Water and wastewater engineering: Design principles and Practice*, Michigan State University.

Mahmoud N., Zeeman G., Gijzen H., Lettinga G., 2004. Anaerobic stabilisation and conversion of biopolymers in primary sludge-effect of temperature and sludge retention time, *Water Research*, 38, 983-991.

Mamais D, Jenkins D., Pitt P., 1993. A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater, *Water Research*, 27 (1), 195-197.

Metcalf and Eddy, 1991. *Wastewater engineering treatment, disposal and reuse*, McGraw-Hill, International Editions Inc., New York, USA.

Miron Y., Zeeman G., Van Lier J.B., Lettinga G., 2000. The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems, *Water Research*, 34, 1705-1713.

Mitchell R., 1974. *Introduction to environmental microbiology*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.

Moser-Engeler R., Udert K.M., Wild D., Siegrist H., 1998. Products from primary sludge fermentation and their suitability for nutrient removal, *Water Science and Technology*, 38, 265-273.

Norlander H., 2008. *Hydrolysis of primary and mixed sludge for production of a carbon source suitable for denitrification*, Lund University.

O' Rourke J.T., 1968. *Kinetics of anaerobic treatment at reduced temperatures*, Stanford University.

Ristow N.E., Sötemann S.W., Loewenthal R.E., Wentzel M.C., Ekama G.A., 2005. Hydrolysis of primary sewage sludge under methanogenic, acidogenic and sulfate-reducing conditions, *Water Research Commission*, report No. 1216/1/05.

Rybicki S.M., 2014. Role of primary sludge hydrolysis in energy recovery from municipal wastewater sludge, *Polish Journal of Environmental Studies*, 23, 1033-1037.

Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D., 2003. *Wastewater engineering, treatment and reuse*. Tata McGraw-Hill.

Tong, J., Chen, Y., 2007. Enhanced biological phosphorus removal driven by shortchain fatty acids produced from waste activated sludge alkaline fermentation. *Environment Science Technoogy*, 41 (20), 7126–7130.

Ucisik A.S., Henze M., 2008. Biological hydrolysis and acidification of sludge under anaerobic conditions: The effect of sludge type and origin on the production and composition of volatile fatty acids, *Water Research*, 42, 3729-3738.

U.S. Environmental Protection Agency, *Anaerobic Sludge Digestion*, <http://www.epa.gov/>

Vavilin, V.A., Fernandez B., Palatsi, J., and Flotats, X., 2007. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Management*, 28, 939–951.

Water Environment Federation, 2005. *Design of municipal wastewater treatment plants, Manual of practice*, New York, USA.

Wilkie Ann C., 2005. *Anaerobic Digestion: Biology and Benefits*, Dairy Manure Management, NRAES - 176, 63 – 72.

Yasui H., Goel R., Li Y.Y., Noike T., 2008. Modified ADM1 structure for modeling municipal primary sludge hydrolysis, *Water Research*, 42, 249-259.

Ye Chen et al., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review, *Bioresource Technology*, 99, 4044-4064.

Zhang C., Chen Y., 2009. Simultaneous nitrogen and phosphorus recovery from sludge-fermentation liquid mixture and application of the fermentation liquid to enhance municipal wastewater biological nutrient removal. *Environment Science Technology*, 43, 6164–6170.

Zhang L., Zhang S., Wang S., Wu C., Chen Y., Wang Y., Peng Y., 2013. Enhanced biological nutrient removal in a simultaneous fermentation, denitrification and phosphate removal reactor using primary sludge as internal carbon source, *Chemosphere*, 91, 635–640.

Zhang P., Chen Y., Zhou Q., 2009. Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: Effect of pH, *Water Research*, 43, 3735-3742.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Ανδρεαδάκης Α., 2011. Σημειώσεις μαθήματος «Υγειονομική Τεχνολογία», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Ανδρεαδάκης Α., Νουτσόπουλος Κ., 2006. Σημειώσεις μαθήματος «Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Αντωνίου Κ., 2008. Αξιολόγηση λειτουργίας αναερόβιων χωνευτών σε μικρούς χρόνους παραμονής, Δ.Π.Μ.Σ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Δοκιανάκης Σ., 2006. Επίδραση ξενοβιοτικών ουσών και του διαλυμένου οξυγόνου στη διεργασία της νιτροποίησης και βελτιστοποίηση της απομάκρυνσης αζώτου από αστικά λύματα, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Κουτσιούκη Ε., 2007. Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στην αναερόβια χώνευση λυματολάσπης από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, Δ.Π.Μ.Σ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Μαμάης Δ., 2009. Σημειώσεις μαθήματος «Εργαστηριακές μέθοδοι υγειονομικής τεχνολογίας», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Νταουντάκη Ε., 2009. Αξιολόγηση λειτουργίας έργων επεξεργασίας λυμάτων και ιλύος ΚΕΛ Ψυττάλειας, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Νταρακάς Ε., 2014. Διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Τεχνική Περιβάλλοντος), Τομέας Υδραυλικής & Τεχνικής Περιβάλλοντος, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Οδηγία 91/271/ΕΟΚ για την Επεξεργασία των αστικών λυμάτων, 1991. Συμβούλιο Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, Βρυξέλλες.

Οικονομόπουλος Π., 2012. Διερεύνηση της επίδρασης της φόρτισης των λιπών στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης μίγματος ιλύος και λιπών, Δ.Π.Μ.Σ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Παπαδόπουλος Ν., 2011. Ανάπτυξη μαθηματικής προσομοίωσης συστημάτων αναερόβιας χώνευσης ιλύος, Δ.Π.Μ.Σ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Στατήρης Ε., 2016. Εργαστηριακή προσομοίωση συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων από τη γραμμή ιλύος μέσω νιτρωδοποίησης - απονιτρωδοποίησης, Δ.Π.Μ.Σ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Τριδήμας Π., 2001. Διερεύνηση παραμέτρων λειτουργίας που επιδρούν στην αναερόβια υδρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος, Δ.Π.Μ.Σ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Τσούρτης Σ., 2000. Βιολογική υδρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος και παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων, Δ.Π.Μ.Σ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Φουντουλάκης Μ., 2005. Τύχη και επίδραση ξενοβιοτικών ουσιών στην αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων και ιλύος, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Παράρτημα

Προσαρτώνται οι πίνακες με τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για τις τρεις φάσεις λειτουργίας του συστήματος και περιγράφηκαν αναλυτικά στο 3^ο Κεφάλαιο.

Πρώτη φάση λειτουργίας (θc = 4 ημέρες)

Πίνακας 1.11: Λειτουργικές Παράμετροι Εισόδου

α/α Εβδομάδας	Ημερομηνία	Παράμετρος						
		pH	T (°C)	TS (mg/L)	VS (mg/L)	COD _{ΟΛΙΚΟ} (mg/L)	COD _{ΔΙΑΛΥΤΟ} (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)
2	6/10/2015			5482	3322	6660	336	
	8/10/2015	4.34	21.9					
3	12/10/2015			6407				
	13/10/2015	6.45	26.0					
	14/10/2015	6.61	23.7	9903	6701	12950	755	54.77
	15/10/2015	6.52	23.4	8734	5739	12900	810	
	16/10/2015	6.49	21.8	9675	6384	13100	884	
4	19/10/2015	6.41	24.8					
	20/10/2015	6.41	24.6	19475	13450	24400	1210	127.40
	21/10/2015	6.47	22.5	12223	8298	17100	852	
	22/10/2015	6.38	24.4	8900	5939	16250	1004	
	23/10/2015	6.41	23.0					
5	26/10/2015	6.42	23.2					
	27/10/2015	6.51	20.3	21043	13900	25450	1316	126.08
	28/10/2015	6.22	17.6	24453	14618	26300	1610	
	29/10/2015	6.28	19.9					
	30/10/2015	6.12	19.8	19062	13018	23400	1916	
6	2/11/2015	6.24	18.9					
	3/11/2015	6.38	21.0	26616	20077	39500	1400	92.55
	4/11/2015	6.14	20.1	26683	19546	39850	1956	
	5/11/2015	6.09	20.5					
	6/11/2015	6.18	21.6	26574	19331	38400	2500	
7	9/11/2015	6.14	21.3					
	10/11/2015	6.49	22.9	36229	26088	54800	1540	98.31
	11/11/2015	6.12	21.5	36186	25072	53600	2330	
	12/11/2015	6.11	21.9					
	13/11/2015	6.07	22.9					
	14/11/2015	6.09	22.6	34249	24567	46600	2720	
8	16/11/2015	6.11	20.9					

	17/11/2015	6.53	21.5	10879	7788	18000	976	76.72
	18/11/2015	6.51	21.1					
	19/11/2015	6.42	21.5					
	20/11/2015	6.46	19.8	11489	8302	14300	1062	
	21/11/2015	6.38	22.1					
9	23/11/2015	6.38	22.0				1040	
	24/11/2015	6.53	22.5					
	25/11/2015	5.97	21.7	38995	26827	55100	3295	120.38
	26/11/2015	5.92	23.3					
	27/11/2015	5.91	19.1					
10	28/11/2015	5.93	21.7	34894	25278	60100	3560	
	30/11/2015	5.90	19.9				3660	
	1/12/2015	5.96	22.6					
	2/12/2015	6.95	21.7	12351	8419	18500	516	66.96
	3/12/2015	6.72	20.3					
	4/12/2015	6.70	20.4					
	5/12/2015	6.63	21.4	11326	7540	16100	558	
7/12/2015	6.65	20.2						

Πίνακας 1.12: Λειτουργικές Παράμετροι Εξόδου

α/α Εβδομάδας	Ημερομηνία	Παράμετρος						
		pH	T (°C)	Redox (mV)	TS (mg/L)	VS (mg/L)	COD _{ΟΛΙΚΟ} (mg/L)	COD _{ΔΙΑΛΥΤΟ} (mg/L)
2	5/10/2015	5.96	17.1		29760	17914	36100	5310
	6/10/2015	5.88	22.5		30374	19078	33100	5520
	7/10/2015	6.09	23.5		19140	11310		
	8/10/2015	6.25	24.0	-203				
	9/10/2015	6.32	24.0	-223	15139			
3	12/10/2015	6.57	24	-257	13391			
	13/10/2015	6.67	23.8	-287	11720			
	14/10/2015	6.33	23.4	-248	11476	7802	13570	1845
	15/10/2015	6.12	22.8	-204	11140			
	16/10/2015	5.93	22.4	-219	9475			
4	19/10/2015	6.17	21.9	-221	9595			
	20/10/2015	6.14	22.2	-234	9451	5938	19640	1990
	21/10/2015	5.97	23.0	-231	11530	7492		
	22/10/2015	6.18	23.0	-227	11566	7600	15680	2270
	23/10/2015	6.17	22.9	-237				

5	26/10/2015	6.17	19.4	-201	10005	6336	14640	2470
	27/10/2015	6.36	19.4	-227				
	28/10/2015	6.1	19.2	-230	12899	8554	18600	2290
	29/10/2015	6.03	18.5	-234	14748	9823	19800	2530
	30/10/2015	5.85	19.1	-243				
6	2/11/2015	6.00	17.9	-210	17947	12084	23480	3360
	3/11/2015	5.92	20.5	-217				
	4/11/2015	5.97	21.2	-212	19839	13902	30560	3380
	5/11/2015	5.72	20.8	-221	20526	14475	31840	3650
	6/11/2015	5.65	21.5	-202				
7	9/11/2015	5.60	19.7	-173	22372	16292	34920	4890
	10/11/2015	5.66	21.1	-192				
	11/11/2015	5.69	21.9	-163	25556	18335	38600	4570
	12/11/2015	5.65	21.9	-181	27532	19929	41500	4760
	13/11/2015	5.61	22.5	-182				
	14/11/2015	5.64	21.3	-188				
8	16/11/2015	5.65	20.3	-192				
	17/11/2015	5.69	20.7	-184				
	18/11/2015	5.69	21.7	-204	26407	19183	45750	4340
	19/11/2015	5.73	22.1	-206				
	20/11/2015	5.78	22.6	-197	18899	13539	30240	3200
	21/11/2015	5.84	21.6	-196				
9	23/11/2015	5.87	22.1	-181				
	24/11/2015	5.96	23.2	-183				
	25/11/2015	5.99	22.3	-181	13139	9480	18700	2840
	26/11/2015	5.85	22.8	-177				
	27/11/2015	5.78	21.9	-173	22622	16568	33200	3700
	28/11/2015	5.78	21.0	-176				
10	30/11/2015	5.75	20.00	-158				
	1/12/2015	5.77	20.80	-184				
	2/12/2015	5.75	22.3	-182	30786	22499	43100	5040
	3/12/2015	5.89	20.3	-200				
	4/12/2015	5.98	19.8	-209	21299	15096	35700	3540
	5/12/2015	6.05	18.7	-208				
	7/12/2015	6.17	18.7	-205	15854	11277	23100	2610

Πίνακας 1.13: Λειτουργικές Παράμετροι Στραγγιδίων

α/α Εβδομάδας	Ημερομηνία	Παράμετρος							
		TS (mg/L)	VS (mg/L)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	COD _{ΟΛΙΚΟ} (mg/L)	COD _{ΔΙΑΛΥΤΟ} (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	TKN (mg/L)
2	5/10/2015						4990		
	6/10/2015	5096	2658	1120	1120	7260	5570		
	7/10/2015								
3	14/10/2015	2218	1063	213	200	2400	1850		
	15/10/2015	2296	948	387	373	2400	1810		
4	19/10/2015	2204	866	255	205	2410	1920		
	21/10/2015	2280	957	395	315	3120	2440	187.69	
	22/10/2015	2382	952	250	210	3160	2290		
5	26/10/2015	2727	1261	500	420	3180	2490		
	28/10/2015	2490	1000	407	353	3330	2510	196.34	
	29/10/2015	2713	1181	467	427	3430	2640		
6	2/11/2015	3279	1626	847	780	4660	3370		
	4/11/2015	3437	1706	710	700	5110	3680	218.07	
	5/11/2015	3570	1789	580	580	5420	4030		
7	9/11/2015	4350	2374	1360	1240	7060	4920		
	11/11/2015	4386	2443	960	960	6800	4890	282.16	344.20
	12/11/2015	4378	2453	1390	1260	6810	5030		
8	18/11/2015	3841	2117	1360	1190	6300	4535		
	20/11/2015	3336	1844	1310	1140	5140	3320	247.1	313.50
9	25/11/2015	2224	1127	620	550	3400	2850		
	27/11/2015	3057	1581	740	690	4940	3730	209.47	306.86
10	2/12/2015	4390	2523	1663	1400	6950	5100	329.66	398.35
	4/12/2015	3279	1653	1038	938	5110	3760		
11	7/12/2015	2844	1412	838	675	4030	2780	195.20	225.90

Δεύτερη φάση λειτουργίας (θc = 2 ημέρες)

Πίνακας 2.11: Λειτουργικές Παράμετροι Εισόδου

α/α Εβδομάδας	Ημερομηνία	Παράμετρος						
		pH	T (°C)	TS (mg/L)	VS (mg/L)	COD _{ΟΛΙΚΟ} (mg/L)	COD _{ΔΙΑΛΥΤΟ} (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)
11	8/12/2015	6.68	20.5					
	9/12/2015	6.37	18.3	37556	26779	46800	2450	132.00
	10/12/2015	6.31	21.1					
	11/12/2015	6.29	21.4					
	12/12/2015	6.30	19.1	38978	27185	58300	3250	
	13/12/2015	6.26	16.8					
12	14/12/2015	6.18	18.2					
	15/12/2015	6.21	20.1					
	16/12/2015	6.88	17.6	17510	13259	27800	1042	120.82
	17/12/2015	6.53	19.5					
	18/12/2015	6.49	19.5					
	19/12/2015	6.49	15.8	17141	12791	23600	1430	
13	21/12/2015	6.44	16.8					
	22/12/2015	6.44	18.9					
	23/12/2015	6.37	20.0	27748	21188	37600	1441	114.81
	24/12/2015	6.38	20.1					
	25/12/2015	6.38	17.2					
	26/12/2015	6.30	17.1	27124	20558	41700	1890	
	27/12/2015	6.35	15.9					
14	28/12/2015	6.32	16.4					
	29/12/2015	6.31	16.1					
	30/12/2015	6.74	16.9	13841	10034	16700	1015	86.74
	31/12/2015	6.79	16.3					
	2/1/2016	6.79	15.7	13853	9944	17560	1350	
	3/1/2016	6.76	17.0					
15	4/1/2016	6.63	16.5					
	5/1/2016	6.59	17.0					
	6/1/2016	6.76	17.5	11303	8144	16900	770	92.28
	7/1/2016	6.39	20.5					
	8/1/2016	6.69	20.4	10856	8100	14950	1144	
	9/1/2016	6.80	17.7					
	10/1/2016	6.67	16.8					
16	11/1/2016	6.59	18.0					
	12/1/2016	6.60	19.7					
	13/1/2016	6.79	18.4	6920	4706	6100	494	60.22
	14/1/2016	6.76	19.8					
	15/1/2016	6.71	21.2					
	16/1/2016	6.78	17.2	6361	4187	6540	665	

17	18/1/2016	6.67	19.6					
	19/1/2016	6.67	20.0					
	20/1/2016	6.79	16.9	21486	14529	24400	1010	102.31
	21/1/2016	6.60	19.7					
	22/1/2016	6.58	19.9					

Πίνακας 2.12: Λειτουργικές Παράμετροι Εξόδου

α/α Εβδομάδας	Ημερομηνία	Παράμετρος						
		pH	T (°C)	Redox (mV)	TS (mg/L)	VS (mg/L)	COD _{ΟΛΙΚΟ} (mg/L)	COD _{ΔΙΑΛΥΤΟ} (mg/L)
11	8/12/2015	6.17	20.7	-216				
	9/12/2015	6.33	20.0	-211				
	10/12/2015	6.14	21.2	-202				
	11/12/2015	6.02	20.9	-193				
	12/12/2015	5.97	18.2	-194				
	13/12/2015	6.00	17.2	-196				
12	14/12/2015	5.97	19.0	-213				
	15/12/2015	5.97	21.2	-201				
	16/12/2015	5.98	20.5	-189	37564	26702	49900	5100
	17/12/2015	6.06	20.4	-184				
	18/12/2015	5.97	20.8	-185	21590	16031	29750	3200
	19/12/2015	6.12	17.5	-173				
13	21/12/2015	6.04	16.4	-166				
	22/12/2015	6.08	18.6	-177				
	23/12/2015	6.01	20.3	-183	17567	13203	25900	2750
	24/12/2015	6.02	19.4	-177				
	25/12/2015	5.95	17.5	-179	24248	18349	35250	3360
	26/12/2015	5.96	16.3	-173				
	27/12/2015	6.00	15.7	-178				
14	28/12/2015	6.03	15.2	-175	27123	20535	39000	3400
	29/12/2015	6.05	14.9	-164				
	30/12/2015	6.01	15.5	-182				
	31/12/2015	6.18	16.5	-195				
	2/1/2016	6.28	14.6	-210				
	3/1/2016	6.42	15.1	-203	13963	10151	18500	1996
15	4/1/2016	6.42	15.1	-191				
	5/1/2016	6.45	16.8	-222				
	6/1/2016	6.31	18.9	-211	13859	10090	17500	2000
	7/1/2016	6.24	21.2	-199				
	8/1/2016	6.23	21.6	-194				
	9/1/2016	6.32	18.2	-187	12283	9203	16250	1730

	10/1/2016	6.47	17.3	-209				
16	11/1/2016	6.47	18.1	-196				
	12/1/2016	6.38	19.5	-207				
	13/1/2016	6.28	20.8	-198	11090	7953	15950	1710
	14/1/2016	6.31	22.0	-208				
	15/1/2016	6.38	20.5	-211	8074	5656	8800	1100
	16/1/2016	6.48	19.8	-216				
17	18/1/2016	6.53	18.5	-205				
	19/1/2016	6.60	18.3	-207	6760	4551	6540	997
	20/1/2016	6.60	18.7	-216				
	21/1/2016	6.48	21.5	-225				
	22/1/2016	6.29	21.9	-244	17427	12398	19100	1350

Πίνακας 2.13: Λειτουργικές Παράμετροι Στραγγιδίων

α/α Εβδομάδας	Ημερομηνία	Παράμετρος							
		TS (mg/L)	VS (mg/L)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	COD _{ΟΛΙΚΟ} (mg/L)	COD _{ΔΙΑΛΥΤΟ} (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	TKN (mg/L)
12	16/12/2015	5368	3234	1575	1425	8010	5500	438.36	492.75
	18/12/2015	4005	2580	1550	1313	5960	3380		
13	23/12/2015	3007	1403	1100	900	4700	3100	220.24	311.24
	25/12/2015	3287	1813	960	820	5100	3812		
14	28/12/2015	3549	2071	1280	1200	5400	3544	221.28	342.22
	3/1/2016	2495	1417	1080	860	3585	2004	141.17	240.74
15	6/1/2016	2325	1391	840	660	3400	2050		
	9/1/2016	2016	1005	580	460	2580	1790	144.28	221.23
16	13/1/2016	2139	1068	700	620	2850	1720	144.74	195.87
	15/1/2016	1951	921	440	400	2010	1160		
17	19/1/2016	1864	673	340	300	1565	1030	96.73	132.40
	22/1/2016	2255	1008	520	440	2110	1680		

Τρίτη φάση λειτουργίας (θc = 5 ημέρες)

Πίνακας 3.11: Λειτουργικές Παράμετροι Εισόδου

α/α Εβδομάδας	Ημερομηνία	Παράμετρος						
		pH	T (°C)	TS (mg/L)	VS (mg/L)	COD _{ΟΛΙΚΟ} (mg/L)	COD _{ΔΙΑΛΥΤΟ} (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)
18	23/1/2016	6.58	19.4	20455	14138	25000	1340	
	25/1/2016	6.52	21.0					
	26/1/2016	6.44	19.8					
	27/1/2016	6.68	20.2	29578	19849	34500	1030	87.08
	28/1/2016	6.48	21.9					
	29/1/2016	6.48	21.5					
	30/1/2016	6.38	19.7					
19	1/2/2016	6.38	21.1					
	2/2/2016	6.38	22.0					
	3/2/2016	6.09	21.8	22547	15559	28100	2115	137.41
	4/2/2016	6.19	22.2					
	5/2/2016	6.24	22.5					
	6/2/2016	6.26	20.8					
20	8/2/2016	6.23	22.1					
	9/2/2016	6.17	22.8					
	10/2/2016	6.38	21.9	28010	18554	35000	1655	118.48
	11/2/2016	6.34	22.7					
	12/2/2016	6.27	22.8					
	13/2/2016	6.29	19.9	26190	17837	32800	2150	
21	15/2/2016	6.27	22.9					
	16/2/2016	6.19	23.0					
	17/2/2016	5.90	21.9	30357	22495	49800	3075	169.19
	18/2/2016	5.91	22.6					
	19/2/2016	5.90	21.8					
	20/2/2016	5.91	21.7	29505	21362	60100	3400	
22	22/2/2016	5.90	20.8					
	23/2/2016	5.90	21.8					
	24/2/2016	6.33	21.9	21400	15833	27900	1630	132.09
	25/2/2016	6.25	22.3					
	26/2/2016	6.23	21.5					
	27/2/2016	6.20	21.4	22132	16196	30150	2040	
23	29/2/2016	6.24	21.1					
	1/3/2016	6.21	19.9					
	2/3/2016	6.42	22.8	32861	22728	36600	1465	170.94
	3/3/2016	6.33	21.3					
	4/3/2016	6.23	21.8					
	5/3/2016	6.23	21.3	32262	22476	36200	1800	
24	7/3/2016	6.30	18.9					

	8/3/2016	6.25	20.5					
	9/3/2016	6.30	21.0	30894	21961	33000	1790	125.09
	10/3/2016	6.29	22.1					
	11/3/2016	6.33	22.6					
	12/3/2016	6.30	19.9	31220	22183	35300	2330	
25	14/3/2016	6.25	20.2					
	15/3/2016	6.18	20.1					
	16/3/2016	6.45	20.2	22629	14869	30400	880	137.54
	17/3/2016	6.43	20.4					
	18/3/2016	6.41	20.1					
	19/3/2016	6.36	17.4	24779	14968	33200	1030	
26	21/3/2016	6.36	18.0					
	22/3/2016	6.33	20.2					
	23/3/2016	6.41	23.0	11924	8641	13250	1270	116.16
	24/3/2016	6.40	22.8					
	25/3/2016	6.39	23.1					
	26/3/2016	6.30	18.7	12741	9047	14450	1495	

Πίνακας 3.12: Λειτουργικές Παράμετροι Εξόδου

α/α Εβδομάδας	Ημερομηνία	Παράμετρος						
		pH	T (°C)	Redox (mV)	TS (mg/L)	VS (mg/L)	COD _{ΟΛΙΚΟ} (mg/L)	COD _{ΔΙΑΛΥΤΟ} (mg/L)
18	23/1/2016	6.28	19.2	-242				
	25/1/2016	6.20	20.4	-235				
	26/1/2016	6.19	20.8	-239				
	27/1/2016	6.16	21.6	-224				
	28/1/2016	6.08	22.3	-236				
	29/1/2016	6.01	22.3	-228				
	30/1/2016	5.96	18.4	-197				
19	1/2/2016	5.90	21.5	-190				
	2/2/2016	5.84	21.7	-188				
	3/2/2016	5.79	23.4	-190				
	4/2/2016	5.82	23.1	-184				
	5/2/2016	5.82	23.2	-189				
	6/2/2016	5.88	21.0	-176				
20	8/2/2016	5.86	21.2	-155				
	9/2/2016	5.86	22.3	-160				
	10/2/2016	5.91	21.8	-164	22262	15424	29500	4650
	11/2/2016	5.86	22.4	-158				
	12/2/2016	5.82	22.8	-177	23087	15386	30850	4580
	13/2/2016	5.79	19.7	-142				
21	15/2/2016	5.81	23.0	-154				
	16/2/2016	5.82	22.7	-198				

	17/2/2016	5.82	22.3	-185	26103	18006	33700	4560
	18/2/2016	5.69	23.3	-167				
	19/2/2016	5.70	22.9	-168	27305	19329	42000	4990
	20/2/2016	5.80	22.1	-165				
22	22/2/2016	5.58	20.7	-178				
	23/2/2016	5.59	21.5	-193				
	24/2/2016	5.55	22.6	-190	28472	20403	51600	5430
	25/2/2016	5.58	21.8	-184				
	26/2/2016	5.63	21.8	-177	25458	18692	42500	4820
	27/2/2016	5.66	20.6	-165				
23	29/2/2016	5.66	20.4	-167				
	1/3/2016	5.71	21.3	-150				
	2/3/2016	5.67	22.0	-158	21923	15835	32950	4370
	3/3/2016	5.77	21.8	-166				
	4/3/2016	5.77	21.6	-152	24583	17875	33250	4360
	5/3/2016	5.58	19.1	-159				
24	7/3/2016	5.89	19.2	-152				
	8/3/2016	5.88	20.9	-175				
	9/3/2016	5.85	20.2	-160	31102	20895	36000	4760
	10/3/2016	5.82	22.9	-148				
	11/3/2016	5.82	22.5	-163	31408	22096	34800	4610
	12/3/2016	5.84	20.0	-170				
25	14/3/2016	5.84	19.3	-165				
	15/3/2016	5.88	18.8	-157				
	16/3/2016	5.87	19.5	-151	30366	21421	34200	4910
	17/3/2016	5.92	20.6	-148				
	18/3/2016	5.94	19.4	-140	26139	18010	33800	4260
	19/3/2016	5.95	16.8	-138				
26	21/3/2016	5.97	17.9	-142				
	22/3/2016	5.94	20.3	-145				
	23/3/2016	5.88	22.1	-152	24418	15886	31700	3250
	24/3/2016	5.87	23.0	-139				
	25/3/2016	5.92	23.2	-138	18950	13209	26300	3190
	26/3/2016	6.03	19.0	-137				
27	28/3/2016	6.10	20.3	-154				
	29/3/2016	6.10	21.3	-170	13814	9528	16950	2730

Πίνακας 3.13: Λειτουργικές Παράμετροι Στραγγιδίων

α/α Εβδομάδας	Ημερομηνία	Παράμετρος							
		TS (mg/L)	VS (mg/L)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	COD _{ΟΛΙΚΟ} (mg/L)	COD _{ΔΙΑΛΥΤΟ} (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	TKN (mg/L)
20	10/2/2016	4133	2283	1540	1280	7020	4870	346.94	412.78
	12/2/2016	4175	2273	1120	1040	6780	4900		
21	17/2/2016	4221	2400	1260	1180	6880	5010	326.35	376.25
	19/2/2016	4407	2559	1420	1320	7440	5100		
22	24/2/2016	4720	2637	1440	1260	8250	5830	336.08	428.82
	26/2/2016	4285	2382	1340	1220	7050	4870		
23	2/3/2016	3486	1852	700	620	6120	4760	207.27	334.74
	4/3/2016	4542	2578	940	860	6570	4450		
24	9/3/2016	4182	2364	1080	1000	6600	4790	342.75	
	11/3/2016	4094	2155	880	800	6350	4860		
25	16/3/2016	4243	2454	1000	920	6950	5100	293.08	401.28
	18/3/2016	3768	2066	700	640	5780	4480		
26	23/3/2016	3037	1763	980	820	4100	3360	232.84	270.95
	25/3/2016	2789	1479	680	580	4510	3420		
27	29/3/2016	2559	1325	620	560	3900	2790		

Πίνακας 4.1 Πτητικά Λιπαρά Οξέα (VFAs)

Ημερομηνία	Οξικό (mg/L)	Προπιονικό (mg/L)	Ισοβουτυρικό (mg/L)	Βουτυρικό (mg/L)
Είσοδος				
10/11/2015	522	353	24	78
14/11/2015	778	605	41	156
5/12/2015	365	197	12	48
9/12/2015	643	545	25	133
12/12/2015	880	706	32	175
16/12/2015	361	213	11	52
19/12/2015	479	309	17	84
23/12/2015	451	301	13	60
26/12/2015	647	509	21	108
30/12/2015	296	163	9	45
2/1/2016	367	209	12	58
6/1/2016	237	133	7	32
8/1/2016	330	198	12	47
16/1/2016	181	89	7	1
20/1/2016	232	127	9	2
23/1/2016	452	262	22	10
27/1/2016	311	194	7	2
10/2/2016	441	301	16	7
13/2/2016	393	398	29	12
17/2/2016	1061	607	31	35
20/2/2016	1030	619	34	36
24/2/2016	367	258	15	6
27/2/2016	519	370	22	111
2/3/2016	422	255	14	6
5/3/2016	593	413	25	111
12/3/2016	743	484	26	153
16/3/2016	214	139	7	2
19/3/2016	329	214	12	51
23/3/2016	328	194	12	4
26/3/2016	459	275	19	89
Έξοδος				
28/10/2015	836	402	46	140
29/10/2015	891	447	48	159
4/11/2015	1232	752	58	267
5/11/2015	1169	763	72	254
9/11/2015	1200	850	57	260
12/11/2015	1632	1222	84	358
20/11/2015	1174	756	64	250
27/11/2015	1331	767	63	306
2/12/2015	1780	1058	86	473

7/12/2015	1055	600	54	254
18/12/2015	1052	676	40	241
23/12/2015	1068	659	48	228
28/12/2015	1110	827	46	224
4/1/2016	586	344	25	111
9/1/2016	570	355	27	92
13/1/2016	369	224	16	52
19/1/2016	518	143	18	52
10/2/2016	1127	889	70	325
17/2/2016	1888	1015	65	324
24/2/2016	1750	1009	74	410
2/3/2016	1112	620	49	226
9/3/2016	1457	869	71	299
16/3/2016	1696	1065	82	388
23/3/2016	1017	595	51	214
29/3/2016	1161	614	55	212
Στραγγίδια				
28/10/2015	913	441	52	155
29/10/2015	951	481	51	173
4/11/2015	1333	821	63	294
5/11/2015	1260	828	61	278
9/11/2015	1524	1090	78	335
12/11/2015	1440	1061	74	314
20/11/2015	950	606	51	202
27/11/2015	1466	853	80	344
2/12/2015	1821	1095	90	489
7/12/2015	898	518	48	220
18/12/2015	1158	739	45	267
23/12/2015	1139	702	52	244
28/12/2015	1241	950	53	263
4/1/2016	712	431	31	140
9/1/2016	543	340	30	88
13/1/2016	488	318	24	73
19/1/2016	299	81	10	29
10/2/2016	1647	1028	78	356
17/2/2016	1123	882	63	306
24/2/2016	1945	939	64	371
2/3/2016	1453	857	74	318
9/3/2016	1522	922	76	323
16/3/2016	1489	928	68	337
23/3/2016	849	500	59	150
29/3/2016	839	447	44	159